

## 5. ガラスの工学的性質

### 5.1 概 説

広い意味でのガラスは、非結晶質（無定形）の固体である物質を指す。高温で液状であった物質が急冷されて、本来ならば凝固、結晶化すべき温度を結晶化する余裕なしに通過し固化した場合にガラスになる。凝固点付近での液の粘度が高い物質は、結晶化が遅いのでガラスになりやすい。ガラス化し易い物質には表5.1のようなものが知られている。

表 5.1 ガラスの分類<sup>1),2)</sup>

1. 元素ガラス：Se, S, …
2. 酸化物ガラス：
  - i. 単一酸化物ガラス： $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , …
  - ii. 2i の酸化物と塩基性金属酸化物（アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物： $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , …,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , …）またはその他の金属酸化物（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , …）とから成る塩：ケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス, …
  - iii. 2i の酸化物2種またはそれ以上の組合せ、およびこれらと各種金属酸化物とから成る塩：ホウケイ酸塩ガラス、ホウ燐酸塩ガラス、燐ケイ酸塩ガラス, …
  - iv. その他の酸化物から成るガラス：アルミン酸塩ガラス（ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-(\text{SiO}_2, \text{BaO} \dots)$ 系ガラス）、亜テルル酸塩ガラス（ $\text{Li}_2\text{O-TeO}_2$ 系、 $\text{BaO-TeO}_2$ 系）、炭酸塩ガラス（ $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ガラス）、硝酸塩ガラス（ $\text{KCa}(\text{NO}_3)_2$ ガラス）、硫酸塩ガラス（ $\text{KHSO}_4$ ガラス）, …
3. カルコゲン（S, Se, Te）化物ガラス
  - i. 単一カルコゲン化物ガラス： $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , …, As-Tl-S系, As-Tl-Se系, …
  - ii. 各種カルコゲン化物の混合から成るガラス： $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-As}_2\text{S}_3$ 系,  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ 系, …
4. ハロゲン化物ガラス： $\text{BeF}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , …
5. 水素結合を持つ化合物： $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , …
6. 有機物ガラス：無定形高分子, グリセリン, グルコース, …

ガラスの中で広く使われているのは、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  または、これらの混合系を基礎とした酸化物ガラスである。ガラスは天然に存在することはまれ

1) 横田良地：“物性物理学講座、特に興味ある物質ガラス編”、(共立出版) 1958.

2) 高橋健太郎：“化学と工業、13、1099 (1960)

## 5. ガラスの工学的性質

で、噴出した溶岩の急冷によって生じた天然ガラス（黒曜石など）はその希少例に属する。ガラスは、非結晶質であるため性質に異方性がなく、また大きくても結晶粒界での光の散乱がないので、透光性のものを得やすい。

ガラスは非結晶質であるけれども、きわめて微視的に見ればケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩などの結晶と似た原子配列を持つと考えられる。たとえば、ケイ酸塩ガラスでは  $\text{Si}^{4+}$  イオンの周囲に4個の  $\text{O}^{2-}$  イオンが配位してできた  $\text{SiO}_4$  四面体が、互いにそれらの角頂である  $\text{O}^{2-}$  イオンを共有して三次元的に連結して網目構造を作り、他の金属陽イオンが網目の空隙に入っている。結晶と違うのは、やや大きい距離範囲にわたると網目構造に規則正しい繰返しが見られなくなる点にある。どの程度の距離範囲に達すると規則性が失われるかは、ガラスの種類によって違うであろうし、現在のところ実験的に確認された定説もない。ホウ酸塩ガラスでは  $\text{BO}_3$  三角形または  $\text{BO}_4$  四面体、リン酸塩ガラスでは  $\text{PO}_4$  四面体が網目を構成していると考えられる。

2種またはそれ以上の酸化物成分から成るガラスは、ある範囲内で組成を連続的にとりうる。このようなガラス化可能な組成範囲から外れたものは、どのような方法で急冷しても冷却時に結晶を析出し、または2種の液相に分離して白濁を生じ、透明なガラスにならない。

ガラス中に  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cu}$  などの酸化物が溶解していると、これらのイオンの光吸収によって着色する。また  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$  などの比較的貴な金属の酸化物が、還元作用を持つ酸化物 ( $\text{SnO}_2$  など) と共存するときは、適当な熱処理によって  $\text{Ag}$ , …などが金属コロイドになって析出し、光の選択的な散乱、吸収を起こしてガラスを発色させる。C, S, Se, 各種硫化物などもコロイド発色を生じる。

要するに、無定形であることがガラスが他の物質と異なる特長であり、そのためにガラス特有の性質が表われると考えられる。

### 5.2 種類

板ガラス、びんガラスなど、もっとも多く作られるガラスは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-$  ( $\text{MgO}$ )- $\text{SiO}_2$  系のソーダ-石灰ガラスに属する。クリスタルガラスは、 $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  を多量含む場合が多い。理化学用にはソーダ-石灰ガラスの他に、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を含む低膨張硬質ガラス、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含む高軟化点ガラスなどが使われる。電球、放電管、電子管用（管球用）のガラスには膨張係数の大きい軟質のソーダ-石灰ガラス、鉛ガラスから、低膨張の硬質ガラス、さらに著しく低膨張で

軟化点の高い石英ガラスまで非常に多種類のものがある。ガラス繊維用には普通の用途に使うソーダ-石灰ガラスと、電気絶縁用に使う無アルカリ、高アルミナガラスとがある。光学ガラスも種類が多く、Pb, Ba, Zn, La, Ta, Cdなどの酸化物を含むケイ酸塩、ホウ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩などに分けられ、陰イオンとしてFを含むものもある。また融点の低いガラスの一群があり、ガラスとガラスとを接着するため（ハンダガラス）や、鉄、アルミニウムの器物上にはろうろうとして焼付ける（エナメルガラス）ために使われる。

上記ガラスの一部を表5.2に示す。

表 5.2 各種ガラスの組成<sup>1)</sup>

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
板 ガ ラ ス	69.5	2.6		13.4	0.3	14.6			
	72.7	1.1		12.8	0.3	13.3			
	72.4	1.3	0.03	7.7	3.3	14.2	3.3		0.4
	69.8	1.1	0.1	12.9	0.5	14.2	0.3	0.01	0.9
	71.6	0.1	0.2	15.2		12.0			
ク リ ス タ ル ガ ラ ス	77.2			5.6		2.4	14.8		
	75.9			5.7		8.7	9.1	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7	
	74.2	0.4		4.3	3.2	17.7			
	7.3	0.3		1.6		9.1	9.1	BaO 7.1	
	73			2.0		12.7	4.6	PbO 7.1	
	63.1	0.1				2.0	12.9	PbO 21.7	
	53.1	0.2					11.4	PbO 35.1	
	42						3	PbO 48	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7
理 化 学 用 ガ ラ ス	75.0		0.7	8.3		11.8	4.2		
	74.4		0.9	9.1		7.5	8.1		
	68.4		3.0	5.1	0.4	17.8	6.2		
	70.7	7.4	4.4	0.2	0.6	0.1	10.6	3.2	ZnO 2.4 MnO 0.2
	68.0	11.7	4.1	0.2	0.3	1.2	7.2	2.8	ZnO 4.7 MnO 0.2
	80.0	12.0	3.0				5.0		
	80.6	11.9	2.0	0.2	0.2	0.3	3.8	0.6	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7
	85.4	8.3	1.0			0.4	3.5		WO <sub>3</sub> 1.0 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.4
	96.3	2.9	0.4						
	65.5	18.0	2.3		0.3		6.9	0.5	ZnO 3.2 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3

1) 上田 清, 宮崎雄一郎: "新訂硝子" (産業図書) 1957.

5. ガラスの工学的性質

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	BaO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
光 学 ガ ラ ス	ケイ酸塩ガラス	BK 3	71	14	5				10		
		BK 7	69.6	9.9			2.5		8.4	8.4	
		KF 2	66.8		1.5	11.6	3.8		16.0		
		ZK 6	70.6				12.0		17.0		
		K 5	62.5	2.0		1.0	3.0	11.0	5.0	15.0	
		KF 1	35.4	34.3	3.7	18.7			7.4		
		BaK 2	59.5	3.0			5.0	19.2	3.0	10.0	
		LLF 1	59.3			27.5			5	8	
		BaK 2	48.1	4.5			10.1	28.3	1.0	7.5	
		LF 2	53.7			36.6			1.0	8.3	
		SK 1	34.5	10.1	5.0		7.8	42.0			
		F 3	46.6			43.8			1.5	7.8	
	SF 1	33.7			62.0				4.0		
	SF 6	27.3			71.0				1.5		
	リン酸塩ガラス		3.0	10.0			As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5	MgO 4.0		12.0	70.5
	ホウ酸塩ガラス		69.1	18.0			4.7		8.0		
			56.0	12.0	32.0						
			41.0			59.0					
			42.8	5.0	52.0						

管球用ガラスには、その性質が比較的詳しく測られているものが多い。Corning社のガラスの組成と性質を表 5-3, 5-4 に示す<sup>1)</sup>。他の管球用ガラスについては Espe の著書<sup>1)</sup> に詳しい。

表 5-3 Corning 社ガラスの組成

ガラス	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	
0010 (ジュメット封入)	63		20	0.3		7.3	6	1	MnO 1
0080 (バルブ用)	72			1		17		5.4	MgO 3.7
0120 (ジュメット封入)	57		29.4	1.5		4.1	7.3	0.2	MgO 0.2
1720 (耐熱用)	59.2	4.6		22.2				4.4	MgO 9.9
3320 (W封入)	75	12.7	3.4	2.4		4.6			U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 1.8
7052 (コパール封入)	67	22		2.0		6.5			

1) W.ESPE, "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik", 1960.

		5-3 性			質		
(W 7070 封入)	69.9 25.7	1	1.5	1.4	0.3	Li <sub>2</sub> O	0.2
(7520 温度計用)	72 10	5	10				
(7720 W封入 Nonex)	73 16.5 6		4.5				
(7740 化学用 Pyrex)	80 13	2	4				
(7900, 7910, 7911 Vycor)	96.3 2.9	0.4	0.02	0.02			
(9700 Corex)	2.1 4.2		0.6	25.1		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	66.5

## 5-3 性 質

### 5-3-1 電氣的性質

(A) 体積固有抵抗 ガラスの電気伝導は、普通ガラス中のアルカリイオンの移動によるとされている<sup>1)</sup>。しかし、アルカリを含まない特殊なガラスでは、O<sup>2-</sup> イオン<sup>2)</sup> や電子<sup>3), 4)</sup> が電荷の担体になると推定される。

常温付近でのガラスの体積固有抵抗  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) は  $\log \rho = (A/T) + B$ ,  $A, B$ : 定数,  $T$ : 絶対温度の式に従う。 $A$  は 20~30 kcal/mol の活性化エネルギーに相当する値を持ち、温度による  $\rho$  の変化は大幅である。 $\rho$  はアルカリ含量が大きいと小さくなる傾向がある<sup>5), 6)</sup> (図 5-1) が、ま

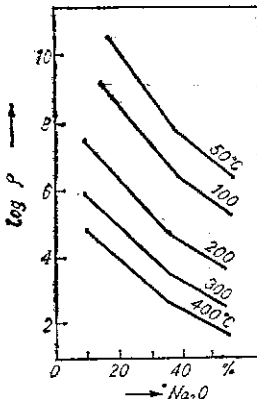


図 5-1 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの組成と体積比抵抗との関係<sup>5)</sup>

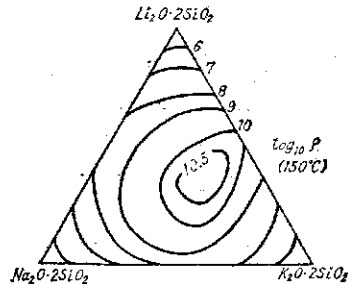


図 5-2 (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの体積比抵抗<sup>6)</sup>

- 1) C. A. KRAUS, E. H. DARBY: J. Am. Chem. Soc., 44, 2783 (1922)
- 2) A. E. OWEN: Phys. Chem. Glass, 2, 87 (1961)
- 3) J. E. STANWORTH ほか: Nature, 173, 1030 (1954); 178, 910 (1956); J. Electrochem. Soc., 104, 237 (1957)
- 4) 宗象元介: 窯術, 67, 344 (1959); 68, 125 (1960)
- 5) E. SRDDON ほか: J. Soc. Glass Tech., 16, 450 (1932)
- 6) O. V. MAZURIN ほか: Soviet Phys. Tech. Phys., 2, 243 (1958)

