

ガラスの転移に関する理論

岸 井 貫⁽¹⁾

A Theory on Transformation Phenomena of Glass

By Toru KISHII

Mechanical and Material Engineering Dept., (in Field of Lamp and Tube),
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.

Glasses transform; namely, their properties change with time when they are kept at transformation range of temperature. Many have studied these phenomena; and in some cases anomalous changes were also found. Moreover, even at normal room temperatures, transformation occurs as are known at secular ice point change of glass thermometers.

To analyze the phenomena described above, a reaction model is introduced. It represents the energy state of a glass structure by an assembly of the free energy minimums (or briefly, energy levels) which can be occupied by structural units of the glass. The model is composed of level L_1, L_2, \dots , and L_i is composed of the levels l_{i1} and l_{i2} . And again, l_{ij} is composed of l_{ij}^* and l_{ij}^* .

The transformation $L_i \leftrightarrow L_i'$, for example, corresponds to the growth and disappearance of microphases which bring about the change of structure, and their activation energies are of the order of about 100 kcal/mol; $l_{i1} \leftrightarrow l_{i2}$ corresponds to the expansion, contraction and rotation of the chain structure unit and the activation energies are of the order of 50 kcal/mol; $l_{ij}^* \leftrightarrow l_{ij}^*$ corresponds to the movement of alkali ions and their activation energies are small.

The density change ΔD may be represented as the sum of exponential functions, and their relaxation times or their activation energies distribute in a rather wide range.

Several experimental results, including density change of glass by heating at temperatures from ordinary to transformation degrees, ice point change or thermal after-effect of glass thermometers, thermal expansion characteristics of glass and density change or deformation of glasses by applied stresses, are considered and compared with theoretical forecast. Agreements between experimental and theoretical results were qualitatively satisfying.

[1] ま え が き

ガラスが常温では固体であり、高温では液体になることはよく知られている。これらの状態間の移り変わりは、金属のように一定の融点を持つものと違って、転移域と呼ばれるある温度範囲にわたって順次起こると考えられる。たとえば板ガラスでは転移域は 500°C 前後である。ガラスを転移域に保持すると、その性質が時間とともに変化して行く事実がある。また常温でもガラス製温度計の指度の経年変化等から知られるように体積変化が起こる。現在までに知られたこれらの実験事実を整理し、一般的に記述することは、将来の研究のために有用だと思われる。ここでは特に密度変化現象を説明するために筆者が作業仮説として提案した理論について述べる。

この理論の初期の段階における考察はすでに報告したので⁽³⁾、ここでは重複をできるだけ避け、その後補完した部分に重点を置いて説明する。

[2] 準 位 模 型

2.1 構造単位

ガラスは多種類のイオン (Si^{4+} , O^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} ……等) がたがいに結合してできている。巨視的に均質なガラスならば、ガラスを等しい大きさの立方体に分割したとき、これらがある程度以上多数のイオンを含むかぎり、これらに含まれるイオンの種類と割合とは

すべての立方体において等しく、各立方体はたがいに同等であろう。これらを構造単位と呼んでおく。

構造単位中でのイオンの配列は完全に任意なものではない。すなわちイオンの大きさ、原子価、その他種々の制約があって、かなり限られた種類の配列しか取ることができない。

2.2 エネルギー準位

構造単位中のイオンの配列の種類が限られるという理由は、そのような配列を取った場合に自由エネルギーが極小になり、他の配列では自由エネルギーが大きくなることである。このような極小を準位と呼ぶならば、構造単位はそれぞれ、準位 L_1, L_2, \dots のいずれか一つに属することになる。

2.3 構造単位の転移

ある構造単位 1 個について考えると、これは準位の中のいずれかに属するはずである。しかしもし周囲の構造単位との間の熱的相互作用によって十分なエネルギーを得たならば、その準位から励起され、ポテンシャルの壁を越えて他の準位へ転移することができるであろう。

ガラスにおいて、準位 L_1, L_2, \dots にそれぞれ属する構造単位の数 n_1, n_2, \dots が定まるとガラスの巨視的状态、したがってその密度その他の性質が定まる。それゆえ構造単位の転移に伴い、ガラスの性質が時間とともに変化する。

2.4 準位構造

準位の数、各準位の高さ、準位間のポテンシャルの壁の高さ等を

(1) 機材技術部

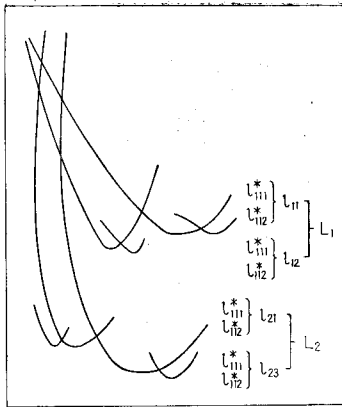


図1. エネルギー単位対によって構成されるガラスの単位模型

Reaction model for glass composed of pairs of energy levels

確実に定めることは、現在ではむづかしい。われわれは今までに知られた実験事実を参照し、これらを最もよく説明するような単位構造を、いろいろと試行した後に推測することができるだけである。筆者は次のような単位構造が確からしいものであるとして提案した。すなわち：

(1) 単位構造を大きく見ると、準位 L_1, L_2, \dots から成る。通常のけい酸塩ガラスでは、これらの間での転移に要する活性化エネルギーは 100 kcal/mol 前後である。

(2) L_1 を詳しく見ると、これは互いに近接した準位 l_{11} と l_{12} とに分かれる。 l_{11} と l_{12} との間での転移に要する活性化エネルギーは 50 kcal/mol 前後である。

(3) l_{ij} をさらに詳しく見ると、これは互いに近接した準位 l^*_{ij1} と l^*_{ij2} とに分かれる。 l^*_{ij1} と l^*_{ij2} との間での転移に要する活性化エネルギーは数 kcal/mol ないし 30 kcal/mol 位である。

上記の構造を図式的に書くと図1のようである。

2.5 準位とガラスの微視的構造との関係

2.4 で導入された単位が、具体的にはガラスのどのような構造を代表するかということについて、他の研究者の討論を参照して考察する。

高温では、熱振動のためガラスの構成イオンはそれぞれ解離していると考えられ液体状態にある。温度低下とともに、周囲に強い電場を持つ Si^{4+} イオンが O^{2-} イオンを引きつけ $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\dots$ という結合を順次作りあげ、結局 Si と O とから成る立体的網目構造となり、 $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$ 等はこの網目の空所に位置する。

網目の構造は鉱物の場合と違って不規則であるが、イオンの配置には、たとえば電気的中性を各所で実現しなければならないという制約があり、局所的には定比例の法則に従う化合物に近い組成となっていると考えられる。各種イオンの存在比は局所的に見ると整数比に近いが、ガラス中の場所場所によってはそれぞれ変わってガラス全体としては広い範囲の値を連続的に取ることができる。このような定比例的な組成を持つ原子集団を考え、これを micro-phase⁽¹⁾ と呼ぶことにすれば、ガラスは各種の micro-phase の集合から成るといえる。

後に述べるように、高温においては n が最も高い準位 (準位の集合) L_1 に集中するので、 L_1 は解離したイオンから成る構造に対応するとしてよい。 L_2, L_3, \dots は構造単位がそれぞれ各種の micro-phase になった状態を表わし、各種 micro-phase の存在割合は $n_2 : n_3 : \dots$ の比により示される。構造単位がある micro-phase から他種の micro-phase へと変わることは $l^*_{ijk} \leftrightarrow l^*_{i'j'k'}$ ($i \neq i'$) なる転移に対応する。これを以後 $L \leftrightarrow L$ 転移と呼ぶことにする。 $L \leftrightarrow L$ 転

移には Si-O 結合を一度切断して新しい構造を再び作り上なければならぬから、比較的大きい活性化エネルギーを要する。

つぎに、ガラスにおいて網目構造が完成した後においても、Si-O-Si 等の結合の長さ、結合角が変わりまたは回転を起して、網目が伸縮、変形して構造が変化しうる。このときには Si-O 結合の切断を必要としないから、micro-phase の種類は変わらないし、活性化エネルギーは $L \leftrightarrow L$ 転移のそれよりも小さい。このような構造変化が $l^*_{ijk} \leftrightarrow l^*_{i'j'k'}$ ($i=i', j=j'$) なる転移に対応する。これを以後 $l \leftrightarrow l$ 転移と呼んでおく。

さらに、ガラス中のアルカリイオンは比較的容易に、隣接する網目間の空所へと移動しうることが知られている。アルカリイオンの移動はガラスの電気伝導⁽²⁾、弾性余効⁽⁴⁾等の原因になっている。アルカリイオンの移動による構造変化が $l^*_{ijk} \leftrightarrow l^*_{i'j'k'}$ ($i=i, j=j'$) なる転移 ($l^* \leftrightarrow l^*$ 転移と呼ぶ) に対応する。その他、アルカリイオン間の相互分極状態⁽⁵⁾、アルカリイオンと O^{2-} 間の相互分極状態、ガラスの構造の規則度 (あるいは不規則度) 等の変化⁽⁶⁾⁽⁷⁾ はいずれも活性化エネルギーが低いといわれるので、これらの変化による構造変化をも一まとめにして $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移で代表させてよい。

