

塩化銀含有フォトリックガラスの暗化と退色

作花 済夫・松下 和正・神谷 寛一

(三重大学 工学部 工業化学科)

Darkening and Fading of Photochromic Glass Containing Silver Chloride

By

Sumio SAKKA, Kazumasa MATUSITA and Kanichi KAMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University)

Four series of photochromic glasses were prepared by heating a glass having the batch composition SiO_2 59.5, B_2O_3 20.6, Al_2O_3 8.9, Na_2O 4.7, Li_2O 4.3, Cl 1.5, Ag 0.5, CuO 0.015% in wt. at 570°C for 3 hr, at 580°C for 3 hr, at 580°C for 8 hr and at 580°C for 31 hr. The samples of different thicknesses ranging from 0.19 mm to 2.73 mm obtained from each series were subjected to optical measurements of darkening and fading. The following results were obtained.

1. The degree of U.V.-induced darkening increased as the sample thickness increased for all series as expected. However, the features of the curves correlating the degree of darkening with the sample thickness varied with the series, namely, with the conditions of high temperature heat treatment required for precipitation of AgCl particles; the rate of increase in the degree of darkening with increasing thickness of the sample decreased more rapidly as the thickness increased for a series having a large light scattering factor than for a series having a small one. A large scattering factor was caused by large AgCl particles that was produced by prolonged heat treatment. On the other hand, the degree of darkening of very thin samples did not undergo the effect of the light scattering, but depended only upon the light absorption characteristics of the sample.

2. The rate of fading of U.V.-darkened glasses varied with the thickness of the sample; in general, thinner samples exhibited higher fading rate than thicker ones for glasses subjected to the same heat treatment for AgCl precipitation.

3. No general relation was found between the degree of darkening and the rate of fading.

[Received May 23, 1973]

1. 緒 言

フォトリックガラスは、ガラス母体中にハロゲン化銀^{1),2)}やハロゲン化タリウム³⁾のような感光性の結晶粒子を含み、紫外線や短波長の可視光線の照射によって暗化し、光の照射を停止すると退色するガラスである。ハロゲン化銀を含むフォトリックガラスの紫外線による暗化および退色は、母体ガラスの組成、析出ハロゲン化銀粒子の組成、ハロゲン化銀中の微量不純物、ハロゲン化銀の析出量、粒子の大きさ、ガラスの熱処理などによって、複雑な影響を受けることが知られている。これらの要因はガラスの光吸収、光散乱、ハロゲン化銀の光分解、光分解ハロゲン化銀の無色ハロゲン化銀への再生などの諸性質に影響し、その影響が総括されて、暗化能や退色速度がきまると考えられる。

照射光（紫外線など）は、ガラス中のハロゲン化銀粒子により一部が散乱され、必ずしもすべてが暗化に有効ではないから、一定の厚さをもった実際のフォトリックガラス試料では、紫外線の照射側とその反対側で暗化度や退色速度が異なり、したがって、試料全体の暗化度や退色速度は、ガラスの厚さの関数であることが推察される⁴⁾。この点を考慮して退色速度を物性値として調べるために、きわめて薄い（0.09 mm）フォトリックガラス層を試料として用いた研究⁵⁾もあるが、ふつうは 2~3 mm 厚の試料を用いて暗化や退色が調べられている^{6)~8)}。

本研究では暗化度および退色速度に対する試料の厚さの影響を検討するために、同一組成のガラスで塩化銀粒子（実際は必ずしも純粋な塩化銀ではないので、感光

性粒子と呼ぶべきであるが、簡単のため以下 AgCl と呼ぶ) を析出させるための熱処理の時間を変化させて、紫外部および可視部の分光特性が異なるフォトクロミックガラス試料をつくり、フォトクロミック特性の測定を行なった。さらに、AgCl 粒子を高温で析出させたのち、比較的低温 (380°C) で再加熱した試料についても同様の測定を行ない比較検討した。

2. 実 験

2.1 ガラス試料

使用したガラスは、大阪工業技術試験所の守屋喜郎氏に組成の選択および熔融を依頼したもので、その組成は表-1 に示すとおりである。表中のガラス転移点および熱膨張係数は、著者らが石英示差膨脹計により、測定して得た値である。ガラスはバッチを白金坩堝に入れて 1480°C で 2 時間加熱し、さらに、1 時間攪拌しながら加熱したのち、熔融物を鉄板上に流し出して厚さ 7~8 mm、幅約 50 mm、長さ約 200 mm の板状に成形したのち、空中で放冷して作製されたものである。この板から約 50×30 mm の寸法の板を 4 個切りとり、塩化銀粒子を析出させるために、つぎの加熱処理を行なった。

Table 1. Glass used in the experiment.

Composition calculated from the batch (wt%)	{SiO ₂ 59.5, B ₂ O ₃ 20.6, Al ₂ O ₃ 8.9, Na ₂ O 4.7, Li ₂ O 4.3, Cl 1.5, Ag 0.5, CuO 0.015
Raw materials used	{SiO ₂ (silica sand for optical glass), H ₃ BO ₃ , Al(OH) ₃ , Na ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ , NaCl, AgNO ₃ , CuO(reagent grade chemicals)
Glass transition temperature (T _g)	510°C
Linear thermal expansion coefficient	56×10 ⁻⁷

グループ A シリーズ A 1 570°C 3 h
 シリーズ A 2 580°C 3 h
 シリーズ A 3 580°C 8 h
 シリーズ A 4 580°C 31 h

加熱処理後、1 枚の板から幅約 9 mm、長さ約 30 mm のたんざく形の片を 5 枚切りとり、それを約 0.3~2.7 mm の種々の厚さに研削し、光学研磨を施こして光測定用の試料を得た。こうして得られた試料は、肉眼的にまったく均質であった。熱処理した試料は、熱処理前のガラスにくらべてやや透明度を欠き、とくに、シリーズ A 3 の試料は、弱い乳濁を示し、シリーズ A 4 は強い乳濁を示した。

