SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO 系ガラスの構造と二、三の物性[†]

大 田 陸 夫* 前 田 浩 三**
若 杉 隆** 福 永 二 郎*

Structure and Some Physical Properties of SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO Glass

by

Rikuo OTA*, Kozo MAEDA**, Takashi WAKASUGI**
and Jiro FUKUNAGA*

Some physical properties of 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · xZnO glasses and their glass structure were investigated by measuring glass transition temperature, softening temperature, thermal expansion coefficient, density, viscosity, IR absorption and crystallization behavior. The crystallization behavior was examined with the aid of DTA and X-ray diffraction. The structure of glass and the role of Zn²⁺ ions, which were elucidated from crystallization behavior and IR absorption, are as follows.

(1) ZnO combines with SiO₂ to form a willemite (2ZnO · SiO₂)-like structure in which Zn²⁺ is in 4-fold coordination.

(2) As the ZnO content increases, a wollastonite (CaO · SiO₂)-like and a gehlenite (2CaO · Al₂O₃ · SiO₂)-like units transform into a willemite-like and an anorthite (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂)-like units.

(3) The AlO₄ tetrahedra coupled with Ca²⁺ are formed.

(4) The substitution of ZnO for CaO lowers viscosity and reduces thermal expansion coefficient.

This is explained by the lower dissociation energy of ZnO, compared with CaO, and lowering in the average coordination number of oxide ions with the replacement of the 6-fold coordinated Ca²⁺ ions by the 4-fold coordinated Zn²⁺ ions.

Key words: SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO glass, Crystallization, Viscosity, Thermal expansion, Gehlenite, Anorthite, Wollastonite, Willemite

1 緒 言

ガラス原料の中で ZnO は封着用ガラス、低融点ガラス、結晶化ガラスのガラス成分として用いられている^{1),2)}。一般に ZnO は、化学耐久性を増大させ、熱膨張³⁾を低下させる働きをするということが知られている。しかしそのガラス構造中での役割は十分に明らかではない。Zn²⁺ イオンは熱膨張係数などの測定をもとに 4 配位⁴⁾、6 配位⁵⁾または 4 配位と 6 配位の両方の配位数⁶⁾を持っていると報告されている。また、横石ら⁷⁾は SiO₂-Al₂O₃-ZnO ガラスにおいて、Zn²⁺ イオンは ZnO/Al₂O₃=1 の場合は Al³⁺ イオンの 4 配位化を助け、ZnO/Al₂O₃>1 の場合、一部の Zn²⁺ は 4 配位になると推定した。栗林ら⁸⁾は SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラス中の各カチオンの役割を考察し、CaO は Al₂O₃ と結合し、AlO₄ 四面体を形成させると

共に一部は SiO₂ と結合すること、また Zn²⁺ イオンは ZnO₄ 四面体を形成する可能性があることなどを指摘した。本研究では栗林らの研究した SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラスを念頭に置き、その基本組成に準じた SiO₂ および Al₂O₃ 成分濃度を持ち ZnO 以下の成分をすべて CaO で置換した SiO₂-Al₂O₃-CaO 系ガラスを出発組成とし、CaO の一部を ZnO で置換することによるガラスの物性や熱的特性の変化を調べ、ガラス構造への ZnO の寄与を明らかにすることにした。

2 実験方法

2・1 ガラスの調製

ガラス組成は 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · (x)ZnO (モル%) とした。x は ZnO のモル%であり、x>30 の組成は高融点のため熔融不可能であった。x

† 原稿受理 平成 4 年 6 月 30 日 Received June 30, 1992

* 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

** 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

=0~30 の範囲とし, x は 5 ずつ変化させた。原料は, 特級試薬のケイ砂, アルミナ, 炭酸カルシウム, 酸化亜鉛を使用した。これらの原料を所定組成になるように秤量, 混合した後 50 cc 白金るつぼに入れ 1450~1500°C で 1~2 時間熔融した。そして熔融物を流出し, あらかじめ 700~800°C に保持しておいた電気炉内で徐冷した。

2・2 熱膨張測定

約 4 mm ϕ ×20 mm の円柱状のガラス試料を切出し, 毎分 5°C の昇温速度で熱膨張を測定した。熱膨張曲線の屈曲点からガラス転移点 T_g を, 膨張の伸びの最高点の温度から荷重軟化点 T_d を求めた。

