

ナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの 分相現象と高機能化

東京理科大学・基礎工学部・材料工学科

安盛 敦雄

Phase Separation and High-Performance realization of Sodium Borosilicate Glasses

Atsuo Yasumori

Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

ガラスの分相は、昔から広く知られている興味深い現象であり、本誌でもこれまで度々取り上げられてきている。^{1,2)}しかし、幅広く実用に供されている分相ガラスとしては、依然として米国 Corning 社が開発したナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスがその代表的なものであり、そのガラスの内部組織をナノからマイクロメートルスケールまで制御できるプロセスは、開発されてから百年近く経とうとしているにも関わらず、全く色あせていない。

そこで本稿では、材料を微細なスケールで制御し高機能化をはかるための手法としてガラスの分相現象を捉えることで、あらためてナトリウムホウケイ酸塩系の分相現象に注目し、特にその光学特性に及ぼす影響を概説する。また、

最近筆者らが実現を目指している暖色系発光ガラス材料の研究について紹介することにする。

2. ガラスの分相現象

ガラスの分相については、先に挙げた本誌の講座や多くの成書³⁻⁵⁾で解説されているので、ここではナトリウムホウケイ酸塩系を例として、その基本部分についてのみ再度簡単に述べることにする。酸化ガラスの中でシリカやホウ酸を含む多くの組成系では、図1に示すように液相線以下の温度で2相に分離する不混和領域を持つものがある。例えばケイ酸塩、ホウ酸塩およびゲルマン酸塩2成分系ガラスの分相挙動については、HudonとBakerによる膨大なReviewがある。⁶⁻⁸⁾このような系では液相線より高温域での均一な液相を急冷することにより、見掛け上は均質なガラスを得ることができる。しかし、不混和領域内では相分離状態となる方がエネルギー的に安定となるため、物質の拡散による移動が可能な温度域、すなわちガラス転移温度以上の適切な温度で保持すれば相分離が進

〒278-0022 千葉県野田市山崎 2641
TEL 04-7122-9691
FAX 04-7122-1499
E-mail: yasumori@rs.noda.tus.ac.jp

