

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの作製と結晶化挙動

朝日 太郎 中山 享

## Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Ternary Glass System and Crystallization Behavior

Taro ASAHI Susumu NAKAYAMA

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary glass samples were prepared to investigate crystallization behavior by various compositions and heat treatment conditions. We are selected starting batch composition of Al<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> pseudo-binary systems for parent glass. The vitrification of samples was confirmed by XRD measurement, and thermal property of glass samples was followed by DTA measurement. As a result, it is found that thermal property of glass samples was more stabilized with the increase of SiO<sub>2</sub> contents. Furthermore, the Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase observed for the obtained crystallization glass by heat treatment. From these result, it was shown that sample crystallization was more grown with the increasing of heat treatment temperature.

### 1. 緒言

希土類元素を成分として含有するガラスは、含有希土類元素に起因した蛍光特性や機械的特性、化学的特性を有しており、ガラスレーザー媒体、光ファイバー、生体材料などへの応用を目指した研究が展開されている。その中で、希土類元素を含むケイ酸塩ガラス系は実用面でも重要であり、高融点酸化物ガラスとしての物性に関する研究<sup>[1]</sup>、バリウムを含有成分としたガラスの性質や結晶化に関する研究<sup>[2], [3]</sup>、さらに生体材料への適用を目指したアルミノケイ酸塩系ガラスの諸性質に関する研究<sup>[4]</sup>などが報告されている。

希土類酸化物から構成されるガラスの中で、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 三元系は高弾性・高硬度で耐アルカリ性に優れた特性を有するガラスを形成するので繊維強化用ガラスファイバー等への応用が期待され、ガラスの諸性質について多方面からの研究がなされている。牧島らは、この三元系ガラスの弾性率や屈折率、化学的耐久性とガラス組成との関係について種々の検討を行っている<sup>[5], [6]</sup>。また、小田らは本三元系ガラスを窒化ケイ素の模擬粒界ガラス相とみなし、助剤添加窒化ケイ素焼結体の特性を支配する粒界相に関する知見を得るために、ガラスの諸特性について検討している<sup>[7]</sup>。彼らはこの中で、SiO<sub>2</sub> 濃度を 40mass%と一定にした組成においてガラス転移温度や弾性率の組成依存性を研究し、ガラス転移温度が Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加とともに高くなること、Al<sup>3+</sup>はガラスの網目形状イオンとして、Y<sup>3+</sup>は修飾イオンとして働くことを指

摘している。

ガラスは本質的には均質材料であるが、内部に結晶相を含んでいる場合は、その微細構造が強度等の特性に影響することが予想されるため、ガラスの結晶化挙動を明らかにすることは重要である。村上らは、セラミックス材料の特性と高温条件下との関係を把握することを目的に、高温における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系の相平衡とこの系で得られたガラスの相分及び結晶化挙動について調査し、状態図の観点から考察を行っている<sup>[8], [9]</sup>。

本研究では、村上らの報告をもとに、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 三元系を高温下で生成が予想される相により擬二成分系列として分類した Al<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 系列に着目した。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を変化させた出発組成による相状態の変化とガラス化の確認を行い、得られたガラス試料の熱処理による結晶化挙動についての検討を行うことで、多成分系ガラスにおいて、着目した結晶相を含有した結晶化ガラスの作製条件を明確にするための基礎的データを得ることを目的に実験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 ガラス試料の作製と微細構造の観察

今回の実験に用いた試料は (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - SiO<sub>2</sub> の擬二成分系列の組成において検討を行った。

出発原料として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (大明化学製, 純度 99.99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (和光純薬製, 純度 99.99%), SiO<sub>2</sub> (和光純薬製, 特級試

平成 27 年 10 月 27 日受付 (Received Oct.27, 2015)

\* 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

\*\* 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

薬)を用いた。所定の化学量論比でバッチ総量が 10 g になるように原料試薬を秤量し、アルミナ製乳鉢で約 30 分混合した後、得られたバッチを白金坩堝に移し、大気雰囲気下の電気炉中にて 1600°C・5h の条件で加熱処理を行った。所定時間の加熱処理後は電気炉の電源を切り、そのまま炉内にて放冷して試料を作製した。

得られた試料を微細粉末化し、X 線回折装置 (RIGAKU 製 RINT2000) を用いて、Cu-K $\alpha$  線による管電流 20mA・管電圧 40kV、走査範囲  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$  の測定条件で回折パターンを測定し、相状態の確認と析出結晶相の同定を行った。また、試料の微細組織については、電界放出形走査電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-7500F) による観察からも確認を行った。

