



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	PbO-SiO ₂ -B ₂ O ₃ 系ガラスにおける軟化および流動性
Author(s)	松下, 徹
Citation	北海道大學工学部研究報告, 75, 137-144
Issue Date	1975-07-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41276
Type	departmental bulletin paper
File Information	75_137-144.pdf



PbO-SiO₂-B₂O₃ 系ガラスにおける軟化および流動性

松 下 徹*

Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System PbO-SiO₂-B₂O₃

Toru MATSUSHITA

(Received September 30, 1974)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate a suitable chemical composition for the binder glass of the glass bonded natural mica in the system PbO-SiO₂-B₂O₃.

Softening temperature T_1 [viscosity approx. 5×10^7 poise], fluidifying temperature T_2 [viscosity approx. 3×10^3 poise], B [an exponent in the equation of viscosity: $\eta = A \exp(B/T)$] and solubility S [percentage of weight loss after testing in boiling water for 6 hours] of glasses in the system $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.5 \leq n \leq 1.5$) were obtained by the same method as described in a previous report.

Up to 0.7 of x , S took a very low value, and a remarkable increase in S was seen as x increased above 0.7. In the case of high or low values for both x and n , $5\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ or both α -quartz and -tridymite were frequently deposited in the glasses, respectively.

As x increased T_1 and T_2 decreased and B increased linearly. The increasing rate of B with x linearly increased with an increase in n , with the exception of the compositions having a high devitrifying property. As n increased T_1 and T_2 decreased. In a range of $n < 1.1$, B linearly increased with an increase in n , and the increasing rate of B with n linearly increased with an increase in x . It is assumed that the increase of B with the increase in x and n is due to the formation of tetragonal BO_4 from triangular BO_3 in the network of glasses.

It is concluded, from the experimental results described above, that the most suitable composition in this system for the binder glass of the glass bonded natural mica is in the neighbourhood of the following composition; $\text{PbO} \cdot 0.5\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{BO}_{3/2}$.

1. 緒 言

合成雲母マイカレックス用結合ガラスを目的として、通常の珪酸塩ガラスと低融点ガラスの中間の融点を有し、化学的に安定なガラス¹⁾として、 $\text{R}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{RO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて検討した結果についてはすでに報告した^{2,3)}。合成雲母より耐熱性の低い天然雲母に対する結合ガラスとしては、低融点の $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスが一般に広く用いられている^{4,5)}。しかし、この系のガラスは耐水性が劣っている^{4,5)}。本報告では、なるべく融点が低くて耐水性の高いガラスを得ることを目的に、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス⁶⁾につき、軟化温度、流動温度および水溶性などを検討した。

* 応用化学科

2. 実験方法

原料には SiO_2 (ガラス原料用精製珪砂), PbO (試薬 1 級), H_3BO_3 (試薬 1 級) を用いた。試料の調製法, 軟化温度 T_1 (この時の粘度は約 5×10^7 poise) および流動温度 T_2 (この時の粘度は約 3×10^2 poise) の測定法, ガラスの水溶性 S (約 0.5 g のガラス小片を 300 ml の沸騰した蒸留水中に 6 時間浸漬した後の重量減少率%) 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^{2,3)}と同じ方法を用いた。

3. 実験結果および考察

この系のガラスを $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$ 系で表わして, $0 \leq x \leq 1$ および $0.5 \leq n \leq 1.5$ の範囲の組成のガラスについて測定を行なった。その中で, n と x が小さい組成では α -石英と α -トリジマイトが結晶化することが多く, 大きい組成では主として $5\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が結晶化することが多かった。

また, n を一定に保って x だけを変化した場合と, x を一定に保って n だけを変化した場合の組成につき, 組成と T_1 , T_2 , B および S との関係を求めた。

