

# 北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL  
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第57号

平成4年12月

「オキシナイトライドガラスの構造と性質に関する研究」

## 目 次

### 概 概

第1章	分子動力学的手法によるNa-Si-O-Nオキシナイトガラスの構造の研究	1
第2章	$^{29}\text{Si}$ MAS NMRによるNa-Si-O-Nオキシナイトガラスの構造の研究	8
第3章	アルカリ珪酸塩オキシナイトガラスの電気伝導度	14
第4章	アルカリ珪酸塩オキシナイトガラスの化学的耐久性	20
第5章	Li-Si-O-Nオキシナイトガラスの液-液相分離	24
第6章	オキシナイトガラスの結晶化	28
	第1節 Li-Si-O-Nオキシナイトガラスの結晶化	29
	第2節 Li-Al-Si-O-Nオキシナイトガラスの結晶化と 結晶化ガラスの性質	36
第7章	オキシナイトガラスと金属との相互作用	43
総 括		49
発表論文		51
ABSTRACT		52

工業技術院

北海道工業開発試験所

# オキシナイトライドガラスの構造と性質に関する研究

## 梗概

本報告は、昭和61年から平成4年の間に行ったオキシナイトライドガラスの構造と性質に関する研究をまとめたものである。

オキシナイトライドガラスはガラス構造内に酸素と窒素を含むようなガラスである。言い替えると、酸化物ガラス中の酸素の一部を窒素で置換することによってオキシナイトライドガラスができる。酸化物ガラスでは、化学的耐久性、電気伝導度、結晶化挙動および機械的性質などの性質はそのカチオン組成で決まるため、これまで所望の性質を有する酸化物ガラスの設計は適当なカチオン組成を選択することで行われてきた。しかし、酸素を他のアニオンで置換することも、ガラスの性質を変化させる一つの方法である。例えば、一部の酸素をフッ素で置換すると相分離が起こり易くなり<sup>1)</sup>、屈折率が低下する。また、すべての酸素をカルコゲン元素で置き換えると電子による電気伝導性が現れたりもする。しかし、フッ素もカルコゲン元素もガラス網目を弱める働きをするのである。これに対して、窒素がガラス網目に取り込まれた場合にはガラス網目が強くなるために、そのことによるガラスの性質の変化を知ることは興味深い。

ガラスに窒素を導入することをはじめに試みたのはElmerとNordberg<sup>2)</sup> およびMulfingerら<sup>3, 4)</sup>である。ElmerとNordbergは多孔質シリカガラスをアンモニア中で加熱し、窒素を含むシリカガラスを作成した。得られたガラスは失透が起こりにくくなった。MulfingerらはNa<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系のガラスをアンモニア中で溶融し、窒素を含むガラスを作った。窒素を含むガラスの作成方法は多種試みられており、Makishimaら<sup>5)</sup>は2La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>・Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成のガラスを作る際に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の分解を防ぐ目的で高圧の窒素雰囲気下で溶融を行った。得られたLa-Si-O-Nガラスは18.2atom%の窒素を含み、高い透明性と化学耐久性を有していた。Kamiyaら<sup>6)</sup>はmethyltriethoxysilane, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, から作ったシリカゲル繊維をアンモニア中で熱処理し、窒素含有量が6wt%の耐アルカリ性に優れたシリカガラス繊維を作った。

酸化物ガラスに窒素を導入すると、ガラス転移温度、密度、弾性率および屈折率が高くなり、熱膨張係数が小さくなる<sup>7)</sup>。したがって、オキシナイトライドガラスはプラスチックの強化繊維、金属への保護コーティング、電子素子の保護膜、核燃料廃棄物の固化用ガラスなどの材料としての期待が持たれる。しかし、オキシナイトライドガラスを工業的に利用し得る材料とするためには、いまだに知られていない物理的・化学的性質を調べなくてはならない。さらに、諸性質に対する窒素の影響について、ガラスの構造や窒素と他の元素との結合の性質などの多くの面から理解する必要がある。

本報告では、オキシナイトライドガラスの構造と性質に関する基礎的研究の結果を述べた。具体的には、オキシナイトライドガラスの構造について、その組成との関連において考察し、

また電氣的・化学的性質、液-液相分離および結晶化に対する窒素の効果を調べた。さらに、オキシナイトライドガラスを金属の保護膜などのガラス-金属複合材料に応用することを念頭におき、金属とオキシナイトライドガラスとの相互作用について研究した。第1章では、Na-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造に関する分子動力学的研究について述べた。特に、組成と、窒素の周りの局所構造との関連に重点をおいた。密度、体熱膨張係数、体積弾性率の組成依存性を調べ、実際の系で観察されるそれと比較した。第2章では、<sup>29</sup>Si MAS NMRを用いて実験的に調べられたNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造について述べた。NMRの結果を第1章の分子動力学的研究の結果と比較した。第3章では、Na-Si-O-NおよびLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの電気伝導度について述べた。伝導度と伝導の活性化エネルギーに対する窒素の効果について、ガラス構造内の化学結合の共有結合性の変化の点から考察した。第4章では、Na-Si-O-NおよびLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの化学的耐久性について述べた。ガラス網目の化学結合の共有結合性およびガラス中のイオンの拡散に対する窒素の影響と、化学的耐久性の変化とを関連づけて考察した。第5章では、Li-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの液-液相分離について述べた。相分離に対する窒素の影響を、第3章で記述したガラス網目の共有結合性の変化と関連づけて考察した。第6章では、Li-Si-O-NおよびLi-Al-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化について述べた。結晶化温度、析出結晶相、核形成機構について考察し、Li-Al-Si-O-N結晶化ガラスの密度、硬度、熱膨張係数について記述した。第7章ではNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスと金属との相互作用について述べた。ガラスと金属との反応性を、窒化珪素と金属との反応の熱力学に基づいて考察した。

本報告をまとめるにあたり、一連の研究を通して多くのご指導を賜った京都大学化学研究所作花濟夫教授、ならびに数々のご助言とご協力を下さった北海道大学工学部小平紘平教授、同学理学部横川敏雄教授に深く感謝いたします。

1992年12月 鷗沼 英郎

## 引用文献

- 1) N. Takusagawa, K. Yamamoto and K. Kitajima, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**(1987) 1055.
- 2) T. H. Elmer and M. E. Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(1967)257.
- 3) H. -O. Mulfingher and H. Meyer, *Glastech. Ber.*, **36**(1963)481.
- 4) H. -O. Mulfingher and H. Franz, *Glastech. Ber.*, **38**(1965)235.
- 5) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1983)C-55.
- 6) K. Kamiya, M. Ohta and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**(1986)208.
- 7) S. Sakka, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**(1986)29.

# 第1章 分子動力的学手法によるNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造の研究

## 1. 緒言

酸化物ガラス中の酸素の一部を窒素で置換すると、ガラスの物理的・化学的性質が著しく変化する<sup>1-3)</sup>。例えば窒素含有量が増すにつれて、密度、硬度、弾性率、粘度およびガラス転移温度が増大もしくは上昇し、熱膨張係数が低下する。酸性およびアルカリ性水溶液に対する化学的耐久性も窒素の導入によって顕著に向上する<sup>4)</sup>。窒素の導入にともなうこれらの性質の変化は、窒素がガラスの網目構造を強くし、緻密にすることを示唆している。

多くの研究者ら<sup>1-8)</sup>は、このようなオキシナイトライドガラスの性質をMulfinger<sup>9)</sup>が提唱したモデル、すなわち窒素が3個の網目形成(NWF)カチオン(T)に結合しているというモデル(1)を用いて説明してきた。



このモデルは、珪酸塩ガラスにおいては1個の窒素が3個の珪酸塩四面体 $[SiO_4-mN_m]$ を頂点共有させていることを意味する。このような構造グループが形成されると、ガラス網目が緻密になり、Siとアニオンとの結合は平均的に強まることになる。オキシナイトライドガラス中に構造グループ(1)が実際に存在することは、IR<sup>10,11)</sup>、<sup>29</sup>Si NMR<sup>12,13)</sup> およびN<sub>1s</sub> XPS<sup>11,14)</sup>などの分光学的方法や、密度<sup>6)</sup>やヤング率<sup>7)</sup>の値からガラス構造を推測する試みなどによって実証されてきた。

一方、最近の<sup>15</sup>N MAS NMR<sup>15)</sup>やXPS<sup>10,11,16,17)</sup>および中性子線回析<sup>18)</sup>による窒素の配位状態の研究によると、構造グループ(1)に加えて窒素が1個または2個のNWFカチオンに結合しているという構造グループ(2)、(3)も存在することが示唆されている。



上に挙げた研究はいろいろなカチオン組成をもつガラスについて行われたものであるが、ガラスの構造は組成に依存して変化し得るものである。オキシナイトライドガラスの性質をよりよく理解

するためには、組成と関連付けながら構造を調べることが必要である。

分子動力学(MD)計算は無機ガラス<sup>19),20)</sup>、融体<sup>21,22)</sup>および結晶<sup>23,24)</sup>の構造を調べるために用いられてきた。この方法によると、通常の機器分析では得られにくい結合角分布や二体相関関数など、構造に関する多くの情報を得ることができる。MD計算を用いることのさらなる利点は、弾性的な挙動や粘性流動、拡散現象などの動的な性質も知ることができるという点にある<sup>25,26)</sup>。

本章では、分子動力的手法を用いてNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラス中の窒素の周りの局所構造について解析した。密度、体熱膨張係数および体積弾性率の窒素含有量依存性を調べ、実際の系で観察されるそれと比較して、計算の有効性を確認した。

## 2. 分子動力学計算

本研究では2つのシリーズのガラスについて計算を行った。ひとつのシリーズの組成は $30Na_2O \cdot (70-3x)SiO_2 \cdot xSi_3N_4$  ( $x=0,2,5$ および10)であり、他方の組成は $yNa_2O \cdot (85-y)SiO_2 \cdot 5Si_3N_4$  ( $y=30,20$ および15)である。それぞれのシリーズから、構造と性質に対する窒素とNa<sub>2</sub>O含有量の影響を調べた。

MD計算に用いたポテンシャルはBusing近似したBorn-Mayer-Huggins型の2体ポテンシャル(4)である<sup>19,21,22,25)</sup>。

$$\Phi_{ij} = f_0 (b_i + b_j) \exp \{ (a_i + a_j - r) / (b_i + b_j) \} + Z_i Z_j e^2 / 4\pi \epsilon_0 r \quad (4)$$

