

R1357

ホウ珪酸塩ガラス中のホウ素の配位状態の定量測定

Change in the local structure with fictive temperature of sodium borosilicate glass

山田 明寛^a, 内藤 拓也^a, 山中 恵介^b, 松岡 純^a
Akihiro Yamada^a, Takuya Naito^a, Keisuke Yamanaka^b, Jun Matsuoka^a^a 滋賀県立大学, ^b 立命館大学 SR センター^a Dept. of Material Science, University of Shiga Prefecture, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

アルカリホウケイ酸塩ガラス($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(1:1:1)$)中のホウ素の配位状態におよぼす仮想温度の影響をホウ素 K 吸収端による XANES 分析によって定量的に調べた。合成されたそれぞれのガラスの密度は、仮想温度の上昇に伴って単調に減少した。ガラス中のホウ素の配位数は、仮想温度の上昇に伴って 4 配位ホウ素の存在度が減少し、3 配位ホウ素が増加した。特に、530°C 付近を境に不連続にこの配位数変化が見られた。

Coordination state of B in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(1:1:1)$ glasses, which have several fictive temperature (T_f), are quantitatively examined with B-K edge XAFS technique. The density of the synthesized glasses was decreased with increasing T_f . The proportion of $\text{B}^{[4]}$ (4-coordinated B) decreased with increasing T_f . The coordination change of B from $\text{B}^{[4]}$ to $\text{B}^{[3]}$ is more enhanced in higher temperature region than 530°C.

Keywords: sodium borosilicate glass, B K-XANES, B coordination,

背景と研究目的: 現在、工業分野において用いられる耐熱ガラス、電気絶縁ガラス、ニュートラルガラスは、ホウ珪酸を主成分としたものがほとんどである。ホウ珪酸塩ガラスの機能性材料としての特性には、ホウ素の配位状態およびそれに伴う非架橋酸素数の変化が密接に関わっていることが知られている。ホウ珪酸塩ガラス中のホウ素の配位状態に関する研究は、これまで主にラマン分光測定、核磁気共鳴法(NMR)が使用されている(ラマン分光[1]; NMR[2])。ラマン分光法については、簡便かつ短時間での測定で比較的よいS/Nでの測定が可能である。ところが、ホウ珪酸塩ガラスのラマンスペクトルはホウ素の化学種に関するモードのみならず珪酸塩に関する振動モードも検出されるため、複数の構造単位を持ったガラスの構造を定量的に求めることが容易ではない。一方、元素選択性の高いNMRは、現在定量性の高い構造解析の手法として威力を発揮している。ところが、本手法には試料の量や状態(主に粉末)や、測定時間の長時間化などの制約もあることから、条件によっては測定が困難な場合もある。特に試料形状によっても構造が変化するガラス材料の構造解析には試料状態に対して柔軟に対応

できる測定手法が望ましい。そこで、本研究ではNMRと同様に元素選択性が高く試料形状にも選択性があるXAFS分析に着目し、ホウ素の配位数に及ぼす熱履歴の影響という比較的微細な構造変化についての定量的な観察を試みた。

実験: 実験試料は Na_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 の酸化物粉末を $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2=1:1:1$ となるよう混合し1200°Cで融解、鉄板上に流し出して急冷したものを出発ガラスとした。本研究では、得られた出発ガラスに異なる温度条件で熱処理を行うことで多様な仮想温度を持つガラスを作成した。また、より高い仮想温度をもつガラスを作成するため、流し出し後、鉄板で挟み込むことにより更に高い急冷速度でのガラス作成を行った。ガラスの仮想温度は、熱処理温度とし、鉄板で急冷された物の仮想温度は、仮想温度-密度検量線を作成し、その関係から求めた。尚、ガラスの密度はアルキメデス法で測定した。

得られたガラスの構造解析は立命館大学SRセンター、BL2の超軟X線を用いたXAFS分析によって行った。測定モードは、全電子収量法を用い、使用エネルギー範囲は190-210 eVとした。

