

ラマン分光法によるガラスおよび融体の分析

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻

矢野 哲司・前原 輝敬・柴田 修一

Analysis of glasses and melts by Raman spectroscopy

Tetsuji Yano, Terutaka Maehara, Shuichi Shibata

*Department of Chemistry and Materials Science
Graduate School of Science and Technology*

1. はじめに

物質の構造解析手法は、分光学的手法をはじめとして近年さまざまな発展を遂げており、ガラスもその範疇に漏れずそれらの恩恵を享受してきている。ガラスのような長距離周期構造を持たない材料は、その構造ゆえの魅力的な性質を得ることができるが、その性質の由来を突き詰めていくと、不規則構造ゆえに厳密な解釈は難しい。ガラスは高温の状態が凍結固化された状態と理解されている。その製造プロセスとの関係を考えても、高温における状態の理解は本質的なものであり、より多くの情報を集めることが望ましい。たとえば、基板ガラス、光学ガラスなど、現在工業的に重要なガラスの性質や物性、さらに成形加工工程に重要な粘性、表面張力やレドックス平衡等の諸現象を考えると、固体となるガラス転移温度に至るまでの一連の温度変化の過程でそれらがどのように連続的に変化していくのかを理解することが大切である。

ガラス融液の構造に関する情報が固体に比べ

て圧倒的に少ない大きな理由は、融液構造の解析手法を容易に手に入れることができないという点にあると思われる。しかし、最近、ガラス融液の構造解析に有用な種々の技術が発展し、ガラス固体構造からは推測することができなかった現象や反応が見出されており、それらの構造解析からどのような過程を経て固体のガラス構造が形成されるに至るのかを示すデータの報告がされるようになっている^{1),2)}。

我々のグループは、高温ガラス融液の構造解析手法としてラマン散乱分光法を利用して研究を行っている。本稿では、代表的なアルカリケイ酸塩ガラスとその融液についてのラマンスペクトル測定例を紹介し、高温ラマン散乱スペクトルの測定によって得られる融体構造と物性との関係について得られた最新の知見について解説する。

2. 高温ラマンスペクトル測定

代表的な溶融ガラスであるケイ酸塩ガラスの溶融温度は 1500°C 程度の高温である。ガラスの性状を理解するには、その製造プロセスを考慮して温度範囲を広く押さえる必要があり、かつまたより高融点のガラスについても測定、解

〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学 大学院理工学研究科
TEL 03-5734-2523
FAX 03-5734-2845
E-mail: tetsuji@ceram.titech.ac.jp

析が可能な十分精度のよいスペクトルの測定ができなければならない。

このような高温状態にあるガラス融液から精度よくラマン散乱シグナルを得るためには、融液あるいは電気炉から発生する強い輻射光の影響を如何に低減し、ラマン散乱シグナル強度のみを正確に測定するかが重要な課題である。これまでに地球科学を専門とするグループは高温/高压の状態にある融体のスペクトル測定結果を報告しているが、通常はCW(連続発振)レーザーを励起源とし、バックグラウンド測定による差スペクトル法によってラマン散乱スペクトルを得ている³⁾。一方、励起光源として高い尖頭値を有するパルスレーザーを利用するとラマン散乱を強く発現させることができ、熔融温度である1500℃の高温状態でも短時間に高いS/N比を有するスペクトルを測定することができる。筆者のグループはNd:YAGパルスレーザーの第2高調波を励起源とした高温ガラス融液専用のラマン散乱スペクトル測定装置を組み上げて測定を行っている。図1に測定系の模式図を示す。白金などの容器により保持されたガラス融液に上方から励起レーザーを照射し、発生するラマン散乱光を後方より集光して分光器へ導く。蒸着技術の進歩により、後方に反射された励起光を遮る優れた狭帯域のフィルターが開発されており、これを用いることで迷光を大きく低減できるようになっている。励起パルスレーザーによりラマン散乱もパルス状に

