(V) 送水続行，第二次侵蝕層は更に厚さを増加する。

温度は兩者共 80°C である。水中に於て生ずる龜裂と，乾燥の際生ずる龜裂の相違は前者が層狀であるのに對し，後者は縦龜裂である事である。層狀龜裂の生成により侵蝕速度が急増する事は前報に詳述した。縦龜裂は表面に附着して居た水が消失すると同時に多數生じ，薄膜は小部分に別れ，しかも表面は先に乾燥する爲第 3 圖(III) (説明圖)に圖示した様に歪曲し，遂に脱落する。假令未侵蝕部に猶懸吊してゐても再び水に浸漬すれば直ちに剝落し，水中に流れ去る。(VI)。もし水に連續的に浸漬した儘觀測すれば前報第 2 圖に示した様に層狀龜裂のみ生じ層の厚さが約 300μ 位になる迄は薄膜は剝落する事は無い。

珪酸薄膜の線収縮は，縦龜裂の間隙の幅から推察して，脱落前で大略 5% 程度で可成り大きい。

考 察

侵蝕層に二種の龜裂が生ずる理由に就て考察する。一般に膜の内部に生ずる歪力は膜面に切線方向をなすものと垂直方向をなすものがあるが膜が薄い場合には薄膜面に切線方向をなすもののみを考へれば良い。膜が膨脹する際には膜内に壓縮力が，収縮する際には膜内に張力が生じ，又之によつて薄膜と，薄膜が覆ふ基體の境界には剪斷力が生ずる。薄膜の抗張力及び抗壓力が大であれば，剪斷力に

(VI)(V) 撮影後直ちに再び流れを断ち加熱空氣を送入す，第一次侵蝕層は既に脱落視野に無く第二次侵蝕層に龜裂の生成が認められる。

よつて薄膜と基體の境界にはにりによる龜裂即ち層狀龜裂が生じ，逆の場合には薄膜自體が破壊する。抗張力は抗壓力に比し遙かに弱いのが普通であるから，薄膜が収縮する場合には，剪斷力によつて境界に層狀龜裂が生ずる前に，薄膜内部に縦の龜裂が入り易い。以上より推察して水中で侵蝕層と未侵蝕部の境界に層狀の龜裂が生ずるのは，ガラスからアルカリが溶出し之に代つて水分子を伴ふ水素イオンが擴散により侵入，薄膜が水和膨潤する結果であり，又乾燥の際膜面に縦龜裂の入るのは水分の蒸發による収縮の結果と考へられる。即ち水中では薄膜の膨潤により剝裂 (Shivering) が生じ，乾燥の際には水分の蒸發により裂罅 (Cracking) が生じるのであらう。

水分の蒸發による収縮は甚だ大きく，又表面から蒸發する爲歪曲が起るから，裂罅が起ると共に侵蝕の抵抗となつて居た珪酸薄膜は殆んど脱落する。水をガラスに連續的に作用させる時より，時々乾燥させた方が侵蝕作用の甚だしいのは之が 1 つの原因と考へられる。

裂罅の發生は既に長枝氏 (前出)，J. Marwedell (Glasfärfrikationsfehler) により認められて居り，之が侵蝕作用に及ぼす影響に關する長枝氏の上述の推定は著者等が直接觀察した結果と良く一致する。

終りに臨み本研究について種々御教示を賜つた大阪工業試験所高松博士はじめ研究所各位に對し厚く感謝の意を表する。

光學ガラスの化學的耐久性に關する基礎的研究 (第 4 報)

水中に於てガラス表面に生じた珪酸薄膜が剝裂
する場合の活性化エネルギーの算出に就て

澤井郁太郎・田代 仁・梅屋 薫

Untersuchungen über die chemische Widerstandsfähigkeit der optischen Gläsern.

(IV) über die Aktivierungsenergie beim Lösungsvorgang im Wasser.

Von Ikutaro Sawai, Megumi Tashiro u; Kaoru Umeya.

