

ガラス状ホウケイ酸ソーダの粘性

白石 裕* László GRÁNÁSY**

Viscosity of Glassy $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ System. By Yutaka SHIRAISHI and László GRÁNÁSY.

Viscosity of sodium borosilicate glasses has been measured by a newly designed parallel plate viscometer in a range of viscosity from 10^{10} to 10^6 poise in order to compare the network forming ability of B_2O_3 with that of SiO_2 in silicate glasses. The measurements are carried out mainly on the two series of samples, namely, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (10–50mole%) and $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (0–50mole%) systems.

Obtained results are summarized as follows:

- 1) Addition of B_2O_3 into silicate glasses brings about an increase of the viscosity. But the increasing rate of viscosity becomes lower at higher content of B_2O_3 in the glass.
- 2) Activation energy of viscous flow is increased markedly by an addition of 10 mole% of B_2O_3 into silicate glasses. However, it almost remains constant by the further addition of B_2O_3 .
- 3) Addition of larger amount of B_2O_3 causes a decrease of viscosity due to a formation of oxygen three coordinated boron atoms. This situation can be found in the case of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2-50\text{mole}\%\text{B}_2\text{O}_3$ sample.
- 4) The effect of an addition of B_2O_3 on the viscosity increase is nearly the same as that of SiO_2 on the equimolar basis in dilute range of B_2O_3 content.

(Received May 26, 1986)

Keywords: *viscosity, viscometer, glassy state, sodium borosilicate, borate anomaly.*

1. ま え が き

熔融シリケートの性質を融体構造との関連で理解しようとする試みは、Zachariasen, Warren によるシリカガラスのX線回折による研究以来種々試みられ、それらの顕著な成果の一つとして、粘度、電気伝導度、密度、熱膨張率、状態図などを基礎とした Bockris 一派の Discrete Anion Model があることは周知のとおりである。このようなマクロな物性から帰納する手法とは別に、近年分光法的手法を直接メルトに適用して、構造に関するミクロな情報を得ようとする試みもなされており、X線回折、赤外線分光、ラマン散乱などが高温融体の直接測定に適用されている¹⁾。

Fig. 1 は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ メルトに X線回折を適用して得られた構造的知見²⁾のうち、イオン間距離と距離の揺ぎ巾を温度に対して図示したものである。図に示されるように、イオン間距離、 r_{i-j} はほとんど測定温度には独立で、ガラスとメルトの間で差は認められないが、距離の揺ぎ幅、 $\sqrt{(\Delta r_{i-j})^2}$ は明らかに温度に依存し、温度が高くなるほど幅が広がる。すなわち、メルトはガラスよりもイオン間の距離の揺ぎが大きい。とくに Si-Si 間の距離の揺ぎはメルトとガラスで著しく異なるが、Si-Si の距離は単に Si-O-Si の伸縮を通してだけでなく、その偏角の自由度も揺ぎに利いてくることから $\Delta r_{\text{Si-Si}}$ の結果は、当然の帰結であると思われる、Fig. 2(A) は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ メルトの発光スペクトルで、液層厚の異なる発光スペクトルを組合せると表面の影響を打消し、透過スペクトル Fig. 2(B) に変換することができる³⁾。Fig. 2(B) の実線で示すメルトのスペクトル

選鉱製錬研究所報告 第966号 日本金属学会第97回大会 (1985年10月, 新潟) にて一部発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**Central Research Institute for Physics, Hungary, 文部省国費研究留学生

1) 白石 裕, 草開清志, 金子泰成: 日本金属学会会報, 16 (1977), 835.

2) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: 鉄と鋼, 62 (1976), 1493.

3) 草開清志, 白石 裕: 日本金属学会誌, 45 (1981), 250.

ルと破線で示すガラスのスペクトル（室温）を較べると、メルトのスペクトルで波形が全般的にブロードなことから、吸収位置が低波数側にシフトしていることを除けば、両者は非常によく類似している。波形がブロードであることは、メルトの構造がガラスと比較して乱れていることを示し、Fig.1の距離の揺ぎの結果とよく対応している。スペクトルの吸収波数のシフトは、(i) 原子間距離の変化、(ii) 原子間力の低下に帰せられる筈であるが、Fig.1の結果ではイオン間距離の変化はほとんどなく、また測定温度の相異を考慮しても原子間力の変化によるものとして観測されるシフト量を説明することはできない。ラマン散乱の結果からいわれているように^{4)~6)}、シリカ四面体の重合状態の変化を考える必要があるかもしれないが、さらに種々な分光学的方法で検討することが必要である。細かい論議は別として Figs. 1, 2 からいえることはガラスとメルトでは基本構造単位などの相異はなく、時空的にメルトの方が構造の揺ぎが大きい。つまり、メルトとガラスのもっとも大きな差は移動度の違い、現象論的には流動性にあるといえる。

Table 1 にガラスを形成する典型的な酸化物の粘性流動のパラメータを示した⁷⁾。Table 1 の E_a はアルレニウス型の粘度と温度の関係を仮定したときの活性化エネルギーで、Table の値は、いずれも温度の上昇と共に E_a が減少する傾向を示している。この現象は通常の会合性液体の挙動と類似しており、表中の物質が温度の上昇と共に形の小さなものへと変

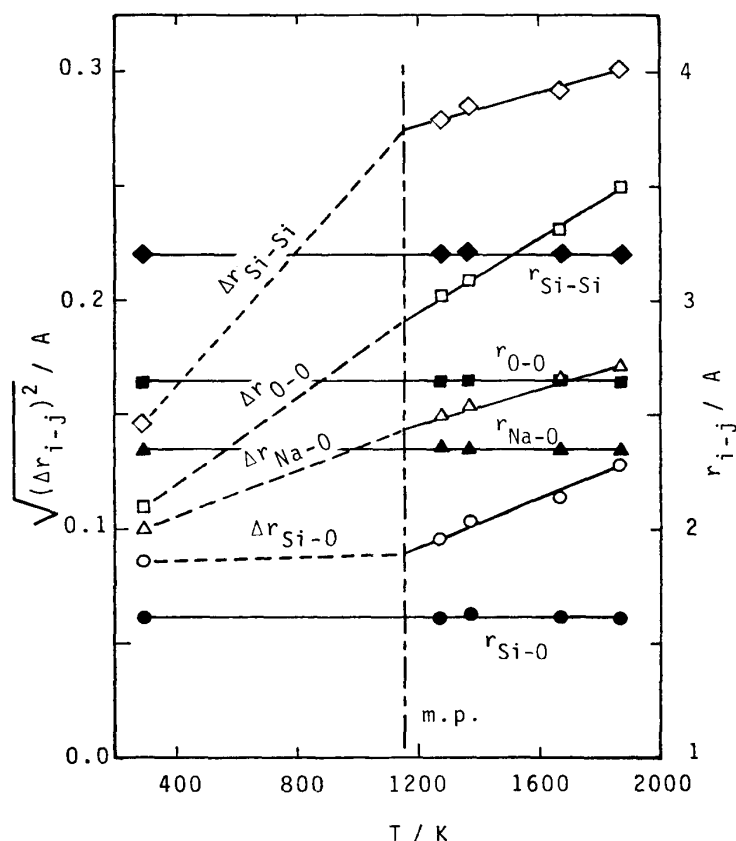


Fig. 1 Temperature dependence of interatomic distances and their root mean square displacements in glassy and molten $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.

