

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13804

研究課題名(和文) 密度が逆転したガラスの構造と特異結晶化との相関

研究課題名(英文) Correlation between Structure and Unique Crystallization in Density-Turned Glasses

研究代表者

小松 高行 (Komatsu, Takayuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：60143822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ガラスの密度が対応する結晶よりも大きいという、Gd₂O₃-MoO₃-B₂O₃系酸化物ガラスの構造と自己微粉化という特異な結晶化挙動との相関を明らかにしたものである。B₂O₃をTeO₂で置換したガラスにおいて、強弾性Gd₂(MoO₄)₃結晶が生成し、検討したいずれの組成もガラスの密度は結晶より大きい。TeO₂量が増えると、自己微粉化は急激に抑えられ、しかも個々の結晶粒に見られる周期的な屈折率変化も消失する。TeO₂量が多いガラスでは、バルク状の結晶化ガラスが得られる。これは、B₂O₃の一部を結合力の弱いTeO₂で置換することにより、結晶とガラス相界面で歪が大幅に緩和されるためである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the correlation between the structure of Gd₂O₃-MoO₃-B₂O₃ based glasses and their unique crystallization behavior of self-powdering phenomenon, in which the glasses have larger densities at room temperature compared with ferroelastic Gd₂(MoO₄)₃ (GMO) crystals i.e., density-turned glasses. The self-powdering phenomenon is appeared significantly during the crystallization at temperatures near the crystallization peak temperature, but its phenomenon is depressed in the crystallization at temperatures much higher than the glass transition temperature. The substitution of TeO₂ for B₂O₃ in the base glasses depresses the self-powdering phenomenon and consequently the bulk crystallized glasses were obtained. The stresses in the inside of crystals induced by large density differences between the glassy phase and crystals might be relaxed effectively in the glasses containing TeO₂ with weak Te-O bonds and fragile character.

研究分野：無機材料工学

キーワード：特異結晶化 自己微粉化 強弾性結晶 ガラス 密度

1. 研究開始当初の背景

研究代表者の小松は、長年にわたりガラスの結晶化を利用して機能性材料（結晶化ガラス、ガラスセラミックス）を開発してきた。その過程で、 $21.25\text{RE}_2\text{O}_3\text{-}63.75\text{MoO}_3\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス(RE: Gd, Sm, Dy)を通常の電気炉で熱処理すると、驚くべきことに、結晶化過程でバルク（板）状のガラスは非常に微細な粉末になることを見出した。観察の結果、熱処理後の冷却過程で微粉化したのではなく、結晶化中に起きていることが分かった[1]。バルク状ガラスの結晶化において、クラック形成や変形などは良く観測される現象であるが、このような自己微粉化は、世界で初めて見出された極めて特異な現象であり、我々は、自己微粉化現象と命名した。 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、強弾性体結晶である β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、（強誘電性も示すいわゆるマルチフェロイック結晶である）の結晶化のために我々が開発したガラス系である。微粉化した粒子は球状ではなく、ガラスが応力で破壊したときに生じる三角錘状の鋭利な形状をしており、しかも、粒子は、屈折率の異なった領域の周期的な配列から構成されている。さらに、母体ガラスの密度を測定した結果、例えば、 $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}63.75\text{MoO}_3\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ では、ガラスの密度は 4.762 g/cm^3 であり、この値は、生成した β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の密度の値 4.555 g/cm^3 よりも 4.5% も大きいことを見出した [2]。通常、ガラスはランダムな原子配置のためにいわゆる自由体積を有し、対応する結晶よりも密度は小さい。 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、密度、すなわち、ガラス構造の点で通常のガラスとは全く異なった様相を示している。ここでは、 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを“密度が逆転したガラス”と呼ぶことにする。“密度が逆転したガラス”は従来のガラスの概念を一変させるガラスである。

