いると考えられる。それゆえ、粒界に酸素イオンの易拡散層を考慮したとしても、結合していた Cr^{3+} と陽イオン空位との熱解離を考える必要がある。

Nelson ら²⁵⁾は O_2 が比較的多いふん囲気では試料中の Cr^{3+} がふん囲気中の O_2 と反応し、揮発性の高い Cr_2O_3 ができ、ち密化性が悪くなると報告している。このことは陽イオンの添加効果を調べる際、焼結ふん囲気を選択にも注意する必要があることを示している。

5. 総 括

MgO のち密化に及ぼす Cr_2O_3 の添加効果を調べ、次のことが分った。

(1) Cr_2O_3 の添加によって MgO 粉末の粒子形状や圧粉体のつまり方はあまり変化しない。

(2) 本実験で使用した試料の焼結は粒成長によって促進されるち密化機構が進むと考えられる。また、粒子は $R^2 - R_0^2 = Kt$ の式に従って成長することが分った。

(3) K の値は Cr_2O_3 の添加量にほぼ正比例して増加することが分った。この理由として、固溶した Cr^{3+} の周囲の結合力が弱く、熱的に導入される空位濃度が増加したためと考えられる。

謝 辞 この研究を行うに当たり、 MgO 中の Cr の ESR の測定と Cr の固溶状態の討論に参加していただいた当無機材質研究所田中順三氏に深謝します。

文 献

- 1) 池上隆康, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協, **86**, 97-101(1978).
- 2) G.K. Layden and M.C. McQuarrie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 89-92 (1959).
- 3) L.M. Atlas, *ibid.*, **40**, 196-99 (1957).
- 4) 佐野資郎, 加藤修三, 石井英一, 伊賀武雄, 名工試報告, **14**, 201-08 (1965).
- 5) 室山健二, 中川善兵衛, 浜野健也, 第 15 回窯業基礎討論

- 会講演要旨集 (1977) p. 36.
- 6) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-99 (1961).
- 7) D.L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 574-77 (1970).
- 8) G.C. Kuczynski, "Materials Sci. Research, Vol. 10", ed. G.C. Kuczynski, Plenum Press, N.Y., (1975) p. 325-37.
- 9) J.H. Rosolowski and C. Greskovich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 177-82 (1975).
- 10) T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4238-41 (1978).
- 11) D.A. Aboav and T.G. Langdon, *Metallography*, **1**, 333-40 (1969).
- 12) D.A. Aboav and T.G. Langdon, *ibid.*, **2**, 171-78 (1969).
- 13) C. Greskovich and K.W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 142-46 (1972).
- 14) E.N. da C. Andrade, F.R.S. and D.A. Aboav, *Proc. Roy. Soc.*, **291 A**, 18-40 (1966).
- 15) R.T. DeHoff, R.A. Rummel, H.P. LaBuff and F.N. Rhines, "Mod. Dev. in P/M. Vol. 1", Plenum Press, N.Y., (1966) p. 310-31.
- 16) W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", ed. W.D. Kingery, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1960) p. 194.
- 17) A.M. Alper, R.N. McNally, R.C. Doman and F.G. Keihn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 30-33 (1964).
- 18) J.T. Jones, P.K. Maitra and I.B. Cutler, *ibid.*, **41**, 353-57 (1958).
- 19) D.L. Johnson, "Sintering and Related Phenomena", eds. G.C. Kuczynski, N.A. Hooton and C.F. Gibbon, Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y., (1967) p. 393-400.
- 20) K. Ando and Y. Oishi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 625-29 (1974).
- 21) P.J.L. Reijnen, "Problems of Nonstoichiometry", ed. A. Rabennau, North-Holland (1970) p. 219-38.
- 22) C. Greskovich and V.S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 251-53 (1970).
- 23) A.E. Paladino and R.L. Coble, *ibid.*, **46**, 133-36 (1963).
- 24) R.D. Bagley, I.B. Cutler and D. L. Johnson, *ibid.*, **53**, 136-41 (1970).
- 25) J.W. Nelson and I.B. Cutler, *ibid.*, **41**, 406-09 (1958).

