

綜 説

理 化 学 用 ガ ラ ス

岸 井 貫

(昭和40年6月14日受理)

Glasses for Scientific Uses

Toru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

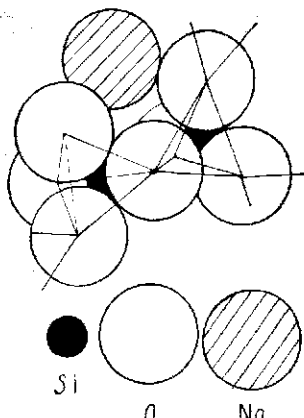
1. ガラスの組成と構造

広い意味のガラスとは、高温の融液が急冷されて、結晶化する余裕なしに固化してできた非晶質（無定形）固体を指す。ガラスになりうる物質はかなり多く、セレン、硫黄、グリセリン、アルコール、有機高分子などもよく知られている例である。通常の理化学用ガラスはほとんどが酸化物から成るもので、しかも SiO_2 を主成分とする珪酸塩ガラス、 SiO_2 と B_2O_3 とを主成分とする硼珪酸ガラスに限られるといてよい。これらに添加される副成分は、アルカリ (Na, K, Li)、アルカリ土類 (Mg, Ca, Ba), Pb, Zn, Al などの酸化物が主なものである。着色成分には Fe, Mn, Co, Ni など遷移元素の酸化物、Au, Ag, Cu, CdS, Se などのコロイドがあり、熔融を助けるための微量成分には F, Cl, SO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 などが使われる。新種光学ガラスには La, Zr, Cd, Th, Ce がかなり多く使われる。磁性、レーザー作用などを目的として、稀土類酸化物を含むものも研究され始めた。

ガラスの構造は鉱物からの類推や X 線の知見から次のように推定されている^{1,2)}。Si や B の原子は周囲に O 原子を引き寄せて、酸素多面体 (SiO_4 四面体、 BO_3 三角形、 BO_4 四面体) を作り、これらが角頂の O 原子を共有して連結し、3 次元的網目構造を形成する。網目構造は、結晶と違って空間的週期性を持たず、不規則である。網目の空隙には副成分の金属イオン（網目修飾イオンと呼ばれる）が入る（第1図）。網目を形成する酸化物には、 SiO_2 , B_2O_3 以外に P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 などがあり、特殊な場合には Al_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5 , BeO_2 , W_2O_3 , Nb_2O_5 , …… なども網目を作ると考えられている。

2. 種類、分類

理化学用ガラスを第1表に例示した。電子管工業用な



第1図 SiO_4 四面体の連絡による網目構造とその空隙にある修飾イオン

いし気密封着用ガラスを第2表に掲げた。

ガラスはまた次のように分類される。膨張係数 $60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を境として、低膨張のものを硬質ガラス、高膨張のものを軟質ガラスとする。これは低膨張のものは軟化点が高く、熱加工時に硬く感じられるからだと解される。 B_2O_3 を10%以上、アルカリ酸化物を5%以下含むものは硼珪酸 (borosilicate) ガラスと呼ばれ、硬質ガラスであることが多い。 Na_2O が SiO_2 に次ぐ主成分であるものはソーダガラスと呼ばれるが、実際上は同時に CaO もかなり含み、ソーダ石灰 (Soda-lime) ガラスと呼ばれることが多いことが多く、これらは軟質ガラスである。さらに MgO が含まれるものは、ソーダ石灰苦土ガラスとも呼ばれる。ただし Na_2O とともに PbO が含まれているときは鉛ガラスに分類される。PbO が多く (たとえば 10~40%) 含まれているときは鉛ガラスといい、アルカリ成分としては Na_2O だけのこともあるが、むしろ K_2O が Na_2O 以上に含まれる例が多い。鉛ガラスは軟質ガラスである。 Al_2O_3 が多く含まれるものは、その組成にし

* 東芝中央研究所 (川崎市小向東芝町1)

第1表 主な理化学器具用ガラスなどの組成と性質¹⁰⁾

組成 wt. %	カバリ エーガ ラス	ソビエ ト器具 ガラス	エナ Robax	Jenatherm "G"	Pyrex コーニン グ 7740	Duran エナ3891 III	Vycor コーニ ング 7910, 79 11, 7912	Thurin- gianガラ ス(例)	Nor- mal エナ16 III	Supre- max	石英ガ ラス	板ガラ ス(例)
SiO ₂	75	71	68	76	81	74~80	96	69 70	67.5	53	100	72
Al ₂ O ₃	0.6	9	6.5	4.2	1.8	3~5		3.3 4	2.5	21		1
CaO	11	6	7.5	0.7	0.3	0.2~0.8		6.2 7.6	7	5		9
MgO	—	6			0.3	0.3~1				10		4
B ₂ O ₃	—	2	2.7	7	13	6~14	4		2	10		
Na ₂ O	10		5.8	6.5	4.5	4.5~5.5		12.9 18	14			13
K ₂ O	4				0.6			8.5				
		Li ₂ O 2	BaO 7	BaO 4		BaO 3~4.5				ZnO 10		SO ₃ 0.4
		CaF ₂ 4	ZnO 2.5	Fe ₂ O ₃ 0.3								
$\alpha_{10-7}/^{\circ}\text{C}$ ①	87	44	61	46	33	32~40	8	70~110	80	33	8	~80
T _g °C ②	540		565	550	560	534	~1400	480~550	530	730	~1100	
T _s °C ③	720	670			820		~1500			>900	~1700	
T _{1/2} 100°C ④	159			215	250	218	360	160~320	146	581		
耐水性 ⑤	2			1	1	1	1	3~4	3	1		
耐酸性 ⑤	2			1	1	1	1	1~3	1	4		
耐アルカリ性 ⑤	2			2	3	2		1~2	2	3		
類似ガラス			Palex	エナ G 20 エナ1447 III Monax Fiolax Durobax Maxos Sial	Rathotherm KG-33 Phoenik Hysil Simax Intasil Duran 50 Terex		Silbor					
器具以外の用途、特長					耐熱度	耐熱度	紫外線透過高耐熱度		温度計	温度計 燃焼管 軟化 高耐熱 高耐熱 化学的 結度		