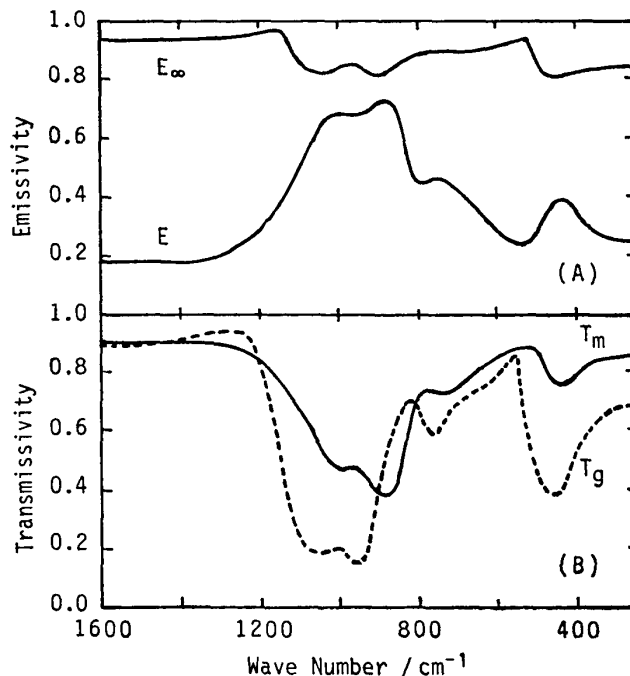


Fig. 2 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ at 930°C ³⁾.

4) Kashio, S.; Iguchi, Y.; Ooto, T.; Nishina, Y.; Fuwa, T.: Trans. ISIJ, 20 (1980), 251.

5) 岩本信也, 梅咲則正, 土肥健二: 日本金属学会誌, 47 (1983), 382.

6) Sharma, S. K.; Virgo, D.; Mysen, B. O.: Carnegie Inst. Year Book, 77 (1977/1978), 649.

7) Mackenzie, J. D.: Modern Aspects of the Vitreous State. I, edited by Mackenzie, J. D., (1960), 191, Butterworths.

Table 1 Flow parameters of network forming liquids⁷⁾.

	As ₂ O ₃	B ₂ O ₃	GeO ₂	SiO ₂
Crystal type	layer	layer	3d network	3d network
M-O bond energy, kcal	110	110	104	106
T_m , °C	309	450	1115	1710
at T_m , η , poise	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁷
E_η , kcal/mole	23	40	180	180
at T_m+200° , η	10 ⁴	10 ³	10 ⁵	10 ⁵
E_η	—	30	160	140
at T_m-200° , η	—	10 ¹¹	—	10 ⁹
E_η	—	80	—	180

化してゆくような流動単位をもっていることを示している。しかし、パラメータ値が異なることから流動機構あるいは流動単位はそれぞれの物質で異なり、その原因は液体構造や結合エネルギーなどの相違に関係づけられるであろう。これらの network former にアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物など、いわゆる network modifier を加えると、それらメルトの粘度は通常 modifier の濃度の増加により単調に減少するが、B₂O₃ 系や GeO₂ 系ではある組成域で逆に粘度の組成依存性が正になる異常現象が知られている⁷⁾。そこでもし、このような network former を2種類あるいはそれ以上含む系にアルカリ金属酸化物を加えてゆくとその粘性挙動はどうなるであろうか？あるいは、シリケートメルト中の SiO₂ を他の network former で置き換えてゆくとき、その粘度の変化は network 形成能の相対的大きさを与えると期待できないであろうか？このような観点から、本研究はガラスとメルトのもっとも基本的な差である粘度をガラス状態からメルトに至る広い粘度範囲にわたって測定し、その間の流動特性を明らかとする目的で計画され、ここでは、その第一歩として測定したガラス状ホウケイ酸ソーダの粘度について報告する。

2. 実 験

2.1 測定方法

高い粘度 (10⁹~10¹³ poise) をもつガラスの粘度測定には "Plate bending", "Fiber extension" などの方法が良く知られており、また <10⁴ poise のいわゆる粘稠液体では "Falling sphere", "Rotating cylinder" などの方法がしばしば利用されている⁸⁾。本研究においては、将来、ガラス状態からメルトまでの範囲にわたって粘度を測定したいので、ガラス状態として 10⁴~10¹² poise を想定する必要があるため、Fontana の推奨する平行板粘度計 (Parallel plate viscometer)⁹⁾を採用した。

粘度, η の円柱状試料を平行平板で狭み、板に垂直に力を加えて試料を変形させると、垂直方向の変形応力, F_1 および水平方向の拡がり変形応力, F_2 は非圧縮性ニュートン流体を仮定して、それぞれ

$$F_1 = -3\eta V(dH/dt)/H^2 \quad (1)$$

$$F_2 = -3\eta V^2(dH/dt)/2\pi H^5 \quad (2)$$

8) Kingery, W. D.: *Property Measurements at High Temperatures*, (1959), John Wiley & Sons Inc.

9) Fontana, E. H.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (1970), 594.

