X線を照射したCe(III)ドープ酸化物ガラスの 熱刺激ルミネッセンス†

田 中 勝 久* 平 尾 一 之**
田 中 秀 樹* 曾 我 直 弘***

Thermally Stimulated Luminescence in X-Ray Irradiated Oxide Glasses Doped with Ce(III)

by

Katsuhisa TANAKA*, Kazuyuki HIRAO**, Hideki TANAKA*
and Naohiro SOGA***

Thermally stimulated luminescence has been observed in X-ray irradiated alkali borate and sodium silicate glasses doped with Ce^{3+} . The emission wavelength is about 360 nm which corresponds to the 5d-4f transition of Ce^{3+} . For the alkali borate glasses doped with Ce^{3+} , oxygen hole center and electron trapped nearby alkali ion induced by X-ray irradiation contribute to the thermally stimulated luminescence, while Sm^{3+} acts as an electron acceptor in the thermally stimulated luminescence of alkali borate glasses codoped with Ce^{3+} and Sm^{3+} . In both cases, Ce^{3+} is ionized by X-ray to form Ce^{4+} and an electron which is trapped by an impurity level (oxygen hole center or Sm^{3+} in glasses with or without Sm^{3+} , respectively). The thermal stimulation excites the electron (electron trapped nearby alkali ion or Sm^{3+}), which transfers to the 5d level of Ce^{3+} . The electronic transition from the 5d to the 4f levels gives rise to the emission observed. The temperature which gives the maximum emission intensity in the glow curve tends to decrease as the concentration of Na_2O increases in the sodium borate glasses doped with Ce^{3+} and Sm^{3+} . In contrast, the temperature corresponding to the maximum emission intensity is independent of the glass composition for the sodium silicate glasses doped with Ce^{3+} and Sm^{3+} . These facts suggest that the compositional dependence of local basicity for Sm^{3+} ion site in sodium borate glasses is different than that in sodium silicate glasses.

Key words: Thermally stimulated luminescence, X-ray irradiation, Oxide glass, Defect, Ce^{3+} , Sm^{3+}

1 緒 言

酸化物やハロゲン化物を中心とする結晶あるいはガラスに一定量の放射線を照射したのちに光あるいは熱刺激を与えると、物質に特有の発光が見られることが知られている。この現象はそれぞれの外部刺激に対応して光刺激ルミネッセンス（輝尽発光）および熱刺激ルミネッセンスと呼ばれ、DanielsらがX線を照射したLiF結晶において熱刺激ルミネッセンスを見出して以来、現象の機構の解明と放射線計測用材料への応用を目的として研究が進められている。ガラスに関して言えば、アルカリホウ酸ガラスおよびアルカリ土類ホウ酸塩ガラスを中心に熱刺激ルミネッセンスが測定され、その機構が考察されているが^{2)~4)}、放射線によって誘起される欠陥構造が発光のメカニズムにどの様に寄与するかなど不明な点が多い。一方、最近、 $\text{CaS}:\text{Ce}$, Sm , $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, Sm , $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ などの希土類イオンをドープした酸化物、硫化物、ハロゲン化物結晶における輝尽発光の研究が盛んに行われている。特に、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ は強い輝尽発光

を示し、He-Neレーザーによる励起が可能であることから、イメージングプレートへの応用が実現している^{9),10)}。これらの物質では希土類イオンが発光中心あるいは電子捕獲中心として働いており、光刺激あるいは熱刺激ルミネッセンス現象において中心的役割を果たしていることが知られている。

ところで酸化物ガラスに希土類イオンをドープした系における熱刺激ルミネッセンスあるいは輝尽発光に関する研究は、著者らの知る限りほとんど報告されていない。酸化物ガラスは結晶材料と比較すると作製が容易であり、大面積の材料作製も可能であることから、熱刺激ルミネッセンスおよび輝尽発光において強い発光を示すガラスを開発することは実用的見地からも興味深い。本研究では、 Ce^{3+} を単独ドープした酸化物ガラスおよび Ce^{3+} と Sm^{3+} を共ドープした酸化物ガラスを作製し、X線照射後の熱刺激ルミネッセンスを測定して、発光機構について考察することを目的とした。

2 実験方法

† 原稿受理 平成7年8月31日 Received Aug. 31, 1995

* 京都大学工学部材料化学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Div. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

