K₂O-BaO-V₂O₅, K₂O-ZnO-V₂O₅ および BaO-ZnO-V₂O₅ 系ガラスの物性

隅田 卓・洞地克敬・遠山雅夫・土橋正二

(神戸大学 理学部 化学科)

Properties of Glasses in the Systems K₂O-BaO-V₂O₅, K₂O-ZnO-V₂O₅ and BaO-ZnO-V₂O₅

By

Suguru SUMITA, Katsutaka HORACHI, Masao TÖYAMA and Shōji TSUCHIHASHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University)

The glass-forming regions in three vanadate systems were determined and some physical properties and the ratio of V⁴⁺ state to total vanadium, i.e. V⁴⁺/V_{total}, were investigated.

The remarkable features of these glasses are as follows: dark and opaque in color, poor chemical durability, devitrification tendency on heating, large thermal expansion coefficient, low transformation and softening temperatures, large specific gravity, and low Vickers hardness. In the BaO-ZnO-V₂O₅ glass which has stable and wide glass-forming region ranging 33 to 70 mol% of V₂O₅, the remarkable nonlinear relations between the compositions and its properties were observed. The chemical analysis of vanadium in these glasses indicated that vanadium in 5+ state was predominant and the value of V⁴⁺/V_{total} was less than 4 percent.

From the contribution of N.W.M., i.e. K₂O, BaO, and ZnO, to the properties of glasses, it is considered that the character of each N.W.M. in these vanadate glasses is similar to that in the silicate glasses and the coexistence of two kinds of N.W.M. is effective for the stabilization of vanadate glasses.

[Received April 5, 1973]

1. 緒 言

V₂O₅ は少量ならば特別な冷却方法により単独でも融液からガラス状態になるが、通常の方法ではガラスにならない。そこで、Rawson¹⁾ はそれ自身でガラスになる SiO₂, GeO₂, B₂O₃, P₂O₅, および As₂O₃ の「ガラス形成酸化物」に対して、TeO₂, SeO₂, MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃, および V₂O₅ を「条件付きガラス形成酸化物 (Conditional glass-forming oxides)」として分類している。

しかし、V₂O₅ は上記の網目形成イオン (N.W.F.) のあるものとは広い組成範囲にわたってガラスを形成するが、網目修飾イオン (N.W.M.) とは一部のものに限って、しかも狭いガラス化範囲しかもたない。その例を表-1^{2)~5)}に示す。

表-1 に見られるように、V₂O₅-P₂O₅ 系がとくに広いガラス化範囲を有するために、この系およびこれに N.W.M. を加えた RO-V₂O₅-P₂O₅ 系 (R: 1 価または 2 価の金属) にのみ注目され、とくに、半導体電気物性の面

Table 1. Region of glass formation in binary vanadate systems.

System	V ₂ O ₅ mol%	Crucible used	Literature
P ₂ O ₅ -V ₂ O ₅	<94	platinum	2)
GeO ₂	6~63.5	platinum	2)
	40, 70		5)
TeO ₂	9~57	silica and alumina	2)
	<70		5)
As ₂ O ₃	52.5 < *	silica and alumina	2)
	<80		5)
Sb ₂ O ₃	<40		5)
PbO	51~66.5	silica and alumina	2)
BaO	58.5~69.5	platinum	2)
ZnO	45.3~68.5	platinum ribbon	3)
Alkali metal oxide,			
Alkaline earth metal	no glass formation		4)
oxide except BaO and SrO	platinum ribbon		

* The maximum V₂O₅ content was not determined in this system. The maximum As₂O₃ content is limited by volatilization on this oxide which becomes very distinct below 52.5 mol percent V₂O₅.

