



Effects of Composition and Fabrication Process on Glass Properties

Sakaguchi, Koichi

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2007-03-25

(Date of Publication)

2012-04-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4017

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004017>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 1 4 】

氏 名・(本 籍)	坂口 浩一	(鹿児島県)
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)	
学 位 記 番 号	博い第353号	
学位授与の 要 件	学位規則第5条第1項該当	
学位授与の 日 付	平成19年3月25日	

【 学位論文題目 】

Effects of composition and fabrication process on glass properties
(ガラス特性に対する組成および作製条件の影響)

審 査 委 員

主 査	教 授	瀬恒 潤一郎
	教 授	富永 圭介
	教 授	姫野 貞之
	助教授	内野 隆司

本論文では、ガラスの特性を決める二つの大きな要素である、ガラス組成とガラスの作製条件の影響に着目し、主に光学吸収についてその影響を明らかにした。この現象は、自動車用ガラスなどをはじめ、実用ガラスの特性制御に重要であるとともに、ガラス中の金属イオンがホストである酸化ガラスの中のどのようなサイトを占めるか、また周りの環境からどのような作用を受けるかという点で科学的にも探求すべき点を含んでいる。本論文ではその金属イオンとして、赤外線吸収ガラスほかの実用ガラスに広く添加されている鉄と、近年新たな可視域吸収帯および赤外発光現象が発見され光増幅器への応用が注目されているビスマスを取り上げた。またガラスと金属との接合を利用した真空気密封止技術について、ガラスと金属との界面における酸化還元現象が関わるものと捉え、本論文にてその内容を示した。

第一章では、ガラスの特性が組成と作製条件に影響を受ける原因について、その基本的な要素を示した。ガラスの状態がどのような過程で生成し、熱履歴に代表される作製条件の影響を受けるかを、ガラス転移と構造緩和の観点から概観した。またガラスの組成と特性とを関係付ける上で重要なガラスの塩基度について、特に光学塩基度の概念を取り上げ、それがガラス組成との関係においてどのように用いられるかを概説した。さらにガラス中の金属イオンが周囲の環境から影響を受け、光学吸収が変化する現象の基本的な例を示した。

第二章では、フロート（ソーダライムシリケート）ガラスにおいて残留している構造歪みを利用し、再加熱および徐冷による構造緩和で生じる鉄の光学吸収変化を明らかにした。熱処理による構造緩和により、 Fe^{2+} の1080 nm付近の赤外吸収ピークは短波長側にシフトし、 Fe^{3+} の420-440 nmの吸収は強度が増加することを示した。ガラス転移点より低い温度での熱処理では Fe^{2+} の吸収ピークシフトのみ起き、 Fe^{3+} の吸収は変化せず、これは Fe^{2+} は網目修飾の位置に、 Fe^{3+} は網目形成の位置にあることを反映しているとした。また、ガラスの風冷強化過程での急冷による吸収ピークシフト量が組成に対して変化することを見出し、組成を光学塩基度により表し、その変化量と組成との関係を示した。

第三章では、組成に対する Fe^{2+} の赤外吸収ピーク波数の変化を系統的に調査し、組成から求められる光学塩基度を組成パラメータに用いてその変化を解析した。対象としたガラスはフロートガラスベースの系（アルカリ含有アルカリ土類シリケート）と、無アルカリアルミノシリケートガラスをベースとした系であり、従来の調査と比べ広い組成範囲を連結して系統的な組成変化を用いることにより調査し、連続的な変化挙動を得ることを目的とした。組成変化は、アルカリ土類酸化物同士の置換、アルカリ土類酸化物と SiO_2 との置換、 Al_2O_3 と Na_2O との置換とし、ガラス網目修飾成分の種類と量の変化の効果が分けて得られるようにした。その解析から、アルカリ土類イオン（ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ）による Al^{3+} イオン

の4配位化は、アルカリイオンが存在するときのみ起きると推定した。この知見は、本研究での組成範囲、組成変化方法での調査によって、今回初めて得られたものである。また低 MgO 濃度域では、ほぼすべての系列で Mg^{2+} から他のよりイオン半径の大きいアルカリ土類イオンへの置換により、大きな吸収ピーク波数の低下が見られることを明らかにした。これは母組成を問わず観察されることから、 Mg^{2+} と Fe^{2+} の直接の相互作用の結果として生じる効果であると推定した。

第四章では、近年新たに発見されたBiの特徴的な可視域光学吸収帯について、アルミノシリケート系ガラスにおける組成依存性を明らかにした。このガラス系においては、 Al^{3+} イオンの強い電子受容性によりBiがイオンとして安定化されていると推定した。そのため、 Al^{3+} イオンの電子受容性が他のイオンの作用で低下するとBiイオンが安定でなくなり、還元が起きやすくなると考察し、このことをガラス組成の変化に対応した吸収の変化から調査した。Biが還元された場合、Biの金属状コロイドにより生じるブロードな吸収が現れる。その組成依存性から、アルカリ土類イオン（ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ）による Al^{3+} イオンの4配位化能力がアルカリ濃度に依存することを示し、先に Fe^{2+} の赤外吸収ピーク波数の組成依存性から行った同様の推定と矛盾しない結果を得た。さらにBiのブロード吸収の組成依存性から、アルカリイオンが存在するときに、アルカリ土類イオンが Al^{3+} イオンを4配位化する能力の序列につき、 $Mg^{2+} \ll Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ であることを推定した。この知見は、今回の組成系選択、組成変化の方法を用いた調査により、初めて得られたものである。