なお、上記のグループ A の試料の測定を終ったのち、一部を比較的低温の 380°C で 2 時間加熱し (この加熱を以後再加熱と呼ぶ)、グループ B と名付けて測定を行なった。すなわち、グループ B の処理条件はつぎのとおりである。

グループ B シリーズ B 1 570°C 3 h, 380°C 2 h
 シリーズ B 2 580°C 3 h, 380°C 2 h
 シリーズ B 3 580°C 8 h, 380°C 2 h
 シリーズ B 4 580°C 31 h, 380°C 2 h

2.2 紫外線照射と光測定

暗化用の紫外線の照射には、主として 3600 Å の光を発生する 8 W の高圧水銀灯を使用した。試料を水銀灯の管球 (直径 2 cm) の中心から 5 cm の位置に置き、室温 (10°~11°C) で 15 分間照射した。照射試料の光学密度 (optical density) の測定は、照射を終了したのち 10 秒後に行ない、さらに、30 秒後、1, 2, 5, 10 分後および 20 分後に測定を行なって、退色速度の指標となる半退色時間を求めた。光学密度の測定は、島津ダブルビーム分光光度計 UV-200 を用いて空気を対照として行なった。

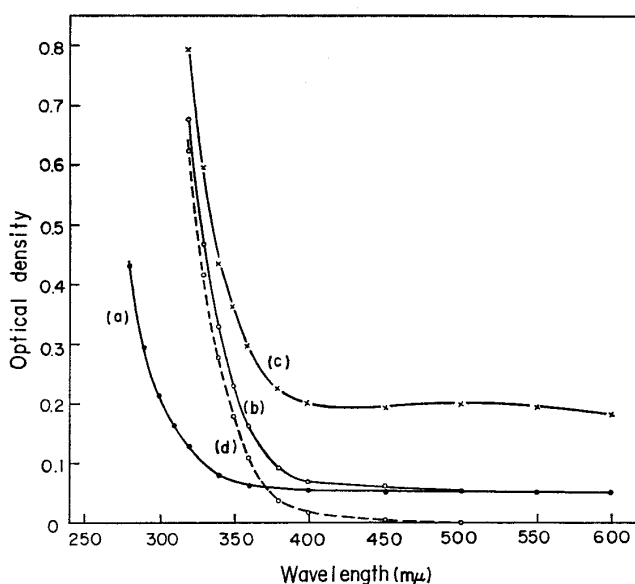
2.3 X 線測定

ガラス中に析出した塩化銀結晶の状態を調べるために、理学電機製の X 線回折装置を用いて、AgCl 結晶の (200) ピークの回折線を求めた。2θ について 0.1° あてにステップスキャンし、得られたピークの半価幅から Scherrer の式 $L = K \lambda / (\beta \cos \theta)$ を用い、Jones の方法でインストルメンタル・ブロードニングに対する補正を行なって、見掛けの粒径を求めた。また、ピーク面積から見掛けの析出結晶量を求めた。

3. 結 果

3.1 光測定結果の表示法

図-1 は AgCl 結晶が析出していない状態のガラス (未処理で、フォトクロミック特性を示さない) (曲線



the thickness of the sample : 1.290 mm

Fig. 1 Absorption spectra of (a) original, (b) heat treated and (c) U.V. irradiated glasses. (d) Reflection loss is subtracted from (b).

a), 570°C で3時間加熱して AgCl 結晶を析出させたガラス (曲線 b) およびこれに紫外線を照射して暗化させた場合 (曲線 c) のスペクトルを示したものである。ただし, 曲線 c は照射終了後 30 秒経過したのち, 600 mμ から 320 mμ まで 100 mμ あたり 50 秒の速度でスキャンしてスペクトルを求めたので, 実際には波長が短くなるにつれて, 長時間退色させた場合の光学密度が記録されていることになるが, おおよその概念を得るために示した。図から, AgCl 結晶の析出によりフォトクロミズムを示すようになったガラスは, もとのガラスにくらべて, 短波長側で光学密度が大きく (曲線 b を a と比較せよ), AgCl 結晶を含むガラスは, 紫外線照射によって光学密度が測定波長域の全域にわたって増大する (c を b と比較せよ) ことがわかる。

図-1 の曲線 a, b, c で示される各波長での光学密度は, ガラスの表面における光損失 (主として反射による), バルクのガラスの光散乱にもとづく損失およびバルクの光吸収から成る⁹⁾。このうち, 表面における損失を差し引くため, 未照射ガラスの長波長側の光学密度は, ほぼ表面の損失を表わし, また, 表面の損失の大きさはそれほど波長に依存しないと仮定して, たとえば, 曲線 b の各波長での光学密度から同じ曲線 b の 600 mμ における光学密度を差し引いて曲線 d を得た。以後このような方法で得た値を吸収度 (absorbance) と呼ぶ。すなわち, “吸収度” は光吸収と光散乱の両者による損失を加えたものである。照射後の各波長での光学密度 (曲線 c) から照射前の光学密度 (曲線 b) を差し引くと, 紫外線照射による吸収度の増大を表わすスペクトルが得られる。ただし, 本研究では, 照射による吸収度の増大は, すべて波長 550 mμ において測定し, “照射による吸収度の増大”の代わりに, “暗化度” (darkening) という言葉を使用する。I₀ の光が紫外線照射前のガラスを透過して I_{non-irrad} となり, 紫外線照射後のガラスを透過して I_{irrad} となるとすると, 暗化度は $\log(I_0/I_{irrad}) - \log(I_0/I_{non-irrad}) = \log(I_{non-irrad}/I_{irrad})$ で表わされる。

