

ニューガラスの安定性と不安定性

東京工業大学工学部教授 山根正之

1. はじめに

広辞苑によれば“安定”とは次のように定義される。

- (1) ものごとが落ちついていて変化のないこと。
- (2) 物体または物体系の釣り合いや運動の状態がわずかな攪乱を与えられた時に元の状態に戻ろうとする性質をもつこと。

ガラスの安定性と不安定性をこの観点から論ずるとすれば、ガラスをとりまく物理的、化学的環境の変化によってひきおこされる攪乱で、ガラスの状態に不可逆的な変化がおこる場合には攪乱に対して不安定であり、例え一時的な変化はあっても元の状態に戻る場合には安定であるといえる。

ある状態におかれたガラスをとりまく熱的、力学的、化学的、光学的、電気的環境は、温度や圧力、湿度など種々の因子の変化によって変わる。またそれらによってひきおこされ得るガラスの状態変化もさまざまであり、その主なものに表1に示したような現象がある。これらの現象がひきおこされると工業材料としてのガラスの諸特性は低下し、時には元の外形さえも失なわれて使用に耐えなくなる。また状態の変化がおこるとそれに伴って諸特性が変化するが、それは唯一つの性質にとどまらず多くの場合表

2に例示するように複数の性質に影響がおよぶ。

ニューガラスには用途に応じた特性に優れているとともに安定性にも優れ、これらの状態変化をおこさないことが要求される。従って安定性を支配する因子を明確にしておくことは、より優れたニューガラスを開発する上で重要である。

ある種の環境が変化した時、材料の状態(従って特性)を変えるような現象が起こり得るかどうか、またその現象はどの程度の速度で進むかは、熱力学的な要因と速度論的な要因の双方に支配される。

一般に物質の安定性の尺度は熱力学的関数のひとつであるギブスの自由エネルギー G を用いて記述される。すなわち、反応系と生成系の自由エネルギーをそれぞれ、 $G_{\text{反応系}}$ 、 $G_{\text{生成系}}$ とする時、両者の間に(1)式の関係が存在する時には反応がおこる可能性がある。しかし逆の(2)

表2 ガラスの状態変化に関連する現象とそれによって影響をうける特性

現象	影響をうける特性
結晶化	透光性、熱膨張率、強度、耐食性、など
分相	透光性、耐食性、
構造緩和	屈折率、密度
着色、退色	透光性、
表面変質	透光性、強度

表1 環境の変化とそれによってひきおこされる現象

環境の変化の種類	変化する因子	ひきおこされる現象
熱的環境	温度、	結晶化、分相、構造緩和、融解
力学的 "	荷重、圧力	破壊、変形、高密度化
化学的 "	湿度、雰囲気、薬品の種類、濃度	表面の変質、溶解
光学的 "	照射量、エネルギー	着色、退色
電気的 "	電圧	絶縁破壊

式のような場合には自発的な反応の進行は起こらない。すなわち安定である。

$$G_{\text{生成系}} - G_{\text{反応系}} < 0 \quad (1)$$

$$G_{\text{生成系}} - G_{\text{反応系}} > 0 \quad (2)$$

しかし(1)式のような関係が存在する場合でも、実際の反応の進行は速度論的な要因、つまり物質移動の大小によって支配される。例えば常温にあるガラスの自由エネルギーは、後に述べるように同じ組成の結晶のそれよりも大きい。即ち $G_{\text{結晶}} - G_{\text{ガラス}} < 0$ である。しかし常温のガラスでは結晶のもつ規則正しい原子配列をとるのに必要な原子の移動速度は実質的に零に等しい為、結晶化は起こらない。

2. 熱的安定性

2.1 結晶化

ガラスの結晶化は、人為的に積極的に行なったものでない限りは、殆んどの場合に好ましくない特性変化をもたらす。この為結晶化が起ってほしくないという願望が込められた表現として、“安定なガラスが得られる組成領域”という表現がしばしば用いられる。しかしこれは系の自由エネルギーの大小という点からみると極めてまぎらわしい表現である。

図1は物質の熱力学的関数の温度による変化を示したものであるが、これから以下のことが

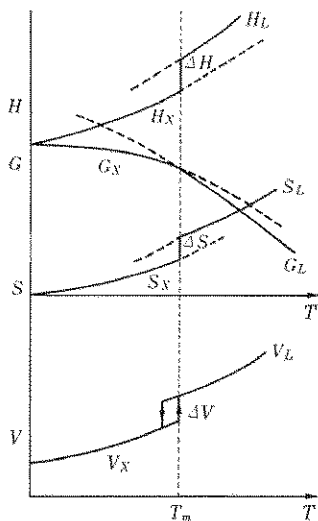


図1 一次の相変化の際の熱力学的関数の変化

わかる。

すなわち、物質が液体のもつ乱れた原子配列をもった状態にある時の自由エネルギーを G_L 、結晶のもつ規則正しい原子配列をもった状態にある時の自由エネルギーを G_X とすると、 G_L と G_X の大小関係は融点 T_m を境にして逆転する。融点以下の温度域では、過冷却液体のもつ自由エネルギー G_L は結晶のもつ自由エネルギー G_X より大きく、

$$G_X - G_L < 0$$

の関係が存在する。

従って過冷却液体の結晶化は速度論的要因が満たされれば自発的に進行しうる。多くのガラスが過冷却液体を急冷、凍結して得られていることは周知のとおりである。それらは熱力学的には結晶より不安定な状態にあるが、速度論的な理由により結晶化せず、準安定な非晶質固体としてとどまっているものである。

この点から、上記の“安定なガラスが得られる組成域”という表現は、“安定してガラスが得られる組成域”とするほうがより適切である。

過冷却液体からの結晶の析出過程は、核生成とそれに続く結晶成長の過程とから成る。良く知られているように核生成速度と結晶成長速度はともに温度に依存し、ある温度で最大となる。一般に、核生成速度の最大となる温度と結晶成長速度の最大となる温度がはなれているほど、安定してガラスが得られる。