緒 言

著者等は $\text{Na}_2\text{O}_{1.2}\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ガラスの水中に於ける溶解現

象を研究し，侵蝕速度が時折急増するのはガラス表面に生成した珪酸に富む薄膜と未侵蝕部の境界に於ける層狀龜裂の發生が原因である事を顯微鏡下で確認し，之を前報に報告した。光學ガラスの水又は

酸への溶解に際しても同様な現象が起る事は既に E. Berger (Glastech. Ber. 1934, 12, 189) 土橋正二氏 (物理化學の進歩, 昭 18, 17, 105) 等によつて推察されて居り, 又長岡正男氏が BK 7, BaK 4 等のガラスに就て示された水中に長時間浸漬する場合の溶解曲線の異常な形状 (Glastech. Ber. 1937, 17, 327~329) 及び長枝春平氏が高バリウム鉛系ガラスに就て得られた溶解曲線の階段的形状 (工化, 昭 18, 46, 326) 等も, ガラス溶解中, 生成薄膜に何等かの變化が起る事を示唆するものと考へられる。斯かる溶解現象を考察する事は複雑な光學ガラスの化學的耐久性を究明する上に極めて必要であると思はれるので本報にはその 1 として水中に於てガラス表面に生じた珪酸薄膜が剝裂する場合の活性化エネルギーの算出に關する若干の考察を述べた。

1. 従來の文獻

ガラスが化學的侵蝕を受ける場合の活性化エネルギー Q は從來 G. Geffcken (Glastech. Ber. 1938, 16, 296~304; Kolloid. Z. 1939, 86, 11.) 森谷太郎氏 (工化, 昭 15, 43, 884), 長枝春平氏 (工化, 昭 18, 46, 6), 土橋正二氏 (前出) 等により求められ, その算出には次式が使用されてゐる。

$$\ln S = A - Q/RT$$

但し, R : 氣體恒數

T : 絶對温度

A : 常數

式中 S は研究者によつて異り, G. Geffcken 氏はアルカリ溶液によるガラス侵蝕速度 (侵蝕の進み/時間) を, 森谷氏は水中に溶出したアルカリ量を, 長枝氏は酸の侵蝕によつて生じた薄膜がある厚さに達する迄の時間 t を, 土橋氏は反應速度恒數 k (但し f を珪酸薄膜の厚さ, t を時間, k' を常數とする時 k は $f^2 = kt + k'$ により表はされる) をそれぞれ S の値として居られる。

G. Geffcken の研究はアルカリ溶液を使用するもので, ガラス表面に侵蝕の抵抗となる薄膜は生成しないから, 他の研究及び本報に於て取扱ふガラスの酸及び水中への溶解とその機構を異にする。

森谷氏は上式を始めて理論的に誘導され, E はガラス表面より分子 (森谷, 前出 888 頁) が溶出するに要する最小のエネルギー (之を溶出エネルギーと名附けられた) である事を指摘されたが, その考察は薄膜に剝裂が起らぬ極く初期の場合に適用されるものである (森谷, 前出 886 頁)。

2. 薄膜が生成する場合の活性化エネルギーの算出

特殊なガラス (例へば前報の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ガラス等) を除いて, 一般にガラスが水によつて侵蝕を受ける場合には, ガラス表面に珪酸に富む薄膜が生成し, この薄膜を通過して水中に逃出する易溶性成分 (例へばアルカリイオン) と水中より逆に侵入する水分子又は水素イオンの相互擴散速度により侵蝕速度は支配される。 (前出)。

今ガラス溶解の途中, 薄膜の性質が變化せず, 又溶出物質が薄膜表面から水によつて直ちに取去られる場合を考へるならば Fick の第二法則から次式が成立する。

$$m^2 = \text{const.} \cdot Dt \dots \dots \dots (1)$$

但し m は溶出した易溶性成分の量, t は時間, D は膜中に於ける相互擴散恒數である。

薄膜中に於ける擴散物質の濃度勾配が直線をなす場合には溶出量と侵蝕層厚 (薄膜の厚さ) は比例するから,

$$l^2 = \text{const.} \cdot Dt \dots \dots \dots (2)$$

厳密に云へば濃度勾配は直線でないが, 之を直線として取扱つても多くの實驗事實を説明する事が出来る。

この式は侵蝕速度が侵蝕層厚の逆數に比例するとの考へからも導出されるもので, 特殊な場合を除き, ガラスの溶解に於て屢々適用されてゐる (E. Berger.; 長枝; 土橋, 前出)。

$$\text{擴散恒數 } D \text{ は } \frac{e}{D = \text{const.} \cdot e^{-Q/RT} \dots \dots \dots (3)}$$

