アルカリ-アルミノ硼珪酸ガラス中における ハロゲン化銀結晶融液粒子の成長速度

守屋喜郎・徳 永 忍*・河合輝雄**

(大阪工業技術試験所)

Growth Rate of Silver Halide Liquid Particles in an Alkali Alumino Borosilicate Glass

By

Yoshiro MORIYA, Shinobu TOKUNAGA and Teruo KAWAI

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Osaka)

The growth rate of silver halide (AgX) liquid particles was measured in the alkali alumino borosilicate glass which could be converted to the photochromic glass with excellent light sensitive properties by appropriate heat treatment.

The size of AgX liquid particles was mainly determined using X-ray line broadening technique assuming the size of liquid particles is equal to that of AgX crystallite found in quenched glass. Three compositions of particles, AgCl, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) and AgBr, were selected for measurement. The results were summarized as follows.

(1) The maximum temperature below which the particles could deposit depended upon the composition of liquid. It was approximately 940°C in AgCl, 980°C in $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) and 1080°C in AgBr, respectively.

(2) Mean diameter of liquid particles of AgCl and AgBr increased in proportion to the cube root of heating time except initial period of time. In consequence the growth was considered to be performed according to the principle that larger particles grew by the dissolution of smaller ones. In case of $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$), the growth rate of liquid particles was smaller at lower temperature and larger at higher temperature than that expected from the cube root relation.

(3) The growth rate for mean volume of liquid particles was approximately expressed by following equation, respectively.

AgCl (510°~600°C)

$$\frac{\bar{v}}{t} = 4.99 \times 10^2 \exp \frac{-92500}{RT} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1})$$

$\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) (530°~700°C)

$$\frac{\bar{v}}{t} = 1.00 \times 10^2 \exp \frac{-96100}{RT} \quad (\quad " \quad)$$

AgBr (585°~705°C)

$$\frac{\bar{v}}{t} = 1.74 \times 10^{-3} \exp \frac{-80000}{RT} \quad (\quad " \quad)$$

[Received July 23, 1971]

1. 緒 言

短波長の光 (たとえば紫外線) を照射すると可視域の透過率が減少し, 照射を中止すると元の状態に回復する, いわゆるフォトクロミズムを示すガラスには, ユーロピウムやセリウムを含む強還元状態で熔融されたガラス¹⁾と微細なハロゲン化銀結晶を含むガラス^{2), 3)}の大別して2種類のガラスが一般に知られている。このうち後者に属するガラスは眼鏡ガラスとしてすでに市販され

ている。もちろん用途によって異なるが, この種のガラスに期待される性質は, 主として透過率の変化量が大きく, その変化速度も大きいということである。この点に関しては, 現在知られているガラスは必ずしも満足すべきものではなく, その性能向上のために多くの研究がなされている。後述するように⁴⁾, ハロゲン化銀結晶を含むフォトクロミック・ガラスの性質は母体ガラスの組成によって非常に大きな影響を受けるが, フォトクロミズムとガラス組成との関係は, ガラスの他の性質と組成と

* 住田光学硝子製造所勤務, ** 光ガラス(株)勤務

の関係ほど単純なものではない。その理由は、フォトクロミズムを与える主体はガラス母体ではなく、大きさは $\leq 200 \text{ \AA}$ でその量は 0.2~0.4 (wt%) 程度の微細なハロゲン化銀結晶であり、それを取りまくガラスは間接的な効果を与えるにすぎないからである。したがって、フォトクロミック・ガラスの性質を改善するためには、まず析出するハロゲン化銀結晶の性質を知ることが前提となる。本報は結晶に関する情報の一つとして、フォトクロミック・ガラスの母体となるアルカリ-アルミノ硼珪酸ガラス中における析出結晶融液粒子の成長速度を明らかにしようとしたものである。しかし、測定装置の検出感度の関係で、実際に明らかにされたのは成長の後期の状態にすぎなかった。なお、加熱中に生ずる結晶融液粒子の大きさと室温まで冷却されたガラス中に存在していた結晶の大きさが等しいと仮定して実験を進めた。

