

## 徐冷域におけるガラスの歪の緩和と粘性係数

(2)

岸 井 貫\*

A Brief Survey on Strain Release and Viscosity  
Of Glass in Its Annealing Range of Temperature

(2)

By T. KISHII

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

Items treated in this number are:

〔VI〕 Non-Newtonian property of glass

〔VII〕 Annealing temperature

(1) Upper and lower limits of annealing temperature

(2) Method of determining the annealing temperature  
by thermal expansion measurements

〔VIII〕 Release of strain

(1) By viscous flow

(2) By delayed elasticity

(3) By delayed elasticity in volume strain

(3) Photoelastic method

(4) Determination by thermal analysis curve

(5) Determination by viscosity measurements

(4) Strain release of glass

(5) Release due to other causes

(Concluded)

## 〔VI〕 ガラスの非 Newton 性

ガラスの粘性係数が増えられた外力によらないこと、すなわち newtonian であることを系統的に確めた研究はないようであるが、各研究者が粘性係数測定に当って簡単ながら検討した例はしばしば見られる。

糸引き伸し法において粘性係数が試料の直径によらないことは English<sup>(1)</sup>, Boow and Turner<sup>(16)</sup>, Poole<sup>(78)</sup> 等により、又荷重によらないことは、Lillie<sup>(18)</sup>, Dale and Stanworth<sup>(82)</sup> 等により調べられた。又プラグ法で試料の流動速度と加えられた圧力との間の正比例関係が Lillie<sup>(18)</sup> により、更にガラス棒の捻れ速度による方法では、捻れ速度と加えられた偶力との正比例関係が Stott, Irvine and Turner<sup>(19)</sup> により確められた。これらの結果から、少なくとも安定化されたガラスにおいて外力が極端に大きくない時は、ガラスの粘性は newtonian と考えてよい<sup>(22)</sup>。ただし安定化されないガラスにおいては、試料の粘性流動速度が外力に見掛上正比例しない例が見出されたが<sup>(71)</sup>、この現象に non-newtonian な性質がどの程度影響しているかを知ることは難しいと思われる。

\* 機材技術部

## 〔VII〕 なましの温度

## 7.1 なまし温度の上限と下限

ガラスの歪を除くために適当な温度域を定める目安として次のような温度を知ることが必要である。

(a) その温度以上では粘性流動のため検知できる程度の変形を生ずるため、ガラス器が使用不能となる。もちろん歪は瞬時に消滅する。“upper limit”<sup>(35)</sup>, “upper limit of the annealing temperature”, “deformation temperature”, “softening point Mg”<sup>(91)</sup> (3.1 で述べた Littleton による softening point<sup>(15)</sup> とは異なる), “incipient softening temperature”, 又、真空管材料規格の屈伏点<sup>(95)</sup>もこれに属すると見られる。

(b) 歪は速かに消えるけれども、粘性係数が十分高くガラスが変形する恐れのない温度, “upper annealing temperature”, “annealing temperature”, “annealing point”。

(c) 歪を十分小さくするのに長時間を要するような温度。この温度以下では粘性流動は無視でき、ガラスは弾性体と見なされるから、急冷によって永久歪が新たに発生することはない, “lower annealing temperature”, “strain point”。

高温で成型されたガラスを、(b)、(c)間の温度範囲をゆっくり通過するように冷却すれば、常温における永久歪は小さくなるし、一旦歪が生じてしまったガラスでも(b)の温度まで加熱して暫時保った後、(c)の温度までゆっくり冷却してやれば歪を除くことができる。(c)以下では一時歪により破損しない限り、ガラスを速かに冷却してよいのである。(b)、(c)間の冷却速度は、ガラス器が大きく肉厚で、かつ常温における歪を小さくする必要のあるほど遅くしなければならない。このことに対する立入った考察については金井氏の総説等<sup>(63)(38)</sup>を参照されたい。これらの温度を定める方法を次に述べる。

### 7.2 熱膨脹曲線から決定する方法

なまされたガラスの加熱時の膨脹曲線は一般に図18のようになる。Mgはガラスの粘性係数が低くなったため、測定圧力により変形、屈伏して見掛上伸びなくなる温度で、7.1(a)で述べた意味を持つと考えられる。したがって装置、測定圧力により多少変る。Gooding and Turner<sup>(9)</sup>は石英ガラス製示差膨脹計によるMgと光弾性的に求めた annealing temperature とを比べると、その差はガラスにより  $-20^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$  位に変化し一定しないが、理由は明らかでないとして述べた。真空管材料規格の屈伏点<sup>(95)</sup>は、約  $5\text{g}/\text{mm}^2$  の測定圧力のものである。

### 7.3 光弾性的方法

加熱による歪の消滅を光弾性を用いて直接に観測するもので、一定温度に保って歪が消えるまでの時間を測る方法、一定速度で加熱して歪が消えた時の温度を annealing temperature とする方法等がある<sup>(9)</sup>。後者の例として Gooding and Turner<sup>(9)</sup> (加熱速度  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、Gehlhoff and Thomas<sup>(75)</sup> (加熱速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )、Dale and Stanworth<sup>(32)</sup> (加熱速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 等があり、Turner 等は各種の成分系のガラスについて、系統的に annealing temperature を測定した。

この温度にガラスを保持すると歪は急速に消えるのであるが<sup>(7)</sup>、その理由は次のようなものであろう。試料加熱時には外面あるいは熱電対接点の温度は内部より高く、内部が歪を速かに消滅させる温度になった時の温度測定値は、それより更に高いものとなっている。又この温度範囲では、熱膨脹係数の急変、熱の吸収等、歪を刻々に発生させる原因があり、ガラスがこれらの歪をも瞬間的に除くほど高温にならないと、歪の消滅が観察されない

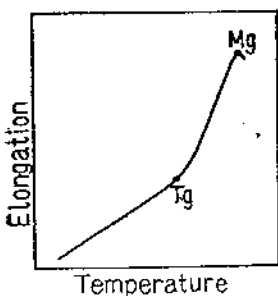
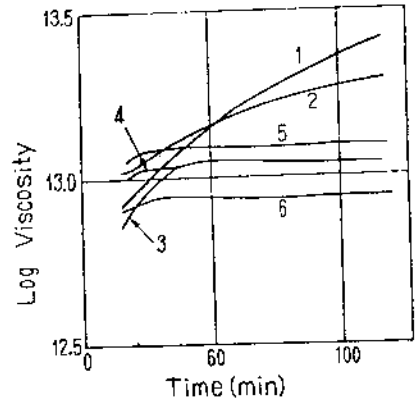


図18. 通常のガラスの熱膨脹曲線  
Typical thermal expansion curve of annealed glass

図19. 光弾性的に定めた annealing temperature におけるガラスの粘性係数の時間的変化

Viscosity-time relations of various glasses at optically determined annealing temperatures (after Dale and Stanworth)



1: C 9	(borosilicate glass)	$530^{\circ}\text{C}$
2: C 40	(borosilicate glass)	$505^{\circ}\text{C}$
3: C 19	(soft glass)	$530^{\circ}\text{C}$
4: C 14	(hard aluminosilicate glass)	$740^{\circ}\text{C}$
5: C 12	(soft lead glass)	$430^{\circ}\text{C}$
6: C 41	(soft glass)	$455^{\circ}\text{C}$

