



Title	Na ₂₀ -Cd ₀ -Pb ₀ -Si ₀₂ 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	北海道大學工學部研究報告, 78, 69-76
Issue Date	1976-02-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41331
Type	departmental bulletin paper
File Information	78_69-76.pdf



Na₂O-CdO-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50年6月10日受理)

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

Toru MATSUSHITA
(Received June 10, 1975)

Abstract

It was previously reported by the author that the glasses in the systems $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ and $x\text{CdO}\cdot(1-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ had a wide and narrow glass-formation range, respectively. The purpose of this paper is to investigate suitable chemical compositions of the glasses in the systems $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{CdO}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ [$0 \leq n \leq 0.5$] and $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{CdO}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ [$0.3 \leq n \leq 0.7$] for the binder glass of the glass bonded fluorophlogopite mica.

Softening temperature T_1 [viscosity approx. 5×10^7 poise] and fluidifying temperature T_2 [viscosity approx. 3×10^2 poise] of the glasses 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: $\eta = A \exp.(B/T)$. This paper deals with the effects of glass composition on T_1 , T_2 , B and the devitrifying property of the glasses.

A crystal of PbO, PbO₂ and Pb₂SiO₄ or CdSiO₃ was deposited from the glasses containing a small or large portion of CdO, respectively.

As regards the glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{CdO}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$, T_1 decreased with an increase in x , and T_2 decreased and increased with an increase in x in the region of x less and more than 0.4, respectively. As x increased B decreased linearly, and the decreasing rate of B with x increased with an increase in n .

Of the glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{CdO}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$, T_1 decreased with an increase in x , and T_2 decreased and increased with an increase in x in the region of x less and more than 0.5, respectively. As x increased B decreased linearly, and the decreasing rate of B with x decreased with an increase in n .

Since the glasses in the composition range more than 0.6 of $(1-n-x)$ [PbO content] and less than 0.4 of x [Na₂O content] had an undevitrifying property and a low value of T_1 and T_2 , it is concluded that these glasses are suitable for the binder glass of the glass bonded fluorophlogopite mica.

* 工学部応用化学科

1. 緒 言

軟化および流動温度が低く、結晶化しにくいガラス組成 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ¹⁾ 中の PbO を Li_2O , Na_2O , K_2O 等で置換した組成 $x\text{R}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系²⁾, MgO , ZnO , CdO , CaO 等で置換した組成 $x\text{RO} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系³⁾ および $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系中の SiO_2 を B_2O_3 で置換した $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系⁴⁾ 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。

$x\text{R}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の中では、 R_2O が Li_2O , K_2O の場合には x が小さい場合、すなわち PbO に対する置換量が少ない場合でもガラスは結晶化しやすかったが、 Na_2O の場合には置換量が多い場合でも結晶化しにくかった。そこで、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 中の PbO を Li_2O と Na_2O 又は K_2O と Na_2O で同時に置換した組成のガラスに対する軟化および流動性について調べた結果についてもすでに報告した^{5), 6)}。また、 $x\text{RO} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の中で RO が CdO の場合には少量の置換でも結晶化しやすかったので、本報告では PbO を CdO 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測定し、原料組成との関係を検討した。

2. 実験方法

原料には、 Na_2CO_3 , CdO , 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。原料の調製法、ガラスの作成法、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 $\eta = Ae^{B/T}$ からの B の求め方、ガラス中に析出した結晶の同定法などはすべて既報^{2)~6)} と同じ方法を用いた。

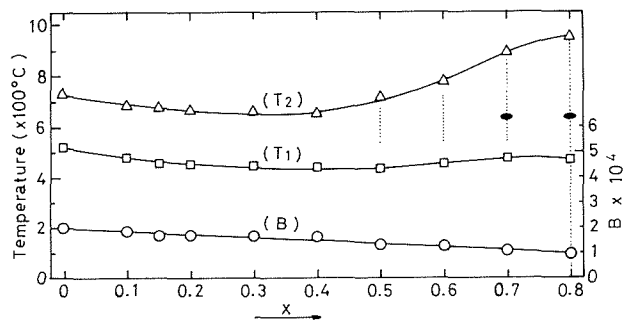
3. 実験結果および考察

$n\text{CdO} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス中の PbO を Na_2O で置換した組成 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CdO} \cdot (1-n-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 [$0 \leq n \leq 0.5$] および CdO を Na_2O で置換した組成 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{CdO} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 [$0.3 \leq n \leq 0.7$] のガラスにつき測定を行なった。

