論文・Paper

ハロゲン化銀を含むアルミノホウケイ酸塩ガラスにおける フォトリソミック特性のガラス組成依存性

森 本 繁 樹・三 島 康 玄

(セントラル硝子(株) 松阪研究所)

アルミノホウケイ酸塩フォトリソミックスガラスの飽和暗化度と半退色時間に対するガラス組成の影響を検討した。

SiO_2 量を 60 mol% に固定してアルカリフラクション (AF) = $(\text{R}_2\text{O})/(\text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3)$ (ここで、 R_2O は Li_2O 及び K_2O , R_2O_3 は Al_2O_3 及び B_2O_3 を示す) を 0.1~0.6 の範囲で変化させた系において、飽和暗化度は、非架橋酸素イオンの存在しない AF=0.1~0.35 の範囲で AF の増大とともに次第に増大し、非架橋酸素イオンが生成し始める AF=0.43 付近で極大に達した。更に AF が大きくなると、再び暗化度は減少した。半退色時間は、非架橋酸素イオンが生成し始める AF=0.43 付近から急激に長くなった。AF が 0.45 以上の組成では、多数の非架橋酸素イオンが存在するために、ハロゲン化銀が析出せず、ガラスはフォトリソミックとならなかった。

SiO_2 を 60 mol%, AF を 0.3 に固定して B_2O_3 と Al_2O_3 を置換した系では、いずれの特性も余り大きく変化しなかった。

AF を 0.35 に固定して SiO_2 を 70~40 mol% の範囲で変化させた系において、 SiO_2 が 40 mol% の組成で少数の非架橋酸素イオンが形成され、弱い銀コロイド着色を生じたが、ハロゲン化銀結晶も析出した。飽和暗化度は、 SiO_2 が 70~60 mol% の組成ではほとんど同じであるが、非架橋酸素イオンが生成し始める SiO_2 =50 mol% の組成で極大を示した。 SiO_2 が更に減少して 40 mol% の組成では、暗化度は再び減少した。半退色時間は、非架橋酸素イオンが生成し始める SiO_2 =50 mol% 付近から急激に長くなった。

このようにハロゲン化銀が析出してガラスがフォトリソミックとなるかどうか、またフォトリソミズムを示すガラスの飽和暗化度と半退色時間はガラス中の非架橋酸素イオンの濃度に関係づけられることが分った。

(1979 年 11 月 28 日受付)

Composition Dependence of Photochromic Properties in Aluminoborosilicate Glasses Containing Silver Halide

Shigeki MORIMOTO and Michiharu MISHIMA

(Matsuzaka Research Center, Central Glass Co., Ltd., Taki-gun 515-03)

The composition dependence of the saturation darkening and the half fading time was studied in aluminoborosilicate glasses containing silver halide.

In the glasses of constant SiO_2 content of 60 mol%, the saturation darkening increased with increasing AF (Alkali Fraction = $(\text{R}_2\text{O})/(\text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3)$) in the composition range of AF = 0.1~0.35, where non-bridging oxygen ions were not contained in glass. At the composition of AF=0.43, where non-bridging oxygen ions began to form, the saturation darkening reached the maximum. In the compositions of AF=0.5~0.6, where much non-bridging oxygen ions were present in glass, silver halide crystals did not precipitate and no photochromism was exhibited. The half fading time, on the other hand, increased slowly with increasing AF in the composition range of AF=0.1~0.35. At the composition of AF=0.43, the half fading time began to increase rapidly.

In the series of glasses, where B_2O_3 was replaced by equimolar Al_2O_3 , the composition dependence of those properties was not marked. This was attributed to no change in

concentration of non-bridging oxygen ions.

In the series of glasses, where SiO_2 content was varied from 70 to 40 mol% at constant $\text{AF}=0.35$, the composition dependence of those properties was slight in the composition range of $\text{SiO}_2=70\sim60$ mol%, where non-bridging oxygen ions were not contained in glass. At the composition of $\text{SiO}_2=50$ mol%, where non-bridging oxygen ions began to form, the saturation darkening reached the maximum. At the composition of $\text{SiO}_2=40$ mol%, where much non-bridging oxygen ions were present in glass, the saturation darkening decreased again. The half fading time increased with decreasing SiO_2 content.

