

ノート・Note

紫外線によるガラスの応力発生への添加物の効果：稀土類酸化物

大岡 一夫*・岸井 貫**・加曾利光男**

(東京芝浦電気(株)* 硝子技術部, ** 材料研究所)

Effects of Small Additives on Stress Build-up in Glass by Ultra-violet Irradiation : Rare Earth Oxides

By

Kazuo ŌOKA*, Tōru KISHII** add Mitsuo KASORI**

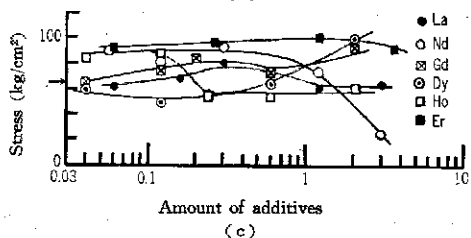
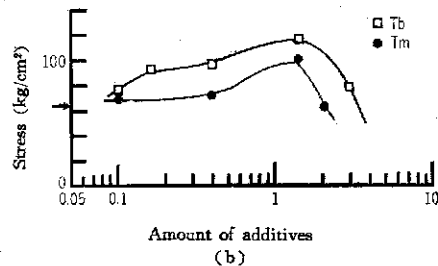
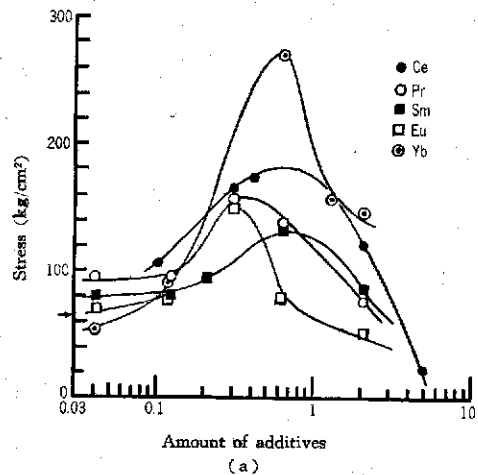
(Tokyo Shibaura Electric Co, *Glass Engineering Division, **Materials Development Laboratory, Kawasaki)

硼酸塩あるいは硼珪酸塩ガラスの多くは、紫外線によって収縮し表面に応力を発生させる¹⁾。応力の強さは、少量の添加物によってかなり変化する場合がある。遷移金属酸化物の添加²⁾に続いて稀土類酸化物の添加の効果を調べた。Na₂O 15, SiO₂ 20, B₂O₃ 65 モル%の組成の基礎ガラスに、Pm, Lu を除く稀土類の酸化物を添加したものを、石英ガラス製水銀灯で 1000 時間照射し、試料ガラス表面に発生した応力を測定した。実験方法はすでに述べた³⁾ので、省略する。添加量(無添加ガラス 100 g 当りの酸化物添加量 g で示す)と応力との関係を図-1 に分類して示す。矢印は基礎ガラスの応力の値を示す。a 群は 0.5 前後の添加量で応力がかなり大きくなるもの (Ce, Pr, Sm, Eu, Yb), c 群は濃度の効果が顕著でないもの (La, Nd, Gd, Dy, Ho, Er), b 群は, a, c 群の中間に相当するもの (Tb, Tm) と見られた。

添加された修飾イオンが応力発生に及ぼす役割には、次の種類があると考えられる³⁾。

- 1) ガラスの網目構造の空隙を充填し、収縮と応力発生を妨げる。
- 2) 光子のエネルギーを有効に吸収し、網目構造へ移して反応を高い効率に進ませる。
- 3) 励起、イオン化、原子価変化などにより、光化学反応に関与する(促進する場合も妨害する場合もありうる)。
- 4) 吸収した光エネルギーを熱に変換し消散させる。

以上のうち、1) にはアルカリ、アルカリ土類イオンのように稀ガス型電子配置を持ち、低エネルギーの紫外線では励起されないものが属し、応力発生を妨害するにはかなり多量の添加が必要である。2), 3) には多くの遷移金属イオンが属する。ただし Y, Hf, Zr などのイオンは、1) に属すると考えられた。4) は内部フィルタ効



Arrows: The values of the base glass
Amount of additives: Unit in gram oxide per 100 gram of the base glass

Fig. 1. Concentration-stress relations.

