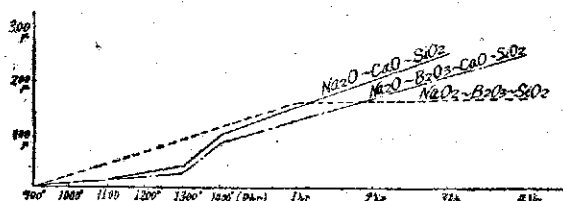


非常に大きいように思われる。第 8 圖及び第 9 圖はこれらの侵蝕層の状態を示す。

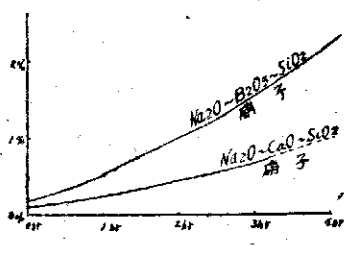
侵蝕層の幅は熔融温度及び時間によつて變化する。第 10 圖にその關係を示す。但し幅の値は侵蝕層の長さ約 1.5cm の部分を任意に 20 箇所測定した平均値である。なおこれと平行して 1400° で坩堝素地から

第 10 圖



第 11 圖

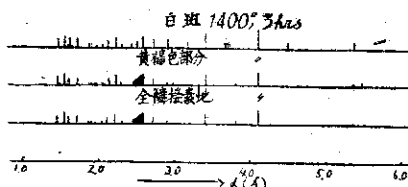
G.1 及び G.2 硝子中に溶解した $Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3$ 量の、時間に対する變化を第 11 圖に示す。



b. 隣接坩堝素地侵蝕層に密着して

隣接した坩堝素地は肉眼的には隣接していない素地と變らないが、例えば G.1 硝子を 1400° で 3 時間熔融した場合に、前述の方法によつて隣接した素地層を取出してこの部分の白斑、黄褐色部分及び隣接素地全體の各 X 線粉末寫眞を撮影すれば第 12 圖のようになる。

第 12 圖



即ち黄褐色部分では、クリストバライトのムライトに対する最強遮折線の強度關係が隣接していない素地中のそれと異つていて、クリストバライトの減少を示しているが、白斑にはこの事實がない。

c. 實驗結果の考察 X 線試験の結果から明かなように、侵蝕層中では熔融硝子の爲にクリストバライトが選擇的に溶解されている。これは珪酸分に富むパイロフィラト假像の方が黄褐色部分あるいはダイアスポア假像に比べて侵され方が激しい前述の鏡檢結果

に對應している。又侵蝕層に隣接した黄褐色部分中のクリストバライト量が、隣接していない素地のクリストバライト量よりも減少していることは、侵蝕層を透して更に坩堝素地の内部に若干の硝子成分が滲透していることを示している。これを要するにパイロフィラト假像の部分は組織が比較的密な爲、内部に硝子融液が滲透することが出来ず、従つて機械的破碎作用には強いが、他方珪酸分が多い爲に化學的侵蝕には弱い。又黄褐色部分は割合に化學的侵蝕には強いが、組織が粗である爲、内部に硝子融液が自由に滲透し得るので機械的破碎作用には弱いことになる。

1400° 以後の時間経過に對する侵蝕層の幅は G.2 硝子よりも G.1 硝子の方が大きい、硝子中への坩堝素地の溶解量は第 10 圖に示すように G.2 硝子の方が大きい。これは硝子の種類によつて坩堝侵蝕の機構が異なることを示しており G.1 硝子に對しては坩堝素地の不均一な溶解が（従つて坩堝素地組織が）、又 G.2 硝子に對しては坩堝素地の均一な溶解が（従つて坩堝素地成分が）侵蝕防止に際して考慮すべき問題となることを暗示している。

要 約

煅燒礬石質坩堝 (900° 燒成) の素地組織及びその燒締め過程を X 線試験、鏡檢及び化學分析によつて精査し、更に同様の方法を用いて $1.0Na_2O \cdot 1.0CaO \cdot 5.0SiO_2$ 、 $1.0Na_2O \cdot 1.0B_2O_3 \cdot 5.0SiO_2$ 及び $1.0Na_2O \cdot 0.5CaO \cdot 0.5B_2O_3 \cdot 5.0SiO_2$ の各硝子をこの坩堝で熔融した際における坩堝素地の、温度あるいは時間變化による侵蝕狀態を追究して、これらの硝子を熔融する際における坩堝の侵蝕機構に論及した。以下にその要約を記す。

1) 煅燒礬石質坩堝の燒締め過程を通じて、坩堝素地は白斑、黄褐色部分及び黒斑の三つの部分から成つており、白斑はパイロフィラトあるいはダイアスポアの各假像、黄褐色部分はシャモットと粘土加熱分解物との混合した部分、しかして黒斑は Fe_2O_3 、 TiO_2 及びアルカリに富む硝子質の部分である。

