



Title	Na ₂₀ -Li ₂₀ -PbO-SiO ₂ 4成分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, 76, 109-116
Issue Date	1975-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41295
Type	departmental bulletin paper
File Information	76_109-116.pdf



Na₂O-Li₂O-PbO-SiO₂ 4成分系ガラスに おける軟化および流動性

松 下 徹

(昭和49年12月13日受理)

Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System Na₂O-Li₂O-PbO-SiO₂

Toru MATSUSHITA

(Received December 13, 1974)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate suitable chemical compositions in the systems $x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [$0 \leq n \leq 0.3$] and $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x) \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ [$0.3 \leq n \leq 0.7$] for the binder glass of the glass bonded fluorphlogopite mica.

Softening temperature T_1 [viscosity approx. 5×10^7 poise] and fluidifying temperature T_2 [viscosity approx. 3×10^2 poise] of glass were measured by use of a simple method, and B , a value proportional to the activation energy of glass viscosity, was calculated by the equation of viscosity: $\eta = A \exp. (B/T)$. In the present experiments, the relations of T_1 , T_2 , B and undevitrifying property of glass with glass composition were examined.

Crystals of Na₂SiO₃ or Li₂SiO₃ were deposited from glasses with a composition in the range of $x [\text{Na}_2\text{O content}] > 0.5$ or $(n-x) [\text{Li}_2\text{O content}] > 0.3$, respectively.

As regards the glasses in the system $x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, T_1 and T_2 were only slightly changed with a value of x in the range of $x < 0.5$ and T_2 increased with an increase of x in the range of $x > 0.5$. As x increased B decreased linearly and the decreasing rate of B with x linearly decreased with an increase in n .

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化学的に安定な PbO-SiO₂ 系ガラス¹⁾の中で、軟化および流動温度が低く、しかも結晶化しにくい PbO-SiO₂ なる組成の中の PbO をアルカリ金属酸化物で置換した組成 $x \text{R}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系²⁾、2 価の金属酸化物で置換した $x \text{RO} \cdot (1-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系³⁾ および PbO-SiO₂-B₂O₃ 系⁴⁾ のガラスに対する軟化および流動性についてはすでに報告した。PbO-SiO₂ 中の PbO を R₂O で置換すると、軟化温度と流動温度は低下するが、置換量をさらに増すと、ガラスは結晶化しやすくなって軟化温度と流動温度は共に上昇した。R₂O の中で Li₂O の場合には少量の置換でもガラスは結晶しやすかった。これに対して、Na₂O の場合には多量に置換しても透明なガラスが得やすかった。本報告では、上記の

Li_2O と Na_2O を同時に含んだ組成のガラスとして、 $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 中の PbO の一部を Li_2O と Na_2O で同時に置換した組成のガラスにつき、軟化温度、流動温度およびガラス化しやすさなどを検討した。

2. 実験方法

原料には、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 PbO (いずれも試薬 1 級) および SiO_2 (ガラス原料用精製珪砂) を用いた。ガラス試料の作成方法、ガラスの軟化温度 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、粘度の式 $\eta = A \exp(B/T)$ からの B の値の求め方などはすべて既報²⁾ と同じ方法を用いた。

3. 実験結果および考察

$\text{Li}_2\text{O}\text{-PbO}\text{-SiO}_2$ 系ガラスの中で、 PbO を Na_2O で置換した組成として、 $x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 [$n \leq 0.3$]、 Li_2O を Na_2O で置換した組成として $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x) \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 [$0.3 \leq n \leq 0.7$] のガラスにつき測定を行なった。その中で、 Na_2O が 0.5 モル以上の組成のガラスでは Na_2SiO_3 が結晶化しやすく、 Li_2O が 0.3 モル以上の組成では、 Li_2SiO_3 が結晶化しやすかった。

