赤外線反射スペクトルによる硼珪酸鉛分相性 フリットの加熱効果の検討

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)

Effects of Heat Treatment on Infra-red Reflection Spectra of Phase Separable PbO-B₂O₃-SiO₂ Frit

By

Hiroo TAKASHIMA, Etsuzo KATO and Hajime SAITO*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, *Department of
Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

Effects of various heat treatments on the peak shift and the change of contour of infra-red spectra of frits in PbO-B₂O₃-SiO₂ system were investigated. The infra-red reflection peak due to Si-O-Si stretching vibration in the range of 900~1300 cm⁻¹ shifted to higher wave number and the width of it decreased rapidly in the transformation range.

When the temperature was elevated to the deformation range the contour of the band became broad again. The peak shift to higher wave number was attributed to the increase of Si-O-Si bond strength in the silica rich phase after phase separation. It was considered that the decrease of peak width in the transformation range was due to the temporary good arrangement of Si-O-Si bond during phase separation. The increase of peak width in the deformation range was dependent on the development of the shoulder at 1050 cm⁻¹ and 1150 cm⁻¹ of the main reflection peak.

[Received August 13, 1973]

1. 緒 言

硼珪酸鉛系のガラスは硼珪酸ソーダ系のいわゆるバイコールガラス系より分相範囲が広く、低火度で陶磁器の乳白釉を作るには都合のよい系である^{1),2)}。しかし、反面分相によって化学的耐久性が劣化し、弱い酸によって鉛が溶出するなど、食品衛生上の大きな問題をひきおこすこともしばしばある³⁾。このように陶磁器釉やフリットとして用いられる硼珪酸鉛系のガラスの分相現象は、それを利用する面、あるいはそれが不利になる面の両方をもちあわせているので、この系の分相の機構を明らかにすることは、陶磁器分野にとって意義は大きい。前報⁴⁾では硼珪酸鉛系のいろいろな組成の分相状態を赤外線反射スペクトルによって検討し、相分離を起す組成では、熔融後急冷したガラスと徐冷したガラスの間の Si-O-Si 結合の伸縮振動に基づく 1100 cm⁻¹ 付近を中心にした赤外線反射スペクトルに次のような変化が起ることを論じた。すなわち、徐冷して分相を進行させた試料は、急冷して分相を抑制した試料よりピークが高波数側にシフトし、また、1050, 1150, 1220 cm⁻¹ に波形の変化が起った。これらのピークシフトおよび波形の変化を検

討することにより、一方の分相相が高珪酸質相であることを裏付け、また、それぞれの分相相の状態の変化を知るのに有用な情報を得ることができた。いままで分相状態は熱履歴による膨張および密度変化の異常性などによっても検討されてきたが^{5)~8)}、現在では、電子顕微鏡での観察が最も有力な観察方法となっている。しかし、電顕観察はしばしば部分的観察になりがちであるし、また、分相の構造的、組成的観察はむづかしい。それに対して、前報^{4),9)}までに述べてきた分相状態を赤外線反射スペクトルで検討するという方法は、分相状態の構造的観察の新しい有力な方法になりえたといえる。今回は特に急冷することによって比較的相相が抑制される組成を選んで、熱履歴と相分離過程との関係について、電子顕微鏡観察、X線回折、熱膨脹などの結果と対比しつつ、赤外線反射スペクトルで検討したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験した組成

硼珪酸鉛ガラスの分相状態および分相する過程は組成

によって異なる。したがって、この報告では分相性の強弱によって次の2組成を選んだ。1.2 PbO・0.8 B₂O₃・3.2 SiO₂ (強) 1.5 PbO・0.6 B₂O₃・3.2 SiO₂ (弱)、これらは熔融後急冷することによって透明となり、見掛け上、かなり分相が抑制できる組成であった。

2.2 試料の作成

炭化珪素を発熱体とした 10 kW の電気炉で調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だして急冷試料をつくった。再加熱試料は上記電気炉を用い、それぞれ所定の温度に加熱された炉内に挿入し、20分間その温度を保持したのち放冷してつくった。赤外線反射スペクトルの測定および電顕観察などの方法は前報^(4),9)と同様である。

