

紫外線照射によるアルカリ硼珪酸ガラス中の応力発生

紫外線照射によるガラス中の応力発生 (第2報)

大岡 一夫・岸 井 貫

東京芝浦電気株式会社

Stress Caused by Ultra-Violet Irradiation in Some Borosilicate Glasses

Stress in Glass Caused by Ultra-Violet Irradiation Part 2

By

Kazuo OOKA and Toru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

Generation of stresses was found by the authors at surface layers of a soda-borosilicate and 96% silica glasses severely irradiated by ultra-violet ray (*J. Ceram. Assoc. Japan*, 72 [11] 193-96 (1964)). As the first step to elucidate mechanisms of the phenomenon, experimental studies were carried out on some kinds of alkali borosilicate test glasses. Six series of glasses in the system $R_2O-B_2O_3-SiO_2$, all containing 15 mol% B_2O_3 , were prepared, namely; 1. glasses containing 4~13 mol% Na_2O , 2. Glasses containing 4~14 mol% K_2O , 3. The same as series 1 but melted in reducing condition, 4. glasses containing 4~13 mol% Na_2O with addition of 0.2 wt% Li_2O , 5. glasses containing 6.5 mol% Na_2O with addition of 0.05~0.2 wt% As_2O_3 , and 6. glasses containing 6.5 mol% Na_2O with addition of 0.3~0.8 wt% Ce_2O_3 . The glasses were melted from powder of rock crystal and reagent grade raw materials in silica glass crucibles in a gas-fired furnace. After irradiation by mercury lamp under fixed condition, tension at surfaces and thickness of stressed layers were measured photo-elastically. Density increase by irradiation was measured on thin plates of test glasses by sink-float method. Surfaces of some test glasses were examined before and after irradiation by electron microscope.

Results were as follows: 1. Usually, tension decreased with increasing Na_2O or K_2O contents, 2. In glasses melted in reducing condition, however, tension was nearly constant regardless of their Na_2O contents, 3. In glasses containing As_2O_3 or Ce_2O_3 , stressed layers were thin, but tensions were considerably severe, 4. In glasses containing 0.2% Li_2O , tensions were less than those without Li_2O , 5. These stresses originated from compaction of irradiated surface layers, 6. When heated, these stresses began to release themselves at about 250°C, faded away perfectly at 480°C and did not appear again on cooling and 7. In some cases, enlargement of inhomogeneous structure of surfaces was recognized by electron microscope.

On the assumption that these stresses were due to compaction of network structure of borosilicate glasses, effects of quantities and kinds of alkali ions in glasses or of presence of As or Ce ions and their ultra-violet absorbing action were discussed.

[Received Sept. 24, 1964]

I. 緒 言

著者らは、ソーダ硼珪酸ガラスおよび96% シリカガラスが紫外線の強い照射によって収縮し、応力を発生する現象を見出し、二、三の観察、調査の結果を報告した¹⁾。この現象は、現在までの知識では理解し難いものであり、その機構の解明には多くの研究が必要だと思われる。解明のための第一歩として、アルカリ酸化物の種類を変え、あるいは紫外線吸収作用の大きい As_2O_3 、 Ce_2O_3 などを添加した硼珪酸ガラスに紫外線を照射し、発生した応力を比較した。

II. 試 料

応力発生現象が見出された最初のガラスがソーダ硼珪酸ガラスであったので、実験はアルカリ硼珪酸ガラスについて行なった(表-1)。すなわち、 B_2O_3 の重量%は一定とし、① Na_2O の含量を変えた $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス、② K_2O の含量を変えた $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス、③、①の系列の各ガラスに、0.2% に相当する Li_2O を加えたもの、④ Na_2O を一定にした $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ ガラスに As_2O_3 を添加した系列、⑤ Na_2O を一定とした $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ ガラスに Ce_2O_3 を添

加した系列である。さらに⑥番目として、系列①と同じものを硼酸のかわりに硼酸アンモニウムを原料を使って溶かしたガラスを付け加えた。最後の系列は熔解時の雰囲気還元性にする目的であった。これらを表-1に示す。

不透明石英ガラス坩堝（東芝電興製）を使い、ガス炉でこれらのガラスを熔解した。ガスには酸素を添加した。系列⑥のガラスの場合には坩堝にふたをしたが、他の場合には坩堝を開放しておいた。

