HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Na2O-PbO-SiO2-Bi2O3 4成分系ガラスにおける軟化および流動性
Author(s)	松下, 徹
Citation	北海道大學工學部研究報告, 79, 111-122
Issue Date	1976-03-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41346
Type	departmental bulletin paper
File Information	79_111-122.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第79号（昭和51年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 79 (1976)

Na_2O-PbO-SiO_2-Bi_2O_3 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9月22日受理）

Softening and Fluidifying Properties of Glasses in the System Na_2O-PbO-SiO_2-Bi_2O_3

Toru MATSUSHITA

(Received September 22, 1975)

Abstract

It is the purpose of this paper to investigate suitable chemical compositions of the glasses in the system Na_2O-PbO-SiO_2-Bi_2O_3 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 this study the effects of glass composition on T_1, T_2, B and undevitrifying property of the glasses in the system $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\,\mathrm{PbO}\cdot(1-y)\,\mathrm{SiO_2}\cdot y\mathrm{BiO_{3/2}}$ [$0\leqq x\leqq0.7$, $0\leqq y\leqq0.7$] were examined.

In the cases of high value for x and low value for y, low for x and high for y and high for both of x and y, Na_2SiO_3, an unknown compoud and both of α-PbO_2 and PbO were respectively separated as crystals from the glasses.

As x increased the change of T_1 was small, and T_2 and B had a minimum and maximum at 0.3～0.4, 0.3～0.4, 0.2～0.3 and 0.2 of x in the case of $y=0.1$, 0.2, 0.3 and 0.4, respectively.

In the case of $x=0$, the changes of T_1 and T_2 were small, and B decreased linearly as y increased up to 0.3. In the region above 0.5 of y, T_1 and T_2 attained a constant temperature of 600°～610°C, and B increased remarkably. In the case of $x=0.2$, 0.3 and 0.4, T_2 and B had a minimum and maximum at 0.3～0.4, 0.3 and 0.2 of y, respectively.

Since the glasses in the composition range of $x=0.1$～0.4 and $y=0$～0.3 had an undevitrifying property and low values of T_1 and T_2, it is concluded that these glasses are suitable for the binder glass of the glass bonded fluorphlogopite mica.

1. 緒　　言

比較的低い融点を有し，化学的に安定な PbO–SiO_2 系ガラス[1]の中で，結晶化しにくく，しかも低融点の組成は $PbO\cdot SiO_2$ であった[2]。この $PbO\cdot SiO_2$ なる組成中の PbO をアルカリ金属酸化物 (Li_2O, Na_2O, K_2O)[2]，2価金属酸化物 (MgO, ZnO, CdO, CaO)[3] などで置換すると，

* 応用化学科

Na_2O で置換した場合には置換量が多い場合でも結晶化しにくかったのに対して，その他の酸化物で置換した場合には，ZnO の場合を除くと少量の置換でも著しく結晶化しやすかった。そこで，$PbO\cdot SiO_2$ 中の PbO を Li_2O と Na_2O，K_2O と Na_2O または CdO と Na_2O で同時に置換した組成のガラスに対する軟化温度，流動温度およびガラス化しやすさなどを検討した結果についてはすでに報告した[4),5),6)]。また，$PbO–SiO_2$ 系中の SiO_2 を B_2O_3 で置換した組成のガラスにおいては，置換量が増すほど軟化および流動温度は低下するが，多量に置換すると耐水性が低下することも報告した[7)]。

$PbO\cdot SiO_2$ 中の SiO_2 を Sb_2O_3，P_2O_5，V_2O_5，MoO_3，WO_3 などで置換した場合には，それぞれ γ-Pb_4SiO_6，P_2O_5，未知物質，$PbMoO_4$，$PbWO_4$ などの結晶が析出しやすかった。これらの置換においては，少量の置換でも著しく結晶化しやすく，軟化温度，流動温度ともに上昇した。これに対して，SiO_2 を Bi_2O_3 で置換した場合には，結晶化傾向はそれほど著しくなく，軟化温度，流動温度ともにかなり低かったので，本報告では，この Bi_2O_3 と，広い組成範囲でガラス化しやすかった Na_2O とを組合わせた組成 $Na_2O–PbO–SiO_2–Bi_2O_3$ 系ガラスにつき，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，PbO，Bi_2O_3（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，ガラス中に析出した結晶の同定法などはすべて既報[2)–7)]と同じ方法を用いた。

3. 実験結果および考察

$PbO\cdot SiO_2$ 中の PbO を Na_2O で，SiO_2 を Bi_2O_3 で置換した組成を $xNa_2O\cdot(1-x)PbO\cdot(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$ 系で表わし，$0\leqq x\leqq 0.7$ および $0\leqq y\leqq 0.7$ の範囲のガラスにつき，y を一定に保って x だけを変化させた場合と，x を一定に保って y だけを変化させた場合の組成につき測定した。

これらの組成の中では，x が大きくて y が小さな組成では Na_2SiO_3 の結晶が析出しやすく，x が小さくて y が大きな組成では不明の結晶が析出することが多かったが，まれに γ-Bi_2O_3 の結晶が析出した。また，x，y ともに大きな組成では，α-PbO_2 と，そのほかに PbO らしい結晶が析出しやすかった。

3.1 y を一定に保って x を変化させた場合

この場合における x と T_1，T_2 および B との関係を Fig 1 (a)～(h) 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，ガラスが一旦軟化した後，結晶化が起こってふたたび固化した温度を黒楕円印で示した。