[3] 転移特性

3.1 運動方程式

$l^*_{111}, l^*_{112}, l^*_{121}, \dots$ に通し番号をつけてそれぞれ L_1, L_2, \dots とする。 L_i から $L_{i'}$ への転移確率を $A_{ii'}$ とすれば、 n_1, n_2, \dots の変化について次の式が成り立つ。時間を t とする。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -(A_{12} + A_{13} + \dots)n_1 + A_{21}n_2 + \dots \\ \frac{dn_2}{dt} &= A_{12}n_1 - (A_{21} + A_{23} + \dots)n_2 + \dots \end{aligned} \right\} (1)$$

もし A が温度 T だけの関数であると近似すれば、 n_1, \dots は式 (1) の特性方程式

$$\begin{vmatrix} (\lambda + A_{12} + A_{13} + \dots) & -A_{21} \dots \\ -A_{12} & (\lambda + A_{21} + A_{23} + \dots) \\ \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

の根 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ を用いて

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= p_1 + q_1 e^{\lambda_1 t} + r_1 e^{\lambda_2 t} + \dots \\ n_2 &= p_2 + q_2 e^{\lambda_1 t} + r_2 e^{\lambda_2 t} + \dots \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\} (3)$$

と表わされる。ただし λ の中少なくとも 1 個は 0 なので $\lambda_1 = 0$ と置いた。ガラスの比容 V は n_1, \dots の一次関数で

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2 + \dots$$

と表わせるとすれば、 V の時間的変化はいくつかの指数関数の和であり、比容の逆数である密度も近似的に指数関数の和となる。 $\lambda \leq 0$ なので $t \rightarrow \infty$ では n, V が平衡値に近づく。

3.2 転移確率

転移確率は温度 T ($^{\circ}\text{K}$) とともに

$$A_{ii'} = a_{ii'} \exp(-E_{ii'}/kT)$$

に従って変わると仮定する。 k は Boltzman 常数、 E は活性化エネルギーであり a は常数である。それゆえ E が大きい転移の確率は温度低下とともに急激に小さくなるが、 E が小さい転移確率の温度による変化は比較的小さい。

2.4 で述べたような模型について式 (2) を解くことは、次数が高いため手数がかかる。しかし実際的な問題を考える場合にはつぎのように簡単化してよい。

たとえば常温のように比較的低い温度における現象を考える場合には、活性化エネルギーの小さい $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移の確率だけが実験にかかるくらの値を持ち、 $L \leftrightarrow L, l \leftrightarrow l$ 転移の確率は 0 と見

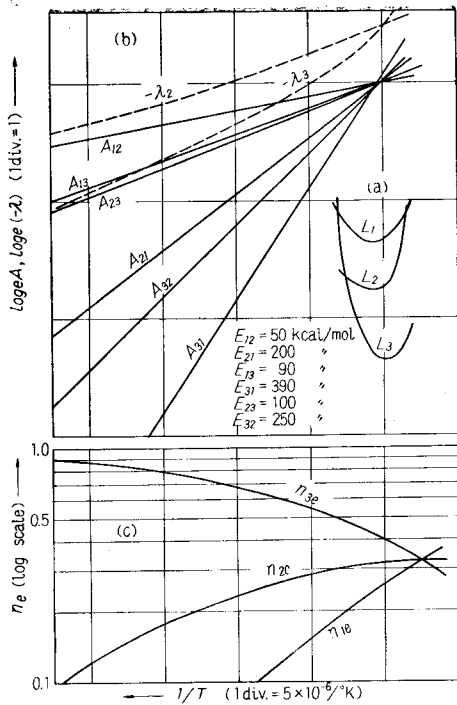


図 2. (a) 仮定された単位模型の例
 (b) 転移確率 A と λ の温度による変化
 (c) n の平衡値 n_e の温度による変化

(a) An example of assumed model
 (b) Change of transition probabilities A and λ with temperature
 (c) Change of equilibrium values of n (n_e) with temperature

なされる。このような場合には式 (2) は簡単に解けるし、あるいはいくつかの $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移が互いに独立に起こるとして λ を直接に求めこともできる。

逆に比較的高温、たとえば転移域では $L \leftrightarrow L$ 転移の確率も実験にかかるようになるが、 $l^* \leftrightarrow l^*$, $l \leftrightarrow l$ 転移の確率はいぜんとして $L \leftrightarrow L$ 転移のそれに比べて十分大きく、構造単位は共通の i を持つ l^*_{ijk} ($j, k=1, 2$) の間を速やかに転移しているので、これらの l^* を互に区別する必要がなく、これらを一まとめにして L_i とし、 L 同士の間における実効的な転移確率を用いて式を立てればよい。

同様に、転移域と常温との中間の温度域では共通の i, j を持つ l^*_{rjk} ($k=1, 2$) を区別する必要はなく、一まとめに l_{ij} とし、これらの間における実効的な転移確率を用いて式を立てればよいし、場合によっては i の異なる l_{ij} 間での転移 ($L \leftrightarrow L$ 転移) 確率を 0 と見なしてよいこともある。

3.3 計算例

共通の i を持つ l^*_{ijk} をまとめて L_i とし、図 2 (a) のような単位模型を考える。 $L \leftrightarrow L$ 転移の実効的な確率が図 2 (b) に示されたようなものであるとして λ と n_i ($= \sum_j \sum_k n_{ijk}$, n_{ijk} は l^*_{ijk} にある構造単位の数) の平衡値 n_{ie} を計算して図 2 (c) に記した。

平衡状態における n の分配比 $n_{1e} : n_{2e} : \dots$ は温度によって定まる。同様に n_{11}/n_{12} ($i=1, 2, 3, \dots$; $n_{ij} = \sum_k n_{ijk}$), n_{31}/n_{32} ($i=1, 2, 3, \dots$; $j=1, 2$) も温度によってそれぞれ定まる平衡値を持つ。高温になると最高の準位 L_1 へ、低温では最低の準位 L_3 へ n が集中する。低い準位へ n が集中するほどガラスの比容が小さいと考えられる。

3.4 仮想温度

転移域内の温度 T_1 で十分長時間保持されて平衡状態に達したガ

ラスを考える。このガラスでは $n_1 : n_2 : \dots$ は温度 T_1 に対応する比率を取っているはずである。このようなガラスではその仮想温度⁽⁸⁾ τ が T_1 に等しいと呼ぶことにする。逆にあるガラスについて $n_1 : n_2 : \dots$ を求めたときに、この比率が温度 T_1 において平衡に達したガラスのそれに等しかったならば、このガラスでは $\tau = T_1$ であると呼ぶ。仮想温度 τ という考え方を導入すると、ガラスの内部状態を数字的に簡単にいい表わすことができ便利である。

しかし、ガラスの状態をもっと詳しく表現するには、 τ だけでは不十分である。たとえば T_1 に長く保持して $\tau = T_1$ となったガラスを、転移域と常温との中間の温度域内の T_2 に持ち来たして改めて保持したとする。 T_2 では $L \leftrightarrow L$ 転移の確率はかなり小さいから、 n_1, n_2, \dots はほとんど変わらない。それゆえ定義によれば $\tau = T_1$ である。しかし $l \leftrightarrow l$, $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移の確率は比較的大きくて、 n_{11}/n_{12} , n_{31}/n_{32} ($i=1, 2, 3, \dots$; $j=1, 2$) は T_1 における平衡値から T_2 に対応する平衡値へ近づいて行く。 n_{11}/n_{12} が T_2 に対応する平衡値になっている状態を $\tau^* = T_2$ によって表わすことにする。上の例では T_1 に保持され $\tau = \tau^* = T_1$ となったガラスが、 T_2 に改めて保持されて、 $\tau = T_1$ のまま $\tau^* = T_2$ の状態に近づくとのである。

同様に、上例のガラスを常温付近の温度 T_3 に改めて保持したとする。 $L \leftrightarrow L$, $l \leftrightarrow l$ 転移の確率が 0 に近いから、 n_i, n_{ij} はほとんど変わらない。しかし $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移の確率は比較的大きいため n_{31}/n_{32} は T_2 における平衡値から T_3 における平衡値へと変化する。 T_3 における平衡値に等しくなった状態を $\tau^{**} = T_3$ で表わす。前記のガラスは結局 $\tau = T_1$, $\tau^* = T_2$ のまま $\tau^{**} = T_3$ の状態に近づくとのである。

