

S25016

室温圧縮により高密度化したアルミノホウケイ酸塩ガラスの構造 Structure of Alumino-Borosilicate Glass Densified by Room-Temperature Compression

山田明寛^a, 竹田貴哉^a, 倉田真路^a, 長田康生^a, 柴田大輔^b, 入澤明典^b
Akihiro Yamada^a, Takaya Takeda^a, Masamichi Kurata^a, Daisuke Shibata^b, Akinori Irizawa^b

^a 滋賀県立大学, ^b 立命館大学 SR センター

^a The University of Shiga Prefecture, ^b SR Center, Ritsumeikan University

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

室温下で永久高密度化を起こした $15\text{CaO}-x\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-(70-x)\text{SiO}_2$ ($x=15, 25$) ガラスについて, B および Al K 端 XANES 測定を行った。ホウ素については, 少なくとも 9 GPa までの室温圧縮において, 顕著な高配位数化を示す証拠は認められなかった。一方, Al については, 両組成のガラスで高配位数化を示唆するスペクトル変化が観測された。これは, Al の高配位数化が加圧・減圧過程を経ても一部保持される, 不可逆な構造変化であることを示している。B の高配位数化については, その可逆性も含めて, 高压下その場観察実験による検証が必要である。

We performed B and Al K-edge XANES measurements on $15\text{CaO}-x\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-(70-x)\text{SiO}_2$ ($x = 15, 25$) glasses that underwent permanent densification under room-temperature compression. For boron, no clear evidence of an increase in coordination number was observed, at least up to 9 GPa. In contrast, for aluminum, spectral changes suggesting an increase in coordination number were observed in both compositions. This indicates that the coordination increase of Al is an irreversible structural change that is at least partly retained even after compression and decompression. For the coordination change of B, further verification by in situ high-pressure experiments is required, including an assessment of its reversibility.

Keywords: high pressure; aluminoborosilicate glass; densification; B, Al K-edge XANES

背景と研究目的

ガラスの変形は, 「高密度化」と「流動」によって生じる。これらのうち, 高密度化は主として静水圧応力によって生じ, 応力散逸機構として働く一方で, 材料内部に密度勾配を生じさせ, 破壊の起点となる引張応力を発生させる要因にもなりうる。とくに, 応力を除荷しても高密度状態が残留する「永久高密度化」は, 材料の遅れ破壊の原因となる可能性がある。また, 非晶質物質における高压相, すなわち polyamorphism とも関係し, 基礎科学的にも興味深い現象である。

アルミノホウケイ酸塩ガラスは, 高強度ガラスの母材として広く用いられている。一般に, 酸化物ガラスを構成する成分には, ガラスの網目(骨格)構造を形成する成分(網目形成酸化物), 網目構造の配列を調整する成分(網目修飾酸化物), さらにその中間的な役割を果たす成分(中間酸化物)が存在する。ホウ素は網目形成酸化物に分類され, その配位数変化がガラスの網目構造を大きく変化させることから, ガラスの物性に大きな影響を及ぼす。また, Al は中間酸化物に分類され, 構造中での役割によってガラスの物性を大きく変化させることが知られている。具体的には, 4 配位では網目形成的に働く一方, 高配位化すると網目修飾的な役割を強め, ガラス構造の高密度化や流動性の上昇を引き起こすと考えられる。

本研究では, 永久高密度化を生じた, ホウ素含有量の異なるアルミノホウケイ酸塩ガラスについて, B および Al K 端 XANES 測定を行い, これら元素の配位数変化を調べた。

実験

熔融法により合成した $15\text{CaO}-x\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-(70-x)\text{SiO}_2$ ($x = 15, 25$) ガラスを, 500 ton 油圧プレスを用いて最大約 9 GPa で室温圧縮し, 永久高密度化ガラスを得た。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。さらにホウ素およびアルミニウムの配位数変化を調べるため、B および Al K 端 XANES 測定をそれぞれ立命館大学 SR センターBL11 および 13 にて蛍光収量法によって行った。

