

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ボウ硝含有ソーダ石灰ガラスの高温ラマン分光—ガラス融液中のボウ硝の化学状態の評価—
Title(English)	
著者(和文)	樺嶋 信介, 矢野哲司, 柴田修一
Authors(English)	Kabashima, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA
出典(和文)	第46回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, Vol. , No. , pp. C04, 114-115
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. C04, 114-115
発行日 / Pub. date	2005,

ボウ硝含有ソーダ石灰ガラスの高温ラマン分光 —ガラス融液中のボウ硝の化学状態の評価—

(東工大院・理工) ○樺嶋 信介・矢野 哲司・柴田 修一

High-temperature Raman spectroscopy of soda-lime-silica glass melts containing Na_2SO_4 --Chemical state of sulfate ions in glass melts--/ O.N. Kabashima, T. Yano, S. Shibata (Tokyo Institute of Technology) / High-temperature Raman spectra of sulfate-containing soda-lime-silica glass melts are collected and the Raman shift of S-O stretching vibration bands are detected as functions of the composition and the temperature. Sulfate ions are known as the important refining chemical agent of glass melts and their chemical states are discussed from the results of Raman spectra.

問合せ先 : E-mail kabashima@glass.ceram.titech.ac.jp

【緒言】

ガラスの製造プロセスにおいて、最も大きな欠陥となる気泡の生成要因を明らかにすることは極めて重要である。当研究室ではソーダ石灰ガラスの融液に直流通電処理を施し、電極界面で生成する多量の気泡の発生とその原理、およびガラスに与える影響について研究している[1-3]。その中で、ボウ硝(Na_2SO_4)を含有させたガラス融液に対して直流通電処理を施した場合、両極から気泡が発生し、陽極から連続発生する気泡(酸素)が、初期に存在していた気泡を速やかに減少させ、 Fe^{2+} イオンによる青色着色を低減させる効果をもたらすことが報告されている[3]。陰極界面における気泡の発生機構については解明されていないが、現在、直流通電処理によってボウ硝の分解が誘起されたためと推測している。ボウ硝は清澄剤として広く用いられており、ガラス融液中におけるボウ硝の化学状態を調査・評価することは、気泡の生成要因の解明に大きな意味がある。そこで本研究では、当研究室にて高温ガラス融液の構造解析に利用しているラマン分光法を用いて、種々のボウ硝含有ソーダ石灰ガラス融液の高温ラマン散乱測定を行い、ガラス融液中におけるボウ硝の化学状態を調査・評価した。

【実験】

(1)組成を($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$)=(100,0),(80,20),(60,40),(40,60),(20,80),(0,100)(mol%)の割合で変化させた硫酸塩結晶の混合物、(2)溶融・急冷法により作製した種々のソーダ石灰シリカガラス(組成： $x\text{Na}_2\text{O}-(25.4-x)\text{CaO}-74.6\text{SiO}_2$ (mol%) $x=10.7, 13.3, 20.1$ 各組成ボウ硝添加・無添加の2種類ずつ、計6種類)を対象として、1500℃から室温までの温度範囲について後方散乱配置でラマン散乱測定を行った。測定に用いた光学系は、励起光に高い尖頭値を有するパルスレーザー(SHG Nd:YAG)を用いてラマン散乱を強く発現させ、高温下にあるガラス融液からでも短時間で高精度なスペクトルが得られるよう構築したものである。測定試料は、小型電気炉中に設置された容積約10mlのPt坩堝に保持した。

【結果・考察】

各組成の硫酸塩混合物に対して測定した1300℃でのラマンスペクトルをFig.1に示す。S-O対称伸縮振動に帰属される 1000cm^{-1} 近傍のバンドが明瞭に観測されている。各組成の固相、液相で高温になるほどピーク位置が低波数側へシフトし、融点において大きな変化が認められた。また、ピーク位置を比較した場合、 Na_2SO_4 の割合が低下するにつれてピーク位置が高波数側へシフトしていくのが確認できる。Fig.2に、ソーダ石灰ガラス融液に対してラマンスペクトルを測定し、ボウ硝含有ガラスのスペクトルからボウ硝を含まないガラスのスペクトルを差し引いたラマン差スペクトルを示す。S-O対称伸縮振動に帰属される 1000cm^{-1} 近傍のバンドが明瞭に認められ、ガラス中に溶解している SO_4^{2-} を検出