以上の 2 つの系において、 n を一定に保って x を変化させた場合の組成につき、組成と T_1 、 T_2 および B との関係性を求めた。

3.1 $x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の場合

この系における x と T_1 、 T_2 および B の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 中には、 T_1 、 T_2 および B の値をそれぞれ四角、三角および丸印で示した。また、昇温途中で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た。また、昇温途中でガラスが一旦軟化した後、結晶化が進んで再び固化した温度を黒楕円印で示した。

$n=0$ の場合には、 x の増加と共に T_1 と T_2 はわずかに低下し、 $n=0.1$ の場合には x の増加と共に T_1 はわずかに低下し、 T_2 はわずかに上昇した。しかし、 x が 0.5 以上になると、上記いずれの場合もガラス中に結晶の析出が認められるようになって T_2 が上昇した。 $n=0.2$ の場合には、すべての組成で昇温途中または昇温途中と測定後のガラス中に結晶の析出が認められ、 T_1 と T_2 は x の増加と共にわずかに低下した。 $n=0.3$ の場合には、測定後のガラスはすべて結晶化しており、 T_1 と T_2 は x と共に不規則に変化した。

B の値は $n=0.3$ の場合を除くと、 x と共にほぼ直線的に減少し、 $n=0.3$ の場合には、 x が 0.2 まではほぼ直線的に減少した。これらの直線部分は $B = ax + b$ なる一般式で示すことができるので、実験式を求めると、

$$n = 0 \text{ の場合 } B = -1.17 \times 10^4 x + 1.96 \times 10^4$$

$$n = 0.1 \text{ の場合 } B = -1.04 \times 10^4 x + 1.84 \times 10^4$$

$$n = 0.2 \text{ の場合 } B = -0.42 \times 10^4 x + 1.43 \times 10^4$$

$$n = 0.3 \text{ の場合 } B = -1.09 \times 10^4 x + 1.32 \times 10^4$$

これらの式中の 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。 a の値は n と共にほぼ直線的に増加し、 b の値は直線的に減少した。実験式を求めると、

