硫黄を添加して作製したホウケイ酸ガラスの着色変化に関する考察

朝日 太郎* 中山 享**

Study on the coloration of borosilicate glasses containing sulfur

Taro ASAHI* Susumu NAKAYAMA**

Sulfur is the same family element as oxygen, it is well known that sulfur exhibits same behavior with oxygen and can be glass network components in the glass. However, sulfur cause to glass coloration phenomenon, it is very important to understand the behavior of sulfur in terms of manufacturing process of the glass products. In previous study, we investigated to the relationship between glass coloration phenomenon caused by sulfur and the state of sulfur in the oxide glasses based on the result of Na_2S-SiO_2 and Na_2S-B_2O_3 glass systems. From these results, it was confirmed that the coloration of two glass systems is changed depending on glass compositions. However, there are many unclear points between glass coloration caused by sulfur and the state of sulfur compounds formed in the oxide glass systems. In this study, we were selected to borosilicate glass systems because of having two glass forming components such as silica and boric. Because of that, we prepared sulfur containing borosilicate glass by conventional melting method and studied sample coloration depending on glass compositions. Furthermore, we investigated that the relationship between glass coloration and sulfur compounds forming in glass networks by the measurement of UV-vis and fluorescence spectra.

１．緒　言

工業的なガラスの製造工程において硫黄成分が存在すると、最終的なガラス製品に着色現象が起こることがある。着色成分の原因となる硫黄成分は清澄剤として加えられる硫酸塩化合物が供給源として考えられるが、溶融温度や雰囲気などの要因によって、融体中での硫黄の原子価平衡が変化する[1]。その結果、特に還元雰囲気下でガラス中に生成する低原子価の硫黄が、不純物としてバッチに混入する鉄やガラスを構成するその他の成分と結合することで発色すると考えられている[2]。これは、所望の色彩を得るために遷移金属イオンやコロイド等の着色成分を添加して発現する着色現象とは違い、意図しない着色現象でもある。そのため、硫黄成分が誘発するガラスの着色現象は、工業生産される最終ガラス製品の品質管理の観点からも問題視される現象である。

また、硫黄化合物によるガラスの着色現象は、ミクロな観点からみると母体ガラスの構成成分や局所構造にも影響されると考えられる。ガラス中に形成される硫黄化学種は、これらの要素とも深い関係があると考えられるが、ガラス局所構造が硫黄分子種の形成についてどのような影響を与えるかについては未だ不明な点が多い。

これまでに我々は、アルカリ硫化物を硫黄源として、大気雰囲気下での溶融急冷法を用いて系内に多量に硫黄を含有することのできる R_2S-SiO_2, R_2S-B_2O_3（R=Li,Na,K）二成分系ガラスを対象にして、ガラス中での残存硫黄の存在状態、硫黄がガラス構造に与える影響について、主としてX線光電子分光法と固体NMR測定を用いて種々の検討を行ってきた[3,4]。この中で、着色の原因となる種々の硫黄化学種の存在を指摘したが、それらの着色中心の帰属や形成メカニズムの詳細については十分に検討しきれていない現状がある。

本研究では、これらのことを踏まえて、２つのガラス網目構成成分から成る工業的にも重要なホウケイ酸系ガラスにおいて、母体とする酸化物ガラス組成に対して硫黄成分を添加したガラス試料を作製し、着色の様子を観察した。また、光吸収スペクトル測定と蛍光分光測定よりガラス内に形成される硫黄分子種の同定と状態分析を行い、着色の原因となる硫黄分子種がガラス内に形成されるメカニズムとガラス構造との相関性について考察した。

令和２年12月23日受付（Received Dec. 23, 2020）

*新居浜工業高等専門学校数理科（Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology (KOSEN), 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 (KOSEN),Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan）

