

S22023

高密度ホウケイ酸塩ガラス中のホウ素およびケイ素の構造解析

Structural analysis of B and Si in densified borosilicate glass

山田明寛^a, 朝見遼太^a, 柴田大輔^b, 入澤明典^b
Akihiro Yamada^a, Ryota Asami^a, Daisuke Shibata^a, Akinori Irizawa^b,

^a滋賀県立大学工学部材料科学科, ^b立命館大学 SR センター

^aSchool of Engineering, Dept. Materials science, The University Shiga Prefecture, ^bThe SR Center,
Ritsumeikan University

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

20Na₂O-50B₂O₃-30SiO₂(mol%)ガラスの 25 GPa、1500 °C までの超高压下での熱処理を行なった。ホウ素は 7 GPa 以上での熱処理で著しく高配位数化した。一方、Si は 20 GPa 以上の高压下でわずかに高配位数 Si が含まれることがわかった。しかしながら、回収されたガラスの密度は 20 GPa 以上の高压下で熱処理を行なった場合ほとんど上昇しなかった。ガラスのラマン分光測定の結果、20 GPa 以上の超高压を印加した試料中では、メタボレート(3 配位ホウ素からなる鎖状構造、または孤立 3 員環構造)などの非重合化した構造が増加しており、このような「孤立した」構造単位の形成により高密度化が相殺された可能性が考えられる。

Ultrahigh-pressure heat treatment was performed for 20Na₂O-50B₂O₃-30SiO₂(mol%) glass up to 25 GPa, 1500 °C. The coordination number increase in B and Si was observed at >7 GPa and >20 GPa, while the densification of recovered glasses exhibited a maximum at 4-7 GPa. Tetraborate and metaborate units could be formed with occurrence of BØ₄ and BØ₂O⁻ by the modification of triborate. The densification of the glasses recovered from >20 GPa could be canceled out due to the coexistence of the structures.

Keywords: high pressure and temperature, borosilicate glass, densification, B K-XANES, Si K-EXAFS,

背景と研究目的

ガラスは準安定物質であるため被る温度圧力条件によって連続的に高密度化を起こし、これにより様々な物性の変化が生じる。この性質を利用してガラス材料の高機能化および新規機能性の探査が行われている。このようなガラス材料に対する高温高压処理は、主に数 GPa までの圧力範囲で行われてきた。ダイヤモンドアンビルセルを用いた SiO₂ ガラスの室温、超高压化での構造解析に関する研究では、Si の配位数はおおよそ 20 GPa から 6 配位へと高配位数化が生じることが明らかにされている^[1]。しかしながら、この高配位状態は減圧の過程でほぼ 4 配位へと戻る。ガラス材料への圧力下での熱処理は、構成イオンの拡散を促進し、高压構造をより安定化させ、減圧後もその構造が残留する。実際に、より低い圧力でも熱処理を行うことで高密度化ガラスの合成が行われている。そこで本研究では、ホウケイ酸塩ガラスについて 20 GPa を超える超高压下で熱処理を行い、高密度化ガラス中の B および Si の配位状態を XAFS 測定によって調べた。

実験

出発ガラスは、熔融法により合成した 20Na₂O-50B₂O₃-30SiO₂(mol%)組成のホウケイ酸塩ガラスとした。えられたガラスをφ3-2 mm の円柱状に加工し、高温高压セル中へ設置した。高温高压実験は、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置のマルチアンビル型高压発生装置 Orange-3000 を用いて、6-8 型加圧様式によって行った。実験条件は<25 GPa、<1500°C とした。回収試料の密度は、浮沈法によって測定した。構造解析には、ガラスの中距離構造をラマン分光法(励起波長 532 nm)により調べた。また、B の配位数の定量には B K 端 XANES(BL-11)測定を、Si の配位状態の推定には Si K 端 EXAFS 測定(BL-13)を用いた。