ガラスの内部状態は、その温度 T のほかに、パラメータ τ, τ^*, τ^{**} を用いてかなり良く表現できる。しかし実際のガラスではもっと複雑な熱処理を受けてたとえば n_1/n_2 は温度 T_1 の、 n_2/n_3 は温度 T_1' の、 \dots 平衡状態に対応する比を持ち、また n_{11}/n_{12} は温度 T_2 の、 n_{21}/n_{22} は温度 T_2' の平衡状態に対応する比を持つことがある。 n_{111}/n_{112} 等についても同様である。それゆえパラメータとして、 $\tau, \tau', \tau'', \dots, \tau^*, \tau^*, \dots, \tau^{**}, \tau^{**}, \dots$ を導入しなければもっと厳密に表現することはできないのであるが、完全に定量的な議論をするのでなければ、 τ, τ^*, τ^{**} だけを代表に取って記述すれば十分である。

τ は $L \leftrightarrow L$ 転移によってだけ変化しうる。それゆえ転移域およびそれ以上の温度域でないときと実際上 τ の変化が認められない。同様に τ^* の変化は転移域につき温度域およびそれ以上の高温域でないときと認められない。 τ^{**} は常温およびそれ以上のすべての温度域にわたって変化しうる。

ガラスを高い温度から一定速度で冷却したとする。初はすべての転移確率が十分大きく、パラメータの変化が速いから、すべてのパラメータは温度 T に等しくなっており、 T とともに低下する。しかし転移域に入ると $L \leftrightarrow L$ 転移の確率が小さくなり、 τ はだんだん T におくれて行き、ついにある値に凍結されてしまう。 τ^*, τ^{**} はまだ T とともに低下するが、転移域以下になるとやがて τ^* も同様に凍結され、常温では τ^{**} も凍結される。すなわち活性化エネルギーの高い転移ほど、温度低下によって転移確率が早く 0 に近づき、それに対応するパラメータが高い値に凍結される。パラメータ $\tau, \tau', \dots, \tau^*, \tau^*, \dots$ を考慮に入れた場合も同じことがいえる。そうして冷却速度が大きいほど、パラメータはそれぞれ高い値に凍結するし、ゆっくり冷却すればより低い値にまで達する。

これらのパラメータが変化する場合、常にガラスの温度 T に近づこうとすることは定義から当然である。またパラメータが小さい値を取るほど、構造単位は低いエネルギー準位に集中し、ガラスの比容が小さくなっている。

[4] 実験事実に関する考察

2.4 で仮定したような単位構造のため、ガラスが加熱された場合いろいろの興味ある密度変化現象を示す。以下に理論的に予想される変化現象と実験事実との対応について考察する。

4.1 急冷されたガラスの密度変化

L_1, L_2 から成る単位構造を考える。もっと厳密に L_3, \dots をも付け加えても以下の議論は成り立つから、簡単のため L_2 までに限っておく。 L_1 は l_{11} と l_{12} とから、 L_2 は l_{21} と l_{22} とから成っている。見やすくするため $l_{11}, l_{12}, l_{21}, l_{22}$ をそれぞれ L_1, L_4, L_2, L_5 とし(図3(a)), $L_i \rightarrow L_j$ なる転移の確率を A_{ij} と置き A の温度変化が図3(b) のようであるとする。すなわち $L \leftrightarrow L$ 転移の確率の方が $L \rightarrow L'$ 転移のそれより活性化エネルギーが大きい。

式(2)の解は $\lambda_1=0$ の他、 $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ があり比容変化は

$$\Delta V = v'' e^{\lambda_2 t} + v''' e^{\lambda_3 t} + v'''' e^{\lambda_4 t} \quad (4)$$

$$\approx (v'' + v''') e^{\lambda_2 t} + v'''' e^{\lambda_4 t}$$

$\therefore (\lambda_2 - \lambda_3) / \lambda_2 \ll 1$ (cf. Fig. 3(b))

の形になる。図3の上方に記入された高温 T_h から急冷されたガラスを改めて T_H, T_3, T_1, T_4, T_5 なる温度にそれぞれ保持したときの比容の時間的変化を図4に示す。この変化特性の特長は、たとえば時間0.1hにおける収縮量に注目すると、 $v'''' e^{\lambda_4 t}$ の項によるものは温度低下とともに急激に減少するが、 $(v'' + v''') e^{\lambda_2 t}$ の項によるものはゆっくり減少するだけで、低温では見掛け上後者による収縮だけが起るようになることである。

鉛ガラスおよびテレックスガラス(ほうけい酸ガラス)の急冷された試料を加熱したときの収縮を図5、図6に示す。低温でもかなり速い収縮があるが、このような収縮は比較的短時間で終わってしまうように見え、理論的予想と一致する。

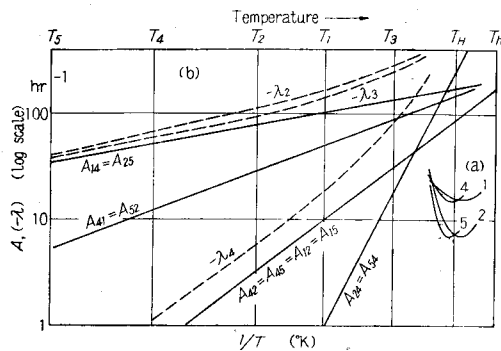


図3. (a) 仮定された単位模型 (b) 転移確率 A と λ の温度による変化

(a) Assumed model, (b) Change of transition probabilities A and λ with temperature

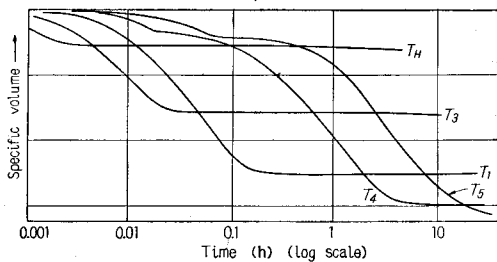


図4. 急冷ガラスを T_H, T_3, T_1, T_4, T_5 なる温度にそれぞれ保持した時の比容変化

Change of specific volume of chilled glasses when they are held at temperatures $T_H, T_3, T_1, T_4,$ and T_5 respectively

もしも l が二つの l^* から成っていることを考えに入れるならば、もっと低温で $(v'' + v''') e^{\lambda_2 t}$ の項による収縮が小さくなったときでも、 $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移による収縮はいぜんとして残ることが予想される。

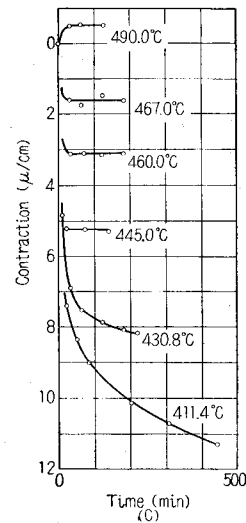
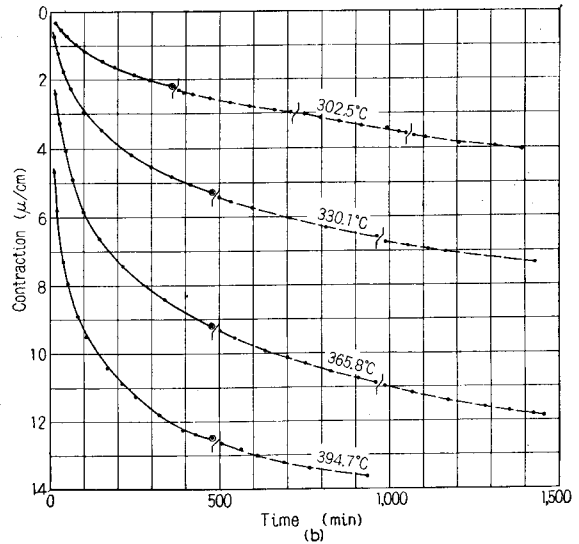
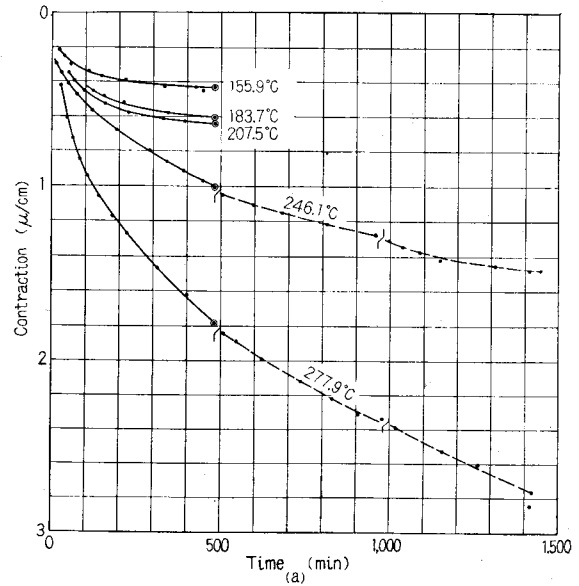