$y=0$ の場合には，T_1 と T_2 は x の増加とともにわずかに低下した。しかし，x が 0.5 以上になると，結晶化しやすくなるとともに T_1 と T_2 は逆に上昇したが，特に T_2 の上昇が幾分大きかった。B は x 増加とともに直線的に減少した。

$y=0.1$ の場合には，x が増加して 0.1 ～ 0.2 になると，幾分結晶化傾向が認められたが，0.3 ～

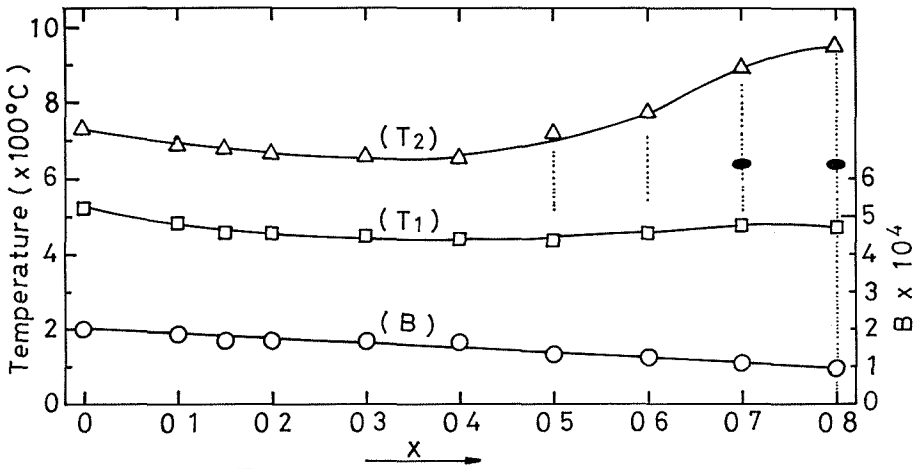


Fig. 1 (a) $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·$SiO_2$ system

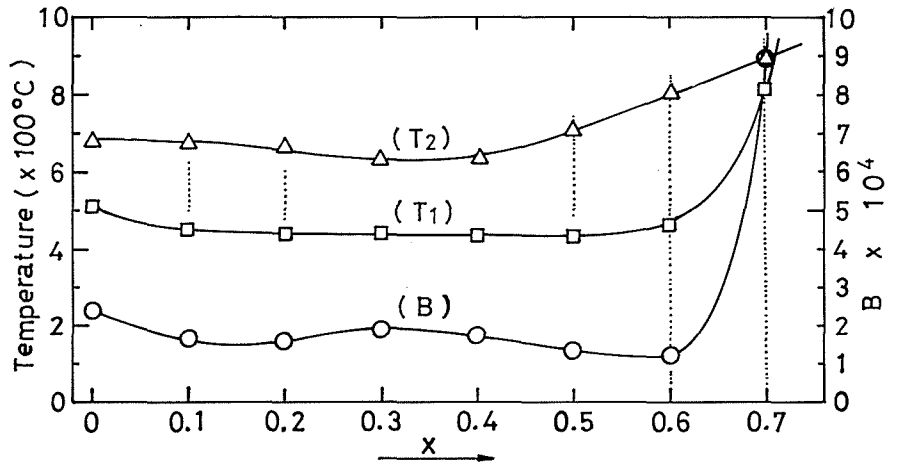


Fig. 1 (b) $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·0.9 SiO_2·0.1 $BiO_{3/2}$ system

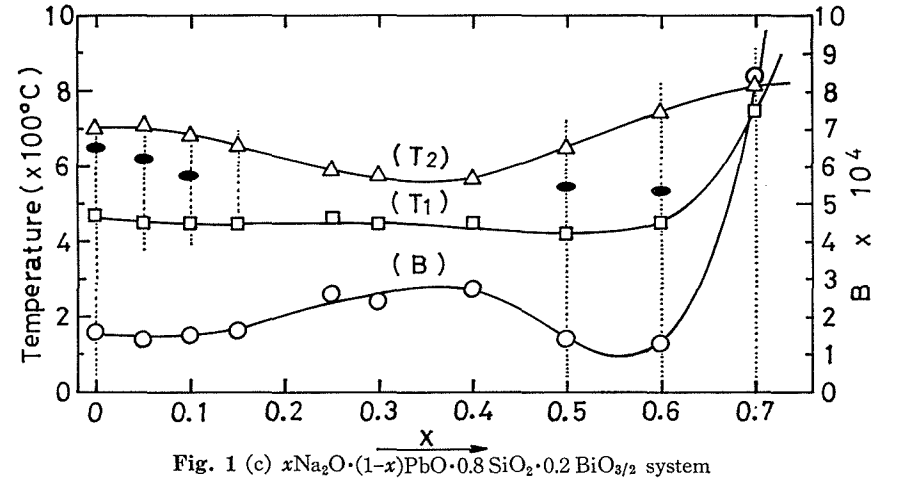


Fig. 1 (c) $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·0.8 SiO_2·0.2 $BiO_{3/2}$ system

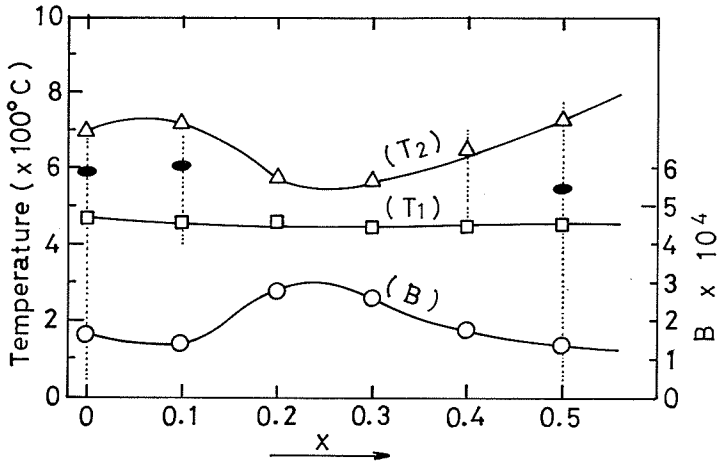


Fig. 1 (d) $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\mathrm{PbO}\cdot 0.7\,\mathrm{SiO_2}\cdot 0.3\,\mathrm{BiO_{3/2}}$ system