** 正 会 員 京都大学工学部材料化学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Div. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

新技術事業団平尾誘起構造プロジェクト 〒606 京都市左京区下鴨森本町, Hirao Active Glass Project, ERATO, Sakyo-ku, Kyoto, 606

*** 正 会 員 京都大学工学部材料化学教室 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Div. of Mater. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

2・1 試料の作製

Table I に示した組成のアルカリホウ酸塩ガラスおよびナトリウムケイ酸塩ガラスを調製した。Sm の共ドープの効果を調べるために、Gd あるいは Tm を共ドープしたガラスも作製した。原料として Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , SiO_2 , B_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tm_2O_3 を用いた。原料中の Ce^{4+} を Ce^{3+} に変換するために、還元条件下でガラスを溶融した。アルカリホウ酸塩ガラスでは炭素をつばを用いて還元状態を達成した。まず、目的の組成となるように原料を混合し、白金をつばを用いて、空气中、 1100°C で 30 分溶融してガラスを得た。得られたガラスを粉砕したのち、Fig. 1 に示すように炭素をつばに入れ、炭素粉を敷き詰めたアルミナつば中に埋め込み、さらにアルミナつばにふたをして、空气中、 1300°C で 2 時間溶融した。融液をステンレス鋼板上に流し出し、空气中で放冷することによりガラスを得た。また、アルカリケイ酸塩ガラスに関しては、原料混合物をアルミナつばに入れ、空气中、 1600°C で 2 時間溶融したのち、るつばを電気炉から取り出し空气中で放冷することによってガラスを得た。作製したガラスをガラス転移温度付近で熱処理した。ガラス転移温度は示差熱分析(理学電機製 TG-DTA 8112BH)によって決定した。

熱処理後のガラス試料をダイヤモンドカッターを用いて $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の板状に成形し、ダイヤモンドペーストを用いてガラス表面を研磨した。この試料に室温で X 線を照射した。X 線照射には線源を $\text{CuK}\alpha$ 線とする X 線回折装置(理学電機製 RAD-C)を用いた。管電圧および管電流をそれぞれ 40 kV, 40 mA に設定し、照射時間を 45 分とした。

2・2 光学測定

X 線照射後のガラス試料を一定速度 (10 K/min) で昇温しながら、X 線を照射した面からの発光を測定した。観測する発光波長を Ce^{3+} の $5d-4f$ 遷移に相当する 360 nm 近傍に設定し、分光蛍光光度計(日立製作所 850 型)を用いて発光強度を測定した。測定は室温からホウ酸塩ガラスのガラス転移温度近傍の 450°C まで行った。また、X 線照射後のガラス試料に存在する欠陥の状態を考察するために試料の光吸収スペクトルを分光光度計(日立製作所 330 型)を用いて測定した。測定は室温で行った。

Table I. Glass compositions prepared in the present study.

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ $x=10, 15, 20, 25$ and 30
$25\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ (R=Li, Na, K)
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce} \cdot 0.5\text{Sm}$ $x=10, 15, 20, 25$ and 30
$25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce} \cdot 0.5\text{RE}$ (RE=Gd, Tm, Sm)
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{Ce} \cdot 0.5\text{Sm}$ $x=15, 20, 25$ and 30

Fig. 1. Method of melting under reducing condition. This method was used for preparation of alkali borate glasses.

3 実験結果

Ce^{3+} を単独でドープした種々の組成のナトリウムホウ酸塩ガラスに対する熱刺激ルミネッセンス (TL) 強度の温度依存性 (いわゆる glow curve) を Fig. 2 に示す。 Ce が主として 3 価で存在することは、予備的な蛍光スペクトル測定により確認した。図中の x は Na_2O 含有量を表す。いずれの組成においても、 100°C 付近に発光強度の極大が見られる。 $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$, $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$, $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$ 組成のガラスでは、より高温側にも発光ピークが観察される。Fig. 3 は $25\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ 組成において、R を Li, Na, K と変化させた場合の熱刺激ルミネッセンスの変化を示す。発光強度の極大は $25\text{K}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ ガラスにおいて最も低温側に現れ、 $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ ガラスにおいて最も高温側に現れている。

Ce と Sm を共ドープしたナトリウムホウ酸塩ガラスの熱刺激ルミネッセンスを Fig. 4 に示す。予備的な蛍光スペクトル測定の結果より、Sm はほとんど全て Sm^{3+} として存在していることが確認された。Fig. 4 を Fig. 2 と比較すると、Sm を共ドープしたものと Ce 単独ドープのものとは glow curve の形状がかなり異なっていることが分かる。特に $x \geq 20$ の組成では Fig. 2 におい

Fig. 2. Glow curves of X-ray irradiated sodium borate glasses doped with Ce^{3+} .

