

[研究論文] ホウケイ酸ガラスにおける結晶化と分相の進行

—分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XIX(1)—

伊熊泰郎¹・安達由紀²・丹羽紘一³

1 応用化学科

2 応用化学科4年生

3 環境技術開発センター

Development of crystallization and phase separation in borosilicate glass

Yasuro IKUMA¹, Yuki ADACHI², and Koichi NIWA³

Abstract

Crystallization of Pyrex® glass was investigated at 550-830°C. From the study of X-RD, it was found that heating Pyrex at 700°C for 36 h resulted in partial crystallization. From the study of SEM, the partial crystallization started by heating Pyrex at 650°C for 48 h (or 600°C for 70 h). The crystallization originated from nucleus at the surface, propagated into all directions, and saturated at the average radius size of 7 μ m. In these samples which underwent partial crystallization, phase separation (probably spinodal decomposition) was observed at the region where there is no crystal. Probably the phase separation is one of the cause of crystallization at temperatures lower than reported value.

Keywords: Spinodal decomposition, crystallization, borosilicate glass, microstructure evolution

1. はじめに

ガラスの分相 (Phase separation) とは、液相温度以下で且つガラス転移温度以上の温度に焼成した時に起きる相分離現象である¹⁾。その過程は二通りあり、一つは核形成と結晶成長の過程を経ずに3次元的な絡み合い構造になるスピノーダル分解、もう一つは核形成と結晶成長による液滴状の分離構造になるバイノーダル分解である²⁾。相分離がどちらの過程を経て進行するかは、各ガラスの組成と焼成温度によって異なる。また分離した相の大きさは約数十nm～数百nmになり、焼成温度・時間によってある程度の大きさ制御が可能とされている。分離した相が数百nmの大きさまで成長したガラスは可視光を透過しないため乳白色になるが、その構造はガラス状態のままなのでX-RD評価ではピークがブロードに現れる。

一方、非晶質のガラスが、熱を加えることにより結晶質の固体になる現象のことを結晶化という。過冷却状態の液体であるガラスに対して、結晶化したガラスは規則的な原子配列を持つ構造をとる。ガラスが結晶化すると相分離を起こした時と同じく全体が白濁し不透明に見えることが

多いが、X-RD評価ではピークが現れるため、結晶化の判定が可能である。

ガラスが結晶化する温度は、一般的にガラス転移点温度以上といわれている³⁾が、結晶化に及ぼす分相の影響などについて多くの研究があるものの結論は一定していない¹⁾。そこで、本研究ではホウケイ酸ガラス（ガラス転移点は820°C³⁾）の結晶化と分相の進行過程を調べることを目的とした。

2. 実験方法

市販のホウケイ酸ガラス (Pyrex®, 80.6mass % SiO₂, 13.0% B₂O₃, 4.0% Na₂O, 0.3% Al₂O₃) を切断後、洗浄した。この試料をアルミナ板に載せ、その上にアルミナ製のフタを被せた状態で電気炉へ入れた。電気炉の設定は550°C～830°Cとし、焼成温度600°Cの場合昇温速度は6.6°C/min、750°Cの場合は7.1°C/minとした。冷却速度も昇温速度と同じにした。

焼成後の試料はX-RDで評価した。X-RDではX線回折装置 (理学電子、RINT2500 VHF) を用い、電流200mA、電

圧 50kV で、Step size 0.02° [2θ]、Scan speed 2.00° [2θ]で行った。試料は、めのう乳鉢と乳棒で良く粉砕した状態で測定した。この測定では試料の結晶化の有無を確かめるため、 0.1mm 以下の大きさに粉砕した。

また焼成後、塩酸：純水を 2:1 の体積比で調整した 4N-HCl 溶液 40ml の中に試料(粉砕前)を入れ、水浴装置で 70°C で 24 時間エッチングした。エッチング後、試料をピンセットで取り出し純水で洗浄し自然乾燥させた後、SEM、EDX などで評価した。

SEM 観察の場合には、試料をめのう乳鉢を用いて $1\times 2\text{mm}$ 程度の大きさに粉砕し、SEM 試料台に両面テープで固定した後、金をイオンスパッタしたものを用いて観察用試料とした。走査型電子顕微鏡(SHIMADZU, SSX-550)を用い、加速電圧 15kV、プローブサイズ 4、観察倍率 300 倍～30000 倍の条件で行った。

