鉛ケイ酸塩ガラスの弾性的性質と短・中距離構造

吉本 護・曾我直弘

(京都大学 工学部 工業化学科)

Elastic Properties and the Short- and Medium-Range Structures of Lead Silicate Glasses

Mamoru YOSHIMOTO and Naohiro SOGA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University)
(Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

The elastic moduli and their pressure and temperature derivatives of lead silicate glasses were measured by the cubic resonance method and pulse superposition method. Thermal expansion coefficients and heat capacities were also measured. The sound velocities, Young's modulus, shear modulus decreased monotonously with increasing PbO content, but the bulk modulus increased with increasing PbO content up to its maximum at about 50 mol% PbO and then decreased remarkably. The compositional dependence of bulk modulus was interpreted based on the change in the role of Pb^{2+} ions in glass structure. That is, Pb^{2+} ions behave as a network modifier for PbO content < 50 mol% and as a network former for PbO content > 50 mol%. The short- and medium-range structures in lead silicate glasses were discussed in terms of the three-band theory using characteristic temperatures obtained from the specific heats. It was found that the medium-range order in lead silicate glasses increased with increasing PbO content. The elastic anomaly in fused silica with negative pressure and positive temperature derivatives disappeared with increasing PbO content. Lead silicate glasses with PbO content > 40 mol% showed no elastic anomaly. The characteristic temperature representing the intermolecular bonding of the glass network was found to affect the pressure and temperature derivatives of elastic moduli.

[Received January 6, 1986]

Key-words : Lead silicate glasses, Elastic properties, Three-band theory, Short- and medium-range structure, Elastic anomaly

1. 緒 言

鉛ケイ酸塩ガラスはガラス化領域が広く、通常の溶融法でも PbO を約 75 mol% 含有したガラスが作製でき¹⁾、また水冷法により PbO 含有量 95 mol% までガラス化領域が広がることが報告されている²⁾。一方、著者らは超急冷双ロール法により通常の網目形成酸化物を含まない鉛高含有ガラスも作製してきた³⁾。

このようなガラス化領域の広さや ESR スペクトルの解析結果⁴⁾から、 Pb^{2+} イオンはガラス網目形成イオンとしての役割をもち得ると考えられる。したがってアルカリケイ酸ガラスとは別に鉛ケイ酸塩ガラスもガラス構造の本質を考えるうえで重要なガラスであるといえる。

鉛ケイ酸塩ガラスの構造に関する研究は従来から数多く行われており^{5)~11)}、その物性も種々調べられている^{12)~14)}。しかしながら、基礎物性の一つであり、結合力と密接に関連している熱的及び弾性的性質に関する系統的な研究はまだ十分ではなく、酸化鉛を多量に含むガラスの工学的特性を解明するうえでもこれらの物性を調べることは極めて重要であると思われる。

本研究においては鉛ケイ酸塩ガラスについて弾性率の組成、圧力及び温度依存性、並びに熱膨張係数、熱容量を調べ、その結果をガラス中における原子間結合力

とガラス構造の秩序性の面から解釈を試みたので報告する。

2. 実験方法及び結果

2.1 試料作製

特級試薬の PbO 及び SiO_2 を用い、所定の組成 ($xPbO \cdot (1-x)SiO_2$, $x = 0.33, 0.40, 0.50, 0.58, 0.67, 0.70$) にひょう量したバッチを白金のつぼに入れ、白金のふたをして電気炉内で $900^\circ \sim 1400^\circ C$ にて約 1~3 時間かくはん溶融した。清澄を確認した融液をステンレス製ブロックの鋳型に流し込み、弾性率測定用として一辺約 10 mm の立方体に、熱膨張測定用としては直径 3 mm、長さ 30 mm の棒状にそれぞれ成形した。試料を徐冷点付近の温度 ($300^\circ \sim 400^\circ C$) で約 10 時間保持した後、研磨して測定に供した。

