論文・Paper

含弗素 K_2O - MgO - SiO_2 系ガラスの初期 結晶化過程における析出結晶相

田草川信雄・山田清二・大門信利

(信州大学 工学部)

K_2O - SiO_2 -3/5 MgO ·2/5 MgF_2 (I) 系および MgO - MgF_2 -1/9 K_2O ·8/9 SiO_2 (II) 系のガラス化範囲, ガラスの示差熱曲線および初期結晶化過程の析出結晶を調べた. 両系に $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 雲母の組成点を含むガラス化範囲があった. 示差熱曲線からガラスの組織変化による吸熱開始温度 (T_0), 最も低温側に生じた発熱ピーク温度 (T_1) およびその高さ (I_1) を求めた. I 系の 9.4 K_2O , 28.1 MgO , 18.8 MgF_2 , 43.7 SiO_2 (mol%) 組成ガラスは最も大きい I_1 値を示した.

T_1 温度で雲母, 弗化マグネシウムカリウム (PMF), コンドロダイト類似結晶 (CL) および珪酸マグネシウムカリウム (PMS) が析出した. 雲母は $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 雲母に類似した X 線回折図を与え, 格子定数 (b_0) が 9.07~9.24 Å の範囲内でガラスの組成とともに変化した. これはマグネシウムが雲母の四配位位置の一部を占めることができ, その四配位マグネシウムの含有率はガラスの組成とともに変化することを示す. PMF は $KMgF_3$ -KF の固溶体であり, CL は Chyung らが K_2O - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -F 系ガラスの結晶化過程で観測したものと類似の X 線回折図を与えた. PMS は四配位マグネシウムを含むと予測されている $K_2MgSi_3O_8$ に類似した X 線回折図を与えた.

(4/8/1977 受付)

Crystalline Phases Precipitated in the Early Stage of Crystallization of Fluorine-containing K_2O - MgO - SiO_2 Glasses

Nobuo TAKUSAGAWA, Seiji YAMADA and Nobutoshi DAIMON

(Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano-shi, 380)

The glass-forming regions in the systems K_2O - SiO_2 -3/5 MgO ·2/5 MgF_2 (I) and MgO - MgF_2 -1/9 K_2O ·8/9 SiO_2 (II), DTA curves of glasses and the crystalline phases precipitated in the early stage of crystallization process in the glass were examined.

There was a glass-forming region including the composition point of $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ mica in each system of (I) and (II).

T_0 , T_1 and I_1 were measured by the method of DTA of glass. T_0 is the temperature at which endothermic rearrangement of glass constitution initiates. T_1 is the lowest one among the temperatures of exothermic peaks. I_1 is the height of the exothermic peak at T_1 -temperature. T_0 , T_1 and I_1 varied with glass composition. The glass containing 9.4 K_2O , 28.1 MgO , 18.8 MgF_2 and 43.7 SiO_2 (mol%) in the system (I) gave the highest value of I_1 .

Mica, potassium-magnesium fluoride, chondrodite-like crystalline phase and/or potassium-magnesium silicate precipitated in the glasses at T_1 -temperature. The mica phase gave the X-ray powder diffraction pattern similar to that of $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ and had a lattice constant (b_0) variable with glass composition in the range of 9.07~9.24 Å. This suggests that magnesium can partly occupy tetrahedral site in mica structure and that the four-coordinated magnesium (Mg^{IV}) content varies with the glass composition. The potassium-magnesium fluoride phase was found to be $KMgF_3$ -KF solid solution having a lattice constant (a_0) variable with the glass composition but larger than that of $KMgF_3$. The

chondrodite-like crystalline phase precipitated in the glass containing a large amount of magnesium and fluorine in the system (I) and gave the X-ray powder diffraction pattern similar to that of the body centered cubic chondrodite-like crystalline phase which had been observed by K. Chyung et al. in the crystallization process in a glass of the system $K_2O-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-F$. Potassium-magnesium silicate phase precipitated in the glass containing 17.3 K_2O , 17.3 MgO , 11.5 MgF_2 and 53.9 SiO_2 (mol%) in the system (I) and gave the X-ray powder diffraction pattern similar to that of $K_2MgSi_3O_8$ which had been expected to contain four-coordinated magnesium.

