

## 管球用ガラスの粘性係数

岸 井 賢\*

Viscosity of Some Glasses for Lamp and Tube  
In Their Annealing Range of Temperature

By T. KISHII

Mechanical Material Engineering Dpt. (in Field of Lamp and Tube),  
Tokyo Shibaura Electric Co.

Applying a fiber-elongation method, was measured the viscosity of a variety of glasses, used for lamps and electronic tubes, such as soda-borosilicate, lead borosilicate, soda-limemagnesia, soda-lead and potash-soda-lead glasses, in their annealing range, and their time dependency was observed. The time dependency was assumed to be due to both stabilization and phase separation effects and speculations were made on their mechanisms.

Some data concurring viscosity such as annealing, softening or approximate strain points, along with transformation or contraction temperatures, were tabulated.

Density changes of heated glass, due to the above mentioned effects, were also observed. These effects are expected to have a great bearing on the manufacturing, the performance or even the future development of lamps and electronic tubes.

## 〔I〕 結 言

管球用ガラスは金属と溶着しあるいは軟化、加工して成形されることが多いので、溶着される材料相互の膨脹差や、加工時急冷されること等により発生する応力をなましによって緩和し、製品が熱的、機械的衝撃に対して十分強いようにする必要がある。このような応力の発生、緩和にはガラスの徐冷温度域での粘性係数が大きく影響するが、わが国の実用ガラスについて粘性係数の値が発表された例は比較的少ない。この報告は管球用ガラスの中、代表的な数種のものを選びその粘性係数の測定結果を提示した上、なおこれに関連する二三の現象に言及したもので、ガラスの特性を理解するための一資料となれば幸いである。当社使用のものを含む各種電子管用ガラスの徐冷域における粘性係数については、日本電信電話公社 電気通信研究所 渡辺宗男氏の報告<sup>(1)</sup>があることを、はじめに御紹介しておく。

## 〔II〕 測定装置および方法

測定装置は Lillie<sup>(1)</sup>の報告を参考として組み立てたもので、特に述べるべき点はない。図1はその略図で、30mmφ×300mmの銅心Cを用い、その両端の保温に注意して温度分布を一様にした炉中にガラス試料Sを石英ガラス棒 Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> で支え、重錘Wを荷重して、粘性流動による試料の伸びを焦点距離50cmの凹面鏡を有する光学テコOで約100倍に拡大した。粘性係数ηは

$$\eta = \frac{mgl}{3\pi r^2} \cdot \frac{1}{dl/dt}$$

で計算される。mはWの質量で、10g, 100g, 300g および 1kg を備え、試料の伸びの速度が適当なものを選んで用いた。lは試料長さで通常 10cm, ηが大きい時 20cm とした。dl/dtは試料の伸びの速さになる。rは試料の直径で0.5ないし0.7mmで、長さに沿っては±2/100mmまで一定である。ただし後に述べる分相現象の著しいガラスでは一様な太さのものが得られず、太さの変化がもっと大きい試料を使った場合もある。炉温度はサーミスタ Thを用いた精密温度調節器で一定に保ち、白金-白金ロジウム熱電対Jと低電圧電位差計を用いて測定した。試料を炉中に挿入して時間tと伸び

Δlとの関係を示すt-Δl曲線を求め、これからηを計算した。同一試料について同一の粘性係数を示す温度に換算して±2℃の再現性が得られた。

## 〔III〕 試料 ガラス

測定したガラスの特性を表1(a), (b)に示した。各行に書き込まれた記号の意味は後に説明してある。硬質ガラスは300℃以下の温度範囲で膨脹係数が60×10<sup>-7</sup>/℃以下、軟質ガラスはそれ以上のものである。

## 〔IV〕 測定 結果

測定のため試料を炉に挿入した時から測った時間tをパラメータとした温度(T)-η曲線を各ガラスについて図2ないし図11に掲げた。軟化温度T<sub>s</sub>は真空管材料規格<sup>(10)</sup>に従って測定したもので、

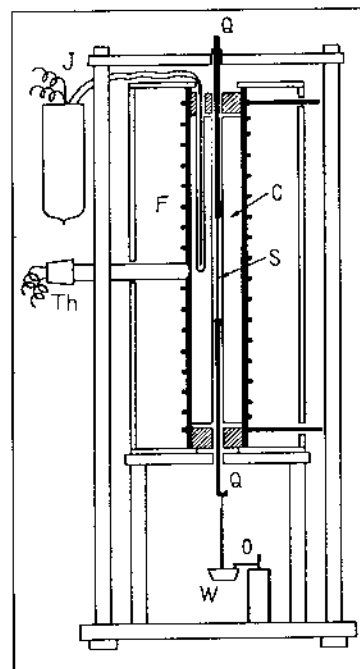


図1. 糸引き伸し法による徐冷域におけるガラスの粘性係数測定装置

Schematic representation of the apparatus for measurement of viscosity of glass in its annealing range by fiber-elongation method

