定機器の検出精度では、 MgO 過剰のスピネル固溶体の存在の実証をうることができなかった。これに関しての詳細は後報の予定である。

これに対し、ここで報告した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系は、 ZnO 過剰のスピネル固溶体の存在することが確認できた。この確認の決め手となった離溶析出反応を利用する固溶体の確認法は、その熱的性質を応用した最も確実な手段で、ここでは単に、遊離 ZnO 量が増加しただけでなく、スピネルの格子定数に明らかな減少を認め、安定な化学量論組成になったというはっきりした証拠がえられたのである。

理論計算のモデル比重と実測比重の比較対照する欠陥構造形式の類推では、一般に実測比重は少し低い目になるという経験からいえば、この平行性から Al_2O_3 過剰領域では陽イオン欠陥構造、 ZnO 過剰領域では陰イオン欠陥構造と考えるのが妥当であろう。

また、結晶構造解析の結果でも、 ZnO 過剰のスピネル固溶体は、陽イオン格子間隙構造とするよりも陰イオン欠陥構造とする方がより妥当な結果であった。

さらに、2.1.1 の合成でも述べたように、 ZnO 過剰のスピネル固溶体が極めてよく焼結していたという現象を併せ考えると、陰イオン欠陥構造が支配構造で、酸素の拡散が容易であったとする推論を裏付けるものである。

以上の諸結果を総合し、 ZnO 過剰のスピネル固溶体は陰イオン欠陥構造ではないかと推定した。

図2の Al_2O_3 過剰スピネル域での Al_2O_3 濃度に対する格子定数の変化は、M.F. Colin らのそれにくらべ、

負に弯曲、格子がその組成に対する比例値 (Vegard 則) よりも収縮している。先述したように、M.F. Colin らのそれは化学量論組成 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ から、還元雰囲気中での ZnO 昇華離脱にともなった格子変化を点綴したもので、本実験での試料の作製法とは異なる。この点、なお一層の characterization が必要であるが、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系における Al_2O_3 濃度—格子定数点綴¹¹⁾ の同じ負の弯曲も含め、総合的に Vegard 則からのこうしたずれの現象は考察されねばならない。

文 献

- 1) 山口, 白須賀, 加藤, 日本化学会第20年会講演要旨集 (1967).
- 2) M.F. Colin, J. Thery, *comptes rendus Acad. Sci.* **261** 3141 (1965), J. Thery, M.F. Colin, *ibid.* 3826 (1965).
- 3) 東京大学工学部分析化学教室編, 工業分析化学実験テキスト (1974) p. 37.
- 4) 例えば, 山口, 宮部, 窯協 **65**, C-63 (1957).
- 5) D.M. Roy, R. Roy, *J. Electrochem. Soc.* **3**, 421 (1964).
- 6) V.S. Stubican, R. Roy, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1293 (1965).
- 7) 山口, 宮部, セラミックス **9**, 93 (1974).
- 8) I.I. Visknevskii, V.N. Skripk, *Soviet Phys. Solid State* **7**, 2374 (1966).
- 9) C. Greskovich, V.S. Stubican, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 42 (1968).
- 10) J.T. Bailey, R. Russel Jr., *Ceram. Bull.* **50**, 493 (1971).

(6/24/1975 受付)

論文・Paper

$\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの粘性挙動

頓 行 宏・今 岡 稔*

(大阪市立工業研究所, * 東京大学 生産技術研究所)

Viscous Behavior of $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ System Glasses

By

Hiroshi TOYUKI and Minoru IMAOKA*

(Osaka Municipal Technical Research Institute, *Institute of Industrial Science, University of Tokyo)

The viscosities of $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ system glasses have been measured in the temperature range 600 to 900°C in order to examine the contribution of four-coordinated boron atoms in these glasses to the viscous flow. It has been found that when the observed values

of viscosity are plotted against the N_4 which shows the theoretical fraction of four-coordinated boron atoms in these borate glasses, the change of viscosities for both systems can be represented by the same curve at each temperature. Each isotherm shows a minimum and a maximum at about 0.07 and 0.23 of N_4 respectively. The activation energies of viscous flow for both systems can be also represented by a single curve as a function of N_4 , which shows a maximum at about 0.3 of N_4 . By considering that the activation energies have been smaller than the bond energies of B-O and B-F linkages and the viscosity for both systems has not been dominated by the number of non-bridging or bridging bonds formed in the process of formation of four-coordinated boron atoms, it has been expected that the viscous flow in these molten glasses may be treated as a problem of interaction among flow units remaining random network and the change of interaction energies might be attributed to the change of coordination ability of oxygen atoms in B-O-B networks due to the variation of N_4 -value. The behavior of log viscosity isotherms for both systems has been discussed on the basis of the theory for absolute reaction rate process. Although the minimum and maximum in each isotherm can be interpreted in terms of the difference between the change of entropy for viscous flow and that of enthalpy, it has been considered, in the light of suggestion for flow mechanism in alkali silicate melts, that the anomalous behavior of viscosity might be attributed to the transformation of mode for viscous flow due to the variation of network modifier content.