① 膨脹係数, ② 転移点, ③ 軟化点, ④ 体積比抵抗が 100MΩ・cm になる温度, ⑤ 第4表参照

たがいアルミノ珪酸塩(aluminosilicate)ガラス、アルミノ硼珪酸塩(aluminoborosilicate)ガラスと呼ばれる。

この温度を屈伏点、変形温度などと呼ぶ(第2図)。転移点は使用可能温度やなまし温度を決めるための目安となる(後述6)。

3. ガラスの熱膨張

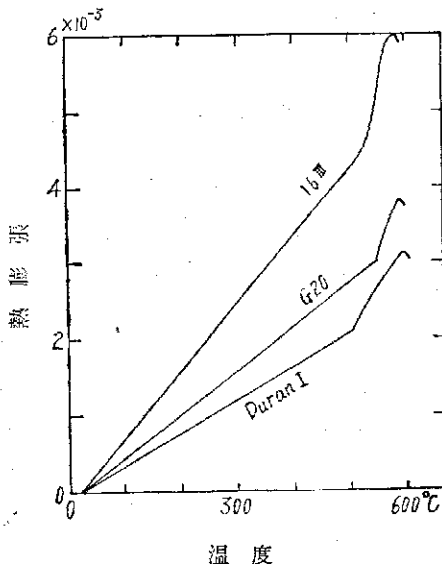
理化学用ガラスの膨脹係数は種類によって 7~110×10⁻⁷/°C の範囲にある。常温附近から転移点と呼ばれる温度域までは、ほぼ直線的に膨張し、軟化点附近で膨脹係数が急増し、軟化を始める。さらに高温では、ガラスの粘度が下り、測定器の圧力のため見かけ上屈伏する。

4. ガラスの電気的性質

ガラスの電気伝導は、主成分あるいは不純物として含まれているアルカリイオンの移動による電解伝導である⁸⁾。その活性化エネルギーは 20~30 Kcal/mol であるが、絶対値はガラスの種類によって非常に違う(第3図)。

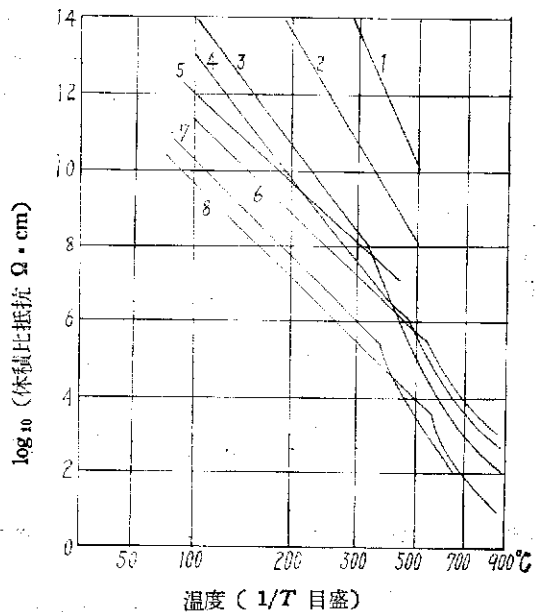
第2表 封着用ガラス

	0010 鉛ガラス	0080 ソーダ石灰 ガラス	0120 鉛ガラ ス	1720 高アルミナ ガラス	3320 ウランガラ ス	7052 コパール 用ガラス	7070 低損失ガラ ス	7720 (Nonex)
SiO ₂	63	73	57	59	75	67	70	73
B ₂ O ₃				5	13	22	25	16
PbO	20		29		3.4			6
Al ₂ O ₃	0.3	1	1.5	22	2.4	2	1	2
Na ₂ O	7	17	4		4.6	6.5	1.5	4.5
K ₂ O	6						1.5	
CaO	1	5.4		4.4			0.3	
		MgO 3.7		MgO 9.9	U ₂ O ₈ 1.8		Li ₂ O 0.2	
膨張係数 10 ⁻⁷ /°C	91	92	89		40	46	32	36
使用可能温度 °C	110	110	110	200	200	200	230	230
耐熱衝撃性 3mm厚 °C	65	65	65	135	145	125	180	160
耐熱応力性 °C	19	17	17	29		34	70	45
ひずみ点 °C	397	478	400	670	497	438	455	484
徐冷点 °C	428	510	433	715	535	475	490	518
軟化点 °C	626	696	630	915	780	708		755
作業点 °C	970	1000	975	1200	1155	1115	1100	1110
log ₁₀ (ρΩ·cm) 250°C	8.9	6.4	10.1	11	8.6	9.2	11.2	8.8
封入線	ジュメット線、Fe-Cr、Fe-Ni-Cr等			Mo、コパール	W	コパール	W	W