[Received April 8, 1977]

1. 緒 言

弗素金雲母組成¹⁾、弗素四珪素雲母組成^{2), 3)}および両者の中間的な組成⁴⁾を主成分とするガラスは適切な熱処理によって雲母微結晶の集合体(雲母系結晶化ガラス)となる。とくに、特定組成のガラスからえられる雲母系結晶化ガラスは機械的な加工が容易であることが知られている^{2), 4)}。一方、雲母組成とかなり異なる組成の含弗素珪酸

塩ガラスを加熱したとき、その結晶化過程で非平衡的に中間相として弗素雲母が析出することが観測され、しかも、そのことが、その後、ガラス中にほかの結晶粒子を均一に析出させる誘因となるものと推察されている^{5), 6)}。

ガラスから雲母が析出する現象は前述のような観点から関心がもたれている。しかし、従来の報告は特定の組成のガラスの結晶化に関するものである。そこで、著者らは $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ 系の雲母($KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$)の組成点を含む2種類の擬3成分系組成範囲を選定し、両系のガラス化範囲およびガラスを昇温加熱したとき最も低温で析出する結晶相、すなわち、昇温加熱による初期結晶化過程における析出結晶相を調べ、これとガラス組成との関係について検討した。なお、このために各種組成の原料混合物のガラス化試験、ガラスの示差熱分析、ガラスを熱処理した試料の粉末X線回折などを行った。

2. 実 験

2.1 ガラス化試験

ガラス化試験を行った試料の原料混合割合から換算した組成点を図1に示す。図中の数字は組成番号である。この図の(a)および(b)は、それぞれ、 $K_2O-SiO_2-3/5 MgO \cdot 2/5 MgF_2$ 系(I系)および $MgO-MgF_2-1/9 K_2O \cdot 8/9 SiO_2$ 系(II系)の組成点を示したものであり、I系の $Mg:F$ およびII系の $K:Si$ は $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$

Fig. 1. Composition points of the examined samples (No. 1~92) and the results of glass-forming test.

(a) : system $K_2O-SiO_2-3/5 MgO \cdot 2/5 MgF_2$

(b) : system $MgO-MgF_2-1/9 K_2O \cdot 8/9 SiO_2$

○ : transparent glass, ◐ : translucent glass or partly devitrified glass, ● : opaque devitrified glass, ⊗ : non-melt

Fig. 2. System $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ showing the composition points of fluor-tetrasilic mica $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ (M) on the dashed line (AB), $3/5 MgO \cdot 2/5 MgF_2$ (A) and $1/9 K_2O \cdot 8/9 SiO_2$ (B).

組成のそれに等しい。また、図 2 に示すように、両系は K_2O - MgO - MgF_2 - SiO_2 系組成図においては、破線 AB で互いに交わる 2 枚の三角形平面で表わされる。なお、図中の M 点は $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 組成雲母の組成点を表わし、破線 AB 上にあって I 系および II 系のいずれにも含まれる点の一つである。

ガラス化試験に使用した原料は無水炭酸カリウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウムおよび無水珪酸である。これらは、いずれも、市販の特級試薬であるが、無水炭酸カリウムは 300°C で 1 時間加熱したもの、弗化マグネシウムは 900°C で 1 時間加熱し、弗素含量を硝酸トリウム法で定量した結果から MgF_2 92.0 および MgO 8.0 (wt%) が含まれることを確認したもの、また、無水珪酸は沈降性無水珪酸を 1000°C で 1 時間加熱したものである。

ガラス化試験はつぎの方法で行った。すなわち、前述の原料を所定の割合に混合し、その原料混合物 1.2 g を厚さ 0.03 mm の白金箔で作成した縦 5 mm、横 8 mm、深さ 30 mm の角柱形容器中に充填し、原料中の炭酸カリウムの分解をおこさせるために、開封のままで 900°C で 1 時間加熱し、つぎに、密封して 1450°C で 30 分間加熱した後、水中に落下させて冷却した。生成物は光学顕微鏡で観察した。

前述の条件下で生成したガラスを、白金容器の壁に近い部分に生成し、したがって、比較的速く冷却されたガラス（以下では、これを急冷試料ガラスと記す）と容器の中心部付近に生成したガラス（以下では、これを試料ガラスと記す）に分けて採取し、以下の実験の試料とした。

2.2 示差熱分析

試料ガラスおよび急冷試料ガラスを 100 メッシュ以下に粉碎し、その 40 mg を白金容器につめ、 α -アルミナ粉末 40 mg を標準試料とし、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温して示差熱曲線を求めた。

2.3 熱処理

試料ガラスの塊 0.2~0.3 g を白金容器に入れ、それを所定の温度に調節された金属発熱体電気炉内に入れ、所定時間後に炉外に出して空気中で放冷する方法で熱処理を行った。

2.4 粉末 X 線回折

試料を 250 メッシュ以下に粉碎し、その 250 mg を一定の容積の試料容器につめ、これに $\text{Cu K}\alpha$ 線を照射して回折図形を測定した。なお、検出器の走査速度は 1° または $1/2^\circ (2\theta/\text{min})$ であり、格子定数を求めるときは、内部標準として珪素粉末を使用した。

