ガラスの応力緩和現象

北 野 一 郎

(神戸工業株式会社真空管技術部)

On the Stress Relaxation Phenomenon in Glass

By Ichiro KITANO

(Kobe Kogyo Corp.)

1. ま え が き

高温から急冷したガラス内の歪を、一定温度で除去する場合の緩和過程については、従来多くの研究者によつてとりあげられているが、中でも Taylor²⁾ はいわゆる Maxwell 過程³⁾ と Adams-Williamson 過程⁴⁾ とを分子的な立場から考察し、解離会合の概念を採用することによつて、極めて合理的な除歪法則を確立した。最近この方面に Eyring の Rate Process Theory⁵⁾ を適用することが試みられ、森谷・佐藤⁶⁾ はピストンとバネをもつ Maxwell 型要素の並列体模型を組合せることによつて、除歪現象を模型的に説明された。筆者は Taylor の理論に Eyring の絶対反応速度論⁷⁾ を適用し、Maxwell 過程と Adams-Williamson 過程とをそれぞれ異なるポテンシャル障壁に対応せしめ、両過程に対する活性化エネルギー、すなわち障壁の高さを実験的に算出して見た。

2. 急冷ガラスの特性

急冷されたガラスは、各温度に特有の状態を実現する暇なく、高温からの状態が積分され凍結された儘になつていて、徐冷ガラスに比しその網目組織もある程度弛げられた儘になつており、構造単位自身もこまかい。又、種々の物理的性質、例えば会合度、配位数、比容積等も異なっている。いま、解離と会合とが平衡でない急冷ガラス内では、不飽和に解離したイオン種には歪がかゝつており、この歪はこれら解離単位が集合体又は会合体を作ると緩和されるものと、仮定すると、元来対称であるべきポテンシャルエネルギー曲線は、個々の不飽和分離単位にかゝっている歪の為に Fig. 1 のように非対称となり、始原系にある各解離単位は各部熱エネルギーを得て障壁を越え、対称性を回復しようとする傾向を持つ。従つてこのような性質は急冷ガラスの chemical な特性に対応するものである。

次に急冷の際に入る内外の温度分布によつて張力と圧力が入り、この内部応力は各結合手に特殊のポテンシャルエネルギーを与え、各解離体を多少とも平行に強

制配列せしめる。この模型は非対称ポテンシャル障壁の非対称性をますます増大せしめる Fig. 2 によつて示され、この過程は急冷ガラスの mechanical な特性に対応していると考えることができる。

3. Rate Process としての除歪過程

急冷ガラス内の歪が一定温度で緩和される過程を Rate Process として取扱つて見よう。

(1) Mechanical Process この過程は、各構造単位と解離体の強制配列を解く過程で、前述のように不飽和解離体は更に chemical な歪を持つていて、そのポテンシャル障壁は非対称であり、且つその非対称性は強制配列により更に大きくなつていく。(Fig. 2)

Fig. 1 Symmetrical Potential Energy Barrier for the Chemical Process in Annealing.

一ゲの分子種が障壁を越えて再配列を行う場合の速度恒数は、移送係数を 1 とすれば次式で与えられる。

$$\text{forward: } K_f = K_1 e^{\gamma P V_h / kT} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{reverse: } K_r = K_2 e^{-(1-\gamma) P V_h / kT} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{但し } K_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^* / RT} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_2^* / RT} \dots\dots\dots (4)$$

こゝで P は内部応力、 γ は対称係数、 V_h は運動

Fig. 2 Unsymmetrical Potential Energy Barrier for the Mechanical Process in Annealing.