[Received July 24, 1975]

1. 緒 言

B_2O_3 ガラスにアルカリ酸化物やアルカリ土類酸化物を添加していくと、組成-物性関係に極値あるいは屈曲点を生じ、硼酸異常と呼ばれる現象を示す^{1)~4)}。この現象は、これらのガラス系における3配位硼素の4配位化と密接な関係があると推測されているが、硼酸異常に対する4配位硼素の作用機構については、なお検討すべき点の多いことが指摘されている⁵⁾。

アルカリ硼酸塩ガラス融液の組成に対する粘度等温線にも硼酸異常が認められており、その粘度等温線は、アルカリ酸化物濃度の低い領域で極小を、高い領域で極大を示す^{2), 6)}。この異常粘性挙動を説明するため幾つかの考え方が提案されており、そのひとつは、 B_2O_3 ガラスにアルカリ酸化物が添加された場合、低粘性の原因となる非架橋酸素と高粘性の原因となる BO_4 群の同時生成を考え、前者のガラス網状構造緩和効果と、後者のガラス網状構造強化効果との競合で説明しようとするものである^{2), 7)}。また融液粘度の測定がしばしば液相温度以下の温度範囲でなされていることを考え、融液中におけるガラスの結晶化で説明しようとするものもある⁸⁾。

最近、 $NaF-B_2O_3$ 系⁹⁾および $KF-B_2O_3$ 系¹⁰⁾ガラス中で、弗素を含有した4配位硼素群の形成が NMR 法で確かめられた。また、アルカリ硼酸塩ガラス中の4配位硼素群が、1300°C の高温下でも、常温下と同様に存在することから考えて¹¹⁾、酸素と配位数の異なる弗素を含有した4配位硼素群を含むガラス系の粘性を調べることは、アルカリ硼酸塩系ガラス融液の異常粘性挙動を明らかにしていく上で極めて重要と思われる。このため本研究では、 $K_2O-B_2O_3$ 系および $KF-B_2O_3$ 系ガラス融液の粘度を測定し、両ガラス系融液中の4配位硼素増加に伴

う粘度ならびに粘性流動に対する活性化エネルギーの変化を調べ、異常粘性挙動について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

白金坩堝を用い、 H_3BO_3 を電気炉 (1300°C) 中で熔融して原料としての B_2O_3 ガラスを調製した。粉碎した B_2O_3 ガラスに、所定量の K_2CO_3 、または KF を加え、白金坩堝を用いてガスバーナ炎 (約 900°C) で1時間熔融し、粘度測定用の各試料ガラスを調製した。なお、ガラス原料として使用した試薬は、すべて特級である。

各試料ガラスの融液粘度測定には、白金球引上式天秤型高温粘度測定装置を用い、再粉碎した試料ガラスを 950°C で白金坩堝中で再熔融し、900°C から 600°C への降温過程で、所定の測定温度に約 10 分間保った後測定した。

粘度測定後、各試料ガラス中のカリウムを原子吸光分光分析法で、弗素を弗素イオン選択性電極法¹²⁾で定量し、残部を計算により B_2O_3 として求めた。

3. 実験結果

$K_2O-B_2O_3$ 系および $KF-B_2O_3$ 系試料ガラスの化学分析の結果を表 1 に示す。また、 $K_2O-B_2O_3$ 系ガラス融液の実測粘度 (ポイズ) の対数値、 $\log \eta$ を表 2 に、 $KF-B_2O_3$ 系ガラス融液の粘性値を表 3 に示す。

各測定温度下でのガラス組成変化に基づく粘性変化を調べると、 $K_2O-B_2O_3$ 系では K_2O 濃度が約 5 mol% 付近で $\log \eta$ 値に極小を、約 20 mol% 付近で極大を生じ、すでに報告されている粘性結果⁹⁾とほぼ一致している。一方、 $KF-B_2O_3$ 系の場合、酸素と配位数の異なる弗素

Table 1. Results of chemical analyses for potassium and fluorine ions (mg/100 mg of sample glass).