論文・Paper

$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスの透明性に 対する ZrO_2 析出処理の効果

($\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの結晶化に関する研究, 第 2 報)

横 石 章 司・斎 藤 肇

(名古屋大学 工学部 応用化学科)

$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 β -石英固溶体を主相とする結晶化ガラスの透明性に対する ZrO_2 析出処理

の効果について調べた。基礎ガラス組成は、38 ZnO, 11 Al₂O₃, 51 SiO₂ mol% とし、基礎ガラスに対し核形成剤として ZrO₂ を 12 wt% 添加した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 等温処理する際の ZrO₂ の析出量、結晶子径の経時変化を X 線粉末回折により調べ、730°C で熱処理した時、最も結晶粒子数の多い析出状態が得られることが分った。

(2) ZrO₂ の析出量が十分でない場合、15°C/min の昇温速度で加熱すると約 1010°C で、この系の安定相であるウィレマイトが主相として析出した。これは、準安定 β -石英固溶体の核発生位置となる ZrO₂・ガラス界面が十分に供給されなかったためと考えられた。

(3) 十分に ZrO₂ を析出させ 830°C で主相を析出させた際、ZrO₂ 析出のための前処理温度が 750°C であった場合には約 550 Å の β -石英固溶体粒子が析出し、結晶化度約 40% の結晶化物は乳白色であったが、前処理温度が 730°C であった場合にはその粒子径は約 250 Å であり、結晶化度約 40~50% まで結晶化物は透明性を示した。更に結晶化させると β -石英固溶体粒子の融合、成長により粒子径が増すために試料は乳白すると考えられた。

(4) 熱膨張測定から、ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系 β -石英固溶体結晶は比較的低膨張であることが分った。

(1979年3月2日受付)

Effect of Heat-treatments for Precipitation of ZrO₂ on Transparency of Glass-ceramics in the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ System

(Studies on Crystallization of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses, No. 2)

Syoji YOKOISHI and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya-shi 464)

Effect of heat-treatments for precipitation of ZrO₂ on transparency of glass-ceramics which consisted of β -quartz solid solution as a main crystal in the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system was investigated.

A basic composition of glass was 38 ZnO, 11Al₂O₃, 51 SiO₂ mol%, and 12 wt% ZrO₂ was added to the basic composition.

The results obtained were as follows :

(1) Temperature regions of nucleation and growth of ZrO₂ were not separated, therefore ZrO₂ was nucleated and its growth arose subsequently. A change of the amounts and crystallite sizes of precipitated ZrO₂ with heating time on isothermal treatments was investigated. It was concluded that the number of ZrO₂ crystals was largest on the heat-treatment at 730°C.

(2) When the amount of precipitated ZrO₂ was not sufficient, willemite, a stable phase in this system, was predominantly crystallized at ~1010°C on heating at 15°C/min. This was caused by a fact that interface between glass and ZrO₂ crystals was not sufficiently supplied for nucleation of metastable β -quartz solid solution.

(3) When sufficient ZrO₂ crystals were precipitated at 750°C and main crystals were crystallized at 830°C, β -quartz solid solution of about 550 Å was crystallized and the sample of which crystallinity was about 40% was opaque. On the other hand, when the temperature of heat treatment for ZrO₂ precipitation was 730°C, the size of main crystals was about 250 Å on heating subsequently at 830°C and the sample showed transparency till its crystallinity reached to 40~50%. On further crystallization, coalescence and growth of particles made the sample opaque.

(4) Thermal expansion of β -quartz solid solution crystallized from this glass was comparatively low.

[Received March 2, 1979]

Key-words : Material, Glass, Glass-ceramics, Transparency, β -quartz solid solution

1. 緒 言

本研究は、ガラスの再加熱により高温で透明性を有する結晶化ガラスを得ることを目的として行った。

ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系の共融組成近傍の組成の原料混合物を約 1500°C で溶融し急冷して得たガラスを再加熱する際、準安定結晶である β -石英固溶体が析出すること

を第1報¹⁾において報告した。更に、核形成剤として ZrO_2 を用いた場合、その適当量を添加した時にガラスは再加熱により bulk-crystallization を起こすことが明らかとなった。一般に、均質媒体中の粒子による光散乱は、(1) 粒子径、(2) 粒子とマトリックスの屈折率の差、(3) 粒子自身の複屈折、により影響される。

結晶化ガラスの場合には、(2)、(3) の因子は選んだガラス組成によって決定され、(1) の粒子径による効果の因子は熱処理条件により変化すると考えられる。本報告においては、 ZrO_2 を添加したガラスについて ZrO_2 析出処理の、主相を析出させた試料の透明性に対する効果、及び結晶化物の幾つかの性質について調べた結果を示す。