これらの系のガラスの中で、 CdO 量が少ない組成で結晶化が起こる場合には、 PbO , PbO_2 , Pb_2SiO_4 などの鉛の化合物結晶が析出し、 CdO 量が多い組成の場合には CdSiO_3 が結晶化しやすかった。また Na_2O が 0.6 モル以上含まれる組成のガラスでは吸湿性を示すことが多かった。

3.1 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CdO} \cdot (1-n-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 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(a)~(f) に示す。Fig. 中には、 T_1 , T_2 および B に対する値をそれぞれ四角, 三角および丸印で示し、昇温途中でガラス中に結晶の析出



(a) $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ system

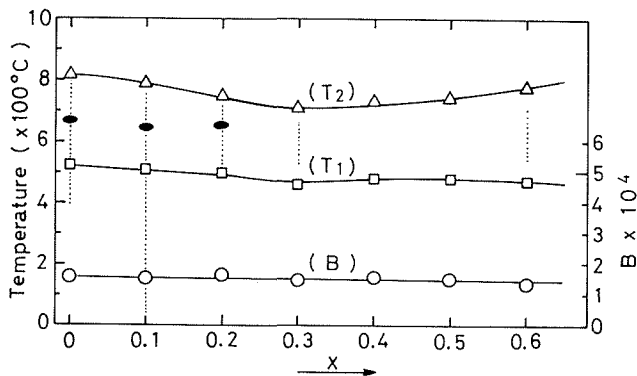
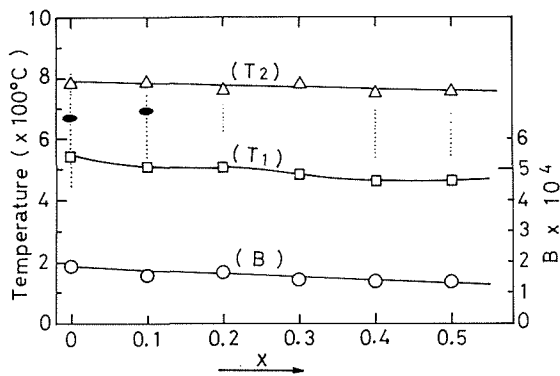
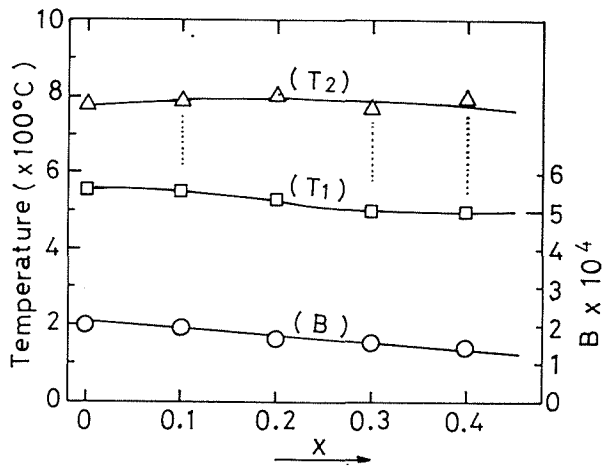
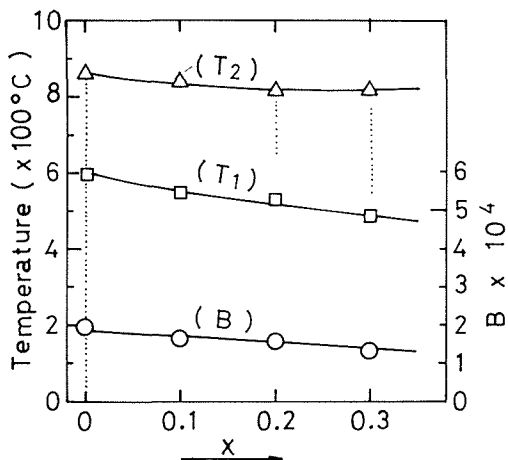
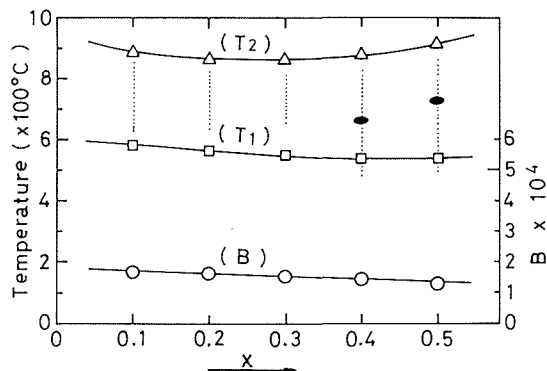
(b) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.1\text{CdO}\cdot (0.9-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ system(c) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.2\text{CdO}\cdot (0.8-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ system(d) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.3\text{CdO}\cdot (0.7-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ system(e) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.4\text{CdO}\cdot (0.6-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ system(f) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.5\text{CdO}\cdot (0.5-x)\text{PbO}\cdot \text{SiO}_2$ system

