赤外線反射スペクトルによる $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系急冷融液の 加熱処理と構造変化の検討

高嶋 廣夫・長江 肇・杉山 豊彦

(名古屋工業技術試験所)

(1984 年 8 月 13 日受付)

Structural Change of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses by Heat Treatment Using Infrared Reflection Spectroscopy

Hiroo TAKASHIMA, Hajime NAGAE and Toyohiko SUGIYAMA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

[Received August 13, 1984]

Key-words: Infrared reflection, Structure of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glass system, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ crystallization

1. まえがき

アルカリケイ酸塩急冷融液 (以下ガラスと表記する) で $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ は分相し難く, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系は分相が容易である¹⁾. しかも, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスは, これらのうち最も分相傾向が大きく, かつ, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成からなる結晶化を起こすことは, よく知られている. 例えば, Jaccodine²⁾ は 30 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2$ mol% のガラスを 520°C, 560°C, 600°C で加熱して $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 結晶が析出する様子を顕微鏡で観察し, 結晶の析出と加熱時間との間の関係を求めている. また, Vogel³⁾ も 34 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 66 \text{SiO}_2$ ガラスを 500°C で 96 時間加熱して, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ の結晶が析出したことを電子顕微鏡で観察している. Rindone⁴⁾ は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラスから $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 結晶が析出するとき少量の白金が結晶核生成剤として効果のあることを明らかにした. Freiman, Hench⁵⁾ は $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスから $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 結晶が析出する速度論を X 線回折を用いて研究している. これらの研究は X 線回折や顕微鏡による検討が主なものであった. 近年では Furukawa, White の $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 系ガラスの結晶化をラマンスペクトルを用いて研究した報告がある⁶⁾. しかし本研究では溶融後, 急冷したガラスをいろいろな温度に加熱処理して均一相から分相, 結晶化へと進む過程を検討するのに赤外線反射スペクトルを主体にして, その挙動を検討した. なお, 反射法を用いた理由は, 透過法に比べて粒子の散乱等による影響がないため,

ピークが鋭敏で観察のとき波形並びにピークシフトが判断しやすいためである. また, 本実験における Si-O-Si 結合の反射ピークは 1100 cm^{-1} 付近に現れ, 透過法の吸収ピークとはほぼ同じ位置にある. これについて, Simon⁷⁾ は赤外線の斜めの入射角度で試料の反射スペクトルを測定したとき, 媒体より大きな屈折率をもつ試料での反射は吸収の大きな位置で反射率が高くなることを明確にしている. 本実験の急冷融液及び結晶は媒体の空気より屈折率が大きく, その差が充分大きいので 1 回反射法で強い反射強度が得られる. また, 反射スペクトルは, 試料の屈折率, 吸光係数, 入射角によって支配されるが, 赤外線によって試料の構造に依存する原子間の振動現象は実測される反射スペクトルに反映されるので, 直接反射スペクトルによって構造解析を試みても実用的には充分である.

2. 実験方法

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ の 3 組成を用いた. 炭酸リチウムとケイ石で配合した各組成の調合物を白金るつばに入れて 1300°C, 1 h 電気炉で溶融し, 鉄板上に流して急冷試料を作った. それを 400°~800°C の各温度の電気炉に 30 分間投入し, 引き出して加熱処理試料を作った. 各試料の表面を鏡面反射が得られるまで研磨し, 日立製作所 EPI-G 型を用い, 入射角 30° で, $1300 \text{ cm}^{-1} \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の波長域において赤外線反射スベ

クトルを測定した。また、日立製作所製高分解能電界放射走査型電子顕微鏡 HFS-25 型、島津製作所製 X 線回折装置 VD-1 型、熱膨張、比重変化等の観察や測定をして、赤外線反射スペクトルによる挙動追跡の補強測定とした。