2) 白斑中のパイロフィラトは 1000~1100° 間でムライト及びクリストバライトに分解する。しかして燒締め温度の上昇するに従つて上記の黄褐色部分から白斑の方へ Fe_2O_3 、 TiO_2 アルカリ等の微量成分の移動があり、白斑中のクリストバライトの量はこれらの成分と結合する爲に減少する。又黒斑は脈狀に發達し

てその数と大きさを増す。

3) 坩堝が熔融硝子と接触する部分には 0.1~2.5 mm の侵蝕層が出来ている。しかして侵蝕層内のクリストバライトは熔融硝子によつて選擇的に溶解され、この状態は侵蝕層に隣接した坩堝素地でも認められる。

4) 侵蝕層におけるパイロフィライト假像は、化學的侵蝕には弱いが機械的破砕作用には強い。一方黄褐色部分はその逆である。又ダイアスポア假像は化學的侵蝕及び機械的破砕作用には強いが、往々ブロックのまゝで溶解硝子中に脱落する。

5) 曹達石灰硝子の熔融に對しては坩堝の素地組織を、又硼珪酸硝子の熔融に對しては坩堝の素地成分を侵蝕防止の際の問題に採り上げねばならぬ。

終りに臨み 本研究に必要な鑛石質坩堝の製作に協力して下さつた 倉山高級耐火物製造所の御好意を感謝致します。又硝子の熔融及び顯微鏡寫眞の作製に當つて下さつた田邊昌之氏及び小坂丈子氏に謝意を表します。

す。

文献及び補註

- 1) 森谷・大河原・橋田：窯協，1950，58，340
- 2) " " " " 1951，53，56
- 3) 素地全體が白色を呈していて肉眼では三つの部分として認められない鑛石質坩堝もある。
- 4) ビンセットで拾い分けた坩堝粉末を仔細に觀察すると三つの部分の丁度中間に當る外見を持つてゐる粉末粒子も相當に多い。
- 5) この結果は、仲井・深見兩氏（工化，1933，36，1456）の實驗結果ともよく一致している。
- 6) 文献 1) で焼締め坩堝素地中の「やゝ褐色を帯びて平滑な感じのする領域」で「パイロフィライトと木節粘土の各加熱分解物とダイアスポアシェードモルフとが相互に種々の割合で半融されて出來た Al_2O_3 質に富む領域と推定」されたものは明かにこの場合の白斑に相當する。
- 7) 文献 1) ではこの部分にムライト及びクリストバライトの廻折線を認めているが、このクリストバライトは侵蝕層を採り出す際にこれと隣接した坩堝素地の少量が混入した爲ではあるまいか。（8/5/51 受附）

硼珪酸硝子の諸性質の基礎研究

山 本 準 之 助・岸 井 貫

（東京芝浦電気株式会社）

A Study on the Physical and Chemical Properties of Borosilicate Glasses

By Junnosuke YAMAMOTO and Tooru KISHII

For Borosilicate glasses B_2O_3 anomalies are often seen. The author made an experiment of transformation point, softening point and chemical durability in the ternary system of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ and expressed them in ternary diagrams.

As the result, it was found that in the transformation points and chemical durebilities B_2O_3 anomaly appeared at the same position, but no anomaly was seen in softening points.

Also he pointed out that in the composition of borosilicate glasses the way of utilization of anomaly differ from each other and hence the composition should be changed naturally in the case of aiming the sealing glasses such as electric bulb glasses or chemical resisting glasses.

結 言

硼珪酸硝子とは曹達石灰硝子の石灰を硼酸で置換したと考えるよりは B_2O_3 を Glass former の一つの Component として取り入れた硝子と考える方が適當であろう。硼珪酸硝子が一般に硬質硝子と呼ばれる所以のものは、その低膨脹性に基く耐熱性及び熔融が一般に曹達石灰硝子よりも 50~100°C 高温であるこ

と、及び化學的耐久性が勝れている爲であつて、硝子自體の硬度の爲でないことは明かである。現在實用にされている硼珪酸硝子はアルカリ量が一般曹達石灰硝子よりも少い。即ち曹達石灰系硝子では特殊なものを除き、そのアルカリ量が 10~22% であるに對し硼珪酸硝子では 4~10% 程度である。しかし硼珪酸硝子はこの様な低アルカリに比して熔融が容易なことも事