Fig. 3. Glow curves of X-ray irradiated $25R_2O \cdot 75B_2O_3$ ($R=Li, Na, K$) glasses doped with Ce^{3+} .

Fig. 4. Glow curves of X-ray irradiated sodium borate glasses codoped with Ce^{3+} and Sm^{3+} .

て観察された 100°C 付近のピークは消失し、新たなピークが 300°C 付近に出現している。また、300°C 付近の発光ピークは Na_2O 含有量の増加とともに低温側にシフトする傾向が見られる。Fig. 5 は $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ 組成のガラスにおいて Ce と共ドープする希土類元素の種類を変えた場合の glow curve である。Gd を共ドープに用いた場合、Ce 単独ドープの場合と比べてスペクトルの形状に変化は見られない。Tm を共ドープした場合、100°C 付近の発光ピークが少し高温側にシフトし、ピークの幅が広がる。共ドープする元素が Sm の場合は、既に Fig. 4 で観察されたように、100°C 付近のピークは消え、300°C 付近に新たなピークが現れている。

Fig. 6 は希土類イオンを含まない $10Na_2O \cdot 90B_2O_3$ ガラスおよび $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ ガラスの X 線照射後の光吸収スペクトルである。図中の (a), (b), (c) の吸収帯は後述するように X 線照射によりナトリウムホウ酸塩ガラ

Fig. 5. Glow curves of X-ray irradiated $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ glass codoped with Ce^{3+} and RE^{3+} ($RE=Gd, Tm, Sm$).

ス中に生成した欠陥に起因する。Fig. 7 は X 線照射後の $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ ガラスの光吸収スペクトルおよびこれを空气中 100°C ならびに 200°C で 30 分間熱処理した後の光吸収スペクトルである。熱処理にともない吸光度は減少している。すなわち、X 線照射により生成した欠陥は熱処理により消滅する。

Ce および Sm を共ドープした種々の組成のナトリウムケイ酸塩ガラスの熱刺激ルミネッセンスを Fig. 8 に示す。ナトリウムホウ酸塩ガラス (Fig. 4 参照) と比較した際の最も顕著な差は、ナトリウムケイ酸塩ガラスでは発光ピークが 80°C 付近と比較的低温領域に現れ、ピーク位置が組成に依存しないことである。これらはガラスにおける希土類イオンの局所構造の相違を反映している。

4 考 察

4・1 Ce^{3+} ドープアルカリホウ酸塩ガラスの欠陥構造と熱刺激ルミネッセンス

$Na_2O-B_2O_3$ 系ガラスでは X 線照射により Fig. 9 に示される様な反応が進行し、 Na^+ による電子トラップ (図中の a) ならびに酸素のホールセンター (b および c) が生成することが知られている^{11),12)}。本研究のガラスにおいても X 線照射によりこれらの欠陥が生成していることは、Fig. 6 に示した光吸収スペクトルから明らかである。Fig. 6 における (a), (b), (c) の吸収帯は、Fig. 9 に示されている欠陥 a, b, c にそれぞれ対応する。また、Fig. 6 の $10Na_2O \cdot 90B_2O_3$ ガラスならびに $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ ガラスの光吸収スペクトルは、過去に測定されたスペクトルとよく一致している。この結果に基づいて Ce^{3+} 単独ドープガラスにおける熱刺激ルミネッセンスの機構を考察する。まず、 Na_2O 含有量が 25 mol % を越える組成のガラスでは、構造中に非架橋酸素が存在するため、Fig. 9 の上式の反応が進行する。実際、Fig. 6 の $25Na_2O \cdot 75B_2O_3$ ガラスの吸収スペクトルから明らかのように、ガラス中の欠陥 a および b の存

Fig. 6. Optical absorption spectra of X-ray irradiated $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$ and $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$ glasses without rare earth ions.

