

## 硝子研究の2—3の問題

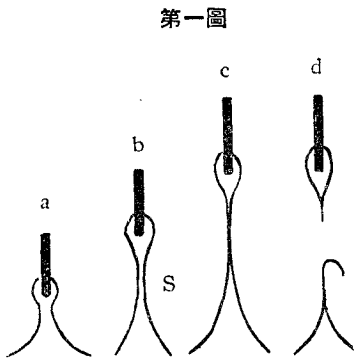
澤井郁太郎

**緒言** 硝子は鐵やアルミニウムと並んで現代に於ける最も重要な材料の一つで、その明るい透明性と特有の輝かしさを極度まで利用することは、我々の近代生活の上に缺く可らざるものとなつて來た。

硝子の用途は實に廣く、従つてその研究も多種多様で、研究報告やその抄録が月々硝子の専門雑誌に滿載されてゐる有様である。此處では、その内から、著者等の研究に關聯する2—3の問題に就いて述べたいと思ふ。

(1) **硝子の粘度の工業的意義** 先づ例を Foucault 式の板硝子製造方法に取つて、硝子の粘度(Viscosity)の工業的意味に就て述べる。硝子窯に熔融せる硝子から、これを直ちに板の形に引き上げようとする考へは、古くからあつた様であるが、實際問題として板硝子は、先づ硝子圓筒を作り之れを切り開き延ばして作つてゐた。それは硝子を引き上げる際に種々の困難があるからであるが、その概念は次の様な實驗から容易に得ることが出来る。

今恒温の室内で硝子を熔融して糸を引くとする。この中に棒を入れて硝子を引き上げると、糸を引き上げる間に第一圖に示す様な變形が起る。即ち始め少しは a の様に



太い糸が付いて上るが、少し引き上げると b の様に上部の S の部分が細くなり、更に引き上げるとこの部分が益々細くなつて(c)、終に d の様に切れてしまふ。これは糸の各斷面には常にその面以下の重量が加はつて、糸は上へ引き上げられると同時に下に向つて引き延されるからである。斯くして直徑が細くなれば單位面積に加はる力は益々大となつて終に糸が切れて終ふ。

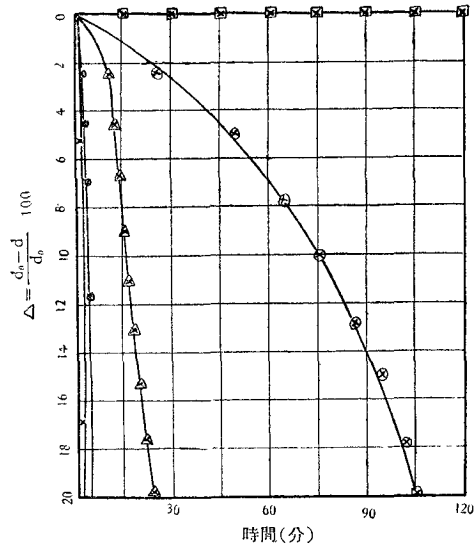
斯の様な現象を支配するものは主として硝子の粘度であるが、硝子の粘度と温度と

は密接な関係がある。第二圖は横軸に時間を 縦軸に直径 減少の比を%で表はして、種々の温度で一定の荷をかけた硝子糸の最上端の直径が、細くなつて行く状態を示したものであるが、圖の様に 900° では非常に速かに細くなるに反し 700° では直径の變化が緩かである。第三圖は一定温度に於ける荷重の影響を示したもので 700° では荷重による差異が少ないに拘らず 750° では荷重の少しの差異が甚しき影響を與へてゐる事が分かる。

然しながら若し糸が引き上げられる間に餘り細くならない様な粘度の高い状態では糸の最下部の運動に強い抵抗があるので、矢張り糸を引くことが出来な。故に所要の直径の糸を所要の長さだけ引き得る道は粘度の低い高温熔融液から糸を引き上げこれを直ちに粘度の高い低温度まで冷却する事によつて達せられるのである。

Foucault 式の機械では此の問題を次の様に解決して居る。第四圖は Foucault 式の principle を示すものであるが、此式では硝子を引き上げる許りでなく、一部押し出す様になつてゐる。今熔融硝子を V なる細長き切り口、を有する容器に入れて下より押し上げ

