

S17019

MgO 高含有ホウ珪酸塩ガラスの構造と機械的特性

The structure and mechanical properties of highly MgO-bearing borosilicate glass

山田 明寛^a, 夏原 佳奈^a, 加々良 溪^a, 増野 敦信^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, Kei Kakara^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弘前大学理工学部物質創成化学科, ^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 Department
of Frontier Materials and Chemistry, Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, ^c The SR
Center, Ritsumeikan University

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

ガス浮遊レーザー加熱装置を用いた無容器法により、MgO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラスの合成を行った。得られたガラスについて B K 端 XANES 測定とラマン分光ホウにより構造を調べ、更に超音波速度測定、ならびにビッカース押し込み試験によってその機械的強度を測定した。MgO を多く含むガラスでは構造中に 3 配位ホウ素の割合が高いことがわかった。更に、この 3 配位ホウ素は非重合化した構造で存在しており、そのためガラス構造は密な構造をもつことが示唆された。実際に、ヤング率を求めたところ、136 GPa とガラスとしては高い弾性率を示した。一方、MgO 含有量の少ないガラスは、弾性率は前述のガラスに劣るものの、「割れにくさ」(クラック抵抗)の点では優れていた。これは、MgO 含有量の減少によってガラス中の 4 配位ホウ素が増加し、ガラス中の網目構造がより卓越したことにより、強靱なガラスとなったものと解釈することができる。ただし、このような網目構造の形成はガラス構造中の空隙を伴うため、弾性率は相対的に低くなったものと考えられる。

The structure on MgO-B₂O₃-SiO₂ glasses, which has been synthesized by container-less method, has been investigated by means of B K-edge XANES and Raman spectroscopy. Highly de-polymerized borate groups, which almost consist of B^[3], was observed in the glass with the highest MgO content, suggesting that the glass has more closed structure. As the evidence, the glass exhibits fairly high Young's modulus, 136 GPa. However, the glass was less tougher than the glass with lower MgO content, which includes more B^[4], due to the formation of the network.

Keywords: borosilicate glass, glass structure, B-K XANES, mechanical strength of glass

背景と研究目的

ガラスは、近年のスマートフォンやタブレット端末などのカバーガラスなどに使用され、「割れ」がより身近なものに感じられるようになった。これにより、その高強度化の要望は一層増している。以前の研究により、ガラス組成の一部を MgO で置換することにより、ガラスの強靱さが増すこと示された^[1]。実際に、上記のような端末製品のカバーガラスの多くには MgO を含むガラスが用いられている。このようなことから、ガラスの高強度化において、MgO はそれ自身の効果だけでなく、ガラス構造の骨格となる網目形成成分(例えば、B₂O₃、SiO₂)にも大きな影響を与えている可能性が極めて高い。しかしながら、このようなガラスについて、構造の観点からその強度の原因を調べた例は多くない。一般的に、他成分系からなるガラス材料は複雑な構造を有し、特定の元素についての構造情報を得ることは困難である。特に、ガラス構造中のホウ素は網目修飾酸化物(例えば、アルカリやアルカリ土類)の置換量に伴って 3 配位から 4 配位へ配位数変化を生じる。更に置換量が増すと再び 3 配位構造(+非架橋酸素)へと変化することが知られている。このような網目形成成分の構造変化は、ガラスの様々な物性に影響を与えるため、その定量分析は物性を理解する上でも必要不可

欠である。そこで本研究では、元素選択性の高い XAFS 分析を用いて MgO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラス中のホウ素配位数の定量を行い、これとラマン分光法を用いてガラス構造を明らかにすることを目的とする。更に、得られた構造情報からガラスの機械的性質について解釈を行う。

実験方法

本研究で調べたガラス組成は40MgO-30B₂O₃-30SiO₂、40MgO-20B₂O₃-40SiO₂および60MgO-20B₂O₃-20SiO₂ガラスである(以下、それぞれ、433、424および622ガラス)。これらガラスは、通常の熔融法では冷却中に結晶化が生じやすく、作製が困難であるため、ガス浮遊レーザー加熱装置を用いて、無容器法によって合成された。ガラス合成には、あらかじめ上記組成の酸化粉末を900-1000°Cで焼成した焼結体を用意した。それら焼結体を~200 mgに碎き、酸素ガスが噴出するノズル先端に設置した。酸素ガスの流量を調節し、焼結体を浮遊させ、二方向からCO₂レーザーを照射、出力を徐々に上昇させることで試料を加熱、融解させた。試料の融解の様子はCCDカメラにより確認し、レーザー出力を遮断することで急冷、ガラス化を行った。試料形状はガス浮遊の影響により、いずれも球状(直径~2 mm)で回収された。

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 eVとした。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。

アルキメデス法(浸液: トルエン)で測定した密度と超音波法にて測定した弾性波速度を用いてガラスの各種弾性率(ヤング率、剛性率、体積弾性率、ポアソン比)を求めた。ビッカース圧子を備えた顕微インデントを用いた押し込み試験によって、クラックが2本入る荷重(クラック抵抗)を調べ、ガラスの強靱さについても評価を行った。

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。スペクトルの形状は MgO/B₂O₃ の変化により大きく異なり、193-195 eV 付近の第一ピーク位置も変化した。433 および 622 ガラスは以前の研究^[2]で報告された 3 配位ホウ素(B^{III})のみからなる結晶とよく似たスペクトルを示した。実際に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と 200 eV 付近に見られるブロードなピークの積分強度比を求めた。その結果、433、424、622 ガラスにおける B^{III}の割合は、それぞれ 82、48、66 %と見積もられた。このことから、本研究で調べた範囲では、B^{IV}の割合は 424 ガラスで極大をもつことがわかった。MgO-B₂O₃系では MgO:B₂O₃= 1:1 付近で極大をもつことが報告されている^[3]。