2. 実験方法

2.1 組成とガラスの調製

基礎組成は、3成分系共融組成の近傍の組成であり、これに ZrO_2 を加えた原料混合物組成と得られたガラスの分析組成を表1に示した(組成は、第1報での3-12Z組成に相当する)。この組成のガラスの低温熱処理により β -石英s.s. とともに β - Zn_2SiO_4 s.s. が析出するが、X線回折により β - Zn_2SiO_4 s.s. の量は極めて少なく、主相は β -石英s.s. であることが分っている。ガラス試料は、原料混合物 30 g を白金つばに入れ、電気炉で 1500°C 、1.5 h 熔融しステンレス板上に流し出した後、均質化のために粉碎し再び 1500°C 、2 h 熔融し流し出して急冷して得た。得られたガラスは電子顕微鏡観察により均質であることを確認した。熔融の際原料中の ZnO 成分の蒸発があると思われるが、ガラスの分析結果によれば熔融時の組成変動は小さいと考えられる。なお、分析は湿式法により行った。その際、 Al_2O_3 、 ZrO_2 成分はその含量について求め、 ZnO 量は総量から $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2)$ 量を差し引いた残量とした。

2.2 測定

生試料及び熱処理試料について DTA、X線粉末回折、電子顕微鏡観察、ピクノメーター法による密度測定、熱膨張測定を行った。 ZrO_2 の結晶子径の測定は、X線 Line-broadening 法でその最強回折線について行い、 $\text{Si}(220)$ 回折線で補正した。電子顕微鏡観察は2段階レプリカ法と直接透過法で行った。2段階レプリカ法は塩

酸水溶液で 40 秒間エッチングした試料の破断面について行い、直接透過法の場合はダイヤモンドペンシルで試料に傷をつけて得た微粉をコロジオン膜を張ったメッシュ上にのせ、炭素蒸着を施し検鏡試料とした。

3. 結果と考察

3.1 ZrO_2 の析出状態

第1報で示したように本試料は低温加熱により ZrO_2 を析出し、その結晶・ガラス界面において主相の核発生が促進されると考えられた。結晶化ガラスの透明性は、析出結晶の粒子径に大きく影響されるため、主相の核発生位置を供給する ZrO_2 の析出のための熱処理が重要となる。そこで等温処理の結果(第1報、図5)を参考にして $690^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$ の範囲で 3 h の第1段処理を行い、第2段処理を 810°C で 0.5 h 行い析出した正方晶 ZrO_2 の最強 X 線回折ピークの面積強度を測定して、熱処理に伴う ZrO_2 の核発生について調べた。その結果を図1に示した。1段処理後の試料中の析出 ZrO_2 量を●印で、また2段処理後のそれは○印で示した。

690°C で1段処理した試料で2段処理後析出した ZrO_2 量は、生試料を 810°C 、0.5 h 熱処理した場合(図1の右端に□印で示した)と同程度の析出量を示したことから、 690°C ではほとんど核発生が起こっていないと考えられる。この温度から 750°C までは1段処理後には ZrO_2 の析出を見ず2段処理後に析出が起こり、その量は次第に増加した。1段処理温度が 770°C 以上の場合、1段処理後に既に ZrO_2 は析出しており、1段処理温度が高

Fig. 1. The content of precipitated tetragonal ZrO_2 on two stage heat-treatment.

● : After 1st treatment between $690^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$ for 3 h.

○ : After 2nd treatment at 810°C for 0.5 h.

The square (□) represents the ZrO_2 content in the raw glass heated at 810°C for 0.5 h.

Table 1. Composition of the batch and the glass.

	batch		glass
SiO_2	51 mole%	37.60 wt%	39.66 wt%
ZnO	38	37.96	36.29
Al_2O_3	11	13.75	24.05
ZrO_2	12 wt%*	10.71	

* Amount of ZrO_2 was noted as a proportion to 100 wt% of mixture of other three oxides.

