

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630277

研究課題名(和文) 強弾性結晶の特異な自己微粉化現象の解明と巨大内部応力誘起材料への展開

研究課題名(英文) Mechanism of unique self-powdering phenomenon in ferroelastic crystals and development of materials with giant internal stress

研究代表者

小松 高行 (KOMATSU, Takayuki)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60143822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強弾性結晶 $RE_2(MoO_4)_3$ (RE：希土類)が $RE_{203}-MoO_3-B_{203}$ 系ガラスから結晶化する際に、結晶自らが微粉化する自己微粉化現象の解明を加熱ステージ付きの偏光顕微鏡観察により行った。粒径が約40ミクロン以上の球状結晶でクラックが中心部分から周囲に放射状に発生し、結晶は自発的に破壊する。自己微粉化現象は希土類酸化物の種類に強く依存する。結晶の密度が、母体ガラスの密度よりも小さいために、結晶には大きな体積膨張が誘起され、内部応力の蓄積の結果、クラックが生成したというモデルを提案した。ガラス粉末の焼結により、 $RE_2(MoO_4)_3$ 結晶から成る緻密なバルク状の結晶化ガラスの作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of the self-powdering phenomenon of $RE_2(MoO_4)_3$ crystals (RE: Rare-earth), which is the breaking of crystals into small pieces during the crystal growth in $RE_{203}-MoO_3-B_{203}$ based glasses, was examined using polarized optical microscope observations in a heating stage. The crack formation radiating out from the center part was clearly observed in the inside of crystals (diameter >40 micron), and it was found that the crack formation behavior depends largely on the kind of RE₂₀₃. The base glasses have larger densities at room temperature when compared with $RE_2(MoO_4)_3$ crystals formed, which is a unique feature in the $RE_{203}-MoO_3-B_{203}$ system. Such differences in the density might induce the accumulation of extremely large stresses in the inside of crystals, eventually causing the breaking of crystals. Bulky crystallized glasses were synthesized through the sintering of glass powders, having a potential for the development of materials with giant internal stresses.

研究分野：材料工学

キーワード：機能性セラミックス材料 自己微粉化現象 強弾性結晶 ガラス結晶化 内部応力

1. 研究開始当初の背景

RE₂O₃-MoO₃-B₂O₃系ガラス (RE:希土類)を電気炉で加熱、結晶化させると、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。この現象は、結晶化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り、我々は、自己微粉化現象と命名した。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る。巨大な応力が、しかもガラス試料全体に渡って均一に発生している可能性が極めて高い。RE₂O₃-MoO₃-B₂O₃系ガラスは我々が強誘電体結晶 (強弾性体結晶でもある) であるβ'-RE₂(MoO₄)₃の結晶化のために開発したガラス系であり、結晶化によって容易に強誘電体相が生成するという機能性の観点からも興味深い。強弾性結晶の自己微粉化現象のメカニズムは解明されていない。この特異な現象を制御することによって、巨大な応力を結晶化ガラス内部に閉じ込める可能性もある。

2. 研究の目的

本研究は、強弾性結晶β'-RE₂(MoO₄)₃がガラスから結晶化する際に、結晶成長と共に自ら微粉化するという極めて特異な自己微粉化現象を解明すると共に、この現象を制御することによって、ガラス内部に巨大な内部応力を誘起し、かつ、閉じ込めて、これまでに発現し得なかった巨大内部応力誘起材料を創出することを目的とする。また、β'-RE₂(MoO₄)₃結晶は、自発歪を持つ強弾性体であると同時に、強誘電性も有するマルチフェロイック物質であり、β'-RE₂(MoO₄)₃から新規な機能性結晶化ガラスの開発に展開する。

3. 研究の方法

自己微粉化現象の機構解明と巨大内部応力誘起材料の創出という本研究の目的を達成するため以下の研究を行った。1) 自己微粉化現象を加熱ステージ付きの偏光顕微鏡観察によりどのような結晶成長段階でクラックが発生し、自己微粉化に繋がるかを明らかにする。また、自己微粉化現象とガラス組成との関係を明らかにする。2) 自己微粉化現象が高度に抑制されたバルク状の結晶化ガラスを開発する。ガラス粉末をボールミリング法で調整し、一軸加圧成形法で作製されたペレット状のガラス粉末を焼結と結晶化をさせることによって、β'-RE₂(MoO₄)₃結晶から成る緻密なバルク状の結晶化ガラスを作製する。