3. 結 果

3.1 ガラス化試験

Fig. 3. DTA curves of the powdered glasses of No. 25 (a), No. 17 (b), No. 17* (c) and No. 15 (d).
 T_0 : initiation temperature of endotherm
 T_1 and T_2 : exothermic peak temperatures
 I_1 and I_2 : exothermic peak heights

各組成のガラス化試験の結果を図 1 に示す。○印は全部分が透明なガラスとなった試料を、●印は大部分が透明なガラスであるが、一部分が失透するか、または全部分が薄く白濁した試料を、●印は全部分が白色不透明状態まで失透した試料を、⊗印は未熔融の試料を表わす。したがって、この実験条件下のガラス化限界は図中の実線で表わすことができる。

3.2 示差熱分析

試料ガラスおよび急冷試料ガラスの示差熱分析を行った。代表的な型の示差熱曲線を図 3 に示す。図中の (a) は No. 25 組成の試料ガラスの曲線であり、この実験の試料の中では発熱ピーク強度が最も大きく、しかも、発熱ピーク温度とそれより低温側の吸熱開始温度との差が比較的小さい型の一例である。(b) は No. 17 組成の試料ガラスの曲線であり、(c) は No. 17 組成の急冷試料ガラスの曲線である。(b) と (c) とを比較するとわかるように、試料ガラスの曲線に比較して急冷試料ガラスの曲線は発熱ピークの数が多く、しかも、最も低温側の発熱ピークの強度が弱くなる傾向がある。(d) は No. 15 組成の試料ガラスの曲線であり、2 箇所以上に発熱ピークが現われ、しかも、最も低温側の発熱ピークの強度が比較的小さい型の一例である。このほかのガラスの曲線も、その組成と熱履歴によって異なるが、図 3 (a)~(d) のうちのいずれかに類似した型の曲線となった。

3.3 で述べるように、試料ガラスを示差熱曲線の発熱

ピーク温度で加熱した試料の粉末X線回折の結果から、発熱ピークはガラスの結晶化によるものと判断される。また、発熱ピークより低温側にある弱い吸熱はガラスの組織変化によるものである。したがって、図3(d)に例を示したような吸熱開始温度(T_0)、発熱ピーク温度(T_1 , T_2)および発熱ピーク強度(I_1 , I_2)はガラスの結晶化過程の特徴を表わすものである。特に、ここではガラスの初期結晶化過程を調べるために、 T_0 , T_1 および I_1 を比較した。

まず、各組成の試料ガラスの T_0 を6段階に分けて図4に示した。図4(a)に示したように、I系ではガラス中の K_2O 含量が増加すると T_0 が単調に低下し、図4(b)に示したように、II系ではガラス中の MgF_2/MgO の比が大きくなると T_0 が単調に低下する。つぎに、各組成の試料ガラスの T_1 を7段階に分けて図5に示した。図のように、 T_1 もガラスの組成とともに変化した

が、ただし、図5(a)に示したように、I系の K_2O が約20 mol%以下の領域内で、No. 17, 21, 22 および 24 組成を含む領域はその周囲に比較して T_1 が低く、したがって、 T_1 とガラス組成との関係は T_0 とガラス組成との関係よりやや複雑である。なお、図5(b)に示したように、II系ではガラス中の MgF_2/MgO の比が大きくなると、 T_0 と同様に、 T_1 は単調に低くなる。

つぎに、各組成の試料ガラスの I_1 を6段階に分けて図6に示した。この図の(a)に示したように、I系ではNo. 5 組成、および、No. 19, 25 および 30 組成のガラスの I_1 が比較的強く、(b)に示したように、II系ではNo. 87 組成のガラスの I_1 が比較的強く、とくに、両系の中ではNo. 25 組成のガラスの I_1 が最大であった。なお、急冷試料ガラスの組成と T_0 または T_1 との関係は試料ガラスの場合と同じである。また、各急冷試料ガラスの I_1 を比較すると、 I_1 が最大となる組成は試料ガ

Fig. 4. T_0 of glasses in the systems $K_2O-SiO_2-3/5 MgO-2/5 MgF_2$ (a) and $MgO-MgF_2-1/9 K_2O-8/9 SiO_2$ (b).

The circles represent T_0 as follows
 ○ : $T_0 < 500^\circ C$, ⊙ : $500^\circ C \leq T_0 < 525^\circ C$,
 ⊕ : $525^\circ C \leq T_0 < 550^\circ C$, ⊗ : $550^\circ C \leq T_0 < 575^\circ C$,
 ⊕⊗ : $575^\circ C \leq T_0 < 600^\circ C$, ● : $600^\circ C \leq T_0$

Fig. 5. T_1 of glasses in the systems $K_2O-SiO_2-3/5 MgO-2/5 MgF_2$ (a) and $MgO-MgF_2-1/9 K_2O-8/9 SiO_2$ (b).

