

アルカリホウ珪酸塩ガラス中の 3 配位ホウ素と非架橋酸素の関係

Relationship between three-coordinated boron and non-bridging oxygen in alkaline borosilicate glass

山田 明寛^a, 奥井 克樹^a, 松本 修治^b, 山中 恵介^c, 吉田 智^a, 太田 俊明^c, 松岡 純^a
 Akihiro Yamada^a, Kana Natsuhara^a, Atsunobu Masuno^b, Keisuke Yamanaka^c, Satoshi Yoshida^a, Toshiaki Ohta^c, Jun Matsuoka^a

^a滋賀県立大学工学部材料科学科, ^b岡山大学大学院自然科学研究科, ^c立命館大学 SR センター
^a Department of Material Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, ^b Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, ^c The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamada.ak@mat.usp.ac.jp

仮想温度の異なる、Na₂O-B₂O₃-SiO₂系ガラス(Na₂O:B₂O₃:SiO₂ = 1:1:2, 2:3:5)の合成を行い、得られたガラスについて B K 端 XANES 測定によりホウ素の配位数を、X 線光電子分光(XPS)により非架橋酸素の割合を調べた。両ガラスともに仮想温度 550°C以上より 3 配位ホウ素の増加が見られた。非架橋酸素量についても、両ガラスともに 550°C以上の高温での増加が顕著に見られた。ただし、2:3:5 ガラス中の非架橋酸素量は極めて微量であった。両組成ガラスについて、構造モデルより想定されるホウ素配位数と非架橋酸素量の関係を用いて本実験結果を検討したところ、両ガラスでこの関係式と良い一致を見せた。これはつまり、ガラス中の 3 配位ホウ素の形成と非架橋酸素の形成が対応していることを意味している。更に形成された非架橋酸素がホウ素あるいはケイ素に付属するものかを調べるため、ラマン分光測定によりホウ珪酸塩の分子構造について調べた。その結果、1:1:2 ガラスについては、形成される非架橋酸素はほぼホウ素に付属することがわかった。一方、2:3:5 ガラス中の非架橋酸素は、ホウ素のみならずケイ素にも付属していることが示唆された。

The structural change in sodium borosilicate glasses (Na₂O:B₂O₃:SiO₂= 1:1:2, 2:3:5) with fictive temperature (T_f) has been investigated by means of B K-edge XANES, XPS and Raman spectroscopy. The proportion of B^[3] and NBO clearly increased in the glass with high T_f, (> 550°C). In both glasses, the formation of NBO was consistent with increase in B^[3]. According to the Raman spectroscopy, it has been suggested that almost the all NBO in 1:1:2 glass associates to boron. On the other hand, in 2:3:5 glass includes NBO-Si structure as well as NBO-B.

Keywords: borosilicate glass, glass structure, fictive temperature, B K-edge XANES

背景と研究目的

ガラスは、同一の組成であっても付加される熱履歴によって多彩な構造をもつ。例えば、比較的速い冷却速度でガラス化されたガラスは高い温度域でガラス転移を起こし、逆にゆっくりと冷却されたガラスは相対的に低い温度域でガラス化することが知られている。ガラスはこのガラス転移温度(T_g)で凍結された構造をもつと考えられ、構造が凍結された温度のことを「仮想温度(fictive temperature, T_f)」と呼ぶ。

ガラス製品の製造では、炉より流し出されたガラスを再び数百度の温度に晒す「除歪(アニーリング)」の工程が設けられ、ガラス材料の組成や用途に応じて様々な条件が設定されている。この工程は、製品の機械強度や屈折率などの物性を安定化させるために重要な工程であり、多くの場合、経験により導かれた条件が採用されている。しかしながら、この熱処理条件について基礎科学的な見地より最適化が図られれば、より良いガラス製品の開発や工程の効率化が期待出来る。アニーリングによる物性の安定化には、ガラスに T_g とは異なる仮想温度が付与されることで生じる構造変化が深く関わっている。特に、ディスプレイや医療などに用いられるホウ珪酸塩ガラスは、この仮想温度に伴って構造中のホウ素配位数が 4 配位から 3 配位構造へと変化することが知られている(例えば、

[1])。さらに、この構造変化には非架橋酸素(Non-Bridging Oxygen: NBO)の形成も伴うと考えられており、機械的特性や耐水性に大きな影響を与えるものと予想される。特に、耐水性などの特性はガラス製品の耐久性などの品質保持に大きく関わるため精査が必要とされる。そこで本研究では、仮想温度の異なる $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを複数作成し、その構造中のホウ素配位数および非架橋酸素の定量分析を行った。これにより、仮想温度の上昇に伴う 3 配位ホウ素の形成と非架橋酸素の形成についての量的な関係について調べた。

