HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	R2O-PbO-SiO2三成分系ガラスの軟化および流動性
Author(s)	松下, 徹; Matsushita, Toru
Citation	北海道大學工學部研究報告, 71, 145-150
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41201
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_145-150.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

R_2O-PbO-SiO_2 三成分系ガラスの軟化および流動性

松　下　　徹

(昭和48年10月24日受理)

Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System R_2O-PbO-SiO_2

Toru MATSUSHITA

(Received October 24, 1973)

Abstract

It is the purpose of this paper to investigate the suitable chemical composition of glass binder for the use of glass bonded fluorphlogopite mica in the system R_2O–PbO–SiO_2.

Softening temperature T_1 (viscosity about 5×10^7 poise) and fluidifying temperature T_2 (viscosity about 3×10^2 poise) of glass were measured using a simple method. B, a closely related value to the activation energy of glass viscosity, was calculated by the following equation:

$$\eta = A \exp(B/T)$$

where η is viscosity, T is the absolute temperature, and A is constant.

It was found that glass with a composition of PbO·SiO_2 had low values of T_1 and T_2, and low devitrifying properties in the system PbO–SiO_2, hence the relations of T_1, T_2 and B with glass composition in the system $xR_2O\cdot(1-x)$PbO·SiO_2 were examined.

In the system $xLi_2O\cdot(1-x)$PbO·SiO_2, $xNa_2O\cdot(1-x)$PbO·SiO_2 or $xK_2O\cdot(1-x)$PbO·SiO_2, T_1, T_2 and B were decreased with increase of x up to x value of 0.1, 0.4 or 0.15 and were increased above that value with the deposition of Li_2SiO_3, Na_2SiO_3 or $K_2O\cdot2PbO\cdot2SiO_2$ in glass, respectively.

From the experimental result described above, it is conjectured that a suitable composition range for binder glass is within 0.1, 0.4 or 0.15 of x in the Li_2O–, Na_2O– orK_2O–system, respectively.

1. 緒　　言

通常のケイ酸塩ガラスには，加工性の関係から一般に広い作業温度範囲を有するガラス組成が用いられている。そのため，軟化温度はそれほど高くなくても，流動性を増すためにはかなりの高温に加熱しなければならない。これに対して，結合ガラス，半田ガラスなどの低融点ガラスは高温での流動性が重要なため，狭い作業温度範囲の組成が用いられている。代表的な低融点ガラスとしてはホウ酸鉛系のガラスがあるが，これらは化学的に不安定なものが多く，一般に耐水性，耐薬品性が劣っている。

天然雲母を用いたマイカレックスの結合ガラスには主としてホウ酸鉛系ガラスが用いられているが，耐熱温度の高い合成雲母を用いたマイカレックスの結合ガラスとしては，さらに高い融点

* Department of Applied Chemistry.

を有する化学的に安定なガラスが使用できる。しかし，通常のケイ酸塩ガラスでは高温における流動性が充分でないため，これと低融点ガラスの中間の融点を有するガラスが適当であると思われる。その中間のガラスとして PbO-SiO_2 系ガラスを選び[1]，この系の中で低融点でしかもガラス化しやすい組成を求め，その中の PbO を Li_2O, Na_2O, K_2O などで置換した組成のガラスに対して，ガラス化しやすさ，軟化温度，流動温度，耐水性などを測定した結果につき報告する。

2. 実験方法

原料には，アルカリ金属酸化物として炭酸塩試薬を用いたほかはすべて酸化物試薬を用いた。混合した粉末原料 20～30 g を 30 m*l* の磁製るつぼに入れて，電気炉中で加熱溶融後冷却固化させた。固化したガラス表面に石英ガラス製の熱電対保護管（重量約 25 g）を立て，約 5°C/min の速度で昇温しながら保護管の沈下する温度を求め，これを軟化温度 T_1（この時のガラスの粘度は約 5×10^7 poise であった）とした。さらに温度が上昇してガラスが容易にかきまぜられるようになる温度を測定し，これを流動温度 T_2（この時の粘度は約 3×10^2 poise であった）とした。

ガラス中に結晶が析出した場合には，必要に応じて X 線回折を行なった。また，代表的なガラス試料に対しては水溶性を確かめるために，約 0.5 g のガラス小片を 300 ml の沸騰した蒸溜中に 6 時間浸漬して重量減少を測定した。

また，粘度の式 $\eta=Ae^{B/T}$ が成立するとして，T_1, T_2 の値から B を求め，組成と B の関係を求めた。

3. 実験結果および考察

測定前または測定後のガラス試料には，透明なガラス，結晶化して濁ったガラスなどがあり，また昇温の途中で結晶化が起こる場合もあった。

T_1, T_2 の値は試料の熱履歴，昇温および冷却速度などによってバラ付く傾向があり，特に T_2 はその傾向が大きかった。また，昇温と冷却の条件によっては，結晶化の程度もその都度変化することが多かった。

