

VAD スートを利用した光学セル用 ブラックガラスの製法

加 茂 賢 治
秋 山 智 幸
津 久 間 孝 次

Preparation of a Black Glass for Optical Cells by Using VAD Soot Preforms

Kenji KAMO
Tomoyuki AKIYAMA
Koji TSUKUMA

Black glass containing niobium as colorant has been prepared by using the solution-doping technique. VAD soot preforms doped with an ethanolic solution of niobium (V) chloride were sintered at 500–1,450°C under a reducing atmosphere of hydrogen/helium, leading to the niobium-doped black silica glass of low light transmittance and of no unevenness of color.

1. 緒 言

光学分析機器では、試料セルの材料として光吸収の少ないシリカガラスが用いられている。その試料セル内の迷光、光散乱等を防止するため黒色ガラスが採用されている。この黒色ガラスは、シリカガラスとの融着性が良いこと、耐薬品性があること等の特徴を有している。

現在の黒色ガラスは、多孔質ガラスにバナジウム、モリブデン等の金属酸化物を添加して製造する方法や、シリカ粉末と金属酸化物の混合粉末を還元溶融して製造されている。

現在の製造方法では色ムラが出やすく歩留まりが悪くなるという問題点がある。

光学セル用黒色ガラスとして必要な条件は、

- 1) 光透過性がないこと
- 2) 色ムラがないこと
- 3) 高温 (1100~1200°C) で結晶化しないことが挙げられる。

本稿では VAD 法で作られたスートプリフォームに金属塩溶液を含浸させ還元焼結することにより黒色ガラスを得る方法を開発したので、その製法、得られたガラスの特性などについて報告する。

2. 実験方法

2-1 Nb ドープスートの作製

スートプリフォームに金属塩溶液を含浸させた後焼結して金属ドープシリカガラスを得る方法は幾つか報告されている^{1) 2)}。

液浸法と呼ばれるこの作製方法は、極めて容易でありドープ濃度の均一性が高く制御性が優れているために、金属ドープシリカガラスの作製方法において注目されている³⁾。

本研究においてもこの方法を採用し、五塩化ニオブ (NbCl₅) をエタノールに溶解させた溶液を VAD 法で作られたスートプリフォームに含浸させた後、還元焼結することにより Nb ドープシリカガラスを作製した。

Nb ドープシリカガラスの作製方法の簡単なフローを Fig. 1 に示す。

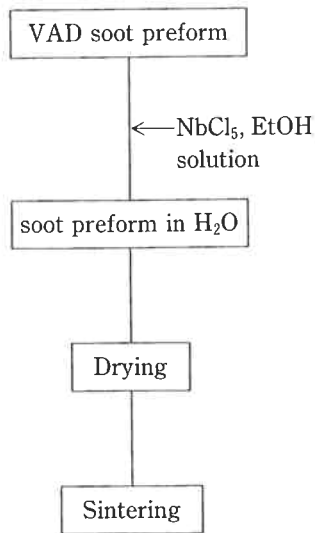


Fig. 1 Synthesis of black glass.

NbCl_5 のエタノール溶液の濃度は、スートのポロシティから計算して Nb 量がガラス中に 2 wt% および 1 wt% になるように調製した。

スートに NbCl_5 のエタノール溶液を均一に含浸させるためには、まずスートのみを減圧脱気して、その状態のまま NbCl_5 のエタノール溶液中にスートを投入し、再び減圧脱気する必要がある。

次に NbCl_5 のエタノール溶液の中からスート体を取りだし水中に投入する。これは、 NbCl_5 を加水分解させ Nb_2O_5 粒子をスート中に分散させるためである。

水中に投入させておく時間は、水分がスート体の中心まで拡散するように最低 2 日間投入した。

水分や残留エタノール分を除去するために、 120°C の乾燥機中で大気中での重量が減少しなくなるまで静置乾燥させた。

2-2 焼結条件

焼結は横型管状電気炉で行った。スート中に分散させた Nb_2O_5 を NbO_2 又は NbO に還元した後、ガラス化して Nb ドープシリカガラスを得ようとするものである。