$$a = 1.98 \times 10^4 n - 1.20 \times 10^4$$

$$b = -2.63 \times 10^4 n + 2.03 \times 10^4$$

以上の結果をまとめると、 PbO を Na_2O で置換すると、粘度の活性化エネルギーに関係のあ

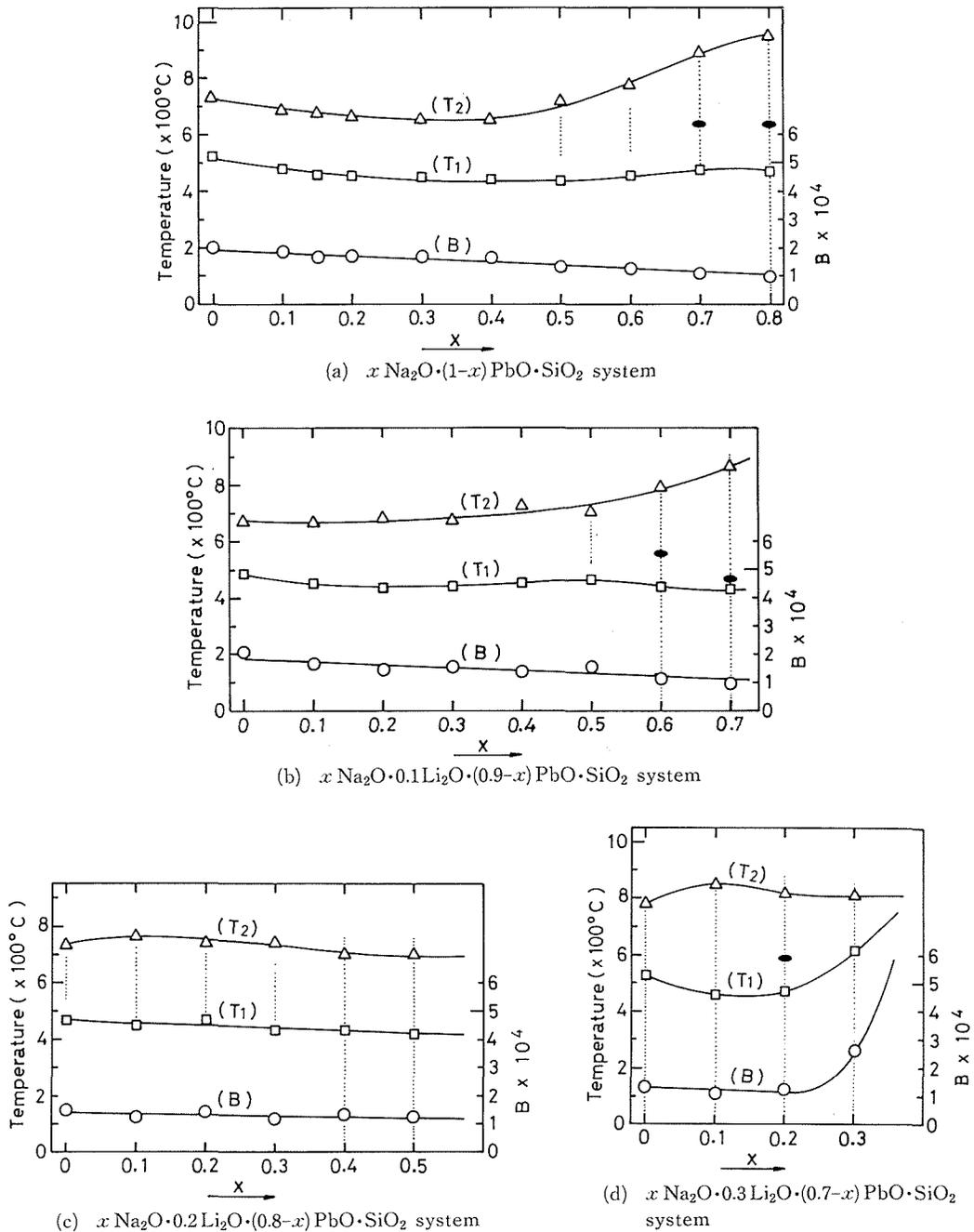


Fig. 1. Composition dependence of T_1 , T_2 and B of glasses in the system $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot n \text{ Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$.

る B は減少する。これは Na_2O によりガラスの網目が切断されるためによると思われる。 Na_2O の置換に対する B の減少率は n が大きい、すなわち Li_2O 量が多い場合ほど小さくなった。その理由は、ガラス網目の切断力が Na_2O よりさらに大きな Li_2O が多い場合ほど、 Li_2O による B の減少効果が支配的になるためと推察される。

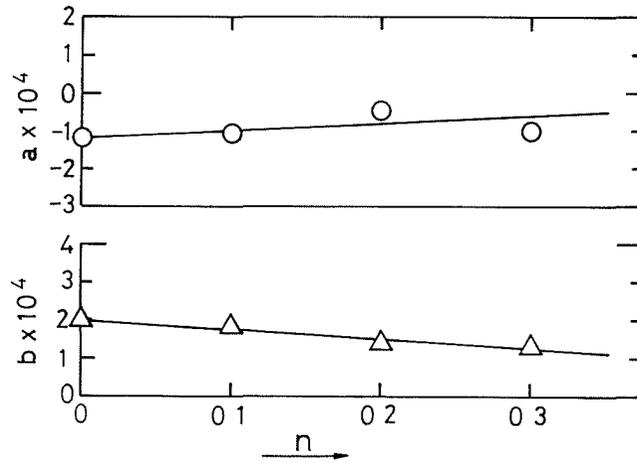


Fig. 2. Composition dependence of "a" and "b" of glasses in the system $x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
 "a", "b": constant in the equation " $B=ax+b$ ".

