

鉛-カリガラスの密度変化に対する熱履歴の影響

加熱によるガラスの密度変化 (第2報)

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 管球工業部)

Density Change of Glass due to Heating, (II)

Effects of Thermal History on Density Change of a Lead-Potash Glass

By Tōru KISHII

(Lamp and Tube Manufacturing Department, Tokyo Shibaura Electric Company)

Douglas and Jones, Suetoshi and Hara or Tsurumi reported some abnormal density changes of glasses during heating by which the fictive temperature τ of glass did not approach to its real temperature θ . The author carried out experiments with a lead-potash glass by varying systematically not only the temperature and holding times of pretreatments, but also the temperatures of measuring and found that the abnormal phenomena described above were attributable to plurality of mechanism of the density change and to mutual interference between them. Accordingly, the concept of fictive temperature must be corrected rationally to be applicable to the experimental results.

I. 実験目的

Tool¹⁾, Kanai and Satoh²⁾ は徐冷域に保持されたガラスの密度変化が、ガラスの仮想温度あるいは network temperature τ が保持温度 θ へ接近して行く ($\tau \rightarrow \theta$) ことに対応するとして解析した。しかし Douglas and Jones³⁾, 末利および原⁴⁾, 鶴見⁵⁾により、ある実験条件下では $\tau \rightarrow \theta$ とならないかのような密度変化現象が見出された。この異常現象の表われ方と実験条件との関係を知るため、鉛-カリガラス試料の予備処理温度、処理時間、密度変化を測定する温度の三者をそれぞれ系統的に変えて測定した。

II. 測定方法と結果

1) SiO_2 57%, PbO 30%, K_2O 8%, Na_2O 4%, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 1% (重量%) の組成をもつ鉛ガラスを試料とした。真空管材料規格 VMS 28 (7-1) にも規定されているガラスで、徐冷点 437°C 、至点 $395^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ 、軟化点 613°C と測定された。直径約 10 mm, 肉厚約 1 mm の管を長さ約 10 mm に輪切りにし、その両端にそれぞれ 3 個の突起を形成して、多少の調整を加えれば干渉膨脹計の試料にそのまま用い得るようにした

ものを多数製作した。これらをすべて 475°C で 15 min の間加熱後室温空气中へ取出し急冷試料とした。1 個の重量は 1 g 弱であった。

2) これらを一定温度 (360°C , 385°C および 410°C に撰んだ) に一定時間 (0.5, 1, 2 および 8 hrs) 加熱した後急冷したものをそれぞれ作り、そのまま (破片等にしなないで) 浮遊法で密度を測定した。各処理温度における処理時間対密度曲線は Fig. 2 中の \odot 印で示した。

次にこれらを干渉膨脹計の試料として調整して、一定温度 (360°C , 385°C および 410°C に撰んだ) に保った炉中にセットし、8 hrs にわたり長さの変化を干渉膨脹計で観測した。観測終了後は直ちに室温まで急冷し、ふたたび浮遊法で密度を求めた。観測前後の密度の値 (Fig. 1 \odot 印) と、長さ変化から計算した時間対密度変化曲線 (Fig. 1 \bullet 印) とから Fig. 1 のように密度変化曲線が得られた。

(予備処理温度) $<$ (測定温度) の場合、処理時間増大とともに $\tau \rightarrow \theta$ とならない変化が著しく、かつ長時間にわたっている。また $\tau \rightarrow \theta$ の場合でも、同じ測定温度 θ , 同じ密度 D (同一の τ) の時の dD/dt (したが

