

論文・Paper

Li₂O-SiO₂ 系ガラス及びゲルの結晶化に 対する水分の影響

黄 占杰・横尾俊信・神谷寛一・作花济夫

(三重大学 工学部 工業化学科)

溶融法によって調製した微量 (0.004~0.177 wt%) の水を含む Li₂O-SiO₂ 系ガラス粉末及び金属アルコキシド溶液の加水分解によって作ったリチウムケイ酸塩ゲル粉末の結晶化過程を示差熱分析, X線回折, 赤外分光法によって研究した. その結果, 水含有量が増すにつれて, ガラス転移温度及び核形成速度は低下し, 結晶成長速度は増加することを見いだした. また, 同一の酸化物組成でもガラスとゲルの結晶化過程は異なり, ガラスでは加熱の際に安定相の Li₂Si₂O₅, ゲルでは準安定相の Li₂SiO₃ が析出することが分った. いったん溶融してガラスにすると, 出発原料が炭酸塩又は酸化物結晶性粉末であるかゲルであるかに関係なく似た水含有量のガラスは似た結晶化挙動を示すことが確かめられた.

(1982年8月23日受付)

Effect of Water on the Crystallization of Li₂O-SiO₂ Glasses and Gels

Zhan Jie HUANG, Toshinobu YOKO, Kanichi KAMIYA and Sumio SAKKA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University)
(Kamihama-cho, Tsu-shi 514)

The crystallization process of Li₂O-SiO₂ glass and lithium silicate gel powders has been investigated by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The former was prepared by melting and contained 0.004~0.177 wt% water and the latter, by hydrolyzing metal alkoxide solutions. It is found that with increasing water content in the glass, the glass transition temperature and the rate of nucleation decrease, whereas the rate of crystal growth increases. It is also found that gels prepared from a metal alkoxide solution show a crystallization process different from glasses prepared by conventional melting method; the crystalline phase precipitated from the former is metastable lithium metasilicate Li₂SiO₃ and that precipitated from the latter is stable lithium disilicate Li₂Si₂O₅. It is also to be noted that the glass prepared by melting the gel shows a crystallization process similar to the glasses prepared by melting crystalline powders when their water contents are similar.

[Received August 23, 1982]

Key-words : Crystallization, Water, Lithium silicate, Glass, Gel, Nucleation,
Crystal growth

1. 緒 言

普通のガラスには 1 wt% 以下の微量の水分 (0.001~0.1% の範囲であることが多い) が含まれている. この水分の多少はガラス溶融時の溶融特性や溶融後のガラスの低温粘度, 軟化特性に影響するので¹⁾, ガラス中への水分の侵入及びガラスの物性に対する水分の影響について従来から多くの研究が行われている. それによると微量の水はガラスの粘度及びガラス転移温度を低下させ^{2)~4)}, 電気伝導度を増大⁵⁾又は減少させ⁶⁾, 分相を促進させる⁷⁾. 結晶化速度に対する水の影響についても幾つ

かの研究がある^{7)~12)}. シリカガラス⁷⁾及びホウ酸鉛ガラス⁸⁾の結晶成長速度は水によって大きくなることが明らかにされている. La₂O₃-SiO₂, La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, La₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 系ガラスにおいて酸化物結晶粉末を溶融して作った場合とゲルから作った場合を比較すると^{9), 10)}, ゲルから作ったほうが核形成が速く起こるがこれはゲルから作ったガラスにより多くの水分が含まれているためとされている. Li₂O-SiO₂ 系ガラスについて高圧下の結晶化速度は水分があると著しく増すことが明らかにされている¹¹⁾. Li₂O·2 SiO₂ 及び Na₂O·2 CaO·3 SiO₂ 組

成のガラスの結晶化について光学顕微鏡により粒子の数と大きさを調べた結果では、核生成速度と成長速度のいずれも水によって大きくなることが明らかにされている¹²⁾。Gonzales-Oliver らは、これは水がガラスの粘度を低下させる、すなわち結晶化に必要な酸素イオンの拡散を促進するためであると推測している。

ガラスの結晶化に対する水分の影響についてはこのように幾つかの研究はあるが、まだ、十分の実験結果があるとは言えない。特に最近、ゲルからガラスを作る方法が検討され¹³⁾、同時にそのガラスの結晶化に対する水の影響が問題となっている^{9), 10), 14), 15)}。そこで本研究では $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラスの結晶化に対する水の影響を改めて調べることとした。このため酸化物を原料として熔融し水含有量を変化させた $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス粉末、金属アルコキシドから作ったゲルを原料として熔融した $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス及び熔融しないリチウムケイ酸塩ゲル粉末について示差熱分析、X線回折及び赤外分光法により結晶化の速度と結晶化の過程を比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