實であつて、これは一に硼酸、ひいては B_2O_3 の爲である。次に一般硼珪酸硝子の特長とするものを列挙して見ると (1) 低膨脹性、(2) 低膨脹の割合に熔融し易いこと、(3) 轉移温度が低いこと、(4) 耐熱性の大きなこと、(5) 耐水性が良好なこと、(6) 加工の容易なこと等である。これらの特長を生かして理化學硝子、管球硝子、耐熱硝子管、アンプル硝子、ゲージ硝子、化學工場の配管用硝子管、光學硝子といった方面で用途が擴大されつつあるわけである。しかし、これ

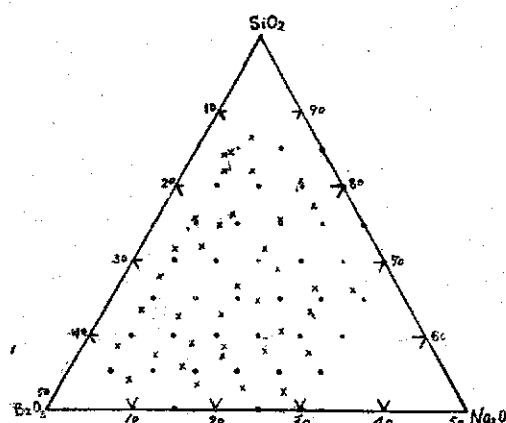


Fig. 1 Melting Schedule, and Analytical Data $\times$ of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ Glasses

らの諸性質の内容を詳細に検討すると却つて硼珪酸硝子の性質として相反する性質が特長となつている場合がある。この具體例は後に述べるとしてこのことは硼珪酸硝子はその目的に應じその酸化物組成は十分考慮されるべきことを示している。筆者はこの索難せる硼珪酸硝子の諸性質の全體の姿を把握する目的でまづその基本型たる $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ の三成分系につき諸性質を廣範圍にわたり調査實驗してこの性質を Ternary Diagram にして示し得る様にすることを目標とした。次に硼珪酸硝子には硼酸異狀現象がつきものである。即ち B_2O_3 のパーセントがある値になると硝子の物理的化學的諸性質に極大又は極小値が現れることであつて、この現象も硝子設計上絶対に看過出来ないことである。結局硼珪酸硝子はその成分如何によりその物理的化學的性質に大差が現れてくるわけであるからなおさらこの硼酸異狀現象は全體の姿として把握される必要があるわけである。

1. 試料作成

試料作成に當つては第 1 圖黑點にて示すが如き熔融計畫をたてなお $\times$ 點はその分析値である。これは SiO_2 50~85%, B_2O_3 5~40%, Na_2O 結局は SiO_2 50%

第 1 表 原料調合表

	精製珪砂	硼酸	苛性灰	硝酸ソーダ	アヒ酸
X-1	1.00	0.208	0.068	0.060	0.010
X-2	1.00	0.331	0.074	0.060	0.010
X-3	1.00	0.504	0.090	0.060	0.010
X-4	1.00	0.630	0.090	0.060	0.010
X-5	1.00	0.815	0.100	0.060	0.010
X-6	1.00	1.030	0.113	0.060	0.010
X-7	1.00	1.284	0.125	0.060	0.010
X-8	1.00	0.104	0.176	0.060	0.010
X-9	1.00	0.229	0.195	0.060	0.010
X-10	1.00	0.375	0.218	0.060	0.010
X-11	1.00	0.505	0.222	0.060	0.010
X-12	1.00	0.680	0.238	0.060	0.010
X-13	1.00	0.833	0.265	0.060	0.010
X-14	1.00	1.123	0.291	0.060	0.010
X-15	1.00	1.413	0.312	0.060	0.010
X-16					
X-17	1.00	0.114	0.295	0.060	0.010
X-18	1.00	0.236	0.320	0.060	0.010
X-19	1.00	0.379	0.348	0.060	0.010
X-20	1.00	0.543	0.378	0.060	0.010
X-21	1.00	0.736	0.410	0.060	0.010
X-22	1.00	0.92	0.451	0.060	0.010
X-23	1.00	1.030	0.501	0.060	0.010
X-24					
X-25	1.00	0.117	0.441	0.060	0.010
X-26	1.00	0.252	0.476	0.060	0.010
X-27	1.00	0.409	0.515	0.060	0.010
X-28	1.00	0.590	0.562	0.060	0.010
X-29	1.00	0.803	0.556	0.060	0.010
X-30	1.00	1.060	0.680	0.060	0.010
X-31					
X-32	1.00	0.124	0.603	0.060	0.010
X-33	1.00	0.269	0.654	0.060	0.010
X-34	1.10	0.435	0.711	0.060	0.010
X-35	1.10	0.643	0.643	0.060	0.010
X-36	1.00	0.884	0.861	0.060	0.010
X-37					
X-38	1.00	0.136	0.812	0.060	0.010
X-39	1.00	0.294	0.861	0.060	0.010
X-40	1.00	0.483	0.944	0.060	0.100
X-41	1.00	0.716	1.040	0.060	0.010

