

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 :



氏 名 : 梶原 貴人

Name

論文名 : 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

Title

区 分 : 甲

Category

論文内容の要旨

Thesis Summary

結晶化ガラスはガラス組成を適切に設計し、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。結晶化ガラスの作製方法はガラスに熱処理を行うことで結晶相を析出させる手法が一般的である。したがって、所望の特性が発現するように結晶化ガラスの微細構造を制御するだけでなく、製造コストを抑えるために低温・短時間で結晶化ガラスが得られる熱処理プロセスを開発することは産業的にも重要である。そのためには、結晶化を促進させるために副成分としてガラス組成に添加する核形成剤やアルカリ金属（これらを結晶化促進剤と呼称する）が結晶化を促進させるメカニズムを理解する必要があるが、そのメカニズムの詳細は明らかになっていないものが多い。

本論文は、 SiO_2 を主成分とする $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 系ガラスと $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ (BS) 系ガラスに対して、種々の結晶化促進剤を添加し、結晶化前後のガラスの構造解析を行うことで結晶化促進剤が結晶化を促進させるメカニズムを解明することを目的とした研究をまとめたものである。

第1章では、結晶化ガラスの歴史と応用および研究例に触れながら、結晶化ガラスを作製する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ている。

第2章では、LAS系ガラスに核形成剤として ZrO_2 を添加したガラス、 SnO_2 を添加したガラス、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラス、 ZrO_2 と SnO_2 を含有しないガラスを作製し、作製したガラスの構造や熱特性について述べている。 ZrO_2 と SnO_2 を含有しないガラスでは結晶相の生成に伴う発熱ピークが確認されず、それ以外の核形成剤を含むガラスでは結晶相の生成に伴う発熱ピークが確認された。さらにその発熱挙動は核形成剤の構成で大きく異なり、結晶核の形成を促す熱処理（核形成処理）を行うことで結晶相の生成に伴う発熱挙動が変化することを確認した。

第3章では、第2章で作製したガラスに熱処理を行い、核形成処理や核形成剤の違いが結晶化挙動に与える影響について述べている。いずれの核形成剤においても核形成処理を行うことで分相が生じ、核形成剤由来の結晶相の生成が促進される。LAS系結晶相の生成挙動に注目すると、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加した組成と SnO_2 を添加した組成では、核形成処理を行うことでLAS系の結晶相である β -石英固溶体の生成が促進される。その一方で、 ZrO_2 を添加した組成では核形成処理を行うことで β -石英固溶体の生成が阻害される。しかしながら、 ZrO_2 を添加した組成では、 β -石英固溶体の相変態によって形成される β -スポジューメン固溶体の形成が促進される熱処理条件も確認された。

第4章では第3章で作製した結晶化ガラスについて微細構造解析を行い、核形成剤由来の結晶相の同定と熱処理に伴う微細構造変化を述べている。 ZrO_2 を添加したガラスでは正方晶の ZrO_2 、 SnO_2 を添加したガラスでは正方晶の SnO_2 、 ZrO_2 と SnO_2 を共添加したガラスでは ZrSnO_4 固溶体が核形成剤由来の結晶相として結晶化初期に生成すること、熱処理条件によってこれらの結晶相の微細構造が異なることが明らかとなった。さらに、 ZrSnO_4 固溶体が β -石英固溶体に接して存在することを初めて明らかにし、 ZrSnO_4 固溶体が β -石英固溶体の結晶核として作用する可能性が示唆された。核形成剤由来の結晶相の微細構造の違いが、核形成剤由来の結晶相の界面で形成されるLAS系結晶相の生成挙動に影響を与えるものと考えられる。

第5章では、0.2 mol%から最大3 mol%までの Li_2O を BaO と置換したBSガラスを作製し、作製したガラスの構造や熱特性について述べている。 BaO を Li_2O に置換することでガラスのネットワーク構造を形成する SiO_4 四面体の Q^4 構造の割合が増加する一方で、 Li_2O 量が多くなるにつれてガラス転移点や結晶化開始温度の低温化

が認められた。

第6章では、第5章で作製したガラスに熱処理を行い、熱処理による結晶化挙動とガラス組成の関係について述べている。 Li_2O を含有しない組成では、BS系の結晶相である $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ($\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$) が生成するが、結晶化初期では準安定構造を多くもつことが分かった。この組成では24時間と長時間の熱処理を行っても $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が化学量論組成よりもBaが少ない構造であった。その一方で、わずか0.2 mol%の Li_2O を添加するだけで結晶化初期に生成する $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の準安定構造の割合は減少し、 Li_2O を含有しない組成では24時間の熱処理でも生じなかった $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ から BaSi_2O_5 ($\text{L-BaSi}_2\text{O}_5$) への相変態が1時間以内に生じた。微細構造観察から Li_2O を含有する組成では熱処理によってパイノーダル分相が生じてマトリックス相のガラス組成が変化することや、イオン拡散速度が大きな Li^+ イオンの存在によってイオン拡散速度が小さな Ba^{2+} イオンの拡散が促進されることが結晶化を促進させる原因である可能性が示唆された。微量の Li_2O をBSガラスに添加することで低温・短時間での結晶化処理が可能となることが明らかとなった。

第7章では、 Li_2O を添加したBSガラスの熱処理中の構造変化を *in-situ* 測定で調査した内容について述べている。*in-situ* 測定から結晶化初期に $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ に類似した結晶相が確認され、この結晶相が $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ の結晶核であると考えられる。 Li_2O 添加量の増加に伴いBaO量が少なくなると、 $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ に類似した結晶相の生成量が減少し、 $\text{H-BaSi}_2\text{O}_5$ が生成しにくくなった。BSガラスでは Li_2O 添加によって結晶化が促進されるが、目的の結晶相の生成を促進させるには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。

第8章では、本研究で得られた知見と今後の展望を述べ、総括としている。