赤外線反射スペクトルによる硼珪酸鉛系 フリットの分相状態の検討

高嶋 廣夫・加藤悦三・斎藤 肇*

(名古屋工業技術試験所, * 名古屋大学 工学部)

Studies on Phase Separation in Frits of PbO-B₂O₃-SiO₂ System by Infra-red Reflection Method

By

Hiroo TAKASHIMA, Etsuzo KATO and Hajime SAITO*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

Phase separation in the frits of PbO-B₂O₃-SiO₂ system was investigated by the infra-red reflection spectrometry. The shift of the infra-red reflection peak due to Si-O-Si stretching vibration in the region of 900~1300 cm⁻¹ and the shape change of spectrum were discussed.

In the frits of non phase separable composition, the spectrum of the slowly cooled specimen was the same as that of the quenched specimen. Whereas in the frits of phase separable composition, the spectrum of the slowly cooled specimen was different in the peak position and in the shape from that of the quenched one.

The reason why the peak shift and the shape change of spectrum occurred after heat treatment in a certain frit of PbO-B₂O₃-SiO₂ system was attributed to the increase of Si-O-Si bond strength resulted from the separation of the phase rich in silica from a homogeneous phase. The changes of spectrum near 1050 cm⁻¹ and 1150 cm⁻¹ were characteristic of the phase separation in present frits. It was considered that the former is dependent on the increase of Pb content and the latter is on the increase of B content.

[Received April 4, 1973]

1. 緒 言

ガラスの分相現象は 1934 年 M.E. Nordberg ら¹⁾によるバイコールガラスの発明をはじめとして、Na₂O-B₂O₃-SiO₂系で石英ガラスの類似品をつくる目的に今まで多くの研究がなされ、今なお継続されている。バイコールガラスの発明から数年後、1939年に R.F. Geller ら²⁾は PbO-B₂O₃-SiO₂の三成分系で二液相が存在することを発表した。それによれば二液相の領域は、PbOの多い部分を除く SiO₂-2 PbO-B₂O₃にまたがる領域の 90%以上を占める広い範囲に存在すると述べている。また、I. Knizek³⁾は分相現象を利用した陶磁器の乳白釉を作る目的で、PbO-B₂O₃-SiO₂系を中心にした硼珪酸塩系の分相領域に関する研究を行なった。これらの研究は、現在の陶磁器釉における分相性乳白釉の基礎となっている。近年はガラスの分相現象を利用した応用面が進むにつれ、分相現象をおこす機構を解明する研究までに発展しており、J.W. Cahn ら⁴⁾は熱力学の見地から、系の自由エネルギーと組成間の状態を詳細に検討し、後述

のようにスピノーダル分解という概念を導入して分相の機構を解明した。このような理論的あるいは実験的見地のいずれにしても今までの多くの研究者によれば、バイコールガラス系にみられるように硼珪酸塩系ガラスでの相分離は、一方の分離相は高珪酸質相であり、他方は珪酸の含有量が減じたマトリックスガラス相であるという報告が多い。このように一方の分相相**が高珪酸質相とすれば、同一組成で単一相から分相状態に移行したとき、たがいの分相相に変化する組成移動がおこり、結合状態にも変化があるはずであるので、著者らはそれを赤外線反射スペクトル(ガラス状態の検討には赤外線吸収スペクトルより有利である)^{5), 6)}で検討することができると判断し、珪酸塩、あるいは硼珪酸塩系の Si-O-Si 振動による 1100 cm⁻¹ 付近の赤外線反射スペクトルを観

** この報文に関する限りでは分相相という言葉は適当でないかもしれないが、以降の報文で電顕観察との関係を明白にし、分相状態のそれぞれの相を一括して分相相という言葉を使用した。

察することによって、分相現象を検討することができることを明らかにした。前報⁹⁾では陶磁器の乳白釉として用いられる亜鉛分相釉について報告し、赤外線反射スペクトルによるガラスの分相状態の検討は、分相現象を構造論的に検討するに有効な手法であることを明らかにした。このことは電子顕微鏡による組織的観察の他の新しい手法であるといえよう。今回は同様な手段で $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系について赤外線反射スペクトルによる分相状態を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 組成範囲

