

二、三の硼珪酸ガラスにおける密度変化現象

加熱によるガラスの密度変化 (第5報)

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社管球工業部)

Density Change of Some Borosilicate Glasses

Density Change of Glass by Heating, Part V

By Toru KISHII

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

Abstract

The density change of borosilicate glasses, air drawn or those given various thermal histories, by heating at higher temperatures ranging from 475° to 650°C, was measured by the suspension method using bromoform-benzene solution.

The characteristic density curves at constant temperatures were interpreted as the superposition of several transition mechanisms with different time constants. The effects of the heat treatment at comparatively low temperatures disappeared rather rapidly by heating at a higher temperature. On the other hand, the effects of pre-treatment at higher temperatures remained partly throughout the heating period of about 8 hours at a lower temperature.

By an interferometric dilatometer the thermal expansion of the specimens was measured after treating at different temperatures. Bringing the curves to the same plot by shifting each origin with an amount corresponding to the difference of the densities at ordinary temperature the general trend of the curves could be understood as the same phenomena discussed by Ritland paying special attention to the separation of borosilicate glass. The density change due to thermal after-effect was also investigated.

In order to analyze the above results the author put forward the energy levels $L_1, L_2, L_3,$ and L_4 each representing the minimum free energies assigned to the cubes dividing a mass of glass into equal volume so that the state of a glass may be represented by the sum of the number of cubes being in different levels. The levels L_1, \dots, L_4 represent, respectively, the chilled state, the compacted state, and the segregated states by heating at comparatively low and high temperatures. Furthermore, the subdivided structure of each level was also taken into account. Considering the activation energy for the transition from one to other state the author was able to interpret the observed density change. The conclusions were compared with the experimental results and discussed.

I. 実験目的

ある種の硼珪酸ガラスは転移域あるいはそれ以上の温度域に保持されると、数種の転移機構の重ね合わせと考えられる複雑な密度変化を示す¹⁾²⁾。これらの機構の1つはガラスが SiO₂ に富む相と残余の相との2相に分れることだとされている¹⁾⁻⁵⁾。これらの機構相互の関係を明らかにするために実験を行なった。

II. 試料ガラス

第1表に示した2種類の硼珪酸ガラスを用いた。いずれも直径約 10 mm, 肉厚約 1 mm の管で引放しのままであった。

Table 1 Compositions (wt. %) and some properties of glasses

	Terex	W-glass
SiO ₂	80	72
B ₂ O ₃	13	15
PbO	—	6
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	2	2
Na ₂ O, K ₂ O	5	5
Na ₂ O, /K ₂ O	~12	~6
T _g (°C)	510	470
T _s (°C)	802	764
T _a (°C)	545	517
Density (g/cm ³)	2.22	2.32
T _g : transformation point		
T _a : annealing point		
T _s : softening point		

III. 引放しのガラスの密度変化

管から約 4 mm × 4 mm の破片を多数切り出した。電気炉の銅芯中に薄いニッケル板製ポートを入れておき、一定温度に保った。1個をポート中に挿入した後、4 hr. 後、..., 7.5 hr. 後にそれぞれ1個ずつ破片を追加挿入して、8 hr. 後に全部を取出し急冷して、