3. 結 果

3.1 1.2 PbO・0.8 B₂O₃・3.2 SiO₂ 組成

3.1.1 再加熱温度による変化 この組成の急冷および徐冷試料の熱膨脹曲線を図-1 に示す。すなわち、この組成の転移点は 470°~480°C であった。熱膨脹曲線上の軟化点は急冷試料と徐冷試料で異なり、急冷試料で 680°C、徐冷試料で 640°C であった。また、徐冷試料で転移点と軟化点の間の 510°C にもう 1 つの転移点らしきものがあり、これによっても 2 相のガラスが存在することが予想される。図-2 に上記組成の急冷ガラスをいろいろな温度で再加熱したときの赤外線反射スペクトルの変化の様子を示した。参考のため、急冷および徐冷試料のスペクトルを点線でそれぞれの試料のスペクトルに付加しておいた。転移点よりかなり温度の低い 350°C では、まだ急冷試料と同じで変化はない。転移温度域の 450°C 付近よりピークは高波数側にシフトし始め、ガラスの内部構造の変化が進行し始めたことがわかる。550°~650°C では転移点と軟化点の間の温度であるが、この温度域でピークは急冷試料の 1070 cm⁻¹ から 1100 cm⁻¹ と大きくシフトする。また、ピーク幅も狭くなるのがわかる。つづいて軟化点以上の温度になると、1050 cm⁻¹ 付近の肩の盛り上りがあって、そのためピーク幅は逆に

composition 1.2 PbO・0.8 B₂O₃・3.2 SiO₂
Fig. 1. Thermal expansion curves of phase separable frits.

1: cooled slowly (s) from 1000°C, quenched (q)
2: annealed at 750°C 3: annealed at 650°C
4: annealed at 550°C 5: annealed at 450°C
6: annealed at 350°C
dotted line show curve 1

Fig. 2. Infra-red reflection curves of phase separable frit 1.2 PbO・0.8 B₂O₃・3.2 SiO₂ at various annealing temperatures.

a: peak shift (cm⁻¹) b: peak width (cm⁻¹)
b': peak width of the higher wave number side of the peak (cm⁻¹)
b'': difference between peak width of the lower wave number side that of higher wave number side of the peak
c: broadened increment of width on the shoulder at higher wave number side of the peak

Fig. 3. Characters of reflection spectrum.

広くなる。図-4(a)~(c) は図-3 に示す測定箇所赤外線反射スペクトルの変化を図示したものである。a はピークシフト、b は主ピークの曲線が高波数側の肩によって変形する影響が除かれた波高でのピーク幅である。この波高は主ピークの波高のほぼ 3/4 に相当した。b' はその波高の高波数側のみの幅、b'' は低波数側の肩によるピークの広がり分、c は高波数側の肩の変化量が最も大きく測定できる位置での肩に起因するピークの広がり分、これはほぼ 5/8 個の波高に相当した。ピークシフトは図-4(a) のように、450~500°C 付近の温度で急激に変化するのが一層よくわかる。図-4 (b) に示すように、ピーク幅の変化はピークシフトの変化とよく対応して、550°C 付近が最も幅が狭い。550°C を越えると逆に幅が広がるが、これは図-4(b'), (b'') を対比してみればわかるように、ピークの低波数側の肩の盛り上りによ

Fig. 4. Relation between characters and temperature of the peak of frit $1.2\text{PbO} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ (see Fig. 3).

