

セラミックス材料学2019 (6回目) ガラスの結晶化と構造



亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp



石英結晶 (天然)

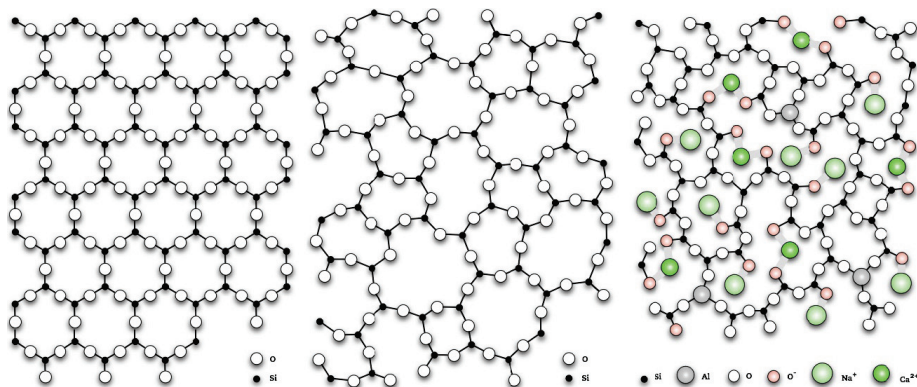


石英ガラス製品



ソーダ石灰ガラス製品

ガラスの構造



SiO₂結晶

石英ガラス

ソーダ石灰ガラス

SiO₂結晶 (石英)では、ケイ素(Si)原子と酸素(O)原子とが六角形に並んだ構造をしている。石英の結晶である水晶は六角形である。石英ガラスは石英を溶融して冷やしたもので、六角形の結晶構造は崩れているが網目構造は維持されている。石英ガラスはアモルファス固体である。ソーダ石灰ガラスは“普通のガラス”であり、石英ガラスの結合がところどころで切れてNa⁺とCa²⁺が入り込んだ構造をしている。石英ガラスより融点が高いので製造や加工が容易である。3

ガラスの定義

化学的な定義：非晶質物質の中でガラス転移を示す物質をガラスと呼ぶ (ガラス状態)。

一般的な定義：ケイ酸塩ガラスを指す。

ガラス転移とは、温度を変えたときに、アモルファス固体相が示す、比熱や熱膨張係数のような熱力学的微分量が結晶的な値から液体的な値へと多少急激に変化する現象である。

ガラス化する物質：

SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, BeF₂, As₂S₃など,
プラスチック, アクリル, 遷移金属など



