Li₂O·2SiO₂ 融体の結晶化挙動と融体モデル

三嶋尚史, 大田陸夫, 若杉 隆, 福永二郎

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Crystallization Behavior of Li₂O·2SiO₂ Melt and a Melt Model

Naofumi MISHIMA, Rikuo OTA, Takashi WAKASUGI and Jiro FUKUNAGA

Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

[Received October 1, 1992; Accepted August 18, 1993]

To investigate the validity of a hypothesis “Crystal embryos exist in melt at temperatures above the liquidus (T_L) and their amount decreases with the increase in melting temperature”, crystallization behavior of Li₂O·2SiO₂ glass was studied. It has been known that homogeneous nucleation takes place in Li₂O·2SiO₂ glass on heating. The glass samples were prepared by melting the Li₂O·2SiO₂ composition at various temperatures above T_L (up to 1300°C) for 3h and were quenched in water. Crystal-particles were not detected in the quenched glass, but after a heat-treatment at 600°C for 30–60 min crystal-particles were observed with an optical microscope. The number density and the particle size of precipitated crystals were measured. The number density of crystals decreased with increasing melting temperatures after a 30 min-heat-treatment. Moreover, the particle size was largest at low melting temperature and decreased with increasing melting temperatures. It was proved that this result can be explained by the above mentioned hypothesis. After prolonged heat-treatment (~60 min), however, the nucleation rate and growth rate were found to increase remarkably as the melting temperature increase. This behavior implies a change of melt structure equilibrated at melting temperatures or a possibility of micro-scale phase separation near the miscibility gap at 600°C.

Key-words: Li₂O·2SiO₂ glass, Crystallization, Melt structure, Embryos, T_g , Fictive temperature

1. 緒 言

液相温度以上の温度で保持したスラグ融液を冷却したとき, ガラス化温度 (融液を冷却したとき冷却固化物中に結晶が全く存在しない熔融温度をガラス化温度と定義する) は冷却速度 (空冷法, 水冷法, 水沈法) によって異なり, 冷却速度が大きいほどガラス化温度は低くなるという現象がみられた¹⁾. また, スラグ融液を一定速度で冷却したとき, 固化物の結晶の析出量を調べたところ, 融液の保持温度が高いほど結晶析出量が少なく, 低いほど析出量が多いことも分かった¹⁾. この現象を説明するために, 大田らは「融液中には融点 (T_m) 又は液相温度 (T_L) より高い温度でも, 微小な結晶核あるいは幼核が存在し, その濃度は温度が上昇するほど減少する」という液体モデルに関する

仮説を提案した¹⁾. 上記の研究¹⁾においてスラグ中の液-液不混和の可能性についても検討し, 液-液不混和は確認されなかったが, 否定はできないとした. 更にここで, 使用した「微小な結晶核」あるいは「幼核」とは「原子配列がより規則的な微小な部分」という意味である. この構造モデルを図1に示す. 図1(a)は相平衡状態図である. 化合物が融点 T_m をもつことを表している. 図1(b)は仮説に基づく T_m 付近の構造モデルである. T_m は固相と液相が平衡にある温度であり, T_m において固相と液相が共存している. T_m 以上では液相が安定相であるが, 熱エネルギーにより原子配列がより規則的な微小部分が存在する. その濃度は温度の上昇とともに連続的に減少する. 逆に T_m 以下の温度では固相が安定相であるが, 熱エネルギーにより原子欠損や格子の乱れなどの欠陥が生成している. その濃度は温度の低下とともに減少する. これらの欠陥の集合体は理想結晶と比較すれば液相に近いといえる.

本研究では, この仮説の妥当性を検討する実験の一つとして, Li₂O·2SiO₂ 化合物組成を対象として実験を行った. Li₂O·2SiO₂ 融液を冷却して得られたガラスを熱処理すると, 均一核生成を起こすことが知られている²⁾. Li₂O·2SiO₂ 組成は Li₂O–SiO₂ 系の分相領域から外れている³⁾ので, 冷却中の分相による結晶化への影響について考慮する

Fig. 1. Phase diagram (a) of a congruently melting compound having a melting point (T_m) and a liquid model (b).

必要がなく、このモデル実験の対象として適当と考えた。 T_L (この場合融点 T_m) 以上の温度で保持した融液を急冷してその状態を室温まで凍結し、ガラス中に存在する微結晶核を直接観察すればこの仮説を実証できると考えられる。微結晶核を直接観察することができない場合でも、このガラスを再加熱して結晶核を成長させれば結晶粒子として観察できるものと考えた。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の作製と高温保持

出発原料として、試薬特級 Li_2CO_3 , SiO_2 粉 (和光純薬工業製) を用いた。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラス約15 g が得られるようにバッチを調合し、白金るつばを用いて電気炉中で1300°C, 2時間溶融した。このガラス融液を一定温度に保持した別の電気炉にすばやく移し、その温度で3時間保持した。保持温度は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の融点を参考にして、1030, 1040, 1050, 1080, 1100, 1150, 1200, 1300°Cとした。一定温度保持後るつばを取り出し、水冷により急冷して融液を冷却固化した。冷却途中の熱履歴を一定とするため、るつば壁付近の試料を結晶核測定用のガラス試料とした。