## 2.2 ガラス試料の熱分析及加熱処理による結晶化

ガラス化が確認された試料の熱特性を把握するため TG-DTA 測定を行った。測定は熱分析装置 (RIGAKU 製 TG-8110) を使用して、 $\alpha$ -アルミナを参照物質として、微細粉末化したガラス試料約 20mg を用いて、300 ml/min の乾燥空気流通下で 20°C / min の昇温速度で室温~1350°C までの範囲で測定を行い、ガラス転移温度や結晶化開始温度を算定し、ガラス試料の熱的安定性について検討を行った。

ガラス化が確認された試料については、微粉末化した後、900~1500°C の各温度において 10h の熱処理を行い、結晶化ガラスを作製した。熱処理を施したガラス試料についてもジルコニア乳鉢にて微粉末化した後、XRD 測定により析出結晶相の同定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 試料の相状態と微細構造

(100 - x)(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・x SiO<sub>2</sub> mol% 試料の XRD パターン測定の結果を図 1 に示した。x=44~80 mol% の試料においては結晶析出に伴う回折ピークは観測されずハローパターンのみが観測され、その両端に当たる組成の x=42,82 mol% 試料においては回折ピークが観測される。そのため、ハローパターンのみが観測された 44~80 mol% の試料がガラス (非晶質) 状態であり、この組成範囲がガラス化領域であると考えられる。

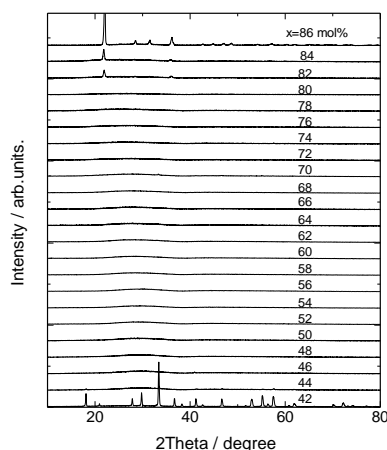


図 1. (100 - x)(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・x SiO<sub>2</sub> mol% 試料の X 線回折パターン

作製したガラス試料の外観図を図 2 に示す。非晶質状態が確認された試料でも、x=44~62mol% の試料では図中 (A) のような透明体であるが、64~72mol% の試料では図中 (B) のような透明部分と白色部分との二相体が、74~80mol% の試料では図中 (C) のような白色不透明体のように、SiO<sub>2</sub> 含有量

によって異なった外観の試料が得られることが合わせて確認された。

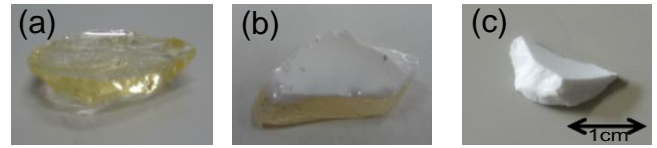


図 2. (100-x)(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・x SiO<sub>2</sub> mol% ガラス試料の外観図 (a) x=50、(b) 64、(c) 80 mol%

SiO<sub>2</sub> 含有量の異なる 50(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・50 SiO<sub>2</sub> [mol%] 試料 (図 2 の(a)) と 20(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・80 SiO<sub>2</sub> [mol%] 試料

(図 3 の(c)) における SEM 反射電子像を図 3 に示した。試料(a)においては画像上に濃淡は見られないが、試料(c)においては分離した相が複雑に絡み合った分解組織が画像上での濃淡となって観察されるようになっている。一般に、反射電子像では原子番号の大きい元素が多い領域が明るく見えるので、図 4 中の黒い領域は SiO<sub>2</sub> または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の高い領域、白い領域は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の高い領域であり、ガラス試料は高 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の組成と低 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の組成とに分相していると推測される。本系ガラスが分相を起こす詳細な機構は不明だが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系の液相中では SiO<sub>2</sub> 濃度が 45~95 mass% 領域で不混和領域が存在し<sup>[10]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系セラミックスの急冷によって得られるガラス相では、SiO<sub>2</sub> 濃度が約 40~70 mass% 領域でスピノーダル分解が起こることが報告されている<sup>[11]</sup>。このことは、ガラス中では SiO<sub>2</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは互いに分離した方がエネルギー的に安定であることを示唆しており、これが本三元系ガラスでも分相が起こる一因ではないかと考えられる。SiO<sub>2</sub> 含有量が多い組成である (C) の試料においては、より分相の傾向が顕著になり、白色不透明なガラス体になったと考えられる。

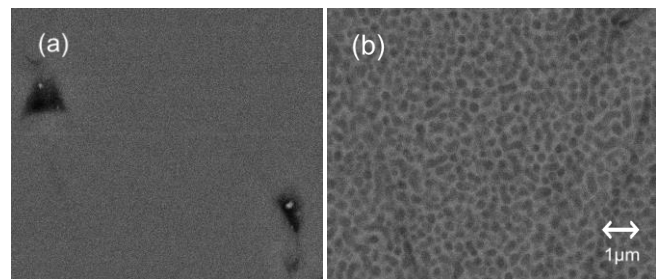


図 3. (100 - x)(5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)・x SiO<sub>2</sub> mol% ガラス試料の SEM 反射電子像 (a) x=50、(b) 80 mol%

