粒子は等方的であるとし、 (ϵ_b/ϵ_s) も粒界によらず一定として理想化した、これも不自然で、現実には一様ではない⁷⁾と認識せねばならない。 ϵ_b と ϵ_s の双方が一様ではないと考えるべきである。注目する系内に表面や粒界に偏析してそれらのエネルギーを一様化するような不純物が存在すれば、(8) 式の結果は実験結果とよい一致を示すようになるであろう。

次に、粒子の体積が期間中一定と考えた点である。一般に焼結の進行とともに、粒成長も起こると考えるのが自然である。このような場合には、図2の曲線の収縮速度は、その分だけ引き下げられることになる。異常粒成長を別にすれば、粒成長の収縮速度への寄与を(8)式に繰り込むことは可能である。もっともそのためには、粒成長の時間依存性¹⁾をあらかじめ明らかにする必要がある。

最後になったが、(8) 式の D_x , λ_x 及び a_x についてである。前項で近似的に定数と考えてよいとしたが厳密ではない。より精密には、拡散路別の移動量を評価する必要がある、今後の課題である。これを検討することは、ネック近傍の幾何学的な形状を評価することとも関

連してくる。

なお、最近の焼結研究の動向を知るのには、引用文献5) が参考になる。

付 記 この研究は、科学技術振興調整費による補助を受けて行った。

文 献

- 1) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" Second Ed., John Wiley & Sons (1976) p. 474-77.
- 2) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26**, 1205-12 (1955).
- 3) G.C. Kuczynski, L. Abernethy and J. Allan, "Kinetics of High Temperature Processes" Edited. by W.D. Kingery, John Wiley & Sons (1959), p. 163-71.
- 4) R.L. Coble, *ibid.*, p. 147-63.
- 5) "Sintering Processes"—Material Science Research: Vol. 13 Ed. by G.C. Kuczynski, Published by Plenum Press (1980).
- 6) I.M. Stephenson and J. White, *Trans. British Ceram. Soc.*, **66**, 443-83 (1967).
- 7) 猪股吉三, 窯協, **90**, 242-47 (1982).
- 8) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 301-03 (1950).

論 文・Paper

B₂O₃-Na₂O 系融液からのガラスの生成のための 臨界冷却速度と液相粘度

大 田 陸 夫・曾 我 直 弘

(京都大学 工学部 工業化学科)

B₂O₃-Na₂O 2 成分系の B₂O₃=25~100 mol% の組成の融液を液相温度から種々の冷却速度 ($Q=1.2 \times 10^{-3} \sim 10^5$ °C/s) で室温まで冷却固化し、ガラス化領域を決定した。冷却速度が $Q=2$ °C/s よりも大きい場合のガラス化領域は B₂O₃=30 mol% 付近の低ホウ酸組成と B₂O₃=60 mol% 以上の高ホウ酸組成の二つの領域であり、冷却速度の上昇とともに、それぞれのガラス化領域は広がった。冷却速度が $Q=7.9 \times 10^{-2}$ °C/s 以下となると、ガラス化領域は B₂O₃=70 mol% 付近の組成領域と B₂O₃=90 mol% 以上の組成領域の二つの領域に分かれ B₂O₃=80 mol% 付近の組成は結晶領域となった。このような種々の冷却速度におけるガラス化領域の変化をこの系の液相粘度の組成依存性と比較したところ、冷却速度が変わってもガラス化領域は液相粘度が臨界値 (Q に対して決まる臨界液相粘度 η_L^*) より大きい組成領域であると考えてよいことが判明した。臨界液相粘度は冷却速度とともに低下し、液相粘度 η_L の融液をガラス化するための臨界冷却速度 Q^* は η_L とともに低下した。B₂O₃-Na₂O 系の $\log Q^*[\eta_L] - \log \eta_L[\eta_L^*]$ 関係図は結晶化速度式を数値的に解析していけば導くことができるであろう。

(1982 年 3 月 3 日受付)

The Critical Cooling Rates and the Liquidus Viscosities for Glass Formation in the B_2O_3 - Na_2O System

