



Title	(MgO, ZnO, CdO, CaO) -PbO-SiO <sub>2</sub> 系ガラスにおける軟化および流動性
Author(s)	松下, 徹; Matsushita, Toru
Citation	北海道大學工学部研究報告, 72, 83-89
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41232">https://hdl.handle.net/2115/41232</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_83-90.pdf



## (MgO, ZnO, CdO, CaO)-PbO-SiO<sub>2</sub>系ガラスに おける軟化および流動性

松 下 徹

(昭和49年3月20日受理)

### Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System (MgO, ZnO, CdO or CaO)-PbO-SiO<sub>2</sub>

Toru MATSUSHITA

(Received March 20, 1974)

#### Abstract

Softening temperature  $T_1$  (viscosity approx.  $5 \times 10^7$  poise), fluidifying temperature  $T_2$  (viscosity approx.  $3 \times 10^2$  poise) and  $B$  (an exponent in the equation of viscosity:  $\eta = A \exp. (B/T)$ ) of glasses in the system  $R_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub> have been previously reported by the author. In the present experiments, the relation of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  with glass composition in the system  $xRO \cdot (1-x) PbO \cdot SiO_2$  were examined.

It was observed within the limits of the present experiments that glasses in the system  $xCaO \cdot (1-x) PbO \cdot SiO_2$  had the highest devitrifying properties and those in the system  $xZnO \cdot (1-x) PbO \cdot SiO_2$  did not devitrify, and in the system  $xMgO \cdot (1-x) PbO \cdot SiO_2$ , some of MgO remained in glasses as dispersed fine particles.

In the MgO- and ZnO-system,  $T_1$ ,  $T_2$  were gradually increased with the increase of  $x$ , and  $B$  linearly decreased. In the CdO-system,  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  increased with the increase of  $x$ ,

The results of the calculation from the experimental data showed that changing rates of  $B$  with  $x$  were  $-0.76_0 \times 10^4$  in the MgO-system,  $-0.42_4 \times 10^4$  in the ZnO-system, and  $+0.45_6 \times 10^4$  in the CdO-system. Because the value of  $B$  is proportional to the activation energy of glass viscosity, it is assumed that Mg ion ranks first in the destructive ability to the glass network, and is followed by Zn ion and Cd ion in the inverse order of their electro negativities.

From the facts described above, it was concluded that the ZnO-system was the most suitable composition for use as binder glass among the above mentioned systems.

#### 1. 緒 言

通常の珪酸塩ガラスと低融点ガラスの中間の融点を有する PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの中で、軟化温度が低く、しかも結晶化しにくい PbO-SiO<sub>2</sub> なる組成のガラスの中の PbO をアルカリ金属酸化物で置換した組成のガラスの軟化および流動性についてはすでに報告した<sup>1)</sup>。これらの酸化物

で置換すると、ガラスの軟化温度と流動温度はともに低下するが、置換量をさらに増すと、結晶化しやすくなるとともに軟化温度と流動温度は上昇した。特に、 $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  を多量に置換すると吸湿性を有するガラスが得られた。

これに対して、電気陰性度が比較的大きな2価金属酸化物 RO として  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CaO}$  などによって  $\text{PbO}$  を置換すると、これらの2価金属イオンは1価のアルカリ金属イオンより結合力がさらに強いため、ガラス中では移動しにくいものと考えられる。その結果耐水性の秀れたガラスが得られるものと考えられる。本報告では、 $\text{RO-PbO-SiO}_2$  系ガラスにつき、既報<sup>1)</sup>と同様に合成雲母マイカレックス用結合ガラス<sup>2)</sup>として重要な性質であるガラス化しやすさ、軟化温度、流動温度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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  などの酸化物のほか  $\text{CaCO}_3$  など、いずれも市販の試薬を用いた。試料の調製法、軟化温度  $T_1$  (この時の粘度は約  $5 \times 10^7$  Poise) および流動温度  $T_2$  (この時の粘度は約  $3 \times 10^2$  Poise) の測定法、ガラスの水溶性の測定法、ガラス中に析出した結晶の同定法、粘度の式  $\eta = Ae^{B/T}$  からの  $B$  の求め方などはすべて既報<sup>1)</sup>と同じ方法を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 $x\text{MgO} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系