で与えられる¹⁰⁾。ここで、 H は円柱試料高さ、 V はその体積、 dH/dt は試料の変形速度で負号は試料高さの減少を意味する。

いま上部の平板に荷重、 M を載せると、(1)、(2) 式より

$$\begin{aligned} F &= F_1 + F_2 = Mg \\ &= 3\eta V(-dH/dt) \{(1/H^2) + (V/2\pi H^3)\} \\ \eta &= \frac{2\pi M g H^5}{3V(-dH/dt)(2\pi H^3 + V)} \end{aligned} \quad (3)$$

と η が与えられ、試料の初期形状より V は求まるので、 H と t の関係を知れば η が求められる。したがって、平行板粘度計では試料が常に円柱形状を保って変形するかぎり、(3) 式より粘度の絶対値を測定することができる。

Fontana は温度を適当な速さで昇温させ、 H と t の関係を連続的に観測し、粘度と温度の関係を求めることを試み、 $10^9 \sim 10^5$ poise の粘度範囲をほぼ 2 hr で測定できると報告している⁹⁾。しかし、(3) 式から解るように、広い粘度範囲を 1 回の測定でカバーしようとするとはほぼ粘度変化に対応する (dH/dt) の広い変化領域を測定しなければならず、必然的に H および t の微小変化を検出する高感度、高速の測定が要求される。この条件を満たすため、著者の 1 人は直線運動型差動トランス (LVDT) とマイクロコンピュータ (M.C.) を組合せ、前者で測定の高感度化を、後者で高速化を計りほぼ満足すべき結果を得た¹⁰⁾。そこで本報においても、基本的には同様な装置を製作した。

2.2 測定装置

Fig. 3 に測定装置のブロックダイアグラムを示す。LVDT には TRANS-TEK 社製 242-000 型 (直線性範囲 $\pm 0.250''$, 出力 $\pm 4.2V$)、M.C. には富士通信製 FM-8、A/D 変換には東京測器社製データロガー TD-301 型 (10ch, スキャン速度 80 msec/ch)、温度コントローラには真空理工

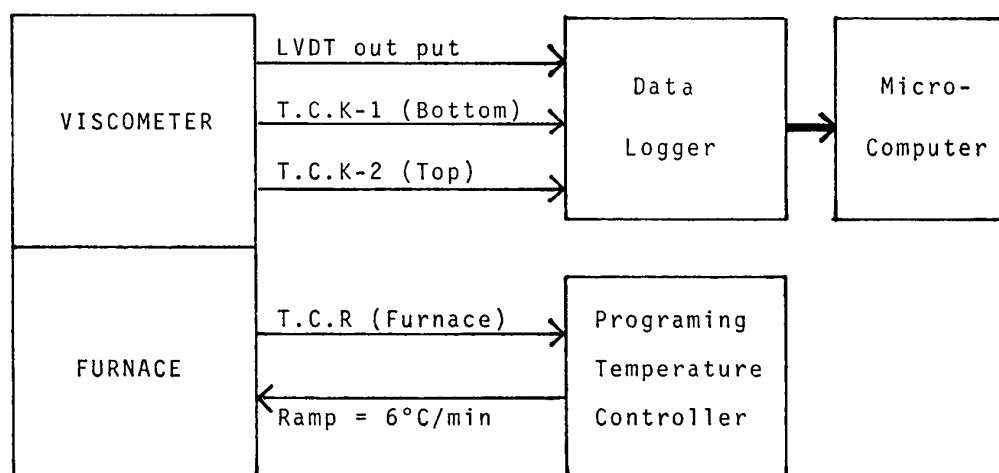


Fig. 3 Block diagram of measuring apparatus.

社製 NES-1型を使用した。試料加熱炉はシリコニット発熱体 8 本を用いた井桁炉で、1 kW 入力で 1000°C 、2 kW 入力で 1450°C が得られる。井桁の内部に SSAH 反応管を挿入し、下部から Ar を流して試料を不活性ガス雰囲気にした。平行板粘度計の詳細を Fig. 4 に示した。粘度計の基

10) Gent, A. N. : Brit. J. Appl. Phys., **11** (1960), 85.

11) 白石 裕, Meister, R. : 選研彙, **38** (1982), 1.

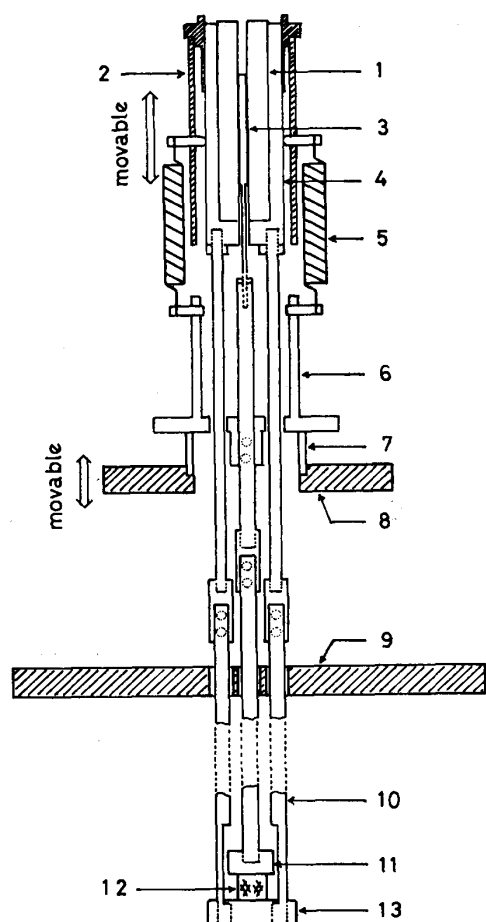


Fig. 4 Schematic illustration of the parallel plate viscometer.

1. LVDT coil; 2. Microscope cylinder; 3. LVDT core; 4. LVDT holder; 5. Spring coil; 6. Load holder; 7. Stopper ring; 8. Mechanical stage; 9. Fixed stage; 10. Connecting rod; 11. Moving plate; 12. Sample; 13. Stationary plate.

静止板、可動板およびそれらに連結する連結棒* は 18/8 ステンレス鋼の同質材料を用いており、その熱膨張は互に打消してしまわずであるが、試料の挿入部分に対応する連結棒と試料の熱膨張の差は LVDT の出力を生じる。また、静止板の連結棒は炉壁に近く、可動板のそれは炉の中心軸にあるため、加熱中、炉壁より炉中心に向う熱流のため炉壁に近い連結棒と炉中心にある連結棒の間に熱膨張の差を生ずる。これらの熱膨張の影響を補正するため、シリカガラス、サファイア (C 軸) を規準としてステンレス鋼の見掛けの熱膨張を調べ、また、連結棒のみの測定も行った。連結棒のみの測定における可動板連結棒 (炉中心に位置) の見掛けの熱膨張を Fig. 5 に示す。理想的には互に打消しあって見掛けの熱膨張がゼロとなるべきであるが、現実には加熱初期に収縮し、ついで $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ から膨張する。再現性は良く、加熱速度 $4\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での測定値は Fig. 5 のようにほぼ同一曲線にのる。この見掛けの熱膨張の振舞いは炉内および炉～棚板

