ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの結晶化における TiO₂ の影響[†]

若 杉 隆* 小 笹 祥 幸**
角 野 広 平* 大 田 陸 夫*

Effects of TiO₂ on Crystallization of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass

by

Takashi WAKASUGI*, Yoshiyuki OZASA**,
Kohei KADONO* and Rikuo OTA*

The effects of TiO₂ on the crystallization behaviors of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glasses were investigated for the preparation of transparent glass ceramics containing ZnAl₂O₄ nano-crystal. Nucleation in 20ZnO·20Al₂O₃·60SiO₂ glass proceeded vigorously at the temperature range between 660°C and 780°C, which decreased with the increase of TiO₂ content. The nucleated samples with TiO₂ more than 4mol% were transparent after crystallization. Acceleration of the nucleation by the addition of TiO₂ was confirmed by the fact that the addition of TiO₂ made the crystal size smaller.

Key words: Crystallization, Nucleation, Glass ceramics, DTA, ZnAl₂O₄, TiO₂, transparency

1 緒 言

ガラスとして成形した後に熱処理により結晶化させる結晶化ガラスは、一般的なガラスに比べて高い機械的強度・耐熱性を有するため、耐熱ガラス製品や液晶パネル・プラズマディスプレイなどに用いられている。通常の結晶化ガラスでは、結晶粒界における光の散乱が起るために不透明であるが、結晶粒のサイズを光の波長以下に制御すると、光の散乱が起らなくなるために透明な結晶化ガラスを得ることが可能である。透明結晶化ガラスの結晶相に希土類元素や遷移金属を固溶させることにより、結晶の持つ発光特性を発現させることができるため、近赤外レーザーや光増幅器などの光学材料として利用が期待されている。^{1)~7)}たとえば、遷移金属が固溶した ZnAl₂O₄ 結晶を析出させた ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系透明結晶化ガラスでは、近赤外発光を示すことが報告されている。結晶化ガラスでは、結晶の持つ優れた光学特性と、ガラスの持つ高い加工性を両立できるために、光学材料としての将来性は高い。

透明結晶化ガラスの製造に不可欠な結晶粒径の制御は、あらかじめガラス中に結晶核を生成させ得ることにより行うことが可能である。ある結晶核から成長する結晶は、隣接する結晶核から成長する結晶により自らの成長を妨げられ、その結果、成長が停止する。したがって、結晶核の数を増やし隣接する核までの距離を短くすることにより、結晶成長後の結晶粒径を小さくすることができる。

ガラス中での結晶核生成を促進させるために、しばしば核生成剤が添加される。核生成剤としては、TiO₂、

ZrO₂ などがよく用いられる。Tanaka らは ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系の透明結晶化ガラスの作製において TiO₂ と ZrO₂ を核生成剤として用いている。⁵⁾ これらの核生成剤のうち ZrO₂ については、その添加が結晶化挙動に及ぼす影響が調査されている。⁸⁾ ZrO₂ の添加により、ケイ酸塩などの結晶析出を抑制し、ZnAl₂O₄ 結晶相のみを析出させる効果を持つことが明らかになっている。

本研究では、TiO₂ の添加が ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの結晶化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。ガラスの核生成挙動は、DTA の結晶化ピーク温度 T_C を用いて調査した。また、核生成熱処理条件と結晶粒子径の関係から、TiO₂ 添加が透明結晶化ガラス作製にどのような影響を与えるか考察を行った。

2 実験方法

2・1 試料作成

試薬特級の ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ を 20ZnO·20Al₂O₃·(60-x)SiO₂·xTiO₂(x=0~10)mol% の組成に混合しバッチを作製した。このバッチを、白金るつぽを用いて大気雰囲気下、1600°C で 2 時間熔融した。融液を鉄板上に流しだし、鉄板を用いて 3mm 程度の厚さにプレス急冷して試料を得た。

2・2 核生成熱処理

10mm × 20mm 程度の大きさに切断したガラス試料に対し、600~800°C の温度範囲で 24 時間の核生成熱処理を行った。熱処理では、室温のバルク試料を所定の温度に設定した電気炉に入れて 24 時間保持した後、電気炉から取り出し室温で放冷した。

