熱処理による $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスの結晶化挙動の変化[†]

若 杉 隆^{*} Michael C. Weinberg^{**} 大 田 陸 夫^{*}

Variation of Crystallization Behavior in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses by Heat Treatments

by

Takashi WAKASUGI^{*}, Michael C. WEINBERG^{**} and Rikuo OTA^{*}

The crystallization behavior of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses was studied by Differential Thermal Analysis (DTA). The crystallization peak temperature (T_C) increased with an increase of SiO_2 content. For the quenched glasses, homogeneous nucleation was dominant in the low SiO_2 composition, while surface nucleation was dominant in the composition higher than 55mol% SiO_2 . The heat treatment at the temperatures between 653 and 773K reduced T_C due to the nucleation during heat treatment. The decrease of T_C corresponds to the increase of the number of nuclei in the glass sample for DTA measurement. The ratio of crystallization peak temperature to liquidus temperature was used to evaluate the thermal stability of glasses. It was found that this parameter was a good linear relationship with the critical cooling rate for glass formation.

Key words: Glass, Crystallization, Nucleation, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, Heat treatment, Thermal stability

1 緒 言

ガラスが熱力学的に非平衡であるために、その結晶化は必然の現象である。従ってガラスの失透を抑えるためには結晶化過程を解析し、製造過程またその使用環境において結晶化の進行しやすい条件を避ける必要がある。ガラスを利用する立場からはできるだけ結晶化を抑えることが望まれるが、一方で成形したガラスを結晶化させることにより得られる結晶化ガラスでは、ガラスの結晶化を積極的に利用している。結晶化ガラスは緻密な構造をとり、析出結晶粒子のサイズをそろえることにより機械的強度や耐熱性に優れた性質を持つ。このように、ガラスを結晶化させることによりこれまでにない優れた性質を持つセラミック材料が開発される可能性が大いにあり、その開発に当たってはガラスの結晶化過程を詳細に制御する必要があるので、結晶化過程に関する知見が重要となる。

ガラスにおける核生成速度は、結晶成長速度とともに結晶化過程を支配する要因の一つである。核生成過程はガラスの組成により異なり、均一核生成と表面核生成の二種類が知られている。均一核生成を示すガラスでは熱処理により内部に結晶核が生成するので、熱履歴により結晶化挙動が異なると期待される。

核生成挙動を調べる場合、あらかじめある温度で核生成熱処理を行うが、核生成温度域での結晶成長速度はきわめて小さいので、生成した核は小さすぎて顕微鏡観察では判別ができない。そこで、核生成熱処理を行う温度

よりも高温で核を成長させる必要がある。この核成長温度域は、核生成速度が十分小さく、かつ結晶成長速度が十分大きいことが要求される。つまり、このような実験では核生成速度と結晶成長速度の温度依存性において、両者のピーク位置が離れていることが望ましい。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスはこのような条件を満たしていることからその核生成速度に関する測定が数多く行われている。

均一核生成を示すガラスは他にもいくつか知られているが、核生成速度が大きすぎて核の数を数えるのが困難であったり、核生成速度の大きい温度域と結晶成長速度の大きい温度域が重複していたりするために、その測定は容易ではなく核生成速度の報告例は少ない。これらの問題は核の数を数えるために核を成長させる過程が必要であることに起因しているのであり、核の成長という手順を経ることなく核の数に関する情報を得ることができれば、多くのガラスの核生成に関する知見を容易に得ることができる。

そこで、本研究では示差熱分析 (DTA) を用いることにより、その結晶化挙動の変化からガラス中に生成した核の数に関する情報を得ることを試みた。対象としては、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系を用いた。本系のガラスはメタシリケート組成では均一核生成を示すが¹⁾、ダイシリケート組成では全く均一核生成を示さないことが知られている。²⁾ 組成の変化による核生成挙動の変化と、熱処理による核生成挙動の変化を比較することにより、本系の結晶化挙動について解析を行うこととする。

[†] 原稿受理 平成 10 年 9 月 11 日 Received Sep. 11, 1998

^{*} 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

^{**} Arizona Materials Laboratory, The Univ. of Arizona, 4715 E. Fort Lowell Road, Tucson, AZ 85712, U. S. A.