第2図 エナ理化学用ガラスの熱膨張曲線⁽⁶⁾⁽⁸⁾

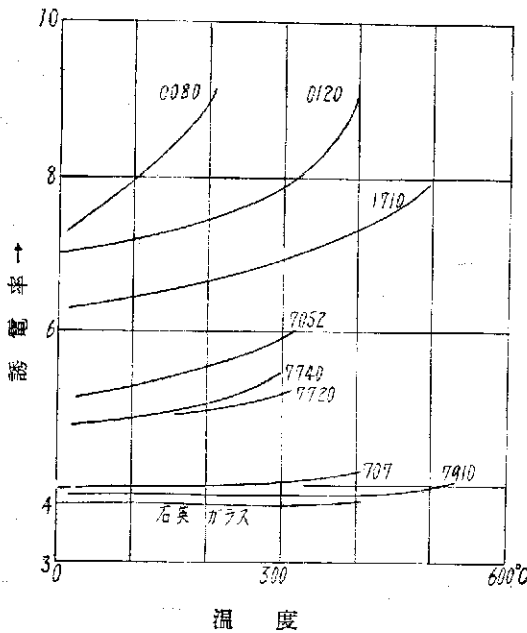
電解電導であるから、直流電圧を加えるとアルカリイオンが陽極附近では欠乏し、陰極附近には集積して、ガラスが変質し、見かけの抵抗が変わる。これは高温、高電圧下で顕著で、変質のため破壊することもありうる⁽⁴⁾⁽⁸⁾。電位傾度が MV/cm 程度以上になるとオーム則が破れ、比抵抗は低下する⁽⁹⁾。誘電率、tan δ はガラスによってかなり違い、かつ高温で増加する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ (第4図)。絶縁破壊電圧は高温で下る (第5図)。ガラスは一般に



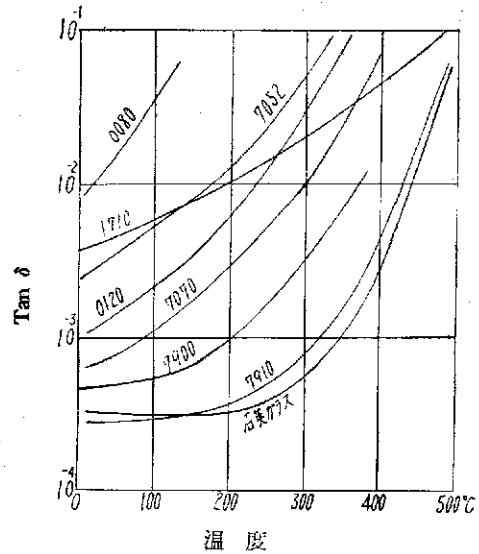
第3図 封着用ガラスの電気抵抗⁽⁸⁾

1. 無アルカリアルミノ硼珪酸ガラス
2. 石英ガラス
3. 鉛 (30% PbO) ガラス
4. タングステン封入用ガラス
5. コパール、モリブデン封入用ガラス
6. テレックス
7. 鉛 (20% PbO) ソーダガラス
8. ソーダ石灰苦土ガラス。

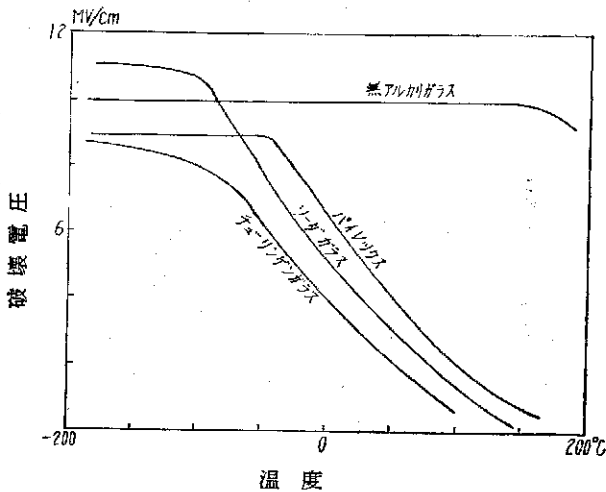
親水性なので、表面に水分を吸着し、これを通して漏洩電流が流れる。漏洩抵抗はガラスの種類、表面の履歴、雰囲気温度などによって大幅に変わる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。絶縁体



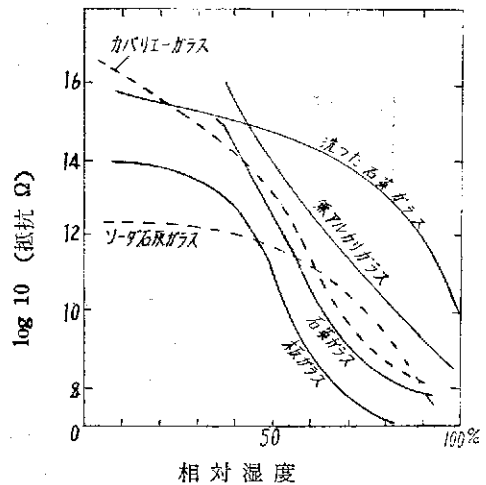
第4図(a) 誘電率の温度による変化⁹⁾



第4図(b) $\tan \delta$ (IMC) の温度による変化⁹⁾



第5図 ガラスの破壊電圧¹¹⁾ (電圧上昇時間30 sec.の場合)



第6図 湿度によるガラスの見かけの抵抗変化^{12), 13)}

として使うときは、その表面を清浄にし乾燥状態に保つことが必要である (第6図)。

5. 粘度特性

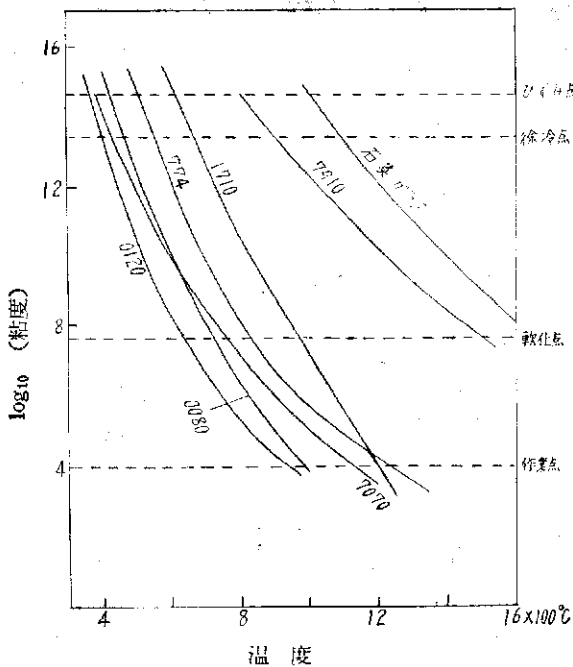
ガラスには一定の融点がなく、広い温度範囲にわたって粘度が小さい値から大きい値まで変る (第7図)。この性質がガラスの成形や加工に利用されているのは周知のことであろう。粘度が 10^4 (c·g·s, pois) になる温度 (作業点) は成形、加工温度の、また 10^{18} になる温度