第 2 表 使用原料分析値

精製珪砂	$SiO_2=99.50$, $Al_2O_3=0.08$, $Fe_2O_3=0.04$
硼酸	$B_2O_3=56.3$
硝酸ソーダ	$Na_2O=35.4$ $H_2O=1.10$
ソーダ灰	$Na_2O=55.27$
亜硼酸	$As_2O_3=91.83$ SiO_2 分=5%

5~30% の範圍で各成分につき 5% step でそのパーセントを變化させてある。大體この範圍ですべての實用にされ得る硼珪酸硝子の組成は含まれているわけ

以上についての三成分系についての大體の試料を作つたことになる。少くとも實用珪酸硝子として SiO_2 50% 以下のものはごく少いと考えられる。

次に第1圖に示した試料の各ポイントの調合は第1表に示してある。又、各原料の分析値は第2表にある。大體調合量は各 1.5kg で使用坩堝は徑 12cm, 高さ 18cm の縦型坩堝で G-1 シャモットを使用した高アルミナ質のものである。珪砂は第2表に示す如くアルミナ鐵分の少い精製珪砂を用いた。 B_2O_3 には硼酸, Na_2O 用にはソーダ灰, 泡切用には硝酸ソーダ亜硫酸を用いた。熔融爐は簡單な圓形縦型爐でバーナーを tangential に2本入れてある。しかし熔融温度の高い試料には空氣の代りに酸素を用いた。なお酸素を用いる場合はバーナーはガスと酸素を分けて石英のパイプを用いる方がよい、鐵管でやるとすぐ燃えてしまう。かくして得られた試料は太さ 5mm, 長さ 50mm のムク棒に引き分析測定用に採り、残りは坩堝のまま爐の蓋をして十分徐冷して保存した。以上約 40 試料を分析した結果は第3表に示す。なお表中上段に示す數値は日標酸化物組成である。

この第3表中の Na_2O とは Na_2O と K_2O との合量の意味で、 K_2O は珪砂中より混入したものであるが、その値は3回分離したところ約 0.5~0.3% の値である。次に珪砂と坩堝より混入するアルミナの問題であるが、アルミナはこの三成分系のある場所によつ

第3表 試料分析値及び目標値

No.	SiO_2	Al_2O_3 + Fe_2O_3	B_2O_3	Alk	Total
X-1	85 82.29	0 0.70	10 12.22	5 4.02	99.23
X-2	80 80.50	0 0.70	15 13.20	5 5.04	99.54
X-3	75 73.80	0 1.00	20 20.01	5 4.60	99.41
X-4	80 70.50	0 0.50	15 24.10	5 4.52	99.62
X-5	65 65.9	0 1.00	30 27.82	5 4.50	99.22
X-6	60 61.70	0 0.90	35 32.11	5 4.65	99.36
X-7	55 57.20	0 0.60	40 37.50	5 4.12	99.42
X-8	85 84.70	0 1.00	5 7.97	10 5.89	99.76
X-9	80 78.70	0 1.50	10 9.86	10 8.40	99.46
X-10	75 74.60	0 1.00	15 15.20	10 8.86	99.66
X-11	70 70.20	0 1.00	20 17.50	10 7.84	99.54
X-12	65 68.41	0 1.50	25 21.40	10 7.13	99.84

No.	SiO_2	Al_2O_3 + Fe_2O_3	B_2O_3	Alk	Total
X-13	60 61.10	0 1.00	30 28.20	10 9.39	99.69
X-14	55 55.50	0 1.20	35 33.65	10 9.02	99.37
X-15	50 52.10	0 1.20	40 38.50	10 7.56	99.36
X-16	85	0	0	15	
X-17	80 79.25	0 0.40	5 4.80	15 14.89	99.34
X-18	75 74.50	10 9.75	10 9.75	15 15.10	99.75
X-19	70 71.0	0 0.40	15 13.44	15 15.00	99.84
X-20	65 66.00	0 0.40	20 19.15	15 14.00	99.55
X-21	60 61.00	0 1.40	25 22.90	15 14.00	99.60
X-22	55 56.20	0 1.11	30 28.50	15 12.50	99.31
X-23	50 53.75	0 1.56	35 31.20	15 12.96	99.47
X-24	80	0	0	20	
X-25	75 76.29	0 0.36	5 4.82	20 17.82	99.23
X-26	70 83.30	0 0.36	10 11.49	20 4.34	99.49
X-27	65 68.00	0 0.46	15 13.39	20 17.80	99.59
X-28	60 64.00	0 0.35	20 17.80	20 17.50	99.65
X-29	55 56.82	0 1.20	25 24.99	20 16.56	99.57
X-30	50 52.09	0 0.60	30 30.55	20 16.00	99.24
X-31	75	0	0	25	
X-32	70 55.30	0 1.00	5 25.71	25 17.08	99.09
X-33	65 65.62	0 0.14	10 10.32	25 23.42	99.50
X-34	60 60.20	0 0.34	15 16.80	25 22.49	99.81
X-35	55 56.60	0 0.60	20 20.45	25 21.70	99.35
X-36	50 51.75	0 0.40	25 25.40	25 21.80	99.35
X-37	70	0	0	30	
X-38	65 65.19	0 0.32	5 5.75	30 27.90	99.16
X-39	60 61.00	0 1.00	10 12.32	30 24.44	99.76
X-40	55 56.45	0 0.50	15 15.22	30 26.99	99.16
X-41	50 51.51	0 0.23	20 20.56	30 26.72	99.07