* 上部の Al 棒はほとんど加熱されないので、ここでは問題としない。

準面となる棚板上に正立型顕微鏡のボディを固定し、その鏡筒内に LVDT コイルを納めた LVDT ホルダーを固定した。このホルダーから $4\text{ mm}\phi\times 140\text{ mm}$ の Al 棒および $6\text{ mm}\phi\times 250\text{ mm}$ のステンレス鋼棒 (以下 S. S. 棒と略記) を介して試料を載せる静止板 (Stationary plate) を吊り下げた。他方、試料に変形力を与える可動板 (Moving plate) は静止板と同様 S. S. 棒と Al 棒を経て LVDT コアに接続している。可動板に接続する Al 棒には荷重の受台が固定され、適当な重錘を載せて試料に外力を与えることができるが、この荷重受け台はまた顕微鏡の載物台の上下機構により、可動板のストッパーとしても機能する。なお、荷重受け台はスプリングによって吊ることもでき、必要なときはスプリングの弾性を利用して試料にかかる荷重を試料高さの減少と共に軽減することもできる。

加熱炉は 3 本のガイドボールと 2 ケのカウンター錘により滑らかに上下動する。円柱状に加工した試料を平行板の間にセットし、炉の位置を調節し、所定荷重をかけ、LVDT の初期値を測定し、Ar を流して試料周辺の雰囲気置換してから試料を加熱する。炉の上部は気密ではないが、上蓋を置いて通気抵抗を大きくし、炉内が負圧にならないようにした。昇温と同時に Fig. 3 のブロックダイアグラムのように LVDT 出力、試料の接する平行板面の温度を読みとり、予め指定した温度に達すると、M. C. により、時刻、試料高さ、温度が指定した時間間隔でディスクに書き込まれる。

2.3 予備実験

2.3.1 連結棒の熱膨張

間の連結棒の温度分布の差によると考えられる。この熱膨張に対し補正式を作り、補正した結果が Fig.5の●を結ぶ折線である。M.C. の演算速度とのかね合いで完全にゼロになる補正を施していないが、粘度測定のためには充分である。なお、この補正により、シリカガラス、サファイアの膨張率も妥当な値が得られた。

2.3.2 装置の検定

本研究で組立てた粘度計を検定するため、pyrex 7740 ガラスを測定試料とし、種々な条件で粘度と温度の関係を求め標準値と比較した。すなわち、試料のガラス棒を岩石旋盤で加工し、直径6~10 mm、高さ3~8mm の種々な大きさの試片とし、500~800gの荷重、4~8°C/min の昇温速度で測定した。

測定試料は変形と共に高さを減じ径を増すが、本測定では、試料高さが初期値の1/2となるときで測定を打切っている。これは変形に伴って不可避免的に生ずる非円柱形状の影響を軽減するためである。測定結果の一部を Fig.6に例示した。いずれの試料でも変形の初期に著しく低い粘度値を与え、変形が進むとやがて正常な粘度値を示すようになる。マイクロメータによる変形前の試料形状の測定値と変形挙動を比較してみると、この低粘度を示す原因は測定試料の端面の平行度に依存していることが解った。すなわち、現実の試料端面は多かれ少なかれ互に傾いている。そこでまず、最も試料高さの高い部分から変形が始まり、次第に試料高さを減じてほぼ平均的高さになった時が Fig.6のN点に相当し、以後、試料全体が一樣に変形する。したがって、予め測定試料の形状を丁寧に測定しておけば、棄却すべき変形初期のデータを区別することができる。

Fig.6 に測定された粘度と温度の関係は標準値よりやや低目の値(約95%)を与える。この主要な原因は恐らく試料が変形中に中ふくらみの樽形になるためであろう。したがって、もっと正確な測定結果をうるためには変形範囲を限定して測定すれば良いことになるが、あまり範囲を小さく限定することは他方で本測定法の利点を失うことになりかねない。ここでは、2桁程度の精度でなるべく広い測定範囲をカバーすることに重点を置いた。

2.4 ホウケイ酸ソーダの測定

基準とする $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に B_2O_3 を添加し、そのときの粘性挙動の相違を調べる目的で Fig.7

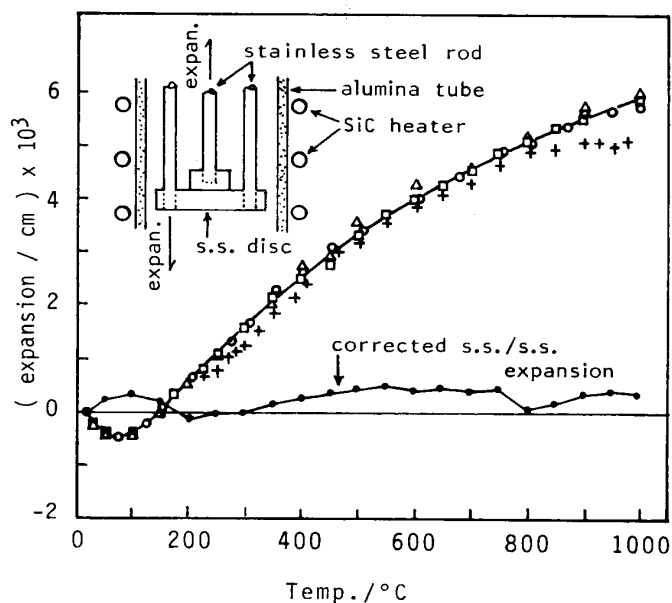


Fig.5 Apparent expansion and its correction of stainless steel connecting rod.

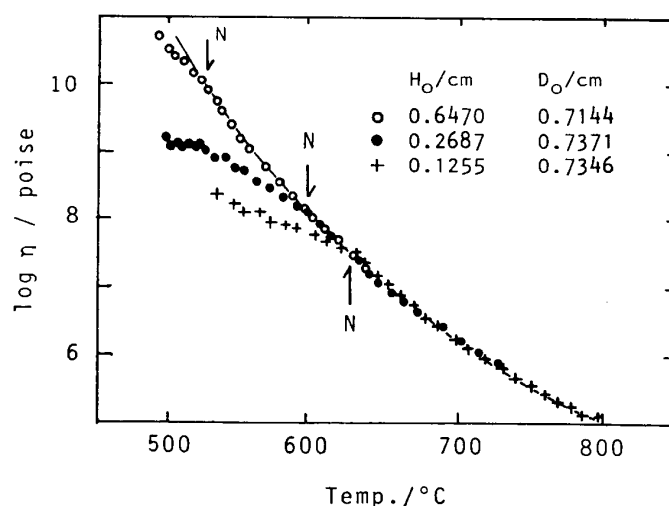


Fig.6 Incorrect deformation of samples at initial stage of measurements.