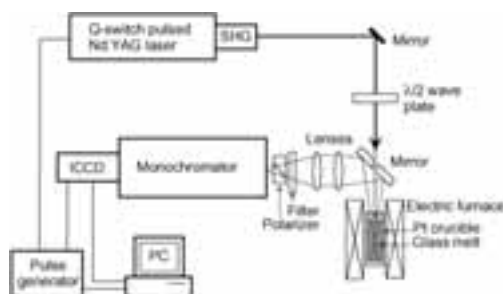


図1 高温ラマン散乱測定装置の概略図

発生し、ゲート機能つきCCDアレイ型検出器を用いて同期検出させることで、5~10分程度の短時間で幅2000 cm⁻¹程度の波数領域のスペクトルを得ることができる。温度制御との自動制御を用いれば、さまざまな温度水準での測定を容易に達成することができる。以下では、このような測定装置を用いて測定されたケイ酸塩ガラスラマン散乱スペクトルとその解析結果について紹介する。

3. アルカリケイ酸塩ガラスの結晶化とQⁿ分布

アルカリケイ酸塩ガラスのラマンスペクトル例を図2示す。アルカリケイ酸塩ガラス融液のラマン散乱スペクトルは、ケイ酸塩ガラスの代表として何人かの研究者によって測定されている^{3)~7)}。ケイ酸塩ガラスは一般に高温におい

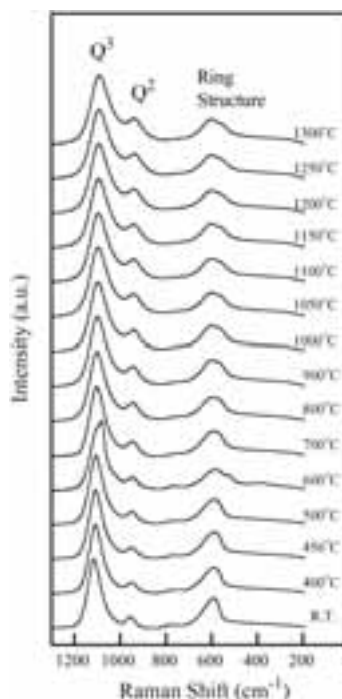


図2 33Na₂O-67SiO₂ (mol%) ガラス融液のラマンスペクトル⁸⁾

ても粘性が大きく、温度変化に対して大きな構造変化を起こさないガラスとして考えられてきた。しかし、ラマンスペクトルの詳細な解析から、その様相はずいぶん異なっていることが分かってきている。

ケイ酸塩ガラス中の構造単位を表す指標として Q^n (ここで n は SiO_4 四面中の 4 つの酸素のうち Si-O-Si の架橋構造にある酸素数を表す) が用いられ、 $n=0-4$ の値をとる。我々は、アルカリ種の違いによるガラス融液中で生じるケイ酸塩ユニット Q^n の変化を、 Si-O^- 非架橋酸素の振動ピークの強度比 (波数 $900-1200\text{ cm}^{-1}$ 域) から見積もっている⁸⁾。 950 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} のバンドはそれぞれ Q^2 , Q^3 構造の Si-O 伸縮振動に帰属されるが、振動子の状態密度と散乱強度 $A_{950\text{ cm}^{-1}}$, $A_{1100\text{ cm}^{-1}}$ を結びつけるラマン散乱能がわからないため、バンド強度からそれぞれの濃度 $[Q^2]$, $[Q^3]$ を知ることは不可能である。しかし、ガラス中の Q^n 分布 $[Q^n]$ については、図 3 に示すように $^{29}\text{Si-MAS/NMR}$ 分光法を利用した値が知られている⁹⁾。それらとラマンバンド強度比を比較することで、相互関係を求めることができる。

$$\frac{A_{950\text{ cm}^{-1}}}{A_{1100\text{ cm}^{-1}}} = \alpha \frac{[Q^2]_{\text{NMR}}}{[Q^3]_{\text{NMR}}} \quad (1)$$

$[Q^n]$ 分布の特徴としては、塩基性の低い Li を含むガラスではその分布が広く (種々の Q^n が存在し)、塩基性の高いアルカリを含むガラスほど、 R/Si 原子数比 (R : アルカリイオン) によって理論的に求められる Q^n 分布に近い。

この関係を利用して高温のスペクトルについても $[Q^n]$ を得ることができるが、一つ仮定が必要である。すなわち式(1)がさまざまな温度に対して同一の係数で与えられるという仮定である。この点に関しては残念ながらラマン、NMR とも後ろ立てになる実験データはない。しかし、同種のアルカリに対して大きな組成依存性を示さず、式(1)に同一の係数を用いることができることが室温のスペクトル比較よりわかっており、現時点での最良の近似である。