なお、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の融点は1034°Cと報告されている⁴⁾。本研究においては、融液法で作製した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス粉末の DTA 測定 (昇温速度: 5°C/min) からその融点を求めた。析出した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の融解による吸熱ピークの終点から融点として $T_m = 1035 \pm 2^\circ\text{C}$ が得られた。

2.2 低温熱処理ガラス中の微結晶観察

2.1節で得た急冷ガラス中に微結晶が観察されなかったため、 T_L ($T_m = 1035^\circ\text{C}$) 以下の適当な温度で低温熱処理し、結晶核を成長させることにした。急冷ガラス試料を3 mm 厚程度の平板状に SiC 研磨粉 (80~1000番) で研磨し、電気炉中600°Cで30, 45, 60分間熱処理を行い、結晶核を成長させた。融液の高温保持及び急冷ガラスの低温熱処理の手順を図2に示す。

熱処理したガラス板の表面を再度研磨して1~2 mmの厚さにし、表面結晶化の影響を除いた後、光学顕微鏡を用

いて一定視野領域の結晶粒子の数及びその結晶粒径を測定した。

3. 結果と考察

3.1 光学顕微鏡観察

1030~1300°Cで3時間高温保持した後急冷したガラス試料を光学顕微鏡 (~400倍) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。3000倍までの SEM 観察では結晶粒子を見いだすことはできなかった。結晶粒子の観察は急冷ガラスを600°Cで再加熱した試料について光学顕微鏡を用いた。図3は1050°C, 3時間保持した融液を急冷後、600°Cで30分間再加熱したガラス中に観察された結晶粒子の光学顕微鏡写真を示す。楕円球状 (長軸10 μm 程度) の結晶がガラス中にほぼ均質に析出していることが分かる。この結晶相は X 線回折によって $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 相であることを確認した。

3.2 結晶粒子数変化

図4は再加熱したガラス中の析出結晶粒子数 N (個/ mm^3) と溶融保持温度の関係を表す。再加熱 (600°C) の処理時間は30分間(a), 45分間(b), 60分間(c)である。

種々の温度で溶融保持後急冷したガラス試料を600°Cで30分間再加熱を行うと、図4(a)に示すように溶融保持温度により析出結晶量に変化がみられた。1030°C保持試料中では結晶粒子数 $N = 8 \sim 10$ 個/ mm^3 であったが、1200~1300°C保持では $N = 0 \sim 1$ 個/ mm^3 と減少した。溶融保持温度が上昇するとともに結晶粒子数 N が減少する傾向がみられた。この結果は、もともと融液中に潜在的に結晶核が存在しており、その結晶核の数が温度が低下するにつれて増加する仮説に当てはまるものである。

600°C, 45分間の再加熱 (図4(b)) では、溶融保持温度の上昇とともに結晶粒子数 N は単調に減少した。熱処理時間30分間の場合に比べると N は全体的に増加し、溶融保持温度が高いほど N の増加が著しくなった。600°C, 60分間の再加熱 (図4(c)) では、保持温度の上昇とともに N は減少し、1150~1300°Cにおいてほぼ一定 $N \approx 10$ / mm^3 となった。(b), (c)の結果は(a)の結果と一致しないが、この原因については3.4節で考察する。

Fig. 2. Time-temperature schedule for the melting and heat-treatment of the glass.

Fig. 3. Optical micrograph of a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass which was held at 1050°C for 3h and subjected to a heat-treatment at 600°C for 30 min. $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ crystals are seen in the glass matrix.

Fig. 4. Variation of number density of crystal particles in the Li₂O·2SiO₂ glass, which was melted at given temperatures (1030–1300°C) for 3h and heat-treated at 600°C for 30 min (a), 45 min (b) and 60 min (c).

3.3 結晶粒径変化

図5は600°Cで30～60分間再加熱したガラス試料中に観察された結晶粒子径と熔融保持温度との関係を示す。この粒子径としては最大粒子の短軸径で表している。Li₂O·2SiO₂結晶は図3に示したように楕円球形をしており、計測上誤差の小さい短軸径を測定した。

30分間の熱処理では熔融保持温度の上昇(1030→1300°C)とともに短軸径の大きさは10 μmから3 μmまで単調に減少した。45分間の熱処理の場合、30分間熱処理の場合と比べて粒子径は熔融保持温度にかかわらず様に3 μmほど増大した。しかし、60分間の熱処理では粒子径は保持温度が上昇するにつれて減少し、1100°Cで極小を経て、より高温では増加の傾向に転じた。これらの結果

Fig. 5. Variation of crystal particle size of Li₂O·2SiO₂ crystals precipitated in the Li₂O·2SiO₂ glass, which was melted at temperatures (1030–1300°C) for 3h and was heat-treated at 600°C for 30 min (●) (a), 45 min (▲) (b) and 60 min (■) (c).