Rikuo OTA and Naohiro SOGA

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

Melts of B_2O_3 - Na_2O system containing 25~100 mol% B_2O_3 have been quenched from the liquidus to room temperature at cooling rates: $Q_1=1.2 \times 10^{-3}$, $Q_2=9.1 \times 10^{-3}$, $Q_3=7.9 \times 10^{-2}$, $Q_4=3 \times 10^{-1}$, $Q_5=2$, $Q_6=7$, $Q_7=2 \times 10^3$ and $Q_8=10^5$ °C/s and the glass-forming regions have been determined. At the cooling rates greater than Q_5 two glass regions are found in the compositions near $B_2O_3=30$ mol% and $B_2O_3>60$ mol%. At the maximum cooling rate Q_8 achieved using the twin-roller technique, the glass regions are extended over the almost entire composition range except a few compositions near $B_2O_3=50$ mol%. On the other hand at the cooling rates lower than Q_3 , only small glass regions are observed in the compositions near $B_2O_3=70$ mol% and $B_2O_3>90$ mol% separated by a crystal region around $B_2O_3=80$ mol%. Comparison of liquidus viscosity of glass-forming and non-glass-forming melts shows that glass-forming melts possess some greater liquidus viscosity exceeding a critical one η_L^* which varies with cooling rate Q . Pronounced compositional similarity was found among the critical cooling rate Q^* and the liquidus viscosity η_L . $\log \eta_L[\eta_L^*]$ vs. $\log Q^*[Q]$ diagram thus constructed may be understood based on the theoretical analysis of the crystallization rate of a supercooled liquid. [Received March 3, 1982]

Key-words: Glass formation, Liquidus viscosity, B_2O_3 - Na_2O system, Critical cooling rate

1. 緒 言

液相粘度の高い液体は冷却固化するとガラス化しやすいという経験的事実がある。したがって冷却法によるガラスの生成のための第1の条件は、まず一般的に液相粘度が高いことであると言ってよいであろう。更に、液体と結晶の構造上の違い、液体組成と結晶組成の違い及び液相温度の組成による変化等は融解エントロピーに表れ、融解エントロピーが大きいことはガラスの生成のための第2の条件と推測される。ガラスの生成のためのこの二つの条件のうち、液相粘度は直ちに測定できる物理量であるのに対して、融解エントロピーは融液の液体分子又は流動単位当たりの量であるので、測定が難しい。このような理由で、まず液相粘度に注目し、幾つかの2成分系のガラス化領域と液相粘度の関係を調べてきた^{1)~3)}。水冷条件のもとで決定した臨界液相粘度は SiO_2 - Na_2O 系及び GeO_2 - Na_2O 系では $\log \eta_L^*$ (poise) = 0.6 (下限ガラス化領域)~1.5 (上限ガラス化領域) であり、 B_2O_3 - Na_2O 系では $\log \eta_L^* = 0 \sim 0.1$ 、 P_2O_5 - Na_2O 系では $\log \eta_L^* = 0.2$ であった¹⁾。過冷却液体から結晶が析出する過程は速度過程であって、冷却速度を上げるとガラスを生成しやすいことになる。多成分系ガラスの生成と冷却速度については、幾つかの研究が報告されている^{4)~7)}。Havermans ら⁴⁾ はアルカリケイ酸塩系、Gelsing ら⁵⁾ はアルカリタングステン酸 M_2WO_4 - WO_4 系、Van Der Wielen⁶⁾ らはリチウムモリブデン酸塩 Li_2MoO_4 -

MoO_3 系のガラス化の臨界冷却速度を求め、その組成依存性を融液のエントロピー変化や融液構造と関係づけて論じた。Mazurin⁷⁾ は、ガラス化領域と液相粘度の相関性¹⁾に着目して、 SiO_2 - M_2O ($M=Li, Na, K$) 系⁴⁾の臨界冷却速度 V_{cr} と液相粘度の対比を行った。 B_2O_3 - Na_2O 系において、冷却速度 Q が 7°C/s の場合のガラス化領域は液相粘度が $\log \eta_L \geq 0 \sim 0.1$ である組成領域に相当することは既に報告した^{1)~3)}。この考えを拡張するとこの系でも冷却速度が異なると、ガラス化領域は異なる臨界液相粘度に対応して決定されると仮定することができる。 B_2O_3 - Na_2O 系の組成-液相粘度曲線^{2), 3)}には $B_2O_3=30$ 及び 70 mol% 付近に粘度の極大があり、 $B_2O_3=50$ 及び 80 mol% に極小があるので、上の仮定が正しければ、適当なゆっくりした冷却速度で冷却すると、 $B_2O_3=70$ mol% の組成はガラス化するにもかかわらず、 $B_2O_3=80$ mol% の組成は結晶化するという事態が生ずるはずである。本研究の目的は、 B_2O_3 - Na_2O 系融液について種々の冷却速度のもとでガラス化領域を決定し、(1) 冷却速度とガラス化領域の関係及び (2) 臨界冷却速度と液相粘度の関係を調べることである。