3. 実験結果

3.1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成

このガラスの Li_2O と SiO_2 の組成モル比は 1 対 2 である。このガラスの急冷したものをいろいろな温度に熱処理した試料の赤外線反射スペクトルを図 1 に示した。このガラスでは、急冷から 600°C までスペクトルの極端な変化はないが、処理温度が上昇するにつれて Si-O-Si 結合による約 1050 cm^{-1} のピークは、わずかに低波数側に移行した。そのことは、熱処理のため Si-O-Si 結合力が弱くなったことが考えられる。処理温度が 600°C を超すと、スペクトルは大きく変化して、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の析出に伴う変化のあることが分る。特に 750°C の処理温度時点で、一時的に結晶析出後の原子配列に変化の起こる様子が赤外線反射スペクトルで観察さ

Fig. 1. Infrared reflection curves of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

れた。処理温度、 600°C 以上において赤外線反射スペクトルに現れた変化、特に結晶化に伴うスペクトルの変化が $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶によるものであることは X 線回折及び走査型電子顕微鏡で確認した。なお、ケイ酸塩ガラス構造の赤外線反射ピークの帰属について、Simon, McMahon⁸⁾ や、Jellyman と Procter⁹⁾ そのほかの研究により、 Si-O-Si 結合については、波長 $9 \sim 9.5\text{ }\mu\text{m}$, $-\text{Si-O}-$ 結合については $10 \sim 11\text{ }\mu\text{m}$ に位置することを明らかにしている。また、Mysen, Virgo, Scarfe, Kushiro はラマンスペクトルでケイ酸塩融液体のピークの帰属を次のように考えた^{10), 11)}。それによれば、 SiO_4^{4-} のモノマーは $850 \sim 870\text{ cm}^{-1}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ダイマーは $905 \sim 920\text{ cm}^{-1}$, SiO_3^{2-} チェンは $970 \sim 950\text{ cm}^{-1}$, $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ シートは $1050 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$, SiO_2 ガラスは 1065 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} と帰属を明らかにしている。このようにケイ酸塩ガラス構造体は 1000 cm^{-1} 付近の広い波数範囲によって反射ピークが観察される。

3.2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 組成

このガラスの急冷試料は、その状態でも分相状態である。これらをいろいろな温度で熱処理をしたものの赤外線反射スペクトルを図 2 に示す。このガラスは比較的低温による熱処理、つまり急冷試料を 400°C で再加熱したときでも原子配列の動きのあることが認められた。すなわち Si-O-Si 結合による主ピークの低波数側に肩が観察され、それは、この系の結晶相の主ピークの位置に相当した。つまり、この系のガラスは低温でも既に結晶化への力が働いていることが赤外線反射スペクトルで分

Fig. 2. Infrared reflection curves of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Fig. 3. Infrared reflection curves of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$.

る。熱処理温度 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の間ではピークが高波数側に移行して分相が進行する様子が分る¹²⁾。 650°C 以上では結晶化した相のスペクトルが観察された。

3.3 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成

図3に示すように、この組成では急冷から 550°C まで全くスペクトルの変化はなく、 600°C で分相進行あるいは結晶化へ移るための原子の動きがピーク幅の狭くなることによって観察され¹²⁾、

650°C から結晶化へのスペクトルとなった。 800°C では $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶とともにクリストバライトが析出し、スペクトルは、それに伴う波形となった。

3.4 熱膨張

図4は三つのガラスの熱膨張曲線である。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスでは、 T_g 430°C 、軟化点 A_i 500°C 、線熱膨張係数 8.3×10^{-6} であった。 620°C で結晶化のため押し棒式熱膨張計で計測したときの見掛け上の収縮の停止がみられ、 $620^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で結晶化進行、その終了に伴って再び膨張した。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスでは、 T_g 470°C 、 A_i 525°C 、

熱膨張係数 7.0×10^{-6} であった。 $600^\circ\text{C} \sim 670^\circ\text{C}$ の間で結晶化のための見掛け上の収縮の停止がみられ、それ以後、再び 700°C まで収縮し、 700°C から結晶化後の膨張がみられる。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスでは、 T_g 470°C 、 A_i は不明りょう、熱膨張係数は 5.8×10^{-6} であった。 $500^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ まで分相進行、あるいは結晶化の予備段階ともみられる幅の広い曲線のピークとなった。 700°C 以後は結晶化終了後の膨張が再び起こる。

