

測定器との40年

岸 井 貫



1. ガラスの特性測定

本稿の宿題を頂いたとき、自分のためにも纏める良い機会だと考えたが、ほとんどガラスの特性測定だけを永く続けていたので、読む方には退屈と感じられるかも知れない。与えられた紙数も考えて、撰択・簡略化が必要だと思った。幸い今まで研究結果をできるだけ発表するように努めていたので、細部はそれを引用することにして、記して行きたい。

2. ホウケイ酸ガラスの系

東芝へ入って最初の配属先が硝子技術課であった。山本準之助氏(後に日本硝子社)が $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の特性を研究されていて、その一部として密度・電気抵抗・転移域での粘度を測定した。結果は窯協誌664号に発表された。この系は特性が成分の一次関数ではなく、また膨張係数最小と化学耐久性最大の組成とが違っているが、その中間でバランスを取ったものがパイレックス®に相当するということがあった。戦後になって外国からの文献に接することができるようになったこと、ガラスの用途が多様化し、新ガラスを開発する必要があったことが研究の背景にあったと思う。またホウ素原子の3/4配位の問題が目まされてきた。

3. 膨張係数と軟化点

ガラスの品質が分析と熱膨張係数・軟化点の測定で管理されていた。測定法は「真空管材料規格」によった。膨張は石英ガラス製の示差膨張計を使い、伸びを光の楯子と望遠鏡を使って測った。測定者が30秒ごとに温度と

伸びを読みとっていた。労力と精神的集中が大変なものであった。また光の楯子の拡大率を1000倍と大きくしていたので精度に不安定さがあった。

新庄重生氏(当時、硝子技術課長)に測定を自動化することを奨められた。基本原理を変えずに自動化する必要がある、伸びの測定が難問であった。光の楯子に小凹面鏡を載せて伸びを光点の移動に変換し、これを光電管で追うことにした。これは一応成功したが、取光窓を大きくする必要があり、追尾の精度がよくない。丁度その頃光電導セルが使えるようになったので、研究所から分けてもらった。取光窓にあたる電極間距離を十分小さくでき、それでも感度は良くて、問題が簡単に解決した。

自記温度計の記録紙を光点の移動に連動して送り、横軸を温度、縦軸を差動膨張とする曲線が自動的に得られた。その他、炉温を一定速度で上げる簡単な方法など細かい工夫を幾つか加えて、その後品質管理用に実用している。作業者が測定に縛り付けられなくなったのが大きな利点であった(窯協誌、742号、68巻4号)。

20数年後に新技術を取り入れてのリニューアルをして、現在も使い続けられている(窯協論文誌86巻11月号)。

軟化点測定には良い方法がなくて自動化が遅れた。レーザーが使える時期になって比較的簡単に自動測定器を構成できた。ガラス業界で使用して下さる方が多くなった(Opt. Lasers Tech. 1976年4月)。

4. 干渉膨張計

膨張係数はガラスの品質管理に使われており、 $\pm 1 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の精度を求められた。正確な膨張係数を、基準物質なしで測る方法が必要と感じられた。干渉膨張計の技術を得たいと思い、芝 亀吉教授の「熱学」を参考にし

て進めた。結果として「フィゾーの干涉膨張計」となった。これは小型の試料しか得られない場合や部品としてしか得られない場合に変役立った。米国で国立標準局(NBS, 現NIST)がこの研究・開発・使用をしていたので、その成果を参考にした。

しかし干涉膨張計では、干涉縞の移動を肉眼で追い続け数え続ける必要があって、一般的には使用できない。自動化する方法を何時も考えており、NBSにその実施例が幾つもあったが、工場環境では実現が面倒と考えていた。レーザーが普及した段階で、記録紙上に温度と縞の移動とを並行記録する事が簡単に実現した(東芝レビュー, 1972年2月)。しかし使用者側からは更に記録紙から読み取り計算をする手間も省きたいとの希望が強く、干涉縞模様をラインセンサーで取り、画像処理によって移動を検出し数える方法に到達した(ニュー・セラミックス, 1992年4月)。

