

K₂O-Na₂O-SiO₂ 系ガラスの加熱による密度変化

加熱によるガラスの密度変化 (第6報)

目録頁
岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 管球工業部)

Density Change of K₂O-Na₂O-SiO₂ Glasses by Heating. 77

Density Change of Glass by Heating, VI.

By Toru KISHII

(Lamp and Tube Mfg. Dept., Tokyo Shibaura Electric Co.)

Abstract

Using purified sand and the materials of reagent grade K₂O-Na₂O-SiO₂ glasses were melted in a platinum crucible.

The quenched samples were subjected to reheating by holding at a constant temperature in the range of 300°-525°C, and the change of the density was measured by floating method.

The data obtained were analysed in the light of the new theory postulated by the author (cf. *J. Ceram. Assoc. Japan*, 66, 117, 1958).

The density change ΔD may be represented by

$$\Delta D = \sum_i p_i e^{-t/\phi_i} = p e^{-t/\phi_1} + q e^{-t/\phi_2} + r e^{-t/\phi_3} + s e^{-t/\phi_4} + \dots$$

where t is the time, ϕ relaxation time, p, q, \dots are the constants whose absolute values increase monotonously with decreasing temperature, having the increments falling off below a certain temperature. ϕ'_s have the respective apparent activation energies and increase with decreasing temperature. The apparent activation energies, however, are possible to become more or less smaller with decreasing temperature.

The activation energy of the largest time constant, ϕ_1 , have the value close to that of viscosity giving $\phi_1 \cong 480$ min at the temperature corresponding to $10^{14.3}$ pois. Assuming that the part of the density change represented by this term takes place with the flow of the same structural units as in viscous flow it is possible to calculate the size of the units by applying the Eyring's formula with a result that the volume is about 15 \AA^3 containing $1 \sim 2 \text{ O}^{2-}$ ions.

Around the strain point it may fairly be presumed that the mobility of separate ions would predominate that of molecular groups.

The other terms than the first correspond to the elastic after effect in the range of transformation temperature and below, being probably caused by the expansion, contraction, and rotation of silicate chain anions. There is a possibility of giving a wide distribution of comparatively low activation energies which take part in the density change at low temperatures.

In the range of composition covered by the present paper the amount of contraction by heating decreased with increasing alkali content, the trend which reversed at the alkali content of 20-25 mol per cent. This decrease of contraction may be interpreted by the obstructing effect of alkaline ions to the change of network structure, and the point of inflection would correspond to the same trend of the composition-density diagrams.

It is highly probable that the density change caused by the migration of alkaline ions would be less than 10^{-3} g/cm^3 . In mixed alkali-glasses, therefore, the influence of thermal history would be highly reservable owing to the small mobility of mixed alkaline ions, and the larger contribution of the place exchange of alkaline ions to the density change would bring about the larger thermal after effect.

The author modified his model representing the energy state of a glass structure by an assembly of small cubes of equal volume each being assigned the minimum free energy of the level, L_1, L_2, \dots as follows:

- (1) L_i is composed of the levels l_{i1}, l_{i2} having the values of free energy close to each other.
- (2) l_{ij} are composed of l_{ij1}^*, l_{ij2}^* .

And the transformation $L \leftrightarrow L$ corresponds, for example, to the growth and disappearance of microphases which bring about the change of structure, $l \leftrightarrow l$ to the expansion, contraction, and rotation of the chain structure-units, and $l^* \leftrightarrow l^*$ to the movement of alkaline ions.

I. 実験目的

$K_2O-Na_2O-SiO_2$ 系ガラスを加熱した時の密度変化特性を測定し、構造について知見をうるために実験した。

II. 試料

精製珪砂 ($Al_2O_3 < 0.2$, $Fe_2O_3 < 0.06$ wt.%)、炭酸ソーダ (試薬特級)、炭酸カリ (一級) を原料とし、電気炉中で白金坩堝を用いてとかしガラスとした。熔解中数回白金棒で攪拌した。ガラスは鉄板上に流し、すり合わせを持つ広口瓶に入れてデシケート中に保存した。アルカリの少ないガラスでは微泡をさけられなかった。組成を表-1に示す。

Table 1. Composition of glasses

$Na_2O \cdot n SiO_2$ Glasses		$m Na_2O \cdot (1-m) K_2O \cdot n SiO_2$ Glasses		
<i>n</i>	mol% Na_2O	signature	<i>n</i>	Na_2O mol% K_2O mol%
4.0	19.8	M-13	4.0	7.2 12.9
		M-12	4.0	12.9 7.0
3.5	22.0	M-11	3.5	7.9 14.3
3.1	24.7	M-10	3.3	15.6 7.7
2.6	27.6	M-9	2.7	9.7 17.0
2.0	32.9	M-8	2.9	17.3 8.4
		M-7	2.4	10.3 19.0
1.6	38.7	M-6	2.7	18.1 9.2
$K_2O \cdot n SiO_2$ Glasses		M-5	2.0	16.6 16.8
<i>n</i>	mol K_2O	M-4	2.0	25.6 8.0
4.3	19.0	M-3	1.6	10.0 28.9
3.8	20.4	M-2	1.7	19.6 17.2
3.3	23.8	M-1	1.4	32.4 9.9