3.5 ガラスの熱処理と比重変化

図5は、それぞれのガラスをいろいろな温度で加熱処理することによって比重が変化の様子を示した図である。3種類のガラスで、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比が大きいはど概して比重は大きい。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスでは、 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ まで処理温度が上がるにつれて比重は大きくなった。 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で急に小さくなり、谷ができて、 700°C を超えると再び急に大きくなった。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスでは、 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で比重のわずかな低下がみられ、それより温度が上昇するにつれて増加し、 700°C で最大となった。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスでは、一時的な比重の低下はみられず、加熱温度が高くなるほど大きくなった。

4. 考 察

3種類の組成は、いずれも $650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の結晶化が起こった。これは、今までの多くの研究者の測定した結晶化温度と一致した。しかし、その温度に至るまでの挙動にそれぞれの違いをみることができる。つまり、 Li_2O の含有量の高い $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

Fig. 4. Thermal expansion curves of glasses.

Fig. 5. Change in specific gravity curves of glasses.

ガラスでは、650°Cで $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶のみが析出する。その挙動が赤外線反射スペクトルで分る。この赤外線反射スペクトルの波形が、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶によるという帰属については、黄、横尾、神谷、作花ら¹³⁾が $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系ガラス粉末及び金属アルコキシド溶液の加水分解によって作ったりチウムケイ酸ゲル粉末の結晶化過程を研究した中で、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の赤外線吸収スペクトルを測定しているが、本実験の結晶化による反射スペクトルは、それと対比してピークの帰属について考察した。黄らの実験の高温加熱物、つまり、930°C、10時間処理物は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶であるとしている。その赤外線吸収スペクトルの谷の位置と本実験の反射ピークの位置とは一致する。吸収の谷と反射ピークとの間の関係については、前述のように、媒質、すなわち、この場合は空気より大きな屈折率をもつ試料での反射は吸収の大きな位置で反射率が高くなることをSimon⁷⁾が明確にしている。このように黄らの $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶に関する吸収スペクトルと本研究の反射スペクトルは対称の関係で比較できる。このように考えて、図1～図3の中に示した(1)～(6)の反射ピークはすべて $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ に関係したピークであるといえる。また、この反射スペクトルの変化は、熱膨張曲線と比重の変化を対応させて考えると一層よく分る。図1の赤外線反射スペクトルで急冷試料と比較して、400°～600°Cの熱処理試料はSi-O-Si結合による主ピークがわずかに低波数側に移行した。それは、ケイ酸4面体が立体的に連繋して作られる不規則網目構造の間げきの中に Li^+ イオンが配位していると思われるが、急冷試料の高温構造の凍結された状態から熱処理をしたことにより、間げきの中の Li^+ イオンが網目構造を引き締め、それによって Si-O-Si 結合のO-Li間の結合が強くなる。そのためSi-O間の

結合は弱くなってピークを低波数側に移行させたものと考えられる。そのように考えれば Li^+ イオンの構造引き締め作用により比重が急冷試料より増加することが理解できる。650°Cで結晶化することは赤外線反射スペクトルで明らかに分るが結晶化のための原子の移動が起こる段階では構造が押し広げられて比重は小さくなる。750°C以上の処理温度になると結晶化は終了し、そのときの構造は最も密になるため比重は最大となる。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスでは、400°Cのような比較的低温の熱処理でも結晶化への原子の動きがあることが赤外線反射スペクトルの主ピークに肩が生ずることによって分る。主ピークが高波数側へ移行するのはSi-O-Si結合が強くなることを示