3.2 AgCl 結晶を含むガラスの吸収スペクトル

グループ A および B の各シリーズの試料について, 350 mμ の波長における吸収度を厚さの関数として図-2 に示す。若干のばらつきはあるが, 各シリーズについて試料の吸収度は, 原点を通る直線で結ぶことができる。この直線の勾配から, 単位厚さあたりの吸収度を各シリーズについて求めると,

A 1 : 0.140/mm, A 2 : 0.163/mm

A 3 : 0.187/mm, A 4 : 0.325/mm

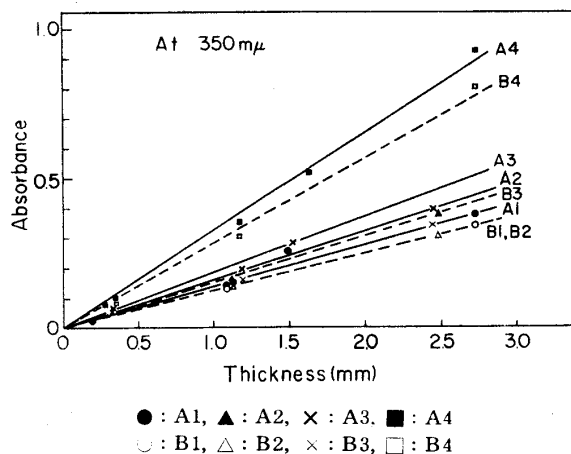


Fig. 2. Absorbance of glasses before U.V. irradiation at 350 m plotted against the thickness.

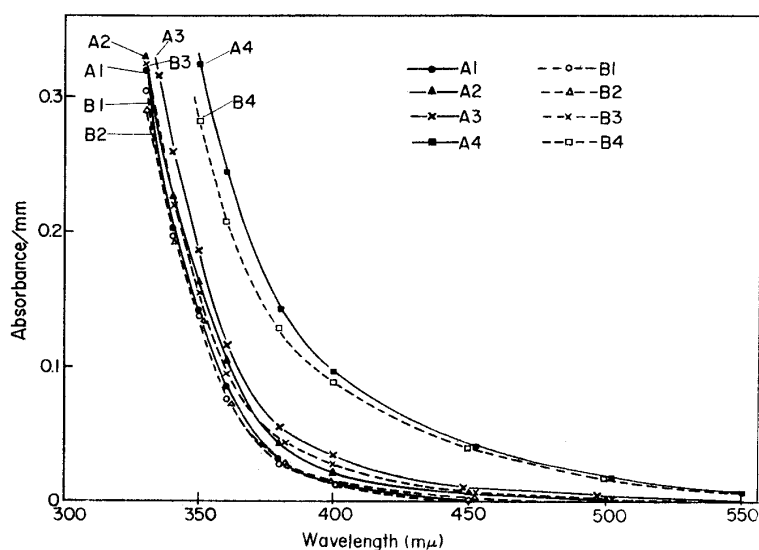


Fig. 3. Absorption spectra of photochromic glasses before U.V. irradiation.

B 1 : 0.138/mm, B 2 : 0.138/mm

B 3 : 0.155/mm, B 4 : 0.283/mm

であった。

このようにして各波長について 1 mm あたりの吸収度を求め, 各シリーズに対して波長の関数として示したのが図-3 である。図-2 および図-3 からつぎのことがわかる。

(1) 再加熱しないガラス (グループ A) の吸収度は, 測定波長域で $A1 < A2 < A3 < A4$ の順に増大する。A 4 の吸収度は他の 3 シリーズにくらべてとくに大きい。

(2) 380°C で再加熱すると, A 1, A 2, A 3 および A 4 のいずれのシリーズも吸収度は減少する。すなわち, 吸収度は, $A1 > B1$, $A2 > B2$, $A3 > B3$, $A4 > B4$ である。

(3) 再加熱したガラスの吸収度は, 再加熱しない場合と対応しており, $B1 \approx B2 < B3 < B4$ の順に大きい。B 1 と B 2 は波長によって吸収度の大小が逆になる

ことがあるが、差はわずかであり、ほぼ等しいと言える。B4の吸収度が、B1、B2およびB3のそれよりとくに大きいことは、グループAの場合(A4がとくに大きい)と同様である。

3.3 紫外線照射による暗化

紫外線照射による550 mμでの吸収度の増大(すなわち暗化度)の測定結果を図-4(グループA)および図-5(グループB)に示す。これらの図は暗化度を厚さの関数として示したものである。暗化度としては15分間紫外線を照射し、照射停止後、10秒経過したときの値をとってある。図-4から、各シリーズにおいて、暗化度は試料の厚さに正比例せず、厚さが増すにつれて暗化度の厚さによる増大の割合が低くなること、紫外線の吸収度がとくに大きいもの(シリーズA4)では、暗化度の

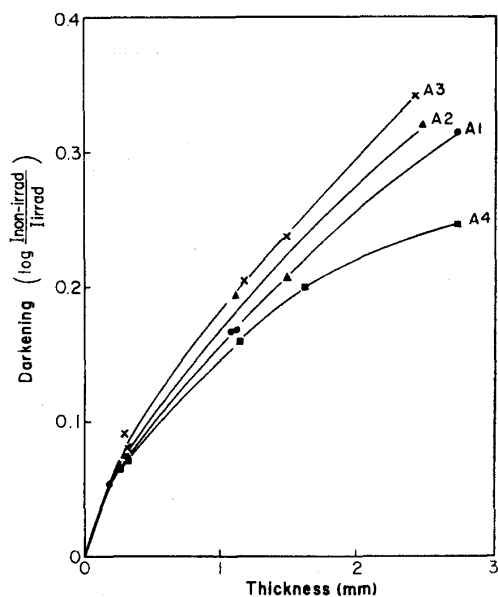


Fig. 4. U.V. induced darkening of glasses without reheating.

