

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820333

研究課題名(和文) 光弾性定数の高精度測定を基礎とした鉛フリーゼロ光弾性ガラスの組成開発

研究課題名(英文) Development of lead free zero photoelastic glasses based on high precision measurement for photoelastic constant

研究代表者

齋藤 全 (SAITOH, Akira)

愛媛大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80431328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：等方的な屈折率分布を持つガラスに複屈折が発生すると、光学ガラスの偏光特性に影響が生じる。ガラスに加わる応力に起因した複屈折は、光弾性定数(PEC)と比例し、PECが特に小さいガラスは、光ファイバ型電流センサ用の母材ガラスとして利用されている。鉛を含まないゼロPECガラスとして亜鉛スズリン酸塩ガラスを提案し、ゼロPEC特性と耐水性の両立を達成した。

顕微ラマン散乱、および ^{31}P 、 ^{11}B MAS-NMR分光をから、特性と構造との関係について明らかにした。ゼロPECを有する亜鉛スズリン酸塩ガラスをコアとするシングルモード光ファイバを試作し、同ガラス組成と屈折率がマッチングするクラッド組成を決定した。

研究成果の概要(英文)：For an optical fiber current sensor utilizing very small birefringent glass having zero photoelastic constant (PEC) is essential to keep very low levels of the noise due to photoelastic effect. Since a rotation angle of linearly polarized light propagated in the fiber is in proportion to a magnetic field strength generated by a current. To date, high PbO containing silicate glass fiber is realized for the fiber typed current sensor. However, other glasses made by Pb-free composition should be found from a point view of environmental friendly materials.

We have developed very small birefringent zinc tin borophosphate glasses. The boro-phosphate composition line without Pb provides both very low PEC and improved water durability. Some glass compositions with nearly zero PEC (less than $|0.01 \times 10^{-12}| \text{ Pa}^{-1}$) are obtained. The structure revealed by micro-Raman and MAS-NMR spectroscopies and the possibility to make an optical fiber using the zero PEC composition are studied.

研究分野：ガラス工学

キーワード：光弾性定数 リン酸塩ガラス

1. 研究開始当初の背景

導線中を流れる電流によって発生した磁場を、ファラデー効果を基本として、光磁気相互作用によって磁場(電流)を検出する光ファイバ型電流センサの研究が継続的に行われている。このセンサ素子では、光ファイバは内部の光弾性効果によってセンサ出力が振動や温度等の外的環境からの影響を受け易いが、ガラスの光弾性定数がゼロに近づくにしたがって、安定して電流を計測できる特徴がある。光ファイバの母体ガラスについて、2000年頃に、鉛を高濃度に含有するシリケートガラスをベースとして、その組成最適化によって光弾性定数をほぼゼロにした低光弾性光ファイバが HOYA (株) と東京電力 (株) から報告された。これによって安定したファラデー効果による電流検出が可能となり、光ファイバ電流センサ測定装置の基礎技術が確立されている[1]。

しかしながら、ガラスの鉛フリー化が世界的に進行する中で、HOYA (株) は 2009 年に鉛ガラス製造を終了し、2012 年には鉛シリケートガラスを母体とする光ファイバ製造も終了してからは、光弾性定数がほぼゼロであるガラスをプリフォーム母材とする電流センサ用ファイバの入手はできなくなった。

2. 研究の目的

本課題において、研究代表者らは、鉛をガラス組成に含まない、低あるいはゼロ光弾性ガラスの研究・開発を掲げて、亜鉛スズリン酸塩系ガラスにおいて、組成を最適化することで、光弾性定数をほぼゼロのガラスの組成開発を行なうことを目的とした。このとき、ガラスに負荷する一軸圧縮応力の制御が、光弾性定数の高精度測定に必要と考えて、本研究課題の計画にしたがって新たに導入した高精度ロードセルに置き換えた。

3. 研究の方法

亜鉛スズリン酸塩系ガラスが光ファイバ電流センサ用として優れた可能性を有していることを明らかにするため、その基本的性能を示す光弾性定数を高精度に測定することに取り組んだ。

