

紫外線照射による石英ガラスの応力発生

岸 井 貫

(東京芝浦電気(株) 総合研究所)
(1977年10月5日受付)

Stress Build-up in Quartz Glass Caused by Ultra-violet Irradiation

Tōru KISHII

(R & D Center, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki-shi, 210)
[Received October 5, 1977]

1. 実験結果

紫外線源として使用された水銀灯の保護外管の内表面にクラックが発生した(図1)。薄片を作って光弾性で観察すると、内面付近の厚さ約0.17mmの層に張力があり(図2)、その強さは約8 kg/mm²であった。この応力は、紫外線によって石英ガラスが収縮したことが原因で発生したと考えられた。

水銀灯は発光管、外管とも石英ガラスで作られ、両者の間は真空中に排気されていた。

加熱すると図3のような経過で応力が緩和した。ひずみ点(1070°C)よりかなり低い温度で緩和が始まり、また応力が近似的に0にまで減少した。

2. 考 察

2.1 損傷を起こすための光子エネルギーのしきい値

石英、石英ガラスとも、紫外線透過の限界は9 eV(波長約1300 nm)である¹⁾。発光管から放射された紫外線は、これより長波長のものに限られていたはずである。

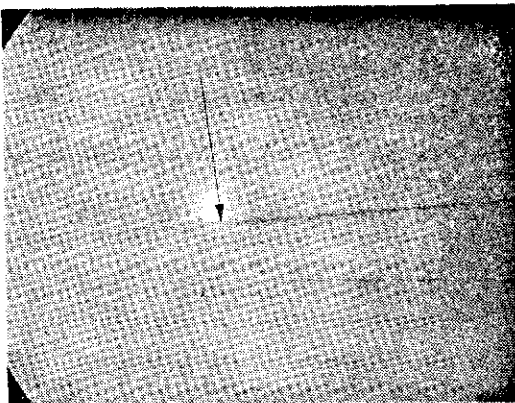


Fig. 1. Crack (arrow) on inner surface of a quartz glass tube caused by tensile stress.

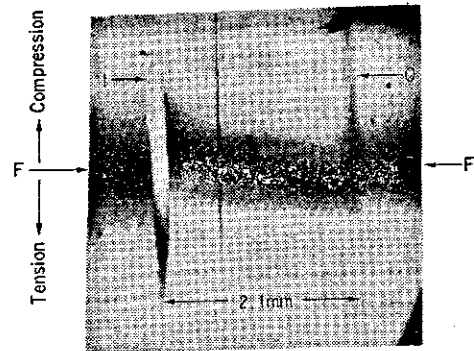


Fig. 2. Photo-elastic surface stress observation using Babinet compensator on thin cross section (thickness=1.6 mm) of a quartz glass tube
I: inner surface, O: outer surface, F: interference fringe formed by Babinet compensator.
Deviation of the fringe in the cross section indicates the existence of stress.

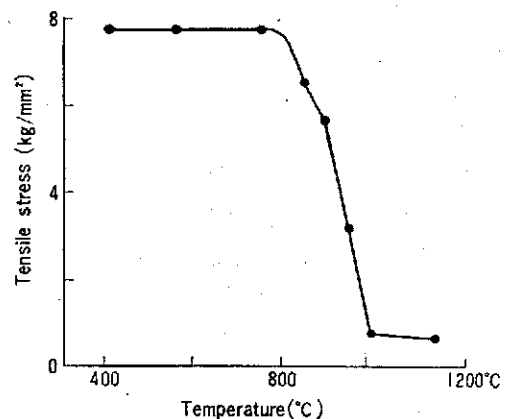


Fig. 3. Stress release by successive heating for 30 min at temperatures indicated.

