いまさら聞けないガラス講座

ガラスの結晶化

長岡技術科学大学

本間剛

Crystallization of Glass

Tsuyoshi Honma

Nagaoka University of Technology

1. はじめに

ガラスは不規則な原子配列構造をもつ過冷却液体(supercooled liquid)を冷却して作製される。ガラスの特徴を挙げると、物理的(力学、光透過、電気伝導)に等方的な物性を示し、光に対して透明(吸収する元素・イオンが無ければ)、様々なイオンが可変的かつ多量に導入できるなど結晶合成では、困難とされることが、容易にできてしまうことから材料設計の観点で魅力的といえる。

本誌の読者には、ガラスの結晶化というと任意の温度、時間において突然発現し、その制御が難しく、失透の原因となることから、ファイバー、窓、ディスプレーパネル等の開発においては絶対に起こって欲しくない現象の1つとして考えている人が圧倒的に多いのかも知れない。実際のところ結晶化がなかなか起こらないように組成が決定されているはずである。しかしながら、StookeyのLAS系結晶化ガラスの発見以降、熱膨張係数がゼロに近いゼロ膨張結晶化ガラス、建材用結晶化ガラス、生体用など加工精度、高耐久性が必要とされる分野で幅広く利用されているのは事実である。一方で光学

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

TEL 0258-47-9312 FAX 0258-47-9300

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

用途となると、結晶の持つ光非線形性やガラスよりも発光効率の高い希土類イオンのホストとしての可能性を有しており非常に魅力的な材料であるが、光に対しては均一な媒体に異物が形成することで光散乱の要因となり得るため、材料に要求される透明性のハードルは非常に高く、組成および結晶化のメカニズムを十分に検討する必要がある。

著者らの研究グループでは機能性結晶化ガラスの研究を行っていることもあり、いかに積極的に結晶化が発現するかという全く逆の発想で材料開発を進めている。毒を制する(結晶化を抑制する)者あるいは著者らのように結晶化を意図的に誘起する者、いずれにしてもガラスの結晶化の原理とその特徴について理解しておく必要がある。本稿ではガラスの結晶化現象と結晶化の形態制御について解説する。

2. ガラス結晶化の基礎的理論

図1に示すようにガラスは熱力学的には非平 衡な系であることから、加熱してガラス転移温 度以上に保持すると、いずれは安定な相である 結晶に変化する。ガラス中のアルカリイオンは 室温でも比較的自由に拡散できるが、ガラスの 主要な構造である SiO₄ ユニットなどは結合が 強固であり、ガラス転移を超えてユニットが動 き始めるため、弾性的挙動が消失し、やがて粘

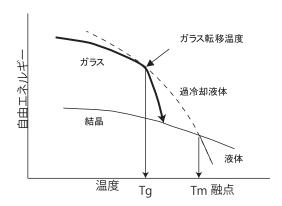


図1 液相,結晶,ガラス相の自由エネルギーと温度 の関係

性を呈することで過冷却液体の状態となる。

ガラスにおける結晶化は過冷却液体での(1)結晶構成原子・イオンの拡散、(2)結晶核の形成、(3)核の成長といった一連のプロセスで進行する。結晶構成イオンの拡散とマクロな物性である粘性は相反するものであるから、粘性の高いガラス形成液体ほど結晶化しにくくなることになる。核形成、結晶成長にはそれぞれに理論があり、確認の意味で以下に示す。