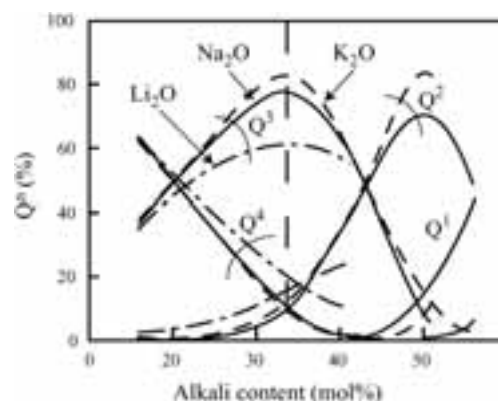


図 3 アルカリシリケートガラス中の Q^n 分布⁹⁾

図 2 に示したように、ケイ酸塩ガラスのスペクトルには $900-1200\text{ cm}^{-1}$ の波数域に特徴的なバンドが見られる。図 4 はその領域のスペクトル分離例であり、それぞれのスペクトルに対してこれらの操作を行い、式(1)の α を用いて、各組成/温度における $[Q^n]$ を導く。図 5 は、高温のラマンスペクトルから見積もられた室温から熔融温度までの温度範囲におけるダイシリケート ($33.3\text{R}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$) 融液中の Q^3 の割合を示している。図に示すように塩基性の高い Na, K イオンを含むガラス融液では、 $[Q^3]$ の温度変化は大きく、低塩基性の Li を含む系ではほとんど温度依存性を示さず、理論値よりも小さい $[Q^3]$ のままガラス化することがわかる (Q^2 , Q^4 も多く存在し Q^n 分布が広い)。

この結果は、高橋、吉尾¹⁰⁾ による熱力学データとよい相関を示している。すなわち、結晶化の駆動力は、

$$\Delta G = \Delta T \cdot \Delta S \quad (2)$$

で与えられるが、ダイシリケート結晶の基本構造単位が Q^3 のみで与えられるのに対し、ラマンスペクトルから得られた Q^n 分布の広がりにはエントロピー項の大小に対応し、過冷却液体中に内存する融解エントロピーを構造分布という観点から議論することができる。過冷却度 ΔT の増大とともに Na, K 系は Q^n 分布は狭まり

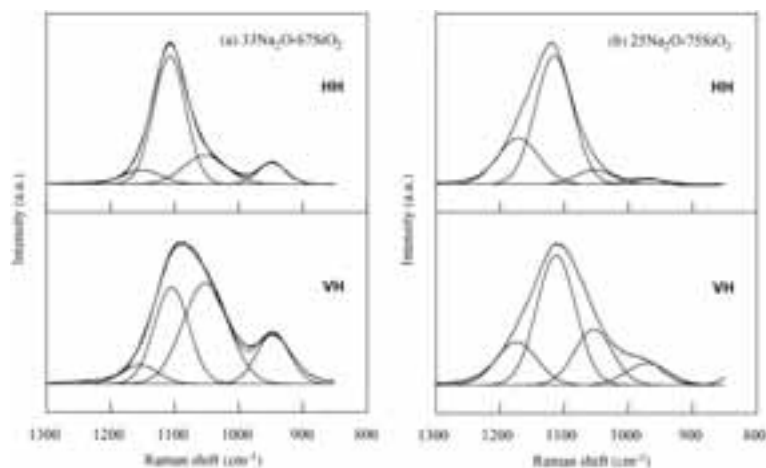


図4 ラマンスペクトルのピーク分離の一例

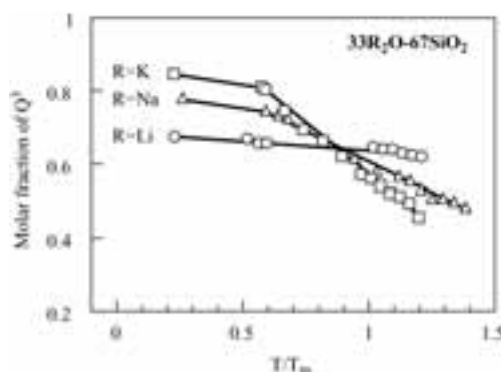


図5 高温ラマンスペクトル解析より求めたアルカリダイシリケートガラス融液中のQ³構造の割合

ΔS を減少させ、結果結晶化の駆動力 ΔG の増大を抑えるが、Li系は Q^n 分布の広がり温度の低下に対して維持され、上式に従って ΔG は増大する。Li系における結晶化のし易さはこの構造上の特徴によって生じていると解釈することができる。