3.1 n を一定に保って x を変化した場合

この場合の結果を Fig. 1 (a)~(k) に示す。Fig. 中には, T_1 , T_2 , B および S の値をそれぞれ四角, 三角, 丸および菱形の印で示した。また, ガラス中に結晶の析出が認められた概略の温度範囲を点線で示し, 一旦軟化したガラスをさらに昇温した際に結晶化が起ってガラスが固化した温度を黒楕円印で示した。

T_1 , T_2 は x の増加と共に低下する傾向を示し, T_1 と T_2 の温度差は x と共に減少するので, SiO_2 を $\text{BO}_{3/2}$ で置換すると, 軟化温度と流動温度は低下するが, 作業温度範囲は狭くなること

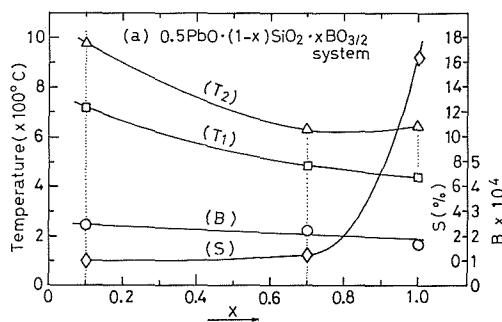


Fig. 1 (a)

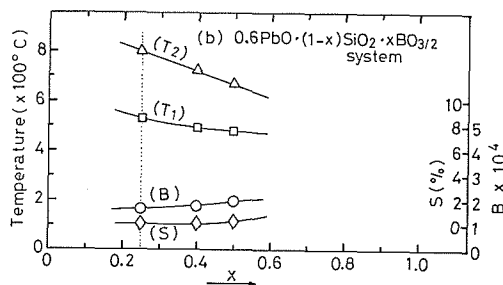


Fig. 1 (b)

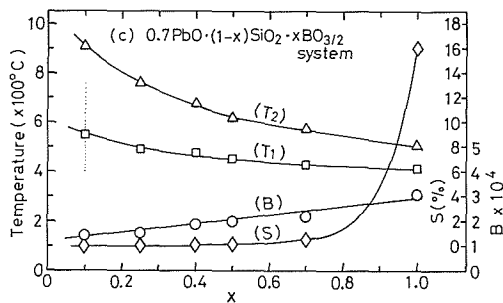


Fig. 1 (c)

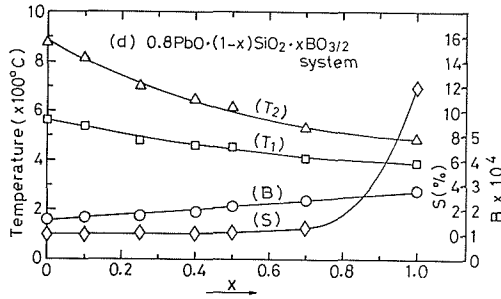


Fig. 1 (d)

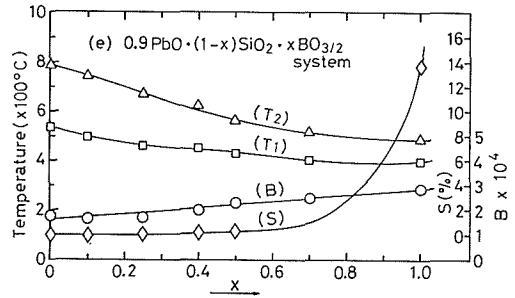


Fig. 1 (e)

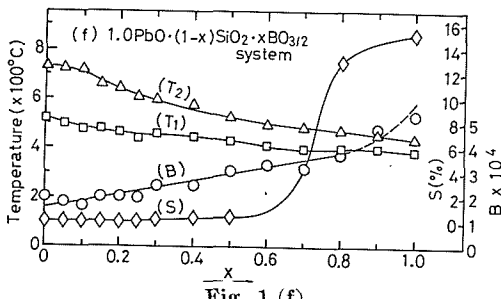


Fig. 1 (f)