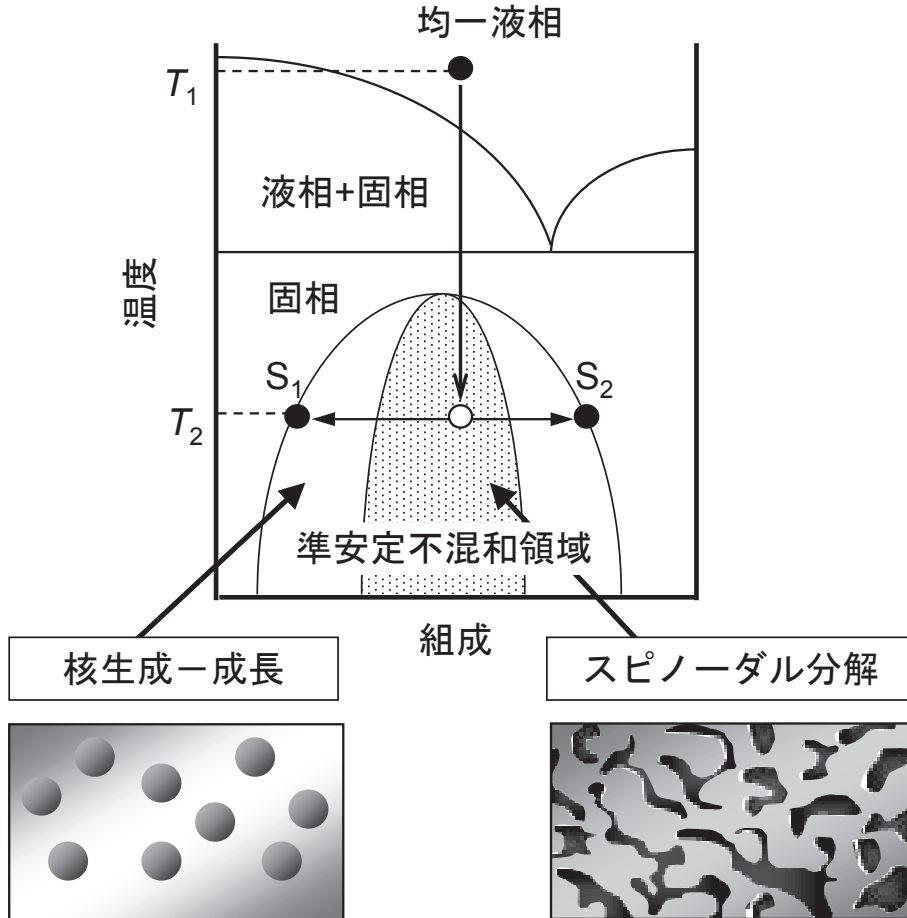


図1 準安定不混和領域を持つ2成分系状態図と分相組織のモデル図

行する。このような相分離は準安定不混和 (metastable immiscibility) と呼ばれる。この準安定不混和では、核生成-成長機構とスピノーダル分解機構による2つの相分離機構が存在し、それぞれの領域内の組成・温度でガラスを熱処理すると、前者では液滴状の分相組織が、後者では3次元的に絡み合った分相組織が形成される。

分相現象を示すガラスの中で、実用的な材料となっている代表的な組成は先に述べたナトリウムホウケイ酸塩系 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) の分相ガラスである。その分相領域を図2に示す。⁹⁾ Corning社が開発した高シリカ質ガラスである Vycor ガラスと多孔質ガラスである Porous

Vycor ガラスは、この系の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ rich 相と SiO_2 rich 相から構成される連続絡み合い構造の分相組織を使っており、特に後者の多孔質ガラスについては、本誌でも矢澤により詳しく解説されている。¹⁾ 一方、理化学器具用として広く用いられている硬質ガラス (Corning社が開発した Pyrex ガラスが代表的なものである) も、同じナトリウムホウケイ酸塩系が基本組成の分相ガラスである。こちらは、分相現象を示す組成の融液を急冷・ガラス化する過程で核生成-成長機構により生じる分相組織を利用しており、2-3 nm の微細な $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ rich 組成の液滴相が SiO_2 rich 組成のマトリックス相中に分散した構造となっている。³⁾ SiO_2 rich 相のみが連

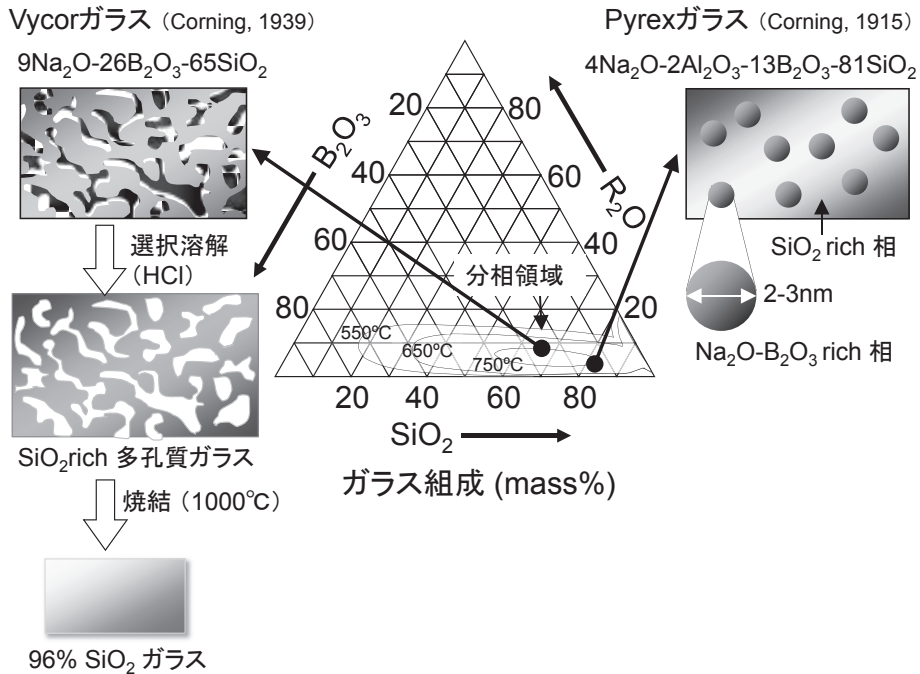


図2 ナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの分相領域⁹⁾と Vycor および Pyrex ガラスのモデル図