ここでは $r$ は原子間距離、 $\epsilon_0$ は誘電定数、 $e$ は電子の電荷(クーロン)、 $Z_i$ は $i$ 番目の原子の有効原子価、 $f_0 = 6.9472 \times 10^{-11} N$ である。 $a_i$ と $b_i$ はそれぞれ原子のサイズと硬さに関連するポテンシャルパラメータである。個々の原子のポテンシャルパラメータは、それぞれの原子を含む複数の結晶構造、すなわち $Na_2Si_2O_6$ 、 $Na_2SiO_3$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $Si_3N_4$ 、石英、クリストバライトなど、を再現するように経験的に求めた。Table 1にパラメータの値を示す。計算は、基本セル内に1260~1350個の原子をランダムに配置した構造から始めた。基

本セルには3次元の周期境界条件を設定した。1.5～2.5 fsおきに運動方程式を計算した。圧力は0.0001GPa一定とし、温度を4000、3000、2500、2000、1500および1000Kで制御して、系を各温度に20～100ps保持した。構造に関する情報は1000Kにおいて求めた。

1000～2000Kの体熱膨張係数 $\beta$ は、(5)式を用いてセル体積の変化から求めた。

$$\beta = (dV/V_0dT)_{T,P} \quad (5)$$

体積弾性率 $K$ は0.0001～1GPaの間のセル体積変化から(6)式を用いて求めた。

$$K = 1 / (-dV/V_0dP)_{T,P} \quad (6)$$

**Table 1** The parameter set used in the present calculations.

	Z	a (Å)	b (Å)
Si	4	1.012	0.080
Na	1	1.260	0.080
O	-2	1.626	0.085
N	-3	1.713	0.080

**Table 2** Distribution of the nitrogen atoms bonded to one, two and three silicon atoms ( $N_{(1)}$ ,  $N_{(2)}$  and  $N_{(3)}$ , respectively) and the mean of the number of silicon bonded to a nitrogen atom ( $M_{Si}$ ).

glass	$N_{(1)}$ (%)	$N_{(2)}$ (%)	$N_{(3)}$ (%)	$M_{Si}$
<u>30Na<sub>2</sub>O • (70-3x) SiO<sub>2</sub> • xSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> series</u>				
x = 2	2.8	77.8	19.4	2.17
x = 5	13.5	61.8	24.7	2.11
x = 10	6.2	64.7	29.1	2.23
<u>yNa<sub>2</sub>O • (85-y) SiO<sub>2</sub> • 5Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> series</u>				
y = 30	13.5	61.8	24.7	2.11
y = 20	0.0	74.0	26.0	2.26
y = 15	0.0	58.7	40.3	2.41

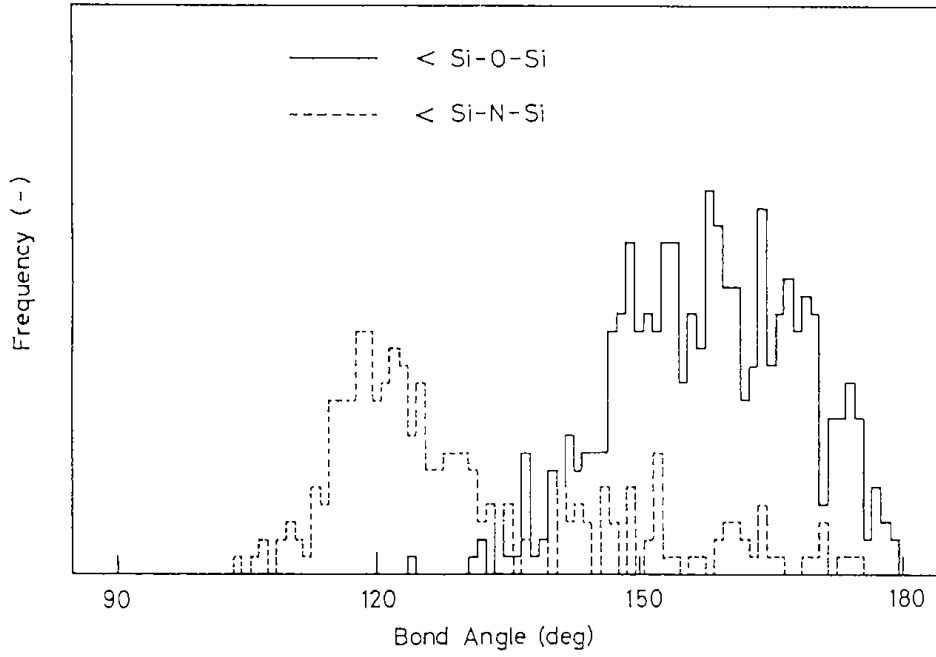
### 3. 結 果

#### (1) 窒素の周りの局所構造

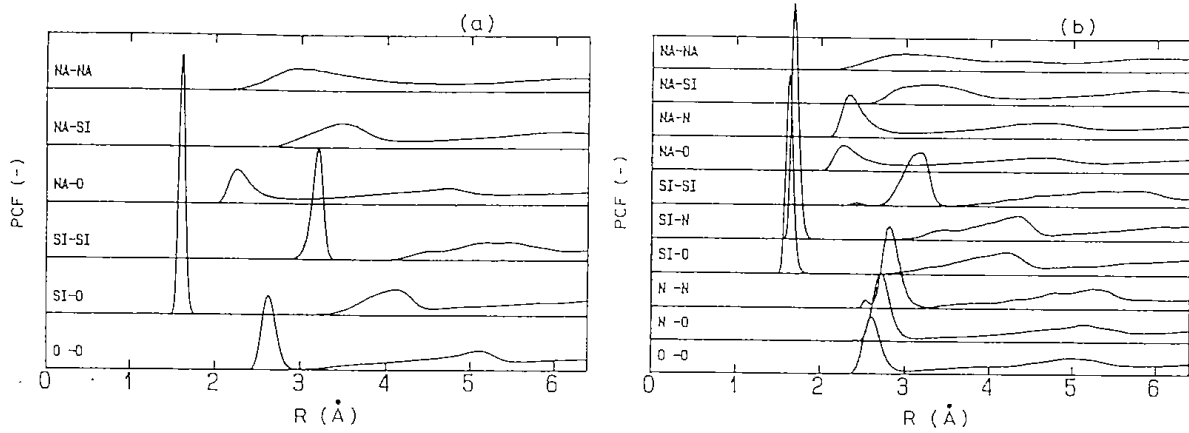
Table 2 に一個の窒素に結合しているシリコンの数の分布とその平均値( $M_{Si}$ )を示す。n個のシリコンに結合している窒素を $N_{(n)}$ と表すことにする。 $N_{(1)}$ 、 $N_{(2)}$ 、 $N_{(3)}$ はそれぞれ構造グループ(1)、(2)および(3)の窒素原子に対応する。Table 2 からわかるように、すべてのガラスにおいて $N_{(2)}$ がもっとも優勢なspeciesである。 $N_{(1)}$ がそれに続き、 $N_{(3)}$ は少ない。全窒素原子に対する $N_{(2)}$ の比率は59～78%である。 $M_{Si}$ は2.4から2.1の値をとり、Na<sub>2</sub>O含有量が増すにつれて $M_{Si}$ は減少する。

Fig. 1に30Na<sub>2</sub>O•40SiO<sub>2</sub>•10Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ガラス中の<Si-O-Siと<Si-N-Si結合の角度分布を示す。<Si-O-Si結合は130～180°の範囲に分布している(図中実線)。一方<Si-N-Si結合はbimodalな分布を呈し、それぞれ105～130°および140～170°の範囲に分布している(図中破線)。これらはそれぞれおおまかに $N_{(1)}$ および $N_{(2)}$ の周りの角度に対応している。

Fig. 2に30Na<sub>2</sub>O•70SiO<sub>2</sub>ガラスおよび30Na<sub>2</sub>O•40SiO<sub>2</sub>•10Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ガラスの二体相関関数を示す。Si-OおよびSi-N結合の長さはそれぞれ約1.63および1.70Åである。後者のガラス中のSi-Si距離は前者におけるそれよりも短くなっている。



**Fig.1** The bond angle distribution of  $\langle \text{Si-O-Si}$  (solid line) and  $\langle \text{Si-N-Si}$  (broken line) in  $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Si}_3\text{N}_4$  glass.



**Fig. 2** The pair correlation functions for (a)  $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 70\text{SiO}_2$  and (b)  $30\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses.

## (2) 密度

Fig. 3に $30\text{Na}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ ガラスの密度の温度変化を示す。いずれの温度においても密度含有量が増加するにつれて密度が高くなる。

2000Kよりも低い温度領域においては、密度は温度上昇につれて緩やかに減少する。その後2000Kよりも高い温度領域においてはやや急激に減少する。

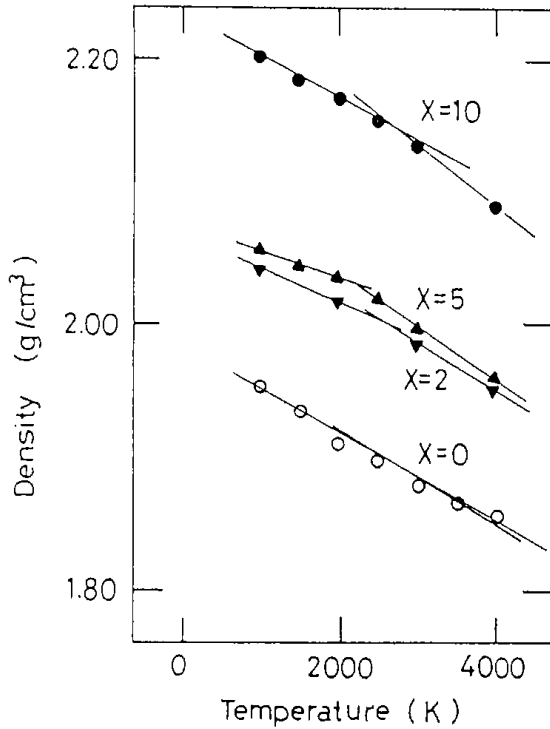


Fig. 3 Change of the calculated density of  $30\text{Na}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses as a function of temperature.