III. 密度変化の測定

1) ガラスごとに2個の小片をとり、ニッケル薄板製ポートに入れ、屈伏点より $20^\circ \sim 60^\circ C$ 高い温度に15分間保持した後ポートを取出して放冷し、急冷試料を得た。保持温度は $K_2O \cdot 4.3 \sim 3.3 SiO_2$ ガラス: $620^\circ C$, $Na_2O \cdot 4.0 \sim 2.6 SiO_2$ ガラス: $560^\circ C$, $Na_2O \cdot 2.0 \sim 1.6 SiO_2$ ガラス: $480^\circ C$, 混合アルカリガラス: $500^\circ C$ とした。

2) アルミニウムブロックを炉心として定温に保った炉中でガラス片を加熱した。ガラス片はニッケルポートに入れた。2個のうち、1個は480分以下の、他はそれ以上の加熱の場合に用いた。各小片を一定時間加熱後取出して密度を測定し、さらに繰り返し加熱した。

3) 浮遊法で密度を測定した。密度標準には実用鉛ガラス管を内部に泡を持つように封じ、外側をすりへらして試料の密度に近づけたものを用いた。重液は $CH_2I_2-C_6H_6$ 混液で、その (密度変化) / (温度変化) の割合は図-1のようであった。液中には $Na_2O \cdot SiO_2$ に近い組成のガラスを沈めておき、水分、遊離ハロゲン等を吸着させた。このガラスは時に CH_3OH で洗っ

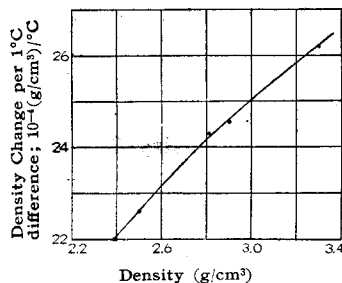


Fig. 1 Density change of $CH_2I_2-C_6H_6$ solution per $1^\circ C$ difference.

た。試料ガラスは測定後 $C_6H_6-CH_3OH$ 混液で洗い加温した後デシケートに保存した。

4) 密度変化の測定精度は実用ガラスの場合より悪いようであった。理由は ① CH_2I_2 と試料との密度差が大きく、 C_6H_6 の混入量が多い、② 試料と密度標準とを厳密に等密度にするのがむずかしい、③ 試料が重液中の水分、遊離ハロゲンを吸着することの影響があるなどで、すべて試料の耐水性がよくないのが原因であった。試料に吸着された物質は $C_6H_6-CH_3OH$ 混液で除けたが、密度になんらかの変化を及ぼしたかも知れない。しかし測定した試料の組成範囲では最悪の時でも表面がやや曇る位であった。誤差の大きさは $\pm 4 \times 10^{-4} g/cm^3$ 位と思われた。

IV. 測定結果

結果を図-2~20に示す。480分以下と以上の部

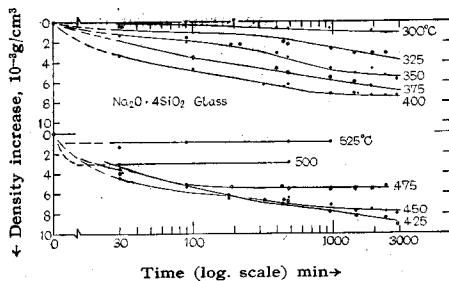


Fig. 2. Density change of $Na_2O \cdot 4.0 SiO_2$ glass.

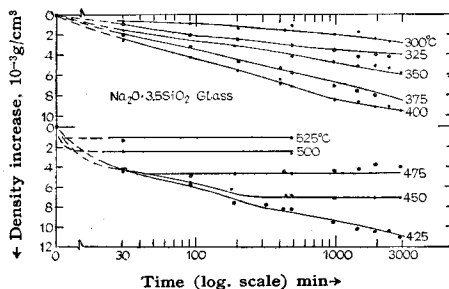


Fig. 3. Density change of $Na_2O \cdot 3.5 SiO_2$ glass.

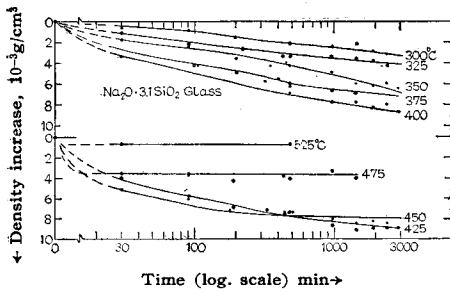


Fig. 4. Density change of Na₂O·3.1 SiO₂ glass.

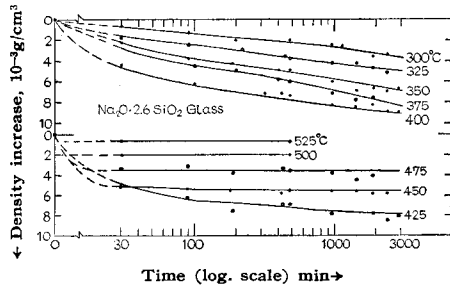


Fig. 5. Density change of Na₂O·2.6 SiO₂ glass.