5. ガラスの工業的性質

表 5.4 Corning 社 ガラスの性質

ガラス番号	0010	0080	0120	1710	1990 (特殊入)	3320	7052	7070 (ハンズ ガラス)	7720	7740	7760 平角用 Pyrex	7900	8160 ジュエリー 用封入	8830 (X線 管用)	9010 (TV 管用)	9700
膨張係数 ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	91	92	89	42	127	40	46	92	84	32	34	8	91	48	89	37
使用可能温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	110	110	110	200	100	200	200	230	100	230	230	800	110			220
耐熱衝撃性 ( $^{\circ}\text{C}$ ), (6mm厚)	50	50	50	115	35	110	100	150	130	150	130	1000	50			120
耐温度差抵抗 性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	19	17	17	29	13		34	70	45	48	51	200	18			40
ひずみ点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	397	478	400	672	334	497	438	455	340	515	475	820	399	475	411	407
徐冷点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	428	510	433	712	359	535	475	490	365	518	515	910	433	510	442	442
軟化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	626	696	630	915	496	780	708	430	755	820	780	1500	627	715	650	705
作業点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	970	1000	975	1200	735	1115	1115	1100	1110	1220	1210	—	975			
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.85	2.47	3.05	2.53	3.47	2.29	2.28	2.13	5.42	2.23	2.23	2.18	2.98	2.25	2.59	2.16
縦弾性係数 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	6300	6850		8900	5900			4760	5650	6850	6370	6800				
$\log_{10} \rho$		12.4							16	15						17
$\alpha$ : 体積 膨張係数	7.0	5.1	8.0	9.4	7.7	7.1	7.4	9.1	8.66	7.2	6.6	7.7	8.4	6.3	7.0	7.6
$\tan \delta, 10^{-4}$	16	90	16	37	4	30	26	6	22	27	46	18	5	9	66	22
誘電率	6.6	7.2	6.6	6.3	8.3	4.9	5.1	4.0	15	4.7	4.6	4.5	3.8	7.0	5.3	6.5
屈折率	1.539	1.512	1.560	1.584	1.481	1.481	1.484	1.469	1.487	1.474	1.473	1.458	1.530			

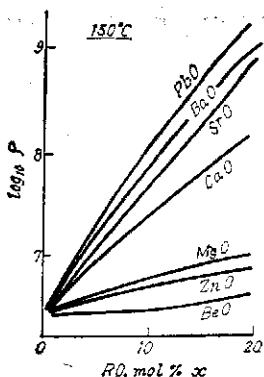
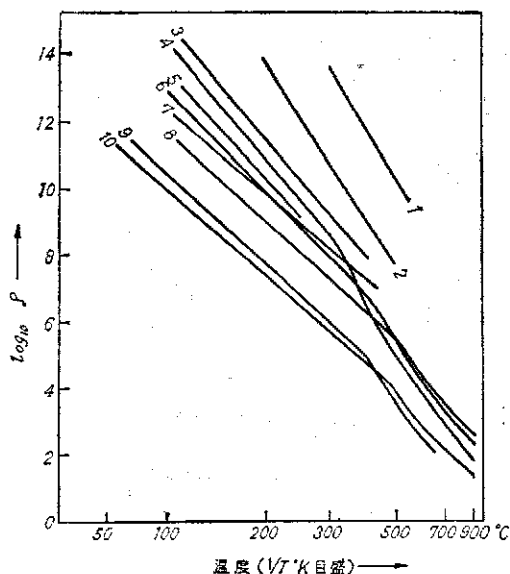


図 5-3  $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot (80-x)\text{SiO}_2$  組成のガラスの体積比抵抗

た多種のアルカリを混合して導入すると抵抗が高まるという現象がある<sup>1)</sup> (図 5-2). アルカリ以外の金属酸化物も抵抗に大きく影響する<sup>2)</sup> (図 5-3). 各種実用ガラスの温度-抵抗特性を図 5-4 に示す.



1. 無アルカリアルミノホウケイ酸ガラス, 2. 石英ガラス, 3. 耐電解用バリウムカリソーダガラス, 4. ステム用鉛カリソーダガラス (30% PbO), 5. ブラウン管用バリウムガラス, 6. タングステン封入用鉛ホウケイ酸ガラス, 7. コバルト, モリブデン封入用ホウケイ酸ガラス, 8. テレックス, 9. ステム用鉛ソーダガラス (20% PbO), 10. パルプ用ソーダ石灰マグネシヤガラス

図 5-4 管球用ガラスの温度-抵抗特性

抵抗はまたガラスの熱履歴によって変り、成形後徐冷してなまされたものは、急冷されたものより数倍程度高い<sup>3), 4)</sup>.

(B) 表面抵抗 普通のガラスの表面には、いくらかの水分が吸着されており、電気を伝える性質がある。吸着量は湿度が高い程多いが、ガラスの表面状態によっても相当違うと考えられ、再現性のある測定結果を得難い。

湿度と抵抗との関係は、たとえば図 5-5 のようである<sup>5)</sup>。湿度 50% くらいから抵抗が著しく下る。試料を洗ったり、熱水中で処理したりしても抵抗特性が変わる。高周波では、周波数によって抵抗が変わる<sup>6)</sup> (図 5-6)。

組成と表面抵抗との関係を調べた結果では図 5-7 のように、アルカリ含有に

- 1) O. V. MAZURIN ほか: Soviet Phys. Tech. Phys., 2, 243 (1958)
- 2) O. V. MAZURIN: Soviet Phys. Solid State, 2, 1341 (1960)
- 3) J. T. LITTLETON ほか: J. Am. Cer. Soc., 19, 243 (1936)
- 4) 宗像元介, ほか: 窯協, 65, 331 (1957)
- 5) H. L. CURTIS: Bull. Bur. Standard, 11, 359 (1914-1915)  
E. M. GUYER: Proc. IRE., 32, 743 (1944)  
W. HINZ ほか: Glastech. Ber., 31, 422 (1958)
- 6) W. A. YAGER, S. O. MORGAN: J. Phys. Chem., 35, 2026 (1931)

5. ガラスの主学的性質

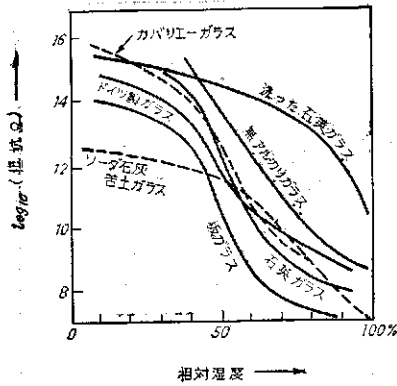


図 5-5 相対湿度によるガラスの見かけの抵抗の変化<sup>1)</sup>

よる抵抗低下が著しい<sup>2)</sup>。他の酸化物は、少量のみ添加する場合は抵抗を高くする。

水の吸着量と表面電流とを直接比較した結果によると、吸着量が4~8原子層より多い場合は、電流と吸着量とはほぼ直線関係にあったが、それ以下のときは水膜がガラスに固着され、電導度が小さかった<sup>3)</sup>。

5mmφ×30mmのガラス棒の見かけの抵抗の日々の変化の測定例を、図5-8に示す。表面抵抗変化のため、抵

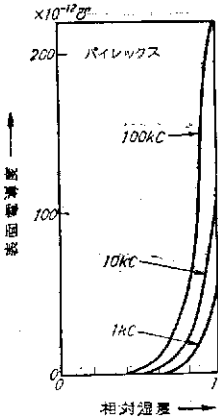


図 5-6 高周波に対する表面電導度の湿度による変化<sup>2)</sup>

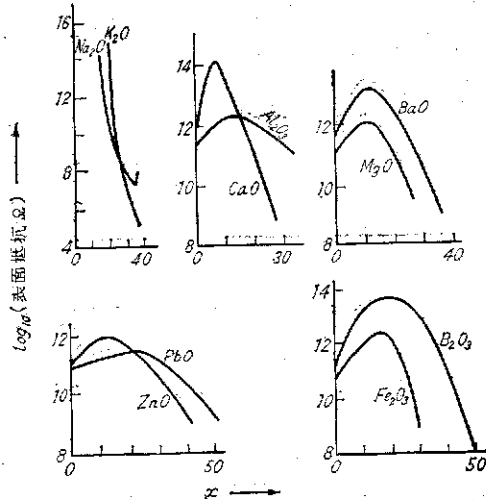


図 5-7 18Na<sub>2</sub>O·x(RO, R<sub>2</sub>O)·(82-x)SiO<sub>2</sub> ガラスの高湿度下での表面抵抗<sup>3)</sup>

抗値は湿度とよい相関関係を示しながら変化している。図5-9は各種の表面処理による湿度-抵抗特性の変化である。

- 1) H. L. CURTIS: Bull. Bur. Standard, 11, 359 (1914-1915)  
E. M. GOVER: Proc. IRE., 32, 743 (1944)  
W. HING ほか: Glastechn. Ber., 31, 422 (1958)
- 2) W. A. YAGGER, S. O. MORGAN: J. Phys. Chem., 55, 2026 (1951)
- 3) M. FULDA: Sprechsaal, 80, 789 (1927)
- 4) 川崎弘司: 電試, 19, 325 (1955); 応物, 27, 216 (1958); J. Phys. Soc. Japan, 13, 223 (1958)



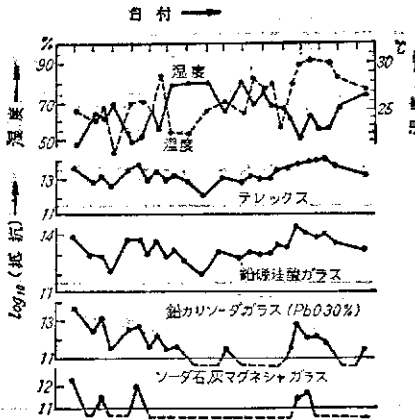
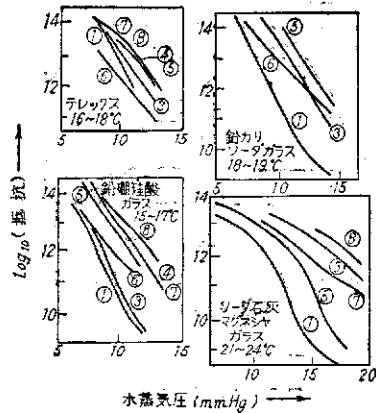


図 5.8 湿度の月々の変化にもなうガラス棒の見かけの抵抗変化

(C) 絶縁破壊強度 ガラスの絶縁破壊は、他の物質の場合と同様に、固有、熱的および偶発的破壊に分類できる。ガラスの固有破壊電圧は5~15MV/cm くらいで、主として低温で測られたときに観察される。熱的破壊電圧はこれよりも低く、温度、試料の厚さ、交流、直流の別、試料の熱抵抗などの要因で大きく変わる。偶発的破壊は、不適当な電極の形やコロナ発生などのため局部的な集中電界が生じたときに起き、破壊電圧ははるかに低く、周囲の媒質によっても変わる。

電圧上昇に要する時間 $\tau$ を変えてバイレックスガラスの破壊電圧を測ると図 5.10 のようで、低温、 $\tau$ 小の条件下では一定の固有破壊電圧を示す。高温、 $\tau$ 大では熱的破壊に変わり破壊電圧が下がる<sup>1)</sup>。  $\tau=30 \text{ sec}$  のとき、各種ガラスの温度=破壊電圧特性は図 5.11

のとおりである<sup>2)</sup>。なお、他の研究者による結果を図 5.12 に示す<sup>3)</sup>。熱的破



- ① 貯蔵され汚れた状態, ② 石けんで洗ったもの,
- ③ 濃硫酸で洗ったもの, ④ 10%フッ酸で洗ったもの,
- ⑤ 濃硫酸-重クロム酸カリ混合液で洗ったもの,
- ⑥ 濃ホウ酸で洗ったもの, ⑦ 濃ホウ酸で洗ったもの,
- ⑧ 濃ホウ酸で洗ったもの, ⑨ 塩化アルミ溶液で処理したもの

図 5.9 各種の処理によるガラスの湿度-抵抗特性の変化

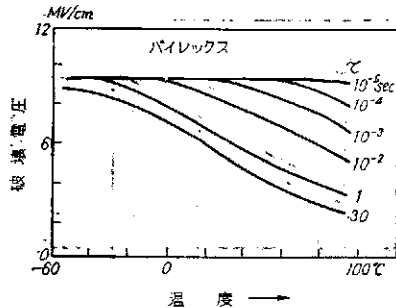


図 5.10 絶縁破壊電圧に対する電圧上昇時間 $\tau$ の影響<sup>1)</sup>

1) J. VERMEER: Physica, 20, 313 (1954)

2) J. VERMEER: Physica, 22, 1247 (1956)

3) P. H. MOON, A. S. NORCROSS: Trans. A.I.E.E., 49, 755 (1930), E. B. SHAND: "Glass Engineering Handbook" 1958.