(a) 結晶核の形成

結晶の核形成には系全体で均一に起こる均一核形成(homogeneous nucleation)と容器 - 過冷却液体界面あるいは空気界面で起こる不均一核形成(heterogeneous nucleation)に区別されるが,以下では均一核形成の場合における核形成の理論について述べる。過冷却液体の自由エネルギーは結晶のそれよりも高いため,結晶核が形成されることによって系全体の自由エネルギーは低くなる。一方,液体という均一な状態の中に固体という結晶核を作るということは新たな界面を形成することを意味し,界面の面積分に相当する表面エネルギーである。すなわち,過冷却液体中に半径 r の結晶核が形成されると系全体の自由エネルギー変化 ΔG は(1)式のようになる。

$$\Delta G = -\frac{4 \pi r^3}{3} \Delta G x + 4 \pi r^2 \sigma \tag{1}$$

ここで、 ΔG_x は結晶核形成によって低下する 単位体積あたりの自由エネルギー変化((1)式で は正の値)であり、σは結晶核と過冷却液体の 単位面積あたりの界面自由エネルギーである。 図2に(1)式で表される自由エネルギー変化を結 晶核の半径 r の関数として示す。結晶核の大き さが小さいときには自由エネルギー変化が正に なり、安定には存在できず、過冷却液体の中で たえず生成、消滅を繰り返している。その中で ある臨界値 r^* (この位置はに対応する) を超 えた結晶核が結晶成長のための安定な結晶核と して生き残ることになる。r*は臨界半径と呼ば れ、これ以上の大きさのものは結晶核、臨界半 径より小さいものはエンブリオ(幼核)と呼ば れている。臨界半径及びその値での自由エネル ギー変化 ΔG^* (結晶核形成のためのエネル ギー障壁にあたる)の値は(1)式から以下の式で 求められる。

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta Gx} \qquad \Delta G^* = \frac{16\pi r^3}{3\Delta G_x^2} \tag{2}$$

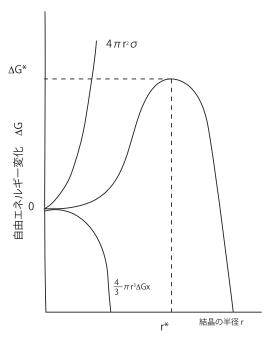


図2 球状を仮定した核の自由エネルギー変化 ΔG と 半径 r の関係

結晶化の駆動力である ΔG_x の値が大きいほど、また界面エネルギー σ が小さいほど、臨界半径とエネルギー障壁は共に小さくなり、結晶核形成が起こりやすくなる。

結晶核の生成速度(単位体積中に単位時間に 生成する結晶核の数)I は、臨界核の数と臨界 核の成長速度の積で表されるので、原子が液相 から結晶核の表面に拡散するための活性化エネ ルギー(activation energy)を ΔE とすると、 (3)式で表される。

$$I=A \ exp - \left\lceil \frac{(\Delta G^* + \Delta E)}{kT} \right\rceil \tag{3}$$

ここでA は定数, k はボルツマン定数, T は温度である。 ΔG^* は結晶化の駆動力である ΔG_x に反比例しており、融点では ΔG_x =0 であることから、融点近傍では核の数は少なく、ガラス転移温度に近づく(低温側)につれて多くなる。一方、原子の拡散は低温より高温の方が有利であり、臨界核の数の場合とは逆の温度依存性を示すことになる。結局、結晶核生成速度の最大値は T_g と T_m の間のある温度に存在することになる。この様子を図 3 に示す。実際の核形成速度の温度依存性はガラスごとに異なっているが、図に示されるように、最大核形成速度(ピーク位置)は、後述する最大結晶成長速度に対して低温側、つまりガラス転移温度に近い方に存在している。

(b) 結晶成長

臨界半径を越えた結晶核は顕微鏡やX線回折で検出が可能な大きさ(体積分率で10⁻⁶オーダー)に成長する。結晶成長速度Uは単位時間内に過冷却液体から結晶面に到達す原子数と結晶面から液体に戻る原子数の差として表される。図4には結晶 — 液体界面における結晶成長に対する自由エネルギーおよび活性化エネルギーの模式図を示す。