実験は主として $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (モル比) 組成のガラス又はゲルについて行った。ガラスを作る原料には特級の Li_2CO_3 (半井化学薬品製) と光学ガラス用ケイ砂 (SiO_2) を使用した。原料混合物を白金のつぼに入れ、SiC 発熱体電気炉で 1400°C で2時間熔融し、融液を冷水中に注いで急冷した。こうして作った粉末状のガラスを出発ガラスとした。出発試料より水含有量の多いガラスを作るには図1に示す装置を用い、水蒸気雰囲気中で約20gの出発試料を50ccの白金のつぼの中で10分間～3時間半再熔融した。水蒸気の流速は2.4 l/minとした。出発試料より水含有量の少ないガラスを作るには同じ装置で乾燥窒素ガスを電気炉に吹き込んで3時間再熔融した。水蒸気又は窒素を一定の時間吹き込んだ後、更に30分間その温度に保持して融体の均質化を図った。

同じ酸化物組成のゲルを金属リチウム、エタノール及びシリコンテトラエトキシドから次のようにして作っ

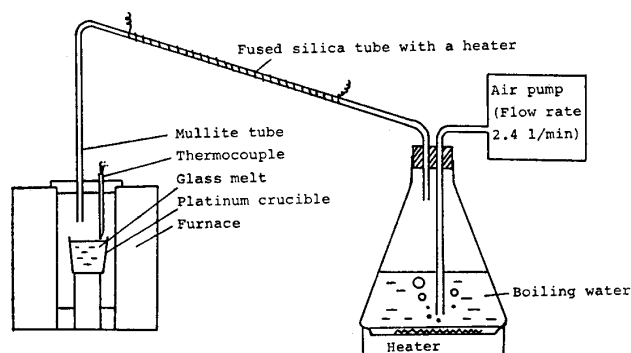


Fig. 1. Apparatus for introducing steam into molten glasses.

た。還流冷却器付きのフラスコに無水エタノールを入れて、 $70^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ でかくはんしながら金属リチウムを少しずつ投入して反応させた。エタノールの量は LiOC_2H_5 を生成するのに必要な量の5倍とした。すべてのLiが溶けてから更に約1時間還流してリチウムアルコキシドとした。これに $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成となるように計算した量の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加えて十分に混合した。以上の反応はすべて乾燥窒素の雰囲気中で行った。約1時間混合した後約 10°C まで温度を下げ、これにモル比で4倍のエタノールで希釈した水を滴下した。アルコキシドに対する水の添加量はモル比で5とした。できたゲルの塊を真空中 200°C で乾燥して透明な粒状ゲル (大きさ約3~5 mm) とした。ゲルの一部は粉碎して結晶化速度測定用試料として使用した。また一部は 1450°C まで加熱して2時間熔融し約20gのガラスを得た。

2.2 試料ガラス中の水の定量

ガラス中の水含有量は赤外線吸収スペクトルから求めた。この方法は Scholze¹⁶⁾ が用いた方法で、水含有量が0.1~0.2 wt% 以下の場合に ± 0.001 wt% の誤差で結果を与える。ガラス板の両面を鏡面研磨して厚さを約1 mmにした。 130°C で2時間加熱して試料表面の付着水を除いた後、 $2.5\sim 5\ \mu\text{m}$ の波長範囲の赤外線吸収スペクトルを測定した。その測定には日本分光工業製のIR-G型赤外分光光度計を用いた。 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの吸収スペクトル中の $3560\ \text{cm}^{-1}$ 及び $2850\ \text{cm}^{-1}$ 付近の二つの吸収ピークの吸光係数は Scholze によって与えられた $20\ \text{Li}_2\text{O}\cdot 80\ \text{SiO}_2$ ガラスの値すなわちそれぞれ $63\ \text{l/mol}\cdot\text{cm}$ と $130\ \text{l/mol}\cdot\text{cm}$ とした。この値を使ってそれぞれの吸収ピークの原因となっている水の量を計算した。更に $2350\ \text{cm}^{-1}$ の吸収を生じる水の量は波数 $2850\ \text{cm}^{-1}$ の吸収を与える水の量の約1/3と仮定して計算し¹⁶⁾、以上の3者の合計をガラスに含まれる水含有量とした。その結果を表1に示す。

金属アルコキシドの加水分解で得られるゲルに含まれている水の量は 1000°C で2時間加熱して重量の減少を測定する方法によって近似的に求めた。

Table 1. Preparation of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses and water content.

Glass No.	Preparation	Water content	
		mol/l	wt%
1	Remelted in dried N_2 , 1400°C , 3hr	0.005	0.004
2	Melted in air, 1400°C , 2hr	0.016	0.011
3	Remelted in wet air, 1400°C , 10min	0.026	0.019
4	Remelted in wet air, 1400°C , 20min	0.041	0.030
5	Remelted in wet air, 1400°C , 30min	0.140	0.102
6	Remelted in wet air, 1400°C , 210min (Stirred)	0.164	0.120
7	Remelted in wet air, 1400°C , 120min	0.242	0.177
8	Glass prepared by melting gel	0.031	0.027
9	Gel (dried at 200°C for 10hr)*	28.72	21.1

* The water content was determined by gravimetric analysis after being heated at 1000°C for 2hr.