２．実験方法

２－１ 試料の作製

母体ガラス作製時の出発原料として、SiO_2（和光純薬工業製・特級試薬）、無水 B_2O_3（ナカライテスク製・特級試薬）、Na_2CO_3（和光純薬工業製・特級試薬）を使用した。また、硫黄源として単体の硫黄粉末（和光純薬工業製・特級試薬）を使用した。母体ガラス試料の組成系列を xNa$_2$O･(1-x)B$_2$O$_3$･SiO$_2$（x=0.1～0.9）となるようにし、バッチ総量が 10g になるように原料化合物を所定のモル比で秤量・混合した。この調製したバッチに 5 mass%の S 粉末を添加したものを、蓋付きアルミナルツボに移して、1300℃に保持した電気炉中で 1 h 溶融を行い、得られた融液をステンレス板上に流し出し、プレス成形して硫黄を含有したホウケイ酸ガラス試料を作製した。以上の各工程のフローチャートを**図 1.**に示した。

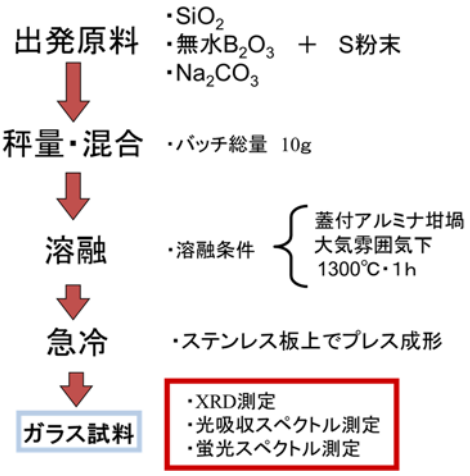

図 1. 試料作製のフローチャート

２－２ 試料の特性評価

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、Cu-Kα 線を用いて管電流 20mA・管電圧 40kV で 2θ ＝10～80° の範囲で回折パターン測定を行った。XRD 回折パターンの測定結果より、ガラス化の確認を行い、あわせてガラス化範囲の決定を行った。

また、この微細粉末化したガラス試料をセルホルダーに充填して 400～800nm の範囲で蛍光スペクトル測定を行い、母体ガラスの組成による発光の変化について検討した。また、ガラス化が確認された試料の一部において、試料表面に鏡面研磨を施した。この研磨された試料において分光光度計を用いて、空気を参照物質にして 200～900nm の範囲で光吸収スペクトルを測定した。

３．結果および考察

３－１ 試料の外観

作製した試料の外観図を**図 2.**に示す。母体ガラスの組成においてアルカリ含有量が少ない組成では無色～青色に着色した試料が得られるが、アルカリ含有量が多くなるにつれて、試料の着色は青色→黄色→茶褐色へと変化することが判明した。これはガラス中に残存した硫黄の状態変化によるものと考えられる。母体ガラスの組成変化によって、ガラス中に生成する硫黄化合物の状態変化が関係していることが予想される。

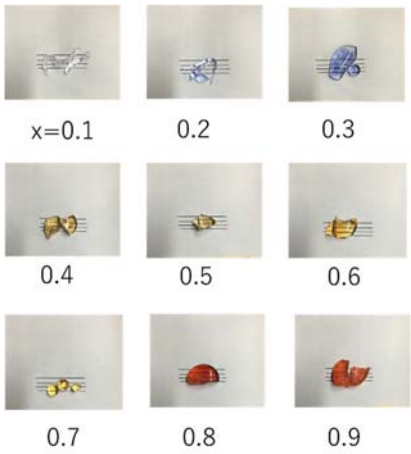

図 2. xNa$_2$O･(1-x)B$_2$O$_3$･SiO$_2$ 試料の外観図

３－２ ガラス状態の確認

作製した試料のガラス化は、目視と XRD パターン測定から行った。作製したすべての試料は、目視において不均一相は見られず均一な透明体であった。作製した試料の XRD パターン測定の結果を**図 3.**に示す。これによると、硫黄を添加して作製したすべての試料は、いずれも結晶相の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ることが判明した。そのため、作製した試料はすべて非晶質状態で、試料内部に硫黄の添加に伴う結晶相の析出はないことが判明した。

