

テルライトガラスについて

今 岡 稔・佐 竹 一 謙

1. ま え が き

最近 J.E. Stanworth その他の人々によって、新しいガラス形成酸化物 TeO_2 (2酸化テルル) を主体とするガラス、すなわちテルライトガラスについての研究が発表されているので¹⁻²⁾、それについて私たちのところでも二、三の性質を調べてみた。しかしアルカリ金属やバリウムのテルライトがガラス化する、ということが知られたのはかなり古いことで、J. Berzelius³⁾(1834)や V. Lenher and E. Wolesensky⁴⁾(1913)の報告がある。

ところでテルルの酸化物を主体としたガラスといったものを、誰も全然問題にしていなかった。Zachariasenのガラス化の原理以来、ガラス形成元素の配位数は3~4とされており、イオン半径の点からみてもガラス形成能力の著しい B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} などは0.4以下、 G^{4+} , As^{3+} でも0.7以下で、それにくらべて Te^{4+} の0.84はさらに大きく、ガラス形成元素にふさわしい条件を備えているとはみえなかったし、また週期律表上の位置からいっても、珪素 Si やゲルマニウム Ge の4族を中心に、硼素Bの3族、燐P、砒素Asの5族が適当な原子価の範囲であって、6族のテルルの酸化物に安定なガラスが得られるとは想像しなかった。

テルライトガラスについての本格的な研究は、前記の J.E. Stanworth 一派の人達のものが最初であって、それによってそのガラスのいろいろな特性がほぼ明らかになった。テルルがガラス化能力をもつことについて、Stan-

worthはPaulingの電気的陰性度をあげ、従来のガラス形成元素のそれが1.7から2.1の間にあることから、その価が2.1であるテルルにも当然ガラス化能力を期待できるとしている(第1表参照)。

確かに Pauling の電気的陰性度は結合のイオン性の度合を示す一つの物差であり、一方 A. Smekal などによっていわれているように、ガラス構造を特徴づける結合が mixed bond であるならば、ガラス構造形成に適したイオン結合と共有結合の割合というものがあり、それが上のような、ある電気的陰性度の値で与えられるとするのはうなずける⁵⁾。そしてこれは従来ガラス化能力を示す尺度としてあげられていた、single bond strength とか cationic field strength といったものより合理的である。しかしガラス化能力をこの面だけから決定づけることも困難で、イオンの大きさ、したがって配位数といった、これまでの考えも無視することはできない。例えば4配位をとるアルミニウムは、電気的陰性度が1.5で Stanworth の範囲以下であるが、適当な修飾イオンとの組合せのもとではガラス化するし、一方イオン半径の大きいテルルや砒素の酸化物は、普通にそれだけを熔融してガラスを得ることは困難である。恐らくそれらは大きなイオンであるから、直ちに4配位以下の小さな配位数をとることが困難なためだろう。

テルライトガラスの諸性質は、Stanworth によって明らかにされたところによると、まずその熔融点が低い点

第1表 ガラス形成元素 (酸化物ガラスについて)

族	III B [⊙]	IV C	V N	VI O
イオン半径	0.20	0.15		
電気的陰性度	2.0	2.5	3.0	3.5
	Al [⊙]	Si [⊙]	P [⊙]	S
イオン半径	0.50	0.41	0.34	0.29
電気的陰性度	1.5	1.8	2.1	2.5
		Ti [⊙] / Ge [⊙]	V [⊙] / As [⊙]	Cr / Se
イオン半径		0.68 / 0.55	0.59 / 0.69(3)*	0.52 / 0.35
電気的陰性度		1.6 / 1.8 (1.6~1.8)	2.0	(1.6~1.8) / 2.4
			Sb [⊙]	Mo [⊙] / Te [⊙]
イオン半径			0.90(3)*	0.62 / 0.84(4)*
電気的陰性度			1.8	(1.6~1.7) / 2.1
				W [⊙]

⊙印ガラス形成能力の著しい元素

⊙印ガラス形成能力が多少とも認められる元素

* ()内の数字はイオン原子価

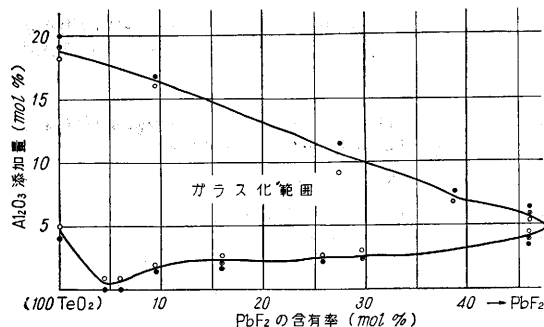
ガラス形成元素の範囲も A. Winter⁶⁾のいうところに従えばさらに拡大されるが、比較的是っきりしていると思われるものに限った。