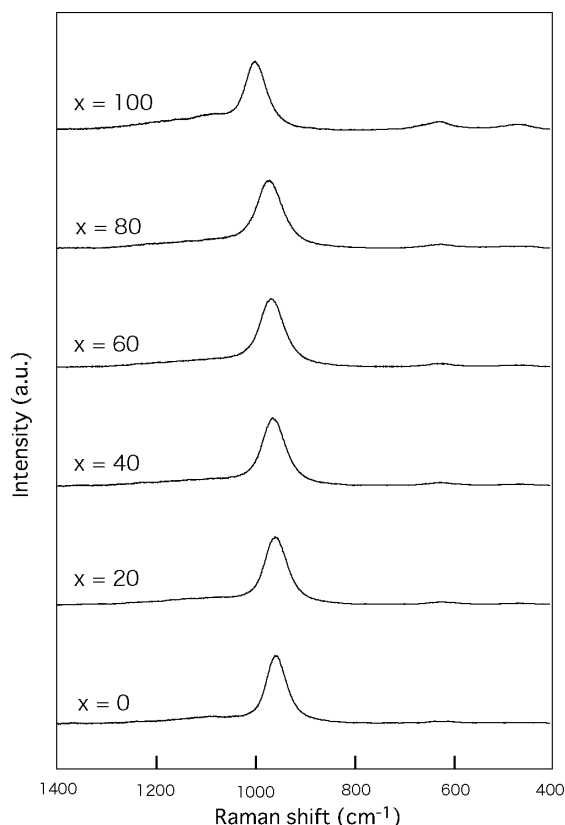


Fig.1 Raman spectra of the molten mixed-sulfate salts of $(100-x)\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{CaSO}_4$ at 1300°C .

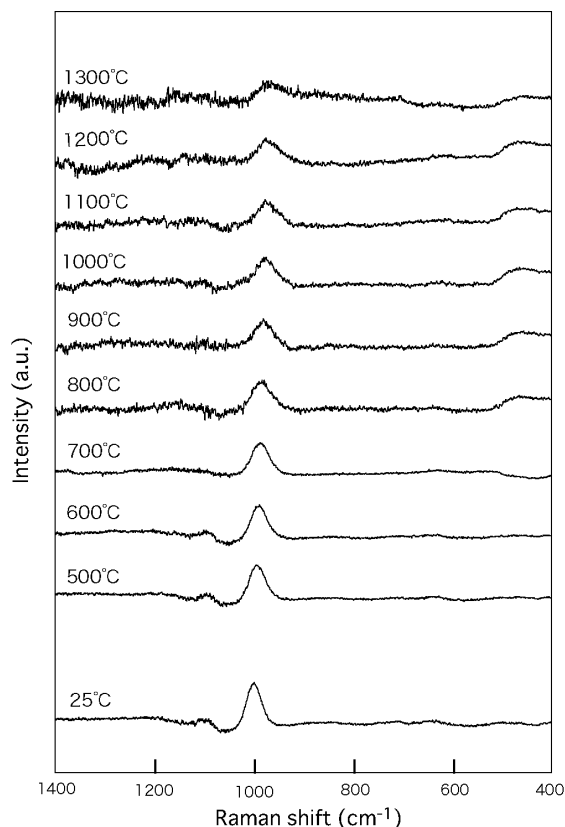


Fig. 2 Differential Raman spectra between the sulfate-containing system and sulfate-free one with the composition of $13.3\text{Na}_2\text{O}-12.1\text{CaO}-74.6\text{SiO}_2$ at the respective temperature.

できていることがわかる。各組成の各温度におけるピーク位置をプロットしたものを Fig. 3 に示す。多少のばらつきはあるものの、高温になるほどピーク位置が低波数側へシフトしている。また、ガラス融液中の Ca^{2+} イオンの割合が多いほどピーク位置は高波数側にあり、温度依存性も大きい。硫酸混合溶融塩のピーク位置の変化と比べると、ガラスの方が硫酸混合溶融塩よりもピーク位置が高波数側にあり、おなじ 1300°C で比較すると、シフト量はゆるやかである。以上の結果より、ガラス融液中で硫酸イオンの電荷補償をしているカチオンは、必ずしもガラス中の Ca^{2+} と Na^+ の割合に対応しているのではなく、組成と温度により変化するものと推察される。講演では、これらの結果を基に、ガラス融液中のボウ硝の化学状態についてより詳細に報告する。

【参考文献】

- [1]井上真、矢野哲司、柴田修一、山根正之 第 42 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集 (2001) B-6.
- [2]井上真、矢野哲司、柴田修一 第 43 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集(2002) C-15.
- [3]樺嶋信介、矢野哲司、柴田修一 第 45 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会要旨集(2004) P-6.

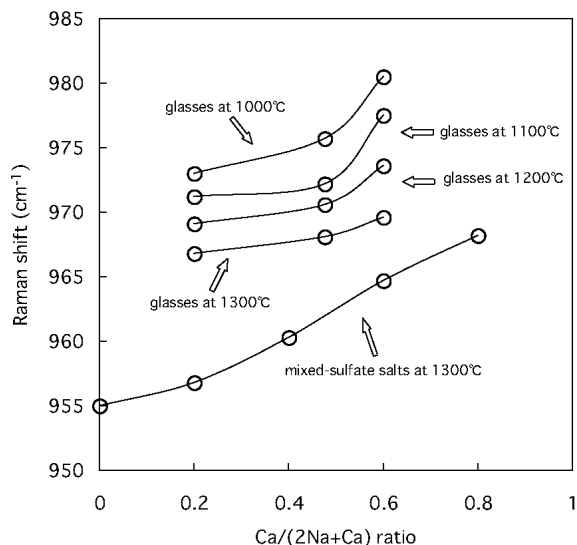


Fig. 3 Relation between Raman shift of S-O vibration band and $\text{Ca}/(2\text{Na}+\text{Ca})$ ratio of the molten mixed-sulfate salts at 1300°C and the molten glasses at $1000-1300^\circ\text{C}$.