- F: Electric furnace
- C: Copper core
- O: Optical lever
- W: Weight
- Q: Quartz-glass supports
- S: Sample
- Th: Thermistor for temperature control
- J: Thermocouple

\* 機 材 技 術 部

表1(a). ガラスの種類  
Specification of glasses

Glasses	Major constituents	Principal use
Hard borosilicate glasses	Terex*	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O. chemical wares, bulbs under high voltage or high temperature conditions
	W-*	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO, Na <sub>2</sub> O. bulbs and stems for tungsten sealing
	M-*	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O. stems for molibdenum sealing
	K-	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O. bulbs and stems for kovar sealing
Soft glasses	B-*	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . bulbs for incandescent lamps and receiving tubes
	P-*	SiO <sub>2</sub> , PbO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O. stems for receiving tubes
	S-	SiO <sub>2</sub> , PbO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, BaO. stems under severe electrolytic conditions
	F-	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, MgO, PbO. bulbs for fluorescent lamps
	I-	SiO <sub>2</sub> , PbO, Na <sub>2</sub> O. stems for incandescent and fluorescent lamps.
	C-	SiO <sub>2</sub> , PbO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O. canes for some incandescent lamps

\*: Specified in Vacuum Tube Materials Standard

表1(b). ガラスの粘性データ  
Viscosity data of glasses (°C)

Glass	Softening point T <sub>s</sub>	Annealing point	Approx. strain point	Contraction point T <sub>c</sub>	Transformation point T <sub>g</sub>
Terex	802	545	508	640	510
W-	764	517	478	635	470
M-	699	467	425	625	430
K-	700	473	440	550	450
B-	676	512	465	560	500
P-	613	437	386	510	430
S-	630	447	398	520	430
F-	678	510	460	565	490
I-	615	449	405	500	430
C-	651	448	405	520	440

この温度において  $\eta = 10^{7.65}$  pois であるとしていっしょに記入してある。

### [V] 結果の解釈

前章の結果はそれぞれ特長的な曲線群で表わされたが、これらが

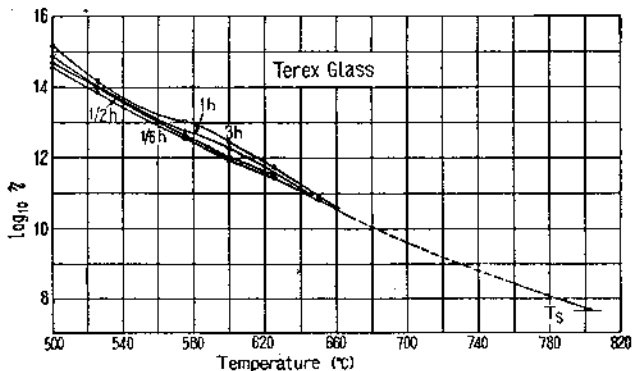


図2. テレックスガラスの粘性係数  
Temperature-viscosity diagram of Terex glass with time as parameters

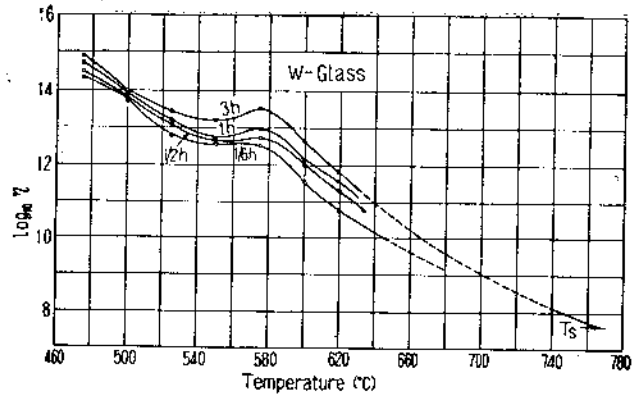


図3. Wガラスの粘性係数  
Temperature-viscosity diagram of W-glass

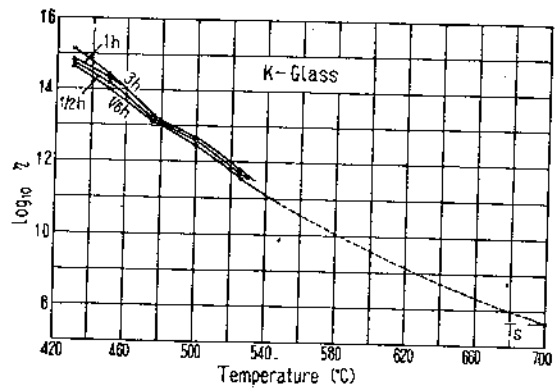


図4. Kガラスの粘性係数  
Temperature-viscosity diagram of K-glass

得られる理由は次のように分けて考えるとよいであろう。

#### 5.1 主として軟質ガラスの場合

試料はガラスを軟化温度域以上に加熱、加工した後急冷されたものであって、試料の温度が室温付近である場合でもその内部構造は高温の状態が急冷によって凍結され残留していると考えられる。