から数多くの研究が進められている。しかし、ガラスが P₂O₅ を含むことによりバナジウム の状態の理解が困難

になるため、電気的性質とガラス構造との直接的な対応を明らかにする段階には至っていない。

著者らはガラスにおけるバナジウムの状態を明らかにするには、 V_2O_5 を主たる N.W.F. とする系、すなわち、 $RO+V_2O_5$ 系（バナジン酸塩系）のガラスを研究することがもっとも有効であると考え、広い組成範囲にわたって安定なガラスを形成する系を探索した。

本報ではその過程で明らかになった $K_2O-BaO-V_2O_5$ 系、 $K_2O-ZnO-V_2O_5$ 系、および $BaO-ZnO-V_2O_5$ 系についてのガラス化範囲、ガラスの一般的性状、バナジウムの原子価状態、および若干の物性（熱膨脹、比重、ピッカース硬度）について述べる。さらに、 K_2O と BaO は純然たる 網目修飾酸化物、 ZnO は中間的酸化物であると認め、上記のガラスの物性における各々の効果の違い、また、2 種類の N.W.M. 共存の効果などについても報告する。

2. 実験方法

本報ではガラスの呼称をつぎのようにする。ここでとり上げたガラスの系は $K_2O-BaO-V_2O_5$ 系、 $K_2O-ZnO-V_2O_5$ 系、および $BaO-ZnO-V_2O_5$ 系の 3 つで、各々 KB 系、KZ 系、および BZ 系と略称する。また、ガラスの組成は原則として 5 mol% 間隔としたので、各系の略称に続けて前 2 者の成分の mol% の小数以下を四捨五入した 2 桁の数字を順に並べて 4 桁の数値として示す。たとえば、15 K_2O 30 BaO 55 V_2O_5 は KB 1530、22.5 BaO 32.5 ZnO 45 V_2O_5 は BZ 2333 というようにする。二成分系の場合、すなわち、 K_2O 、 BaO 、 ZnO の 1 つと V_2O_5 の系においては各々 K 系、B 系、Z 系と略称し、ガラスの組成も示すときは、略称に続けて K_2O 、 BaO または ZnO の mol% を 2 桁の数値で表わす。たとえば、25 K_2O 75 V_2O_5 は K 25、33.3 BaO 66.7 V_2O_5 は B 33 というようにする。なお、ガラスの組成が 5 mol% 間隔から少し外れていて紛らわしい場合は、たとえば、BZ 3333(33) のように V_2O_5 の mol% 値を括弧で書き足す。

また、BZ 系においては、ガラスの物性値を V_2O_5 量に対して比較するときに、しばしば三角座標の縦線に沿って行なったので、各縦の組成列を図-5 のように ⑬、…、⑩、…、⑮ というように表わす。

2.1 試料の調製

ガラス化範囲を調べるために、原料として K_2CO_3 、 $BaCO_3$ 、 ZnO 、および V_2O_5 （いずれも特級試薬）を使用し、生成するガラス量が約 10 g になるよう所定の mol 比に調合したパッチを作った。電気炉により白金坩堝に少量ずつ入れて 600°~800°C で反応熔融させたのち、1000°C に昇温し、2~3 時間保持した。その間数次にわたって白金棒で撈拌した。この融液をステンレス板

Fig. 1. V^{4+}/V_{total} ratio of glasses as a function of melting time.

上に流し出し、急冷固化させた。

この方法によれば、融液はその熔融温度において空気雰囲気と平衡になっており、かつ、均一な組成になっていると考えられる。すなわち、ガラス融液の熔融時間と得られたガラスのバナジウムの酸化状態（還元率）との関係を求めた図-1 に見られるように、融液中のバナジウムの還元率は比較的短時間（約 30 分間）の後に一定値に達し、そのまま 4 時間は変化が見られなかった。したがって、2~3 時間の熔融で十分であると考えられる。また、融液はさらさらとして粘度が低く、上記の撈拌条件で十分に均質になっていると考えられる。