る影響が大きく現われたからである。このような現象は前報⁹⁾で述べたように、Pbイオンの含有量が多い組成のガラスが分相したときに現われる特徴的な現象である。図-4(c)はピークの高波数側の肩の盛り上りによるピークの広がり分を示す図である。測定精度は機械の関係で不十分ではあるが、550°Cを越すと肩の盛り上りが起ることを示している。この現象も上記組成のガラスの分相現象の特徴であって、Bイオンの含有量の多い組成ほど顕著に現われた。この組成のガラスの再加熱変化による組織の変化を示す電子顕微鏡写真を図-5に示した。すなわち、この組成では急冷しても完全に分相を抑制することができなかったため、電顕写真には境界の不明瞭な細かい分相像がみられる。再加熱温度が高くなるにしたがって分相が進行し、小さい「からみあい」の分相組織から漸次粒子は大きくなって、軟化点を越えると球形に

なり、1000°C徐冷では1μぐらいの大きさに成長した。

3.1.2 500°C 再加熱における時間的效果 図-6は500°Cでいろいろな時間で加熱し、試料の赤外線反射ス

1000°C

750°C

650°C

550°C

450°C

Fig. 5. Scanning electron micrographs of $1.2 \text{ PbO} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ frit after various annealing temperatures.

- 1: cooled slowly (s) from 1000°C , quenched (q)
 2: annealed during 24 h at 500°C
 3: annealed during 8 h at 500°C
 4: annealed during 4 h at 500°C
 5: annealed during 2 h at 500°C
 6: annealed during 1 h at 500°C
 7: annealed during 30 min at 500°C
 8: annealed during 15 min at 500°C
 dotted line show curves 1

Fig. 6. Infra-red reflection curves of phase separable frit $1.2 \text{ PbO} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ after various annealing times at 500°C .

ペクトルを示したものである。図-6 をみると明らかなように再加熱による内部構造の変化を反映して、再加熱時間の増加とともに主ピークは高波数側にシフトレ、ま

た、ピーク幅も減少した。しかし、 500°C の温度では、強く乳白するほど長時間加熱した試料でも 750°C 以上の温度で加熱した試料のような波形は得られなかった。図-7(a)~(c) は前項同様、図-3 に示す測定個所で 500°C 再加熱の時間による変化を図示したものである。ピークは図-7(a) のように 2 時間で 1095 cm^{-1} までシフトするが、それより時間を長くしてもあまりシフト量に変化はない。ピーク幅は図-7(b) のように 2 時間で最も狭くなり、それより時間が長くなるとまた広がった。さらに長時間（ここでは 24 時間）加熱すると、再び狭くなった。このピーク幅は図-7(b') と (b'') で明らかなように、2 時間まではピークの中心から高波数側、低波数側両方とも狭くなるが、それ以後、ピーク幅が広がるのは低波数側の方が顕著である。 1150 cm^{-1} の高波数側の肩の盛り上りは、時間が長くなるにつれて少しずつ大きくなる傾向がみられたが（図-7(c)）、それほど顕著ではなかった。図-8 は 500°C でいろいろの時間加熱した試

Fig. 7. Relation between characters and annealing times at 500°C of the peak of frit $1.2 \text{ PbO} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ (see Fig. 3).

Fig. 8. Scanning electron micrographs of $1.2\text{PbO} \cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ frit after various annealing times at 500°C .

料の電子顕微鏡写真である。これでわかるように、 500°C 、2時間以上の加熱処理では、急冷試料より若干分相が進行したことが組織上で認められるが、その変化は少なかった。しかし、肉眼観察では 500°C 、4時間ぐらいから試料の乳白化がみられ、24時間ではかなり強く乳白した。このように赤外線反射スペクトルによって観察される分相の進行状態は、肉眼観察の乳白現象で裏付けられるが、この程度の電子顕微鏡での組織の観察だけでは、それをはっきり判定するにはむづかしさがあった。

3.2 $1.5\text{PbO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ 組成

この組成の徐冷試料は肉眼でわずかに乳白がみられる程度で分相はあまり顕著ではなかった。図-9の熱膨脹曲線でも前組成のような特徴のある曲線を示さなかった。図-10にこの組成のいろいろな温度で再加熱したときの赤外線反射スペクトルを示したが、この組成でも急冷と徐冷試料の間にピークシフトと波形の変化があるので分相組成の範囲内にあることがわかる。いろいろな再

composition $1.5\text{PbO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$
Fig. 9. Thermal expansion curves of phase separable frits.

