

鉛—カリ—ソーダガラスの熱的余効 による密度変化

加熱によるガラスの密度変化 (第4報)

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 管球工業部)

Thermal After-effect of a Lead Potash Soda Glass

Density Change of Glasses by Heating, Part IV

By Tōru KISHII

(Lamp and Tube Manufacturing Department, Tokyo Shibaura Electric Co.)

The ice-point depression due to thermal after-effect of a thermometer glass reflects upon the fact that the density of a glass quenched from a certain holding temperature is always lower than that of the well annealed specimen even if the holding temperature lies in the region being considerably lower than the transition point.

From the results of the investigations made with lead glasses containing Na_2O , K_2O or both, which presumably show a strong thermal after-effect, the author concluded that the phenomenon is independent of the thermal history of glasses within the limits of experimental errors. Moreover it was found out that the appearance and disappearance of the density change due to the thermal after-effect is reversible if the effects of compacting may be excluded.

The thermal expansion curves of rapidly cooled glasses showed hysteresis phenomena due to the release of the thermal after-effect. Hence the author was able to draw the curves showing the relations between the degree of the release of thermal after-effect and the reheating temperature.

The thermal expansion curves of the samples with various thermal histories, but free from both compaction and thermal after-effects were also obtained. Furthermore, the relation between the density change and the holding temperature were compared for many glasses having considerably different compositions and properties.

I. 実験目的

ある保持温度から急冷されたガラスの密度と、同一温度から徐冷されたガラスの密度とを比べると、たとえ保持温度が転移域以下であっても、前者が後者より小さいことは、ガラス製温度計の余効による氷点降下現象等により知られている¹⁾。ガラスの熱履歴、保持温度が急冷による密度変化の大きさに及ぼす影響、余効によるガラスの膨脹曲線の変化等を知るために、余効が著しいと予期されるところの、Na₂O, K₂O 双方を含む鉛-カリ-ソーダガラスについて実験した。

II. 試料ガラス

Table 1 の P-ガラスを用いた。直径約 2 mm, 長さ約 20 mm の棒を多数作り、すべて 475°C に 15 min 保持した後、室温空气中へ取り出して急冷した。他の B-, Terex, W-ガラスは VIII. における実験に用いた。

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

	P-	B-	Terex	W
SiO ₂	57	67	80	72
B ₂ O ₃	—	—	13	15
PbO	30	—	—	6
CaO	—	11	—	—
MgO	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1	3	2	2
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—
Na ₂ O	12	19	5	5
K ₂ O	—	—	—	—
Na ₂ O / K ₂ O	~1/2	~12	~12	~6
Tg °C	430	500	510	470
Ta °C	437	512	545	517

Tg: transformation point
Ta: annealing point

III. 冷却前の保持温度の影響

試料を数個とり 300°C に 8 hrs 保持した後急冷し、密度が測定誤差範囲 (1×10⁻⁴g/cm³) 内で互に等しいもの 3 個 (A, B, C 試料とする) を選んだ。同様に 325°C, 350°C, 375°C, 400°C でいずれも 8 hrs 加熱した試料をそれぞれ 3 個選んだ。小数例外を除けば同一処理を受けたものは等密度であった。300°C で処理された試料のうち、C は標準として保存し、A, B を 300°C に保った電気炉のアルミニウム製炉心中に 15 min の間保持し、その後 A は急冷、B は炉心中に入れたまま炉電流を切り室温まで徐冷した。室温において C と A, B との間の密度を求めた後、A, B をふたたび 300°C に 15 min 保持し、双方を室温へ急冷した。そうしてまた C と A, B との密度差を測定した。この経過を Fig. 1 最下段の 2 本の折線で示してある。他の温度で処理された試料についても、処理温度と保持温度とを等しくして同様に測定した。A 試料の密度変化を ×印で、B 試料のそれを ●印で Fig. 1 に示した。余効による密度変化は、徐冷、急冷の操作によりほぼ

