

S20001

## ジルコニアムライトガラスにおける Zr の局所構造解析

## Local structure analysis of Zr in zirconia-mullite glasses prepared by a levitation technique

増野 敦信<sup>a</sup>, 三上 優希<sup>a</sup>, 家路 豊成<sup>b</sup>  
Atsunobu Masuno<sup>a</sup>, Yuki Mikami<sup>a</sup>, Toyonari Yaji<sup>b</sup><sup>a</sup>弘前大学大学院理工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: masuno@hirosaki-u.ac.jp

無容器法で合成した 60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub> ガラス (ムライトガラス) は, 酸化物ガラスの中で最も割れにくい特性を有している. これに ZrO<sub>2</sub> を添加すると, 割れにくさは低下するものの, 弾性率は大幅に増大する. Zr がガラス中でどのような配位環境にあるのかを明らかにするために, Zr の L<sub>2,3</sub>-edge XANES スペクトルを取得し, その組成依存性や参照物質との違いを調べた. その結果, ガラス中の Zr は monoclinic ZrO<sub>2</sub> と同様に, 酸素 7 配位で非常に歪んだ環境に置かれていること, ただし Zr-O 距離はやや長いことがわかった.

60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub> (mullite) glass prepared by a levitation technique has extraordinary high cracking resistance with high hardness. The addition of ZrO<sub>2</sub> to the mullite glass suppressed the cracking resistance, however, increased elastic moduli drastically. To investigate the structural effect of ZrO<sub>2</sub> addition on mechanical properties, Zr L<sub>2,3</sub>-edge XANES spectra were measured at BL-10. Comparison with reference crystalline materials indicated that the local structure around Zr atoms in the zirconia-mullite glasses resembled that of monoclinic ZrO<sub>2</sub>. It was suggested that Zr atoms are coordinated by seven oxygen atoms with relatively long Zr-O lengths and are located in distorted oxygen polyhedra.

**Keywords:** hard glass, elasticity, Zr L-XANES**背景と研究目的**

2016 年に我々は, 無容器法で合成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系ガラスにおいて, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量を増やすと, 充填密度と弾性率が大きくなること, さらに, 急激にクラックが発生しにくくなる, すなわち極めて割れにくくなるという現象を発見した<sup>[1]</sup>. 特に 60Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub> ガラスは, 約 50 N という極めて大きな力で圧子を押しつけてもクラックが発生しなかった. この値は一般的な酸化物ガラスの数倍以上であり, 大きな注目を集めた.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラスの弾性率は一般的なガラスの 2 倍程度の約 130 GPa に達しており, 十分な硬さであったが, 最近我々は, ZrO<sub>2</sub> を添加することで, これまでで最も硬いガラス (ヤング率  $E = 166$  GPa) の合成に成功した. しかし ZrO<sub>2</sub> 添加によって, 極めて割れにくいという特徴が急速に失われることとなった. Zr<sup>4+</sup> のガラス中での働きを決定することができれば, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> の割れにくさの原因を探ることに繋がると考えられる. そこで本研究では, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 三元系ガラス (ジルコニアムライトガラス) について, Zr の L<sub>2,3</sub>-edge XANES スペクトルを取得し, Zr の局所構造を明らかにすることを目的とした.

**実験**

ジルコニアムライトガラス ( $x\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}y\text{ZrO}_2\text{-}z\text{SiO}_2, x+y+z=10$ ) は, 無容器法によって合成した. 原料粉末 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , monoclinic ( $m$ -)ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) を定比で混合し, 加圧成型したペレットを空気中で 1000 °C, 12 時間焼結させた. これを砕きターゲットとし, O<sub>2</sub> ガスを用いたガス浮遊炉で浮遊溶融し凝固させた. ガラス化は X 線回折によって確認した.

