

## 紫外線照射により誘起されたガラスの応力

Buildup of stress in glass caused by ultra-violet irradiation

「ホウ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラスの内の一部のものは、紫外線によって照射された表面層の材質が縮み、引っ張りの力を発生して割れ目をつくり、破損することがある。此の現象を確認・追試し、特徴を明らかにする実験の経過、結果を述べた。」

(Keywords : Glass, ultraviolet ray, stress, failure, atomic structure)

千葉工業大学 岸 井 貫

### 1. ガラスと光

ガラスには光を良く透過させるものがある。この場合には光はガラス中の電子を振動または偏極させるであろうが、光の通過後にはガラスになんの変化も残さない。また光を吸収するガラスもある。この場合には光はガラスに吸収され、ガラスを暖めるが、その熱の消散後には変化を残さない。

普通の光よりも光子のエネルギーが高いX線・ガンマ線は、ガラス中の電子を跳ね飛ばして顕著に着色中心を作り、ガラスを変色させるし、電子の跳ね飛ばしによる電荷の偏在・蓄積と電界の発生、さらに放電に伴うガラスの破壊を起こすことが原子力工業で経験されている。

このようにエネルギーの高い光であれば、ガラス中の化学結合の切断・再結合と原子配列の変化を起こしても不思議ではない。PrimakとEdwardsは原子炉中で照射したガラスの密度変化を報告した<sup>[1]</sup>。

### 2. 紫外線によるガラスの破壊

X線・ガンマ線に比べて光子エネルギーの低い紫外線がガラスに弾性的応力を発生させて、ガラスに割れ目を作り破損させる現象は1964年に大岡・岸井らにより初めて確認・報告された<sup>[2]</sup>。最近になって高出力の紫外線光源や紫外線レーザーの工業的な使用例が増えて、それに伴うガラスの応力の発生と破壊が発見・報告される例が出てきた。

これらが全て同じ機構に基づくとは限らないのであり、それぞれの場合ごとに化学的・原子的な機構が推測されている。

これらの現象はすべて工業技術に伴って起き、発見され報告されたものであり、企業秘密に関係する場合も多い。しかしいくらかの資料が公表され始めた。

今回の稿では紫外線によるホウケイ酸ガラスとホウ酸塩系ガラスの応力発生について研究の概略を述べる。

### 3. 現象の発見と原因論

この現象は、光化学反応のための紫外線光源に使われ

る水銀放電灯の破損に始まった。水銀灯の構造の概略を図1に示す。

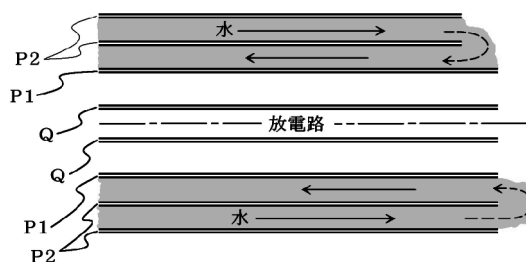


図1 水銀灯の縦断面図

Q：石英ガラス製放電管

P1：パウレックス型ホウケイ酸ガラス製放電灯外管

P2：水冷用ガラス管

石英ガラス製放電管内で紫外線が発生し、放電管のガラスとホウケイ酸ガラス製保護管を透過してから冷却水層と冷却水導管を通過して外部へ出て行く。保護管の内面は真空に接し、外表面は冷却水に接する。保護管の内表面の薄い層に割れ目ができ、そのため保護管全体の機械的強度が低くなり、破損した(図2)。

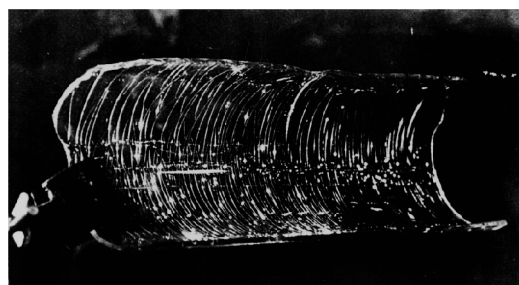


図2 内表面に割れ目を持つ水銀放電灯外管の破片

極端に膨張係数が小さくて熱応力が発生しにくく、軟化点が高く、軟化・急冷に伴う応力も発生しにくいバイコールガラス(コーニングガラス会社製96%シリカガラス。化学組成は重量でSiO<sub>2</sub> 96, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5, Na<sub>2</sub>O 0.5重量%)管を使った放電灯が、破損への対策品として作られたが、それでも破損が防げなかった。