続相を成し、またガラスの外表面を覆うことになるため、電気絶縁性、化学耐久性が共に高いガラスとなっている。

3. 分相を利用した機能材料の作製

3.1 分相組織の特長

上記の通り最も実用化されている分相ガラスはナトリウムホウケイ酸塩系のガラスである。そこで、このナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの分相現象を例として挙げながら、ガラスを準安定不混和領域内の組成・温度で相分離させることにより機能材料を作製することの特長について考えてみることにする。

(1) 分相組成

分相の特徴は核生成-成長機構、スピノーダル分解機構で大きく異なる。前者の分相組織は図1に示すようにマイナー相（液滴相）がメジャー相（マトリックス相）中に球状もしくは花

形状に分離した状態となるが、マイナー相の組成は核生成した時点で、温度で規定された組成（図1中のS₁とS₂：端成分またはエンドメンバーと呼ばれる）のうち、天秤則にしたがった比率の小さい方の組成となっており、組成が時間によって変化することは無い。それに対して後者のスピノーダル分解に基づく分相では、2相の組成はエンドメンバーの組成になるまで時間的に変化する。このように、分相組織の各相の組成は、ガラスの出発組成および分相機構、分相のための熱処理温度と時間で、ある程度制御することが可能となる。例えばPyrexガラスでは、機能（化学耐久性や耐熱衝撃性など）を発現するSiO₂rich組成のマトリックス相が、ガラスの熔融温度を低減することに必要だったNa₂OとB₂O₃成分が主となる相を保護している構造になっている。これも分相によるガラスの組成制御を積極的に利用している例と捉えることもできる。

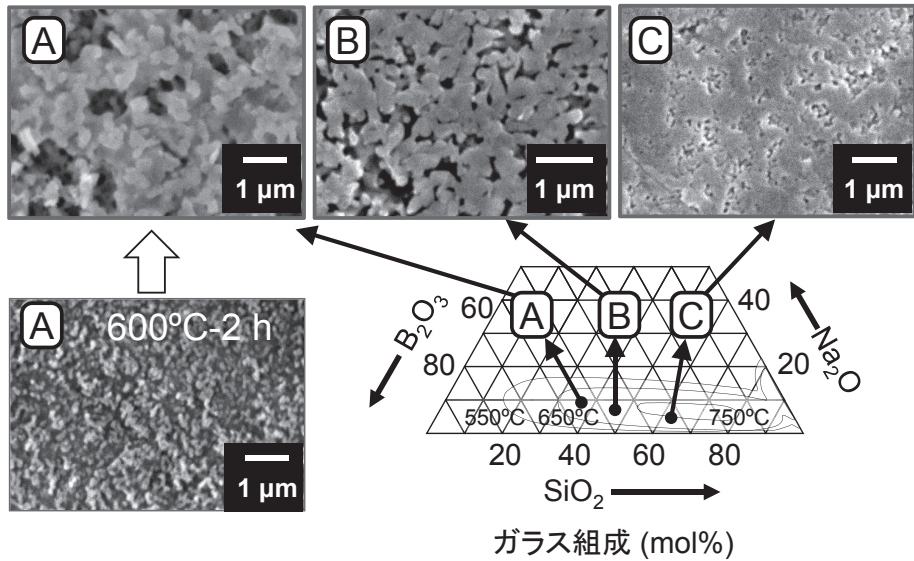


図3 Euドーブナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの熱処理後の分相組織のSEM写真

(2) 分相組織

分相組織の形態だけでなく、その大きさ自体も組成、熱処理温度・時間などで制御が可能となる。図3は後述するように、発光中心としてEuイオンをドーブしたナトリウムホウケイ酸塩系の3種類の組成の急冷ガラス（A：9 Na₂O-54.5 B₂O₃-36.5 SiO₂, B：7.3 Na₂O-46.35 B₂O₃-46.35 SiO₂, C：5.5 Na₂O-32 B₂O₃-62.5 SiO₂, ただしバッチ組成 (mol%)、外割でEu³⁺イオンを0.3 mol%添加）を、600°Cで8時間熱処理したガラスの分相組織のSEM写真である。分相組織を見やすくするために、塩酸でNa₂O-B₂O₃rich相のみを溶解させてある。これらの写