フィゾーの干涉膨張計は JIS R3251「低膨張ガラスのレーザー干涉法による線膨張率の測定方法」に採り入れられた。

昭和50年代にNBSを訪れた時に、同所で干涉膨張計の自動化のために開発されてきた装置の系列が保管されていたのを参観して、印象が深かった。

5. ジュメット線の熱膨張-ガラスと金属の気密封着

干涉膨張計が使えるようになった時に、ジュメット封入線担当であった平岩愛之輔氏から、ジュメット線の半径方向の熱膨張を測って欲しいと要望された。これは心金に銅被を巻いた構造なので、熱膨張が異方的であり、細い半径方向の膨張特性を確実に測れなかったのである。また銅の酸化が誤差を与える。これらを考慮して測定法を工夫して測った。大筋では軸方向膨張は心金のそれに近く、半径方向は銅と心金の加重平均になった(東芝レビュー, 1957年3月)。

このような結果になる機構は高木通泰氏(当時、マツダ研究所)が研究して発表されていたので、これを精読した。ガラスをも含めた封着体中の応力の計算法が理解できたので、その後多種類の封着体中の応力を実測し、計算と比べることを続けた。方法は主にガラス中の応力を光弾性で実測するものであったし、ガラスを含まない

封着体(例:アルミナ/金属の組み合わせ)では封着体の弾性変形を測って応力を計算した(窯協誌1962年12月)。

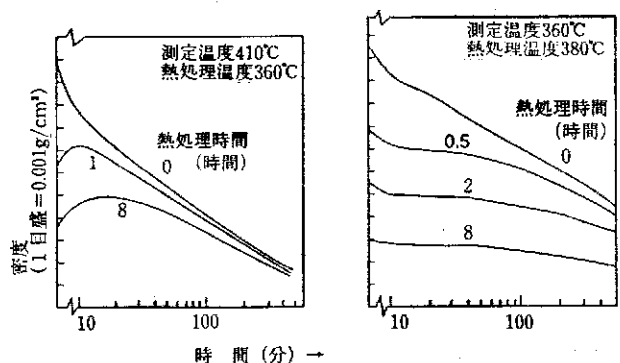
封着作業後の冷却過程で応力が発生する状況を直接に観察でき、また計算することもできるようになった。

応力発生過程の計算はHagy(当時、コーニング・ガラス社)が行っており、私も追計算をしてみた。同氏の計算力に感服した。しかし同氏はコーニング社退社後に、応力の緩和はガラスが遙かに高粘性になっても起きるといふ論文を発表した。コーニング社を訪れた時に「Hagy氏の論文は大変役に立った。しかし彼の最後の論文の結論には賛成できない」と言ったところ、「あの時には退社していた。検索の結果では、あれ以後彼は論文を出していない。」とのことで、研究管理的な業務を厳格に実施しているのであろうと思われた。

Varshneyaらは石英ガラス-モリブデン箔封着体中の応力を計算し(J. Am. Cer. Soc. 61巻11-12号)、「岸井の観察と良く合う」と引用してくれた。

6. ガラスの密度変化現象

前記のように熱膨張係数の精密測定が大切であったが、測定時の加熱に伴いガラスの体積が非可逆的变化することが精度を見かけ上悪くしているのではないかと疑っていた。引き放しの30%PbOの鉛ガラス管を等温保持して長さ変化を干涉膨張計で追ったところ、ガラス転移点よりも250°Cも低い温度でも時間とともに縮むのが検出された。そこで試料の前処理と等温測定の双方の温度・時間を変えて長さ変化を観測した。単調でない長さ変化が



予備熱処理温度と測定温度との組み合わせを変え、予備熱処理時間をパラメータとして測られたガラスの不可逆的密度変化

認められた。このような現象を説明できる現象論的なエネルギー準位モデルを提案した(窯協誌, 1958年4月, 5月)。

報文を窯協誌に投稿したとき、東京工業大学の森谷太郎教授が審査に当たられて詳細説明を求められた。これを始めとして森谷教授のご指導を受けることになり、学位論文に纏めることができた。これは卒業生でない私にとっては意外なご厚意であり、感謝している。