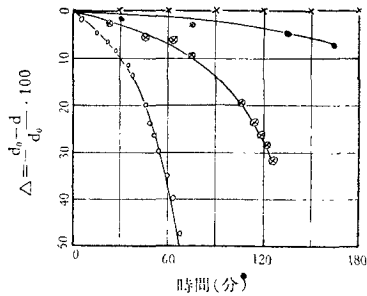
第二圖



$$(m + \frac{M_0}{2}) / \pi \gamma^2 = 93.9 \text{ mg/mm}^2$$

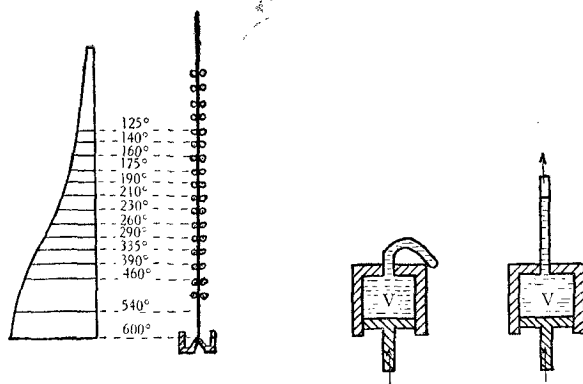
- 700°
- 750°
- △ 800°
- 850°
- × 900°

第三圖



- × 700° 96.1 mg/mm<sup>2</sup>
- 700° 126.6 mg/mm<sup>2</sup>
- 750° 101.6 mg/mm<sup>2</sup>
- 750° 109.4 mg/mm<sup>2</sup>

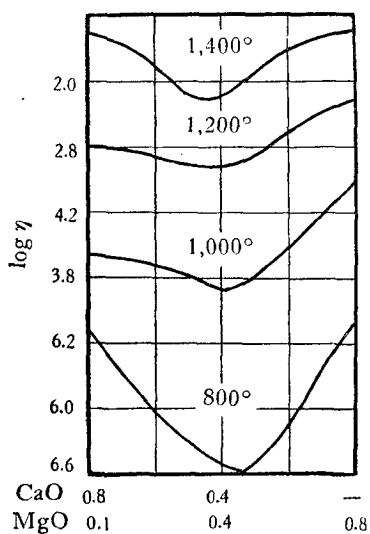
第四圖



ると、切り口に相當した板狀の硝子が出る。此板狀硝子を引き上げる事により下部に働らく抵抗を減じ、或る程度上つた所で變形の起り難い温度まで冷却する様に工夫されてゐる。實際の作業には piston の代りに débiteuse と云ふものを熔融硝子中に入れて、hydrostatic pressure が硝子を押し上げ且つ débiteuse の少し上で硝子の温度が 600° に下る様に設計されてゐる。この様な考へから Foucault の製造装置を見ると、その

如何に巧妙に工夫されてゐるかよく分る。

第五圖



硝子の粘度は以上の様に温度によつても變るが、その組成とも密接な關係がある。1例を English の研究にとれば、例へば第五圖の様に石灰の一部を苦土で置きかへる事により粘度の極小點が表はれ、その影響が温度によつて甚だ異つて居る、此の研究は約 800° まで終つてゐるが、此れ以下の温度で如何なる影響があるか？我々の現在の知識では未だ此の間に答へることが出来ぬ。即ち Turner, English 及び Waschburn 等の硝子の粘度と組成に関する研究は皆比較的高温で終つて居るので、低温の方に尙廣い未知の領域が残されてゐる。

著者等は硝子糸に非常に軽い荷をかけ、高温測長計を用ひてその伸長運動を測り、約750—550°の間の粘度を測ることが出来た、その1例を示すと、第六圖の様に粘度の

double log と温度との関係が直線を以て表はされ、硝子の粘度と温度との関係が比較的低温でも Le-Chatelier の方則によく當てはまる事が確められた。著者等は目下この温度範囲に於ける硝子の粘度と組成との関係を求むる實驗を進めてゐるので、次の機会にはその結果を報告したいと思ふ。勿論現在でも Foucault 式で立派な製品を出してゐる。然し硝子は形のみならず、