2.3 ガラスの化学分析

幾つかのガラスとゲルについて原子吸光法によって化学分析を行った。求めた化学組成を表 2 に示す。

Table 2. Chemical analysis of several $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glasses by atomic absorption spectrometry.

Sample No.	Li_2O content* wt%
1	19.0
3	18.9
6	19.3
7	19.3
9	19.7

* Theoretical content of Li_2O in the $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass: 19.91 wt%

2.4 結晶化温度の測定

ガラスの結晶化温度は DTA により測定した。このために島津製作所製の DTA-20 B 型示差熱分析装置を使用した。室温～900°C の温度範囲を 1～20°C/min の加熱速度で昇温した。ガラス及びゲルを粉碎して 100～200 メッシュ (74～149 μm) の粉末として測定に使用した。いずれの測定でも試料の充てん量は約 70 mg とほぼ一定にした。DTA 曲線上で結晶化の特性温度として三つの温度を選んだ。すなわち、図 2 に示すように結晶化のピークの手前で曲線が基線より離れる温度 T_S 、結晶化のピークにおいて曲線の立ち上がり部の外そう線と基線が交わる温度 T_C ¹⁷⁾ 及び曲線のピーク温度 T_M を求めた。各組成の試料に対して 3 回以上の測定を行って平均値を使用した。誤差は $\pm 4^\circ\text{C}$ であった。

2.5 X 線回折

X 線回折に用いた試料はガラスを粉碎して得た 200 メッシュ全通の粉末を加熱したものである。加熱は粉末を白金板の上に置いた白金皿に載せ所定の温度まで昇温しその温度で一定の時間保持する方法で行った。白金板を使用したのは温度を均一にするためである。X 線回折には理学電機製 X 線装置を使用した。線源には Ni フィルターを通した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた。

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶の析出量を定量的に比較するために Ohlberg ら¹⁸⁾ が提案した定量法を採用した。すなわち $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを 930°C で 10 時間加熱して結晶

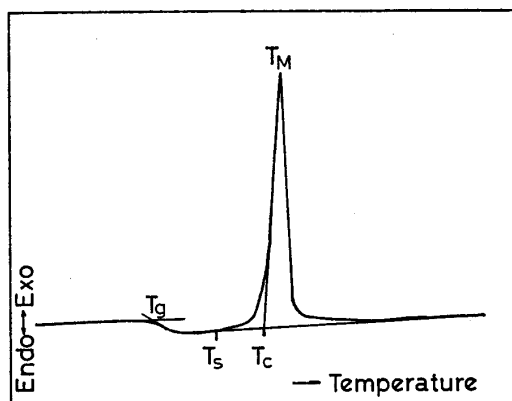


Fig. 2. Method of determining transition temperature T_g , crystallization temperatures T_S and T_C and peak temperature T_M from DTA curves.

が十分析出した結晶化物と母体ガラスを種々の割合に混合した試料を用いて検量線を作製し試料中の結晶量を決定した。測定に際し結晶のピークの影響は無視した。 $2\theta=90^\circ$ での強度を各試料について同じとなるようにして規格化した。

2.6 ゲルの赤外線吸収スペクトル

金属アルコキシドの加水分解で得られるゲルの熱処理による構造の変化を調べるために赤外線吸収スペクトルを測定した。

3. 結果

3.1 結晶化温度及びガラス転移温度

図 3 に示差熱曲線、図 4 に T_S , T_C 及び T_M とガラス中の水含有量との関係を示す。図 3 においてガラス中の水含有量が 0.004 wt% から 0.177 wt% まで増加するにつれて発熱ピークの形がだんだん鋭く、かつ高くなっている。図 4 では水含有量が増加するにつれて T_S は 537°C から 555°C まで、また、 T_C は 555°C から 592°C まで次第に上昇することが分る。しかし、 T_M はほとんど変化しない。

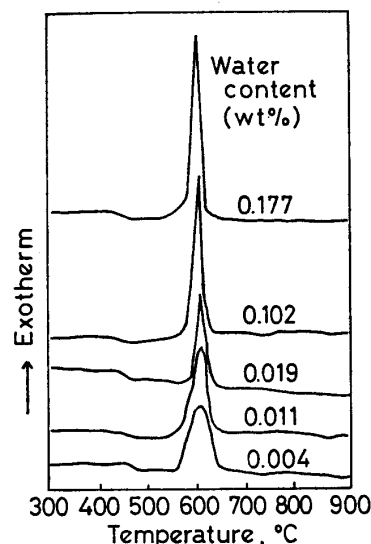


Fig. 3. DTA curves of glasses with varying water content. Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