くなるにしたがいその量は増加している。

図 2-1 に、核形成及び成長速度の温度に対する依存性についての一般的な例を示した。c-d の温度範囲で、核形成と成長の温度域が重なっている。核形成温度域 a-d の範囲で第 1 段処理を行い、続いて成長の著しい温度 e で第 2 段処理をそれぞれ一定時間行う時、第 1 段処理後に、また第 2 段処理後に期待される析出物の量をそれぞれ図 2-2, -3 に示した。第 1 段処理後には温度範囲 a-c では成長が起こらぬため析出しないが、c-d 間では核形成成長が起こりうるので析出が認められるであろう。第 1 段処理試料中の核の数は、核形成速度の最大の温度 b で処理したものが最大であり、第 2 段処理後の析出量は第 1 段処理を温度 b で行った場合に極大を示す。そして、第 1 段処理が c-d の範囲であった場合は既に第 1 段処理で析出したことを反映して核形成速度の同程度である a-c' の範囲で第 1 段処理を行った場合よりも、第 2 段処理後の析出量は高くなると考えられる。核形成と成長がともに起こる温度範囲 c-d がより広くなれば、ついに核形成速度の最大の温度 b は第 2 段処理後の析出量の最大である温度として観察されなくなるであろう。図 1 の 2 段処理後の析出量の変化には極大が認められない。本試料ガラスにおいては ZrO_2 の核形成と成長

Fig. 2. Scheme of the dependence of nucleation and growth rate on temperature (1). Change of the amount of precipitate after 1st treatment between a and d for a constant time (2) and after 2nd treatment at e (3) with 1st treatment temperature.

がともに起こる温度範囲が広いと考えられる。主相の析出の前にあらかじめ多数の微細な ZrO_2 粒子を低温で析出させる目的には、 ZrO_2 のみが析出する温度域が狭いため通常行われる核発生と成長に対応する 2 段処理法は適さない。

そこで、710°, 730°, 750°, 770°C の各温度で等温加熱し ZrO_2 の析出量及び結晶子径の経時変化を調べ、各温度での ZrO_2 の析出状態について検討した。図 3 にその結果を示した。加熱温度が高いほど ZrO_2 析出の誘導期間は短く結晶子径及び析出量の増加は急であることから、核発生及び成長速度の高いことが分る。730°, 750°, 770°C での等温処理ではそれぞれ 48 h, 24 h, 18 h 後 ZrO_2 の析出量はほぼ飽和量に達し、それ以上加熱を続けても変化はない。X 線回折法による結晶子径は平均値を表すと考えられるので、析出量 (W) を結晶子径 (D) の 3 乗で割り相対的な析出結晶粒子数 (W/D^3) を求めた。その結果を図 4 に示す。

加熱時間が長くなるにしたがって粒子数が減少する傾

Fig. 3. Change of the crystallite size and the content of precipitated ZrO_2 on isothermal treatment with heating time.

Fig. 4. Change of the relative number of ZrO_2 crystals (W/D^3) on isothermal treatment with heating time.

W : Integrated intensity of (111) X-ray diffraction of tetragonal ZrO_2 .

D : Crystallite size of tetragonal ZrO_2 .

Fig. 5. Plots of maximum number of ZrO₂ crystals, $(W/D^3)_{\max}$, in Fig. 4, against the temperature of isothermal treatments.

向がみられる。730°C, 48 h 処理物の直接透過法による電子顕微鏡観察では、ZrO₂ 粒子間の距離は短く、粒子径は約 80~130 Å の範囲で広い分布を示しており、粒子数の減少は熱処理中に粒子間で融合が起こり X 線回折による平均粒子径が増大したことによると思われる。

各温度で熱処理中に発生した核の数はこれらプロットの最大値に相当すると考え、図 5 に各処理温度に対して析出結晶数の最大値を示した。

核発生と成長がともに起こる場合、それぞれの速度の相対的な大きさによって ZrO₂ の粒子径及び数、すなわち析出状態が決定される。等温処理して ZrO₂ の析出状態を調べた結果、730°C で処理した場合が最も結晶数の多い析出状態が得られることが分った。

3.2 ZrO₂ 析出後の試料の DTA

ZrO₂ の析出状態による主相の析出挙動の差をみるために、比較的微細な ZrO₂ が析出した試料が得られる 710°, 730°C で 1, 2 日間処理したものについて昇温速度 15°C/min で DTA を行った。その結果と併せて生試料の DTA の結果も図 6 に示した。

ほぼ飽和量の ZrO₂ が析出した 730°C, 2 日処理物及び生試料の DTA パターンは、生試料の場合に ZrO₂ 析出による発熱ピーク (840°C) があることを除き、それぞれ 940°, 952°C に β -石英 s.s. と少量の β -Zn₂SiO₄ s.s. の析出による発熱、また約 1010°C にウィレマイトの析出による発熱がいずれの場合もみられる点で類似してい

Fig. 6. DTA of glasses subjected to different heat-treatments. The condition of heat-treatment was noted at the left side of each DTA curve.