かりに温度  $T_1$  の状態が凍結されたとしよう。試料を徐冷域のたとえば  $T_2$  の温度に持ち来たした時に示す  $\eta$  を  $\eta_0$  とする。しかるに温度  $T_1$  に相当する内部状態は温度  $T_2$  では安定でなく、 $T_2$  における安定状態に近づくように時間とともに変化する。ガラスの徐冷域あるいは転移温度域とはこのような変化が実験的に検知できる位の速度で生ずる温度範囲を指すものである。 $T_2$  に長時間保持して安定化され、内部構造が  $T_2$  における安定状態になったガラスの  $\eta$  を  $\eta_{\infty}$  とすれば、測定される  $\eta$  はとともに  $\eta_0 \rightarrow \eta_{\infty}$  と変化してゆかずである(図12(a))。

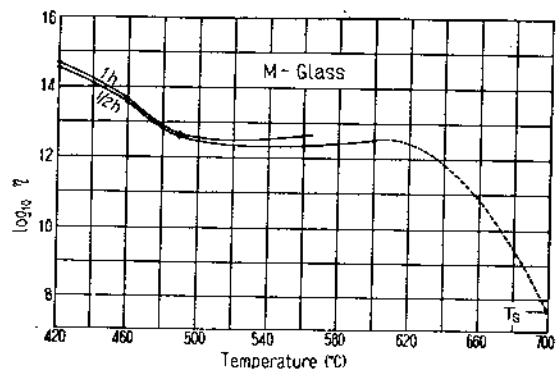


図5. Mガラスの粘性係数  
Temperature-viscosity diagram of M-glass

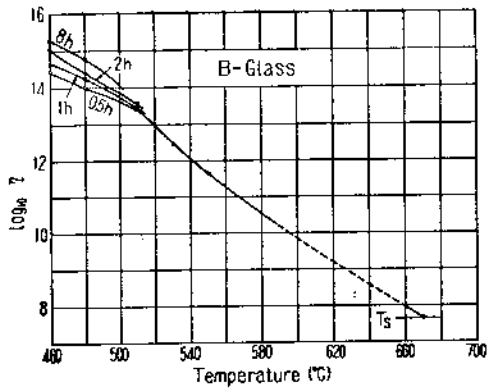


図 6. Bガラスの粘性係数の温度-粘性図

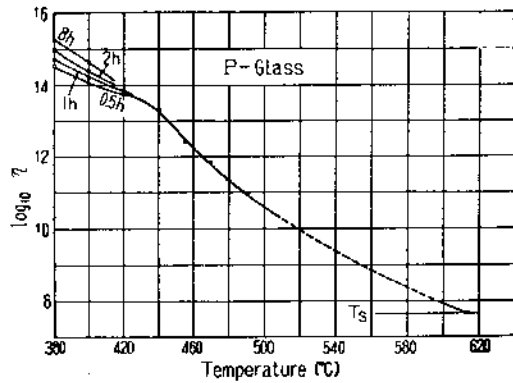


図 7. Pガラスの粘性係数の温度-粘性図

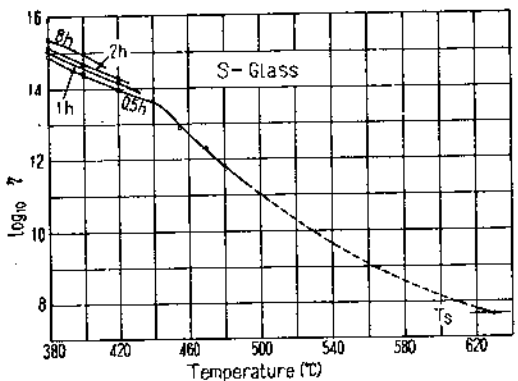


図 8. Sガラスの粘性係数の温度-粘性図

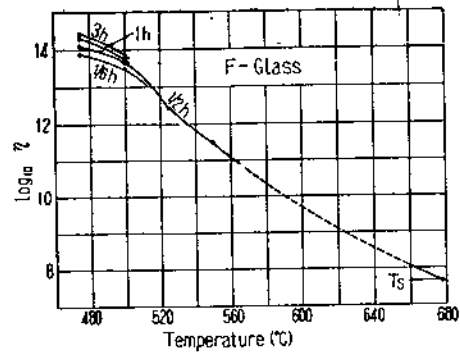


図 9. Fガラスの粘性係数の温度-粘性図

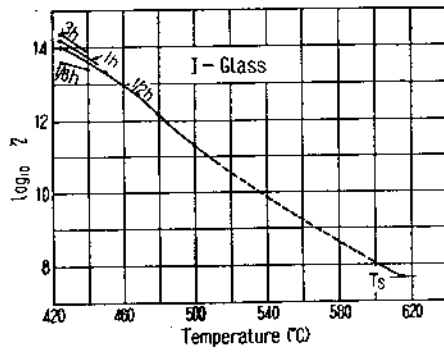


図 10. Iガラスの粘性係数の温度-粘性図

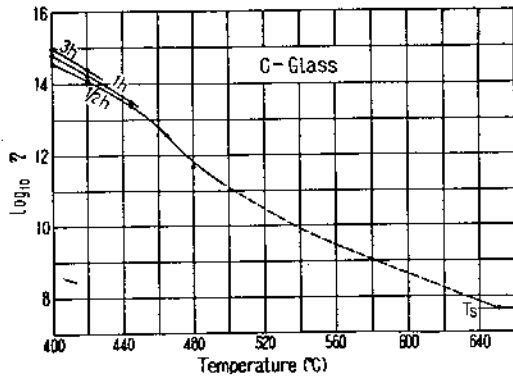


図 11. Cガラスの粘性係数の温度-粘性図

ガラスの粘性流動、内部構造変化はいずれもガラス構成原子間の結合の切断や、再結合等の過程を経て生ずるものであるから、化学反応論、速度論<sup>(10)</sup>等との類推により、 $\eta_0$ ,  $\eta_\infty$  または内部構造変化の時定数はいずれも温度低下とともに指数関数的に増大することは容易に理解できよう。したがって図 12 (a) 点線のような  $T-\eta(t)$  曲線群が得られることがわかる

### 5.2 ある種の硬質ガラスの場合

本報の硬質ガラスはいずれも硼珪酸ガラスである。硼酸を含むガラスのあるものは、徐冷域よりやや高温域ではB原子に対するO原子の配位数変化(3→4への変化、後述)、あるいはさらに分相現象なる構造変化を生ずる。前節と同じく急冷されたガラスの粘性係数を  $\eta_0$ 、安定化されたガラスのそれを  $\eta_\infty$ 、安定化されかつ上記の構造変化が終了したガラスのそれを  $\eta_\infty$  とし、上記構造変化の時定数もまた温度低下とともに指数関数的に増大すると考えると、図 12 (b) の点線のような  $T-\eta(t)$  曲線群が予期される。

ガラスが上記分相等の変化を生ずるのは、そのような構造がこの温度域で安定だからであって、これらも広義の安定化である。しかし本報では便宜上、5.1 で説明したような硼珪酸ガラスに限らず、一般のガラスに見られる現象を指すところの狭い意味にとっておく。

