

- (1967).
- 9) S. Chatterji and J.W. Jeffery, *ibid.*, **67**, 171-83(1968).
 - 10) 三島清敬, 窯協, **79**, 287-91 (1971).
 - 11) P.K. Mehta and G. Lesnikoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 210-12 (1971).
 - 12) V.S. Ramachandran and R.F. Feldman, *Cement and Concrete Res.*, **3**, 729-50 (1973).
 - 13) 増田純男, 島田圭子, 小出重明, 窯協, **77**, 336-40 (1969).
 - 14) 大門正機, 近藤連一, セメント技報, **24**, 54-57 (1970).
 - 15) 鈴木一孝, 伊藤祐敏, 津坂和秀, 窯協, **83**, 440-46 (1975).
 - 16) 伊藤祐敏, 坂野史朗, 鈴木一孝, 稲垣道夫, 窯協, **87**, 344-49 (1979).
 - 17) S. Ito, S. Banno, K. Suzuki and M. Inagaki, *Z. Physik. Chem. N.F.*, **105**, 173-78 (1977).

論文・Paper

ケイ酸塩ガラスの粘度ガラス転移点及び ビッカース硬度に対する微量水分の影響

作花 済夫・松下 和正・渡辺 勉・神谷 寛一

(三重大学 工学部 工業化学科)

乾燥窒素中での加熱及び水蒸気の吹き込みによって水含有量がそれぞれ 0.009~0.085 wt% 及び 0.009~0.063 wt% の範囲で変化するソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスを調製した。これらのガラスの低温粘度, 熱膨張係数, ガラス転移点及びビッカース強度を水含有量の関数として測定した。550°C における $\log \eta$ の減少はソーダ石灰シリカガラスでは 0.076 wt% の水含有量の増加に対して, また, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスにおいては 0.054 wt% の水含有量の増加に対して約 1 であった。熱膨張係数については水含有量による系統的な変化は認められなかった。ガラス転移温度は上記の水含有量の増加に対して約 25°C 低下した。ビッカース硬度は水含有量が増すと低下した。すなわち, ソーダ石灰ガラスでは 0.009 wt% の水に対する 480 kg/mm² から 0.085 wt% の水に対する 440 kg/mm² まで低下し, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは 0.009 wt% の水に対する 430 kg/mm² から 0.063 wt% の水に対する 395 kg/mm² まで低下した。これらの性質の変化を水がガラス構造中に弱い切れ目をつくると考えることによって説明した。

(1981 年 2 月 18 日受付)

Effects of Small Amounts of Water on the Viscosity, Glass Transition Temperature and Vickers Hardness of Silicate Glasses

Sumio SAKKA, Kazumasa MATUSITA, Tsutomu WATANABE and
Kanichi KAMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University)
Kamihama-cho, Tsu-shi 514

A soda-lime-silica and an alkali lead silicate glass with varying amounts of water between 0.009 wt% and 0.085 wt% and between 0.009 wt% and 0.063 wt%, respectively, were prepared by heating in dried nitrogen and bubbling water vapor. Low temperature viscosities, thermal expansion coefficients, glass transition temperatures and Vickers hardnesses of these glasses were measured as functions of the water content. The decrease in $\log \eta$ at 550°C was about one for the increase of the water content of 0.76 wt% in the soda-lime-silica glass and of 0.054 wt% in the alkali lead silicate glass. No systematic variation with the water content was observed for the thermal expansion coefficient. The glass transition temperature was lowered by about 25°C for the increase of the water content mentioned above. The Vickers hardness was lowered with increasing water content; it decreased from

480 kg/mm² for 0.009 wt% water to 440 kg/mm² for 0.085 wt% water for the soda-lime-silica glass and from 430 kg/mm² for 0.009 wt% water to 395 kg/mm² for 0.063 wt% water for the alkali lead silicate glass. These changes in properties were explained on the basis of the concept that water produces weak break points in the structure of glass.

[Received February 18, 1981]

Key-words : Silicate glass, Water in glass, Viscosity, Glass transition, Thermal expansion, Vickers hardness

1. 緒 言

ふつうガラスには 0.1 wt% 以下の微量の水分が含まれているが、この程度の水分がガラスの物理的、化学的特性に及ぼす影響を明らかにすることは工業的にガラスを溶融し、使用する場合に極めて重要である。ガラス中の微量の水分の効果については、Scholze らが以前から多くの研究を発表しており¹⁾、比較的最近には Kreidl らの研究がある²⁾。微量の水分は種々の性質に対し影響するが、特に粘度及び関連特性は大きい影響を受ける。Shelby 及び McVay³⁾ はナトリウム三ケイ酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) に約 0.2 mol% の水を含ませると粘度が約 1 桁低下することを示した。Maklad 及び Kreidl⁴⁾ は $15.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 84.5\text{SiO}_2$ 組成のケイ酸塩ガラスにおいて水分含有量が 0.019 wt% から 0.093 wt% に増すとガラス転移点は約 40°C 低下することを示した。Gonzales-Oliver ら⁵⁾ は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスで水分が 0.020 wt% から 0.136 wt% まで増すと約 1 桁粘度が低下することを示した。Fenstermacher ら⁶⁾ は市販のソーダ石灰ガラスに近い組成のガラスでは水分含有量が 0.035 wt% 以下の場合、ガラスの軟化温度は水分 0.1 wt% 当たり 61°C 低下することを示した。