## (3) 体熱膨張係数

Fig. 4に $30\text{Na}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ ガラスの体熱膨張係数 $\beta$ に対する窒素含有量の影響を示す。図には実際のガラスで測定された $\beta$ の値も示した。MD計算で求めた $\beta$ は窒素含有量の増加に伴って低下し、窒素含有量約7atom%において最小値を示す。その後さらなる窒素含有量の増加に伴って $\beta$ は増大する。窒素含有量の少ないガラスにおいてみられる $\beta$ の減少は実際のガラスにおけるそれと同じ傾向である。

## (4) 体積弾性率

Fig. 5に窒素含有量の変化に伴う体積弾性率 $K$ の変化を示す。 $K$ は窒素含有量の増加に対してほぼ一次関数的に増加する。

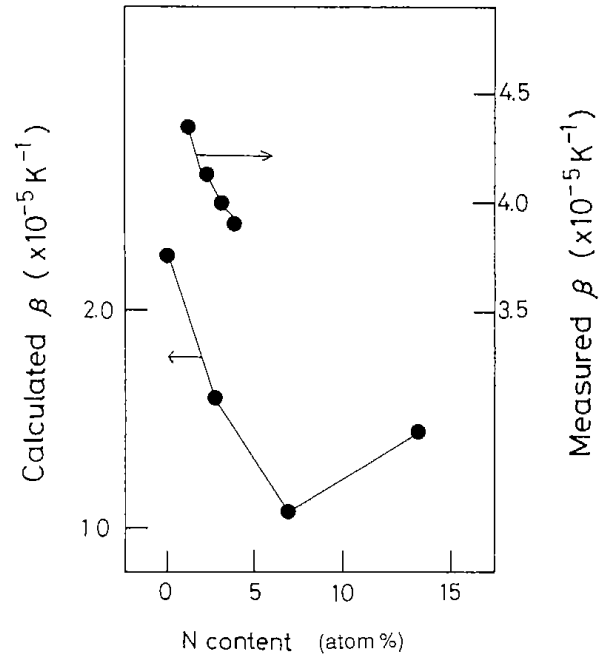


Fig. 4 Variation of the calculated bulk thermal expansion coefficient,  $\beta$ , of  $30\text{Na}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses with the nitrogen content. Measured values are also plotted in the figure.

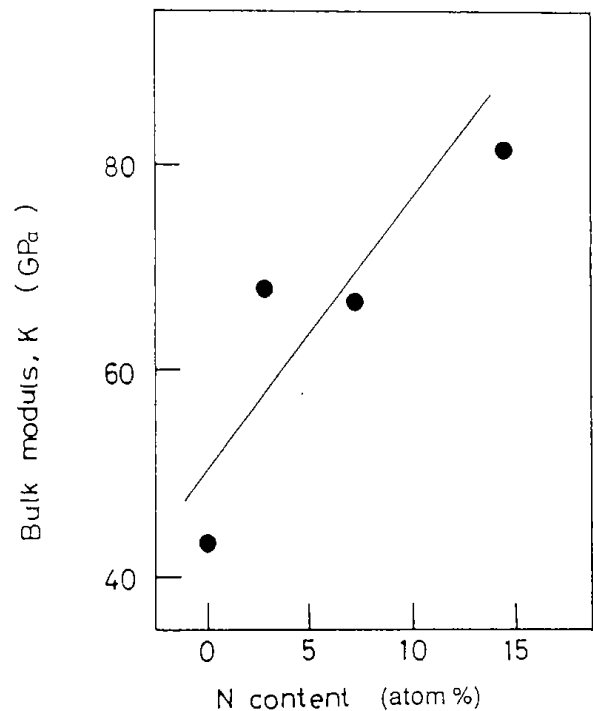


Fig. 5 Change of the calculated bulk modulus,  $K$ , of  $30\text{Na}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses as a function of the nitrogen content.





得ることが十分に考えられる。従って、式(7)および(8)で表される反応は、非架橋酸素を含むようなオキシナイトライドガラス中で実際に起こり得ると考えられる。

## (2) 密度、体熱膨張係数および体積弾性率

窒素含有量に対する密度の依存性は実際のガラスで見られるそれと一致する<sup>1)</sup>。3個の酸素を2個の窒素で置き換えても、平均の原子量すなわち原子量の総和を原子数で割った値は増加しない。従って、窒素含有量の増加にともなう密度の増加は単位式量あたりの体積の減少をもたらすようなガラス構造の変化によるものと考えべきである。密度の増加は、主として3個の珪酸塩アニオンをお互いに結び付けている構造グループ(1)の生成によると考えられる。それはSi-Si距離が短くなることとも対応している。

一般に、温度が上昇すると熱膨張によってガラスの密度は低下し、ガラス転移温度以上ではさらに急激に低下する。本計算では、Fig. 3に示すように、実際の系と同様な密度の温度依存性、すなわち約2000K以上における密度の急激な低下を再現している。この2000K付近の温度領域は、MD系におけるガラス転移領域に対応するものと思われる。

窒素含有量に対する $\beta$ の依存性も、Fig. 4に示すように窒素含有量の少ない領域では再現できている。窒素含有量がさらに増加したときの $\beta$ の変化については、参照できる実測データがない。

Na-Ca-Si-O-N<sup>17)</sup>、Ca-Si-O-N<sup>16)</sup> およびCa-Al-Si-O-N<sup>6)</sup> ガラスにおいては窒素含有量の増加にともなってヤング率が増加することが報告されている。従って、Na-Si-O-N系のガラスにおいても本計算の結果と同様に、窒素含有量の増加にともなって体積弾性率が増加すると推測される。

窒素含有量に対する $\beta$ およびKの依存性は、本計算の場合、Si-Nポテンシャル曲線が急峻になったことに起因すると思われる。従って実際の系においては、窒素の導入によるこれらの性質の変化はSi-O結合よりも強いSi-N結合が生成することに起因すると考えられる。

## 5. 結 論

2体ポテンシャルに基づいた分子動力学計算によって、Na-Si-O-Nガラス中に1個、2個および

3個のシリコンと結合した窒素が存在することが示された。2個以下のシリコンと結合した窒素は、窒素が非架橋酸素を置換することによって生成すると考えられた。窒素に結合したシリコンの平均数は2.4から2.1の範囲の値をとり、Na<sub>2</sub>Oの増加に伴って減少した。〈Si-N-Siの結合角は105~130°と140~170°の範囲に分布しており、それぞれ3個と2個のシリコンに結合している窒素の周りの角度に大まかに対応する。窒素含有量に対する密度、体熱膨張係数および体積弾性率の依存性は実際の系で観察されるそれとほぼ一致した。密度の増加は、3個のシリコンと結合した窒素が生成することに起因すると考えられた。窒素含有量に対する体熱膨張係数と体積弾性率の依存性はSi-O結合よりも強いSi-N結合が生成することに起因すると考えられた。

## 引用文献

- 1) S. Sakka, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**(1986) 29.
- 2) R. E. Loehman, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983)123.
- 3) D. R. Messier, *Rev. Chim. Miner.*, **22** (1985)518.
- 4) H. Unuma, K. Komori and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**(1987)913.
- 5) S. Hampshire, R. A. Drew and K. H. Jack, *Phys. Chem. Glass.*, **26**(1985)182.
- 6) S. Sakka, K. Kamiya and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983)147.
- 7) C. Schrimpf and G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**(1983)153.
- 8) G. H. Frischat and C. Schrimpf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1980)714.
- 9) H. -O. Mulfinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1966)462.
- 10) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983)C-55.
- 11) R. K. Brow and C. G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1984)C-72.
- 12) W. Hater, W. M-Warmuth and G. H. Frischat, *Glastech Ber.*, **62**(1989)328.
- 13) R. S. Aujila, G. L-Ward, M. H. Lewis, E. F. W. Seymour, G. A. Styles and

- G. W. West, *Philos. Mag. B*, **54**(1986)L-51.
- 14) J. G. Clabes, R. E. Fern and G. H. Frischat, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(1986)1580.
- 15) D. Kruppa, R. Dupree and M. H. Lewis, *Mater. Lett.*, **11**(1991)195.
- 16) T. Hanada, N. Ueda and N. Soga, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **96**(1988)284.
- 17) Zhou Xuelu, Wang Chengyu and Li Jiazhi, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **18**(1990)193.
- 18) J. Jin, T. Yoko, F. Miyaji, S. Sakka, T. Fukunaga and M. Misawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
- 19) Q. Xu, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **103**(1988)261.
- 20) H. Inoue, N. Aoki and I. Yasui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1987)623.
- 21) K. Kawamura, *Mol. Simu.*, **6**(1991)245.
- 22) Y. Matsui and K. Kawamura, *Nature*, **285**(1980)648.
- 23) Y. Matsui and K. Kawamura in "High-Pressure in Mineral Physics" ed. M. H. Manghnani and Y. Shono, Terra Scientific Publications, Tokyo, (1987), pp. 305
- 24) S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki and Y. Matsui, *Phys. Rev. B*, **61**(1988)869.
- 25) H. Ogawa, Y. Shirashi, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **119**(1990)151.
- 26) D. M. Zirl and S. H. Garofalini, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990)2848.
- 27) R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Crystal.*, **2**(1969)164.
- 28) M. Murakami and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **101**(1988)271.
- 29) Z. Inoue, M. Mitomo and N. Ii, *J. Mater. Sci.*, **15**(1980)2915.
- 30) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127**(1991)53.

## 第2章 $^{29}\text{Si}$ MAS NMRによるNa-Si-O-N オキシナイトライドガラスの構造の研究

### 1. 緒 言

前章においては、Na-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造を分子動力学的手法(MD)によって調べた。その結果、窒素はシリコン3個に結合したもののだけでなく、2個または1個のシリコンと結合したものもあることが示された。また、密度などの性質の組成依存性が良く再現された。しかしながら、MD計算で得られた構造を実験的に検証する必要がある。

オキシナイトライドガラスの構造はIR<sup>1, 2)</sup>や $\text{N}_{1s}$  XPS<sup>3, 4)</sup>で研究されてきたが、これらの方法ではガラス中に存在する構造グループについての知見を得ることができない。IR分光法はガラス中に存在するSi-N結合の存在を示すのみである。XPSについては、ガラスの窒素含有量を高めることが困難なために、 $\text{N}_{1s}$ の光電子の強度が低く、一般には構造に関する十分な情報を得ることができない。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRは珪酸塩アニオンの連結性についての情報を与えるので、上記の方法に比べてガラス中の構造グループについてより多くの情報が得られる。

Haterら<sup>5)</sup>はNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスについて $^{29}\text{Si}$  MAS NMRの測定を行い、すべての窒素が3個のシリコンと結合していることを示した。しかしながら、窒素含有量が少ないことと、彼らが用いたNa:Siの比が6:7付近のガラスでは異種の珪酸塩四面体のNMRピークの重なりが著しいために、十分に定量的な解析がなされたとはいえない。

本章ではNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造を $^{29}\text{Si}$  MAS NMRを用いて解析した。ガラスの組成は過去の研究<sup>5)</sup>よりも定量的な解析ができるように選んだ。得られた結果をMD計算で求めた構造と比較した。

### 2. 実 験

#### (1) ガラスの調製と分析

$30\text{Na}_2\text{O} \cdot (70-3x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ と  
 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot (80-3x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $x=0, 2, 4$ ) の2つのシリーズのガラスを調製した。これらのシリーズをそれぞれ37-および28-シリーズと呼ぶことに

する。前者のシリーズの組成はHaterら<sup>5)</sup>の研究で用いられたものとはほぼ同じであるが、それよりも窒素含有量が多くなっている。後者のシリーズの組成はNMR測定に適していると考えられる組成である。両方のシリーズの組成とも、MD計算で取り上げた組成と比較可能である。