新しい組成系のガラスを開発しようとする時しばしば相平衡状態図が用いられるが、これは“一般にガラスを得やすい組成域が共融組成の近くに存在する”という経験にもとづくものである。液体の粘度は温度が低下するとともに増大し、また共融組成付近では過冷却状態まで冷却された液体の粘度が他の組成域のそれより大きく、結晶化に要する物質移動の速度が小さいことと、密接に関係している。

融液の冷却過程、あるいはガラスの再加熱時における結晶析出の抑制は、ニューガラスのひとつである光通信用の多成分系フッ化物ガラスでは極めて重要である。

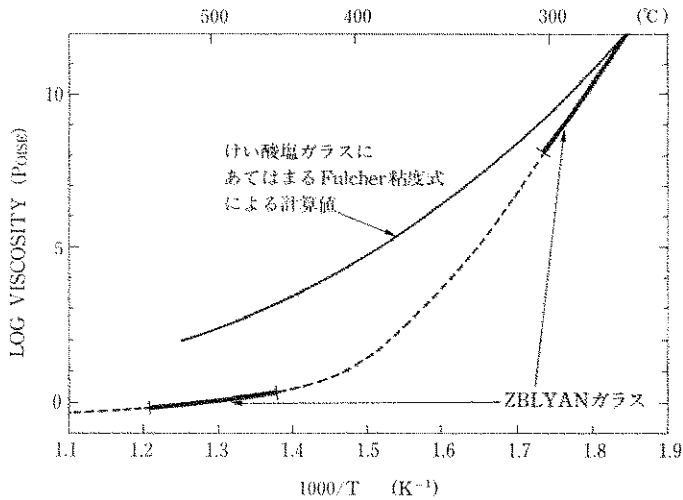


図 2 ZBLYAN ガラス粘度のアレニウスプロット

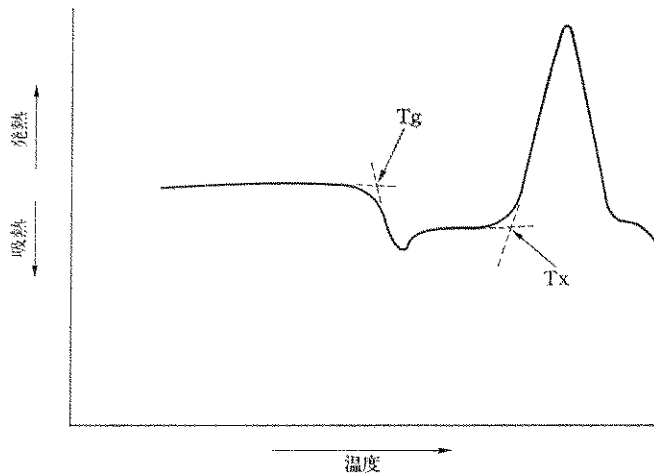


図 3 加熱により容易に結晶化するガラスの典型的 DTA 曲線

図 2 に示すようにフッ化物系融液の粘度は、酸化物系のそれに比較して低温域での温度依存性が極めて大きく、わずかな温度上昇で急激に減少する。このような系では融液の冷却時やファイバー化の為の再加熱の過程での結晶析出が occur やすい。

この為フッ化物系で安定してガラスを作製しうる組成の探索に多大の努力がなされている。最適組成へのアプローチは通常示差熱分析 (DTA) をもとに進められる。図 3 に示すよう

な DTA 曲線で、結晶化の発熱ピークの立ち上り温度 T_x とガラス転移点 T_g との温度差 $\Delta T = T_x - T_g$ を指標に用いるもので、 ΔT の大きい組成ほど安定してガラスが得られる⁴⁾。

ΔT の値はアニールの有無等ガラスの熱履歴の影響を受けるから、データの取扱いには充分注意を要するが、この関係はハライドガラスに限らず酸化物ガラスにも適用しうる。表 3 はその一例である。

表 3 TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅-CaO-MgO 系ガラスの T_g, T_x, ΔT および透明なガラスが得られる限界厚み (Kokubu & Yamane²⁾ による)

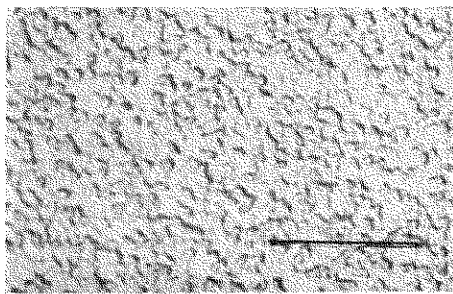
試料No.	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT(°C)	厚み(mm)
B-1	732	774	42	2
B-2	732	806	74	3
B-3	740	831	91	3
B-4	727	839	112	10
B-5	724	836	112	10
B-6	725	827	121	20
B-7	724	842	103	30
B-8	749	823	93	—
B-9	724	823	99	—
P-1	732	782	50	—
P-2	742	806	64	—
P-3	707	742	35	—
P-4	473	793	72	—
P-5	735	767	32	3
P-6	707	768	61	—
P-7	714	763	49	—
P-8	744	816	72	20
P-9	773	874	101	30
P-10	768	902	134	30
P-11	766	867	101	30
P-12	768	871	103	30

2.2 分 相

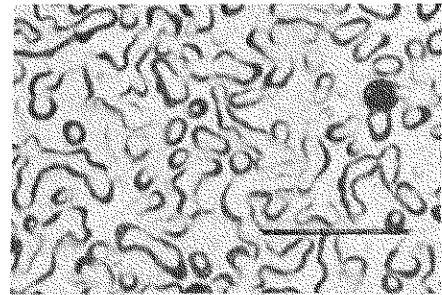
ある組成域のガラスは、融液を冷却する過程、あるいは再加熱の間に組成の異なる2つのガラス相に分離する。この現象は通常ガラスの分相現象と呼ばれており、ガラスが単一相で存在するよりも2相に分離した状態をとった方が自由エネルギーが低く、安定な場合におこる。