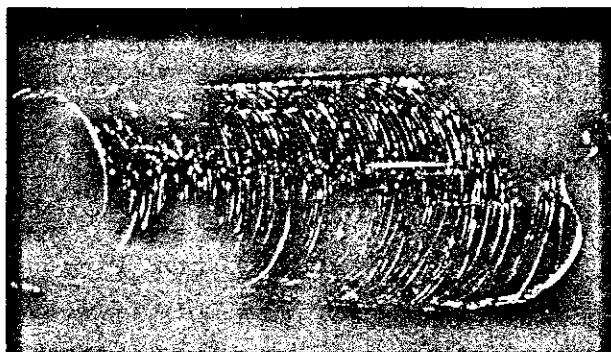
7. 歪み検査器

ガラスの応力を光弾性の原理で観察する歪み検査器は、安部俊夫博士が開発して製品として販売していた。普通はガラス製品を視野に入れて光弾性模様を観察し、「歪みがある、ない」の判断をするだけであるが、応力の値や分布を知る目的では、応力が発生する機構や分布についての仮説を立てることが前提になる。光弾性の原理の理解も欠かせない。長期にわたる経験を総合して、歪み検査器の利用技術をまとめた(ニュー・ガラス・テクノロジー, 2巻2号)。これを利用して強化ガラス器の応力分布の決定や板ガラスの引き出し中の応力分布の測定器の開発をした(ザ・ガラス, 24号, 39号)。これらは工業的に利用されている。

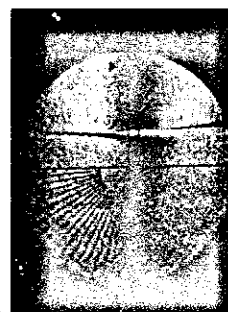
昔は偏光を作るのに板ガラス表面のブリュースター反射を利用していたので、光の利用率が低く像が暗かった。関屋喜代彦氏(当時、硝子事業部長、後に東芝硝子社長)が製造を中断していた歪み検査器を作るように奨められた。大形偏光板を使える時代になっていて、視野が広く像が明るい装置を作れるようになった。現在でも販売され続けている。各種の観察法を実行できる工夫が特徴である。

光弾性技術は一般に良く知られていることである。しかしそれは模型を使って荷重をかけ、応力分布を精密に測るというものであって、ガラス製品のように模型実験が意味を持たない、または不可能な場合には、測定にいろいろの新しい工夫を加える余地があったと感じている。

私が光弾性にのめりこんだのは、安部博士が歪み検査器の技術を伝えられていたことによる。これは大変な難しいことであった。



↑紫外線でクラックを生じた
ホウケイ酸ガラス管の破片



→
内表面に張力があることを示す
ガラス管断面薄片の光弾性像

8. 紫外線による応力発生

光化学反応用水銀灯の外管が破損するという事故が起きた。東洋レーヨン(現、東レ)社がナイロンの中間体カプロラクタムを作るために使っていた。原因としてガラスの電気分解、急峻な熱勾配による破壊など論議されたが、ついに内表面に薄い張力層ができていたこと、この層の密度が高いことが突き止められ、紫外線によりガラスが高密度化するのだと判断された(窯協誌, 72巻11-1号)。この現象はまだ報告例がなかった。大岡一夫(後に旭ダイヤモンド)氏と分担して調べ始めた。

この現象はホウ酸や酸化ゲルマニウムを含むガラスに起きることが解った。微量成分が応力を大きくしたり逆に応力発生を防いだり敏感に作用する事も知った。

密度変化に有効な光は波長が概略220nm以下のものであることも推論した。

これらの実験結果を利用して、ホウ酸、ホウケイ酸系ガラスに対して、紫外線により酸素イオンの非架橋結合手が励起され、ホウ素イオンの空の π 結合に結びつき、結局ホウ素イオンの配位数が3から4に変わりガラスが構

造が密になる、という試論を出した。アルカリ含有量が多いとガラス構造内の空隙が塞がれ、高密度化が妨げられるとした(窯協誌、76巻1号)。これらは纏められて、大岡氏の学位論文(京大)となった。