この系のガラスの  $T_1$ ,  $T_2$  および  $B$  の値を求めると、Fig. 1 に示すように、 $x$  が増すほど  $T_1$ ,  $T_2$  (それぞれ白四角, 白三角印で示す) とともに上昇するが、 $T_2$  の上昇がいくらか大きく、その間の差は開く傾向にある。また、ガラスの粘度の活性化エネルギーに関係のある  $B$  の値 (図中白丸印で示す) は  $x$  とともに直線的に減少したので、実験式を求めると、

$$B = -0.76_0 \times 10^4 x + 1.9_3 \times 10^4 \quad (1)$$

この系のガラスでは  $x$  が小さい 0.05 の場合でも、白色の微粒子がガラス全体に分散して混

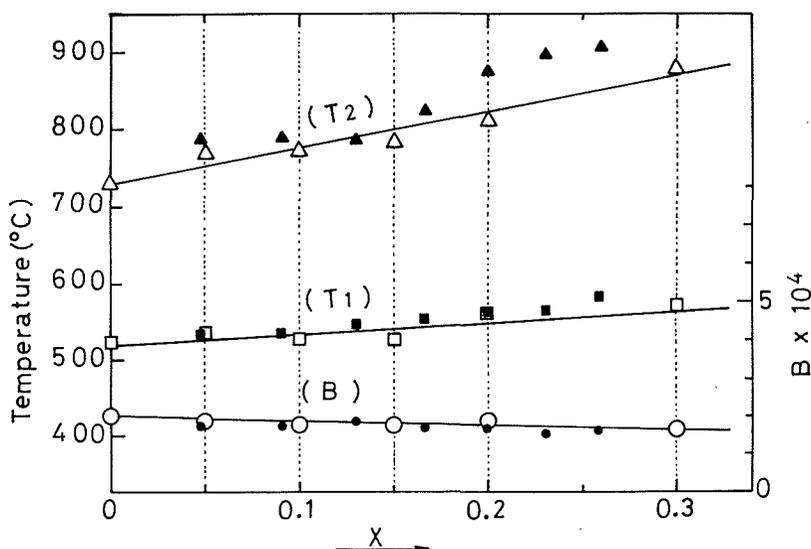


Fig. 1. Composition dependence of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the systems  $x\text{MgO} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  (open marks) and  $(1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  (solid marks).

Table 1.  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the system  $(1-x)$  PbO·SiO<sub>2</sub>

$[x\text{PbO}\cdot(1-x)\text{SiO}_2 \text{ system}]$	0.500	0.488	0.476	0.465	0.455	0.444	0.435	0.426
$[(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2 \text{ system}]$	0	0.048	0.091	0.130	0.167	0.200	0.231	0.259
$T_1$ (°C)	522	533	533	546	553	562	564	582
$T_2$ (°C)	730	787	788	786	828	875	897	907
$B \times 10^4$	2.0 <sub>1</sub>	1.7 <sub>6</sub>	1.7 <sub>5</sub>	1.8 <sub>9</sub>	1.7 <sub>0</sub>	1.6 <sub>0</sub>	1.5 <sub>3</sub>	1.6 <sub>2</sub>

在していて、 $x$ が増すほど微粒子数が増加した。X線回折を行なうと、MgOが検出されたので、白色微粒子は未熔融のMgOと考えられる。

以上の事から、この系のガラスではMgOの溶解度がかなり小さいと考えられるので、添加したMgOによる影響を調べるため、 $x\text{MgO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系と $(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスに対する $T_1$ ,  $T_2$ および $B$ の値の比較を試みた。 $(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系に対する値としては、Table 1に示すように、既報<sup>1)</sup>の $x\text{PbO}\cdot(1-x)\text{SiO}_2$ 系から $(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系に換算した場合の値を用いた。Fig. 1中には、この系の $T_1$ ,  $T_2$ および $B$ の値としてそれぞれ黒四角、黒三角および黒丸印で示してある。 $x\text{MgO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系と $(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系の値を比較すると、 $T_1$ と $T_2$ の値は前者の系の場合が少こし低い値となり、 $B$ の値は逆にわずかに高い値になったが、その間の差はいずれも非常に小さいので、MgOによる影響はほとんど現われていないものと思われる。したがって、MgOはガラス中に少量しか溶解しないか、または溶解したとしても $T_1$ ,  $T_2$ および $B$ にほとんど影響を与えない程度の量しか溶解しないものと考えられる。