3.2 $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x) \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の場合

この系の結果を Fig. 3 に示す。 $n=0.3 \sim 0.5$ の場合には、 x が小さい組成のガラスはいずれも結晶化しており、 T_1 、 T_2 共に高い値を示したが、 x が増加すると、 ガラス中に結晶の析出が全く認められないか、 認められても昇温途中でわずかに結晶析出が認められる程度まで結晶化しにくくなって、 T_1 、 T_2 共に低下した。しかし、 T_1 と T_2 はある値まで低下すると、 それ以上は余り低下しなかった。 $n=0.6$ の場合には、 x が 0.3 から 0.4 に増加すると、 T_1 と T_2 は一旦低下し、 x が 0.5 以上になると、 ガラスは結晶化しにくくなる傾向を示すと同時に T_1 と T_2 は逆に上昇したが、 特に T_2 の方の上昇が大きかった。 $n=0.7$ の場合には、 x が 0.5 以上の組成についてのみ実験した。いずれの試料も結晶化していた。また、 x が 0.5 以上に増加すると、 T_1 、 T_2 は共に上昇し、 特に T_2 の方の上昇が大きかった。

3.1 の結果も合わせて、 以上の結果を総合すると、 Li_2O が 0.3 モル以上含まれる組成では Li_2SiO_3 が結晶化して、 T_1 、 T_2 共に高くなる傾向を示した。 その中で特に T_1 の上昇が著しかったので、 T_1 が T_2 に接近する傾向を示した。 これに対して、 Na_2O が 0.5 モル以上含まれる組成では、 Na_2SiO_3 が結晶化しやすいが、 T_1 は余り上昇しないので T_2 の上昇が大きいために、 T_1 と T_2 の温度差が大きくなる傾向を示した。

x が小さくて Li_2SiO_3 の析出が著しい場合には B の値は大きく、 x が増加して結晶化性が低下すると、 B の値は一旦急激に減少し、 その後は x の増加と共にほぼ直線的に増加した。但し、 $n=0.7$ の場合には、 B は x と共に直線的に減少した。これらの直線部分は $B=cx+d$ なる一般式で示されるので、 実験式を求めると、