る。他方、前処理で ZrO₂ が十分に析出していない 710°C 処理物及び 730°C, 1 日処理物の DTA では、 β -石英 s.s. と β -Zn₂SiO₄ s.s. の析出による発熱ピークが認められず、ZrO₂ 析出後直接この系の安定相であるウィレマイトが析出し、 β -石英 s.s. は極めて少量しか析出しない。これらの DTA パターンの 780°C 付近の ZrO₂ 析出による小さな発熱の終了後 800°C で取り出した試料では、その析出量は飽和値の 25~40% であった。また、710°C, 2 日処理物の DTA で、900°C で取り出した試料は飽和値の約 60% の ZrO₂ を析出し、透明であった。他方、生ガラスの DTA で、ZrO₂ 析出に対応する 840°C での発熱後取り出した試料は、ほぼ飽和量の ZrO₂ を析出し、白色であった。

図 7 に生試料の DTA で ZrO₂ の析出後取り出した試料及び 710°, 730°C で 2 日処理した試料の電子顕微鏡写真を示す。DTA による試料は ZrO₂ のみが析出した段階で既に白色不透明で、電子顕微鏡写真 (a) では粗い粒子の析出が認められる。また 730°C, 2 日処理した試料の電子顕微鏡写真 (c) では均一な約 130 Å の粒子からなる微細構造が発達しているのが観察される。他方、710°C, 2 日処理した試料 (b) では、微粒ではあるがその数が極めて少なく微細構造は発達していない。

Fig. 7. Electronmicrographs (by replica method) of the samples heated (a) at 15°C/min to 840°C, (b) isothermally at 710°C for 2 days, and (c) isothermally at 730°C for 2 days.

DTA, X 線回折及び電子顕微鏡観察の結果から、安定相の直接の析出は次のように考えられる。前処理で ZrO_2 が十分に析出していない試料では、低温で β -石英s.s. の核発生を容易にする ZrO_2 ・ガラス界面の供給量が少なく、昇温速度の速い場合 (15°C/min), その核発生の少ないまま高温に至りウィレマイトが析出する。昇温速度を 0.5°C/min とし、 ZrO_2 の十分に析出していない試料を緩やかに加熱すると 830°C 付近で β -石英s.s. が析出した白色の結晶化物が得られる。主相としての β -石英s.s. の析出は、 ZrO_2 ・ガラス界面の供給量に依存しており、前処理の温度、時間及び昇温速度に影響を受けると考えられる。

3.3 結晶化ガラスの透明性

710°C, 730°C で 2 日熱処理した試料について、0.5°C/min で DTA を行い、いずれの場合も約 830°C に β -石英s.s. の析出による発熱が認められたので、この温度で主相析出のための熱処理を行った。図 8 に熱処理試料 (厚さ約 3 mm) の写真を示した。(1) は生試料を 0.5°C/min で 770°C まで加熱し、 ZrO_2 のみを析出させた段階の試料で、先の 15°C/min の場合と同様粗大な粒子が析出しており白色塊である。(2) は更に 830°C まで加熱を続け、 β -石英s.s. を析出させた段階の試料でつやのない破断面を示す白色不透明塊である。(3), (4), (5) は 730°C, 2 日前処理した試料を 830°C でそれぞれ 3, 6, 12 h 熱処理した試料である。

熱処理物の結晶化度の測定は、Červinka ら²⁾によるガラス相の X 線散漫回折強度を用いる方法により行った。

3 h 後に 42% の結晶化度を示した試料 (3) は透明である。6 h 後結晶化度 73% の試料 (4) は乳白色半透明である。12 h 後には結晶化度 93% で試料はほぼ完全に結晶化不透明となった。

710°C, 2 日前処理し十分には ZrO_2 が析出していない試料を 830°C, 3 h 熱処理した試料 (6) は、730°C, 2 日前処理した後同じ処理を行った試料 (3) と比較して、

