

ガラスの色調と鉄およびチタンの化学状態との相関調査 Investigation into the Relationship between Chromaticity Change of Glass and Chemical State Changes of Iron and Titanium Ions

西田 晋作^a, 中根 慎護^a, 山崎 博樹^a, 岡島 敏浩^b, 梶並 昭彦^c, 大淵 博宣^d, 大鳥 範和^e
Shinsaku Nishida^a, Shingo Nakane^a, Hiroki Yamazaki^a, Toshihiro Okajima^b, Akihiko Kajinami^c,
Hironori Ofuchi^d, Hirokazu Ohtori^e

^a日本電気硝子(株), ^b九州シンクロトロン光研究センター, ^c神戸大学環境管理センター,
^d(財)高輝度光科学研究センター, ^e新潟大学大学院自然科学研究科

^aNippon Electric Glass Co., Ltd., ^bSAGA Light Source, ^cCenter for Environmental Management of Kobe University, ^dJASRI, ^eGraduate School of Science and Technology of Niigata University

鉄とチタンが共存することによるガラスの着色機構を明らかにするため、XAFS 分光を用いて、ガラス組成や酸化還元状態を変化させた際の鉄とチタンそれぞれの化学状態と局所構造の解析を試みた。鉄イオンの EXAFS 解析および XANES スペクトルの変化の様子から、炭素を添加したガラスには、ガラスの着色は 3 価で存在する Fe イオンが 2 価に還元されていることが原因と示唆された。一方、Ti イオンにおいては XANES スペクトルの様子から、Ti の周りの酸素は 4 配位で存在していることが示唆された。

キーワード： ガラス、着色、鉄、チタン、XAFS、局所構造

背景と研究目的：

一般にガラスは可視光の透過率が高い、耐熱性に優れる、化学的耐久性が高い等の特性を有する。これらの内、可視光の透過率はガラス中の不純物の存在に大きな影響を受ける。最も一般的な不純物としては鉄が挙げられる。鉄は原料や製造工程経路で混入し、混入量が多いと可視光の透過率が著しく低下してガラスが着色する問題が生じる。さらに、鉄によるガラスの着色はチタンが共存することで促進される。この鉄とチタンによるガラスの着色を抑制するには、例えば酸化剤をガラスに含有させる事が有効であるが、その機構については明確になっていない。組成や製造条件の微妙な変化によって変化するガラスの色調を制御するには可視域に生じる光の吸収と鉄やチタンの化学状態の関係を明確にする必要がある。そこで、XAFS(XANES/EXAFS)分光を用いて、ガラス組成および酸化還元状態を変化させた際の鉄とチタンそれぞれの化学状態と局所構造を解析し、鉄とチタンの共存によって生じるガラスの着色のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

実験：

Fe と Ti を所定量含有するケイ酸ガラスを基本組成とし、これに対して組成や酸化還元状態を変化させたガラス板(寸法：50mm×50mm×4mm)の試料を準備した。これらについて産業利用 II ビームライン BL14B2 で XAFS 測定を行い、それぞれのガラス中における鉄とチタンの化学状態の解明を試みた。鉄の標準試料としては FeO、Fe₂O₃ を用い、チタンの標準試料としては Ti₂O₃、TiO₂ を用いた。鉄およびチタンの XAFS スペクトルは全て蛍光法によって測定した。ガラスの色調変化は鉄やチタンの価数、酸素イオン配位数、酸素イオン間距離等の変化に起因した現象であると考えられるため、これらの変化に注目した。XAFS スペクトルの解析およびモデルフィッティングには REX2000 を用いた。

結果および考察：

鉄およびチタンの化学状態についての解析結果の一例を Fig.1 と Fig.2 に示す。Fig.1 は基本組成および基本組成に対してカーボンを添加したガラスの鉄の XANES スペクトル及び標準試料の FeO と Fe₂O₃ の XANES スペクトルである。基本組成とカーボン添加組成の XANES スペクトルに

