

ガラスの密度変化現象の模型的解析

加熱によるガラスの密度変化 (第3報)

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社管球工業部)

Analyses of Density Phenomena of Glass by a Reaction Model

Density Change of Glass due to Heating (Part 3)

By Tōru KISHII

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

Density changes of glasses in and near their annealing ranges were studied by many investigators. Kanai and Satoh proposed a theory which analyzed change of density with time by introducing the concept of network temperature and the reaction model, but, hereafter, some particular phenomena were observed which could not be explained by their theory and further extension has been needed.

In this paper, this extension is done and it is shown that the density phenomena studied by Daragan or Ritland, or particular ones observed by Suetoshi and Hara, Tsurumi, or by the author, can be analyzed rather quantitatively by introducing some energy levels which can be occupied by glass structures, transitions of states between them and changes of transition probabilities with temperature, and by making suitable assumptions for them.

It is also speculated that secular changes of ice point or thermal after-effects of glass thermometers can be explained with similar concepts and mathematical treatments.

緒 言

加熱によるガラスの密度変化については多くの研究が行われた¹⁾⁻⁶⁾。しかしその原因、機構が確認された例は少なく、多くは推測の範囲を出ないのが現状である。Kanai and Satoh⁷⁾ は密度変化を現象論的理論を導いて解析したが、それ以後この理論そのままでは説明できないような事象が見出されたので⁴⁾⁵⁾、さらに拡張することが望まれる。変化機構を確定するのは困難であるが、たとえば機構の生起確率等が統計力学や速度論に見られるように比較的簡単な式で現わされる可能性が大きいと思われるので、このことを利用してガラスの密度変化を説明する現象論的な模型を作るならば、実験、研究に対する作業仮説として有用である。本報には現在までの実験事実を参照して導入した模型、それから導かれる結論と実験との比較等について報告する。

I. 模 型

1) 以下の例は実験的に正しいことが確定されたわけではないが、考え方を説明する便宜上述べるものである。周知の通り珪酸塩ガラスは Si 原子を中心とし O 原子 4 個を角頂とする SiO_4 4 面体がたがいに角頂を共有して連結し、不規則な空間的網目構造を造っている。硼珪酸ガラスではさらに B 原子を中心とし 3 個の O 原子を頂点とする BO_3 3 角形、4 個の O 原子を頂点とする BO_4 4 面体も網目構造に加わる。これら

の網目構造はたとえば Si-O-Si の結合角を一定に保つ傾向があるのでかなり空隙の多い開放的構造をな

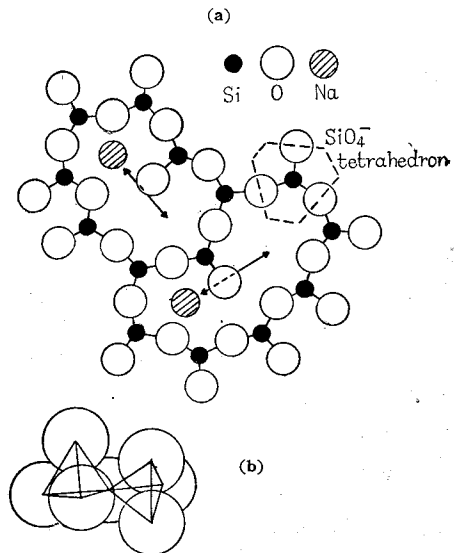


Fig. 1 a) Schematic (2-dimensional) representation of network structure of silicate glass constructed from SiO_4 -tetrahedra and Na-ions. Na-ions can migrate between interstitial spaces of the network.

b) Two SiO_4 -tetrahedra linking together with a common bridging oxygen. Si-ions, not shown in the figure, are at the centres of the tetrahedra.

し、他のガラス構成原子であるアルカリ、アルカリ土族金属のイオンはこの空隙に入り、同時に近くの網目の一部を切断して不飽和酸素（非架橋酸素）を生じさせる (Fig. 1).

ガラス中の Na^+ イオンはイオン半径が小さいために移動し易いことは、ガラスの電導がほとんど Na^+ イオンの移動によることから明らかで、電場がなくても熱的振動にともない空隙から空隙へと移動していると考えられる。しかし Na^+ イオンが移動するには隣りの空隙との間にある網目の通過のために一定の活性化エネルギーが必要であるし、また空隙にいる状態でも Na^+ イオン周囲の状況によってそれが保持するポテンシャルエネルギーの大きさが異なる。このことからガラス中において Na^+ イオンに対するポテンシャル曲面を考えると、空隙においては極小、網目の位置では高い障壁、空隙を連絡する通路は極小間をつなぐ鞍部になっている。空隙におけるポテンシャルはたとえば空隙が狭くて Na^+ イオンが入るために周囲との相互作用が大きくなる場合は高く、このような空隙に Na^+ イオンがあれば構造が広げられて全体の体積は増大するであろう。 Na^+ イオンは熱振動によって十分な活性化エネルギーを得ては空隙間の移動を繰返し、それにともないガラスの体積も変化する。

2) 上例では体積変化と Na^+ イオンの移動とを関係づけて考えたが、実験的に確認されたわけではなくその効果も評価できない。その上 Na^+ イオンを含まない石英ガラスにも体積変化が認められ⁹⁾、網目構造自身の变形、切断とその回復も体積変化の原因になりうるので、これらの機構を一括して取扱うために前の説明を一般化し、次の模型を導入するのが適当である。

