

硫黄含有ケイ酸塩ガラスの作製とガラス中硫黄の状態分析

朝日 太郎 中山 享

Preparation of sulfur containing silicate glass and analysis of chemical state of sulfur

Taro ASAHI Susumu NAKAYAMA

Glass is excellent materials for several optical devices. In these cases, it is very importance of glass homogeneity to produce high quality functional products. Sulfur compounds are widely used as colorant and refining agents in glass industry. Especially, it is well known that sodium sulfate act as refining agent in commercial glass batches. However, since the small amounts of sulfur remaining in glass products is closely correlated with coloration and effects their properties, in order to clarify the behavior of sulfur in glasses is very important from the viewpoint of glass manufacturing process. In this study, we investigated the amount of sulfur in sulfur containing silicate glass by X-ray fluorescence analysis. It is found that the amount of sulfur in glass was decreased with the increase of melting temperature. Furthermore, the optical absorption spectra of glass samples were measured by UV-vis spectrometer. It is suggested that Si-S bonds was formed in glass samples obtained by use of Na₂S as starting materials. The formation of Si-S bonds in glass largely affects sample coloration.

1. 緒言

近年の情報処理・通信・計測等のデバイスに使用される材料として、優れた透明性・加成性・成形性を持つガラスがその候補として注目を集めている。特に、機能性ガラスの製造プロセスにおいては、その均質性が製品の良否を左右する。硫黄化合物である硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) は芒硝とも呼ばれ、原料化合物に微量混合され、ガラス製造工程中の熔融過程において、融体中に生成した微小な気泡を除去する清澄剤 (脱泡剤) として広く使用されている。また、清澄剤としての作用の他にも未溶解シリカの除去や、ガラス融液の均質化等の作用も併せ持ち、硫酸ナトリウムのガラス工業における役割は重要である^{[1],[2]}。その一方で、Na₂SO₄としてガラス中に導入された硫黄がガラス構造に及ぼす影響についての研究事例はほとんどない。また、硫黄はカルコゲナイドガラスにおいては配位多面体の頂点を占め、S²⁻として酸化物ガラスにおける酸素位置に入ることが知られている。そのため、還元性の雰囲気下であれば硫黄は S²⁻としてガラス中に存在することも考えられる。

このように、融体やガラス中での硫黄の存在状態は、ガラス組成や熔融条件等によってさまざまな存在状態を取りうる事が予想される。特に、硫黄の存在状態は最終製品である

各種ガラスの着色現象に大きく影響するため、その挙動は重要視されてきた^[1]。しかしながら、残留硫黄のガラス中での化学状態やガラス構造に与える影響については、不明な点が多いのが現状である。

本研究で対象とするケイ酸塩ガラスは、SiO₂を主成分とするガラス系であり、板ガラスや瓶ガラスをはじめとして、大量に使用される実用ガラスの大部分を占めるため、ガラス工業的にも重要な系である。このことを踏まえて、本研究では、ケイ酸塩ガラス中に残存する硫黄の挙動を把握することを目的に、出発原料に硫酸ナトリウム (Na₂SO₄)、アルカリ硫化物である硫化ナトリウム (Na₂S) の二種類の硫黄化合物を用いて、硫黄を含有したケイ酸塩ガラスを作製し、出発硫黄源やガラス組成・熔融温度などの作製条件による試料のガラス状態・着色の変化、さらに残存硫黄量の変化について系統的に調査した。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

一般的な商業用ガラス組成に類似した組成を想定し、ガラス網目構成成分であるシリカと網目修飾物であるアルカリ酸化物の比率を 70 : 30 (mol%) としたものを基礎組成にして、アルカリ酸化物の一部を Na₂SO₄ に置換した系列 (系列[A])

平成 29 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 2017)

* 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

** 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

のガラス試料を作製した。また、硫黄源を Na_2SO_4 から Na_2S へと変化させた系列(系列[B])のガラス試料も作製した^{[3]-[5]}。

ガラス作製時の出発原料として SiO_2 (和光純薬製・特級試薬)、 Na_2CO_3 (和光純薬製・特級試薬)、硫黄源としての出発原料には Na_2SO_4 (和光純薬製・特級試薬)、および無水 Na_2S (高純度化学製・純度 99%) を用いた。作製したガラスのバッチ組成は表 1.に示した。

表 1. 作製したガラス試料のバッチ組成

系列	バッチ組成
[A]	$70\text{SiO}_2 \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4$ $x=3,5$ (mol%)
[B]	$70\text{SiO}_2 \cdot (30-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Na}_2\text{S}$ $y=5,10,30$ (mol%)

