

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 25

加熱によるガラスの密度変化

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社管球工業部)

On the Density Change of Glass due to Heating

By Tōru KISHII

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

Contractions or density changes of chilled lead glass samples caused by heating them at constant temperatures in the temperature range from 150° to 500°C, were observed by both interferometric dilatometer and sink-float method for measuring density. By comparing the time-contraction relations at various temperatures with the equations proposed by Tool, Ritland or Kanai and Sato⁵, it was found that these equations did not hold exactly in the abovementioned temperature range which is lower than that examined by the above authors. It was supposed that there must be several mechanisms which cause this density change, and the mechanism which contributes mainly to the density change must be different for different range of temperatures.

緒 言

転移温度域に保持されたガラスの密度が¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 時間と共に変化することは、多くの研究者により認められている。特にガラス製温度計の氷点変化の測定によれば、常温付近でもガラスの密度が変化することが判っている⁵⁾⁶⁾。これらはもちろんガラスの内部構造の変化によるものであるが、この現象に関連して、fictive temperature⁷⁾ (仮想温度) またはnetwork temperature⁸⁾ なる概念を導入して、これが内部構造に対応する量と考へて、密度²⁾¹⁰⁾、屈折率⁹⁾、粘性係数¹¹⁾ 等の性質の温度または時間による変化を記述しようとする理論が提出され、これらの理論が転移温度域における実験結果と比較的よく合致することが示されている。しかしこれらがどの位広い温度範囲に適用出来るかについて明確な説明はされていないようである。本報告は急冷されたガラスが、一定温度に保たれた時に示す密度増加を広い温度範囲で測定し、密度の変化速度を求めて理論と比較し、あわせて密度変化の機構に簡単な考察を加えたものである。

I. 試料 ガラス

試料としたガラスは受信管ステム用鉛ガラス (重量百分率でほぼ SiO₂ 57%, R₂O₃ 1%, K₂O 8%, Na₂O 4%, PbO 30%) で、真空管材料規格 VMS 28(7-1) に規定されたものである。直径約 10 mm, 肉厚約 1 mm の管に引かれてなましを受けていない。密度は 3.05 g/cm³ である。

II. 測定 装置

ガラスの密度変化を測定するには二つの方法を用い

た。すなわち、干渉膨脹計による試料長さの変化測定と浮遊法による密度変化の測定である。

1) 干渉膨脹計による測定 干渉膨脹計は Merritt¹²⁾ により記述されたところの、等厚の干渉縞を観測する型のものを使用した。スペクトル用水銀ランプとカドミウムランプを光源とし、フィルターによって数個のスペクトル線をそれぞれ取出した。これらの線を用いて合致法¹³⁾ を行い、干渉縞の次数を決定することが出来た。試料は、管を長さ約 10 mm に輪切にし、この両端にそれぞれ 3 個の頂点を形成したもので、各頂点の高さを調整すると、試料を 2 枚の干渉面間に挟んだ時、干渉面が互にはぼ平行になり、それらの間に干渉縞が見られた。試料の清浄には注意を払った。試料と干渉板からなる干渉部分は、肉厚のアルミニウム容器に入れられ、これらは電気炉で加熱された。干渉面に設けられた目標点の位置における干渉縞の次数の変化から、試料の膨脹または収縮を算出した。電気炉はサーミスターを用いた温度調節器により ±0.5°C まで一定温度に保たれた。温度測定には白金-白金ロジウム熱電対と低電圧電位差計を用いた。

2) 浮遊法による測定 浮遊法には、重液の温度を 0.05~0.08°C/min の速度で上昇して、試料片がガラス管内の液柱の中央の高さに記した標線を通過する時の温度を求める方法を行った。

試料と、あらかじめ定められた標準試料とが標線を通過する時刻における液温をそれぞれ定めて、この温度差から試料と標準試料との密度差を算出した。重液はメチレンアイオダイド-ベンゼン混合液で、その密度変化は $-2.3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3/\text{°C}$ であった。密度差の測定誤差は $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 以下であった。