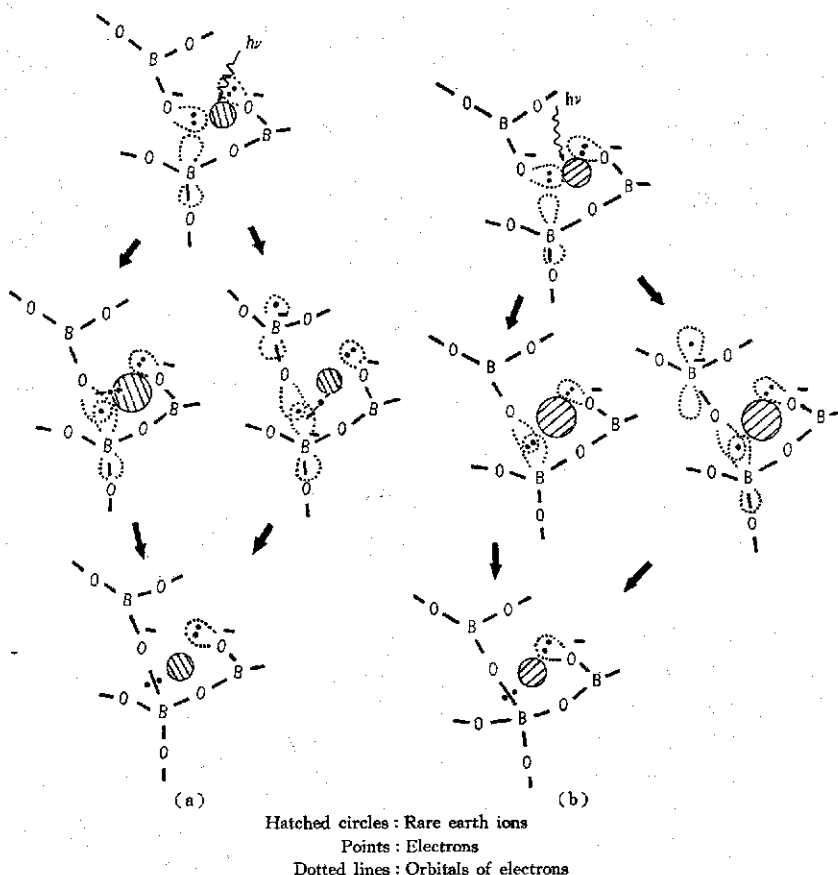


Fig. 2. Schematic representation of the assumed processes of photochemical reaction in the glass network via (a) excitation and (b) valency change of rare earth ions.

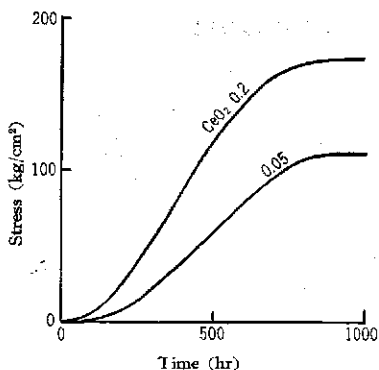


Fig. 3. Irradiation time-stress relations of some CeO₂ containing glasses.

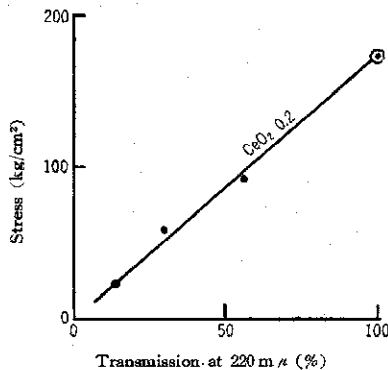


Fig. 4. The relation between the stress and the transmission at 220 m μ of the glass filters used.

果であり、光を吸収するイオンは濃度の大きいときは、いずれもこの効果を示すはずである。

希土類イオンの正常な原子価は +3 であるが、多くのものは +2 または +4 もとりうる。これらのうち、光または放射線によって原子価を変えることが知られているものは、a 群に分類した Ce, Pr, Sm, Eu, Yb であ

り、化学的方法で +2 または +4 価が得られるのは、これらのほかに、b 群に属する Tb, Tm と、c 群に属する Dy とである。すなわち、応力を増強する効果がある添加イオンは、Dy を例外として、+2 または +4 の原子価をとりうるものである。なお希土類イオンの光吸収は電子殻の $f \rightarrow f$ 遷移による場合が多いが、a 群に属する Ce, Pr, Eu, Yb には $f \rightarrow d$ 遷移も認められていることも注意される⁹⁾。 $f \rightarrow d$ 遷移によって、電子雲は最外殻の 5d 期道まで拡がり、イオン半径が増す。 $f \rightarrow f$ は内殻の内側での遷移なので、周囲へ及ぼす効果は小さい。

$f \rightarrow d$ 遷移または原子価変化により、応力発生が促進される機構を図式的に図-2 に示す。c 群のイオンはこれらの挙動を示しにくいし、かつ外側の電子殻構造が $5s^2 5p^6$ で、稀ガス型（最外殻が s^2 または p^6 構造）であるため、1 の役割だけをしようと思われる。遷移属で例外的な挙動をした Y, Zr, Hf のイオンは稀ガス型であり、かつ中性の時は稀ガス型構造をしている電子殻の外側に加わる d 電子の数が少ないので、1 の役割を示したと解釈できる。

図-3 は照射時間と応力との関係の例であって、初期の誘導期間と後期の飽和とが見られる。図-4 は試料と光源との間にフィルタを挿入し、フィルタの 220 m μ

での透過率と応力との関係を調べた結果である。直線関係は応力発生が 220 m μ またはそれ以下の波長の光によることを示す。図-3,4 の結果は、無添加ガラスと同じである。他のイオンの場合も、本質的には同様であっ

た。それゆえ、稀土類イオンは、応力発生の基本的な機構は変えないといえる。

結論として、応力発生に関しては、原子価を変え難い稀土類イオンは、アルカリ、アルカリ土類イオンと似た挙動をする。原子価を変えやすいか、 $f \rightarrow d$ 遷移をするものは、遷移属イオンと似て、ある濃度の近くで応力発生を助長する。

文 献

- 1) 岸井 貫, 大岡一夫, 窯協 72 [11-1] 193 (1964).
- 2) 大岡一夫, 岸井 貫, 窯協 77 [11] 386 (1964)
- 3) 大岡一夫, 岸井 貫, 窯協 73 [4] 108 (1965)
- 4) L.B. Asprey and B.B. Cunningham, "Progress in Inorganic Chemistry" Volume 2, Edited by F.A. Cotton, Published by Interscience Publishers, N.Y. (1960).
- 5) A.J. Cohen, "Comptes Rendus Congrès International du Verre" (1965) 論文番号 111

(3/13/1970 受付)