(徐冷点) はなまし温度の目安である。 $10^{14.6}$ の温度 (変点) 以下では、粘性流動の影響や変形が実際上認められないとされる^{14), 15)}。 $10^{7.6}$ になる温度 (軟化点 Littleton点) も、ガラスの特性を表わすのに利用される。

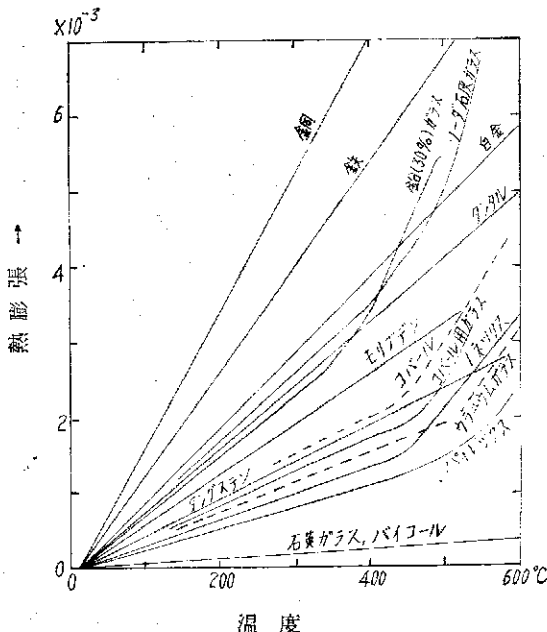
6. ひずみとなまし

ガラス中に応力が発生しているとき、ひずみがあるという。一般に、ひずみがあると機械的、熱的衝撃で研損しやすい。ひずみは次のように、各種の原因で生ずる。

i) 高温で軟化しているガラスを、大気中で放冷した



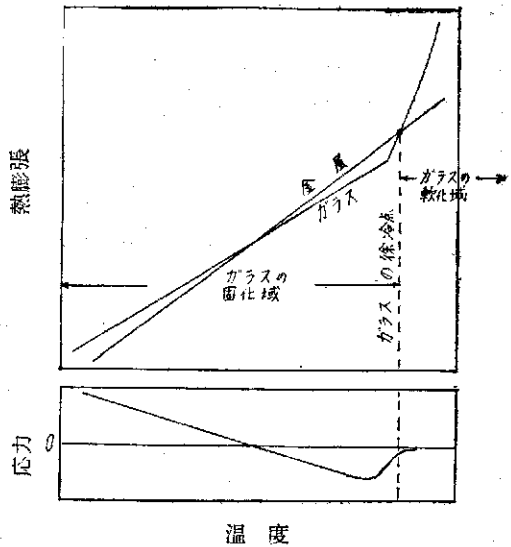
第7図 ガラスの粘度の温度による変化 (Corning社)



第9図 気密封着用金属およびガラスの熱膨張

とする。外面は内面より低温になり、先に固化する。全体が固化した時期においても、外面は内面より低温である。常温で全体の温度が一樣になるまでには、内面は外面よりも余分に収縮しようとして、弾性応力を生ずる。固化温度は徐冷点附近と見なしてよい。

ii) ガラスの器具、装置などの一部だけを加熱、軟化



第8図 金属とガラスの膨張差により発生する応力の説明図

し、加工したとする。この部分は、固化して常温に達するまでに収縮する必要があり、周囲の冷たいままの部分と引き合って応力を生ずる。

iii) ガラスと金属を融着したとする。ガラスの固化する温度と常温との間の熱膨張が違っていれば、一方は他方の収縮を妨げようとして弾性応力を生ずる(第8図)。異種ガラス同士の融着でも、ほぼ同様である。

前記 1, 2 の応力は、全体を均一な温度、または温度の場所的勾配が小さい状態に保ちながらゆっくり固化させると、発生しないか、発生しても小さい。発生してしまった応力でも、ガラスを徐冷点以上に加熱して粘性流動で緩和させた後、ゆっくり冷却すれば小さくすることができる。これらの操作を「なまし」という。なましは、電気が、ガス炉、ガスバーナ操作など、場合ごとに適当な手段で行なうことができる。ガラスの徐冷点を確実に知っておくと、能率よくなませるであろう。冷却速度は、肉厚、大形のもの程小さくする必要がある。3 の応力は徐冷しても除き得ない。したがって、膨張差が十分小さい材料の組み合わせを使う必要がある。

組成の近似したガラス間の膨張係数差を、つぎのようにして見当をつけることができる。2本のガラス棒をバーナで軟化させ、先端で融着して引伸ばす。厚さ a で円弧形をなすパイメタル状のものができたとし、その弦を $2L$ 、弧の高さを h とすると、膨張係数差 $\Delta\alpha$ はほぼ $7 \times 10^{-4} ha / (L^2 + h^2)$ となる¹⁶⁾。

7. 耐熱性

ガラスは、徐冷点以下ならば軟化、変形が実際上検知されずに使われうる。しかし、徐冷点附近では、物理的性質が厳密には変化するので、温度計、精密部品などとしては、徐冷点より50°C以上低温でないと思えない。さらに、使用時のガス放出、温度不均一により発生する応力などの観点からもそれぞれ制限される場合がある。加熱されたガラスを急冷したときに、破壊せずに耐える温度差（耐熱衝撃性）、ガラス内の温度不均一による応力が破壊を起さない限度（耐熱応力性）などは、ガラスの膨張係数にほぼ反比例すると見られ、低膨張ガラス程有利である。