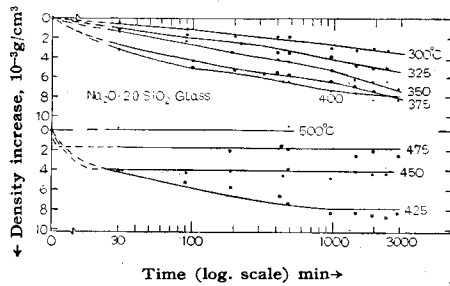


Fig. 6. Density change of Na₂O·2.0 SiO₂ glass.

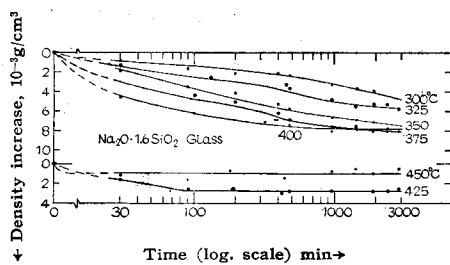


Fig. 7. Density change of Na₂O·1.6 SiO₂ glass.

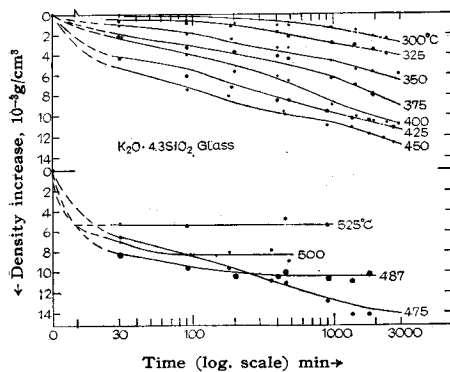


Fig. 8. Density change of K₂O·4.3 SiO₂ glass.

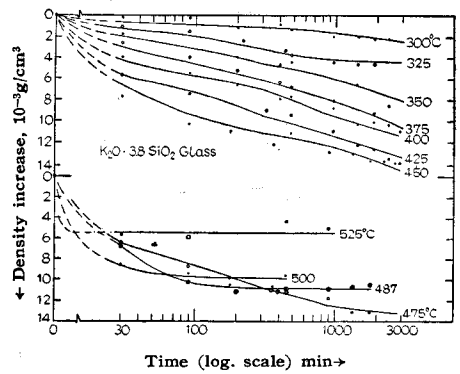


Fig. 9. Density change of K₂O·3.8 SiO₂ glass.

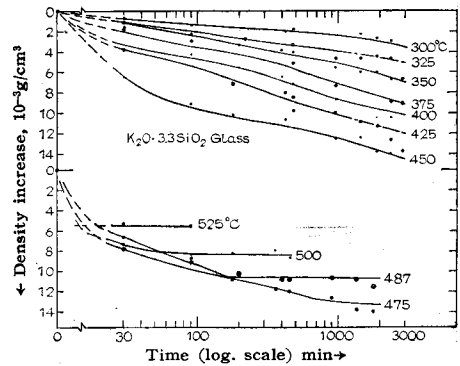


Fig. 10. Density change of K₂O·3.3 SiO₂ glass.

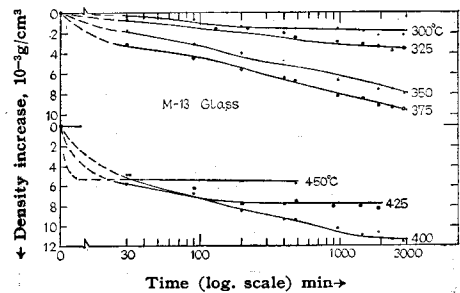


Fig. 11. Density change of M-13 glass.

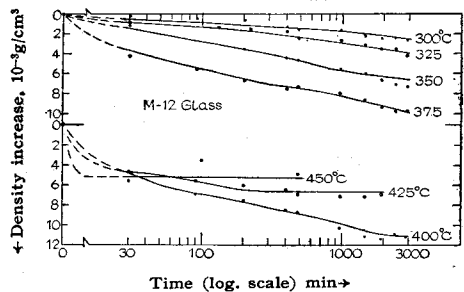


Fig. 12. Density change of M-12 glass

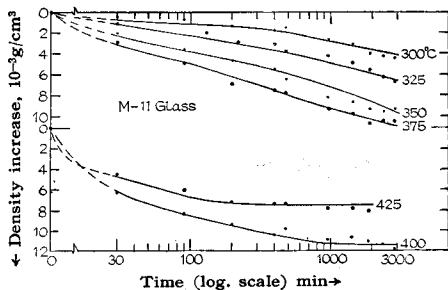


Fig. 13. Density change of M-11 glass.

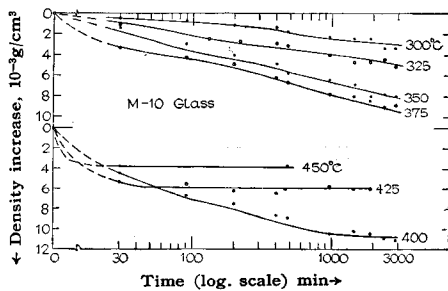


Fig. 14. Density change of M-10 glass.