#### 4. 原因に関する討論

バイコールガラスは普通のガラスに較べて酸化ナトリウムの含有量が非常に小さく軟化温度が高いので、ガラス中のナトリウムイオンが電界により移動・偏在して応力を発生させる可能性は除かれた。

また、同じような論法で、ガラス管内表面の軟化・溶融説や、ガラス管壁内の熱勾配-応力説、冷却系の故障による冷却水の停止と放電灯の過熱、などの原因説は成り立たなかった。

内表面の薄層中に、面に平行な方向に働く弾性的な引っ張りの応力があることが光弾性測定で実験的に確認されたので、此の応力が発生して破損の直接の原因になった、と結論された。

応力発生の原因として常識的に考えられるものはすべて上記のように否定されるので、これは未経験の事態であるが、表面層が紫外線の作用で収縮した、と考える他はない、と結論され、それを実験的に改めて確認し、対策をする必要があった。

#### 5. ガラスの密度増加-収縮

破損したホウケイ酸ガラス管の外層を削り落とし、内表面の厚さ0.15mmの層を切り出して、管の薄片（内表面も外層も削り落としていないもの）との密度差を測った（「浮遊法」による。精度 $1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ ）。内表面層のガラスは $10^{-4} \text{g/cm}^3$ を単位として64だけ重かったが、なまし（焼き鈍し）の温度 $550^\circ\text{C}$ に加熱してからゆっくり冷やすという熱処理をした後では4だけ重い密度に減じていた。

バイコールガラスで同じ検討をしたところ、内表面層は28（ $10^{-4} \text{g/cm}^3$ 単位）だけ密度が高かったが、なましにより密度差ゼロにまで減っていた。

此の二つの検討で、保護管の内表面が紫外線の作用で密度増加-体積収縮をしていることが確認できた。

その後の実際の経過では、光化学反応のためにはより長い波長の光の方が有効であることが判明し、水銀灯の設計をそのように変更して、内表面の応力が数分の一になり、破損事故が絶えた。これで工業的には問題が解決したが、現象の解明が残された問題となった。

#### 6. 光弾性観察

これら破損品の断面の応力を光弾性観察するために、ガラス管の軸に垂直に切断し、かつ円周方向にも有限の長さに切り出した裁片から、軸方向の長さを縮めたプレパラートを作り「水晶楔」<sup>[3]</sup>を使って観察した（図3）。

ガラス管の形から半径方向応力はゼロだと予期され、応力は円周方向と軸方向だけにあり、この二つはほぼ等しい値を持つ筈である。

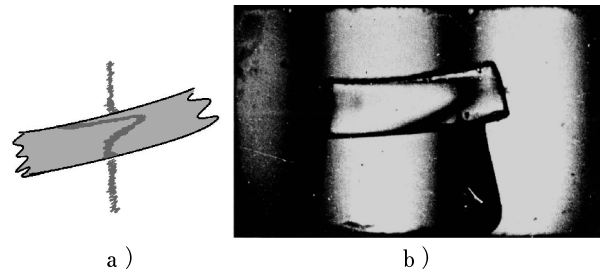


図3 a) ホウケイ酸ガラス管断面の光弾性観察（原報の図のスケッチ）：プレパラートの厚さは1.8mmである。

図3 b) バイコールガラス管断面の光弾性観察：プレパラート厚さは5.0mmである。

プレパラートにしたために軸方向応力は緩和され、円周方向の応力は僅かだけ緩和されたその残りが観察できる（図4 a)）。さらに円周方向の長さを有限にしたため、円周方向応力による曲げモーメントをゼロにするような撓みが起き、円周方向応力は切断前（図4 b)）よりは低く観察される。プレパラートで内表面近くの応力の立ち上がりの部分と内表面での応力との差Xを採用すると（図4 c)）、プレパラートにする前の内表面応力に近いもの似対応するはずと推論した。

