

徐冷域におけるガラスの歪の緩和と粘性係数 (1)

岸 井 貫*

A Brief Survey on Strain Release and Viscosity Of Glass in its Annealing Range of Temperature (1)

By T. KISHII

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

A historical survey is tried on results of studies by many investigators on viscosity, stress release and relation between them. Items herein dealt with are as follows:

- 1) Development and release of strain in glass and methods for detecting or measuring strain by means of photo-elastic experiments
- 2) Various methods for measuring viscosity of glass in annealing range of temperature
- 3) Experimental and theoretical analyses on change of viscosity with thermal history, especially with time in annealing range
- 4) Delayed elasticity of glass

(to be continued)

〔I〕 緒 言

ガラス製品の成形加工時において、なましは重要な作業である。通常、なましの目的は、成形温度から放冷されたガラス中に生ずる歪を除いて、機械的、熱的衝撃に対する安全度を増すことである。この目的は、ガラスを十分高温に保って粘性流動を起させ、歪を消滅させることによって達せられる。しかし一方、ガラスを過度に軟化させると変形してしまうから、なましに適した保持温度は狭い範囲に限られる。この温度範囲はガラスの種類によって異なるので、これを確実に定めることは実用上大切である。

本報は、ガラスの歪の除去、歪と粘性係数との関係並びになまし温度を求める方法等に就いての、多くの研究、実験、考察を取りまとめたものである。

ガラスのなましには、粘性流動による機械的歪力の緩和だけでなく、ガラスの構造の安定化および均一化という意味もあることが最近注目されて来たが、この点に重点をおいた綜説が金井氏⁽⁶³⁾によって行われているので、本報では省略する。しかしこのことを別にしても、最近において管球は一方ではテレビジョン用ブラウン管、シールドビーム等大形、肉厚となり、他方ではトランジスタ等小形のものが作られる外、封着にも各種の形が用いられるようになったので、ガラスのなましはますます重要な意義を持って来たと言えるであろう。

なお、徐冷域という言葉は、ガラスのなましが行われ

* 機 材 技 術 部

る温度域、すなわち粘性流動は生じ得るが外見上十分固くて変化しないような範囲を普通指しているの、粘性係数で言えば大体 10^{10} ないし 10^{15} pois の範囲と考えてよいであろう。

〔II〕 ガラスの歪

2.1 歪の発生

ガラス体中に歪が発生する機構は Adams and Williamson により詳細に研究、実験された⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾。これらは他の著書にも引用されているので⁽²⁷⁾⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁶³⁾、ここには要約するに止めておく。

十分高い温度で冷却されつつあるガラスでは、外面は内部より低温で温度差が生じているが、粘性係数が小さくて歪が発生しない。更に低温になって固化し、ついに外面が常温に達した時にも歪は生じないが、内部は常温より高温になっているであろう。もっと時間が経って全体が常温になるまでには、内部は更に収縮しなければならぬが、外面は収縮しようとしなから、結局外面と内部との間に機械的歪力が発生することになる。

このような歪は、ガラスを徐冷域にまで加熱、保持して、粘性流動によって歪を緩和した後、ガラス中に温度差が発生しないようにゆっくり冷却、固化させれば除くことができる。ガラスは徐冷域の下限ではもはや固体と考えてよいので、下限温度において歪も温度差もない状態に持ち来すことができたならば、それ以後は比較的速く冷却しても、新しく常温において残存する歪(永久歪)が発生することはない。もちろん急冷によって内外に温

度差ができるから、収縮差による歪力が生ずるけれどもこの歪はガラスが常温で再び温度差のない状態になれば消えてしまう一時的なものである。したがって徐冷域下限から常温までの冷却は、一時的歪によりガラスが破壊しない限り急速に行ってもよい。

管球用ガラスでは、以上のような歪の他に、ガラスと金属との封着や異種ガラスとの接続の場合に、相互の膨脹差によって生ずる歪も重要である。この時には、ガラスの徐冷域から常温までの間のガラス並びに金属の収縮曲線、徐冷域におけるガラスの粘性、更にある場合には金属の可塑性も含めて、これら相互の関係を適当にして封着温度と常温との間における歪を十分小さくしなければならぬ。

2.2 歪の緩和と粘性との関係

弾性体に歪力 (stress) f を加え歪 (strain) S を生じさせたとすれば

$$f = ES \quad E: \text{弾性率}$$

なる関係があり、したがって (慣性を無視すれば)

$$df/dt = E dS/dt \quad t: \text{時間}$$

である。粘性体においては粘性流動のために f 自身に比例する速度で f が緩和されるので、

$$df/dt = E dS/dt - kf \quad \dots\dots\dots(1)$$

が成立つと考えられる⁽²⁾⁽³⁾。

実際の歪は、ズレの歪に還元できる場合が多く $E=G$ (剛性率) と置けるし、 $k=G/\eta$ と書いた時、 η が粘性係数と定義されている。

ガラスのなましの場合外形変化がないから $dS/dt=0$ したがって(1)式は

$$\frac{df}{dt} = -\frac{G}{\eta} f \quad \dots\dots\dots(2)$$

又積分して $t=0$ において $f=f_0$ とすれば

$$f = f_0 e^{-\frac{t}{\eta} G} \quad \dots\dots\dots(3)$$

(3) 式は、歪力が η/G なる緩和時間をもって指数函数的に減少することを示している。

Martin⁽⁶⁷⁾ はガラスと金属との円筒形封着体中の歪に対して

$$f = f_0 e^{-K(t/\eta)} \quad \dots\dots\dots(4)$$

なる関係を仮定して解析を行った。ガラス体のズレ歪に対しては $K=G$ であるが、ガラスが他種のガラスや金属と接している場合にはこれと異なって来る。定性的に言えば、ガラスの自由表面が少なくなるほど、 K が小、すなわち緩和時間大で、歪の緩和が困難になる。

特に、自由表面が全然なければ、歪を除くことはできないはずである。

なお、式(2)の代りに歪 S について

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{G}{\eta} S \quad \dots\dots\dots(5)$$

が用いられることもあるが、この S は式(1)の S とは異なり ($S_f - S_{f=0}$) を表わすものである。

実際のガラスを加熱して歪の減少速度を測定すると、式(2)又は式(3)のような簡単な関係に従わないことが判っているが、この点については 8.1 で述べる。

2.3 歪の検出

ガラスの歪は、ガラスが歪力により複屈折体となることを利用し、光弾性実験と同じ原理によって検出される。

図1に検出装置を数種示した。Sは試料ガラスである。Pは偏光子、Aは検光子で、これらは同時に偏光面の方向も示す。Qは四分の一波長板とその X' 軸の方向、Wは楔形石英検板とその X' 軸の方向である。ただし X' 軸はこれらを通する二つの偏光の中、速いものの偏光面を指すものとする。

簡単のために、ガラス中の互に垂直な3個の主応力の中、 σ_3 が光の進行方向と平行で、 σ_1 と σ_2 が進行方向と直角であるとする。

歪によって複屈折を生じ、偏光面が σ_1 と σ_2 とにそれぞれ平行な偏光 L_1 と L_2 に対して、屈折率が μ_1 及び μ_2 になっているとすれば、2光線が厚さ d のガラス体を透過した後には L_1 と L_2 の一方は他方に対し

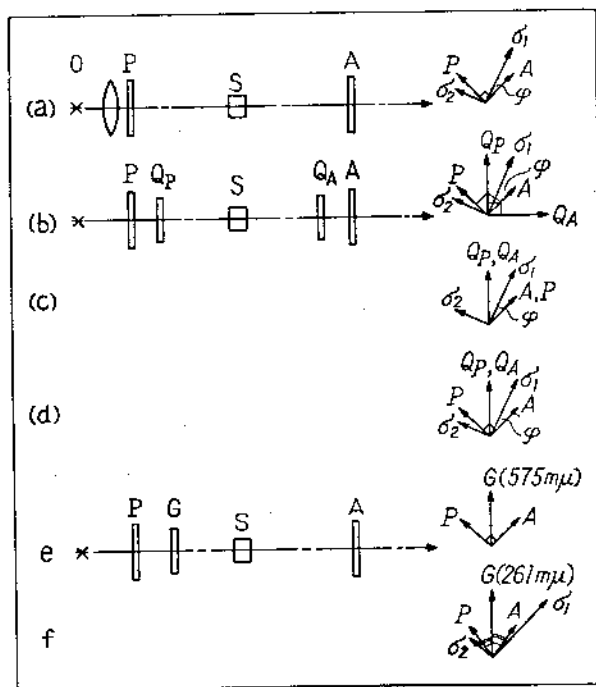


図1 歪検出器の種々の配置法
(a) 直交ニコル, (b) 交叉円偏光器, (c) 平行円偏光器,
(d) 混合円偏光器, (e) 直交ニコルと鋭敏色板 (575 m μ),
(f) 対称ニコルと鋭敏色板 (261 m μ)

Various arrangements for detecting strain in glass.

