

## **Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラスにおける核生成過程のその場 XAFS 測定 In Situ XAFS Measurement of Nucleation Process in Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass**

梶原 貴人<sup>a,b</sup>, 小澤 沙記<sup>a</sup>, 西條 佳孝<sup>a</sup>  
Takato Kajihara<sup>a,b</sup>, Saki Ozawa<sup>a</sup>, Yoshitaka Saijo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> AGC 株式会社, <sup>b</sup> 九州大学

<sup>a</sup> AGC Inc., <sup>b</sup> Kyushu university

ZrO<sub>2</sub> および SnO<sub>2</sub> を核生成剤として添加した Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスについて核生成処理がその後の結晶化挙動に及ぼす影響を調べるために加熱中のサンプルに対して Zr K 吸収端のその場 XAFS 測定を実施した。核生成処理時の XANES スペクトルの変化から結晶核として作用すると考えられる Zr<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> の生成が示唆された。また核生成処理の有無で Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の結晶相生成後の XANES スペクトル形状が異なっており、核生成処理によって生じた Zr 周囲の構造変化が Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の結晶相生成時に影響を与えた可能性が示唆された。

キーワード： XAFS、Zr-K edge、Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass、Glass-ceramics

### 背景と研究目的：

結晶化ガラスはガラスと結晶の両方の特性を併せ持ち、機械特性や光学特性、熱物性等の点で優れた材料である。これらの物性は、残存するガラス相と生成する結晶種や結晶相の比率、結晶粒径などに依存する。結晶相の微細構造は結晶核に影響を受けるため、結晶核の制御に必要なガラス組成や熱処理条件が微細構造変化に及ぼす影響を明らかにする必要があるが、核生成およびその後の結晶成長挙動については未だ解明されていない点が多い。このメカニズムをサブナノスケールレベルの微細構造の観点から理解することが、新規材料開発のための結晶化ガラスの物性制御にとって重要である。我々は Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (LAS)系結晶化ガラスに着目し、核生成剤の種類が異なるガラスの核生成・結晶化挙動について検討してきた。LAS 系ガラスで生成する代表的な結晶種として、六方晶の LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (β 石英固溶体) や正方晶の LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (β-Spodumene) が挙げられる。これらの結晶種の生成に対して核生成剤として ZrO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub> を共添加することで ZrO<sub>2</sub> 単独の場合と比べて結晶成長挙動が大きく異なることが明らかになっている。[1] また、これまでの検討で走査透過電子顕微鏡(STEM)観察から ZrO<sub>2</sub> と SnO<sub>2</sub> を共添加したサンプルでは核生成剤由来の結晶相が Zr<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> であること、Zr<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> の周囲に β 石英固溶体が生成したことを確認しており、Zr<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> が β 石英固溶体の結晶核として作用している可能性が示唆されている。このように、添加する核生成剤の種類がガラス構造および結晶化挙動へ影響することは明らかであるが、詳細な核生成挙動は明らかになっていない。そこで本課題では核生成過程における微細構造変化とその後の LAS 系結晶相の結晶化挙動に及ぼす影響を明らかにするために Zr K 吸収端のその場加熱 XAFS 測定を実施した。

### 実験：

実験は BL14B2 ビームラインで実施した。試料は下記に示す組成のガラスを用いた。φ 10 mm の加熱ホルダーに合わせてこれらのサンプルをφ 9.8 mm の外形加工と厚み調整を行った後、表面に鏡面研磨を施した。

- ・ サンプル組成：71.3SiO<sub>2</sub>-14.4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.7P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-9.4Li<sub>2</sub>O-2.1Na<sub>2</sub>O-1.2ZrO<sub>2</sub>-0.9SnO<sub>2</sub>[mol%][2]

加工後のサンプルを透過法用の石英製 in-situ セルにセットし、10 °C/min の昇温速度で下記の 2 種類の熱処理を行った。

- ・ 条件 A：室温から 800 °C まで昇温し、4 時間保持 (核生成処理)。その後 900 °C まで昇温し 4 時間保持した後、室温まで冷却した。

・条件 B：室温から 900 °C まで昇温し、4 時間保持した後、室温まで冷却した。

保持時間ごとに Zr K 吸収端の XANES・EXAFS スペクトルを透過法、クイックスキャンで収集した。冷却後のサンプルの XANES・EXAFS スペクトルも収集した。