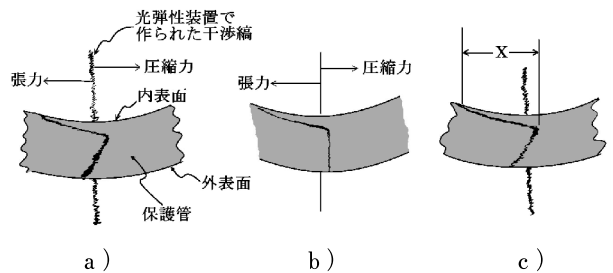


図4 保護管断面の光弾性観察結果の解析法  
a) プレパラートを水晶楔を使った光弾性観察法で見た状況  
b) 破片になる前に全円周形であった場合の応力分布の推定復元  
c) プレパラートを観察したときのXに相当する長さが内表面の応力に対応する。

#### 7. 加熱処理に伴う応力の緩和

ガラスをその転移温度域で加熱すると、熱処理の影響で密度が変化し、徐冷することで安定状態に近い密度に固定される。

紫外線で誘起された密度変化が熱処理により安定化すれば、それに伴ってガラス管内表面層の応力も緩和するはずである。

ホウケイ酸ガラスの熱処理による応力の緩和の過程を図5に示す。

図5 a) では一つの試料を始めは $200^\circ\text{C}$ まで、つぎに $300^\circ\text{C}$ まで、最後に応力が無くなるまで、加熱するという順序で応力の変化を観察した。同図 b) では複数の試料をそれぞれ $270^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $360^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ に定温保持して応力の減少して行くのを観察した。

使用量の多いいわゆる「硬質ガラス」・「ボロシリケートガラス（ホウケイ酸ガラス）」が紫外線によって応力を発生するガラスに属する。

### 10. ガンマ線照射効果との比較

材料試験用原子炉でガンマ線を照射するとガラスは着色する（「着色中心」の形成）。この様なガラスは加熱すると光を発生（「熱発光」）褪色する。これらの効果を紫外線を照射した場合と比較した。

ガンマ線照射によるガラスの密度変化は、測定感度以内であり、検出できなかった。

ガンマ線照射では紫外・可視域の透過率が顕著に低下し、外見上黒褐色になる。紫外線照射では紫外域の透過率が僅かに低下するだけなので、外見上の変化はない。

これらの結果から、ガンマ線照射による着色中心はガラスの応力発生とは無関係であると一応結論した。ただし照射量の問題、応力・密度の測定精度の問題では、将来の再検討を要する点が残る、と感じている。

ガンマ線で着色中心ができたガラスで紫外線照射試験をしたところ、時間—応力曲線はガンマ線照射無しのものとの差がなかった。

### 11. 紫外線質の影響

光源と試料の間に紫外線用短波長遮断ガラスフィルターを挿入して照射試験をした。発生した応力は、波長220nmでの透過率と良い関連があった（図8）ので、主として此の波長又はそれより短波長の光が応力を発生させると推測した。

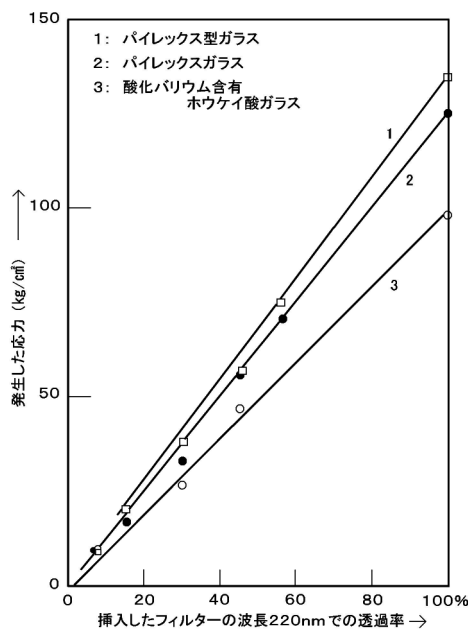


図8 紫外線照射に使用した紫外フィルターの波長220 μmの透過率と発生した応力との関係

### 12. 試作ガラスの応力発生試験（その1）

バイレックス型ホウケイ酸ガラスの組成を基本として次のようなガラスのシリーズを作った。

酸化ナトリウムの代わりに酸化カリウムを入れた組成のガラス：すべて応力を発生した。

1 重量%以下の酸化リチウム、酸化セリウム、酸化砒素をそれぞれ添加したもの：全て応力を発生した。

### 13. 試作ガラスの応力発生試験

（その2：ホウ酸との二成分系ガラス）

$X (R_2O \text{ または } RO \text{ または } R_2O_3) \cdot 3 (100-X) B_2O_3$ 、ただしXはモル%表示として、 $R=Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Cd, La, Bi, Sb, Tl, Si, Zn, Pb$ 。  $12 < X < 70$  とした各種の組成のガラスを試験的に作り、紫外線照射をして応力が発生するかどうかを観察した。