出発原料に用いる原料試薬をバッチ総量が 10g になるように所定のモル比で秤量・混合し、調製した。バッチをふた付き坩堝に移して、その後、1100~1400°Cの所定の温度に保持された電気炉内に移して、大気雰囲気下で 30 分間熔融し、得られた融液を急冷して、ガラス試料を作製した。試料作製のフローチャートを図 1.に示した。なお、添加する硫黄化合物として Na_2SO_4 を用いた場合には白金坩堝を、 Na_2S を用いた場合にはアルミナ坩堝をそれぞれ使用した。

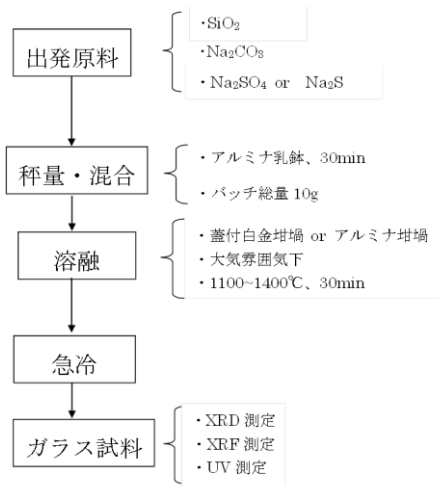


図 1. 試料作製のフローチャート

2-2 各種測定

2-2-1 粉末 X 線回折パターン (XRD) 測定

作製した試料をジルコニア乳鉢にて微細粉末化したものを XRD パターン測定用サンプルとし、X 線回折装置 (RIGAKU 製 RINT 2000) を用いて、Cu-K α 線による管電流 20mA・管電圧 40kV、走査範囲 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ の測定条件で回折パターン測定を行った。観測される回折パターンから、析出結晶相の有無を判断し、試料の相状態の確認を行った。

2-2-2 蛍光 X 線測定

ガラス化が確認された試料は、蛍光 X 線にて成分分析を行った。測定には全自動蛍光 X 線分析装置(リガク製 EDXL-300)を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメーター法によりオーダー分析を行い、含有元素の特性 X 線の強度比から、各試料における含有元素の割合を算出した。

2-2-3 光吸収スペクトル測定

ガラス化が確認された試料を厚さ約 0.3~0.5mm に鏡面研

磨して測定試料とする。島津 UV-1800 形ダブルビーム分光光度計を用いて、空気を参照物質にして、190~1000nm の範囲を 100nm/min のスキャン速度で測定を行った。

3. 結果および考察

3-1 試料の外観

作製した試料の写真を図 2.と図 3.に示した。硫黄源に Na_2SO_4 を添加して 1200°C以上の熔融温度で作製した試料は、目視において透明で均一なガラス体ができることが確認された。1100°Cの熔融温度で作製した試料は白濁しているが、これは原料熔融時に発生する微小泡の残存によるもので、熔融中に微小泡が融液から抜けきっていない状態で融液を急冷・固化して試料を作製したことが原因だと考えられる。

