

# ガラス化の条件について

—主として硼酸塩ガラスに関して—

今 岡 稔

## 1. 序 言

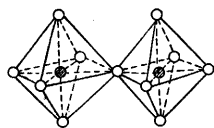
いわゆるガラスの主原料は珪砂  $\text{SiO}_2$ 、石灰石  $\text{CaCO}_3$ 、ソーダ灰  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で、ソーダ石灰ガラスと呼ばれ窓ガラスや普通のガラス器具に使われている。しかし用途によって特別な性質が要求されるため、ガラスの成分もいろいろ変わってくる。例えば化学的に、あるいは熱的に強いガラスが要求される場合すぐ考えられることは、ソーダ  $\text{Na}_2\text{O}$  分を少なくし、珪酸  $\text{SiO}_2$  分を多くすればよいということである。しかしそれでは溶融温度が高くなり過ぎるとか、あるいはガラスが失透するとかのために、ガラス構造の上では珪酸と同じ役割を演じ、しかも溶融点はずっと低い硼酸  $\text{B}_2\text{O}_3$  を使い、珪酸の1部を置換えてゆくとか、またガラスが失透しないためにいろいろな成分を少量ずつ加えるといったことがなされる。また光学用のガラスで高い屈折率が要求されれば、 $\text{CaO}$  の代りに分子量の大きい  $\text{BaO}$  とか  $\text{PbO}$  を多量使うといった具合である。このようにガラスの組成は類似した他の成分で置換してゆくことができるし、また多くの場合ガラスの性質は成分の性質を平均したものに近いので、あるガラスを基礎にしてその組成をいろいろ変化させて目的に適ったガラスを見付けてゆけばよいわけである。しかしそれにも限度があって、最近は全く新しい系統のガラスが着目されつつある。ランタン、トリウム、タンタル、タングステン等の酸化物を含み、珪酸はぜんぜん含まない硼酸系の光学ガラスなどはこうした意味の新しい組成のガラスである。

さて、このような新しいガラスの研究の基礎になるものは、多くのガラス成分についてそれがどんな組成範囲でガラス化するかといった実験データであろう。その一端として当研究室で硼酸塩系のガラスについて硼酸を含む3成分系を作ってその約250種ほどガラス化範囲を調べてみた。それによって各種の酸化物がガラス化にどのような役割を演ずるかが大体解ってくる。しかしこの種のデータは数限りなく必要であるので、一方ガラス化条件に関する法則といったようなものも当然必要である。こうした面での知識も個々的には相当蓄積されているが、広範囲にわたって適用性をもつようなものは、恐らく1932年に提出された Zachariasen のガラス化条件に関する法則を第一にあげねばならないであろう。しかしこの問題はガラスの構造の問題とも密接な関係があ

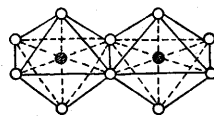
り、ガラス構造に関する知識のその後の発展は必然的にガラス化条件についてのより深い理解を与えてきている。そこで硼酸塩系のガラス化範囲についての実験データを基礎として、ガラス構造を考えに入れて、ガラス化条件についての法則性をもう少しつきつめてゆきたいと考えた。またそれが新しいガラスの領域を開拓してゆく上に、何らかの指針を与えるものともなれば、と思っただからである。

## 2. Zachariasen の法則

Zachariasen の法則は単成分系のガラスと多成分系のガラスに関するものとの2つに分れているが、前者が重要である。いま問題にしている酸化物を  $\text{A}_m\text{O}_n$  とすれば、それが規則正しい配列をとる時、Aの周囲には幾つかの酸素イオンが対称的に配列し、また酸素の周りにも幾つかのAイオンが配列しているのが普通である。もしAを中心にして考えるならば、それを取巻いている隣接