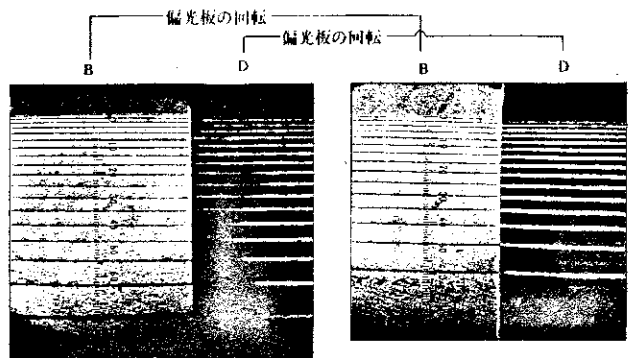
この研究は工業には直接役には立たなかった。カプロラクタム合成には紫外線よりも長波長の光の方がむしろ良いということをも東洋レーヨン社が突き止め、ランプがそのように設計されたし、またランプの寿命より長く耐えるガラス管を経験的に撰ぶという実用面からの対策が有効であったようである。

それから10年以上経って、こんどは石英ガラス外管が破損する事例が持ち込まれた。経験を適用してホウケイ酸ガラスの場合と全く同じ現象であることが確かめられた。しかしホウ酸塩ガラス・ホウケイ酸ガラスだけという前提で出された前記の議論には加筆する必要があった(窯協誌、86巻4号)。空隙の多い構造を持つガラスならば高密度化する可能性があるが、成分によりそれに要する最低光子エネルギー値が違うのかも知れない。また外管として使用すると短波長紫外線が当たるけれども、空気中での照射試験では長波長の成分だけが当たるといふ事情が反省事項であった。

これら研究は私が初めて明らかにした現象についてのものであったから自分ではエキサイティングだと思っていた。密度変化が起きるガラス組成が狭い範囲であったことは物足りなかった。しかし最近ではシンクロトロン放射光による石英ガラスなどの破損が新しい問題になっている。ここでは密度変化を起こす光子エネルギーの閾値をガラス組成との関連で決めると面白いだろう。「岸井の報文を見て、石英ガラスの応力発生は純度が悪いからだろうと思ったが、高純度でも発生した。」と語ってくれた方があった。

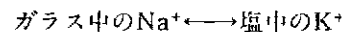
9. 強化ガラスの表面応力測定

1940年代の終わり頃に、横田良助博士(後に長岡科学技術大学)が眼鏡レンズ用の化学強化ガラスを開発しておられた。ガラスを化学強化して、その強度を確認するという作業が続けられていた。



化学強化ガラスの表面が現す光弾性的な縞模様

「化学強化」とはガラス製品を溶融しているカリ塩(例:硝酸カリ、融点は約380°C)に浸して、



というイオン交換反応を起こさせて、両イオン間のイオン体積の差によりガラス表面に圧縮応力層を作り込んだものである。表面の圧縮応力が弾性変形に伴う張力を打ち消すので、ガラス製品の強度が約1桁高くなる。

強化処理法や強化ガラスの試験方法は2つあった。1つは鉄の球を落とす方法であった。直径1cm弱の鉄球をガラスの上に落とす一落とす高さを順々に高くする…破壊した時の高さで強度を表す、という方式であった。これはなにかの規格として決まっていた方法のようであった。しかし、測定値がばらつくことと、実用的ではあるが、ガラスの厚さや形の違いをも因子としての強度であり、強化処理自体の判定ではないという欠点があった。もう1つはガラスの断面を観察できるような薄片を作り偏光顕微鏡で光弾性観察をするというものであった。

いずれも手間と時間がかかる方法なので、代替えの方法が必要であった。表面の応力により生じた複屈折を屈折計で測ろうとした。

初めに端面から光を入れる方法で干渉縞図形を得た。複屈折の効果はすぐ認められたが、縞模様ができる理由が解らなかった。日本電気中研の斎藤富士郎・近藤充和(後にTDK社)両氏が光ICの研究で同じ図形を報告しておられるのを知り、ご教示を受けた。表面付近での屈折率分布が縞の配列を決めるのであった。縞を幾何光学・波動光学の両面から考察して、表面の複屈折と同時にイ