2. 実験方法

2.1 融液組成と冷却法

本研究で対象とした B_2O_3 - Na_2O 系の組成は $B_2O_3=100 \sim 25$ mol% の範囲とした。特級試薬の無水炭酸ソー

ダ (Na_2CO_3) 及び酸化ホウ素 (B_2O_3) を出発原料とし、調合原料 10 g を白金るつぼ中で電気炉で $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で約 30 分間加熱溶解し、ガラス化領域決定に用いた。なお、溶融量約 10 g を容量 20 cc の白金るつぼで水冷する水冷法^{3), 3)} では融液の中心部分の $1000^\circ\sim 200^\circ\text{C}$ の間の平均冷却速度は 7°C/s であったが、この冷却速度を本研究では Q_6 とした。水冷法では、るつぼの壁面での冷却速度は中心部での冷却速度より 10 倍ほど大きいことが判明したが、ガラス化の判定はるつぼの中心部分において行うこととした。融液を白金るつぼごと炉外で空冷したときの冷却速度は $Q_5 \approx 2^\circ\text{C/s}$ であった。電気炉中で放冷すると、冷却速度は $Q_4 = 3 \times 10^{-1}^\circ\text{C/s}$ であった。また、温度制御を行うことにより、 $Q_3 = 7.9 \times 10^{-2}$, $Q_2 = 9.1 \times 10^{-3}$ 及び $Q_1 = 1.3 \times 10^{-3}^\circ\text{C/s}$ などの非常に小さい冷却速度を得た。一方、ステンレス鋼の板上に流し出し、鋼板でプレスする方法を用いるときの平均冷却速度は $Q_7 = 2 \times 10^3^\circ\text{C/s}$ であった。双ローラー法を用いて冷却するときの正確な冷却速度は測定することは難しく、ローラーの回転速度から推定した冷却速度は $Q_8 \approx 10^5^\circ\text{C/s}$ 程度であった。表 1 には本研究で採用した冷却速度をまとめて示した。最後の欄には 1000°C を冷却するのに要するおおよその時間を示した。

2.2 ガラス化領域の決定

試料融液を先に述べた方法で室温まで冷却し、主として肉眼によってガラス化の判定を行った。ガラス化の程度を次の三つの段階に分けた。(1) ガラスだけの場合、(2) ガラスの中に肉眼で認めうる程度の結晶が混じる場合、(3) 結晶の中に肉眼で認めうる程度のガラスが混じている場合、(1) と (2) のガラス化領域を上限ガラス化領域、(2) と (3) のガラス化領域を下限ガラス化領域

Table 1. The cooling methods employed to determine the glass-forming regions. The cooling rates $Q_1 \sim Q_7$ were measured and Q_8 was estimated.

Cooling method	Cooling rate		Time for cooling down 1000°C	
	Q (°C/sec)	log Q(°C/s)		
Programmed furnace cooling	Q ₁	1.2×10 ⁻³	-2.89	9 days
Programmed furnace cooling	Q ₂	9.1×10 ⁻³	-2.04	1 day
Programmed furnace cooling	Q ₃	7.9×10 ⁻²	-1.10	3.5 hours
Furnace cooling	Q ₄	≈ 3×10 ⁻¹	-0.52	1 hour
Air cooling	Q ₅	≈ 2	0.30	8 minutes
Water quenching	Q ₆	≈ 7	0.85	2 minutes
Steel-press quenching	Q ₇	≈ 2×10 ³	3.30	0.5 second
Twin-roller quenching	Q ₈	~ 10 ⁵	5.0	10 msecond

