

# 酸化物ガラス中の硫黄の存在状態と着色との相関性 -ガラス構造との関連について-

新居浜工業高等専門学校 数理科

朝日 太郎

## Studies on the characterization of sulfur and coloration in oxysulfide glasses

Taro Asahi

Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology, Niihama College

### 1. はじめに

ガラス製品の品質・生産性を左右する要素の一つとして、原料熔融時に発生する微小泡の問題があり、微小泡が融液中で消失せずガラス中に残存した場合には欠陥の原因ともなるので、融液中で泡の生成と合一を促進し、脱泡作用を行う清澄過程の制御はガラス工学的に重要な課題である。従来は、亜硫酸や酸化アンチモンのような多価重金属酸化物が清澄剤として広く使用されてきたが、ガラス工業的には芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )に代表される硫黄化合物が、安価で低環境負荷物質としての有用性を付加した清澄剤として広く使用されている。出発原料に少量加えられた硫酸塩に代表される硫黄化合物は、原料熔融時に融液中で分解して $\text{SO}_2$ のような

ガスを発生し、泡の生成を促進して系外に放出されるが<sup>[1]</sup>、熔融条件によって微量の硫黄が系外に放出されずにガラス中に残存した場合には<sup>[2]</sup>、着色現象を誘発する可能性があるため、最終ガラス製品の品質に多大な影響を及ぼす要因になることが一方で知られている。硫黄が引き起こすガラスの着色現象は、ガラス組成(=塩基性度)・熔融条件・硫黄濃度等の諸条件に依存していると考えられるが、ガラス中の硫黄の存在状態と着色現象との相関性や、硫黄がガラス構造に及ぼす影響については、不明な点が多いのが現状である。

本稿では、ガラス中での硫黄の存在状態が着色に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、分光学的手法を用いてガラス中に導入された硫黄のキャラクタリゼーションを行い、ガラス構造との相関性について検討した結果の一部を紹介する。

〒792-8580

愛媛県新居浜市八雲町7番1号

TEL 0897-37-7796

FAX 0897-37-7796

E-mail: asahi@sci.niihama-nct.ac.jp

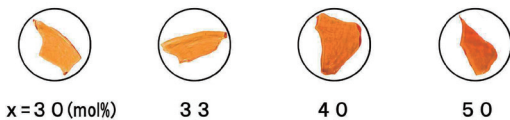
## 2. ガラスの着色と硫黄の存在状態との 相関性について

酸化物ガラス中での硫黄の存在状態を検討するためのモデル系として、通常の熔融急冷法で系内に硫黄を多量に含有することが可能なオキシスルフィド系ガラスを選択した<sup>[3]</sup>。ガラス試料作製時の出発原料として特級試薬のSiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 無水R<sub>2</sub>S (R=Li, Na, K) を用いて、① R<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系 ② R<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 ③ Na<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の各系列において、大気雰囲気下の電気炉中1050～1400℃(系列毎に統一)で20分間熔融し、ガラス試料を作製した。今回作製したガラス試料は、すべての系列において着色現象が確認された。Schreiberら<sup>[4]</sup>はFe<sup>3+</sup>イオンが存在しなくてもアンバー色が生じることを示している。本実験で作製したガラス試料を化学分析した結果やXPS測定からは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの重金属は検出されなかったため、この着色現象はガラスに存在する硫黄が主要因であると結論付けた。

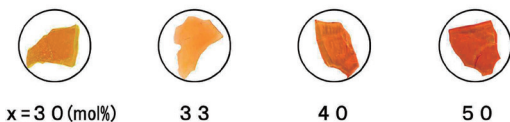
### 2-1. R<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系ガラス

作製したR<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系ガラスはすべての試料においてアンバー色に類似した茶色の着色が観