0.5 hr. ..., 4 hr. 8 hr. の間熱処理された後急冷された試料を得た。

また 8 hr. 後に取出さず炉電流を切って炉中放冷し、同じく徐冷された試料を得た。保持温度を 475°C

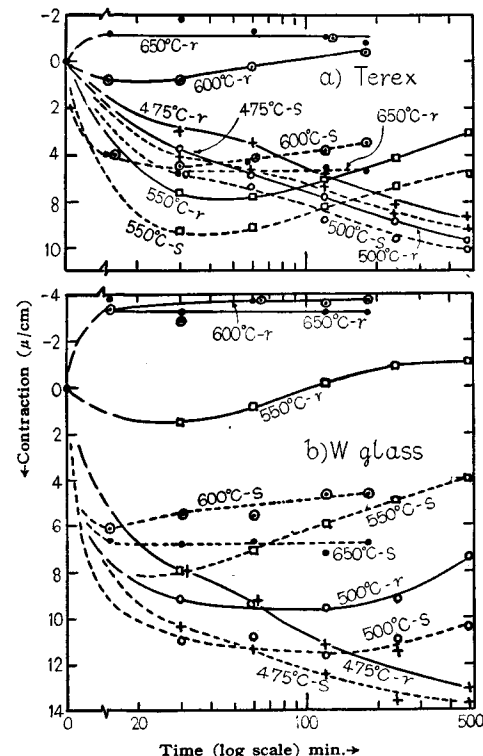


Fig. 1 Density changes of a) Terex and b) W-glass when samples as drawn were held at constant temperatures. Notations r and s in the figures indicate that after holding samples were rapidly and slowly cooled, respectively.

500°C, 550°C, 600°C および 650°C として保持時間と密度変化との関係を求めると Fig. 1 のようであった。便宜上縦軸には長さの変化に換算したものをとっている。密度変化はプロモホルム-ベンゼン混液を用い浮遊法で測定した。液の密度変化は $2.2 \times 10^{-3} \text{ g/}^\circ\text{C}$ の割合であった。保持温度が高いと急冷時の熱履歴(試料自体の熱容量やポットからの落下状態等により変動する)のため値がばらつく。このばらつきは Terex では 650°C, W-ガラスでは 600°C 以上から急冷された場合にいちじるしかった。

毛利らによれば Fig. 1 のような密度変化現象は 3 個の指数関数の和として十分よく表現できる²⁾。すなわち

$$\Delta D = d_0' e^{-k't} + d_0 e^{-kt} + D_0(1 - e^{-Kt}) \dots \dots (1)$$

ここで ΔD は密度の時間的変化分, d_0' , d_0 , D_0 は常数, t は時間である。 k' , k , K は緩和時間の逆数である。(1) 式右辺第 1 項は加熱初期の急速な収縮, 第 2 項はそれに続くややゆるやかな収縮, 第 3 項は膨張を表わし, それぞれたとえば原子間距離の再調整, 原子

の再配列による構造緊密化, および分相による膨張にもとづくと想像されている²⁾。

Fig. 1 に示したような温度-時間-密度変化の関係はガラスのロットによって多少の差が見られた。この原因はガラス中のアルミナ含量により分相の進行が影響を受けることだと思われる。本報の実験は同一ロットの試料を用いて行なった。

IV. 密度変化におよぼす熱履歴の影響

管を長さ約 10 mm に切り多数の輪形を作った。これを一定温度に一定時間保持した後急冷した。この予

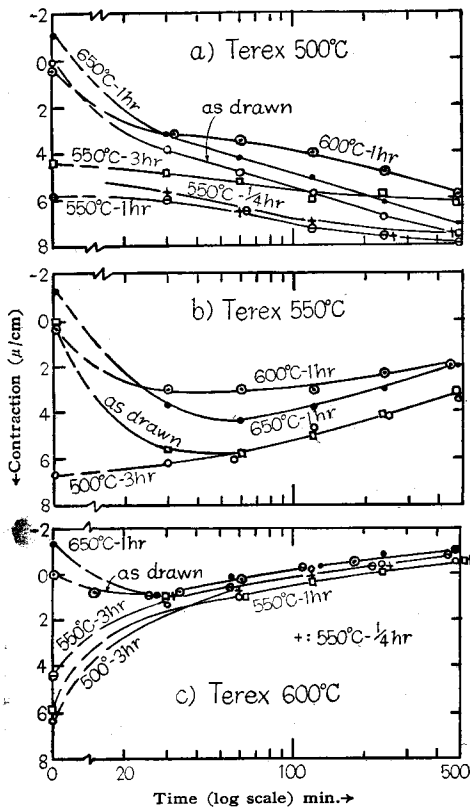


Fig. 2 Density changes of Terex glass samples of various thermal histories given by holding at a) 500°C, b) 550°C and c) 600°C, respectively. After holding samples were and cooled rapidly. Notations in the figures indicate the conditions of pretreatments, namely, holding temperature in °C, and holding time in hr.