第3表 封着用金属の酸化膜

		金属表面の被膜の組成	ガラス中に溶けた酸化物	界面の望ましい色
タングステン	W	WO ₃ , WO ₄ , W ₁₂ O ₁₁	WO ₃ , WO ₂ , W ₄ O ₁₁ , Na ₂ WO ₆	明るい褐色
モリブデン	Mo	MoO ₃ , MoO ₂	MoO ₂	同上
ニッケル	Ni	NiO		灰色
鉄	Fe	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO		同上
クロム	Cr	Cr ₂ O ₃		緑がかった灰色
ニッケル鉄	Ni 50 Fe 50	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	灰色
		FeO・Fe ₂ O ₃ +NiO・Fe ₂ O ₃		
クロム鉄	Cr 26 Fe 74	Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	鉄がかった灰色
			Cr ₂ O ₃ +Fe ₃ O ₄	
ニッケルクロム鉄	Ni 42 Cr 6 Fe 52	FeO・Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₄ +Cr ₂ O ₃	灰色
		+NiO・Fe ₂ O ₃		
		+NiO・Cr ₂ O ₃		
コパール	Ni 29 Co 17 Ee 54	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	灰色
銅	Cu	CuO Cu ₂ O	Cu ₂ O	黄銅色、小豆色

8. 気密封着、封入¹⁷⁾⁻²⁰⁾

ガラスと金属、異種ガラス同士を気密に封着する必要がしばしばある。封着材料間に膨張係数の差があると、封着体に応力が生じ、破壊の危険が大きくなる。応力は、ガラスが徐冷点附近で固化し始めると発生する。封着しようとする材料の熱膨張曲線を、ガラスの徐冷点（ガラス同士の封着の場合は徐冷点の低いもののそれ）で重ねたとき、常温までの間で曲線間の開きが小さいことが望ましい（Fig. 8）。ただし、膨張係数差が大きくても、金属材料が薄かつ塑性変形し易いと、ガラス中の応力は増大せず、気密封着が可能である。封着材料の膨張曲線を（第9図）に示す¹⁸⁾。

a. 石英ガラス

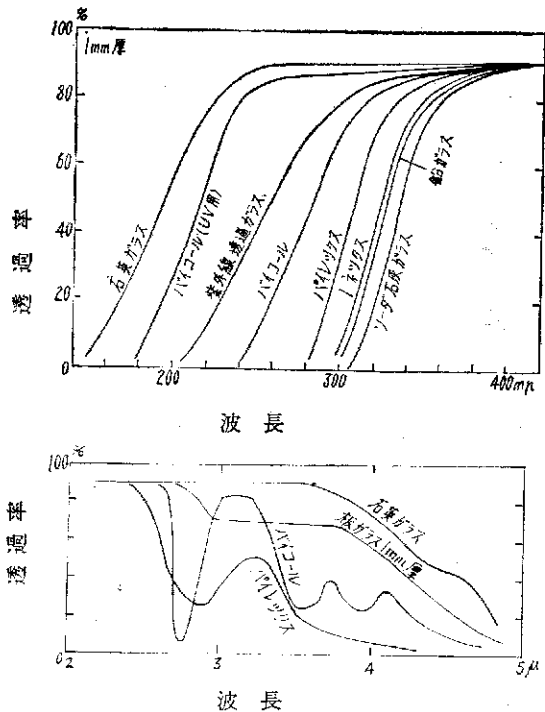
膨張係数が小さいので、これに適合する金属はないが、周囲をナイフエッジにした Mo, Ta の薄片を導入口として封入できる。膨張係数が段階的に大きくなるいくつかの中間ガラスを経て、タングステン封入用ガラスにつなぎ、あるいはさらにコパール封着用ガラスに続ける方法がある。バイコールガラスの場合も同様である。

b. バイレックス級のガラス

タングステン封入用ガラスを経てタングステンを封入しうる。直接にタングステンを封入することも不可能ではない。

c. タングステン封入用ガラス

膨張係数が 35~40×10⁻⁷/°C 位のもので、Nonex, Pyrex, ウランガラス等がある。Nonex を直接 タング



第10図 各種ガラスの紫外および赤外透過率

ステンと封着できるが、タングステン線が太い時は、Nonex-ウランガラス-タングステンの順につなぎ、安全度を増す方がよい。ウランガラスは Nonex とコパール封着用ガラスとの中間ガラスにもなる。タングステンは、普通は棒状、線状でしか得られない欠点がある。

d. コパール、モリブデン封着用ガラス

膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 前後のものである。とくにコパールの膨張曲線はガラスのそれに類似しており、安価で加工容易なので、多種類の形、大形のものがガラスに安全に封着できる利点がある。

e. 耐熱性高アルミナガラス

膨張係数は $30 \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、タングステン、モリブデン等から撰んで封着する。必要があれば、タングステン、モリブデン封入用ガラスを伸介とする。

f. 鉛ガラス

膨張係数が $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 前後で、白金、ジュメット線、鉄クロム合金、鉄ニッケルクロム合金などと封着しうる。ソーダガラスとも封着できる。

g. ソーダガラス

膨張係数が $90 \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で、封着しうる金属の種類は鉛ガラスと同様である。

h. 銅ナイフエッジによる封着

銅は塑性変形しやすく、封着応力を緩和するので、端をナイフエッジとした銅管は、前記 b. ~ g. のガラス管と封着しうる。またこの方法は b. ~ e. のガラスと f. g. のガラスとの間の接続に利用できる。送信管の陽極など大形部品としての封着も可能である。