EDX 評価には、SHIMADZU, SEDX-500 を用いた。SEM 観察倍率 500～1000 倍、加速電圧 10kV、プローブサイズ 5、WD= 17mm 、eV/ch(ピッチ) 10eV/ch、シェーピングタイム $10\mu\text{sec}$ (定性分析時)、 $2\mu\text{sec}$ (面分析時)、面分析の分析解像度 512×512 の条件で行った。なお、この EDX 装置ではホウ素はほとんど検出できない。

3. 実験結果

焼成したホウケイ酸ガラスの X-RD 結果を Fig. 1(a), (b)に示す。

Fig. 1(a)から、加熱していない市販品のホウケイ酸ガラスのピークがブロードであること、 750°C で 9h 焼成した試料にはクリストバライトのピークがみられること、また同温度で 36 時間焼成すると他の成分のピークも見られることが分かる。このことから、非結晶質である市販ガラスに対し、 750°C で焼成したこれらの試料の一部は結晶質になっていることが分かる。しかし、Fig. 1(b)に示した結果(600°C)は全てブロードなピークを示す。このことから、ある一定以上の温度で焼成しないと結晶質のピークは見られないが、その温度はガラス転移温度(820°C)より低い。

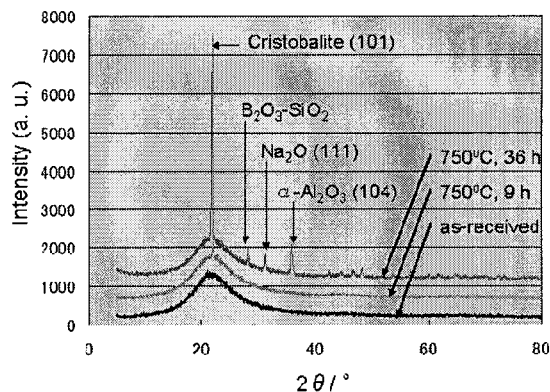


Fig. 1(a) X-RD 結果(未焼成、 750°C で 9 時間焼成、 750°C で 36 時間焼成した試料)

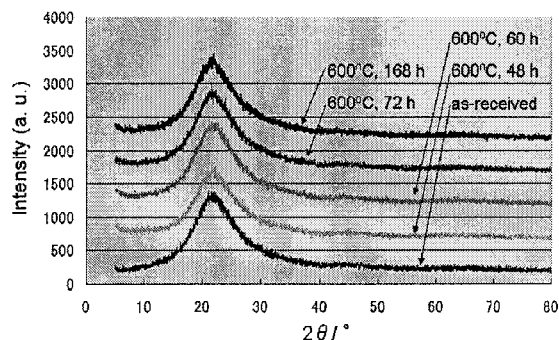


Fig. 1(b) X-RD 結果(未焼成、 600°C で 48 時間、60 時間、72 時間、168 時間焼成した試料)

750°C の温度で 2～3 時間焼成した試料の SEM 写真を Fig. 2(a) (b)に示す。

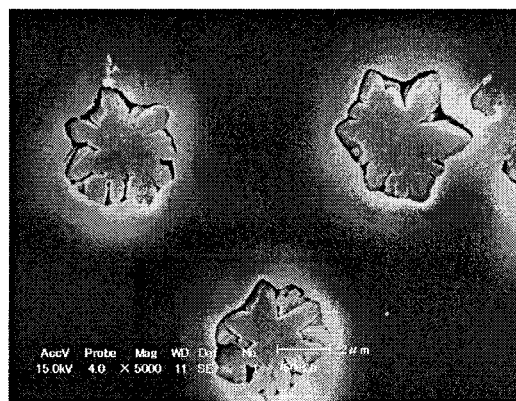


Fig. 2 (a) 750°C で 2 時間焼成後、24 時間エッチングした試料表面(焼成時上面)の SEM ($\times 5000$)

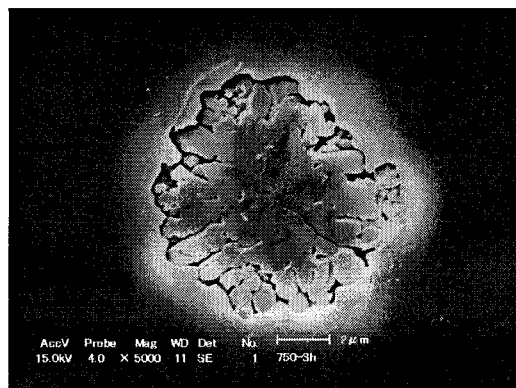


Fig. 2 (b) 750°C で 3 時間焼成後 24 時間エッチングした試料表面(焼成時上面)の SEM ($\times 5000$)

