

## 酸化物系ガラスの TTT 曲線と臨界冷却速度

宮本, 隆司  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

松尾, 健司  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

森永, 健次  
福岡工業短期大学

<https://doi.org/10.15017/17692>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 9 (2), pp.185-190, 1988-01-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

# 酸化物系ガラスの TTT 曲線と臨界冷却速度

宮本隆司\*・松尾健司\*\*・森永健次

(昭和62年9月30日受理)

## TTT Curve and Critical Cooling Rate on Oxide Glass Systems.

Takashi MIYAMOTO, Kenji MATSUO, Kenji MORINAGA

TTT curves for crystallization in super-cooled liquid were calculated by the equations of isothermal crystallized velocity, nucleated velocity and crystal growth velocity, and compared these TTT curves with experimental results.

It is possible to suppose the TTT curve theoretically, however experimental results can not be satisfactory explained by this theory, for this theory includes some suppositions. It is necessary to modify this theory by experimental results. The critical cooling rate  $R_c$  for glass forming and the liquidus viscosity  $\eta_L$  were measured for some systems and discussed between  $\log R_c$  vs.  $\log \eta_L$ .  $\log R_c$  vs.  $\log \eta_L$  diagram had approximately the relationship of a straight line. On the other hand, the relationship of  $\log R_c$  and  $\log \eta_L$  was calculated by the equation of crystallized on cooling process from molten state. From this theoretical study, the gradient of  $\log R_c$  and  $\log \eta_L$  was ideally minus one. However, the gradient of experimental results didn't agree with minus one. We think that the disagreement occurs from Stokes's law, and a coefficient of correction  $\alpha$  was introduced in the law.

In consequence,  $\log R_c$  vs.  $\log \eta_L$  diagram can be explained by a straight line included all systems.

### 1. 緒 言

ガラスの作成法の中で最も一般的なものは、融体を急冷する方法である。この方法では、ガラスの形成は冷却過程における過冷却液体中での結晶相の生成、成長と冷却固化との競合によって生じる速度論的現象であり、 $\text{SiO}_2$ 系や $\text{GeO}_2$ 系などの、いわゆるガラス形成系では、結晶相の晶出が抑制され、過冷却液体が比較的長時間存在する。また、いくつかのガラス形成系では2つの組成の過冷却液体に分かれる分相現象がみられる<sup>1)</sup>。このような過冷却液体や分相は、準安定な状態であり、金属系や無機物系で一般的に用いられている安定平衡状態図中には書き表すことはできない。平衡状態図は材料設計には必要不可欠なものであるが、

- ・ガラス化の為に必要な最小限の冷却速度は？
  - ・分相を避けるための冷却速度は？
  - ・必要な相を得るためにはどのような処理が必要か？
- などの問題に答えることはできない。そこで、特にガ

ラス形成系については、平衡状態図の他に時間軸をもつ TTT 図や CCT 図が重要である。

本研究室では、この考え方から数種類の酸化物について TTT 図や CCT 図を測定してきた。その結果、急冷や等温保持によってのみ得られる準安定相の発見<sup>2)</sup>や分相の形態の違い<sup>1)</sup>、結晶化過程の違いなど、平衡状態図だけではわからない多くの現象を見いだしてきた。

しかし、これらの測定は非常に煩雑かつ困難であり、測定可能な系、組成が限定される。そこで TTT 曲線や CCT 曲線及びガラス化の為に臨界冷却速度は、過冷却液体中での核生成速度及びその成長速度から導かれるはずであるという考えに基づいて TTT 曲線を表す式を導出することを試み、実測結果と比較、検討した。

また、一般に液相線粘度の高い融体はガラス化しやすく、 $\log R_c$  ( $R_c$ : 臨界冷却速度) と  $\log \eta_L$  ( $\eta_L$ : 液相線粘度) との間には直線関係が成立するという経験的事実がある<sup>3)</sup>。そこで、冷却過程における結晶化の速度式を用いて臨界冷却速度と液相線粘度との関係を検討した。

材料開発工学専攻

\*同上 修士課程

\*\*福岡工業短期大学

## 2. 実 験

TTT 曲線の実測, 臨界冷却速度及び液相線粘度の測定は, (Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系について行った. 試料用試薬としては Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O は特級炭酸塩, SiO<sub>2</sub> は試薬特級, GeO<sub>2</sub> は 99.999%, TeO<sub>2</sub> は 99% のものをそれぞれ用いた. 各試薬を所定の組成に秤量, 混合後, 融点より約 50°C 高温で約 30 分熔融し, CO<sub>2</sub> を完全に除去したものを粉碎して用いた.