2.2 弾性率

2.2.1 測定法

弾性率の測定にはマイクロコンピュータを接続した立方体共振装置を使用した。共振法は一定の形状をもった試料の力学的スペクトロスコピーであって、共振スペクトルが弾性体試料の形状と弾性定数に依存することを利用した方法である¹⁵⁾。測定装置を図 1 に示した。なお

装置については既報¹⁶⁾に詳しい。

2.2.2 弾性率の組成依存性

PbO-SiO₂系ガラスの縦波音速 V_l , 横波音速 V_t の組成変化を図2に示した。またポアソン比, ヤング率, 体積弾性率, 剛性率のそれぞれの組成変化をまとめて図3に示した。図2, 図3より音速, ヤング率, 剛性率はPbO含有量の増加とともにほぼ単調に減少し, ポアソン比は単調に増加することが分かる。しかし体積弾性率の組成依存性は単調な変化を示さず, PbO = 30 mol% 付近で極小値, 50 mol% 付近で極大値を示した。

2.2.3 弾性率の圧力係数

共振法では加圧下測定が困難なので弾性率の圧力変化の測定には超音波干渉法を用いた。測定方法の概略を図4に示した。一辺約10 mmの立方体試料を用い, 両面

Fig. 1. Measurement cell of the elastic modulus and its temperature dependence by the cubic resonance method.

Fig. 2. Longitudinal and shear wave velocity versus PbO content for PbO-SiO₂ glasses.

研磨した一面に20 MHzのXカットあるいはYカットの水晶発振子を取りつけて測定を行った。測定原理及び操作は既報¹⁷⁾と同様である。

0~100 MPaの圧力範囲で約10 MPaの間隔ごとに加圧し, 各静水圧下で少なくとも10分間維持した後, 干渉周波数 f を測定した。干渉周波数の圧力係数を用いて, 次式により弾性率の圧力係数を求めた¹⁸⁾。

Fig. 3. Elastic modulus versus PbO content for PbO-SiO₂ glasses.

Fig. 4. Block diagram of the pulse superposition method.

$$\frac{dG}{dP} = 2G \left(\frac{d\left(\frac{f}{f_0}\right)}{dP} \right)_t + \frac{G}{3K} (1 + 3\alpha_L \gamma_{th} T) \quad (1)$$

$$\frac{dK}{dP} = 2\rho V_t^2 \left(\frac{d\left(\frac{f}{f_0}\right)}{dP} \right)_t - \frac{8}{3} G \left(\frac{d\left(\frac{f}{f_0}\right)}{dP} \right)_t + \frac{1}{3} (1 + 3\alpha_L \gamma_{th} T) \quad (2)$$

ここで ρ は密度, α_L は線熱膨張係数, G 及び K はそれぞれ剛性率, 体積弾性率を示し, f_0 は無加圧下での干渉周波数, γ_{th} は熱的グリューナイゼン定数である.

γ_{th} は線熱膨張係数 α_L , 体積弾性率 K , 定圧比熱 C_p , 平均原子容 V を用いて次のように表される.

$$\gamma_{th} = \frac{3\alpha_L K V}{C_p} \quad (3)$$

干渉周波数 f の圧力変化は直線的であったのでその傾きを f の圧力係数とし, (1), (2) 式により各弾性率の圧力係数を求めた. その結果を図5に示した. 図5から分かるように SiO_2 ガラスは, 多くの酸化ガラスにみられるような正の圧力係数ではなく, 負の圧力係数を持ち, いわゆる弾性的異常を示す. SiO_2 ガラスのほかに BeF_2 ガラス, GeO_2 ガラスなどが弾性的異常を示すことが知られている^{19), 20)}.

弾性率の圧力係数は PbO 含有量が増加するにつれて負から正へと変化し, SiO_2 ガラスでみられた弾性的異常は消失していく.

2.2.4 弾性率の温度係数

弾性率の温度変化の測定は図1に示すように試料セルをガラス製容器に入れ, 100 mmHg の He を封入した後,

Fig. 5. Pressure derivatives of the bulk modulus K and the shear modulus G for PbO-SiO_2 glasses.

