

ソーダガラス中の微量鉄の局所構造

Local structures of Fe ions in soda lime glass by nuclear resonant scattering and XAFS

SPring-8/JASRI¹, 日本板硝子株式会社², 兵庫県立大学ニュースバル放射光施設³°岡田京子¹, 長嶋廉仁², 大淵博宣¹, 筒井智嗣¹, 依田芳卓¹, 梅咲則正³, 櫻井吉晴¹SPring-8/JASRI¹, Nippon Sheet Glass Co. Ltd.², New SUBARU, Univ. Hyogo³, °Kyoko OKada¹,Yukihito Nagashima², Hironori Ofuchi¹, Satoshi Tsutsumi¹, Yoshitaka Yoda¹, Norimasa Umesaki³,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。工業的に生産されるソーダガラスにおいては、ガラスの着色と透過率の変化はガラスの特性や品質安定性に影響するため、鉄の状態の解明とガラス製作時の鉄の状態制御が求められている。ガラスの着色は、ガラス中の全鉄量と鉄イオンの Fe^0 比 ($\text{Fe}^0/(\text{Fe}^0+\text{Fe}_2\text{O}_3)$) に加え、 Fe^{2+} と Fe^{3+} のそれぞれの構造・配位数などによって変化すると考えられている。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 ($1\mu\text{m}$ 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) は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多種多様の解釈や仮説 ($1\mu\text{m}$ 帯は複数吸収⁽¹⁾、 Fe^{3+} の 6 配位⁽²⁾ や 5 配位⁽³⁾ の存在の可能性、 Fe^{3+} のクラスタリング⁽⁴⁾ 等⁽⁵⁾) が提案されている。

そこで、本研究では、放射光 X 線を用いた測定手法の組み合わせ(核共鳴散乱と XAFS)による微量鉄の状態解析を SPpring-8 で試みた。全鉄量 0.015 wt% から 5 wt% のガラスに関して、核共鳴同位体 ^{57}Fe の核共鳴非弾性散乱測定を BL09XU で行った。核共鳴非弾性散乱スペクトルには酸化鉄濃度の違いによる明確な差は認められなかった。核共鳴非弾性散乱スペクトルがプローブとして試料中に存在する ^{57}Fe 核位置での微視的対称性に反映するので、得られた結果は鉄イオンの周囲サブナノ領域においてその配位環境が大きく変わっていないことを示していると考えられる。同じガラス試料に対して、 Fe の K 吸収端の XAFS 測定を BL14B2 で行った。EXAFS、XANES スペクトルには全鉄量の違い (0.1-5 wt%) による有意な差は見られなかった。また、EXAFS、XANES スペクトルには Fe^0 比の違い (0-60%) による Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の各々の構造の有意な差も見られなかった。これらは、 Fe の局所ナノ領域において、XAFS で明らかにできる(短距離)平均局所構造の範囲内で、全鉄量と Fe^0 比によって、鉄の配位環境および分散状態がほぼ変わらないことを示唆している。

これらの実験結果より、ナノ・サブナノ領域では、“ Fe^{3+} は通常考えられている 4 配位に加え全鉄量、 Fe^0 比の条件によっては 5 配位や 6 配位を取る場合がある”、との仮説は肯定しないことを明らかにした。また、今回の実験結果は、“全鉄量が増える (1.5 wt% 以上) と Fe^{3+} はクラスタリングを起こす”との仮説も、積極的に支持しないことも明らかにした。

【謝辞他】本研究は、平成 24 年度の日本板硝子材料工学助成会および平成 24 年度の村田学術振興財団の研究助成を得て実施した。SPpring-8/JASRI 廣沢一郎氏、本間徹生氏、古宮聰氏、伊奈稔哲氏に感謝する。本研究は SPpring-8 課題 2012A1238, 2012B1602 (BL09XU)、2013A1640 (BL14B2) で実施した。

【参考文献】

- (1) C. Ruessel *et al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **47**(5) (2006) 563-568., M. Parker *et al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **49**(5) (2008) 258-70.
- (2) T. Uchino, Y. Nagashima *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **261**(2000) 72-78., J. E. Fenstermacher, *J. Non-Crystalline Solids*, **38-39**(1980) 239-244., B. Hannoyer, *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, **151**(1992) 209-216., C. M. Wang, *et al.*, *Physics and Chemistry of Glasses*, **28**(1987) 39-47.
- (3) F. Farges, *et al.*, *Physica Scripta*, **T115**(2005) 957-959., Wilke *et al.*, *Chemical Geology*, **213**(2004) 71-87., F. Farges *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, **344**(2004) 176-188.
- (4) C. Russel, *Glastech. Ber.*, **66**(1993) 68-75.
- (5) C. Robert *et al.*, *Physics and Chemistry of Glasses*, **52**(2011) 53-58., J. A. Boon, *et al.*, *Chemical Geology*, **10**(1972) 287-298.