物性測定用の試料は、ガラス量が約 20 g になるように調合し、炭素製の鋳型を用いて直径 3 mm、長さ約 30 mm の棒状のガラスを作り、残余の融液はステンレス板上に流し出した。さらに、それぞれのガラスについて、転移点の付近から約 50°C の温度範囲を数時間かけて徐冷したのち、1 夜炉内で放冷して歪を除いた。歪が除かれたかどうかは、この熱処理後のガラスの熱膨脹曲線の形から判断した。このようにして歪を除いたガラスを化学分析、熱膨脹、比重、およびピッカース硬度の測定試料とした。ガラスと結晶の 2 層になって得られた場合は、ガラスの部分を選び出して試料とした。

2.2 試料の化学分析

ガラス中のバナジウムは一部還元されているので、その還元状態を化学分析により明らかにした。また、カリウムは熔融中に揮発して一部失われるかもしれないと考えられたので、炎光光度法によりカリウムを定量した。

2.2.1 バナジウムの分析 試料を小塊のまま約 0.5 g 秤取し、過塩素酸溶液に溶解し、約 70°C に加温して、常法により過マンガン酸カリウム溶液で 4 価のバナジウムを滴定し、さらに、硫酸第一鉄アンモニウム溶液で全バナジウムを滴定した。

4 価のバナジウムと全バナジウムの量の比を「バナジウムの還元率」または「 V^{4+}/V_{total} 」と呼ぶことにする。

2.2.2 カリウムの分析 ガラス中のカリウムを炎光光度法（768 nm の輝線）で定量した。この際、共存するバリウムの効果について検討した。すなわち、K の

Fig. 2. K 768 nm line intensity in flame photometric analysis as a function of Ba^{2+} concentration.

濃度が 25 ppm および 50 ppm のとき共存する Ba と K の比を 1/2~4 にしたときの炎光輝度を測定すると、図-2 のように、この範囲では Ba による干渉妨害は無視できると考えられる。

分析にあたっては、試料ガラス約 0.2 g を 6 N-HCl で石英製の蒸発皿により加熱溶解し、K の濃度を約 50 ppm になるよう希釈して炎光分析を行なった。

2.3 熱膨張の測定

試料調製の項に記した棒状のガラスを長さ約 20 mm に切断し、両端を平行に研磨したものを石英ガラスに対しての示差膨脹計にセットした。膨脹曲線から転移点、軟化点を読みとり、室温から転移点までの曲線のほぼ中央部の勾配から熱膨脹係数を求めた。この際、石英ガラスの熱膨脹係数を $5.3 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ とした。昇温速度は約 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

2.4 比重の測定

0.5~3 g のガラス塊を試料とし、アルキメデス法により、水の代りに四塩化炭素を用い、 25°C での比重を求めた。四塩化炭素の比重は 1.589 とした。

2.5 ビッカース硬度の測定

ガラス塊の研磨した表面を試料とし、微小ビッカース硬度試験機により 200 g または 500 g の荷重を 30 秒間押しつける条件で硬さを測定した。圧痕の計測値を 6 組求めて平均した。この測定の性質上、かなり大きなガラス塊の得られる組成について行なった。

3. 実験結果

3.1 ガラスの一般的性状

V_2O_5 量のもっとも少ない BZ 3333 (33) のガラスが暗赤色を呈したほかは、すべてのガラスが黒色不透明であった。約 $30 \mu\text{m}$ の厚みの薄膜にすると褐色透明であった。BZ 系の⑩系列について、厚さ約 2 mm の板状ガラスについての可視-赤外域のスペクトルを図-3 に示す。図より $0.5 \sim 5.3 \mu\text{m}$ の波長域でかなり透過率が高いが、 V_2O_5 量が増すとともに全体的に透過率が減少

Fig. 3. Spectra of glasses in the system $\text{BaO-ZnO-V}_2\text{O}_5$.