また、硫黄源に Na_2S を使用して作製した場合は、いずれの熔融温度で作製した試料においても、透明で均質な茶褐色に呈色する試料が作製されることが判明した。

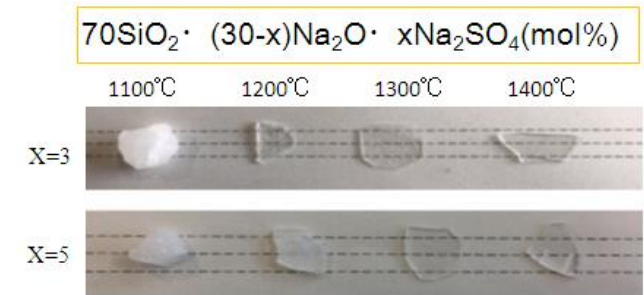


図 2. 硫黄源に Na_2SO_4 を使用して作製した試料の写真

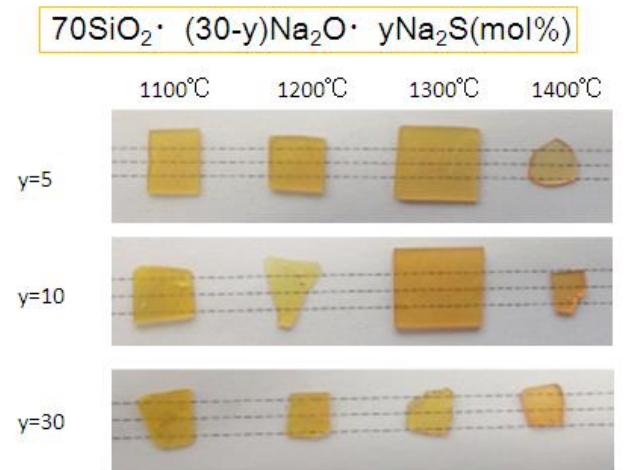


図 3. 硫黄源に Na_2S を使用して作製した試料の写真

3-2 相状態の確認

作製した試料の XRD 回折パターン測定の結果を図 4.と図 5.に示した。

硫黄源に Na_2SO_4 を用いて作製した系列[A]においては、いずれの熔融温度においてもハローパターンのみが観測され、結晶析出に伴う回折ピークは観測されないことから、試料は非晶質状態であることが確認できた。図 2.から白濁した様子

が観測された 1100℃ で作製した試料についても、ハローパターンのみが観測されるので、目視で確認された白濁は結晶析出に伴うものではなく、原料化合物の溶融時に発生した気泡の残存によるものと判明した。

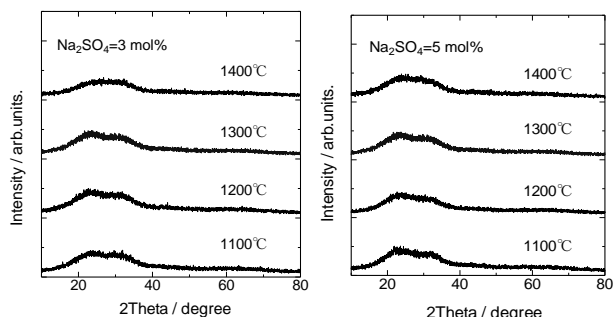


図 4. $70\text{SiO}_2 \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol%)系ガラスの XRD パターン測定

硫黄源に Na_2S を使用した系列[B]の試料では、 $y=30$ (mol%) のバッチ組成を 1100℃ で溶融して作製した試料においてのみ回折ピークが確認された。そのため、この試料においては、試料内の一部が結晶化していると考えられる。その他の組成・溶融温度の試料においては、結晶析出に伴う回折ピークは観測されずハローパターンのみが観測されたので、試料は非晶質状態であると考えられる。

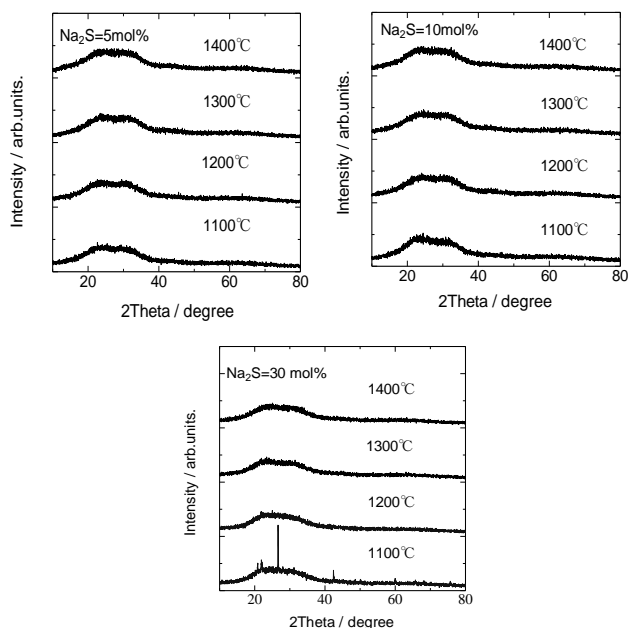


図 5. $70\text{SiO}_2 \cdot (30-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Na}_2\text{S}$ (mol%)系ガラスの XRD パターン測定

3-3 蛍光 X 線測定

作製したガラス試料中の硫黄成分の残存量を確認するために蛍光 X 線測定を行った。Si, Na, S 各元素の特性 X 線強度の比較から、含有割合を算出した。各系列における測定結果を表 2. と表 3. に示した。この結果をもとに、溶融温度における硫黄の残存量の変化について考察した。