実験方法

本研究で調べたガラス組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系で、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1:2, 2:3:5$ の 2 種類を用意した。両組成ともに 1200°C 、2 時間白金るつぼ中で熔融し、 150°C に熱した鉄板上に流し出すことでのガラスを作成した。さらにこのガラスを $\sim 500^\circ\text{C}$ 、1 時間アニールすることで急冷による歪みの除去を行った。このガラスを「original」ガラスとし、さらにその塊状ガラスから複数個のガラス ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}$) を切り出し、それぞれ $T_g \pm 100^\circ\text{C}$ でガラスが十分緩和するまで熱処理を行い、種々の仮想温度を付加した。尚、ガラスの緩和は保持時間によるガラスの密度変化を調べることで確認を行った。密度測定はアルキメデス法(浸液: トルエン)を用いて行った。

ホウ素の K 吸収端 XANES 測定は、立命館大学 SR センター BL-11 にて行った。測定モードは蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器で検出する蛍光収量を使用した。測定エネルギー範囲は $190-210 \text{ eV}$ とした。ガラス中の非架橋酸素量を求めるため、岡山大学設置の S-Probe ESCA を用いて X 線光電子分光測定を行った。X 線源は Al K α を用い、O1s スペクトルを取得するため、測定エネルギー範囲は $520-540 \text{ eV}$ とした。大気中でのガラス表面の水分の付着を防ぐため、真空中にて破断したガラス表面を分析した。ラマン分光測定は励起波長 532 nm を用いて後方散乱の幾何学構成で行った。

結果、および、考察：

Fig. 1 に得られたホウ素 K 端 XANES スペクトルを示す。スペクトルはいずれも試料もよく似た形状を示したものの、ポストエッジに見られるブロードなピークの強度は $1:1:2$ ガラスの方が相対的に大きくなった。ここで、ホウ素の配位数の定量を行うため、先行研究(例えば、[2])に倣って得られたスペクトルの第一ピーク(Fig. 1 中 A)と 200 eV 付近に見られるブロードなピーク(Fig. 1 中 B₁、B₂)の積分強度比を求めた。Fig. 2 に仮想温度に伴う 3 配位ホウ素の変化(図中▲)を示す。両ガラスとも 550°C より高温の仮想温度を保つガラスでは 3 配位ホウ素が顕著に増加していることがわかる。また、 $1:2:2$ ガラス中には 3 配位ホウ素が $2:3:5$ ガラスに比べ少ない。これは、アルカリ:ホウ素が $1:1$ のとき 4 配位ホウ素の割合が最大になる「ホウ酸異常」として知られる現象と調和的である。また、測定誤差の範囲内ではあるが、非架橋酸素(NBO)の割合もホウ素の配位数変化と同様に仮想温度とともに微増し、 550°C より高温で比較的大きな増加を示した。 $2:3:5$ ガラス中では非架橋酸素が極めて少なく、特に低温の仮想温度をもつガラスでは検出限界以下となった。

ここで、形成されたガラス中に存在する 3 配位ホウ素と非架橋酸素の量的関係を調べるため、両ガラスについて、2 つの極端な構造モデル(つまり、ガラス中の全ての Na^+ が 4 配位ホウ素形成に使われるか、NBO 形成に使われるかの 2 種類)を考え、3 配位ホウ素の割合(B^[3])と非架橋酸素の割合(NBO)の以下の関係式を導いた。

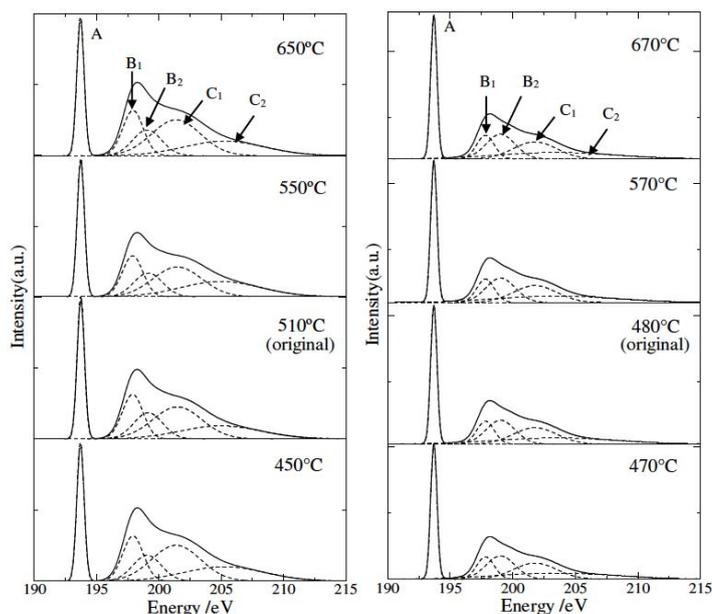


Fig. 1 B K-edge XANES spectra for $1:1:2$ (left) and $2:3:5$ (right) glasses and the peak decomposition.

