

謎のガラス着色 ~真相を追い求めて~

宮城県仙台第三高等学校 理数科8班

背景

自然科学部の活動中、**着色を有する試薬瓶**を発見した。洗浄しても色は落ちず、水を入れたり光の当てる角度を変えると色が消えた。着色の原因や生成過程は不明だった。



図1. 着色された試薬瓶

試薬瓶における着色の原因解明

実験

<1>走査型電子顕微鏡(SEM)によるガラス表面の観察

着色している試薬瓶と、着色していない試薬瓶の表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。



図2. SEMで観察したガラス表面の写真

着色していない試薬瓶の表面は、なめらかだった。一方、着色している試薬瓶の表面には薄膜ができていて、その膜の上には小さな粒のようなものが見えた。

考察

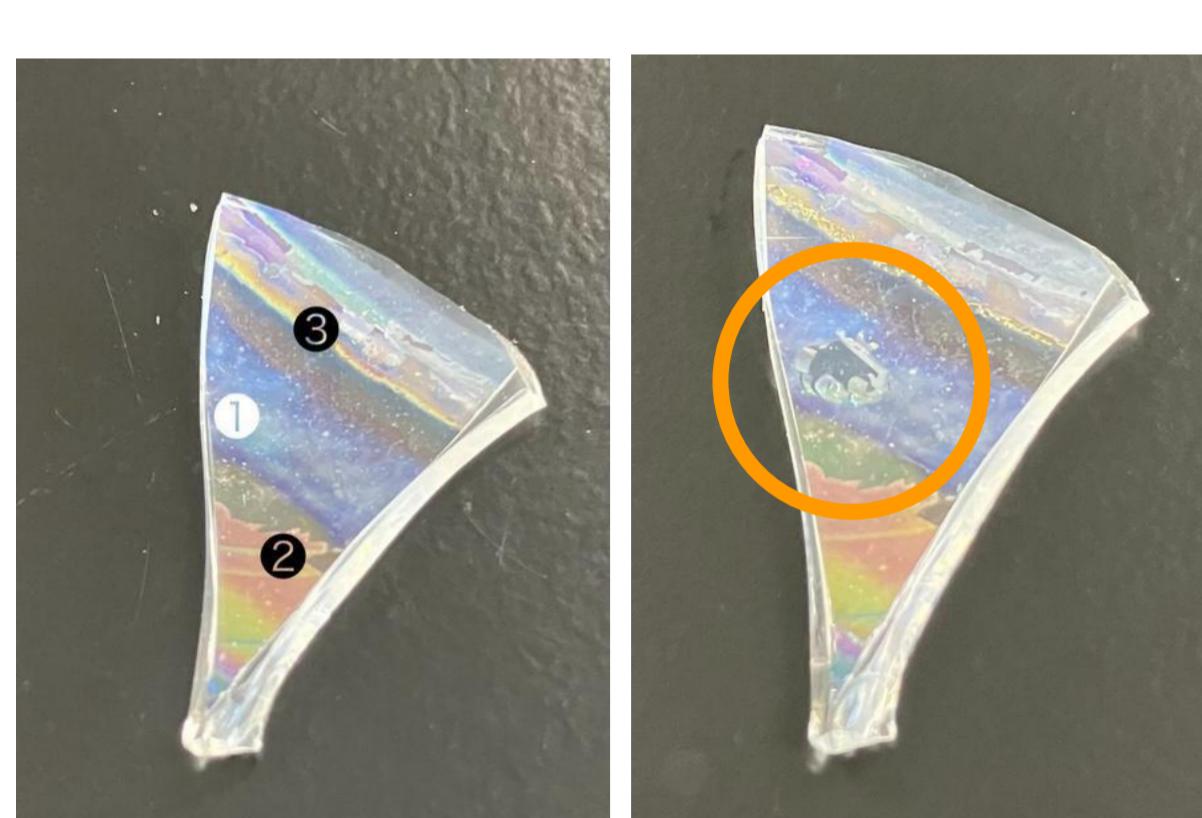


図3. 左)SEM観察前
右)SEM観察後

SEM観察後、多くの薄膜がガラス表面からはがれていた。これは、SEM観察時に試料が真空状態に置かれるため、ガラス表面に**物理的に吸着**していた薄膜が、ファンデルワールス力のような弱い力によって支えられていたため、真空排気によってはがれたと考えられる。