体単位の断面積とその単位体の動く距離を掛合した積で、従つて rPV_h は単位体が始原系から終局系に向つて移動する間に P によつてなされる仕事の中、始原系と活性状態との間になされる仕事の割合を表す。 ΔF_1^* , ΔF_2^* は Fig. 2 の非対称ポテンシャル障壁の高さ (活性状態に対する 1 mol 当りの自由エネルギー差)、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 R はガス定数、 T は絶対温度で、 kt/h は 300°K で約 6×10^{12} なる値を持つ脈動数である。

一ケの単位体が単位時間に障壁を越える回数は $K_f - K_r$ であつて、いま内部応力 P はその単位体の数 N に比例するものと仮定すれば $f = aN$ (a は定数) と書表わすことができ、又単位体が障壁を越えて再配列を行う速度は

$$\frac{-dN}{dt} = N(K_f - K_r) \quad (5)$$

で与えられる。

障壁の非対称が著しいから $K_f \gg K_r$ である。

従つて上式で K_r を無視すると結局

$$\frac{-dp}{dt} = P \cdot K_1 e^{rPV_h/kT} \quad (6)$$

を得る。更に一般には $\gamma PV_h/kT \ll 1$ であるから (6) は更に簡単になり

$$\frac{-dp}{dt} = K_1 P \quad (7)$$

を得る。この式は周知の Maxwell 式に外ならない。実験によつて各温度における K_1 が得られたならば、この過程に対する活性化自由エネルギーは (3) より

$$\log(K_1/T) = \log(k/h) - (1/T)(\Delta F_1^*/2.3R) \quad (8)$$

から計算できる。

(2) Chemical Process この過程は平行配列を解かれた不飽和解離単位がポテンシャル障壁を越して会合し、その温度に特有な平衡状態を再現することにより歪の緩和を行う過程である。対称ポテンシャルであるから前式において $K_1 = K_2 \equiv K$, $\gamma = 1/2$ として

次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{-dP}{dt} &= PK[e^{rPV_h/2kT} - e^{-rPV_h/2kT}] \\ &= 2PK \sinh(PV_h/2kT) \quad (9) \end{aligned}$$

$$\text{但し } K = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \quad (10)$$

(9) の正確な解は Cagle, Eyring⁹⁾ によつて解かれているけれども、一般には $PV_h/2kT \ll 1$ であるから $\sinh(PV_h/2kT) = PV_h/2kT$ とすることができ

$$\frac{-dP}{dt} = P^2 \cdot \frac{KV_h}{kT} \quad (11)$$

この式は良く知れた Adams-Williamson 式に対応するもので、各解離単位が互に相協力して ΔF^* なる対称ポテンシャルを越えて会合を行う chemical な過程である。実験によつて Adams-Williamson 式の速度恒数 K' が求まると

$$K' = \frac{V_h}{kT} \cdot K = \frac{V_h}{h} e^{-\Delta F^*/kT} \quad (12)$$

従つて

$$\log K' = \log(V_h/h) - (1/T)(\Delta F^*/2.3R) \quad (13)$$

より会合過程における障壁の高さを計算することができる。

4. 実験

実験は水晶楔を併用せる光弾性装置を用い、試料中の歪によつて呈される birefringence が、一定温度で時間と共に減小する過程を観測記録することによつて行われる。

(1) 実験試料 直接温度の高い儘で観測を行うのであるから、試料は両面が平行でなくてはならない。簡単な為に断面が $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の角柱試料を用い、長さは約 7cm にきりとる。

これを 560°C から放冷すると内部に張力、外部に圧力と著しい内部応力が残留する。実験に供したガラスは受信管、電球等のバルブに使用されるもつとも普通のソーダガラスである。

(2) Birefringence Fig. 3 で、点 x において観測される birefringence $\phi(x)$ は

$$\phi(x) = B \int_{-a}^a \{P_z(x, y) - P_x(x, y)\} dy \quad (14)$$

B は光弾性常数である。写真上で見られる縮変位 $F(x)$ は、水晶楔の相隣る平行縮間隔を h とし、写真拡大率を m , 光源波長を λ とすると $F(x) = \phi(x)h/m\lambda$ なる関係にあるから、 $F(x)$ は常に z, x 両方向の主応力差に比例して表れる。 $F(x)$ を測定して P_z, P_x をそれぞれ分離して求めることは煩雑であるから、自由周辺 $x=a$ における変位は P_z のみによることを利用すると

$$\bar{F}(1) = \frac{2hB}{m\lambda} \int_0^1 P_z(1, \bar{y}) d\bar{y} \quad (15)$$