TTT 曲線の実測には Hot-thermocouple 法<sup>4)</sup>を用い, 融体を所定の温度に急冷した後, その温度で保持し, 実体顕微鏡を用いて直接肉眼で観察すると共に, 保持開始から結晶晶出までの時間を測定した. 臨界冷却速度の測定は, 前述の Hot-thermocouple 法を用いプログラムモータによって種々の冷却速度で融体状態から冷却するとともに実体顕微鏡を用いて試料を直接観察した. 臨界冷却速度はガラス転移点  $T_g$  以下まで冷却した試料について X 線回折測定を行い, ガラス特有のハローパターンを示す限界の冷却速度として決定した. 融体の粘性値の測定には, 高温でしかも広い粘度範囲の測定が可能なルツボ回転法<sup>5)</sup>を用いた.

融体の粘性値は,  $\log \eta$  と  $1/T$  の関係が直線となる Arrhenius 型粘度に従うためにこのまま液相線温度まで外挿し, 液相線粘度を決定した.

## 3. 結 果

### 3.1 TTT 曲線

Fig. 1 は, Na<sub>2</sub>O · 4GeO<sub>2</sub> の TTT 曲線の実測結果である. 図中の○は結晶の晶出開始, ●は体積分率で約 50% 結晶化, また●は 100% 結晶化した時刻を表している. Na<sub>2</sub>O · 4GeO<sub>2</sub> の TTT 曲線は, 1100°C 付近と 900°C 付近に 2 つのノーズをもつ形で描かれた. 高温側は結晶晶出の開始から終了まで短時間で起こるのに対し, 低温側では比較的長時間を要する. これは高温側は結晶核が形成されると直ちに成長し, 核生成過程が律速となって結晶化するのに対し, 低温側は過冷度が大きいために核生成は容易であるが, 成長に必要な流動単位の拡散が遅いため, 成長過程が律速となることに起因すると推定できる.

### 3.2 臨界冷却速度

Fig. 2 に Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系の測定結果を示した. 図中の○は X 線回折によってハローパターンが得られたこ

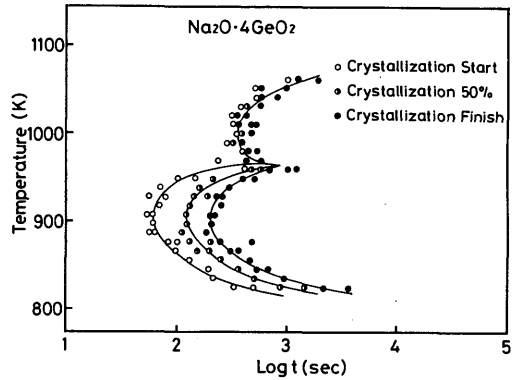


Fig. 1 TTT curve for Na<sub>2</sub>O · 4GeO<sub>2</sub>

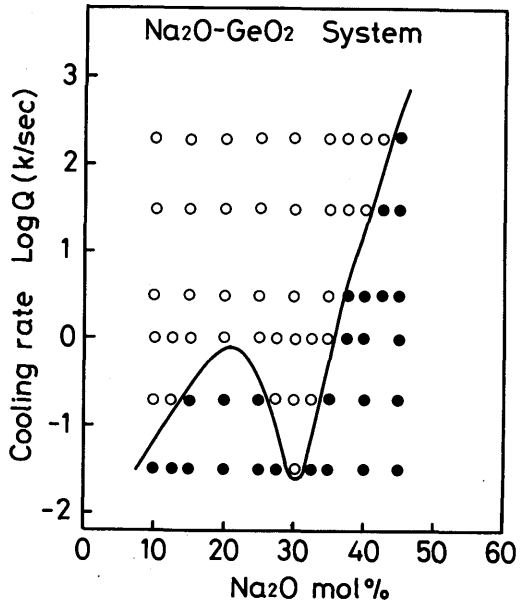


Fig. 2 Critical cooling rate of Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> system