Thus the appearance of photochromism as a result of precipitation of silver halide crystals, as well as the composition dependence of the saturation darkening and the half fading time would be correlated to the concentration of non-bridging oxygen ions in glass.

[Received November 28, 1979]

Key-words : Photochromic glass, Silver halide crystal, Aluminoborosilicate, Saturation darkening, Half fading time, Alkali fraction, Non-bridging oxygen ion

1. 緒 言

著者らは、前報¹⁾で、ハロゲン化銀フォトクロミックガラスの飽和暗化度と半退色時間に対するガラスの基礎組成の影響について報告し、いずれの特性もガラス中の非架橋酸素イオンの存在と密接な関係を有し、したがって、組成の影響はガラス中に非架橋酸素イオンが現れるかどうかに基づいて考えればよいことを明らかにした。そこでは特に、アルミノホウ酸塩ガラスを使用してガラス組成を系統的に変化させ、組成とフォトクロミズムとの関連性を検討し、ガラス中の非架橋酸素イオン量を決定するアルカリフラクション($\text{AF}=(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})/(\text{R}_2\text{O}+\text{RO}+\text{R}_2\text{O}_3)$) (R_2O はアルカリ酸化物, RO はアルカリ

土類酸化物, R_2O_3 は B_2O_3 及び Al_2O_3 を示す) を考えることによって、アルカリフラクションに対して系統的にフォトクロミズムが変化することを確認し、更に、非架橋酸素イオンが生成し始める $\text{AF}=0.33$ 付近で飽和暗化度及び半退色時間ともに大きく変化することを報告した。

本研究は、アルミノホウケイ酸塩ガラスについて、フォトクロミック特性に対する基礎ガラス組成の影響を検討したものである。

2. 実験方法

表1に示す3系列のアルミノホウケイ酸塩ガラスを溶

融した。第1の系列のガラスは、 SiO_2 量を一定にして3価成分とアルカリの比を変え、アルカリフラクション($\text{AF}=(\text{R}_2\text{O})/(\text{R}_2\text{O}+\text{R}_2\text{O}_3)$)を変化させたものであり、 $60\text{SiO}_2 \cdot (40-x)(\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{B}_2\text{O}_3) \cdot x(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ mol% ($x=4\sim24$, $\text{AF}=0.1\sim0.6$) で表される。第2の系列のガラスは、 SiO_2 量とアルカリフラクションを一定にして B_2O_3 と Al_2O_3 を置換したものであり、 $60\text{SiO}_2 \cdot (28-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{K}_2\text{O}$ mol% ($x=0\sim10$, $\text{AF}=0.3$) で表される。また、第3の系列のガラスは、アルカリフラクションを一定にして、 SiO_2 量を変化させたものであり、 $x\text{SiO}_2 \cdot (100-x)\{13(\text{Al}_2\text{O}_3)+4\text{B}_2\text{O}_3+(7(\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}))\}$ mol% ($x=40\sim70$, $\text{AF}=0.35$) で表される。

ガラスの原料には、光学ガラス用ケイ砂、試薬特級の Al_2O_3 , H_3BO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , AgNO_3 , KCl , KBr , CuO , CaF_2 及び KNO_3 を使用した。150 g のガラスに相当する原料混合物を150 cc の白金るつばに入れ、電気炉中で $1200^\circ\sim1500^\circ\text{C}$ で2時間熔融した。ガラスの均質性を上げるために、同じ温度及び

Table 1. Chemical composition (mol%), alkali fraction (AF), glass transition point (T_g) and yield point (Y_p) of aluminoborosilicate glasses used for the test of composition dependence of photochromic properties.

