

の結果, 第1次近似として, ΔI_{ris} は着色の大きさ $4OD$ と着色光の入射強度 L_0 に比例する.

③ 着色光を止めた後にも着色中心から捕獲電子が熱的に再励起されて, 残留光電流が生じる. 退色光を照射すると退色光によって捕獲電子が再励起されるから, 2次励起光電流が誘起され, また退色と残留光電流の減衰が同時に促進される.

(3) 自由電子と着色中心の密度の時間変化率に関する1分子反応型の速度式を用いて, 着色と光電流の立ち上がり応答を計算した. 着色光照射下では捕獲電子が着色光によってだけ再励起されると近似して計算すると, 計算結果と実際の立ち上がり曲線はかなり良く一致した. 更に, この速度式から次のような結論が導かれた. ただし着色光の波長は一定とする.

① ガラスの内部では着色光の内部強度が大きい部分ほど着色密度 (単位厚さ当たりの着色の大きさ) の立ち上がりが速いが, 着色密度の定常値は着色光の強度には依存しない.

② 着色過程では, ガラス内の着色密度と着色光の入射面からの深さとの関係 (着色の分布) は, ガラス全体の着色の大きさ $4OD$ の値だけで決まる. しかし, 着色過程と退色過程とでは, $4OD$ が同じであってもガラス内の着色の分布は一般には異なる.

③ ガラス内の着色の分布が同じであれば, 時間依存光電流 ΔI_{ris} は着色光の入射強度 L_0 に比例する. また

L_0 と $4OD$ が同じであっても, 着色の分布が異なれば ΔI_{ris} の値も異なる.

謝 辞 本研究を行うに当たり, 電子技術総合研究所材料物性研究室の皆様にも多大な御指導と御援助をいただきました. ここに心からの感謝の意を表します.

文 献

- 1) D.W. Strickler and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **6**, 200-07 (1971).
- 2) G.S. Meiling, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 118-21 (1973).
- 3) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 4) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 窯協, **85**, 359-66 (1977).
- 5) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 6) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 窯協, **85**, 359-66 (1977).
- 7) 熊田 虔, 山本和直, 並河 洋, 第18回窯業協会ガラス部会討論会講演予稿集 (1977).
- 8) K. Kumata, H. Namikawa and K. Yamamoto, *J. Non-Crystalline Solids*, **34**, 434-40 (1979).
- 9) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 窯協, **88**, 327-30 (1980).
- 10) R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, Inc., New York p. 273-302.
- 11) C. Kittel, (宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎共訳) "固体物理学入門", 丸善 (1974) p. 638-39.
- 12) R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1131-35 (1971).
- 13) P.M. Heyman, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 81-84 (1969).
- 14) 山本和直, 職業訓練大学校紀要, 第10号A, 15-22 (1981).
- 15) 山本和直, 熊田 虔, 並河 洋, 職業訓練大学校紀要, 第11号A, 11-19 (1982).

論 文・Paper

Eガラスと微量の水分子の相互作用

作花濟夫・神谷貴志・神谷寛一

(三重大学 工学部 工業化学科)

Eガラス (微量のアルカリを含むカルシウムアルミノホウケイ酸塩ガラス) の低温粘度に対する微量の水分子の影響を研究した. $1400^{\circ}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ の高温で熔融ガラス中に水蒸気を吹き込むか, その雰囲気にとらすことによってガラス中の水分含有量を増し, また乾燥窒素を吹き込むか, その雰囲気にとらすことによって水の量を減少し, 水分含有量が $0.0014\text{ wt}\%$ $\sim 0.105\text{ wt}\%$ の範囲のガラスを作った. 赤外スペクトルの測定の結果Eガラスでは水分含有量の変化が起こるとともにこれらの処理で B_2O_3 含有量に変化が起こることが分った. したがってEガラスの粘度に対する水の含有量の影響を明らかにするために, B_2O_3 含有量の異なるガラス及びアルカリ含有量の異なるガラスを作って粘度に対するそれらの含有量の影響を明らかにし, そのデータに基づく補正を加えた. その結果, 水はソーダ石灰ガラスの場合と同様Eガラスの粘度を著しく低下させることが分った.

(1982年4月12日受付)

Interaction of E Glass with a Small Amount of Water

Sumio SAKKA, Takashi KAMIYA and Kanichi KAMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University)
(Kamihama-cho, Tsu-shi 514)

Effect of a small amount of water on the low temperature viscosity of calcium aluminoborosilicate glass with a minor amount of alkali called E glass was investigated. The amount of water in the glass was varied from 0.0014 wt% to 0.105 wt%; glasses containing higher amounts of water were prepared by exposing the glassy melt to water vapor at 1400°~1450°C and those containing lower amounts of water by exposing the glassy melt to dried nitrogen. The infrared absorption measurements indicated that the exposure of E glasses to water vapor at high temperatures increased the water content and at the same time decreased the B₂O₃ content. Therefore, correction as to the effect of B₂O₃ content on the viscosity of glass was attempted. It was found that the water markedly decreased the viscosity of E glass as seen in the case of soda-lime-silica and lead silicate glasses.

[Received April 12, 1982]

Key-words: E glass, Water in glass, Viscosity, B₂O₃ content

1. 緒 言

ガラスと水のかかわりを考える場合、ガラス中の水の量を三つの範囲に分けることができる。第1は ppb 程度の極微量の範囲の水分に関するもので、光通信のファイバーにとって重要であり、光の損失を少なくするためにできるだけ水分を少なくする研究がなされている¹⁾。第2は1%~数十%の多量の水が含まれる場合で、多量の水を含むと、100°~200°C の低温で塑性を示すので注目されている²⁾。第3は本研究に関係のある場合で、水分含有量は上記二つの場合の間で0.001%~0.2%である。これはガラスを工業用、あるいは実験用に溶融する場合にガラス中に入り、ガラスの性質に影響する^{3),4)}。

特にガラスの粘度に対する影響は著しく、シリカガラス⁵⁾、ホウ酸及びアルカリホウ酸塩ガラス⁶⁾、ソーダ石灰シリカガラス⁷⁾に対する影響が発表されている。著者らは先にソーダ石灰シリカガラスについて微量の水分が粘度、ガラス転移温度及びビッカース硬度を低下させることを示した⁸⁾。

本研究はEガラスの粘度に対する微量の水分の影響を検討することを目的として始めた。ところが、ガラスを水蒸気で処理すると水分が増すが B₂O₃ 成分が減少することが分った。そこで比較のために B₂O₃ 含有量の異なるガラスの粘度を測定して B₂O₃ 含有量の影響を考慮に入れることにより、水分の影響を明らかにした。また微量成分としてEガラス中に含まれているアルカリ酸化物の影響も調べた。

2. 実験方法

2.1 ガラスの処理及び調製

使用したガラスの組成を表1に示す。Eガラスは日本

電気硝子社製のガラス、他は本研究室で溶融したものである。

入手したEガラスはマーブルに成形したもので、組成はSiO₂ 53.5, Al₂O₃ 14.1, B₂O₃ 8.7, CaO 20.7, MgO 1.9, BaO 0.5, Na₂O 0.2, K₂O 0.1, Fe₂O₃ 0.24, TiO₂

Table 1. Oxide compositions in wt% of glasses used in the experiment.