により表はされるもので, 之より (2) 式は次式となる。

$$l^2 = k \cdot t, \frac{e}{e^{-Q/RT}} \dots \dots \dots (4)$$

(3) 式は理論的に誘導し得る式で, 式中 Q は一般に, “擴散の活性化エネルギー” と呼ばれる, R は氣體恒數, T は絶對温度, k は恒數である。 Q の物理的意味に就ては種々の説明が爲されて居るが, H. Braune (Z. Phys. K. Chem. 1924, 110, 147) に従へば, 此處では熱振動を行つて居る擴散物質の中, この Q より大なるエネルギーを有するもののみが薄膜中を擴散出來ると解される。即ち Q は擴散物質が薄膜中を擴散進行するに要する最小のエネルギーである。

(4) 式の對數をとり, 時間 t が一定な場合を考へれば次式が得られる。

$$\log l = a - b/T \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{但し } b = 0.4343 \cdot (Q/2)/R$$

a : 恒數

3. 薄膜が剝裂し乍ら侵蝕が進む場合

前報に於て著者等はガラス表面に生成した薄膜がある厚さに達すると薄膜と未侵蝕部の境界に層狀の龜裂が生ずる事を認め, 之は薄膜内部の易溶性成分と水素イオンに附隨する水分子の相互置換により薄膜が膨潤する事に起因するものであると述べた。即ち膨潤により薄膜内部に生ずる膜面に切線方向をなす歪力は, 膜厚の増加と共に増大し, 之が薄膜と未侵蝕部の剪斷應力に打勝つに至ると遂に迂りが生じ所謂剝裂が起る, 迂りが生ずる際の剪斷應力はガラスが同一ならば大體等しいと考へて良く, その場合には第 1 の龜裂の發生から次に龜裂が生ずる迄の侵蝕の進みも等しい筈である。顯微鏡下

第 1 圖

に於ける觀察の結果では剝裂が起る迄の個々の侵蝕の進みに就ては可成りの變動があるが, 之は試料の不均一性其他の原因によると思はれる。今侵蝕の進みがある厚さ l' に達する時に必ず剝裂が起る場合を圖示すれば第 1 圖の如くで, 剝裂が起る回數が大なる時には侵蝕の進み L と時間 Z の間には近似的に次

式が成立する。

$$L = l' (z/t') \dots \dots \dots (6)$$

t' は剝裂が起る迄の時間である。然るに t' は前述の (4) 式により表はされるから, 之を (6) 式に代入すれば

$$L = kze^{-Q/RT}/l' \dots \dots \dots (7)$$

となる。 k, l' は恒數であり, 又時間 z を一定とすれば上式は

$$\log L = a' - b'/T \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{但し } b' = 0.4343 \cdot Q/R$$

a : 恒數

となる。(8) 式と (5) 式とを比較すれば薄膜が剝裂する場合にも, 剝裂が起る前と同様に侵蝕の進みの對數と絶對温度の逆數との間には直線關係が成立する事が解る。然し薄膜が剝裂する場合に線の傾斜は剝裂が起る前の場合の 2 倍である。

4. 侵蝕の進みと温度との関係

ガラスの耐水性をアルカリ溶出量で測定する場合にアルカリ溶出量(対数)と温度($1/T$)との関係は 60°C 附近で交る2直線で與えられる事は実験的に確められてゐる(森谷, 前出; 田端, 旭化工學研究報告第6輯, 昭 14, 190, 其他). 薄膜中のアルカリの濃度勾配が直線をなす場合には侵蝕の進みはアルカリ溶出量と比例するから, 侵蝕層の進み($\log l$)と温度($1/T$)の関係も同様であるべき筈である.