からである。Dale and Stanworth<sup>(32)</sup>は、この annealing temperature において、ガラスの粘性係数を測定したところ、約  $10^{13.0}$  pois であった(図19)。硼珪酸ガラスは粘性係数の時間的変化が著しいが、測定開始後30分における値は矢張り  $10^{13.0}$  pois に近かった。

Tool and Valasek<sup>(35)</sup>は  $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 50\text{mm}$  程度のガラス試料を  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で加熱した時、歪が速

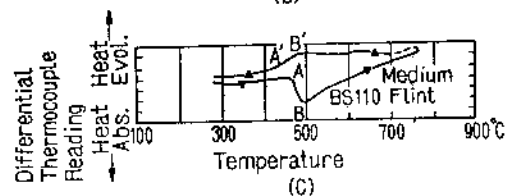
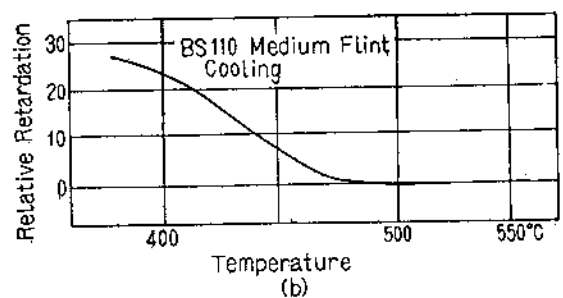
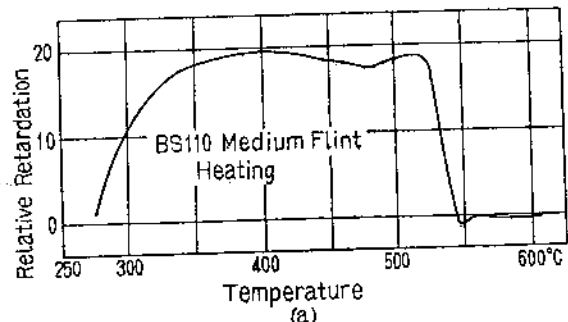


図20. 加熱時(a)と冷却時(b)のガラス試料中の歪の変化と熱の吸収、放出(c)

Relative retardation of glass cylinder on heating (a) and cooling (b), and absorption or evolution of heat in glass (c) (after Tool and Valasek)

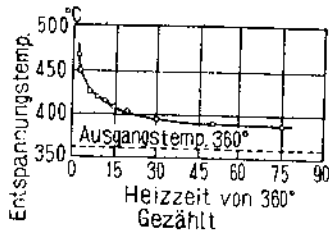


図 21. 加熱速度と歪が消える温度との関係  
Relation between annealing temperature and heating time or heating up rate latter Gehloff and Thomas

かに減少する温度を annealing temperature, 歪が消えた時の温度を upper limit とした。upper limit では変形の恐れがあった。又歪の大きさは消えるまで複雑な変化を示したが、これは膨脹係数の急変、熱の放出、吸収によるものと推定された(図 20)。Stott<sup>(12)</sup>によればこの annealing temperature は粘性係数が  $10^{13.5}$  pois である温度に相当する。

Gehloff and Thomas<sup>(75)</sup>は、その適当ななまし温度が  $410^{\circ}\text{C}$  であるところの鉛ガラス試料を種々の速度で加熱し、歪が消える温度を求めたところ図 21 のようになった。さうして  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で加熱すると歪が丁度  $410^{\circ}\text{C}$  で消え( $360^{\circ}\sim 410^{\circ}\text{C}$  間の所要時間約 10min)、これはなまし温度に相当したので、他のガラスについても  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の加熱速度で歪が消える温度を annealing temperature とした。図中曲線の右方の漸近線が示す温度以下ではなましが生じないわけであるから、これをなましの下限温度とした。

Adams and Williamson<sup>(26)</sup>はガラスの歪の減少速度について次の実験式を提出した。

$$\frac{1}{(\Delta n)_t} - \frac{1}{(\Delta n)_{t=0}} = At \quad \dots\dots\dots(18)$$

$t$ : 時間  $\Delta n$ :  $\text{m}\mu/\text{cm} = 10^{-7}$  を単位とした  $(\mu_1 - \mu_2)$ , 式(6)参照

又、 $A$  は温度  $\theta$  に対して

$$\log A = M_1\theta - M_2$$

の関係がある。彼等は  $\Delta n$  が  $2.5 \text{ m}\mu/\text{cm}$  の時ガラスは十分なまされたものと見なし、 $\Delta n$  が  $50 \text{ m}\mu/\text{cm}$  からこの値になるまでの時間を各温度について求めた。したがってなまし時間を規定すれば逆にそれに対応するなまし温度が求められる。特になまし時間を 2min とした時の温度を annealing temperature としたが、これは上限温度を意味するものと考えられる。このようになまし時間を定めた時のそれに対応する annealing temperature は Tool and Valasek<sup>(95)</sup>も提出している。

Weidert and Berndt<sup>(73)</sup>は歪のあるガラスを、一定のスケジュールで加熱、定温保持について冷却を行い、保持温度と加熱後及び前の歪の比との関係を求めたところ、各ガラスはそれぞれある保持温度でこの比、したがって冷却後の歪が最小になったので、これを annealing temperature とした。加熱スケジュールは明らかにされ

ていないがやや長時間を費したものと思われる。この温度では歪の除去に多少時間がかかるであろう。なお彼等はガラスの立方体を加熱した時、頂点の軟化変形が認められる温度を流動温度とした<sup>(74)</sup>。

#### 7.4 熱分析曲線から決定する方法

Tool and Valasek<sup>(95)</sup>は光弾性的に annealing temperature を定めたが、この方法は試料内外の温度差(約  $20^{\circ}\text{C}$ )や熱電対と試料との接触の良否等問題になる点があり、又、歪が著しい試料は低温でも歪が減少するため annealing temperature が低くなる欠点があった。その上徐冷域において熱の吸収、放出があることが予期されたので、示差熱分析曲線から決定しようと試みた。示差熱電対の一接点はガラス粉末中に埋められるので、熱電対と試料との接触は十分密である。一種類のガラスについての結果は図 20(c)の通りである。このガラスの光弾性的に求めた annealing temperature は  $460^{\circ}\text{C}$ , upper limit は  $510^{\circ}\text{C}$  であったが、加熱時吸熱が始まる温度  $A$  は annealing temperature で、吸熱とガラスの軟化との密接な関連が考えられた。又吸熱が最も著しい温度  $B$  は徐冷域の上限と見てよく、この定め方が光弾性的方法よりよいと述べた。なおガラスを高温から冷却した時、歪の発生が検知される温度は upper limit であるが、明瞭になるのは冷却時の熱放出開始温度  $B'$  で、熱放出の終了温度  $A'$  では歪の増大速度が変化している。Tool<sup>(96)</sup><sup>(97)</sup>が仮想温度の概念を導入したのは、これらの実験を更に発展させた結果である。