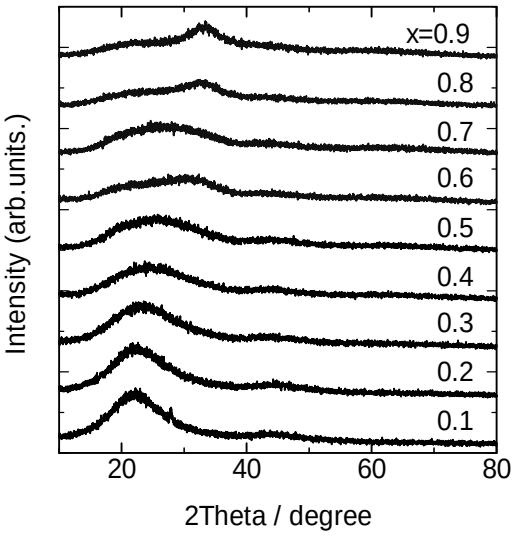

図 3. xNa$_2$O･(1-x)B$_2$O$_3$･SiO$_2$ 試料の XRD パターン

３－３ 光吸収スペクトル測定

ガラス化が確認された試料における光吸収スペクトル測定の結果を**図 4.**に示した。青色に着色する x=0.2 や 0.3 の試料においては、可視光領域の 600 nm 付近にブロードな吸収バンドが出現することが判明した。茶色に着色する x=0.4～0.7 の試料においては、600nm 付近の吸収ピーク強度が減少し、

代わりに 420nm 付近に吸収極大ピークが明瞭に観測されるようになる。これらの組成に試料においては、300nm 付近の紫外領域にも吸収極大ピークが観測されるようになる。また、赤茶色に着色する x=0.8 や 0.9 の試料においては、360nm 付近に吸収極大ピークが観測される。ガラス試料の着色現象は、これらの吸収バンドに起因する硫黄化合物がガラス中に生成することに起因すると考えられる。

Ahmed ら[5-8]は硫黄を含有したホウ酸ガラスを作製し、それらの光吸収スペクトル測定において検出される吸収バンドから、着色の原因となる硫黄分子種の同定を行っている。彼らは、母体ガラスの組成や含有アルカリ種によってガラス中には S_2、S_3^-、S_2^-、S_x^{2-}などの硫黄アニオン種が生成され、青色に着色する試料に観測される 580nm 付近の吸収バンドは S_3^-アニオン種に帰属されると報告している。本実験においても、青色に着色する x=0.2 や 0.3 試料において検出される 580nm 付近の吸収バンドは S_3^-アニオン種に帰属されると考えられる。また、彼らは 400nm 付近に観測される吸収バンドは S_2^-アニオン種に起因するとも報告しており、本実験においては、茶色に着色する x=0.4～0.7 の試料において、この領域の吸収バンドが観測されることがわかる。さらに、高アルカリ含有量の母体ガラス組成領域では、360nm 付近に吸収バンドが明瞭に出現するようになる。これは多硫化物イオン(S_x^{2-})に帰属されると考えられ、この吸収バンドが検出される試料は茶褐色に着色する。ガラス中の硫黄の電荷密度は、6 価（SO_4^{2-}イオン）と-2 価の（S^{2-}イオン）との間の平衡状態として存在すると考えられる。本実験では硫黄源として電荷的に中性な単体の硫黄を用いているが、溶融時に一部還元状態が生成したため硫黄化合物がアニオン種としてガラス中に残存し、これらの硫黄化合物がガラス試料の着色に影響を及ぼしたと考えられる。