2・3 粘度測定

白金球引き上げ法を用いて, 1300~1450°C の範囲でおよそ 30°C 間隔の各温度でガラス融液の粘度 (粘度範囲 $\eta=10^{-1}\sim10^2$ Pa·S) を測定した。この結果と T_g における粘度 (10^{12} Pa·S) から Fulcher 型の粘度式を用いて粘度-温度曲線を描き, 等温粘度を求めた。また, 粘性流動の活性化エネルギーを計算した。

2・4 密度測定

ガラスの密度を室温で, 水を媒体として, ピクノメトリ法を用いて測定した。

2・5 IR スペクトル

粉末ガラスにつき KBr 法により, 島津製 IR-435 スペクトロメーターにより波数 400~4000 cm^{-1} の範囲で測定した。

2・6 ガラスの結晶化挙動

結晶析出の傾向や析出温度を知る目的でガラス試料の示差熱分析 (DTA) を行った。200 メッシュ以下の試料約 45 mg を用い, 毎分 10°C の昇温速度で室温から 1200°C まで測定した。DTA 測定の結晶化ピーク温度を参考にして, $x=0, 5$ 組成のガラスを 950~1100°C の範囲の各温度で 2 時間加熱した。またすべての組成のガラスを 1100°C で 7 時間加熱し, 析出した結晶相を X 線回折法により同定した。

3 結果および考察

3・1 熱膨張および特性温度

Fig. 1 は ZnO 濃度に対するガラスの線膨張係数 α を示している。ZnO 濃度の増加により α は, $93 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (ZnO=0 モル%) から $67 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (ZnO=30 モル%) まで直線的に低下した。Fig. 2 は ZnO 濃度に対するガラス転移点 T_g , 荷重軟化点 T_d の変化を示している。ZnO の増加とともに T_g は, 778°C (ZnO=0 モル%) から 645°C (ZnO=30 モル%) まで連続的に低下した。 T_d も ZnO の増加とともに低下した。

3・2 粘度

Fig. 3 は 1300°C, 1350°C, 1400°C および 1450°C

Fig. 1. Thermal expansion coefficients of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses.

Fig. 2. Glass transition temperatures (T_g) and softening temperatures (T_d) of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses.

Fig. 3. Viscosity isotherms of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses.

の各温度に対する等温粘度曲線である。ZnO 濃度の増加とともに等温粘度は, ZnO<10 モル%組成ではやや急速に, それ以上の組成ではゆるやかに低下した。 $E\eta = R d(\ln \eta) / d(1/T)$ より求めた活性化エネルギー

Fig. 4. Activation energies for viscous flow of melts in the 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · (x)ZnO system.

$E\eta$ と ZnO 濃度の関係を Fig. 4 に示す。5 モル% ZnO の添加により $E\eta$ は大きく低下したが、それ以上の ZnO 濃度ではあまり変化しなかった。粘性の活

Fig. 5. Densities of 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · (x)ZnO glasses.

Fig. 6. Molar volumes of 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · (x)ZnO glasses.

性化エネルギーは構成イオンの単結合強度または解離エネルギーに支配されると考えられる。解離エネルギーは、CaO で 257 kcal/mol, ZnO で 144 kcal/mol であり、ZnO の方がかなり小さい。Ca²⁺ の酸素配位数を 8, Zn²⁺ の酸素配位数を 4 とすると単結合強度は Ca-O で 32 kcal/mol, Zn-O で 36 kcal/mol であり、Zn-O の方がわずかに大きい。粘性の活性化エネルギーは単結合強度よりは解離エネルギーによって支配されると仮定すると、ZnO の濃度の増加に伴う活性化エネルギーの減少および粘度の低下を説明することができる。

3.3 密度と分子容

密度は ZnO 濃度の増大とともに直線的に増加した (Fig. 5)。これから分子容を算出すると、Fig. 6 に示

Fig. 7. IR spectra of 40SiO₂ · 10Al₂O₃ · (50-x)CaO · (x)ZnO glasses.