No.	K ⁺ (obs)	F ⁺ (calc)*	F ⁻ (obs)	KF content (mol%)	K ₂ O content (mol%)
F1	0	0	0	0	0
F2	4.79	2.33	3.04	6.03	
F3	6.70	3.26	3.33	11.6	
F4	9.10	4.42	4.32	15.7	
F5	12.5	6.07	6.33	21.3	
F6	18.9	9.18	9.17	31.7	
F7	20.7	10.1	9.95	34.8	
F8	26.8	13.1	13.3	44.2	
01	4.76				4.30
02	9.28				8.51
03	14.7				13.8
04	19.3				18.3
05	22.1				21.1
06	27.1				26.2
07	29.7				29.2

* The values are calculated from the observed value of the K⁺ ion assuming that the F⁻ ion is present in the form of KF.

Table 2. Viscosity, activation energy of viscous flow and pre-exponential coefficient for K₂O-B₂O₃ system glasses.

K ₂ O (mol %)	log η							E_{η} (kcal /mol)	log A
	900°C	850°C	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C		
0	2.185	2.331	2.500	2.698	2.934	3.219	3.570	19.6±0.5	-1.5±0.1
4.30	1.210	1.460	1.704	2.004	2.215	2.523	2.998	26±1	-3.7±0.2
8.51	0.963	1.174	1.441	1.797	2.230	3.108	3.627	33±2	-5.3±0.3
13.8	1.067	1.360	1.733	2.186	—	—	—	41±2	-6.6±0.3
18.3	1.109	1.470	1.936	2.513	3.169	4.242	—	54±2	-9.1±0.4
21.1	0.813	1.186	1.658	2.287	3.050	4.107	—	59±3	-10.2±0.6
26.2	0.440	0.761	1.204	1.784	2.499	3.482	—	54±3	-9.8±0.6
29.2	0.355	0.544	0.974	1.396	2.003	2.698	—	44±3	-7.9±0.6

Table 3. Viscosity, activation energy of viscous flow and pre-exponential coefficient for KF-B₂O₃ system glasses.

KF (mol %)	log η							E_{η} (kcal /mol)	log A
	900°C	850°C	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C		
6.03	1.380	1.591	1.849	2.071	2.352	2.812	3.257	25.4±0.5	-3.4±0.1
11.6	1.274	1.480	1.647	1.935	2.311	2.756	3.311	27±2	-3.7±0.4
15.7	1.155	1.396	1.685	1.964	2.386	2.964	3.411	32±1	-4.8±0.2
21.3	1.086	1.480	1.716	2.071	2.444	3.139	3.830	35±1	-5.3±0.3
31.7	1.255	1.536	1.875	2.318	2.874	3.850	—	43±2	-6.7±0.4
34.8	1.013	1.383	1.750	2.220	2.801	3.503	—	46±2	-7.7±0.3
44.2	0.644	0.848	1.128	1.530	2.064	2.694	3.513	37±3	-6.4±0.6

を含むにもかかわらず、KF 濃度が約 9 mol% 付近で log η 値に極小を、約 32 mol% 付近で極大を生じ、これらの極小および極大値は、同じ温度下での K₂O-B₂O₃ 系ガラス融液における値とあまり差がない。

ガラス融液の粘性流動に対する活性化エネルギー (E_{η}) は、

$$\eta = A \exp (E_{\eta} / RT) \quad (1)$$

なる式を用いて一般に求められる⁸⁾。式中の η は粘度、 R は気体定数、 T は粘度測定温度 (°K) であり、 A は通常定数として取扱われる。ガラス融液の E_{η} 値は、一般にガ

ラス転移点 (T_g) より可成り高い温度領域においてはほぼ一定となるが、 T_g 温度付近では相当変化する¹³⁾。このため、K₂O-B₂O₃ 系および KF-B₂O₃ 系ガラス融液の E_{η} 値の相互比較をするには、一定温度範囲における両ガラス系融液の粘性値を用いて E_{η} 値を求めておく必要がある。表 2 および表 3 に併記されている E_{η} ならびに log A の各値は、両ガラス系融液の 700°C から 900°C までの粘性値を用い、最小 2 乗法により (1) 式から計算されたものである。両表から分る様に、K₂O-B₂O₃ 系では K₂O 濃度が約 23 mol% 付近まで、KF-B₂O₃ 系では KF 濃度が約 38 mol% 付近まで E_{η} 値が増大し、極大を示した後減少する。また両系とも、 E_{η} 値の増大と共に A 値の減少を示す。