Glass Component	E	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	54.8	56.1	57.3	58.8
B ₂ O ₃	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	6.7	4.4	2.2	-
Al ₂ O ₃	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.4	14.8	15.1	15.3
MgO	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.1	2.1
CaO	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	21.2	21.8	22.2	22.7
BaO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.52	0.52
Na ₂ O	0.2	-	-	0.2	0.5	0.2	0.2	0.21	0.21
K ₂ O	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.11
Fe ₂ O ₃	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26
TiO ₂	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 2. Water contents and properties of E glasses treated in various heating conditions.

Sample No.	Heating condition (1450°C)	Absorption coef. at 3500 cm ⁻¹ peak (cm ⁻¹)	Water content (wt%)	Density (g/cm ³)	B ₂ O ₃ content from IR
E1	As received	4.09	0.0573	2.6183	7.49
E2	Air 4hr	2.490	0.0349	2.6157	6.79
E3	Air 2hr	4.11	0.0578	2.6081	7.33
E4	NB 8hr	0.099	0.0014	-	6.06
E5	NB 8hr	0.316	0.0044	-	7.02
E6	NB 4hr	0.53	0.0074	2.6102	7.47
E7	NA 8hr	1.102	0.0154	-	6.70
E8	WA 1.5hr	3.272	0.0458	-	7.23
E9	WA 1.5hr	4.746	0.0665	-	6.56
E10	WA 8hr	5.925	0.0830	-	4.54
E11	WA 8hr	6.236	0.0873	-	4.86
E12	WA 4hr	7.043	0.0986	-	4.83
E13	WA 4hr	7.48	0.1049	2.6142	6.60
E14	WB 8hr	7.109	0.0979	2.6611	1.60

NB: Bubbling with dried nitrogen, NA: Heating in dried nitrogen atmosphere, WA: Heating in water vapor, WB: Bubbling with water vapor

0.01 wt% とされている。このEガラスの水分含有量を変化するために表2に示すように次のような処理をした。

- (1) 1450°C において空気雰囲気中で2~4時間再溶融する。
- (2) 1450°C において乾燥窒素雰囲気中で4~8時間再溶融する。
- (3) 1450°C において乾燥窒素ガスで4~8時間バブリングした後、乾燥窒素雰囲気中で1時間加熱して泡ぬきする。
- (4) 1450°C において水蒸気雰囲気中で1.5~8時間再溶融する。
- (5) 1450°C において水蒸気で4時間バブリングした後、水蒸気雰囲気中で1時間加熱して泡ぬきする。

水蒸気雰囲気中での加熱及び水蒸気によるバブリングは、フラスコ内で水を沸騰させ、これに流速 2.4 l/min のエアポンプから空気を送って流速 10 l/min の水蒸気気流とし、これをムライト製通気管によって電気炉中に導くことによって行った。バブリングの際には白金でライニングしたムライト管の先端を溶融ガラス中にそう入して水蒸気を送り込んだ。乾燥窒素雰囲気中での加熱及び乾燥窒素ガスによるバブリングは、窒素ガスボンベからのガスを塩化カルシウム乾燥管に通して乾燥させ、これを流速 2 l/min で送り込むことによって行った。処理後溶融ガラスから粘度測定用のファイバー(直径 0.6 mm, 長さ 8 cm), 赤外吸収スペクトル測定用の板(10 mm×30 mm×1 mm), ガラス転移温度測定用ロッド(直径 4 mm, 長さ 15 mm)を作製した。

Eガラス以外のガラスは研究室で調製した。光学ガラス用のシリカ粉末、特級試薬の Al₂O₃, B₂O₃, CaCO₃, MgO, BaCO₃, Fe₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ を調合混合して約 100 g のバッチとし、これを 50 cc 容の白金るつぼに入れ、電気炉中で空気雰囲気中で 1500°~1550°C で約 4 時

間加熱、溶融した。ただし、B₂O₃ を含まない No. 8 の組成については、水分含有量の異なるガラスを作るために空気雰囲気中で溶融するほかに、乾燥窒素雰囲気中及び水蒸気雰囲気中でも溶融した。溶融したガラスからはEガラスの場合と同様に測定用試料を作った。ガラスの処理法と性質を表3に示す。

2.2 ガラス中の水の定量

ガラス中の水の定量は赤外吸収スペクトルを用いる Scholze⁹⁾ の方法に基づいて行った。ガラス試料を厚さ約 1 mm の平行平板に鏡面研磨し、赤外スペクトルを 2000 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ の波数範囲で測定した。測定には日本分光製 IR-G 型赤外分光光度計を使用した。ガラス中の水含有量 c (mol/l) は 3500 cm⁻¹ のピークの透過率 T (%) から Lambert-Beer の法則が成り立つとして得られる次式で計算した。

$$c = \frac{1}{\epsilon t} \log \frac{1}{T} \quad (1)$$

ここで、 t は試料の厚さ (cm), ϵ は吸光係数 (l/mol·cm) である。 ϵ には Nĕmec と Götzi¹⁰⁾ が求めた値の 49.1 l/mol·cm を使用した。なお c を次式により重量百分率 W (wt%) に換算した。

$$W = \frac{mc}{10\rho} \quad (2)$$

ここで、 m は水の分子量で 18 (g), ρ は試料の密度 (g/cm³) である。密度の測定値は表 2, 表 3 に示してあるが、密度の測定をしない試料については密度を 2.618 g/cm³ として計算した。

