ソーダライムガラスにおける不純物の紫外線透過能に対する影響

藤田 浩 示* 高原 良 博

九州工業大学大学院工学研究科機能システム創成工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 12 (2007), pp. 1071-1074
© 2007 The Japan Institute of Metals

Influence of Impurities on Ultraviolet Ray Transmittance of the Soda-Lime Glass

Koji Fujita* and Yoshihiro Takahara

Department of Applied Science for Integrated System Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

Recently, research and development using ultraviolet rays is being conducted in the bioscience field. In such R&D, expensive quartz glass is most often used as the ultraviolet transmitting material. The authors have been studying the use of inexpensive soda-lime glass as an alternative to quartz. In this study the authors investigated the effects of iron oxide and titanium oxide, which are found in raw materials, and crucible materials on the ultraviolet transmission properties of soda-lime glass. It was found that by reducing the amount of Fe_2O_3 and TiO_2 contained in raw materials as impurities, it was possible for soda-lime glass to achieve high ultraviolet transmissivity. Reducing the amount of iron oxide turned out to be an especially effective way to improve ultraviolet transmissivity.

(Received June 22, 2007; Accepted September 3, 2007)

Keywords: ultraviolet transmission, soda-lime glass, ferric oxide, titanium oxide, non-bridged oxygen

1. は じ め に

レーザー装置の部材や、分析用のチップ用部材、水銀灯部材など種々の用途で紫外線透過材料が用いられている。近年、バイオ計測分野において紫外線を利用した分析が盛んに行われるようになって来ており、これに伴って紫外線を透過する材料に対する需要が著しく増大している¹⁾。バイオ計測分野で特に良く使用されている紫外線波長は、260 nm で、この波長を透過する材料として、従来から、石英や特殊ガラスが用いられている。しかし、これらのガラス材料は非常に高価であるため、使い捨てられることが要求される医療やハイスルーブットを要求されるバイオ計測分野では、使用することが出来ず、プラスチック材料が主体となっている。プラスチック材料は、紫外線透過率が低いことや有機溶剤に耐性がないなど、使用用途が限定されてしまう。このような背景から、安価に大量生産可能な紫外線透過ガラスの開発が期待されている。

我々は、これまで、安価でしかも有害な元素である Pb, Ba, As などを含まないソーダライムガラス組成を用いた紫外線透過ガラスの可能性について検討を行ってきた。ソーダライムガラスにおいて紫外線を吸収する大きな要因は、非架橋酸素の存在である。これまで、ガラス組成そのものの研究

やガラス中にフッ素をドーピングして、紫外線吸収端を短波長側にシフトさせる研究が盛んに行われている²⁻⁴⁾。これに対して、我々はフッ素に比べてガラス中でより安定であり、環境汚染の点からも問題の少ない塩素の添加がフッ素と同様に非架橋酸素の低減化に有効であることを明らかにした。しかしながら非架橋酸素の低減化だけでは十分な紫外線透過率を得ることができなかった。その最大の原因としては、ガラス原料中のシリカに多く含まれる遷移金属の酸化物による紫外線の吸収が考えられる。

そこで本研究では、ガラス中に含まれる不純物である遷移金属酸化物、特に多く含まれる酸化鉄と酸化チタニウムの 260 nm の紫外線吸収にあたえる影響について調べ、優先して除去すべき不純物を特定し、その不純物除去により紫外線透過率の改善が可能であるかを検討した。原料となるシリカサンドは、原料となる珪砂の産出地や精製方法により、酸化鉄、酸化チタニウム含有量が異なる。本研究により、われわれが開発している紫外線透過ガラスに使用するシリカサンドの選定が容易になる。酸化鉄、酸化チタニウムについては、紫外線領域の光を吸収することはすでに知られている^{5,6)}。しかしながら、バイオサイエンス分野で広く使用される 260 nm の波長における影響について詳細に調べた研究はみあたらない。ガラスに含まれる酸化鉄は、Ⅱ価とⅢ価があり、均質なソーダライムガラス中では、mass%で、Ⅱ価：Ⅲ価 = 25 : 75 前後であり、この割合を大きく変えると、均質性や泡の残存などの品質問題が生じるため、大きく変えることは

* 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

できない。紫外線の吸収はⅢ価の酸化鉄により、生じることがわかっている^{5,6)}。酸化還元をコントロールして、その量を大幅に減らすことは、前述した理由で困難であるため、酸化鉄全量を減らすことを検討した。

2. 実験方法

2.1 基本組成と主原料シリカ

シリケートガラス中で紫外線を吸収するのは、主にガラス中の非架橋酸素と不純物として含まれる遷移金属酸化物である。このうち、今回の目標となる 260 nm 波長域を吸収するのは紫外線カット材料としても用いられる酸化鉄や酸化チタニウムといった不純物の遷移金属元素であると推定した。