500°C まで O_2 を炉内に流し残留エタノールの除去及び Nb_2O_5 への完全酸化を行った。その後、 H_2/He 混合ガスを流しながら 500°C 、 1200°C でそれぞれ 1 時間保持した後、 1450°C 、1 時間保持してガラス化させた。

焼結スケジュールを Fig. 2 に示す。

2-3 黒色ガラスの物性

2-3-1 X線回折

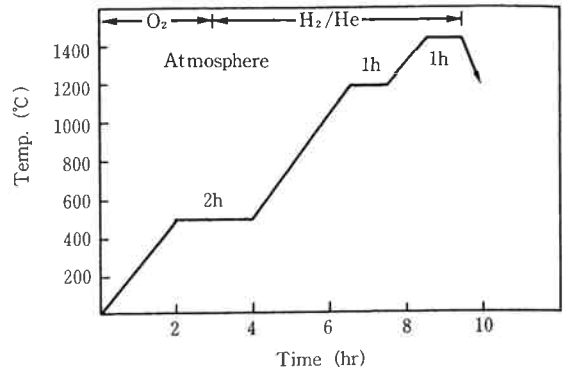


Fig. 2 Heating schedule for the conversion from soot preform to glass.

Table 1 Nb Content of black glass

Initial Nb in EtOH (g/l)	Nb Content (calculated) (wt%)	Nb Content (measured) (wt%)
7.16	2.0	2.4
7.16	2.0	2.7
3.58	1.0	1.4
3.58	1.0	1.3

ドープした Nb の存在状態やガラス中の結晶相の存在などを確認するために、マックスサイエンス社の MXP 3 を用いて X 線回折を行った。

2-3-2 光透過性

IR 域、UV 域での光透過率を、島津製作所製の FTIR-8100M と日立製作所製の 220 型ダブルビーム分光光度計を用いて測定した。

2-3-3 色

黒色ガラスの色を東京電色社製のカラーアナライザー TC-1800MK-II により測色した。

2-3-4 ドープした Nb の存在状態

ドープした Nb の定量分析、EPMA による Nb の濃度分布の観察、TEM によりガラスを観察した。

3. 実験結果 および 考察

3-1 作製したガラスの状態

Table 1 に、ドープ前のスートのポロシメーターの測定による空孔体積と NbCl_5 のエタノール溶液の Nb 量とから計算した Nb ドープ値と黒色ガラスのドープした Nb の分析値を示す。この表より、 NbCl_5 のエタノール溶液の濃度を調整することにより予測した Nb 量を得ることが出来ることが判る。

溶液に浸す時間や水中に投入する時間を短くすると、

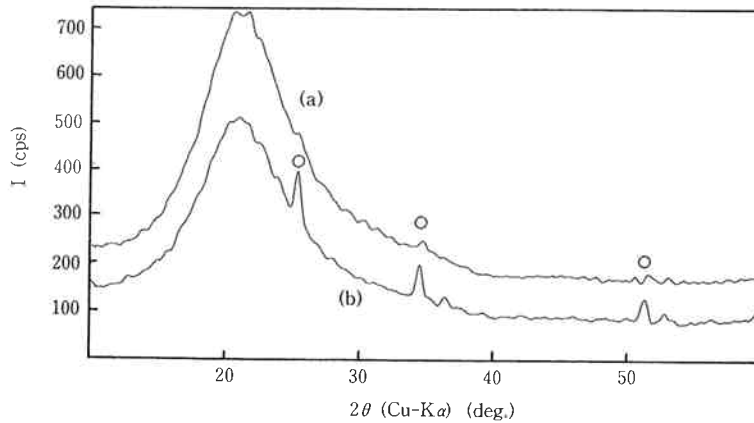
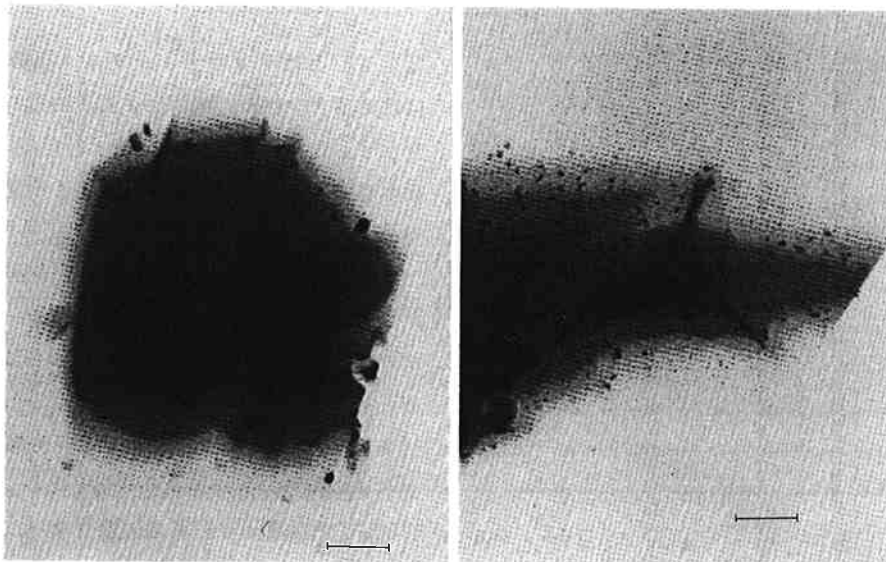