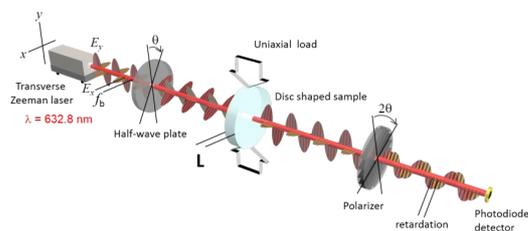


図1. 高精度光弾性定数測定のためのヘテロダイナ光学系

4. 研究成果

図2には、上記システムによって求めたリターデーションの一軸応力依存性を示している。シリカガラスを標準試料として、本研究課題で新たに開発した、光弾性定数がゼロに近い亜鉛スズリン酸塩ガラス ($x\text{ZnO}-(67-x)\text{SnO}-(33-y)\text{P}_2\text{O}_5-y\text{B}_2\text{O}_3$, x (mol%) = 19, y = 3, 光弾性定数は 0.002 Brewster) が示されている。圧縮応力を 20 kg 程度負荷しても、光弾性定数が非常に小さいために、リターデーションがほとんど変化しない。前出の鉛シリケートガラス同様の性能を有しているため、鉛フリーゼロ光弾性ガラスとして、電流センサファイバの母体となり得る新たなガラス組成である。

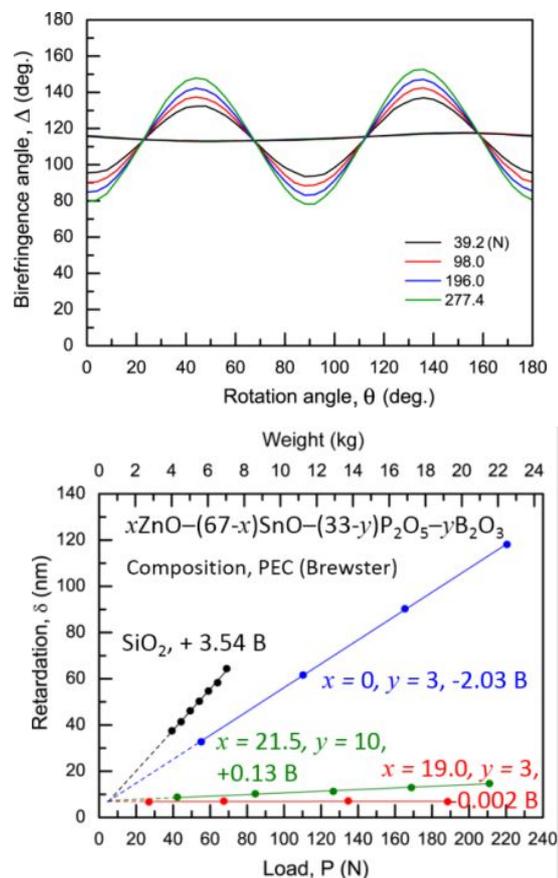


図2. 位相板回転角に依存した複屈折角の変化(上)と一軸圧縮応力に依存したリターデーション(下)

ゼロ光弾性を示す組成と近い組成でも低光弾性を示すことが新たに判明した。図3に光弾性定数の組成依存性を示す[3, 4]。電流センサとしての光ファイバは、そのデバイス長が 1 ~ 2 m であることから、0.01 より小さい光弾性定数が要求されるが、通常の偏光光学系で使用されるレンズやフィルターでは、デバイス長は高々 1 cm であることから、低光弾性定数 (< 0.5) を有することで十分と予想される。これらの偏光光学素子では、コンパクトなシステムに配置される際に、光源か