また興味深いことに、このダイシリケート組成の結果では、融点 ($T/T_m=1$) ではアルカリイオン種を問わずほとんど同じ Q^n 分布となっていることが示されており、さらに $[Q^2]$, $[Q^3]$, $[Q^4]$ の間に、

$$[Q_2] = [Q^4] = 1/4[Q^3] \quad (3)$$

の関係が見出される。この結果は、ダイシリケート結晶が、 Q^3 を基本単位とした6員環が連続的につながった層状構造をしていることに密接に関係している。すなわち、結晶は、6つの Q^3 構造のうち2つの Q^3 構造が、



のケイ酸塩融液の基本構造変化の式に従って変化し、融解することを表している。この関係は、逆の過程を考えれば、リチウムダイシリケート組成がどうして結晶化傾向が大きいのかをマイクロ構造のレベルで理解させてくれる。つまり、これまで熱力学的に説明されてきた ΔG の増大の根源は、リチウムダイシリケートガラス融液中では(3)式を満たしながら過冷却が進行し、(4)式の素過程を経ることによりダイシリケート結晶が成長していくというきわめてシンプルナプロセスが成立しているということである。融点 T_m において Q^n 分布にアルカリイオン種の依存性を持たない一方で、その温度依存性にはアルカリイオン種依存性が強く存在し、 Q^n 分布の温度変化とガラス状態の構造を支配しているという点はきわめて興味深い。

4. アルカリケイ酸塩ガラスの分相と Q^n 分布

測定温度範囲を 1500°C 程度まで上げることで、従来、測定が難しかった低アルカリ濃度組成のシリケートガラスの構造変化を解析することができる。低濃度領域のアルカリケイ酸塩ガラスは分相を示すことが知られており、状態図などさまざまな解析が行われている¹¹⁾。一方、これらのガラス中で SiO_4 四面体がどのような Q^n の分布を形成しているのかについて、in situ 測定による解析はあまり行われていない。図 6 に示すように、分相領域はアルカリ種に依存することが知られており、その起源についてはまだよくわかっていない。われわれは、低濃度アルカリケイ酸塩ガラス融液のラマン散乱スペクトルを測定し、分相領域組成にあるガラス融液の Q^n 分布の特徴について解析を行った。図 7 に高温スペクトル解析の結果得られた融液中の Q^4 分率を示す。リチウムケイ酸塩ガラスは、検討した $Li_2O \leq 33 \text{ mol}\%$ の組成域では Q^n 分布の温度依存性はほとんど示すことがなく、分相組成域の液相温度以上にある融液中の Q^n 分布と急冷固化したガラス中の Q^n 分布はほとんど変わらない。これに対し、ナトリウムケイ酸塩融液の場合、低アルカリ濃度

組成（分相領域）に近づくに従って温度依存性が小さくなっていく。図 8 は、得られた Q^n 分布を Q^2 , Q^3 , Q^4 の 3 元系状態図として表したものである。曲線は等温曲線である。リチウムケイ酸塩ガラスは温度依存性がないため、ひとつのマスターカーブで表すことができるが、ナトリウムケイ酸塩系は温度によって曲線は移動する。温度が低下するとリチウムケイ酸塩系のマスターカーブに近づいていく。分相領域ではこれらの等温線がほぼ直線で表すことができることがわかる。このことから、分相が生じる組