2. 実験方法

2.1 試料ガラスの調整

ガラス量にして約 350 g に相当する、光学ガラス用珪砂、試薬級の H_3BO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, K_2CO_3 , Li_2CO_3 , CuO , AgNO_3 , KBr , KCl からなる原料混合物を白金坩堝に入れ、電気炉の中で約 1400°C で熔融後、厚さ 6 mm の板に成型した。得られたガラス中のハロゲンの分布をできるだけ均一に保つために、原料投入 1 時間後、白金製攪拌棒を用いて約 30 rpm の速度で連続的に 1 時間攪拌したのち、ただちに鉄板上に流し出すという熔融方法を採用した。試料ガラスの調合組成ならびに蛍光 X 線分析によって求めた分析値をガラスの熱膨張係数および転移点とともに表-1 に示す。

Table 1. Compositions (wt%), transformation points (T_g) and thermal expansion coefficients (α) of glasses.

Main components : SiO_2 59, B_2O_3 21, Al_2O_3 9, K_2O 8.5, Li_2O 2.5

Additives : CuO , Ag , Cl , Br

Additives	No. I	No. II	No. VI
CuO	0.015	0.015	0.015
Ag	0.5 (0.241)	0.5 (0.247)	0.45 (0.344)
Cl	1.2 (0.259)	1.0 (0.232)	—
Br	—	0.2 (0.044)	0.35 (0.171)
$T_g(^{\circ}\text{C})$	471	479	470
$\alpha \times 10^7/^{\circ}\text{C}$	60.1	57.6	59.9

Values in parentheses are those determined by X-ray fluorescent analysis.

2.2 試料ガラスの光応答性

表-1 に示した組成のガラスを転移点以上の温度で適当な時間加熱後室温まで冷却すると、No. I のガラスでは AgCl , No. II のガラスでは $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$)* No. VI のガラスでは AgBr の微細な結晶を析出し、い

* x の値は Vegard の規則⁵⁾ にしたがって決定した。

ずれもフォトクロミズムを示すようになる。たとえば、 560°C で 16 時間加熱後室温 (20°C) まで冷却した No. II のガラスの板を普通の室内照明の明るさに準ずるものとして、20 ワットの二つの蛍光灯から 50 cm の距離の三角形の頂点に相当する所におき、対比を明確にするために、ガラス板の半分を遮蔽して紫外線 (高圧水銀灯による) を照射して着色させたのち放置すると、図-1 左側

(a) Before exposure, (b) After exposure to U.V. rays, (c) 30 sec fading, (d) 1 min fading, (e) 3 min fading, (f) 1 hr fading.

Fig. 1. Series of photographs showing the degree of darkening upon exposure to ultraviolet rays and the fading process under 20 Watts fluorescent lamps. Left (larger) plate is one made of No. II glass and right (smaller) plate is one made of Corning's glass.

のガラス板のような経過をたどって褪色する。右側の小さいガラス板はコーニング製の市販ガラスから作成したものである。両者の比較から明らかなように、本研究で対象としたガラスは、(i) 褪色速度が大きい、(ii) 20 ワットの蛍光灯の下でも褪色する、すなわち普通の室内照明灯の下では着色しない、という特徴を有するフォトクロミック・ガラスが得られる基礎組成域に属するものである。

2.3 結晶粒子の大きさの決定

2.3.1 電子顕微鏡観察より 濃アンモニア水に約 1 時間浸漬後、充分に水洗した破断面の白金-パラジウム・プレシャドウ・カーボンレプリカ膜を検鏡試料として、JEM T-7 電子顕微鏡で観察した。ハロゲン化銀結晶は球状のくぼみ、あるいは抜け孔として観察されるので、