The circles represent T_1 as follows
 ○ : $T_1 < 550^\circ C$, ⊙ : $550^\circ C \leq T_1 < 575^\circ C$,
 ⊕ : $575^\circ C \leq T_1 < 600^\circ C$, ⊗ : $600^\circ C \leq T_1 < 625^\circ C$,
 ⊕⊗ : $625^\circ C \leq T_1 < 650^\circ C$, ⊕⊗⊗ : $650^\circ C \leq T_1 < 675^\circ C$, ● : $675^\circ C \leq T_1$

Fig. 6. I_1 of glasses in the systems $K_2O-SiO_2-3/5 MgO-2/5 MgF_2$ (a) and $MgO-MgF_2-1/9 K_2O-8/9 SiO_2$ (b).

The circles represent $I_1(\mu V)$ as follows
 ○ : $I_1 < 50 \mu V$, ⊙ : $50 \mu V \leq I_1 < 100 \mu V$,
 ⊕ : $100 \mu V \leq I_1 < 150 \mu V$, ⊞ : $150 \mu V \leq I_1 < 200 \mu V$,
 ⊠ : $200 \mu V \leq I_1 < 250 \mu V$, ● : $250 \mu V \leq I_1$

Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of the heat-treated samples. Its composition number, the heat-treatment temperature and time are as follows;

(a) No. 41 : 630°C, 1 h, (b) No. 46 : 640°C, 1 h, (c) No. 5 : 610°C, 1 h, (d) No. 3 : 620°C, 1 h
 ○ : mica, ● : KMgF₃, ⊙ : chondrodite-like phase, △ : K₂MgSi₃O₈

ラスの場合と同様に No. 25 組成であった。ただし、前述のように、急冷試料ガラスの I_1 は試料ガラスのそれより弱い。

3.3 粉末 X 線回折

3.3.1 結晶相の同定 各組成の試料ガラスを各々の T_1 温度で 1~4 時間加熱した試料の粉末 X 線回折を行った。代表的な回折図形を図 7 に示す。この図の (a) には雲母の回折線のみが認められる。(b) には雲母, KMgF₃ および K₂MgSi₃O₈ の回折線が認められる。(c) には雲母, KMgF₃ および “body centered cubic chondrodite-like” 結晶¹⁾ (以下では、これを CL 結晶と略す) と呼ばれるものの回折線が認められる。また、(d) には CL 結晶の回折線のみが認められる。

以上のように、試料ガラスの T_1 温度処理物中に検出さ

Fig. 8. Crystalline phases precipitated in the glasses in the systems $K_2O-SiO_2-3/5 MgO-2/5 MgF_2$ (a) and $MgO-MgF_2-1/9 K_2O-8/9 SiO_2$ (b) by heat-treated at T_1 for 1 h.

○ : mica, ● : KMgF₃, ⊙ : chondrodite-like phase, △ : K₂MgSi₃O₈
 Dashed lines represent the apparent limits of compositional areas where mica (P), KMgF₃ (Q) or chondrodite-like phase (R) precipitates.

れた結晶相は雲母, KMgF_3 , CL 結晶および $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ の4種類であった. そこで, I系の試料ガラスから T_1 温度で析出した結晶相を図8(a)の各試料ガラスの組成点上に記号で示した. この図中の破線 P, Q および R は, それぞれ, 雲母, KMgF_3 および CL 結晶が析出するガラスの組成限界である. この図から雲母および KMgF_3 が析出するガラスの組成領域が比較的広いことがわかる. CL 結晶はマグネシウム及び弗素の含量が比較的多い試料ガラスから析出した. $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ は No. 46 組成の試料ガラスのみから析出した.

つぎに, II系の試料ガラスから T_1 温度で析出した結晶相を図8(b)の各試料ガラスの組成点上に記号で示した. 破線 P および Q は, それぞれ, 雲母および KMgF_3 が析出するガラスの組成限界である. この図から, 雲母のみが析出する組成領域が比較的広く, KMgF_3 は一部の試料ガラスから析出することがわかる.

3.3.2 雲母の格子定数 各組成の試料ガラスを各々の T_1 温度で加熱した試料の粉末 X 線回折を行い, $2\theta=58.7\sim 61.5^\circ$ に現われる回折線のピーク位置を測定した. なお, No. 5, 7, 16, 21, 46 および 58 組成の試料以外の T_1 温度における加熱時間は1時間であるが, 前述の6試料は, 雲母の析出速度が遅いので, 4時間加熱した.