従来から加熱速度によって結晶化温度が著しく変化

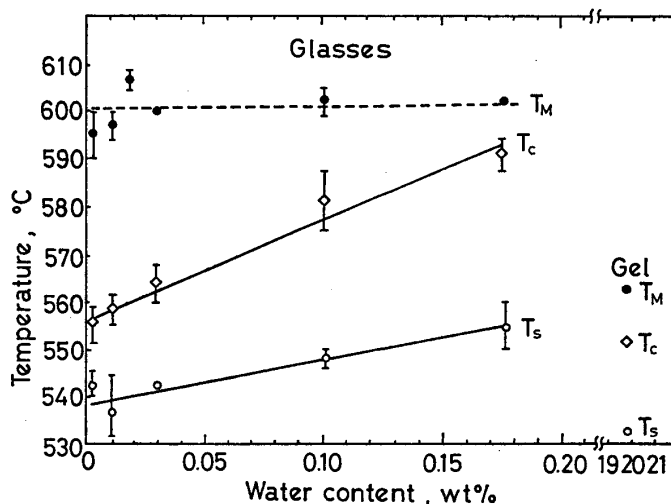


Fig. 4. Variation of the crystallization temperatures determined by DTA with water content. Heating rate in DTA: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

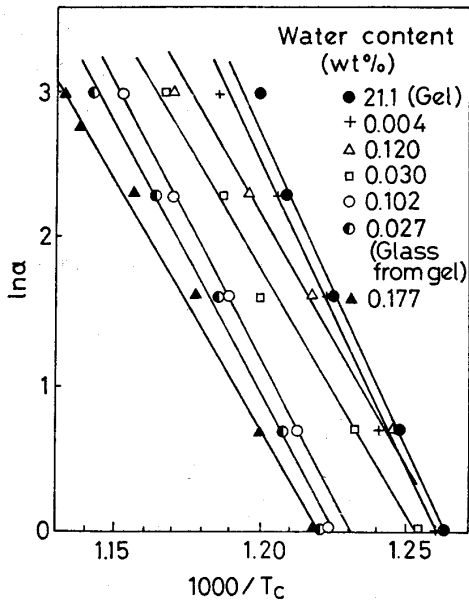


Fig. 5. Relation between logarithm of heating rate and reciprocal of T_c on DTA curve.

することが知られている¹⁹⁾. 本研究で加熱速度を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ から $20^\circ\text{C}/\text{min}$ まで変化して測定したところやはり加熱速度が増加するにつれて T_s , T_c 及び T_M は高温側に移行した. しかし, いずれの加熱速度でも T_s , T_c は水含有量が増すにつれて増大し, T_M は水含有量によってあまり変化しないという傾向は同じであった. 図5は加熱速度の自然対数 $\ln \alpha$ を T_c の絶対温度の逆数 $1/T_c$ の関数としてプロットしたものである. ガラスを一定の速度 (α) で加熱して結晶化させる場合, 生成した結晶の体積分率 (x) と加熱速度の間には次の関係がある¹⁹⁾.

$$\ln \alpha = -\frac{mE}{nRT} - \frac{1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \text{const} \quad (1)$$

ここで, m , n は結晶化のメカニズムに関する定数である. ガラス内部での結晶化より表面結晶化が優位であるならば $n=m=1$ である. 本研究では $74\sim 149\ \mu\text{m}$ の微細な粉末試料を使ったのでガラス内部での結晶化に比べて表面層での結晶化の方が優位であると考えられる. そこで, $n=m=1$ として $\ln \alpha$ を $1/T_c$ に対してプロットした. 図5の直線の傾きから得られる結晶成長の活性化エネルギー (ΔE)

を表3に示す. 活性化エネルギー値は $520\sim 604^\circ\text{C}$ の温度範囲で $68\sim 88\ \text{kcal/mol}$ である. 表3で極めて少量の水を含む No. 1 のガラスの結晶化の活性化エ

Table 3. Activation energy for crystal growth, ΔE , obtained from DTA data.

Sample No	ΔE (Kcal/mol)	Water content (wt%)
1	84.9	0.004
4	73.2	0.030
5	69.5	0.102
6	69.5	0.120
7	67.7	0.177
8	72.7	0.027
9	87.6	21.1

Table 4. Crystalline phases precipitated from glasses and gel under various heat treatments.

Heat treatment	Water content, wt%							
	Glasses from oxide and carbonate					Glass from gel	Gel	
Temp. (°C)	Time (hr)	0.004	0.011	0.030	0.120	0.177	0.027	19.99
505	0.5	LS ₂ (T)						LS(T)
	2	LS ₂ (T)						LS(M)+LS ₂ (T)
	24	LS ₂ (P)					LS ₂ (M)	
525	0.5	LS ₂ (T)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)		LS ₂ (T)	LS(P)+LS ₂ (T)
	2	LS ₂ (M)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS(P)+LS ₂ (M)
	24	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS(P)+LS ₂ (P)
545	0.5	LS ₂ (T)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS ₂ (M)	LS(P)+LS ₂ (M)
	4	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS(P)+LS ₂ (M)
845	1	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS(P)+LS ₂ (M)
		LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)	LS ₂ (P)+LS(T)

Crystalline phases LS: Li_2SiO_3 , LS₂: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Crystallinity T: trace, M: moderate, P: perfect

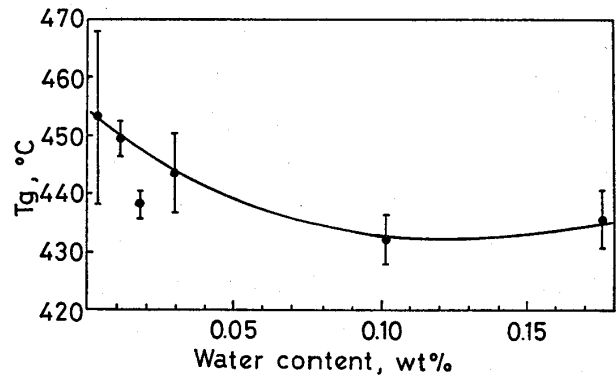


Fig. 6. Variation of the glass transition temperature on the DTA curve with the water content of glass.