2.3 B₂O₃ の定量

ガラス中の B₂O₃ の含有量は赤外スペクトルから求めた。すなわち、Nĕmec¹¹⁾ に従って 2650 cm⁻¹ の吸収ピークの高さから求めた。このピークには 3500 cm⁻¹ の水による吸収のピークのすそがバックグラウンドとして重なるので、その影響を除くため、B₂O₃ ガラスを含まない No. 8 及び同じ組成で水の量を変えたガラス (8a, 8b) について 3500 cm⁻¹ のピークの高さと 2650 cm⁻¹ の波数におけるバックグラウンドとなる吸収の関係をグラフにしておき、これを使って 2650 cm⁻¹ において示すべきバックグラウンドを求め、ピークの高さから差し引いた。B₂O₃ 1 mol 当たりのピークの高さは著者らが溶融したガラス (No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) が示す B₂O₃ 1 mol 当たりのピークの高さの平均値とした。得られた値は 0.885 cm⁻¹/mol であった。この方法で求めた B₂O₃ の値は表 2, 3 に示してある。

赤外吸収スペクトルから求めた B₂O₃ 含有量の確認をするために Sinha and Dasgupta によるアルカリ滴定法¹²⁾ によって化学分析を行った。粉碎した 0.1 g のガラス試料に Na₂CO₃ を加えてガスバーナーで溶融した後、これを 10~15 ml の水に溶解し、0.05 M の EDTA

Table 3. Water contents and properties of glasses of various Na₂O and B₂O₃ contents.

Glass	Heating condition*	Absorption coef. at 3500 cm ⁻¹ peak (cm ⁻¹)	Water content (wt%)	Density (g/cm ³)	Tg (°C)	B ₂ O ₃ content* from IR
1	Air 1500°C	0.979	0.0137	2.6148	709	8.68
2	"	1.176	0.0163	2.6262	700	8.78
3	"	1.508	0.0210	2.6264	701	8.56
4	"	1.526	0.0212	2.6345	698	8.15
5	"	1.185	0.0164	2.6432	710	6.59
6	"	0.930	0.0128	2.6606	725	4.60
7	Air 1550°C	0.663	0.0091	2.6673	745	2.46
8	"	0.388	0.0049	2.6915	776	-
8a	Dry Nitrogen 1550°C	0.609	0.0083	2.6845	776	-
8b	Water vapor 1550°C	5.720	0.0785	2.6701	750	-
8c**	Dry Nitrogen 1550°C	0.264	0.0036	-	-	-

* Heating time 4hr. ** 8c: taken from a different spot from 8a.

5 ml を加えた後 HCl で中和し, 更に少量の HCl を加えて加熱することにより CO_2 を完全に放出させた. この溶液に 0.04 N の NaOH を加えて塩基性にした後 15 分間遠心分離して上澄み液を抽出し, これに 0.04 N の HCl を加えて酸性にして 50 ml になるように調節し, KCl 飽和溶液 2 ml を加えた. pH を 6.4 に調節した溶液にマンニット 15 g を加えてかくはんし, 0.1 N NaOH 標準溶液で滴定し, 中和点を pH メーターで調べた. 滴定に要した 0.1 N NaOH 標準溶液量 X (ml), 0.1 N NaOH 標準溶液 1 ml と等価の B_2O_3 量 Y (mg), ガラス試料の重量 W (mg) からガラス中の B_2O_3 量 (wt%) は $100 XY/W$ によって求めた.

2.5 密度及びガラス転移温度の測定

密度は重量 2~8 g のガラス板についてアルキメデス法によって測定した.

ガラス転移温度は熱膨張曲線の膨張係数が急変する点とした. 熱膨張曲線の測定には石英示差熱膨張計 (理学電機製 TMA 装置) を用い, 加熱速度を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした.

2.6 粘度の測定

粘度は $10^9 \sim 10^{14}$ poise の範囲でファイバー伸長法¹⁸⁾により測定した. 粘度 η (poise) は次式によって求めた.

$$\eta = mgl / 3(dl/dt)\pi r^2 \quad (3)$$

ここで, m は荷重 (g), g は重力の加速度 (g/cm^2), l はファイバーの長さ (cm), dl/dt は伸びの速度 (cm/s), r はファイバーの半径 (cm) である. ガラス転移温度付近では遅れ弾性による変形があるので荷重を加えてから十分時間をかけ, その影響がなくなつてから伸びを測定をした.

3. 実験結果

3.1 水分含有量

E ガラスの処理前及び処理後の赤外吸収スペクトルの例を図 1 に示す. いずれのスペクトルにも OH による 3500 cm^{-1} のピークと B_2O_3 の量を表す 2650 cm^{-1} のピークがある. そのほかに 2400 cm^{-1} にショルダーがあり, それより低波数側は吸収が大きくスペクトルの構造は不明である. 図から, 乾燥窒素中で加熱したものでは 3500 cm^{-1} のピークが低く, 水蒸気中で加熱したものでは 3500 cm^{-1} のピークが高いことが分る. 水蒸気をバブリングしたものでは 3500 cm^{-1} のピークは高いが 2650 cm^{-1} のピークは非常に低く, B_2O_3 含有量が著しく少なくなっていることが分る. 表 2 に E ガラスの処理

前及び処理後のものについて 3500 cm^{-1} のピークの吸収係数及びそれより求めた水分含有量を示す. 表には物理的性質の測定値も示してある.

図 2 にアルカリ含有量の異なるガラス (No. 1, 2, 4) のスペクトルを示す. 少量のアルカリの有無によって特にスペクトルに著しい特徴は認められない. 図 3 は B_2O_3 含有量の異なるガラス (No. 3, No. 5~8) の吸収スペクトルを示す. B_2O_3 含有量が少なくなるにつれて 3500 cm^{-1} のピークが小さくなること, B_2O_3 含有量が多いと 2650 cm^{-1} のピークが高くまた低波数側の吸収端が高波数側に寄ることが分る. B_2O_3 を含まないガラス (No. 8) では 2650 cm^{-1} にピークは認められない. 図 4 は B_2O_3 を含まないガラス (No. 8) で水の量が異なる場合の赤外吸収スペクトルを示す. いずれのスペクトルにも 2650 cm^{-1} の吸収ピークは認められない. 3500 cm^{-1} の吸収ピークは処理条件によってその強さが著しく変化し, 水分が多いと思われるものでは吸収係数が著しく大きいことが分る. 表 3 に No. 1~No. 8 及び No. 8 の溶融条件の異なるものについて 3500 cm^{-1} のピークの吸収係数及びそれから求めた水分含有量を示す. 表 3 にはその他の物理的性質も示してある.