結晶化度は 31% で約 10% 少ないにもかかわらず透明性は劣っている。析出結晶は同一のものであるから、試料 (6) は (3) に比べ前処理での ZrO_2 の析出量及び数が少なく主結晶粒子径がより大きいために光散乱強度に差を生じたと考えられる。

ZrO_2 析出の前処理を 750°C で行った場合、1 日後には析出量はほぼ飽和値に達しているが、粒子数については図 4 から分るように 730°C, 2 日前処理物と比べ少ない。

750°C, 1 日前処理した後 830°C で β -石英s.s. を析出させると、析出初期から乳濁し始め約 40% 析出させた段階で白色不透明を呈した。この時、電子顕微鏡観察では約 550 Å の球状粒子が観察された。

次に、 ZrO_2 上での β -石英s.s. の核発生速度の温度変化を調べるために 730°C, 2 日前処理した試料を 660°C ~ 820°C の温度範囲で 2 h 第 1 段処理し、成長速度の大きいと考えられる 900°C で 10 分間第 2 段処理し、 β -石英s.s. の主ピーク (2θ (CuK_α) = 25.4°) の X 線回折面積強度を測定した。その結果を図 9 に示す。

第 1 段処理後の試料では β -石英s.s. は処理温度が 780°C 以下の場合には析出しておらず 820°C でのみ少量析出していることが X 線回折により分った。図 9 より、750°C 以下の第 1 段処理温度では、第 1 段処理を行わず 900°C で 10 分間熱処理したもの (図 9 の右端に□印で示した) とほぼ同程度の析出量であり、750°C 以下では

Fig. 8. Photographs of the heated samples (3 mm thick).

Sample (1) and (2) are heated at 0.5°C/min to 770°C for the precipitation of ZrO_2 and heated to 830°C for further precipitation of β -quartz solid solution, respectively.

Sample (3), (4) and (5) are preheated at 730°C for 2 days for the precipitation of ZrO_2 and heated for the precipitation of β -quartz solid solution at 830°C for 3, 6 and 12 h, respectively.

Sample (6) is preheated at 710°C for 2 days and heated at 830°C for 3 h.

Fig. 9. Change of the content of precipitated β -quartz solid solution after 2nd heat-treatment (at 900°C for 10 min) with the temperature of 1st heat-treatment (at 660°~820°C for 2 h).

The starting material is one pre-heated at 730°C for 2 days.

The square (□) represents its content in the sample heated at 900°C for 10 min without 1st heat-treatment.

Fig. 10. Photographs of heat-treated samples with or without the nucleation treatment of β -quartz solid solution.

- 1: 730°C, 2 days+830°C, 1 h
- 2: 730°C, 2 days+830°C, 3 h
- 3: 730°C, 2 days+780°C, 4 h+830°C, 0.5 h
- 4: 730°C, 2 days+780°C, 4 h+830°C, 1 h

β -石英s.s. の核発生はほとんど起こっていないと考えられる。780°C 以上で急激に第2段処理後の析出量が増加しており、實際上 780°C 以上で核発生が起こると考えられる。また、曲線に極大がみられないことから、 β -石英s.s. の核発生と成長がともに起こっていると考えられる。

図 10 に 780°C で 4 h, β -石英s.s. の核形成処理を行った試料（下段）と、それを行わない試料（上段）の写真を示した。核形成処理を行い、更に 830°C, 0.5 h 処理し β -石英s.s. を析出させた試料 (3) は、それと同程度の析出量を示す直接 830°C, 3 h 処理して β -石英s.s. を析出させた試料 (2) と比べて透明性には大きな差はな

い。

図 11 に、730°C, 2 日前処理し更に 830°C, 3 h 処理した透明性試料のレプリカ法電子顕微鏡写真 (1), また直接透過法による明視野 (2a), 暗視野 (2b) 像を示す (いずれの写真も同倍率である)。レプリカ法電子顕微鏡写真では、約 250 Å で均一な球状粒子が観察される。明視野像においても同じ大きさの粒子が見られ、それは暗視野像では明るいスポットとしてみられ結晶質であり、 β -石英s.s. であると考えられる。

ZrO₂ の析出した試料を直接 830°C で β -石英s.s. を析出させる際、前に述べたように核発生と成長がともに起こるので β -石英s.s. はある程度粒子径に分布をもって析出すると期待される。