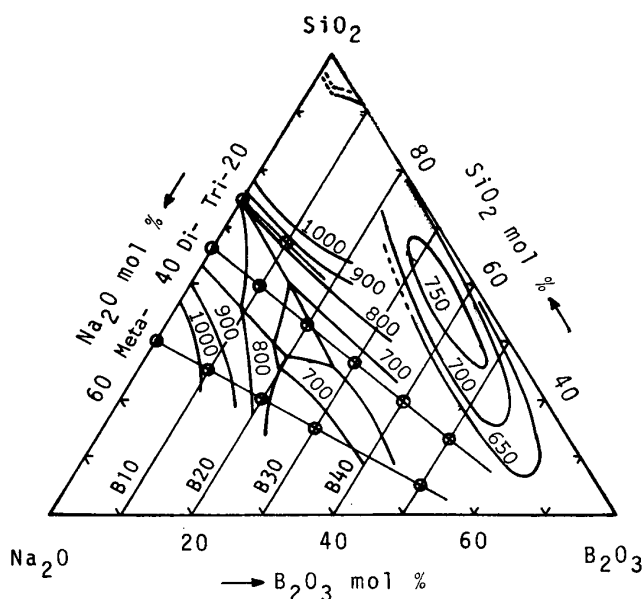


Fig. 7 Composition of the samples. (Melting range is superimposed the diagrams given by G. W. Morey and W. Haller et al. cited from "Phase Diagrams for Ceramists", (1975), Amer. Ceram. Soc.)

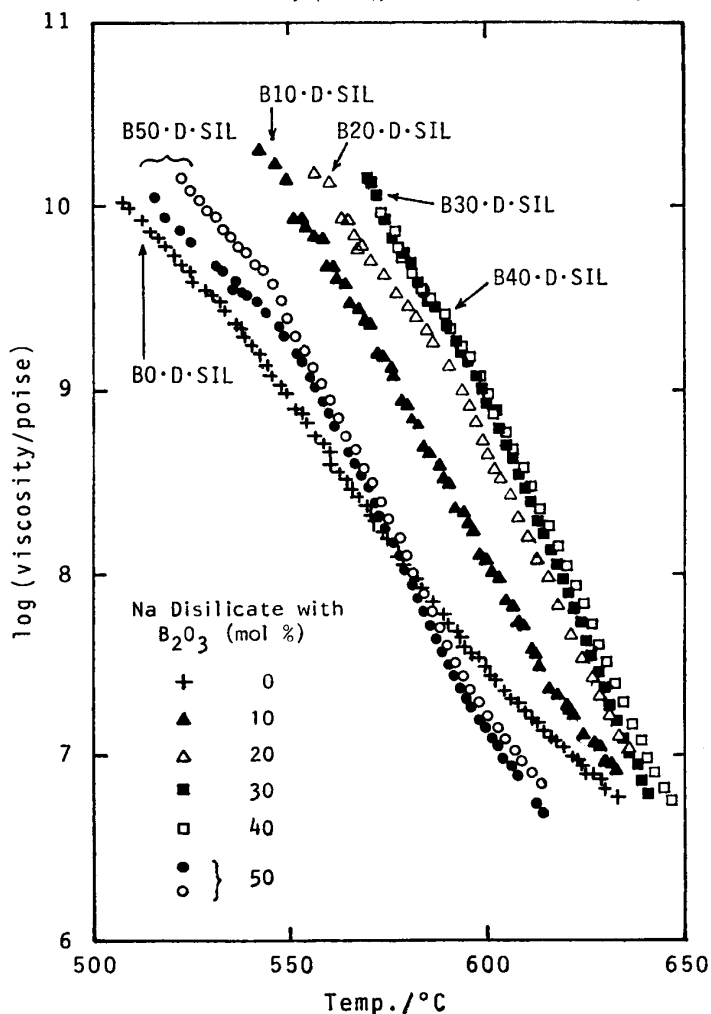


Fig. 8 Relation between viscosity and temperature in $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system.

のように測定組成を選んだ。すなわち、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ に B_2O_3 を最大 50 mol% まで加えたシリーズを主に、一部 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ 系も測定試料とした。試料は $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (半井化学製特級試薬) を加熱脱水し、Pt につぼ中で熔融、銅板上に流して上から別の銅板で押え、約 6 mm 厚さのガラス板とし、このマザーガラスに所定量の SiO_2 、 B_2O_3 を加えて Pt につぼで熔融し、銅鑄型に流し込んで目的組成のガラス丸棒を作った。鑄型は通常 200°C 程度に予熱されており、鑄込んだガラス棒は徐冷するほか、特別な除歪処理を行わなかった。ガラス丸棒を岩石旋盤で加工し適当な大きさの円柱に仕上げて測定試料とした。

測定にはスプリングを用いない最も単純な方法を採用した。試料変形のための荷重は約 800 g、試料形状は $8\text{ mm}\phi\times 5\sim 8\text{ mmH}$ である。試料の上下面を Pt-10% Rh 板で挟み、平行板の間にセット、加熱速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 400°C からデータを採取した。LVDT は $1.3\mu\text{m}/\text{mV}$ の感度をもっており、20 sec 間隔で測定を繰返し、 $4\mu\text{m}$ 以上の変形を観測したときの時刻と試料高さをデータとして取り込む様に設定した。試料の上下の温度差は 400°C 以上で 1.5°C 以内であった。

3. 実験結果と考察

Fig. 8 に $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (以下 D·SIL と表示) に B_2O_3 を添加 (添加モル数を B% で表示) したシリーズの測定結果を、粘度の対数と温度の関係として示した。 B_2O_3 の添加量が増すと、同一温度で比較して、40 mol% までは粘度の高い方向へと変化する。ただし変化する割合は B_2O_3 の添加量が増すにつれて減少し、50 mol% では、逆に減少している。なお、50 mol% の結果については、異なる測定試片についての結果も再現性の例示の意

味をかねて併記してある。測定値の低温側側にスムーズカーブからの著しい外れが見られるが、これらは前節で述べた試料の初期変形の影響である。通常のアレニウス型のように、粘度の対数を絶対温度の逆数に対して図示すると、この温度範囲では直線になる。Fig. 9 に一例として $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2(\text{M}\cdot\text{SIL})$ に B_2O_3 を加えたシリーズの結果を示す。

