定温 DTA による結晶成長速度の評価[†]

若 杉 隆* 門 口 卓 矢**
田 中 勝 久** 大 田 陸 夫*

Evaluation of Crystal Growth Rate by Isothermal DTA

by

Takashi WAKASUGI*, Takuya KADOGUCHI**,
Katsuhisa TANAKA** and Rikuo OTA*

Isothermal DTA was performed at various temperatures for nucleated $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses and the time necessary to obtain crystallization peak, t_0 , was measured. The number density of nuclei in the glass was evaluated from crystallization peak temperature, T_C , obtained by DTA with the heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The crystal growth rate of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass was calculated from t_0 and T_C . By this method, crystal growth rate was measured more conveniently than by the traditional method based on the observation by microscope. The accuracy of crystal growth rate obtained was discussed, and it was found that good accuracy is attainable by using the glass samples with proper number density of nuclei.

Key words: Crystal growth rate, Crystallization, Isothermal DTA, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass

1 緒 言

ガラスの結晶化は、核生成とその成長により進行する。従って、結晶化機構を考察する上で、核生成と結晶成長を理解することが不可欠である。これまでに、様々な研究がなされているが、^{1)~10)}従来の方法では顕微鏡観察により核の数や結晶の大きさを測定する必要があった。この方法は直接観察を行うという点で確実な方法であるが、顕微鏡の解像度に限界があるため、結晶成長速度の小さな領域では生成した核を観察可能な大きさまで成長させるといふ、余分な手順が必要になる。また、顕微鏡観察を行うために試料の前処理等の煩雑な処理が必要になる。

これに対して示差熱分析 (DTA) や示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、結晶化過程を調べる方法が提案されている。Marotta ら¹¹⁾は核生成熱処理を施した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの DTA 測定を行い、得られた結晶化ピーク温度の逆数が核生成量に対応すると報告した。Ray ら¹²⁾は結晶化ピーク温度の逆数以外にピーク高さ、半幅などのパラメータを比較し、ピーク高さが核生成量の指標として適していると報告した。これらの報告では核生成量を定性的にしか評価できないが、著者らは、同じ結晶化ピーク温度を持つ試料中の核生成量は等しいと考えて、異なる温度での核生成速度を半定量的に評価することに成功している。¹³⁾

一方、DTA による結晶成長速度の評価に関しては報告が少ない。Day らは近年 DTA 装置内で核生成、結晶成長を行わせるときに得られた DTA の結晶化ピーク面積を用いて、核生成速度と結晶成長速度を同時に求める手

法を開発した。¹⁴⁾しかし、DTA の結晶化ピーク面積の装置の熱容量や断熱性などへの依存性等について議論されていない。また、この手法で求められた結晶成長速度と、直接観察による測定値との間に十分な一致が見られているとは言い難い。

本研究では、定温 DTA 測定において結晶化ピークが現れるまでの時間から結晶成長速度を算出する方法について、検討を行った。核生成熱処理を施した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを用いて定温 DTA 測定により結晶成長速度の測定を行い、その精度について評価を行った。

2 実験方法

試薬特級の Li_2CO_3 と SiO_2 を所定組成に混合し、白金るつぽを用い、大気雰囲気下、 1300°C で 1 時間溶融した。均一なガラスを得るために、溶融中に数回融液を攪拌した。これを銅板上に流し出し、もう一枚の銅板で厚さ約 2mm にプレスすることにより急冷しガラス試料を得た。このガラス試料を 10mm 角程度の大きさに割り、 460°C で 20 ないし 144 時間熱処理を行い核生成させた。表面核生成の影響を除くために表面を研削し、一辺が約 2mm の立方体に成形した後に定温 DTA 測定に用いた。

定温 DTA 測定には RIGAKU 製 Thermoflex TG-8110 を用いた。定温 DTA 測定では試料をできるだけ短時間で所定温度まで昇温する必要があるが、本装置に付属の昇温プログラムの最大昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ であり、本実験の目的には不十分であった。そのため、装置をあらかじめ昇温させ、所定温度で 30 分間保持した後に試料を装置上部より投入するという方法を採用した。試料を

[†] 原稿受理 平成 14 年 9 月 13 日 Received Sep. 13, 2002

* 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

** 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

投入すると、DTA の試料側の温度は最初低下するが、試料温度が上昇するに従い、試料投入後の数秒から約 10 秒後に上昇はじめる。温度が上昇に転じたときから結晶化ピークが現れるまでの時間、 t_0 を測定した。本装置の試料部は Fig. 1 に示すようにアルミナ管に覆われており、そのままでは試料を上部から投入することが不可能なので、アルミナ管の上部を切断して実験を行った。

また、核生成熱処理を行った試料中に存在する核の数密度を求めるために、定温 DTA に用いる試料と同様に整形した試料について 10°C/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。

3 結果 および 考察

3・1 等温 DTA 曲線

460°C で 144 時間熱処理を行った試料について、578 ~ 598°C で定温 DTA 曲線を Fig. 2 に示す。横軸は、試料投入後に低下し始めた試料部温度が上昇に転じた時からの経過時間である。測定初期において DTA 曲線が急激に立ち上がるのは、試料が急速に加熱されているためである。温度が低いと結晶化ピークはなだらかになり t_0 は長くなったが、温度が高くなると結晶化ピークは鋭くなり t_0 は短くなった。今回得られた t_0 を Table I に示す。

Fig. 1. Cross section of DTA apparatus.