#### ◎xLi<sub>2</sub>S·(100-x)SiO<sub>2</sub>glass



#### ◎xNa<sub>2</sub>S·(100-x)SiO<sub>2</sub>glass



#### ◎xK<sub>2</sub>S·(100-x)SiO<sub>2</sub>glass

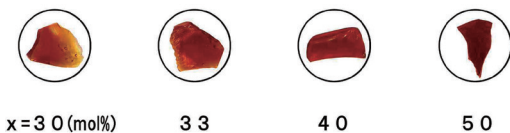


図1 R<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系ガラス試料の着色の様子

測された。着色はバッチ組成でアルカリ硫化物の含有量が増大するにつれて濃くなっていく傾向が観察され、その様子を図1に示した。高アルカリ組成領域になるにつれて、着色が赤みを増した茶色に変化し、ガラス中に導入された硫黄の存在状態の変化が示唆される。試料の着色の変化は、ガラス試料内への硫黄含有量だけでなく、系内に含有されるアルカリ種やその添加量の違いも要因の一つであると考えられる。また、R<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系ガラスのXPS測定から得られるS2p光電子スペクトルを図2に示した。S2p光電子束縛エネルギー値は斜方晶硫黄の値(≒164eV)よりも低エネルギー側に観測され、Na<sub>2</sub>Sでの値(≒161.7eV)に近接していることから、ガラス中に導入された硫黄はイオン結合性の高い低原子価状態のアニオン種で存在していることが判明した<sup>[5]</sup>。

### 2-2. R<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス

R<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス試料における着色の様子を図3に示した。R<sub>2</sub>S-SiO<sub>2</sub>系ガラスと比較すると、茶色以外にも青色や緑色などに着色する様子が観測された。なお、R<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスにお

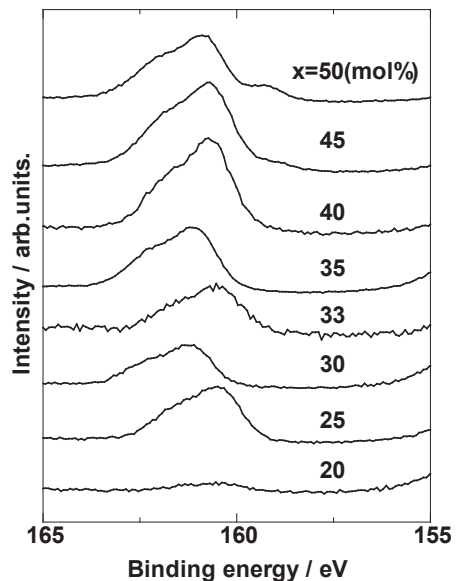
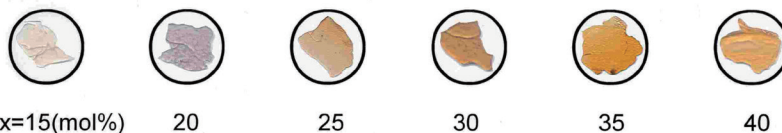


図2 xNa<sub>2</sub>S·(100-x)SiO<sub>2</sub>ガラス試料のS2p光電子スペクトル

◎ $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glass



◎ $x\text{Na}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glass



◎ $x\text{K}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glass

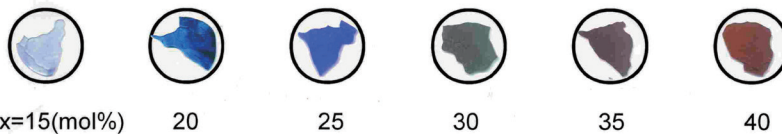


図3  $\text{R}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス試料の着色の様子

いても, XPS 測定から得られる S2p 光電子束縛エネルギー値から, ガラス中に導入された硫黄はイオン結合性の高い低原子価状態のアニオン種で存在していることが判明している<sup>[6]</sup>。

硫黄によるアルカリホウ酸塩ガラスの着色については, Paul ら<sup>[7]</sup> や Ahmed ら<sup>[8]</sup> が光吸収スペクトル測定からガラス中での硫黄の存在状態に関連して考察を行っている。それによると, ガラス中での硫黄はガラス組成によって  $\text{S}_x^-$ ,

$\text{S}_x^{2-}$  ( $x=1 \sim 8$ ) 等の異なる分子サイズや分子量を持った分子種として存在しており, 例えば青や緑に着色する低アルカリ組成領域のガラス試料中には, 分子状硫黄の  $\text{S}_2$  や  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{S}_3^-$  などのアニオン種が存在しており, 赤や茶色に着色した高アルカリ組成領域のガラス試料中には多硫化物イオン ( $\text{S}_x^{2-}$ ) が生成していると考察している。