以上の測定結果はあるが、微量の水分についてその量を系統的に変化して粘度及び関連特性に対する水分の影響を系統的に測定した例は少ない。そこで本研究では、市販のケイ酸塩ガラス 2 種、すなわち、ソーダ石灰シリカガラスとアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスを選び、水分量を 0.009 wt% から 0.085 wt% の範囲で変化した試料を作り、低温の粘度、ガラス転移点、ビッカース硬度を測定した。これらの物性値は水の含有量が増加するにつれて低下するが、その理由について考察し、水の作用をアルカリの作用と比較した。著者らは先に⁷⁾ アルカリホウ酸塩ガラスにおいて、アルカリ酸化物を加えると粘度が増加する組成範囲においてもアルカリ酸化物の代わりに水分を加えると粘度が低下すること、そしてこのことは水の作用が必ずしもアルカリの作用と同様でないことを示していることを指摘した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

実験には日本電気硝子製のソーダ石灰シリカガラス、及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスを使用した。組成を表 1 に示す。ガラス片を白金のつぼ中で SiC 発熱体電気炉で 1500°C において 1 時間溶融したものを基準試料とした。

基準試料より水含有量が多いガラスを得るために図 1 に示す装置を用いて融液中に水蒸気をバブリングさせた。先端部を白金シートで被覆したムライト管を白金のつぼ中のガラス融液にそう入し、1400°C で 30 分～4 時間水蒸気を吹き込んだ。流速 1.5 l/min のエアポンプから空気をフラスコ内の沸騰蒸留水中にバブリングするこ

Table 1. Glasses used in the experiment.

	Soda-lime-silica glass (S series)		Alkali lead silicate glass (L series)	
	wt%	mole%	wt%	mole%
Na_2O	15	14.6	7	8.8
K_2O	2	1.3	5	4.1
MgO	3	4.4	—	—
CaO	6	6.4	—	—
PbO	—	—	28	9.7
Al_2O_3	2	1.2	1	0.8
B_2O_3	1	0.8	—	—
SiO_2	71	71.3	59	76.6

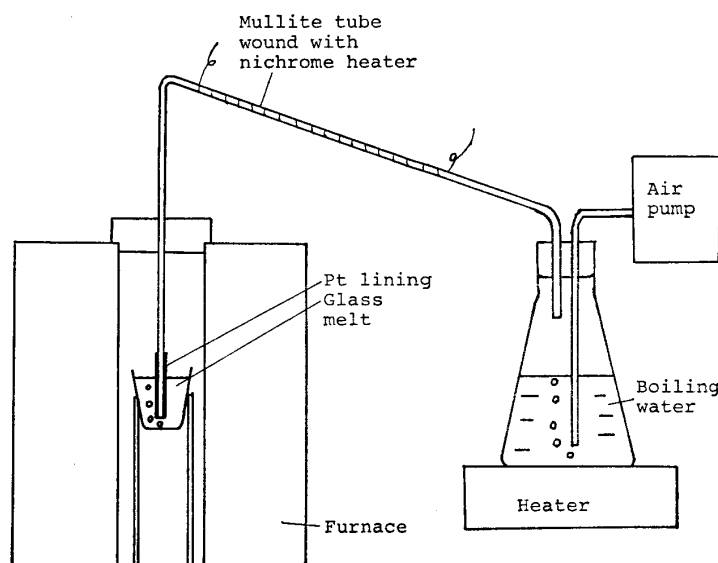


Fig. 1. Apparatus for bubbling water vapor intoglass melt.

とによって水蒸気圧約 660 mmHg, 流速 12 l/min の水蒸気流が得られた。フラスコから電気炉まで水蒸気を送るためのムライト製通気管にはニクロム線ヒーターをつけて水蒸気の凝結を防いだ。バブリング終了時には、融液中に気泡が含まれているが、これを除くため、バブリング終了後 30 分間炉内を水蒸気ふん囲気に保ち、気泡が抜けるのを待つことにした。この処理によりガラスの組成の変化、特にアルカリの蒸発が起こるのではないかとと思われるが、赤外スペクトルのパターンの変化がないことから組成の変化は少なく、また水の影響はそれ以上に著しく大きいと考えられるので、本研究では特に組成の影響は考慮しなかった。

基準試料より水含有量の少ないガラスは融液中に乾燥窒素ガスをバブリングさせて得た。ボンベからの窒素ガス(流速 2 l/min)を塩化カルシウム乾燥管を通して乾燥させ、1400°C で 30 分~4 時間バブリングさせた後、バブリングをやめ、炉内を乾燥窒素ふん囲気に保って 30 分間気泡が抜けるのを待った。

これらのガラスをそれぞれの測定のために加工した。貫入法による粘度の測定のためには 40×40×5 mm の板状に、ファイバー伸長法による粘度の測定のためには直径 0.6 mm, 長さ 80 mm のファイバー状に、熱膨張曲線の測定のためには直径 4 mm, 長さ 20 mm の棒状に、赤外スペクトルの測定のためには 10×30×1 mm の板状に加工した。

2.2 ガラス中の水の定量

ガラス中の水の定量は、赤外線吸収スペクトルに基づいて、Scholze⁸⁾ が用いたのと同様の方法で行った。この方法はアルカリを多量に含むケイ酸塩ガラスに当てはまる方法で、水分含有量が 0.1~0.2 wt% 以下の場合、±0.001 wt% の誤差で水含有量を与えると思われる。このためガラス試料の両面を SiC 粉末で荒ざりして厚さを 1 mm 以下とし、CeO₂ 粉末で鏡面研磨した。130°C で 1 時間加熱した試料表面の付着水を除いたのち 2.5~5 μm の波長範囲で赤外線吸収スペクトルを測定した。測定には日本分光製 IR-G 型の赤外分光光度計を使用した。