### 結果および考察：

Fig. 1 に条件 A における 800 °C 等温保持時の Zr K 吸収端の XANES スペクトル(a)と保持時間ごとの XANES スペクトルの変化(b)を示す。(a)の XANES スペクトルより A-D の位置に特徴的なピークが確認できる。A のプリエッジピークは正方晶の  $ZrO_2$  に類似している一方で B および C のピーク形状は立方晶の  $ZrO_2$  の形状に類似している。[3] (b)の保持時間ごとの XANES スペクトルの変化より保持時間 0 分~30 分ではプリエッジピーク A とピーク D の強度の増加とピーク B およびピーク C の強度の低下が認められる。このプリエッジピーク A の増加は Zr 多面体の歪みが増加したことを示唆している。核生成処理時に生成すると予想される  $Zr_xSn_{(1-x)}O_4$  は Zr-O 結合距離の異なる 2 組の四面体をとるため、このプリエッジピーク A の変化は  $Zr_xSn_{(1-x)}O_4$  の生成に起因する可能性が考えられる。その結果、Zr 周囲の構造が変化することでその他のピーク強度も変化したものと考えられる。その後、30 分~60 分では大きな変化はないが 60 分~225 分までは徐々にピーク B の強度の増加と、C-D 間のスペクトルの強度低下が認められ、徐々に正方晶の  $ZrO_2$  のスペクトル形状に近づいている。これは核生成処理初期に生成した  $Zr_xSn_{(1-x)}O_4$  の構造が熱処理時間の増加に伴い変化したことを示唆している。Fig. 2 に  $\beta$  石英固溶体が生成する温度域である 900 °C 保持時の XANES スペクトルの変化を示す。(a)核生成処理を施した条件 A では、900 °C-15 分以降でピーク C のピーク位置の低エネルギーシフトが生じたり、ピーク B の強度が徐々に増加したりしている。(b)核生成処理のない条件 B では、ピーク B の強度の増加が条件 A よりも顕著であり、冷却後のスペクトル形状も条件 A とは大きく異なっている。また (a)でみられたピーク C の低エネルギーシフトは生じておらず、(b)のスペクトル形状は(a)と比べて正方晶の  $ZrO_2$  の XANES スペクトルに近くなっている。

以上の結果より、800 °C の核生成処理時の Zr K 吸収端の XANES スペクトルから  $Zr_xSn_{(1-x)}O_4$  の生成を示唆するスペクトル形状の変化が確認された。また  $\beta$  石英固溶体が生成する温度域である 900 °C 保持時の Zr K 吸収端の XANES スペクトルは核生成処理の有無で変化した。これより核生成処理によって Zr 周囲の構造が変化することで、その後の  $\beta$  石英固溶体の生成に影響を与えた可能性がある。詳細な微細構造変化の考察を行うには EXAFS 領域の解析が必要であり、今後実施予定である。