その直径から結晶の大きさを推定した。

2.3.2 X線回折より 325 メッシュ以下の粉末を定時計数法でX線回折し、ハロゲン化銀結晶の(200)面の回折ピークの半価幅の広がり求め、(1)式⁹⁾を用いて結晶子の大きさを計算した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで D は結晶子の大きさ、 λ はX線の波長、 θ は回折角、 K は結晶子の形状によってきまる定数、 β は純粋な回折線の広がりである。本報では、Alexanderによって与えられた β/B 対 b/B の関係を示す補正曲線(低角反射の分)¹⁾を用いて β を求めた。なお B は実際に測定した半価幅、 b は機械による幅である。

たとえば、530°C で 40 時間加熱した No. I のガラスの粉末を $\text{Cu K}\alpha$ 線で 40 秒間ずつ 5 回X線回折し、その平均のX線強度を回折角に対してプロットすると 図-2 (a) の曲線が得られた。基線を破線で示すような直線

Fig. 2.
(a) Original profile of X-ray diffraction of No. I glass heated at 530°C for 40 hr.
(b) Profile corrected for background.

と仮定してその値を差引くと 図-2 (b) のように回折ピークのみが得られるので、それから B 値が求められる。上記の試料の場合、 $B=0.517^\circ$, $b=0.18^\circ$, $\beta=7.12 \times 10^{-3}$ radian, $K=0.9$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, $\cos \theta=0.961$ であり、したがって $D=(0.90 \times 1.54)/(7.12 \times 10^{-3} \times 0.961)=203 \text{ \AA}$ が得られる。

同じガラスの電子顕微鏡写真(図-3)から推定した結晶の大きさは 230~240 $\text{\AA}$ であった。

一般的にいて、結晶が大きい場合には、半価幅の広がり小さいためにX線回折からの測定値には誤差が入りやすく、一方、結晶が小さすぎる場合には、レプリカ法を採用した関係もあって電顕写真に基づく方が不正確な値を与えやすかった。中間の大きさ(130~300 $\text{\AA}$) の

Fig. 3. Electron micrograph of fracture surface of No. I glass heated at 530°C for 40 hr.

場合でも上記の程度の不一致は避けられなかった。しかしX線回折による値は電顕写真による値より平均的な値が得られると考えられたので、両者の値にそれほど大きな差がないことを確かめつつ、測定値としては主としてX線回折による値を採用することにした。

3. 実験結果

3.1 結晶融液粒子生成最高温度

あらかじめ設定した温度で一定時間加熱後冷却した試料を電子顕微鏡で観察すると、図-4 に示すように、加熱温度の高いものほど結晶粒子が大きくなっているのが認められた。しかし、これらの粒子はある特定の温度以上で加熱した試料中には認められなかった。

図-5 は 600°C 以上の温度で1時間加熱した試料中に見出された粒子の平均直径(便宜上その対数)を加熱温度に対してプロットしたものである。

図-5 から次のことがわかる。(i) 析出粒子の組成の違いによって粒子の析出する最高温度は異なり、 AgCl の場合約 940°C, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) の場合約 980°C, AgBr の場合約 1080°C である。(ii) 同一条件で加

(a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C (e) 930°C

Fig. 4. Electron micrographs of fracture surfaces of No. I glass heated for 30 min at various temperatures. Black bars represent 0.3 μ .

× No. I glass : AgCl, ○ No. II glass : $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$),
 Δ No. VI glass : AgBr.

Fig. 5. Plots of log (mean diameter of particles) against heating temperature.

熱すると、 $\text{AgCl} > \text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) $>$ AgBr の順に粒子は小さく、したがって粒子の成長速度は上記の順に小になる。

3.2 結晶融液粒子成長の時間依存性

フォトリソミック・ガラスの製造において、実際に重要な意味をもつのはより低温における成長速度である。図-6～図-8 はそのような温度で加熱した試料中に見出された粒子の平均直径の対数を加熱時間の対数に対してプロットしたものである。図中の実線は勾配 1/3 の直線である。

図-6 および 図-8 から明らかなように、AgCl 粒子と AgBr 粒子が成長する場合には、初期の値を除けば、測定値はほぼ勾配 1/3 の直線上にのり、粒子径は加熱時間のほぼ 1/3 乗に比例して増加した。これに対して $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) 粒子の場合には、測定値は必ずしも勾配 1/3 の直線上にはのらず、勾配 1/3 の実線との比較から明らかなように、低温で加熱したものは 1/3 より小さい勾配の直線上に、一方、高温で加熱したものは 1/3

Fig. 6. Plots of log (mean diameter of particles) against log (heating time) (No. I glass). Slope of solid lines is 1/3.