3.2 B_2O_3 含有量

水を長時間溶融状態のガラス中に吹き込むと, 2650 cm^{-1} のピークが小さくなることから, B_2O_3 が減少するものと考えられた. 赤外スペクトルの 2650 cm^{-1} のピークから B_2O_3 含有量を求めるために 3500 cm^{-1} の影響を調べた. このため B_2O_3 を含まないガラス (No. 8, 8a, 8b) について求めた 3500 cm^{-1} のピークの吸収係

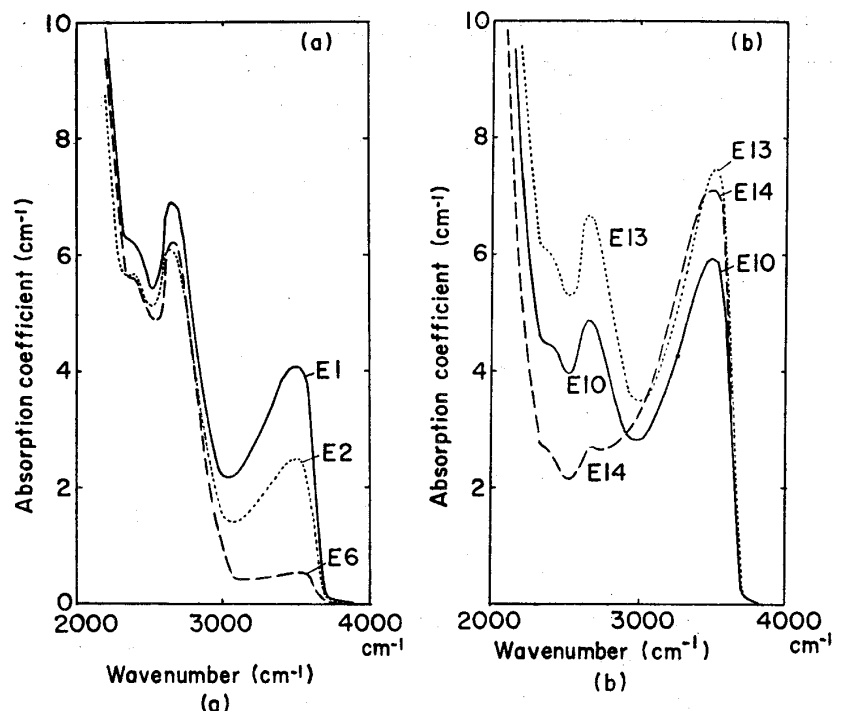


Fig. 1. Infrared absorption of E glasses subjected to various treatments.

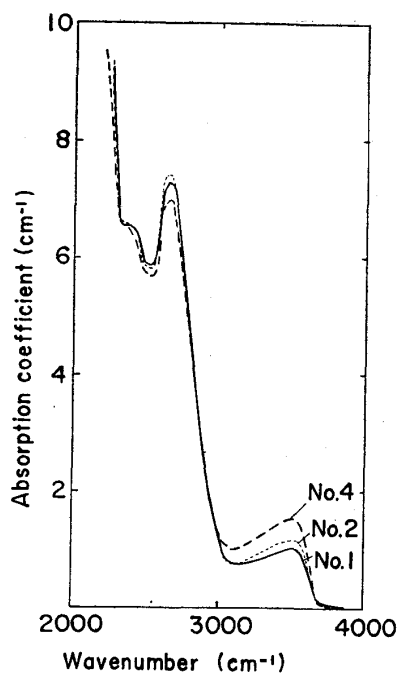


Fig. 2. Infrared absorption of glasses with varying alkali content.

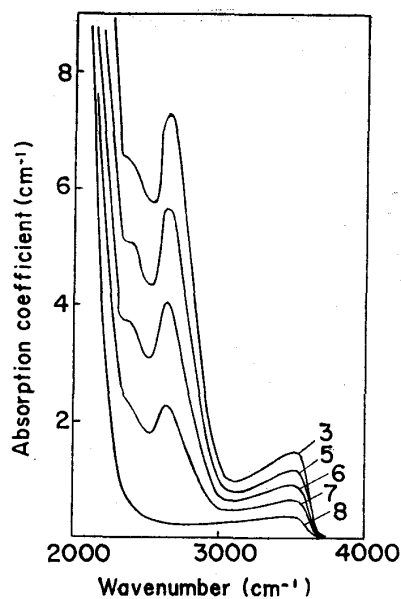


Fig. 3. Infrared absorption of E glasses with varying B_2O_3 content.

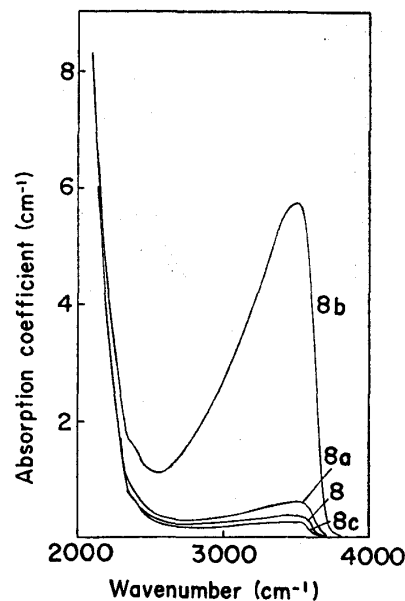


Fig. 4. Infrared absorption of glasses with no B_2O_3 .

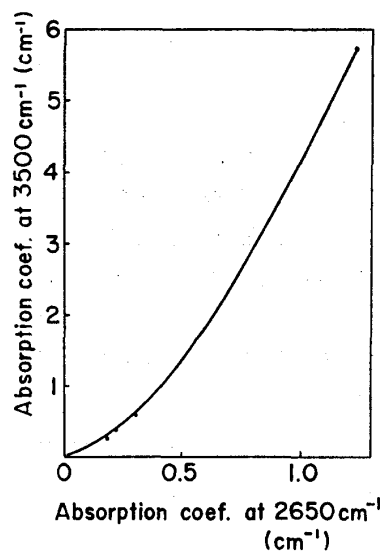


Fig. 5. The relation between absorption coefficients at 3500 cm^{-1} and 2650 cm^{-1} for glasses with no B_2O_3 .

Table 4. Comparison of the B_2O_3 contents estimated from I.R. spectra with those obtained by chemical analysis.

