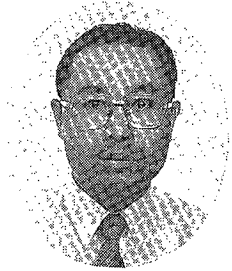
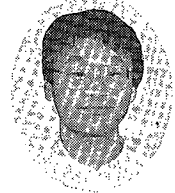


ガラスの均質度の測定法と光機能性ガラス

Measurement of Homogeneity of Glass and Opto-Electronic Glasses



科学技術庁 無機材質研究所
第9研究グループ主任研究官
工学博士
井上 悟
Satoru Inoue



技術開発本部 研究開発部
前背戸 智晴
Tomoharu Maeseto

This is an abridgment of the lecture given by Dr. S. Inoue at our Technical Research Center. Dr. Inoue is a senior researcher of The National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) and a specialist in the glass technology. Contents of his lecture were; Outline of various measurements for homogeneity of glasses and an introductory talk on opto-electronic glasses.

まえがき

総理府科学技術庁無機材質研究所第9研究グループの主任研究官であられる井上先生をお迎えし、ご講演頂いた。井上先生はガラスの均質度に関するJIS新規原案調査作成委員会の委員長、日本セラミックス協会ガラス部会基礎分科会役員等を務められ、ガラスの研究においてご尽力されている。今回は①均質度、②無機材質研究所で先生が進めておられるテーマの2つの内容で貴重なご講演を頂いた。本稿はそのご講演内容の抄録である。

1. 均質度

ガラスの中の不均質には御三家と呼ばれる、泡・石・脈理がある。これらは目視で確認される程の大きな欠陥である。JISで検討している均質度の測定で扱うのはもっと小さなオーダーの不均質である。第1表にガラスの均質度を測定するための代表的な方法を示す。次に個々の測定方法について説明する。

1.1 干渉法

現在、JISで規定しようとしている測定方法であり、一番高感度な測定方法である。平行平面の板状試料の光路長差を干渉計で測定し、 10^{-6} オーダーの屈折率差を検出することが可能である。干渉計には色々な種類があるが、マッハツェンダー型、フィゾー型と呼ばれるものが一般に使用される。マッハツェンダー型はビームを2つに分離し、一方は試料を透過させ、もう一方は何も透過させないで最後に重ね合わせる。そして、その干渉縞から光路長差を測定する。第1図(a)が測定した像である。均質度の一般的な表示方法は、単位厚さ当りの最大光路長差で表される。例えば 1×10^{-6} cm/cmのように記し、1 cmの厚さに対し、最大 1×10^{-6} cmの光路差があることを示す。これは、厚さ1 cmのガラス板のどの点をとっても、屈折率の違いが 1×10^{-6} 以下であることを意味している。この程度の屈折

率変化は、温度変化によって起こり得る範囲なので、最大光路長差が 10^{-6} の程度であることは、組成変動のほとんどない高品質のガラスであることを意味している。光学ガラスの最高品質のもので $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ 程度である。

1.2 シュリーレン法

別名ナイフエッジテストとも呼ばれる。試料を透過した光が集光レンズを通りスクリーン上に像を結ぶ。不均質な部分を透過した光は光の波面が乱れ(他の大部分の光と経路が異なり)集光レンズの焦点面の光軸を横切る位置がずれる。したがって、集光レンズの焦点面の光軸点にあるナイフエッジにより光が遮断されて光がスクリーンまで到達しない。よって、スクリーン上には不均質な部分の形を反映した明暗像が映し出される。第1図(b)が測定した像である。この方法は高感度で簡便であるが、不均質な部分の形状が分かるだけで定量的評価は不可能である。