### 3.2 試料の熱分析

ガラス化が確認された x=50,60mol% 試料における DTA 測定の結果を図 4 に示した。いずれの試料においても 900°C 付近に吸熱ピークが、1150~1250°C 付近に発熱ピークが観測された。この吸熱ピークはガラス転移に、発熱ピークはガラスの結晶化に起因したピークであると考えられる。両者を比較すると、ガラス転移温度に大きな変化はないが、結晶化ピーク温度は SiO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に高温側に観測されるようになり、発熱ピークの形状もシャープな形状からブロードな形状に変化している。さらに、結晶化開始温度とガラス転移温度との差は、x=60mol% 試料における差の方が大きくなっている。これらの測定結果は、ガラス試料の熱的安定性の差を反映していると考えられる。Y<sup>3+</sup> はガラス内で網目修飾イオンとして働くので、ガラス骨格における結合の強さは網目形成物である SiO<sub>2</sub> 濃度の増加とともに強化される。そのため、試料内 SiO<sub>2</sub> 含有量の多い x=60mol% 試料においてガラスの

熱的安定性が向上し、上述の傾向が見られるようになったと考えられる。

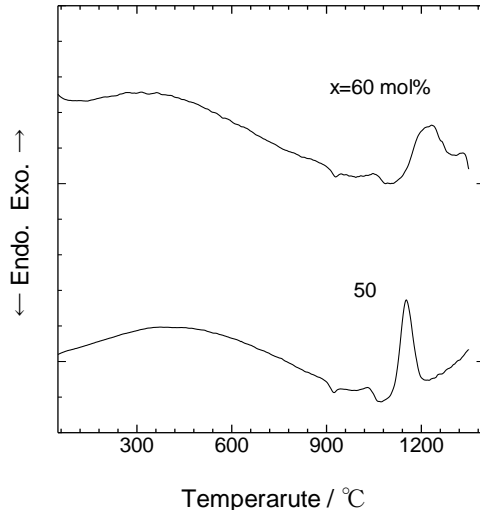


図 4.  $(100-x)(5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{SiO}_2$  mol% ガラス試料の DTA 測定

### 3.3 熱処理によるガラスの結晶化挙動

ガラス化が確認された  $x=50\text{mol}\%$  の試料を  $900\sim 1500^\circ\text{C}$  の所定の温度において 10h 熱処理して得られた結晶化ガラスにおける XRD パターン測定の結果を図 5 に示した。950°C までの温度域では結晶析出に伴う回折ピークは観測されず、ガラス状態が維持されているが、1000°C 以上の温度領域での熱処理を施した試料においては回折ピークが観測されるようになり、ガラス内部に結晶相が生成していることが確認できる。また、いずれの処理温度においても観測される回折ピークは  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相に帰属され、熱処理温度の上昇に伴って回折ピーク強度も増大することから、試料内に生成した結晶相が成長していることが考えられる。1450°C 以上の温度領域では試料の再溶融が起こり、回折ピーク強度は減少する。1500°C では再度均質なガラス状態となり、ハローパターンが観測されるようになったと考えられる。

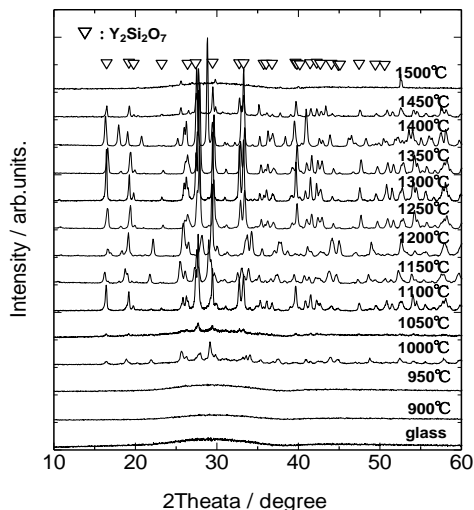


図 5. 熱処理を施した  $50(5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot 50\text{SiO}_2$  mol% ガラス試料の XRD パターン

また、熱処理温度を 1300°C で一定として、 $\text{SiO}_2$  含有量を変化させて作製した結晶化ガラスの XRD パターンの結果を図 6 に示した。これによると、 $\text{SiO}_2$  含有量の増加に伴って回折ピーク強度も増大しており、試料内部の結晶化が進行しやすくなることが判明した。これはガラス試料の分相現象が関係し

