希土類含有高融点酸化物ガラスの作製とその二、三の物性[†]

幸塚 広光* 大田 陸夫** 曾我 直弘**

Preparation and Properties of Binary Oxide Glasses Containing Rare Earth Oxides

by

Hiromitsu KOZUKA*, Rikuo OTA** and Naohiro SOGA**

Thermal image furnace melting and twin-roller quenching were used to prepare glasses containing large amounts of rare earth oxides in $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ systems ($\text{Ln}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$; $\text{M}_x\text{O}_y = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5$).

The glass-forming regions were found at the following compositions close to the eutectic points of the phase diagrams: (20-30) Ln_2O_3 -(70-80) SiO_2 , 60 Ln_2O_3 -40 SiO_2 , 20 Ln_2O_3 -80 Al_2O_3 , 20 Ln_2O_3 -80 TiO_2 , (20-30) Ln_2O_3 -(70-80) Nb_2O_5 and 60 Ln_2O_3 -40 Nb_2O_5 . The glass transition temperature T_g was determined by DTA. All the glasses showed high glass transition temperatures over 700°C. Although T_g increased or decreased with Ln_2O_3 content depending upon the system, the change was linear with Ln_2O_3 content around the eutectic compositions. This seems to indicate that there is no peculiar behavior of viscosity itself at the eutectic compositions. The liquidus viscosity becomes the maximum at the eutectic compositions due to low liquidus temperatures, which makes glass-formation easier at the eutectic compositions.

A glass model consisting of four-coordinated aluminum units was proposed for $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses based on the results of IR spectra and observed AlK α chemical shifts. On the other hand IR spectra of $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ glasses showed a mixture of six- and four-coordinated titanium units.

Visible and ultraviolet absorption spectra of Nd^{3+} were studied on $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ glasses. The peak positions of these absorption bands moved towards lower wave numbers linearly with increasing compositional basicity of the glasses. Their color changed from purple-like blue to green-like blue, as the absorption bands shifted towards lower wave numbers.

キー・ワード：希土類，イメージ炉，双ローラー急冷法，ガラス化領域，共晶組成

1 緒 言

希土類元素の蛍光特性を生かした酸化物ガラスとしてレーザーガラスが実用化されているが、賦活剤として添加する希土類元素の濃度が数モル%を超えるとレーザー発光の効率が低下するので、この種のガラスでは、希土類酸化物をあまり多く含ませていない。これに対し、希土類元素が屈折率などの光学特性を大きく変えることを利用する場合には多量に添加することが試みられ、すでに実用化されている¹⁾ La_2O_3 高含有光学ガラスの研究を始め、希土類含有二成分系酸化物の超急冷法によるガラス化および生成ガラスの屈折率、分散、^{2,3)} 結晶化に関する研究、⁴⁾ Eu , Ce を多量に含むフッ化物回転ガラスの研究、^{5,6)} 希土類含有アルミノシリケートガラスの弾性率の測定⁷⁾などが行われている。しかしながら希土類酸化物の融点が高いため希土類を多量に含有するガラスは溶融が困難であることや、希土類酸化物の添加がガラスの失透傾向を大きくすることなどのため、系統的な研究はあまり行われていないの

が現状である。

希土類を多量に含有する高融点酸化物ガラスはその融点からみて高ガラス転移温度、高弾性率などの優れた特性が期待される。そこで本研究では酸化物のガラス化領域の研究の一環としてイメージ炉・双ローラー急冷法を用い、希土類を多量に含有する $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ 二成分系 ($\text{Ln}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$; $\text{M}_x\text{O}_y = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5$) についてガラス化を試み、ガラス生成の可能性を検討することとした。つぎに生成したガラスのガラス転移温度を調べ、赤外吸収スペクトル、発光X線スペクトルの測定をもとに構造に関して推察を行うとともに、f電子の遷移に基づく可視・紫外吸収スペクトルを調べ、希土類によるガラスの着色挙動についても検討を行った。