ガラスの調製の際には、まず酸化物部分の組成を空気雰囲気中で白金坩堝で熔融した。得られた酸化物ガラスを粉碎し、計算量の $\beta$ -窒化珪素と混合し、それをBN坩堝に入れ窒素気流中で1400~1500°Cで1~3時間熔融してオキシナイトライドガラスを得た。

珪酸塩ガラスのスピンの緩和時間は一般に数分から数時間なので、これを常磁性中心からのスピン拡散によって短縮する目的ですべての組成に0.05mol%の $\text{Gd}_2\text{O}_3$ を加えた。この程度の添加によっては得られるNMRスペクトルには特に大きな変形が生じないことが確かめられている。

調製したオキシナイトライドガラスについて、窒素含有量とNa含有量をそれぞれKjeldahl法と炎光分析によって定量した。窒素含有量を定量する際には、約100mgのガラスを粉碎し、これを6mlの $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 混酸に溶解した。これに濃 $\text{NaOH}$ 水溶液を滴下し、発生したアンモニアガスを希硫酸に導き、その量を既知の濃度の $\text{NaOH}$ 水溶液で逆滴定した。窒素の定量器具の模式図をFig. 1に示す。Na含有量を定量する際には、上と同じようにガラスを混酸に溶解させ、酸を蒸発させて硫酸ナトリウムにし、これを適量のイオン交換水に溶解し、炎光分析装置で定量した。

#### (2) $^{29}\text{Si}$ MAS NMR測定

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR測定にはBruker MSL-200分光器を用いた。ガラス試料を粉碎し、アルミナまたはジルコニアのサンプルホルダーに詰め、外部磁場に対して54.74° (magic angle) の角度で3500 Hzで回転させた。パルス幅は3  $\mu\text{s}$ 、dead timeは20  $\mu\text{s}$ とした。パルス間隔は約2.5秒であり、1000回の積算を行った。Tetramethylsilane (TMS) を標準とし、外部標準としてQ8M8のMサイト(11.51ppm)を用いた。

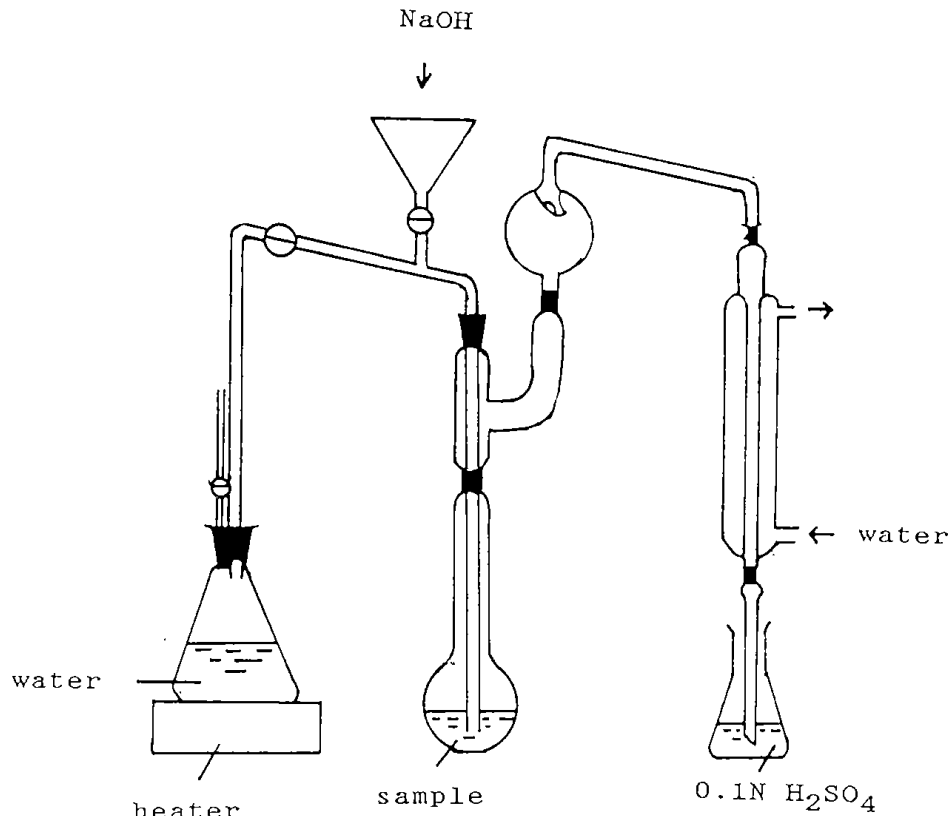


Fig. 1 A schematic arrangement of the apparatus for the determination of the nitrogen content.

### 3. 結 果

#### (1) ガラスの分析

分析組成をTable 1 に示す。バッチ組成の約80~90%の窒素がガラスに導入された。Naは窒素気流中での熔融の際にわずかに(最大1.2 mol%)散逸し、バッチから計算される量よりも僅かに少なくなった。しかし、バッチ組成からのNaの散逸は、考察で述べるように、NMRスペクトルの解析の際に考慮に入れた。

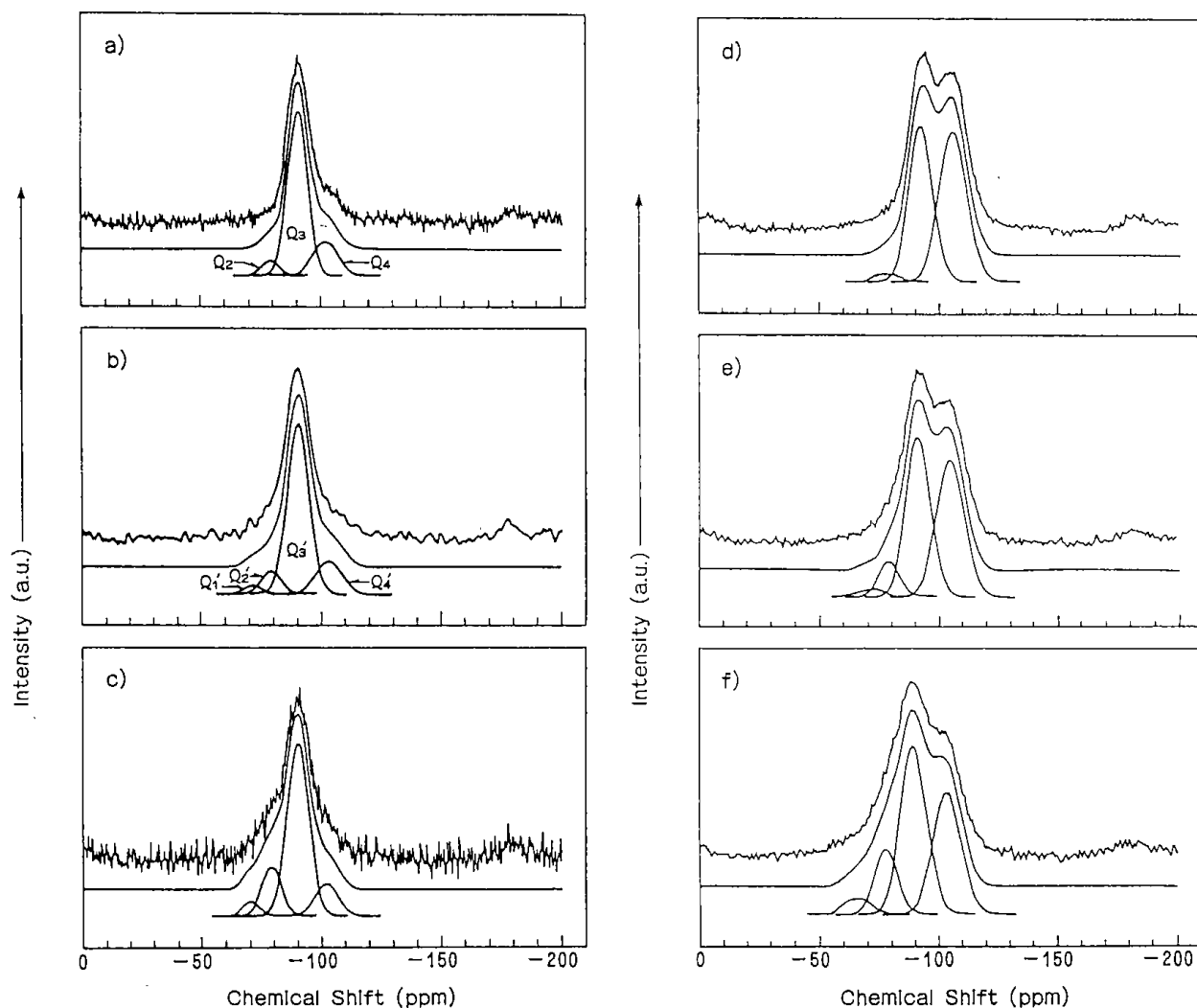
Table 1 Analyzed compositions of glasses

Sample	Na <sub>2</sub> O (mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)	SiN <sub>1/3</sub> (mol%)	N (atom%)	N (wt%)
37-0	30.0	70.0	0	0	0
37-2	29.9	65.7	4.4	2.0	1.4
37-4	28.9	62.6	8.5	3.9	2.7
28-0	20.0	80.0	0	0	0
28-2	18.8	76.5	5.2	2.3	1.6
28-4	18.9	71.7	9.4	4.3	3.0

#### (2) NMR スペクトル

Fig. 2 にガラスのNMRスペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、適当数のガウス曲線に分離することができた。ガウス曲線の位置、大きさおよび半価幅を適宜に探し、最も良いfitを与える組み合わせを選んだ。Fig. 2(a)および(b)に示すように、それぞれのガウス曲線で表されるピークは、その位置によってQ<sub>n</sub> (またはQ<sub>n</sub>') に帰属される。ここでQ<sub>n</sub>とは、n個の架橋酸素をもつような[SiO<sub>4</sub>] 珪酸塩アニオンである。窒素を含むガラスについては、窒素を含まないガラスのそれと区別するためにQ<sub>n</sub>'という表示をすることにする。ガラス中に含まれるQ<sub>n</sub>またはQ<sub>n</sub>'の相対強度(W [Q<sub>n</sub>] またはW [Q<sub>n</sub>']) はそれぞれのガウス曲線で囲まれた面積から求めた。

Table 2 にNMRスペクトルの解析結果を示す。37-シリーズよりも28-シリーズの方がピーク分離をより定量的に行うことができた。37-シリーズでは、Q<sub>3</sub>の主ピークに対してQ<sub>4</sub>とQ<sub>2</sub>のオーバーラップが著しく、ピーク分離の際にかなりの誤差が導入されることが避けられなかった。窒素を含まないガラス(28-0と37-0)のピーク分離の結果は過去の研究<sup>6)</sup>と良く一致した。



**Fig.2**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of glasses; (a) 37-0, (b) 37-2, (c) 37-4, (d) 28-0, (e) 28-2 and (f) 28-4. See Table 1 for the notations of the samples.

