総説 REVIEW

ガラスの分相および結晶化の過程について*

守 屋 喜 郎**

Phase Separation and Crystallization Process in Glasses

by

Yoshiro MORIYA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

1 は し が き

ガラスの構造は従来考えられていたほど均質なものでなく、微視的にみればかなり不均質であり、その不均質性のためにガラスの強度、化学的耐久性、電気的性質あるいはガラス中に導入された微量成分の挙動などが影響を受けることが最近徐々に明らかにされつつある。そして、この微細な不均質相発生の重要な原因の一つとして分相（単一相のガラスが二つ以上のガラス相に分れる現象）が考えられている。そのため、分相現象を明らかにすることはガラスの構造や物性を理解するための有力な手段となる。そればかりでなく、分相は“バイコール”ガラスの製造における必須過程であるほか、ガラスの結晶化に際しても、結晶核生成速度や析出結晶の大きさ、種類などに影響を与える可能性がある。新しいガラスを製造する立場から、分相に関する知識はきわめて重要である。本稿では、まずガラスの分相現象について述べ、ついでガラスの結晶化の初期過程、とくに分相と結晶化との関係について概説する。

2 2成分系における不混和

簡単のために、 $xA(100-x)B$ の組成の2成分溶液を考える。系の自由エネルギー F は、内部エネルギー U 、エントロピーを S 、温度を $T(^{\circ}K)$ とすれば、 $F = U - ST$ で表わされる。 U も S も組成 C の関数である。いま温度 $T = T_0$ において、 $F-C$ 曲線が A から B にかけて Fig. 1(a) に示すように変化するならば、 $xA(100-x)B$ 組成の溶液は単一相として安定に存在する。しかし温度が低下して、 $T = T_1$ における $F-C$ 曲線が

Fig. 1. Free energy-composition diagrams and phase diagram for a simple binary system which develops immiscibility on cooling.

Fig. 1(b) のようになると、二つの極小点 a, b 間の組成では、単一相の自由エネルギーは a および b の組成よりなる2相の混合物のそれより高くなり、したがって溶液は2相に分かれた方が安定となる。一般に温度が低下するほど極小点 a, b は末端組成 A, B に近づくので、 A, B 2成分系の相平衡図はFig. 1(c) のようになる。ここで実線は不混和の境界線を表わし、破線は $F-C$ 曲線の変曲点 (Fig. 1(b) においては c と d) の軌跡でスピノーダルと呼ばれている。また T_c は上部臨界温度である。

2成分酸化物系で認められる不混和の形も上で述べたのと基本的には同じである。しかし、相平衡図は結晶相の出現のためにより複雑になる。Fig. 2は不混和を示す酸化物系の典型的な相平衡図とそれに対応する

* 原稿受理 昭和45年7月6日

** 大阪工業技術試験所 池田市緑ケ丘

*1 $SiO_2 70, B_2O_3 22.5, Na_2O 7.5$ (wt %) 付近の比較的軟質の硼珪酸ガラスを熔融成型後、熱処理—酸処理—乾燥—焼成によって作られる石英ガラス類似の高珪酸ガラス。その組成はほぼ $SiO_2 96.3, B_2O_3 2.9, Al_2O_3 0.4, Na_2O 0.02$ (wt %) に相当する¹⁾。

F - C 曲線を模式的に表わしたものであり、また Fig. 3 は、その一例として、 CaO-SiO_2 系の液相温度付近の相平衡図の一部を示したものである。

Fig. 3 から容易に推測されるように、 CaO-SiO_2 系

Fig. 2. (a) Schematic phase diagram showing the phase boundary and spinodal of a two-liquid immiscibility region and the solid solubility behavior of an unrelated third crystalline phase. (b), (c) and (d) Free energy composition diagram for the temperatures given in (a). Horizontal tangents on the liquid curves determine the coexisting liquid compositions. Tangents touching both liquid and solid curves determine liquidus and solidus compositions (See reference 2).

Fig. 3. Phase diagram for CaO-SiO_2 system. T_c was quoted from reference 4.

