文 献

- 1) 金 炳勲, 山根正之, 窯協, **88**, 191 (1980).
 2) S. Hirota and T. Izumitani, *J. Non-Crystalline*

Solids, **29**, 109 (1978).

- 3) E.V. Smirnova, *Soviet Phys. (Engl. trans.)*, **10**, 247 (1965).

ノ ー ト ・ N o t e

B₂O₃-Na₂O 系のガラス化領域と液相粘度

大 田 陸 夫・曾 我 直 弘

(京都大学 工学部 工業化学科)

(1980 年 5 月 6 日受付)

**Liquidus Viscosities and Glass-forming Regions
in the B₂O₃-Na₂O System**

Rikuo OTA and Naohiro SOGA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University)
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

[Received May 6, 1980]

Key-words : B₂O₃-Na₂O system, Liquidus viscosity, Glass formation**1. 緒 言**

高粘度の液体は冷却したとき、ガラス化しやすいが、低粘度の液体は失透しやすいことを我々は経験的に知っている¹⁾。このような観測からガラス化傾向と粘度に関し、次のような仮説を立て、その妥当性について検討することとした。

「単成分のガラス化傾向は第 1 に液相粘度の大きさによって支配される。そして、ガラス化領域と結晶領域の境界の組成の液相粘度(ガラス化のための臨界粘度)は冷却速度が一定であれば、ほぼ一定である。」

本研究の目的は、この仮説の一般的な妥当性を検討するための手順としてまず B₂O₃-Na₂O 系を取りあげガラス化領域と液相粘度の関係を明らかにすることである。この系には二つのガラス化領域が存在する²⁾ので、それぞれのガラス化領域の臨界粘度を求め比較することができる。

2. 実験方法及び結果**2.1 ガラス化領域**

B₂O₃-Na₂O 系のガラス化領域を次の方法で決定した。試薬として、特級炭酸ソーダ(Na₂CO₃)及び特級酸化ホウ素(B₂O₃)を用い B₂O₃ 100% から 0% までの種々の組成の混合物 10 g を容量 30 cc の白金るつぼに入れ、炭化ケイ素発熱体電気炉中で 1200°C の温度で 30 分間、

加熱溶融した後、るつぼを 20°C の水に沈め、急冷した。るつぼの内容物は失透すると容易にガラスと区別できるので、ガラス化の判定は肉眼で行った。ガラス化領域を次の二つの領域に分けた。(1) ガラスのみからなる領域を“完全ガラス化領域”、(2) 部分的に失透したガラス領域を“部分ガラス化領域”と名づけた。完全ガラス化領域と部分ガラス化領域の境界組成を“上限ガラス化組成”、部分ガラス化領域と結晶領域の境界組成を“下限ガラス化組成”と呼ぶこととした。

B₂O₃-Na₂O 系には、二つのガラス化が見いだされた。B₂O₃=100~62 mol% は完全ガラス化領域、B₂O₃=62 mol% では微量の結晶が析出し始めるので、ガラス化の上限組成である。B₂O₃=61 mol% ではガラス相はるつぼの壁の近くだけにしか見られないので、ガラス化の下限組成である。B₂O₃=62~61 mol% はガラスと結晶の混合物であり、部分ガラス化領域である。B₂O₃=61~33 mol% は結晶領域であった。B₂O₃=33~28 mol% は部分ガラス化領域、B₂O₃=33 及び 28 mol% がガラス化の下限組成である。B₂O₃ が 28 mol% 以下は再び結晶領域となる。1 g の溶融量で、空冷条件下で決定した今岡のガラス化領域³⁾は、B₂O₃=100~62 mol%、及び 33.5~28.5 mol% であり、本実験のガラス化領域と大体一致した。本実験のガラス化領域が今岡のガラス化領域よりわずかに狭いのは、本実験の溶融量が多く、冷却速度

が、今岡らの冷却速度より小さいからであると解される。冷却速度がガラス化領域の変化に及ぼす影響については、別の機会に詳しく述べることにする。

2.2 液相温度

図 1 (a) は B_2O_3 - Na_2O 系の液相温度である。 B_2O_3 >50 mol% では相状態図³⁾から引用し、 $B_2O_3 < 50$ mol% では著者らの実測値を示した。高アルカリ組成の失透速度は非常に大きいので、融液表面を直接観察しながら、温度を下げてゆき、結晶が析出し始めた温度、及び温度を上昇させてゆき、析出結晶が溶融し始めた温度を求め、これらの平均値をもって液相温度 (T_l) とした。 B_2O_3 結晶の融点は $450^\circ C$ ⁴⁾ であるが、 $B_2O_3 = 80$ mol% ($4 B_2O_3 \cdot Na_2O$) 組成では極大、 $T_l = 816^\circ C$ に達する。 $B_2O_3 = 75$ mol% ($3 B_2O_3 \cdot Na_2O$) 組成では、 $T_l = 766^\circ C$ 、 $B_2O_3 = 66.7$ mol% ($2 B_2O_3 \cdot Na_2O$) 組成では、 $T_l = 742^\circ C$ にまで低下し、共融組成 $B_2O_3 \approx 70$ mol% においては、共融温度は $T_l = 722^\circ C$ の極小になる。しかし、共融点組成をすぎて、液相温度は再び上昇し、 $B_2O_3 = 50$ mol% で極大 $983^\circ C$ に達したあと、 B_2O_3 とともに低下し、 $B_2O_3 = 30$ mol% では $578^\circ C$ になった。 $B_2O_3 = 25$ mol% では $T_l = 635 \pm 5^\circ C$ であった。

