

酸化物融液の分相挙動と高温 UV ラマンスペクトル その場観察による構造解析

九州大学大学院工学研究院化学工学部門

藤野 茂

Phase separation in Glass Melts and its Structure analyzed by high temperature UV Raman Spectroscopy

Shigeru Fujino

Department of Chemical Engineering, Kyushu University

1 はじめに

近年、板ガラス、光学分野に利用されるガラスの需要は増加すると共に、高品質化が益々要求される。更には、環境問題、省エネルギー化の観点から、より低温・短時間での高度なガラス製造技術の開発が急務となり、ガラス溶融プロセスの最適化・高温融体物性や構造の計測技術が重要となる。既往のガラス融液構造の研究においては、融液状態が凍結固化されたものとして議論されてきた。しかしながら、近年、高温ラマン分光法の実験手法が大きく進化し、各種セラミックス¹⁾、ガラス融液²⁾の各温度に対するその場構造解析が可能となった。

これまでに筆者は高温融液の物性（密度、粘度、表面張力）と構造の関係について研究を行ってきた。これまでの高温融体研究は高温であ

るがゆえに、電気炉中のガラス融体の液相線温度、熱対流、揮発、泡の発生等が、目視できないため、“真夏の修行僧”の心持ちで、経験を重ねた上で実験に取り組む必要があった。また、測定には白金るつぼ（皿）に投入する試料量（数百 g）が必要であり、試料溶解にも大型の加熱炉を必要とし、時間を要する。また、高価な白金るつぼ（皿）を用いるとなると、測定後の洗浄や取り扱いにも注意を要する。

筆者は以上のことを解決するために、一般に温度計測のために用いられる R 熱電対に加熱機能を装備したホットサーモカップル装置³⁾にて試料を溶融し、その融液表面へ UV 照射を行うラマンその場観察装置を開発した⁴⁾。本手法の特徴は(1)少量（数 mg）のガラス溶融状態を直接観察し、UV ラマン分光による構造変化がその場にて評価できる。(2)任意の温度、冷却過程、雰囲気、組成の制御によって決定される種々の安定、準安定相の構造評価が可能である。本稿では、高温融液の分相状態における二液相の観察、構造解析について概説する。

〒819-0395 福岡県福岡市西区元町 744 番地 WA-759 室
TEL 092-802-2756
FAX 092-802-2796
E-mail: fujino@chem-eng.kyushu-u.ac.jp

2 実験方法

2.1 分相挙動のその場観察

本稿では安定不混和状態が観察された 20 MgO-80 B₂O₃ (mol%) を一例として取り上げる。イソプロピルアルコールを加え混合した 10 mg のサンプルをホットサーモカップル装置の加熱源である Pt/Pt-Rh (13%) 線に付着させた。本装置を用いて試料の加熱と測温を同時に行いながら、光学顕微鏡により高温融液の分相挙動を観察した。加熱条件は、室温から 1300°C まで昇温 (平均昇温速度 10°C/s) し、その後、室温まで冷却 (平均冷却速度 60°C/s) した。それから再び 1300°C まで昇温した後に室温まで冷却を行なった。

ホットサーモカップル (Hot-thermocouple) 装置³⁾は R 熱電対を用いて温度検出、ヒータ機能及び試料保持機能を有する (最高温度 1600°C)。本装置は、300 Hz の半サイクルで熱電対を形成させたフィラメントを加熱し、残り半サイクルでフィラメントに流れる加熱電流を測温回路に接続し測温する。また、試料量が数 mg であるため急速加熱、急速冷却が可能となり、TTT (時間-温度-変態) 図や CCT (連続冷却変態) 図の作成も可能である。

2.3 高温 UV ラマンスペクトル測定

筆者らは高温における黒体輻射の影響を除去するために、光源に波長 325 nm の He-Cd レーザー (強度 18 mW) を用いた。励起レーザーは R 熱電対上で熔融・分相後の各相に照射した (図 1 点線○印: レーザー照射領域は 50~100 μm)。図 1 では溶融部は開放系になっているが、実際はリフレクターを完備している。更に、各種雰囲気での測定も可能なように、チャンバー仕様に設計している。図 2 に測定系 (ラマン装置: セキテクノトロン株式会社製) の模式図を示す。発生するラマン散乱光は分光器を介して検出器で測定した。積算時間は 10 秒、積算回数は 80 回行なった。分相後の元素分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX

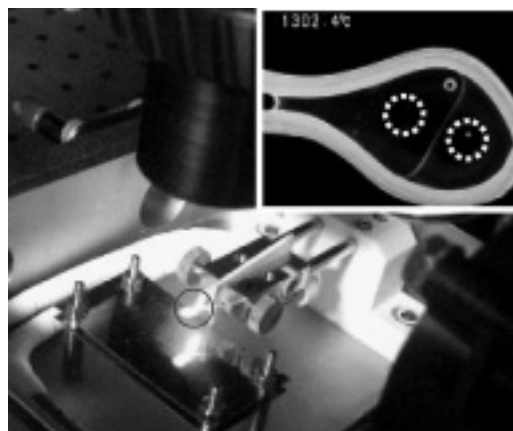


図 1 UV 照射部と溶融部拡大図 (右上図)

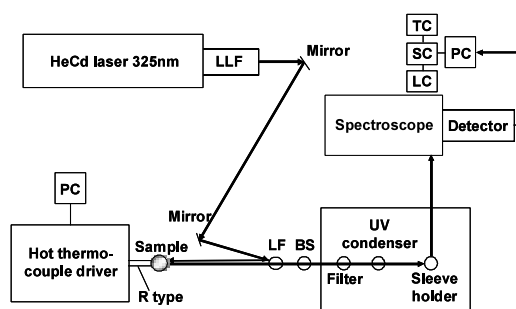


図 2 高温 UV ラマンその場観察装置

(LLF) Laser Line Filter (LF) Longpass Filter
(BS) Beam Splitter (TC) Temp Controller
(SC) Shutter Controller (LC) Laser Controller

Japan K. K., VE-9800) を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 分相挙動のその場観察

図 3 に分相挙動の観察結果を示す。MgO-B₂O₃ からなる混合粉末を室温から昇温すると、1200°C で液相線温度が観察され、分相開始温度は 1260°C であった。さらに昇温すると、1300°C で二液相が安定した状態を有することが明らかとなった。1300°C から室温まで急冷すると分相状態が凍結固化された。エネルギー分散型 X 線分析装置により各相の元素分析を行ったところ、左側の相が B₂O₃ 相、右側の相が MgO-B₂O₃ 相に分離していた。このことは、表面張力差に起因するものである。再び昇温す

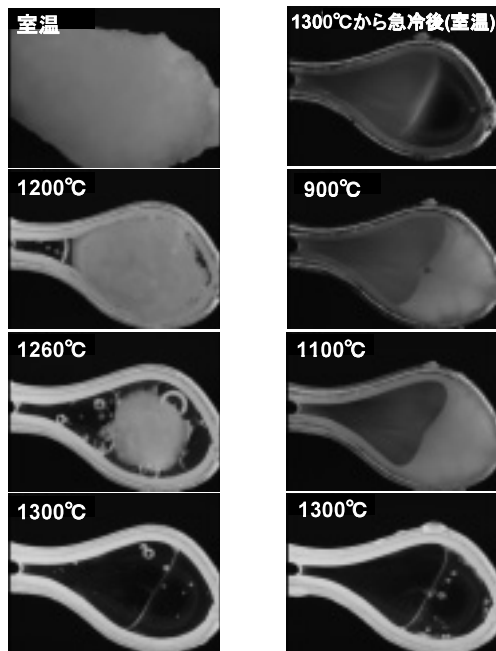


図3 各温度での分相挙動の観察結果

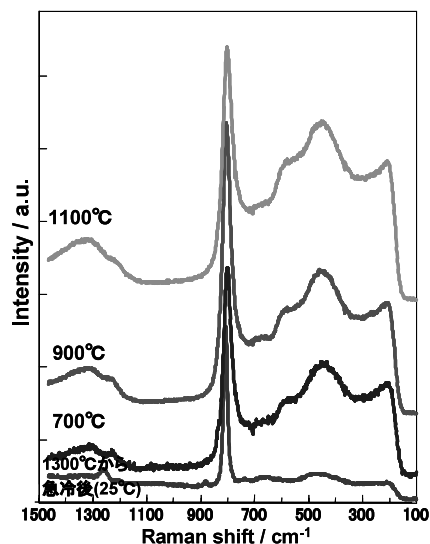
ると $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 相が 900°C において透明から一旦、白濁し、更に 1300°C まで昇温すると再び透明の二液相となることが明らかとなった。一方、白金坩堝を用いた場合、分相挙動を目視にて観察することは困難であることを示唆している。

3.3 高温 UV ラマンその場観察装置による測定

図4(a)(b)にそれぞれ B_2O_3 相, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 相のその場ラマンスペクトル測定結果を示す。図5に構造単位図を示す。 B_2O_3 相(図4(a))ではいずれの温度においても、 806 cm^{-1} にピークが見られた。これはホウ素の三配位のボロクソール環構造(図5(a))の対称 breathing 振動³⁾に帰属される。