図 11 (3) に、 β -石英s.s. 析出処理時間が 1.5 h の試料のレプリカ電子顕微鏡写真を示す。3 h 処理物 (1) に比べ粒子数は少なく、それらの間の距離も大きく、析出量は少ないが、粒子径は約 250 Å で均一であり 3 h 処理物と同程度である。

結晶化量の少ない段階の結晶化においては β -石英s.s. の核発生が結晶化の律速段階であるように思われる。

処理時間にかかわらず粒子径が 250 Å で同程度であ

Fig. 11. Electronmicrographs of the sample heated at 730°C for 2 days and at 830°C for 3 h by replica method (1) and by direct transmission method (bright field (2a) and dark field (2b)) and the sample heated at 730°C for 2 days and 830°C for 1.5 h by replica method (3).

るのは、成長している粒子がまわりに存在する ZrO_2 粒子と衝突した時に成長が阻害されるためではないかと思われる。その結果、結晶化量の少ない段階ではほぼ同じ粒子径での析出が一樣に観察され、約 $250 \text{ \AA}$ の粒子同士で接しあうまで球状粒子の数が増加すると推察される。

3h 処理物の写真(1)では、球状粒子が接触しており一部融合し始めたような細長い粒子が観察される。3h から更に熱処理を続けるにしたがって透明性を失うのは、接触した粒子間で融合が起こり、更に成長し光散乱を大きくするためと思われる。

以上の考察から、融合、成長の起こる前の主相の粒子径は、前処理での ZrO_2 粒子の析出状態で決定されると考えられる。

3.4 結晶化物の性質

結晶化ガラスにはしばしば低膨張性を示すものがみられ、その合成において熱膨張性が問題とされる。更に成形加工が容易であるという結晶化ガラスの利点から考えると、成形寸法からの熱処理による変形も問題となる。見掛け上本試料ガラスは結晶化中に大きな変形を起こさず原形に近い形状を保っている。これらのことを評価す

Fig. 12. Change of density with heat-treatment.

Fig. 13. Thermal expansion of heat-treated samples.

るために密度、線熱膨張率の測定を行った。

図 12 は、幾つかの試料についての密度測定の結果である。

一般には、ガラスから結晶へ相転移する間にガラスの開放構造から結晶の密な構造へ移り、それに伴って密度は高くなる。本試料ガラスは、 710°C , 730°C で熱処理し、 ZrO_2 を析出する間にわずかではあるが密度が低くなった。正方晶 ZrO_2 の密度は約 5.9 g/cm^3 であり、この密度低下はガラスマトリックス部の密度低下によると考えられる。 730°C で前処理した後、 830°C で β -石英 s.s. をほぼ完全に (93%) 析出させると生ガラスに対し約 6% の比容の増加を示した。

図 13 は、室温から約 600°C まで 10°C/min の昇温速度で加熱し線膨張を各試料について求めた結果である。生ガラスは $30^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で $3.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ の膨張係数をもつ。 730°C , 2日熱処理しほぼ飽和量の ZrO_2 を析出させた試料は $3.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ で大きくなる。更に 830°C で β -石英 s.s. を析出させると熱膨張係数は、3h 処理では $2.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 、ほぼ完全に析出した 12h 処理物では $1.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ と減少した。この段階では不透明ではあるが、材料としては比較的低膨張である。先の膨張係数の増加は、結晶質 ZrO_2 の高い熱膨張性³⁾ ($8 \sim 12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) を反映したものと考えられる。また主相の析出により膨張係数が減少したことから、本系ガラスから析出する β -石英 s.s. が低膨張であると考えられる。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスから析出する β -石英 s.s. は低膨張性を示し、組成を適当に選ぶと零膨張又は負の膨張を示すことが報告されている⁴⁾。これは β -石英 s.s. の開放構造では、熱エネルギーが原子結合角の変化をもたらすためと考えられている。

$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスから β -石英 s.s. 結晶が析出することを報告した例⁵⁾は少なく、その熱膨張挙動を報告したものはない。これらの結果から、本系ガラスより得られた結晶化ガラスは比較的低膨張性を示し、主結晶相は生ガラスよりも密度の低い、原子結合角の大きい結晶であると考えられ、この低膨張性は $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスからも β -石英 s.s. 結晶が析出することの傍証になると考えられる。