こゝで $\bar{x}=x/a$, $\bar{y}=y/a$, $\bar{F}(1)=[F(x/a)/a]_{x=a}$ なる無次元で表わす。いま、ガラスは温度 θ_s 以上では歪は現われず θ_s 以下で弾性的に応力が発生するものと仮定すると、各点の応力は中心が θ_s になった時その点と中心との温度差に比例することになる。周辺 $\bar{x}=1$ の各点について、この温度差を熱伝導方程式から解いて求めると抛物線分布をなすことが知れるので、従つて応力分布も

$$P_z(1, \bar{y}) = P_z(1, 0) (1 + \alpha \bar{y}^2) \dots \dots \dots (16)$$

と表わせる。これを (15) に入れると

$$\bar{F}(1) = \frac{2hB}{m\lambda} (1 + \alpha/3) P_z(1, 0) \dots \dots \dots (17)$$

Fig. 4 に $B=2.43 \text{ m}\mu/\text{cm}\cdot\text{kg}/\text{cm}^2$, $h=1.3 \text{ cm}$, $m=1.5$, $\alpha=0.4\sim 1.0$ の場合の数値計算を示す。このように birefringence を観測することは直接内部応力の緩和現象を追跡することに対応する。

(3) 実験結果 560°C より放冷した試料を、440~480°C の温度に保つた炉中に投じてその除歪過程を観測すると、時間の経過と共に歪は Fig. 5 の写真に示すように減少してゆく。室温より上記設定温度に急熱すると、加熱操作による歪が著しく重畳するから、この影響をできるだけ小さくする為、あらかじめ試料は 330°C に加熱しておく(残留応力はこの温度では影響されない)。試料を 330°C から該設定温度に急熱した後、加熱操作による一時歪が消滅し、且つ既存歪もまたその温度で一部緩和されてゆき、 $\bar{F}(1)=1$ となる時を $t=0$ とする

Fig. 3 Test Piece and its Birefringence.

Fig. 6 に実験結果を示す。

(4) 実験結果の解析 Fig. 6 に見るように、歪が大きいとその緩和は急速に進行するが時間が充分経過した後は非常に緩慢となる。いま、この二つの過程につきそれぞれ考察して見よう。

(i) Chemical Process 時

間充分経過すると、不飽和解離体の平行配列が解かれ、これら解離体が Fig. 1 のポテンシャル障壁を越え、相互に会合することによつて小さな歪が緩和される。

この過程は前述の (11) 式に従うことが Fig. 7 によつて示され、反応速度恒数 K' の温度依存性が Fig. 8 のようになるから、(13) 式より対称ポテンシ

Fig. 4 Relation between Birefringence $\bar{F}(1)$ at $x/a=1$ and Stress $P_z(1,0)$ at $x/a=1$, $y/a=0$.

Fig. 5 Release of Birefringence with time at a constant temperature.

Fig. 6 Release of Strain $\bar{F}(1)$ (birefringence at $x/a=1$) at various Temperatures. Measures were taken after $\bar{F}(1)=1$.

Fig. 7 Release of Chemical Strain at various Temperatures.

アル障壁の高さ ΔF^* を計算することができる。

その値は約 83 kcal/mol である。

(ii) Mechanical Process 比較的大きな歪が初期の段階において急速に緩和されるのは Chemical Process に Mechanical Process が重畳して起る為で

Fig. 6 と Fig. 7 から Mechanical Process のみを分離すると Fig. 9 のように Maxwell の一次式(7)に従

Fig. 8 Temperature Dependence of K_1/T and K' . K_1 and K' , the reaction rate constants, follow Maxwell's first Law and Adams-Williamson's Law respectively.