Glass	B_2O_3 contents (wt%)	
	I.R.	Chemical analysis
E1	7.49	7.53
E7	6.70	7.30
E11	4.86	5.31
E13	6.60	7.26
5	6.59	(6.70)*

* Calculated from the batch composition

についての化学分析の値(表1)の8.7%より少ないが、これは恐らく、熔融中に B_2O_3 がわずかに減少したためと考えられる。

3.3 密度及びガラス転移点

密度は表2及び表3に示してある。Eガラスで水分含有量の異なる試料(表2)の密度は水分含有量によって系統的に変化していない。これは水分含有量とともに B_2O_3 含有量も変化し、両方の影響が入るためである。No. 1~No. 4のガラスを比較すると(表3)、アルカリが増すにつれて密度は大きくなる。No. 5~No. 8のガラスを比較すると(表3)、 B_2O_3 が減少するにつれて密度は増す。 B_2O_3 を含まないで水分含有量を変化させたNo. 8, 8a, 8bのガラスを比較すると、水分含有量が増すと密度は減少する。

ガラス転移点は表2及び表3に示してある。アルカリの含有量を変化したNo. 1~4のガラスをみると、アルカリが増すとガラス転移点は低下する。 B_2O_3 含有量を変化したNo. 5~8のガラスをみると、 B_2O_3 含有量が減少するとガラス転移点は高くなる。

ガラス転移点は表2及び表3に示してある。アルカリの含有量を変化したNo. 1~4のガラスをみると、アルカリが増すとガラス転移点は低下する。 B_2O_3 含有量を変化したNo. 5~8のガラスをみると、 B_2O_3 含有量が減少するとガラス転移点は高くなる。

3.4 粘 度

図6~9にガラスの粘度の温度変化を $\log \eta \sim 1/T$ のプロットで示す。図から、どのガラスでも $\log \eta$ と $1/T$ の関係は曲線であり、測定温度範囲について一つの活性化エネルギーを求めることは困難であること、曲線のこう配は温度が上昇するにつれて減少することが分る。

数と 2650 cm^{-1} のバックグラウンドの吸収係数の関係を図5に示す。バックグラウンドの影響を補正して得られた B_2O_3 量は表2, 3に示してある。

表4に化学分析を行ったガラスについて赤外スペクトルから求めた値と化学分析の比較を示す。赤外スペクトルから求めた値は化学分析の値よりいくらか少ないが、これはNěmec¹¹⁾の場合にも確かめられている。しかし違いは10%以下であり、赤外吸収係数から求めた B_2O_3 含有量をもとに考察を進めても差し支えないと思われる。なお、E1の分析値の7.53%は入手したEガラス

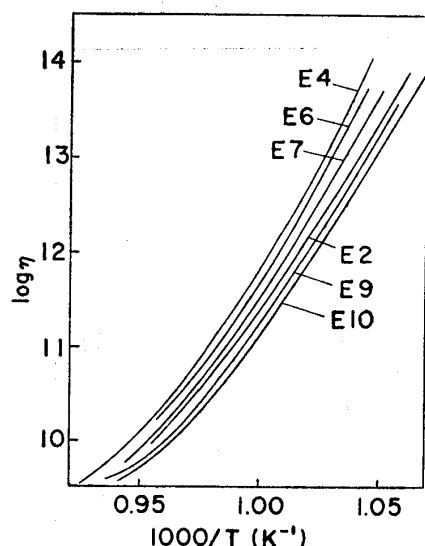


Fig. 6. Temperature dependences of E glasses.

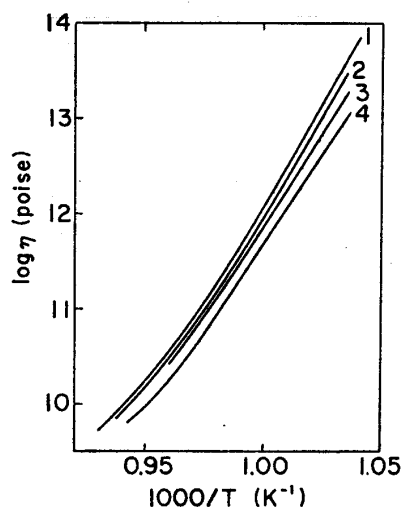


Fig. 7. Temperature dependences of glasses with varying Na_2O content.

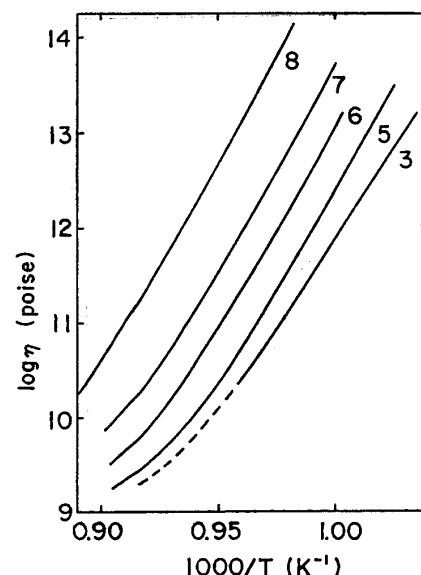


Fig. 8. Temperature dependences of glasses with varying B_2O_3 content.

Eガラス (図 6) では粘度は水分含有量が多いほど低い。しかし後で述べるように水の量が増大すると B_2O_3 含有量が減り、そのために粘度の低下の割合は少ない。

アルカリ含有量の異なるガラス (図 7) では 0.3% から 0.6% にアルカリが増すと粘度が低下する。

B_2O_3 含有量の異なるガラス (図 8)

では、 B_2O_3 含有量が減少するにつれて粘度は著しく増大する。ただしこの粘度の著しい増大の一部は H_2O の減少によると考えられる。図 9 に B_2O_3 を含まない No. 8 のガラスの水分含有量を増大させた試料についての粘度の測定結果を示す。水が増すと粘度が低下することが分る。しかし図 9 と図 8 のデータを比較すると水の量を 0.0049 wt% (No. 8 ガラス) から 0.0083 wt% (No. 8a ガラス) に増したときの粘度の減少 (図 9 参照) は B_2O_3 含有量を 0 (No. 8 ガラス) から 2.2% (No. 7 ガラス) に増したときの粘度の減少 (図 8 参照) に比べてはるかに小さく、 B_2O_3 の影響が分る。