Fig. 7. Plots of log (mean diameter of particles) against log (heating time) (No. II glass). Slope of solid line is 1/3.

Fig. 8. Plots of log (mean diameter of particles) against log (heating time) (No. VI glass). Slope of solid lines is 1/3.

より大きい勾配の直線上にのる傾向がみられた。

このような例外はみられたが、一応、粒子径は加熱時間の 1/3 乗に比例して増加するものとして、その関係をプロットしてみると 図-9～図-11 のようになる。

3.3 結晶融液粒子成長速度の温度依存性

図-9～図-11 の各温度における直線の勾配を最小自乗法で求め、その値を基にして粒子の平均体積($\bar{v}$)の成長速度($\bar{v}/t$)を計算し、その対数を加熱温度の絶対温度の

Fig. 9. Plots of mean diameter of particles against cube root of heating time (No. I glass).

逆数に対してプロットしてみると 図-12 のようになる。

図-12 中のそれぞれの直線は近似的に (2) 式~(4) 式で表わされる。

$$\text{AgCl} : \frac{\bar{v}}{t} = 4.99 \times 10^2 \exp \frac{-92500}{RT} \dots \dots \dots (2)$$

Fig. 10. Plots of mean diameter of particles against cube root of heating time (No. II glass).

Fig. 11. Plots of mean diameter of particles against cube root of heating time (No. VI glass).

× : AgCl, ○ : $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$), Δ : AgBr.

Fig. 12. Plots of $\log \bar{v}/t$ against $1/T$.

$\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) :

$$\frac{\bar{v}}{t} = 1.00 \times 10^2 \exp \frac{-96100}{RT} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{AgBr} : \frac{\bar{v}}{t} = 1.74 \times 10^{-3} \exp \frac{-80000}{RT} \dots \dots \dots (4)$$

実際の熱処理温度域 ($560^\circ \sim 600^\circ \text{C}$) でも、粒子成長速度は明らかに $\text{AgCl} > \text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x \sim 0.79$) $>$ AgBr の順に減少する。

4. 考 察

4.1 結晶融液粒子生成最高温度

前述のように、加熱中に生ずるのはハロゲン化銀結晶融液である。そこで、いまハロゲン化銀-ガラスの擬2成分系に対して、図-13 のような相平衡図が仮定できるとしよう*。

Fig. 13. Hypothetical phase diagram for silver halide (AgX)-glass quasi-binary system.

図-13 によると、微量の AgX を含む組成 X のガラスは AgX の融点以上で、しかもガラスの転移点以上の温度 T_1 に保持されると、 X_1 と X_2 の組成の融液に分離しようとする。 X_2 の組成はほぼ AgX に近く、その量が少ないうえにマトリックスの粘性が高いため液滴状に分散する。温度が低下すると、液滴の組成は破線 X_2E に沿って変化し、温度 T_0 に達すると結晶化して固化する。実際に析出した結晶の格子定数が純 AgX 結晶のそれに非常に近い⁹⁾ ことから考えると、 E の組成は純 AgX のそれに非常に近く、また T_0 も AgX 結晶の融点に近いと思われる。

図-13 を仮定すれば、AgX 融液の分離が起こる温度に上限温度の存在するのが、それほど無理なく理解できよう。AgCl と AgBr (一般には $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$) の結晶構造は同じ (立方晶系・食塩型) なので、両者とも類似した形の不混和曲線が予想される。ただし AgBr 系の方が AgCl 系より曲線が上方に広がっている可能性が強