したように ZnO 置換量の増大とともに直線的に減少した。このことは $\text{CaO} \rightarrow \text{ZnO}$ の置換に伴う構造変化が連続的に起きていることを物語っている。

3・4 IR スペクトル

IR スペクトルを Fig. 7 (a), (b) に示す。400~550 cm^{-1} および 850~1000 cm^{-1} に幅広い吸収ピークが現れ、700 cm^{-1} を中心に小さい吸収ピークが認められる。Ferraro¹⁰⁾によれば、熔融シリカには 450 cm^{-1} に O-Si-O 結合の変角振動による吸収、800 cm^{-1} および 1100 cm^{-1} に Si-O 結合の伸縮振動による吸収

が現れる。また Tarte¹¹⁾の報告に従うと、 ZnO_4 四面体における Zn-O の振動の吸収は 400~600 cm^{-1} に、 AlO_4 四面体の吸収ピークは 700~900 cm^{-1} に、 AlO_6 八面体の吸収バンドは 600 cm^{-1} に現れる。本研究の 850~1000 cm^{-1} の吸収バンドは Si-O 伸縮振動によると見なされるが、400~550 cm^{-1} の吸収は O-Si-O の変角振動と ZnO_4 四面体中の Zn-O 振動が重なっているため ZnO 構造の存在の確認はできなかった。700 cm^{-1} の吸収は AlO_4 四面体の吸収によるものであ

Fig. 8. DTA curves of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses with heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{CaO}$ glasses after heat-treatments at 1000°C ~ 1100°C for 2 hr.

ると見なした。

3・5 ガラスの結晶化挙動

$x=0\sim30$ 組成ガラスの示差熱分析の結果を Fig. 8 に示す。ZnO=0 モル%組成では2本の結晶化ピーク(1062, 1099°C)が現れた (Fig. 8 (a))。ZnO=10~30 モル%では結晶化ピークは934~954°Cで一本となった (Fig. 8 (a), (b))。ZnO=0 および 5 モル%組成の析出結晶相を同定するため、ZnO=0 モル%ガラスを1000°C, 1050°C および 1100°C で、ZnO=5 モル%ガラスを950°C, 1000°C および 1050°C で各2時間熱処理しX線回折を行った。その結果をそれぞれ Fig. 9 (a) および (b) に示す。どちらの組成においても析出結晶はゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) およびウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) であった。ウォラストナイトは ZnO=0 モル%組成では1000°C で既に析出しているが、処理温度の上昇と共に析出量が增大した。ZnO=5 モル%組成では、ウォラストナイトは1000°C 以上にならないと析出しない。このことから DTA の低温側の結晶化ピークはゲーレンナイトの析出に、高温側の結晶化ピークはウォラストナイトの析出によるものと結論した。

さらに ZnO>5 モル%組成で析出した結晶相を同定するために各組成のガラスを1100°C で7時間熱処理しX線回折を行った。ZnO=10, 20, 30 モル%組成の結果を Fig. 10 に示す。参考のため ZnO=0 モル%組成ものせた。ZnO=10 モル%組成ではゲーレンナイトの他にアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) が析出した。そして ZnO=15 モル%組成ではゲーレン

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses after heat-treatment at 1100°C for 7 hr.

Fig. 11. Amounts of crystals precipitated in $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ glasses during heat treatments at 1100°C for 7 hr.

イトとアノーサイトの他にウィレマイト ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) が析出した。ZnO=30 モル%組成では、析出結晶は同じであるが、ゲーレンナイトの析出量が減少し、ウィレマイトとアノーサイトの析出量が増加した。ZnO 濃度の増加に伴う析出結晶の種類とX線回折ピークの高さから推測したおよその析出量の変化を Fig. 11 にまとめた。ZnO 置換量の増大と共にウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 成分が減少し、ZnO=10 モル%で消滅する。ウィレマイト ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) 成分は ZnO=10 モル%組成から現れ、 x と共に増大する。一方ゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 成分は ZnO > 20 モル%から減少する。アノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 成分は ZnO=5 モル%から現れ、 x と共にわずかに増大するように見える。以上の結果は CaO の ZnO による置換に伴い

の構造単位の変化が起きたことを示していると考えられる。

3・6 ガラス構造

ガラスの構造が析出結晶の種類や量と関連性をもつとすると 3・5 節の結果を参考にして、SiO₂-Al₂O₃-CaO-ZnO 系ガラスの構造を以下のように考察した。

(1) Al₂O₃ 含有の構造単位としてはゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 構造単位またはアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 構造単位と類似のものが生成

Fig. 12. Structure unit of willemite.