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

が認められた概略の温度範囲を点線で示した。また昇温にあたって、一旦軟化した後、結晶化が進んでふたたび固化した温度を黒楕円印で示した。

$n=0$ の場合には、 x が増すとともに T_1 , T_2 は低下したが、 x が0.4以上になると、逆に上昇してガラスは結晶化しやすくなった。 $n=0.1$ の場合には、 T_1 は x とともにわずかに低下した。 T_2 は一旦低下するとともに結晶化しにくくなり、 x が0.4以上では T_2 は逆に上昇し、 x が0.6になると、昇温途中で結晶化が認められた。 n が0.2以上では、 T_1 , T_2 は x とともに徐々に低下し、結晶化しにくくなる傾向を示した。

B の値はいずれの場合も x とともにほぼ直線的に減少した。これらの直線は $B = ax + b$ なる一般式で示すことができるので、実験式を求めると、

$$\begin{aligned} n=0 \text{ の場合} & B = -1.17 \times 10^4 x + 1.96 \times 10^4 \\ n=0.1 \text{ の場合} & B = -0.31 \times 10^4 x + 1.62 \times 10^4 \\ n=0.2 \text{ の場合} & B = -1.12 \times 10^4 x + 1.83 \times 10^4 \\ n=0.3 \text{ の場合} & B = -1.79 \times 10^4 x + 2.10 \times 10^4 \\ n=0.4 \text{ の場合} & B = -1.60 \times 10^4 x + 1.87 \times 10^4 \\ n=0.5 \text{ の場合} & B = -0.91 \times 10^4 x + 1.81 \times 10^4 \end{aligned}$$

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 の値はかなりバラ付いたが、 n とともに減少し、 b の値は n とともにほぼ直線的に増加する傾向を示した。特に鉛の化合物が結晶しやすい $n=0.1$ の場合および CdSiO_3 が結晶化しやすい $n=0.5$ の場合には、 a は高い値となった。 n に対して、 a および b が直線的に変化するとみなして実験式を求めると、

$$\begin{aligned} a &= -1.9 \times 10^4 n - 0.7 \times 10^4 \\ b &= 0.41 \times 10^4 n + 1.76 \times 10^4 \end{aligned}$$

以上の結果を総合すると、 PbO を Na_2O で置換すると、粘度の活性化エネルギーに比例する B の値は減少する。これは既報^{2),5),6)}

と同様に、 PbO より Na_2O の方がガラスの網目を強く切断するためと考えられる。また、 Na_2O 置換による B の減少率は、 n が大きい、すなわち置換される PbO の量が少ない場合ほど大きくなった。

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

この系の結果をFig. 3(a)~(e)に示す。 T_1 と T_2 はほとんどの場合 x とともに低下する傾向を示したが、 x が0.5以上になると T_2 のみが上昇した。 B の値は x とともに直線的に減少した。これらの直線は $B = cx + d$ なる一般式で示されるので、実験式を求めると、

$$\begin{aligned} n=0.3 \text{ の場合} & B = -2.08 \times 10^4 x + 2.06 \times 10^4 \\ n=0.4 \text{ の場合} & B = -1.34 \times 10^4 x + 2.00 \times 10^4 \\ n=0.5 \text{ の場合} & B = -0.67 \times 10^4 x + 1.76 \times 10^4 \\ n=0.6 \text{ の場合} & B = -0.80 \times 10^4 x + 1.72 \times 10^4 \\ n=0.7 \text{ の場合} & B = -0.70 \times 10^4 x + 1.68 \times 10^4 \end{aligned}$$