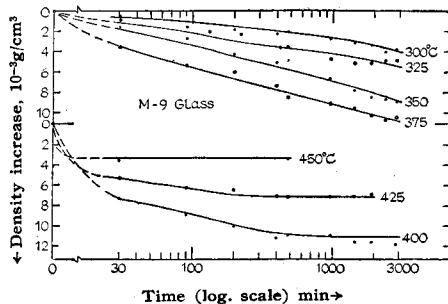


Fig. 15. Density change of M-9 glass.

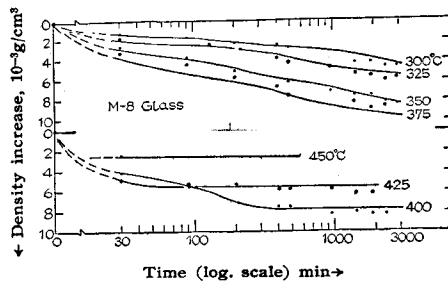


Fig. 16. Density change of M-8 glass.

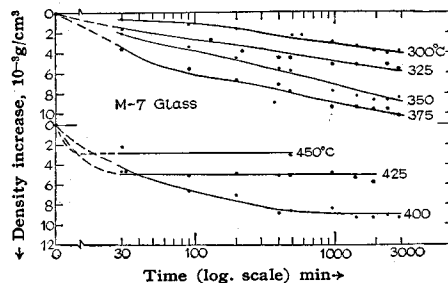


Fig. 17. Density change of M-7 glass.

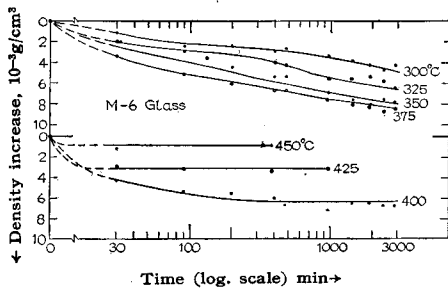


Fig. 18. Density change of M-6 glass.

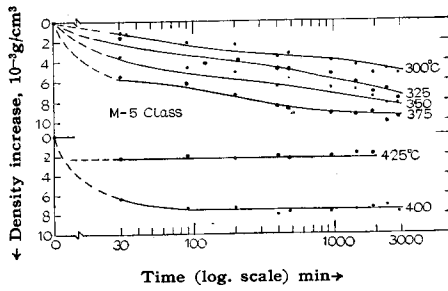


Fig. 19. Density change of M-5 glass.

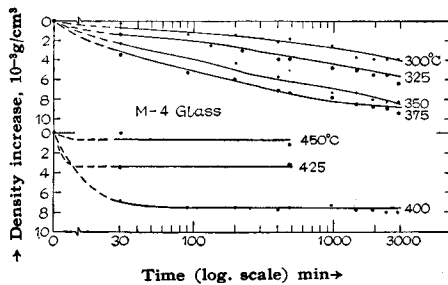


Fig. 20. Density change of M-4 glass.

分を別々に測定してつなげたから、誤差のため接続部の開きが目立つものもある。図中の実線は表-2~4の値を用いて計算したものである。

V. 結果の解析

1) 著者が提出した作業仮説によって³⁷⁾次のように仮定し解析した。すなわち①密度変化 ΔD は次の形で表わされる; $\Delta D = p e^{-t/\phi_1} + q e^{-t/\phi_2} + r e^{-t/\phi_3} + s e^{-t/\phi_4} + \dots$, ここで t : 時間, ϕ : 緩和時間. ② p, q, \dots の絶対値は温度低下とともに単調に減る, ③ p, \dots の変化はそれぞれある温度以下でかなり小さくなる, ④ ϕ はそれぞれ見掛の活性化エネルギーを持ち, 温度低下とともに増える, ⑤ 見掛の活性化エネルギーは温度低下とともに多少小さくなることもありうる。

2) 解析結果を表-2, 3, 4 に示す。測定は $t < 3000$ 分の範囲だから, $\phi > 3000$ 分となる項の決定はやや不確実である。また試料挿入時の炉温変化の影響などのため, $\phi < 30$ 分である項をたがいに分離することができない。そのためたとえば q を記入すべきところに $q+s+r$ が書かれ, ϕ_3 も ϕ_1, ϕ_2 を含む見掛の値になっ

Table 2. Results of analyses of density change curves (Na₂O-SiO₂ glasses)

