

BaO-SiO₂ ガラスの結晶化挙動のその場 XRD 測定 *In-Situ* XRD Measurement of BaO-SiO₂ Glasses During Crystallization

梶原 貴人^{a,b}, 宮嶋 達也^a, 佐藤 真直^c
Takato Kajihara^{a,b}, Tatsuya Miyajima^a, Masugu Sato^c

^a AGC 株式会社, ^b 九州大学, ^c 公益財団法人高輝度光科学研究センター
^a AGC Inc., ^b Kyushu university, ^c JASRI

$x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%]($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5$)の組成のガラスを対象に、Li₂O 添加量と熱処理に伴う結晶相の生成挙動の関係を理解するために時間分解能に優れるその場放射光 XRD 測定を実施した。Li₂O 量が増えるにつれて結晶化初期に生成する BaSi₂O₅ の準安定相の生成量が減り、よりわずかな温度上昇で Ba₂Si₄O₁₀ を形成することが分かった。また、Li₂O を 5 mol%含有する組成では結晶化初期に生成した結晶相が一度消失し、熱処理温度の増加に伴い再度結晶化が生じることから、Li₂O 量が増えることで結晶化のモードが変化する可能性が示唆された。

キーワード : *In-situ* XRD、Li₂O-BaO-SiO₂ 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、ガラス中に結晶を析出させることでセラミックスと比較してポアが少なく大面積の結晶化ガラス基板を作製することができる。また、ガラス組成を制御することで何らかの特性に優れた結晶相を析出させ、ガラスに新たな機能性を付与することも可能である。例えば、BaO-SiO₂ 系のガラスでは、様々な多型を有する結晶相を持ち、中でも Sanbornite(BaSi₂O₅ : BS2 と呼称する)は優れた誘電特性を発現するため[1]、Sanbornite を析出させた結晶化ガラスは誘電体用途で利用できる可能性がある。BS2 相には単斜晶系の Ba₂Si₄O₁₀(H-BS2)と斜方晶系の BaSi₂O₅(L-BS2) があり、L-BS2 相は H-BS2 相が相変態して生成することが報告されている[2]。また、結晶化初期過程において準安定構造をもつ H-BS2 相やその他の BaO-SiO₂ 系結晶相が形成すること[3, 4]も報告されている。我々は熱処理温度や熱処理時間の低減のために BaO-SiO₂ ガラスに Li₂O を添加した Li₂O-BaO-SiO₂(LBS)ガラスの結晶化挙動について検討してきた。本課題では、熱処理に伴う結晶相の生成挙動と Li₂O 添加量との関係を理解するために、時間分解能に優れるその場放射光 XRD 測定を実施した。

実験 :

試料は $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{BaO}-70\text{SiO}_2$ [mol%] ($x = 0, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5$) の組成のガラス (サンプル名 : LBS_x) を用いた。これらのガラスを 10mm × 10mm に切断した後、厚みが 1 mm になるように鏡面研磨を行った。加工後のサンプルを加熱サンプルステージ (アントンパール社 DHS1100) に設置し、DECTRIS 製一次元検出器 MYTHEN を用いたその場加熱 X 線回折 (XRD) 測定を反射法で実施した。昇温条件は室温から 550°Cまで 50°C/min、550°Cから 1000°Cまで 10°C/min とした。XRD 測定の条件はエネルギー : 12.398 keV、露光時間 : 1 秒とし、加熱中のサンプルの X 線回折図形を 9 秒おきに 2θ: 12 - 37°までの範囲で取得した。

結果および考察 :

Fig. 1 に LBS₀ から LBS₁ の結晶化初期の 2θ: 12 - 21°の範囲における X 線回折図形を示す。2θ: 16 - 17°間のデータのない領域は連結して使用した 1 次元検出器間の未測定領域である。図中に示す温度はそれぞれ X 線回折図形を取得した際の温度であり、図中の破線は BaO-SiO₂ 系ガラスの結晶化初期に生成することが報告されている Ba₆Si₁₀O₂₆[4]に類似した結晶相 (S-Ba₆Si₁₀O₂₆ と呼称する) の回折ピークを示している。LBS₀ から LBS₁ では、結晶化初期の H-BS2 相の回折ピークはブロードであり準安定構造[4]を形成していることを示唆している。また、熱処理温度の増加とともにこの回折ピークはシャープになっており、徐々に準安定構造をもつ H-BS2 相が減少

し、H-BS2 相が形成することを示している。Li₂O 量に着目すると、Li₂O 量が多くなると結晶化開始温度が低温化する傾向を示し、LBS0.5 や LBS1 ではわずかな温度の上昇で H-BS2 相の回折ピーク強度が増加している。