一方 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 相(図4(b))では 1300°C から急冷後の 25°C において $806, 830\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られた。これらはボロクソール環構造(図5(a))の対称 breathing 振動, ピロボレート群(図5(b))の B-O-B 結合の対称伸縮振動⁵⁾に帰

属される。 700°C になるとピロボレート群構造(830 cm^{-1})が減少し 700 cm^{-1} に見られるピークが増大していた。このピークは鎖状メタボレート群構造(図5(c))⁵⁾に帰属される。これは温度上昇によりピロボレート群構造の B-O-B 結合が切断し、O-B-O により鎖状メタボレート群が生成したと考えられる。 900°C になるとメインピークはボロクソール環構造(806 cm^{-1})からピロボレート群(830 cm^{-1})となった。さらに 1260 cm^{-1} のピーク(ピロボレート群構造の B-O 結合の伸縮振動¹⁾)に帰属が増大していた。 900°C においてピロボレート群構造が増加している理由として、 $4\text{ BO}_2^- \rightarrow 2/3\text{ B}_3\text{O}_{4.5}$ (ボロクソール環) + $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ (ピロボレート群) の不均化反応⁶⁾が生じたと考えられる。この反応は Mg^{2+} が大きな cation field strength を持つために反応が進行すると考えられる。事実、他のアルカリ土類金属酸化物(CaO , BaO , SrO)の B_2O_3 系ではボロクソール環構造とピロボレート群構造の共存は見られず $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ の特有の反応である。更に、 1100°C になるとピロボレート群構造(830 cm^{-1})のピークが増大していた。これは前述の反応がより高温で進行することが考えられる。また $100\sim 500\text{ cm}^{-1}$ に

図4(a) B_2O_3 融液相のラマンスペクトル

シャープなピークが生じたことにより 900°C において非晶質から結晶相への相転移が生じたことが推測される。現在、微小部 X 線回折装置を組み合わせることにより高温融液の微小部構造解析にも取り組んでいる。

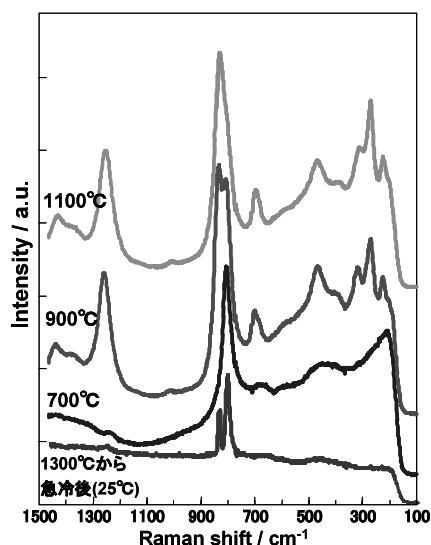
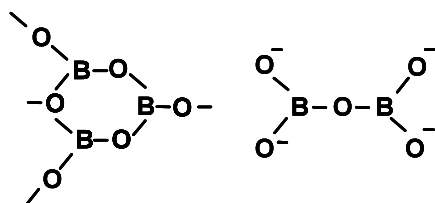
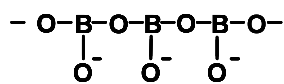


図 4(b) MgO-B₂O₃ 融液相のラマンスペクトル



(a)ボロソール環 (b)ピロボレート群



(c)鎖状メタボレート群

図 5 構造単位図

4. おわりに

酸化物融液の分相挙動・その場ラマン構造研究について概説した。本手法によりこれまで平衡状態図に記載されていなかった各相の観測・構造解析が可能となる。更に、環境問題の観点からも有害成分の分離プロセスの開発にも大いに期待される。本稿がガラス融体研究を志す若手研究者の一助になれば幸いである。

謝辞

本研究は平成 21 年度シーズ発掘試験 A 採択課題でありここに謝意を表す。

文献

- 1) 例えば, 垣花真人ら, 分光研究第 51 巻, 第 5 号, 214-221 (2002).
- 2) T. Maehara, T. Yano, S. Shibata, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 49-51, 3685-3692 (2005). 矢野哲司, New Glass, Vol. 17, No 1, 20-26 (2002).
- 3) Y. Ohta, K. Morinaga and T. Yanagase, Bull. Jpn. Inst. Met., 19, 139 (1980). 元九州大学森永健次教授, 福岡工業大学太田教授により提案された手法であり, 現在, テクセル株式会社にて製品化
- 4) 藤野茂, 須納瀬正範ら 特願 2008-231689
- 5) Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos and E. I. Kamitsos, Phys. Chem. Glasses, 42(3), 164-72 (2001).
- 6) Adrian C. WRIGHT, Steven A. FELLER and Alex C. HANNON. Society of Glass Technology, Sheffield. UK. 514-21, 1997.