

## 低 融 点 ガ ラ ス に つ い て

今 岡 稔

ガラスはコップや窓ガラスだけではなく、ずいぶんいろいろな所に使われている。低融点ガラスというのはその名前の通り、普通のガラスより溶融点の低いガラスであるが、金属表面の塗装やガラスと雲母の接着、あるいはプラスチックに代わる電気絶縁材料として、最近いろいろと利用されてきているので、その用途について検討するとともに、低融点ガラスの種類も鉛ガラスをはじめ、磷酸塩系、テルライド系、バナデート系、弗化物系、カルコゲナイド系と急速に増加し、利用しうるガラスの溶融点や熱膨張係数の範囲も著しく拡大されたので、各種のガラスの性質、特長などについて検討した。

### は し が き

ふだんコップや窓ガラスなどに見馴れている、いわゆる“ガラス”は、組成的にはソーダ・石灰ガラスであるが、このガラスの変形温度 ( $10^{11-12}$  ポイズ、これを軟化点といっている場合もある) は、およそ  $550^{\circ}\text{C}$ 、また流動性をもつようになって  $10^2$  ポイズに達する温度は、およそ  $1350^{\circ}\text{C}$  である。ここですぐ気付くことは、変形しはじめる温度が割合低いのに対し、十分に溶ける温度は案外高いことである。このようなガラスは作業温度域が広く、細工がしやすいわけである<sup>1)</sup>。

低融点ガラスと呼ばれる一群のガラスは、後述するように、いろいろな組成のガラスを包含するが、その名前の示すように溶融点が高い点に、共通の特長と用途とをもっている。一般に何度以下のガラスを低融点ガラスというか、といったことは何も決まっていなかったが、上記のソーダ・石灰ガラスを基準にしていっているとみてよい。低融点ガラスはそれ自体で何かを形づくるという場合より、他の材料と溶着させて使われるのが普通であるので、そこにおのずから溶融温度に制限が生じてくる。たとえばガラスと金属との間の接着に使われる場合には、当然その溶融温度 (十分な流動性を示す温度) は、ガラスの軟化点以下でなければならない。なお低融点ガラスは一般に軟化点と溶融温度との間の温度差が小さく、作業性の悪いガラスである。しかし多くの低融点ガラスの目的には十分であり、とくに接着に使われる場合などその方が好都合である。

### 1. 低融点ガラスの利用される分野

低融点ガラスの研究は、まず真空管の封入技術として比較的低温度で作業できるため、金属材料の酸化の問題や雲母などの接着が可能になるなどのことで、鉛の硼酸塩～珪酸塩ガラスを中心にすすめられてきた<sup>2)</sup>。その後テルライド系、バナデート系、あるいはカルコゲナイド系など、従来の珪酸塩とか硼酸塩系とはまったく異なった、特殊な成分組成のガラスの研究が発展してきて、

ガラスの種類や溶融温度範囲も非常に広くなり、常温で液体のガラスといったものまで作られるようになった。

ところで、このような低融点ガラスをその利用の面からみてゆくと、前述のように、まず他の材料と溶着させて使うことを中心に、考えてゆくべきであろう。ただそうした場合、低融点ガラスということにあまりこだわるのはよくないだろう。たとえば金属溶封用ガラスにしても、ガラス管球中に封入する金属の種類によっては、その熱膨張係数や耐熱性から、低融点のガラスが使用される場合もあり、またかなり高融点のガラスが使われることもある。また珪瑯なども、鉄珪瑯とアルミニウム珪瑯とでは釉薬の溶融点はかなり違うが、ガラスの利用形式からするとまったく同一である。しかしこの問題が低融点ガラスにあることはもちろんで、そこを中心に話が進められなければならない。