4. 研究成果

1) 自己微粉化現象の機構解明：

RE₂O₃-MoO₃-B₂O₃系ガラスを電気炉で加熱、結晶化させると、結晶化過程でバルク状のガラスは非常に微細な粉末になる。この自己微粉化現象を 21.25Gd₂O₃-63.75MoO₃-15B₂O₃ 組成のガラス(GdMo15B と記述)をモデルとして詳しく調べた。図1に元のガラスと微粉化

した試料の光学顕微鏡写真を示す。



図1 自己微粉化したガラス

GdMo15B ガラス (ガラス転移温度： $T_g=532^{\circ}\text{C}$, 結晶化ピーク温度： $T_p=581^{\circ}\text{C}$)を加熱ステージで熱処理し、様々な粒径のβ'-Gd₂(MoO₄)₃結晶を得た。粒径の異なる結晶の光学顕微鏡写真を図2に示す。粒径が約50μm以上のβ'-Gd₂(MoO₄)₃結晶でクラックが発生していることがわかる。粒径約400μmの結晶では、多数のクラックが結晶の中心部分から周囲に放射状に伸びている。自己微粉化した後の個々の結晶の形態は、図3に示すように、円錐形状をしている。この形状は、球状の結晶に放射状のクラックが生成して破壊に至ったことを表している。

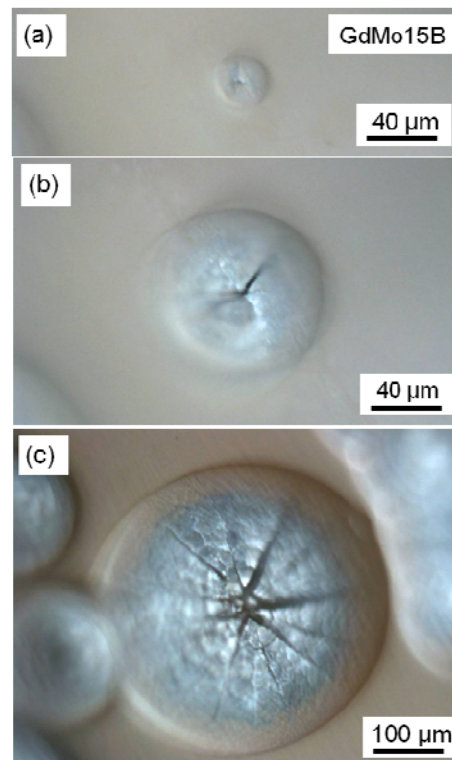


図2 異なった粒径を有するβ'-Gd₂(MoO₄)₃結晶の光学顕微鏡写真

自己微粉化現象に対する希土類イオンの違いを 21.25RE₂O₃-63.75MoO₃-15B₂O₃ ガラス (Re: Gd, Sm, Dy)で調べた。Gd₂O₃とDy₂O₃では、顕著な自己微粉化現象は起きるが、Sm₂O₃