Table 1 Oxide composition (batch composition) of test glasses

Glasses No.	Major components (mol%)				Minor ingredients added (wt.%)		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	As ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
1	72.0	15.5	12.5				
2	78.0	15.5	6.5				
3	80.5	15.5	4.0				
4	72.0	15.5		12.5			
5	78.0	15.5		6.5			
6	80.5	15.5		4.0			
7	72.0	15.5	12.5		+0.2		
8	78.0	15.5	6.5		+0.2		
9	80.5	15.5	4.0		+0.2		
10	78.0	15.5	6.5			+0.05	
11	78.0	15.5	6.5			+0.2	
12	78.0	15.5	6.5				+0.3
13	78.0	15.5	6.5				+0.6
14	78.0	15.5	6.5				+0.8
15*	72.0	15.5	12.5				
16*	78.0	15.5	6.5				
17*	80.5	15.5	4.0				

* : melted in reducing condition

SiO₂ 原料は微粉碎し塩酸で洗った水晶粉で、Fe₂O₃ 5 ppm, Al₂O₃ 50 ppm を不純物として含んでいた。B₂O₃ 原料は①~⑤系列では硼酸、⑥系列では硼酸アンモニウムを使った。Na₂O, K₂O の原料は炭酸塩、As₂O₃ 原料は亜砒酸、Ce₂O₃ 原料は酸化セリウムであった。薬品はすべて試薬級を使った。熔解したガラスを鉄板上で板形にして十分徐冷し、いずれも 20×15×10 mm³ および 20×15×0.35 mm³ の大きさにし、特に必要な面は光学研磨して試料とした。このうち、前者は照射で発生した応力の観察に、後者は照射による密度変化の測定に用いた。これらはそれぞれ2枚ずつ作り、1枚は照射実験に使い、他は標準または参考として照射せずに保存した。

二、三のガラスでは、坩堝から流し出して自由表面を持つ板を作り、照射前後におけるこの表面の状態の差を電子顕微鏡で調べた。

電子顕微鏡観察はプラスチック二段レプリカ法により得た検鏡試料について行なった。

洗浄乾燥した試料ガラス表面にメチルメタアクリレート塗布重合させて後、これをはがして第1段レプリカとする。これに白金パラジウム合金でシャドーイングを約11°の角度で行ない、その上に直角にカーボンブラックをブラドレーの方法で蒸着する。その後、ベンゼンクロロ

ホルム溶液で第1段レプリカを熔解し得られた膜をメッシュに固定して検鏡試料とした。これらの試料を20000倍の倍率で観察した。

III. 実験の方法および結果

III.1 照射条件

紫外線源は東芝製石英ガラス水銀灯 H-400 P を使った。これは全長 15 cm, 外径 19 mm, 入力 400 W であった。水銀灯表面と試料表面との距離は 10 mm とした。照射中の試料表面の温度は約 200°C になった。水銀灯の比エネルギー分布を図-1に示す。以後、特に記さない場合の照射時間は 500 時間である。

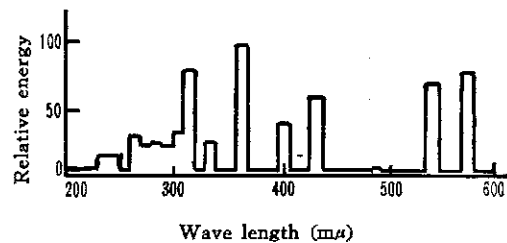


Fig. 1. Spectral energy distribution of H-400 P Mercury lamp used as source of ultra-violet ray (Toshiba catalogue)

III.2 照射された表面の応力

20×15×10 mm³ の形の試料の、20×15 mm² の面を照射した後、15 mm の稜に平行な偏光を通過させ、水晶楔を使った光弾性装置で、照射面附近で照射面に平行な方向に働らく応力を測った。応力はすべて張力であった。観察例を図-2に掲げた。