真から、ガラスの出発組成によって分相組織が大きく異なっていることがわかる。組成BとCのガラスはスピノーダル分解機構による絡み合い構造を示している。組成Aのガラスも同様の組織のように見えるが、600°Cで2時間熱処理したガラスの分相組織からわかるとおり、核生成-成長機構により形成された液滴構造が、熱処理により粗大化して結合した組織であると思われる。

次に、組成Bの急冷ガラスを600°Cおよび650°Cで熱処理した場合の分相組織の時間による変化を図4に示す。熱処理時間と共に組織が粗大化していることがわかる。この変化は2相

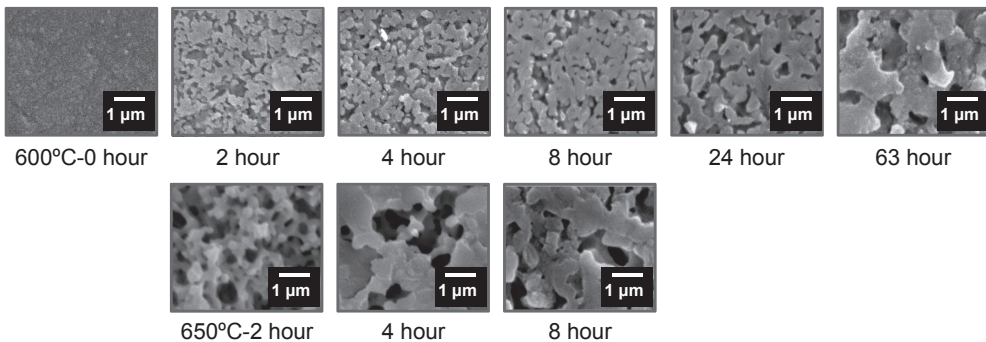


図4 Euドーブナトリウムホウケイ酸塩系ガラスの分相組織の熱処理温度および時間による変化

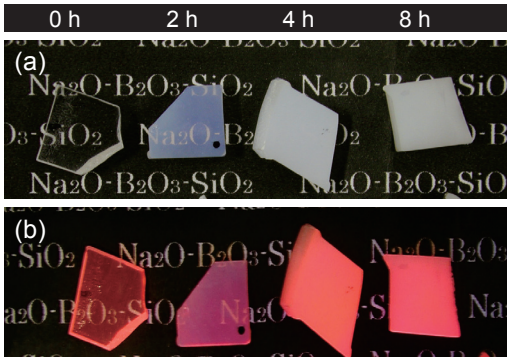


図5 Euドープナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスの(a)：白色光および(b)：紫外光照射下での写真

間の界面エネルギーの低減が駆動力になっているが、時間よりは温度の効果が顕著であることがわかる。したがって、細孔構造や次項で述べる光学特性、あるいは電導相や磁性相など機能発現相の組織の大きさの精密な制御には熱処理時間が、分相進展プロセスの時間短縮には熱処理温度が重要であることになる。

(3) 光学特性

ガラスの分相現象は、結晶化と並んでガラスの失透の大きな原因となるが、それは2相界面での光散乱によるものである。図5(a)は、 Eu^{3+} を0.3 mol%添加した組成Bの急冷ガラスを600°Cで熱処理した時の、ガラスの外観の熱処理時間による変化を示している。透明状態からレーリー散乱による青白色を経て、ミー散乱による白色を呈していることがわかる。これは、

上述の通り分相組織の大きさによる変化によるものである。したがって、分相組織の大きさを制御することにより、その散乱現象を光学特性として積極的に利用することも可能になる。光散乱現象の材料の光学機能への応用、特に発光に対しては、Lawandyらが微粒子分散系での発光の多重散乱による光の増幅効果を報告して以来、多くの研究がなされている。¹⁰⁾その中で、ナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスでは、YaoらがEuドープガラスでの発光強度の増加について報告している。¹¹⁻¹³⁾そこで、筆者らによるEuイオンドープナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスの結果を例として以下に示すこととする。