図4に  $\text{R}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの光吸収スペクトル

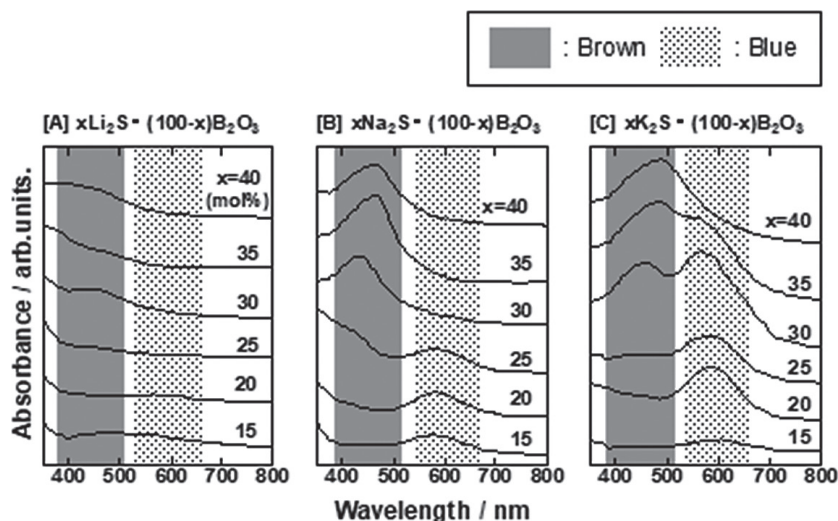


図4  $\text{R}_2\text{S}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス試料の光吸収スペクトル

ルの結果を示した。 $R_2S-B_2O_3$ 系ガラスにおいて青色に着色するバッチ組成の  $[B] x=20mol\%$  及び  $[c] x=20, 25mol\%$  のガラス試料では 585nm 付近に吸収ピークがあり, Paul らの結果を参考にすれば, このピークは  $S_3^-$  に帰属されるもので, 青色に着色する  $R_2S-B_2O_3$  系ガラス中には主に  $S_3^-$  が生成していると考えられる。また, 赤茶色に着色する組成のガラスにおいては 585nm 付近のピーク強度が減少し, 新たに 450nm 付近にピークが出現しており, これはガラス中に生成した多硫化物イオンに帰属されるピークと考えられる。

### 3. ガラスの着色とガラス構造との相関性について

ガラス網目形成酸化物を 2 つ含む  $Na_2S-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスにおいては, 組成の変化に対応して無色～淡青色～青色～茶褐色～赤茶色に着色が変化した (図 5)。

このガラス系の O1s 光電子スペクトル測定からは, 非架橋酸素成分が観測されない組成領域があることが判明している<sup>[9]</sup>。図 6 には,  $Na_2S-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスでの組成による非架橋酸素 (NBO) 成分の生成領域と試料の着色系統

との相関を示した。架橋酸素 (BO) 成分のみが観測される組成領域では試料は無色～淡青色～青色～褐色系に着色し, BO と NBO 成分が同時に観測される組成領域の試料は茶褐色～赤茶色系に着色しており, ガラス試料中の NBO 成分の有無により試料の着色系統が変化していることが分かる。さらに, NBO 成分が観測される組成領域の試料 (図中の△) においては,  $^{29}Si$  MAS-NMR 測定から硫黄を配位したシリコンに帰属されるシグナルが観測され, BO 成分のみ観測される組成領域の試料 (図中の○) ではそれらのシグナルは観測されないことも判明している。これらの結果を対応させてガラス構造的に考察すると, シリコンと硫黄の結合はガラス中で化学結合が開放的になる部位が存在する場合に生成し, このシリコン-硫黄結合の有無が試料の着色の変化に大きく影響していると考えられる。図 7 には  $Na_2S-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスのガラス構造モデルを示した。 $Na_2S$  添加量が少ない低アルカリ組成領域では, 開放部位のない連続したガラス網目構造のため硫黄はガラス網目構成カチオンと結合せず, 低分子量の硫黄アニオン種としてガラス網目空孔中に存在し, 淡青色や青色系の着色を生じる (図 7 中の [2])。  $Na_2S$