応力が発生したのは  $R=Li$  または  $Na$  または  $K$  で、かつ  $X=12$  または  $30$  の場合だけであった。

### 14. 試作ガラスの応力発生試験

（その3：特殊な元素でできたガラス）

アルカリゲルマン酸塩ガラス、 $PbO$  または  $Bi_2O_3$  を含むゲルマン酸塩ガラス、アルカリアルミナ燐酸塩ガラス、テルライトガラス（ $TeO_2$  を主成分とするガラス）などを作り紫外線照射試験をしたが、応力発生は認められなかった。僅かに「アルカリ・アルミノゲルマン酸ガラス」というべき  $R_2O-Al_2O_3-GeO_2$  ( $R=Na$  または  $K$ ) という組成のガラスの一部（全部ではない）で応力が発生した。

### 15. 試作ガラスの応力発生試験

（その4：微量又は少量成分の効果）

$Na_2O 20, B_2O_3 80$  モル% 組成のガラスに0.1ないし3.0モル%の各種酸化物を添加して紫外線照射試験をした。

アルカリ、アルカリ土類酸化物、 $Al, Ge, Si$  などの酸化物は3モル%添加でも応力が発生する。遷移族酸化物では0.1モル%添加でも応力発生が認められなくなるものがある。

また少量添加で強い応力をだすが、多量添加で応力が認められないものが多かった。この場合は応力が発生しなかったのか、または紫外線の透過が極端に薄い表面層に限られて、顕微鏡で応力発生を確認できなかったのか、判断できない。

### 16. 体積収縮・応力発生の機構

広い組成範囲のガラスを検討したが、その範囲内で応力が発生したのはホウケイ酸ガラス・二成分系アルカリホウ酸塩ガラス・アルミノゲルマン酸塩ガラスだけであ

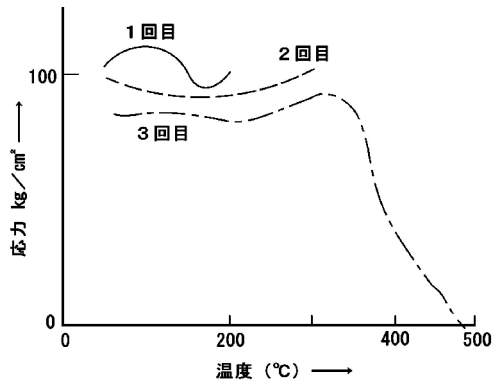


図5 a) パイレックス型ホウケイ酸ガラスの応力の加熱サイクルにともなう変化  
 1回目：200℃まで加熱  
 2回目：300℃まで加熱、  
 3回目：応力の消滅まで加熱

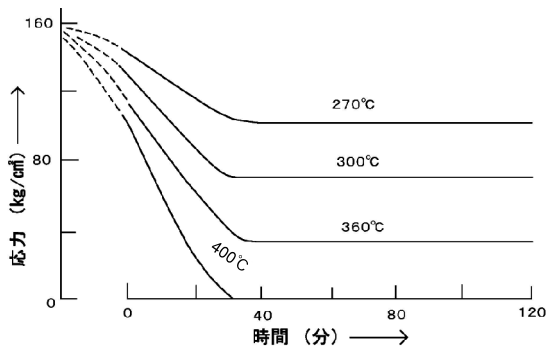


図5 b) パイレックス型ホウケイ酸ガラスの応力の定温保持処理に伴う緩和

図6ではバイコールガラス試料を応力が消えるまで温度を上げて行きながら観察した結果である。

応力の緩和はなましの温度（ホウケイ酸ガラスで550℃バイコールガラスで950℃くらい）より遥かに低い温度で始まる。他方、比較的低い保持温度では緩和が始まると少し経って定常値にとどまる。此の定常値は高い温度ほど小さく、温度を十分高くすると最終的に応力はゼロになる。