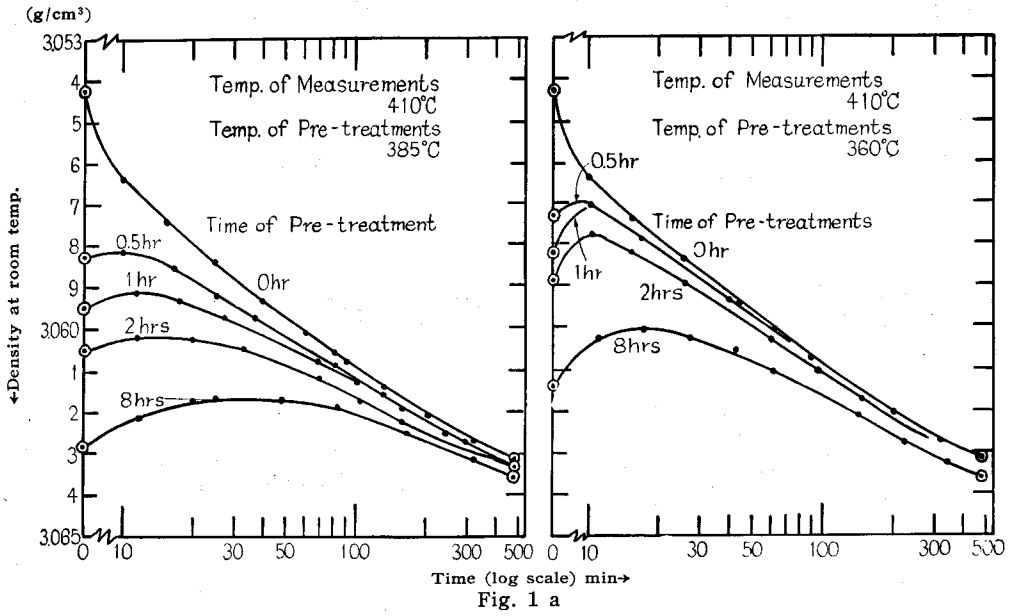


Fig. 1 a

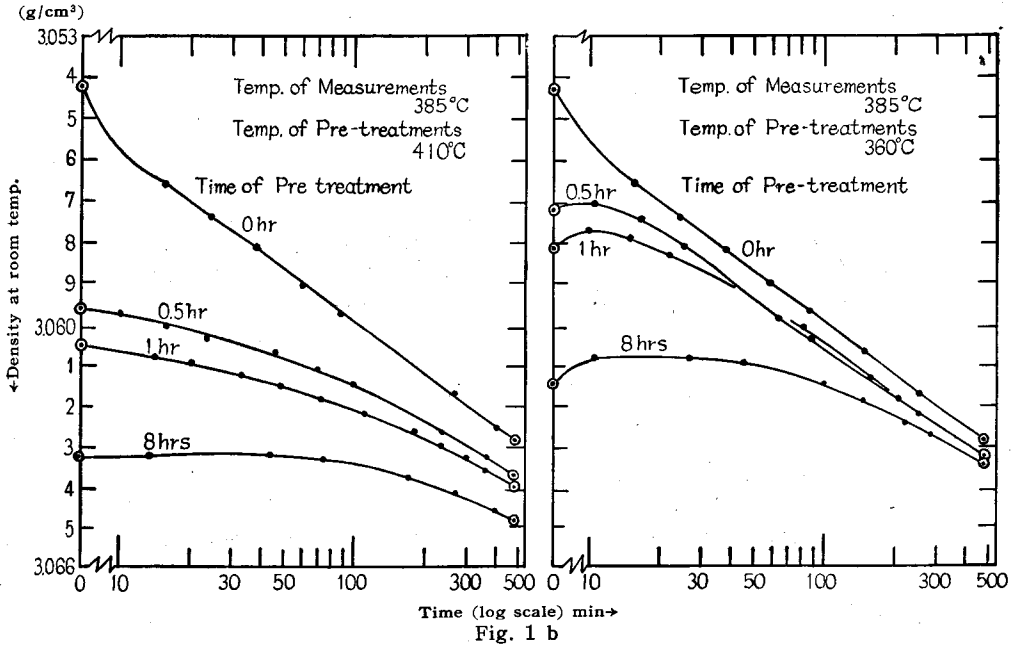


Fig. 1 b

って $d\tau/dt, t$: 時間) が予備処理条件によって異なることは鶴見⁹⁾の結果と同じであった。

3) 試料ガラスは前報²⁾で各温度における時間対密度変化曲線を測定したものと同一種類である。前報によれば 430°C において密度を平衡値に達せしめるのに数時間を要した。平衡到達に要する時間は、温度低下とともに指数函数的に増大するものと予想されるから、本報の処理および測定温度においては非常に長時間となり、現在平衡到達まで実験が進められていない。たとえば 366°C, 24 hrs でもほとんど飽和の様子は見られなかった。360~400°C における平衡密度は 3.066 g/cm³ よりかなり大きいと思われる。