5. ガラスの工学的性質

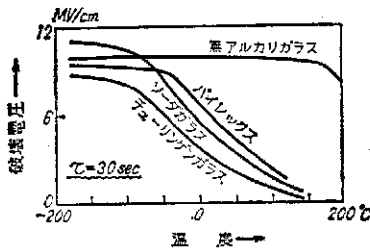


図 5.11 各種ガラスにおける温度と破壊電圧との関係<sup>1)</sup>

壊領域では、破壊電圧は体積比抵抗の平方根にほぼ比例し、したがって温度上昇により急激に低下する。常温付近での50cACに対する熱的破壊電圧を他の物質と比べると表5.5のようになる<sup>2)</sup>。単位は電圧で、理論上試料の厚さにはよらない。

偶発的破壊電圧は、周囲の媒質がわずかに電導性を持っていると上昇する。たと

表 5.5

各種物質の熱的破壊電圧 MV, 50°C, 常温

ホウケイ酸ガラス	4.8
ソーダガラス	0.4
マイカレックス	2.0
白雲母	7~19
HF用ステアタイト	9.8
高級ポーセレン	2.8
ベークライト	0.2~1.4
ポリステレン	5
メタクリル樹脂	0.3~1

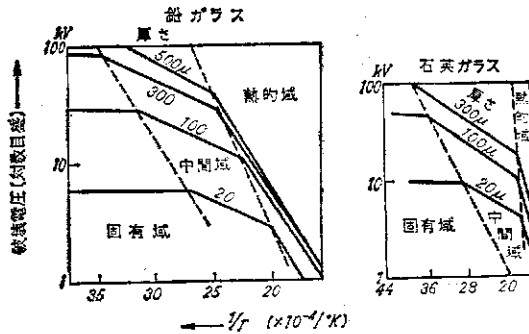


図 5.12 ガラスの厚さと温度とによる破壊電圧の変化<sup>2)</sup>

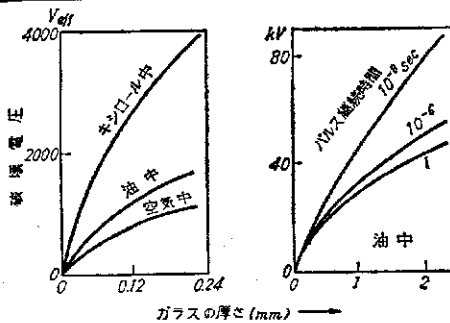


図 5.13 破壊電圧に対する電圧印加時間、媒質の影響<sup>4)5)</sup>

例えば、キシレン中では真空中の7倍、吸湿した油中では乾燥した油中の2倍、乾燥油中では4気圧の空気中での2/3倍などのデータがある。油中での破壊電圧の測定例を図5.13に示す<sup>4)</sup>。電圧印加時間が長くなると破壊電圧が下がる。高周波でもやや破壊電圧低下が認められる(図5.14)<sup>5)</sup>。管球用ガラスの破壊

1) J. VERMEER: Physica, 22, 1247 (1956)  
 2) P. H. MOON, A. S. NORCROSS: Trans. AIEE., 49, 755 (1930). E. B. SHAND: "Glass Engineering Handbook" 1958.  
 3) S. WHITEHEAD: "Electrical Breakdown of Solids".  
 4) R. JOST: Arch. Elektrotech., 23, 305 (1929)  
 5) L. INGE はか: Arch. Elektrotech, 22, 410 (1928); 24, 259 (1930)

電圧と温度との関係を図 5.15 に示す<sup>6)</sup>。

(D) 誘電的性質 普通のガラスの常温における誘電率  $\epsilon$  と誘電損失  $\tan\delta$  を図式的に示すと図 5.16 のようになる<sup>3)</sup>。  $\epsilon$  は低周波および高温でやや増大し、 $\tan\delta$  は低周波、超高周波で大きくなる。 $\tan\delta$  はいくつかの機構による損失の和だと考えられる。すなわち、電導損失、 $\text{Na}^+$  イオン配置の緩和現象による損失、網目構造変形による損失、原子の振動による損失などである。一般に、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$  などイオン半径の小さい金属を含むものが損失が大きい<sup>4)</sup>。高温では損失が急増する。誘電損失にも、電気伝導の場合と同じく、多種のアルカリ酸化物を含むと損失が小さくなる現象がある(図 5.17)<sup>5)</sup>。また、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$  などはアルカリによる損失増大を防ぐ。通常のソーダ石灰ガラスの損失は比較的大きい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含むガラスおよびリン酸塩ガラスの損失も大きい<sup>6)</sup>。実用ガラスの誘電特性の例を図 5.18、5.19 に示す<sup>7)</sup>。

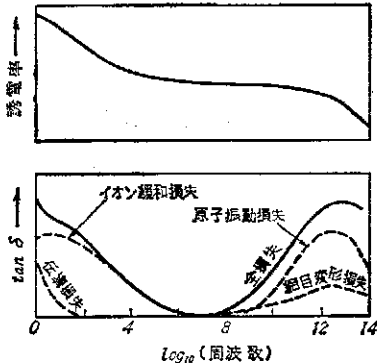


図 5.16 ガラスの誘電率、 $\tan\delta$  の周波数特性の説明図<sup>3)</sup>

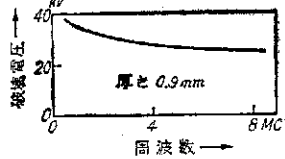


図 5.14 周波数と破壊電圧との関係<sup>1)</sup>

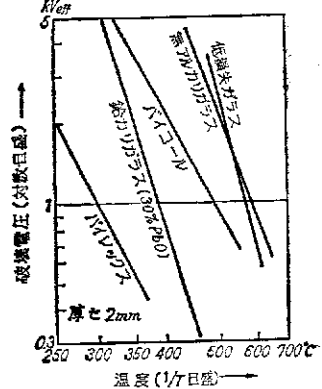


図 5.15 管球用ガラスにおける破壊電圧の温度特性<sup>2)</sup>

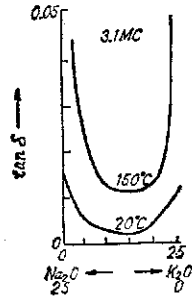


図 5.17  $100\text{SiO}_2 \cdot 25(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  組成のガラスの  $\tan\delta$ <sup>5)</sup>

- 1) I. INGE, ほか: Arch. Elektrotech., 22, 410 (1928); 24, 259 (1930)
- 2) E. B. SHAND: "Glass Engineering Handbook" 1958
- 3) J. M. STEVELS: Glastechn. Ber., 26, 227 (1953)
- 4) J. M. STEVELS: J. Soc. Glass Tech., 34, 80 (1950)
- 5) G. I. SKANAVI, ほか: Soviet Phys. Tech. Phys., 3, 697 (1958)
- 6) J. M. STEVELS: Ver. Réfract., 5, 4 (1951)
- 7) L. NAVIAS, ほか: J. Am. Cer. Soc., 29, 267 (1946)

5. ガラスの工学的性質

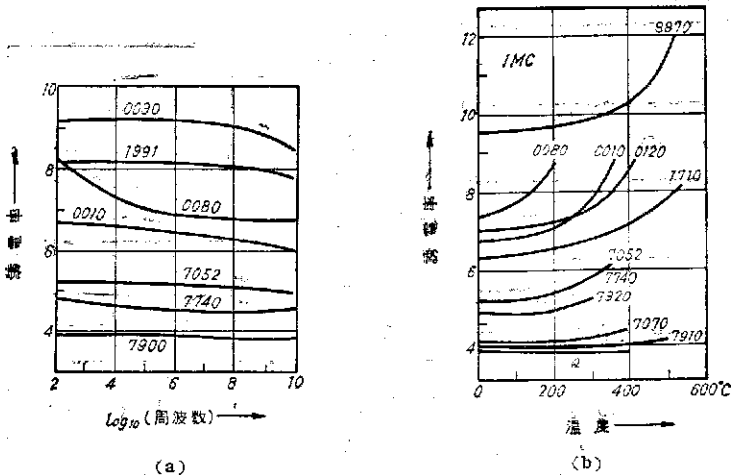


図 5-18 Corning 社のガラスの誘電率の周波数および温度特性<sup>1)</sup>

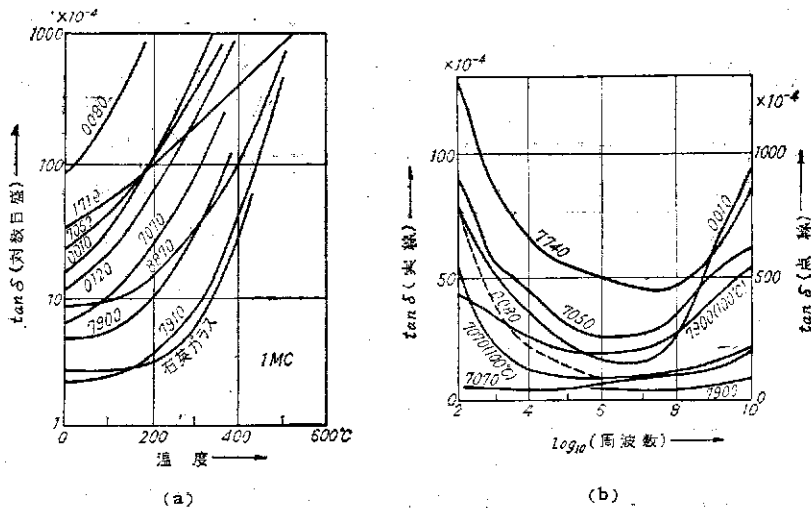


図 5-19 Corning 社のガラスにおける  $\tan \delta$  の周波数および温度特性<sup>1)</sup>

常温でのガラスの誘電率は、密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$  単位) の約 2.2 倍に当たるとい  
う経験法則がある。

5-3-2 化学的耐久性

ガラス自体の吸水率はゼロと見ることができ。しかし、ガラスの表面には

1) 前掲 p.157 脚注 7) 参照

水が吸着しやすく、水中の  $H^+$  イオンはガラス中の金属陽イオンと置換してガラス中へ進入し、ガラスを分解する。また水の方へ拡散、溶出してきた陽イオンは、表面で水酸化および炭酸アルカリとなり、この水溶液がガラスを侵食する。通常のガラスでは、この過程は比較的遅いが、特殊な光学ガラスなどでは表面の変質が重要な問題になる。理化学器具、医用ガラスなどでも耐久性が必要である。

耐久性の高いガラスを得るためには、アルカリ含有量を減じ、またアルカリを適当な比を持つ  $Na_2O$  と  $K_2O$  とから供給し、ソーダ石灰ガラスならば  $Na_2O/CaO$  モル比も適当な値とし、ある範囲までの  $Al_2O_3, B_2O_3$  を含ませるなどの方法がある。他の酸化物は  $ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 > ZnO > MgO > PbO > CaO$