は、潜在的に存在していた結晶核の大きさが保持時間が高いほど小さく、保持温度が高いほど結晶成長速度が大きいことを示している。更に、処理時間が長くなる(60分間)と粒子径分布が逆転することも示唆している。

3.4 液体構造と結晶化

3.2及び3.3節で再加熱時間の違いにより、粒子数-熔融保持温度曲線(図4(a), (b), (c))や粒径-熔融保持温度曲線(図5(a), (b), (c))の形に変化が現れたことを述べた。この原因として以下の二つが考えられる。(1)は熔融保持温度とともにガラスの熱履歴が異なるからであるとする考えである。ガラスの熱履歴が異なると、そのガラスの仮想温度も変化すると言われる。Lillie⁵⁾によると、仮想温度の高いガラスは仮想温度の低いガラスよりも粘度が低い。熔融保持温度の異なる融液を急冷して得たガラスはそれぞれ異なる仮想温度をもつと思われるので、この確認のために急冷ガラスのガラス転移点(T_g)をDTA曲線から求めた。熔融保持温度とその温度から急冷したガラスのガラス転移点との関係を図6に示す。保持温度が1030°Cでは $T_g=451^\circ\text{C}$ であるが、1300°Cでは $T_g=444^\circ\text{C}$ となり、保持温度が上昇すると T_g は低下することが分かった。 T_g 点は粘度一定(10^{12} Pa·s)の温度とすると、 T_g 点の低いガラスは粘度が低いガラスといえる。Lillie⁵⁾の指摘によると、仮想温度の高いガラスは低い粘度をもつ。したがって、高温で保持したガラスは仮想温度が高いことを意味している。一般には核生成速度や結晶成長速度は粘度に反比例するので、低い粘度をもつガラスは結晶化しやすいといえる。しかし、再加熱の温度600°Cは T_g より150°C程度高い温度であり、600°Cにおける粘性の緩和時間は1秒以下と計算できるので、再加熱において核生成や結晶成長に及ぼす粘度の違いの影響は現れないことになる。したがって、仮想温度の違いは粘度以外の因子、例えば液体構造の違いをも反映していると見なさざるを得ない。どのような構造変化であるか現時点では不明であるが、ともかく本実験の結果を説明するためには、液体の構造変化の緩和時

Fig. 6. Glass transition temperature T_g determined from DTA measurement of the $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses which have different melting temperatures (1030–1300°C) for 3h.

間は粘性の緩和時間に比べて非常に長いことが要求される。

また、もう一つの原因(2)は熔融保持に伴い組成変化がおこり、600°Cでの熱処理とともに相分離による結晶化が誘発されたとする考えである。主としてアルカリ成分が蒸発すると仮定すると、融液は SiO_2 リッチの組成に変化するので、均一のガラスであれば結晶化速度はむしろ抑えられると思われるが、事実は逆であるので、組成の変化と分相の影響による核生成の可能性は無視できない。そこで1030–1300°Cの範囲の各温度で3時間熔融保持したガラスの SiO_2 濃度を重量法で分析した。 Li_2O 濃度は SiO_2 濃度から計算した。その結果、 $\text{SiO}_2 = 65.6 \pm 1.9 \text{ mol}\%$ 、

$\text{Li}_2\text{O} = 34.4 \pm 1.9 \text{ mol}\%$ の範囲にあり、いずれの組成も600°Cでの分相領域 ($\text{Li}_2\text{O} < 30.4 \text{ mol}\%$)³⁾の外にあることが分かった。また、肉眼では白濁の傾向は見られなかったが、よりミクロなスケールでの相分離の発生とそれによる核生成の可能性はないとは言えない。この問題に関してはより詳細な研究が必要と思われる。

4. 結 言

融液構造に関する仮説「融点又は液相温度より上の温度でも、融液中には微小な結晶核あるいは幼核が存在し、その濃度は温度の上昇とともに減少する」の妥当性を検討するために、実験による検証を行った。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 融液を融点付近の温度以上で保持し、この融液を急冷して得たガラスを熱処理することにより、ガラス中の結晶核の数の変化を調べる方法をとった。熔融保持温度が低下するにつれて融液中の結晶核の数が増加するとの結果が得られた。これは上記の仮説を支持するものと考えられる。また、再加熱の時間を長くすると、熔融保持温度が高いほど析出粒子の濃度(数)及び粒子径の増加率が著しくなった。この原因として熔融温度により液体構造が異なっている可能性がある。また、600°Cでの熱処理により分相領域付近の組成のガラス中にミクロなスケールで相分離が起きた可能性も否定できない。

文 献

- 1) 大田陸夫, 福永二郎, 吉田直次郎, 材料, **38**, 8–13 (1989).
- 2) K. Matusita and M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 471–84 (1973).
- 3) M. Tomozawa, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 161–66 (1972).
- 4) F. C. Kracek, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2863–77 (1939).
- 5) R. Lillie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **16**, 619–31 (1933).