A: Analyzer, P: Polarizer, Q_A, Q_P: Quarter-wave plates
S: Sample, G: Sensitive plate, σ_1, σ_2 : Principal stresses,
(a) Crossed nicol, (b) Crossed circular polariscope,
(c) Parallel circular polariscope, (d) Polariscope with mixed set up, (e) Crossed nicol and sensitive plate 575 m μ ,
(f) Symmetrical nicol and sensitive plate 261 m μ

$$R = V \left(\frac{d}{V_1} - \frac{d}{V_2} \right) = d(\mu_1 - \mu_2) \quad \dots\dots\dots(6)$$

だけ遅れることになる。(R: レターディジョン)
ただし V は光の空気中の速度, V₁, V₂ は L₁, L₂ のガラス中での速度である。

実験的に

$$\mu_1 - \mu_2 = B(\sigma_1 - \sigma_2), \quad B: \text{光弾性常数}$$

であることが判っているから

$$R = Bd(\sigma_1 - \sigma_2) \quad \dots\dots\dots(7)$$

であって, R, あるいは R を位相差に換算した

$$\delta = 2\pi R/\lambda \quad (\lambda: \text{波長}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

から (σ₁ - σ₂) を知ることができる。

図1(a)のような直交ニコルの時, 試料が挿入されてなければ, 検光子を通過する光はない。P, A 間に歪のあるガラスを挿入すると, P を通過した直線偏光はガラス通過時に与えられた δ のため楕円偏光となり, A を通過する成分を生ずる。この成分の明るさ I は

$$I \propto \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 (\delta/2)$$

ただし, φ は σ₁ と A との間の角, で表わされる。

この場合 I は (σ₁ - σ₂) だけでなく, σ₁ の方向によっても変る欠点があるが, 図1(b)~(d)はこの点を改良したものである。

P を出た直線偏光は Q_P により円偏光になり, 次いで試料ガラスから与えられた δ のため楕円偏光になる。これを Q_A と A により分解透過させれば, 透過成分の明るさは, 交叉円(図1(b))及び平行円偏光器(図1(c))の時

$$I \propto \sin^2 \delta/2$$

混合円偏光器(図1(d))の時

$$I \propto \cos^2 \delta/2$$

で, いずれも (σ₁ - σ₂) だけで定まる。

光源に白色光を用いると, 同じ R に対しても波長によって δ が異なり, A を透過する割合も異なるから, 視野が着色する。図1(e)のように直交ニコルの間に R=575 mμ の鋭敏色板 G を挿入すると, 視野は黄色附近のスペクトルが欠けて赤紫色を呈する。G に試料ガラスを重ねると, R の変化により視野は赤又は紫に敏感に変わるからガラスの (σ₁ - σ₂) の検出とその正負の判定に便利である。製造工場においては P, A の代わりにガラスの偏光角反射を利用し, 視野が広く使い易い構造としたものが用いられている。鋭敏色板として適当な R の値は光源のスペクトル分布によって変るもので, 久保田氏⁽⁸⁶⁾は 523 mμ なる値を算出した。又, 同氏は対称ニコル(図1(f))すなわち σ₁ と σ₂ との間の角の二等分線に対して, P と A の方向が互に対称である時, R=261.4 mμ のものが鋭敏色板となることを指摘した。しかし十分敏感にするための調整は critical である。

直交ニコル間に試料を挿入, 回転して見れば φ=0 す

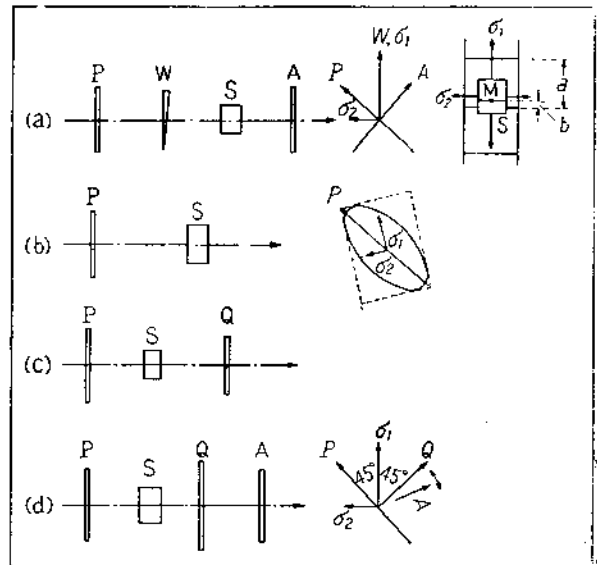


図2. 検測定器の配置法

(a) 直交ニコルと楔形石英検板(バビネ補正器), (b) 楕円偏光の楕円率を利用するもの, (c) 楕円偏光の軸の方向を利用するもの, (d) 同(c), (Goranson and Adams による)

Various arrangements for measuring strain in glass

(a) Crossed nicol and quartz wedge (Babinet compensator) (b) Arrangement for measuring ellipticity of polarized light (c) Arrangement for measuring direction of axis of polarized light (d) do (Goranson and Adams)

なわち σ₁ と P 又は A の方向とが一致した時暗黒になるから, 主応力の方向を知ることができる。

2.4 歪力の測定

ガラス中の歪力の大きさは前節の各種装置において, 視野の明るさの分布又は鋭敏色の变化から求められるはずであるが, 精密な値を得るには別の方法によらなければならない。

図2(a)のように直交ニコル間に楔形石英検板を挿入して見る。石英検板は R の値が X' 軸方向に直線的に変化しており, R が光源の単色光の波長 λ の倍数である位置は暗条になって見える。これにガラス試料を重ね, σ と検板の X' 軸方向 (W 方向) とを一致させれば, 暗条は検板の R とガラスの R' との和又は差が λ の倍数である位置へ移動するから, この移動量から R' 又は (σ₁ - σ₂) が判る。バビネの補正器は検板を W 方向に移動して測定点 M に暗条を合致させるのに便利にしたもので, この時 M 点においては

$$R' = \lambda b/a$$

である。このような配置はしばしば用いられる⁽⁸⁶⁾⁽⁹⁷⁾。

図2(b)のように試料に直線偏光を当てると, 透過光は楕円偏光になり, この楕円率からガラスの R を求めることができる⁽⁸⁴⁾。又, 図2(c)のように更に四分の一波長板を附加しても偏光が得られるが, その軸方向と入射光の偏向面との間の角度もガラスの R によって変る。Goranson and Adams⁽²⁸⁾はこれの一般の場合について考察したが, 特に図2(d)の配置により精密な測定器を

作った。入射直線偏光は試料と四分の一波長板を通過し再び直線偏光として射出されるが、入射及び射出直線偏光の偏光面間の角度は $\delta/2$ であるから、検光子を回転して射出光の振動方向を求め歪力を計算するのである。この装置の使用例としては Hagy and Ritland⁽⁶¹⁾, Waxler⁽⁸⁸⁾ がある。