し、とくに可視域での減少が著しいことがわかる。なお、 $3 \mu\text{m}$ 付近の吸収ピークはガラス中の OH 基の存在によるものと考えられる。

いずれの系のガラスも酸およびアルカリ溶液に溶解した。 K_2O を含むガラスは空気中の水蒸気により侵蝕され易く、とくに KZ 系ガラスはシリカゲルを入れたデシケーター中に保管する必要があった。BZ 系ガラスは比較的安定であるが、 V_2O_5 に富むガラスでは、空気中に放置しておくと、表面に加水分解生成物によると思われる干渉色を生じた。KB 系は KZ 系と BZ 系の間隔的な耐侵蝕性を示した。以上のことから、これら 3 つの系のガラスの化学的耐久性は比較的小さいと考えられる。

また、これらのガラスを軟化点付近に保持すると容易に失透することから、ガラスの熱的な安定性も大きくないと判断される。

3.2 ガラス化範囲

凝固物のガラス化の判定は、その表面および破面を肉眼観察により結晶の見られないものを「ガラス」としたが、表面にわずかに結晶を生じていても、それが内部にまで及んでいないものは「ガラス」に含めた。ガラス内部に微細な結晶が分散していたり、あるいはガラス化した部分が全体の約 20% 以上のものは「ガラス+結晶」とし、ガラス相の割合がそれ以下のものを「結晶」とした。ガラス化範囲の境界線は必ずしも明瞭でなく、融液の冷却方法によってかなり変動した。「ガラス+結晶」の領域はもとより、通常は「結晶」になる組成でもかなりの割合で「ガラス」が得られ、物性測定試料として使える場合があった。

各々の系のガラス化範囲は図-4, 5 に見られるように、系によってかなり異なっていることがわかる。ガラスの分析値がバッチの組成に対して、 K_2O で $\pm 3\%$ 以内、 V_2O_5 で $\pm 1\%$ 以内のばらつきであったので、ガラスの組成はバッチの組成で示してもさしつかえないと考えられる。

3.3 ガラスの諸物性

各系についてバナジウムの還元率、熱膨脹係数、転移点、軟化点、比重、分子容、およびビッカース硬度の測定結果を表-2 にまとめて示す。ここで、分子容は mol

Fig. 4. Glass formation regions in the systems K_2O - BaO - V_2O_5 and K_2O - ZnO - V_2O_5 .

Fig. 5. Glass formation region in the system BaO - ZnO - V_2O_5 . Numbers in circles show serial No. of the glass samples.

分率と比重の値から計算した。また、KZ系のガラスは水に弱いので、ビッカース硬度と比重の測定は行なえなかった。

表からつぎのことがわかる。

- 1) 各系のガラス中のバナジウムの還元率は4%以下であり、大部分のバナジウムは5価の状態にある。
- 2) 熱膨張係数は $70 \sim 260 \times 10^{-7} ^\circ C^{-1}$ である。
- 3) 転移点は $170^\circ \sim 370^\circ C$ で、軟化点はそれより約 $20^\circ C$ 高温である。
- 4) 比重はKB系とBZ系について $3.10 \sim 4.19$ である。

分子容も同じく $33.7 \sim 50.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。

5) ビッカース硬度もKB系とBZ系の値では $164 \sim 271 \text{ kg/mm}^2$ である。

6) ビッカース硬度の測定の際に図-6のように、圧痕の頂点付近から対角線の延長方向に亀裂が生じることがあった。

上記の物性値からこれらの系のガラスは、通常の珪酸塩ガラスに比べて熱膨張係数が大きく、転移点、軟化点が低く、ビッカース硬度も小さいと判断される。

Table 2. Compositions and properties of glasses.