図5. 急冷された鉛ガラスのいろいろの温度における収縮

Contraction of chilled lead glass samples by heating at various temperatures

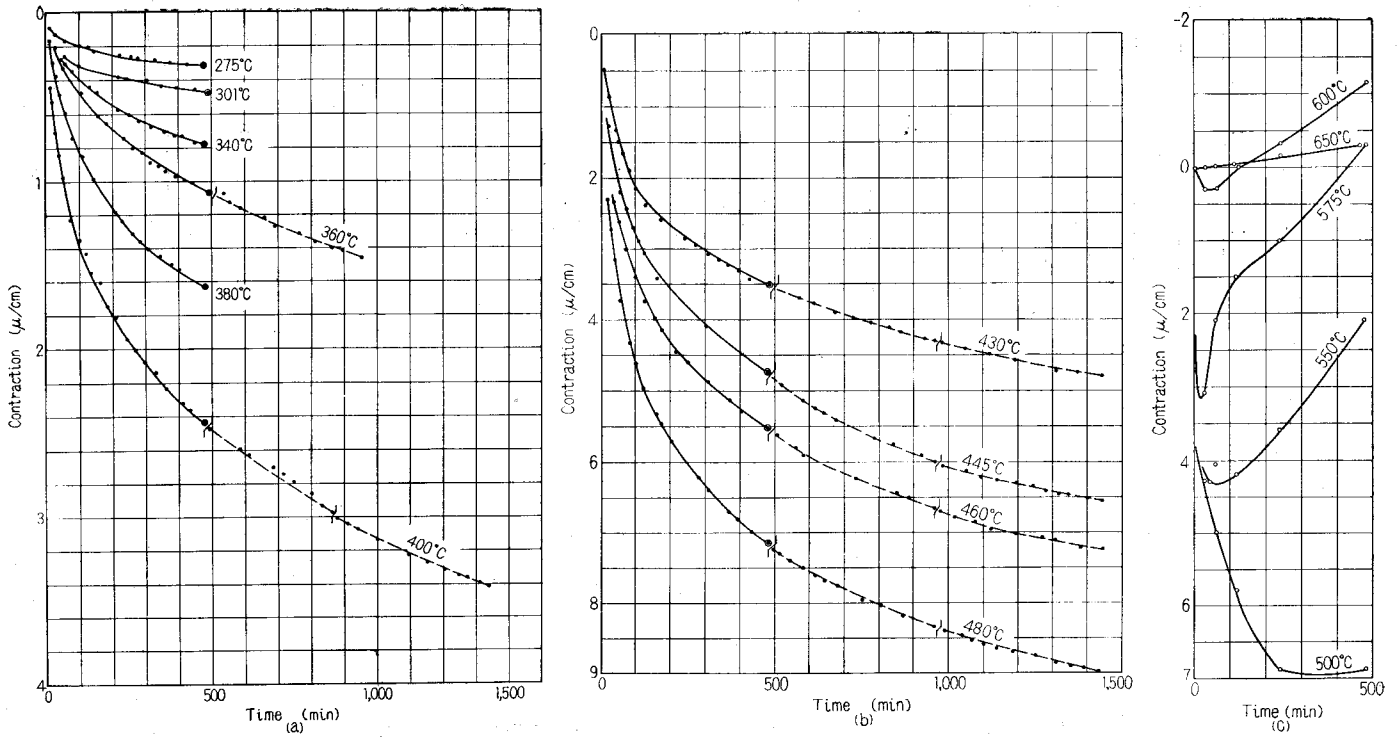


図6. 急冷されたテレックスガラスのいろいろの温度における収縮
Contraction of chilled Terex glass samples by heating at various temperatures

このように、ガラスの密度変化がいろいろの緩和時間を持つ機構の重なりによるものであること、それゆえかなり低い温度でも認められるくらいの密度変化があること等は、温度計ガラスの密度変化による氷点上昇を測った Liberatore 等⁽⁹⁾の結果からも認められる(図7(a))。また各種のガラスで温度計を作り、たとえば50日間定温保持した後の氷点上昇量は図7(b)のようで、上昇量は温度低下とともに初めは急速に小さくなるが、やがてかなりの温度範囲にわたってあまり変化しないようになる。

高温度から急冷されたガラスでは、固化するとき内部の温度分布が不均一であったため、常温で一樣な温度になったときに、内部と表面との間に収縮差ができ熱的応力を発生する。また同時に内外の冷却速度が違っていたためにパラメータ τ , τ^* , ... も違って、密度不均一を生じている。このようなガラスを一定温度に保持するとパラメータが保持温度に近づくとそれぞれ変化するが、この変化量すなわち比容の変化の程度が内部と表面とで違い、そのため熱的応力の分布が変わる。一般には応力の絶対値が小さくなるとうする。

ガラス中の応力は、通常転移域にまで加熱されて粘性流動が起こるときに緩和されるといわれている。しかし前記のような機構も応力緩和に関係するとすれば、転移域よりはるかに低い温度に保持することによっても応力の減少が認められるであろう。

実験結果を次に述べる。鉛ガラス棒を475°Cから急冷して熱的応力を発生させた後、一定温度にいろいろの時間保持して応力の変化を光弾性的に観察した。光弾性装置は真空管材料規格⁽¹⁰⁾によった。すなわちバビネコンベンセータを使って、応力の大きさを暗条の偏移に変え、偏移の最大量を測った。測定結果を図8に示し、また観察例を図9に示した。転移域(430°C前後)では粘性流動が起きて応力が速やかに減少する。一方、転移域よりかなり低温で粘性流動が非常に小さいと考えられる場合でも明りょうな応力減少があり、減少の様子も密度変化のそれと似ているようである。

このような現象は Preston 等⁽¹¹⁾により見出され、弾性余効によるものとして説明されたが⁽¹²⁾、上記のような機構も応力減少にあずかっているであろう⁽¹³⁾。

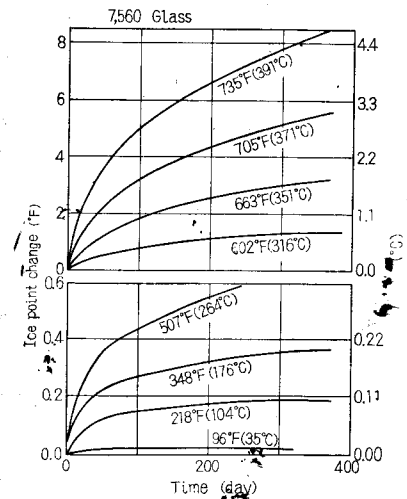


図7(a). ガラス製温度計の氷点経年変化⁽⁹⁾

Secular ice point change of glass thermometers⁽⁹⁾

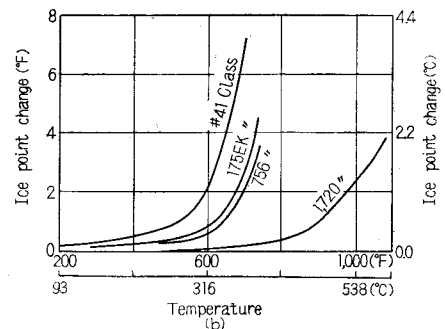


図7(b). 各種ガラスで作った温度計の保持温度と50日後までに生じた氷点変化との関係⁽⁹⁾

Relation between holding temperature and ice point change after 50 days holding of thermometers fabricated by various kinds of glasses⁽⁹⁾

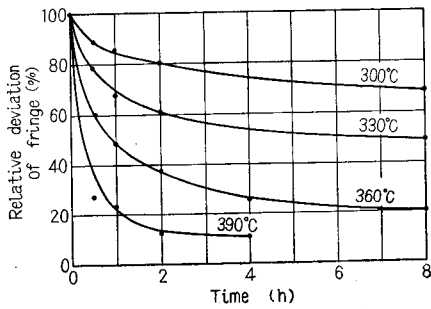


図 8. 急冷された鉛ガラス丸棒中に発生した熱的応力の加熱による緩和

Release of thermal stresses in chilled glass rods by heating at various temperatures

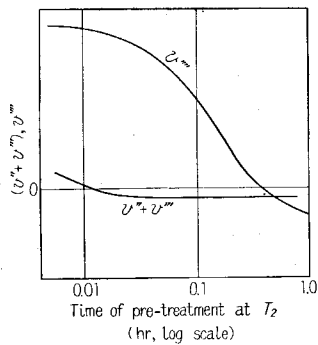


図 10. 温度 T_1 における係数 $(v''+v''')$, v'''' と温度 T_2 における予備処理時間との関係

Relation between coefficients $(v''+v''')$, v'''' at temperature T_1 and time of pre-treatment at temperature T_2

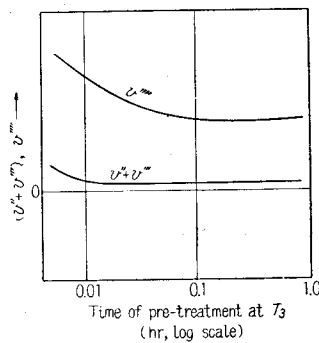


図 12. 温度 T_1 における係数 $(v''+v''')$, v'''' と温度 T_3 における予備処理時間との関係

Relation between coefficients $(v''+v''')$, v'''' at temperature T_1 and time of pre-treatment at temperature T_3