第1表 均質度の測定方法
Table 1 Measurement methods of homogeneity

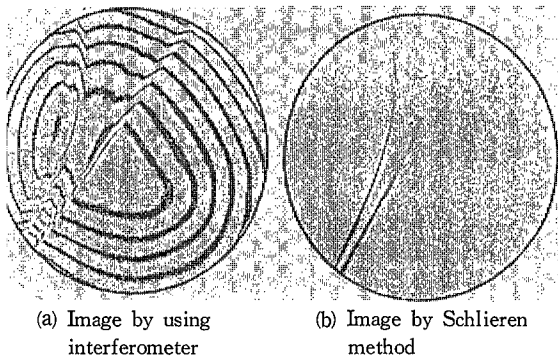
Measurement method	Subject of measurement	Shape of sample
Interferometer	Difference of optical path length	Plate
Schlieren method	Existence of code and their difference of refractive index	Plate
Shadow method	Existence of code and their shape	Plate
Specific gravity dispersion method	Distribution of specific gravity of glass particles	Particle
Shelyubskii's method	Standard deviation of refractive index distribution of glass particles	Particle

3 シャドウ法

平板状の試料に点光源から発散光を照射し、ガラス透過後の光をスクリーンに投影して、あわ、すじ等の有無を調べる方法である。これらの部分では、他の大部分と屈折率が異なるために、光の経路が違い、スクリーン上に影を生ずる。簡便であるが、定量的評価は不可能である。

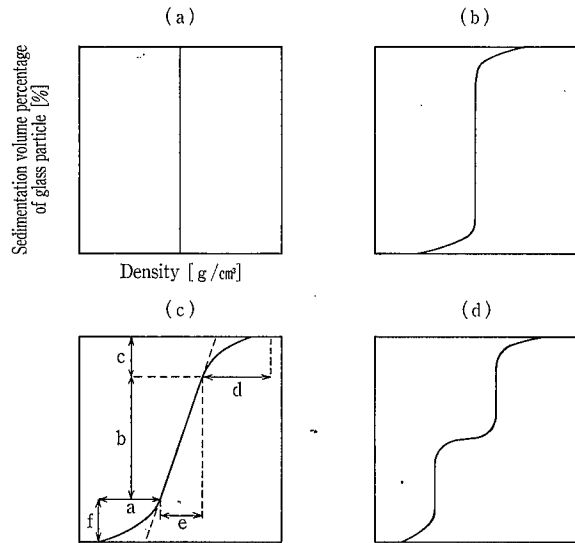
4 比重分散法

ガラスの比重に近い重液と呼ばれる液体にガラス粒子(150-200 または 200-325 mesh)を分散させる。液体の温度を上昇させていくと液体の比重が小さくなるため、比重の大きいガラス粒子から沈降する。これを順次測定して、時間がかるために通常遠心分離機を使用して測定時間を短縮させる。測定装置の模式図を第2図に示す。遠心分離機を定速で回転させながら試料部分の温度を変化させる。先に述べた原理によりガラス粒子が沈降する。遠