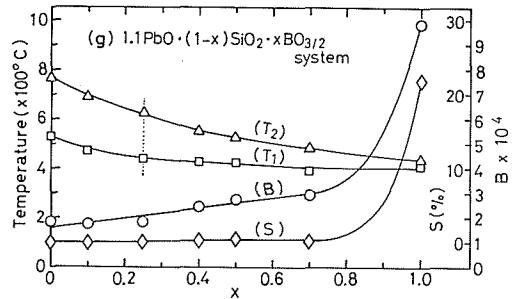


Fig. 1 (g)

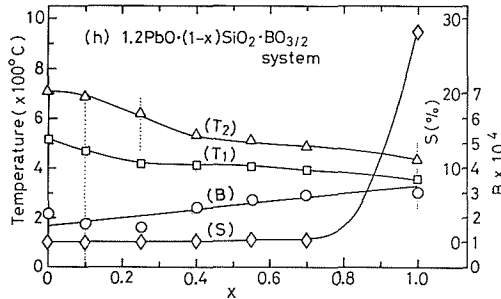


Fig. 1 (h)

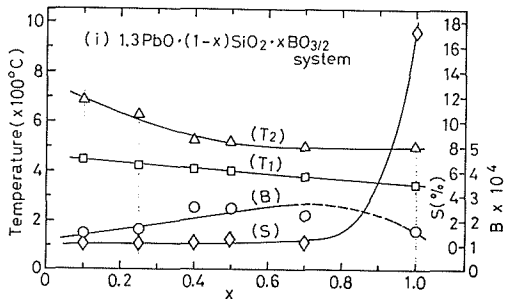


Fig. 1 (i)

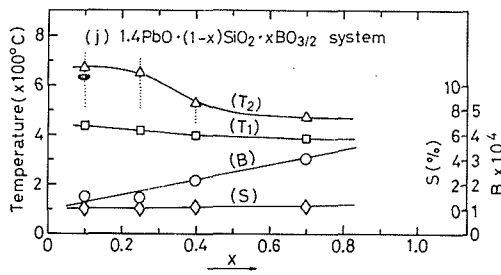


Fig. 1 (j)

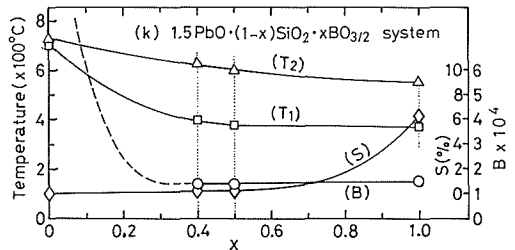


Fig. 1 (k)

Fig. 1 Composition dependence of T_1 , T_2 , B and S of glasses in the system $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$.

T_1 : softening temperature (viscosity approx. 5×10^7 poise)

T_2 : fluidifying temperature (viscosity approx. 3×10^2 poise)

B : an exponent in the equation of viscosity, " $\eta = A \exp. (B/T)$ "

S : percentage of weight loss of glasses after testing in boiling water for 6 hours

を示している。 B の値は $1 \sim 4 \times 10^4$ 程度の値となり、 x の増加と共にほぼ直線的に増加した。但し、 $n=0.5$ の場合には直線的に減少した。また、 x が 1 に近い組成では直線線からはずれることがあった。直線部分は $B=ax+b$ なる一般式で表わすことができるので、各 n の値の場合における実験式を求めると、