4) 急冷試料の処理時間対密度曲線 (Fig. 2 ●印)

と、干渉膨脹計で急冷試料の長さ変化を観測して得られた時間対密度曲線 (●印) とを Fig 2 のように比較した。両者間にやや差があるが、この原因には、両実験条件下における試料 (および干渉板) の熱容量差により起る加熱初期の実効加熱時間の差 (360°C, 385°C の結果は数 min の差で説明できる)、密度変化とともに保持温度と常温との間の平均膨脹係数が変わること、冷却時の熱的余効の大きさが変わること等が考えられる。歪点より高温の 410°C における測定には、膨脹計試料の干渉板圧力による粘性流動の影響があるかも知れないが、前記の影響を補正して見ると後者のそれ

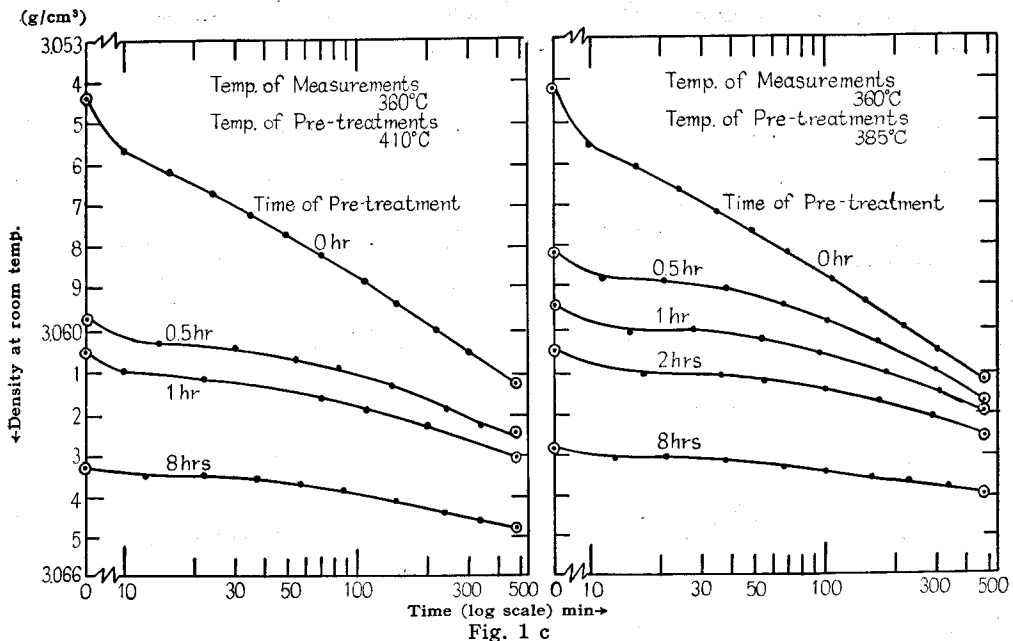


Fig. 1 Density changes of glass samples of various thermal histories measured at a) 410°C, b) 385°C and c) 360°C respectively.

● : by sink-float method --- : by interferometric dilatometer

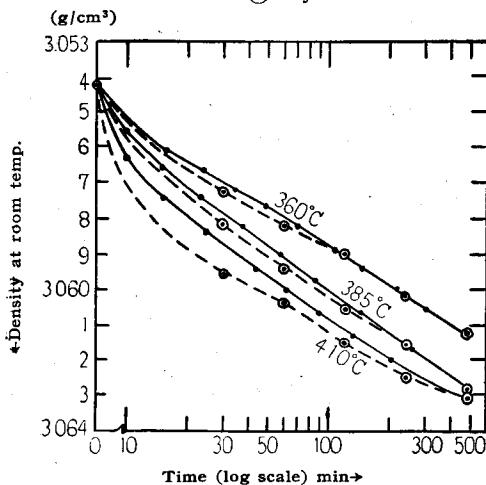


Fig. 2 Comparison of time vs. density change curves obtained by sink-float method (●) and interferometric dilatometer (●) at 410°, 385° and 360°C

