

整理番号	2021-J-012	報告者氏名	町田慎悟
------	------------	-------	------

研究課題名

金属 Al および Si を用いた結晶化ガラスの透明性の向上

<代表研究者> 機関名：東京理科大学 職名：助教 氏名：町田慎悟

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

ガラスは亀裂がすぐに進展して割れる脆性材料である。一方、ガラス中に結晶を析出させた結晶化ガラスは割れにくい材料である。しかし、結晶化ガラスの透明性は結晶-ガラス界面による光散乱のため低い。そこで、割れにくさと透明性を維持した結晶化ガラスの作製を目指した。

申請者のグループでは透明性を有する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) 系結晶化ガラス (透過率~40%) を作製しているが (*Mater. Lett.*, 2016, **180**, 231.)、このガラスは結晶析出の核形成剤に金属 Mo 粒子を用いる必要があり、金属の黒色により透光性が低い。そこで、金属 Mo ではなく、酸化されてガラスや結晶の原料になる可能性がある、金属 Si や Al を核形成剤に用いることを検討した。

金属 Si と Al のいずれもガラスに多量添加すると、非常に濃く着色したが、少量添加すると気泡は存在するものの、着色はしなかった。しかし、結晶化後には失透し、副生成物も生じた。副生成物が生じない場合にも、失透した。また、ガラス中に存在した気体に由来する気泡も数多く存在していた。この気泡は金属 Si や Al がガラス中の水と反応した際に生成した H_2 だと考えられ、このガスは比較的均一にガラス中に少ない量で存在することが推定された。そのため、比較的均一に弱い還元雰囲気を生成させることによって、 MoO_3 の還元を弱めることが期待できる。金属 Al を添加して作製したガラスを粗いカレットとして、これと MoO_3 を含む原料バッチ (ガラス原料の粉末) を混ぜて熔融を行ったところ、淡黄色のガラスが得られた。また、このガラスを熱処理したところ、XRD パターンでは結晶相に帰属される回折線が観測され、SEM 像では結晶組織が観測された。さらに、これまでに得られていた黒色の結晶化ガラス (*Mater. Lett.*, 2016, **180**, 231.) と比べて、目視で明らかな程、透明性が向上した。このガラスの破壊靱性値を 3 点曲げ試験の結果 (荷重-変異曲線) から算出したところ、従来の黒色の結晶化ガラスと比べて $0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 低かった。しかし、荷重-変異曲線から、より非弾性挙動を示すことが明らかとなった。

以上のことから、直接的に金属 Si or Al は効果を示さなかったが、それらのガラス中における反応を巧く利用することによって、ある程度の割れにくさを維持し、透明性結晶化ガラスを作製することに成功した。弱い還元雰囲気の生成は炭素等の還元剤の少量添加でも可能のように思えるが、ガラス原料に少量 (1 wt%以下) の添加物を混ぜる手法では、均一性の獲得が難しい。そのため、本研究の手法は弱い還元雰囲気をガラス中に生成される手法としての発展性も有するといえる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

国際学術誌

S. Machida, T. Yamaguchi, K. Katsumata, and A. Yasumori, Preparation of transparent $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$
- SiO_2 glass-ceramics precipitated with micrometer-sized layered crystals, *submitted*.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

建築物の正面外観を魅力的にする構造材料の1つのガラスは、太陽光電池用の薄板ガラスなどにも広く用いられている。正面概観と太陽光発電を組み合わせて、デザイン性と機能を両立させた建造物も少なくはない。しかし、ガラスは亀裂がすぐに進展して割れる脆性材料である。一方、ガラス中に結晶を析出させた結晶化ガラスは割れにくい材料である。しかし、結晶化ガラスの透明性は結晶-ガラス界面による光散乱ため低い。つまり、割れにくさと透明性を維持した結晶化ガラスはこれまでに得られていない。

申請者のグループでは、透明性を有する $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) 系結晶化ガラス（透過率 $\sim 40\%$ ）を作製しているため (*Mater. Lett.*, 2016, 180, 231.)、この結晶化ガラスの割れにくさ（破壊靱性値 $2.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ）を維持したまま透明性を向上できれば、透明性結晶化ガラスが得られる。しかし、このガラスは結晶を析出させるための核形成剤に金属 Mo 粒子を用いる必要があるため、金属の黒色により透光性が低下する。

そこで本研究では、金属 Mo 粒子に代替でき、不均一核生成剤として機能する金属を検討し、透明性結晶化ガラスの作製を目指した。具体的には、結晶相析出のための不均一核生成剤として機能し、結晶相（準安定 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）の原料としても消費できる金属 Si or Al を用いることを戦略とした。