$$n=0.5 \text{ の場合 } B = -0.7_0 \times 10^4 x + 2.5_4 \times 10^4$$

$$n=0.6 \text{ の場合 } B = 0.9_5 \times 10^4 x + 1.4_1 \times 10^4$$

$$n=0.7 \text{ の場合 } B = 1.6_8 \times 10^4 x + 1.1_8 \times 10^4$$

$$n=0.8 \text{ の場合 } B = 1.1_7 \times 10^4 x + 1.5_4 \times 10^4$$

$$n=0.9 \text{ の場合 } B = 1.3_0 \times 10^4 x + 1.5_5 \times 10^4$$

$$n=1.0 \text{ の場合 } B = 2.6_4 \times 10^4 x + 1.5_8 \times 10^4$$

$$n=1.1 \text{ の場合 } B = 2.2_2 \times 10^4 x + 1.5_3 \times 10^4$$

$$n=1.2 \text{ の場合 } B = 1.7_7 \times 10^4 x + 1.6_3 \times 10^4$$

$$n=1.3 \text{ の場合 } B = 2.3_6 \times 10^4 x + 1.1_4 \times 10^4$$

$$n=1.4 \text{ の場合 } B = 3.0_1 \times 10^4 x + 0.9_6 \times 10^4$$

$$n=1.5 \text{ の場合 } B = 0.1_1 \times 10^4 x + 1.3_4 \times 10^4$$

これらの式の a および b の値を n に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。Fig. 中には、試みた組成のガラスのすべてまたは一部に結晶化が認められた系の場合をそれぞれ黒または半黒の印で示した。 a の値は n が小さいかまたは大きくて結晶化しやすい範囲を除くと、 n と共にほぼ直線的に増加し、 b はわずかに減少した。直線部分に対する実験式を求めると、

$$a = 2.8_6 \times 10^4 n + 0.8_7 \times 10^4$$

$$b = -0.0_5 \times 10^4 n + 1.4_6 \times 10^4$$

以上の結果をまとめると、 SiO_2 を $\text{BO}_{3/2}$ で置換することによって T_1 と T_2 は低下し、粘度の活性化エネルギーに関係のある B の値は増加する。その増加率は PbO の量が多い場合ほど大きくなった。その理由は、ガラス網目中の BO_3 三角形の一部が Pb^{2+} と結合して BO_4 四面体となり、 BO_4 1 個と BO_3 4 個からなった群 2 個が 2 個の Pb^{2+} を介して互に強く結合する傾向⁷⁾が現われるためと思われる。

ガラスの水溶性は、すべての n の場合に、 x が 0.7 以下では小さく、それ以上では急激に増加したので、これは $\text{BO}_{3/2}$ による置換量にのみにほぼ支配されることを示している。

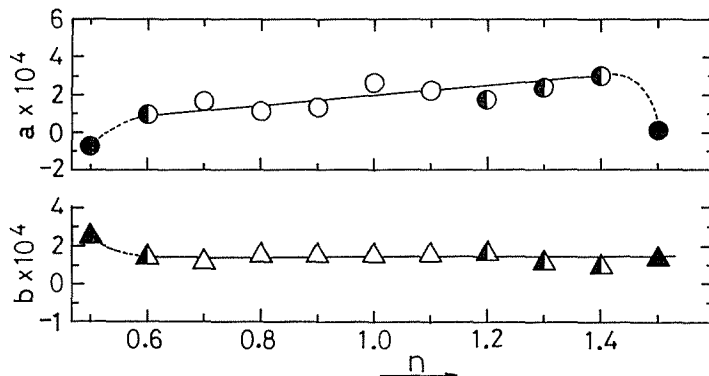


Fig. 2 Composition dependence of a and b of glasses in the system $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$.

a, b : constant in the equation, " $B=ax+b$ "

A. S. Watts⁹⁾ は主として $n < 0.4$, $x > 0.6$ の比較的狭い組成範囲の 24 種類のガラスに対する変形温度と定性的な水溶性について報告している。その変形温度は主として 550°~600°C の範囲にあり、本実験の T_1 の値より幾分高目となっている。また、その水溶性は $x > 0.8$ の範囲で著しいことが示されているので、本実験の結果とほぼ一致する。