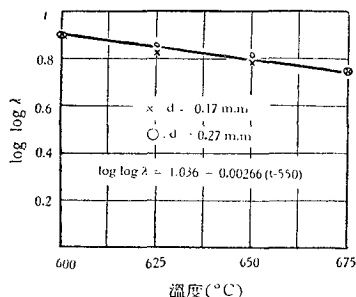
化學的にも耐久性を有する必要がある。Marwedel や又 Springer によれば Foucault 式や colburn 式で製造した硝子は尙化學的にも光學的にも改良の餘地が残されてゐると云ふ。此の等の諸問題を解決し、機械的方法によつて立派な硝子を作ることは、その物理的及び化學的性質の組織的研究によつてのみ達することが出来るものであると思ふ。

(2) 硝子状態の問題 以上は Eitel の所謂工業硝子の問題であるが、我々が日常親しく眼にふれるもので、熔融液から硝子状となつて固化するものは外に澤山ある。例へば、無水硼酸、セレン、Phenolphthalein, Kolophonium, 蔗糖、葡萄糖或は Glycerin の様なもので、此等は固體から將に軟化せんとする温度の附近で共通した一種の特性を表はす。此の見地から硝子は氣態、液態及び固態と區別して、第四の状態として取扱ふ可きものであるとさへ述べてゐる人々もある。

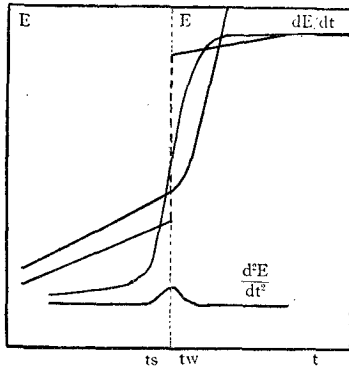
硝子の諸性質が狭い温度の範囲で急に變る事に就て、Tammann は結晶の熔融と比較して次の様に云つてゐる。

第七圖に示す様に、結晶は熔融に際しては、その性質が不連続的の變化をするが、硝子は固態から連続的に高粘度の液態に移る。この變化は連続的ではあるが漸次々々起るものでなく、或る狭い温度範囲内で急激に起るものである。即ち、比容、比熱及び透電恒数の様なものは硝子が軟化する温度以下で、温度の上昇によつて直線的に變化す

第六圖



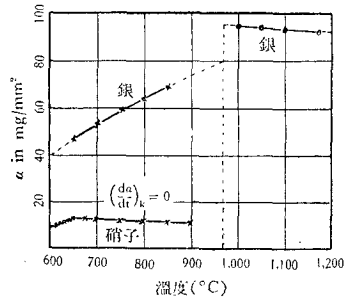
第七圖



る。硝子が軟化して高粘度の液態になつても亦同様であるが、一般に液態となつてからの方が硝子状態の方より變り方が大である。例へば、圖のEなる性質に就て、この温度で  $\frac{dE}{dt}$  が point of inflection を持ち  $\frac{d^2E}{dt^2}$  が極大點を持つて居る現象があつて、これが轉移現象であると云つて居る。この現象は Tammann, Parks, Turner 及び その多くの共同研究者等によつて、或は前述の有機化合物を對象とし、又は工業硝子に就て盛に研究の歩

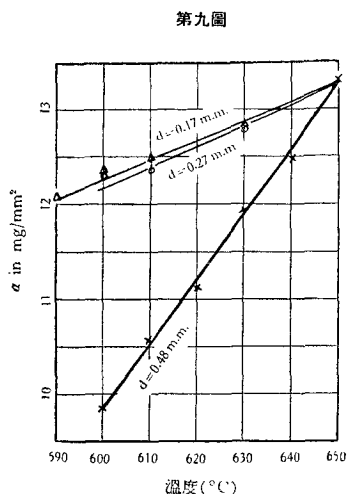
を進められつゝあるが、著者等は液態の内部構造と密接な關係を持つて居る表面張力の温度係数によつて、この轉移現象を窺はんとし、590—900° に於て硝子の表面張力を測つた。この結果と Sauerwald 及び 著者等の測定した銀の表面張力の測定値とを比較すれば、第八圖の様に、金屬の表面張力の曲線を熔融點まで延長したものは不連続であるが、硝子の場合には連続である。けれ共硝子の表面張力の温度係数に於ける特異點は、從來認められた轉移現象と異なり、 $(\frac{d\alpha}{dt})_k = 0$  なる性質をもつてゐる。これに關し著者等は次の様な考へを持つてゐる。即ち表面張力が温度の上昇により大となる温度では、硝子でも金屬でも小さな力に抵抗する性質を持つて居る。故に硝子の場合を例にとれば、表面張力の中に表面に近い分子群の相對的位置の移動が起り、その間に力的一部分が消費され残りの一部のみが測定結果の上に表はれて來る、即ち 金屬の場合には凝固點に於て原子が空間格子の上に並ぶことから不連続が起り、硝子では分子間に連鎖が起る状態の變化が、金屬の場合ほど格段の相違がない間に極大點が表はれると説明して居る。以上の様な意味から、極大點以下に於て表面張力の中に變形を起す力を收縮力と名附けた。