2. 研究の目的

本研究は、“密度が逆転したガラス”のガラス構造を解明すると共に、ガラス構造と結晶化挙動との相関を明らかにするものである。本研究を通じ、現在のガラス構造の基本概念である不均一ナノ構造モデルに対し、一石を投じると共に、新たな展開に繋げることを目指す。“密度が逆転したガラス”は、ガラス構造及び物性の柔軟性と多様性を示す格好の例であり、本研究は、革新的ガラス及び結晶化ガラスの開発の設計・制御に通じる学術的価値に極めて高い独創性と新規性を有している

3. 研究の方法

$\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよび $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系ガラスは通常の熔融急冷法で作製した。ガラス転移温度(T_g)および結晶化温度(T_p)は示差熱分析(DTA)で決定した。室温でのガラスの密度(d)は蒸留水を

用いたアルキメデス法で求めた。ガラスを種々の温度で熱処理し、結晶化中の自己微粉化現象を目視により観察した。結晶相はX線回折(XRD)とラマン散乱スペクトルより決定した。結晶化ガラスおよび結晶粒の形態は、光学顕微鏡および偏向顕微鏡により観察した。

4. 研究成果

(1) $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス

$21.25\text{RE}_2\text{O}_3\text{-}63.75\text{MoO}_3\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ 組成 (RE: 希土類) のガラスの密度 d は、 $d=4.650\text{-}4.826\text{ g/cm}^3$ であり、対応する $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ 結晶の密度 $d=4.405\text{-}4.628\text{ g/cm}^3$ より大きいことを再測定により実証した。ガラス(RE=Gd)と自己微粉化結晶化ガラスの極低温までの磁化率測定より、 Gd^{3+} イオンはクラスターなどを形成せず、いずれも均一に分散していることを明らかにした。また、希土類の種類に依存せず、ガラス転移温度はほぼ一定であった。ラマン散乱スペクトルより、ガラスのナノスケールでの不均一構造は、 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 成分に富んだフラジャイル部分と B_2O_3 成分に富んだストロング部分から成ることを提案した。自己微粉化を起こす特異な結晶化機構の解明のため、自己微粉化を起こさないガラス系の探索を行った。

(2) $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系ガラス

自己微粉化は、ガラスの結晶化で生じる結晶相とガラス相の密度の大きな違いにより、結晶相に大きな応力が誘起されるためと考えられる。もし、結晶相とガラス相の界面で生じる応力がガラス相の構造変化等により著しく緩和されるならば、自己微粉化は抑えられると期待できる。 B_2O_3 は代表的なガラス網目形成酸化物であり、非常に結合強度の強い B-O 結合から成り立っている。一方、 TeO_2 は弱い Te-O 結合を持つ酸化物として知られ、かつ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ から成る二成分系ガラスが存在する。したがって、ガラス相を B_2O_3 相から $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 相に変えることにより、結晶とガラス界面に密度差により誘起された応力を大幅に減じ、結果として自己微粉化が抑えられると期待できる。このような観点から、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 系ガラスの結晶化挙動を検討した。

$21\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}63\text{MoO}_3\text{-}(16\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{TeO}_2$ (mol%) ($x=0, 2, 4$ and 8) ガラスの T_g , T_p , および d の値を表 1 に示す。 B_2O_3 を TeO_2 で置換すると、 T_g の値は減少し、密度は大きくなる。

表 1 作製したガラスの T_g , T_p , および d の値

Glass	T_g (°C)	T_p (°C)	d (g/cm^3)
x=0, GdMo16B	537	584	4.755
x=2, GdMo14B2Te	533	605	4.742
x=4, GdMo12B4Te	530	608	4.806
x=8, GdMo8B8Te	523	600	4.906