### 3.2 $x\text{ZnO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系

この系のガラスでは、試みた組成のすべての場合に透明なガラスが得られ、結晶の析出は認められなかった。Fig. 2にこの系のガラスの $T_1$ ,  $T_2$ および $B$ の値を示したが、 $x$ の増加とともに $T_1$ と $T_2$ は徐々に上昇し、 $B$ は直線的に減少し、MgO系の場合と類似の傾向を示した。 $B$ に

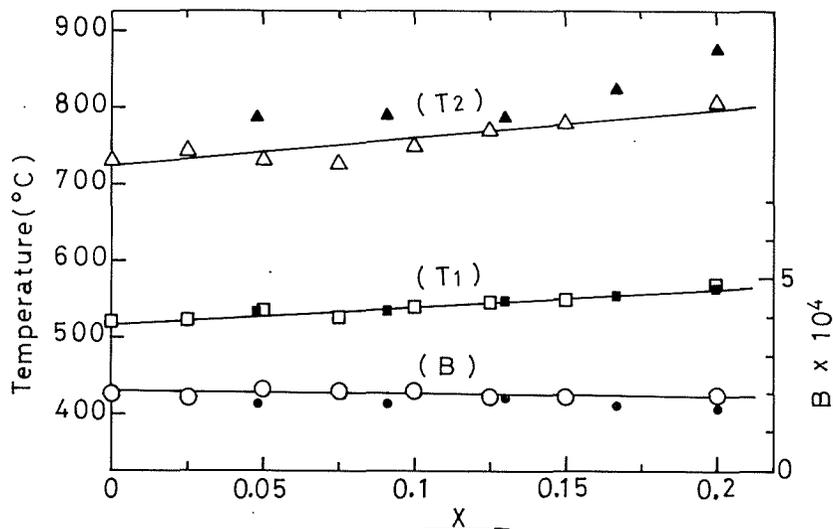


Fig. 2. Composition dependence of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the systems  $x\text{ZnO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  (open marks) and  $(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  (solid marks).

対する実験式を求めると、

$$B = -0.42_4 \times 10^4 x + 2.0_6 \times 10^4 \quad (2)$$

図中には Table 1 の  $(1-x)$  PbO·SiO<sub>2</sub> 系ガラスに対する値も一緒に示したが、 $T_1$  の値は両系のガラスでほとんど一致した。また、 $T_2$  の値は  $x$ ZnO· $(1-x)$  PbO·SiO 系の場合が低く、 $B$  の値はわずかに高くなった。しかし、全体を通じて、両系の値の間の差はそれほど大きくないので、 $x$  とともに  $T_1$  と  $T_2$  が増加し、 $B$  が減少する傾向は、ZnO の増加によるよりもむしろ PbO が減少したことによる影響が大きく作用するためと思われる。したがって、 $Zn^{2+}$  はガラスの網目を切断する力が余り強くないものと思われる。

この系ガラスは水溶性がほとんど認められなかったので、上述の結晶が析出しにくく、 $T_1$ 、 $T_2$  があまり高くないことなどから、結合用ガラスとして適するものと思われる。

### 3.3 $x$ CdO· $(1-x)$ PbO·SiO<sub>2</sub> 系

この系のガラスの  $T_1$ 、 $T_2$  および  $B$  の値を Fig. 3 に示したが、 $x$  が増すとともに  $T_1$  は上昇し、 $T_2$  は不規則な変化を示した。 $B$  の値は MgO 系、ZnO 系の場合とは逆に、 $x$  とともに直線的に増加した。 $B$  の値が上昇することは、ガラスの粘度の活性化エネルギーが高くなること、すなわちガラスの網目が切断されにくくなることを示すものと思われる。 $B$  に対する実験式を求めると、