と呼ぶ³⁾。

3. 結 果

3.1 冷却速度とガラス化領域

各冷却速度において決定したガラス化の判別結果を図 1 にまとめて示した。図中、白丸は上限ガラス化領域のガラス、半円は下限ガラス化領域、黒丸は結晶を表す。 $Q_6 = 7^\circ\text{C/s}$ (水冷) では $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系は既に報告したように $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 61 \text{ mol}\%$ の高ホウ酸組成 (第 1 ガラス化領域) と $32 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 28 \text{ mol}\%$ の低ホウ酸組成 (第 2 ガラス化領域) の二つのガラス化領域をもつ。 Q_5 (空冷) や Q_6 (水冷) では、第 2 ガラス化領域は結晶が混じっているが、 Q_7 (プレス冷却) ではこの領域はガラスのみとなった。 Q_8 (双ローラー) では $47 < \text{B}_2\text{O}_3 < 52 \text{ mol}\%$ を除く全組成域がガラス化した。これと対照的に冷却速度を Q_5 から Q_4 に下げると、第 2 ガラス化領域は完全に消滅した。 Q_3 においては、第 1 ガラス化領域の $\text{B}_2\text{O}_3 = 80 \text{ mol}\%$ 付近でも結晶が混在するようになり、 Q_2 まで下げると従来見られた第 1 ガラス化領域が予想どおり二つのガラス化領域に分離された。図 1 の点線で示した曲線はガラス化のための臨界冷却速度曲線である。各組成の融液を臨界冷却速度 (Q^* と書く) より速く冷却するとガラス化することを意味する。臨界冷却速度曲線を液相粘度曲線 (図 2) と比較するのに便利のように図 1 の縦軸には冷却速度の逆数の対数 $-\log Q$ をとった。図 1 から直ちに分ることは、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系の臨界冷却速度は B_2O_3 濃度に対して単調に変化しないで $\text{B}_2\text{O}_3 = 30$ 及び $70 \text{ mol}\%$ の組成で $-\log Q^*$ が極大値を、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 50$ 及び $80 \text{ mol}\%$ の組成で極小値を有することである。

3.2 ガラス化領域と液相粘度

図 1 で示した臨界冷却速度の複雑な組成依存性はこの系の液相粘度の組成依存性と比較することができる。図 2 は $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系の液相粘度である。液相粘度曲線と臨界冷却速度曲線 (図 1) を比較すると、極大、極小をもつ組成が一致しているなど B_2O_3 濃度依存性がよく似

Fig. 1. Glass-forming regions in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system observed at various cooling rates. The dotted line represents the critical cooling rate Q^* for glass formation of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ melts.

Fig. 2. Comparison of the liquidus viscosity with the glass-forming regions observed at various cooling rates in the B_2O_3 - Na_2O melts.

ていることに気付く。図2では、ガラス化領域の限界組成が液相粘度曲線と交わるような直線上にガラス化領域を明示してみた。各冷却速度でのガラス化領域は、その領域の液相粘度が直線レベルより上にくる領域であるとみなしてよいことが分る。この直線レベルに相当する液相粘度が臨界液相粘度(η_L^*)であるが、臨界液相粘度の値は冷却速度とともに低下する。臨界液相粘度は冷却速度とともに変化するが、ガラス化領域は液相粘度が臨界粘度より大きい値をもつ領域であることに変わりがない。

以上見てきたように、ガラス化領域を決定する上での便宜的な因子として液相粘度を利用することは B_2O_3 - Na_2O 系において効果的であることが明らかであり、冷却によるガラス化領域の変化は液相粘度曲線から見当をつけることが可能である。 Q_6 (水冷) での第1ガラス化領域 ($B_2O_3 \geq 61$ mol%) が冷却速度の低下 ($Q_6 \rightarrow Q_4$) とともに狭くなり、やがて結晶領域の出現 (Q_5) を伴って二つのガラス化領域に分かれることは、 Q_6 での第1ガラス化領域組成の液相粘度曲線に極小と極大が存在することに対応している。また、冷却速度の低下 ($Q_6 \rightarrow Q_4$) とともに第2ガラス化領域 ($32 \geq B_2O_3 \geq 28$ mol%) が結晶領域に変わることはこの領域の液相粘度の極大値があまり大きくないことに対応している。

3.3 (臨界) 液相粘度と (臨界) 冷却速度

3.1 節では、任意の組成をガラス化するための最低の冷却速度 Q^* (臨界冷却速度) を定義した。図1で示した組成対 $\log Q^*$ 曲線を使うと B_2O_3 - Na_2O 系の任意の組成のガラスを作るために必要な冷却速度を読みとることができる。逆に本実験の $Q_1, Q_2 \dots Q_8$ が臨界冷却速度となるガラス組成の液相粘度 $\log \eta_L$ を求め、 $\log Q_1^*, \log Q_2^* \dots \log Q_8^*$ に対してプロットすれば図3がで上がる。一つの組成に対して、上限ガラス化領域の $\log Q^*$ の値と下限ガラス化領域の $\log Q^*$ の値は $\Delta \log Q = 1$ 程度違いがあるが、図には $\log Q^*$ の値の幅 (エラーバー) は示していない。3.2 節では、冷却速度

Fig. 3. The variation of the critical cooling rate Q^* for glass formation as a function of liquidus viscosity η_L in the $\log Q^* - \log \eta_L$ diagram and the variation of the critical liquidus viscosity η_L^* necessary for glass formation at a cooling rate Q in the $\log Q - \log \eta_L^*$ diagram. Both diagrams must be equivalent.