薄膜はガラス表面に物理吸着していると考えられる

<2>フーリエ変換赤外分光法(FTIR)による物質の特定

薄膜と、その上の小さな粒について、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)で観察した。

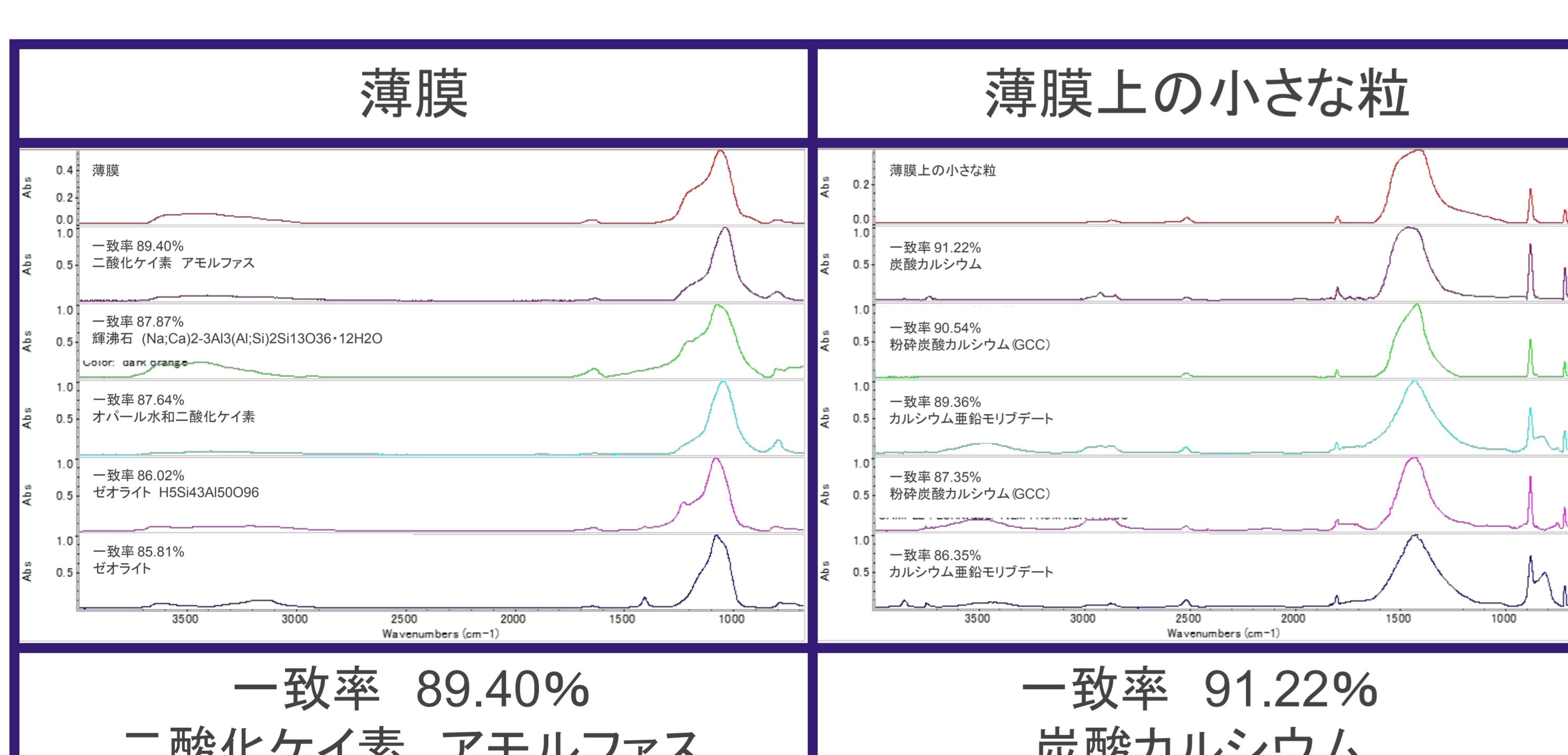


図4. FTIRの分析結果

薄膜はガラス由来の物質、
薄膜上の小さな粒は CaCO_3 であると考えられる

謝辞

本研究にあたり学校の先生方、GLCのサポーターの皆様、公益財団法人岩手県南技術研究センターの皆様 ほか多くの方々にお力添えをいただきました。深く感謝申し上げます。

考 察

参考文献⁶⁾

ガラスが色づく現象として“ヤケ”が知られている。ヤケとは、ガラス表面の変質によって屈折率や散乱反射率に異常が生じる現象の総称で、青ヤケと白ヤケに分類される。

青ヤケ

- ガラス表面に低屈折率の**薄い膜**を形成し、干渉色を示す。
- 次のように形成される。酸はガラスと反応しないため、少なくとも直接的には構造は破壊されない。しかし、酸基は金属イオンに対する親和力が強いため、ガラス中の金属イオン($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ など)が溶出する。電気的中性を保つため、生じた空洞に H_3O^+ が代わりに入り込み、水和された珪酸被膜が生成される。
- 真空下では珪酸被膜が脱水され、収縮し、剥離する。

白ヤケ

- ガラス表面に形成した微結晶が光を散乱し、白濁色を示す。
- 微結晶はガラス中の金属イオンが表面に溶出し、炭酸基や水酸基と反応した生成物。
- 青ヤケ面が湿った空気中などに放置されると、表面に微結晶が形成される事がある。**

考 察

	本研究	青ヤケ
形状	薄膜	薄い膜
組成	SiO_2	SiO_2