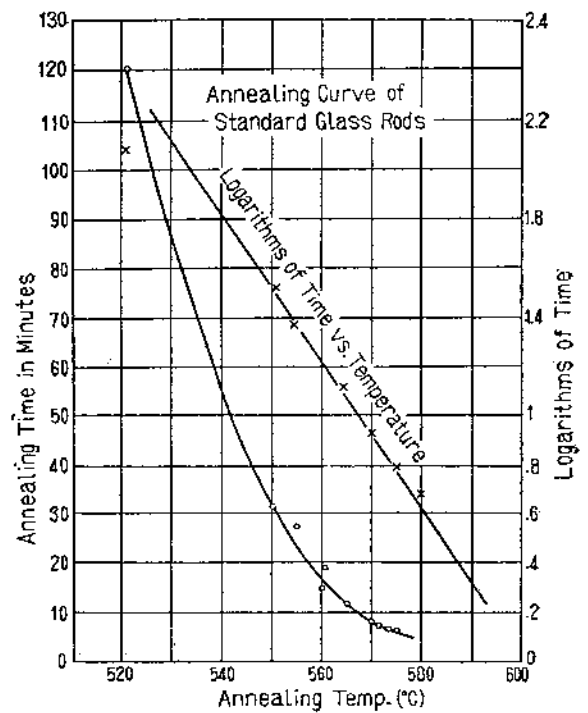


図 22. 標準ガラスの温度—なまし時間曲線

Annealing curve of standard glass rods (after Littleton and Roberts)

## 7.5 粘性係数から決定する方法

7.5.1 粘性係数は歪の緩和と密接な関係があるからなまし温度を粘性係数から定義するのは自然である。特に米国の Corning Glass Works で古くから用いられた annealing point 及び strain point の定義は、現在 ASTM Standard<sup>(94)</sup> に規定され比較的広く用いられているので、やや詳しく述べる。

7.5.2 1920年に Littleton and Roberts<sup>(14)</sup> は直径 1cm、長さ 4cm の急冷されたガラス棒を試料とし、保持温度と歪が消えるまでの時間の関係を調べた(図22)。550°C、15min では歪が僅か残るが、560°C では 17min で完全に消えたので 550°C を最適ななまし温度と考え annealing point とした。温度対(時間の対数)曲線を 500°C まで外挿すると、なましに 16時間を要することになり、ガラスの粘性係数が十分高く、この温度以下では急冷しても永久歪が発生しないと考えられるので、下限温度の目安として strain point と定めた。

彼等はこれらの温度と粘性係数との関係を求めるため、ガラス棒に偶力を加え(図5)、捻れ速度と温度との関係を求めた(図23)。捻れ速度は鏡から反射された光点のスケール上の移動速度で表わされている。温度対(捻れ速度の対数)曲線はやはり直線であり、annealing point 550°C では光点の移動速度 16cm/min で、1cm/min になる温度は strain point 500°C に相当した。それ故この装置による捻れ速度が上記の値になる温度を、それぞれ改めて annealing point 及び strain point と定義し、これらの温度においてガラスの歪は 15分及び16時間で消滅するとした。ただし Lillie は 1931年以後しばしば strain point において歪は約4時間で消滅すると述べている。

7.5.3 前述の方法は大形の炉を用いるので均一な温度分布を得ることが難しく、測定所要時間が長く、試料

破損の恐れも多かったので、1931年に Lillie<sup>(17)</sup> は糸引き伸し法を開発し、 $10^8 \sim 10^{14}$  pois の粘性範囲を測定した。長さ約 30cm の炉心を買いて直径 0.5~0.7mm のファイバを吊し、0.14g~1kg の重錘を荷重した。Littleton による軟化温度<sup>(15)</sup> (3.1 参照)、前述の annealing および strain point が定まっているソーダ-石灰-シリカガラスについて 4°C/min の速度で冷却しつつ粘性係数を測定したところ(図8)、軟化温度において  $10^{7.65}$  pois、annealing point では  $10^{13.40}$  pois で、測定値を strain point まで外挿すると  $10^{14.60}$  pois となることを見出した。

翌年 Lillie<sup>(18)</sup> は annealing point における粘性係数を更に正確に求めるため、石灰ガラス(annealing point 510°C) 及び フリントガラス(同じく 425°C) の、annealing point における粘性係数をプラグ法で求め、前者については  $7.4 \times 10^{13}$  ( $10^{13.87}$ ) pois、後者については  $4.5 \times 10^{13}$  ( $10^{13.65}$ ) pois を得た。これは1931年の結果とは温度差に換算して 6~12°C に相当する差があった。

1933年に Lillie<sup>(19)</sup> はソーダ-石灰-シリカガラスを試料とし、糸引き伸し法を更に改良した装置(図3)を用いて粘性係数の時間変化とその平衡値  $\eta_\infty$  とを求めた(図7及び図8)。このガラスの annealing point 509°C では  $\eta_\infty$  は  $4.7 \times 10^{13}$  ( $10^{13.67}$ ) pois であったし、strain point 479°C においては  $10^{15.3}$  pois 位と読みとられる。これはプラグ法の結果と大体一致しており、その理由はこの二つの方法がいずれも  $\eta_\infty$  を測っているからである。又、1931年の測定ではガラスが 4°C/min で比較的速く冷却されたので、十分安定化せず  $\eta_\infty$  より低い値が測定されたものと考えられる。

このように annealing point 以下の温度では粘性係数の時間的変化が著しいことが判ったが、Lillie は光学ガラス等の特殊な例を除けば、なましは短時間に終了するものであるから、長時間に互る粘性係数の変化を考慮する必要はなく、1931年の定義すなわち 4°C/min の冷却時に粘性係数が  $10^{13.40}$  および  $10^{14.60}$  pois になる温度を annealing 及び strain point とする方法を、変更しなくてよいと述べた。

7.5.4 Lillie<sup>(21)</sup> の後の論文によれば、定速度冷却及び定温保持の二つの測定条件のもとに測定された粘性係数間の差は経験上 5°C の補正(定速度冷却時  $\eta = 10^{13.4}$  pois となる温度に 5°C を加えると、定温保持で  $\eta_\infty = 10^{13.4}$  pois になる温度が得られるとの意味であろう)で補償できたので、これを実行していたという。その結果 annealing point における粘性係数の平衡値  $\eta_\infty$  は  $10^{13.4}$  pois と実際に考えることができ、 $\eta_\infty = 10^{13.4}$  pois である温度を annealing point と定義していた<sup>(92)</sup>。以上の関係を図24に示す。

しかしながら定速度冷却法は多少問題があるようで

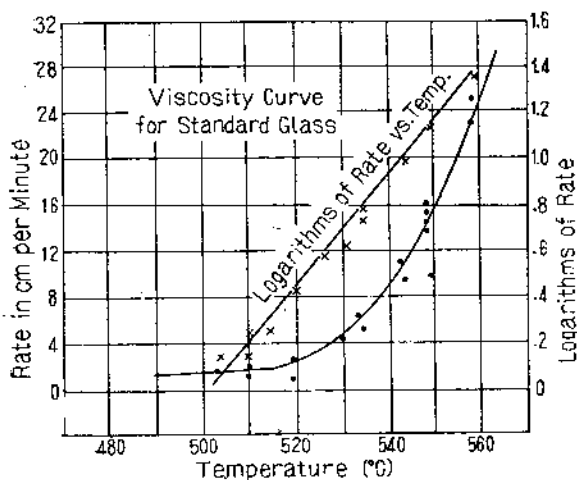


図23. 標準ガラスの粘性係数曲線  
Viscosity curve for standard glass  
(after Littleton and Roberts)