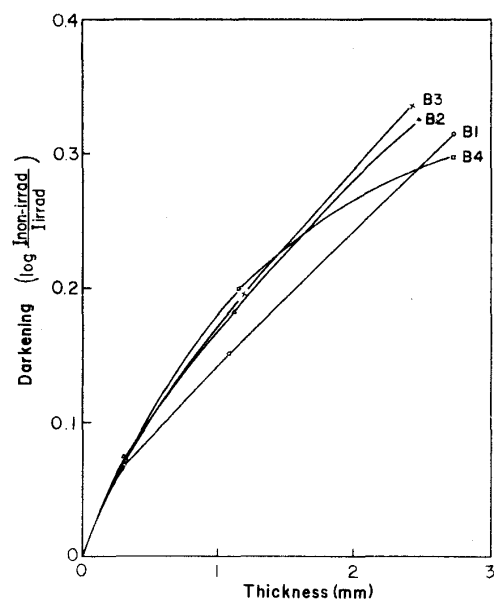


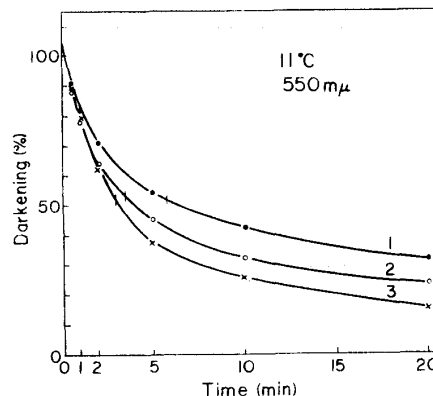
Fig. 5. U.V. induced darkening of glasses reheated at 380°C.

厚さによる増大の割合が、試料の厚さが増すにつれて、急速に減少することがわかる。各シリーズ間の比較では、暗化度は厚い試料においてその差が大きいのに、0.2~0.3 mmの薄い試料では差が小さいことがわかる。たとえば、シリーズA3とシリーズA4を比較した場合(図-4)、厚さが2.40 mmのときA3の暗化度は0.340、A4の暗化度は0.238で、差は $100 \times (0.340 - 0.238) / 0.340 \approx 33\%$ であり、1.2 mmの厚さでは $100 \times (0.206 - 0.166) / 0.206 \approx 19\%$ であるのに対して、0.2 mmの厚さでは差は $100 \times (0.062 - 0.056) / 0.062 \approx 10\%$ に過ぎない。

図-5も試料の厚さを0.3 mm程度に薄くすると、シリーズによって暗化度にあまり差がないことを示している。図-5のデータを図-4のデータと比較すると、A1とB1、A2とB2、A3とB3の間にはあまり違いは認められないが、B4の暗化度は厚い試料ではA4のそれにくらべ大きい。たとえば、2.725 mmの試料では暗化度は0.247(A4)から0.298(B4)に、1.165 mmの試料では0.160(A4)から0.200(B4)に増大している。しかし、この場合も薄い試料、たとえば0.334 mmの試料では暗化度は0.072(A4)と0.073(B4)でほとんど差はない。

3.4 暗化試料の退色

退色速度を調べるために、紫外線を照射したのち10秒、30秒、1分、2分、5分、10分および20分後の暗化度を各試料について測定し、10秒後の暗化度を100として図-6に例示したような、暗化度(%)と時間の関係を示す曲線を得た。図-6に示した曲線は、シリーズB1に属する3種の厚さの異なる試料についての曲線である。この曲線から退色速度の尺度となる半退色時間 $T_{1/2}$ 、すなわち、暗化度が照射直後の値の1/2になるのに要する時間をつぎのようにして求めた。暗化度の測定は、実験装置の都合上、照射を停止して10秒経過後に



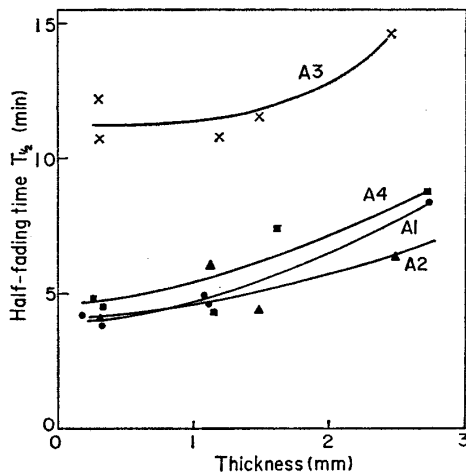
curve 1: series B1, $d=2.730$ mm, $T_{1/2}=5.8$ min
curve 2: series B1, $d=1.085$ mm, $T_{1/2}=3.6$ min
curve 3: series B1, $d=0.320$ mm, $T_{1/2}=3.0$ min

Fig. 6. Fading of glasses darkened by U.V. irradiation.

