

先端研究施設共用促進事業
立命館大学SRセンター「放射光軟X線を用いた材料解析」
利用成果報告書

無償トライアル利用

平成 25 年 2 月 28 日

所属 旭硝子株式会社 中央研究所

職名 主席

氏名 松本 修治

所在地 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

Tel/Fax 045-374-7223 / 045-374-8866

E-mail address: syuji-matsumoto@agc.com

課題番号	R1246
利用課題名	ガラス中の Mg の局所構造解析
ビームライン	BL-10
利用期間	H25 年 2 月 7 日 ~ H25 年 2 月 18 日
背景と利用目的	<p>MgO はガラス材料の構成成分としてよく使われているが、その配位数は結晶材料から類推して 4 配位または 6 配位で存在していると考えられている。4 配位で存在する場合はガラスネットワークを補強する役割が、6 配位の場合は電荷補償のための修飾イオンとしての役割として理解されている。</p> <p>しかし、ガラス中での Mg の配位数について、直接評価された事例は少なく、ガラス中での MgO の役割は 4 配位の場合と 6 配位の場合を切り分けて考察することが困難である。</p> <p>本課題では、ガラス中の Mg の局所構造、特に配位数について明確にし、ガラス組成と各物性の相関を明確にすることを目的とした。</p>

実験・解析方法

本研究では Mg の平均配位数が異なる可能性が高い数種類のガラスと、Mg 配位数が異なる結晶材料について XAFS 測定を実施した。

サンプル組成

mol%	MGH-01	MGH-02	MGH-11	MGH-12
SiO ₂	58.0	50.0	74.0	74.0
Al ₂ O ₃	14.6			
MgO	18.5	25.0	10.0	5.0
CaO	8.9	25.0		5.0
Na ₂ O			16.0	16.0

参照結晶 1 : MgO 粉末 (CN: 6)

参照結晶 2 : MgAl₂O₄ spinel 天然鉱物 (CN: 4) ←XRD で単相を確認

<測定条件>

XANES 解析 : 分光結晶を Beryl で測定

EXAFS 解析 : 分光結晶を KTP で測定 (サンプルは MGH-02、MGH-11、MgO 粉末のみ)

成果の概要

<XANES 解析>

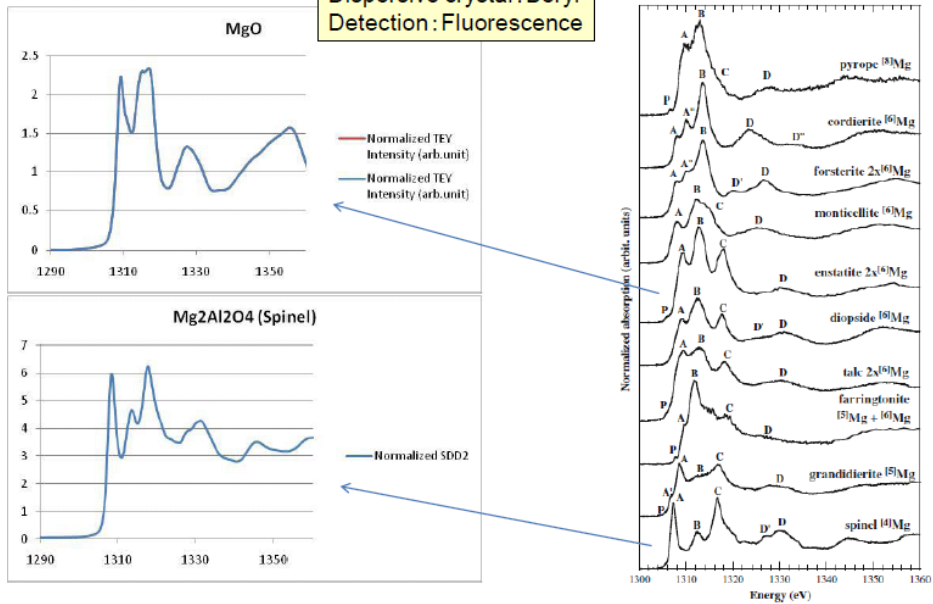
無アルカリガラスとソーダライム系中での Mg K 吸収端を測定することができた。吸収端の立ちあがりには全てのサンプルで約 1305eV であり、Mg が全て 2 価であることを裏付ける結果であった。両ガラス系では 1315eV 以上のシグナル形状が大きく異なり、ガラス中に異なる Mg 配位環境が存在すること、それらが区別して評価可能であることは示された。(詳細に理解するためには、さらに測定実績と理論計算等が必須)

XANES spectra (Reference crystals)