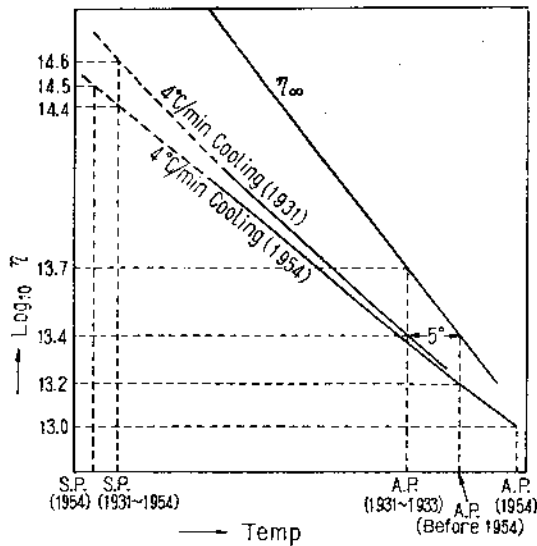


図 24. 粘性係数による annealing 及び strain point の定義  
Definitions of annealing and strain points by means of viscosity measurement

1944年に Robinson and Peterson<sup>(77)</sup>は多種のピンガラスについてよくなまされた試料を定温に保持、測定し  $\eta_{\infty}$  に十分近い値を求めた結果から、annealing 及び strain point を求める方法を採用しており、他の研究所の測定値と比べたところ、annealing point はよく一致したが、strain point は同一研究所内の測定でも  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  の差がある位で、合致がよくないと述べている。

7.5.5 1954年に Lillie<sup>(21)</sup>は、冷却速度と粘性係数との関係や、二三の測定誤差の原因が明かになった等の理由で、annealing 及び strain point における粘性係数の再評価を試みた。ソーダ-石灰ガラス、鉛ガラス及び珪酸ガラスを試料としたのであるが、これらの当時まで用いられた annealing point における  $\eta_{\infty}$  は平均  $10^{13.44}$  pois であった。そうしてこれよりも約  $25^{\circ}\text{C}$  高い温度から  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で冷却しつつ測定すると、annealing point において粘性係数は平均  $10^{13.17}$  pois となり、又測定値を strain point まで外挿すると平均  $10^{14.48}$  pois となった。

Lillie は更に、十分ななましを行うためには経験上、旧来の annealing point を高く、strain point を低く補正する必要が認められていたとして、上記の数字を丸め結局  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度で冷却した時粘性係数が  $10^{13.0}$  及び  $10^{14.5}$  pois になる温度を、それぞれ annealing 及び strain point と定義した。その結果 annealing point は旧来のそれより  $2\sim 10^{\circ}\text{C}$  高く、strain point は  $3\sim 7^{\circ}\text{C}$  低くなるか又は  $5^{\circ}\text{C}$  位高くなったという(図24)。この定義は ASTM Standard<sup>(94)</sup>にも採用された。

Dale, and Stanworth<sup>(91)</sup>は、測定開始後45分で粘性係数が  $10^{13.4}$  pois になる温度では歪が15分間で消えると言っているが、これは annealing point とほぼ同じと考えられる。

7.5.6 annealing 及び strain point が理論並びに実用上重要な意味を持った例を挙げて見よう。

Hull and Burger<sup>(65)</sup>は金属線とガラスとの円筒形封着体中に生ずる歪を研究した。彼等は式(1)中の  $k$  の温度変化について

$$k = k_0 e^{\log 10(T - T_A)(T_A - T_S)} \dots \dots \dots (19)$$

$T$ : 温度  $T_A, T_S$ : annealing 及び strain point と置き、 $T_A$  及び  $T_S$  において歪がそれぞれ15分、4時間で  $1/10$  に減少すると仮定している。金属とガラスとの封着体中の歪は相互の膨脹差  $\delta$  のために生ずるが、徐冷域では粘性流動のために  $\delta$  の一部が緩和される。すなわち式(1)において  $f = E\delta$ ,  $S \equiv \delta$  として

$$d\delta/dt = \partial\delta/\partial t - k\delta \quad t: \text{時間}$$

で、右辺第一項は  $\delta$  が発生する速さ、第二項は  $\delta$  が緩和される速さで、この差が集積して常温における歪として現われる。彼等は定速度冷却の場合について、残留歪に対する粘性流動の影響を計算した。高木氏<sup>(66)</sup>も同様な式を用い、ガラスとジュメット線との封着体の歪に対するなましの影響を求めた。

Hull and Burger の解析は、ガラス単独の場合に当てはまる式(1)をガラスと金属との封着体にそのまま適用しており、問題がある。更に厳密さを進めた例としては Martin<sup>(67)</sup> 及び Hagy and Ritland<sup>(68)</sup> の解析がある。前者は粘性係数の温度変化に対し

$$\eta = \eta_a \cdot 16^{(T_A - T) / (T_A - T_S)}$$

ただし  $\eta_a$  は annealing point における粘性係数  $10^{13.4}$  pois

と置き、金属線を中心とする円筒形封着体の歪に対する annealing constant  $K$  (式(4)参照)を計算した。Martin の解析によれば  $K$  は、式(19)の  $k$  と異なり温度  $T$  だけでなくガラスと金属の直径比や着目する歪の種類(軸方向、半径方向及び切線方向の区別)にもよるものであった。

封着体を高温から常温まで冷却した時残留する歪は、ガラスと金属との収縮差  $\delta$  によるものであるが、 $\delta$  の一部は徐冷域を通過する時粘性流動で緩和されるので、常温の歪は最初の温度と常温との間の収縮差から予期されるよりも小さく、徐冷域附近のある温度からの収縮差によるものと見掛上等しいと考えられる。Martin はこの温度を仮想固着温度 (equivalent setting point) と名づけたが、これは annealing point  $T_A$  附近にあり、ガラスと金属との直径、弾性常数比、歪の種類により annealing point よりも  $(T_A - T_S)/2$  位の範囲で上下するものと計算された。

Lillie<sup>(29)</sup>は仮想固着温度が annealing point より約  $20^{\circ}\text{C}$  低いとの見解を述べたが、鷹木氏<sup>(89)</sup>もほぼ同等の結果を得た。同氏はコパル金属板にガラス管を封じた板封じ体 (disc seal) の熱衝撃強度 (残留歪の函数である)

と両者の収縮差との相関を調べ、仮想固着温度は粘性係数が  $10^{13.7}$  pois になる温度に等しいことを見出した。

これらの結果は仮想固着温度が annealing point 附近にあり、これが封着用ガラス、封入線にとって注意すべき温度であることを示している。

以上の解析は粘性係数の時間的変化を考慮していないが、Hagy and Ritland<sup>(61)</sup> はこの影響を示す興味ある実験を行った。彼等は一定速度の冷却時のガラス及び金属の収縮曲線から収縮差  $\delta$  を求め、ついでこれらの封着体を同一速度で冷却した時の歪と比較した(図 25)。低温でガラスが固化している部分では、 $\delta$  と歪とは直線関係にあるが、高温部分では直線関係からずれる(図 25(a))。このずれはガラスの粘性流動によるものとみなして粘性係数を計算した。冷却速度が大きいかほど同じ温度における粘性係数が低く、これはガラスの安定化が不十分になるからとして説明できる(図 25(b))。又 strain point より  $120^{\circ}\text{C}$  位低温でも流動が観察された。彼等が見出した仮想固着温度は、Martin の結果より少し低く、strain point 附近にあったが、その原因は低温における流動が著しいからである。