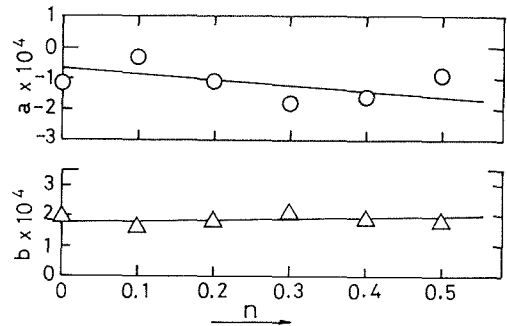


Fig. 2. Composition dependence of "a" and "b" of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CdO} \cdot (1-n-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. "a", "b": constant in the equation, " $B = ax + b$ "

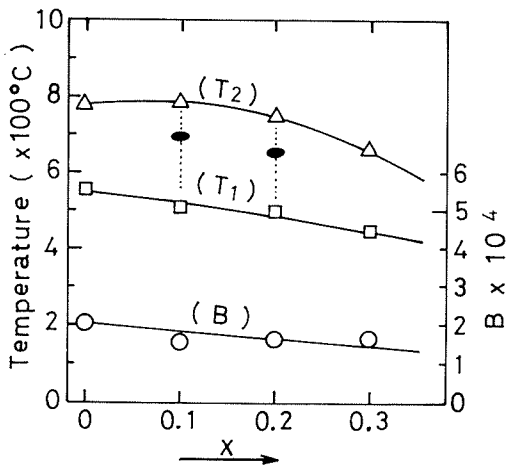
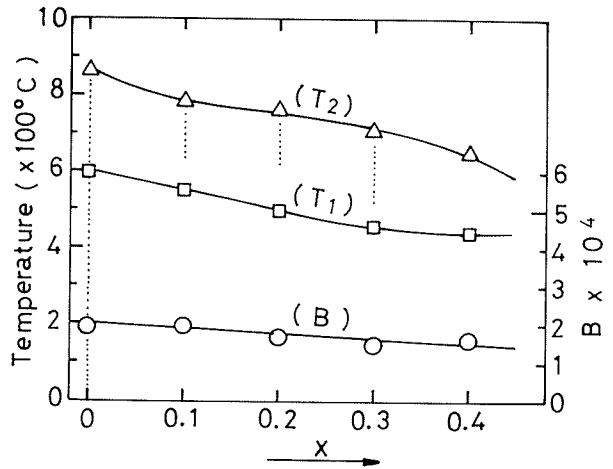
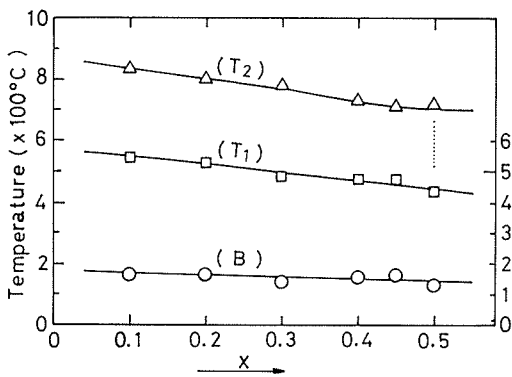
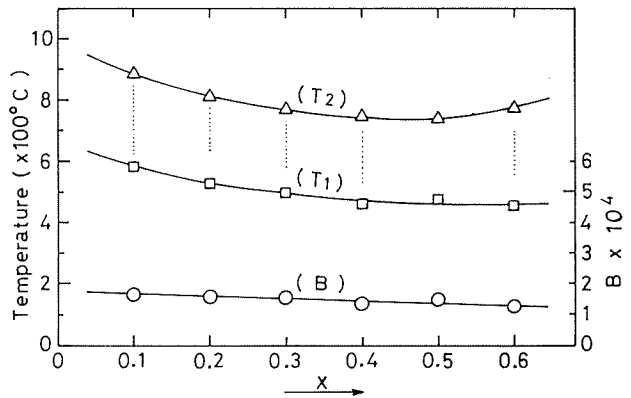
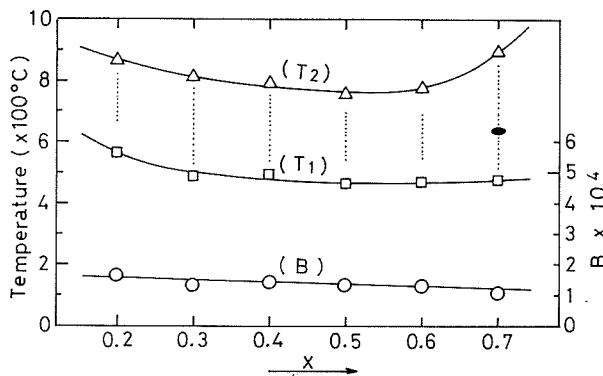
(a) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.3-x)\text{CdO}\cdot 0.7\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ system(b) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.4-x)\text{CdO}\cdot 0.6\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ system(c) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.5-x)\text{CdO}\cdot 0.5\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ system(d) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.6-x)\text{CdO}\cdot 0.4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ system(e) $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(0.7-x)\text{CdO}\cdot 0.3\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ system