において、7112eV 付近のプリエッジ後の吸収の立ち上がりに注目すると、カーボン添加組成は基本組成よりもより低エネルギー側に吸収の立ち上がりシフトしていることが分かる。これは、カーボンの添加によって鉄が還元されたことを示唆している。FeO および Fe₂O₃ の XANES スペクトルにおける吸収の立ち上がりの位置を参考にすると、カーボンの添加によって 2 価の鉄イオンの割合が増大したと考えられる。実際、Fig.1 の XANES スペクトルから FeO/(FeO+Fe₂O₃) の値を算出すると、基本組成では 0.38、カーボン添加組成では 0.88 であった。一方、7111eV 付近にブロードなプリエッジが観測されている。スペクトル形状の特徴からガラス中の Fe は 4 配位でないことがわかる。また、カーボン添加の有無によりこのプリエッジの形状に若干の変化が見られるが、スペクトルの分解能が充分でないためこれ以上の議論は難しい。Fig.2 は上記二つの組成のチタンの XANES スペクトル及び標準試料の Ti₂O₃ と TiO₂ の XANES スペクトルである。鉄の XANES スペクトルとは異なり、チタンの XANES スペクトルのプリエッジやプリエッジ後の立ち上がりには両者にはっきりとした違いは認められない。これよりチタンの局所構造はカーボン添加の有無によって変化しないと考えられる。一方、ガラス中の Ti では 4967eV 付近に鋭いプリエッジが観測されている。このようなプリエッジの特徴は、4 配位の Ti に特徴的なものであり、標準試料の Ti が 6 配位であるのに対し、ガラス中の Ti は 4 配位で存在していると考えられる。

鉄およびチタンの局所構造についての解析の一例を Fig.3 および Fig.4 に示す。Fig.3 は基本組成ガラスの鉄の EXAFS スペクトルから求めた動径構造関数(RSF, 青線)および鉄の周囲の局所構造モデルから算出した基本組成の RSF(赤線)である。モデルフィッティングを行った結果、基本組成の鉄の平均酸素イオン配位数は 6.0 で、平均 Fe-O 間距離は 1.86 Å であった。配位数は標準試料の 6 配位とほぼ同じであるが、最近接原子の酸素までの原子間距離は標準試料のものに比べ 0.1 Å 程度短く、1.9 Å 程度となっていた。すべての測定試料に対し同じように解析を行った結果、基本組成ガラスに炭素または塩素を添加した試料をのぞいて最近接の酸素の配位数、原子間距離は基本組成のものと同様であったが、炭素または塩素を添加した試料において、0.1 Å 程度原子間距離が長く、2.0 Å 程度となった。XANES スペクトルの立ち上がりが低エネルギー側にシフトしていることとあわせ、基本組成ガラスに炭素を添加することにより、Fe が還元されていると考えられる。基本組成ガラスに対して炭素を添加することによりガラスの着色が強まることより、この着色の強まりは 3 価で存在するガラス中の鉄イオンが炭素の添加により還元されることが一因であると考えられる。Fig.4 は基本組成ガラスのチタンの EXAFS スペクトルから求めた RSF(青線)およびチタンの周囲の局所構造モデルから算出した基本組成の RSF(赤線)である。モデルフィッティングを行った結果、基本組成のチタンの平均酸素イオン配位数は 6.0 程度、平均 Ti-O 間距離は 1.88 Å であった。炭素添加のものについてはそれぞれ 6.0、1.9 Å 程度であったが、他の試料においてもおおよそ同じような値で収束しており、Ti 側からの解析からは明瞭な傾向は見出せなかった。一方、XANES スペクトルからは、ガラス中の Ti のまわりの酸素は 4 配位であることが示唆されており、Ti の解析においては、フィッティングに用いた出発モデル等のパラメーターを再検討する必要があると考えられる。

まとめと今後の課題：

ガラスの着色状態の起源を解明することを目的に、ガラス中に含まれる Fe および Ti イオンの化学結合状態、配位数、原子間距離等の局所構造に注目して XAFS 測定を行った。Fe の EXAFS スペクトルの解析の結果、基本組成ガラスに炭素を添加したものにおいて、他の試料のものに比べて原子間距離が長くなっていることがわかった。XANES スペクトルのケミカルシフトの状況とあわせて、ガラスの着色は炭素イオンの添加による Fe イオンの還元起因していると思われる。一方、Ti の XAFS 解析においては、解析モデルの再検討等が必要であることがわかった。

ガラスの色調の違いについては、鉄やチタンの化学状態に起因することが予想されている[1]ことから、今後、Fe イオンに対する炭素の影響も含めた更なる解析を進め、ガラスの色調変化を鉄とチタンの化学状態および局所構造の変化を明らかにしていく。

参考文献：

[1]山根正之, 安井至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永：ガラス工学ハンドブック。朝倉書店, 1999, pp.566-568.