Units: $\rho, q, r, s; 10^{-3} \text{g/cm}^3$; $\phi; \text{min}$; Temp.; °C

Temp. °C	ρ	ϕ	q	ϕ_3	r	ϕ_2	s	ϕ_1
Na₂O·4.2 SiO₂								
475	2.2	60	3.3	10				
450	2.2	400	3.3	30	2.2	10		
425	3.3	2500	3.3	130	3.3	20		
400			3.3	400	4.2	25		
375			3.3	1500	4.0	60		
350			3.3	6000	3.3	360	0.9	10
325					3.3	2000	1.1	50
300							1.1	400
Na₂O·3.5 SiO₂								
450	2.4	150	2.7	30	2.2	10		
425	4.0	1300	3.5	100	3.5	10		
400	4.4	7000	4.0	400	3.5	40		
375			4.4	1000	4.0	60		
350			4.6	5000	2.2	200	1.5	20
325					2.2	600	1.3	40
300					2.2	2500	1.3	100
Na₂O·3.1 SiO₂								
450	2.7	100	5.1	15				
425	2.7	700	3.3	80	3.1	10		
400	3.3	4000	3.3	200	3.6	25		
375			3.6	600	3.6	25		
350			4.9	2500	2.2	150	1.3	10
325					2.2	600	1.8	30
300					2.2	3000	1.8	120
Na₂O·2.6 SiO₂								
425	2.2	300	5.6	30				
400	2.7	1500	2.7	80	4.2	15		
375	4.0	5000	2.7	500	3.8	25		
350			3.1	1000	3.8	40		
325					2.7	300	1.5	15
300					2.7	2000	1.5	50
Na₂O·2.0 SiO₂								
425	3.4	150	4.5	15				
400	3.4	1000	2.3	70	2.9	20		
377	4.5	3000	2.3	150	2.9	20		
350	4.5	6000	2.3	1000	3.4	80		
325			4.5	5000	2.3	300	1.1	30
300					2.3	1000	1.4	60
Na₂O·1.6 SiO₂								
400	3.4	120	4.3	20				
375	3.6	500	4.3	30				
350	3.6	3000	3.4	200	2.0	30		
325			3.9	600	1.8	30		
300			4.5	3000	1.1	150	0.7	10

Table 3 Results of analyses of density change curves (K₂O-SiO₂ glasses)

Units; same as table 2

Temp. °C	ρ	ϕ	q	ϕ_3	r	ϕ_2	s	ϕ_1
K₂O·4.3 SiO₂								
487	3.3	60	7.1	25				
475	6.6	500	4.4	30	3.3	10		
450	6.6	3000	5.5	80	3.5	10		
425			6.6	300	3.7	10		
400			7.7	900	3.7	30		
375			7.7	2000	3.3	40		
350			7.7	5000	3.3	100		
325					3.1	500	0.4	10
300					3.3	2000	0.4	10
K₂O·3.8 SiO₂								
487	8.8	40			2.2	10		
475	4.4	500	4.4	40	4.4	10		
450	6.6	3000	6.6	60	4.0	10		
425			6.6	300	5.3	10		
400			6.6	800	4.8	20		
375			6.6	1200	3.3	50	1.3	10
350			6.6	4000	3.3	80	1.1	10

325					3.3	300	1.1	10
300							1.1	30
K₂O·3.3 SiO₂								
487	4.4	60	6.2	10				
475	5.5	300	4.4	30	3.3	10		
450	6.6	3000	6.6	50	3.5	10		
425			6.6	300	3.5	20		
400			6.6	500	3.8	30		
375			6.6	1000	2.9	30		
350			6.6	4000	3.3	100		
325					3.3	300	1.1	10
300					3.3	2000	1.1	30

Table 4. Results of analyses of density change curves (K₂O-Na₂O-SiO₂ glasses)

Units: same as table 2

Temp. °C	ρ	ϕ	q	ϕ_3	r	ϕ_2	s	ϕ_1
M-12								
400	4.4	500	4.4	40	2.2	10		
375	5.5	3000	4.4	80	2.2	10		
350			4.4	600	2.2	40		
325			4.4	6000	1.1	300	1.1	20
300					1.5	1500	1.1	60
M-10								
400	4.4	400	6.2	30				
375	4.4	2500	3.3	200	2.9	10		
350	5.6	10000	3.3	400	2.9	30		
325			3.3	3000	2.9	50		
300					2.2	650	0.4	30
M-8								
400	4.2	150	3.6	10				
375	4.5	1000	3.3	50	2.2	10		
350	4.5	3000	3.3	150	2.2	10		
325			3.3	700	2.2	20		
300			3.3	2500	1.1	100	1.1	10
M-6								
400	2.7	70	3.6	10				
375	3.4	700	4.5	40	0.7	10		
375	4.5	5000	4.5	200	1.6	10		
325			4.5	1000	2.5	10		
300			4.5	4000	2.5	50		
M-4								
375	3.4	500	4.5	50	0.7	10		
350	4.5	3500	4.5	120	1.1	10		
325			4.4	700	1.1	10		
300			4.5	4000	1.8	40		
M-13								
425	4.4	50	3.3	10				
400	4.4	500	3.8	60	3.1	10		
375	4.4	6000	4.4	400	3.3	10		
350			4.1	1500	2.2	100	1.8	30
325					2.2	600	1.3	60
300							1.8	150
M-11								
425	4.4	50	2.9	10				
400	4.4	300	7.1	20				
375	4.4	2500	4.4	250	3.3	20		
350	4.4	8000	4.4	1000	3.8	50		
325			4.4	2500	2.2	200	1.1	30
300					3.3	1500	1.1	30
M-9								
400	4.5	150	6.7	20				
375	4.5	1000	3.3	100	3.1	10		
350	4.5	4000	3.3	500	3.1	50		
325			3.3	3000	3.3	120		
300					2.2	800	1.1	30
M-7								
400	4.5	150	4.5	20				
375	4.5	800	5.8	30				
350	4.5	3000	3.4	300	2.7	30		
325			3.4	700	2.5	50		
300			3.4	8000	2.2	500	0.7	30

M-5				
400	2.3	40	5.2	10
375	3.6	300	5.7	10
350	3.6	2000	3.4	30
325	4.5	10000	3.4	700
300			2.9	30
			3.4	3000
			2.9	70