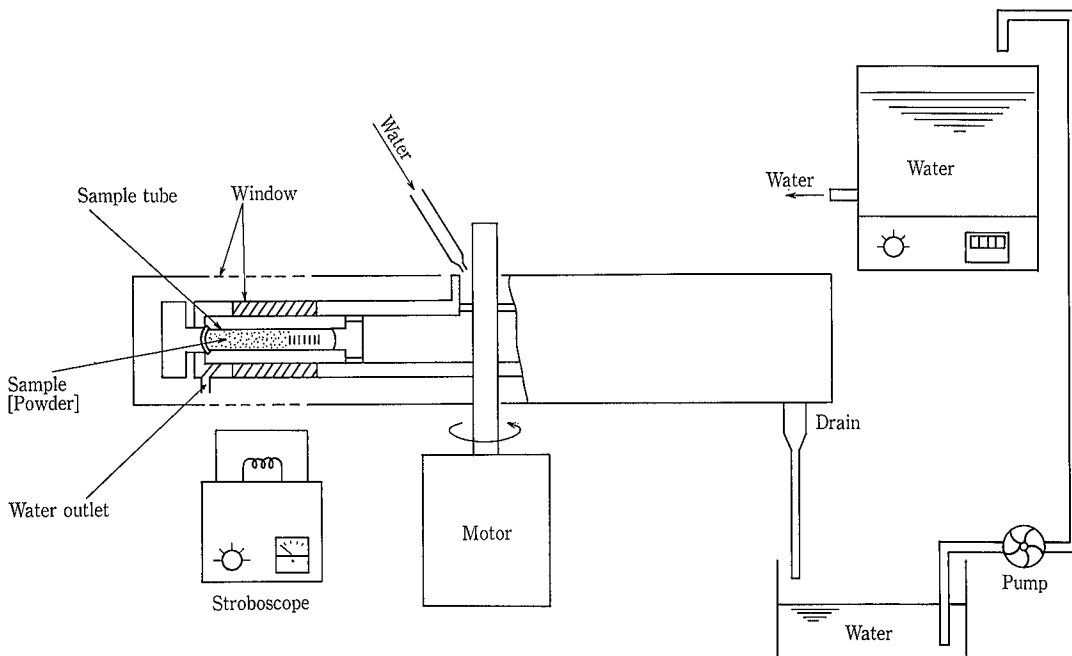


第1図 すじ状脈理の干渉計像およびシュリーレン像
Fig. 1 Image of code by using interferometer and Schlieren method

心分離機の回転に同期したストロボカメラを使用して試料の沈降高さを測定する。第3図に模式的に表した比重分布曲線の例を示す。(a)は比重が一樣で均質なガラスの場合、(b)は一般的なガラスで多少の比重分布をもつ場合、(c)は特に広い分布をもつ場合、(d)は異なる2種類の比重をもつガラスを混合した場合である。この曲線を(c)のa-fの部分を使用して色々な方法で特長づけることにより均質度を評価する。この測定方法は、不透明な試料の測定ができるという長所があるが、装置が大がかりな上に、温度管理等が大変であるため、現在ではあまり使用されていない。



第3図 比重分布曲線模式図
Fig. 3 Schematic diagram of distribution curve of specific gravity



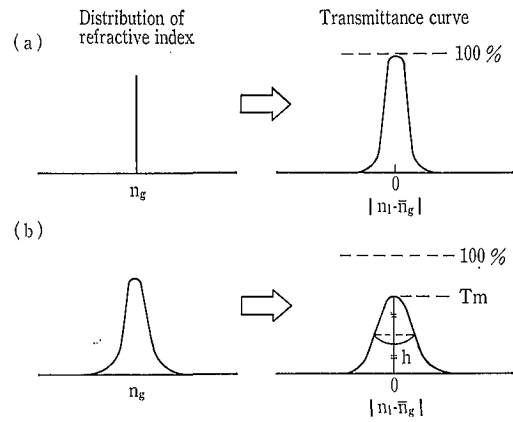
第2図 比重分散法測定装置の模式図
Fig. 2 Schematic illustration of equipment of specific gravity dispersion method

1.5 シェリユプスキー法

ガラス粒子を浸液に分散させ単色光（レーザー光線）を当てる。試料系の温度もしくは圧力を変えることにより、浸液の屈折率を変化させる。ガラスの屈折率も同時に変化するが、その変化は浸液よりも1桁以上小さいため、見かけ上浸液の屈折率のみが変化することになる。ガラスと浸液の屈折率が等しい時、光は透過するが、二つの屈折率が異なる時、光は粒子の表面で散乱または屈折して、直進光は失われる。したがって、試料系の透過率はガラス粒子と浸液の屈折率の一致の度合により大きく変化する。得られる分布曲線を模式的に第4図に示す。試料に屈折率分布が無ければ、(a)の様になり透過率は100%に達する。この場合ガラスは光の吸収がまったく無いものと仮定する。それでも理論的に曲線は狭い幅を有する。試料に屈折率分布がある場合は(b)の様に透過率曲線の幅が広がり、透過率は100%に達しない。得られた透過率の最大値(Tm)と屈折率分布の半価幅(h)から屈折率分布の標準偏差(σ)は以下の式により算出される。