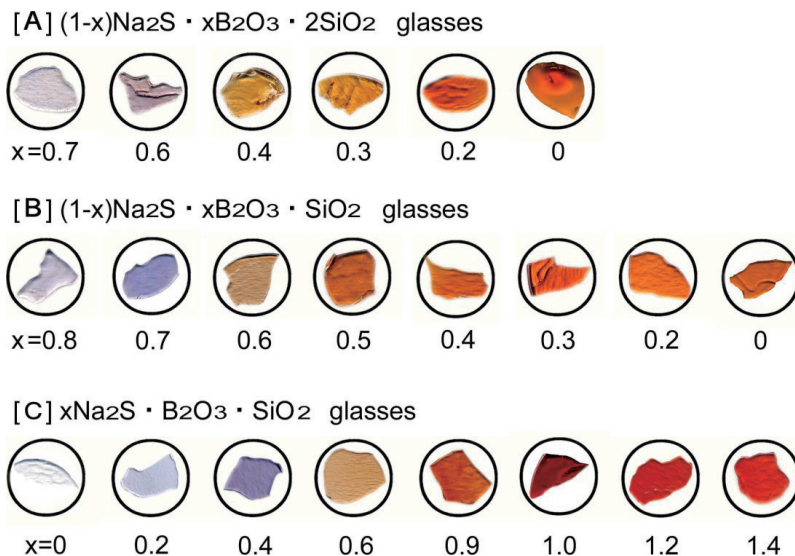


図 5  $Na_2S-B_2O_3-SiO_2$  系ガラス試料の着色の様子

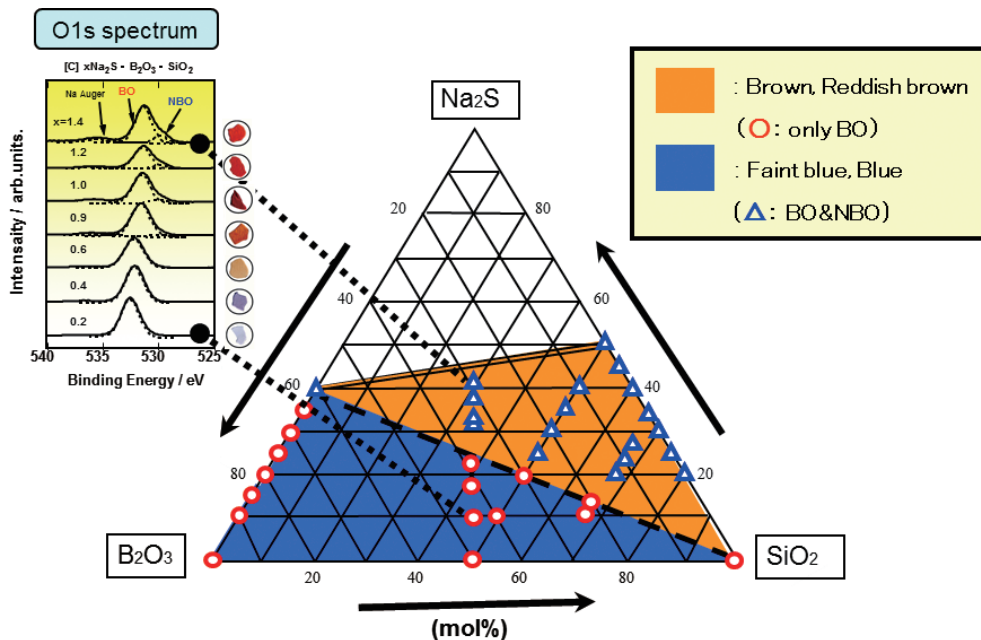


図6 Na<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラス試料の着色と非架橋酸素生成領域との関係

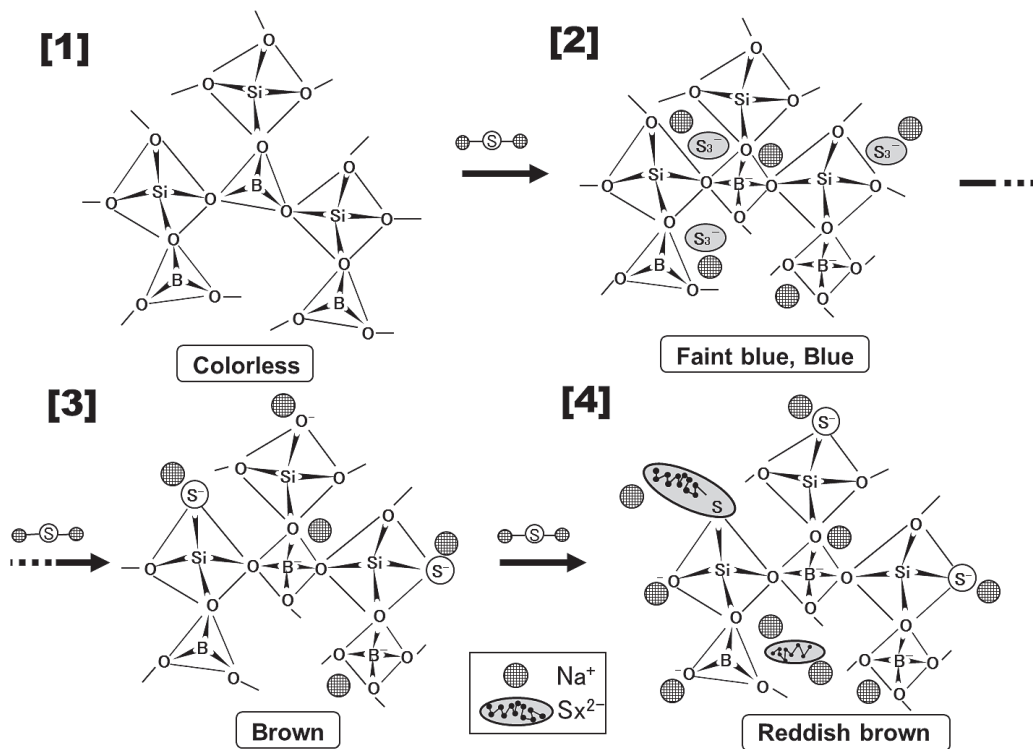


図7 Na<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの構造モデル<sup>[9]</sup>

添加量を増していくと、ガラス構造として開放的な部位が生成するので、硫黄は非架橋状態でガラス網目構成カチオンと結合する事が可能となり、その結果、茶褐色系の着色を生じる(図7中の[3])。より高アルカリ組成領域まで $\text{Na}_2\text{S}$ 添加量が増大すると、ガラス構造がさらに開放的になるため多硫化物イオンのような分子サイズの大きいアニオン種がガラス中に生成することも可能となり、これらの存在が赤茶褐色系の着色を生じる原因と考えられる(図7中の[4])。これら多硫化物イオンはアルカリイオンを配位してガラス網目空孔に存在するか、ガラス網目構成カチオンとNBO部位で配位していることが予想される。

#### 4. まとめ

アルカリ硫化物を出発原料に用いて作製したオキシスルフィド系ガラスにおいて、ガラス中に導入された硫黄はイオン結合性の強いアニオン種として存在しており、ガラス網目構成カチオンと配位してマトリックスに取り込まれた場合は、試料の着色の変化に大きな影響を及ぼすことが判明した。しかし、各ガラス系において生成が予想される分子状硫黄の $\text{S}_2$ や $\text{S}_2^-$ 、 $\text{S}_3^-$ 、 $\text{S}_x^{2-}$ などのアニオン種の存在状態やその割合、実際の工業的製造過程で清澄剤としてバッチに加えられる芒硝等の硫黄化合物を使用した場合と比較して、今回の系内に導入された硫黄の挙動をどの程度重ね合わせて追跡できているかを検証する必要があると思われる。