Fig. 7. Optical absorption spectra of as-irradiated and heat-treated $25\text{Na}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3$ glasses without rare earth ions.

在割合は大きい。照射されたX線はこれらの欠陥を生成するばかりでなく、 Ce^{3+} をイオン化し、 Ce^{4+} に変換する⁵⁾。この時放出される電子は酸素のホールセンターに捕獲される。その後の熱刺激により、 Na^+ にトラップされている電子が、イオン化によって生成した Ce^{4+} の励起状態である5d軌道に移動し、そこから基底状態である4f準位に遷移する際発光が起こると考えられる。glow curveの100°C付近に見られる発光ピークはこのような機構によるものと思われる。実際、Fig. 7より、 Na^+ に捕獲された電子および非架橋酸素にトラップされたホールの数はいずれも100°Cおよび200°Cでの熱処理により減少することがわかる。この事実は上で述べた100°C付近に現れる熱刺激ルミネッセンスの機構を支持する。この考え方に基づけば、アルカリの種類を変えた場合の熱刺激ルミネッセンスの変化を定性的にうまく説明できる。Fig. 3に見られるように、

Fig. 8. Glow curves of X-ray irradiated sodium silicate glasses codoped with Ce^{3+} and Sm^{3+} .

Fig. 9. Defects induced by the X-ray irradiation in sodium borate glasses.^{11,12)}

$25\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{Ce}$ ガラスでアルカリの種類RをKからLiに変化させるにしたがい100°C付近のピークは高温側へシフトする。アルカリ原子の電気陰性度の大きさは $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ の順であるため、電子をトラップしたアルカリイオンの安定性もこの順序となる。この結果、発光ピークが $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは低温側に、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは高温側に現れると考えることができる。すなわち、発光ピークの現れる温度は、電子トラップとしてのアルカリイオンの準位の深さを反映すると考えられる。

一方、 Na_2O 含有量の少ない組成($x \leq 20$)ではFig. 9の下式の反応が主に進行する。Fig. 6の $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの光吸収スペクトルにも見られるように、この組成領域では Na^+ の電子トラップおよび非架橋酸素のホールセンターは数が少ない。この場合Fig. 9の下式で生成した電子は何らかの準位にトラップされると考えられる。この電子が熱刺激によって励起され、X線によってイオン化された Ce^{4+} に捕獲されて、前述と同様の機構で発光に寄与すると思われるが、電子のトラップ準位が具体的に何であるかは現時点では不明

である。

Fig. 2 の $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ ガラスおよび $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Ce}$ ガラスなどに見られる高温側のピークの起源は現時点では明確ではないが、これらの組成領域ではホウ素に配位した酸素の空孔に電子が捕獲された中心が存在することが知られている。^{13),14)} 4 配位ホウ素の場合この中心は E' センター類似の欠陥であり、3 配位ホウ素の場合これは 2 配位ホウ素にトラップされた電子である。したがって、現時点での実験的根拠は乏しいものの、ホウ素の空の 2p 軌道に捕獲された電子が熱刺激の結果 Ce^{4+} の励起状態 (5d 軌道) に移動し、基底状態へ輻射緩和することにより、高温側の熱刺激ルミネッセンスを生じている可能性が考えられる。

4・2 ナトリウムホウ酸塩ガラスおよびケイ酸塩ガラスにおける共ドーブの効果

Fig. 2 と Fig. 4 を比較すれば明かなように、ナトリウムホウ酸塩ガラスにおいて Sm を共ドーブした場合の熱刺激ルミネッセンスは Ce 単独ドーブの場合と大きく異なっている。Sm をドーブすることによって新たに出現した 300°C 付近の発光ピークは Sm に起因するものと思われる。 Ce^{3+} と Sm^{3+} を共ドーブした結晶の輝尽発光の機構から類推すると、この 300°C 付近に現れる熱刺激ルミネッセンスのメカニズムは以下のように説明される。まず、X 線照射により Ce^{3+} がイオン化を受け Ce^{4+} に変化し同時に電子を放出する。放出された電子は Sm^{3+} にトラップされ Sm の形式電荷は +2 に変わる。熱を加えると、このトラップされた電子が励起され再び Ce^{4+} に捕獲されて 5d 軌道に入る。この電子が 4f 軌道に遷移する際に発光が観察される。 Ce^{3+} から放出された電子が X 線照射により生成した酸素のホールセンターに捕獲されるのか共ドーブした希土類イオンに捕獲されるのかは、希土類イオンにおける 2 価の状態の安定性に依存する。Sm では Sm^{2+} が存在し得るため Sm^{3+} が電子トラップとして働くことができる。一方、2 価が安定に存在しない希土類、たとえば Gd では、Fig. 5 に示されているように、共ドーブした場合でも熱刺激ルミネッセンスは Ce^{3+} 単独ドーブのものと変わらない。また Tm では、2 価が存在し得るものの Sm^{2+} に比べると不安定であるため、熱刺激ルミネッセンスは Ce 単独ドーブの場合とほぼ同様になっている。