可逆的に消失、生起している。密度変化の大きさは保持温度とともに増大している。

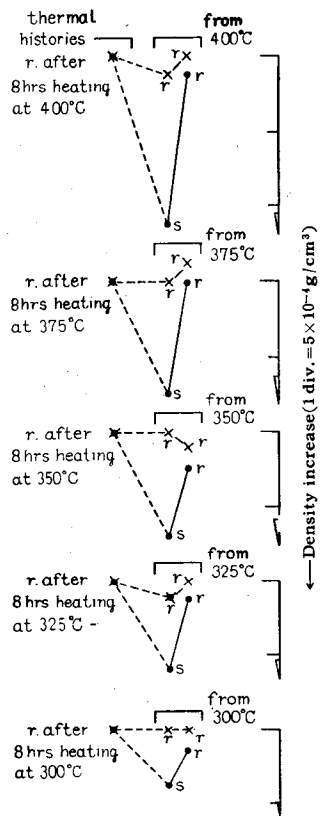
前記の処理温度に 8 hrs 保持した後急冷した D 試料と、徐冷した E 試料との間の密度差を、1 day 後と 14 day 後とにおいて測定したところ、密度差の変化が認められなかったので、標準として用いた C 試料の密度変化も無視できるものと推定された。

IV. 熱履歴の影響

熱履歴の影響を知るために、実験順序を変えて測定した結果を Fig. 2 に示した。たとえば最上段の 2 個の折線により表わさ

れる試料について説明すれば、410°C で 4 hrs 加熱処理した後急冷した等密度の 3 個の試料 A, B, C をえらび、C は標準試料として保存した。まず A (×印), B (●印) を 150°C に 15 min 保持した後 A を急冷 (r), B を徐冷 (s) して、C と A, B との密度差を測定した。次に A, B をふたたび 150°C に 15 min 保持してから双方を徐冷 (s) し、C との密度差を測定した。以上のようにして 150°C 保持の場合の測定を終了した後は、保持温度を 250°C, 350°C, 400°C と順次高くして行き、各保持温度ごとに A 試料は急冷と徐冷、B 試料は徐冷 2 回を行い、その度ごとに C 試料との密度差を測定した。またその他の熱処理を受けた試料、すなわち 350°C, 300°C, 250°C にそれぞれ 4 hrs 加熱処理後急冷された試料、475°C に 15 min 保持後急冷された試料のおのおのについても、保持温度を順次 150°C, 250°C, 350°C, 400°C と変えて全く同じ測定順序で実験した。

予備処理の時間 (4 hrs) が短かく、また加熱を繰返



Successive slow(s) and rapid(r) cooling →

Fig. 1 Outbreaks and disappearances of thermal after effects by repeated slow (s) and rapid (r) cooling. ×: Sample A, ●: Sample B (both relative to Sample C)

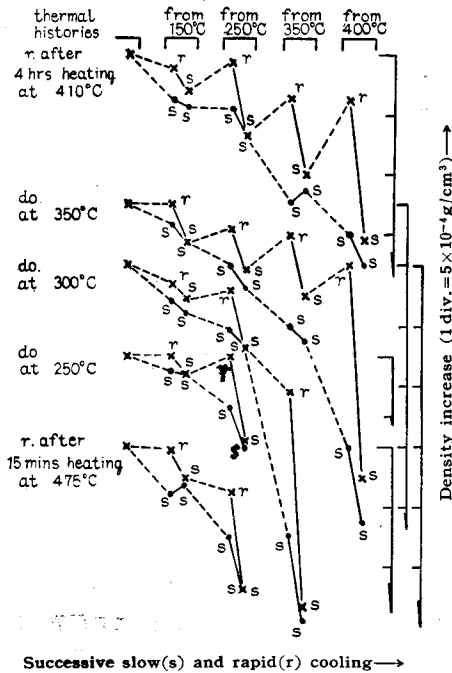


Fig. 2 Similar to Fig. 1 except some modifications in experimental procedures × : Sample A, ● : Sample B (both relative to Sample C)

したので、構造緊密化による密度増大が生じ、特に (処理温度) < (保持温度) のとき著しい。しかし A を急冷し B を徐冷したときの、A, B の密度差と、A, B 双方を徐冷したときの密度差との差を、余効による密度変化の大きさと考えれば、これは保持温度とともに増すが、予備処理温度によらないと見られる (ただし 処理温度 > 保持温度の場合)。