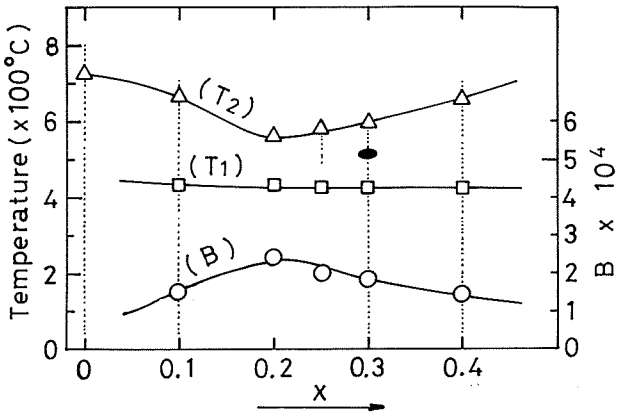


Fig. 1 (e) $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\mathrm{PbO}\cdot 0.6\,\mathrm{SiO_2}\cdot 0.4\,\mathrm{BiO_{3/2}}$ system

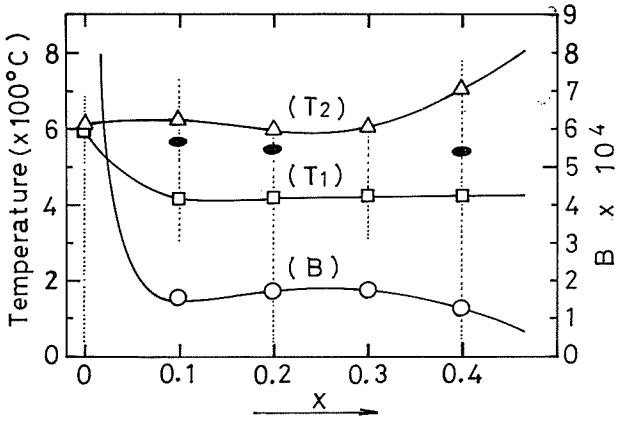


Fig. 1 (f) $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\mathrm{PbO}\cdot 0.5\,\mathrm{SiO_2}\cdot 0.5\,\mathrm{BiO_{3/2}}$ system

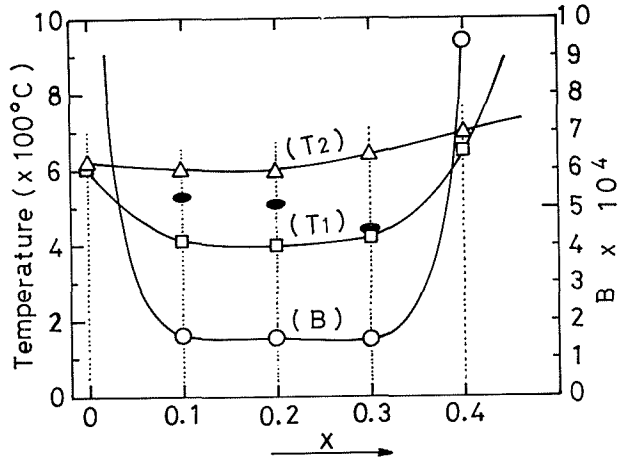


Fig. 1 (g) $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·0.4 SiO_2·0.6 $BiO_{3/2}$ system

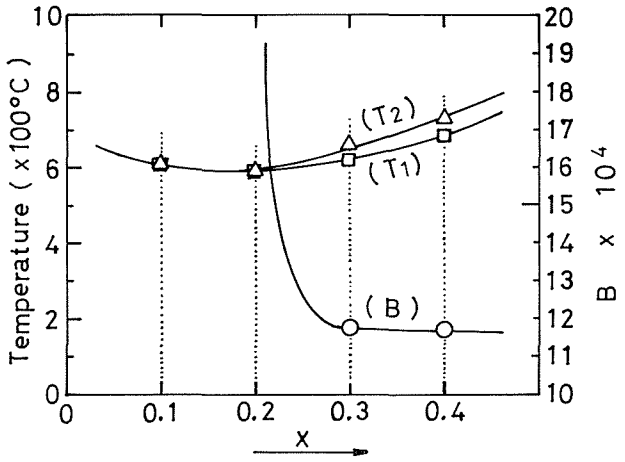


Fig. 1 (h) $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·0.3 SiO_2·0.7 $BiO_{3/2}$ system

Fig. 1 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system $x$$Na_2O$·(1−$x$)PbO·(1−$y$)$SiO_2$·$y$$BiO_{3/2}$