2 実 験

2.1 ガラスの作製およびガラス化の確認

特級試薬 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 粉末と、99.99% La_2O_3 , Nd_2O_3 , Y_2O_3 (Molycorp 社製) 粉

[†] 原稿受理 昭和60年2月14日 Received Feb. 14, 1985

* 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

末 3 g を Table I に示した比になるように混合し、ラバープレスによって棒状に成形した後、1200～1300℃で1～2時間仮焼したものを熔融用試料とした。熔融はキセノンランプを使用した5 kW のイメージ炉 (NEC ニチデン機械製 ZA478 型) によって行った。イメージ炉の概念図を Fig. 1 に示す。イメージ炉は内側に金めっきを施した回転だ円面鏡、光源であるキセノンランプ、石英管で覆われた試料保持部より成り、回転だ円面鏡内の一方の焦点にあるキセノンランプから発せられる光を、もう一方の焦点の位置にできるように調節した熔融用試料棒の先端に集めて昇温させる仕組みになっている。ハロゲンランプを光源とするイメージ炉ならびに双ローラー急冷法によるガラスの作製はすでに辰巳砂らによって試みられているが、本研究ではキセノンランプを光源とし、その出力を 2～5 kW に調節することで熔融部に 2000～3000℃の温度を得ることができる。

このようにして熔融した融体を自然落下させて、イメージ炉下部に設置した双ローラーにより急冷した。双ローラーは直径 5 cm のステンレス製であり、回転

速度を 3000 rpm, ローラー間圧力を約 200 kg とした。熔融部から双ローラーへの落下距離は 20 cm である。

生成物は厚さ約 20 μm の薄片であって、ガラス化の確認は肉眼による観察と X 線回折法により行った。

2・2 物性の測定

ガラス転移温度と結晶化温度を DTA により昇温速度 40 deg/min で決定した。エレクトロンプローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて、AlKα 線の化学シフトから Ln₂O₃-Al₂O₃ 系ガラスにおける Al の配位状態を検討した。赤外吸収スペクトルの測定は KBr 法により、また可視・紫外吸収スペクトルの測定は空気を標準として生成ガラスをそのまま用いて行った。

3 結果および考察

3・1 ガラス化領域

Table I に作製した薄片試料のガラス化・結晶化の判定結果をまとめて示した。Ln₂O₃-SiO₂ 系では Ln₂O₃=20 または 30 mol % 付近でガラスが生成したほか、La₂O₃, Nd₂O₃=60 mol % 組成においてもガラス化した。SiO₂ 単成分試料は熔融することができなかった。これはイメージ炉の光源であるキセノンランプの管球ならびに試料保護管が石英ガラスでできており、SiO₂ 試料を加熱熔融するのに必要な固有吸収波長の光がそれらに吸収されてしまい昇温できないためと考えられる。

Ln₂O₃-Al₂O₃ 系では Ln₂O₃=20 mol % 付近の組成がガラス化した。Ln₂O₃-TiO₂ 系では Ln₂O₃=Y₂O₃ の場合にはガラスが生成せず、La₂O₃, Nd₂O₃=20 mol % 付近の組成がガラス化した。Ln₂O₃-Nb₂O₅ 系でも Ln₂O₃=Y₂O₃ の場合にガラスが生成せず、La₂O₃=20-30, 60 mol % ならびに Nd₂O₃=20 mol % 付近の組成がガラス化した。

Fig. 1. Thermal-image furnace and twin-roller.

Table I. Glass-forming regions in the systems Ln₂O₃-M_XO_Y:
(○) glass, (◐) glass+crystal, (●) crystal.