ている。作業仮説が第1次近似のものであることにも注意を要する。

VI. 討 論

1) Poole¹⁾ の粘度測定値と比較すると、平衡粘度が $10^{14.3}$ となる温度では $\phi_1 \cong 480$ 分となる (図一

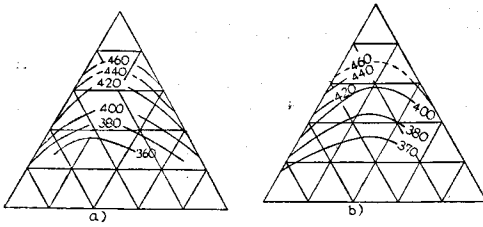


Fig. 21. Comparison between the temperatures (°C) at which, a) equilibrium viscosity is $10^{14.3}$ (after Poole), and b) at which ϕ_1 is equal to 480 min. Coordinates: Same as Fig. 22.

21), このような対応関係を根拠として pe^{-t/ϕ_1} で表わされる密度変化と粘性流動とが同一種類の構造単位の流動によるものと仮定して Eyring²⁾ の式を用いると、構造単位の体積は 15 \AA^3 位で、 O^{2-} イオン1~2個あたりの体積に相当する。至点に近い温度域では O^{2-} イオンなどが個々に移動し、その結果全体の流動が起きるといふ機構の生起確率が、大きい構造単位 (SiO_4 四面体, microphase) の流動の確率より大きいと推定される。もしもっと粘度の小さい場合に同様な比較をすれば、大きい構造単位の流動効果が大きく、構造単位の体積として大きい値が得られよう。

流動の活性化エネルギーは構造単位が小さい程低いと考えれば、低温になる程小さい単位の流動が支配的になるから、粘度の見掛けの活性化エネルギーは低温で低くなる。このことは実験事実³⁾ と矛盾しない。

粘度の活性化エネルギーは組成の変化にしたがって、生成する microphase の種類⁴⁾, 存在割合, 形⁵⁾, R^+ イオンによる O^{2-} イオンの分極, 変形⁷⁾, Si^{4+} イオンとの結合強度の変化⁸⁾, R^+ イオンの相互分極⁹⁾ など多くの因子の効果で、実測値¹¹⁾ に複雑な変化が見られる¹²⁾ ¹³⁾ のであろう。

2) 上記のように pe^{-t/ϕ_1} で表わされる密度変化は粘性流動に対応すると考えられ、 ϕ_1 の活性化エネルギーはいずれのガラスでも 100 kcal/mol 前後で粘度のそれと同じ位である。一方 ϕ_2, ϕ_3 のそれは ϕ_1 の場合の $1/2 \sim 2/3$ 位で、粘性流動には関連がない体積変化機構によると思われる。生起する温度域などを根拠として、転移域ないしそれ以下で見られる弾性余効¹⁴⁾ ¹⁵⁾

が qe^{-t/ϕ_2} により表わされる密度変化に対応すると推定できる。これらの原因として、鎖状の構造単位が伸縮、回転することが論ぜられた¹⁶⁾。鎖状単位の存在割合と変形のしやすさとは、網目構造を切る R^+ イオンの数、イオン半径、 R^+O^{2-} 間の結合強度によると考えられ、 R_2O モル含有率とともに増し、含有率が同じならば $Li < Na < K$ の順に大きくなる¹⁹⁾ であろう。

このような変化機構の活性化エネルギーは広い範囲に分布する可能性がある。その場合には、密度変化を表一2~4のように個々の項で表わすよりは、活性化エネルギーの連続的分布を考えに入れて表現する方が適当である。しかし表現方法を変えたとしても活性化エネルギーの大きさは前に記したのと同程度のもとなるであろう。そうして活性化エネルギーの低い変化機構が、転移域より低い温度における密度変化¹⁶⁾ ¹⁷⁾ の原因である。

3) アルカリイオンの移動は密度変化の原因になる¹⁸⁾。移動の緩和時間も知られていて、たとえば 300°C では1分以下である¹⁹⁾。図一2~20では、 300°C , 30分における密度変化は約 $1.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下である¹⁹⁾。ゆえに R^+ イオン移動による変化はこの大きさを超えず、おそらく非常に小さいものである。 R^+ イオンの移動は常温ないし 200°C 位の温度範囲での密度変化、熱的あるいは弾性的余効、熱膨脹の2次曲線からのズレ²⁰⁾ などの原因であろう。

se^{-t/ϕ_1} の項は VI.2) で述べた機構のうち、活性化エネルギーの特に低いものによるが、なお R^+ イオンの移動によるものも含み、後者の活性化エネルギーがかなり低いため、 ϕ_1 のそれがみかけ上小さくなっていると考えられる。

4) p, q, \dots の値の物理的意味を確定することは困難だが、これらが示す傾向を知るため $t=960$ 分の時に見られる密度増加の最大値を求めると 図一22 のようになる。密度増加は Na_2O 増大とともに小さくなり、かつ R_2O 含量が $20 \sim 25 \text{ mol\%}$ の時極大になるという

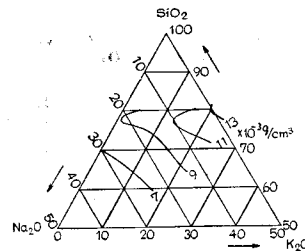


Fig. 22. Maximum density increase observed, when $t=960$ min.