測定した回折線は1M型の四珪素雲母の(060)回折線に相当する. これらの測定結果から b 軸の長さ (b_0) を求めた. その結果を図9に示す. ただし, b_0 値はかなり広い範囲にわたって変化したので, その範囲を7段階に区分し, 各区分の記号によって b_0 値を表わした. この図の(a)に示したように, I系の b_0 値は No. 50 組成の $9.11\text{ \AA}$ から No. 10 組成の $9.24\text{ \AA}$ までガラスの組成とともに単調に変化した. とくに, No. 9, 10, 16 および 21 組成, すなわち, No. 41 組成 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 雲母組成) より SiO_2 含量がかなり少ないガラスから析出した雲母の b_0 値が比較的大きい. 一方, 図9(b)に示したように, II系の b_0 値は No. 62 組成の $9.07\text{ \AA}$ から No. 86 組成の $9.19\text{ \AA}$ までガラスの組成とともに単調に変化した. とくに, No. 75 組成 (No. 41 組成と同じ) より B 成分が少なく, したがって SiO_2 含量が少ない組成のガラスから析出した雲母の b_0 値は比較的大きく, 試料ガラス中の B 成分が増加すると b_0 値が減少する傾向がある. したがって, 両系の中では No. 10 組成のガラス中に析出した雲母の b_0 値 $9.24\text{ \AA}$ が最大であり, No. 62 組成のガラス中に析出した雲母の b_0 値 $9.07\text{ \AA}$ が最小である.

3.3.3 KMgF_3 の格子定数 KMgF_3 の構造はペロブスカイト型の立方構造である. 試料ガラスを T_1 温度で加熱した試料の粉末 X 線回折図を比較すると, 図8(a)の破線 P に近い組成の試料の回折図に, KMgF_3 の

Fig. 9. The b_0 values of mica precipitated in the glasses in the systems $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-3/5\text{MgO}-2/5\text{MgF}_2$ (a) and $\text{MgO}-\text{MgF}_2-1/9\text{K}_2\text{O}-8/9\text{SiO}_2$ (b) by heat-treated at T_1 . The circles represent the b_0 values ($\text{\AA}$).
 ○: $b_0 < 9.075$, ①: $9.075 \leq b_0 < 9.100$, ②: $9.100 \leq b_0 < 9.125$, ③: $9.125 \leq b_0 < 9.150$, ④: $9.150 \leq b_0 < 9.175$, ⑤: $9.175 \leq b_0 < 9.200$, ⑥: $9.200 \leq b_0 < 9.225$, ●: $9.225 \leq b_0$.
 Dashed line represents the apparent limit of compositional area where mica precipitates.

回折線が比較的確に観測された. したがって, 破線 P に近い No. 12, 21 および 39 組成の試料ガラスを T_1 温度で2時間加熱した試料の回折図から, KMgF_3 の格子定数 a_0 を求めた. その結果, No. 12, 21 および 39 組成のガラスから析出した KMgF_3 の a_0 値は, それぞれ, $4.007\text{ \AA}$, $4.013\text{ \AA}$ および $4.023\text{ \AA}$ であり, もとの試料ガラスの組成によって異なる値となった. また, いずれの値もすでに報告された値 ($a_0=3.9889\text{ \AA}$)⁷⁾ より大きい値であった.

4. 考 察

4.1 ガラス化範囲

ガラス化試験の結果から, I系およびII系のガラス化

範囲について検討した。図 1 (a) の No. 41 組成は弗素四珪素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の組成であり、11.4 wt% の K_2O を含んでいる。これより K_2O 含量が多い領域のガラス化範囲は、38.5 wt% の K_2O を含む No. 44 組成付近まで、比較的広いが、No. 41 組成より K_2O 含量が少ない領域のガラス化範囲は比較的狭く、8.2 wt% の K_2O を含む No. 34 組成のガラス化は困難である。また、図 1 (b) の No. 75 組成は図 1 (a) の No. 41 組成と同じ雲母組成である。この図から、雲母組成より弗素含量が多くなると、ガラス化が困難となることがわかる。

ガラス化したものの中で SiO_2 含量が比較的少ないガラスの構造について考察すると、図 1 (a) の No. 41 組成 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の (酸素原子数 + 弗素原子数) / (珪素原子数) の原子比 (以下では、この比を R で表わす) は 3 である。この組成より SiO_2 含量が少ない領域のガラス化限界は No. 6 組成であるが、この組成の R 値は 5.3 である。珪素はガラス中で珪酸四面体を形成するので、 $R > 4$ のときは、珪素に配位しない酸素または弗素が生じ、これらはマグネシウムに配位するものと考えられる。したがって、このような SiO_2 含量が少ない組成の無規則網目構造が形成されるときは、その一部にマグネシウムが網目形成成分として加わる可能性が高い。

4.2 析出結晶

試料ガラスの T_1 温度処理物中に検出された結晶相は雲母、 KMgF_3 、CL 結晶および $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ である。ここでは、おもに、ガラスの組成と析出結晶との関係について述べる。