	Ln ₂ O ₃ mol %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
La ₂ O ₃ -SiO ₂		●	○	●	●	●	○	●	●	●	●
Nd ₂ O ₃ -SiO ₂		●	●	○	●	●	○	●	●	●	●
Y ₂ O ₃ -SiO ₂		●	●	○	●	●	●	●	●	●	●
La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
Nd ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
La ₂ O ₃ -TiO ₂	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
Nd ₂ O ₃ -TiO ₂	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
Y ₂ O ₃ -TiO ₂	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	●	●	○	○	●	●	○	●	●	●	●
Nd ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●
Y ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

超急冷法によるガラスの生成が共晶組成近傍で
おこりやすいことは、従来から種々の二成分系酸化物や二
成分系金属で確かめられている。¹⁰⁽¹¹⁾ Fig. 2 は今回ガラス
化を試みた二成分系の相平衡図に¹²⁾⁻⁽¹⁸⁾ Table I に示した
ガラス化・結晶化の判定結果を併記したものである。
いずれの系でも共晶組成近傍でガラス化しやすいこと
がわかる。これは共晶組成では液相温度が低いために、
ガラス化挙動を支配する一つの因子である液相粘度
(液相温度での粘度)¹⁹⁾ が周辺組成と比べて高くなっ
ていることと関係があると考えられる。

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系において $\text{Ln}_2\text{O}_3 < 20 \text{ mol } \%$ の SiO_2 高含有組成は完全にはガラス化しなかったが、X線回折法によれば $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相が析出していた。相平衡図から融体中に残っている可能性のある未溶融相は SiO_2 であると予想されるのに対し、急冷生成物の結晶相が SiO_2 ではなく $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であったことは、 SiO_2 が融体中に完全に融け込み、冷却過程で再結晶化が起ったことを示すものと考えられる。このように SiO_2 高含有組成で均一なガラスを生成できなかったことは、この組成域に存在する二液相分離と関係があるものと思われる。

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系には, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系と比べて相当広い組成範囲にわたって部分的にガラス化する領域が存在している. これは $\text{YAlO}_3(\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1)$ の融点が LaAlO_3 や NdAlO_3 の融点よりも 200°C 以上低いために液相温度上昇による液相粘度低下の程度が他の二つの系に比べて小さくなっていることと関係すると考えられる.

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系では $\text{La}_2\text{O}_3=20\text{-}30\text{ mol \%}$ 組成以外に $\text{La}_2\text{O}_3=60\text{ mol \%}$ 組成にもガラス化領域が存在した。 $\text{La}_2\text{O}_3=60\text{ mol \%}$ 組成の液相温度は $\text{La}_2\text{O}_3=20\text{ mol \%}$ 組成の液相温度と比べ約 300°C 高く、液相粘度は低くなりガラス化が困難と予想されるが、後述のようにガラス転移温度も約 200°C 高いことから判断すると等温粘度が La_2O_3 高含有組成では高く、そのために液相温度でも粘度が高くなってガラス化が可能となったものと推察される。

$$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 \text{ 系, } \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5 \text{ 系では } \text{Ln}_2\text{O}_3=\text{Y}_2\text{O}_3$$

(c) $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ systems. Fig. 3. Effect of cation radius ratio r_A/r_B on glass formation in $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{RO})\text{-M}_X\text{O}_Y$ systems.

の場合に限りガラスが生成しなかった。希土類イオン La^{3+} のイオン半径は $r_{\text{La}} > r_{\text{Nd}} > r_{\text{Y}}$ の順に小さくなる。二成分系酸化物のガラス化に対する陽イオン半径比(あるいは原子半径比)の効果についてはすでに鈴木らにより半径比が1に近づくほどガラス化し難くなることが確かめられている。²⁰⁾ Fig. 3 は今回ガラス化を試みた二成分系の陽イオン半径を横軸として、ガラス生成系と非生成系を区別したものである。RO- Al_2O_3 系, RO- TiO_2 系 (R=アルカリ土類) の場合についても記しておいた。この図からも陽イオン半径比が1に近い系ではガラスの生成が困難であることがわかる。

3・2 ガラス転移温度

高融点無アルカリ酸化物ガラスは高いガラス転移温度 T_g をもつことが期待される。作製したガラスの T_g を DTA により決定したが、ケイ酸塩系については T_g の検出が困難であった。

Fig. 4 に Ln_2O_3 - Al_2O_3 系, Ln_2O_3 - TiO_2 系, Ln_2O_3 - Nb_2O_5 系のガラス転移温度 T_g , 結晶化発熱ピーク温