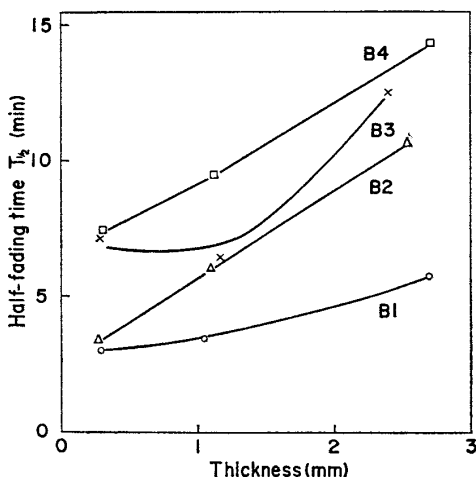
行なったので、照射を停止した瞬間の暗化度(%)を求めるため、30秒後の暗化度と10秒後の暗化度を図上で直線で結んで、時間が0分のところまで外挿した。たとえば、図-6の曲線1では照射停止の瞬間の暗化度は104%となる。そこで、つぎに曲線1で縦軸の値が52%にあたる点(曲線上で短い縦線で示す)に対応する時間(5.8分)を求め、これを半退色時間 $T_{1/2}$ とした。

このようにして求めた半退色時間を図-7(グループA)および図-8(グループB)に示す。データに若干のばらつきはあるが、半退色時間は同一シリーズの試料(同じ熱処理を加えた試料)でも厚さによって変化し、各シリーズにおいて薄い試料のほうが、厚い試料よりも半退色時間が一般に短い(退色速度が大きい)。同じ厚さについてシリーズ間の比較を行なうと、グループAでは熱処理時間が、中間(8時間)のシリーズA3の半退色時間は他のシリーズにくらべて著しく長い(退色速度が小さい)が、グループBではシリーズB1<B2<B3<B4の順に長い。

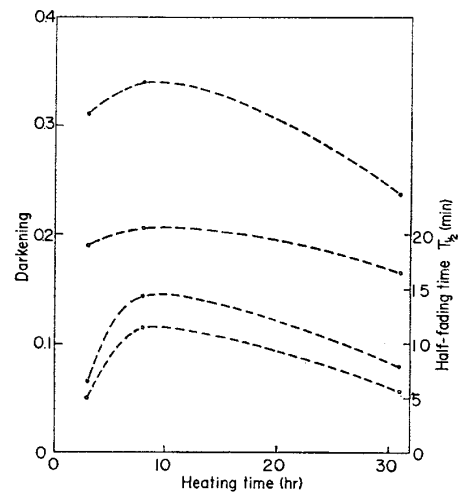
図-9 および図-10 はそれぞれグループA およびグループBの試料について、暗化度(照射停止10秒後の)



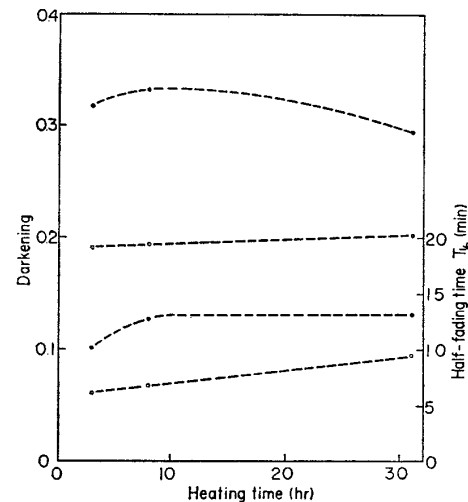
●: series A1, ▲: series A2, ×: series A3, ■: series A4
Fig. 7. Half-fading time for glasses of group A.



○: series B1, △: series B2, ×: series B3, □: series B4
Fig. 8. Half-fading time for glasses of group B.



●: 2.4 mm, ○: 1.2 mm, upper two curves: darkening
Fig. 9. Darkening and half-fading time plotted against time of heat treatment for precipitation of AgCl crystals for glasses of group A.



●: 2.4 mm, ○: 1.2 mm, upper two curves: darkening
Fig. 10. Darkening and half-fading time plotted against time of heat treatment for precipitation of AgCl crystals for glasses of group B.

と半退色時間を AgCl 結晶析出のための加熱時間の関数として示したものである。これらは上述のように試料の厚さの関数であるが、代表値として各シリーズから 2.4 mm および 1.2 mm の厚さに対する値を図-4~8 から読みとって示した。シリーズA1 およびB1 は加熱温度が他のシリーズと異なるので示していない。グループA(図-9)では、暗化度の大きい8時間加熱試料の半退色時間が長い(退色速度が小さい)という結果が認められるが、グループB(図-10)では、これと異なり、暗化度と退色速度の間に一般的な関係をみだすことは困難であることがわかる。

表-2 は測定結果をまとめて示したものである。

3.5 AgCl 結晶の粒径

グループAの各シリーズについて、粉末X線回折法によって試料中の AgCl 結晶の粒径を調べた結果を表-3 に示す。図-11 は回折図を示したものである。表からシ

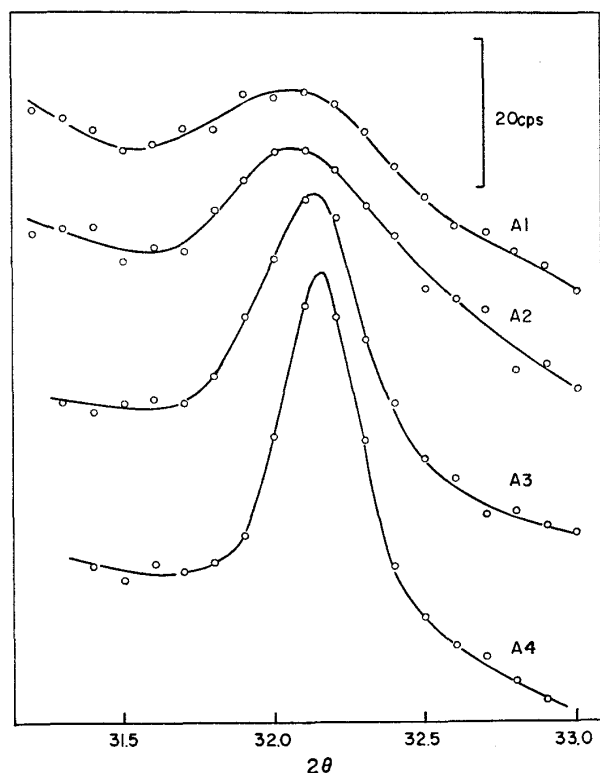


Fig. 11. X-ray diffraction peak of (200) of AgCl crystals in glasses.

