ノート・Note

Nb₂O₅-BaO-B₂O₃ 系超高純度ガラスの吸収曲線

(高屈折率ガラスの着色に関する研究, 第2報)

金 炳 勲・山 根 正 之

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

(1980年2月13日受付)

The Absorption Curve of Very Pure Glass of the System Nb₂O₅-BaO-B₂O₃

(Study on the Color of High Index Glass, Part 2)

Byung-Hoon KIM and Masayuki YAMANE

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology
1-12-1, Ookayama, Meguro-ku 152)

[Received February 13, 1980]

Key-words: High index glass, Nb₂O₅ containing glass, Molar extinction coefficient, Absorption edge**1. 緒 論**

高屈折率ガラスにしばしばみられる黄かつ色の原因について明らかにするために、著者らは鉛含有ガラスについて不純物を極力除いた超高純度ガラスを作製し、その紫外部における透過限界について先に報告した¹⁾。

本研究では鉛含有ガラスと同様に高屈折率、高分散を与える Nb₂O₅²⁾ 含有ガラスについて超高純度ガラスを作製し、この系のガラスの短波長透過限界について調べたので報告する。

2. 実験方法**2.1 試料の作製**

実験は比較的多量の Nb₂O₅ を含有し、しかも、石英ガラス製るつぼでの熔融の可能な Nb₂O₅-BaO-B₂O₃ 3成分系を中心に行った。ガラスの組成を表1に示す。

Table 1. Composition of glass studied (mol%).

No.	Nb ₂ O ₅	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂
N-0	-	30.0	70.0	-	-
N-0.02	0.02	31.0	69.0	-	-
N-0.5	0.5	30.5	69.0	-	-
N-1	1.0	30.0	69.0	-	-
N-3	3.0	30.0	67.0	-	-
N-5	5.0	30.0	65.0	-	-
N-10	10.0	30.0	60.0	-	-
N-15	15.0	30.0	55.0	-	-
NS-0	-	47.4	47.4	5.2	-
NG-0	-	31.6	21.3	-	42.1
NS-5	5.0	45.0	45.0	5.0	-
NG-5	5.0	30.0	25.0	-	40.0

Nb₂O₅-BaO-B₂O₃ 系以外の試料 NS-5 と NG-5 は Nb₂O₅ の含有量が等しく母ガラスの組成が異なる場合の紫外部吸収端を調べるため、N-0, NS-0 及び NG-0 はそれぞれの母ガラスの紫外部吸収端を調べるためのものである。

それぞれの組成について、前報¹⁾と同様に超高純度ガラスと市販試薬を用いた通常の溶融法による2種類のガラスを作り、前者は吸光度測定用に後者を屈折率測定用にした。超高純度ガラスの原料として Nb₂O₅ の原料にはメルク社製 Optipur Nb₂O₅ を、BaO, B₂O₃ 及び SiO₂ の原料には多摩化学社製の光通信ファイバーガラス用の BaCO₃, H₃BO₃ 及び SiO₂ を、また GeO₂ 原料には和光純薬社製の純度 99.99999 の GeO₂ をそれぞれ用いた。これらの原料の不純物のうち遷移金属元素は Nb₂O₅ 中に最も多く、Fe の含有可能最高値は約 1 ppm である。前報¹⁾の実験結果によるとこの程度の量の Fe による紫外部吸収端への影響は極めて小さくほとんど実験誤差範囲内である。そのほか可視部や近紫外部に吸収帯のある Cu, Cr, Mn, Ni 及び V 等の含有量はいずれも 1 ppm 以下で吸収端にほとんど影響しないと思われる。

これらの原料を用いた超高純度ガラスは透明石英ガラスるつぼを用いて溶融し、原料調合から溶融まですべてクリーンルームの中で行った。吸収測定用板状試料と屈折率測定用プリズム試料の作製方法も前報¹⁾と同様であ

る。

2.2 測 定

吸光度の測定は島津製作所製ダブルビーム分光光度計 UV-180型を用いて行い、試料の被測定部分の面積は前報¹⁾と同じく $2 \times 4 \text{ mm}$ とした。吸光度測定用試料として同一組成のガラスから厚さ約 1 mm と 2 mm の2枚の試料を用意した。測定に際して、これら試料のうち 1 mm のものを分光光度計の参照試料部に、 2 mm のものを被測定試料部に入れて表面反射による損失を除いた。

屈折率は前報¹⁾と同様 #8000 の研磨剤で鏡面仕上げしたプリズムを用いて最小偏角法によって求めた。

3. 結 果

上記測定方法による $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 系超高純度ガラスの吸光度測定値を参照試料と被測定試料の厚みの差が 2 mm の場合に換算した時の吸光度曲線を図1に示す。図中の曲線1と2は比較のために Nb_2O_5 を含有しない試料 N-0 (厚さ 2 mm) の吸光度曲線と N-0.02 を厚さ 0.2 mm に研磨した試料の Nb による吸収ピークを示したものであり、この二つの曲線は空気を参照にして得た。図から明らかなように Nb_2O_5 の含有量の増加とともに紫外部吸収端が長波長側にシフトする。この系のガラスの吸収が 207 nm に吸収ピークをもつ Nb の吸収に主として支配されるものと仮定してガラスの組成及び密度から 322 nm の波長における Nb に関するモル吸光係数を計算した。図2にその結果を示す。モル吸光係数は Nb_2O_5 含有量 $3 \text{ mol}\%$ までは組成によらず一定 ($0.05 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) であるが、 $5 \text{ mol}\%$ 以上では Nb_2O_5 含有量とともに増大し顕著な組成依存性が認められる。このようなモル吸光係数の組成依存性の原因については鉛含有ガラスにおける Pb の吸収ピークのシフト³⁾と同様に Nb の吸収ピークが長波長側へシフトしたことによ

Fig. 1. Absorption curves of ultra-pure glasses of the system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ (thickness: 2 mm).