(a) 正八面体共通酸素1個



(b) 同上共通酸素2個

第1図 酸素多面体

酸素イオンは多面体を形成し、酸素イオンがその頂点を占めていると考えることができる。また今のAイオンの隣りのAイオンについて同様な多面体を考えるならば、その頂点酸素の中にはそれぞれ2つの多面体に共通したものが幾つか含まれている。(a) および (b) 参照。) ところでこの  $\text{A}_m\text{O}_n$  がガラス化する

条件としては、(i) Aイオンを中心とする2つの隣接する多面体の間に共通である酸素イオンの数は1をこえないこと ((a) 参照)。 (ii) Aイオンに対する酸素の配位数は2であること。 (iii) 中心原子Aの酸素に対する配位数は具体的に言って3か4であること。 (iv) またこの  $-\text{A}-\text{O}-\text{A}-$  結合からなる連続構造は3次的であること、があげられている。この Zachariasen の法則の基礎をなすものは Pauling の複雑なイオン結晶の構造決定の原理であって、それに空隙の多い構造であるための条件でつけ加えられているとみることもできる。確かに空隙の多い構造は原子の配列が崩れやすい要因ではあるが、そうした幾何学的条件以外に結合自体の性質にも重大な関係のあることは疑う余地がない。それにもかか

わらず Zachariasen の法則はかなりよく事実と一致するし、またガラスを結晶の面から延長して考えてゆく場合の最も重要な足掛りでもある。したがってこの法則の中には結合の性格を決定しているような要素が自然に含まれているとみることができる。

さて、Fajans によればガラス構造を作るのは mixed bond<sup>1)</sup>であるという。確かに共有結合特有の方向性と、イオン結合の無方向性の中間にあってはじめて、ガラスのような空隙の多い、同時に配列の乱れた構造が可能になることがうなづける。ところで結合が共有結合であるかイオン結合であるかということは、いろいろな面からいうことができるが、いま化合物を酸化物に限定して結合原子価の面からみてゆくならば、共有結合の場合結合原子価は2価で分子状のものが普通である。一方イオン結合の場合は大体 $\frac{1}{2}$ 以下が普通で、結合原子価の点からも結合の性格がかなり明瞭にうかがわれる (第1表

第1表  $A_mO_n$  酸化物の配位数

イオン	Li	Na	K	Rb	Cs	
Aの配位数	4	4	4	4	3	
Oの配位数	8	8	8	8	6	
結合原子価	1/4	1/4	1/4	1/4	1/3	* 4 面体鎖状
イオン	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	** 6 面体層状
Aの配位数	4	6	6	6	6	
Oの配位数	4	6	6	6	6	
結合原子価	1/2	1/3	1/3	1/3	1/3	
イオン	⑥	Al	Sc	Y	La	
Aの配位数	3	6	6	6	7	
Oの配位数	2	4	4	4		
結合原子価	1	1/2	1/2	1/2	3/7	
イオン	C	⑤	Ti	Zr	Hf	Th
Aの配位数	(2)	4	6	8	8	8
Oの配位数	(1)	2	3	4	4	4
結合原子価	(2)	1	2/3	1/2	1/2	1/2
イオン	N	④	V	Nb	Ta	
Aの配位数	4	5				
Oの配位数	1.2	2				
結合原子価	1.2	1				
イオン	S	Cr*	Mo**	W	U	
Aの配位数	(3)	4	6	6		
Oの配位数	(1)	1.2	2	2		
結合原子価	(2)	1.2	1	1		

参照)。そこで実際にそれ自身でガラス化する酸化物、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ などをみてゆくならば、いずれも大体1価の結合から成立している ( $P_2O_5$ は例外で2価の結合を含む。第1表参照)。これは確かにイオン結合と共有結合についてそれぞれの値の間中であるといってもよい。もっともこれは酸化物ガラスについての話であって、弗化物ガラスではその値は $\frac{1}{2}$ になる。