4. 考 察

Kline らは、NaF と B₂O₃ から調製したガラスの化学分析で、ガラス中の Na⁺ 量に比べて F⁻ 量が極めて少ない分析結果を得たため、試料調製の熔融過程で NaF が分解し、多量の F₂ を放出して、NaF-Na₂O-B₂O₃ 3 成分系ガラスが形成されたと考えた⁹⁾。しかし、表 1 の分析結果は、KF と B₂O₃ から調製されたガラス中の F⁻ は、ほとんど失われておらず、本研究に用いた試料は KF-B₂O₃ 2 成分系ガラスとして取り扱われてよいことを示している。このことは、KF を多量に含有した試料ガラスの飽和水溶液が約 8.5 程度の pH 値を示すのに対し、極めて微量の K₂O を含む K₂O-B₂O₃ 系ガラスの場合、はるかに大きい pH 値を示した定性試験からも確かめられる。Kline らの結果との違いは、アルカリイオンの種類とか試料の調製法などが異なることに原因があると思われる。

硼酸塩ガラス中の修飾化合物がすべて 3 配位硼素の 4 配位化に使われると仮定すると、 $xK_2O(1-x)B_2O_3$ 組成ガラス中の全硼素量に対する 4 配位硼素の存在割合を示す N_4 値は、 $N_4 = x/(1-x)$ で、 $xKF(1-x)B_2O_3$ では $N_4 = x/2(1-x)$ で与えられる。なお B¹¹ 核に対する NMR の研究によると^{10), 14)}、K₂O-B₂O₃ 系では、K₂O 濃度が約 30 mol%、KF-B₂O₃ 系では、KF 濃度の約 45 mol% 程度までは、4 配位硼素の存在割合は上記の N_4 値に一致し、それを越えると、 N_4 値から次第に下回るようになる。しかしここでは、両ガラス系の粘性に対する 4 配位硼素の寄与を調べるため、単に N_4 値を使って 700°C、800°C、900°C における log η 値をプロットすると、図 1 の様に、両ガラス系の log η 等温線が各温度に対して $N_4 \approx 0.23$ 付近で極大をもつ単一の曲線で表わせる。極小ならびに極大を示すこれらの曲線形状からみて、4 配位硼素の増加が直接的に粘度の増大を支配するとは断じ難いが、どの曲線も $N_4 \approx 0.23$ 付近で極大を示すことから、両ガラス系融液の異常粘性挙動が 4 配位硼素と無関係とも

Fig. 1. Effects of four-coordinated boron atoms on the viscosity for $K_2O-B_2O_3$ and $KF-B_2O_3$ system glasses.
 ○: $K_2O-B_2O_3$ (this work)
 ●: $KF-B_2O_3$ (this work)
 △: $K_2O-B_2O_3$ (ref. 2)

Fig. 2. Effects of four-coordinated boron atoms on the activation energy of viscous flow.
 ○: $K_2O-B_2O_3$ (this work)
 ●: $KF-B_2O_3$ (this work)
 △: $K_2O-B_2O_3$ (the plots have been calculated by using the data in ref. 2)

思えない。また、ガラスの粘性が網状構造、例えば B-O-B 結合の連続性に支配されるものと考え、 B_2O_3 ガラスに K_2O が導入された場合、低アルカリ濃度領域では、3 配位硼素の 4 配位化により B-O-B 結合の数は増加するが、KF が導入されると、ガラス中の B-O-B 結合の数は不変であっても、弗素に基づく非架橋結合の数が増すことから、 $K_2O-B_2O_3$ 系および $KF-B_2O_3$ 系の各

$\log \eta$ 等温線が N_4 値に対して異なる曲線で表わされると考えられるが、予測に反し、両ガラス系融液の $\log \eta$ 等温線が各温度に対して一つの曲線で表わされることは、両ガラス系融液の粘性が、単純にガラスの網状構造の結合の連続性、あるいは非架橋結合の数に支配されるものでないことを示している。一方、これらガラス中の B-O および B-F の各結合エネルギーは、いずれも 100 kcal/mol 以上の値である、と考えられるにもかかわらず¹⁵⁾、両ガラス系の E_η 値が、これらの結合エネルギーの値に比べて可成り小さいことから、ここでの粘性流動の主体は、ガラスの網状構造を形成する σ 結合の切断であるとは考え難く、むしろガラス融液の構造中における結合の弱い部分でのすべりにあると推定される。そこでまず、これらのガラス融液が、ある大きさの網状構造からなる原子群 (= 流動単位) の集団から出来ていて、それら流動する原子群間の相互作用の問題としてガラス融液の粘性を取り扱うべきではないかと考えられる。勿論その際、流動原子群の実体、特に $K_2O-B_2O_3$ 系と $KF-B_2O_3$ 系で差異のない点をどう説明するかといった問題は残っている。