加熱温度による変化の仕方は、概して前組成と同じ傾向にあった。また、図-11のように 475°C での時間的効果でも時間が長くなるにつれてピークは高波数側にシフトし、ピーク幅が狭くなることは前組成の観察と同じであった。図-12にいろいろな温度で再加熱した試料の2段階レプリカ法による電子顕微鏡写真を示した。それによると急冷試料では非常に細い分相粒がみられるが、温度が高くなるにつれて粒が成長しているのがわかる。また、

- 1: cooled slowly (s) from 1000°C, quenched (q)
 2: annealed at 800°C 3: annealed at 600°C
 4: annealed at 500°C 5: annealed at 400°C
 6: annealed at 300°C 7: annealed at 200°C
 dotted line show curves 1

Fig. 10. Infra-red reflection curves of phase separable frit $1.5 \text{ PbO} \cdot 0.6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ at various annealing temperatures.

- 1: cooled slowly (s) from 1000°C, quenched (q)
 2: annealed during 24 h at 475°C
 3: annealed during 8 h at 475°C
 4: annealed during 4 h at 475°C
 5: annealed during 1 h at 475°C
 6: annealed during 15 min at 475°C
 dotted line show curves 1

Fig. 11. Infra-red reflection curves of phase separable frit $1.5 \text{ PbO} \cdot 0.6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ after various annealing times at 475°C.

図-13 に 475°C でいろいろな時間加熱した試料の電顕写真を示したが、この温度では明らかに粒の成長がみられ、時間が長くなるにつれて、さらに成長する様子がみられる。したがって、この組成は電顕観察でも分相組成であることが確認される。なお、この報告で試験したガラスは、すべてX線回折で結晶の存在は認められなかった。

800°C

400°C

200°C

quenched

Fig. 12. Replica electron micrographs of $1.5 \text{ PbO} \cdot 0.6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ frit after various annealing temperatures.

4. 考 察

4.1 分相機構

ここで試験した組成は急冷することによって透明となり、分相はかなり抑制できた。しかし、2組成で程度の差はあるが、電顕観察で明らかのようにその抑制は完全とはいえなかった。 $1.2 \text{ PbO} \cdot 0.8 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ 組成において、電顕観察によると急冷試料で境界はやや不明瞭であるが、「からみあい」の細かい組織がみられ、再加熱の温度が上昇するにしたがって組織は大きくなり、さら

Fig. 13. Replica electron micrographs of $1.5\text{PbO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ frit after various annealing times at 475°C .

に球形粒子に発展した。この現象を J.W. Chan らの考え方によると、おそらく分相機構という不安定相、すなわち、スピノーダル分解機構による分相であろうと思われる。 $1.5\text{PbO} \cdot 0.6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ 組成は急冷試料で細い球形の分相粒子がみられ、再加熱温度が上昇するにつれて球形のまま成長する過程から考えて、準安定相の分相機構と考えられる。

4.2 再加熱条件と赤外線反射スペクトルの変化との関係

4.2.1 再加熱による内部構造の変化と分相過程の理論

R.W. Douglas ら⁸⁾ は分相性硼珪酸塩ガラスを転移点付近のある一定の温度に保持した場合、短い時間で密度が急速に増大したのち、つづいて減少することを見出した。密度が増大するのは、急冷のため高温型の無秩序性の大きな原子間距離の秩序性が熱処理によってとりもどされることによるとし、密度が減少するのは、分相による原子の再配列にもとづくものであると述べている。また、A.Q. Tool⁹⁾ は高珪酸の硼珪酸塩ガラ