それぞれの原料に含まれる不純物量が異なることから、高純度の原料を用いやすい組成ほど有利となる。これらの観点から、種々の組成につき、シリカ源に遷移金属などの不純物の少ない高純度シリカである株式会社ニッチツ製のハイシリカ SH-100M を用い、それ以外の原料には試薬特級品を用いて調合した。ガラスの基本組成は、一般的なソーダライム組成を選択した。その基本組成に、酸化鉄と酸化チタニウムを添加し、紫外線透過率の変化を測定した。また同時に、坩堝材質の違いによる紫外線透過能への影響も調べた。

2.2 溶解

試料の溶解は、株式会社モトヤマ製のスーパーバーン炉を用いて行った。坩堝には白金製と白金ロジウム合金製のものを使用した。溶解条件としては、1743 K で 2 時間溶解した後、キャストして板状に成形した。その後、直ちに徐冷炉に入れて 1073 K で 1 時間保持した後、100 K/h の速度で室温まで冷却した。板状にキャストした試料を切断、研磨して 10 mm 角の立方体に加工した。作製した試料の組成は化学分析と波長分散型蛍光 X 線分析法を用いて行った。本実験で使った微量成分以外の組成を Table 1 に示す。

2.3 特性の測定

作製した試料から厚さ 1 mm の板(10 mm×10 mm)を切り出し、表面を光学研磨したものを紫外線透過率測定用試料とした。表面および裏面での反射によるロス、それぞれ約 4% であった。測定には分光透過率測定装置 UV-3100PC, MPC-3100(島津製作所製)を用いた。

Table 1 Glass composition used in this study.

	mass%	mol%
SiO ₂	71.5	71.5
Al ₂ O ₃	2.4	1.4
MgO	3.4	5.1
CaO	5.0	5.4
Na ₂ O	16.2	15.7
K ₂ O	1.5	1.0

3. 結果と考察

3.1 溶解温度および溶解ルツボ材質の影響

白金ルツボのうち一部には、耐熱性や強度を高めるために材質として純白金ではなく Pt : Rh = 90 : 10 の白金ロジウム合金を用いている。しかし、ロジウム入りのルツボを用いてガラスを溶かした場合、特に高温ではガラス中にロジウムが溶け出し、短波長域で吸収を生じてガラスを黄色に着色することが知られている。これが紫外線透過率にどのような影響を与えているか調査するため、ルツボの材質および溶解温度を変えてソーダライムガラス(試薬により調合)を作製し、紫外線透過率を測定した。得られた結果を Fig. 1 に示す。260 nm 付近の透過率は溶解温度を 1723 K に下げることにより大きく向上した。これは、溶解温度が高いと白金の溶出量が増加するためだと考えられる。さらに、1823 K においては白金と白金ロジウムではむしろ白金ロジウムの方が透過率が高く、当初予想したロジウム溶出による紫外線透過率の低下は認められなかった。この結果から、溶解用坩堝は、白金ロジウム製が適していると考えられる。

3.2 微量添加法による Fe₂O₃, TiO₂ の吸光係数の測定

すべての不純物を取り除いた高純度の原料は大幅なコストアップを招く。そこで、取り除く必要のある不純物を特定するため、ソーダライムガラスの透過率に対する不純物の寄与を調べた。原料中に含まれる量が多く、さらに紫外線透過率に大きな影響を与えられられるのは酸化鉄および酸化チタンの二成分である。そこで、ソーダライムガラスに微量の酸化鉄、酸化チタンを添加して吸光係数を測定し、その変化から各成分の吸光係数を求めた。調合には、上述と同じ原料および試薬の酸化鉄および酸化チタンを用いた。なお、作製したガラスのうち不純物を添加しなかった試料の全鉄、酸化チタンを定量した結果、Fe₂O₃ 換算での全酸化鉄量が 5 ppm, TiO₂ が 6 ppm であった。得られたサンプルの透過率曲線を Fig. 2 に示す。また、酸化鉄、酸化チタンの含有量とバイオ分野の計測で使われる代表的な紫外線波長 260

Fig. 1 Transmission spectra of soda-lime glasses fabricated with Pt and Pt-Rh crucibles at different dissolving temperatures.

nm における吸光係数の関係を Fig. 3 に示す. なお, 反射率の影響は 360 nm 付近の平坦部の透過率を 100% として規格化することで除去した. なお, 酸化鉄量 100 ppm と 200 ppm のサンプルは 260 nm の透過率が低すぎ, 精度が確保できないと判断して計算から除外した. この図から算出した波長 260 nm におけるモル吸光係数は, それぞれ酸化鉄 0.0322/mm・molppm および酸化チタニウム 0.0018/mm・molppm であった. 酸化鉄のモル吸光係数は酸化チタンの 20 倍近くあり, 吸収の主要な原因を占めることが分かった. このことからソーダライムガラスの透過率はほぼ全鉄量で決まり, 母組成の影響はごく少ないことがわかった.