Fig. 4 に見られるように 300°C 付近の発光ピークは Na_2O 含有量が増加するにつれて低温側にシフトしている。これは、 Sm^{3+} にトラップされた電子が放出される際の活性化エネルギーが、ガラスの塩基度の上昇とともに減少することを示唆する。一般にガラスの塩基度が大きくなると、ドーブされた陽イオンは価数の高い状態が安定となる。よって、塩基度の増加とともに Sm^{2+} は比較的不安定となり、電子を放出して Sm^{3+} になる傾向が強くなる。この結果、 Na_2O 含有量の多い組成では低温側に発光ピークが現れることになる。一方、ナトリウムケイ酸塩ガラスでは、Fig. 8 に示されているように、組成が変化しても glow curve の形状に変化は見られない。

このガラスでは、ナトリウムホウ酸塩ガラスの場合と同様に、共ドーブした Sm^{3+} が、 Ce^{3+} のイオン化によって生成した電子のトラップになっていると考えられるが、ホウ酸塩ガラスの場合とは異なり、 Sm^{3+} と Sm^{2+} の相対的な安定性がガラス組成の変化の影響を受けないため、熱刺激ルミネッセンスの形状が組成にともなって変化しないものと思われる。すなわち、 Sm^{3+} は非架橋酸素の近傍に局在化するため、組成が変化しても Sm^{3+} のサイトの局所的塩基度は影響を受けず、電子トラップとしての準位の深さも変化しない。Todoroki らが Eu^{3+} をドーブしたナトリウムケイ酸塩ガラスのメスバウアー効果測定で明らかにしたように、この系のガラスではナトリウムの濃度が変化しても Eu^{3+} の局所的環境は変化しない。 Sm^{3+} に対しても同様の局所構造が期待される。また、ナトリウムケイ酸塩ガラスにおける熱刺激ルミネッセンスの発光ピークが比較的低温に現れているという事実も、 Sm^{3+} が、安定に存在し得るサイト、すなわち非架橋酸素に囲まれた局所的塩基度の高い状態に置かれていることを反映している。

5 結 言

Ce^{3+} を単独でドーブしたアルカリホウ酸塩ガラスならびに Ce^{3+} と Sm^{3+} を共ドーブしたナトリウムホウ酸塩ガラスおよびケイ酸塩ガラスに X 線を照射したのちに熱刺激ルミネッセンスを測定した。いずれのガラスにおいても Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に基づく熱刺激ルミネッセンスが観察された。 Ce^{3+} を単独でドーブしたアルカリホウ酸塩ガラスに見られる 100°C 付近の熱刺激ルミネッセンスのピークは、アルカリイオンあるいは他のトラップ準位に捕獲された電子が Ce^{3+} の励起状態 (5d 軌道) を経て基底状態 (4f 軌道) に遷移する際の発光に対応すると思われる。また、 Ce^{3+} と Sm^{3+} を共ドーブしたアルカリホウ酸塩ガラスでは、熱刺激ルミネッセンスのピークは 300°C 付近に現れた。電子トラップとしての Sm^{3+} がこの発光に関与すると考えられる。さらに、ナトリウムケイ酸塩ガラスでは発光の見られる温度が組成に依存しない。これは、この系のガラスでは Sm^{3+} の局所構造が組成に依存しないことを示している。

(平成 7 年 7 月 18 日 日本材料学会第 76 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) F. Daniels, C. A. Boyd and D. F. Saunders, Science, **117**, 343 (1953).
- 2) R. Nasipuri, H. D. Banerjee and A. Paul, J. Mater. Sci., **15**, 557 (1980).
- 3) Y. Fukuda and N. Takeuchi, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 94 (1985).
- 4) N. Takeuchi, T. Miyanaga, K. Inabe and Y. Fukuda, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 247 (1985).
- 5) K. Chakrabarti, V. K. Mathur, L. A. Thomas and R. J. Abbundi, J. Appl. Phys., **65**, 2021 (1989).
- 6) A. Meijerink, W. J. Schipper and G. Blasse, J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, 997 (1991).