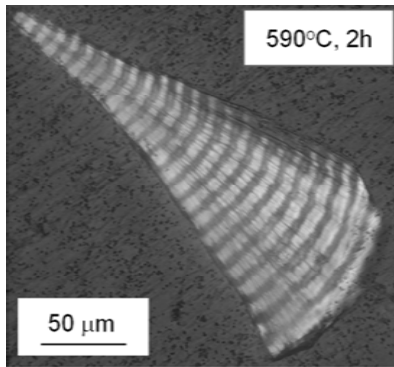


図3 自己微粉化で得られた結晶粒 β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ の偏光顕微鏡写真

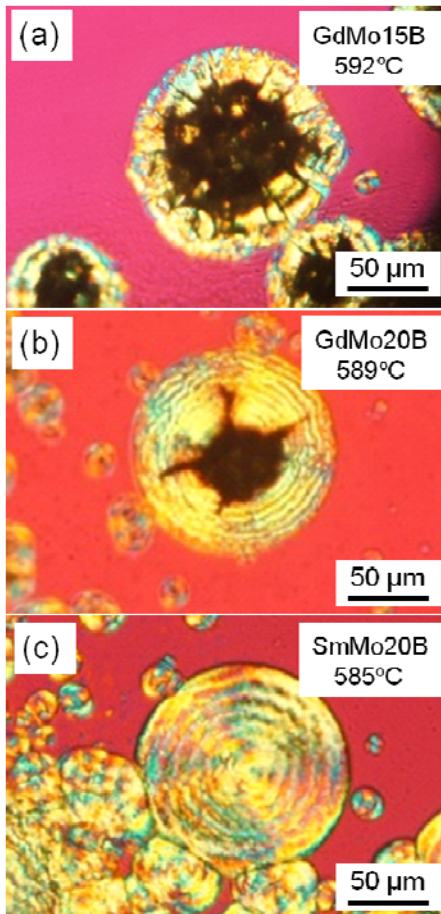


図4 GdMo15B ガラスおよび $20RE_2O_3$ - $60MoO_3$ - $20B_2O_3$ (REMo20B ガラス) の加熱ステージでの熱処理試料の高温での偏光顕微鏡写真

では、自己微粉化の程度は小さいことがわかった。図4に、加熱ステージでの熱処理試料の高温での偏光顕微鏡写真を示す。GdMo15B ガラスでは、結晶化した β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ 結晶粒子の中心部は黒くなっており、クラックが発生していることを示している。一方、SmMo20B ガラスでは、球状結晶粒子の中心部にはクラックの発生は観測されない。自己微粉化現象に対する希土類酸化物の強い依

存性の機構は不明であるが、おそらく β' - $RE_2(MoO_4)_3$ 結晶の成長速度等が希土類酸化物によって異なり、そのため、結晶内に閉じ込められる応力が異なってクラック発生に違いが生じたと考えている。また、 B_2O_3 量の影響を調べたところ、検討された B_2O_3 量(15, 20, 25 mol%)の範囲では、いずれも自己微粉化が起こることを明らかにした。

図5に、GdMo15B, SmMo15B, DyMo15B ガラスの示差熱分析(DTA)曲線を示す。 T_g と T_p は、それぞれガラス転移温度と結晶化ピーク温度である。図に示されるように、クラック発生が顕著に起こる GdMo15B ガラスでは、結晶化ピーク後のベースラインが異常に高い位置に存在している。このような DTA 曲線は通常のガラスでは見られない。一方、クラック発生が起きにくい SmMo15B ガラスでは、そのような現象は見られず、通常のガラスのように、ベースラインは結晶化ピーク前の状態にほぼ回復する。これらの異常な DTA 曲線の解釈はまだ不明であるが、内部に蓄積された内部応力の開放とクラック発生が密接な関係にあり、それを熱分析で捉えている可能性がある。更なる研究が必要である。

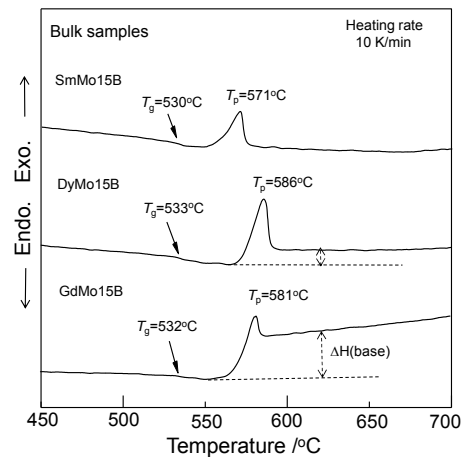


図5 GdMo15B, SmMo15B, DyMo15B ガラスの示差熱分析曲線。 T_g と T_p は、それぞれガラス転移温度と結晶化ピーク温度である。

自己微粉化現象は、550-600°C の熱処理温度域で起こり、この温度は、強弾性と常弾性の転移温度(100°C 前後)よりはるかに高いため、強弾性による結晶内部の自発ひずみには直接関係づけられない。通常、ほとんどの場合において、ガラスとガラスから生成する結晶相の密度は、結晶相の方が大きい。しかしながら、本研究の場合では、ガラスの密度が、 β' - $RE_2(MoO_4)_3$ 結晶よりも大きいという極めて特異なガラス系であることが明らかになった。例えば、 $21.25Gd_2O_3$ - $63.75MoO_3$ - $15B_2O_3$ ガラスの密度(d)は $d=4.762g/cm^3$ であるが、このガラスから生成する β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ 結晶の値は $d=4.555g/cm^3$ である。一方、