$$B = 0.45_6 \times 10^4 x + 1.7_4 \times 10^4 \quad (3)$$

この系の中で、 $x$  が 0.05 から 0.2 までの組成範囲では、測定前後の試料はいずれも透明なガラスとなった。しかし、温度を上昇する際、ガラスは一旦軟化するが、さらに上昇すると結晶が析出して固化したので、Fig. 3 中には結晶が認められた概略の温度範囲を点線で示し、固化した温度を黒楕円印で示した。特に、 $x$  が 0.05 の場合には測定後のガラスの中央部にまれに結晶が析出することがあった。これを X 線回折した結果、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> などの存在が認められた。 $x$  が 0.4 の場合には、測定前後および昇温途中でもガラス中に結晶が認められ、これを X 線回折した結果 CdSiO<sub>3</sub> が検出された。特に、 $x$  が 0.3 の場合には、測定前後、昇温途中とも全然結晶化

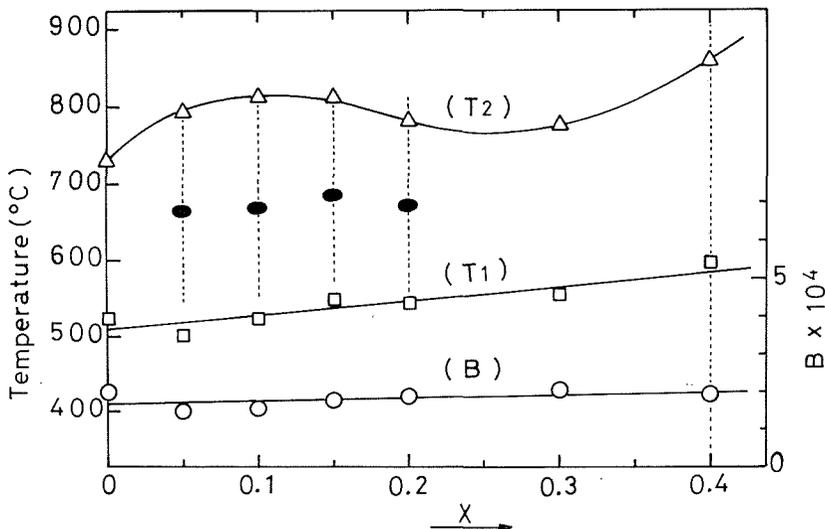


Fig. 3. Composition dependence of  $T_1$ ,  $T_2$  and  $B$  of glasses in the system  $x$ CdO· $(1-x)$  PbO·SiO<sub>2</sub> Elliptical mark: solidifying point. Dotted line: muddy range.

が認められなかった。しかし、その前後の組成ではいずれも結晶化が起きていることから、実験条件によってはこの組成でも結晶化するものと考えられる。

### 3.4 $x\text{CaO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系

この系のガラスでは  $x$  が小さい 0.05 の場合でも著しく結晶化して固化したので、 $T_1$  と  $T_2$  は測定しなかった。このガラスを X 線回折すると、PbO<sub>2</sub> が検出され、そのほかに PbO, Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と考えられる弱い回折ピークも認められた。PbO がガラス中に存在する場合は、Pb<sup>2+</sup> としてガラスの網目構成イオンとなり、またそのほかに修飾イオンにもなり得ると言われているが<sup>3)</sup>、PbO<sub>2</sub> が析出したことから、Pb<sup>4+</sup> としても存在しているものと考えられる。一般に、電気陰性度と原子価が大きく、イオン半径の小さなイオンほど、ガラス中では網目構成イオンになりやすい傾向にある。Pb<sup>2+</sup> に比べると Pb<sup>4+</sup> は後述の Table 2 のように、電気陰性度が大きく、イオン半径が小さいので、ガラスの網目構成イオンとして安定であるものと思われる。

### 3.5 $x\text{RO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系のまとめ

これらの系は PbO を MgO, ZnO, CbO, CaO など置換した系にあたるので、置換した酸化物の陽イオンの違いによる差を比較するため、これらのイオンに対する Goldschmidt のイオン半径<sup>4)</sup>、電気陰性度<sup>5)</sup> およびこれらの酸化物で PbO を置換した場合における式(1)~(3)の  $B$  の変化率などをまとめて Table 2 に示す。また Table 中には参考のために、Pb<sup>2+</sup>、Pb<sup>4+</sup> および Si<sup>4+</sup> に対するイオン半径と電気陰性度も一緒に示した。

