

Mg ホウ酸塩ガラス中の Mg の局所構造の解明

The local structure analysis of Mg in Mg borate glasses

山田 明寛^a, 泉 将^a, 光原 圭^b, 松岡 純^a, 太田 俊明^b
 Akihiro Yamada^a, Sho Izumi^a, Kei Mitsuhashi^b, Jun Matsuoka^a, Toshiaki Ohta^b

^a滋賀県立大学・工, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Engineering, Univ. Shiga Pref., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Mg K 端 XAFS 測定によって MgO および Na₂O 置換量に伴う Na₂O-MgO-B₂O₃ ガラス中の Mg の局所構造について調べた。EXAFS スペクトルの解析の結果、今回調べたガラスの組成範囲では Mg-O 結合距離はおよそ 1.8-2.0 Å であり、4 配位構造が主体であると考えられる。また、動径構造関数中に Mg-O 結合に由来する第一ピーク以外顕著なピークが見られないことから、MgO 多面体による周期的なネットワーク構造は形成されていないことが予想される。

The local structure around Mg in Na₂O-MgO-B₂O₃ glasses has been investigated by Mg K-edge EXAFS spectroscopy. The position of the first peak in radial structure function, which can be attributed to Mg-O correlation, appeared at around 1.8-2.0 Å, suggesting that overall Mg²⁺ in the glasses can be tetrahedrally coordinated. No striking peaks except the first peak could be found in the radial structure function, implying that the periodic network structure consisting of MgO polyhedra does not exist or very poor if any.

Keywords: glass structure, Mg borate glass, Mg-K edge EXAFS

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、その高硬度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、近年では網目修飾酸化物(網目構造を分断する役割を果たす)の働きを考えると考えられていた MgO 多面体が網目構造を形成する可能性も示唆されている[3]。以上のように、ガラス中の Mg の振る舞いはガラスの物性に大きく関わっている可能性が示唆されてきたが、それ自身を直接分析する手法は極めて限られているため、構造の観点からの報告例は少ない。そこで本研究では、軟 X 線を用いた Mg K

端 EXAFS 測定によってガラス中の Mg 周囲の構造をより直接的かつ、定量的に調べる試みを行った。

実験:

測定試料は基本組成を Na₂O-MgO-8B₂O₃ とし、修飾酸化物全て(Na₂OとMgO)を変化させたもの、(10+x)Na₂O-(10+x) MgO-(80-2x)B₂O₃ (x=0, 5, 10)、MgOのみを変化させたもの、(10+x)Na₂O-(10-x)MgO-80B₂O₃ (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。EXAFS測定の標準試料として、4配位MgをもつMgCr₂O₄を酸化物粉末より1000℃、12時間保持するより合成した。合成の成否はX線回折パターンより判定し、わずかにCr₂O₃が共存しているものの、ほぼ完全にMgCr₂O₄が合成されていることを確認した。

Mg K端EXAFS分析は立命館大学SRセンターのBL-13にて行った。測定はすべて全蛍光収量法で行い、X線はKTP(110)分光結晶によって単色化し、測定エネルギー範囲は

1250-1900 eVとした。

結果と考察：

Fig. 1 に得られた $(10+x)\text{Na}_2\text{O}-(10+x)\text{MgO}-(80-2x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 5, 10$)ガラスの Mg K 端 EXAFS スペクトルの例を示す。XANES 領域については、いずれのガラスについても形状に大きな違いは見られなかったが、修飾酸化物を変化させたガラスにおいて、修飾酸化物の増加に伴い、吸収端の低エネルギーシフトが見られた。EXAFS スペクトルをフーリエ変換し動径構造関数を算出した(Fig. 2)。位相因子については、結晶相構造データから見積もり、これに起因する原子間距離の不確かさは $\pm 0.02 \text{ \AA}$ と見積もられた。関数中の $\sim 2 \text{ \AA}$ に見られる顕著なピークは、ガラス中の Mg-O 原子対に対応したものと考えられ、いずれのガラスでも標準試料として測定した MgCr_2O_4 のものと近い位置を示してしている。また、 MgCr_2O_4 の関数中には長距離側に顕著なピークがいくつか現れており、これは Mg-(O-)Mg や Mg-(O-Mg-)O などの第二近接原子間の相関によるものと考えられる。このようなピークはガラス試料の関数中には見られず、本研究で作製したガラス中には MgO 配位多面体の連なりによる周期的なネットワーク構造を有していないことが予想される。Fig. 3 に今回調べたガラス中の Mg-O 平均結合距離を示す。Mg-O 結合距離は、全てのガラスで MgO 含有量の減少とともに長距化した。ただし、結晶の MgO 中の Mg は 6 配位構造を持ち、その原子間距離はおおよそ 2.6 \AA である。このことから本研究で調べたガラスは 4 配位構造が支配的であることが予想される。