Fig. 2. Isothermal DTA curves for $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass nucleated at 460°C for 144h.

Table I. Time required to obtain crystallization peak in isothermal DTA measurement for $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass nucleated at 460°C.

Nucleation time	DTA Temperature	t_0 / s	U / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
144h	560°C	1598	3.33×10^{-9}
	578°C	648	8.20×10^{-9}
	584°C	448	1.19×10^{-8}
	598°C	254	2.09×10^{-8}
20h	601°C	358	2.73×10^{-8}
	612°C	298	3.28×10^{-8}
	619°C	208	4.70×10^{-8}
	625°C	172	5.67×10^{-8}
	640°C	94	1.04×10^{-7}

熱処理時間が 20 時間の試料の定温 DTA は 144 時間の試料よりも高い温度で行った。これは 144 時間の試料について高い温度域で定温 DTA 測定を行うと結晶化が急激に進行し、昇温過程中的結晶成長が無視できなくなるためである。逆に 20 時間の試料について低温域で定温 DTA を行うと結晶化ピークは小さくなだらかになってしまい、 t_0 が精度よく決定できなかった。

3・2 結晶成長速度の導出

ガラス中の結晶核が球状であり等方的に成長する場合、結晶核の数密度が N 、半径が r である時の結晶化分率、 α は式 (1) で表される。

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N r^3\right) \quad (1)$$

定温 DTA を行う温度 T における結晶成長速度を U とすると、DTA 測定前の核の半径を無視するならば $r = Ut$ である。ここで、 t は定温 DTA 測定開始からの経過時間であり、試料温度は室温から瞬時に T に到達すると仮定する。DTA 測定における試料の温度上昇は単位時間あたりに結晶化した量に比例するので、DTA 曲線は式 (2) で表される。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi N U r^2 (1 - \alpha) \quad (2)$$

定温 DTA 測定中に結晶化が進行し、時刻 $t = t_0$ において結晶化ピークが得られるが、このとき α の時間に対する二階微分が 0 となる。 α の二階微分は式 (3) である。 $r = Ut_0$ を代入し、式 (3) を 0 とおいて整理すると式 (4) が得られる。従って、結晶成長速度 U は式 (5) で求められる。

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 8\pi N U^2 r (1 - \alpha) - 16\pi^2 N^2 U^2 r^4 (1 - \alpha) = 0 \quad (3)$$

$$1 - 2\pi N (U t_0)^3 = 0 \quad (4)$$

$$U = \sqrt[3]{\frac{1}{2\pi N}} \times \frac{1}{t_0} \quad (5)$$

従って、試料中に存在する核の数密度、 N を知ることで、測定で得られた t_0 から結晶成長速度を求めることができる。

3・3 核の数密度の見積もり

著者らは、様々な核生成熟処理を施した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについて $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で DTA 測定を行い、結晶化ピーク温度、 T_c を測定した。その結果、 T_c と核の数密度、 N の間には式 (6) で表される良好な相関性があることを見いだした。¹⁵⁾

$$\log N = -0.6698T_c + 56.38 \pm 0.1 \quad (6)$$

ここで、 N と T_c の単位はそれぞれ $[\text{m}^{-3}]$ と $[^\circ\text{C}]$ である。

20 時間および 144 時間の核生成熟処理を施した試料の T_c は、 629.3°C および 617.4°C であった。これらの温度から式 (6) を用いて求めた核の数密度は、20 時間および 144 時間の試料でそれぞれ 1.7×10^{14} および $1.1 \times 10^{15}/\text{m}^3$ であった。

3・4 結晶成長速度

前節までで得られた結晶化ピーク温度、 T_c と核の数密度、 N を用いて得られた結晶成長速度を Fig. 3 に示す。結晶成長速度は温度の上昇とともに増加した。Fig. 3 にはこれまでに報告されている、顕微鏡観察によって求められた結晶成長速度の文献値を併せて示したが、今回定温 DTA により求めた値はそれらの値によく一致した。

結晶成長速度についてはいくつかの式が提案されているが、式 (7) はその一つである。¹⁶⁾

$$U = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m(T - T_m)}{RTT_m}\right) \right] \quad (7)$$

ここで、 η 、 ΔH_m 、 T_m はそれぞれ、粘度、結晶の融解エンタルピーおよび融点であり、 c は定数である。この定数は拡散係数や流動単位などを含む。結晶成長速度式を厳密に考えるにはもっと複雑な式が必要になるので、式 (7) は温度依存性を表すための簡易的なものである。

今回得られた結晶成長速度の温度依存性を、最小二乗法を用いて式 (7) にフィッティングさせたところ、 c の値として 0.146 を得た。以前、著者らは $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスにおける核の数密度と結晶化ピーク温度の関係を、結晶化過程の数値解析の結果と比較することにより c の値