MgO は普通ガラス化中間酸化物と考えられており、Mg<sup>2+</sup> は網目構成イオンにも修飾イオンにもなり得ると言われている。しかし、無アルカリまたは低アルカリガラスでは、Mg<sup>2+</sup> は網目構成にあずからないで、むしろ網目の間隙に入るとの報告がある<sup>7)</sup>。ここで用いた組成はアルカリを含まないので、Mg<sup>2+</sup> は網目の間隙にしか入ることができないと考えられる。しかし、Mg<sup>2+</sup> は Table 2 に示すように、イオン半径が小さく、しかも電気陰性度はアルカリイオンより大きいので、網目の間隙にも余り安定に入ることができないため、その一部が未溶融の MgO 粒子として残ったものと考えられる。

ZnO も中間酸化物と考えられているが、Table 2 のように Zn<sup>2+</sup> は電気陰性度がかなり大きく、しかもイオン半径は比較的小さいので、網目構成イオンになる傾向が強いものと考えられる。また、Zn<sup>2+</sup> のイオン半径は Mg<sup>2+</sup> より幾らか大きいので、網目の間隙にも入り得ると考えられる。したがって、ZnO 系でガラス中に結晶が析出なかった原因は、Zn<sup>2+</sup> がガラスの網目の中およびその間隙の両方の位置に入ることができるためと考えられる。

CdO 系では、 $x$  が小さい場合には、昇温過程で PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> などが結晶化し、 $x$  が 0.4 の場合には、測定前後の試料中に CdSiO<sub>3</sub> が認められた。Table 2 のように、Cd<sup>2+</sup> は電気陰性度が大きい点からは網目構成イオンとして、イオン半径が大きな点からは修飾イオンとして有利であると考えられる。一方、Pb<sup>2+</sup> は網目構成イオンになり得るが、多量に含まれる場合には、修飾イオンにもなり得る<sup>3)</sup>。しかし、Cd<sup>2+</sup> は Table のように Pb<sup>2+</sup> よりイオン半径は小さく、電気

Table 2. Ionic radii and electronegativities of  $R^{2+}$  and changing rates of  $B$  with  $x$  in the system  $x\text{RO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$

Cation	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>
Ionic radii (Å)	0.78	0.83	1.03	1.06	1.32	0.84	0.39
Electronegativities	1.2	1.6	1.7	1.0	1.6 <sup>6)</sup>	1.8 <sup>6)</sup>	1.8
Changing rates of $B$ with $x$ ( $\times 10^4$ )	-0.76 <sub>0</sub>	-0.42 <sub>4</sub>	+0.45 <sub>6</sub>	—	—	—	—

陰性度は大きいので、ガラス網目中では  $\text{Pb}^{2+}$  よりむしろ安定であると考えられる。したがって、 $\text{CdO}$  の導入によって  $\text{PbO}$  などが析出しやすくなったものと推察される。

$\text{CaO}$  系では、 $x$  が小さい場合でもガラスは結晶化して固化した。 $\text{Ca}^{2+}$  は Table 2 から明らかのように、イオン半径が  $1.06 \text{ \AA}$  とかなり大きく、電気陰性度は小さいので、修飾イオンとしてガラスの網目の間隙に安定に入り、しかも網目を切断する力が強いものと思われる。ガラスの網目の中で、 $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$  の結合と、 $\text{Pb}^{2+}-\text{O}^{2-}$  および  $\text{Pb}^{4+}-\text{O}^{2-}$  の結合を比較すると、前者の結合が強いので、 $\text{Ca}^{2+}$  によって最初に切断される結合は後者の結合と考えられること、また、もしも  $\text{Pb}^{2+}$  が網目の間隙に存在するときには、網目の間隙中で安定と考えられる  $\text{Ca}^{2+}$  を導入することによって、 $\text{Pb}^{2+}$  成分がガラス中から析出しやすくなることなどの理由で、 $\text{Pb}$  化合物が結晶化しやすいのではないかと考えられる。