表面に平行な方向の張力と、応力層の厚さとを表-2に

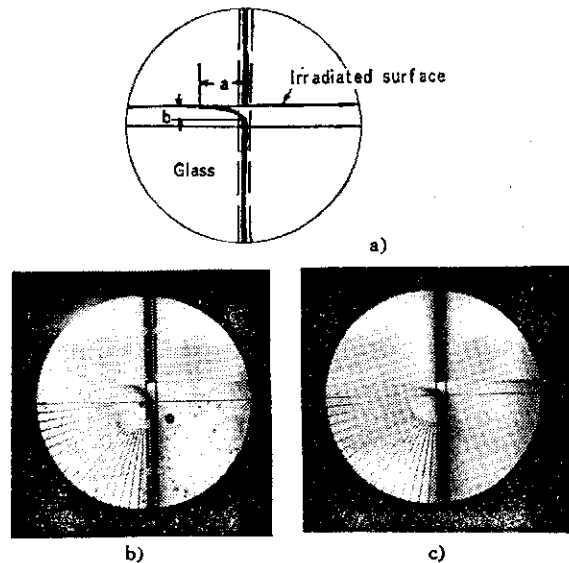


Fig. 2. Photo-elastic observation with quartz wedge on tension at irradiated surfaces.

- a) Schematic representation
- a : deflection of interference fringe caused by tension at surface
- b : thickness of stressed layer.
- b) No. 3 glass. c) No. 11 glass.

Table 2. Tension at surfaces and thickness of stressed layers of test glasses caused by ultra-violet irradiation (cf. Fig. 2).

Glass No.	Tension kg/cm ²	Thickness mm
1	15.0	0.5
2	26.5	0.6
3	31.2	0.5
4	20.0	0.5
5	27.5	0.6
6	29.5	0.6
7	14.0	0.5
8	19.5	0.7
9	20.5	1.0
10	32.5	0.3
11	53.0	0.2
12	22.8	0.4
13	35.0	0.3
14	44.2	0.3
15	23.8	0.5
16	23.3	0.6
17	23.8	1.0

示す。応力算出のために必要な光弾性係数はかりに 3.5 (mμ/cm)/(kg/cm²) と置いた。ガラスの組成と応力との関係を整理すると、図-3,4 のようになる。

III.3 照射による密度変化

20×10×0.35 mm³ の形の試料の、20×10 mm² の面を照射し、照射しないでおいた他の1枚の試料を標準として、浮遊法で照射による密度増加を求めた。その結果とガラス組成

との関係を図示すると、図-5,6 のようであった。

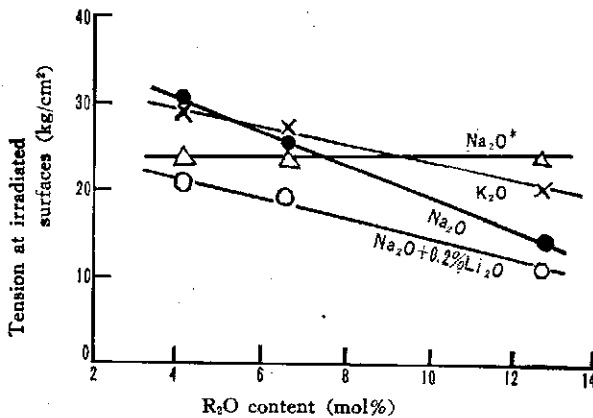


Fig. 3. Effect of alkali oxide (R₂O) content in glasses on tension at surfaces caused by ultra-violet irradiation. *: melted in reducing condition.

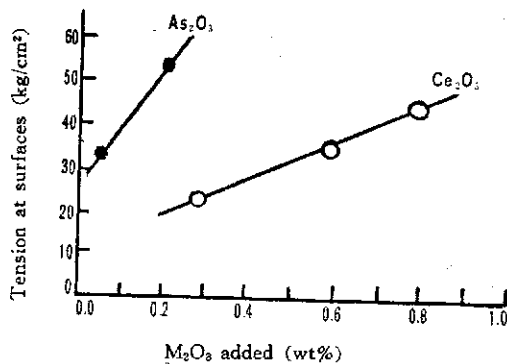


Fig. 4. Effect of As₂O₃ or Ce₂O₃ added in glasses on tension at surfaces caused by ultra-violet irradiation.