ては極めて重要な意味を持つてくるのであるが何はともあれアルミナの混入は好ましくないもの前記の粘

土性耐火坩堝ではどうしてもそれを防ぐことは困難である。左様な意味からも白金坩堝を用いるのは望ましが高價につくことと、試料が少いこと、又熱傳導度が良いので對流が起らず、均一熔融が困難になり數回試料を粉碎再熔融しなおさねばならなくなること等により白金坩堝使用は見合せた。筆者としてもこの實驗はこの三成分についての比較的大きな變化の工合を把握するのが目的であるので、一般坩堝を使用したわけである。従つて分析の結果 Al_2O_3 の量は一定せず困つたが Al_2O_3 1.5% 以上になった場合は採用せず熔融をやり直した。次に No. 5, 6, 7, 14 の様に高硼酸低アルカリの部分の試料は所謂 Separations を起し易い部分なので試料を糸に引いた場合節が出易い。これは硼硅酸硝子としての一つの特長であつてどうしても止むを得ないことであろう。測定用試料作成にも困難したわけである。この點に關して後述する豫定であるが、この種の成分の硝子は熔融に際し低膨脹の割合には如何にも熔け易い様に見えるが、成品にして見ると筋、ブツが出易く、結局大局から見ると使い難い硝子なのである。

II. 熱膨脹係數(α), 轉移溫度(T_p), 軟化頂點(S_a), 軟化溫度(S)について

熱膨脹測定は一般に用いられている示差熱膨脹計 (Differential Dilatometer) を用いた。鏡脚距離 2 mm, スケール鏡間の距離 1m, 標準石英の膨脹係數 $5.7 \times 10^{-7} \text{cm}$ 溫度上昇速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 溫度測定範圍は 100°C より屈服するまでである。試料の徐冷は十分行つた。もし徐冷不十分の場合は轉移溫度の手前で膨脹曲線は一旦凹になるのですく分る。これも硼硅酸硝子の特長である。しかしこゝで問題になるのは加熱速度の問題で、 $10^\circ/\text{min}$ では少々早すぎる様である。加熱速度による膨脹係數の變動については筆者らはまだはつきりとしたことを云えるまで行つていないが轉移溫度や軟化頂點は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度の場合と比較試験したところ約 10°C 高い値になつた。従つてこれらのデータはこの様な意味で考へて載きたい。

次に轉移溫度は異狀膨脹が特に始りかけた時の溫度とした。これは膨脹曲線上で決定するのは不正確を免れ得ないのでオリジナルの測定値より決定した。轉移溫度の測定値はかなり變動するものであると云われているが、實驗操作及び試料の諸層屋が同じならばかなり正確で $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に入つてゐることを認めた。軟化頂點 (又は屈服溫度とも云う) については、これ

こそ變動し易いものであるのと、あまり物理的意味も少いのので單にデータを示すに止めたい。しかし、これらの三成分系の硝子試料について熱膨脹曲線を詳細に検討すると、低温より轉移溫度までの直線膨脹の部分はさて置き、それ以後の異狀膨脹の部分と硝子の酸化物組成との間には、何等か系統的な關係がある様に思われる。しかし、これが解明にはなかなか複雑であつて、異狀膨脹以後の伸びの高さ、轉移溫度と軟化頂點との溫度間隔、異常膨脹部分の線膨脹係數等の要素が