$$\sigma^2 = h^2 / 16 \ln 2 \cdot \ln(1/T_m)$$

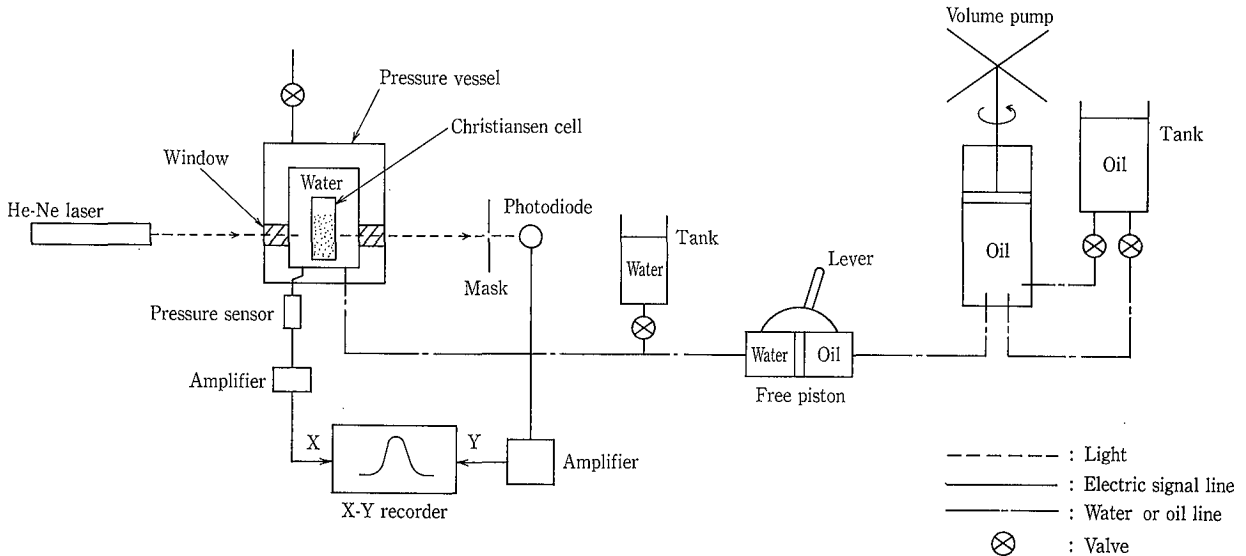
この測定方法は私の研究室（東京工業大学時代）でかなり長い間研究した測定方法である。先に述べた様に温度を変化させた場合、測定に時間がかかる上に、測定セル内に温度分布が生じるため第5図に示す圧力変化型の装置に改良した。圧力を変化させることによって液体の屈折率を変化させるため、測定セル内の浸液に屈折率分布が生じることが無く、また温度を変化させた時の様に待ち時間も必要が無いため、測定がかなりスムーズに行える。



\bar{n}_g : Mean refractive index of glass particles

第4図 屈折率分布と透過率曲線の相関模式図

Fig. 4 Correlation between distribution of refractive index and transmittance curve



第5図 加圧方式測定装置の模式図

Fig. 5 Schematic diagram of equipment of Shelyubskii's method by using pressure

この装置を使用して種々のタンク窯のガラスの均質性を測定した例をいくつか紹介する。第6図は瓶ガラスメーカーのエンドポートでドッグハウスがサイドについている窯で測定した結果である。同じ窯から同時刻にサンプリングしたにもかかわらず、ポートにより均質度がばらついているのが分かる。結果から、バッチの投入口に近いポートの均質度が悪い傾向が読み取れる。これはバッチの投入口とポートの距離が長いほど溶融時間が長くなるためと考えられる。次は瓶ガラスの製造で一般的に使用されているカラーフォアハウスと呼ばれる窯で測定した結果を示す。この窯は炉の中で透明のガラスを溶融し、フィーダー途中でカラーフリットを投入し、スターラーで攪拌することによりフィーダー毎に異なった色のガラスを製造する窯である。スターラーで攪拌しているため均質度は良いであろうという予想のもとに実験を行った。結果を第7図に示す。確かに、スターラーで攪拌を開始(時間0の点)し直後は良くなっているが、時間と共に悪くなってきている。そして、攪拌を停止(時間22の点)することで攪拌前の均質度まで戻っている。これは本来製品自体が持つ長い

