

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2009

課題番号：18360366

研究課題名(和文) 鉄鋼スラグからアサーマルガラスへ

研究課題名(英文) From steelmaking glass to athermal glass

研究代表者

須佐 匡裕 (SUSA MASAHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90187691

研究成果の概要(和文)：

波長分割多重方式による高速・大容量の光通信では、波長合分波器として用いるアレイ導波路回折格子を温度によって光路長が変化しない「アサーマルガラス」で作製する必要がある。これまでの研究の結果、多元系シリケートガラスがその材料として有力な候補になると言われている。一方で、鉄鋼産業ではスラグの処理・再利用方法が問題となっており、スラグがその原料となれば「アサーマルガラス」を安価に製造できる可能性がある。本研究では、シリケートの基本系である SiO_2 に種々の酸化物成分を加え、屈折率(n)とその温度係数(dn/dT)および線膨張係数(α)を調べ、光路長の温度依存性を評価した。その結果、 $80\text{mol}\%\text{SiO}_2\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ が良いアサーマル特性を持つことを明らかにした。この組成の融点は SiO_2 より低いことから、製造のより容易なガラス組成を設計したと言える。

研究成果の概要(英文)：

Optical communication by the wavelength division multiplexing technique requires the arrayed waveguide grating device for merging and dividing various optical signals. This device should be made of 'athermal glass' which shows no temperature dependence in the optical path length. One of the candidate materials is multicomponent silicate glass, for which slags from steelmaking industries are expected to be used. In the present work, the refractive indices (n), their temperature dependencies (dn/dT) and the linear coefficients of thermal expansion (α) were determined for SiO_2 glasses with other oxide additions to evaluate the athermal characteristics. The glass of $80\text{mol}\%\text{SiO}_2\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}$ was found to have good athermal characteristic and could be a promising composition in practice owing to its lower melting temperature than SiO_2 .

交付決定額

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：アサーマルガラス、シリケート、屈折率、線膨張係数、光路長、温度依存性

1. 研究開始当初の背景

現在の光通信は、低損失で大容量伝送の可能な光ファイバーや小型・軽量で高い信頼性を持った半導体レーザーの開発によって飛躍的な発展を遂げている。今後は通信事業者と家庭とを光ファイバーで結んだ高速通信、すなわち、Fiber To The Home (FTTH)の時代が始まろうとしている。このような状況において、高速・大容量の光通信では、波長分割多重方式の採用が必須であり、波長合成分波器として用いるアレイ導波路回折格子は、温度によって光路長が変化しない「アサーマルガラス」で作製する必要があるとされている。また、これまでの研究の結果、多元系シリケートガラスがその材料として有力な候補になると言われている。

一方で、鉄鋼産業から排出される鉄鋼スラグは年間約3,000万トンに達している。スラグは、多元系シリケートであるため、これを原料としてアサーマルガラスが創製できれば、アサーマルガラスの原料を安価に調達でき、また産業廃棄物としてのスラグの問題も解決できることになる。

2. 研究の目的

アレイ導波路回折格子はこれまで、 SiO_2 を用いて作製されてきた。したがって、本研究では、 SiO_2 よりも製造が容易で、良いアサーマル特性を持つガラスの開発を目指した。アサーマル特性は、光路長の温度変化(ds/dT)の大きさと評価され、この値が0となるようなガラス組成を見出せばよい。また、

$$(ds/dT) = l(n\alpha + dn/dT) \quad (1)$$

と表され、 l は試料の長さ、 n は屈折率、 α は線膨張係数である。

実際の実験においては、シリケートの基本成分である SiO_2 に他の酸化物成分を添加したガラスを作製し、屈折率と線膨張係数のデータを広い温度範囲で系統的に測定し、アサーマル特性を評価することを目的とした。また、添加成分が屈折率と線膨張係数の温度依存性に与える影響を明らかにし、アサーマルガラスの設計指針を提案することも目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、 SiO_2 への添加成分として、アルカリ・アルカリ土類金属酸化物(Na_2O , K_2O , CaO), TiO_2 および B_2O_3 を検討した。アルカリ・アルカリ土類金属酸化物は、 SiO_2 に添加された場合、その屈折率の温度依存性を低下させる可能性がある。すなわち、これにより