0.4になると，結晶化が認められなくなった。x の値が0.4までの範囲では，T_1 と T_2 は x の増加とともに徐々に低下したが，T_2 の低下が幾分大きかった。x が0.5以上ではふたたび結晶化が始まって T_2 のみが上昇し，x が0.7になると結晶化が著しくなって，T_1 が急上昇して T_2 に接近した。また，B の値は，ガラス中にわずかに結晶化が認められるようになった x が0.1～0.2の範囲では減少し，結晶化が認められなくなった x が0.3～0.4までは逆に増加し，ふたたび結晶化が始まった x が0.5～0.6では減少し，結晶化が著しかった x が0.7では急激に増加した。

y=0.2～0.4の場合にも y=0.1の場合と同様の傾向が認められ，x が増加すると，ガラスが結晶化しにくくなるとともに T_2 は低下して B の値は増加し，x がそれ以上増加すると，結晶化がわずかに認められるようになるとともに T_2 は上昇して B の値は減少した。すなわち，y=0.1～0.4の組成範囲では，x がある値のときにガラスは結晶化しにくくなり，この点で B の値は極大値を示した。B の値が極大値を示すときの x の値は，y が0.1，0.2，0.3および0.4の場合にそれぞれ0.3～0.4，0.3～0.4，0.2～0.3および0.2となって，y が大きい場合ほど極大を

示す x の値は低い値となった。B が極大となる点より x が大きな組成範囲では Na_2SiO_3 の結晶が部分的に析出しやすかったので，その結果として，ガラス中の Si^{4+} 濃度が減少することにより，粘度の活性化エネルギーに比例する B の値が減少したものと推察される。また，B の極大点より x が小さな組成範囲でも少量の結晶が析出して B が小さな値となったので，この組成範囲においても不明の珪酸塩結晶が析出している可能性が強い。

y=0.5 になると，x を変化させてもすべての組成で結晶化が認められた。しかし，幾分結晶化しにくい x が 0.2 ～ 0.3 あたりで T_2 はわずかに最低値を示し，この位置で B はかすかに極大値を示した。y が 0.6 以上ではすべてのガラスは著しく結晶化しやすくなり，特に x が 0.3 以上では鉛の酸化物が結晶化しやすく，B における極大値は認められなかった。

3.2 x を一定に保って y を変化させた場合

この場合における y と T_1，T_2 および B との関係を Fig. 2 (a)～(h) に示す。x=0 の場合には，y を増加させると，T_1 と T_2 はわずかに低下し，y が 0.2 あたりから結晶化が認れられた。y が 0.5 以上になると，ガラスは著しく結晶化しやすくなって，T_1 は上昇し，T_2 は低下して両温度は接近し，600 °～ 610 °C の範囲でほぼ一定となった。これらの結晶化物を X 線回析した

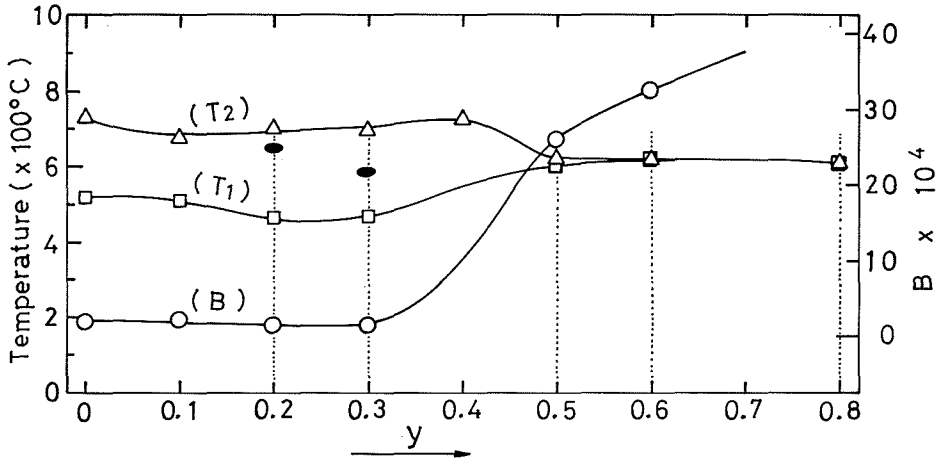


Fig. 2 (a) $PbO\cdot(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$ system

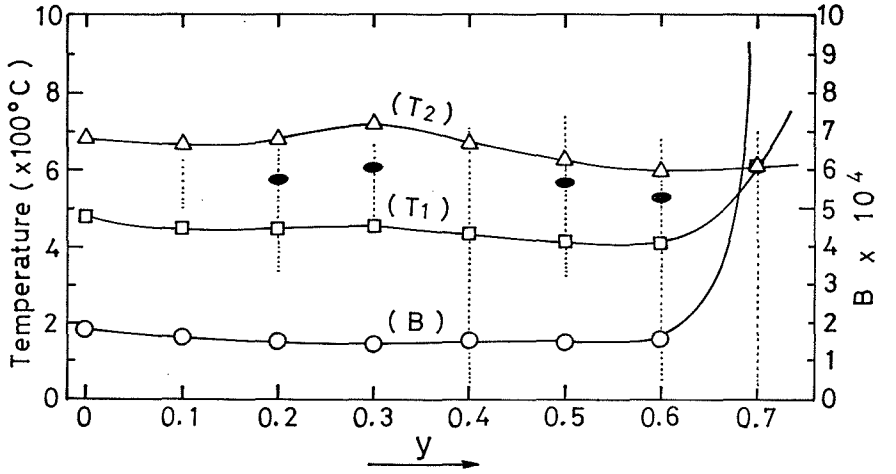


Fig. 2 (b) $0.1\,Na_2O\cdot0.9\,PbO\cdot(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$ system