$$n = 0.3 \text{ の場合 } B = 1.4_5 \times 10^4 x + 1.2_5 \times 10^4$$

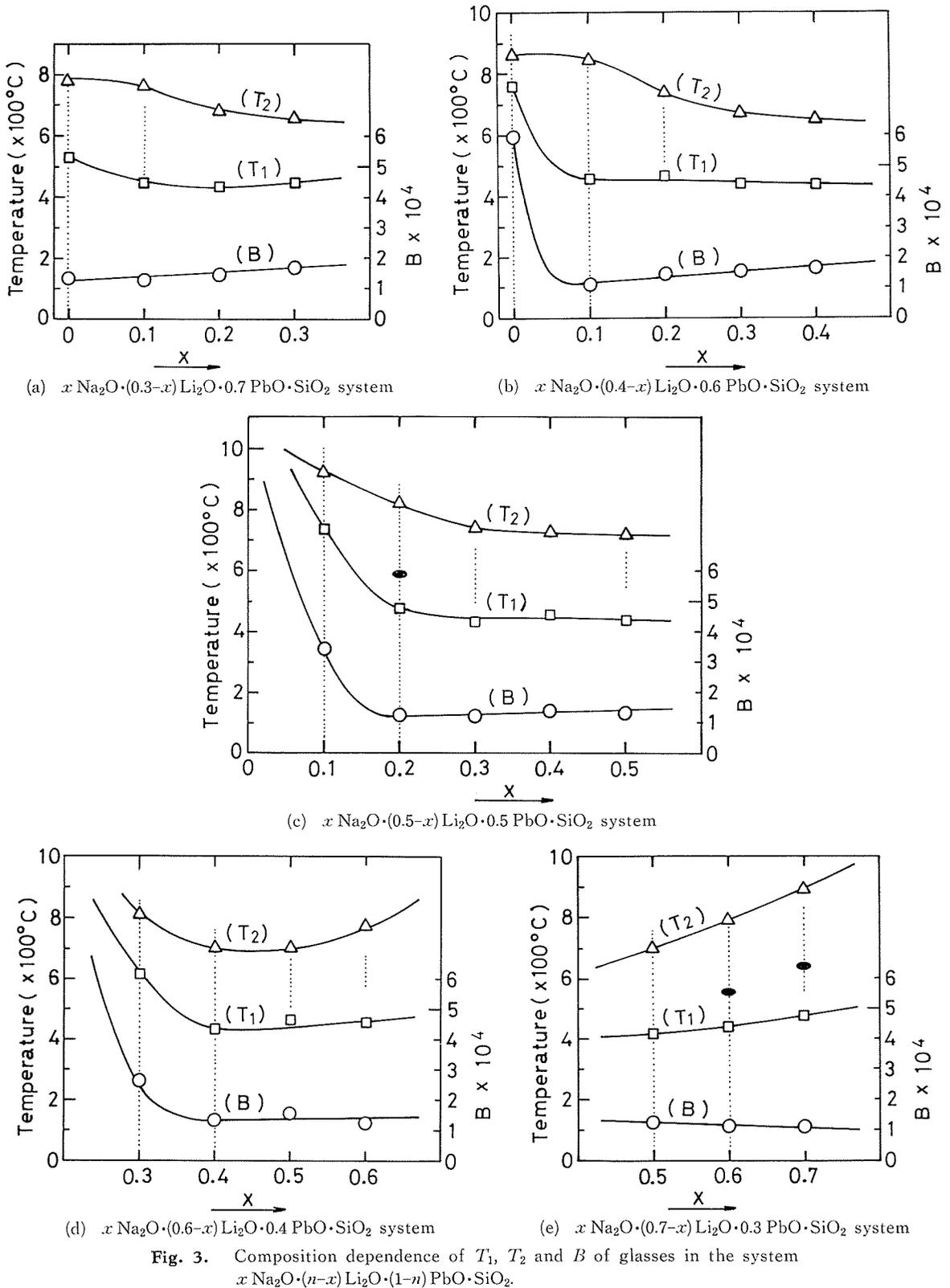
$$n = 0.4 \text{ の場合 } B = 1.6_3 \times 10^4 x + 1.0_3 \times 10^4$$

$$n = 0.5 \text{ の場合 } B = 0.6_5 \times 10^4 x + 1.0_6 \times 10^4$$

$$n = 0.6 \text{ の場合 } B = 0.5_3 \times 10^4 x + 1.1_2 \times 10^4$$

$$n = 0.7 \text{ の場合 } B = -1.0_0 \times 10^4 x + 1.7_6 \times 10^4$$

これらの式中の c および d の値を n に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。 $n=0.3 \sim 0.6$ の



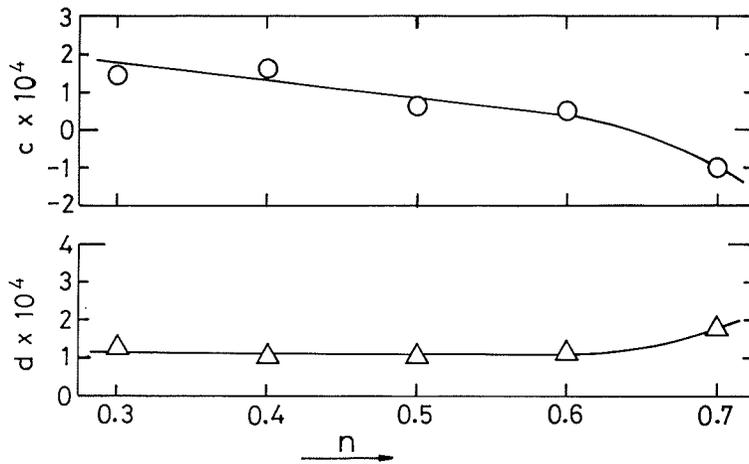


Fig. 4. Composition dependence of "c" and "d" of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
 "c", "d": constant in the equation " $B=cx+d$ ".

