

紫外線照射によるガラス中の応力発生

岸井 貫・大森隆雄・大岡 一夫

(東京芝浦電気株式会社)

Stress in Glass Caused by Ultra-Violet Irradiation

By

Toru KISHII, Takao OMORI and Kazuo ŌOKA

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki)

This paper deals with the stress which arose in outer glass bulbs of mercury discharge lamps during lighting. At their uses bulbs were irradiated by ultra-violet ray from inner discharge tubes made of fused silica and cooling water flowed around outside the bulbs.

Two kinds of glass bulbs, namely of Pyrex type borosilicate and 96% silica glasses, were examined.

Severe tension stresses concentrated at the inner surface were observed photo-elastically, and compaction (density increase) of glass in the same surface layer was also recognized. By heating up, the stress began to release itself at comparatively low temperatures; for borosilicate glass about 250°C and for 96% silica glass about 600°C. By irradiation of a glass test-piece with a mercury discharge lamp, experimental reproduction of concentrated surface tension was possible.

Although the stress seems to result from compaction of glass by ultra-violet irradiation, photo-chemical, structural or atomic interpretations are not given now.

[Received May 4, 1964]

I. は し が き

著者の工場で、数年前から次のことが経験的に知られていた。すなわち、ある種の水銀灯の外部保護管に点灯中に永久歪が発生するのである。保護管の外面は直接水により冷却されているし、水銀灯の入力から算出した保護管内での厚さ方向の温度差は 100°C を超えないので、永久歪が保護管の過熱によるとは考えられない。また後に述べるように、水銀灯の電源電圧印加による電解効果とも考えられない。従って現在のところ、紫外線照射そのものが永久歪を発生すると判断するほかはない。このことについて報告された例は今まで見当らず、興味ある新しい現象だと思われる。これを調べた結果を述べる。

II. 水銀灯の構造

水銀灯の発光部は石英ガラス管で作られた放電管で、その外部を硬質ガラス製保護管でおおわれている。保護管内には減圧された不活性ガスが封入され、外面には点灯時に冷却水が流れる。

III. 応力の観察

図-1 は保護管として使われ永久歪を生じたテレックスガラス (SiO₂ 80, B₂O₃ 13, Na₂O 5, Al₂O₃ 2 wt.%) 管の破片を、直交した2枚の偏光板の間に入れ、水晶光楔を重ねて断面の応力分布を光弾性的に観察した場合で

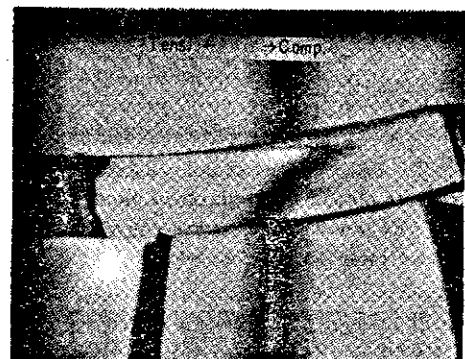


Fig. 1. Photo-elastic observation of stress distribution in cross section of a fragment cut from a Terex glass bulb. Note severe stress concentration near inner surface.

Thickness: 1.8 mm, Path of polarized light: 5 mm

ある。外径約 60 mm の管から切り出した破片で、肉厚 1.8 mm, 偏光が通過した距離 5 mm, 光源はナトリウムランプである。内表面附近に面に平行な方向の大きい張力が集中している。他の部分の応力は、主としてこの張力による曲げ歪に原因するものである。試みに、内表面をすり落して張力層を除くと、この曲げ歪も消えてしまった(図-2)。