III. 密度変化の測定

実験 1: 干渉膨脹計の試料と干渉板とで、干渉部分を炉中に構成した後、炉温を速やかに 100°C に上昇しついで 6 hrs 保持した。これを常温まで放冷してから再び 150°C へ上昇し 6 hrs 保持した。同様に 50°C ごとの温度に各 6 hrs 保持し常温へ放冷することを 400°C に至るまで繰返した。常温と高温に保たれた時の目標点における干渉縞の次数から、温度と熱膨脹との関係と求めると Fig. 1 のようになった。Fig. 1 には、試料の収縮を明瞭にするために縦軸として、(熱膨脹) $-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \times (\text{温度})$ をとった。すなわち $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の膨脹係数をもって可逆的かつ直線的に膨脹や収縮をする試料を仮想し、ガラス試料とこの仮想試料との膨脹差を示したことになる。各温度に保持された時長さの収縮すなわち密度増加が生じ

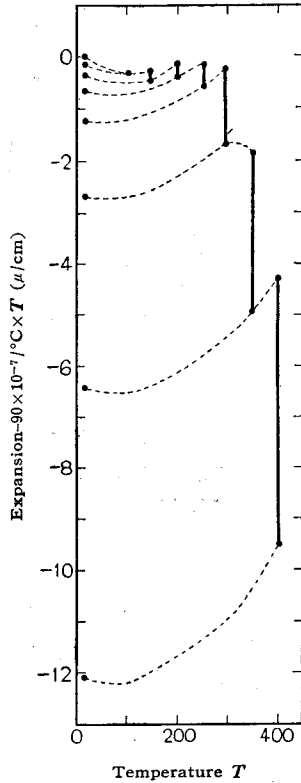
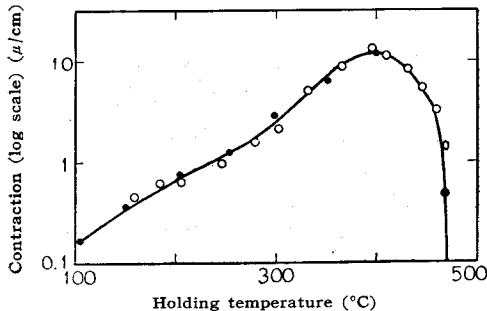


Fig. 1
Contraction of chilled sample during repeated heating cycles



●: repeated heating cycle run (experiment No. 1)
○: separate heating run (experiment No. 2, No. 3)

Fig. 2 Contraction of chilled samples at various holding temperatures

ていること、温度範囲で膨脹係数が変化していることが判る。保持温度と長さの収縮との関係を Fig. 2 黒丸で示した (白丸は実験 2 を参照されたい)。比較的低温の部分における長さの収縮は、転移温度域に近い高

温で生じた収縮量を低温へ外挿したものと見做すことが出来る。

実験 2: 干渉膨脹計の試料と干渉板で干渉部分を構成し、常温で干渉縞の次数を求めた。次に炉温を上昇して一定温度に保った後、干渉部分を速やかに炉中に挿入すると、試料は初め急激な熱膨脹をするが、炉温に達すると熱膨脹は止み、加熱による密度増加のため長さの収縮を示した。干渉部挿入による炉温の乱れは約 10 min 後終了するので、以後時間と試料の収縮との関係を測定していった。6 hrs あるいは 8 hrs の後、炉電流を切り、炉内壁とアルミニウム容器に空気を吹付けて出来るだけ速やかに冷却した。常温まで冷却した後ふたたび干渉縞の次数を求め加熱前の次数と比べて、試料の長さの収縮量を計算した。この場合目標点として円型試料の中心を選び、干渉部分を移動しても目標点に変化しないようにした。時間と試料の収縮との関係を Fig. 3 黒丸で示した。試料挿入の時刻を時間の原点にとってある (白丸については実験 3 で述べる)。また加熱前後における長さの差を Table 1 の第 2 縦列と、Fig. 2 の白丸で示した。