を 0.209 と求めた。¹⁷⁾ しかしこの値は結晶化ピーク温度による依存性が見られたため、結果としてある温度域の平均値という形で求められていた。そのため実測値よりも少し大きな計算値が得られたが、今回得られた $c = 0.146$ という値では実測値と非常によい一致が得られた。

3・5 定温 DTA における誤差の評価

定温 DTA の結果の解析において、試料が DTA に投入後ただちに保持温度に到達し、その温度で保持されることが仮定されている。しかし現実には試料が保持温度に到達するまでには一定の時間を要する。そのため、仮定した条件よりもその間の成長量は少なくなるために、実測した t_0 から式 (5) により求められる結晶成長速度は、真の値よりも低くなる。測定された t_0 に対して保持温度に達するまでの時間の割合が低ければ、この誤差の影響は小さくなる。しかし、温度が高くなり t_0 が短くなると、この誤差は無視できない。本実験では、DTA の試料部に試料投入する事により低下しはじめた温度が上昇に転じる時を t_0 測定の開始点としている。このときの温度は平均して設定温度よりも約 40°C 低い。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの結晶成長速度に関するこれまでの報告値を見ると約 40°C 低下すると結晶成長速度は約 1 けた低下しており、試料が室温からこの温度まで上昇する際の結晶成長は無視できると考えている。 t_0 測定の開始以降の温度上昇を示したのが Fig. 4 である。

約 30 秒で所定温度の 5°C 以内に到達している。この間の結晶成長は所定温度でのそれよりも小さいので、式 (5) の導出で用いているように、「試料が瞬時に設定温度に昇温される」と仮定した場合に期待される t_0 よりも、実測される t_0 は長くなってしまふ。この誤差を正確に評価することは難しいが、初期の 30 秒間に結晶成長が進行しないと仮定することにより、考え得る最大の誤差を見積もることができる。このようにして見積もられる誤差は t_0 が短いほど大きくなり、本実験で最短の t_0 が得られた 640°C では約 30% に達する。一方で、 t_0 が 300 秒以上であれば、誤差は 10% 以下になる。Fig. 3 に示すように、今回得られた結晶成長速度は長い t_0 が得られた低温域で

Fig. 3. Temperature dependence of crystal growth rate for $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass.

Fig. 4. Variation of temperature during isothermal DTA.

は文献値と非常によく一致するが、 t_0 が短くなる高温域ではやや低めの値が得られており、上述の考察に定性的に一致する。

今回の測定では高温域で測定誤差が大きくなったが、ガラス試料中の核の数密度を低くすることにより t_0 を長くすることが可能である。したがって、測定温度範囲によりきめ細かく試料中の核の数密度を変化させることにより、精度よく結晶成長速度を測定することが可能である。

4 結 言

あらかじめ核生成熟処理を施した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを対象に、定温 DTA により結晶化ピークが得られるまでの時間、 t_0 の測定を行った。この値とガラス中に存在する核の数密度から、結晶成長速度を求めた。 t_0 は定温 DTA の保持温度の上昇、および核の数密度の増加により短くなった。得られた結晶成長速度は、これまでに報告されている顕微鏡を用いた直接観察による測定値によく一致した。この方法で求められる結晶成長速度の精度は t_0 の長さに依存し、長いほど精度はよくなる。ガラス中に存在する核の数密度を適当に選択することにより、広い温度範囲で精度よく結晶成長速度を測定できることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) J. G. Morley, Br. J. Appl. Phys., **12**, 10 (1961).
- 2) T. Ogura, R. Hayashi and M. Kodama, J. Ceram. Soc. Jpn., **76**, 277 (1968).
- 3) K. Nakagawa and T. Izumitani, Phys. Chem. Glasses, **10**, 179 (1969).
- 4) M. Tomozawa, Phys. Chem. Glasses, **14**, 112 (1973).
- 5) K. Matusita and S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, **14**, 77 (1973).
- 6) K. Matusita and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **11**, 471 (1973).
- 7) P. F. James, Phys. Chem. Glasses, **15**, 95 (1974).
- 8) C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson and P. F. James, J. Mater. Sci., **14**, 1159 (1979).
- 9) J. Deubener, R. Brucker and M. Stainitzke, J. Non-Cryst. Solids, **163**, 1 (1993).
- 10) L. L. Burgner and M. C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids, **279**, 28 (2001).
- 11) A. Marotta, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, "Advances in Ceramics, Vol.4, Nucleation and Crystallization in Glasses", Ed. By J. H. Simmons, D. R. Uhlmann and G. H. Beall, p.146 (1982) American Ceramic Society.
- 12) D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 439 (1990).
- 13) T. Wakasugi, L. L. Burgner and M. C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids, **244**, 63 (1999).
- 14) C. S. Ray, X. Fang and D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 865 (2000).
- 15) T. Wakasugi, T. Kadoguchi and R. Ota, J. Non-Cryst. Solids, **290**, 64 (2001).
- 16) H. Scholze, "Glass", p.64 (1991) Springer.
- 17) T. Wakasugi and R. Ota, J. Non-Cryst. Solids, **274**, 175 (2000).