は十分小さいようである。

5) 測定温度を 270°C および 300°C として種々の熱履歴を持つ試料の密度増加を求めると Fig. 3 となった。同一の測定温度 θ における D と dD/dt との間には単純な関係がないが、特に測定温度に近い温度で予備処理された試料の方が、密度が小さくても dD/dt が小さいことが目立つ。これは τ の変化速度に関する Tool¹⁾, Kanai and Satoh²⁾ の式から予期されるのとは逆の傾向である。

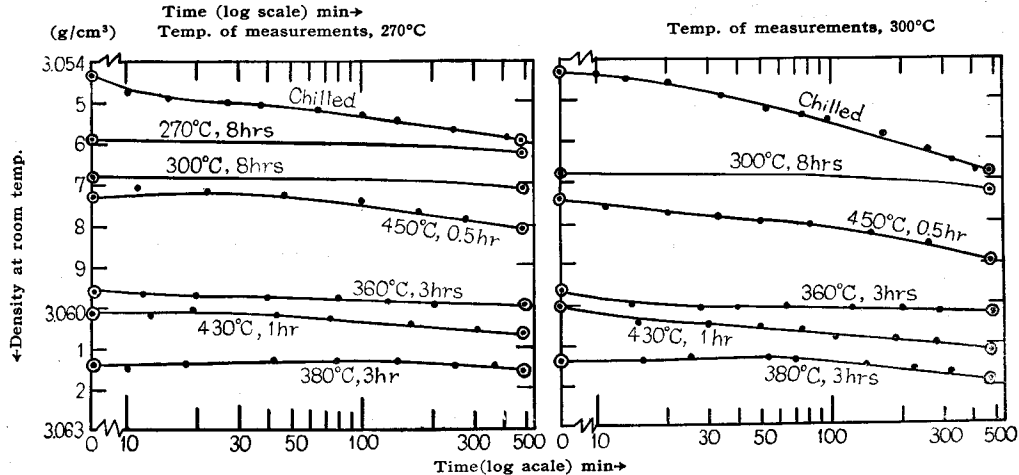


Fig. 3 Density changes of glass samples of various thermal histories measured at 270° and 300°C

III. 結果の解釈

上記の結果は次のように説明できよう。急冷状態のガラスは不安定な高エネルギー準位 L_1 に存在するとして表現できる。 L_1 に対し、 L_1 から小さい活性化エネルギーによって相互に転移できる準位 L_2 と、高い活性化エネルギーによってのみ転移できる L_3 とがあり、低温で処理することにより $L_1 \rightleftharpoons L_2$ なる平衡はほぼ完結するが、 $L_1 \rightleftharpoons L_3$ は完結しない。これを処理温度よりやや高温に保持すると $L_2 \rightarrow L_1$ なる転移により $L_1 \rightleftharpoons L_2$ の新しい平衡状態が速やかに完結し、しかも $L_1 \rightarrow L_3$ なる転移は処理時に引続いて、長い緩和時間

をもって生起するから、前述の異常現象が生ずるものと思われる。

文 献

- 1) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29** [9] 240 (1946)
- 2) E. Kanai and T. Satoh, *J. Phys. Soc. Japan*, **9** [3] 417 (1954); *ibid.*, **10** [11] 1002 (1955)
- 3) R.W. Douglas and G.A. Jones, *J. Soc. Glasstechnol.*, **32** [149] 309 (1948)
- 4) 末利・原, 旭硝子研究報告, **5** [2] 126 (1955)
- 5) 鶴見, 応用物理, **25** [10] 420 (1956)
- 6) 岸井, 窯協, **65** [740] 201 (1957)

(11/18/57 受付)