経過

Step 0 (2021.10-12月) : ・文献調査・実験条件のセットアップ・備品発注開始
(予察実験がなく、全くプランニューで萌芽的な研究内容だったため)

Step 1 (2022.1-3月) : ・金属 Si or Al を原料に加えた結晶化ガラスの作製
・従来作製されてきた結晶化ガラスの作製と機械的強度の調査
(比較試料の作製とデータの取得のため)

Step 2 (2022.4月) : ・金属 Al を用いた結晶化ガラスの作製
・金属 Al を用いた透明性結晶化ガラスの作製・機械的強度の評価
・最適な比較試料の検討

Step 3 (2022.5-9月) : ・透明性結晶化ガラスの最適な仕込み比の検討

結果・考察

Step 1 (2022.1-3月) & Step 2 (2022.4月)

これまでに透明性結晶化ガラスが得られている CAS 系ガラスの組成 (*Mater. Lett.*, 2016, 180, 231.) を選択し、この組成の原料に金属 Si or 金属 Al を添加して結晶化ガラスを作製した。金属 Si の場合は、添加量 0.22 wt% では結晶化せずに茶色く失透した。また、添加量 0.0098 wt% の母ガラスは透明だったが気泡が多かった。また、結晶化後には準安定 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が析出したが失透した。さらに副生成物としてシェードウォラストナイト (CaSiO_3) も析出した。金属 Al の母ガラス場合も添加量 0.126 wt% では気泡があるものの透明だった。しかし、Si と同様に、結晶化後には失透して副生成物が生じた。これらの作製方法では、ガラスの均一性を獲得のため再溶解（2回溶解）を行った。再溶解時には半量の原料バッチを添加する。金属 Al の系において、半量バッチを加えずに母ガラスを作衛して結晶化させたところ、副生成物は消失したが、以前として失透した（図1）。また、結晶化後も気泡の存在を示唆する微細な空孔が多かった。金属 Si や Al は水と反応して H_2 を生成することが知られている。そのため、ガラス中に含まれる水等と反応して H_2 を生成し、これが気泡の原因であることが推察される。

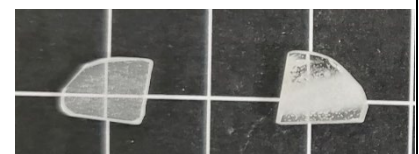


図1. 金属Alを添加した場合の母ガラス（左）と結晶化後のガラス（右）の写真（厚さ約1mm、横幅約1cm）。

そのため、金属 Si or Al を用いた結晶化ガラスの作製では、金属由来の黒色を抑制し、準安定 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が析出する結晶化ガラスの作製には成功したもの、透明性の維持は難しかった。また、ガラス熔融中か結晶化熱処理中にガラス内部で発生した気泡の存在を示唆する微細な空孔は、機械的強度を低下させる原因となる。そのため、金属 Si or Al を直接的に用いて透明性結晶化ガラスを作製することには多くの課題があることがわかった。

しかし、ガラス中の水 (OH 伸縮振動の存在は母ガラスの IR スペクトルから確認した) の存在によって H_2 を生成する可能性が示唆された。この H_2 の含有量の定量は難しいが、Al の仕込み量から考えて 0.1 wt% もガラス中に存在しないことが推定される。図 1 の左の写真では、比較的ガラス全体に気泡が存在している様子が観察される。目視できる気泡に加えて、光学顕微鏡の観察により見える気泡も多く存在していた。そのため、0.1 wt% 以下の H_2 の気泡が比較的ガラス全体に存在していることが推定される。つまり、このガラスを加熱すれば、ガラス中に弱い還元雰囲気がある程度均一に生成させることが期待できる。これまでには、透明性結晶化ガラス (*Mater. Lett.*, 2016, 180, 231.) の作製のための金属 Mo 粒子の生成のために、 MoO_3 と炭素をガラス原料に添加して、原料熔融中における MoO_3 の炭素の燃焼による還元を行っていた。炭素添加量を少なくすることにより、弱い還元雰囲気が生成することは予想できるが、50 g 程のガラス原料に 200 mg 以下の核形成剤の原料 (MoO_3 や炭素) を均一に混ぜることは極めて難しく、均一性の獲得が難しい。そのため、ガラス内部に均一に生成したと推定される H_2 ガスを還元を用いることは極めて有効な戦略であるといえる。