Fig. 6. Temperature derivatives of the bulk modulus K and the shear modulus G for PbO-SiO_2 glasses.

80~300 K の温度範囲に調節することにより行った. 弾性率の温度係数は横波音速 V_t と縦波音速 V_l の温度係数を含む次式により求められる.

$$\frac{dG}{dT} = 2\rho V_t \left(\frac{dV_t}{dT} \right)' - 3\alpha_L G \quad (4)$$

$$\frac{dK}{dT} = 2\rho \left[V_l \left(\frac{dV_l}{dT} \right)' - \frac{4}{3} V_t \left(\frac{dV_t}{dT} \right)' \right] - 3\alpha_L K \quad (5)$$

$$\frac{1}{V_i} \left(\frac{dV_i}{dT} \right)' = \alpha_L + \frac{1}{V_i} \left(\frac{dV_i}{dT} \right) (i=t, l) \quad (6)$$

音速の温度変化を 100~300 K で測定したところ, この温度範囲ではほぼ直線的に変化した. そこでその傾きを音速の温度係数とした. (4), (5) 式から剛性率 G , 体積弾性率 K の温度係数を求め, PbO 含有量に対してプロットしたのが図6である. 多くの酸化ガラスの弾性率の温度係数は負の値を示すが, 圧力係数と同様に SiO_2 ガラス, BeF_2 ガラス, GeO_2 ガラスなどは正の値をもち弾性的異常を示す. 図6より明らかなように PbO 含有量が増加するにつれて温度係数は正から負へと変化し, SiO_2 ガラスでみられた弾性的異常は消失していく.

上述の弾性率の圧力係数及び温度係数の組成変化の結果から, PbO-SiO_2 系ガラスでは PbO 含有量が増加す

Fig. 7. Temperature dependence of thermal expansion coefficients for PbO-SiO_2 glasses.

Fig. 8. Temperature dependence of heat capacities for PbO-SiO_2 glasses.

Table 1. Elastic properties of PbO-SiO₂ glasses.

PbO content	mol%	0	33	40	50	58	67	70
ρ	g cm ⁻³	2.201	4.600	5.151	5.964	6.564	7.168	7.321
v_t	km s ⁻¹	3.765	2.230	2.077	1.845	1.711	1.541	1.504
v_l	km s ⁻¹	5.966	3.765	3.538	3.235	3.026	2.771	2.672
K	GPa	36.76	34.71	34.83	35.33	34.49	32.33	30.16
G	GPa	31.33	22.87	22.22	20.30	19.21	17.03	16.57
Y	GPa	73.20	56.25	54.97	51.11	48.62	43.45	42.01
σ		0.169	0.230	0.237	0.259	0.265	0.276	0.268

ρ ; Density
 v_t ; Shear wave velocity
 v_l ; Longitudinal wave velocity
K ; Bulk modulus
G ; Shear modulus
Y ; Young's modulus
 σ ; Poisson's ratio

Table 2. Pressure and temperature dependence of elastic properties of PbO-SiO₂ glasses.

PbO content	mol%	0	33	40	50	58	67	70
dv_t/dP	km s ⁻¹ GPa ⁻¹ (x 10 ⁻¹)	-2.34	-0.06	0.02	0.23	0.39	0.41	---
dv_l/dP	km s ⁻¹ GPa ⁻¹ (x 10 ⁻¹)	-4.32	0.64	1.24	1.69	1.89	1.87	---
dK/dP		-5.18	3.36	5.46	6.86	7.36	7.25	---
dG/dP		-3.03	0.54	0.69	1.07	1.43	1.43	---
dv_t/dT	km s ⁻¹ K ⁻¹ (x 10 ⁻⁴)	2.70	-0.50	-1.04	-1.90	-2.20	-2.29	-2.46
dv_l/dT	km s ⁻¹ K ⁻¹ (x 10 ⁻⁴)	7.31	-0.05	-0.81	-2.22	-2.53	-2.88	-3.06
dK/dT	GPa K ⁻¹ (x 10 ⁻³)	13.20	0.56	-0.79	-3.91	-4.43	-5.75	-5.75
dG/dT	GPa K ⁻¹ (x 10 ⁻³)	4.43	-1.48	-2.70	-4.73	-5.52	-5.59	-5.97