図5(b)は先ほどの組成Bの分相ガラスに中心波長254 nmの紫外光を照射したときの写真で、 Eu^{3+} イオンによる赤色発光の変化を示している。同様に Eu^{3+} イオンを外割で0.3 mol%添加した組成A、Cのガラスも加えて、 Eu^{3+} イオンによる近紫外光(394 nm)励起赤色発光(614 nm)の強度の熱処理時間8時間までの変化を図6に示す。ただし、励起光入射角および発光出射角を共に45°として発光強度を測定している。いずれの組成でも急冷ガラスよりも熱処理により分相させたガラスの発光強度が大きくなっている。さらに強度は熱処理時間と共に増加しているが、分相組織の大きさが小さい組成Cのガラスで、発光強度は最も小さくなっていることがわかる。そこで、図4に示した

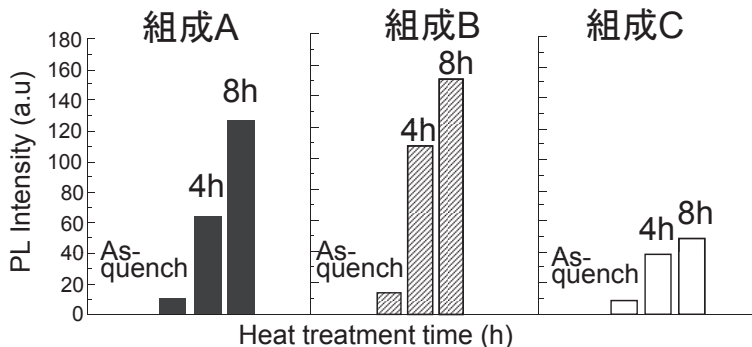


図6 Euドープナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスの赤色発光強度の熱処理時間による変化

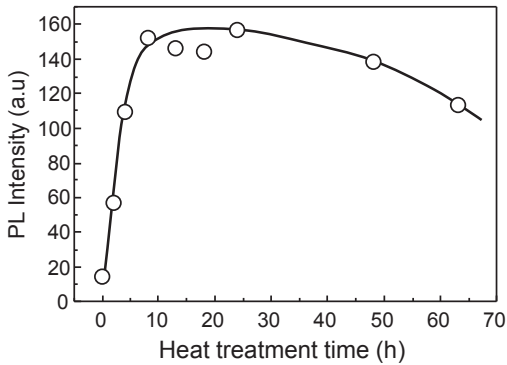


図7 Euドーパナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラス(組成B)の赤色発光強度の熱処理時間による変化

組成Bのガラスの発光強度の熱処理時間による変化を、63時間まで測定した結果を図7に示す。分相組織の大きさがサブマイクロメートルである8時間程度まで発光強度は急速に増加するが、その後は飽和し、さらに徐々に低下していることがわかる。

このような組織を持つ分相ガラスの発光については、励起光と発光の両方の光散乱を考慮する必要がある。励起光の散乱はガラス中への侵入長が確保できる程度までは大きい方が、発光の散乱は取り出し深さが十分に確保できるように小さい方が望ましいと考えられる。図8は、組成Bのガラスの可視-紫外吸収スペクトルである。熱処理時間が2時間のガラスは、短波長域で散乱が急激に大きくなるレーリー散乱の

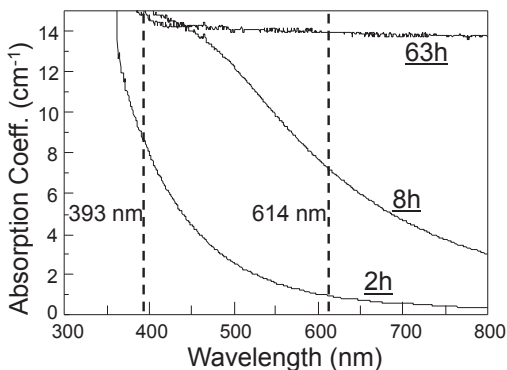


図8 Euドーパナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラス(組成B)の紫外-可視吸収スペクトルの熱処理時間による変化

挙動を、63時間のガラスは可視域全域で散乱が大きい白色(ミー)散乱の挙動を、8時間のガラスはその中間的な挙動を、それぞれ示していることがわかる。励起波長(394 nm)と発光強度のモニター波長(614 nm)の吸収に注目すると、熱処理時間8時間のガラスでは、励起光は大きく散乱されるが発光の散乱はまだ大きくはない状態となっており、これが発光強度の増加に繋がったものと考えられる。