Fig. 13. Relationship between glass transition temperature (T_g) and thermal expansion coefficient (α).

している。これらの構造単位中では、 Al_2O_3 は CaO とともに $(\text{AlO}_4)\text{Ca}$ 四面体を形成し、 Al^{3+} イオンはほとんどすべて 4 配位である。この結果は 3・4 節の IR スペクトルの結果と矛盾しない。

(2) CaO はウォラストナイト、ゲーレンナイトおよびアノーサイト構造単位と類似の構造単位を形成している。

(3) ZnO はウィレマイトと類似な構造を形成し、 Zn^{2+} イオンはウィレマイト構造 (Fig. 12) の 4 配位の位置に入る。

3・7 ガラス転移温度 T_g と熱膨張係数 α の関係

ガラスの T_g と α の関係には

$$\alpha \times T_g^{12} = \text{一定} \quad (2)$$

という経験則がある。本系では ZnO 濃度の増加とともに T_g が低下したが、 α も減少し (Fig. 13), 上の経験式の関係には従わなかった。ガラスの組成変化に対して構成イオンや原子の配位数が変化しなければ、原子の単結合強度 (または解離エネルギー) が小さいと粘度が低下し (T_g も低下する), 熱振幅も大きくなり、熱膨張は増大すると考えられる。さらに熱膨張に大きい効果をもつのは配位数であると思われる。例えば、陽イオンの配位数が $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ と減少すると共に熱膨張は小さくなるはずである。 Zn-O の単結合強度 (36 kcal/mol) は Ca-O 単結合強度 (32 kcal/mol) より大きいので配位数を考慮しなければ ZnO 濃度の増加によって熱膨張は低下することになる。式 (1) の構造変化が右へ進行すると 6 配位の Ca^{2+} イオンが 4 配位の Zn^{2+} イオンに置換されるので陽イオンの平均配位数は減少する方向に進むことになる。本系の場合、熱膨張に及ぼす配位数変化の効果の方が単結合強度の効果

より大きいと考えると実験結果を説明することができる。

4 結 論

ガラス転移点、荷重軟化点、熱膨張、密度、粘度、DTA の測定および熱処理による結晶化挙動の解析結果から $40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (50-x)\text{CaO} \cdot (x)\text{ZnO}$ 系ガラス中の ZnO の役割について考察し、以下の結論を得た。

(1) 導入された ZnO は SiO_2 と結合し、ウィレマイト ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) と類似な構造を形成し、 Zn^{2+} は 4 配位の位置に入る。

(2) $\text{CaO} \rightarrow \text{ZnO}$ の置換によってウォラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 類似構造とゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 類似構造がウィレマイト類似構造とアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 類似構造に変化する。

(3) ZnO の増加に伴って粘度、 T_g が低下するのは、 CaO に比べて ZnO の解離エネルギーが小さいからである。

(4) ZnO の増加に伴って熱膨張係数が減少するのは配位数が 4 の Zn^{2+} イオンの増加により陽イオンの平均配位数が減少するためである。

(平成 4 年 4 月 21 日 日本材料学会第 60 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 栗林秀行, 大田陸夫, 福永二郎, 田口智之, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 586 (1991).
- 2) 栗林秀行, 大田陸夫, 福永二郎, 田口智之, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1144 (1991).
- 3) 鈴木由郎, “ガラスハンドブック”, 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編集, p. 291 (1975) 朝倉書店
- 4) C. Hirayama, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 288 (1962).
- 5) S. P. Jones, Phys. Chem. Glasses, **2**, 55 (1961).
- 6) A. R. Khan and H. E. Simpson, Glass Ind., **31**, 407, 428 (1950).
- 7) 横石章司, 齊藤 肇, 窯協誌, **88**, 733 (1980).
- 8) 栗林秀行, 大田陸夫, 福永二郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 36 (1991).
- 9) K. H. Sun, J. Am. Ceram. Soc., **30**, 277 (1947).
- 10) J. R. Ferraro, M. H. Manghnani and A. Quattrocchi, Phys. Chem. Glasses, **13**, 116 (1972).
- 11) P. Tarte, Spectrochim. Acta, **18**, 467 (1962).
- 12) 大田陸夫, 功刀雅長, 窯協誌, **81**, 228 (1973).