石英検板による方法は例えば金属とガラスとの円筒形封着体の軸方向の歪等、ある方向に一定分布をもつ場合に便利であり、偏光面の回転によるものはそうでない場合に適する。もっとも十分互に流用可能である。

2.5 ガラスの複屈折の原因について

ガラスは上述の光弾性効果以外の原因でも複屈折を生ずることが認められている。すなわち2種以上のアルカリイオンを含むガラスの構造的複屈折⁽⁶¹⁾、適当な温度に保持して軟化させたガラスに張力を加えそのまま冷却固化した時に示される複屈折⁽⁶⁹⁾等である。後者はかなり一般的にガラスにおいて認められるという。

Taylor⁽⁵⁹⁾ は、高温から急冷されたガラスは内外の収縮差による光弾性効果以外に、その構成原子等の不安定性に原因する複屈折があると考えた。すなわち急冷ガラス中には、高温で解離していた unit の状態が凍結しており、原子やイオンの電子的状態が安定でないから複屈折を示すという。しかし実験的証明は見出されていないようである。

III 徐冷域における粘性係数測定法

徐冷域のガラスの粘性係数は一般に糸引き伸し法で測定されるが、特殊な目的では他の方法がまれに用いられる。

3.1 糸引き伸し (Fiber Elongation) 法

直径 0.5~1 mm 位のガラス糸に張力 F dyne/cm² を加えた時、粘性流動により単位長さ当り e /sec の速度で伸びて行くとすれば、粘性係数 η poise は

$$\eta = F/3e \quad \dots\dots\dots (9)$$

試料の半径 r 、長さ l 、伸びる速度 dl/dt とし、 mg の重錘を加えて張力を与えたとすれば、

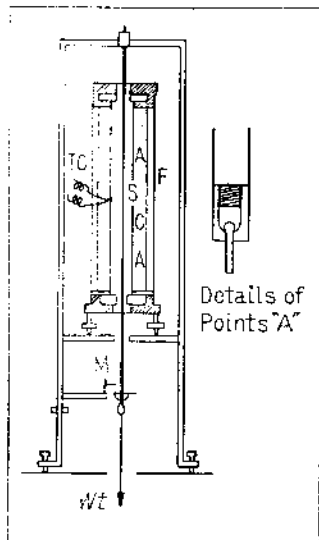
$$\eta = \frac{mg l}{3\pi r^2} \cdot \frac{1}{dl/dt}$$

である。これらの式の導出は二三の原著に解説されている⁽³²⁾⁽²¹⁾⁽⁷⁰⁾。なお式(9)はガラスが非圧縮性でポアソン比が 0.5 の場合であるが、例えばポアソン比が零のときは $\eta = F/2e$ となる⁽³²⁾。実際のガラスは徐冷域でポアソン比が 0.5 以下と推定されているが⁽⁶⁴⁾、これを実測して式(9)を補正して用いた例はない。

測定時には l の増大とともに r, e が変化するため、この影響を除くために式(10)のように積分、変形したものをを用いることもある⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾⁽⁷⁰⁾。

図 3. 糸引き伸し法による粘性係数測定装置の一例 (Lillie)

An example of apparatus for measuring viscosity of glass by fiber elongation method (after Lillie)



$$\eta = \frac{mg}{v} \cdot \frac{(l_1 - l_0)}{\left(\frac{1}{l_0} - \frac{1}{l_1}\right)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし $v = \pi r^2 l$ = 試料の体積 = 常数
 $t = t_0, t_1$ のときそれぞれ $l = l_0, l_1$

すなわち t 対 $1/l$ 曲線の傾斜から η を求めるものである。Lillie⁽⁴⁹⁾ が用いた装置を図3に示した。ガラスファイバの両端を焼丸めて球形にし、これを耐熱鋼製のハンガに引き掛けて炉中に支え、下方のハンガに重錘を荷重するものである。試料の伸びは光学鏡子で拡大した。炉の温度分布は銅心を用いて均一にした。他の研究者の装置も⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽³²⁾⁽⁷⁰⁾、ハンガの材質、伸びの測定法等が異なるだけで原理は全く同じである。

時には図4(a)及び(b)のような試料保持法が採用さ

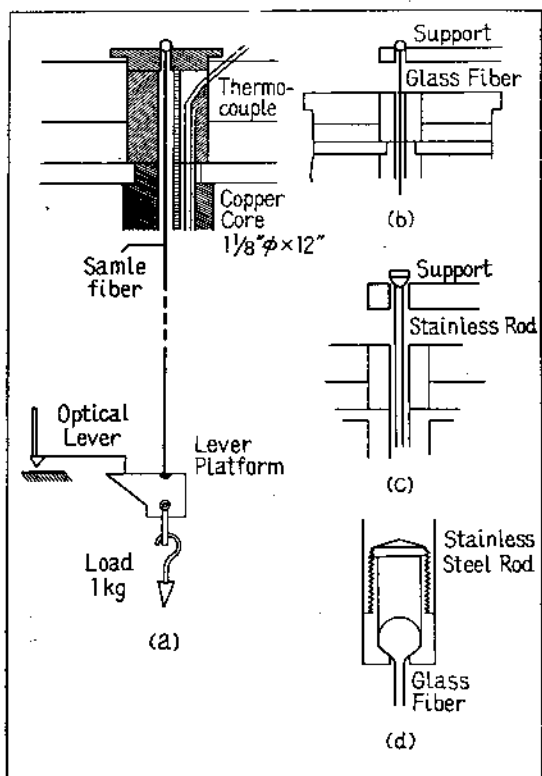


図 4. 糸引き伸し法における試料保持法の数例

Several examples of methods for supporting sample fibers (a) Sample fiber is supported by copper core. (b) Independent support, (c) Sample fiber is supported between two steel rods. (d) Method of attaching sample fiber to steel rods (quoted from ASTM Standard)

れることがある⁽¹⁷⁾⁽²¹⁾⁽⁹⁴⁾。試料が炉心を貫いているから下方ハンガが不要で、小荷重で測定できる。しかし炉の両端部の温度勾配の影響や、炉温が変化して行く時には試料と銅心の熱膨脹の影響を考慮する必要があり、厳密な測定には適しない。

測定には、試料の安定化と粘弾性の影響の除去に注意しなければならない ([W][V] 参照)。そのため、試料の下方ハンガ重量による伸び速度が一定となった後重錘を荷重し、再び伸び速度が一定になった時の値から η を計算することがすすめられている⁽¹⁰⁾⁽⁷⁸⁾。

「糸引き伸し法」の特別の場合として、Littleton の「軟化温度測定法」⁽¹⁵⁾がある。長さ 23.5cm、直径が均一で 0.55~0.75mm のファイバの上半部を、4~6°C/min の速度で加熱し、試料の下半部重量による伸び速度が 1mm/min になった時の温度を軟化点とするもので、ASTM (American Society for Testing Materials) Standard⁽⁹⁸⁾ や、真空管材料規格⁽⁹⁶⁾にも採用されている。これは $\eta=10^{7.65}$ pois である温度に相当する⁽¹⁷⁾。この方法は迅速な測定を目的としているので、再現性は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内とされているが⁽⁹⁸⁾、測定者により値が異なることもあり、ガラスの厳密な温度-粘性係数曲線を求めて $\eta=10^{7.65}$ pois になる温度を決めた方がよいと提案された例がある⁽⁷⁸⁾。