**Table 2** Observed chemical shifts ( $\sigma$  (ppm)), line width (half width at half maximum: hwhm (ppm)) and  $Q_n$  distributions (W(%)) in oxynitride glasses

Sample	$Q_4$			$Q_3$			$Q_2$			$Q_1$		
	$-\sigma$	(hwhm)	W	$-\sigma$	(hwhm)	W	$-\sigma$	(hwhm)	W	$-\sigma$	(hwhm)	W
37-0	101.5	(6.2)	19.4	90.1	(4.8)	75.2	78.9	(4.0)	5.4	—	—	—
37-2	103.0	(6.9)	16.8	89.9	(5.4)	71.8	79.0	(4.9)	8.6	71.0	(4.0)	2.7
37-4	101.2	(6.0)	13.8	89.5	(5.4)	65.0	78.5	(4.9)	16.8	70.0	(4.0)	4.4
28-0	105.6	(6.5)	50.0	92.2	(5.6)	48.0	78.0	(4.0)	3.0	—	—	—
28-2	105.4	(7.1)	44.2	91.0	(6.3)	45.9	79.5	(6.0)	8.7	67.0	(6.0)	1.2
28-4	104.7	(7.1)	38.8	89.8	(6.6)	44.7	78.5	(5.6)	12.7	67.5	(6.0)	3.9

Fig. 2 および Table 2 から、窒素含有量の増加に伴って、より遮蔽の少ない Si 核に対応するピークすなわち TMS に対して化学シフト量の少ない

ピークの強度が高くなることがわかる。すなわち、 $W [Q_2']$  と  $W [Q_1']$  が増加し、 $W [Q_4']$  が減少する。ピークの幅は窒素の増加につれてわずか

に広がる。

#### 4. 考 察

ガラスに窒素を導入することによって $W [Q_2']$ と $W [Q_1']$ が増加し $W [Q_4']$ が減少するが、これらの変化は、珪酸塩アニオン中の酸素の一部を窒素が置換するためにおこると考えられる。本考察では、一個の窒素に結合しているシリコンの平均数 ( $M_{Si}$ ) を見積もることを目的として窒素の導入による $W [Q_n']$ の半定量的な解析を試みることにする。

ガラス中の窒素の原子比は酸素のそれよりも小さいので、窒素を含んでいる珪酸塩四面体は窒素を一個だけ含むようなそれ ( $[SiO_3N]$ と表わす)であろうと考えられる。しかし、窒素を含む珪酸塩四面体に関するNMRデータはわずかに $\alpha$ -および $\beta$ - $Si_3N_4$ から求められた $[SiN_4]$ と $Si_2N_2O$ から求められた $[SiN_3O]$ についてのもののみであり<sup>7, 8)</sup>、 $[SiO_3N]$ に関するデータはない。そこで本研究のNMRスペクトルを解析するために以下のような作業仮説をたてた。

(a)  $[SiO_4]$ 中の一個の酸素を一個の窒素で置換すると、その珪酸塩四面体からの共鳴の化学シフトは窒素を含まないそれに対しておよそ+15 ppmだけ変化する。

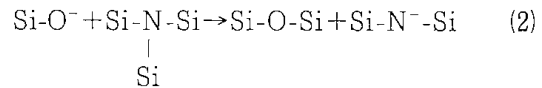
この仮説は $\beta$ - $Si_3N_4$  (-48 ppm,  $[SiN_4]$ )、 $Si_2N_2O$  (-63 ppm,  $[SiN_3O]$ ) および石英(-107 ppm,  $[SiO_4]$ )中のSi核の化学シフトを比較して導いたものである。この仮説は、窒素を含むガラスのNMRスペクトルがおおよそ-105, -90, -77および-67ppmに位置するガウス曲線にうまく分離できたことから、妥当であると考えられる。化学シフトが+15 ppmだけ変化するということは、珪酸塩四面体中の架橋酸素を非架橋酸素で置換したときの化学シフトの変化量に近い。それゆえ、一個だけ窒素を含む $Q_n$  ( $Q_n$  (1N)と表わす)は、窒素を含まない $Q_{n-1}$ と同じ様な位置に共鳴を持つことになる。したがって、窒素を含むガラスのそれぞれのピーク $Q_n'$ は $Q_n$  (0N)と $Q_{n+1}$  (1N)の和になる(例えば $W [Q_4'] = W [Q_4$  (0N)],  $W [Q_3'] = W [Q_3$  (0N)] +  $W [Q_4$  (1N)],  $W [Q_2'] = W [Q_2$  (0N)] +  $W [Q_3$  (1N)]など)。

(b) 2個のシリコンに結合している窒素がもしあるとすれば、それは1個の $Na^+$ イオンを(1)

のような電荷補償カチオンとして伴っている。



この仮説は酸化物ガラスにおける電荷補償からの類推である。2個のシリコンと結合した窒素は、窒素が非架橋酸素を置換するときに生成すると考えられる(式(2))。



これらの仮説に基づき、 $M_{Si}$ を変数として窒素を含むガラス中の $W [Q_n']$ の分布を計算した。

今、既知の $W [Q_n]$ 分布をもつ $Na_2O$ - $SiO_2$ ガラス中の酸素の一部を窒素が置換して、単位式量あたりのSi-N結合の数が $N_{Si-N}$ になったとすると、窒素を1個含むような $Q_n$ の百分率は $N_{Si-N} \cdot W [Q_n]$ となる。 $N_{Si-N}$ は、ガラス中の $SiN_{1/3}$ のmol%を $X_{SiN_{1/3}}$ と表すと $(4/3) \cdot X_{SiN_{1/3}} \cdot M_{Si}$ に等しい。したがって、窒素を一個含む $Q_n$ と窒素を含まない $Q_n$ の百分率(それぞれ $W [Q_n$  (1N)]と $W [Q_n$  (0N)]は以下のように表現される。

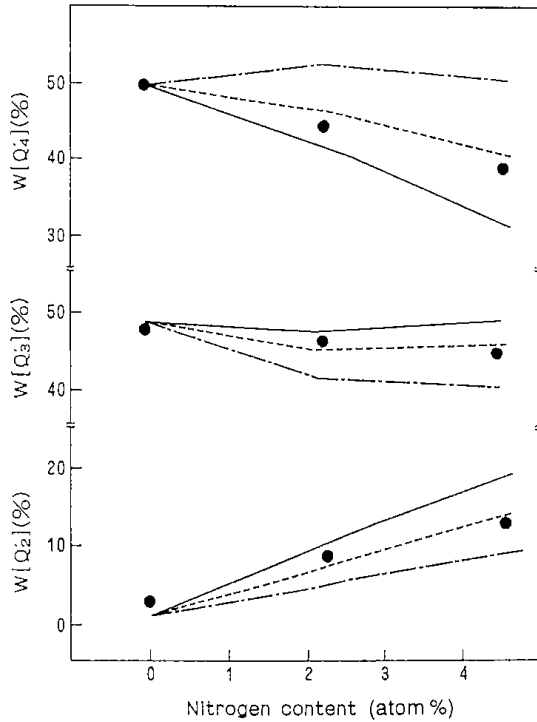
$$W [Q_n$$
 (1N)] =  $W [Q_n, ref] \cdot (4/3) \cdot X_{SiN_{1/3}} \cdot M_{Si} \quad (3)$

$$W [Q_n$$
 (0N)] =  $W [Q_n, ref] - W [Q_n$  (1N)] \quad (4)

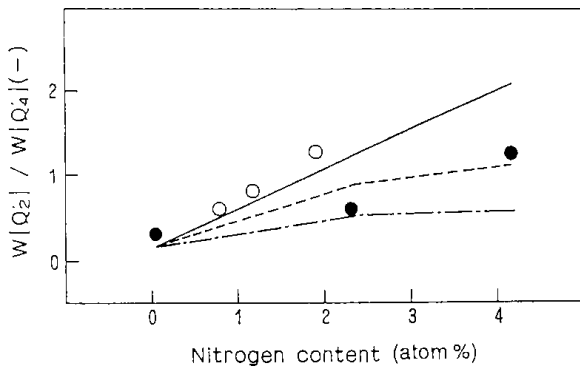
ここで $W [Q_n, ref]$ は、 $(X_{Na_2O} - (3-M_{Si}) \cdot (4/3) \cdot X_{SiN_{1/3}}) Na_2O \cdot (X_{SiO_2} + X_{SiN_{1/3}}) SiO_2$ の組成をもつ酸化物ガラス(参照ガラスと呼ぶ)中の $Q_n$ の百分率である。参照ガラスは、仮説(b)に基づいて考えられたもので、窒素を含むガラスのカチオン組成に対応する酸化物ガラスよりも、2個のシリコンと結合した窒素の数だけNaが少ないガラスである。 $W [Q_n, ref]$ は次式の不均化反応の平衡定数 $k_3$  (0.02)<sup>7)</sup>を用いて計算で求めることができる。



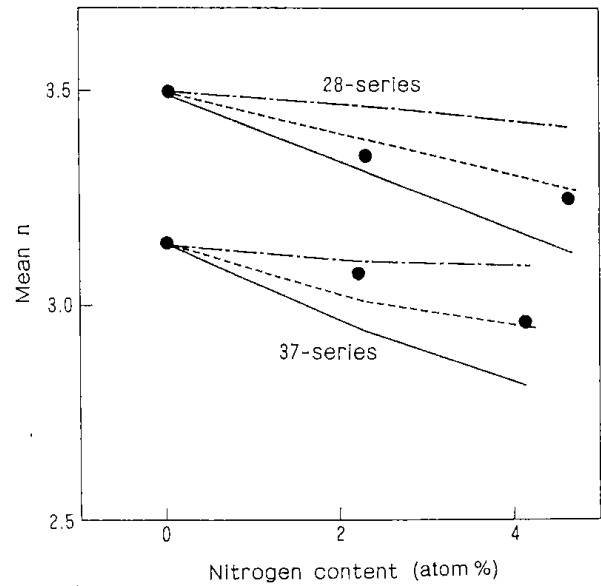
ここに述べた方法によって、窒素を含むガラスについて $M_{Si}$ の値をひとつ仮定したときに、窒素とNaの含有量からそのガラスの $W [Q_n']$ の分布を一義的に計算することができる。



**Fig. 3** Calculation of the change of  $W [Q_n']$  in the glasses of 28-series as a function of the nitrogen content. The mean of the number of silicon atoms bonded to a nitrogen atom is 3 (—), 2.5 (---) and 2 (- - -). Solid circles represent the values obtained from the NMR spectra.