4.2.1 雲母 雲母は層状構造をもつフィロ珪酸塩の一種である。一般にフィロ珪酸塩の構造単位を比較すると、層面に垂直方向のディメンションは構造型によって顕著に変化するが、層面に平行方向のディメンション (a_0 , b_0) は四面体層および八面体層の化学組成によって規則的に変化することが知られている。とくに、 b_0 値と化学組成との関係については詳細な検討が行われている⁸⁾。

試料ガラスから析出した雲母は、代表的な組成が $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ で表わされる弗素雲母である。H. Toraya ら⁹⁾によると、層間に若干の陽イオン欠陥を含むが、かなり前述の代表組成に近い $\text{K}_{0.88}\text{Mg}_{2.56}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 組成の雲母の格子定数は $a_0 = 5.253 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.086 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.159 \text{ \AA}$, $\beta = 99.89^\circ$ である。また、F. Seifert と W. Schreyer¹⁰⁾によると、 $\text{KMg}_{2.5} \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{KMg}_{3.0} \cdot \text{Si}_{3.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 系は後者を 0~75 mol% 含む固溶領域があり、 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の格子定数は $a_0 = 5.256 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.089 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.201 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $\beta = 99.98 \pm 0.09^\circ$ であり、 $\text{KMg}_{2.875} \cdot$

$\text{Si}_{3.625}\text{Mg}_{0.375}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の格子定数は $a_0 = 5.329 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.246 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.297 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $\beta = 100.02 \pm 0.06^\circ$ である。とくに、後者は前者に含まれる珪素の一部がマグネシウムで置換され、同時に八面体位置を占めるマグネシウムの数が増加して陽電荷の不足が補われたものであり、すなわち、4 配位状態のマグネシウムを含む雲母 (以下では、これを Mg^{IV} -雲母と記す) である。両者の格子定数 b_0 を比較すると、 Mg^{IV} -雲母の方が大きい。さらに、H. Tateyama ら¹¹⁾によって、 Mg^{IV} -雲母の構造解析の結果から、四珪素雲母の珪素をマグネシウムで置換したとき、 b_0 値が増加する理由が説明された。

図 9 の b_0 値から推察すると、No. 58 および 62 組成のガラス中に析出した雲母は、それぞれ、 b_0 値が $9.08 \text{ \AA}$ および $9.07 \text{ \AA}$ であり、Toraya らの測定値 $9.086 \text{ \AA}$ に近いので、 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 組成にかなり近いものと考えられる。このほかの両系のガラスから析出した雲母は、いずれも b_0 値が Toraya らの値より大きいので、4 配位位置にマグネシウムを含む Mg^{IV} -雲母であり、したがって、 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 雲母組成のガラスから T_1 温度で析出するものも Mg^{IV} -雲母であると考えられる。なお、No. 10 組成ガラスから析出する雲母は、測定した範囲では b_0 値が最大であるので、最も多量のマグネシウムを含むものと考えられる。

ところで、No. 10 組成は T_1 温度で雲母が析出する限界に近い組成であり、 R 値は 4.7 である。このように R 値が大きいガラスから、より多量のマグネシウムを含む Mg^{IV} -雲母が析出することから推察して、4.1 で述べたように、この系のガラス中には一部のマグネシウムがガラスの網目形成成分として 4 配位状態で存在し、そのガラス構造の影響を受けて Mg^{IV} -雲母が析出するものと考えられる。

また、No. 25 組成ガラスは、 I_1 が最大であるので、 T_1 温度で最も急激に結晶化するものと判定されるが、このときの析出結晶相も Mg^{IV} -雲母である。

4.2.2 KMgF_3 この結晶相は、図 8 に示したように、I 系の比較的広い組成領域および II 系の比較的せまい組成領域のガラスから析出した。ただし、これらの領域は $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 雲母組成より K_2O または B 成分の含量が多い領域であり、図 6 の I_1 値が最大のガラス、すなわち、 T_1 温度で急激に結晶化するガラスから T_1 温度では析出しない。

この結晶の格子定数は、3.3.3 で述べたように、試料ガラスの組成によって変化した。R.C. DeVries と R. Roy¹²⁾ の報告によると、 KMgF_3 若干量の KF または MgF_2 が固溶する。したがって、この実験の試料ガラスから析出した KMgF_3 にも若干量の KF が固溶し、そのために a_0 値が増加したものと考えられる。すなわち、