ソーダ石灰シリカガラス中の水の量は、Scholze⁸⁾ に習って波数 3500 cm⁻¹ 及び 2800 cm⁻¹ 付近の二つの吸収ピークの吸収係数から、それぞれの吸収の原因となっている水の量を求め、更に、2350 cm⁻¹ の吸収を与える水の量は波数 2800 cm⁻¹ に吸収を与える水の量の約 1/3 と仮定してこれを求め、3 者を合計した。ただし、波数 3500 cm⁻¹ 及び 2800 cm⁻¹ に吸収を与える水の吸光係数は、Scholze⁸⁾ によって 16 Na₂O·10 CaO·74 SiO₂ ガラスについて与えられた値、すなわちそれぞれ 70 l/mol·cm 及び 150 l/mol·cm と仮定した。

アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスの場合もほぼ同様にして水

の量を求めた。ただし、この場合は波数 3450 cm⁻¹ 及び 2750 cm⁻¹ の吸収ピークに基づき、吸収係数は Scholze⁸⁾ によって与えられた一連のケイ酸塩ガラスの吸光係数に等しく、それぞれ 70 l/mol·cm 及び 160 l/mol·cm であると仮定した。また、2380 cm⁻¹ に吸収を与える水の量は波数 2750 cm⁻¹ に吸収を与える水の量の約 1/3 と仮定した。

2.3 粘度の測定

粘度の測定は、10¹⁰~10¹³ ポアズの範囲ではファイバー伸長法^{9),10)}で、それより低粘度側の 10⁷~10¹¹ ポアズの範囲では貫入法^{11),12)}で行った。ファイバー伸長法では、一定温度に保った電気炉にファイバーを入れ、伸びを差動トランスを用いて測定した。測定中炉内温度は、±1°C の範囲で一定に保った。荷重 m (g), ファイバーの長さ l (cm), ファイバーの半径 r (cm) の場合、伸びの速度を dl/dT (cm/s) とすると粘度は次式で求められる。

$$\eta = \frac{mgl}{3 \frac{dl}{dT} \pi r^2} \quad (1)$$

ただし、 g は重力の加速度 (980 cm/s²) である。

貫入法では、種々の荷重 W (g) のもとで一定の深さ (0.812 mm, 用いた装置では 20 目盛) だけ直径 1 mm の貫入棒がガラス板中に貫入するのに要する時間 t (min) を測定した。これを粘度-温度特性が既知の標準ガラス NBS 710 を用いてあらかじめ W をパラメーターとして求めた粘度 η と時間 t の関係を示す検量線に当てはめてガラスの粘度を決めた。

2.4 熱膨張及びガラス転移温度の測定

熱膨張は理学電機製石英示差膨張計を用いて測定した。加熱速度は 5°C/min とした。膨張曲線から、100°~400°C の範囲の平均熱膨張係数を求めた。また、熱膨張曲線のこう配が急に大きくなる点の温度を求めガラス転移温度とした。

3. 実験結果

3.1 ガラス中の水含有量

ソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスの水含有量をそれぞれ表 2 及び表 3 に示す。これらの表には後述の粘度、熱膨張係数、ガラス転移温度、ビッ

Table 2. Water contents, logarithms of viscosity, $\log \eta$ and activation energies for viscous flow, ΔE for the soda-lime-silica glasses.

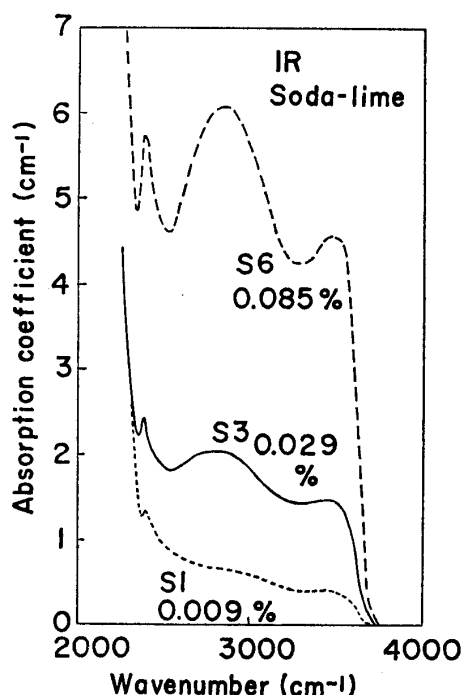
Glass No.	Water content (wt %)	$\log \eta$ (η in poises)				E (kcal/mole)	
		550°C	600°C	650°C	700°C	600°C	700°C
S1	0.009	-	10.43	8.96	7.78	122	93
S2	0.012	12.30	10.40	8.95	7.81	116	95
S3	0.029	11.97	10.10	8.68	7.56	114	94
S4	0.032	11.84	10.07	8.71	7.57	102	95
S5	0.050	11.63	9.92	8.61	7.50	104	93
S6	0.085	11.33	9.63	8.33	7.31	103	80

Table 3. Water contents, logarithms of viscosity and activation energies for viscous flow for the alkali-lead silicate glasses.