分相はどのガラスにもおこるというものではなく、ガラス化領域内の一部の組成域で見られる現象であり、また同一組成でも温度によって共存する2相の体積割合が異なる。

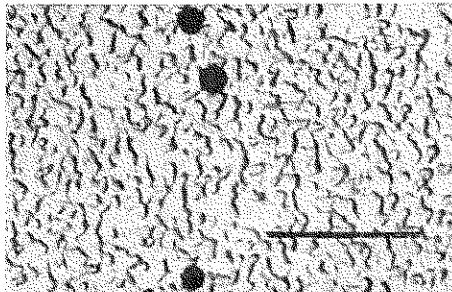
分相と結晶化はともにガラスを転移点以上に保持しておくことと進行するが、その様子は全く異なる。即ち、後者の結晶化では時間とともに結晶の占める割合が増し、長時間を経た後には、もとのガラスの大部分は結晶に移行する。これに対し分相では、比較的短時間で共存する2つのガラス相間の体積割合の平衡が達成され、その後は同一温度に保持している限り体積割合は変化しない。しかし2相から成る系の微細構造は図4に示すように時間とともに変化する。こ



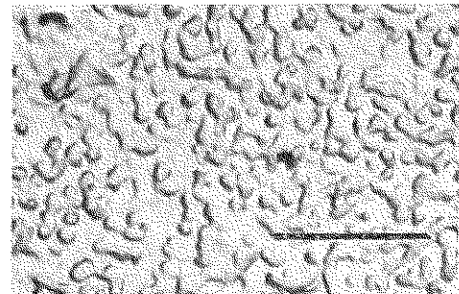
700°C—1 h



700°C—4 h



700°C—2 h



700°C—10 h

図 4 分相したガラスの微細構造の経時変化 (12 Na₂O, 4 CaO·84 SiO₂ mol %, 図中の — は 1 μm を示す)

の微細構造の変化は共存する 2 相間の界面の自由エネルギーを低下させてより安定化しようとする駆動力によるもので、反応は自発的に進行する³⁾。

分相現象を利用して作られる多孔質ガラスはニューガラスのひとつであるが、その比表面積や細孔径分布は微細構造によって定まるから、母ガラスの組成と熱処理条件を適宜選ぶことによって、比表面積や細孔径分布の種々異なる多孔質ガラスを得ることが出来る。

2.3 耐熱性

多孔質ガラスは非常に大きな比表面積を有する。この為同一組成のバルクガラスと比較すると熱的に不安定であり、高温に加熱すると表面エネルギーを低下させようとする駆動力によって無孔化が進む。無孔化は粘性流動によって進行する場合が多く、従ってより高温まで安定な多孔体を得ようとする場合には、分相の後ひきつづいて結晶化が起こるような系を選ぶとよい。

例えば、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のガラスは適切な熱処理によって $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系と $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の 2 相に分離し、しかも $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系にはルチルやアナターゼが析出するのでこれを酸処理することにより、多孔質のガラスセラミックスが得られる。この多孔質ガラスセラミックスは熱的に安定で、無孔化する

温度は図 5 に示すように、 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスから得られる高珪酸塩多孔質ガラスのそれよりも 100°C 以上も高い⁴⁾。

結晶を含まない一般のガラスの耐熱性は、ガラスを構成する成分間の化学結合の強弱と密接に関係している。図 6 は種々のガラスの軟化点を、やはり化学結合の強弱と密接に関係のある熱膨張係数に対してプロットしたものである。図から酸化物、非酸化物を問わず、測定点はほぼ同一線上にのることがわかる。このことはまた、熱膨張係数が大きくてしかも高温まで安定なガラスや、逆に熱膨張係数が小さくてしかも低温で軟化するガラスを得ることは極めて難しいことを示唆している。

2.4 ソルゲルガラスの熱的安定性

ゾルゲル法はニューガラスを得るひとつの有力な手段で、溶融法では得られないような特徴を有する様々なガラスが期待できる。溶融状態で安定な 2 液分離をおこす為融液の急冷では決してガラスが得られない組成域での非晶質固体の作製もそのひとつである。

図 7 は SrO-SiO_2 系におけるゾルゲル法の応用例である⁵⁾。この系では SrO の含有量が 1~2 モル% から 20 モル% 程度の組成域に安定した 2 液不混和領域が存在する為、溶融法でガラスが得られるのは SrO が 1~2 モル% 以下か、20 モル% 以上の領域に限られる。図 7 中の黒

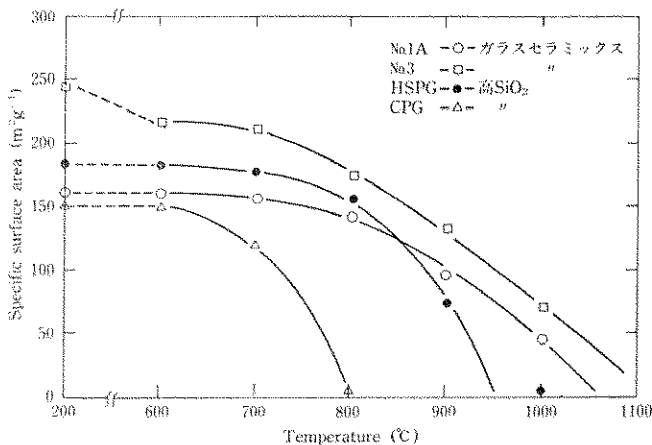


図 5 多孔質ガラスの比表面積の温度依存性 (KOkubo & Yamane⁴⁾ による)