度 T_c の組成依存性を示す。予想通り, それぞれの系で T_g は 850°C 以上, 750°C 以上, 700°C 以上の高い温度である。また Ln_2O_3 濃度の増加とともに Ln_2O_3 - Al_2O_3 系では T_g が下降し, Ln_2O_3 - TiO_2 系と Ln_2O_3 - Nb_2O_5 系では T_g が上昇した。

T_g での粘度は 10^{13} poise 程度であることが知られている。作製したガラスの組成による T_g の変化が単調であることは, ある一定の温度における融液粘度の組成による変化が単調であることを示唆している。したがって液相温度が急激に低下する共晶組成では液相粘度が高くなりガラス化を容易にさせるように働くと思われる。

3・3 ガラスの構造

Ln_2O_3 - Al_2O_3 系ガラスにおける $\text{AlK}\alpha$ 線の化学シフトを EPMA により調べた結果を Table II に示すが, シフト量が Al 6 配位をとる α - Al_2O_3 とは大きく異なり, Al 4 配位をとる $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスの化学シフトと一致することから, これらの Ln_2O_3 - Al_2O_3

Fig. 4. T_g and T_c of (a) Ln_2O_3 - Al_2O_3 , (b) Ln_2O_3 - TiO_2 and (c) Ln_2O_3 - Nb_2O_5 glasses as a function of composition.

Table II. AlK α chemical shifts of α -Al $_2$ O $_3$, Li $_2$ O-Al $_2$ O $_3$ -SiO $_2$ glass, Nd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ glasses and BaO-Nd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ glass.

Chemical shift $\Delta\lambda \times 10^4 \text{\AA}$ (AlK $\alpha_{1,2}$, Al metal standard)	
α -Al $_2$ O $_3$	24
Li $_2$ O $\cdot$ Al $_2$ O $_3$ $\cdot$ 4SiO $_2$ glass	14-16
18Nd $_2$ O $_3$ $\cdot$ 82Al $_2$ O $_3$ glass	14-16
27Nd $_2$ O $_3$ $\cdot$ 73Al $_2$ O $_3$ glass	14-16
64BaO $\cdot$ 3Nd $_2$ O $_3$ $\cdot$ 30Al $_2$ O $_3$ glass	14-16

系ガラス (Nd $_2$ O $_3$ =20~27 mol%) 中では Al は 4 配位で存在すると推測される. 希土類酸化物が La $_2$ O $_3$, Y $_2$ O $_3$ である場合にも同様の結果が得られた.

Fig. 5 は Nd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ 系ガラスの赤外吸収スペクトルである. 図中には Tarte による吸収帯の帰属も示してあるが, 上述の化学シフトの結果同様ガラスの吸収ピークの位置が Al 4 配位と一致することから Nd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ 系ガラス中では Al は 4 配位で存在するといえる.

Fig. 5. Infrared spectra of Nd $_2$ O $_3$ -Al $_2$ O $_3$ glasses.

■: Characteristic frequency ranges of some coordinated groups determined by P. Tarte; Al (4) c=condensed AlO $_4$, Al (4) i=isolated AlO $_4$, Al (6) c=condensed AlO $_6$ and Al (6) i=isolated AlO $_6$.

Fig. 6 に Nd $_2$ O $_3$ -TiO $_2$ 系ガラス (Nd $_2$ O $_3$ =15, 20 mol%) の赤外吸収スペクトルを示す. 700~800 cm $^{-1}$ 付近のふくらみは 4 配位 Ti が一部存在することを示唆するものと思われるが, 600 cm $^{-1}$ 付近に吸収の極大があることからこれらのガラス中では 6 配位 Ti が支配的であると考えられる.

3.4 Nd $_2$ O $_3$ 含有ガラスの可視・紫外吸収スペクトル

Nd $_2$ O $_3$ を含有するガラスは Nd $^{3+}$ イオンの 4f 軌道内での電子遷移に基づく光吸収が可視・紫外域に存在

Fig. 6. Infrared spectra of Nd $_2$ O $_3$ -TiO $_2$ glasses.

