

アルカリアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析 Structural Investigation of Alkali Aluminosilicate Glasses

滝本 康幸^a, 稲葉 誠二^a, 土屋 博之^a, 谷口 健英^a, 藤田 早苗^a, 小原 真司^b
Yasuyuki Takimoto^a, Seiji Inaba^a, Hiroyuki Hijiya^a, Taketoshi Taniguchi^a, Sanae Fujita^a, Shinji Kohara^b

^a旭硝子(株), ^b(国)物質・材料研究機構

^aAsahi Glass Co. Ltd., ^bNational Institute for Materials Science

工業利用の多いガラス構造の解明を目的として、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス（組成 (mol%); $(25-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ ）の X 線回折測定を実施した。 $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の First Sharp Diffraction Peak (FSDP) の形状が Na, K 混合比率により変化し、中距離秩序の変化が示唆された。 Al_2O_3 を含まないアルカリケイ酸塩ガラスにおいても、FSDP 形状はアルカリ金属イオンの種類に応じた特徴を有していた。イオン交換ガラスではアニール前後で FSDP 形状のわずかな変化が認められ、安定構造とは異なる構造を有することが示唆された。

キーワード： ガラス、アルカリ金属イオン、X 線回折、FSDP

背景と研究目的：

ガラスは古くから社会で利用されてきた材料の一つであり、用途に応じた熔解成型プロセスが確立されている。一方で、ガラス表面のアルカリイオン交換により強度を高めた化学強化ガラスがスマートフォンやタブレット端末用のカバーガラスとして使用されている例のように、新しい製造プロセスによるガラスの高付加価値化のニーズも高まっている。このニーズに応えるためには、プロセスとガラス物性との関係把握のみにとどまらず、それらとガラス構造との関係把握がより重要な価値を持つようになってきている。

以上のような背景にも関わらず、工業的に最も生産されている酸化ガラスの構造についての理解は遅れている。酸化ガラスの構造解析は、 SiO_2 [1,2] や GeO_2 [1] のような「一成分系」でまず取組まれ、放射光 X 線回折や中性子線回折データに基づく解析の結果から、リング構造や空隙構造の理解が進んでいる。また $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [3]、 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ [4] のような「二成分系」についても盛んに研究が行われている。一方で、工業生産されるガラスは「多成分系」であり、複雑なガラスの構造に対する研究は現状において非常に少ない。

本研究では、工業利用されることの多いアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの構造解析を目的として実験に取り組む。Na, K 混合比率を変えたガラスを作製し、その構造の違いを放射光 X 線回折により明らかにする。また、イオン交換に伴う構造変化についても、同手法で検出することを目的とする。

実験：

試料：アルカリアルミノケイ酸塩ガラス（組成 (mol%); $(25-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ ）を熔解により作製した。原料は SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 を用いて、 1650°C 大気雰囲気中で熔解し、急冷した。得られたガラスをそれぞれのガラスの T_g で 1 h 保持後、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷した。これらのガラスを粉砕し、篩により $100 \sim 125 \mu\text{m}$ の間の粉末を選別した。比較のため、 Al_2O_3 を 2SiO_2 に置き換えた 2 種類のアルカリケイ酸塩ガラス（組成 (mol%); $22.7\text{Na}_2\text{O}-73.3\text{SiO}_2$ および $22.7\text{K}_2\text{O}-73.3\text{SiO}_2$ ）を同様に熔解し粉末化した。イオン交換は、上記のうち組成 $25\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ の粉末を用いて、 380°C に保った硝酸カリウム熔融塩に浸漬して実施した。イオン交換率は、粉末を溶解し原子吸光法により Na および K 量を求めて計算した。イオン交換粉末のアニールは 570°C で実施した。

実験条件：ガラス粉末試料は X 線測定用キャピラリー管（石英ガラス製）に詰めて測定した。ビームラインは BL04B2 にて実施した。用いた X 線のエネルギーは 61.4 keV （波長 0.2 \AA ）とした。 $2\theta=0.3 \sim 17^\circ$, $16 \sim 33^\circ$ および $32 \sim 49^\circ$ の各範囲（全体で $Q=0.2 \sim 25.7 \text{ \AA}^{-1}$ に相当）を 0.1° 刻みでステップスキャンした。各点の積算時間は 70 sec とした。