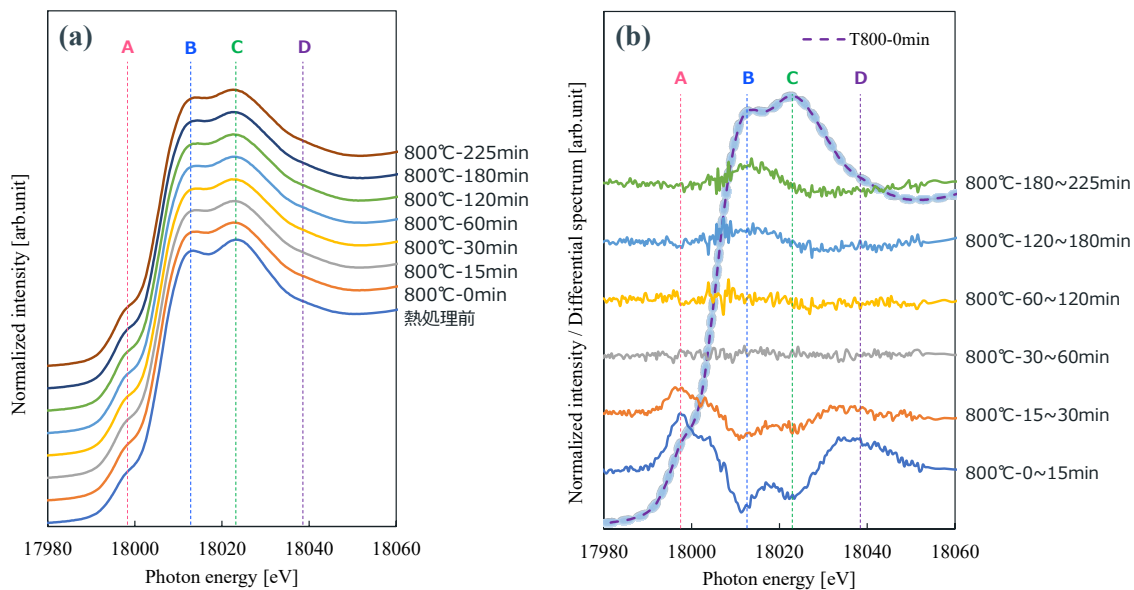


Fig. 1 XANES spectra of Zr K absorption edge at 800 °C isothermal holding (a) and change of XANES spectra with holding time (b).

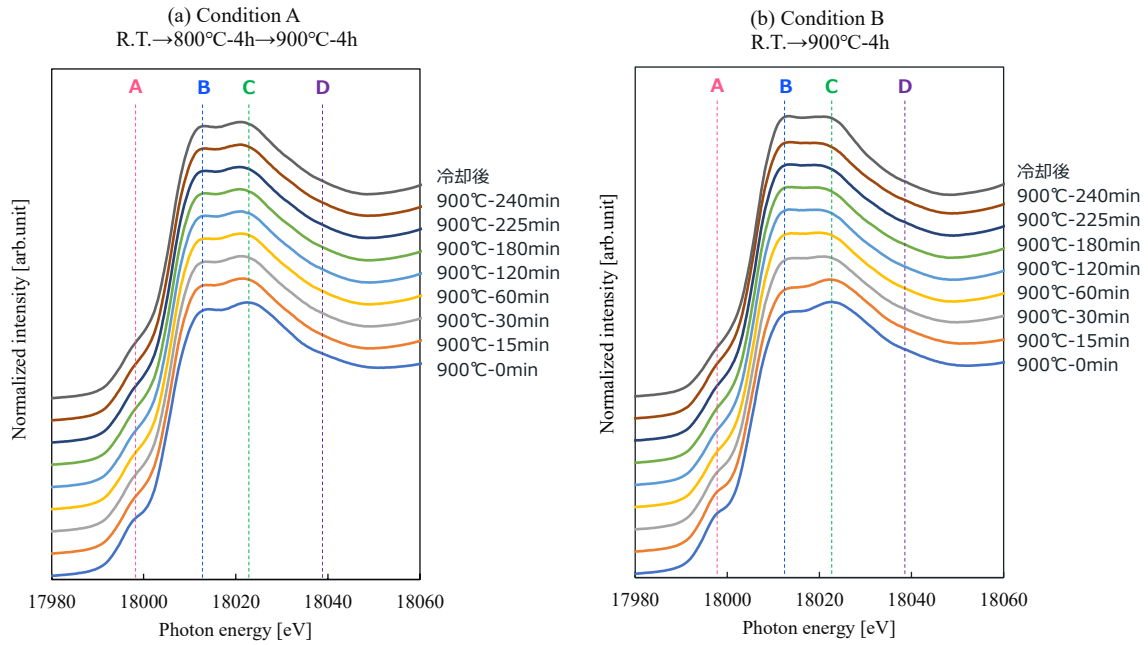


Fig. 2 XANES spectra of Zr K absorption edge at 900 °C isothermal holding.  
 (a) Condition A: R.T. → 800 °C-4 h → 900 °C-4h. (b) Condition B: R.T. → 900 °C-4 h.

参考文献：

- [1] M. Dressler, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, **389**, 60–65 (2014).
- [2] 特開昭 64-52631, 結晶化ガラス.
- [3] P. Li, *et al. Phys. Rev. B*, **48**, 10063–10073 (1993).