Glass No.	Water content (wt %)	log η (η in poises)					ΔE (kcal/mole)	
		450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	600°C	700°C
L1	0.009	12.71	10.82	9.30	8.16	7.26	95	71
L2	0.009	12.65	10.88	9.36	8.18	7.28	94	71
L3	0.018	12.41	10.51	9.06	7.95	7.11	93	69
L4	0.023	12.39	10.55	9.02	7.85	7.00	94	71
L5	0.035	12.18	10.42	8.82	7.80	7.00	93	70
L6	0.048	11.77	10.11	8.86	7.82	6.88	78	72
L7	0.058	11.66	10.14	8.90	7.82	-	76	73
L8	0.063	11.67	10.06	8.80	7.81	-	78	73

カース硬度の値も記してある。表中 S_1, S_2, L_1, L_2 は乾燥窒素中での再溶融, S_3, L_3 は空気中での再溶融, $S_4, S_5, S_6, L_4, L_6, L_7, L_8$ は水蒸気のパブリングによって得られた試料である。表から, このような溶融ふん囲気の変化によって水含有量をソーダ石灰シリカガラスでは 0.009 wt% から 0.085 wt% まで, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは 0.009 wt% から 0.063 wt% まで変化できることが分った。

図 2 及び図 3 はそれぞれソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスについて水の定量に必要な $2000\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の波長範囲の赤外吸収スペクトルを示したものである。ソーダ石灰シリカガラスでは $3500\text{ cm}^{-1}, 2800\text{ cm}^{-1}, 2350\text{ cm}^{-1}$ (図 2), アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは $3450\text{ cm}^{-1}, 2750\text{ cm}^{-1}, 2380\text{ cm}^{-1}$ (図 3) に吸収ピークがあることが分る。それぞれのガラスの三つのピークは高波数側から, 水素結合していない OH 基, 弱く水素結合している OH 基, 強く水素結合している OH 基によるとされている¹⁾。

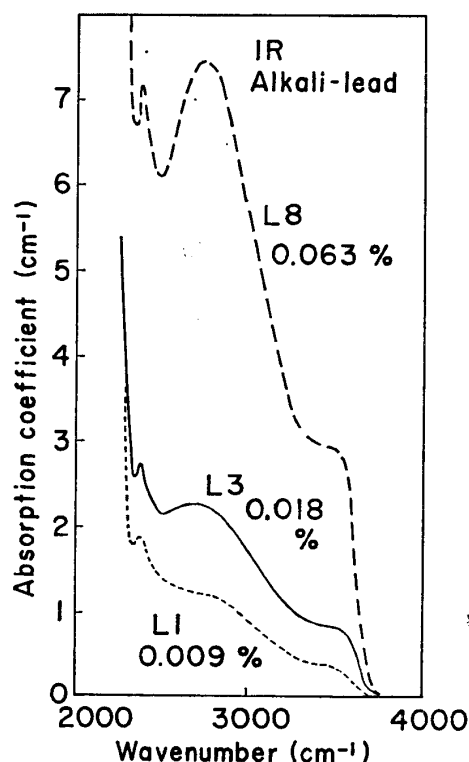
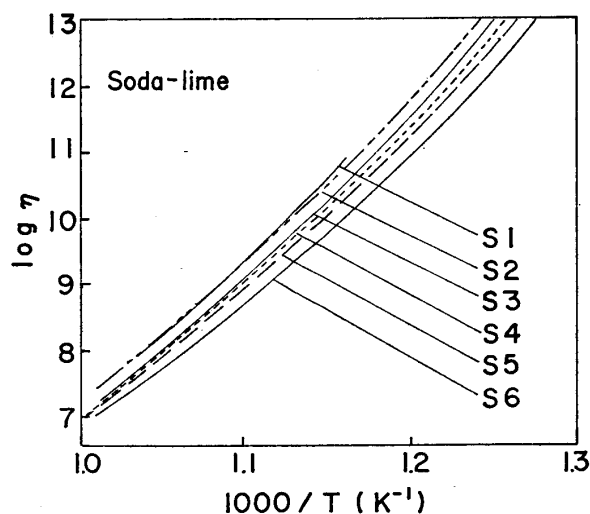
**Fig. 2.** Infrared spectra of soda-lime-silica glasses with different water contents.

3.2 粘 度

図 4 及び図 5 にソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスの粘度の対数 ($\log \eta$) と温度の逆数 ($1/T$) の関係を示す。図から, $\log \eta$ と $1/T$ の関係は直線ではなく, したがって単一のアレニウス型の式では表されないことが分る。

これらの図から求めた一定温度における粘度と水含有量の関係を表 2 及び表 3

に示す。これらの表にはアレニウス型の式が狭い温度範

**Fig. 3.** Infrared spectra of alkali-lead silicate glasses with different water contents.**Fig. 4.** Temperature dependences of the viscosity of soda-lime-silica glasses with different water contents.