Glass	Composition (mol%)*					AF**	Tg (°C)	Yp (°C)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	K ₂ O			
Series 1								
1	60	7.2	28.8	2	2	0.1	452	561
2	60	6.8	27.2	3	3	0.15	439	531
3	60	6.4	25.6	4	4	0.2	442	514
4	60	6.0	24.0	5	5	0.25	447	523
5	60	5.6	22.4	6	6	0.3	451	532
6	60	5.2	20.8	7	7	0.35	459	538
7	60	4.8	19.2	8	8	0.4	463	538
8	60	4.4	17.6	9	9	0.45	461	536
9	60	4.0	16.0	10	10	0.5	457	532
10	60	3.6	14.4	11	11	0.55	456	527
11	60	3.2	12.8	12	12	0.6	451	521
Series 2								
12	60	0	28	6	6	0.3	458	597
13	60	2	26	6	6	0.3	459	546
14	60	4	24	6	6	0.3	460	528
15	60	6	22	6	6	0.3	460	530
16	60	8	20	6	6	0.3	460	538
17	60	10	18	6	6	0.3	469	550
Series 3								
18	40	7.8	31.2	10.5	10.5	0.35	441	504
19	50	6.5	26.0	8.75	8.75	0.35	452	519
20	70	3.9	15.6	5.25	5.25	0.35	477	565

AgNO_3 0.7, KCl 2.1, KBr 0.2, CuO 0.017, CaF_2 1.0, KNO_3 0.5.

^{*} Calculated from batch. ^{**} Alkali Fraction= $[\text{R}_2\text{O}]/[\text{R}_2\text{O}+\text{R}_2\text{O}_3]$.

時間で再溶融した後、ステンレス製の型の中に流し出し、約 $10 \times 5 \times 1$ cm のガラススラブを得た。これより数 cm 角のガラス片を切り出し、あらかじめ求めたガラス転移点 (T_g) より約 100°C 高い温度で 2 時間熱処理し、ハロゲン化銀結晶を析出させ、各種測定に供した。

なお、X線回折法によるハロゲン化銀結晶の同定、紫外線照射による暗化退色過程の吸収変化、光吸収スペクトル及び熱膨張の測定は、すべて前報¹⁾に準じた。

3. 実験結果

表 2 に熱処理条件、試料の外観、析出したハロゲン化

銀結晶の量、粒径及び組成、飽和暗化度及び半退色時間をまとめて示す。以下、各系列ごとに結果を記す。

3.1 系列 1 (R_2O と R_2O_3 を置換した系列)

この系列で、アルカリ量の多いガラスの幾つかに黄色着色が認められた。図 1 に、着色したガラスの光吸収スペクトルを示す。約 480 nm に銀コロイドによると思われる吸収ピークが認められ、吸収強度は、No. 9 が最大で No. 10, No. 8 の順に小さくなり、これに従って銀コロイド量が減少している。No. 8 ガラスにはフォトクロミズムが観察されたが、No. 9, No. 10 ガラスには観察されなかった。アルカリ量の最も多い No. 11 ガラス

Table 2. Heating condition, appearance, amount and characteristics of silver halide crystals, saturation darkening and half fading time of photochromic glasses studied.

Glass	AF	Heating condition		Appearance	AgCl _x Br _{1-x}			Photochromism	
		Temp. (°C)	Time (Hr)		Amount (wt.%)	Diameter (Å)	X	Saturation	Half fading
								darkening	time
$\Delta D_M(\text{cm}^{-1})$ Thf(sec)									
Series 1									
1	0.1	605	2	clear	0.40	220	0.89	0.57	18
2	0.15	605	2	clear	0.35	190	0.92	0.69	20
3	0.2	595	2	clear	0.38	250	0.90	0.75	27
4	0.25	585	2	clear	0.47	165	0.84	0.90	31
5	0.3	575	2	clear	0.49	185	0.95	1.06	45
6	0.35	565	2	clear	0.47	145	0.71	1.17	93
7	0.4	555	2	clear	0.26	110	0.66	1.52	996
8	0.45	565	2	pale orange	0.19	180	0.87	0.60	6000
9	0.5	575	2	orange	not detected			not detected	
10	0.55	575	2	orange	not detected			not detected	
11	0.6	575	2	clear	not detected			not detected	
Series 2									
12	0.3	585	2	translucent	0.29	230	0.88	0.53	108
13	0.3	580	2	clear	0.28	160	0.77	0.61	43
14	0.3	590	2	clear	0.30	170	0.75	0.35	13
15	0.3	600	2	clear	0.24	200	0.71	0.30	10
16	0.3	600	2	clear	0.38	170	0.80	0.34	16
17	0.3	565	2	clear	0.22	320	0.99	0.33	14
Series 3									
18	0.35	540	2	pale pink	0.33	120	0.63	0.75	1800
19	0.35	555	2	clear	0.34	160	0.76	2.62	408
20	0.35	605	2	clear	0.29	200	0.84	1.14	138