K ₂ O-BaO-V ₂ O ₅ system										
Glass No.	K ₂ O	BaO mol%	V ₂ O ₅	V ⁴⁺ /V _{total} %	α $\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$	T _g °C	A _t °C	Sp. Gr.	V ₀ cm ³ /mol	H _V kg/mm ²
K33	33.3	0	66.7	3.3	135	272	289	3.67	47.0	230
KB1025	10	25	65	2.7	166	231	253	3.43	48.4	210
KB0530	5	30	65	2.9	152	253	273	3.57	47.4	216
B35	0	35	65	3.1	139	275	294	3.71	46.3	232
KB2515	25	15	60	1.3	222	192	215	3.10	50.3	168
KB2020	20	20	60	1.4	208	206	230	3.22	49.3	174
KB1525	15	25	60	1.9	195	222	244	3.36	48.2	191
KB1030	10	30	60	2.0	176	241	265	3.49	47.1	208
KB0535	5	35	60	2.3	162	258	282	3.64	46.1	221
B40	0	40	60	2.5	143	286	304	3.80	44.9	240
KB3015	30	15	55	0.86	262	187	212	—	—	—
KB2520	25	20	55	0.93	238	197	225	3.12	49.5	166
KB2025	20	25	55	1.3	228	221	243	3.25	48.3	176
KB1530	15	30	55	1.3	208	236	253	3.39	47.3	181
KB2325	22.5	25	52.5	0.86	239	216	252	3.21	48.2	172
KB1830	17.5	30	52.5	0.92	217	230	268	3.35	47.2	182
KB2030	20	30	50	0.80	230	—	283	3.31	47.1	164
K ₂ O-ZnO-V ₂ O ₅ system										
Glass No.	K ₂ O	ZnO mol%	V ₂ O ₅	V ⁴⁺ /V _{total} %	α $\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$	T _g °C	A _t °C	Sp. Gr.	V ₀ cm ³ /mol	H _V kg/mm ²
KZ3015	30	15	55	0.50	235	178	196	—	—	—
KZ2520	25	20	55	0.62	197	192	212	—	—	—
KZ3515	35	15	50	0.41	242	172	188	—	—	—
KZ3020	30	20	50	0.48	219	178	196	—	—	—
KZ2525	25	25	50	0.53	193	184	203	—	—	—
KZ3025	30	25	45	0.30	—	—	—	—	—	—
KZ2530	25	30	45	0.40	182	180	218	—	—	—
BaO-ZnO-V ₂ O ₅ system										
Glass No.	BaO	ZnO mol%	V ₂ O ₅	V ⁴⁺ /V _{total} %	α $\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$	T _g °C	A _t °C	Sp. Gr.	V ₀ cm ³ /mol	H _V kg/mm ²
B30	30	0	70	2.8	130	264	280	3.57	48.6	—
BZ2505	25	5	70	3.2	125	259	273	3.54	48.0	—
BZ2010	20	10	70	—	120	251	270	3.49	47.6	—
BZ1515	15	15	70	4.0	106	254	266	3.40	47.7	226
BZ1020	10	20	70	—	96	247	263	3.35	47.4	—
BZ0525	5	25	70	3.0	92	241	255	3.27	47.5	—
Z30	0	30	70	3.4	73	238	254	3.24	46.9	—
B35	35	0	65	2.9	139	270	286	3.68	46.7	232
BZ2808	27.5	7.5	65	3.3	124	269	285	3.64	45.8	236
BZ2313	22.5	12.5	65	—	123	264	282	3.57	45.6	235
BZ1818	17.5	17.5	65	3.9	110	262	276	3.51	45.4	230
BZ1323	12.5	22.5	65	—	96	252	271	3.43	45.4	230
BZ0828	7.5	27.5	65	3.1	92	248	264	3.36	45.2	—
Z35	0	35	65	3.0	75	241	258	3.29	44.6	—
B40	40	0	60	2.0	160	288	303	3.80	44.9	243
BZ3505	35	5	60	—	145	272	293	3.75	44.5	236
BZ3010	30	10	60	2.7	132	276	295	3.71	44.0	245
BZ2515	25	15	60	—	126	267	287	3.66	43.6	243
BZ2020	20	20	60	3.3	116	272	287	3.59	43.5	238
BZ1525	15	25	60	—	105	263	280	3.52	43.3	228
BZ1030	10	30	60	3.0	97	259	275	3.46	43.0	—
BZ0535	5	35	60	—	83	253	271	3.41	42.6	—
Z40	0	40	60	2.5	74	251	269	3.34	42.4	—
B45	45	0	55	1.4	164	299	314	—	—	—
BZ3808	37.5	7.5	55	—	146	281	303	3.83	42.7	233
BZ3313	32.5	12.5	55	2.0	144	279	300	3.79	42.2	251
BZ2818	27.5	17.5	55	—	132	284	297	3.75	41.8	245
BZ2323	22.5	22.5	55	2.4	122	280	296	3.71	41.2	243
BZ1828	17.5	27.5	55	—	109	274	288	3.65	40.9	254
BZ1333	12.5	32.5	55	2.4	104	264	282	3.57	40.8	—
BZ0838	7.5	37.8	55	—	91	259	280	3.50	40.6	—
Z45	0	45	55	2.3	71	255	277	3.42	40.0	—