33.3Li₂O-66.7SiO₂ ガラスとそのガラスから生成する同組成の Li₂Si₂O₅ 結晶の密度は、それぞれ $d=2.35\text{g/cm}^3$ と $d=2.45\text{g/cm}^3$ である。また、16SrO-16BaO-32Nb₂O₅-36B₂O₃ ガラスから、強誘電体結晶 Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ が生成する場合は、ガラスの密度は、 $d=4.267\text{g/cm}^3$ であり、結晶は $d=5.42\text{g/cm}^3$ を示す。これらの結果より、RE₂O₃-MoO₃-B₂O₃ 系ガラスの結晶化領域では、生成するβ'-RE₂(MoO₄)₃ 結晶には大きな体積膨張が誘起され、その結果として結晶粒内部に巨大な応力が発生し、クラック発生に至ったと結論づけた。

2) 緻密なバルク状結晶化ガラスの創製：

巨大内部応力誘起材料への展開のために、β'-RE₂(MoO₄)₃ 結晶から成る緻密なバルク状の結晶化ガラスの作製が必須である。バルク状ガラスを結晶化すると、自ら微粉化してしまうので、通常の手法は適用できない。最初に、ガラス粉末の焼結と結晶化を同時に進行させて、β'-Gd₂(MoO₄)₃ 結晶から成るバルク状の結晶化ガラスを作製することにした。ガラス粉末をボールミリング法で調整し、一軸加圧成形にてガラス粉末のペレットを作製した。ペレット作製条件およびペレットの熱処理条件を検討した結果、β'-Gd₂(MoO₄)₃ 結晶から成るバルク状の結晶化ガラスの作製に成功した。図5に、ガラス粉末の焼結と結晶化で作製したβ'-Gd₂(MoO₄)₃ バルク状結晶の光学顕微鏡写真を示す。ただし、試料の緻密化は十分ではなく、今後は、新たな手法の開発が必要である。



図5 ガラス粉末の焼結と結晶化で作製したβ'-Gd₂(MoO₄)₃ バルク状結晶の光学顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Y. Wang, T. Honma, T. Komatsu, Self-powdering phenomenon of β'-RE₂(MoO₄)₃ formed in crystallization of glasses and its mechanism (RE: Gd, Sm, Dy), Journal of the Ceramic Society of Japan, 査

読有、122 巻、2014 年、777-783. DOI: <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.122.777>

- ② F. Suzuki, T. Honma, T. Komatsu, Unique crystal growth with crystal axis rotation in multi-ferroferroelastic β'-(Sm,Gd)₂(MoO₄)₃ narrow lines patterned by lasers in glass, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 査読有、75 (2014) 954-958. DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.04.007

〔学会発表〕(計6件)

- ① Y. Wong, T. Honma, T. Komatsu, Self-powdering phenomenon of multiferroic β'-RE₂(MoO₄)₃ formed in crystallization of glasses (RE: Gd, Sm, Dy), The 3rd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCNJ2014), June 20-22, 2014, Nagaoka, Japan.
- ② T. Komatsu, Recent progress in laser patterning in borate glasses, The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts (招待講演), June 30-July 2, 2014, Pardubice, Czech Republic.
- ③ T. Komatsu, T. Honma, K. Shinozaki, Design of crystal orientation and morphology by laser patterning in glasses, 6th Balkan Conference on Glass Science and Technology (招待講演), October 1-4, 2014, Nessebar, Bulgaria.
- ④ T. Komatsu, T. Honma, Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses, X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials (招待講演), October 26-30, 2014, Sao Carlos, Brazil.
- ⑤ 王勇、本間 剛、小松高行、希土類モリブデン酸塩系ガラスの結晶化における自己微粉化現象の解明、日本セラミックス協会 2014 年年会 (2014/3/17-19, 慶應義塾大学)。
- ⑥ 王 勇、本間 剛、小松高行、希土類モリブデン酸塩系ガラスの結晶化における自己微粉化現象、第 26 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013/9/4-6, 信州大学 (長野キャンパス) 長野市)。

〔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：6 0 1 4 3 8 2 2