Fig. 2 に LBS2 から LBS5 の結晶化初期の 2θ: 12 - 21° の範囲における X 線回折図形を示す。LBS2 から LBS5 では、LBS0 から LBS1 の X 線回折図形(Fig. 1)と比較して破線で示す S-Ba₆Si₁₀O₂₆ の回折強度が小さいことがわかる。さらに、これらの組成で生成する H-BS2 相は結晶化初期から回折ピークがシャープであり、LBS0 から LBS1 で見られた準安定構造をもつ H-BS2 相の生成量が少ないことが分かる。また、Fig. 2(c)に示すように LBS5 は 700°C で 2θ: 18.2° に結晶相の生成を示唆する回折ピークが確認でき、765°C ではこの回折ピークは消失している。その後、Fig. 2(d)に示すように 800°C 付近から再度結晶化が生じている。LBS0 から LBS5 の X 線回折図形を比較すると、H-BS2 相の回折強度比が組成によって異なり、特定の結晶面が配向していることを示唆している。

以上の結果より、Li₂O 量が多いほど低温で結晶化が開始することが分かった。結晶化初期に生成する結晶相は、いずれの組成でも S-Ba₆Si₁₀O₂₆ と準安定構造をもつ H-BS2 相であるが、Li₂O 量が多くなるにつれてこれらの生成量は少なくなり、よりわずかな温度上昇で H-BS2 相が形成する。また、Li₂O 量が最も多い LBS5 では LBS0 から LBS3 までとは異なる結晶化挙動を示すこともわかった。さらに Li₂O 量によって配向する H-BS2 相の結晶面が異なることから、結晶化時に表面結晶化が生じたものと考えられる。

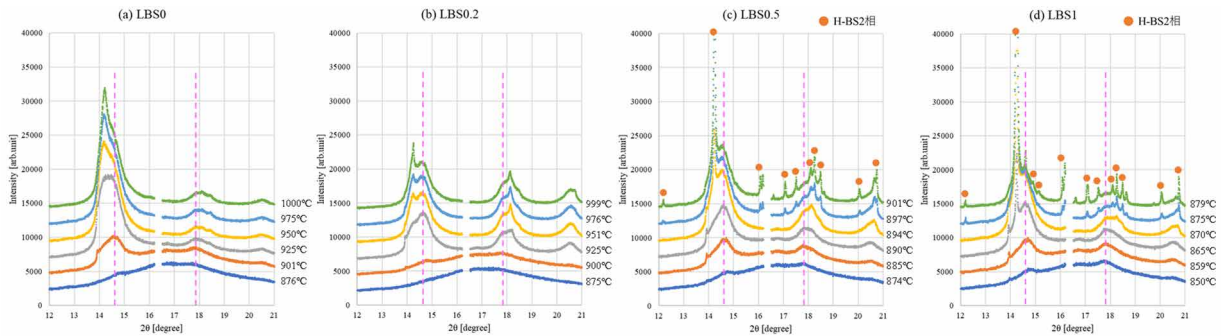


Figure 1 XRD patterns of LBS0 to LBS1 during the initial stage of crystallization.

(a) LBS0. (b) LBS0.2. (c) LBS0.5. (d) LBS1.

The dashed lines in the figure show the diffraction angles of the S-Ba₆Si₁₀O₂₆.

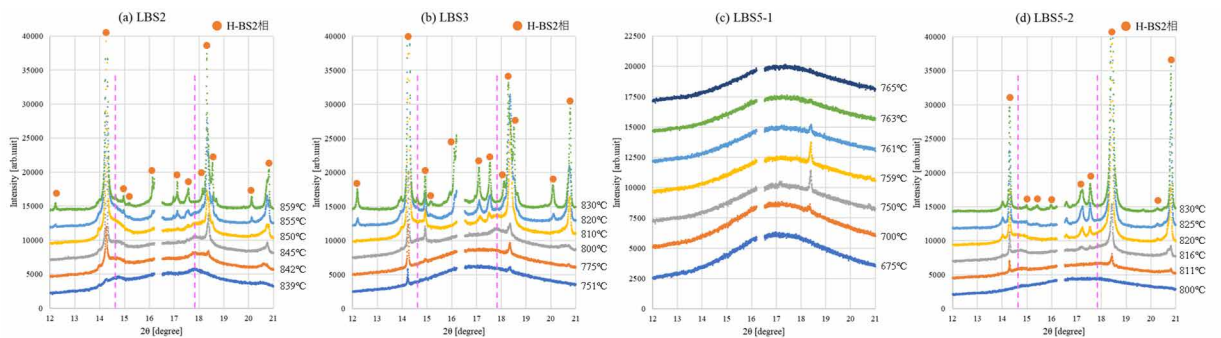


Figure 2 XRD patterns of LBS2 to LBS5 during the initial stage of crystallization.

(a) LBS2. (b) LBS3. (c) First crystallization stage of LBS5. (d) Second crystallization stage of LBS5.

The dashed lines in the figure show the diffraction angles of the S-Ba₆Si₁₀O₂₆.

参考文献：

- [1] Wen Lei, et al. *J Am Ceram Soc.*, 101 (2018) 25 - 30.
- [2] M. H. Lewis and G. Smith, *J. Mater. Sci.*, 11 (1976) 2015 - 2026.
- [3] B. J. A. Moulton, et al. *CrystEngComm.*, 21 (2019) 2768 - 2778.
- [4] B. J. A. Moulton, et al. *Ceram. Int.*, 49 (2023) 10852 - 10863.