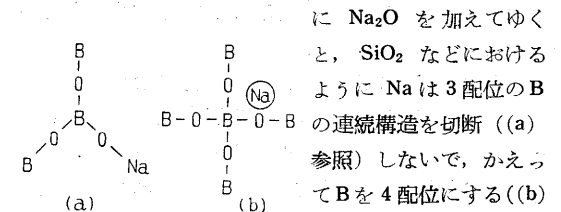
さて、もし酸化物ガラスの場合ガラス構造に適した mixed bond の結合原子価を1価と仮定できるとするならば、それは Zachariasen の法則の (ii)、すなわち酸素の配位数が2であるという条件に相当する。したがってこの条件は幾何学的な意味以外にガラスの結合の性格を限定しているものとみることができる。

### 3. 多成分系のガラス化条件

さて多成分系のガラスの構造を考える場合、それが網

状構造と修飾イオンから成立していると考えるのが普通である (生産研究 7巻1号14頁参照)。網状構造というのは以上に述べてきた単成分ガラスのガラス構造に相当するもので、多成分系では少なくとも1次元、またはそれ以上のそうした連続構造がガラス化の必要条件と考えられている。もっとも磷酸塩ガラスのあるものはもっと低い有限の連続構造でもガラス化しているといわれ、厳密な意味での絶対性は失われているが、とにかくこうした連続網状構造がガラス構造を決定づけていることは事実であり、その連続性が失われることによってガラス化が困難になってゆくと考えられることは動かない。一般にガラス形成酸化物、例えば  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$  などに修飾酸化物、 $Na_2O$  などを加えてゆくと同様に網状構造が切断されていって、連続性が失われる点までくるとガラス状態は完全に消失してしまう。しかし  $SiO_2$  や  $B_2O_3$  のある部分をそれ自身単独ではガラス化し得ない酸化物ではあるが、 $Al_2O_3$ 、 $BeO$ 、 $TiO_2$  などで置換えていっても、やはりガラス状態が保たれる。したがってこれらの酸化物も網状構造を形成していると考えなければならぬ。それではこの網状構造を形成する条件は何であろうかということになる。もちろんその基礎として Zachariasen のガラス化の条件を考えてゆく。しかしその中まず (iv) は除外して差支えない。また (iii) の中心原子の配位数の問題も後の議論に回したい。結局前にも述べたように最も決定的と思われる (ii) の条件と、幾何学的意味での (i) の条件が基礎になる。しかし上にあげた  $Al_2O_3$ 、 $BeO$ 、 $TiO_2$  などの酸化物は少なくとも (ii) の条件を満足していない。すなわち中心原子の配位数がその原子価より大きいから、酸素に対する結合原子価は1以下になってしまう (第1表参照)。

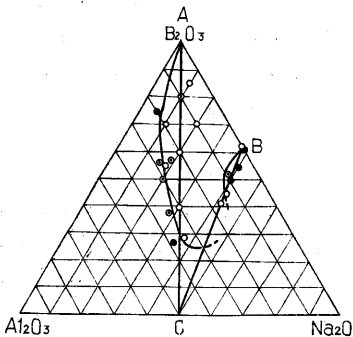
ここで硼酸系ガラスにおいて3配位のBが1部4配位に変わる現象について考えてみる必要がある。硼酸  $B_2O_3$



と、 $SiO_2$  などにおけるように  $Na$  は3配位のBの連続構造を切断 ((a)参照) しないで、かえってBを4配位にする ((b)参照)。すなわちBの原子価が3であるから4配位になって、なおかつ (ii) の条件を満足するためには1価不足となり、 $Na$  の+1価がその不足を補った形になる。こうした配位構造は硼酸だけに限られたものと考えなければいけない理由はない。実際に網状構造の1部を形成するとみられ、しかも  $Al$ 、 $Be$ 、 $Ti$  などのように原子価が配位数に達しないものでは、当然4配位の硼酸と類似の構造が考えられていい。一方こうした考えが妥当であることは多くの硼酸系のガラス化範囲についての実験結果からも証明され