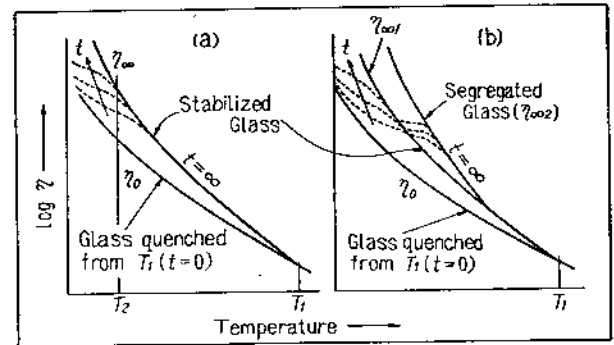


図 12. (a) 通常のガラスと (b) 転移域、軟化域で著しく分相する硼珪酸ガラスの  $T-\eta(t)$  曲線を示す説明図

Schematic representation of  $T-\eta(t)$  curves of (a) normal glass and (b) borosilicate glass which segregates distinctly in annealing or softening ranges

### 5.3 内部エネルギー間の関係

以上の内部構造変化を記述するために図 13 のような  $T$  と自由エネルギーとの関係を仮定して見る (c.f. (5))。高温  $T_1$  では各原子の激しい熱振動に対応する内部構造をもつが、徐冷域の  $T_2$  ではおだやかな熱振動に対応する構造の方が  $T_1$  における構造そのままより安定で、これは曲線 2 が曲線 1 より低いことで示される。さら

に分相したものは曲線3で示され、温度  $T_3$  以下では分相状態の方がさらに安定であることを表わしている。

## (VI) 構造変化

### 6.1 ガラス状態

たとえば S, Se 等の単体はガラスとなりうるし、有機物質であるプラスチックもガラスと考えることができるが、ここでは通常の珪酸塩ガラス、硼酸塩ガラスあるいは硼珪酸ガラスについてだけに限ることとする。一般に珪酸塩鉱物は Si 原子を中心に4個の O が配位して正四面体の角頂を占めている  $\text{SiO}_4$  四面体が構成単位となり、これらが他の成分であるところの酸化物や水酸化物によって導入された O 原子の多少に従って、個々に独立し(橄礫石  $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)$  等)、または線状(頑火輝石  $\text{MgSiO}_3$  等)、平面状(滑石  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  等)、立体的(石英  $\text{SiO}_2$  等)に連結したものが骨格をなし、その間隙、間隔に他の陽イオンが配列したものである。 $\text{SiO}_4$  四面体の連結は互に角頂の O を共有して行われる(図14の(b))。この事情は珪酸塩ガラスでもほぼ同様で、ガラスの場合は四面体や陽イオンの配列に規則性がない点で結晶鉱物と異なっている。また製造時に失透(結晶析出)を起さず良好なガラスとなるためには、 $\text{SiO}_4$  骨格がかなり立体的に連結し溶融時の粘度が高いことが必要なので、結局実用のガラスは  $\text{SiO}_4$  が立体的にしかも不規則に連結した網目構造から成り、他の陽イオンは諸所で網目を切断して空隙を作りその中に位置をしめているものと考えられる<sup>(2)(4)</sup>。硼酸ガラスでは網目を構成するものが  $\text{BO}_3$  三角形であること<sup>(4)</sup>、これらの連結が平面的に近いこと以外はほぼ同様であり、硼珪酸ガラスでは  $\text{SiO}_4$  四面体と  $\text{BO}_3$  三角形、ならびに後述の  $\text{BO}_4$  四面体とが連結して網目構造を作っているであろう(図14(c), (d))。