では温度 T_0 で均質であった x の組成 (たとえば SiO_2 80, CaO 20 (mol%)) の融液は、温度 T まで冷却されると a , b 組成の 2 相に分かれる。そして温度の低下とともに、各相の組成は破線に沿って変化し、

1700 $^{\circ}\text{C}$ 付近でクリストバライトを析出する。この組成では、不混和を起こす温度域での粘性が低いので、 T_0 より急冷しても均質なガラスをうることはできない。

F - C 曲線が Fig. 4 のようになるときは、2 相分離は液相温度以下で起こる。このような相平衡図に相当するガラス生成系では、多くの場合不混和の起こる温度域での粘性が高く、急冷によって見掛け上均質なガラスが得られるので、この型の不混和はしばしば準安定な不混和と呼ばれる。その典型が $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系である。 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系の相平衡図を Fig. 5 に示す。

この $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 系では、 SiO_2 72~69, Li_2O 28~31 (mol %) の組成の融液は、たとえ冷却中に不混和領域に突入するとしても、急冷によって単一相のガラスになる。もちろんそのガラスは潜在的な不混和傾向を有しているので、転移点以上の適当な温度で再加熱すると 2 相分離する。このように、準安定な不混和性を有する組成は、冷却条件によっては均質なガラスも得られ、また熱処理条件によってある程度分相構造を制御することもできるので、分相を速度論的に研究する場合、あるいは分相を利用してガラスに新しい性質を付与しようとする場合に興味深いものである。

3 分相構造の二つのタイプ

一般に分相したガラスは、光の散乱のために、外観上青白く濁ってみえる。そのようなガラスの薄膜あるいは希フッ化水素酸で軽く腐食した破断面のレプリカを電子顕微鏡で観察してみると、2 相の存在が明りように認められる。Fig. 6 は典型的な分相構造を示す電子顕微鏡写真で、 SiO_2 75, Li_2O 25 および SiO_2 90, Na_2O 10 (mol%) 組成のガラスからとられたものである。ここで盛り上げてみえる部分はいずれも SiO_2 約 100%, 他の部分は元の組成よりアルカリに富んだ組成のガラスに対応している。

2 枚の写真を比較してみると明らかなように、Fig. 6 (a) では球形粒子が個々独立して存在しているのに対し、Fig. 6 (b) では分離した 2 相が互いに複雑にからみ合っている。このうち、2 相のからみ合った構造は“バイコール”ガラスを製造する際の必須の分相構造で

Fig. 4. (a) Schematic phase diagram showing a sub-liquidus immiscibility region and an unrelated crystalline phase. (b) and (c) Free energy-composition diagrams corresponding to temperatures given in (a) (See reference 2).

Fig. 5. Phase diagram for Li2O-SiO2 system.

あるほか、結晶化ガラスの製造のための結晶核生成の前段階としても望ましい構造であると考えられている。このような独立した球形粒子とからみ合いという二つの特徴的な構造の違いは、主として分相前のガラスの組成の違いによるものであるが、そればかりでなく、分離相の生成ならびに成長機構の違いによっても生ずるものである。

3・1 独立した球形粒子の場合

分相粒子が個々独立した球形粒子として存在する分相構造は、一般に分相核の生成ついでその成長という機構（核生成-成長機構）に従って分相が進行する場合に得られやすい。この場合、分相核の生成には古典的な核生成理論が適用され、その速度 I_0 は(1)式で表わされる。

$$I_0 = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} \{ \Delta G + W^* \} \right]$$

Fig. 6. Electron micrographs of fracture surfaces of (a) SiO2 75, Li2O 25 (mol %) glass as cast and (b) SiO2 90, Na2O 10 (mol %) glass heat treated at 771°C for 10 min. Black bars represent 0.3 micron.

$$= \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} \left\{ \Delta G + \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta S_v^2 (\Delta T_m)^2} \right\} \right] \quad (1)$$

ここで ΔG は拡散の活性化エネルギー、 W^* は核生成のための熱力学的障壁、 σ は核と母液間の界面張力、 ΔS_v は単位体積当たりのエントロピー変化、 $\Delta T_m (= T_m - T)$ は混和温度 T_m からの過冷度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