場合には、 c は n の増加と共にほぼ直線的に減少し、 d はきわめてわずかに減少した。 $n=0.7$ の場合には、 c と d の値は上記の直線からはずれた。直線部分に対する実験式を求めると、

$$c = -4.75 \times 10^4 n + 3.20 \times 10^4$$

$$d = -0.25 \times 10^4 n + 1.23 \times 10^4$$

以上の結果は、 Li_2O を Na_2O で置換すると、ガラスの粘度の活性化エネルギーが増加することを示している。これは既報²⁾で述べたように、 Na_2O より Li_2O の方がガラスの網目を切断する力が大きいことによるものと思われる。また、 Na_2O 置換による B の増加率は、 n すなわち置換

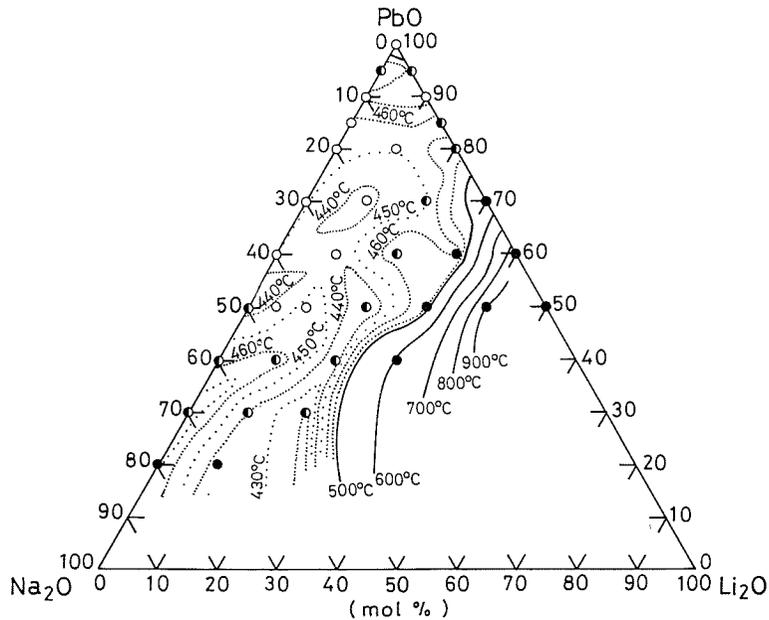


Fig. 5. Isothermal lines for T_1 of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$
 Component SiO_2 (constant content) is neglected.

○: undevitrify ●: slightly devitrify ●: devitrify

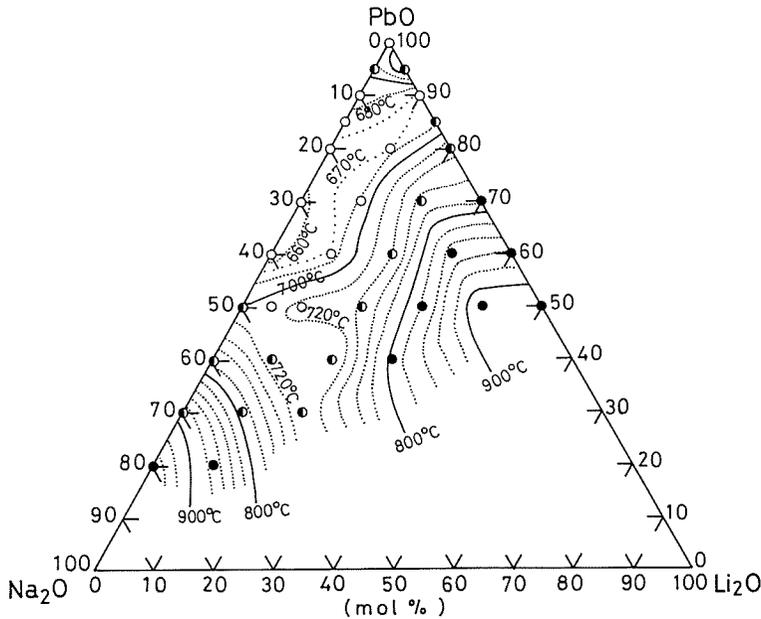


Fig. 6. Isothermal lines for T_2 of glasses in the system Na₂O-Li₂O-PbO-SiO₂. Component SiO₂ (constant content) is neglected.