表 2. 硫黄源を Na_2SO_4 にして作製した試料の組成分析の結果

Na ₂ SO ₄ (mol%) 溶融温度 (°C)	3			5		
	Si	Na	S	Si	Na	S
1100	53.1	40.7	6.2	59.4	36.4	4.3
1200	53.7	40.2	6.1	48.9	40.0	11.1
1300	56.9	39.5	3.6	60	36.5	3.5
1400	51.4	45.3	3.2	60.3	37.9	1.8

表 3. 硫黄源を Na_2S にして作製した試料の組成分析の結果

Na ₂ S (mol%) 溶融温度 (°C)	5			10			30		
	Si	Na	S	Si	Na	S	Si	Na	S
1100	60.5	37.6	1.78	62.3	35.3	2.4	59.1	31.7	9.1
1200	58.1	40.4	1.46	60.1	37.4	2.5	60.5	30.8	8.6
1300	60.5	38.3	1.18	60.6	37.1	2.6	59.0	33.0	8.0
1400	61.2	37.8	0.98	60.9	36.9	2.2	59.2	34.0	6.9

試料中の SiO_2 成分は、本実験の温度領域では溶融中に揮発しないと考えられ、作製したガラス試料の SiO_2 の成分量はバッチ組成の値とほぼ同一と見なすことができる。そのため、表 2. と表 3. の結果から、Si の含有量を基準にした S/Si 値を算出し、この値をもとに、溶融温度における残存硫黄量の変化について考察することとした。

図 6. に $70\text{SiO}_2 \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol%) 試料の溶融温度による S/Si 値の変化の様子を示した。溶融温度が 1200℃ ~ 1300℃ の領域において含有硫黄量が大きく減少していることが判明した。これは、 Na_2SO_4 の熱分解がこの温度領域で起こるため、熱分解によって融体中に生成した SO_2 がガス成分となって系外に放出されたことが原因であると考えられる。

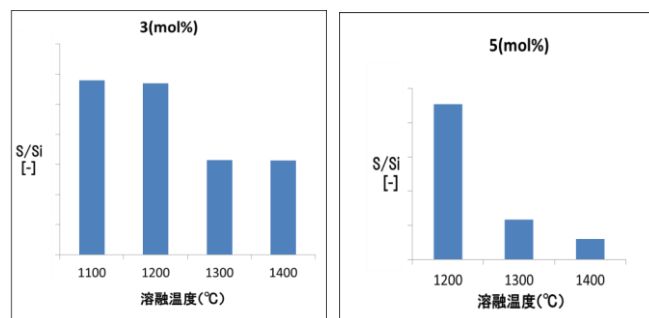


図 6. $70\text{SiO}_2 \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol%) 試料における S/Si 値の比較

図 7. には $70\text{SiO}_2 \cdot (30-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Na}_2\text{S}$ (mol%) 試料の溶融温度による S/Si 値の変化の様子を示した。これによると、溶融温度の上昇に伴って残存する硫黄量が比例的に減少していることが判明した。今回の実験における温度領域では、 Na_2S 中の S 成分は揮発して系内から減少していくことが考えられる。溶融温度が上昇するにつれて、 Na_2S 中にある S 成分の揮発量も多くなるため、S/Si 値は比例的に減少する傾向となったと考えられる。

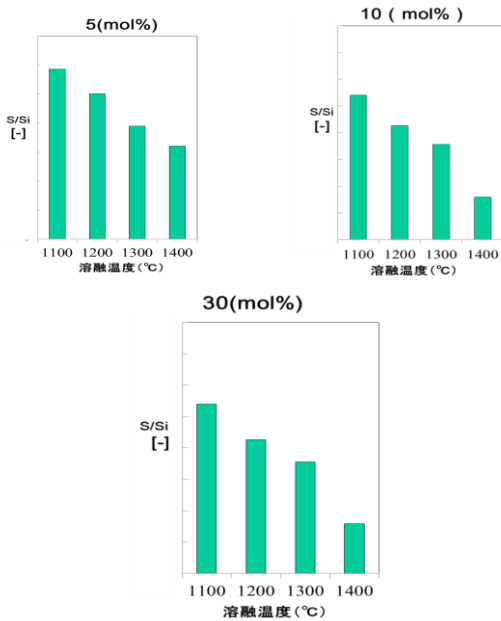


図 7. $70\text{SiO}_2 \cdot (30-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Na}_2\text{S}(\text{mol}\%)$ 試料における S/Si 値の比較