3.1 xPbO·$(1-x)$SiO$_2$ 系

この系における x と T_1, T_2, B の関係をまとめて図 1 に示す。図において，x が 0.53 以上の

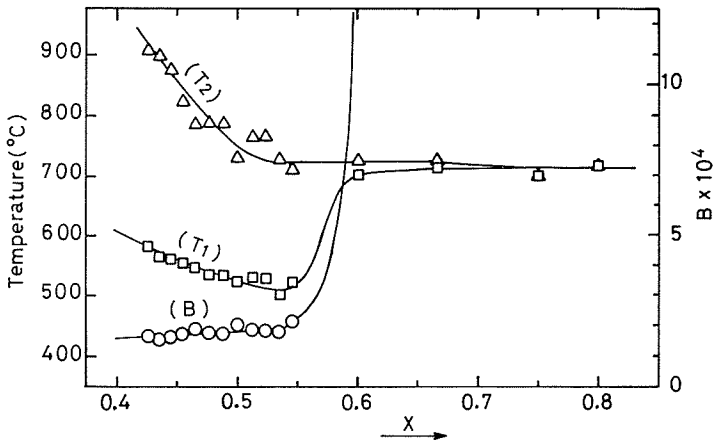

Fig. 1 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system xPbO· $(1-x)$ SiO_2

場合には，測定後の試料中に結晶化が起こり，x が 0.6 以上になると，測定前後とも結晶化しており，T_1 が急激に上昇して T_2 にほぼ等しくなった。この場合の析出結晶は主として γ-Pb_4SiO_4 であり，T_1, T_2 の値は Pb_4SiO_4 の融点 725°C[2] に近い 700～720°C となった。

x が 0.52 以下ではすべて透明なガラスとなり，x が小さくなるほど T_1, T_2 ともに上昇したが，T_2 の上昇がいくらか大きく，T_1 との温度差が開くため，作業温度範囲も広くなる傾向にある。

粘度の活性化エネルギーに関係のある B の値は x が 0.52 以下では x が小さくなるほど，すなわち SiO_2 が増すにつれてほぼ直線的に低下した。x に対する B の関係式を求めると

$$B=3.6_2\times10^4x+0.0_6\times10^4 \qquad (1)$$

PbO–SiO_2 系ガラスにおいては，Pb^{2+}は ガラスの網目構成イオンとなりうるので[3]，B の変化とも合わせ考えると，この組成範囲では PbO による網目の切断はまだほとんど起こってないものと考えられる。しかし，x が 0.53 以上になると，ガラスは結晶化しやすくなって，B の値は急激に上昇した。

PbO–SiO_2 系ガラスにおいては，PbO が 91.8 wt% まで[3]，別の実測例では 67 mol% まで[4] ガラス化可能と言われているが，本実験では PbO がさらに少ない 53 mol% (約 81 wt%) あたりから一部結晶化することが認められたので，冷却と昇温を繰返えしたこと，特に徐々に昇温を行なったことによる影響が現われたものと考えられる。

この系のガラスにおいては試みたいずれの組成でもほとんど水溶性が認められなかった。

以上の結果から，T_1, T_2 が低く，しかも結晶化しにくい組成として，x=0.5 にあたる PbO·SiO_2 を選び，この中の PbO を R_2O で置換した組成につき以下の実験を行なった。

3.2 $x$$Li_2O$·(1−$x$)PbO·$SiO_2$ 系

x に対する T_1, T_2, B の関係を図 2 に示す。図中点線で示した範囲はガラス中に結晶の析出が認められた温度範囲の概略を示す。x が 0.1 までは，x とともに T_1, T_2 がともに低下したが，0.15 以上では昇温途中で一部結晶化が起こって T_1, T_2 とも上昇し，0.3 以上では透明なガラスが得られなくなって T_1, T_2 ともさらに上昇した。X 線回折を行なうと析出結晶は Li_2SiO_3 であった。

B の値は x の増加とともに直線的に低下し，x が 0.3 以上では急激に上昇した。直線部分に対する実験式を求めると

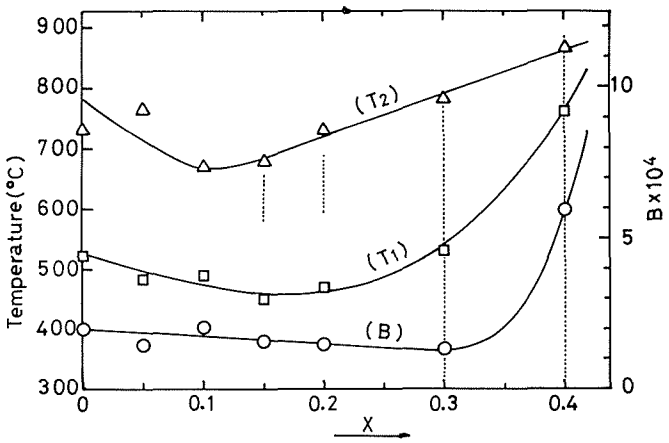

Fig. 2 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system $x$$Li_2O$· (1−$x$) PbO·$SiO_2$