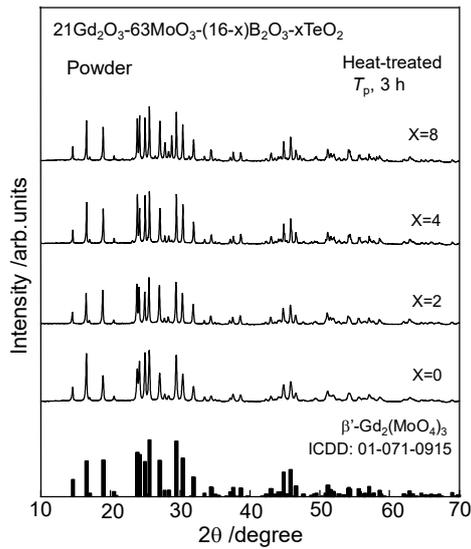


図1 熱処理(T_p)試料の XRD パターン

結晶化温度 (T_p , 3 h) で熱処理して得られた試料の室温での XRD パターンを図1に示す。いずれのガラスにおいても熱処理により強弾性結晶 β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO)が生成している。この結晶化挙動は、ガラス形成酸化物が B_2O_3 から、 B_2O_3 - TeO_2 系になっても、 Gd_2O_3 - MoO_3 成分に富んだフラジイルなナノスケール不均一構造が形成されていることを示唆している。

図2に、熱処理試料の光学顕微鏡写真を示す。 B_2O_3 を TeO_2 で置換していくと、自己微粉化現象は抑制され、特に、 $GdMo_8B_8Te$ 試料($B_2O_3/TeO_2=1$)では、依然として脆いもののバルク状の結晶化ガラスが得られる。それぞれの結晶化試料での個々の結晶粒の偏向顕微鏡(POM)写真を図3に示す。図に見られるように、 $GdMo_{16}B$ と $GdMo_{14}B_2Te$ では、屈折率の周期構造が観察されるが[1,3]、 $GdMo_{12}B_4Te$ と $GdMo_8B_8Te$ では、そのような構造は観察されない。この屈折率の周期構造は、GMO 結晶の c -軸が結晶成長と共に、回転しているためであり、その原因はガラスと結晶の大きな熱膨張の差により結晶に大きな応力が誘起され、その応力を緩和するために結晶軸の回転が起こると我々は提案し

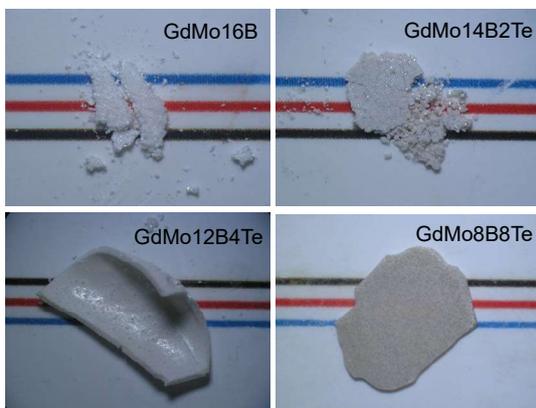


図2 熱処理(T_p)試料の光学顕微鏡写真

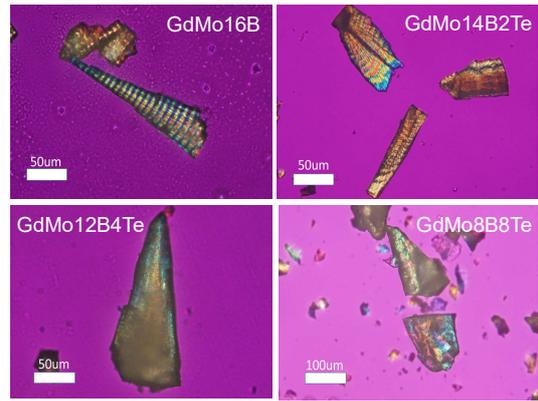


図3 熱処理(T_p)試料の偏向顕微鏡写真

ている[4]。従って、これらの実験データは、ガラス網目が B_2O_3 から B_2O_3 - TeO_2 系に変わることによって、熱処理で生成した GMO 結晶にかかる応力が大幅に減少したことを意味している。

