

ゲル粉末を原料としたパルス通電法による シリケート2成分系ガラスの作製

環境材料科学研究室
菱沼章弘
指導教官 松下和正

1. 緒言

ゾル-ゲル法は、加水分解重縮合反応を用いた、ガラスを低温合成できる方法の一つである。しかしながら、バルク体の作製は乾燥や焼結段階で亀裂が生じやすいため、非常に難しい。ゾル-ゲル法による粉末を、ホットプレス焼結やパルス通電焼結などと組み合わせたガラス作製手法も考えられるが、その報告例は少なく低温、省エネルギー焼結や新規機能性材料の開発のための基礎的研究が望まれる。

本研究では、熱効率に優れ、高速昇温・高温加熱が可能なパルス通電法を用いて、通常熔融法では作製困難な高融点シリケートガラスへの応用を検討することを目的とした。

今回は組成を2成分系ガラス ZrO_2-SiO_2 、 TiO_2-SiO_2 とした。ガラスへの ZrO_2 への添加は屈折率や靱性、耐アルカリ性を向上させるが ZrO_2 高含有ガラスは融点が高いため、アルカリ金属酸化物などの添加なしでは熔融法で作製するのは難しい。 TiO_2-SiO_2 ガラスはゼロ膨張ガラス ULE®として市販され、天体望遠鏡などの反射板基材などに用いられているが、やはり特殊な方法でのみ作製が可能で、効率的な作製とはいえない。そこで、本作製法によりこれらのガラスの作製を試みた。

2. 実験方法

出発原料に $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ を用いた。はじめに、 $Si(OC_2H_5)_4$ の加水分解をある程度おこなったのちに $Zr(OC_3H_7)_4$ 、または $Ti(OC_3H_7)_4$ を滴下し、さらに加水分解を進めた。つぎに、ゲルを $100^\circ C$ で乾燥させた後にメノウ乳鉢で粉砕、 $150\ \mu m$ のふるいを通して焼成用原料とした。Fig.1 にパルス通電法(PECS)の概略図を示す。この焼結法は一軸加圧を加えた鋳型への直流パルス通電加熱焼結をおこなうものである。また、真空チャンバーを備えており、真空・雰囲気制御が可能である。本実験で

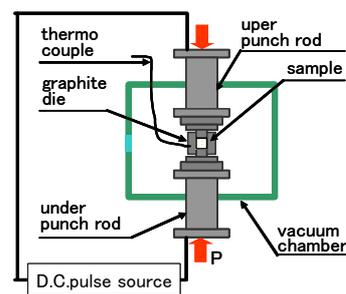


Fig.1 パルス通電法装置概略図。

は、鋳型にグラファイトを用い、装填質量 3 g、真空度 20 Pa、昇温速度 50 K/min、種々の温度で焼成をおこなった。温度は鋳型壁内部で測定した。試料の評価は密度測定(アルキメデス法)、結晶相の確認(XRD)をおこなった。すべての組成で正方晶 ZrO_2 の析出が見られたので、(111)面のピークに対して scherrer 式を用い結晶子径を求めた。

3. ZrO_2-SiO_2 の実験結果および考察

ZrO_2-SiO_2 においては、 $1020^\circ C$ で焼成することで 30 mol%まで ZrO_2 を含有する緻密な透明体を得ることができた。しかしながら、それ以上 ZrO_2 を含有する組成では失透した。従来のゾル-ゲル法では緻密化させるのに必要な焼成時間は乾燥から含めると数日単位を必要とするため、短時間焼成に成功した。

Fig.2 に各組成の XRD の結果を示す。すべての組成で

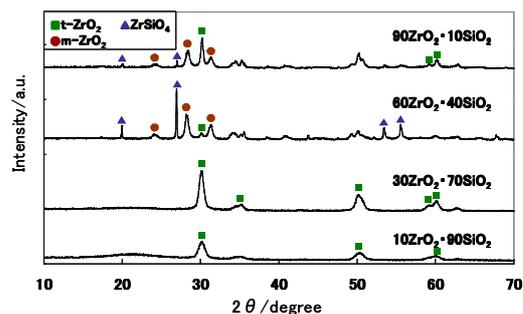


Fig.2 ZrO_2-SiO_2 における XRD の結果。

結晶相の存在を示すピークが確認できた。その結晶相は、10~30ZrO₂ で正方晶 ZrO₂(t-ZrO₂)、60、90mol%ZrO₂ を含有する組成では t-ZrO₂ に加え ZrSiO₄ および単斜晶 ZrO₂ (m-ZrO₂) であった。30 mol%まで ZrO₂ を含有する組成における ZrO₂ の結晶ピークの幅は大きく、微結晶であることがわかる。ゆえに、結晶が析出しているにも関わらず透明であったと考えられる。