第五章では、Biの特徴的な可視域光学吸収帯について、それが発現、増大するガラスの作製条件を特定し、またBiの吸収、発光を生む起源について考察し、そのモデルを提案した。Biは特定のガラス組成、作製条件下でのみ特徴的な可視域光学吸収帯および赤外発光を示す。まず従来他の研究者によって報告された調査での問題点について、用いたガラス系が高温度溶解を必要とするためBiの還元作用が起きやすい条件でしかガラスが作製できず、それがためにプロセスの各要素の影響が隠れていると考察した。この考えのもと、今回の調査目的に合致したガラス系として、より低温でガラス化し粘性も低く、かつ塩基性も小さいホウ酸亜鉛系ガラスを選択した。これにより、従来他の研究者が選択したガラス系では行うことができなかったガラス作製条件の影響の調査が可能になり、特徴的な可視域吸収帯が発現し、また増大する条件を特定した。原料種、還元剤、熔融温度などの条件とガラスの吸収特性の関係を詳細に調査し、熔融温度を低温にすること、ガラスを還元性にする、また水の存在が吸収帯の発現を促進する場面があることを明確に示した。これは従来報告されているガラス系に比べてガラス化可能な温度域が低く、かつガラスの塩基度が小さい本ガラス系を実験対象に選ぶことにより初めて特定することができたものであり、組成が同一で可視域吸収帯の強度が大きく異なるBiドープガラスを得たのは今回が世界初である。このようにして得られたガラスの可視吸収帯において励起した場合、赤外発光を

(氏名：坂口浩一 NO. 3)

示すことを確認した。今回得られたガラス作製条件をもとに考察した場合、可視吸収帯は高価数および低価数の Bi イオンが生成しやすい場合に発現、増大していることになる。この点と、従来報告されている ESR 測定結果、今回の XPS 測定結果、また Bi-Al-Si-O 系に対して行った非経験的分子軌道法による構造計算結果とを総合して、Bi の特徴的な可視域吸収帯および赤外発光の起源は、異なる配位環境下にある 2 つの Bi³⁺イオンがペアとなったものである可能性が高いことを示した。この結果は、今後 Bi を発光源として用いた増幅器等の開発を行っていく上で材料開発に基本的な指針を与えるものであり、極めて有益なものである。

第六章では、ガラスと鉛フリーハンダの接合による真空気密封止技術を示した。ガラスと金属との接合は、接合界面での酸化還元反応に関わるものであり、その反応を促進する摩擦を使った新しいシール技術を開発した。ソーダライムガラス、無アルカリガラスの真空気密封止が可能であることを示した。

第七章では、各章で示した結果を総括した。

氏名	坂口 浩一		
論文 題目	Effects of composition and fabrication process on glass properties ガラス特性に対する組成および作製条件の影響		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	瀬恒 潤一郎
	副査	教授	富永 圭介
	副査	教授	姫野 貞之
	副査	助教授	内野 隆司
要 旨			
<p>本論文は、ガラスの諸物性、中でも特に代表的な物性である光学物性が、ガラス作製時のどのような要因によって決定されるのか、という問題を解明すべく研究を行ったものである。ガラスの光学吸収過程は、ガラスに微量含まれる鉄分などのいわゆる着色成分の濃度、価数、配位環境によって影響を受ける。また、その着色成分による光吸収の過程は、ガラスの母組成によっても大きく影響を受ける。また、たとえガラスの母組成が同じであっても、着色成分による光吸収スペクトルは、溶融温度、溶融雰囲気などの溶融条件によっても大きく変化することが知られている。しかし、ガラス中の着色成分による光吸収過程が、ガラスの母組成や溶融条件によってどのように決定されるかについては、いまだ科学的に十分解明されておらず、ガラスの製造現場では、経験と勘に頼ってガラスを作製しているのが現状である。そこで、本論文では、ガラスの光吸収過程はガラスの酸化、還元状態およびその状態を規定する塩基度というパラメーターによって決定されるという観点に立ち、代表的着色成分である鉄およびビスマスの光吸収過程を解析した。本研究では、ガラス組成および溶融条件を様々に変化させて光学吸収を測定すると共に、その実験結果に基づき、先の問題を解決すべく考察を行った。また、本論文では、ガラスと金属との接合を利用した真空気密封止技術についても、ガラスの着色過程と同様に、ガラスと金属との界面における酸化還元現象に関わるものと捉え、独自の観点から考察を加えた。</p> <p>以下に、各章ごとの具体的内容につき、その概要を述べる。</p> <p>第一章では、本論文の主題であるガラスの光学吸収過程が何故、ガラスの酸化還元状態によって左右されるのかという点について明らかにすると共に、組成と酸化還元状態とを関係付ける上でのパラメーターである、ガラスの塩基度、特に光学塩基度の定義とそのガラス組成との関連について概観した。</p> <p>第二章では、代表的なガラス母組成を有するソーダライムシリケートガラスにおいて残留している構造歪みを利用し、再加熱および徐冷による構造緩和で生じる鉄の光学吸収変化を明らかにした。Fe²⁺の 1080 nm 付近の赤外吸収ピークは短波長側にシフトし、Fe³⁺の 420-440 nm の吸収は強度が増加することを示した。ガラス転移点より低い温度での熱処理では Fe²⁺の吸収ピークシフトのみ起き、Fe³⁺の吸収は変化せず、これは Fe²⁺は網目修飾の位置に、Fe³⁺は網目形成の位置にあることを反映しているとした。また、ガラスの風冷強化過程での急冷による吸収ピークシフト量が組成に対して変化することを見出し、光学塩基度を用いてその変化量と組成との関係を示した。</p>			