Liberatore and Whitcomb<sup>(65)</sup> は四種類のガラスで製作された温度計の水点変化を測定し、同一の加熱温度及び時間における変化量はガラスによって著しく異なるけれども、(strain point-加熱温度)と水点変化との関係はどのガラスについても同一であった(図 26)。したがって strain point は温度計や一般のガラス器の最高使用可能温度を知るための参考とすることができよう。これはその最初の定義をかえり見れば当然である。

7.5.7 以上のように annealing 及び strain point は古くから用いられ、他の性質との関連も明らかにされているが、徐冷域における粘性係数の時間的変化等のため再現性よく定めることは困難と考えられる。特に strain point の測定、定速度冷却時の測定は難しいけれども、幸い現在は測定装置や方法が詳しく規定され、粘性係数の温度、時間による変化も種々の立場から考察されているので、これらを十分な精度で定めることを期待できる時期にあるといえよう。

### [VIII] 歪の緩和

ガラスの歪は、徐冷域で加熱された時緩和される。この機構を次のように分けて述べて見る。

#### 8.1 粘性流動による緩和

2.2 で考察したように粘性係数  $\eta$  が一定の時、粘性流動による歪力  $f$  は時間  $t$  とともに

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

なる式に従い、指数函数的に減少する筈である。しかし実際にはさうでないことが認められた。

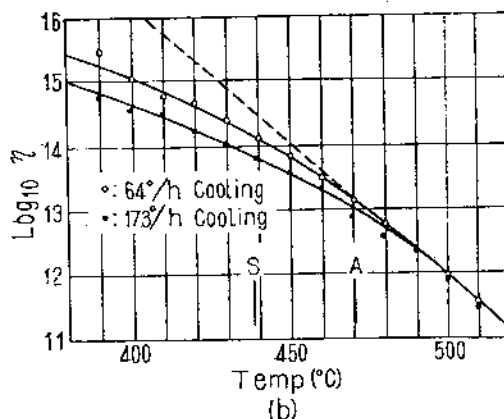
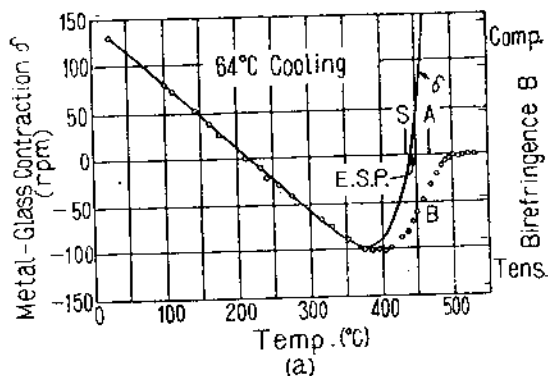


図 25. ガラス-金属の収縮差と封着体の歪による複屈折との関係(a)及び計算された温度-粘性係数曲線

Differential free contraction and birefringence as a function of temperature for  $64^{\circ}\text{C}$  per hour cooling (a) and calculated viscosity-temperature function for sandwich seal (after Hagy and Ritland)

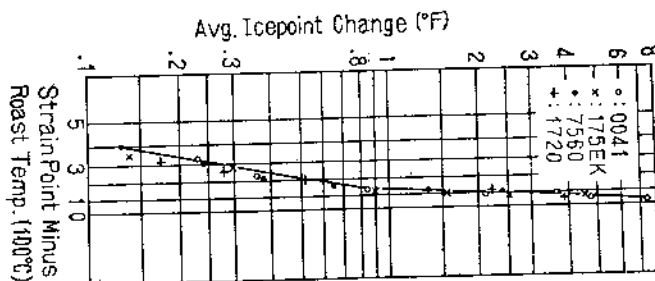


図 26. 温度計ガラスの水点変化と (strain point-加熱温度) との関係  
Relation of average ice point changes after 50 days roasting to the increment strain temperature minus roasting temperature for the four kinds of thermometer glass (after Liberatore and Whitcomb)

例えば Adams and Williamson<sup>(26)</sup> は急冷されて歪の入ったガラスを一定温度に保った時の歪について

$$\frac{1}{f} - \frac{1}{f_{t=0}} = A't \quad \dots\dots\dots(20)$$

又は

$$df/dt = -A'f^2 \quad \dots\dots\dots(21)$$

なる式を提案した。ただし同一試料中で  $f$  が場所によって異なる時、歪の減少速度を各場所について比べると式(21)が成立しない場合がある。

更に Bailey and Sharp<sup>(25)</sup> はガラスの機械的変形による歪力の減少について次式を提案した。

$$\log(f+A) = m \log f + p \dots\dots\dots(22)$$

$A, m, p$ : 常数

これは  $m = -1$  とすれば式(19)と一致する。又彼等自身の測定結果だけでなく Adams and Williamson<sup>(26)</sup>の結果もよく表わし、 $m, A$ は低温ほど大きくなったが、試料の熱履歴にも影響された。

Isard and Douglas<sup>(48)</sup>, Ritland<sup>(49)</sup> は、もし粘性係数が一定速度  $a$  で増大すると仮定すれば、式(20)及び式(22)が式(2)すなわち

$$-df/dt = Gf/\eta \dots\dots\dots(2)$$

から導かれることを指摘した。 $\eta = \eta_0 + at$  を

$$-\frac{1}{f} \frac{df}{dt} = -\frac{d \log f}{dt} = \frac{G}{\eta} \dots\dots\dots(23)$$

に代入し、積分すれば

$$-\log f = \frac{G}{a} \log\left(t + \frac{a}{\eta_0}\right) + C' \dots\dots\dots(24)$$

$C'$ : 常数

を得るが、これは式(22)と同型であり、 $G=a$ では式(20)となる。保持温度における  $\eta_0, a$  及び  $G$  の値によって、歪の減少を表わす式の形が見掛上異なるのである。

このように式(2)は厳密に成立っているが、粘性係数が時間的に変化するから式の形が見掛上異なるという見解を証する実験として、Lillie<sup>(20)</sup>のそれがある。彼は

(a) 高温から急冷されて歪 (thermal stress)  $f$  を持つガラスを  $453^\circ\text{C}$  に保ち、時間と歪との関係を測定し(図27(a)),  $d \log f/dt$  を計算する。

(b) (a)の試料と同じ熱履歴をもつファイバを  $453^\circ\text{C}$  に保ち、粘性係数  $\eta$  の時間的変化を求める(図27(b))。

以上の二実験から  $d \log f/dt$  と  $\varphi = 1/\eta$  との関係を見ると図27(c)のようにほぼ比例関係があり、式(23)が成立つ。なお時間と  $1/f$  との間には直線関係があり(図27(d)), 式(20)も同時に成立った。