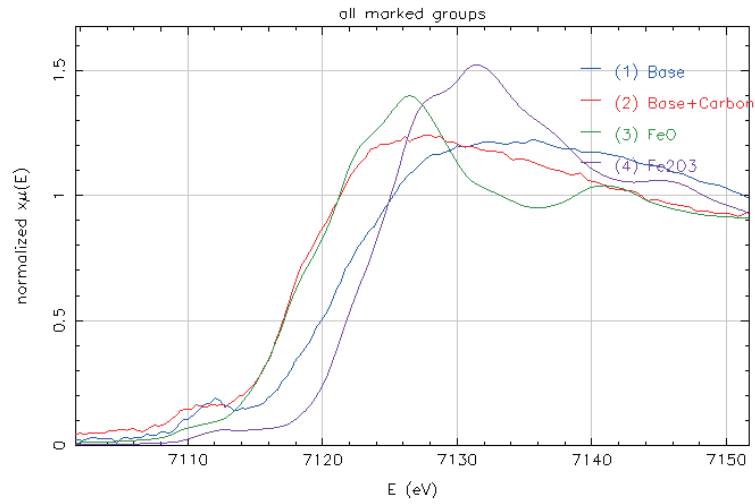


Fig.1. Fe の XANES スペクトル : (1)基本組成のガラス,(2)基本組成にカーボンを添加したガラス,(3)FeO,(4)Fe₂O₃

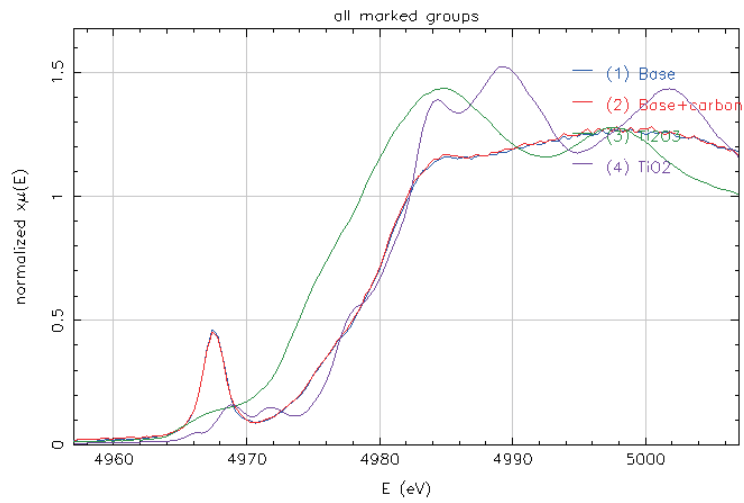


Fig. 2. Ti の XANES スペクトル : (1)基本組成のガラス,(2)基本組成にカーボンを添加したガラス,(3)Ti₂O₃,(4)TiO₂

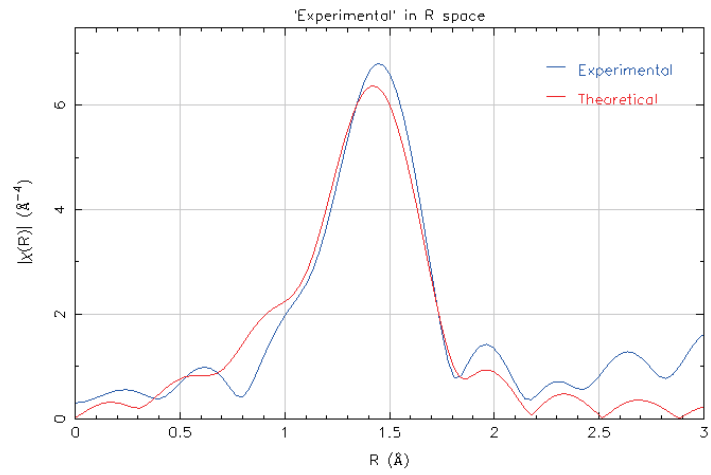


Fig.3. 基本組成の鉄の実測 FT-XAFS スペクトル(Experimental)および理論 FT-XAFS スペクトル(Theoretical)

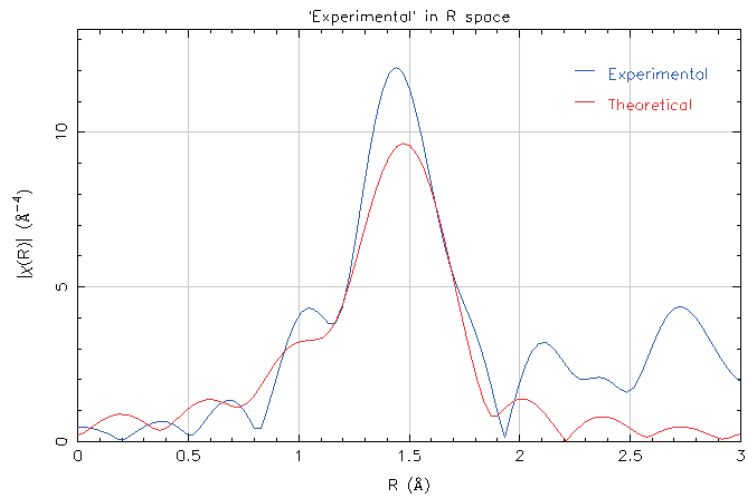


Fig.4. 基本組成のチタンの実測 FT-XAFS スペクトル(Experimental)および理論 FT-XAFS スペクトル(Theoretical)