3) 巨視的に均質なガラスを十分多数の同一大きさの立方体に分割したと考える。各立方体は小さいけれどもまだある程度の個数の原子を含み、均質ガラスであったからすべての立方体中の原子の総数 N と、各種原子の割合とはいずれもたがいに等しいと考える。各立方体の状態は各原子ごとに3個の位置座標 x, y, z 、計 $3N$ 個（必要あれば運動量も加えた $6N$ 個）の座標を $3N$ 次元の配位座標空間内で与えれば決定する。すなわち立方体の状態は配位座標内の一点で現わせるし、逆に一点をとれば立方体のある状態がこれに対応する。ゆえに座標の各点に対して、それに対応する状態の立方体が有するエネルギーの値を打点すればポテンシャル曲面が画かれる。均質の仮定からすべての立方体を表現するに必要な配位座標と、それに画かれるポテンシャル曲面はすべて同一だから、以下のように1個を代表として用い得る。

ポテンシャル曲面には極小準位 L_1, L_2, \dots が存在し、

各立方体はこれらおよびその小近傍によって代表される状態にあるのが普通で、そうでないのは立方体が熱振動を仲介とする他の立方体との、または自身中での相互作用によって十分な活性化エネルギーを得て、たとえば L_1 に相当する状態から L_2 に相当する状態へ転移している小時間の間だけである。ゆえにガラス中の各立方体はいずれかの極小準位に相当する状態にあり、各準位に相当する状態にある立方体の数 n_1, n_2, \dots を与えるとガラスの巨視的な状態が確定する。

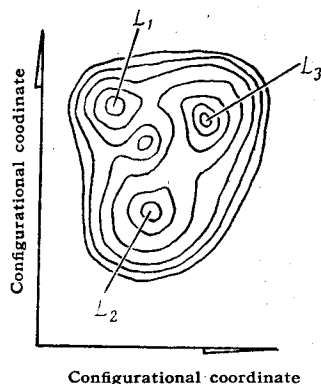


Fig. 2 Equipotential curves of a potential surface on configurational coordinates with some minimums and saddlebacked passes between them.

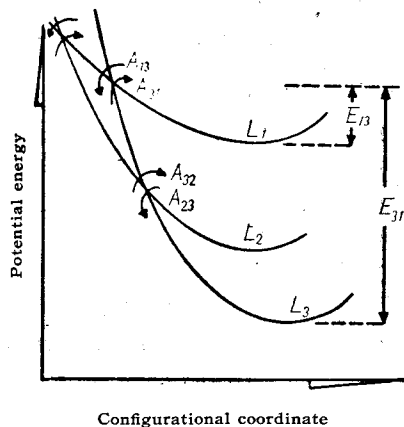


Fig. 3 A simplified representation of a potential surface such as shown in fig. 2

4) Fig. 2 は $3N$ 次元空間の代わりに平面をとり3個の極小を持つポテンシャル曲面を描いたもので、Kanai and Satoh⁷⁾ により仮定された準位模型の拡張と考えられる。これは Fig. 3 のように略記しても実用上差支えない。

5) 実在のガラスの体積変化現象を説明するには Fig. 4 のような模型が必要である。 L_1', L_2', \dots はそれぞれ L_1, L_2, \dots に近接した準位で、 $L_i \leftrightarrow L_i'$ なる転移は必要な活性化エネルギーが低いので低温でも生じし、ガラス温度計の経年的氷点変化¹⁰⁾、熱的余効¹¹⁾、

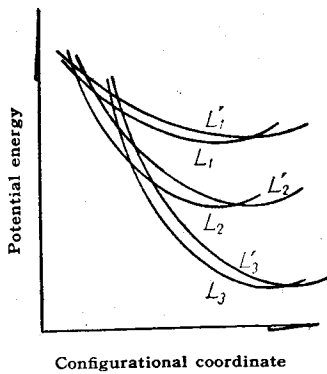


Fig. 4 Potential curves composed of some pairs of levels with similar potential energies and high transition probabilities between them.

比較的低温での体積変化¹⁰⁾の原因になる。高温ではこの転移の平衡が速かに達成するので、特にこの現象の追及を目的とした実験でないと思影響が検知されないことが多い。

II. 運動方程式

1) いずれの立方体も活性化エネルギーを得て L_1, L_2, \dots 相互間を転移しているので n_1, \dots は時間的に変化する。単位時間内に L_i から L_j へ転移するものの数は n_i に比例し転移確率 A_{ij} が定義できると仮定すれば、

$$dn_i/dt = \sum_j A_{ji} n_j - \sum_j A_{ij} n_i \dots \dots \dots (1)$$

したがって t を時間とすれば、

$$dn_1/dt = -(A_{12} + A_{13} + \dots)n_1 + A_{21}n_2 + \dots \text{等}$$

または $D \equiv d/dt$ (演算子) とすれば、

$$\left. \begin{aligned} (D + A_{12} + \dots)n_1 - A_{21}n_2 - \dots &= 0 \\ -A_{12}n_1 + (D + A_{21} + \dots)n_2 - \dots &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

