

結晶化促進剤を添加したシリケートガラスの結晶化挙動に関する研究

梶原, 貴人

<https://hdl.handle.net/2324/7165097>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



結晶化促進剤を添加したシリケート
ガラスの結晶化挙動に関する研究

九州大学大学院総合理工学府

量子プロセス理工学専攻

梶原 貴人

目次

第 1 章 序論	1
1.1 結晶化ガラスの発見と応用	1
1.2 結晶化ガラスの作製フローと微細構造制御法	4
1.2.1 核形成理論	6
1.2.2 分相と結晶化	9
1.2.3 核形成剤を含む結晶化ガラス	11
1.2.4 核形成剤を含まない結晶化ガラス	13
1.3 既往の研究	14
1.3.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの既往の研究	14
1.3.2 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの既往の研究	17
1.4 本論文の目的	22
1.5 本論文の構成	24
参考文献	25
第 2 章 種々の核形成剤を添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの作製と評価	29
2.1 緒言	29
2.2 実験方法	29
2.3 結果及び考察	34
2.3.1 作製したガラスの組成分析	34
2.3.2 核形成剤の構成が異なるガラスの Zr および Sn の微細構造の比較	35
2.3.3 核形成剤の構成が異なるガラスの熱的特性の比較	40
2.3.4 核形成剤の構成が熱的特性に与える影響	42
2.4 本章のまとめ	43
参考文献	43

第3章 種々の核形成剤を添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化挙動の調査	45
3.1 緒言	45
3.2 実験方法	45
3.3 結果及び考察	49
3.3.1 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスにおける核形成処理の影響	49
3.3.2 ZrO_2 を添加したガラスにおける核形成処理の影響	53
3.3.3 SnO_2 を添加したガラスにおける核形成処理の影響	57
3.3.4 核形成剤の構成が異なるガラスにおける結晶化温度の影響	59
3.3.4.1 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスで生成する結晶相の同定	62
3.3.4.2 ZrO_2 を添加したガラスで生成する結晶相の同定	63
3.3.4.3 SnO_2 を添加したガラスで生成する結晶相の同定	64
3.3.5 核形成剤の構成が異なるガラスで生成する結晶相の比較	65
3.4 本章のまとめ	70
参考文献	71

第4章 種々の核形成剤を添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの構造解析	72
4.1 緒言	72
4.2 実験方法	72
4.3 結果及び考察	73
4.3.1 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析	73
4.3.2 ZrO_2 を添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析	83
4.3.3 SnO_2 を添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析	85
4.4 本章のまとめと中括	87
参考文献	90

第 5 章 Li_2O を添加した BaO-SiO_2 系ガラスの作製と評価	92
5.1 緒言	92
5.2 実験方法	92
5.3 結果及び考察	97
5.3.1 作製したガラスの組成分析	97
5.3.2 Li_2O 量の異なるガラスの Si および Ba の微細構造の比較	99
5.3.3 Li_2O 量の異なるガラスの熱的特性の比較	105
5.4 本章のまとめ	110
参考文献	110
第 6 章 Li_2O を添加した BaO-SiO_2 系結晶化ガラスの構造解析	112
6.1 緒言	112
6.2 実験方法	112
6.3 結果及び考察	115
6.3.1 結晶相の同定と結晶化度および化学組成の算出	115
6.3.2 熱処理に伴う微細構造変化の比較	120
6.3.3 結晶化初期過程における微細構造の比較	124
6.3.4 結晶化後の Li の分布の調査	127
6.3.5 ガラス組成および熱処理条件が結晶化挙動に与える影響	129
6.3.5.1 バイノーダル分相と結晶化挙動の関係	130
6.3.5.2 Li_2O 量と結晶化挙動の関係	132
6.4 本章のまとめ	134
付録	136
参考文献	139

第 7 章 Li_2O を添加した BaO-SiO_2 系ガラスの結晶化挙動の <i>in-situ</i> 解析	140
7.1 緒言	140
7.2 実験方法	140
7.3 結果及び考察	143
7.3.1 <i>In-situ</i> XAFS 測定による結晶化挙動の比較	143
7.3.2 <i>In-situ</i> XRD 測定による結晶化挙動の比較	147
7.3.3 Li_2O 量の異なるガラスの結晶化挙動と活性化エネルギーの関係	152
7.4 本章のまとめ	155
付録	156
参考文献	157
第 8 章 結論.....	158
謝辞.....	163

第 1 章

序論

1.1 結晶化ガラスの発見と応用

結晶化ガラスとはガラス中に結晶を析出させた材料であり、ガラスと結晶の両方の特性をもつ。そのため、結晶化ガラスはガラス組成を適切に選択し目的の結晶相を生成させることでガラス単相では達成できない優れた機械特性や光学特性、熱物性等を発現することができる優れた材料である。結晶化ガラスは 1950 年代半ばに Corning 社の S. D. Stookey 博士が感光性ガラスを開発する中でリチウムシリケートガラスを誤って高温で熱処理を行ったことで偶然発見された材料である[1,2]。Stookey 博士の発見からわかるように結晶化ガラスの利点はガラスに熱処理を施すのみで簡便に作製できることである。そのため、セラミックスのように複雑で長い作製工程[3]を必要とせず、大面積のガラスを熱処理することで大型の結晶化ガラスを作製することが可能である。さらに熱処理によってガラス内部で結晶が生成するため、セラミックスの焼結時に生成する気孔の生成も抑えられることからセラミックスで行うような加圧焼結[4]も不要である。このような利点から結晶化ガラスの発見以降、数多くの研究が行われてきた。Fig. 1-1 に 1960 年から 2022 年までに公開された「結晶化ガラス」というキーワードがタイトルに含まれる論文数の推移を示す。この図から結晶化ガラスに関する研究は年々増加している事が分かる。このように結晶化ガラスの研究が盛んになるにつれて結晶化ガラスの技術が進歩し、結晶化ガラスに関する製品が販売・実用化されるようになった。

Table 1-1 に代表的な結晶化ガラス製品の主結晶相と用途およびその要求特性を示す[5-9]。この表から調理用機器からミサイル用のレドーム材、マシナブルセラミックス、歯科部材、生体活性部材、Li イオン二次電池の固体電解質部材など、多種多様な用途で結晶化ガラスが用いられていることが分かる。Table 1-2 に日本電気硝子社の製品である NeoceramTM N-0 と NeoceramTM N-11 の特性を示す[5,10]。Li₂O-Al₂O₃-SiO₂(LAS)系の結晶相である β-石英固溶体を含む NeoceramTM N-0 は、ナノ結晶を生成させることで高い透明性を維持でき、さらに強度が高く熱膨張係数が低い。そのため、高い透明性と強度および耐熱性が求められる調理用のクックトップやストーブの窓などに用いられている。その一方、同じ LAS 系の結晶相である β-スポジューメン固溶体を含む NeoceramTM N-11 は結晶サイズが大きいためにレイリー散乱[11,12]が生じ白色で透明度は低くなるものの、高い強度や耐熱性に加えて誘電特性に優れるといった特徴をもつ。これより電子レンジのターンテーブルや高温焼成用の治具などに用いられている。また Table 1-1 中に示したコージェライト系の結晶化ガラスは優れた誘電特性からミサイルのレドーム以外にも第 5 世代移動通信システム：5G 向けの誘電材料として大里[13]によって検討されている。大里はコージェライトの多型であり誘電特性に優れるインディアライトが、セラミックスでは

コーゼライトよりも高温で生成するが、ガラスからの結晶化では中間安定相としてコーゼライトよりも低温で生成することを見出している[13]. このように結晶化ガラスはガラス組成や結晶化条件によって生成する結晶相やその微細構造が異なり、結晶化後の特性も様々であることから、用途・目的に応じて適切なガラス組成や結晶化条件の選択が必要となる。そのため、熱処理前のガラス組成と生成する結晶相との関係や、ガラス相から結晶相が生成するメカニズムを理解することは大変重要である。

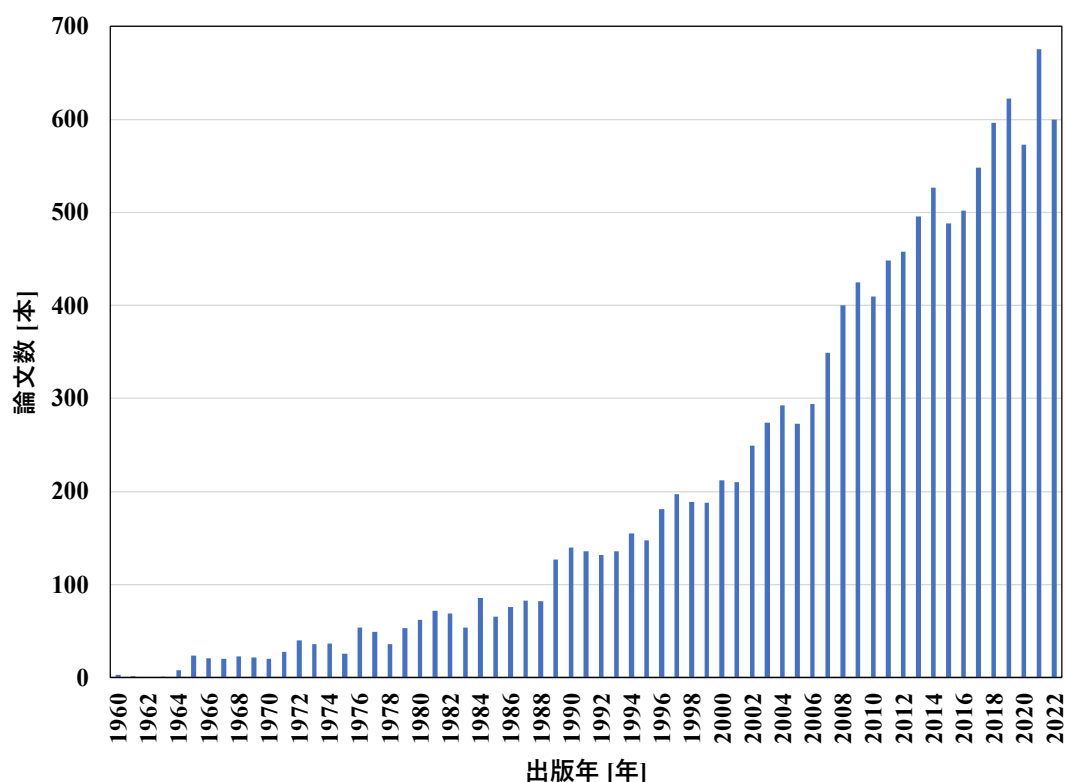


Fig. 1-1 1960 年以降に公開されたタイトルに「結晶化ガラス」と記載のある論文数の推移. Clarivate 社が提供するオンライン学術データベース Web of Science を用いてタイトルに “Glass ceramics” または “Crystallized glass” と記載がある論文数の推移を示している.

Table 1-1 これまでに販売された代表的な結晶化ガラスの例[5-9,14,15].

用途例	製品名／企業名	ガラス系	主結晶相	主な要求特性
クックウェア/ クックトップ	Vision®/Corning	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	β-石英固溶体： (Li ₂ , R)O · Al ₂ O ₃ · nSiO ₂ R: Mg ²⁺ , Zn ²⁺ n: 2 ~ 10	高強度 低膨張率 高透過率
	Ceran®/Schott			
	Narumi®/日本電気硝子			
	Neoceram™ N-0 /日本電気硝子			
	Cerapure™/日本電気硝子			
	Keraglas®/Eurokera			
望遠鏡ミラー	Zerodure®/Schott			ゼロ膨張
クックウェア	Pyroceram® 9608/Corning		β-スポジュメン固溶体： Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · nSiO ₂ n: 4 ~ 10	高強度 低膨張率 誘電特性
	Neoceram™ N-11 /日本電気硝子			
ガスタービン	Cercor®/Corning			
電子レンジ用 食器	Centura®/Corning	BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	セルシアン： BaAl ₂ Si ₂ O ₈	誘電特性
ミサイル用 レドーム	Pyroceram® 9606/Corning	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	コージェライト： Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	高強度 耐摩耗性 誘電特性
マシナブル セラミックス	Macor®/Corning	F-K ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ - SiO ₂	金雲母（マイカ）： KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂	加工性
	Dicor®/Corning・Dentsply			
	Photoveel™ /フェローテック セラミックス			
建築部材	Cryston®/旭硝子(現 AGC)	CaO-SiO ₂	β-ウォラストナイト： CaSiO ₃	耐候性，高強度， 軽量性，成形性， 意匠性
	Neoparies™/日本電気硝子			
	Firelite®/日本電気硝子	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	β-石英固溶体	大面積，耐熱性， ゼロ膨張
	Eclair®/Eurokera			
感光性&エッ チング材料	Fotoform®， Fotoceram®/Corning	Li ₂ O-SiO ₂	リチウムシリケート： Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	感光性 エッチング性
	Foturan®/Schott・Mikroglas			
磁気ディスク メモリ基板	TS-10™/オハラ			高剛性 平滑性 化学耐久性
歯科部材	IPS e.max®/CAD and Press			高強度 審美性 化学耐久性
生体 活性部材	CERABONE®/A-W	F-CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂	アパタイト： Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (O,F) ₂ ウォラストナイト： CaSiO ₃	生体親和性 生体活性
固体 電解質	LICGC™/オハラ	Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ - P ₂ O ₅ -TiO ₂ -GeO ₂	Li 置換型 NASICON Li _{1+x+y} Al _x Ti _{2-x} Si _y P _{3-y} O ₁₂	イオン伝導性 化学耐久性

Table 1-2 NeoceramTM N-0 と NeoceramTM N-11 の特性[5,10].

特性／サンプル名			Neoceram TM N-0	Neoceram TM N-11
主結晶相			β-石英固溶体	β-スボジメメン固溶体
外観			透明	白色
熱膨張係数	30 ~ 750 °C	×10 ⁻⁷ /K	1	12
比熱		J/kg・K	800	800
熱伝導率		W/m・K	1.6	1.6
耐熱温度（連続）		°C	750	850
曲げ強度	JIS R1601	MPa	170	220
ビッカース硬度	Hv (0.2)	-	700	800
密度		×10 ³ kg/m ³	2.5	2.5
比誘電率 (1 MHz, 25°C)		-	7.6	6.4
誘電正接 (1 MHz, 25°C)		×10 ⁻³	22	4.1

1.2 結晶化ガラスの作製フローと微細構造制御法

結晶化ガラスの製法は所望のサイズ・形状に加工したバルクのガラスを電気炉などの炉を用いてガラス転移点： T_g 以上の温度で熱処理を行うことが一般的である。Fig. 1-2 に結晶化処理時の一般的な熱処理フローを示す。Fig. 1-2 に示すようにガラスでは結晶核が生成しやすい温度域と結晶が成長しやすい温度域が異なるものが多い[5,16,17]。そのため熱処理のステップとしては結晶の核となる結晶核が生成しやすい温度域で一定時間保持する「核形成処理」の後に、結晶が生成しやすい温度域まで昇温した後に一定時間保持する「結晶成長処理」を行う 2 段階の熱処理フローが一般的である。この熱処理フローを行うことでガラス内部に結晶核が生成し、その結晶核を起点に結晶が生成・成長するために均質な微細構造をもった結晶化ガラスを得ることができる。（内部結晶化）一方、ガラス内部に結晶核が存在しない場合、結晶化はエネルギーの低い表面で生じやすい。（表面結晶化）そのようなガラスでは、結晶化時に結晶化が生じた部分とそうでない部分の密度変化や粘性の差から形状が大きく変化し、Fig. 1-3 に示すような複雑な形状をとることがある。熱処理による核形成処理以外にも核形成を行う方法は存在しており、ガラス粉末を成形・焼結させ、粒子間の界面を核形成サイトとすることで表面結晶化を利用する方法[18-20]や紫外線を選択的に照射した部分に金属コロイドを析出させ、熱処理によってそのコロイドを結晶核に結晶を成長させる方法（感光性ガラス）[21,22]がある。このように核形成処理は結晶化ガラスの微細構造を制御するうえで重要な現象であり、メカニズム理解のために様々な研究が行われている。

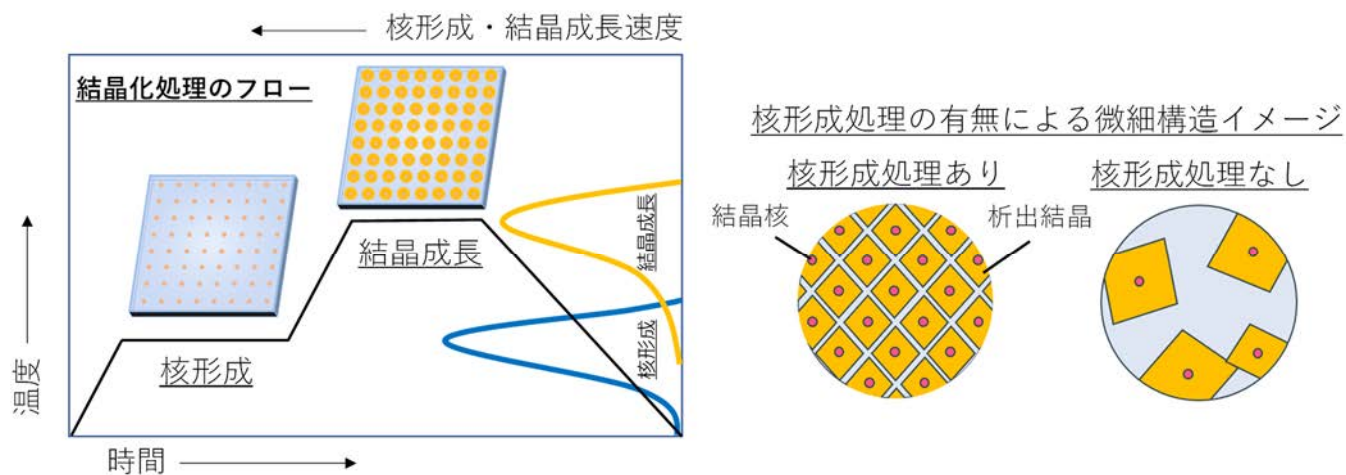


Fig. 1-2 結晶化ガラスの一般的な熱処理フローと核形成処理の有無による微細構造イメージ.

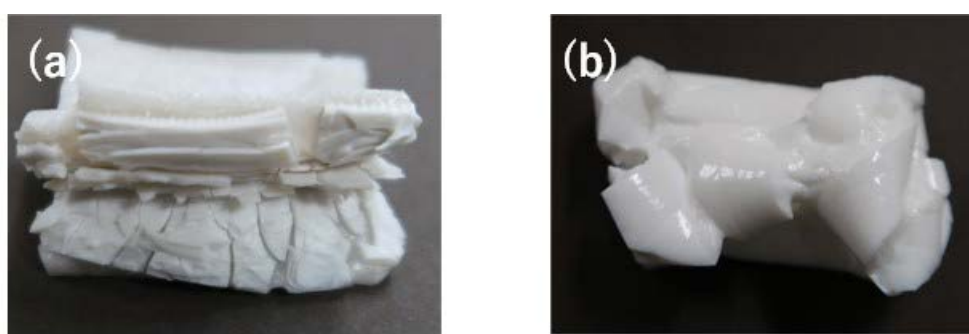


Fig. 1-3 熱処理時に表面結晶化が生じ形状がいびつになった結晶化ガラスの例. (a) Enstatite (MgSiO_3) 系結晶化ガラス. (b) Forsterite (Mg_2SiO_4) 系結晶化ガラス.

1.2.1 核形成理論

結晶の核形成には均一核形成(homogeneous nucleation)と不均一核形成(heterogeneous nucleation)が存在する．均一核形成は系全体において均一に生じる核形成を指す．不均一核形成は空気界面や異物との界面で生じる核形成を指す．まず初めに均一核形成[5,23]について以下に示す．ガラス-結晶の相転移を自由エネルギーの変化として考えると以下の式(1)で表すことができる．ここで ΔG は系全体の自由エネルギー変化， r は球状粒子の半径（※ここでは結晶は球状で成長と仮定する．）， ΔG_X は核形成によって生成される単位体積あたりの体積自由エネルギーの変化を示している． σ は単位表面積あたりの表面エネルギーであるため， $4\pi r^2\sigma$ は核形成で新たな表面（≡界面）を生成するために必要なエネルギーである．Fig. 1-4 は式(1)の自由エネルギーの変化を結晶核の半径 r の関数として表した図である．これより結晶核の半径がある臨界半径 r^* よりも小さいときは自由エネルギーは正の値を示し，この場合は結晶核は安定に存在できず生成と消滅を繰り返すことになる．結晶核の半径が r^* を超えると， r^* よりも半径が大きくなっても自由エネルギーが減少する方向になるため結晶核が安定して存在できることになる．この臨界半径 r^* よりも半径が大きいものを結晶核と呼び，それよりも小さいものをエンブリオ（幼核）と呼ぶ．この臨界半径 r^* の時の自由エネルギー ΔG^* は式(2)で表される．

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_X + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi r^3}{3\Delta G_X^2} \quad (2)$$

次に不均一核形成[5,24]について示す．不均一核形成は母相であるガラス相とは異なる界面，例えば母相とは異なる相境界，異質物質などで生じる．Fig. 1-5(a)は不均一核形成が生じる際の異質物質（固相）と結晶核との関係を示しており， θ は異質物質と結晶核との接触角である．ここで，図に示すように過冷却液体：L に接している固相：S 上に半径 R の結晶核が生成する場合を考える．この結晶核の生成に伴う新しい界面の生成自由エネルギー： ΔG_S は以下の式(3)で表される．

$$\Delta G_S = \sigma_{LN} A_{LN} + \pi R^2 (\sigma_{NS} - \sigma_{LS}) \quad (3)$$

ここで σ_{LN} ：過冷却液体と結晶核の界面エネルギー， σ_{NS} ：固相と結晶核の界面エネルギー， σ_{LS} ：過冷却液体と固相の界面エネルギー， A_{LN} ：過冷却液体と結晶核の界面の面積である．Fig. 1-5(a)からわかるようにこれらの界面エネルギーでは式(4)の関係が成り立つ．これを式(3)に代入する

と式(5)が得られ、結晶核の生成に伴う自由エネルギーの変化： ΔG_H は式(6)で表される。

$$\sigma_{LS} = \sigma_{NS} + \sigma_{LN} \cos \theta \quad (4)$$

$$\Delta G_S = \sigma_{LN} A_{LN} - \pi R^2 \sigma_{LN} \cos \theta \quad (5)$$

$$\Delta G_H = -\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_X + \sigma_{LN} (A_{LN} - \pi R^2 \cos \theta) \quad (6)$$

式(6)を半径 R の関数として $(\partial \Delta G_H) / \partial R = 0$ とすると臨界半径： R_H^* は式(7)となり、 R_H^* を式(6)に代入することで式(8)に示す不均一核形成における臨界自由エネルギー： ΔG_H^* が得られる。

$$R_H^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_X} \sin \theta \quad (7)$$

$$\Delta G_H^* = \frac{16\pi\sigma_{LN}^3}{3\Delta G_X^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (8)$$

ここで式(9)に示す $f(\theta)$ はヤングの接触角の式と呼ばれるものであり、Fig. 1-5(b)はヤングの式を図示したものである。異質物質と結晶核が全く濡れていない場合、接触角 θ は 180° であり、 $f(\theta)$ は 1 となる。この場合の自由エネルギーは均一核形成と同じである。異質物質と結晶核が濡れていて接触角 θ が 180° 未満の場合、 $f(\theta)$ は 1 よりも小さくなる。したがって、接触角 θ が小さいほど ΔG_H^* は小さな値となり、不均一核形成が生じやすくなる。

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (9)$$

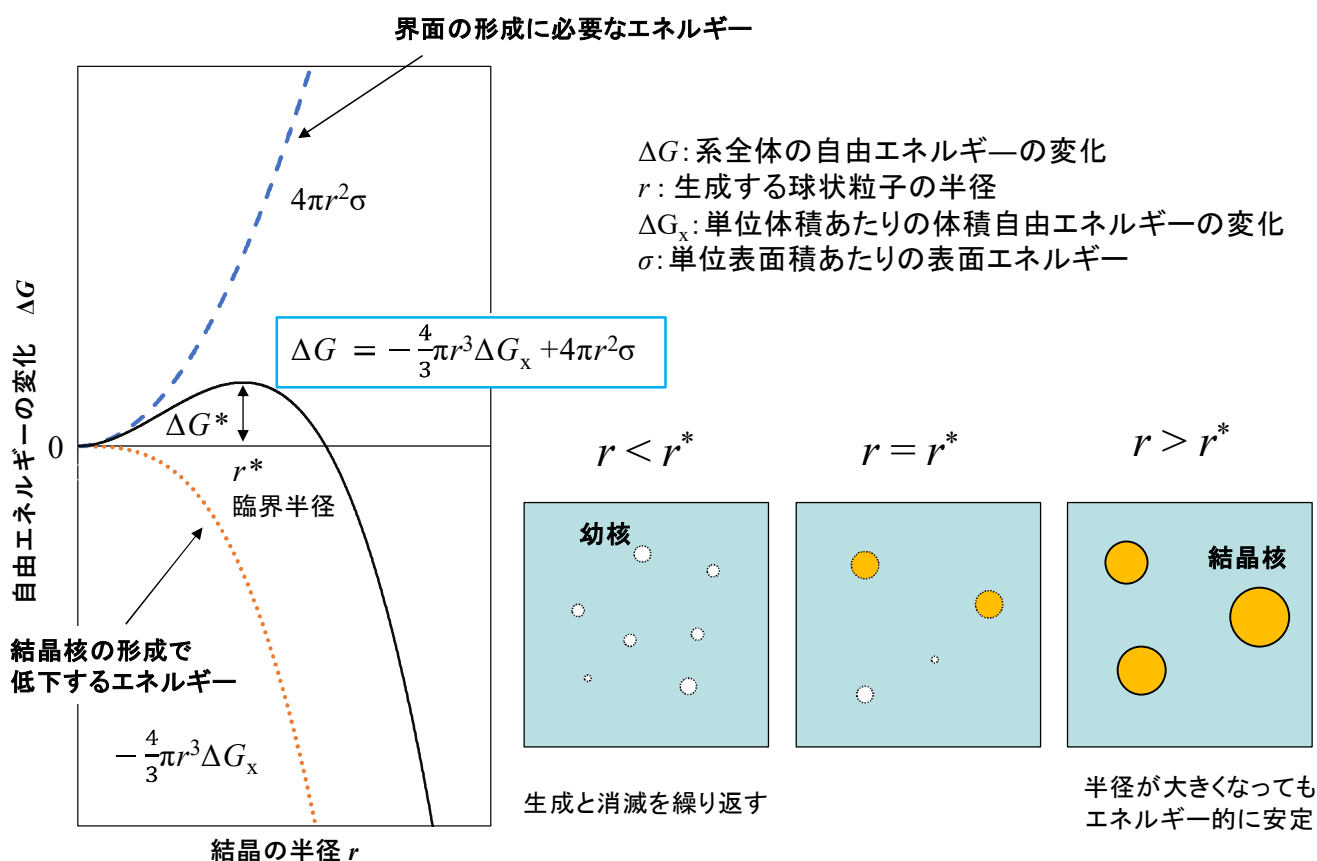


Fig. 1-4 均一核形成において生成する球状結晶の半径 r と系全体の自由エネルギー変化. 結晶の半径が臨界半径 r^* よりも小さいと幼核の生成と消失が繰り返され, 臨界半径 r^* よりも大きくなると結晶核として安定化する.

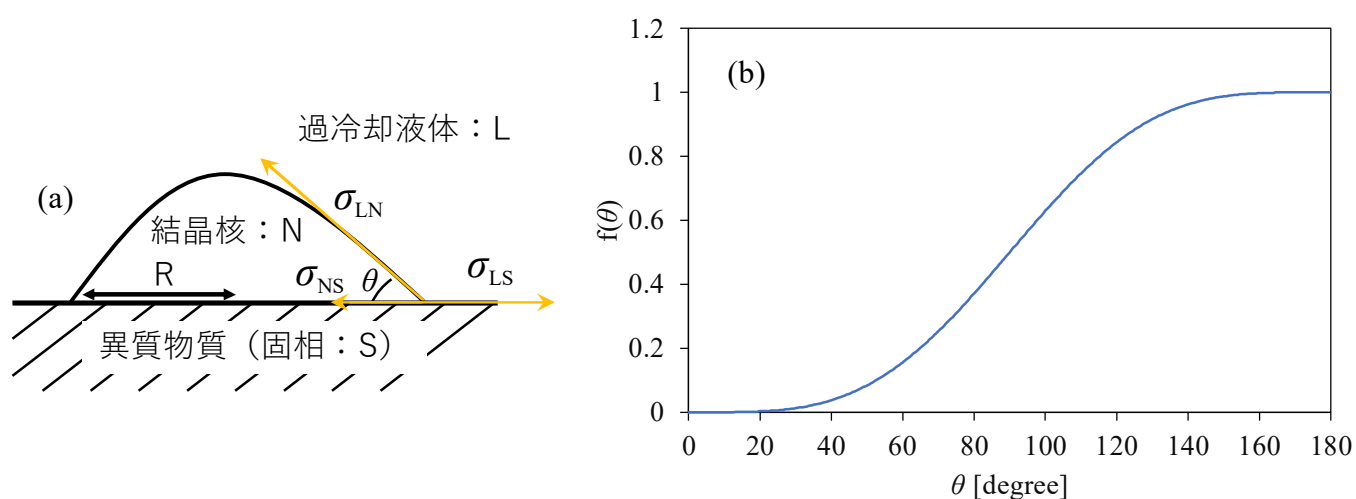


Fig. 1-5 不均一核形成における異質物質と結晶核の関係. (a) 異質物質と結晶核の接触関係のイメージ図. (b) ヤングの接触角の式における $f(\theta)$ の変化.

1.2.2 分相と結晶化

ガラスにおける分相とは、単一のガラス相が複数の相に分離する現象のことである。これは複数の成分からなる均一な液相が温度の低下に伴い、単一ではなく複数の相で存在するほうが熱力学的に安定であるために生じる。Fig. 1-6 に 2 成分のガラスの相平衡図と分相機構のイメージ図を示す[25-27]。図中のオレンジの線はガラスが不混和となる境界線を示している。この図のように液相線よりも下に存在する分相領域を準安定不混和領域と呼ぶ。オレンジの線と破線で囲まれた領域では分相の核が形成・成長することによって生じるスピノーダル分相が生じる。この領域で生成する球状の相をドロップレットと呼び、残りの領域をマトリックスと呼ぶ。破線の内側の領域では熱力学的に不安定な領域であり、核形成が生じることなく分相が生じる。（スピノーダル分解機構）この機構では 2 相が絡み合った構造をとる。図中に示すようにある組成比のガラスを温度 T_1 から T_2 まで下げた際には、該当する分相領域によってスピノーダル機構もしくは核形成-成長機構で分相が進行する。その際に生成される 2 相のガラス組成は温度で一義的に決まり、その組成は分相領域の端と温度が交わる点となる。（図中の C1 と C2 の組成）これらの組成をエンドメンバー [28]と呼ぶ。

この現象を用いて多孔質ガラスを作製する方法[27]が知られているが、この分相機構は結晶化挙動にも影響を及ぼすことが知られている。守屋らは、分相が生じることで微結晶の生成に作用する可能性を示唆しており、具体的には以下の 4 点が影響すると報告している[28]。

- (1) 分相前のガラスが結晶化しにくい安定なガラス組成であったとしても、分相後の組成が結晶化しやすい組成であれば結晶化が生じやすくなる。（後述の核形成剤を含まない場合）
- (2) 主結晶相の結晶核となりうる成分が分相の 1 つに濃縮され、その後の熱処理で析出し、それを核として結晶化が進行しやすくなる。（後述の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、析出する結晶相も微細になる。
- (4) 分相粒子とマトリックスとの界面が結晶核形成を促進する。メカニズムは Fig. 1-5 に示した不均一核形成機構である。

このように分相現象は結晶化を促進しうる現象であり、結晶化メカニズムを調査するうえでは重要な現象である。また、分相によって生じる分相構造や結晶化で生成する結晶相は、光を散乱させるためガラスの透過率に影響する。このような異質相の生成に伴うガラスの透過率変化はレイリー散乱やミー散乱を用いて説明することができる。Fig. 1-7 にレイリー散乱とミー散乱のメカニズムを示す[11,29]。レイリー散乱とは光の波長に対して十分小さな粒子による散乱である。レイリー散乱には波長依存性があり、散乱強度は波長の 4 乗に反比例するため波長の短い光ほど強く散乱される。ミー散乱は光の波長と同程度かそれよりも大きな粒子の散乱である。ミー散乱では散乱強度に波長依存性がなく、特に前方散乱の強度が大きい。そのため、ガラスは白色

にみえる．このように結晶化ガラスの光学特性制御において結晶相のサイズは重要な要素であり，分相現象だけでなく，ガラスに添加する核形成剤が結晶化挙動に与える影響についてもよく理解する必要がある．そこで次章では核形成剤が結晶化挙動に及ぼす影響について述べる．

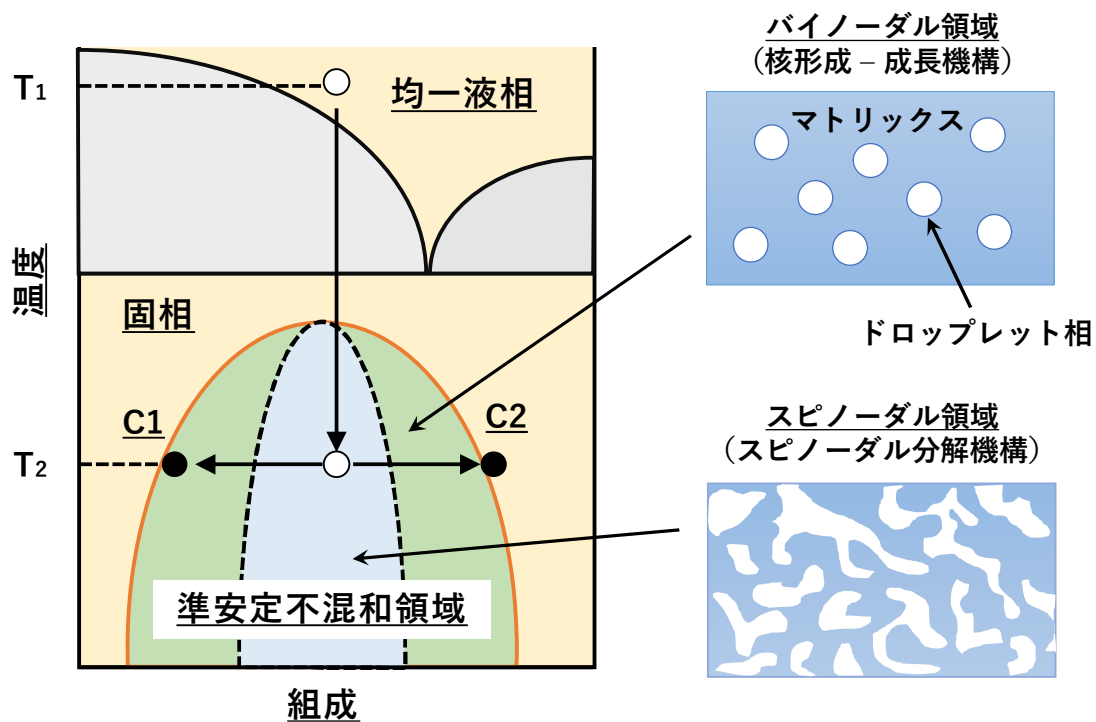


Fig. 1-6 2成分のガラスにおける相平衡図と分相機構のイメージ図．

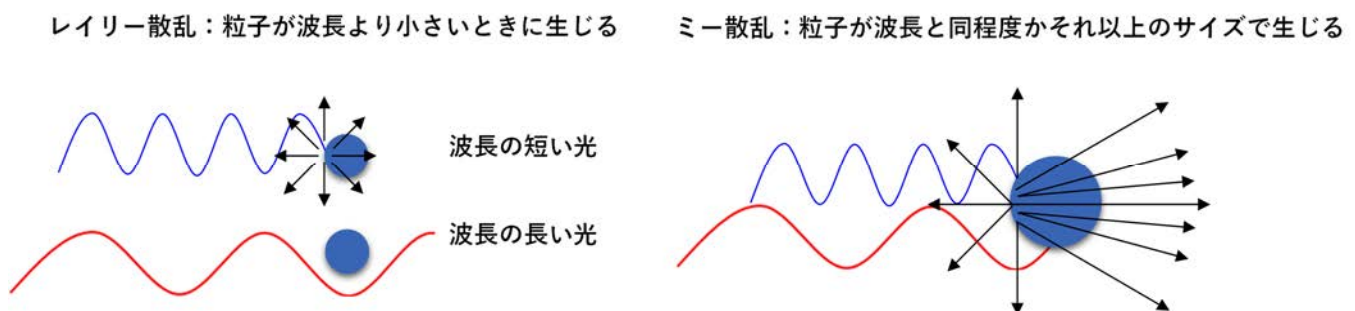


Fig. 1-7 レイリー散乱とミー散乱のイメージ図．

1.2.3 核形成剤を含む結晶化ガラス

1.1 章の Table 1-1 に示した結晶化ガラスの製品は結晶化ガラスの内部に均一に結晶相が生成したことが多い。これは結晶化の過程でガラスの内部に均一に結晶核を生成させることで内部結晶化を促進させている。つまり Fig. 1-4 に示した均一核形成における臨界半径 r^* を容易に超え、結晶核が生成しやすいガラスが必要である。しかしながら、実用ガラスとしてよく知られているシリケートガラスに着目すると、約 9 割のシリケートガラスは表面結晶化のみが生じることが Zanotto ら[30]より報告されている。そのため、実用されている結晶化ガラスの多くは、核形成が生じやすくなるように「核形成剤」と呼ばれる成分をあらかじめガラス組成の一部として添加されている。そのようにして作製したガラスに核形成処理を行うことで結晶核を生成させ、内部結晶化を促進させている。

核形成剤は Stookey 博士が様々なガラス組成に TiO_2 を添加して検証を行ったことで見出されたものである[31]。この発見により結晶化ガラスの微細構造が制御可能となり、実用材料として広く用いられるようになった。以降、核形成剤に関して様々な研究が行われ、 TiO_2 以外にも ZrO_2 , SnO_2 , HfO_2 , GeO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , NiO , P_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , などの酸化物に加えて、Pt, Au, Ag, Cu, W, Mo などの金属や CaF_2 などのフッ化物も核形成剤として機能することが見いだされた[32-45]。また、上述した核形成剤の成分はそれぞれがすべてのガラス系で機能するわけではなく、核形成剤としての効果も添加するガラス系によって異なる。Table 1-3 に LAS 系結晶化ガラスおよび $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 系結晶化ガラスにおいて代表的な核形成剤である ZrO_2 , TiO_2 の効果を示す。この表からわかるように、 ZrO_2 と TiO_2 は単独での添加だけではなく、共添加しても核形成剤としての効果を持つことがわかる。例えば ZrO_2 と TiO_2 を共添加した LAS 系ガラスでは Fig. 1-8 に示すようなモデル[54,55]が提案されている。このモデルでは ZrTiO_4 の周囲に存在する Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するが、 ZrTiO_4 の特定の結晶面から β -石英固溶体が配向して生成するモデル[47]も提案されており、未だに核形成剤由来の結晶相（結晶核）と生成する結晶相の微細構造の関係は明らかになっていないものが多い。結晶核と生成する結晶相の微細構造の関係を理解する上では、透過型電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscopy）が有効であるが、ガラスおよび結晶化ガラスは電子線照射に対して耐性が低いものが多く、TEM 観察中にガラス相や結晶相が電子線ダメージでやられてしまうために詳細な解析が困難である[46-48]。しかしながら、結晶核と主結晶相の微細構造の関係を理解することは、結晶化ガラスの微細構造を制御するうえで重要な知見となる。近年の TEM 技術の発展から、以前に比べると電子線ダメージを抑えながら観察できる手法やその手法を用いた観察例[49-51]も増えてきてはいるが、TEM 以外の手法も用いて多角的な視点から微細構造を解析することが重要であると考えられる。

Table 1-3 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスおよび $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスにおける ZrO_2 および TiO_2 を核形成剤に用いた場合の効果. 下記表は DeCeanne ら[44]が報告した内容の一部を抜粋し加筆した.

ガラス系	核形成剤	メカニズム	核形成サイト	結晶核に生成する結晶相
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	ZrO_2 [52]	ZrO_2 の周囲に Al-rich な層が形成され, ナノ結晶化した ZrO_2 から結晶相が生成する	ZrO_2 結晶	β -石英固溶体 β -スポジュメン
	TiO_2 [48,53]	TiO_2 の周囲に Al-rich 層が形成され, ナノ結晶化した TiO_2 から結晶相が生成する	TiO_2 結晶	
	$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ [47,54,55]	ZrTiO_4 の周囲に Al-rich 層が形成され, ナノ結晶化した ZrTiO_4 から結晶相が生成する	ZrTiO_4 結晶	
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	ZrO_2 [51,56]	未解明	ZrO_2 結晶	β -石英固溶体 α -石英固溶体 コージェライト エンスタタイト フォレストライト
	TiO_2 [5,55,57]	未解明	MgTi_2O_5 結晶	
		液-液分相	Al_2TiO_5 結晶	コージェライト
	$\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ [58,59]	未解明	ZrTiO_4 結晶	β -石英固溶体 α -石英固溶体

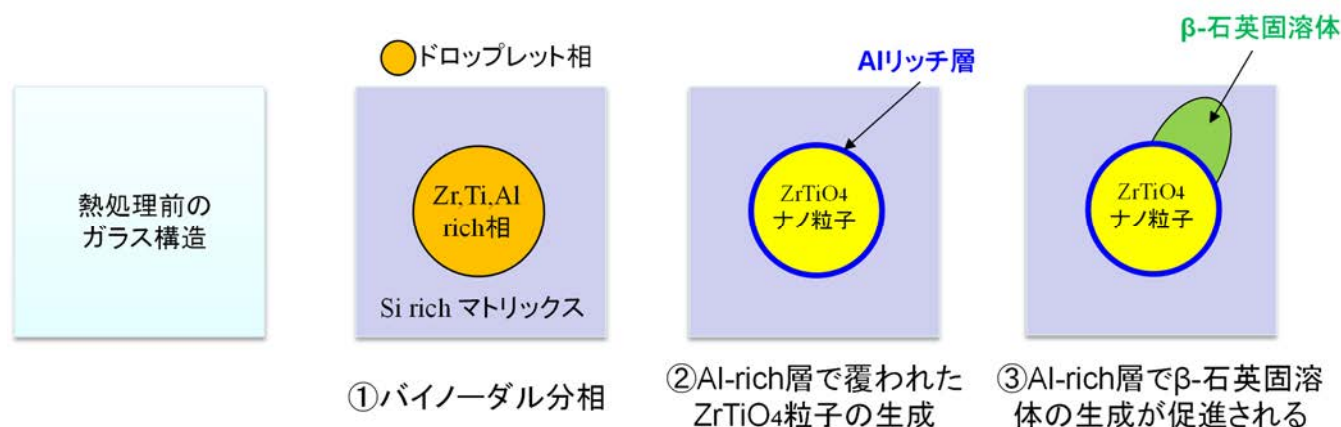


Fig. 1-8 分相が関与した β -石英固溶体の生成モデル [54,55]. Zr, Ti, Al-rich なドロップレット相が生成した後, 周囲を Al-rich 層に覆われた ZrTiO_4 が形成する. β -石英固溶体の生成に関しては 図中③の Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するモデル[54,55]と, ZrTiO_4 のある結晶面に β -石英固溶体が配向して生成するモデル[47]が提案されている.

1.2.4 核形成剤を含まない結晶化ガラス

上述したように核形成剤は結晶化ガラスの内部結晶化を促進するために重要な成分である。その一方で核形成剤の効果はガラス系によって異なるため、それぞれのガラス系に適した成分やその添加量、熱処理条件など、様々な条件の選定に多くの労力と時間が必要になる。また、結晶化ガラス製造の観点からは核形成処理を含む熱処理フローは熱処理時間が長い。その結果、1つの製品を作るために必要な熱処理時間が増加し生産性の低下につながる。さらに熱処理に必要なエネルギーも増加するため、カーボンニュートラルや製造コスト抑制の観点から省エネルギー化が求められている。そのため、核形成処理を行わずに短時間で内部結晶化が可能な結晶化ガラスは産業上の観点からも好ましい。しかしながら、上述したように核形成剤の添加無しで内部結晶化が可能なガラスはごくわずかである[30]。

Table 1-4 に均一核形成を示すガラス組成と生成する結晶相を示す[17,60-63]。均一核形成が生じるガラスの特徴として、生成する結晶相の構造とガラスの構造に類似性があることがこれまでの研究からわかっている[17]。また、ガラス転移点： T_g を生成する結晶相の融点： T_m で除した値である Reduced glass transition temperature： T_{gr} の値から、均一核形成を示すガラスを予測できることが Fokin ら[60]から報告されている。この値はガラス形成能の指標であり、ガラス転移点が高く結晶相の融点が高い場合は T_{gr} が高くなりガラス形成能が高い。一方でガラス転移点が低く結晶相の融点が高いと T_{gr} が低くなりガラス形成能が低い。この T_{gr} の値が 0.58 超 ～ 0.60 の範囲のガラス組成では表面結晶化が生じ、 T_{gr} が 0.58 以下のガラスでは内部結晶化が生じる傾向にある。最大核形成速度と T_{gr} にはおよそ相関があり、 T_{gr} が低いほど核形成速度が速い。逆に T_{gr} が 0.58 超のガラスでは核形成速度が遅く、表面などの界面に近い領域ではバルクよりも粘度が低かったり核形成しやすかったりするために表面結晶化が生じると考えられている[60]。一部の組成ではこの相関関係からはずれるものがあり、BaO-2SiO₂ (BS2) ガラスは、その他のガラスに比べて T_{gr} が高く、ガラスとして安定であるものの核形成速度が速いという特異な現象を示す。以上のことから T_{gr} が低いガラスは内部結晶化が生じやすいため、核形成剤の添加や二段階の熱処理が不要である場合が多く産業上好ましい。その一方で、このようなガラスは核形成速度が速いため、母ガラスの製造時に結晶化が生じやすく、ガラスの製造難易度が高い。そのため、実用されている結晶化ガラスは、母ガラスの製造特性も加味し、目的とする結晶相が生成する範囲内でガラス組成の設計が行われている。

Table 1-4 均一核形成を示すガラス組成と生成する結晶相[17,60-63].

ガラス組成	結晶相
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Li_2SiO_3
$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Na_2SiO_3
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	CaSiO_3
$\text{BaO}-2\text{SiO}_2$	$\text{BaSi}_2\text{O}_5, \text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$
$\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
$2\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$	$\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$
$2\text{BaO}-\text{TiO}_2-2\text{SiO}_2$	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$
$\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

1.3 既往の研究

以上の背景からこれまでに様々な結晶化ガラスに関する研究が行われてきたが、産業的な応用には核形成および結晶成長に関する知見をより深めることが重要であると考えられる。そこで本研究では核形成剤を必要とするガラス系で広く製品化されている LAS 系結晶化ガラスと、核形成剤を必要としないガラス系の中でも高いガラス形成能と核形成速度をもつ BaO-SiO₂ (BS) 系結晶化ガラスに着目した。以下ではそれぞれの結晶化ガラスに関する既往の研究を示す。

1.3.1 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラスの既往の研究

LAS 系結晶化ガラスは、上述した様に高い透過性と耐熱性、強度を持つことからキッチン用のクックトップや防火用窓ガラス、望遠鏡用のミラーまで幅広い用途で用いられている[5-7,9,14,15]。主な LAS 系の結晶相である六方晶系の β -石英固溶体[64]と正方晶系の β -スポジュメン[65]の結晶構造に関する情報と結晶構造を Table 1-5, Fig. 1-9 および Fig. 1-10 に示す。 β -石英固溶体は Li サイトに Mg や Zn が固溶するが、特に LiAlSi₂O₆ を 50 mol%以上含有しているものを Virgilite と定義されている[66]。しかしながらセラミックスで β -石英固溶体と広く呼ばれた後に Virgilite の定義が発表されたため、 β -石英固溶体と呼ばれることが多い[5]。そのため、本研究においても Virgilite ではなく β -石英固溶体と呼称する。また、 β -スポジュメンも固溶体を形成し、 β -石英固溶体から相変態して生成することが知られている[5,35,36,67]。

1.2.3 章で述べたように、LAS 系結晶化ガラスでは結晶化前の母ガラスを作製する際に核形成剤である ZrO₂ や TiO₂ を添加する。作製したガラスの結晶化の際には、核形成のための熱処理を

行って核形成剤由来の結晶相を析出させ、さらに熱処理温度をあげて LAS 系結晶相の析出させる方法が一般的である。核形成剤の種類や添加量によって核形成速度や結晶化温度が大きく変化するため、様々な核形成剤を組み合わせた LAS 系結晶化ガラスの報告例が存在する。例えば田代ら[68]は、 P_2O_5 を添加することで ZrO_2 の溶解度が向上し、 ZrO_2 の核形成剤としての効果が強調できることを報告している。さらに田代ら[69]は、 P_2O_5 と ZrO_2 に加えて TiO_2 を核形成剤として添加することで、 ZrO_2 を単独で添加するよりも核形成が促進することも報告している。この点に関して Wu ら[70]は、 P_2O_5 は $AlPO_4$ を形成し、その結果 $ZrTiO_4$ の析出が促進されることによって核形成と結晶化が生じやすくなると報告している。また Kleebusch ら[47]は、 β -石英固溶体が $ZrTiO_4$ 固溶体に対して配向して生成することを報告しており、核形成剤由来の結晶相は LAS 系結晶相の生成と密接に関係している。その一方で TiO_2 を核形成剤として含有する場合、原料にコンタミ成分として含まれる Fe_2O_3 によって Fe-O-Ti 結合が形成され、茶色の着色を生じるために無色透明な LAS 系結晶化ガラスを作製することは困難であると報告されている[71]。

この着色に関しては核形成剤に TiO_2 の代わりに SnO_2 を用い、 ZrO_2 と共添加することで解決できる可能性が 30 年以上前に小山ら[72]より示唆されていた。近年、この核形成剤の組み合わせで無色でありながら、高い透明性を実現した LAS 系結晶化ガラスの製品[7,71]が実用化されており、 ZrO_2 と SnO_2 の共添加は注目すべき核形成剤の組み合わせの一つである。Dressler ら[73]や西田ら[74]は、X 線回折 (XRD: X-ray diffraction) やリートベルト解析を用いて、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加することで ZrO_2 や SnO_2 を単独で添加した時よりも核形成速度が増加し LAS 系結晶相の生成が促進することを明らかにしている。Dressler ら[73]の報告によると、核形成剤由来の結晶相は、添加する ZrO_2 と SnO_2 の比率で変化し、スズの比率が少ないと正方晶の $Zr_{1-x}Sn_xO_2$ 固溶体 ($x = 0-0.08$) が、スズの比率が高くなると直方晶系の $ZrSnO_4$ が生成し、スズの割合が多いと核形成速度が増加する。また、Zhang ら[75]は、合計 2.5 mol% の ZrO_2 と SnO_2 を核形成剤として LAS 系ガラスに添加し、 SnO_2 量を 0.4, 0.8, 1.5, 2.5 mol% と振った結晶化ガラスを作製した。 SnO_2 量が 0.8 mol% の時に結晶化度が最大でありながら β -石英固溶体の結晶粒径が最も小さく、透明性に優れた結晶化ガラスを作製できることが報告されている。以上のように、核形成剤として ZrO_2 と SnO_2 を共添加することで透明性に優れた LAS 系結晶化ガラスを作製できる可能性が示唆されている。しかしながら、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS 系結晶相の結晶核を直接観察した例や、核形成処理による構造の変化、核形成処理が LAS 系結晶相の生成挙動に与える影響に関する報告例はほとんどない。以上のことから ZrO_2 と SnO_2 を核形成剤に用いた LAS 系結晶化ガラスの構造解析は重要であると考えられる。

Table 1-5 β -石英固溶体および β -スポジュメンの結晶構造情報.

結晶構造に関する情報は ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) より参照した. 表中の番号はデータベースの番号である.

結晶相名		β -石英固溶体 (Virgilite*)	β -スポジュメン
ICSD 番号		24897	26817
化学式		$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
化学ユニット Z		1	4
空間群		$P6_222$	$P4_32_12$
結晶系		Hexagonal	Tetragonal
セルパラメータ	a [$\text{\AA}$]	5.217(1)	7.541(1)
	b [$\text{\AA}$]	5.217(1)	7.541(1)
	c [$\text{\AA}$]	5.464(2)	9.156(2)
	α [$^\circ$]	90	90
	β [$^\circ$]	90	90
	γ [$^\circ$]	120	90

* $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ を 50 mol% 以上含有している β -石英固溶体を Virgilite と定義されている[66].

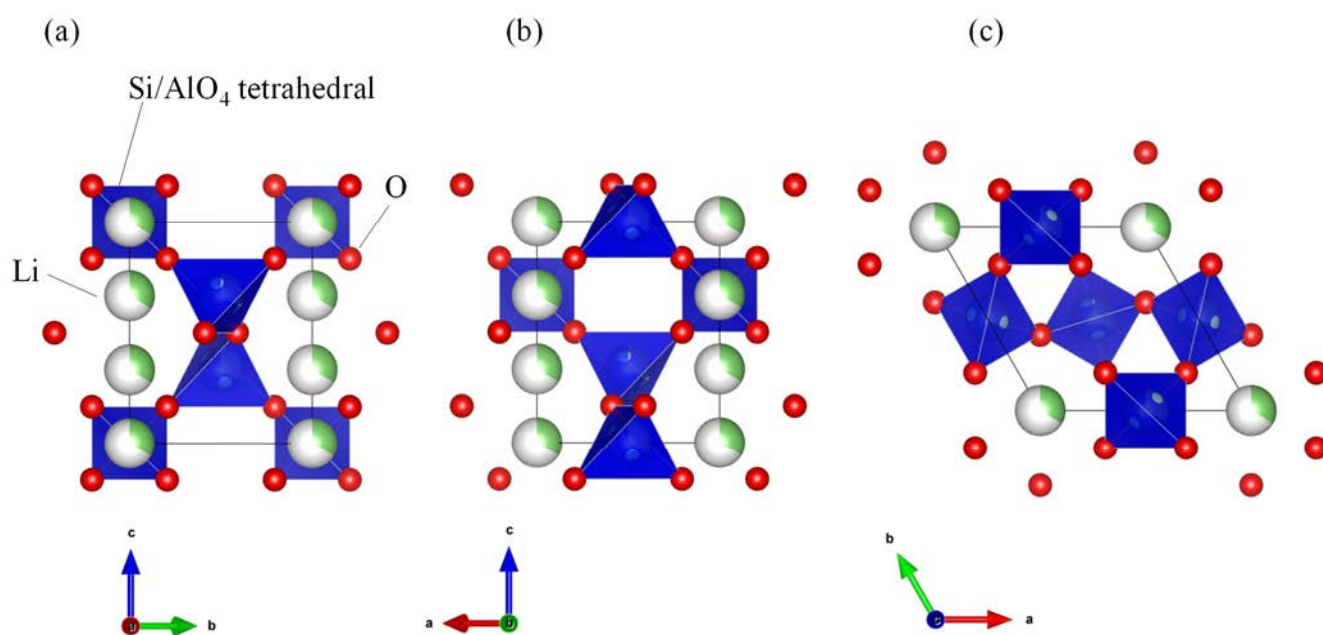


Fig. 1-9 β -石英固溶体の結晶構造 (ICSD No. 24897). (a) a 軸方向から見た結晶構造. (b) b 軸方向から見た結晶構造. (c) c 軸方向から見た結晶構造. ICSD より Crystallographic Information (CIF) ファイル[76]を入手し, 結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ, 及び結晶外形の可視化プログラムである VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [77]を用いて結晶構造を可視化した.

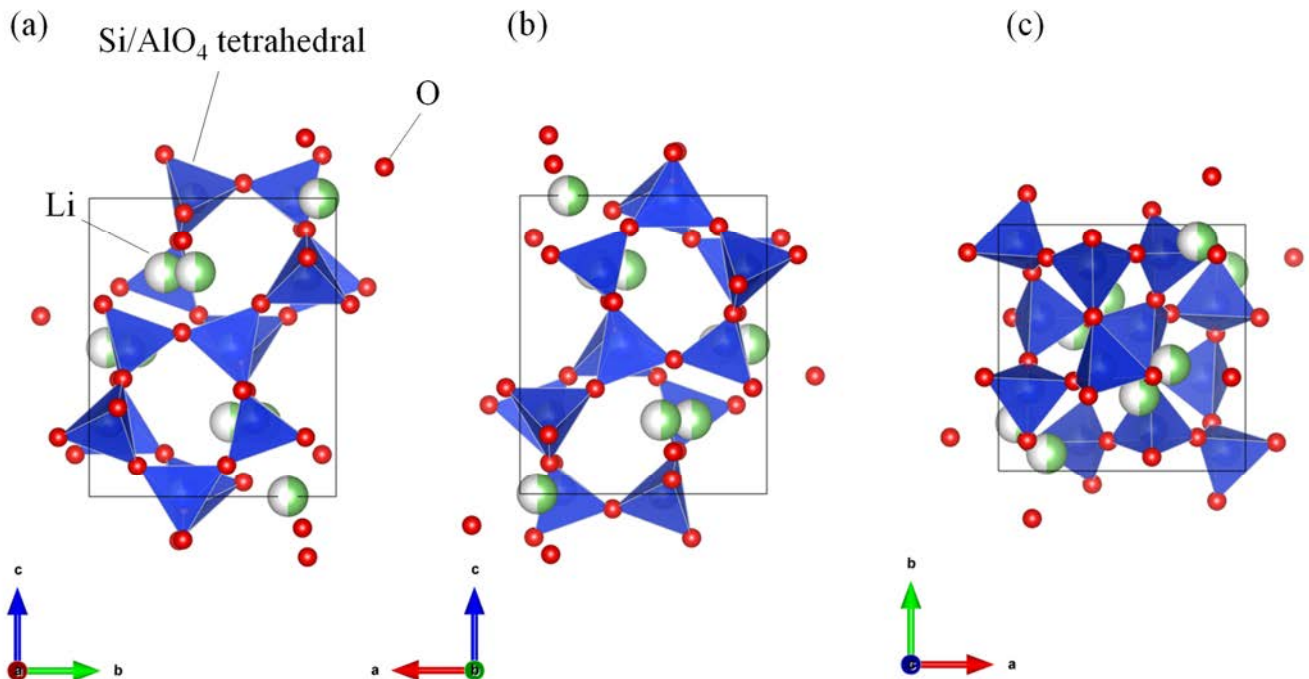


Fig. 1-10 β -スポジュメンの結晶構造 (ICSD No. 26817). (a) a 軸方向から見た結晶構造. (b) b 軸方向から見た結晶構造. (c) c 軸方向から見た結晶構造. Fig. 1-9 と同様の方法で結晶構造を可視化した.

1.3.2 BaO-SiO₂ 系結晶化ガラスの既往の研究

BS 系ガラスの中でも、33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%]の組成である BS2 ガラスは核形成剤なしで内部核形成が生じ、体積結晶化が可能な数少ないシリケートガラスである[78-81]. このガラスで生成する代表的な結晶相として BaSi₂O₅ (Sanbornite)[82]が挙げられる. ほかに後述するように様々な BaO-SiO₂ 系の結晶相[83-85]が存在し、Sanbornite をはじめとした BS 系結晶相を含有する結晶化ガラスは高い熱的安定性と大きな熱膨張係数や優れた誘電特性をもつ. この特徴から蛍光体、固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) のシール材、高周波基板向けの誘電体など、様々な用途を想定した検討が報告されている[86-88]. 1.2.4 章で述べたように BS2 ガラスは核形成速度が速いにも関わらずガラス形成能も高いといった特異な特徴をもつ. そのため、このガラスの核形成・結晶成長メカニズムに関して様々な研究が行われてきた. この2元系組成では BaO 含有量がおおよそ 32 mol%以下において、液相温度以下で分相現象が生じる準安定非混和領域をもつことが知られている[79,80,89-92]. 例えば BaO が 1 mol%から 6 mol%までは Ba リッチなドロップレットが生成し、BaO が 8 mol%から 12 mol%まではスピノーダル分解に伴う二相が絡み合った構造が、14 mol%から 30 mol%では Si リッチなドロップレットが生成する[93]. マトリックスは BaO 含有量の多い組成ほど Sanbornite の化学量論比に近い組成となり、核形成速度は大きくなる[78,79]. その一方、Sanbornite の化学量論組成と同じ組成である BS2 ガラスで

は分相は生じないが BaO-SiO₂ の 2 元系組成の中では核形成速度が最も速いことが報告されている[78,79,81]. 分相現象が結晶化挙動に及ぼす影響に関しては BaO-TiO₂-SiO₂ 系および SrO-TiO₂-SiO₂ 系の結晶化ガラスでも報告されており, 分相現象はガラスの結晶化メカニズムを解明する上で重要な現象である[94-96].

BaSi₂O₅ は単斜晶系で高温相の Ba₂Si₄O₁₀ (High-temperature form: H-BaSi₂O₅)と直方晶系で低温相の BaSi₂O₅ (Low-temperature form: L-BaSi₂O₅)の 2 種類の構造をもつことが知られている[85,89]. 結晶構造に関する情報と結晶構造を Table 1-6, Fig. 1-11 および Fig. 1-12 に示す. これらの結晶相が生成する結晶化ガラスでは, 初めに H-BaSi₂O₅ が生成し, 熱処理温度や熱処理時間の増大に伴って L-BaSi₂O₅ へ相変態することが報告されている[78,97]. セラミックスの場合, 高温相である H-BaSi₂O₅ は熱力学的に 1350 °C 以上で L-BaSi₂O₅ よりも安定である. そのため, 結晶化ガラスにおいて高温相である H-BaSi₂O₅ が先に生成する特徴的な結晶成長メカニズムは, 結晶化ガラス特有のものである[98]. Moulton らは H-BaSi₂O₅ が 1350 °C よりも低温で生成する理由に関して BaSi₂O₅ の結晶構造と BS2 ガラスの SiO₄ 四面体構造との比較から考察を行っている[98]. Fig. 1-13 の結晶構造の比較からわかるように H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ には SiO₄ 四面体のペアで構成されるシート状の構造が存在する. H-BaSi₂O₅ ではこのシート構造を構成する SiO₄ 四面体にはそれぞれの非架橋酸素 (NBO: Non-bridging oxygen) が同じ方向を向いたペアと反対の方向を向いたペアの両方が存在する. 一方で L-BaSi₂O₅ のシート構造を構成する SiO₄ 四面体には NBO が同じ方向を向いたもののみが存在する. ここで結晶相が生成する前の BS2 ガラスの構造に着目すると, 分子動力学法 (MD: Molecular dynamics) やリバースモンテカルロ (RMC: Reverse Monte Carlo) 法を用いたシミュレーション, 固体核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) やラマン分光法を用いた分析による報告例が存在する[99-102]. ガラス構造中の SiO₄ 四面体に着目すると, SiO₄ 四面体の重合度を示す Qⁿ の割合は H-BaSi₂O₅ や L-BaSi₂O₅ と同じ Q³ 構造が多い一方で, NBO の方向はガラス構造であるためランダムになっている. そのためガラスからの結晶化では, SiO₄ 四面体ペアのそれぞれの NBO が同じ方向を向いたペアと反対の方向を向いたペアの両方が存在する H-BaSi₂O₅ のほうが低温で生成しやすいと Moulton らは報告している[98]. また Moulton らは BS2 ガラスの結晶化初期過程において H-BaSi₂O₅ よりも先に準安定構造をもった H-BaSi₂O₅ (Metastable H-BaSi₂O₅: M-BaSi₂O₅ と呼称する) や Ba₆Si₁₀O₂₆ が生成することも報告している[98,103]. このように BS2 ガラスの結晶化初期過程では M-BaSi₂O₅ や Ba₆Si₁₀O₂₆ 以外にも Ba₂Si₃O₈, Ba₃Si₅O₁₃, Ba₅Si₈O₂₁ などの多型結晶の生成が報告されており, 結晶化初期の挙動に着目した検討に注目が集まっている[104-108].

一方で, BS2 ガラスに第 3 成分を加えたガラス系での結晶化挙動に関する報告例はあまり多くはない. 第 3 成分が結晶化挙動へ与える影響を明らかにすることは, 結晶化ガラスの核形成・結晶成長メカニズムの理解や結晶化ガラスの微細構造制御の観点から重要である. さらには母ガラスの作製時の結晶化抑制や, 結晶化処理時間の短縮につながれば産業上の観点からも有用な知見となる. Rowlands らは Li₂Si₂O₅-BaSi₂O₅ や Na₂Si₂O₅-BaSi₂O₅ などの疑 2 元系組成にみたと

て、結晶成長速度や活性化エネルギーについて報告している[97,109]. これらの報告では Li_2O や Na_2O を含有することで結晶相生成時の活性化エネルギーが低下することが報告されている. また、核形成温度が低温シフトすることや $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が急速に生じることも明らかとなっている. これらの現象について Li^+ イオンや Na^+ イオンの存在が影響すると Rowlands らは報告しており、アルカリイオンの拡散プロセスによって BS 系結晶相の結晶化を制御できる可能性が示唆されている. さらに $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-BaSi}_2\text{O}_5$ 擬 2 元系組成では $3.3\text{Li}_2\text{O-30BaO-66.7SiO}_2$ [mol%], $8.33\text{Li}_2\text{O-24.97BaO-66.7SiO}_2$ [mol%] の組成において結晶成長速度の増加や活性化エネルギーの低下が確認されており、 Li_2O が結晶化挙動へ与える影響は注目すべきものである. (Fig. 1-14, Fig. 1-15)

Table 1-6 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ および $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶構造情報.

結晶構造に関する情報は ICSD より参照した. 表中の番号はデータベースの番号である.

結晶相名		$\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$	$\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$
ICSD 番号		9339	15486
化学式		$\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	BaSi_2O_5
化学ユニット Z		6	4
空間群		$C12/c1$	$Pcmn$
結晶系		Monoclinic	Orthorhombic
セルパラメータ	a [Å]	23.202(5)	4.63(1)
	b [Å]	4.661(1)	7.69(2)
	c [Å]	13.613(4)	13.53(2)
	α [°]	90	90
	β [°]	97.54(2)	90
	γ [°]	90	90

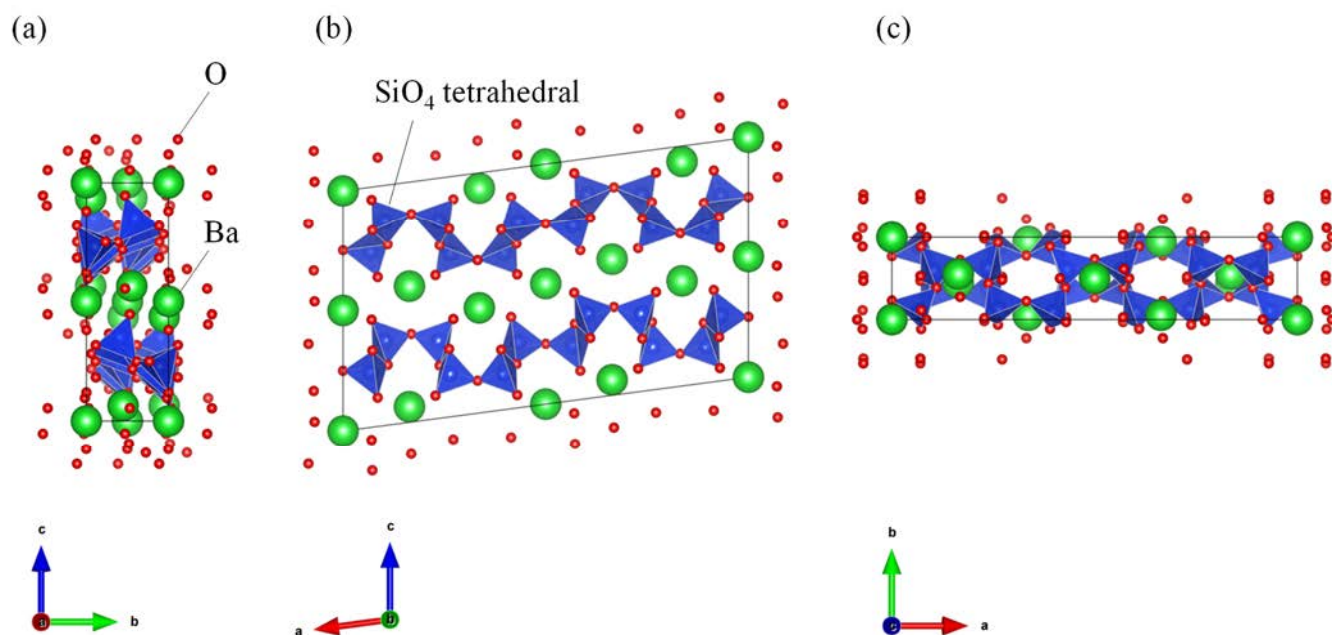


Fig. 1-11 $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (H-BaSi₂O₅) の結晶構造 (ICSD No. 9339). (a) *a* 軸方向から見た結晶構造. (b) *b* 軸方向から見た結晶構造. (c) *c* 軸方向から見た結晶構造. Fig. 1-9 と同様の方法で結晶構造を可視化した.

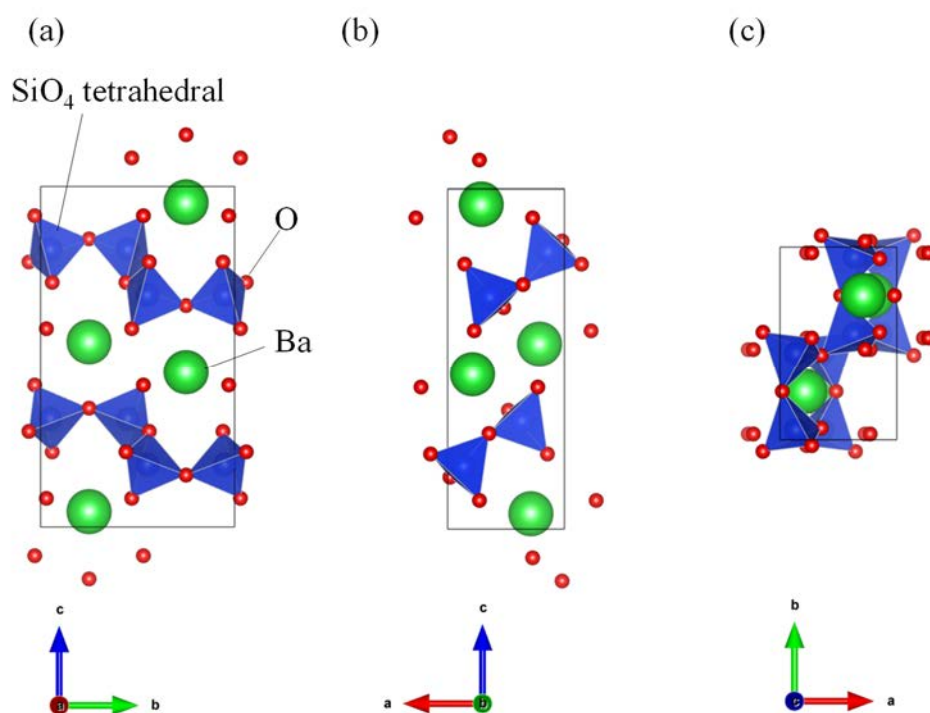


Fig. 1-12 BaSi_2O_5 (L-BaSi₂O₅) の結晶構造 (ICSD No. 15486). (a) *a* 軸方向から見た結晶構造. (b) *b* 軸方向から見た結晶構造. (c) *c* 軸方向から見た結晶構造. Fig. 1-9 と同様の方法で結晶構造を可視化した.