○: undevitrify ◐: slightly devitrify ●: devitrify

される Li₂O の量が多い場合ほど小さくなるので、3.1 に述べたように、Li₂O の量が多い場合ほど、Li₂O によるガラスの網目切断が支配的になるためと思われる。

3.3 Na₂O, Li₂O, PbO を同時に変化させた場合

ここで用いた系では、SiO₂ は常に 1 モルで一定であるので、SiO₂ を考慮に入れないで、この系を Na₂O-Li₂O-PbO 3 成分系図で表わし、 T_1 と T_2 に対する等温線を描いた結果をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示す。Fig. 中の等温線は、各測定点間における温度が組成変化に比例するとみなして求めた。また、Fig. 中には、ガラス中に結晶の析出が認められなかった組成、わずかに結晶化した組成および著しく結晶化しやすかった組成をそれぞれ白丸、半黒丸および黒丸印で示した。Fig. において、透明なガラスが得られた組成範囲は、Na₂O が 50 mol % 以下で且つ Li₂O が 10 mol % 以下の組成範囲であった。Fig. において、Na₂O が増加する方向では T_1 の値は余り大きくは変化しなかったが、Li₂O が増加する方向では Li₂O が 30 mol % 以上で T_1 が急激に上昇すると共に、ガラスは著しく結晶化しやすくなった。Fig. 6 においては、Na₂O および Li₂O の増加する方向で T_2 は上昇した。そして、透明なガラスが得られた上述の組成範囲は T_2 の低い組成範囲とほぼ一致した。以上のことは、Na₂O が多い組成では Na₂SiO₃ が、Li₂O が多い組成では Li₂SiO₃ が結晶化しやすいことと密接な関係があるものと思われる。

4. 結 言

$x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系および $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x) \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系のいずれの系の場合も、Na₂O が 0.5 モル以上では Na₂SiO₃ が、Li₂O が 0.3 モル以上では Li₂SiO₃ が結晶化した。

$x \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n-x) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系においては、 x が増加しても T_1 と T_2 はそれほど大き

くは変化しないが、 x が0.5以上になると、 T_2 のみが上昇した。粘度の活性化エネルギーに関係のある B の値は x と共に直線的に減少するが、その減少率は n と共に直線的に減少した。

$x \text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x) \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-n) \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系においては、 x の値が小さい時はガラスは結晶化しており、 x が増加すると結晶化しにくくなると共に T_1, T_2 共に低下し、 x が0.5以上になると T_2 が上昇した。また、 B が大きな値となる著しく結晶化しやすい場合を除くと、 B の値は x の増加と共に直線的に増加し、その増加率は n と共に減少した。

以上のことから、ガラスの粘度の活性化エネルギーは、 PbO を Na_2O で置換すると減少し、 Li_2O を Na_2O で置換すると増加したので、ガラスの網目を切断する力は Li_2O が最大で、次が Na_2O 、 PbO の順である。

SiO_2 を考慮外にして $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}$ 3成分系図で表わすと、透明なガラスが得られる組成範囲は Na_2O 50 mol % 以下で且つ Li_2O 10 mol % 以下の範囲であった。この範囲は T_2 の低い組成範囲にほぼ一致した。

(1972年4月、日本化学会第26春季年会講演)

参 考 文 献

- 1) 松下 徹, 長谷川昭二: 特許第 518849 号 (昭和 43. 5. 18), 第 535697 号 (昭和 44. 1. 14).
松下 徹, 佐瀬正江, 野村 力, 長谷川昭二: 特許第 519419 号 (昭和 43. 5. 24).
- 2) 松下 徹: 北大工学部研究報告 71 (1974), p. 145.
- 3) 松下 徹: 北大工学部研究報告 72 (1974), p. 83.
- 4) 松下 徹: 北大工学部研究報告 75 (1975) p. 137.