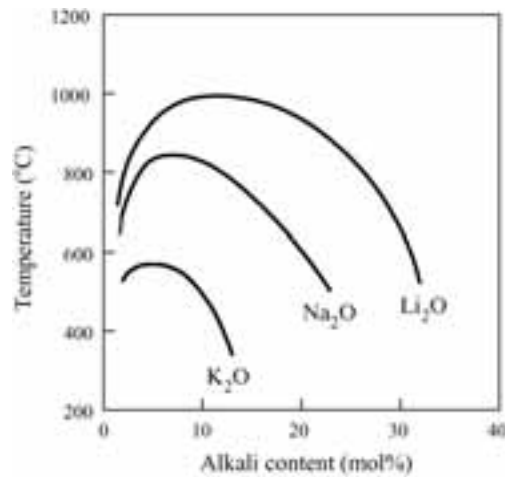


図 6 アルカリケイ酸塩ガラスにおける分相領域⁹⁾

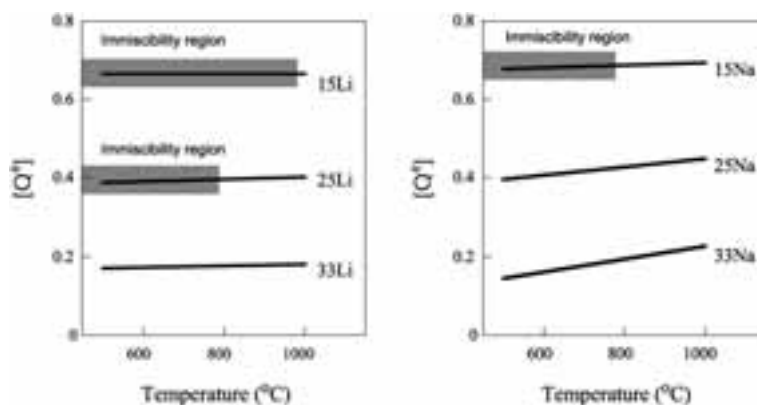


図 7 (左) リチウムケイ酸塩ガラスおよび (右) ナトリウムケイ酸塩ガラス融液中の $[Q^4]$ の温度依存性

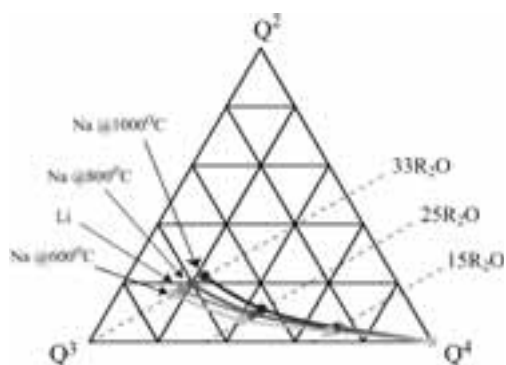


図8 アルカリケイ酸塩ガラスの $[Q^2]$ - $[Q^3]$ - $[Q^4]$ 3元系状態図

成の条件として、このような3元系状態図で等温線がほぼ直線で表されること、式(4)の温度依存性が小さいことが必要であることがわかる。

5. おわりに

以上に、これまでに我々のグループで行ってきたガラスのラマンスペクトルの解析をアルカリケイ酸塩ガラスを事例として紹介した。事例で示したように、ガラス融液のラマンスペクトルの変化は必ずしもガラス固体において得られてきた構造モデルに一致するものではなく、系や組成によって独特な温度変化を示すものであることが明らかになっている。また、結晶化や分相などの現象をミクロな構造変化の視点から改めて理解することを可能にしてくれることも

わかった。ラマン分光法は、高温状態の変化を追うひとつの有力な手法である。今後は、他の構造解析手法と相補させ、より精度のよい構造解析法として発展させることで、ガラス融体の性質・ガラス形成の科学をより明らかにすることができるのではないかと考えている。

参考文献

- 1) T. Yano, T. Kobayashi, S. Shibata and M. Yamane; *Phys. Chem. Glasses*, **43C** 90 (2002).
- 2) T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata and M. Yamane; *J. Non-Cryst. Solids*, **321** 137, 147, 157 (2003).
- 3) B. O. Mysen and J. D. Frantz; *Chem. Geology*, **96** 321 (1992).
- 4) S. A. Brawer and W. B. White; *J. Chem. Phys.*, **63** 2421 (1975).
- 5) P. F. McMillan, G. H. Wolf and B. T. Poe; *Chem. Geology*, **96** 351 (1992).
- 6) S. K. Sharma, T. F. Cooney and S. Y. Wang; *J. Non-Cryst. Solids*, **179** 125 (1994).
- 7) B. O. Mysen and J. D. Frantz; *Contrib. Mineral. Petrol.*, **117** 1 (1994).
- 8) T. Maehara, T. Yano and S. Shibata; 投稿中.
- 9) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa; *J. Non-Cryst. Solids*, **127** 53 (1991).
- 10) 高橋克明, 吉尾哲夫; 窯業協会誌, **81** 18 (1973).
- 11) "Phase Separation in Glass", eds. V. O. Mazurin and E. A. Porai-Koshits, North-Holland, Amsterdam, 1984.