結果および考察：

溶解により作製したアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの X 線構造因子を図 1 に示す。各試料とも酸化物ガラス特有の周期的散乱を示しているが、Na、K 混合比率によって、散乱パターンの変化が認められる。広範囲の Q にわたる周期的散乱は、主に Si-O、Al-O などの短距離構造に起因するものである。ガラス間の違いは、これに加えて Na-O や K-O など Na、K に基づく短距離構造の違いに起因すると考えられる。さらに、 $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の First Sharp Diffraction Peak (FSDP) の形状も試料間で異なる。アルカリ金属イオンとして Na のみを含むガラスは FSDP が $Q = 1.6, 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極大を有するピークの重ね合わせであるのに対し、K 量が増加するにつれて $Q = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の一本のピークに収束するような形状変化を示している。さらに $Q = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にも弱いピークが確認される。FSDP 形状変化は、ガラスの中距離構造が、Na、K 混合比率により変化することを表している。

次に溶解により作製したアルカリケイ酸塩ガラスの X 線構造因子を図 2 に示す。図 2 の $x = 0$ と図 1 の $x = 0$ 、および図 2 の $x = 22.7$ と図 2 の $x = 25$ とをそれぞれ比較すると、周期的散乱や FSDP 形状は類似している。このことから、調査したガラスにおいて、ガラスネットワーク構造の反映である X 線構造因子には、アルカリ金属イオン種の違いによる影響の方が、 Al_2O_3 の有無による影響よりも強く反映されていると考えられる。

最後に、イオン交換ガラスのアニール前後品の X 線構造因子のうち、FSDP を拡大したものを図 3 に示す。(a) と (b) の比較から、イオン交換後のアニールに伴い、 $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ のショルダーがわずかに弱くなる変化が確認される。構造因子の差を見ると、アニール後はアニール前に比べて FSDP がよりシャープになっている。アニールによりガラス構造は安定構造に近づくと考えられるので、Na から K へのイオン交換ガラスにより得られるガラス（アニール前）は、安定構造とは異なる構造を有している可能性が示唆される。

今後、得られている構造データについて、動径分布解析や逆モンテカルロ計算を実施し、さらなる情報を抽出して、Na、K 混合比率によるガラス構造の違いを明らかにしていく予定である。

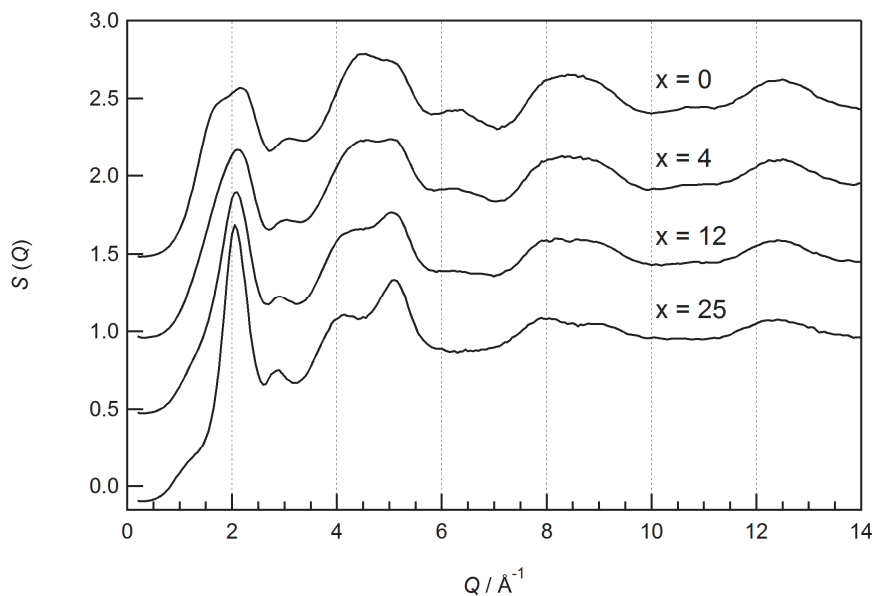


図 1. アルカリアルミノケイ酸塩ガラス（組成(mol%) ; $(25-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{SiO}_2$ ）の X 線構造因子。図中の x の値は組成式の x の値に対応する。