が目立ち、同時に膨脹係数も非常に大きい。また一般に比重が大きく、したがってまた屈折率も大きい。それと平行して誘電率も大きい。特にバリウムを含むものは27位ある⁷⁾。さらにまた赤外線をよく通し、特に V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 などを含むガラスは 5μ 程度までの赤外線をよく通す⁸⁾。またガラス自体一般に淡黄緑に着色して、金属的なひびきがある。このようなテルライトガラスの諸性質からみて、それが多量の鉛を含んだ鉛ガラスに近いものであることが解る。従来のガラス形成元素が一般に低原子量のものであったのに対し、テルルは原子量からいってもむしろ鉛や蒼鉛に近いのであるから、こうしたテルライトガラスの性格もうなずけるわけである。ただ酸化鉛などの場合と異なって、2酸化テルルが明確にガラス形成成分であることで、それはガラスの組成の撰択範囲に関係する。しかし難点はテルルのガラス化能力があまり大きくないので、テルライトガラスとしての性質に大きな幅をもたせることは困難である。したがって Stanworth も試みているように、他のガラス形成酸化物との組合せを求めてゆくならば、またいろいろ新しい分野も開拓されるに違いない。なおテルライトガラスはアルカリの多いものを除いて、一般に吸湿性はなく、鉛のテルライトなど全く水に不溶である。

いずれにしてもテルライトガラスが、今後新しいガラス材料としていろいろな方面に利用されるために、そのガラス化範囲や性質をできるだけ広い組成範囲にわたって調べて置くことは必要で、Stanworth のデータをもとにして主として軟化点、屈折率などを中心に調べてみた。

2. ガラス化範囲

ガラスの組成を扱う場合まずガラス化範囲について知る必要があるが、その前につぼについて一言して置かねばならない。すでに Stanworth もふれているように、金のつぼを使った場合とアルミナをつぼを使った場合とでは、ガラス化範囲が一般に違ってくる。そのことは当然アルミナが熔融物にとけこんでくるためと考えられる。その著しい例の一つとして TeO_2-PbF_2 系をあげることができる。金のつぼではガラス化しないのに、ア



第1図 TeO_2-PbF_2 系においてアルミナ添加によって生ずるガラス化範囲

ルミナるつぼでは PbF_2 40% 以上までガラス化する。そのことは第3成分のアルミナが加わることによって、どのような範囲にわたってガラス化が起るか、を示した第1図をみれば了解されるであろう。

したがってガラス化範囲を調べる場合には金のつぼを使用した。したがって実用的面からすればアルミナをつぼを使った方がガラス化しやすく、また範囲も広く好都合なので他の場合には逆にアルミナをつぼを多く使用した。もっとも熔融時間が長すぎた場合など、恐らくアルミナが熔込みすぎてかえって不透明になった場合もままあった。なお私たちのところでは金のつぼをパラジウム10~15%入れた金-パラジウム合金のつぼにして使っている。この方が金より 200~300°C 熔融点が高いので使用温度範囲が広いからである。しかし半面やや脆い欠点はあるがまた金より硬いので形はあまりくずれない。

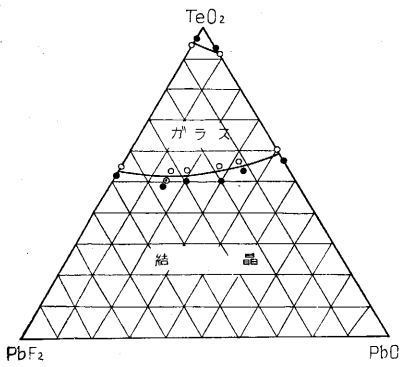
ガラス化範囲を決める場合の熔融量は、硼酸塩の場合と同じく成分酸化物 10% が分子量の 1/800 にした。したがって重量では 1~2gr 程度である。さてテルライトガラスのガラス化範囲について、2成分系の結果は第2表に示した。Stanworth の報告より調べた範囲はずっと