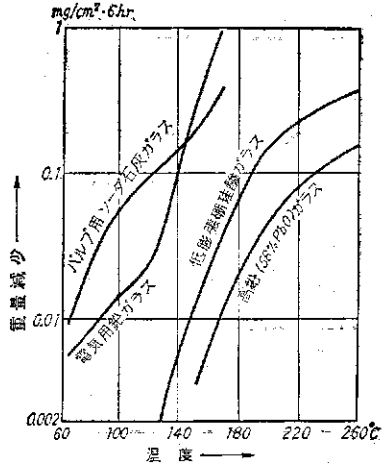


図 5.20 ガラスへの水の侵食作用に対する温度の影響<sup>1)</sup>

方法がある。他の酸化物は  $ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 > ZnO > MgO > PbO > CaO$

表 5.6 水、酸、アルカリによるガラスの侵食量<sup>2)</sup>

	水, 100°C, 1hr	$\frac{N}{50} H_2SO_4$ , 100°C, 1hr	5% NaOH, 100°C, 6hr	$\frac{N}{50} Na_2CO_3$ , 100°C, 6hr	5% HCl, 100°C, 24hr
	ガラス粉からの $Na_2O$ 溶出量, wt%	同 左	表面積当り重量減, $mg/cm^2$	同 左	ガラス粉の体積当り重量減 $mg/cm^3$
板 ガ ラ ス	0.03	—	0.8	0.18	—
ピンガラス	0.05	0.03	0.8	1.5	0.05
バルブガラス	0.09	0.04	1.1	1.1	0.01
鉛 ガ ラ ス	0.07	0.15	1.6	0.25	0.02
高鉛ガラス	0.0006	—	3.6	0.81	分 解
器具用アルミノホウケイ酸ガラス	—	0.005	1.0	0.13	—
ペイレックス	0.0025	0.005	1.4	0.12	0.0045
タングステン封入用ガラス	0.13	—	3.87	1.4	侵食大
アルミノケイ酸塩ガラス	0.003	0.06	0.35	0.17	0.35
無アルカリガラス	—	0.05	0.09	0.03	0.008
バイコール	0.003	0.002	0.9	0.07	0.0005

1) W. C. TAYLOR ほか: J. Am. Cer. Soc., 19, 331 (1936) 2) 前掲 p.157 脚注 2) 参照

5. ガラスの工学的性質

> BaO の順で耐水性を改良する。

ガラスの水による侵食は、温度と共に急増する (図 5-20)<sup>1)</sup>。

水、酸、アルカリによる侵食量を表 5-6 に示す。アルカリによる侵食は特に著しい<sup>2)</sup>。

5.3.3 光学的性質

(A) 屈折率 普通のソーダガラスは1.51 くらい、ホウケイ酸ガラスは約 1.48, 鉛ガラスは 1.55 くらいの屈折率を持つ。

100SiO<sub>2</sub>・20Na<sub>2</sub>O (モル比) のガラスに各種酸化物 x モルを加えたときの屈折率は図 5-21 のようである<sup>3)</sup>。屈折率を高くする成分には、PbO, BaO, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などがある。

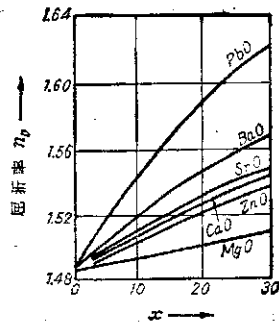


図 5-21  
100SiO<sub>2</sub>・20Na<sub>2</sub>O・xRO 組成のガラスの屈折率<sup>3)</sup>

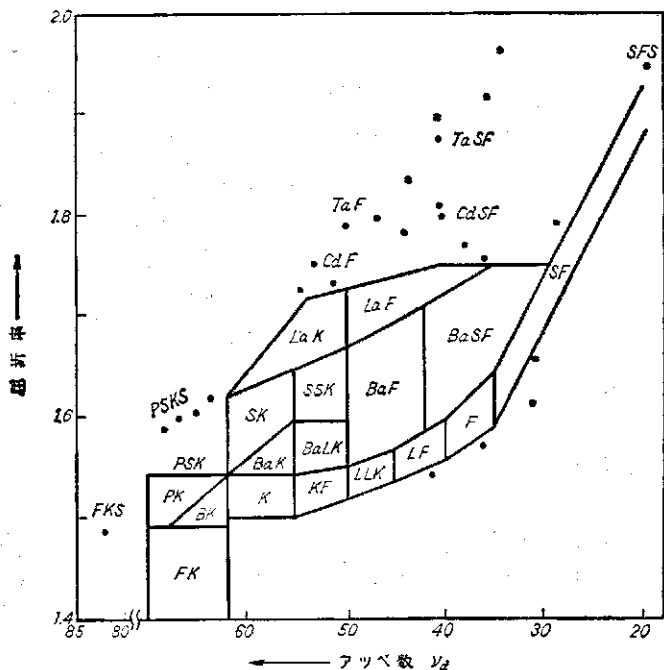


図 5-22 現在の光学ガラスで得られている屈折率、アッベ数の範囲

1) W.C.TAYLOR ほか: J. Am. Cer. Soc., 19, 331 (1936)  
 2) E.B.SHAND: "Glass Engineering Handbook" 1958.  
 3) C.J.PEDDLE: J. Soc. Glass Tech., 4, 20, 71 (1920)

現在、図 5-22 に示す範囲の性質を持つ光学ガラスが得られている。

屈折率は長波長におけるほど低くなる<sup>1)</sup> (図 5-23)。

温度を上げたときの屈折率には、ガラスの膨張および紫外吸収端の移動の両方の影響が生じるので、やや複雑な変化が見られる<sup>2)</sup> (図 5-24)。

ガラスの屈折率とアッペ数とを組成から計算する方法も研究された<sup>3)</sup>。

(B) 透過率 無色透明のガラスの可視光に対する透過率は 90% を超え、光の損失は主として、表面反射により起きる。紫外域における透過率は不純物として含まれる  $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CeO_2$  などに著しく影響され、実用ガラスの透過限界は主として  $Fe_2O_3$  で決まる。赤外域では普通  $4\mu$  くらいまで透過しうるが、OH 基を含有すると  $2.7\mu$  付近に吸収帯が生じる。

各種のガラスの透過率を図 5-25 に示す<sup>4)-6)</sup>。

ガラス中に含まれる Fe, Ni, Co, Cr, V, U, 希土類などはイオンの選択吸収により表 5-7 のような色を出す。また、表 5-8 に示した物質を添加すると、適当な条件での熔融、熱処理によってコロイド粒となって析出し、赤、ルビー、橙、黄、褐などに発色する<sup>7)</sup>。

色ガラスの吸収曲線の例を図 5-26 に示す。

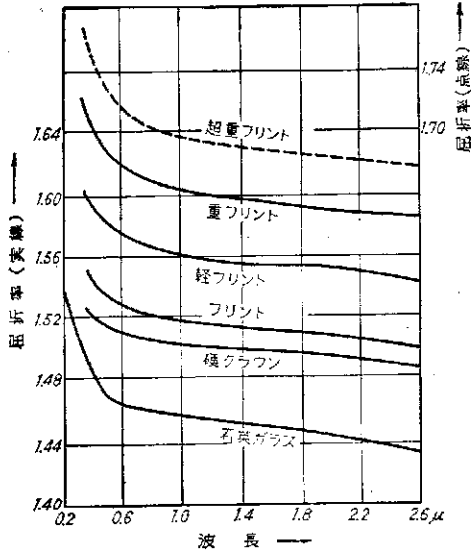


図 5-23 ガラスの屈折率と波長との関係<sup>1)</sup>

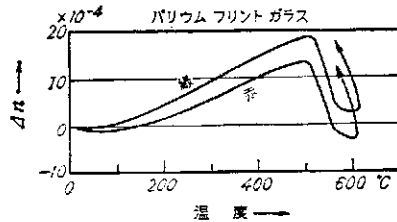


図 5-24 温度による屈折率の変化<sup>3)</sup>

- 1) R. KINGSLAKE ほか: J. Opt. Soc. Am., 27, 257 (1937)
- 2) C. G. PETERS: Sci. Pap. Bur. Standard, No. 521 (1926)
- 3) M. L. HUGGINS ほか: J. Am. Cer. Soc., 26, 4 (1943)
- 4) H. MOHM: Ver. Réfract., 15, 323 (1961)
- 5) Corning Glass Works
- 6) W. W. COBLENTZ: Sci. Pap. Bur. Standard, 653 (1918/19)
- 7) 窯業協会: "窯業工学ハンドブック" (技研堂) 1952.

## 5. ガラスの工学的性質

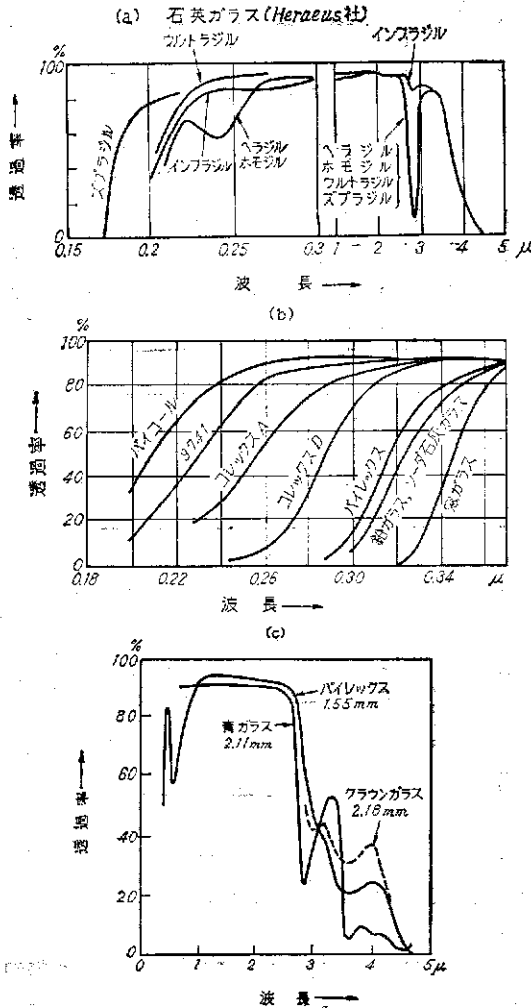


図 5.25 各種ガラスの透過率

ラス (表 5.9) および管球用ガラス (表 5.10) の光弾性定数を表した<sup>1), 2), 3)</sup>.

400°C までの温度範囲内での光弾性定数の変化は 0.1~0.4 くらいで、温度と共に増大する場合が多い<sup>4)</sup>.