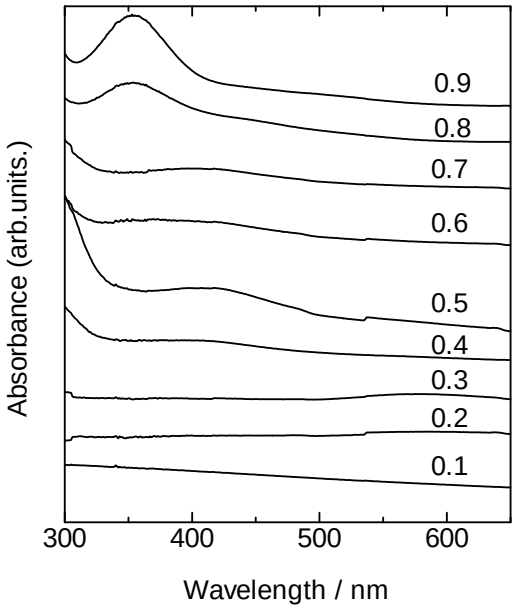

図 4. xNa$_2$O･(1-x)B$_2$O$_3$･SiO$_2$ ガラス試料の光吸収スペクトル

３－４ 蛍光スペクトル測定

母体ガラスの組成が x=0.7 と 0.3 のガラス試料の蛍光スペクトルを**図 5.**に示した。励起波長 400nm で蛍光スペクトル測定を行った結果、青色に着色する x=0.3 の試料においては、620nm と 650nm 付近に極大値を持つ 2 つの蛍光バンドから構成されていることが判明した。しかし、茶色に着色する x=0.7 の試料においては、これらのピーク強度は大きく減少していることもあわせて判明した。

Paul ら[9]や Takimoto ら[10]は、硫黄含有ホウ酸塩ガラスの吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定から、蛍光現象の原因となる硫黄分子種の同定を行っており、蛍光スペクトルにおける励起波長と吸収スペクトルの波長領域が一致することから、S_2^-アニオン種が蛍光の起源だと結論付けている。**図 5.**における蛍光スペクトルの励起波長は、**図 4.**で観測される 380～400nm 付近のブロードな吸収ピーク波長領域と対応していると考えられ、これらの蛍光中心は 380～400nm の吸収バンドに帰属される S_2^-アニオン種が起源だと考えられる。Paul らや Takimoto らが報告した硫黄含有ホウ酸塩ガラスの蛍光スペクトルは、本実験での測定結果と同じ 500～800nm の波長域にブロードなピークとして出現している。このことから、本実験で検出される蛍光現象もガラス中に形成された S_2^-硫黄アニオン種が起源であると考えられる。蛍光バンドがブロードになる理由は、ガラス中に形成される硫黄アニオン種がガラス内では複数の異なるサイトに存在していることが原因であると考えられる。蛍光バンドは、各サイトに存在する S_2^-アニオン種に対応したエネルギー状態を反映しているため、それらの蛍光バンドが合成されたブロードな蛍光バンドが形成されるためだと考えられる。

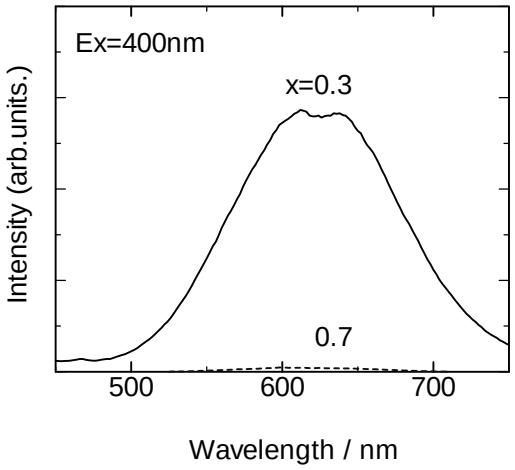

図 5. xNa$_2$O･(1-x)B$_2$O$_3$･SiO$_2$ ガラス試料の蛍光スペクトル

３－５ ガラス構造と着色の関係

Na$_2$O-B$_2$O$_3$-SiO$_2$ 系ガラスにおいては、含有する Na$_2$O 量によって、ガラス内に生成する酸化物イオンの量が変化し、それに伴ってガラス網目構造が開放的になることが知られている。アルカリ成分の添加によってガラス内に生じる酸化物イオンは、ガラス網目の終端でもある非架橋酸素(Non-bridging Oxigen :NBO)とみなすことができるが、この非架橋酸素の生成領域がアルカリ添加量によって変化することが Miura らによって報告されている[11]。その結果と照らし合わせると、本実験での x=0.1～0.3 の組成においては NBO が生成しない領域である。この領域においては、試料は青色に着