以上においては一応 A がガラスの熱履歴、内部状態等によらない、すなわち n に対して独立だと仮定している。この仮定は転移機構が簡単な場合には第一次近似として成立しているであろうが、複雑な機構、たとえば micro-phase¹¹⁾ の形成、硼珪酸ガラスの分相等¹²⁾⁻¹⁴⁾ による場合には、 A を理論的に導かれるような内部状態の関数として式 (2) に入れなければならない。このような現象に対し本理論をどのように近似を進めるべきか、また改良された理論がどの位実際の現象を説明するかは今後の研究課題としたいと考える。

2) (2) から $n_1 + n_2 + \dots = \text{const.}$ が得られるから、 $n_1 + n_2 + \dots = 1$ とおいても一般性を失わない。また平衡状態では $dn_i/dt = \dots = 0$ であるが、この時すべてが 0 ではない解 n_{1e}, \dots があることも証明できる。

3) (2) は次のようにして解ける。特性方程式

$$\begin{vmatrix} (\lambda + A_{12} + \dots) & -A_{21} \dots \dots \\ -A_{12} & (\lambda + A_{21} + \dots) \dots \dots \\ \dots & \dots \dots \dots \end{vmatrix} = 0 \dots \dots \dots (3)$$

の根を $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ とすれば n はいずれも $e^{\lambda t}$ の一次結合である。ただし少くとも 1 個の λ 、たとえば λ_1 は 0 であることが証明できるから

$$n_i = p_1 + q_1 e^{\lambda_2 t} + r_1 e^{\lambda_3 t} + s_1 e^{\lambda_4 t} + \dots \dots \dots (4)$$

p, q, \dots は常数で初期条件、平衡条件等から定まる。もし (3) が μ 重根 λ_m を持っていれば $e^{\lambda_m t}$ の代わりに、

$(c_{1m} + c_{2m}x + \dots + c_{\mu m}x^{\mu-1})e^{\lambda_m t}$ を入れるべきであるが、特別な場合と考えられるので本報では等根存在の可能性を無視しておく。また λ は一般に負である。

4) A の温度変化を次のように仮定する。

$$A_{ij} = a_{ij} \exp(-E_{ij}/kT) \dots \dots \dots (5)$$

T : 絶対温度, k : ボルツマン定数, E : 活性化エネルギーで a は常数と考える。したがってたとえば $E_{ij} > E_{fg}$ ならば十分低温においては $A_{fg} \gg A_{ij}$ になる。また準位の高さが $L_i > L_j$ ならば $E_{ij} < E_{ji}$ だから低温では $A_{ij} \gg A_{ji}$ となる。転移確率の温度変化としては $A = aT \exp(-\epsilon/kT)$, ϵ : 活性化自由エネルギーの形も考えられるが¹⁰⁾、両式は定性的には同様の事柄を表わし、本報の議論の範囲では E と ϵ との差は数% 位なので簡単な (5) を用いておく。

温度と n_e との関係の 1 例として Fig. 5 a) のような模型を考え、b) のような単純化された A の温度変

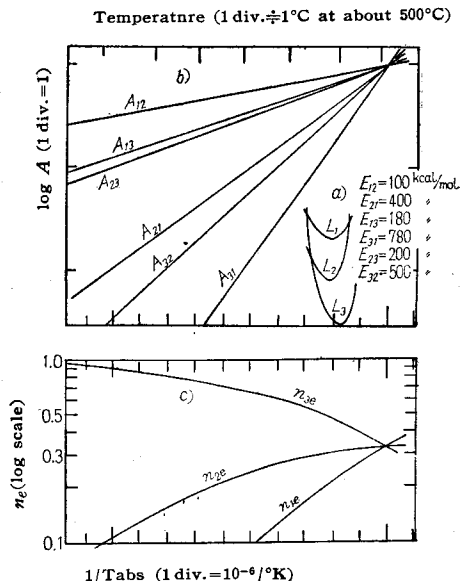


Fig. 5 Examples of a) a model, b) changes of transition probabilities with temperature and c) that of equilibrium concentrations n_e each under considerably simplified assumptions.

化を仮定して計算すると c) のようになる。低温では最低の、高温では最高の準位へ n が集中する。

5) 以上のことから次のように結論される。

a) M 個の準位を仮定するとガラス中では $M(M-1)/2$ 種の転移が生起することになるが、 n は $(M-1)$ 個の指数関数の和として表わされる。

b) これらの指数関数の時定数 $t_r = -1/\lambda$ は一般にはすべての A の函数であるから、特定の転移の t_r とは等しくない。実験によってある時定数が検出されたとしてもガラス中に同じ時定数をもつ転移が生起しているとは見なし得ない。

c) t_r は A のみの函数で、したがって温度が同じならば t_r も同一である。熱履歴の異なる試料について t_r が変わっていたとしても、それは p, q, \dots の変化による見掛上のものである。

実験結果の解析には以上の点に注意を要する。

6) ガラスの体積 V は式 (6) で表わされるとする

$$V = V_1 n_1 + V_2 n_2 + \dots \dots \dots (6)$$

V は $(M-1)$ 個の指数関数の和になる。ガラスの体積変化 ΔV は V より十分小さいから ΔV と密度変化とは直線関係にあり、ともに指数関数の和となるはずである。I. 1) の考察から類推して準位 L_i が低いほど V_i が小さいとするのが妥当と思われる。しかし硼珪酸ガラスの分相現象¹²⁾⁻¹⁴⁾では安定化により体積が増大するから、そのような仮定を用いるべきである。Fig. 5c) を参照すると温度と平衡体積との直線関係は広い温度範囲では成立たないことが予期される。このことは Daragan¹⁵⁾により認められている。