実験した組成範囲は $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ の分相組成を中心に、 $x \text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ で x を 0.4~3 mol まで変化させた組成、 $\text{PbO} \cdot y \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ で y を 0.4~1.8 mol まで変化させた組成、 $1.3 \text{PbO} \cdot y \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ で y を 0.5~1.0 mol まで変化させた組成、 $1.3 \text{PbO} \cdot 0.9 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$ で z を 3.2~4.7 mol まで変化させた組成、それに非分相組成である $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO} \cdot 1.7 \text{SiO}_2$ の組成について実験した。

2.2 試料の作製

炭化珪素を発熱体とした 10 kW の電気炉で、上記組成の混合物を白金坩堝に入れ、充分均一になるように注意して熔融した後、熔融最高温度で室温送風下の鉄板上に流し出して急冷試料をつくった。熔融温度はそれぞれ

の組成によって異なるが、 SiO_2 の少ない組成で 900°C 、多い組成で $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ であった。徐冷試料は所定の温度（流動性が充分大きく単一液相になったと断定できる温度以上）で再熔融し、窯中で自然に放冷してつくった。

2.3 赤外線反射スペクトルの測定

試料の表面を丸本試料琢磨機 59204 型で研磨した。赤外線反射スペクトルの測定は、日立製作所製 EPI-G 型で空気を媒体にした入射角 60° の 1 回反射法で行なった。測定域は特に Si-O-Si の伸縮振動にもとづく 1100 cm^{-1} 付近を中心に行なった。

2.4 電子顕微鏡および X 線観察

試料の破面を約 5% の弗酸で 15 分処理し、日本電子製走査電子顕微鏡 JSM-U 3 型で観察した。試料の乳白現象が結晶の存在によるものでないことを確認するため、それを島津製作所製 X 線回折装置 VD-1 型によって調べ、また、二相に分離した分相組成を検討する一手段として、島津製作所製蛍光 X 線分析装置 F-2 型で組成の変化を追求した。

3. 結果

3.1 赤外線反射スペクトルおよび電顕観察での分相性、非分相性試料の相異

図-1 に $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のいろいろな組成の急冷試料と徐冷試料の赤外線反射スペクトルを示した。 $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 組成をこの実験の基準にした。それは予備実験の結果、適当な分相状態をつくることのできる組成と判断したからである。この組成では急冷試料と徐冷試料を比較したとき、赤外線反射スペクトルは図-1 の a に示すように、 Si-O-Si の伸縮振動にもとづくピークが急冷試料にくらべて徐冷試料では高波数側にシフトし、そのピークを中心に 1050 cm^{-1} 、および 1150 cm^{-1} に肩の盛り上りによる波形の変化が現われる。 PbO を増加した $1.3 \text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ (b) では、急冷試料の Si-O-Si にあずかるピークは Pb イオンの増加のため PbO 1 mol のときより低波数側にシフトし、ピーク幅も広くなる。徐冷試料ではピークが急冷試料より高波数側にあった。それは PbO 1 mol のときと同様であるが、 1050 cm^{-1} の肩はより大きく盛り上った。しかし、 1150 cm^{-1} の肩は逆に目立たなくなった。さらに PbO を増加した $1.7 \text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ (c) では、肉眼で急冷、徐冷試料とも全く透明であったので、分相域をはずれたものと考えられる。そのときの赤外線反射スペクトルは、 Pb イオンの増加のため Si-O-Si の網目構造が押し広げられ、また、結合力が弱くなるためピークはより低波数側に移行するが、急冷、徐冷試料とも同一スペクトルで、ピークシフトおよび波形の変化ともなかった。 $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 組成に Al_2O_3 を

composition

a: $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ b: $1.3 \text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$

c: $1.7 \text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$

d: $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$

e: $\text{PbO} \cdot 1.7 \text{SiO}_2$

a, b: phase separable c, d, e: non phase separable

Fig. 1. Infra-red reflection spectra of various phase separable and non phase separable frits.