結果および考察

20 GPa、1200 °Cおよび 25 GPa、1500 °Cの熱処理でガラスが結晶化を起し、白濁または粉末状となった。Fig. 1 に各処理圧力で最も高密度化を起したガラスの密度を示す。ガラスの密度は 4-7 GPa で極大を示し、20、25 GPa では低下した。Fig. 2 に B K 端 XANES スペクトルとピーク分離の例を示す。先行研究^[2]により、B K 端 XANES スペクトル中のプリエッジ(Fig. 2 中 A)およびポストエッジ(Fig. 2 中 B)はそれぞれ 3 配位ホウ素の π^* 、4 配位ホウ素の σ^* に帰属され、それぞれのピーク面積比を解析することでホウ素の配位数を定量することができる。ガラス中の 4 配位ホウ素の割合は 2-7 GPa で増加を始め、20 GPa 以上の高圧の熱処理で大幅に増加した。2 GPa の熱処理では、ホウ素の配位数増加が顕著に見られないことから、高密度化の機構は主に網目構造の組み替えのみ(例えば環状構造の縮小)であると考えられる。Fig. 3 に Si K 端 XANES スペクトルを示す。未処理のガラスは 1486.7 eV 付近に一つの大きな吸収ピークをもつ。7 GPa で処理を行ったガラスのスペクトルはこのピークが強度上昇を伴わずに低エネルギー側へシフトし、さらに、低エネルギー側に新たな肩が現れた(Fig. 3 中矢印)。この吸収の肩は、quartz の高圧多形である Cosite に特徴的な吸収と類似している^[3]。このことから、7 GPa で処理を行ったガラス中の Si は、配位数変化を生じず環状構造のサイズ減少(例えば、6 員環から 4 員環へのサイズ減少)によって高密度化を起していることが示唆される。さらに高圧である 20、25 GPa のスペクトルでは、Cosite に見られる吸収を残しつつ、上述のメイン吸収ピークの強度が大幅に低下した。さらに、その高エネルギー側 1848 eV 付近の吸収強度が相対的にわずかに上昇しているように見える。この高エネルギー側の吸収は Cosite の高圧多形である Stishovite の吸収ピーク位置^[3]と良い一致をみせた。Stishovite 中の Si は 6 配位構造をとる。このことから、20 GPa 以上のガラス中に高配位数の Si が存在することが示唆される。しかしながら、この吸収ピークの強度は小さく、6 配位 Si の存在量は極めて微量であると考えられる。実際に、EXAFS 解析を行ったところ、Si-O 原子間距離は未処理のものと同様であった。以上、B や Si の局所構造に限って見れば、超高压下での熱処理により低圧領域では見られない緻密化した構造をとっていることが予想されるものの、実際の密度は低圧で処理したものの方が高い(Fig. 1)。そこで、ガラス中の中距離構造を調べるため、ラマンスペクトル測定を行ったところ、20 GPa 以上の圧力で処理を行ったガラスには非架橋酸素をもつ 3 配位ホウ素やその繋がりからなる構造単位(メタボレート族)に由来する散乱強度の上昇が見られた。これらの「孤立した」構造は非架橋酸素のみからなる構造単位や 4 配位ホウ素を含む緻密な網目構造に比べ、疎なドメイン構造を形成していると考えられ、ガラスの密度低下を生じる構造であると考えられる。このような孤立した構造が共存することによりガラスの高密度化が相殺され、結果として 20 GPa 以上の処理で得られたガラスの高密度化度が抑えられたものと考えられる。このような低密度ドメインは、減圧時に生じる構造の可逆変化に伴って形成されるものと予想される。

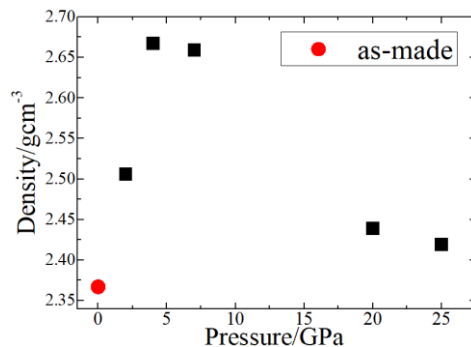


Fig. 1 Density of the most densified sample at each pressure.

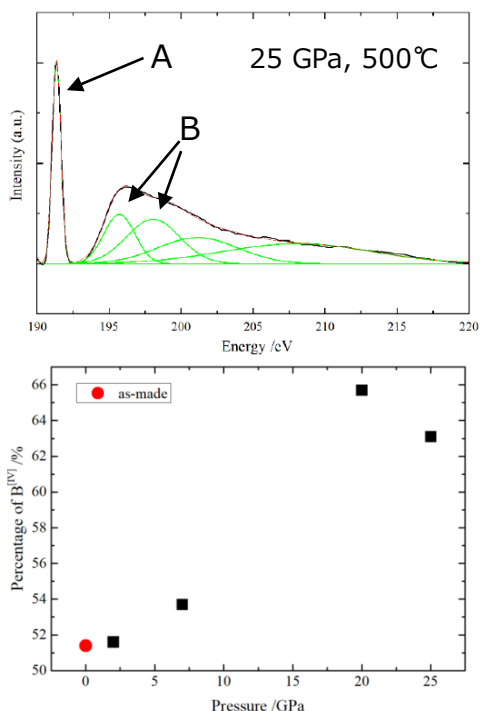


Fig. 2 An example of B K-edge XANES spectrum and the deconvolution. A and B indicate the peak assignments to π^* (triangular B) and σ^* (tetrahedral B).

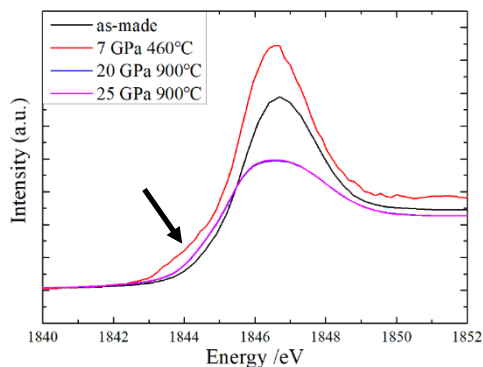


Fig. 3 Si K-edge XANES spectra.

参考文献

- [1] S. Petitgirard, W. J. Malfait, B. Journaux, I. E. Collings, E. S. Jennings, I. Blanchard, I. Kantor, A. Kurnosov, M. Cotte, T. Dane, M. Burghammer and D. C. Rubie, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 215701 (2017).
- [2] M. E. Fleet and S. Muthupari, *Am. Mine.*, **85**, 1009 (2000)
- [3] D. Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleet, R. A. Secco, X. H. Feng, K. H. Tan, B. X. Yang, *Am. Mine.*, **79**, 622 (1994)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本課題で行った実験の成果は、日本セラミックス協会 2023 年度関西支部学術講演会、日本セラミックス協会第 36 回秋季シンポジウム、第 64 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、第 64 回高圧討論会で公開予定である。