そこで次に利用目的をいくつかに分類し、低融点ガラスの使用状況、利用の見通しなどを検討してみたい。

#### (1) 金属表面の保護

ガラス成分の中心が酸化物であることから、ガラスによる金属表面の酸化とか化学薬品に対しての保護、ということは当然考えられることで、上記の珪瑯とかガラスライニングにおいて、この種の利用が広く実用化されていることは周知の通りである。ただこのうち低融点ガラスの領域に入るものは、アルミニウム珪瑯ぐらいであろう。しかし一般に金属の溶融温度より、酸化のはじまる温度の方がかなり低いので、酸化開始温度以下の低融点ガラスを使い、デビトロセラムと同様熱処理で微結晶化を行なわせ、溶融点を高めて保護範囲を拡める研究も行なわれている<sup>3)</sup>。なおまた同じ金属表面の保護でも、金属の加工や熱処理過程での酸化防止を目的とする例もあり、この場合の使用は短時間であり、むしろ後処理で簡単に取り除けるガラスが望ましいので、水溶性のガラスで十分である。

金属以外の表面保護としては、炭化珪素などの発熱体の酸化防止膜も考えられるが、これは逆に高融点ガラスの領域であるので、この問題ではない。

## (2) 接着剤として

広い意味での接着剤としての利用は、低熔点ガラスの利用の本命ともいえるもので、前述の金属溶封や真空管の封入技術をはじめとして、その利用、応用範囲はきわめて広い。ただこの場合たえず問題になることは、他のいろいろの有機質の接着剤との優劣の点であり、一般に耐熱性や電気絶縁性などの要求される個所では有力である。一二の具体例をつけ加えると、低熔点ガラスと酸化銀の粉末をまぜて、水晶の表面につけた金属の蒸着膜につけるハンダと使っている例や、ガラス繊維ですいた紙の補強剤として使う試みなどもあげられる。

このほか接着剤というわけはあまり適当でないかも知れないが、硫化亜鉛などの蛍光体の担体として、磷酸塩系の低熔点ガラスを使っている例がある<sup>4)</sup>。形式からいうと上記酸化銀の場合と同様、微粒子をガラス接着剤でつないでいる、あるいはガラス中に微粒子が分散している状態であり、その意味で珪瑯やエナメルも本質的に大差ない。しかし担体といった意味では新しい使い方であり、触媒そのほかの領域でも利用の途がでてくるだろう。

## (3) 電気絶縁材料として

もちろん単なる電気絶縁材料ではなく、たとえば抵抗体とかコンデンサ、トランジスタなどのエレクトロニクスの成分を、直接低熔点ガラスでシールして、湿気そのほかの外界からの影響を防ごうというもので、ある意味で(1)の表面保護と同じような内容である。ただ目的が違っているので、使用されるガラスなどもまったく違っている。この種の目的には、As, S, Tl を主成分としたカルコゲナイドガラスの利用が、すでに具体化している<sup>5)</sup>。しかし新しい部分であるので研究はなお今後にある。いずれにしても従来ガラスがプラスチックの攻撃をうけて、むしろ後退きみであったのが、これらの低熔点ガラスでは逆にプラスチックの領域に、ガラスの方が進出している点が注目される。なおこれはやや特殊であるが、半導体の表面に低熔点ガラスを蒸着させて、その性質を改善させるといった研究もある<sup>6)</sup>。

## (4) その他

以上はじめに述べたように、ほかの材料に溶着させて使う使い方について考えてきたが、その他にも次のようなものが考えられる。①現在製管関係でガラスが潤滑剤として使われているが、このようなガラスの、とくに低熔点ガラスの高温潤滑剤としての利用は、油の潤滑剤の使用困難な高温領域で、今後さらに広く使われてゆくのではないかと想像する。②これはやや抽象的であるが、ガラスの成形法に関して従来行なえなかった方法が、低熔点ガラスを用いることによって可能になる、といった面での利用である。実例として非常に薄いリボン状ガラスを、低熔点ガラスを使って作るのに成功している例などがあげられる。

以上低熔点ガラスの利用について検討してきたが、まだ利用の可能性の考えられるものを落としているかも知れない。一般にこの種のガラスは多方面に使われるわりに使用量は少なく、ガラスやの研究というより利用者側の要求によって開発されてきたといつてよい。その点われわれとしては、広くガラス材料の研究を進めるとともに、各方面からの利用の提案を期待している。