とを, ●は結晶のピークが確認されたことを示している. Hot-thermocouple 法によって得られる最大の冷却速度は約  $2 \times 10^2$  (K/sec) であり, この冷却速度でのガラス化範囲は 0~42.5mol% Na<sub>2</sub>O であったため, この範囲について臨界冷却速度を決定した. 図に示したように臨界冷却速度曲線は, Na<sub>2</sub>O · 4GeO<sub>2</sub> の line compound 付近の 25mol% Na<sub>2</sub>O に極大値, 共晶組成付近の 30mol% Na<sub>2</sub>O に極小値をもつ曲線として描かれた. また, (Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系の臨界冷却速度も同様の傾向を示した.

3.3 液相線粘度

Fig. 3 に Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系の液相線粘度を示した。液相線粘度曲線は臨界冷却速度曲線とは逆に共晶組成付近の 35mol% Na<sub>2</sub>O で極大値をとり、液相線粘度が高いと臨界冷却速度は小さくガラス化が容易となる結果となった。(Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系についても同様の傾向が得られた。

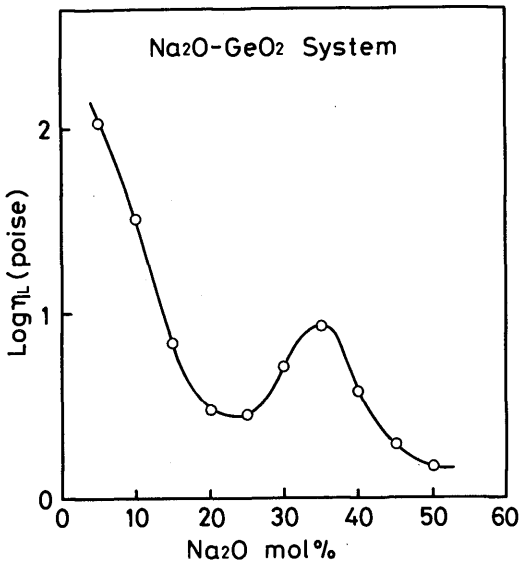


Fig. 3 Liquidus viscosity of Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> system

4. 考 察

4.1 過冷却液体での相転移論

4.1.1 等温結晶化速度

融体を液相線温度 T<sub>L</sub> から過冷却液体中の温度 T に急激に温度を変化させ、温度 T で保持した時の結晶化を考える。

核生成速度 I<sub>v</sub>, 結晶成長速度 U に時間依存性がなく、U が等方的であると仮定すると、保持開始から時間 t 経過後の結晶化率 X が非常に小さい場合、次式で表される<sup>6)</sup>。

$$X = \frac{1}{3} \pi I_v U^3 t^4 \quad \dots\dots(1)$$

4.1.2 冷却過程における結晶化速度

液相線温度 T<sub>L</sub> からガラス転移点 T<sub>g</sub> まで冷却速度 Q で冷却した時の結晶化を考える。

dT/dτ = -Q の関係を用い、時間に関する積分を温度に関する積分に変換すると結晶化率は次式で表される<sup>7)</sup>。

$$X = \frac{4\pi}{3Q^4} \int_{T_g}^{T_L} I_v \left\{ \int_{T_g}^T U dT \right\}^3 dT \quad \dots\dots(2)$$

以上のように、過冷却液体からの結晶相の晶出速度は、等温保持過程、冷却過程のいずれの場合にも、核生成と結晶成長の2つの過程によって起こり、核生成速度と結晶成長速度はそれぞれ、等温保持と冷却の両過程に共通である。そこで、次に核生成速度と結晶成長速度について考える。