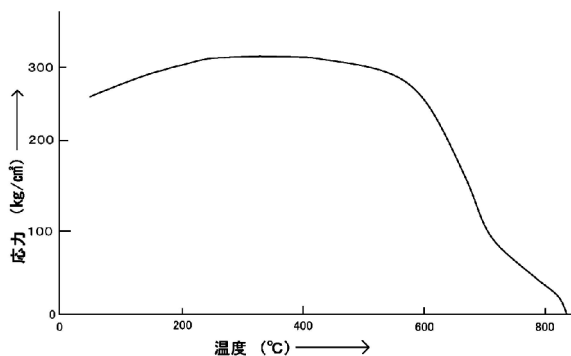


図6 バイコールガラスの応力の加熱による緩和型

このことから、紫外線によるガラスの体積収縮が、紫外線のない状態では熱的に不安定だ、と判断できる。また比較的低い温度では、応力は部分的に緩和するだけだ、と言える。

### 8. 応力発生 の速度論

パイレックス型ホウケイ酸ガラスの場合に、紫外線源からの距離を変えて照射し、時間-応力関係を調べた。

照射距離（照射の強さ）を変えて時間-応力関係を図7に示す。始めに短い誘導期間があり、ついで立ち上がり、その後飽和するという経過をとった（図7）。

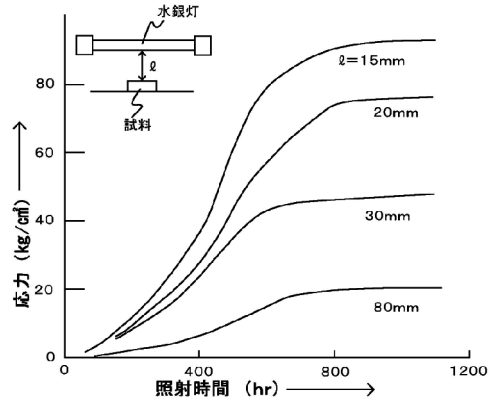


図7 紫外線の照射強度変化にともなう応力の発生過程の変化

最終的な応力の飽和値の大小は照射の強弱と対応した。

この様な挙動は蛍光体の発光の場合に知られていて、そのモデルをこの場合に翻訳すると、照射と共に収縮するサイトができるが、同時に収縮したサイトと結合して収縮を打ち消す逆反応（蛍光体の場合の「失活」）を起こすサイトも生ずる、という機構を仮定して定式化できる。

### 9. 商用ガラスの応力発生試験

各種ガラスで試験片を作り、紫外線光源で照射する試験をした。

応力が発生しなかったものは：

石英ガラス（水晶を熔融して作られたもの。SiO<sub>2</sub>がほぼ100%を占める）、鉛含有ホウケイ酸ガラス、軟質鉛-カリウムガラス、ソーダ石灰ガラス（電気工業用ソーダ石灰ガラスおよび板ガラス）、ブラウン管用軟質バリウム含有ガラス。

応力が発生したものは：

パイレックスガラス（コーニングガラス会社製ホウケイ酸ガラス）、パイレックス型ソーダホウケイ酸ガラス、リシア含有パイレックス類似組成ガラス、酸化バリウム含有（BaO 3重量%）ホウケイ酸ガラス。

またこれらに加えてバイコールガラスにも応力が発生することは前記のように経験的事実である。

これらの結果を見ると、応力発生 の条件としてはホウ素酸化物（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）と酸化ナトリウムを含むことが必要であるが、他方で、更に酸化鉛を含む場合は応力を発生しない、と総括できる。

此の実験によると応力の発生は狭い組成範囲のガラスに限られる。ただし実用的に見ると、化学的・工業的に

った。

ガラスの成分又は主成分として存在するホウ素イオンとゲルマニウムイオンは周囲に配位する酸素の数が、組成（主としてアルカリイオンの量）に依存して二つ（ホウ素イオン $B^{3+}$ は3（図9a）と4（図9b）、 $Ge^{4+}$ は4と6）ありうるということが解っている。