Table 1 Holding Temperature-contraction Relation of Chilled Samples

Column 1 holding temperature °C	Column 2 contraction: data obtained by interferometric dilatometer μ/cm	Column 3 contraction: data obtained by sink float method μ/cm
155.9	0.46 (8 hr)	0.2 ₈ (8 hr)
183.7	0.61 (8 hr)	
207.5	0.62 (8 hr)	0.7 ₈ (8 hr)
246.1	1.01 (6 hr)	
277.9	1.78 (8 hr)	1.4 ₈ (8 hr)
302.5	2.16 (6 hr)	
330.1	5.27 (8 hr)	4.8 ₄ (8 hr)
365.8	9.18 (8 hr)	8.6 ₂ (8 hr)
394.7	12.46 (8 hr)	11.7 ₀ (8 hr)
411.4		11.3 ₀ (7 ¹ / ₃ hr)
430.8		8.2 ₁ (3 ³ / ₄ hr)
445.0		5.2 ₈ (2 ¹ / ₄ hr)
460.0		3.1 ₁ (3 hr)
467.0		1.6 ₂ (3 hr)
490.0		-0.4 ₇ * (2 hr)

*: expansion (density decrease)

実験 3: 炉温を一定に保ちアルミニウム容器中に一端を封じた熔融石英ガラス管を挿入した。あらかじめ密度が互に等しいことを確めた数個の試料小片を準備し、一個を管中に投入した後、さらに例えば 4 hrs 後、6 hrs 後および 7 hrs 後にそれぞれ 1 個ずつ投入しておき、最初の投入から 8 hrs 後に管を引出し先端を氷水中に入れて冷却した。このようにして一定温度で 1 hr, 2 hrs, 4 hrs および 8 hrs 加熱された後急冷された試料が得られるから、これらや、加熱しないで残した試料の相互の密度差を浮遊法で測定した。浮遊法で求めた密度差 ΔD は式 (1) によって長さの変化 $\Delta l/l$ に換算して、Table 1 の第 3 縦列に、また加熱時間と