Zr  $L_{2,3}$ -edge XAFS測定を、立命館大学SRセンターBL-10において行った。分光結晶はGe(111)を用い、試料電流を計測する全電子収量 (Total Electron Yield, TEY) 法によってスペクトルを取得した。砕いて粉末にしたガラスを、カーボンテープで試料ホルダーに薄くはりつけ、真空チャンバー内に入れて順次測定した。参照試料としてZrSiO<sub>4</sub>,  $m$ -ZrO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>を用いた。1試料あたりの測定にはおよそ30分かかった。測定日の最初と最後に、標準試料であるFePO<sub>4</sub>のP  $K$ -edge XANESを測定し、一日のうちのエネルギーシフトを確認したところ、メインピークのシフトは0.03 eVとわずかな範囲に収まっていた。

### 結果と考察：

Figure 1(a, b)に、参照試料とジルコニアムライトガラスの Zr  $L_3$ -edge,  $L_2$ -edge XANES スペクトルを示す。ガラスは組成に従って、 $A_xZ_yS_z$  と略記している。ZrSiO<sub>4</sub>,  $m$ -ZrO<sub>2</sub>, および Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> のスペクトル形状は大きく異なっているが、これは Zr の酸素配位数と局所構造歪みを反映しているとされており<sup>[2]</sup>, それぞれの配位数は、8, 7, および 6 である。スペクトルが A' と B', また C' と D' に分裂しているのは、Zr 4d 軌道が配位子場によって分裂していることに対応する<sup>[3]</sup>。Ca<sub>3</sub>ZrSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> は対称性の高い八面体 6 配位であるのでピークの分裂も鋭いが、ZrSiO<sub>4</sub> と  $m$ -ZrO<sub>2</sub> では ZrO<sub>n</sub> 多面体の歪みが大きく、複雑な配位子場分裂を反映したピークとなっている。ガラスのスペクトルは  $m$ -ZrO<sub>2</sub> のものと形状が近く、また組成ごとに大きな差は見られなかったことから、ガラス中の Zr 周囲は、 $m$ -ZrO<sub>2</sub> と同様に歪んだ 7 配位であると推察される。またピーク B', D' の位置は  $m$ -ZrO<sub>2</sub> とほぼ同じであったが、ピーク A', C' の位置は  $m$ -ZrO<sub>2</sub> の方がやや低エネルギー側にあった。これはガラス中の Zr の配位子場分裂が小さいことを意味しており、Zr-O 距離がより長いことを示唆する結果である。

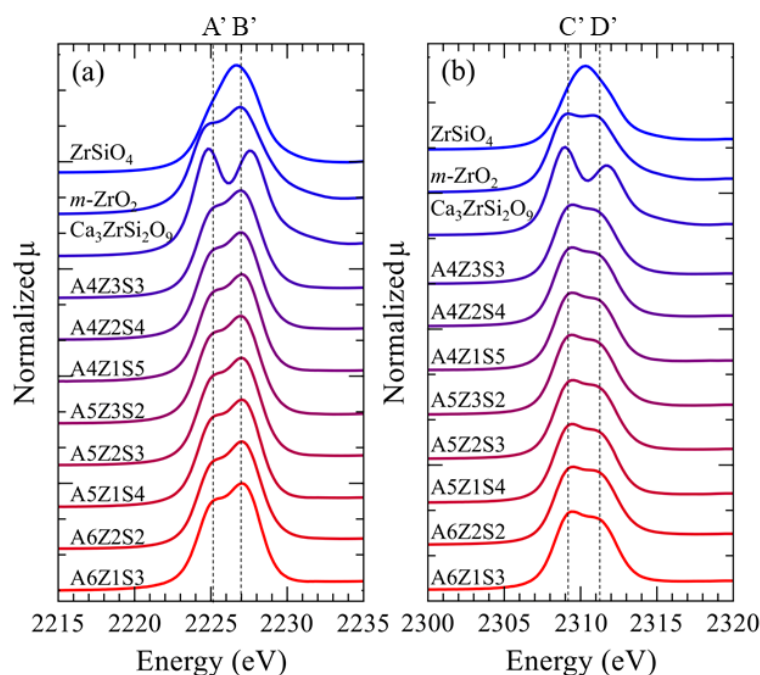


Figure 1. (a) Zr  $L_3$ -edge and (b) Zr  $L_2$ -edge XANES spectra of zirconia-mullite glasses and reference materials.

### 参考文献

- [1] G. A. Rosales-Sosa *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 23620 (2016).
- [2] M. Ficheux *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **539**, 120050 (2020).
- [3] H. Ikeno *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 165505 (2013).

### 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 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) including Glass & Optical Materials Division 2021 Annual Meeting (GOMD 2021)にて公開予定である。