るにつれて弾性的挙動は正常な方に向かうといえる。

なお音速、種々の弾性率、密度の各値を表1に、弾性率の温度及び圧力係数の値を表2にそれぞれ示した。

2.3 熱膨張及び熱容量

PbO-SiO₂系ガラスの幾つかの組成の線熱膨張係数 α_L 、熱容量 C_p の80~300 Kの範囲の温度変化を図7、図8に示した。密度、熱膨張係数、熱容量の測定法は既報²¹⁾と同じなので省略する。

3. 考 察

3.1 弾性率の組成依存性

実験結果の章で述べたようにPbO-SiO₂系ガラスの体積弾性率の組成依存性は極小値や極大値をもつ複雑な挙動をしている。図3の点線で示したのはManghnani²²⁾によるNa₂O-SiO₂系ガラスの場合のデータ(横軸はNa₂O(mol%)含有量)であるが、やはり単調減少はせず極小値をもつ。これらの組成変化は、(1) Si-O結合よりも弱い結合力をもつ網目修飾イオンの導入によって平均的な結合力が弱まる効果と、(2) 網目修飾イオンがSi-O骨格内の空けきを埋める効果という二つの効果

の競争の結果を反映したものと思われる。すなわち、(1)の効果は体積弾性率を減少させるが、(2)の効果は逆に増加させる働きを行う。PbO含有量の少ないときは(1)の効果が支配的であるが、PbO含有量増加とともに(2)の効果が大きくなり、その結果PbO=30 mol%付近で極小値を生じたと考えられる。PbO含有量が50 mol%を超えると後述のようにPb²⁺イオンが網目の中に組み込まれるようになり、(2)の効果はなくなり(1)の効果が再び支配的となるため急激に減少するものと思われる。このことはPbO含有量が50 mol%を超えるとPb-O結合もガラス網目骨格を形成していくといわれている変化²³⁾と対応するものである。この変化は体積弾性率と平均原子容との関係を示した図9に明りように表れている。PbOが33 mol%から50 mol%までは平均原子容はあまり変化しないが、50 mol%を超えると大きく変化し、それに伴い体積弾性率も大きく減少している。つまり30~50 mol%の領域では導入されたPbOは(2)の効果に使われ、Si-O網目内の結合力の減少を上まわる内部エネルギーの増加が表れ、その結果弾性率は上昇するものと考えられる。こ

Fig. 9. $\log K$ versus $\log V$ plot for PbO-SiO₂ glasses. K : bulk modulus, V : mean atomic volume.

れに対し、50 mol% 以上で平均原子容が急増することは Si-O 網目内に PbO が組み込まれることを示しており、その結果 (1) の効果が大きく表れ、体積弾性率は大きく減少するものと考えられる。

次にこのような弾性率の組成依存性と 3-バンド理論から求められる結合力との対応を考察する。3-バンド理論は既報のようにガラス構造の結合力や構造の秩序性について有用な知見を与えるが²⁴⁾、そのもととなるのは比熱の温度依存性から次式により求められる三つの特性温度である。

$$C_v = 3R \frac{T}{\theta_1} \int_{\theta_3/T}^{\theta_1/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \frac{9RT}{\theta_3^3} \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 3R \left\{ \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\theta_E/T} \right\} \quad (7)$$

ここで C_v は定積比熱、 R は気体定数であり、 θ_1 、 θ_3 、 θ_E は特性温度を示す。

この理論では酸化物ガラスのように網目形成酸化物と修飾酸化物より成り立っている物質の結合力をただ一つのデバイ特性温度で表すことは難しいので、次に示すような三つの特性温度で代表される結合力より成り立っていると考え。