色する。また、x=0.4～0.9 においては、NBO が観測される組成領域であり、試料の着色は茶色～褐色へと変化している。NBO がガラス内に存在すると、ガラス網目構造は開放的になる。Na_2O 添加量が少ない組成領域では、NBO が生成しないため、ガラス網目は開放部位のない連続した構造となる。そのため、ガラス中に生成する硫黄化合物は S_2^-や S_3^-のような分子サイズの比較的小さい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すると考えられる。これらの低分子量硫黄アニオン種の存在が、青色着色や蛍光現象の原因となっている。これに対して、アルカリ添加量が多い組成領域では、NBO が生じるためガラス網目構造が開放的になる。そうなると、分子サイズの大きい S_x^{2-}のような硫黄化合物がガラス内に存在できるようになる。この結果、ガラス内に生成する S_x^{2-}イオンが、試料の茶褐色の原因となることが考えられる。しかしながら、ガラス試料内に生成する硫黄アニオン種の詳細な分子構造の同定や、ガラス網目構成成分と配位した硫黄の含有量を定量することは現時点では困難であり、さらなる検討が必要であると考えられる。

４．結　論

通常の溶融急冷法で作製したホウケイ酸ガラスに粉末硫黄（S）を添加したバッチを調整し、大気雰囲気下で再溶融して硫黄を含有したホウケイ酸ガラスを作製した。このガラス試料において、母体ガラスの組成によるガラス化の着色の変化とガラス中に生成する硫黄化合物との関係について調査し、以下のことが判明した。

1）母体ガラスの組成に対応して、無色～青色～黄色～茶褐色へと着色が変化した。これはガラス中に生成する硫黄化合物の状態変化が原因であると考えられる。

2）光吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定から、母体ガラスのアルカリ含有量に対応して、S_3^-、S_2^-、Sx^{2-} などの硫黄アニオン種がガラス中に生成していることが判明した。ガラス中に生成するこれらの硫黄化合物が、ガラスの着色に影響を与えていると考えられる。

3）ガラス中に生成する硫黄化合物は母体ガラスの組成に依存している。分子サイズの小さい S_3^-、S_2^-の分子状硫黄はアルカリ含有量が少ない領域でガラス網目がタイトな時に生成し、アルカリ添加量が多い領域ではガラス網目が開放的になり、分子サイズの大きい Sx^{2-} などの分子種が生成すると考えられる。

参考文献

[1] H.D.Schreiber, S.K.Kozak, P.G.Leonhard and K.K.McManus, *Glastech.Ber*, **60**, 389-398 (1987).

[2] H.D.Schreiber, S.K.Kozak, P.G.Leonhard, K.K.McManus and C.W.Schreiber, *Glastech.Ber*, **61**, 5-11 (1988).

[3] T.Asahi, T.Ino, Y.Miura, T.Nanba and H.Yamashita, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, pp.150-154 (1998).

[4] T.Asahi, Y.Miura, H.Yamashita, and T.Maekawa , *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 576-582 (2002).

[5] A.A.Ahmed,T.M.El-Shamy and N.A.Sharaf, *J. Non-Cryst. Solids*, **30**, 225-228 (1978).

[6] A.A.Ahmed,T.M.El-Shamy and N.A.Sharaf, *J. Non-Cryst. Solids*, **33**, 159-167 (1979).

[7] A.A.Ahmed,T.M.El-Shamy and N.A.Sharaf, *J. Am. Ceram. Soc*, **63**,537-542 (1980).

[8] A.A.Ahmed, N.A.Sharaf, and R.A.Condrate *J. Non-Cryst. Solids*, **210**, 59-69 (1997).

[9] A.Paul,A.Ward and S.Gomolka*, J. Mater. Sci*, **9**,1133-1138 (1974).

[10] Y.Takimoto, A.Masui, O.Sakamoto and T.Nishiyuki, *Reports Res.Lab. Asahi Glass Co.*,Lid., **46[1.2]**, 9-18 (1996).

[11] Y.Miura, H.Kusano, T.Nanba, S.Matsumoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **290**, 1-14 (2001).