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the black glass.

- (a) low transmittance in IR. Nb Content: 1.4 wt%.
 (b) high transmittance in IR. Nb Content: 1.1 wt%.



(a) low transmittance in IR. Nb Content: 1.4 wt%.
 (b) high transmittance in IR. Nb Content: 1.1 wt%.

Fig. 4 TEM photographs of the obtained black glass (bar=0.5 μm).

ガラスの中心部が色抜けした。直方体のスートをを用いて実験したが、一辺が 2.5 cm を越えるスートをを用いた場合には同様に中心部が色抜けした。

また、焼結の際に500°Cでの酸素処理をせずに黒色ガラスを作製した場合は、ガラス中に結晶相（クリストバライト）が見られた。

3-2 Nb の存在形態

焼結後のガラスのX線回折パターンを Fig. 3 に示す。

○印のピークは NbO₂ のピークであると判明した。

Fig. 3 から明らかなように、Nb 添加量がほぼ同じ試料でも、NbO₂ のピークの小さい場合があることが判明した。この原因については、NbO₂ の結晶化のメカニ

ズムも含め現在検討中である。

ガラス中の Nb の存在状態を明らかにするために TEM 観察を試みた。その結果を Fig. 4 に示す。(a)がX線回折パターンにおいて NbO₂ のピークが小さいサンプルで(b)がX線回折パターンにおいて NbO₂ のピークが大きいサンプルである。両方のサンプルはいずれもガラス中に NbO₂ と思われる粒子が存在していることが判明した。(a)のサンプルの方は分散している粒子が大きく疎らであるのに対して、(b)のサンプルは分散している粒子が小さく均一に分散している。

この黒色ガラスは NbO₂ 分散型黒色ガラスである。

Fig. 5 に EPMA で Nb の濃度分布を観察した結果

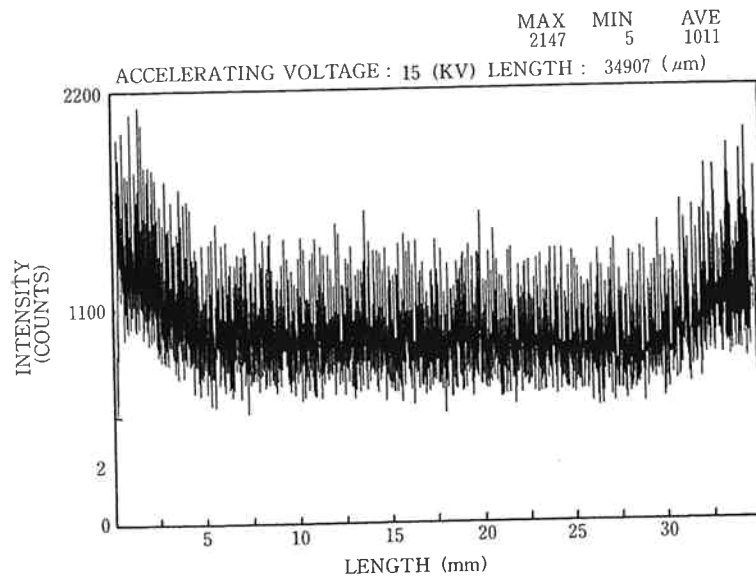


Fig. 5 EPMA charts of the obtained black glass.