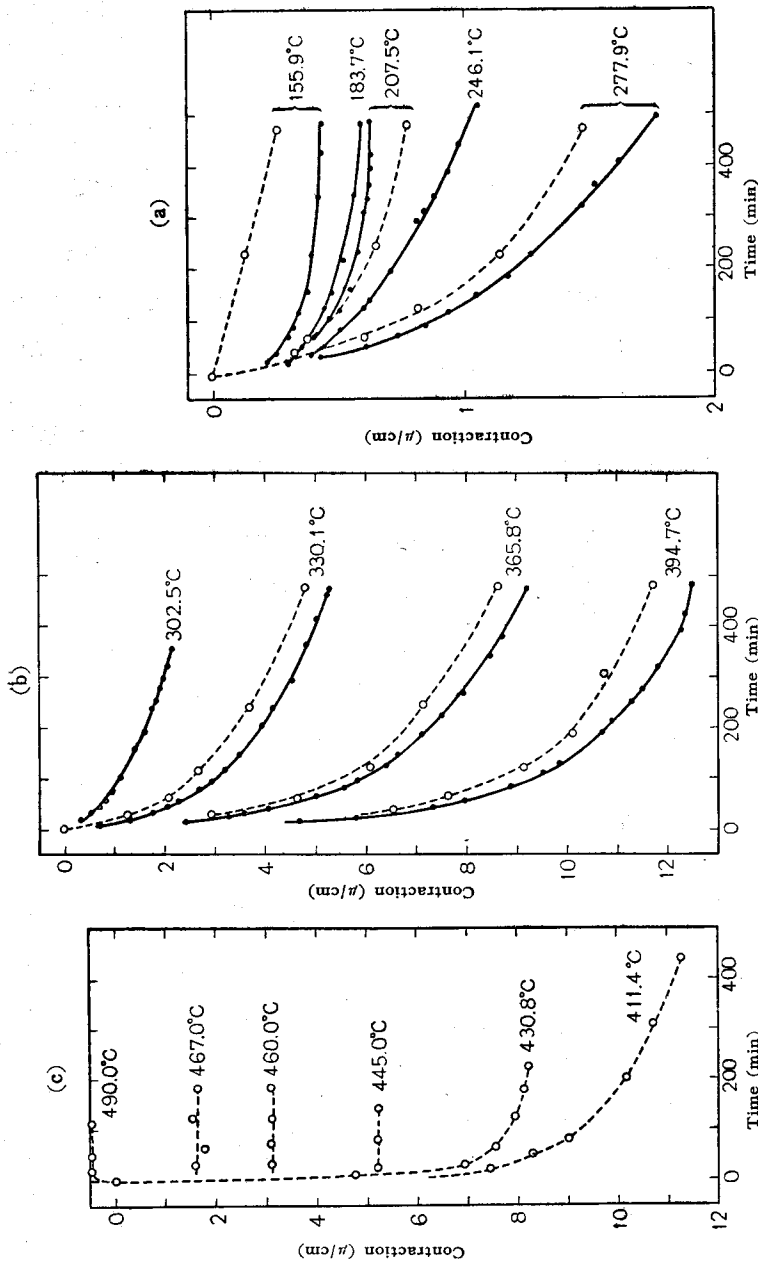


Fig. 3 Contraction of chilled samples due to heating
 ●: data obtained by interferometric dilatometer
 ○: data obtained by sink-float method

の関係を Fig. 3 の白丸で示した。

$$\Delta D/3D = -\Delta l/l \equiv C \dots (1) \quad D: \text{密度} \quad l: \text{長さ}$$

Cは試料が密度を増加し収縮した時正の量になる。

実験3は、干渉膨脹計の測定は高温では試料の粘性流動による誤差が大きくなる点を補い、また低温部で干渉計により観測された長さの収縮が、ガラスの密度増加に対応するものであることを確かめるために行ったものである。

IV. 討 論

Table 1 の第2縦列と第3縦列とを比べると、干渉計で測定した収縮量の方が系統的に大きい。この原因は試料を常温まで冷却する速さが異なることであ

て、例えばガラス製温度計の余効と同様の効果が現われているとして定性的に説明出来る。

Fig. 3 に示した時間と収縮量との関係が、一定の平衡値への簡単な指数函数的漸近でないことはすぐ判る。この関係を検討して見よう。

転移域における密度等の性質の変化を記述するために Tool¹⁷⁾ は fictive temperature の概念を導入し、また Kanai and Sato¹⁸⁾ は network temperature を用い、これらの時間的変化の速度を表わす式を導いた。本報の実験におけるように常温における密度差から求めた収縮量Cと、高温において干渉膨脹計によって観測したCとの関係、またこれらと fictive temperature τ との関係はまだ明瞭に説明されていないけれども、今一応次のように仮定する。

ガラスを急熱または急冷した時、ガラスは膨脹係数 α をもってそれぞれ膨脹または収縮するとし、この α は熱履歴によって変わらず、また説明の便宜上温度範囲にかかわ

らず一定であると考え(この種ガラスについて実測した結果によれば、熱履歴により α は $2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 位変化するし、また Fig. 1 で明らかなように温度範囲により変るのであるが、今この影響を無視しているのである)。また少くとも転移温度域では各温度に対してそれぞれガラスの密度の平衡値が存在し、これに対応して膨脹の平衡値がある。これは Fig. 4 の線 AB で示される。転移域のある温度 T_1 に保たれたガラスはその密度が T_1 における平衡値に達するよう密度変化、すなわち長さの変化 CD を行い平衡点 D に至るであろう。D に達したガラスを急冷すれば膨脹係数 α をもって収縮し、常温では E 点で表わされる状態にあ

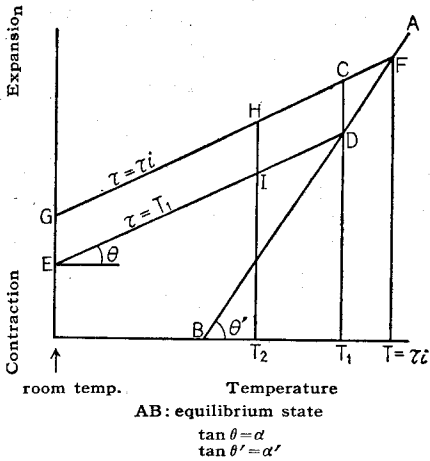


Fig. 4 Schematic explanation of expansion and contraction of glass

る。E点にあるガラスは実際の温度は室温であるが、その内部構造は温度 T_1 における平衡状態における内部構造が凍結されていると考え、その fictive temperature は T_1 に等しいと定義される。