III.4 熱処理による応力緩和

紫外線照射によってガラス表面に生じた張力の、加熱による緩和を調べた結果を 図-7 に示す。No. 3, No. 11 の 2 種のガラスについて、常温→200°C→常温→500°C

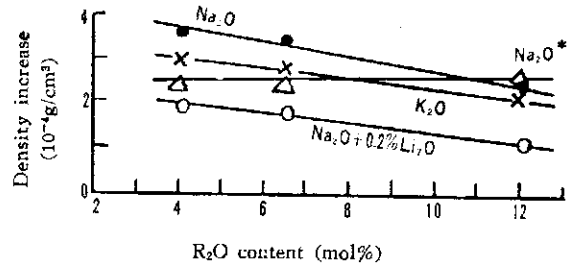


Fig. 5. Effect of alkali oxide (R₂O) content in glasses on density increase caused by ultra-violet irradiation. Size of irradiated samples : 20×10×0.35 mm³ *: melted in reducing condition.

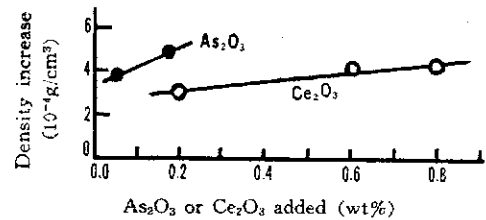


Fig. 6. Effect of As₂O₃ or Ce₂O₃ added in glasses on density increase caused by ultra-violet irradiation. Size of irradiated samples : 20×10×0.35 mm³.

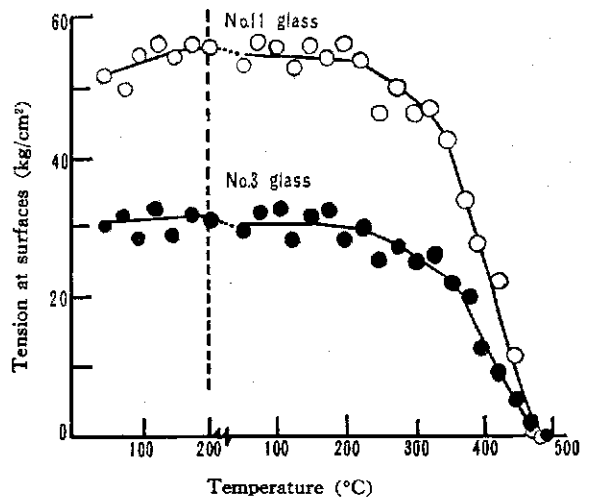


Fig. 7. Change of tension at surfaces of No. 3 and No. 11 glasses during heating-cooling cycles room temp.→200°C→room temp.→500°C.

C というスケジュールで、光弾性的レターデションを測っている。加熱されて応力が消えた後は、冷却しても応力の再発生は見られなかった。

III.5 表面の電子顕微鏡観察

熔融したガラスを鉄平板上に流して作った板状試料の自由表面を照射し、照射前後の状態を電子顕微鏡で観察した例が 図-8 である。照射された表面を X 線ディフラクトメータで調べた結果では、何ら回折線は認められなかった。

IV. 実験結果の検討

IV.1 アルカリ含有量と発生する応力との関係

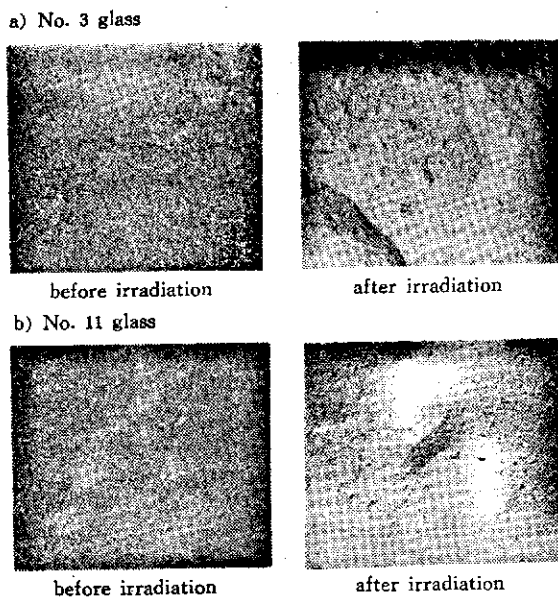


Fig. 8. Electron-micrograph of free surfaces of test glasses before and after irradiation.