4.2 熱履歴による密度変化特性の変化

4.1 と同じ仮定を使う。高温 T_H から急冷されたガラスを温度 T_2 にいろいろの時間保持した後、改めて温度 T_1 に保持して比容変化を測ったとする(図3参照)。 $(v''+v''')$ および v'''' は T_2 における保持時間とともに図10のように変わり、それに対応して T_2 における比容変化は図11に示すようになる。同じようにして温度 T_3 にいろいろの時間保持した後 T_1 における比容変化を測ったとすれば、 $(v''+v''')$, v'''' は T_3 における保持時間によって図12のよう

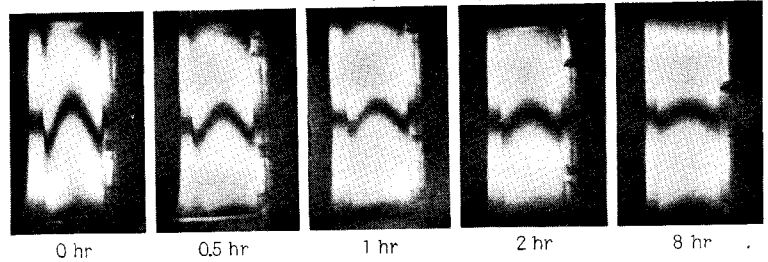


図 9. ガラス棒中の熱的応力の加熱 (360°C) による緩和の光弾性観察

Photo-elastic observation of stress release in a glass rod by heating at 360°C

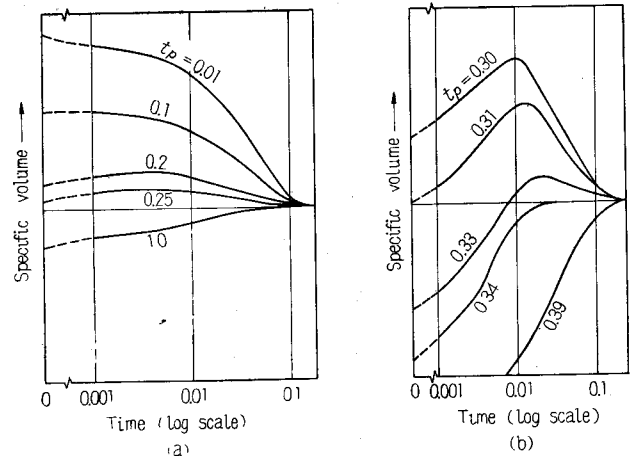


図 11. 温度 T_2 でいろいろの時間 (t_p) 処理されたガラスの T_1 における比容変化
(b) は (a) の一部拡大

Change of specific volume at T_1 of glasses treated at T_2 for various durations (t_p).
(b) is an enlarged representation of (a).

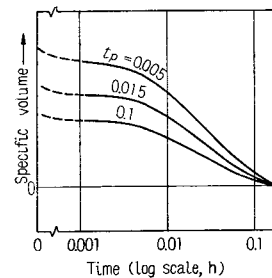


図 13. 温度 T_3 でいろいろの時間 (t_p) 処理されたガラスの T_1 における比容変化

Change of specific volume at T_1 of glasses treated at T_3 for various durations (t_p)

に変わり、それに対応して T_1 における比容変化は図13のようになる。

鉛ガラスを 410°C, 385°C, 360°C でいろいろの時間加熱し、それらを改めていろいろの温度に保持したときの密度変化を図14~16に示す。変化特性は大体理論的に予想されたとおりであり、これらの曲線を指数関数の和として解析し、 $(v''+v''')$, v'''' にあたる係数を求めても図10, 図12と同様なものが得られた。

上記の現象に似た結果は多くの研究者により、ガラスの密度⁽¹⁴⁾,

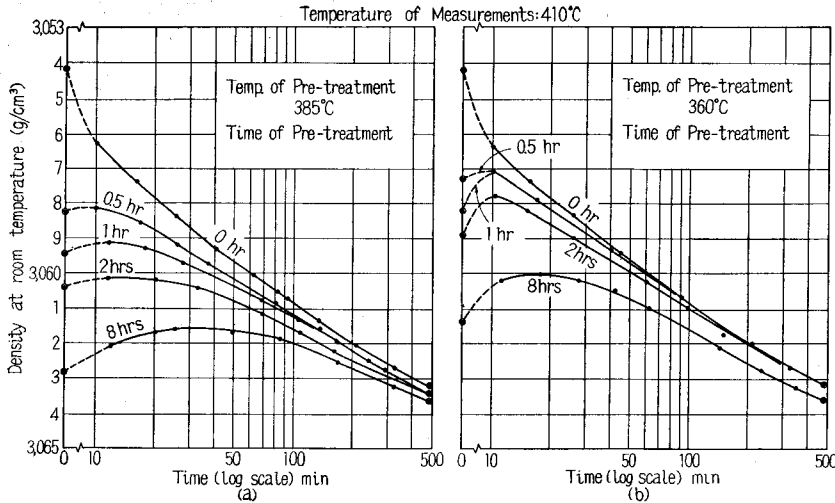


図 14. (a) 385°C および (b) 360°C でいろいろの時間予備処理された鉛ガラスの 410°C における密度変化

Density change at 410°C of lead glass samples treated at (a) 385°C and (b) 360°C for various durations

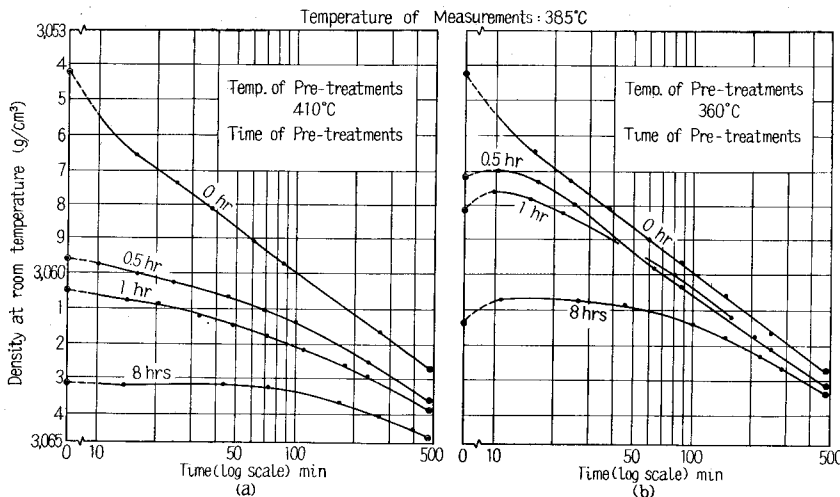


図 15. (a) 410°C および (b) 360°C でいろいろの時間予備処理された鉛ガラスの 385°C における密度変化

Density change at 385°C of lead glass samples treated at (a) 410°C and (b) 360°C for various durations

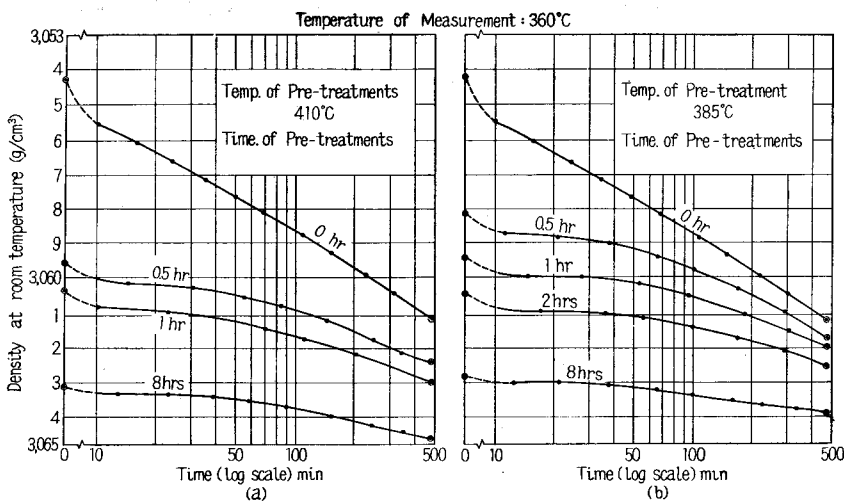


図 16. (a) 410°C および (b) 385°C でいろいろの時間予備処理された鉛ガラスの 360°C における密度変化

Density change at 360°C of lead glass samples treated at (a) 410°C and (b) 385°C for various durations

屈折率⁽¹⁵⁾、電気抵抗⁽¹⁶⁾等について見出された。これらの原因は、時定数の小さい $l \leftrightarrow l$ 転移、すなわち τ^* の変化と、時定数の大きい $L \leftrightarrow L$ 転移 (τ の変化) とが重なって起きるからである。