## 2. 各種の低熔点ガラスについて

さて次に低熔点ガラスとして、利用される可能性のあるいろいろのガラス系について、その性質、特長を当たってみたい。まず酸化物ガラスからみてゆくと、硼酸塩系、珪酸塩系、ゲルマネート系、バナデート系、磷酸塩系、砒酸塩系、テルライド系などいろいろあるが、一般には各系のガラス形成酸化物が組成の半分以上を占めるので、その溶融点の高低がその系のガラスの融点に大きく関係する。第1表にみるように、4価4配位の3次元

第1表 ガラス形成酸化物の溶融点

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450°C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	昇 358°C
SiO <sub>2</sub>	1670	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285
GeO <sub>2</sub>	1085	TeO <sub>2</sub>	昇 450
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	690		

昇：昇華

的に安定した網状構造をもっている、SiO<sub>2</sub> や GeO<sub>2</sub> が高溶融点を示し、5価4配位、または3価3配位の平面状網状構造の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などは低い。もっとも TeO<sub>2</sub> は一見4価4配位であるが、非対称構造であるためこの系のガラスも低熔点である。また一般に修飾成分が加わることによって網状構造が弱められるが、とくに1価イオンの場合低熔点の傾向は当然である。たとえば Ag, Tl の磷酸塩など 200°C 以下の軟化点を示す(第5表)。しかしこれらのガラスは水に弱く、潮解性のものさえみられる。

ガラスの溶融点はこのように修飾イオンの影響をうけるが、たとえば PbO のようにしばしばガラス形成酸化物以上に入る成分については、当然網状構造以上にガラスの融点を支配する。したがってこの際はむしろガラス中に溶けうる、PbO などの b 族イオンの量による。

### (1) 鉛系ガラス<sup>2), 3)</sup>

前述のように金属溶封用や、ガラスや雲母の接着用として、比較的古くから利用されてきた低熔点ガラス系で、主成分は鉛の硼酸～珪酸塩であるが、ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub> なども添加される。この系の軟化点は 300°～450°C の間にあり、あまり低い方ではないが、熱膨張係数は 80～120×10<sup>-7</sup> 程度で、低熔点ガラスとしては小さい方である(第2表)。ガラスは一般に淡黄色に着色しやすいが、耐水性は悪くない。ただ用途によっては、鉛などの重金属イオンをきらい場合もある。たとえば ZnS の担体としてのガラスでは、鉛を含むと PbS ができるので嫌わ

第 2 表 鉛系ガラスの軟化点と熱膨張係数

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	D.T	S.P	$\alpha \times 10^7$	
—	60	40	490	568	74	J. Gallup ほか <sup>2)</sup> (モル %)
—	40	60	384	429	108	
50	—	50	398	435	93	
40	—	60	348	383	108	
30.5	—	69.5	300	330	124	
26.5	30.8	42.7	433	477	85	
17.6	20.4	62.0	333	371	117	正田 <sup>3)</sup> (重量%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	S.P	$\alpha \times 10^{-7}$	
5	10	5	80	399	93.4	
4.5	11	4.5	80	394	94.5	
4	12	4	80	394	94.3	
3.5	13	3.5	80	393	94.8	
—	20	—	80	403	99.0	同上
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	PbO	S.P	$\alpha \times 10^{-7}$
11	11	3	—	75	440	83
2.5	18	2.5	5	72	428	83
2.5	14	2.5	15	67.5	414	81.3
—	12.4	1.8	17.5	68.4	402	82.3

D.T=変形温度(°C), S.P=軟化点(°C),  $\alpha$ =熱膨張係数

第 3 表 高ビスマス—鉛系ガラスの軟化点と熱膨張係数

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	CdO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D.T	$\alpha \times 10^7$	(モル %)
10	—	60	—	30	268	142.7	
15	—	45	—	40	283	135.0	
20	—	50	—	30	285	130.5	
25	—	10	—	65	320	121.8	
10	—	—	35	55	323	130.1	
15	—	—	20	65	320	126.7	
20	—	—	10	70	305	122.6	
20	—	65	20	—	296	127.5	
30	—	30	40	—	377	114.0	
8	—	50	12	30	290	143.0	
8	—	30	40	22	318	135.3	
—	25	60	—	15	335	126.5	
—	35	40	—	25	370	116.5	