次に、結晶相を含まないガラス作製の可能性を、温度に対する結晶化の挙動(scherrer 式による結晶子の変化)と焼結過程(ゲルの収縮)の関係を調査した。その結果を Fig.3 に示す。結晶化は 750 °C 付近から始まり、その後、結晶子径は温度に対して直線的に大きくなった。焼結はおおよそ三段階で進行した。結晶化、焼結の双方を比較すると、結晶化の起こるのは 2 つ目の焼結が始まる温度域であった。この温度域では焼結はほとんど進行しておらず、焼結の前に結晶化が起こることを考慮すると今回の方法でのガラスの作製は困難と思われる。

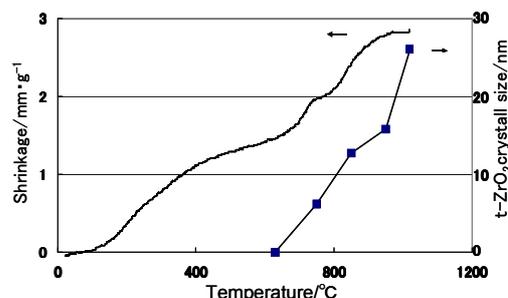


Fig.3 20ZrO₂·80SiO₂ における結晶子径と収縮量の温度依存性。

4. ZrO₂-SiO₂ の実験結果および考察

TiO₂-SiO₂ においては、950 °C で焼成することで、透明で緻密な焼結体を得ることができた。10 mol%TiO₂ を含有する組成では青色の着色が見られた。

Fig.4 に XRD の結果を示す。5 mol%TiO₂ を含有する組成では、ガラス特有のハローピークのみ見られ、ガラス化が確認された。一方の 10 mol%TiO₂ を含有する組成では anataseTiO₂ の析出が確認された。青色の着色は、TiO₂ 結晶の析出により Ti の酸素配位数の変化などにより Ti³⁺ が生成されたことが原因であると思われる。

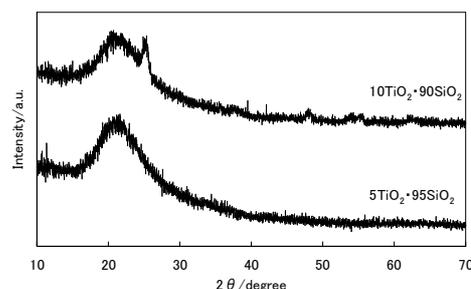


Fig.4 TiO₂-SiO₂ の XRD の結果。

5. まとめ

本研究ではゲル粉末を原料としたパルス通電焼結によるシリケート 2 成分系ガラス ZrO₂-SiO₂、TiO₂-SiO₂ ガラスの作製を試みた。

両組成ともに緻密な試料を約 20 分という短時間で得ることができた。

ZrO₂-SiO₂ では、ZrO₂ を 30 mol%まで含有する緻密な透明体を作製することができた。しかしながら、XRD において、すべての組成で結晶の析出が確認された。焼結の進行しない低温で結晶が析出するため、本作製法でガラスを作製することは困難と思われる。

TiO₂-SiO₂ では、TiO₂ を 10 mol%まで含有する緻密な透明体を作成することができた。10 mol%TiO₂ を含有する組成では青色の着色が見られた。XRD において 5 mol%TiO₂ を含有する組成ではガラスであることが確認されたが、10 mol%TiO₂ を含有する組成では anataseTiO₂ 結晶の析出が確認された。着色の原因は結晶析出などによる Ti³⁺ の生成が原因であると考えられる。

以上を踏まえ、本作製法はゲル粉末の短時間での緻密化が可能であることから、ゲル粉末を原料とした比較的結晶化しにくい組成や、酸化物複合体の短時間作製の応用が十分可能であると考えられる。