* それぞれの相互溶解度は小さいと考えられるので、末端組成の付近のみを考える。

い。そのために AgBr 系の方が AgCl 系より融液の分離しうる最高温度は高く、また AgBr の方が AgCl よりガラスへの溶解度は小さい。すなわち AgBr の方が完全に分離しやすくなる。このことは AgBr の方が AgCl より水に対する溶解度が約 1 桁小さい ($S_{\text{AgBr}}=8.4 \times 10^{-6}/20^{*1}$), $3.7 \times 10^{-4}/100$; $S_{\text{AgCl}}=8.9 \times 10^{-5}/10$, $2.1 \times 10^{-3}/100$)⁹⁾ ということからの類推のほかに、Cl と Br が共存している中から AgX を析出させると、ガラス中に存在しているより常に Br に富んだ組成の AgX が析出する⁹⁾ ことから、その妥当性が支持されると思われる。

4.2 結晶融液粒子の成長

溶液中における粒子の成長は、多くの場合、成長に関与する物質の拡散によって律速され、過飽和溶液中を球状粒子が成長するときの粒子半径 r は、一般に (5) 式にしたがって増加する。

$$r = s \sqrt{D^* t} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで D^* は成長過程を決定する拡散係数、 t は時間である。 s は溶液の過飽和度によってきまる定数であり、Frank¹⁰⁾ によって $f(s) = c_s - c_\infty/q$ で計算される $f(s)$ と s との関係が与えられている。ここで c_s は成長する粒子の界面における濃度で、溶液と析出相間の平衡濃度に相当する。 c_∞ は粒子から無限の距離における濃度、 q は新しく生成する相の単位体積当たり押しのけられる溶媒の量、すなわち新しく生成する相の表面における古い相中の溶媒の体積分率に相当する量である。(5)式は、厳密には、無限に広がった過飽和溶液の中で1個の粒子が成長するとき適用されるべきであるが、成長に関与する物質がマトリックスから成長相に一方的に供給される場合にも近似的に成立する。Ohlberg ら¹¹⁾ や Nau ら¹²⁾ が、それぞれ、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスおよび $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス中における SiO_2 リッチ相粒子の成長速度を測定した条件はこの場合に相当する。

これに対して、析出粒子の量が一定で、あらかじめ析出していた粒子を消費しながら粒子成長が起こる場合、すなわち粒子の全表面積を減少させようとする力が駆動力となって、小さい粒子を消費しながら大きい粒子が成長し、その結果平均粒子径が増加する場合には、平均粒子径の変化を (5) 式で表わすことはできない。

Greenwood¹³⁾ は、粒子の溶解度と粒子径との関係を示す Thomson-Freundlich の式、 $S_r = S \exp[2\sigma M/RT\rho r]$ 、を出発点として、粒子は充分に分散しており、しかもその成長は液を通しての物質の拡散によって支配されるという仮定のもとに、(6)式のような粒子成長速度式を導いた。

$$\frac{dr}{dt} = D^* S \frac{2\sigma M}{RT\rho^2 r} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで D^* は拡散係数、 S は無限大の半径の粒子の表面における溶質濃度、すなわち真の溶解度 (S_r は半径 r の粒子の表面における溶質濃度)、 σ は粒子と液の間の界面エネルギー、 M は粒子を構成する分子の分子量、 ρ は粒子の密度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 r^* は臨界の大きさの粒子の半径で、ある瞬間において成長もしなければ溶解もしない粒子の半径を表わす。したがって $r = pr^*$ の粒子は、 t 時間後には

$$r_t^3 = r_0^3 + 3D^* S \frac{2\sigma M}{RT\rho^2} (p-1)t \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。ただし r_0 は $t=0$ のときの粒子半径である。

一方、Lifshits ら¹⁴⁾ は、粒子相の全量が一定で、個々の粒子の成長が (6) 式にしたがう場合には、粒子の平均半径 $\bar{r}$ は、かなり成長の進んだ後では、近似的に (8) 式で表わされることを示している^{2*)}。

$$\bar{r}^3 = 0.889 \frac{D^* S \sigma M}{RT\rho^2} t \quad \dots\dots\dots (8)$$

