

ソーダライムシリケートガラス中の Fe と S の軟 X 線 XAFS による 状態解析

Soft X-ray XAFS Study of Fe and S in Soda Lime Silicate Glasses

宮嶋 達也^a, 小澤 沙記^a, 西條 佳孝^a, 土屋 博之^a, 渡邊 真太^a, 二宮 翔^b, 西堀 麻衣子^b
Tatsuya Miyajima^a, Saki Ozawa^a, Yoshitaka Saijo^a, Hiroyuki Hijiya^a, Shinta Watanabe^a,
Kakeru Ninomiya^b, Maiko Nishibori^b

^aAGC(株), ^b東北大学
^aAGC Inc, ^bTohoku University

Abstract

ガラスのアンバー着色を呈する構造に着目して、作製時の酸化還元状態が異なるソーダライムシリケートガラスを準備し、Fe L-edge XANES 分析、S K-edge XANES 分析を実施した。Fe L-edge については、アンバー着色の有無で XANES スペクトルに特徴的なピークは検出されなかった。S K-edge については、試料作製時の酸化還元状態に応じて、XANES スペクトルは異なっていたが、アンバー試料に特徴的なピークは検出されなかった。

キーワード： Soda lime silicate glass, XAFS, Amber

背景と研究目的：

ガラスは自動車、建築物、スマートフォンのカバーガラスやディスプレイパネルなど幅広い用途に使用されており、今後の省エネルギー社会に向け、軽量高強度化や遮熱性向上などの高機能化が課題となっている。同時に、ガラス製造には多くのエネルギーが必要であるため、欠点の少ない高機能性ガラスをより少ないエネルギーで生産することも必要である。これらの課題を解決するには、製造時の脱泡作用を司る硫黄イオンの酸化還元挙動に関する知見を得ることが重要である。ガラスは製造時に、原料溶解時の巻き込み泡や原料由来の水分、炭酸ガス起因泡を速やかに脱離させる必要があり、硫酸ナトリウムを清澄剤として添加する。硫酸イオンは高温条件下で SO₂ ガスになることで泡の脱離を促進し、冷却過程においては硫酸イオンまたは硫化物イオンとしてガラスに溶解し、透明性確保が可能になると言われている。また、単純な透明性とどまらず、ガラスの色味といった光学特性制御は重要課題の一つである。しかしながら、Fe³⁺と S²⁻の相互作用で生じると考えられているアンバー着色も、その着色中心の構造は明らかになっていない。そこで本検討では、アンバーを呈する構造に着目し、S と Fe の化学状態や相互作用について議論すべく、Fe L-edge XANES 分析、S K-edge XANES 分析を実施した。

実験：

試料は作製時の酸化還元状態が異なるソーダライムガラスを準備した。ソーダライムガラスは 16Na₂O-10CaO-74SiO₂(mol%)のガラス組成になるように原料を調合、S および Fe は所定量共存させ、コークスの添加量で酸化還元状態を制御し、1500°Cで溶解させて作製した。

SPring-8 の BL27SU において、Fe L-edge XANES および S K-edge XANES 測定を実施した。板状に加工したガラス試料を試料ホルダーに貼りつけ、Fe L-edge は斜入射蛍光法で、S K-edge は直入射蛍光法で測定を実施した。

結果および考察：

ガラス作製時の酸化還元状態が同程度でアンバーの着色有無（S の添加有無で制御）の異なる試料の Fe L_{2,3}-edge XANES スペクトルを図 1 に示す。両者の XANES スペクトル形状は概ね一致しており、アンバー着色の有無で XANES スペクトルに特徴的なピークは検出されなかった。ガラスに含まれる Fe は微量であることに加え、ほとんどが酸素と結合しており、S と結合している Fe は確率的に非常に少ないためと考えられる。ガラス作製時の酸化還元状態が異なる試料の S K-

edge XANES スペクトルを図 2 に示す。試料作製時の酸化還元状態に応じて、XANES スペクトルは異なっており、還元雰囲気で作製された試料ほど S^{2-} 由来のピーク強度が高く、 S^{6+} 由来のピーク強度が低い。一方、一部の測定では繰り返し測定でピーク形状の変化が認められ、詳細な議論には課題があることが明らかになった。また、Klimm らによれば、Fe に結合した S の吸収に由来するピークが 2469 eV 付近に出現するとされているが[1]、今回のアンバー着色を有する試料のスペクトルにはそのようなピークは不検出であった。本ピークを議論するためには、S/N を向上させた測定および測定時のスペクトル変化の抑制が必要であり、今後の検討課題である。

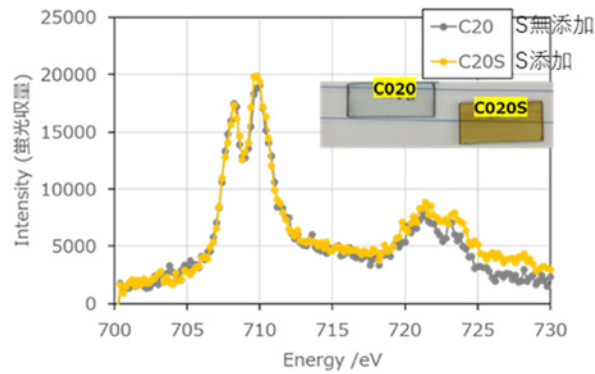


図 1. 試料の Fe L-edge XANES スペクトル

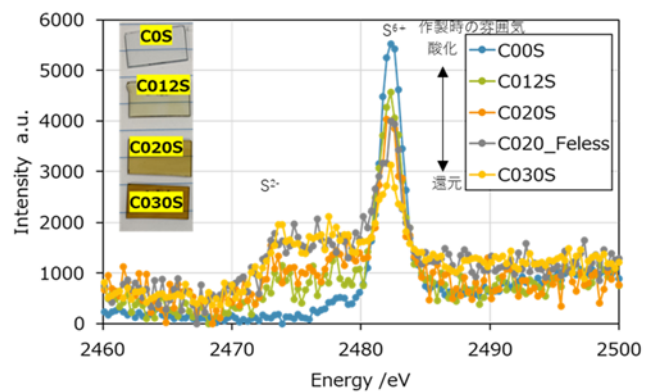


図 2. 試料の S K-edge XANES スペクトル

参考文献：

[1] K. Klimm et al., *Chemical Geology*, **322**, 237 (2012).