添加すると分相は抑制される．このことは I. Knizek も言及しているし，著者らもそれを利用した研究を行っている^{9)~11)}．このように分相が添加物によって抑制された場合も d に示すように急冷，徐冷試料は同一スペクトルであった．しかし，このとき Al_2O_3 量が少なく，0.3 mol 添加では次に述べる電顕写真（図-3 (1)）からわかるように，完全に分相が防止された組成とはいえないが，かなり分相は抑制されていることがわかる．また，分相像の変化も急冷，徐冷試料間で全く変化は認められず，両試料間に状態の変化はないものと思われるため，赤外線反射スペクトルでも差は認められなかったも

のと考える．また，元来分相しないとされている $\text{PbO} \cdot 1.7 \text{SiO}_2$ (e) についても同様であった．これらの試料の電子顕微鏡写真を図-2, 3 に示す．すなわち， $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 組成では急冷でも完全に分相を抑制することができず，境界のはっきりしない分相状態が認められるが，徐冷すると，球形分相相がマトリックス相から分離し，分相がより進行した様子が明瞭にわかる．1.5 $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ では分相相の体積分率は減じているが，分相粒の大きさはほぼ同じぐらいであった．さらに PbO が増加して非分相領域になり，たとえば図-2 (3) は 2.0 $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 組成を示したが，

Fig. 2. Scanning electron micrographs of phase separable frits in the system $x\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of non phase separable frits.

Fig. 4. Infra-red reflection spectra of phase separable frits in the system $x\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$.

このように電顕上でも急冷、徐冷試料間の差異は認められなかった。図-3 (1), (2) に示すように、 $\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ の Al イオンを添加して分相を抑制した組成、および $\text{PbO} \cdot 1.7 \text{SiO}_2$ 組成の非分相

組成でも同様に差異はなかった。

3.2 $x\text{PbO} \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 系

この系の急冷試料では Si-O-Si 結合によるピークは PbO の増加とともに漸次低波数側に移行した。図-4 では 0.4 PbO~1.5 PbO までは分相領域であって、これらは急冷、徐冷試料間にピークシフトがあり、また、 1050 cm^{-1} のピークの低波数側の肩は PbO の含有量が増加するほど高くなりはっきりしてくる。 1150 cm^{-1} および 1220 cm^{-1} の波形の変化は、PbO の増加とともに逆に漸次目立たなくなる傾向にあった。PbO が 1.7 mol 以上では分相域ではないので、急冷、徐冷試料間にピークシフトおよび波形の変化とにもない。なお、 960 cm^{-1} にある小さなピークは Si-O-M (M は陽イオン) の結合にあずかるピークであるといわれており⁹⁾、このピークは PbO が多くなるにしたがって大きくなる。電顕写真は前項で述べた通り図-2 (1)~(3) に示してある。

3.3 $\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{SiO}_2$ 系

図-5 に示したこの系はすべて分相領域であるので、試料の急冷、徐冷間にピークシフトと波形の変化がある。この系で特に注目すべきことは、図-5 に示すように 1050 cm^{-1} のピークの肩は B_2O_3 の増減にかかわら

ずほとんど変化がないことと、 1150 cm^{-1} のピークの高波数側の肩は B_2O_3 が増加するにしたがい、徐冷試料でははっきりすることである。しかし、この系で B_2O_3 が多くなると、急冷しても分相を防ぐことが漸次困難になるために、図に示したように B_2O_3 が多くなるにしたがい、急冷、徐冷間の差を大きく観測することができなかった。この系の電顕写真は図-6 (1) に示すように、 B_2O_3 0.4 mol の急冷試料では分相はかなり抑制されて

Fig. 5. Infra-red reflection spectra of phase separable frits in the system $\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$.