[†] 原稿受理 平成 21 年 10 月 21 日 Received Oct. 21, 2009 © 2010 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

2・3 示差熱分析

核生成熱処理を行った試料を 10～20mg 程度の大きさに砕いたバルク試料について示差熱分析を行い、結晶化ピーク温度 T_c を求めた。測定には Rigaku THEMOfLEX TG 8110 を使用し、標準試料には α -Al₂O₃ を用いた。昇温速度は 10°C/min とし、1200°C まで昇温した。

2・4 結晶成長熱処理

室温の試料を、850°C または 1000°C に保持した電気炉に入れ、2 時間保持した後に電気炉から取り出し、室温で放冷した。

2・5 XRD による析出結晶相の同定

熱処理による試料の結晶化の判定および析出した結晶相の同定を、粉末 X 線回折により行った。熱処理を行った試料の一部を粉碎し、試料表面と内部が混在する状態で測定に供した。Rigaku RINT-2500V を用いて、分析条件は電圧 40kV、電流 50mA で CuK α 線を用いて 10～90° の範囲で分析を行った。

3 結果および考察

3・1 T_c の核生成熱処理温度依存性

20ZnO·20Al₂O₃·(60-x)SiO₂·xTiO₂ (x = 0～10) のガラスを 600°C～800°C まで 24 時間の核生成熱処理を行った。これらの試料について示差熱分析を行い得られた結晶化ピーク温度、 T_c を Fig. 1 に示す。核生成熱処理温度の上昇とともに、熱処理中の結晶成長が次第に顕著になり、最終的には完全に結晶化してしまうために、ある一定の核生成熱処理温度以上では T_c を測定することはできなかった。 T_c が測定できなくなる核生成熱処理温度は、TiO₂ 濃度の増加とともに低下し、結晶化がより低温で進行しやすくなることがわかる。

T_c は TiO₂ の添加量の増加とともに低下した。ガラス作製の際に、TiO₂ 濃度の増加とともに粘性の低下が観察されており、これが結晶成長速度の上昇を引き起こしていることが推察される。 T_c はガラス中に存在する結晶核の数密度の増加によって低下するが、結晶の成長速度の上昇によっても引き起こされる。核生成剤として用いた TiO₂ の添加により、核生成速度が上昇し核の数密度が増加していることも期待されるが、結晶成長速度の上昇による影響も考えられる。そのため、組成の異なるガラスを比較する場合、 T_c の低下が必ずしも核生成速度の上昇を意味するわけではない。

同じ組成のガラスでは、核生成量が多いほど T_c は低下する。^{9)～11)} TiO₂ を添加していない試料では、核生成熱処理温度の上昇とともに T_c は大きく低下したが、TiO₂ を添加すると T_c の低下の幅は小さくなった。x = 6 以上の試料では、ある温度を境に、熱処理温度の上昇とともに T_c が上昇する傾向を示した。一般に、温度の上昇とともに核生成速度は増大するが、ある温度で極大をとることが知られている。TiO₂ 濃度の増加により、核生成速度の極大を示す温度が低下していると考えられる。今回 Fig. 1 から得られた、核生成に最適である温度を Table 1 に示す。

Fig. 1 Variation of T_c for 20ZnO·20Al₂O₃·(60-x)SiO₂·xTiO₂ (x = 0～10) glasses with heat treatment temperature for nucleation.

Fig. 2 Pictures of 20ZnO·20Al₂O₃·(60-x)SiO₂·xTiO₂ (x = 0～10) glasses crystallized at 850°C. (a) x = 0, (b) x = 2, (c) x = 4, (d) x = 6, (e) x = 8, (f) x = 10.

Table 1 Temperature best for nucleation heat treatment in $20\text{ZnO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 (x=0 \sim 10)$ glasses.