この結晶相の組成も、雲母と同様に、ガラスの組成によって異なるものと考えられる。

4.2.3 CL 結晶 この結晶は T_1 温度で No. 5, 6, 7, 9, および 14 組成, すなわち, I 系のマグネシウムおよび弗素を比較的多量に含むガラスから析出した。測定した粉末 X 線回折図 ($2\theta < 70^\circ$) には 3 本の回折線が生じ, 各々の面間隔は $2.24 \text{ \AA}$ (100), $1.73 \text{ \AA}$ (50) および $1.47 \text{ \AA}$ (37) であった。ただし, () 内の数字は回折線の相対強度を表わす。この回折図は K. Chyung ら¹⁾ が $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ 系ガラスの結晶化過程の初期段階でマグネシウムを多く含むガラス相から析出することを観測し, “body centered cubic chondrodite-like” 結晶と称して報告したものの回折図と類似したものである。K. Chyung らによると, この結晶はコンドロダイト系結晶中の一部の Mg^{2+} および Si^{4+} が Al^{3+} および B^{3+} によって置換された $2\text{Mg}_{2-x}(\text{Al}, \text{B})_{2x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_4 \cdot \text{MgF}_2$ 組成 ($x \approx 0.15$) をもつものと推定されているが, 本実験の試料ガラスのように, 3 価の陽イオンを含まないガラスからも類似した結晶相が析出することがわかった。

4.2.4 $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ この結晶は, 図 8 (a) に示したように, No. 46 組成のガラスから析出した。このガラスの組成の K : Mg : Si (モル比) は 1.9 : 1.6 : 3.0 であり, K/Si 比は結晶組成 ($\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$) のそれに近いが, マグネシウムが過剰である。図 8 (a) からわかるように, No. 46 組成よりガラス中のマグネシウムが多くなるか, または, K/Si 比が変化すると, T_1 温度ではこの結晶は析出しなくなる。

E.W. Roedder¹³⁾ によると, この結晶はそれと同じ組成のガラスから析出し, その構造は α 型と β 型があり, それぞれ, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の kaliophilite および kalsilite に類似した構造, すなわち, 鱗珪石構造に類似したものと推定されている。No. 46 組成ガラスから析出した結晶相が α 型か, または, β 型のいずれであるかを判定することは, 回折線の強度が弱いために困難であったが, Mg^{IV} -雲母と同様に 4 配位状態のマグネシウムを含む $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系結晶が試料ガラスから析出することがわかった。

5. 総 括

$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-3/5 \text{ MgO} \cdot 2/5 \text{ MgF}_2$ (I) 系および $\text{MgO}-\text{MgF}_2-1/9 \text{ K}_2\text{O} \cdot 8/9 \text{ SiO}_2$ (II) 系のガラス化範囲および両系のガラスの結晶化過程の初期段階における析出結晶について検討し, つぎの結果をえた。

(1) I 系および II 系に $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 雲母の組成点を含むガラス化範囲があった。

(2) 両系のガラスの示差熱曲線から求められるガラスの組織変化による吸熱開始温度 (T_0) および結晶化に

よる発熱ピーク温度 (T_1) は, ガラスの組成によって単調に変化した, I 系の No. 17, 21, 22 および 24 組成を含む領域の T_1 はその周囲のそれより低い。また, 両系のガラスのうちで No. 25 組成ガラスの発熱ピーク強度 (I_1) は最大であった。

(3) 両系のガラスから T_1 温度で析出する結晶相は雲母, KMgF_3 , CL 結晶および $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ の 4 種類である。

(4) 両系のガラス中に析出した雲母の格子定数 b_0 は No. 62 組成ガラス中に析出した雲母の b_0 値 ($9.07 \text{ \AA}$) から No. 10 組成ガラス中のそれ ($9.24 \text{ \AA}$) まで, ガラスの組成によって変化した。

(5) 格子定数 b_0 値から推察して, No. 58 および No. 62 組成ガラス中に T_1 温度で析出した雲母の組成は $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 組成にかなり近く, そのほかの両系のガラス中に析出した雲母は 4 配位位置の一部にマグネシウムを含む Mg^{IV} -雲母であり, 4 配位マグネシウムの含有量はガラスの組成によって変化した, とくに No. 10 組成ガラス中に析出した雲母は最も多量の 4 配位マグネシウムを含むものと考えられた。

(6) 両系のガラス中に析出した KMgF_3 は若干量の KF を固溶したものであり, その固溶量はガラスの組成によって変化した。

(7) CL 結晶は (I) 系のマグネシウムおよび弗素を比較的多く含むガラス中に析出し, K. Chyung らが $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ 系ガラスの結晶化過程で観測した “body centered cubic chondrodite-like” 相と類似した粉末 X 線回折図形を与えた。

(8) Mg^{IV} -雲母と同様に, 4 配位状態のマグネシウムを含むと予測されている $\text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$ 結晶が No. 46 組成ガラス中に析出した。