Fig. 3. Composition dependence of T_1 , T_2 and B of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{CdO}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$.

これらの式の中の 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。 c の値はかなりバラ付くが、 n とともにほぼ直線的に増加し、 d は n とともに直線的に減少した。実験式を求めると、

$$c = 3.9_4 \times 10^4 n - 3.0_9 \times 10^4$$

$$d = -1.2_4 \times 10^4 n - 2.4_6 \times 10^4$$

以上の結果から、CdO を Na₂O で置換すると B は減少する。この B の減少率は n が大きい場合、すなわち置換される CdO の量が多い場合ほど減少する。PbO を Na₂O で置換した場合にあたる上述の a の式の中の n の係数の絶対値は 1.9 であるのに対し、CdO を Na₂O で置換した場合にあたる上の c の式の中の n の係数は、

3.9₄ と大きな値となったので次のように考えられる。Pb²⁺ と Cd²⁺ はともにガラス網目構成イオンとなり得るが、多量に含まれると修飾イオンにもなり得ると考えられる^{3),7),8)}。しかし、Pb²⁺ と Cd²⁺ に対する Goldschmidt のイオン半径はそれぞれ 1.32 Å と 1.03 Å で⁹⁾、電気陰性度は 1.6 と

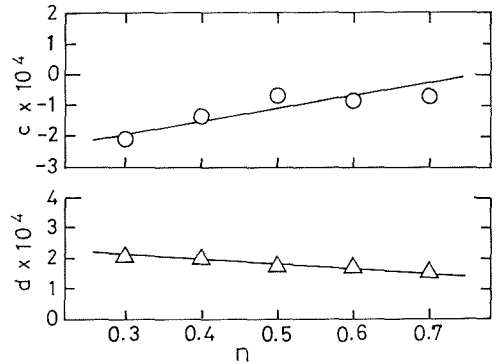


Fig. 4. Composition dependence of "c" and "d" of glasses in the system $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (n-x)\text{CdO} \cdot (1-n)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. "c", "d": constant in the equation, " $B = cx + d$ "