4.3 常温付近における密度変化

常温付近でも $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移が起き、ガラスの密度が変わるので、たとえばガラス製温度計の氷点が経年的に変化することは図 7 に示した。このような現象は τ^{**} の変化による。ところで図 1 の模型によれば、ガラス中の $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移の種類が多いので、 l_{i1}, l_{i2} 間における n の配分状態をより厳密に記述するために、パラメータ $\tau^{**}, \tau^{**'}, \dots$ を要する。これらの転移確率、すなわちパラメータ変化の時定数はやや広い範囲に分布するであろう。

常温付近における密度変化はこれらのパラメータ変化の重なりによるものであるから、4.2 で述べたものに似た現象が見られる⁽¹⁷⁾。

ガラス製温度計は比較的高温(ただし転移域よりはかなり低い)でガス抜きをして水銀を装入される。これを常温でいろいろの期間貯蔵した後、改めて 100°C に保ち、密度変化による指度の変化を観察したとする。これはちょうど図 11、図 12 で論じたものと似た実験であり、指度変化は指数関数の和で表わされ、各項の係数は貯蔵期間によって図 10 と大体同じように変化し、指度変化曲線は図 11 と似たものになる。

Schönborn⁽¹⁸⁾ による実験結果を図 17 に示す。これは図 11 の曲線群を、 $t=0$ ですべて一致させて書いたものに相当する。

4.4 ガラス製温度計の指度変化

温度計の指度変化については上にも記したがなお付け加えておく。

指度変化として次のような現象が知られている。すなわち

1. 長く貯蔵して置くと氷点が上昇する(経年変化)。

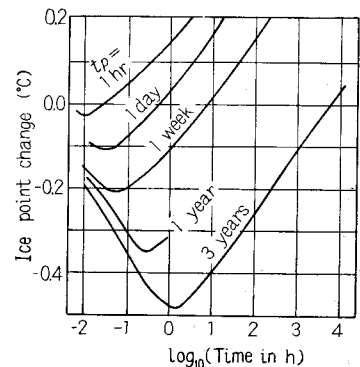


図 17. 製造後いろいろの時間 (t_p) 貯蔵されたガラス製温度計を 100°C に保持した時の指度変化⁽¹⁸⁾

Ice point change of glass thermometers at 100°C stored for various durations (t_p) after fabrication⁽¹⁸⁾

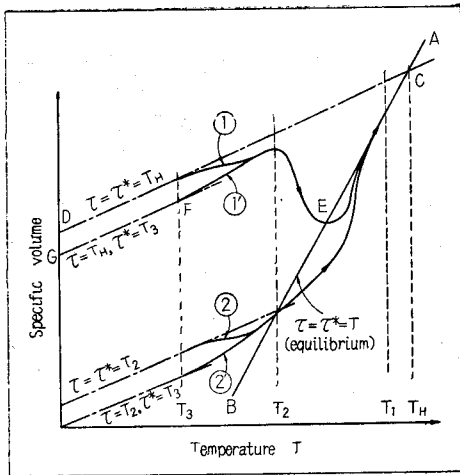


図 18. 熱履歴とガラスの膨張特性との関係の説明図

① 温度 T_H から急冷されたガラス, ①' T_H から急冷後 T_3 で処理されたガラス, ② T_2 で処理後急冷されたガラス, ②' T_2 で処理後 T_3 で処理されたガラスのそれぞれの熱膨張曲線

Schematic representation of relation between thermal history and thermal expansion characteristics of glasses
Thermal expansion curves of glasses: ① quenched from temperature T_H , ①' quenched from T_H and then treated at T_3 , ② quenched from T_2 and ②' quenched from T_2 and then treated at T_3 respectively

2. 高温で使用すると氷点が比較的速く上昇する。

3. 高温で使用した後急冷すると氷点が低下する。特に 100°C から急冷したときの低下量を depression と呼ぶ。

指数変化について知られた現象を Hovestadt の著書⁽¹⁹⁾から引用して考察する。記入したページ数は同書のものである。

4.4.1 Aging の効果 成形されたままの温度計ガラスを使うとそれ以後の使用による氷点変化が大きいので、始めにある温度 (たとえば 300°C) で長く保つ処理 (aging) をする。

成形時に速く冷却されたガラスでは、パラメータ τ, τ^*, \dots がそれぞれ比較的高い値に凍結されている。このガラスをたとえば 300°C に保ったとすると、 300°C より高温に凍結されたパラメータは 300°C に近づくよう低下する。一方 300°C 以下に凍結されたパラメータは 300°C まで上昇するが、冷却時にはまた元の値近くまで低下するので、aging の正味の効果は 300°C より高いパラメータを 300°C またはそれに近くまで低下させたことである。このためにガラスの密度は増大するが、それ以後たとえば 300°C で使用しても、パラメータの中で低下すべきものは低下してしまっているから、密度変化 (氷点変化) が小さい。もし aging されていないければ 300°C での使用でたちまち大きい氷点変化を起こすであろう。

このように aging の効果は、以後の aging 温度付近における氷点変化を小さくすることである。しかしもっと低温で使うとパラメータがさらに低下して行くから、多少の変化は避けられない。したがって aging 温度は使用温度に近くできれば理想的だが、一方で低温ほどパラメータ低下の速度が小さいから、経験によって適当な温度を選ぶ必要がある。

実験的には、高温で使うと氷点が速く上昇する (p. 201), 211°C で aging した温度計は 200°C での氷点変化が小さい (p. 266), 300°C で使って氷点が上昇した温度計を 260°C で使うと、氷点がさらにわずかに上昇する (p. 268), 100°C で aging すると経年変化が小さくなる (p. 240) 等の事実が知られている。

4.4.2 氷点降下 常温に長い間放置されたガラスでは、パラメータ $\tau^{**}, \tau^{***}, \dots$ がほぼ常温の値を持つ。 100°C に加熱されると

これらが 100°C に近くなり、急冷されることによって凍結される。それゆえ加熱前よりパラメータが高くなっているので、密度が小さく、ガラス製温度計ならば氷点が降下する。 τ^{**}, \dots は常温でも変化しうる ($I^* \leftrightarrow I^*$ 転移が起きる) から、時間がたてば氷点降下も回復する (p. 248)。

4.4.3 温度計ガラスの組成と特性との関係 温度計の経年変化、氷点降下等の主原因はアルカリイオンの移動であると推定された⁽²⁰⁾。これは $I^* \leftrightarrow I^*$ 転移、または τ^{**}, \dots の変化によると見なされる。アルカリイオンの移動が経年変化等の原因になりうるためには、移動の時定数がある範囲内になければならない。もし時定数が非常に大きければ、経年変化は実験で検出しえないし、逆に小さくて常に保持温度における平衡状態を実現しているならば、経年変化が起きないことになる。

2種類のアルカリイオンを含むガラスでは、単一のアルカリイオンを含むガラスに比べてアルカリイオン移動の時定数が大変大きく、経年変化として観察され易い値を持つ。たとえば前者では 140°C で 0.9 sec くらい (常温ではこれよりかなり大きい)、後者では -35°C で 0.5 sec くらい (常温ではこれよりかなり小さい) である⁽⁹⁾⁽²⁰⁾。電気抵抗⁽²²⁾, 誘電損失⁽²³⁾, アルカリイオンの溶出⁽⁵⁾ 等に関する実験からも同様に結論される。その上に異種のアルカリイオン間の位置交換が比容変化の原因になるから、経年変化と氷点降下とが大きい (p. 314)。 Li^+ イオンを含むガラスでは、 Li^+ の強い起分極力による O^{2-} イオンの変形も指数変化の原因になるから、氷点降下等が大きい。2種類のアルカリイオンを含むガラスの場合とは主原因が異なるから、回復の時定数が小さい (p. 314)。

アルカリ含有量が同じならば、2種類のアルカリを含むガラスの方が単一アルカリのガラスよりも転移域が低い温度範囲にある⁽²⁴⁾。それゆえたとえ同じ 300°C で使用したとしても指数変化が大きい。同時に氷点降下も大きいから、いろいろなガラスについて一まとめに観察すると、高温で使用したときの指数変化が大きいガラスは氷点降下も大きいという傾向が知られる (p. 270)。

常温付近でのガラスの弾性余効もまた、アルカリイオンの移動が主原因である。したがって弾性余効の大きいガラスは氷点降下も大きい (p. 310)。また移動の時定数は温度上昇とともに小さくなるから、弾性余効の回復は加熱によって促される (p. 305)。

以上が、ガラス製温度計の指数変化現象に対する筆者の仮説による解釈である。

4.5 ガラスの熱膨張特性

ガラスの比容は多くの原因すなわち $\tau, \tau^*, \tau^{**}, \dots$ の変化によって変わる。またこれらが変化する温度域はそれぞれ異なっている。熱膨張測定時に加熱されて比容が変わると、見掛け上熱膨張特性が変わったように認められる。

3.4 で述べたように、パラメータ τ は転移域およびそれ以上の温度域でだけ、認めうるくらいの速度で変化する。もっと低温では τ の変化は小さく、 τ^*, τ^{**}, \dots だけが変わりうる。さらに温度が低下して常温になると τ^{**} だけが変化する。これらの変化は常にガラスの真の温度 T に近づく方向に起きる。