2 実験方法

2.1 ガラスの作成

所定の SiO_2 濃度になるように試薬特級の SiO_2 と Na_2CO_3 を混合し、白金ルツボを用い 1573K、2 時間熔融した。ガラスが均一になるように、熔融段階で数回攪はんを行った。融液を鉄板上に流し出し、約 1.5mm の厚さに金属板でプレスして急冷する事によりガラスを得た。所定組成のガラスができていることを確認するために、ガラスを十分に焼きなました後に鏡面研磨を行い、アップの屈折計により屈折率を測定して、文献値³⁾と比較を行った。その結果、得られたガラスの組成はパッチ組成と $\pm 0.2\text{mol}\%$ の範囲内で一致していることがわかった。

今回、得られたもっとも低い SiO_2 濃度のガラスは 51mol% SiO_2 であった。50mol% SiO_2 ガラスの作成も試みたが、融液をプレス急冷しても大部分が結晶化してしまいガラス試料を得ることができなかった。作成したガラスは SiO_2 濃度が低いほど吸湿性が高いので、すべてデシケーター内で保存した。

2.2 DTA 測定

上述のようにして作成したガラス内部に核生成を起こさせる目的で、所定温度 (653 ~ 773K)、所定時間 (1 ~ 24h) の熱処理を行った。これらのガラスおよび未熱処理のガラスについて、表面結晶化の影響を最小限にするためにバルク試料を用い、10K/min の昇温速度で DTA 測定を行い、結晶化ピーク温度、 T_C を求めた。DTA 測定に供する試料量が多すぎると、結晶化の際の発熱により試料温度が所定の 10K/min よりもかなり速く上昇してしまうために T_C が高めになる傾向がみられた。従って結晶化熱による試料温度の上昇をできるだけ抑えるために、設定温度と試料の温度の差が 3K 以内になるように試料量を 7 ~ 70mg の範囲で変動させた。

Fig. 1. DTA curves of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses without heat treatment.

3 実験結果および考察

3.1 未熱処理ガラスの DTA 曲線

今回作成したガラスに熱処理を行わずに DTA 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。測定ごとに試料量が異なるので、縦軸は単位試料重量あたりの温度差で表している。 SiO_2 濃度が増すにつれて、結晶化ピーク温度は上昇し、ピーク高さの低いブロードなピークになっていることがわかる。

Fig. 1 に示す結晶化ピークが鋭い低 SiO_2 濃度の試料では、 SiO_2 濃度が高い試料の 1/4 以下の試料量で測定している。試料量が少ないと、発熱量に対して DTA 測定用つばなどを含む測定系の熱容量が相対的に大きくなるために、結晶化ピークは試料量の減少以上に小さくなる。この点を考慮すると、 SiO_2 濃度の変化によるピーク高さの変化は Fig. 1 に現れている以上に大きいことがわかる。しかし、 SiO_2 濃度が 57 および 58mol% のガラスでは、ほぼ同じようなピークを示した。

結晶化ピークがブロードになる原因としては、核生成速度の低下と結晶成長速度の低下の二つが考えられる。ピーク形状の変化は核生成速度と結晶成長速度の二つの要因に依存するものであるから、Fig. 1 の結果からこの二つの要因について独立に言及することはできないが、 SiO_2 濃度の増加により両者の値が低下していることは間違いないといえる。

3.2 熱処理ガラスの DTA 曲線

熱処理を行ったガラスについて DTA 測定を行ったところ、 SiO_2 濃度が 57mol% 以下のガラスでは熱処理時間とともに結晶化ピーク温度が低下し、ピーク高さが高くなった。Fig. 2, 3 に 55 および 57mol% SiO_2 ガラスを 683K で 1 ~ 24 時間熱処理した試料の DTA 曲線を示す。Fig. 2 において熱処理を行わないガラスでは T_C が 938.0K

Fig. 2. DTA curves of $45\text{Na}_2\text{O-55SiO}_2$ glasses heat treated at 683K for various periods.

Fig. 3. DTA curves of $43\text{Na}_2\text{O}\cdot 57\text{SiO}_2$ glasses heat treated at 683K for various periods.