そこで、Al の添加量が 0.126 wt% のガラス (図 1 左の写真のような外観) を H_2 の揮発がないよう、ある程度粒度の粗いガラスカレットとし、ここに MoO_3 を含むガラスバッチ (原料粉末) を添加して熔融した。熔融後のガラスは多少気泡が存在するものの (実験室スケールで作製するガラスでは問題のない範囲) 淡い黄色だった。さらに、このガラスを熱処理すると、XRD パターンで準安定 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶に帰属される回折線のみ観測され、SEM 像ではこの準安定結晶の組織のカードハウス構造の任意断面を示す針状様粒子が観測されたため (図 2)、準安定結晶が単相でガラス中に析出したことが示された。つまり、ガラスの結晶化の進行が示された。さらに、結晶化後のガラスは、これまでの黒色の結晶化ガラス (*Mater. Lett.*, 2016, 180, 231.) と比べ、目視でも明確な程、透明性を向上させた (図 3 上)。母ガラスと比べ、結晶化後は黄色が濃くなる、また茶色が強くなった (図 3 下)。この原因を下記で考察する。

Mo クラスターが生成した黄色いガラスが報告されている (*J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 4481.)。Mo クラスターはガラス以外の材料においても報告されている (*Inorg. Chem.*, 2019, 58, 15433.)。一方で、Mo クラスターが茶色である報告も存在する (*Chemosphere*, 2018, 203, 521.)。また、 Mo_xO_y クラスターも黄~茶色である報告もある (*J. Nucl. Mater.*, 2010, 396, 94.)。つまり、少量の H_2 ガスによる弱い還元雰囲気の生成により、バルクの金属 Mo が生成する程までは MoO_3 は還元されなかった可能性がある。

Mo_xO_y クラスターは Ca^{2+} などの成分 (ガラスの網目修飾成分) 近傍に存在し、分相してモリブデン酸塩を生成することが報告されている (*J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 4481; *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, 357, 2742.)。つまり、その種の塩を生成する程度の MoO_3 の仕込み量 (0.05 wt%) でないが、 Mo_xO_y または Mo は結晶化熱処理により CAS ガラス中で濃集したことが推定された。一方で、 $\text{Mo} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ のエリンガム図における傾きから考えると (*ASC Appl. Energy Mater.*, 2019, 2, 7279.)、ガラスの熱処理温度 (1050°C) においては、Mo の酸化が自発的であることが推定される。

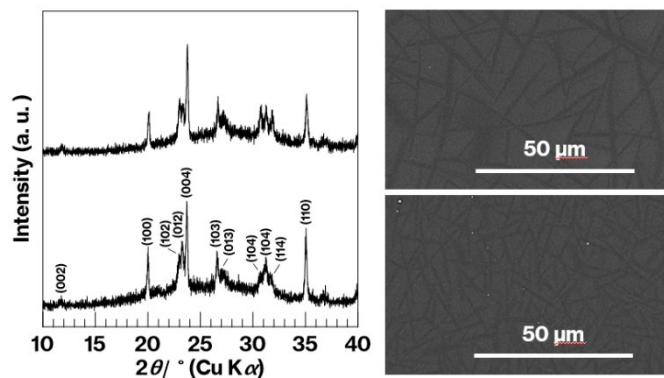


図 2 従来の黒色の結晶化ガラス (下) と本研究で得られた結晶化ガラス (上) の XRD パターン (左) と SEM 像 (右)。

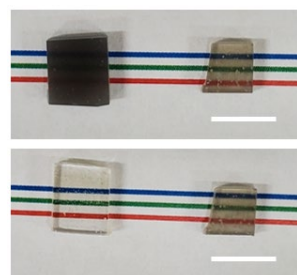


図 3 従来の黒色の結晶化ガラス (左) と本研究で得られた結晶化ガラス (右) の写真 (上)。また、本研究の結晶化前後 (左右) の色の比較 (下)。

そのため、 Mo_xO_y または Mo のクラスターの濃集機構の存在が示されたが、それらには多くの要因（炉内雰囲気、結晶析出に伴うガラスの組成・体積変化、ガラスの光学的塩基度など）が考えられる。また、ガラス中の Mo_xO_y または Mo は分析できる程の重量ではなく、ガラス相や結晶相の機器分析の情報がオーバーラップして検出することは難しい。さらに、 Mo_xO_y または Mo クラスターの報告においては、それらの機器分析の情報は乏しいといえる (*J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4481; *Chemosphere*, 2018, **203**, 521; *J. Nucl. Mater.*, 2010, **396**, 94)。つまり、核形成剤の正確な特定のためには、まずは Mo_xO_y または Mo クラスターだけの合成・分析の精度を上げる必要がといえるが、この種の研究は本研究の範囲外であるため、別の研究として取り扱う必要がある。