**Fig. 4** Calculation of the change of  $W [Q_2'] / W [Q_4']$  in the glasses of 37-series as a function of the nitrogen content. The mean of the number of silicon atoms bonded to a nitrogen atom is 3 (—), 2.5 (---), and 2 (- - -). Solid circles represent the values obtained from the NMR spectra. Open circles represent the data of Hater et al.<sup>5)</sup>.



**Fig. 5** Calculation of the change of the weighed mean of  $W [Q_n']$  (Mean  $n$ ) of the glasses. The mean of the number of silicon atoms bonded to a nitrogen atom is 3 (—), 2.5 (---) and 2 (- - -). Solid circles represent the values obtained from the NMR spectra.

Fig. 3 に 28-シリーズのガラスについて  $W [Q_n']$  を求めた結果を示す。●印は NMR スペクトルから求めた値である。Fig. 3 から、NMR スペクトルから求められる  $W [Q_n']$  分布は、 $M_{Si}$  が 2.5 であると仮定した計算結果と良く一致する。Fig. 4 に 37-シリーズのガラスについて  $W [Q_2'] / W [Q_4']$  の比を計算した結果を示す。●印は NMR スペクトルから求めた値である。約 30 mol% の  $Na_2O$  を含む  $Na-Si-O-N$  ガラスについて報告された Hater ら<sup>5)</sup> のデータを ○印で図中に示してある。37-シリーズのピーク分離は 28-シリーズよりも正確さに乏しく、窒素含有量が少ないガラスについては特にその傾向が著しくなるので、37-2 ガラスでは  $M_{Si}$  が 2 に近くなり、Hater ら<sup>5)</sup> のデータについては  $M_{Si}$  は 3 に近いというように一致がみられない。しかし、窒素含有量が多い 37-4 ガラスでは、 $M_{Si}$  が 2.5 であると仮定したときに  $W [Q_2'] / W [Q_4']$  の値を良く説明できる。

Fig. 5 に窒素含有量の変化に伴う  $W [Q_n']$  の加重平均 (Mean  $n$ 、珪酸塩四面体中の架橋酸素数の平均) の変化を示す。NMR スペクトルから得られた値を ● で示す。NMR スペクトルから求

められるMean nの値は $M_{Si}$ が2.5であると仮定した計算結果と良く一致する。

Figs. 3から5に示した結果、すなわち $M_{Si}$ が約2.5であるという結果は、約半分の窒素が3個のシリコンと結合しており残りの約半分が2個のシリコンと結合していることを意味している。

第1章でのべたように、MD計算では37-シリーズと28-シリーズの $M_{Si}$ はそれぞれ2.1と2.4であるという結果が得られた。MD計算と本研究のNMR測定の両方とも、すべての窒素が3個のシリコンに結合しているわけではないという点で一致した。

## 5. 結 論

Na-Si-O-Nオキシナイトライドガラス中の窒素の周りの局所構造を $^{29}Si$  MAS NMRで調べた。窒素の導入に伴うNMRスペクトルの変化は、窒素が約2.5個のシリコンと結合していると仮定した計算結果と良く一致した。すなわち、約半分の窒素は3個のシリコンと結合しており、残りは2個のシリコンと結合していると思われる。2個のシリコンと結合した窒素は、窒素が非架橋酸素を置換することによって生成すると考えられる。

## 引用文献

- 1) C. Schrimpf and G. H. Frischat, *J. Non-Cryst. Solids*, **56** (1983) 153.
- 2) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983)C-55.
- 3) R. K. Brow and C. G. Pantano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) C-72
- 4) J. G. Clabes, R. E. Fern and G. H. Frischat, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (1986) 1580.
- 5) W. Hater, W. M. -Warmuth and G. H. Frischat, *Glastech. Ber.*, **62** (1989) 328.
- 6) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **127**(1991)53.
- 7) R. Dupree, M. H. Lewis. G. L.-Ward and D. S. Williams, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) 393.
- 8) K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger and G. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 4676.



## 第3章 アルカリ珪酸塩オキシナイトライドガラスの電気伝導度

### 1. 緒 言

多くの研究者によってオキシナイトライドガラスの熱的・機械的性質について調べられており、窒素含有量が増すにつれて微小硬度や破壊靱性が向上し、失透しにくくなることが知られている<sup>1)</sup>。しかしながら、オキシナイトライドガラスの電気的性質に関する研究は少ない<sup>2-4)</sup>。ElmerとNordberg<sup>2)</sup>はシリカガラスに窒素を導入すると電気抵抗が増すと報告した。LeedeckeとLoehman<sup>3)</sup>は、窒素を含むY-Al-Si-O-Nガラスは窒素を含まないY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスよりも直流伝導度が高いと報告した。ThorpとKenmuir<sup>4)</sup>はMg-Al-Si-O-NガラスとCa-Al-Si-O-Nガラスの窒素含有量が増すにつれて誘電率と交流伝導度が上昇することを見いだした。しかしながら、これらの研究においてはガラス中の電荷担体が必ずしも明かではない。アルカリを含むガラスの電気伝導は、アルカリイオンの輸送によるイオン伝導であることが知られている。ガラスを電子回路の絶縁材として用いるような場合、ガラス中のアルカリイオンの輸送について知ることは重要である。また、アルカリイオンの輸送はガラスの化学的耐久性を決定することもある。しかしながら、これまでオキシナイトライドガラス中のイオン伝導に対する窒素の効果に関する研究はなされていない。

本章では、Li-Si-O-NおよびNa-Si-O-Nガラスについて、イオン伝導度に対する窒素の影響を調べた。

### 2. 実 験

#### (1) ガラス作製と分析

$30R_2O \cdot (70-3x) SiO_2 \cdot xSi_3N_4$   
(R=LiまたはNa、xはLi-ガラスについては0~3、Na-ガラスについては0~4)の組成のオキシナイトライドガラスを作製した。ガラス中のアルカリとシリコンの比は6:7で一定である。オキシナイトライドガラスの作成方法は第2章に記した。電気伝導度に対するガラス中の水分含有量の影響を見るために、窒素気流中と空気雰囲気中で溶融した2種類の酸化物ガラスを作製した。

得られたガラスについて、窒素含有量とアルカリ含有量をそれぞれKjeldahl法と炎光分析法で

定量した。詳細は第2章に記した。

ガラス中の水分含有量はBeer-Lambertの法則を用いて3600cm<sup>-1</sup>付近の赤外吸収から定量した。Na-ガラスとLi-ガラスに対してそれぞれ70および63 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>の値をモル吸収係数として用いた<sup>6,7)</sup>。密度は、液体パラフィンを置換液としてアルキメデス法で決定した。ガラス転移温度は、熱膨張計を用いて10°C/minの昇温速度下で求めた。ガラスの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

#### (2) 電気的測定

ガラスを厚さ約1mmの円盤上に切り出し、#2000番のアルミナ研磨剤を用いて研磨し、金電極と金のガードリングをスパッタ蒸着した。室温から約100°Cの温度範囲における30Hz~1MHzでの交流伝導度と誘電率をキャパシタンスブリッジを用いて測定した。測定セルの概略をFig. 1に示す。直流伝導度は、Fig. 2に示すように複数インピーダンスプロットの横軸の切片の逆数から求めた。測定誤差は約5%の誤差範囲内であった。

### 3. 結 果

#### (1) ガラスの化学分析と性質

Table. 1にガラスの分析組成と性質を示す。窒素を含んだガラス(L1からL3、N1からN4)は灰色で透光性をもち、目視では均質であった。X線回析により非晶質であることを確認した。バッチ組成の70~95%の窒素がガラス中に導入された。

アルカリ成分の散逸はほとんど無視できた。窒素を含むガラスの水分含有量は1x10<sup>-1</sup>wt%以下であった。窒素含有量の増加にともなってガラス転移温度は大きく上昇し、密度はわずかに増加した。Fig. 3に示すようにN3とN4ガラスには0.01vol%程度の少量の包埋物が見られたが、他のガラスには包埋物は見られなかった。

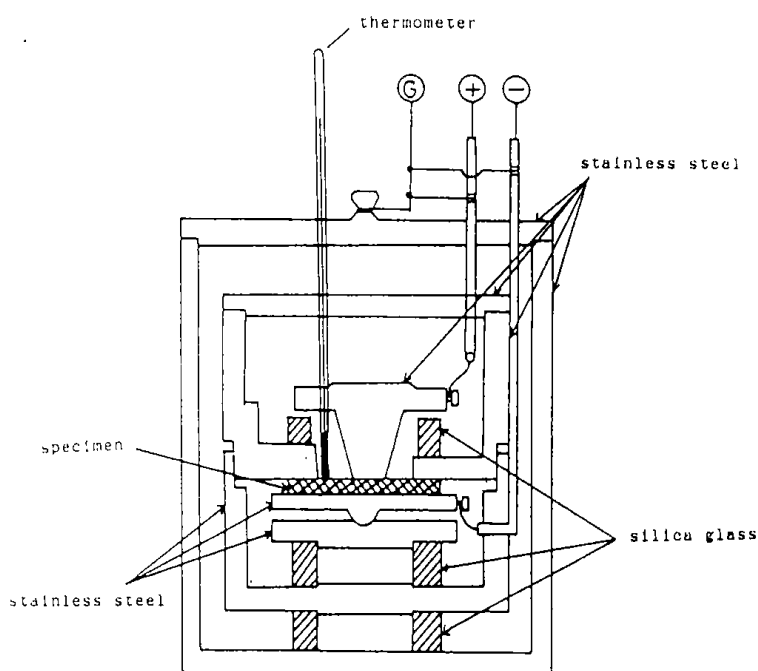


Fig. 1 Schematic arrangement of the cell for the electrical measurement.

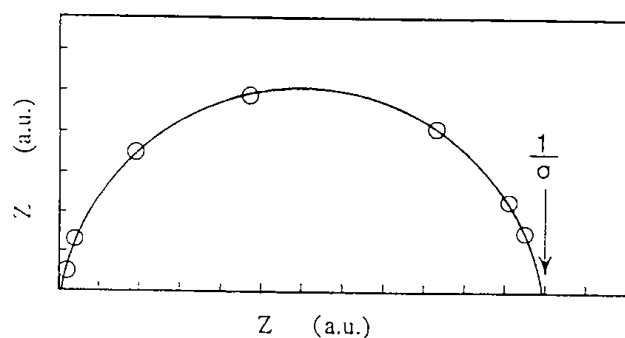


Fig. 2 An example of the complex-impedance plot.

