

各種商用ガラスの紫外線照射による応力発生

紫外線照射によるガラス中の応力発生 第3報

大岡 一夫・岸 井 貴

(東京芝浦電気株式会社)

Stress Build-up in Various Commercial Glasses by Ultra-Violet Irradiation

Stress in Glass Caused by Ultra-Violet Irradiation Part 3

By

Kazuo OOKA and Toru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki Japan)

Stress build-up in a borosilicate and a 96% silica glass by ultra-violet irradiation was reported by the authors (*J. Ceram. Assoc. Japan*, 72 [11-1] 193-97 (1964)). As a preliminary study to throw light upon the mechanism of stress build-up, effect of ultra-violet irradiation on various commercial glasses was examined. After irradiation by 400 W mercury discharge lamp for 500 and 1000 hours, glass test pieces were checked up photo-elastically, and if existed, stress at surfaces and depth of stressed layers were measured. Stress release by heat treatment was also investigated. Results were as follows:

1. Stress build-up was observed only in borosilicate glasses. 2. In borosilicate glasses containing PbO or ZnO, stress was very small or unrecognized. 3. Stress increased with irradiation time. 4. When heated, stress began to release at about 250°C, faded away perfectly at 470°C and did not reappear on cooling. 5. In glasses containing no boron, stress did not come out by irradiation.

From the results described above, stress build-up seemed to originate from special behaviour of boron atom (change of coordination number and of compactness of network structure of glass) under the action of ultra-violet ray. Obstruction effects of PbO or ZnO is a problem to be studied further.

[Received Dec. 28, 1964]

● I. 結 言

紫外線の照射によって、テレックスガラス(ソーダ珪酸ガラス)、96% シリカガラスの表面に応力が発生することを報告した¹⁾。この機構の解明のためには、各種の組成のガラスについて系統的に研究する必要がある、さらにその前提として、どのような組成のガラスに応力が発生するかを知らなければならない。本報では、このような目的で可能な限り広い範囲の組成を持つ実用ガラスを多種類選び、紫外線を照射して応力発生の有無を調べた結果を述べる。

II. 実験方法

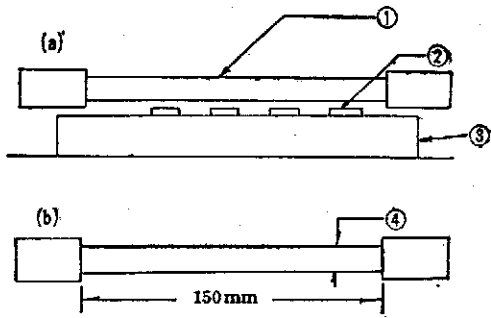
実験に用いたガラスの組成を表-1に示す。

各ガラスの泡、筋などの欠点が出るだけ少ない部分から 20×5×5 mm³ の板を切出し、各面を光学研磨して試料とした。この試料の 20×5 mm² の面に第2報²⁾で述べたと同様な方法で紫外線照射を行った。紫外線照射装置と、紫外線源の H-400 P 水銀灯の概略寸法を図-1 a, b に、比エネルギー分布を図-2 に示した。

照射時間 500, 1000 の各時間で、表面の応力を東芝精密歪計により測定した。応力は常に張力であった。ま

Table I. Chemical composition of commercial glasses.