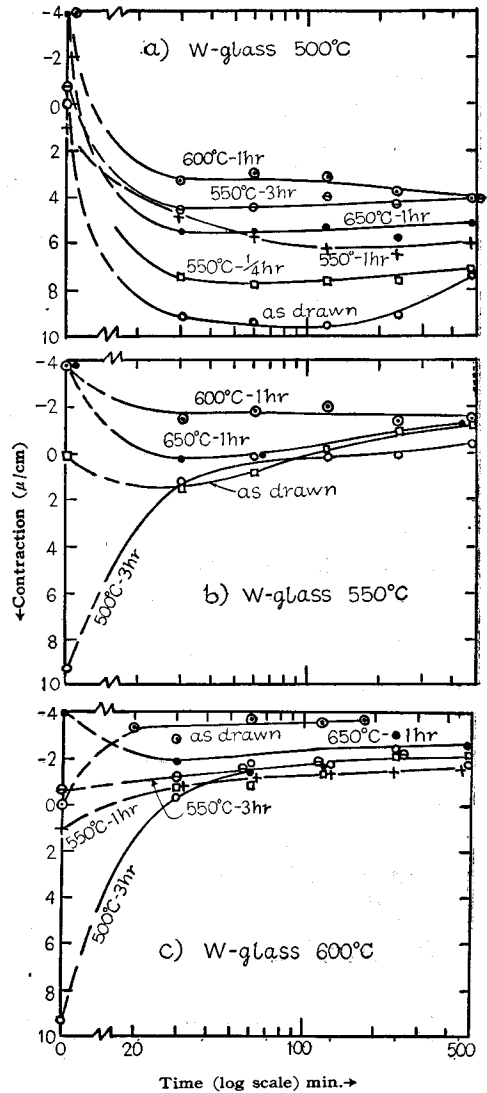


Fig. 3 Density changes of W-glass samples of various thermal histories given by holding at a) 500°C, b) 550°C and c) 600°C, respectively. After holding samples were and cooled rapidly. Notations in the figures indicate the conditions of pretreatments, namely, holding temperature in °C-holding time in hr.

備処理の温度と時間とは (500°C, 3 hr.), (550°C, 1/4 hr.), (550°C, 1 hr.), (550°C, 3 hr.), (600°C, 1 hr.) および (650°C, 1 hr.) にえらんだ。これらを破片とし III と同様にして 500°C, 550°C および 600°C における密度変化を測定すると Fig. 2 および Fig. 3 のとおりであった。

これらの結果は次のようにまとめられる。すなわち

(1) 予備処理温度が測定温度よりも低い時には、予備処理によって生じた密度変化の影響は測定温度における加熱の初期に見られるだけである。

(2) 予備処理温度が測定温度より高い時には、予備処理による密度変化の影響の一部は、測定温度における 8 hr. の加熱時間を通じて残存する。

650°C における測定では III で述べた理由で測定値がばらつき確言できないが、(1) が成立つと見られた。さらに

(3) 650°C で予備処理された試料の時間-密度変化曲線は、引放しの試料のそれとかなりよく似ているが、前者は後者よりやや膨張した状態にあると考えられる。

V. 熱膨張曲線に対する熱履歴の影響

管を長さ約 10 mm に切ったものを多数作り、一定温度に一定時間保持した後、急冷あるいは炉中放冷した試料を作った。これらの処理条件は (500°C-1 hr.-r) (500°C-1 hr.-s), (550°C-1/2 hr.-r), (550°C-1/2 hr.-s) (600°C-2 hr.-r), (600°C-2 hr.-s), (650°C-1 hr.-r) および (675°C-1/2 hr.-r) にえらんだ。ここで r は急冷, s は炉中放冷したことを示す。