3.2 x を一定に保って n を変化した場合

この場合の結果を Fig. 3 (a)~(g) に示す。 T_1 と T_2 は n と共に低下する場合が多かったが、特に T_2 は n が増して著しく結晶化しやすくなった場合には逆に上昇する場合が多かった。 B の値は n と共にほぼ直線的に増加したが、さらに n が増加すると逆に減少した。但し、 $x=0$ の場合には減少しなかった。直線部分は $B=cn+d$ なる一般式で示されるので、各 x の値の場合における実験式を求めると、

$$x=0 \text{ の場合} \quad B=0.8_6 \times 10^3 n + 0.9_8 \times 10^4$$

$$x=0.1 \text{ の場合} \quad B=0.4_0 \times 10^4 n + 1.2_6 \times 10^4$$

$$x=0.25 \text{ の場合} \quad B=0.8_9 \times 10^4 n + 1.0_1 \times 10^4$$

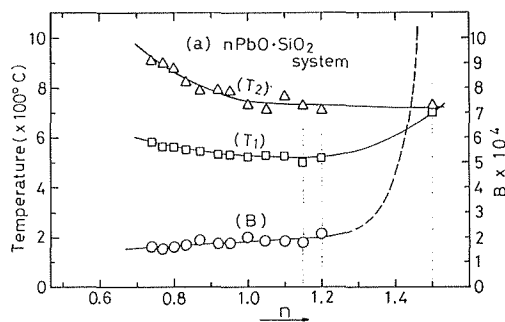


Fig. 3 (a)

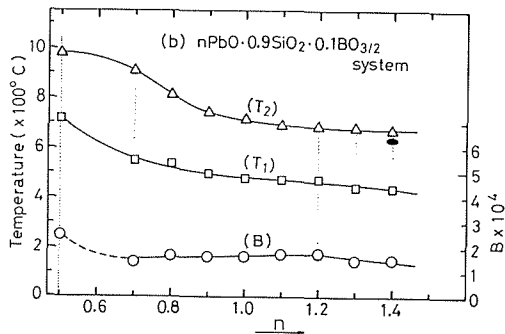


Fig. 3 (b)

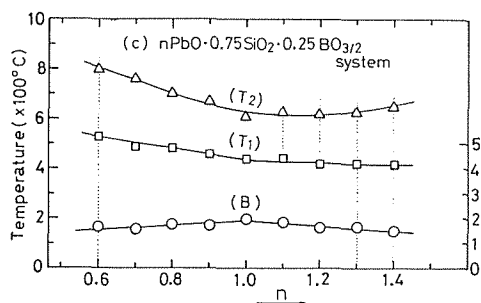


Fig. 3 (c)

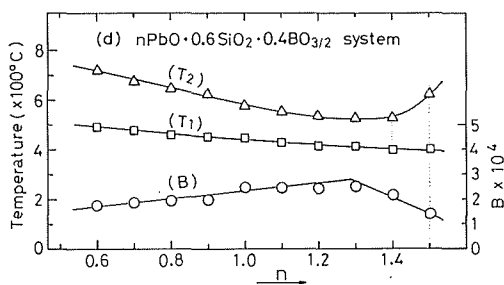


Fig. 3 (d)

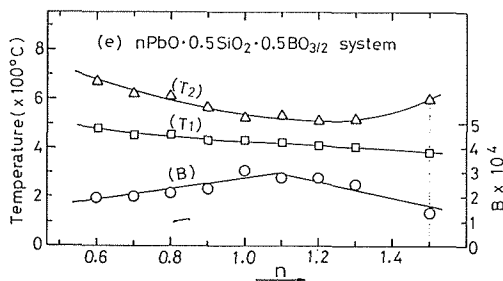


Fig. 3 (e)

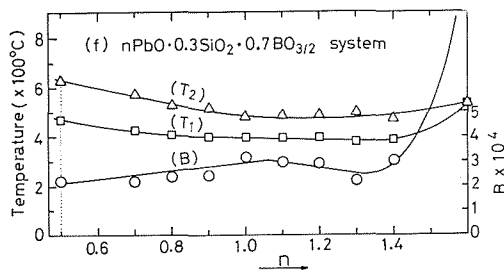


Fig. 3 (f)