ネルギーはほぼ同じ組成のガラスに対する他の研究者の結果²⁰⁾と非常によく一致した. また, ゲルを除いて結晶化の活性化エネルギーは水含有量の増加とともに減少することが認められた.

図6はDTAによって求めた T_g を示したものであるが, T_g は水含有量が増すにつれて低下している.

3.2 析出結晶の種類並びに結晶化過程

種々の温度で加熱したガラス, ゲル及びゲルを溶融して作ったガラスの結晶化過程をX線回折法で調べた結果を表4に示す. 表からガラスとゲルで結晶化の過程が異なることが分る. すなわち, ガラスからはすべての場合に $505\sim 525^\circ\text{C}$ で $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶が析出するが, ゲルからは始めにリチウムメタシリケート (Li_2SiO_3) 結晶が析出し, その後温度が上昇すると $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が析出する. ゲルの場合でも加熱温度を 545°C から 845°C まで上げると $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶が主な結晶相になった.

ゲルを溶融して作ったガラスでは析出結晶は酸化物と炭酸塩の粉末を溶融して作ったガラスと同様 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ である. なお, 結晶化温度はゲルよりも高い.

図7は 525°C で 0.5 時間及び 2 時間加熱した後のX線回折パターンをゲル, ゲルを溶融して作ったガラス,

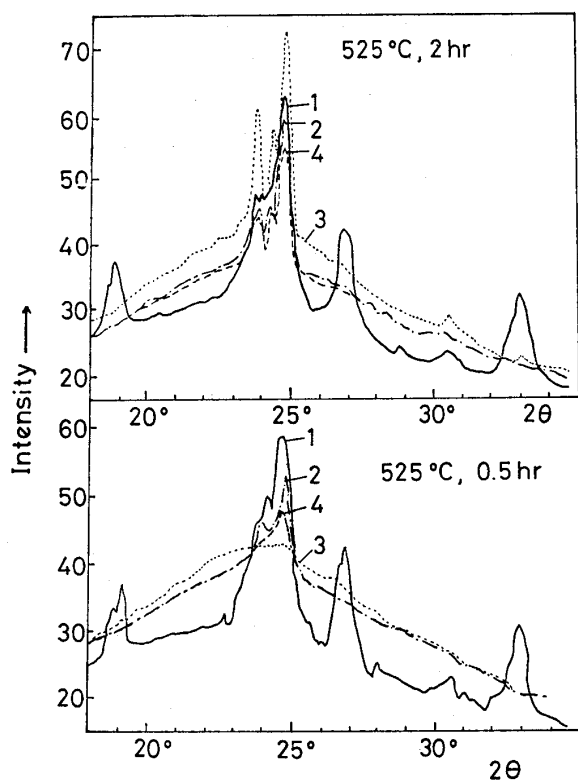


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of glasses and gel after heating at 535°C.

- 1: Gel (—), 2: Glass from gel (·-·-·),
3: Glass containing 0.177 wt% water (·····),
4: Glass containing 0.04 wt% water (---)

多量の水 (0.177 wt%) を含むガラスについて比較して示したものである。ゲルを加熱して結晶化させたものは他の三つのガラス試料を加熱した場合と違った回折図を示すが、これは析出結晶に Li_2SiO_3 が含まれ、他の三者の場合のように $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ だけではないからである。三つのガラスについて比較すると水含有量の多いガラス (図中 No. 3) は他の場合 (No. 2 と No. 4) と析出結晶の種類は同じであるがピークの高さは違っている。すなわち、加熱時間が短い (0.5 h) 場合には No. 3 の結晶のピークは No. 2 と No. 4 の場合に比べて非常に小さく結晶がほとんど析出していない。加熱時間が長い (2 h) と他の二つと比べてピークが大きくなる。すなわち、十分に結晶が析出する。

図 8 は 545°C で加熱した試料の X 線回折図の $2\theta = 26^\circ$ における散乱をガラスによると考えてガラスの量を求め、これより析出結晶量を算出して¹⁸⁾それを時間に対してプロットしたものである。水含有量の大きいガラスでは水含有量の少ないガラスと違って加熱の初期に結晶は析出しにくい、加熱時間が長いと十分結晶化する。また、ゲルの結晶化の挙動が他のガラスと異なるのは析出結晶が $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ だけでなく Li_2SiO_3 を含むからである。