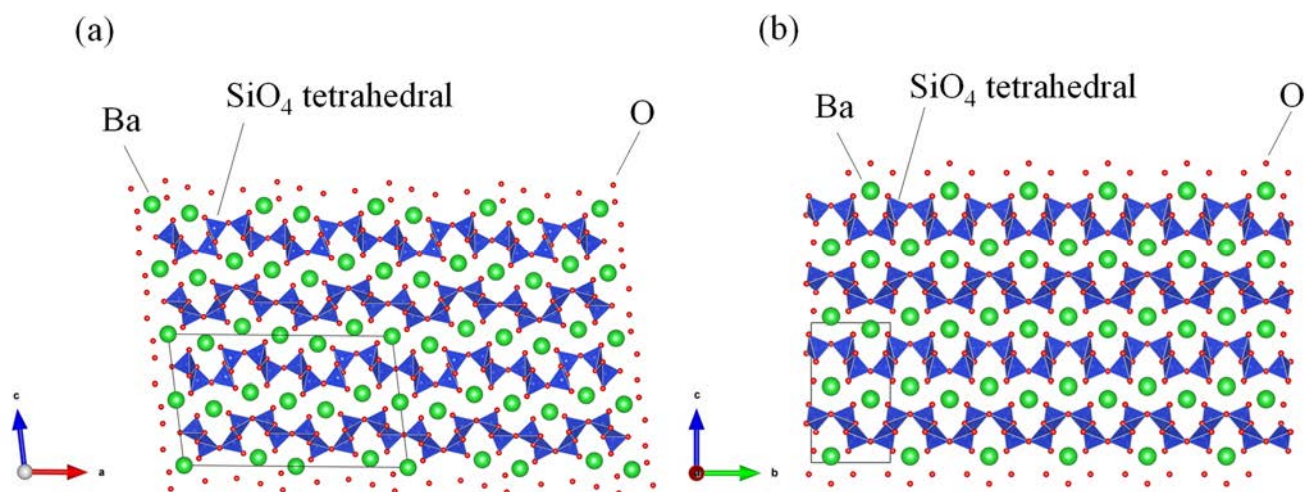


Fig. 1-13 H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の結晶構造の比較. (a) H-BaSi₂O₅ の結晶構造 (ICSD No. 9339). (b) L-BaSi₂O₅ の結晶構造 (ICSD No. 15486). SiO₄ 四面体で構成されるシート構造の比較のために複数のユニットセルの構造を示している.

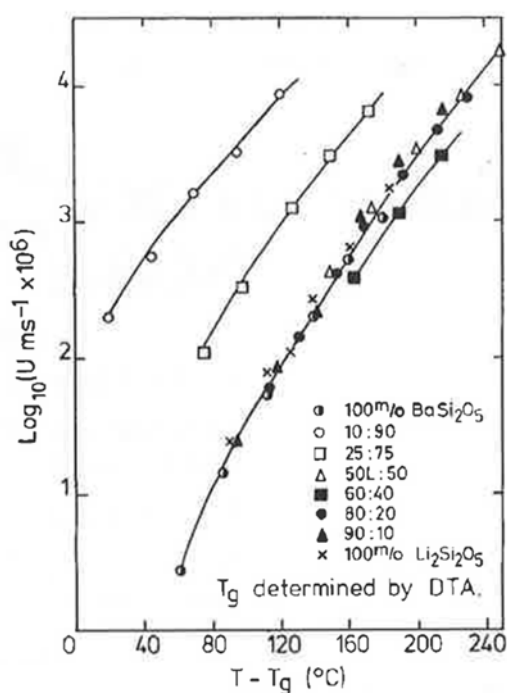


Fig. 1-14 Li₂Si₂O₅-BaSi₂O₅ 擬 2 元系組成における結晶成長温度 U と熱処理温度の関係 [97]. 図は Rawlands [97] の報告から引用. 横軸は各サンプルの比較のために熱処理温度 T と T_g の差分を示している. 図中の結晶成長速度が速いサンプルは, $\bigcirc$: 3.3Li₂O-30.0BaO-66.7SiO₂ [mol%], $\square$: 8.3Li₂O-25.0BaO-66.7SiO₂ [mol%] である.

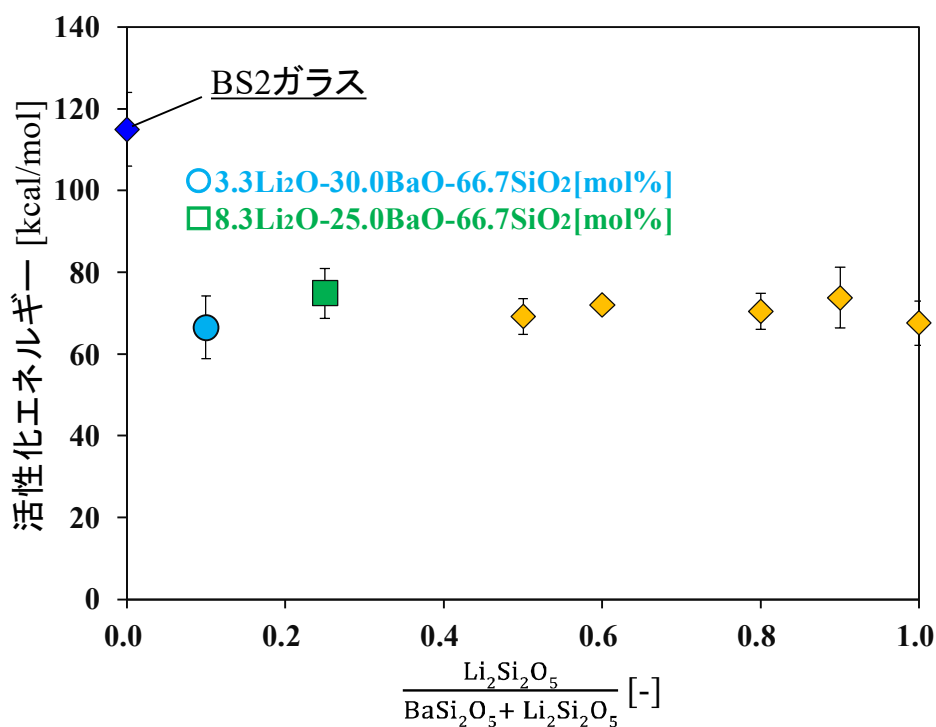


Fig. 1-15 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - BaSi_2O_5 擬 2 元系組成におけるガラス組成と結晶成長の活性化エネルギーの関係[97]. Rawlands [97]の報告から活性化エネルギーの値を抜粋してグラフにまとめている.

1.4 本論文の目的

Fig. 1-16 に示すように、LAS 系ガラスと BS2 ガラスは核形成処理が必要なガラスと核形成処理が不要なガラスの代表例であり、それぞれのガラス系で熱処理による結晶化メカニズムを理解することは結晶化ガラス作製に向けたガラス組成および熱処理条件の設計を行う上で重要な知見となる。特に①LAS 系ガラスにおける ZrO_2 などの核形成剤、②BS2 ガラスにおける Li_2O などのアルカリ金属成分は、結晶化を促進させる結晶化促進剤であり、結晶化ガラスを作製する上で重要な添加成分であるといえる。しかしながら、これらの結晶化促進剤が結晶化を促進させる詳細なメカニズムは明らかになっていないことが多い。

そこで本研究では、これらの結晶化促進剤が結晶化を促進するメカニズムを明らかにし、結晶化ガラスの微細構造制御と低温・短時間で結晶化が可能なガラス組成を設計するための指針を得ることを目的とした。特に結晶化挙動への影響が大きいと考えられる分相現象に伴うガラス構造の変化や、結晶核の生成およびその微細構造が結晶化挙動に与える影響に着目して結晶化促進剤の効果を調査した。それぞれのガラス系における具体的な研究目的を以下に示す。

・ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス

ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS 系結晶化ガラスは、透明結晶化ガラスとして実用化されているものの、核形成剤および核形成処理が LAS 系結晶相の生成挙動に与える影響は、詳細には明らかになっていない。また、LAS 系結晶相の結晶核の直接観察は報告例がほとんどなく、LAS 系結晶相と結晶核との微細構造の関係も明らかになっていない。そこで核形成剤の構成が異なる LAS 系ガラス、特に ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスに着目して、核形成剤の構成および核形成処理が LAS 系結晶相の生成挙動に与える影響を調査するとともに、微細構造解析を行うことで LAS 系結晶相の生成を促進させるメカニズムを明らかにする。

・ $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラス

Li_2O を添加した BS 系ガラスについては低温・短時間の熱処理による結晶化が報告されているものの、熱処理に伴う微細構造変化に関する報告は存在せず、詳細な結晶化メカニズムは明らかになっていない。そこで Li_2O 添加量の異なる BS 系ガラスを用いて結晶化ガラスを作製し、微量の Li_2O 添加が BS 系結晶相の結晶化挙動、特に $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態を促進させるメカニズムを明らかにする。

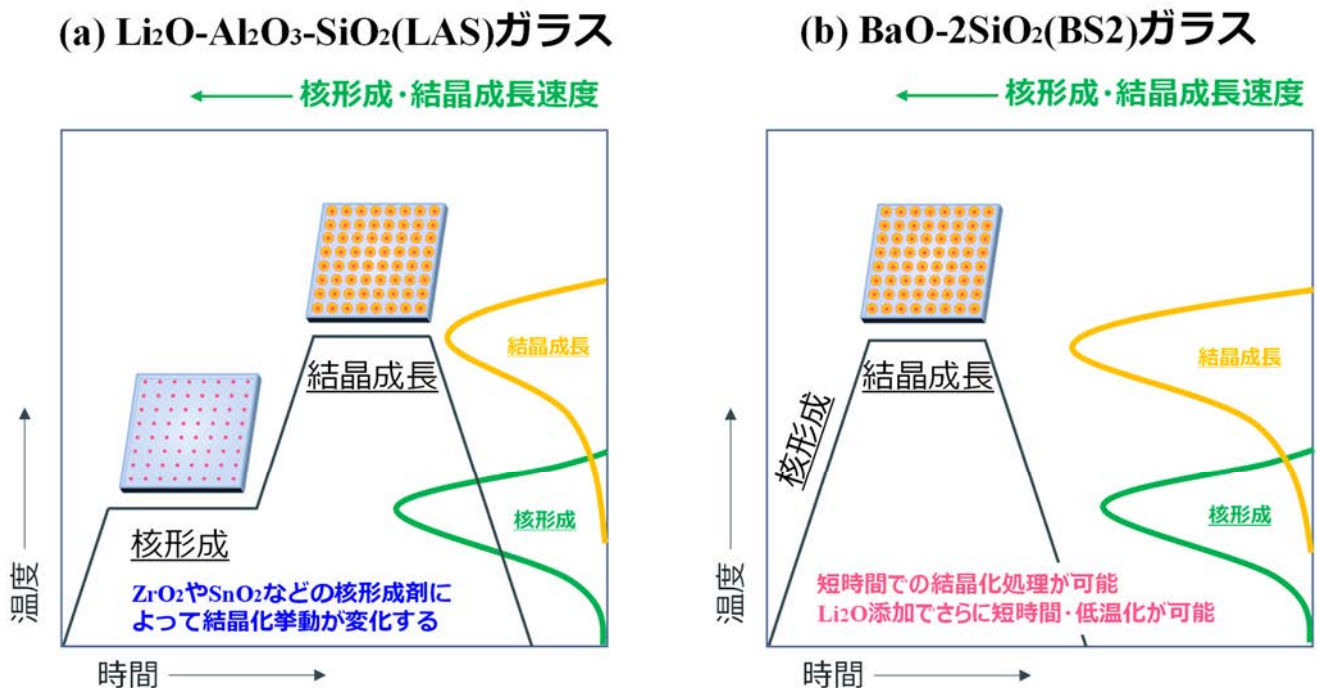


Fig. 1-16 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスと $\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ ガラスにおける熱処理フローのイメージ図.
(a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラス. (b) $\text{BaO}-2\text{SiO}_2$ ガラス.

1.5 本論文の構成

本論文の構成と各章の概要を以下に示す.

第 1 章では結晶化ガラスの歴史と結晶化の原理について触れ, 結晶化ガラスの作製時の熱処理フローや, 微細構造に影響する分相現象および核形成剤やアルカリ金属成分などの結晶化促進剤の重要性を述べ, 本論文の目的を示した.

第 2 章では核形成剤が結晶化挙動に与える影響を明らかにするために, ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラス, ZrO_2 を添加したガラス, SnO_2 を添加したガラス, これらの核形成剤を含まないガラスの 4 種類の LAS 系ガラスを作製し, X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) を用いて核形成剤成分の微細構造を調査した結果について述べるとともに, 熱分析から核形成剤の構成の違いがガラスの熱特性, 特に結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響を調査した結果について述べる.

第 3 章では第 2 章で作製したガラスに種々の熱処理を行い, 熱処理後のサンプルの XRD 測定と透過率測定を行うことで核形成処理の有無や核形成剤構成の違いが結晶化挙動や光学特性に与える影響を調査した結果について述べる.

第 4 章では走査透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) と XAFS を用いて, 核形成剤由来の結晶相の同定と, 熱処理に伴う微細構造の変化, 核形成剤が LAS 系ガラスの結晶化挙動, 特に β -石英固溶体の生成に与える影響について調査した結果について述べる.

第 5 章では $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$) の LBS_x ガラスを作製し, ラマン分光法と XAFS を用いたガラス構造解析と, 熱分析を用いて Li_2O の導入がガラス転移点や結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響を調査した結果について述べる.

第 6 章では第 5 章で作製したガラスに対して熱処理を行い, XRD, ラマン分光, STEM を用いた構造解析を行うことで, Li_2O の添加が BS 系ガラスの結晶化挙動, 特に $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態に与える影響を調査した結果について述べる.

第 7 章では BS2 ガラスおよび LBS_x ガラスの加熱中の *in-situ* XAFS 測定と *in-situ* XRD 測定を行うことでガラス組成と結晶化挙動の関係を調査した結果について述べる.

第 8 章では本研究の総括を行う.

参考文献

1. S. D. Stookey, *J. Ind. Eng. Chem.*, **46** [1], 174-176 (1954).
2. S. D. Stookey, *J. Ind. Eng. Chem.*, **51** [7], 805-808 (1959).
3. 稲田 幹, 化学と教育, **69** [1], 20-23 (2021).
4. 吉田 英弘, まてりあ, **58** [11], 677-683 (2019).
5. W. Höland and G. H. Beall, 'Glass-Ceramic Technology, Third Edition'. Wiley Online Library (2019).
6. E. D. Zanotto, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **89** [8], 19-27 (2014).
7. 日本電気硝子株式会社, “ゼロ膨張結晶化ガラス セラピュア™”, (2021).
<https://www.neg.co.jp/cerapure/assets/file/cerapure.pdf>
8. 株式会社オハラ, “LICGCTM焼結体-01”. https://www.ohara-inc.co.jp/product/licgc_sp01/
9. L. A. Orlova *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **60** [13], 1692-1707 (2015).
10. 株式会社オハラ, “電子部品焼成用キャリア、治具 ネオセラム N-O、N-11”, Ref. No. 2210-51.
11. 小松 高行ら, 光学, **35** [3], 133-138 (2006).
12. 中田 博保, 化学と教育, **65** [12], 636-639 (2017).
13. 大里 齊, “第5世代 (5G) ミリ波通信用材料 : インディアラト / コーディエライト結晶化ガラスセラミックス ミリ波誘電体の研究開発”, 名古屋産業科学研究所 研究年報・巻頭論文 (2017). https://www.nisri.jp/dor/report/2016/ohsato_paper.pdf
14. 永金 知浩, NEW GLASS, **23** [4], 22-26 (2008).
15. G. H. Beall and L. R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [1], 5-16 (1999).
16. J. W. P. Schmelzer *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **429**, 24-32 (2015).
17. J. D. Musgraves *et al.*, 'Springer Handbook of Glass' in Springer Handbooks. Springer, Cham, Switzerland AG (2019).
18. T. Honma *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130** [8], 545-551 (2022).
19. 二宮 正幸, NEW GLASS, **11** [1], 40-46 (1996).
20. 橋部 吉夫, 新藤 和義, NEW GLASS, **21** [2], 63-67 (2006).
21. 松浦 孝, 実務表面技術, **35** [11], 1-7 (1998).
22. 初田 美砂紀ら, NEW GLASS, **22** [1], 75-80 (2007).
23. 本間 剛, NEW GLASS, **26** [103], 33-37 (2011).
24. 山根 正之, “はじめてガラスを作る人のために”(内田老鶴圃, 1989) .

25. 安盛 敦雄, *NEW GLASS*, **28** [108], 5-12 (2013).
26. A. Yasumori, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **10**, 48-55 (2003).
27. 安盛 敦雄ら, 神鋼環境ソリューション技報, **6** [2], 2-8 (2010).
28. 守屋 喜郎, 材料, **19** [203], 705-713 (1970).
29. 齊藤 和也, *NEW GLASS*, **32** [122], 30-34 (2017).
30. E. D. Zanotto and V. M. Fokin, *Philos. trans. - R. Soc. Lond., Phys. sci. eng.*, **361** [1804], 591-613 (2003).
31. Corning Inc., S. D. Stookey, “Method of making ceramics and product thereof”, U. S. Patent no. 2920971(1960).
32. M. Garai *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **49** [4], 1612-1623 (2014).
33. B. Rincón-Mora *et al.*, *Mater. Lett.*, **179**, 138-141 (2016).
34. P. Alizadeh and V. K. Marghussian, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [6], 775-782 (2000).
35. O. A. Al-Harbi, *Ceram. Int.*, **35** [3], 1121-1128 (2009).
36. A. M. Hu *et al.*, *Ceram. Int.*, **31** [1], 11-14 (2005).
37. B. Li *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **693**, 9-15 (2017).
38. P. Glatz *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **493**, 48-56 (2018).
39. A. Ozturk, *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.*, **3** [6], 780-790 (2008).
40. 東出 竜輔ら, 材料, **69** [7], 527-531 (2020).
41. 伊藤 雅人ら, 材料, **64** [6], 447-450 (2015).
42. C. Thieme *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **57** [12], 6607-6618 (2022).
43. K. Maeda and A. Yasumori, *J. Non-Cryst. Solids.*, **427**, 152-159 (2015).
44. A. V. DeCeanne *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **591**, 121714 (2022).
45. 梅津 理和, *HYBRIDS*, **4** [1], 39-44 (1988).
46. B. Duan *et al.*, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **10** [2], 220 (2018).
47. E. Kleebusch *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **748**, 73-79 (2018).
48. E. Kleebusch *et al.*, *Ceram. Int.*, **44** [3], 2919-2926 (2018).
49. 森下 茂幸ら, 顕微鏡, **53** [2], 57-61 (2018).
50. A. de Pablos-Martin *et al.*, *CrystEngComm*, **15** [35], 6979-6985 (2013).
51. C. Patzig *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **384**, 47-54 (2014).
52. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep.*, **7** [1], 1-12 (2017).

53. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep.*, **8** [1], 1-8 (2018).
54. S. Bhattacharyya *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **10** [1], 379-385 (2010).
55. G. H. Beall, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22** [1], 91-119 (1992).
56. M. Dittmer *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **124** [2], 1083-1088 (2010).
57. V. M. Fokin and E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids.*, **246** [1-2], 115 (1999).
58. J. Wang *et al.*, *J. Wuhan Univ. Technol. -Mat. Sci. Edit.*, **28** [1], 69-72 (2013).
59. G. Carl *et al.*, *Phys. Chem. Glasses*, **43C**, 256-258 (2002).
60. V. M. Fokin *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **321** [1-2], 52-65 (2003).
61. Y. Takahashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95** [7], 071904-071904 (2009).
62. E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids.*, **89** [3], 361-370 (1987).
63. E. D. Zanotto, *Int J. Appl. Glass Sci.*, **4** [2], 117-124 (2013).
64. C. LI, *Z Kristallogr. Cryst. Mater.*, **127** [1-6], 327-348 (1968).
65. C. LI and D. R. PEACOR, *Z Kristallogr. Cryst. Mater.*, **126** [1-6], 46-65 (1968).
66. B. M. French *et al.*, *Am. Mineral.*, **63** [5-6], 461-465 (1978).
67. Z. Zhou *et al.*, *J. Wuhan Univ. Technol. -Mat. Sci. Edit.*, **37** [5], 794-800 (2022).
68. M. Tashiro and M. Wada, 'Advances in Glass Technology Part II', 18-19 (1962).
69. M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, 575-584 (1985).
70. J. Wu *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **521**, 119486 (2019).
71. S. Nakane, *J. Non-Cryst. Solids X*, **16**, 100121 (2022).
72. 日本板硝子株式会社, 小山昭浩ら, 透明結晶化ガラス, 特開昭 64-52631.
73. M. Dressler, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **389**, 60-65 (2014).
74. S. Nishida and K. Choju, *Paper presented at the 56th Symposium on Glasses and Photonic Materials*, November 12, 2015, Nagoya.
75. J. Zhang *et al.*, *Ceram. Int.*, **48**, 21355-21361 (2022).
76. Y. Matsushita, *Journal of Surface Analysis*, **21** [2], 71-81 (2014).
77. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** [6], 1272-1276 (2011).
78. M. H. Lewis and G. Smith, *J. Mater. Sci.*, **11** [11], 2015-2026 (1976).
79. A. H. Ramsden and P. F. James, *J. Mater. Sci.*, **19** [5], 1406-1419 (1984).
80. E. D. Zanotto *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **21** [9], 3050-3064 (1986).
81. E. D. Zanotto and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids.*, **104** [1], 70-72 (1988).

82. R. M. Douglass, *Am. Mineral.*, **43**, 517-536 (1958).
83. K.-F. Hesse and F. Liebau, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **153**, 3-17 (1980).
84. M. Czank and P. R. Buseck, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **153**, 19-32 (1980).
85. K.-F. Hesse and F. Liebau, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **153**, 33-41 (1980).
86. M. Kerstan and C. Rüssel, *J. Power Sources*, **196** [18], 7578-7584 (2011).
87. A. Herrmann *et al.*, *J. Lumin.*, **132**, 215-219 (2012).
88. AGC 株式会社, 梶原貴人ら, 結晶化ガラス、高周波用基板および結晶化ガラスの製造方法, WO2021/199631.
89. R. S. Roth and E. M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **62** [5], 193-200 (1959).
90. T. P. Seward III *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [5], 278-285 (1968).
91. E. D. Zanotto, *Ph D. Thesis, University of Sheffield*, (1982).
92. E. D. Zanotto *et al.*, *Journal de Physique I*, **43**, 107-110 (1982).
93. Y. Gueguen *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100** [5], 1982-1993 (2017).
94. H. Hijiya *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** [1361], 120-126 (2009).
95. E. Boulay *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **384**, 61-72 (2014).
96. Y. Takahashi *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 1147 (2013).
97. E. G. Rowlands, *Ph D. Thesis, University of Sheffield*, (1976).
98. B. J. A. Moulton *et al.*, *CrystEngComm*, **21** [17], 2768-2778 (2019).
99. M. Rai and G. Mountjoy, *J. Non-Cryst. Solids.*, **401**, 159-163 (2014).
100. A. M. Rodrigues *et al.*, *J. Phys. D*, **49** [43], 435301 (2016).
101. B. J. A. Moulton *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **583**, 121477 (2022).
102. H. Schlenz *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **297** [1], 37-54 (2002).
103. B. J. A. Moulton *et al.*, *Ceram. Int.*, **49** [7], 10852-10863 (2023).
104. G. Oehlschlegel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [3-4], 148 (1975).
105. Y. Takahashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95** [7], 071904 (2009).
106. Y. Takahashi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **108** [6], 063507 (2010).
107. L. Cai *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **548** [C], 120330 (2020).
108. M. E. McKenzie *et al.*, *Sci. Rep.*, **11** [1], 1-15 (2021).
109. E. G. Rowlands and P. F. James, *Proc. Int. Congr. Glass, Volume 2 Extended abstracts*, 68-69 (2001).

第 2 章

種々の核形成剤を添加した

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの作製と評価

2.1 緒言

第 1 章で述べたように LAS 系ガラスに ZrO_2 と SnO_2 を核形成剤として共添加することで無色でありながら透明性に優れる結晶化ガラスが実現できる可能性が示唆されている[1-3]。そこで ZrO_2 と SnO_2 を共添加した際の結晶化挙動への影響や、その微細構造を調査するために ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成、 ZrO_2 のみを添加した組成、 SnO_2 のみを添加した組成、 ZrO_2 も SnO_2 も含まない組成、の 4 種類のガラスを作製した。第 2 章では X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) [4]を用いて作製したガラス中の Zr および Sn の微細構造解析を行った。また、示唆走査熱量測定 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) [5]を行い、結晶化ガラス作製のための核形成処理条件の検討と、核形成剤構成の違いがガラスの熱特性、特にガラス相からの結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響を調査した。

2.2 実験方法

本検討で用いたガラス組成は小山らの特許文献[1]を参考に核形成剤の構成が異なる組成を設計した。Table 2-1 に本検討で用いた 4 種類のサンプル(それぞれ LAS1, LAS2, LAS3, LAS4 と呼称する)のガラス組成を示す。LAS1 は ZrO_2 と SnO_2 を含有しない組成、LAS2 は ZrO_2 と SnO_2 を含有する組成、LAS3 は ZrO_2 を含有する組成、LAS4 は SnO_2 を含有する組成である。Table 2-1 に記載の目標組成になるようにガラス原料を調合した。原料は珪砂（株式会社山森土本鉱業所、純度 99.9%）、酸化アルミニウム（関東化学株式会社、純度 99%）、炭酸リチウム（関東化学株式会社、純度 99%）、炭酸ナトリウム（関東化学株式会社、純度 99.8%）、メタリン酸アルミニウム（ラサ工業株式会社、純度不明）、酸化ジルコニウム（関東化学株式会社、純度 99%）、酸化スズ(IV)（関東化学株式会社、純度 98%）を用いた。ガラス量で 900 g になるように調整した原料を白金るつばにいて大気雰囲気下の電気炉（株式会社モトヤマ製）にて 1650 °C で溶解した後、融液を水中に流し出しガラスカレットを作製した。この作業をもう 1 度繰り返した後、炉底昇降式電気炉（株式会社モトヤマ製、NEV-2020D）にて 1700 °C でガラスカレットを再溶解し、泡が抜けるまで静置した。その後融液を 200 °C に予熱したカーボン板上に流しだし、流しだした融液を冷却用の電気炉（東京本山商会製、SS-2030PKP）内で 680 °C で 3 時間保持した後、0.5 °C/min の条件で室温まで冷却することでガラスブロックを得た。なお 1700 °C 保持でも

泡が抜けない場合は減圧式電気炉（丸祥電器株式会社，SPS2022-16V）にて 1650 °C で徐々に圧力を下げながら脱泡し，1700 °C の炉底昇降式電気炉にるつぼを移動させてから融液の流し出しを行った。

Table 2-1 評価サンプルの目標ガラス組成。

小山らの特許文献[1]に記載のガラス組成をベースに核形成剤の構成が異なる組成を設計した。ガラス組成は $\text{SiO}_2 \sim \text{P}_2\text{O}_5$ までを主成分とし，これらの合計を 100 mol% とした。核形成剤は添加剤と定義し，LAS2 では ZrO_2 を 1.2 mol%， SnO_2 を 0.9 mol%，LAS3 では ZrO_2 を 2.1 mol%，LAS4 では SnO_2 を 2.1 mol% をそれぞれ添加した。（外割）

mol%	LAS1	LAS2 [1]	LAS3	LAS4
SiO_2	72.8	72.8	72.8	72.8
Al_2O_3	14.7	14.7	14.7	14.7
Li_2O	9.6	9.6	9.6	9.6
Na_2O	2.2	2.2	2.2	2.2
P_2O_5	0.7	0.7	0.7	0.7
ZrO_2	0.0	1.2	2.1	0.0
SnO_2	0.0	0.9	0.0	2.1

作製したガラスブロックの組成を確認するために組成分析を行った。ガラス組成の分析には蛍光 X 線 (XRF: X-ray Fluorescence) 分析 [6] を用いた。ただし，ガラス中に含まれる Li は軽元素であるため蛍光 X 線の強度が小さく定量性に欠ける。そのため，Li の分析には原子吸光法 (AAS: Atomic Absorption Spectrometry) [7] を用いた。以下に組成分析の手順を示す。

XRF 分析用に 33 mm × 33 mm に切断したサンプルを金属定盤に載せ，ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス（フルウチ化学株式会社製）を用いてサンプルを金属定盤に固定した。サンプルの厚みが 4 mm となるように平面研削盤（株式会社 市川製作所製，ICB-35）で厚み方向に研削を行った後，横型平面研削機（秀和工業株式会社製，SGM-6301）を用いて #1000 の砥石で精密研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし，金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。研磨後のサンプルは，波長分散型蛍光 X 線装置（株式会社リガク製，ZSX Primus II）を用いて組成分析を実施した。XRF 分析時の測定系は 30 mmφ とし，ZSX Primus II に導入されている簡易測定モード (EZ Scan) を用いて測定した。測定結果はリガク製のソフトウェア：SQX 分析を用いて，標準試料が不要なファンダメンタル・パラメータ (FP) 法 [8] で定量した。Li 分析用のサンプルはガラスブロックをアルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて粗粉碎した後，メノウ製の乳鉢と乳棒で微粉碎することで準備した。その後，Fig. 2-1 に示す手順で前処理を行い，偏光ゼーマン原子吸光光度計（株式会社 日立ハイテクサイエンス製，ZA3300）で Li 量を分析した。XRF 分析と AAS 分析で得られた結果を ZSX Primus II に実装されているソフトウェアで計算することでガラス組成を求めた。

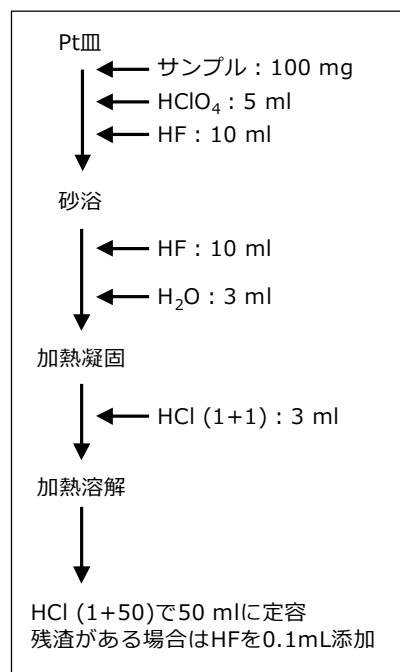


Fig. 2-1 原子吸光法による サンプルの前処理フロー図.

続いて作製したガラスの評価方法について述べる. XAFS はサンプルに X 線を照射し, サンプルが吸収する X 線の吸光度を照射エネルギーに対してプロットすることで X 線吸収スペクトルを得る手法である. 照射エネルギーがサンプルに含まれる特定の元素の束縛エネルギーに等しくなると, 急激に吸光度が増加する領域 (吸収端) が生じ, この吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを解析することでその元素の微細構造を解析することができる. この吸収端からおおよそ 50 eV 付近までの領域を X 線吸収近傍スペクトル (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼び, それ以降のおおよそ 1000 eV の領域を広域 X 線吸収微細構造スペクトル (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ぶ. XANES 領域の X 線吸収スペクトルは内殻電子の非占有軌道への遷移と多重散乱によって得られるスペクトルである. このスペクトルからは解析の対象としている元素に結合する原子の数や対称性, 配位子, 原子の種類や価数などの情報を得ることができる. 一方 EXAFS 領域の X 線吸収スペクトルは, X 線によって励起された内殻電子が放出され (光電子), 隣接する原子により散乱された散乱スペクトルの重ね合わせで得られる. このスペクトルからは対象とする元素の周囲に存在する元素との結合距離や, 対象元素の配位数, 構造の乱雑さを表すデバイワラー因子などの情報が得られる[4,9-11]. 以下の式 (1) に EXAFS スペクトルの式[4,11]を示す.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin [2k_i r_i + \varphi_i(k_i)] \quad (1)$$

S_0^2 : intrinsic loss 因子, N_i : 配位数, $F_i(k_i)$: 後方散乱強度, k_i : i 番目の配位圏の波数, r_i : 結合距離, σ_i : デバイワラー因子, $\varphi_i(k_i)$: 位相シフト

上記の式(1)において EXAFS 振動スペクトルの振幅に影響するパラメータには intrinsic loss 因子、配位数、後方散乱因子、デバイワラー因子が挙げられる。intrinsic loss 因子は散乱過程の前の光電子の放出時に生じる減衰パラメータであり、EXAFS の振動に与える影響は小さいと考えられる。そのため、配位数、後方散乱因子、デバイワラー因子に注目した解析が行われることが多い。なお、高波数 (k) 領域では振動が大きく減衰して振動が見えにくくなる。そのため、上記の式(1)に k^n ($n=2-3$ が良く用いられる)を掛けることで解析を行いやすくする。また、上記の式(1)からわかるように、EXAFS 振動スペクトルは測定対象の元素の局所構造の情報を含んでおり、式(1)をフーリエ変換することで測定対象の元素と周囲の原子との結合距離や頻度を示す動径分布関数を得ることができる。

作製したガラスのうち、Zr もしくは Sn を含有する LAS2 ~ LAS4 について Zr K 端 (17.9 keV) と Sn K 端 (29.2 keV) の XAFS 測定を実施した。以下に測定サンプルの準備方法を示す。XAFS 測定では対象元素の吸収端での吸収変化を示すパラメータである $\Delta\mu t$ が 1 程度となるように厚みを調整することで得られる信号強度が最適化できることが知られている[12,13]。それぞれのサンプルの最適厚みは名古屋大学 シンクロトロン光研究センターの田渕雅夫教授が公開している吸収係数計算プログラム: AbsC [14]を用いて計算した。XAFS 測定に用いたサンプルの厚みを Table 2-2 に示す。測定用のサンプルは以下に示す方法で作製した。

約 10 mm × 10 mm に切断したサンプルを金属定盤に載せ、ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス（フルウチ化学株式会社製）を用いてサンプルを金属定盤に固定した。その後、平面研削盤（株式会社 市川製作所製、ICB-35）で厚み方向の研削を行った後、横型平面研削機（秀和工業株式会社製、SGM-6301）を用いて#1000 の砥石で精密研磨を行った。鏡面出しの仕上げ研磨として卓上・据置型ラッピング装置（日本エンギス株式会社製、EJ-380IN）を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし、金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。XAFS 測定は放射光施設 SPring-8（日本、兵庫県）の産業利用ビームライン：BL14B2 [15]にて行った。（課題番号：2021B2017, 2022A1768）Si (311) の二結晶分光器を用いて各吸収端の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを透過法、クイックスキャンで収集した（QXAFS 法）[4,16]。取得したデータの処理には XAFS 解析パッケージソフト Demeter (Athena/Artemis) [17]を用いた。処理後のデータを用いて k^2 の重みづけをした EXAFS スペクトルから Zr および Sn の動径分布関数を算出した。

Table 2-2 XAFS 測定に用いたサンプルの厚み。

Sample	LAS2	LAS3	LAS4
Zr K-edge (17.9 keV)	2.5 mm	1.5 mm	-
Sn K-edge (29.2 keV)	5.7 mm	-	2.3 mm

DSC はサンプルと基準物質の温度を測定して、その温度差からサンプルの状態変化を発熱や吸熱反応としてとらえる手法である[5]。DSC 測定用のサンプルはアルミナ乳鉢およびアルミナ乳棒を用いて徐冷後のガラスブロックを粉砕した後、篩を用いて 106 μm 超, 180 μm 以下の粉末を得た。その後、 $\phi 5.0$ mm, 高さ 5.0 mm の白金パン（株式会社リガク製）に約 50 mg のガラス粉末をいれ、示差走査熱量計（Bruker AXS 社製, DSC 3300SA）で Fig. 2-2 に示す 2 つの条件で DSC 測定を実施した。基準物質にはアルミナ粉末を用いた。なお条件 2 の 750 $^{\circ}\text{C}$ - 4 時間の核形成処理条件は小山らの特許文献[1]に記載の条件を用いた。測定結果の解析は、熱分析システム解析ソフト（NETZSCH Japan 株式会社製）を用いて、ガラス転移点： T_g , 結晶化開始温度： T_s , 結晶化ピーク温度： T_p をそれぞれ求めた。なお DSC のベースラインとガラス転移に伴う吸熱ピークのそれぞれの接線の交点を T_g とした。

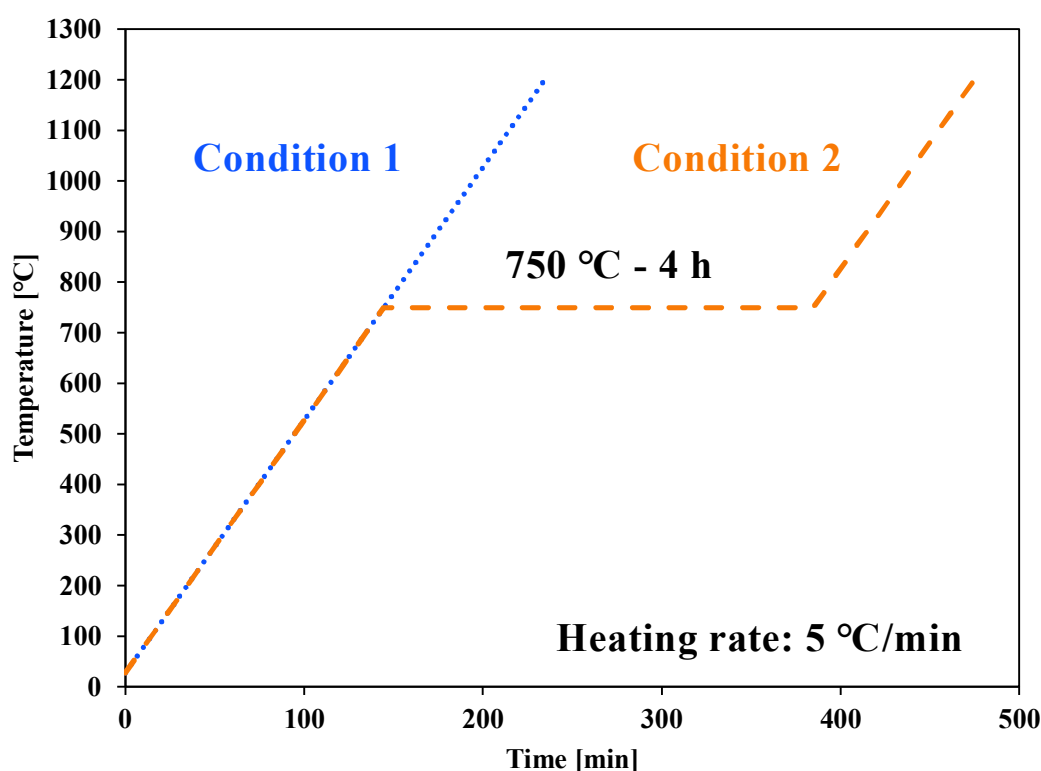


Fig. 2-2 DSC 測定の昇温プロファイル。昇温速度: 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 1200 $^{\circ}\text{C}$ まで図中の 2 つの条件で測定を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 作製したガラスの組成分析

Table 2-3 に XRF と AAS を用いて分析した LAS1 ~ LAS4 のガラス組成を示す. Table 2-3(a) では wt%表記で合計 100 wt%となるようにガラス組成を表記している. 目的の成分以外に検出されたコンタミ成分として HfO₂, CaO, Fe₂O₃, TiO₂ が確認できるが, HfO₂ 以外は 0.01 wt%もしくは 0.01 wt%未満と微量である. HfO₂ は ZrO₂ 原料のコンタミ成分[18]として知られており, ZrO₂ 試薬を用いた LAS2 と LAS3 のみから検出されている結果とも一致する. mol%に換算した Table 2-3(b)から LAS1 ~ LAS4 はほぼ狙い通りのガラス組成になっていることが分かる.

Table 2-3(a) LAS1 ~ LAS4 の組成分析結果 (wt%表記).

wt%	LAS1	LAS2	LAS3	LAS4
SiO ₂	68.0	64.9	65.3	64.6
Al ₂ O ₃	24.0	22.9	23.0	22.8
Li ₂ O*	4.4	4.2	4.2	4.3
Na ₂ O	1.9	1.8	1.8	1.8
P ₂ O ₅	1.6	1.5	1.5	1.5
ZrO ₂	<0.01	2.3	4.0	<0.01
SnO ₂	<0.01	2.3	<0.01	5.1
HfO ₂	<0.01	0.04	0.08	<0.01
CaO	0.01	<0.01	0.01	<0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
TiO ₂	<0.01	<0.01	0.01	<0.01

Table 2-3(b) LAS1 ~ LAS4 の組成分析結果 (mol%表記).

主成分のみ表記. Table 2-1 と同様に SiO₂ ~ P₂O₅ までの合計を 100 mol%として表示している.

mol%	LAS1	LAS2	LAS3	LAS4
SiO ₂	72.7	72.7	72.8	72.6
Al ₂ O ₃	15.1	15.1	15.1	15.1
Li ₂ O	9.5	9.5	9.4	9.6
Na ₂ O	2.0	2.0	2.0	1.9
P ₂ O ₅	0.7	0.7	0.7	0.7
ZrO ₂	0.0	1.2	2.1	0.0
SnO ₂	0.0	0.9	0.0	2.1

2.3.2 核形成剤の構成が異なるガラスの Zr および Sn の微細構造の比較

核形成剤を添加した LAS2 ~ LAS4 について行った Zr K 端および Sn K 端の XAFS 測定の結果を示す．まず初めに Zr 周囲の構造に着目する．Fig. 2-3 に ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と、 ZrO_2 を添加した LAS3 のガラスの Zr K 端の XANES スペクトルを示す．図中に示すように $1s \rightarrow 4d$ 遷移に帰属されるプリエッジピーク A [19]とピーク B, C で示す特徴的なピークが確認できる．LAS2 と LAS3 の XANES スペクトルは重なっており、スペクトル形状がよく一致している．Fig. 2-4 に ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と、 ZrO_2 を添加した LAS3 の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す．Fig. 2-4(a)の EXAFS 振動スペクトルも Fig. 2-4(b)の動径分布関数も LAS2 と LAS3 はよく一致していることがわかる．Fig. 2-4(b)の動径分布関数において第一配位圏は Zr-O の結合距離であるが 3 Å 近傍にある第二配位圏のピークの帰属は困難である．次に LAS2 と LAS3 の Zr 周囲の構造を明らかにするために、Fig. 2-3 の XANES スペクトルと SPring-8 の BL14B2 ビームラインに保管されている標準試料の XANES スペクトルとの比較を行った．その結果を Fig. 2-5 に示す．単斜晶系のジルコニア($m\text{-ZrO}_2$) は LAS2 や LAS3 と同日に測定した結果であり、ジルコン (ZrSiO_4) [20]やイットリア安定化ジルコニア (YSZ) [21]は MDR XAFS DB [22] に保管されているデータを記載している．この図から ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と ZrO_2 のみを添加した LAS3 の XANES スペクトルは単斜晶系で Zr が 7 配位であり酸素と九面体構造をとる $m\text{-ZrO}_2$ 、正方晶系で Zr が 8 配位であり十二面体構造をとる ZrSiO_4 、立方晶系で Zr が 8 配位で六面体構造をとる YSZ のいずれとも整合していないことが分かる．上記の結晶構造は Fig. 2-6 に示している．

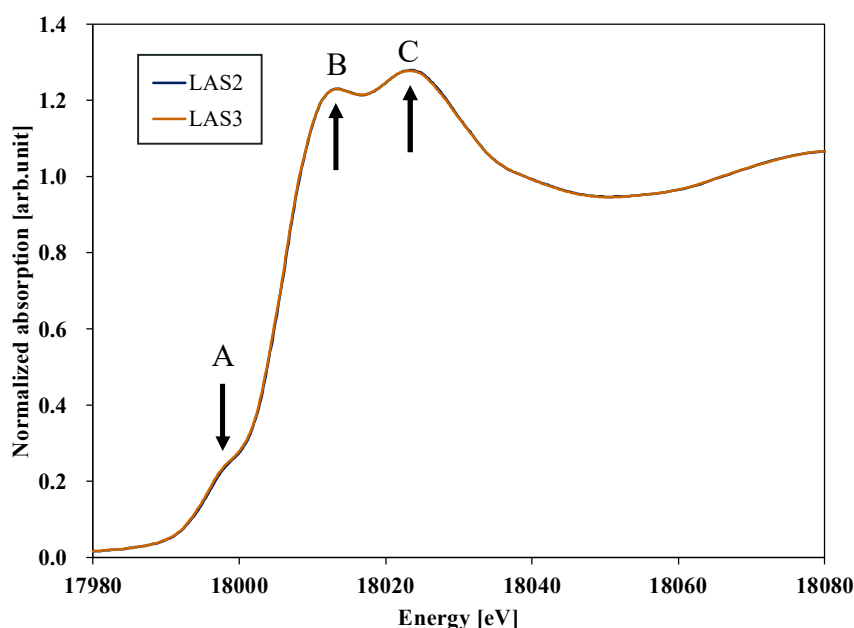


Fig. 2-3 LAS2 と LAS3 の Zr K 端の XANES スペクトル．図中の A のプリエッジピークは Zr の $1s \rightarrow 4d$ 遷移に伴う吸収である[19]．

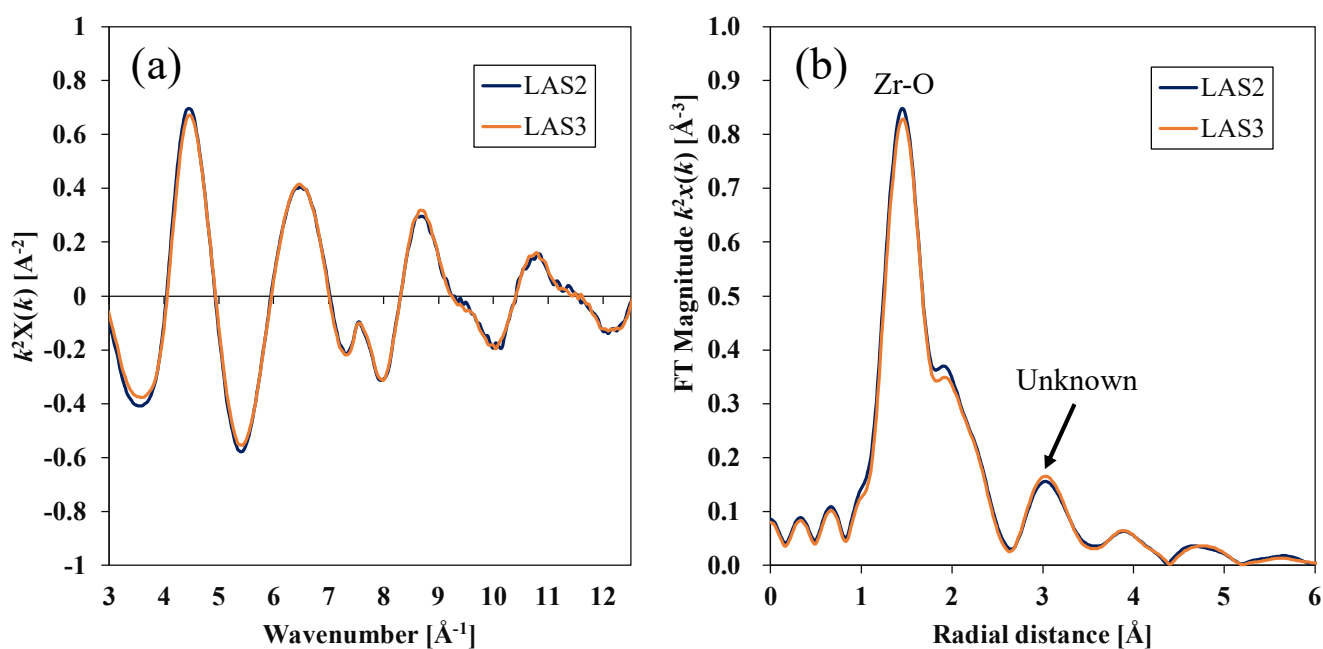


Fig. 2-4 LAS2 と LAS3 の Zr K 端の EXAFS スペクトル. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は 3.0 ~ 12.5 Å⁻¹ とした.

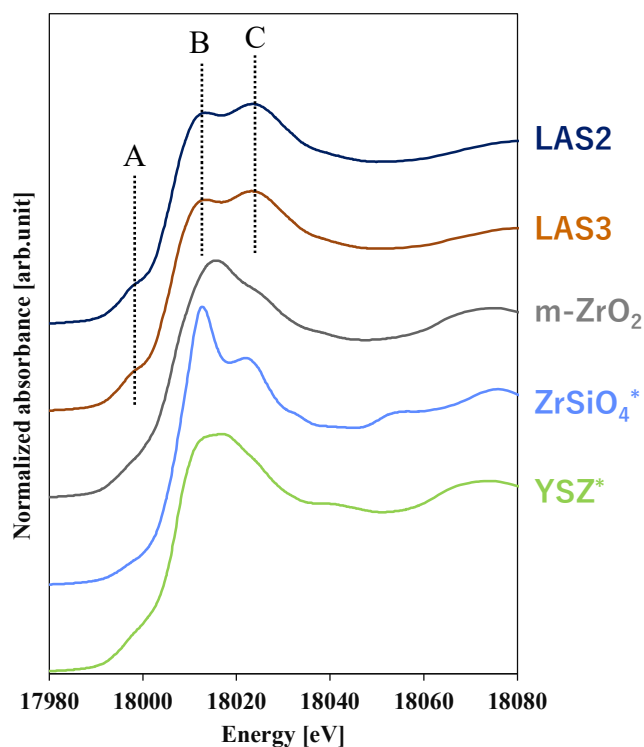


Fig. 2-5 Zr 系結晶の標準試料と LAS2 と LAS3 の Zr K 端の XANES スペクトルの比較. m-ZrO₂ は LAS2 と LAS3 の測定と同じ日に測定を実施したデータを記載. ZrSiO₄ と YSZ は MDR XAFS DB [22] に保管されているデータ [20,21] を記載している.

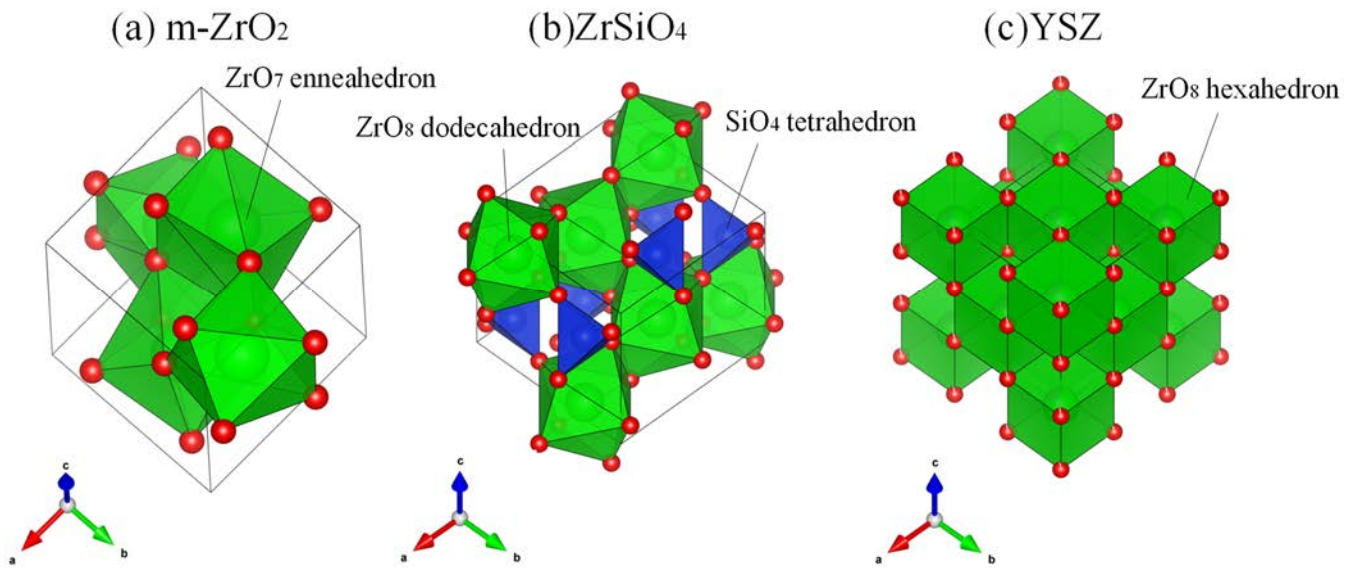


Fig. 2-6 m-ZrO₂, ZrSiO₄, YSZ の結晶構造. (a) m-ZrO₂ (ICSD No. 96537): 単斜晶系で ZrO₇ 九面体構造. (b) ZrSiO₄ (ICSD No. 9582): 正方晶系で ZrO₈ 十二面体構造. (c) YSZ (ICSD No. 75316): 立方晶系で ZrO₈ 六面体構造. ICSD より Crystallographic Information (CIF) ファイル[23]を入手し, 結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ, 及び結晶外形の可視化プログラムである VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [24]を用いて結晶構造を可視化した.

次に Sn 周囲の構造に着目する. Fig. 2-7 に ZrO₂ と SnO₂ を共添加した LAS2 と, SnO₂ を添加した LAS4 の Sn K 端の XANES スペクトルを示す. リファレンスとして LAS2 と LAS4 と同日に測定した正方晶系の SnO₂ (t-SnO₂) の XANES スペクトルも示している. LAS2 と LAS4 の XANES スペクトルの形状は t-SnO₂ の XANES スペクトルの形状に似ているが, 内殻励起スペクトルの立ち上がりに確認できる急峻なピーク (ホワイトライン) に注目すると, LAS2 のホワイトラインが最も低エネルギー側に存在しており, 次いで LAS4, t-SnO₂ の順番になっている. Fig. 2-8 に ZrO₂ と SnO₂ を共添加した LAS2, SnO₂ のみを添加した LAS4 と t-SnO₂ の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す. LAS2 と LAS4 に着目すると, 振動スペクトルの形状は類似しているが Fig. 2-4(a) の Zr K 端の振動スペクトルほど一致はしておらず, 動径分布関数にもわずかに違いがみられる. 比較材の t-SnO₂ に着目すると, LAS2 や LAS4 とは振動スペクトルの形状が大きく異なっており, 動径分布関数では t-SnO₂ にみられるような Sn-Sn の結合に帰属されるピークは LAS2 と LAS4 では確認できない.

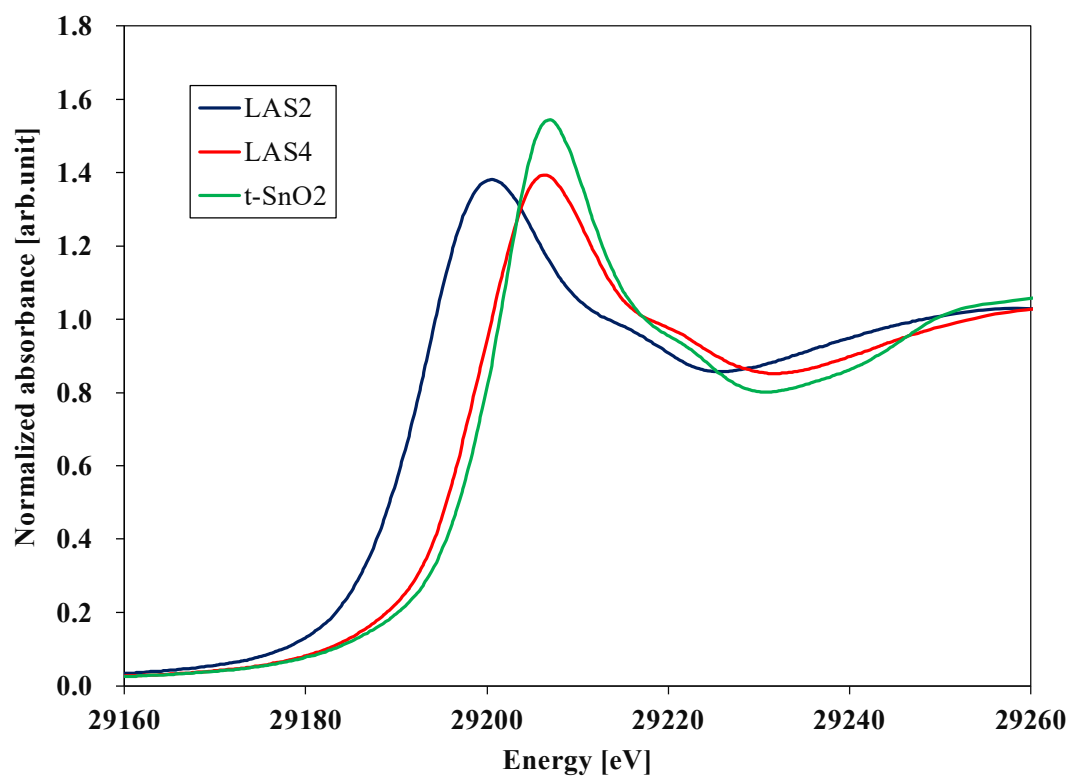


Fig. 2-7 LAS2 と LAS4 の Sn K 端の XANES スペクトル. リファレンスとして正方晶系の SnO_2 (t- SnO_2) の測定結果を示している.

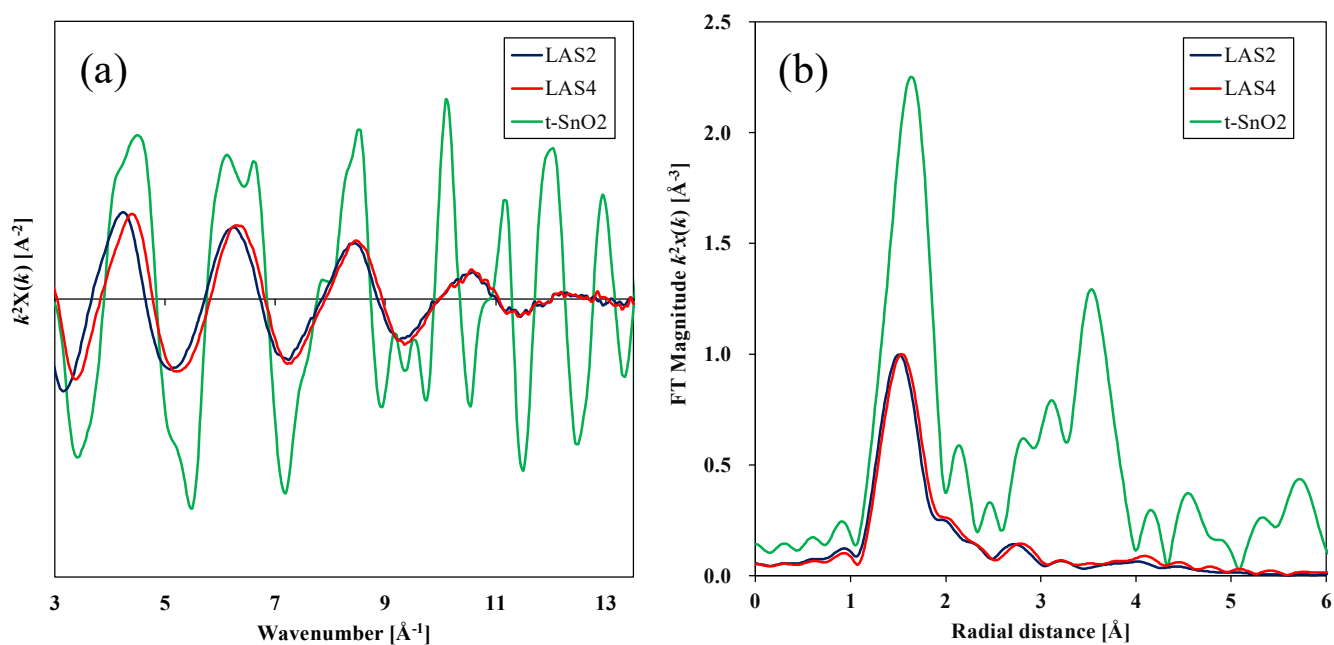


Fig. 2-8 LAS2 と LAS3 の Sn K 端の EXAFS スペクトル. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は $3.0 \sim 13.5 \text{ \AA}^{-1}$ とした. リファレンスとして正方晶系の SnO_2 (t- SnO_2) の測定結果を示している.

まず Zr 周囲の構造について考察する．Fig. 2-3 および Fig. 2-4 に示した ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と ZrO_2 を添加した LAS3 の XAFS 測定結果の比較から，LAS2 と LAS3 の Zr 周囲の構造は近い構造であると考えられる．一方で Fig. 2-5 に示した Zr 系の結晶との XANES スペクトルの比較から，LAS2 および LAS3 は今回比較した Zr 系結晶がもつ 7 配位や 8 配位の配位構造はとっていないことが示唆される． ZrO_2 を含有する LAS ガラスの Zr の微細構造に関しては，Kleebusch ら[25]より Zr L 端の XANES 測定が行われ 6 配位の配位構造をとることが明らかになっている．また，Zr が 6 配位の配位構造をとるアルカリシリケートガラスでは，Zr K 端 XANES スペクトルにおいて LAS2 および LAS3 の XANES スペクトルで見られたピーク B と C のような 2 つの特徴的なダブルピークが存在することが Galois ら[26]から報告されており，その際の Zr の動径分布関数は Fig. 2-4(b)とよく一致している．また，Zr が 6 配位の場合，Zr を中心に 6 つの酸素が配置された ZrO_6 の八面体構造 (Fig. 2-9) をとり Zr-O の対称性が低く正八面体構造からずれると $1s \rightarrow 4d$ 遷移に伴うプリエッジピーク[27]が現れることが報告されている．したがって， ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と ZrO_2 を添加した LAS3 のガラス構造中の Zr は 6 配位の配位構造であり，ひずんだ ZrO_6 の八面体構造をとっている可能性が示唆される．また Galois らの報告[26]を参照すると，Fig. 2-4(b)の動径分布関数でみられた 3 Å 近傍のピークは Zr-Si の結合距離に帰属できると考えられる．

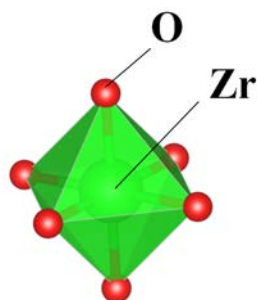


Fig. 2-9 ZrO_6 の八面体構造のイメージ図．

次に Sn 周囲の構造について考察する．Fig. 2-7 の XANES スペクトルから， ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 のホワイトラインは SnO_2 を添加した LAS4 および t- SnO_2 と比較して低エネルギー側に存在している．これはガラス中の Sn の価数比率が異なっており，LAS2 のほうが LAS4 に比べて 2 価の Sn の割合が多いことを示唆している[28-31]． SnO_2 はガラス融液の脱泡のための清澄剤として用いられる成分でもあり，溶解温度や溶解時間，雰囲気など様々な要因で Sn の価数変化することが知られている[32,33]．このことからガラス作製時の工程がこの Sn の価数の違いに影響した可能性があるが，本結果のみではこれ以上の考察は困難である．また，Fig. 2-8 の EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数から ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 と SnO_2 を添加した LAS4 の Sn 周囲の構造にわずかな違いがみられていることから Sn の価数比率の違いが影響しているものと考えられる．

2.3.3 核形成剤の構成が異なるガラスの熱的特性の比較

Fig. 2-10 に核形成処理のない条件 1 における LAS1 から LAS4 の T_g 近傍の DSC 曲線を示す。DSC 曲線の解析から各ガラスの T_g は LAS1 : $720^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS2 : $705^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS3 : $711^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS4 : $699^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であり, 核形成剤の添加によって T_g が低下している。Fig. 2-11 に各ガラスの 760°C から 1200°C の範囲の DSC 曲線を示す。ZrO₂ および SnO₂ を含有しない LAS1 (Fig. 2-11(a)) では条件 1, 条件 2 とともに図中に矢印で示す位置にわずかに発熱ピークのような DSC 曲線の形状変化がみられるが, 発熱ピークとは断定できない。その一方で, ZrO₂ や SnO₂ を含有する LAS2 ~ LAS4 では結晶相の生成に伴う明瞭な発熱ピークが確認できる。Table 2-4 に発熱ピークが確認された LAS2 ~ LAS4 の DSC 測定結果の一覧を示す。ZrO₂ および SnO₂ を含有する LAS2 (Fig. 2-11(b)) では 750°C - 4 時間の核形成処理を行った場合は 860°C 近傍に発熱ピーク 1 が生成している。また, 核形成処理の有無によらず 900°C 近傍に発熱量が最も大きなピーク 2 と 1000°C 近傍に発熱量の小さなピーク 3 とピーク 4 が確認できる。ZrO₂ を含有する LAS3 (Fig. 2-11(c)) では 3 つの発熱ピークが確認できる。核形成処理によって発熱量の小さなピーク 1 は約 30°C 低温側にシフトし, 発熱量の最も大きなピーク 2 は約 40°C , ピーク 3 は 100°C 程度高温側にシフトしている。SnO₂ を含有する LAS4 (Fig. 2-11(d)) では 2 つの発熱ピークが確認できるが, 核形成処理を行った場合, 840°C 近傍のピーク 1 は確認できず, 1040°C 近傍に存在するピーク 2 は 10°C 程度高温側にシフトしている。

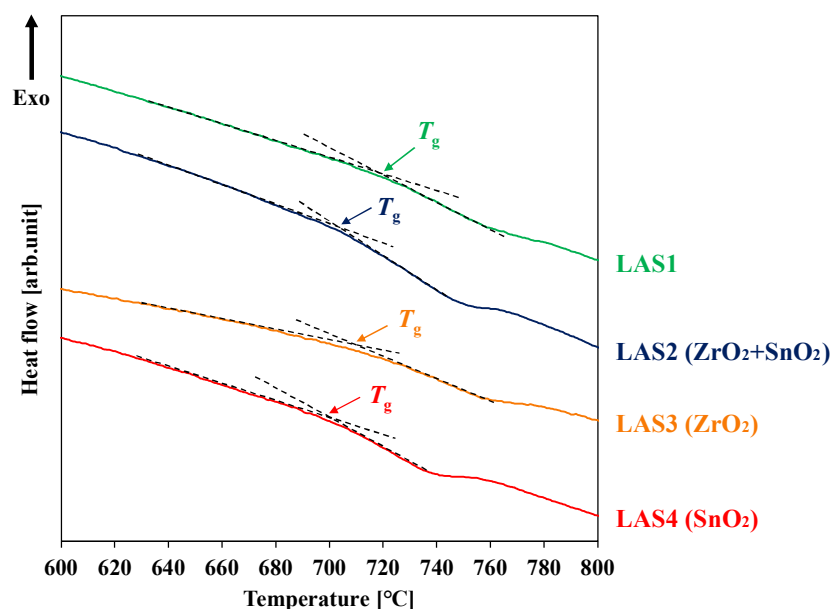


Fig. 2-10 核形成処理のない条件 1 における LAS1 から LAS4 の T_g 近傍の DSC 曲線。 T_g は DSC のベースラインとガラス転移に伴う吸熱ピークのそれぞれの接線の交点とした。各ガラスの T_g は LAS1 : $720^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS2 : $705^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS3 : $711^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, LAS4 : $699^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

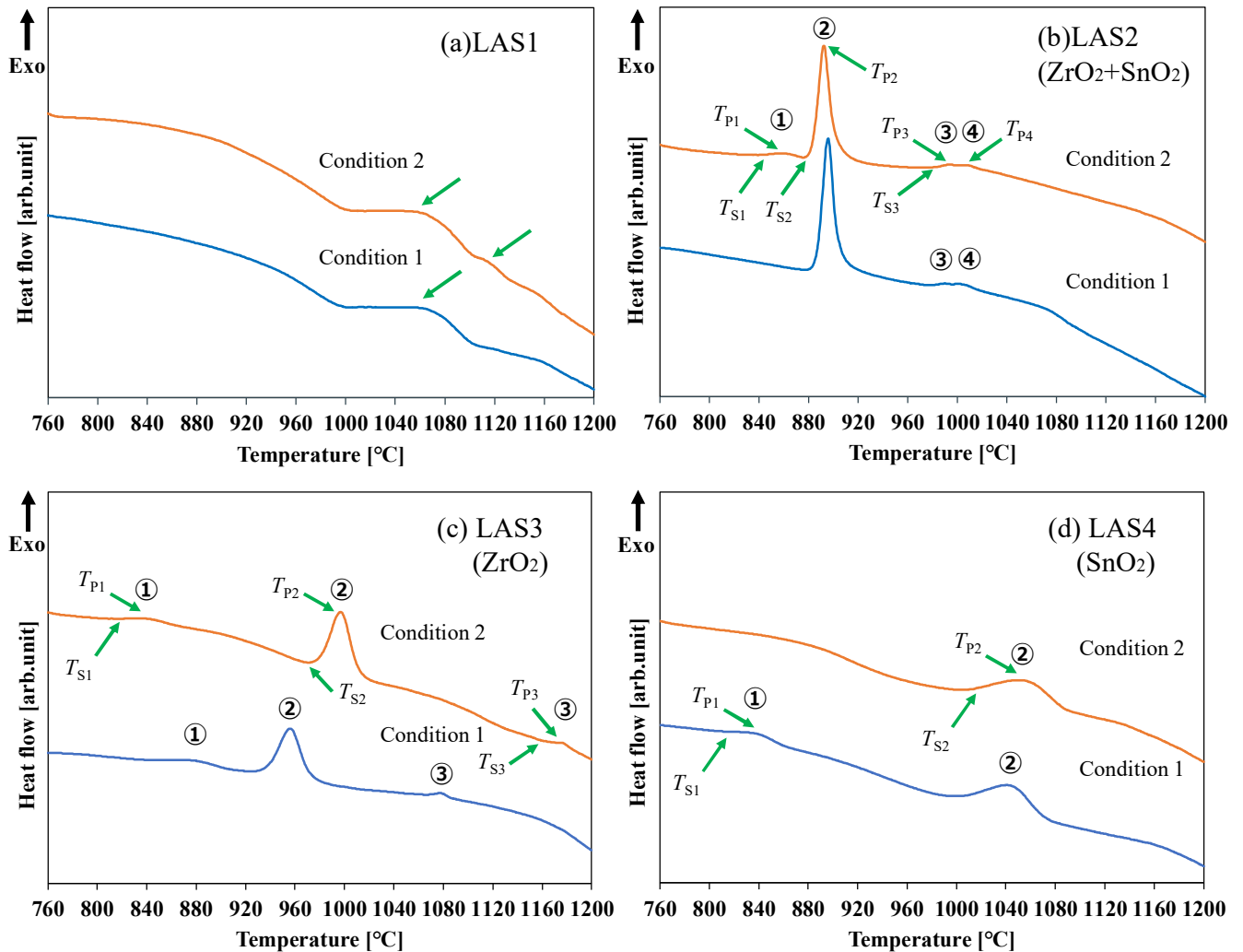


Fig. 2-11 760 °C から 1200 °C の温度範囲における LAS1 から LAS4 の DSC 曲線. (a) ZrO_2 と SnO_2 を含有しない組成 (LAS1). (b) ZrO_2 と SnO_2 を含有する組成 (LAS2). (c) ZrO_2 を含有する組成 (LAS3). (d) SnO_2 を含有する組成 (LAS4). 条件 1 : 室温から 1200 °C まで昇温. 条件 2 : 室温から 750 °C まで昇温して 4 時間保持した後に 1200 °C まで昇温. 図中の数字は条件 1 と条件 2 を比較したときに形状が似ている発熱ピークを同じ結晶相の発熱によるピークとしてまとめている. 図中の矢印は結晶化開始温度 : T_S および結晶化ピーク温度 : T_P と考えられる温度を示している.