第 4 表 線膨脹係數, 軟化頂點, 軟化溫度, 轉移溫度實測

試料 No.	α	S_a	S	T_p
X-1	32	700	845	540
X-2	33	695	811	510
X-3	38	685	786	520
X-4	38	680	760	480
X-5	43	660	739	460
X-6	44	650	725	430
X-7	52	610	690	430
X-8	40	705	872	600
X-9	52	675	799	580
X-10	57	655	771	580
X-11	51	630	761	550
X-12	44	610	743	510
X-13	60	585	739	510
X-14	58	625	700	480
X-15	48	600	719	450
X-16				
X-17	79	610	731	510
X-18	81	630	732	570
X-19	78	640	728	570
X-20	80	640	725	60
X-21	79	630	702	560
X-22	74	600	685	510
X-23	73	585	672	510
X-24				
X-25	91	560	775	500
X-26	32	695	844	560
X-27	94	630	714	560
X-28	95	640	706	570
X-29	88	630	690	580
X-30	89	610	668	510
X-31				
X-32	87	620	684	560
X-33	115	570	656	470
X-34	107	508	662	510
X-35	103	640	670	550
X-36	102	610	662	550
X-37				
X-38	129	550	623	450
X-39	136	515	637	440
X-40	157	580	630	510
X-41	117	580	636	510

考えられるが、この際は扱わぬことにするが、少くとも No. 1~No. 7 のシリーズでは、即ち Na_2O —5% 一定にして B_2O_3 増加, SiO_2 減少する場合は第2圖に示す様な系統的な現象が見られるわけである。

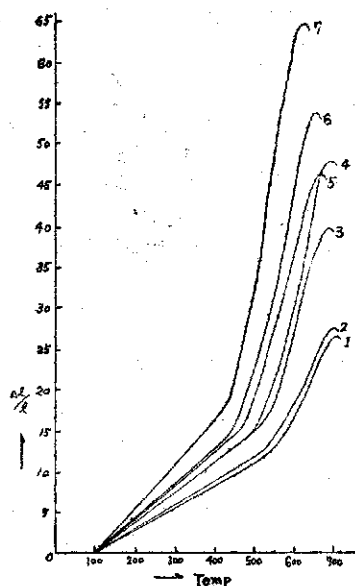


Fig. 2 An Example of Expansion curves of Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 Glasses

軟化温度の測定は米國で Softening Point 呼ばれている點に當るわけであるから 0.5mm の棒が自重で 1mm/min の速さで伸びる温度である。従つてこれは熱膨脹とは別に測定した。この軟化温度の測定は比較的正確で、誤差は 4°C 以内に入っている。以上の諸測定データは第4表に示してある。

III. 轉移温度及び軟化温度の Anormally について

上記の諸データより Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 の三成分系についての等温曲線を描くことが可能になる。かくして得られた轉移温度の等温曲線は第3圖に示す。これによれば SiO_2 —Q Line に沿つて著しい Anormally が現れている。 SiO_2 —Q Line に轉移温度の Maximum があるわけである。つまりこれは SiO_2 のパーセントが一定ならばアルカリははある程度多くなる程轉移温度が高くなることを示している。又この三成分系について轉移温度の低いことを望むならば高硼酸低アルカリということになる。事實管球硝子等では Sealing, Annealing が非常に嚴重な爲比較的除張が容易で、又加工中危険な歪の入ることの少い低轉移温度、低膨脹

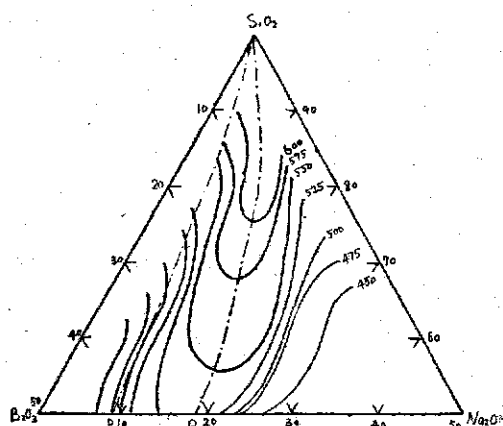


Fig. 3 Isothermal Curve of Transformation Point in Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 Glasses.

硝子が用いられているわけである。大體大抵のこの目的の硼珪酸硝子は Na_2O 4~7%, B_2O_3 9~25% 残りは SiO_2 程度の範囲に入っているのもこの爲である。なお同圖中 SiO_2 —P 線は熱膨脹係数 minimum の線である。

軟化温度については轉移温度と同様にこの三成分系についての等温曲線が引けるわけである。その結果は第4圖に示す。なお遅れて述べるのであるが、これら

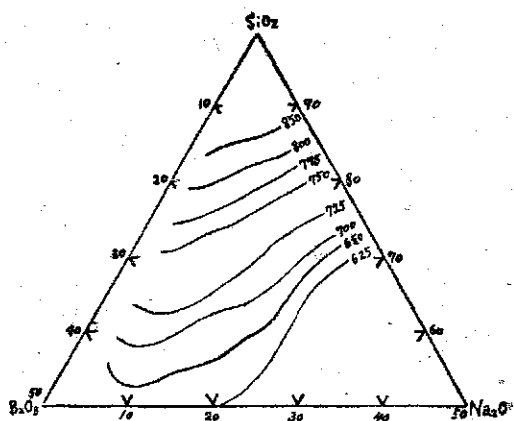


Fig. 4 Isothermal Curve of Softening Point in Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 Glasses