表 5.7 イオンによるガラスの発色

Fe	緑青, 黄緑, 緑黄
Mn	紫, 赤紫, 紫紅
Ni	紫, 紫紅, 紫褐
Co	青, 青紫
Cr	暗緑, 緑, 黄緑
U	黄 (緑色蛍光), 灰, 紫灰, 暗褐
V	緑, 黄緑
Cu	青, 青緑

表 5.8 コロイドによるガラスの発色

Au	ルビー紅
Ag	橙黄, 黄褐
Cu	暗赤
CdS	黄
Cd(S, Se)	黒
C	黄褐
S	黄
Se	淡紅

### (C) 光弾性定数

応力を加えられたガラスは一軸性結晶と同様な光学性を持つようになる。通常のガラスでは  $n_{\parallel} > n_{\perp}$  であるが、極端な高鉛ガラスなどでは逆になる。光学ガ

1) F. Pockels: An. Phys., 9, 220 (1902); 11, 651 (1903); L. H. Adams ほか: J. Franklin Inst., 190, 597, 835 (1920)

2) W. Espe: "Werstoffkunde der Hochvakuumtechnik", 2, p. 268, 1960

3) A. J. Monack ほか: Glass Ind., 20, 127 (1939)

4) L. N. G. Filon: Proc. Roy. Soc., A 89, 587 (1914), F. C. Harris: ibid., A 106, 718 (1924)



表 5-9 光学ガラスの光弾性定数<sup>1)</sup>  
(Brewster)

ガラス名	B
516/620	2.79
573/420	3.13
608/570	2.10
756/270	1.19
545/503	3.70
751/276	1.30
507/614	4.23
963/197	1.88*
ホウケイクラウン	2.91
クラウン	2.61
軽バリウムクラウン	2.87
重バリウムクラウン	2.19
バリウムフリント	3.16
軽フリント	3.26
重フリント	2.72
超重フリント	1.24
エナ (16% PbO)	2.78
エナ (63% PbO)	1.77
板ガラス	2.63

\*:  $n_{10} < n_2$

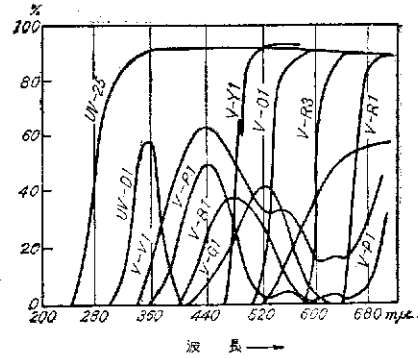


図 5.26 ガラスフィルタの透過率

表 5.10 管球用ガラスの光弾性定数 (Brewster)

コーニング社ガラス	B
0010	2.73
0080	2.4
0120	2.48
3320	3.47
7050	3.6
7070	4.36
7720	3.3
7740	3.43

### 5.3.4 耐熱性

(A) 使用可能温度 ガラスは高温で軟化、変形するので、これが使用温度の上限を決める。肉眼で変形が認められなければ良い場合には、転移点付近まで使えよう。しかしこの温度域ではガラスの性質がわずかながら変化して、強化処理の効果が消えたり、温度計ならば指数が著しく狂ったりするから、厳格にはさらに 50°~100℃ 低い温度までしか使えない。また高温使用時に、ガラス内にできる温度差のため生じる熱的応力に耐えるという見地からは、使用可能温度はさらに低く、軟質ガラスで 100℃、硬質ガラスで 200℃ くらいとされる。

ガラスは高温でも酸化する恐れはないが、還元性雰囲気中では、PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などが還元され表面が黒化することがある。これも転移域付近で著しくなる。

1) F. Pockels: An. Phys., 9, 220 (1902); 11, 651 (1903); L. H. Adams ほか: J. Franklin Inst., 190, 597, 835 (1920)

## 5. ガラスの工学的性質

(B) 熱衝撃に対する抵抗性 ガラスを急熱、急冷した場合、ガラス内に温度差が生じて熱的応力を引き起こし、応力が破壊強度を超えると破損する。

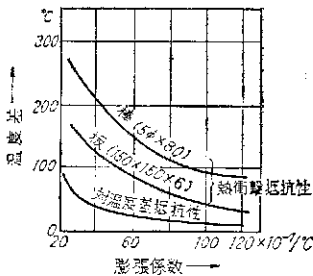


図 5-27 ガラスの膨張係数、形と熱衝撃および温度差に対する抵抗性との関係<sup>1)</sup>

急冷に耐える温度差  $\theta$  は

$$\theta \propto \frac{\sigma}{E\alpha} \sqrt{\frac{\lambda}{\gamma c}} \cdot W$$

$\sigma$ : 引張強さ,  $E$ : 縦弾性係数,  $\alpha$ : 膨張係数,  $\lambda$ : 熱伝導率,  $\gamma$ : 密度,  $c$ : 比熱,  $W$ : 形による係数

で表わせると考えられる。

この中ガラスの種類によって大幅に変わるものはないので、 $\alpha$  が  $\theta$  に大きく影響する。また形によって  $W$  が変わり、 $\theta$  も変わる<sup>1), 2)</sup> (図 5-27)。

(C) 温度差に対する抵抗性 たとえば平板の両面、管の内外面などの間に大きい温度差を生じるような使用方法では、冷たい面に張力が生じ破損する。この張力が  $0.7 \text{ kg/mm}^2$  に達するような温度差  $\Delta\theta$  は  $\alpha$  に反比例すると考えられ、熱応力抵抗性と呼ばれる<sup>1)</sup> (図 5-27)。

### 5-3-5 比 熱

ガラスの比熱は  $0.15 \sim 0.25 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  で他の物質より一般にやや大きい。実用ガラスの比熱の温度による変化を図 5-28 に

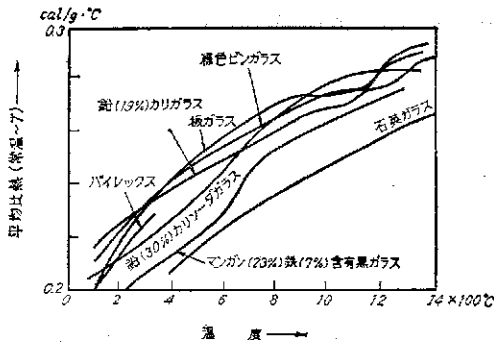


図 5-28 実用ガラスの比熱<sup>3)</sup>

表 5-11 加成性からガラスの比熱を計算するための因子<sup>4)</sup>

	$a_i$	$c_{0i}$
$\text{SiO}_2$	0.000468	0.1657
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.000453	0.1765
$\text{CaO}$	0.000410	0.1709
$\text{MgO}$	0.000514	0.2142
$\text{Na}_2\text{O}$	0.000829	0.2229
$\text{SO}_3$	0.00083	0.189
$\text{K}_2\text{O}$	0.000445	0.1756
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.000598	0.1935
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.000380	0.1449
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0.000294	0.1498

1) 前掲 p.157 脚注 7) 参照

2) H. SCHÖNBORN: Glastechn. Ber., 15, 57 (1937)

3) H. HARTMAN ほか: Glastechn. Ber., 26, 29 (1953); 27, 12 (1954); 30, 186 (1957)

4) D. E. SHARP ほか: J. Am. Cer. Soc., 34, 260 (1951)

示す<sup>1)</sup>。

比熱には次のような組成との加成性関係が成り立つ<sup>2)</sup>。0°-t°C 間の平均比熱を  $c_m$ 、0°C の真比熱を  $c_0$  とすると

$$c_m = (at + c_0) / (0.00146t + 1)$$

$$a = \sum a_i p_i / 100, \quad c_0 = \sum c_{0i} p_i / 100, \quad p_i \text{ は成分の重量\%}$$

となり、 $a_i$ 、 $c_{0i}$  は表 5.11 のような値を持つ。ただし原子番号 50 以上の重金属を含むガラスでは、上式はよく合わない。

### 5.3.6 熱伝導率

ガラスの熱伝導率は一般の結晶物質よりもかなり小さく、しかも温度と共に増す。ガラスの種類による差はあまり大きくない<sup>3)</sup> (図 5.29)。伝導率の値の例を表 5.12 に示す<sup>4)</sup>。

表 5.12 ガラスの熱伝導率  
10<sup>-3</sup> cal/(cm·sec·°C)

	-190°C	常 温	100°C
石英ガラス	1.58	3.32	4.57
クラウンガラス		1.6	
フロントガラス		1.4	
469/649	1.18	2.80	3.24
613/369	0.87	1.90	
754/275	0.81	1.70	1.81
516/692	0.88	1.77	2.01

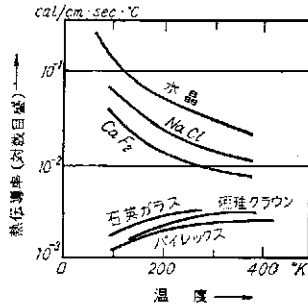


図 5.29 ガラスおよび結晶の熱伝導率特性の比較<sup>3)</sup>

18% Na<sub>2</sub>O·82% SiO<sub>2</sub> 組成のガラスで SiO<sub>2</sub> を他の酸化物で置換したときの熱伝導率の変化を図 5.30 に示す<sup>5)</sup>。

ガラスの熱伝導率  $K$  と組成との間には加成性が成り立つとされている<sup>5)</sup>。酸化物成分の重量%を  $a$ 、熱伝導率係数を  $x$  とすると

$$1/K = b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots$$

$$b_i = (100 a_i / z_i) / \sum a_i / z_i, \dots$$

ここで  $b$  は容量%、 $z$  は  $a$  を  $b$  に換算するための係数である (表 5.13)。

### 5.3.7 密 度

実用ガラス中で最も密度の小さいものは石英ガラス (2.203g/cm<sup>3</sup>) である。

- 1) H. HARTMAN (ほか): *Glastech. Ber.*, 28, 29 (1953); 27, 12 (1954); 30, 186 (1957)
- 2) D. E. SHARP (ほか): *J. Am. Cer. Soc.*, 34, 260 (1951)
- 3) C. KITTEL: *Phys. Rev.*, 75, 972 (1949)
- 4) A. EUCKEN: *An. Phys.*, 34, 185 (1911)
- 5) A. RUSS: *Sprechsaal*, 61, 887 (1928)

5. ガラスの工学的性質

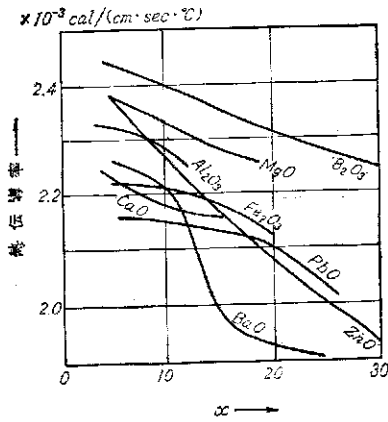


図 5-30  $18\text{Na}_2\text{O} \cdot x(\text{R}_1\text{O}, \text{R}_2\text{O}_3) \cdot (82-x)\text{SiO}_2$  組成のガラスの熱伝導率<sup>1)</sup>

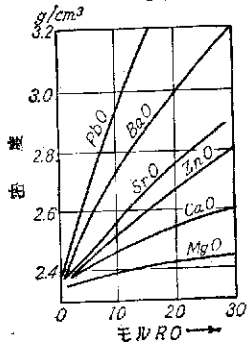


図 5-31  $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot 100\text{SiO}_2$  組成のガラスの密度<sup>2)</sup>

表 5-13 比熱を計算するための酸化物についての定数  $\alpha, \beta$

	$\alpha$	$\beta$
$\text{SiO}_2$	2.30	3.00
$\text{B}_2\text{O}_3$	2.35	3.70
$\text{Na}_2\text{O}$	3.20	10.70
$\text{K}_2\text{O}$	2.90	13.40
$\text{CaO}$	3.90	8.80
$\text{BaO}$	7.10	11.85
$\text{ZnO}$	5.90	8.65
$\text{PbO}$	10.00	11.70
$\text{MgO}$	3.90	4.55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.20	6.25
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.87	

実用ガラスではないが、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスは  $1.8\text{g}/\text{cm}^3$  くらいの密度を持つ。PbO を多く含むものは  $8\text{g}/\text{cm}^3$  程度に達する。

硬質ホウケイ酸ガラスは 2.2, 板ガラス, ビンガラスは 2.5, 鉛ガラスは 2.7 (20% PbO)~3.0 (30% PbO)  $\text{g}/\text{cm}^3$  くらいと見てよい。

ソーダガラスに各種酸化物を添加したときの密度変化は図 5-31 のようで、重金属酸化物が密度を大きくする効果が著しい<sup>3)</sup>。

組成と密度  $D$  との間には近似的に加成性が成り立ち

表 5-14 加成性からガラスの密度を計算するための因子

	WINKELMANN <sup>3)</sup> & SCHOTT	ENGLISH <sup>4)</sup> & TURNER		WINKELMANN <sup>3)</sup> & SCHOTT	ENGLISH <sup>4)</sup> & TURNER
$\text{SiO}_2$	2.1	2.20	ZnO	5.9	—
$\text{B}_2\text{O}_3$	1.9	—	BaO	7.0	—
$\text{Na}_2\text{O}$	2.6	3.47	PbO	9.6	—
$\text{K}_2\text{O}$	2.8	—	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.1	2.75
$\text{MgO}$	3.8	3.38	$\text{P}_2\text{O}_5$	2.55	—
$\text{CaO}$	3.3	5.00	$\text{Li}_2\text{O}$	—	—

1) A. RUSS: Sprechsaal, 61, 887 (1928)