Table 2-4 LAS1 ~ LAS4 の DSC 測定結果まとめ。
表中に記載の温度の測定誤差は $\pm 3^\circ\text{C}$ 程度である。

Sample	Nucleating agent	Nucleation 750 °C - 4 h	T_g	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4	
				T_{S1}	T_{P1}	T_{S2}	T_{P2}	T_{S3}	T_{P3}	T_{S4}	T_{P4}
LAS2	$\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	-	705 °C	-	-	887 °C	896 °C	977 °C	990 °C	Unanalyzable	1001 °C
		✓		835 °C	859 °C	883 °C	892 °C	979 °C	993 °C	Unanalyzable	1008 °C
LAS3	ZrO_2	-	711 °C	842 °C	870 °C	936 °C	956 °C	1066 °C	1077 °C	-	-
		✓		804 °C	838 °C	979 °C	997 °C	1171 °C	1175 °C	-	-
LAS4	SnO_2	-	699 °C	811 °C	838 °C	1000 °C	1043 °C	-	-	-	-
		✓		-	-	1004 °C	1057 °C	-	-	-	-

2.3.4 核形成剤の構成が熱的特性に与える影響

Fig. 2-11 の LAS1 ~ LAS4 の DSC 測定結果から、核形成剤の構成で結晶相の生成に伴う発熱挙動が大きく変化していることがわかる。LAS1 ~ LAS4 は LAS 系結晶相の生成を促進する可能性が報告されている P_2O_5 [34,35] を含有しているが、LAS1 の DSC 曲線からは明瞭な結晶化ピークが確認できない。Venkateswaran ら[36]が LAS 系結晶化ガラスに関するレビューを行っており、その中で P_2O_5 の添加効果についてまとめている。Venkateswaran らの報告によると P_2O_5 はネットワークフォーマーに分類される成分でありガラスの粘性や固溶挙動、分相への影響がある一方で、その効果は複雑で LAS 系結晶相の生成を促進するケースと抑制するケースの両方がある。本研究では ZrO_2 や SnO_2 を添加した LAS2 ~ LAS4 では LAS1 と比較して明瞭に発熱ピークが確認できることから、今回検討しているガラス組成では P_2O_5 単独かつ 0.7 mol% という少ない含有量では結晶化挙動への影響は小さいものと考えられる。一方で、田代ら[37,38]や Wu ら[39]が報告しているように P_2O_5 を含有することで ZrO_2 や TiO_2 などの核形成剤の効果を促進させる働きがあることから、LAS2 ~ LAS4 においては P_2O_5 が核形成に影響している可能性がある。LAS2 ~ LAS4 を比較すると、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 において最大結晶化ピーク温度 (Fig. 2-11(b)中の T_{P2}) が最も低温に生じていることから ZrO_2 と SnO_2 を共添加することで核形成が促進する可能性がある。この傾向は Dressler ら[40]や Zhang ら[3]の報告と同様のものと考えられる。また、750 °C - 4 時間の熱処理を施すことで LAS2 ~ LAS4 の DSC 曲線が変化し、その変化は核形成剤の構成によって異なる。これは 750 °C - 4 時間の熱処理によって核形成が生じることに加えて、添加する核形成剤の構成によってその挙動が異なることを示唆している。

2.4 本章のまとめ

本章では核形成剤の構成が異なる 4 種類の LAS 系ガラスを作製し、核形成剤の成分として添加した Zr および Sn に着目した構造解析と、核形成剤の構成の異なるガラスの熱分析を実施した。ZrO₂ と SnO₂ を共添加した組成 (LAS2) と ZrO₂ を添加した組成 (LAS3), SnO₂ を添加した組成 (LAS4) の比較から、Zr に関しては配位数や周囲の元素との結合距離に大きな違いは確認できなかったが、Sn に関しては LAS2 のほうが 2 価の Sn の比率が高い傾向にあり、Sn 周囲の構造にもわずかに違いがみられた。核形成剤の構成の異なるガラスの熱分析から、ZrO₂ と SnO₂ を含有しない組成 (LAS1) 以外の組成では明瞭に結晶化に伴う発熱ピークが確認され、その挙動は核形成剤の構成によって大きく異なっていた。ZrO₂ と SnO₂ を共添加することで最大結晶化ピーク温度が最も低温で生じたことから、先行研究[3,40]で報告されているように ZrO₂ と SnO₂ の共添加が LAS 系結晶相の生成を促進する可能性が示唆された。さらに先行特許文献[1]に記載されている 750 °C - 4 時間の熱処理を行うことで核形成が促進し、結晶化挙動が変化する可能性がある。これより 750 °C - 4 時間の核形成処理を用いて結晶化ガラスを作製・評価することで、核形成処理が結晶化挙動に与える影響を明らかにすることができると考えられる。

参考文献

1. 日本板硝子株式会社, 小山昭浩ら, 透明結晶化ガラス, 特開昭 64-52631.
2. S. Nakane, *J. Non-Cryst. Solids* X, **16**, 100121 (2022).
3. J. Zhang *et al.*, *Ceram. Int.*, **48**, 21355-21361 (2022).
4. 渡瀬 昌彦, “XAFS の基礎と応用” (講談社サイエンティフィック, 2017).
5. 中川 英昭, 市原 祥次, 熱測定, **7** [1], 11-17 (1980).
6. Y. Takahashi *et al.*, *Powder diff.*, **19** [1], 77-80 (2004).
7. 高坂 正博, JAIMA SEASON 2015 Autumn, 4-6 (2015).
8. 片岡 由行, 分析化学, **69** [7.8], 363-371 (2020).
9. 高橋 慧, 藤川 高志, 色材協会誌, **86** [2], 62-66 (2013).
10. 高橋 嘉夫, 岩石鉱物科学, **45** [3], 93-98 (2016).
11. 大柳 宏之, 分光研究, **34** [5], 271-286 (1985).
12. 野村昌治, KEK Internal Report, **87-1** (1987).
13. 櫻井 雅樹, 鈴木 謙爾, まてりあ, **36** [1], 68-74 (1997).
14. 田渕雅夫, “AbsC : 吸収量計算プログラム” , HX-XAFS group of Nagoya Univ. SR-Center and

Aichi SR, <http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php/start>.

15. 本間 徹生, SPring-8/SACLA 利用者情報, **12** [3], 276-278 (2007).
16. R. Frahm, *Nucl. Instrum.*, **A270**, 578-581 (1988).
17. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron. Radiat.*, **12** [4], 537-541 (2005).
18. 芝田 隼次, エネルギー・資源, **18** [5], 472-477 (1997).
19. P. Li *et al.*, *Phys. Rev., B Condens. Matter*, **48** [14], 10063-10073 (1993).
20. "XAFS spectrum of Zirconium silicate". <https://doi.org/10.48505/nims.2921>.
21. "XAFS spectrum of Zirconium oxide-yttrium oxide". <https://doi.org/10.48505/nims.2879>.
22. M. Ishii *et al.*, "MDR XAFS DB". Materials Data Repository, National Institute for Materials Science. (2021), <https://doi.org/10.48505/nims.1447>.
23. Y. Matsushita, *Journal of Surface Analysis*, **21** [2], 71-81 (2014).
24. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** [6], 1272-1276 (2011).
25. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep*, **7** [1], 1-12 (2017).
26. L. Galois *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8], 2219-2224 (1999).
27. 長井 康貴, 放射光, **15** [4], 227-233 (2002).
28. J. F. Bent *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **232-234**, 300-308 (1998).
29. D. A. McKeown *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **354** [27], 3142-3151 (2008).
30. H. Masai *et al.*, *Sci. Rep*, **8** [1], 415 (2018).
31. H. Huang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** [20], 11738-11745 (2021).
32. X. He *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.* **559** [1], 120670 (2021).
33. 山下 浩, *New glass*, **26** [2], 33-35 (2011).
34. Z. Xiao, *J. Mater. Sci.*, **5** [1], 45-50 (2011).
35. C. Venkateswaran *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **550**, 120289 (2020).
36. C. Venkateswaran *et al.*, *Int. Mater. Rev.*, **67** [6], 620-657 (2022).
37. M. Tashiro and M. Wada, 'Advances in Glass Technology Part II', 18-19 (1962).
38. M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, 575-584 (1985).
39. J. Wu, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **521**, 119486 (2019).
40. M. Dressler, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **389**, 60-65 (2014).

第 3 章

種々の核形成剤を添加した

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化挙動の調査

3.1 緒言

第 2 章で LAS 系ガラスに添加する核形成剤の構成 (LAS2 : $\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$, LAS3 : ZrO_2 , LAS4 : SnO_2) によって結晶化挙動が大きく異なること, 750 °C - 4 時間の熱処理を行うことで核形成が促進する可能性が示唆された. 第 3 章では LAS2 ~ LAS4 に対して様々な条件で熱処理を行い, 熱処理後のサンプルの透過率測定や XRD による結晶相の同定から, 核形成剤構成の違いや, 750 °C - 4 時間の核形成処理が結晶化挙動に与える影響を調査した.

3.2 実験方法

第 2 章で作製した LAS2 ~ LAS4 のガラスブロックを切断, 加工した後に熱処理を行った. 熱処理用のサンプルは以下に示す方法で作製した. 20 mm × 10 mm のサイズに切断したサンプルを金属定盤に載せ, ホットプレートで加熱しながらエレクトロニックス (フルウチ化学株式会社製) を用いてサンプルを金属定盤に固定した. その後, 厚みが 3 mm になるように平面研削盤 (株式会社 市川製作所製, ICB-35) で厚み方向の研削を行った後, 横型平面研削機 (秀和工業株式会社製, SGM-6301) を用いて #1000 の砥石で精密研磨を施した. 研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロニックスを溶かし, 金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した. 研磨後のサンプルはカンタルスーパー箱型炉 (株式会社 東京本山商会製) を用いて昇温速度 5 °C/min, 降温速度 5 °C/min の条件で室温から Table 3-1 ~ Table 3-3 に示す条件でそれぞれ熱処理を行った. 熱処理後のサンプルは上記と同様の方法で金属定盤に固定し, 厚み 2 mm となるように横型平面研削機 (秀和工業株式会社製, SGM-6301) を用いて #1000 の砥石で精密研磨を実施した後, 鏡面出しのために卓上・据置型ラッピング装置 (日本エンギス株式会社製, EJ-380IN) を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら仕上げ研磨を行った. 研磨後のサンプルは上記の方法と同様に金属定盤からはがしてエタノールで洗浄した. また, 同様の加工を熱処理前のガラスについても行った. 鏡面研磨後のサンプルは以下に示す分析に供した.

熱処理に伴う微細構造の変化をとらえるために厚み 2 mm に鏡面研磨したサンプルの紫外 ~ 近赤外域の透過スペクトルを取得した. 透過スペクトルの取得には分光光度計 (株式会社 日立ハイテクサイエンス製, U-4100) を用いた. 測定条件は, 測定波長 : 200 ~ 1500 nm, スリット : 2.00 mm, スキャンスピード : 300 nm/min (200-849 nm), 150 nm/min (850 ~ 1500 nm), サンプルリ

グ間隔：1.00 nm とした．結晶化前後の透過率の変化を評価するために，下記の式(1)を用いて単位厚みあたりの結晶化前後の吸光度の差分 $\Delta abs.$ を計算した．

$$\Delta abs.(\lambda) = \frac{\left\{ \left(-\text{Log} \frac{T_{GC}(\lambda)}{100} \right) - \left(-\text{Log} \frac{T_{Glass}(\lambda)}{100} \right) \right\}}{t} \quad (1)$$

ここで λ ：波長， $T_{GC}(\lambda)$ ：各波長における結晶化後のサンプルの透過率， $T_{Glass}(\lambda)$ ：各波長における結晶化前のガラスの透過率， t ：サンプルの厚みである．

熱処理によって生成した結晶相を同定するために X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) 測定を実施した．XRD 測定は X 線回折装置 (株式会社 リガク製, Smart Lab) を用いて行った．厚み 2 mm に鏡面研磨したサンプルを試料ホルダーにセッティングし，Cu-K α 線源を用いて管電圧：45 kV，管電流：200 mA，測定角度範囲 2θ ：10～60°，ステップ幅：0.020° の条件で測定を実施した．得られた測定結果を ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) および NIMS 物質・材料データベース (MatNavi) [1] に収録されている結晶相の回折強度データと比較し，ハナワルト法 [2] によって結晶相の同定を行った．また得られた X 線回折図形から LAS 系結晶相の結晶子径を Williamson-Hall 法 [3] を用いて求めた．Williamson-Hall 法とは X 線回折ピークの広がり の要因である結晶子径とひずみの影響を分ける手法である．結晶子サイズに起因するピークの広がりを $1/\cos\theta$ ，ひずみによるピークの広がりを $\tan\theta$ に比例すると仮定して下記の式(2)から求めることができる．

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 2\varepsilon \tan\theta \quad (2)$$

ここで β ：ピーク幅， D ：結晶子サイズ， K ：シェラー定数， λ ：波長， ε ：ひずみである．解析ソフト (株式会社 リガク製, PDXL) を用いて，同定した結晶相の結晶子径を求めた．

Table 3-1 ZrO₂ と SnO₂ を共添加したガラス(LAS2)の熱処理条件.

下記の熱処理条件で室温から熱処理を行った. (昇温速度 5 °C/min, 降温速度 5 °C/min)

Sample	Nucleation		Crystallization	
	Temperature [°C]	Hold Time [h]	Temperature [°C]	Hold Time [h]
LAS2-750-4 h	750	4	-	-
LAS2-800-4 h	-	-	800	4
LAS2-850-4 h	-	-	850	4
LAS2-900-0 h*	-	-	900	0
LAS2-NT900-0 h*	-	-	900	0
LAS2-NT800-4 h	750	4	800	4
LAS2-NT850-4 h	750	4	850	4
LAS2-NT875-4 h	750	4	875	4
LAS2-NT900-4 h	750	4	900	4
LAS2-NT920-4 h	750	4	920	4
LAS2-NT920-4 h	750	4	950	4
LAS2-NT985-4 h	750	4	985	4
LAS2-NT1050-4 h	750	4	1050	4
LAS2-NT1100-4 h	750	4	1100	4

*室温から 900 °C まで昇温した後は保持せず室温まで 5 °C/min の条件で降温した.

Table 3-2 ZrO₂ を添加したガラス(LAS3)の熱処理条件.

下記の熱処理条件で室温から熱処理を行った．（昇温速度 5 °C/min, 降温速度 5 °C/min）

Sample	Nucleation		Crystallization	
	Temperature [°C]	Hold Time [h]	Temperature [°C]	Hold Time [h]
LAS3-750-4 h	750	4	-	-
LAS3-875-0 h*	-	-	875	0
LAS3-NT875-0 h*	750	4	875	0
LAS3-875-4 h	-	-	875	4
LAS3-NT800-4 h	750	4	800	4
LAS3-NT850-4 h	750	4	850	4
LAS3-NT865-4 h	750	4	865	4
LAS3-NT875-4 h	750	4	875	4
LAS3-NT890-4 h	750	4	890	4
LAS3-900-0 h*	-	-	900	0
LAS3-900-0.5 h	-	-	900	0.5
LAS3-NT900-0 h*	750	4	900	0
LAS3-NT900-0.5 h	750	4	900	0.5
LAS3-NT905-4 h	750	4	905	4
LAS3-NT920-4 h	750	4	920	4
LAS3-NT950-4 h	750	4	950	4
LAS3-NT985-4 h	750	4	985	4
LAS3-NT1050-4 h	750	4	1050	4
LAS3-NT1100-4 h	750	4	1100	4

*第 2 章の DSC 曲線 (Fig. 2-11(c)) で核形成処理なしの測定結果の第 1 発熱ピーク近傍の温度．室温から目標温度まで昇温した後は保持せず室温まで 5 °C/min の条件で降温した．

Table 3-3 SnO₂ を添加したガラス(LAS4)の熱処理条件.

下記の熱処理条件で室温から熱処理を行った．（昇温速度 5 °C/min, 降温速度 5 °C/min）

Sample	Nucleation		Crystallization	
	Temperature [°C]	Hold Time [h]	Temperature [°C]	Hold Time [h]
LAS4-750-4 h	750	4	-	-
LAS4-840-0.5 h*	-	-	840	0.5
LAS4-NT800-4 h	750	4	800	4
LAS4-NT850-4 h	750	4	850	4
LAS4-NT875-4 h	750	4	875	4
LAS4-NT900-4 h	750	4	900	4
LAS4-950-4 h	-	-	950	4
LAS4-NT950-4 h	750	4	950	4
LAS4-NT1000-4 h	750	4	985	4
LAS4-NT1050-4 h	750	4	1050	4
LAS4-NT1100-4 h	750	4	1100	4

*第 2 章の DSC 曲線 (Fig. 2-11(d))で核形成処理なしの測定結果の第 1 発熱ピーク近傍の温度．

3.3 結果および考察

3.3.1 ZrO₂ と SnO₂ を共添加したガラスにおける核形成処理の影響

はじめに ZrO₂ と SnO₂ を共添加した LAS2 において 750 °C - 4 時間の核形成処理が結晶化挙動に与える影響を調査した．Fig. 3-1 に LAS2 の熱処理前後の透過率を示す．Fig. 3-1(a)は LAS2 の熱処理前のガラス (LAS2 glass), LAS2-750-4 h, LAS2-NT850-4 h および LAS2-850-4 h の透過率を示している．NT と記載のあるサンプルは 750 °C - 4 時間の核形成処理を行ったサンプルであることを示している．LAS2-750-4 h では熱処理前のガラスに対してわずかに紫外域から可視域の透過率の低下が確認できる．LAS2-NT800-4 h と 800-4 h を比較すると、どちらも LAS2-750-4 h よりも透過率が低い、750 °C - 4 時間の核形成処理を行った LAS2-NT800-4 h のほうが透過率がやや高い．Fig. 3-1(b)は LAS2 glass と LAS2-NT850-4 h および LAS2-850-4 h の透過率を示している．LAS2-NT850-4 h および LAS2-850-4 h の透過率は Fig. 3-1(a) よりも透過率が大きく低下しており、なかでも LAS2-850-4 h の透過率の低下が大きい．この透過率の低下は熱処理で生成した結晶相による散乱が主な原因だと考えられる．そこで XRD 測定を行い、結晶相の同定を行った．Fig. 3-2 に ZrO₂ と SnO₂ を共添加した LAS2 の熱処理前のガラス (LAS2 glass) と LAS2-750-4 h, LAS2-800-4 h, LAS2-NT800-4 h の 2θ : 15 ~ 35° の範囲の XRD 測定結果を示す．これより熱処理前のガラスと LAS2-750-4 h, LAS2-800-4 h の XRD パターンからはガラス相の存在を示すハローパターンが確認できるが、これらに大きな違いは見られない．一方で 750 °C - 4 時間の核形成処理を施した LAS2-NT800-4 h では、図中に矢印で示す回折角にその他のサンプルでは確認できないハローパターンの生成が確認できる．Fig. 3-3 に LAS2-850-4 h と LAS2-NT850-4 h の XRD 測定結果を示す．これより両サンプルとも主結晶相は β -石英固溶体であり、LAS2-850-4 h のほうが β -石英固溶体の回折ピークの半値幅が小さく、結晶子径が大きい可能性が示唆される．これらのサンプルの β -石英固溶体の結晶子径を解析したところ、LAS2-850-4 h : 46 nm, LAS2-NT850-4 h : 33 nm であり、核形成処理を行ったほうが結晶子径は小さいことが分かった．なお、 β -スポンジメン固溶体の回折ピークもわずかに確認できるが、LAS2-850-4 h のほうがその強度は大きい． 2θ : 26 ~ 35° の領域を拡大した回折図形 (Fig. 3-3(b)) から、ZrSnO₄ とみられるブロードな回折ピークが 2θ : 29.6° 近傍に確認できる．このピークは ZrSnO₄ の $hkl = 111$ の最強線であり、Fig. 3-2 で LAS2-NT800-4 h に確認されたハローパターンと同じ回折角であることから、750 °C - 4 時間の核形成処理によって ZrSnO₄ の生成が促進した可能性が高い．そこで、LAS2-900-0 h と LAS2-NT900-0 h を比較することで 750 °C - 4 時間の核形成処理によって ZrSnO₄ の生成が促進されるか検証を行った．Fig. 3-4 に LAS2-900-0 h と LAS2-NT900-0 h の XRD 測定結果を示す．これより核形成処理を行っていない LAS2-900-0 h では図中に矢印で示す位置で熱処理前のガラスよりもほんのわずかに回折強度があがっているが、熱処理前のガラスとほとんど同じ回折パターンとなっている．一方で核形成処理を行った LAS2-NT900-0 h では、ZrSnO₄ とみられるブロード

な回折ピークに加えて β -石英固溶体の回折ピークも確認でき、 ZrSnO_4 の生成が促進された結果、 β -石英固溶体も生成したと考えられる。

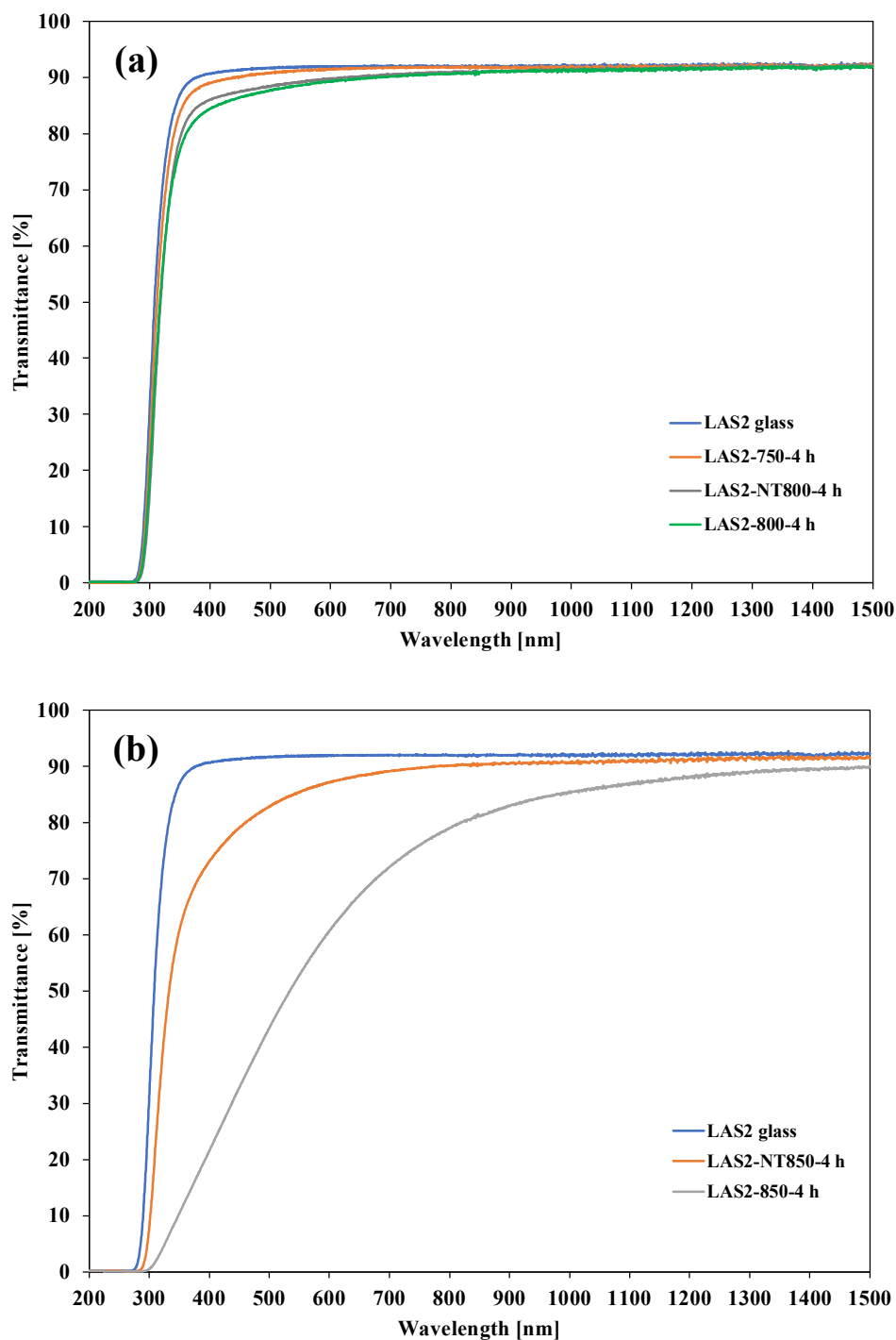


Fig. 3-1 ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 の厚み 2 mm における透過スペクトル. (a) 熱処理前のガラスと LAS2-750-4 h, LAS2-800-4 h, LAS2-NT800-4 h との比較. (b) 熱処理前のガラスと LAS2-850-4 h および LAS2-NT850-4 h との比較. NT の記載があるサンプルは 750 °C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

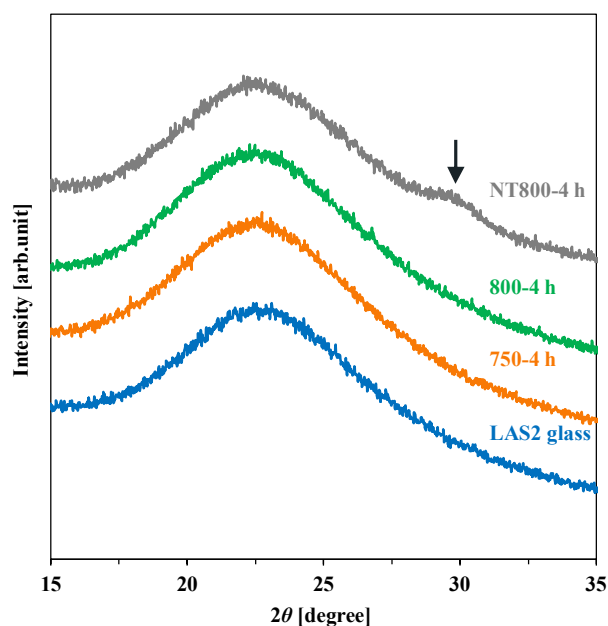


Fig. 3-2 ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 の熱処理前と熱処理後の XRD 測定結果. 図中の矢印は熱処理で生成したハローパターンを示している. NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

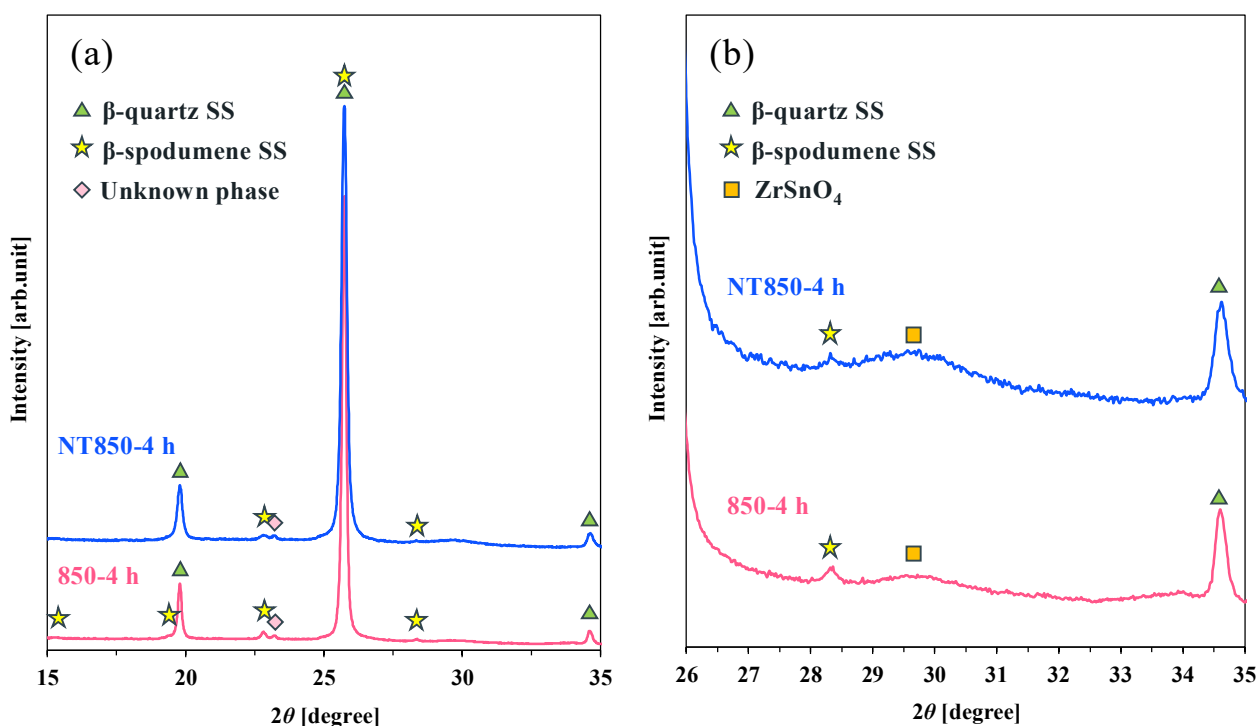


Fig. 3-3 LAS2-850-4 h と LAS2-NT850-4 h の XRD 測定結果. (a) 2θ : $15 \sim 35^\circ$ の XRD パターン. (b) 2θ : $26 \sim 35^\circ$ の拡大図. 図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している. β -石英固溶体 : ICSD No. 24897. β -スποジューメン固溶体 : ICSD No. 14235. ZrSnO_4 : NIMS-MatNavi No. 4295349472_1_2. NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

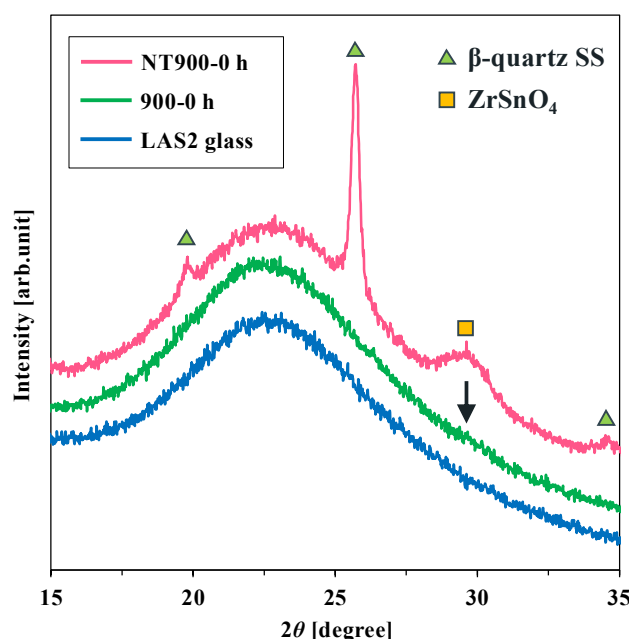


Fig. 3-4 LAS2 の熱処理前と LAS2-900-0 h および LAS2-NT900-0 h の XRD 測定結果．図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している． β -石英固溶体：ICSD No. 24897. ZrSnO_4 ：NIMS-MatNavi No. 4295349472_1_2．図中の矢印は熱処理で回折強度がわずかに増加したハローパターンを示している．NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している．

以上の結果から ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 では、 750°C - 4 時間の核形成処理によって ZrSnO_4 と考えられる核形成剤由来の結晶相の生成が促進すると考えられる． 750°C - 4 時間の核形成処理のみを行ったサンプルでは、XRD でガラスとの明確な違いは得られなかったが、透過スペクトルの変化から、わずかに分相が生じ透過率の低下が生じたものと考えられる．なお核形成剤由来の結晶相の回折ピークは、ブロードであり回折強度も小さいため XRD 以外の手法も用いて結晶相を同定する必要がある．LAS2-900-0 h と LAS2-NT900-0 h の比較から、 ZrSnO_4 の存在が β -石英固溶体の生成を促進させる可能性がある．第 2 章の LAS2 の DSC 曲線 (Fig. 2-11(b)) では、核形成処理を行うことで 860°C 近傍に新たな発熱ピーク（ピーク 1）が生成し、さらにピーク 2 の結晶化開始温度や結晶化ピーク温度は低温側にシフトしていた．これは核形成処理に伴い ZrSnO_4 の生成が促進されたことでピーク 1 が生じ、 ZrSnO_4 の生成によって β -石英固溶体の生成が促進され、その結果ピーク 2 の低温シフトが生じたと考えられる．これより ZrO_2 と SnO_2 を共添加した LAS2 の DSC 曲線におけるピーク 1 は ZrSnO_4 の生成による発熱、ピーク 2 は β -石英固溶体の生成による発熱であると考えられる．また、同じ結晶化温度で比較すると、核形成処理を行ったサンプルのほうが高い透過率を示した．透過率の低下は生成した結晶相のサイズによる散乱強度の差が主な原因と考えられ、透過率の高いサンプルのほうが結晶子径は小さかった．したがって、 ZrSnO_4 が存在することで β -石英固溶体の粗大化を抑制できる可能性があると考えられる．

3.3.2 ZrO₂ を添加したガラスにおける核形成処理の影響

次に ZrO₂ を添加した LAS3 において 750 °C - 4 時間の核形成処理が結晶成長に与える影響を調査した。Fig. 3-5 に LAS3 の熱処理前後の透過スペクトルを示す。Fig. 3-5(a)の 200 ~ 400 nm の透過スペクトルから、LAS3-750-4 h では熱処理前のガラス (LAS3 glass) に対してわずかに紫外域の透過率の低下が確認できる。また LAS3-NT875-0 h と LAS3-875-0 h を比較すると、LAS3-875-0 h の透過率がやや低いことから、核形成処理による微細構造の違いが透過率に影響していると考えられる。Fig. 3-5(b)の 200 ~ 1500 nm の透過スペクトルに注目すると、興味深いことに ZrO₂ と SnO₂ を共添加した LAS2 の時 (Fig. 3-1(b)) とは異なり、核形成処理を行った LAS3-NT875-4 h のほうが LAS3-875-4 h よりも透過率が低いことが分かる。これは生成した結晶相や結晶子径に違いがあると考えられるため、これらのサンプルについて XRD 測定を行った。

Fig. 3-6 に LAS3 glass と LAS3-750-4 h, LAS3-NT875-0 h および LAS3-875-0 h の XRD 測定結果を示す。これより LAS3 glass と LAS3-750-4 h の XRD パターンの差は特に確認できない。LAS3-875-0 h と LAS3-NT875-0 h ではともに $2\theta : 30^\circ$ 近傍にハローパターンの生成が認められ、このハローパターンの回折強度は核形成処理を行った LAS3-NT875-0 h のほうが大きい。Fig. 3-7 に LAS3-NT875-4 h と LAS3-875-4 h の XRD 測定結果を示す。両サンプルとも β -石英固溶体と β -スポジュメン固溶体の回折ピークが確認できるが、核形成処理を行った LAS3-NT875-4 h の主結晶相は β -スポジュメン固溶体 (結晶子径 : 45 nm) であり、LAS3-875-4 h では β -石英固溶体为主結晶相 (結晶子径 : 52 nm) である。 $2\theta : 26 \sim 35^\circ$ の領域を拡大した回折パターン (Fig. 3-7(b)) から、Fig. 3-6 で LAS3-NT875-0 h と LAS3-875-0 h において $2\theta : 30^\circ$ 近傍に確認されたハローパターンと同じ回折角度において、正方晶系の ZrO₂ (t-ZrO₂) もしくは立方晶系の ZrO₂ (c-ZrO₂) とみられるブロードな回折ピークが確認できる。これらの回折ピークの半値幅は LAS3-NT875-4 h のほうが大きく、t-ZrO₂ と仮定して結晶子径を求めたところ LAS3-NT875-4 h : 5.4 nm, LAS3-T875-4 h : 6.7 nm であった。

Fig. 3-8 に LAS3-900-0, 0.5 h と LAS3-NT900-0, 0.5 h の XRD 測定結果を示す。全てのサンプルにおいてハローパターンが確認でき、そのハローパターンは t-ZrO₂ もしくは c-ZrO₂ の回折ピークの回折角付近に存在する。LAS3-NT900-0 h と LAS3-900-0 h を比較すると、核形成処理を行ったほうがハローパターンの回折強度が大きい。一方で、LAS3-NT900-0.5 h と LAS3-900-0.5 h を比較すると、核形成処理を行っていない LAS3-900-0.5 h の $2\theta : 30^\circ$ 近傍のハローパターンの回折強度が大きく半値幅も小さい。さらにこのサンプルでは β -石英固溶体の生成が認められるため、核形成処理を行わずに 900 °C で結晶化処理を行ったほうが核形成由来の結晶相と β -石英固溶体が生成しやすいことを示している。

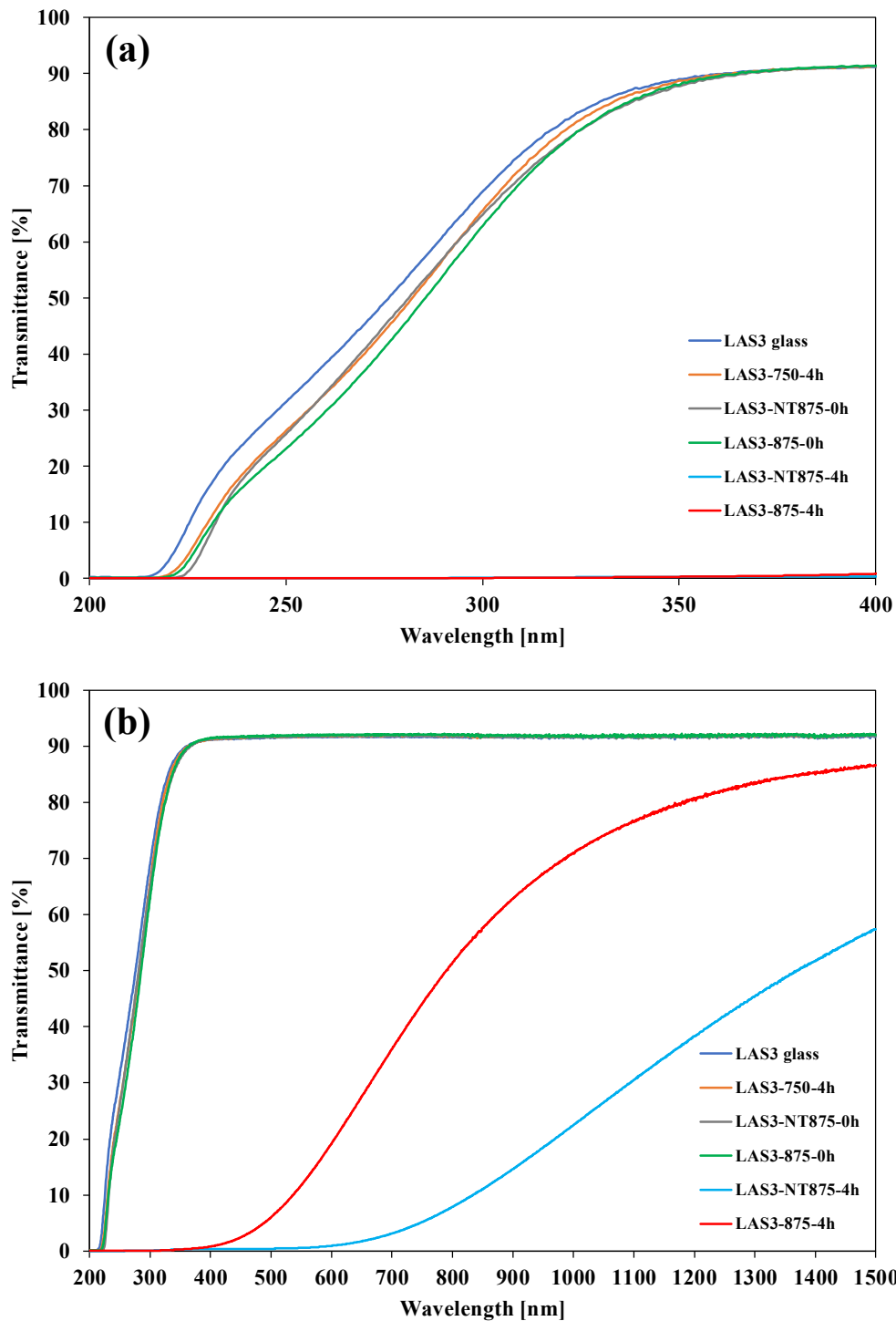


Fig. 3-5 ZrO₂を含有する LAS3 の厚み 2 mm における透過スペクトル. (a) 200 ~ 400 nm の透過スペクトル. (b) 200 ~ 1500 nm の透過スペクトル. NT の記載があるサンプルは 750 °C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

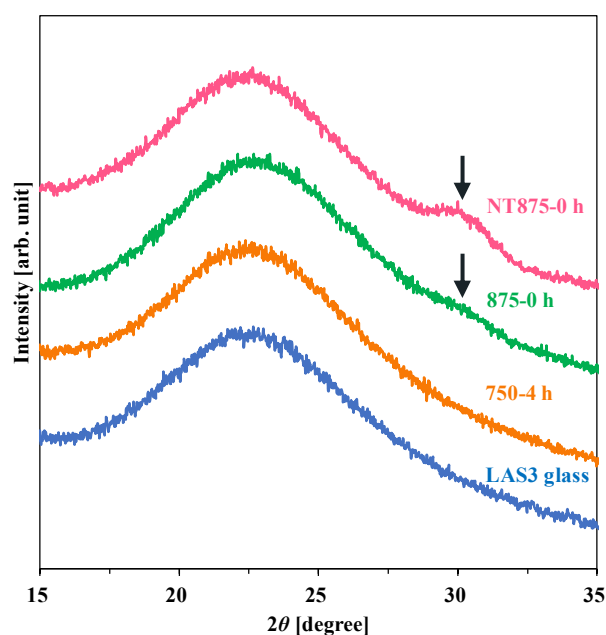


Fig. 3-6 ZrO_2 を含有する LAS3 の熱処理前と熱処理後の XRD 測定結果. 図中の矢印は熱処理で生成したハローパターンを示している. NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

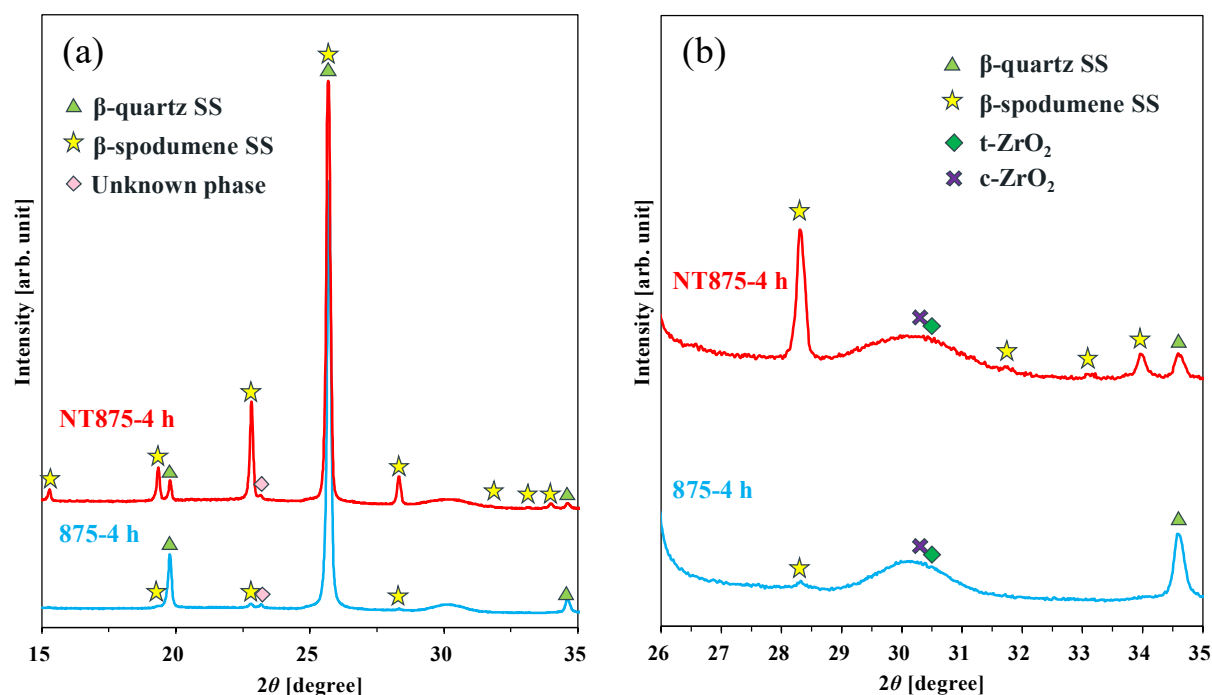


Fig. 3-7 LAS3-875-4 h と LAS3-NT875-4 h の XRD 測定結果. (a) 2θ : $15 \sim 35^\circ$ の XRD パターン. (b) 2θ : $26 \sim 35^\circ$ の拡大図. 図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している. β -石英固溶体: ICSD No. 24897. β -スποジューメン固溶体: ICSD No. 14235. $t\text{-ZrO}_2$: ICSD No. 53998. $c\text{-ZrO}_2$: ICSD No. 93031. NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

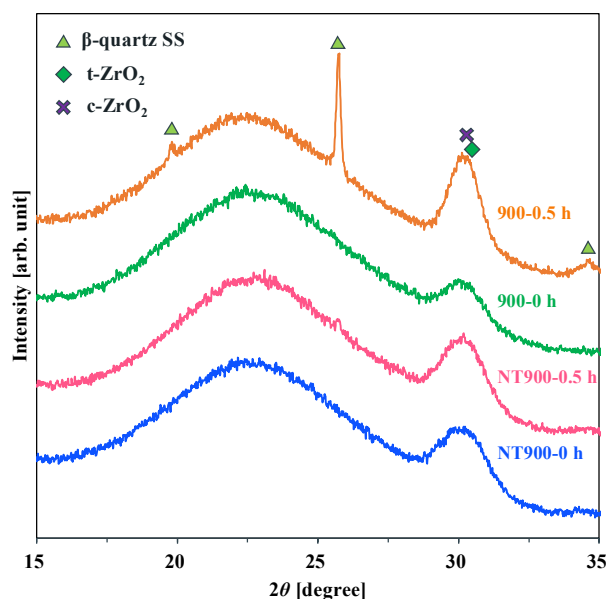


Fig. 3-8 LAS3-900-0, 0.5 h と LAS3-NT900-0, 0.5 h の XRD 測定結果. 図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している. β -石英固溶体: ICSD No. 24897. t - ZrO_2 : ICSD No. 53998. c - ZrO_2 : ICSD No. 93031. NT の記載があるサンプルは 750°C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

以上の結果から, ZrO_2 を含有する LAS3 では核形成処理によって t - ZrO_2 もしくは c - ZrO_2 が核形成剤由来の結晶相として生成する可能性が示唆された. 先行研究 [4,5]では t - ZrO_2 が生成する可能性が示唆されており, 本研究でも核形成剤由来の結晶相は t - ZrO_2 である可能性が高いと考えられる. しかし, 回折強度が小さく XRD のみでは結晶相の同定が難しく, 別の手法での確認が必要である. 以上の結果から第 2 章の LAS3 の DSC 曲線 (Fig. 2-11(c))におけるピーク 1 は ZrO_2 系の結晶相の生成に伴う発熱であると考えられる. また, 核形成処理によって β -石英固溶体の生成が阻害される熱処理条件があることが確認された. 第 2 章の LAS3 の DSC 曲線 (Fig. 2-11(c))において, 核形成処理を行うことでピーク 2 の発熱ピークが大きく高温側にシフトしていたことから, このピークが β -石英固溶体の生成に伴う発熱ピークであると考えられる. その一方で, 核形成処理を行うことで β -石英固溶体から β -スポジューメン固溶体への相変態が促進される熱処理条件も存在した. このように熱処理条件で LAS 系結晶相の生成を阻害したり, 促進したりすることは, 核形成剤由来の結晶相の微細構造が LAS 系結晶相の生成挙動に大きく影響することを示唆していると考えられる. また, 熱処理後の透過スペクトルに着目すると, β -スポジューメン固溶体が主結晶相である LAS3-NT875-4 h では, LAS3-875-4 h の主結晶相である β -石英固溶体の結晶子径よりもサイズが小さいものの, 透過率は低かった. 透過率に影響する項目としては結晶のサイズが挙げられるが, それ以外に析出した結晶の形態, 密度や分布, 残ガラス相との屈折率差も影響すると考えられる. そのため, 透過率が低下した原因を本結果のみから考察することは難しいが, β -スポジューメン固溶体の存在が透過率に影響している可能性は高い.

3.3.3 SnO₂ を添加した LAS4 における核形成処理の影響

SnO₂ を添加した LAS4 において 750 °C - 4 時間の核形成処理が結晶化挙動に与える影響を調査した。Fig. 3-9 に LAS4 の熱処理前後の透過スペクトルを示す。LAS4-750-4 h は熱処理前のガラス (LAS4 glass) に対して紫外から可視域にかけて透過率が低下していることが分かる。LAS4-840-0.5 h も同様に紫外から可視域にかけて透過率が低下しており、LAS4-750-4 h よりも透過率は低い。Fig. 3-10 に LAS4 glass と LAS4-750-4 h, LAS4-840-0.5 h の XRD 測定結果を示す。LAS4 glass と LAS4-750-4 h の XRD パターンに大きな変化は見られないが、LAS4-840-0.5 h では正方晶系の SnO₂ (t-SnO₂) と近い回折角にハローパターンが生じていることから、t-SnO₂ に近い構造が生成した可能性がある。LAS4-840-0.5 h の結晶化処理温度である 840 °C は、第 2 章の DSC 曲線 (Fig. 2-11(d)) において、核形成処理なしの条件で得られた DSC 曲線の第 1 発熱ピーク近傍の温度である。したがって、この発熱ピークは t-SnO₂ の生成に伴う発熱であると考えられる。Fig. 3-11 に LAS4-NT950-4 h と LAS4-950-4 h の XRD 測定結果を示す。これより両サンプルにおいて β -石英固溶体と β -スポジュメン固溶体が生成しているが、LAS4-NT950-4 h のほうが β -スポジュメン固溶体の回折強度が高い。また 2θ : 26-35° の領域を拡大した回折パターン (Fig. 3-11(b)) から t-SnO₂ の回折ピークが確認できる。以上の結果から核形成処理によって t-SnO₂ の生成が促進され、さらに t-SnO₂ が存在することで β -石英固溶体から β -スポジュメン固溶体への相変態が促進される可能性が示唆される。

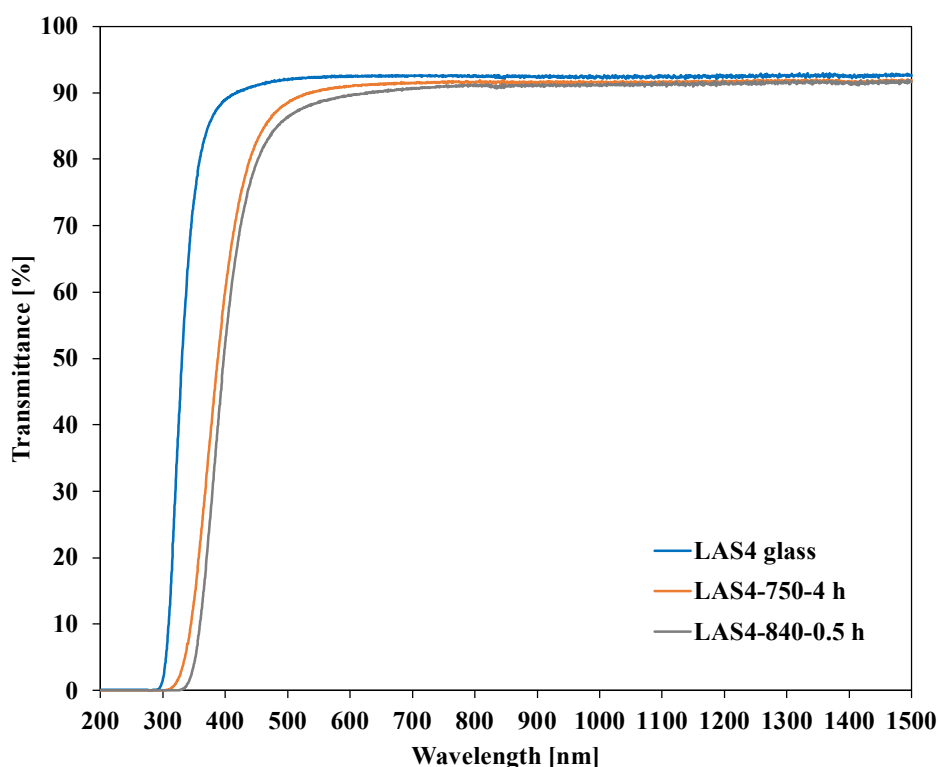


Fig. 3-9 SnO₂ を含有する LAS4 の厚み 2 mm における透過スペクトル。

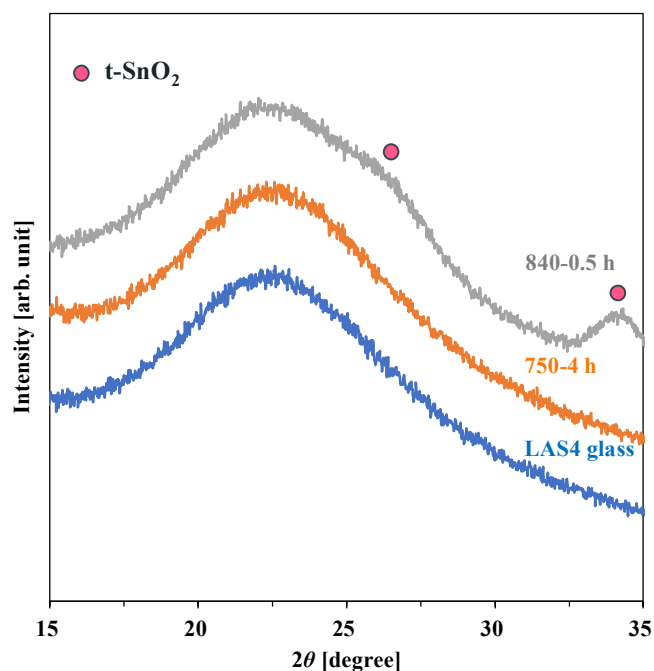


Fig. 3-10 SnO₂ を含有する LAS4 の熱処理前と熱処理後の XRD 測定結果. 図中の図形は t-SnO₂ (ICSD No. 9163) の回折ピークを示している.

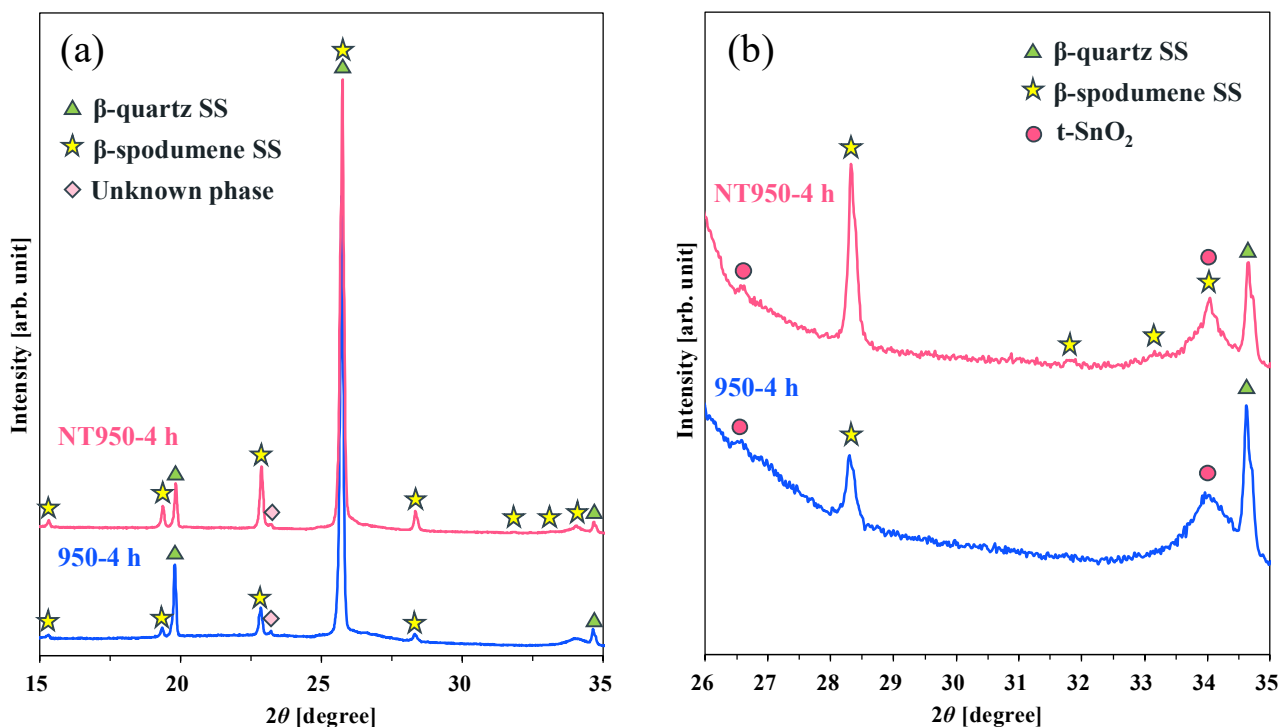


Fig. 3-11 LAS4-950-4 h と LAS4-NT950-4 h の XRD 測定結果. (a) 2θ : 15 ~ 35° の XRD パターン. (b) 2θ : 26 ~ 35° の拡大図. 図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している. β -石英固溶体: ICSD No. 24897. β -スποジューメン固溶体: ICSD No. 14235. t-SnO₂: ICSD No. 9163. NT の記載があるサンプルは 750 °C - 4 時間の核形成処理を行ったことを示している.

3.3.4 核形成剤の構成が異なるガラスにおける結晶化温度の影響

Fig. 3-12 に LAS2 ~ LAS4 の熱処理前のガラスと、750 °C - 4 時間の核形成処理の後、800 ~ 1100 °C - 4 時間の結晶成長処理を行ったサンプルの外観を示す。熱処理前のガラスの外観 (Fig. 3-12(a)) は同じように見える。熱処理後の外観 (Fig. 3-12(b)) に注目すると、SnO₂ を含有する LAS4 ではどのサンプルも熱処理によって黄色く着色している。また、結晶化処理温度が上がるにつれて透明性が低下し、925 ~ 950 °C で大幅に透明性が低下している。ZrO₂ を含有する LAS3 では、LAS4 のような黄色い着色は見られないが、LAS4 よりも低温の 875 °C で大幅に透明性が減少している。ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では、LAS4 に見られたような黄色い着色は確認できず、結晶化処理温度が増加しても LAS3 および LAS4 よりも透明性が高い。

Fig. 3-13 に LAS2 ~ LAS4 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、800 ~ 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの透過スペクトルを示す。全てのサンプルにおいて結晶化処理温度が高くなるにつれて透過率が低下し、ZrO₂ を含有する LAS3 では 985 °C、SnO₂ を含有する LAS4 では 950 °C で透過率が 200 ~ 1500 nm の範囲でほぼ 0% となっている。ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では、結晶化処理温度が増加しても LAS3 と LAS4 よりも高い透過率を示している。この結晶化処理温度の上昇に伴う透過スペクトルの変化は、ガラス中に生成した結晶のサイズや形状、残ガラス相と結晶相の屈折率差が原因で生じる散乱現象によるものと考えられる。LAS2 と LAS3 の透過スペクトルの形状の変化は類似しており、紫外および可視域から徐々に透過率が減少し、結晶化温度が高温になると近赤外域の透過率も大きく減少する。透過率の減衰に波長依存性がある場合はレイリー散乱[6]の可能性が高い。その一方で、LAS4 は熱処理に伴う透過率の減少に波長依存性はあまり見られず一様に透過率が減少している。これは粒子による多重散乱が原因で生じるミー散乱[7]の可能性が高い。これらの散乱現象を考察するには、各サンプルで生成する結晶相のサイズを調査する必要があるため、XRD による結晶相の同定と Williamson-Hall 法による結晶子径の算出を行った。

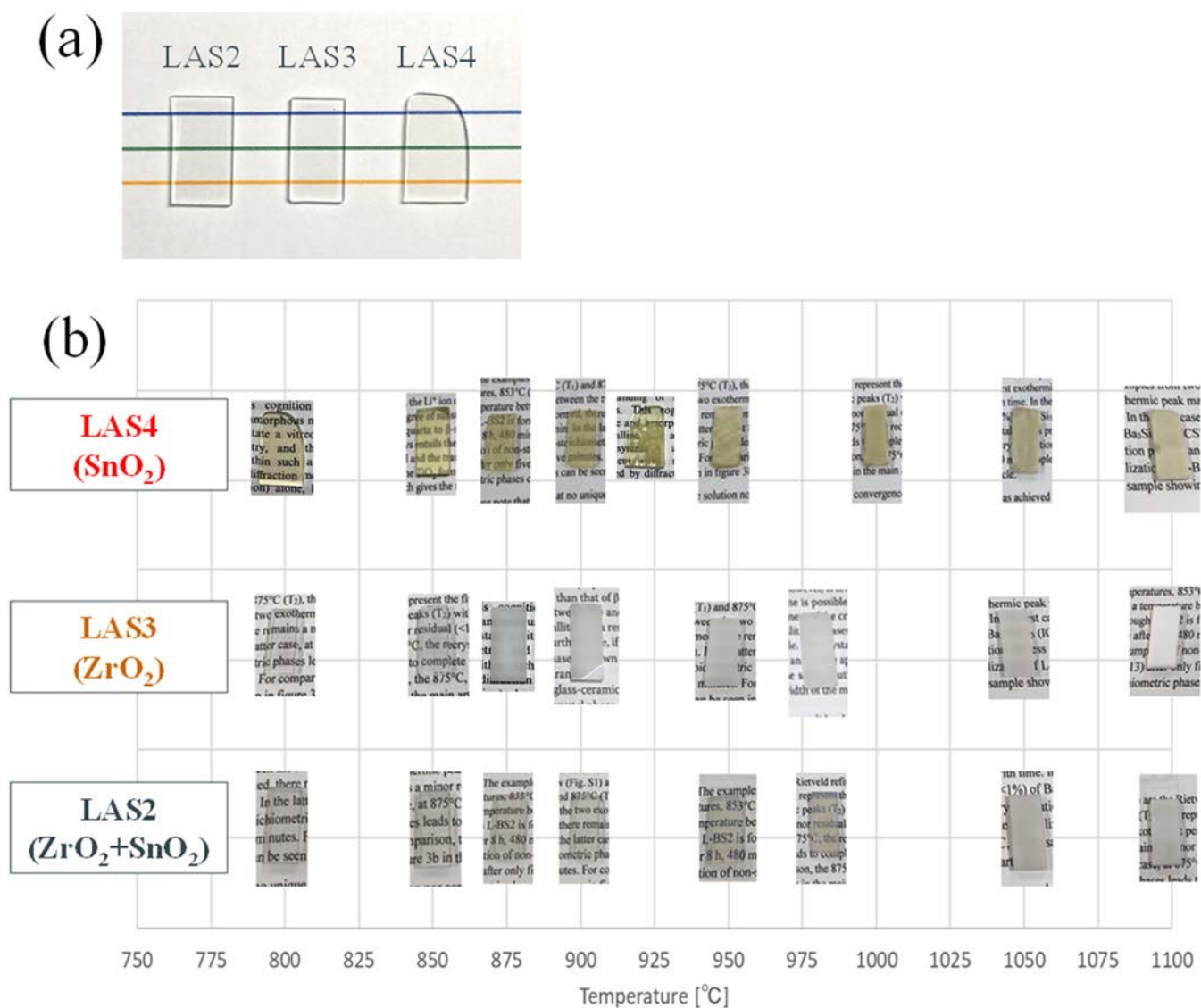


Fig. 3-12 熱処理前後の LAS2 ~ LAS4 のサンプル外観. (a) 熱処理前のガラス. (b) 750 °C - 4 時間の核形成処理の後, 800 ~ 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行ったガラス.

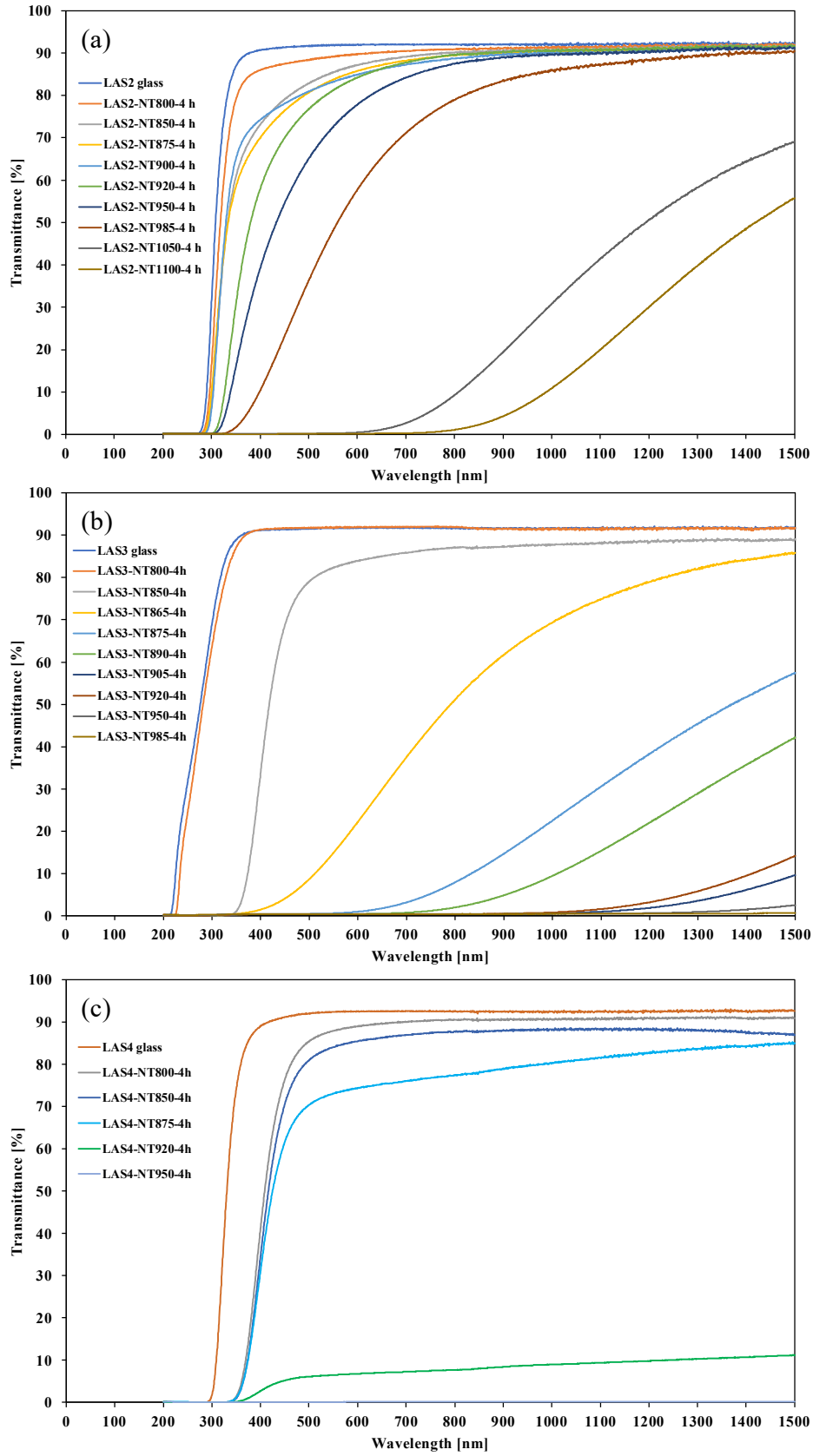


Fig. 3-13 750 °C - 4 時間の核形成処理の後, 800 ~ 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行った LAS2 ~ LAS4 の 2 mm における透過スペクトル. (a) ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2. (b) ZrO_2 を含有する LAS3. (c) SnO_2 を含有する LAS4.