4.1.3 核生成速度

単位体積当りの核生成速度は、単位体積当りの臨界核の数と臨界核に接触している分子数、さらに分子が臨界核に取り込まれる頻度とを掛け合わせたものに等しく、次式で表される<sup>7)8)</sup>。

$$I_v = \frac{32 \alpha N^2 K T}{a^2 \eta v^{4/3} \Delta T_r^2} \exp\left(-\frac{16 \pi \alpha^3 \Delta H_f}{3 \Delta T_r^2 R T}\right) \quad \dots\dots(3)$$

ここで α は定数 (0.3~0.5)<sup>9)10)</sup>, ΔH<sub>f</sub> は 1 モル当たりの融解熱, a は流動単位の直径, η は過冷却液体の粘度, v は分子容, N は Avogadro 数, 及び ΔT<sub>r</sub> は (T<sub>r</sub> - T)/T<sub>L</sub> で表される換算過冷却度である。

4.1.4 結晶成長速度

過冷却液体中での結晶の成長は、界面における液体→結晶方向及びその逆方向への分子の移動の差として現れるので、結晶成長速度 U は次式で与えられる。

$$U = \frac{2KT}{\pi a^2 \eta} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT}\right) \right\} \quad \dots\dots(4)$$

4.2 TTT 曲線の実測と計算結果の比較

等温結晶化速度式 ((1) 式) に、核生成速度式 ((3) 式) 及び結晶成長速度式 ((4) 式) を代入することによって、融体を過冷却液体中の温度 T に急冷し、その温度で保持した時、結晶化率が X に達するまでの時間 t は次式によって表される。

$$t = \frac{a^2 \eta v^{1/3}}{4KT N^{1/2}} \left\{ \frac{3X \Delta T_r^2 \pi^2}{a^2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{16 \pi \alpha^3 \Delta H_f}{3 \Delta T_r^2 R T}\right)}{\left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT}\right) \right\}} \right\}^{1/4} \quad \dots\dots(5)$$

この (5) 式を用いて, TTT 曲線を計算から求めることができる. この式を用いて求めた TTT 曲線の計算曲線と実測曲線を Fig. 4 に示した.

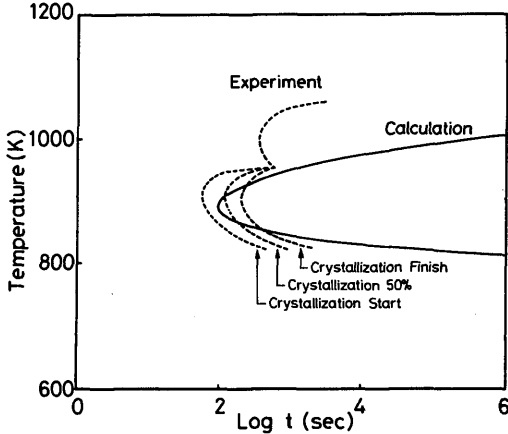


Fig. 4 TTT curve of calculation for  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$

計算に用いた各パラメーターの値は,  $X=0.01$ ,  $a=4 \times 10^{-10}$  (m),  $v=3 \times 10^{-5}$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $\alpha=0.5$ ,  $\Delta H_f=4.4 \times 10^4$  ( $\text{J}/\text{mol}$ ) である. この図より, 実験結果における低温側の曲線についてはよく表しているといえるが, 高温側の曲線は計算では表されていないことがわかる.

ここで (5) 式の導出には以下の仮定が用いられていることに留意する必要がある.

- (1) 晶出した結晶相の体積分率は非常に小さい.
- (2) 核生成は均一に起こり, 核生成速度は時間依存性がなく一定温度の下では一定速度である.
- (3) 結晶成長速度は時間に対して一定である. また, 等方的であるため, 晶出した結晶相の形状は球状である.
- (4) 過冷却液体中での物質の移動にはある大きさを持った流動単位を仮定し, その大きさは時間と温度に対して一定値をとる.
- (5) 過冷却液体の粘性値は Fulcher 型粘度に従い, その値は結晶の晶出には影響を受けない.
- (6) 過冷却液体を形成する 1 つの粒 (流動単位) が運動する時の摩擦係数は, 過冷却液体の粘性値にそのまま比例する. すなわち, Stokes の法則が成立する.