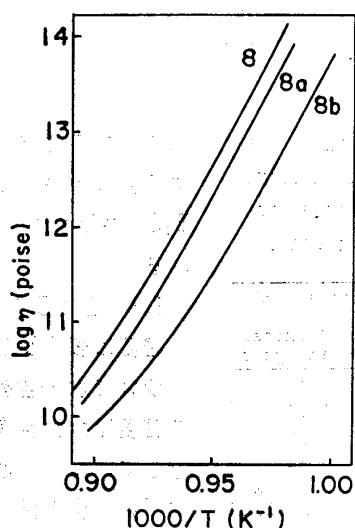


Fig. 9. Temperature dependences of glasses with no B_2O_3 .

cm^{-1} , 2650 cm^{-1} , 2350 cm^{-1} の三つの吸収帯を持っている。ただし 2350 cm^{-1} の吸収帯はショルダーとして存在する。ソーダ石灰シリカガラスにもその範囲に三つの吸収帯があるが、この場合、 3500 cm^{-1} のピークは遊離の OH 基、 2800 cm^{-1} のピークは強く水素結合した OH 基、 2350 cm^{-1} のピークは非常に強く水素結合した OH 基によるとされている⁹⁾。Eガラスはアルカリ酸化物をほとんど含まず、OH 基が強く水素結合するのに必要な非架橋酸素を含んでいないので、Eガラスの 2650 cm^{-1} と 2350 cm^{-1} のピークはソーダ石灰シリカガラスの 2800 cm^{-1} と 2350 cm^{-1} のピークにそれぞれ対応するものではなく、OH 基による吸収帯はEガラスでは 3500 cm^{-1} の吸収帯だけである。

Eガラスの 2650 cm^{-1} の吸収帯は B_2O_3 による^{10), 14)}。本研究においても B_2O_3 を含まないガラス (No. 8) ではこのピークは存在せず (図 4)、 B_2O_3 を含むガラスにはすべての場合にこのピークが認められ、また B_2O_3 含有量が増すとつれてこのピークは増大した。

Eガラスの 2350 cm^{-1} の吸収帯の原因はよく分らない。この吸収帯はEガラスだけでなく B_2O_3 を含有していないガラス (No. 8) やアルカリ酸化物を全く含有しないガラス (No. 1) にも認められる。このピークは 2350 cm^{-1} より低波数側の大きな吸収帯のテールのショルダーとして存在して、この大きな吸収帯及び高波数側の 2650 cm^{-1} のピークの低波数側のすその影響を受けて上下するが、これらの影響を除くとピークの高さはガラス成分や熔融条件の違いによらずほとんど一定のように見える。したがってこのピークは本研究で使用した範囲のガラスではガラス成分あるいは水の量を表すものではないと思われる。ガラスの熔融時に発生してガラス中に残存する CO_2 ガスによっても考えられるが、明らかで

4. 考 察

4.1 ガラスの赤外吸収

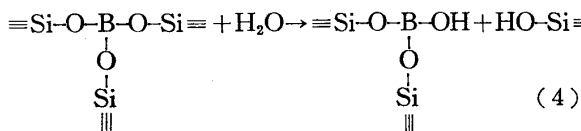
Eガラスは波数 $2000 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に 3500

はない。

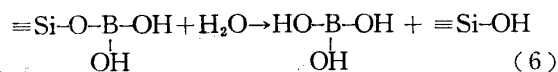
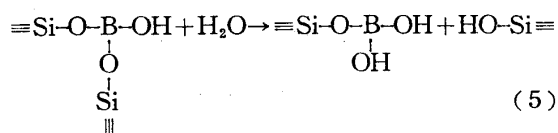
4.2 水蒸気処理による B_2O_3 の減少

Eガラスを水蒸気中で溶融すると水分含有量は増すが、一方で B_2O_3 含有量が低下した(図 1)。Eガラスに顕著な分相はみられないので、ホウ素はケイ素と入り混じって網目構造を作っているはずである。また、Eガラス中で水はBと結合しやすいとも考えられる。これは B_2O_3 含有量の異なるガラス(No. 5~8)を空气中で溶融した場合、 B_2O_3 含有量が多いガラスほど多量の水を含んでいた(図 3)ことから推察できる。

そこで水は次のようにしてEガラス中に入るだろう。



水は $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ の結合部分でなく $=\text{B}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ の結合を切断する。反応が進んでBのうちの大部分がこのように一つのOHと結合すると次には(5)及び(6)の反応が起こるだろう。



これらの反応は空气中でガラスを短時間(2~4時間)溶融するときには起こりにくい、多量の水を雰囲気から供給しながら長時間加熱するとこれら(5)、(6)の反応が進んでBを含む水和物が生じ、これがガラス網目から遊離して蒸発し、ガラス中の B_2O_3 成分が減少すると

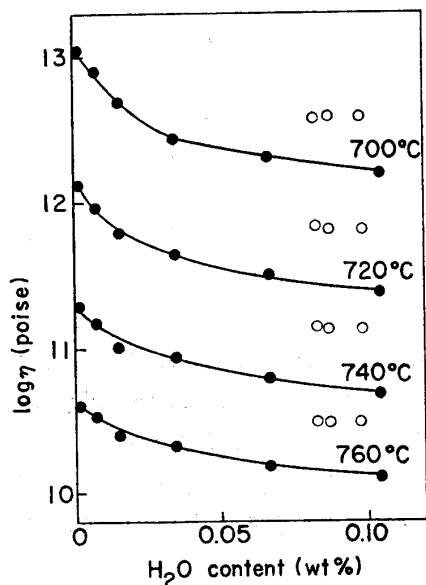


Fig. 10. Viscosities of E glasses as a function of water content. Not corrected for the B_2O_3 content.