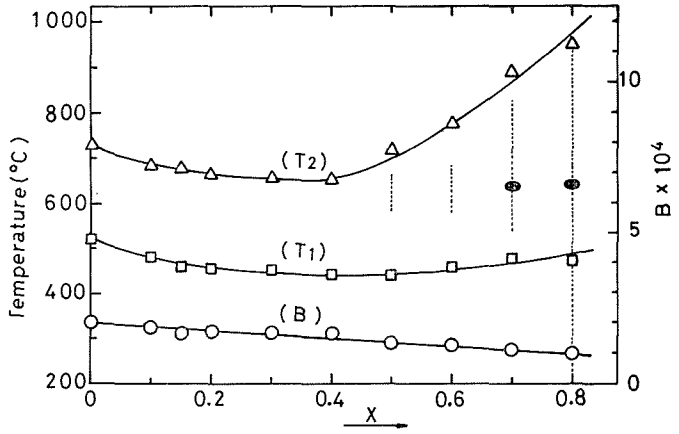

Fig. 3 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\ \mathrm{PbO}\cdot\mathrm{SiO_2}$

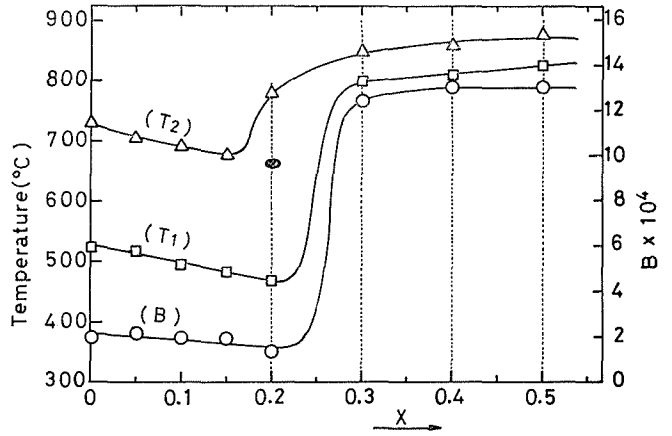

Fig. 4 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system $x\mathrm{K_2O}\cdot(1-x)\ \mathrm{PbO}\cdot\mathrm{SiO_2}$

$$B=-2.3_6\times10^{-4}x+1.9_6\times10^{-4} \tag{2}$$

この系のガラスではいずれの試料もほとんど水溶性が認められなかった。

3.3 $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\mathrm{PbO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ 系

この系の結果を図3に示す。x が0.4あたりまでは T_1, T_2 ともに低下するが，それ以上では昇温途中で一部結晶化が認められて，T_1, T_2 とも逆に上昇する傾向を示した。x が 0.7, 0.8 の場合には，昇温にともない一旦軟化して後，結晶化が著しく進行して固化したので，この位置を図中楕円で示した。また，x が0.8の場合には，測定前後のガラス試料は結晶化していた。これを X 線回折すると，$\mathrm{Na_2SiO_3}$ が検出された。

B の値は x とともに直線的に低下した。その実験式は

$$B=-1.1_7\times10^{4}x+1.9_6\times10^{4} \tag{3}$$

x が0.4以下の場合のガラスには，ほとんど水溶性が認められなかったが，結晶の析出が認められた0.5以上の場合には，ガラスは吸湿性を示し，大気中に長時間放置すると，表面に粉末状物質が析出した。

3.4 $xK_2O(1-x)PbO\cdot SiO_2$ 系

この場合の結果を図4に示す。x が0.15までは T_1, T_2 ともに低下し，0.2では昇温途中で結晶化が起こって固化して，T_2 のみが上昇したが，測定後の試料は結晶化していた。x が0.3以上になると，測定前後とも結晶化しており，T_1 が急激に上昇して T_2 に近付けた。この時の T_1 は800～825°C，T_2 は830～876°C の範囲でほぼ一定値になった。X線回折すると，$K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$ が検出された。