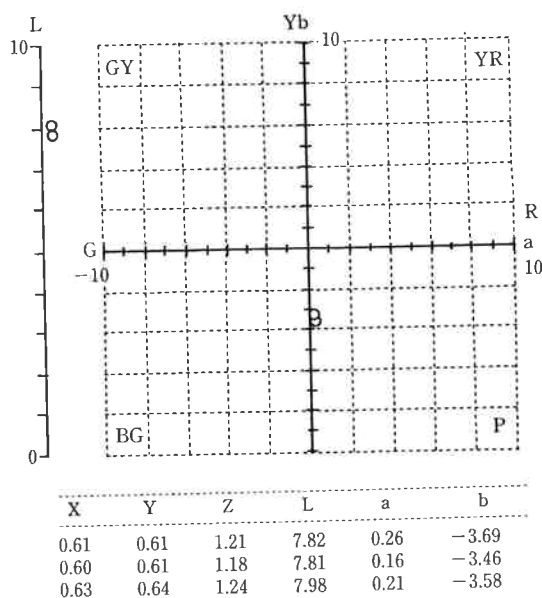


Fig. 6 Chromaticity coordinates of the obtained glass (X, Y, Z; stimulus value/stimulus value of color, L, a, b; value of Hunter colorimetric system).

を示す。試料の端部で Nb 濃度が少し高くなっている。また局所的に Nb 濃度が高い所が存在している。試料の端部で Nb 濃度が高くなったのは、 NbCl_5 のエタノール溶液の含浸濃度や水の含浸濃度が表面と中心部では異なっているためか、あるいは静置乾燥する時の水分等の蒸発に伴い中心部のドーパされた Nb が表面側へ移動したためと思われる。

3-3 ガラスの色⁴⁾

ガラスの色を XYZ 表色系とハンター (Lab) 表色系で示すことにする。XYZ は色の三刺激値を示し、L は明

度、a, b はクロマティックネス指数を示す。Fig. 6 にはあるサンプルの場所による色の違いを測色した結果を示す。この図より 3-2 で示した様に Nb の濃度分布があるにもかかわらずサンプルの場所の違いによる色の違いはない。

Lab 表色系において、a 値の+方向が赤色、-方向が緑色を示し、b 値の+方向が黄色、-方向が青色を示すので、このガラスは若干青色を示していることがわかる。

また Nb ドープ量を変化させても明度、クロマティックネス指数は共にあまり変化しない。また焼結において 500°C での還元雰囲気処理を行なったサンプルと処理を行なわなかったサンプルとでは処理を行なったサンプルにおいて青色の程度が小さくなることが判明した。500°C や 1200°C での保持時間を長くしたり、焼結保持時間を長くしても明度、クロマティックネス指数は共にあまり変化しなかった。

3-4 光透過性

UV 域 (900~200 nm) での光透過は示さなかった。しかしながら、IR 域では、Nb 量が 2 wt% 以下のサンプルで光を透過するサンプルと光を透過しないサンプルが認められた。(Fig. 7)