7) I. 5) の仮定にしたがい A_{ii}' , A_i' は他の A_{fg} ($f \neq g$) に比べて大きいと考える。また高い準位ほど自分より低い他の準位への転移確率が大きいとするのが、急冷ガラスの転移域以下の性質の不安定性¹⁶⁾を説明する妥当な仮定であろう。

III. 実験 (Ritland¹⁷⁾) との比較

1) Ritland は 517 : 645 なる硼珪酸クラウンガラスの密度変化を測定した。600°C に保持後急冷して仮

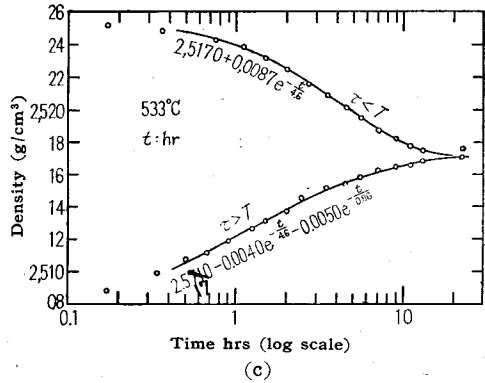
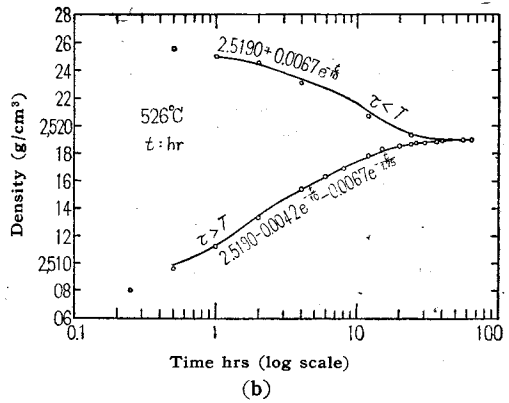
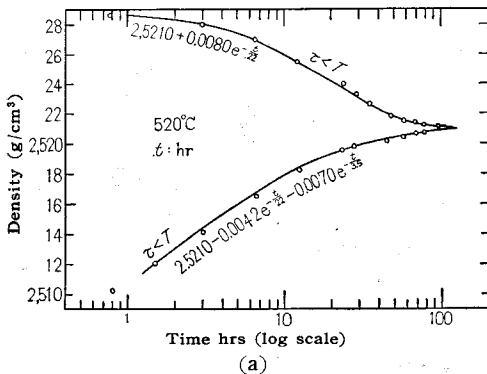


Fig. 6 Changes of densities with time of chilled ($\tau > T$) and fine annealed ($\tau < T$) samples of a borosilicate crown glass at a) 520°C, b) 526°C and c) 533°C. (after Ritland, and curves were calculated by the author)

想温度 τ を十分高くとした試料を、520°C、526°C および 533°C に保持した時の t -(density) 曲線は Fig. 6 の $\tau > T$ と付記された分枝により、また精密徐冷をして τ を低くした試料のそれは $\tau < T$ の分枝により示されるごとくであった。測定値は方眼紙に記入された彼の手稿の複写から読みとって計算と比較した。

2) I. 5) で述べた場合に相当すると考えられる (徐冷点は 555°C である) ので L_1' , 等を省き、 $L_1 > L_2 > L_3$ を考える。 λ を求めると $\lambda_1 = 0, \lambda_2, \lambda_3 = 1/2\{- (A_{21} + A_{23} + A_{12} + A_{31} + A_{32} + A_{13}) \mp \sqrt{(A_{21} + A_{23} + A_{12} - A_{31} - A_{32} - A_{13})^2 - 4(A_{13} - A_{23})(A_{32} - A_{12})}\}$ 複号同順とすれば $e^{\lambda_2 t}$ が時定数の短い項をあらわす。初期条件、平衡条件をあらわす添字をそれぞれ i, e とすると式 (4) の係数は次のようになる。

$$p_1 = n_{1e}, q_1, r_1$$

$$p_2 = n_{2e}, q_2 = -(q_1 + q_3), r_2 = -(r_1 + r_3)$$

$$p_3 = n_{3e}, q_3 = (\lambda_2 + A_{12} + A_{13} + A_{21})q_1 / (A_{31} - A_{21}),$$

$$r_3 = (\lambda_3 + A_{12} + A_{13} + A_{21})r_1 / (A_{31} - A_{21})$$

$$q_1 = \{ (n_{3i} - n_{3e})(A_{31} - A_{21}) - (\lambda_3 + A_{12} + A_{13} + A_{21})(n_{1i} - n_{1e}) \} / (\lambda_2 - \lambda_3)$$

$$r_1 = \{ (n_{3i} - n_{3e})(A_{31} - A_{21}) - (\lambda_2 + A_{12} + A_{13} + A_{21})(n_{1i} - n_{1e}) \} / (\lambda_3 - \lambda_2)$$

3) 以上の結果は見易くないので、II. 4) により $A_{21}, A_{31} \neq 0$ において改めて計算すると $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -(A_{12} + A_{13}), \lambda_3 = -(A_{23} + A_{32}),$ II. 7) の仮定により $|\lambda_2| > |\lambda_3|$ で

$$\begin{aligned} p_1 &= r_1 = 0, q_1 = n_{1i}, \\ p_2 &= n_{2e}, q_2 = Qn_{1i}, r_2 = n_{2i} - n_{2e} - q_2 \\ p_3 &= 1 - p_2, q_3 = -(q_1 + q_2), r_3 = -r_2 \\ Q &= (A_{12} - A_{32}) / (A_{23} + A_{32} - A_{12} - A_{13}) \end{aligned}$$