真空脱着	○	○

表1. 本研究の薄膜と青ヤケの比較

本研究の薄膜と青ヤケは形状、組成、真空脱着するなどの点で一致するため、**試薬瓶の着色は青ヤケによるもの**であると考えられる。よって生成過程も青ヤケと同様であると考えられる。また、白濁色の原因となる粒の粒径は10μm程度であるが、本研究における粒の粒径は3μm程度である。そのため、本研究の小さな粒は白く見える散乱を起こすには小さく、青ヤケ層の干渉色のみが観測されると考えられる。ただし、生成過程は白ヤケと同様であると考えられる。

まとめ

試薬瓶における着色現象は**青ヤケ**が原因であると考えられる。また生成過程は次のように考えられる。試薬瓶に酸溶液をいれる。ガラス中の金属イオンが溶出し、代わりに H_3O^+ が入り込み**水和された珪酸被膜が形成**される。さらにガラス表面を湿った空気中に放置することで、空気中の水分にガラス中の Ca^{2+} が拡散溶出し、空気中の CO_2 と反応することで炭酸カルシウム CaCO_3 の微結晶が薄膜上に析出す。微結晶は散乱を起こすには小さいため色は見えず、青ヤケの干渉色のみ観測されると考えられる。

今後の展望

試薬瓶の着色再現

参考文献

- 太田博紀，“ガラスの着色技術 特集/ガラスの表面処理” 432(vol.32, No.8, 1985)
- 土橋正二，“ガラスの表面化学” 53(vol.62, No.691, 1954)
- 池田豊，“ガラスと金属の封着の機構” 窯協72,[2], 1964
- 本間禎一，“真空中の表面工学 吸着とそのトライポロジーの影響” ターボ機械29(第3巻第9号, 1985)
- 木下修一，“発色原理が異なる色一構造色一” 日本画像学会誌543(第50巻第6号, 2011)
- 木下是雄, 夏目光造, “光学ガラス研磨面に生ずる‘ヤケ’の実験的研究” 応用物理40(第28巻第1号, 1959)