オン交換層の厚さも計算できる方法を考察した(窯協誌, 87巻3号)。この方法は当時すでに始まっていた腕時計用化学強化カバーガラスの品質管理に利用された。その後も化学強化ガラスの用途の拡がりに伴い、多く使い続けられている。

これを契機としてガラス製品の表面での光伝播現象を調べ、化学強化ガラス以外でも大抵の製品は表面を伝る光を使って表面応力を測れることを確かめ、それに対応する応力計を開発した。熱強化板ガラス用のものはJIS R3222「倍強度ガラス」に取り入れられた。

10. マッケンジー教授

昭和46年から47年にかけて、カリフォルニア大学LA校のマッケンジー先生の教室に留学する機会に恵まれた。先生の考えは、研究は実用に関連するものが第一(例としてフロート法の開発と日本板硝子社の屈折率勾配型光ファイバーを挙げられた)、そうでなければ新しい学問分野を開くもの(例はスピノーダル分解の理論)を扱うべきだということであった。アカデミズム重視の傾向のある留学生達には異和感があったようだが、私には(失礼な表現と思うが)都合の良い考えだと思った。

アメリカの生活を当時経験したことは大変なカルチャーショックであった。ガラスに関しては黒曜石の山へ教室で遠足にでかけたこと、天文台のショップでテクタイトの展示を見、また購入したことが後々までこれらに関心を持つ契機となった。

11. 計測器の開発と販売

昭和58年に東芝を退職し、静岡県にある東芝硝子社に替わった。各種の測定器の販売や業界の方による新しい測定法の開発の要望に応ずることなど、興味ある仕事で日を送っていた。浜松にある私立の専門学校へ講師として「ガラス」を教えることになった。当時この学校の講師をしておられた福尾券一名工大教授のご縁で、東芝硝子に名工大の卒業生が多かったことも関連していた。天然ガラス・ガラスの起源・考古学上のガラス・歴史も含めて調べながら講義をしていた。当時は吉野ケ里遺跡や藤の木古墳のガラス出土品が注目されていた時期であった。

そのうちに意外な、また不思議な経験をした。黒曜石・火山灰ガラス・テクタイト・植物ガラス・人工ガラスなどが、微量成分・同位元素存在比・「フィッシュトラック法」などの理化学的解析法を通じて考古学・歴史と関連していること、考古・歴史の発掘・研究者に私の高校(旧制)の初期の先生・先輩が多いことを知った。これらについて調べたことは「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, 1994年8~11月)」、「天然ガラス(ザ・グラス, 36, 37号)」などに纏めた。

この時期は、私の仕事のある意味での収穫の時であった。表面応力計と干渉膨張計とがJISに取り入れられたし、光弾性の仕事で平成元年度の科学技術長官賞を頂いた。これは計測器を活用して下さった方々、開発・販売に協力して下さった方々のお陰である。計測器の製作は昭和40年代末頃から折原製作所が担当しており、これが試作品販売の域を超えた仕事になった要素であった。

12. 近頃のこと

平成元年に東芝硝子社を退職した。それまでの仕事の纏めと、関連する分野の勉強を続けていたが、橋本甲四郎教授のご尽力で千葉工業大学に籍を置いている。このような状況を活用しての努力を続けて行きたいと思う。

窯業協会論文誌編集・同教育委員会・日本化学会「化学と工業」ニュース欄編集の各委員をそれぞれ10年弱の間勤めたのは、広い分野の方々と交流できた貴重な経験であった。同じような経験は幾つかのJIS原案審議の委員会でも持った。多くの教示を与えられた方々に感謝する。

<著者紹介>

岸井 實(きしい とおる)

昭和25年3月 東京大学理学部物理学科卒業

同年4月 株式会社 東芝入社、硝子技術部

38年9月 同社 中央研究所(後に総合研究所)

58年10月 東芝硝子株式会社入社

平成元年9月 同社 退社

平成3年5月 千葉工業大学附属研究所

現在 同大学 教授