平衡状態のガラスでは $\tau = \tau^* = T$ (図 18 参照) であり、その比容は線 AB 上の点で表わされる。 τ^{**} も T に等しいが、以下簡単のため τ^{**} の変化は省略する。実際のガラスは必ずしも平衡状態でなく、 τ, τ^*, T のいろいろの組合せが実現しうる。

転移域 ($T_2 < T < T_1$) より高い温度 T_H に保持されて平衡に達したガラスを急冷すると、 $\tau = \tau^* = T_H$ の状態が凍結され、線 CD に沿って収縮し常温に達する。このガラスを定速度で加熱して膨張を測定すると、まず $\tau = \tau^* = T_H$ のまま線 DC 上を逆行するが、温度 T_3 になると τ^* が T に近づくよう低下し収縮する。それゆえ膨

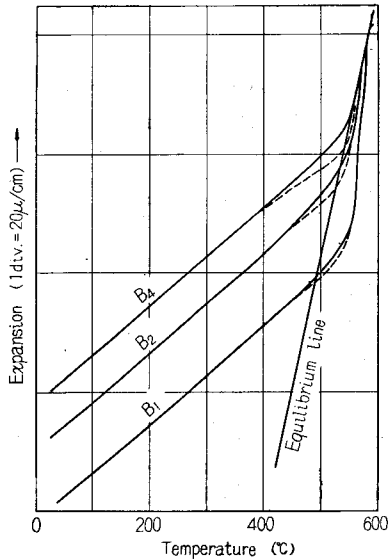


図 19. 等密度の急冷ガラス (.....) と徐冷ガラス (—) とから成る対 B_1, \dots, B_4 における熱膨張特性の比較⁽²⁵⁾

Comparison of thermal expansion curves of pairs B_1, \dots, B_4 of glass samples consist of quenched (.....) and rate annealed (—) glasses with equal density⁽²⁵⁾

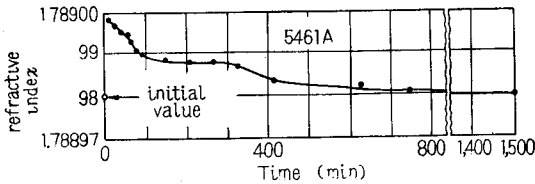


図 20. 9,000 気圧の圧力を 4 hr 印加後常圧に保持した時の鉛ガラスの屈折率変化⁽²⁷⁾ 可逆変化を示す

Refractive index change under ordinary pressure of a lead silicate glass after applying pressure of 9,000 atmospheres for 4 hrs. showing reversible change⁽²⁷⁾

張係数が見掛け小さくなる。 T_2 になると τ もまた線 AB に近くより低下する。低下する τ と上昇しつつある T とは点 E で一致するが、初めは τ の変化速度は温度上昇速度より小さいため線 AB の右側に取り残される ($\tau < T$)。しかし T がさらに高くなると τ の変化速度も十分大きくなり、 $\tau \approx T$ の状態を保ちながら、ガラスは線 AB に沿い膨張する(曲線①)。

次に T_H から急冷され、ついで T_3 に十分長く保持されたガラスについて考える。 T_3 では τ は T_H に等しいまま変化しないが、 τ^* は $T_H \rightarrow T_3$ と変化し、結局 $\tau = T_H$, $\tau^* = T_3 = T$ (点 F) に相当する状態になる。常温まで冷却される時は線 FG に沿い収縮する。膨張測定時には T_3 までは線 GF 上を逆行するが、 T_3 以上では τ^* が T に近くより上昇し、膨張係数が見掛け上大きくなる。 T_2 に達すると曲線①の場合と同じく τ 低下による著しい収縮を起こし、以後は曲線①と大体同じ経過を取る(曲線①')。

同様に考えると、たとえば温度 T_2 で平衡に達した後急冷されたガラス ($\tau = \tau^* = T_2$) の膨張曲線②、 T_2 で平衡に達した後さらに T_3 に十分長く保持したガラス ($\tau = T_2$, $\tau^* = T_3$) の膨張曲線②' 等を書くことができる。これらの曲線の特長としては、 τ が T_2 近くまで低下していないガラスは $T > T_2$ (転移域) における膨張係数の見掛けの低下が著しく、また τ^* が T_3 まで低下していないガラスは $T > T_3$ における膨張係数の減少が著しいことである。

Ritland⁽²⁵⁾ の実験結果を図 19 に示す。ガラスを転移域内の一定

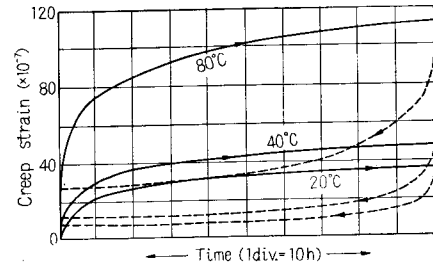


図 21. 一定のねじれ応力下のソーダ石灰ガラスのクリープ (—) と応力除去後の回復 (.....)⁽³¹⁾ 不可逆変化を示す

Creep under constant torsion stress (—) and recovery after removing the stress (.....) of a soda-lime-silica glass⁽³¹⁾ showing irreversible change of strain

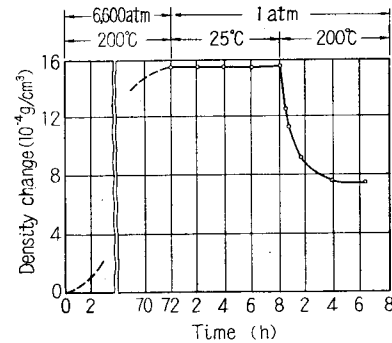


図 22. いろいろの温度および圧力下におけるガラスの密度変化の測定結果の例⁽⁶⁾ 不可逆変化を示す

An example of density change measurements of a glass at various temperature and under pressure⁽⁶⁾, showing irreversible change of density

温度に十分長く保持した後急冷した試料 ($\tau = \tau^* =$ 保持温度) と、高温から定速度で冷却した試料 ($\tau^* \ll \tau$) とはともに、保持温度と冷却速度とをそれぞれ変えると密度が連続的に変化する。それゆえこれらを適当に選んで、一定温度に保持後急冷したものと、高温から定速度で冷却したものとの一対が、互いに等密度であるようにできる。後者の τ^* は前者のそれよりかなり低いので、膨張曲線上に τ^* 低下による膨張係数の減少がない。前者は τ^* が高いから転移域よりかなり低温の T_3 から膨張減少が起きる。図 19 は 2 種の試料から成る対 B_1, B_2, B_4 計 6 個の試料の膨張を示す。急冷されたガラスでは τ^* 低下の影響が見られ、また特に τ が高い対 B_4 では転移域 (530°C 前後) における τ 低下の影響も見られる。

4.6 圧力と密度との関係

圧力によるガラスの密度変化は次のように解釈される。圧力が加わったためガラスのエネルギー準位構造が変わるから、準位間の転移の確率と活性化エネルギーとが変わる。それゆえ今までの平衡状態はもはや平衡状態でなく、圧力下の新しい平衡に近づこうとして転移が起き密度が変化する。実験条件によっていろいろの場合がある。

4.6.1 低温、小圧力の場合 転移の活性化エネルギーの変化が小さい。したがって $l \leftrightarrow l$, $L \leftrightarrow L$ 転移の確率は 0 に近いままであるが、 $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移の確率が変わり新しい平衡状態を実現するよう $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移が起きる。圧力が除かれると準位構造が元に戻り、

圧力が加えられた以前の平衡状態を再び実現するよう $l^* \leftrightarrow l^*$ 転移が起きる。それゆえ密度の変化は圧力の変化に比べて多少遅れるけれども、本質的には可逆的である^{(26)~(28)}(図 20)。外力によるねじれ変形についても同様であり⁽²⁹⁾、密度変化、変形が数個の変化機構の重なりによることも認められている^{(27)~(29)}。

4.6.2 低温、高圧力の場合 活性化エネルギーの変化が大きいため、 $l \leftrightarrow l$ 転移のあるものは活性化エネルギーが十分低下し、低温であるにもかかわらずこの転移が起こるようになる。しかし圧力を除くと準位構造、活性化エネルギー等が元に戻り $l \leftrightarrow l$ 転移は起きえなくなるので、圧力を加える前の状態にもどることができず、見掛け上密度は圧力によって不可逆的に変化する⁽³⁰⁾。ねじれ変形についても同様である⁽³¹⁾(図 21)。