i. インジウムによる封着

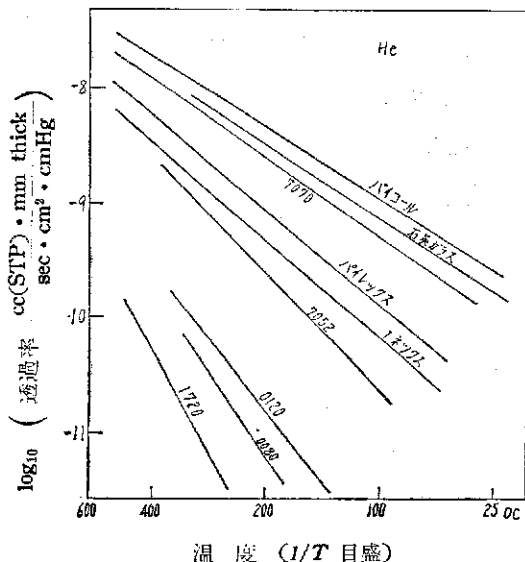
インジウムは軟らかく、低温で融けてガラスを濡らすので、膨張係数が異なるガラスの封着、高温に加熱できない材料の基板となっているガラスの封着などができる。

j. 圧縮封着

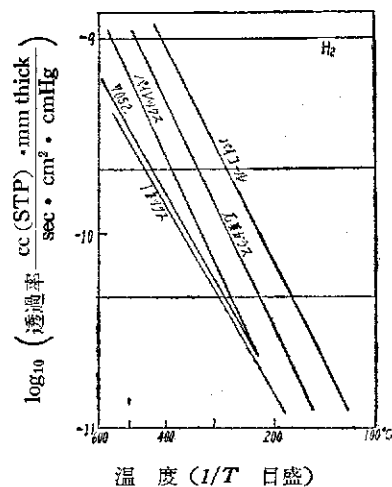
高膨張の金属（鉄、ニッケル、鉄ニッケル合金等）の厚肉の輪を最外側とし、その中にガラスを満した形とすると、ガラスに強い圧縮力が生ずる。ガラスは、張力には弱い圧縮力には強いので、膨張差が大きくても破損せずに封着できる。

k. ジュメット線など ジュメット線は低膨張（約 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）の鉄ニッケル合金心に銅を巻いたもので、半径方向の膨張は軟質ガラスに近い。軸方向は心金のそれに近くて低膨張である。ガラスとの膨張差による応力を、ガラスを厚くすることにより小さくすることが必要である。なお、軟質ガラス用封着材料として、鉄クロム合金、鉄ニッケルクロム合金（シルパニヤ No.4 その他）多種のものが作られている。

気密封着のために考慮すべき他の要因として、ガラスと金属との界面のなじみまたは濡れと、界面の気密性がある。ガラスが金属をよく濡らすためには、金属表面に

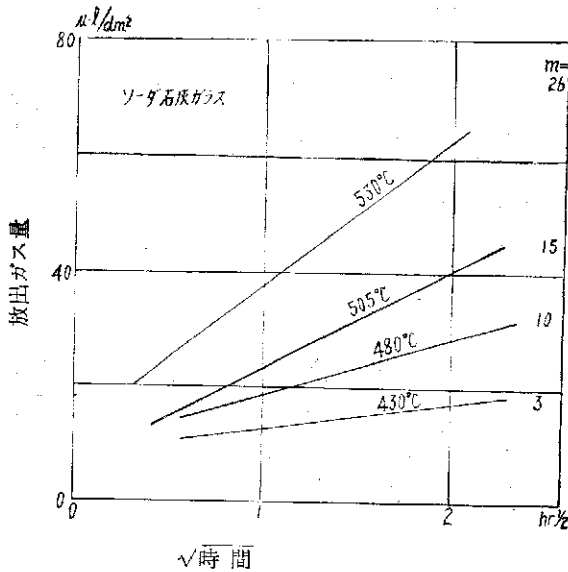


第11図(a) 各種ガラス中の He の透過率²¹⁾

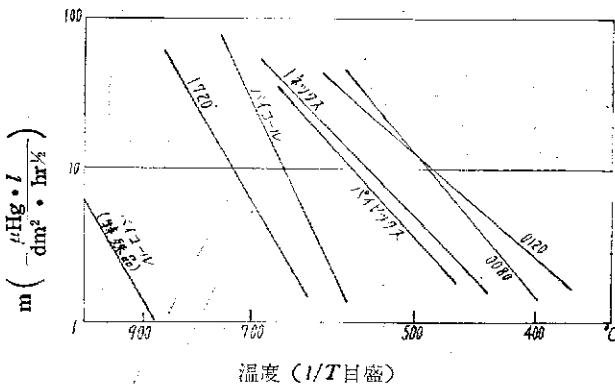


第11図(b) 各種ガラス中の H₂ の透過率²¹⁾

酸化膜があることが必要だとされる。（ただし Mo 箔—石英ガラス封着のように還元性気流中で行なわれる例もある。）一方、酸化が過度に進むと膜が厚くなって気密性、金属との密着性が悪くなる。酸化膜は予備酸化処理で形成される場合（鉄系合金、ジュメット線）と、封着操作中に形成される場合（W, Mo）とがあるが、いずれにしても封着操作中に酸化膜のガラス中への溶解、ガラスからの析出、ガラスによる金属の侵食などの過程が起き、その特性は金属ごとに違っている。それゆえ、良好な封着のための処理や封着操作は経験的に決められている。酸化の進行の程度に従って、界面に生ずる酸化物の種類、色相が違うので、色相から酸化度の良否を知



第12図 ガラスからのガス放出量の測定例、拡散律速として打点したもの。 m : 本文の式中有る係数、単位、 $\mu\text{Hg}/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}^{1/2}$ (Todd)²²