れる。

なおこの系に近い高ビスマス—鉛系ガラスも<sup>7)</sup>, 低融点ガラスとしての条件を備えている。硼酸塩系では変形温度 260°~380°C と鉛ガラスよりやや低く, 熱膨張係数では 110~140 $\times 10^{-7}$  とやや大きい(第 3 表)。珪酸塩系は一般に前者より変形温度はやや高く, 熱膨張係数はやや小さい。ゲルマネート系も珪酸塩系とはほぼ同様である。

(2) 磷酸塩系ガラス<sup>8)</sup>

アルミニウム珪酸用の磷酸塩ガラスは, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, R<sub>2</sub>O (R=Li, Na, K), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とするもので, このほか B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, PbO などを含む。このガラスの条件はアルミニウムの溶融点 660°C 以下で溶けることと, アルミニウムの熱膨張係数 257 $\times 10^{-7}$  に近い, 比較的大きな熱膨張係数をもつことである。一般に磷酸塩系ガラスの熱膨張係数は大きいので, この目的には適当であるが, 磷酸による水溶性が大きい欠点もある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が含まれているのは耐水性を改善するためで, ある程度の溶融点の上昇はやむをえない(第 4 表)。

この系統のガラスとして低融点のものでは, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—

第 4 表 磷酸塩系ガラスの軟化点と熱膨張係数 (1)

	Z=	D.T	$\alpha \times 10^7$	
Na <sub>2</sub> O · 1.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZSiO <sub>2</sub>	0.0	192	190	高橋 <sup>9)</sup> (モル比)
"	0.1	195	185	
"	0.3	276	145	
"	0.5	329	141	
Na <sub>2</sub> O · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZSiO <sub>2</sub>	0.0	308	200	
"	0.15	313	200	
1.5Na <sub>2</sub> O · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	320	207	高橋 <sup>9)</sup> (モル比)
"	0.6	348	187	
"	2.0	438	155	
Na <sub>2</sub> O · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	455	138	
"	1.0	449	142	
"	2.0	479	119	
Na <sub>2</sub> O · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	419	144	高橋 <sup>9)</sup> (モル比)
"	0.7	417	124	
"	1.2	403	158	
Na <sub>2</sub> O · 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · ZAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	496	106	
"	1.0	423	159	
"	1.5	396	188	

第 5 表 磷酸塩系ガラスの軟化点と熱膨張係数 (2)

	D.T	$\alpha \times 10^{-7}$	(モル %)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 40 Ag <sub>2</sub> O 60	153	203	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 Ag <sub>2</sub> O 50	246	158	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 50 TiO <sub>2</sub> 50	95	250	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 15 TiO <sub>2</sub> 50	205	210	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 35 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 25 TiO <sub>2</sub> 40	245	181	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 TiO <sub>2</sub> 60	101	231	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 45 TiO <sub>2</sub> 35	204	220	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 60 TiO <sub>2</sub> 20	261	131	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 40 TeO <sub>2</sub> 10 TiO <sub>2</sub> 50	151	201	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 30 TeO <sub>2</sub> 20 TiO <sub>2</sub> 50	180	185	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 25 TeO <sub>2</sub> 35 TiO <sub>2</sub> 40	228	238	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 TeO <sub>2</sub> 20 TiO <sub>2</sub> 60	130	210	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 20 TeO <sub>2</sub> 50 TiO <sub>2</sub> 30	257	173	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10 TeO <sub>2</sub> 50 TiO <sub>2</sub> 40	170	240	

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—Ag<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 系または P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—TeO<sub>2</sub>—Ag<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 系を調べたが, とくにタリウム系は低融点で熱膨張係数も大きい。ただ全般に耐水性に乏しく, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の多い側は特にいちじるしい(第 5 表)。

(3) テルライド系ガラス<sup>9~11)</sup>

Stanworth らによって開発された低融点ガラスで, 変形温度は 230~300°C と鉛系ガラスより低く, 熱膨張係数は 150~240 $\times 10^{-7}$  とかなり大きい(第 6 表)。鉛系ガラスよりも機械的強度もやや弱いようであるが, アルカリの多くないものは耐水性もよく, 使いやすい。ただ鉛系と同様重金属イオンをきらいの場合には使えない。そのほかこの系のガラスは, かなり大きな誘電率をもっている<sup>11)</sup>。