B_2O_3 を含まない $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の試料は、加熱の途中 400°C 付近で結晶化し粘度を測定することができなかった。低温側での明瞭なアレニウス則からの外れは、試料の初期変形によるものとして除外し、粘性流動の見掛けの活性化エネルギーを求めたが活性化エネルギー、 E_η は B_2O_3 の添加と共に増大している。なお、Fig. 7 では同一温度で粘度の値を比較することが可能であったが、Fig. 8 では同一温度で粘度を比較することが難しい。アレニウスの関係が成立するかぎり、一定温度で粘度を比較することと、一定粘度でそのときの絶対温度の逆数を比較することは等価である。ここでは測定値の信頼性が高い 10^8 poise を選び、対応する絶対温度の逆数 $(1/T)_{E8P}$ を粘度比較のパラメータとして用いる。Fig. 9 に B0 および B10 のシリーズについて $\log \eta$ と $1/T$ の関係を示す。図中、B0・T・SIL は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ を意味する。なお、この図では、明らかに初期変形である測定点は除いている。図に見られるように、B0 シリーズも B10 シリーズも SiO_2 の含有量が多いものほど右に位置し、粘度が高くなっていることを示す。また、B10 は B0 に比較して若干粘度が高い。活性化エネルギーは D・SIL と T・SIL では変化せず^{*)} また、B10 シリーズでも SiO_2 含量によらずほぼ一定である。しかし、B0 と B10 では著しく異なり、10 mol% の B_2O_3 添加により $40\sim 45$ kcal/mol の E_η の増加を示している。なお、Fig. 9 においても同一温度での粘度値の比較は難しく、前述したように同一粘度を与える温度で比較する方が容易で、図には $(1/T)_{E8P}$ の値を示した。図中の値より明らかのように、 $(1/T)_{E8P}$ 値の小さいときが粘度の高いときに相当し、値の大きい方が低い粘度に対応する。

Figs. 7～9 で示されたように、B50・D・SIL の結果を除きいずれも B_2O_3 の添加によってガラスの粘度は増加し、 B_2O_3 は network former として作用している。そこで、 B_2O_3 の network

^{*)} 対応する融体での値は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ で 37 kcal/mol, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ で 40 kcal/mol と報告されており⁷⁾、僅かではあるが、 SiO_2 含量の増加と共に活性化エネルギーも増加している。

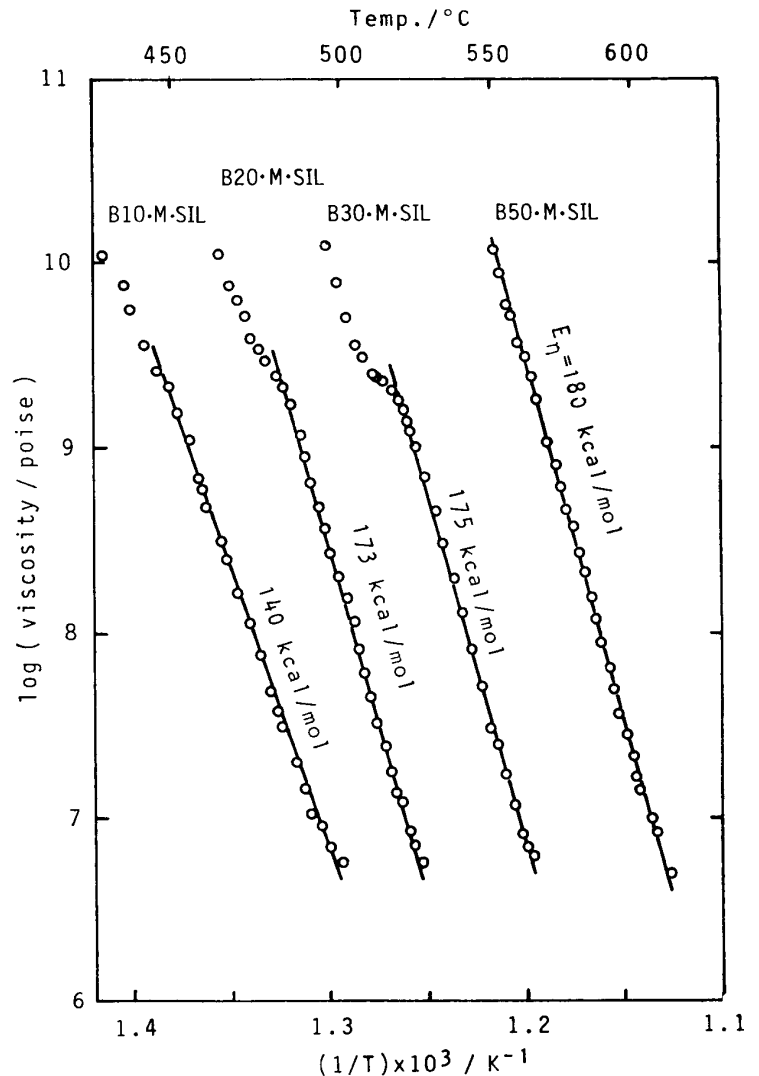


Fig. 9 Relation between $\log(\text{viscosity})$ and $(1/T)$ in $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system.