(1) 修飾イオンと網目骨格アニオン間の結合力に相当する特性温度、 θ_E 、

(2) 網目骨格間の結合、すなわち分子間結合に相当する特性温度、 θ_3 、

(3) 網目骨格内の原子間結合力に相当する特性温度、 θ_1 。

また θ_1/θ_3 の比に着目し、これがガラス中の格子振動の繰り返し単位の大きさを示すものと考え、 θ_1/θ_3 が大きいほどつまり θ_1 と θ_3 の値が離れるほど、より乱れた状態となることを示唆する²⁴⁾。例えば SiO₂ ガラスでは θ_1 は Si-O の原子間結合力に対応し、 θ_3 は SiO₄ 四面体で形成される六員環等の多員環同士の結合力すなわち骨格間の結合力に対応すると考えられる。実際求められた θ_1 の値は 1550 K でイオン半径と電荷より類推した値とよく一致し、また θ_3 は 150 K で繰り返し単位の大きさから考えても妥当な値である²⁴⁾。これに Na₂O などの修飾イオンを導入すると θ_1 は減少するが、 θ_3 は増加して、 θ_1/θ_3 の値は 3 に収束した。これは Na⁺ の導入により Si-O 結合は弱められ、一方で骨格が切断されるため構造単位が小さくなり、乱れた構造から秩序のある構造へ移るという考え方に対応する。また θ_E は組成により大きく変化せず、イオン半径と電荷から計算した値とほぼ同じ 230 K の値を示し、網目修飾イオンとして Na-O 結合は骨格に独立な Einstein 型振動をするのみなせることが分かった。

さて PbO-SiO₂ 系ガラスの比熱を 3-バンド理論により解析したところ、他のケイ酸塩ガラスと同様、上述の三つのタイプの結合と関係する三つの特性温度 θ_1 、 θ_3 、 θ_E によってある程度表せることが分かった。これら特性温度の組成変化を図 10 に示す。 θ_1 は PbO 含有量の増加とともに減少しており、Pb²⁺ の導入によって Si-O 結合が弱められることが分かる。 θ_3 は PbO 導入により単調に増加していく。したがって θ_1/θ_3 の比は PbO 導入により小さくなっていくことになり、PbO-SiO₂ 系ガラスの乱れた構造は PbO 導入によって減少していくと

Fig. 10. Characteristic temperatures versus PbO content for PbO-SiO₂ glasses.

考えられる。

もう一つの特性温度である θ_E は PbO 含有量が 50 mol% までは組成に依存しないで一定値をとり、前述の Na_2O と同様独立な振動をする網目修飾イオンとみなす 3-バンド理論が適用できることを示しているが、50 mol% を超えると大きく減少し、Pb-O 結合が網目骨格に独立な Einstein 型特性温度とみなし難くなることを示している。言い換えると、PbO 含有量が 50 mol% を超えると Pb^{2+} は網目修飾イオンではなく、網目の中に組み込まれた形で挙動することを示唆している。

3.2 弾性率の圧力係数及び温度係数

3.1 節で述べたように弾性率の組成依存性は結合力の組成依存性と密接に関連している。またガラスに静水圧をかけたときの弾性率の圧力係数もやはり結合力と関係しており、一般に結合力が弱いほど大きな正の値をもつことが知られている²⁰⁾。しかしながら従来では弾性率の圧力係数については一つのデバイ温度で表せるような物質を対象とした議論を適用しているため、その組成依存性を定量的に説明するに至っていない。特に酸化物ガラスの代表である SiO_2 ガラスは負の圧力係数といった弾性的異常を示すが、その原因を従来の取り扱いで説明することは極めて困難である。そこでここでは 3-バンド理論より導かれた各特性温度が圧力に対してどのような依存性を示すかといった観点から考察を試みる。