3.2 プラグ法

Lillie が「糸引き伸し法」を確立する以前に、正確な粘性係数の値を求めるために試みた⁽¹⁸⁾方法で、耐熱鋼製円筒容器中にガラスを入れ上面を研磨した。ガラス下面に空気圧 P を加えた時に上面中央が盛上る速度 v を、上面とそれに平行に対向した石英ガラス面との間に表われる干渉縞の移動速度から求めた。試料の直径 R 、長さを L とすれば粘性係数は

$$\eta = R^2 P / 4Lv$$

で計算される。2種類のガラスにつき $10^{13.65}$ 及び $10^{13.87}$

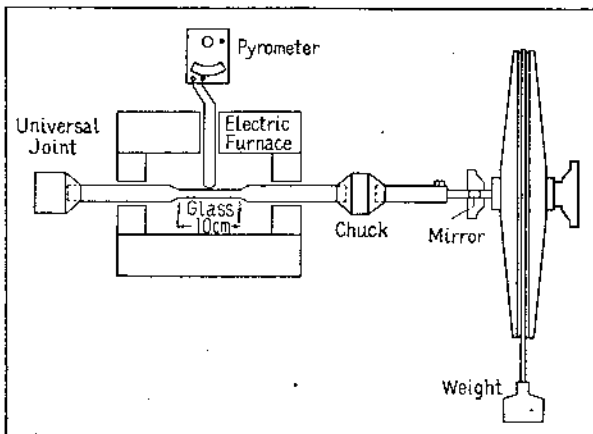


図 5. ガラス棒の捻れ速度による粘性係数測定装置

Apparatus for measuring rate of torsional motion of glass rod (after Littleton and Roberts)

pois の値を得た。測定には数十時間程度を要した。

3.3 ガラス棒の捻れ速度による方法

Littleton and Roberts⁽¹⁴⁾は、図 5 に示したようにガラス棒に捻れ偶力を加え、捻れ速度を軸に装着した鏡と光源を用い拡大、測定し、粘性係数の目安とした。ただし絶対値は算出しなかった。Stott, Irvine and Turner⁽¹⁹⁾はほぼ同じ原理の装置で、ガラスの粘性係数を測定した。試料の直径 a 、長さ l 、偶力の大きさを C とし、捻れの角速度が ω であれば、粘性係数は

$$\eta = 2lC / \pi \omega a^2$$

で計算される。 l は試料の太い部分の捻れの影響を受け、細い部分の長さより 8% 位大きい値をとる必要があった。彼等は $10^9 \sim 10^{16}$ pois の範囲をこの方法で測定した。又 Pearson⁽⁸¹⁾は、同様な方法で常温におけるガラスの粘性係数 $10^{20.4}$ pois の値を得た。

3.4 ガラスビームのわん曲速度による方法

Jones⁽⁵²⁾はガラスの粘弾性の実験に際し、試料のクリープ速度から粘性係数を計算した。ガラスの直方体ビームを 2 個の枕上に水平に横たえ、中央部に荷重した所、試料は弾性及び遅延弾性による変形の外にクリープを示したのである。ビームの幅 b 、厚さ d 、支点間距離 l 、荷重した力 F 、粘性によるビーム中央の垂下速度を U とすれば粘性係数は

$$\eta = l^3 F / 12Ubd$$

で計算される。この方法で $10^{13.7} \sim 10^{17.8}$ pois の範囲を測定し、なお 10^{20} pois まで測定できようとして論じた。測定値を糸引き伸し法によるものと比べた所多少の差があった (図 6) が、これは試料に力を加える方法が異なることや、ガラスが十分安定化されていなかったことによると考えられている⁽⁴⁾。

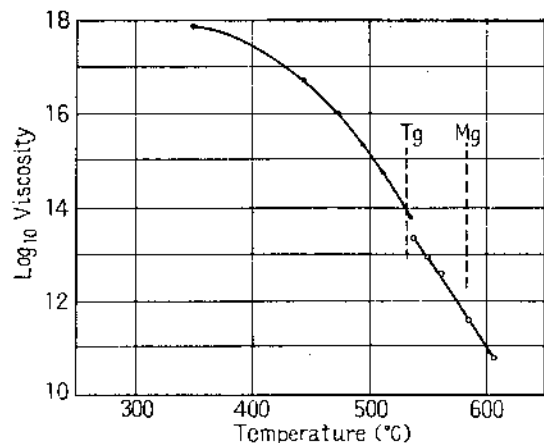


図 6. 徐冷域及びそれ以下の温度範囲における粘性係数の温度変化並びに糸引き伸し法とビームわん曲速度法による粘性係数測定値の比較

Variation of viscosity with temperature, in and below the annealing range (after Jones)

- : by deflection of a glass strip
- : by extension of a fiber

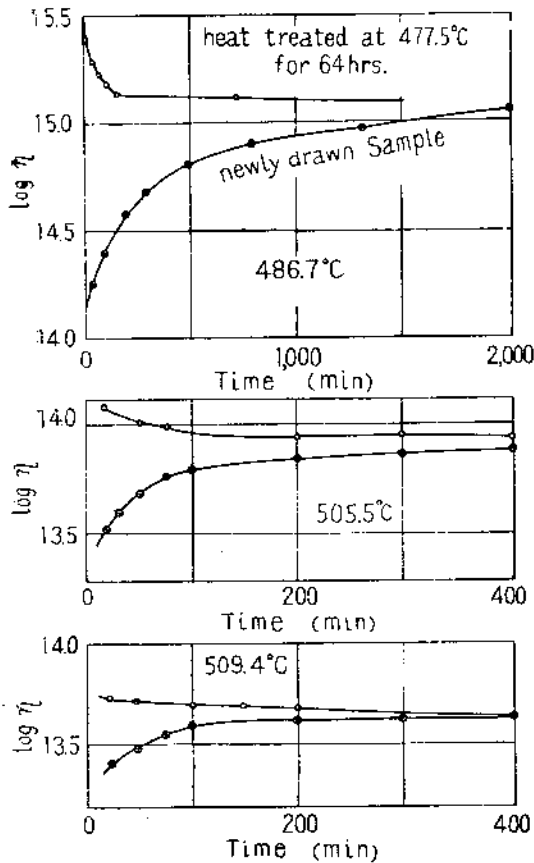


図 7. 急冷試料及びなまされた試料の粘性係数の時間的变化
Viscosity-time curves for chilled and annealed samples at various temperatures (after Lillie)

[IV] 粘性係数の時間的变化

4.1 実験結果

徐冷域におけるガラスの粘性係数は時間とともに変化

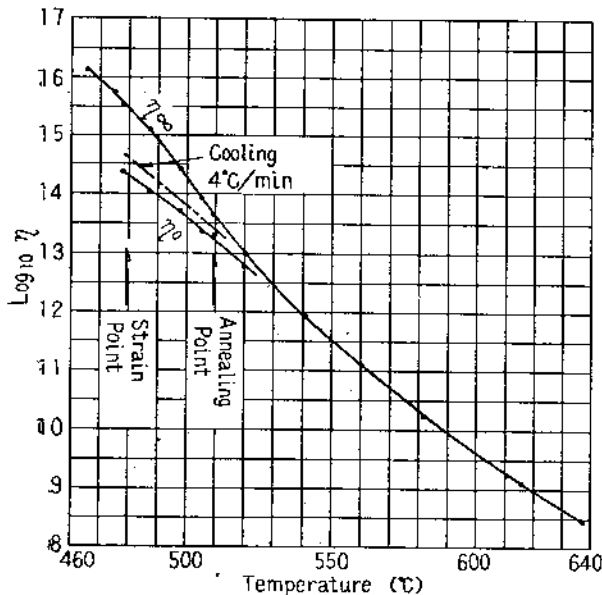


図 8. ソーダ-石灰-シリカ ガラスの粘性係数
Viscosity vs. Temperature curves of soda-lime-silica glass under various measuring conditions
 η_0 and η_∞ indicate initial and equilibrium values of viscosity respectively (after Lillie)