B の値は x とともににもに直線的に低下したが，x が0.2以上では結晶化が起こって急激に上昇した。直線部分の実験式は

$$B=-1.4_5\times 10^4x+2.1_2\times 10^4 \tag{4}$$

x が0.3までのガラスの水溶性は非常に低かったが，0.4以上では吸湿性を示し，大気中に放置すると，表面から徐々に溶解が起こった。

3.5 $xR_2O\cdot(1-x)PbO\cdot SiO_2$ 系のまとめ

Li_2O, Na_2O, K_2O 系いずれの場合も x を増すと，R_2O によるガラス網目の切断が起こって T_1, T_2 ともに低下するが，ある程度以上増すと結晶が析出して T_1, T_2 は逆に上昇した。この結晶が析出しやすくなる時の x の値は，Li_2O 系では0.15であって他の2者に比べて最も小さい値となったので，この系は最も結晶化しやすいものと思われる。Li^+ はアルカリイオンの中で最も小さなイオンであるが，小さなイオンほどガラス網目の中で非架橋酸素原子数の多い隙間に安定に結合しやすいので，換言すれば，Li^+ は網目を切断して非架橋酸素を生成する能力が最も大きいものと考えられる。したがって，Li^+ は少量でも網目を著しく切断するため，その結果として Li_2SiO_3 の形で結晶化しやすいものと思われる。

Na^+ は Li^+ に比べてイオン半径がさらに大きいので，網目切断能力は Li^+ より小さく，さらに大量の添加すなわち，x が0.5以上ではじめて Na_2SiO_3 が析出しやすくなるものと思われる。

K^+ は Na^+ よりさらに大きなイオンであるにもかかわらず，x が0.2から結晶化したので，Li^+ に次いで結晶化しやすい。K_2O 系では K_2SiO_3 でなく，$K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$ の形で結晶化するため，Li^+, Na^+ の場合とは同一に論ぜられないものと思われる。もしも，$K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$ が結晶化すれば，2倍の Si^{4+} のほかに，2倍の Pb^{2+} も結晶中に取込まれるので，このことがガラス化範囲を狭くした原因の一つと考えられる。

x に対する B の変化率を式 (2), (3), (4) について比較すると，Li_2O 系が最も大きな負の値を示したので，Li_2O は粘度の活性化エネルギーを最も大きく低下させるものと思われる。このことは，上述の Li^+ がガラスの網目を切断する能力が最大であると考えたことと関連するものと思われる。また，Na_2O 系と K_2O 系とでは B の低下率の差は小さいが網目切断能力が小さいと考えられる K_2O 系の方がいくらか大きな負であることは，上述のように，$K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$ が結晶化することに関係があるものと思われる。

Li_2O 系のガラスでは吸湿性が認められなかったが，Na_2O 系では x が0.5以上で，K_2O 系では0.4以上で認められた。この傾向は，アルカリイオンの中では半径の小さなイオンほどガラス網目の隙間に安定に結合して溶出しにくい傾向と一致している。

4. 結　　言

$xPbO\cdot(1-x)SiO_2$ 系ガラスの中で，T_1, T_2 が低く，結晶化しにくい組成は $x=0.5$ すなわち $PbO\cdot SiO_2$ の組成であった。

$xR_2O\cdot(1-x)PbO\cdot SiO_2$ 系の中で，R_2O が Li_2O の場合には x が0.1まで，Na_2O の場合に

は0.4まで，K_2O では0.15までは，昇温途中でも結晶析出が認められず，透明なガラスが得られ，しかも x の増加とともに T_1, T_2, B が低下した。しかし，x がそた以上では結晶化しやすくなって T_1, T_2, B ともに上昇した。

Li_2O 系では Li_2SiO_3 が，Na_2O 系では Na_2SiO_3 が，K_2O 系では $K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$ が結晶化した。

以上のことから，イオン半径の小さな Li^+ はガラス網目に対する切断能力が最大で，Na^+ は切断能力が小さいと考えられる。K^+ は本質的には切断能力が小さいと考えられるが，上述のように，2倍の Pb^{2+} と，2倍の Si^{4+} をともなって結晶化するため，x が小さな場合でも結晶化しやすいものと思われる。

Li_2O 系では吸湿性が認められなかったが，Na_2O 系では x が0.5以上，K_2O 系では0.4以上で吸湿性が認められた。

以上を総合すると，結合ガラスとして適当な組成は，Li_2O 系では x が0.1以下，Na_2O 系では0.4以下，K_2O 系では0.15以下の組成である。(1969年3月，日本化学会第22年会講演)

参 考 文 献

1) 松下 徹，長谷川昭二：特許第535697号（昭和44年1月14日).
2) Geller, R. F., *et al.*: J. Res. N. B. S., 17 (1936), p. 283.
3) Stanworth, J. E.: Physical Properties of Glass, (1950), p. 29.
4) 森谷太郎，成瀬 省，功力雅長，田代 仁：ガラス工学ハンドブック，(1963), p. 40, 朝倉書店。