2) J. PEDDLE: J. Soc. Glass Tech., 4, 3, 20, 46, 59, 71, 299, 310, 320, 330 (1920); 5, 72, 195, 201, 212, 220, 228, 256 (1921)

3) A. WINKELMANN (注): An. Phys., 51, 735 (1894)

4) W. E. S. TURNER (注): J. Soc. Glass Tech., 6, 228 (1922)

$$\frac{100}{D} = \frac{x'}{d'} + \frac{x''}{d''} + \dots$$

$x$  : 成分酸化物の重量%,  $d$  : 密度計算の因子

の関係がある。  $d$  の値は多くの研究者により提案された。 一部を表 5-14 に示す。

最近においても、やや複雑ではあるが非常に精密な計算方法が提出された<sup>1)</sup>。

ガラスの密度は熱履歴によって違い、高温から徐冷されたものは急冷されたものより密度が大きい<sup>2), 3)</sup> (図 5-32)。 また転移点付近の温度域に保持すると密度が時間と共に変わる<sup>2), 3)</sup> (図 5-33)。 このことは、密度以外の性質についても認められる場合が多い。

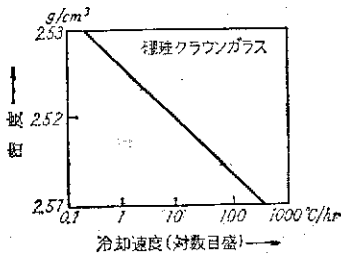


図 5-32 高温から冷却した速度による密度の変化<sup>2)</sup>

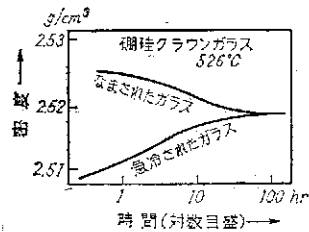


図 5-33 急冷および徐冷されたガラスを定温度(526°C)に保持したときの密度変化

### 5-3-8 粘度とそれに関連する性質

ガラスは常温では固い物質であるが、高温では粘性液体になる。粘度は温度上昇と共に連続的に低下するので、はっきり定まった融点は存在しない。温度-粘度曲線の例を図 5-34 に示す<sup>4)</sup>。

粘度が  $10^4$  poise になる温度を作業点、 $10^{10}$  poise になる温度を軟化点、 $10^{14.5}$  poise になる温度をひずみ点という<sup>5)</sup>。ひずみ点以上ではガラスの粘性流動による

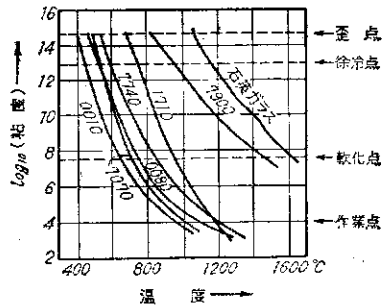


図 5-34 Corning 社ガラスの温度-粘度特性<sup>4)</sup>

1) M. L. HUGGINS: J. Am. Cer. Soc., 26, 4 (1943); 29, 232 (1946)  
 2) H. N. RITLAND: J. Am. Cer. Soc., 37, 370 (1954)  
 3) 嶺 正男: 窯誌, 63, 692 (1955)  
 4) 前掲 p. 157 脚注 7) 参照  
 5) H. R. LITTLE: J. Am. Cer. Soc., 16, 619 (1933); 37, 111 (1954); 14, 502 (1931); 35, 149 (1952)  
 J. T. LITTLETON: J. Am. Cer. Soc., 10, 259 (1927); J. Soc. Glass Tech., 24, 176 (1940); J. Opt. Soc. Am., 4, 224 (1920)

5. ガラスの工学的性質

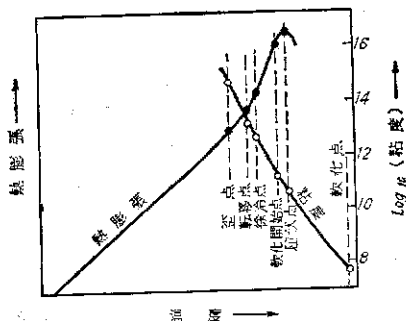


図 5-35 ガラスの粘度および熱膨張の温度特性の比較

応力緩和が実験的に認められるようになる。徐冷点では応力が 15min 以内に緩和するが、ガラスの変形は肉眼では検知できないくらい小さい。屈伏点では粘度が  $10^{10} \sim 11$  poise くらいにまで低下し、ガラスの変形が認められる。転移点は徐冷点とひずみ点との中間に相当する (図 5-35)。

ガラスのいろいろの性質は、徐冷点、ひずみ点を含む温度域での熱処理によって時間的に変化することが知られて

いる。これを転移現象、この温度域を転移域と呼ぶ。高温で成形または加工したガラスを、この温度域をゆっくり通過して冷却させることにより、その性質を安定化、均質化し内部の応力を消失させることができる。

このような操作をなましという。図 5-33 は高温から急冷されたガラスおよびなまされたガラスを転移域内の一定温度に保持した場合の密度変化である。また冷却速度の影響を図 5-32 に示した。

ガラスはケイ酸塩、ホウ酸塩などの融液であって、熱力学的に見れば、ある温度以上では液体状態が、またその温度以下では結晶化した状態が安定だと考えられ、この境界温度を液相温度と呼ぶ。ガラス化するの、融液の液相温度における

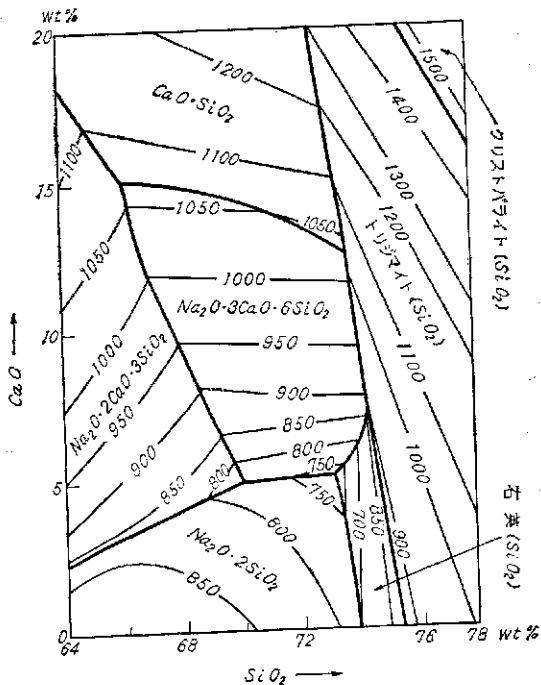


図 5-36  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系融液の液相温度 (°C)。製物名は初晶として析出するものを示す

粘度が高いために結晶化が遅く、液体のときに似た内部構造のまま過冷却するからである。ガラスを液相温度より低い温度に十分長時間保つと結晶を析出して不透明になる。これを失透という。温度が低いほど結晶化しようとする熱力学的な作用力は強いと考えられるが、同時に粘度が高くなって結晶化の速度は遅くなる。一般に液相温度のやや下に結晶化速度の最大になる温度がある。図 5.36 は  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系の中で、ソーダ石灰ガラスとして利用される部分の液相温度である<sup>1)</sup>。 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの添加により液相温度を下げ、失透し難くすることができる。二、三のガラスの温度と結晶化速度との関係を図 5.37 に示す<sup>2)</sup>。

実用ガラスでは結晶析出速度が十分小さい組成を見いだすことに苦心が払われる。そのために液相温度を低くし、融液の粘度を高めることが有効である。ソーダ石灰ガラスの失透防止には  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの添加が効果的で、板ガラス、ピンガラスなどは実際にそのような組成を持つものが多い。

### 5.3.9 ガラスの弾性的性質

弾性的性質にはガラス組成の影響が比較的小さいといえる。各種ガラスの値を表 5.15 に示す。

表 5.15 ガラスの弾性定数<sup>3)</sup>

	縦弾性係数 ( $10^3 \text{ kg/mm}^2$ )	横弾性係数 ( $10^3 \text{ kg/mm}^2$ )	圧縮率 ( $10^3 \text{ kg/mm}^2$ )	ポアソン比
石英ガラス	5.5~7.2*	2.5~3.1	3.2	0.14
窓ガラス	7.4~8.6		4.4	
エナ 16 III	7.9	3.2	4.5	0.24
クラウンガラス		2.8	4.6	

- 1) G. W. MOREY ほか: J. Soc. Glass Tech., 9, 226 (1925)
- 2) G. GEHLHOFF: "Lehrbuch der technischen Physik", Vol. 3, 1928  
O. KNAPP: Acta Thch. Acad. Sci. Hungaricae, 8, 67 (1954)
- 3) W. BITEL ほか: "Glastechnische Tabellen", 1931  
L. H. ADAMS ほか: J. Wash. Acad. Sci., 9, 609 (1919)  
A. WINKELMAN ほか: Wied. An., 51, 697 (1894)

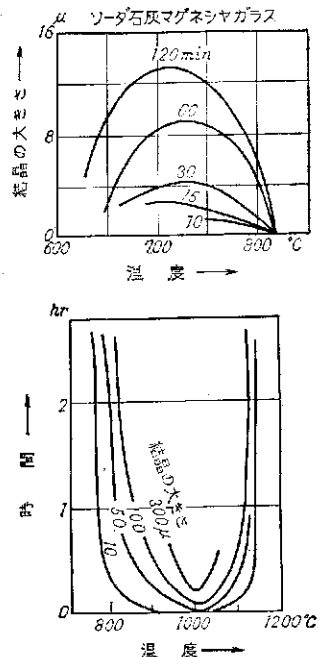


図 5.37 二、三のガラスの結晶析出速度と温度、時間との関係

5. ガラスの工学的性質

	縦弾性係数 ( $10^9 \text{ kg/mm}^2$ )	横弾性係数 ( $10^9 \text{ kg/mm}^2$ )	圧縮率 ( $10^3 \text{ kg/mm}^2$ )	ポアソン比	
軽フリント		2.4	3.5		
超重フリント		2.0	3.2		
軽バリウムクラウン		3.0	5.2		
重バリウムクラウン		2.9	5.3		
$\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス				0.28	
エナガラス	709	6.5	2.7	4.0	0.23
	370	5.9	2.3	4.1	0.26
	S219	6.8	2.8	4.3	0.24
	S208	5.1	2.0	3.5	0.28
	665				0.32

\*: 測定者および試料の形による差

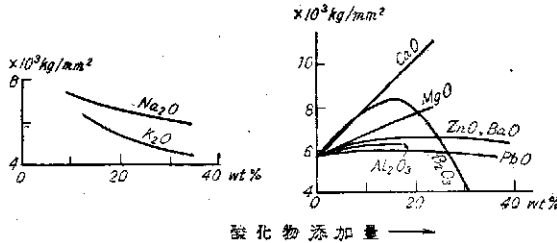


図 5-38 18Na<sub>2</sub>O·82SiO<sub>2</sub> 組成のガラスに添加した各種酸化物による縦弾性係数の変化<sup>1)</sup>

多くのガラスにおいて縦弾性係数は 5000~9000 kg/mm<sup>2</sup>, 体積弾性係数 3000~5000 kg/mm<sup>2</sup>, 横弾性係数 2000~3000 kg/mm<sup>2</sup>, ポアソン比 0.22~0.25 くらいの範囲にある。組成と縦弾性係数との関係はたとえば図 5-38 のとおりである<sup>1)</sup>。

弾性係数と温度との関係を、図 5-39 に示す<sup>2)</sup>。

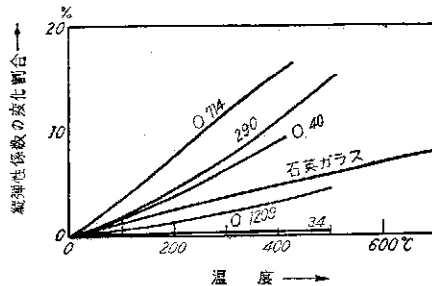


図 5-39 エナガラスの縦弾性係数の温度による低下の割合<sup>2)</sup>

5.3.10 ガラスの熱膨張と転移点、屈伏点

ガラスの熱膨張係数は、組成と共に連続的に、しかも大幅に変わる。実用が

1) G. GEHLHOFF ほか: Z. tech. Phys., 7, 105 (1926)  
 2) H. D. H. DRANE: Proc. Roy. Soc., A122, 274 (1929)  
 A. WINKELMAN: Wied. An., 61, 105 (1897)



ラスでは  $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  を単位として、石英ガラスが 6, パイレックスが 32, 管球用, 理化学用の硬質ガラスが 35~50, 高軟化点の耐熱ガラスが 50~60, 板ガラス, ビンガラスが 80~90, 管球用軟質ガラスが 90~110 である. 管球用の鉄, 銅に封着するガラスは 120~160, アルミニウム珪瑯として使うものは 260 くらいになる.