### 6.2 ガラスの安定化

高温におけるガラスは熱振動のために原子間距離は伸び、網目は多数の個所で切断されて空隙を作っている。この状態から急冷されたガラスはその内部状態が凍結しているが、低温における安定状態ではないから、原子間距離を縮めたり、切断個所を連結したり構成原子が移動することによって安定状態へ近づこうとするであろう。森谷氏<sup>(5)</sup>は Micro-phase の概念を導入して安定化の問題を構造論的、解析的に取扱った。転移域に保持されたガラス中には結晶ではないが一定の化学的組成を有する相(glassy micro-phase)が生成して行く。ガラス中で micro-phase が占める体積の割合は保持温度によって定まる平衡値をもち、高温から急冷されて micro-phase の割合が少ない状態のガラスが、転移域に保持され、micro-phase の体積が増大し平衡値に近づくに従って、ガラスの粘性係数が変化し平衡値  $\eta_\infty$  に近づくわけである。

### 6.3 硼珪酸ガラスの分相<sup>(7)-(9)</sup>

硼酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ガラス、 $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系ガラスでは  $\text{SiO}_4$  四面体、 $\text{BO}_3$  三角形が構造因子となって空間的網目を作ると考えられる。しかるにこれらにアルカリ酸化物を導入すると、一部の  $\text{BO}_3$  三角形はこれらの O 原子を得て  $\text{BO}_4$  四面体になることが X 線廻折により確かめられた<sup>(4)</sup>。この際アルカリ金属イオンは電気的中性を保つため  $\text{BO}_4$  四面体附近に捕えられるものと予想された(図14(d))。また  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系ガラスのあるものは適当な温度域に保持された時に、 $\text{SiO}_2$  に富む相と  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  に富む相との2相に分れることが経験されており<sup>(7)-(9)</sup>、これは2種成分の混合液の温度が低下し、相互の溶解度が減少した場合に各成分が析出する現象と類似のものと考えられる<sup>(6)</sup>。 $\text{BO}_4$  四面体の形成と上述の分相現象とは密接な関係があることが認められているが<sup>(7)</sup>、このことは  $\text{BO}_4$  四面体の形成に伴ない、Na が  $\text{BO}_3$  三角形に捕えられ  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  が共存する相の形成の傾向を示すことから理解できることである。=

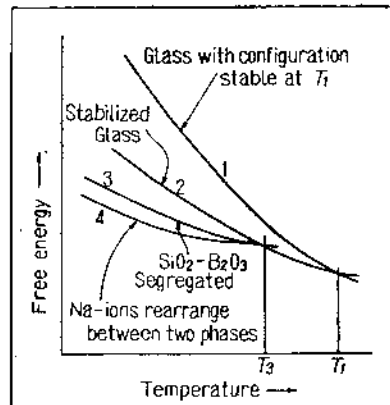


図13. ガラスの各状態の自由エネルギー図  
Temperature-free energy diagram of glassy states

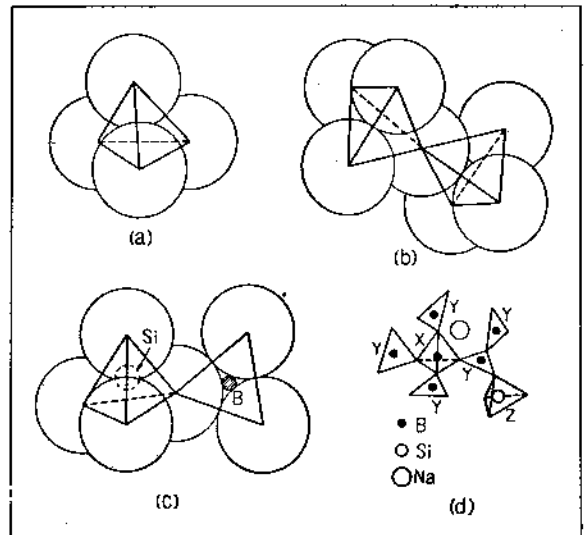


図14. (a)  $\text{SiO}_4$  四面体、(b) 共通の架橋酸素により連結する2個の  $\text{SiO}_4$  四面体、(c) 相互に連結した  $\text{SiO}_4$  四面体と  $\text{BO}_3$  三角形ならびに (d)  $\text{BO}_3$  三角形、 $\text{BO}_4$  四面体、 $\text{SiO}_4$  四面体の連結により  $xy_4$  集団が構成された構造の説明図