TiO ₂ content (mol%)	Nucleation temperature
0	780
2	780
4	740
6	700
8	660
10	660

3・2 結晶成長熱処理と析出結晶相

$20\text{ZnO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 (x=0 \sim 10)$ のガラスを、それぞれ Table 1 に示す温度で 24 時間の核生成熱処理を行った後に、2 時間の結晶成長熱処理を行った。熱処理後の試料の外観を Fig. 2 に示す。TiO₂ 濃度が 2mol% までの試料は失透したが、それ以上の TiO₂ 濃度の試料は失透しなかった。これらの試料の X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。すべての試料から結晶による回折ピークが観察され、結晶化していることがわかる。これより、TiO₂ を 4mol% 以上添加することにより、透明結晶化ガラスを作製することができると示された。得られた透明結晶化ガラスは青く着色し、TiO₂ 濃度が高くなるにしたがい着色は強くなった。この着色は、熱処理中に生じた酸素欠陥により生じたものと考えられる。

$20\text{ZnO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$ ガラスを、核生成熱処理を行わずに結晶成長させると、 ZnAl_2O_4 以外に、様々なケイ酸塩結晶が析出すると報告されている。しかし、核生成熱処理を行うと、Fig. 3 に示すように、 ZrO_2 添加の時と同様に、すべての試料においてケイ酸塩結晶の析出は抑制され、 ZnAl_2O_4 のみが析出した。また、TiO₂ 濃度が増加するにともない、結晶の回折ピークは強度が弱くブロードになり、結晶粒径が小さくなっていることがわかる。結晶粒径は、回折角 θ 、半値幅 β 、X 線の波長 λ を用いると、結晶粒の形状が球の場合は、以下の Sherrer の式により表される。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

この式により計算された結晶粒子径の変化を Fig. 4 に示す。TiO₂ 濃度の増加とともに、結晶粒子径が小さくなる傾向がある。このように TiO₂ 濃度の増加とともに結晶粒子径が小さくなる理由として、TiO₂ 濃度の増加にともない、①結晶成長速度が小さくなり、2 時間の熱処理では完全に結晶化しない、②核生成熱処理で生成する結晶核の数密度が上昇する、の二つが考えられる。しかし、TiO₂ 濃度が増加すると、ガラス融液の粘度の低下が観察されたことや、示差熱分析における結晶化ピーク温度が低下していることなどから、①の理由は考えにくい。最も結晶粒子径の小さい 10mol% の TiO₂ を含む

ガラスでは、結晶化ピーク温度は約 800℃であることから、850℃、2 時間の熱処理では完全に結晶化すると考えられる。従って、TiO₂ 濃度の増加により、核生成速度が上昇していると考えられる。この実験では核生成熱処理温度として、Fig. 1 において最も T_c が低下した温度を用いたが、20℃間隔でのデータを用いているために、核生成に最適な温度から最大で 10℃ずれる可能性がある。Fig. 4 においてみられるばらつきは、このことに起因すると考えられる。

Fig. 3 に示す試料において、TiO₂ を 10mol% 添加した試料の結晶粒子径は、無添加試料の約 43% となっている。

Fig. 3 XRD patterns of for $20\text{ZnO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 (x=0 \sim 10)$ glasses crystallized at 1000℃ for 2h after nucleation at the temperatures in Table 1 for 24h.

Fig. 4 Variation of crystal size of $20\text{ZnO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ glasses.

これより、結晶化率の割合が同じであると仮定すると、核生成量は約 13 倍になっていると推測される。TiO₂ 無添加の試料の結晶化ピーク温度は、熱処理温度の 850°C よりもかなり高いことから、実際には TiO₂ 無添加の試料の結晶化率の方が低いと考えられる。したがって、TiO₂ 添加による核生成速度の上昇は、ここで見積もった 13 倍以上であると推測される。