ガラスの熱膨張特性は一般に図 5.40 のように, 成形後徐冷してなまされたものは, 低温ではほぼ一定 (または温度上昇と共に 20% くらい高くなることもある) の膨張係

数を持ち, 転移点  $T_g$  と呼ばれる温度を超えると膨張が急増する. 高温から急冷されたものは, 徐冷されたものより密度が小さいが, 転移点付近まで加熱されると密度差が消えようとするため膨張係数が減る. 転移点よりもさらに高温ではガラスが軟化して膨張計の測定圧のため屈伏し, 見かけ上膨張しなくなる. これを屈伏温度  $T_c$  と呼ぶ. 理化学用, 管球用ガラスの膨張曲線を図 5.

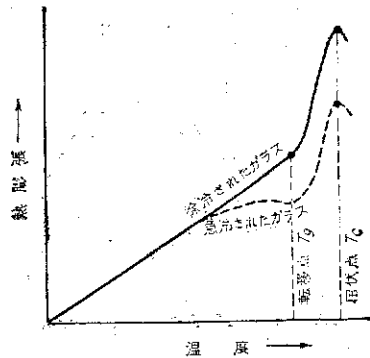


図 5.40  
ガラスの熱膨張特性の説明図

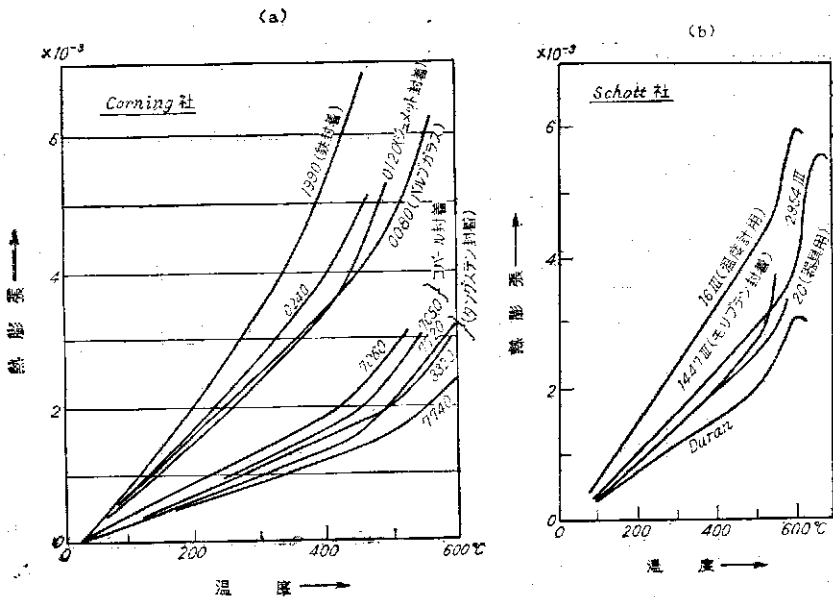


図 5.41 Corning 社および Schott 社のガラスの膨張曲線

5. ガラスの工学的性質

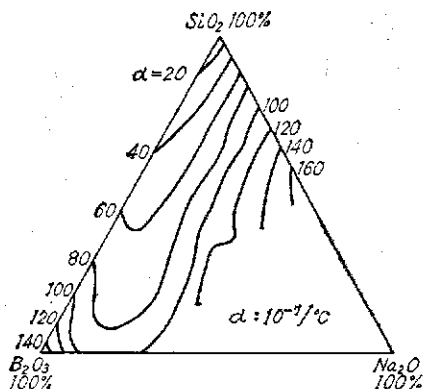


図 5.42 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの膨張係数<sup>1)</sup>

$\alpha$  の値を表 5.16 に示す。この外にも多くの研究者により、計算法や因子の値を改良することが試みられた<sup>4)</sup>。アルカリ、アルカリ土類の酸化物が膨張係数を大きくする効果が著しい。図 5.43 は  $6\text{SiO}_2 \cdot (2-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$  の組成のガラスにおける RO の重量% と膨張係数との関係である<sup>5)</sup>。

ガラスにおいては、転移点は

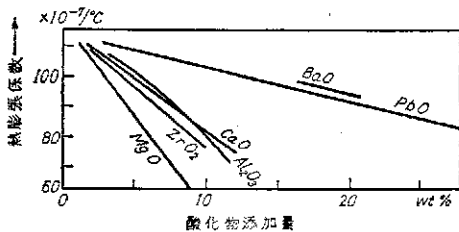


図 5.43  $6\text{SiO}_2 \cdot (2-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$  組成のガラスの熱膨張係数<sup>6)</sup>

表 5.16 膨張係数の加成性因子

	TURNER <sup>2)</sup>	HALL <sup>3)</sup>	SILVERMAN <sup>4)</sup>	TURNER <sup>2)</sup>	HALL <sup>3)</sup>	SILVERMAN <sup>4)</sup>
SiO <sub>2</sub>	0.5	—	2.8	ZnO	7.0	10.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6.5	2.0	-6.0	BaO	14.0	12.0
Na <sub>2</sub> O	41.3	38.6	38.6	PbO	10.6	7.5
K <sub>2</sub> O	34	30.0	32.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	5.0
MgO	4.5	2.0	7.3	Li <sub>2</sub> O	49	—
CaO	16.3	15.0	13.6	Rb <sub>2</sub> O	26	—

$\alpha: 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$ ,  $p: \text{wt.}\%$

- 1) E. J. GOODING ほか: J. Soc. Glass Tech., 18, 32 (1934)
- 2) W. E. S. TURNER ほか: J. Am. Cer. Soc., 10, 551 (1927); J. Soc. Glass Tech., 18, 268 (1934)
- 3) F. P. HALL: J. Am. Cer. Soc., 13, 182 (1930)
- 4) W. B. SILVERMAN: J. Soc. Glass Tech., 24, 59 (1940)
- 5) H. H. BLAU: J. Soc. Glass Tech., 55, 304 (1951); 高橋健太郎: 窯協, 63, 142 (1955)
- 6) W. E. S. TURNER ほか: J. Soc. Glass Tech., 4, 115 (1920)

41 に示す。

Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの膨張係数は図 5.42 のようである<sup>1)</sup>。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系では SiO<sub>2</sub> 含量減少と共に膨張係数が急増するが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が加わると膨張係数はそれほど増大しない。この系は低膨張硬質ガラス製造の基礎組成に利用される。

熱膨張係数  $\alpha$  と組成との間には次のような加成性が、ある組成範囲内でほぼ成り立つ

$\alpha = a_1 p_1 + a_2 p_2 + \dots + a_n p_n$ ,  $a$ : 成分に対する因子,  $p$ : 成分の重量%

膨張係数が急変する温度として定められる。これはいわゆる二次転移点に似たもので、容積、含熱量などは連続的に変わるが、これらの温度に対する微係数（膨張係数、比熱など）が急変する。この転移は、結晶の場合のような相転移ではなく、むしろ無定形高分子の緩和による転移にやや似たものと思われる。

5-3-11 ガラスの機械的強度

(A) 引張強さ、圧縮強さおよび曲げ強さ ガラスの強度は、その履歴、表面状態、測定法などによって大幅に変わる。一例として組成による強度の変化を測定したものを図 5-44 に示す<sup>1)</sup>。圧縮強さは引張強さの 10 倍以上あるので、通常、ガラスの破損は引張応力による。またクラックはガラスの表面や他物質との界面から発生する。ガラスの表面に傷があったり、内部に不均質性があったりすると著しく弱くなる。

(B) 引張強さに影響する諸要因

たとえば、ガラス繊維の引張強さは直

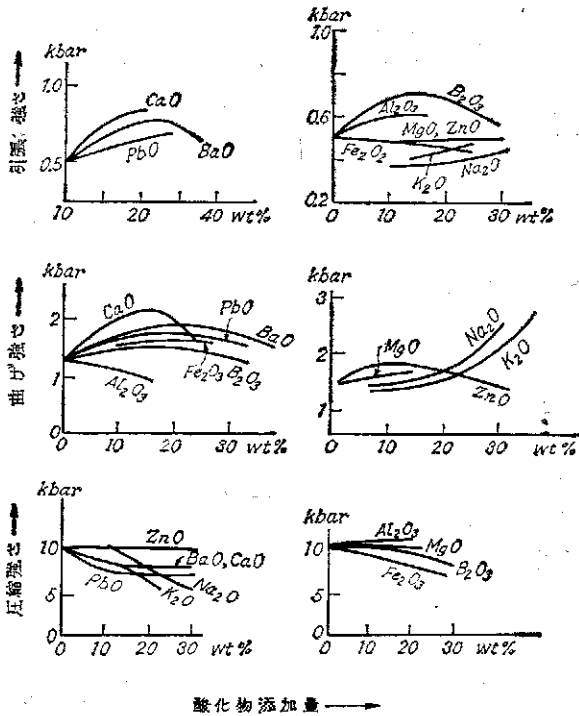


図 5-44 ガラスの引張強さ、曲げ強さ、圧縮強さの測定値の例<sup>1)</sup>

1) G. GEHLHOFF ほか: Z. tech. Phys., 7, 105 (1926)

## 5. ガラスの工学的性質

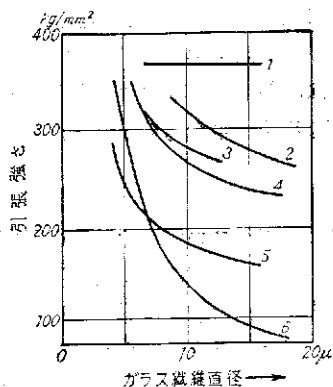


図 5.45 ガラス繊維の直径と引張強さとの関係。いろいろの研究者の結果を示す<sup>1)</sup>

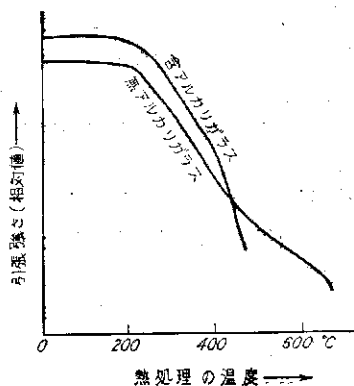


図 5.46 ガラス繊維の熱処理温度と引張強さとの関係<sup>2)</sup>

径、製造条件などによって変わり(図 5.45)、細いものは著しく強い。これを熱処理すると強度は低下する<sup>2)</sup>(図 5.46)。ガラス器の表面をフッ酸で腐食し、

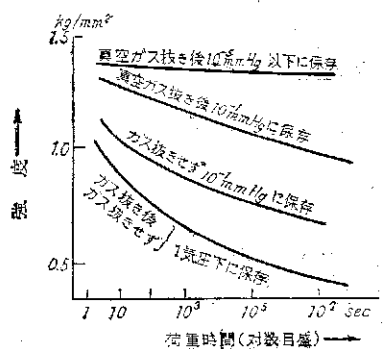


図 5.47 時間経過によるガラスの強度の低下<sup>3)</sup>

SO<sub>2</sub> ガスに曝し、あるいは軟化点近くまで加熱急冷したりすると強度が増す。表面に傷をつけ、または水、湿った空気に触れさせておくと弱くなる。荷重時間を長くすると強度が低下する疲労現象があるが、真空中でよくガス抜きをし高真空中で保存すれば疲労しない<sup>3)</sup>(図 5.47)。また -196°C でも疲労しない<sup>4)</sup>。疲労は水とガラスとの化学反応によると推定される。温度上昇による強度の変化は複雑な原因に影響されるらしく、研究者により