このような試料を厚さ 0.8 mm の薄片とし、断面を顕微鏡で光弾性観察すると図-3 のようで、内表面の張力層は 0.1 mm 位の厚さであることがわかった。

高シリカガラス (SiO₂ 96, B₂O₃ 4 wt.%) の保護管

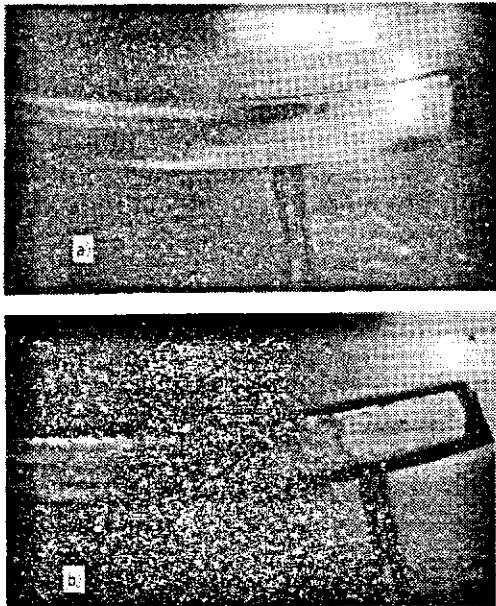
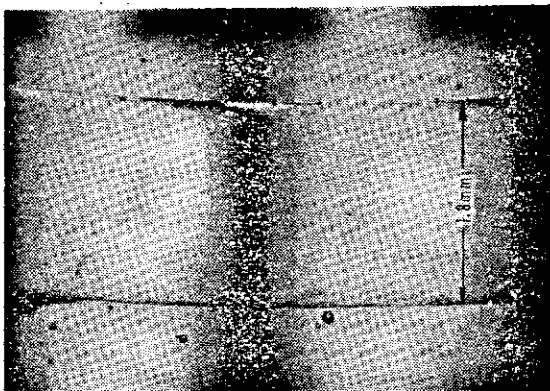


Fig. 2. Comparison of stress distribution in a Terex glass bulb a) before and b) after grinding off inner stressed layer.



Path of polarized light : 0.8 mm

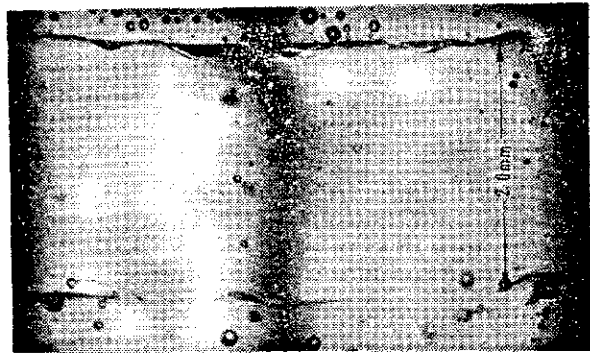
Fig. 3. Photo-elastic micrograph of thin section of a Terex glass bulb showing stress concentration near inner surface.



Thickness : 2.0 mm, Path of polarized light : 5 mm

Fig. 4. Photo-elastic observation of stress distribution in cross section of a fragment cut from a high silica (96% SiO₂) glass bulb.

の破片と、それを薄片にしたものとの光弾性写真を図-4, 5 に示す。保護管の厚さは 2.0 mm, 偏光が通過した距離は図-4 では 5 mm, 図-5 では 1.0 mm であった。このガラスは紫外線の透過率がよいためか、張力層がテレックスガラスよりも深かった。



Path of polarized light : 1.0 mm

Fig. 5. Photo-elastic micrograph of thin section of a 96% silica glass bulb.

IV. 加熱による応力の緩和

試料の破片を加熱して、応力が緩和する状況を調べた。図-6 のように、表面に集中する応力と、破片全部にわたる曲げ応力とに対応する光弾性的レターディションをそれぞれ測った。容易に想像されるように、測定精度はよくなく、特に表面応力に対応するものはかなり過小に評価されるが、定性的なことはわかる。加熱速度は 5°C/min くらいにした。

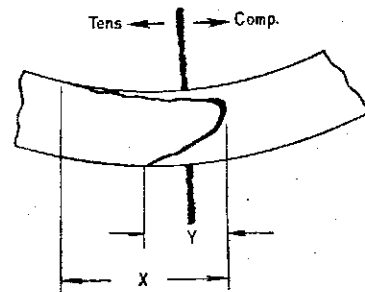


Fig. 6. Schematic representation of photo-elastic diagram of cross section of glass bulb. X and Y correspond to retardation caused by stress near inner layer and bending stress raised by it respectively.