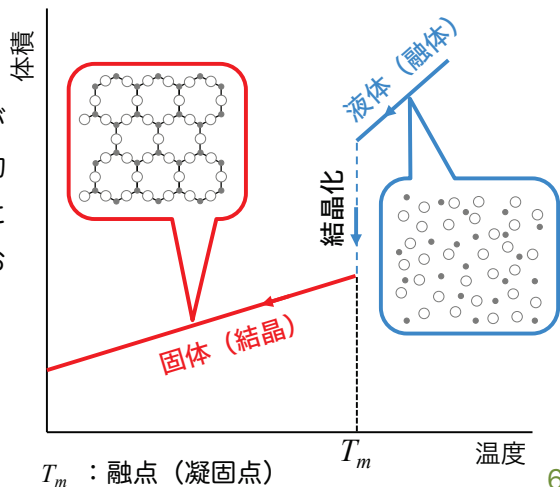
ガラス化しない物質も多数ある。

ex) Li₂O, Na₂O, MgOなど

液体の凝固

理想的な液→固(結晶)相転移

高温で液体であった物質が温度が下がるにつれ規則的な構造をとった方が安定になり、そのため凝固点において構成原子(分子)が再配列して結晶となる。



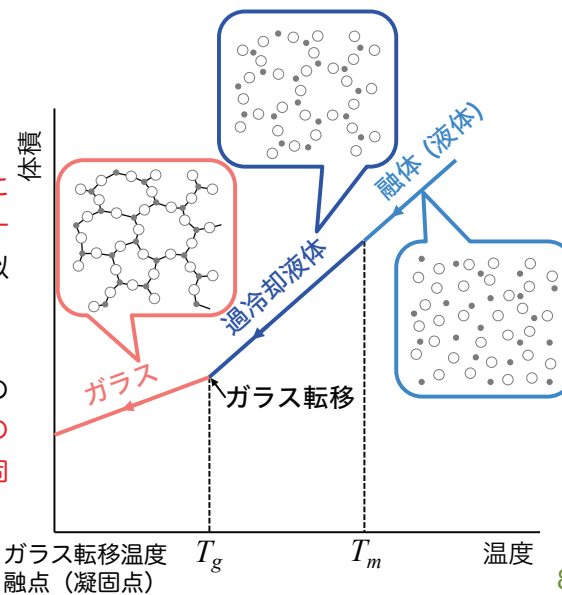
6

ガラスの凝固 (ガラス転移)

液→ガラス転移

液体の粘度が高い場合には冷却が速いと再配列に十分な時間がなく、液体に似たランダムな構造をとる。これがガラスである。

結晶は平衡状態にあるのに対し、ガラスは非平衡のまま液体が過冷却され、固体となったものである。



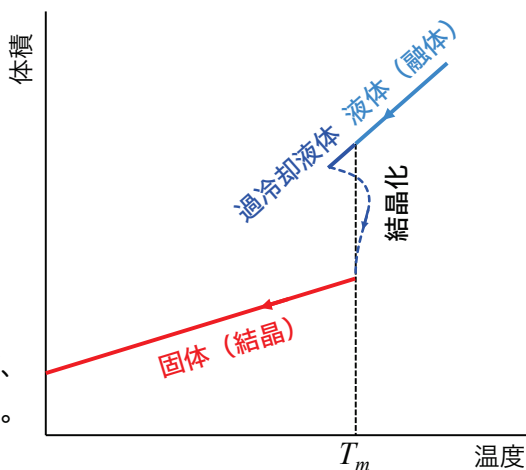
8

液体の凝固 (過冷却状態)

実際に起こる液→固(結晶)相転移

過冷却状態とは：

物質の相変化において、変化するべき温度以下でもその状態が変化しないている状態を指す。たとえば液体が凝固点(転移点)を過ぎて冷却されても固体化せず、液体の状態を保持する現象。

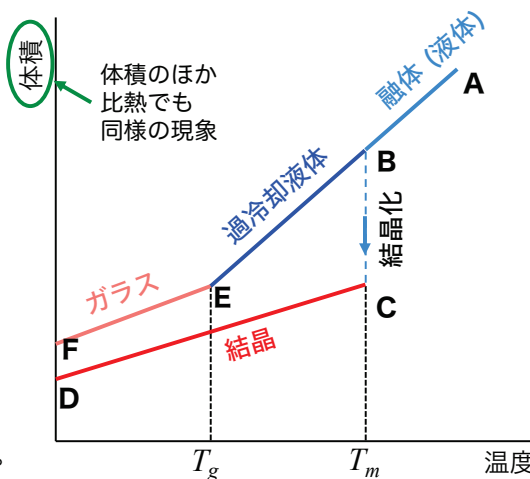


7

ガラス形成液体の体積変化

ガラスは加熱されると融点(T_m)以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少(B→C)が起こる。しかし、融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点(T_m)に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。

液体の冷却が進むと粘度は徐々に増加し(状態B→E)、さらに冷却が進むと固体状態になる。この温度をガラス転移点(glass transition temperature: T_g)と呼ぶ。



9

ガラスについて

ガラスの特徴

- ◆ 物理的（力学、光透過、電気伝導）に等方的な物性
- ◆ 光に対して透明（成分中に吸収する元素、イオンが無ければ）
- ◆ 様々なイオンが可変的かつ多量に固溶できる（結晶合成では困難）

