



ZrO₂ 添加ガラスの XAFS による Zr 周り局所構造解析

豊田竜一朗¹, 高林康裕¹, Cicconi Rita², Brehl Martin², 木村 耕治¹,
小野寺 陽平³, 早川 知克¹, 林 好一¹, 小原 真司⁴, de Ligny Dominique²
1 名古屋工業大学, 2 エアランゲン大学, 3 京都大学, 4 物質・材料研究機構

キーワード : XAFS, ガラス, 局所構造

1. 背景と研究目的

結晶化ガラスは、アモルファスであるガラスに特殊な熱処理を施すことにより、微細な結晶を析出させることで本来ガラスが持たない特性を付与した材料である。その生体親和性や審美性、強度の観点から 2000 年代初頭に歯科市場に導入され、歯冠修復材料として多結晶 ZrO₂ が用いられてきた。そして 2010 年代にジルコニアを添加したシリカ系セラミックが開発され、ジルコニアセラミックに代わる歯冠修復材料として用いられるようになった。このガラスセラミックは ZrO₂ による強化という面が強く強調されてはいるものの、現段階ではガラス中の Zr⁴⁺ の構造や強度向上のメカニズムは明らかになっていない。多成分ケイ酸塩ガラスに関する研究では、ZrO₂ は Li₂SiO₃ の核生成率を増加させるが、結晶成長を減少させ、Li₂Si₂O₅ 結晶の球状化を誘発することが報告されている^[1]。そこで我々は、中性子全散乱、X 線異常散乱法や逆モンテカルロ法(RMC)などを用いて、Zr⁴⁺ の結晶成長抑制の役割や物性にもたらす影響を調べている。本研究では、Zr の第一隣接距離と配位数について調べるために、Zr K-edge の X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。

2. 実験内容

ZrO₂ 添加 Li₂O-SiO₂ ガラス(SiO₂ : 53.9 wt%、Li₂O : 35 wt%、ZrO₂ : 4.6 wt%、P₂O₅ : 2.0 wt%、K₂O : 1.1 wt%、Al₂O₃ : 1.1 wt%、CeO₂ : 2.2 wt%)を 480 °C で 2 h および、500 °C で 0.5 h 熱処理した 2 試料をそれぞれ SUS 板に開けた φ2 mm の穴に詰め、ポリイミドテープを窓材に用いて密封した。Zr XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センター-BL11S2 にて透過法を用いて行った。測定エネルギー範囲は Zr 吸収端周辺の 17.7~19.1 keV でデータ点数は 620 点とした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 480 °C、2 h および、500 °C、0.5 h でそれぞれ熱処理した試料の動径分布関数(RDF)を示す。フィッティングにより得られた Zr-O の距離は、2 試料ともに 2.10(2) Å であった。これは、ジルコニア結晶中での Zr-O 距離 2.6 Å に比べて短いのが、X 線異常散乱法で観測された距離と一致しており、結晶に比べてアモルファスでは短くなるものと考えられる。また、得られた配位数は 480 °C、2 h の試料が 5.4(4)配位、500 °C、0.5 h の試料が 5.6(5)配位であった。中性子全散乱、X 線全散乱および、X 線異常散乱で得られた構造因子 $S(Q)$ および差分構造因子 $\Delta S(Q)$ を RMC によって解析して得られた三次元構造モデルにおいて、平均配位数が 5.7 という結果が得られている。一方、ジルコニア結晶中で Zr は、酸素と 6 配位した八面体構造をとることが報告されている^[2]。今回のガラス試料で配位数が 6 よりも小さいのは、ガラスと結晶の違いに由来し、ガラス中のジルコニアは非常に不規則な配置となり、形状も歪になっていると考えている。また、480 °C、2 h の試料の配位数に比べて、500 °C、0.5 h の試料の配位数が若干大きいのは、熱処理温度の上昇に伴って結晶化が進行しているためであることが考えられる。

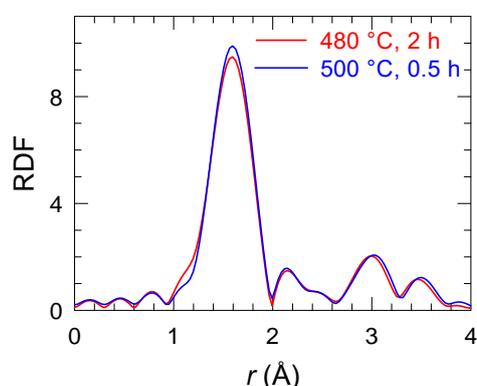


Fig. 1 480 °C、2 h および、500 °C、0.5 h 熱処理した試料の RDF

4. 参考文献

1. S. Krüger, *et al.*, *Int J Appl Glass Sci* **4**, 9 (2013).
2. L. Galois, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2219 (1999).