■: Characteristic frequency ranges of some coordinated groups determined by P. Tarte; Ti (4) i=isolated TiO $_4$, Ti (6) c=condensed TiO $_6$ and Ti (6) i=isolated TiO $_6$.

Fig. 7. Visible and ultraviolet absorption spectra of Nd $_2$ O $_3$ -M $_x$ O $_y$ glasses.

し, 青色に着色する. Fig. 7 に今回作製した Nd $_2$ O $_3$ 含有ガラスの可視・紫外吸収スペクトルを示す. Nd $_2$ O $_3$ -B $_2$ O $_3$ 系ガラスはイメージ炉を用いるつばによる電気炉熔融を行い, 双ローラー急冷法で作製した. これらのガラスでは Nd $^{3+}$ イオンの f-f 遷移に基づく多数の吸収帯が認められる. これらの吸収は基底準位 $4I_{9/2}$ からスピン軌道相互作用によって分裂した 4f 軌道準位への遷移によるものであり, その励起準位の帰属は同図に記した通りである.

d-d 遷移と比べると f-f 遷移は 5s5p 軌道電子の遮

へい効果により配位状態の影響を受けにくく、この図に見られるようにスペクトルは互いに類似している。しかし希土類イオンは錯体を形成すると、自由イオン状態に比べてエネルギー状態を決定するパラメータの一つである Slater 積分が小さくなり、スピン軌道相互作用によって分裂した各 f 準位が低エネルギー側へ移動し、より低波数側に吸収を示すようになる。この効果は Jørgensen によって nephelauxetic 効果と名付けられたもので、 Nd^{3+} イオンと配位子の共有結合性が大きくなるほど大きくなる。今回作製した Nd_2O_3 含有ガラスは紫色を帯びた青色から緑色を帯びた青色までわずかの色調の違いが認められたが、これは Nd-O 結合の共有性の変化に伴う吸収位置のシフトによりもたらされたものであるといえる。

Fig. 8 は $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ ならびに $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ 遷移に基づく吸収のピーク位置の組成依存性を示したものである。各系とも Nd_2O_3 濃度の増大とともに吸収ピーク位置が低波数側にシフトする。また Nd_2O_3 濃度が等しくてもピーク位置は系によって移動する。この傾向は Fig. 7 に示された他の励起準位への遷移に基づく吸収のピーク位置についても認められた。

Fig. 8. Peak position of $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ and $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ absorption transitions as a function of $\text{NdO}_{1.5}$ mol %.

Nd-O 結合の共有性は、ガラスの塩基度の増大に伴って大きくなると考えられる。したがって光吸収ピーク位置はガラスの塩基度によって決まることが予想される。ガラスの平均的な塩基度 A を定量的に表すために Duffy らは次のような半経験式を提案している。

$$A = 1 - \sum_i \left(\frac{z_i r_i}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{r_i} \right) \quad (1)$$

$$r_i = 1.36(X_i - 0.26) \quad (2)$$

ここに z_i は陽イオン i の価数、 r_i は陽イオン i の全酸素数に対する割合、 X_i は陽イオン i の Pauling の電気陰性度 X_i によって式(2)により決められるパラメータである。Fig. 9 にこの式をもとに各組成に対し計算した A を横軸として吸収ピーク位置をプロットした。 Nd_2O_3 を少量含む $\text{CaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスの結果も含めてある。この図から塩基度の増大とともに吸収ピーク位置が低波数側にシフトしており、式(1)によって計算されるガラスの塩基度と Nd^{3+} イオンによる光吸収のピーク位置の間に比較的良好な対応が認められることがわかる。

Fig. 9. Peak position of $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ and $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$ absorption transitions vs. compositional basicity.