$\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$  系の場合の  $B$  の変化率を比較すると、 $\text{MgO}$  系の場合が最も大きな負の値となった。前述の通り、 $\text{MgO}$  はガラス中に少量しか溶解しないと考えられるが、 $\text{Mg}^{2+}$  は他のイオンよりイオン半径、電気陰性度ともに小さいので、ガラス中に溶解すると網目を強く切断するものと考えられる。したがって、 $\text{Mg}^{2+}$  の導入によって、ガラスの粘度の活性化エネルギーに關係のある  $B$  の値が最も大きく低下するものと思われる。しかし、電気陰性度がさらに小さな既報<sup>1)</sup> の  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  の場合の  $B$  の変化率はそれぞれ  $-2.3_6 \times 10^4$ 、 $-1.1_7 \times 10^4$ 、 $-1.4_5 \times 10^4$  であって、 $\text{Mg}^{2+}$  の場合よりさらに大きな負の値となっているので、 $\text{Mg}^{2+}$  はこれらのアルカリイオンより網目切断力が小さいものと思われる。

$\text{Zn}^{2+}$  は  $\text{Mg}^{2+}$  より電気陰性度がさらに大きいので、一部のイオンが網目の間隙に入っても、網目切断力は  $\text{Mg}^{2+}$  ほど大きくないため、 $B$  の変化率は  $\text{Mg}^{2+}$  の場合より小さな負の値となったものと思われる。

$\text{Cd}^{2+}$  は電気陰性度がさらに大きく、上述のように網目構成イオンとして  $\text{Pb}^{2+}$  よりも安定であると考えられるので、 $\text{Pb}^{2+}$  を  $\text{Cd}^{2+}$  で置換することによって  $B$  は逆に増加したものと考えられる。

#### 4. 結 言

$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  なる組成のガラスの  $\text{PbO}$  を  $\text{MgO}$  で置換すると、 $\text{MgO}$  の一部は未溶解で残り、 $\text{CdO}$  で置換すると、昇温途中で結晶析出が認められ、 $\text{CaO}$  で置換すると、少量の置換でも著しく結晶化して固化したが、 $\text{ZnO}$  の置換では結晶化が認められなかった。

$T_1$ 、 $T_2$  は  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$  による置換によって徐々に上昇したが、 $B$  の値は  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$  では直線的に低下し、 $\text{CdO}$  の場合には直線的に上昇した。

置換による  $B$  の変化率は、陽イオンのイオン半径と電気陰性度が最も小さな  $\text{MgO}$  の場合に最も大きな負となり、イオン半径と電気陰性度が最も大きな  $\text{CdO}$  の場合には正の値となり、イオン半径と電気陰性度がその中間である  $\text{ZnO}$  の場合には、 $\text{MgO}$  と  $\text{CdO}$  の中間の変化率となった。したがって、ガラスの網目切断力は  $\text{Mg}^{2+}$  が最大で、次は  $\text{Zn}^{2+}$  で、 $\text{Cd}^{2+}$  は最小と考えられる。

以上の  $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CaO}$  系のガラスの中で、結合ガラスとして適当な組成は  $T_1$ 、 $T_2$  とも余り高くなく、結晶化しない組成である  $\text{ZnO}$  系であると考えられる。

(昭和 44 年 10 月日本化学会東北地方大会講演)

## 参 考 文 献

- 1) 松下 徹：北海道大学工学部研究報告, 71 (1974), p. 145.
- 2) 松下 徹, 長谷川昭二：特許第 518849 号 (昭 43. 5. 18), 第 535697 号 (昭 44. 1. 14).
- 3) J. E. Stanworth: *Physical Properties of Glass* (1950), p. 29.
- 4) 日本化学会編：化学便覧 (昭 33), p. 1019, 丸善株式会社.
- 5) L. Pouling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd, ed., (1960), p. 93.
- 6) W. Gordy, W. J. O. Thomas: *J. Chem. Phys.* 24 (1956), 2, p. 439.
- 7) 高橋健太郎：横浜国立大学工学部紀要, 3 (1954), p. 215.