B50	50	0	50	0.4	—	—	—	3.97	42.2	—
B Z 4010	40	10	50	1.2	154	308	324	3.91	41.0	237
B Z 3515	35	15	50	1.5	145	302	322	3.87	40.6	247
B Z 3020	30	20	50	1.6	134	296	313	3.84	39.9	245
B Z 2525	25	25	50	1.7	129	288	309	3.80	39.4	241
B Z 2030	20	30	50	2.1	115	287	304	3.76	38.9	253
B Z 1535	15	35	50	1.9	109	285	302	3.69	38.6	—
B Z 1040	10	40	50	—	96	279	296	3.63	38.2	—
B Z 4313	42.5	12.5	45	—	155	325	344	4.01	39.2	245
B Z 3818	37.5	17.5	45	0.9	150	316	336	3.98	38.6	255
B Z 3323	32.5	22.5	45	—	136	309	335	3.94	38.1	256
B Z 2828	27.5	27.5	45	1.1	134	309	325	3.91	37.4	258
B Z 2333	22.5	32.5	45	—	118	297	318	3.87	36.9	271
B Z 1838	17.5	37.5	45	1.7	116	300	316	3.81	36.5	—
B Z 1343	12.5	42.5	45	—	97	294	311	3.75	36.1	—
B Z 4020	40	20	40	0.4	147	341	365	4.10	36.7	254
B Z 3525	35	25	40	—	139	332	353	4.05	36.2	257
B Z 3030	30	30	40	0.8	132	330	350	4.02	35.6	259
B Z 2535	25	35	40	—	119	319	338	3.99	35.0	268
B Z 2040	20	40	40	1.0	116	317	333	3.94	34.5	—
B Z 1545	15	45	40	—	105	311	331	3.89	34.1	—
B Z 3828	37.5	27.5	35	—	141	370	393	4.19	34.2	259
B Z 3333	32.5	32.5	35	0.5	130	357	377	4.16	33.7	269
B Z 2540	25	40	35	—	118	346	367	—	—	—
B Z 3333(33)	33.3	33.3	33.3	0.1	—	—	—	—	—	281

BZ 3010 ×100

Fig. 6. Pyramidal depression and cracks formed by Vickers hardness measurement.

4. 考 察

4.1 N.W.M. の種類とガラスの性質

ここでは各々の N.W.M. の個性と、それらの共存の効果について考察する。

4.1.1 ガラス化範囲 今図⁹⁾は、ガラス構造として random network model を考えた場合、多成分系酸化物のガラス化条件の1つに、酸素多面体の Network は少なくとも一次元の連続性をもつべきことをあげている。したがって、この場合ガラス化範囲の下限は、メタバナジン酸塩の組成、すなわち、 V_2O_5 50 mol% となる。ここで図-4, 5 のガラス化範囲を見ると、 ZnO を含まない KB 系の場合にはこの規則が当てはまっているが、 ZnO を含む KZ 系および BZ 系ではそれぞれ V_2O_5 43 mol%, 33 mol% と 50 mol% 以下にまで広がっている。