Q のもとでガラス化するための臨界液相粘度 η_L^* を定義した。図2において、特定の冷却速度で冷却するとき融液は液相粘度が臨界液相粘度 η_L^* より大きい場合にはガラス化することを意味している。このようにして求まる臨界液相粘度 $\log \eta_L^*$ を冷却速度 $\log Q$ に対してプロットしたのが図3である。エラーバーは $\log Q$ に対する上限ガラス化組成と下限ガラス化組成の $\log \eta_L^*$ の幅を示す。ガラス化領域が二つ生じる冷却速度 (例えば Q_3, Q_4) においては $\log \eta_L^*$ の値は二つのエラーバーで表される。 $\log Q^*$ と $\log \eta_L$ の関係を示す曲線と $\log Q$ と $\log \eta_L^*$ の関係を示す曲線は同じものである。 $\log \eta_L$ は $\log Q^*$ に対応し、 $\log \eta_L^*$ は $\log Q$ に対応することを表すために後者の組み合わせを [] で表した。 $\log Q^* [Q]$ が上昇すると $\log \eta_L [\eta_L^*]$ が下降しており、 $\log Q^* [Q]$ 対 $\log \eta_L [\eta_L^*]$ の関係は傾きがだいたい -0.6 ± 0.3 の曲線で表されている。この曲線より上の領域 G は

$$(\log Q \geq \log Q^*, \log \eta_L)$$

あるいは

$$(\log Q, \log \eta_L \geq \log \eta_L^*)$$

の状態を表していて、ガラス化する条件を満たしている。曲線より下の領域 C は結晶化の条件を満たしている。

4. 考 察

図3において、ガラス化のための冷却速度 $\log Q^* [Q]$ と液相粘度 $\log \eta_L [\eta_L^*]$ との近似的な直線関係を示したが、なぜこのような関係になるのかについての理論的な説明は結晶化速度論的考察によってなされるべきであろう。

4.1 冷却速度と結晶化の速さ

一定温度で保持した過冷却液体が定常状態の均一核生成 (核生成速度 I)、3次元的結晶成長 (成長速度 U) によって結晶化するとすると、保持時間 t 後に液体中に生成した結晶の体積分率 $X(t)$ は

Fig. 4. Schematic representation of the time (t)-temperature (T) relationship for a crystallization process in a super-cooled liquid.

$$X = 1 - \exp[-(\pi/3)IU^3t^4] \quad (1)$$

で与えられる⁹⁾。ガラス化の条件を $X(t, T) = 1$ とおき、 t を T の関数として求めると、 $T-T-T$ (Temperature-Time-Transformation) ダイアグラムを描くことができる⁹⁾。一定冷却速度で冷却する液体からの結晶析出を課題とする本研究においては、 $T-T-T$ 図を用いた考察を行うことは適当でないで、新たに結晶速度式を導入する必要がある。定常状態の均一核生成 (核生成速度 I)、3次元的な結晶成長 (成長速度 U) を仮定する。図4は液相温度 T_L から冷却速度 Q で最終温度 θ まで冷却する過程での途中の温度 T と経過時間 t (T_L において $t=0$) の関係を示す。温度 T における dt 時間の間に単位体積の液体中に生ずる核の数は $I dt$ であり、これらの核は温度 θ まで冷却される間に半径 r の球状結晶に成長する。 T と $T+dT$ の温度域で生成した核の成長によって結晶相の体積は dX だけ増大する。

$$\begin{aligned} dX &= \frac{4}{3} \pi I r^3 dt \\ &= \frac{4}{3} \pi \left(\int_t^\tau U dt \right)^3 I dt \end{aligned} \quad (2)$$

T_L から θ までのすべての温度域で生成した核による結晶相体積分率 $X(\theta)$ は、(2) 式を時間に関する積分から温度に関する積分に変換して求められる。

$$\begin{aligned} X(\theta) &= \frac{4\pi}{3} \int_0^\tau \left(\int_t^\tau U dt \right)^3 I dt \\ &= \frac{4\pi}{3Q^4} \int_{\theta}^{T_L} \left(\int_0^T U dT \right)^3 I dT \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、核生成や結晶成長は既に生成している結晶粒子に障害されないと仮定した。結晶体積分率 X が小さい範囲ではこの仮定は正しいであろう。また結晶成長が等方的でない場合には、(2) 式において r^3 の代わりに r^2 または r としなければならないであろう。

