

## ホウ酸塩ガラス中のホウ素の配位状態に及ぼす Mg の影響

## Effect of Mg on the coordination state of boron in borate glass

山田 明寛<sup>a</sup>, 泉 将<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 松岡 純<sup>a</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Akihiro Yamada<sup>a</sup>, Sho Izumi<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・工, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Department of Engineering, Univ. Shiga Pref., <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

B K 端 XANES 測定によって MgO および Na<sub>2</sub>O 置換量に伴うアルカリホウ酸塩ガラス中のホウ素の配位数変化を調べた。XANES スペクトルの解析の結果、MgO 成分のみを増加させたガラスでは、4 配位ホウ素が増加し、MgO、Na<sub>2</sub>O 共に増加させたガラスでは逆に 3 配位ホウ素の増加が見られた。ガラスの各弾性率は、Na<sub>2</sub>O および MgO とともに増加させたガラスについて特に顕著な上昇が見られた。これは、ガラス中の 4 配位ホウ素の増加による網目構造の卓越による影響と考えられる。

The change in coordination number of boron in alkaline borate glasses with network modifier (MgO and Na<sub>2</sub>O) has been investigated by B K-edge XANES. The fraction of triangularly coordinated boron (B<sup>3</sup>) increased with increasing network modifier. In contrast, tetrahedrally coordinated boron (B<sup>4</sup>) increased when only MgO was increased. Overall, the elastic moduli of the glasses increased with increasing network modifier component, which is more pronounced in the glass in which both Na<sub>2</sub>O and MgO are added. The improvement of the elasticity can be attributed to the enhancement of borate network structure by increase of B<sup>4</sup>.

**Keywords:** glass structure, alkaline borate glass, B-K XANES, elasticity of glass

**背景と研究目的:**

ガラスは我々の生活に欠かすことのできない材料である。その中でも、ホウ素を含むガラスは低熱膨張率、高化学的耐久性、低分散性(低色収差)などの機能性ガラス材料として広く用いられている。しかしながら、ガラスは一般的に脆性材料であり、その高硬化が長きにわたる課題となっている。これまでに、ガラス組成に MgO を置換することでガラスの強度が上昇することが報告されている(e.g., [1])。更に、最近の予備的な実験結果から、MgO を添加したガラスは高いクラック抵抗を持つことが報告もなされている(クラック抵抗 e.g., [2])。この要因の一つとして、高い MgO の単結合強度による、ガラスの平均単結合強度の上昇が考えられる。それに加えて、MgO 添加に伴う網目形成物(SiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の構造への影響も検討する必要がある。そこで本研究では、Na<sub>2</sub>O-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスについて、網目形成酸化物である Na<sub>2</sub>O 及び MgO の添加によるホウ素の局所構造変化を調べるため、ホウ素 K 端 XANES 測定を行った。

**実験:**

測定試料は基本組成を Na<sub>2</sub>O-MgO-8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とし、修飾酸化物全て(Na<sub>2</sub>O と MgO)を変化させたもの、(10+x)Na<sub>2</sub>O-(10+x) MgO-(80-2x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 5, 10)、MgOのみを変化させたもの、(10+x)Na<sub>2</sub>O-(10-x)MgO-80B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=-5, 0, 5)の5種類を用意した(x=0は共通)。ガラスの作製はすべて熔融法で行った。それぞれの組成の酸化物粉末を1200℃の電気炉中で1時間熔融した後、150℃に加熱した鉄板上に流し出すことでバルクのガラスを得た。バルクガラスはガラス転移温度+10℃で1時間除歪し、XAFS 分析用に~8×~8 mm厚さ~5 mmに成形した。

B K端XANES分析は立命館大学SRセンターのBL-2にて行った。測定はすべて全蛍光収量法で行い、測定エネルギー範囲は190-210 eVとした。また更に、ガラス中の超構造変化を調べるため、ラマン分光測定を行った。測定には励起波長532 nmの光を用いた。

各種弾性率を求めるため、密度及び超音波速度測定を行った。密度はトルエンを浸液としたアルキメデス法で測定した。超音波は、厚さ50 μmのLiNbO<sub>3</sub>を振動素子として用い、縦波、横波を同時に測定した。走時の算出はパルスエコー法で行った。得られた走時と試

料厚さから弾性波速度を求めた。

### 結果と考察：

Fig. 1 に得られた B K 端 XANES スペクトルとそのピーク分離の例を示す。先行研究の帰属[3]に基づき、図中のピーク A を 3 配位ホウ素、B(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>) を 4 配位ホウ素とし、それらの積分強度比よりホウ素の配位多面体の存在分率を算出した(Fig. 2)。ガラス中のホウ素の配位数は MgO 含有量のみを変化させた場合は 3 配位が増加し、修飾酸化物全てを変化させた場合では逆に 4 配位構造が増加した。ガラスの超構造の変化を調べるためラマン分光測定を行ったところ、3 配位ホウ素のみからなる環状構造(boroxol ring)の形成、開裂に対して、4 配位ホウ素を含む 6 員環構造が増減していることがわかった。上で述べたホウ素の配位数変化はこの超構造変化を反映したものと考えられる。