これらの試料相互間の密度差を浮遊法で測定した

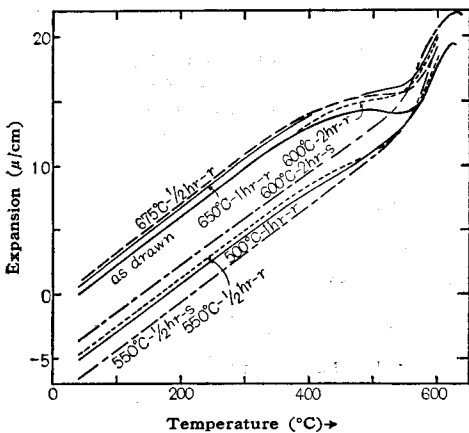
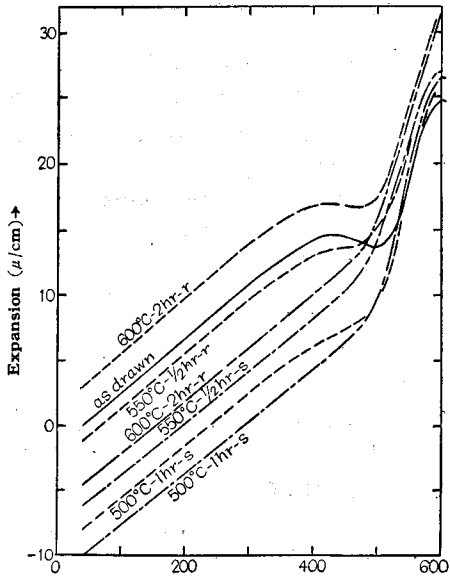
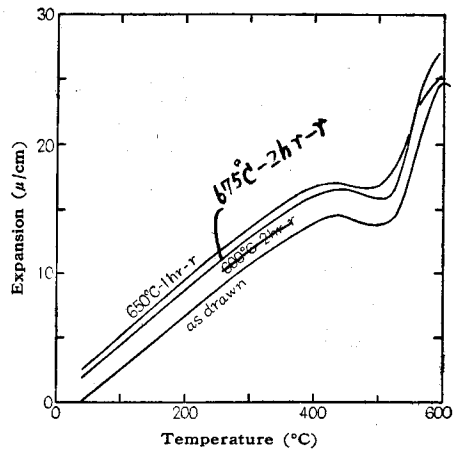


Fig. 4 Thermal expansion curves of Terex glass samples of various thermal histories. Measured during heating up with the rate of 3°C/min. Notations in the figure indicate the conditions of pre-treatments, namely, holding temperature in °C-holding time in hr-methods of cooling; r: rapidly cooled, s: slowly cooled, respectively.

後、干渉膨張計で 3°C/min の加熱速度で熱膨張を測定した。熱膨張曲線の常温の部分と密度差に相当するだけ上下に移してたがいに重ね合わせると Fig. 4 および Fig. 5 のようになった。これらの現象は III お



a) W-glass



b) W-glass

Fig. 5 Thermal expansion curves of W-glass samples of various thermal histories. Measured during the heating up with the rate of 3°C/min. Notations in the figures indicate the conditions of pre-treatments, namely, holding temperature in °C-holding time in hr-methods of cooling; r: rapidly cooled, s: slowly cooled, respectively.

および IV の結果を参照して理解することができ、Ritland らにより論ぜられた現象に対して、冷却方法をも含めた予備熱処理と測定時の加熱とによる分相の影響が重なったものと考えられる。

VI. 熱的余効

Fig. 1 に示されるような、一定温度に保持後急冷された試料と徐冷された試料との密度差は広い意味での熱的余効の影響といえよう。前報告¹¹⁾の試料とはロットと形状とが異なるので厳密な比較はできないが、傾向を知るために、保持温度-急冷、徐冷による密度変化の関係を前報の結果に付加えて書くと Fig. 6 のようになった。

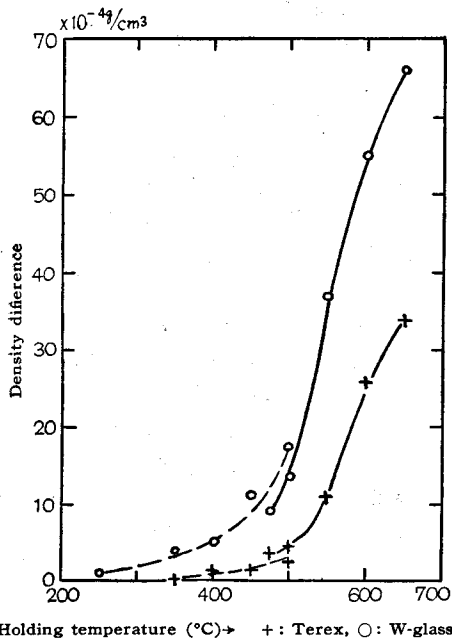


Fig. 6 Density differences between the samples which were rapidly and slowly cooled after holding at constant temperatures for a certain durations. Full lines indicate the results shown in Fig. 1, and dashed lines indicate the results shown in the previous paper¹¹⁾.