結果および考察

例として $x=25$ ガラスの B K 端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。9.1 GPa で高密度化したガラスと出発ガラスとの間で、スペクトル形状に明瞭な違いは見られなかった。このことから、少なくとも減圧回収後のガラスでは、ホウ素の高配位化は生じていない、あるいは生じていてもごく僅かであると考えられる。なお、先行研究では、約 193 eV の π^* ピークが三配位ホウ素、ポストエッジの約 197–200 eV の吸収が四配位ホウ素に帰属されている(例えば [1])。そこで、それぞれの吸収強度の積分比から配位数分率を見積もったところ、三配位ホウ素は約 30%となり、NMR による報告値 [2](数%)と大きく異なった。この原因は現時点では不明であるが、試料の表面状態などが影響している可能性が考えられる。したがって、本ガラスにおける B K 端 XANES の定量評価については慎重な検討が必要である。

一方、Al K 端 XANES スペクトルは $x = 15, 25$ ガラスのいずれにおいても、高密度化に伴って明瞭に変化した(Fig. 2)。高密度化したガラスでは、ポストエッジのメインピークの右肩(1568–1570 eV)における吸収強度が増加している。先行研究では、この吸収は高配位 Al(5, 6 配位)に起因すると報告されている[3]。したがって、永久高密度化したガラス中では、高配位アルミニウムが形成されていると考えられる。我々の高压 X 線回折による構造解析からも、 $x=15, 25$ ガラスでは約 5 GPa 付近から Al の高配位化が生じることが示唆されており、本結果はそれと矛盾しない。さらにこのことは、高配位 Al が減圧過程においても完全には四配位へ戻らず、不可逆な構造変化として一部残留することを示している。

一方で、ホウ素の配位数変化の詳細を X 線回折から見出すことは困難である。そのため、異なるプローブを用いた高压下その場観察を組み合わせることで、ホウ素の配位数変化が実際には生じていないのか、あるいは加圧下では生じていても減圧過程で元に戻る可逆的な構造変化なのかを検証する必要がある。

参考文献

- [1] Fleet and Muthupari, *Am. Mineral.*, **85**, 1009 (2000)
- [2] Gomes et al., *J. Phys. Chem. C*, **129**, 18772 (2025)
- [3] Kato et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1925 (2001)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・日本セラミックス協会 2026 年会にて報告済である(山田ら, 2F28)。
- ・日本セラミックス協会関西支部第 20 回学術講演会にて発表予定である。

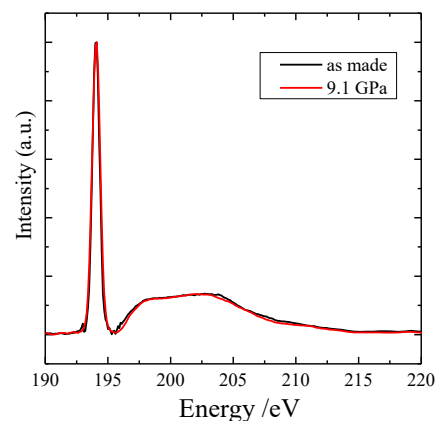


Fig. 1 B K-edge XANES spectra for $x=25$ glass densified at 8.8 GPa.

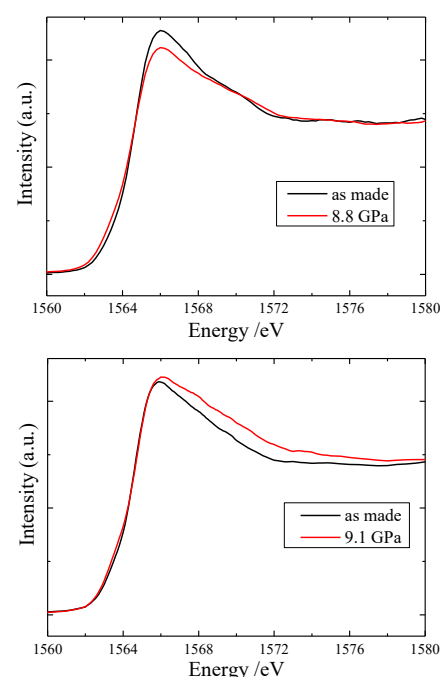


Fig. 2 Al K-edge XANES spectra for $x=15$ (upper), 25 (lower) glasses.