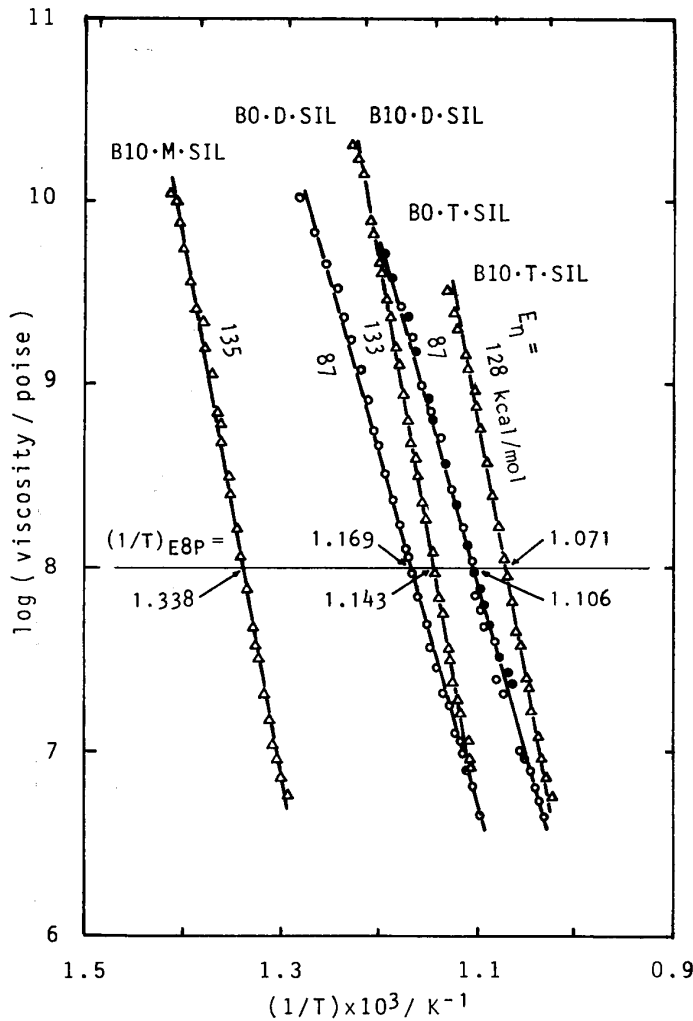


Fig. 10 Effect of B_2O_3 addition on the viscosity of sodium di- and tri-silicate glasses.

former としての能力を SiO_2 のそれと比較するため、パラメータ、 $(1/T)_{E8P}$ を塩基度、 $Na_2O/(SiO_2+B_2O_3)$ のモル比に対して図示したものが Fig. 11 である。図中には比較のため、 Na_2O-SiO_2 系¹²⁾ および $Na_2O-B_2O_3$ 系¹³⁾ の従来の測定値も併記した。図中の実線は Na_2O-SiO_2 系について従来の結果を含めて $(1/T)_{E8P}$ と Na_2O/SiO_2 の関係を直線回帰した結果であるが、図に示されたとおり比較的良好に直線で表わしうる。また点線は Nemilov¹³⁾ による $Na_2O-B_2O_3$ 系の結果を図示したものであるが、Shartsis ら¹⁴⁾ による $Na_2O-B_2O_3$ 系融体の粘度測定結果と良く対応した組成依存性を示している。すなわち、 B_2O_3 に Na_2O という network modifier を加えてゆくと、はじめ酸素 3 配位の B_2O_3 network が壊れて粘度が低下するが、続いて B は酸素 4 配位 (BO_4) となり 4 面体構造の network を作って再び粘度が増加し、おおよそ 20~25 mol % Na_2O の組成で粘度の極大を作り、それ以上の Na_2O 添加で 4 面体構造の network は崩壊し粘度も減少する。Fig. 11 の点線で示した範囲は BO_4 network の形成とそれにつづく network の崩壊に

対応している。

ホウケイ酸ソーダガラスについて行われている従来の研究は、実用上の観点からアルカリ含量の少ない高シリカ組成にはぼかざられており、本研究における組成範囲で直接比較できる研究は少ない。 B_2O_3 の少ない範囲の $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系で今岡らは NMR により BO_3 と BO_4 の存在比を求めており¹⁵⁾、その結果より全 (Si+B) 原子に対する酸素 4 配位する (Si+B) 原子数の比を Fig. 12 のように与えている。図中の鎖線は今岡らの結果に従って本研究の D·SIL シリーズにつき酸素 4 配位の比率を推定したもので、30~40 mol % B_2O_3 で酸素 4 配位の原子数が最大になることを示している。(SiO₄+BO₄) の数が 4 面体 network 構造のパラメータとなると考えると、Fig. 12 の結果は Fig. 11 のガラス粘度の測定結果を定性的によく説明している。また、Nakashima らは $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの高 SiO_2 組成範囲で赤外線透過スペクトルを測定して BO_3 と BO_4 の比を求め¹⁶⁾、ホウケイ酸ガラスにおける分相機構を考察している。その結果に

12) Mazurin, O. V.; Streltsina, M. V.; Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P.: *Hand Book of Glass Data*, Part A, (1983), pp. 270-295, Elsevier.

13) *ibid.*, Part B, (1985), pp. 118-129, Elsevier.

14) Shartsis, L.; Capps, W.; Spinner, S.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36** (1953), 319.

15) 今岡 稔, 長谷川 洋, 浜口晏郎, 黒滝祐幸: 窯業協会誌, **79** (1971), 164.

16) Nakashima, H.; Tsuchihashi, S.; Eguchi, K.: 窯業協会誌, **79** (1971), 173.

よれば $B_2O_3 \leq 30\text{mol}\%$ の範囲で, $R (= Na_2O/B_2O_3) \leq 0.5$ の領域では BO_3 が独占的に Na_2O と反応して BO_4 となり, $R > 0.5$ の領域では Na_2O は B_2O_3 および SiO_2 の双方と同等に反応すると結論している. この $BO_3 \rightarrow BO_4$ の反応が優先的に起る領域を Nakashima らの結果に従い Fig. 11 の横軸に重ね, B_2O_3 濃度によって層別した形で表示した. 例えば, B_2O_3 含有量が $30\text{mol}\%$ であれば B30 としてハッチした $Na_2O/(SiO_4 + B_2O_3) \leq 0.18$ の組成範囲で $BO_3 \rightarrow BO_4$ 反応が優先することを示す. Fig. 11 には同じ関係が B_2O_3 の高濃度領域でも成立すると仮定して, B40, B50 の領域をも書き加えてある. 本研究でこの $BO_3 \rightarrow BO_4$ 優先領域に該当するものは B50・D・SIL のみであり, B40・D・SIL が丁度限界の組成にあることが解る. Nakashima らの結果を引用して本研究結果を論ずるには, 組成が異なりすぎているが, 少なくとも本研究の結果と Nakashima らの結果は相互に矛盾することはない.