$\log \eta$ 等温線に認められた異常粘性挙動と粘性流動の活性化エネルギーとの関連を調べるため、 E_η を N_4 に対してプロットすると、図 2 の様に、 E_η 値は N_4 値の増加と共に増大し、 $N_4 \approx 0.3$ 付近で極大を示した後減少する一つの山型曲線で両系とも表わされる。いま議論しているガラス融液の粘性を流動原子群間相互作用の問題として取り扱うとすると、 E_η は当然その相互作用エネルギーを意味し、 N_4 値が互いに等しい両ガラス系の融液組成のもとでは、双方の流動原子群間相互作用エネルギーが同程度であることから、 E_η の変化が 3 配位硼素の 4 配位化の過程で形成される B-O-B 架橋結合の数によって支配されるのではなく、全く別の原因によると考えねばならない。最近、 VO^{2+} による $K_2O-B_2O_3$ 系および $KF-B_2O_3$ 系着色ガラスの EPR ならびに光吸収スペクトルの研究で、両ガラス系中の B-O-B 網状結合における酸素原子の π 電子密度の増加が、その酸素のルイス酸に対する配位能力を強めることが示された^{16), 17)}。したがって、 $0 < N_4 < 0.3$ 領域で N_4 値の増大と共に E_η 値が増大する原因として、3 配位硼素の 4 配位化が進むにつれて配位能力を増す酸素が、隣接流動原子群中の残存 3 配位硼素、あるいは流動原子群間に存在する K^+ イオンへの配向を強めることが考えられ、 $N_4 > 0.3$ 領域での E_η 値の減少理由としては、4 配位硼素の増加と共に増す K^+ イオン間のクーロン反発力の影響で流動原子群間相互作用が弱められることが考えられる。また、図 2 に示された曲線に極小が現われないこと、さらに、その曲線の極大を与える N_4 値が、 $\log \eta$ 等温線の極大位置 ($N_4 \approx 0.23$) と異なることなどから、単純に流動原子群

問相互作用の問題として硼酸塩ガラスの異常粘性挙動を議論することは困難であるといえる。 E_g が増大する N_4 値領域($0 < N_4 < 0.3$)で、かえって両ガラス系融液の粘度が低下するのは、(1)式中における A 値の減少が効いているため、粘度等温線に認められる異常粘性挙動を考えるには、 A 値の変化についても調べる必要がある。

Eyring 一派は¹⁸⁾、粘性流動も一種の速度過程であることから、粘性問題にも絶対反応速度論が適用出来るとし、剪断力によって流動群が隣接した空孔へ遷移する過程の繰り返により粘性流動が起こると考えた。そこで剪断力が作用しない時、流動群が初めの状態から隣りの空孔へ移る場合のエネルギー障壁を ϵ_0 とし、剪断力が働いてエネルギー障壁の形が変わったことによる遷移確率の変化から、粘度(η)は、

$$\eta = (hN/V)(F_0/F_*) \exp(\epsilon_0/kT) \quad (2)$$

で与えられるとした。式中の h は Planck 定数、 k は Boltzman 定数、 N は Avogadro 数、 V は流動単位の体積、 F_0 ならびに F_* は、初期および活性化の各状態における系の分配関数である。また絶対反応速度論では、速度過程にある系の初期状態と活性化状態との間に平衡関係が成立することを仮定しており、その平衡恒数(K_*)は、

$$K_* = (F_*/F_0) \exp(-\epsilon_0/kT) = \exp(-\Delta F_*/RT) \quad (3)$$

で与えられている。この式中の ΔF_* は、系の初期状態から活性化状態への変化に伴う自由エネルギーの変化量であり、速度過程が粘性流動の場合、粘性流動に対する活性化自由エネルギーである。