囲で成り立つと考えて曲線のこう配から求めた活性化エネルギーも示してある。それぞれのガラスにおいて温度が低い方が活性化エネルギーが大きいことが分る。一定

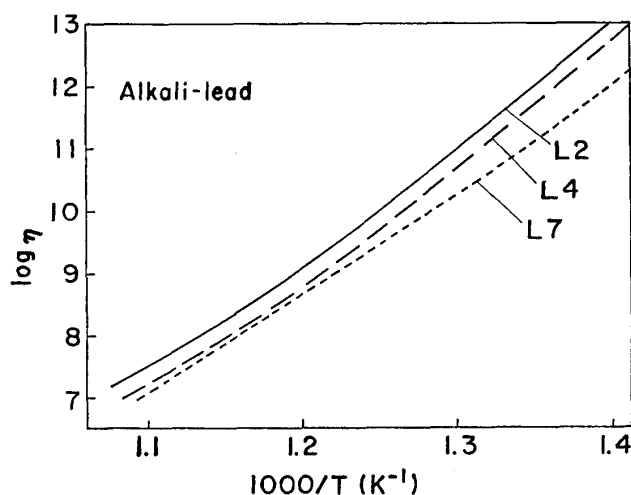
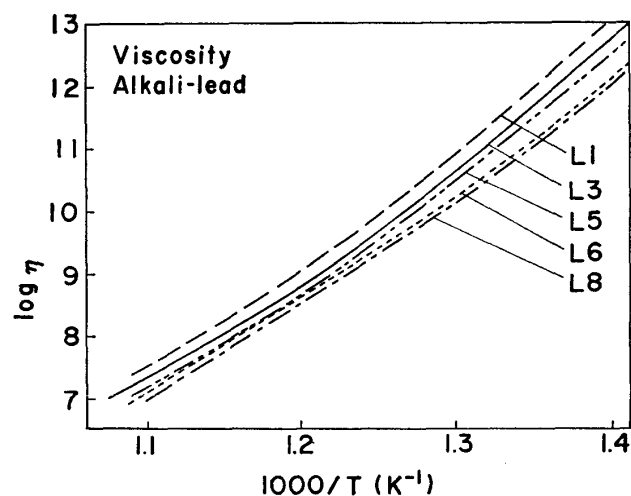


Fig. 5. Temperature dependences of the viscosity of alkali-lead silicate glasses with different water contents.

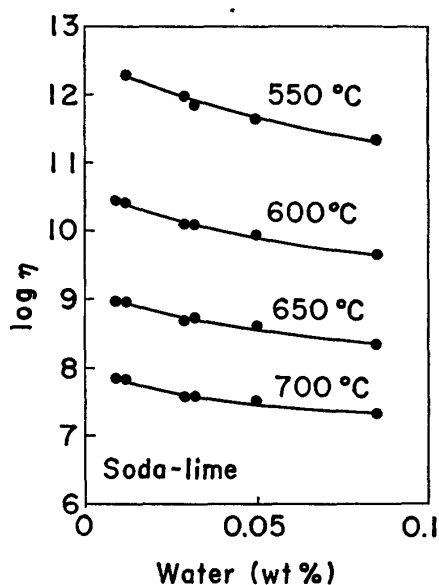


Fig. 6. Log η -water content relationships at constant temperatures for the soda-lime-silica glass.

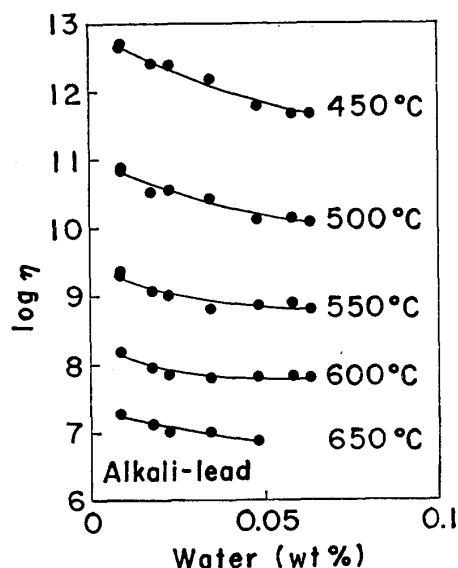


Fig. 7. Log η -water content relationships at constant temperatures for the alkali-lead silicate glass.

温度における粘度の対数を水含有量の関数として示したのが図6及び図7である。温度としてはソーダ石灰シリカガラスでは550°C, 600°C, 650°C, 700°C, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°Cを取り上げた。これらの図から水含有量が増すと粘度が低下すること、しかし水含有量が低いときの方が高いときよりも水含有量の増加による粘度の低下が著しいこと、また、温度が低い方が水含有量の増加による粘度の低下の割合が大きいことが分る。

3.3 熱膨張係数及びガラス転移温度

表4及び表5に熱膨張係数、ガラス転移温度を示す。表中の熱膨張係数を水含有量の関数として図8に示す。表及び図から、熱膨張係数の値はソーダ石灰シリカガラ

Table 4. Thermal expansion coefficients α , glass transition temperatures T_g and Vickers hardnesses H_V of the soda-lime-silica glasses.

Glass No.	α (100-400°C) $\times 10^7$	T_g (°C)	H_V (kg/mm ²)
S1	99.3	531	481
S2	101.1	527	483
S3	102.1	522	468
S4	102.1	517	473
S5	103.0	512	450
S6	101.1	505	433

Table 5. Thermal expansion coefficients, glass transition temperatures and Vickers hardnesses of the alkali-lead silicate glasses.