3.3 ゲル構造の変化

図 9 及び図 10 にゲルの赤外線吸収スペクトルの加

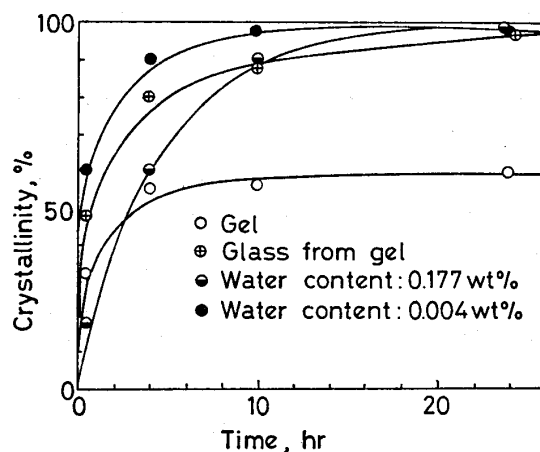


Fig. 8. Variation of crystallinity of various samples with the time of heating at 545°C. Crystallinity obtained from the X-ray peak at 26° in 2θ .

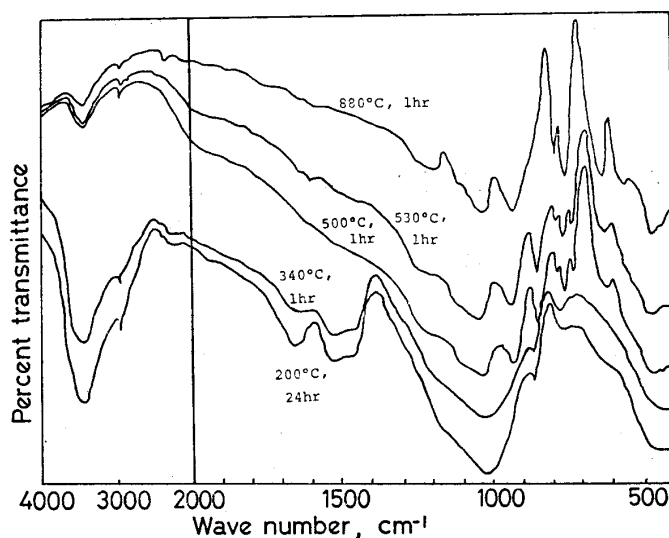


Fig. 9. Infrared spectra of gels heated at various temperatures.

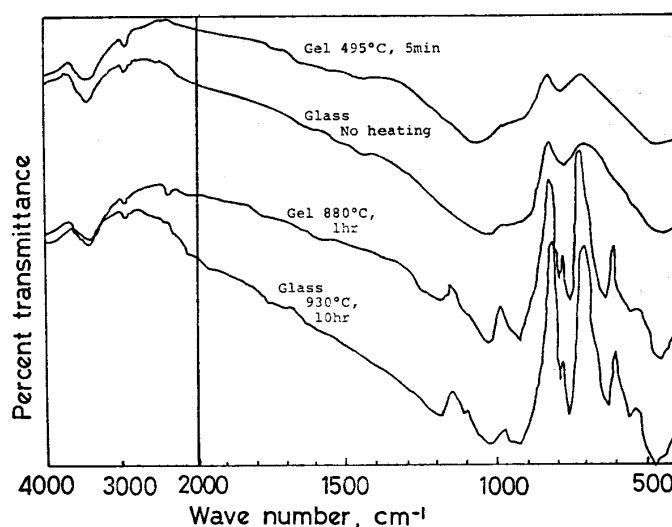


Fig. 10. Comparison of infrared spectra of gel with those of glasses heated at various temperatures.

熱による変化を示す。図9から分るように水による吸収ピークの波数は 3450 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} 及び 2350 cm^{-1} であるが、そのほかにゲル中の Si-O 結合の伸縮振動、非架橋酸素結合の振動と Si-O-Si 結合の変角振動による吸収ピークがそれぞれ波数 1030 cm^{-1} , 940 cm^{-1} 及び 470 cm^{-1} のところにある²¹⁾。加熱温度が上昇すると水が減少するため水によるピークは次第に小さくなる。Si-O 振動によるピークは次第に高波数側に移行する。

温度が 500°C 以上になると結晶が析出するが、これは赤外スペクトルの形にも反映している。図10から 495°C で5分間ゲルを加熱すると、そのスペクトルはガラスのスペクトルに非常によく似ていることが分るが、このことは加熱によってゲルがガラスになることを示している。ゲルを 880°C で1時間加熱すると、そのスペクトルは同じ組成のガラスを 930°C で10時間加熱して十分に結晶化させたスペクトルとほとんど一致する。このことはこの温度範囲で両者から析出する結晶種がよく似ていることを示している。