#### 5. 謝辞

本研究は、岡山大学環境理工学部環境物質工学科 三浦研究室(現 難波研究室)と愛媛大学工学部応用化学科 前川研究室(現 山下研究室)の皆様の協力を賜った。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] 例えば Haya, Müller-Simon, *Glass Sci. Technol.*, 67(11), 297-303 (1994).
- [2] H.R.Golob, and E.L.Swarts, *J.Am.Ceramic Soc.*67(8),537-542 (1984)
- [3] T.Hanada , N.Soga and M.Kunugi, *J. Non-Cryst. Solids*, 21 ,65-72 (1976).
- [4] H.D.Schreiber,C.W.Schreiber and S.J.Kozak, *Am.Ceram.Soc.Bull.* Vol.71, pp.1829-1835 (1992).
- [5] T.Asahi,T.Ino,Y.Miura,T.Nanba and H. Yamashita, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106(2)150-154(1998)
- [6] T.Asahi,Y.Miura,H.Yamashita and T.Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*,110(6)576-582(2002).
- [7] A.Paul,A.Ward and S.Gomolka, *J.Mater. Sci.* Vol.9, pp.1133-1138 (1974).
- [8] A.A.Ahmed,T.M.El-Shamy and N.A.Sharaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63,537-542(1980)
- [9] T.Asahi,Y.Miura, T.Nanba, H.Yamashita and T.Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*,114(8)697-704(2006).