る。一般の酸化物系ガラスにおいては、 K_2O や BaO のような修飾酸化物に対して、 ZnO が中間的酸化物⁸⁾として N.W.F. 的な性格もいくらかもっているとされており、それがこの場合にも適用されることがわかる。

二成分系では、B 系が V_2O_5 58.5~69.5 mol% でガラス化範囲があるだけで、K, Z 系ともに安定なガラスは得られなかった。しかるに三成分系になると、KZ 系でもガラスが得られ、KB, BZ 両系で V_2O_5 70~50 mol%, 70~33 mol% とガラス化範囲が拡大している。これは2種類の N.W.M. の共存による組成の複雑化がガラス状態に安定性をもたらしている1つの例であると考えられる。

4.1.2 バナジウムの還元率 これらのガラスに関係する元素の電気陰性度は、K: 0.8, Ba: 0.9, Zn: 1.6, V: 1.9⁹⁾とこの順に大きくなり、したがって、各々の酸化物の塩基性は、この順に小さく なる と考え れ る。KB, KZ 系ではバナジウムの還元率は塩基性成分の増加とともに小さく なる こと が あり、 V_2O_5 のような酸性成分の増加とともに大きくな っ て お り、いわば還元率の値がガラスの塩基性度の指標 にな っ て い る と み な さ れ る。しかし、BZ 系では還元率は組成に対しては直線的に変化せず、⑩系列の V_2O_5 に富む組成で大きな値を示しているのが注目される。

4.1.3 ガラスの諸物性 K_2O , BaO あるいは ZnO のバナジン酸塩ガラスの物性に及ぼす効果を検討するために、 V_2O_5 成分についてガラス化範囲の重なり の大 き い、すなわち、 V_2O_5 60 mol% の線上で KB 系と BZ 系を比較し、 V_2O_5 50 mol% 線上で KZ 系と BZ 系を比較する。その様子を図-7~10 に示す。

図-7 から熱膨張係数、 α の増大に及ぼす N.W.M. の

(a)

(b)

Fig. 7. Change in thermal expansion coefficient with composition in (a) the KB-system and the BZ-system and (b) the KZ-system and the BZ-system.

(a)

(b)

Fig. 8. Change in transformation temperature, T_g , and softening temperature, A_t , with composition in (a) the KB-system and the BZ-system and (B) the KZ-system and the BZ-system.

効果は $\text{K}_2\text{O} > \text{BaO} > \text{ZnO}$ の順になっている。同様に、図-9 から分子容を大きくする効果も $\text{K}_2\text{O} > \text{BaO} > \text{ZnO}$ の順になり、ピッカース硬度を増大する効果は、 $\text{BaO} \sim \text{ZnO} > \text{K}_2\text{O}$ の順になっていることが図-10 からわかる。このような熱膨張係数、分子容、ピッカース硬度における傾向からガラスを強く引きしめる効果は、 $\text{ZnO} > \text{BaO} > \text{K}_2\text{O}$ の順になると結論される。これはまた一般の珪酸塩ガラスにおいて見られる傾向とも一致している。

なお、図-8 に示した転移点、軟化点の変化は、むしろこれらの系の液相温度と関連させて議論すべきであるが、そのような資料がないのでここでは図示するに留め

る。

4.2 BZ 系ガラス

BZ 系はガラス化範囲が広く、 V_2O_5 量の小さい組成にまで広がっており、しかも比較的安定でもあるので、この系のガラスの物性の V_2O_5 量に対する変化を考察する。

その様子を図-11~14 に示す。これらについて特徴的なことは、物性の変化が組成に対して加成的でなく、屈折やピークが見られることである。たとえば、熱膨張係数は図-11 に見られるように V_2O_5 42~47 mol% でピークが現われ、転移点、軟化点が図-12 のように V_2O_5 50~57 mol% で屈折し、比重が図-13 (a), (b) に見ら

Fig. 9. Change in molar volume with composition in the KB-system and the BZ-system.

Fig. 10. Change in Vickers hardness with composition in the KB-system and the BZ-system.