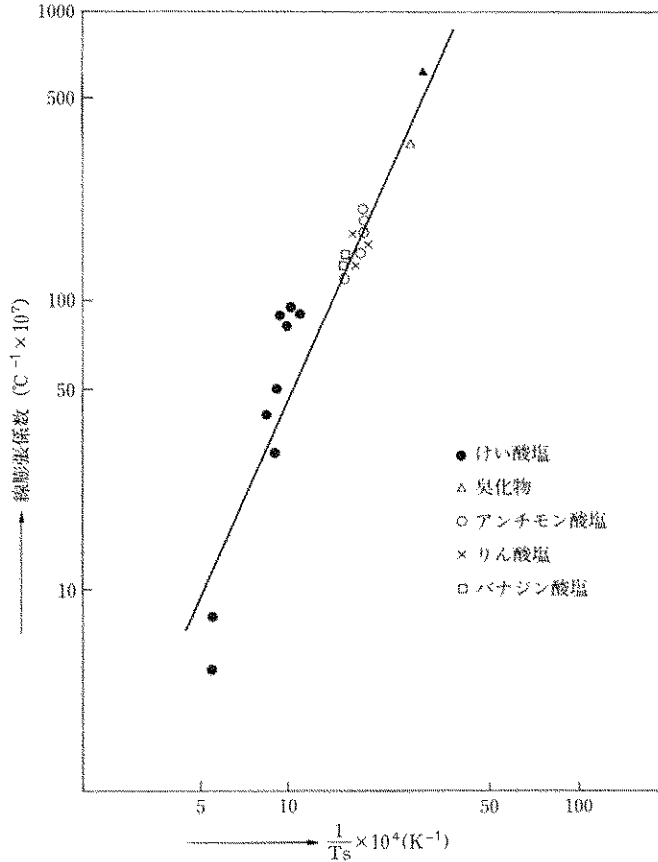


図 6 ガラスの熱膨張係数と軟化点 (T_s) の関係

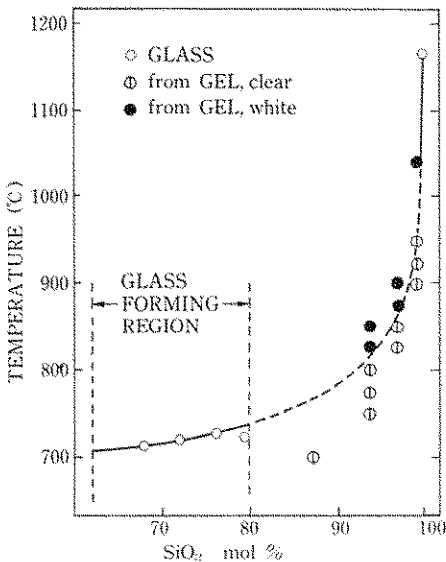


図 7 ソルゲル法で作製した SrO-SiO₂ 系非晶体の安定温度域 (Yamane & Kojima⁵⁾ による)

丸とその下にある白丸は、この 2 液不混和領域の組成のゲルの外観と加熱温度との関係を示したものであり、黒丸は結晶の析出により半透明あるいは白濁したもの、白丸は非晶質で透明なものを示している。これらの白丸のうち黒丸のすぐ下にあるものは、気孔を含まない非晶質固体で、その密度と屈折率は、2 相領域外で溶融法によって得られるガラスの密度および屈折率の内挿線上にある。つまりソルゲル法によれば、2 相領域でも、ある種の物性についてはガラスと何ら変りのない非晶質固体を得ることができる。

しかし、この非晶質固体は熱力学的に極めて不安定な状態にある。この為、図の点線以上まで加熱され、物質移動が可能になるとただちに 2 相に分離し、更に結晶化して安定な状態に移る。

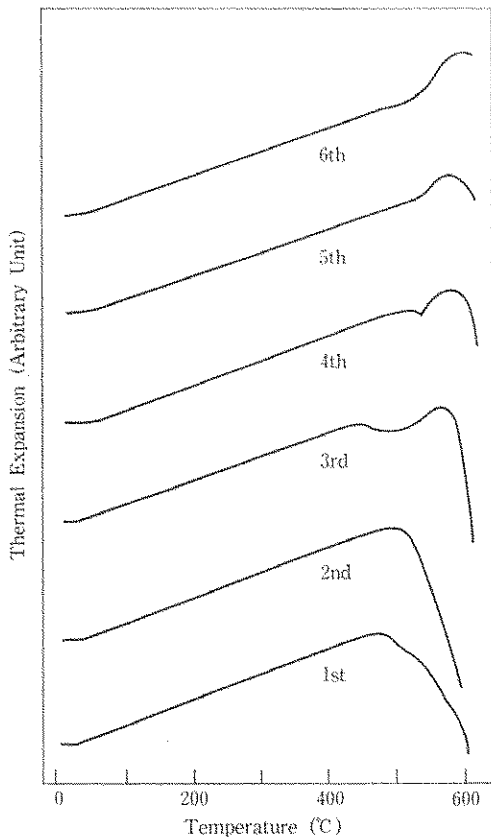


図8 ゾルゲル法で作製したガラスの熱膨張曲線 (Yamane et al⁶⁾ による)

2相領域の組成のものに限らず、ゾルゲル法で得られるガラスは、単に無孔化を完了させたのみでは安定な原子配置をとっていない場合が多く、ガラス転移域での加熱により構造緩和を示す。図8はその一例で、シリコンメトキシドと酢酸鉛およびほう酸水溶液とから作製した $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの繰り返し加熱による長さの変化の様子を示したものである⁶⁾。

ゲルの焼結により無孔化が終了した後、特別な徐冷はほどこさず単に室温まで冷却して得たガラスは、再加熱により 400°C 付近で急激な収縮をおこし、ガラス転移点に相当する屈曲は認められない。しかし同一試料で加熱と冷却を数回繰り返すと、融液から急冷したガラスのようにS字型の膨張曲線を与えるようになり、更に同じ操作を繰り返すとようやく徐冷ガラス

と同様の曲線を与えるようになる。

つまり微粒子の集合体であるゲルを焼結し無孔化して単に細孔が消失した時点では、もとの粒子の内部と粒子どうしが接合した部分とで、構成成分の相互配置や粗密が等しくない為系全体としては不安定な状態にあり、加熱による構造緩和をとおして安定化が進むものと考えられる。

ゾルゲル法に限らず、微粒子の集合体の焼結をとおして得られるガラスはいずれも同様で、CVD法で作製したガラスも、Collapse後のものは、かなり歪が残っていることを示唆するようなS字型の熱膨張曲線を与える。