Jorgensen²⁵⁾ の α -石英の圧縮機構によると、圧縮は各四面体を連結している架橋酸素原子を中心とした相対的回転により起こり、各四面体を形成している堅固な Si-O 結合はほとんど変化しないといわれている。このことは SiO_2 ガラスにもあてはまり、特性温度をもとに考えると θ_1 は 1550 K と高く、 θ_2 は 150 K と低いため、第 1 近似として θ_1 に相当する網目骨格内結合は圧力の影響を受けにくく、 θ_2 に相当する骨格間結合が圧力により大きく変化するとみなせる。これをもう少し定量的に取り扱うと次のようになる。

結晶の非調和性を表す重要なパラメーターとして Grüneisen 定数 γ があるが、これは振動数の体積微分として次のように定義される。

$$\gamma = \frac{\sum_i C_i \gamma_i}{\sum_i C_i}, \quad \gamma_i = - \left(\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \right) \quad (8)$$

ここで γ_i は振動数 ν_i に対して定められるもので、 C_i はモード ν_i の寄与する比熱である。

(8) 式における振動モード ν_i を 3-バンド理論から得られる特性温度 θ_i に関係づけると次のようになる。

$$\gamma = \frac{V}{\sum_i C_i} \left(\sum_i \frac{C_i}{\theta_i} \frac{d \theta_i}{d V} \right) (i=1, 3, E) \quad (9)$$

(9) 式の括弧の中の三つの項のうちで θ_1 は Si-O 結合という強く方向性のある結合に関係しているので、

$d \theta_1 / d V$ は他の二つに比べてその寄与は無視できると考えられる。また SiO_2 ガラスの場合には $C_E=0$ であるので結局次のようになる。

$$\gamma_{\text{SiO}_2} \approx - \frac{V}{\sum_i C_i} \frac{C_3}{\theta_3} \frac{d \theta_3}{d V} \quad (10)$$

一方、実際の γ の値を近似的に見積もる手段として 2.2 節で述べた γ_{th} のほかに横波、縦波の 2 種類の弾性波モードを考慮した γ_e が極低温以外の温度域に対して次のように与えられている²⁶⁾。

$$\gamma_e = \frac{\gamma_l + \gamma_t}{3} \quad (11)$$

$$\gamma_l = \frac{1}{3} + K \left(\frac{d \ln V_l}{d \ln P} \right)$$

$$\gamma_t = \frac{1}{3} + K \left(\frac{d \ln V_t}{d \ln P} \right)$$

ここで V_l , V_t はそれぞれ縦波音速、横波音速であり K は体積弾性率である。

γ_{th} はすべての振動モードが等しいと仮定した場合の近似であるのに対し、 γ_e は 2 種類の振動モードを考慮している点が違う。

本研究で得られた弾性的性質を用いて γ_e を求めると図 11 に示すようになり、 SiO_2 ガラスで負の値をもち、PbO 含有量が増加するにつれて負から正へと変化し、PbO が 50 mol% 以上になると一般の酸化物が持つ 1.5 ~ 1.7 の値に近づく。また SiO_2 ガラスについては IR スペクトルの圧力変化からも γ が求められており負の値が報告されている²⁷⁾。この γ_e の組成変化は実験結果の項で述べた PbO 導入による SiO_2 ガラスの弾性的異常の消失に一致している。 SiO_2 ガラスの γ_e が負であるということは (10) 式において $d \theta_3 / d V > 0$ となる。これは圧力をかけると θ_3 が減少し、より乱れた構造になることを意味しており、このことが SiO_2 ガラスの弾性的異常を引き起こしているのではないと思われる。一方 PbO 導入に伴い γ_e は正の値となって弾性的異常は消失するが、これは PbO 導入によってガラス構造の乱れ

Fig. 11. Grüneisen parameter γ_e versus PbO content for PbO-SiO₂ glasses.