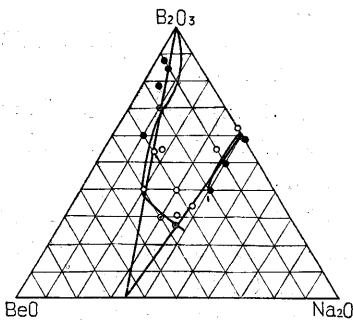
る。

4. ガラス化範囲



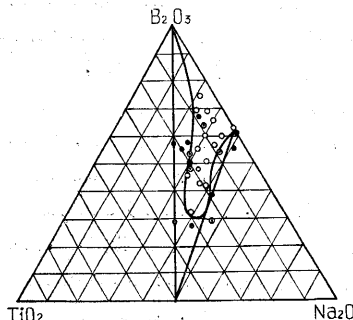
第2図 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラス化範囲

をほぼ境にして、Na<sub>2</sub>O の多い側がガラス化し少ない側は結晶となっていることに気づく。このことはアルミニウムがガラス中で 4 配位であるということを前提にして、Al の 3 価を考え合わせれば丁度 4 配位の B と同じで、Al 1 個に対して Na 1 個が必要である。すなわち Al が網状構造の一部に参加できるためにはこの Na イオンを必要とし、したがって B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系のガラス化範囲が AC 線を境として Na<sub>2</sub>O の少ない側ではほとんどガラス化しない事実とよく一致する。また同様な事実を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO-Na<sub>2</sub>O 系 (第3図) にもみることが



第3図 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO-Na<sub>2</sub>O 系ガラス化範囲

網状構造をつくることができ上る事実と一致する。ただ結晶中では Be は 4 配位が普通であって、3 配位を



第4図 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラス化範囲

主として硼酸を含む 3 成分系のガラス化範囲について考えてみよう。例えば第2図は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系のガラス化範囲である。ところでこの系では

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>O = 1 : 1 の線 (AC)

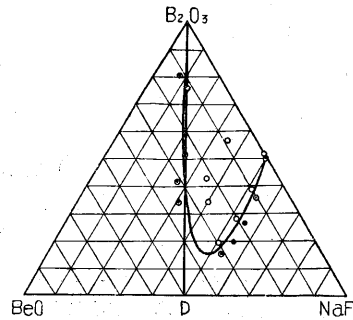
をほぼ境にして、Na<sub>2</sub>O の多い側がガラス化し少ない側は結晶となっていることに気づく。このことはアルミニウムがガラス中で 4 配位であるということを前提にして、Al の 3 価を考え合わせれば丁度 4 配位の B と同じで、Al 1 個に対して Na 1 個が必要である。すなわち Al が網状構造の一部に参加できるためにはこの Na イオンを必要とし、したがって B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系のガラス化範囲が AC 線を境として Na<sub>2</sub>O の少ない側ではほとんどガラス化しない事実とよく一致する。また同様な事実を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO-Na<sub>2</sub>O 系 (第3図) にもみることが

できる。ここでは BeO : Na<sub>2</sub>O = 2 : 1 の線がガラス化の限界線となっている。それでベリリウムの配位数が 3 であれば、2 価の Be は 1 個の Na をとりこんで 3 配位の

