S24014

ホウケイ酸塩ガラスにおける 4 GPa までの高温圧縮による高密度化機構とその組成依存性

Mechanism of Densification and the Effect of Composition in Borosilicate Glasses under Hot Pressing up to 4 GPa

山田明寛 [a], 左近 光 [a], 谷口真梧 [a], 柴田大輔 [b],
Akihiro Yamada[a], Hikaru Sakon[a], Shingo Taniguchia[a], Daisuke Shibata[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
[a]School of Engineering, Dept. Materials Chemistry, The University Shiga Prefecture, [b]The SR Center, Ritsumeikan University

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

$25Na_2O$-$25B_2O_3$-$50SiO_2$(以下 112NBS), $20Na_2O$-$50B_2O_3$-$30SiO_2$(以下 253NBS)について, 4 GPa, 700℃までの高温高圧処理を行い, いわゆる高密度化ガラスを合成し, その高密度化の機構を調べた。高密度化に伴いホウ素の配位数は 253NBS に比べ 112NBS で大きく高配位数化した。112NBS には処理前のガラス中に非架橋酸素が存在し, 電荷補償の観点からこれがホウ素の高配位数化に寄与したものと考えられる。一方で, 253NBS は 112NBS に比べ, 大きな高密度化度を示した。これは, 非架橋酸素を含まない 253NBS が「開いた」構造を有するため, その構造空隙を消失しながら高密度化を生じるためと考えられる。

High-pressure and high-temperature (HPHT) treatment up to 4 GPa and 700 °C was applied to two glass compositions—$25Na_2O$–$25B_2O_3$–$50SiO_2$ (112NBS) and $20Na_2O$–$50B_2O_3$–$30SiO_2$ (253NBS)—to synthesize densified glasses and investigate their densification mechanisms. The coordination number of boron increased more significantly in 112NBS than in 253NBS upon densification. This is attributed to the presence of non-bridging oxygens in the untreated 112NBS glass, which likely promote higher boron coordination through charge compensation. Conversely, 253NBS exhibited a greater overall densification degree, likely due to its initially more open structure without non-bridging oxygens, allowing the collapse of structural voids during compression.

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

背景と研究目的

ホウケイ酸塩ガラスは, 組成のアルカリ置換量によって網目構造の重合度やホウ素の配位数が変化し, それを利用したガラス材料の組成開発が行われてきた。近年では, ガラス材料に高温高圧処理を施すことで得られる「高密度化ガラス」は種々の物性が向上することが報告されている。ガラスの高密度化の機構は処理前のガラス構造によって異なると考えられ, それらは得られる材料の物性を決める重要な因子となる。そこで本研究では, 異なる組成のホウケイ酸塩ガラスについて 4 GPa までの高温高圧処理により高密度化ガラスを合成し, さらに, それらの高密度化の機構を明らかとするため構造解析を行った。

実験

熔融法により合成した $25Na_2O$-$25B_2O_3$-$50SiO_2$(以下 112NBS), $20Na_2O$-$50B_2O_3$-$30SiO_2$(以下 253NBS)について, 50ton 油圧プレスを用いて＜4 GPa, 300-700℃の条件で高温高圧実験を行った。回収試料について, 重液を用いた浮沈法により密度を測定した。また, 構造解析としてラマン分光測定(励起波長 532 nm)を行った。さらにホウ素の配位数変化および酸素の配位状態を調べるため, ホウ素および酸素 K 端 XANES 測定を立命館大学 SR センターBL11 にて蛍光収量法によって行った。

結果および考察

112NBS は，4 GPa，600℃で~7.8%の高密度化を示した(Fig. 1)。最も高密度化したガラスではほぼ全てのホウ素が 4 配位へ高配位数化した(Fig. 2)。先行研究から，このガラス中には非架橋酸素が存在する[1]ことから，この配位数増加は主に下記に示す機構で生じていると考えられる。

$B\text{Ø}_2O^- + B\text{Ø}_3 \rightarrow B\text{Ø}_4^- + B\text{Ø}_3$ (Ø は架橋酸素)

また，2 GPa では 4 GPa に比べてホウ素の高配位数化は顕著ではなかったが，ラマンスペクトルにおいてメインバンドの高波数シフトが確認された。これは結合角の減少に由来し，ガラスの密度増加の主要な要因の一つである。そのため，2 GPa では結合角の減少が高密度化の主な要因となり，4 GPa ではそれに加えてホウ素の高配位数化も高密度化に寄与していると考えられる。

253NBS は 112NBS と比較して大きな高密度化度を示した(最大で~10%，Fig. 1)。しかしながら，ホウ素の高配位数化は最高で~13%と112NBS ほど多く生じていない(Fig. 2)。化学組成から考えると253NBS には非架橋酸素が存在しない。電荷補償の観点から，上記の機構での高配位数化は起こらないと考えられる。一方で，ラマンスペクトルに見られるメインバンドは密度に対して 112NBS のそれより大きく高波数シフトした。これは，ガラスの網目構造中の T-O-T 結合角の縮小に対応し，高密度化に伴って網目構造が大きく収縮したことを示している。高重合度のガラスは原子レベルでの空隙を多く含む「開いた」構造を有する。このような空隙が圧縮によって収縮することで高密度化が生じたものと考えられる。また，本測定では明瞭に見られなかったものの，微量の「3 配位酸素」の形成によってもホウ素の高配位数化および高密度化が生じた可能性が考えられる。

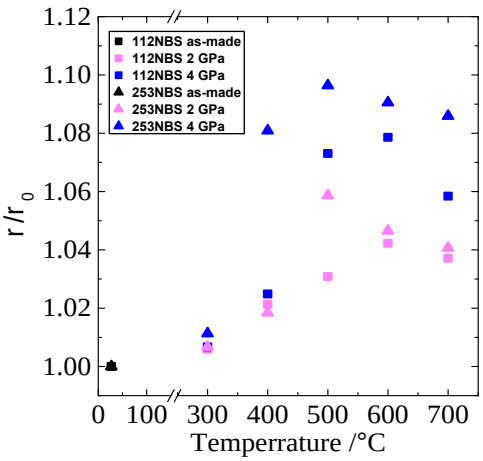

Fig. 1 Densification with temperature.

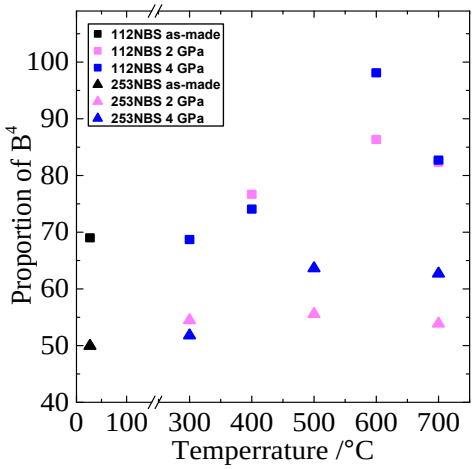

Fig. 2 Coordination number change of boron with temperature at pressures. B^4 indicates 4-coodinated boron.

参考文献

[1] 難波徳郎他(2010) *NEW GLASS*, 25(4), pp. 28-32

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の一部は，現在 *J. Am. Ceram. Soc.* に投稿中である。