II. 7) により $0 > Q > -1$ と考えられる。V の時間的变化は

$$\begin{aligned} \Delta V &= n_{1i} \{ (V_1 - V_3) + (V_2 - V_3) Q \} e^{\lambda_2 t} \\ &+ (V_2 - V_3) (n_{2i} - n_{2e} - Qn_{1i}) e^{\lambda_3 t} \end{aligned}$$

となる。また II. 6) により $V_1 > V_2 > V_3$ とする。

4) 十分高い温度 T_H に保持後急冷されたガラスは T_H における状態が凍結され、これが測定温度 T へ加熱した時の初期条件になる。これと T における平衡条件とを Fig. 5c) を参照して考えると n_{1i} は十分大きく、 $n_{2i} > n_{2e}$ となるであろうから ΔV の $e^{\lambda_2 t}$ の係数はともに正で、実際 Fig. 6 の $\tau > T$ の部分は2個の指数関数の和になる。 λ_3 は III. 5) で求めた値で、 λ_2 は図上で求めた。

5) 低温 T_A でなまされた試料では $n_{1i} \neq 0, n_{2i} < n_{2e}$ であるから $e^{\lambda_2 t}$ の項は消え、 $e^{\lambda_3 t}$ の係数は負になる。 λ_3 は次のように計算できる。Ritland は

$$d\tau/dt = \pm Ae^{K_1 T} e^{K_2 \tau} [(\tau - T) + B|\tau - T|^2]$$

なる実験式を導いたが、 $\tau \leq T$ として再計算すると、

$$-d\tau/dt = B(\tau - T)^2$$

となる。 $u \approx 1.04$ だから $u = 1$ とみなすと τ 、したがって密度、体積はいずれも $t_r = 1/B$ の時定数で平衡値に近づく。すなわち $B = -\lambda_3$ である。

6) λ_2, λ_3 と $1/T$ との関係から見掛の活性化エネルギーを求めるとそれぞれ 134 Kcal/mol, 154 Kcal/mol 位になる。たとえば λ_2 については A_{12}, A_{13} のうち大なるもの E が見掛の活性化エネルギーに近いであろう。

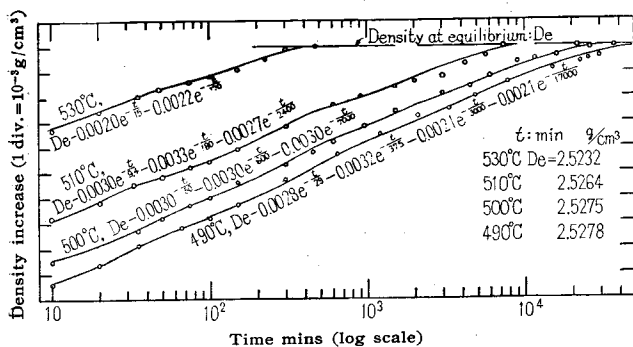


Fig. 7 Changes of density with time in a soda-lime glass (similar to an ordinary plate glass). (after Daragan, and curves were calculated by Condon¹⁵⁾ and the author)

IV. 実験 (Daragan¹¹⁾) との比較

1) Daragan は急冷に近い状態にあるソーダ-石灰ガラス試料を 490°~650°C の温度に保ち密度の時間的变化を測定した (Fig. 7). 550°C 以上では t_r が小さく解析に不適当なので図には省略した。

2) $L_1 > L_2 > L_3 > L_4 > L_5$ を考える。これらの中には互に近接した準位の対があって、これらの間の転移も、測定温度が転移点 550°C よりかなり低い時は長い時定数で生じし、測定にかかっている可能性があるけれども、便宜上低準位から高準位への転移確率が II. 4) の理由で十分小さいとして 0 とおけば $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -(A_{12} + A_{13} + A_{14} + A_{15}), \lambda_3 = -(A_{23} + A_{24} + A_{25}), \lambda_4 = -(A_{34} + A_{35}), \lambda_5 = -A_{45},$ II. 7) の仮定が成立つとすれば $|\lambda_2| > |\lambda_3| > |\lambda_4| > |\lambda_5|$ である。しかし高温では $e^{\lambda_2 t}, e^{\lambda_3 t}$ の項は時定数が小さく測定にかからない。測定値を Condon¹⁵⁾ に倣って解析し Fig. 7 に記入した。見掛の活性化エネルギーは λ_3 : 202 kcal/mol, λ_4 : 152 kcal/mol, λ_5 : 143 kcal/mol 位になる。ただし λ_3 には省略された λ_2 の影響が混入しているかも知れずまた近接準位対の存在を考慮すれば上の結論とはやや異なってくるであろう。見掛の活性化エネルギーは III. 6) で述べたと同様な意味をもつ。