謝 辞 本研究に協力された 西野彰夫氏 に感謝の意を表す。なお, 本報は第 20 回人工鉱物討論会で発表した。

文 献

- 1) K. Chyung, G.H. Beall and D.G. Grossman, *10th International Congress on Glass* No. 14, 33-40 (1974).
- 2) D.G. Grossman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 446-49 (1972).
- 3) W.H. Daniels and R.E. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 217-21 (1975).
- 4) G.H. Beall, M.R. Montierth and G.P. Smith, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **49**, 119-23 (1972).
- 5) S. Lyng, J. Maskali, J. Krogh-Moe and N.H. Lundberg, *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 6 (1970).
- 6) 田草川信雄, 斎藤肇, 窯協, **81**, 424-34 (1973).
- 7) NBS *Monograph*, **25**, (1968), JCPOS card 18-1033.
- 8) 須藤俊男 “粘土鉱物学” 岩波書店 (1974), p. 33-64.
- 9) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Daimon and R. Kondo, *Zeit. Krist.*, **144**, 42-52 (1976).
- 10) F. Seifert and W. Schreyer, *Contr. Mineral. and*

Petrol., **30**, 196-215 (1971).

2479-84 (1953).

11) H. Tateyama, S. Shimoda and T. Sudo, *Zeit. Krist.*, **139**, 196-206 (1974).13) E.W. Roedder, *Am. J. Sci.*, **249**, 224-48 (1951).14) 田草川信雄, 齋藤 肇, 窯協, **78**, 411-20 (1970).12) R.C. DeVries and R. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**,

論文・Paper

ビトリアスチャイナの貫入安全度と素地の熱膨脹係数,
及びその石英, クリストバライト含有量について*

稲 田 博

(日本陶器(株)研究開発部)

(1) 多数のビトリアスチャイナ製品について釉応力と素地の熱膨脹係数とを測定して, 釉応力は素地の熱膨脹係数に比例して変化することを見出した. この関係は,

$$S(\text{kg/cm}^2) = 470[6.2 \times 10^{-6} - \alpha_{B(20 \sim 450^\circ\text{C})}] \times 10^6 \text{kg/cm}^2$$

で表わせる. S は釉応力, $\alpha_{B(20 \sim 450^\circ\text{C})}$ は常温 (20°C) と釉の最低なまし温度 (450°C) との範囲の素地の熱膨脹係数である. 使用した釉の熱膨脹係数は 6.7×10^{-6} であった. 釉応力は素地の熱膨脹係数が 1.0×10^{-6} 増すとほぼ 470 kg/cm^2 圧縮応力が増す. 注目すべきことは釉応力が 0 の時の素地の熱膨脹係数は 6.2×10^{-6} , すなわち釉のそれより 0.5×10^{-6} だけ小さいことである.

(2) 同一試料について素地の相対的結晶量を X 線回折法によって測定した. ビトリアスチャイナ製品の素地は石英, クリストバライト, ムライトおよびガラスよりなり, 貫入品と無貫入品とでは石英とクリストバライトの相対含有量が異なるが, ムライト含有量は両者間でほとんど変わらないことが判った. 素地の熱膨脹係数は $I_{Q(100)} + 1/6 \cdot I_{Crist(101)}$ であらわした石英及びクリストバライトの含有量の増加と共に増した. ここで $I_{Q(100)}$ 及び $I_{Crist(101)}$ はそれぞれ石英の (100) 面及びクリストバライトの (101) 面よりの X 線回折線の強度である. $I_{Q(100)} + 1/6 \cdot I_{Crist(101)} \div 20$ で釉応力は 0, $I_{Q(100)} + 1/6 \cdot I_{Crist(101)}$ が 20 より大きい小さいかによって釉応力は圧縮あるいは引張りとなった.

このようにビトリアスチャイナの貫入安全度は素地中の石英とクリストバライトの相対的含有量の測定によって定量的に予測でき, また前報で述べたように釉応力の測定によってもできる.

(6/8/1977 受付)

Relationships among the Crazing Tendency of Vitreous China,
the Thermal Expansion Coefficient of the Body and
Its Quartz and Cristobalite Content

Hiroshi INADA

(Noritake Co. Ltd., Nagoya-shi, 451)

(1) For a large number of specimens of vitreous chinaware, the stress in the glaze and the expansion coefficient of the body were measured. It was found that the stress in the glaze varied proportionately with the change in the expansion coefficient of the body.

The relation was represented by

$$S(\text{kg/cm}^2) = 470[6.2 \times 10^{-6} - \alpha_{B(20 \sim 450^\circ\text{C})}] \times 10^6 \text{kg/cm}^2$$

where S is the stress in the glaze, $\alpha_{B(20 \sim 450^\circ\text{C})}$ is the thermal expansion coefficient of the

* 本報を「陶磁器素地と釉薬との適合性に関する研究 (第2報)」“Studies on the glaze fitness of porcelain ware [II]” とする. 昭和 50 年窯業協会年会講演会及び昭和 51 年度同東海支部研究発表会 (昭和 51 年 11 月 25 日) にて発表.