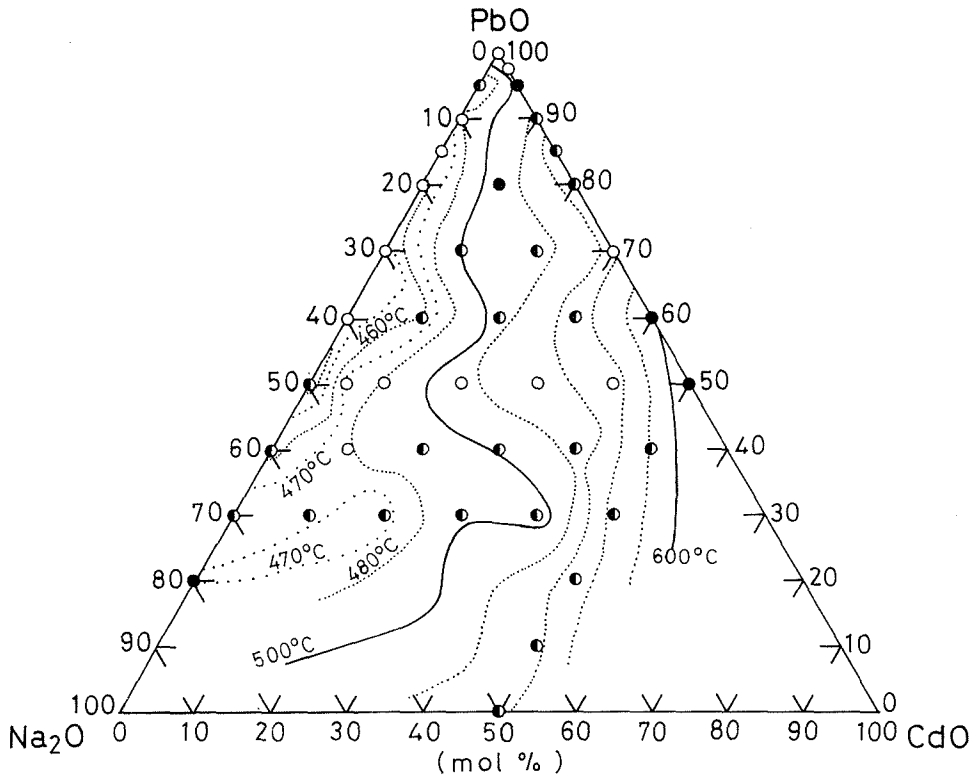


Fig. 5. Isothermal lines of T_1 of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$. SiO_2 is neglected (SiO_2 content is constant)
○: undevitrify ◐: slightly devitrify ●: devitrify

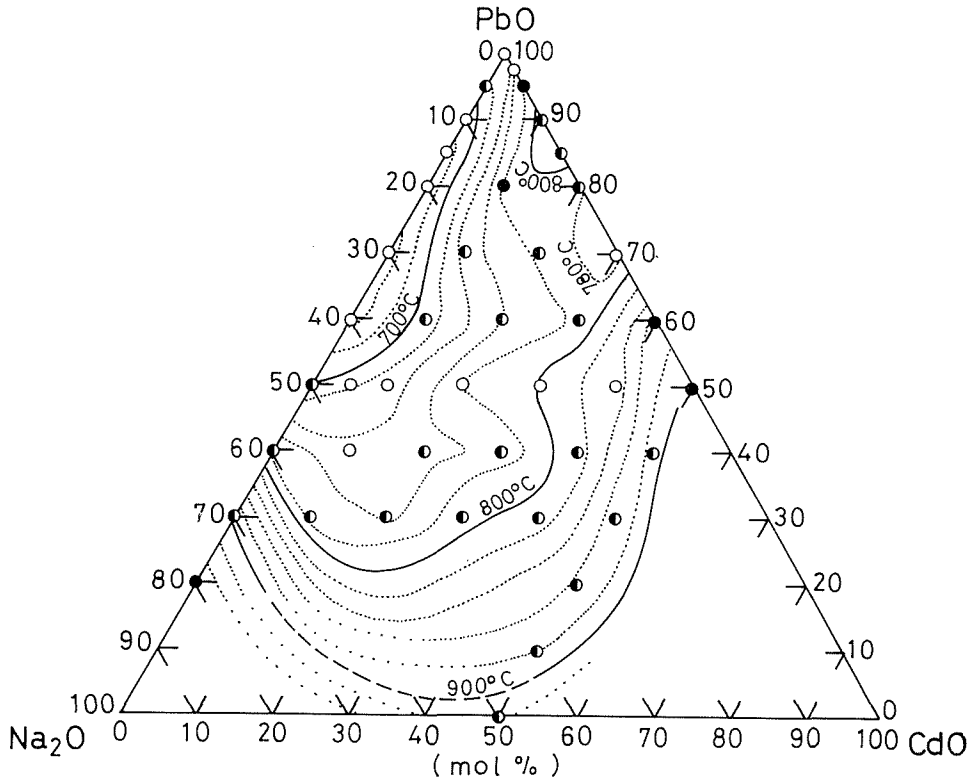


Fig. 6. Isothermal lines of T_2 of glasses in the system Na₂O-CdO-PbO-SiO₂.