ガラスの結晶化

- ◆ 一般に、失透（しつとう）の原因になるため、結晶化は起こらないようにしたい。
失透：非晶質のガラス中に多数結晶化することで透明でなくなる。密度の異なる相が生成することから、機械強度の低下の原因。
- ◆ 近年では、高耐久性、熱膨張ゼロ、高機能な結晶化ガラスが発見・応用されている。

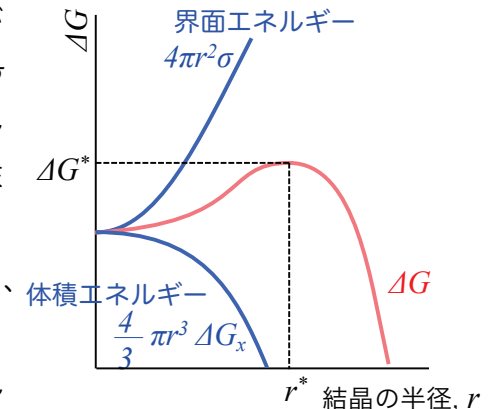
結晶化を抑制する場合も、誘起する場合も、結晶化の原理を理解することは重要。

10

結晶核の形成

結晶化の駆動力である ΔG_x の値が大きいほど、また界面エネルギー σ が小さいほど、臨界半径とエネルギー障壁は共に小さくなり、結晶核形成が起こりやすくなる。

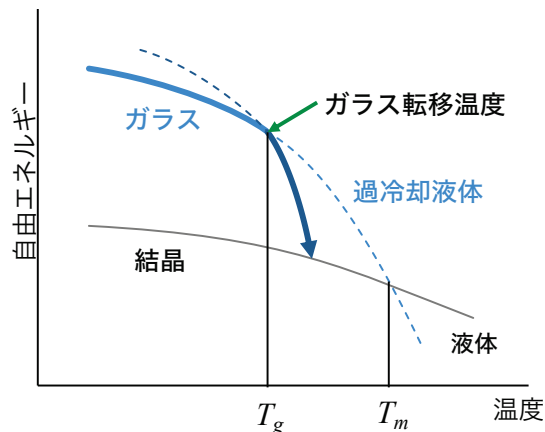
融点では $\Delta G_x=0$ であることから、融点近傍では核の数は少なく、ガラス転移温度に近づく（低温側）につれて多くなる。



12

液相、結晶、ガラス相の自由エネルギーと温度の関係

ガラスは非平衡な系であり、熱してガラス転移温度以上に保持すると、いずれは安定な相である結晶に変化する。

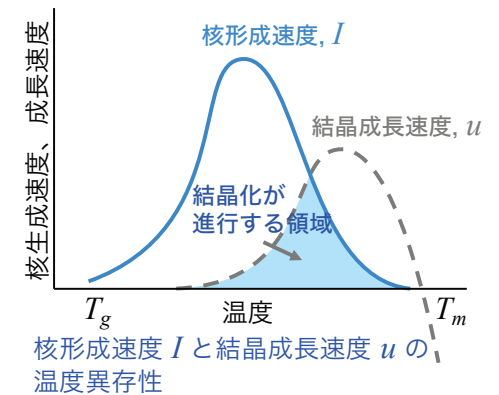


11

結晶成長

結晶核生成速度の最大値は T_g と T_m の間のある温度に存在することになる。

実際の核形成速度の温度依存性はガラスごとに異なっているが、図に示されるように、最大核形成速度(ピーク位置)は、後述する最大結晶成長速度に対して低温側、つまりガラス転移温度に近い方に存在している

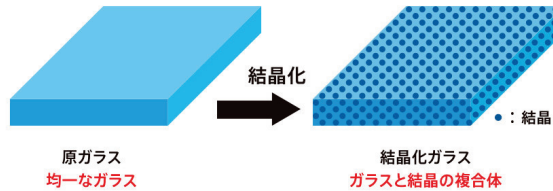


最大結晶成長速度が最大核形成温度よりも高温側に存在する。積極的に結晶化を促進したければ図の核成形と成長が重なった温度域で熱処理することになり、逆にこの塗りつぶした温度域を短時間で冷却すれば成長は抑制出来ることになる。