結晶成長のためには液相から結晶核への原子 跳躍跳を必要とするので、液相から結晶へ到達 出来る原子跳躍頻度、v₄ は(4)式のように原子 には移動のための活性化エネルギー活 ΔE 'を必要とする。

$$v_{lx} = vexp\left(-\frac{\Delta E'}{kT}\right) \tag{4}$$

また結晶から液体への原子の離脱も(5)式に従い起こる。

$$v_{xt} = vexp \left[-\left(-\frac{\Delta E' - \Delta G_x}{kT} \right) \right]$$
 (5)

結晶面から液体に移動する原子には ΔE の他に自由エネルギー(ΔG_x :液体の方が高い自由エネルギーをもつ)の障壁が存在するので、結晶成長速度は(6)式で表される。

$$u = avexp\left(-\frac{\Delta E'}{\nu T}\right) \left[1 - exp\left(\frac{\Delta G_x}{\nu T}\right)\right]$$
 (6)

ここで a は定数である。また(7)式で示す拡散係数 D を用いると成長速度 u は(8)(8)式に変換される。

$$D = a^{2} v exp \left(-\frac{\Delta E'}{kT} \right) \tag{7}$$

$$u = \frac{D}{a} \left(1 - exp \left[\frac{\Delta G_x}{kT} \right] \right) \tag{8}$$

ここでa は定数である。核形成の場合と同様に、原子の拡散は融点に近い高温の方が有利であるが、 ΔG 。は逆に小さくなるため、結局、結晶成長速度の温度依存性は図3で示され、最大結晶成長速度が最大核形成温度よりも高温側に存在する。積極的に結晶化を促進したければ図3の核成形と成長が重なった温度域で熱処理することになり、逆にこの塗りつぶした温度域を

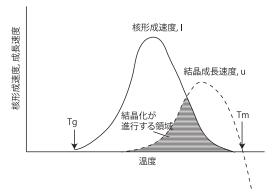


図3 核形成速度 I と結晶成長速度 u の温度異存性

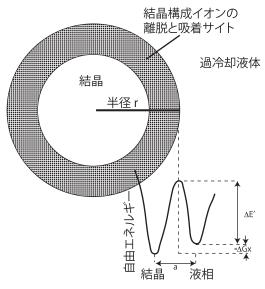


図4 結晶と過冷却液体界面における結晶成長の自由 エネルギーおよび活性化エネルギーの関係

短時間で冷却すれば成長は抑制出来ることになる。

以上の理論に基づいて、熱処理温度と熱処理時間を制御することにより任意の結晶化度を持つ結晶化ガラスを作製することになる。一般的に結晶化度と熱処理温度、時間の関係は図5のようなT-T-T (time-temperature-transformation) 図で示される。融点T_m付近ではIおよびuともに0であるから熱処理時間は無限大となる。また低温では拡散係数が低下するためやはり長い熱処理時間を要する。図中のカーブにT_mから温度軸に対して接線を引いて両軸に垂線を引いた温度T_nと時間t_nが最も短時間でかつ低温で結晶化を達成出来ることになる。

ガラスを加熱して過冷却液体になるときには吸熱を、過冷却液体が結晶化するときには通常は大きな発熱を伴うので、熱分析を行うことによりガラス転移温度と結晶化の開始する温度(結晶化温度)を決定することができる。示差熱分析(DTA:differential thermal analysis)や示差走査熱量測定(DSC:differential scanning calorimetry)における結晶化温度の加熱

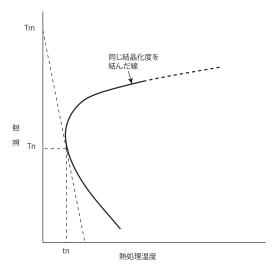


図5 一定の結晶化度を施すための熱処理時間 - 熱処 理温度曲線(T-T-T 図)の一例

速度依存性を利用して結晶成長に関する速度論 的解析手法がいくつか提案されているが, 簡易 的に測定できる熱分析だけではなく, 必ず電子 顕微鏡観察を併用し, 結晶の形態と体積分率を 十分考慮する必要がある。