が減少するため、 $d\theta_i/dV(>0)$ の寄与が少なくなるのと、 $d\theta_i/dV(<0)$ の寄与が増加することによるものと考えられる。後者の寄与は、修飾イオンとして Pb^{2+} イオンが働くときには $Pb-O$ 間の結合は弾性的異常を消失させる方向に寄与することを意味している。構造論的に考えると、圧力をかけることによりパッキングが良くなるが、これは SiO_4 四面体による網目構成環のねじれなどを伴うため $Si-O-Si$ 角の変動が大きくなり、結局ガラス構造はより乱れることになる。しかし SiO_2 に PbO を導入することにより $Pb-O$ 間の結合ができ、また SiO_4 四面体間の空けきが Pb^{2+} イオンで埋められることにより空間的にも SiO_4 四面体網目はねじれにくくなり、 $Si-O-Si$ 角の変動が圧力により起こりにくくなるものと解釈される。

前述した圧力係数の組成依存性を更に詳しくみてることにする。図5のように $PbO-SiO_2$ 系と Na_2O-SiO_2 系のグラフを比較すると、共に修飾酸化物を添加していくにつれて SiO_2 ガラスの弾性的異常は消失する。体積弾性率の圧力係数が0になる組成を内挿して求めると、 PbO 系では約 20 mol%, Na_2O 系では約 16 mol% となる。このときの導入カチオン Pb^{2+} , Na^+ はそれぞれ 20 mol%, 32 mol% となり、その比は 0.6 である。一方 Pb^{2+} 及び Na^+ イオンが網目空けきで占める体積の比はイオン半径の3乗の比であるので、 $(1.2/1.0)^3=1/0.6$ となり、導入カチオン数の比のちょうど逆数となる。したがって体積弾性率の圧力係数を0にする導入カチオンのガラス中に占める体積はほぼ同程度になる。このことは、添加量が少ないときは SiO_2 ガラス中の Pb^{2+} , Na^+ 各イオンの役割は網目空けきを埋めることであって、根本的な差異がないことを示しているといえる。しかし PbO 含有量が 50 mol% を超えると体積弾性率の圧力係数は7~8と正常な一定の値をとるようになる。これは弾性率の組成依存性の節で述べたように Pb^{2+} イオンが網目に組み込まれ、 SiO_4 四面体が連続した網目構造が消失し、上述の $d\theta_i/dV$ の寄与よりも $d\theta_i/dV$ の寄与が大きくなるためと思われる。

弾性率の温度係数は一般的には温度の上昇に伴い試料が伸びるので圧力係数とは反対の符号をもち、通常は負の値をもつ。温度の影響を圧力の場合と同様に考察するために(9)式を次のように書き換える。

$$\gamma = \frac{-1}{3\alpha_i \sum C_i} \left(\sum_i \frac{C_i}{\theta_i} \frac{d\theta_i}{dT} \right), (i=1, 3, E) \quad (12)$$

SiO_2 ガラスの場合は温度係数が正の値となる弾性的異常を示すが、 $Si-O$ 結合のポテンシャルの非調和性の点のみからは $Si-O$ 結合の原子間距離が温度上昇とともに長くなるので網目骨格内結合は弱くなり、それに対応して θ_i も減少し、結局 $d\theta_i/dT$ は負になるはずである。したがって SiO_2 ガラスの γ が負となるためには(12)

式において $d\theta_i/dT$ が正の値、つまり温度上昇とともに θ_i が大きくなる必要がある。このことは構造論的には温度上昇により $Si-O-Si$ 角の分布が狭くなり乱れの程度が低くなることを意味しており、石英、クリストバライト、トリジマイトにみられる低温安定型から、より対称性の良い高温安定型への転移現象とよく対応していると思われる。また PbO 含有量が増えるにつれて γ_e は負から正になっていくが、これは圧力変化について考察したのと同様、(12)式において γ への $d\theta_i/dT$ の寄与が減少していくためであると考えられる。つまり PbO 導入によりガラス構造の乱れが低くなり温度上昇に伴う θ_i の増加の度合は減少していく。

一方、体積弾性率の温度係数を0にするのに必要な修飾酸化物の量は図6より、 PbO は約 37 mol%, Na_2O は約 18 mol% であり、両者の導入カチオン比はちょうど1である。したがって圧力係数について考察したような修飾カチオンの空けき充てん効果とは違い、温度係数の場合には非架橋酸素の数に関係しているものと思われるが、その機構は複雑なものと考えられ現在明らかでない。