Table I. Heat treatment condition for various $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ glasses where crystallization is detectable.

Temperature [K]	SiO ₂ content / mol%		
	51	53	55
698	24h	24h	24h<
713	13.6h	13.6h	24h<
728	6h	13.6h	24h<
743	3h	13.6h	24h<
773	<1h	<1h	24h

であったが、熱処理を行うことにより T_c は熱処理時間とともに低下した。58mol% SiO_2 の試料を除いて、この傾向はすべて共通であった。

SiO_2 濃度の低いガラスでは、698K 以上の温度で熱処理を行うと、核生成とともに結晶成長が同時に進行し、ある一定時間以上の熱処理を行った試料では、DTA 測定を行っても結晶化ピークが現れなかったり、現れてもきわめて小さなピークしか現れないという現象が見られた。この現象は熱処理温度が高いほど、短時間の熱処理で見られるようになった。Table I に、各組成において結晶化ピークが明らかに小さくなったことが確認できた最短の熱処理時間を示す。57mol% SiO_2 の試料では 773K、24 時間までの熱処理において結晶化ピークが小さくなる現象は見られなかった。

Fig. 4 には 57mol% SiO_2 ガラスにおいて、所定の熱処理時間で熱処理温度を変えた際の結晶化ピーク温度の変化を示す。熱処理を行わなかったときの結晶化ピーク温度と、熱処理を行った場合の結晶化ピーク温度の差を ΔT_c として縦軸に示した。

1 時間の熱処理では、713K で熱処理した場合に ΔT_c

が最大になるが、6 時間の熱処理では 698K で、24 時間の熱処理では 683K と、 ΔT_c の最大値を示す温度が熱処理時間とともに低下した。

3・3 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの DTA 曲線

均一核生成を起こさない場合の結晶化挙動を調べるために、均一核生成を起こさないことが知られている $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについて DTA 測定を行った。均一核生成を起こさない場合は、結晶化が表面からのみ進行するため、結晶化挙動は表面積に依存する。この影響を見るために、バルク試料と粉末試料について、未熱処理、および 713K で 24 時間の熱処理を行った試料の DTA 曲線をそれぞれ Fig. 5, 6 に示す。

Fig. 5 に示すバルク試料の場合、1 000K 付近にきわめて小さくブロードなピークが観察された。ピークの大きさは熱処理することによりわずかに大きくなっているが、

Fig. 4. Variation of crystallization peak temperature of $43\text{Na}_2\text{O}\cdot 57\text{SiO}_2$ glass with heat treatment temperature.

Fig. 5. DTA curves of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass in bulk.

Fig. 6. DTA curves of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass in powder.

結晶化ピーク温度はほとんど変化がなかった。DTA 測定後の試料を見ると表面は白濁して結晶化しているのがわかるが、結晶化は内部まで進行していなかった。

Fig. 6 に示す粉末試料ではバルク試料に比べ結晶化ピークが明瞭に現れたが、熱処理によるピーク温度の変化はなかった。

4 考 察

4・1 DTA 曲線からの核生成機構の推定

本系ではメタシリケート組成付近で均一核生成を示すことが報告されているが¹⁾、一方でダイシリケート組成では全く均一核生成を示さず、結晶化は表面からのみ進行する。²⁾ 従って、メタシリケート組成から SiO_2 濃度が上昇するに従い均一核生成が抑制され、核生成速度が低下することは間違いないであろう。その結果、表面からの結晶成長が支配的になる。

結晶化過程において表面核生成が支配的になる場合、表面で隣接する核から成長した結晶が互いにぶつかり、それ以降は内部方向へ成長し、中心部に達して結晶化が終了する。一方、均一核生成ではある結晶粒子は隣接する核から成長してきた結晶とぶつかることにより全方向への成長が止められて、その時点で結晶化が終了する。両者を比較すると、表面核生成に比べて均一核生成の方が結晶化は急激に進行して終了する。従って、結晶化ピークのブロードな 57mol% および 58mol% SiO_2 のガラスでは表面核生成が支配的と考えられる。