(4) バナデート系ガラス<sup>12)</sup>

この系のガラスは, 低融点ガラスとしてではなく半導性ガラスとして研究されてきており, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のほかに P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などのガラス形成酸化物を含むのが普通である。しかしその変形温度も低いものでは 260°C 付近に達し, 十分低融点ガラスとしての条件をそなえている。熱膨張

第6表 テルライドガラスの軟化点と熱膨張係数

TeO <sub>2</sub>	PbO	その他	D.T	$\alpha \times 10^7$		
88.2	9.8	Li <sub>2</sub> O 2.0	270	197	Stanworth <sup>9)</sup> (重量 %)	
86.4	9.6	Na <sub>2</sub> O 4.0	275	215		
80.4	13.5	BaO 6.1	305	175		
66.3	23.2	ZnF <sub>2</sub> 10.5	280	173		
TeO <sub>2</sub> : WO <sub>3</sub> =6 : 1			325	156	同上 <sup>10)</sup> (モル比)	
5 : 1			340	149		
4 : 1			355	144		
3 : 1			360	135		
TeO <sub>2</sub>	PbO	CdO	PbF <sub>2</sub>	D.T	S.P	$\alpha \times 10^7$
60	40	—	10	235	289	241 (モル比)
65	30	—	20	240	292	234
65	20	—	30	250	299	213
60	55	5	—	245	—	230
60	50	5	5	—	270	—
60	50	5	10	—	262	—
60	50	5	15	—	260	—

第7表 バナデートガラスの軟化点と熱膨張係数

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	D.T	$\alpha \times 10^7$
82	18	—	266	138.5 (モル%)
60	40	—	366	87.9
60	30	10	347	92.3

第8表 弗化物ガラスの軟化点と熱膨張係数

		S.P	$\alpha \times 10^7$	
BeF <sub>2</sub> 59	NaF 41	160	253	Heyne <sup>13)</sup> (モル%)
BeF <sub>2</sub> 58	NaF 12 KF 30	—	237	
BeF <sub>2</sub> 55	NaF 25 KF 20	—	325	
BeF <sub>2</sub> 51	NaF 25 MgF <sub>2</sub> 24	240	231.5	
BeF <sub>2</sub> 50	KF 26 MgF <sub>2</sub> 24	265	216	(重量比)
BeF <sub>2</sub> 47	KF 36 AlF <sub>3</sub> 17	240	241	
PbF <sub>2</sub> 70	SiO <sub>2</sub> 30	300	170	
PbF <sub>2</sub> 70	AlF <sub>3</sub> 30 SiO <sub>2</sub> 20	380	133	

係数は  $90 \sim 140 \times 10^{-7}$  程度で 磷酸塩系より やや小さい (第7表)。この系のガラスはほとんど黒色で不透明であり、また耐水性も必ずしもよくない。ただその大きな特長は上記の半導性で、常温での電気抵抗は組成の影響を大きくうけるが、最低はほぼ  $10^3 \Omega \text{cm}$  のオーダーである。

以上で酸化物ガラスについて一通り述べたが、このほかにも砒酸塩ガラスなど、低融点ガラスとして使えそうなものも少なくない。それらについてはまた今後の研究にまつとして、次に酸化物以外の系について述べよう。

#### (5) 弗化物系ガラス<sup>13), 14)</sup>

弗化物ガラスの中心成分は BeF<sub>2</sub> で、これは構造的に SiO<sub>2</sub> に対応する。ただ原子価が酸化物ガラスの半分であるので、低融点であることが期待される。第8表にみるように軟化点は  $160 \sim 260^\circ\text{C}$  とかなり低く、熱膨張係数は  $220 \sim 250 \times 10^{-7}$  と非常に大きい (第8表)。ただ BeF<sub>2</sub> が潮解性のため、AlF<sub>3</sub> や MgF<sub>2</sub> を含む系でも耐水性に乏しい。