網状構造をつくることができ上る事実と一致する。ただ結晶中では Be は 4 配位が普通であって、3 配位を

考えることは疑問とする人もあるが、イオン半径からいっても別に無理はなくガラス中での配位数は結晶の場合より小さいことが多いのであるから、むしろこの結果は Be

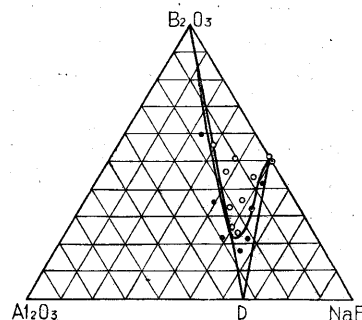
のガラス中での配位数が 3 であることを示すものといふべきだろう。またチタンも 6 配位 (結晶は大体 6 配位) とか 4 配位であるとか言われているが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系のガラス化範囲をみると (第4図参照) TiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O = 1 : 1 の線が大体ガラス化の限界線になっている。このことは Ti が網状構造に入るためには Ti 1 個に対して Na 2 個を必要とするということ、Ti (4 価) は 6 配位と考えるのが妥当という結論になる。酸化チタンは Ti が 6 配位であるからガラス化困難であるが、例えば SiO<sub>2</sub> のガラスに溶けている少量の TiO<sub>2</sub> などは当然 4 配位が考えられ、そうした場合には 4 価の Ti は Na などの陽イオンの助けを借りなくても網状構造への参加は可能なのである。ただ硼酸に Na<sub>2</sub>O などの修飾酸化物が加えられた場合 1 部がまず 4 配位になる事実は、恐らくそうした構造の方が 3 配位のままで B-O-B 結合を切断してゆく Na の入り方より密であって、エネル



第5図 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO-NaF系ガラス化範囲, D点は Be : Na = 1 : 1

ギー的に安定であるからであろう。そうであるなら 3 配位の方が安定である。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と違い、6 配位の方が安定である Ti は当然修飾イオンを取込んで 6 配位になろうとすると考えてよいのではなかろうか。なおこのよう

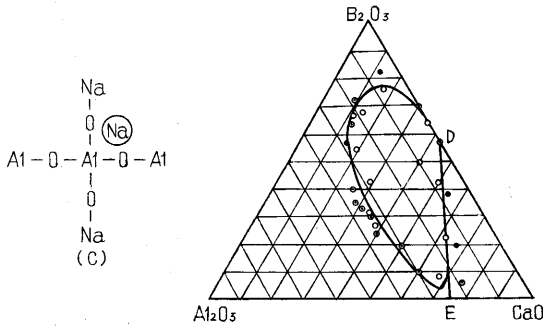


第6図 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaF系ガラス化範囲, D点は Al : Na = 1 : 1

な限界線は硼酸塩系だけの現象でなく、珪酸塩、硼化合物系にもみることができる (第5~6図参照)。以上のようにそれ自身の (ii) の条件を満足しえないものでも、Na などの修飾イオンが加わることによって網状構造を構成できるという考えは、多くの (特に硼酸塩系の) ガラス化範囲を説明し妥当なものであると思う。

さて次にそうした網状構造の連続性からくるガラス化の限界について考えてみよう。例えば B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系 (第2図) ではそれは BC 線にほぼ一致している。B 点は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62% (以下いずれも mol%) 前後のところ

あり、1次元の連続構造の限界  $B_2O_3$  50%よりは、やや硼酸の多い側にある。もっとも同じ硼酸塩ガラスであっても修飾イオンの種類によってこの点は変り、特に小さな、そして高原子価のものほど硼酸の少ない側に限界点に移ってゆく。ところで Al の方はすでに Na 1個を取込んではいないが、4配位構造であるから Al 1個に対してさらに Na 2個とっても1次元の連続性は保たれる勘定になる (c) 参照)。しかし BC線はその可能性を否定している。一方  $Na_2O$  の代りに2価の CaO を使って



