

R1455

## 仮想温度の異なるホウ珪酸塩ガラス中のホウ素の配位数の定量測定

### The structural change in sodium borosilicate glass with annealing temperature

奥井 克樹<sup>a</sup>, 山田 明寛<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 松岡 純<sup>a</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>  
 Katsuki Okui<sup>a</sup>, Akihiro Yamada<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Jun Matsuoka<sup>a</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>滋賀県立大学, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Dept. of Material Science, University of Shiga Prefecture, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

熱処理温度に伴うナトリウムホウケイ酸塩ガラス( $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (1:2:1))中のホウ素の配位数変化をホウ素 K 吸収端による XANES 測定により定量的に調べた。熱処理温度の上昇に伴い 4 配位ホウ素  $\text{B}^{[4]}$  の存在割合が減少し、3 配位ホウ素  $\text{B}^{[3]}$  が増加した。特にガラス転移温度( $T_g = 520^\circ\text{C}$ )付近でホウ素の低配位数化が顕著にみられた。この構造変化と関連して、熱処理温度の上昇に伴う弾性率の低下が生じた。

Changes in the coordination number of Boron in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (1:2:1) glasses with annealing temperature are quantitatively examined with B-K edge XANES spectra. The proportion of 4-coordinated B decreased with increasing annealing temperature. The change to higher coordination number is more pronounced at higher temperature than the glass transition temperature. The elastic moduli decreased with annealing temperature, which could be related to the change in B coordination number.

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

**背景と研究目的:** 現在、ガラスは日用品だけでなく工業や医療分野などで利用されており多種多様な種類が存在する。一般的に工業用ガラスはホウケイ酸塩ガラスが利用されている。ホウ素の低配位数化と非架橋酸素の増加はホウケイ酸塩ガラスの物性に影響を与えることが知られている。従来、ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の配位状態は主に核磁気共鳴法やラマン分光測定を用いて調査されてきた。核磁気共鳴法は高い定量性を有する反面、試料形状や測定時間などの制約がある。ガラスは粉碎時に構造が変化してしまう可能性があるため、得られる結果に粉碎の影響が含まれる恐れがある。一方、ラマン分光法は試料形状によらず測定が可能である。しかし、複雑な塑性の試料では複数の振動モードが観測されるため、注目する元素周囲の構造を定量的に求めることは困難である。そこで本研究では試料形状に制約がなく高い元素選択性を持ち、比較的簡略な測定が可能

な XAFS 分析に注目し、熱履歴の異なるアルカリホウ珪酸塩ガラス中のホウ素周囲の配位構造について研究を行った。

**実験:** 出発試料は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の粉末試料を  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 = 1:2:1$  となるように混合し  $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間熔融した。この融液を加熱した鉄板上に流しだし、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) +  $20^\circ\text{C}$  で徐歪を行った。本研究では  $T_g$  付近と  $T_g$  から上下  $100^\circ\text{C}$  以内の温度域で熱処理を行い、異なる熱履歴をもつガラスを作製した。各熱処理温度において熱処理時間の異なるガラスを複数個作製した。それら全ての密度をアルキメデス法で測定し、十分な緩和を確認した。また弾性率を算出するため、パルス・エコー法を用いて各熱処理ガラスの弾性波速度を測定した。

熱処理ガラスの構造変化を調べるために立命館大学 SR センター、BL-2 の超軟 X 線を使用し電子収量法で B-K 吸収端 XANES 測定を行った。今回の使用エネルギー範囲は  $180 \sim 250 \text{ eV}$  の領域で行った。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に得られた XANES スペクトルを示す。各熱処理ガラスのスペクトルとの比較では、194 eV と 200 eV 付近のピーク形状に大きな変化は見られなかった。先行研究[1]に習い 194 eV のピークを  $B^{[3]}$ 、198 ~ 210 eV のピークを  $B^{[4]}$  に由来するものとし、ピーク分離を行い各ピークの強度比から  $B^{[4]}$  と  $B^{[3]}$  の存在割合を見積もった。その結果、熱処理温度の上昇に伴い  $B^{[4]}$  の減少と  $B^{[3]}$  の増加、また  $T_g$  よりも高温でホウ素の低配位数化が顕著に生じることが確認された。ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の低配位数化には非架橋酸素(NBO)の形成を伴うことが知られており、本ガラスにおいても熱処理温度の上昇と共に NBO が増加したことが予想される。またラマン分光測定からホウ酸塩グループの存在割合を見積もり、ガラス中の中距離構造(ボロクソール環)の変化を調べた。ラマン分光測定と XANES 測定結果から見積もった中距離構造と局所構造の変化を比較した(Fig. 2)。Fig. 2 より、 $T_g$  よりも低温では中距離構造の変化が支配的であるのに対し、 $T_g$  よりも高温では局所構造が大きく変化している。このことから、ホウケイ酸塩ガラス中では熱処理温度に伴って、先ず中距離構造が変化し、それに続き局所構造が変化すると考えられる。