いて分相像はみられないが、徐冷試料で $0.1\text{ }\mu$ ぐらいの球形分相像が観察される。図-2 (1) に示すように、 B_2O_3 0.8 mol では急冷しても分相は完全には抑制できず、形のくずれた分相像がみられるが、徐冷では分相粒子が $0.5\text{ }\mu$ ぐらいの球形粒子に成長している。図-6 (2) に示すように B_2O_3 1.8 mol では急冷しても全く分相を

Fig. 7. Infra-red reflection spectra of phase separable frits in the system $1.3\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$.

cooled slowly

quenched

(1) $\text{PbO} \cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$

(2) $\text{PbO} \cdot 1.8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$

Fig. 6. Scanning electron micrographs of phase separable frits in the system $\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$.

防ぐことはできず、「からみあい」の分相像がみられる。徐冷すれば、その分相粒は大きく成長して直径 1μ ぐらいになり、また、それが 2, 3 個つらなって長さ 3μ ぐらいになる。このように B_2O_3 が 1.8 mol と多くなると、急冷しても分相粒子は徐冷試料より小さいだけで、かなり顕著に分相していて、急冷、徐冷試料間の構造変化も少ないものと考えられる。そのため赤外線反射スペクトルにおいてもピークシフトおよび波形の変化量は少なかった。

3.4 $1.3\text{ PbO} \cdot y\text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{ SiO}_2$ 系

PbO を 1.0 から 1.3 mol に増加すると、図-7 のよう

に急冷試料において Si-O-Si によるピークは、 B_2O_3 の増加に伴い漸次高波数側に移行する傾向がある。徐冷試料の 1050 cm^{-1} にあるピークの肩は、 B_2O_3 の少ないときは Si-O-Si の伸縮振動にもとづくピークと重複して判別がつかないような場合もある。図で B_2O_3 $0.6 \sim 0.8\text{ mol}$ がそれである。さらに B_2O_3 が増加すると、 Si-O-Si 結合によるピークはより高波数側に移動するので、 1050 cm^{-1} の肩とのひらきが大きく、かつ、相対的強度が増すために、肩は明瞭に判別できるようになる。 1150 cm^{-1} の波形の変化も 3.3 項の $\text{PbO } 1\text{ mol}$ のときと同様、 B_2O_3 が増加するほど徐冷試料で明らかに認められ

Fig. 8. Scanning electron micrographs of phase separable frits in the system $1.3\text{ PbO} \cdot y\text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{ SiO}_2$.

ようになる。この系の電顕写真は図-8 (1) に示すように、 B_2O_3 0.5 mol の急冷試料では分相像はみられない。徐冷試料では明らかに分相像がみられる。図-8 (2) に示す B_2O_3 0.7 mol でも急冷試料では分相像はみられないが、徐冷試料では 0.3μ ぐらいの球形の分相像がみられる。図-8 (3) に示す B_2O_3 0.9 mol では急冷で形はくずれているが、分相像がみられる。徐冷ではそれが球形に 0.8μ ぐらいに発達している。このように電顕上にみられる組織上の変化は、赤外線反射スペクトルではピークシフトと波形の変化となって観測される。

