



## Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラスの小角 X 線散乱測定(8)

前田敬

東京理科大学 先進工学部マテリアル創成工学科

キーワード：結晶化ガラス、核形成剤、イオン交換

### 1. 背景と研究目的

$\beta$ -石英固溶体を析出させた Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (以下 LAS ガラスと表記する) 系結晶化ガラスは透明でゼロ膨張という優れた特性を持つため、耐熱食器、調理器のホットプレートをはじめ、多くの用途で使用されている。また、低膨張の結晶である  $\beta$ -石英固溶体を表面付近のみに析出させると冷却時に表面圧縮応力層を形成できるため、LAS ガラスの表面結晶化を利用した強化法も提案されている。しかし、表面核生成に影響を与える因子は多く、表面結晶化の制御は必ずしも容易ではない。我々は、イオン交換法と結晶化を組み合わせると、より制御性に優れた表面結晶化を実現可能であると考えた。しかしながら、イオン交換法によって作製したガラスは、溶融法で作製した同組成のガラスと熱特性が異なることが知られているが、イオン交換によって作製した LAS ガラスの結晶化挙動を詳しく検討した例は見あたらない。そこで本研究では、Na $\rightarrow$ Li にイオン交換した LAS 系ガラスについて、イオン交換によって作製したガラスの結晶化について基礎的な知見を得ることを目的として実験を行った。このような背景のもと、イオン交換ガラスと溶融法で作製したガラスの加熱処理による構造変化の追跡を小角 X 線散乱を用いて測定を行った。

### 2. 実験内容

10Li<sub>2</sub>O-5Na<sub>2</sub>O-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70SiO<sub>2</sub>+2.5ZrO<sub>2</sub> (mol%)組成のガラス (5Na ガラス Zr 有り) と、10Li<sub>2</sub>O-5Na<sub>2</sub>O-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70SiO<sub>2</sub> (mol%)組成のガラス (5Na ガラス Zr 無し) を作製した。これらのガラスを硝酸リチウム溶融塩中で 400 °C・24 h 保持して二種類のイオン交換ガラスを得た。作製したガラスを  $5 \times 10 \times 1$  mm<sup>3</sup> の形に研磨をして加工した後、XRD で結晶化が確認されない温度域 (610 °C -6 h) で熱処理を施し、小角 X 線散乱測定に供した。

### 3. 結果および考察

核形成剤の ZrO<sub>2</sub> の有無がイオン交換後の結晶化に与える効果を調べるために、SAXS 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。ZrO<sub>2</sub> の有無に関わらず、イオン交換したガラスは イオン交換前のガラスと比較して  $q \sim 0.4$  (nm<sup>-1</sup>) の領域で明確に高い散乱強度を示した。これは直径が 20 nm 程度の大きい散乱体 (電子密度が差がある領域) が存在することを意味する。

一方、5Na ガラス Zr 有りのガラスをイオン交換し、熱処理 (610 °C -6 h) したガラスは  $q: 0.75 \sim 0.95$  (nm<sup>-1</sup>) の領域で高い散乱強度を示した。これは、直径が数 nm~10 nm 程度の小さい散乱体が存在することを意味する。先行研究において、ZrO<sub>2</sub> を添加した LAS ガラスは結晶化に先立って数 10 nm オーダーの Zr リッチな分相領域が生じ、それがその後の  $\beta$ -石英固溶体の結晶化における核生成サイトとして機能することが報告されている。SAXS 測定の結果から、ZrO<sub>2</sub>を添加したイオン交換ガラスの方がこの分相の形成を促進したことを示唆すると考えられる。

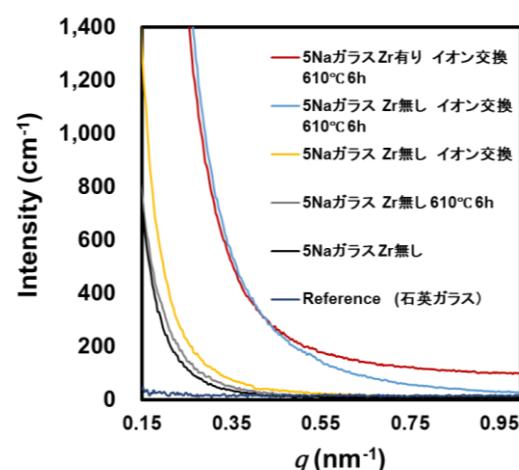


Fig. 1 SAXS 測定結果