考えられる。

4.3 密度

B_2O_3 を含まない組成(No. 8)で水の量が異なる場合、水の量が多くなると密度が小さくなった(表 3)。Brückner¹⁵⁾によるとシリカガラスの密度は水分含有量が増すと減少する。これはOH基が網目を切断し、構造がゆるむために起こると説明されているが、No. 8のガラスの水による密度の減少は同様に説明することができる。アルカリケイ酸塩ガラスではOHが増すと、OHにより強い水素結合が生じるため、密度はかえって増加する¹⁶⁾が、No. 8ガラスはわずかしアルカリを含まないため強い水素結合は生成せず、したがってシリカガラスと同様OHが増すと密度が減少する。Eガラス(表 3)では水の量とともに B_2O_3 の量も変化するのでも水による密度の系統的な変化はみられない。

4.4 粘度に対する水の影響

図 10 に種々の処理を加えたEガラスの粘度の測定値を水分含有量の関数として示す。処理によって B_2O_3 量が 5.6 wt% (5 mol%) 以下に減少したものを白丸で示す。白丸で示したものを除くとEガラスの粘度は水分含有量が増すにつれて減少することが分るが、白丸でプロットしたものは著しく高粘度側にずれており、粘度に対する水の影響を論じるためには B_2O_3 成分が減少したために起こる粘度の増大分を差し引かなければならないことが分る。

図 11 は B_2O_3 の影響を調べるために種々の割合で B_2O_3 を含有するガラス(No. 3, 5, 6, 7, 8)の一定温度における粘度を B_2O_3 含有量に対して示したものである。 B_2O_3 含有量が増すと粘度が減少することが分る。

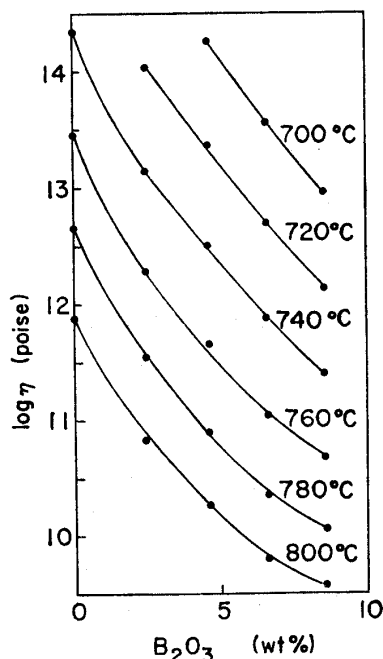


Fig. 11. Viscosities of glasses with varying B_2O_3 contents.

しかし、このデータは B_2O_3 含有量の影響だけを示したのではなく、 B_2O_3 含有量によってガラスの水分含有量が異なっているため、その影響も加わっている。このデータについて水の影響を補正するために B_2O_3 を含まないガラス(No. 8, 8a, 8b)の粘度のデータ(図 9)を利用した。すなわち、図 9 のデータについて種々の温度(例えば $1/T=0.90, 0.925, 0.950, 0.975$)に対する $\log \eta$ の値を読み取り、それに基づいて一定の温度に対する $\log \eta$ と水分含有量の関係を表す等温粘度曲線を作る。この等温粘度曲線から水分含有量が 0.0049 wt% (No. 8 ガラス), 0.0091 wt% (No. 7 ガラス), 0.0128 wt% (No. 6 ガラス), 0.0164 wt% (No. 5 ガラス), 0.0210 wt% (No. 3 ガラス) に対する $\log \eta$ を読み取り、

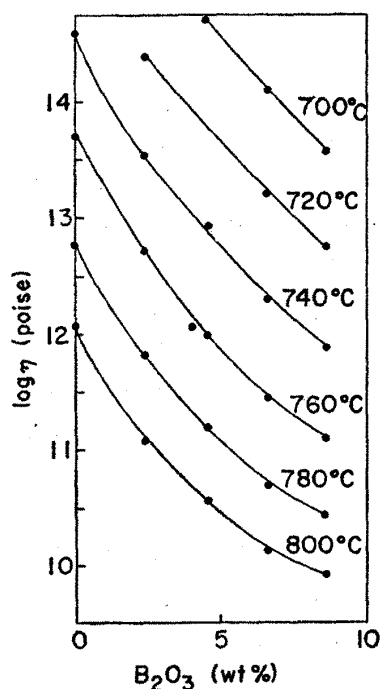


Fig. 12. Viscosities of glasses with varying B_2O_3 contents corrected to zero % water content.

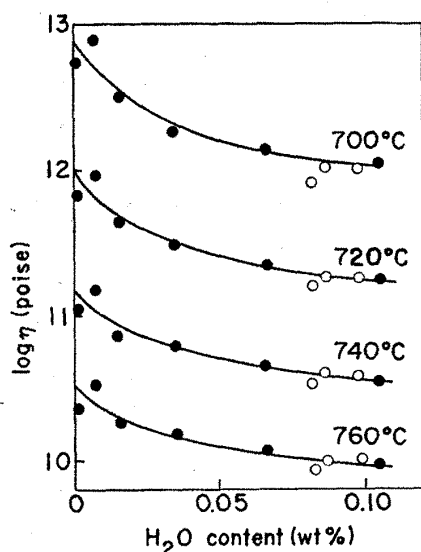


Fig. 13. Viscosities of E glasses as a function of water content. Corrected to the constant B_2O_3 content of 7.94 wt%.

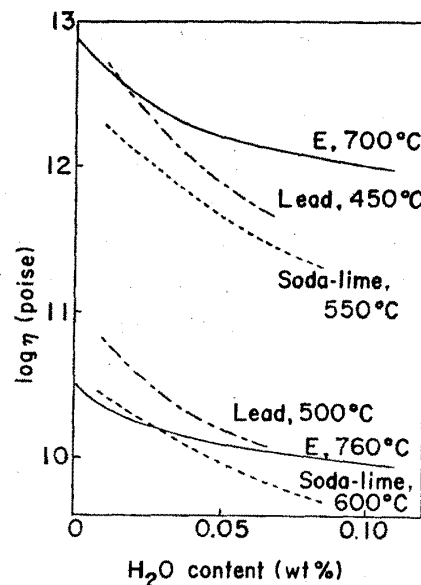


Fig. 14. Comparison of the effect of water on viscosity of glass between E glass, soda-lime-silica glass and alkali lead silicate glass.