4. 総 括

$PbO-SiO_2$ 系ガラスの弾性率の組成、圧力及び温度依存性を調べたことが分かった。

(1) 音速、ヤング率、剛性率は組成に対してほぼ直線的に減少し、ポアソン比も同様の傾向で増加する。しかし体積弾性率は PbO 含有量が 50 mol% 付近で極大をとった後、急激に減少する。この急激な減少はガラス網目骨格の $Si-O$ 結合に $Pb-O$ 結合が組み込まれるために生じたものと考えられる。

(2) $PbO-SiO_2$ 系ガラスでは PbO 含有量が増加するにつれて SiO_2 ガラスにみられる弾性的異常は消失し、50 mol% を超えると正常な一定の正の弾性率圧力係数及び負の温度係数をもつようになる。

(3) 3-バンド理論による解析から $PbO-SiO_2$ 系ガラスの構造の乱れは PbO 添加とともに減少することが分かった。また弾性率の圧力及び温度変化はこの構造の乱れと関係する特性温度の変化をもとに説明することができた。

文 献

- 1) M. Leventhal and P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 113-25 (1965).
- 2) T. Yanagase and Y. Suginoara, *Trans. Japan. Inst. Metals*, **11**, 400-03 (1970).
- 3) 那須弘行, 吉本 護, 大田陸夫, 曾我直弘, 窯協, **90**, 303-05 (1983).
- 4) 細野秀雄, 川副博司, 金澤孝文, 窯協, **90**, 544-51 (1982).
- 5) G. J. Bair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 339-47 (1936).
- 6) J. Krogh-Moe, *Z. Phys. Chemie*, **18**, 223-31 (1958).

- 7) G. O. Bagdyk'yants and A. G. Alekseev, in "The Structure of Glass", 2, 198-201 (1960).
 - 8) C. Brosset, *Phys. Chem. Glasses*, 4, 99-102 (1963).
 - 9) 安藤淳平, 窯協, 69, 380-83 (1961).
 - 10) M. F. Mydler, N. J. Kreidl, J. K. Hendren and G. J. Clayton, *Phys. Chem. Glasses*, 11, 196-204 (1970).
 - 11) 今岡 稔, 長谷川 洋, 窯協, 88, 141-50 (1980).
 - 12) E. M. Rabinovich, *J. Mater. Sci.*, 11, 925-48 (1976).
 - 13) E. Kordes, *Glastech. Ber.*, 17, 65-71 (1939).
 - 14) H. Hagiwara and R. Oyamada, *J. Phys. Soc. Japan*, 40, 199-203 (1976).
 - 15) H. H. Demarest, *J. Acoust. Soc. America*, 49, 768-75 (1971).
 - 16) 後藤隆康, 曾我直弘, 窯協, 91, 24-31 (1983).
 - 17) 大田隆夫, 曾我直弘, 功刀雅長, 窯協, 81, 156-61 (1973).
 - 18) R. N. Thurston, *IEEE Proc.*, 53, 1320-50 (1973).
 - 19) S. Spinner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 113-18 (1956).
 - 20) J. T. Krause and C. R. Kurkjian, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 226-27 (1968).
 - 21) K. Hirao, N. Soga and M. Kunugi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 570-73 (1979).
 - 22) M. H. Manghnani, Proc. of the XIth International Congress on Glass, Kyoto, 11, 104-14 (1974).
 - 23) B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 423-30 (1982).
 - 24) N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, 52, 365-75 (1982).
 - 25) J. D. Jorgensen, *J. Appl. Phys.*, 49, 5473-78 (1978).
 - 26) F. Birch, *J. Appl. Phys.*, 9, 279-88 (1938).
 - 27) J. R. Ferraro and M. H. Manghnani, *J. Appl. Phys.*, 43, 4595-99 (1972).
-