3.3 ガラスを還元性にするによる透過率の向上

上述したようにソーダライムガラスの 260 nm 付近の吸収のほとんどが酸化鉄に起因することがわかった. しかし, 酸化鉄のうち紫外域に強い吸収帯を持つのは 3 価の鉄イオンである^{5,6)}. そこで, 原料を還元性にして酸化鉄の平衡を FeO 側に寄せることで透過率の向上を図ることにした. 原料の還元性は清澄剤として添加している硫酸ナトリウム, カーボンの比率を変更することで調整できるが, 今回は硫酸

ナトリウム量は一定とし, カーボン量を増やして還元性に寄せることにした. 白金ロジウムルツボを用いて 1723 K の温度で, 4 時間溶解してサンプル作製を行った. ガラス原料 400 g あたりのカーボン添加量と透過率との関係を Fig. 4 に示す. 測定値が複数ある物はサンプルを複数個作製したことを示す. 図よりガラスが還元性になるほど透過率が向上することがわかる. 最大で 80% 近い透過率を得ることが出来た. また, ソーダライムガラス中の鉄量を減らすとサンプルに微細な泡が残存しやすくなるが, この実験においてカーボンの添加量を増やすことで泡品質の改善が認められた. しかし, 標準のカーボン量の 3 倍程度で透過率が飽和することがわかった.

3.4 Fe₂O₃ の減少とガラスの泡について

上述したようにソーダライム組成をベースとして, 1 mm 厚での紫外線透過率が 80% 近いガラスを作製可能なことが明らかになった. しかし, 一般的なソーダライムガラスの熔融条件(1723 K で 4 時間)で溶解した場合に数十 μm 程度の微細な泡が残留しやすく, 泡品質を改善するには熔融温度を 1773 K~1823 K に上げる必要があった. また, 前述したように, 高温の溶解では, 坩堝からの白金などの溶出により, 紫外線透過率がさがってしまう. 紫外線透過ガラス作製においては, 1723 K で溶解する方が好ましい. このため, この実験では, 1723 K で溶解実験を行い, 泡を減少させる目的で原料の還元度を変更した. 試料作製にあたっては, 鉄量およびカーボン量を変化させて原料を調合した. この原料を 250 cc の白金ロジウムルツボ(Pt90 : Rh10)に入れ, 1723 K に保温したカンタル炉中で 1~4 時間保持してから放冷, ルツボから抜き取って泡数カウント用のサンプルとし, サンプ

Fig. 2 Transmission spectra of soda-lime with different Fe₂O₃ and TiO₂ compositions.

Fig. 3 Absorption coefficient at 260 nm as a function of Fe₂O₃ and TiO₂ compositions.

Fig. 4 Transmittance at 260 nm as a function of the carbon content. a function of carbon-addition.

Table 2 Relation between iron, carbon-addition, melting time and bubble-value in glass.

Fe ₂ O ₃ /ppm	carbon-addition/(%)	Bubble-value, pieces/g in each melting time		
		1 h	2 h	4 h
2	0.06	13000	1200	59
20	0.06	12000	410	0
2	0.02	8300	950	120
20	0.02	15000	1500	470

ル中の泡を 40 倍の光学顕微鏡で観察し、1 g あたりの泡数を算出した。結果を Table 2 に示す。酸化鉄無添加の場合、原料から入る酸化鉄のみであるので酸化鉄の組成は 2 ppm となる。添加した方のサンプルの酸化鉄は 20 ppm であった。この結果から、ガラスを還元性にし、さらに鉄を添加した試料の方が泡数が少なかった。このことから、紫外線透過率が用途のとして求められる範囲において、許容されるのであれば、酸化鉄量の多い方が泡の少ないガラスを得られることがわかった。また、原料は鉄の含有量が少ないほど高価である。従って、工業生産時には、性能、泡品質、価格の面から適切な酸化鉄量の原料を用いる必要がある。

4. ま と め

ソーダライムガラスについて、紫外線透過性能に及ぼす不純物の影響を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 260 nm 付近の吸収は母組成の紫外吸収端によるものではなく、鉄などの不純物に起因していることがわかった。

従って、透過率を向上させるためには、容器から溶出する不純物を避けるため、できる限り低温で溶解を行う必要がある。

(2) カーボン添加などによりガラス原料を還元性にするこ

とで鉄不純物による紫外吸収を減少させることができる。

(3) 還元性原料の清澄性は鉄の存在下で向上する事が確認された。

(4) 鉄不純物の量を Fe_2O_3 換算でおよそ 2 ppm 以下にすることにより、1 mm 厚で波長 260 nm における透過率が 80% 近いガラス組成を得ることができた。

文 献

- 1) M. Sakono, T. Maruyama, N. Kamiya and M. Goto: *Biochem. Eng. J.* **19** (2004) 217–220.
- 2) H. Hosone: *OYO BUTURI* **69** (2000) 0415–0419.
- 3) N. Kamisugi, N. Kuzuu, Y. Ihara and T. Nakamura: *Laser Eng.* **26** (1998) 182–185.
- 4) Japanese Patent 64–79035.
- 5) Naruse: *Glass Engineering*, (Kyouritsusyuppan, 1958) p22–23
- 6) S. Sakka: *Glass Handbook*, (ASAKURA SYOTEN, 1975) p836–837.