薄膜の剥裂を考慮すれば斯かる2直線の出現に對して次の如き説明が可能である.

今(4)式に於て

$$Q = 20 \text{ cal mol}^{-1}$$

と假定し(後出), 種々の温度に於ける侵蝕の進み l と時間 t の關係を求めると第2圖の點線が得られる. 之は剥裂の起らぬ場合であるが, 侵蝕の進みが l_c に達する時, 剥裂が起るとすれば實線の如くなる. 之より種々の測定時間($t_1, t_2, \dots, t_6$)に於ける侵蝕の進みを求め, 次にその對数と絶対温度の逆数の關係を求めると第3圖に示す結果が得られる.

即ちこの様な圖式解法から t_3, t_4, t_5 の如き測定時間で實驗を行ふ場合には($\log l$)と($1/T$)の關係は交る2直線で表はされる事が解る. t_1 の場合に得られる直線は(5)式に, t_6 の場合に得られる直線は(8)式に相當する.

尙上の圖式解法に於て侵蝕の進みは階段狀曲線(實線)の平均である鎖線(第2圖 II, $100^{\circ}\text{C}, 90^{\circ}\text{C}$ に就て示した. (他の曲線では省略し

第 2 圖 (I)

第2圖 (II) 第2圖 (I) の點線内部を擴大したもの.

てある.)の値を採つた. 之は粉末法等の測定ではガラス表面の1點に於ける侵蝕よりも各點に於ける侵蝕の平均が問題となり, しかも各侵蝕點に於ける段階狀曲線は總てが同時刻に屈曲するとは限らず, 從つて互に重疊し, 實驗結果は之等の平均が出る事を考慮したからである.

第 3 圖

5. アルカリ溶出量より活性化エネルギーを算出する場合

薄膜中のアルカリの濃度勾配が直線をなす場合には侵蝕の進みはアルカリ溶出量と比例するから 薄膜が剥裂する場合にも, 又剥裂する前にも(8)又は(5)と同様な式が成立する. 尤も剥裂する場合には, ガラスから遊離した薄膜から尙その中に残存するアルカリが溶出する事も考慮する必要がある. しかし斯かる場合を考慮に入れても, (8)式の a' は異なるが b' の値は同一である.

總 括

擴散物質が薄膜中を擴散進行するに要するエネルギー(“擴散の活性化エネルギー”)を Q とすれば, 以上の考察より侵蝕の進み(又はアルカリ溶出量)の對数と絶対温度の逆数との關係は次の如くなる.

(1) 剥裂が生ずる前は直線的關係が得られ, その直線の傾斜より求めたエネルギーは $Q/2$ である.

(2) 剥裂が生じ乍ら侵蝕が進む場合にも直線的關係が得られる. その直線の傾斜は(1)の場合の2倍, 即ち Q である.

(3) 高温の侵蝕に於てのみ剥裂が生ずる場合には, 屈曲した直線が得られる事もあり, その傾斜は高温では(2)の場合に, 低温では(1)の場合に相當する.

附 記

森谷氏(前出)はソーダ-珪酸2成分系及びソーダ-硼酸-珪酸3成分系に就き, 溶出量の對数と絶対温度の逆数との關係を求められ, 之が 60°C 附近で屈曲した直線で表はされると云ふ興味ある結果を得られたが, もし剥裂の生成を考慮すれば(3)の如き説明が可能に思はれる.

同氏の得られた屈曲點以下の溶出エネルギーは大體 10 cal mol^{-1} であり, (1)より考へれば薄膜中に於ける“擴散の活性化エネルギー” Q はその2倍, 即ち 20 cal mol^{-1} と考へられる.

土橋氏(前出)はF2ガラスに就き“ 20 cal mol^{-1} なる”活性化エネルギー”を得られて居るが, 之は反應恒数と温度の關係より算出されたもので本報に述べた Q と理論的に同じ意味を持つものである.

第2圖の作圖に於て $Q = 20 \text{ cal mol}^{-1}$ と假定したのは森谷氏, 土橋氏等の實驗結果を考慮した結果である.