4. 考 察

4.1 結晶化速度に対する微量の水の影響

炭酸塩とケイ砂を原料として溶融により作製したガラス(表1, No. 1~7)の Li_2O 含有量は水含有量によってほとんど変わらない(表2)ので、これらのガラスの結晶化特性温度 T_c , T_s 及び T_M の変化は水含有量の違いによるものとみて差支えない。示差熱分析に基づく結晶化開始温度 T_c (及び T_s) は、測定した水分含有量範囲で水含有量が増すにつれて約 555°C から 592°C まで (T_s は 538°C から 555°C まで) 次第に増加するが、ピークの温度 T_M は水分含有量によってあまり変化しないことが確かめられた。ガラスの結晶化は結晶核の形成と生成した結晶の成長の二つの過程からなることが知られている。 T_c は成長が始まるために熱変化が検出される温度、換言すれば臨界の大きさに達した結晶核の成長が起こり始める温度である。すなわち、その温度に達するまでの時間は結晶化の誘導期間で核形成に必要な時間といえることができる。したがって、 T_c が水分含有量とともに高温側に移行することは微量の水が結晶核形成を抑制することを意味する。 T_M は水分含有量に依存せずほぼ一定であり、反応速度の大きさを表すピークの高さは水分含有量とともに増加するから微量の水は結晶成長を促進すると考えられる。同様の結論が図8に示したX線回折の結果からも導かれる。前述のように水を $0.177\text{ wt}\%$ 含むガラスの結晶化度は初期段階では小さいが、時間とともに水含有量の少ないガラスのそれに近づき、10時間以上ではほぼ等しくなる。すなわち、水の多いガラスの核形成速度は小さいが、結晶成長速度は大きいといえることができる。

ガラス中の結晶核の形成速度 I は次の(2)式によって表される²²⁾。

$$I = C \cdot \exp(-W^*/RT) \exp(-\Delta E/RT) \quad (2)$$

ここで W^* は核形成の熱力学的障壁、 ΔE は動力学的障壁である。 C' をある定数とすると $C' \exp(-\Delta E/RT)$ は原子の拡散を表すので、融液の粘度を η とするとこれは $1/\eta$ に比例する。この関係を入れると(2)式は

$$I = \frac{C''}{\eta} \exp(-W^*/RT) \quad (3)$$

とかける。図6に示すように、水含有量が増すにつれて T_g が低下するが、これは一定温度での粘度 η が水含有量が増すと減少することに当たる。(3)式によると、 η が減少すると I が大きくなるはずであるが、実際には I は小さくなった。したがって前述のように水含有量が増すと I が小さくなるのは熱力学的障壁 (W^*) が大きくなるとして説明できる。この結果は、Gonzalez-Oliverらの結果と相反する。その原因としては(1)測定方法、(2)用いた試料の形状の相違、等が考えられるが、特に(2)の可能性が大きい。本研究で用いた試料は $74\sim 149\ \mu\text{m}$ の微細な粉末であり表面核形成が支配的と考えられる。一方、Gonzales-Oliverらの用いた試料はバルク(円板状)であるので、バルク核形成が優位と考えられる。組成が同一であるにもかかわらず結晶化の機構が粉末とバルク試料で非常に異なる例としてカリウムを微量含む $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスが知られている²³⁾。同様に微量の水を含む $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの核形成の場合でも水がバルクと粉末では異なる作用を示し、粉末試料では、特に熱力学的障壁の影響が強くなる可能性が考えられる。また一般に最大の結晶成長速度を与える温度以下では結晶成長は動力学的障壁のみによって支配されている²²⁾。粉末試料に対する本研究結果においても結晶成長速度は水含有量の増加とともに増し、一方DTA曲線の T_c から求めた結晶成長の活性化エネルギー(表3)及び T_g (図6)は水含有量の増加とともに減少するという極めて良い対応が得られた。結晶成長の活性化エネルギーとして $68\sim 85\text{ kcal/mol}$ (ゲルを除く)という大きな値が得られたが、これらの値は通常シリケートガラスの粘性流動の活性化エネルギー¹⁹⁾に近く、結晶成長は粘性によって支配されることを示すものと考えられる。ゲルの結晶成長の活性化エネルギーは水をほとんど含まないガラスのそれよりも大きな値を示したが、これは後述するように結晶化の機構が、ガラスと異なるためと考えられる。

4.2 析出結晶の種類

表4に示したように、溶融して作ったガラスでは水含有量によらずすべての場合に安定相の $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 結晶が析出した。一方、ゲルからは準安定相の Li_2SiO_3 結晶が最初に析出した (505°C , 0.5 h の加熱で Li_2SiO_3 が

析出している). ゲルをより長時間又はより高温で加熱すると $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ も析出したが, 545°C まで Li_2SiO_3 が主要結晶相であった. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ が析出するガラスにはゲルを熔融して作ったものも含まれている. したがって出発原料がゲルであってもいったん 1450°C という高温で熔融するとゲルの特性が失われてガラスとなることが分る.