Glass No.	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	PbO	BaO	CaO	MgO	ZnO	Ce ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
1 Silica glass (transparent)	100													
2 Pyrex type borosilicate glass	80.6	12.3	2.5	4.5										0.1
3 Pyrex type borosilicate glass containing Li ₂ O	80.6	12.5	2.4	3.9	0.5									0.1
4 Electrical Pyrex type borosilicate glass	78.3	14.8	1.5	5.3										0.15
5 Lead borosilicate glass for tungsten sealing	71.2	16.1	2.0	4.5			6.0							0.2
6 Barium borosilicate glass for Kovar sealing	65.4	18.0	7.5	1.9	3.0	1.0		3.0						0.2
7 Kovar sealing glass	63.0	19.4	7.0	1.5	4.0	0.8		3.0						0.15
8 U.V. transmitting borosilicate glass	72.4	15.5	2.2	7.6							2.3			
9 U.V. absorbing borosilicate glass	68.5	15.5	2.3	3.4	0.2	10.0						0.5		
10 30% lead glass for dumet sealing	56.5		1.4	4.5	7.6		29.5							0.3
11 Barium glass for kinescope bulbs	67.5		4.5	7.0	6.8	0.5		13.0						0.2
12 Soda lime glass for lamps and tubes	67.6		2.0	18.4					7.3	4.2				0.3
13 Commercial plate glass	72.0		2.0	13.5					8.0	4.0				0.2



① 400 W mercury lamp ② Samples ③ Sample holder
④ 17 mm silica glass tube
Fig. 1. a) Set for ultra-violet irradiation test.
b) Size of 400 W mercury discharge lamp used as source of ultra-violet ray.

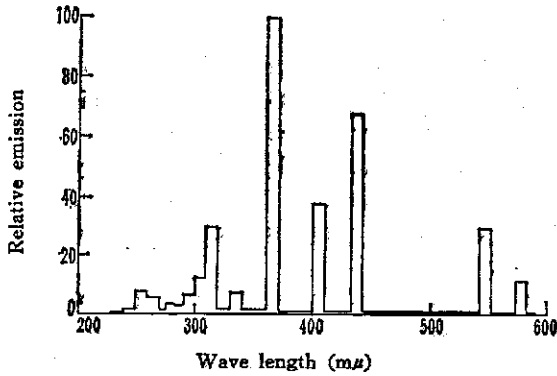


Fig. 2. Spectral energy distribution of 400 W mercury discharge lamp for irradiation test.

た、1000 時間照射後張力の発生した試料について、その張力層の厚さを測定した。

さらに、張力の発生した試料について、室温→500°C の熱処理を行い、温度による張力の変化を調べた。

III. 実験・結果

紫外線を 500 および 1000 時間照射後、発生した張力の値と、張力層の厚さを表-2 に示す。また 1000 時間照射後の代表的なガラスの光弾性像を図-3 に示す。図-4 に発生した張力の熱処理による緩和の結果を示す。

Table 2. Stress at surfaces and thickness of stressed layers measured after 500 and 1000 hours irradiation.

Glass No.	Tension at surface (kg/mm ²)		Thickness (mm)
	(500 hr)	(1000 hr)	
1	*	*	—
2	36	69	0.15
3	25	42	0.15
4	25	53	0.20
5	*	*	—
6	47	74	0.15
7	47	72	0.15
8	*	10**	1.2
9	*	*	—
10	*	*	—
11	*	*	—
12	*	*	—
13	*	*	—

*: Not recognized

** : kg/cm² after 2000 hours irradiation

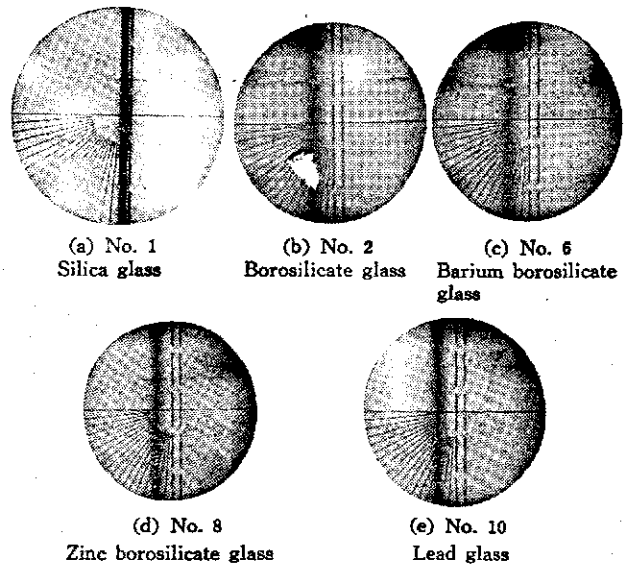


Fig. 3. Photo-elastic observation with quartz wedge on glasses after 1000 hours irradiation by ultra-violet ray.