弾性波速度と密度からヤング率、体積弾性率、剛性率を求めた。それらの弾性率はいずれも同様の傾向を示した。例として Fig. 3 にヤング率の組成依存性を示す。ヤング率は MgO のみ、修飾酸化物を増加させたものの両方で上昇傾向が見られた。特に、修飾酸化物を増加させた場合に弾性率の上昇がより顕著に見られた。これは、MgO 含有量の増加によるガラス中の平均単結合強度の上昇に加え、ガラス中の 4 配位ホウ素増加による網目構造の卓越化が原因であると考えられる。

### 文 献

- [1] J. Shegal and S. Ito, *J. Non-Cryst. Solids*, **253**, (1999) 126-132.  
 [2] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-cryst. Solids*, **356** (2010) 1768-1773.  
 [3] M.E. Fleet and S. Muthupari *Am. Mine.*, **85** (2000) 1009-1021.

### 講演

山田明寛, XAFS 法から探るアルカリホウ珪酸塩ガラスの局所構造, 平成 27 年度 第 3 回 ガラス科学技術研究会

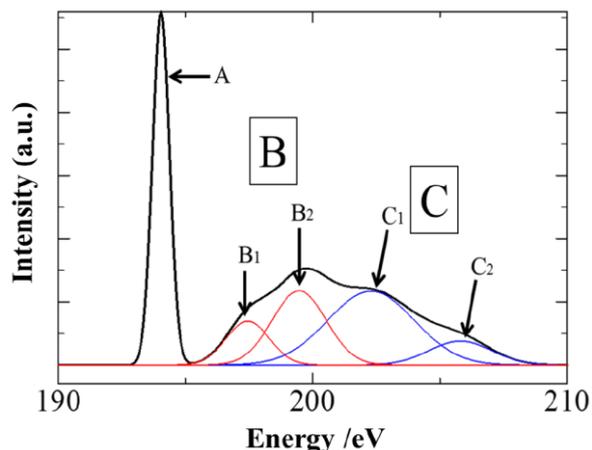


Fig. 1. Example of the decomposition of B-K edge XANES spectrum.

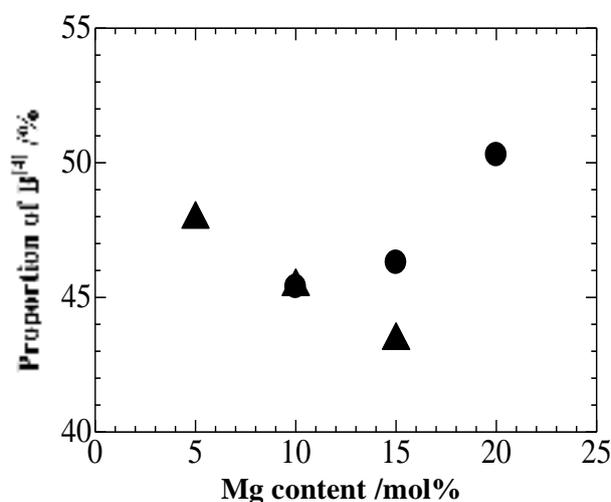


Fig. 2. Change in the Proportion of B<sup>[4]</sup> as a functions of MgO content in molar fraction. The symbols indicate the sample varied only MgO (triangle) and both MgO and Na<sub>2</sub>O (circle) contents.

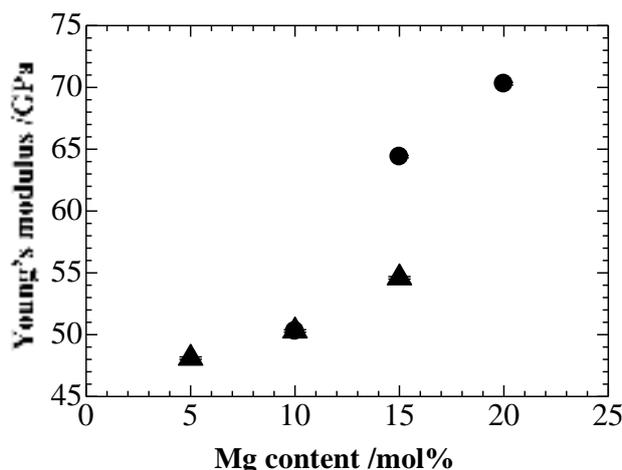


Fig. 3. MgO-content dependence on Young's modulus. The symbols indicate the sample varied only MgO (triangle) and both MgO and Na<sub>2</sub>O (circle) contents.