容易に想像されるように、薄い表面層内の応力の精密測定は難しいので、前記の測定結果にも多少の誤差があると考へて議論するべきであろう。

図-3によれば、還元性で熔解された Na_2O の系列を除き、他の Na_2O , K_2O , $\text{Na}_2\text{O}+0.2\%\text{Li}_2\text{O}$ の各系列とも、アルカリ含有量の増加に従い、応力が小さくなっている。還元性で熔解されたものは、 Na_2O の量によらずほぼ一定の応力を示した。0.2%の Li_2O を加えたものは、加えないものに比べて応力が少ない。

IV.2 Ce_2O_3 , As_2O_3 の影響

図-4によると、多少の測定点のばらつきを無視すれば、 Ce_2O_3 , As_2O_3 は応力を増加させると言えよう。また表-2によれば、これら酸化物は応力が発生する層の厚さを小さくすることがわかる。その結果として、表面の応力は局限され、かつ著しくなる。

IV.3 密度変化と組成との関係

図-5,6に示された密度変化は、精定精度 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ に比べてそれ程大きくないから、定量的な結論はできない。また、試料の表面だけが恐らく密度増加を起していることを考慮する必要がある。しかし、図-5,6は、一応図-3,4と対応がつくと見られる。 Ce_2O_3 , As_2O_3 含有ガラスでは応力層が薄くなっているためか、発生する応力は大きいにもかかわらず、密度増加量は Ce_2O_3 , As_2O_3 の含有量に関係なく、測定精度の範囲内で一定である。

IV.4 熱処理による応力緩和

照射により発生した応力は、 250°C 程度の転移点に比べればかなり低い温度から緩和を始めると見られる(図-7)。これは、前報で実用のソーダ珪酸ガラスについて観察されたことと一致する。応力は 480°C 附近で完全に消えた。その後の冷却中に再発生がないことも、前報と同様であった。

IV.5 電子顕微鏡観察

ガラスの電子顕微鏡観察には、試料の履歴、レプリカ作製法の適否、サンプリングの適否などいろいろの問題があるので、III.5の観察結果が常に正しいかどうか確認するのは難しい。もしこの結果が正しいとすれば、照射によって表面は分相した珪酸ガラスのそれ³⁾に似てくると言える。 Li_2O を含むガラスは、成形された時にすでに分相していることがしばしば認められている³⁾から、照射による表面状態の変化がわかりにくいようである。

紫外線によってガラス表面に白色物質の薄層ができるという報告もあり⁴⁾、これは上記の現象と関係があるのかも知れない。ガラス表面では構成イオンの変位が比較的自由であろうから、紫外線光量子のエネルギーを得て、多少は実質的な構造変化をされると考えられる。

なお、上記の現象の真実性にはまだ疑問があるが、実用された高圧水銀灯の外管内表面からも、同様な電子顕微鏡写真がしばしば得られたことを附記する。

V 応力発生機構についての推測

紫外線照射によって応力が発生すること、この応力は表面層の密度増加が原因であること、応力は加熱されると比較的低い温度から緩和を始め、消滅した後は冷却しても再発生しないことなどは、前報の結論と同じである。本報の実験からは、アルカリ珪酸ガラスについて、還元性の原料を使って熔解した系列を除き、アルカリ酸化物含量が多い程応力が小さいこと、少量の Li_2O の添加により応力がかなり小さくなること、 Ce_2O_3 , As_2O_3 は応力層の深さを小さくするが、応力を著しく大きくすることなどがわかった。これらの事実によっても、前報での議論以上に立入るのは難しいが、二、三の推測を試みたい。

現在のところ、紫外線照射による応力がどのような種類のガラスに発生するか調査が終っていないので、決定的な結論を導くには時期が早い。ここでは、一応、珪酸ガラスに発生したという事実を前提として述べる。

珪酸ガラスでは、 SiO_4 四面体と BO_3 三角形が、それらの角頂であるO原子を共有して不規則な網目構造を作っていると考えられる^{5),6)}。アルカリ酸化物が添加されていれば、 BO_3 三角形の一部は BO_4 四面体に変るであろうが、とにかく BO_3 三角形の参加した網目構造は空隙が多いものと思われ、照射によって緊密化する余地がある。アルカリ酸化物の導入につれて、 BO_3 三角形は BO_4 四面体となって、平面的連結から空間的な連結へ移り、またアルカリイオンは網目中の空隙に入っていく、ガラスの構造が密充填に近づく⁷⁾。従って、照射による緊密化の程度が小さく、応力も弱い(図-3)であろう。ただし、還元熔融されたものにおいて、応力がア