実験3の430°C以上の温度における測定では、それ

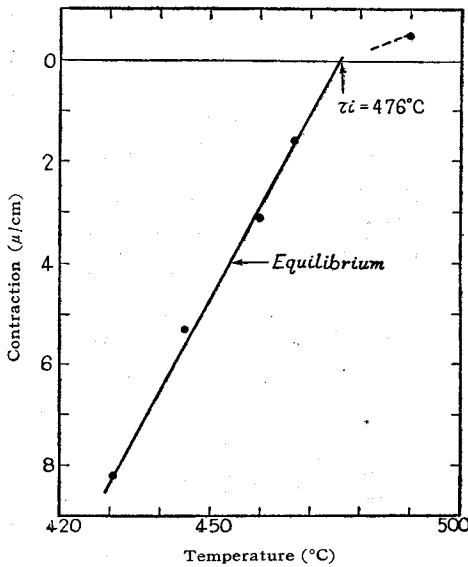


Fig. 5 Holding temperature-equilibrium contraction relation in upper portion of annealing range

ぞれ最も長時間加熱された試料はいずれも平衡密度に達していると思われる。これから求めた保持温度と常温のCとの関係を Fig. 5 に示した。これから加熱される前の試料 ($C=0$) では、その fictive temperature を τ_i とすれば $\tau_i=476^{\circ}\text{C}$ で、常温のCは保持温度によって $-0.18_2 \mu/\text{cm}/^{\circ}\text{C}$ の割合で変ることが判る。故に Fig. 4 の AB 線が表わす膨脹係数を α' とすれば $\alpha' - \alpha = 182 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。

加熱前の試料は、Fig. 4 で $T=\tau_i$ に対する平衡点 F

から急冷されたところの点 G で表わされる状態にある。これを転移温度域より低い温度 T_2 まで急熱しその温度に保持したとすれば、試料は $G \rightarrow H \rightarrow I$ と変化する。HIの部分で収縮する。Iに達した試料を常温まで急冷した時 E になったとすれば、この試料は温度 T_1 での平衡状態を凍結したガラスと同一密度を持っているという意味でやはり $\tau=T_1$ と見做すことが出来る。さらにこの考え方を高温まで拡張すれば、線 EID またはその延長上の点で代表される状態のガラスに対しても $\tau=T_1$ なる値を与えることが出来る。

実験2において、E点の τ は Table 1 第2縦列の値を Fig. 5 と対照して定めることが出来るし、I から E へは十分速やかに冷却されて冷却中に τ が変化しないと仮定すれば、干渉膨脹計によって観測したCに τ を対応させることが出来る。このように τ を定めて、 τ と $\log \left[\frac{d\tau}{dt} \frac{1}{T-\tau} \right] T$: 測定温度, t: 時間 との関係を各測定温度について求めると Fig. 6 のようになる。