まちまちの結果が得られている。

(C) 衝撃強さ ガラスが衝撃によって破壊する場合、衝撃時に発生する最大引張応力は静的な引張強さの 1.2~1.8 倍くらいである。2cm 立方のガラスを鉄製振子で衝撃したとき、破損時に吸収したエネルギーの値 (kg·cm/cm<sup>2</sup>) は表 5.17 のようであった<sup>5)</sup>。

1) W. THOMAS: Phys. Chem. Glass, 1, 1 (1960)

2) 宗俣元介: 電試集, 18, 122 (1954)

3) C. GURNEY ほか: Proc. Roy. Soc. (London), A 192, 537 (1946)

4) 渡辺泰男: 窯協, 63, 273 (1960)

5) A. FÖPPL: Z. Instrumentenkunde, 32, 211 (1912)

表 5-17 ガラスの衝撃および曲げ強さ (kg/cm<sup>2</sup>)<sup>1)</sup>

	衝撃強さ	曲げ強さ
ホウ酸フリントガラス	1046	6223
エナ器具ガラス	855	8910
フリント O 118	430	6273
シリンダーガラス	404	9397
エナ 59 III	259	9380
重フリント S 386	98	4470

(D) ガラスのかたさ ふつうにはガラスは塑性流動をしないが、ダイヤモンド圧子で加圧したときには、圧痕を生じる。(全加圧力)/(圧痕面積)の値は表 5-18 のようである。この値は、数十g くらいまでの加圧力では大体一定である。

マルテンスの引かき強さとしては、実用ガラスについては 54~61g という値が報告されている<sup>2)</sup>。

(E) 伸び、クリープ、応力緩和

著しく高い荷重または長い時間を問題にしなければ、ガラスは常温ではほぼ弾性体と見なせるので、伸びは縦弾性係数の逆数と引張強さとの積に等しい。引張強さは前記 (B) のように大幅に変わるから伸びも同様である。常温でのクリープ、応力緩和も起きない。しかしたとえばガラス温度計の指数変化等精密な測定法によればわずかながらガラスの体積変化による氷点変化が検知される<sup>3)</sup> (図 5-48)。また応力もわずかに緩和することが知られている。

疲労が強度に及ぼす効果は (B) に記した。

表 5-18 ビッカースかたさ計による(荷重)/(痕面積)比の値<sup>2)</sup> (kg/mm<sup>2</sup>)

窓 ガ ラ ス	690
電球バルブガラス	660
ステムガラス (30% PbO)	500
テ レ ッ ク ス	560
96% シリカガラス	870
石 英 ガ ラ ス	762
アルミノケイ酸塩ガラス	600
ホウ酸鉛ガラス	150
リン酸ガラス	95

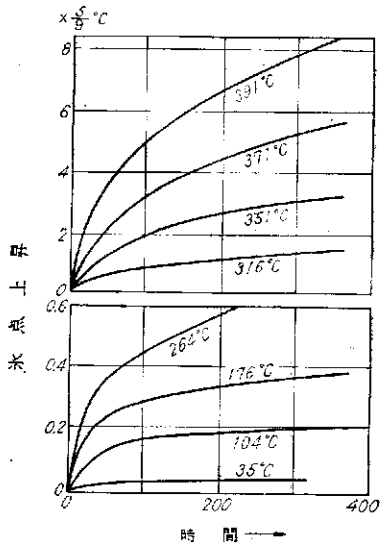


図 5-48 温度計ガラスの体積変化に伴う氷点の経年上昇<sup>4)</sup>

1) A. FÖPPL: Z. Instrumentenkunde, 32, 211 (1912)  
 2) T. ABE: Proc. Symposium on Mechanical Strength of Glass, p. 551, 1961  
 3) W. ESPE: "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik", Vol. 2, p. 55, 1960  
 4) L. C. LIBERATORE ほか: J. Am. Cer. Soc., 35, 67 (1952)

## 5. ガラスの工学的性質

### 5.3.12 ガラスのなまし

ガラスが高温で成形されてから冷却される場合、転移温度域を通過すると粘度が高くなり、固化した状態になる。冷却速度が大きいとガラスの内部と表面との間に温度差が発生し、温度差を持ったまま固化する。すなわち内部は表面よりも高温である。常温でガラスの温度が一樣になるまでには、内部は表面よりも余分に収縮しようとするので急冷されたガラスでは内部には引張応力、表面では面に垂直な方向に引張応力、面に平行な方向に圧縮応力が生じる。このようなガラスはひずみを持つという。応力を持つガラスは機械的、熱的な衝撃により破損しやすいことが多いので、この応力を除くことが必要である。この操作をなましという。

ガラスをなますには、成形後に転移域をゆっくり通過させて、温度不均一が小さい状態で固化させるか、または一度ひずみを生じたガラスの場合には再び転移域まで加熱し、粘性流動によって応力を緩和させてから、ゆっくり冷却して固化させるかする。転移域を通過して固化したものは、急冷されても一時的な温度不均一によって冷却中に内部応力を発生するだけで、常温でも残存するような永久的な応力を生じることはない。

ひずみの大きさは、固化中の温度の不均一とガラスの膨張係数とにほぼ比例すると考えられる。また温度不均一はガラス器の厚さによる。ひずみのあるガラスをなますための加熱スケジュールとして図 5.49 のようなものが報告されている<sup>1)</sup>。その具体的な方法は表 5.19 のようにガラスの膨張係数と肉厚とによって変わる。

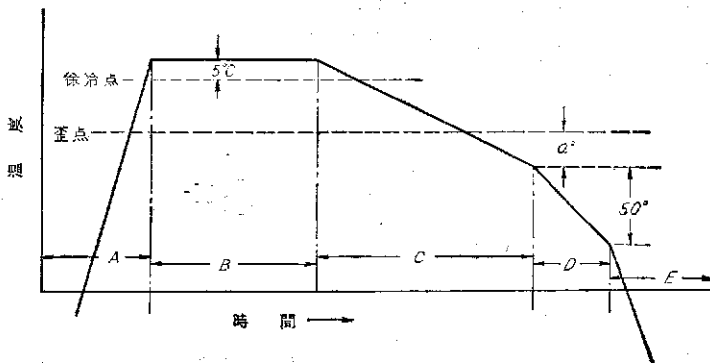


図 5.49 ひずみのあるガラスをなますための加熱スケジュール<sup>1)</sup>

1) 前掲 p.157 脚注 2) 参照

表 5-19 なましの加熱スケジュール<sup>1)</sup> (図 5-49 参照)

ガラスの 膨張係数 ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	肉 厚 (mm)	A 加熱速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	B 保持時間 (min)	C		D 冷却速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	E 冷却速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
				温度差 a ( $^{\circ}\text{C}$ )	冷却速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )		
33	3	400	5	5	39	78	400
	6	130	15	10	12	24	130
	13	30	30	20	3	6	30
50	3	260	5	5	26	52	260
	6	85	15	10	8	16	85
	13	21	30	20	2	4	21
90	3	140	5	5	14	28	140
	6	50	15	10	4	8	50
	13	11	30	20	1	2	11

すなわち、徐冷点より  $5^{\circ}\text{C}$  高い温度までは比較的急速に加熱し、その温度に 5~30 min 保持し、ひずみ点のやや下までゆっくり冷却し、以後速度を適当に速めながら冷やす。表 5-19 の値は、ガラス器をたとえば管状炉に入れて各方向から加熱する場合のものであって、もし一方からだけ加熱、冷却されるときには、A, B, C, D, E の経過中温度変化の速度を  $1/3\sim 1/4$  にしなければならない。

ガラスのなましは、内部の応力を除くだけでなく、ガラス器の各部分の熱履歴の差による性質の不均一をなくする作用もある。光学ガラスでは、光学の性質の均一さを厳格に要求されるため、そのなましには、表 5-19 の場合とは比べものにならないくらい長い時間を必要とする。

急冷されたガラスは、表面に平行な方向に圧縮応力を生じている。もしもこの応力が均一に分布していれば、外力によって表面に引張応力が生じるのを打ち消すので、ガラスは張力によって破壊し難くなる。ガラスの圧縮強さは引張強さより著しく高いので、ガラスは全体として見かけ上強度が増す。強化ガラスはこれを利用したものである。

### 5.3.13 ま と め

ガラスの性質の概略を表示すると表 5-20 のようになる。もちろんこの値と違うものもいくらかありうる。

1) 前掲 p.157 附注 2) 参照

5. ガラスの工学的性質

表 5.20 ガラスの一般的な性質

ガラス種類	A	B	C	D	E
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.2~3.8				
転移点 (°C)	360~420	430~500	430~540	600~800	150~600
ひずみ点 (°C)	380~430	470~530	445~790		
徐冷点 (°C)	425~460	500~570	480~890		
軟化点 (°C)	580~660	670~750	690~1510		
モースかたさ	4~8				
引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	3~7	4~15	4~15	5~15	3~8
圧縮強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	50~90	70~100	70~100	100	60~125
曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	10~25				
ねじれ強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	~9				
縦弾性係数 (kg/mm <sup>2</sup> )	5000~8000				
ポアソン比	多くは 0.22~0.25				
光弾性定数 Brewster	多くは 2.6~3.3				
熱膨張係数 (10 <sup>-7</sup> /°C)	85~95	80~110	30~60	8~38	70~120
熱衝撃強さ* (°C)	50	60~115	150	(96%SiO <sub>2</sub> ガラス: 1000)	
熱応力強さ (°C)	17	19~30	50	(96%SiO <sub>2</sub> ガラス: 200)	
熱伝導率(10 <sup>-3</sup> cal/cm·sec·°C)	1.7~3.7	2.5~3.0	2.5~3.0	3	
比熱 (cal/g·°C)	(0~100°C): 0.08~0.23				
透過率 (%)	透明ならば 80~94				
反射率 (%)	8				
体積比抵抗 (Ω·cm)	10 <sup>14</sup> ~10 <sup>17</sup> (30°C)				
T <sub>K100</sub> ** (°C)	250~380	130~300	160~400	350~600	130~400
誘電率	8.2	7.0	4.8		
tan δ	5~250×10 <sup>-4</sup>				
絶縁強さ (kV/cm) (20°C)	3100	4500	4800		
(300°C)	102	32	200		

W. ESPE: "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik", Bd. II 1960.

最後にガラスの性質に関する参考書を記す。

参 考 書

W. EITEL, M. PIRANI, K. SCHEEL: "Glastechnische Tabellen" 1931.

\*: 150×150×4mm<sup>3</sup>の板についての値

\*\* : 体積比抵抗が 100 MΩ·cm (=10<sup>8</sup> Ω·cm) になる温度

A: 鉛ガラス (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=35~65%)

B: アルカリ石灰ガラス (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=65~75%)

C: 比較的軟質のアルカリホウケイ酸ガラス (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=70~85%)

D: 低または無アルカリホウケイ酸ガラス (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75~96%)

E: エナメル用ガラス



- G. W. MOREY : "Properties of Glass" 1954.  
J. E. STANWORTH : "Physical Properties of Glass" 1950.  
W. ESPE : "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik" Band, II, Silikatwerkstoffe  
1960.  
E. B. SHAND : "Glass Engineering Handbook" 1958.  
沢井郁太郎, 和田 昶 : "ガラスの化学と工学" (修教社) 1944.  
上田 清, 宮崎雄一郎 : "新訂硝子, (上) (下)" (産業図書) 1956.  
J. M. STEVELS : "Progress in the Theory of the Properties of Glass" 1948.  
H. TIHENE : "Glas", Bd. I 1931 ; Bd. II 1939.  
窯業協会 : "窯業工学ハンドブック" (技報堂) 1952.  
"ガラス工学ハンドブック" (朝倉書店) 1963.  
C. J. PHILIPS : "Glass-Its Industrial Applications" 1960.  
W. H. KOHL : "Materials and Techniques for Electron Tubes" 1960.  
J. H. PARTRIDGE : "Glass-to-Metal Seals" 1949.  
F. W. TWYMAN : "Optical Glassworking" 1955.

[東京芝浦電気(株) 岸 井 貴]