式(1)の右辺第2項(dn/dT)を減少させることが期待できる。一方、 TiO_2 添加はシリケートの線膨張係数を低下させるとの報告があり、式(1)の右辺の第1項($n\alpha$)の減少が期待できる。なお、 B_2O_3 は、ガラスの融点を下げるために使用を試みた。

以上に示した成分試薬を所定の組成に混合した後、白金坩堝中で空气中、1723 Kにおいて30 min 予備熔融した。これを、銅板上に流し出して急冷したものを673 Kにて8 h 間熱処理して残留ひずみを取り除きガラスサンプルとした。これに成形・表面研磨・鏡面仕上げを必要に応じて施して、屈折率および線膨張係数の測定に供した。

屈折率を温度の関数として測定するために、高温用エリプソメータを開発した。この装置は、エリプソメータを MoSi_2 発熱体を用いた電気炉とアSEMBルしたものであり、電気炉内にガラスサンプルを置き、高温における屈折率測定を可能にしている。直線偏光させたレーザー光を石英ガラス製の覗き窓を通し炉外より導入し、表面を研磨・鏡面仕上げしたガラスサンプルの表面に入射して、反射光の偏光状態を検出器で測定することにより、サンプルの屈折率と消衰係数を算出するという測定原理に基づいた方法である。まず、石英ガラスを用いて、この装置による屈折率の測定精度を検証し、その後、各種のシリケートガラスの屈折率を測定する、という手順で行った。また、線膨張係数を温度の関数として決定するために、レーザー顕微鏡の位置検出機能を利用する方法、およびセシルドロップ法に基づく方法の2種類を検討した。研究の途中で、前者の方法は測定精度に問題があることが分かったために、最終的には、セシルドロップ法に基づく方法により各種のシリケートガラスの線膨張係数を測定した。具体的には、台形上に成形した試料ガラスを電気炉中にセットして昇温し、水平方向よりレーザーを照射して、その投影像を CCD カメラにより記録する。そして温度上昇に伴う台形の長辺長さの変化を読み取り、線膨張係数として評価する、という方法で行った。本方法の精度検証はすでに線膨張係数の値が知られている SiO_2 - Na_2O 系ガラスを用いて行った。

得られた屈折率とその温度依存性および線膨張係数のデータに基づいて、アサーマル特性を評価し、アサーマルガラスとして期待できるガラス組成を提案した。

4. 研究成果

初めに、多元系シリケートの屈折率に関して文献のサーベイを行った。この結果は、図書1)に報告している。

また、本研究では、屈折率測定は高温用エ

リブソメータを用いて行ったが、この測定の精度の確認には、多元系シリケートの固体および融体、単結晶および液体の CaF_2 を試料として用いた。これらの成果は雑誌論文 1) および 2), 学会発表 1) および 4) に報告している。

アサーマルガラスの開発においては、まず、 SiO_2 への添加成分としてネットワークモディファイヤーである Na_2O , K_2O , CaO を取り上げた。 Na_2O - SiO_2 系, CaO - Na_2O - SiO_2 系, CaO - K_2O - SiO_2 系を対象とし、屈折率および線膨張係数を 573 K までの範囲で温度の関数として測定した。屈折率、線膨張係数はいずれも SiO_2 の値よりも大きくなり、 (dn/dT) の値は Na_2O の添加により減少したが、全体として、 $(dS/dT)/l$ の値は SiO_2 の値 ($1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) よりも大きくなった。したがって、これらの酸化物の添加はアサーマル化に逆行することが分かった。この結果は、学会発表 2), 3) および 5) に報告している。