この式から明らかなように、温度が一定の場合には、一般に混和温度が低く、粘性係数の大きい組成ほど I_0 は小となる。そして比較的狭い温度範囲では、 I_0 の対数と $1/T\Delta T_m^2$ との関係は直線となる。

分散した球形粒子の成長速度は、結晶成長速度の場合と同様に、 T_m （結晶の場合は液相温度）が低く、粘性係数の大きい組成ほど小さい。そして、分離相の体積分率が一定値に達するまでは、粒子径は加熱保持時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して増加する。しかし体積分率が一定値に達した後では、小さい粒子が溶けて大きな粒子が成長するという機構で成長するために、粒子径は加熱時間の $\frac{1}{3}$ 乗に比例して増加する。

3・2 からみ合い構造の場合

一方Fig. 6 (b)に示したようなからみ合い構造の発生

には、二つの機構が考えられている。一つはスピノード分解による場合であり、他は(1)式によっていったん生成した球形粒子が互いに融合、再配列して2相からみ合った状態になる場合である。

前述のように、Fig. 1(b)のa, b間の組成 x の溶液(この場合はガラス)は温度 T_1 では、組成が a, b で、その体積分率が $f_{va}/f_{vb}=d_b/d_a \cdot \bar{x}b/\bar{x}a$ で表わされる2相に分かれる。ただし f_{va}, f_{vb} は a, b 各相の体積分率、 d_a, d_b はその密度である。しかし初めから上の状態に達するのではなく、最初は小さな組成変動から出発するであろう。そのような組成変動が系の自由エネルギーに及ぼす効果は、組成 a, b を通じて必ずしも同じとは限らない。cd間では $d^2F/dC^2 < 0$ 、一方acおよびbd間では $d^2F/dC^2 > 0$ から推測されるように、cd間では小さい組成変動は自由エネルギーの減少に導き、一方acおよびbd間では逆に増加に導く。したがって、cd間では単一相は小さい組成変動に対して不安定であり、最初生じた変動はさらに

一層助長されることになる。すなわち拡散抵抗が大きいかがり、分相は自然に起こる(スピノード分解による分相)。

これに対して、acおよびbd間では小さな組成変動に対しては単一相は安定であり、たとえそのような組成変動が起こったとしても自然に消失してしまう。ある大きさ以上の変動のみが2相分離に導く。分相核の生成に(1)式が適用されるのはこの領域内で起こる分相についてである。

スピノード領域で起こる分相過程については、Cahnが詳細に解析し、組成変動が波長 $2\pi/\beta$ の正弦波、すなわち $A \cos \beta x$ (x は距離を表わす)の形、の組み合わせで表わされる場合には、一定値 β 。より小さい波数をもつ変動のみが安定で分相に貢献することを示した。そして組成変動を、波長は一定であるが方位も位相も振幅も不規則な正弦波の重畳によるとして計算した分相構造(実際は断面の構造)は、Fig. 7(a)に示すように、2相が複雑に入り組んだ形になり、“バイコール”ガラスの元になる硼珪酸ガラスの分相構造(Fig. 7(b))に非常によく似ていることを示した。このことが、2相のからみ合った分相構造はスピノード分解によって生ずる、という考え方の一つの根拠となっている。

Fig. 7. (a) A succession of computed sections through a two phase structure (Each phase occupies 50 vol %) for 100 random sine waves showing the degree of connectivity and the relationship between the distribution of phases and characteristic wave length, λ (See reference 9). (b) Electron micrograph of fracture surface of phase separated borosilicate glass. Black bar represents 0.2 micron.

Fig. 8. Electron micrographs of fracture surfaces of SiO_2 75, Li_2O 25 (mol %) glasses with different thermal histories. Black bars represent 0.3 micron. (a) Quenched in cold water. (b) Quenched in cold water and then heat treated at 488°C for 72 hr.