(4) 添加成分

この系の分相ガラスの特徴として、遷移元素イオンなどがNa₂O-B₂O₃rich相に選択的に濃集することが知られている。¹⁴⁾例えばCoイオンによる藍色着色を、多孔質ガラス作製の際にNa₂O-B₂O₃rich相が溶解したかどうかの指標とすることもできる。また、この性質を利用することで、廃ガラス中の遷移元素の回収も研究されている。¹⁵⁻¹⁶⁾そこで、筆者らが現在進めている遷移元素イオンの濃集を利用した暖色系発光ガラス材料の研究について、次に紹介することにする。

3.2 暖色系発光ガラス材料の作製

近年、白色LED光源の照明機器への展開は急速に進んでいる。照明用の汎用白色LED光源の構造は、青色LED光源と有機樹脂に分散したCe:YAG黄色蛍光体を組み合わせたワンチップ・ワン蛍光体型であり、低価格の白色光源として広く利用されている。しかし、発光の青色成分が強く演色性に乏しいことや、光源の大主力化に伴う有機樹脂の熱劣化などが問題となっている。近紫外LED光源とRGBの3色の蛍光体を用いた白色LED光源も、電球色の照明機器用として普及し始めており演色性は改善されてきているが、有機樹脂中への3種類の蛍光体の分散均質性や安定性が課題となっている。また熱・紫外光による有機樹脂自体の劣化はやはり避けられない。そこで、蛍光体の特に熱的安定性については、有機樹脂に替えて無機

ガラスの利用が検討されている。その1つとして、蛍光体が析出している結晶化ガラスの研究および開発も行われており、本誌でも中西、田部により詳しく解説されている。¹⁷⁾また筆者らも、分相界面を用いた結晶化による発光ガラス材料の作製について報告している。¹⁸⁻²¹⁾

一方、筆者らは、発光ガラスは発光効率では結晶質の蛍光体に劣るものの、その透明性や成形性のメリットが応用面に活かせると考え、暖色系（いわゆる電球色）の発光をする遷移元素イオンドープガラスの研究を進めている。その中で、筆者らはガラス中のCuイオンの着色・発光挙動に着目した。ガラス中のCu²⁺イオンはd-d遷移による青色の着色剤として広く利用されているが、Cu⁺イオンは可視域には吸収を持たず無色のガラスが得られ、かつ紫外光励起により青色発光をする。また、Cu⁰が金属コロイドになると、表面プラズモン共鳴による吸収により赤色の着色となることも知られている。一方、Cu⁺イオンがホウ酸塩やリン酸塩系ガラスや結晶化ガラス中でクラスタ化すると、近紫外光により黄色発光することが報告されている。²²⁾そこで筆者らは、アルカリホウケイ酸塩系分相ガラスにCu⁺イオン源としてのCu₂O (0.5 mol%)と還元剤としての役割を担うSnO (5 mol%)を添加したガラスを作製した。その結果、図9に示すような600 nm付近を中心とする暖色系発光をするを見出した。²³⁾この

分相ガラスのNa₂O-B₂O₃rich相を、塩酸を用いて選択的に溶解した後に発光測定を行った結果、CuイオンとSnイオンの大部分はNa₂O-B₂O₃rich相に存在していることがわかった。また、金属シリコンやスクロースなど、ガラスでよく用いられる他の還元剤を添加したところ、図9に合わせて示してあるように発光強度は大幅に低下したり、還元が進みすぎてCuコロイドが多く析出したりして、強い暖色系発光は得られないことがわかった。²⁴⁾これらのことから、図9にモデル図で示したように、CuイオンとSnイオンがNa₂O-B₂O₃rich相に共に濃集することにより、CuイオンとSnイオンとの効果的な近接による還元作用の均質化により、Cu⁺イオンがクラスタ化したものと考えられる。しかし、Cu⁺イオンのクラスタの構造と発光機構、Snイオンが入ったNa₂O-B₂O₃rich相中での配位子場のCu⁺イオンの発光への影響、分相組織による散乱構造と発光強度の関係など、解明および克服すべき課題が未だ多く残っている。

4. おわりに

本稿では、百年近くも前に見出されたナトリウムホウケイ酸塩系の分相ガラスにあらためて注目し、その分相現象の特に光学特性に及ぼす影響と、最近筆者らが進めている暖色系発光ガラス材料の研究について紹介した。