4.6.3 高温の場合 $L \leftrightarrow L$, $l \leftrightarrow l$ 転移の確率がかなり大きい値を持っているから、活性化エネルギーの変化によって著しく変わり、これらの転移によって新しい平衡状態に近づこうとする。活性化エネルギーが小さい転移の確率が大きい影響を受けるから、最高の準位に構造単位が集中しているような急冷状態のガラスの方が圧力の影響を多く受ける。⁽³²⁾ 圧力により活性化エネルギーが低下するような転移が主として起きるから、圧力による密度変化の見掛けの活性化エネルギーは、高圧における場合ほど低くなる^{(6)~(7)}。保持温度が転移域内であれば密度変化は可逆である。それ以下の温度域では実験条件にもよるが、見掛上不可逆になることが多い(図 22)。

[5] む す び

以上に説明した理論は、現在までの研究結果を解析するための作業仮説であって、かなり簡略化された近似仮定も用いられている。将来の研究によって仮定を精密にし、あるいは理論を改変する必要があることが当然予想される。しかし現在の段階でもガラスの広い意味の転移現象を簡単でかつ統一的に説明できるので、なんらかの役に立つ場合があると考え、報告して御批判を仰ぎたいと思う。

この研究を指導された 東京工業大学 森谷太郎教授に謝意を表す。

文 献

- (1) T. Moriya, A theoretical consideration on some properties of glass in transformation range, Bull. Tokyo Inst. Tech., B No. 2, p. 47 (1955)
- (2) M. L. Huggins, Structure of amorphous materials, J. Phys. Chem., 58 12, p. 1141 (1954); The structure of glasses, J. Amer. Cer. Soc., 38 5, p. 172 (1955); Stress phenomena from the respective view points of solid state high polymer physics, J. Appl. Phys., 21 6, p. 518 (1950)
- (3) C. A. Kraus, E. H. Darby, A study of the conduction process in ordinary soda-lime glasses, J. Amer. Chem. Soc., 44 12, p. 2783 (1922)
- (4) H. Rötger, Über das elastische Relaxationsverhalten von einfachen und gemischten Alkali-silikaten und von Borax, Glastechn. Ber., 31 2, p. 54 (1958)
- (5) H. A. Sheybany, De la structure des verres alcalino-silicatés mixtes, verr. Refract., 2 3, p. 127; 4, p. 229; 6, p. 363 (1948); 3 1, p. 27 (1949)
- (6) O. L. Anderson, The kinetics of structural rearrangement in glass under pressure, Proc. 4th Intern. Congress on Glass, p. 310 (1956)
- (7) O. L. Anderson, H. E. Bommel, Ultrasonic absorption in fused silica at low temperature and high frequencies, J. Amer. Cer. Soc., 38 4, p. 125 (1955)
- (8) A. Q. Tool, Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range, J. Amer. Cer. Soc., 29 9, p. 240 (1946)

- (9) L. C. Liberatore, H. J. Whitcomb, Density change in thermometer glasses, J. Amer. Cer. Soc., 35 3, p. 67 (1952)
- (10) 真空管材料規格 VMS 31 (7-4)
- (11) L. G. Ghering, F. W. Preston, Stability of birefringence in glass articles, J. Amer. Cer. Soc. 33 10, p. 321 (1950); A. Winter, Structural homogeneity of glass, ibid., 26 8, p. 277 (1943)
- (12) G. O. Jones, The influence of delayed elasticity on the rate of annealing of glass, J. Soc. Glass Tech., 31 143, p. 218 (1947)
- (13) A. Lebedeff, Sur le polymorphisme et la recuit du verre, Trans. Opt. Inst. Petrograd, 11 No. 10 (1921)
- (14) 原 守久, 末利志郎, 転移域におけるガラスの密度変化, 旭硝子研報, 5 2, p. 14 (1955); 鶴見一郎, ガラスの転移域における体積緩和, 25 10, p. 420 (1956)
- (15) A. M. Kruithof, Quelques idées sur les transformations du verre, Verr. Refract., 9 6, 311 (1955); H. N. Ritland, Limitations of the fictive temperature concept, J. Amer. Cer. Soc., 39 12, p. 403 (1956)
- (16) J. T. Littleton, W. L. Wetmore, The electrical conductivity of glass in the annealing zone as a function of time and temperature, J. Am. Cer. Soc. 19 9, p. 243 (1936)
- (17) N. W. Taylor, Anomalous flow in glass, J. Phys. Chem., 47 3, p. 235 (1943)
- (18) H. Schönborn, Gleichgewichtseinstellungen in Gläsern zu Raumtemperatur und 100°C, Silikattech., 6 9, p. 367 (1955)
- (19) H. Hovestadt, Jena glass (1902)
- (20) H. Rötger, Vorausberechnung der Eispunktveränderungen bei Thermometern auf Grund von kurzfristigen Messung der elastischen Machwirkung an dünnen Stäben der Thermometergläser, Silikattech., 7 12, p. 496 (1956)
- (21) L. C. Hoffmann, W. A. Weyl, A survey of the effect of composition on the internal friction of glass, Glass Ind., 33 2, p. 81 (1957)
- (22) B. Lengyel, Über die Leitung der Elektrizität in einfachen Alkali-Mischgläsern, Glastechn. Ber., 18 7, p. 177 (1940); O. V. Mazurin, E. S. Borisovskii, Neutralization reduction of electrical conductivity in silicate glasses, Soviet phys. Tech. Phys., 2 2, p. 243 (1957); S. W. Strauss, Electrical resistivity of vitreous ternary lithium-sodium silicate, J. Res. N. B. S., 56 4, p. 183 (1956)
- (23) L. Navias, R. L. Green, Dielectric properties of glasses at ultra-high frequencies and their relation to composition, J. Amer. Cer. Soc., 29 10, p. 267 (1946); G. I. Skanavi, A. I. Demeshina, Neutralizing effect in silicate glass, Soviet Phys. Tech. Phys. 3 4, p. 697 (1958)
- (24) J. P. Poole, Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses, J. Amer. Cer. Soc., 32 7, p. 230 (1949)
- (25) H. N. Ritland, H. E. Hagy, Effect of thermal history on glass expansion characteristics, J. Amer. Cer. Soc., 40 12, p. 436 (1957)
- (26) P. W. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 84 p. 111 (1955)
- (27) C. Weir, S. Spinner, I. Malitson, W. Rodney, Optical and volumetric relaxation effects in glass following removal of high hydrostatic pressure, J. Res. N. B. S., 58 4, p. 189 (1957)
- (28) R. W. Douglas, J. O. Isard, Density changes in fused silica, J. Soc. Glass Tech., 35 p. 206 (1951)
- (29) J. B. Murgatroyd, R. F. R. Sykes, The delayed elastic effect in silicate glasses at room temperature, J. Soc. Glass Tech., 31 1 41, p. 17 (1947)
- (30) P. W. Bridgeman, I. Simon, Effect of very high pressure on glass, J. Appl. Phys., 24 4, p. 405 (1953)

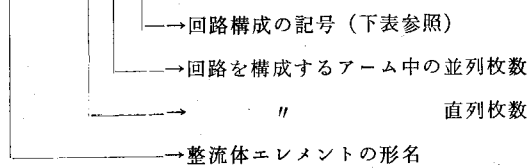
- (31) S. Pearson, Creep and recovery of a mineral glass at normal temperature, J. Soc. Glass Tech., 36 169, p. 104 (1952)
- (32) I. Peychès, The viscous flow of glass at low temperature, J. Soc. Glass Tech., 36 170, p. 164 (1952)
- (33) 岸井 貫, 加熱によるガラスの密度変化, 窯協誌, 65 8,

p. 201 (1957); 鉛-カリガラスの密度変化に対する熱履歴の影響, 同上, 66 4, p. 84 (1958); ガラスの密度変化現象の模形的解析, 同上, 66 5, p. 117 (1958); $K_2O-Na_2O-SiO_2$ 系ガラスの加熱による密度変化; 同上, 68 3, p. 63 (1960); Dichteänderung von Bleiglas durch wärmebehandlung, Glastechn. Ber., 33 2, p. 47 (1960)

整流体のスタックの名称

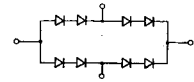
整流体は各エレメントを所定の回路に組立て（スタック）で製作することがある。この組立てた整流体の名稱は、各エレメントの名稱のあとに、つぎに示す記号をつけて表わしている。

1 T B 0 6 - 2 1 4 B



| 回路 | 表示 | 回路構成 |
|----------------|-----|------|
| 単相半波 | 1A | |
| 単相センタータップ | 2C | |
| 倍電圧 | 2A | |
| 単相ブリッジ | 4B | |
| 単相磁気増幅器用ブリッジ | 4M | |
| 三相半波 | 3A | |
| 単相磁気増幅器用ブリッジ | 5M | |
| 磁気増幅器用 | 5N | |
| 三相全波 | 6A | |
| 六相半波 | 6C | |
| 三相磁気増幅器用ブリッジ A | 6MA | |
| 三相磁気増幅器用ブリッジ B | 6MB | |

例1. 1TB06-214B
1TB06を2枚直列にして1アームを構成し、単相ブリッジとしたもの。



例2. 1TD06-323A
1TD06を3枚直列にし、それを2個並列にして、1アームを構成し三相半波としたもの。