3.3.4.1 ZrO₂ と SnO₂ を共添加したガラスで生成する結晶相の同定

Fig. 3-14 に 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行った LAS2 の XRD 測定結果を示す．比較のために代表的な結晶化処理温度の結果を示している．Fig. 3-14(a)より LAS2-NT875-4 h の主結晶相は β -石英固溶体であり，LAS2-NT900-4 h, LAS2-NT985-4 h, LAS2-NT1100-4 h の主結晶相は β -スポジューメン固溶体であることが分かる．Fig. 3-4 の LAS2-NT900-0 h では β -石英固溶体が確認されたことから，LAS2-NT900-4 h では 900 °C - 4 時間の保持の間に β -石英固溶体から β -スポジューメン固溶体への相変態が生じたことが分かる． 2θ : 26 ~ 35°の領域を拡大した回折図形 (Fig. 3-14(b)) から，LAS2-NT875-4 h と LAS2-NT900-4 h では ZrSnO₄ とみられるブロードな回折ピークが 2θ : 29.6°近傍に確認できる．LAS2-NT985-4 h では 2θ : 30°近傍の回折ピークは高角にシフトし，半値幅が大きくブロードである．このピークは ZrSnO₄に加えて，c-ZrO₂ や t-ZrO₂ の回折角とも近い角度に存在している．LAS2-NT1100-4 h では， 2θ : 30°近傍の回折ピークの半値幅はその他のサンプルと比較して小さく回折強度も大きい．さらに t-SnO₂ とみられる回折ピークも確認できる．

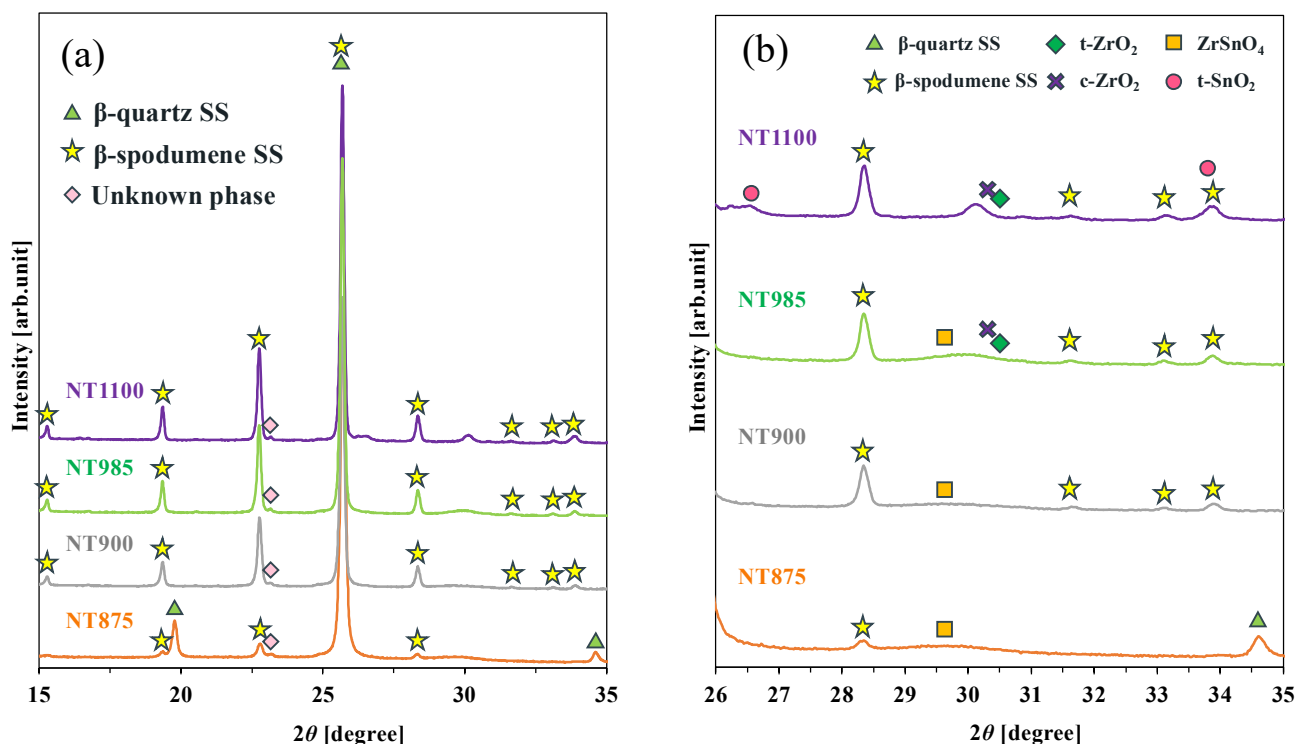


Fig. 3-14 750 °C - 4 時間の核形成処理の後，875, 900, 985, 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行った LAS2 の XRD 測定結果．(a) 2θ : 15 ~ 35°の XRD パターン．(b) 2θ : 26 ~ 35°の拡大図．図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している． β -石英固溶体：ICSD No. 24897. β -スポジューメン固溶体：ICSD No. 14235. ZrSnO₄：NIMS-MatNavi No. 4295349472_1_2. t-ZrO₂：ICSD No. 53998. c-ZrO₂：ICSD No. 93031. t-SnO₂：ICSD No. 9163.

3.3.4.2 ZrO₂ を添加したガラスで生成する結晶相の同定

Fig. 3-15 に 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行った LAS3 の XRD 測定結果を示す．比較のために代表的な結晶化処理温度の結果を示している．これより β -石英固溶体と β -スポジューメン固溶体の両方の回折ピークが確認できるが，ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 と異なり 1000 °C 以上でも β -石英固溶体が主結晶相として存在している． 2θ : 26 ~ 35° の領域を拡大した回折図形 (Fig. 3-15(b)) より，LAS3-NT800-4 h において c-ZrO₂ や t-ZrO₂ の回折ピークと近い 2θ : 30.2° 近傍にブロードなハローパターンが確認でき，結晶化処理温度が上昇するにつれて回折強度の増加と半値幅の減少が確認できる．

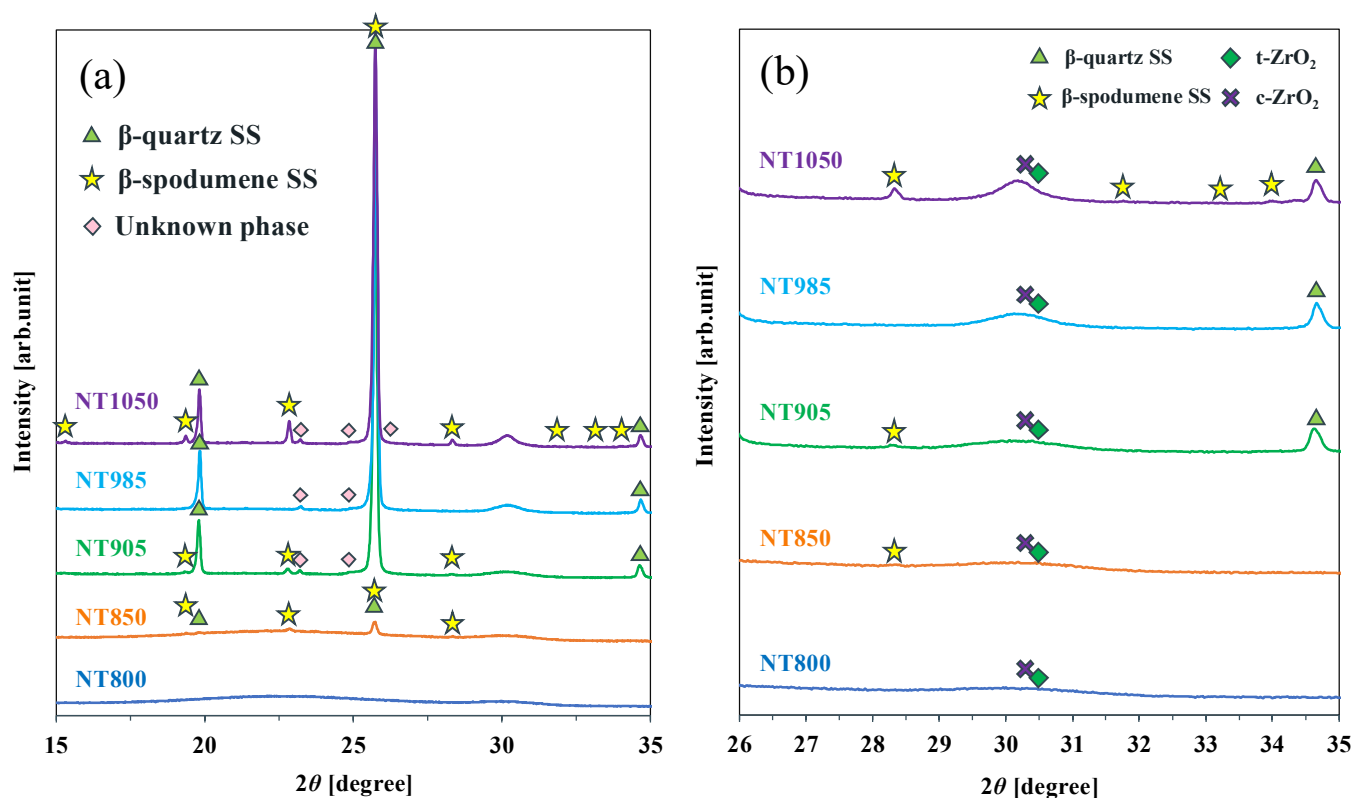


Fig. 3-15 750 °C - 4 時間の核形成処理の後，800, 850, 905, 985, 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行った LAS3 の XRD 測定結果．(a) 2θ : 15 ~ 35° の XRD パターン．(b) 2θ : 26 ~ 35° の拡大図．図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している． β -石英固溶体 : ICSD No. 24897. β -スポジューメン固溶体 : ICSD No. 14235. t-ZrO₂ : ICSD No. 53998. c-ZrO₂ : ICSD No. 93031.

3.3.4.3 SnO₂ を添加したガラスで生成する結晶相の同定

Fig. 3-16 に 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行った LAS4 の XRD 測定結果を示す．比較のために代表的な結晶化処理温度の結果を示している．これより β -石英固溶体と β -スポジュメン固溶体の両方の回折ピークが確認できる．結晶化温度が 1000 °C でも β -石英固溶体の回折ピークが確認できるが， β -スポジュメン固溶体の回折ピークの強度が高く， β -スポジュメン固溶体が主結晶相であることが分かる． 2θ : 26-35°の領域を拡大した回折図形 (Fig. 3-16(b)) より， 2θ : 26.6°と 33.9°に t-SnO₂ と考えられる回折ピークが存在し，結晶化処理温度の上昇に伴い回折強度の増加と半値幅の減少がみられる．

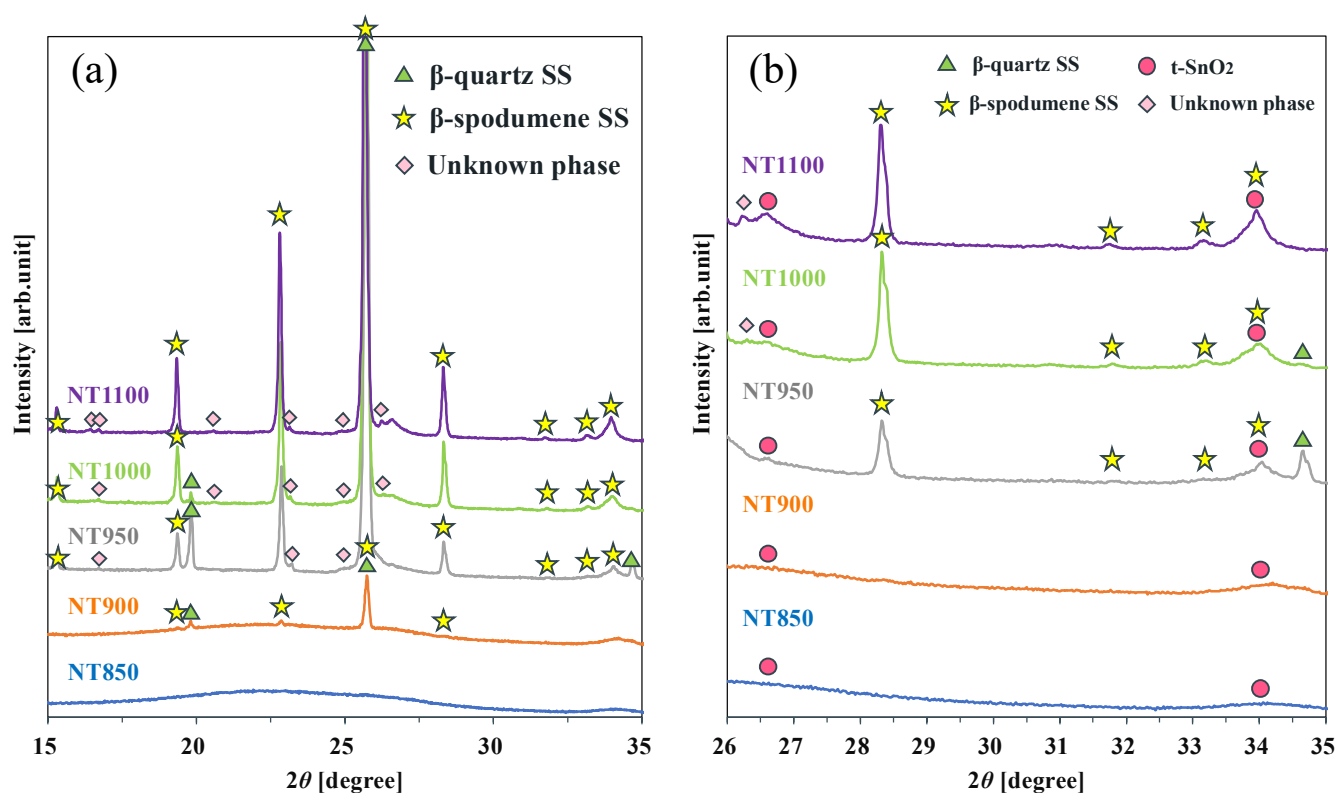


Fig. 3-16 750 °C - 4 時間の核形成処理の後，850, 900, 950, 1000, 1100 °C で 4 時間の結晶化処理を行った LAS4 の XRD 測定結果．(a) 2θ : 15 ~ 35° の XRD パターン．(b) 2θ : 26 ~ 35° の拡大図．図中の図形は各結晶相の回折ピークを示している． β -石英固溶体 : ICSD No. 24897. β -スポジュメン固溶体 : ICSD No. 14235. t-SnO₂ : ICSD No. 9163.

3.3.5 核形成剤の構成が異なるガラスで生成する結晶相の比較

Fig. 3-17 に 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、各温度で 4 時間の結晶化処理を行った LAS2 ~ LAS4 のサンプルについて、核形成剤由来の結晶相と考えられる代表的な回折ピークの回折角と結晶化処理温度の関係を示す。ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では、結晶化処理温度が上昇するにつれて回折ピークが高角側にシフトする傾向がある。その一方で、ZrO₂ を含有する LAS3 と、SnO₂ を含有する LAS4 では、回折ピークの回折角にほとんど変化は見られない。ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では、結晶化初期に生成する結晶相は ZrSnO₄ である可能性が高い。ZrSnO₄ は固溶体を形成すること[8]が知られている。そのため、結晶化処理温度によって ZrSnO₄ 固溶体中の Zr と Sn の比率が変化し、回折ピークのシフトとして確認されたものと考えられる。また LAS2-NT1100-4 h では、c-ZrO₂ もしくは t-ZrO₂ と考えられる回折ピークに加えて t-SnO₂ の回折ピークも確認されたことから、高温では ZrSnO₄ が分解している可能性も示唆される。なお、ZrO₂-SnO₂ 系のアモルファスを熱処理することで同様の現象が生じることが報告されている[8]。Fig. 3-18 に核形成剤由来の結晶相の結晶子径と結晶化処理温度との関係を示す。結晶子径を算出するにあたり、核形成剤由来の結晶相を LAS2 : ZrSnO₄, t-ZrO₂, t-SnO₂, LAS3 : t-ZrO₂, LAS4 : t-SnO₂ と仮定して解析を行った。いずれのサンプルでも結晶子径は結晶化処理温度が低温では 5 nm 以下程度である。結晶化処理温度が上がると結晶子径は増大して 10 nm を超えるサイズとなり、1100 °C では 15 ~ 20 nm 程度である。

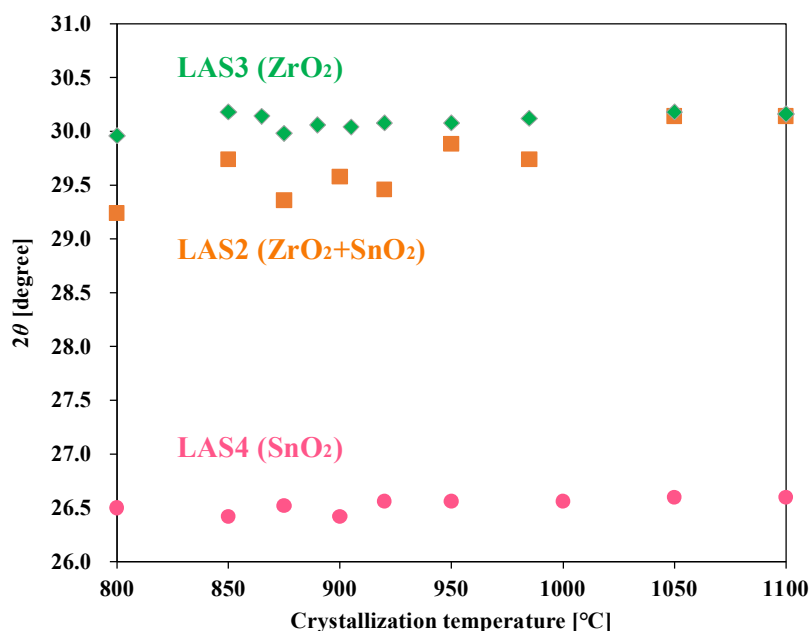


Fig. 3-17 核形成剤由来の結晶相の回折角と結晶化処理温度の関係。750 °C - 4 時間の核形成処理の後、各温度で 4 時間の保持をしたサンプルの解析結果を示す。

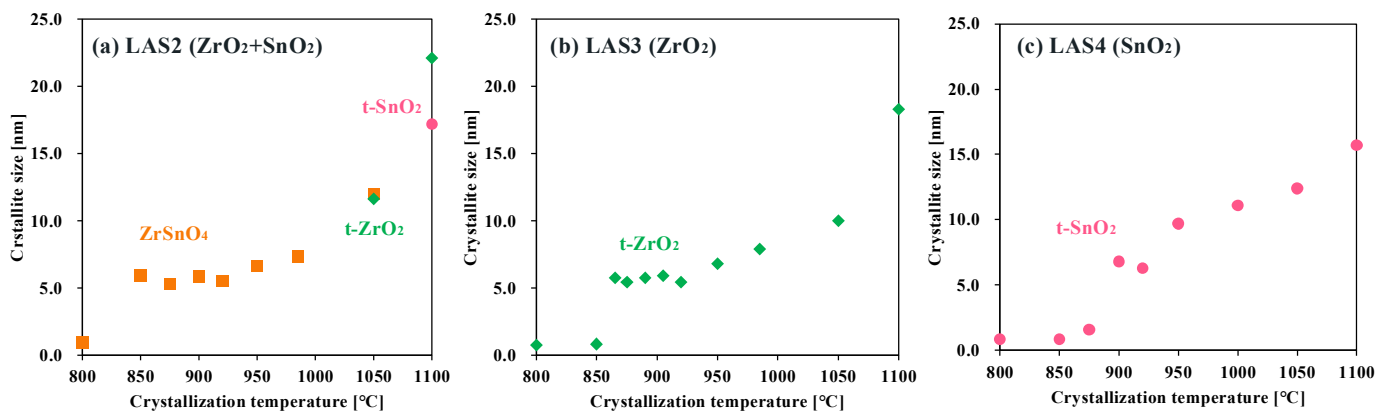


Fig. 3-18 核形成剤由来の結晶相の結晶子径と結晶化処理温度の関係. 750 °C - 4 時間の核形成処理の後, 各温度で 4 時間の保持をしたサンプルの解析結果を示す.

Fig. 3-19 に 750 °C - 4 時間の核形成処理後に異なる結晶化温度で 4 時間の結晶化処理を行った LAS2 ~ LAS4 について, LAS 系結晶相である β -石英固溶体の $hkl = 100$ と β -スポジューメン固溶体の $hkl = 102$ の XRD 回折強度と結晶化処理温度の関係を示す. これより ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 (Fig. 3-19(a)) では, 結晶化処理温度が 850 °C と 875 °C では β -石英固溶体の回折強度が大きく, 900 °C 以上では β -スポジューメン固溶体の回折強度が大きいことが分かる. β -スポジューメン固溶体は β -石英固溶体から相変態するため, 900 °C 以上の結晶化処理温度では 4 時間保持する間に相変態が進行したと考えられる. ZrO_2 を含有する LAS3 (Fig. 3-19(b)) では, 結晶化処理温度が 865, 875, 890 °C で β -スポジューメン固溶体の回折強度が大きい. 一方で, 900 °C 以降は β -スポジューメン固溶体の回折強度は小さく, β -石英固溶体の回折強度のほうが大きい. さらに結晶化処理温度が 1050, 1100 °C では再度 β -スポジューメン固溶体の回折強度が大きくなっている. このような現象は ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 では見られなかった. これまでの検討から明らかのように, β -石英固溶体および β -スポジューメン固溶体の生成は結晶化初期に生成する核形成剤由来の結晶相の影響を強く受ける. そのため, 結晶化処理温度までの昇温過程と結晶化処理温度での保持の間に形成された核形成剤由来の結晶相の構造が, LAS 系結晶相の生成に強く影響している可能性が高い. SnO_2 を含有する LAS4 (Fig. 3-19(c)) では, 結晶化処理温度が 950 °C までは β -石英固溶体も β -スポジューメン固溶体も結晶化処理温度が上がるにつれて回折強度も増加しているが, 950 °C よりも高温では β -石英固溶体の回折強度は減少し, β -スポジューメン固溶体の回折強度のみが増加している. これより結晶化処理温度が高温になるにつれて β -石英固溶体から β -スポジューメン固溶体への相変態が進行していると考えられる.

Fig. 3-20 に Fig. 3-19 に示した β -石英固溶体と β -スポジューメン固溶体の結晶子径と結晶化処理温度の関係を示す. これよりすべての組成と熱処理条件で, 結晶子径は 100 nm 以下であること, 結晶化処理温度が高いほど結晶子径も大きくなっていることが分かる. また, LAS2 ~ LAS4 を比較すると, ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 で生成した β -石英固溶体と β -スポジューメン固溶体の

結晶子径は、 ZrO_2 を含有する LAS3 や SnO_2 を含有する LAS4 よりも小さい傾向である。

Fig. 3-18 と Fig. 3-20 から明らかなように、熱処理によって生成した核形成剤由来の結晶相、 β -石英固溶体および β -スポジュメン固溶体の結晶子径は 100 nm 以下であった。Fig. 3-13 の透過スペクトルに注目すると、透過スペクトルを測定した波長よりも結晶子径が小さく、レイリー散乱によって透過率が低下した可能性が示唆される。しかし、 SnO_2 を含有する LAS4 において熱処理に伴う透過率の変化はミー散乱に近い挙動を示していた。この原因としては 100 nm 以下のサイズの結晶相が大量に生成し、入射した光が生成した結晶相によって多重散乱を起こすことでミー散乱のような挙動を示したものと考えられ、レイリー散乱とミー散乱の両方が生じている可能性がある。さらなる議論には微細構造観察を行い、結晶相の形態や量および分布などを調査する必要がある。一方で透過率の変化に波長依存性が見られた ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 と、 ZrO_2 を含有する LAS3 では、LAS4 とは異なり透過率の低下はレイリー散乱が主要因であると考えられる。レイリー散乱における散乱強度は下記の式(3) [6]で表される。

$$I(\theta) = \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} \right) \frac{8\pi^4}{\lambda^4} d^6 \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2 I_0 \quad (3)$$

ここで、 $I(\theta)$ は散乱強度、 θ は散乱角度、 r は散乱中心からの距離、 λ は光の波長、 d は粒子の半径、 M はマトリックスガラスと粒子の屈折率の比、 I_0 は入射光の強度であり、散乱強度は粒子の半径の 6 乗に比例することが分かる。そこで ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 と ZrO_2 を含有する LAS3 について、熱処理前後の吸光度の変化が生成した結晶相の散乱に起因するものと仮定して、結晶子径の半径の 6 乗に比例するか確認した。その結果を Fig. 3-21 に示す。複数の結晶相が存在する場合は、XRD 測定結果より主結晶相と考えられる結晶相の結晶子径の半径を用いた。熱処理前後の吸光度の変化は波長：1250 nm の値を用いた。Fig. 3-21 より、 ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 も ZrO_2 を含有する LAS3 も熱処理前後の吸光度の差分と結晶子径の半径の 6 乗に比例関係があるようにみえることから、熱処理の夜透過率の低下はレイリー散乱が原因だと考えられる。一方で LAS2 と LAS3 を比較すると結晶子径のサイズに対して散乱強度の大きさは ZrO_2 を含有する LAS3 のほうが大きい。これは、Fig. 3-21 で主結晶相の結晶子径のみを考慮したことに加えて、式(3)からわかるようにレイリー散乱の散乱強度には結晶子径以外にも散乱角度や残ガラス相と結晶相の屈折率差などの様々な要因が影響するため、結晶子径を考慮するだけでは結晶相による散乱挙動を説明できないものと考えられる。

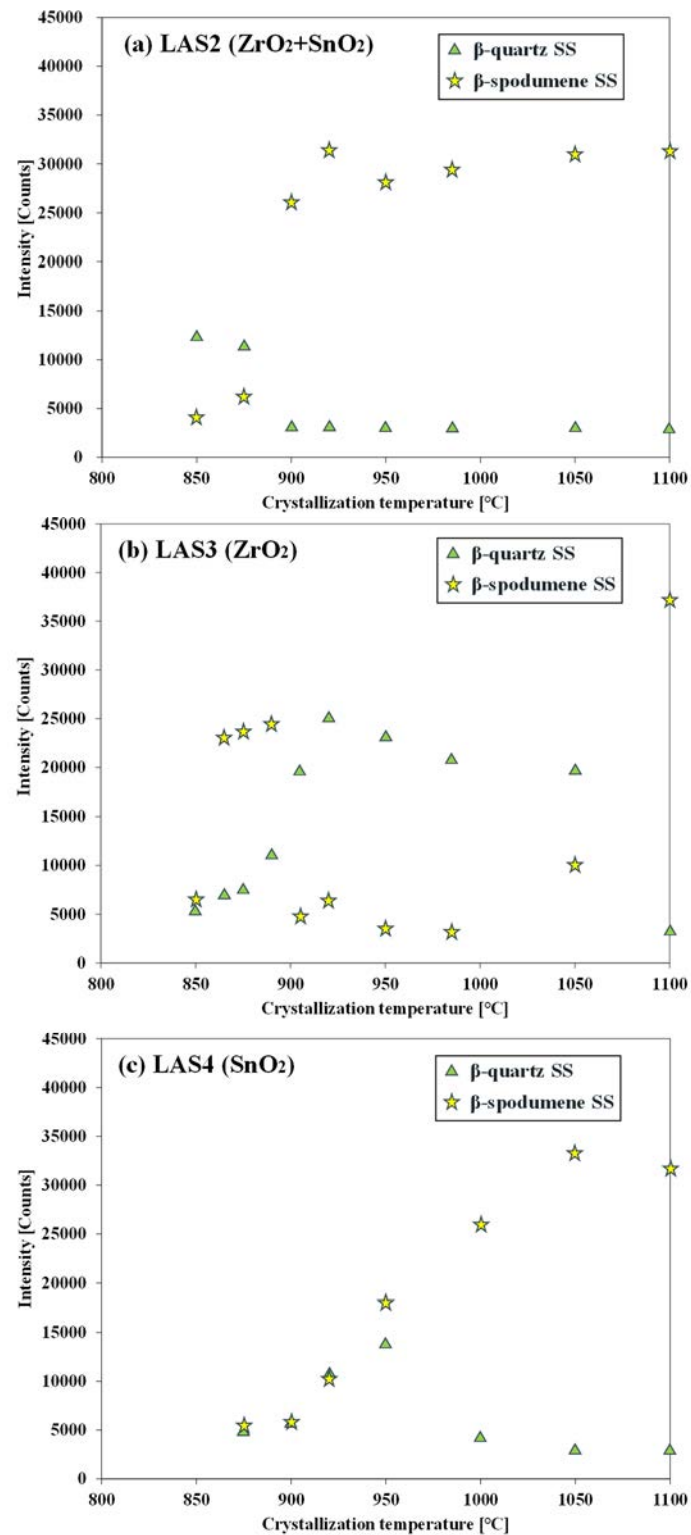


Fig. 3-19 熱処理後の LAS2～LAS4 で生成した β -石英固溶体の $hkl=100$ と β -スポジューメン固溶体の $hkl=102$ の XRD 回折強度と結晶化処理温度の関係. 750 °C - 4 時間の核形成処理の後, 各温度で 4 時間の保持をしたサンプルの解析結果を示す.

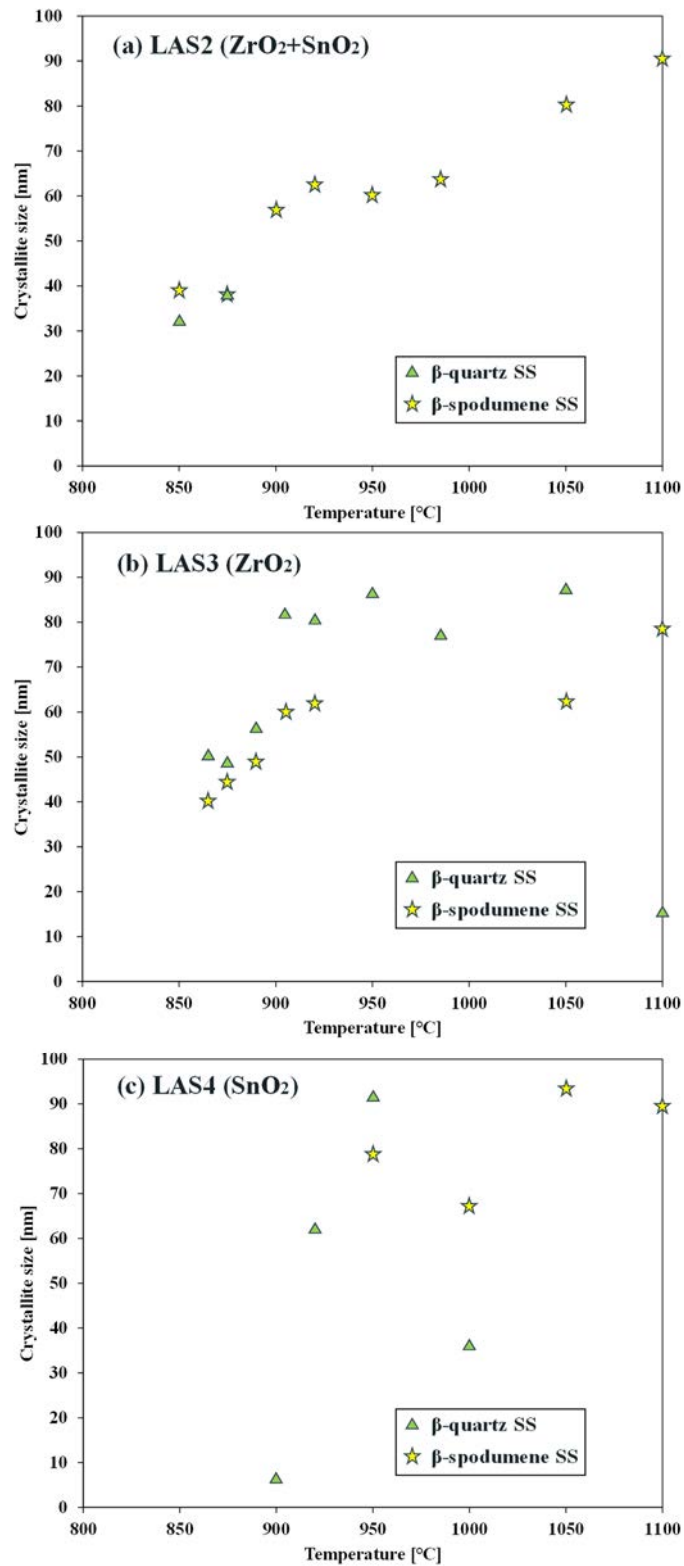


Fig. 3-20 熱処理後の LAS2 ~ LAS4 で生成した β -石英固溶体と β -スポジューメン固溶体の結晶子径と結晶化処理温度の関係. 750 °C - 4 時間の核形成処理の後, 各温度で 4 時間の保持をしたサンプルの解析結果を示す.

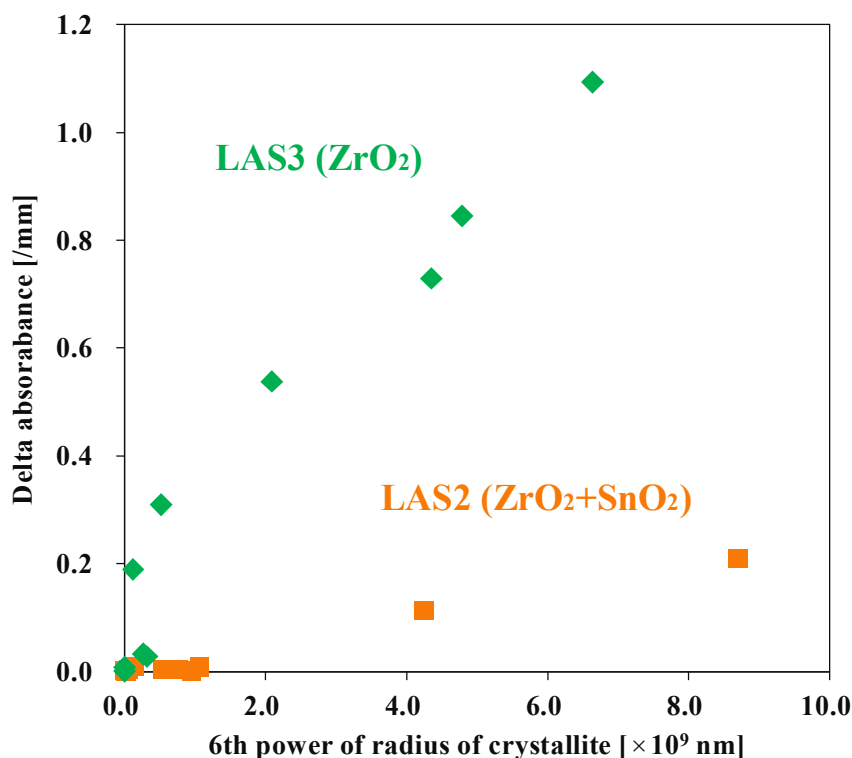


Fig. 3-21 LAS2 と LAS3 で生成した結晶相の結晶子径の半径の 6 乗と熱処理前後の差分吸光度の関係. 各熱処理条件で生成した結晶相のうち, 主結晶相の結晶子径の半径を 6 乗した値を横軸に用いている. 熱処理前後の吸光度の変化は波長: 1250 nm の値を用いた.

3.4 本章のまとめ

本章では第 2 章で作製した核形成剤の構成が異なる LAS2 ~ LAS4 のガラスに対して熱処理を行い, 750 °C - 4 時間の核形成処理や核形成剤構成の違いが生成する結晶相に与える影響を調査した. 核形成剤由来の結晶相が初期に生成する結晶相であり, 750 °C - 4 時間の核形成処理を行うことによって, 全ての組成で核形成剤由来の結晶の生成が促進することが分かった. 核形成処理によってわずかに透過率が低下したことから, 核形成処理で分相が生じた可能性が高い. またその後の結晶化処理で初期に核形成剤由来の結晶相と考えられる回折角にハローパターンがみられることから, 結晶核由来の結晶相に近い構造をもった構造が生じている可能性が高い. 核形成剤由来の結晶相は, ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では ZrSnO₄, ZrO₂ を含有する LAS3 では t-ZrO₂ もしくは c-ZrO₂, SnO₂ を含有する LAS4 では t-SnO₂ である可能性が示唆された.

LAS 系結晶相の生成挙動に注目すると, ZrO₂ と SnO₂ を含有する LAS2 では, 750 °C - 4 時間の核形成処理を行うことで β -石英固溶体の生成が促進する. ZrO₂ を含有する LAS3 では, 核形成処理を行うことで逆に β -石英固溶体の生成を阻害する可能性があることが明らかになった. しかしながら, LAS3 では一部の結晶化処理条件において β -石英固溶体から β -スポジューメンへの相変態が促進することも確認された. このように核形成処理の有無や結晶化処理条件によって

核形成剤由来の結晶相の XRD パターンに違いがみられたことから、核形成剤由来の結晶相の微細構造が熱処理条件によって異なり、生成した微細構造の違いが LAS 系結晶相の生成に影響することを示唆していると考えられる。

さらに本研究では、先行研究[9,10]で報告されているように ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 において最も透明度の高い結晶化ガラスを達成することができた。これは核形成剤の構成の違いが大きく影響しており、核形成剤由来の結晶相が β -石英固溶体および β -スポジューメン固溶体の生成挙動に与える影響が異なるためと考えられる。例えば、 ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 では 750°C - 4 時間の核形成処理を行うことで、より透過率の高い結晶化ガラスを作製できるが、 ZrO_2 を含有する LAS3 ではこの核形成処理条件では逆に透過率が低下したものも存在した。また、すべてのサンプルで確認された結晶相の結晶子径はいずれも 100 nm 以下であり、レイリー散乱が透過率低下の主要因であると考えられるが、 SnO_2 を含有する LAS4 では微細な結晶相が大量に生成したことが原因と考えられるミー散乱による透過率の大幅な低下も認められた。したがって、核形成剤の構成と核形成処理や結晶化処理などの熱処理条件を最適化することが微細構造を制御するために重要である。そのためにも、結晶核として作用すると考えられる核形成剤由来の結晶相の同定と、その微細構造の違いが LAS 系結晶相に与える影響を理解することが必要である。

参考文献

1. Y. Xu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** [11], 11RH02 (2011).
2. J. D. Hanawalt, *Powder Diffraction*, **1** [1], 7-13 (1986).
3. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta metallurgica*, **1** [1], 22-31 (1953).
4. M. Dressler, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **389**, 60-65 (2014).
5. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep.*, **7** [1], 1-12 (2017).
6. 小松 高行ら, 光学, **35** [3], 133-138 (2006).
7. 中田 博保, 化学と教育, **65** [12], 636-639 (2017).
8. G. Štefanić *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2855-2871 (2008).
9. J. Zhang *et al.*, *Ceram. Int.*, **48**, 21355-21361 (2022).
10. S. Nakane, *J. Non-Cryst. Solids X*, **16**, 100121 (2022).

第 4 章

種々の核形成剤を添加した

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスの構造解析

4.1 緒言

第 3 章において $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 4 時間の核形成処理によって核形成剤由来の結晶相の生成が促進されること、核形成剤由来の結晶相やその微細構造が異なると LAS 系結晶相の生成挙動が大きく異なる可能性が示唆された。このことから核形成剤由来の結晶相が LAS 系結晶相の結晶核としての役割をもつと考えられる。一方、核形成剤由来の結晶相の生成量は少ないため、XRD パターンの解析のみでは核形成剤由来の結晶相の同定や、詳細な微細構造の解析は困難であった。そこで本章では STEM および XAFS を用いて核形成剤由来の結晶相の同定と、結晶化温度の違いによる核形成剤由来の結晶相の微細構造の変化を調査した。さらに本章で同定した核形成剤由来の結晶相と第 3 章の結果をもとに、第 2 章における DSC 曲線と核形成剤の関係について考察を行った。

4.2 実験方法

STEM 観察用のサンプルは粉砕法を用いて作製した。粉砕したサンプルをエタノール中に分散させ、カーボン支持膜付きの Cu グリッド (EM Japan 製, quantifoil R0.6/1 200mesh) の上に滴下した。その後、滴下したサンプルを自然乾燥させ、導電性を上げるためにカーボンコートをした。STEM 観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy), 4 次元走査透過電子顕微鏡法 (4D-STEM)[1]は収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Thermo Fisher Scientific 社製, Titan Cubed G2 60-300) を用いて加速電圧: 300 kV で実施した。高角度散乱暗視野(HAADF: High Angle Annular Dark-Field)-STEM 像は、検出器の取り込み角: $52\sim 200\text{ mrad}$, カメラ長: 115 mm の条件で取得した。また, Si, Al, Zr, Sn, O の組成マッピングは同装置に備え付けられている EDS 分析装置 Super-X を用いて収束半角: 18 mrad , プローブ電流: 70 pA , プローブ直径: 0.1 nm 未満, ステップサイズ: 4 nm の条件で実施した。また 4D-STEM 法を用いて任意の領域の電子回折図形を取得した。4D-STEM 像の取得条件は, プローブ電流: 10 pA 未満, 収束半角: 1.2 mrad , エネルギーフィルター: ゼロロスピークを含む $\pm 5\text{ eV}$ のエネルギー範囲, 試料上でのビームスキャンのステップサイズ: 2 nm , 各回折パターンの解像度: $0.171\text{ nm}^{-1}/\text{ピクセル}$, 二次元実空間での測定点あたりの露光時間: 0.05 秒 とした。また結晶相の同定のために, 候補となる結晶相の電子回折図形をオープンソースソフトウェアである Recipro [2]

を用いて計算した。

熱処理後のサンプルについて Zr K 端と Sn K 端の XAFS 測定を行った。測定サンプルは ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 と SnO_2 を含有する LAS4 については第 2 章と同様の方法で研磨を行い準備した。ただし $\Delta\mu t$ が 1 程度となる厚みに対してサンプルの厚みが足りない場合は、厚みを調整した複数のサンプルを重ねて測定することで対応した。 ZrO_2 を含有する LAS3 の測定サンプルは以下の方法で準備した。まずサンプルをアルミナ乳棒とアルミナ乳鉢を用いて粉砕し粉末サンプルを得た。その後、粉末サンプルと純度 99%以上の窒化ホウ素 (Boron Nitride: BN) 粉末を混合した際に $\Delta\mu t$ が 1 程度となる重量を計算し、定量した粉末サンプルと BN 粉末を錠剤成型器で成型することで 7 mmφ のペレットを得た。作製したペレットはポリ袋に封入、シーリングを行い測定に供した。XAFS 測定は第 2 章と同様に放射光施設 SPring-8 (日本, 兵庫県) の産業利用ビームライン: BL14B2 [3]にて行った。(課題番号: 2021A1648, 2021B2017, 2022A1768) Si (311)の二結晶分光器を用いて各吸収端の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを透過法、クイックスキャンで収集した (QXAFS 法) [4,5]。取得したデータの処理には XAFS 解析パッケージソフト Demeter (Athena/Artemis)[6]を用いた。処理後のデータを用いて k^2 の重みづけをした EXAFS スペクトルから Zr および Sn の動径分布関数を算出した。Artemis に実装された FEFF (多重散乱理論に基づく理論上の XAFS 計算ソフトウェア) を使用して、結晶相の動径分布関数の計算を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析

Fig. 4-1 に ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 について 750 °C - 4 時間の核形成処理の後に 920 °C - 4 時間の結晶化処理を行った LAS2-NT920-4 h の HAADF-STEM 像と EDS マップを示す。HAADF-STEM 像 (Fig. 4-1(a)) から数 nm から 10 nm 程度の高輝度相が分散していることが確認できる。HAADF-STEM 像は Z コントラスト像[7]であるため、高輝度相は原子番号の大きな成分で構成される高密度相であることを示している。この高密度相に注目すると、その領域において Zr と Sn の濃度が高いことが EDS マップ (Fig. 4-1(b) ~ Fig. 4-1(f)) からわかる。また、Al の EDS マップにおいて濃度の揺らぎが確認でき、主結晶相である β -スポジュメンの分布に対応したものと考えられるが、LAS 系の結晶相は電子線に弱いため、EDS マップの取得時に β -スポジュメンの構造が壊れている可能性もあり判断が難しい。

Fig. 4-2 に 750 °C - 4 時間の核形成処理の後に 850 °C - 4 時間の結晶化処理を行った LAS2-NT850-4 h の 4D-STEM 観察結果を示す。Fig. 4-2(a)の仮想明視野像より数 nm サイズの微細な相が分散して存在していることがわかる。Fig. 4-2(a)で赤い四角で囲んだ領域の電子回折図形 (Fig. 4-1(b)) より ZrSnO_4 の $[h\ k\ l] = [0\ 1\ 1]$ 入射と考えられる電子回折パターンが確認できる。この電

子回折図形は計算結果 (Fig. 4-2(c)) とよく一致している. さらに Table 4-1 に示す ZrSnO_4 の面間隔の計算値と実測値の比較より, 計算値と実測値の面間隔も近いことが分かる. 以上の結果から数 nm サイズの微細な相は ZrSnO_4 であることが示唆される.

Fig. 4-3 に LAS2-NT850-4 h の Fig. 4-2 と異なる領域の 4D-STEM 観察結果を示す. Fig. 4-3(a) の仮想明視野像中に青い四角で囲んだ領域の電子回折図形 (Fig. 4-3(b)) は ZrSnO_4 の $[h\ k\ l] = [1\ 0\ 1]$ 入射を示している. この電子回折図形の透過波を除く円環状領域に含まれる回折スポットを用いて構成した仮想暗視野像 (Fig. 4-3(c)) より, 図中に矢印で示す 5 nm 程度の ZrSnO_4 と考えられる結晶相が確認できる. 次に Fig. 4-3(a) の仮想明視野像中に赤い四角で囲んだ領域の電子回折図形 (Fig. 4-3(d)) を示す. この電子回折図形より観察方向に対して複数の結晶が重なっているために複数の結晶の回折スポットが確認できる. この図から入射方向は特定できないが, β -石英固溶体と考えられる回折スポットがいくつか確認できる. Fig. 4-3(d)中に水色で示す円環状領域に含まれる回折スポットを用いて構成した仮想暗視野像 (Fig. 4-3(e)) より, β -石英固溶体と考えられる数十 nm サイズの結晶相が複数存在することが確認できる. ZrSnO_4 および β -石英固溶体の結晶粒のサイズは, 第 3 章において Williamson-Hall 法で解析した結晶子径と近いサイズである. ZrSnO_4 が確認された仮想暗視野像 (Fig. 4-3(c)) と β -石英固溶体を確認された仮想暗視野像 (Fig. 4-3(e)) の像強度の差分イメージ (Fig. 4-3(f)) より, 数 nm のサイズの ZrSnO_4 と数十 nm サイズの β -石英固溶体が接して存在していることがわかる.

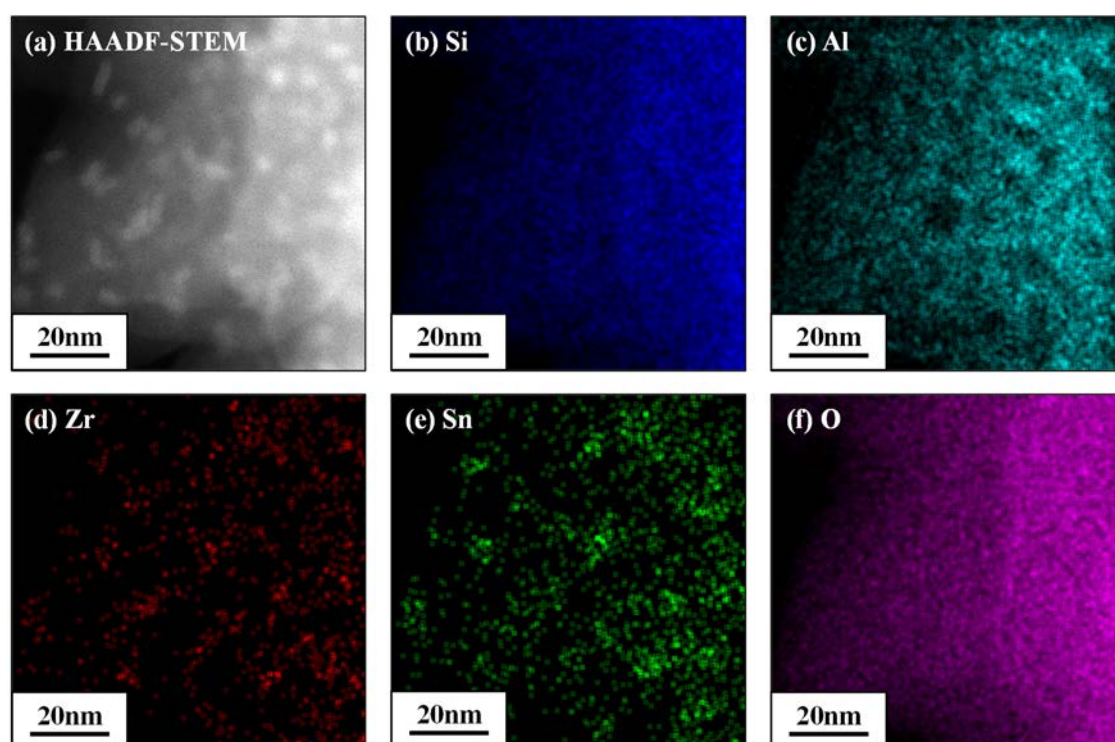


Fig. 4-1 LAS2-NT920-4 h の HAADF-STEM 像と EDS マップ [8]. (a) HAADF-STEM 像. (b) Si の EDS マップ. (c) Al の EDS マップ. (d) Zr の EDS マップ. (e) Sn の EDS マップ. (f) O の EDS マップ.

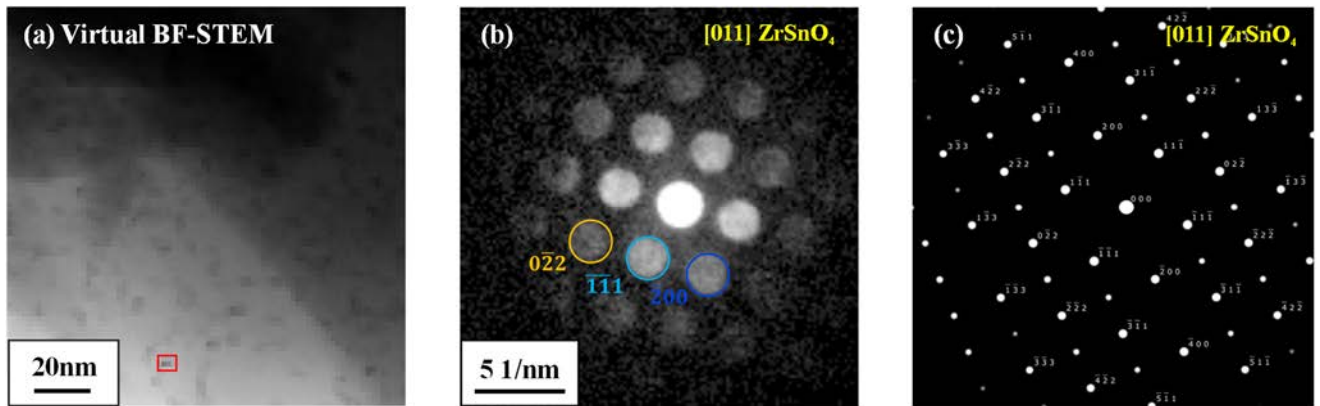


Fig. 4-2 LAS2-NT850-4 h の 4D-STEM 観察結果 [8]. (a)仮想 BF-STEM 像. (b) Fig.4-2(a)中の赤い四角の領域の電子回折図形. (c) ZrSnO_4 の $[h\ k\ l] = [0\ 1\ 1]$ 入射時の電子回折図形の計算結果.

Table 4-1 Fig. 4-2 中の ZrSnO_4 の面間隔の計算値と実測値の比較 [8].

Crystal plane of ZrSnO_4	Simulated [$\text{\AA}$]	Observed [$\text{\AA}$]	Error [%]
$0\bar{2}2$	1.88	1.90	0.85
$\bar{1}\bar{1}1$	2.97	2.95	-0.54
$\bar{2}00$	2.41	2.36	-1.87

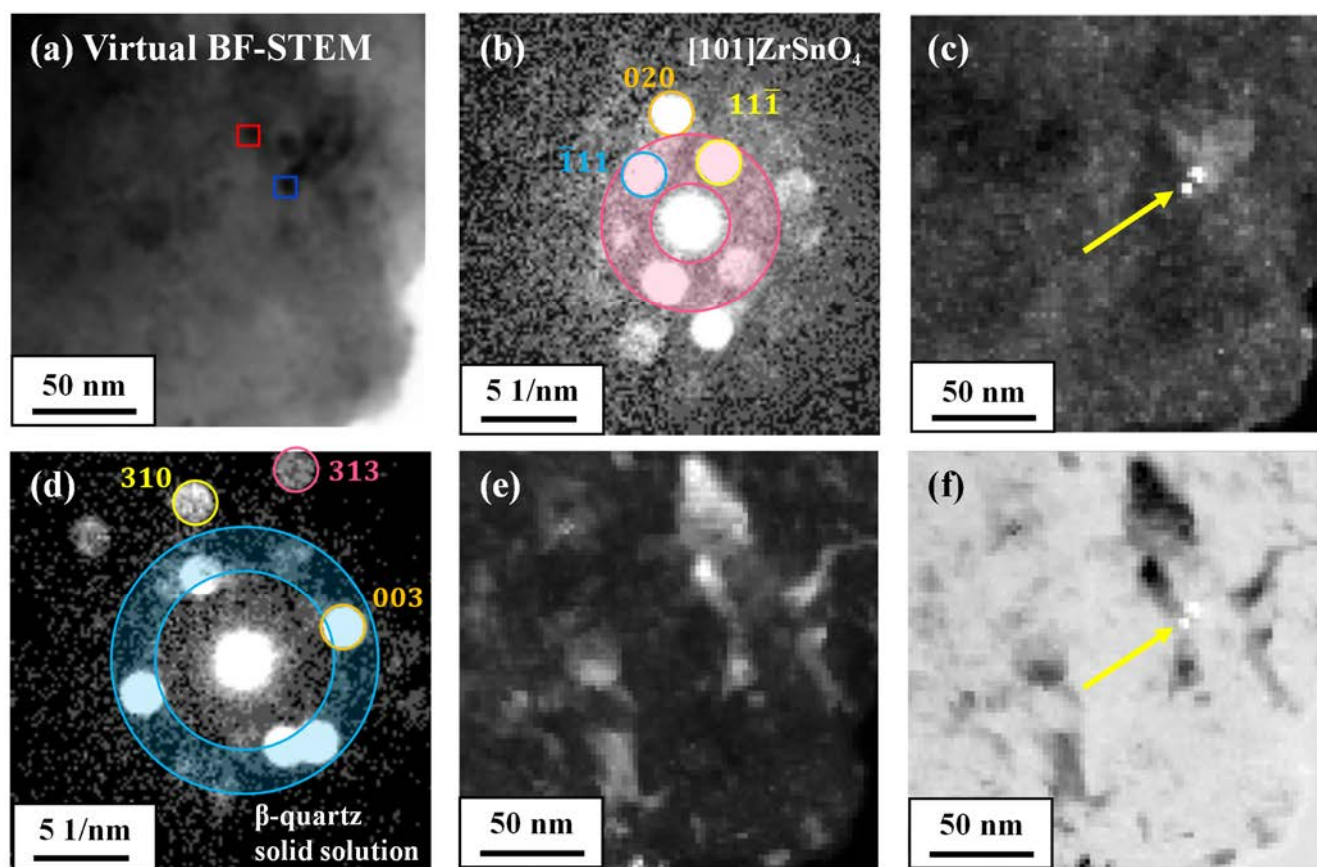


Fig. 4-3 LAS2-NT850-4 h の Fig. 4-2 と異なる領域の 4D-STEM 観察結果 [8]. (a) 仮想 BF-STEM 像. (b) Fig. 4-3(a)中に青い四角で囲まれた領域の電子回折パターン. (c) Fig. 4-3(b)の透過波を除く円形領域の回折スポットを使用して構築された仮想 DF-STEM 像. (d) Fig. 4-3(a)中に赤い四角で囲まれた領域の電子回折パターン. (e) Fig. 4-3(d)中に水色で示されている円形領域の回折スポットを使用して構築された仮想 DF-STEM 像. (f) Fig. 4-3(c)と Fig. 4-3(e)の差分強度像. Fig. 4-3(f)中の黄色い矢印は ZrSnO_4 の存在を示している.

Fig. 4-4 に LAS2 の熱処理前と 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、種々の温度で 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の XANES スペクトルを示す。熱処理前のガラスには ZrO_6 の八面体構造の対称性に敏感な $1s \rightarrow 4d$ 遷移に起因するプリエッジピーク A [9]と、特徴的なピーク B, C が確認できる。結晶化温度が高くなると、スペクトル形状、特にピーク B の強度が変化している。Li ら[9]によって報告された ZrO_2 の多型の XANES スペクトルと比較すると、熱処理前のガラスと LAS2-NT800-4 h から LAS2-NT920-4 h までのスペクトル形状は、 c-ZrO_2 のスペクトル形状と似ていたものの、プリエッジピーク A が存在することやピーク位置がやや異なっている。さらに STEM 観察結果も考慮すると、これらの XANES スペクトルは ZrSnO_4 中の Zr の構造を示していると考えられる。一方、LAS2-NT985-4 h のスペクトル形状は LAS2-NT920-4 h と LAS2-NT1100-4 h の中間のような形状をしており、LAS2-NT1100-4 h ではピーク D をもつ t-ZrO_2 のスペクトル形状[9]とよく似ていた。

Fig. 4-5 に Zr K 端の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す。動径分布関数 (Fig. 4-5(b)) に注目すると、1.5 Å 近傍 (Zr-O と予想される)、2.0 Å 近傍 (起源不明)、3.0-4.0 Å 近傍 (Zr-Si と Zr-Zr または Zr-Sn と予想される) にピークが確認できる。なお、熱処理前のガラスと LAS2-NT800-4 h の 3.0 Å に確認できるピークは、第 2 章の検討から Zr-Si のピークと考えられる。Fig. 4-5(b) に破線で示しているように、LAS2-NT850-4 h ~ LAS2-NT1100-4 h までの Zr-Zr または Zr-Sn のピークは結晶化温度の上昇によって結合距離が短くなることを示している。さらに LAS2-NT985-4 h および LAS2-NT1100-4 h では、この結合ピークの強度が大きくなっている。EXAFS 振動スペクトルおよび動径分布関数の形状を比較すると、グループ 1 : 熱処理前のガラスと LAS2-NT800-4 h, グループ 2 : LAS2-NT850-4 h ~ LAS2-NT920-4 h, グループ 3 : LAS2-NT985-4 h と LAS2-NT1100-4 h, の 3 つのグループに分類でき、LAS2-NT985-4 h については LAS2-NT920-4 h と LAS2-NT1100-4 h の中間の形状をしている。STEM 観察結果からグループ 2 は ZrSnO_4 , XANES 測定結果からグループ 3 は t-ZrO_2 の存在を示唆しており、LAS2-NT985-4 h では ZrSnO_4 と t-ZrO_2 の両方の構造を持つ可能性が高い。

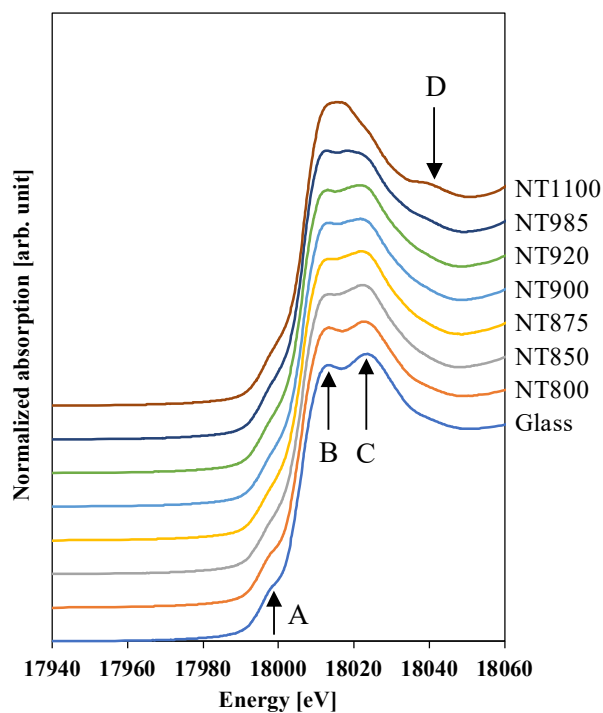


Fig. 4-4 LAS2 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の XANES スペクトル [8].

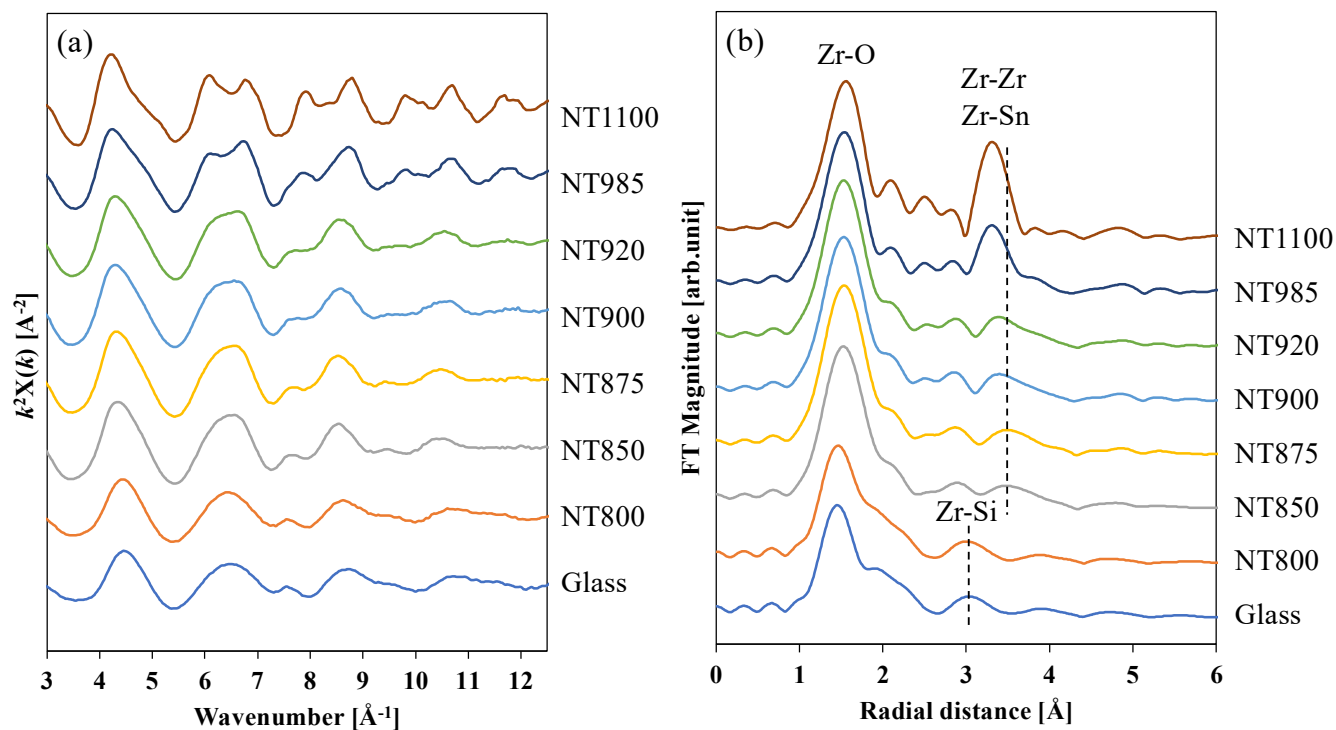


Fig. 4-5 LAS2 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の EXAFS 測定結果 [8]. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は $3.0 \sim 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ とした.

Fig. 4-6 に LAS2 の熱処理前と 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、種々の温度で 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の XANES スペクトルを示す。これより熱処理前のガラスのホワイトライン（図中の矢印部）に対して、熱処理後のガラスのホワイトラインは高エネルギー側にシフトしていることや、熱処理後のガラスの XANES スペクトルの形状はリファレンスの t-SnO₂ に類似していることが分かる。これは熱処理によって Sn²⁺から Sn⁴⁺への価数変化 [10,11]が生じていることを示唆している。

Fig. 4-7 に Sn K 端の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す。動径分布関数 (Fig. 4-7(b))に注目すると、1.5 Å 近傍 (Sn-O と予想される)、図中に矢印で示す 2.8 Å 近傍 (Sn-Si と予想される)、3.0 ~ 4.0 Å 近傍 (Sn-Sn または Sn-Zr と予想される) にピークが確認できる。また、熱処理によって第 1 配位圏の Sn-O と考えられる結合距離が長くなることが分かる。熱処理前のガラスと LAS2-NT800-4 h に存在する 2.8 Å 近傍の Sn-Si と考えられるピークに注目すると、熱処理によって結合距離が長くなっていることが分かる。LAS2-NT850-4 h ~ LAS2-NT985-4 h では Sn-Sn もしくは Sn-Zr と考えられる結合距離が結晶化処理温度によってやや異なるが大きな違いは見られない。LAS2-NT1100-4 h の動径分布関数の形状はリファレンスの t-SnO₂ とよく一致していることから t-SnO₂ の存在が示唆される。EXAFS 振動スペクトルおよび動径分布関数の形状を比較すると、グループ 1：熱処理前のガラスと LAS2-NT800-4 h, グループ 2：LAS2-NT850-4 h ~ LAS2-NT985-4 h, グループ 3：LAS2-NT1100-4 h, の 3 つのグループに分類できる。Zr K 端の XAFS 測定では、LAS2-NT985-4 h は LAS2-NT920-4 h と LAS2-NT1100-4 h の中間の形状をしていたが、Sn K 端ではそのような傾向はみられずグループ 2 に分類される。したがって、グループ 2 は ZrSnO₄, グループ 3 は t-SnO₂ の存在を示唆していると考えられる。

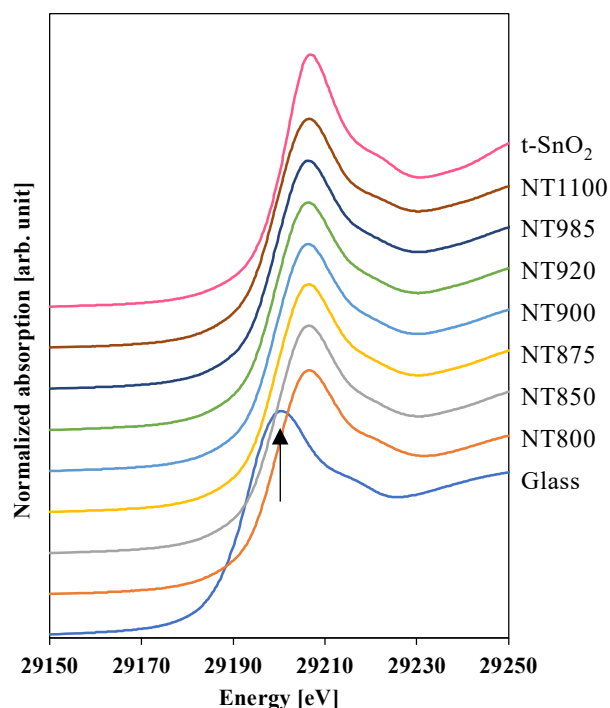


Fig. 4-6 LAS2 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の XANES スペクトル [8]. 図中の矢印は熱処理前のガラスのホワイトラインを示している.

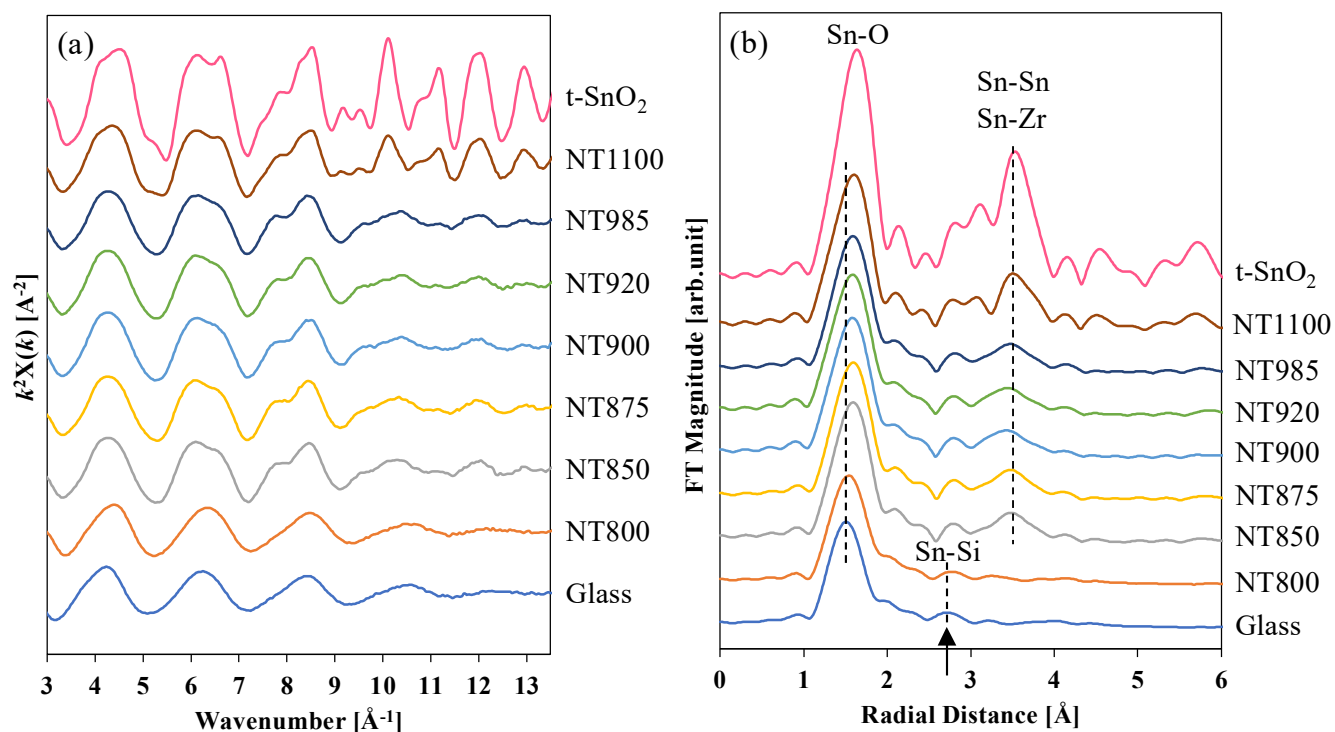


Fig. 4-7 LAS2 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の EXAFS 測定結果 [8]. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は 3.0 ~ 13.5 $\text{\AA}^{-1}$ とした.

