

## 半世紀間のアメリカの大学での生活（その3） ガラスの分相

レンセラー工科大学教授

友澤 稔

### A Life in US universities for a half century (Part 3) Phase Separation of Glasses

Minoru Tomozawa

Professor, Rensselaer Polytechnic Institute

Assistant Professor（助教授）になって最初に選んだガラス研究のテーマはガラスの分相でした。分相は学位論文で追及したテーマでもあり、当時のガラス学会の新しいテーマでもありました。たとえば分相したガラスは組成の異なる二つのガラスが nm スケールで混じっており、微細構造を持った精巧な複合材と考えられ、二種類の物質を機械的に混ぜ合わせた複合材に比べてより優れた性質を持っている可能性があります。したがってこの微細構造複合材を利用して、新しいより良いガラスを作れるのではないかという期待がありました。分相したガラスの微細構造は極めて小さいため、ガラスの透明さを失うことなく、複合材を作れるかもしれないという期待もあったと思われます。又一時ガラス学会では、すべてのガラスは分相させることができるのではないかという意見もあるほどでした。そのため、いろんなガラスの分相領域を調べる研究が活発になっていました。さらに、ガラス-ガラスの分相もガラスの結晶化もガラスの不均一化という意味では同じ現象ですが、

両者には関係があるのかどうかということが、この分野の疑問でした。たとえば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ガラスの分相領域と  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  の結晶とは関係しているのかという疑問がありました。

一方  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  のアルカリシリケート系のガラスの分相領域が微量のアルミナの添加によって大幅に縮小されることはよく知られていました。また、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ガラス系の Glass-Ceramics（結晶化ガラス）には  $\text{TiO}_2$  が効果的な結晶核生成剤であることについては Corning, Inc. が特許権を持っていました。田代教授と和田正道氏が、同じく  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ガラス系の Glass-Ceramics（結晶化ガラス）に対する結晶核生成剤として  $\text{ZrO}_2$  を調べたところ、 $\text{ZrO}_2$  単独では効果的ではないけれど、微量の  $\text{P}_2\text{O}_5$  を添加すると効果的であるということを見つけました。この  $\text{P}_2\text{O}_5$  がどのようにして結晶核生成に役立っているのかを知るため、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ガラスの分相に対する影響を調べてみました。その結果、 $\text{P}_2\text{O}_5$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と対照的に、微量の添加で、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の分相領域を大幅に増加させることが分かりました。 $\text{P}_2\text{O}_5$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を同時にアルカリシリケート系の分相領域のガラスに添加すると、両者の効果は相殺され、 $(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3) / 2 = \text{AlPO}_4$  が  $2\text{SiO}_2$  に対応すると期待される分相領域を示しました<sup>(1)</sup>。し

---

110 Eighth Street  
Troy, NY USA 12180  
TEL (518)276-6659  
FAX (518)276-8554  
E-mail: tomozm@rpi.edu

かしこの分相現象と結晶化との関係ははっきりしませんでした。

この分相現象は核燃料廃棄物処理ガラスにも見られると考えられます。特に選ばれたガラスがホウ珪酸ガラスであったため、ガラスが分相し化学的耐久性が悪くなるのではないかと懸念がありました。事実調べてみると疑似廃棄物処理用ガラスの中には分相しているものもありました。Alkali-silicate (アルカリシリケート) および Alkaline earth silicate (アルカリ土類シリケート) 2成分系では、分相領域は、Alkali (アルカリ) 及び Alkali earth (アルカリ土類) の価数が高いほど、そしてイオン半径が小さいほど、したがって、Ionic Field Strength (イオン電場強度, Valence/Ionic radius 又は Valence/sum of cationic radius and anionic radius 価数/イオン半径, 又は 価数/陽イオンと陰イオンの半径の和) が大きいほど、広がる傾向が知られています<sup>(2)</sup>。図1(左)参照。

この原理を使って、多くの廃棄物ガラスには、イオン価数の異なる遷移金属、例えば、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{4+}$  と  $\text{Mo}^{5+}$  などを含んでいるガラスが多いため、ガラスの組成を大幅に変えずに、イオン価数を変えるだけで分相領域を変化させることができることを見つけました<sup>(3)</sup>。この研究を発表した学会の主催者の一人が、当時核廃棄物処理の研究所のManagerをしている人で、

私の発表に注目してくれ、以後数年に亘って研究費を出してくれました。

一つの系(例えば、2成分系又は3成分系)の分相領域の決定には膨大な量の実験データを要します。さらに、実用的なガラスの組成は2成分や3成分に留まらず、多成分を含んでいます。そのような多成分系ガラスの分相傾向を知るためには、さらに膨大な実験データを必要とします。したがって、最小の実験データを使って多成分系の分相領域を推定できれば、大幅に労力を節約できます。2成分 alkali 珪酸 (アルカリシリケート) ガラスと alkaline earth 珪酸 (アルカリ土類シリケート) ガラスの分相領域を分相領域の臨界温度と臨界組成を使って規格化すると、これらの分相領域を重ね合わせることができ<sup>(2)</sup> (図1(右)参照) これを使って、Alkali - Alkaline earth Silicate (アルカリ - アルカリ土類 - シリカ) 3成分系<sup>(2,4)</sup> 及び多成分系<sup>(5)</sup> の分相領域を推定することができました。