3.5 1.3 PbO・0.9 B_2O_3 ・z SiO₂ 系

図-9 に示すように、この系の急冷試料では SiO₂ の増加に伴ってピークは高波数側にシフトし、ピーク幅も狭くなる。徐冷試料では 1050 cm^{-1} の肩は PbO の含有量が多いためいずれもみられるが、むしろ SiO₂ の増加するにつれて小さくなる傾向にあった。 1150 cm^{-1} の高波数側の肩はいずれの徐冷試料にも認められ、 z が 4.7 では急冷試料でも少し認められる。ピークシフトについては今までの観察と同様、徐冷試料では急冷試料より高波数側にピークは移行している。また、急冷試料の SiO₂ の増加につれて漸次高波数側にシフトするのにくらべて、徐冷試料のピークの位置は、SiO₂ の増減にあまり関係なく 1100 cm^{-1} 付近にほぼ一定であるので、SiO₂ の増加するにつれて急冷、徐冷間のピークシフトの幅は小さくなる傾向にあった。この系の電顕写真は図-8 (3)、図-10 (1)~(3) に示したが、いずれの急冷試料でも分相を完全に抑制することができず、形のくずれた細い分相像がみられるが、徐冷試料では SiO₂ が 3.2, 3.7, 4.2, 4.7 mol と多くなるにしたがって粒子は若干小さくなるが、体積分率はやや大きくなる傾向にあった。

3.6 蛍光 X 線分析による分相相の組成変化の推定

図-11 に示すように分相状態の $PbO \cdot 0.8 B_2O_3 \cdot 3.2 SiO_2$ 組成と $3.2 SiO_2$ の 0.5 mol を $0.25 Al_2O_3$ に置換して、分相を抑制した組成について、蛍光 X 線で組成の変化を推定した。図-11 の (a) は分相性フリットで、この場合は弗酸で処理しないと、処理したときの試料表面の蛍光 X 線の強度は、処理が進むにつれて Si は強度が増加し、Pb は減少した。しかし、図-11 (b) の Al イオンを導入して分相を抑制したフリットでは、処理時間による大きな強度変化はない。このフリットは僅かに分相しているが、電顕上でも境界がはっきりせず、分相は Al 無添加フリットよりかなり抑制されていると考えられる。したがって、弱い弗酸で腐蝕される度合いも、また、Pb, Si の選択的溶解も Al 無添加の分相が大きく進行したものよりは、はるかに少ないためであろうと考えられる。したがって、この結果からみて電顕上でみられた丸い分相粒子は、高珪酸質ガラス相であることがわかり、マトリックス相より弗酸に対する抵抗性の

Fig. 9. Infra-red reflection spectra of phase separable frit in the system $1.3 PbO \cdot 0.9 B_2O_3 \cdot z SiO_2$.

Table 1. The relationship between the composition and appearance of various frits in the system $PbO-B_2O_3-SiO_2$.

Composition				Appearance	
PbO	B_2O_3	SiO ₂	Al_2O_3	Quenched	Cooled slowly
0.4	0.8	3.2		OP.W	OP.S
0.8	0.8	3.3		OP.W	OP.S
1.3	0.8	3.2		trans	OP.S
1.5	0.8	3.2		trans	OP.S
1.7	0.8	3.2		trans	trans
2.0	0.8	3.2		trans	trans
3.0	0.8	3.2		trans	trans
1.0	0.8	3.2		OP.W	OP.S
1.0	0.8	3.2	0.3	trans	trans
1.0	0.4	3.2		trans	OP.S
1.0	0.6	3.2		trans	OP.S
1.0	0.8	3.2		OP.W	OP.S
1.0	1.4	3.2		OP.S	OP.S
1.0	1.8	3.2		OP.S	OP.S
1.3	0.5	3.2		trans	OP.W
1.3	0.6	3.2		trans	OP.S
1.3	0.7	3.2		OP.W	OP.S
1.3	0.8	3.2		OP.W	OP.S
1.3	0.9	3.2		OP.W	OP.S
1.3	1.0	3.2		OP.S	OP.S
1.3	1.0	3.7		OP.W	OP.S
1.3	1.0	4.2		trans	OP.S
1.3	1.0	4.7		trans	OP.S
1.0		1.7		trans	trans