VII. 反応模型

前報告¹⁰⁾にならない、III~VIで述べた現象を説明する模型について考える。2種類の硼珪酸ガラスの密度変化特性は定性的には同様であったから、共通の模型を用いる。もちろん他種のガラスに対して他の模型が必要になることは十分ありうる。またガラスが失透したり、クラックを生ずるような場合⁹⁾も除外しておく。

ガラスをたがいに等しい大きさの多数の立方体に分割したと考える。立方体の大きさを、分相の結果生じ得る不均一の大きさの数倍位にえらべば、各立方体は組成の点ではたがいに同等である。

前報で論じたように、配位座標内において立方体が占め得る状態は自由エネルギーの極小あるいはエネルギー準位 L_1, L_2, \dots に対応する。各準位に存在する立方体の数をそれぞれ n_1, n_2, \dots とすれば、ガラスの状態

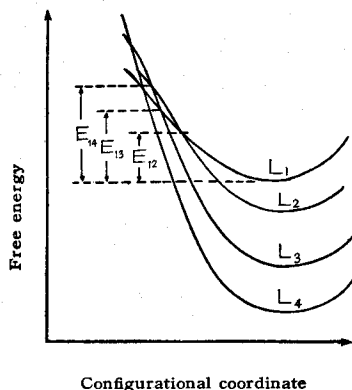


Fig. 7 Reaction model to explain the density phenomena of some borosilicate glasses. (Briefly speaking,) L_1, L_2, L_3 and L_4 correspond to the energy levels of quenched state, compacted state by atomic rearrangement and segregated states by heat treatments at relatively low and high temperatures.

は n_1, \dots によって定まる。立方体が L_i から L_j へ転移するのに必要な活性化エネルギーを E_{ij} と置く。

Fig. 7 のように準位を高い方から順に L_1, L_2, L_3 および L_4 とする。十分高温では n は L_1 に集中するから、簡単に言えば、 L_1 は高温におけるガラスの状態、たとえば解離したイオンからなる状態⁹⁾ に対応する。 $L_1 \rightarrow L_2$ なる転移は硼珪酸ガラス以外のガラスにも見られるような構造緊密化に対応し、密度増大を起す。 L_3 は比較的低温における熱処理で分相した状態、 L_4 は高温で分相した状態にそれぞれ対応すると考える。 L_3 と L_4 との区別は具体的にはたとえば、分相の結果生じた不均一の大きさ⁹⁾ によるものであり、また $L_1, L_2 \rightarrow L_3, L_4$ なる転移によっては密度が減少すると仮定する。

毛利ら⁹⁾の実験結果によれば $E_{12} < E_{13}, E_{14}$ である。また $L_1 \rightarrow L_4$ の転移は $L_1 \rightarrow L_3$ よりも高温で生ずるから $E_{14} > E_{13}$ とおくべきである。

第1に急冷ガラスを一定温度に保持した場合を考える。保持温度が転移域以下であれば活性化エネルギーが最も小さい $L_1 \rightarrow L_2$ の転移が起るが、 $L_1 \rightarrow L_3, L_4$ の転移は時定数がいちじるしく長く、8 hr. の観察では $L_1 \rightarrow L_2$ 転移による収縮だけが見られる。転移域以上では $L_1 \rightarrow L_2$ が初期に、ついで $L_1 \rightarrow L_3, L_1 \rightarrow L_4$ が順次長い時定数をもって生ずるから、ガラスは収縮とそれに次ぐ膨張を示すであろう。この場合に膨張過程を解析して求めた実験的活性化エネルギーは E_{13} と E_{14} とのある中間の値に相当すると予想される。

第2に熱履歴の影響を考える。比較的低温で予備処理をすると L_1, L_2, L_3 の間における局所的平衡は実現するが、 E_{14} 等が大きいと L_4 をも含めた全体的