3-4 ガラス試料中硫黄の化学結合状態

作製した試料中に残存する硫黄の化学結合状態について情報を得るため、光吸収スペクトル測定を行った。1300°Cの熔融温度で作製した[A] $70\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{mol}\%)$ ガラスと[B] $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{S}(\text{mol}\%)$ ガラスの光吸収スペクトルを図 8. に示した。

[A], [B]いずれの試料においても、可視光領域に吸収は見られないが、吸収端波長が[A]では 250nm 付近に、[B]では 500nm 付近に観測されることが判明した。ガラスを構成する原子間の結合がイオン性であると近似できる場合、価電子帯は主に陰イオンの満たされた最外殻原子軌道からなり、伝導帯エネルギーの低い方のバンドは、陽イオンの空軌道からなる。従って、バンドギャップの大きさは、ガラスを構成する構成カチオンとアニオン種に依存することになる。陰イオンについて言えば、 $\text{O}^{2-} > \text{S}^{2-}$ の順に最外殻の電子のエネルギーは高くなることがわかっている^[6]。ガラス中に硫黄が導入されると、ガラス構成カチオンである Si^{4+} イオンと結合して Si-S 結合が生成する可能性がある。Si-S 結合と Si-O 結合を比較すると、両者のバンドギャップエネルギーは Si-S 結合の方が小さくなる。そのため、ガラス中に Si-S 結合が生成すると、Si-O 結合のみのガラス試料と比較して、吸収端波長が長波長側にシフトすることが予想される。

硫黄源に Na_2S を用いて作製した [B] $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{S}(\text{mol}\%)$ ガラスの吸収端波長は[A] $70\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{mol}\%)$ ガラスと比較して、紫外領域から可視光領域にシフトしている。これは、硫黄源を Na_2S に用いて作製したガラス試料中に Si-S 結合が生成していることが原因だと考えられる。 Na_2S を出発原料に用いて試料を作製すると、還元雰囲気になりやすく、硫黄は S^{2-} として存在しやすくなる。ガラス中に S^{2-} が存在すると、それらは O^{2-} と置換する形で酸素位置に入り込み、ガラス網目構成カチオンであるシリコンと結合して Si-S 結合が生成する。そのため、試料の吸収端波長がシフトしたと考えられる。図 3.の結果と合わせて、このガラス内に生成した Si-S 結合の存在はガラス試料の着色に大きな影響を与えることも判明した。

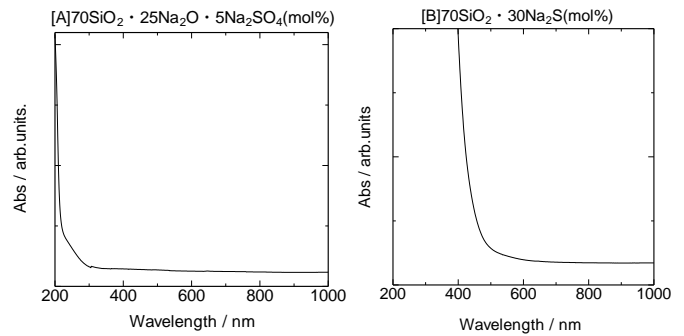


図 8. ガラス試料の光吸収スペクトル

4. 結論

硫黄を含有したケイ酸塩ガラスを種々の作製条件で作製し、以下のことが判明した。

1. 作製したガラスは目視において全て透明な均質体であり、結晶析出に伴う不均一相は確認できなかった。
2. Na_2SO_4 を硫黄源にした場合では無色透明な試料が得られ、 Na_2S を硫黄源にした場合では茶褐色に呈色した試料が得られることが判明した。
3. 出発硫黄源として用いる原料や熔融温度の変化によって、試料中の残存硫黄量が変化することが判明した。
4. Na_2S を出発原料に用いて作製したガラス試料中には Si-S 結合が存在していると考えられ、この結合は試料の着色に大きな影響を及ぼす。

参考文献

- [1] P.M.Dibello, *Glass Tech*,30, 160-165 (1989).
- [2] W.H.Marnig, D.D.Billings, A.R.Conroy and W.C.Bauer, *Glass Ind*, 48, 374-380 (1967).
- [3] 花田禎一、曾我直弘、功刀雅長, *窯業協会誌*, 81, 481-485 (1973).
- [4] T.Hanada, N.Soga and M.Kunugi, *J.Non-Cryst.Solids*, 23, 65-72 (1976).
- [5] T.Asahi, T.Ino, Y.Miura and T.Nanba, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106(2),150-154,(1998).
- [6] 角野幸平, *NEW GLASS*, 24(1),59-63(2009).