Table 1 Analytical compositions and properties of oxynitride glasses

Sample No. (x value)	N calc. (wt%)	N anal. (wt%)	Alkali (wt%)	Density (gcm <sup>-3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	Water cont. (wt%)	ε (1MHz, 27°C)
<u>30Na<sub>2</sub>O • (70-3x) SiO<sub>2</sub> • xSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> glasses</u>							
N1	0.93	0.89	23.0	2.474	502	<1x10 <sup>-4</sup>	12.0
N2	1.87	1.69	21.8	2.474	524	<1x10 <sup>-4</sup>	12.2
N3	2.83	2.24	22.6	2.494	540	<1x10 <sup>-4</sup>	13.2
N4	3.80	2.71	22.4	2.470	470	<1x10 <sup>-4</sup>	13.7
NON*	0	0	23.0	2.470	470	3x10 <sup>-4</sup>	11.1
NOA**	0	0	22.9	2.470	468	5x10 <sup>-3</sup>	11.1
<u>30Li<sub>2</sub>O • (70-3x) SiO<sub>2</sub> • xSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> glasses</u>							
L1	1.11	1.06	8.23	2.321	475	<1x10 <sup>-4</sup>	12.1
L2	2.23	1.97	8.17	2.337	504	<1x10 <sup>-4</sup>	12.5
L3	3.37	3.13	8.24	2.371	522	<1x10 <sup>-4</sup>	12.7
LON*	0	0	8.25	2.289	463	1x10 <sup>-3</sup>	10.7
LOA**	0	0	8.16	2.300	460	9x10 <sup>-3</sup>	10.7

\*Melted in N<sub>2</sub> atmosphere at 1400°C for 1h.

\*\*Melted in air at 1500°C for 2h.

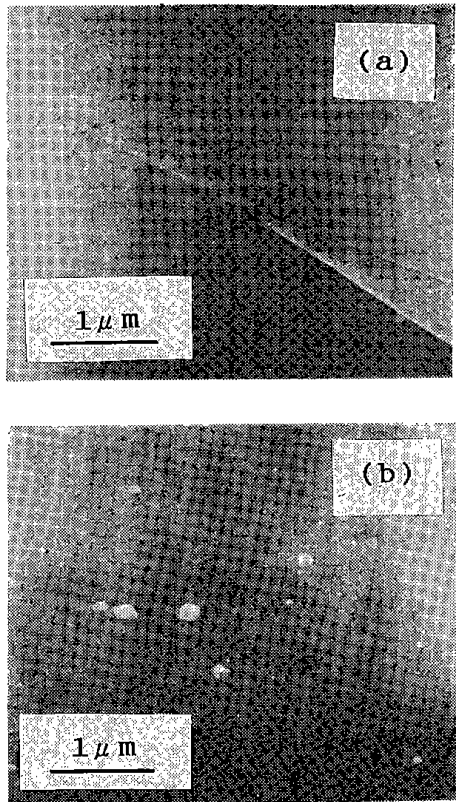


Fig. 3 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of oxynitride glasses. (a) N1 No inclusions are seen. A crack is included in the picture to show the validity of focusing. (b) N3 Fine particles are seen.

## (2) 電気伝導度

Fig. 4 と 5 に、Li-ガラスとNa-ガラスの直流伝導度を温度の逆数に対して示した。両方のガラスとも、伝導度の温度依存性はArrhenius的であった。

Fig. 6 に40°Cにおける直流電度に対する窒素含有量の影響を示す。比較のために、アルカリの含有量が10%から20%多いガラスのデータも図中に併せて示す。Li-ガラス、Na-ガラスとも、窒素含有量の増加とともに伝導度が上昇する。比較的窒素含有量の多いガラス (L2, L3, N3, N4) は、アルカリ含有量が10%ないし20%多いガラスと同程度の伝導度を示す。

Fig. 7 に伝導の活性化エネルギーに対する窒素含有量の影響を示す。窒素を含まないガラスの活性化エネルギーは過去の研究例と良く一致している<sup>8, 9)</sup>。窒素含有量が増加するにつれて伝導の活性化エネルギーは低下する。窒素含有量の変化に伴う伝導度と活性化エネルギーの変化はLi-ガラスのほうがNa-ガラスよりもより顕著である。

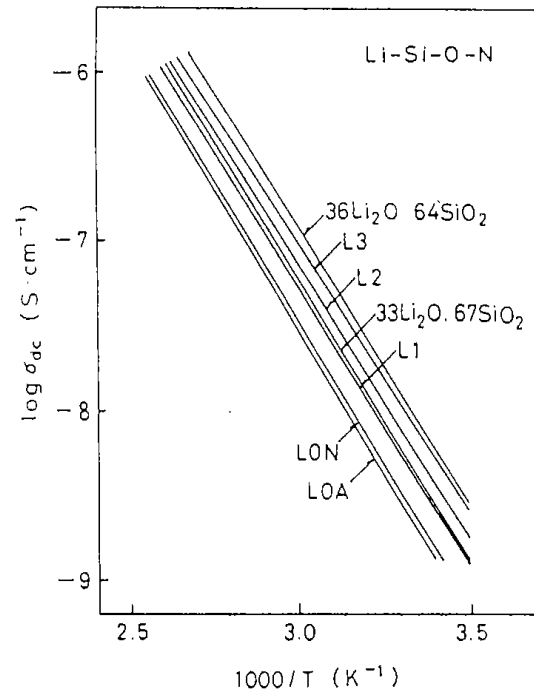


Fig. 4 Temperature dependence of the dc conductivity of the Li-Si-O-N glasses. See Table 1 for the symbols attached to the lines.

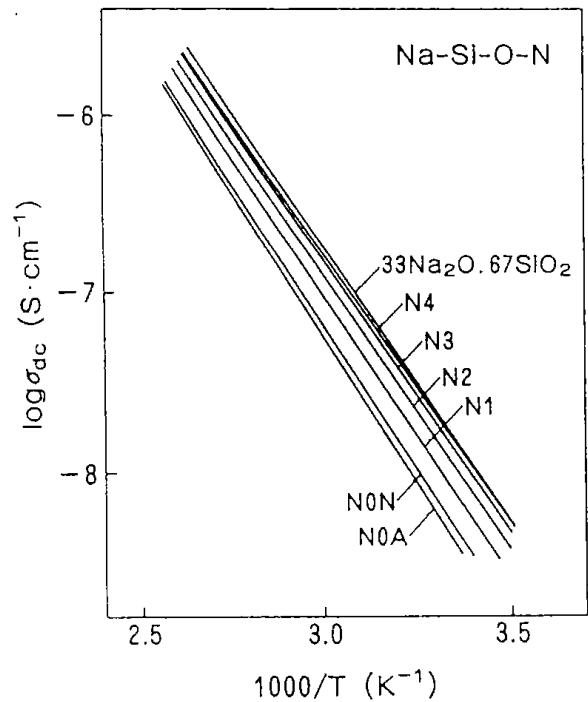


Fig. 5 Temperature dependence of the dc conductivity of the Na-Si-O-N glasses. See Table 1 for the symbols attached to the lines.

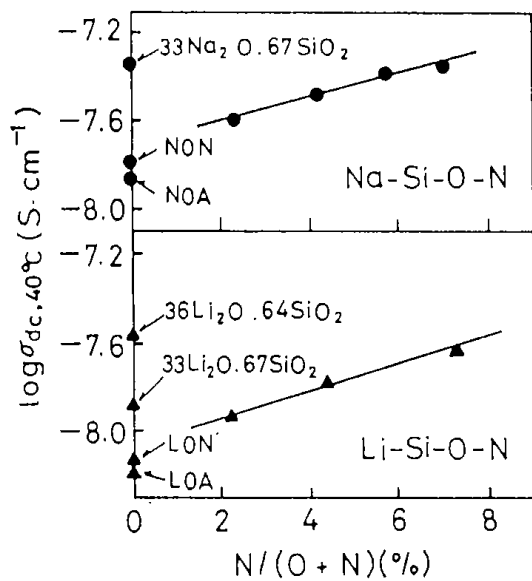


Fig. 6 Change of the dc conductivity of the Na-Si-O-N and the Li-Si-O-N glasses at 40°C as a function of the nitrogen content.

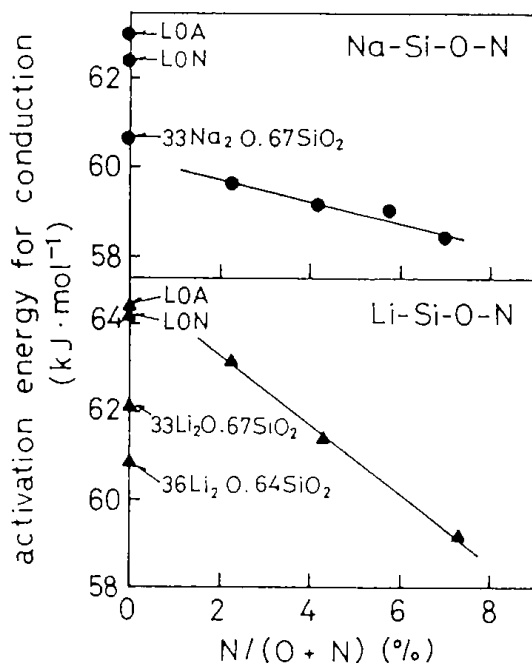


Fig. 7 Change of the activation energies for conduction of the Na-Si-O-N and the Li-Si-O-N glasses as a function of the nitrogen content.

#### 4. 考 察

##### (1) 電気的性質に対する緻密化と水分含有量の影響

ガラスに窒素を導入すると、水分含有量が減少し、密度が増加するとともに、ガラス構造中にSi-N結合ができる。窒素がガラス構造中でSi-N結合を作ることを考察する前に、密度の増加と水分含有量の減少の影響について調べる必要がある。

比較的水分含有量の少ない範囲では、ガラス中の水分が減少するとイオン伝導度が増加する<sup>10)</sup>。そこで、水分含有量の異なる2種類のガラスの伝導度を比較することによって水分含有量の影響を調べた。Fig. 6に示すように、窒素気流中で熔融したL0NとN0Nは、これらよりも10倍以上水分含有量の多いL0AとN0Aと比較してわずかに高い伝導度を示す。これに対して、窒素の導入による伝導度の上昇はL0AとN0Aに対するL0NとN0Nの伝導度の上昇よりもはるかに大きい。したがって、水分含有量の影響は些少であるといえることができる。

窒素の導入によってガラスの密度が上がると、見かけ上単位体積あたりのアルカリ含有量が増すことになる。密度増加の影響を調べるために、アルカリ含有量が10%ないし20%多い、33Na<sub>2</sub>O·67SiO<sub>2</sub>、33Li<sub>2</sub>O·67SiO<sub>2</sub>、36Li<sub>2</sub>O·64SiO<sub>2</sub>組成のガラスの伝導度をFig. 6にプロットした。窒素を含有するN3, N4, L2, L3ガラスは、アルカリを10%ないし20%多く含むガラスと同程度の伝導度を示す。これに対して密度の増加による単位体積あたりのアルカリ濃度の増加は高々4%である。従って、密度が増加することの影響も些少であるといえることができ、窒素の導入による伝導度の上昇は主としてガラス構造中にSi-N結合として存在する窒素の影響に起因すると考えられる。