平衡は短時間内には達成されない。しかしこのように処理された試料を改めて高温に持ちこすと $L_1 \rightarrow L_4$ 等の転移確率も大きくなるため、速やかに新しい温度に対応する平衡状態に近づくから、初期を除けば予備処理の影響が見られないこととなる。逆に比較的高温で処理して L_1, \dots, L_4 間の全体的平衡状態を実現した試料を低温に持ちこしたとすれば、低温では $L_4 \rightarrow L_1$ 等の転移確率が小さいため L_1, L_2, L_3 間の新しい局部的平衡状態は速やかに実現するが、 L_4 を含めた全体的平衡状態は短時間内では達成されず、予備処理の影響が残存することとなる。

第3に、さらに高い温度たとえば軟化点附近での処理の影響を考える。十分高い温度に対応する平衡状態は、 n が大部分最高準位 L_1 に集中した状態である。引放しのガラスとこのような試料との差はたかだか、前者においては n_4 が0に近いのに対し、後者には n_4 がこれより僅か多く存在するというに過ぎない。したがって両者の密度変化特性は類似するが、 n_4 の差のため後者は前者より僅か膨張した状態にあるであろう。

これらの考察は III, IV における実験結果と一致する。

最後に、ガラス内においては原子間距離の再調整²⁾、分相により生じた2相間における Na^+ イオンの再配置¹⁾ というような、活性化エネルギーの低い転移機構が存在すると考えられるから、 L_1, \dots, L_4 に対してそれぞれ近接した準位 L_1', \dots, L_4' があると仮定するのが適当である。そうして $Li \rightleftharpoons Li'$ という転移が熱的余効、式(1)右辺第1項で表わされる急速な密度変化、あるいは Douglas ら¹⁾ により観察された異常現象の原因になるのであろう。

結 び

2種類の珪酸ガラスを試料として、引放しでなまされていないガラスおよび各温度で予備処理したガラスを、一定温度に保持して密度変化を測定した。予備処理および測定の温度は 475°C ないし 650°C の範囲であった。密度変化は数個の収縮および膨張機構が重

なったものと考えられた。

比較的低温度での処理による密度変化の影響は、高温に再保持した場合には短時間で消滅した。逆に高温での予備処理の影響の一部は、低温での8hr.程度の加熱によっては消えないで残った。

種々の熱履歴を持つガラスの熱膨張曲線の相互の関係は複雑なように見えたが、上記の結果を参照して理解できた。また熱的余効による密度変化も測定した。

上記の現象を説明するための反応モデルとして、急冷状態に対応するエネルギー準位 L_1 、なましによって緊密化した状態に対応する L_2 、比較的低温度および高温での熱処理により分相した状態にそれぞれ対応する L_3, L_4 からなるものを導入し考察した。さらにこれらの準位が、それぞれ近接した2個あるいはそれ以上の細別された準位からなるものと考えて熱的余効等の現象を説明した。

上述のモデルが、他の一般の珪酸ガラスに対してどの程度よく適用され、またどのような補正が必要であるかについては、さらに詳しい研究が必要であろう。

引用文献

- 1) R.W. Douglas, G.A. Jones. *J. Soc. Glass Tech.*, **32** [149] 309 (1948)
- 2) Y. Mori, K. Eguchi. *Proc. 4th Intern. Congress on Glass*, 237 (1956)
- 3) A.Q. Tool. *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** [7] 177 (1948)
- 4) 田村. 大阪工試報, No. 299 (1953)
- 5) 安部. 窯協, **58** [654] 421 (1950); **59** [658] 150 (1951); **59** [664] 474 (1951); *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [11] 284 (1952)
- 6) T. Moriya. *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **B** No. 2 47 (1955)
- 7) H.N. Ritland, H.E. Hagy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [12] 436 (1957)
- 8) 野明・渡辺外. 電気通信研究所 成果報告, No. 1021 (1957)
- 9) 野明・渡辺外. 電気通信研究所 成果報告, No. 1062 (1957)
- 10) 岸井. 窯協, **66** [5] 117 (1958)
- 11) 岸井. 窯協, **66** [8] 170 (1958)

(11/10/58 受付)