第2表 2成分系テルライトガラスのガラス化範囲 (mol %)

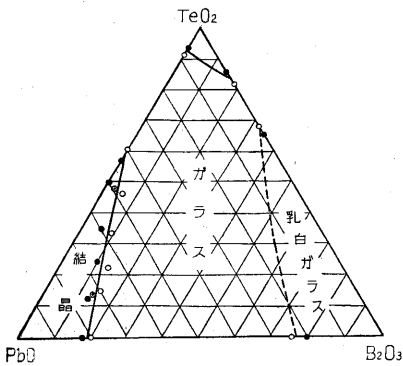
第2成分	ガラス化範囲	第2成分	ガラス化範囲
Li_2O	87.0-69.5	B_2O_3	84.5-66.0
Na_2O	91.5-59.5	Al_2O_3	95.5-84.5
K_2O	95.5-77.0	La_2O_3	95.5-90.5
BeO	89.0-77.0	TiO_2	91.5-87.0
MgO	88.0-65.5	Tl_2O	86.5-62.5
CaO	—	ZnO	90.5-60.5
SrO	90.0-87.0	CdO	—
BaO	93.0-80.0	PbO	89.5-78.0
	64.0-63.5	WO_3	94.0-65.0

広いが、同じ2成分系でも結果は私たちが概して広く出ている。それは熔融量の差であろう。このガラス化範囲をみて気づくことは、まず一般に硼酸塩系などの場合に比べてかなり狭いことである。しかしまた2成分系のガラスを作る成分の範囲はそれよりも広く、硼酸塩系に似ている。それで例えばタングステンなどとよくガラス化する。また第2成分のイオン半径がガラス化範囲に関係するらしく、同じようなイオン半径をもつカルシウムとカドミウムが、共に全然ガラス化しないのも目立った点である。またアルカリ土類などの2価イオンを含む硼、珪酸塩系にしばしばみられる、分相による乳白化部分がテルライトガラスにはみられないのも特長の一つだろう。

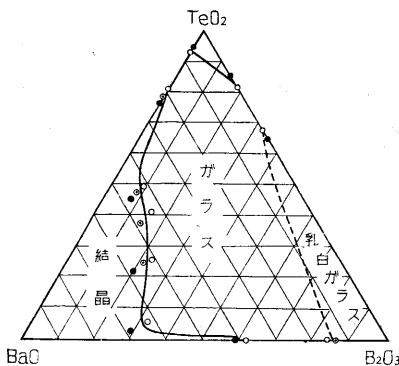
またアルミナをつぼを使えば、弗化鉛や弗化アルミニウムとの2成分系でもガラス化する。弗化物ガラスで弗化アルミニウムと弗化鉛、弗化カドミウム、弗化バリウ



第 2 図 $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ 系 (るつぼ S.S.A.)



第 3 図 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系 (るつぼ S.S.A.)



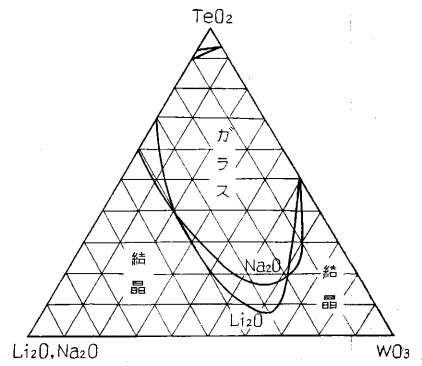
第 4 図 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系 (るつぼ S.S.A.)

3. 軟化点, 膨脹係数

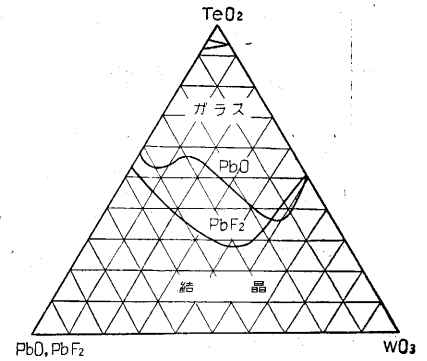
テルライトガラスの低融点性に着目して, 中でも最も低そうなものをさがしてみた。あまり数多く調べたわけではないがやはり鉛のテルライトが最も低く, 酸化鉛を弗化鉛に置換えてゆく系, それに少量の酸化カドミウムを加えた系の結果が概して低かった。ところでその低融点性の尺度として Stanworth は熱膨脹曲線を書いて変形温度 Deformation Temp. をだし, その結果を使っている。同様な方法で $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ 系の熱膨脹曲線から変形温度を求めてみると, 第 7 図にみるように $235\sim 250^\circ\text{C}$ で Stanworth の結果よりも $20\sim 35^\circ\text{C}$ 低