以上の仮定のもとに導いた (5) 式によって, ある系

や組成において TTT 曲線を計算する場合, 明らかに成立しない仮定については, その影響を考えて (5) 式を変形する必要がある. 例えば, Fig. 4 における高温側の曲線は核生成が律速となり, 不均一核生成の効果が大きいと考えられるため, 高温側の曲線の計算には (5) 式に不均一核生成の項を導入する必要があると考えられる. 今後, (5) 式を用いる上でその系や組成についての適用性について検討していく必要がある.

#### 4.3 臨界冷却速度と液相線粘度の関係

(2) 式に (3) 式及び (4) 式を代入することによって融体を  $T_L$  から  $T_g$  まで冷却した時, 結晶化率が  $X$  になるような冷却速度  $Q$  が与えられる.

過冷却液体の粘性値は, 一般に  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  を定数として次式で表される Fulcher 型粘度に従うとされている<sup>11)</sup>.

$$\eta = A \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right) \quad \dots\dots (6)$$

$T_L$  において  $\eta = \eta_L$ ,  $\ln \eta / d(1/T) = E/R$  ( $E$ : 粘性の活性化エネルギー) であるから (6) 式は液相線粘度  $\eta_L$  と温度に依存する項  $\eta(T)$  との積  $\eta = \eta_L \cdot \eta(T)$  に書き換えられるので, (2) 式は次式のように表すことができる.

$$\log Q = -\log \eta_L + \log F(a, v, X, \Delta H_f, E, T_L, T_0) \quad \dots\dots (7)$$

ここで

$$\begin{aligned} & F(a, v, X, \Delta H_f, E, T_L, T_0) \\ &= \left[ \frac{4\pi}{3X} \int_{T_g}^{T_L} \frac{32\alpha^2 N^2 K T}{a^2 \eta(T) v^{4/3} \Delta T_r^2} \right. \\ & \quad \cdot \exp \left( -\frac{16\pi\alpha^2 \Delta H_f}{3\Delta T_r^2 RT} \right) \\ & \quad \cdot \left. \left\{ \int_{T_g}^T \frac{2KT}{\pi a^2 \eta(T)} \right. \right. \\ & \quad \cdot \left. \left. [1 - \exp \left( -\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT} \right)] \{dT\}^3 dT \right\}^{1/4} \right] \quad \dots\dots (8) \end{aligned}$$

である.

$X$  を結晶の晶出が確認できる最小の結晶化率にとると (7) 式によって表される冷却速度  $Q$  はガラス形成のための臨界冷却速度  $R_c$  となる.

一般に  $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との間には直線関係が成立するという実験的事実がある. これは (7) 式の右辺

第2項が定数とみなせ、 $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との関係の切片、すなわち直線の上下関係を示すことを表しており、(7)式からこの直線の傾きは系によらず-1となるはずである。

Fig. 5 に各系の  $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との関係及び (7)式から与えられる傾き-1を示した。(Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub>系ではそれぞれ1本の直線で表されるのに対し、Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>系では10mol% Na<sub>2</sub>O 及び 35~45mol%

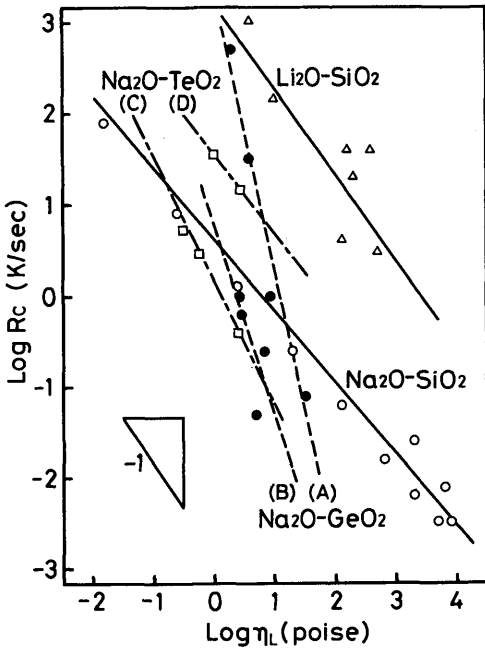


Fig. 5 Relationship between critical cooling rate ( $\log R_c$ ) and liquidus viscosity ( $\log \eta_L$ )