Fig. 9. Electron micrographs of fracture surfaces of $\text{SiO}_2 85, \text{Na}_2\text{O} 15 + \text{B}_2\text{O}_3 x$ (wt %) glasses heat treated at 600°C for 72 hr. Black bars represent 0.3 micron.
(a) $x=0$ (b) $x=15$ (c) $x=30$

しかし、2相のからみ合った構造の発生だけについていえば、必ずしもそれをスピノーダル分解だけに限定する必要はない。多数の粒子が互いに接触して存在するときには、界面積を減少させる力が駆動力となって、溶解度の大きい曲率半径の小さい部分が溶解し、曲率半径の大きい所に析出する過程をたどって非球形に成長し、2相のからみ合った構造へと発展することも可能であろう。Fig. 8にはこの考えを支持すると思われる写真を示す。ここでFig. 8(b)はFig. 8(a)の構造を示すガラスを低温で再加熱した試料からとられたもので、初めの粒状構造がからみ合い構造に変化しているのがわかるであろう。

スピノーダル分解によって分相が進行する場合には、分相の時定数 τ （分相の早さの目安、 τ が小さいほど分相速度が大）は(2)式で表わされる。

$$\tau = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 D} \cdot \frac{T}{\Delta T_s} \quad (2)$$

ここで λ は modulated structure の波長、 D は拡散係数、 $\Delta T_s (=T_s - T)$ はスピノーダル温度 T_s からの過冷却度である。温度の低下とともに ΔT_s の増加によって τ は小さくなるが、同時に D の減少によって τ の減少は押えられ、結果として τ 最小、換言すればスピノーダル分解速度最大の温度が存在する。計算によると、 $\Delta T_s/T \cong 0.1$ のとき τ は最小となり、スピノーダル分解が最も早く起こる。Fig. 6(b)に示した SiO_2 90, Na_2O 10 (mol %) 組成のガラスでは、 $T_s \sim 1090^\circ\text{K}$ （からみ合い構造が得られる最高温度から推定¹¹⁾）、 $\Delta T_s \sim 99^\circ\text{K}$ 、 $T \sim 990^\circ\text{K}$ 、また λ としては最も典型的な値 $100 \text{ \AA}$ を仮定すると、

$$\bar{\tau}_{\min} \sim \frac{10^4 \times 10^{-16} \times 990}{8 \times 3.14^2 \times D \times 99} = 1.27 \times \frac{10^{-13}}{D} \sim \frac{10^{-13}}{D} \quad (\text{sec})$$

となる。分相粒子の成長の活性化エネルギー $50 \sim 80 \text{ kcal/mol}$ ¹²⁾ は酸素イオンの拡散の活性化エネルギー $60 \sim 70 \text{ kcal/mol}$ ¹³⁾ に近いことから、 D の値として酸素イオンの拡散係数として期待される値 $D \sim 10^{-13} \sim 10^{-16} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$ ¹³⁾ をとれば、 $\tau_{\min} \sim 1 \sim 1000 \text{ sec}$ となる。すなわち SiO_2 90, Na_2O 10 (mol %) 組成では、融液を突然 718°C に冷却したとしても、その温度で上記の時間以上に保持するとスピノーダル分解による分相が起こることになる。

4 アルカリ珪酸塩ガラスの分相に及ぼす第3成分の影響^{*2}

アルカリ-シリカ2成分系のうち、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では Li_2O 約31 (mol %) 以下、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では Na_2O 約20 (mol %) 以下の組成のガラスで分相することが確認されているが、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ および $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では、いまだ分相は観察されていない。^{*3}

ところで $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の組成に第3成分を添加すると、前節で述べたことから容易に推測されるように、混和温度を上げる成分は分相を助長し、粘性を高める成分は逆に分相を抑制するように作用する。このことは電子顕微鏡による観察結果によっても裏づけられている。つぎにいくつかの成分の添加の影響を示す。

4・1 アルカリ金属酸化物

$\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O} < \text{Rb}_2\text{O} < \text{Cs}_2\text{O}$ の順に、分相を抑制する効果が大きくなる。

4・2 アルカリ金属酸化物以外の成分

*2 ここでいう分相は SiO_2 に富む組成域で起こる分相で、その分離相の一つの組成は SiO_2 100%に近い。個々の成分の効果の詳細は文献(14) および(15) 参照。

*3 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では、 K_2O 10~32.5 (mol %) 組成のガラスで分相するということが最近報告された¹⁰⁾が、これは*2で述べたのとは別のタイプの分相かも知れない。

アルカリ金属酸化物のように、必ずしもイオン半径の順にはならない。比較的顕著な効果を示すものは次のようなものである。

分相を助長するもの…………… P_2O_5 , TiO_2 など .