Fig. 2. Dependence of molar extinction coefficient of Nb on Nb_2O_5 content.

Fig. 3. Influence of glass composition on the absorption edge of Nb_2O_5 containing glass (thickness: 2 mm).

Table 2. Refractive index, Abbe number and absorption edge of Nb_2O_5 containing glass.

No.	Refractive index			ν_D	$\lambda_{\text{abs}=1}$ (nm)
	n_F	n_D	n_C		
N-0.5	1.6271	1.6199	1.6170	61.38	289
N-1	1.6326	1.6250	1.6222	60.10	293
N-3	1.6521	1.6436	1.6401	53.63	306
N-5	1.6760	1.6659	1.6615	45.92	313
N-10	1.7180	1.7030	1.6979	38.58	326
N-15	1.7917	1.7742	1.7677	32.25	332
NS-5	1.6837	1.6748	1.6703	50.26	308
NG-5	1.8002	1.7865	1.7815	42.60	334

るものか、他の原因によるものかは現段階では明らかではない。

図3には Nb_2O_5 含有量の等しい N-5, NS-5 及び NG-5 の吸光度曲線とそれぞれの母ガラスの吸光度曲線を示す。吸光度が1になる波長 $\lambda_{\text{abs}=1}$ を吸収端とするこの波長は Nb_2O_5 含有量が等しくても母ガラスの組成によって異なり、母ガラス自体の吸収端が近紫外部にある NG-5 のそれが最も長波長側にある。

各試料の屈折率とアッペ数を表2に示す。 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ 3成分系では Nb_2O_5 含有量の増加とともに屈折率と分散が増大している。また N-5, NS-5 及び NG-5 では NG-5 の分散が最も大きく、全般的にはアッペ数が小さいガラスほどその紫外部吸収端が長波長側にある。

文 献

- 1) 金 炳勲, 山根正之, 窯協, **88**, 191 (1980).
 2) S. Hirota and T. Izumitani, *J. Non-Crystalline*

Solids, **29**, 109 (1978).

- 3) E.V. Smirnova, *Soviet Phys. (Engl. trans.)*, **10**, 247 (1965).

ノ ー ト ・ N o t e

B₂O₃-Na₂O 系のガラス化領域と液相粘度

大 田 陸 夫・曾 我 直 弘

(京都大学 工学部 工業化学科)

(1980 年 5 月 6 日受付)

**Liquidus Viscosities and Glass-forming Regions
in the B₂O₃-Na₂O System**

Rikuo OTA and Naohiro SOGA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University)
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

[Received May 6, 1980]

Key-words : B₂O₃-Na₂O system, Liquidus viscosity, Glass formation**1. 緒 言**

高粘度の液体は冷却したとき、ガラス化しやすいが、低粘度の液体は失透しやすいことを我々は経験的に知っている¹⁾。このような観測からガラス化傾向と粘度に関し、次のような仮説を立て、その妥当性について検討することとした。

「単成分のガラス化傾向は第 1 に液相粘度の大きさによって支配される。そして、ガラス化領域と結晶領域の境界の組成の液相粘度(ガラス化のための臨界粘度)は冷却速度が一定であれば、ほぼ一定である。」

本研究の目的は、この仮説の一般的な妥当性を検討するための手順としてまず B₂O₃-Na₂O 系を取りあげガラス化領域と液相粘度の関係を明らかにすることである。この系には二つのガラス化領域が存在する²⁾ので、それぞれのガラス化領域の臨界粘度を求め比較することができる。

2. 実験方法及び結果**2.1 ガラス化領域**

B₂O₃-Na₂O 系のガラス化領域を次の方法で決定した。試薬として、特級炭酸ソーダ(Na₂CO₃)及び特級酸化ホウ素(B₂O₃)を用い B₂O₃ 100% から 0% までの種々の組成の混合物 10 g を容量 30 cc の白金るつぼに入れ、炭化ケイ素発熱体電気炉中で 1200°C の温度で 30 分間、

加熱溶融した後、るつぼを 20°C の水に沈め、急冷した。るつぼの内容物は失透すると容易にガラスと区別できるので、ガラス化の判定は肉眼で行った。ガラス化領域を次の二つの領域に分けた。(1) ガラスのみからなる領域を“完全ガラス化領域”、(2) 部分的に失透したガラス領域を“部分ガラス化領域”と名づけた。完全ガラス化領域と部分ガラス化領域の境界組成を“上限ガラス化組成”、部分ガラス化領域と結晶領域の境界組成を“下限ガラス化組成”と呼ぶこととした。

B₂O₃-Na₂O 系には、二つのガラス化が見いだされた。B₂O₃=100~62 mol% は完全ガラス化領域、B₂O₃=62 mol% では微量の結晶が析出し始めるので、ガラス化の上限組成である。B₂O₃=61 mol% ではガラス相はるつぼの壁の近くだけにしか見られないので、ガラス化の下限組成である。B₂O₃=62~61 mol% はガラスと結晶の混合物であり、部分ガラス化領域である。B₂O₃=61~33 mol% は結晶領域であった。B₂O₃=33~28 mol% は部分ガラス化領域、B₂O₃=33 及び 28 mol% がガラス化の下限組成である。B₂O₃ が 28 mol% 以下は再び結晶領域となる。1 g の溶融量で、空冷条件下で決定した今岡のガラス化領域³⁾は、B₂O₃=100~62 mol%, 及び 33.5~28.5 mol% であり、本実験のガラス化領域と大体一致した。本実験のガラス化領域が今岡のガラス化領域よりわずかに狭いのは、本実験の溶融量が多く、冷却速度