ノート・Note

ハロゲン化銀を含むアルミノホウケイ酸塩フォトクロミックガラスにおける各種酸化物の影響

森 本 繁 樹・三 島 康 玄

(セントラル硝子(株) 松阪研究所)
(1980年1月7日受付)

Influence of Various Oxides on the Photochromic Properties of Aluminoborosilicate Glasses Containing Silver Halide

Shigeki MORIMOTO and Michiharu MISHIMA

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

[Received January 7, 1980]

Key-words: Photochromic glass, Aluminoborosilicate, Saturation darkening, Half fading time, Divalent oxides, Silver halide crystal, Dope

著者らは、前報^{1),2)}で、アルミノホウ酸塩及びアルミノホウケイ酸塩系の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を検討した。その際、両系ともガラス中の非架橋酸素イオン量を表すアルカリフラクシオン(AF) = $(R_2O + RO)/(R_2O + RO + R_2O_3)$ に対して、フォトクロミック特性が系統的に変化すること、すなわち、組成の影響はガラス中に非架橋酸素イオンが存在す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。

ここでは、非架橋酸素イオンの存在しない組成域でAF値を一定にしてアルカリ種を変えた場合、アルカリの一部を2価カチオンで置換した場合及びSiの一部を4価カチオンで置換した場合の飽和暗化度と半退色時間の変化を検討した。

熔融したガラスを表1に示す。ガラスの熔融、熱処理、ハロゲン化銀結晶の同定及び暗化退色の測定はすべて前報¹⁾に準じて行った。

アルカリ種を変えた3種類のガラス(表1の系列1)では、飽和暗化度及び半退色時間ともにほとんど同じであった。

2価酸化物を導入したガラス(表1の系列2)では、酸化物の種類及び導入量によって、フォトクロミック特性が大きく変化した。2価酸化物のうちアルカリ土類酸化物MgO, CaO及びBaO(図1)については、置換量が4mol%以上になると各酸化物により飽和暗化度に差が現れ、MgOとCaOは飽和暗化度を減少させるが、BaOはかなり増大させた。一方、半退色時間について

Table 1. Chemical composition (mol%)* of aluminoborosilicate glasses used for the experiment.

1. R₂O Series.

2. MO Series.

3. TO₂ Series.

Sensitizer; Ag 0.4, Cl 1.0, Br 0.2, CuO 0.017.

* Calculated from batch.

は、MgO及びCaOの影響は小さかったが、BaOを含むガラスでは、置換量が増すにしたがって長くなった。なお、MgOあるいはCaOを含むガラスに析出したハロゲン化銀結晶の量は0.26~0.50 wt%, 粒径が150~250 Å, AgCl_xBr_{1-x}におけるxが0.66~0.94であった。しかし、BaOを含むガラスでは置換量にかかわらず、X線回折によるハロゲン化銀結晶の回折ピークは不明りようであった。

ZnO, CdO及びPbO系列(図2及び図3)については、その影響は一般にMgO, CaO, BaOに比べて大きく、特に、CdOとPbOの効果が顕著であった。ZnOを含むガラスにおいて、飽和暗化度は置換量とともに緩

Fig. 1. Influence of MgO, CaO and BaO on the saturation darkening of aluminoborosilicate photochromic glasses.

Fig. 2. Influence of ZnO, CdO and PbO on the saturation darkening of aluminoborosilicate photochromic glasses.

Fig. 3. Influence of ZnO, CdO and PbO on the half fading time of aluminoborosilicate photochromic glasses.

やかに増大し、3 mol% で極大に達して、4 mol% で若干減少した。PbO を含むガラスでは、2 mol% まで暗化度は著しく増大するが、3 mol% 以上では再び急に減少した。CdO を含むガラスでは、0.5~1.0 mol% の置換で暗化度は既に元のガラスの約10倍に達するが、1.5 mol% で半分に減少し、2 mol% 以上ではフォトクロミズムは現れなかった。半退色時間(図3)は、いずれのガラスにおいても置換量とともに急激に増大し、特にCdOを含むガラスで極めて長くなった。これらのガラス中に析出したハロゲン化銀結晶の量は0.32~0.40 wt%, 粒径が170~250 Å, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ における x が0.76~0.91で、組成により余り大きな差は見られなかった。ただし、ZnOを4 mol% 含むガラスとPbOを3 mol% 含むガラスでは、析出量が約0.15 wt% と元のガラスの半分以上であり、更に、PbOを4 mol% 含むガラスでは、BaO含有ガラスと同様、ハロゲン化銀結晶の明りょうな回折ピークが検出されなかった。また、CdOを2 mol% 以上含むガラスではハロゲン化銀結晶が検出されなかった。

SiO_2 を2 mol% まで TiO_2 あるいは ZrO_2 で置換したガラスでは、いずれの特性も、元のガラスとほとんど同じであった。

以上の測定結果から、AF値が一定であっても、BaO, ZnO, CdO あるいは PbO の添加が、飽和暗化度を増大させ、半退色時間を長くすることが分った。その理由は必ずしも明白ではないが、ハロゲン化銀結晶中への2価カチオンの固溶に基づくと考えられた。もし、ハロゲン

化銀中に2価カチオンが固溶すると、銀イオン空孔が増加し、他に点状欠陥、転位あるいはひずみ等が増す³⁾結果、ハロゲン化銀結晶の光に対する感度が上昇すると考えられる。BaO, ZnO, CdO あるいは PbO の効果が見られたのは、これらのカチオンがハロゲン化銀中に固溶されるためであろう。しかし、暗化度に対し、 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ではある置換量のところで極大が現れ、特に Cd^{2+} を含むガラスでは、1 mol% 程度の置換で著しい効果を示しながら2 mol% 以上では暗化が起こらなかった。このような暗化度の極大は、置換量が少ないときは固溶によって感光性が増すが、置換量が増すと2価カチオンのハロゲン化物が析出してハロゲン化銀の析出が妨げられるために現れると考えられる。ハロゲン化カドミウムを主体とするフォトクロミックガラスがあることは、Araujo⁴⁾により報告されている。

半退色時間の増加も2価カチオンの固溶により説明できる。すなわち、固溶により光分解で生じた銀が安定になるか、ハロゲンが安定にトラップされるために退色しにくくなると考えられる。

謝 辞 本稿は三重大学 工学部 作花清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) 森本繁樹, 三島康玄, 窯協, **88**, 554-59 (1980).
- 3) 菊池真一, 浜野裕司, “光化学” コロナ社 (1967) p. 164.
- 4) R.J. Araujo, 特公, 昭 42-6359.