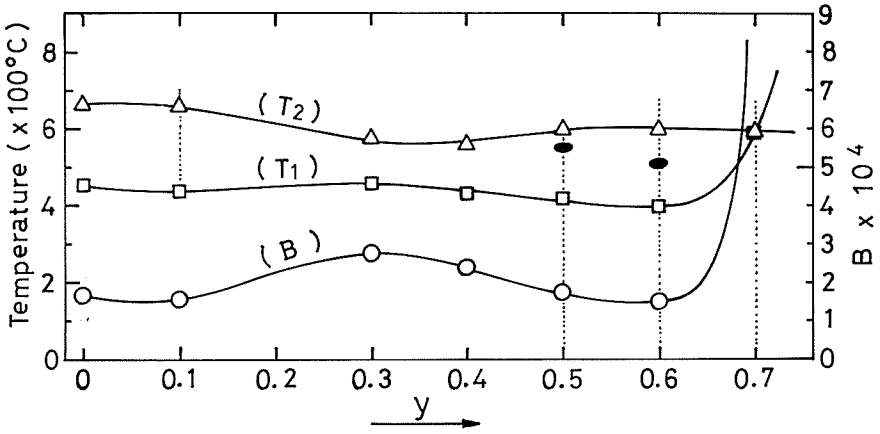


Fig. 2 (c) 0.2 Na_2O·0.8 PbO·(1−y)SiO_2·$y$$BiO_{3/2}$ system

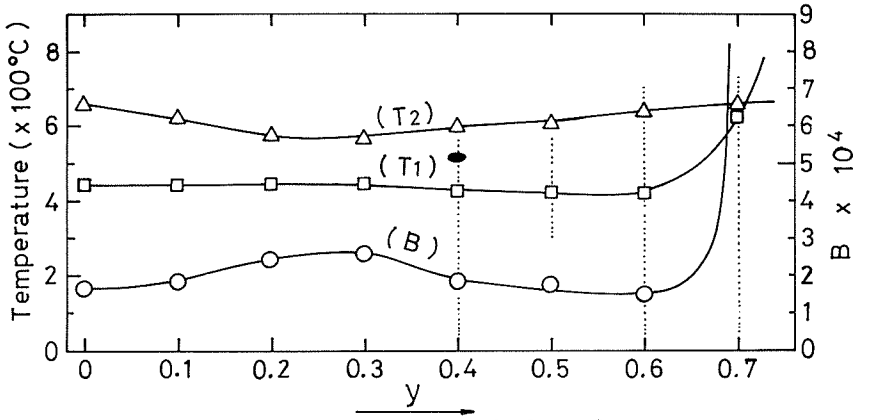


Fig. 2 (d) 0.3 Na_2O·0.7 PbO·(1−y)SiO_2·$y$$BiO_{3/2}$ system

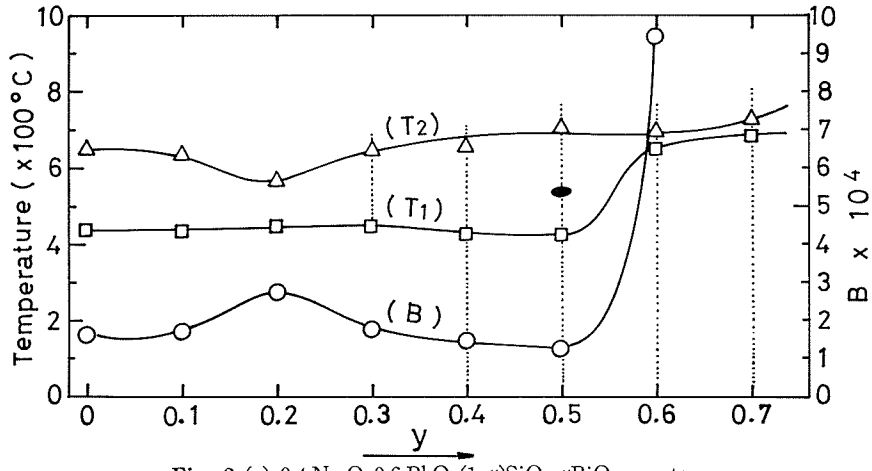


Fig. 2 (e) 0.4 Na_2O·0.6 PbO·(1−y)SiO_2·$y$$BiO_{3/2}$ system

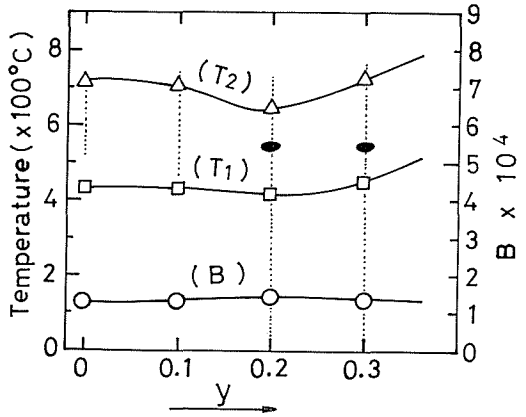


Fig. 2 (f) 0.5 Na_2O·0.5 PbO·(1-y)SiO_2·$yBiO_{3/2}$ system

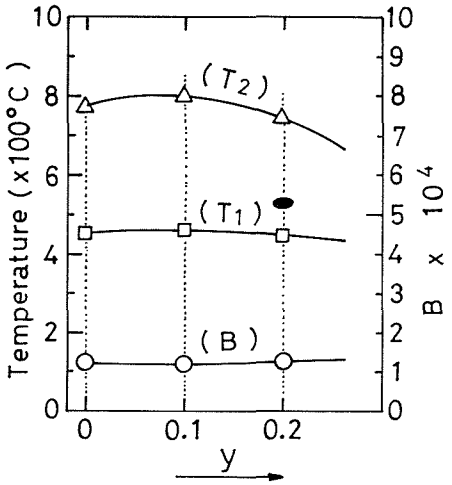


Fig. 2 (g) 0.6 Na_2O·0.4 PbO·(1-y)SiO_2·$yBiO_{3/2}$ system

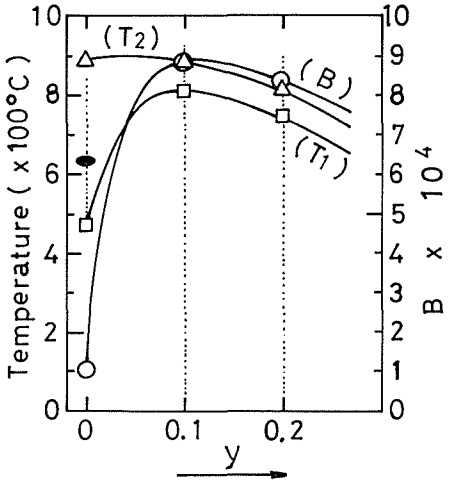


Fig. 2 (h) 0.7 Na_2O·0.3 PbO·(1-y)SiO_2·$yBiO_{3/2}$ system