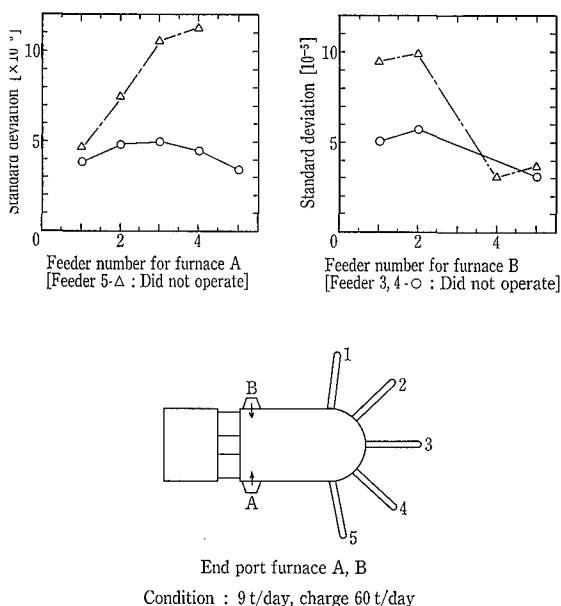


図6 エンドポート型の窯におけるガラスの均質度
Fig. 6 Homogeneity of the glasses manufactured by an end port type furnace

表2 作成条件の均質度に及ぼす効果
Table 2 Homogeneity of the glasses prepared by applying some laboratory scale homogenization techniques.

Method	Melting condition Temp. (°C)	Time (hr)	σ ($\times 10^{-4}$)
Stirring, 40 rev.	1 440	3	1.6
Remelting of frit (0.25-0.5 mm)	1 440	0.5	1.9
Melting of the batch prepared from gel NCS-A	1 400	0.5	0.5

スパンでの均質度のうねりが重なっているためと考えられる。実験としてはそこまで測定出来なかったためこのような結果に終わったが、スターラーの攪拌による均質度の向上効果があることは分かる。次は実験室レベルでどこまで均質度が向上するかを実験した結果である。1つは溶融中に攪拌したもの、もう1つは溶解しバッチフリーになった程度のところで取り出したガラスを粉碎し再溶融したもの、最後の1つはゾルゲル法で作製したドライゲルを粉碎し溶融したものである。結果を第2表に示す。ゾルゲル法で作製したガラスが一番均質度がよいことが分かる。これはゾルゲル法で合成したゲルは溶液で反応させるため分子レベルで混合した均質なものであるためと考えられる。また、溶融中に40回攪拌することとリメルトすることで同レベルの均質度の向上効果が得られることが分かる。最後にあるメーカーが製品の品質基準を作製するために測定した結果を第3表に示す。均質度は蛍石(単結晶)を基準(100)として比較均質度(Hr)で示してある。光学ガラスと比較してみると、瓶ガラスの均質度が以外に良いことが分かる。外国製の瓶ガラスを測定するともっと悪い値を示す。日本の瓶ガラスは品質過剰と言えるが、国内ではこれぐらいよいガラスでないと競争に勝てないそうである。