Fig. 1. Absorption spectra of coloured borosilicate glasses.

Fig. 2. Dependence of the saturation darkening $\Delta D_M (\text{cm}^{-1})$ on alkali fraction in series 1 glasses.

Fig. 3. Dependence of the half fading time $T_{hf} (\text{min})$ on alkali fraction in series 1 glasses.

では、溶融時につぼの底に金属状銀が析出し、また、加熱しても着色やフォトクロミズムが観察されなかった。

図2及び図3に、飽和暗化度 $\Delta D_M(\text{cm}^{-1})$ と半退色時間 $T_{hf}(\text{min})$ をアルカリフラクション (AF) $= (R_2O)/(R_2O+R_2O_3)$ に対してプロットした。ここで、アルカリフラクションは前報¹⁾で述べたように、ガラス中の非架橋酸素イオン量の尺度となる組成関数である。図2より、飽和暗化度は、AFが0.1~0.35の組成域では、AFの増大とともに次第に増大し、AFが0.43付近で極大に達し、更にAFが大きくなれば、暗化度は再び減少する。AFが0.5以上になると、ハロゲン化銀結晶が析出しないから暗化は起こらない。一方、半退色時間は、図3より、AFが0.1~0.35の間で次第に長くなるが、AFが0.35以上になるとAFの増大とともに極めて急速に(約100秒から1000秒に)長くなる。

なお、表2からハロゲン化銀結晶の析出量は、AFが0.4以上のガラス No. 7 と No. 8 で若干少ないことを除けば、AFによってあまり変化しないことが分る。

3.2 系列2 (B_2O_3 と Al_2O_3) を置換させた系列)

この系列ではすべてのガラスにフォトクロミズムが観察された。飽和暗化度と半退色時間を Al_2O_3 の置換量に対してプロットしたものを図4と図5に示す。図から、飽和暗化度も半退色時間も組成によって余り大きく変化しないことが分る。

なお、ハロゲン化銀結晶の析出量は、表2より、ガラス組成によってほとんど変化しないことが分る。

3.3 系列3 (SiO_2 量の影響)

この系列には、ガラス No. 18, 19, 20 の外に、ガラス No. 6 も含める。4種類のガラスのうち、 SiO_2 量が最も少ない No. 18 ガラスに、熱処理後ピンク着色が観察された。その光吸収スペクトルは、図1に示すように、500nm 付近に弱い吸収ピークを含んでいる。これは、ガラス中の銀イオンの一部が不安定で、ハロゲン化銀と結合した

銀コロイド^{2),3)}として析出することを示している。

この系のすべてのガラスにフォトクロミズムが観察された。飽和暗化度と半退色時間を SiO_2 量に対してプロットしたものを図6と図7に示す。飽和暗化度(図6)は、 SiO_2 量が70~60mol% の領域では SiO_2 量によってあまり変化しないが、 SiO_2 量が50mol% のガラスで急激に増大して極大に達し、更に SiO_2 が減少して40mol% になると再び減少し、極大値の1/3以下に低下する。

また、半退色時間(図7)は、 SiO_2 量が70~60mol% のガラスではあまり変化しないが、 SiO_2 量が50mol% 以下になると増加し始め、40mol% のガラスでは $T_{hf}=30$ 分と極めて長くなる。

Fig. 4. Dependence of the saturation darkening $\Delta D_M(\text{cm}^{-1})$ on Al_2O_3 content in series 2 glasses.