上記の EXAFS スペクトルの解析を行うにあたり、第 3 章で示した XRD 測定結果と、本章の STEM 観察および XAFS 測定結果から生成が予想される ZrSnO_4 , t-ZrO_2 , t-SnO_2 について FEFF を用いて動径分布関数のシミュレーションを実施した．なお ZrSnO_4 の結晶構造を考慮すると、Zr と Sn は同じ原子サイトに存在しており固溶体を形成することから FEFF での計算は困難であった．そこで、すべての Sn を Zr に置換した $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = -1$) とすべての Zr を Sn に置換した $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 1$) の結晶構造を作製して計算に用いた．Fig. 4-8 に $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = -1$), $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 1$), t-ZrO_2 , t-SnO_2 の動径分布関数の計算結果を示す．これより各結晶構造に対応したピークが確認でき、1.5 Å 近傍のピークは Sn-O または Zr-O の結合距離であり、2.5 ~ 4.0 Å のピークは Sn-Sn もしくは Zr-Zr の結合距離であることがわかる．

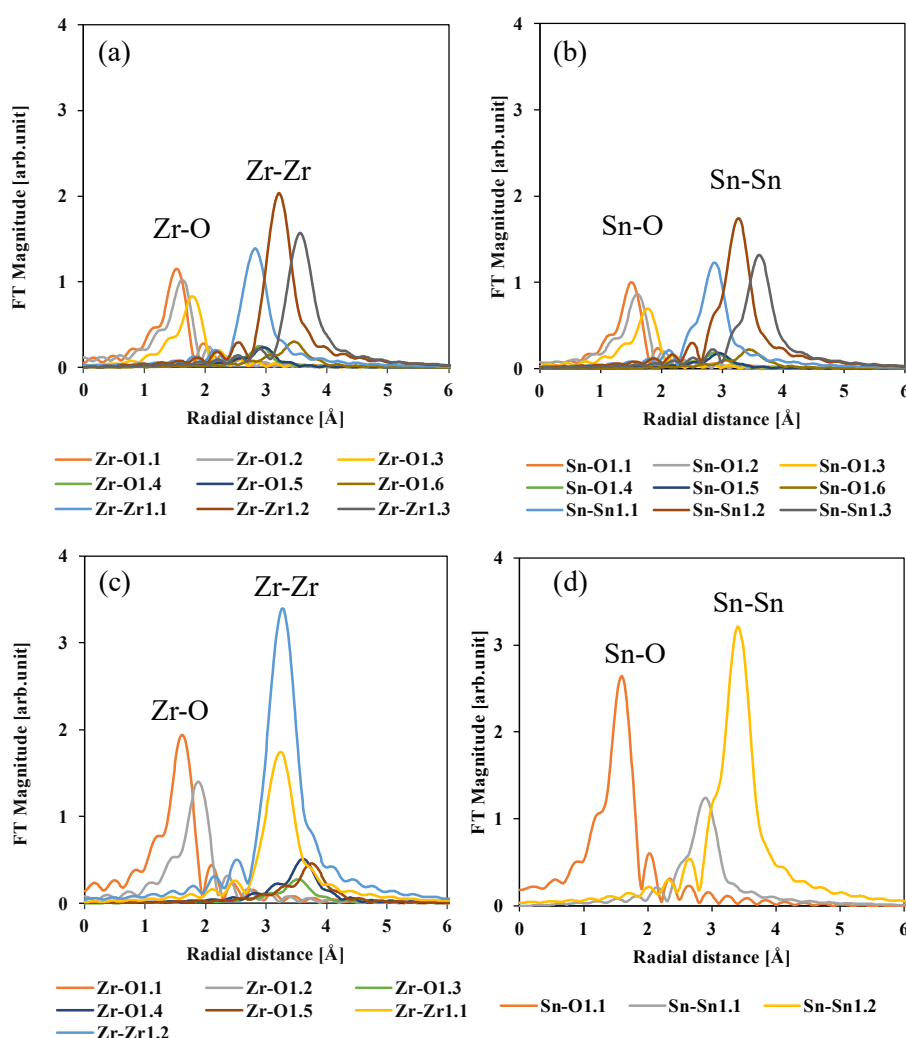


Fig. 4-8 FEFF を用いた結晶相の動径分布関数の計算結果 [8]. (a) $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = -1$). (b) $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 1$). (c) t-ZrO_2 . (d) t-SnO_2 . 図中の凡例は FEFF で得られた各原子間の動径分布関数を示している．これらの動径分布関数を足し合わせたものが、実測で確認される動径分布関数となる．

以上の結果を踏まえて、まずは ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 の核形成剤由来の結晶相について考察する．結晶化処理温度が最も低温である LAS2-NT800-4 h は、第 3 章の XRD 測定結果 (Fig. 3-2) において ZrSnO_4 の最強線近傍にハローパターンの形成が確認されたサンプルであった．このサンプルの Zr K 端の XANES スペクトル (Fig. 4-4) と動径分布関数 (Fig. 4-5(b)) からは熱処理前のガラスに対して大きな変化は確認できなかった．しかし、Sn K 端の XANES スペクトル (Fig. 4-6) から熱処理によって $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ への価数変化が生じていることや、Sn の動径分布関数 (Fig. 4-7(b)) から熱処理前のガラスに対して Sn-O および Sn-Si と考えられる結合距離が長くなっていることから構造の変化が生じていることは明らかである． ZrO_2 を含有する LAS 系ガラスでは、 ZrO_2 の核形成過程において液 - 液相分離が生じ、生成したドロップレット相から t- ZrO_2 に類似した構造が生成することが Kleebusch ら[12]から報告されている．その際の XANES スペクトルの変化は本結果と類似しており、LAS2-NT800-4 h において Zr と Sn リッチなドロップレット相が形成している可能性がある．これは ZrSnO_4 形成時の初期構造である可能性が高く、結晶化処理温度が 50 °C 高い LAS2-NT850-4 h の STEM 観察 (Fig. 4-2) から数 nm の ZrSnO_4 の結晶が確認されたこともこの仮説を支持していると考えられる．さらに、XAFS 測定から得られた動径分布関数の実測と計算および STEM 観察から、LAS2-NT850-4 h だけでなく LAS2-NT875-4 h ~ LAS2-NT985-4 h にかけても ZrSnO_4 が形成されていると考えられる．また、第 3 章の XRD 測定結果 (Fig. 3-14) に加えて、XANES スペクトルの形状変化から ZrSnO_4 は結晶化処理温度によって Zr と Sn の比率が異なる固溶体として存在している可能性が示唆される．

ZrSnO_4 固溶体では Zr と O が 6 配位の八面体構造を形成しているため、Zr K 端の XANES スペクトル (Fig. 4-4) においてプリエッジピーク A が確認されたと考えられる．Zr K 端の XANES スペクトルの形状は結晶化処理温度によって変化し、Zr の動径分布関数における Zr-Zr または Zr-Sn の結合距離 (約 3.5 Å) が短くなるが、Sn-Sn の結合距離は大きく変化していなかった．さらに LAS2-NT985-4 h に見られるように、結晶化処理温度が高くなると ZrSnO_4 固溶体だけでなく、t- ZrO_2 も形成された．さらに結晶化処理温度が高くなると、LAS2-NT1100-4 h に見られたように、t- ZrO_2 だけでなく t- SnO_2 も形成され、 ZrSnO_4 固溶体は確認されなくなった． ZrSnO_4 固溶体は、 Sn^{4+} と Zr^{4+} の両方が同じ原子位置に 6 配位で存在し、 Sn^{4+} と Zr^{4+} の占有率は熱処理条件で異なるため Zr と Sn の比率は必ずしも同じではない[13]． ZrO_2 と SnO_2 からなる固溶体結晶に関する研究[13]では、熱処理温度の上昇に伴い Sn の固溶度が低下して t- ZrO_2 となること、高温では ZrSnO_4 が消失することが報告されている．したがって、 ZrSnO_4 固溶体中の Zr と Sn の比率は結晶化処理温度によって異なり、結晶化処理温度が高くなると ZrSnO_4 固溶体中の Sn の比率は減少する可能性があると考えられる． ZrSnO_4 固溶体における Sn の固溶度が低下するにつれて t- ZrO_2 の構造が徐々に形成されるため、Zr K 端の XANES および EXAFS スペクトルが温度変化に敏感であったと考えられる．t- SnO_2 が t- ZrO_2 よりも高温で生成するのは、t- ZrO_2 が Sn の固溶度が低くなった ZrSnO_4 固溶体から生成すること、 ZrSnO_4 固溶体から放出される Sn の濃度が低いと t- SnO_2 が容易に生成できないためと考えられる．

次に ZrSnO_4 固溶体と LAS 系結晶相の関係について考察する．Kleebusch ら[14]は、 ZrTiO_4 固溶体が β -石英固溶体と接触して存在し、これらの結晶間に配向関係があることを報告している．これは ZrTiO_4 固溶体の特定の結晶面に対して β -石英固溶体が形成されやすいことを示唆している．本研究では、LAS2-NT850-4 h において、数 nm の大きさの ZrSnO_4 固溶体粒子が数十 nm の β -石英固溶体粒子と接触して存在することを初めて明らかにした． ZrSnO_4 と β -石英固溶体間の配向関係までは明らかにできなかったが、 ZrSnO_4 は ZrTiO_4 の Ti サイトが Sn で置換された結晶構造であることから ZrTiO_4 に類似した結晶構造である．したがって、 ZrSnO_4 固溶体も ZrTiO_4 固溶体と同様に β -石英固溶体と配向関係をもち、 β -石英固溶体が形成しやすい結晶面を有していると考えられる．仮に β -石英固溶体が ZrSnO_4 固溶体に配向して形成されると仮定すると、 ZrSnO_4 固溶体の Zr と Sn の占有率や結合距離が異なると ZrSnO_4 固溶体と β -石英固溶体の界面における結合状態が変わり、 ZrSnO_4 固溶体を結晶核として β -石英固溶体が生成する確率が変わると考えられる．したがって、熱処理条件だけでなく Dressler [15]や Zhang ら[16]の報告にあるように、熱処理前のガラスの SnO_2 と ZrO_2 の比率や総量も設計することも重要であると考えられる．

4.3.2 ZrO_2 を添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析

Fig. 4-9 に ZrO_2 を含有する LAS3 の熱処理前と 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、種々の温度で 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の XANES スペクトルを示す．熱処理前のガラスには ZrO_6 の八面体構造の対称性に敏感な $1s \rightarrow 4d$ 遷移に起因するプリエッジピーク A [9] と、特徴的なピーク B, C が確認できる．熱処理を行うことでピーク C の強度の低下とピーク B ピーク D とピーク E の生成が認められ、結晶化処理温度の上昇とともにこれらのピークの強度も強くなっている．Li ら[9]によって報告された ZrO_2 の多型結晶の XANES スペクトルと比較すると、LAS3-NT800-4 h ~ LAS3-NT985-4 h の XANES スペクトルの形状は第 3 章で生成が示唆された c- ZrO_2 もしくは t- ZrO_2 とは一致しなかったが、c- ZrO_2 よりも t- ZrO_2 のスペクトルの形状に近かった．また、LAS3-NT1100-4 h のスペクトルの形状は t- ZrO_2 とよく一致していた．Fig. 4-10 に Zr K 端の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す．熱処理後のサンプルの EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数の形状はすべての結晶化処理温度において類似している．動径分布関数 (Fig. 4-10(b)) に注目すると、熱処理によって 1.5 Å 近傍のピーク (Zr-O と予想される) の結合距離が長くなること、3.2 Å 近傍のピーク (Zr-Zr と予想される) が生じることが分かる．なお熱処理前のガラスにみられた 3.0 Å 近傍のピーク (第 2 章の検討から Zr-Si と考えられる) は熱処理後のサンプルでは確認できない．次に c- ZrO_2 と t- ZrO_2 について FEFF を用いて行った動径分布関数の計算結果を Fig. 4-11 に示す．この結果から 1.5 Å 近傍のピークは Zr-O、3.2 Å 近傍のピークは Zr-Zr のピークであることがわかるが、c- ZrO_2 と t- ZrO_2 の動径分布関数の形状は似ており、明確な違いは確認できない．

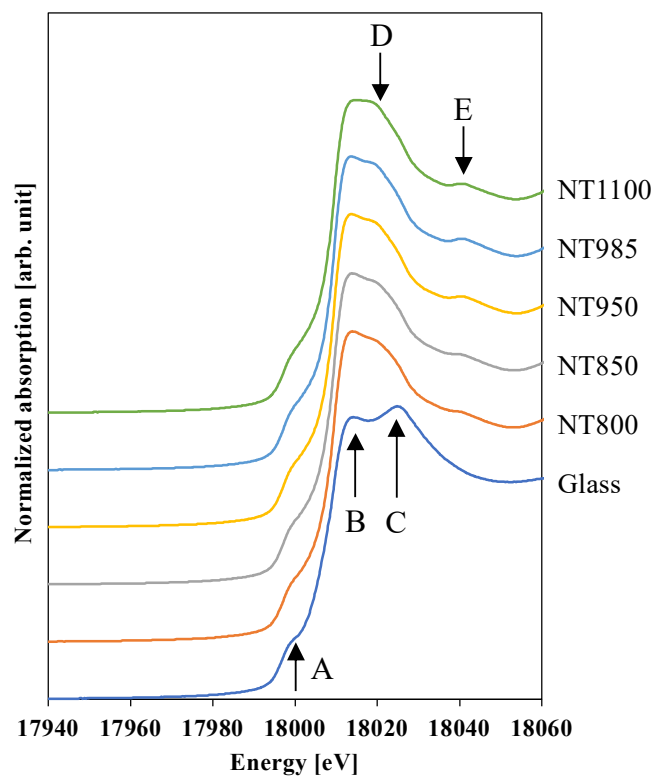


Fig. 4-9 LAS3 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の XANES スペクトル.

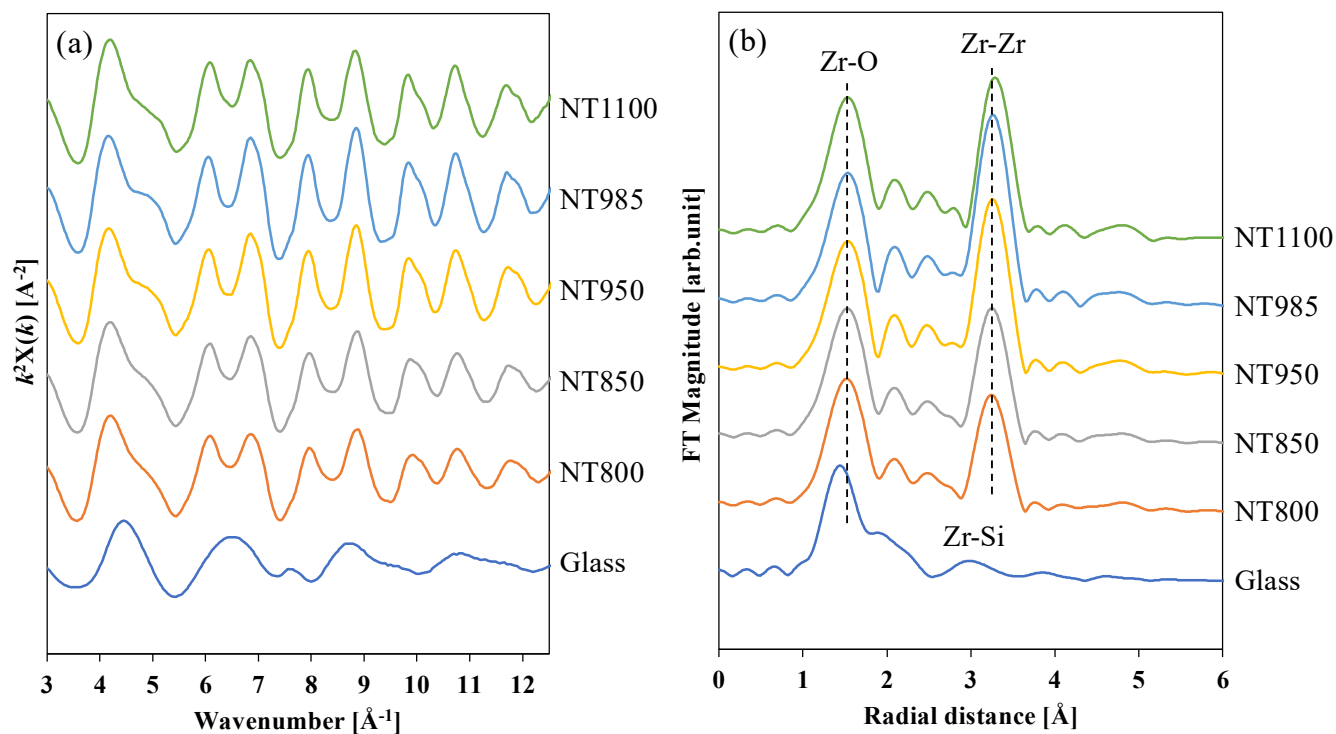


Fig. 4-10 LAS3 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Zr K 端の EXAFS 測定結果. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は 3.0 ~ 12.5 Å⁻¹ とした.

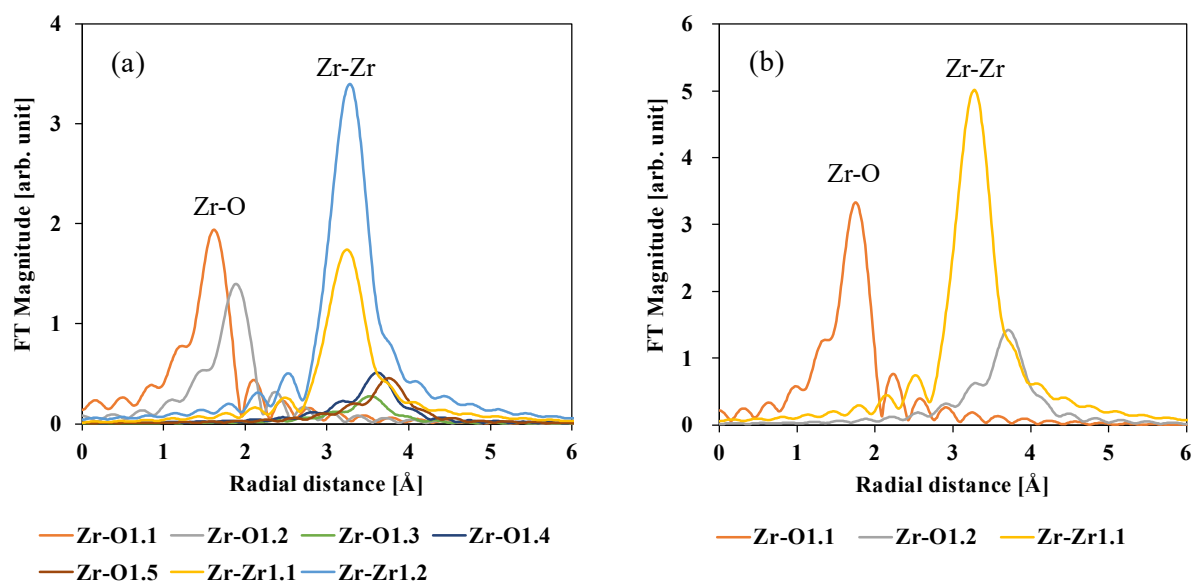


Fig. 4-11 FEFF を用いた結晶相の動径分布関数の計算結果. (a) t-ZrO₂. (b) c-ZrO₂. 図中の凡例は FEFF で得られた各原子間の動径分布関数を示している.

以上の結果を踏まえて、ZrO₂ を添加したガラスの核形成剤由来の結晶相について考察する。Fig. 4-9 の Zr K 端の XANES スペクトルと ZrO₂ の多型結晶の XANES スペクトル[9]との比較から、LAS3-NT1100-4 h では t-ZrO₂ が生成していると考えられる。それよりも低温での結晶化処理サンプルでは結晶相の同定ができていないが、XANES スペクトルの形状が c-ZrO₂ とは異なり t-ZrO₂ に近いこと、動径分布関数の形状が t-ZrO₂ が生成した LAS3-NT1100-4 h とよく似ていることから、LAS3-NT800-4 h ~ NT985-4 h では t-ZrO₂ に類似した構造をもつ結晶相が生成したと考えられる。結晶化処理温度が上昇することにより t-ZrO₂ に近い構造を形成するものと考えられる。

4.3.3 SnO₂ を添加したガラスで生成する結晶相の微細構造解析

Fig. 4-12 に SnO₂ を含有する LAS4 の熱処理前と 750 °C - 4 時間の核形成処理の後、種々の温度で 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の XANES スペクトルを示す。これより熱処理前と熱処理後のガラスはリファレンスの t-SnO₂ の XANES スペクトルの形状に類似していることがわかる。Fig. 4-13 に Sn K 端の k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す。熱処理後のガラスの EXAFS 振動スペクトルおよび動径分布関数は t-SnO₂ とよく一致しており、この結果と第 2 章の XRD 測定結果から LAS4 では t-SnO₂ が生成したのと考えられる。

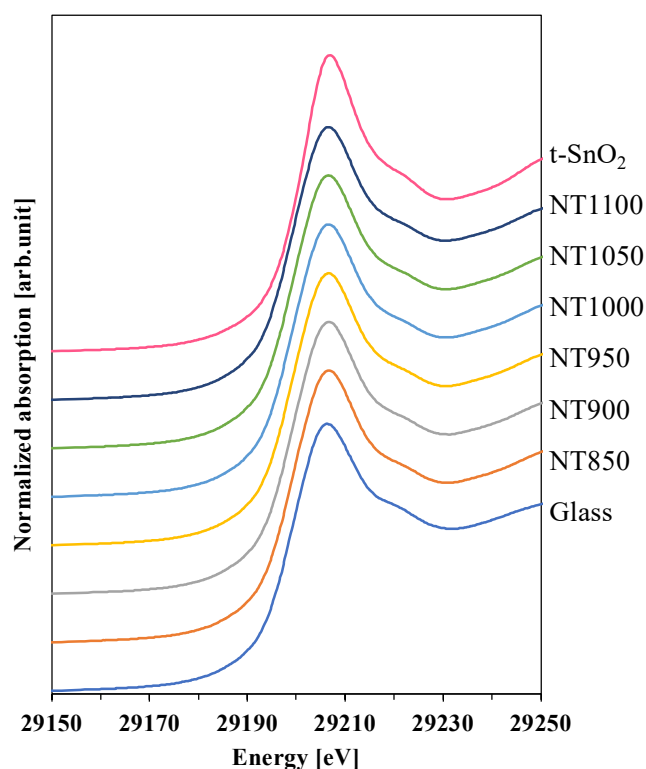


Fig. 4-12 LAS4 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の XANES スペクトル.

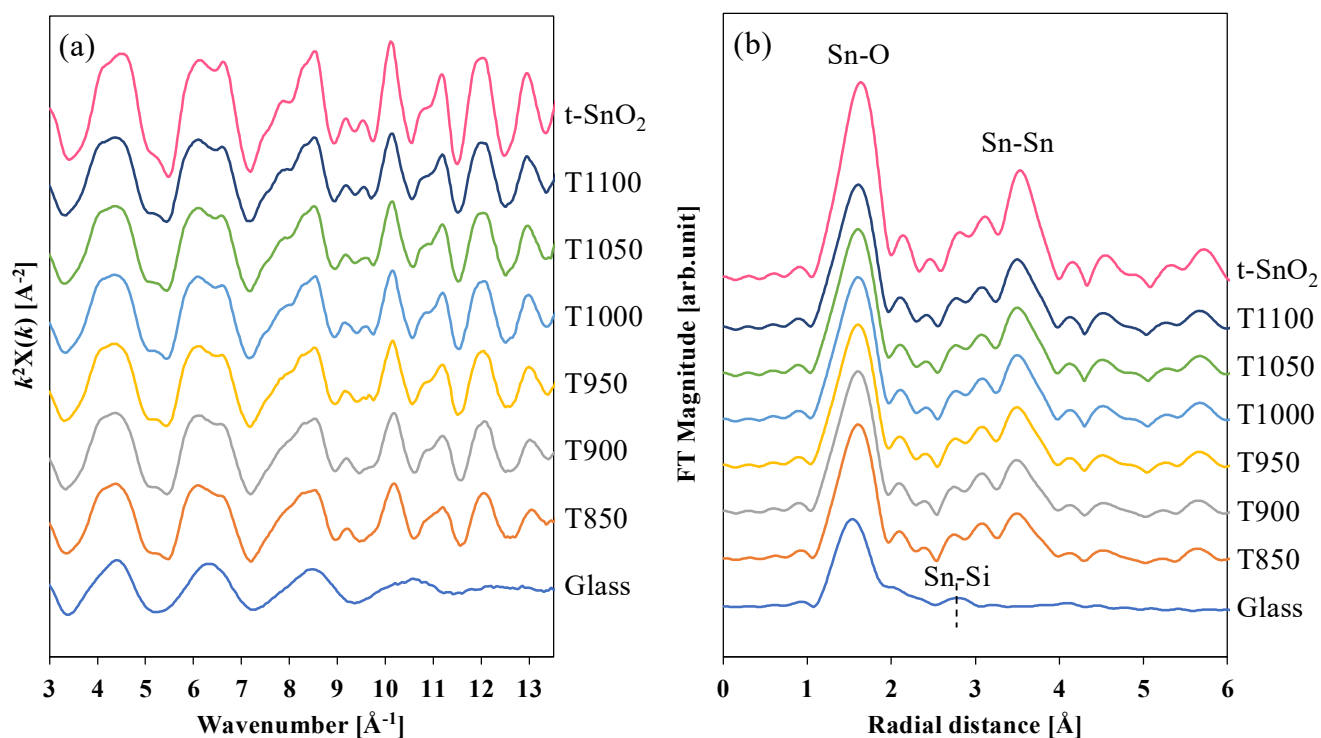


Fig. 4-13 LAS4 の熱処理前のガラスと 750 °C - 4 時間の核形成処理後に 4 時間の結晶化処理を行ったサンプルの Sn K 端の EXAFS 測定結果. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は 3.0 ~ 13.5 Å⁻¹ とした.

4.4 本章のまとめと中括

本章では STEM および XAFS を用いて核形成剤由来の結晶相の同定と結晶化温度の違いによる核形成剤由来の結晶相の微細構造の変化を調査した。本章で得られた結果をまとめるとともに、中括として第 3 章で得られた結果も交えて第 2 章の DSC 曲線 (Fig. 2-9) の発熱ピークの起源と、核形成剤由来の結晶相が LAS 系結晶相の生成に及ぼす影響について考察する。まず本研究において β -石英固溶体から β -スポジュメンへの相変態が認められたが、Dressler ら[15]の検討では、示唆熱分析 (DTA: Differential thermal analysis) では β -石英固溶体から β -スポジュメンへの相変態に伴う温度変化は確認できず、膨張測定による膨張率の変化から β -石英固溶体から β -スポジュメンへの相変態温度を求めている。本検討で用いた DSC は熱量の変化を測定していることから、DTA と同様に β -石英固溶体から β -スポジュメンへの相変態温度を明らかにすることは難しいと考えられる。そのため DSC 曲線に表れた発熱ピークは核形成剤由来の結晶相および β -石英固溶体の生成に伴う発熱ピークであると考えられる。Fig. 4-14 に第 2 章で示した LAS2 ~ LAS4 の DSC 曲線を再掲し、それぞれの発熱ピークについて以下に述べる。

ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 (Fig. 4-14(a)) では、 ZrSnO_4 固溶体、 β -石英固溶体、 β -スポジュメン固溶体、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $t\text{-SnO}_2$ の生成が認められた。核形成処理によって ZrSnO_4 固溶体の生成が促進されることから、核形成処理で生じた①の発熱ピークは ZrSnO_4 固溶体の生成に伴うものであると考えられる。また、①の発熱ピークのあとに生じた②の大きな発熱ピークは主結晶相である β -石英固溶体の生成によるものであり、③の発熱ピークは ZrSnO_4 固溶体から Sn が排出されることで生成した $t\text{-ZrO}_2$ 、④の発熱ピークは排出された Sn によって形成された $t\text{-SnO}_2$ であると考えられる。核形成処理によって②の β -石英固溶体の生成開始温度がわずかに低温化しているが、核形成処理によって β -石英固溶体の生成が促進されることが第 3 章の XRD 測定から確認されている。

ZrO_2 を含有する LAS3 (Fig. 4-14(b)) では、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 β -石英固溶体、 β -スポジュメン固溶体の生成が認められた。したがって①の発熱ピークは $t\text{-ZrO}_2$ 、②の発熱ピークは β -石英固溶体の生成によるものと考えられる。③の発熱ピークは検証できていないため未同定である。LAS3 では核形成処理によって①の発熱ピークの低温シフトと②、③の発熱ピークの高温シフトが確認されている。これは核形成処理によって $t\text{-ZrO}_2$ の生成が促進される一方で、 $t\text{-ZrO}_2$ の存在は β -石英固溶体の生成を阻害していることを示しており、同様の現象が XRD 測定からも確認されている。

SnO_2 を含有する LAS4 (Fig. 4-14(c)) では、 $t\text{-SnO}_2$ 、 β -石英固溶体、 β -スポジュメン固溶体の生成が認められ、①の発熱ピークは $t\text{-SnO}_2$ 、②の発熱ピークは β -石英固溶体の生成によるものと考えられる。核形成処理によって①の発熱ピークは確認できなくなったことから、核形成処理によって $t\text{-SnO}_2$ の生成がある程度進行し、熱量の変化が確認されなくなったものと考えられる。また、LAS4 は ZrO_2 と SnO_2 を含有しない LAS1 と比較すると β -石英固溶体の生成を促進するも

の、 ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 や ZrO_2 を含有する LAS3 よりも β -石英固溶体の生成温度は高温である。

本研究より核形成剤由来の結晶相が結晶化初期に生成し、 β -石英固溶体の生成を促進させることが明らかになった。その促進の効果は核形成剤の構成によって大きく異なることから、 ZrSnO_4 固溶体、 t-ZrO_2 、 t-SnO_2 が β -石英固溶体の生成に影響を与えている可能性が高い。LAS 系ガラスにおける核形成剤からの結晶成長メカニズムは、例えば核形成剤由来の結晶相が ZrTiO_4 の場合、①Fig. 4-15 に示す分相界面の Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するモデル [17,18] (ZrO_2 [12]や TiO_2 [19,20]でも同様のモデルが提案されている。)と、② ZrTiO_4 に対して β -石英固溶体が配向関係をもって生成するモデル[14]が提案されている。

ZrO_2 と SnO_2 を含有する LAS2 の STEM 観察から ZrSnO_4 固溶体が β -石英固溶体に接して存在していることが確認された。核形成処理によって ZrSnO_4 固溶体の生成が促進され、 β -石英固溶体の生成も促進されたことから ZrSnO_4 固溶体が β -石英固溶体の結晶核として作用したと考えられる。ただし、本研究では Kleebusch ら[14]の報告にあるような ZrTiO_4 固溶体と β -石英固溶体の配向関係は確認できなかったため、上記の分相モデル①と配向モデル②のどちらで β -石英固溶体が生成したかは明らかにできていない。しかし、 ZrSnO_4 固溶体が ZrTiO_4 固溶体と近い結晶構造を持っていることから β -石英固溶体が ZrSnO_4 固溶体に配向して生成するモデル②である可能性が高いと考えられる。 t-ZrO_2 や t-SnO_2 が結晶核として作用する可能性がある LAS3 や LAS4 についても同様に β -石英固溶体がモデル①とモデル②のどちらで生成したかは明らかにできていない。いずれの組成も核形成処理によって結晶化初期に分相が生じている可能性が示唆されているため、モデル①の分相界面で β -石英固溶体が生成する可能性はある。ただし、分相界面の Al-rich 層が β -石英固溶体の生成に影響すると仮定すると、結晶核となる結晶相の種類によって β -石英固溶体の生成温度が大きく変化するとは考えにくい。また、 t-ZrO_2 が生成した LAS3 では核形成処理を行うことで β -石英固溶体の生成温度が高温にシフトしたり、特定の結晶化処理条件では低温でありながら β -石英固溶体から β -スポジューメンへの相変態が促進されたりと、分相界面に存在する Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するモデルでは考えにくい現象が確認されている。結晶核の特定の結晶面に配向して β -石英固溶体が生成するモデル②であれば、熱処理条件によって結晶核の微細構造が異なるために β -石英固溶体の生成挙動が変化する可能性は高いと考えられる。Fig. 4-16 に示すように ZrSnO_4 固溶体、 t-ZrO_2 および t-SnO_2 の結晶構造は大きく異なるため、 β -石英固溶体は ZrSnO_4 固溶体と比較すると t-ZrO_2 や t-SnO_2 に配向して生成しにくい結晶相である可能性が示唆される。しかしながら、この仮説を裏付ける核形成剤由来の結晶相と β -石英固溶体の配向関係は確認されていないため、結晶核と β -石英固溶体の配向関係に着目した検討が必要である。

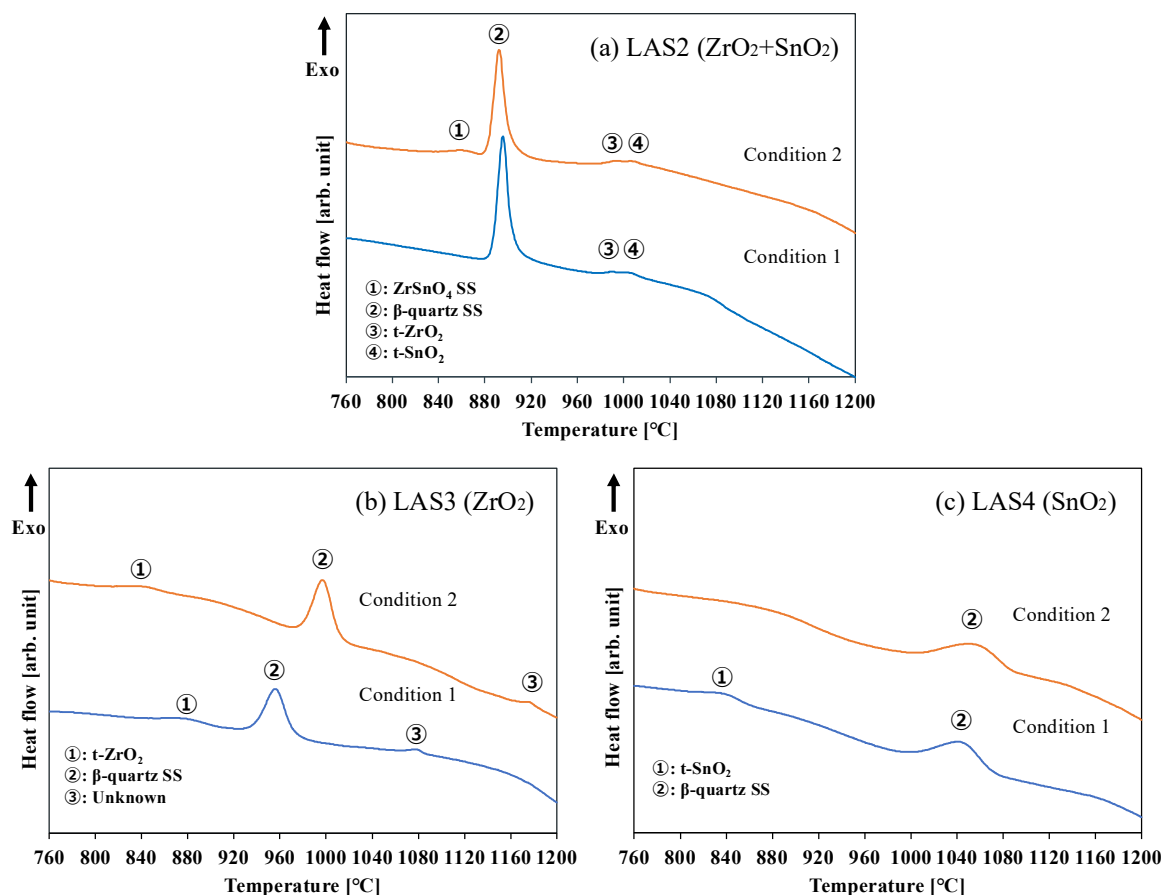


Fig. 4-14 第2章にて示したLAS2～LAS4のDSC測定結果. (a) ZrO_2 と SnO_2 を含有するLAS2. (b) ZrO_2 を含有するLAS3. (c) SnO_2 を含有するLAS4. 条件1は室温から1200℃まで昇温した結果であり, 条件2は室温から750℃まで昇温した後に4時間保持してから1200℃まで昇温した結果である. 図中には, 本研究より考えられる発熱ピークの起源をそれぞれ示している.

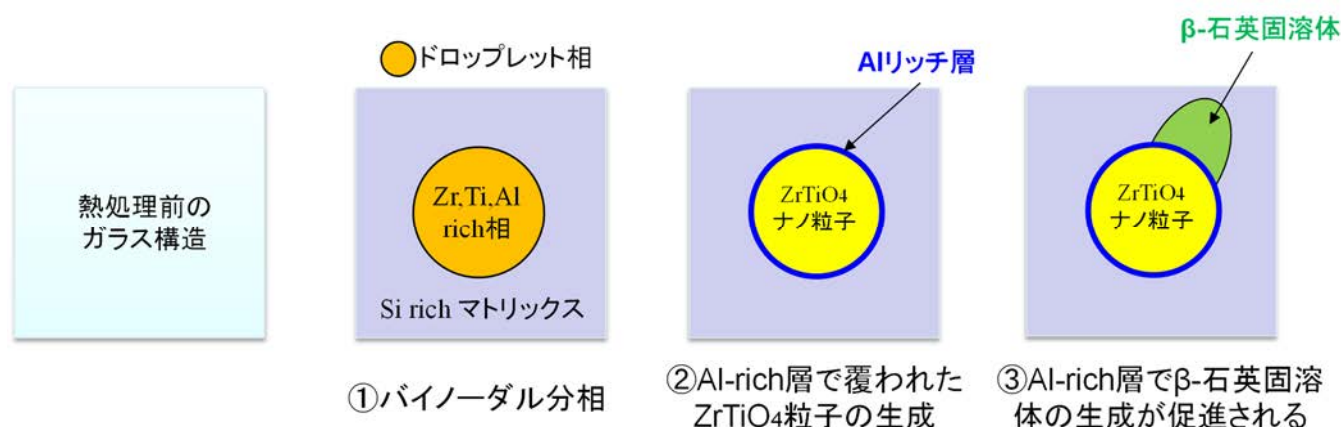


Fig. 4-15 分相が関与した β -石英固溶体の生成モデル[17,18]. (第1章 Fig. 1-8を再掲) Zr, Ti, Al-richなドロップレット相が生成した後, 周囲をAl-rich層に覆われた ZrTiO_4 が形成する. β -石英固溶体の生成に関しては図中③のAl-rich層から β -石英固溶体が生成するモデル[17,18]と, ZrTiO_4 のある結晶面に β -石英固溶体が配向して生成するモデル[14]が提案されている.

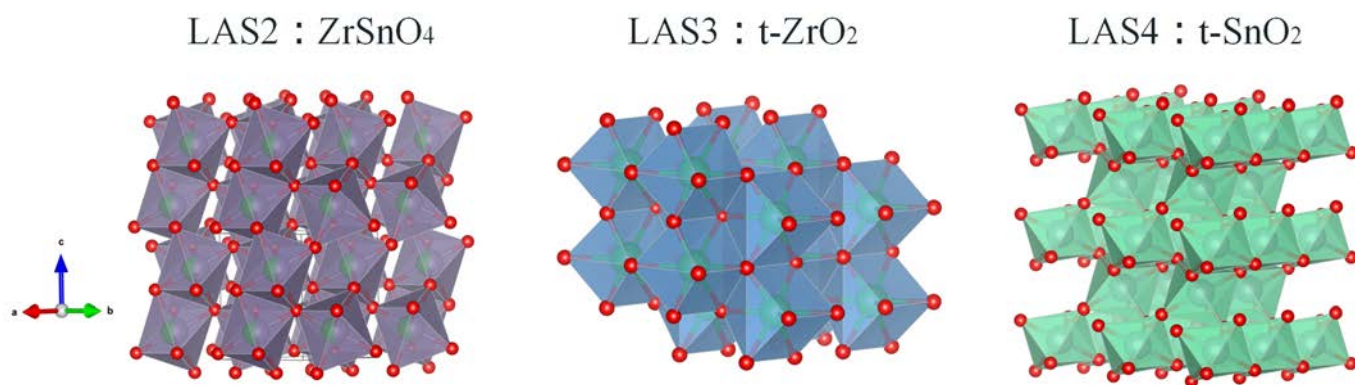


Fig. 4-16 LAS2 ~ LAS4 で生成した結晶核と考えられる核形成剤由来の結晶相の微細構造. ICSD および NIMS_MatNavi より CIF ファイル[21]を入手し, 結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ, 及び結晶外形の可視化プログラムである VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [22]を用いて結晶構造を可視化した. ZrSnO_4 : NIMS_MatNavi No. 4295349472_1_2. t-ZrO_2 : ICSD No. 66781. t-SnO_2 : ICSD No. 9163.

参考文献

1. C. Ophus, *Microsc. Microanal.*, **25** [3], 563-582 (2019).
2. Y. Seto and M. Ohtsuka, *J. Appl. Crystallogr.*, **55** [2], 397-410 (2022).
3. 本間 徹生, SPring-8 /SACLA 利用者情報, **12** [3], 276-278 (2007).
4. 渡瀬 昌彦, “XAFS の基礎と応用” (講談社サイエンティフィック, 2017) .
5. R. Frahm, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **270** [2-3], 578 (1988).
6. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron. Radiat.*, **12** [4], 537-541 (2005).
7. K. Saitoh, *J. Crystallographic Soc. Jpn.*, **47**, 9-14 (2005).
8. T. Kajihara *et al.*, *Int. J. Appl. Glass. Sci.* (in press).
9. P. Li *et al.*, *Rev. B Condens. Matter.*, **48** [14], 10063-10073 (1993).
10. H. Huang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** [20], 11738-11745 (2021).
11. H. Masai *et al.*, *Sci. Rep*, **8** [1], 415 (2018).
12. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep*, **7** [1], 1-12 (2017).
13. G. Štefanić *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2855-2871 (2008).
14. E. Kleebusch *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **748**, 73-79 (2018).
15. M. Dressler, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **389**, 60-65 (2014).
16. J. Zhang *et al.*, *Ceram. Int.*, **48**, 21355-21361 (2022).

17. S. Bhattacharyya *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **10** [1], 379-385 (2010).
18. G. H. Beall, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22** [1], 91-119 (1992).
19. E. Kleebusch *et al.*, *Ceram. Int.*, **44** [3], 2919-2926 (2018).
20. E. Kleebusch *et al.*, *Sci. Rep.*, **8** [1], 1-8 (2018).
21. Y. Matsushita, *Journal of Surface Analysis*, **21** [2], 71-81 (2014).
22. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** [6], 1272-1276 (2011).

第 5 章

Li₂O を添加した BaO-SiO₂ 系ガラスの作製と評価

5.1 緒言

本章からは BaO-SiO₂ 系結晶化ガラスに関する検討を報告する．第 1 章で述べたように BaO-SiO₂ (BS)系ガラスの中でも 33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%]のガラス (BS2: BaO-2SiO₂) は核形成剤の添加なしに体積結晶化が可能なガラスである．このガラス組成に Li₂O を添加した 3.3Li₂O-30BaO-66.7SiO₂ [mol%], 8.33Li₂O-24.97BaO-66.7SiO₂ [mol%]組成において結晶成長速度の増加や活性化エネルギーの低下が確認されているが，3.3 mol%の添加量が最小値であり，より微量の Li₂O を含有した組成における結晶化挙動に関する報告はされていない．そこで本報告では BaO-SiO₂ ガラスおよび BaO を一部 Li₂O へ置換した Li₂O-BaO-SiO₂ ガラスに着目した．ベースとなるガラス組成は BaSi₂O₅ の化学量論組成に対して BaO が少なく SiO₂ が多い 30BaO-70SiO₂ [mol%]を選択した．この理由は化学量論組成から組成をずらすことで BaSi₂O₅ の結晶化を抑制し，Li₂O の導入に伴う結晶化挙動への影響を強調できると考えたためである．本章ではこのガラス組成をベースに段階的に BaO から Li₂O へ 0.2 mol%から最大 3 mol%まで置換したガラスを作製し，X 線吸収微細構造 (XAFS) [1]およびラマン分光法 [2]を用いて作製したガラスの構造解析を行った．また，Li₂O の導入がガラス転移点やガラス相からの結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響を示唆走査熱量測定 (DSC) [3]を用いて調査した．

5.2 実験方法

ターゲットのガラス組成は x Li₂O-(30- x)BaO-70SiO₂ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$)であり，サンプル名は LBS x ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$)とした．作製したガラスに泡が存在すると結晶化挙動に影響するため，硫酸イオン自体が結晶化挙動に影響を与える可能性があることを考慮しながら，清澄剤として SO₃ を外割で 0.1 wt%添加した．高温での硫酸塩の分解により SO₂ ガスと O₂ ガスが発生するため，ガラスバッチに SO₃ を添加すると，ガラス熔融物中の気泡の除去が促進される．原料は珪砂（株式会社山森土本鉱業所，純度 99.9%），炭酸リチウム（関東化学株式会社，純度 99%），炭酸バリウム（関東化学株式会社，純度 99%）を用い，硫酸塩源として LBS0 では硫酸バリウム（関東化学株式会社，純度不明），LBS0.2 から LBS5 では硫酸リチウム一水和物（関東化学株式会社，純度 99%）を添加した．ガラス量で 400 g になるように調整した原料を白金るつぽにいて大気雰囲気下の電気炉（株式会社モトヤマ製）にて 1600 °C で溶解した後，白金スターラーで攪拌した．その後，融液を室温のカーボン板上に流しだし，冷却用の電気炉（東京本山商会製，SS-2030PKP）にてサンプルごとに設定した徐冷温度で 3 時間保持した後，0.5 °C/min の

条件で冷却することでガラスブロックを作製した。徐冷温度は後述の DSC 測定結果を参考に決定した。それぞれのサンプルのターゲットのガラス組成と徐冷温度を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 評価サンプルの目標ガラス組成と徐冷温度.

mol%	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
SiO ₂	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
BaO	30.0	29.8	29.5	29.0	28.0	27.0
Li ₂ O	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
Annealing temperature [°C]	735	720	700	660	630	615

作製したガラスの組成を確認するために組成分析を行った。ガラス組成の分析は蛍光 X 線 (XRF) 分析 [4] を用いた。ただし、ガラス中に含まれる Li は軽元素であるため蛍光 X 線の強度が小さく定量性に欠ける。そのため、Li の分析には原子吸光法 (AAS) [5] を用いた。以下に組成分析の手順を示す。XRF 分析用に 20 mm × 20 mm に切断したガラスを金属定盤にエレクトロニックスを用いて貼り付けた。厚みが 2 mm となるように平面研削盤 (株式会社 市川製作所製, ICB-35) で厚み方向に研削を行った後、横型平面研削機 (秀和工業株式会社製, SGM-6301) を用いて #1000 の砥石で精密研磨を行った。SiO₂ および BaO はガラスビード法 [6] による XRF 分析を行った。まず標準試料として SiO₂, BaCO₃, Li₂CO₃ を用いて Table 5-2 に示す組成になるように調整し、Li₂B₄O₇ で 10 倍希釈しビード化した。その後、波長分散型蛍光 X 線装置 (株式会社 リガク製, ZSX Primus II) で標準試料を用いて検量線プログラムを作製した。測定対象の分析試料はガラスブロックをアルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて粗粉碎した後、メノウ製の乳鉢と乳棒で微粉碎することで準備した。粉碎したガラス粉末を 500 mg 測り取った後、標準試料と同様に Li₂B₄O₇ を用いて 10 倍希釈しビード化し、作製した検量線プログラムを用いて SiO₂, BaO の定量値を算出した。XRF 分析時の測定系は 30 mmφ とした。Li 分析用のサンプルは粉碎したガラス粉末を用いた。Fig. 5-1 に示す手順で前処理を行い、偏光ゼーマン原子吸光光度計 (株式会社 日立ハイテクサイエンス製, ZA3300) で Li 量を分析した。その他の成分に関しては ZSX Primus II に導入されている簡易測定モード (EZ Scan) を用いて XRF 測定を行った。XRF 分析時の測定系は 10 mmφ とした。測定結果はリガク製のソフトウェア: SQX 分析を用いて、標準試料が不要なファンダメンタル・パラメータ (FP) 法 [7] で定量した。Na₂O に関しては Ba が干渉するため測定から除外した。以上の測定で得られた結果を ZSX Primus II に実装されているソフトウェアで計算することでガラス組成を求めた。

Table 5-2 ガラスビード法に用いた標準試料の仕込み組成.

wt%	SiO ₂	BaO	Li ₂ O*
Standard sample 1	39.76	59.74	0.5
Standard sample 2	44.27	54.73	1.0
Standard sample 3	48.50	49.51	2.0
Standard sample 4	52.47	44.56	3.0

*Li₂O は標準サンプルに添加しているが、測定値は AAS の値を用いている.

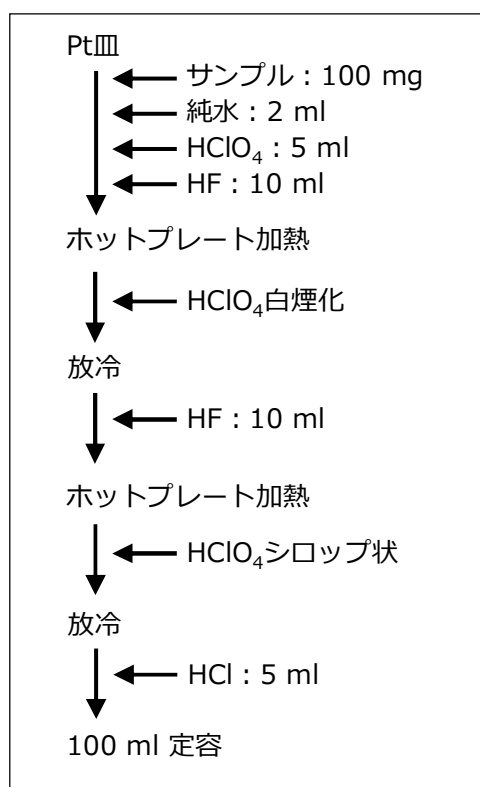


Fig. 5-1 原子吸光法によるサンプルの前処理フロー図.

作製したガラスサンプルについて、ラマン分光法、XAFS を用いた構造解析と DSC を用いた熱分析を行った。ラマン分光法[2]とは、物質に光を照射した際に光と物質が相互作用を起こすことで生じるラマン散乱光を用いた分光法である。入射光とラマン散乱光の波長差は物質中の分子の振動エネルギーに依存するため、その材料のもつ構造に応じたラマンスペクトルを得ることができる。このラマンスペクトルを用いることでガラスの結合状態や結晶化ガラス中の結晶相の構造を比較・評価することが可能となる。ラマン分光用のサンプルは以下の方法で作製した。約 9 mm × 9 mm に切断したサンプルを金属定盤に載せ、ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス（フルウチ化学株式会社製）を用いてサンプルを金属定盤に固定した。その後、厚みが 2 mm になるように平面研削盤（株式会社 市川製作所製、ICB-35）で厚み方向の研削を行った後、横型平面研削機（秀和工業株式会社製、SGM-6301）を用いて#1000 の砥石で精密研磨を行った。鏡面出しの仕上げ研磨として卓上・据置型ラッピング装置（日本エンギス株式会社製、EJ-380IN）を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし、金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。ラマン分光測定は顕微レーザーラマン分光測定装置（堀場製作所社製、LabRAM HR Evolution）を用いて励起波長: 532 nm, グレーティング: 1200 gr/mm, 対物レンズ: 100 倍の条件で 400 ~ 1300 cm^{-1} の範囲で行った。測定後のラマンスペクトルは、各ラマンシフトの測定強度を Bose-Einstein 因子: $n(\nu) = [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1}$ で割ることで動的感受率を算出した。ここで h : プランク定数, ν : ラマンシフト, k : ボルツマン定数, T : ラマン分光の測定温度（室温: 293.15 K）である。その後、ラマンシフトに対する動的感受率のスペクトルについて、 SiO_4 四面体の Q^n 構造のピークが生じる 870 ~ 1300 cm^{-1} の範囲についてピーク分離を行った。ピーク分離は Gaussian 関数を用いて、計算スペクトルが実測値に合うように最小二乗法を用いてフィッティングした。フィッティングを行う際の初期設定値（ピーク種、ピーク位置など）は Moulton らの報告[8]を参考に決定した。

作製したガラスの XAFS 測定は Si K 端 (1.84 keV) と Ba K 端 (37.4 keV) について測定した。Si K 端の XAFS 測定用サンプルにはラマン分光法用に作製した約 9 mm × 9 mm × 2mm の鏡面研磨サンプルを用いた。XAFS 測定は科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センター（日本、愛知県）のビームライン: BL6N1 にて行った。（実験番号: 202105055）InSb(111) の二結晶分光器を用いて He 雰囲気下で Si K 端の XANES スペクトルを部分蛍光収量法 [1] で取得した。Ba K 端の XAFS 測定用サンプルは以下の手順で準備した。まずアルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて作製したガラスを粉砕し粉末サンプルを得た。その後、粉末サンプルと純度 99% 以上の窒化ホウ素 (BN) 粉末を混合した際に $\Delta\rho$ が 1 程度となる重量を計算し、定量した粉末サンプルと BN 粉末を錠剤成型器で成型することで 7 mmφ のペレットを得た。作製したペレットはポリ袋に封入、シールを行い測定に供した。第 2 章および第 3 章と同様に放射光施設 SPring-8（日本、兵庫県）の産業利用ビームライン: BL14B2 [9] にて行った。（課題番号: 2021A1648）Si(311) の二結晶分光器を用いて Ba K 端の XANES スペクトルと EXAFS スペクトルを透過法、クイックスキャン

で収集した (QXAFS 法) [1,10]. 取得したデータの処理には XAFS 解析パッケージソフト Demeter (Athena/Artemis) [11]を用いた.

DSC 測定用のサンプルはアルミナ乳鉢およびアルミナ乳棒を用いて徐冷後のガラスブロックを粉砕した後, 篩を用いて 106 μm 超, 180 μm 以下の粉末を得た. その後, 5.0 mm ϕ , 高さ 5.0 mm の白金パン (株式会社リガク製) に約 70 mg のガラス粉末をいれ, 示差走査熱量計 (Bruker AXS 社製, DSC 3300SA) で DSC 測定を実施した. 昇温速度は 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし, 室温から 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで測定を実施した. 測定結果の解析では, 熱分析システム解析ソフト (NETZSCH JAPAN 社製) を用いて, ガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_s , 結晶化ピーク温度: T_p をそれぞれ求めた. なお, DSC のベースラインとガラス転移に伴う吸熱ピークのそれぞれの接線の交点を T_g とした. また, DSC 測定結果から主結晶相の生成に起因すると考えられる最大結晶化ピーク温度: T_c で結晶相が生成する際の活性化エネルギーを算出し, Li_2O 添加量の違いが活性化エネルギーに与える影響を調査した. DSC を用いた活性化エネルギーの算出方法はいくつかあるが, Kissinger の式(1) [12]が広く知られた式の一つである. α は昇温速度, T_c は最大結晶化ピーク温度, E は活性化エネルギー, R は気体定数を示している. Kissinger によって提唱された Kissinger の式(1)は, 結晶化が試料の表面から始まり 1 次元的に内部に向かって成長するときの活性化エネルギーを求める式である. したがって核形成が完了した後の結晶成長であり, かつ 1 次元の結晶成長にしか対応していない.

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_c^2}\right) = -\left(\frac{E}{RT_c}\right) + \text{const.} \quad (1)$$

そこで様々な結晶化機構に適するように拡張された式として, 松下と作花によって Kissinger の式をベースに提案された修正 Kissinger の式(2) [13,14]が存在する. この式は核生成と結晶成長が同時に生じる場合, つまり体積結晶化の場合の活性化エネルギーを算出することができる. α は昇温速度, T_c は最大結晶化ピーク温度, E は活性化エネルギー, R は気体定数, n と m は結晶化機構によって定まる定数である [13-17]. この n と m の関係 [14]を Table 5-3 に示す. $m=1$ のときは 1 次元の針状結晶となり, $m=2$ のときは 2 次元の板状結晶, $m=3$ の時は 3 次元の球状結晶となる. n は結晶核が結晶成長と同時に変化するか, 一定であるかで値が異なる. この式を用いて異なる昇温速度における最大結晶化ピーク温度: T_c から, 縦軸: $\ln(\alpha^n/T_c^2)$, 横軸: $1/T_c$ でプロットすることで得られる直線の傾きから結晶化に必要な見かけ上の活性化エネルギーを求めることができる. 本検討では 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と昇温速度を変化させたときの粉末サンプルの発熱ピークの変化から修正 Kissinger プロットを行った.

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_c^2}\right) = -\left(\frac{nE}{RT_c}\right) + \text{const.} \quad (2)$$

Table 5-3 様々な結晶化機構における n と m の値[14].

Crystallization mechanism	n	m
Bulk nucleation with varying number of nuclei* ¹		
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	1
Bulk nucleation with constant number of nuclei* ²		
Three-dimensional growth	3	3
Two-dimensional growth	2	2
One-dimensional growth	1	1

*1：結晶核の数は昇温速度に反比例する．

*2：結晶核の数は昇温速度によらず一定である．

5.3 結果および考察

5.3.1 作製したガラスの組成分析

Table 5-4 に XRF と AAS を用いて分析した LBS0 ～ LBS3 のガラス組成を示す．Table 5-4(a)では wt%表記で合計 100 wt%となるようにガラス組成を表記している．これより SiO₂, BaO, Li₂O, SO₃ 以外にガラス原料もしくは白金治具からのコンタミと考えられる成分が検出されていることが分かる．Table 5-4(b)の mol%に換算した分析組成から，これらのコンタミ成分の mol%における含有量は小さく，各サンプル間で比較するとおよそ同等程度の含有量となっている．またターゲットの組成である $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$)に対しては LBS0 ～ LBS2 までは目標組成に対して SiO₂ の含有量がやや少なく，BaO の含有量が多い組成となっている．一方で，LBS3 については SiO₂ および BaO の含有量は目標値とほぼ同じである．なお，Li₂O に関してはいずれのサンプルも目標値とほぼ近い値を示している．

Table 5-4(a) LBS0 ~ LBS3 の組成分析結果 (wt%表記).

wt%	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
SiO ₂	46.9	46.7	47.3	47.7	48.3	49.8
BaO	52.7	52.9	52.2	51.6	50.6	48.7
Li ₂ O*	<0.01	0.06	0.16	0.32	0.65	1.01
P ₂ O ₅	0.12	0.14	0.14	0.14	0.12	0.10
Al ₂ O ₃	0.10	<0.01	<0.01	0.06	0.06	0.05
MgO	0.11	0.08	0.09	0.07	0.08	0.05
CaO	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.07
SrO	0.02	0.04	<0.01	0.02	0.04	0.02
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06
SO ₃	0.10	0.11	0.12	0.10	0.12	0.10

*Li₂O の分析値は AAS を用いた化学分析値.

Table 5-4(b) LBS0 ~ LBS3 の組成分析結果 (mol%表記).

mol%	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
SiO ₂	69.1	68.8	69.2	69.3	69.2	69.9
BaO	30.4	30.5	29.9	29.4	28.4	26.8
Li ₂ O	0.0	0.2	0.5	0.9	1.9	2.9
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
MgO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

5.3.2 Li_2O 量の異なるガラスの Si および Ba の微細構造の比較

Fig. 5-2 に LBS0~LBS3 のラマンスペクトルを示す．これより LBS0~LBS3 までのラマンスペクトルの形状は類似していることがわかる．主に確認できるピークは， $500\sim600\text{ cm}^{-1}$ 近傍の Si-O-Si 結合の曲げモードによるピーク[18]と 780 cm^{-1} 近傍の SiO_4 四面体の Si の振動によるピーク[18]， $850\sim1200\text{ cm}^{-1}$ の SiO_4 四面体の Q^n 構造に起因するピーク[18]であるが， 850 cm^{-1} 近傍の Q^1 構造に起因するピークはいずれのガラスでも確認できないことから Q^1 構造は存在しないことが示唆される．つづいて Fig 5-3 に 1075 cm^{-1} 近傍のピーク強度で規格化したラマンスペクトルを示す．LBS0 に着目すると，その他のガラスと比較して Q^2 構造のピーク強度比が高く， Q^4 構造のピーク強度比が小さいことが分かる．Fig. 5-4 に LBS0 の Q^n 構造に関してピーク分離した結果を示す．図中の Q^3 のピークはガラス中の Ba^{2+} イオン量が多くなった際に影響をうける Q^n 種の振動によるものと Moulton ら[8]は考察しており，このピークも Q^3 構造に起因したものであると考えられる．その他のガラスに関しても同様にピーク分離を実施した．ピーク分離によって求めたフィッティングパラメータと Q^n 構造の割合を Table 5-5 に示す． Q^n 構造の割合はピーク分離から得たそれぞれピークの面積比率を算出することで求めた．LBS0 と同じ $30\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] のガラスに関してはラマンスペクトルによって求めた Q^n 構造の割合が Moulton ら [8]より報告されている．その値は Q^2 : 13.9%， Q^3 : 78.6%， Q^4 : 7.7%であり Q^3 構造と Q^4 構造の割合が今回の結果とやや値が異なるが LBS0 ~ LBS3 間の相対的な比較には問題ないと考えられる．

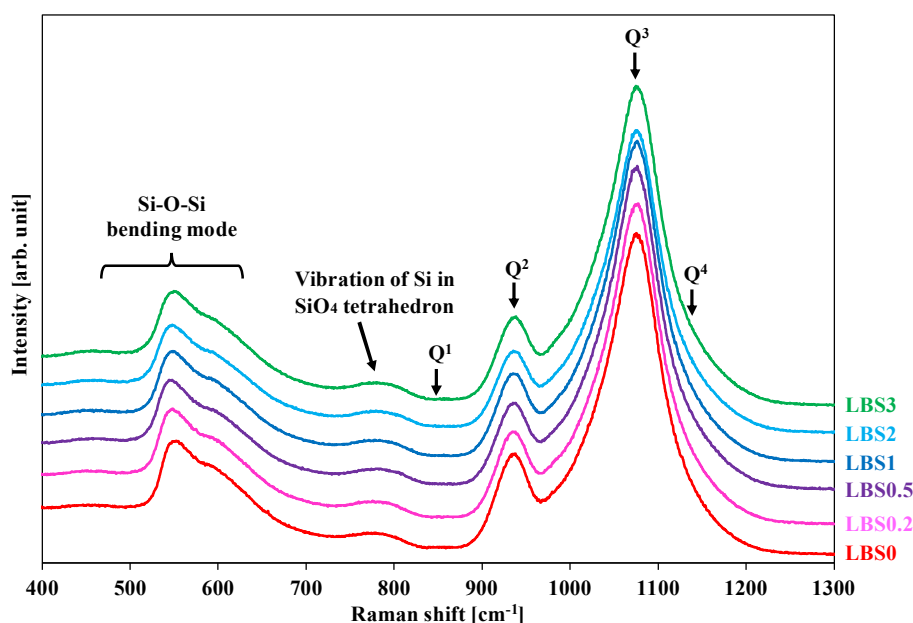


Fig. 5-2 LBS0 ~ LBS3 のラマンスペクトル．

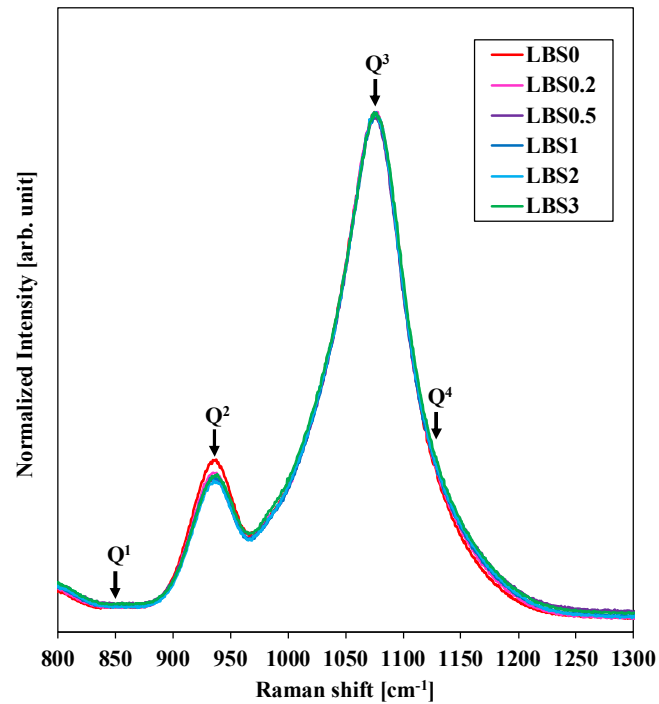


Fig. 5-3 1075 cm⁻¹ 近傍のピーク強度で規格化した LBS0 ~ LBS3 のラマンスペクトル. 図中に SiO₄ 四面体の Qⁿ 構造に起因するピーク位置を示している.

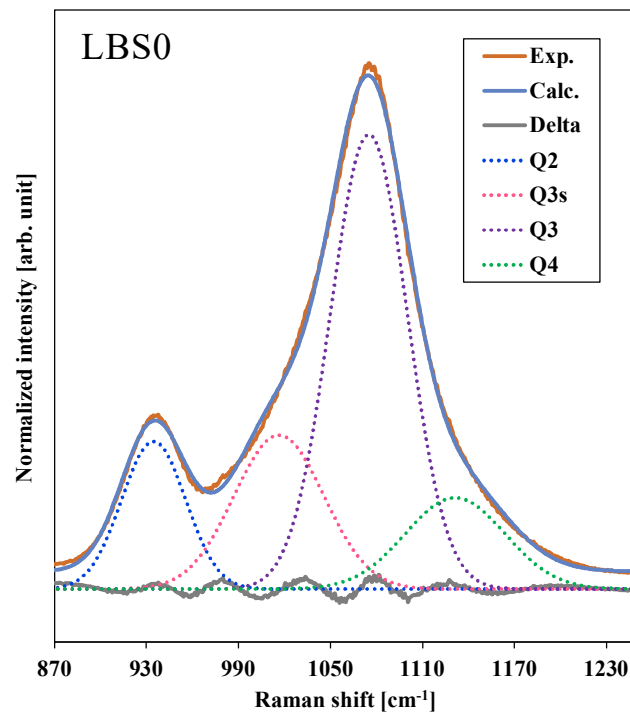


Fig. 5-4 LBS0 の SiO₄ 四面体の Qⁿ 構造をピーク分離した結果.

Table 5-5 LBS0～LBS3 のラマンスペクトルのフィッティングパラメータと SiO₄ 四面体の Qⁿ 構造の割合.

Sample	Q ²				Q ³				Q ^{3s}				Q ³ + Q ^{3s}	Q ⁴			
	Center [cm ⁻¹]	Abs. [-]	FWHM [cm ⁻¹]	Area [%]	Center [cm ⁻¹]	Abs. [-]	FWHM [cm ⁻¹]	Area [%]	Center [cm ⁻¹]	Abs. [-]	FWHM [cm ⁻¹]	Area [%]	Area [%]	Center [cm ⁻¹]	Abs. [-]	FWHM [cm ⁻¹]	Area [%]
LBS0	934.7	0.2805	20.9	13.8	1075.1	0.8643	25.11	52.1	1016.5	0.2926	29.31	20.4	72.6	1131.4	0.1734	32.54	13.7
LBS0.2	934.6	0.2593	21.2	12.8	1075.0	0.8549	24.85	50.7	1017.1	0.2947	29.80	20.8	71.5	1131.7	0.1882	34.72	15.7
LBS0.5	934.7	0.2386	21.1	12.1	1075.3	0.8348	24.83	50.9	1018.0	0.2855	29.99	20.9	71.8	1133.7	0.1847	35.16	16.1
LBS1	935.1	0.2436	21.5	12.4	1075.4	0.8339	24.81	50.4	1018.7	0.2916	29.90	21.1	71.5	1131.5	0.1843	35.42	16.0
LBS2	935.2	0.2386	20.7	11.7	1075.6	0.8297	24.45	49.3	1019.5	0.3016	30.67	22.3	71.7	1131.4	0.1936	34.94	16.6
LBS3	935.5	0.2419	20.6	11.8	1075.7	0.8189	24.54	48.6	1018.9	0.3058	30.62	22.5	71.0	1130.0	0.1986	35.57	17.2

Fig. 5-5 に LBS0～LBS3 についてフィッティングした SiO₄ 四面体の Qⁿ 構造の割合を Li₂O 含有量に対してプロットした図を示す. これより Li₂O 量が多くなるにつれて Q² 構造と Q³ 構造の割合が減少し, Q⁴ 構造の割合が増加することが分かる. LBSx では BaO から Li₂O の置換を行っているため, ガラス中の非架橋酸素 (NBO: Non-bridging oxygen) の割合が異なることが予想される. そこで Table 5-4(b)の組成分析の結果を用いて LBS0～LBS3 までの NBO 量を計算した結果を Fig. 5-6 に示す. NBO 量の計算は下記の式(3)を用いた. Fig. 5-6 より LBS0.2 を除いて Li₂O 量が多くなるにつれて, LBS0 に対する NBO 量が小さくなる事が分かる. NBO 量の減少はガラス構造中の架橋酸素の増加を示唆しており, ラマン分光のピークフィッティングの結果から示される Q⁴ 構造の増加とも整合すると考えられる.

$$\text{NBO} = \text{R}_2\text{O} + 2 \times \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

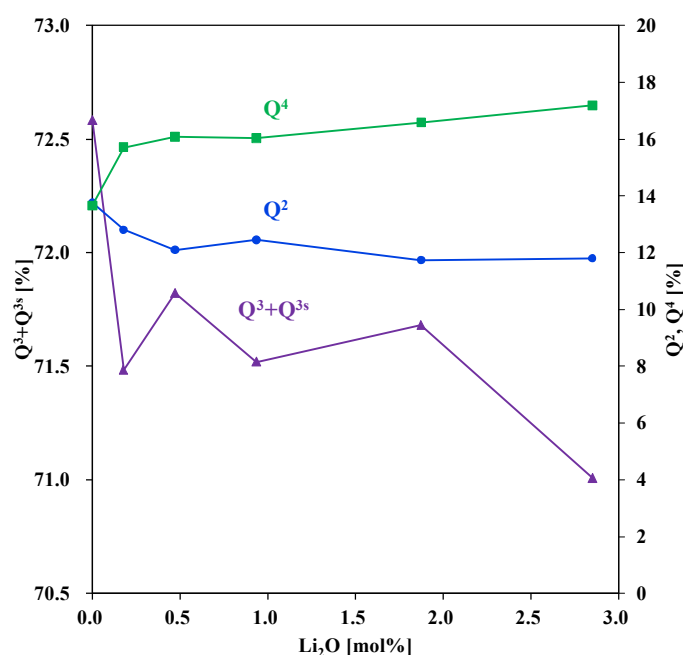


Fig. 5-5 ラマンスペクトルのフィッティングにより得られた LBS0～LBS3 の SiO₄ 四面体の Qⁿ 構造の割合と Li₂O 含有量の関係.

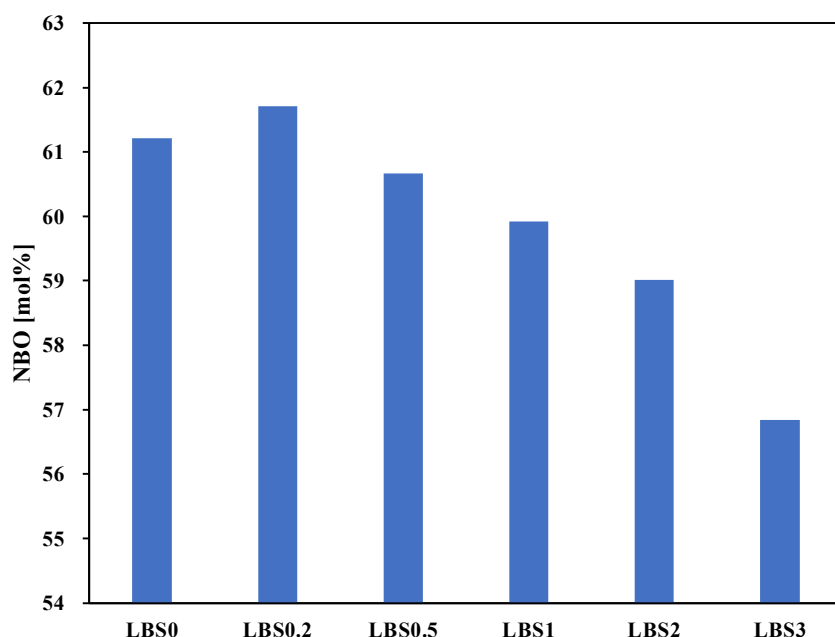


Fig. 5-6 組成分析結果から計算した LBSx の非架橋酸素(NBO)量の比較.