V. 特異な体積変化現象

1) Tool⁹⁾, Kanai and Satoh⁷⁾, Ritland³⁾らが実験的または理論的に導いた式によれば、温度 T_1 に保持されたガラスの性質は T_1 における平衡値へ向って接近することが予期される。しかしこのことと矛盾する一見特異な体積変化現象が見出された。鶴見¹²⁾は急冷されて密度が小さいソーダ-石灰-苦土ガラス試料を 453°C に 1110 min 保持したところ、密度が増加して $T_1 = 488°C$ における平衡密度に等しくなったので、改めて T_1 に保持すると Fig. 8 のような体積変化を示した。末利および原¹⁾, 岸井¹⁹⁾も種々の熱履歴のガラスの t -V 曲線を測定し類似した現象を観察した。これらは Fig. 9 に掲げた曲線群の中のいずれかにより定性的に表現される。

2) Fig. 10 a) のように $L_1 > L_4 > L_2 > L_5$ を考え、 L_1 と L_4, L_2 と L_5 は I. 5) で述べた近接した準位対をなすとする。一般的に取扱うと複雑で結果が見易くないから、やや一般性を失うけれども、 $A_{14} = A_{25}, A_{11} = A_{52}, A_{42} = A_{45} = A_{12} = A_{15}, A_{24} = A_{54} = A_{21} = A_{51},$ とし、それらの温度変化を Fig. 10 b) のように仮定すると、 $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -(2A_{42} + A_{14} + A_{41}), \lambda_3 = -(2A_{24} + A_{14} + A_{41}), \lambda_4 = -2(A_{42} + A_{24}),$ 式 (4) の係数の中以下の議論に必要なものだけを示

すと、

$$\left. \begin{aligned} q_2=q_5=0, r_1=r_4=0, q_4=-q_1, r_5=-r_2, \\ (s_1+s_2)=-s_4-s_5=(A_{42}-A_{24})(A_{14} \\ -A_{41})(\Delta n_1+\Delta n_2)/(A_{14}+A_{41}-2A_{42}) \\ (A_{14}+A_{41}-2A_{24}) \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

$$\Delta n = n_i - n_e$$

V の時間的变化分 ΔV は $v''e^{\lambda_2 t} + v'''e^{\lambda_3 t} + v''''e^{\lambda_4 t}$

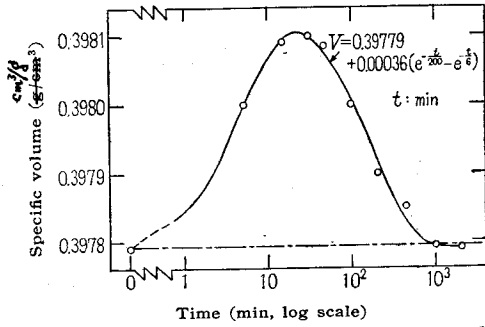
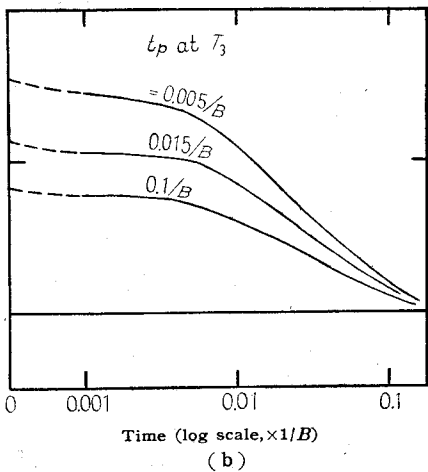
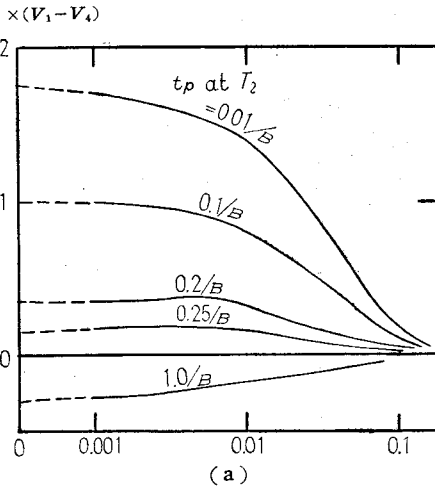


Fig. 8 Density change in a soda-lime glass held at 488°C, after preheating for 1110 mins at 453°C. (after Tsurumi, and curve was calculated by the author)



$\times(V_1 - V_4)$

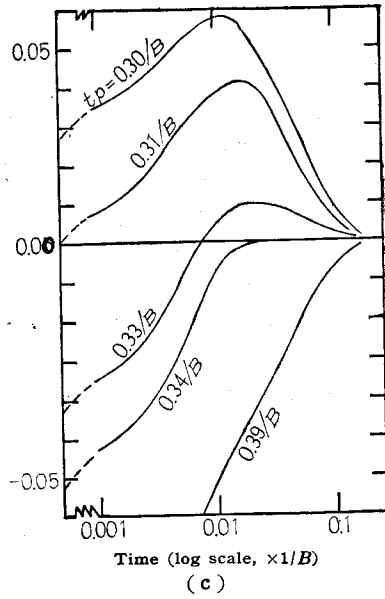


Fig. 9 Time-volume change curves at temperature T_1 of glasses pre-heated a) at $T_2 (<T_1)$ and b) at $T_3 (>T_1)$ for various durations t_p . c) is an enlarged representation of a). All were calculated under assumptions shown in Fig. 10.