図4に、 $GdMo_{16}B$ ガラスにおいて、熱処理温度を $800^\circ C$ という結晶化温度($584^\circ C$)よりもかなり高温で処理して得られた試料の光学及び偏向顕微鏡写真を示す。試料はもろいものの、自己微粉化現象は多少抑えられており、しかも、結晶粒では周期的な屈折率変化は観察されない。ガラス転移温度以上での加熱によって得られる過冷却液体の粘度は、高温になればなるほど低くなる。GMO 結晶の周りのガラス相の粘度が低くなれば、当然、熱膨張の差によって誘起される応力の緩和も顕著になり、GMO 結晶自体への応力も減少することになる。なお、結晶化温度よりも低温での熱処理では、結晶化温度での熱処理と同様に、自己微粉化と結晶粒での周期的屈折率変化が現れる。GMO 結晶にかかる応力緩和という観点からは、高温での熱処理とフラジイルな特性 (ガラス転移温度の温度での粘度の急激な低下) を持つ TeO_2 の添加は同じ役割をしていることになる。

図5に、室温におけるガラスと GMO 結晶の密度を示す。いずれのガラス組成においても GMO 結晶と比較してかなり大きく、我々

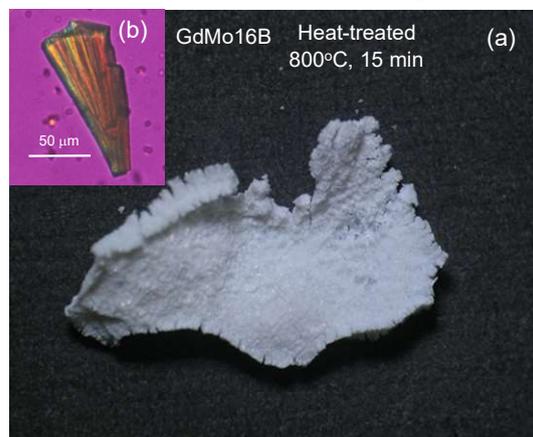


図4 熱処理($800^\circ C$)試料の光学(a)と偏向(b)顕微鏡写真

の提唱する“密度が逆転したガラス系”である。結晶化と共に、結晶自ら微粉化する現象は、ガラスと結晶の密度の大きな逆転と密接に関連していることは明らかである。

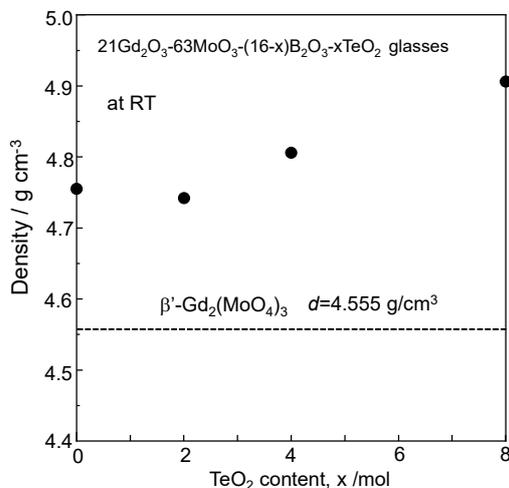


図5 前駆体ガラスとGMO結晶の密度差

強弾性(自発ひずみを有する)を示すGMO結晶がガラス母体に分散したバルク状の結晶化ガラスの創製は、機械的/弾性的性質はもちろんのこと、新規なマルチフェロイック材料として極めて興味深い。図2に示されるように、結晶化過程での自己微粉化の抑制は、バルク体創製に直接繋がる。図6に、自己微粉化が抑えられ、バルク状で得られた板状の結晶化ガラスの光学顕微鏡写真とXRD回折パターンを示す。この結晶化ガラスは、表面から結晶化が起こり、試料の中心まで進行する。結果として、結晶化ガラスは中心を境にして2枚にきれいにはがれる。図6からわかるように、表面はc軸配向しており、試料は半透明になっている。これらの結果は、ガラス形成酸化物のさらなる検討と熱処理条件の最適化により、透明なバルク状の結晶化ガラスの創製が大いに期待できることを示している。