ガラス状物質から結晶相が析出する場合必ずしも熱力学的に安定な相が析出するとはかぎらず, 結晶化の諸条件, すなわち, 温度, 圧力, 加熱速度, 試料の形状, 少量の添加物等により相平衡図から予想されるものと違う結晶相が析出することがある. 例えば, 高圧力下で $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスを結晶化させると, 大気圧下で安定な $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の代わりに準安定な Li_2SiO_3 が先に析出する¹¹⁾. また, 微量の酸化カリウムあるいは金のコロイドを含むガラスからは準安定な Li_2SiO_3 が析出する²³⁾. 低温で熱処理すると, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のガラスに鎖状の Li_2SiO_3 構造が不規則に分布すると言われて²⁴⁾. 高圧を加える場合に Li_2SiO_3 が析出するのは高圧下で Li_2SiO_3 が安定相となるためと解釈できる¹¹⁾. 前述の他の場合に Li_2SiO_3 が析出するのはガラス粒子の表面がアルカリの多い組成になり Li_2SiO_3 が安定相になるためと説明されている²⁴⁾. したがって, 本研究で見いだされたようにゲルから $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ でなく Li_2SiO_3 が優先的に析出するのはゲルの表面の組成がアルカリの多い組成になっているためではないかと考えられる.

5. 結 論

(1) 微量の水を含む $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを DTA で測定したところ, $0.004\sim 0.177\text{ wt}\%$ の範囲で水の量が増すにつれて発熱ピークの形が鋭くなり, 結晶化の始まる温度 (T_c 又は T_s) が次第に高くなった. しかし結晶化のピークの温度 T_M はほとんど変化しなかった. 一方, ガラス転移温度 T_g は水含有量が増すにつれて低下した. これらの結果から粉末状のガラスに含まれる微量の水は核形成を抑制するが, 結晶成長を促進すると結論した.

(2) 同一の組成のガラスとゲルの結晶化過程は異なっており, ゲルでは最初に準安定な Li_2SiO_3 結晶が析出し, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の析出量はわずかであるが, 同じ条件下でガラスからは安定相の $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶だけが析出した. ガラス中の水含有量は本研究の範囲では析出する結晶相に影響を与えなかった.

(3) ガラスとしたときの水含有量が同じであればゲルを熔融して作ったガラスは酸化物及び炭酸塩粉末を原料として熔融したガラスと似た結晶化過程を示すことが

見いだされた.

謝 辞 ガラスの化学分析について東洋紡績株式会社 堀田泰業氏に感謝します. 本研究は 文部省科学研究費特定研究 (1) (トレースキャラクターゼーション, 代表大石行理教授) の援助によって行った.

文 献

- 1) H. Scholze, *Glass Industry*, October, 546-51 (1966); *ibid.*, November, 622-34 (1966).
- 2) 作花済夫, 松下和正, 渡辺 勉, 神谷寛一, 窯協, **89**, 577-84 (1981).
- 3) J.E. Shelby and G.L. McVay, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 439-49 (1976).
- 4) M.S. Maklad and N.J. Kreidl, *Proc. IX Intern. Congr. on Glass, Paris (1971)* p. 75-100.
- 5) W.E. Martinsen and T.D. McGee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 175-76 (1971).
- 6) G.L. McVay, M.L. Knolek, R.L. Johnson, Jr., R.J. Baughman and R.J. Eagan, SAND 76-0384, 3-27 (1976).
- 7) F.E. Wagstaff, S.D. Brown and T.B. Cutler, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 76-81 (1964).
- 8) R.J. Eagan and C.G. Berger, "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", Ed. L.L. Hench and S.W. Freiman, American Ceramic Society (1971) p. 202.
- 9) S.P. Mukherjee, J. Zarzycki and J.P. Traverse, *J. Mater. Sci.*, **11**, 341-55 (1976).
- 10) S.P. Mukherjee, J. Zarzycki, J.M. Badie and J.P. Traverse, *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 455-58 (1976).
- 11) M. Tashiro, S. Sakka and T. Yamamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **44**, 401-09 (1966).
- 12) C.J.R. Gonzales-Oliver, P.S. Johnson and P.F. James, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1151-69 (1976).
- 13) S. Sakka, "Treatise on Material Science and Technology", Ed. M. Tomozawa and R.H. Doremus, Vol. 22, (1982) p. 129-67.
- 14) J. Phalippou, M. Prassas and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 17-30 (1982).
- 15) W. Höland, E.R. Plumat and H. Durigneaud, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 205-17 (1982).
- 16) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 81-88 (1959).
- 17) 神戸博太郎, "熱分析", 講談社 (1975) p. 15.
- 18) S.M. Ohlberg and D.W. Stricker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 170 (1962).
- 19) K. Matusita and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **59**, 159-71 (1981).
- 20) A. Morotta, A. Buri, F. Branda and S. Sarello, "Nucleation and Crystallization in Glasses", Ed. by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, OH (1982) p. 146-52.
- 21) G.W. Arnold and P.S. Peercy, *J. Non-Cryst. Solids*, **41**, 359-79 (1980).
- 22) D. Turnbull and M.H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. 1, Ed. by J.D. Mackenzie, Butterworths (1960) p. 38-62.
- 23) 松田二郎, 水渡英二, 工業化学雑誌, **67**, 30-32 (1964).
- 24) L.L. Hench, S.W. Freiman and D.L. Kinser, *Phys. Chem. Glasses*, **12**, 58-63 (1971).