している。また、400°～600°Cの間で比重が減少したのは結晶化傾向による構造の押し広がりを示しているが、このガラスも十分に結晶化すれば、また比重は大きくなる。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスは、急冷しても既に分相状態であった。それは走査型電子顕微鏡で確認した。赤外線反射スペクトルにおいて、600°Cでピーク幅が狭くなったが、それはSi-O-Si結合のばらつきが小さくなることを意味し、分相が促進したことを示している。650°C以上の処理温度で結晶化するのが赤外線反射スペクトルでよく分る。高温の処理温度で充分結晶化すれば、比重は大きくなるが、それは、他のガラス組成と同じである。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの組成比は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶と同じであるので、この場合の結晶は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ のみでガラス全体が結晶化するものと思われる。それよりケイ酸の多い $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 組成ガラスでは、急冷で既に分相していて、それが発達した後結晶化する。また、このガラスの場合は、過剰のケイ酸は石英であることをX線回折で確認したが、多量のケイ酸過剰量をもつ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスになるとクリストバライトになった。その理由については現在、まだよく検討していない。Rindone¹¹⁾は白金を少量添加した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化について、Roy¹⁴⁾の研究によるリチウムとアルミニウムを含有するケイ酸塩において生ずる常温で高温型石英に近い結晶格子のsilica Oが析出することを認めている。この研究による $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 組成ガラスが結晶化する際に認められた石英はsilica Oかもしれない。このように、ガラスの均一相→分相→結晶化の過程は従来、X線回折、電子顕微鏡観察が主な研究手段であったが、この研究のように赤外線反射スペクトル、熱膨張曲線及び比重変化を調べることによって、一層、その挙動が明確に把握できる。

5. ま と め

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスは分相が容易なガラス系であり、しかも熱処理をすることによって $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成の結晶が析出する。このガラスが分相 → 結晶化する過程は、電子顕微鏡観察や X 線回折で検討できるが、本報告では主に赤外線反射スペクトルの変化から検討した。用いたガラス組成は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ 組成である。3 種類の組成はいずれも $650^\circ \sim 700^\circ\text{C}$ で $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成への結晶化が起こった。しかし、それまでの温度での組織・構造の変化は X 線回折や電子顕微鏡で検討することはむずかしいが、赤外線反射スペクトルでは、その状態の変化を観察することができた。すなわち、 Li_2O の多い $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成ガラスの急冷試料は均一な単一相に近い。また 600°C 付近に加熱しても分相、あるいは、その発達はみられず、 650°C で急に結晶が析出する。また、このガラスは結晶の組成 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ と同一であったので、析出する結晶は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成のみであった。それよりケイ酸の多い $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ 組成ガラスでは、急冷で既に分相していて、それが発達した後、結晶化する。そのことが、赤外線反射スペクトルによって観察された。また、このガラスは低温の熱処理でもガラス内部の原子配列の変化がみられることが特徴で、それは、赤外線反射スペクトルでよく分った。更にケイ酸の多い、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$ ガラスでは高温処理でクリストパライトの析出がみられるのが特徴で

ある。このように $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ 組成ガラスよりケイ酸の少量の過剰で石英、多量の過剰でクリストパライトの析出となる理由は、まだよく検討していない。このように均一相 → 分相 → 結晶化の過程は従来、X 線回折、電子顕微鏡観察が主な手法であったが、赤外線反射スペクトル、熱膨張及び比重変化を調べることによって一層その挙動が明確に理解できた。

文 献

- 1) 守屋喜郎, 大工試報告 No. 339 [6] (1971) p. 16.
- 2) R. J. Jaccodine, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 472-75 (1966).
- 3) W. Vogel, *Glass Tech.*, **7**, 15-21 (1966).
- 4) G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 7-12 (1962).
- 5) S. W. Freiman and L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 382-87 (1968).
- 6) T. Furukawa and W. B. White, *Physics and Chemistry of Glasses*, **20**, 69-80 (1979).
- 7) I. Simon, *J. Opt. Soc. Am.*, **41**, 336-45 (1951).
- 8) I. Simon and H. O. McMahon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 160-64 (1953).
- 9) P. E. Jellyman and J. P. Procter, *J. Soc. Glass Tech.*, **39**, 173 T-92 T (1955).
- 10) B. O. Mysen, D. Virgo and C. M. Scarfe, *Am. Miner.*, **65**, 690-710 (1980).
- 11) D. Virgo, B. O. Mysen and I. Kushiro, *Science*, **208**, 1370-73 (1980).
- 12) 高嶋廣夫, 斎藤 肇, 窯協, **85**, 257-63 (1977).
- 13) 黄 占杰, 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫, 窯協, **91**, 215-21 (1983).
- 14) R. Roy, *Z. Krist.*, **III**, 185-89 (1959).