リーズ A1 < A2 < A3 < A4 の順に析出している AgCl 結晶の粒径が大きいことがわかる。フォトクロミックガラス中の粒子の X 線回折については現在詳しく検討しており、別に発表する予定であるが、AgCl と考えられているものは必ずしも純粋な AgCl ではなく、AgCl と NaCl の固溶体である可能性がある。したがって、加熱時間による粒子の析出量の変化を X 線回折図の面積から求めることはあまり意味がないと思われる。実際、析出量を計算してみると、A1 : 0.38% (重量), A2 : 0.50%, A3 : 0.68%, A4 : 0.70% の数値が得られたが、このうち、A3 および A4 の値はバッチとして加えた Ag のすべてが AgCl として析出したと仮定して計算した値 (0.66%) よりも大きい。そこで、本研究では析出量の見掛けの変化は、AgCl の析出量の変化を表わし

Table 3. Diameter of AgCl crystals calculated from X-ray diffraction data.

Sample	Heat treatment	Average diameter	
		From half-height width	From integrated width
Series A1	570°C, 3 hr	160 Å	150 Å
Series A2	580°C, 3 hr	180 Å	180 Å
Series A3	580°C, 8 hr	310 Å	270 Å
Series A4	580°C, 31 hr	390 Å	340 Å

Table 2. Summary of results.

Group	Sample			Absorbance at 350 mμ	Absorbance/mm at 350 mμ obtained from plot of absorbance vs. thickness	Darkening at 550 mμ	Half-fading time $T_{1/2}$ (min)
	Series	Heat treatment	Sample thickness (mm)				
A	A1	570°C, 3 hr	2.730	0.378	0.140	0.316	6.8
			1.120	0.155		0.169	4.6
			1.085	0.147		0.168	4.8
			0.320	0.049		0.075	4.6
			0.190	0.032		0.055	4.2
	A2	580°C, 3 hr	2.475	0.371	0.163	0.320	6.4
			1.493	0.262		0.206	4.4
			1.120	0.164		0.193	6.0
			0.307	0.044		0.075	4.1
	A3	580°C, 8 hr	2.430	0.403	0.187	0.342	14.6
			1.503	0.290		0.237	11.6
			1.195	0.206		0.205	10.8
			0.322	0.070		0.092	10.8
	A4	580°C, 31 hr	0.305	0.055		0.081	12.2
			2.725	0.925	0.325	0.247	8.8
			1.625	0.516		0.205	7.5
			1.165	0.354		0.160	4.4
			0.334	0.102		0.072	4.5
B	B1	570°C, 3 hr 380°C, 2 hr	2.730	0.344	0.138	0.316	5.8
			1.085	0.138		0.152	3.5
			0.320	0.042		0.069	3.0
	B2	580°C, 3 hr 380°C, 2 hr	2.475	0.306	0.138	0.327	10.7
			1.120	0.140		0.183	6.1
			0.307	0.039		0.075	3.4
	B3	580°C, 8 hr 380°C, 2 hr	2.430	0.342	0.155	0.337	12.6
			1.195	0.172		0.196	6.5
			0.322	0.062		0.073	7.2
	B4	580°C, 31 hr 380°C, 2 hr	2.725	0.804	0.283	0.298	14.4
			1.165	0.305		0.200	9.5
			0.334	0.086		0.073	7.4

ているものではないと判断し、X線回折のデータは粒径の変化を知るためにのみ利用することとした。粒径が増すと、粒子による光散乱の割合が大きくなることが知られているから、580°C で加熱した場合、加熱時間が増すにつれて光散乱の割合が増すと言える。

4. 考 察

4.1 フォトクロミック特性に対する試料の厚さの影響の工学的意味

実験結果を要約すると、フォトクロミックガラスの紫外線照射時の暗化度および照射後の退色の速度は、試料の厚さによって変化し、その変化のしかたは同一組成のガラスであっても、たとえば、AgCl 結晶析出のための熱処理の時間によって異なる。このことは希望する特性のフォトクロミックガラスを求める際に、ガラス組成や AgCl を析出させるための熱処理条件を問題にするだけでは不十分であることを示している。

暗化度は厚さが 0.3 mm 程度に薄い試料では、熱処理時間によりあまり異ならない。暗化度の厚さによる増加の割合は、試料が厚くなるにしたがって減少するが、加熱時間が長く、試料の照射前の吸収度がとくに大きい試料では減少の程度が著しい。したがって、そのようなガラスは試料の厚さを増すことによって暗化度を増すためには不利である。これはあとで (4.2 項) 述べるように、光の散乱が吸収度を大きくしているからである。

退色速度も試料の厚さの関数であり、一般に薄い試料のほうが退色速度が大きかった。しかし、同じ厚さでも熱処理時間が異なる場合には、退色速度も異なっていた。したがって、実用にあたっては退色速度について、ガラス組成、熱処理時間、試料の厚さなどを考慮に入れて測定する必要がある。

4.2 暗化特性とガラスの光吸収および散乱

紫外線照射によるガラスの暗化は、ガラス中に析出している AgCl 結晶粒子が、紫外線を吸収して着色中心を生じることによっておこる。一方、AgCl 粒子は紫外線を吸収するとともに、その粒径や微細構造に応じて光を散乱する。すなわち、照射された紫外線のうち、一部は吸収されて暗化に有効にはたらし、一部は散乱されて AgCl 粒子の暗化にあずからず損失となる。そこで光吸収と光散乱の両方がおこるガラスに照射された暗化用の紫外線（たとえば、400 mμ より短波長の光が AgCl ガラスを暗化させる⁹⁾）のうち、吸収されるものの量が試料の厚さによってどのように変化するかをまず計算し、それに基づいてガラスの厚さによる暗化度の変化を考察する。