2つの傾向が重なっている。

前者は10%以上の Na_2O が加わると Na^+ が網目の空所を満たして構造変化の自由を妨げること²¹⁾ ²²⁾, さらに多く存在すると $Na_2O \cdot SiO_2$ ²³⁾ および $2Na_2O \cdot$

SiO₂ 結晶に近い鎖状あるいは独立した珪酸塩イオン構造をとることによるのであろう。このような構造では構成単位の易動度が大きく、急冷によっても高温の状態が凍結され難く、また内部状態も主として R⁺ イオン、珪酸塩イオンの密充填という条件で定められるので、温度による安定状態の差も小さいと思われる。K₂O についても同様だが、K⁺ は網目内の空所より大きいいため附近の構造を乱し²⁴⁾、また周囲の O²⁻ イオンとの結合強度が弱く、網目の変形を起させやすいから同一含量ならば K₂O を含むガラスの方が、*p, q* の絶対値が大きい。

後者の傾向は、常温ではこの組成附近で R⁺ イオンが網目の空所に 1 個ずつ配分されて密な構造をとる (K₂O-Na₂O-SiO₂ 系ガラスの組成密度曲線の折点¹⁶⁾²⁵⁾ K₂O·4 SiO₂ 結晶の存在²⁶⁾ が、一方高温では組成密度曲線に明瞭な折点が見られない²⁷⁾ ことから説明できる。

5) 図-21 のように混合アルカリガラスの粘度低下に対応して ϕ も小さくなることを知った。しかしこのような異常現象の原因について直接的な推定資料はえられなかった。もしも精度を高くすることができれば、流動単位の大きさの差、弱められた Si-O 結合の分布などについて結論が得られよう。異なる分極率を持つイオンの混在によって流動単位がでやすいこと¹⁹⁾ アルカリイオン間の相互分極⁹⁾ とこの効果により O²⁻ イオンが変形して Si-O 結合が弱まること⁷⁾、多種イオン混在のため密充填を起し Si-O-Si 結合角が安定な値からずれることなど¹³⁾ の討論を引用できる。

6) 常温附近で起る熱的余効は混合アルカリガラスの場合に大きい²⁸⁾。電気抵抗^{29)~31)}、アルカリイオンの溶出⁹⁾、弾性余効^{19) 32)}、誘電損失^{33) 34)} についての実験結果は混合アルカリガラスのアルカリイオンの易動度が小さいことを示す。そのため温度変化にともなうアルカリの再配置がおそく、熱履歴の効果を固定しやすいので余効が大きい。単一アルカリガラスでも低温 (約-100°C) では同じような余効を示すであろう。しかしアルカリイオン相互の位置交換という再配位は密度変化を起さないから、混合アルカリガラスに比べ余効は比較的小さいであろう。

アルカリイオン間の相互分極状態の変化、構造の long range order の変化³⁵⁾ という機構も、その時定数がある範囲内 (たとえば 10⁻¹~10⁵ sec) にある温度では余効の大きな原因であろう。そうしてこの種の余効も混合アルカリガラスの場合に大きいことは容易に理解できる。

7) 著者が提出したガラスのエネルギー準位模型³⁷⁾ を次のように補足するのが適当と思われる。すなわち ① 準位は L₁, L₂, ... から成る, ② L₁ は近接した準位

L₁₁, L₁₂ から成る. L₂... も同様, ③ L₁₁ は近接した準位 L₁₁₁*, L₁₁₂* から, L₁₂ は L₁₂₁*, L₁₂₂* から成る. L₂... も同様. 準位間の転移の活性化エネルギーは (L ↔ L) > (l ↔ l) > (l* ↔ l*) の順である. (L ↔ L) は VI. 1) に, (l ↔ l) は VI. 2) に, (l* ↔ l*) は VI. 6) に述べたような構造変化に対応する転移を代表すると考えられる.

VII. 結 び

K₂O-Na₂O-SiO₂ 系ガラスの急冷試料を 300°~525° C に定温保持した時の密度変化を測定した。結果を著者が提出した作業仮説によって、1) Si-O 結合の切断を含む構造変化 (microphas の生長と消滅) による密度変化と、2) 鎖状の構造単位 (microphase) の伸縮と回転による変化とに分けて解析した。なお3) R⁺ イオン移動、R⁺ イオン間の相互分極等による変化をも合わせて考察すると、ガラスについて知られた多くの性質、たとえば粘度、弾性的および熱的の余効、密度の変化特性、経年変化等を説明することができた。

