

ソーダガラス中の微量鉄の局所構造 (2)

Local structures of Fe ions in soda lime glass by NRS and XAFS (2)

SPring-8/JASRI¹, 兵庫県立大学ニュースバル放射光施設²○岡田京子¹, 大淵博宣¹, 依田芳卓¹, 梅咲則正², 櫻井吉晴¹SPring-8/JASRI¹, New SUBARU, Univ. Hyogo²,○Kyoko OKada¹, Hironori Ofuchi¹, Yoshitaka Yoda¹, Norimasa Umesaki², Yoshiharu Sakurai¹

E-mail: okada@spring8.or.jp

鉄(酸化鉄 Fe_2O_3)はガラスの着色と透過率(近赤外域、可視光、近紫外域)を大きく左右するため、ソーダガラス中の鉄の状態の解明とガラス製作時の鉄の状態制御が必要である。ガラス中の鉄の制御パラメーターは、全鉄量(Fe_2O_3 量)と FeO 比($\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$)である。ガラス中の鉄の構造は光学測定などを用いて研究されてきたが、詳細は未だ十分明らかになっていない。

Fe^{2+} は主に近赤外帯域(1 μm 付近)の吸収・青色の色調を与え、 Fe^{3+} は主に(可視光から)紫外域に強い吸収・黄色の色調を与えるという事実がある。通常、ガラス中では Fe^{2+} と Fe^{3+} は一定の割合で存在するので、そのガラスの光学特性はその混合したものとなる。また、 Fe^{2+} (酸素 6 配位構造)はネットワークモディファイアーに、 Fe^{3+} (酸素 4 配位)ネットワークフォーマーになると一般的に考えられている。ところが、ガラスが示す光吸収にはこれらの通説や Fe^{2+} 、 Fe^{3+} それぞれの吸収・着色だけでは説明できないものも存在する。このため、鉄イオンの価数や配位数に関して解釈や仮説(Fe^{3+} の 6 配位・5 配位の存在の可能性、 Fe^{3+} のクラスタリング等)が提案されている。

核共鳴非弾性散乱法は放射光でしかできない測定法で、核共鳴非弾性散乱スペクトルからは、着目する原子固有の振動状態、サブナノ領域における配位環境がわかる。XAFS(XANES/EXAFS)では電子状態(価数)・対称性(XANES)や、局所構造(配位数、結合距離)(EXAFS)がわかる。我々は、SPring-8 を用いて、核共鳴非弾性散乱法(BL09XU)と硬 X 線 XAFS 法(BL14B2)を利用した、ガラス中の微量鉄(全鉄量 0.015-5 wt%、FeO 比 0-0.6)の状態解析を行っている。

2014 年の春の学会([19p-D2-7])では、①全鉄量 0.5-5 wt% で FeO 比 0.2 のガラスにおいては、XAFS スペクトルでも核共鳴非弾性散乱スペクトルでも全鉄量の違いは見られないこと、②全鉄量 0.5wt% の EXAFS スペクトル・XANES スペクトル共に、FeO 比 0 と 0.6 のスペクトルからの単純比例計算で FeO 比 0.2 と 0.45 のスペクトルを再現できたことを発表した。この結果はサブナノ領域の局所構造中の鉄の配位環境および分散状態が変わらないことを示唆している。

今回は、X 線の照射による電子捕獲と鉄濃度・FeO 比・鉄の価数の関係について発表する。Fe-K 端における XAFS 測定の結果、全鉄量 0.015 wt%-0.1 wt% の XANES スペクトルでは、配位数は不変のまま価数のみがシフトする(Fe^{3+} が Fe^{2+} になる向き)という X 線照射時間変化が観測された。例えば、全鉄量 0.015 wt% のガラスでは~20 分で XANES スペクトルが大きく変化し、1 時間程度でこの変化は収束した(図

参照)。この現象は同濃度 0.05-0.01 wt% のガラスでも再現した。一方、0.5-5 wt% では時間変化は観測されなかった。これらの結果は、全鉄量 0.015-0.1 wt% のガラスでは、X 線照射による電子の捕獲中心の 1 つが Fe であることを示す。当日は、他のパラメーターのガラスの結果についても発表する。

[*] ガラス試料作製は日本板硝子株式会社 長嶋廉仁氏による。

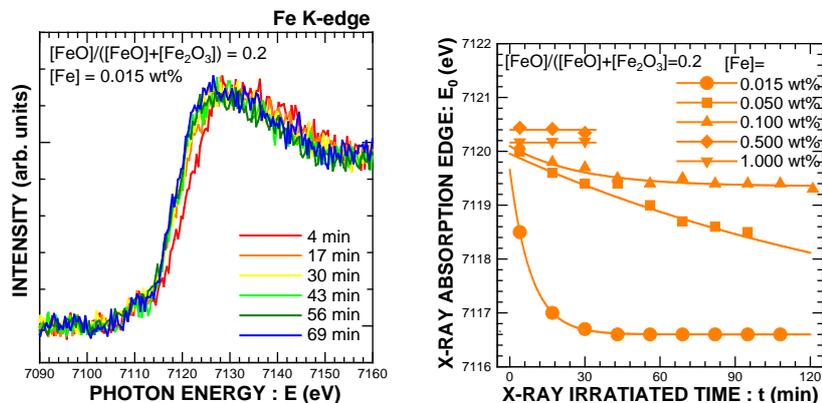


図. 全鉄量 0.015wt%, FeO 比 0.2 のガラスの XANES スペクトルの時間変化(左図)。FeO 比 0.2, 全鉄量 0.015-1.5wt% のガラスの吸収端位置でのスペクトルの時間変化(右図)。