スでいろいろな温度で再加熱した場合、同じような結果をえている。田村⁷⁾ は低アルカリ硼珪酸塩の分相性ガラスで急冷したガラスをいろいろな温度で再加熱し、再び急冷して、そのガラスの密度とアルカリ溶出量を測定したが、そのガラスは普通のガラスと違って、転移点と軟化点の間に最も密度の小さいところがあり、その温度はアルカリ溶出量が最も多い温度でもあった。それはその温度で相分離が起り、一方の分相相はシリカガラスの骨格組織を作るが、他方の低融ガラス相は冷却にしたがい、多くの破れ目をつくったまま固化してしまうことによりアルカリ溶出量が増大したと考えた。毛利ら⁸⁾ は転移温度域での一定温度を保持した場合、そのガラスの長さの時間的変化は、普通のガラスでは収縮過程を経て平衡値に達するが、分相性硼珪酸塩ガラスでは、収縮過程を経てつづいて伸びが増大する現象を観察している。収縮過程は機械的歪の緩和によって起り、再び伸びが増大するのを分相過程とし、それは分相状態になる原子の再配列によるものと考えた。このようにこれまでの多くの研究者が考察しているように、硼珪酸塩系の急冷したガラスが再加熱によって相分離していく過程は、温度が上昇するにしたがって急冷によって生じた歪の緩和過程、分相進行による原子の再配列過程、再配列終了および粒成長過程という順に状態が進行するものと考えられる。この報告で実験した結果もこのような過程をとることを前提として考えてみた。

4.2.2 赤外線反射スペクトルのピークシフト

ここで試験した 2 組成の赤外線反射スペクトルは組成によって若干の特徴の差はあるが、ガラスの転移温度以下では内部構造の変化はなく、ピークシフトはみられなかった。転移温度付近になって構造の変化が現われ始め、ピークは急速に高波数側にシフトする。この現象は急冷による歪の緩和が起ると同時に相分離が始まることによる原子の再配列進行過程と考えられる。この系の分相は前報⁹⁾ で述べたように、一方の分相相は高珪酸質相であるので分相することによって珪酸成分が集合して、Si-O-Si 結合は統計的に強固になるため、ピークは高波数側にシフトすると考えられる。赤外線反射スペクトルの結果からみて、これは転移温度付近の温度で比較的短い時間で行なわれると思われる。この過程はそれ以後も軟化温度を過ぎるまで徐々に続き、それより高温ではもはや再配列は終了して、組織的には分相粒の成長はみられるが、赤外線反射スペクトルのピークが大きくシフトすることはない。

4.2.3 赤外線反射スペクトルの波形の変化 波形の変化を前項同様な分相過程を経るものとして考えてみると、転移温度付近から、例えば図-4(b), (b'), 特に図-4(b') に示されるように急速にピーク幅が狭くなる。つづいて図-4(b), (b'') に示されるように再び広がる。