次に Si K 端の XAFS 測定結果を示す. Fig. 5-7 に Si K 端の XANES スペクトル, Si K 端の吸収端: E_0 と Li_2O 量の関係および LBS0.2 ~ LBS3 の XANES スペクトルと LBS0 の XANES スペクトルとの差分スペクトルを示す. XANES スペクトル (Fig. 5-7(a)) より LBS0~LBS3 のスペクトル形状は類似しており, A~C のピークが確認できる. A のピークは Si の $1s \rightarrow 3p/3s$ の遷移に由来するものであり, SiO_4 四面体の存在を示唆している[19,20]. B のピークは Si の周囲の原子による多重散乱によるものと考えられており詳細は不明である[20]. C のピークは Si の $1s \rightarrow 3d/3p$ への遷移に由来するものであり, Si-O-Si の結合角が小さくなるとピーク C の強度が増加することが報告されている[20]. Si K 端の吸収端: E_0 と Li_2O 量の関係 (Fig 5-7(b)) から, Li_2O の導入に伴い E_0 が増加する傾向であることが分かる. Bender ら[21]は Q^n 構造の異なる BaO-SiO_2 系の結晶と low-quartz, BaO-SiO_2 ガラスの Si K 端の XANES 測定を行い, E_0 が大きいほど Q^4 構造の比率が高いことを報告している. このことから, Li_2O の導入に伴い Q^4 構造の比率が高くなっている可能性が示唆され, Table 5-5 のラマンスペクトルの解析結果とも一致する. LBS0.2 ~ LBS3 の XANES スペクトルと LBS0 の XANES スペクトルとの差分スペクトル (Fig. 5-7(c)) から, どのサンプルも LBS0 よりもピーク A とピーク B の強度が高くなっており, ピーク C には変化がみられない. ピーク A は Si の 4 配位構造に起因するピークであるが, ガラスは結晶材料に比べて SiO_4 四面体の歪が小さく, ピーク強度が小さいことが報告されている[20]. LBSx ガラスについても同様の傾向があると仮定すると, Li_2O を含有する LBS0.2 ~ LBS3 は LBS0 と比較して SiO_4 四面体が歪んでいる可能性が示唆される. ピーク B は Si 周囲の原子による多重散乱が起因するため, Li_2O の添加に伴い Si 周囲の構造が変化したものと考えられる. その一方でピーク C に関しては変化がなく, Si-O-Si の結合角に関しては大きな変化がないことが示唆される.

また、Fig. 5-7(c)中に矢印で示すピークに関しては Fig. 5-7(b)に示した吸収端： E_0 に関連するものと考えられ、 SiO_4 四面体の Q^n 構造比率の違いが差分スペクトルに反映されていると考えられる。

次に Ba K 端の XAFS 測定結果を示す。Fig. 5-8 に Ba K 端の XANES スペクトル、Ba K 端の吸収端： E_0 と BaO 量の関係および LBS0.2 ~ LBS3 と LBS0 の XANES スペクトルとの差分スペクトルを示す。XANES スペクトル (Fig. 5-8(a)) より LBS0 ~ LBS3 のスペクトル形状は類似しており、A と B の 2 つのピークが確認できる。Ba K 端の吸収端： E_0 と BaO 量の関係 (Fig. 5-8(b)) から、BaO が少ないガラスほど E_0 が小さいことが分かる。Fig. 5-8(c)の LBS0 との差分スペクトルから、ピーク A およびピーク B とは異なるエネルギーにおいて変化が生じていることが確認でき、 Li_2O 量が多い（または BaO が少ない）ガラスほど LBS0 との吸光度の差が大きい。これらの結果から Li_2O の添加、もしくは Li_2O の添加に伴う BaO の減少によって Ba 周囲の微細構造に変化が生じていることが示唆される。例えばアルミノケイ酸塩鉱物では Al K 端の XAFS 測定から Al-O の結合距離の増加や Al 多面体の歪や結合価数の減少に伴って吸収端が高エネルギーにシフトすることが報告されている[22]。

Fig. 5-9 に k^2 の重みづけをした Ba K 端の EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す。Fig. 5-9(a)の EXAFS 振動スペクトルより、LBS0 ~ LBS3 の振動スペクトルの形状は類似している。高波数領域はノイズがみられるため、動径分布関数を算出するためのフーリエ変換の波数領域は $3.0 \sim 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ とした。動径分布関数 (Fig. 5-9(b)) より、3 つの特異なピークが確認できる。BS2 ガラスについては様々な構造解析や構造のシミュレーションが実施されており、Ba 周囲の原子との結合距離に関して報告されている[23]。この報告を参考にすると第一配位圏のピークは Ba-O、第二配位圏のピークは Ba-Si、第三配位圏のピークは Ba-Ba であると考えられる。Ba-O のピークに着目すると、LBSx ガラスにおける Ba-O の結合距離はほぼ同等であるが、サンプルによって頻度が異なり、この頻度はおよそ BaO 量に相関している。第二配位圏と第三配位圏の Ba-Si および Ba-Ba ピークの頻度にもわずかに差異があるが、高波数側の振動スペクトルにややノイズが乗っておりこのレベルの差では構造の違いを議論することは難しいと考えられる。

以上の結果から、LBSx ガラスにおける Si および Ba 周囲の構造に大きな差はないものの、吸収端の変化などからわずかに違いがあることが認められた。Si K 端の XANES スペクトルの変化は、ラマン分光スペクトルの変化と傾向が一致しており、 Li_2O 量の増加または BaO 量の減少に伴う Si の Q^n 構造の変化をとらえていると考えられる。Ba K 端についても同様に BaO 量の減少に伴う Ba-O 結合の割合の低下や、Si の Q^n 構造の変化に伴い Ba 周囲の構造の変化が確認された。これらの構造の変化が XANES スペクトルや EXAFS スペクトルに表れていると考えられる。より詳細な議論を行うには MD 計算によるシミュレーションや、中性子回折などを用いてよりガラス構造に着目した検討を行う必要があると考えられる。

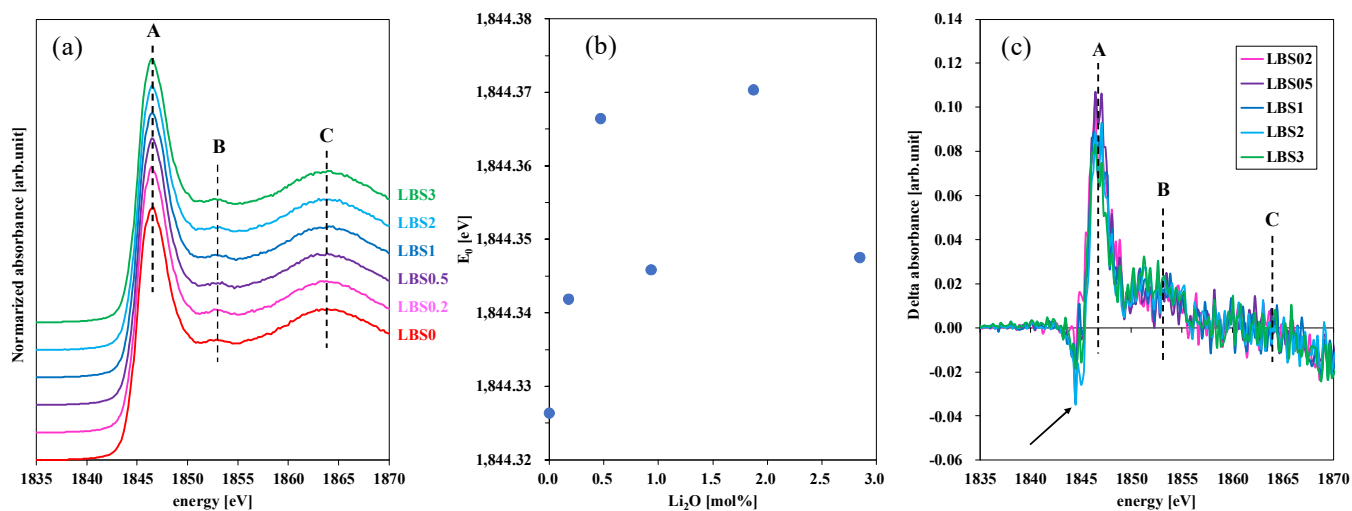


Fig. 5-7 LBSx の Si K 端の XANES 測定結果. (a) Si K 端の XANES スペクトル. (b) Si K 端の吸収端: E_0 とガラス中の Li_2O 量の関係. (c) LBS0.2 ~ LBS3 の XANES スペクトルと LBS0 の XANES スペクトルとの差分スペクトル.

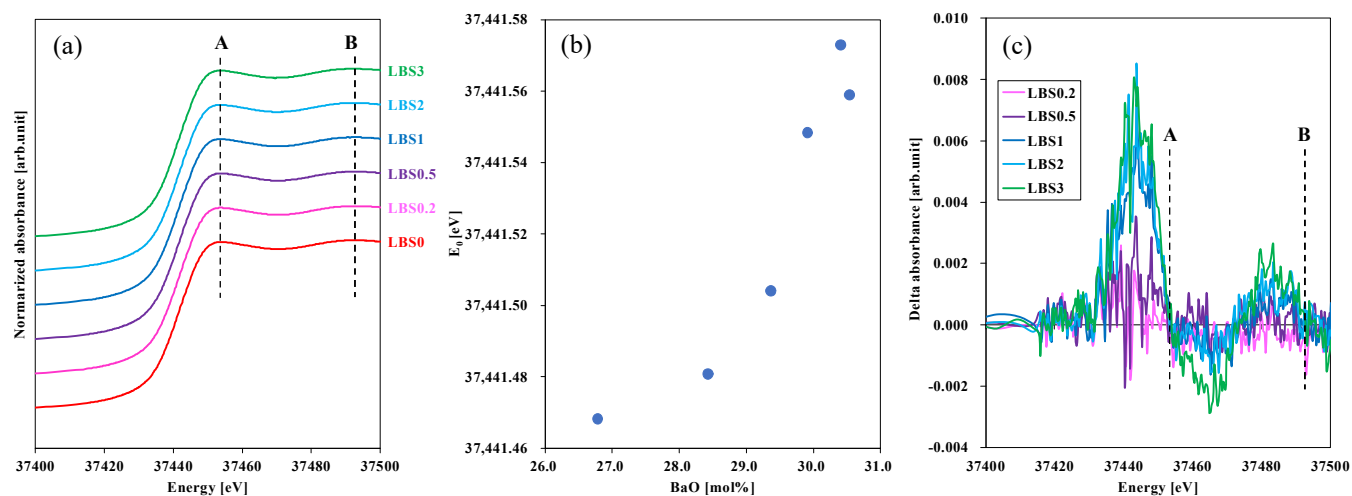


Fig. 5-8 LBSx の Ba K 端の XANES 測定結果. (a) Ba K 端の XANES スペクトル. (b) Ba K 端の吸収端: E_0 とガラス中の BaO 量の関係. (c) LBS0.2 ~ LBS3 の XANES スペクトルと LBS0 の XANES スペクトルとの差分スペクトル.

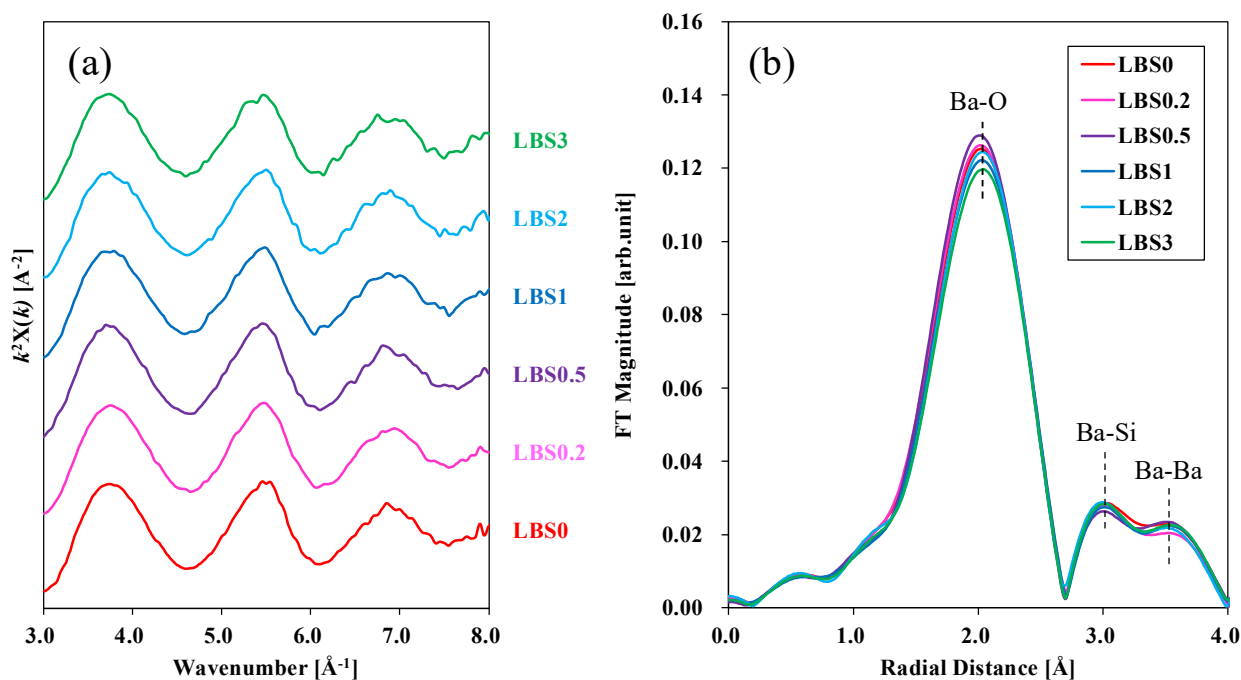


Fig. 5-9 LBSx の Ba K 端の EXAFS 測定結果. (a) k^2 の重みづけをした EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換の際の波数範囲は $3.0 \sim 8.0 \text{ \AA}^{-1}$ とした.

5.3.3 Li_2O 量の異なるガラスの熱的特性の比較

Fig. 5-10 に昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ におけるガラス粉末の DSC 測定結果を示す. 各組成において複数の発熱ピークが確認できる. 例えば LBS0 と LBS0.2 に着目すると, LBS0 では $820 \sim 920^\circ\text{C}$, LBS0.2 では $800 \sim 850^\circ\text{C}$ でそれぞれ 2 つの発熱ピークが重なって存在しているが, 本検討では発熱量の大きなピーク温度 (図中の青矢印部) を最大結晶化ピーク温度: T_c とした. T_c に注目すると Li_2O 量によって発熱ピークの半値幅が異なっており, LBS0 のピークの半値幅は最もブロードである. LBS0.2 ~ LBS1 では Li_2O 量が増えるにつれて発熱ピークの半値幅はシャープになり, LBS2 および LBS3 では Li_2O 量の増加に伴い発熱ピークの半値幅はブロードになっている. T_c 以降の温度では LBS1 から LBS3 において, $920 \sim 930^\circ\text{C}$ の範囲に特徴的な吸熱ピークが確認できる. この吸熱量は Li_2O 量が多いほど大きいことから Li_2O が関与した反応によるものと考えられる. また, Li_2O 量の増加にともないガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_0 , T_c はそれぞれ低温にシフトしている. ガラス組成から計算される NBO 量が, Li_2O の添加に伴い減少する傾向や, SiO_4 四面体の Q^4 構造が増加する傾向があることから, ガラス中のネットワーク構造がより密になっていることが示唆されている. これは, 上記の各温度の低温シフトとは相反する結果である. この理由としては Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) 則 [24]において Li^+ イオンが Ba^{2+} イオンよりもハードな酸であることが挙げられる. そのため, Fig. 5-16 に示すように SiO_4 四面体において Li^+ イオンと結合している NBO が Li^+ イオン側にひきつけられ, Si-O の結合力が弱く

なった可能性が示唆される．その結果，低温で Li^+ イオンが近傍のイオンを介してガラス構造中を移動できるようになり，粘性が低下したことで T_g , T_0 , T_c の低温シフトが生じたものと考えられる．

Table 5-6 に DSC 測定結果より求めた T_g , T_0 , T_c , 吸熱ピーク温度: T_E , T_0 と T_g との差分温度: $T_0 - T_g$, T_c と T_g との差分温度: $T_c - T_g$ の一覧を示す． $T_0 - T_g$ はガラス転移点から結晶化開始までの温度を示している所以この値が大きいほどガラスとして安定であり， $T_c - T_g$ はガラス転移点から最大結晶化ピーク温度までの温度を示している所以，この値が小さいほど最大結晶化ピークに関連する結晶相の生成が生じやすいことを示している．なお表中にはリファレンスとして先行研究で報告されている BS2 ガラスの DSC 測定結果 [25] を示している．こちらの結果は粉末ではなくバルクサンプルでの測定結果であるが，LBS x ガラスとの比較は可能であると考えられる．LBS0 と BS2 ガラスの結果を比較すると，BS2 ガラスは LBS0 と比較して $T_0 - T_g$ は大きく， $T_c - T_g$ が小さいこと．これは，ガラス構造は LBS0 よりも安定であるものの，いったん結晶化が開始すると T_c に関連する結晶相の生成が LBS0 と比較して生じやすいことを示唆している． Li_2O を含有する LBS0.2 ~ LBS3 に注目すると，LBS0.2 と LBS0.5 では LBS0 に比べて $T_0 - T_g$ の値が大きいことから微量の Li_2O の添加はガラス構造を安定化させる可能性が示唆される．一方で LBS1 ~ LBS3 の $T_0 - T_g$ の値は，LBS0 と同等程度であることからガラス構造としての安定性は LBS0 と近い． $T_c - T_g$ の値は，LBS0.5 までは Li_2O 量が増えるにつれて単調に減少し，LBS1 以降は LBS0.5 と近い値である．これらの値は BS2 ガラスと近い．以上の結果から Li_2O を含有するガラスの構造安定性は LBS0 と同等以上であるが， T_c に関連する結晶相の生成は LBS0 よりも生じやすいものと考えられる．

Fig. 5-12 に昇温速度の異なる DSC 測定結果の一例として LBS0 の測定結果を示す．昇温速度によって最大結晶化ピーク温度: T_c が変化しており，昇温速度が速いほど T_c の値は高温側にシフトしている．活性化エネルギーの DSC 測定に用いた粉末サンプルの粒径は 106 μm 超, 180 μm 以下であるが，幸塚らの Y_2O_3 を添加した BaO-SiO_2 ガラスの結晶化挙動に関する報告[27]より，今回用いた粒子径であると表面結晶化が優勢であると考え， $n = m = 1$ を採用した．Fig. 5-13 に LBS0 ~ LBS3 の最大結晶化ピーク温度の修正 Kissinger プロットを示す．サンプルによってばらつきはあるが，どのサンプルも直線関係が確認できる．この直線の傾きが活性化エネルギーであり，サンプルによってこの傾きが異なることが分かる．Table 5-7 に算出した各ガラスの活性化エネルギーを，Fig. 5-14 に活性化エネルギーと Li_2O 量の関係を示す．これより Li_2O の添加によって活性化エネルギーは一旦減少し， Li_2O 量が約 1 mol% で最小値を示し，さらに Li_2O 量が多くなると活性化エネルギーは上昇することが分かる．この挙動は Fig. 5-10 に示した DSC 測定における T_c の発熱ピークの半値幅の変化とも傾向が同じである．したがって， Li_2O の添加や，その添加量に応じて T_c 近傍で生成する結晶相の種類や生成挙動が異なる可能性が考えられる．

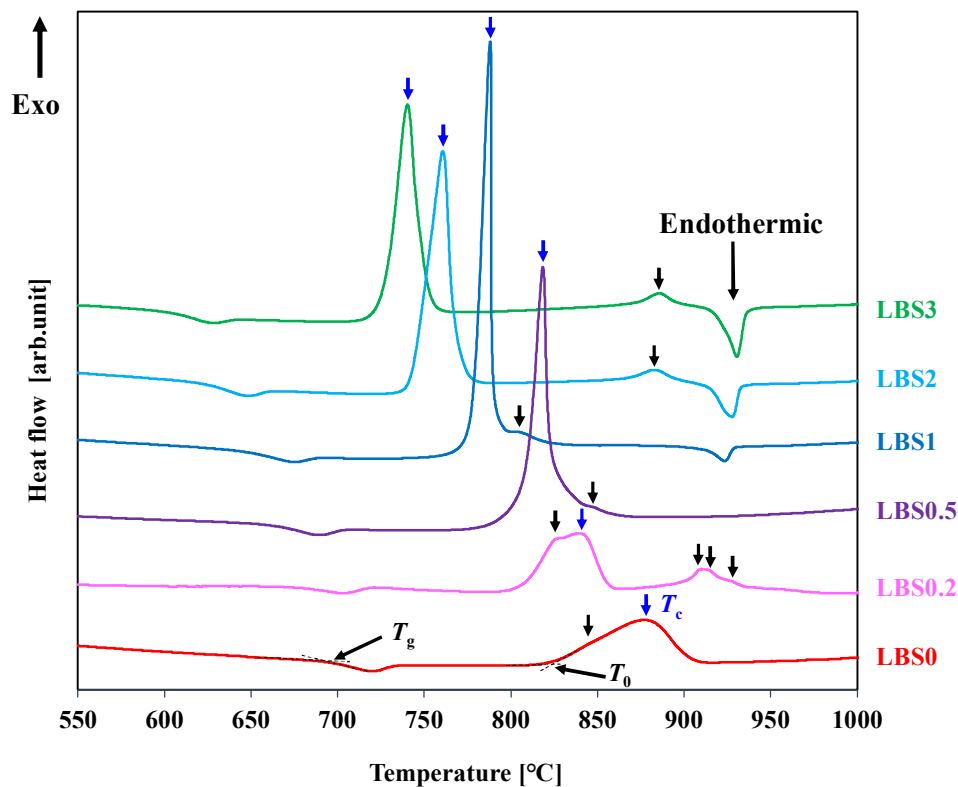


Fig. 5-10 LBSx の DSC 曲線. 粒子径 : 106 μm 超, 180 μm 以下, 昇温速度 : 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. T_g は DSC のベースラインとガラス転移に伴う吸熱ピークの接線の交点とした. T_0 は DSC のベースラインと結晶化に伴う 1 つ目の発熱ピークの接線の交点とした. LBS0 ~ LBS0.5 の測定結果は[26]にて報告されている.

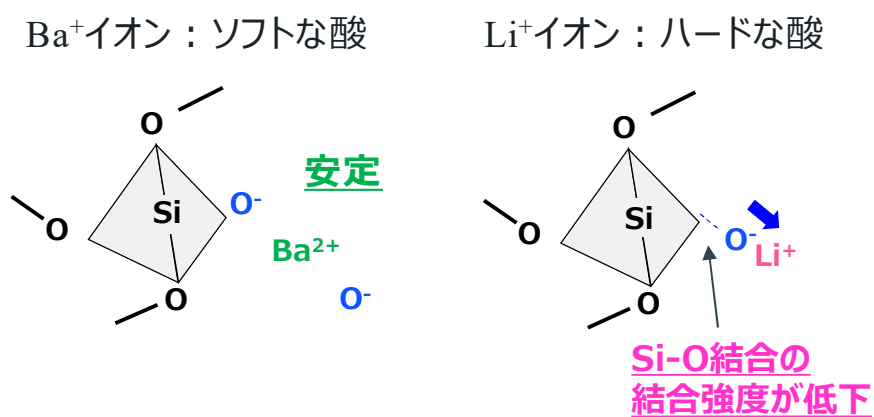


Fig. 5-11 HSAB 則にもとづく SiO_4 四面体の非架橋酸素と Li^+ イオンおよび Ba^{2+} イオンの結合力のイメージ図.

Table 5-6 LBSx の DSC 測定結果のまとめ.

Sample	LBS0 ^[25]	LBS0.2 ^[25]	LBS0.5 ^[25]	LBS1	LBS2	LBS3	BS2 ^[24]
T_g [°C]	694	677	663	650	622	601	690
T_0 [°C]	821	808	809	778	742	727	845
T_1 [°C]	846	831	819	788	761	740	853
T_2 [°C]	877	840	847	803	883	886	875
T_3 [°C]	-	910	-	-	-	-	905
T_4 [°C]	-	915	-	-	-	-	915
T_5 [°C]	-	926	-	-	-	-	-
T_c [°C]	877	840	819	788	761	740	853
T_E [°C]	-	-	-	923	928	930	-
$T_0 - T_g$ [°C]	127	131	146	128	120	126	155
$T_c - T_0$ [°C]	56	32	10	10	19	13	8

*各ピーク温度の誤差は ± 3 °C 程度である.

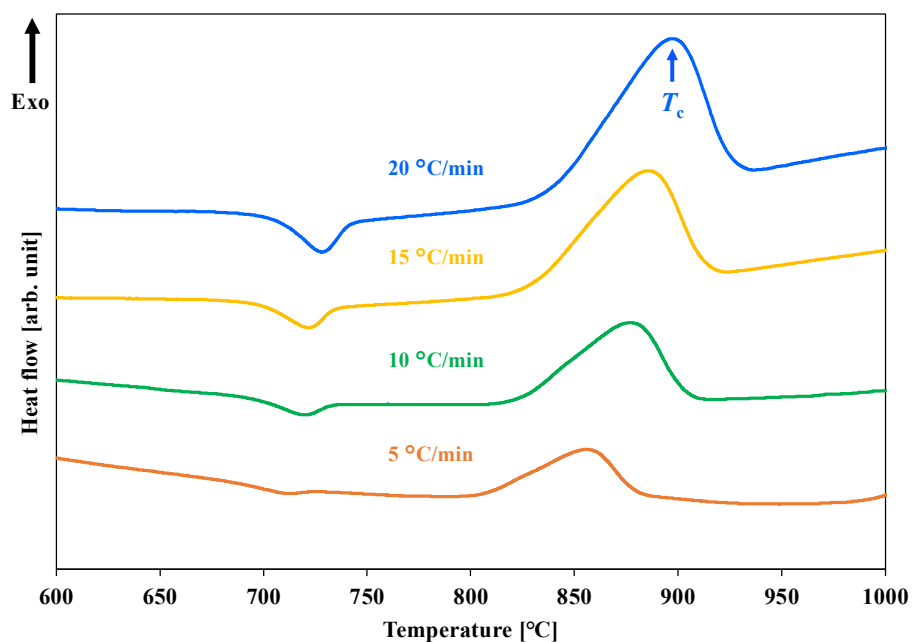


Fig. 5-12 昇温速度の異なる LBS0 の DSC 曲線.

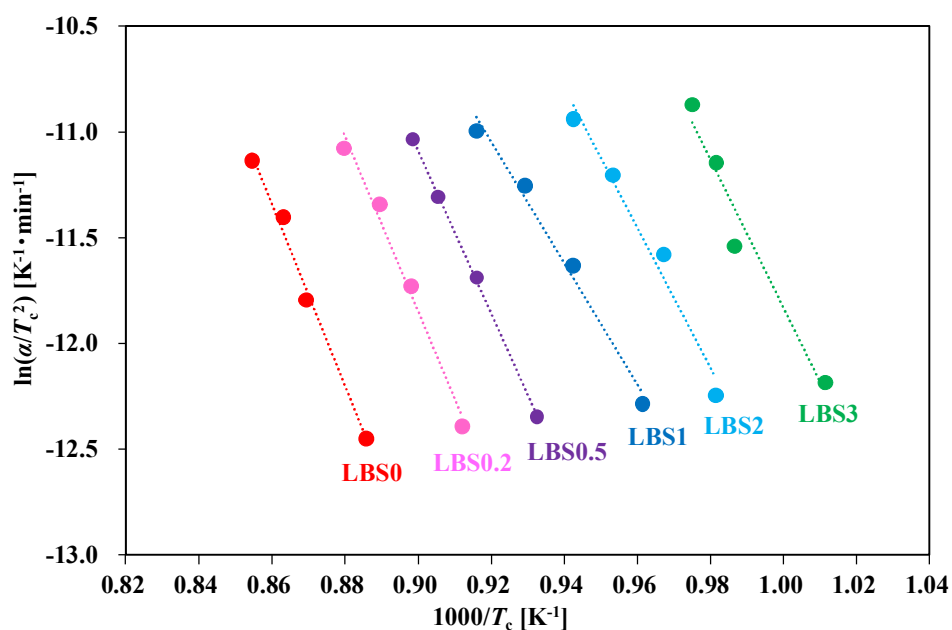


Fig. 5-13 LBS0～LBS3 における T_c の $n = m = 1$ の修正 Kissinger プロット.

Table 5-7 $n = m = 1$ の修正 Kissinger プロットより求めた活性化エネルギー.

Sample	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
Activation energy [kJ/mol]	357.3	343.2	319.6	238.6	274.9	291.3
Error [kJ/mol]	± 23.3	± 19.2	± 4.6	± 15.3	± 30.2	± 30.7

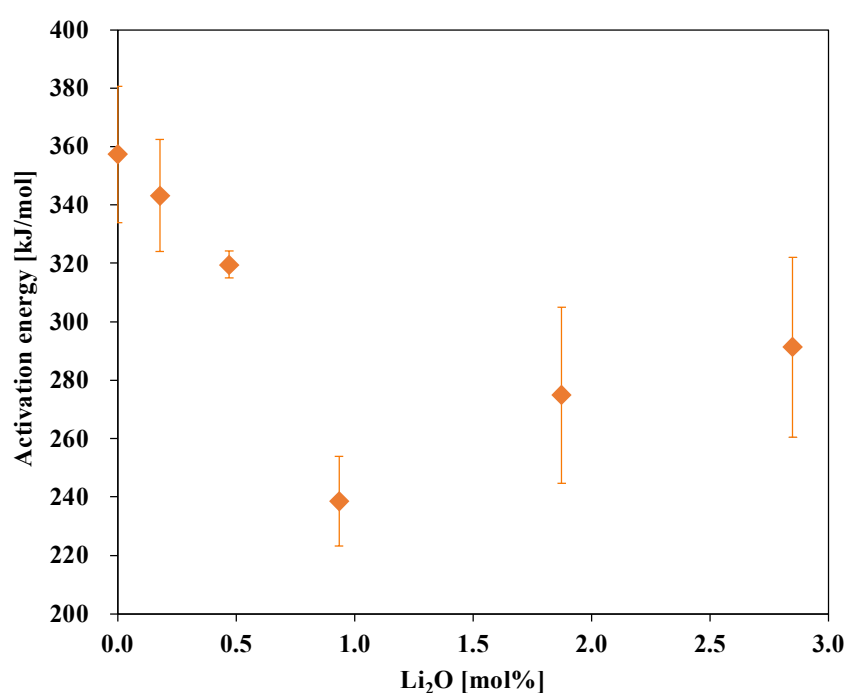


Fig. 5-14 T_c の発熱ピークにおける結晶相生成時の活性化エネルギーと Li_2O 含有量の関係.

5.4 本章のまとめ

本章では 30BaO-70SiO₂ [mol%]組成のガラスをベースに段階的に 0.2 mol%から最大 3 mol%までの BaO を Li₂O に置換した $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$)の LBS x ガラスを作製し、ラマン分光法および XAFS を用いて構造解析を行った。また、DSC を用いて Li₂O の導入がガラス転移点やガラス相からの結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響について調査した。作製したガラスはターゲットの組成に対して微量のコンタミや組成ズレが確認されたが、XAFS, ラマン分光, DSC 測定の結果は Li₂O 量や BaO 量に相関がある結果であった。ラマン分光から Li₂O の導入に伴い SiO₄ 四面体の Q² および Q³ 構造が減少し、Q⁴ 構造が増加する傾向が確認された。XAFS 測定では大きなガラス構造の違いは確認されなかったが、ラマン分光と同様に SiO₄ 四面体の Q⁴ 構造が増加する傾向が確認された。DSC 測定からは SiO₄ 四面体の Q⁴ 構造の増加とは対照的にガラス転移点や結晶化開始温度の低温化が認められた。これは Li⁺イオンが HSAB 則でハードな酸であるためと考えられ、SiO₄ 四面体において Li⁺イオンと結合している NBO が Li⁺イオン側にひきつけられ、Si-O の結合力が弱くなったことでガラスの粘性が低下したものと考えられる。また、各ガラスの DSC 曲線から結晶化に伴う発熱挙動が大きく異なることが明らかとなった。修正 Kissinger プロットから T_c について活性化エネルギーを計算したところ、Li₂O 量の増加に伴い活性化エネルギーはいったん低下するものの、Li₂O 量が約 1 mol%を境に上昇に転じることが明らかとなった。以上の結果から、Li₂O の添加や、その添加量に応じて T_c 近傍で生成する結晶相の種類や生成挙動が異なる可能性が考えられる。

参考文献

1. 渡瀬 昌彦, “XAFS の基礎と応用” (講談社サイエンティフィック, 2017).
2. A. K. Yadav and P. Singh, *RSC Adv.*, **5**, 67583-67609 (2015).
3. 中川 英昭, 市原 祥次, 熱測定, **7**[1], 11-17 (1980).
4. Y. Takahashi *et al.*, *Powder diff.*, **19** [1], 77-80 (2004).
5. 高坂 正博, JAIMA SEASON 2015 Autumn, 4-6 (2015).
6. N. Hokanishi *et al.*, *Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo*, 90 [1-4], 1-14 (2015).
7. 片岡 由行, 分析化学, **69** [7.8], 363-371 (2020).
8. B. J. A. Moulton *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **583**, 121477 (2022).
9. 本間 徹生, SPring-8/SACLA 利用者情報, **12** [3], 276-278 (2007).
10. R. Frahm, *Nucl. Instrum.*, **A270**, 578-581 (1988).
11. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron. Radiat.*, **12** [4], 537-541 (2005).

12. H. E. Kissinger, *J. res. Natl. Bur. Stand.*, **57** [4], 217-221 (1956).
13. K. Matusita and S. Sakka, *Thermochimica Acta*, **33** [1], 351-354 (1981).
14. K. Matusita and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **59** [3], 159-171 (1981).
15. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** [12], 1103-1112 (1939).
16. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8** [2], 212-224 (1940).
17. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9** [2], 177-184 (1941).
18. P. McMillan., *Am. Mineral.*, **69** [7-8], 622-644 (1984).
19. D. Li *et al.*, *Am. Mineral.*, **81** [1-2], 111-118 (1996).
20. G. S. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids.*, **183** [1-2], 43 (1995).
21. S. Bender *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **298** [2-3], 99 (2002).
22. D. Li *et al.*, *Am. Mineral.*, **80** [5-6], 432-440 (1995).
23. H. Schlenz *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **297** [1], 37-54 (2002).
24. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** [22], 3533–3539 (1963).
25. B. J. A. Moulton *et al.*, *CrystEngComm*, **21** [17] 2768-2778 (2019).
26. T. Kajihara *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **106** [7], 4181-4191 (2023).
27. 幸塚 広光ら, *材料*, **37** [421], 1216-1222 (1988).

第 6 章

Li₂O を添加した BaO-SiO₂ 系結晶化ガラスの構造解析

6.1 緒言

第 5 章から BaO-SiO₂ ガラスに Li₂O を添加することでガラス構造および粘性が変化することが明らかとなった。また，DSC 測定結果から結晶化挙動が Li₂O 量に応じて変化する可能性が示唆された。そこで本章では LBS_x ガラスに対して熱処理を行い，熱処理後のサンプルの構造解析を行うことで，Li₂O の添加が結晶化挙動，特に H-BaSi₂O₅ の生成および H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態に与える影響を調査した。

6.2 実験方法

第 5 章で作製した LBS0 ~ LBS3 のガラスブロックを切断，加工した後に熱処理を行った。熱処理用のサンプルは以下に示す方法で作製した。30 mm × 30 mm のサイズに切断したサンプルを金属定盤に載せ，ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス（フルウチ化学株式会社製）を用いてサンプルを金属定盤に固定した。その後，サンプルの厚みが 2 mm になるように平面研削盤（株式会社 市川製作所製，ICB-35）で厚み方向の研削を行った後，横型平面研削機（秀和工業株式会社製，SGM-6301）を用いて#1000 の砥石で精密研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし，金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。加工後のサンプルはカンタルスーパー箱型炉（株式会社 東京本山商会製）を用いて昇温速度 5 °C/min，降温速度 5 °C/min の条件で室温から Table 6-1 に示す条件でそれぞれ熱処理を行った。各ガラスの熱処理温度は第 5 章で実施した DSC 測定結果を参考に決定した。熱処理後のサンプルは厚み 0.5 mm となるように横型平面研削機（秀和工業株式会社製，SGM-6301）を用いて#1000 の砥石で精密研磨を実施した後，鏡面出しのために卓上・据置型ラッピング装置（日本エンギス株式会社製，EJ-380IN）を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら仕上げ研磨を行った。また同様の加工を熱処理前のガラスについても行った。鏡面研磨後のサンプルを用いて種々の評価を行った。熱処理によって生成した結晶相を同定するために XRD 測定を実施し，結晶相の同定と結晶化度および化学組成の算出を行った。またラマン分光法，走査電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscopy），二次イオン質量分析（SIMS: Nano Secondary Ion Mass Spectrometry）[1]，透過電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscopy），STEM を用いて熱処理後のサンプルの微細構造観察を行った。

Table 6-1 LBSx の熱処理条件.

下記の熱処理条件で室温から熱処理を行った．（昇温速度：5 °C/min，降温速度：5 °C/min）

Sample	Temperature	Hold Time	Remarks
LBS0	890 °C	5 min, 20 min, 30 min, 1 h, 6 h, 24 h	Temperature around T_c
LBS0.2	850 °C	5 min, 20 min, 30 min, 1 h, 6 h, 24 h	Temperature around T_c
LBS0.5	825 °C	5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 24 h	Temperature around T_c
LBS1	795 °C	5 min, 20 min, 30 min, 24 h	Temperature around T_c
LBS2	720 °C	24 h	Lower temperature than T_0
	770 °C	5 min, 20 min, 30 min, 1 h, 24 h	Temperature around T_c
LBS3	748 °C	5 min, 20 min, 30 min, 24 h	Temperature around T_c

XRD 測定は X 線回折装置（株式会社リガク製，Smart Lab）を用いて行った．アルミナ乳鉢およびアルミナ乳棒を用いて粉碎した粉末サンプルを試料ホルダーにセッティングし，Cu-K α 線源を用いて管電圧：45 kV，管電流：200 mA，測定角度範囲 2θ ：10 ~ 40°，ステップ幅：0.020° の条件で測定を実施した．測定結果はハナワルト法 [2]を用いて ICSD に収録されている結晶相の回折強度データと比較し結晶相の同定を行った．一部の熱処理サンプルはリートベルト解析 [3]を行い，結晶化度および結晶相の化学組成を算出した．リートベルト解析の際には測定試料に内部標準試料として ZnO（関東化学株式会社，純度 99.9%）を 10 wt%混合し，測定角度範囲 2θ ：10 ~ 90°，ステップ幅：0.010°の条件で XRD 測定を行った．得られた測定データはリートベルト解析プログラム：RIETAN FP [3,4]を用いてフィッティングを行った．プロファイル関数は虎谷の拡張分割 Pseude-Voigt 関数[5,6]を使用し，解析範囲全体に対して一般的な解析精度の目安とされる信頼性因子 R_{wp} (R weighted pattern) < 10%となるようにフィッティングを行った．解析範囲は 2θ ：10 ~ 90°とし，最適化したパラメータはバックグランドパラメータ，質量分率，プロファイルパラメータ，格子定数とした．また，構造パラメータ，原子変位パラメータのみを最適化し，ゼロ点シフトパラメータ，選択配向パラメータは初期値で固定し，最適化は行わなかった．結晶構造精密化のための初期構造には，ICSD に登録されている結晶構造を用いた．例えば標準物質の ZnO では ICSD No. 65120 を用い，H-BaSi₂O₅ では ICSD No.9339，L-BaSi₂O₅ では ICSD No.15486，Cristobalite では ICSD No.75300 を用いた．各結晶相の質量分率は内部標準試料として混合した ZnO が 10 wt%になるように濃度を補正し算出した．各結晶相の化学組成は以下の方法で算出した．まず，リートベルト精密化で得られた単位胞の各原子サイトの占有率に等価の原子数を乗じた．次にこの計算値を同じ元素ごとに加算し，結晶相の化学単位で割ることで化学組成式を算出した．

ラマン分光測定は顕微レーザーラマン分光測定装置（株式会社堀場製作所製，LabRAM HR Evolution）を用いて励起波長：532 nm，グレーティング：1200 gr/mm，対物レンズ：100 倍の条件で 200 ~ 1200 cm^{-1} の範囲で行った．SIMS および SEM 観察用の試料は鏡面研磨後のサンプルを常温で切断した後，Pt とカーボンをコートし，集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)加工装置を実装した SEM（FEI 社製，Helios 1200）を用いて試料断面の FIB 加工を行った．FIB 加工後の断面にメタルコートを施し，SIMS 測定装置（CAMECA 社製，NanoSIMS 50L）を用いて試料断面の Li および Si の強度分布を測定した．SIMS 測定条件は，一次イオン種： O^+ ，一次イオン加速電圧：16 kV，二次イオン極性：Positive とした．SIMS 測定を行った領域について SEM（日立ハイテクノロジーズ社製，SU8230）を用いて加速電圧：1 kV，プローブ電流：Normal，エミッション電流：10 μA ，WD：8 mm，観察モード：反射電子モードの条件で観察を行った．同観察領域についてエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて組成分析を実施した．分析条件は加速電圧：6 kV，プローブ電流：High，エミッション電流：10 μA ，WD：10 mm とした．TEM 観察用の薄膜試料は SIMS 測定と同様に FIB 加工を用いて作製した．作製した薄膜試料は透過電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM-2010F）を用いて加速電圧：200 kV の条件で観察した．観察領域の Si，Ba，O の組成マッピングを同装置に備え付けられている EDS 分析装置（日本電子株式会社製，JED-2300）とアナライザー（Thermo Scientific 社製，Noran system 7）を用いて実施した．STEM 観察用のサンプルは粉碎法を用いて作製した．粉碎したサンプルをエタノール中に分散させ，カーボン支持膜付きの Cu グリッド（EM Japan 株式会社製，quantifoil R0.6/1 200mesh）の上に滴下した．その後，滴下したサンプルを自然乾燥させ，導電性を上げるためにカーボンコートを施した．STEM 観察，EDS 分析，4D-STEM[7]は収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Thermo Fisher Scientific 社製，Titan Cubed G2 60-300) を用いて加速電圧：300 kV で実施した．HAADF-STEM 像は，検出器の取り込み角：52 ~ 200 mrad，カメラ長：115 mm の条件で取得した．また，Si，Ba，O の組成マッピングは同装置に備え付けられている EDS 分析装置 Super-X を用いて収束半角：18 mrad，プローブ電流：70 pA，プローブ直径：0.1 nm 未満，ステップサイズ：4 nm の条件で実施した．また 4D-STEM 法を用いて任意の領域の電子回折図形を取得した．4D-STEM 像の取得条件は，プローブ電流：10 pA 未満，収束半角：1.2 mrad，エネルギーフィルター：ゼロロスピークを含む ± 5 eV のエネルギー範囲，試料上でのビームスキャンのステップサイズ：2 nm，各回折パターンの解像度：0.171 nm^{-1} /ピクセル，二次元実空間での測定点あたりの露光時間：0.05 秒とした．

6.3 結果および考察

6.3.1 結晶相の同定と結晶化度および化学組成の算出

初めに T_c 近傍の熱処理によって生成した結晶相の同定を行った. Fig. 6-1 に T_c 近傍の温度で 30 分の熱処理を行ったサンプルの XRD 測定結果を示す. LBS0 ~ LBS0.5 の結果は Kajihara ら[8] の結果を引用している. 図中に示した温度は各組成の T_c 近傍の温度であり, 図中下部には ICSD より取得した BS2 ガラスで主結晶相として報告されている H-BaSi₂O₅ (ICSD No. 9339) と L-BaSi₂O₅ (ICSD No. 15486) に加えて, BS2 ガラスの結晶化初期過程での生成が報告されている Ba₅Si₈O₂₁ (ICSD No. 100311) と Ba₆Si₁₀O₂₆ (ICSD No. 100312) の回折パターンを示している. また図中に×印で示した回折ピークは Cristobalite (ICSD No. 75300) と考えられる回折ピークである. LBS0 と LBS0.2 の X 線回折図形に注目すると, 一部の回折ピークを除いてブロードな回折ピークが多く確認でき, このような回折ピークは LBS0.5 以降では確認できない. この回折図形の形状は Moulton らによって報告されている BS2 ガラスの結晶化初期過程において H-BaSi₂O₅ よりも先に生成する準安定構造をもつ H-BaSi₂O₅ (Metastable H-BaSi₂O₅ : M-BaSi₂O₅ と呼称する)を含む構造と一致している[9,10]. LBS0 と LBS0.2 の X 線回折図形の違いとしては, LBS0 では Ba₅Si₈O₂₁ や Ba₆Si₁₀O₂₆ の回折ピークと近い 2θ に回折ピークが確認できるのに対して, LBS0.2 ではこのような回折ピークは確認できないが, H-BaSi₂O₅ の最強線近傍に回折強度が高くシャープな回折ピークが確認できる. LBS0.5 ~ LBS3 に注目すると, LBS0.5 では L-BaSi₂O₅ が主結晶相であり, わずかに Cristobalite と考えられる回折ピークが確認できる. LBS1 では LBS0.5 同様に L-BaSi₂O₅ が主結晶相であるが, H-BaSi₂O₅ の回折ピークもわずかに存在することが分かる. LBS2 では主結晶は H-BaSi₂O₅ であり, わずかに L-BaSi₂O₅ と考えられる回折ピークが存在しているが, LBS3 では L-BaSi₂O₅ の回折ピークは確認できず, H-BaSi₂O₅ の回折ピークのみが確認できる.

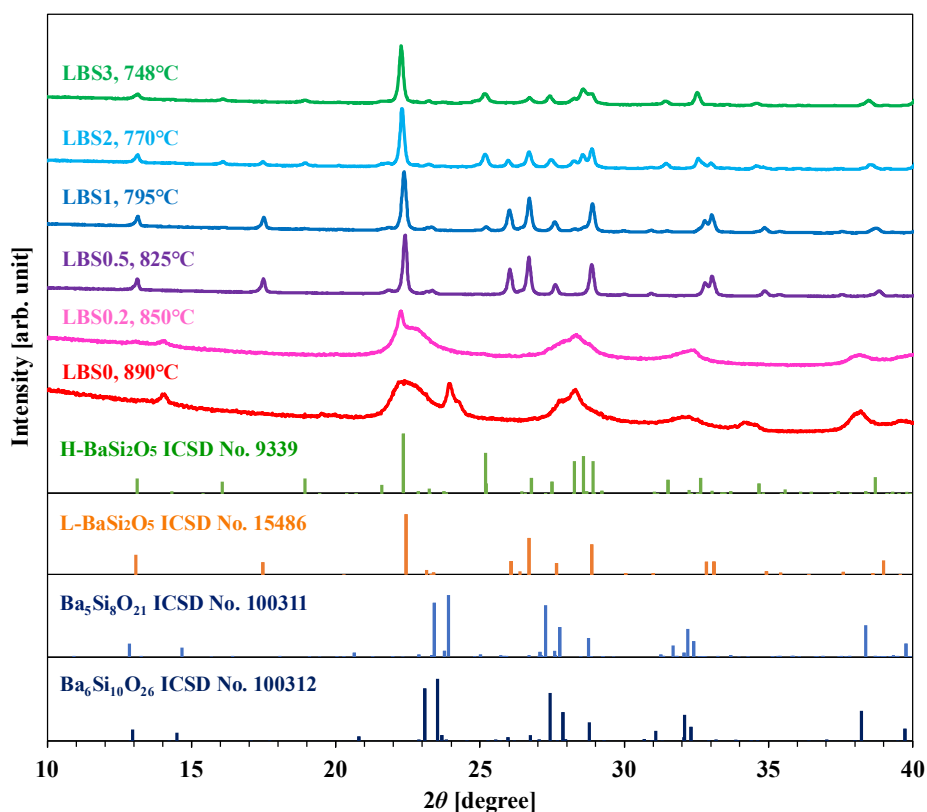


Fig. 6-1 T_c 近傍の温度で 30 分の熱処理を行ったサンプルの XRD 測定結果[8]. LBS0 ~ LBS0.5 の結果は Kajihara ら[8]の報告した結果を記載. 図中に示している H-BaSi₂O₅ (ICSD No. 9339), L-BaSi₂O₅ (ICSD No. 15486), Ba₅Si₈O₂₁ (ICSD No. 100311), Ba₆Si₁₀O₂₆ (ICSD No. 100312)は BS2 ガラスで生成する代表的な結晶相の回折強度比である. 図中の×印のピークは Cristobalite (ICSD No. 75300) と考えられる回折ピークである.

続いて Fig. 6-2 に T_c 近傍の温度で 24 時間の熱処理を行ったサンプルの XRD 測定結果を示す. LBS0~LBS0.5 の結果は Kajihara ら[8]の結果を引用している. X 線回折図形から LBS0 は 890°C と最も高温かつ 24 時間と長時間の熱処理でありながら L-BaSi₂O₅ の回折ピークは確認できず, H-BaSi₂O₅ の回折ピークのみが確認できる. また, この回折ピークはリファレンスである ICSD の H-BaSi₂O₅ の回折ピークと完全に一致しているわけではない. LBS0.2 ~ LBS2 では LBS0 とは異なり L-BaSi₂O₅ が主結晶相であり, Cristobalite と考えられる回折ピークも確認できる. LBS3 では L-BaSi₂O₅ だけでなく H-BaSi₂O₅ の回折ピークも確認できる. これらのサンプルについてリートベルト解析を行った結果を Table 6-2 に示す. なお, LBS0 ~ LBS3 までのリートベルト解析時のフィッティング結果は付録 6-1 に示している. Table 6-2 より, いずれのサンプルも R_{wp} が 10%以下であり, 概ねフィッティングはできているといえる. したがって, 結晶化度および化学組成の議論には大きな影響はないと考えられる. Fig. 6-3 にリートベルト解析より求めた各ガラスの H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の Ba/Si 比と結晶化度を示す. Fig. 6-3(a)の Ba/Si 比に注目す

ると、LBS0 で生成した H-BaSi₂O₅ では BaSi₂O₅ の Ba/Si 比 : 0.5 よりも小さく、Ba が少ない化学組成である。その一方で Li₂O を含有する LBS0.2~LBS3 では概ね 0.5 に近い Ba/Si 比となっていることが分かる。Fig. 6-3(b)の結晶化度に着目すると、LBS0.2, LBS0.5 および LBS1 の結晶化度は、その他のサンプルと比較して高いことがわかる。LBS2 と LBS3 の結晶化度は LBS0 と同等程度だが L-BaSi₂O₅ の比率は LBS2 および LBS3 のほうが高い。

以上の結果から Li₂O を含有する LBS0.2 ~ LBS3 では LBS0 よりも熱処理温度が低温でも短時間で H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の生成することが分かった。またリートベルト解析の結果より結晶相の化学組成は Li₂O を含有した組成のほうが BaSi₂O₅ の化学量論組成に近く、Li₂O の添加が結晶化を促進させていることを示唆している。結晶化度に着目すると LBS0.2, LBS1 および LBS0.5 では特に結晶化度が高くなっていた。これよりわずか 0.2 mol%程度の Li₂O の添加でも結晶化挙動が大きく変化することが明らかとなった。

一部の組成で結晶化度が高くなった原因を考察するために、Fig. 6-4 に第 5 章の DSC 測定で求めた結晶化開始温度とガラス転移点の差分である T_0-T_g と、リートベルト解析から求めた 24 時間熱処理サンプルの結晶化度の関係を示す。ここでの結晶化度とは H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度を指す。この図より T_0-T_g の値が大きなガラスほど結晶化度が高い傾向があることが分かる。本検討では結晶化のための熱処理時に核形成処理は行っておらず、 T_0-T_g の値が大きなガラスほど結晶化度が高いことから、結晶化処理温度での保持時だけでなく、 T_0 に到達するまでの昇温時にも核形成が生じている可能性がある。そこで LBS2 について 770 °C、1 時間保持のサンプルを作製し XRD 測定とリートベルト解析（付録 6-2 にフィッティングの結果を示す）を行ったところ、生成した結晶相の結晶化度は、H-BaSi₂O₅ : 20 wt%, L-BaSi₂O₅ : 2 wt%であった。LBS2 の 770 °C、24 時間保持サンプルの結晶化度は H-BaSi₂O₅ : 4 wt%, L-BaSi₂O₅ : 18 wt%であることから、H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度は変化しておらず、1 時間から 24 時間の保持の間に H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態のみが生じていることを示している。したがって、LBS2 の 770 °C での結晶化処理に関しては昇温時に核形成が生じている可能性が高いと考えられる。

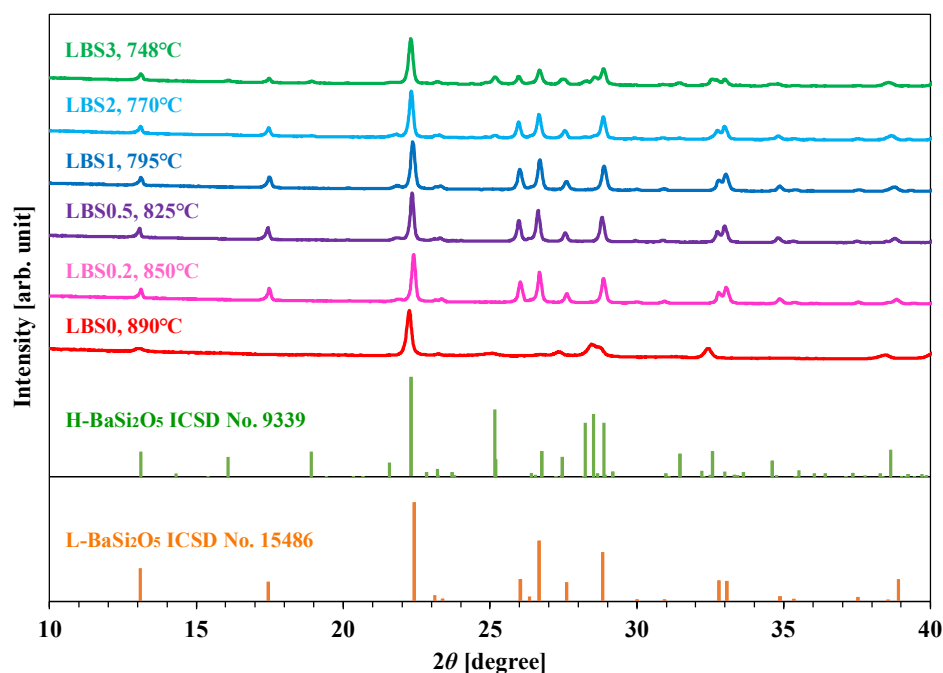


Fig. 6-2 T_c 近傍の温度で 24 時間の熱処理を行ったサンプルの XRD 測定結果[8]. LBS0~LBS0.5 の結果は Kajihara ら[8]の報告した結果を記載. 図中に示している H-BaSi₂O₅ (ICSD No. 9339), L-BaSi₂O₅ (ICSD No. 15486), Ba₅Si₈O₂₁ (ICSD No. 100311), Ba₆Si₁₀O₂₆ (ICSD No. 100312) は BS2 ガラスで生成する代表的な結晶相の回折強度比である. 図中の×印のピークは Cristobalite (ICSD No. 75300) と考えられる回折ピークである.

Table 6-2 T_c 近傍の温度で 24 時間の熱処理を行ったサンプルのリートベルト解析結果一覧.

Sample	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
Heat treatment temperature [°C]	890	850	825	795	770	748
Hold time [h]	24	24	24	24	24	24
R_{wp} [%]	6.35	3.75	5.06	3.52	4.69	4.41
Composition of H-BaSi ₂ O ₅	Ba _{1.51} Si _{3.96} O _{9.35}	-	-	-	Ba _{1.89} Si _{3.36} O _{8.83}	Ba _{1.87} Si _{3.93} O _{9.53}
Ba/Si ratio of H-BaSi ₂ O ₅ [-]	0.38	-	-	-	0.56	0.48
Crystallinity of H-BaSi ₂ O ₅ [wt%]	19 ± 3	-	-	-	4 ± 3	11 ± 3
Composition of L-BaSi ₂ O ₅	-	Ba _{0.99} Si _{1.92} O _{4.85}	Ba _{0.99} Si _{1.93} O _{4.91}	Ba _{0.98} Si _{1.97} O _{4.95}	Ba _{0.97} Si _{2.00} O _{5.00}	Ba _{0.91} Si _{2.00} O _{5.00}
Ba/Si ratio of L-BaSi ₂ O ₅ [-]	-	0.52	0.51	0.50	0.49	0.46
Crystallinity of L-BaSi ₂ O ₅ [wt%]	-	37 ± 3	64 ± 3	28 ± 3	18 ± 3	9 ± 3
Composition of cristobalite	-	Si _{0.82} O _{2.00}	Si _{0.45} O _{2.00}	Si _{0.96} O _{2.00}	-	-
Crystallinity of cristobalite [wt%]	-	1±3	2±3	1±3	-	-

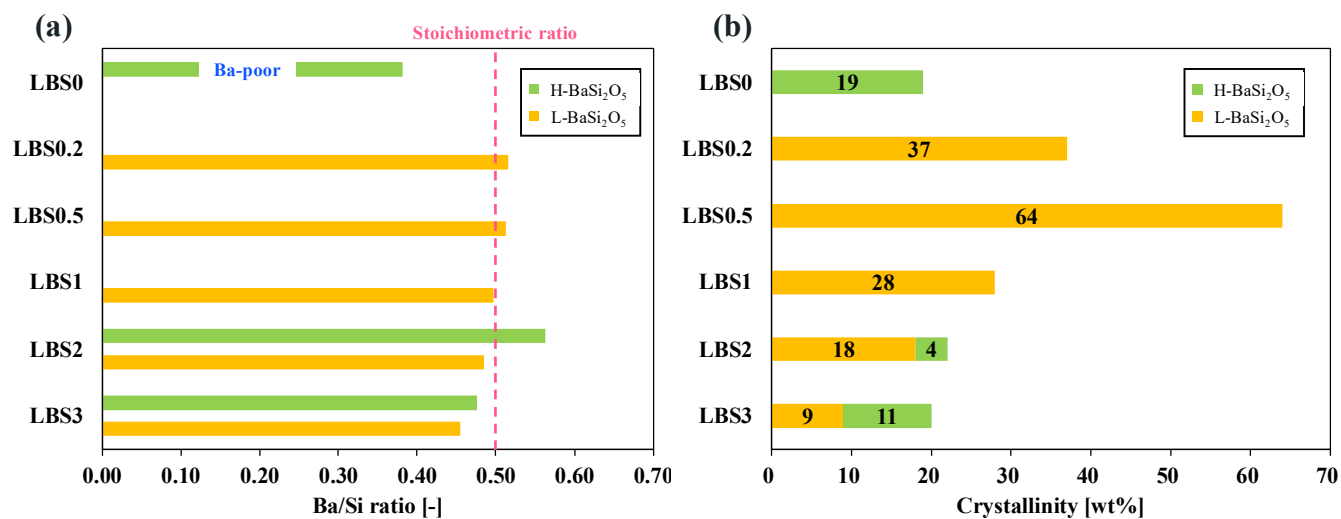


Fig. 6-3 T_c 近傍の温度で 24 時間の熱処理を行ったサンプルのリートベルト解析結果比較. (a) H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の Ba/Si 比. (b) H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の結晶化度.

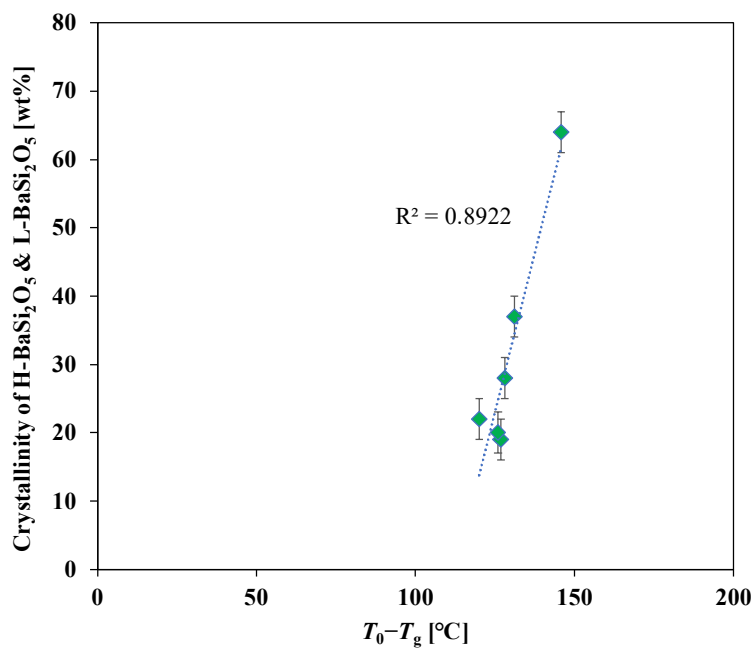


Fig. 6-4 H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度と $T_0 - T_g$ の関係.

6.3.2 熱処理に伴う微細構造変化の比較

6.3.1 よりわずか 0.2 mol% の Li_2O の添加で結晶化挙動が大きく異なることが明らかとなった。そこで LBS0 と LBS0.2 の結晶化処理温度で保持時間の異なるサンプルの微細構造観察から Li_2O の添加が結晶化挙動に与える影響を調査した。Fig. 6-5 に LBS0 と LBS0.2 の結晶化処理温度での保持時間を 5 分 ~ 24 時間まで振ったサンプルのラマン分光の測定結果を示す。結晶化処理温度は 6.3.1 と同じ LBS0 : 890 °C, LBS0.2 : 850 °C である。Fig. 6-5(a) の LBS0 の 5 分保持サンプルに注目すると、ラマンスペクトルの形状が熱処理前のガラス (第 5 章 Fig. 5-2) とは変化していることが分かる。特に 1080 cm^{-1} のピーク (SiO_4 四面体の Q^3 構造に帰属される) に注目すると、このピークの半値幅が熱処理前のガラスと比較して小さくなっており、結晶相が生成したことが示唆される。また、保持時間が 6 時間と長時間保持でも同じスペクトル形状をしている。これらのラマンスペクトルは Moulton ら [9,10] より報告されている準安定構造をもつ $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ のラマンスペクトルとよく一致している。これは Fig. 6-1 の LBS0 の 30 分保持サンプルの XRD 測定結果とも一致する結果である。図中に破線で示す 533 cm^{-1} と 554 cm^{-1} のピークは Si-O-Si 結合の曲げモードに帰属されるピークであり、図中に星印で示す 554 cm^{-1} のピークはその構造の詳細は明らかになっていないが、 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が存在するときに確認されている [9,10]。特に 533 cm^{-1} のピークに対する 554 cm^{-1} のピーク強度比は、熱処理時間の増加とともに増加しており、熱処理時間の増加とともに $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の割合が増加している可能性が示唆される。一方で 24 時間保持では 6 時間保持時とは異なるピーク形状であり、 554 cm^{-1} のピークが消失している。24 時間保持サンプルは Table 6-2 のリートベルト解析で示された $\text{Ba}_{1.51}\text{Si}_{3.96}\text{O}_{9.35}$ の組成を持つ $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ に相当し、その形状もまた Moulton らが報告した $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ のラマンスペクトルに近い形状である [9,10]。

続いて Fig. 6-5(b) の LBS0.2 に注目すると、LBS0 と同様に 5 分保持でラマンスペクトルの形状が変化しているが 1080 cm^{-1} のピークの半値幅は LBS0 と比較して大きく、ラマンスペクトルの形状は熱処理前のガラスにやや近い。これより結晶相が生成している可能性はあるが、その生成量は少ないものと考えられる。保持時間が 20 分になるとラマンスペクトルの形状は LBS0 で見られた $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が存在すると考えられるスペクトルに近くなっていること。しかしながら 533 cm^{-1} のピークに対する 554 cm^{-1} のピーク強度比は、LBS0 と比べて小さく $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成量が少ないことを示唆している。さらに LBS0 との大きな違いはわずか 1 時間保持でラマンスペクトルの形状が大きく変化していることである。6 時間保持サンプルと 24 時間保持サンプルも同様のラマンスペクトル形状であり、これらのスペクトルは Moulton らが報告した $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ のラマンスペクトルに近い形状 [9] であり、24 時間保持サンプルでは Table 6-2 のリートベルト解析で示された $\text{Ba}_{0.99}\text{Si}_{1.92}\text{O}_{4.95}$ の組成を持つ $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成していることが確認されている。

以上の結果から Li_2O 非含有の LBS0 では、結晶化初期過程において $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成し、少なくとも 6 時間の保持時間でも残存することがわかった。その一方で、LBS0.2 でも結晶化初期

過程において LBS0 と同様に M-BaSi₂O₅ が生成するものの、その生成量は少なく、わずか 1 時間の保持で L-BaSi₂O₅ が生成することがわかった。L-BaSi₂O₅ は H-BaSi₂O₅ から相変態することが知られているため[11,12]、結晶化処理温度での 30 分から 1 時間の保持の間に M-BaSi₂O₅ が H-BaSi₂O₅ へと相変態し、その後 H-BaSi₂O₅ が L-BaSi₂O₅ へ相変態したのと考えられる。これより LBS0 と LBS0.2 では結晶化初期過程における微細構造変化に違いがあると考えられる。そこで結晶化初期過程における微細構造変化に着目し、STEM を用いた微細構造観察を実施した。

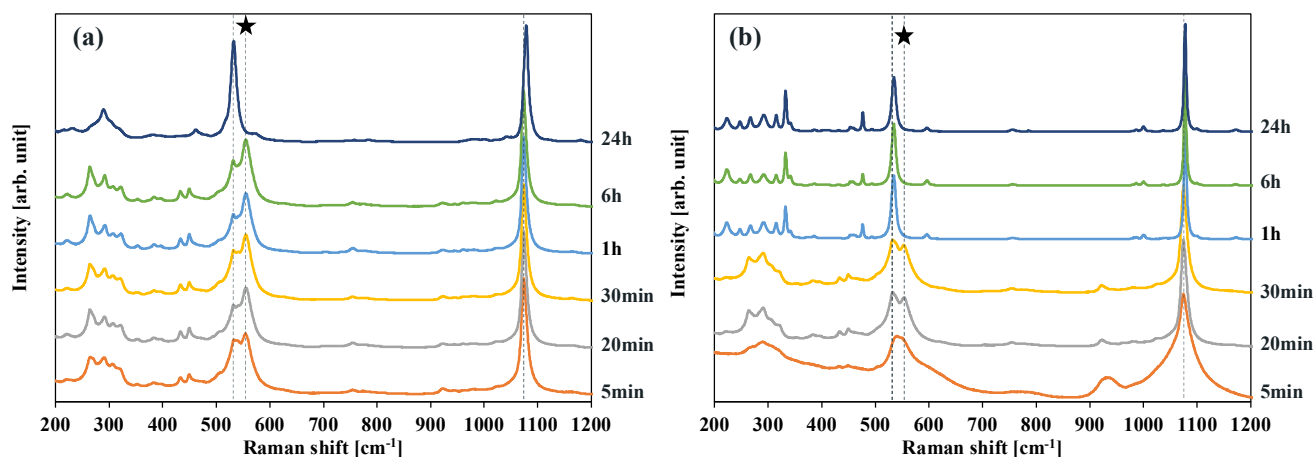


Fig. 6-5 T_c 近傍の温度で 5 分 ~ 24 時間保持した LBS0 と LBS0.2 のラマンスペクトル[8]. (a) LBS0. (b) LBS0.2. 図中に示す星印は BS2 ガラスの結晶化初期に確認されている準安定構造をもった H-BaSi₂O₅ (M-BaSi₂O₅) の存在を示している[9,10].

Fig. 6-6 に LBS0 の 890 °C, 5 分保持サンプルの STEM 観察結果を示す。Fig. 6-6(a)の HAADF-STEM 像から高輝度領域が低輝度領域に囲まれていることが分かる。HAADF-STEM 像は Z コントラスト像[13]であるため、高輝度相は原子番号の大きな成分で構成される高密度相であり、低輝度相は原子番号の小さな成分で構成される低密度相であることを示している。Fig. 6-6(c)に Fig. 6-6(b)の HAADF-STEM 像中に四角で囲んだ領域を透過波を除く回折波で構成した仮想暗視野像を示す。この像より低輝度の領域と数十 nm のサイズの高輝度領域が存在することが分かる。Fig. 6-6(c)中の領域 1 と領域 2 の電子回折図形 (Fig. 6-6(d), (e)) より、領域 1 はハローパターンが確認できることからガラス相であり、領域 2 は電子回折スポットが確認できることから結晶相であることが分かる。

Fig. 6-7 に LBS0.2 の 850 °C, 5 分保持サンプルの STEM 観察結果を示す。Fig. 6-7(a)の HAADF-STEM 像から 10 ~ 20 nm のサイズで低輝度のドロップレット相が高輝度領域の中に分散して存在していることが分かる。これより熱処理に伴いバイノーダル分相が生じたことが示唆される。また高輝度のマトリックス中にはより輝度の高い領域も確認できる。このような微細構造は LBS0 の 5 分保持サンプル (Fig. 6-6) では見られていない。Fig. 6-7(a)とは異なる領域の HAADF-

STEM 像 (Fig. 6-7(b)) の領域 1 から領域 3 の電子回折図形を Fig. 6-7(c), (d), (e) に示す. HAADF-STEM 像中の領域 1 (低輝度のドロップレット相) ではハローパターンが確認できることからガラス相であることが分かる. その一方, 高輝度のマトリックス領域である領域 2 および領域 3 ではハローパターンが観察される領域と電子回折スポットが観察される領域が確認できる. これより高輝度のマトリックス中にはガラス相と結晶相が混在していることが示唆される. 以上の結果より LBS0.2 では熱処理に伴いバイノーダル分相が生じた後に一部の領域で結晶化が進行したものと考えられる.

Fig. 6-8 に LBS0 と LBS0.2 の結晶化処理温度での保持時間が 20 分, 30 分, 1 時間のサンプルの HAADF-STEM 像を示す. これより LBS0 では 5 分保持サンプル (Fig. 6-6) と同様に高輝度の高密度相が低輝度の低密度相に覆われていることが分かる. この高密度相は Fig. 6-5 のラマンスペクトルから M-BaSi₂O₅ を含む BaO-SiO₂ 系の結晶相である可能性が高い. 保持時間が長くなるにつれて低密度相に覆われた高密度相のサイズが大きくなっていることから結晶相のサイズが大きくなっているものと考えられる. LBS0.2 に注目すると 20 分保持サンプル (Fig. 6-8(d)) で 5 分保持サンプルに確認されたようなドロップレット相は確認できず, LBS0 と類似した高輝度領域が低輝度領域に覆われたような構造となっている. 30 分保持サンプル (Fig. 6-8(e)) では 20 分保持サンプルと比較して低輝度領域および高輝度領域のサイズが大きくなっており, 高輝度領域では板状の形状をもった相も確認できる. 1 時間の保持サンプル (Fig. 6-8(f)) ではこの板状の高輝度相が多く確認でき, Fig. 6-5 のラマンスペクトルから L-BaSi₂O₅ である可能性が高い.