いま、(3)式を用いて、(2)式を書き改めると、

$$\eta = (hN/V) \exp(\Delta F_*/RT) \quad (4)$$

となり、さらに $\Delta F_* = \Delta H_* - T\Delta S_*$ で置き換えられることから(4)式は、

$$\eta = [(hN/V) \exp(-\Delta S_*/R)] \exp(\Delta H_*/RT) \quad (5)$$

で与えられている。この式中の ΔS_* ならびに ΔH_* は、粘性流動に対する活性化エントロピーおよび活性化エンタルピーの各熱力学的量である。また、ガラス融液の場合、流動単位の体積(V)は測定出来ないため、その流動単位の体積として流動単位中の分子数は不変と仮定して分子容の値を用いると、ガラス組成に基づく分子容変化に比べ、温度変化による分子容変化は、融液密度の実測結果からみて可成り小さいので¹⁹⁾、(1)式と(5)式との対比により、

$$E_g = \Delta H_* \quad (6)$$

$$A = (hN/V) \exp(-\Delta S_*/R) \quad (7)$$

とすると、 A は ΔS_* と V の関数になる。この(7)式を、

$$\log A = \log(hN/V) - \Delta S_*/4.576 \quad (8)$$

の形に書き改め、700°C、800°C、900°Cの各温度にお

Table 4. Values of the first term and ΔS_* in these Eq. (8) for $K_2O-B_2O_3$ system glasses.

K_2O (mol%)	$\log(hN/V)$			ΔS_* (e.u.)
	700°C	800°C	900°C	
0	-4.049	-4.055	-4.059	-11.6 ± 0.5
4.39	-4.035	-4.042	-4.049	-1.6 ± 0.8
8.51	-4.016	-4.022	-4.030	5.8 ± 1.4
13.8	-3.998	-4.002	-4.010	11.9 ± 1.4
18.3	-3.988	-3.993	-4.001	23.4 ± 1.8
21.1	-3.984	-3.990	-3.998	28.4 ± 2.7
26.2	-3.979	-3.990	-3.998	26.6 ± 2.7
29.2	-3.979	-3.990	-4.000	17.9 ± 2.6

Fig. 3. Effect of four-coordinated boron atoms on the entropy for activation of viscous flow of $K_2O-B_2O_3$ system glasses.

る $K_2O-B_2O_3$ 系ガラス融液の各組成に対する分子容を、融液密度²⁰⁾を使って求め、(8)式中の右辺第1項および第2項を計算すると、温度および組成変化に基づく第1項の変化は極めて小さく、また第2項は、組成によって大きく変わるが、温度の影響は、 $\log A$ 値の不確かさに基づく誤差範囲に留まることなどが表4の結果から分る。したがって、(6)式ならびに(7)式の仮定は妥当であり、結局、 A 値が変化するのは、組成変化に伴った流動単位の大きさの変化の影響も含まれるが、主として粘性流動に対する活性化エントロピー(ΔS_*)の変化にあるといえる。

ΔS_* は、粘性流動なる速度過程にある系の初期状態と活性化状態のエントロピー差である。通常、水素結合による会合性液体の場合、粘性流動の活性化エネルギーは、水素結合のため比較的大きな値をとり、また粘性流動の活性化状態が形成されるには、多くの水素結合を切断しなければならず、このため、活性化状態のエントロピーは初期状態のそれより相当大きくなり、 ΔS_* が比較的大きい正の値をとることが知られている¹⁸⁾。単分子液体における水素結合は、一種の分子間力として作用するもので、

ここで考えている流動単位群からなる液体の群間力もこれに対比させて考えてみられるのではなからうか。いま求められた $K_2O-B_2O_3$ 系ガラス融液の $4S_*$ 値を、 N_4 に対してプロットしてみると、図 3 の様な $N_4 \approx 0.3$ 付近に極大をもつ単調な山型曲線を示し、その変化は、 $E_\eta (=4H_*)$ と N_4 との関係ともほぼ対応している。したがって、4 配位硼素の増加と共に、水素結合による会合性液体の場合と同様に、流動原子群間力の増大に伴う E_η の変化に併行して $4S_*$ も変化することになる。また、 $KF-B_2O_3$ 系における N_4-4S_* 関係も、 $N_4-\log \eta$ 、 N_4-E_η などの各関係が $K_2O-B_2O_3$ 系の場合と一致すること、さらに $K_2O-B_2O_3$ 系でみられた様に、温度ならびに組成変化に基づく分子容変化が、 $\log \eta$ 値の変化にほとんど寄与しないことなどから、 $K_2O-B_2O_3$ 系の場合と同様に、 $N_4 \approx 0.3$ 付近に極大点をもつ単調な山型曲線を示すことがわかる。