ルカリ酸化物の量によらないということについての、適切な説明は難かしいようである。

Li_2O がガラスに添加された場合、 Li^+ は網目構造の間の空隙を充填し、かつその強いイオン電場で網目を引きしめると考えられている⁷⁾。従って Li_2O によってガラスが緊密化しているの、照射による緊密化は起こり難く、図-3 に見るように応力が小さいのであろう。

Ce_2O_3 , As_2O_3 等がガラスに添加されると、紫外線の吸収を強くすることが古くから知られている。現在のところ、応力発生の機構がわからないので、最終的な結論は出せないが、Ce, As 等のイオンが紫外線を吸収し、自身が応力発生に関与するか、または得たエネルギーを周囲に伝えるかして、応力を効率よく発生させるということは十分ありうる。従って、これらを含んだガラスでは表面の応力は強くなる。しかし一方、紫外線は表面で吸収されてしまうから、応力が発生する層は薄くなる。このように、図-4、表-2 の結果は一応理解される。

VI 実用との関連性

照射による応力が、 Li_2O の添加で減少し、 As_2O_3 などの添加で増大することが、以上の実験からわかった。これは、我々の経験とも一致していた。たとえばコーニング社のピアレックスガラスは、国内で生産される同種のガラスに比べ、 As_2O_3 など清澄剤の含有量が少ない。また Li_2O を含む低膨脹珪酸ガラスは、現在国内で市販されている。これらを用いて作った水銀灯では、使用中に発生する応力が小さいか、または応力によるクラック発生が起き難いことが、実際に確かめられている。

VII 総括

アルカリの含有量を変えた $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスと、これらに As_2O_3 または Ce_2O_3 を加えた試験ガラスを、できるだけ純粋な原料と石英ガラス坩堝を使って溶解した。板状に成形した試料に水銀灯からの紫外線を一定条件で照射し、表面に生じた張力の強さと、張力を生じている層の厚さを測った。また薄い板を照射した時の密度変化を測った。二、三の試料では照射前後における

表面状態の変化を観察した。その結果

- (1) 通常、 Na_2O , K_2O 含有量が多い程、張力は小さくなる、
- (2) ただし還元性で熔融されたものは、 Na_2O 含量にかかわらず、張力の値はほぼ一定である、
- (3) Li_2O を 0.2wt% 添加された Na_2O 含有ガラスの張力は、 Li_2O を含まないものより小さい、
- (4) Ce_2O_3 , As_2O_3 を添加されたガラスは、張力を発生する層が薄くなるが、張力の値はかなり増大する、
- (5) これらの張力は、表面層が収縮したために発生したものである、
- (6) これらの張力は加熱すれば 250°C 附近から緩和を始め、 480°C で消滅し、その後冷却しても発生しない、
- (7) 電子顕微鏡観察によると、照射によってガラス表面の不均質構造の大きさが増している例があった

などのことがわかった。応力は珪酸ガラスを形成する網目構造が収縮するのが原因であるとして、網目の収縮に及ぼすアルカリイオンの量や種類、As, Ce 等の紫外線を吸収するイオンの存在などの影響について推論した。

文 献

- 1) 岸井 貫, 大森隆雄, 大岡一夫, 窯協, 62 [11] 193-96 (1964).
- 2) K. Kühne, W. Skatulla, *Silikattech.*, 10, 105 (1959); W. Skatulla, W. Vogel, *Silikattech.*, 9, 51 (1958); M. Watanabe, H. Noake, T. Aibu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 593 (1959).
- 3) R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 670 (1960).
- 4) 中川靖夫, 国友義久, 応物, 32, 63 (1963).
- 5) B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24, 256 (1941); J. Bischoe, B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 287 (1938).
- 6) 安部俊夫, 窯協, 59, 474 (1951); *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 284 (1952).
- 7) 安部俊夫, 窯協, 67, 99 C (1959).

(9/24/64 受付)