Schematic representations of (a) a  $\text{SiO}_4$  tetrahedron with a silicon ion in the center, (b) two  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons linking together with a common bridging oxygen, (c)  $\text{SiO}_4$  tetrahedron and  $\text{BO}_3$  triangle linking together, and (d)  $\text{BO}_3$  triangles,  $\text{BO}_4$ - and  $\text{SiO}_4$ -tetrahedrons linking together and constructing an  $xy_4$ -group

エネルギー的にはガラス中に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  にそれぞれ富む2相ができた状態(図13曲線3)において、さらに  $\text{Na}_2\text{O}$  が両者に適当な割合( $\text{B}_2\text{O}_3$  相に大部分移行)に分配された状態(図13曲線4)になるとさらに安定であると言える。

$\text{BO}_4$  四面体の形成、2相への分相はある温度  $T_2$  より低温でだけ起ると考えられるが、実際のガラスは溶融状態から冷却される時、大小の差はあってもある速度でこの温度域を通過しているから、上記の現象は生起してしまっているであろう。しかし急冷されればわずかしこ生起していないと言える。そうして  $T_2$  以下の一定温度に保持されると原子の移動、再配列により  $\text{BO}_4$  四面体の形成、分相が進行し、これにつれてガラスの粘性係数が変化するものであろう。

分相現象は硼珪酸ガラスにおける micro-phase が、B 原子の特殊な性質、たとえば O 原子の配位数を変化し得ること、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が  $\text{SiO}_2$  とともに網目構造を作りうること、等のために適当な温度域において巨視的な相にまで発達するものと考えられることができる。

### 6.4 粘性係数の変化

構造とともに粘性係数が変化する機構としては、micro-phase が生成すると流動過程を支配する構造単位が個々の原子から micro-

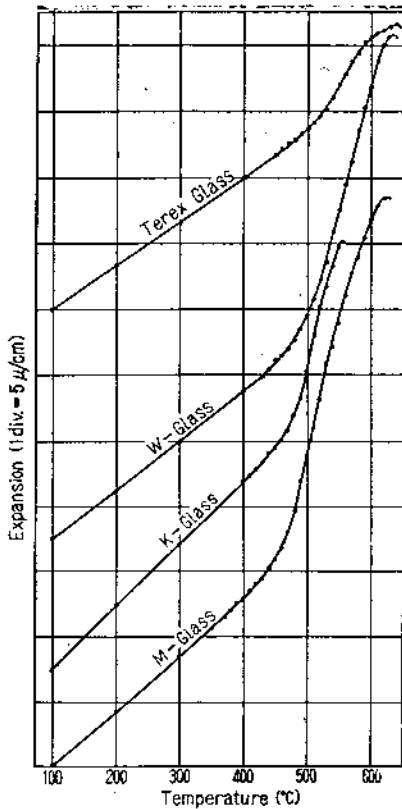


図 15. 管球用硬質ガラスの膨脹曲線

Thermal expansion curves of four kinds of hard borosilicate glass measured by the V.M.S. method

SiO<sub>2</sub>に富む相ができること、あるいはこれがガラス全体にわたって連結し SiO<sub>2</sub>に富む骨格となること等が考えられる。しかしこれらの理由の中には推測に過ぎないものもあるから、たとい η の時間的变化、T-η 曲線の異常が見出されなかったとしても、ただちに micro-phase、分相の生起がないと結論することはできない。

### (VII) 徐冷点と歪点

t=1h の曲線上において η=10<sup>13.4</sup> pois になる温度を徐冷点 (annealing point), 10<sup>11.0</sup> pois になる温度を歪点 (strain point)

phase へと変り大きくなること、分相の場合にも流動し難い

図 16. 管球用軟質ガラスの膨脹曲線  
Thermal expansion curves of soft glasses

転移に対しては網目構造を切断してこれを弱める作用が大きい Na イオンが影響すること(実用硼珪酸ガラスは軟質ガラスに比べ Na<sub>2</sub>O 含量が少ないのが普通である)等を示唆していると考えられるが、

転移に対しては網目構造を切断してこれを弱める作用が大きい Na イオンが影響すること(実用硼珪酸ガラスは軟質ガラスに比べ Na<sub>2</sub>O 含量が少ないのが普通である)等を示唆していると考えられるが、

M-ガラスの場合、徐冷点、T<sub>g</sub>が低いにもかかわらず T<sub>g</sub>、屈伏点 T<sub>g</sub> (膨脹曲線の最高点の温度)が高い理由は、図 5 によりよく理解できることで、膨脹曲線、T<sub>g</sub>の測定中に分相が進行し、試料の η が高くなるためである。このようなガラスの T<sub>g</sub>の意味は通常ガラスのそれと異なると考えた方がよいこともある。また分相するガラスでは荷重する重錘 W の重量 m を変えると、測定された η の値が異なってくる現象が見出されている<sup>(15)</sup>、図 2 ないし 5 の結果はこれを考慮せず、試料の伸びの速度が適当になるような m を選んで荷重して求めたものである。