テレックスガラス試料では、厚さ 1.8 mm, 偏光が通過する距離約 4 mm で、常温→200°C→常温→300°C→常温→500°C というスケジュールで加熱、冷却を繰り返して測った(図-7)。応力緩和は 250°C くらいから見られ、500°C で応力が消えた後は冷却しても応力が発生しなかった。

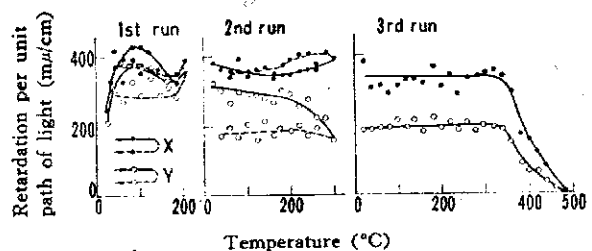


Fig. 7. Change of photo-elastic retardation in cross section of a Terex glass bulb during repeated heating and cooling cycles. For X and Y, refer to Fig. 6.

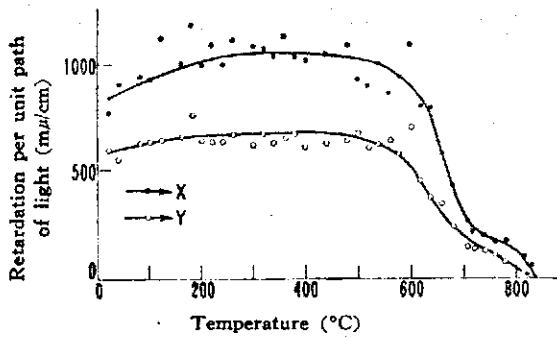


Fig. 8. Change of photo-elastic retardation in cross section of a 96% silica glass bulb during heating. For X and Y, refer to Fig. 6.

高シリカガラス試料では厚さ 2.0 mm, 偏光通過距離約 4 mm であり, 応力緩和は 600°C くらいから起きた (図-8)。この場合も, 消えた応力は冷却しても再発生しなかった。

V. ガラス中の密度分布

いろいろの状況から, 張力層ではガラスが収縮して密度が増していると推定されたので, 確認を試みた。

保護管から隣接した破片 3 個を切り出した。これらのうちの 1 個は, 板ガラスにカナダバールサムで張りつけて外面をすり落し, 内表面だけの厚さ約 0.15 mm の薄片とした。これを A と呼ぶ。他の 1 個は浮遊法で密度変化を測るための標準試料とし, C と呼んでおく。残りの 1 個, すなわち B は, 保護管のガラスを熱処理した場合の密度変化を知るために, 余分に採取したものである。これらの間の密度差を浮遊法で測った結果を表-1 に示す。

まず熱処理前の結果を見ると, 保護管の内表面すなわち A は, 全体としてのもの C に比べ予想通り密度が大である。B と C とは当然のことながら密度が等しい。ところが A と B とを前節で求めた応力が消える温度まで加熱してから炉中放冷し, 再び密度差を測ると, テレックスガラスの場合, A と C との差が著しく小さくなり, A の密度が下がったことがわかる。B と C との差は, B を熱処理する以前と同様にほぼゼロであった。このことから保護管のガラス (C で代表される) は, かなりよくなま

Table 1. Density difference between fragments A, B and C cut out from irradiated glass tubes.

A: thin inner surface layer.
C: used as reference sample for density measurement by sink-float method.
unit: 10^{-4} g/cm³

Terex glass		
	Before heat-treatment	After heat-treating A and B
A-C	+64	+4
B-C	0	0
96% silica glass		
	Before heat-treatment	After heat-treating A and B
A-C	+28	*
B-C	0	*

*: Not determined (slight surface devitrification)

れたガラス (熱処理後の B で代表される) とほぼ同密度であり, 従ってよくなまされていたと言える。それ故, 紫外線による応力は, なまされて比較的安定な状態にあるガラスでも発生することがわかる。同時に, 紫外線を照射されたガラスの密度が増加していることも確認された。