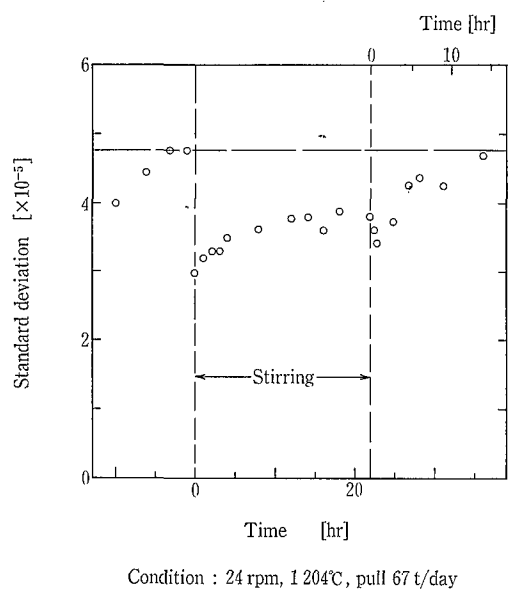


図7 攪拌によるガラスの均質度の変化
Fig. 7 Change of homogeneity by stirring on a colorant forehearth

表3 各種ガラス試料の比較均質度(Hr)
Table 3 Relative homogeneity of various glasses (Hr)

Sample	Tm	Homogeneity (Hr)
Fluorite (Single crystal)	0.943	100.0
Optical glass (II)	0.925	76.4
Optical glass (N)	0.882	45.9
Bottle glass (A1)	0.889	50.4
Bottle glass (A2)	0.867	41.6
Bottle glass (B)	0.413	6.60
TV panel	0.691	16.0
Plate glass (Float) (A)	0.759	21.4
Plate glass (Float) (B)	0.428	6.97
Thermos glass (A)	0.830	53.5
Thermos glass (B)	0.306	5.00

2. 光機能性ガラス

オプトエレクトロニクス分野のガラスと無機材研で現在研究しているガラス（オプトエレクトロニクス）について紹介する。

2.1 オプトエレクトロニクスガラス

機能別のガラスの生産高をみると、オプトエレクトロニクス関係のガラスの伸びが最も大きい。その中で製品として成功しているのは、ガラスでなければ発現できない機能を有する製品ではなく、他の材料と競合しているが、ガラスの特長を活かしきっている製品が伸びている。第4表に例を示す。ガラスの特長としては①等方的である②原子レベルの平滑な面が得られる③種々のものを溶かし込める（マトリックスになる）④透明である⑤成形が容易である⑥組成を部分的に変化させられる（結晶化、分相、イオン交換）⑦組成を連続的に変化させることにより物性を連続的に変化させられる、が上げられる。これらの特長をほとんど（①④⑤⑥⑦）取り入れている製品としてGRINガラス（日本板硝子のセルフロックが有名）がある。GRINガラスとは、イオン交換によりガラスロッドの外周から中心に向かってイオンの濃度に勾配をつけ、屈折率を連続的に変化させたものである。したがって、ガラスロッドではあるがレンズとして機能するため、コピー機等に使用されている。あとこの分野で現在熱心に研究されているものに非線形光学ガラスがある。ガラス中に半導体の微粒子（CdS等）をコロイドで析出させたガラスで、微粒子がガラスマトリックス中に閉じこめられることにより、非線形光学効果が得られている。具体的な非線形光学効果の例を第8図に示す。第8図(a)はファブリペローという共振器（鏡でガラスを挟んだもの）である。この共振器にレーザー光を入射し、入射パワーを変化させると第8図(b)のようなスイッチ効果が確認される。このスイッチング速度はピコ秒オーダーである。これを利用して速いスイッチング素子ができるのではないかと期待されている。

2.2 無機材研の研究テーマ

2.2.1 アップコンバージョン

無機材研で行っているテーマを紹介する。写真1は半導体レーザーの光（赤外光 800 nm）をガラスに当てることにより、緑色の光（590 nm）の発光が得られているところ