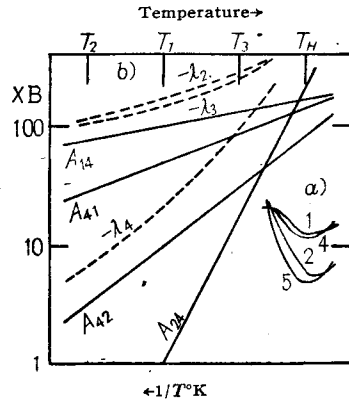


Fig. 10 Assumed model a) and changes of transition probabilities A with temperature b). B is an arbitrary constant with dimension of sec^{-1} .

の形になるが、 $\lambda_2 - \lambda_3$ は λ_2 に比べて小さい (Fig. 10 b)) ので 1 項と 2 項とをまとめておき、さらに便宜上 $(V_1 - V_4) = (V_2 - V_5)$ として見易くすると、

$$\left. \begin{aligned} \Delta V &= (v'' + v''')e^{\lambda_2 t} + v''''e^{\lambda_4 t}, \\ (v'' + v''') &= (V_1 - V_4) \{ (\Delta n_1 + \Delta n_2) - (s_1 + s_2) \} \\ v'''' &= (V_1 - V_4)(s_1 + s_2) + (V_4 - V_5)(\Delta n_1 + \Delta n_2) \end{aligned} \right\}$$

$v''''e^{\lambda_4 t}$ が t_r の長い項である。ガラス試料を高温 T_H に保持した後急冷して T_H での平衡状態を凍結し、次に T_2 または T_3 で種々の時間加熱処理したものを T_1 へ持って来たとする。 T_1 における $(v'' + v''')$

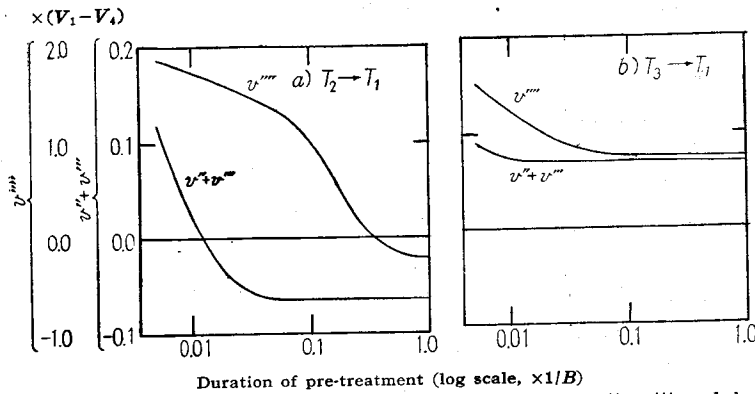


Fig. 11 Changes of magnitudes of λ_2 and λ_3 components, $v''+v'''$, and λ_4 component, v'''' at temperature T_1 with durations of pretreatments at a) T_2 and b) T_3 , cf. Fig. 10.

と v'''' との処理時間による変化を計算すると Fig. 11 となり、それに対応する $t-V$ 曲線は Fig. 9 のようである。ただし $(V_4-V_3)/3=(V_1-V_4)=(V_2-V_3)$ としてある。これにより前記の研究者等の結果と異常現象の生ずる理由が説明される。実際鶴見の結果は2個の指数関数の和としてかなりよく表現できる (Fig. 8).

3) V. 2) の説明を簡単に言い換えると次のようになる。 s_1+s_2 は小さいから無視すれば $(v''+v''') \propto (\Delta n_1+\Delta n_2)$, $v'''' \propto (\Delta n_1+\Delta n_4)$ である。(7) を参照すると $s_1+s_2=0$ ならば, n_1+n_2 は小さい t_r で, n_1+n_4 は大きい t_r で平衡値へ近づくことが判る。そうして $(n_1+n_2)_e$, $(n_1+n_4)_e$ は低温ほど小さいから, Fig. 12 により T_2 または T_3 での処理時間とともに T_1 における $(v''+v''')$, v'''' が変化の様子が理解できる。あるいはまた, L_1 之 L_4 , L_2 之 L_3 の平衡が小さい t_r で, L_1, L_4 之 L_2, L_3 の平衡が大きい t_r で達成され, これらの合成効果が体積変化として観測されることも考えられる。最後の説明は鶴見の議論と同等である。

4) Douglas and Jones⁹⁾ も珪酸ガラスについて上記の研究者の結果と類似した現象を見出している。

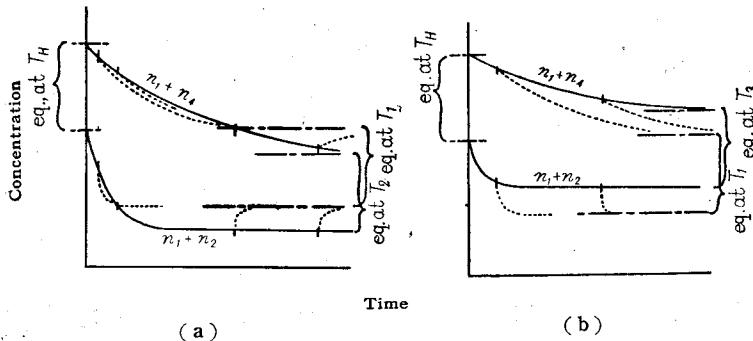


Fig. 12 Changes of concentrations (n_1+n_2) or (n_1+n_4) with time when held at T_1 after pre-heating at a) T_2 ($<T_1$) and b) T_3 ($>T_1$) for various durations.