3. 化学的安定性

3.1 ガラスに対する水の作用

多くの工業材料の中でガラスは比較的化学的に安定な材料である。とりわけ窓ガラスやびんガラスあるいは食器など、いわゆる“容れもの”としての用途に広く用いられているソーダ石灰ガラスは化学的安定性に優れている。

ニューガラスにはソーダ石灰ガラスほど苛酷な条件下で使用されることは稀であると思われるが、やはり化学的安定性に優れることは重要である。

ガラスの化学的安定性は網目形成酸化物の種類や量、すなわち化学組成によって大きく異なる。また同一組成のガラスでも侵蝕液の種類や濃度、温度、あるいはガラス自体の表面状態などによって種々異なる。

液体によるガラスの侵蝕は、多くの場合ガラス中のアルカリやアルカリ土類イオンと液体中の成分とのイオン交換にはじまり、長時間の後にはガラス骨格を形成する網目の切断、更には表面層の溶出あるいははく離にまで進むことがある。それ故、ガラス中のアルカリイオンやアルカリ土類イオンと交換すべきイオンを含まず、また網目を切断しやすい成分も含まない一般の有機溶媒に対しては、ガラスは極めて安定である。

これに対して、水や空気中の湿気とガラスとの反応は進みやすく、ガラスによっては室温で

短時間空气中に放置したのみでも、外観が元と全く異なる程度にまで変質する。

図9は水によるガラスの侵蝕の一例としてソーダけい酸塩ガラスの侵蝕メカニズムを示したものである⁷⁾。

ガラスを水に接触させると、まず表面でアルカリイオンと水素イオンあるいはヒドロニウムイオンとの間のイオン交換が起こり、アルカリイオンが選択的に溶出する(第1段階)。

アルカリイオンの溶出にともなうガラス表面層はシラノール基($\equiv\text{Si-OH}$)に富むようになり、また水中の水酸基濃度も増大する。水酸基濃度が増して $\text{pH} \geq 9$ 程度に達すると、アルカリイオンの溶出のみにとどまらず、網目の切断が起こり、 SiOH に富む表面層全体が溶け落ちる(第2段階)。そして、 SiOH に富む表面層が溶け落ちた後は、再び新たに露出した表面からのアルカリイオンの選択的溶出が起こり、長時間の後に表面層が溶け落ちるという過程が繰返えされる。

この例からも理解されるように、一般にアルカリイオンの含有量の少ないけい酸塩ガラスは、水の浸蝕に対して安定である。

ニューガラスはけい酸塩ガラスのみに限らず、非けい酸塩ガラスから非酸化物ガラスまで多岐にわたっており、その用途もさまざまである。それ故すべてのニューガラスの水に対する安定性を同一レベルで論じるわけにはいかないが、ガラス表面の侵蝕のされ方という点では、図10に示すけい酸塩ガラスの5つのタイプ⁷⁾のいずれかに類似するはずである。

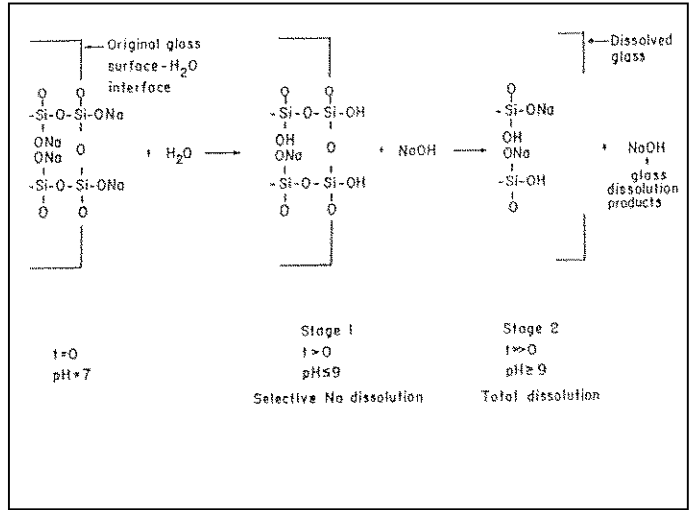


図9 ソーダ・シリカガラスの侵蝕機構(Hench et al⁷⁾による)

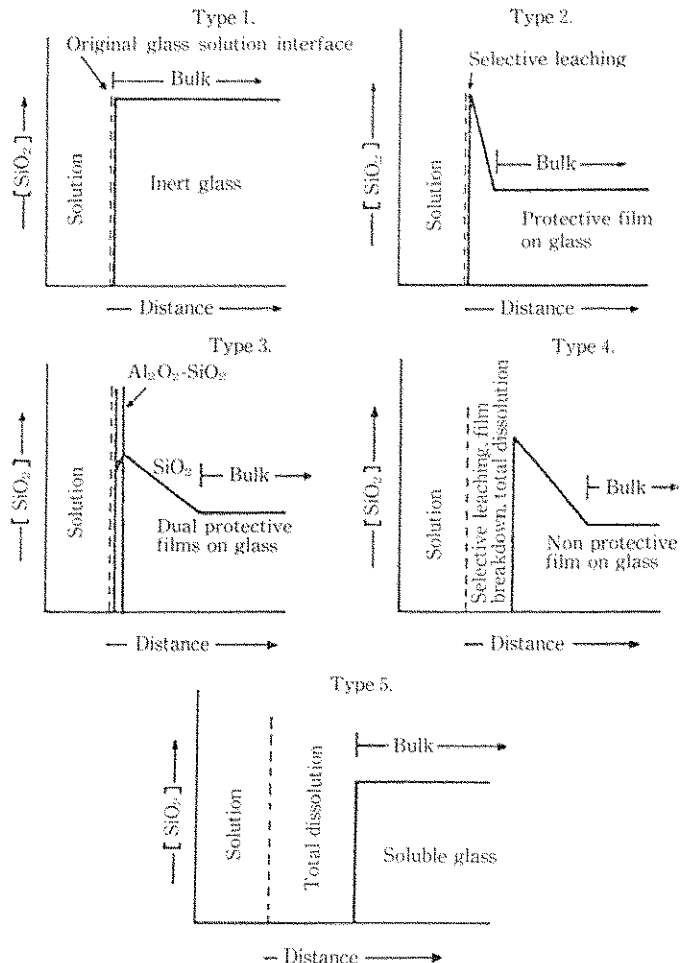


図10 浸食中にみられる種々のガラス表面(Hench et al⁷⁾による)