分相を抑制するもの…………… Al_2O_3 , ZrO_2 , PbO , MgO など.

B_2O_3 は, Fig. 9 に示すように, 少量の添加では分相を抑制するが, 添加量が増加すると逆に分相を助長するようになる。

5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの分相

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3成分系では, Fig. 10 の A, B, C で示すような三つの分相領域が存在する。そのうち, B の領域が“バイコール”ガラスの基礎となる分相領域 (Fig. 9 (c) のガラスはこの組成域に属する) である。そのため, B の領域に属するガラスにおける分相現象¹⁷⁾に関しては, 従来から数多くの報告が発表されており, 現在でもなお大型でしかもシリカ含有率の高い“バイコール”系高珪酸ガラスを収率よくするための研究が続けられている。それとともに, 分相したガラスの可溶成分を溶出除去した後の多孔性ガラスが, 触媒の担体や分子ふるいあるいはろ過板として有望であると期待されていることから, 孔の大きさや比表面積を制御するための条件の検討がなされている。

Fig. 10. Phase separable regions in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary system.

6 分相と結晶化の関係

スピノーダル分解によるときはもとより, 核生成-成長機構によるときでも, 通常ガラス-ガラス間の界面張力は結晶-ガラス間のそれより小さいので, 分相は結晶化に先行しやすい。この先行して生じた分相が後の結晶化にどのような影響を与えるかは, ガラスの結晶化過程を研究する者にとって非常に興味深い問題

である。一般的にいえば, 分相は以下の理由によってガラスの微結晶化に有利に作用すると思われる。

(1) 分離相の一つが非常に失透しやすい組成ならば, たとえ元のガラスが安定であっても結晶化しやすくなる (結晶核形成剤を含まない場合)。

(2) 主結晶の結晶核として析出すべき成分, たとえば TiO_2 や ZrO_2 が分離相の一つに濃縮され, その後の熱処理で析出し, それを核として全体の結晶化が進行しやすくなる (結晶核形成剤を含む場合)。

(3) 分相によって生じた結晶化しやすい相が微細であれば, 析出結晶も微細となる可能性が高い。

(4) 分相粒子とマトリックスとの界面が結晶核生成を促進する。Fig. 11 のように, 不純物の上に接触角 θ をもって, ガラス相から結晶が球帽状に析出する場合, 不均質核生成速度 I'_c は(3)式のようにになる。

$$I'_c = \text{const}' \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} \{ \Delta G + W_s^* \} \right] \\ = \text{const}' \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} \{ \Delta G + W \cdot f(\theta) \} \right] \quad (3)$$

ただし $f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$ である。

したがって θ が小さい (析出すべき結晶が界面に濡れやすい) ほど $f(\theta)$ は小さく, I'_c は大きくなる。すなわち結晶は析出しやすくなる。

Fig. 11. Formation of crystal on the surface of impurity, where θ is contact angle between the glass and the solid surface of impurity.

さらに分相粒子とマトリックスとの間に拡散層が存在し, その層内に核形成剤が濃縮されて界面張力を減少させるように作用するならば, いっそう結晶核の生成を容易にするであろう。

以上のように, 一般論としては分相はガラスの微結晶化に対する有利な先駆現象と考えられる。しかし実際のガラスにおいて, 分相が結晶化に対してどのように作用しているかを知るためには, 個々の組成について検討してみる必要があろう。

6・1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラス

Fig. 5 において, x の組成 (たとえば SiO_2 75, Li_2O 25 (mol %)) のガラスを温度 T に保持すると, まず a , b の組成のガラスに 2 相分離し, a の組成の方が球状になる。分相の結果生じた b の組成は, 元の組成より $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の融解温度 (破線で示す) からの過冷却度が大きく, 粘性係数は小さい。その上組成