この過程は分相による原子の再配列進行過程から終了過程に至る間に起る内部構造の変化を表わして、この変化はピークシフトの変化とよく対応する。すなわち、ピーク幅が狭くなってまた広がるという現象から考えて、分相が進行する初期の過程で珪酸分が集合するとき Si-O-Si 結合の統計的秩序性がガラス状態として一時増加すると考えられ、そのためピーク幅は狭くなったものと考えられる。温度を充分上昇させるか、分相が進行できる温度域で充分時間をかけるかして、完全に分相がなされたときのピーク幅は分相進行の初期段階より広がったが、その理由は次のようにいくつか考えられる。第1には、原子配列が珪酸塩の結晶性の配列に近づいたのではないと思われることである。その理由は既報⁹⁾で述べたように、3/4 価付近では石英のピーク幅はシリカガラスより広いからである。第2には、分相が進行できる温度で時間をかけるか、充分高温にした場合、熱振動のため秩序性は分相進行の初期段階より減少する傾向にあるといえる。さらに測定のため常温にもどしたときのその状態は、ガラス自身の粘性などにより高温状態がある程度凍結されるため、Si-O-Si 結合の囲りの状態は複雑化して、その秩序性は分相進行の初期段階までにはもどらず、ピーク幅は広がったとも考えられる。第3には、ここで試験した組成で完全に分相がなされたときの波形の特徴は、1050 cm⁻¹ および 1150 cm⁻¹ の肩の盛り上りとなって観察されたが、これは前報⁹⁾に述べたように、前者は PbO、後者は B₂O₃ の量が多い分相組成に強く現われることがわかっていて、これらの肩の影響が原因となってピーク幅が広がるとも考えられる。これらの肩の帰属については次のように考えられる。P.E. Jellyman ら¹¹⁾ は硼酸塩および硼珪酸塩ガラスの赤外線反射スペクトルで波長 9.5 μ (1050 cm⁻¹) のピークは $\text{M}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}-\text{O}-\text{B}$ (M は修飾イオン) によるとし、B-O-B 結合は M の含有量が多くなるにつれて $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}$ と $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}$ の2つに分かれ、そのピークは 7~8.5 μ (1430~1230 cm⁻¹) にわたると報告している。PbO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラスが分相した場合、 $-\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Si}}{\text{Si}}}-$ 結合の多い相と $-\text{Pb}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}-\text{O}-\text{B}$ 、あるいは $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Si}}{\text{Si}}}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}$ 結合の多い相に分離すると考えてよからう。この場合、組成として Pb の含有量が多い分相ガラスは $-\text{Pb}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}-$ 結合は当然多くなり、B の含有量の多い分相ガラスは $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}$ あるいは $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Si}}{\text{Si}}}-$ 結合も存在するようになると考えられる。これらのことを P.E. Jellyman らの結果と対比して考えた場合、おそらく 1050 cm⁻¹ の肩は相分離することによる $-\text{Pb}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}-$ 結合の増加に起因する肩であると考えられ、それは Pb の含有量の多い分相ガラスほど明確に認められたことから裏付けられる。1150 cm⁻¹ の肩は B の含有量の多い分相ガラスほど明確にみられ、また、B₂O₃ を含有しない亜鉛分相釉⁹⁾、および Na₂O-

SiO₂ 系の分相ガラスではそれがみられないことから $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}$ あるいは $\text{B}-\text{O}-\overset{\text{Si}}{\underset{\text{Si}}{\text{Si}}}-$ 結合によるものと一応考えられる。しかし、その値は Jellyman らの結果と必ずしも一致せず、その帰属については、さらに実験と検討が必要であろう。

このように考えると、ピーク幅が大きくなるのは互に関連をもっているが、第3の理由が主原因と考えるのが妥当かもしれない*。

4.2.4 赤外線反射スペクトルと電顕観察との関係

ここで試験した組成は、比較的電顕写真と赤外線反射スペクトルの変化はよく対応するが、1.2PbO・0.8B₂O₃・3.2SiO₂ 組成では再配列進行過程前段、すなわち赤外線反射スペクトルでピークシフトおよび波形が大きく変る過程では、この程度の倍率の電顕上での差はまだあまりみられない。しかし、ピークシフトはここでおわっている、分相の骨格はほぼ完了したのと考えられる。さらに、再配列進行過程の後段では、1050 cm⁻¹ および 1150 cm⁻¹ の肩の盛り上がりなどによってピーク幅は広がる。この過程になって小さな「からみあい」の分相組織がはっきりし始め、漸次大きくなって、軟化点を越えると分相粒は丸くなり、さらに大きくなるが、その時点ではもはやスペクトルの変化はない。したがって、この組成では軟化点を越えれば結合状態には変化は起らず、ただ粒の成長が起るのみであると考えられる。1.5PbO・0.6B₂O₃・3.2SiO₂ 組成は分相性が弱いので充分高温で加熱徐冷するか、長時間転移温度域で加熱しないと電顕上での組織の変化を観察することがむづかしい。しかし、赤外線反射スペクトルは刻々に内部構造の変化する様子を示していた。

4.2.5 転移温度域での時間的効果と赤外線反射スペクトル、電顕観察および肉眼観察との関係

1.2PbO・0.8B₂O₃・3.2SiO₂ 組成を代表例として考察してみる。ここで実験した 500°C は転移点よりわずかに高い温度で再配列進行過程にある。この温度保持の短い時間で、すでにピークシフトおよびピーク幅の狭くなる現象が始まり、2時間でピークシフトは終り、ピーク幅はその時最も狭いので、それまでで分相相の微視的な分離はほぼ終り、それより時間が長くなるにつれて分相状態としての再配列進行過程から終了過程を経て粒成長過程となるはずである。肉眼観察で乳白化がわかるのは4時間ぐらいからで、時間が長くなるにつれて漸次ははっきりするので、赤外線反射スペクトルでピークシフトおよび波形の変化は、分相現象の進行過程を示していることは明らかである。ところが電顕観察では時間的効果によ