タイプ1は極めて安定な場合である。表面から約 50 Å 程度が水和するのみで、アルカリイオンの溶出も網目の切斷もおこらない。したがって表面での実質的な組成変化はなく、内部と組成が殆んど等しい。純水に浸した石英ガラスの表面などがこのケースである。

タイプ2はアルカリイオンの選択的溶出がおこった後の SiO₂ に富む層が保護膜として働く場合である。アルカリ含有量の少ないけい酸塩ガラスにしばしば見られる。pH < 9 の水に対してはガラスはかなり安定である。

タイプ3は Al₂O₃ や CaO を含むガラスに見られる例で、アルカリイオンの溶出した後の SiO₂ に富む表面上に、Al₂O₃-SiO₂ 系や CaO-SiO₂ 系の保護膜が形成される。このような保護膜が出来ると、ガラスは酸に対してもアルカリに対しても安定になる。

タイプ4も SiO₂ に富む表面層を有するが、アルカリ含有量が多く SiO₂ 濃度が低い為に、網目の切斷や溶解にまで容易に進む場合である。

タイプ5はアルカリイオンの溶出と同時にガラス網目を形成する SiO₂ も溶け出し、従ってガラス表面の組成が内部のそれと殆んど同じになる場合である。一見してタイプ1に類似しているが、反応速度ははるかに大きい。

pH > 9~10 の溶液中でのけい酸塩ガラスの溶解がこれに属する。

3.2 溶液の pH の影響

けい酸塩ガラスの化学的安定性が溶液の pH に大きく影響されることは図9より明らかであるが、より安定なガラスを開発する上では、第3、第4成分についても何らかの指標を得ておくことが重要である。

冒頭にも述べたように、ある種の化学反応が実際に進行するか否かは速度論的な要因が大きく影響するが、反応の進む方向は熱力学的な考察から知ることが出来、安定性に対する第3、第4成分の寄与に関する知見は、反応の標準自由エネルギーから得られる。

今、*a*モルの成分*A*と*b*モルの成分*B*とから*c*モルの成分*C*と*d*モルの成分*D*が生成する反

応が(3)式で与えられるとする。



この反応の平衡定数 *K* は各成分の活量 *q_i* を用いて(4)式であらわされる。

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \dots\dots\dots (4)$$

また平衡定数*K*は反応の自由エネルギー変化 ΔG と(5)式で関係づけられ、反応物と生成物がともに標準状態にある時には $\Delta G=0$ で、(6)式が成立つ。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで ΔG^0 は反応の標準自由エネルギー変化で、標準状態にある生成物の自由エネルギーの総和 $\sum G^0_{\text{生成物}}$ と反応物の自由エネルギーの総和 $\sum G^0_{\text{反応物}}$ との差に等しい。

(6)式の気体定数 *R* に 1.987 (cal/deg)、温度 *T* に 298.15 (K) を代入すると(7)式が得られる。

$$\Delta G^0 = -1.987 \times 298.15 \times 2.303 \log K$$

$$\text{または } \log K = \frac{-\Delta G^0}{1364} \quad \dots\dots\dots (7)$$

一方シリカと水の反応は(8)、(9)式であらわされる。



$$K = \frac{[a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}]}{[a_{\text{SiO}_2}][a_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

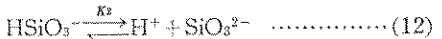
(8)式の反応における ΔG^0 は7090 cal であり、従って(7)式より $\log K = -5.198$ である。

純粋な石英と純粋な水との反応で生成する H₂SiO₃ の量 *C_{H2SiO3}* は極めて少ないから *a_{SiO2}* = *a_{H2O}* = 1 とみなすことが出来る。従って H₂SiO₃ の活量は(10)式で与えられる⁸⁾。

$$a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = K = 10^{-5.198} \sim C_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \quad \dots\dots (10)$$

すなわち SiO₂ の溶解度を溶液中の H₂SiO₃ の量で表現すると pH に無関係ということになる。

しかし実際にはアルカリが存在すると、H₂SiO₃ は(11)、(12)式で与えられるような分解反応によりイオンを形成する。



(11)式の反応における ΔG^0 は +13640 cal であり、従って $\log K_1 = -10$ 、故に(13)式と(10)式より $\log a_{\text{HSiO}_3^-}$ は(14)式で与えられる。

$$\log K_1 = \log a_{\text{HSiO}_3^-} - \log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} + \log a_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (13)$$

$$\log a_{\text{HSiO}_3^-} = \log K_1 + (-5.198) - \log a_{\text{H}^+} = -15.198 + \text{pH} \dots\dots\dots (14)$$

この式は溶液の pH が 10 をこえると HSiO_3^- の活量の方が H_2SiO_3 のそれより大きくなり、従って $\text{pH} > 10$ ではシリカの溶解度が急速に増すことを示している。

更に、(12)式による反応の ΔG^0 は +16360 cal であり、従って $K_2 = -11.994$ である。この値を用いると、 SiO_3^{2-} の活量の pH 依存性は(15)式で与えられる。

$$\log a_{\text{SiO}_3^{2-}} = -11.994 + \log a_{\text{HSiO}_3^-} + \text{pH} = -27.192 + 2 \text{pH} \dots\dots\dots (15)$$