更になまされて歪を持たないガラスに機械的変形を与えて生じた歪 (mechanical stress) の減少についても、 $d \log f/dt$  と  $\varphi$  との正比例関係があり、やはり(23)式が成立っていた(図27(e))。又 Lillie は  $471^\circ\text{C}$  でも実験を行いこの温度では式(20)は余りあてはまらないが式(23)はよく成立つことを確めた。したがってこの実験に関する限り式(2)は十分に正しかった訳である。ただし加熱初期や変形直後には遅延弾性の影響で正比例関係からやや外れる場合もあった<sup>(48)</sup>。

森谷氏<sup>(46)</sup>は式  $dS/dt = GS/\eta$ ,  $S$ : 歪 (strain) の  $\eta$  に

micro-phaseの仮設から導いた粘性係数の時間的変化を表わす式を代入し、Adams and Williamsonの結果を説明した。ただし時間変化の式には遅延弾性も考慮されているから、粘性流動、遅延弾性双方による歪の緩和と考えたことに相当するであろう。

### 8.2 遅延弾性による緩和

Jones<sup>(45)</sup>は遅延弾性による歪の緩和を論じているが、ここでは少し変えて簡単に説明して見よう。急冷されたガラスの歪は、2.1で述べたように収縮しようとする内部を外物が妨げたため生じたものである。これは図28のように長さ  $l + \Delta l$ , 厚さ  $d$  の板二枚の間に、長さ  $l - \Delta l$ , 厚さ  $2d$  の板をはさみ、三枚の板の両端を揃えてボルト締めしたもので、模型的に示される。各板の歪は  $\pm \Delta l/l$ , 長さは  $l$  で時間的に変化しないであろう。

これらの各板にもしも一定の歪力を加えれば〔V〕で見たように、瞬間的変形に続き遅延弾性による変形が起り

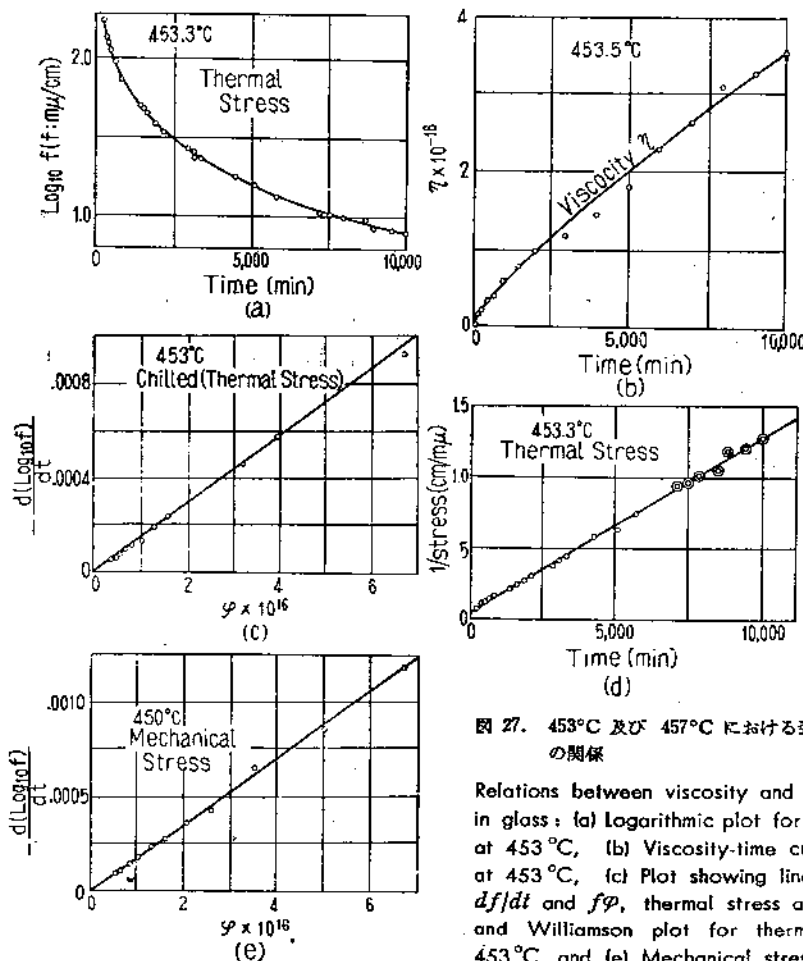


図 27.  $453^\circ\text{C}$  及び  $457^\circ\text{C}$  における歪の減少速度と粘性係数との関係

Relations between viscosity and rate of stress release in glass: (a) Logarithmic plot for thermal stress release at  $453^\circ\text{C}$ , (b) Viscosity-time curves for chilled fiber at  $453^\circ\text{C}$ , (c) Plot showing linear relation between  $d \log f/dt$  and  $f\varphi$ , thermal stress at  $453^\circ\text{C}$ , (d) Adams and Williamson plot for thermal stress release at  $453^\circ\text{C}$ , and (e) Mechanical stress release and fluidity at  $457^\circ\text{C}$

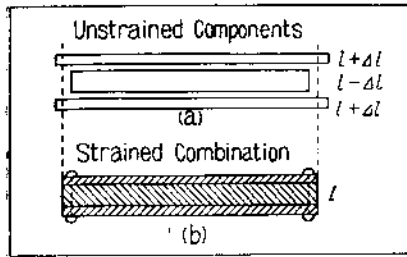


図 28. 歪のあるガラスの模型  
Models for strained glass: Schematic representation of strain release by delayed elasticity (after Jones)

変形が時間とともに増大する筈である。逆に言えば変形を一定の値  $\Delta l$  に保つに要する歪力は時間とともに少なくなっていく。これは結局歪力が緩和されることに外ならない。Jones<sup>(63)</sup>は彼の遅延弾性の測定結果<sup>(52)</sup>から、ある種のガラスを 473°C (粘性係数が (図 6)  $10^{16}$  pois であった。)に保った時、最初の10時間内では粘性流動、遅延弾性両者による歪力の減少量は同程度だと計算した。

### 8.3 体積歪における遅延弾性による緩和

Isard and Douglas<sup>(43)</sup>は体積歪における遅延弾性が歪を緩和することを論じた。一般に物体内の歪はズリと一様な圧縮とに分解でき、前者は 8.1 で考察した粘性流動と 8.2 で考察した機構とにより緩和されるが、後者による体積歪に遅延弾性効果があれば、8.2 と同様の考察により、これが圧縮歪力を緩和することは明らかである。彼等はこの機構を考慮したガラスの機械的模型を図 29(a) のように描いた。G,  $\eta$  はズリ歪力による弾性変形と粘性流動を、K は圧縮力による弾性変形、 $K'$  と  $\eta_0$  とは体積歪の遅延弾性効果を代表する。この模型における歪力  $f$  の減少は

$$f = A \exp(-\lambda_1 t) + B \exp(-\lambda_2 t)$$

$t$ : 時間  $A, B, \lambda_1, \lambda_2$ : 常数

なる形の式に従うと計算された。もしズリに対する遅延弾性効果も取入れる必要があれば、Hodgdon and Stuart<sup>(66)(67)</sup> にならって、G,  $\eta$  部分を書き直し、図 29 (b) とすればよいであろう。