屈折率を評価するには、以下の Lorentz-Lorenz の関係式が有用である。

$$(n^2-1)/(n^2+2)=(4\pi/3) \cdot \alpha_m \cdot D \quad (2)$$

ここで、 D はイオン数密度であり、 α_m はモル電子分極率である。また、モル電子分極率は系を構成する各イオンの電子分極率の和である。左辺は n に対して単調増加となるので、モル電子分極率とイオン数密度の積が屈折率の大小を支配することとなる。この関係を用いて、上述のアルカリおよびアルカリ土類金属酸化物添加の屈折率への影響を検討する。まず、ネットワークモディファイヤーであるアルカリ金属酸化物が導入されることにより、 SiO_2 ネットワークが分断されるとともに、ネットワークの空隙にアルカリイオン等が分布して、結果的にイオン数密度が増大することになる。一方、電子分極率は、一般的にカチオンよりも酸化物イオンの方がその値が大きい。さらに、 SiO_2 を形成する架橋酸素イオンよりも、 Na_2O 等の導入によって形成される非架橋酸素イオンのほうが、イオン性が強く、電子分極率の値も大きいことが知られている。以上より、アルカリおよびアルカリ土類金属酸化物添加は、イオン数密度とモル電子分極率の積を大きくし、その結果、シリケートガラスの屈折率が大きくなったと考えられる。

一方、 (dn/dT) は、Lorentz-Lorenz の関係式に基づく、 dD/dT と $d\alpha_m/dT$ に支配され、特に前者は線膨張係数と密接な関係にある。 SiO_2 のネットワークは Na_2O の導入によって切断されて、その部分の結合が緩むために、線膨張係数は大きくなり、その結果 dD/dT を減少させることになる。したがって、これを一要因として、 Na_2O の添加による (dn/dT) の減少が説明できる。

次に Na_2O - SiO_2 系をベース材とし、添加成分として B_2O_3 および TiO_2 を取り上げた。 Na_2O - TiO_2 - B_2O_3 - SiO_2 系を対象とし、これらの屈折率および線膨張係数を 673 K までの範囲で温度の関数として測定した。 SiO_2 への Na_2O の添加により屈折率、線膨張係数はともに増大し、 (dn/dT) の値は減少した。一方、 Na_2O - SiO_2 系への TiO_2 の添加では、全ての値が増大し、特に屈折率の増大効果は Na_2O より大きくなった。

TiO_2 の添加によるこれらの値の変化を考察する。まず、各イオンの半径からイオン間の距離を見積もると、 Si^{4+} - O^{2-} 間よりも Ti^{4+} - O^{2-} 間距離の方が大きいので、結合力が弱く、線膨張係数は増大したと考えられる。次に、屈折率に関しては、上記の Lorentz-Lorenz の関係式に基づいて、イオン数密度とモル電子分極率について考える。 SiO_2 に TiO_2 または Na_2O を例えば 5 mol% 添加した場合、その密度からイオン数密度を見積もると、ほとんど同じ大きさになり、 Na_2O と TiO_2 の屈折率の増大効果の違いが説明できない。電子分極率について考えると、 TiO_2 に付随する酸化物イオンが、 Na_2O に付随する酸化物イオンのように非架橋酸素になっているかどうかは明らかではないが、1 mol の酸化物の供給する酸化物イオンの数は、 Na_2O の場合は 1 mol、 TiO_2 の場合は 2 mol であり、この数の差がモル電子分極率の合計の増大につながっている。このことが、 TiO_2 が Na_2O よりも屈折率増大に強い効果を持つ要因になっているものと考えられる。

(dn/dT) が増大する要因に関して、 dD/dT と $d\alpha_m/dT$ を検討する。まず、線膨張係数が増大していることから dD/dT は減少するため、これでは説明がつかない。しかし、イオン半径から推測されるイオン間の距離は Na^+ - O^{2-} 間よりも Ti^{4+} - O^{2-} 間距離の方が小さいため、ペアポテンシャルの観点から、熱膨張にともなう電子分極率の上昇 ($d\alpha_m/dT$) は TiO_2 添加の場合においてより顕著であると推測でき、総合的には、 (dn/dT) の増大が引き起こされたものと考えられる。

