

高 Mg 含有ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素配位数の定量

Quantification of B coordination in high Mg-bearing borosilicate glasses

山田 明寛^a, 湯地 真大^a, 増野 敦信^b, 山岸 弘奈^c, 吉田 智^a, 太田 俊明^c, 松岡 純^a
Akihiro Yamada^a, Naohiro Yuji^a, Atsunobu Masuno^b, Hirona Yamagishi^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

ケイ酸塩ガラスの組成の一部を MgO に置換することで機械特性が向上することが知られている。医療用器具やディスプレイ用ガラスに用いられるホウケイ酸塩ガラスについても同様の効果が期待できる。ガラス中のホウ素は組成によって 3、4 配位構造をとり、それらの割合によって物理化学的特性が変化する。そこで、本研究ではホウ素配位数の割合を定量するため、B K 端 XANES 測定を行なった。MgO 含有量の増加に伴ってホウ素配位数は概ね 3 配位が増加し、最大で 93% のホウ素が 3 配位構造を有していることがわかった。特に高 MgO 含有ガラス中の 3 配位には非架橋酸素を多く有する構造種(例えば、BO₃³⁻)が多く存在し、緻密な構造を有することが示唆された。

It is known that the addition of MgO to glass composition improves the mechanical properties of silicate glasses. Similarly, it is expectable that the improvement could be found in borosilicate glass, as well. Boron in glass varies 3- or 4-coordination states with composition (e.g., alkaline and/or alkaline Earth element), which closely related to the physicochemical property. In this study, B K-edge XANES was applied to quantify the fraction of boron coordination. Overall, 3-coordinated boron increased with increasing MgO up to ~93%. In particular, higher-MgO bearing glasses includes large amount of BO₃³⁻, which is boron coordinated only non-bridging oxygen, suggesting that the glasses could form closely packed structure.

Keywords: glass structure, B K-edge XANES, boron coordination

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。以前の研究において、ガラス組成の一部を MgO で置換することにより、ガラスの強靭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。このようなガラス材料の特性向上には、MgO 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、多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 から 4 配位へ配位数変化を生じる。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、その定量は物性のより良い理解にとって必要不可欠である。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。

実験: 本研究で調べたガラス組成は MgO-B₂O₃-SiO₂ 系 5 組成のガラスである。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た無容器法によって合成された。原料には、あらかじめ目的組成の酸化物粉末を900-1000°Cで処理した半焼結体を用意した。それらを~200 mgの破片状に砕き、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、半焼結体を浮遊させ、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。得られたガラスに研磨処理を施し、研磨面についてXANES分光測定を行なった。

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法を使用した。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。

結果、および、考察： Fig. 1 に本研究で得られたホウ素 K 端 XANES スペクトルを示す。いずれのスペクトルも 194 eV 付近に見られる 3 配位ホウ素由来の π^* ピークが、ポストエッジに見られるブロードなピーク群に比べ強く現れた。このことから本ガラス中には 3 配位ホウ素が多く存在することが予想された。実際に先行研究^[2]に倣って、スペクトルのピーク分離を行い、ホウ素配位多面体の分率を算出した(Fig. 2)。今回得られたガラスは 80%以上のホウ素が 3 配位構造を示した。更にラマン分光測定の結果、特に高 MgO 含有ガラスでは、3 配位ホウ素のモノマー(BO_3^{3-})が多く存在することがわかった。このような重合度の低い構造どうしを電場強度の高い Mg^{2+} が引きつけることによって、緻密なイオン性の高いガラスが形成されていることが示唆される。今後、各種物性測定を行い構造と物性の関係を明らかにする予定である。

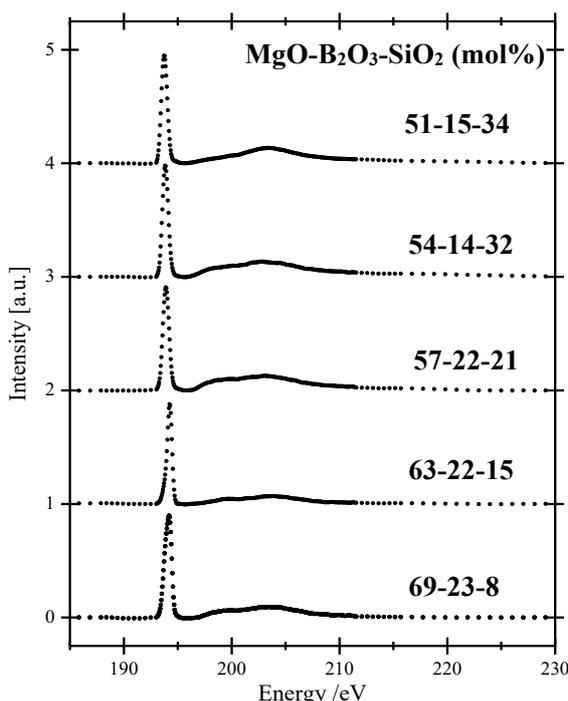


Fig. 1 B K-edge XANES spectra for the glasses obtained in this study.

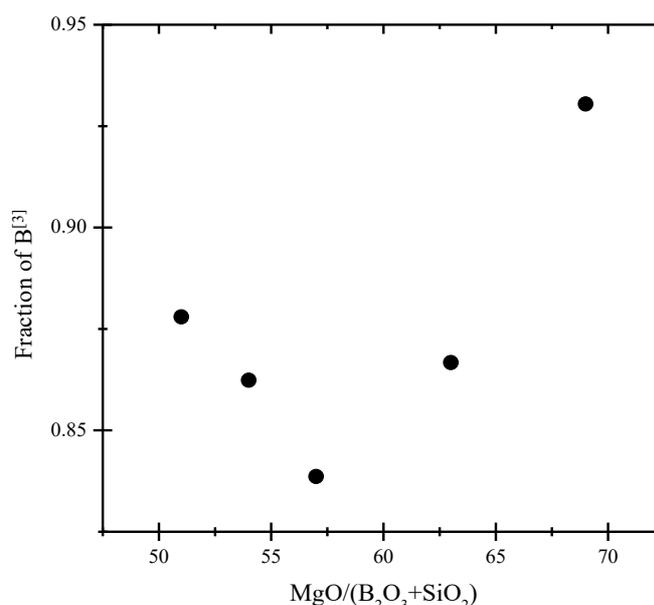


Fig. 2 Fraction of three-coordinated boron, B^[3].

参考文献

- [1] Russel J. Hand and Damir R. Tdjiev, *J. Non-Cryst. Solids*, **356** (2010) 2417.
 [2] Michael E. Fleet and S. Muthpari, *Am. Mine.* **85** (2000) 1009.

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 60 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会(2019 年 12/4-5 大阪府立大)にて発表予定である。