すなわち粒子の平均半径は加熱時間の 1/3 乗に比例して増加することになる。そして実際に、この関係は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス¹⁶⁾、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス¹⁷⁾ および $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス¹⁸⁾ 中の SiO_2 リッチ相粒子の成長、ならびに $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス¹⁹⁾ 中の PbO リッチ相粒子の成長の場合に認められている。

本実験で取り上げた系では、図-6 および 図-8 から明らかなように、AgCl と AgBr の結晶融液粒子の平均直径は、初期の値を除けば、いずれも加熱時間の 1/3 乗に比例して増加していた。X線回折ピーク下の面積の大きさから推定した結晶量は、加熱時間に無関係に、それぞれ 0.254 ± 0.05 (wt%) および 0.313 ± 0.07 (wt%) とほぼ一定であったので、AgCl 結晶融液粒子も AgBr 結晶融液粒子も、ともにある程度大きくなった後では、小さい粒子を消費しつつ大きい粒子が成長するという機構にしたがって成長するものと思われる。同様の $\bar{r}$ 対 t の関係は Hammel のデータ²⁰⁾ を整理しても得られる。

図-14 は、Hammel によって測定された $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスから析出した AgCl 結晶粒子の大きさを加熱時間の 1/2 乗 ($\times$ 印) と 1/3 乗 ($\circ$ 印) に対してプロットしたものである。1/3 乗に対する方がよい直線性を示すことは明らかであろう。

前述のように、(6)式～(8)式は拡散律速の仮定のもとに導かれた式である。したがって、原理的には溶解度や界面エネルギーなどの値が既知ならば、粒子の成長に関する測定値から拡散係数についての知見が得られるはずである。いま、 $t=t_0$ における粒子の平均半径を $\bar{r}_0$ 、 $t=t_1$ ($t_1 \geq t_0$) におけるそれを $\bar{r}_1$ とすれば、(8)式は近似的に (9) 式になる。

*1) $8.4 \times 10^{-6}/20$ は 20°C において水 100 g に対して 8.4×10^{-6} g が溶解することを意味する。

*2) 文献 15) も参照

Fig. 14. Plots of AgCl crystal size against square root (x) and cube root (○) of heating time (Hammel's data).

$$\frac{\bar{r}_1^3 - \bar{r}_0^3}{t_1 - t_0} \div 0.889 \frac{D^* S \sigma M}{RT \rho^2} \dots\dots\dots (9)$$

そこで (9) 式に実際の測定値を代入してみる。

(i) No. I のガラスを 600°C (873°K) で加熱した場合：析出結晶融液 AgCl

$t_0 = 1800$ sec, $\bar{r}_0^3 = 4.22 \times 10^{-19}$ cm³, $t_1 = 28800$ sec, $\bar{r}_1^3 = 1.81_9 \times 10^{-17}$ cm³, $M_{\text{AgCl}} = 143$ g/mol, $R = 8.31 \times 10^7$ erg/mol·°K, $\rho \sim 5.5$ g/cm³, $\sigma \sim 200$ erg/cm². これらの値を (9) 式に代入すると $D^* S \div 5.68 \times 10^{-14}$ g/cm·sec が得られる。

(ii) No. VI のガラスを 660°C (933°K) で加熱した場合：析出結晶融液 AgBr

$t_0 = 3600$ sec, $\bar{r}_0^3 = 2.16 \times 10^{-19}$ cm³, $t_1 = 172800$ sec, $\bar{r}_1^3 = 6.12_8 \times 10^{-18}$ cm³, $M_{\text{AgBr}} = 188$ g/mol, $\rho \sim 6.48$ g/cm³, $\sigma \sim 200$ erg/cm². これらの値から $D^* S \div 3.32 \times 10^{-15}$ g/cm·sec が得られる。