V. 熱膨脹曲線との関係

このように急冷されたガラスは徐冷されたガラスより密度が小さく、またこの密度変化はほぼ可逆的である。したがって急冷試料を、冷却前の保持温度まで再加熱した後徐冷して (温度) - (密度) 曲線をとると履歴曲線をえがくはずで、その結果、加熱時と冷却時とは膨脹係数が異なるであろう。この予想を確めるために実験をした。肉厚約 1 mm, 直径約 10 mm, 長さ約 10 mm の管形試料を作り、475°C から急冷した後、250°C に 8 hrs 保持後急冷した試料 a と徐冷した試料 A とを作った。同様に 300°C 保持後急冷した b と徐冷した B 試料, 350°C 保持後急冷した c と徐冷した C 試料, 400°C 保持後急冷した d と徐冷した D 試料とを、それぞれ作った。これらを処理温度よりも 5°~15°C 低い温度まで加熱後室温まで冷却し、温度上昇および温度下降の途中で適当な 2, 3 の温度に 15 min 以上定温保持し、それぞれ熱膨脹を干渉膨脹計で測定した。膨脹曲線の非直線性と、加熱途中の収縮を明示

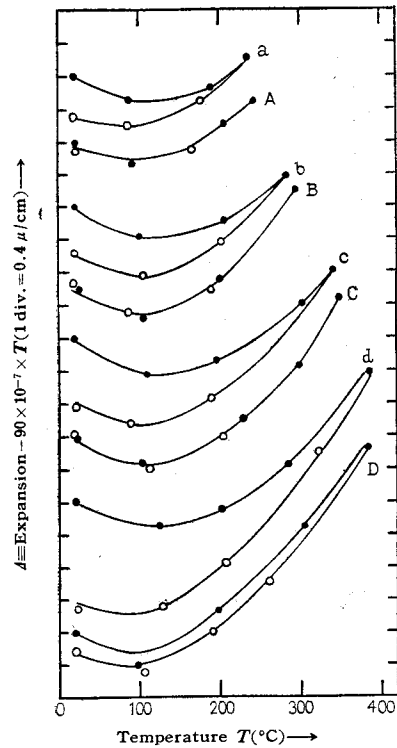


Fig. 3 Thermal expansion curves of samples treated at 250°C (a and A), 300°C (b and B), 350°C (c and C) and 400°C (d and D) for 8 hrs respectively. Samples a, b, c and d were rapidly cooled, and Samples A, B, C and D were slowly cooled after treatments. ● : measured during heating up run. ○ : measured during cooling down run.

するために $A = (\text{膨脹}) - 90 \times 10^{-7} (\text{°C}^{-1}) \times (\text{温度})$ を縦軸にとって Fig. 3 に示した。 $90 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ は膨脹係数の近似値で、A の誤差は $0.1 \mu/\text{cm} = 10^{-5}$ である。あらかじめ徐冷された A, B, C, D 試料の膨脹と収縮は可逆的であった。ただし D 試料は高温まで加熱されたため、構造緊密化の影響がわずか見られる。急冷された a, b, c, d 試料は再加熱による余効回復 (密度増加) を示した。なお急冷された試料は、測定中に干渉縞の方向が変わる場合があり、余効の大きさが部分により異なると推測された。これは急冷の程度を一様にするのが困難だから当然で、測定には試料の輪型の中央を目標点として、各部分の余効の平均を求めようとした。

VI. 加熱による余効の回復

急冷試料において膨脹の履歴曲線の、加熱時、冷却時の 2 分枝の縦軸に沿っての距離変化は、余効回復によるものと考えられる。(温度) - (余効回復) 曲線は Fig. 4 の通りで、余効の原因となった急冷の開始温度により異なる。

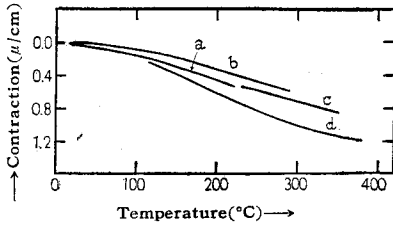


Fig. 4 Relations between temperature and contractions due to release of thermal after-effects which had built up by rapid cooling after 8 hrs heating at a) 250°C, b) 300°C, c) 350°C and d) 400°C respectively.