(3) 式において $\theta=0$ とおく (實際上、酸化物等に対しては θ =室温としてもよいであろう) と、室温まで冷却したとき析出する結晶相の体積分率 $X(0)$ が求まることになる。

$$X(0) = \frac{4\pi}{3Q^4} \int_0^{T_L} \left(\int_0^T U dT \right)^3 I dT \quad (4)$$

速度論的考察によると、核生成速度 I は粘度 η に逆比例し、核生成の熱力学的エネルギー W^* を含む指数項によって表すことが可能である。

$$I = \frac{A}{\eta} \exp(-W^*/RT) \quad (5)$$

ここで、 W^* は界面エネルギー σ と結晶-液体の自由エネルギー差 ΔG_V を用いて表される。

$$W^* = 16\pi\sigma^3/3\Delta G_V^2 \quad (6)$$

金属について知られた経験則^{9), 10)} によると、 σ と $\Delta H_f/v^{2/3}$ の間には $\alpha=0.3\sim 0.5$ を比例定数とした比例関係が成り立つ。

$$\sigma = \alpha \cdot \Delta H_f/v^{2/3} \quad (7)$$

ΔH_f は融解エンタルピーであり、融解エントロピー ΔS_f を用いれば $\Delta H_f = T_L \Delta S_f$ である。したがって、 $T_r = T/T_L$, $\Delta T = T_L - T$ において ΔG_V は、

$$\Delta G_V = T_r \Delta T \Delta S_f / v \quad (8)$$

と書くことができる¹¹⁾。 ΔS_f は温度に対して一定とすれば、(6) 式の W^* は温度と ΔS_f だけの関数となり、(5) 式は、

$$I = \frac{A}{\eta} \exp(-16\pi\alpha^3 \Delta S_f^3 / 3 R T_r^3 \Delta T r^2) \quad (9)$$

と書くことができる。 A は近似的に定数と見なしておく。 $\Delta S_f (> 0)$ とともに指数項は減少することが示されるので、 I は ΔS_f の増大とともに減少することが分る。

一方、結晶成長速度 U も粘度に逆比例し、 ΔS_f とともに減少する関数で表すことができる。 I, U の項には粘度が $1/\eta$ の形で含まれているので、 $X(0)$ の積分 ((4) 式) に対する粘度の効果は粘度の逆数で効くことが分る。当然 ΔS_f の増加は $X(0)$ を減少させるように働く。本研究におけるガラス化の判別条件は析出結晶の体積分率が一定最低値以下に留まる条件に等しい。この場合には、したがって臨界冷却速度 Q^* におけるガラス化限界組成では次式が成り立たなければならない。(4) 式から、

$$X(0) = \frac{4\pi F(\eta, \Delta S_f, T_L)}{3 Q^{*4}} = \text{const.} \quad (10)$$

ただし、

$$F(\eta, \Delta S_f, T_L) = \int_0^{T_L} \left(\int_0^T U dT \right)^3 I dT \quad (11)$$

は、粘度 η , ΔS_f , T_L などの関数と考えられる。(10) 式の対数をとると、

$$4 \log Q^* = \log F(\eta, \Delta S_f, T_L) + \text{const.} \quad (12)$$

先に、図1及び図2で $-\log Q^*$ の組成依存性と $\log \eta_L$ の組成依存性は類似していることを示した。(12) 式によると、理論的には $\log Q^*$ は $\log F(\eta, \Delta S_f, T_L)$ から計算される。それゆえ、実験は $\log F(\eta, \Delta S_f, T_L)$ の組成依存性は $\log \eta_L$ の組成依存性に類似していることを示している。そこで、 $F(\eta, \Delta S_f, T_L)$ と η_L の関係について