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] S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J.K.R. Weber, M.C. Wilding, C.J. Benmore, *PNAS*, **108** (2011) 14780-14785.

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

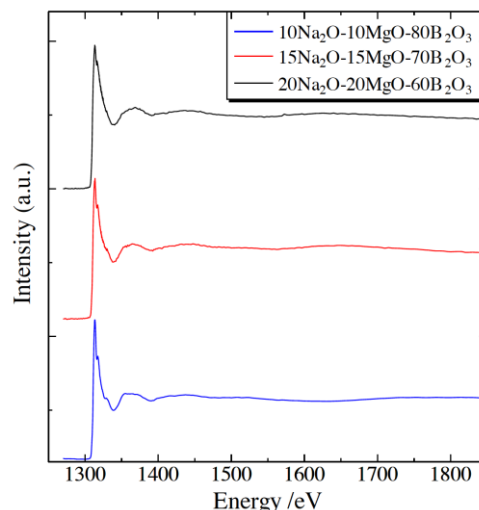


Fig. 1. Example of EXAFS spectra on $(10+x)\text{Na}_2\text{O}-(10+x)\text{MgO}-(80-2x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0, 5, 10$)

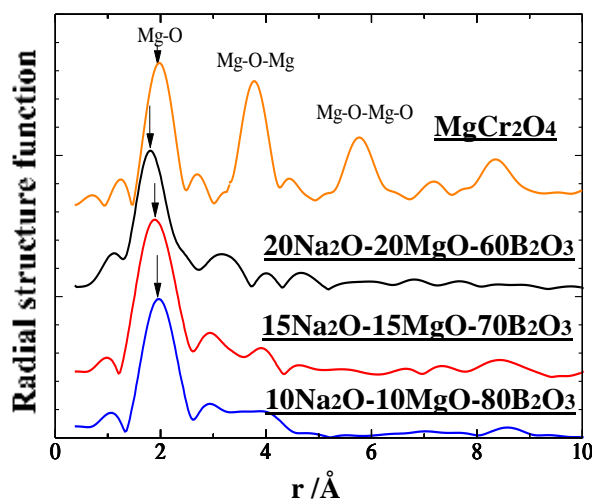


Fig. 2. Radial structure function of $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses and MgCr_2O_4 .

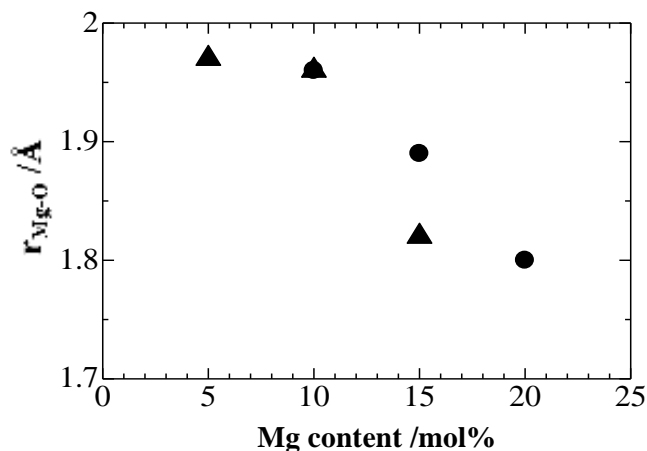


Fig. 3. MgO-content dependence on Mg-O bond length in $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. The symbols indicate the sample varied only MgO (triangle) and both MgO and Na_2O (circle) contents.