OP.W: opaque weakly

OP.S: opaque strongly

trans: transparency

大きいことがわかる。また、この報告のために試験した試料は、急冷、徐冷試料の全部がX線回折の結果、結晶の存在はまったくなかった。なお、試験した試料と肉眼での観察結果を表-1 に示した。

4. 考 察

4.1 実験した系の分相機構

J.W. Cahn ら⁴⁾はガラスの分相機構について、熱力学

cooled slowly

quenched

(1) $1.3\text{PbO} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.7\text{SiO}_2$ (2) $1.3\text{PbO} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.2\text{SiO}_2$ (3) $1.3\text{PbO} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.7\text{SiO}_2$ Fig. 10. Scanning electron micrographs of phase separable frits in the system $1.3\text{PbO} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$.

Fig. 11. Fluorescence X-ray analysis of phase separable frits and non phase separable frits.

の見地から分相機構を明らかにした。図-12 のように二成分系で分相を起すのは、組成 C と自由エネルギー F でつくる $F-C$ 曲線で、高温 T_0 で単一極小点型であったものが温度が低下した T_1 で2つの極小点をもつようになる場合、その間の組成 $a-b$ 間では自由エネルギーが2つの極小点より高くなるので、双方の極小点 a および b に向う二相に分離した方が、よりエネルギー的に安定となる。そのため分相現象がおこると説明している。また、極小点から二成分間の山に至る曲線の変曲点 c, d をスピノーダルと呼び、その間の組成を不安定相、極小点から変曲点までを準安定相、極小点から外側を安定相

Fig. 12. Diagrams of free energy—composition (see reference 4).

としている。また、不混和温度が液相温度より高ければ、融液ですでに二相に分離しているので、急冷しても分相を防ぐことはむづかしいが、液相温度以下に不混和温度がある場合は、急冷によって見掛け上均一相をうることができ、その場合は所定の再加熱によって分相現象をみることができる。ここで試験した系の多くは急冷試料の再加熱で最初境界の不明瞭な分相状態から始まり、分相が進行するにつれて「からみあい」構造をとり、そのまま大きくなるか、大きな球形に発達するのが多いので、J.W. Cahn らの考えによれば、スピノーダル分解機構による分相現象が多いと思われる。もちろん組成によっては、例えば、 PbO の含有量の多い場合は、比較的境界のはっきりした小さい丸い分相粒から加熱されるにしたがって大きく成長するという過程をとるので、この場合は核の生成→成長機構によると思われる。図-6 (1)、図-8 (1)、(2) にみられるように、 B_2O_3 の含有量が少ないか、 PbO の含有量が多い場合は、急冷で均一相を作りやすいが、 B_2O_3 の多い領域では急冷しても分相をあまり抑制することはできなかった。この場合はガラス作製中まだ流動性がある温度ですでに試料の相分離による乳白現象が起ることから、不混和温度が液相温度より高温にあると考えられ、赤外線スペクトルで同一組成の完全均一相と不混和相の比較ができないこともかなりあり、それは電顕写真からも認められた。しかし、J.W. Cahn らも述べているように、二相の分相相の不混和温度が液相温度の上にあっても下にあっても、温度が低下するにしたがい分相相の組成は、均一相から漸次はなれるので、この系の場合も分相領域の組成であるかぎり急冷、徐冷試料間に単一相から分相相への組成移動および結合状態の変動があるものと考ええる。バイコールガラス系では一方の分相相は、高珪酸質相であることが必須条件であるが、この系でも図-11 のように、蛍光X線分析で組成変動を観察してみると、一方が高珪酸質ガラス相になっていることが認められた。