ガラスの熱処理を行うことにより結晶化ピーク温度の低下が見られたが、この現象は未熱処理試料において均一核生成が進行していると考えられる SiO_2 濃度が 55mol% 以下の試料ばかりでなく、Fig. 1 のブロードなピークが示すように未熱処理試料では表面核生成が支配的である 57mol% SiO_2 ガラスについても観察された。

熱処理による結晶化ピーク温度の低下は、Marrottaら⁴⁾、Day ら⁵⁾ により $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについて報告されている。彼らも、熱処理中に核が生成することにより結晶化ピーク温度が低下すると解釈している。この解釈が正しいとすると、均一核生成を起こさないガラスでは熱処理

Fig. 7. Variation of ΔT_c of $43\text{Na}_2\text{O} \cdot 57\text{SiO}_2$ (●) and $42\text{Na}_2\text{O} \cdot 58\text{SiO}_2$ (○) glasses with heat treatment period.

を行っても内部に核が生成しないため、結晶化ピーク温度の低下は起こらないはずである。このことは Fig. 5, 6 により実証された。均一核生成を全く示さないことの知られている $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスでは、熱処理による結晶化ピーク温度の変化は見られなかった。また、未熱処理および熱処理を行ったガラスをさらに高温で核を成長させた後に顕微鏡観察したところ、熱処理を行ったガラスでは未熱処理のものを比べて核の数が明らかに増加していることが確認された。

57mol% および 58mol% SiO_2 ガラスの熱処理による結晶化ピーク温度のシフトが、熱処理時間とともにどのように変化したかを Fig. 7 に示す。57mol% SiO_2 ガラスでは熱処理時間とともにシフト量は単調に増加しているのに対し、58mol% SiO_2 ガラスではばらつきが見られる。58mol% SiO_2 ガラスの結晶化ピークはかなりブロードであるため、Fig. 7 のエラーバーが示すようにピーク温度の決定における誤差がかなり大きくなるために、熱処理により結晶化ピーク温度が変化しているとは認められない。従って、この組成を境にして結晶化を支配する核生成機構が変化しているといえる。

4・2 Na_2O - SiO_2 系の熱的安定性

著者らはガラスの熱的安定性の尺度として結晶化ピーク温度と液相温度 T_L の比、 T_c/T_L を用いることを提案しており、この値はガラス形成のための臨界冷却速度 Q^* と良い相関性を示し、熱的安定性が高いほど臨界冷却速度は小さいことを報告した。⁶⁾ これを用いて Na_2O - SiO_2 系の熱的安定性を評価してみる。未熱処理ガラスにおいて得られた T_c/T_L を Fig. 8 に示す。Fig. 1 に示したように結晶化ピーク温度は SiO_2 濃度が 57mol% 以上で頭打ちとなったが、 T_c/T_L は SiO_2 濃度の上昇とともに単調に増加しており、この値が熱的安定性をよく表現していることがわかる。

Fig. 8. T_c/T_l in Na₂O-SiO₂ system. Fig. 9. Relationship between critical cooling rate (Q^*) and T_c/T_l in Na₂O-SiO₂ system.

Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 系において得られた T_c/T_l と臨界冷却速度の関係⁴⁾ が本系でも成り立つかどうかを検討してみる。本系の臨界冷却速度は Havermans らにより測定されている。⁷⁾ 彼らのデータを用いて本実験で用いた組成の臨界冷却速度を内挿し、臨界冷却速度と T_c/T_l の関係を示したのが Fig. 9 である。今回得られた結果から直線回帰によって求めた直線を図中に示すが、この直線は以下のように表される。

$$T_c/T_l = -0.13 \log Q^* + 0.82$$

比較のために Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 系で得られた両者の関係を Fig. 9 中に波線で示す。両者の間にはかなり大きな差が見られるが定性的には一致している。

4.3 核生成速度の温度依存性

Marrotta らは結晶化ピーク温度のシフト量が生成した

核の量に対応していると考えて、様々な温度で一定時間熱処理した際のシフトがもっとも大きくなる温度で核生成速度が最大になるとした。Day らは結晶化ピークの強度に着目し、この値の方がピークシフトよりも鋭敏に核生成量を表現するとしている。