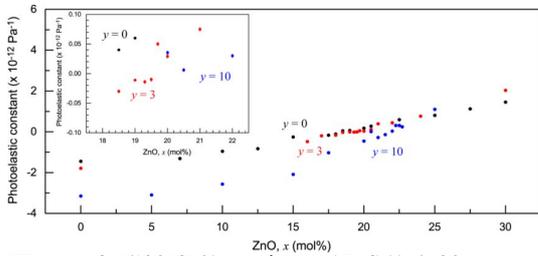


図3．光弾性定数のガラス組成依存性

らの熱による応力、固定具による圧縮応力によって、偏光を保持することが困難なため、光弾性定数が小さいガラス組成を用いることは有効である。

図4に、ゼロ光弾性定数ガラスの水に対する耐久性を示す[4]。一般に、リン酸塩ガラスは、リン酸四面体単位構造中に非架橋酸素を有するために、水などと反応性が高いことが知られている。本研究課題で見出したゼロ光弾性定数を示す組成では、含有する P_2O_5 の一部を B_2O_3 に置換することによって、耐水性が著しく向上している。特に、耐水性が良いガラス($y(B_2O_3) = 10$)では、窓ガラス(アルカリシリケートガラス)の耐水性に匹敵する値を示している。

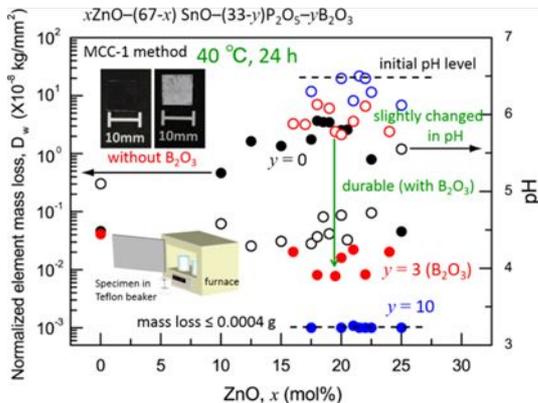


図4．水中において溶出したガラス重量とガラス組成の関係

図5に、非常に小さい光弾性定数を有するガラス組成を用いて、試作したコア・クラッドを有する光ファイバの端面の写真を示す。図中にクラッドに用いた組成を示している。図から比較して、 $x = 24, y = 3$ の組成をクラッドに用いたときに、良好な光の閉じ込めが見られた。これは、図6に示した屈折率プロファイルから、コアとクラッドの屈折率差が大きいことに起因する。

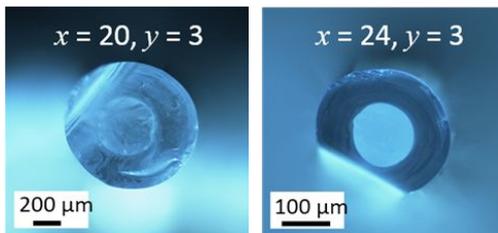


図5．試作光ファイバの端面(左：比屈折率差0.0023、右：0.0065)の様子

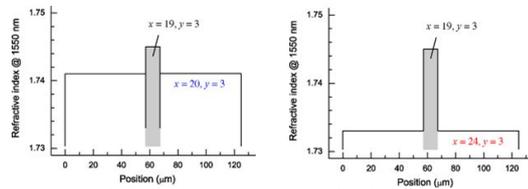


図6．試作光ファイバの屈折率プロファイル(左：比屈折率差0.0023、右：0.0065)

図7に、試作用の光ファイバのコア・クラッドガラスの屈折率の波長分散を示す。波長1550 nmで動作する電流センサ光ファイバのコア・クラッド組成に対して、鉛シリケートガラスに用いられていた比屈折率差(0.002)を目途に、対応する組成の組み合わせを選択している。

