

XAFS を用いた BaO-SiO₂ ガラスおよび結晶化ガラスの構造解析 The Structure Analysis of BaO-SiO₂ glass and Glass-ceramics Using XAFS

梶原 貴人^{a,b}, 二宮 翔^c, 西堀 麻衣子^c
Takato Kajihara^{a,b}, Kakeru Ninomiya^c, Maiko Nishibori^c

^a AGC 株式会社, ^b 九州大学, ^c 東北大学
^a AGC Inc., ^b Kyushu university, ^c Tohoku university

BaO-SiO₂ 系ガラスに Li₂O を添加した際の結晶化挙動への影響を調べるために熱処理前のガラス及び熱処理後の結晶化ガラスについて Ba K 端の XAFS 測定を実施した。Li₂O を添加することで熱処理前のガラスにおいて、ガラス中に Ba イオンのクラスターや Ba-Si-O 系結晶相の化学量論組成と同じ組成のガラス構造をもつ可能性が示唆された。これらの特異な微細構造が結晶化挙動に影響を与えるものと考えられる。

キーワード： XAFS、Ba K edge、Li₂O-BaO-SiO₂ glass、Glass-ceramics

背景と研究目的：

結晶化ガラスはガラスと結晶の両方の特性を併せ持ち、機械特性や光学特性、熱物性等の点で優れた材料である。これらの物性は、残存するガラス相と生成する結晶種や結晶相の比率、結晶粒径などに依存する。結晶相の微細構造は結晶核に影響を受けるため、結晶核の制御に必要なガラス組成や熱処理条件と微細構造変化の相関を明らかにする必要があるが、核生成およびその後の結晶成長挙動など未だ解明されていない点が多い。このメカニズムをサブナノスケールレベルの微細構造の観点から理解することが、新規材料開発のための結晶化ガラスの物性制御にとって重要である。我々は BaO-SiO₂ 系ガラスへ第三成分の微量添加の影響に着目し、Li₂O-BaO-SiO₂ (LBS) ガラスの結晶化挙動について検討してきた。Li₂O の導入にともない、熱処理前のガラスのネットワーク構造に変化が生じている可能性や、BaO-SiO₂ 系の結晶相の結晶相生成および相変態への促進効果があること[1]が明らかとなっている。組成や熱処理に依存した物性変化に関する理解が進む一方で、結晶の核生成・成長にともなう微細構造変化は十分理解されていない。そこで本課題では、結晶化挙動と微細構造の関係を明らかにすることを目的とし、BaO-SiO₂ ガラスおよび LBS ガラスを対象に、Ba-K 吸収端 XAFS 測定を実施した。

実験：

実験は BL14B2 ビームラインで実施した。試料は下記に示す組成のガラスおよび結晶化ガラスを用いた。これらのサンプルを適切な量の BN に分散させ、ペレットを作製した。測定は透過法を用いて、室温にてクイックスキャンにてスペクトルを収集した。下記の 1)~3)のサンプルについて Ba K 端(37.4 keV)を測定した。1)の BS2 ガラスは BaSi₂O₅(Sanbornite)の化学量論組成のガラスである。3)の各ガラスの結晶化温度は Differential Scanning Calorimetry(DSC)測定より決定した。

- 1) 33.3BaO - 66.7SiO₂ ガラス [mol%] (BS2)
- 2) xLi₂O - (30-x)BaO - 70SiO₂ ガラス [mol%] (LBS_x, x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5)
- 3) xLi₂O - (30-x)BaO - 70SiO₂ 結晶化ガラス [mol%](LBS_x, x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5)

結果および考察：

Fig. 1 と Fig. 2 に LBS0 および LBS0.2 の XAFS スペクトルと結晶化前後の差分スペクトルを示す。なお、LBS0 および LBS0.2 の熱処理温度はそれぞれ 890, 850°Cとした。LBS0 では熱処理時間の増加にともない差分スペクトル強度が変化したものの、スペクトル形状の変化はわずかであった。5 min の熱処理を施した LBS0.2 の差分スペクトル強度は LBS0 と比べて小さくなっており、結晶化の進行が遅くなっていることが示唆された。また LBS0.2 の 20 min および 30 min 熱処理後の差分スペクトル形状は LBS0 より求めたものと類似したことから、LBS0 で生じたものと同様の結晶化反応が進行していることがわかった。一方 1 h 以上の熱処理では、差分スペクトル形状が