の Ternary Diagram に plot する場合 B_2O_3 と Na_2O の値によつて plot したのであつて、 SiO_2 この値は結局混入された Al_2O_3 及び Ig. loss の合計が示されていることになるので、その點御承知置願いたい。この第4圖には3第圖で示された様な著しい Anormally は見出されない。これは極めて注意すべき問題である。このことは恐らくこの三成分系の温度と粘度とに關係した現象であらうという考慮の下に筆者らは各成分につき粘度の數點の實測と電氣傳導度の實測値より

1100°C より 500°C までの粘度曲線を得た。これより判別すると軟化温度附近では Anormaly が出来ないことはこの $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の粘度の温度特性上當然であることが確められた。しかし粘度のことについては別の機会に詳細に述べるとして今回は觸れないでたゞ以上の事實があるということに止め度いと思う。

IV. 耐水性の Anormaly について

筆者らは前記試料を用いて耐水性（化学的耐久性）を測定した。測定方法は American Ceramic Society No. 1 methode によつた。この方法は 40~60 メッシュの粉碎試料を N/50 の H_2SO_4 酸性中で 90°C で 5 時間加熱した後液が酸性の場合は NaOH で、試料硝子の耐水性が悪く液がアルカリ性になった場合は HCl で滴定して溶出 Na_2O を mg で算出したものである。耐水性の試験法は無数にあつて何れるの採用するかについて困惑するものであるが、筆者らの場合は以前よりこの方法を實用硝子に適用して比較的無難な結果を得ているので採用したまでである。少くとも文献によつても比較的 personal error の少ない方法であると思う。かくして得られたデータを三成分系圖に

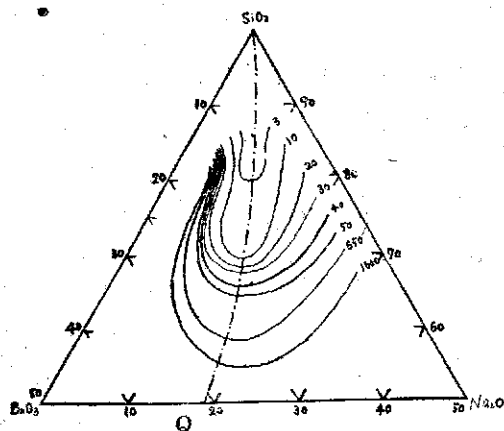


Fig. 5 Chemical Durability Diagram of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses

plot して等溶出アルカリ曲線圖を描くと第5圖の如くなる。この圖に示される Anormaly は第3圖に示す轉移温度の Anormaly とほとんど同位置に現はれている。これも極めて注意すべきことと思う。なおこの三成分系について Dimbleby, Turner¹⁾も Na_2O 10%, 20% につき SiO_2 を B_2O_3 で置換した場合の耐水性を發表しているが、方法が違つてゐる爲に直接その測定値は比較出来ないものの傾向は大體において一致している。

V. 結 論

以上この $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の三成分系についての線膨脹係、數轉移温度、軟化温度、耐水性についての全體的な Anormaly の様相が得られたのであるが、これらの諸性質より總合的に考えて見ると、硼珪酸硝子はその使用目的に應じて前述せる如くその酸化物組成は十分（組織的に）考慮されるべきであるということが分る。化学的耐久性に重點を置いた硝子と、加工除歪に重點を置いた硝子では自らその組成は違つたものになつてくるであろう。つまりこの二者は SiO_2-Q Line, SiO_2-P Line の二つの Anormaly Line によつて代表されるものであつて前者は轉移温度は比較的高いが後者は低い。しかし、後者は化学的には一般曹達石灰硝子よりもまだ抵抗性が弱いといった相反する性質になつてゐるわけで、この二者を併立されることは困難なことであろう。後者が如何に耐水性が悪いかについては Vycor Glass の原型となる硝子組成は SiO_2-70 , B_2O_3-25 , $\text{Na}_2\text{O}-5$ であることを見ても納得出来る。これらの硝子は大體線膨脹係数が最小の Anormaly (SiO_2-P) 線にあるのである。この SiO_2-P Anormaly Line については筆者として試料の Al_2O_3 の量が十分押えられなかつた爲に十分研究することは出来なかつたが、その點について安部氏²⁾が述べられているが分相し易い Maximum 線上にあることも注意すべきことである。これに反し前者の轉移温度及化学的耐久性 Maximum の SiO_2-Q 線上の硝子は轉移温度は高いという缺點はあるものの一般に硝子としては安定で節、筋の出方が少いし、化学的にも強く分相の心配も少い。Pyrex 硝子はすべての特長を有するあまりにも有名な硝子であるが、これは今述べたこの三成分系において相反する二つの Anormaly Line によつて代表される特長を出来るだけ近づけて、それらを出来るだけ生すべく考えられたものであらうと思われる。つまり線膨脹係数 Minimum Line 即ち SiO_2-P 線と筆者が述べた轉移温度、耐水性の Maximum Line (SiO_2-Q 線) が近づくのは、結局 High Silica に持つてゆくより仕方がない。そうして B_2O_3 と Na_2O の Ratio を適當に選んで、この二つの Anormaly Line の間の適當な位置に置いたわけである。他方適當量の Al_2O_3 を導入して化学的耐久性を補強し、その他の性質をも同時に向上させてゐるわけであらう。以上筆者らの測定したデータを基礎として硼珪酸硝子の硼酸異狀現象の全體的姿を三角圖に示し、硼珪酸硝子の酸化物組成としてのあり方について所見を述べた次第である。