4. 総 括

$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系組成に ZrO_2 を加えたガラスより透明性結晶化ガラスを得る目的で、 ZrO_2 析出状態の熱処理による変化、及び主相を微細に析出させる熱処理条件について検討した。更に結晶化物について幾つかの性質を調べ、次の結論を得た。

(1) ZrO_2 の核発生温度域と成長温度域は隔たっておらず、 $690^\circ\text{C} \sim 790^\circ\text{C}$ では ZrO_2 の核発生と成長がともに起こる。そのため等温処理中の ZrO_2 の析出挙動を調

べ、730°C で最も析出粒子数の多い状態が得られることが分った。

(2) ZrO_2 が比較的微細に析出する 710°, 730°C で熱処理し、その析出量の少ない試料の DTA を 15°C/min で行くと、本系の安定相であるウィレマイトが高温で主相として直接析出した。これは、準安定 β -石英s.s. の核発生位置となる ZrO_2 結晶・ガラス界面が十分供給されず、 β -石英s.s. の核発生数が少ないまま準安定相の析出領域をこえ、高温に至り安定相が析出するためと考えられた。

(3) β -石英s.s. の析出処理中、析出量の少ない段階ではその粒子径は一定で、粒子数が増加するのが観察された。 β -石英s.s. の成長が、前処理で既に析出している ZrO_2 粒子により阻害されるため、粒子径が一定となると考えられた。したがって、 β -石英s.s. 結晶粒の微細化のためには、前処理での ZrO_2 の析出状態の制御が重要であると考えられた。 ZrO_2 析出処理の最適条件である 730°C で2日間の前処理を行い、更に 830°C で熱処理し β -石英s.s. を析出させた場合、粒子径は約 250 Å で

均一であった。また、結晶化度 40~50% 以下の時、試料は透明性を示した。更に結晶化度を増すと試料の透明性が失われたが、これは粒子の融合、成長により β -石英s.s. の粒子径が増大したためと考えられた。

(4) ガラス試料の結晶化の際、大きな変形はなく、ほぼ完全に β -石英s.s. を析出させた場合、約 6% の比容の増加が認められた。膨張係数はガラス試料で $3.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、ほぼ完全に結晶化させた試料で $1.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、主相析出による膨張係数の減少が認められた。これより、 $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスより析出する β -石英s.s. は低膨張性結晶であると考えられた。

文 献

- 1) 横石, 斎藤, 窯協, **86**, 308-16 (1978).
- 2) L. Červinka and J. Dusil, *J. Non-Crystalline Solids*, **21**, 125 (1976).
- 3) 吉本文平 “耐火物工学” 技報堂, p. 426.
- 4) G.H. Beal, B.R. Karstetter and H.L. Rittler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 181 (1967).
- 5) Z. Strnad, B. Špírková and J. Dusil, *Silikáty*, **20**, 225-40, 288(2)-88(5) (1976).

論文・Paper

高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量に対する 製造条件の影響

(高ケイ酸ガラスの製造と応用に関する研究, 第6報)

江口清久・栗田晴充*・加藤武敏**

(大阪工業技術試験所
* 塩谷硝子(株)
** 石塚硝子(株))

母体ガラスの組成、熱処理、酸処理とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係を検討するとともにケイ酸含有量を 98% 以上に高めることを目的として新しく水蒸気処理法を考案し、その処理条件を検討した。

500°~560°C の各温度とも母体ガラスの熱処理時間 (t) が増すにつれて、できた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が減少し、ケイ酸含有量と $\log t$ とは直線関係が成り立つ。そして平衡値に達する。ケイ酸含有量の平衡値は I, III-シリーズとも Na_2O/B_2O_3 比が小さくなるにつれて減少する。

普通法で作った多孔性ガラスを 700°~900°C で水蒸気処理し、高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量を 99% 程度まで増大できることを見いだした。また、元の多孔性ガラスを作る時の母体ガラスの熱処理時間の短いものの方がケイ酸含有量が増大しやすい。

水蒸気処理によるケイ酸含有量の増大機構としては多孔性ガラスのケイ酸骨格中に残留している B_2O_3 と細孔を通して浸入した水蒸気とが反応して水和物となり、これが揮発すると考えた。したがって、元の多孔性ガラスを作るための熱処理時間の短いものの方が、ケイ酸骨格が発達していないので B_2O_3 が揮発しやすい。

(1979年3月15日受付)