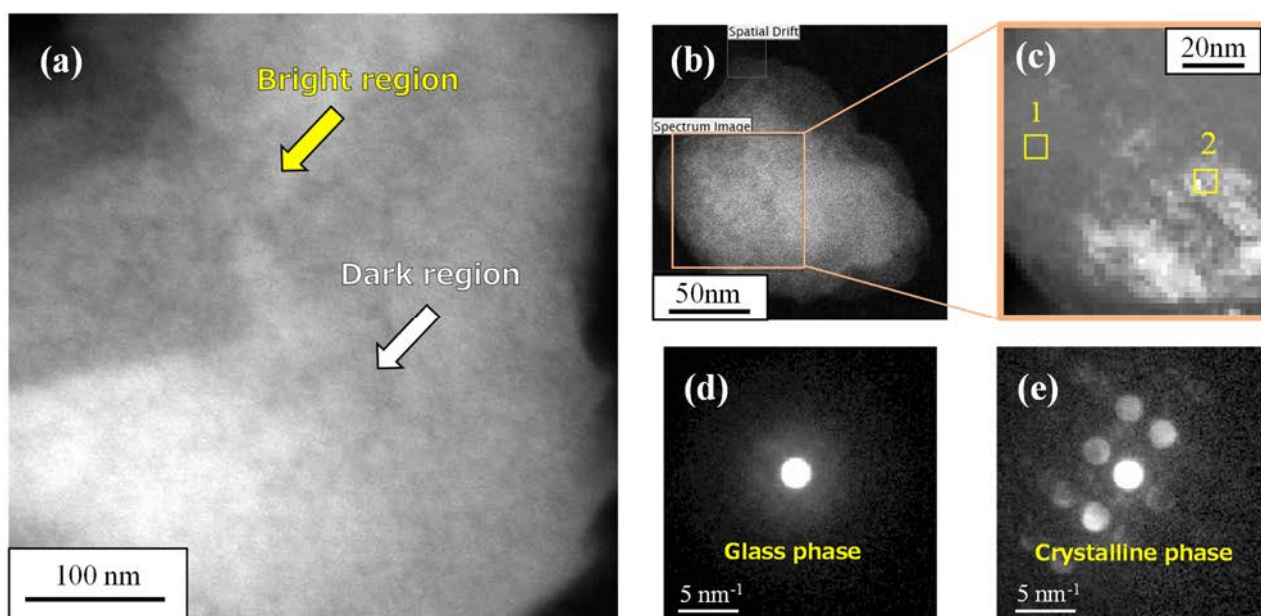


Fig. 6-6 LBS0 の 890 °C, 5 分保持サンプルの STEM 観察結果[8]. (a) HAADF-STEM 像. (b) Fig. 6-6(a)とは異なる領域の HADF-STEM 像. (c) Fig. 6-6(b)の四角で囲んだ領域について透過波を除く回折波で構成した仮想暗視野像. (d) Fig. 6-6(c)中の領域 1 の電子回折図形. (e) Fig. 6-6(c)中の領域 2 の電子回折図形.

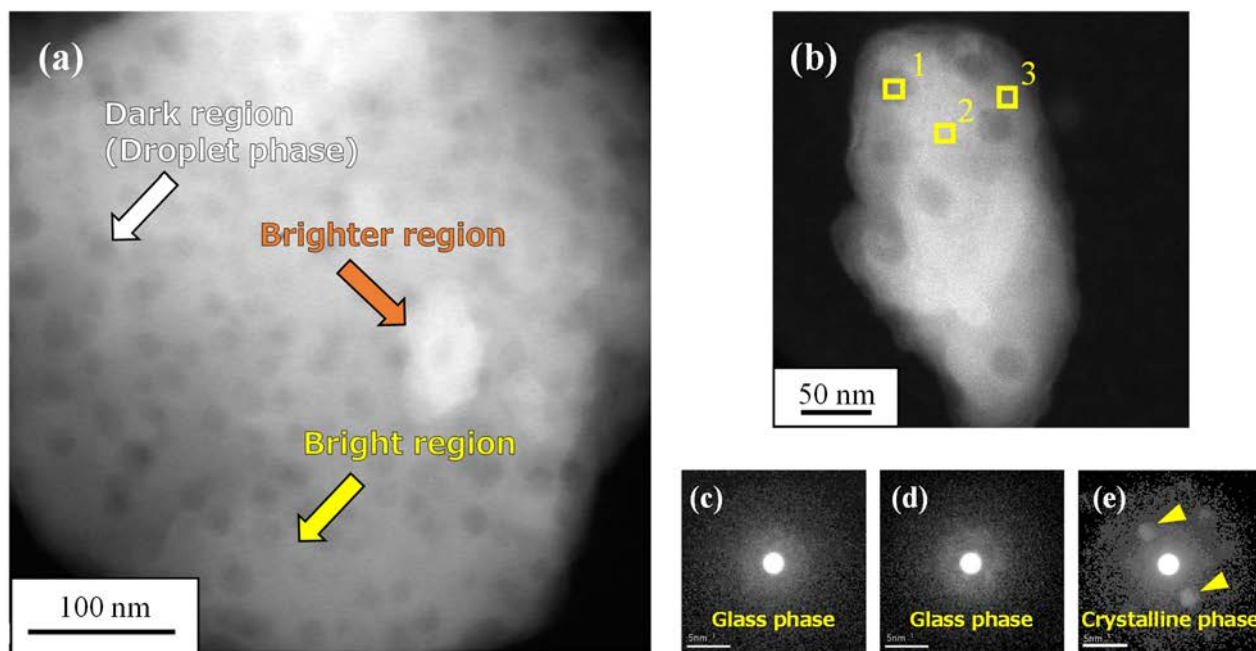


Fig. 6-7 LBS0.2 の 850 °C, 5 分保持サンプルの STEM 観察結果[8]. (a) HAADF-STEM 像. (b) Fig. 6-7(a)とは異なる領域の HADF-STEM 像. (c) Fig. 6-7(b)中の領域 1 の電子回折図形. (d) Fig. 6-7(c)中の領域 2 の電子回折図形. (e) Fig. 6-7(c)中の領域 3 の電子回折図形.

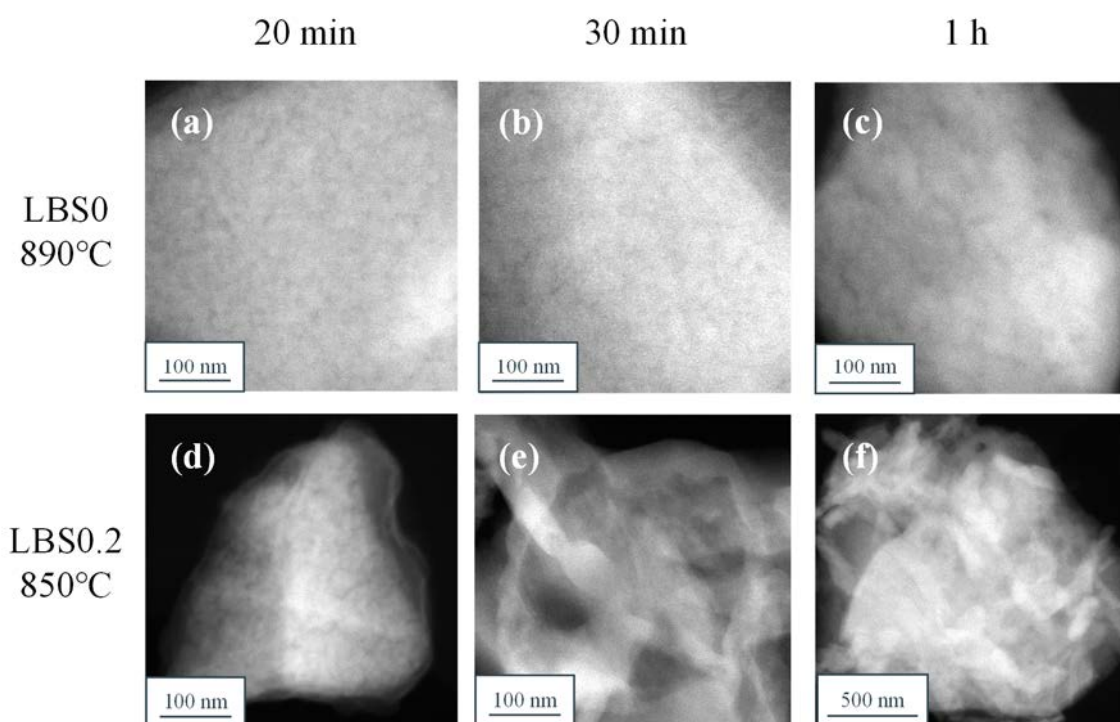


Fig. 6-8 LBS0 と LBS0.2 の熱処理サンプルの HAADF-STEM 像[8]. (a) 890 °Cで 20 分保持した LBS0. (b) 890 °Cで 30 分保持した LBS0. (c) 890 °Cで 1 時間保持した LBS0. (d) 850 °Cで 20 分保持した LBS0.2. (e) 850 °Cで 30 分保持した LBS0.2. (f) 850 °Cで 1 時間保持した LBS0.2.

6.3.3 結晶化初期過程における微細構造の比較

6.3.2 より Li_2O を含有する LBS0.2 では結晶相の生成前にバイノーダル分相が生じることや LBS0 と比較して $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の割合が少ないこと、LBS0 と比較して短時間で $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H-BaSi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の相変態が生じることが明らかとなった。そこで、その他の組成についても結晶化初期の構造に着目して評価を行った。

Fig. 6-9 に LBS0 ~ LBS3 についてそれぞれの結晶化処理温度で 5 分と 20 分の保持を行ったラマンスペクトルを示す。5 分保持時のラマンスペクトル (Fig. 6-9(a)) では、熱処理前のガラスのラマンスペクトル (第 5 章, Fig. 5-2) と比較して、LBS0 のスペクトル形状の変化が顕著であり、次いで LBS0.2 のスペクトル形状の変化が大きい。一方で、LBS0.5 ~ LBS3 のスペクトルは熱処理前のガラスのスペクトルに近い。次に 20 分保持時のラマンスペクトル (Fig. 6-9(b)) では、LBS0 と LBS0.2 では $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の存在を示す 554 cm^{-1} のピーク (図中星印) が確認できるのに対して、LBS0.5 以降ではこのピークは確認できない。LBS0.5 のスペクトル形状は $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ に類似しており、LBS1 ~ LBS3 のスペクトル形状は $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ に類似している。これより LBS0.5 ~ LBS3 では $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成は確認できなかったが、仮に生成していたとしても LBS0 および LBS0.2 と比較して早期に $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が生じている可能性が高い。

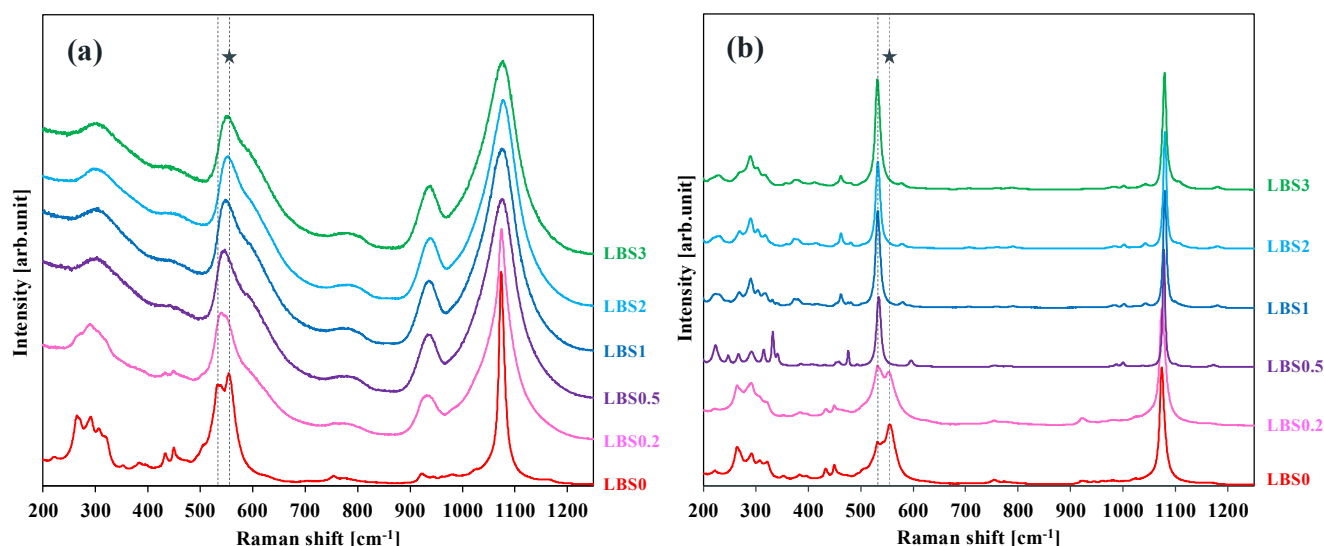


Fig. 6-9 T_c 近傍の温度で 5 分と 20 分の保持を行った LBS0 ~ LBS3 のラマンスペクトル. (a) 5 分保持サンプルのラマンスペクトル. (b) 20 分保持サンプルのラマンスペクトル. 図中に示す星印は BS2 ガラスの結晶化初期に確認されている準安定構造をもった $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ ($\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$) の存在 [9,10] を示している. 各サンプルの結晶化処理温度は以下の通り. LBS0 : $890\text{ }^\circ\text{C}$, LBS0.2 : $850\text{ }^\circ\text{C}$, LBS0.5 : $825\text{ }^\circ\text{C}$, LBS1 : $795\text{ }^\circ\text{C}$, LBS2 : $770\text{ }^\circ\text{C}$, LBS3 : $748\text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 6-10 に 850 °C で 5 分および 10 分の保持をした LBS0.5 の HAADF-STEM 像と EDS 分析結果を示す。Fig. 6-10(a) の HAADF-STEM から LBS0.2 と同様に、LBS0.5 においても 5 分保持サンプルで低輝度のドロップレット相が確認でき、バイノーダル分相が生じていることが分かる。Fig. 6-10(b) の 5 分保持サンプルの EDS 線分析結果より、約 20 nm のサイズのドロップレット相において Si と O の濃度が高く、Ba の濃度が低い。その一方で、マトリックスでは Si と O の濃度が低く、Ba の濃度が高い。10 分保持サンプルの HAADF-STEM 像 (Fig. 6-10(c)) から 5 分保持サンプルよりもサイズの大きなドロップレット相が確認でき、EDS マップ (Fig. 6-10(d), (e), (f)) からドロップレット相は 5 分保持サンプルと同様に Si と O の濃度が高く、Ba の濃度が低いことがわかる。等温保持の場合、ドロップレット相は保持時間が長くなるにつれてサイズが小さな粒子が溶けて大きな粒子が成長すること [14] が知られており、これは拡散現象である。

次に Fig. 6-11 に各結晶化処理温度での保持時間が 5 分の LBS1 と LBS3 の HAADF-STEM 像を示す。これより LBS1 (Fig. 6-11(a)) ではバイノーダル分相によって生じる低輝度のドロップレット相は確認できない。LBS3 (Fig. 6-11(b)) では低輝度のドロップレット相と、そのドロップレット相の周囲に 20 nm 程度の高輝度相が存在していることが分かる。この高輝度相の形状は針状のような相が重なって見えることから結晶相である可能性が高い。

以上の結果から、 Li_2O を含有する多くの組成でバイノーダル分相が生じることが明らかとなった。バイノーダル分相によって生じるガラス組成の変化やドロップレット相とマトリックスの生成に伴う界面の形成が結晶化挙動に影響を与える可能性が示唆される。その一方で LBS1 の 770 °C、5 分保持サンプルではバイノーダル分相は確認されなかった。バイノーダル分相は核形成-成長機構で生成するため、さらに保持時間が長くなるとバイノーダル分相が生じる可能性があるが、確認には追加の検証が必要である。

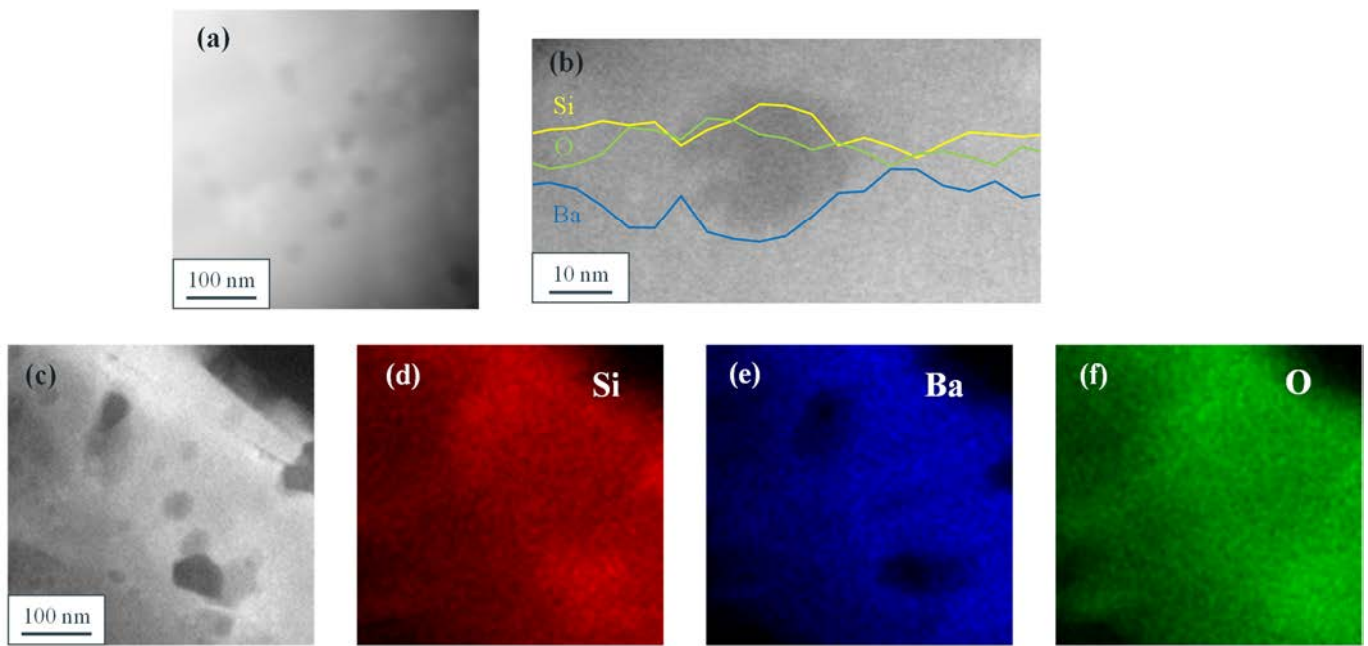


Fig. 6-10 825 °Cで5分と10分の保持をしたLBS0.5のHAADF-STEM像とEDS分析結果. (a) 825 °Cで5分保持したLBS0.5のHAADF-STEM像. (b) 825 °Cで5分保持したLBS0.5のHAADF-STEM像とEDS線分析結果. (c) 825 °Cで10分保持したLBS0.5のHAADF-STEM像. (d) Fig. 6-10(c)の領域のSiマップ. (e) Fig. 6-10(c)の領域のBaマップ. (f) Fig. 6-10(c)の領域のOマップ. Fig. 6-10(a), (b)は[8]にて報告されている.

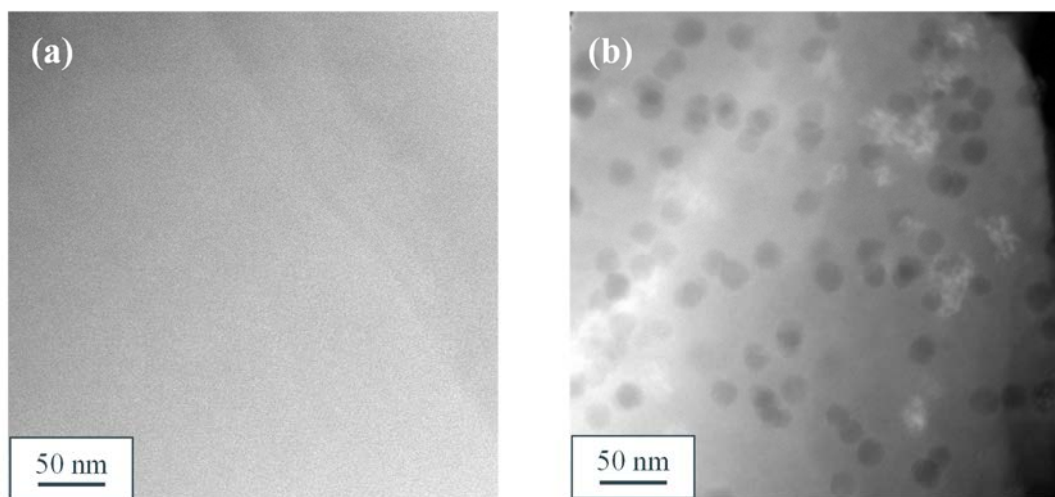


Fig. 6-11 各結晶化温度で5分保持したLBS1とLBS3のHAADF-STEM像. (a) 795 °Cで5分保持したLBS1. (b) 748 °Cで5分保持したLBS3.

6.3.4 結晶化後の Li の分布の調査

これまでの検討から、 BaSi_2O_5 の結晶化促進にはバイノーダル分相が影響している可能性が示唆されたが、Rowlands はアルカリイオンの拡散プロセスが BaSi_2O_5 の結晶化促進に影響している可能性があるとして報告している[12]。そこで、これまでの評価で明らかになっていない熱処理後の Li の分布に着目し SIMS 分析を行った。SIMS 分析には H- BaSi_2O_5 単相が生成した LBS2 の 720°C 、24時間保持サンプルを用いた。XRD 測定結果は付録 6-3 に示している。Fig. 6-12 に SEM 反射電子像とその領域の Si および Li の SIMS マップを示す。SEM 反射電子像 (Fig. 6-12(a)) は SIMS 測定後の測定領域の像であり、図中に矢印で示す高輝度領域は SIMS 測定前にコートした金属保護層の残りである。Fig. 6-12(b) の Si マップより SEM 反射電子像 (Fig. 6-12(a)) の低輝度領域と Si-rich な領域が概ね一致していることがわかる。Fig. 6-12(c) の Li マップより Li-rich な領域は Fig. 6-12(b) の Si-rich な領域とおおよそ一致しているが、局所的に Li の強度が高い領域や Si のみの強度が高い領域が存在している。

続いて Fig. 6-13 に LBS2 の 720°C - 24 時間保持サンプルの断面 TEM 明視野像と EDS マップを示す。これより TEM 明視野像 (Fig. 6-13(a)) において輝度が最も低い領域 A、輝度が中間の領域 B、輝度が最も高く電子線が透過していると考えられる領域 C が確認できる。Fig. 6-13(b), (c) の EDS マップから、領域 A は Ba-rich な領域であり、領域 B は領域 A と比較して Ba-poor な領域であり、領域 C は最も Ba-poor かつ Si-rich な領域であることがわかる。Fig. 6-14 に Fig. 6-13(a) と同視野の TEM 明視野像を示す。この像中の領域 D と領域 E の電子回折図形 (Fig. 6-14(b), (c)) より Ba-poor かつ Si-rich な領域 D からはガラス相の存在を示すハローパターンが確認できる。また、Ba-rich な領域 E からは電子回折スポットが確認でき、XRD 測定結果 (付録 6-3, Fig. 6-3S) からこの結晶相は H- BaSi_2O_5 であると考えられる。Fig. 6-12 の SIMS 測定結果から Si 強度が高い領域において Li の強度も高い傾向を示したことから Li は H- BaSi_2O_5 中に固溶しておらず、残ガラス相に存在する可能性が高いと考えられる。L- BaSi_2O_5 は H- BaSi_2O_5 から相変態して生成するため[11,12]、L- BaSi_2O_5 でも H- BaSi_2O_5 と同様に Li が結晶中に固溶する可能性は低いと考えられる。

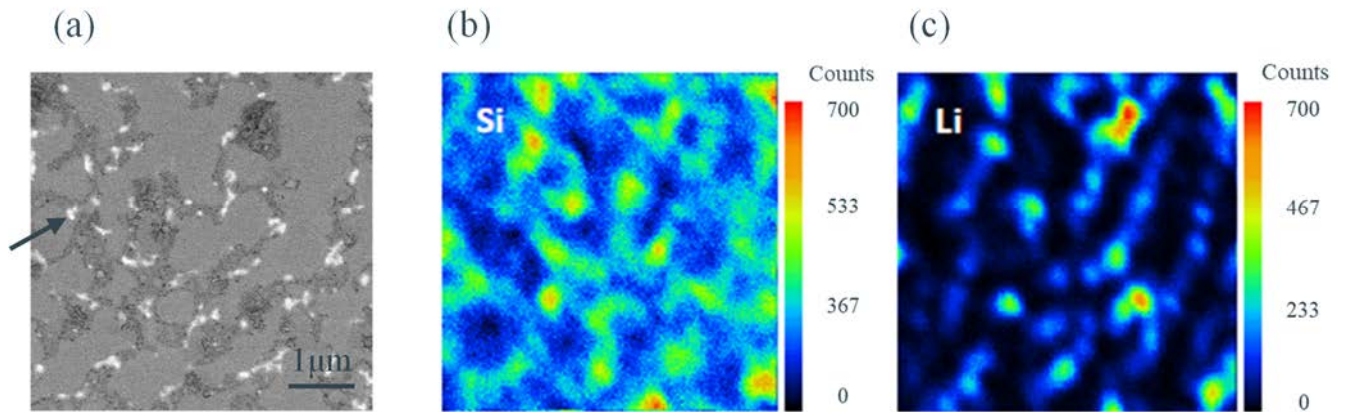


Fig. 6-12 LBS2 の 720 °C - 24 時間保持サンプルの SEM 観察および SIMS 分析結果. (a) SIMS 測定後の SEM 反射電子像. (b) Si マップ. (c) Li マップ. Fig. 6-12(a)中の黒い矢印で示す領域は SIMS 測定前にコートした金属保護層の残りである.

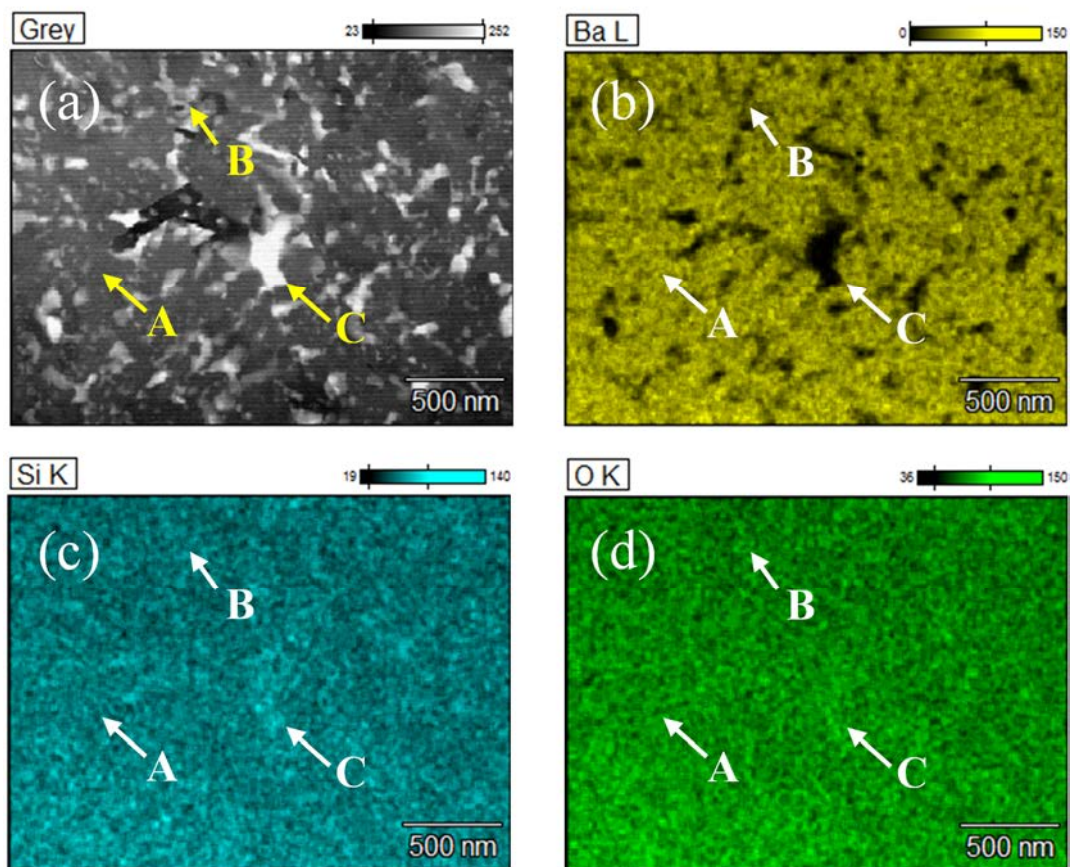


Fig. 6-13 LBS2 の 720 °C - 24 時間保持サンプルの断面 TEM 明視野像と EDS マップ. (a) 断面 TEM 明視野像. (b) Ba マップ. (c) Si マップ. (d) O マップ.

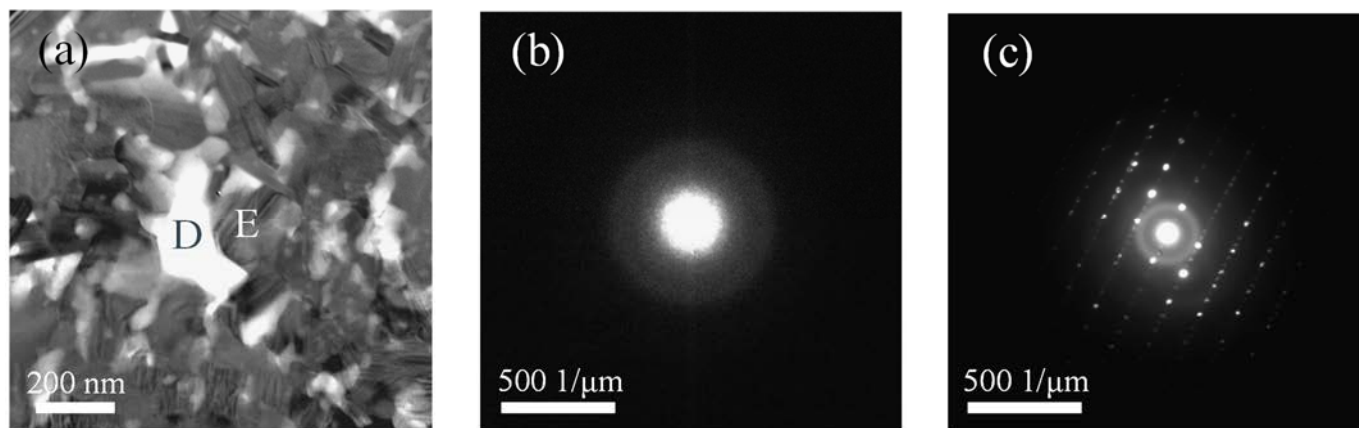


Fig. 6-14 LBS2 の 720 °C - 24 時間保持サンプルの断面 TEM 明視野像と電子回折図形. (a) 断面 TEM 明視野像. (b) Fig. 6-13(a)中の領域 D の電子回折図形. (c) Fig. 6-13(a)中の領域 E の電子回折図形.

6.3.5 ガラス組成および熱処理条件が結晶化挙動に与える影響

6.3.1 から 6.3.4 までの結果からガラス組成や熱処理条件が BaO-SiO₂ 系ガラスの結晶化挙動に与える影響について考察を行う. まず実験から判明したことを以下にまとめる.

- ・ LBS0 ~ LBS3 について T_c 近傍の結晶化処理温度で保持時間を変えて熱処理を行うことで, (1) BS2 ガラスの結晶化初期に生成することが報告されている準安定構造をもつ H-BaSi₂O₅ (M-BaSi₂O₅), (2) H-BaSi₂O₅, (3) L-BaSi₂O₅ が主な結晶相として確認された.

- ・ 各結晶化処理温度で 24 時間の保持を行ったサンプルの比較から LBS0.2, LBS0.5, LBS1 においてその他の組成と比較して H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度が高くなる傾向を示した. この結晶化度は T_0 - T_g と相関がみられた. LBS2 について 1 時間保持と 24 時間保持の結晶化度を比較したところ, H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度は同程度であったものの, H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態が生じていた.

- ・ LBS0 と LBS0.2 では M-BaSi₂O₅ の生成が結晶化初期過程で確認された. LBS0 では 5 分の保持で M-BaSi₂O₅ が生成し, その割合は LBS0.2 よりも多かった. また保持時間の増加に伴い LBS0 に含まれる M-BaSi₂O₅ は増加し, 6 時間と長時間の保持でもこの構造は残存したままであった. 24 時間保持では H-BaSi₂O₅ の生成が認められたが, 化学量論組成に対して Ba-poor であった. Li₂O を含有する LBS0.2~LBS3 では結晶化処理温度で数十分から 1 時間程度で H-BaSi₂O₅ が生成し, 中には H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態が生じたものもあった.

- ・ LBS0.2, LBS0.5, LBS3 ではバイノーダル分相が熱処理に伴い生じ, Si の濃度が高く, Ba の濃度が低いドロップレット相が形成した. バイノーダル分相によって, ①ドロップレット相の生成に伴う異相界面の形成と, ②ガラス組成の変化 (ドロップレット相: Si-rich 組成, マトリックス: Ba-rich 組成) が生じ, 熱処理時間が長くなると③ドロップレット相の粗大化が確認された.

- ・ 結晶化後のサンプルでは Li は残ガラス相に含まれていた.

6.3.5.1 バイノーダル分相と結晶化挙動の関係

まず本研究で特徴的な結果であったバイノーダル分相が核形成および BaSi_2O_5 の結晶成長に与える影響を考察する.

①ドロップレット相の生成に伴う異相界面の形成

- ・ 核形成への影響

守屋ら[14]から分相粒子とマトリックスの界面において核形成が促進することが報告されている. また, LBS3 の 5 分保持サンプルにおいてドロップレット相の界面に結晶相とみられる存在が確認されたことから, 異相界面の存在は核形成速度の増加に寄与すると考えられる.

- ・ BaSi_2O_5 の結晶成長への影響

異相界面自体に元素の拡散を促進させる効果はないため, 結晶成長には影響しないと考えられる.

②マトリックスのガラス組成の変化 (Ba-rich 組成)

- ・ 核形成への影響

BaO-SiO_2 ガラスにおける BaSi_2O_5 の核形成速度は, BaSi_2O_5 の化学量論組成と同じ組成である BS2 ガラス (33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%]) が最も大きく [11,15-17], 分相が生じた場合はマトリックスのガラス組成が BaSi_2O_5 の化学量論組成に近いほど核形成速度が高くなる [11,15]. 本研究で作製した LBSx ガラスは BS2 ガラスよりも SiO₂ が多く, BaO が少ない組成であることから, BS2 ガラスよりも核形成速度が低いと考えられる. しかしながら, バイノーダル分相によって初期のガラス組成よりも Ba の濃度が高く, Si の濃度が低いマトリックスが形成しており, マトリックスのガラス組成が BaSi_2O_5 の化学量論組成に近づき核形成速度が増加した可能性がある.

・BaSi₂O₅の結晶成長への影響

LBS0はBaSi₂O₅の化学量論組成(33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%])に対してBaが少なくSiが多いガラス組成(第5章, Table 5-4 参照)であったことから, 結晶化初期過程で生成する結晶相ではBa量が少ない構造を構成する可能性がある. ガラス中のBa²⁺イオンの拡散速度は, ナトリウムシリケートガラス[18]やアルカリアルミノシリケートガラス[19]において他のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの拡散速度に比べて非常に遅いという報告がある. このBa²⁺イオンの拡散速度が原因でLBS0では890℃と高温・長時間の熱処理であってもBa²⁺イオンの拡散には時間を要すると考えられる. これよりLBS0のガラス組成がBaSi₂O₅の化学量論組成に対してBa含有量が少ないことに加えて, Ba²⁺イオンがM-BaSi₂O₅に拡散するのに長い時間を要したと考えられる. そのため, LBS0においてH-BaSi₂O₅を形成するため6時間を超える結晶化処理温度での保持が必要であったことが示唆される. そのような理由から, 24時間と長時間の保持を経て最終的に得られたH-BaSi₂O₅の化学組成(Table 6-2)は, H-BaSi₂O₅の化学量論組成に対してBa濃度が小さくなっていたと考えられる.

LBS0.2およびLBS0.5は, LBS0と同様にBaSi₂O₅の化学量論組成に対してBaが少なく, Siが多い組成であった.(第5章, Table 5-4 参照)しかしLBS0.2ではM-BaSi₂O₅がLBS0よりも短時間で消失し, わずか1時間の熱処理でH-BaSi₂O₅からL-BaSi₂O₅への相変態が生じた. さらにLBS0.5では, M-BaSi₂O₅は確認されず, わずか20分の保持時間でH-BaSi₂O₅からL-BaSi₂O₅への相変態が生じた. LBS0.2やLBS0.5とLBS0の大きな違いは5分保持サンプルで確認されたバイノーダル分相であり, ドロップレット相の生成に伴いマトリックスのガラス組成が変化し, BaSi₂O₅の化学量論組成にガラス組成が近づいたことがBaSi₂O₅の結晶成長が促進された一つの原因であると考えられる.

③ドロップレット相の粗大化に伴う拡散促進

・核形成への影響

分相では熱処理温度によってエンドメンバーの組成が決まるため, 保持温度が一定であればドロップレット相のサイズは変化するものの, ドロップレット相およびマトリックスのガラス組成は変化しない[20]. (第1章 Fig. 1.6 参照) これよりドロップレット相のサイズが大きくなることは核形成速度には影響しないと考えられる.

・BaSi₂O₅の結晶成長への影響

バイノーダル分相で生じたドロップレット相は, 体積分率が一定値に達するまでは, 加熱保持時間の1/2乗に比例して増加する. 体積分率が一定に達した後は, 小さなドロップレット相が溶け, 大きなドロップレット相へと加熱時間の1/3乗に比例して成長する[14]. これは拡散現象であるためにドロップレット相のサイズの増加に伴いガラス中での拡散が促進される. そのため, 結晶成長に影響する可能性は高い.

6.3.5.2 Li_2O 量と結晶化挙動の関係

上述したようにバイノーダル分相が核形成速度の増加や結晶成長の促進に寄与する可能性が示唆された。しかし、LBS1 ではバイノーダル分相が確認されていないが（※LBS2 の観察は実施していないため不明）、24 時間保持サンプルの結晶化度が高く、 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が促進されていた。LBS1 でも保持時間の増加とともにバイノーダル分相が生じる可能性はあるが、本研究では確認できなかった。また、LBS3 ではバイノーダル分相が生じたものの 24 時間保持サンプルの結晶化度は高くはなかった。そのため、バイノーダル分相のみが核形成速度や BaSi_2O_5 の生成に寄与するとは考えにくく、別の要因も考慮する必要がある。そこで結晶化条件やガラス組成に着目して考察を行った。

Fig. 6-15 に各ガラスの結晶化処理温度： T_{tr} とガラス転移点： T_{g} の比 ($T_{\text{tr}}/T_{\text{g}}$) と Li_2O 含有量の関係を示す。 $T_{\text{tr}}/T_{\text{g}}$ が高いほどガラス転移点よりも処理温度が高いためガラスの粘性は低く、ガラス中で拡散が生じやすいと考えられる。この値はあくまでも目安でしかなく、本来は各ガラスの粘性を測定して議論する必要があることは述べておく。この図より LBS0 が最も $T_{\text{tr}}/T_{\text{g}}$ が大きく、LBS1 が最も小さいことが分かる。これより LBS1 の結晶化処理温度が特別高くガラス中の粘性が低いというわけではなく、むしろ結晶化処理温度における粘性はその他のガラスよりも高い可能性が考えられる。そのため、結晶化処理温度の粘性が本検討の結果の主要因とは考えにくい。

BS2 ガラスの核形成速度や $\text{Li}_2\text{O-BaO-SiO}_2$ ガラスの核形成速度に関しては Rowlands ら[12,21]によって調査がされており、BS2 ガラスでは結晶化開始温度以下の領域で核形成速度が速く、 Li_2O を含有すると核形成温度域が低温シフトすることや核形成速度が低下することが報告されている。本研究では、Fig. 6-4 に示したように T_0-T_{g} が大きな組成において結晶化度が高くなる傾向を示していた。これより結晶化処理温度までの昇温時に核形成が生じる可能性があり、結晶化処理温度と核形成速度の温度依存性が重要であることが示唆される。さらに本研究では熱処理中にバイノーダル分相が生じる組成もあるため、初期のガラス組成とマトリックスのガラス組成の核形成速度は異なると考えられる。このように本現象は複雑であり、核形成に関するこれ以上の議論は本研究の結果のみでは困難であると考えられる。

次に BaSi_2O_5 の生成挙動に関して考察する。ガラス中の Li_2O 量は BaO 量に対してわずかであり、 Li^+ イオンの存在比は Ba^{2+} イオンに比べて十分小さい。したがって、熱処理中に Li^+ イオンがガラス内部で拡散するには Li^+ イオン以外のイオン種と置換することが必要となる。 Si^{4+} イオンは SiO_4 四面体としてネットワークを形成しているため、 Ba^{2+} イオンが Li^+ イオンの拡散に関与している可能性が高い。また、シリケートガラス中での Li^+ イオンのイオン拡散速度は Ba^{2+} イオンよりも十分速いこと[18,19]が報告されている。つまりイオン拡散速度の大きな Li^+ イオンが Ba^{2+} イオンと置換しながら拡散することで、本来拡散速度が小さな Ba^{2+} イオンの拡散も促進されるものと考えられる。また、 Li^+ イオンと Ba^{2+} イオンでは価数が異なるため電荷のバランスが

とれず，一度 Li^+ イオンの拡散に伴い Ba^{2+} イオンの拡散も生じると電荷のバランスがとれるまで拡散が進行すると考えられる．その結果 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成や $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が促進され，最終的に BaSi_2O_5 に取り込まれなかった Li^+ イオンが残ガラス相に取り込まれるものと考えられる．ただし，Fig. 6-16 に示すように LBS_x ガラスは Li_2O 量が多い組成ほど BaSi_2O_5 の化学量論組成に対して BaO 量が少ない．ガラス中の BaO 量が少ないと， BaSi_2O_5 の形成にはより多くの Ba^{2+} イオンの拡散が必要になると考えられる．そのため，検討した組成の中で Li_2O 量が多く， BaO 量が少ない LBS_2 や LBS_3 では $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が生じにくいと考えられる．一方で Li_2O 量が少ないと，ガラス中を拡散する Li^+ イオン量が少ないため， Li^+ イオンによって拡散が促進される Ba^{2+} イオンの割合も少なくなる．そのため， Li^+ イオンによる Ba^{2+} イオンの拡散促進だけでなく，上述したバイノーダル分相によって生じるガラス組成の変化も $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成や $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態の促進に寄与していると考えられる．

第5章で $n = m = 1$ の修正 Kissinger プロット (Fig. 5-13) から求めた結晶生成に伴う活性化エネルギー (Table 5-6) が Li_2O の添加に伴い低下していたのは，上述した Li_2O の導入に伴って生じるバイノーダル分相によるガラス組成の変化や， Li^+ イオンの拡散によって Ba^{2+} イオンの拡散が促進されたことが影響しているものと考えられる．一方で $\text{LBS}_0 \sim \text{LBS}_1$ まで活性化エネルギーが単調に減少し，その後増加に転じる理由については明らかになっていない．これは LBS_0 や $\text{LBS}_{0.2}$ で $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が確認されたのに対して， $\text{LBS}_{0.5}$ 以降では $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が確認されなかったことを考慮すると，熱処理中の結晶の生成挙動が異なる可能性が示唆される．この仮説を裏付けるには熱処理中の結晶相の構造変化を詳細に追う必要があると考えられる．

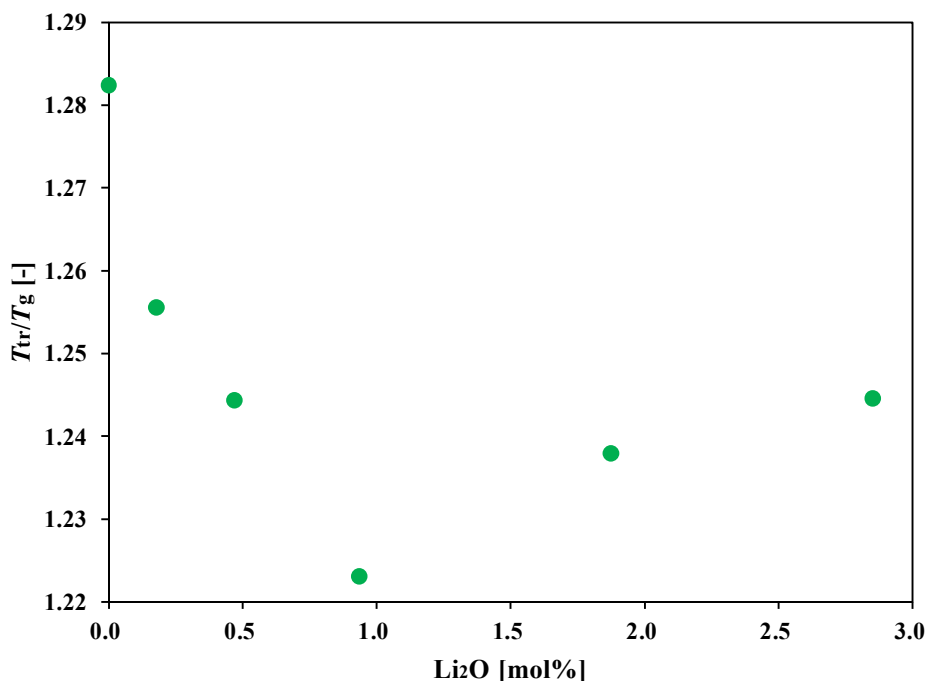


Fig. 6-15 各ガラスの結晶化処理温度: T_{tr} とガラス転移点: T_g の比 (T_{tr}/T_g) と Li_2O 含有量の関係．

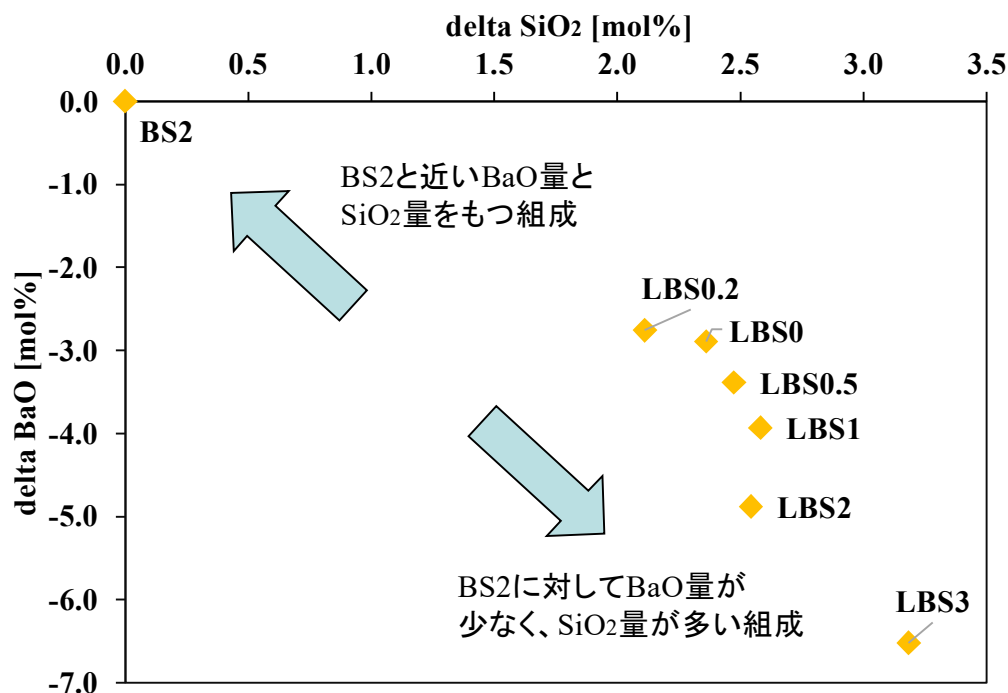


Fig. 6-16 BaSi₂O₅ の化学量論組成 (BS2) と LBS_x のガラス組成の関係. 図中の縦軸と横軸は LBS_x と BS2 (33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%]) の SiO₂ 量と BaO 量の差を示しており, 図中左上の BS2 に近いほど, ガラス組成が BaSi₂O₅ の化学量論組成に近い.

6.4 本章のまとめ

本章では LBS_x ガラスに対して熱処理を行い, 熱処理後のサンプルの構造解析を行った. Li₂O を含有しない LBS0 では準安定構造をもつ H-BaSi₂O₅ が高温・長時間の熱処理でも残存し, 結晶化処理温度で 24 時間保持しても H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ の相変態は生じないことが明らかとなった. さらに LBS0 において 24 時間の保持で生成した H-BaSi₂O₅ は化学量論組成に対して Ba-poor な組成であった. これは熱処理前のガラス組成が BaSi₂O₅ の化学量論組成に対して Si-rich で Ba-poor な組成であることに加えて, Ba²⁺ イオンの拡散速度が遅いため Ba²⁺ イオンの拡散に長時間の熱処理が必要であるためと考えられる. その一方で, Li₂O を含有する組成では, わずか 0.2 mol% 程度の Li₂O の添加で, LBS0 よりも低温の結晶化処理温度でありながらわずか数十分から 1 時間程度の保持で H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ の相変態が生じることが明らかとなった. Li₂O を含有する組成では熱処理時にバイノーダル分相が生じやすく, バイノーダル分相に伴い生成する Ba-rich なガラスマトリックスが, 核形成速度の向上や H-BaSi₂O₅ の生成および H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態を促進させる可能性があると考えられる. また, イオン拡散速度の大きな Li⁺ イオンがガラス中に存在することで Ba²⁺ イオンの拡散が促進され, 結晶化を促進させる可能性が示唆された. Fig. 6-17 に本研究結果から考えられる Li₂O の有無による結晶化

挙動の違いを図にまとめている．このように Li_2O は BaSi_2O_5 の結晶化を促進させることが明らかになったものの， Li_2O 含有量が多くなり BaSi_2O_5 の化学量論組成からガラス組成が離れるにつれて結晶化度が低下することや， $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が起こりにくくなることも明らかとなった．これよりガラス組成によって核形成速度や結晶化挙動が異なる可能性が示唆され，ガラス相から結晶相が生成するまでの構造変化をより詳細に調査する必要があると考えられる．

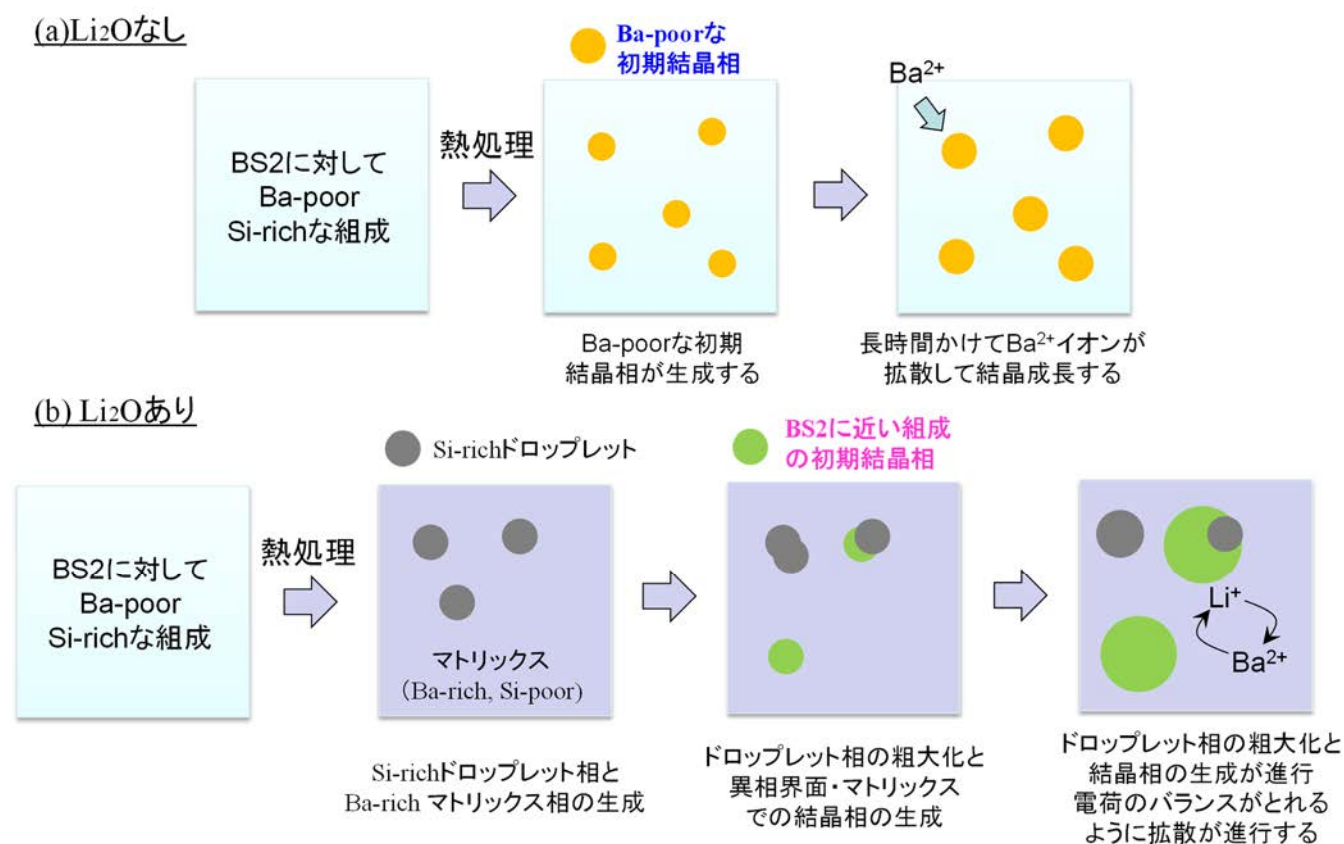


Fig. 6-17 LBSx における結晶化挙動のイメージ図．(a) Li_2O を含まないケース(LBS0)．(b) Li_2O を含むケース(LBS0.2 ~ LBS3)．

付録 6-1 LBS0～LBS3 のリートベルト解析におけるフィッティング結果

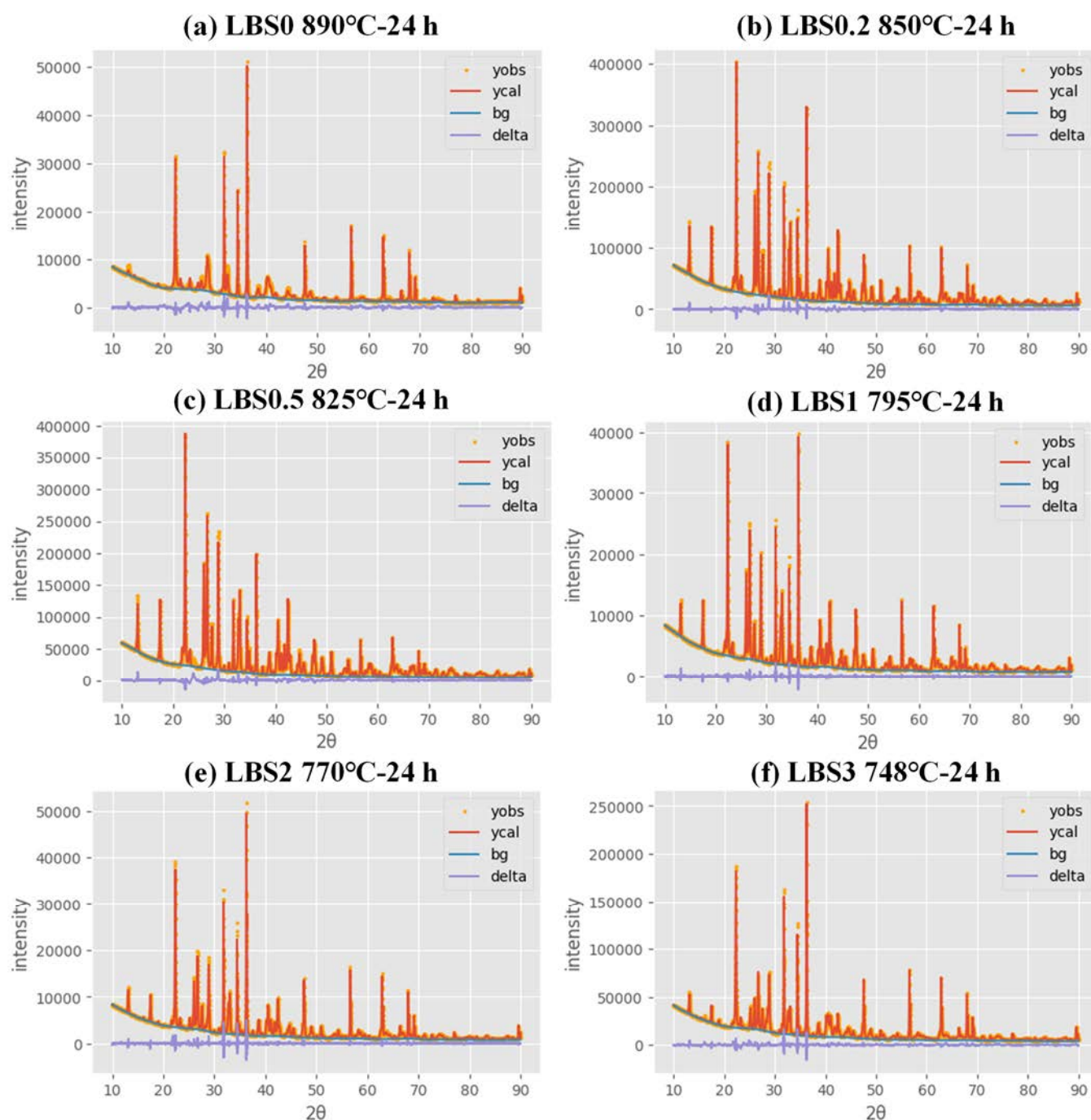


Fig. 6-1S T_c 近傍の温度で 24 時間保持したサンプルのリートベルト解析のフィッティング結果. (a) LBS0 890 °C - 24 時間保持サンプル. (b) LBS0.2 850 °C - 24 時間保持サンプル. (c) LBS0.5 825 °C - 24 時間保持サンプル. (d) LBS1 795 °C - 24 時間保持サンプル. (e) LBS2 770 °C - 24 時間保持サンプル. (f) LBS3 748 °C - 24 時間保持サンプル. 図中の yobs は測定結果, ycal は計算結果, bg : バックグラウンド, delta : 測定結果と計算結果の差分を表している.

付録 6-2 LBS2 770 °C-1 時間保持サンプルのリートベルト解析結果

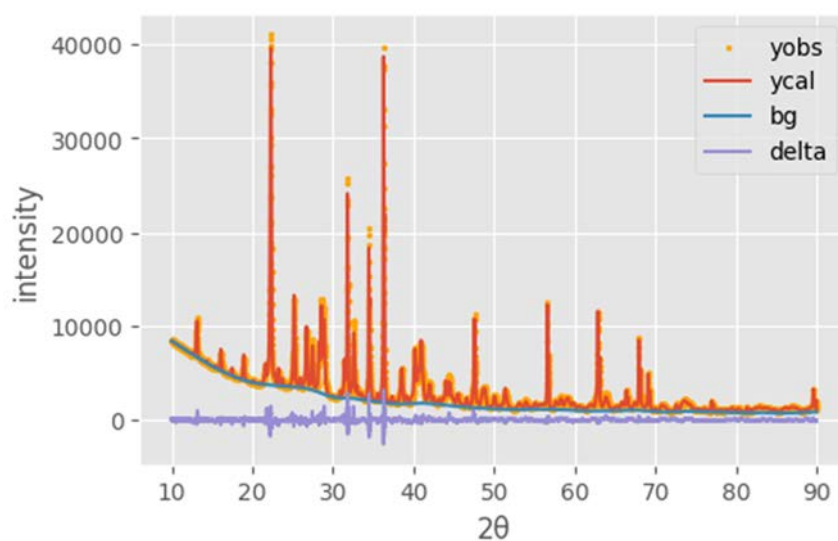


Fig. 6-2S LBS2 770 °C - 1 時間保持サンプルのリートベルト解析におけるフィッティング結果.
 図中の yobs は測定結果, ycal は計算結果, bg : バックグラウンド, delta : 測定結果と計算結果の差分を表している.

Table 6-2S LBS2 770 °C - 1 時間保持サンプルと 24 時間保持サンプルのリートベルト解析結果.

Sample	LBS2	
Heat treatment temperature [°C]	770	770
Hold time [h]	1	24
R_{wp} [%]	4.82	4.69
Crystallinity of H-BaSi ₂ O ₅ [wt%]	20 ± 3	4 ± 3
Crystallinity of L-BaSi ₂ O ₅ [wt%]	2 ± 3	18 ± 3

付録 6-3 LBS2 720 °C - 24 時間保持サンプルの XRD 測定結果

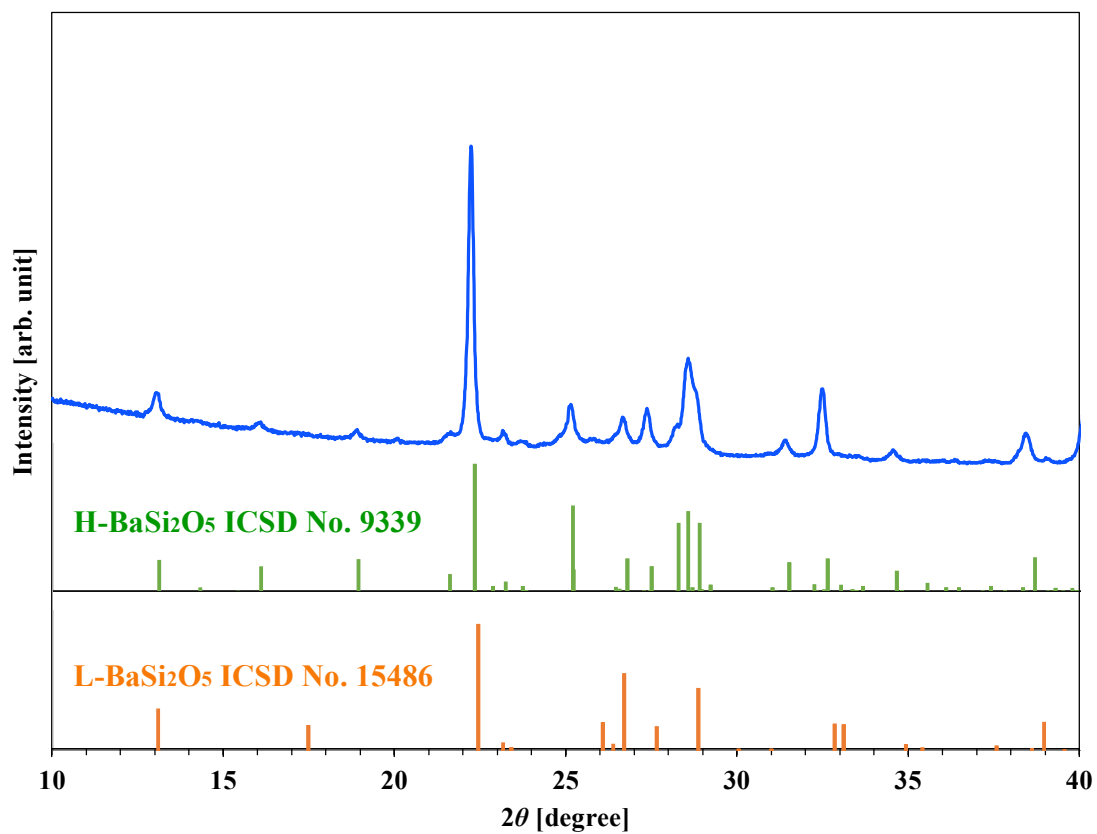


Fig. 6-3S LBS2 720 °C - 24 時間保持サンプルの XRD 測定結果. 図中に H-BaSi₂O₅ (ICSD No. 9339), L-BaSi₂O₅ (ICSD No. 15486)の回折強度比を示している.

参考文献

1. 小田原 修, 電気化学, **58** [3], 211-217 (1990).
2. J. D. Hanawalt, *Powder Diffraction*, **1** [1], 7-13 (1986).
3. Young, R. A, 'The Rietveld method.', Oxford, UK: Oxford University Press; 1993.
4. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
5. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum.*, **321-324**, 321-324 (2000).
6. F. Izumi, *Rigaku J.*, **34-45**, (2000).
7. C. Ophus, *Microsc. Microanal.*, **25** [3], 563-582 (2019).
8. T. Kajihara *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **106** [7], 4181-4191 (2023).
9. B. J. A. Moulton *et al.*, *CrystEngComm*, **21** [17] 2768-2778 (2019).
10. B. J. A. Moulton *et al.*, *Ceram. Int.*, **49** [7], 10852-10863 (2023).
11. M. H. Lewis and G. Smith, *J. Mater. Sci.*, **11** [11], 2015-2026 (1976).
12. E. G. Rowlands, *Ph D. Thesis, University of Sheffield*, (1976).
13. K. Saitoh, *J. Crystallographic Soc. Jpn.*, **47**, 9-14 (2005).
14. 守屋 喜郎, 材料, **19** [203], 705-713 (1970).
15. A. H. Ramsden and P. F. James, *J. Mater. Sci.*, **19** [5], 1406-1419 (1984).
16. E. D. Zanotto *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **21** [9], 3050-3064 (1986).
17. E. D. Zanotto and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids.*, **104** [1], 70-72 (1988).
18. 寺井 良平ら, 窯業協会誌, **77** [3], 88-95 (1969).
19. A. Atila *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** [3], 1725-17212 (2020).
20. 安盛 敦雄, *New glass*, **28** [108], 5-12 (2013).
21. E. G. Rowlands and P. F. James, *Proc. Int. Congr. Glass, Volume 2 Extended abstracts*, 68-69 (2001).

第 7 章

Li₂O を添加した BaO-SiO₂ 系ガラスの結晶化挙動の *in-situ* 解析

7.1 緒言

第 6 章では Li₂O の有無に加えて、Li₂O 量に応じて結晶化挙動が異なることが明らかとなった。T_g 近傍の温度での熱処理では、結晶化初期過程において準安定構造をもった H-BaSi₂O₅ (M-BaSi₂O₅) が LBS0 や LBS0.2 では確認されるが、その他の組成では確認されなかった。また、LBS2 や LBS3 のような Li₂O 含有量が多い組成では、H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ の合計の結晶化度が LBS0.2 ~ LBS1 よりも低く、H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ への相変態も生じにくいことが分かった。そこで本章では、熱処理中のサンプルの *in-situ* 測定を行うことでガラス組成と結晶化挙動の関係を明らかにするとともに、第 5 章で測定した DSC 曲線における発熱ピークの起源の同定や、修正 Kissinger プロットから求めた結晶相の生成に伴う活性化エネルギーに関して考察を行った。

7.2 実験方法

熱処理中の結晶化挙動を詳細に調査するために、放射光施設 SPring-8（日本，兵庫県）にて熱処理中の *in-situ* XAFS 測定と *in-situ* XRD 測定を実施した。まず初めに *in-situ* XAFS 測定の実験方法を示す。*in-situ* XAFS 測定は LBS0, LBS0.2, LBS1, LBS3 の 4 硝材について実施した。以下に測定用のガラスサンプルの加工方法を示す。まず、対象元素の吸収端での吸収変化を示すパラメータである $\Delta\mu t$ が約 1 となる厚みを名古屋大学のシンクロトン光研究センターの田淵雅夫教授が公開されている吸収係数計算プログラム: AbsC [1] を用いて計算を行い、目標厚みを 0.35 mm に決定した。約 8 mm × 8 mm のサイズに切断したガラスサンプルを金属定盤に載せ、ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス（フルウチ化学株式会社製）を用いてサンプルを金属定盤に固定した。その後、0.35 mm となるように平面研削盤（株式会社 市川製作所製，ICB-35）で厚み方向の研削を行った後、横型平面研削機（秀和工業株式会社製，SGM-6301）を用いて #1000 の砥石で精密研磨を行った。研磨後のサンプルは鏡面出しのために卓上・据置型ラッピング装置（日本エンギス株式会社製，EJ-380IN）を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら仕上げ研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし、金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。

その場加熱の *in-situ* XAFS 測定は SPring-8 の産業利用ビームライン: BL14B2 [2] にて行った。

（課題番号：2021B1937）Fig. 7-1 に測定に使用した石英ガラス製の試料ホルダーと測定装置の外観を示す。サンプルホルダーの幅に合うように測定用のガラスサンプルと厚み調整用の窒化ホウ素(BN) のペレットをセットし、その場加熱のための加熱炉（BL14B2 の備品）を組み込んだ

XAFS 測定装置にセッティングした。XAFS 測定は室温から 1000 °C まで昇温速度: 10 °C/min の条件で 500 °C から 950 °C まで 50 °C 毎に Si (311) の二結晶分光器を用いて Ba K 端の EXAFS スペクトルを透過法, クイックスキャンで収集した (QXAFS 法) [3,4]。1000 °C に到達した後は室温まで放冷した。取得したデータの処理には XAFS 解析パッケージソフト Demeter(Athena)[5]を用いた。処理後のデータを用いて k^2 の重みづけをした EXAFS スペクトルから Ba の動径分布関数を算出した。また, 加熱中のガラスと M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の EXAFS スペクトルを比較するために第 6 章で M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の生成が認められたサンプルについても Ba K 端の EXAFS スペクトルを室温にて透過法, クイックスキャンで収集した。(課題番号: 2021A1648) 測定サンプルの準備及び測定・解析方法に関しては第 5 章に記載の方法と同様である。

次に *in-situ* XRD の実験条件を示す。*in-situ* XRD 測定は LBS0~LBS3 までの全てのガラスについて実施した。また, リファレンスとして BS2 ガラス (33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%]) を測定に用いた。BS2 ガラスは第 5 章と同様の方法で調整したガラス原料の溶解, 流し出しを行い, 710 °C で徐冷してガラスブロックを得た。作製した BS2 ガラスの組成分析および DSC 測定は第 5 章と同様の方法で行った。なお, BS2 ガラスの DSC 測定結果は付録 7-1 に示している。測定用サンプルの準備は以下の方法で実施した。約 10 mm × 10 mm のサイズに切断したガラスサンプルを金属定盤に載せ, ホットプレートで加熱しながらエレクトロンワックス(フルウチ化学株式会社製)を用いてサンプルを金属定盤に固定した。その後, 厚みが 1 mm になるように平面研削盤(株式会社 市川製作所製, ICB-35)で厚み方向の研削を行った後, 横型平面研削機(秀和工業株式会社製, SGM-6301)を用いて #1000 の砥石で精密研磨を行った。研磨後のサンプルは鏡面出しのために卓上・据置型ラッピング装置(日本エンギス株式会社製, EJ-380IN)を用いて酸化セリウムスラリーを滴下しながら仕上げ研磨を行った。研磨後は金属定盤をホットプレートで加熱してエレクトロンワックスを溶かし, 金属定盤からサンプルをはがしてエタノールで洗浄した。

その場加熱の *in-situ* XRD 測定は SPring-8 の X 線回折・散乱 I ビームライン: BL13XU [6]にて実施した。(課題番号: 2022B1858) Fig. 7-2 に測定に使用した加熱ステージと測定装置の外観を示す。加熱ステージ(アントンパール社製, DHS1100)に加工したガラスサンプルをセットし, 一次元検出器(DECTRIS 社製, MYTHEN)を用いて室温から 1000 °C まで昇温しながら反射法で XRD 測定を行った。昇温条件は室温から 550 °C まで 50 °C /min, 550 °C から 1000 °C まで 10 °C /min とし, 1000 °C に到達した後, サンプルは室温まで空冷した。XRD 測定の条件はエネルギー: 12.398 keV, 露光時間: 1 秒とし, 加熱中のサンプルの X 線回折図形を 9 秒おきに 2θ : 12 ~ 37°までの範囲で取得し, 2θ : 12 ~ 21°の範囲の X 線回折図形の解析を行った。また測定時はサンプル表面の X 線非照射部に熱電対を接触させ, 加熱ステージ(サンプル裏面に相当)の温度と比較を実施した。

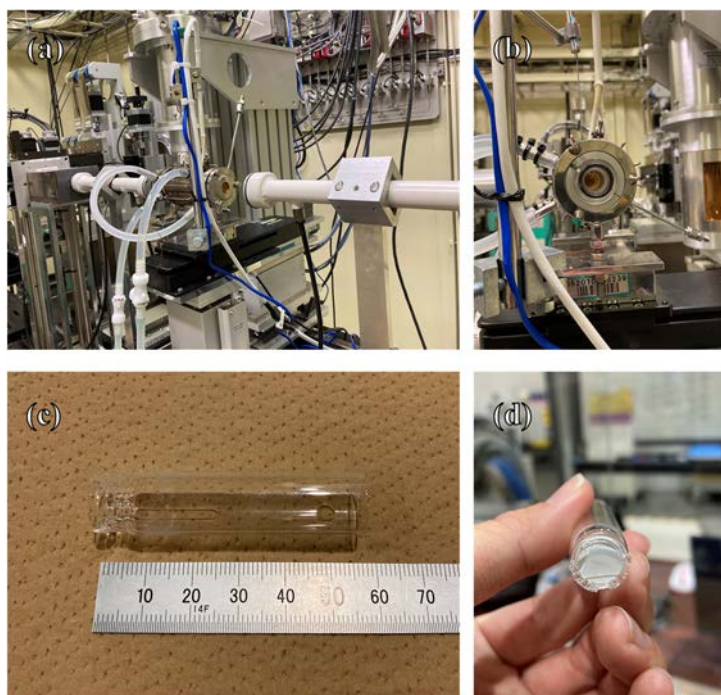


Fig. 7-1 in-situ XAFS 測定に使用した測定装置と石英ガラス製の試料ホルダー．(a) 測定装置の外観．(b) 加熱装置の石英ガラスホルダー挿入部．(c) 石英ガラスホルダー．(d) BN とガラスサンプルをセットした様子．(※写真は測定後の外観)



Fig. 7-2 in-situ XRD 測定に使用した測定装置．(a) 測定装置の外観．(b) 1次元検出器と加熱ステージ．(c) 加熱前のサンプルと加熱ステージの様子．(d) 加熱中のサンプルと加熱ステージの様子．

7.3 結果および考察

7.3.1 *In-situ* XAFS 測定による結晶化挙動の比較

Fig. 7-3 に第 6 章で M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の生成が認められたサンプルの Ba K 端の EXAFS 振動スペクトルと動径分布関数を示す. 図中にはそれぞれのガラス組成と熱処理条件, 同定された結晶相を示している. 動径分布関数の算出には EXAFS 振動スペクトル (Fig. 7-3(a)) より, H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ が生成したサンプルの振動スペクトルの形状は類似していることが分かる. M-BaSi₂O₅ が生成したサンプルの振動スペクトルは図中に矢印で示す 3~4 Å⁻¹ のピークの波数や 5 Å⁻¹ のピークが 1 つであり, H-BaSi₂O₅ と L-BaSi₂O₅ とは形状が異なる. Ba の動径分布関数 (Fig. 7-3(b)) から, Ba-O および Ba-Si の結合距離は M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅, L-BaSi₂O₅ の順に短い. また Ba-Si の結合ピークの頻度が M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅, L-BaSi₂O₅ の順に大きいことが分かる.