氏名 坂口 浩一

第三章では、ガラス組成に対する2価鉄イオンの赤外吸収ピーク波数の変化を系統的に調査し、組成から求められる光学塩基度を組成パラメータに用いてその変化を解析した。実験の対象としたガラスはフロートガラスベースの系と、無アルカリアルミノシリケートガラスをベースとした系であり、従来の調査と比べ広い組成範囲を連結して調査し、連続的な変化挙動を得ることを目的とした。組成変化は、アルカリ土類酸化物同士の置換、アルカリ土類酸化物と SiO_2 との置換、 Al_2O_3 と Na_2O との置換とし、ガラス網目修飾成分の種類と量の変化の効果が分けて得られるようにした。その解析から、アルカリ土類イオン (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) による Al^{3+} イオンの4配位化は、アルカリイオンが存在するときのみ起きると推定した。この知見は今回初めて得られたものである。また Mg^{2+} と Fe^{2+} の直接の相互作用の結果として、低 MgO 濃度域での大きな吸収ピーク変化が起きると推定した。

第四章では、ビスマスイオンの特徴的な可視域光学吸収帯について、アルミノシリケート系ガラスにおける組成依存性を明らかにした。このガラス系においては、 Al^{3+} イオンの強い電子受容性によりBiがイオンとして安定化されていると推定した。そのため、 Al^{3+} イオンの電子受容性が他のイオンの作用で低下するとBiイオンが安定でなくなり、還元が起きやすくなると考察し、このことをガラス組成の変化に対応した吸収の変化から調査した。Biが還元された場合、Biの金属コロイドにより生じるブロードな吸収が現れる。その組成依存性から、アルカリ土類イオン (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) による Al^{3+} イオンの4配位化能力がアルカリ濃度に依存することを示し、 Fe^{2+} の赤外吸収ピーク波数の組成依存性から行った同様の推定と矛盾しない結果を得た。

第五章では、ビスマスイオンの特徴的な可視域光学吸収帯について、それが生じるガラスの作製条件を調べた。ガラス作製時の原料、還元剤、溶融温度などの条件とガラスの吸収特性の関係を詳細に調査し、溶融温度を低温にすること、ガラスを還元性にする、また詳細な機構は明らかではないが水の存在が吸収帯の発現を促進する可能性があることを示した。これは従来報告されているガラス系に比べてガラス化可能な温度域が低く、かつガラスの塩基度が小さい本ガラス系を実験対象に選ぶことにより可能となったものであり、組成が同一で可視域吸収帯の強度が大きく異なるビスマスドープガラスを得ることに成功した。このようにして得られた可視吸収帯において励起した場合、赤外発光を示すことを確認した。ガラス作製条件から、可視吸収帯は高価数および低価数のビスマスイオンの両方が寄与している可能性が高いと推定した。これらの考察をもとに、ガラス中のビスマスイオンの電子状態を分子軌道計算をもとに計算し、光吸収に関わるビスマスイオンの局所構造について新しい構造モデルを提案した。

第六章では、ガラスと鉛フリーハンダの接合による真空気密封止技術を酸化還元反応の観点から考察した。また、その反応を促進する摩擦を使った新しいシール技術を開発した。ソーダライムガラス、無アルカリガラスの真空気密封止が可能であることを示した。

第七章では、各章で示した結果を総括した。

以上述べたように、本研究成果は、ガラスの着色過程を、ガラス母組成の塩基度の変化および着色成分とガラス構成イオンとの相互作用の変化、さらには、ガラス溶融条件の違いによる、ガラスネットワークの塩基度の変化という観点から解明した、学術的に価値ある集積であると認める。よって学位申請者の坂口浩一氏は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。