大きな分相領域は  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系でも見られます (図2左<sup>(6)</sup>)。周期表で、水素イオンをLiイオンの上のイオンと考えれば、図1(左)に見られる傾向からこの大きな分相領域は理解できます。しかし水は高温では蒸発してしまいますから、常圧、高温で分相領域を測定することはできませんが、高压では測定可能です。しかし温度を変えることによっても同様の分相領域が

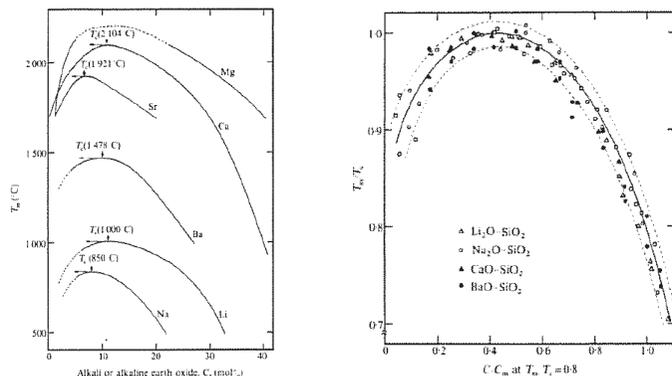


図1 (左) Alkali (アルカリ) 及びAlkali-earth珪酸 (アルカリ土類シリケート) ガラスの分相領域<sup>(2)</sup> (右) 分相領域を臨界温度及び臨界組成で規格化したもの。ほぼ単一カーブで表すことができる<sup>(2)</sup>。

期待されます。低温では、水のシリカ中への限られた溶解度とシリカの水の中への限られた溶解度が知られています。この  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系の分相を常圧で確認するため、分相領域外の alkali 珪酸 (アルカリ - シリカ) 2 成分ガラスを  $80^\circ\text{C}$  の温水で処理して alkali (アルカリ) 成分を除き、残った  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ガラスの構造を X 線小角散乱法で測定した結果、熱水処理以前の組成の均一なガラスに比べて、大きな散乱強度が見られました (図 2 右) <sup>(7)</sup>。この散乱強度は約 7nm の微細構造に相当するものであり、 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  2 成分系の分相傾向を示しています。

ガラスの分相領域が、ガラス中の Modifier (網目修飾イオン) の Ionic Field Strength (イオン電場強度) が大きいほど大きくなるという事実から、イオンの電界が分相傾向を支配していると考えられます。この事から、電気化学の電解質理論が当てはまるのではないかと考え、分相領域、特に臨界温度と臨界組成の式を大学院生と共に導き、2 成分系の珪酸塩 (シリケート) ガラスとのホウ酸塩 (ボレート) ガラスの実験データと比較して満足な一致を見ました <sup>(8,9)</sup>。更に同様の式を使って、希土類ケイ酸 (シリケート) ガラスの分相領域を予言し、実験結果と合うことを見出しました <sup>(10)</sup>。この式を拡張して、ガラス以外の物質の分相領域にも適用できるようにしました <sup>(11)</sup>。

文献

- (1) M. Tomozawa, p.41 in Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, Edited by L.L. Hench and S. W. Freiman. The American Ceramic Society (1971).
- (2) Y. Kawamoto, M. Tomozawa, Phys. Chem. Glasses, 22 (1981) 11.
- (3) M. Tomozawa, G.M. Singer, Y. Oka, J.T. Warden, p.193 in Ceramics in Nuclear Waste Management, CONF-790420 Technical Information Center, United States Department of Energy, Ed. by T.D. Chikalla and J.E. Mendel (1979).
- (4) Y. Kawamoto, M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) 289.
- (5) Y. Kawamoto, M. Tomozawa, J. Non-Crystalline Solids, 43 (1981) 417.
- (6) G.C. Kennedy, H.C. Haward, G.J. Wasserberg, R.C. Newton, Am. J. Sci 260 (1962) 501.
- (7) M. Tomozawa, and S. Capella, J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) C-24
- (8) V. McGahay, M. Tomozawa, J. Non-Crystalline Solids, 109 (1989) 27.
- (9) S.N. Crichton, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, 215 (1997) 244.
- (10) V. McGahay, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, 159 (1993) 246.
- (11) V. McGahay, M. Tomozawa, J. Chem. Phys, 97 (1992) 2609.

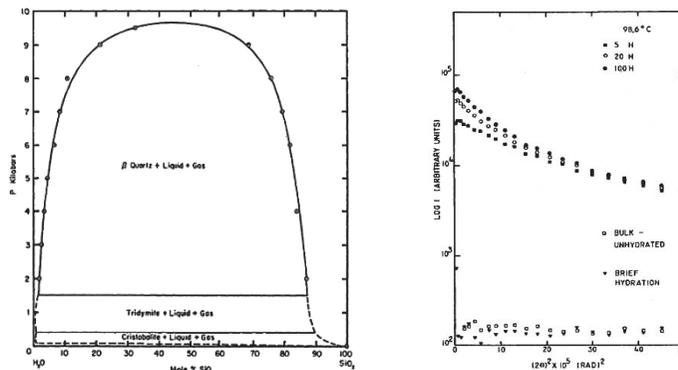


図 2 (左)  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系の高圧下の分相傾向 <sup>(6)</sup>。(右) 均一な二成分  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  ガラスを温水処理して作った  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ガラスの小角散乱強度 <sup>(7)</sup>。温水処理をしない  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  ガラスの X 線散乱強度は図 2 (右) の下部に示すように、極めて低い。