Fig. 7-4 に加熱中の LBS0, LBS0.2, LBS1 および LBS3 の Ba K 端の EXAFS 振動スペクトルを示す. 図中には第 5 章の DSC 曲線から求めたガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_0 , 最大結晶化ピーク: T_c の値を示している. 図中のピーク A に注目すると T_c を超えた温度で低波数側へのピークシフトや振幅が大きくなっており, 結晶相の生成に伴う変化であることがわかる. ピーク B に注目すると, ピーク A と同様に結晶化に伴いピークが高波数側にシフトすることが分かる. このピーク B で注目すべき点は T_g 以下の温度から徐々に振幅が大きくなっている点である. これはガラス中の構造変化を示唆しており, 例えば分相や核形成による構造変化がとらえられている可能性がある. ピーク C では大きなピークシフトはないが結晶相の生成に伴い半値幅が小さくなっていることから, こちらも結晶相の生成に伴う変化であると考えられる. ピーク D は結晶相の生成に伴い低波数側にピークがシフトしている. また LBS1 や LBS3 に注目すると, LBS0 や LBS0.2 と比較して結晶相が生成したと考えられる温度におけるピークの振幅が大きい. これは Fig. 7-3 の M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の比較から, H-BaSi₂O₅ もしくは L-BaSi₂O₅ の生成を示していると考えられる.

Fig. 7-5 に加熱中の LBS0, LBS0.2, LBS1 および LBS3 の Ba の動径分布関数を示す. 図中には Ba-O, Ba-Si, Ba-Ba と考えられる結合ピークを破線で示している. いずれのサンプルも Fig. 7-4 同様, T_c を超えた温度で動径分布関数の形状が大きく変化していることが分かるが, ガラス相が残存しているためか, Ba-O の結合ピークが複数存在している. また, Fig. 7-3(b) の M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の動径分布関数では見られなかった Ba-Ba と考えられる結合ピークが存在している. これはガラス相に残存する Ba-Ba 結合の存在を示しており, 結晶化の進行とともに残ガラス相における Ba-Ba 結合距離が短くなっていることを示唆している. LBS1 や LBS3 では, 熱処理温度が高温になると Ba-Si の結合距離が短くなり, 頻度も増えていることから Fig. 7-4 の結果と同様に H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の生成を示唆している.

以上の結果から各組成における結晶化挙動の違いは認められたものの、50 °C 毎の測定であること、残ガラス相の影響もあり EXAFS 振動スペクトルおよび動径分布関数からでは M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の分類が困難であること、などの理由から詳細な結晶構造の変化を追うことはできなかった。一方で T_g 以下の温度でも EXAFS 振動スペクトルの変化がみられたことから T_g 以下でも構造が変化している可能性があり、分相もしくは核形成による構造変化がとらえられている可能性が示唆された。

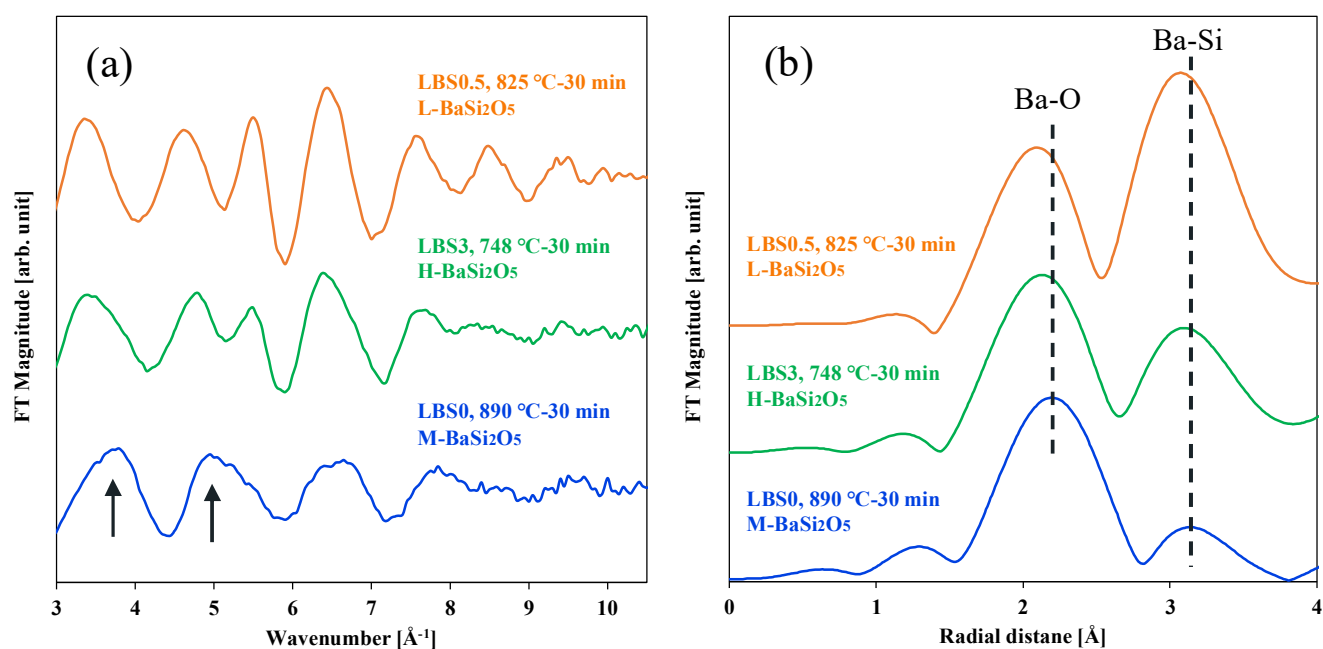
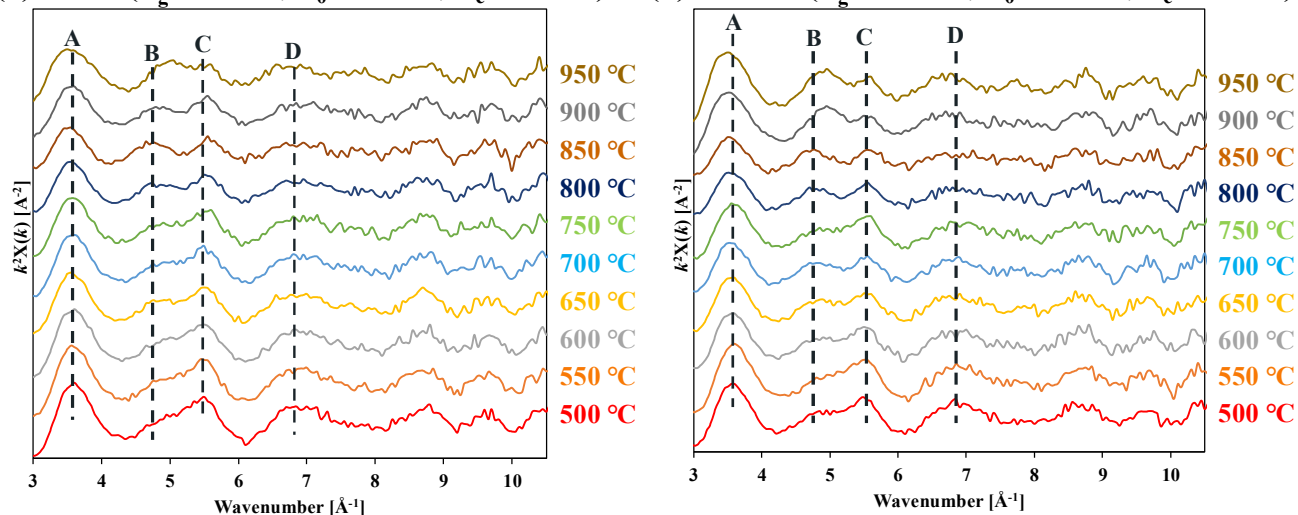


Fig. 7-3 第6章で M-BaSi₂O₅, H-BaSi₂O₅ および L-BaSi₂O₅ の生成が認められたサンプルの Ba K 端の EXAFS 測定結果. (a) EXAFS 振動スペクトル. (b) 動径分布関数. フーリエ変換に用いた波数範囲は 3.0 ~ 10.5 Å⁻¹ とした. 図中にそれぞれのサンプル名, 熱処理条件および生成した主結晶相を記載している.

(a) LBS0 (T_g : 694 °C, T_0 : 821 °C, T_c : 877 °C) (b) LBS0.2 (T_g : 677 °C, T_0 : 808 °C, T_c : 840 °C)



(c) LBS1 (T_g : 650 °C, T_0 : 778 °C, T_c : 788 °C) (d) LBS3 (T_g : 601 °C, T_0 : 727 °C, T_c : 740 °C)

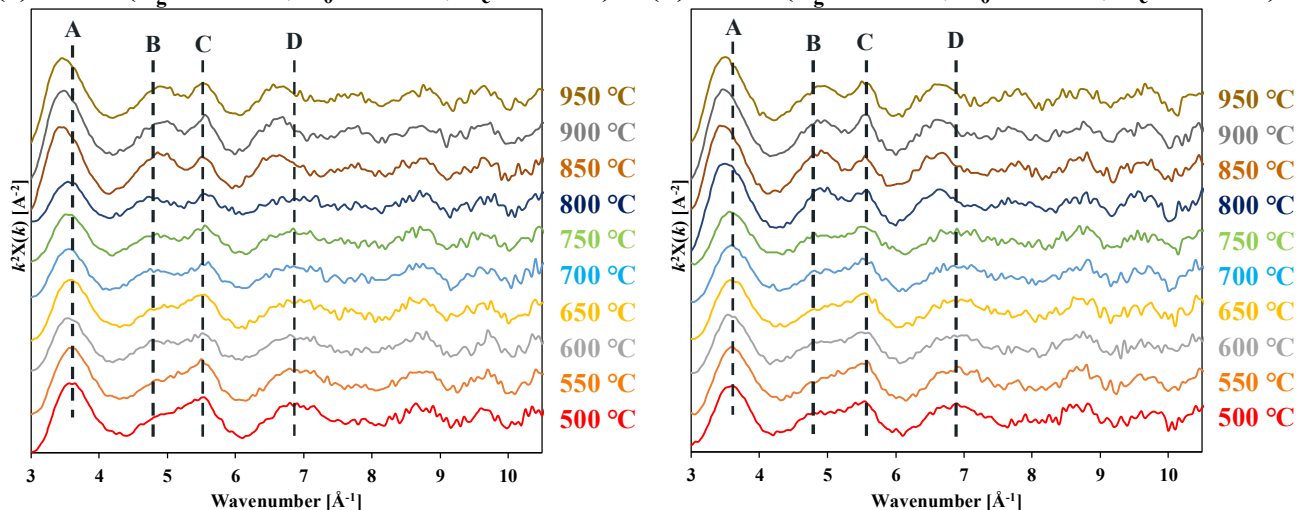


Fig. 7-4 加熱中の LBS0, LBS0.2, LBS1 および LBS3 の Ba K 端の EXAFS 振動スペクトル. (a) LBS0. (b) LBS0.2. (c) LBS1. (d) LBS3. 各サンプル名の隣に第 5 章の DSC 曲線から求めたガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_0 , 最大結晶化ピーク: T_c の値を示している. 各図の右側に記載の温度は EXAFS 振動スペクトルを取得した際のサンプルの温度を示している.

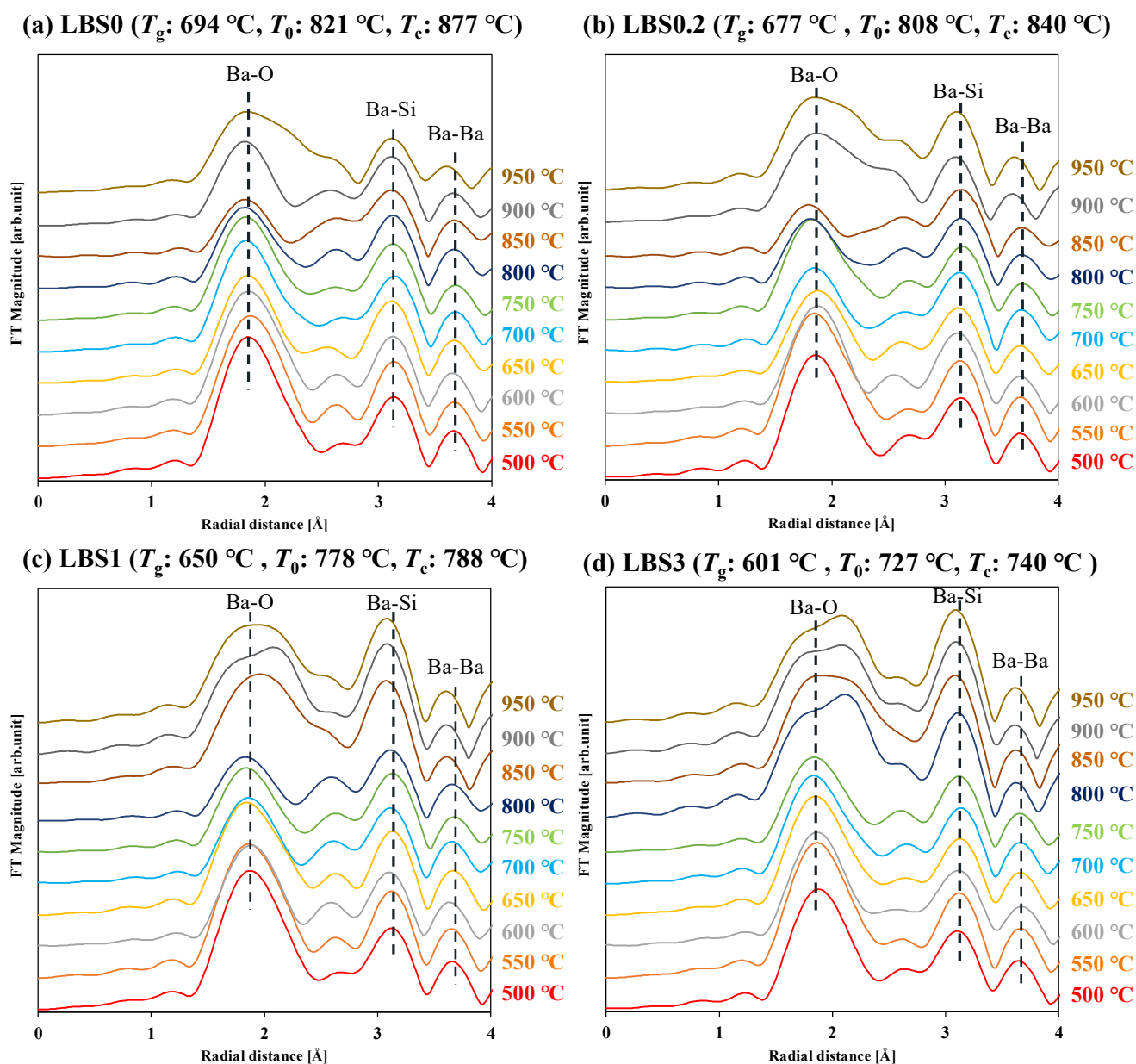


Fig. 7-5 加熱中の LBS0, LBS0.2, LBS1 および LBS3 の Ba の動径分布関数. (a) LBS0. (b) LBS0.2. (c) LBS1. (d) LBS3. フーリエ変換に用いた波数範囲 : $3.0 \sim 10.5 \text{ \AA}^{-1}$ とした. 各サンプル名の隣に第 5 章の DSC 曲線から求めたガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_0 , 最大結晶化ピーク: T_c の値を示している. 各図の右側に記載の温度は動径分布関数の算出に用いた EXAFS 振動スペクトルを取得した際のサンプルの温度を示している.

7.3.2 In-situ XRD 測定による結晶化挙動の比較

Table 7-1 に測定に用いたガラスの組成の一覧を示す．リファレンスとして作製した BS2 ガラスは目標の 33.3BaO-66.7SiO₂ [mol%] よりも SiO₂ 量が少なく，BaO 量が多い組成であるが，LBS_x ガラスの比較材としては問題ないと考えられる．Fig. 7-6 に加熱中のステージの温度と試料表面に接触させた熱電対の温度との関係を示す．加熱ステージはサンプル裏面の温度を示している．これよりサンプルの表面と裏面で 100 °C 以上の温度差があることがわかる．この温度差は加熱ステージの温度が上がるにつれて大きくなり，最大 300 °C 程度の温度差がついている．またサンプルによっては熱電対の温度が加熱ステージとの線形関係からはずれるものが確認できる．この変曲する温度は Li₂O 量が多い組成ほど低温であること，各ガラスの T_g よりも高い温度であることから，結晶化開始温度と関係があると考えられる．これは結晶化に伴いサンプルに接触していた熱電対が動いた可能性，もしくはサンプルが発熱または吸熱し熱電対の温度が変化した可能性が示唆される．ただし LBS1 に関してはその他のサンプルとは傾向が異なるため，加熱開始の時点で熱電対がサンプル表面とうまく接触していなかった可能性がある．このようにサンプルの表面と裏面で温度差があり，また熱電対が示す温度も何らかの外乱が影響していることから，加熱時のサンプルの正確な温度を把握することは難しい．したがって，サンプルの昇温に伴う構造の変化に着目して測定データの解析を行うこととした．

Table 7-1 BS2 および LBS0 ~ LBS3 の組成分析結果 (mol%表記).

mol%	BS2	LBS0	LBS0.2	LBS0.5	LBS1	LBS2	LBS3
SiO ₂	64.9	69.1	68.8	69.2	69.3	69.2	69.9
BaO	34.6	30.4	30.5	29.9	29.4	28.4	26.8
Li ₂ O	0.0	0.0	0.2	0.5	0.9	1.9	2.9
P ₂ O ₅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
MgO	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
SrO	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

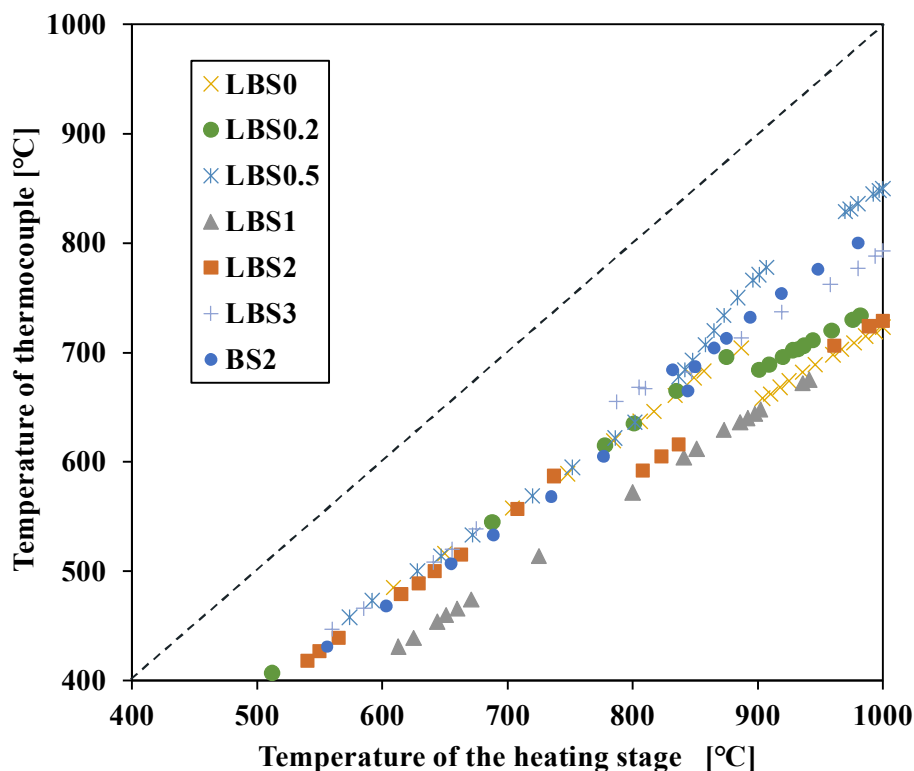


Fig. 7-6 加熱中のステージの温度と試料表面に接触させた熱電対の温度との関係．図中の点線で示した直線はステージの温度と熱電対の温度が一致した場合を想定したもの．

Fig. 7-7 に各サンプルの昇温時の XRD 測定結果を示す．図中に示す図形はそれぞれ $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$, $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$, Cristobalite の回折ピークを示しており，図中の破線は未同定の回折ピークを示している． $2\theta : 16.2^\circ$ 近傍の測定データがない領域は，1 次元検出器を連結して使用したために測定ができなかった領域である．また図中右側には X 線回折図形を取得した際の加熱ステージの温度を記載しており，各サンプルで構造変化が認められた代表的な結果を示している．

まずリファレンスの BS2 (Fig. 7-7(a)) に注目する．はじめに $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折ピークが生じ，その後 Cristobalite とみられる回折ピークが生成する．その後 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピークが生成し，熱処理温度が上がるにつれて $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折強度が増加し，Cristobalite の回折ピークは確認されなくなる．また， $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピークは熱処理温度の増加とともにブロードからシャープに変化している．これは Moulton ら[7,8]が報告している準安定な $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ ($\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$) の比率が低下し， $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率が増加していることを示していると考えられる．また，本検討で用いた BS2 ガラスは BaSi_2O_5 の化学量論組成よりも SiO_2 量が少なく BaO 量が多い組成である．そのため， SiO_2 過剰な組成でなく Cristobalite が生成しにくいように考えられるが，結晶化初期に Cristobalite が生成し $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピーク強度の増加とともに Cristobalite の回折ピークが消失すること．これより，熱処理温度の増加に伴い結晶化初期に生成した $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$

に取り込まれ $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が形成する可能性が考えられる. Moulton ら[8]は粉末の BS2 ガラスについて *in-situ* XRD 測定を行い, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ と $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が同時に生成し, これらの結晶相が $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核である可能性を報告している. Moulton らは 4 分毎に X 線回折図形を取得していたが, 本測定では 9 秒おきに X 線回折図形を取得しており, Moulton らよりもより時間分解能の高い測定であることから, $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ よりも先に生成することを明らかにすることができたと考えられる. Moulton らの報告では Cristobalite の生成は認められなかったが, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ と $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が結晶化初期に生成することは確認できたため, Moulton らの先行研究[8]と同様の結果が得られたものと考えられる. この結果をベースに LBSx ガラスとの比較を行った.

LBS0 (Fig. 7-7(b)) に注目すると, はじめに破線に示す位置に回折強度をもつ相が生成し, その後 Cristobalite と $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が形成する様子が確認できる. 熱処理温度の増加とともに $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折強度の増加と半値幅の減少が認められるが, BS2 と比較して回折ピークはブロードである. これより $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ に対する $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率は BS2 よりも多いと考えられる. 破線で示した回折角 (例えば $2\theta : 14.8^\circ$) は BS2 で確認された $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折角 ($2\theta : 15.0^\circ$) よりも低角側に存在するが, いずれも $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折角に近い 2θ にピークが存在する. これより $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ に類似した結晶多型 ($\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と呼称する) が結晶化初期に生成すると考えられる. LBS0.2 (Fig. 7-7(c)) では, LBS0 と同様にはじめに $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が生成し, その後に Cristobalite, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の順に結晶相が生成する. 熱処理温度の増加に伴い $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率が高くなり, LBS0 よりも $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率は高いと考えられる. LBS0.5 (Fig. 7-7(d)) も LBS0 や LBS0.2 と同様の傾向であるが, 897°C では $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピークが LBS0 や LBS0.2 よりも多く確認でき, さらに温度が上がると $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ だけでなく, $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ も確認できる. また, 熱処理温度が上がるにつれて $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折強度が低下することが分かる. LBS0.5 では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の相変態が生じるまでの温度上昇は 35°C 程度であり, 急速に結晶化が進行することが分かる. LBS1 (Fig. 7-7(e)) も LBS0.5 と同様の結晶化挙動を示しており, 30°C 程度の温度上昇で $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の相変態までが生じている.

その一方で LBS2 (Fig. 7-7(f)) では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が同時に生成し, $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折強度は LBS0~LBS1 よりも小さく, $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折強度の増加が大きい. また, $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピークの半値幅は生成初期から小さく, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率は小さいことが分かる. LBS3 (Fig. 7-7(g)) では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ よりも先に $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の回折ピークが生じ, その後 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折ピークも生じるが回折強度は小さい. また結晶化初期から半値幅の小さな $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ のピークが確認でき, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成は確認できない. しかしながら, LBS3 では結晶化初期に $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成してから $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ が形成されるまで 120°C 程度の昇温が必要になっている. また, LBS2 と LBS3 では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ だけでなく結晶化初期に確認される Cristobalite の回折強度も小さい.

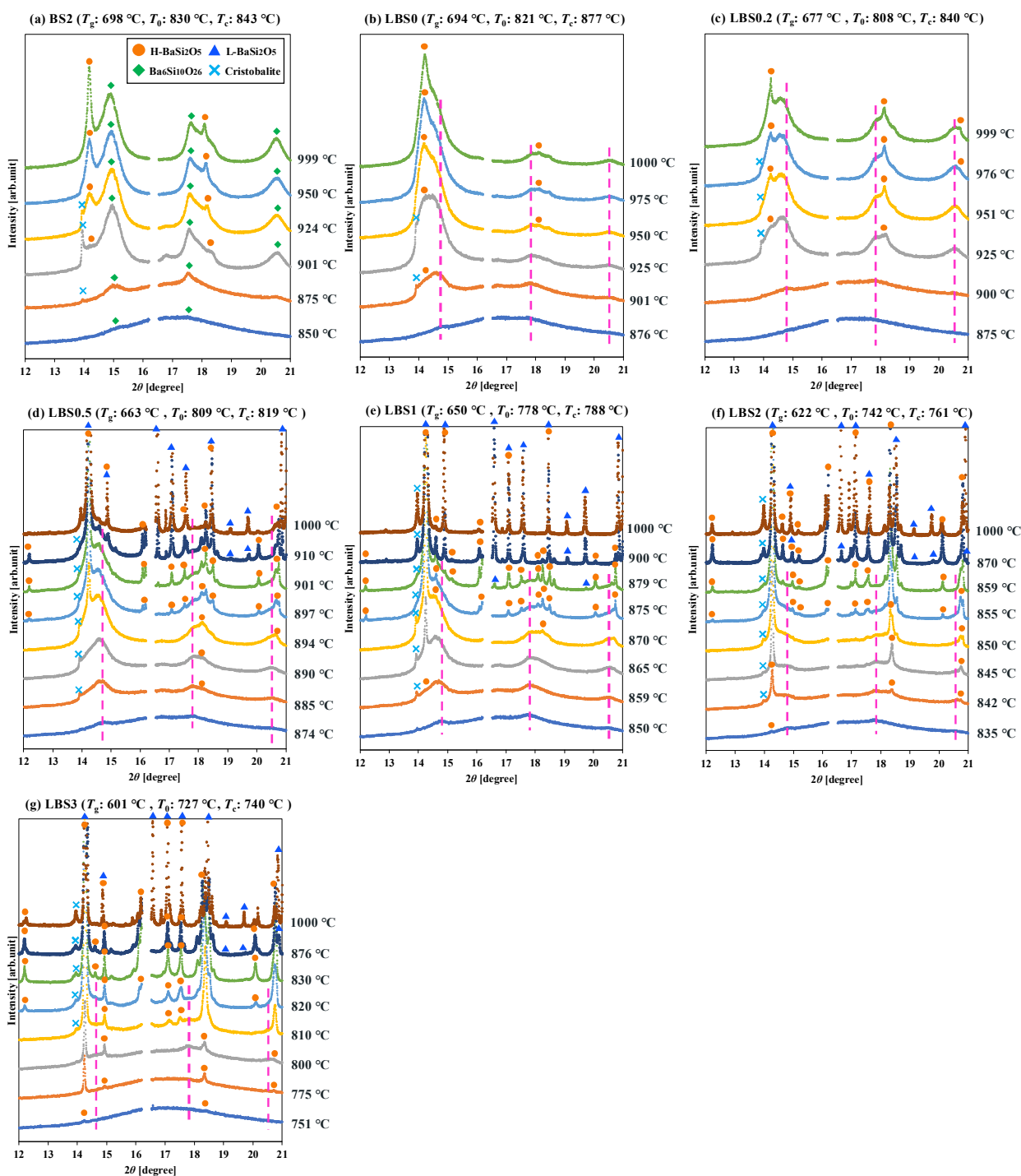


Fig. 7-7 加熱中の BS2 および LBSx の XRD 測定結果. (a) BS2. (b) LBS0. (c) LBS0.2. (d) LBS0.5. (e) LBS1. (f) LBS2. (g) LBS3. 各サンプル名の隣に第 5 章の DSC 曲線から求めたガラス転移点: T_g , 結晶化開始温度: T_0 , 最大結晶化ピーク: T_c の値を示している. (a) BS2 の DSC 測定結果は付録 7-1 に示している. 各図の右側に示している温度は XRD パターン取得時の加熱ステージの表示温度を記載している. 図中の図形は H-BaSi₂O₅ (ICSD No. 9339), L-BaSi₂O₅ (ICSD No. 15486), Ba₆Si₁₀O₂₆ (ICSD No. 100312), Cristobalite (ICSD No. 75300) の回折ピークを示している. (b) LBS0 ~ (g) LBS3 に示している破線は Ba₆Si₁₀O₂₆ 類似した構造 (S-Ba₆Si₁₀O₂₆) と考えられる回折角を示している.

以上の結果から LBSx ガラスでは結晶化初期に $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の構造に類似した結晶相 (S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$) と M- BaSi_2O_5 が生成し、その生成挙動が Li_2O 量に応じて異なることが分かった。また、M- BaSi_2O_5 は Li_2O を含有する組成では早期に H- BaSi_2O_5 へ相変態する、もしくは析出の段階から H- BaSi_2O_5 生成することが明らかとなった。これは第 6 章の結晶化サンプルのラマン分光の測定結果 (Fig. 6-9(b)) とも対応する結果である。本結果から結晶化挙動に関する考察を行う。

$\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ は BaSi_2O_5 よりも BaO 量が多く SiO_2 量が少ない組成 (37.5BaO-62.5SiO₂ [mol%]) である。そのため、類似した構造を持つ S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ も近い化学組成であると考えられる。この結晶相の生成には第 6 章で確認されたバイノーダル分相に伴うマトリックスのガラス組成の変化が影響した可能性が考えられるが、バイノーダル分相が生じない BS2 ガラスでも $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成[8]が認められており、バイノーダル分相の影響とは断定できない。LBS2 や LBS3 において S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量が少なかったのは、ガラス中に含まれる BaO 量が少なく S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の形成が困難であることが原因と考えられる。S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の回折強度が大きなガラスは Cristobalite の回折強度も大きい傾向であった。これは S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成に伴い生じた余剰の SiO_2 が結晶化して Cristobalite を形成した可能性が高い。その後、Cristobalite の回折強度が熱処理温度の上昇に伴って減少したのは、結晶化初期に生じる M- BaSi_2O_5 が H- BaSi_2O_5 を形成するために Cristobalite が分解し、M- BaSi_2O_5 に取り込まれた可能性も考えられる。

先行研究[7-13]から、M- BaSi_2O_5 や $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ を含む BaO-SiO₂ 系の結晶多型が H- BaSi_2O_5 の結晶核として作用する可能性が報告されている。本実験では M- BaSi_2O_5 および $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ に類似した構造をもつ S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が結晶化初期に確認されたが、S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が生成した後に M- BaSi_2O_5 が生成したことから、S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が M- BaSi_2O_5 の結晶核として作用した可能性が考えられる。そして、M- BaSi_2O_5 から H- BaSi_2O_5 への相変態を経た後、H- BaSi_2O_5 から L- BaSi_2O_5 への相変態が進行したものと考えられる。ただし、LBSx ガラスの組成は BaSi_2O_5 の化学量論組成に対して Ba が少なく Si が多い組成であり、第 6 章で明らかになったように LBS0 ではバイノーダル分相に伴う Ba-rich なマトリックスの生成や、 Li^+ イオンによる Ba^{2+} イオンの拡散促進などは生じない。したがって、 Ba^{2+} イオンの拡散速度が遅いために M- BaSi_2O_5 から H- BaSi_2O_5 への相変態は生じにくく、 Li_2O の添加は結晶化促進のためには必須の成分である。

一方で LBS2 や LBS3 のように Li_2O 量が多く、BaO 量が少ないガラス組成では Ba-rich な組成と考えられる S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量は少なく、M- BaSi_2O_5 が生成しにくいと考えられる。実際、LBS2 や LBS3 では S- $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ だけでなく M- BaSi_2O_5 もあまり多くは確認されなかった。しかしながら、BS2 や LBS0 よりも低温で H- BaSi_2O_5 の形成と L- BaSi_2O_5 への相変態が生じていたことから別の核形成サイトの存在や結晶成長を促進させる原因が示唆される。これは第 6 章で明らかになったバイノーダル分相に伴うマトリックスのガラス組成変化、ドロップレット相とマトリックス相との異相界面の形成、 Li^+ イオンの拡散に伴う Ba^{2+} イオンの拡散速度の増加などの理由から、核形成や結晶成長が促進されるものと考えられる。一方で、LBS3 において H- BaSi_2O_5 が生成してから L- BaSi_2O_5 へ相変態するまでに 100 °C 以上の昇温が必要であったことや、第 6 章

のリートベルト解析 (Table 6-2) において LBS2 や LBS3 における $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率が少ないことや結晶化度が低かったことを鑑みると、 Li^+ イオンの添加によるパイノードル分相やイオン拡散の促進だけでなく、 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ を結晶核として $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成することも重要であると考えられるがさらなる調査が必要である。

7.3.3 Li_2O 量の異なるガラスの結晶化挙動と活性化エネルギーの関係

最後に *in-situ* XRD 測定結果から、各ガラスで生成する結晶相と第 5 章の DSC 曲線 (Fig. 5-10) や修正 Kissinger プロットから求めた活性化エネルギー (Table 5-6, Fig. 5-14) について考察する。考察のために Fig. 7-8 に第 5 章の DSC 曲線を、Fig. 7-9 に最大結晶化ピーク温度の活性化エネルギーと Li_2O 含有量の関係を再掲する。Fig. 7-6 に示したように *in-situ* の XRD 測定ではサンプルの実温が正確に測定できなかったため、昇温に伴う結晶相の生成挙動から考察を行った。まず LBS0 ~ LBS1 では結晶化初期に生成する結晶相は $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ であった。その後速やかに $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成し、熱処理温度の増加に従い $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が生じ、最終的には $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が生じる。ただし、LBS0 と LBS0.2 では $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態は確認されていないため、LBS0 および LBS0.2 の結晶化開始温度: T_0 近傍では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成に伴う発熱と、 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ を結晶核とした $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態に伴う発熱が生じると考えられる。

Fig. 7-8 の DSC 曲線に注目すると LBS0 では 2 つの発熱ピークが混在しており、LBS0 の T_1 は $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う発熱ピーク、 T_2 (LBS0 における T_c) が $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う発熱ピークと考えられる。

LBS0.2 も LBS0 と同様に T_1 は $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う発熱ピーク、 T_2 (LBS0.2 における T_c) が $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う発熱ピークと考えられる。 T_3 以降の発熱ピークの由来は不明であるが、第 6 章において T_c 近傍で 30 分から 1 時間程度保持することで $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ が確認されたことから、 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態に伴う発熱ピークが T_3 以降のピークに帰属されると考えられる。

LBS0.5 や LBS1 では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成から $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態までわずかな温度変化で生じており、これらの反応に伴う発熱ピークが T_1 (LBS0.5 および LBS1 における T_c) であると考えられる。また、LBS0.5 と LBS1 では $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態もわずかな温度変化で急速に生じていることから T_2 が $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態に伴う発熱ピークであると考えられる。

LBS2 ではわずかな $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成が生じ、速やかに $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が生じていることから、これらの反応に伴う発熱ピークが T_1 (LBS2 における T_c) であると考えられる。その後の $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態に伴う発熱ピークが T_2 であると考えられるが、*in-situ* XRD 測定と DSC 曲線の対応がとれないためこれ以上の考察は難しい。

LBS3 では $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が直接ガラス相から生成し、その後 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成がわずかに認められた。そのため、これらの反応に伴う発熱ピークが T_1 (LBS3 における T_c) であると考えられる。また結晶化が生じた温度から 100°C 以上の昇温で $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ へ相変態したことから、この反応に伴う発熱ピークが T_2 であると考えられる。なお、いずれのサンプルでも Cristobalite とみられる回折ピークが結晶化初期過程で見られたことから 1 番目の結晶化ピークに Cristobalite の生成に伴う発熱も含まれていると考えられる。

上記の考察をもとに Table 7-2 に各ガラスの T_c に関与していると考えられる反応をまとめている。修正 Kissinger プロットより求めた T_c の活性化エネルギー (Fig. 7-9) は、LBS0 に対して Li_2O 量が増えるにつれて活性化エネルギーが減少し、LBS1 で最小値をとった後、増加傾向に転じた。上記の考察から修正 Kissinger プロットに用いた最大結晶化ピーク: T_c に共通している反応は $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成であると考えられる。そのため、今回算出した T_c の活性化エネルギーには主に $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う活性化エネルギーであると考えられる。

これまでの検討から Li_2O を含有することでバイノーダル分相による核形成と結晶化の促進や、 Li^+ イオンの拡散に伴う Ba^{2+} イオンの拡散速度の向上が示唆されており、これらの効果によって LBS0 に対して $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に伴う活性化エネルギーが低下したと考えられる。LBS2 や LBS3 で LBS1 よりも活性化エネルギーが大きくなったのは、 Li_2O 量が多いためにガラス中の Ba^{2+} イオンの拡散は促進させるものの、 BaO 含有量が BaSi_2O_5 の化学量論組成に対して少ないために $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の前駆体である $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成を促進させる $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成が抑制され、 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成に多くのエネルギーが必要になるためと考えられる。これより BaSi_2O_5 の結晶化促進のためには Li_2O 添加によるバイノーダル分相やイオンの拡散速度促進だけでなく、結晶核となる成分を生成するためにガラス組成を設計する必要があることが明らかとなった。

Table 7-2 *in-situ* XRD 測定結果より考えられる T_c の発熱に関与していると考えられる主な反応。

Sample	T_c の発熱に関与していると考えられる主な反応
LBS0	$\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態
LBS0.2	$\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態
LBS0.5	$\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成, Cristobalite の生成 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態
LBS1	$\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成, Cristobalite の生成 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態
LBS2	$\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成, Cristobalite の生成 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態
LBS3	$\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成, $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成, Cristobalite の生成 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態

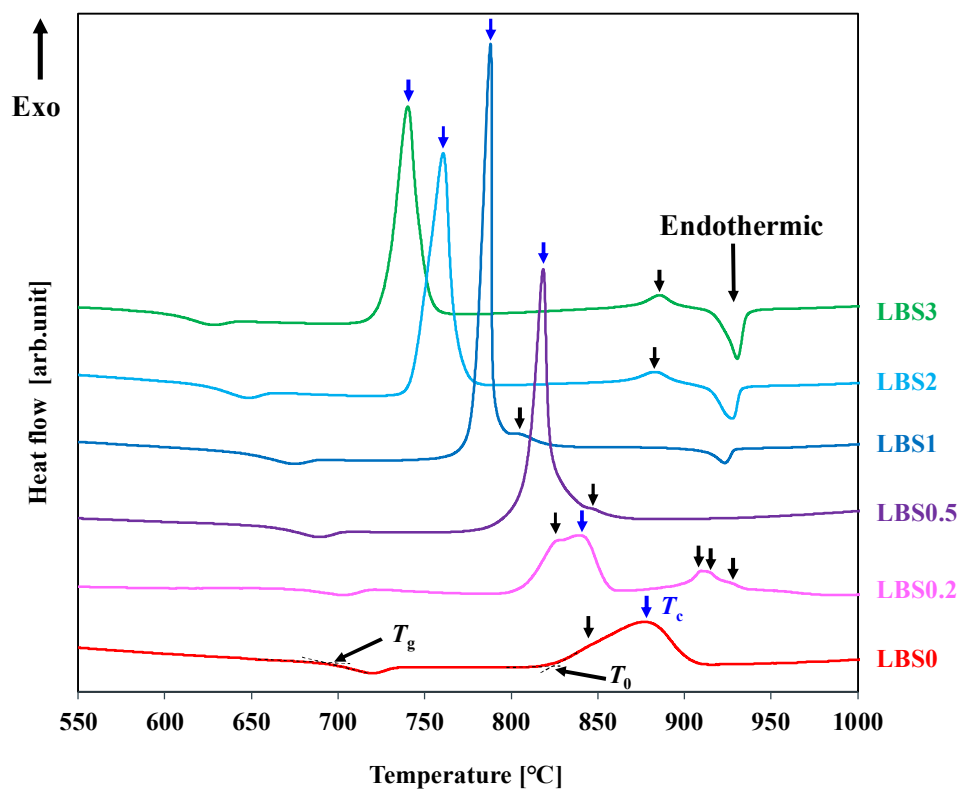


Fig. 7-8 LBSx の DSC 曲線. (第 5 章の Fig. 5-10 を再掲)

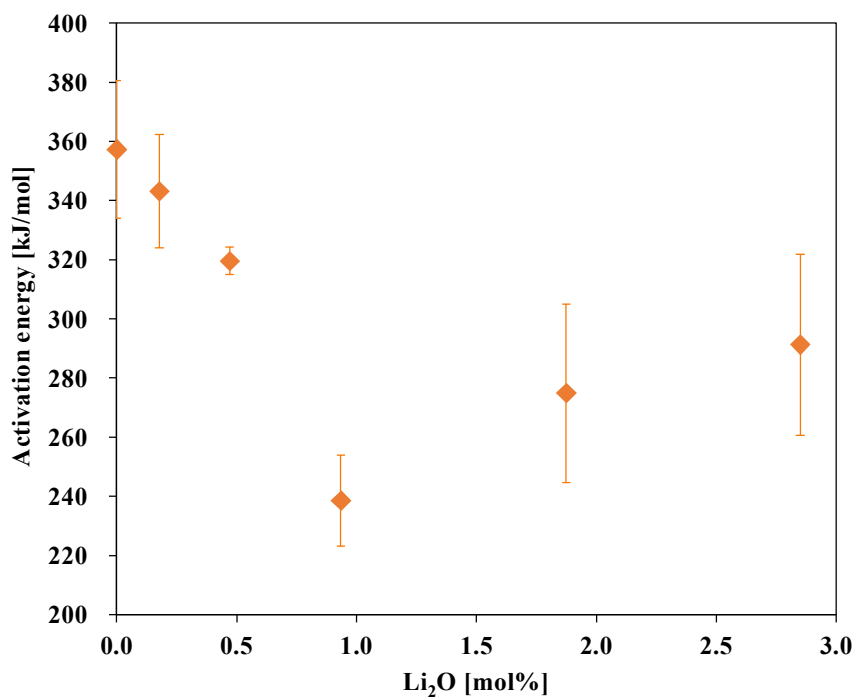


Fig. 7-9 T_c の発熱ピークにおける結晶相生成時の活性化エネルギーと Li_2O 含有量の関係. (第 5 章 Fig. 5-14 を再掲)

7.4 本章のまとめ

LBSx ガラスの *in-situ* XAFS 測定および *in-situ* XRD 測定から以下のことが明らかとなった。結晶化初期に生成する結晶相は BS2 ガラスにおいて $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核として報告されている $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と近い構造をもつ結晶相 ($\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と呼称した) であり, Li_2O 量が多く BaO 量が少ない組成では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量が減少する傾向が確認された。 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量が多い組成では, 準安定構造をもつ $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ ($\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$) よりも先に $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が生成しており, $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核として作用する可能性が示唆された。 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の存在によって $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成が促進される一方で, Li_2O 含有量が少ないガラスでは, Ba^{2+} イオンの拡散速度が遅いために $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成は遅く, Li_2O 添加による結晶化の促進が重要となる可能性も示唆された。しかしながら, Li_2O 添加に伴いガラス中の BaO 量が少なくなると $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成が抑制され, その結果 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成量が減り, $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が形成されにくくなることで, Li_2O 量が多いガラスにおいて活性化エネルギーが増加した可能性が考えられる。

第 6 章では Li_2O を添加した BaO-SiO_2 ガラスでは, 分相やアルカリ金属イオンを用いた結晶相の形成に必要な成分の拡散を促進することが重要であることが明らかとなったが, 本章では分相やイオンの拡散の促進のために単純に Li_2O 量を多くすればよいわけではなく, 目的の結晶相の生成を促進させる結晶核の生成も考慮してガラス組成を設計する必要があることが明らかとなった。このようにガラス組成と結晶化挙動の関係を明らかにすることで, 目的に合わせた最適なガラス組成の設計が可能になると考えられる。例えば, 短時間の熱処理で結晶化度が高く, $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ の比率が高い結晶化ガラスが必要であれば, Li_2O 量を 0.5 ~ 1 mol% 程度含有するガラス組成が好ましい。一方で, 熱処理温度を可能な限り低温で結晶化させたい場合は, 結晶化度が低く, $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が主結晶相にはなるが Li_2O 量を 2 mol% ~ 3 mol% 程度含有させればよい。

付録 7-1 リファレンスとして作製した BS2 ガラスの DSC 測定結果

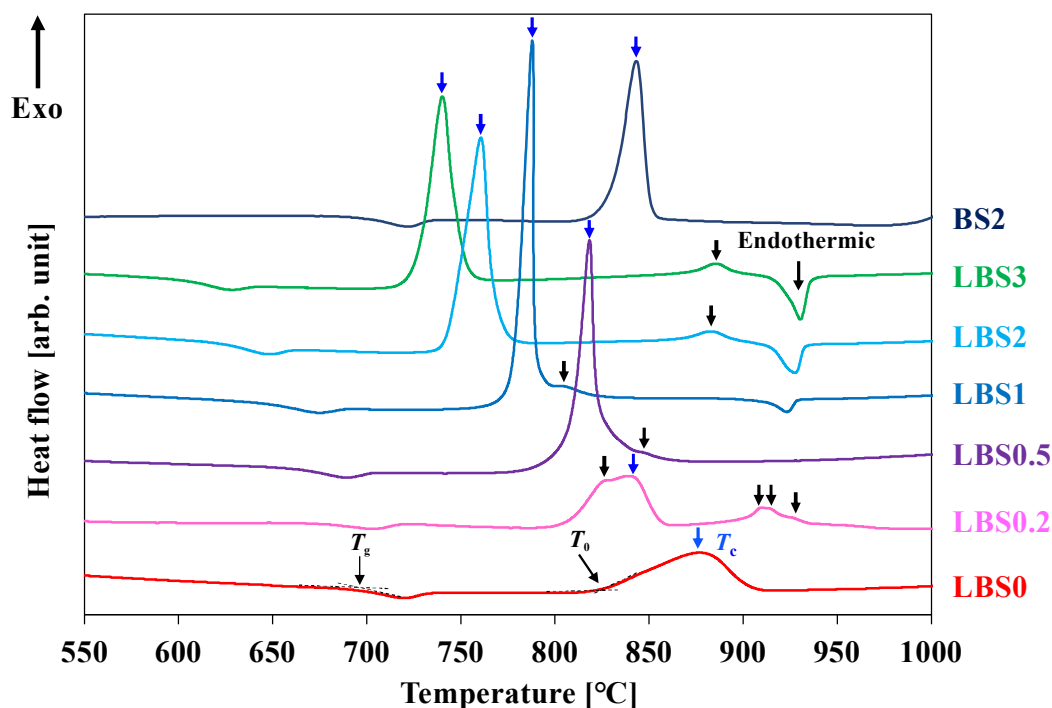


Fig. 7-1S 第 5 章の Fig. 5-10 の LBSx の DSC 曲線に BS2 ガラスの結果を追加した図. 測定条件は, 粒子径: 106 μm 超, 180 μm 以下, 昇温速度: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した. T_g は DSC のベースラインとガラス転移に伴う吸熱ピークの接線の交点とした. T_0 は DSC のベースラインと結晶化に伴う 1 つ目の発熱ピークの接線の交点とした. LBS0~LBS0.5 の測定結果は[14]にて報告されている.

Table 7-1S Fig. 7-1S の DSC 測定結果のまとめ.

Sample	BS2	LBS0 ^[14]	LBS0.2 ^[14]	LBS0.5 ^[14]	LBS1	LBS2	LBS3
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	698	694	677	663	650	622	601
T_0 [$^{\circ}\text{C}$]	830	821	808	809	778	742	727
T_1 [$^{\circ}\text{C}$]	843	846	831	819	788	761	740
T_2 [$^{\circ}\text{C}$]	-	877	840	847	803	883	886
T_3 [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	910	-	-	-	-
T_4 [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	915	-	-	-	-
T_5 [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	926	-	-	-	-
T_c [$^{\circ}\text{C}$]	843	877	840	819	788	761	740
T_E [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	-	-	923	928	930
$T_0 - T_g$ [$^{\circ}\text{C}$]	132	127	131	146	128	120	126
$T_c - T_0$ [$^{\circ}\text{C}$]	13	56	32	10	10	19	13

参考文献

1. 田渕雅夫, “AbsC: 吸収量計算プログラム”, HX-XAFS group of Nagoya Univ. SR-Center and Aichi SR, <http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php/start>.
2. 本間 徹生, SPring-8 /SACLA 利用者情報, **12** [3], 276-278 (2007).
3. 渡瀬 昌彦, “XAFS の基礎と応用” (講談社サイエンティフィック, 2017) .
4. R. Frahm, *Nucl. Instrum.*, **A270**, 578-581 (1988).
5. B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron. Radiat.*, **12** [4], 537-541 (2005).
6. 隅谷 和嗣ら, SPring-8/SACLA 利用者情報, **27** [3], 274-279 (2022).
7. B. J. A. Moulton *et al.*, *CrystEngComm*, **21** [17] 2768-2778 (2019).
8. B. J. A. Moulton *et al.*, *Ceram. Int.*, **49** [7], 10852-10863 (2023).
9. G. Oehlschlegel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [3-4], 148 (1975).
10. Y. Takahashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95** [7], 071904 (2009).
11. Y. Takahashi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **108** [6], 063507 (2010).
12. L. Cai *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids.*, **548** [C], 120330 (2020).
13. M. E. Mckenzie *et al.*, *Sci. Rep.*, **11** [1], 1-15 (2021).
14. T. Kajihara *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **106** [7], 4181-4191 (2023).

第 8 章

結論

本研究では、結晶化促進剤が $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスおよび $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化を促進するメカニズムを明らかにし、結晶化ガラスの微細構造制御と低温・短時間で結晶化が可能なガラス組成を設計するための指針を得ることを目的とした。特に結晶化挙動への影響が大きいと考えられる分相現象に伴うガラス構造の変化や、結晶核の生成およびその微細構造が結晶化挙動に与える影響に着目して結晶化促進剤の効果を調査した。以下に各章で判明したことを述べ総括を行う。

第 1 章では結晶化ガラスの歴史と応用に触れながら、結晶化ガラスの産業利用上で重要な役割をもつ結晶化促進剤について説明し、本研究の目的および構成について述べた。

第 2 章では、核形成剤の構成が異なる $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスを作製し、添加した核形成剤の微細構造の解析と各ガラスの熱的特性の分析を実施した。 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成と ZrO_2 のみを添加した組成の微細構造の比較から、Zr の配位数や周囲の元素との結合距離に大きな違いは確認できなかった。 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成と SnO_2 のみを添加した組成の微細構造の比較から、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成において 2 価の Sn の比率が高い傾向にあり、Sn 周囲の構造にもわずかに違いがみられた。各ガラスの熱分析から、 ZrO_2 も SnO_2 も含有しない組成を除き、明瞭に結晶化に伴う発熱ピークが確認され、その挙動は核形成剤の構成によって大きく異なっていた。さらに 750°C - 4 時間の熱処理を行うことで結晶化挙動が大きく変化する傾向が確認された。これより LAS 系結晶相の結晶化処理を行う前に 750°C - 4 時間の熱処理を行うことで、核形成処理が結晶化挙動に与える影響を調査することができると結論付けた。

第 3 章では、第 2 章で作製した核形成剤の構成が異なるガラスに対して熱処理を行い、 750°C - 4 時間の核形成処理や核形成剤構成の違いが生成する結晶相に与える影響を調査した。 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成、 ZrO_2 を添加した組成および SnO_2 を添加した組成に 750°C - 4 時間の核形成処理を行うことによって、分相が生じる可能性が示唆され、その結果として核形成剤由来の結晶相の生成が促進することが分かった。また、結晶化初期に生成する結晶相は核形成剤由来の結晶相であり、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成では ZrSnO_4 、 ZrO_2 を添加した組成では $t\text{-ZrO}_2$ もしくは $c\text{-ZrO}_2$ 、 SnO_2 を添加した組成では $t\text{-SnO}_2$ が生成した可能性が示唆された。LAS 系結晶相の生成挙動に注目すると、 750°C - 4 時間の核形成処理を行うことで ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成では β -石英固溶体の生成が促進されることが分かった。その一方で、 ZrO_2 を添加した組成で同様の核形成処理を行うと、逆に β -石英固溶体の生成を阻害する可能性が示唆されたものの、

一部の熱処理条件では β -スポジュメン固溶体の生成が促進された。これは結晶化初期に生成する核形成剤由来の結晶相の種類だけでなく、核形成処理の有無や核形成処理の条件によって微細構造が異なり、その微細構造の違いが LAS 系結晶相の生成挙動に影響するためであると考えられた。

第 4 章では STEM および XAFS を用いて核形成剤由来の結晶相の同定と、結晶化温度の違いによる核形成剤由来の結晶相の微細構造の変化を調査した。 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成では、核形成剤由来の結晶相として ZrSnO_4 固溶体、 t-ZrO_2 、 t-SnO_2 の生成が認められた。 ZrSnO_4 固溶体は熱処理温度の上昇に伴い Sn が排出され ZrSnO_4 固溶体の分解が進み、最終的には t-ZrO_2 と t-SnO_2 が形成されることが明らかとなった。また、核形成処理によって ZrSnO_4 固溶体の生成が促進され、生成した ZrSnO_4 固溶体は β -石英固溶体と接して存在することをはじめて明らかにした。 ZrSnO_4 固溶体は、先行研究で報告されている β -石英固溶体と配向関係をもつ ZrTiO_4 固溶体と同様の結晶構造をもつことから、 β -石英固溶体が ZrSnO_4 固溶体に配向して生成する可能性が示唆された。 ZrO_2 を添加した組成では、核形成剤由来の結晶相は t-ZrO_2 であった。 SnO_2 を添加した組成では、核形成剤由来の結晶相は t-SnO_2 であった。

ここで $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスについてまとめる。第 2 章から第 4 章までの検討から、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスは、 ZrO_2 や SnO_2 を単独で添加するよりも β -石英固溶体の生成を促進させる効果があることが明らかとなった。 ZrO_2 や SnO_2 の添加は、 ZrO_2 も SnO_2 を含有しない組成と比較すると β -石英固溶体の生成を促進させる効果はあるものの、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成よりも β -石英固溶体の生成温度は高温であった。

先行研究では、 β -石英固溶体の生成メカニズムについて、①分相界面の Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するモデルと、② β -石英固溶体が核形成剤由来の結晶相に配向して生成するモデル（ ZrTiO_4 固溶体を結晶核にもつ LAS 系結晶化ガラスで報告されている）が提案されている。本研究では、結晶化初期に生成する核形成剤由来の結晶相の種類に加えて、核形成処理の有無やその熱処理条件によって β -石英固溶体の生成のしやすさが変化していた。仮に①の分相界面の Al-rich 層から β -石英固溶体が生成するモデルを仮定すると、 ZrO_2 を核形成剤として添加した組成で見られたような 750°C - 4 時間の核形成処理によって β -石英固溶体が生成しにくくなる現象が生じるとは考えにくい。一方で、②の β -石英固溶体が核形成剤由来の結晶相に配向して生成するモデルを仮定すると、核形成剤由来の結晶相の種類や熱処理条件による微細構造の違いが β -石英固溶体の生成に影響する可能性は高いと考えられる。

ZrSnO_4 固溶体が初期に生成する LAS 系結晶化ガラスでは、 t-ZrO_2 や t-SnO_2 が初期に生成する結晶化ガラスと比較して β -石英固溶体の生成温度が低かった。この理由としては、 β -石英固溶体が t-ZrO_2 や t-SnO_2 よりも ZrSnO_4 固溶体に配向して生成しやすいためであると考えられる。しかし、本研究では ZrSnO_4 固溶体が β -石英固溶体に接して存在することまでは明らかにできたが、

ZrSnO₄ 固溶体と β -石英固溶体との配向関係までは明らかにできなかった．これ以上の議論を行うには ZrSnO₄ 固溶体, t-ZrO₂ および t-SnO₂ と, β -石英固溶体との配向関係の有無の調査, β -石英固溶体の生成起点の解析など, より詳細な微細構造解析が必要である．結晶核と生成する結晶相の微細構造の関係が明らかになれば, LAS 系の結晶化ガラス以外の結晶化ガラスにおいても, 目的とする結晶相に合わせた核形成剤を選択し, 核形成処理および結晶化条件を最適化することが可能になると考えられる．

第 5 章では $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3$) の LBS x ガラスを作製し, ラマン分光法および XAFS を用いた構造解析を行った．また, DSC を用いて Li₂O の導入がガラス転移点やガラス相からの結晶相の生成に伴う発熱挙動に与える影響について調査した．作製したガラスはターゲットの組成に対して微量のコンタミや組成ずれが確認されたが, XAFS, ラマン分光, DSC 測定の結果は Li₂O 量や BaO 量に相関がある結果であった．ラマン分光から Li₂O の導入に伴い SiO₄ 四面体の Q² および Q³ 構造が減少し, Q⁴ 構造が増加する傾向が確認された．XAFS 測定では大きなガラス構造の違いは確認されなかったが, ラマン分光と同様に SiO₄ 四面体の Q⁴ 構造が増加する傾向が確認された．DSC 測定からは SiO₄ 四面体の Q⁴ 構造の増加とは対照的にガラス転移点や結晶化開始温度の低温化が認められた．これは Li⁺ イオンが HSAB 則でハードな酸であるためと考えられ, SiO₄ 四面体において Li⁺ イオンと結合している NBO が Li⁺ イオン側にひきつけられ, Si-O の結合力が弱くなったことでガラスの粘性が低下したものと考えられた．また, 各ガラスの DSC 曲線から結晶化に伴う発熱挙動が大きく異なることが明らかとなった．修正 Kissinger プロットから最大結晶化ピーク温度: T_c について活性化エネルギーを計算したところ, Li₂O 量の増加に伴い活性化エネルギーはいったん低下するものの, Li₂O 量が約 1 mol% を境に上昇に転じることが明らかとなった．

第 6 章では LBS x ガラスに対して熱処理を行い, 熱処理後のサンプルの構造解析を行った．Li₂O を含有しない LBS0 では準安定構造をもつ H-BaSi₂O₅ が高温・長時間の熱処理でも残存し, 結晶化処理温度で 24 時間保持しても H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ の相変態は生じないことが明らかとなった．さらに LBS0 において 24 時間の保持で生成した H-BaSi₂O₅ は化学量論組成に対して Ba-poor な組成であった．これは熱処理前のガラス組成が BaSi₂O₅ の化学量論組成に対して Si-rich で Ba-poor な組成であることに加えて, Ba²⁺ イオンの拡散速度が小さいために Ba²⁺ イオンの拡散に長時間の熱処理が必要であるためと考えられた．その一方で, Li₂O を含有する組成では, わずか 0.2 mol% 程度の Li₂O の添加で BaSi₂O₅ の結晶化が促進され, 数十分から 1 時間程度の結晶化処理温度での保持で H-BaSi₂O₅ から L-BaSi₂O₅ の相変態が生じることが明らかとなった．Li₂O を含有する組成では熱処理時にバイノーダル分相が生じやすく, バイノーダル分相に伴い生成する Ba-rich なガラスマトリックスが核形成速度の向上や, H-BaSi₂O₅ の生成および L-BaSi₂O₅ への相変態を促進させる可能性があると考えられた．また, 拡散速度の大きな Li⁺ イオン

がガラス中に存在することで Ba^{2+} イオンの拡散が促進され、結晶化を促進させる可能性が示唆された。しかしながら、 BaO 量が BaSi_2O_5 の化学量論組成に対して少なくなるにつれて $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が起こりにくくなることも明らかとなった。

第 7 章では LBSx ガラスの熱処理中の *in-situ* XAFS 測定および *in-situ* XRD 測定を行いガラス組成と結晶化挙動の関係を調査した。 LBSx ガラスにおいて結晶化初期に生成する結晶相は BS2 ガラスにおいて $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核として報告されている $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と近い構造をもつ結晶相 ($\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ と呼称した) であり、 Li_2O 量が多く BaO 量が少ない組成では $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量が減少する傾向が確認された。 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成量が多い組成では、準安定構造をもつ $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ ($\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$) よりも先に $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が生成しており、 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ が $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核として作用する可能性が示唆された。 $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の存在によって $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成は促進される一方で、 Li_2O 含有量が少ないガラスでは、 Ba^{2+} イオンの拡散速度が小さいために $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成は遅く、 Li_2O 添加による結晶化の促進が重要となる可能性も示唆された。しかしながら、 Li_2O 添加に伴いガラス中の BaO 量が少なくなると $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ の生成が抑制され、その結果 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成量が減ることが明らかとなった。第 5 章で求めた T_c における発熱の主な原因は $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の形成によるものと考えられた。 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ は $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の準安定相であるため、 $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成量が減ることで $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が形成されにくくなると考えられる。そのため、 Li_2O 量が多いガラスにおいて活性化エネルギーが増加した可能性が考えられた。

ここで Li_2O を添加した BaO-SiO_2 系結晶化ガラスについてまとめる。第 5 章から第 7 章までの検討から、先行研究よりも少ない Li_2O の添加でも結晶化開始温度の低下や $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態が促進されることが明らかとなり、わずか $0.2 \text{ mol}\%$ 程度の Li_2O の添加でも十分結晶化促進の効果があることが分かった。この原因としては、 Li_2O の添加によってバイノーダル分相が生じてマトリックスのガラス組成が BaSi_2O_5 の化学量論組成に近づくこと、ガラス中でのイオン拡散速度の大きな Li^+ イオンが周囲の Ba^{2+} イオンの拡散を促進させることなどの理由から $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成および $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から $\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$ への相変態を促進する可能性が示唆された。その一方で、添加する Li_2O 量が多くなりすぎると BaSi_2O_5 の化学量論組成から離れてしまい、 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の生成に影響を与えられとされる $\text{S-Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ や $\text{M-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成しにくくなる可能性が示唆された。これより、バイノーダル分相によるガラス組成の変化や、 Ba^{2+} イオンの拡散を促進させるために Li_2O 量を多くすればよいわけではなく、目的の結晶相の生成を促進させる結晶核の形成も考慮してガラス組成を設計する必要があることが明らかとなった。本研究では Li_2O 添加による結晶化促進のメカニズムはおおよそ明らかにできたものの、各組成における核形成速度の調査や、結晶核の微細構造解析はできておらず、より詳細な議論を行うにはこれらの検討が必要であると考えられる。

最後に本研究に関するまとめと今後の展望を述べる．本研究では結晶化促進剤として LAS 系結晶化ガラスにおける ZrO_2 や SnO_2 などの核形成剤, BaO-SiO_2 系結晶化ガラスにおける Li_2O (アルカリ金属成分) に着目して結晶化挙動に関する研究を行った．どちらのガラス系においても, これらの結晶化促進剤を添加することで分相が生じてガラス構造が変化し, 核形成と結晶相の生成を促進させることが明らかとなった．特に BaO-SiO_2 系結晶化ガラスの検討からわかるように, わずか 0.2 mol% と微量の Li_2O の添加で結晶化温度が低下するだけでなく, バイノーダル分相によって大幅に結晶化処理時間が短縮できたことは, 結晶化ガラスの組成設計を行う上で重要な知見が得られたと考えている．また, 結晶化ガラスの微細構造制御や熱処理プロセスの最適化を行うためには, 結晶核となる結晶相と生成する結晶相の微細構造の関係を理解することが重要であり, 結晶相の生成起点の解析や結晶核の微細構造, 結晶核と生成する結晶相との配向関係など, よりミクロな視点での微細構造解析が重要になると考えられる．

謝辞

本研究は、九州大学大学院 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 波多研究室と AGC 株式会社 技術本部 材料融合研究所 無機材料部 ガラス・セラミックス材料チームにて行いました。本研究の放射光実験は、公共財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）のビームラインである BL14B2（課題番号：2021A1648, 2021B1937, 2021B2017, 2022A1768）と BL13XU（課題番号：2022B1858）、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターのビームラインである BL6N1（実験番号：202105055）で行いました。また、本研究の一部は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業（課題番号：A-19-KU-1005）および「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号：JPMXP1222KU0102）の支援を受けました。

はじめに、本論文の主査である波多 聡 教授には、終始丁寧なご指導をしていただきました。また、コロナ禍で研究を行うことが難しい状況の中、筆者が研究を行うことができる体制を整えていただき、無事に研究を完遂することができました。深く感謝を申し上げます。

副査である藤野 茂 教授には、本論文の審査に加えて、研究を進めるにあたりガラスの専門家の視点から多くの貴重なご意見をいただきました。また、同じく副査である中島 英治 教授には、本論文の審査にあたり論文の構成等に関してご指導いただきました。深く感謝を申し上げます。

九州大学の村山 光宏 教授には、本研究の進め方について様々なご意見をいただきました。同大学の斉藤 光 准教授には、本研究において重要な実験である STEM 観察を進めるにあたり大変ご尽力いただきました。深く感謝を申し上げます。

また、東北大学の西堀 麻衣子 教授、二宮 翔 助教には、放射光測定に関しての申請および実験の進め方から解析方法まで懇切丁寧にご指導いただきました。深く感謝を申し上げます。

九州大学 波多研究室の高 紅葉 学術研究員、郭 子萌 学術研究員、池田 錬太 氏（現 マツダ株式会社）、太田 匠 氏（現 日軽エムシーアルミ株式会社）、満田 彩欄 氏、浅原 大晟 氏、下林 佑輝 氏（現 日本非破壊検査株式会社）には、お忙しい中筆者の実験をサポートいただきました。また同研究室の皆様は筆者を研究室に温かく迎えていただき、ゼミやイベントなど、久しぶりの大学での生活を有意義に過ごすことができました。皆様に深く感謝を申し上げます。

筆者が所属する AGC 株式会社には、筆者の博士号取得の機会を与えていただきました。また、同社の吉田 智 氏、土屋 博之 氏、赤塚 公章 氏には、研究の進め方に関する相談や実験および考察、投稿論文執筆など、様々な面で多大なるご尽力をいただきました。筆者の上司である小池 章夫 氏、林 和孝 氏には学会発表に際して手厚くご指導いただきました。同社の山城 彩 氏、宮嶋 達也 氏、西條 佳孝 氏、吉野 晴彦 氏、池田 定達 氏、小澤 沙記 氏、築山 慧之 氏、穴澤 阿沙子 氏、池田 素 氏（順不同）には、筆者の実験に際して様々なご支援をいただきました。また、筆者の上司、同僚の皆様には業務の調整をはじめとした様々なご支援をいただき、会社での業務と並行しながら研究を完遂することができました。皆様に深く感謝を申し上げます。

そのほかにも、本研究を進めるにあたり九州大学大学院 総合理工学府、公共財団法人高輝度

光科学研究センター，科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの多くの方にご支援いただきました．皆様に深く感謝を申し上げます．

最後に，筆者の妻である妙と息子の維月，両親の支えがなければ，本研究を完遂することはできませんでした．心から感謝しています．ありがとうございました．