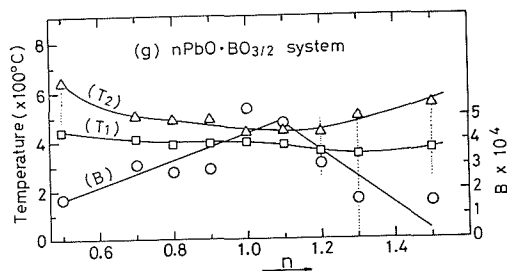


Fig. 3 (g)

Fig. 3 Composition dependence of T_1 , T_2 and B of glasses in the system $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$
 T_1 : softening temperature (viscosity approx. 5×10^7 poise)
 T_2 : fluidifying temperature (viscosity approx. 3×10^2 poise)
 B : an exponent in the equation of viscosity, " $\eta = A \exp(B/T)$ "

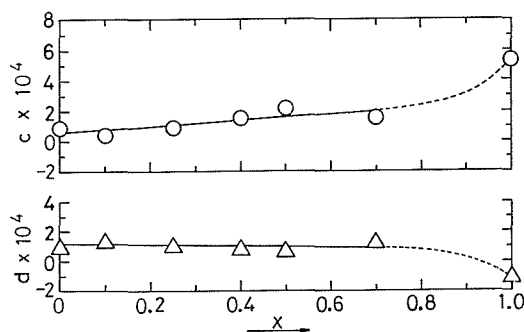


Fig. 4 Composition dependence of c and d of glasses in the system $n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$
 c , d : constant in the equation, " $B = cn + d$ "

$$x=0.4 \text{ の場合 } B = 1.5_7 \times 10^4 n + 0.7_4 \times 10^4$$

$$x=0.5 \text{ の場合 } B = 2.1_1 \times 10^4 n + 0.6_0 \times 10^4$$

$$x=0.7 \text{ の場合 } B = 1.5_7 \times 10^4 n + 1.2_e \times 10^4$$

$$x=1.0 \text{ の場合 } B = 5.3_8 \times 10^4 n + 1.0_3 \times 10^4$$

上式中の c および d の値は Fig. 4 に示すように、 $x=1$ の場合を除くと、 x と共にほぼ直線的にそれぞれ増加およびわずかに減少した。直線部分に対する実験式を求めると、

$$c = 2.4_8 \times 10^4 x + 0.4_3 \times 10^4$$

$$d = -0.5_2 \times 10^4 x + 1.1_4 \times 10^4$$

以上をまとめると、 PbO を添加することにより B すなわち粘度の活性化エネルギーは増加するが、その増加率は $\text{BO}_{3/2}$ の量が多い場合ほど大きいので、上述と同様に BO_4 四面体の生成に関係があるものと思われる。しかし、さらに PbO の添加量を増すと、 Pb^{2+} は修飾イオンとなってガラスの網目を切断するため、粘度の活性化エネルギーは逆に低下するものと思われる。

3.3 n と x を同時に変化した場合

この系を三成分系図で表わし、 T_1 , T_2 に対する等温線を描いた結果を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 中には、ガラスが結晶化しない、わずかに結晶化する、著しく結晶化しやすい組成をそれぞれ白丸、半黒丸、黒丸印で示した。 T_1 と T_2 の最低値はほぼ $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/2}$ – $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 線上にあり、この直線上では T_1 , T_2 共に $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/3}$ の点で最低値を、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 点付近で最高値を示した。また、この直線より PbO の多い組成範囲では結晶化が起りやすかったので、この直線の位置