4.2 急冷、徐冷試料間のピークシフト

この系の非分相組成では、急冷、徐冷試料間の赤外線反射スペクトルのピークシフトおよび波形の変化はともになかった。このことは急冷、徐冷試料間に二相分離による組成の不均一化および原子間の結合状態の変化がないためであろう。分相組成では徐冷した場合、前項で述べたように、一方の分相相は高珪酸質相で、他方は SiO_2 の含有量が減少したマトリックス相に分離したものと考えられる。したがって、急冷した単一相の試料にくらべて徐冷して高珪酸質相が分離した状態は、 Si-O-Si の結合力はそのため統計的には増加すると考えられる。そのため、急冷試料と徐冷試料の Si-O-Si にもとづく赤外線反射スペクトルのピークの位置は、徐冷試料では急冷試料より高波数側にあり、高珪酸質相が分離したことを裏付けている。しかし、現段階では定量的なあつかいをするまでにまだ至っていないが、定性的にピークのシフトを観察してみると、図-1 および図-4 に示されるように、 PbO が多くなるほどシフト量が大きい傾向があることからして、均一相から分相状態になるときの組成の不均一化は、 Pb イオンが多くなるほど当然大きいといえる。また、逆に SiO_2 の増加する場合は図-9 にみられるように、徐冷試料のピークの位置は 1090 cm^{-1} とほぼ一定であったが、 SiO_2 の量が多くなるにしたがって急冷試料のピークは徐冷試料のそれに近づくことから考えて、 SiO_2 の多くなるほど分相相へ移行するときの組成変動の相対的な差は少なくなるものと思われる。図-4 に示した系では、徐冷試料のピークの位置は急冷試料のそれより高波数側にシフトしていたが、その位置は PbO の含有量の多いものほど低波数側にあった。これに対して、 PbO の含有割合がほぼ一定な図-7 および図-9 に示す系では、徐冷試料のピークの位置はほぼ一定であった。これらのことから考えると、 PbO 含有量の多い組成ほど分相によって生ずる高珪酸質ガラス相への Pb イオンの混入量が多くなり、その相の構造は開放的になるものと思われる。図-7 のようにこの三成分系で B_2O_3 の量が増加すると、急冷試料でも分相が容易におこりやすくなるため、ピークは B_2O_3 が増加するにしたがい高波数側に移動する傾向がある。また、 B_2O_3 の増加するほど分相後の高珪酸質相中の Pb および B が相対的に少なくなって、急冷、徐冷試料間のピークシフト幅も大きくする傾向がある。

4.3 急冷、徐冷試料間の波形の変化

4.3.1 1050 cm^{-1} の波形の変化 徐冷試料で現われる 1050 cm^{-1} の肩は、急冷試料ではどの試料も認められないか、または小さい。少しあると認められるものでも分相が急冷しても完全に防ぐことができなかったものがほとんどであった。このように 1050 cm^{-1} の肩は均一相から熱変化によって相が分離するときのみにおこる特異な現象であって、波数も 1050 cm^{-1} と一定であった。

特に注目すべきことは、図-4 に示すように、PbO の含有量が増加した際の分相現象に顕著に現われ、1.5 PbO・0.8 B₂O₃・3.2 SiO₂ では、PbO の増加のため低波数側に移動した Si-O-Si の伸縮振動によるピークと接近し、あたかもそのピーク幅が広がったような形にさえなった。図-5 および図-9 に示されるように、B₂O₃ および SiO₂ の増減は、1050 cm⁻¹ の肩に特に変化をあたえない。このことからみても、1050 cm⁻¹ の肩は分相現象特有のもので Pb イオンの増加に依存するものであるが、その帰属については今後さらに検討する必要がある。1.3 PbO・yB₂O₃・3.2 SiO₂ では図-7 のように、B₂O₃ の少ないときは Si-O-Si によるピークと、1050 cm⁻¹ の肩は重なってははっきりしないが、B₂O₃ 0.9~1.0 と多くなると分相が顕著になって、Si-O-Si によるピークは高波数側により移行するため 1050 cm⁻¹ の肩は明瞭に分離して観測されたものと思われ、特に B₂O₃ が肩の変化を助長する因子ではないと考える。