図 11 は (10), (14), (15)式の関係を図示したものである⁹⁾。図は $\text{pH} < 9 \sim 10$ では

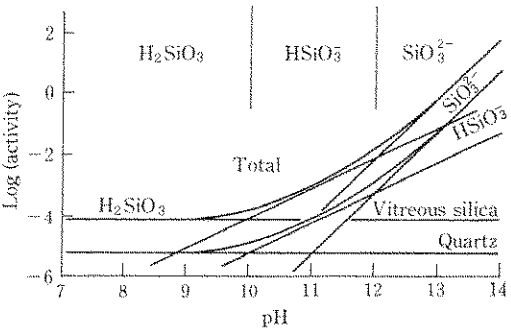


図 11 水溶液中での石英とシリカガラスの安定性 (Paul⁹⁾ による)

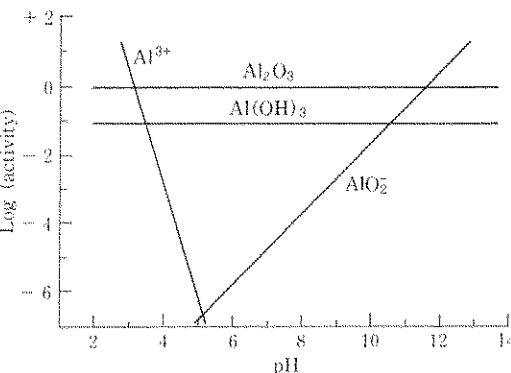


図 12 種々の pH の水溶液中での Al_2O_3 の安定性 (paul⁹⁾ による)

H_2SiO_3 が最も安定であり、 $9 \sim 10 < \text{pH} < 12$ では HSiO_3^- が生成しやすく、更に pH が高くなると SiO_3^{2-} が支配的なこと、すなわち pH が増すほど SiO_2 の溶解度が大きくなることを示している。

同様の方法で反応の標準自由エネルギーから、 ZnO 、 PbO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の安定性の pH

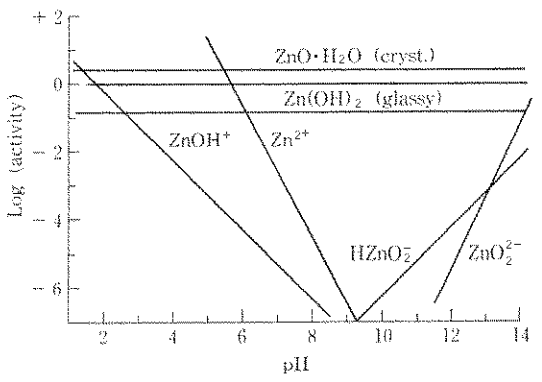


図 13 種々の pH の水溶液中での ZnO の安定性 (Paul⁹⁾ による)

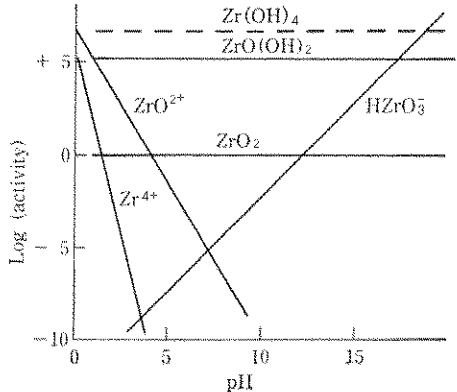


図 14 種々の pH の水溶液中での ZrO_2 の安定性 (Paul⁹⁾ による)

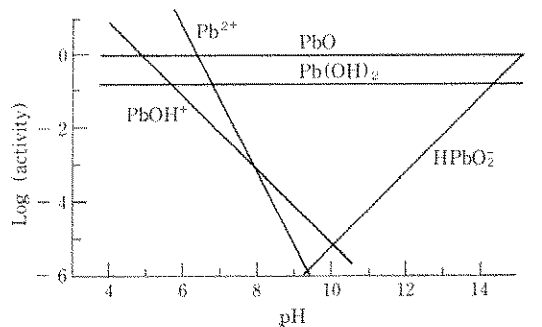


図 15 種々の pH の水溶液中での PbO の安定性 (Paul⁹⁾ による)

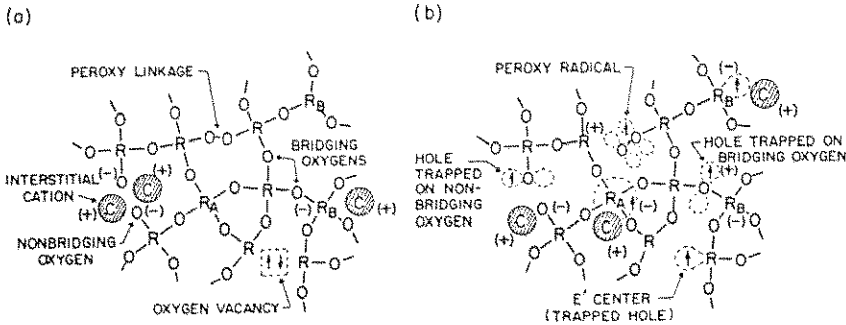


図 16 高エネルギー放射線(X線, γ 線, 紫外線)により価電子帯からたたきだされた電子とガラス中に存在する不完全構造とから生成される欠陥中心 (a). 欠陥中心が光のエネルギーを吸収して基底状態から励起状態に遷移するとき着色がおこる (b). (Frieble & Griscom⁹⁾ による)

依存性を計算出来、図 12~15 で表わされる⁹⁾。即ち ZnO や PbO は $\text{pH} > 7$ でもかなり安定であり、 Al_2O_3 は $10 > \text{pH} > 3$ で安定である。また ZrO_2 は酸に対してもアルカリに対しても安定である。

4. 光学的安定性

4.1 着色

ガラスに高エネルギーの光を照射するとしばしば着色する。着色は図 16 に示したようなガラス中に存在する種々の不完全構造に帰因するものと⁹⁾、フォトクロミックガラスの着色のように人為的に導入した感光性成分によるものがある。前者による着色は多くの場合好ましくない現象であり、従って着色しにくいガラスが安定なガラスといえる。これに対して人為的に導入した感光性成分による着色は、記録を目的としたものなら自然退色しないものが安定であり、眼鏡レンズ用等のように着色と退色のくり返しが求められるような場合には、疲労の少ないものが安定であるといえる。