高シリカガラスは, 熱処理で表面失透を起したので, 処理後の密度差は測れなかった。しかし, 内表面の密度が高いことは, テレックスの場合と同じであった。

VI. 照射実験

紫外線による応力発生を再現させて確かめるために, テレックスガラス板で照射実験をした。厚さ 2 mm, 長さ 35 mm, 幅 15 mm の板を使い, その半分を黒い布テープでおおい, 水銀灯で照射した (図-9)。水銀灯は石英ガラス製の直径 20 mm, 全長 150 mm, 入力 400 W のものであり, 試料は水銀灯のバルブ表面から約 5 mm の距離においた。340 時間照射後, その断面を光弾性で観察すると図-10 のようで, 照射された部分には曲げ歪が発生し, 照射中にかくされていた部分には歪がない。しかもこれら 2 つの部分の境界が相当明瞭であった。

図-10 には表面の張力層があらわれていないが, 板から角柱を切り出して偏光の通過距離が約 5 mm になるように磨き, 顕微鏡で観察すると表面に集中した張力が明らかになった (図-11)。

また厚さ 0.55 mm のテレックスガラス板を 2 枚作り, 1 枚を前記と同じ条件で紫外線を照射し, 他の板との密度差を浮遊法で測って照射による密度増加を求めた。10⁻⁴ g/cm³ を単位とした密度増加は, 200 時間後に 1,

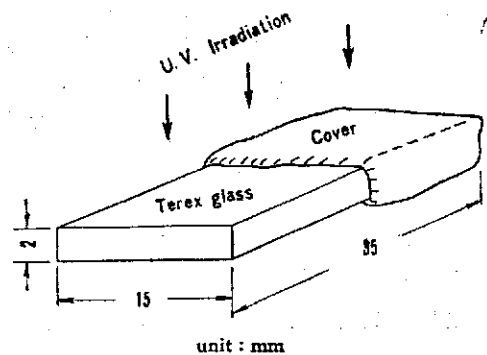
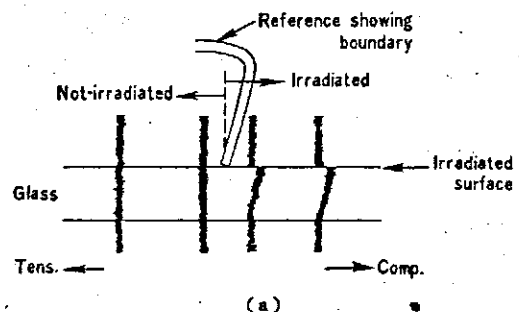
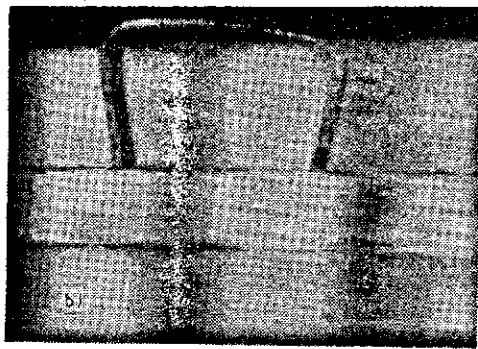
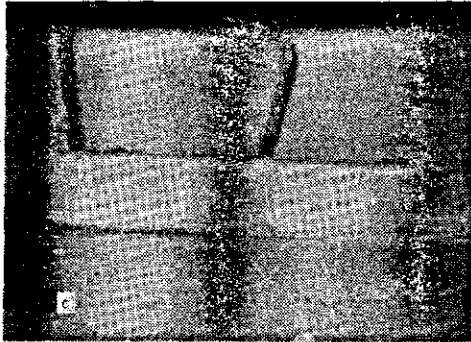


Fig. 9. Sample used for ultra-violet irradiation test.



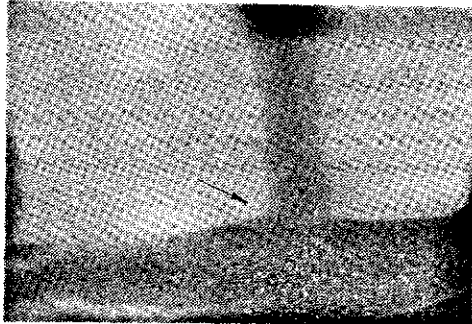


(b)



(c)

Fig. 10. Photo-elastic observation of cross section of a Terex glass plate after irradiation test. Bending stress is seen in the irradiated half of the sample. A schematic explanation is given in a).



Path of polarized light : 5 mm

Fig. 11. Photo-elastic micrograph of cross section of a Terex glass plate after irradiation test.