2.3 高温粘度測定と液相粘度

融液の粘度測定は球引き上げ法によって行った。粘度検定用液体として、高粘度域では、シリコンオイル、1 ポイズ以下の低粘度域では、グリセリン水溶液を使用した。各組成の液相温度より高い種々の温度に 30 分保持し、

融液の粘度測定を行った。

温度の下降とともに、粘度 ($\log \eta$) は直線的に上昇した。温度 ($1/T$) 対粘度 ($\log \eta$) の直線を液相温度まで外そうして、液相粘度 ($\log \eta_l$) を求めた。高ホウ酸組成 ($B_2O_3 = 100 \sim 65$ mol%) の液相粘度は Shartsis ら⁵⁾ の温度-粘度のデータを用い、 $B_2O_3 = 65 \sim 25$ mol% の液相粘度は測定値を用いて求めた。液相粘度と組成の関係を図 1 (b) にのせた。 B_2O_3 100% 融液の液相粘度は $\log \eta_l = 5$ という大きい値であるが、アルカリ成分の添加とともに、液相粘度は急速に低下し、 $B_2O_3 = 90$ mol% では、 $\log \eta_l = 2.3$ 、 $B_2O_3 = 80$ mol% では、 $\log \eta_l \approx 1.8$ となった。原因は、アルカリの増加とともに液相温度が上昇することにある。 $B_2O_3 = 80 \sim 65$ mol% では、 T_l の低下とアルカリ成分の増加とが競合して、液相粘度は大体 $\log \eta_l \approx 2$ のあたりにとどまっている。ところが、 $B_2O_3 = 65$ mol% 以下では、液相粘度は極端に低下し、 $B_2O_3 = 62 \sim 61$ mol% では、 $\log \eta_l = 0 \sim 0.1$ であり、 $B_2O_3 = 60 \sim 35$ mol% では、 $\log \eta_l = -0.4 \pm 0.2$ で非常に小さい液相粘度をもつことが分る。 $B_2O_3 = 50$ mol% では、 T_l の極大に対応して、液相粘度も極小となっている。 $B_2O_3 = 30$ mol% 付近の共融組成では、 T_l が落ち込むとともに、液相粘度が目立つ程度に上昇した。図 1 (b) にはガラス化領域も比較のため重複させて示してある。ガラス化領域と液相粘度の関係について調べてみると次のことが明らかになる。(1) 完全ガラス化領域 ($B_2O_3 = 100 \sim 62$ mol%) の液相粘度は、 $\log \eta_l = 0.1$ より大きい。(2) 部分ガラス化領域 ($B_2O_3 = 62 \sim 61$ mol% 及び $32 \sim 28$ mol%) の液相粘度は、 $\log \eta_l = 0 \sim 0.1$ の限られた範囲の小さい値である。(3) 結晶領域 ($B_2O_3 = 61 \sim 32$ mol%) の液相粘度は $\log \eta_l = 0$ よりかなり低い。このように、この系のガラス化領域は、液相粘度が、ある臨界値より大きい組成領域であり、結晶領域は、液相粘度が臨界値より低い組成領域であると言ってもよいことが分る。 B_2O_3 - Na_2O 系では、完全ガラス化の上限組成に対応する臨界粘度が $\log \eta_l^* = 0.1$ 、部分ガラス化の下限組成に対する臨界粘度が $\log \eta_l^* = 0$ であるということになる。図 1 (b) において、 $\log \eta_l = 0.1$ 及び $\log \eta_l = 0$ のレベルの等粘度直線をひき、液相粘度曲線と交わせると、液相粘度が $\log \eta_l = 0.1$ の直線より上にある組成領域が完全ガラス化領域であり、 $\log \eta_l = 0$ と $\log \eta_l = 0.1$ の直線の間にくる組成領域が部分ガラス化領域、 $\log \eta_l = 0$ より下にくる組成領域が結晶領域である。以上のことから、 B_2O_3 - Na_2O 系については、二つのガラス化領域が現れる現象を臨界粘度というパラメーターを用いて一応説明することができる。本研究での冷却速度は一定で $Q = 7^\circ C/s$ であったが、冷却速度が変わればガラス化領域も変わるので臨界粘度も当然変わることが予想される。

Fig. 1. (a) Liquidus temperatures T_l and (b) liquidus viscosities $\log \eta_l$ of B_2O_3 - Na_2O melts. Solid circles (●) are present study and crosses (×) are from Refs. 4 and 5.