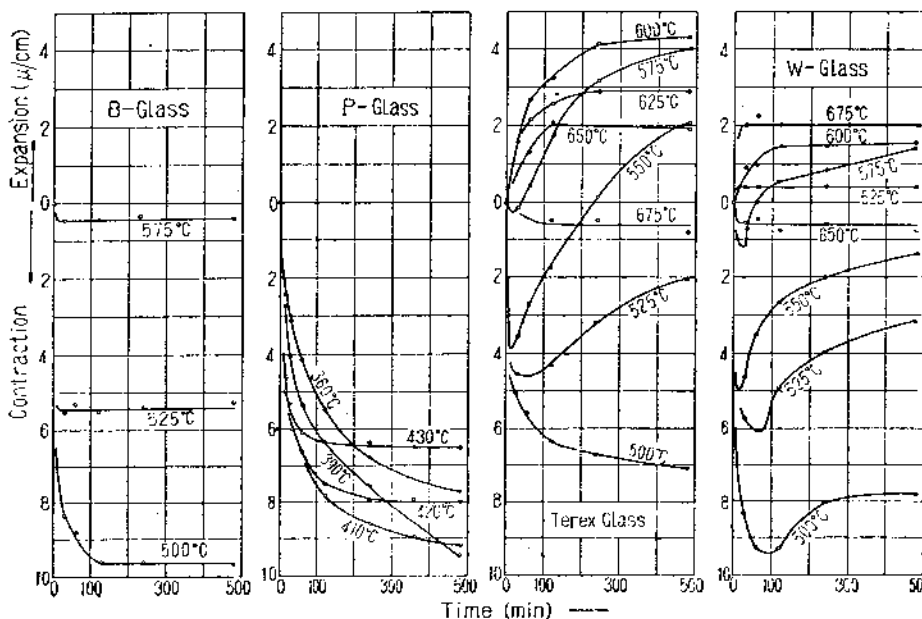
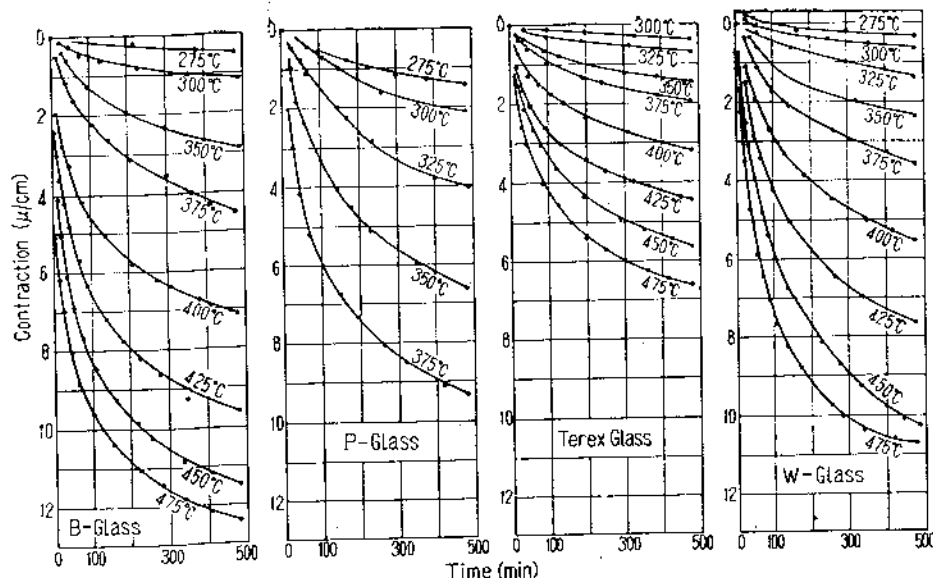


図 17. 各種ガラスの急冷試料を徐冷域に定温保持した時の時間-収縮曲線

Time-contraction curves of chilled glasses held at constant temperatures in their annealing ranges (converted from density changes measured by the sink-float method). Samples are fragments of about 4 mm × 4 mm cut from tubes with diameters of about 10mm and thickness of about 1mm B-, W- and Terex glasses were as drawn and P-glass was chilled again from 475°C.

図 18. 各種ガラスの急冷試料を徐冷域以下で定温保持した時の時間-収縮曲線



Time-contraction curves of chilled glasses held at constant temperatures below their annealing ranges (measured by the interferometric dilatometer)

Samples are tubes with diameters of about 10mm and thickness of about 1mm and length of about 10mm.