$$\text{NBO} = 0.25 \times \text{B}^{[3]} \quad (1:1:2 \text{ ガラス})$$

$$\text{NBO} = 0.29 \times \text{B}^{[3]} - 9.51 \quad (2:3:5 \text{ ガラス})$$

この関係式に実験より得られた NBO 割合、3 配位ホウ素 B^[3]割合を代入したものと実験結果との比較を Fig. 3 に示す。両ガラスと共に、実験値と計算より求めた結果と誤差の範囲内で一致している。このことはつまり、3 配位ホウ素と非架橋酸素は量的に等しく形成されていることを意味している。さらに、形成された NBO がホウ素の配位多面体中のものか、あるいは SiO₄ 四面体中のものであるかを調べるため、ラマン分光測定を行った。その結果、1:1:2 ガラスのみ仮想温度に伴って Qⁿ種 (n = 0~4) の存在割合は変化がなかった。ここで n は SiO₄ 四面体中の架橋酸素数 (bridging oxygen, BO) を示し、この割合に変化がないことは珪酸塩網目構造中に NBO が形成されていないことを意味する。つまり 1:1:2 ガラスにおいて形成される NBO は全てホウ素に付属した酸素であると推定される。一方、2:3:5 ガラスでは上記 Q 種の変化に温度依存が見られ、NBO はケイ素にも付属しているものと考えられる。

参考文献

- [1] J.F. Stebbins and S.E. Ellsworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 2247-56.
 [2] M.E. Fleet and S. Muthpari, *J. Non-cryst. Solids*, **255** (1999) 233-241.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果は第 57 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (下記参照)にて口頭発表を行った。

- ホウ珪酸塩ガラスの構造と物性に及ぼす仮想温度の影響, 奥井 克樹, 山田 明寛, 山中 恵介, 松本 修治, 吉田 智, 太田 俊明, 松岡 純, 第 57 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, B-16, 2016 年 11 月, 京都大学吉田キャンパス

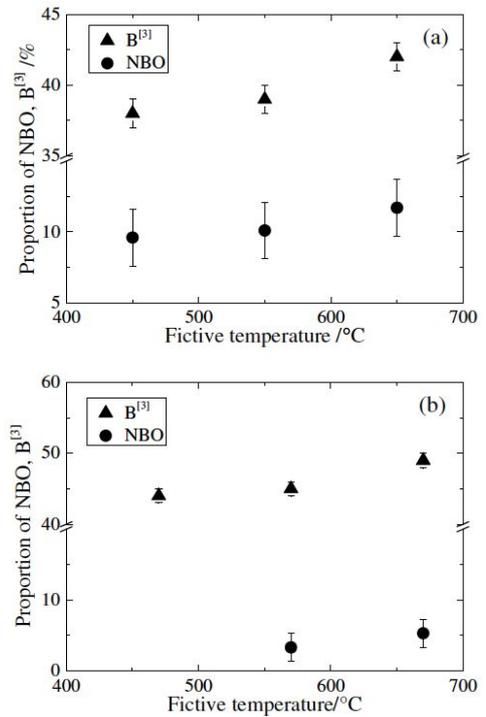


Fig. 2 Proportion of B^[3] and NBO with fictive temperature for 1:1:2 (a) and

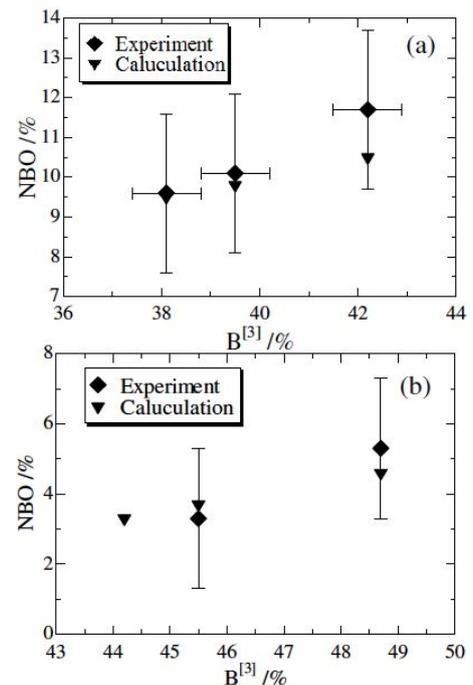


Fig. 3 Comparison of relationship between B^[3] and NBO for experiment and calculation (1:1:2 (a) and 2:3:5 (b))