以上の結果、両ガラス系融液の粘性に関する E_η と $4S_*$ の変化は、共に $N_4 \approx 0.3$ 付近に極大値をもつ単調な山型曲線となり、 $\log \eta$ 等温線における極小の存在ならびに極大の位置のずれを説明する特徴的变化を見出すことが出来ず、 E_η と $4S_*$ の変化の相対差と流動単位の大きさの変化によって $\log \eta$ 等温線に極値が現われたと考えられる。しかし流動単位の大きさの変化は、推測の域を脱しないが、ごく一般的にはアルカリの増加と共に小さくなる傾向にあり、この際の変化の上に寄与している形跡は全く認められない。したがって、以上の事実を理解するためには、修飾化合物の導入による 3 配位硼素の 4 配位化の過程の中にあつて、これまでの議論とは別個の粘性流動機構の様式変化が、 B_2O_3 およびそれに近い組成領域と、さらにアルカリの多いここでの議論の対象領域との間に起こっていると考えるのが適当と判断する。例えば、アルカリ珪酸塩系ガラスの粘性流動について、アルカリの存在領域では流動単位としての集団イオンモデルが考えられているが¹⁹⁾、このモデルも SiO_2 か、それに近い組成のガラス融液の状態についてまで適用することは不可能で、この様な組成系では、当然網目構造の連続体を基礎にした粘性流動機構が考えられねばならない。したがって、融液の組成変化に伴い、当然どこかで上述の様な意味での粘性流動の様式変化が起こる筈である。それと同様に、これら硼酸塩系においても、 B_2O_3 ガラスとその付近の組成領域におけるガラスでは、先述の流動原子群モデルとは異なる粘性流動機構が考えられて然るべきであり、また一方、アルカリ成分の十分多い領域では、流動単位である原子集団は十分細分化されており、この組成領域との間にもゆるやかな流動様式の変化があると想定される。したがって、粘性流動機構において、略々一定の流動様式が保たれている組成領域では、 E_η の変化を反映した粘性変化を示すが、その組成の両端

に進むと流動様式の変化が加わるため、 $\log \eta$ 値と E_η の変化の相関関係が失われてゆくものと理解する。

5. 総 括

$KF-B_2O_3$ 系は、 $K_2O-B_2O_3$ 系より多くの非架橋結合を持つと思われるにもかかわらず、両系の N_4 値が等しい場合、融液粘度が両系共ほぼ同程度であることから、これら両ガラス系融液の粘性が単純にガラスの網状構造の結合の連続性、あるいは非架橋結合の数に支配されるものではなく、さらに、粘性流動の活性化エネルギーが、 $B-O$ あるいは $B-F$ の各結合エネルギーに比べて可成り小さいことから、ここでの粘性流動の主体は、ガラスの網状構造を形成する σ 結合の切断とは考え難く、ガラス融液の構造中における結合の弱い部分でのすべりにあると思われる。したがって、両ガラス系融液の粘性は、流動する原子群間の相互作用の問題として考えるべきで、粘性を支配するものは、3 配位硼素の 4 配位化によって変化する $B-O-B$ 結合中の酸素原子の配位能力にあると推定される。なお、粘性の変化が E_η の変化を反映せず、 $\log \eta$ 等温線に極小・極大がみられる点については、 E_η の変化と同時に A の変化が加わり、粘性流動の活性化エンタルピーと活性化エントロピーの相対変化の差として生じたことになるが、その原因は、これら硼酸塩系ガラスの組成変化に伴って粘性流動の機構の上で様式変化が起こり、その影響が加わるためと考えられる。

文 献

- 1) J. Bischof and B.E. Warren, *J. Amer. Ceram. Soc.* **21**, 287 (1938).
- 2) L. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, *J. Amer. Ceram. Soc.* **36**, 319 (1953).
- 3) F.C. Eversteyn, J.M. Stevels and H.I. Waterman, *Phys. Chem. Glasses* **1**, 134 (1960).
- 4) L. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, *J. Amer. Ceram. Soc.* **36**, 35 (1953).
- 5) 金沢孝文, セラミックス **2**, 44 (1967).
- 6) M.P. Volarovich and D.M. Tolstoi, *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., classe sci. phys.-math.* 897 (1930).
- 7) P. Beekenkamp, "Physics of Non-crystalline Solids", p. 512, North-Holland Publ. Co. (1965).
- 8) J.D. Mackenzie, "Modern Aspects of the Vitreous State, I", p. 188, Butterworths, London (1960).
- 9) D. Kline and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses* **7**, 41 (1966).
- 10) W. Müller-Warmuth, W. Poch and G. Sielaff, *Glasstechn. Ber.* **43** 5 (1970).
- 11) E.F. Riebling, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 46 (1967).
- 12) 能代 誠, 実桐幸男, 日化 350 (1972).
- 13) J.D. Mackenzie, *J. Amer. Ceram. Soc.* **63**, 1875 (1959).
- 14) S.E. Svanson, E. Forslind and J. Krogh-Moe, *J. Phys. Chem.* **66**, 174 (1962).
- 15) W.J. Orville-Thomas (黒谷寿雄, 島田章 共訳) "簡単な分子の構造", p. 64, 広川書店 (1968).
- 16) H. Toyuki and S. Akagi, *Phys. Chem. Glasses* **13**, 15 (1972).