した例はいまだ耳にしない。しかしこのような不安定なガラスには必然的に、高温度から急冷されたことに原因

する熱的応力がともなっており、これは管球にとって致命的なものであることはいまでもない。したがってなましによって応力を緩和してやるが必要であり、これにともなう安定化は応力減少の一つの尺度になりうるであろう。

### (IX) 加熱による密度変化<sup>(17)</sup>

安定化、分相を他の実験によって調べることも興味がある。急冷ガラスを加熱した時これらの現象ともない生ずる密度変化を測定して見た。Terex, W-, B-, P- の各ガラスで直径約 10mm, 肉厚約 1mm の管を引き、これらの約 4mm×4mm 位の細片を一定温度に種々の時間加熱した後急冷し、加熱による常温密度の変化を重液法<sup>(1)</sup>で測定した結果は図 17 のとおりである。加熱温度は転移域以上である。また管を試料とし収縮を干涉膨脹計で測定した結果は図 18 に示す。いずれも縦軸は長さの変化 (単位 μ/cm) にして書いた。軟質ガラスは安定化にともなって密度が増大してゆくこと、平衡密度は保持温度が低いと大きいこと、平衡値へ接近する時定数は低温度ほど大きいことが読み取られる。一方硬質ガラスはこのような安定化に対して、徐冷点より少し高い温度では密度減少が重なっていることがわかる。そうしてこの密度減少は BO<sub>3</sub> 四面体の形成または分相と関係がある<sup>(18)</sup>と考えても誤りはないであろう。しかしこれを図 2, 3 と対照すると、常温密度の変化と粘性係数変化とは必ずしも対応していない。すなわち 6.4 の注意を重視すべき一例だと思われる。

### (XI) 結 言

この報告は管球用ガラスの徐冷温度域における粘性係数、密度変化および常温から屈伏点までの熱膨脹曲線の各測定結果を提示したものである。これらにつき、安定化、硼珪酸ガラスにおける BO<sub>3</sub> 四面体の形成、分相等の効果の影響と考えられる現象を見出し、推測を行った。もちろん現在の段階では理論的裏付けを持たず将来の研究によって正否を判定しなければならない記述も多いのであるが、それにしても管球製造に当る方々の御参考になることもあると思ひあえて報告する次第である。

### 文 献

- (1) H. R. Lillie: J. Am. Ceram. Soc. 16 p. 619 (1933) ibid. 37 p. 111 (1954).
- (2) W. H. Zachariasen: J. Am. Chem. Soc. 54 p. 3841 (1932).
- (3) B. E. Warren: J. Am. Ceram. Soc. 24 p. 256 (1941).
- (4) J. Bischoff, B. E. Warren: ibid. 21 p. 287 (1938).
- (5) R. W. Douglas, G. A. Jones: J. Soc. Glass Tech. 32 p. 309 (1948).
- (6) T. Moriya, Bull. Tokyo Inst. Tech. B No. 2 p. 47 (1955).
- (7) 安部俊夫: 窯協誌 59 p. 474 (1951), 東芝レビュー 6 p. 400 (1951). J. Am. Ceram. Soc. 35 p. 284 (1952).
- (8) 田村嘉行: 大阪工試報 No. 299 (1953).
- (9) A. Q. Tool: J. Am. Ceram. Soc. 31 p. 177 (1948).
- (10) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The theory of rate processes" (1941).
- (11) M. Mine: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ. 20 p. 54 (1951).
- (12) 窯協誌 65 p. 195C (1957).
- (13) Y. Mori, K. Eguchi: Proc. 4th Intern. Congress on Glass p. 237 (1956).
- (14) 渡辺宗男: 電気通信研究所 成果報告 No. 720 (1955).
- (15) 渡辺宗男: 窯協誌 64 p. 39 (1956).
- (16) H. P. Hood, M. E. Nordberg: U. S. Pat. 2, 215, 039. Sept. 17 (1940); U. S. Pat. 2, 106, 744. Feb. 1 (1938).
- (17) 岸井 賢: 化学関係学協会研究発表会 Nov. (1957).
- (18) "Glass glossary": Am. Ceram. Soc. Bull. 27 p. 353 (1942).
- (19) 真空管材料規格 VMS 31 (7-4).

### (X) 管球製品への影響

ガラスの安定化、分相等の現象が、管球に対して大きい影響を与えることは容易に想像できることで、たとえば熔融容易なソーダ-硼珪酸ガラスを母体とし、これを熱処理により SiO<sub>2</sub> に富む骨格と残余の相とに分相させ、酸処理により後者を溶出し骨格を残してこれを加熱、収縮させて石英ガラスに比すべき高軟化点、低膨脹の Vycor ガラスを製造し<sup>(16)</sup>、管球への応用も試みられているのは著しい例であろう。

硼珪酸ガラスの BO<sub>3</sub> 四面体の形成あるいは分相は含有される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量のわずかな変化によって影響される。また BO<sub>3</sub> 四面体が形成されると T<sub>g</sub> が上昇することなく膨脹係数が低下するので、組成を少し変えるだけで熔融を困難にせず加工しやすいガラスが得られることを安部氏<sup>(7)</sup>が報告した。逆に加工温度において分相し易く使い難いガラスを分相しないように改良することもでき、K-ガラスはその例である。この温度-粘性曲線には分相の影響が最少であることは図 4 でもわかる。

安定化されていないガラスの性質は変化しやすいものであることは図 18, 19 にも表われているとおりである。この影響はたとえばガラス製温度計の水点変化等となって表われるが、直接管球に関係