なおこの研究に當り安部氏、新庄氏の指導を得たことを心より謝する次第である。

文 献

- 1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の蒸 膨 脹 係 数 及 移 温 度 の

Data としては

- A) A. Causen, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, 12, 169, 1928; 3, 238, 1919; 4, 115, 1920; 5, 121, 1921; 5, 183, 1921
 B) S. English, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*,
 C) R. Wenig, E. Zschimmer, *Sprechsaal*, 62, 855, 874, 889, 1929
 D) G. Gehlhoff, M. Thomas, *Lehrbuch. tech.*

Phys., 3, 756

- E) E. J. Gooding, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, 18, 32, 1934
 F) 文中の 安部俊夫, 窯協, 12月, 昭和25年
 2) 化学的耐久性に關しては
 A) V. Dimbleby, M. Parkin and W. E. S. Turner¹⁾ 文中, *J. Soc. Glass Tech.*, 13, 248, 1929

硼珪酸ガラスの構造

安 部 俊 夫

(東京芝浦電気株式会社マツダ研究所)

The Structure of Borosilicate Glasses

By Tosio ABE

In the author's previous paper, it was stated that due to the disposition that the cations of the modifying oxide do not approach to each other, atomic groups denominated as xy_4 are formed in glasses containing B_2O_3 at the viscosity of about 1.5×10^{12} poises, i.e., near the contraction temperature of the glass. In this paper, further considerations concerning the xy_4 -group formation in borosilicate glasses are given from the point of view of the ionic refraction of various oxygens in sodium borate glasses.

It is deduced that the B-O bonds in the BO_4 tetrahedron which is located in the central part of the xy_4 -group is very strong, and this tetrahedron is formed at the expense of the loosening of the B-O bonds in the BO_3 triangles around it, i.e., these BO_3 triangles are unstable in comparison with those in the normal state. Accordingly, the predominance in number of the atomic groups xy_4 in comparison with other groups such as xy_3z , xy_2z_2 , xyz_3 , or xz_4 , where x, y, and z represent BO_4 tetrahedron, BO_3 triangle and SiO_4 tetrahedron, respectively, is explained.

When the Na_2O content in the sodium borate glass is increased above 0.167, Na ions begin to cut the E-O bonds around xy_4 -groups, and as the result, the unstable BO_3 triangles around BO_4 tetrahedron must be stabilized to some degree. It may be supposed that these Na ions should then be trapped in deep potential holes on cutting off the E-O bonds. These Na ions should not be so free as those added later, and they may be regarded as the so-called "enclosed" Na ions.

It may also be supposed that for each one xy_4 -group, one Na ion could be the "enclosed" ion, i.e., free Na ions should begin to be produced at the composition $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ or 28.6 mol% Na_2O . Thus the location of the maximum transition temperature curve in the ternary diagram $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, and the stability of the network of borosilicate glasses are discussed.

I. 緒 言

著者は前に⁽¹⁾ B_2O_3 を含有するガラス中では修飾酸化物の陽イオンが互に近接し難いことに基き粘度 1.5×10^{12} poises の附近、即ちガラス屈伏點に近い温度で BO_4 四面體の角頂を共有して4ヶの BO_3 三角形がつながっている xy_4 と名づけられる原子集團

が形成せられること、この原子集團の形成によつてガラスの熱膨脹係數は小となり、一方 SiO_2 と B_2O_3 との分子比が3:2より大きいガラスでは、この集團の形成に伴つてガラスが必然的に SiO_2 にとむ部分と、 Na_2O と B_2O_3 とにとむ部分との2相に分離し、そのためにガラスの轉移點は下降し屈伏點は上昇すること