光を透過するサンプルは、Fig. 3 で判るように強い NbO_2 のピークが観察されており、TEM 観察では小さい粒子が均一に分散していることが判明した。

3-5 再加熱によるガラスの状態変化

黒色ガラスはシリカガラスと融着するために高温安定性が必要となる。そこで 1100°C および 1200°C で 30 分大気

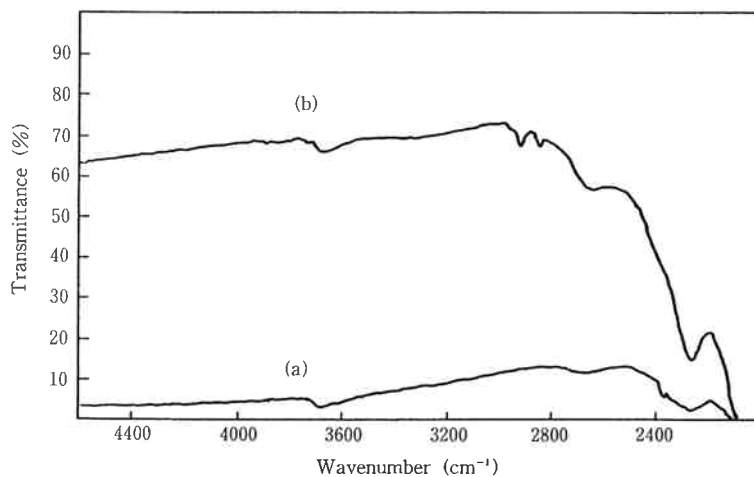


Fig. 7 IR spectrum of the obtained black glass (thickness=1.0 mm).

(a) Nb Content: 1.4 wt%. (b) Nb Content: 1.1 wt%.

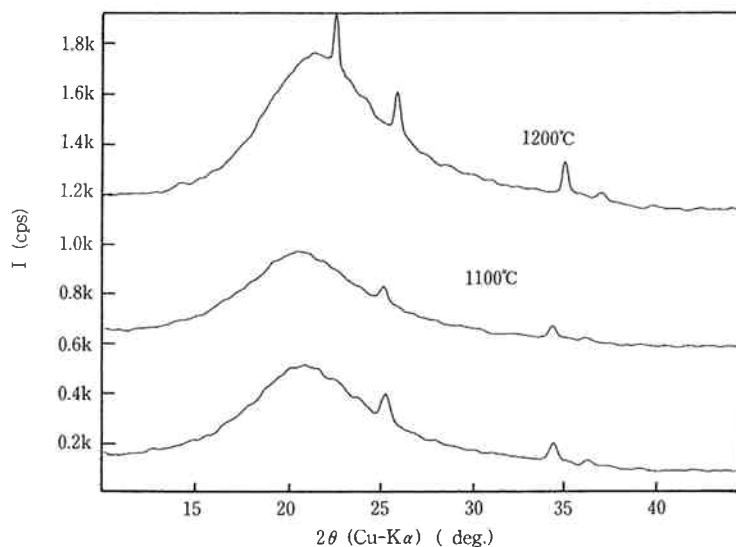


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of heated black glass.

中で再加熱しガラスの状態変化を観察した。

再加熱後のガラスのX線回折パターンを Fig. 8 に示す。この図より1200°Cの再加熱によりクリストパライトと思える結晶相が表れてくる。また、再加熱前後で色の違いはなかった。

4. 結 論

VAD 法で作られたストプリフォームに NbCl₅ のエタノール溶液を含浸させ還元焼結することにより黒色ガラスを得ることが出来た。

この黒色ガラスは NbO₂ 分散型黒色ガラスであり、

Nb ドープ量が 2 wt% 以上のものは光透過がなく、色ムラもなく、1100°Cの再加熱によりガラスの状態変化はなかった。

文 献

- 1) J. E. Townsend, S. B. Poole, D. N. Payne, ELECTRONICS, 23 (7), 329 (1987).
- 2) A. Marcus, A. Polman, J. Non-Crystalline Solid, 136, 260 (1991).
- 3) 中沢正隆, NEW GLASS, 6 (1), 75 (1991).
- 4) 作花済夫編集, ガラスの事典, 360, 朝倉書店.



著 者
氏名 加 茂 賢 治
Kenji KAMO
入社 平成1年4月1日
所属 筑波研究所
セラミックス開発室



著 者
氏名 秋 山 智 幸
Tomoyuki AKIYAMA
入社 昭和61年4月1日
所属 筑波研究所
セラミックス開発室



著 者
氏名 津久間 孝 次
Koji TSUKUMA
入社 昭和50年4月
所属 筑波研究所
セラミックス開発室
主任研究員