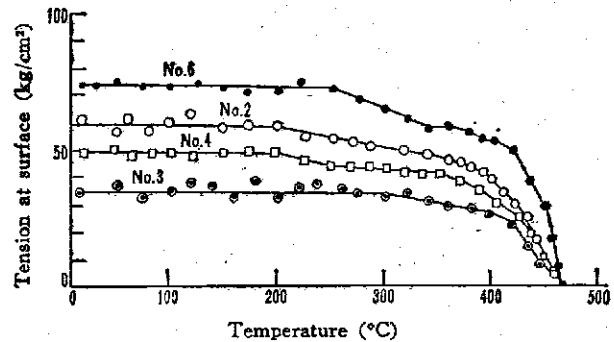


Fig. 4. Release of tension at irradiated surfaces by heating Time of irradiation : 1000 hr, Heating-up rate : 7°~10°C/min.

IV. 考察と結論

実験結果から、次のような傾向が読み取られる。

1. 紫外線照射によって応力を発生するのは、硼珪酸ガラスだけである (No. 2,3,4,6,7)。
2. 硼珪酸ガラスであっても、PbO を含むもの (No. 5,9) と ZnO を含むもの (No. 8) は、応力が発生しないか、または発生しても小さい。
3. 発生する応力は、照射時間とともに増す。
4. 加熱した場合、応力は 250°C 付近から緩和を始め、470°C で消失し、それ以後は冷却しても再発生しない。
5. 紫外線をよく透過するガラスでは、応力層が厚くなる (No. 8)。このことは、前報でも、96% シリカガラスについて認められた。
6. 石英ガラス、鉛ガラス、バリウムガラス、ソーダ石灰苦土ガラスには応力が発生しない。

以上のことから、応力発生の原因は硼酸を含むガラスの特殊性にあるとの仮定が立てられよう。

しかしながら、この特殊性が具体的にはどのようなものであるかを確言するのは、現在では難しい。硼酸を含むガラスでは、網目構造に入っている BO₃ 三角形が、

他のガラス形成酸化物の多面体 (SiO_4 四面体, PO_4 四面体, ...) に比べて, 他の多面体と結合する頂点が少なく, 網目構造に空隙が多いので, 三角形や多面体の折りたたみ方の変化で収縮する余地が大きいと言える。また B 原子の周囲に配位する O 原子の数が 3 から 4 に変わって, 構造が緊密化し収縮することも考えられよう。

B_2O_3 ガラス, アルカリ硼酸塩ガラスに超高压を加えて収縮させた実験では, B 原子の配位数が変化する率はかなり小さいか, または変化が認められないと結論された例が多い^{3),4)}。紫外線照射の場合にも同様なのか, あるいは逆に, 紫外線の高い光量子エネルギーのために配位数変化が容易に起きるのかは, 一つの問題である。核

磁気共鳴法を用いて, 何らかの結論が得られるであろう。

PbO , ZnO が応力発生を妨げているらしいことは注意すべきであろう。 BaO にはこの作用がない。 Pb^{2+} , Zn^{2+} などがガラス中でどのような挙動をしているかは, 今後の研究課題としたい。

文 献

- 1) 岸井, 大森, 大岡, 窯協, 72, [11-1] 193-97 (1964).
- 2) 大岡, 岸井, 窯協, 73, [4] 82-86 (1964).
- 3) J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [10] 461, 470 (1963).
- 4) W. Poch, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 41 [2] 68 (1964).

(12/28/64 受付)