

【235】

氏 名	大 岡 一 夫 おお おか かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 249 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	紫外線照射によるガラス中の応力発生
論文調査委員	(主 査) 教 授 功 刀 雅 長 教 授 田 代 仁 教 授 田 村 幹 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、高圧水銀灯の硬質ガラス製保護管に長時間点灯後ひずみが発生し、保護管が破損する問題について、主としてその発生の原因および機構を明らかにする目的で行なった基礎的研究の結果をまとめたもので、緒言、本文9章および総括からなっている。

緒言では本研究の目的、意義および研究方針について述べている。

第1章では、高圧水銀灯の保護管として使われひずみを生じたパイレックス系のガラスおよび、高珪酸ガラス (SiO_2 96.0, B_2O_3 3.5, Na_2O 0.5 重量パーセント) の破片について、その断面中の応力分布をを光弾性的方法によって観察した結果を述べている。この応力は、紫外線が照射されたガラス表面層の収縮、従って密度の増加にともなって発生するものであり、加熱すればガラスの転移域よりかなり低い温度、すなわちパイレックス系のガラスでは 250°C 高珪酸ガラスでは 600°C から緩和がはじまることを明らかにしている。次にパイレックス系のガラス板を水銀灯で照射することによってこの応力発生を実験室で再現できることを述べている。

第2章では、パイレックス系のガラスを試料として、発生した応力の加熱による緩和、熱発光、加熱による蓄積電荷の消滅および脱色などの実験結果について述べている。すなわち、1) 応力の加熱による緩和の見かけの活性化エネルギーは $20\sim 30\text{kcal/mol}$ であること、2) 紫外線で損傷したガラスはわずかに黒色化するが、これを加熱すると脱色すること、3) 熱発光、蓄積電荷の消滅および脱色の発生する温度域はそれぞれ $200\sim 370^\circ$, $250\sim 400^\circ$ および $250\sim 550^\circ\text{C}$ であることなどを確かめている。

第3章では、紫外線の照射によりどのような組成のガラスに応力が発生するか、また発生する応力の値とガラスの組成との関係などについて究明した結果を述べている。すなわち、実用ガラス、二成分硼酸塩ガラスおよび硼珪酸ガラスなど数十種類のガラスについて究明し、1) 紫外線の照射により応力の発生するガラスは、硼酸とアルカリとを含むガラスであること、2) ガラス中に含まれる数パーセント (重量) の PbO , ZnO は応力発生を妨げること、3) 硼珪酸ガラスにおいて、発生する応力の値は4配位の硼素の増加

にともなう小さくなる傾向にあることなどを認めている。

第4章では、前章と同じように紫外線照射により発生する応力とガラス組成との関係、とくにガラス中に添加した微量成分および熔融時のふん囲気の効果についての研究結果を述べている。すなわち、1) アルカリおよびアルカリ土類を含むガラス中には応力が発生すること、2) Vb, VIb, VIIb 属の元素は応力発生を防止するが、IIb, IIIb, IVb 属では軽元素は応力発生を抑制しないが、重元素は抑制すること、3) 熔融時のふん囲気の影響としては、水素気流中で熔融したガラス中に発生する応力は、酸性または中性ふん囲気中で熔融したガラスに発生するそれよりはるかに小さいことなどを明らかにし、これらの結果から、応力が発生し易い条件としては、1) ガラスの網目構造において、網目の収縮を引きおこすための十分な空隙があること、2) 網目構成成分として結合力の強い修飾イオンおよび中間イオンを多く含まないこと、3) 非架橋酸素が多く存在すること、4) 紫外線を吸収するイオンが多量に含まれていないこと、5) 配位数が変化し易いイオンが含まれていることなどを挙げている。

第5章では、紫外線およびガンマ線照射がガラスの着色、熱発光および密度変化におよぼす効果を比較検討し、ガンマ線を照射したガラスは紫外線のそれよりも着色が著しく、また熱発光も大きい、照射前後の密度変化はほとんどなく、応力発生は認められないことなどを明らかにしている。

第6章では、紫外線照射により発生する応力値と紫外線の線量および線質との関係、紫外線照射時間と発生する応力との関係を究明した結果を述べ、1) 紫外線照射の初期には応力は照射時間に比例して増加するが、800~900時間で一定値に達すること、2) 応力発生は主として220m μ またはそれ以下の波長の紫外線照射によって起こることなどを明らかにしている。