このほか弗化物ガラスとして、PbF<sub>2</sub> を主成分とする一連のガラスがあるが、耐水性が非常によくなった一方

第9表 カルコゲナイドガラスの軟化点と熱膨張係数

As	Tl	S	S.P	30ボイズ	$\alpha \times 10^7$	
15	—	85	25以下	320		Flaschen <sup>5)</sup> (重量%)
30	—	70	67	400		
50	—	50	168	445	345	
61	—	39	200	525	238	
25	55	20	130	275	168	
27	40	33	125	(270)	234	
30	25	45	129	310	237	
32	8	60	93	(350)	425	
35	15	50	136		273	
35	45	20	128	295	200	
38	30	32	148	(290)	222	高橋 <sup>17)</sup>
45	10	45	132	340	297	
45	25	30	170	(290)	230	
					$\alpha \times 10^7$	
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			226		233	
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			230		131	

As	S	I	S.P	30ボイズ	$\alpha \times 10^7$
----	---	---	-----	-------	----------------------

24	60	16	27	197	—	Flaschen <sup>18)</sup> (重量%: ただしこの値は図から求めたもので正確ではない)
20	44	36	—7	93	—	
26	34	40	—32	104	—	
48	32	20	199	351	—	
28	32	40	—17	55	—	
40	20	40	129	254	—	

溶融温度もやや上がって、熱膨張係数はやや小さい (第8表)。

#### (6) カルコゲナイドガラス

この系のガラスのうち、Se や As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> がガラス化することは早くから知られていたが、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> がまず赤外透過用ガラスとして実用化されるようになり、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> や GeS<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>S などを含む硫化物ガラスが研究された。その後 S. Flaschen らによって、S, Se, Te, As, Tl などの諸元素からなる3成分系が発表され<sup>5), 15~16)</sup>、これらは赤外透過用ガラスとしての用途のほかに、低融点ガラスとしてエレクトロニクス成分のシールに役立つことを述べている。変形温度は  $25^\circ \sim 200^\circ\text{C}$  と相当に低く、また組成によりかなり幅がある。一方熱膨張係数も  $200 \sim 400 \times 10^{-7}$  と、融点に逆比例して大きくなっている。第9表にみるように軟化点と融点の間の温度差は小さく、粘性は小さい。その溶融も硫黄を含む系では空気をしゃ断する必要があるが、再加熱の際は硫黄の多いもの以外は空気中でも溶ける。いずれもほとんど不透明の黒色で(硫黄の多い部分には橙赤色のものもある)、一般に機械的強度はあまり大きくないが、耐水性はよい。

ところがこのガラスに続いて、さらに As—S—Br 系および As—S—I 系<sup>17)</sup>が発表されたが、これらの溶融点はさらに低く、常温で液体のガラスまでできてきた。ただこれらは再加熱の際も空気中では燃えやすく、耐水性もあまりよくないようである。しかし極度の低融点ガラスとして注目される。

## 3. 低融点ガラスの一般的性状

低融点ガラスの利用については、すでに1で述べてきたが、その特長がプラスチックと共通した部分をもつため、利用においてもしばしば両者が比較されるはめになる。しかしここで一概に比較して優劣を決めるわけにもゆかない。たとえばガラスの耐水性が問題になり、水溶性は大きな欠陥となる場合もあるが、逆にまた水溶性が利用される場合もあって、欠点また長所となりうるからである。ただ一般的にガラスの方が耐熱性が大きいので、その点では常にプラスチックより優位に立つ。また電気絶縁性も一般にガラスの方がすぐれており、熱膨張係数も小さい。なお機械的強度や硬度の点でも、プラスチックより強いものをガラスに求めることは容易である。そのほかの問題は具体例について個々の検討する以外にない。

また低融点ガラスについても各種あるが、その用途により必要条件が出されてくるので、それによって選ばねばならない。しかし一般に融点と熱膨張係数とは相関関係があり、低融点のものほど膨張係数は大きい。また一般に機械的強度や耐水性なども、低融点のものほど弱くなる傾向がある。いずれにしても低融点ガラスの利用を拡大してゆくためには、新しい成分組成のガラスを開発しておく必要がある。

以上低融点ガラスの現状について、その種類と性質、利用状況（今後の問題も含めて）について述べた。

終わりにこの問題の検討についていろいろお世話になった、横浜国大高橋健太郎氏、電気試験所宗像元介氏に感謝する。

(1961年9月25日受理)