3. 結晶化の形態制御

ガラスの結晶化において、最も重要な課題は目的の結晶相をどのような形態で析出させるかである。析出する結晶相は熱力学的な支配を受けるため、組成選択が極めて重要となり、どういった形態で析出させるかは組成選択に加えて、どのように熱処理を施すかに依存する。図6には電気炉を用いた熱処理による結晶化ガラス形態を示す。注目するガラスが均一核形成の支配的なガラスであれば、(a) のようにバルク全体で結晶化が進行する。また不均一核形成が支配的となればガラスの表面あるいはセッターと接している面で優先的に進行し(b) のような表面結晶化を発現する。表面結晶化を示す場合、異方性の結晶であれば優位成長方位に配向する傾向があり、結晶が配向することで電導

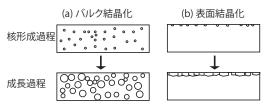


図6 電気炉を用いた熱処理による結晶化ガラスの形態

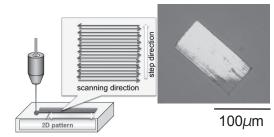


図7 レーザーパターン法により作製した LiNbO₃ 配 向二次元パターン

性,二次光非線形性,イオン伝導性などに効果 的に働くことがある。

前項で核形成について述べたが核形成を実験 的に確認することは困難であり, 示差熱分析に おいても結晶核形成に伴う熱量変化は非常に小 さく,一般に熱分析の手段では検出することは できない。しかしながら得られる結晶の形態は 熱処理温度で大きく変わる。従って、できるだ け小さな結晶粒子から成る結晶化ガラスを作製 しようとする場合は、最初にガラス転移温度近 傍で熱処理してできるだけ多くの核形成を起こ させ、その後さらに高温で熱処理して結晶成長 を起こさせる。また光の波長よりも一桁程度小 さな粒径となれば結晶とガラス界面での散乱を 抑制することができ、透明な結晶化ガラスを得 ることが出来る。この二段階の熱処理法は緻密 な結晶化ガラスや光学的に透明な結晶化ガラス を作製する場合に最も有効に利用されている。

これまでは、電気炉を用いた一般的な熱処理によるガラスの結晶化について解説したが、表面結晶化では結晶のもつ晶癖により優位成長方向がある場合のみ、面直方向に配向した結晶膜が得られるが、面内の配向制御は困難である。著者らはレーザーを用いた局所的な加熱帯を空間移動させることで、結晶パターン形成する手法を提案している。これまでに数多くの結晶パターン形成に成功しているが、結晶の成長速度に応じて加熱部分の走査速度を可変することで、核形成を抑制し、結晶成長が優位となる温

度域で過冷却液体を形成し、一様に配向成長させた細線状の結晶パターン形成することができる。さらには一本目のラインを種結晶とし、加熱帯を重ねて走査することで、二次元の結晶パターン化にも成功している。図7には $Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ 系ガラスへ作製した $LiNbO_3$ 二次元パターンである。長方形の二次元パターンの長手(スキャン)方向にc軸方位に成長し、それと直交する方位が短手(ステップ)方向に成長している。このようにレーザーを使った局所的な熱処理によって面内の配向も制御することができる。

5. おわりに

ガラスの結晶化について基礎的理論とその形態制御について解説した。ナノ結晶化から面内配向を有するような配向膜の形成まで、様々な形態の結晶体を形成可能で、空隙フリーであることが結晶化ガラスの魅力的な特徴である。結晶化ガラスの機能性については分野が幅広いため解説を省いたが、魅力的な材料の一つと認識頂ければ幸いである。

結晶化に関する参考書

- 1) Arun K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses", Academic Press Inc., (1994).
- 2) 作花済夫著,「ガラス科学の基礎と応用」, 内田老鶴 圃 (1983).
- 3) W. Holand and G. Beall, "Glass-Ceramic Technology", The American Ceramic Society (2002).