

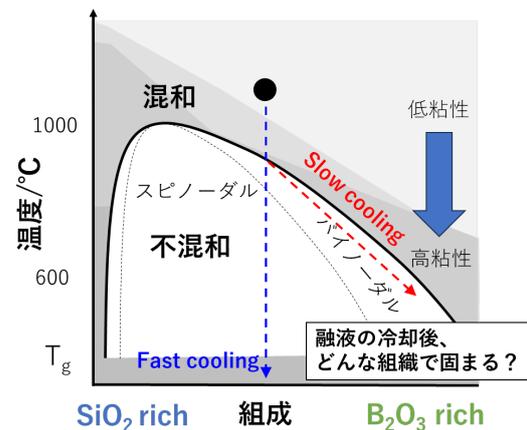
高温 in-situ 時分割 SAXS によるホウケイ酸塩ガラスの分相挙動観察

○富田夏奈¹、岸哲生¹、矢野哲司¹

1. 東京工業大学 物質理工学院

【背景】

代表的なガラスの成分である二酸化ケイ素 SiO_2 は光学的透明性、耐熱性、耐薬品性に優れるが、融点が 1700°C と高く、融液にしてガラス化するのが困難である。そこで低融点で網目形成酸化物である酸化ホウ素 B_2O_3 や Si-O 結合を切断する役割を有するアルカリ酸化物 (Na_2O など) を添加することで融液を形成しやすく、且つ透明で高品質なガラスの作製が可能となる。特に B_2O_3 を含むホウケイ酸塩ガラスは SiO_2 ガラスの特性を損なわず、低熱膨張を有するガラスを作り出せる。しかし B_2O_3 と SiO_2 の2成分のみでは高温に加熱しても殆ど混和しない。ここに少量のアルカリ成分を添加すると、分相してバイノーダルやスピノーダル組織を形成することが知られている。この時加熱温度や時間、処理前の分相状態によって最終的に得られる分相の組織や各相の組成は異なる。分相により B_2O_3 リッチ相と SiO_2 リッチ相でスピノーダル組織が形成される場合、酸エッチングによりホウ酸相を除去することでナノスケールの細孔を持つ多孔質シリカガラスが得られることが知られている。



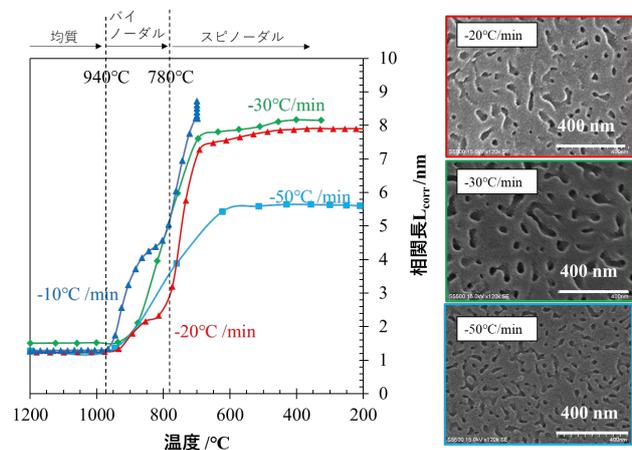
ただし右図に示すように低温で分相後の組成のコントラストが最大化する反面、粘性が高く成長速度が低下する。さらに融液の冷却過程で高温下での分相成長が避けられないため、この組織を制御するには非等温過程での分相組織変化を考慮する必要がある。多孔質ガラスの細孔径や骨格の太さをレーザ加熱などで局所的に制御することで、多孔質ガラスリアクタ（化学反応場）の実現を目指す。

【目的】非等温過程（冷却）におけるホウケイ酸塩ガラスの分相組織変化の応答を明らかにする。

【実験】熔融急冷法により、組成 $6.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 31.1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 62.1 \text{ SiO}_2 + 0.8 \text{ NiO}$ mol % を持つガラスを作製した。小型電気炉を用いてガラス試料を 1200°C から室温まで $+50, 30, 20, 10^\circ\text{C}$ 毎分で加熱しながら X 線小角散乱(SAXS)を2分に1回測定した。SAXSはSPring-8のBL19B2において、入射エネルギーは 18 keV 、カメラ長 3 m 、露光時間 60 秒で測定を行った。

【結果】

左図は 1200°C から室温まで冷却する過程における SAXS プロファイルの相関長を表す。すべての冷却速度において 940°C 、 780°C で相関長の増加率に変化が見られた。これは分相ドームの境界温度を示唆する。冷却速度が遅い程、バイノーダル成長が顕著であった。右図は各試料をエッチングで多孔質化した後の SEM 像である。冷却速度が遅い程、細孔を形成する SiO_2 骨格のサイズが大きくな



った。以上から、冷却過程において $940 \sim 780^\circ\text{C}$ の間に生じるバイノーダル組織が、最終的に得られるスピノーダル分相のシリカ骨格の形成に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。