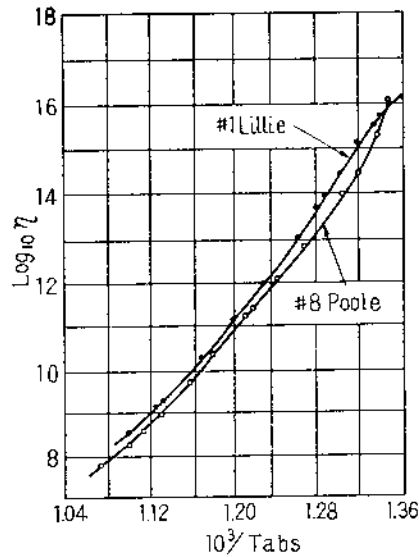


図 9. 類似組成のガラスに対する Lillie 及び Poole の測定結果の比較

Comparison of results of measurements made by Poole with those made by Lillie on glasses of similar composition (after Poole)

し一般に保持温度によって定まる平衡値へ漸近する傾向を示すものである。

図 7 及び図 8 に Lillie がソーダ-石灰-シリカガラスにつき「糸引き伸し法」により 4°C/min の速度で冷却しつつ測定した結果⁽¹⁷⁾、並びに一定保持温度において、急冷された試料と、予め比較的低い温度に保って長時間なました試料の、粘性係数の時間的变化を求めた結果⁽¹⁹⁾を掲げた。粘性係数の平衡値を η_∞ とすれば、急冷試料の最初の粘性係数 η_0 は η_∞ より小さく、次で時間とともに η_∞ に近づく。一方なまされた試料は η_∞ よりも大きい値から η_∞ に

近づいた。 η_∞ に近づくに要する時間は $\eta < 10^{12}$ pois ならば瞬間的であったが、低温、高粘性になるほど長くなり、したがって 4°C/min の速度での冷却時には η_∞ よりかなり低い値が得られた。 η_∞ 曲線は 10^{13} pois 位に変曲点を有していたが、Lillie は実験時に試料が十分安定化されれば変曲点はなくなると考えた。この予想は後に Poole⁽²⁸⁾ によって確かめられた(図 9)。Lillie⁽²⁰⁾ は更にパルプ用石灰ガラスについても同様な実験を行ったが、これについては 8.1 で述べる。

Dale and Stanworth⁽³²⁾ は硼珪酸ガラスの粘性係数の時間的变化を測定したが(図 10)、硼珪酸ガラス(C9, C40 ガラス)は、粘性係数が 10^{10} pois 位の所でも時間的に変化し、硼酸を含まないガラス(C19 ガラス)が 10^{13} pois 以下の粘性範囲で速かに平衡値に達するのと著しい対照を示した。又、予め測定温度より高温に保持されたガラスは、急冷ガラスよりも速やかに平衡値に達することが判った(図 11)。

3.1 において述べた安定化とは、試料を十分長時間にわたり測定温度に保持し、熱履歴の影響のない平衡値を求めることであるが、実際上、時間的な点から困難な場合もあることが、以上の結果から推察できる。

安部氏⁽⁴⁷⁾はソーダ-硼酸-シリカ系ガラスのある組成範囲のものは、 10^{11} pois 位の粘性範囲で時間とともに粘性係数が高くなること、又同じ温度範囲に予め保持するという処理が、他の温度範囲における処理に比べ、粘性係数を高くする効果が著しいことを報告した。又、渡辺氏⁽⁷⁰⁾は硼珪酸ガラスを含む電子管用ガラスについて、粘性係数の時間的变化を測定し、粘性係数の平衡値と、

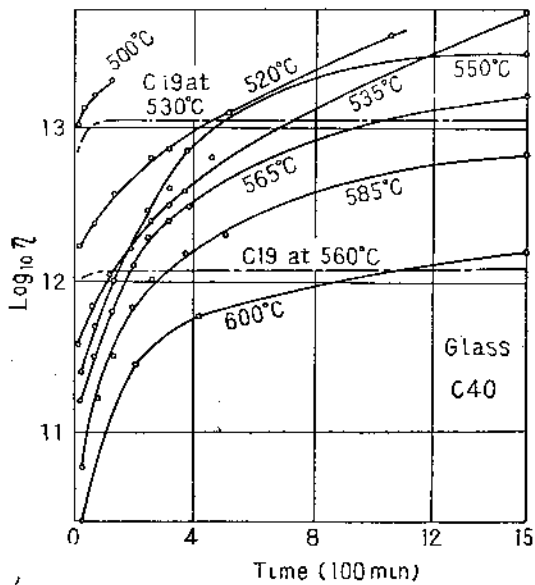
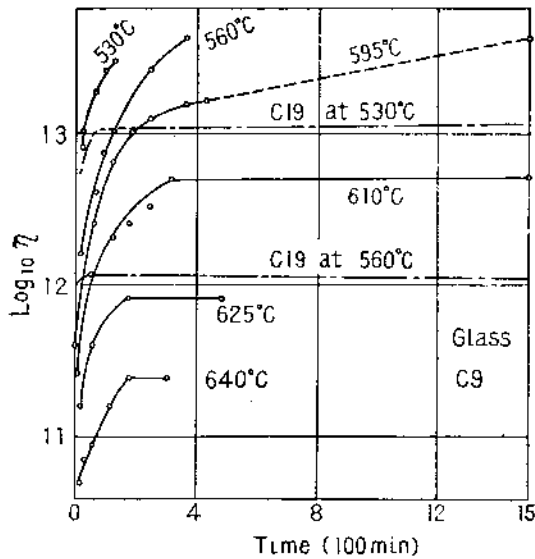


図 10. 硼珪酸ガラス (C9 及び C40 ガラス) の粘性係数の時間的変化
Curves of log viscosity and time for C9 and C40 borosilicate glasses at various temperatures (after Dale and Stanworth)

粘性係数が平衡に達するに要する時間との関係がガラスの種類により異なることを示した。

4.2 粘性係数の時間的変化の解析

4.2.1 Lillie の考察 ガラスの温度、粘性係数並びに時間の間の関係を簡潔に説明した例として Lillie⁽²²⁾ の考察を引用する。

古くから、ガラスの粘性係数 η と絶対温度 T との関係に対して理論的な立場から、

$$\log \eta = A_2 + B_2/T \quad \dots\dots\dots(11)$$

なる式が適用されていた。しかし実際には、 A_2, B_2 を常数としては実測と合わないで、 B_2 がガラス中の原子の会合状態の変化とか、粘性流動を起すに要する活性化エネルギーの温度変化等の原因によって変るところの温度の函数であると考えられた。これに対し Lillie は B_2 は

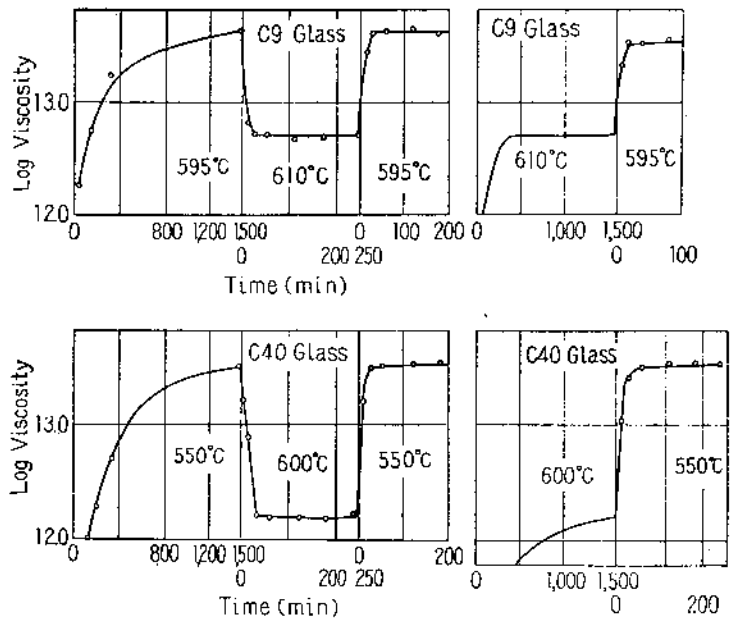


図 11. 安定化後における硼珪酸ガラスの粘性係数の時間的変化
Change of viscosity with time of C9 and C40 borosilicate glasses after stabilization (after Dale and Stanworth)