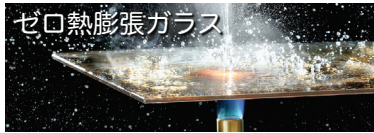
13

結晶化ガラス

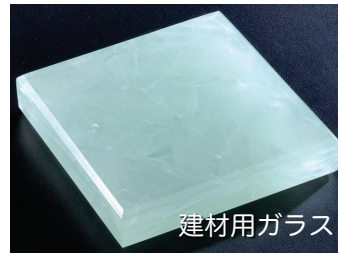
結晶化ガラス（ガラスセラミックス）：ガラスを再加熱して結晶化させたもの。ガラス母相中に微細に結晶が分散している。



結晶化ガラスの応用例：
ゼロ熱膨張ガラス、高耐熱ガラス、
高強度建材用ガラス、高機能ガラス
など



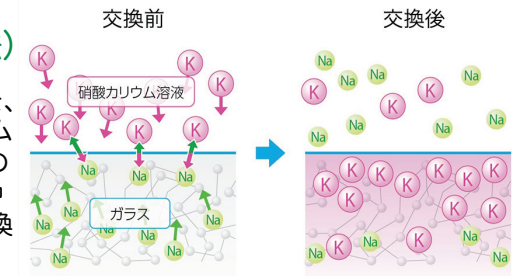
800°Cに熱して冷水をかけても割れない



ガラスの化学強化

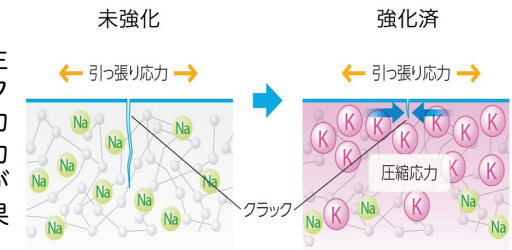
化学強化（イオン交換法）

Na⁺イオンを含んだガラスを、K⁺イオンを含む硝酸カリウム溶液に浸すことで、ガラスの表層部にあるNa⁺が、溶液中のより径の大きなK⁺と置き換わる。

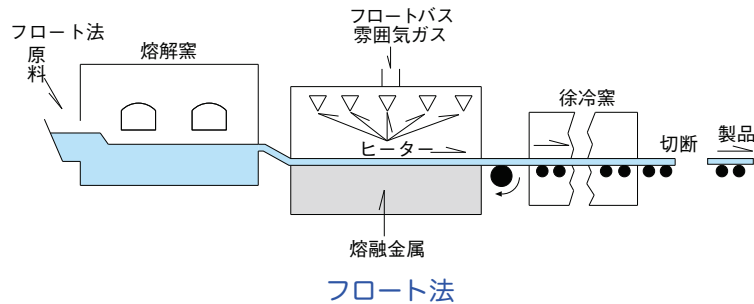


クラックの進行

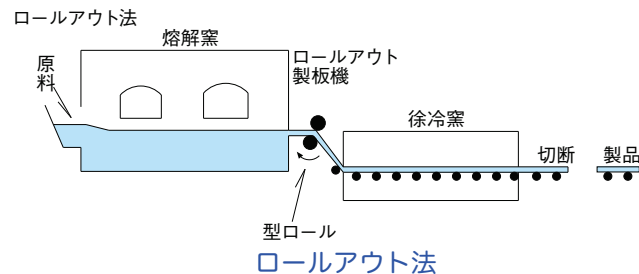
ガラスの表面に圧縮応力が生じ、ガラス表面の割れ目（クラック）を広げようとする力がかかっても、この圧縮応力により相殺され、クラックが進行しにくくなり、その結果割れにくくなる。



板ガラスの製造方法



フロート法



型ロール
ロールアウト法

Corning® Gorilla® Glass

- ◆ Corning社の開発
- ◆ 初代iPhoneから使用(2007)
- ◆ 現在はゴリラガラス6
- ◆ 現在は多くの携帯電話で採用