て考えてみる。液体の粘度は温度の低下に伴い急激に上昇するが、同じ融点を持ち、同じ粘性流動活性エネルギーを持つ二つの過冷却液体の粘度を比較するときには、当然液相粘度が決め手となる。一般に活性化エネルギーがあまり変わらない過冷却液体の粘度は液相粘度 η_L によって支配されると考えてもよいであろう。したがって、 $4S_f$ や T_L が組成によって変わらないときには、 $F(\eta, 4S_f, T_L)$ の値は η_L によってほぼ決定されると予想される。活性化エネルギーや $4S_f$ 及び T_L が組成によって変わるならば必ずしも $F(\eta, 4S_f, T_L)$ は η_L だけで決定されない。この場合には $F(\eta, 4S_f, T_L)$ 、したがって Q^* は $\eta, 4S_f, T_L$ などの総合的な寄与によって決定される。ところが一方、 η_L と $4S_f$ 及び T_L はお互いに独立ではない。液相粘度は等温粘度曲線と液相温度とから組み立てられるので、 η_L と T_L は直接関係していることが明らかである。 $B_2O_3-Na_2O$ 系融液の等温粘度^{8),12)}、液相温度⁸⁾及び液相粘度⁸⁾を図5に示す。500~900°Cの各温度での等温粘度は B_2O_3 の濃度とともに単調に変化しない。 $B_2O_3=80 \text{ mol}\%$ で極大、90~95 mol% で極小となり、50 mol% では最小となることが分る。しかしながら、液相温度が極大となる 4 $B_2O_3 \cdot Na_2O$ 組成の $B_2O_3=80 \text{ mol}\%$ では液相粘度はかえって極小となる。 B_2O_3 100% の液相粘度が最高となったのは、等温粘度が高いだけでなく、液相温度が低いからである。同様

Fig. 5. Compositional dependence of isothermal viscosities at 500~1100°C and the liquidus viscosities in the $B_2O_3-Na_2O$ system. Viscosity data are from Shartsis et al.¹²⁾ and the authors⁸⁾. The liquidus temperatures T_L are also shown for the sake of comparison with the liquidus viscosity.

に、 $B_2O_3=30 \text{ mol}\%$ の液相粘度がわずかに極大となっているのはこの組成が共融組成であり液相温度が低下したからである。 $B_2O_3=50 \text{ mol}\%$ 組成では高融点化合物 $B_2O_3 \cdot Na_2O$ があり、等温粘度も他の組成に比べて低いために、この液相粘度は系で最低となっている。このように、液相粘度（太線）は液相温度の影響を強く受けている。また一方、液相粘度が $B_2O_3=70 \text{ mol}\%$ 組成で極大、80 mol% で極小となった原因は液相温度が 80 mol% 組成で極大であることのほかに等温粘度が同時に 80 mol% 組成で極大であることにも原因がある。そこで、等温粘度の B_2O_3 濃度依存性に触れておかねばならない。 $B_2O_3-Na_2O$ 系¹²⁾、 $B_2O_3-Li_2O$ 系¹²⁾、 $B_2O_3-K_2O$ 系¹³⁾ 及び B_2O_3-KF 系¹³⁾ 等のアルカリホウ酸塩融液の組成-等温粘度には極大と極小が見いだされる。 $B_2O_3-K_2O$ 系及び B_2O_3-KF 系融液の等温粘度を 4 配位ホウ素の割合 N_4 に対してプロットすると $N_4=0.23$ のとき粘度が極大となり、粘性の活性化エネルギーを N_4 に対してプロットすると $N_4=0.3$ のとき極大となる¹³⁾。頓行ら¹³⁾ は粘度の極大及び極小は 4 配位ホウ素の生成に伴う結合力の増大、活性化エネルギーの増大及び流動機構の様式の変化によるものと推論した。 $B_2O_3-Na_2O$ 系においても、等温粘度と 4 配位ホウ素の関連性は明らかに存在すると考えられる。また、 $4S_f$ は融解エンタルピー ΔH_f と T_L の比として $4S_f = \Delta H_f / T_L$ と表されるので、液相粘度と同様、 $4S_f$ は T_L が低いほど大きい値を持つことになる。既に述べたように、 $4S_f$ が結晶化を抑えるので、 $4S_f$ と η_L は同じ T_L 依存性を持ち、かつともにガラスの生成に役立つことが分る。液相温度は η_L や $4S_f$ を通して間接的に結晶化に関与するが、 T_L そのものの効果も無視できない。 T_L が低いほど冷却時間は短くなり、結晶化のチャンスは小さくなる。ここでも低い T_L は結晶化を抑え、ガラス化に有利である。このように、 $\eta_L \leftrightarrow 4S_f \leftrightarrow T_L$ はお互いに関連性を持つことが予想され、 $F(\eta, 4S_f, T_L)$ の変化と η_L の変化が相似性を持ったとしても不思議ではない。なお、 $F(\eta, 4S_f, T_L)$ とこれらのパラメーターとの相関性の詳細については検討中である。