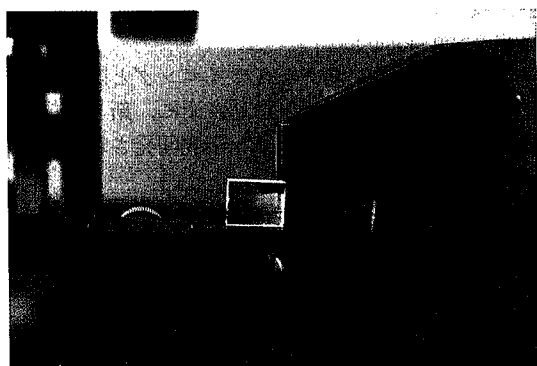


写真1 Er³⁺含有テルライトガラスのアップコンバージョン蛍光発光

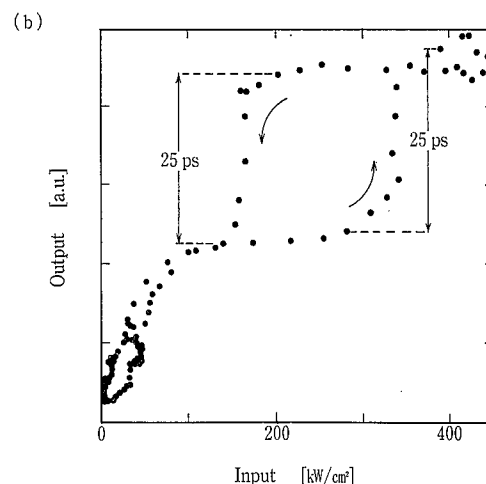
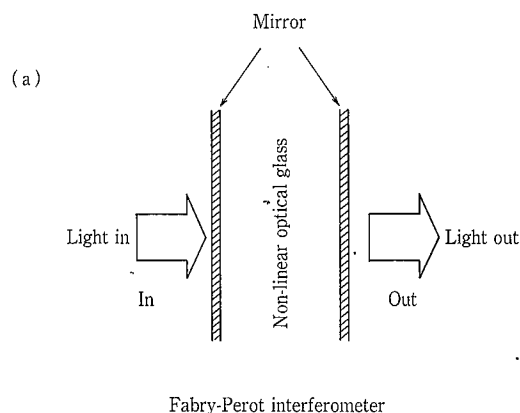
Photo 1 Upconversion fluorescence of Er³⁺ doped tellurite glass

第4表 光機能性ガラスで機能として使われているガラスの特長
Table 4 Opto-electronic glasses and the uniquenesses of glasses utilized effectively

New glasses	Features utilized effectively
Optical fiber	4), 5)
Photomask glass	1), 2), 4)
Graded refractive index glass (GRIN)	1), 4), 5), 6), 7)
Non-linear optic glass	3), 4), 6)
Photochromic glass	3), 4)
Laser glass	3), 4)
Glass for optical disk	2), 5)

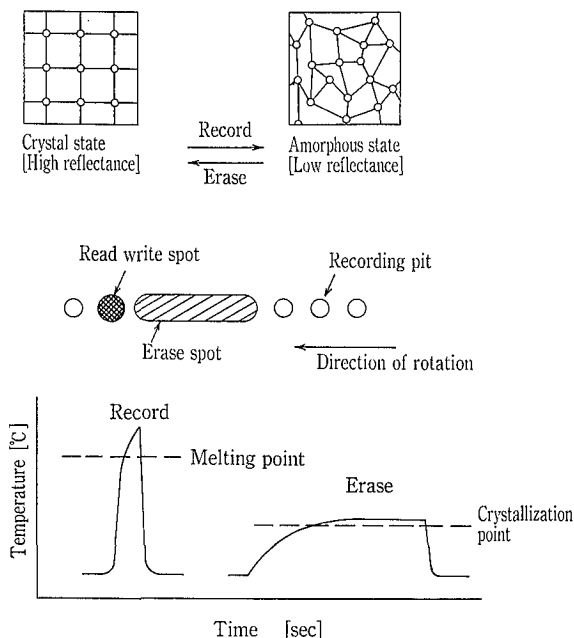
The features (uniquenesses) of glass

- 1) isotropic
- 2) possible to be finished into flat surface with the accuracy of the order of atomic sizes
- 3) good inert solid matrices
- 4) transparent
- 5) easy to be transformed into various shapes
- 6) possible to be modified on the microstructure, phase and composition by phase separation, crystallization and ion exchange etc.
- 7) possible to be modified successively on the properties by changing composition continuously.