結果、および、考察: Fig. 1 に作成したガラスの密度とそれらの熱処理温度の関係(熱処理温度-密度検量線)を示す。ガラスの熱処理に関して、ガラスが十分熱処理温度に対応した緩和が起きているか確かめるため、熱処理時間の長いもの(図中T1)、短いもの(図中T2)の2種類を作成し、密度を比較した。その結果、今回用いたガラスは全てそれぞれの熱処理条件において十分緩和しており、熱処理条件が仮想温度と見なすことができる。ガラスの密度は熱処理温度の上昇とともに単調に減少した。

Fig. 2 に得られた XANES スペクトルを示す。仮想温度に伴い、約 194 eV および 198 eV に現れるピークが僅かに高エネルギー側へとシフトした。これは以前のホウ酸、ホウ珪酸塩鉱物の XANES スペクトルによって調べられた、ホウ素の平均配位数変化の傾向^[3]と調和的であり、高い仮想温度を持つガラスほど 3 配位ホウ素の存在度が大きいことが予想される。そこで、得られたスペクトルについて 194 eV のピークを B^[3]、198-205 eV(4 つに分解)のピークを B^[4]由来のピークと解釈し、それぞれのピーク強度比を用いてホウ素の配位数存在度を見積もった(Fig. 3)。その結果、約 530°Cまで B^[3]、B^[4]はともに単調に増減し、それより高温で大きく変化することがわかった。これは高温下で原子がより流動的になり高温型の構造へと比較的大きく変化したと解釈することができる。また、B^[3]が増加し、高温型の構造と変化したことで非架橋酸素の数が増加したと考えられる。これによって Fig 1. に見られるような温度に伴う密度の低下が生じたと解釈することができる。また、ホウ素の配位数変化に対して密度の変化が線形であるのは、ホウ素以外の構造単位(例えば、SiO₄化学種)もガラス全体の物性変化に寄与しているためと考えられる。

文献

- [1] J. Krogh-Moe Phys. Chem. Glasses **6** (1965) 46
- [2] J.F. Stebbins and S.E. Ellsworth, J. Chem. Am. Soc. **79** (1996) 2247
- [3] M.E. Fleet and S. Muthupari Am. Mine. **85** (2000) 1009

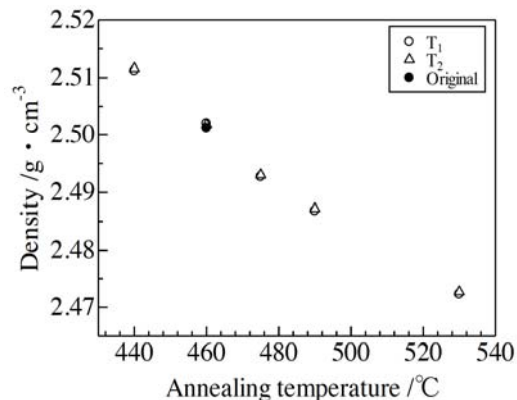


Fig. 1. relationship between density and annealing temperature (Fictive Temperature, T_f)

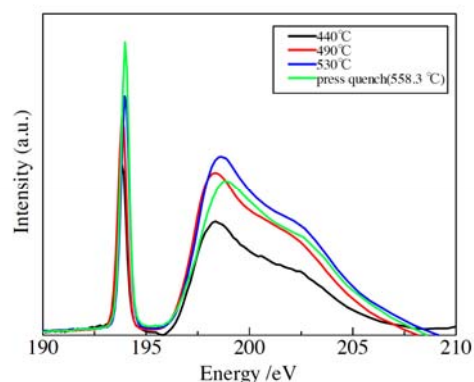


Fig. 2. XANES spectra of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass with different fictive temperature

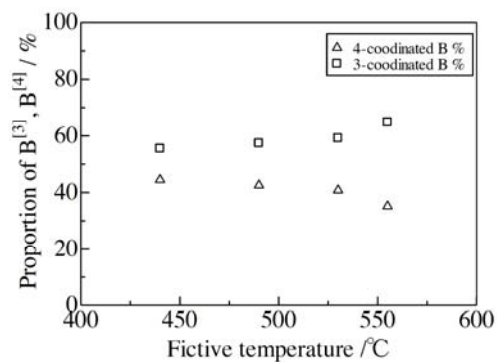


Fig. 3. Proportion of B^[4] and B^[3] as a function of T_f