

異方性を有するホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の配向に関する研究

Investigation on the orientation of boron in anisotropic borosilicate glass

橋本 凌治^a, 長田 康生^a, 西川 貴晴^a, 山田 明寛^a, 山岸 弘奈^b

Ryoya Hashimoto^a, Kosei Osada^a, Takaharu Nishikawa^a, Akihiro Yamada^a, Hirona Yamagishi^b

^a滋賀県立大学, ^b立命館大学 SR センター

^aThe University of Shiga Prefecture, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamada@mat.usp.ac.jp

ホウケイ酸塩ガラスに準一軸圧縮下での熱処理を行い、異方性を有するガラスの合成に成功した。異方性の大きさと構造との関係を調べるため、B K 端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、異方性の大きさと 3 配位ホウ素の配向に相関が見られた。

We succeeded in synthesizing anisotropic borosilicate glass by quasi-uniaxial compression at high temperature. To investigate the relationship between the anisotropy and the structure, B K-edge XANES spectroscopy was performed. As a result, there was a correlation between the anisotropy and the orientation of three-coordinated boron.

Keywords: B K-XANES, trigonal boron, high-pressure and temperature

背景と研究目的

ガラスに対し高温高压処理を行うと、その物性や構造が変化することが知られている。ガラスは非平衡物質であるため、熱履歴や負荷応力などの処理条件によって異なった構造をとる。一般的に、未処理状態のガラスは等方性材料であり構造や物性に方位依存性はない。しかしながら、先行研究では鎖状構造を有するガラスに高温下で引張応力を印加し、構造の配向が起こり異方性の発現が確認された^[1]。

ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素は3配位及び4配位で存在し、両者の割合はアルカリ及びアルカリ土類金属の含有量により変化する。それらのうち3配位ホウ素は平面構造を有し、構造的異方性が高い。この構造を差応力付加により配向させることができれば、ホウケイ酸塩ガラスにおいても異方性を発現させることができると予想された。実際に著者らの先行研究では、20Na₂O-35B₂O₃-45SiO₂(以下NBS)、及び49CaO-28B₂O₃-23SiO₂(以下CBS)(mol%)ガラスの2種類のホウケイ酸塩ガラスに対して、高温高压下で差応力を印加し、異方性を発現させることに成功した^[2]。また、これらの試料について、偏光顕微鏡観察より光学軸は圧縮軸方向に対して垂直方向を向いていることがわかり、この方向への構造の配向が示唆された。しかしながら、配向の原因となる構造についての情報は充分には得られていなかった。そこで、本研究では、異方性の大きさと3配位ホウ素の配向との関係性を明らかにするため、B K端XANES測定より局所構造解析を行った。

実験方法

実験試料にはNBS、CBSの2種類のホウケイ酸塩ガラスを用いた。高温高压処理は、50 ton油圧プレスフレームに変形Paris-Edinburgh型アンビルを組み込み、準一軸圧縮下で行なった。印加圧力は4 GPa、処理温度は300-650 °C、保持時間は1時間とした。高温高压セル中のガラスを半焼結MgOピストンで挟み差応力を印加した。急冷・減圧後に回収した試料は、異方性の発現の確認のため、圧縮軸方向(以下vertical方向)および圧縮軸方向に対し垂直方向(以下horizontal方向)の2方向に対して研磨処理を行った。異方性の確認および方位は、偏光顕微鏡にバビネ補正器を組み込み用いたレタレーション測定より判断した。異方性の大きさは複屈折値により定量した。複屈折値は、レタレーション値を試料厚さで規格化をすることで算出した。

異方性の確認された試料に対して、立命館大学SRセンターBL-11にて、B K端XANES測定を行った。測定は蛍光収量法で行い、測定エネルギー範囲は190~220 eVとした。エネルギー較正には、六方晶窒化ホウ素(h-BN)のXANESスペクトルの第一ピーク(White line, 192 eV)を用いた。XANESスペクトルの π^* 成分と σ^* 成分の比である π^*/σ^* 強度比とX線入射角度の方位依存性を調査するため、各試料のhorizontal面に対してX線入射角度を変えて(試料ホルダーを回転)測定を行った。試料と検出器の幾何学構成の模式図をFig. 1に示す。入射X線とSDDは90°の位置関係を取り、試料を回転させることで入射角度を変化させた。Fig. 1中 θ が高角となるに従い、試料のhorizontal面からvertical面へ入射されることになる。

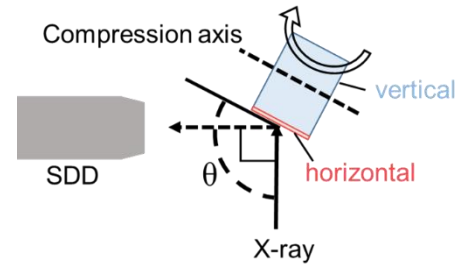


Fig. 1 Schematic illustration for the geometry of sample and detector in the B K-edge XANES.