なお、ガラスの色調は吸収位置のシフトとともに変化し、吸収位置が高波数寄りにある試料 ($25\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$, $30\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$) では紫色を帯びた青色、低波数寄りにある試料 ($60\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$, $64\text{BaO} \cdot 3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$, $64\text{CaO} \cdot 3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Al}_2\text{O}_3$) では緑色を帯びた青色、その中間にある試料では青色であった。

4 結 論

希土類を多量に含有する高融点二成分系酸化物

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{Ln}_2\text{O}_3=\text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$; $\text{M}_x\text{O}_y=\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5$) のガラス化を、イメージ炉・双ローラー急冷法を用いて試みた。

(1) ガラスの生成は共晶組成近傍で可能であった。

(2) 陽イオン半径比が1に近い $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系ではガラスが生成しなかった。

(3) T_g はいずれの系においても700℃以上の高い温度であった。 T_g の組成変化が単調であることから、共晶組成でガラス化が容易であるのは液相温度が低い分だけ液相粘度が高いためであることが推察された。

(4) EPMA による $\text{AlK}\alpha$ 線の化学シフト並びに赤外吸収スペクトルから、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおいては Al が4配位で存在していることがわかった。また赤外吸収スペクトルから、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系ガラス中では4配位 Ti も存在するが6配位 Ti が支配的であると考えられた。

(5) Nd 含有ガラスの可視・紫外吸収スペクトルのピーク位置は、Duffy らの式によって組成から計算されるガラスの塩基度の増大とともに低波数側にシフトした。吸収位置の変化に伴って色調が若干変化した。

終りに、希土類酸化物試薬を供与された Molycorp 社に謝意を表します。

(昭和59年12月7日 第23回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 今岡 稔, 窯協誌, **71**, 215 (1963).
- 2) L.E. Topol, D. H. Hengensberg and M. Blander, J. Non-Crystalline Solids, **12**, 377 (1973).
- 3) L.E. Topol and R. A. Happe, J. Non-Crystalline Solids, **15**, 116 (1974).
- 4) 穴戸統悦, 岡村清人, 日本金属学会会報, **18**, 740 (1979).
- 5) M.W. Shafer and J.C. Suits, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 261 (1966).
- 6) M.R. Wertheimer, J. Appl. Phys., **44**, 5078 (1973).
- 7) 牧島亮男, 永田達也, 堤 正幸, 下平高次郎, 昭和58年窯業協会年会講演予稿集, p. 361 (1983).
- 8) M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 575 (1982).
- 9) M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 890 (1983).
- 10) T. Takamori and R. Roy, in "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", L.L. Hench and S.W. Freiman, eds., p. 173 (1971) The American Ceramic Society, Columbus.
- 11) 新宮秀夫, 石原慶一, 鉄と鋼, **69**, 1087 (1983).
- 12) N.A. Toropov and I.A. Bondar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, **5**, 740 (1961).
- 13) N.A. Toropov, Trans. Intern. Ceram. Congr., 7th, London, p. 440 (1960).
- 14) 水野正雄, R. Berjoan, J.P. Coutures, M. Foex, 窯協誌, **82**, 631 (1974).
- 15) M. Mizuno, T. Yamada and T. Noguchi, Yogyo-Kyokai-Shi, **85**, 90 (1977).
- 16) 野口哲男, 水野正雄, 工化誌, **70**, 834 (1967).
- 17) J.B. MacChesney and H.A. Sauér, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 419 (1962).
- 18) E.P. Savchenko, N.A. Godina and E.K. Keler, in "Chemistry of High Temperature Materials", N.A. Toropov, eds., p. 111 (1969) Consultants Bureau, New York.
- 19) 大田陸夫, 幸塚広光, 曾我直弘, 窯協誌, **92**, 10 (1984).
- 20) 鈴木健之, セラミックス, **15**, 907 (1980).
- 21) P. Tarte, in "Physics of Non-Crystalline Solids", J.A. Prims, eds., p. 549 (1965) North Holland Pub. Co., Amsterdam.
- 22) 三角省三, 希土類, **3**, 1 (1983).
- 23) J.A. Duffy and M. D. Ingram, J. Inorg. Nucle. Chem., **37**, 1203 (1975).