一般に、固体が放射線で損傷する場合のエネルギーのしきい値は 25 eV くらいとされている。Primak は、石英では 25 eV だが、石英ガラスではこれよりかなり低いだろうと推測している²⁾。したがって、著者が見出した損傷が 9 eV 以下の光子で起きたとすれば、9~25 eV の範囲でも損傷を起こす可能性が大きい。

2.2 体積収縮の量

応力の強さから収縮量 $\Delta V/V$ (V : 体積) を略算すると 10^{-3} くらいである。Primak らが γ 線照射で得た値よりは 1 桁くらい大きく、粒子線によって観察した値と同程度である³⁾。また Keshishyan らが (γ 線+中性子線) で観察した値⁴⁾よりは 1 桁以上小さい。

2.3 照射量と応力との関係

図 2 によると、応力は表面付近の層内ではほぼ一定か、あるいは深さとともにわずかに増大するだけであり、0.17 mm より深い所では急に応力が減っている。これらのことから、表面層内で収縮量が照射量又は照射線束の関数としての飽和値に達していること、照射線束が最も大きい表面ではかえって収縮量が減っているかも知れないことが推定される。これらの性質はイオン化放射線の場合にも見出された例がある⁵⁾。更に、収縮量は照射量又は、照射線束が 0 から増大するとともに増すが、その増え方は照射量又は線束のかなり高い次数のべき関数と見なせることも推測される。

2.4 熱的緩和

応力が熱的に緩和する温度が、徐冷点よりかなり低いということは、ホウケイ酸ガラスの場合と同じである。

Primak らがイオン化放射線によって石英ガラスに発生させた応力は 600~700°C の範囲で消えた⁶⁾。著者の場合はもっと高温で消えた。したがって、応力の緩和には活性化エネルギーの違ういくつかの機構があり、著者の試料では活性化エネルギーの高い機構が優勢であったと言える。また、著者の試料では紫外線束が強かったため、緩和の活性化エネルギーが低い収縮機構が一旦起きたとしても、すぐに励起されて逆行、緩和する確率が高かったとの解釈もできる。

2.5 構造変化に要するエネルギーとの比較

石英ガラスの吸収端付近に相当するエネルギーは、ガラス内に何らかの変化を起こさせるためのエネルギーに近いと言える。この付近での吸収曲線の形から、励起子が発生すると推論されている⁷⁾。また Si-O 結合の強さも 9 eV くらいである。したがって紫外線によって石英

ガラスの構造がかく乱され、Si-O 結合が反結合状態へ励起されて伸びたり、更に Si-O 結合が切れたりすることがあろう。

そうだとすれば、紫外線で石英ガラスの構造変化が起きるのは当然だと言える。

2.6 紫外線損傷を起こすガラス

以前の研究で、次のような経験則が知られた⁸⁾：

(a) 紫外線による収縮は B あるいは Ge を含むガラスに起きる。

(b) アルカリ酸化物を含むことも収縮のための必要条件である。しかし含有量が多いと収縮しない。

(c) バイコールガラスは収縮する。これは (a), (b) の規則とは一応矛盾しないと考えられた。

ところで本報の結果は、(a), (b) の規則とは矛盾する。一方、(b) は (γ 線+中性子線) による損傷の場合にも成立する⁹⁾。そこで、今まで石英ガラスの紫外線損傷が見出されなかったのは、エネルギーしきい値が高く、空気中での実験では短波長紫外線が吸収されてしまうからだと解釈すると、次のような規則を立てることができる。

(A) 紫外線による収縮は、空孔の多い網目構造を持つガラス(修飾イオン含量が少ないか 0 のもの)に起きる。

(B) アルカリイオンは励起されやすい非架橋酸素を作り、エネルギーしきい値を下げる。しかしアルカリイオンが多いと空孔をふさぎ収縮を妨げる。

(C) B, Ge のように酸素配位数を変えやすい網目構成イオンがあると、収縮のエネルギーしきい値が下がる。例えばホウケイ酸ガラスの場合には 5.7 eV に下がっていた⁷⁾。

文 献

- 1) H.R. Philip, *Solid State Communications*, **4**, 73 (1966).
- 2) W. Primak, *Phys. Rev.*, **B6**, 4846 (1972).
- 3) W. Primak, *Surface Sci.*, **16**, 398 (1969).
- 4) T.N. Keshishyan, S.E. Piteriskikh and E.A. Fainberg, *Inorg. Mater.*, **10**, 1890 (1974); *Glastech. Ber.*, **49**, R 158 (1976) に抄録されている。
- 5) W. Primak and R. Kampwirth, *J. Appl. Phys.*, **39**, 6010 (1968).
- 6) K. Ōoka and T. Kishii, *J. Non-Crystalline Solids*, **3**, 344 (1970).
- 7) 大岡一夫, 岸井 貫, 窯協, **76**, 305 (1968).