第7章では、熱処理したガラスおよびガンマ線、中性子などを照射したガラスに紫外線を照射し、発生する応力がどのような影響をうけるかについて究明した結果を述べ、ガンマ線照射は応力発生誘導期間を長くする以外には影響を与えないが、中性子照射は誘導期間を短縮し、応力の飽和値もかなり大きくするなどの顕著な効果をもつことなどを明らかにしている。

第8章では、紫外線、ガンマ線および中性子をそれぞれ照射したガラスを試料として、電子スピン共鳴吸収および核磁気共鳴吸収について究明した結果を記し、紫外線照射試料には、他のものに見られない電子スピン共鳴の超微細構造が認められることおよび核磁気共鳴吸収の測定からは明らかな結論は得られないことなどを述べている。

第9章では、前章までに得られた成果を基礎として、紫外線照射によるガラスの網目構造の変化過程について考察し、

1) $>B-O^-$ 結合の伸長によるアルカリイオンの移動、2) $B-O-B$ 結合のねじれと結合角の変化による BO_3 または BO_4 群の回転などによりガラス構造の収縮が容易におこるのであろうと述べている。

総括では、以上の結果をまとめて記述し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、高圧水銀灯の硬質ガラス製保護管に長時間点灯後ひずみが発生し、保護管が破損する問題について、その発生原因および機構を明らかにする目的で行なった研究結果を述べたもので、次の成果を

えている。

1) パイレックス系のガラスおよび高珪酸ガラス中に紫外線照射により発生した応力はガラスの表面層の収縮、従って密度の増加にともなって発生したものであり、加熱すれば転移温度よりかなり低い温度で緩和が始まることなどを明らかにしている。

2) 硼珪酸ガラスについて、イ) 応力の加熱による緩和の見かけの活性化エネルギーは $20\sim 30$ kcal/mol であること、ロ) 紫外線で損傷したガラスはわずかに黒色化するが、これを加熱すると脱色すること、ハ) 熱発光、蓄積電荷の消滅および脱色の温度範囲は、それぞれ $200\sim 370^{\circ}$ 、 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ および $250\sim 550^{\circ}\text{C}$ であることなどを確かめている。

3) 実用ガラス、二成分硼酸塩ガラスおよび硼珪酸ガラスなど数十種類のガラスについて、イ) 紫外線の照射により応力の発生するガラスは、硼酸とアルカリとを含むガラスであること、ロ) ガラス中に含まれる数パーセント（重量）の PbO 、 ZnO は応力発生を防止すること、ハ) 硼珪酸ガラスでは、発生する応力の値は4配位の硼素の増加にともなって小さくなる傾向にあることなどを認めている。

4) ガラス中に添加した微量成分および熔融ふん囲気について、イ) Vb, VIIb 属の元素は応力発生を防止するが、IIb, IIIb, IVb 属では軽元素は応力発生を抑制しないことおよび重元素は抑制すること、ロ) 水素気流中で溶融したガラス中に発生する応力は、酸性または中性ふん囲気中で熔融したガラスに発生するそれよりはるかに小さいことなどを明らかにし、応力が発生し易い条件としては、イ) ガラスの網目構造中に空隙が多いこと、ロ) ガラス構造中に結合力の強い修飾イオンや中間イオンを多く含まないこと、ハ) 非架橋酸素が多く存在すること、ニ) 配位数が変化し易いイオンが含まれることなどを挙げている。

5) ガンマ線を照射したガラスは紫外線のそれよりも着色が著しく、また熱発光も大きいが、照射前後の密度変化はほとんどなく、応力の発生は認められないことなどを確かめている。

6) 紫外線照射の初期には応力は照射時間に比例して増加するが、 $800\sim 900$ 時間で一定値に達することおよび応力発生には $220\text{m}\mu$ またはそれ以下の波長の紫外線が効果的であることなどを明らかにしている。

7) ガンマ線照射は応力発生の誘導期間を長くする以外に影響を与えないが、中性子照射はこの誘導期間を短縮し、応力の飽和値もかなり大きくするなどの効果をもつことを確かめている。

8) えられた実験結果を基礎にして、紫外線照射による硼酸塩ガラスの網目構造の変化過程を、イ) B-O^- 結合の伸長によるアルカリイオンの移動、ロ) B-O-B 結合のねじれと結合角の変化による BO_3 または BO_4 群の回転などから考察し、新しい知見をえている。要するは本論文は、紫外線照射によるガラス中の応力発生について、発生の原因および機構を究明し、多くの新しい知見をえたものであって、学術上、工業上貢献するところが多い。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。