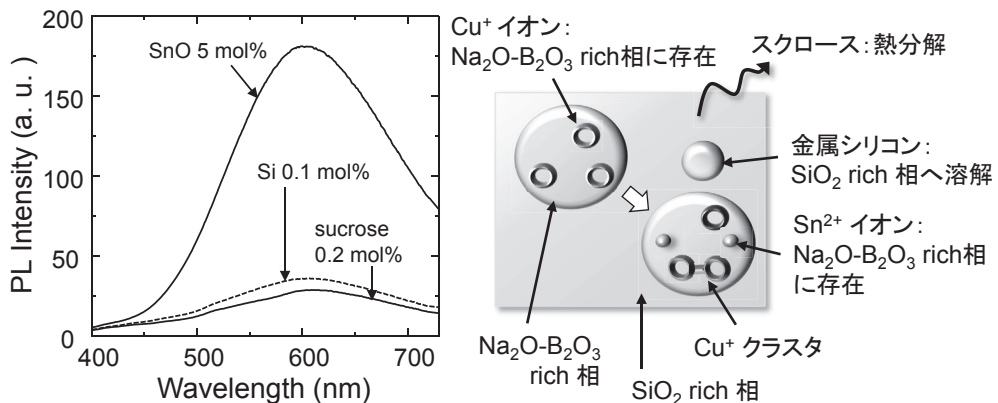


図9 Cuドープナトリウムホウケイ酸塩系分相ガラスの発光スペクトルの還元剤による変化

異種材料を組み合わせて高機能化をはかるプロセスは、機能性材料を作製するための一般的な手段となっている。その中で、本稿で述べてきたガラスの分相現象の利用は、そもそもガラスの最大の特長である組成の均質性や粒界が無いことによる連続性、あるいはそれらが基になる透明性を取って捨て去ることで、材料の組成と組織の微細なスケールでの制御や、それを用いた高機能化を実現する手法となることを示している。ガラスの分相は、まだまだ幅広く活用できる特徴的な現象であり、様々な分野から従来とは異なった観点でのアプローチを募ることで、制御された複合化による材料の高機能化がさらに可能になるのではないかと期待される。

参考文献

1. 矢澤, *New Glass*, 18 [1], 44, [2] 43, [3], 53, (2003)
2. 安盛, *New Glass*, 18 [4], 50, (2003)
3. R. H. Doremus: "Glass Science", John Wiley & Sons, Inc., (1973)
4. 矢澤哲夫, "ガラス工学ハンドブック", 山根正之ら編: 朝倉書店 189 (1999)
5. 山根正之, "はじめてガラスを作る人のために", 179 (1993)
6. P. Hudon and D. R. Baker, *J. Non-Cryst. Solids*, 303, 299 (2003)
7. *ibid.*, 303, 346 (2003)
8. *ibid.*, 303, 354 (2003)
9. W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, and R. J. Charles, *J. the American Ceramic Society*, 53, 34 (1970).
10. N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and E. Sauvaln, *Nature*, 368, 436 (1994).
11. Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba and Y. Miura, *Mat. Sci. Res. Int.*, 4, 141 (1998)
12. *ibid.*, 4, 239 (1998)
13. Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, 1043 (1998)
14. W. Vogel, *J. Non-Crystalline Solids*, 25, 170 (1977).
15. 赤井, *New Glass*, 21 [1], 15 (2006)
16. 難波, 崎田, 紅野, セラミックス, 47, 105 (2012)
17. 中西, 田部, *New Glass*, 24 [1], 44, (2009)
18. T. Ohgaki, A. Higashida, K. Soga, and A. Yasumori, *J. Electrochemical Soc.*, 154, J 163 (2007).
19. T. Ohgaki, Y. Nagumo, K. Soga and A. Yasumori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 115, 201 (2007).
20. H. Hijiya, T. Kishi and A. Yasumori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 116, 1255 (2008).
21. H. Hijiya, T. Kishi and A. Yasumori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 120 (2009).
22. C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, B. Moine, C. Pedrini, D. Garcia, and M. Faucher, *Optical Materials*, 4, 107 (1994).
23. A. Yasumori, F. Tada, S. Yanagida and T. Kishi, *J. Electrochemical Soc.*, 159, J 143 (2012)
24. F. Tada, S. Yanagida and A. Yasumori, *Ceramic Transactions*, 231, 227 (2012)