4.2.1 紫外線の吸収強度 試料の厚さ方向の距離を t で表わし、紫外線の照射側の表面を $t=0$ にとる。 $t=t$ の位置で dt の厚さで吸収される紫外線の量を

dI_{ab} , 散乱される紫外線の量を dI_{sc} とすると、

$$dI_{ab}/I = k dt \dots\dots\dots (1)$$

$$dI_{sc}/I = \alpha dt \dots\dots\dots (2)$$

実際には散乱はあらゆる方向におこるため、散乱される紫外線のすべてが損失となるわけではないが、ここでは α によって損失となるような散乱を表わし、(2) 式が成立すると仮定する。

紫外線の強度の変化は、吸収と散乱の両方によっておこるから、

$$dI_{ab} + dI_{sc} = -dI \dots\dots\dots (3)$$

$$dI/I = -(k + \alpha) dt \dots\dots\dots (4)$$

これらの式で、 k は吸収係数、 α は散乱係数、 I は $t=t$ の位置における紫外線の強度、 $-dI$ は dt の厚さのガラスによる紫外線の強度の減少量である。

(4) 式を積分し、 $t=0$ における紫外線強度を I_0 とすると、

$$I = I_0 \exp\{-(k + \alpha)t\} \dots\dots\dots (5)$$

この式は I_0 の強度の光が厚さ t の媒質を通過したのちに I の強度の光となることを示すものである。

(5) 式の I を (1) 式に代入すると、

$$dI_{ab} = k I_0 \exp\{-(k + \alpha)t\} dt \dots\dots\dots (6)$$

この式の両辺を $t=0$ ($I_{ab}=0$) から $t=t$ ($I_{ab}=I_{ab}$) まで積分すると、

$$I_{ab} = \frac{k}{k + \alpha} I_0 [1 - \exp\{-(k + \alpha)t\}] \dots\dots\dots (7)$$

I_{ab} は t なる厚さのガラスによって吸収される紫外線の強度である。散乱によって失われる紫外線の量は同様にして

$$I_{sc} = \frac{\alpha}{k + \alpha} I_0 [1 - \exp\{-(k + \alpha)t\}] \dots\dots\dots (8)$$

(7) 式によれば、厚さ t のガラスが吸収する紫外線の量 I_{ab} は、 t の関数として図-12 のように表わされる。

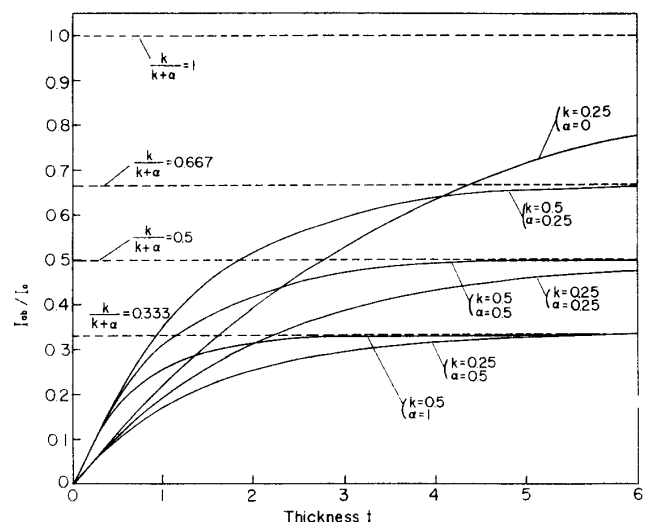


Fig. 12. Schematic representation of the absorbed light intensity as a function of the thickness for various absorption and scattering coefficients.

(7) 式で $t \rightarrow \infty$ とおくと、厚さがきわめて大きいときの I_{ab} が得られる。

$$I_{ab} \doteq \frac{k}{k+\alpha} I_0 \quad (t \text{ 大}) \dots\dots\dots (9)$$

厚さ t が小さいときには、 $\exp\{-(k+\alpha)t\} \doteq 1 - (k+\alpha)t$ の近似式を用いて (7) 式から次式が得られる。

$$I_{ab} \doteq k I_0 t \quad (t \text{ 小}) \dots\dots\dots (10)$$

この式は t が小さいときに吸収される紫外線の量は、吸収係数 k のみに依存し、散乱係数 α の大きさにはよらないことを示している。

4.2.2 照射時に吸収される紫外線の量と暗化特性の比較 フォトクロミックガラスの暗化は、吸収された紫外線によって着色中心が生成することによっておこり、暗化度は存在する着色中心の濃度に比例する。フォトクロミックガラスでは一定強度の紫外線を照射した場合、時間が経過すると、着色中心の生成と崩壊の速度が同一になって存在する着色中心の濃度が平衡に達し、したがって、暗化度も平衡に達する^{1),2)}。著者らが測定する暗化度は、この平衡暗化度に近く、また、平衡暗化度はガラスに吸収される（散乱損失を除いたもの）紫外線強度に比例すると仮定すると、暗化度は I_{ab} に比例し、暗化度と試料厚さ t の関係は、図-12 の曲線と似た形状を示すはずである。実際に測定によって得られた暗化度と厚さの関係を示す図-4 の曲線は、図-12 の曲線とその形状が類似している。すなわち、 t が増すにつれて、ある一定の値に近づく様子が認められ、AgCl の粒径が大きいために散乱が大きいと推察される A4 シリーズでは、比較的急速に他のシリーズより低いレベルの一定値に近づくようである。また、A グループの 4 つのシリーズを比較した場合、シリーズによって吸収係数 k の値にあまり大きい差がないと仮定すると、薄い試料の暗化挙動をうまく説明することができる。すなわち、 t が小さい場合には、暗化度はあまりシリーズによって違っておらず（図-4）、これは t が小さい場合に照射された紫外線のうち、試料に吸収されるものの強度は吸収係数 k の値だけできまり、散乱の影響は入らないという図-12 の曲線の傾向と一致している。