ム系などがガラス化する⁹⁾ことと対比させて考えると, TeO_2 と PbF_2 あるいは $\text{CdF}_2, \text{WO}_3$ と AlF_3 の対応が想像され, これらはテルライトガラスや弗化鉛を含む弗化物ガラスの構造を解く一つの鍵でもあるように思われる。なお 3 成分系についても広くガラス化範囲を調べたが, ここには他の性質の測定に関係あるものに限ることとし, 他はそのガラス構造の問題などと共に別の機会にゆずりたい (第 2 ~ 6 図, ただしるつぼは主として S.S.A によるものを掲載した)。

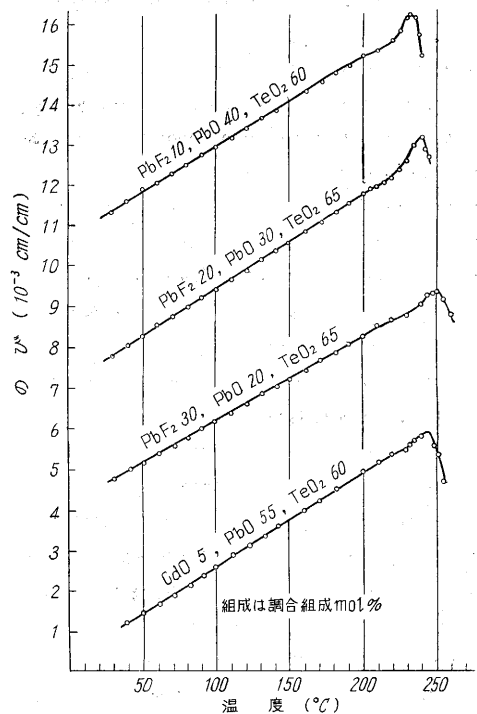
い。なお膨脹係数の値は 20×10^{-6} 程度で相当大きい, これは後者の結果とほぼ同じである。しかし実際には Littleton の軟化点 Softening Point を測る方が適当であると思われたので, それにしたがって測ってみた。大体規定されたところにしたがって, 試料のガラスを細い線に引き, それを縦型の電気炉の中を通してつるし, 1



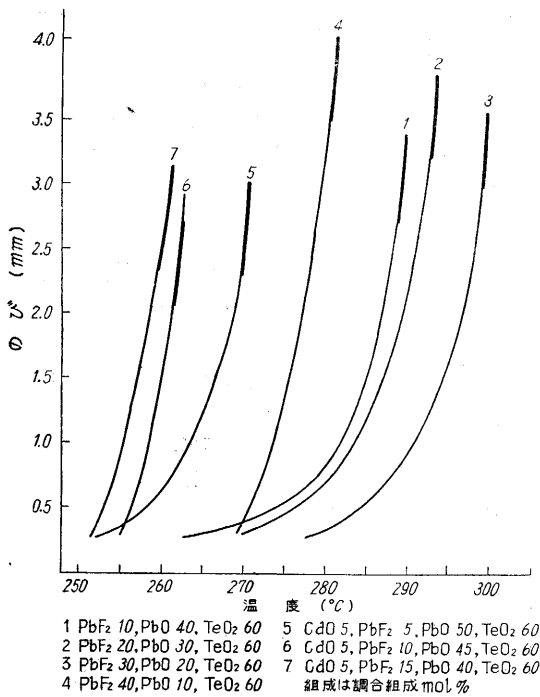
第 5 図 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO, PbF}_2$ 系 (るつぼ S.S.A.)



第 6 図 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO, PbF}_2$ 系 (るつぼ S.S.A.)