4.3.2 1150 cm⁻¹ の波形の変化 前項同様、この変化は図-5 や図-7 に示されるように、分相現象に伴うものであって、B₂O₃ の増加とともに変化は大きくなる。したがって、この変化は相分離の際におこる特有の現象であると考えられ、B イオンの増加に依存するものであるが、その帰属については前項同様今後検討する。図-5 の B₂O₃ 1.4 から 1.8 にかけてその変化があまり大きくみられないのは、急冷してもあまり分相が抑制できず、急冷、徐冷試料間の組織の変化および組成変動の差を大きくとることができなかったためである。これは PbO・1.8 B₂O₃・3.2 SiO₂ 組成の電顕写真図-6 (2) でもみられるように、急冷でもかなり顕著な分相で、急冷、徐冷試料間での差は分相粒の大きさの差だけで、組成変動はあまりないと考えられる。なお、図-4 の PbO 0.4 mol にみられる 1220 cm⁻¹ の変化は Si-O-Si の結合の秩序性が増すための変化であることは、前報⁹⁾の亜鉛分相釉の検討で述べたことと同様であると考えられる。

4.3.3 電顕写真と蛍光 X 線分析との関係 前報⁹⁾の亜鉛分相釉では電顕写真で丸い分相相は凹であった。そのときの蛍光 X 線の Si の強度比は、弗酸処理が進むにつれて低下したため、高珪酸質相はマトリックス相より弗酸に対する抵抗性が小さいと考えられた。それに

対して、今回の PbO-B₂O₃-SiO₂ 系では、丸い分相相は凸にみられ、蛍光 X 線の Si の強度比は逆に増加している。このことから考えられるように、PbO-B₂O₃-SiO₂ 系では高珪酸質相の方がマトリックス相より弗酸に対する抵抗性が大きいことを意味し、電顕写真と関連づけて検討することが可能である。

5. 結 言

PbO-B₂O₃-SiO₂ 系の相分離を赤外線反射スペクトルによって検討した。この系で PbO の多い非分相性組成では、急冷、徐冷試料間に Si-O-Si 結合の伸縮振動による 1100 cm⁻¹ 付近を中心にした赤外線反射スペクトルのピークシフト、波形の変化とにもないが、分相状態になるとピークシフトがおこり、また、1050、1150、1220 cm⁻¹ に波形の変化がおこる。ピークシフトについては、一方の分相相が高珪酸質相になることから、Si-O-Si の結合が分相しないときより結合が強固になるためと考えられた。1050 cm⁻¹ の波形の変化は、PbO-B₂O₃-SiO₂ 系で PbO の増加とともに顕著になり、B₂O₃、SiO₂ の増減に関係のないことから、相分離による特有な現象であって、Pb イオンの増加に依存するものであると考えられた。また、1150 cm⁻¹ の波形の変化は相分離による均一相と分相相の組成の差に関係し、特に B イオンの増加に依存するものと考えられた。さらに、1220 cm⁻¹ の波形の変化は、Si-O-Si の結合の秩序性が分相によって増加するためのものであると考えられた。

文 献

- 1) M.E. Nordberg, H.P. Hood, U.S. Pat 2106744 (1934).
- 2) R.F. Geller, E.N. Bunting, *J. Research Nat. Bur. Standards* **23**, 275 (1939).
- 3) I. Knizek, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **59**, 339 (1960).
- 4) J.W. Cahn, R.J. Charles, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 181 (1961).
- 5) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 窯協 **79** [1] 11 (1971).
- 6) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 斎藤 肇, 窯協 **81** [6] 238 (1973).
- 7) 高嶋廣夫, 名工試報告 **20**, 252 (1971).
- 8) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 名工試報告 **15**, 69 (1966).
- 9) P.E. Jellyman, J.P. Procter, *J. Soc. Glass Technol.* **39**, 173 T (1955).

(4/4/1973 受付)