Fig. 2 Composition dependence of T_1, T_2 and B of glasses in the system $x$$Na_2O$·(1-$x$)PbO·(1-$y$)$SiO_2$·$yBiO_{3/2}$

結果，ほとんどの場合不明の回折線しか認められなかったが，まれに γ-Bi_2O_3 が検出されることがあった。Bi_2O_3 の融点は 817°C[8] であり，上記の 600°～610 °C よりかなり高い。したがって，これらのガラス中には多くの場合 Bi_2O_3 とは別の低融点の結晶が析出しているものと思われる。また B の値は，結晶化がそれほど著しくなかった y が 0.3 あたりまでは，y の増加とともにほぼ直線的に減少した。直線部分に対する実験式を求めると，

$$B=-2.7_0\times10^4\,y+2.3_1\times10^4$$

となって，y に対する B の減少率はかなり大きかった。

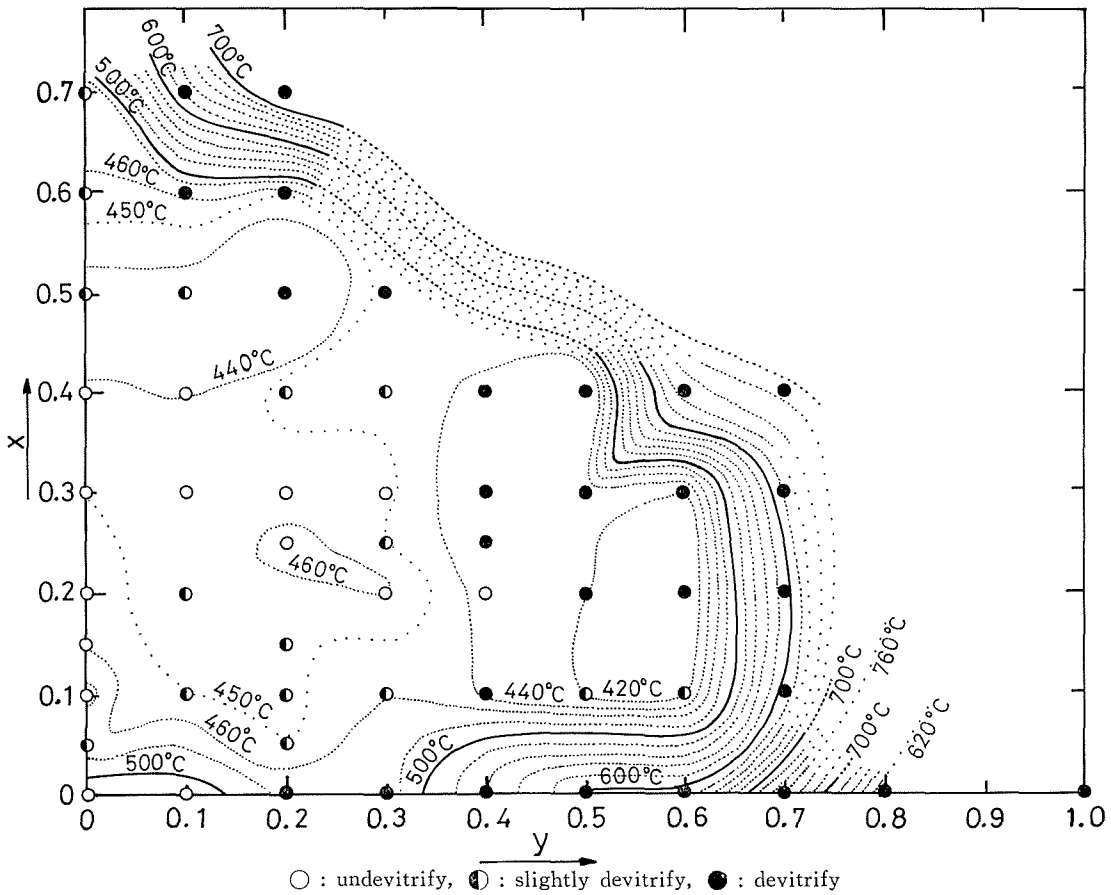
断報[7] の PbO·SiO_2 組成中の SiO_2 を B_2O_3 で置換した場合には，B の値が直線的に増加したので，この場合には，ガラス中に含まれる PbO の作用によって，ガラス網目中の B_2O_3 成分は BO_3 三角形から BO_4 四面体に変化するため，粘度の活性化エネルギーが増加するものと推察した。本実験の場合には，Bi_2O_3 で置換することによって B の値が減少したので，PbO の作用による BiO_4 四面体の生成は起こりにくいものと考えられる。