これより各水分含有量(各ガラス)に対する $\log \eta \sim 1/T$ 曲線に書き換えるとこれが補正のための図となる。これを用いて図 11 の各点(黒丸の点)に対する粘度補正をした。例えば図 11 で 800°C の曲線上にある B_2O_3 含有量が 8.56 wt% (水分含有量 0.0210 wt%) の点についての補正は次のようにする。この点の粘度値は $\log \eta = 9.51$ であるから補正のための図の y 軸を $\log \eta = 9.51$ で切る x 軸に平行な直線を引き、この直線と水分含有量が 0.0210 wt% の曲線との交点を求める。この点から y 軸に平行線を引き、水分含有量が 0 wt% の曲線との交点の $\log \eta$ を読みとる。この $\log \eta$ 値が水分含有量について補正された $\log \eta$ 値である。こうして補正した $\log \eta$ と B_2O_3 含有量の関係を図 12 に示す。図 12 に基づいて、 B_2O_3 含有量について B_2O_3 含有量 7.49% を基準に補正した E ガラスの粘度と水分含有量の関係を図 13 に示す。若干のばらつきはあるが、水分含有量とともに E ガラスの粘度が低下する様子がよく分る。

図 13 から、E ガラスに 0.1% 程度の水を加えると $10^{12} \sim 10^{13}$ poise の領域では、粘度は $\log \eta$ で約 1 小さくなり、 $10^{10} \sim 10^{11}$ poise の領域では、粘度は $\log \eta$ で約 0.5 小さくなること分る。

図 14 は、E ガラスのデータを先に著者らが求めたソーダ石灰ガラス (SiO_2 71, Na_2O 15, K_2O 2, MgO 3, CaO 6, Al_2O_3 2, B_2O_3 1 wt%) 及び鉛ガラス (SiO_2 59, PbO 28, Na_2O 7, K_2O 5, Al_2O_3 1 wt%)⁹⁾ のデータと比較したものである。 $\log \eta$ が $10^{12} \sim 10^{13}$ poise と $10^{10} \sim 10^{11}$ poise の二つの領域について示してある。研究した水分含有量の範囲では E ガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛

ガラスの順に水が粘度を大きく下げることが分る。

5. 総 括

E ガラス (アルカリ土類アルミノホウケイ酸塩ガラス) の粘度に対する微量の水の影響を明らかにするために、E ガラスを水蒸気雰囲気及び乾燥窒素雰囲気中で処理した試料、及び類似の組成で B_2O_3 含有量を変化したガラスの粘度をファイバー伸長法によって測定して次の結果を得た。

1) E ガラスは約 8% の B_2O_3 を含んでいるが、水蒸気雰囲気中で長時間加熱すると B_2O_3 含有量は減少することが分った。処理の条件により B_2O_3 含有量は約 4% まで低下した。

2) B_2O_3 の含有量の減少は粘度をあげる方向に作用するので水分含有量の増加による粘度の減少を打消すことがあった。

3) 水蒸気雰囲気中での処理による B_2O_3 含有量の減少の影響について補正することによって E ガラスの粘度に対する 0.1 wt% までの水分含有量の効果を明らかにすることができた。粘度が $10^{12} \sim 10^{13}$ poise の範囲では 0.1 wt% の水は粘度を $\log \eta$ で約 1, $10^{10} \sim 10^{11}$ poise の範囲では $\log \eta$ で約 0.5 低下させることが分った。

4) E ガラスに対する水の粘度減少の効果はソーダ石灰ガラス及び鉛ガラスに対する効果の $2/3 \sim 1/2$ で、より小さいことが分った。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費特定研究 (代表大石行理教授、機能材料のトレースキャラクタリゼーション) によ

て行った。感謝します。

文 献

- 1) M. Horiguchi and H. Takata, *Review of the Electrical Communication Lab.*, **27**, [3-4], 69-78 (1979).
- 2) R.F. Bartholomew, P.A. Tick and S.D. Stookey, *J. Non-Cryst. Solids*, **38& 39**, 637-42 (1980).
- 3) H. Scholze, VIII Int. Congr. on Glass, Soc. Glass Technol. (1969) p. 69-83.
- 4) E.N. Boulos and N.J. Kreidl, *J. Can. Ceram. Soc.*, **41**, 83-90 (1972).
- 5) G. Hetherington and K.H. Jack, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 129-33 (1962).
- 6) T.J.M. Visser and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 395-400 (1972).
- 7) J.E. Shelby and G.L. McVay, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 439-49 (1976).
- 8) 作花済夫, 渡辺 勉, 松下和正, 神谷寛一, 窯協, **89**, 577-84 (1981).
- 9) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 81-88 (1959).
- 10) L. Němec and J. Götz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 526 (1970).
- 11) L. Němec, *Silikáty*, **2**, 205-14 (1971).
- 12) B.C. Sinha and S. Dasgupta, *Glass Technol.*, **17**, 31-34 (1976).
- 13) A. Napolitano and E.G. Hawkins, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68 A**, 439-48 (1964).
- 14) R.V. Adams, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 39-49 (1961).
- 15) R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-75, 177-216 (1971).
- 16) H. Scholze, H. Franz and L. Merker, *Glastech. Ber.*, **32**, 421-26 (1959).

論 文・Paper

加熱処理をした ZnO 含有 Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ 系ガラスの透明性とフォトクロミズム

小久保 正・平田 俊夫

(京都大学 化学研究所)

10 NaO_{0.5}, 20 BaO, 20 AlO_{1.5}, 50 TiO₂, 0.5 ZnO 組成 (モル比) のガラスを, 室温から 750~950°C の種々の温度まで 5°C/min の速度で加熱処理すると, 同ガラスは 750°C 以上の温度まで加熱処理したときにフォトクロミズムを示し, 900°C 以上の温度まで加熱処理したときに不透明になった。したがって, 750~850°C まで加熱処理した試料は, 透明~半透明で, しかもフォトクロミズムを示した。暗化度 (光学密度差) は, 900°C まで加熱処理したときに最大となり, 0.25 であった。この試料を暗化させるのに, 最も有効な光の波長は 400 nm であった。暗化度は, 室温では減少しにくい, 160°C では約 1.5 分で 1/2 になった。その退色の活性化エネルギーは 0.27 eV であった。室温での退色は, 600 nm 以上の波長の光を照射することにより促進された。

(1982 年 4 月 15 日受付)

Transparency and Photochromism of a Heat-treated ZnO-containing Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ Glass

Tadashi KOKUBO and Toshio HIRATA

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
Gokasho, Uji-shi 611

A glass of the composition 10 NaO_{0.5}, 20 BaO, 20 AlO_{1.5}, 50 TiO₂, 0.5 ZnO (molar ratio) was heated up to various temperatures ranged from 750°C to 950°C at a rate of 5°C/min in a SiC furnace, taken out of the furnace at the respective temperature and naturally cooled. All the heat-treated specimens could be darkened by irradiation with a white light of 500 W Xe lamp whereas their mother glass could not be darkened (Fig. 1). Among the heat-treated specimens, those heated up to 750~850°C were transparent or translucent (Fig. 1). Their transmission spectra are given in Fig. 2. The darkening (optical density change)