4.3 塩化銀の粒径および熱処理の効果

前項で諸種の仮定を行なって暗化の過程を単純化し、きわめて薄い試料では暗化度は k のみに依存し、厚い試料では暗化度は k と α によってきまると考えた。 k と α のうち、 α は AgCl の粒径により大きく変えることが明らかである。

図-2 および図-3 からわかるように、380°C での再加熱によりいずれのシリーズについても試料の紫外部の吸収度（光吸収+散乱損失）は多少とも減少している。たとえば、図-4 の曲線 A4 と図-5 の曲線 B4 を比較して薄い試料では暗化度が似ており、厚い試料ではかなりの

差があることから、この吸収度の減少は k の変化によるよりもむしろ α の減少を表わしていると考えられる。380°C の再加熱により 1 個の AgCl 粒子の大きさが大きく変化するとは思われないから、この α の変化は 1 個の粒子内での状態が変化したためにおこったのであろう。

以上要するに、薄い試料（たとえば 0.3 mm 以下）で暗化度を測定すれば、AgCl 粒子による有効な波長領域の紫外線の吸収 (k) が効果的にあらわれ、厚い試料（たとえば 1~2 mm 以上）で測定を行なえば、AgCl 粒子の光散乱 (α) の影響が加わることを示した。ただし、ここで注意しなければならないのは、薄い、厚いの区別は、試料の厚さの絶対値だけによるものでなく、有効紫外光の吸収と散乱の大きさの割合によって異なり、散乱の割合が大きい試料ほどその影響が薄い試料であられることである。

なお、図-7~10 に示した半退色時間の試料厚、加熱時間、380°C での再加熱の有無による変化に関し、現在説明を加えることは困難であるが、このような現象がおこることは、諸種の条件によって AgCl 粒子の状態が微妙に変化することを示していると思われる。

5. 総 括

バッチ組成が SiO₂ 59.5, B₂O₃ 20.6, Al₂O₃ 8.9, Na₂O 4.7, Li₂O 4.3, Cl 1.5, Ag 0.5, CuO 0.015% (重量) のガラスに種々の熱処理 (570°C 3 時間, 580°C 3 時間, 580°C 8 時間, 580°C 31 時間) を加えて AgCl 粒子を析出させ、得られたフォトクロミックガラスから 0.19~2.73 mm の範囲で厚さの異なる試料をつくって、その吸収度 (吸収スペクトル)、暗化度 (紫外線照射による吸収度の増加)、半退色時間を測定し、以下の結果を得た。

1. ガラスの暗化度は試料の厚さが増すにつれて増大するが、その増大の割合はガラスの高温熱処理 (AgCl 粒子を析出させるための熱処理) の条件によって異なることがわかった。すなわち、ガラスの熱処理の時間が長くて析出している AgCl 粒子が大きく、そのため着色中心の生成に有効な紫外光の散乱が大きい場合には、加熱時間が短かくて散乱が小さい場合に比べて、試料の厚さの増大にともなう暗化度の増大の割合が急速に低下した。これに対し、非常に薄い試料ではガラスの暗化度は散乱の影響を受けず、したがって、紫外線の吸収特性が同一なら散乱のいかにかわらず、暗化度は同一であるとの推察が得られた。

2. 紫外線照射によって暗化したガラスの半退色時間 (退色速度の尺度) は、多少とも試料の厚さの影響を受け、同一の高温熱処理を施したガラスについて、一般に薄い試料ほど半退色時間が短かい、すなわち、退色速度

が大きいことがわかった。

3. 高温熱処理の時間によって退色速度は変化した。が、実験に用いたガラスでは、X線回折図から計算した AgCl の粒径が、約 300 Å となる熱処理条件 (580°C 8 時間) のときに退色速度がもっとも小さかった。暗化度は薄い試料では、高温熱処理の条件によってあまり変化しなかった。ので厚い試料で比較したが、上記の熱処理条件のときにもっとも大きかった。

4. 高温熱処理により AgCl を析出させたガラスを比較的低温の 380°C で再加熱すると、暗化度および退色速度はいくらか変化した。が、暗化度と試料厚の関係についての 1. に述べた結論はほぼ成立した。ただし、退色速度が小さい場合に、暗化度が大きいという 2. の関係は、この場合には認められず、暗化度と退色速度の関係は単純でないことがわかった。

謝 辞 本研究用のガラス試料をご提供下さった 大阪工業技術試験所の守屋喜郎博士、光測定に協力された 三重大学 工学部の今井治子氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) W.H. Armistead, S.D. Stookey, *Science* **144**, 150 (1964).
- 2) G.P. Smith, *J. Mat. Sci.* **2**, 139 (1967).
- 3) S. Sakka, J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 553 (1972).
- 4) G.K. Megla, *Appl. Optics* **5** [6] 945 (1966).
- 5) R.J. Araujo, "Reactivity of Solids", ed. J.W. Mitchell et al, Wiley-Interscience (1969) p. 707.
- 6) 田中博史, 窯協 **80** [6] 219-26 (1972).
- 7) 守屋喜郎, ガラス技術の新しい方向 (大工試成果発表会資料) (1972) p. 13-22.
- 8) T. Maki, M. Tashiro, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **50** [6] 621 (1972).

(5/23/1973 受付)