Na<sub>2</sub>O の直線 (A) と 15~30mol% Na<sub>2</sub>O の直線 (B) に、Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系では 5~35mol% Na<sub>2</sub>O の直線 (C) と 30~35mol% Na<sub>2</sub>O の直線 (D) に分かれた。(Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系についての直線の傾きは (7) 式から与えられる-1に近い値をとったが、Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系については-1から大きくずれる結果となった。また、(7) 式を

$$\log R_c = \log \frac{F(a, v, X, \Delta H_f E, T_L, T_0)}{\eta_L} \dots (9)$$

のように書き表し、全系を整理すると Fig. 6 のようになった。Fig. 6 は  $\log (F/\eta_L)$  に対して  $\log R_c$  をプ

ロットしたもので、図中の直線は (9) 式の関係を示している。

この図より Fig. 5 における傾きが-1に近い (Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系は1つの直線で整理できる傾向を示すが、Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系は大きくくずれる結果となった。(7)式において、傾きが-1をとることは Stokes-Einstein の関係<sup>12)</sup>  $\nu_D = 2KT/\pi a^3 \eta$  ( $\nu_D$ : 分子の固有振動数) が成立していることに起因すると考えられる。Stokes の法則の誘導には以下の前提がある。

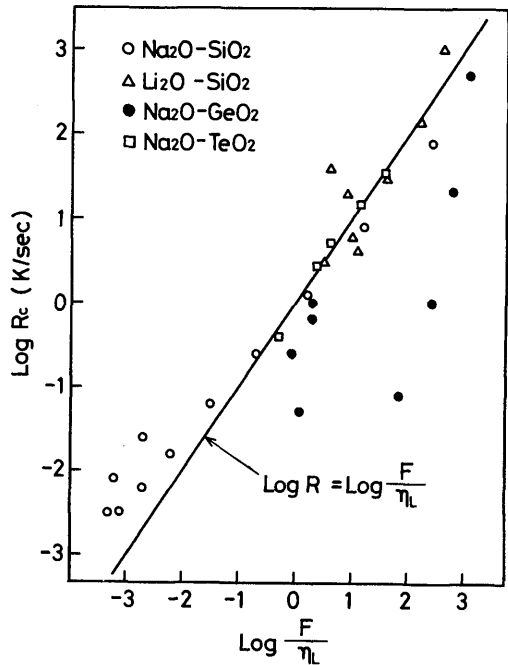


Fig. 6 Relationship between  $\log R_c$  and  $\log (F/\eta_L)$

- (1) 球状粒子の運動は非常に遅い。
- (2) 液体媒質は粒子から無限に遠く距離まで広がっている。すなわち、溶液は非常に希薄である。
- (3) 液体媒質は粒子の大きさにくらべて連続的である。すなわち、液体媒質の分子が粒子より非常に小さい。(Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系及び Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系については上記の仮定が比較的良好に満たされているのに対し、Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系では、上記の仮定が満たされていないため、-1からずれていると考えられる。