第 7 図 熱膨脹曲線



第8図 軟化点

分1mm²の速さでのびる温度を求めたのであるが、この種のガラスを0.5~0.7mmの太さで、しかもそれを0.05mm以下で一定に引くということは極めて困難である。したがって実際に得られたものはあまり正確なものとは言い難いが、大体3本位ずつ測った値の平均的結果である。

第8図はTeO₂-PbO-PbF₂系と、それに5mol%のCdOを加えた系の温度とのびの曲線であるが、それから求められる軟化点は260~300°Cである。絶対値がこれだとは言いきれないが、相対的な意味でははっきりと傾向を示していると思う。一般にCdO5%入った方が軟化点が低く、また弗化物が多くなると下る傾向がみられる。それは第8図の曲線が弗化物の多いものでは概して立っており、酸素イオンの連結が弗素イオンの導入によって弱められた結果、粘性が乏しくなったためであろう。もっともこのようなガラスは作業温度範囲が特に狭いということがいわれるだろう。しかし軟化点、あるいは低融点という面からは変形温度235°Cの結果をさらに20~30°C下回るものと想像される。

さてこれらの結果は従来の硼酸鉛系の低融点ガラスよりも低い、低いという点では弗化物ガラスの方がさらに低く、例えばBeF₂-NaFで変形温度が160°Cといった値が報告されている。しかしこれらは吸湿性がはなはだしい欠点があり、実用性は疑わしい。一方またStanworthらによってバナジン酸系ガラス¹⁰⁻¹¹⁾で変形温度が250°C程度のものが報告されているが、私たちの

ところで前記の方法で軟化点を測った結果では、350°C以上のかかなり高い結果になった。その一面この系統のガラスは作業温度範囲が広く、また膨脹係数もテルライトガラスの半分以下であるなどの特長もあるようだ。

4. 比重、屈折率その他

Stanworthにより数種のテルライトガラスの屈折率が報告されているが、分散率の値はなく、あまり広くも調べられてもいないので、TeO₂-PbO-PbF₂系、TeO₂-B₂O₃-PbO系、TeO₂-B₂O₃-BaO系、TeO₂-WO₃-Li₂O(Na₂O)系、TeO₂-WO₃-PbO(PbF₂)系などについて屈折率、Abbe数を測定した。

試料ガラスは主としてアルミナるつばで約10g程度溶かし、2辺の長さ2cm、高さ1.3cm、頂角45°のプリズム形の銀板で作った型に流し、徐冷後2面を磨いてプリズムを作り、分光計を使ってn_d、n_e、n_fをそれぞれ測定した。その結果は第3表に示した。しかしその値は

第3表 屈折率、Abbe数、比重

調合組成 (mol %)	n _d	V	d
TeO ₂ 60, PbF ₂ 40,	2,052	19.0	6,391
TeO ₂ 60, PbF ₂ 10, PbO30	2,171	15.5	6,595
B ₂ O ₃ 25, PbO75	2,112	15.0	7,072
TeO ₂ 20, B ₂ O ₃ 15, PbO65	2,190	17.0	7,020
TeO ₂ 45, B ₂ O ₃ 5, PbO50	2,155	19.0	6,967
TeO ₂ 80, BaO20	2,078	18.0	5,532
TeO ₂ *50, B ₂ O ₃ 30, BaO20	1,838	26.0	4,633
TeO ₂ 30, B ₂ O ₃ 30, BaO40	1,798	27.0	4,583
TeO ₂ 10, B ₂ O ₃ 30, BaO60	1,746	28.5	4,529
TeO ₂ 40, WO ₃ 50, Li ₂ O10	2,046	20.0	5,755
TeO ₂ 15, WO ₃ 55, Li ₂ O30	1,971	22.0	5,700
TeO ₂ 20, WO ₃ 55, Na ₂ O25	1,932	23.0	5,496
TeO ₂ *50, WO ₃ 35, PbO15	2,167	16.0	6,439
TeO ₂ *40, WO ₃ 45, PbO15	2,130	17.0	6,434
TeO ₂ 35, WO ₃ 35, PbE ₂ 30	2,141	18.0	6,513

* 印はTeO₂を追加している。

一般にStanworthの結果より小さく、後者にみられた2.2台のものは一つもなかった。屈折率は確かに大きいと同程度の屈折率をもったランタン、チタン、トリウム等を含む硼酸塩系の新種ガラスと比較すると、Abbe数が一般に小さい。なおこのテルライトガラスの屈折率がこの程度が限度というものは、ガラス形成酸化物としての屈折率は極めて高いが、ガラス化能力が乏しいため鉛とか蒼鉛などの高屈折率の修飾イオンを十分にとり得ないからで、むしろそれらを極度に含む硼酸塩系などの方にさらに高屈折率なものがみられる。しかしタンゲステン酸との系をはじめ、他のガラス形成酸を含む系はさらに広く調べてゆけば面白いだろう。