Glass No.	α (100-400°C) $\times 10^7$	T_g (°C)	H_V (kg/mm ²)
L1	99.3	438	425
L2	98.8	439	429
L3	97.7	434	407
L4	97.1	429	423
L5	101.8	425	409
L6	98.1	424	-
L7	100.5	415	401
L8	102.3	414	394

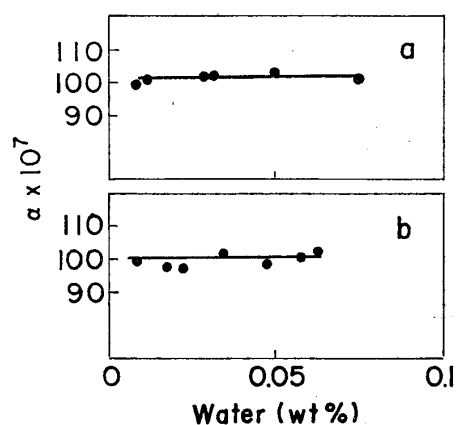


Fig. 8. Thermal expansion coefficient versus water content for the soda-lime-silica glass (a) and the alkali lead silicate glass (b).

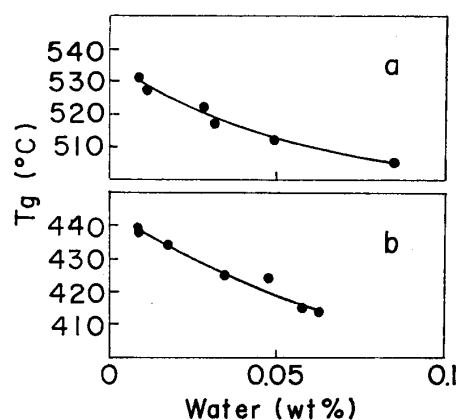


Fig. 9. Glass transition temperature versus water content for the soda-lime-silica glass (a) and the alkali lead silicate glass (b).

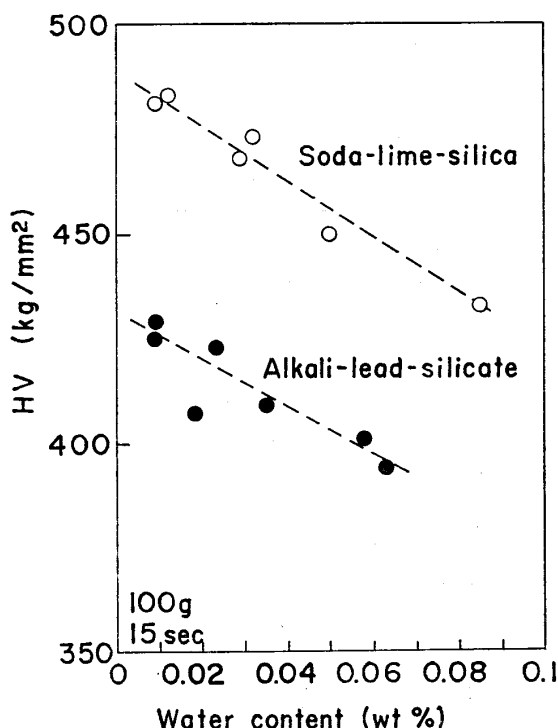


Fig. 10. Dependences of the Vickers hardness with the water content.

スで $99.3 \times 10^{-7} \sim 103.0 \times 10^{-7}$, アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスで $97.7 \times 10^{-7} \sim 102.3 \times 10^{-7}$ の範囲内にあり, いずれのガラスについても水含有量による系統的な変化は認められないことが分る.

図 9 にガラス転移温度 T_g の水含有量による変化を示す. 図から, いずれのガラスにおいても T_g は水含有量が増すにつれて低下することが分る.

3.4 ビッカース硬度

先に示した表 4, 表 5 にビッカース硬度の値も示してある. 図 10 はビッカース硬度の水含有量による変化を示したものである. ソーダ石灰シリカガラスにおいてもアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスにおいてもビッカース硬度が水含有量とともに低下することが分る.

4. 考 察

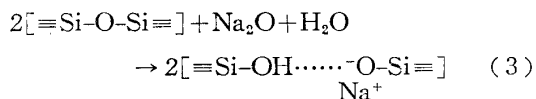
4.1 粘度に対する水の影響

ガラスの粘度は水含有量が増すにつれて低下することが確かめられたが, なぜ水がガラスの粘度を低下させるかについては従来次のように考えられている. Scholze¹³⁾ はケイ酸塩融液中への水の溶解度が水蒸気分圧の平方根 $P_{H_2O}^{1/2}$ に比例することから, 水分子は (2) 式の機構でガラスに溶解すると考えた.



溶解後に変化が起こらなければ低温になってもガラス融液中に (2) 式の右辺のような構造が存在するはずである. Hetherington ら¹⁴⁾ は, シリカガラスへの水の溶解は (2) 式の反応に従い, 右辺のような構造ができて網目が弱められガラスの粘度が低下すると考えた.

(2) 式の右辺のように OH 基が対になっていると水素結合は起こらないはずであるが, アルカリケイ酸塩ガラスでは水によって水素結合が生成することが赤外吸収スペクトルから明らかにされている^{14), 15)}. Pearson ら¹⁶⁾ はアルカリケイ酸塩ガラスでは (2) 式の反応以外に, (3) 式の反応によって OH 基は非架橋酸素と水素結合をしていると考えた.



Shelby と McVay³⁾ は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスの粘度に対する 0.185 mol% までの H_2O の影響を検討し, 既に多数の非架橋酸素による切れ目があることから, 微量の H_2O が著しく粘度を低下させる効果を有することを H_2O による非架橋酸素の生成によって説明するのは無理であると考えた. 彼らは, H^+ は Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ などのアルカリイオンと同様にアルカリケイ酸塩ガラスに少量加えられると混合アルカリ効果を起こすが, H^+ はその効果が極端に大きく, 著しい粘度低下を引き起こすと考えた.