不完全構造に帰因する着色は、多くの場合ガラスを加熱したり長波長の光を照射することによって除去することが出来るが、光ファイバー等のように着色がただちに特性に影響するような材料に対しては、着色そのものが生じにくいことが重要である。着色のしやすさは組成のみでなくガラスの作製条件にも依存するので、目的に応じて作製条件の最適化をはかることが重

要である。シリカ系に限らず、フッ化物ガラスにも同様の現象が認められているが、欠陥中心の同定などは今後の研究課題である¹⁰⁾。

人為的に着色をひきおこす為の感光性成分にはハロゲン化銀が用いられることが多い。着色—退色のおこりやすさは銅やイオウなどの感光助剤の有無等によって異なるが、時には照射する光のエネルギーにも影響される。

図 17 はその一例で AgI と AgBr を合計で 17.5 mol% と多量に含む $\text{AgX-PbBr}_2\text{-CsBr-CdBr}_2$ 系ガラスの感光特性を示したものである¹¹⁾。図中の実線は高圧水銀ランプによる紫外線を照射した時の光学密度変化の波長依存性を示し、点線は写真用フラッシュライトによる照

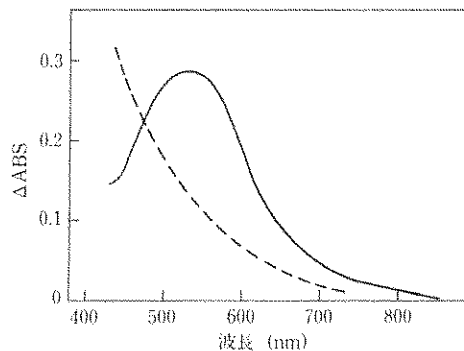


図 17 17.5 AgX(X=I, Br) 55 PbBr₂·5 PbO·1.3 PbS·11.9 Cs Br·9.3 CdBr₂ (mol%) ガラスの光照射による光学密度変化 (—高圧水銀灯, …写真用フラッシュランプ), (Yamane, et al¹¹⁾ による)

射を行なった時の光学密度変化である。いずれの着色も自然退色することはない、ガラスを冷暗所に保存する限り、数週間を経た後も光学密度は変化しない。また、実線で示した紫外線による着色は不可逆的で、長波長の光の照射や加熱によっても退色しない。これに対して点線で示した着色は 550 nm 以上の長波長の光を照射することによりほぼ完全に退色し、再び着色—退色をくり返すことも可能である。

これらの現象は通常のフォトクロミックガラスにみられるものと全く異なっており、着色機構の解明は今後の課題である。

4.2 照射による損傷

ガラスは紫外線やX線を照射するとしばしば着色することは前述のとおりであるが、光のエネルギーが高くて強度が極端に大きくない限り殆んど損傷を受けない。しかし、核融合用レーザーガラスのようにエネルギーが蓄積される場合には損傷が問題となる。またレーザー光の強さが大きくなると、光の電界によりガラスの屈折率が局所的に増加し、レーザー光が自己集束して破損に至る場合がある。レーザー光の自己集束を防ぐためには屈折率の非線形係数の小さいガラスを用いることが重要である。

5. ま と め

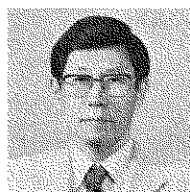
以上ガラスの安定性・不安定性について概観し、いくつかの特性に関してニューガラス開発のガイドラインを得る為のアプローチについて触れてみた。ひとくちにニューガラスと云っても、現在はまだガラス形成能そのものが問題となる新しい系のガラスから、すでに商品として市場にあるものまで多種多様であり、また期待される用途も多岐にわたる。現在すでに市場にあるニューガラスは安定性についての問題は解決されていると思われる。

上記のアプローチが新しい系の探索や新しいプロセスによるニューガラスの開発の際に多少なりとも役立てば幸甚である。

〔参考文献〕

- 1) M. G. Drexhage: in "Treatise On Materials Science And Technology, Vol 26, Glass IV", M. Tomozawa and R. H. Doremus eds. Academic Press, (1985). pp. 151
- 2) T. Kokubu and M. Yamane, J. Mat. Sci, 印刷中
- 3) 山根正之, New Glass Technology, 3 [4] (1983) p. 66
- 4) T. Kokubu and M. Yamane, J. Mat. Sci. 22 (1987)
- 5) M. Yamane and T. Kojima, J. Non-Cryst. Solids, 44 (1981) 181-190
- 6) M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yasumori, and T. Takahashi, J. Non-Cryst Solids, 印刷中
- 7) D. E. Clark, C. G. Pontano, Jr., L. L. Hench "Corrosion of Glass" Books for Industry & The Glass, Ind (1979), pp. 2, 66
- 8) A. Paul, "Chemistry of Glasses" Chapman & Hall (1982) pp. 108
- 9) E. J. Frebele and D. L. Griscom, in "Treatise ON Materials Science And Technology, Vol 17, Glass II" M. Tomozawa and R. H. Doremus eds., Academic Press, (1979) pp. 257
- 10) R. Cases, R. Alcalá, and D. C. Tran, J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) p. 93
- 11) M. Yamane, S. Inoue, Y. Suga and H. Kawazoe, J. Non-Cryst, Solids, 56 (1983) 87-92

〔筆者紹介〕



山根正之(やまね まさゆき)
昭和43年3月東京工業大学大学院博士課程修了(工学博士)、昭和43年4月東京工業大学工学部無機材料工学科助手、昭和50年11月東京工業大学工学部助教授無機材料(工学科非晶質材料講座)昭和58年6月同上教授現在にいたる。この間米国レンセリア工科大学博士研究員(昭和43年9月~44年8月)米国カリフォルニア大学ロスアンゼルス校博士研究員(昭和44年9月~46年8月)米国ロチェスター大学客員教授(昭和60年4月~61年1月)