SiO₂ is neglected (SiO₂ content is constant)

○ : undevitrify ◐ : slightly devitrify ● : devitrify

1.7¹⁰)であるので、Pb²⁺よりCd²⁺の方がガラス網目に入りやすいものと考えられる³⁾。したがって、Cd²⁺より幾分修飾イオンとなりやすいPb²⁺をNa⁺で置換するよりCd²⁺をNa⁺で置換した場合の方が網目が切断される割合が大きいものと推察される。

3.3 Na₂O, CdO, PbO を同時に変化させた場合

ここに用いた系では、SiO₂は常に1モルで一定であるので、SiO₂は考慮に入れないで、Na₂O-CdO-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と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ものとみなして求めた。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、PbOが50 mol % (以下molを省略する。)の組成の場合を除くと、PbO-Na₂O線上にあり、しかもこの範囲は T_1 と T_2 の低い範囲に近いPbO > 60%, Na₂O < 40%の範囲となった。この範囲の組成にCdOを導入した組成は結晶化しやすくなるとともに、 T_1 と T_2 が高くなる傾向を示した。その原因は、上述のように、CdO量が少ない場合にはPbO, PbO₂, Pb₂SiO₄が、CdO量が多い場合にはCdSiO₃が結晶化しやすいためによるものと考えられる。PbO 50%の組成の場合には、CdO量が増加するとともに T_1 と T_2 は高くなるにもかかわらず、CdO 40%の組成まで透明なガラスが得られた。

4. 結 言

$x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{CdO}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系および $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{CdO}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系のいずれの場合にも、CdO 量が少ない場合には PbO、PbO₂、Pb₂SiO₄ などが結晶化しやすく、CdO 量が多い場合には CdSiO₃ が結晶化しやすかった。

$x\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{CdO}\cdot(1-n-x)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系においては、 x の増加とともに T_1 、 T_2 はともに低下するが、 x が 0.4 以上になると、結晶化しやすくなって T_2 のみが増加するが多かった。粘度の活性化エネルギーに比例する B の値は x とともにほぼ直線的に減少したが、その減少率は n とともに、すなわち置換される PbO の量が少ない場合ほど増加する傾向を示した。

$x\text{Na}_2\text{O}\cdot(n-x)\text{CdO}\cdot(1-n)\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ 系においては、 x の増加とともに T_1 、 T_2 は低下したが、 x が 0.5 以上では T_2 のみが増加した。 B の値は x とともに直線的に減少した。その減少率は n とともに、すなわち置換される CdO の量が多い場合ほど減少する傾向を示したが、その n に対する減少傾向の程度は、上記の PbO を Na₂O で置換した系の増加傾向より著しかった。

以上のことから、これらの系における網目切断力は Na₂O が最大で、次が PbO、CdO の順であるものと考えられる。

SiO₂ を考慮外として、Na₂O-CdO-PbO 3 成分系図で表わすと、透明なガラスが得られる組成は PbO-Na₂O 線上で PbO > 60%、Na₂O < 40% の組成範囲および PbO が 50% で Na₂O = 10~45%、CdO = 40~5% の範囲であったが、特に前者の範囲は T_1 と T_2 の低い範囲とほぼ一致した。(1971 年 8 月日本化学会北海道支部 1971 年夏季研究発表会講演)

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); 松下 徹, 佐瀬正江, 野村 力, 長谷川昭二: 特許第 519419 号 (昭和 43 年 5 月 24 日).
- 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.
- 5) 松下 徹: 北大工学部研究報告, **76** (1975), p. 109.
- 6) 松下 徹: 北大工学部研究報告, **77** (1975), p. 99.
- 7) J. E. Stanworth: Physical Properties of Glass (1950), p. 29.
- 8) 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. 6, 13, 朝倉書店.
- 9) 日本化学会編: 化学便覧 (昭和 33 年), p. 1019, 丸善株式会社.
- 10) W. Gordy, W. J. O. Thomas: J. Chem. Phys., **24** (1956), 2, p. 439.