VII. 熱履歴による膨脹曲線の変化

徐冷された試料の可逆的な膨脹曲線は、余効および構造緊密化の双方の影響を十分小さくした場合のそれと見てよい。4個の徐冷試料 A, B, C, D の膨脹曲線を比較すると Fig. 5 のようになる。処理時間を 8 hrs とすると処理温度が 400°C 付近の場合に密度増加が最大であるが³⁾、膨脹係数の極小は 350°C 付近で処理したものに現われる。

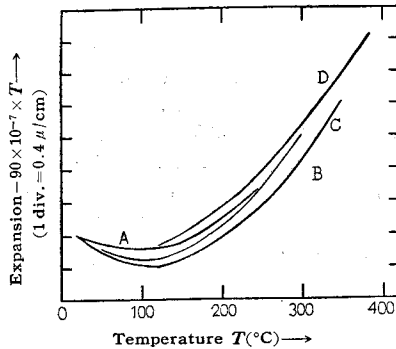


Fig. 5 Comparison between thermal expansion curves of samples treated at A) 250°C, B) 300°C, C) 350°C and D) 400°C for 8 hrs respectively.

VIII. 各種ガラスの余効の比較

Table 1 に掲げたような B-ガラス, Terex ガラス, W-ガラスについて、引き放しで急冷された状態にある試料を一定温度に 4 hrs 保持した後急冷されたものと、同一温度に 4 hrs 保持後徐冷されたものととの密度差を測定し、保持温度との関係を示すと Fig. 6 のようになった。Table 1 と Fig. 6 とを参照すると、余効による密度変化に影響するものは、徐冷点（あるいは転移点）の高低および網目構造修飾酸化物の多少であるように見える。

IX. 余効の原因についての考察

以上の結果から、ガラスは転移域よりかなり低い温度においても、時定数が数 min 程度の速やかな密度

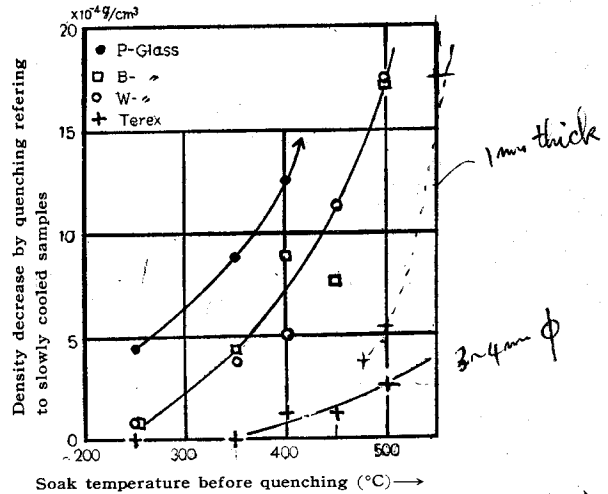


Fig. 6 Comparison of relations between soak temperature and density decrease by quenching for four kinds of glasses.

変化機構を有することがわかった。この現象に対する現象論的説明は前報⁴⁾で与えてあるが、具体的な機構がどのようなものであるかについて推測して見る。第一に、網目構造が Si-O-Si の結合を切断することなく、熱振動により結合角のみを温度とともに僅か変化させて行くこと、そうして結合角の変化に数 min 程度の時間を要し、数 sec 程度の急冷によっては高温の状態が凍結させられることが考えられる。この場合は修飾酸化物、特にアルカリイオンによる網目の切断箇所が多い程、結合角変化による密度変化が大きいのと思われる。第二に、アルカリイオン特に Na⁺ イオンは常温でもガラス中を移動しやすいことが知られているが、高温で熱振動が著しい程高いポテンシャルを持つ網目間隙に存在するイオンの数がまし、その結果体積増大を起すが、このイオンの再配置にやはり数 min 位の時間を要するので余効の原因になるであろう。第三に 2 種のアルカリイオンが混在すると、転移点の低下からもわかるように網目構造を弱めて変形、密度変化を起しやすくすること、網目間隙に存在する 2 種のイオンの再配置⁵⁾ という機構が付け加わること、の原因により余効が著しくなると推測される。

参考文献

- 1) "Jena Glass and its Scientific and Industrial Applications" (1902) Mac Millan and Co.
- 2) H.N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [12] 436 (1957)
- 3) 岸井 貫, 窯協, **65** [740] 201 (1957)
- 4) 岸井 貫, 窯協, **66** [5] 117 (1958)

(4/19/58 受付)