Fig. 1 から、20ZnO·20Al₂O₃·54SiO₂·6TiO₂ ガラスでは 700°C で最も核生成が進行し、640°C ではそれほど進行していないと予想される。そこで、この二つの温度における核生成熱処理による核生成量を評価してみる。Fig. 5 は、20ZnO·20Al₂O₃·54SiO₂·6TiO₂ ガラスを 640°C および 700°C で 24 時間の核生成熱処理を行った後に、1000°C で結晶成長熱処理を行った試料の X 線回折パターンである。核生成量が少なくと予想される 640°C の試料の方が、回折ピーク強度が高く、鋭いピークを示した。このピークの半値幅から結晶粒子径を求めると、640°C では 28nm、700°C では 15nm であった。今回結晶成長を行った温度は結晶化ピーク温度よりも十分に高く、結晶化はほぼ完了していると考えられる。1000°C で結晶成長を行った試料の結晶粒子径 15nm は 850°C の時の結晶粒子径、14nm とほぼ一致しており、どちらの試料でも結晶化はほぼ完了して見えてよい。一方、核生成熱処理を 640°C で行った試料の結晶粒子径は 28nm となった。二つの試料の結晶化率を等しいと仮定すると、640°C において生成した核の量は 700°C において生成した核の量の約 15% と見積もることができる。

4 結 言

20ZnO·20Al₂O₃·(60-x)SiO₂·xTiO₂ ガラス ($x=0 \sim 10$) の結晶化に及ぼす、TiO₂ 濃度の影響を調べたところ、

Fig. 5 XRD patterns of for 20ZnO·20Al₂O₃·54SiO₂·6TiO₂ glasses crystallized at 1000°C for 2h after nucleation at the temperatures in Table 1 for 24h.

以下のことがわかった。

(1) TiO₂ 濃度の増加にともない、結晶化ピーク温度は単調に低下する。

(2) TiO₂ は核生成剤としてはたらし、ZnAl₂O₄ 単相の析出を促進する。TiO₂ を 10mol% 添加することにより、核生成速度は少なくとも 13 倍まで上昇する。

(3) TiO₂ を添加し核生成熱処理を行うことにより、透明結晶化ガラスが得られる。

参 考 文 献

- 1) T. Suzuki, K. Horibuchi and Y. Ohishi, "Structural and optical properties of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing Ni²⁺-doped nanocrystals", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.351, pp.2304-2309 (2005).
- 2) B. Wu, J. Qiu, M. Peng, J. Ren, X. Jiang and C. Zhu, Materials Research Bulletin, "Transparent Ni²⁺-doped ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics with broadband infrared luminescence", Vol.42, pp.762-768 (2007).
- 3) S. Yoo, U. Peak and W. Han, "Optical properties of the optical fiber containing Co²⁺ doped ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.303, pp.291-295 (2002).
- 4) W. Mie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, R. Xu and J. Zarzycki, "Nucleation induced in gahnite-like glasses and xerogels by chromium: A study by laser spectroscopy", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.121, pp.282-287 (1990).
- 5) K. Tanaka, K. Hirao, T. Ishihara and N. Soga, "Optical Properties and Preparation of Transparent Glass-Ceramics Containing Cr³⁺ Ions", Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.101, pp.102-104 (1993).
- 6) H. Nomura, K. Taknaka, T. Wakasugi and R. Ota, "Effect of nucleation agent and optical absorption and fluorescence spectra for chromium-doped glass ceramics", Journal of Ceramic Society of Japan, Vol.112, pp.1206-1209 (2004).
- 7) T. Suzuki, Y. Arai and Y. Ohishi, "Quantum efficiencies of near-infrared emission from Ni²⁺-doped glass-ceramics", Journal of Luminescence, Vol.128, pp.595-602 (2008).
- 8) T. Wakasugi, S. Endo and K. Kadono, "Effects of ZrO₂ on Crystallization of ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Glass", Journal of the Society of Materials Science Japan, Vol.57, pp.552-556 (2008).
- 9) T. Wakasugi and R. Ota, "Nucleation behavior of Na₂O-SiO₂ glasses with small amount of additive", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.274, pp.175-180 (2000).
- 10) T. Wakasugi, T. Kadoguchi and R. Ota, "Evaluation of the number density of nuclei in Li₂O·2SiO₂ glass by DTA method", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.290, pp.64-72 (2001).
- 11) T. Wakasugi, T. Kadoguchi, K. Tanaka and R. Ota, "Effect of the size of nuclei on crystallization behavior of Li₂O·2SiO₂ glass", Journal of Material Science, Vol.38, pp.2537-2540 (2003).