第13図 各種ガラスのガス放出速度比較 (Todd) dm^2 は(デシメータ)³の意味

りうる。たとえば、第3表のような組み合わせが推奨されている¹⁹⁾²⁰⁾。

9. ガラスの撰択の例

真空装置 ガラス細工を繰り返すので、パイレックス、ノネックス級の低膨張ガラスを使うと、熱的応力が小さく破損しにくくて楽である。超高真空装置では、高温でベーキングでき、ガス透過の少ない耐熱高アルミナガラスがよい。しかし、コック、ゲージなどに市販品を用いると、装置用ガラスはこれらと封着できるものに限定されてしまう。高膨張のガラスほど、細工時の温度上昇、なまし、冷却をゆっくり注意してする必要がある。

加熱用容器 パイレックス級ガラス<高アルミナガラ

ス<石英ガラスの順に高温に耐える。石英ガラスは1100°C位まで一応使えるが、長時間保つと表面から結晶化し始め、表面が汚れていると結晶化が速い。

紫外線、赤外線透過用材料いずれも石英ガラスを使うのが望ましい。0.2~4 μ の範囲を透過するが、普通品には2.7 μ 位に吸蔵水による吸収がある。特殊品には、この吸収をなくしたもの、あるいは、0.18 μ まで透過するものもある(第10図)。タンガステン封着用ガラスで0.25 μ まで透過するものもある。5 μ 以上の長波長の光を透過させるには、アンチモン酸塩ガラス、亜テル酸塩ガラス等を使う必要がある。

絶縁体 ソーダガラスはかなり体積比抵抗が小さいから、高絶縁体には向かない。高アルミナガラス、石英ガラス等は比較的抵抗が高い。鉛カリガラス(PbO 30%)、Nonex型ガラスも割合高抵抗で、かつジュメット線、タンガステン線を導入線として気密封入できるので都合がよい。いずれの場合も、ガラスを温めめるか表面を乾燥状態に保つかして、表面漏洩を防ぐのが望ましい。

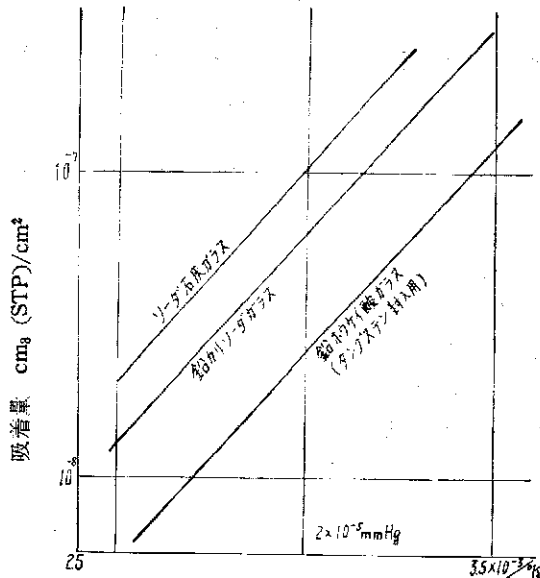
10. ガラスのガス透過

ガラスを透過する速度はHeが最大で、H₂, Neなどがこれにつぐ。Heの透過は、ガラス中の網目形成酸化物(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅……)の合計のモル含有率が大きい程速いという経験則がある²¹⁾(第11図)。したがって、石英ガラス、バイコールでは顕著である。超高真空装置の到達真空度は、ガラス壁のHe透過で制限される。H₂Oは、H⁺, OH⁻などになってガラス中を拡散すると考えられ、真空度に大きい影響を及ぼす。軟質ガラスの方が、硬質ガラスより透過が少ない。

11. ガラスのガス放出

ガラス中には、原料、燃料などに起因する多種のガスが含有されており、高温ではこれらが表面に拡散して放出される。通常ガラスではH₂Oが最も多量であり、かつ詳しく調べられている^{22)~25)}。石英ガラスではH₂, COなどの放出も多い²⁶⁾。ハロゲン等は熱電子放出にとくに悪影響を及ぼすとして、原料に加ええないよう注意されることがある。

H₂Oの放出は拡散律速と見なされ、一定温度では、(放出量) = $m(\text{時間})^{1/2} + S$ の形で示される。 m は温度とともに指数関数的に変わり、その見掛けの活性化エネルギー



第14図 低圧におけるガラス表面への水の等圧吸着曲線(岡本、辻)

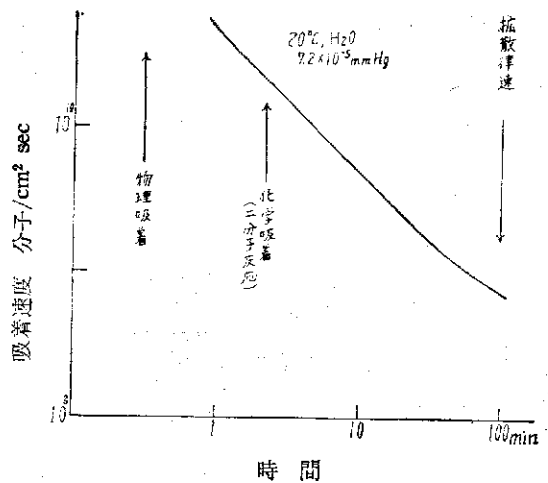
第4表 化学耐久性の規格による級別

	JIS R 3503 -1958	DIN 12-111	DIN 12-116	DIN 12-122
粒径	420 μ >250 μ	500 μ >300 μ	/	/
量	比重に等しい g数	2 g	表面積 200cm²	表面積 10-15cm²
液	沸とう水	沸とう水	20% HCl (108°C)	1 N NaOH + 1 N Na₂CO₃
時間	1 hr	3 hr	3 hr	3 hr
級別	溶出 Na₂O 換算 mg 硬 I 0.05 > 硬 II 0.1 > 並 2.5 >	溶出 Na₂O 換算 mg I 0.06 II 0.06-0.12 III 0.12-0.53 IV 0.53-1.24 V >1.24	溶出物 mg/dm² I 0-70 II 70-150 III >150	同左 I 0-75 II 75-150 III >150