* 1050 cm⁻¹ の肩がはっきり認められる場合は、 $-\text{Pb}-\text{O}-\overset{\text{B}}{\underset{\text{B}}{\text{B}}}-$ 結合のためと考えたが、珪酸塩ガラスで修飾イオンが多い場合、一般にピークの中心より高波数側と低波数側では、低波数側の方が肩の影響とは無関係にピーク幅が広い傾向がある。

る差がそれほど大きく観察されず、赤外線反射スペクトルと対応して考察することがむづかしい。このように分相状態の観察には、電子顕微鏡による組織の観察より赤外線反射スペクトルによる内部構造の変化を観察する方が、より鋭敏に観察できる場合が多く、ここに赤外線反射スペクトルで分相現象を検討する特徴の1つがある。

5. 総 括

分相性硼珪酸鉛ガラスで急冷すれば比較的良好に分相が抑制される2つの組成を選んで、いろいろな再加熱条件と赤外線反射スペクトルのピークシフト、および波形の変化を、熱膨脹曲線、電子顕微鏡観察、肉眼による観察と対比して検討した。実験した組成では、組成によって若干の差はあるが、総じて再加熱温度が上昇するにともない赤外線反射スペクトルのピークは転移温度以下ではあまり変化せず、転移温度域に達するとピークは急速に高波数側にシフトし、ピーク幅も狭くなる。それより温度が高くなって軟化点に近づくときピーク幅はまた広がる。ピークが急速に高波数側にシフトし、ピーク幅が狭くなるのは、分相状態の進行のため原子の移動が起り、再配列が進行する過程で Si-O-Si の結合が統計的に強くなり、かつ秩序性が増加することを意味しているものと考えられる。さらに温度が上昇すると再配列が進み、分相は完了し、その状態で安定状態となるが、そのときピークの高波数側にある 1150 cm^{-1} および低波数側にある 1050 cm^{-1} の肩の盛り上がりなどの影響もあってピーク幅

はかえって広がった。それらの肩は前者は >B-O-B- あるいは >B-O-Si- 結合によるものとし、後者は -Pb-O-B- 結合によるものと考えられた。また、これらのガラスの転移温度付近の一定温度の加熱で時間的効果を調べた結果、ピークシフトと波形の変化が時間とともに変化した。肉眼観察でも乳白現象が認められたので、ピークシフトおよび波形の変化は分相の進行を示していることは明らかである。けれどもこの程度の倍率での顕微鏡観察ではその差を大きく観察することがむづかしく、分相過程を検討する場合、電子顕微鏡による組織的観察より赤外線反射スペクトルによる構造的観察の方が、鋭敏な観察ができる場合があることがわかった。

文 献

- 1) R.F. Giller, E.N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **23**, 275 (1939).
- 2) I. Knizek, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **59**, 339 (1960).
- 3) 高嶋廣夫, 名工試報告 **20**, 252 (1971).
- 4) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 齋藤 肇, 窯協 **82** [1] 47-56 (1974).
- 5) R.W. Douglas, G.A. Jons, *Glass Technol.* **32** [149] 309 (1948).
- 6) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.* **31**, 177 (1948).
- 7) 田村喜行, 大工試報告, [299] 11 (1953).
- 8) 毛利良雄, 江口清久, 窯協 **63**, 687 (1955).
- 9) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 齋藤 肇, 窯協 **81** [6] 238-48 (1973).
- 10) J.W. Chan, R.J. Charles, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 181 (1961).
- 11) P.E. Jellyman, J.P. Procter, *Glass Technol.* **39**, 173 T (1955).

(8/13/1973 受付)