Fig. 5. Dependence of the half fading time $T_{hf}(\text{min})$ on Al_2O_3 content in series 2 glasses.

Fig. 6. Dependence of the saturation darkening $\Delta D_M(\text{cm}^{-1})$ on SiO_2 content in series 3 glasses.

Fig. 7. Dependence of the half fading time $T_{hf}(\text{min})$ on SiO_2 content in series 3 glasses.

4. 考 察

前報¹⁾で、ハロゲン化銀が析出するためには、ガラス中で銀がイオンとして安定に存在することが必要であると考え、銀をイオンとして安定に含むガラスにハロゲンを共存させるとハロゲン化銀結晶が析出してフォトクロミズムが現れ、非架橋酸素イオンが存在するガラス中ではハロゲン化銀結晶が析出せず、そのためフォトクロミズムも現れないことを明らかにした。本実験で用いたアルミノホウケイ酸塩ガラスについても、非架橋酸素イオンの生成とハロゲン化銀結晶の析出との関係を考察する。

アルミノホウケイ酸塩ガラスにアルカリを導入すると、最初、非架橋酸素イオンは形成されず、 $[\text{BO}_4]^- \text{R}^+$ や $[\text{AlO}_4]^- \text{R}^+$ のような構造単位が形成される。アルカリの量が少ない場合には、アルカリはすべて上記の構造単位の形成に消費されるが、アルカリ量が増大して、アルカリフラクション (AF) $= (\text{R}_2\text{O})/(\text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3)$ が 0.43 に達すると、過剰のアルカリがケイ酸網目を切断し始め、 $[\text{O}_3\text{SiO}]^- \text{R}^+$ のような構造単位が形成され、非架橋酸素イオンが生成し始める²⁾。この系で、その限界値が 0.43 とアルミノホウケイ酸塩ガラスの $\text{AF} = 0.333$ に比べて大きいのは、 SiO_2 が $[\text{BO}_4]^-$ や $[\text{AlO}_4]^-$ をスクリーニングするためである。このような非架橋酸素イオンが存在するガラス中に銀イオンが導入された場合、銀はイオンとして不安定になりコロイド銀を形成しやすい¹⁾。また、 SiO_2 量が多い場合には、負の電荷を持つ $[\text{BO}_4]^-$ や $[\text{AlO}_4]^-$ は SiO_2 によって十分スクリーニングされているが、 SiO_2 量が減少すると、 SiO_2 によるスクリーニングが十分に行われなくなる結果、これらが互いに接触するようになる。しかし、これらの構造単位は互いに接触することができないために、 $[\text{BO}_4]^-$ が $[\text{BO}_3]$ へもどり、余ったアルカリがケイ酸網目を切断し、非架橋酸素イオンが形成される³⁾。すなわち、 SiO_2 量が減少すると、AF が 0.43 より小さい組成域で非架橋酸素イオンが生成し始める。本研究において、アルカリと 3 価成分を置換した系列 1 の $\text{AF} = 0.45$ の No. 8 ガラスで、銀の一部が銀コロイドを形成し着色するのは、上述のように少数の非架橋酸素イオンが存在するためである。ただし、析出するのは銀の一部であるから、ハロゲン化銀の析出は起こり、ガラスはフォトクロミックとなる。AF が 0.5 以上の No. 9 及び No. 10 ガラスでは、上述のように、非架橋酸素イオンが増加するので、銀はガラス中で還元されてコロイドとなり、ハロゲン化銀結晶が析出しなくなるわけである。更に AF が大きくなると、多数の非架橋酸素イオンが存在し、そのため熔融時に銀がすべて原子状銀に還元され、したがって、ハロゲン化銀が全く析出せず、フォトクロミックとされないわけである。また、AF を一定にして SiO_2 量