そこで  $\nu_D$  が  $1/\eta$  に比較して  $\alpha$  は系によって決ま

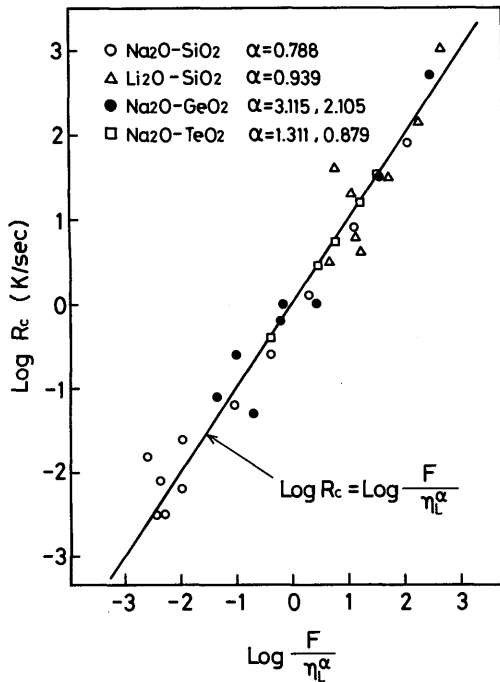


Fig. 7 Relationship between  $\log R_c$  and  $\log (F / \eta_L^\alpha)$

ると考えて、 $\log (F / \eta_L^\alpha)$  に対して  $\log R_c$  をプロットしたものが Fig. 7 である。また、図中の直線は  $\log R_c = \log (F / \eta_L^\alpha)$  の関係を示しており、今回測定した4つの系ともにこの関係をよく満足していることがわかる。ここで  $\alpha$  は Fig. 5 における直線の傾きであり、Stokes の法則が完全に成立すれば  $\alpha = 1$  である。 $\alpha$  が1からずれるものは、Stokes の法則が成り立つような理想的なモデルが適用できないと考えられる。

$\alpha$  の値は液相線粘度と臨界冷却速度との関係のみならず、導電率  $\kappa$  と粘度  $\eta$  の関係<sup>13)</sup> においても重要である。そこで、数多くの系について、 $\eta_L$  と  $R_c$  及び  $\kappa$  と  $\eta$  の関係を測定し、 $\alpha$  の値を求めると共に、実測した  $\alpha$  の値を基にして、 $\alpha$  の値を推定することを検討する必要がある。

## 5. 結 言

過冷却液体中での等温結晶化速度式、核生成速度式及び結晶成長速度式を用いて TTT 曲線の計算式を導出し、実測結果と比較した。計算式によって TTT 曲線の推定は可能であるが、式導出段階の仮定が理想化されているため実測値との対応は十分とは言えず、実測値を基に補正する必要があると考えられる。また、(Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O)-SiO<sub>2</sub> 系, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系, Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> 系についてガラス化のための臨界冷却速度と粘性値の測定を行い、 $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との関係について整理した結果、4つの系ともよい直線関係が成立した。過冷却液体中での冷却過程における結晶化速度式を用いて、臨界冷却速度と液相線粘度との関係を式から導出した結果、 $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との直線の傾きは理想的には -1 となることがわかった。しかし、実測値は -1 からずれており、これは Stokes の法則からのずれに起因していると考えて、Stokes の法則に補正因子  $\alpha$  を考えることによって全ての系についての  $\log R_c$  と  $\log \eta_L$  との関係を一本の直線で整理することができた。

## 参 考 文 献

- 1) 中島邦彦, 森永健次: 窯協, **95**, 429-434 (1987).
- 2) 持田統雄, 高橋健太郎, 中田耕平, 渋沢 奨: 窯協, **86**, 316-325 (1978).
- 3) 森永健次, 中島邦彦: 溶融塩, **30**, 97-113 (1987).
- 4) 森永健次, 中島邦彦, 太田能生: 熱測定, **13**, 90-96 (1986).
- 5) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **41**, 1047-1052 (1977).
- 6) P. I. K. Onorato and D. R. Uhlmann, J. non-Cryst. Solids, **22**, 367-368 (1976).
- 7) 大田陸夫, 加藤哲也, 曾我直弘: 窯協, **91**, 73-81 (1983).
- 8) J. Burke, The Kinetics of Phase Transformations in Metals, P. 103 (1965).
- 9) D. Turnbull, J. Appl. Phys., **21**, 1022-1028 (1950).
- 10) A. S. Skapski, Acta Metallurgica, **4**, 576-582 (1956).
- 11) H. A. Davice, K. Aucote and J. B. Hull, Scripta METALLURGICA, **8**, 1179-1190 (1974).
- 12) D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, P. 19 (1965).
- 13) 俣野泰司, 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, **47**, 27-30 (1983).