以上のような Na_2O , TiO_2 両成分の組み合わせの効果により、最終的に 80 mol% SiO_2 -5 mol% TiO_2 -15 mol% Na_2O ガラスにおいて、 SiO_2 に近いアサーマル特性が見出された。80 mol% SiO_2 -5 mol% TiO_2 -15 mol% Na_2O は、 SiO_2 よりも低融点であることから、製造のより容易なアサーマルガラスの組成を提示できたといえる。また、 Na_2O , TiO_2 の添加量の低減により、アサーマル特性の改善が期待できる。これらの結果は学会発表 6) および 7) で報告している。また、雑誌発表用の原稿はほぼ完成しており、近日中に投稿する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件 : いずれも査読付)

① Shakhawat H FIROZ, Takashi SAKAMAKI, Rie KOJIMA ENDO, Masahiro SUSA: Refractive Index Measurements of CaF₂ Single Crystal and Melt by Ellipsometry; High Temperatures – High Pressures, 37, (2008) 163-173

② Shakhawat H FIROZ, Rie ENDO, Masahiro SUSA: Chemical State of Fluorine in Fluoro -aluminosilicate Slags in Glassy and Molten States from Perspective of Electronic Polarisability; Ironmaking & Steelmaking, 34, [5], (2007) 437-443

[学会発表] (計 7 件)

① 清水 台一, 遠藤 理恵, 小林 能直, 須佐 匡裕: TiO₂ 含有シリケートガラスの屈折率および線膨張係数の測定; 材料とプロセス, 22, [1], (2009) 207 (2009 年 3 月 28-30 日、東工大)

② 清水 台一, 遠藤 理恵, 小林 能直, 須佐 匡裕: 多元系シリケートガラスの屈折率および線膨張係数の測定; 材料とプロセス, 21, [4], (2008) 933 (2008 年 9 月 23-25 日、熊本大)

③ 遠藤 理恵, 宮下重和, 須佐 匡裕: アルカリ・アルカリ土類シリケートガラスの屈折率および線膨張係数の測定; 材料とプロセス, 20, [4], (2007) 808 (2007 年 9 月 19-21 日、岐阜大)

④ 須佐 匡裕: モールドフラックス模擬融体の密度および屈折率の測定; 材料とプロセス, 20, [1], (2007) 123 (2007 年 3 月 27-29 日、千葉工大)

⑤ 宮下重和, 草野 喬介, 遠藤 理恵, 須佐 匡裕: アルカリシリケートガラスの屈折率の組成依存性; 日本金属学会講演概要 2006 年秋期大会, (2006) 214 (2006 年 9 月 16-18 日、新潟大)

⑥ 草野 喬介, 遠藤 理恵, 須佐 匡裕: 高温用エリプソメータによる多元系アサーマルガラスの組成設計に向けた屈折率測定; 材料とプロセス, 19, [1], (2006) P3 (2006 年 9 月 28-30 日、広島大)

⑦ Masahiro SUSA, Shakhawat H Firoz, Rie ENDO: Electronic Polarisability of Fluorine in Simulated Mould Flux Melts; Abstracts of 4th Korea-Japan Workshop on Science and Technology in Ironmaking and Steelmaking, October 26-28 Jeju, Korea (2006) 27-28

[図書] (計 1 件)

1) 須佐 匡裕, 遠藤 理恵, 小澤 純仁 (分担): 溶融酸化物高温物性値データ集; 日本鉄鋼協会, (2006) 22-30, 75-115, 166-172

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須佐 匡裕 (SUSA MASAHIRO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90187691

(2) 研究分担者

遠藤 理恵 (ENDO RIE)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 00372459

小林 能直 (KOBAYASHI YOSHINAO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
(平成 20-21 年度のみ)
研究者番号: 20354269