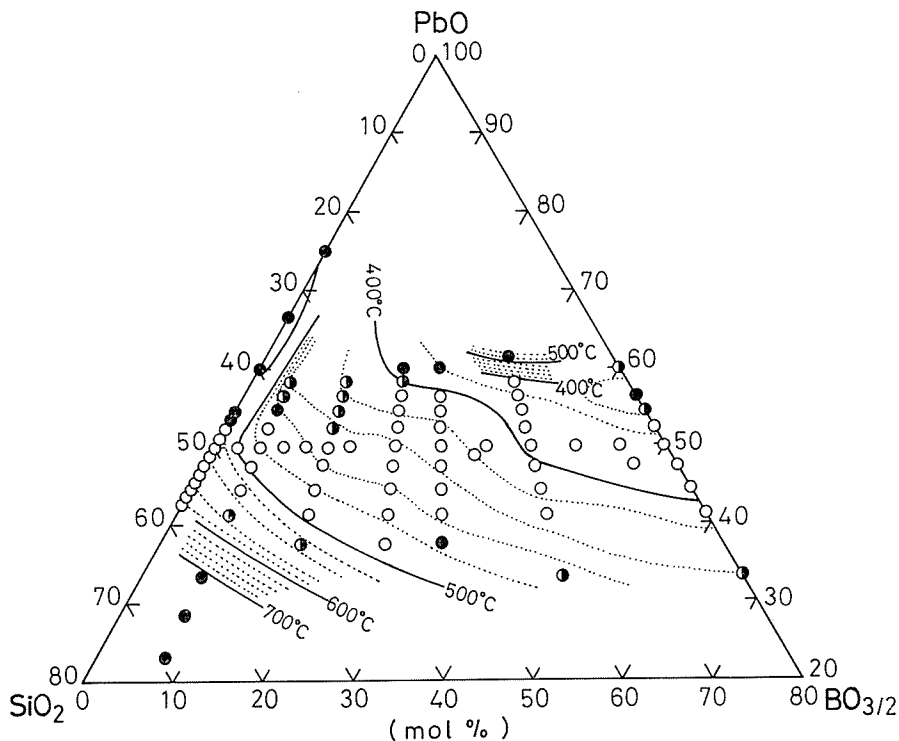


Fig. 5 Isothermal lines for T_1 of glasses in the system PbO-SiO₂-BO_{3/2}

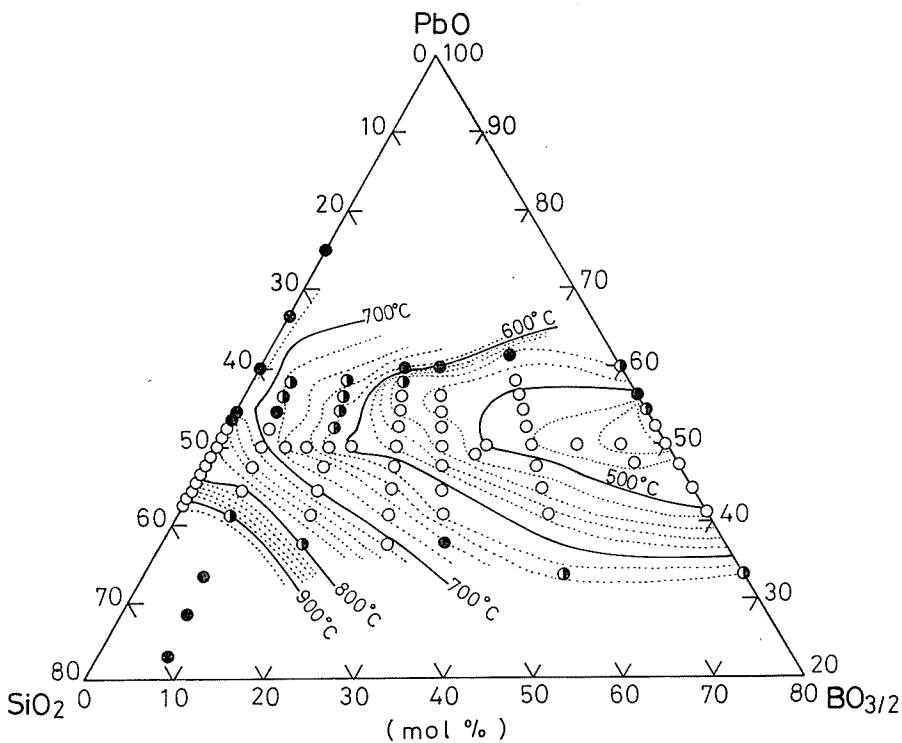


Fig. 6 Isothermal lines for T_2 of glasses in the system PbO-SiO₂-BO_{3/2}

は PbO 添加量を増した場合のガラス化の限界とほぼ一致するものと思われる。また、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系のガラスでは、 $\text{PbO} : \text{BO}_{3/2} = 1 : 5$ までは蓄積域で、PbO がそれ以上では切断域となってガラス網目に切断が起こる⁷⁾。ここで用いた系には SiO_2 も含まれているので、この比率は多少変化することも考えられるが、上記の $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/2} - \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 線上の組成よりはるかに PbO の少ない組成範囲から切断域になっているものと推察される。したがって、PbO を添加することにより網目に切断が起こり、ガラス化限界に近い上記の直線までは T_1, T_2 共に低下するものと思われる。

4. 結 言

$n\text{PbO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{BO}_{3/2}$ 系ガラスにおいて、 n と x が小さな組成範囲では α -石英と α -トリジマイトが結晶しやすく、大きい組成範囲では $5\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が結晶化しやすかった。 T_1, T_2 は x の増加と共に低下し、 B の値はほとんどの場合直線的に増加した。その増加率は、ガラスに結晶化が起こらない組成範囲では n と共にほぼ直線的に増加した。

n のみを変化させると、 T_1, T_2 は n と共に低下するが多かった。 B は n と共に直線的に増加するが、 n をさらに増すと逆に減少した。その増加の場合の増加率は x と共にほぼ直線的に増加した。