Fig. 2 (a), (b)から、放射状に筋を伸ばす丸い模様が表面に存在することが分かる。その模様は焼成時間に比例して表面の核から同心球状に成長し、Fig. 3 の断面図から試料内部にも向かって伸びていく立体的なも

のであることも分かる。なお、これらの模様の核は全て表面（焼成時上面）にあることから、表面の何かが核になったものと思われる。EDX 分析結果（図なし）から、クリストバライトの同心球状に伸びる筋状部分には、ナトリウムがほとんど無く、大部分がケイ素で構成されていることが分かった。つまり、これはエッチングを行ったことにより出来た模様だと分かる。逆にクリストバライト以外の場所では、EDX でナトリウムが観察されることから、この部分は未だガラス状態のままであると推測できる。

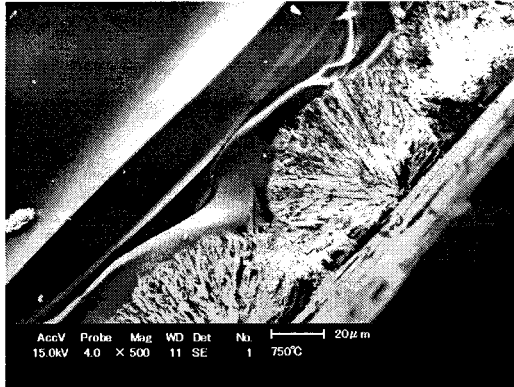


Fig. 3 750°Cで 36 時間焼成後、24 時間エッチングした試料断面の SEM (×500)

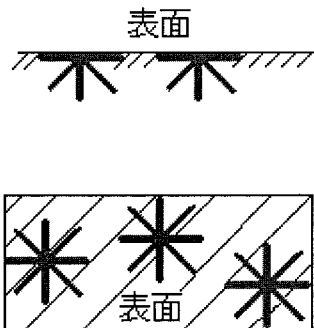


Fig. 4 クリストバライト生成の概略図

X-RD 評価 (Fig. 1(a)) からこれらの模様は、二酸化ケイ素の結晶であるクリストバライトであることが判明した。その成長過程は樹枝状(デンドリック)なもので、模式的に示すと Fig. 4 となる。1つ1つの結晶の集合体は核(中心)から放射線状に成長し、Fig. 3 はこの集合体がぶつかった状態を示している。これらの実験結果から、一般にホウケイ酸ガラスが結晶化するといわれている温度(820°C)¹⁾よりも低い温度で、しかも短い時間で結晶化していることが分かった。600°C、48 時間以上の焼成試料の X-RD 評価 Fig. 1(b)では結晶のピークが確認できなかったにも関わらず、SEM(図なし)ではクリ

ストバライトの小さな模様が確認できた。これは、結晶化した部分が少なかったために X-RD で評価できなかったものと推測できる。

次にクリストバライトの成長速度を調べるために、温度を 750°C で一定として焼成時間が異なる試料の表面を観察し、樹枝状模様の半径を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。模様一つにつき 8 回半径測定を行い、平均したものを模様一つの半径とし、各試料につき、ランダムに選んだ 9 つの模様を調べたものの結果が Fig. 5 である。