Switching phenomena observed on Y₅₂ filter by using Fabry-Perot interferometer

第8図 ファブリペロー共振器の模式図と光スイッチング効果
Fig. 8 Schematic illustration of Fabry-Perot interferometer and optical switching effect of non-linear optic glass

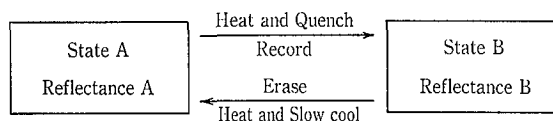
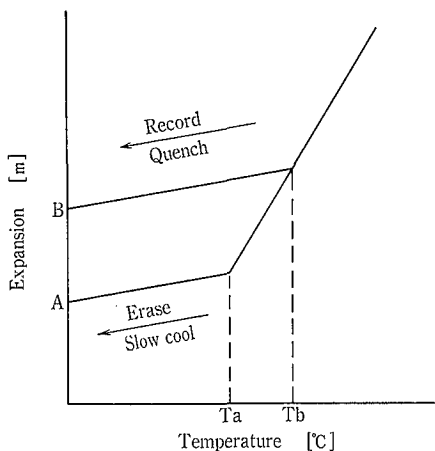


第9図 相変化型光メモリの記録・消去原理
 Fig. 9 Recording and erasing on phase change optical memory material

である。これはアップコンバージョンと呼ばれる蛍光発光の一種である。赤外光を入射することにより、入射光より波長の短い緑色の発光が得られている。つまり入射した光よりエネルギーの高い光が得られる訳である。エネルギー上方変換、アップコンバージョンと呼ばれているのはそのためである。このガラスの主目的は青色や緑色の光を出すレーザーをつくることにある。現在実用的な青色あるいは緑色の半導体レーザーは無い。安定に製造されている赤色の半導体レーザーを使用し、アップコンバージョンガラスにより赤色の光を青色や緑色の光に変換し、より波長の短いレーザー光を得ようという訳である。なぜ波長の短いレーザーが必要かを説明する。光記録（例えばCD）において、記録はレーザーの光を絞って記録材料に当てて記録する。しかし、絞れる径はレーザーの波長までである。したがって、記録密度を大きくするために、より波長の短いレーザーが必要である。簡単にいえば、レーザーの波長が800 nmから400 nmになることで、記録面積が $\frac{1}{4}$ になる。つまり、記録密度が4倍になるということである。

2. 2. 2 光記録

我々のグループのメインテーマはテルル酸塩ガラスであるが、このガラスの応用の一つに光記録を考えている。第9図が相変化型といわれる記録方式の原理である。記録していない状態は結晶状態であり、レーザーで急加熱急冷す



第10図 仮想温度記録
 Fig. 10 Concept of the recording based on the change of fictive temperature of glass

ることによって非晶質状態へ変化させる。2つの状態の反射率の差を利用して記録する。消去するときは記録時より弱いレーザーを長く照射して結晶化させる。ガラスは融液からの冷却速度が速いほど高い温度で構造が凍結される。凍結される温度（仮想温度）が変化すればガラスの物性値も変化する（第10図）。したがって冷却速度を変化させることにより、物性値の異なる状態をつくることができる。これを利用して記録材料への適用を考えている。テルル酸塩ガラスは低融点であり、構造的にも興味深いガラスであるため、この物性値の差が他のガラスより大きくなるのではないかと考え研究を進めている。

あとがき

ガラスの均質度の測定方法と光機能性ガラスについて研究の一端を紹介した。グラスライニングという鉄とガラスの複合体のガラス部分の均質度を測定するのは困難であると思う。しかし、マクロな均質度を非破壊で測定する（欠陥の発見）ことは必要なはずであり、珪業界で測定方法を確立、統一して製品の品質をより向上させていくべきであると思う。

光機能性ガラスが直接グラスライニングと関係するとは思えないが、従来の概念にとらわれずに、新しい機能を持ったグラスライニング用ガラスを研究開発されることを切に願う。