第7図  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ -CaO 系ガラス化範囲

$B_2O_3$ - $Al_2O_3$ -CaO 系のガラス化範囲 (第7図参照) をみると、対応する限界は、DE線となり、E点は  $Al_2O_3 : CaO = 3 : 1$  に相当し、したがって Al 1個に対して1.5個 (平均) の Ca が入り、ちょうど (c) に相当する1次元の連続構造の線までガラス化することになる。このことは中心原子1個に対して、中に取り込まれるにせよ、連続構造を切断するにせよ、入り得る修飾イオンの数には限度があることを示している。またその数は中心原子の大きさによる。例えば B とか Be では1個が限度であり、Al などは1.5個、Mg, Ti などは2個まで可能のようである。こうしたことは幾何学的に考えても十分うなずけるところで、中心原子の周りに配位数に等しい数の酸素原子があり、恐らくその外側に修飾イオンがくると思われる。それが連続構造の切断に使われようと、中心イオンの原子価の不足を補うために使われようと、幾何学的配列には大差ないと思われる。ただ配位する珪素のうち、隣接多面体との間に共有される結合酸素の数が違うだけである。したがって中心原子が大きくなり、配位する酸素原子の数も増加すれば当然より多くの修飾イオンが収容できることになる。それで原則的には1網状構造は次元的な連続までガラス化しようと考えられるが、中心原子1個に対して許容される修飾イオンの数の点で制約を受ける。特にそれは1価のイオンの場合に多い。

さて次に中心原子の配位数の問題であるが、網状構造を形成してゆく上に配位数の制限はない。例えば Ti, Zr, Ta, W などは配位数6 (Wは8?) と考えられる。

しかしこれらの酸化物は適当な修飾イオンを伴ったとしても、 $B_2O_3$  や  $SiO_2$  のようなガラス形成酸化物をぜんぜん含まないでガラス化することは困難である。一方3または4配位と考えられる。Be, Al, Mg などの場合でもその点は同様であって、 $B_2O_3$  10% 以下の部分までガラス化する例は極めて稀である ( $Al_2O_3$ -CaO 系は例外的)。確かに3または4配位構造をぜんぜん含まないガラスが存在するかは疑問である。それにしてもガラス形成酸化物を、アルミナなどの修飾イオンの存在によってはじめて網状構造に参加できるような酸化物で置き換えてゆく場合には、どこかに置換の限界が出てくる。それは結合の性格から考えてもむしろ当然のことであろう。

さて実際のガラス化範囲は、以上のように考えて当然ガラス化が期待されるところでも、それを妨げる条件がさらに幾つかある。しかしまた期待される以上にガラス化範囲を拡大する要素もある。その他まだ説明しにくいような例外的部分もあり、個々のみにてゆけばやはり問題は簡単でもなさそうであるが、それらの点は今度はふれないで済ませることにしたい。

## 5. 結 言

以上のことを総括するならば、多成分の酸化物系においてそれがガラス化する条件は次のようなものである。

- (i) 網状構造を形成する酸化物は隣接する酸素多面体の間に共有される酸素を1個以上持たない。(Zachariasen の条件 (i))
- (ii) またその中心原子と酸素との間の結合原子価は1価である。(Zachariasen の条件 (ii))
- (iii) 網状構造を形成する酸化物の一部は他の陽イオンを取込んで (ii) の条件を形式的に満足させたもので置換することができる。
- (iv) 修飾イオンによって網状構造は切断されるが少なくとも1次元の連続性が保たれていなければならない。(Zachariasen の条件 (ii) に相当する)
- (v) (iii) および (iv) の場合に入ってくる修飾イオンの数は中心原子の大きさに応じて制限をうける。(少なくとも (iii) の形に入るイオンの数は2を超えることはない)
- (vi) 網状構造形成原子の配位数には制限はないが、配位数4または3のものがある程度含むことを必要とする。(Zachariasen の条件 (iii) に相当する)

以上のようなことで、Zachariasen の条件は大体においてそのまま残って、それに (iii) および (v) がつけ加えられたような結果になったが、内容的にはかなり新しいものとなっていると思う。問題はこうした考えがどの程度広範囲にわたって意味をもつものであるかという点にあるが、最近やった弗硫酸塩系のガラスのガラス化範囲を理解する上にも有効であった。これらの点についてはまた他の機会にゆずりたい。 (1956. 5. 21)