以上の結果をみると、AgCl 結晶融液の方が AgBr 結晶融液より $D^* S$ の値は約 1 桁大きい。この差は主として S の差 (水に対する溶解度は AgCl の方が AgBr より約 1 桁大きい) に基づいているものと思われる。実際にはガラスに対する溶解度が未知なので、上記の値から D^* を求めることはできないが、(2) 式および (4) 式の活性化エネルギーの値 80~92.5 kcal/mol から考えると、成長を律速しているのは陽イオンの拡散ではないであろう。それは陰イオン (X^- あるいは O^{2-}) あるいは AgX 分子の拡散かも知れない。

5. 総 括

着色性もよく、褪色速度も比較的大きいフォトクロミック・ガラスが得られる組成範囲のガラスを対象にして、加熱によって析出するハロゲン化銀結晶融液粒子の成長速度を測定し、次のことを確かめた。

(1) 融液粒子が析出する最高温度は融液の組成によって異なり、おおよそ AgCl で 940°C, AgCl_xBr_{1-x}

($x \sim 0.79$) で 980°C, AgBr で 1080°C であった。

(2) AgCl および AgBr 組成の結晶融液粒子が析出する場合、その平均直径は、初期を除けば、いずれも加熱時間の 1/3 乗に比例して増加した。したがって、成長の後期では、粒子の成長は小さい粒子を消費しつつ大きい粒子が成長する機構にしたがって行なわれるものと思われた。AgCl_xBr_{1-x} ($x \sim 0.79$) 組成の場合には、低温では 1/3 乗より小さく、高温では 1/3 乗より大きい加熱時間依存性が認められた。

(3) 粒子の成長速度は近似的に次式で表わされた。

AgCl (510°~600°C) :

$$\frac{\bar{v}}{t} = 4.99 \times 10^2 \exp \frac{-92500}{RT} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1})$$

AgCl_xBr_{1-x} ($x \sim 0.79$) (530°~700°C) :

$$\frac{\bar{v}}{t} = 1.00 \times 10^2 \exp \frac{-96100}{RT} \quad (\quad " \quad)$$

AgBr (585°~705°C) :

$$\frac{\bar{v}}{t} = 1.74 \times 10^{-3} \exp \frac{-80000}{RT} \quad (\quad " \quad)$$

文 献

- 1) A.J. Cohen, H.L. Smith, *Science* **137** [3534] 981 (1962).
- 2) W.H. Armistead, S.D. Stookey, *Science* **144** [3615] 150-54 (1964).
- 3) G. Gliemeroth, *Glas-Email-Keramo-Tech.* **19** [8] 269-71 (1968).
- 4) Y. Moriya, To be published.
- 5) 浅田栄一, “分析化学講座” 9-B 共立出版 (1957) p. 16.
- 6) P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **2**, 98 (1918).
- 7) L. Alexander, *J. Appl. Phys.* **25** [2] 155-61 (1954).
- 8) Y. Moriya, To be published.
- 9) 日本化学会編, “化学便覧” 丸善 (1958) p. 96, p. 118.
- 10) F.C. Frank, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 201** 586-99 (1950).
- 11) S.M. Ohlberg, J.J. Hammel, “VII International Congress on Glass” (1965) Brussels, Paper 32.
- 12) D. Nau, R. Brückner, *Glastech. Ber.* **43** [9] 369-76 (1970).
- 13) G.W. Greenwood, *Acta Metal.* **4** [3] 243-48 (1956).
- 14) I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19** [1/2] 35-50 (1961).
- 15) K.W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.* **51** [7] 373-76 (1968).
- 16) Y. Moriya, D.H. Warrington, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* **8** [1] 19-25 (1967).
- 17) R.A. McCurrie, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* **8** [4] 132-39 (1967).
- 18) D.G. Burnett, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* **11** [5] 125-35 (1970).
- 19) J. Zarzycki, F. Naudin, *Phys. Chem. Glasses* **8** [1] 11-18 (1967).
- 20) J.J. Hammel, T.E. McGary, “Effect of Particle Size on the Melting and Freezing Points of Silver Halides Precipitated in Glass” J.W. Mitchell, R.C. Devries, R.W. Roberts, P. Cannon Ed. “Reactivity in Solids” Wiley-Interscience (1969) pp. 695-705.

(7/23/1971 受付)