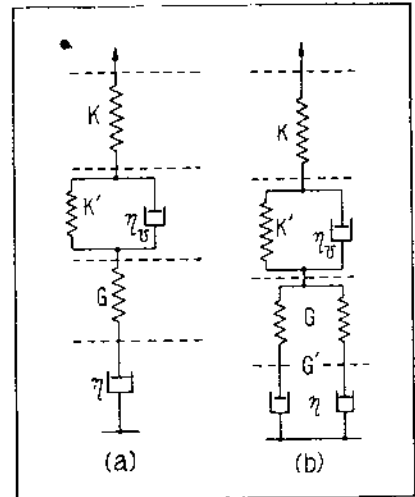
### 8.4 ガラスにおける歪の緩和

実際のガラスでは 8.1 ないし 8.3 で述べた各種の機構により歪が緩和される。さうして通常なましが行われる温度範囲では、実用上粘性流動による緩和だけを考慮すればよいことは、8.1 に挙げた Lillie<sup>(20)</sup> の実験が示す通りである。しかし特別な場合には遅延弾性の影響が検知されている。

Ghering and Preston<sup>(79)</sup> は著しい歪があるガラスを 180°C 付近で加熱すると、初期に歪の一部が消えるが残余は以後ほとんど変化がないことを認めた。このことから歪の減少は粘性流動でなく遅延弾性によるものと推定された。このような低温でも体積変化が生ずることは明らかにされているので<sup>(82)(83)</sup>、その遅延弾性効果は、低温域でもかなり影響すると考えられる。又 Isard and Douglas<sup>(42)</sup> は石英ガラスの機械的変形による歪力の減少速

図 29. ガラスの粘弾性的性質の機械的模型

Mechanical models for visco-elastic properties of glass



度を測定し、安定化による粘性係数の変化、及び遅延弾性の両者が、減少速度に及ぼす影響を分離、解析した。

### 8.5 その他の原因による緩和

Adams and Williamson<sup>(26)</sup>の実験式 (20) が、粘性流動から導かれる式 (3) と異なることを説明する試みは以上の外しばしば行われた。Taylor<sup>(50)</sup> は実験的には歪が復屈折によって検知されていることに着目した。彼によれば急冷されたガラスは高温で解離した構成単位 (unit) の状態が凍結されており、これらは不安定で復屈折の原因となる。しかし単位が二個会合すると不安定状態を互に調整し、復屈折を消滅させる機会が生ずる。したがって復屈折の消滅は二次反応の場合と同形の式 (21) に従うのは当然である。このような復屈折以外に機械的歪力による復屈折も勿論あるけれども、この消滅は、歪力により方向性配列を行った単位が熱振動により次第に不規則配列に戻ることによるので、これは一次反応の場合と同じ指数函数的減少をすることとした。北野氏<sup>(87)</sup> も化学的過程による歪力の緩和を仮定した。

Weyl and Pincus<sup>(84)</sup> はガラスの光弾性常数が熱履歴により変る<sup>(88)</sup> と考え、実験時の復屈折の減少は歪力の減少と光弾性常数の変化との、二つの効果が重なったものであるとした。

これらの説明は一応注意すべきものを含んでいるが、現在は実験事実が非常に少なく、その影響の大きさを評価することは難しいし、特に Redston and Stanworth<sup>(90)</sup> がこの影響が少ないとの見解を述べた例があり、2.5 で述べたような場合以外は無視してよいであろう。

Preston<sup>(89)</sup> は式 (21) を

$$-\frac{df}{dt} = \left( \frac{f}{f_0} \right) f$$

と書き換え、 $(f/f_0)$  はガラスの不安定さの尺度で、ガラスの構造単位が歪のある状態から歪のない状態へ単位時間内に変換する確率であるとして説明した。これは先の Taylor の説明と類似している。



本節に列挙した仮説は歴史的興味があるけれども、徐冷域の現象に関する限り粘性流動の影響の方が著しく大きく、したがって Lillie がしたように粘性係数の時間的変化で説明するのが実際的であつ十分だと思われる。

### (IX) 結 言

以上にガラスの歪の緩和と、それに影響を興える粘性、粘弾性について述べた。できるだけ内外文献、原著等によって記さうとしたので、不統一な述べ方や、あるいは筆者が関心を持つ事項にかたよった点があることは赦していただきたいと考える。なおガラスのなましにおいて歪の除去と並んで重要な意味を持つガラス性質の安定化、均一化については、既に綜説がなされているので一切省略した。このような不十分な点を批判、補足された上で本報を御利用下されば幸いである。(完)