Tool²⁾はある温度 T におけるガラスの性質の変化は、ガラスの fictive temperature τ が T に近づくことに

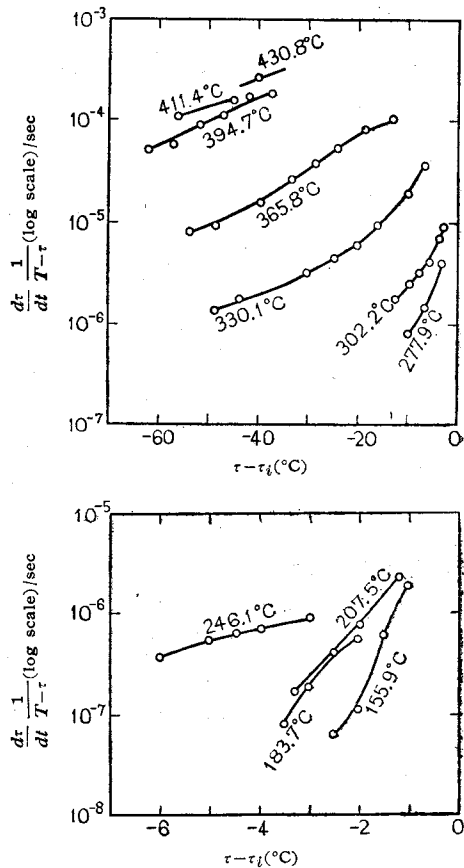


Fig. 6 τ versus $\log \left(\frac{d\tau}{dt} \frac{1}{T-\tau} \right)$ curves for various temperatures [$\tau_i=476^{\circ}\text{C}$]

対応するものとして、 τ の変化速度について次の実験式を提出した。

$$d\tau/dt = A e^{\tau/g} e^{\tau/h}(T-\tau) \dots\dots\dots(2)$$

T : ガラスの温度 τ : fictive temperature
 t : 時間 A, g, h は常数

この式は Tool 自身および他の実験者による測定結果をよく説明することが示された。

Kanai and Sato¹⁾ はガラスの転移機構を考察し、network temperature という概念を導入して

$$d\tau/dt = A(T-\tau)\exp.[(B_1\tau - B_0)/T] \dots\dots(3)$$

τ : network temperature A, B_0, B_1 は常数
 なる式を導き、Daragan¹¹⁾ による密度変化の測定結果を解析した。

Ritland²⁾ は彼が測定したガラスの密度変化に対しては

$$d\tau/dt = \pm A e^{K_1 T} e^{K_2 \tau} [|\tau - T| + B |\tau - T|^2] \dots\dots\dots(4)$$

A, B, K_1, K_2 は常数
 という実験式が成立つことを示した。

これらの式は転移域における実験結果をよく説明するけれども、さらに低温まで外挿しても妥当かどうかを調べて見よう。

実験2と実験3では T は一定である。この時式(2)によれば τ と $\log[d\tau/dt(T-\tau)]$ とは直線関係にあり、Fig. 6 のように Plot すると一定の傾斜の直線群になる。このことは明らかに成立っていない。あるいは式(2)の $e^{\tau/g}$ の項は $e^{-E/\tau}$ τ : 単位 °K の形のものに近い表わしたものであることを考慮しても式(2)は単一の E では満足されない。

式(3)によれば、Fig. 6 の線は直線群となり、そ

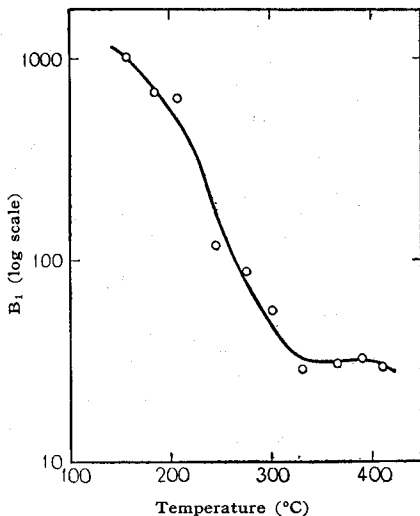


Fig. 7 Variation of constant B_1 with temperature (approximate values calculated assuming that equation (3) is valid)

の傾斜が B_1/T となるはずである。Plot された点がほぼ直線上に並ぶと見做して、 B_1 の概略値を各温度について求めると Fig. 7 のようになり、温度により著しく変っている。

式(4)で、 $\tau > T$ の時には

$$\frac{d}{d\tau} \log \left(\frac{d\tau}{dt} \frac{1}{T-\tau} \right) = K_2 + \frac{B}{1+B(\tau-T)} \dots\dots(5)$$

であって、少くとも $\tau \approx T$ の場合には Fig. 6 の直線の傾斜が、測定温度 T が低いほど小さいことになるが、実際はそうでなく、式(4)もやはり広い温度範囲には適用出来ない。