Fig. 3 に物性測定の一例として、熱処理温度の上昇に伴う剛性率の変化を示す。Fig. 3 より  $T_g$  付近で生じる物性値の減少は中距離構造の変化 ( $B^{[3]}$  の増加)、また  $T_g$  よりも高温で生じる物性値の低下は局所構造の変化 (NBO の増加) によるものだと考えられる。尚、体積弾性率およびヤング率も同様の傾向が見られた。

**文 献**

[1] M. E. Fleet et al. (1999) Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES, Journal of Non-Crystalline Solids, 255, 233-241.

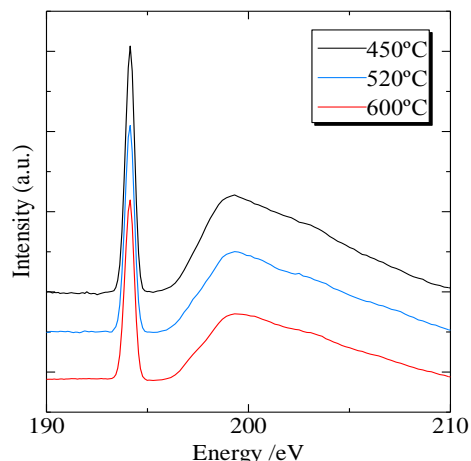


Fig. 1 XANES spectra of  $Na_2O-2B_2O_3-SiO_2$  glass with annealing temperature

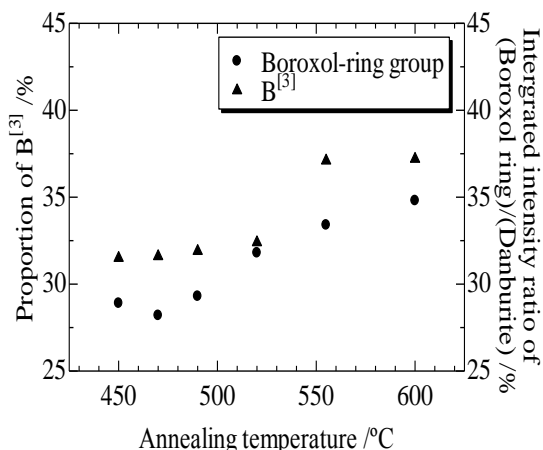


Fig. 2 Change in proportion of Boroxol-ring group and  $B^{[3]}$  with annealing temperature

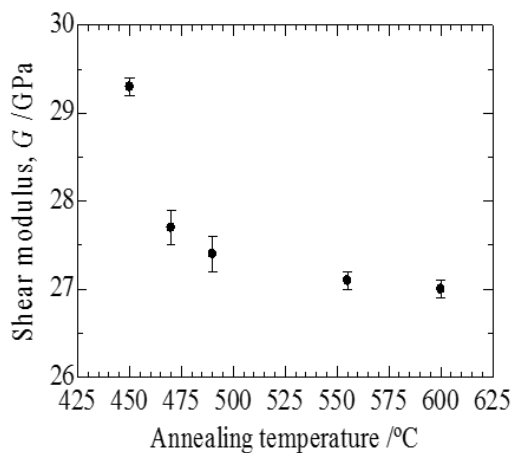


Fig. 3 Relationship between shear modulus and annealing temperature for  $Na_2O-2B_2O_3-SiO_2$  glass