- 17) H. Toyuki and S. Akagi, *Phys. Chem. Glasses* **15**, 1 (1974).
 18) S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring (長谷川繁夫, 平井西夫, 佐藤春雄 共訳) “絶対反応速度論下”,

p. 500, 吉岡書店 (1964).

- 19) K. Endell and J. Hellbrügge, *Naturwissenschaften* **30**, 42 (1942).

(7/24/1975 受付)

論文・Paper

シリカガラスによる 14Å トバモライトの合成

原 尚 道・井 上 憲 弘

(工業技術院 九州工業技術試験所)

Formation of 14Å Tobermorite from Silica Glass

By

Naomichi HARA and Norihiro INOUE

(Government Industrial Research Institute, Kyushu)

14 Å tobermorite was easily synthesized by using silica glass as a starting siliceous material. Silica glass (SiO_2 99.97%, Blaine specific surface 1,550 cm^2/g) was mixed with CaO at Ca/Si mol ratio of 0.7. The water/solid ratio was 20 : 1 by weight. The slurry was cured at 100°C for 2 to 7 days in an autoclave with stirring.

The product was 14 Å tobermorite of lath-like and platy crystals. The Ca/Si mol ratios were, 0.89 for 2 days reaction and 0.73 for 7 days reaction.

Dehydration of the 14 Å tobermorite gave 11 Å tobermorite, but the 11 Å tobermorite could not be converted to 9 Å tobermorite on heating at higher temperatures. The 11 Å tobermorite, therefore, belongs to an anomalous type. This kind of anomaly in the thermal behaviour has not yet been reported to be found among 14 Å tobermorites.

[Received July 28, 1975]

1. 緒 言

14 Å トバモライトの合成についてはこれまでに Ka-lousek ら¹⁾によって1例報告されているにすぎず、その合成は 60°C 以下で可能とされてきた²⁾。しかしシリカガラスを出発原料にした場合、100°C における水熱反応で 14 Å トバモライトが容易に生成することを筆者らは見出した。しかもこの 14 Å トバモライトは加熱により底面間隔を 11 Å に収縮するが 9 Å には収縮変化せず、従来報告されている天然 14 Å トバモライト^{2), 3), 4)}と異なる熱的挙動を示したのでここに報告する。

2. 実験方法

出発原料にシリカガラスと CaO を用いた。シリカガラスは東芝セラミックス(株)より入手したもので水晶を熔融して得た透明シリカガラスを Blaine 比表面積1,550 cm^2/g に粉砕したものである。SiO₂ 含有率は 99.97% であった。CaO は、試薬特級沈降炭酸カルシウムを

1,000~1,100°C に煅焼して得た。

シリカガラスと CaO を C/S* モル比 0.25, 0.4, 0.5, 0.7 ならびに 1.0 に配合、水/固体重量比 20 として 100°C で2日間 (C/S モル比 0.25 については60時間) オートクレーブ内で反応させた。C/S モル比 0.7 の試料については同温度で7日間の反応も試みた。オートクレーブは内容積 300 ml の誘導回転攪拌式を用い、初めの2日間のみ 400~500 rpm で攪拌した。

出発 C/S モル比 0.25, 0.4, 0.5, 1.0 の試料は反応後吸引濾過し 60°C で乾燥した。出発 C/S モル比 0.7 で2日間反応させた試料は吸引濾過後シリカゲルソーダライム上で1日間乾燥し、7日間反応させた場合は吸引濾過した試料を空气中に15時間放置後室温で7時間真空乾燥した。生成物の同定は粉末X線回折により行った。出発 C/S モル比 0.7 の試料については示差熱分析、熱

* セメント化学の常法に従い、本報では CaO=C, SiO₂=S, H₂O=H と略記する。