その他ガラスの比重、誘電率を調べた。前者は第3表に示したが一般に極めて大きいのはその組成からして当

第 4 表 誘 電 率

調合組成 (mol %)	誘電率
TeO ₂ 80, BaO20	25
TeO ₂ 60, PbO40, PbF ₂ 10	16

試験片 直径 3 cm, 厚さ 0.2~3cm なお誘電率の値は 100~8000kc の間で測られほぼ一定値であった。

然だろう。誘電率は第 4 表の二つ測っただけである。

BaO を含む方の結果は Stanworth のいうところとほぼ同じであったが、PbO を含む方はややそれより小さいようである。しかしこの種のガラスが従来のものに比しかなり高いことはいうまでもない。

5. む す び

以上テルライトガラスについてそのガラス化範囲、TeO₂-PbO-PbF₂系、TeO₂-CdO-PbO-PbF₂系の膨脹係数、軟化点、TeO₂-PbO-PbF₂系、TeO₂-B₂O₃-PbO系、TeO₂-B₂O₃-BaO系、TeO₂-WO₃-R₂O系、TeO₂-WO₃-PbO、PbF₂系の屈折率、Abbe 数、比重、また TeO₂-BaO系、TeO₂-PbO-PbF₂系の誘

電率を調べた。

なお本研究に際して膨脹係数の測定については電気試験所の宗像元介氏、ガラスの研磨については日本光学の大野正夫氏、誘電率の測定については、本研究所の丹羽登助教授にそれぞれお世話になったことをここに感謝する。

本研究は文部省科学研究費の援助により行われたものである。(1957. 9. 25)

文 献

- 1) J.E. Stanworth, Nature, **169**, 581 (1952)
- 2) " Glass Tech., **38**, 425 (1954)
- 3) J. Berzelius, Ann. Phys. Chem., **32**, 577 (1834)
- 4) V. Lenher and E. Wolesensky, Amer. Chem. Soc., **35**, 718 (1913)
- 5) A. Winter, Am. Ceram. Soc., **40**, 54 (1957)
- 6) 今岡, 生研報告, **6**, 162 (1957)
- 7) J.E. Stanworth, Nature, **174**, 268 (1954)
- 8) J.A. James and J.E. Stanworth, Glass Tech., **38**, 421 (1954)
- 9) 今岡, 生産研究, **7**, 14 (1955)
- 10) E.P. Denton and H. Rawson, Glass Tech., **40**, 252 (1956)
- 11) E.P. Denton, H. Rawson and J.E. Stanworth, Nature, **173**, 1030 (1954)

著 書 紹 介

松 永 正 久 著 「ラッピング」

誠文堂新光社発行, 工業技術全書 第 15 卷 15 卷 (1957-7) 220 ページ

この書は著者のラッピングに関する研究報告をまとめたものである。ラッピング工作法はほとんど機械らしい機械を必要とせず簡単な工具によって精密な面を作ることができる。それ故にこの工作法は古くから行われ、経験的、技術的には非常な発展をとげているが、基礎理論についてはまだ不明の点が数多くある。最近この方面の研究は金属の接触理論と境界潤滑の理論を基礎にして、いちじるしく発展しているので、筆者の研究を中心にして、これらの理論の紹介をして、ラッピング作業に関係ある技術者にその基礎理論を解説したのが本書である。

まず研磨剤、ラッピング作業法とラッピング機構の概要をのべ、湿式ラッピングにおけるラッピング条件とラッピング量と関係、ラッピング条件と表面アラサとの関係を著書の求めた理論式を中心に実験値との関連を論じ、ラッピングの理想目標とそれに到達するための必要条件を考えている、ついでラッピング作業中にラップと工作物との間の接触電気抵抗を測定することにより、湿式ラッピングはその機構上二つに分けられることを述べ、全荷重を砥粒が支持する第 1 種湿式ラッピングと接触面の 1 部に境界潤滑状態が存在する第 2 種湿式ラッピングとにおいては多くの相違点のあることを強調している。さらに平面ラップ盤の運動を解析して、その最適構造を与え、転動ラッピングに関する注意事項をのべている。以上のようにこの書はいままで理論的考察のあまり行われなかったラッピング作業を科学的な視野から再検討したものであり、この方面に関心をもつ技術者の一読の価値があるものと考えられる。(筆者は、本所助教授—第 2 部—工博)