以上の状態分析的研究の結果と比較することにより, 本研究の測定範囲では, B50・D・SIL を除き, BO_4 が生成することが明らかとなった. そして Fig. 11 の結果から, B_2O_3 は粘度における SiO_2 当量が 1 よりやや小さいが, 明らかに network former として振舞う酸性成分であるといえる. これは danburite, $CaB_2Si_2O_8$ 中に認められる, BO_4 と SiO_4 の頂点共有構造と同様に, ホウケイ酸ガラス中で共通した 4 面体 network を作っているのであろうが, B^{3+} は Si^{4+} に比してイオン半径が小さく, かつ電荷も少ないため SiO_4 構造中に持込まれた BO_4 結合は, かなり SiO_4 結合より弱いものになることは想像に難くない. このことは Fig. 11 が BO_4 単位で

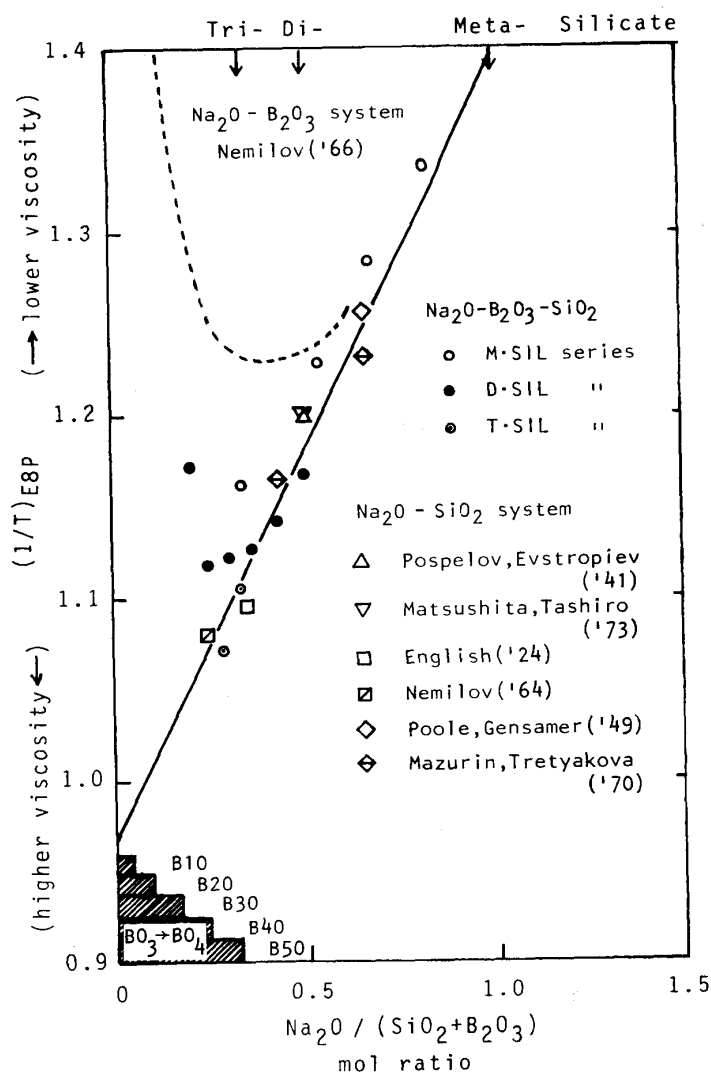


Fig. 11 Change of the flow parameters with tentative basidity.

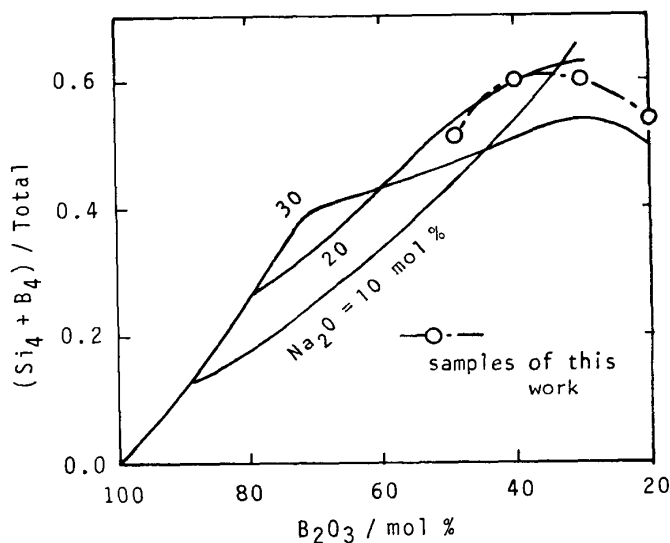


Fig. 12 Atomic fraction of 4-coordinating network atoms in the $B_2O_3-Na_2O-SiO_2$ system¹⁵⁾.

みると SiO_4 の0.5当量以下になっていることと符合する。

一方、スラグ融体において、粘度に影響する成分としての B_2O_3 を、Riboud ら¹⁷⁾は CaO と同じ network modifier として分類し、また Urbain ら¹⁸⁾は Al_2O_3 , Fe_2O_3 と等価な両性成分として取扱っている。本研究における $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスと組成および温度、粘度範囲も大きく異なるので断定はできないが、本研究の結果からは Riboud らの考える modifier としての振舞いを見出すことはできなかった。

4. ま と め

シリケート中での B_2O_3 の network former としての振舞いを調べるため、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに B_2O_3 を添加し、ガラス状態の粘度を平行板粘度計により $10^{10} \sim 10^6$ poise の粘度範囲で測定した。測定は主として $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (0~50mol%) 系および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ (10~50mol%) 系について行った。

測定結果を要約すると次のとおりである。

1) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系では50mol% B_2O_3 の添加まで粘度は単調に増加するが、粘度の増加の割合は B_2O_3 添加量が増すにつれて漸減する。

2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系では B_2O_3 添加量の増加と共に粘度は増加するが、増加割合は漸減し、 B_2O_3 50mol%添加では逆に粘度が低下する。

3) B_2O_3 の添加量が少ない場合 ($\leq 10\text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3$)、粘度に及ぼす B_2O_3 の寄与はモル単位で比較すると SiO_2 とほぼ等価である。

4) シリケートガラスに10mol% B_2O_3 を添加すると、粘性流動の見掛けの活性化エネルギーは急増する。しかし、それ以上の B_2O_3 の添加に対してはそれほど敏感でない。

5) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて従来報告されている NMR, IR などの結果と比較し、 B_2O_3 大量添加による粘度の低下は、酸素3配位の BO_3 が生成するためであると推定された。

本研究を遂行するに当たり、研究費の一部に科学研究費補助金(昭和58年度一般研究(C), 57550412, および昭和60年度特定研究(地球内部), 60221003)の援助を得ました。ここに記して謝意を表します。

著者の1人(L.G.)は日本政府給費研究留学生として本研究に従事する機会を得たことにつき、深く感謝します。さらに著者の1人(Y.S.)は本研究のまとめに当たり、その機会を作りかつ種々有益な討論をして下さった大阪大学溶接工学研究所岩本信也教授に謝意を表します。

17) Riboud, P. V.; Roux, Y.; Lucas, L. D.; Gaye, M.; Fachber. Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung., **19** (1981), 859.

18) Urbain, G.; Cambier, F.; Deletter, M.; Anseaw, M. R.: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **80** (1981), 139.