著者らは、粘度に対する混合アルカリ効果¹⁷⁾は必ずしもすべてのガラスにみられるわけではないという事実^{7), 8)}, また, H_2O による粘度の低下は他のアルカリによる粘度の低下よりその程度があまりに大きいという事実を考慮して新しい説明を考えた. すなわち, ガラス構造中にはアルカリによる切れ目, (2) 式及び (3) 式で示される水による切れ目など種々の切れ目があり, いずれもガラスの粘度を低下させるが, 切れ目に弱さの段階があり, 一定温度ではガラスの粘度は切れ目の弱さと切れ目の数によって決まると考えた.

アルカリ酸化物, たとえば Na_2O を SiO_2 ガラスに加えると



の反応によって非架橋酸素に基づく切れ目ができ粘度の著しい低下が起こる. SiO_2 ガラス ($T_g \approx 1200^\circ C$) に Na_2O を加えると T_g は初め極めて著しく低下し¹⁸⁾, 添加する Na_2O の量が 5 mol% までは T_g の低下は $120^\circ C/1 \text{ mol}\%$ Na_2O に達する. しかしその後の Na_2O の添加による T_g の低下の割合は小さく, Na_2O を 20 mol% 含む組成では低下の割合は $3^\circ C/1 \text{ mol}\%$ Na_2O にすぎない. このことは Na^+ イオンはガラスにそれに応じた弱さの切れ目をつくること, ある程度切れ目の数が増すとそれ以上切れ目が増しても効果が小さいことを示している. しかしアルカリの添加の効果が小さいガラス, 例えば本研究で用いたソーダ石灰シリカガラスに H_2O が加えられると約 $110^\circ C/1 \text{ mol}\%$ H_2O の T_g の低下が起こり (表 4), アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは約 $150^\circ C/1 \text{ mol}\%$ H_2O の低下が起こる (表 5) ことが分る. これはアルカリによる切れ目より一段と弱い水による切れ目により粘度が著しく低下する (T_g が低下する) ことを示している. アルカリによる網目の切れ目では, (4) 式に示したように, アルカリはイオンとして一つの非架橋酸素に結合しているが, イオンであるので反対側の非架橋酸素ともある程度の強さの静電的な結合をしているはずである. これに対し, 水の場合は, プロトンは小さいため非架橋酸素の電子雲に近づくか, その中に入って強く結合し電荷を中和するので, 水による切れ目はアルカリによる切れ目より弱いと考えられる. 水素結合があっても (3) 式) 水素結合の結合力は弱いから, やはり水は弱い切れ目をつくると考えられる.

Fenstermacher ら⁶⁾ は市販の容器ガラスにおいて水の添加は軟化点を約 $200^\circ C/1 \text{ mol}\%$ H_2O , F_2 は約 $12^\circ C/1 \text{ mol}\%$ F_2 , アルカリは $3^\circ C/1 \text{ mol}\%$ Na_2O の割合で下げることを示した. このことは既にアルカリによる切れ目を持つガラスに加えられたときに F_2 はより弱い切れ目を新しく作り, 水は更に弱い切れ目を新しく作ることを示している.

図 11 はアルカリを比較的多量に含むガラスの粘度に

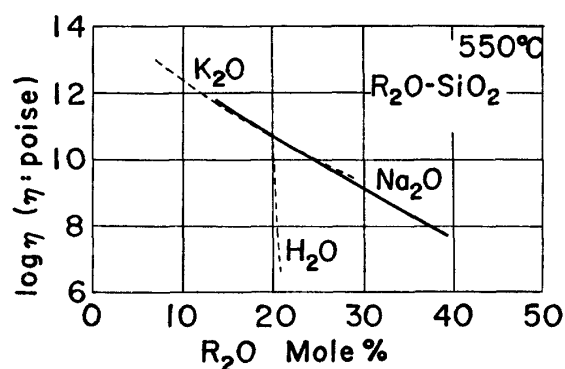


Fig. 11. Comparison of the effects of H_2O and Na_2O in lowering the viscosity of glass melts.

対する水とアルカリの添加の影響を比較したものである. 図には Na_2O-SiO_2 系及び K_2O-SiO_2 系ガラスの $550^\circ C$ における $\log \eta$ のアルカリ含量による変化²⁰⁾が示してある. 図に示す組成範囲ではアルカリの添加による粘度の低下は $\log \eta$ で $0.16/1 \text{ mol}\%$ R_2O で, 1 mol% の R_2O により η は $1/1.5$ に低下することが分る. これに対し, 図の H_2O と記した曲線で示されるように, 水の添加は極めて著しく粘度を低下させる. すなわち $\log \eta$ は 1 mol% H_2O 当たり約 4 低下し, η は 1 mol% の H_2O の添加により約 $1/10,000$ に低下する. H_2O のデータは本研究における 2 種のケイ酸塩ガラスについての測定結果に基づくもので便宜上 H_2O の線に対応する部分の横軸は R_2O の代わりに H_2O の量を表すとした.

なお, 図 6 及び 7 から低温 (高粘度域) における水の粘度低下効果が高温 (低粘度域) におけるよりもいくらか大きいことが分るが, これは, 低温では熱によって生じる網目の切れ目が少ないので水による切れ目の導入の影響が大きいのにに対し, 高温では既に熱によって作られている切れ目がより多いので水の影響がより小さいと考えれば説明することができる.