れるように、ところどころで直線的な変化が折れている。また、ビッカース硬度についても、図-14 に示したように V_2O_5 量の増加とともに上下しながら低下している。この硬度の低下がとくに著しい組成で硬度の谷があると考え、その谷底の位置は V_2O_5 50~55 mol% になる。これらの物性変化の屈折点、ピーク、および谷底の組成を図示すると、図-15 のように V_2O_5 45~55 mol% 付近に集中しているのが注目される。もちろんこれらの屈折点の位置は、そのとり方によっていくらか幅があることは留意しておく必要がある。このような現象は、ガラス構造、とりわけバナジウム酸イオンの縮合状態の変化と関係していると想像される。

なお、KB 系および KZ 系ではガラス化範囲が狭いせいにかこのような物性変化の屈折は見いだされなかった。

Fig. 11. Change in thermal expansion coefficient, α , with V_2O_5 content in the BaO-ZnO- V_2O_5 glass system.

○ : transformation temperature, ● : softening temperature

Fig. 12. Change in transformation temperatures and softening temperatures with V_2O_5 content in the BaO-ZnO- V_2O_5 glass system.

本報では、実験結果およびそれから生じたさまざまな問題点を指摘するに留める。それらについては今後の研究の進行とともに解明されるものと期待される。

5. 総 括

3 種類のバナジウム酸塩の系 (K_2O -BaO- V_2O_5 系, K_2O -ZnO- V_2O_5 系, および BaO-ZnO- V_2O_5 系) についてガラス化範囲を求め、ガラスの性状を明らかにし、バナジウムの還元率、熱膨脹、比重およびビッカース硬度を測定して、 K_2O , BaO, ZnO のガラスの性質に及ぼす効果を考察した。

そして次の結果を得た。

- 1) 3 つの系のガラスはいずれも黒色不透明で、化学

Fig. 13. Change in specific gravity with (a) V₂O₅ content and (b) with composition series number in the BaO-ZnO-V₂O₅ glass system.

Fig. 14. Change in Vickers hardness with V₂O₅ content in the BaO-ZnO-V₂O₅ glass system.

Fig. 15. Inflection points in property change with composition in the BaO-ZnO-V₂O₅ glass system.

的耐久性は小さく、比較的失透しやすかった。バナジウムの還元率 (V^{4+}/V_{total}) は 4% 以下で、ほとんどのバナジウムは、5 価の状態 で存在している。3 つの系の中では BZ 系が比較的安定で、V₂O₅ 33~70 mol% と広いガラス化範囲が見いだされた。

2) K₂O, BaO, ZnO のガラスの性質 (熱膨脹係数, 分子容, ビッカース硬度) におよぼす効果は、珪酸塩ガラスにおけるそれと類似している。

3) ガラスの物性の変化は KB 系, KZ 系では組成変

化に対して加成的であるが、BZ 系では必ずしもそうではなかった。

また、2 種類の N.W.M. の共存によるガラスの安定化現象が認められた。

文 献

- 1) H. Rawson, "Inorganic Glassforming Systems", Academic Press, New York (1967) p. 8.
- 2) H. Rawson, *ibid.*, p. 192.
- 3) E.P. Denton, H. Rawson, *J. Soc. Glasstech.* **40**,

- 252-59 T (1956).
- 4) L.A. Grechanik, N.V. Petrovykh, V.G. Karpechenko, *Fizika Tverdogo Tela* 2 [9] 2131-39 (1960).
- 5) 宗像元介, 電気試験所研究報告, [638] 11-15 (1963).
- 6) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学” vol. I, 共立出版 (1964) p. 280.
- 7) 成瀬 省, “ガラス工学” 共立出版 (1968) p. 266.
- 8) 成瀬 省, “ガラス工学” 共立出版 (1968) p. 207.
- 9) 今岡 稔, 窯協 67, 364 (1959); 69, 282 (1961). (4/5/1973 受付)
-