### 文 献

- (1) G. W. Morey: "The properties of glass" (1954) p. 167, (1938) p. 174, p. 349.
- (2) *ibid.* (1954) p. 169, (1938) p. 176.
- (3) J. E. Stanworth: "Physical properties of glasses" (1950) p. 200.
- (4) *ibid.* p. 186.
- (5) *ibid.* p. 192.
- (6) 上田 清, 宮崎雄一郎: 硝子 (1957) p. 95.
- (7) *ibid.* p. 103.
- (8) S. English, W. E. S. Turner: *J. Soc. Glass Tech.* 2 p. 90 (1918).
- (9) E. J. Gooding, W. E. S. Turner: *ibid.* 18 p. 32 (1934).
- (10) J. Boow, W. E. S. Turner: *ibid.* 26 p. 215 (1932).
- (11) S. English: *ibid.* 7 p. 25 (1923).
- (12) V. H. Stott: *ibid.* 9 p. 207 (1925).
- (13) V. H. Stott, E. Irvine, D. Turner: *Proc. Roy. Soc. London. A* 108 p. 154 (1925).
- (14) J. T. Littleton, E. H. Roberts: *J. Opt. Soc. Amer.* 4 p. 224 (1920).
- (15) J. T. Littleton: *J. Amer. Ceram. Soc.* 10 p. 259 (1927).
- (16) J. T. Littleton: *ibid.* 17 p. 43 (1934).
- (17) H. R. Lillie: *ibid.* 14 p. 502 (1931).
- (18) H. R. Lillie: *ibid.* 15 p. 418 (1932).
- (19) H. R. Lillie: *ibid.* 16 p. 619 (1933).
- (20) H. R. Lillie: *ibid.* 19 p. 45 (1936).
- (21) H. R. Lillie: *ibid.* 37 p. 111 (1954).
- (22) H. R. Lillie: *Proc. International Com. Glass* 2 p. 11 (1955).
- (23) H. R. Lillie, W. H. Kohl: "Materials technology for electron tubes" p. 56 (1951).
- (24) E. D. Williamson, L. H. Adams: *Phys. Rev.* 19 p. 99 (1919).
- (25) L. H. Adams, E. D. Williamson: *J. Opt. Soc. Amer.* 4 p. 213 (1920).
- (26) L. H. Adams, E. D. Williamson: *J. Franklin Inst.* 190 p. 597, p. 835 (1920).
- (27) L. H. Adams: *ibid.* 216 p. 39 (1933).
- (28) R. W. Goranson, L. H. Adams: *ibid.* 216 p. 475 (1933).
- (29) J. Bailey, D. E. Sharp: *J. Amer. Ceram. Soc.* 16 p. 367 (1933).
- (30) G. D. Redston, J. E. Stanworth: *J. Soc. Glass Tech.* 29 p. 48 (1945).
- (31) A. E. Dale, J. E. Stanworth: *ibid.* 29 p. 77 (1945).
- (32) A. E. Dale, J. E. Stanworth: *ibid.* 29 p. 414 (1945).
- (33) G. D. Redston: J. E. Stanworth: *ibid.* 32 p. 32 (1948).
- (34) A. Q. Tool: *Phys. Rev.* 31 p. 1 (1910).
- (35) A. Q. Tool, J. Valasek: *Bull. Bur. Standard* 15 p. 537 (1919-20).
- (36) A. Q. Tool: *J. Amer. Ceram. Soc.* 29 p. 240 (1946).
- (37) A. Q. Tool: *J. Res. Nat. Bur. Standard* 34 p. 199 (1945).
- (38) A. Q. Tool: *J. Amer. Ceram. Soc.* 31 p. 177 (1948).
- (39) R. W. Douglas: *Nature* 158 p. 415 (1946).
- (40) R. W. Douglas: *J. Soc. Glass Cech.* 31 p. 74 (1947).
- (41) R. W. Douglas: *ibid.* 33 p. 138 (1949).
- (42) J. O. Isard, R. W. Douglas: *ibid.* 39 p. 61 (1955).
- (43) J. O. Isard, R. W. Douglas: *ibid.* 39 p. 83 (1955).
- (44) R. W. Douglas, G. A. Jones: *ibid.* 32 p. 309 (1948).
- (45) S. M. Cox: *ibid.* 32 p. 341 (1948).
- (46) T. Moriya: *Bull. Tokyo Inst. Tech. Seris B No. 2* p. 47 (1955).
- (47) 安部俊夫: 窯協誌 58 p. 421 (1950).  
*ibid.* 59 p. 150 (1951).  
*ibid.* 59 p. 474 (1951).  
東芝レビュー 6 p. 400 (1951).  
*J. Amer. Ceram. Soc.* 35 p. 284 (1952).
- (48) N. W. Taylor, E. P. McNamara, J. Sherman: *J. Soc. Glass Tech.* 21 p. 61 (1937).
- (49) N. W. Taylor, P. S. Dear: *J. Amer. Ceram. Soc.* 20 p. 296 (1937).  
N. W. Taylor, R. F. Doran: *ibid.* 24 p. 103 (1941).
- (50) N. W. Taylor: *ibid.* 21 p. 85 (1938).
- (51) N. W. Taylor, B. Noyes: *ibid.* 27 p. 57 (1944).
- (52) G. O. Jones: *J. Soc. Glass Tech.* 28 p. 432 (1944).
- (53) G. O. Jones: *ibid.* 31 p. 218 (1947).
- (54) J. B. Murgatroyd: *ibid.* 28 p. 368 (1944).
- (55) J. B. Murgatroyd, R. F. R. Sykes: *ibid.* 31 p. 17 (1947).
- (56) F. B. Hodgdon, D. A. Stuart: *J. Appl. Phys.* 21 p. 1156 (1950).
- (57) F. B. Hodgdon, D. A. Stuart: *ibid.* 21 p. 1160 (1950).

- (58) H. N. Ritland : J. Amer. Ceram. Soc. 37 p. 370 (1954).
- (59) H. N. Ritland : J. Soc. Glass Tech. 39 p. 99 (1955).
- (60) H. N. Ritland : J. Amer. Ceram. Soc. 39 p. 403 (1956).
- (61) H. E. Hagy, H. N. Ritland : *ibid.* 40 p. 58 (1957).
- (62) P. W. Collyer : *ibid.* 30 p. 338 (1947).
- (63) 金井英三 : 窯協誌 63 p. 203 (1955).
- (64) E. Kanai, T. Satoh : J. Phys. Soc. Japan 9 p. 417 (1954). *ibid.* 10 p. 1002 (1955).
- (65) A. W. Hull, E. E. Burger : Physics 5 p. 384 (1934).
- (66) A. W. Hull, E. E. Burger : Rev. Sci. Instr. 7 p. 98 (1936).
- (67) F. W. Martin : J. Amer. Ceram. Soc. 33 p. 224 (1950).
- (68) 高木通泰 : 東芝レビュー 5 p. 149 (1950).
- (69) K. Takagi : Trav. IV<sup>e</sup> Congrès International du Verre p. 257 (1956).  
電気通信研究所 実用化報告 5 p. 352 (1957).
- (70) 渡辺宗雄 : 電気通信研究所 成果報告 No. 720 (1955).
- (71) 渡辺宗雄 : 窯協誌 64 p. 39 (1956).
- (72) 渡辺宗雄 : *ibid.* 64 p. 223 (1956).
- (73) F. Weidert, G. Berndt : Z. Tech. Phys. 1 p. 51 (1920).
- (74) F. Weidert, G. Berndt : *ibid.* 1 p. 121 (1920).
- (75) G. Gehlhoff, M. Thomas : *ibid.* 6 p. 333 (1925).
- (76) G. S. Fulcher : J. Amer. Ceram. Soc. 8 p. 339 p. 789 (1925).
- (77) H. A. Robinson, C. A. Peterson : *ibid.* 27 p. 129 (1944).
- (78) J. P. Poole : *ibid.* 32 p. 215 (1949).
- (79) L. G. Ghering, F. W. Preston : *ibid.* 33 p. 321 (1950).
- (80) F. W. Preston : J. Soc. Glass Tech. 36 p. 287 (1952).
- (81) S. Pearson : *ibid.* 36 p. 104 (1952).
- (82) I. Peychès : *ibid.* 36 p. 164 (1952).
- (83) L. N. G. Filon, F. C. Harris : Proc. Roy. Soc. London A 130 p. 410 (1931).
- (84) W. A. Weyl, A. G. Pincus : J. Appl. Phys. 14 p. 37 (1943).
- (85) L. C. Liberator, H. J. Whitcomb : J. Amer. Ceram. Soc. 35 p. 67 (1952).
- (86) 久保田 広 : 応用物理 20 p. 272 (1951).
- (87) 北野一郎 : 窯協誌 60 p. 275 (1952).
- (88) R. M. Waxler : Glass Ind. 34 p. 258 (1953).
- (89) B. Long, M. Kantzer, M. Orlu : Trav. IV<sup>e</sup> Congrès International du Verre p. 292 (1956).
- (90) H. T. Smyth, J. R. Finlayson, H. M. Remde : *ibid.* p. 317 (1956).
- (91) J. Soc. Glass Tech. 14 Proc. 159 (1930).
- (92) "Glass glossary" Annealing point の項 Amer. Ceram. Soc. Bull. 27 p. 353 (1942).
- (93) "Softening point of glass" Amer. Soc. Testing Materials Standard (1955) Part 3 p. 927 C338-54T.
- (94) "Annealing point and strain point of glass" *ibid.* (1955) Part 3 p. 887 C336-54T.
- (95) "線膨脹係数及び屈伏点試験方法" 真空管材料規格 VMS 31 (7-4).
- (96) "軟化温度試験方法" *ibid.* VMS 31 (7-4).
- (97) "封入試験方法" *ibid.* VMS 31 (7-4).