本実験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) J.P. Poole. *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** [7] 230 (1949)
- 2) H. Eyring et al. "Theory of Rate Processes", p. 483 (1941)
- 3) 森谷. 工化, **42** [10] 746 (1939)
- 4) T. Moriya. *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **B No. 2**, 47 (1955)
- 5) J.B. Murgatroyd. *J. Soc. Glass Tech.*, **28** [130] 406 (1944)
- 6) J.O'M. Bockris, J.W. Tomlinson, J.L. White. *Trans. Farad. Soc.*, **52** [3] 299 (1956)
- 7) W.A. Weyl. *J. Soc. Glass Tech.*, **35** [167] 421 (1951)
- 8) E. Deeg, A. Dietzel. *Glastech. Ber.*, **28** [6] 221 (1955)
- 9) H.A. Sheybany. *Ver. Refract.*, **2** [3] 127; [4] 229; [6] 363 (1948); **3** [1] 27 (1949)
- 10) E.G. Marboe, W.A. Weyl. *J. Soc. Glass Tech.*, **39** [186] 16 (1955)
- 11) H.R. Lillie. *J. Am. Ceram. Soc.*, **22** [11] 367 (1939)
- 12) 森谷, 工化, **42** [11] 774 (1939)
- 13) R. Yokota, *J. Phys. Soc. Japan*, **5** [5] 354 (1950)
- 14) G.O. Jones. *J. Soc. Glass Tech.*, **28** [130] 432 (1944)
- 15) N.W. Taylor et al. *J. Soc. Glass Tech.*, **21** [83] 61 (1937); *J. Am. Ceram. Soc.*, **20** [9] 296 (1937); **24** [3] 103 (1941)
- 16) M.L. Huggins. *J. Phys. Chem.*, **58** [12] 1141 (1954); *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [5] 172 (1955)

- 17) L. C. Liberatore, H. J. Whitcomb. *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [3] 67 (1952)
- 18) H. Rötger. *Silikattech.*, **7** [12] 496 (1956)
- 19) H. Rötger. *Glastech. Ber.*, **31** [2] 54 (1958)
- 20) H.N. Ritland, H.E. Hazy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [12] 436 (1957)
- 21) A. Dietzel, H. Wickert. *Glastech. Ber.*, **29** [1] 1 (1956)
- 22) L. W. Tilton. *J. Res. N. B. S.*, **60** [4] 351 (1958)
- 23) A. Grund, M.M. Pizy. *Acta. Crystal.*, **5** [6] 837 (1952)
- 24) A. Dietzel. *Naturwiss.*, **31** 110 (1943); *Ver. Réfract.*, **2** [2] 63 (1948)
- 25) J.C. Young, F.W. Glaze, C.A. Faick, A.N. Finn. *J. Res. N.B.S.*, **22** [4] 453 (1939); 井田. マツダ研報, **16** [11] 428 (1941)
- 26) F.G. Kracek. *J. Phys. Chem.*, **36** [10] 2529 (1932)
- 27) L. W. Tilton. *J. Res. N. B. S.*, **61** [6] 463 (1958)
- 28) H.Hovestadt. "Jena Glass", p. 309 (1902)
- 29) B. Lengyel. *Glastech. Ber.*, **18** [7] 177 (1940)
- 30) O.V. Mazurin, E.S. Borisovskii. *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **2** [2] 243 (1957)
- 31) S. W. Straus. *J. Res. N. B. S.*, **56** [4] 183 (1956)
- 32) L.C. Hoffmann, W.A. Weyl. *Glass Ind.*, **33** [2] 81 (1957)
- 33) G.I. Skanavi, A.I. Demeshina. *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **3** [4] 697 (1958)
- 34) L. Navias, R.L. Green. *J. Am. Ceram. Soc.*, **29** [10] 267 (1946)
- 35) O.L. Anderson. Proc. IV Intern. Congress on Glass, 310 (1956); O.L. Anderson, H.E. Bommel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [4] 125 (1955)
- 36) 岸井. 窯協, **65** [740] 201 (1957)
- 37) 岸井. 窯協, **66** [5] 117 (1958)

(8/12/59 受付)

ポルトランド、高炉および高硫酸塩スラグ セメントの硬化に関する比較研究

近藤 連一・坪井 竜明・山内 俊吉

(東京工業大学)

Comparative Study on the Hardning of Portland Cement, Blastfurnace Cement, and Sulfated Slag Cement

By Renichi KONDO, Tatsuaki TSUBOI and Toshiyoshi YAMAUCHI
(Tokyo Institute of Technology)

Abstract

Making a reference mainly to slag cements the influences of composition, and, especially, of the amount of gypsum on the hardening of portland cement were studied. Also the measurement of the degree of hydration and the chemical analysis of solution in the liquid phase were carried out.

The optimum values of SO_3 at which the cements put forth the highest strength were found to be, respectively, 2.6% for portland cement, 1.8% for blastfurnace cement, and at around 7% for sulfated slag cement. Under these conditions the concentration of SO_3 in the liquid phase came down to 200~300 ppm after 1 day in portland and blastfurnace cement, while in sulfated slag cement the value remained approximately constant at 500~600 ppm after 3 days. By curing in atmosphere of sulfated slag cement a great increase of the concentration of CaO and SO_3 was confirmed, suggesting the occurrence of the liberation of combined gypsum, which turned to the decrease of bending strength.

The regression curve of the form

$$f = aI^n,$$

in which f is the strength, I the degree of hydration, and a, n are constants, was able to represent the strength of the cement of every type.

Portland and blastfurnace cement gave small a and large n , whereas in sulfated slag cement was observed the reverse trend. Further more, it was found out that the more is the content of slag in cement the more will be the content of combining water being easily dehydrated at low temperature in the load bearing hydration products.