うことが知れる。この過程は、各構造単位内至解離体が独立に Fig. 2 の非対称ポテンシャル障壁を越えることにより、その内部応力による強制配列を解く過程であり、(7) 式の反応速度恒数 K_1 が Fig. 8 のような温度依存性を持つので、(8) 式の障壁の高さ ΔF_1^* を計算することができる。すなわち、 $\Delta F_1^* = 58 \text{ kcal/mol}$ となる。

5. 総括
一定温度における birefringence の緩

Fig. 9 Release of Mechanical Strain at various Temperatures.

和過程を観察し、その機構が異なつた二つの過程、即ち Maxwell 則に従う mechanical strain の除去と Adams Williamson 則に従う chemical strain の除去との二つによつて為されることを確めた。高温(実験に供したガラスでは 480°C 以上)では化学的な平衡条件が急速に再現されるので、歪の除去は Maxwell 則のみに従う⁹⁾。

陶磁器鑑賞講演会 6月 10 日午後2時より東京上野公園の国立博物館小講堂で文化財専門審議会委員小山富士夫氏によつて「日本の陶器とピカソの陶器」と題して講演会を開いた。水地講演理事の「日本の陶磁器の優秀性、さらに材質の優秀性はデザインの良否によつて商品の価値を決定する。現下の業界で要望されるものは永遠に新鮮さを失うことのない芸術味豊かな

異なつた二つの除歪過程は、Eyring 模型によつて説明できる。不飽和解離体の平行配列内至構造単位間の結合手に与えられた歪の除去は、非対称ポテンシャル障壁をもつ Maxwell 過程に従い、その障壁の高さは 5.8 kcal/mol である。更に、強制配列を解かれた不飽和解離体は 83 kcal/mol の山を越えて相会合し、Adams-Williamson 過程を実現する。化学的に平衡にある場合のガラスの粘弾性的挙動(例えば遅れ弾性余効¹⁰⁾等)は、すべて Maxwell 式に従い、この場合の模型は対称ポテンシャル障壁のみを考慮すればよい。しかし、Weyl¹¹⁾の述べているようにガラス内の除歪現象が Maxwell 式に従うか Adams-Williamson 式に従うかは単に見掛上の問題であつて除歪は恐らく Maxwell 式に従つて行われるものであろうが、除歪中にガラスの光弾性常数、粘度、緩和時間等が連続的に変化する結果、Maxwell 式からはずれてくるのであろう。最近 Cox¹²⁾は新しい除歪式として $\log f/f_0 = at + b \log(1+ct)$ を提唱し、実験的に a, b, c を決定している。

拙筆するに当たり種々御指導、激励を賜つた当社技術部長有住徹彌博士に厚く感謝の意を表す。

文 献

- (1) 北野、窯協学術講演会において発表、(昭和26年10月)
- (2) N. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 85 (1938)
- (3) J.C. Maxwell, *Phil. Mag.*, **35**, 134 (1867)
- (4) L.H. Adams, E. D. Williamson, *J. Frank. Inst.*, **190**, 597 (1920)
- (5) Glasstone, Laidler, and Eyring, *The Theory of Rate Processes*. (Mcgraw-Hill Book Co. 1940)
- (6) 森谷・佐藤、窯協学術講演会における講演(昭和26年4月)
- (7) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935)
- (8) F.W. Cagle, H. Eyring, *J. App. Phys.*, **22**, 771 (1951)
- (9) J. Bailey, D.E. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.*, **16**, 367 (1933)
- (10) N. W. Taylor, E. P. McNamara, J. Shearman, *J. Soc. glass Tech.*, **21**, 61 (1937)
- (11) W.A. Weyl, *J. App. Phys.*, **14**, 37 (1943)
- (12) S.M. Cox, *J. Soc. glass Tech.*, **32**, 340 (1948) (12/28/51 受附)

デザインであ」るとの挨拶と講師の紹介があつて、同2時20分より上記演題のもとに幻灯を使つて約1時間半にわたり興味深い講演が行われた。本講演は一般にも開放したので出席者も50名の多きに達し、珍しく女性の姿も10名余を数えた。本講演の速記録は9月号に掲載の予定で目下整理中である。