も析出結晶のそれに近いので、結晶-ガラス間の界面張力も小さく、したがって $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶はりの組成の部分から析出しやすくなると予想される。事実そのとおりである。しかしこの系のガラスでは、分相粒子数と析出結晶粒子数との間にくに相関関係がみられないので、内部界面の存在が結晶析出に有効に作用しているかどうか疑問である。

6・2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラス

Ohlberg らによると、 $\text{SiO}_2 53$, $\text{Al}_2\text{O}_3 19$, $\text{MgO} 15$, $\text{Li}_2\text{O} 13$ (wt %) 組成のガラスでは、熱処理によって生じた球形の分相粒子とマトリックスとの界面が結晶核の生成に有効に作用し、まず界面で結晶が析出し、その後球形粒子の内部に向けて成長する。この機構を示唆するのが熱処理したガラスの薄板をクロスニコルを通して観察した Fig. 12 の顕微鏡写真である。これによると、球形粒子のあるものは界面の部分のみが、また他のものは粒子全体がマトリックスの部分より復屈折が高くなっており、界面が先に結晶化し、その後内部に向けて成長するさまがわかる。¹⁸⁾

Fig. 12. Thin section of $\text{SiO}_2 53$, $\text{Al}_2\text{O}_3 19$, $\text{MgO} 15$, $\text{Li}_2\text{O} 13$ (wt %) glass observed through crossed Nicol after heat treatment at 595°C for 96 hr followed at 650°C by 30 min. Black bar represents 0.1 mm (See reference 18).

6・3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のガラス

中川らは $\text{SiO}_2 68$, $\text{Li}_2\text{O} 9.5$, $\text{TiO}_2 22.5$ (wt %) 組成では、分相粒子の周辺から直径約 $250 \text{ \AA}$ の $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ 結晶が析出し、その $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ 結晶が主結晶 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶化の核として作用すると報告している。そして分相によって $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ 結晶が析出しやすくなる理由として、核生成のための熱力学的障壁が分相粒子とマトリックスとの界面で減少するためか、あるいは TiO_2 と Li_2O の濃度が界面層で増加するためであろうと推測している。¹⁹⁾

6・4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス

4で述べたように、 P_2O_5 は分相助剤として作用する。したがって、そのままの組成では分相しない $\text{SiO}_2 80$, $\text{Li}_2\text{O} 20$ (wt %) ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ に相当する) に 4 (wt %) の P_2O_5 を添加した組成では、熱処理によって分相して無数の球形粒子 (希フッ化水素酸に難溶) を分離する。熱処理時間が増加すると、6・1の場合と同様に、 P_2O_5 を含むマトリックスの部分から $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が析出する。

ところが上記の組成に Al_2O_3 を少量加えた組成では、熱処理しても分相が起こらなくなる。しかし Al_2O_3 の添加量をさらに増加すると、今度は、熱処理によって、希フッ化水素酸に易溶な球形粒子を分離相とする第2のタイプの分相が起こるようになる。この第2のタイプの分相が先行する組成のガラスでは、加熱時間を増加すると、Fig. 13 に示すように、分相粒子の表面付近あるいは内部から突き出たような形で希フッ化水素酸にさらに溶けやすい部分 (矢印で示す) が生じ、それを元にして主結晶 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ が析出するようになる。このようにして分相粒子が後の結晶化に関与するため、分相粒子数が多いほど細かい結晶の集合体になりやすい。

Fig. 13. Electron micrographs of fracture surfaces of $\text{SiO}_2 80$, $\text{Li}_2\text{O} 20 + \text{P}_2\text{O}_5 4 + \text{Al}_2\text{O}_3 7.2$ (wt %) glasses heat treated at 530°C for various times. Numbers represent relative crystallinity. Black bars represent 2 micron. (a) 1 hr (b) 2.5 hr (c) 4 hr

Fig. 14. Direct transmission electron micrographs of thin films of glasses given in Table I. Black bars represent 0.2 micron.