4.2 ガラス転移点

ガラス転移点は物質の種類, 組成によらずほぼ 10^{18} ポアズの粘度に対応する温度¹⁹⁾で, 過冷却液体を冷却するとき網目あるいは主鎖を構成する原子または原子群が並進運動を起こさなくなる温度と考えられる. したがって水含有量が増して粘度が低下すると粘度 10^{18} ポアズに対応する温度すなわち T_g が低下するのは当然と考えられる.

4.3 ビッカース硬度

ビッカース硬度は水の含有量が増すにつれて減少した. ビッカース硬度の本性については, (1) 室温における粘度であり, T_g 以上の温度での粘度の高いガラスは大きいビッカース硬度を示すとする Douglas の説²¹⁾, (2) 金属の場合と同様ガラスにおいても降伏値を表すとする Ainsworth の説²²⁾, (3) 体積変化に対する抵抗であるとする Neely と Mackenzie の説²³⁾があり, その

本性はまだよく分らない部分もあるが、ガラスに圧子を押つけたときに起こる変化には流動と体積減少の二つがあってその変化の大小関係はガラスの種類及び組成によって著しく変化することから、一つの流動機構をすべてのガラスに一律に当てはめることは無理であると考えられる。いずれにしても、圧子によって加えられる圧力に対する抵抗の大小がビッカース硬度の大小で表されるとすると²³⁾、網目構造中に弱い部分があると抵抗が小さいはずであり、したがって水の添加でビッカース硬度が低下することが理解できる。

5. 総 括

ソーダ石灰シリカガラス及びアルカリ鉛ケイ酸塩ガラスの2種のガラスについて、乾燥窒素中での加熱及び水蒸気のパブリングによってガラス中の水含有量を0.009 wt% から0.085 wt% の範囲で変化させ、粘度、熱膨張係数、ガラス転移温度及びビッカース硬度を測定し次の結果を得た。

(1) 粘度は水含有量が増すにつれて著しく減少した。ソーダ石灰シリカガラスでは0.076 wt% の水分の増加によって $\log \eta$ は550°C で0.97、アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは0.054 wt% の水分の増加によって $\log \eta$ は550°C で1.04 低下した。

(2) 熱膨張係数は水含有量により系統的な変化を示さなかった。

(3) ガラス転移温度は水含有量によって低下した。ソーダ石灰シリカガラスでは0.076 wt% の水分により、アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは0.054 wt% の水分により T_g が約25°C 低下した。

(4) ビッカース硬度は水含有量が増すにつれて減少した。ソーダ石灰シリカガラスでは水含有量が0.009 wt% から0.085 wt% まで変化すると480 kg/mm² から440 kg/mm² まで約40 kg/mm² 減少し、アルカリ鉛ケイ酸塩ガラスでは水含有量が0.009 wt% から0.063 wt% まで変化すると430 kg/mm² から395 kg/mm² まで35 kg/mm² 減少した。

(5) これらの変化が水がガラス構造中に弱い切れ目

をつくると考えることにより説明した。

謝 辞 本研究は 文部省科学研究費特定研究(代表 大石行理教授, 機能材料のトレースキャラクタリゼーション) の援助を受けて行った。深く感謝します。

文 献

- 1) H. Scholze, VIII Intern. Congr. on Glass, Society of Glass Technology, Sheffield, p. 69-83 (1969).
- 2) E.N. Boulos and N.J. Kreidl, *J. Can. Ceram. Soc.*, **41**, 83-90 (1970).
- 3) J.E. Shelby and G.L. McVay, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 439-49 (1976).
- 4) M.S. Maklad and N.J. Kreidl, Proc. IX Intern. Congr. on Glass, Paris, p. 75-100 (1971).
- 5) C.J.R. Gonzales-Oliver, P.S. Johnson and P.F. James, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1159-69 (1979).
- 6) J.E. Fenstermacher, R.C. Lesser and R.J. Ryder, *The Glass Industry*, 518-19 (1965).
- 7) K. Matusita, T. Watanabe, K. Kamiya and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 78-84 (1980).
- 8) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 81-88 (1959).
- 9) ASTM Standards, C-336-54 T, p. 645-50 (1961).
- 10) A. Napolitano and E.G. Hawkins, *J. Res. NBS*, **68A**, 439-48 (1964).
- 11) 功刀雅長, 大田陸夫, 山手 有, 材料, **15**, 567 (1966).
- 12) S. Sakka, K. Kamiya, K. Matusita and T. Okamura, Res. Rep. Fac. Eng., Mie Univ., **1**, 47-58 (1976).
- 13) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 142-52 (1959).
- 14) G. Hetherington, K.H. Jack and J.C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 130-36 (1964).
- 15) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 314-20 (1959).
- 16) A.D. Pearson, G.A. Pasteur and W.R. Northover, *J. Mater. Sci.*, **14**, 869-72 (1979).
- 17) D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 343-72 (1976).
- 18) K. Matusita, S. Sakka and K. Miyanishi, *J. Non-Cryst. Solids*, **17**, 436-39 (1975).
- 19) S. Sakka and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **6**, 145-62 (1971).
- 20) H. Scholze, "Glas", Springer-Verlag, Berlin, New York (1977) p. 131.
- 21) R.W. Douglas, *J. Soc. Glass Tech.*, **42**, 145 (1958).
- 22) L. Ainsworth, *J. Soc. Glass Tech.*, **38**, 479, 501, 536 (1954).
- 23) J. Neely and J.D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.*, **3**, 603 (1968).
- 24) M. Yamane and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **15**, 153-64 (1974).