ギーは 35~75 Kcal/mol の範囲にある(第12, 13図)。真空容器は封じ切る前に高温での排気続け、ガラス中の H₂O をできるだけ放出させ、減らしておかなければならない。

12. ガラス表面の水の吸着

ガラス表面に物理的に吸着される水の量は、常圧附近では研究者により単分子層以下ないし数十分子層の範囲の値が報告され、定説というべきものはない^{26)~28)}。ガ



第15図 排気されたガラス表面への水の吸着速度の変化過程(岡本、辻)

ラスの履歴、表面処理などによって、かなり変わるようである。物理吸着からの離脱の活性化エネルギーは低いと考えられ、低圧ではその量も少なく(第14図)排気すれば容易に除去できるので、真空技術上の妨害とはならないはずである。

しかし実際には、物理的吸着水は徐々に化学的吸着に移るので、もしその離脱の活性化エネルギーが 10Kcal/mol を超えると、吸着寿命が長くて排気のみでは除去できず、加熱して追い出すことが必要になる³¹⁾。真空装置内面に化学吸着水があると、ゆっくり離脱して真空度を下げ、また排気ポンプの排気速度を見かけ上著しく悪くする。

上記の2つの吸着の外に、外見上拡散に支配されるような水の吸着機構が認められ、表面の変質層を通過する吸着だと解釈されている³²⁾。(第15図)この拡散係数はガラス中でのその10¹⁰倍も大きく、活性化エネルギーも 11 Kcal/mol 程度に過ぎない。真空装置の排気に当っては、この機構による吸着水の離脱も考慮する必要がある、このためにも加熱は有効である。なお、この吸着の場合の附着確率は 10⁻⁶ 前後で、表面被ふく率が大きければ当然低い。

13. 化学的耐久性

石英ガラスは水と弗酸、磷酸以外の酸とに侵されないを見てよいが、その他のガラスは多少とも水や酸に溶けたり、アルカリ成分を溶出したりする。その結果、表面にはゲル化した変質層ができる。どのガラスもアルカリにはかなり侵される。空気中に放置したガラスでも、表面

に吸着した水分にアルカリ成分が溶出して加わり、アルカリ溶液となって、さらに侵食を促進するという過程が進む。それゆえ、通常のガラス表面は変質して複雑な構造を持つとみられる。

JIS では、熱水によるアルカリ溶出量によって一級、二級に分類される。第1表中のものは DIN によるものである(第4表)。浸食がかなり速いことに注意すべきである。

14. むすび

ガラスは、通常考えられるような不活性なものではない。表面には絶えず変質層が生成し、水やガスと吸着、拡散、反応などの相互作用を起し、その性質は履歴によって変る。ガラスの使用に当っては、このことに注意して適切な用途に振り向けるのが望ましい。

[文 献]

- (1) W. H. Zachariasen : *J. Am. Chem. Soc.*, 54 3841 (1932)
- (2) B. E. Warren : *Phys. Rev.*, 46 368 (1934) : *J. Appl. Phys.*, 8 645 (1937) : *J. Am. Ceram. Soc.*, 21 49 (1938) : 22 180 (1939)
- (3) C. A. Kraus, E. H. Darby : *J. Am. Chem. Soc.*, 44 2783 (1922)
- (4) J. Gallup : *J. Am. Ceram. Soc.*, 29 277 (1946)
- (5) F. Engel : *Vakuum Tech.*, 8 44 (1959)
- (6) E. J. Panner : "Advance in Electron Tube Techniques" p.201 (1961)
- (7) 鶴見、応物 21 114 (1952)
- (8) T. M. Proctor, P. M. Sutton : *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 173 (1960)
- (9) Corning Glass Works カタログ
- (10) E. B. Shand, "Glass Engineering Handbook" (1958)
- (11) J. Vermeer : *Physica*, 22 1257 (1956) : 22 1269 (1956)
- (12) H. L. Curtis : *Bull. Bur. Standard*, 11 359 (1914-15)
- (13) W. Hinz : *Glastech. Ber.*, 31 422 (1958)
- (14) H. R. Lillie : *J. Am. Cer. Soc.*, 15 418 (1932) : 37 111 (1954)
- (15) J. T. Littleton : *J. Am. Cer. Soc.*, 10 259 (1927)
- (16) Vol f, "Technical Glasses"
- (17) 宮城, "ガラスと金属との熔封" (1943)
- (18) W. Espe : "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik" Band II (1960)
- (19) J. H. Partridge, "Glass-to-Metal Seals" (1949)
- (20) 池田, 窯協誌, 72 C51 (1964)
- (21) V. O. Altemose : *Proc. 7th Conf. Art of Glass-blowing*, P. 61 (1962)
- (22) J. Todd : *J. Appl. Phys.*, 26 1238 (1955)
- (23) 本山, 斎藤, 東芝レビュー 12 1386 (1957) : 真空, 7 350 (1964)
- (24) R. G. Sherwood : *J. Am. Chem. Soc.*, 40 1645 (1918)
- (25) S. Garbe : *Vakuum*, 10 81 (1960)
- (26) R. I. Razouk, A. S. Salem : *J. Phys. Chem.*, 52 1208 (1948)
- (27) I. R. Mchaffie : *J. Chem. Soc.*, 127 1559 (1925)
- (28) J. C. W. Frazer, W. A. Patrick, H. E. Smith : *J. Phys. Chem.*, 31 897 (1927)
- (29) H. S. Frank : *J. Phys. Chem.*, 33 970 (1929)
- (30) 木下, 応物 : 24 215 (1955)
- (31) 林, 応物 : 27 83, 555 (1958)
- (32) 岡本, 辻 : *J. Phys. Soc. Japan*, 13 960 (1958) : 17 218 (1962) : 真空, 4 198, 381 (1961)
- (33) 岸井, 東芝レビュー, 14 397 (1959)