を変化させた系列 3 において、 SiO_2 量を 40 mol% に減少させたガラスでも銀コロイドによる着色が生じるが、これも上述の理由で非架橋酸素イオンが生成するためである。ただし、非架橋酸素イオンの数が少ないので、金属として析出する銀の量も少なく(着色が弱い)、ハロゲン化銀結晶の析出は可能である。なお、 B_2O_3 と Al_2O_3 を置換した系列 2 では、これまでの考察によって、すべてのガラス中に非架橋酸素イオンが全く存在せず、したがって銀コロイドによる着色が生じないことが明らかである。

次に、飽和暗化度と半退色時間の二つのフォトクロミック特性の組成依存性を、非架橋酸素イオンの存在と関係づけて考える。先に¹⁾、アルミノホウケイ酸塩ガラスについて、飽和暗化度及び半退色時間の AF による変化を非架橋酸素イオンの作用に基づいて考察した。すなわち、非架橋酸素イオンが生成し始める組成域で暗化度が増大し、半退色時間が長くなるのは、ハロゲン化銀結晶中への不純物の混入が顕著になるためと考えた。本研究で取り扱ったアルミノホウケイ酸塩ガラスについても、同じように考えることができる。系列 1 のガラスにおいて、非架橋酸素イオンが存在しない $\text{AF} = 0.1 \sim 0.35$ の組成域では、飽和暗化度が $\Delta D_M = 0.57 \sim 1.14 \text{ cm}^{-1}$ であり、半退色時間も 100 秒以下で AF の増大とともにいずれの特性も若干増大する傾向があるが、あまり大きくは変化しない。しかし、非架橋酸素イオンが生成し始める $\text{AF} = 0.43$ 付近で暗化度が極大を示す。この暗化度の増大は、ガラス (No. 7) 中で、析出したハロゲン化銀結晶中に、光分解を促進するのに有効な格子間銀イオンや結晶表面の転位あるいは欠陥等が多数存在するためであると考えられる。AF が更に大きくなると、ハロゲン化銀結晶が析出しにくくなるため、あるいは、格子間銀イオンが動きにくくなるため、あるいは光電子が効率よく Ag^+ を中和しないために暗化度が減少すると考えられる。また、光分解生成物が安定にトラップされるために、半退色時間が急激に長くなると考えられる。一方、前述のように、系列 3 において、 SiO_2 量を減少させると、非架橋酸素イオンが生成するから、この系列での SiO_2 量減少の効果は、系列 1 における AF の増大の効果と類似しているはずである。この考え方が正しいことは、図 2 と図 6、図 3 と図 7 を比較すると明らかである。すなわち、非架橋酸素イオンが存在しない場合 (系列 3 では、 SiO_2 量が 70~60 mol% のガラス) には、いずれの特性もほぼ一定値を示しているが、非架橋酸素イオンが生成し始めると (系列 3 では、 SiO_2 量が 50 mol% のガラス) 飽和暗化度が極大を示し、半退色時間も増加し始める。更に、非架橋酸素イオンが多く存在するガラス (系列 3 では、 SiO_2 が 40 mol% のガラス) では、暗化度が再び減少し、半退色時間が著しく長くなる。

なお、AF が一定であり、 SiO_2 量も一定の系列 2 のガラスについては、飽和暗化度及び半退色時間ともにほとんど変化しないことが、これまでの考察より明らかであり、実験結果 (図 4, 図 5) もこれを確かめている。

以上の考察より、ガラス中に存在する非架橋酸素イオンは、単に銀をイオンとして不安定にしてハロゲン化銀結晶を析出しにくくさせるだけでなく、ハロゲン化銀結晶が析出したときに観察される、フォトクロミック特性、すなわち、飽和暗化度並びに半退色時間にも大きな影響を与えることが分った。