最後に述べておきたいことであるが、液相粘度そのものが独立した一つの物性値であると見なすこともできるであろう。液体の分子間結合力が強く、かつ低温で融解するならば、この液体は大きい融解エントロピーを持ち、同時にこのような液体は高分子状で高粘性であると考えられる。すなわち液相粘度は大きい融解エントロピーと結びついているように思える。したがって、液相粘度には単なる物理的性質としての粘度値のほかに、液体の構造やガラスの生成能に関する情報が隠されているように感じられる。

5. ま と め

B_2O_3 - Na_2O 2成分系融液を 10^{-8} ~ 10^5 °C/s にわたる種類の冷却速度で室温まで冷却固化し、ガラス化領域を決定した。冷却速度の変化とともにガラス化領域は変化した。各冷却速度におけるガラス化領域と液相粘度の関係を調べ、次のような結果を得た。

(1) ガラス化領域は液相粘度とよく対応した。例えば、 $Q_2=9.1 \times 10^{-8}$ °C/s の冷却速度におけるガラス化領域は $B_2O_3 \geq 83$ mol% 及び $75 \geq B_2O_3 \geq 65$ mol% の二つの領域に現れるが、これは液相粘度 $\log \eta_L$ が臨界値 $\log \eta_L^*=2$ より大きい組成領域であり、液相粘度曲線から予想されたとおりである。

(2) 冷却速度の上昇とともにガラス化領域は広がったが、これは Q の上昇とともにガラス化のための臨界液相粘度 η_L^* の値として小さい値をとってよいことを意味する。

(3) 液相粘度 η_L の融液をガラス化するための臨界冷却速度 Q^* は η_L の低下とともに上昇した。

(4) $\log Q^*[Q]-\log \eta[\eta_L^*]$ 関係図を描くと、傾きが約 -0.6 ± 0.3 の近似的な直線となった。この関係は、

結晶化速度式に基づいて、 η_L , dS_f , T_L などのパラメーター間の関連性と総和的な寄与を考慮することにより理解できると思われる。

文 献

- 1) R. Ota and M. Kunugi, Proc. 10th Int'l. Congr. Glass, Vol. 1, 249 (1977).
- 2) 大田陸夫, 曾我直弘, 窯協, **89**, 218 (1981).
- 3) 大田陸夫, 曾我直弘, 材料, **30**, 600 (1981).
- 4) A.C. Havermans, H.N. Stein and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 66 (1970).
- 5) R.T.H. Gelsing, H.N. Stein and J.M. Stevels, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 185 (1966).
- 6) J.C.Th.G.M. Van Der Wielen, H.N. Stein and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 18 (1968).
- 7) O.V. Mazurin, *Fizika i Khimiya Stekla* **6**, 628 (1980).
- 8) D. Turnbull and M.H. Cohen, "Modern Aspects of the Vitreous States", Vol. 1, Ed. by J.D. Mackenzie, Butterworths, London (1960) p. 38.
- 9) D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 337 (1972).
- 10) A.S. Skapski, *Acta Metallurgica*, **4**, 576 (1956).
- 11) J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1192 (1958).
- 12) L. Shartsis, W. Capps and S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 319 (1953).
- 13) 頓行 宏, 今岡 稔, 窯協, **84**, 175 (1976).

論 文・Paper

 Er_2O_3 - ZrO_2 系 固 溶 体 の 焼 結

孙 宏栄*・篠崎和夫・植松敬三・水谷惟恭・加藤誠軌

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)
(* 現在: 北京航空学院一系)

ホタル石構造の広い固溶域をもつ Er_2O_3 - ZrO_2 系固溶体について等温収縮率や相対密度を測定し、微構造の変化を観察し、更に、見掛けの拡散係数を算出して焼結挙動の組成依存性について検討した。実験は、 Er_2O_3 の濃度が 0~50 mol% までを 5% きざみの 12 組成について、1200°~1600°C の温度域で行った。

1600°C に加熱したとき、 Er_2O_3 が 0.5% では安定化はされず、10~40% では立方晶ホタル石構造の単相である。

出発試料の粒径は組成によって異なるので、初期焼結式を用いて等温収縮率を補正し、組成以外の因子が焼結性の比較に影響を及ぼさないようにした。

焼結は全組成域で陽イオンで律速される体積拡散機構で進行すると考えられ、ジルコニアに Er_2O_3 を添加すると焼結性は増大し、10% 付近で最大になり、ホタル石相では逆に Er_2O_3 の増大につれて減少するが、35~40% 付近で一定ないしはやや増加する傾向がみられた。 Er_2O_3 以外の酸化物による安定化ジルコニアの収縮率と比較した。

(1982年3月19日受付)