ていると考えられる。3.1 で述べたように、ガラス中での  $\text{SiO}_2$  含有量が増加すると、高  $\text{Y}_2\text{O}_3$  領域と低  $\text{Y}_2\text{O}_3$  領域とに分相が起こりやすくなる。図 3 においても、高  $\text{SiO}_2$  濃度の試料においてはスピノーダル分解による分相が観察されており、 $\text{SiO}_2$  濃度による分相の促進度合いの差がガラス試料の結晶化度の差となって表れていると考えられる。

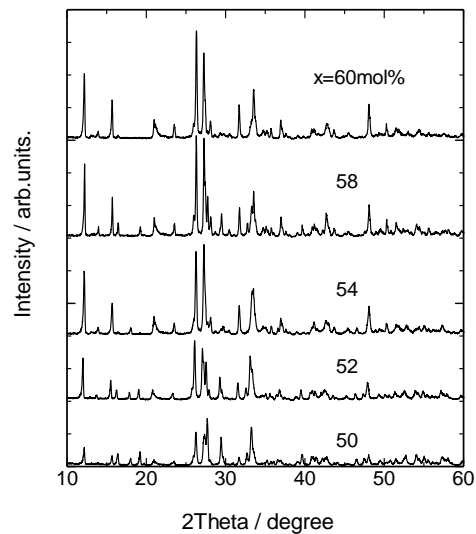


図 6. 1300°C で熱処理を施した  $(100-x)(5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{SiO}_2$  mol% ガラス試料の XRD パターン

## 4. 結論

$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  三元系を  $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  を変化した  $\text{Al}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  擬二成分系列として分類し、出発組成による相状態の変化とガラス化の確認を行い、得られたガラス試料の熱処理による結晶化挙動について検討を行い、以下の結果を得た。

1. バッチ組成で  $(100-x)(5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{SiO}_2$  mol% 試料において、 $x=44\sim 80$  mol% の組成範囲でハローパターンが観測された。その両端に当たる組成の  $x=42, 82$  mol% 試料においては結晶析出に伴う回折ピークが観測されることから、この系列においては  $x=44\sim 80\text{mol}\%$  の組成がガラス化領域であると考えられる。

2. ガラス化が確認された試料は、 $\text{SiO}_2$  含有量によって分相が確認される組成領域があることが判明した。

3. 本系ガラスのガラス転移温度は  $900\sim 950^\circ\text{C}$  の範囲であり、試料内の  $\text{SiO}_2$  濃度による変化は顕著には認められなかった。結晶化ピーク温度は  $1150\sim 1250^\circ\text{C}$  の範囲であり、 $\text{SiO}_2$  濃度の増加と共に高温側に観測されるようになり、試料の熱的安定性が向上していることが判明した。

4. 本系ガラス試料を 1000°C 以上の温度領域で熱処理すると試料内部に  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相に帰属される結晶相が生成し、熱処理温度の上昇に伴って結晶成長することが判明した。本系ガラス試料の結晶化は分相が推進力となっていると考えられ、試料中  $\text{SiO}_2$  濃度とともに熱処理によるガラスの結晶化が促進されることが合わせて判明した。

## 謝辞

試料の SEM 観察は、新居浜高専技術室の塩見正樹 様に御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

**参考文献**

- [1] H.kozuka, Rikuo.Ota and N.Soga, *J.Soc.Mater.Sci.,Japan*, 35[388], pp.73-79 (1976) .
- [2] Y.Li, H.Kozuka and S.Sakka, *J.Ceram.Soc.Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 95[5], pp.538-544 (1987) .
- [3] H.kozuka, Y.Li and S.Sakka, *J.Soc.Mater.Sci.,Japan*, 37[421], pp.1216-1222 (1988) .
- [4] M.J.Hyatt and D.E.Day, *J.Am.Ceram.Soc.*, 70[10], pp.C-283-C-287 (1987).
- [5] A.Makishima, Y.Tamura and T.sakaino, *J.Am.Ceram.Soc.*, 61[5-6], pp.247-249 (1978).
- [6] A.Makishima and T.Shimohira, *J.Non-Cryrst.Solids*, 38&39, pp.661-666 (1980).
- [7] K.Oda and T.Yoshio, *J.Ceram.Soc.Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 97[12], pp.1493-1497(1989) .
- [8] H.Yamamoto and Y.Murakami, *J.Ceram.Soc.Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 99[3], pp.215-221(1991) .
- [9] 村上、山本, 三菱重工業技報, Vol.28, No.6, pp552-556 (1991)
- [10] “Phase Diagram for Ceramist”, *Am.Ceram.Soc.*, Vol.1, pp122(1964) ; Vol.3, pp132(1975).
- [11] S.H.Risbud and J.A.Pask, *J.Am.Ceram.Soc.*, 60[??], pp.418-424 (1977).