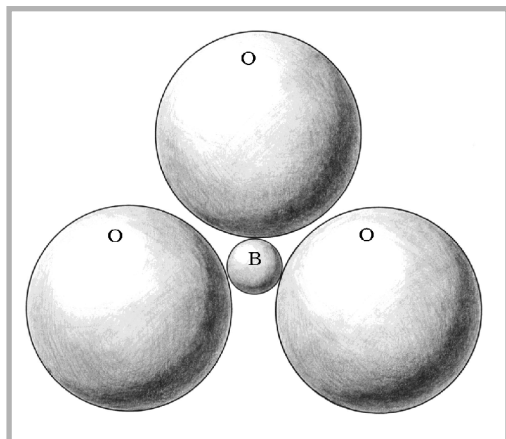


図9 a) ホウ素イオンとその周囲に配位した3個の酸素イオンとからできている $BO_3$ 構造単位

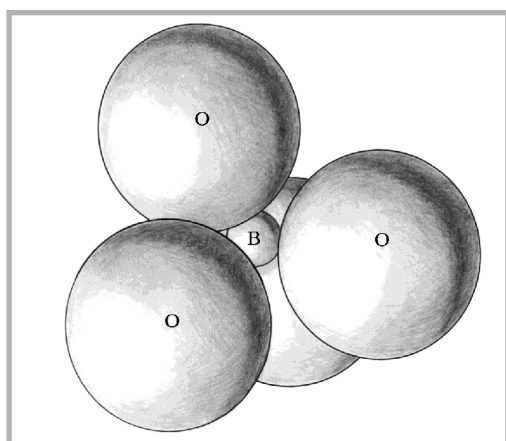


図9 b) ホウ素イオンとその周囲に配位した4個の酸素イオンとからできている $BO_4$ 構造単位

ホウ素の場合はアルカリイオンが共存すると、アルカリイオンの電子がホウ素イオンの空の結合手に引き込まれ、ホウ素の結合手の数が3→4と変化し、酸素イオン4個がホウ素の周囲に密に詰まり、ガラスの密度が高くなる、とされている。

紫外線照射の場合に、ナトリウムイオンの電子が紫外線で追い出され、ホウ素イオンの周辺に留まり、ホウ素イオンの結合手の数を増し、ガラス全体の密度を高めると想定した。

また照射停止に際しては、密度増加が固定・保存される、と考える。併し此の状態は最安定なものではない。

この様な密度変化が紫外線が進入しうる表面の薄層だけに起きると、残りの紫外線が届かない部分は表層の収

縮を弾性的に妨げることで、表層に引っ張りの応力が発生する。

紫外線による密度増加は、組成変化に伴うものに較べれば不安定なので、加熱に伴いなましの温度よりもかなり低い温度で緩和する、として、実験事実を説明できる。

## 17. 結び

紫外線によるガラスの応力発生は特殊な条件下で起きる現象であり、報告の前例が無く解明が難しかった。今になってやり残したと感じる点がある。しかしそれから四十年近くを経て、工業・学術両面の発達で現象が再認識され、研究が再開しているのは大変嬉しいことと感じている。

### 参考文献

- [1] W.Primak,E.Edwards Phys.Rev.128 p2580 (1962)
- [2] 岸井 貫、大岡 一夫、大森 隆雄 窯業協会誌 72 [11-1] p.193 (1964)
- [3] 岸井 貫 応用光学 2 [6] p.16 (2002) → (おわり)



千葉工業大学 附属研究所 教授  
 (自宅) 〒168-0072  
 東京都杉並区高井戸東3-14-11  
 Tel 03-3329-3537 Fax 03-3329-3890  
 E-mail:toruki@js7.so-net.ne.jp

### 略歴：

昭和25年 東京大学理学部物理学科卒  
 東芝・同総合研究所・東芝ガラス（現・旭テクノ）  
 を経て平成3年より現職

### 最近の主な寄稿：

- 1994年 地史・考古・天文学へのガラス解析技術の適用「ニュー・セラミックス（現・マテリアル・インテグレーション）誌」/連載
- 1996年 天文学へのガラス素子・材料の適用 同誌/連載
- 1998年 縄文土器の始めと終わり - 「世界最古のセラミックス」年代研究史から 同誌/連載
- 1999年 「ガラス」の語彙・古語と語源 同誌/連載
- 2000年11月号 最近の炭素14年代測定法の適用 同誌
- 2001年10月号 テクタイトとラテライト-アンコール・ワット遺跡 同誌
- 2002年 「玉碗記」-その後と今 同誌/連載