x=0.1 の場合には，T_1 と T_2 は y の増加とともにわずかに低下したが，y が 0.2 以上ではわ

ずかに上昇に転じ，y が 0.4 以上ではふたたび低下した。y が 0.1 ～ 0.6 の範囲では，ガラス中に結晶の析出が認められたが，結晶化はそれほど著しくなかった。y が 0.7 では結晶化が著しくなり，T_1 は上昇して T_2 に一致した。B の値は，y が 0.3 あたりまではわずかではあるが，y の増加とともにほぼ直線的に減少し，y が 0.3 ～ 0.6 ではほぼ一定となり，y が 0.7 になると急激に増加した。

x=0.2 の場合には，y が増加すると，y が 0.6 までは T_1 は徐々に低下した。しかし，T_2 は y が 0.3 ～ 0.4 までは低下して，それ以上ではわずかに上昇した。y が 0.7 になると，著しく結晶化しやすくなって T_1 のみが上昇し，T_1 と T_2 は一致した。B の値は，y が 0.1 になってわずかに結晶化が認められるようになるとわずかに減少し，y が 0.3 ～ 0.4 では結晶化が認められなくなって B の値は極大となり，ふたたび結晶化が認められるようになった y が 0.5 ～ 0.6 では B は減少し，著しく結晶化しやすかった y が 0.7 では B は急激に増加した。

x=0.3 ～ 0.4 の場合にも x=0.2 の場合とほぼ同様の傾向が認められたが，ただ，y が増加して B が極大値を示すようになる以前には，ガラス中に結晶の析出が認められなかった。また，B が極大を示すときの y の値は，x が 0.2，0.3 および 0.4 の場合にそれぞれ 0.3 ～ 0.4，0.3，0.2 となって，x が大きな系の場合ほど小さな値となった。以上のように，これらの系では上述の y を一定に保って x を変化させた場合とは異り，B が極大を示す以前に必ずしも結晶化が認められ



○ : undevitrify, ◐ : slightly devitrify, ● : devitrify

Fig. 3 Isothermal lines of T_1 of glasses in the system $xNa_2O\cdot(1-x)PbO\cdot(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$

なかったので，Na_2O がある程度含まれている組成に Bi_2O_3 が導入されると，BiO_4 四面体が生成して B が増加する可能性が考えられる。また，B が極大を示してからさらに y を増加させた場合には，多くの場合 PbO_2，PbO などの結晶が析出した。PbO も Bi_2O_3 も一部ガラスの網目構成酸化物となり得るが，Pb^{2+} と Bi^{3+} を比較すると，前者は Goldschmidt のイオン半径が 1.32 A[9]，電気陰性度が 1.6[10] であるのに対し，後者のイオン半径は 0.96 A[11]（この文献では Pb^{2+} のイオン半径は 1.24 A，1.28 A となっている。）で，電気陰性度は 1.8[10] であるので，Bi^{3+} は Pb^{2+} よりイオン半径は小さく，原子価と電気陰性度が大きいので，Bi^{3+} の方がガラス網目中に安定に入りやすいものと考えられる。したがって，網目中の Pb^{2+} は Bi^{3+} によって置換されて，修飾イオンの位置に入ろうとするが，修飾イオンとしては Pb^{2+} よりさらに安定な Na^+ が含まれているので，この位置にも安定に存在することができないため，鉛の酸化物結晶として析出するものと推察される。

x が 0.5 以上の場合には，すべての試料で結晶化が認められた。その中で $x=0.5$ の場合には，T_1 と T_2 は y が 0.2 までは y の増加とともにわずかに低下し，それ以上では逆に上昇した。B の値は，y が 0.2 の所でわずかに極大を示した。$x=0.6$，0.7 の場合には，y が 0.2 までしか測定しなかった。$x=0.6$ の場合には，y による T_1 と B の変化は小さく，T_2 は y が 0.1 で上昇して 0.2 で低下した。$x=0.7$ の場合には T_1 と B は不規則に変化し，T_2 は y の増加とともに低