結果および考察：

NBSおよびCBSは共にhorizontal方向で顕著なレタデーションを示した。Fig. 2に熱処理温度に対する複屈折値差(h-v: horizontalとverticalの差)を示す。NBSでは300 °C、CBSでは400 °Cで最大の複屈折値を示した。Fig. 3にNBSのB K端XANESスペクトルの角度変化の例を示す。得られたスペクトルは193 eV付近の3配位ホウ素に起因する π^* 由来のピークトップで規格化を行った。NBS、CBS共にX線入射角度の変化が大きくなるのに伴い、 π^* に対して σ^* の強度が低下した。そこで、 π^* および σ^* のピークトップ強度の比(π^*/σ^*)とX線入射角度(θ)との関係を調べた(Fig. 4、5)。

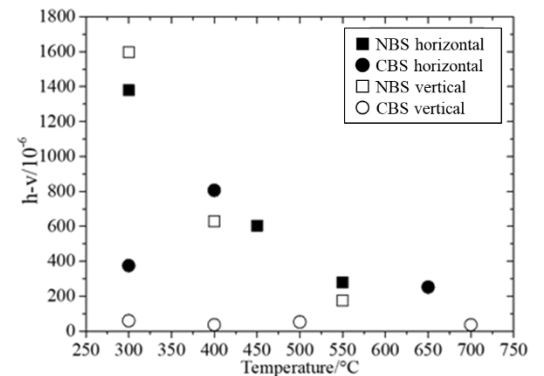


Fig. 2 Change in residual birefringence, h-v, with temperature processed at 4 GPa. Open symbols indicate the data taken in previous study^[2].

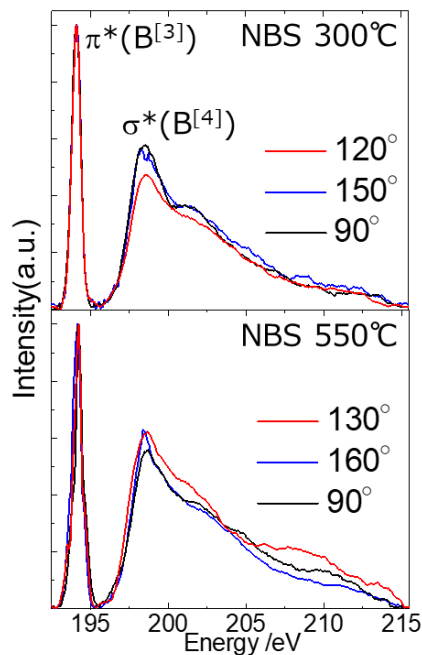


Fig. 3 Change in XANES spectra with angle for NBS glass.

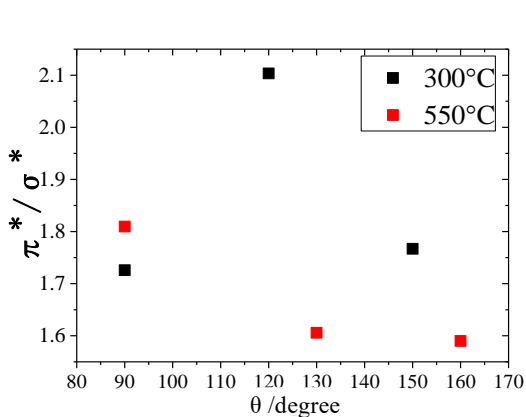


Fig. 4 Irradiation-angle dependence of the peak intensity ratio, π^*/σ^* , of NBS.

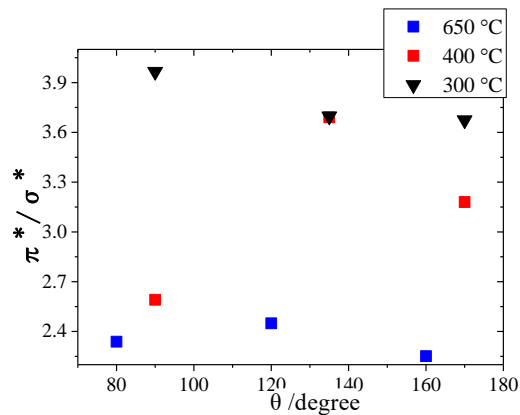


Fig. 5 Irradiation-angle dependence of the peak intensity ratio, π^*/σ^* , of CBS.

Fig. 4 より、NBS では、300 °C で処理を行った試料で最も大きな π^*/σ^* の角度依存性が見られた。実際に、この試料は NBS の中で、最大の複屈折値を示した。Fig. 5 より、CBS でも同様に最も大きい複屈折値を示した 400 °C の試料で、最も大きな π^*/σ^* の角度依存が見られた。このことから、複屈折値と π^*/σ^* の角度依存には相関があると考えられる。先行研究では、同様の手法を用いて 3 配位ホウ素からなる六方晶窒化ホウ素の配向を π^*/σ^* の変化に基づき報告している [3]。上述の通り、本研究においても π^*/σ^* に X 線の入射角度依存が見られ、3 配位ホウ素の配向がガラスの異方性に大きく関わっていることを強く示唆する結果と言える。

参考文献

- [1] S. Inaba, H. Hosono, S. Ito (2015) Nature Materials, **14**, 312-317
- [2] 梶山南帆, 滋賀県立大学工学部材料科学科 卒業論文 (2019)
- [3] 松村康司, Eric M. Gullikson, Rupert C. C. Perera (2003) X 線分析の進歩 **34**, 153-163

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果は日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム(9/2-4)および glass meeting 2020(12/7-9)にて成果公開予定である。