ガラスの密度変化は、その内部構造がその保持温度において最も安定である状態へ向って変ることが原因と考えられる。構造変化はまた、ガラス構成原子の相互の位置、結合角、原子間距離等の変化によるのである。が、これらはそれぞれ活性化エネルギーおよび振動項の値が異なることは十分考えられる。その場合、低温では活性化エネルギーの低い機構のみが起るし、高温では活性化エネルギーの低い機構は速やかに終結し、活性化エネルギーの高い機構が長時間継続するであろう。したがって、温度とともに構造変化の主因となる機構が異なることになる。すでに Douglas and Jones¹⁾, 末利および原³⁾, 鶴見¹⁾らにより、転移機構の多様性を暗示する異常現象が見出されている。急冷されたガラスの加熱初期には活性化エネルギーの低い機構が急激に起るために、その密度変化を式(2)または(3)で表わそうとすると、初期の変化速度が速過ぎて、補正を要することは Ritland²⁾, 末利・原³⁾により認められた通りである。 τ が十分 T に近くなった後、或は十分なまされて $\tau < T$ となった場合には、ただ一種の変化機構によって密度変化が起ると見做せるから、式(3)またはそれに類似の式(2)が成立するのである。以上は各機構の活性化エネルギーの差が十分大きい場合であるが、実際のガラスでこの通りであるかどうかについては明らかでない。しかし、前述の異常現象はむしろ活性化エネルギーの差が小さく、同一温度においても二つ以上の機構が生じていることを裏付けていると考えられる。この場合には、末利・原³⁾の見解のように、密度変化に対して式(2)または(3)が成立したとしても、それは多種の機構による変化を合成した結果偶然そうなったもので、各機構は必ずしもそれぞれ式(2)または(3)に従うものではないであろう。本実験でも、転移温度域よりも 250°C 以上低い温度でも、密度変化機構が存在し、これは転移域の密度変化から導かれた実験式または理論式には合致しないことが示された。Condon¹³⁾ は Daragan¹⁴⁾ の測定結果を、それぞれ異なる時定数をもって時間とともに指数函数的にそれぞれ平衡値へ接近する多種の転移を仮定して解析したが、この考え方は少くとも定性的

には正しいであろう。

総 括

急冷されたガラスを、 $150^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲の各温度に保持した時の密度変化を測定した。その結果、転移温度域より 250°C 以上低い温度でもかなり速やかな密度変化が起ること、低温での密度変化については、Tool, Ritland, Kanai and Sato^hらにより、転移温度域の密度変化に対して提出された式はあてはまらないことが判った。ガラスの密度変化の原因としては、それぞれ活性化エネルギーが異なるところの多種の機構が考えられ、保持温度によって主因となる機構が異なるものと推定された。(2/12/57 受付)

本実験に対して討論して下さい、東京芝浦電気株式会社マツダ研究所安部俊夫博士に感謝致します。

文 献

- 1) R.W. Douglas and G.A. Jones, *J. Soc. Glasstechnol.*, **32** [149] 309 (1948)
- 2) H.N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [8]

370 (1954)

- 3) 末利, 原, 旭硝子研究報告 **5** [2] 126 (1955)
- 4) 鶴見, 応用物理, **25** [10] 420 (1956)
- 5) N.W. Taylor and B. Noyes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27** [2] 57 (1944)
- 6) L.C. Liberatore and H.J. Whitcomb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [3] 67 (1952)
- 7) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29** [9] 240 (1946)
- 8) E. Kanai and T. Sato^h, *J. Phys. Soc. Japan*, **9** [3] 417 (1954)
- 9) P.W. Collyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** [11] 338 (1947)
- 10) E. Kanai and T. Sato^h, *J. Phys. Soc. Japan*, **10** [11] 1002 (1955)
- 11) H.N. Ritland, *J. Soc. Glasstechnol.*, **39**[187] 99 (1955)
- 12) G.E. Merritt, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **10** [1] 59 (1933)
- 13) C.G. Peters, *Sci. Pap. Bur. Stand.*, **20**, 635 (1926)
- 14) B. Daragan, *Glass Ind.*, **33**[2] 69 (1952)
- 15) E.U. Condon, *Glass Ind.*, **33** [6] 307(1952)