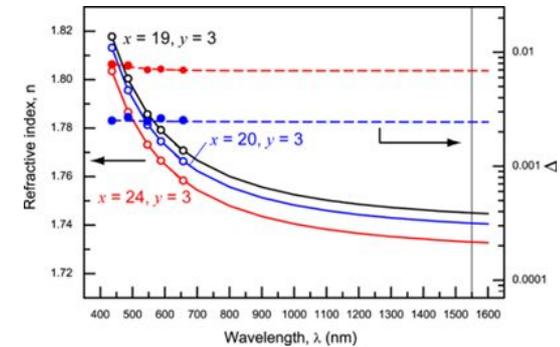


図7．コア、クラッド用に選択したガラス組成の屈折率の波長分散

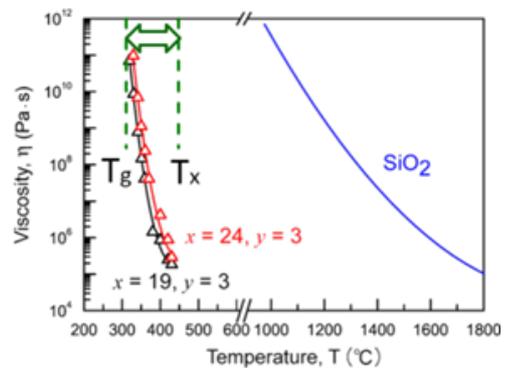
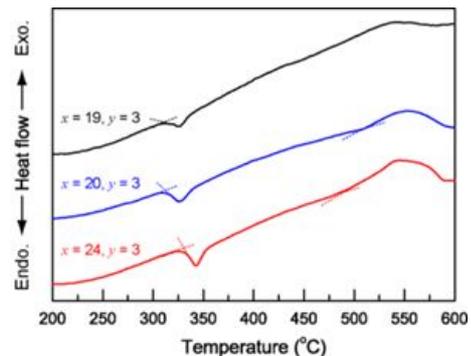


図8．ガラス転移温度(上)と粘度の温度依存性(下)

図8に、コア・クラッドに用いたガラスのガラス転移温度と、粘度の温度依存性を示す。ガラス転移温度は320-330であり、低い温度でファイバ線引きが可能であることが分

45-48.

G. Tricot, A. Saitoh, H. Takebe, Intermediate length scale organisation in tin boro-phosphate glasses: new insights from high field correlation NMR, Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有, 17, 2015, pp. 29531-29540.

A. Saitoh, Y. Oba, H. Takebe, Optical fiber fabrication for zero photoelastic zinc tin boro-phosphate glass, Jpn. J. Appl. Phys. Rapid Commun., 査読有, 54, 2015, pp. 1003071-1003073.

A. Saitoh, K. Nakata, Y. Chen, G. Tricot, N. Yamamoto, and H. Takebe, Zero birefringent and water durable ZnO-SnO-P₂O₅-B₂O₃ glasses, APL Materials, 査読有, 3, 2015, pp. 0461021-0461026.

A. Saitoh, G. Tricot, P. Rajbhandari, S. Anan, and H. Takebe, Effect of B₂O₃/P₂O₅ substitution on the properties and structure of tin boro-phosphate glasses, Mat. Chem. Phys., 査読有, 149-150, 2015, pp. 648-656.

〔学会発表〕(計4件)

橋田優人, 齋藤 全, 武部博倫, 良耐水性・低光弾性亜鉛スズリン酸塩ガラスの特性と構造, 第54回セラミックス基礎科学討論会, 2016年1月6日~7日, 「グランデはがくれ(佐賀県, 佐賀市)」.

板谷雅之, 齋藤 全, 武部博倫, 小さい光弾性定数を有するRO-SnO-P₂O₅ (R= Zn, Ba, Sr) ガラスの物性, 第56回ガラスおよびフォトンクス材料討論会, 2015年11月12日~13日, 「愛知県産業労働センターウインクあいち(愛知県, 名古屋市)」.

A. Saitoh, Low photoelastic tin phosphate glasses for optical application, 1st Workshop on Advanced Glasses with New Functions (invited), August 3-5, 2015, Ehime University 「Matsuyama (Japan)」.

A. Saitoh, Y. Oba, G. Tricot, and H. Takebe, Optical fiber fabrication of zero photoelastic ZnO-SnO-P₂O₅-B₂O₃ glasses, 2nd Joint Annual Meeting of ACerS GOMD-DGG, May 17-21, 2015, 「Miami (USA)」.

〔その他〕

ホームページ等

<http://mpel.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 全 (SAITOH, Akira)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 25820333