AGC confidential

Dispersive crystal : Beryl
Detection : Fluorescence

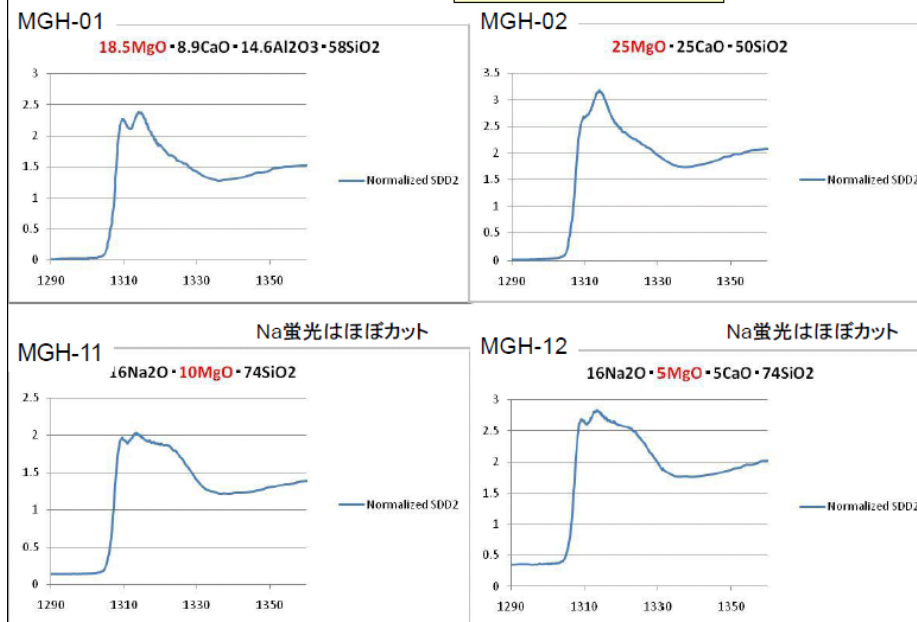
Trcera, et al., Phys. Chem. Minerals (2009)



XANES spectra

Dispersive crystal : Beryl
Detection : Fluorescence

AGC confidential

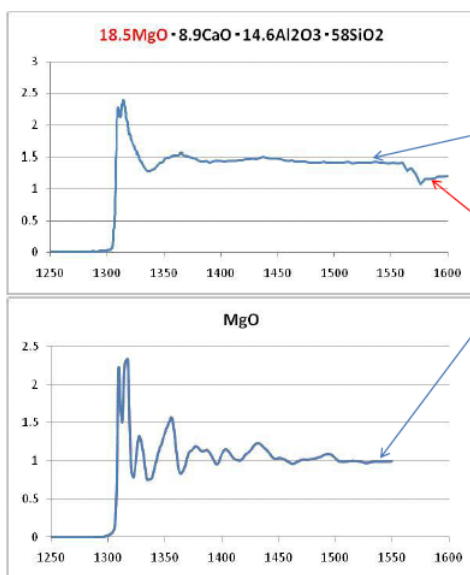


<EXAFS 解析>

蛍光法であっても十分に結晶とガラスの振幅は検出できていた。しかし、分光結晶 (Beryl) とガラス中の Al の K 吸収端が邪魔をして、 振幅が収束するまでの高エネルギー側を測定できなかった。 分光結晶をKTPに変更することで十分に高エネルギーまで測定でき、EXAFS 解析が出来ることが確認できた。

AGC confidential

Possibility of EXAFS analysis
EXAFS解析は可能か？



Dispersive crystal: Beryl
Detection: Fluorescence

まだ振幅は見られ、
収束に至っていない

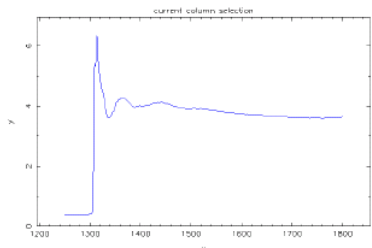
Al K-edge signal
(Beril結晶中にAlあり)
(ガラス中のAlも問題)

Difficult to analyze by using Beryl
この光学系では測定できない

EXAFS analysis

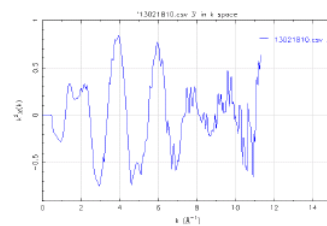
AGC confidential

MGH-02 (25MgO · 25CaO · 50SiO₂)

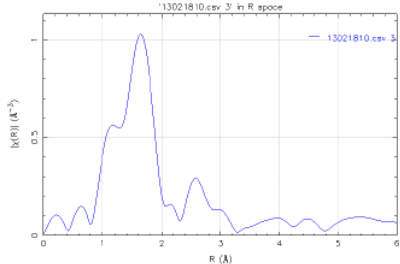


Dispersive crystal: KTP
Detection: Fluorescence

$\chi(k)$ spectrum: 光電子波数に変換



Fourier transfer: 原子間距離に変換



社会、経済への波及効果の見通し

Mg はガラス組成として欠かせない成分でありながら、詳細な解析ができていなかったが、今回の測定から、ガラス中の Mg の配位数をはじめとした局所構造を評価できる可能性が示された。今後、結晶と比較し易いガラスの解析事例を増やして考察を重ねることで、実用ガラスの構造解析に展開することを目指したい。さらに、構造解析と計算機シミュレーションを連携させることで、実用ガラスの組成設計を実現させることが最終目標である。(他の成分については、ガラスの局所構造解析が進んでいるが、Mg は主要成分でありながら解析が困難であった。そのことがシミュレーションを困難にする一因であったと、申請者は考えている。)

実用ガラスの組成設計までには道のりは長いですが、実現すればガラス産業へのインパクトは大きいと考えている。具体的には、量産ガラスの低コスト化、特殊用途ガラスの開発期間短縮などが期待できる。

図、表などがありましたら、適当に枠のサイズを変更して貼り付けてください。