- 7) H. von Seggern, T. Voigt, W. Knupfer and G. Lange, J. Appl. Phys., **64**, 1405 (1988).
- 8) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda and S. Shionoya, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 178 (1994).
- 9) Y. Amemiya and J. Miyahara, Nature, **336**, 89 (1988).
- 10) 南戸秀仁, 固体物理, **28**, 119 (1993).
- 11) A. Bishay, J. Non-Cryst. Solids, **3**, 54 (1970).
- 12) 前川 尚, 内田 久, 岩野恵理子, 横川敏雄, 窯業協会誌, **92**, 398 (1984).
- 13) D. L. Griscom, J. Chem. Phys., **55**, 1113 (1971).
- 14) D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids, **13**, 251 (1973/74).
- 15) S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga, Nucl. Instr. Meth. B, **76**, 76 (1993).

書 評

“錆と防食のはなし (第2版)”

松島 巖 (著)

(1993年, 日刊工業新聞社, 190ページ, 定価1600円)

腐食は, 家や車の錆などに見られるように, 我々の家庭生活に密着した現象であり, しかも会社においても腐食・防食部門の専門家に限らず設計, 製造, 輸送や技術サービス業務などに携わっている技術者すべてにとって仕事に密接に関連する現象である. このように, 腐食は身近な問題であるにもかかわらず, 腐食・防食の専門家以外には, 取付きにくく, 理解しにくい印象を与えている. 腐食を専門的に学ぼうとする人を対象とした優れた教科書も発刊されているが, これらは電気化学や物理化学の知識を前提として書かれているものがほとんどであり, 専門外の人が基礎的事項について学ぼうとするには気が重いという憾みがある. 本書は, このように家庭や会社などにおいて腐食に多少なりとも関係し, あるいは興味を有している人を対象として, 「腐食」や「防食」がどのような世界であるかをわかりやすく書いた入門書である.

本書においては, 腐食の電気化学機構に始まり, 均一腐食, 通気差腐食, 孔食, すきま腐食, 粒界腐食, ステンレス鋼や炭素鋼の応力腐食割れや水素ぜい化, 腐食疲労, エロージョン・コロージョン, 大気腐食, 土壌腐食の機構を身近な実例を豊富に取り上げて説明するとともに, 塗装・めっきなどの被覆による防食法, インヒビタ(防食剤)や電気防食の原理と防食への適用の考え方についてまとめている. さらに, 種々の耐食金属材料の耐食性賦与の原理, さらに今までにどのような腐食を対象としてどのような材料開発が行われてきたかについて述べられている. 最後に, 種々の典型的な分野における腐食の実例と防食法の考え方として, 建築物の配管, 受水槽, 貯湯槽, 鉄筋の腐食, 土木構造物として橋梁, 護岸用の鋼杭などの港湾施設や石油生産用のプラットホームなどの海洋構造物の腐食, 化学工業や石油精製設備における熱交換器・塔槽類や配管, タンク, 蒸留装置, 改質装置, 脱硫装置などの腐食・応力腐食割れや水素浸食, 鉄道用車両やレール, 架線, 航空機, 船舶, 自動車などの交通・輸送機関の腐食, 原子力発電所の応力腐食割れ, 火力発電所におけるバナジウムアタック, アルカリ硫酸塩腐食などの高温腐食や硫酸露点腐食などの低温腐食, さらに近年注目を集めている地熱発電や燃料電池などの腐食とその防食対策について, わかりやすくまとめられている.

このように, 本書は, 長年にわたって腐食と防食に携わってきた著者の豊富な経験と知識に裏付けられた実例を挙げて, 腐食の基礎よりその防食対策に至るまでを, 腐食に関する初心者にも理解し易いようにわかりやすく解説したものであり, 腐食の初学者にとって優れた入門書と言える.

(京都大学 箕島 弘二)