ガラス中に存在する分子構造を特定するため、ラマン分光測定を行った(Fig. 2)。その結果、もっとも MgO の含有量の多い 622 ガラスで大きく形状の異なるスペクトルが得られた。特に、1200 cm⁻¹ 付近より高波数側で顕著なピークが見られ、これらは、B₂OO⁺ や BO³などの B^{III}からなる非重合化したホウ酸塩の構造に帰属されるピークであり、622 ガラスがその他のガラスより非重合化した構造を有し、密な構造を有することを示唆している。実際に、それぞれのガラスの数密度を計算したところ、622 ガラスが最も高い値を示した。

424、622 ガラスについて、機械的強度を評価するため、弾性率およびクラック抵抗を測定した。その結果、622 ガラスのヤング率は 136 GPa とガラス材料としてはかなり高い値を示した。これは、上で述べた、「詰まった」構造に由来するものと考えられる。また、XANES で求めた B^{III}、B^{IV}の分率を元に、それぞれのガラスの平均結合エネルギーを算出したところ、これも 622 ガラスが最も高

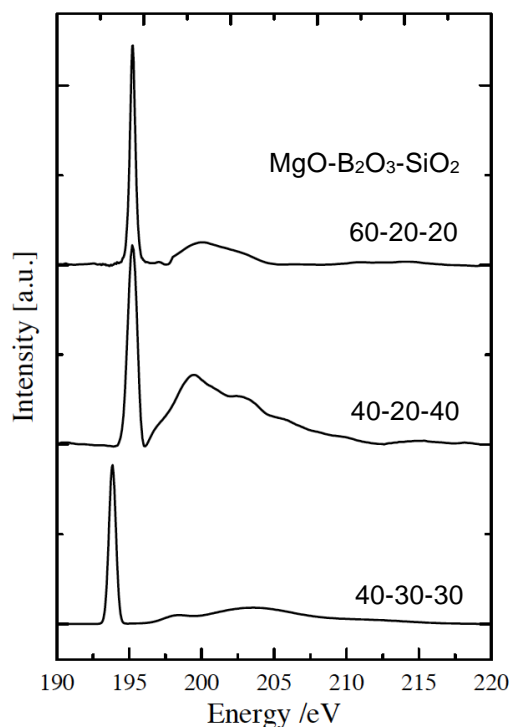


Fig. 1 B K-edge XANES spectra for MgO-B₂O₃-SiO₂ glasses.

い値を示した。以上より、622 ガラスの極めて高い弾性率は、構造の「詰まり方」および結合の強さにより達成されているものと考えられる。一方、「割れにくさ」を示す指標であるクラック抵抗は 424 ガラスの方が高い結果となった。上で示した通り、XANES 測定の結果から 424 ガラスには比較的多くの B^{IV} が含まれていることがわかっている。4 配位ホウ素は基本的に非架橋酸素をもたず、ガラス中で複雑な網目構造を形成している。このような網目構造の形成はその環状構造中に隙間を含むことが多いため、弾性率を低下させる傾向にある。しかしながら、卓越した網目構造は「割れ」に対する抵抗に対しては有利に働くと考えられ、この効果によりクラック抵抗の点では優れたガラスとなった可能性がある。

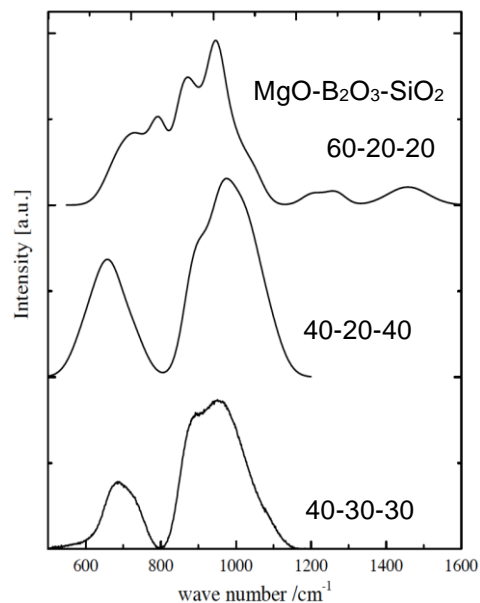


Fig. 2 Raman spectra for MgO-B₂O₃-SiO₂ glasses.

参考文献

- [1] J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, and D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 1258.
 [2] N.D. Hutsson, S.A. Speakmann and E. A. Payzant *Chem. mater.* **16** (2004) 4135.
 [3] Moon, S.-J., Kim, M.-S. & Chung, S. J. *J. Korean Phys. Soc.*, **29** (1996) 213.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・ 本研究成果の一部について、下記の通り発表を行った。

"高強度法珪酸塩ガラスの合成とその構造" 山田明寛, 夏原佳奈, 増野敦信, 山中恵介, 肥後祐司, 吉田 智, 松岡 純, 第 58 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, JB-16 (2017 年 11 月)

・ 本報告中の 433 ガラスについては、その圧縮特性に関する成果について、下記の論文を近々に投稿する予定である。

"In-situ observation of the structural change in MgO-B₂O₃-SiO₂ glass at high pressure and the permanent structural change"

A. Yamada, M. Harada, A. Masuno, K. Yamanaka, Y. Higo, S. Yohida, T. Ohta, J. Matsuoka