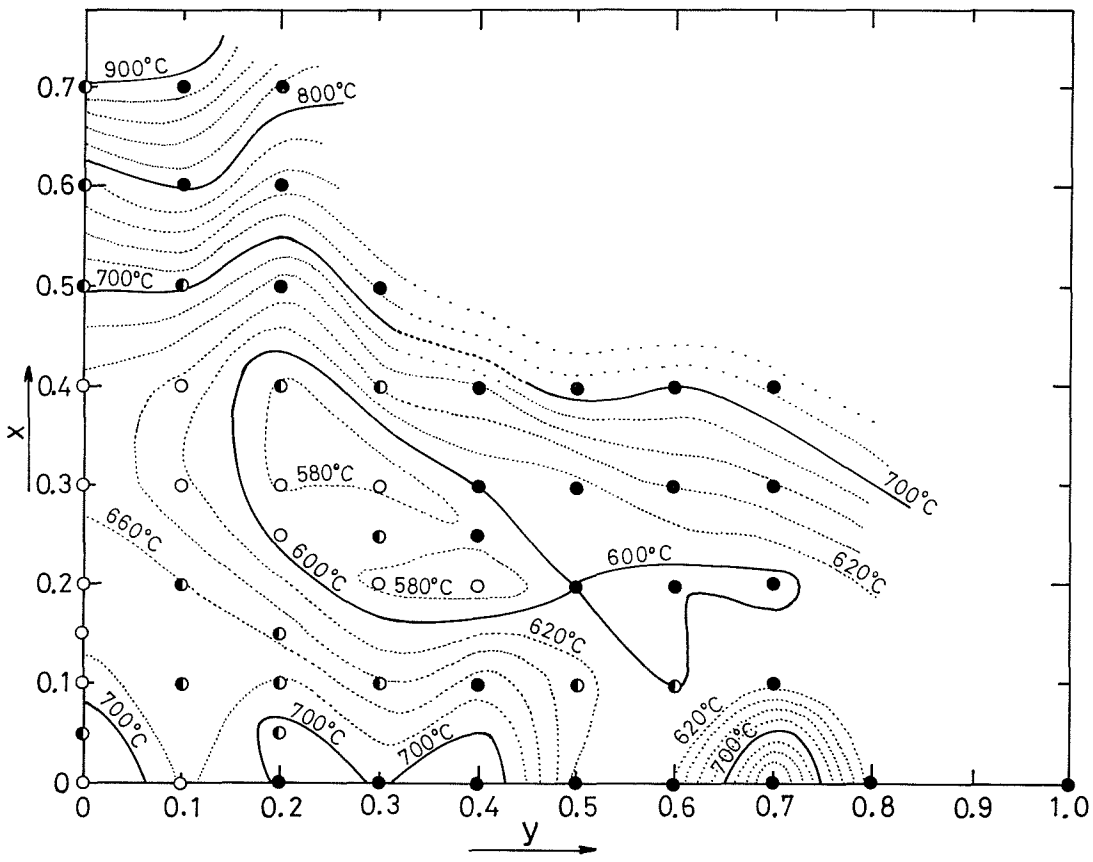


Fig. 4 Isothermal lines of T_2 of glasses in the system $x\mathrm{Na_2O}\cdot(1-x)\mathrm{PbO}\cdot(1-y)\mathrm{SiO_2}\cdot y\mathrm{BiO_{3/2}}$

下した。

3.3 x と y を同時に変化させた場合

この系を $xNa_2O\cdot(1-x)PbO$—$(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$ 系で表わし，x を縦軸に，y を横軸にとって，T_1 および T_2 に対する等温線を画いた結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 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. 中において，T_1 が最も低くなった組成範囲は $x=0.1$ ～0.3 で且つ $y=0.5$～0.6 の範囲であったが，この範囲では T_2 も比較的低かった。しかし，この組成範囲のガラスは著しく結晶化しやすかった。x が 0.7 以上または y が 0.6 以上の場合には，T_1 が急激に上昇したが，T_2 は x が 0.4 以上で急激に上昇し，y が増加する方向ではそれほど著しくは上昇しなかった。

ガラスが結晶化しにくかった組成範囲は，$x=0.1$ ～ 0.4 で且つ $y=0$ ～ 0.3 の範囲にほぼ一致した。しかもこの範囲は T_1, T_2 ともにかなり低かったので，この範囲のガラスは合成雲母マイカレックス用結合ガラスとして適するものと思われる[1]。

4. 結　　言

$xNa_2O\cdot(1-x)PbO\cdot(1-y)SiO_2\cdot yBiO_{3/2}$ 系ガラスの中で，x が大きくて y が小さな組成では Na_2SiO_3 結晶が析出し，x が小さくて y が大きな組成では不明の結晶が析出することが多く，まれに γ-Bi_2O_3 結晶が析出することがあった。また，x, y がともに大きな組成では α-PbO_2, PbO などの結晶が析出しやすかった。

y を一定に保って x を変化させた場合，ガラスが著しく結晶化しやすかった y が大きな組成の場合を除くと，x の増加による T_1 の変化は一般に小さく，T_2 は一旦低下して極小値を示した後ふたたび上昇した。B の値は，x の増加によってガラス中に結晶析出が認められるようになると減少し，x がさらに増して結晶化が認められなくなるとふたたび増加して極大を示し，x がさらに増加して結晶の析出が認められるようになると減少し，x がさらに増加して結晶化が著しくなると，急激に増加した。

x を一定に保って y を変化させた場合，$x=0$ の場には，y が 0.3 まで増加しても T_1 と T_2 の変化は比較的小さく，B は直線的に減少した。y が 0.5 以上になると，ガラスは著しく結晶化しやすくなって T_1 は上昇し，T_2 は低下して両温度は 600°～610 °C となって，ほぼ一定値を示した。ガラスが著しく結晶化しやすかった x が 0.6 以上の場合を除くと，y を増加させた場合に上記と同様に，T_2 には極小が，B には極大が現われた。

この系のガラスの中では，x が 0.1 ～ 0.4 で且つ y が 0 ～ 0.3 の組成範囲のガラスは結晶化しにくく，しかも T_1 と T_2 がかなり低かったので，この組成範囲のガラスは合成雲母マイカレックス用結合ガラスとして適するものと思われる。(1974 年 4 月，日本化学会第 30 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 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，**76**，(1975)，p. 109.
5) 松下　徹：北大工学部研究報告，**77**，(1975)，p. 99.

6) 松下 徹：北大工学部研究報告，**78**，(1976)，p. 69.
7) 松下 徹：北大工学部研究報告，**75**，(1975)，p. 137.
8) Rossini, F. D. Wagman, D. D. Evans, W. H. Levine, S. Jaffe I.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, (1952), p. 584 U. S. Government Print Office.
9) 日本化学会編：化学便覧，(1958)，p. 1019，丸善株式会社.
10) W. Gordy, W. J. O. Thomas: J. Chem. Phys., **24**(1956)，2，p. 439.
11) 桐山良一，桐山秀子：無機構造化学 **1**，(1967)，p. 282，共立出版株式会社.