## 引用文献

- 1) 今岡 稔, 生産研究, **11**, 449 (1959)
- 2) J. Gallup, A.G.F. Dingwall, J. Research N.B.S., **13** 237 (1934); **18**, 585 (1937); **20**, 57 (1938); **23**, 275 (1939)
- 3) 正田中一, 工業材料, **7** [9] 77 (1959)
- 4) 成瀬 省, 珪瑯技術資料, [8] 1 (1959)
- 5) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W. R. Northover, J. Am. Ceram. Soc., **42**, 450 (1959); **43**, 274 (1960)
- 6) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, I.L. Kalnins, J. Appl. Phys., **31**, 431 (1960)
- 7) 今岡 稔, 工化, **64**, 871 (1961)
- 8) 高橋健太郎, T.I.M. 資料 (1959)
- 9) J.E. Stanworth, Nature, **169**, 581 (1952)
- 10) J.E. Stanworth, J. Glass Tech. Soc., **38**, 425 (1954)
- 11) 今岡 稔, 佐竹一謙, 生産研究, **9**, 505 (1957)
- 12) 宗像元介他, 窯協, **67**, 344 (1959); **68**, 126 (1960)
- 13) G. Heyne, Angew. Chem., **46**, 473 (1933)
- 14) 今岡 稔, 生産研究, **7**, 14 (1955)
- 15) J. Ternger, U.S. Pat. 2, 883, 292~5 (1959)
- 16) W.A. Fraser, U.S. Pat. 2, 883, 291 (1959)
- 17) 高橋健太郎, 窯協講演 (1959); 日化年会 (1958)
- 18) S.S. Flaschen, A.D. Pearson, W. R. Northover, J. Appl. Phys., **31**, 219 (1960)

## 東京大学生産技術研究所報告刊行

坪井 善勝・川股 重也 著

第11巻 第3号

## 「球形殻非対称曲げ理論の近似解」(英文)

圧力容器, タンク, 屋根ドーム等の構造体に用いられる球形殻に地震力, 風圧力等の非対称荷重が作用する時に生じる曲げ応力に関する坪井-秋野理論を近似化し, 応力解析の実用化を行なう。

従来, 漸近積分あるいは数値解法に頼らざるを得なかった基礎微分方程式を, 低次微分項の省略によって一挙に簡略化し, これより応力, 変位の近似公式を導く。公式は偏平でない球形殻に適用される。

厳密解と比較した計算例により, 工学的に十分の精度が得られることが示される。

この解により, 従来軸対称問題以外は困難とみられた球形殻の曲げ解析は, 偏平球形殻の公式とあいまって, 非対称問題についても実用解析が容易に行ない得るものとなる。

(1961年9月発行)

(25 ページよりつづく)

一ベースの収率は減少するが, 生成するモル数は増加しており, したがってG値も僅かながら増している。

付記 本研究におけるγ線照射に関し, お世話いただいた日本原子力研究所放射線利用室長田野皓文氏, 吉田氏, 東大工学部応用化学科祖父江教授, 田畑助教授, ならびに分光測定に関して便宜を計られた本所第4部高橋, 山辺両研究室の方々に深謝する。

(1961年10月17日受理)

## 文 献

- 1) A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 187 (1952)
- 2) G. L. Clark, K. R. Fitch, *Radiol.*, **17**, 285 (1931)
- 3) W. A. Armstrong, G. A. Grant, *Can. J. Chem.*, **36** 1398 (1958)
- 4) W. A. Armstrong, G. A. Grant, *Rad. Res.*, **8**, 375 (1958)
- 5) H. Hotta, A. Terakawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 335 (1960)

## 正 誤 表 (10月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
5			口絵写真	温度計・歪計	加速度計
"			"	…温度計・歪計の	…の取りつけ
"			"	加速度計は	温度計は
6	右	上	"	ドバップ受信機	ドバップ送信機
72	左	第3図	写真説明	地上受信機外観	地上送信機概観
113	左	26	本 文	監部および……	本部および……
116	右	24	"	フルスケール	フルケース