大きく変化しており、結晶相の相変態が生じたものと考えられる。以上の結果から、微量の Li_2O 添加でも結晶化挙動に大きく影響することが分かった。

Fig. 3 に熱処理前の BS2 ガラスと LBS ガラスの XAFS スペクトルと LBS0.2 ~ LBS5 について LBS0 との差分スペクトルを示す。Fig. 3(a)の XAFS スペクトルではスペクトル形状に大きな違いは確認できなかった。一方で、Fig. 3(b)の LBS0 のスペクトルを基準とした差分スペクトルから Li_2O 量の増加にともない差分スペクトルが系統的に変化すること、ピーク位置はほぼ同じで、その変化量は Li_2O 量と相関があることがわかった。この変化に着目すると、XAFS スペクトルの強度（振幅）にのみ影響を与えるパラメータが関与していると考えられる。EXAFS 基本式が成り立つと仮定すると、強度にのみ影響するパラメータは S_0^2 (Intrinsic loss factor)、 N (配位数)、 $F(k)$ (後方散乱因子)、 σ (デバイワラー因子)が挙げられる。本測定は室温で実施しており σ は一定であり、 S_0^2 は EXAFS 振動の減衰パラメータの影響は小さいと考えられる。また、ガラス中の Ba の配位数が大きく変化する可能性は低いと考えられる。そのため N も一定とすると後方散乱因子 $F(k)$ が異なることがこの差分の原因である可能性が高いと考えられた。LBS ガラスの構成元素である Li、Ba、Si、O の中では Ba が最も原子番号が大きく散乱能が高いと考えられるため、 Li_2O の添加に伴って Ba イオンの近傍に Ba イオンが存在する確率が高くなると考えられる。続いて LBS0 ~ LBS5 の熱処理前のガラスの XAFS スペクトルについて、BS2、LBS0、LBS5 を標準物質に用いた線形結合フィッティングを行ったところ、 Li_2O 量が 0 から 1 mol% までは、 Li_2O 量の増加にともなって LBS0 の比率が減少し、LBS5 の比率が増加した(Fig. 4)。また、 Li_2O 量が 1 mol% 以上では BS2 が 20 wt% 程度確認された。BS2 組成は BaO-SiO_2 の 2 元系組成の中では核生成速度が最も速いことが報告されている。[2, 3] これより BS2 に近い構造がガラス中に存在することで結晶相の生成や相変態が促進された可能性が考えられる。

以上の結果より BaO-SiO_2 の 2 元系ガラスに Li_2O を導入することでガラス中の Ba イオンのクラスター化や BS2 組成に近い構造が生成する可能性が示唆された。これらの特異な微細構造の存在が核生成および結晶相の生成に影響しているものと考えられる。

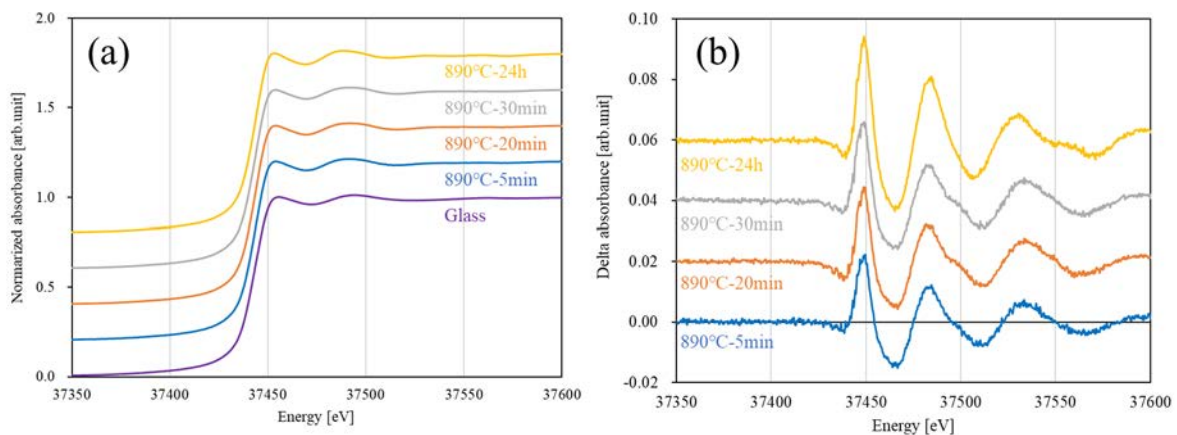


Fig. 1 Ba K-edge XAFS spectra of LBS0 glass and glass-ceramics (a), and difference spectra from glass (b).