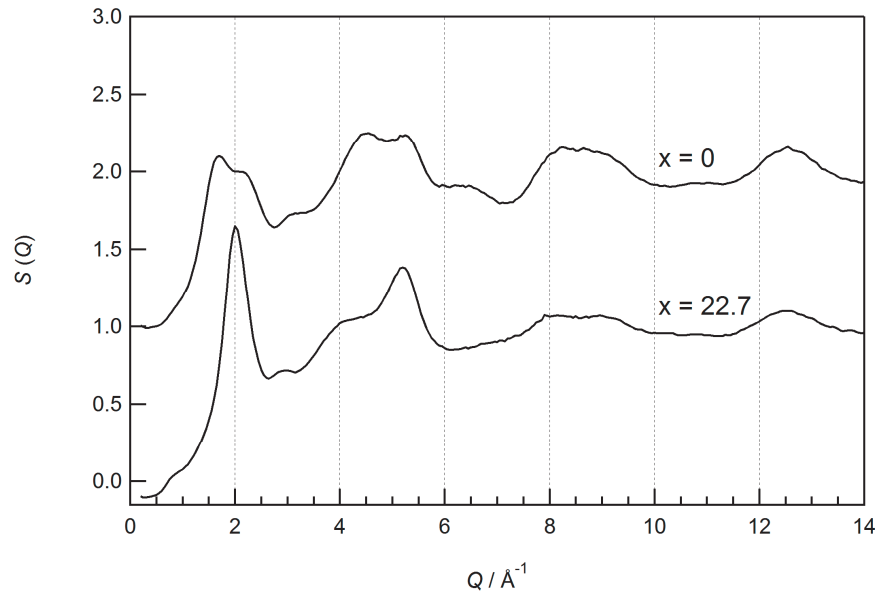


図 2. アルカリケイ酸塩ガラス (組成 (mol%) ; $(22.7-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-73.3\text{SiO}_2$) の X 線構造因子。
 図中の x の値は組成式の x の値に対応する。

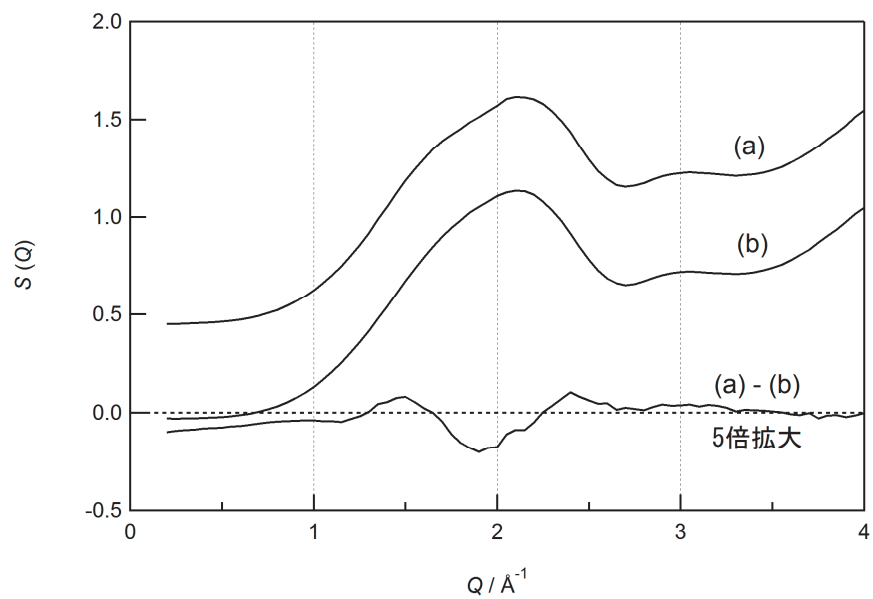


図 3. イオン交換により得られたアルカリアルミノケイ酸塩ガラス (K/(Na+K) 置換比率は 11 mol%) の X 線構造因子の FSDP 拡大図。
 (a) アニール前、(b) アニール後、(a) - (b) は構造因子の差 (縦軸 5 倍拡大)。

参考文献 :

- [1] S. Kohara and K. Suzuya, *J. Phys. Condens. Matter.* **17**, S77 (2005).
- [2] Q. Mei et al., *Phys. Rev. B* **78**, 144204 (2008).
- [3] M. Fabian et al., *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 335209 (2007).
- [4] S. Kohara et al., *Science* **303**, 1649 (2004).