試料量が異なると、熱容量や発熱量が異なるので同じ試料を用いても結晶化ピーク高さが異なる。そのために、Day らは常に同じ量の試料を用意して測定を行っている。しかし、今回の実験では未熱処理の試料では結晶化がゆっくり進行するために、DTA の感度の面から比較的多量の試料を必要とするが、熱処理を行うと Fig. 2 からわかるように結晶化が急激に進行し、その際に試料温度が急激に上昇してしまい、所定の昇温速度を保てなくなる。そのために、個々の試料に応じて試料量を変えて測定を行った。そのため、今回は核生成量を評価するパラメータとして結晶化ピーク温度のシフト量を用いた。Day らの実験では、熱処理によるピーク温度のシフトは最大 20K であったため、ピークシフトは核生成量を表現するには感度が悪いとされたが、本実験では最大で 70K 以上のシフトが得られているので、この値を使っても問題はないといえる。

Fig. 4 から、ピークシフトが最大値を示す温度は熱処理時間が長くなるに従い低温側にシフトしていることがわかる。この事実は核生成が遷移期間を経て定常核生成に移行するという現象を意味している。核生成熱処理を行った際、核生成速度が時間とともに上昇する遷移核生成期を経て、やがて時間に依存しない定常核生成へと移行する。定常核生成に至る時間は低温ほど長いので、 T_1 ($T_1 < T_2$) における定常核生成速度が T_2 におけるそれよりも大きいとしても、遷移期間においては、同じ時間の熱処理によって生成した核の量は T_1 よりも T_2 で熱処理した方が多いということはある。つまり、このような方法で求められる最大核生成速度を示す温度は、定常核生成速度が最大になる温度ではなく、決められた熱処理時間内での最大の平均核生成速度を示す温度でしかない。従って、定常核生成速度が最大になる温度を求めようとする場合には遷移核生成を十分考慮する必要がある。

Fig. 3 に示した 57mol% SiO₂ ガラスでは、少なくとも 683K 以下で定常核生成速度が最大になることがわかる。今回の DTA 測定において 57mol% SiO₂ ガラスのガラス転移温度は約 720K と求められたが、それよりもかなり低い温度で大きな核生成速度を示すことが明らかになった。

5 結 言

Na₂O-SiO₂ 系ガラスに様々な熱処理を行い、その結晶化挙動を DTA により測定することにより、本系ガラスの熱的安定性および核生成挙動について以下の知見を得た。

(1) 本系ガラスの熱的安定性は結晶化ピーク温度と液相温度の比、 T_c/T_l により表され、臨界冷却速度と良好な対応を示した。本系における熱的安定性と臨界冷却速度の関係は Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ 系におけるそれと定性的に一致した。

(2) 均一核生成を行うガラスに熱処理を行うことにより, 結晶化ピーク温度は低下する. この現象を用いることにより, 本系ガラスにおいて SiO_2 濃度が 57mol% 以下の時均一核生成が, それ以上の時は表面核生成が結晶化過程を支配することがわかった.

(3) 結晶化ピーク温度の低下は熱処理における核生成量に対応し, これにより核生成速度を評価することができる. しかし, 定常核生成速度を評価するには遷移核生成期における核生成挙動を十分に考慮する必要がある.

(4) 57mol% SiO_2 ガラスは 410°C もしくはそれ以下で最大定常核生成速度を示し, この温度はガラス転移温度よりも低い.

参 考 文 献

- 1) V. N. Filipovich, J. A. Kalinina and G. A. Sycheva, *Neorg. Mater.*, **11**, 1305 (1975).
- 2) W. D. Scott and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 181 (1961).
- 3) G. W. Morey and H. E. Merwin, *J. Opt. Soc. Am.*, **22**, 632 (1962).
- 4) A. Marrotta, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, "Advances in Ceramics, Vol. 4, Nucleation and Crystallization in Glasses", p. 146 (1982) American Ceramic Society.
- 5) C. S. Day and D. E. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 439 (1990).
- 6) T. Wakasugi, R. Ota and J. Fukunaga, *J. Am. Ceramic. Soc.* **75**, 3129 (1992).
- 7) A. C. Havermans, H. N. Stein and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 66 (1970).