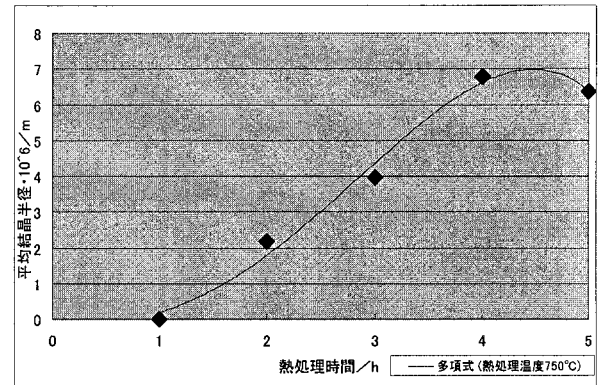


Fig. 5 750°Cで焼成した試料中のクリストバライトの平均半径のグラフ

焼成温度を一定にした場合、クリストバライトはその焼成時間に比例して成長していき、4 時間で極大値を示し、その後はほとんど成長しない。

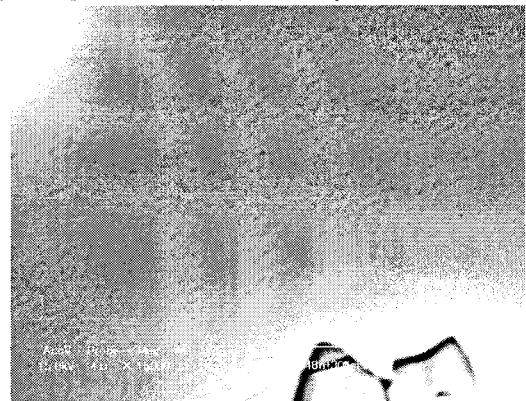


Fig. 6 650°Cで 48 時間焼成後 24 時間エッチングした試料表面（焼成時上面）の SEM (×15000)

次に、焼成時間を 48 時間で一定にし、温度を 650°C、670°C、700°C とかえて焼成した試料を観察した (SEM 写真なし)。全ての試料表面にクリストバライトの結晶が確認できたが、表面全体が結晶化してしまったのは 700°C で 48 時間で焼成した試料だけであった。そこで、表面の一部が結晶化している試料のガラス部分の表面を、1 万 5 千倍で観察してみるとナノサイズの微細な模様が確認できた (Fig. 6)。この模様は未焼成でエッチ

グだけ行った試料の像とも異なる。Fig. 6 の模様の長さは数百～数十 nm であると思われる。これは文献⁴⁾の写真に表れる模様の大きさと同じなので、この部分では分相現象が起きたと思われる。

この温度(650℃)での焼成では結晶化が起きない筈なのに、試料の一部では結晶化が起きている。結晶化している領域の面積より、分相している領域の面積の方が大きいことから、試料が分相(スピノーダル分解)し、結晶化が早まったものと考えられる。

4. 考察

ガラスは結晶に比べて熱力学的に不安定な状態であるから、結晶への変化が起こる可能性は常に持っている。結晶化が起こるのはガラス転移点領域かそれ以上の温度に上げたときであり、ガラス転移点以下の温度の場合は原子の移動が起こりにくいので結晶化はしない、というのが一般的な解釈¹⁾である。ところが本実験で用いたホウケイ酸ガラス PYREX のガラス転移温度は 820℃であるにも関わらず、X-RD 評価から分相領域温度(650℃～750℃)で結晶の存在が確認され、SEM で 600℃で 48 時間で焼成した試料を観察したところ、3 万倍率で成長途中のクリストバライトが見られた。このことより 600℃以下の温度であっても結晶の核が存在する可能性や、核から結晶が成長する可能性が高いと推測できる。だが本研究で用いた SEM では 3 万倍率以上の倍率で観察することは難しい為、明確な確認は出来なかった。

低温で結晶化してしまう原因の一つとして、ホウケイ酸ガラスのガラス転移温度は計測し難いということがある。X-RD 評価で 750℃、36 時間焼成の試料に結晶のピークが見られたため、PYREX のガラス転移温度は 820℃であるという報告²⁾が正しいとは言いきれない可能性があると考えられる。

5. 結論

ホウケイ酸ガラス PYREX®を焼成する実験を行った結果、次のことが分かった。

X-RD のピークがブロードであるガラスに対して、これを焼成した試料もブロードなピークを示していたが、700℃で 36 時間焼成した試料にはクリストバライトのピークを含んでいた。ホウケイ酸ガラス PYREX を分相領域温度(650℃～750℃)で 2 時間以上焼成した試料は、ケイ素に富む相とその他の成分に富む相とに分相し、スピノーダル分解を起こしている可能性が高い。しかし、分相と同時に試料の一部で結晶化しクリストバライトになっていく事が分かった。本実験で確認できた最も低い焼成温度は 600℃で 70 時間後に結晶化した。クリストバライトは、熱処理時間に比例しながら表面の核から樹枝状に成長していくことが分かった。円形模様のクリストバライトに見え

る放射状に延びる筋は、エッチングにより溶出した、アルカリ成分の跡だと分かった。

参考文献

- (1) 泉谷徹郎／新しいガラスとその物性／経営システム研究所／P. 47、81 (1987)
- (2) 日本セラミックス協会編／セラミックス工学ハンドブック(第二版)応用／技報堂出版／P. 391～396 (2002)
- (3) (株)三商第一／ガラス特性表
- (4) 土橋正二／ガラスの化学／講談社／P. 179～190 (1999)