5. 総 括

ハロゲン化銀含有アルミノホウケイ酸塩ガラスにおいて、飽和暗化度と半退色時間に対するガラス組成の影響を検討し、次の結果を得た。

(1) SiO_2 量を一定にして R_2O と R_2O_3 の割合を変化した系列, $60 \text{SiO}_2 \cdot (40-x) (\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{B}_2\text{O}_3) \cdot x (\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ mol}\%$ ($x=4\sim 24$) において、飽和暗化度と半退色時間は、アルカリ フラク ション (AF) $= (\text{R}_2\text{O})/(\text{R}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}_3)$ に強く依存していた。AF が 0.43 以上では、非架橋酸素イオンの存在により銀コロイド着色が観察されるが、AF が 0.43 より余り大きくないガラスでは、ハロゲン化銀結晶が同時に析出し、フォトクロミズムが観察された。しかし、AF が 0.43 より相当大きいガラスではハロゲン化銀結晶が析出しなかった。飽和暗化度は、非架橋酸素イオンが存在しない AF=0.1~0.35 の範囲では、AF の増大とともに次第に増大し、非架橋酸素イオンの生成し始める 0.43 付近で極大を示し、更に AF が大きくなり非架橋酸素イオンが存在するようになると再び減少した。一方、半退色時間は、AF=0.1~

0.35 の範囲では AF の増大とともに次第に長くなり、非架橋酸素イオンの生成し始める AF=0.43 付近から急激に長くなった。

(2) AF 値, SiO_2 量を一定にして B_2O_3 と Al_2O_3 を置換した系列, $60 \text{SiO}_2 \cdot (28-x) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{Li}_2\text{O} \cdot 6 \text{K}_2\text{O} \text{ mol}\%$ ($x=0\sim 10$) において、飽和暗化度、半退色時間ともに余り変化しなかった。

(3) AF を 0.35 に固定して SiO_2 量を変化させた系列, $x \text{SiO}_2 \cdot (100-x) \{13 (\text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{B}_2\text{O}_3) + 7 (\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\} \text{ mol}\%$ ($x=70\sim 40$) において、 SiO_2 量が減少すると非架橋酸素イオンが生成し始め、 SiO_2 が 40 mol% のガラスで銀コロイド着色が観察された。しかし、着色が弱くハロゲン化銀結晶も析出して、フォトクロミズムが現れた。飽和暗化度は、非架橋酸素イオンが存在しない $\text{SiO}_2=70\sim 60 \text{ mol}\%$ の範囲ではほぼ同じ程度であり、非架橋酸素イオンが生成し始める $\text{SiO}_2=50 \text{ mol}\%$ の組成で極大を示し、非架橋酸素イオンが明らかに存在する組成で再び急激に減少した。また、半退色時間は、非架橋酸素イオンが生成し始める組成から急激に長くなった。

謝 辞 本稿は三重大学 工学部 作花済夫教授に討論と原稿のレビューをして頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 森本繁樹, 三島康玄, 窯協, **88**, 453-59 (1980).
- 2) 横田良助, 窯業協会 第 15 回 ガラス部会討論会講演要旨集 (1975) p. 33.
- 3) 守屋喜郎, 窯協, **83**, 75-80 (1975).
- 4) Y.H. Yun and P.J. Bray, *J. Non-Crystalline Solids*, **27**, 363-80 (1978).
- 5) S.P. Zhdanov, *Xth I.C.G.*, Kyoto, 13-58 (1974).

論文・Paper

多結晶マグネシアの粒子成長過程と 結晶学的方位との関連性

上 蘭 裕 史・中川善兵衛・浜 野 健 也

(東京工業大学 工業材料研究所)

多結晶マグネシアを 1500°C , 又は 1550°C で再加熱し、試験片の表面に残った熱エッチング像を観察するとともに、個々のペリクレーヌ粒子の結晶学的方位を X 線背面反射ラウエ法により測定して、再加熱に伴う粒子成長と結晶方位との関連性について検討した。マグネシアの粒子成長の基本的な過程として、一つの粒子の縮小・消失する過程に注目し、この過程に伴って直線状に伸びる粒界と、その両側の粒子の結晶方位との関連性を調べたところ、これら粒界がその両側の粒子の低指