7 実際の結晶化ガラスの場合

上述の結果は実用の結晶化ガラスの結晶化過程を知る上できわめて示唆に富むものである。しかし用いたガラスの組成や析出結晶の大きさなどが実用の結晶化ガラスのそれに比べていくぶん異なっているため、実用の組成のガラスで起こる現象は上述の結果と必ずしも同じとは限らない。そこで、以下に市販品に近い組成の透明結晶化ガラスの生成過程で起こる構造変化についての観察結果を簡単に述べる。

対象としたガラスは、その基本成分が SiO_2 , Al_2O_3 および Li_2O で、これにいわゆる核形成剤として少量の $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ を含むもので、室温より $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 750°C まで加熱し、そこで1時間保持（核生成処理）、さらに $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 850°C まで加熱、そこで再び1時間保持（結晶化処理）した後放冷することにより耐熱衝撃性の大きい透明結晶化ガラスに変わりうるものである。

Fig. 14 は Table I に示す条件で熱処理したガラスの薄膜の直接透過法による電子顕微鏡写真である。

Fig. 14 をみると、熱処理前のガラス (No. 1) では、 $40\sim 50\text{Å}$ の波長の微細構造が観察される。しかしこの状態では電子回折でも X 線回折でもなんら特別な回折線が認められないので、微細構造は分相に起因しているものと思われる。核生成処理したガラス (No. 2) では、全体的な組成変動はさらに顕著になっており、

Table I. Heat treatment conditions for glass samples.

Sample No.	Heating rate	Holding	Heating rate	Holding
1	No heat treatment (Original glass)			
2	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	1 hr at 750°C		
8	"	"	$5^\circ\text{C}/\text{min}$	1 hr at 775°C
11	"	"	"	1 hr at 850°C

ガラスの分相が促進されている。そのほか、このガラスでは矢印で示したような直径約 30Å の細かい粒子が認められる。この粒子は $\text{CuK}\alpha\ 2\theta = 30.6^\circ$ 付近に回折線を持つ結晶（多分 ZrO_2 あるいは ZrTiO_4 ）の初期のものである。結晶化直前のガラス (No. 8) では、さらに多数の粒子（直径約 60Å の結晶）が観察される。そのほか、それらの粒子を取り囲んで、粒子の直径の約3倍のコントラストの異なる領域が明りように認められる。この状態でも、たんに $2\theta = 30.6^\circ$ 付近の回折線が認められるだけなので、結晶粒子を取り囲んでいる領域はいまだ非晶質である。結晶化の進んだガラス (No. 11) では、ここに示した直接透過像ではそれほど明りようではないが、暗視野像や電子回折の結果から、上記の結晶のほかに多量の主結晶（ β -石英の固溶体）の析出が認められている。

このような一連の電子顕微鏡観察に加えて、X 線回折ピークの広がりに基づいた結晶の大きさおよび非晶

質のX線散乱強度を利用した結晶化度の測定値から、²¹⁾ 著者は次のような結晶化の機構を提案した。すなわち、融液から冷却されたガラスにはすでに 40Å 程度の波長の分相が起こっており、 Zr^{4+} や Ti^{4+} は一方の相に濃縮されている可能性が強い。 750°C までの加熱とその温度に保持することにより、分相が助長されると同時に Zr^{4+} (あるいは Zr^{4+} と Ti^{4+}) は集合し、約 40 min の潜伏期間の後 $25\sim 30\text{Å}$ の結晶 (ZrO_2 あるいは ZrTiO_4) に変化する。さらに温度を上げると、上記の結晶 (これが主結晶の核になる) の数が増加するとともに約 60Å まで成長する。それとともに、その核のまわりに主結晶に近い組成の非晶質の領域が形成される。その領域は 800°C 付近から主結晶に変化し始め、 850°C までの加熱およびその温度での保持により約 300Å に成長し、以後は結晶が互いに接触し合うまで充分結晶化が進行する。

このような結晶化の機構は、アメリカのコーニング社コード番号 9608 結晶化ガラスに対して、Doherty²²⁾ らによって推定された機構と基本的にはかなりよく似ており、低膨張の実用の結晶化ガラスにおける結晶化の機構として充分可能性のあるものと考えられる。