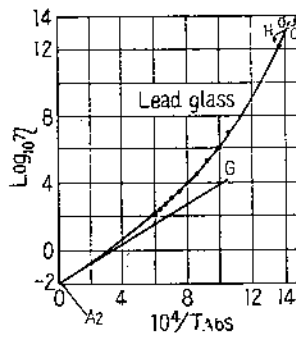


図 12. 鉛ガラスの $1/T_{abs}$ と粘性係数との関係

Viscosity-reciprocals of absolute temperature relationship of standard lead glass (after Lillie)

粘性流動を行う構成単位が流動に際して切断しなければならない結合の強さを示し、常数であるが、 A_2 はこの結合の数、したがってガラスの構造から定まる函数であるとした。実際のガラスの $1/T - \log \eta$ 曲線の例を図 12 に示す。 $T \rightarrow \infty$ において曲線の傾斜が一定になると推定されるので、この正切が B_2 に等しいと仮定する。十分高温に保たれたガラスを急速に冷却しつつ粘性係数を測定したとすれば、ガラスの内部構造は変化する余裕がなく A_2 は一定と考えられるから、測定値は

$$\log \eta = A_2(T \rightarrow \infty) + B_2/T \quad \dots\dots\dots(12)$$

すなわち、 $1/T=0$ における曲線の切線 A_2G に沿っているであろう。同様に徐冷域のある温度において安定化されたガラス (O点) を急熱又は急冷すれば、粘性係数はそれぞれ A_2G に平行な直線 OH 又は OC に沿って変化するのである。Lillie によればこれは実験的に確からしいという。C 又は H で一定温度に保たれる時は A_2 、したがって η も矢印のようにその温度における平衡値に漸近し、これらはそれぞれ急冷試料及び低温で十分安定化したガラスの粘性係数が、高く又は低くなって行くことに対応するのである。

4.2.2 仮想温度 (Fictive Temperature) 徐冷域におけるガラスの性質の変化を説明するために、Tool⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾ によって導入された仮想温度の概念について述べる。

一定温度に保たれたガラスの粘性係数の変化は、勿論内部構造の変化によるものと考えられる。例えば高温 T_1 から測定温度 T_2 まで急冷されたガラスは、 T_1 において有した構造を保存しており、 T_2 に保たれる間に T_2 に対応する平衡状態に近づく。又低温 T_3 に長く保持されて平衡状態に達したガラスは T_2 に持ち来してもそれを保存し、次で時間とともにやはり T_2 における平衡状態に近づいて行く。これに伴って粘性係数が低い、又は高い値から T_2 における平衡値へ漸近することとなる。この事実を数式的に記述するために Tool は、ガラスに対して実際の温度 θ の外に、内部構造から定まる仮想温度 τ を対応させ得ると考えた。上の例では、 T_2 まで急冷されたガラスの状態は $\theta = T_2$, $\tau = T_1$ で表わされ、 T_2 に保持されている間に $\theta = T_2$ のまま、 τ は $T_1 \rightarrow T_2$ と変化し、又低温で安定化した後 T_2 に持ち来したガラスは、 $\theta = T_2$ において、 τ が $T_3 \rightarrow T_2$ と変化すると考えられる。平衡状態は $\tau = \theta$ で表わされ、 τ したがって内部構造は最早変化しないことを意味する。 τ が θ の時には τ は θ に近づく傾向をみせるものである。ガラスの実際の温度 θ は温度計で測定できるが、仮想温度 τ は直接測定にかかわらず、内部構造によって定まる性質、今の場合粘性係数から、 η と τ との間の関係性を仮定した上で、算出しなければならないものである。

金井氏⁽⁶⁴⁾は、ガラスの構成原子の熱振動状態から定まる真温度 (real temperature) θ と、内部構造状態から定まる温度 (network temperature) τ とを導入し、Tool による概念を更に具体化した。ガラスは一般に Si, O, B 等の原子から成る立体網目構造を持つと考えられるので τ を "network temperature" と名付けたのである。

最近、仮想温度の概念がそのままではあてはまらない例が見出されたが⁽⁶⁰⁾⁽⁴⁴⁾、少なくとも第一近似としては有用で、多くの実験結果を説明して来たのである⁽⁵⁸⁾⁽⁶²⁾⁽⁶⁴⁾。

4.2.3 仮想温度を用いた解析 Lillie⁽²²⁾ は式 (11) の A_2 を仮想温度の函数として

$$\log \eta = A_2(\tau) + B_2/T \quad \dots\dots\dots(13)$$

と置いた。したがって

$$\frac{d \log \eta}{d(1/T)} = \frac{dA_2(\tau)}{d(1/T)} + B_2$$

であり、図 12 の直線 A_2G の正切を B_2 とおいたから $T = \tau = \infty$ の時は $dA_2(\infty)/d(1/T) = 0$

で、この条件を満たす函数形として $A_2(\tau)$ が

$$A_2(\tau) = A_3 + C/\tau^2 + D/\tau^3$$

の形であると仮定すれば、 $\tau = T (= \theta)$ の時

$$\log \eta = A_1 + B_1/(T - T_0) \quad \dots\dots\dots(14)$$

の形に近い。式 (14) が実際のガラスの粘性係数の温度変化をよく表わすことが認められている⁽⁷⁶⁾⁽⁷⁷⁾。

粘性係数と測定温度 T (Tool の θ に相当する)、仮想温度 τ との関係について、Ritland⁽⁵⁹⁾ は

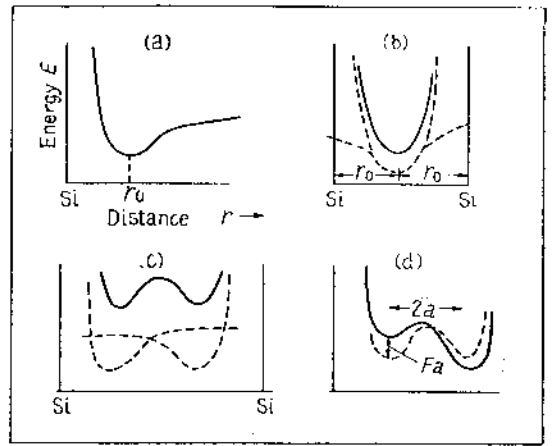


図 13. Douglas によって仮定された酸素原子の珪素原子によるポテンシャル曲線

(a) 1 個の珪素原子による、(b) 正常の間隔を持つ 2 個の珪素原子による (c) 正常より長い間隔を持つ 2 個の珪素原子による、(d) (c) が外力 F で歪められた場合のポテンシャル曲線

Potential curves for oxygen atom by neighboring silicon atoms assumed by Douglas (after Douglas)

(a) Potential curve due to one silicon atom, (b) Potential curve between two silicon atoms of normal distance, (c) Curve between two silicon atoms at a distance larger than normal, (d) do. strained by stress F

$$\eta = Ae^{-K_1 T e^{-K_2 \tau}}$$

なる式を、又渡辺氏⁽⁷²⁾は測定温度 T 、時刻 t における粘性係数を $\eta(T, t)$ として

$$\eta(T, t) = \eta(\tau, t = \infty) = \eta_{\infty}(\tau)$$

なる式をそれぞれ仮定し、いずれも Lillie⁽²⁰⁾⁽¹⁹⁾ の測定結果を解析したところ、 τ の変化速度 $d\tau/dt$ に関して Ritland は

$$d\eta/dt = -K_2 \eta d\tau/dt = a$$

ただし $a = \text{const}$

が、又渡辺氏は

$$d\tau/dt = K(T)(T - \tau)$$

ただし $K(T) = K_0 e^{-g/T}$, $K_0, g: \text{const}$

が成立つことを見出した。これらから η の時間変化を求めることができる。

4.2.4 構造論的解析 徐冷域におけるガラスの性質の時間的変化を、ガラスの構造、粘性流動の機構等を仮定して説明する試みもしばしば行われた。例えば Douglas⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾ によれば次の通りである。

ガラスは珪素原子に 4 個の酸素原子が配位した SiO_4 四面体が、互に角頂 (酸素原子) を共有して接続した立体的不規則網目構造をなしており、酸素原子の大部分は二つの珪素原子と結合している。ガラスには結晶のような規則的構造はないから、この二つの珪素原子間の距離は長短種々あり、その中間にある酸素原子に対するポテンシャルは珪素原子間距離が短い場合 1 個 (図 13 (b)), 長い場合 2 個 (図 13 (c)) の極小を有する。特に後者は外力により図 13 (d) のように変形し、ここにある酸素

原子は比較的容易にポテンシャルの高い極小から低い極小へ移動し得、その結果として粘性流動が生ずる。Douglas は以上を根本仮定として粘性を係数に関する二三通りの式をそれぞれ導いているが⁽³⁹⁾⁻⁽⁴¹⁾、その一つは、

$$\eta = ATe^{B/kT}(1 + Ce^{D/T}) \dots\dots\dots(15)$$

k : ボルツマン常数 A, B, C, D : 常数
 T : 絶対温度

の形であった。この中 $ATe^{B/kT}$ は酸素原子が単位時間中に移動する確率から導入された項(flow term)であり、 $(1 + Ce^{D/T})$ はガラス中の容易に移動し得る酸素原子の数から導入されたもので、したがってガラスの構造によって定まる項(configuration term)である。そうして徐冷域における粘性係数の時間的変化は、configuration term が測定温度における平衡値に達するのにある時間を要することから起ると考えられる。例えば、4.2.2 で考察したところの高温 T_1 から測定温度 T_2 まで急冷したガラスでは、configuration term は最初 $(1 + Ce^{D/T_1})$ から時間とともに平衡値 $(1 + Ce^{D/T_2})$ へ漸近して行く。したがって図8の η_0 は式(15)の configuration term を一定とし、flow term を測定温度に従って変えたものに相当する。

以上の説明は、もし configuration term を仮想温度 τ の函数で置き換えれば、式(13)とかなり形式的に類似したものとなるのは明らかである。

Cox⁽⁴⁵⁾ は、 SiO_4 四面体から成る立体網目構造中の Si-O 結合の長さは長短種々あり、その中長いものが外力によって切断され易く粘性流動の原因となると仮定し

$$\eta = ATe^{B/kT}G(T) \dots\dots\dots(16)$$

A, B : 常数 T : 絶対温度

の形の式を得た。この中 $G(T)$ は切断され易い Si-O 結合の数から導かれる configuration term であり、他が flow term である。式(16)も又式(15)と明らかに類似している。Smyth Finlayson and Remde⁽⁹⁰⁾ は不飽和珪素原子附近における Si-O 結合の切断等の機構を仮定し、同様の理論を展開した。

森谷氏⁽⁴⁶⁾ は、ガラス中に一定の化学的組成を有するが結晶の如き規則的な原子配列を有しないガラス相(glassy micro-phase)が存在することを仮定し、ガラスは micro-phase と、残余の解離したイオン、又は分子とがモザイク状に集合してガラスを構成するとした。Micro-phase と解離イオン、分子との間の平衡は、低温ほど micro-phase の方にずれ、したがって micro-phase が成長する。ガラスの粘性係数は micro-phase の消長により影響され、その体積を V とすれば

$$\eta = Ae^{B/kT}V^{-1} \dots\dots\dots(17)$$

A, B : 常数 T : 絶対温度

となる。

Micro-phase と解離イオンとの間のイオンの授受を考

察して、温度 T における V の成長速度並びに V の平衡値 V_T も求められたので、これらと式(17)とから、粘性係数の時間変化又は温度と粘性係数の平衡値との関係が得られ、更に micro-phase の遅延弾性を考慮に入れて、Lillie⁽¹⁹⁾ の測定結果を説明できた。

この場合、micro-phase の体積が configuration term と同じ役目をしていると考えてよいであろう。

以上のいずれの理論においても、粘性係数は configuration および flow term 2 項の積として表わされており、前者は仮想温度の函数に置き換え得るので、これが 4.2.3 で述べたような解析が可能になる理由である。

4.2.5 硼珪酸ガラスの場合 4.1 で述べたように、Dale and Stanworth⁽⁹²⁾ は硼珪酸ガラスの粘性係数の時間的変化が低粘性範囲でも著しいことを見たが、この原因としてガラス中において硼素イオンに3個の酸素イオンが配位した BO_3 三角形が、4個の酸素イオンに囲まれた BO_4 四面体に変化すること、これに伴ないナトリウムイオンが BO_4 四面体附近に移動すること、更にその結果としてガラスが Na_2O および B_2O_3 に富んだ相と残りの SiO_2 に富んだ相とに分れる(分相)こと等が考えられるとし、Douglas and Jones⁽⁴⁴⁾、Tool⁽⁹⁸⁾ も分相現象につき多少立入った考察をした。

安部氏⁽⁴⁷⁾ は硼珪酸ガラスの構造変化、更には分相が、 xy_4 集団の生成によるもの仮説を提出した。硼珪酸ガラスでは BO_3 三角形と SiO_4 四面体とが互に角頂(O)を共有して接続し立体網目構造を作り、網目構造は諸所で例えばナトリウムイオンによって切断され不飽和酸素原子が生じていると考えられる。

ガラスを適当な温度域に保つと、不飽和酸素原子とナトリウムイオンは、一つの BO_3 三角形(y で表わす)とともに BO_4 四面体(x で表わす)を形成する。 x, y および SiO_4 四面体(z) 相互の配置の仕方には構造のエネルギーを高くしないための制限があり、図14

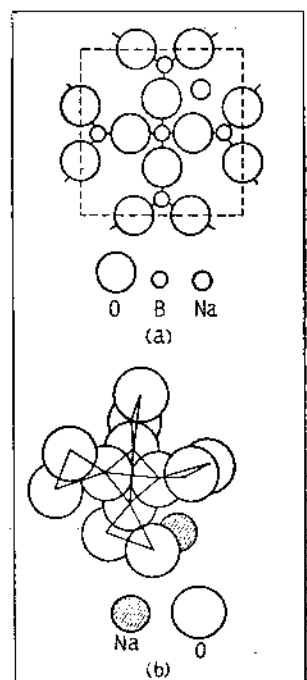


図14. xy_4 集団
(a) 二次元的表現、(b) 三次元的表現 硼素原子は酸素三角形又は四面体の中心にある
 xy_4 group (a) two dimensional and (b) three dimensional representation. In fig. (b), boron atoms which are not shown are situated in the center of each oxygen triangle or tetrahedron. (after Abel)

に示したところのxを中心としその4頂点にyが連結したxy₄集団が最も生じ易く、他のx-y-x, x-z等の連結は生じ難いと予想されるので、結局y, z及びxy₄集団が互に角頂を共有して連結した網目構造を作ると考えられる。

xy₄集団の形成には原子の再配列が必要なのは明らかであるが、ガラスの組成によって(NaO)⁻だけの移動で十分なものと(NaO)⁻及びy双方の移動、集合が必要なものとがあり、後者はその結果として分相を生ずるのであろう。このようなxy₄集団の形成、分相によりガラスの構造が変化するに伴ない粘性係数も変化すると考えられ、かつ構造変化には原子の移動が容易に行われるようガラスの粘性係数が低いことが必要なので、他のガラスに比べ低粘性の時にも粘性係数の変化が著しいと説明される。以上のxy₄集団の仮設によりNa₂O-B₂O₃-SiO₂系のガラスの性質がよく説明できた。