しかしその体積変化の符号が逆で II. 6 の仮定の範囲では説明できない。恐らく試料が分相を起したためになんらかの他の仮定にしたがう機構が起ったものと思われる。

VI. その他の密度変化現象

以上の外にもガラスの密度変化現象が知られているので, これらにつき簡単に考察, 推測を行って見る。

1) ある種の珪酸ガラスを屈伏温度付近に保った時生ずる分相¹²⁾⁻¹⁴⁾ にともない, 体積変化が生ずる。この変化は II. 1) で注意したようにイオンの移動等を含む複雑な機構によるもので, 本報で第一次近似としてとった仮定が成立せず, 改良の必要があると予期される。しかし分相による体積変化の少くとも初期現象が指数関数で表わされることが知られ¹⁴⁾, 理論の改良により将来もっと十分に説明しうる可能性はある。

2) ガラス製温度計が経年の氷点変化をすることが知られているが, これもガラスの体積変化によるものである。この変化は近接準位間の転移により転移の活性化エネルギーが小さいと考えると, 常温付近でも体積変化が生ずる理由が理解できる。Liberatore and Whitcomb¹⁷⁾ の実験結果を解析すればエネルギー準位の構造, 活性化エネルギー等につき知識が得られるであろう。

3) ガラス製温度計を転移域よりかなり低い温度からでも, 常温まで急冷するとガラス密度が低下し氷点が降下する余効現象¹⁶⁾がある。近接準位対 L_i, L_i' があり, この間の転移確率 $A_{ii'}$ または $A_{i'i}$ の逆数が数 sec~数十 sec 位であるとすれば, 急冷時には測定温度における L_i 之 L_i' の平衡が凍結され, 徐冷時には冷却にともなう新しい平衡状態への転移がいく分か生起するとして, 冷却速度の差による密度変化が説明できる。この時には L_i 之 L_j ($i \neq j$) なる転移はほとんど起らないであろうから, 余効による体積変化は徐冷, 急冷により可逆的に消滅, 生起を繰返すと予想される

総 括

ガラスの密度変化に関する現在までの実験結果を記述するために、ガラスを互に同等で適当な大きさを持つ小立方体の集合と考え、これらが占めるエネルギー準位として $L_1, L_1', L_2, L_2', \dots$ を導入した。 L_i なる準位にある立方体が L_j へ転移する確立 A_{ij} が、ガラスの熱履歴、安定化の程度によらず一定であることを第一次近似として仮定すると、各準位にある立方体の数 n_i は数個の時間 t に関する指数函数的減少の和で表わされ、ガラスの体積は $\sum V_i n_i$ であるとすれば同じく $\sum ve^{\Lambda t}$ の形で表わされる。 Ritland³⁾, Daragan¹⁾, 末利および原⁴⁾, 鶴見⁵⁾ ならびに著者¹⁹⁾ の結果はこの予想を裏付けていると考えられた。 L_i と L_i' は接近した準位であって、 L_i から L_i' なる転移の確率は転移に要する活性化エネルギーが小さいために低温でも比較的大きく、この転移がガラス製温度計の経年的氷点変化、熱的余効、あるいは上述の異常現象⁴⁾⁵⁾¹⁹⁾ の原因になるものと考えられた。

ガラスの密度変化を説明するモデルとして、数個の転移機構がたがいに独立に起るとするのはもっとも考え易いが、これは本報のモデルの特別な場合である。本報で第一次近似として用いた転移確率がガラスの状態によらず一定であるとの仮定は、micro-phase の形成¹¹⁾ 分相現象⁹⁾¹²⁾⁻¹⁴⁾ をもっと厳密に扱うために、仮定を精密にする必要が予期され、これは将来の研究課題としたい。本理論は現象論であって、ガラス転移の微視的な機構を具体的に明示できないのは不満足だが、micro-phase の理論¹¹⁾、硼珪酸ガラスにおける原子集団形成の理論¹²⁾ ならびにこれらの将来の発展によって、この欠点は改善されて行くであろう。

本報について御討論と御助言をして下さった森谷太郎教授をはじめとする東京工大ガラス討論会の方方に謝意を表する。

(1/14/58 受付)

文 献

- 1) B. Daragan, *Glass Ind.*, **33** [2] 69 (1952)
- 2) 嶺, "熱処理によるガラスの密度変化の研究" (1952)
- 3) H.N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [8]: 370 (1954)
- 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) R.W. Douglas, G.A. Jones, *J. Soc. Glass Tech.*, **32** [149] 309 (1948)
- 7) E. Kanai, T. Satoh, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**: [3] 417 (1954)
- 8) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29** [9] 240 (1946)
- 9) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** [7] 177 (1948)
- 10) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" 153 (1941)
- 11) T. Moriya, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **B No.** 2 47 (1955)
- 12) 安部, 窯協, **58** [654] 421 (1950), **59** [658]: 150 (1951), **59** [664] 474 (1951); *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [11] 284 (1952)
- 13) 田村, 大阪工試報, No. 299 (1953)
- 14) Y. Mori, K. Eguchi, *Proc. 4th Intern Congress on Glass*, 237 (1956)
- 15) E.U. Condon, *Glass Ind.*, **33** [6] 307 (1952)
- 16) H. Hovestadt, "Jena Glass", 239 (1902)
- 17) L.C. Liberatore, H.J. Whitcomb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [3] 67 (1952)
- 18) 岸井, 窯協, **65** [740] 201 (1957)
- 19) 岸井, 窯協講演会, (1957) June