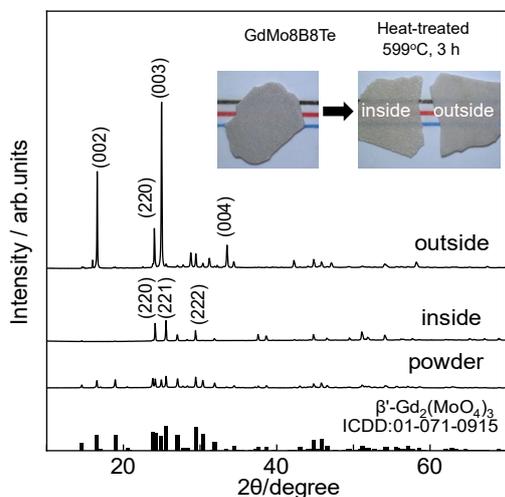


図6 熱処理試料の写真とXRDパターン

<引用文献>

- ① Y. Tsukada, T. Honma, T. Komatsu, Self-powdering and nonlinear optical domain structures in ferroelastic β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals formed in glass, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2269-2273. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.06.009
- ② Y. Wang, T. Honma, T. Komatsu, Self-powdering phenomenon of β' - $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ formed in crystallization of glasses and its mechanism (RE: Gd, Sm, Dy) *J. Ceram. Soc. Japan*, 122 (2014) 777-783. DOI: 10.2109/jcersj2.122.777
- ③ Y. Tsukada, T. Honma, T. Komatsu, Self-organized periodic domain structure for second harmonic generation in ferroelastic β' - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal lines on glass surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 059901. DOI: 10.1063/1.3086725
- ④ F. Suzuki, T. Honma, T. Komatsu, Unique crystal growth with crystal axis rotation in multi-ferroic β' - $(\text{Sm,Gd})_2(\text{MoO}_4)_3$ narrow lines patterned by lasers in glass, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 954-958. DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.04.007

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① T. Komatsu, Review: Design and Control of Crystallization in Oxide Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有、428 巻、2015、156-175. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.017

[学会発表] (計6件)

- ① M. Kotaka, T. Honma, K. Shinozaki, M. Affatigato, R. Müller, T. Komatsu, Unique growth behavior of ferroelastic β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals in glasses, The 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Sept. 10-13, 2017, Segovia (Spain).
- ② 小高幹也、本間 剛、小松高行、ガラス相からの特異的な強弾性結晶の析出挙動、日本セラミックス協会2017年年会、2017年3月17日-19日、日本大学駿河台キャンパス(東京)
- ③ T. Komatsu, Laser patterning of single crystal lines in glasses, *EnCera 2016*, May 9-12, 2016, Toki Messe (Niigata).
- ④ 小松高行、ガラスの不均一ナノ構造と結晶化、第28回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2015年9月16日-18日、富山大学(富山市)
- ⑤ T. Komatsu, Recent progress in laser patterning of single crystal lines in glasses, *The 30th Glass Symposium in Korea*, Dec. 4, 2015, Seoul (Korea).
- ⑥ K. Shinozaki, S. Abe, K. Ogawa, T. Honma, T. Komatsu, Self-organized homo-epitaxial

growth in laser-patterned crystal lines in glass, The 11th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Oct. 11-14, 2015, Nagaoka Grand Hotel (Nagaoka).

[図書] (計1件)

- ① T. Komatsu (分担)、John Wiley & Sons, Handbook of Solid State Chemistry, Volume 2-Synthesis, Glass formation and crystallization, 2017年発行

[その他]

ホームページ等

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/amorph>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 高行 (KOMATSU Takayuki)
長岡技術科学大学・大学院工学研究科・
教授
研究者番号：60143822

(2) 研究協力者

篠崎 健二 (SHINOZAKI Kenji)
王 勇 (WANG Yong)
小高 幹也 (KOTAKA Mikiya)