400 時間後に 2, 740 時間後に 5 であった。これらの値は、測定精度 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ に比べてそれほど大きくないから、定量的な結論は出せないが、照射による密度増加は定性的には確かだといえよう。

VII. 考 察

はじめに記したように、水銀灯保護管の応力発生は数年前から知られていたが、これは非常に意外な現象であったので、紫外線照射以外に原因を求めることが試みられた。これらをあげると、① 冷却水の断水によるバルブの過熱、② バルブ中の温度分布の計算に誤りがあり、内表面は実際にはかなり高温でガラスの転移域にも達し永久歪を生ずる、③ 同様に内表面では転移域での密度の安定化が進行し、ガラスが収縮し張力層になる、④

電源電圧の影響でバルブ内に電位傾度ができ、たとえば Na^+ イオンの拡散、集中が起き応力を発生する、⑤ 紫外線がバルブ内表面に光電効果を起こさせ帯電させる。これが④と同じ理由で応力を発生させる、などである。

その後の検討で①～③の可能性は否定された。特に転移域が高い高シリカガラスの内表面張力層が、テレックスガラスよりも深いということは、内表面の過熱という原因では説明できない。VI. の実験で、単なる水銀灯の照射でも応力が発生することが示されたから、④の可能性もない。アルカリ含有量が非常に少ない高シリカガラスでも応力が生じているから、⑤の仮説も確からしくない。さらにガラスを電解した時に発生する応力は、転移域で緩和させても冷却するとまた現われてくるということを実験で知った²⁾。これは本報に記した応力と特性が違っているから、この点からも④、⑤の仮定は正しくないと思われる。

この現象が今まで知られなかったのは、ガラスが強い紫外線を長時間照射されるような場合が最近までなかったからであろう。

紫外線がガラスに応力を発生させる機構については、現在のところ結論が出せない。これは意外な現象であるが、X 線によるガラスの応力発生³⁾、 γ 線によるホットラボのぞき窓ガラスの破壊⁴⁾など、他種の電磁波による似た現象が報告されており、ありえないことではない(ただし後者の現象は γ 線の電離作用と、それによる空間電荷発生に原因するとの解釈がある)。光量子を吸収したイオンが、それを運動エネルギーに変えていくらか偏移し、ガラスの原子配列が緊密化し、密度を増すことも考えられる。この場合のイオンの偏移は、恐らく周囲のイオンとの間の結合角を変える程度のもので、結合の切断やイオンの長い距離にわたる移動などは起きないであろう。応力がテレックスガラスでは 250°C 、高シリカガラスでは 600°C という転移域よりかなり低い温度から緩和を始めるのは、あるいはこの事情を反映しているのかも知れない。

つぎに、応力がこのように低い温度で緩和すること、すなわち恐らく密度が減少するという事は、緊密化した状態が必ずしもより安定でないからであろう。この点では、超高压によるガラスの緊密化の場合⁵⁾と似ていて、転移域での熱処理による緊密化とは違う機構が起きているらしい。

VIII. ま と め

水銀灯の保護管として使われたテレックスガラス、高シリカガラスの内面に、強い張力層ができることを報告し、その応力分布を光弾性で観察した。この応力は、紫外線を照射されたガラスの表面層が収縮(密度増加)することにもなるもので、加熱すればガラスの転移域よ

りかなり低い温度で緩和を始めることを実験で明らかにした。つぎにテレックスガラス板を水銀灯で照射することによって、この応力が実験的に再現できるものであることを確認した。いろいろの考察の結果として、現在のところ応力は強い紫外線の照射の結果であると推定するほかはないが、応力の発生機構は不明である。

この実験に協力された、当社硝子技術部、電灯技術部および

電灯製造部の方々に謝意を表す。

文 献

- 1) 岸井 貫, 化学関係学協会連合講演会, Nov. (1963).
- 2) W. Primak, E. Edwards, *Phys. Rev.*, **128**, 2580 (1962).
- 3) 山本格治, 土屋正雄, 応物, **30**, 589 (1961).
- 4) V. Culler, Proc. 7th Laboratories and Conference, Cleveland p. 120 (1959).
- 5) J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 461, 470 (1963). (5/4/64 受付)