Step 3 (2022.5-9月)

図2, 図3で得られたガラスはガラスカレット25g（金属Alを含んだ原料から合成したカレット）に対して、12.5gのガラス原料（金属Alは含まず MoO_3 を0.05 wt%含むガラスバッチ）を混ぜた後に溶融した。つまり、カレットやガラス原料の量、それぞれに添加する金属Alや MoO_3 の量を変更することによって、図3よりも透明な結晶化ガラスを作製することが期待できる。しかし、金属Alの添加量を上げると、カレットの黒色が強くなった。また、添加量を下げたら、十分に MoO_3 を還元できなかった（淡い黄色のガラス（図3写真下、左）ではなく透明なガラスが得られた）。この透明なガラスは熱処理しても結晶化しなかった。一方、 MoO_3 の添加量を増やすと、ガラスの黒色が強くなった。 MoO_3 が増えることによって、金属Mo粒子が生成しやすかったことが考えられた。また、 MoO_3 の添加量を減らすと、より黄色は薄くなった。従来の黒色のガラス (*Mater. Lett.*, 2016, **180**, 231.) も含めて、本研究で扱う種類のガラスは溶融後に融液を流し出したとき、最後の方に流れ出た部分の色は薄い。このことは、るつぼの融液上面が溶融中に酸化されやすいことを示しており、実験室スケールだと回避することは難しい。つまり、後半部分は実験では使わない。すなわち、 MoO_3 の添加量を減らしたとき、ガラスの黄色は薄くなるが、酸化されやすいことから色の薄い部分（今回は完全に酸化されて透明な部分）が多く、均一な母ガラスを全く得られなかった。この種のガラスでは、曲げ試験片獲得のため、ある程度の大きさで結晶化させると、ガラスの不均一性により結晶化の不均一が生じ、結晶の析出ムラが生じるだけでなく、各箇所熱膨張係数差も生じ、結晶化の熱処理後に割れる。このような現象は結晶化前のガラスが目視で均一であった場合でも生じることがあった。すなわち、偶然Step 2までで最適な組成を発見できた。

3点曲げ試験

申請者は本研究の結晶化ガラス中の結晶サイズを、これまでには着目されていなかったガラス原料の変更や核形成剤の種類・添加量・混合の変更により、3-110 μm の範囲で自在に変える術を持つ (*J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2022, **130**, 850; *ACS Omega*, 2022, **7**, 332266; *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2023, **14** 88.)。この術を駆使し、図2左上のSEM像と同程度のサイズの結晶を作ることにはできたが、結晶の太さの制御（アスペクト比の制御）には課題があった。これらの種の結晶化ガラスの作製と曲げ試験片も作製したが、結果として従来得られた黒色の結晶化ガラス (*Mater. Lett.*, 2016, **180**, 231.) と本研究の結晶化ガラスが比較しやすかったため、この2試料について3点曲げ試験（試験片にはストレートノッチを入れた）の結果を比較した（図4）。従来と比べ、破壊に至るまでの荷重は小さかったが、より非脆性挙動を示した。破壊に至るまでの荷重が小さい理由として、結晶の体積分率が本研究の方が低い（38 vol%と24 vol%）ことが考えられた。また、非脆性挙動を示した理由として、本研究の方が結晶サイズは大きいいため、亀裂が屈曲しやすいことが考えられた。詳細な議論には、様々な結晶組織で検討し、異方性粒子の複合材料の破壊靱性における古典的な理論式 (*Acta Metall.*, 1983, **31**, 565.) との比較が重要である。しかし、ある程度割れにくさを維持して透明性結晶化ガラスを作製することに成功した。

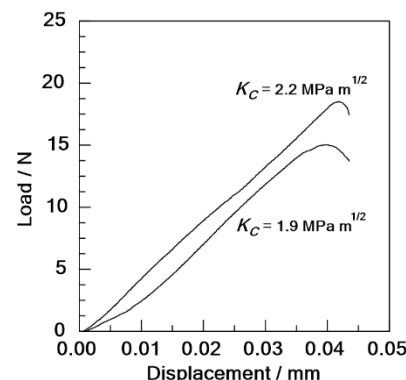


図4. 荷重-変位曲線（上が従来の黒色の結晶化ガラスで、下が本研究で得られた結晶化ガラス）。