以上の B の変化から、PbO が添加されると、ガラス網目中の BO_3 三角形が BO_4 四面体に変化して粘度の活性化エネルギーは増加するが、PbO 添加量がさらに増加すると、網目が切断されて粘度の活性化エネルギーは逆に減少するものと思われる。

ガラスの水溶性はほぼ x の値のみに依存し、 x が 0.7 以下では小さく、それ以上では急激に増加した。

$\text{PbO-SiO}_2\text{-BO}_{3/2}$ 三成分系図で示すと、 T_1 と T_2 の値は $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/2} - \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 線上で最低となり、この直線上では $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/2}$ 点で最低となった。したがって、上記の水溶性と合わせ考えると、この直線上で $\text{PbO} \cdot \text{BO}_{3/2}$ 点になるべく近く、 x が 0.7 以下の組成が低融点の結合ガラスとして最適の組成と考えられる。(1971 年 7 月、窯業協会東北北海道支部研究発表会講演)

参 考 文 献

- 1) 松下 徹, 長谷川昭二: 特許第 518849 号 (昭和 43 年 5 月 18 日), 第 535697 号 (昭和 44 年 1 月 14 日).
- 2) 松下 徹: 北大工学部研究報告, **71**, (1974), 145.
- 3) 松下 徹: 北大工学部研究報告, **72**, (1974), 83.
- 4) 松下 徹: 真空, **7** (1964), 394.
- 5) 松本勝喜, 村野 正: 東芝レビュー, **16**, (1961), 1524.
- 6) 松下 徹, 佐瀬正次, 野村 力, 長谷川昭二: 特許第 519419 号 (昭和 43 年 5 月 24 日).
- 7) 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. 14 朝倉書店.
- 8) Watts, A. S.: J. Amer. Ceram. Soc., **46** (1963), 371.