8 あとがき

以上、ガラスの分相および分相が先行する場合のガラスの結晶化過程について概略を説明した。分相現象そのものについていえば、“バイコール”ガラスの発明が刺激となって分相に関する研究が数多く行なわれるようになったという経緯を考慮すれば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの分相についてくわしく述べるべきだったかも知れない。しかし現在では、なぜ、どのような機構でガラスは分相するのか、あるいは分相が後の結晶化に対してどのような影響を与えるかという点に多くの関心が寄せられていると思われるので、上記の系を初め、他の系の例についても省略させていただいた。またスピノーダル分解機構についても、紙数の関係で多くを述べるができなかった。これについては文献 2) と 9) を中心とする原論文を参照されたい。このほか、最近開発された光を照射すると透過率が減じ、光を遮断すると回復する、いわゆる透過率可変ガラスの製造に際して、ハロゲン化銀の析出に分相が関与するかどうか議論のあるところであるが、²³⁾²⁴⁾ これについては別の機会に報告したい。全体を通じて、著者の独断や誤りが少なくないと思われるが、各位のご叱正が得られるならば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 成瀬 省, “ガラス工学”, p. 37 (1958), 共立出版
- 2) Cahn, J. W., and R. J. Charles, Phys. Chem. Glasses, **6**, 181 (1961).
- 3) Levin, E. M., H. F. McMurdie, and F. P. Hall Ed., “Phase Diagrams for Ceramists”, p. 48, Fig. 49 (1956), Am. Ceram. Soc. Inc.,
- 4) Toropov, N. A., S. Ya. Golakhov, and I. A. Bondar, Bull. Acad. USSR, Div. Chem. Sci., (6), 641 (1956).
- 5) 横田良助, 窯協, **74**, 101 (1966).
- 6) Ohlberg, S. M., and J. J. Hammel, VII International Congress on Glass (1965), Brussels, Paper 32
- 7) Ohlberg, S. M., J. J. Hammel, and H. R. Golob, J. Am. Ceram. Soc., **48**, 178 (1965), See also 6.
- 8) Moriya, Y., D. H. Warrington, and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **8**, 19 (1967).
- 9) Cahn, J. W., J. Chem. Phys., **42**, 93 (1965).
- 10) Haller, W., J. Chem. Phys., **42**, 686 (1965).
- 11) 守屋喜郎, “第1回ガラス部会討論会講演要旨集”, p. 101 (1967), 窯業協会ガラス部会
- 12) McCurrie, R. A., and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **8**, 132 (1967); Zarzycki, J., and F. Naudin, *ibid.*, **8**, 11 (1967).
- 13) Kingery, D. W., and J. A. Leckner, Phys. Chem. Glasses, **1**, 11 (1960).
- 14) 守屋喜郎, 大工試季報, **21**, 1 (1970).
- 15) 守屋喜郎, 窯協, **78**, 196 (1970).
- 16) Gupta, Y. P., and U. D. Mishra, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1327 (1969).
- 17) たとえば Volf, M. B., “Technical Glasses”, Chapter 10 (1961), Pitman, London; 森谷太郎, 成瀬 省, 功刀雅長, 田代仁編, “ガラス工学ハンドブック”, p. 275, p. 651 (1963), 朝倉書店
- 18) Reser, M. K., G. Smith, and H. Insley Ed., “Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and melts”, p. 55 (1962), Am. Ceram. Soc. Inc.,
- 19) Nakagawa, K., and T. Izumitani, Phys. Chem. Glasses, **10**, 179 (1969).
- 20) 守屋喜郎, 京都, 大阪, 中国四国支部共催窯業協会学術講演会 (1969).
- 21) 守屋喜郎, 窯協, **76**, 293 (1968).
- 22) Doherty, P. E., D. W. Lee, and R. S. Davis, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 77 (1967).
- 23) 鈴木由郎, 特公, (1968)—16522.
- 24) Mitchel, J. W., R. C. Devries, R. W. Roberts, and P. Cannon, Ed., “Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids”, p. 695 (1969), Wiley-Interscience