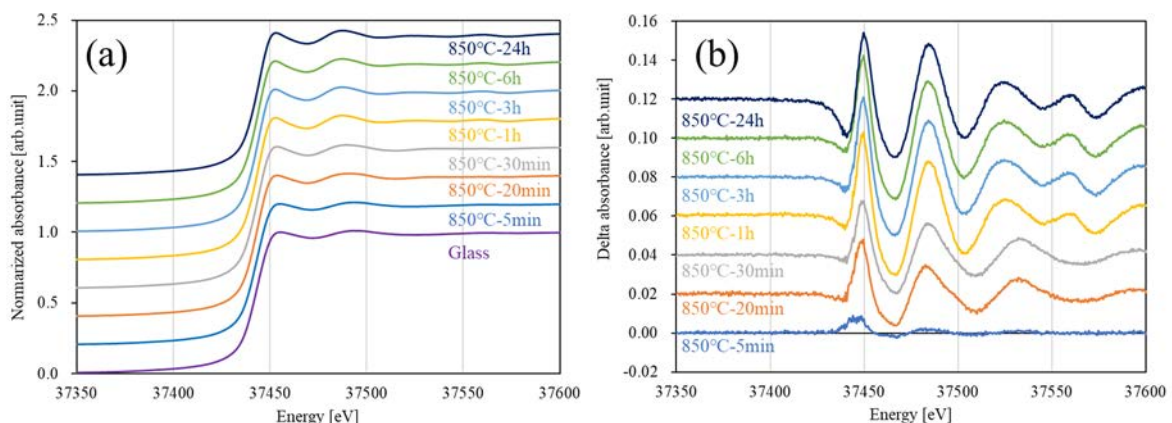


Fig. 2 Ba K-edge XAFS spectra of LBS0.2 glass and glass-ceramics (a), and difference spectra from glass (b).

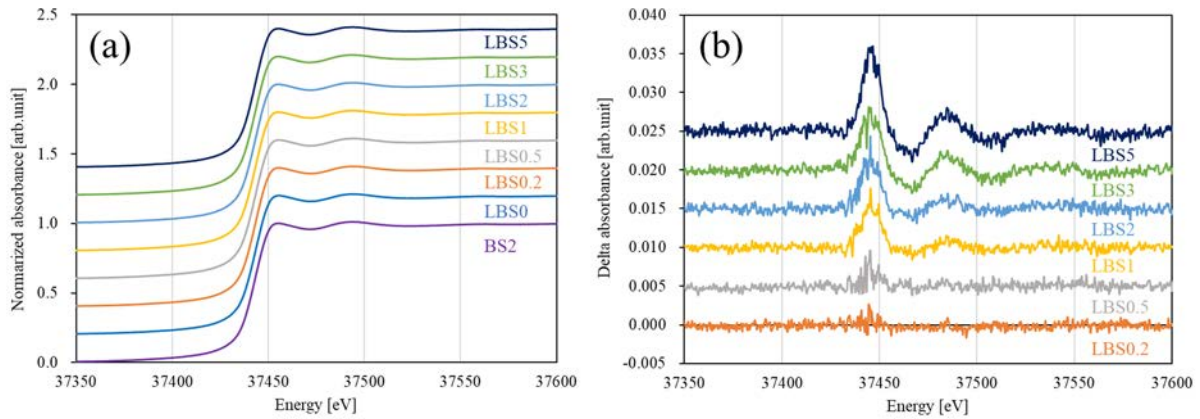


Fig. 3 Ba K-edge XAFS spectra of BS2 and LBSx glasses (a), and difference spectra from LBS0 glass (b).

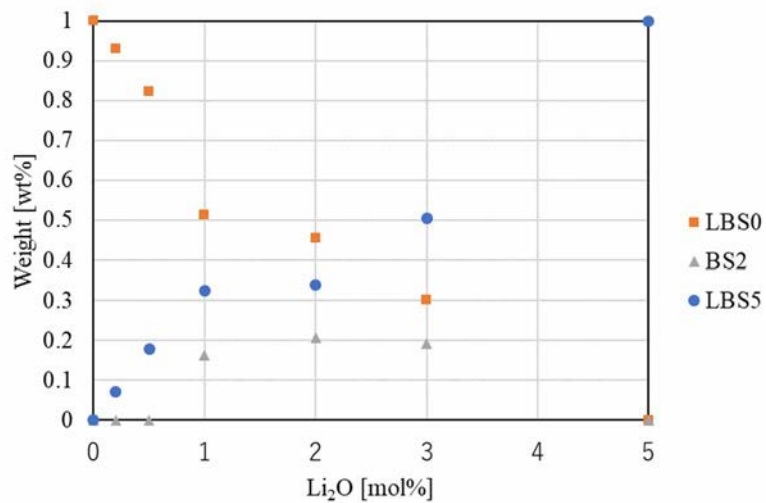


Fig. 4 Linear combination fitting of LBSx glasses by BS2, LBS0 and LBS5.

今後の課題：

今回の実験では Li_2O 量が 0 と 0.2 mol% の際の結晶化挙動は異なるものの、大きな微細構造の違いは確認できなかった。結晶化挙動が異なる原因を調査するために Si の XAFS 測定による微細構造観察やその場加熱測定による詳細な微細構造変化に関する調査を検討したい。

参考文献：

- [1] E. G. Rowlands, *Ph D. Thesis, University of Sheffield*, (1976).
- [2] A. H. Ramsden and P. F. James, *J. Mater. Sci.*, **19**(5) 1406-1419 (1984).
- [3] E. D. Zanotto and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**(1) 70-72 (1988).