第八圖



この様な考へによると、糸の直径の太いものは收縮力が小であらうと考へられるが、

實驗の結果第九圖に示す様に、同一温度に於て直径の大なるもの、收縮力が小なるもの



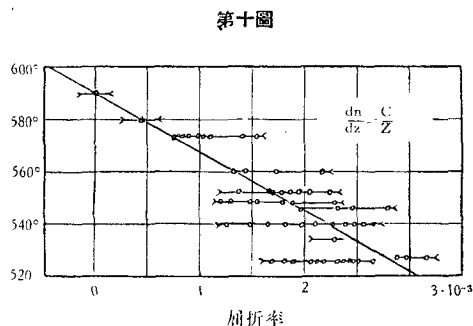
のよりも小である事、及び3直線は極大點なる650°で一點に集ることを確めた。更に著者等は硝子が外力と平衡を保つ力が消失する温度は實驗誤差の範圍で、丁度この極大點に相當することを認めたのである。

若し以上の説明が正しいとすると、Tammannの様に、硝子は所謂轉移點で硝子状態から急激に高粘度の液態に變るものではなく、分子間の距離の増大が始つてから約100°位の間に、漸次液態の方に移るものであると考へねばならぬ。

尙轉移現象はLe-Chatelierによつて700—800°の間にTurner等又阿部氏によつて450°以下にも起ることが認められた。

(3) 硝子状態に於ける平衡の問題 硝子の性質がその熱的履歴 (thermal history) に關すると云ふ問題は、Adams及びWilliamson等によつて、單なる機械的物理的的歪の問題として説明し盡された感があつたが、1928年Stojaroffは脱歪温度以上でも、硝子を一定温度に保てばその屈折率が漸次變化して、温度に關し一定の關係のある一定値に近づく事を確めた。即ち第十圖に示す様に、屈折率の最終の値は温度に對し直線的關係を保つてゐる。最近Bergerはこの現象を更に深く研究し、屈折率の變化が

$\frac{dn}{dz} = \frac{C}{Z}$ なる式で表はし得る事を述べ、Tammannの認めた金屬再結晶の現象と全く同一の關係にある事から、或る一定の温度に相當する硝子状態としての平衡状態が存在する事、及び轉移點以下の温度では硝子の分子が polymerisation 又は association を起して居るであらうと述べて居る。



著者等も先に報告した通り、粘稠性を保つて居る硝子糸の初期運動状態は、硝子の熱的履歴に密接な関係を有するが、定常態となつた後の運動は、熱的履歴に無関係である事を確め、更に初期運動の時間は

(1) 轉移點以上では單なる加熱のみによつても荷をかけても消失するが、

(2) 轉移點以下では温度により夫々遅速はあるけれ共、一度消失した初期運動が再び回復する事を認めた。

著者等はこの現象を、轉移點以下では硝子を構成する分子の大きさが大となると云ふ假説によつて説明し得るものと考えて居る。

以上の様な硝子状態の研究は日下種々の新しい現象が次々に発見されて行き、漸次その基礎が築かれつゝある状態である。やがて、これ等の知識が總合統一されて、無定形固態の物理化學が確立されたあかつきには、必ずや此から多くの重要な工業的應用の途が開拓されるであらう。著者は斯かる日の一日も早く來らむ事を望んで止まぬものである。

終りに著者の硝子及び硝子状態に関する研究は、喜多研究室に於て喜多教授の御援助の下に行はれてゐるものである。謹んで感謝の意を表する。