以上は硼珪酸ガラスの性質の特異性を硼素原子の動作の特殊性から導いた考察であるが、この特殊性を認めない立場での解析もなされている。Hodgdon and Stuart⁽⁴⁷⁾はEyring等による速度論(rate process theory)をガラスに適用して、粘性係数の時間的変化を説明した。ガラスに外力が加えられると、原子間距離の弾性的変形(模型的にはバネで表わされる)と、結合が切断されて原子がポテンシャルの山を越えて移動し、次に占めた位置で他の原子との間に結合を回復する過程(dashpotで表わされる)とが生じ、粘性流動を起すと考え、図17(f)のような模型を実在のガラスにあてはめた。バネ及びdashpotの常数並びに初期条件を適当にえらべば、この模型に対し張力を加えた時の応答特性から計算した粘性係数が、Lillie⁽¹⁹⁾及びDale and Stanworth⁽⁸²⁾による

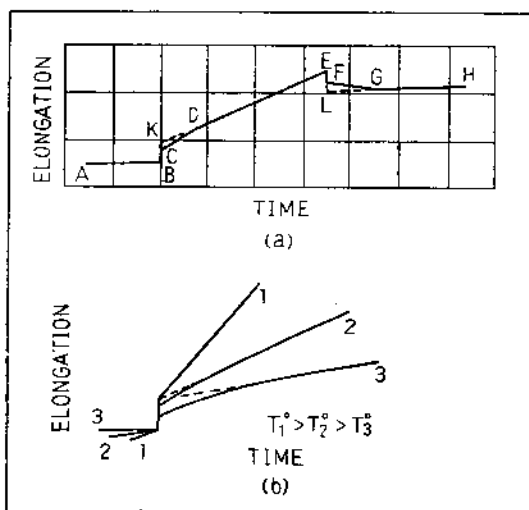


図15. ガラスの荷重による伸び(及び縮み)曲線とこれに対する温度の影響

Typical flow curve (a) and effect of temperature on overall elongation-time curve (b) after Taylor, McNamara and Sherman)

図16. 遅延弾性が50%, 99%完了するに要する時間及び粘性係数と1/Tabsとの関係

Relation between log viscosity, time required to reach 50 and 99% delayed elastic stretch and reciprocals of absolute temperature (after Taylor, McNamara and Sherman)

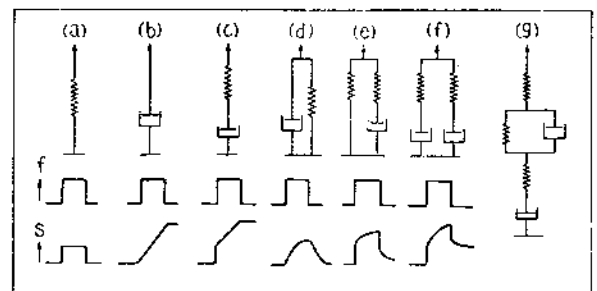
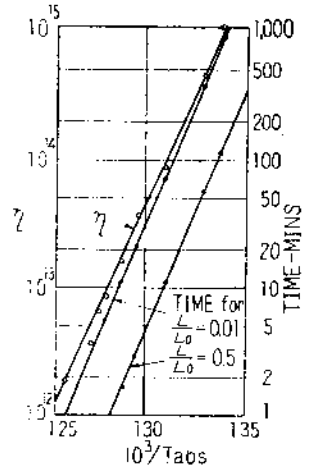


図17. 各種の弾性体、粘性体及び粘弾性体の機械的模型と外力による変形特性

Mechanical models for various elastic, viscous and viscoelastic materials and their reactions to applied stresses

測定結果とよく近似することが示された。したがって硼珪酸ガラスと他のガラスとの差は単に量的なものに過ぎないとした訳である。

硼素原子の特異性を認める立場と認めない立場との中、いずれが事実により近いかを最終的かつ確実に決定するには更に多くの実験的裏付けが必要であり、同じことは4.2.4に挙げた各構造論的解析における仮定の適否についても言えるであろう。

[V] ガラスの遅延弾性

ガラスの遅延弾性効果は現象的に粘性に類似しており粘性と同じく歪の緩和に影響すると考えられる。

Taylor⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾等は測定温度に保って安定化したガラスに、張力を加え又は取除いた時の、ガラスの伸縮を調べた。図15はその結果を図式的に示したものである。予め加えられた小張力のため一定速度の粘性流動(A B部)を行っている試料に張力を追加すると、瞬間的弾性による伸びBCと、遅延弾性と粘性の両者による伸びCDとを示し、Dにおいて遅延弾性がほとんど終了し以後一定速度の粘性流動DEを行う。張力を除いた時もほぼ同様である。図中BK, ELは張力変化による全伸縮で、その中CK, FLは遅延弾性によるものと見なされ、同一荷重ならば全伸縮量は温度によらないが、低温ほど瞬間的

変形が小さく、遅延弾性の終了に長時間を要するという。

遅延弾性が50%又は99%終了するまでの時間と温度との関係を一種類のガラスにつき求め、同時に荷重後長時間経った後の伸び速度から粘性係数を計算したものが図16である。粘性係数の平衡値を「糸引き伸し法」で求める時は、[N]で述べた構造変化に伴う粘性変化と、遅延弾性による伸び速度の変化とを終了させた後の伸びを測定しなければならない。上例のガラス(ソーダ-石灰-シリカガラス)では、粘性係数が $10^{18.0}$ pois 以下ならば、遅延弾性は60分以内に終了すると言えるであろう。温度が低くなると遅延弾性を終らせることは時間的に難しく、例えば Lillie⁽²⁰⁾の結果にも一部初期に遅延弾性の影響の存在が推定されている⁽⁵⁹⁾。また硼珪酸ガラスは粘性したがって遅延弾性の終了時間が小さいと考えられる場合でも、構造変化の終了に長時間を要することは

4.1で述べた。

各種の弾性体、粘弾性体の外力による変形の近似する模型を図17に示す。ガラスは常温において(e)型、徐冷域附近では(f)型があてはまるとされている⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾。

Jones⁽⁵²⁾及び Murgatroyd and Sykes⁽⁵⁵⁾は更に低い温度においてガラスの遅延弾性を測定したが、Jones⁽⁵³⁾は遅延弾性が歪の緩和に影響することを指摘した。又ガラスに様な圧縮力を加えた時の体積変化にも、張力によるとほぼ同じ遅延弾性があり、これも歪の緩和に影響することを、Isard and Douglas⁽⁴⁸⁾が論じた。図17(g)はガラスの様な圧縮力に対する遅延弾性を考慮した模型である⁽⁴⁸⁾。遅延弾性と歪の緩和との関係は8.2で述べる。

(未完、引用文献は12巻11号、第二編末尾に掲載する)

発 明 と 考 案

遮 断 器

発 明 者 石 渡 喜 一

簡単な装置により故障投入時の電流の大小に拘らず常にはば一定の操作力で容易に安全確実に投入を行い得る遮断器に関する発明である。

従来遮断器の投入時の電流が大きいと可動接触部に大きな電磁反発力が働き、このため可動接触部の投入速度を減じ又は押返して不完全接触又は発弧状態を続けるため、接触部の損傷を大にし、又は多量のガスを発生して爆発の危険もあった。

しかしながらこの発明によると、投入操作機構の励磁線輪(9)を励磁して接極子(10)を押し上げ、突上棒(11)を介して連杆(12)を操作して操作杆(5)を押し上げる。この操作杆(5)の押上により可動接触子(6)が固定接触子(2)に接触する瞬間において母線から端子(4)を経て流れる電流により絶縁套管(1)を包囲してこれに固定された鉄心(3)が接極子(7)を吸引する。この吸引力は可動接触子(6)に作用する電磁反発力を打消すから比較的小形の操作機構で十分確実に投入を行うことが出来る。

(特許第 222348 号) (阿部記)