##### (2) 電気伝導度に対するガラス構造中の窒素の影響

電気伝導度に対する窒素の影響を、AndersonとStuart<sup>9)</sup>によって提唱された式(1)に基づいて説明する。

$$\Delta E = (2.1 - r) \frac{ZZ_0 e^2}{3.5 \gamma} (r + r_D) + 4\pi G r_D (r - r_D)^2 \quad (1)$$

ここで $\Delta E$ は伝導のための活性化エネルギー、 $\gamma$ はガラス網目アニオンの電子雲の変形のしやすさ

を表す共有結合性パラメーター、 $G$ はせん断弾性率、 $r$ は網目修飾カチオンのイオン半径、 $r_0$ は酸化物アニオン ( $O^{2-}$ ) のイオン半径、 $r_D$ はガラス網目のdoor way半径 ( $0.6\text{\AA}$ ) である。 $\gamma$ は誘電率ないしは屈折率の2乗に等しい。(1)式は活性化エネルギーが静電エネルギー (第1項) と網目歪みエネルギー (第2項) との和であることを意味している。ガラス網目の共有結合性が増すほど、またせん断弾性率が減少するほど活性化エネルギーが低下することになる。

まず、ガラス網目の共有結合性の変化について考察する。窒素の電気陰性度は酸素のそれよりも低いので、負に帯電している窒素の電子雲は酸素のそれよりもよりシリコン側に变形しやすいと思われる。このことは、MurakamiとSakka<sup>1)</sup>によるオキシナイトライドガラスの構造から取りだしたモデル分子に対する分子軌道法計算結果、すなわち、酸素と窒素に結合しているシリコン上の電荷はそれぞれ1.38と1.30であり、窒素は酸素よりもより共有結合性が高いという結果とも符号する。したがって、ガラスに窒素を導入すると、共有結合性パラメーター、 $\gamma$ 、が増加すると考えられる。さらに、酸化物ガラスに窒素が導入されると屈折率が高くなることや<sup>12)</sup>、Table 1に示すように誘電率が高くなることなどからも $\gamma$ が増加することが実験的に支持される。 $\gamma$ が増加することはアルカリイオンに働いている静電エネルギーが低下することを意味しており、活性化エネルギーが低下する原因となる。

一方、窒素を導入することによって、せん断弾性率も高くなることが予想されるが、そのことは、網目歪みエネルギーを増加させて伝導の活性化エネルギーを上昇させる効果をもつ。したがって、Li-ガラスとNa-ガラスについては静電エネルギーの減少の度合いが網目歪みエネルギーの増加の度合いよりも大きいと考えることによって、窒素の導入による活性化エネルギーの低下を説明することができる。

(1)式は、ガラス中を動くイオンの大きさがdoor way 半径 $r_D$  ( $0.6\text{\AA}$ ) に近いときには網目歪みエネルギーの寄与よりも静電エネルギーの寄与の方が大きいということを意味している。Li<sup>+</sup>イオンのサイズ ( $0.68\text{\AA}$ ) は $r_D$ に近いので、静電エネルギーの減少の寄与の度合いが大きく、したがって窒素の導入によってLi-ガラスの伝導の活性化

エネルギーが低下する。Na<sup>+</sup>イオンの半径 ( $0.97\text{\AA}$ ) はLi<sup>+</sup>イオンのそれよりも大きいので、Li-ガラスよりも網目歪みエネルギーの寄与が大きくなり、Na-ガラスではLi-ガラスよりも窒素の導入による活性化エネルギーの低下の程度は小さいと説明される。

## 5. 結 論

Li-Si-O-NおよびNa-Si-O-Nガラスの電気伝導度に対する窒素の導入の効果を調べた。両方のガラスとも、窒素含有量が増加するにつれて伝導度が高くなり伝導の活性化エネルギーが低下した。この結果は、活性化エネルギーが静電エネルギーと網目歪みエネルギーの和であるというAndersonとStuartの式に基づいて説明することができた。すなわち、ガラスに窒素を導入すると静電エネルギーが低下し網目歪みエネルギーが上昇するが、Li<sup>+</sup>やNa<sup>+</sup>などの小さなサイズのイオンに対しては後者の効果よりも前者の効果がより大きく影響するために、結局は窒素の導入によって伝導の活性化エネルギーが低下すると考えられる。さらに、Li-Si-O-NガラスではNa-Si-O-Nガラスよりも伝導の活性化エネルギーの低下の度合いが大きく、このこともAndersonとStuartの式の意味するところと一致する。

## 引用文献

- 1) S. Sakka, Ann. Rev. Mater. Sci., **16** (1986) 29.
- 2) T. H. Elmer and M. E. Nordberg, J. Am. Ceram. Soc., **50** (1967) 275.
- 3) C. J. Leedecke and R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980) 190.
- 4) J. S. Thorp and S. V. J. Kenmuir, J. Mater. Sci., **16** (1981) 1407.
- 5) M. Tomozawa, C. Y. Erwin, M. Takata and E. B. Watson, J. Am. Ceram. Soc., **65**(1982)182.
- 6) J. E. Shelby and G. L. McVay, J. Non-Cryst. Solids, **20**(1976)439.
- 7) V. H. Scholze, Glastech. Ber., **32** (1959) 81.
- 8) O. L. Anderson and D. A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954) 573.

- 9) R. M. Hakim and D. R. Uhlman, Phys. Chem. Glass., **12** (1971) 132.
- 10) M. Takata, J. Acocella, M. Tomozawa and E. B. Watson, J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 719.
- 11) M. Murakami and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **101**(1988)271.
- 12) R. K. Brow and C. G. Pantano, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **32** (1984) 361.

## 第4章 アルカリ珪酸塩オキシナイトライドガラスの化学的耐久性

### 1. 緒言

化学的耐久性の高い酸化物ガラスは、コンクリートの強化繊維、ガラスフィルター、金属上の保護コーティングや核廃棄物固化用ガラスを作る上で必要である。ジルコニアをガラスに添加すると耐アルカリ性が向上する<sup>1)</sup>ことは良く知られている。また、BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>2)</sup>、Na<sub>2</sub>O-CaO-FeO-MnO-SiO<sub>2</sub><sup>3)</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>4,5)</sup>などの組成のガラスもアルカリ水溶液に対して優れた化学的耐久性を示す。これらのガラスにおいては、少量のガラス成分が溶出したあとに、ZrO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>の保護膜が残るために化学的耐久性が向上する。

これまで、主として適当なカチオン組成を選択することによってガラスの化学的耐久性を向上させようとする試みがなされてきた。これとは別に、アニオンの置換すなわち、一部の酸素を窒素で置換することによっても酸やアルカリに対するガラスの化学的耐久性を高めることができる<sup>6-10)</sup>。それと同時に機械的強度、弾性率、耐熱性なども窒素の導入によって向上するので<sup>10)</sup>、オキシナイトライドガラスは例えば核廃棄物固化用ガラスなどに対して有望な材料であると考えられる。しかしながら、窒素の導入によって化学的耐久性が向上することの機構についてはこれまで研究されていない。

本章では、R-Si-O-N (R=LiまたはNa) オキシナイトライドガラスの酸性およびアルカリ性水溶液における化学的耐久性を調べた。これらのガラスの化学的耐久性に対する窒素の効果を、ガラス中のイオンの易動度の変化とガラス網目の共有結合性の変化の点から考察した。

### 2. 実験

#### (1) ガラスの調製と分析

$30R_2O \cdot (70-3x)SiO_2 \cdot xSi_3N_4$  (R=LiまたはNa、xはLi-ガラスに対しては0~3、Na-ガラスに対しては0~4)の組成のガラスを調製した。これらの系に対応する酸化物ガラスの化学的溶出の機構は良く知られている。化学的耐久性に対する水分含有量の影響を見るために、水分含有量が異なる2種類の酸化物ガラスを調製した。

ガラスの調製と分析の詳細は第2章に記述した。本研究で用いたガラスは第3章で用いたものと同じであり、分析組成は第3章のTable.1に記した。

#### (2) 化学的耐久性の測定

ガラスを約5x5x2mm<sup>3</sup>の大きさの板に切り出し、#800番の炭化珪素研磨剤で研磨した。板の辺の長さから見かけの表面積を算出した。化学的耐久性の測定装置の概略をFig.1に示す。試験液は0.1N-HClと0.1N-NaOH水溶液である。ガラスの試験片の表面積1cm<sup>2</sup>あたり試験液が100mlとなるように、試験液の量を調節した。ガラスの化学的耐久性によって1日から22日の間、試験片を試験液に浸漬した。試験液の温度は40℃一定とし、1分間に120ストロークの速度で試験液を振とうさせた。化学的耐久性は、単位表面積あたりの試験片の重量減少から算出した。試験液に溶出したシリコンとアルカリイオンの濃度をそれぞれ誘導結合プラズマ発光分析(ICP)および蛍光分析で定量した。

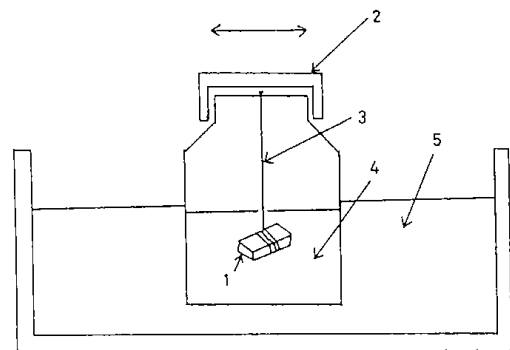


Fig. 1 A schematic arrangement of the apparatus for the measurement of the chemical durability of glasses.

1 : sample, 2 : polyethylene container, 3 : platinum wire, 4 : test solution, 5 : water bath.

### 3. 結果

#### (1) 酸性水溶液に対する化学的耐久性(耐酸性)

Fig.2に0.1-HCl3日間試験液に1日間浸漬した後のNa-Si-O-Nガラスの重量減少を示す。

ガラス中の窒素含有量が増加するにつれて重量減少が少なくなり、耐酸性が増すことがわかる。Fig. 3 に試験液に溶出したイオンの濃度を示す。ナトリウムイオンが選択的に溶出することがわかる。

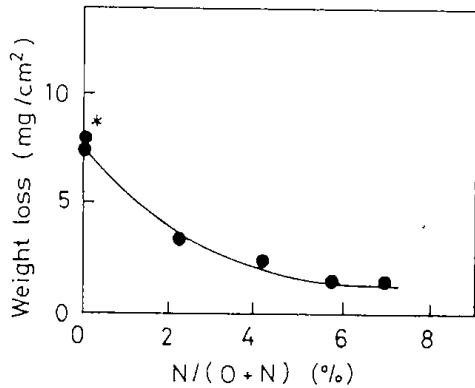


Fig. 2 Change of the weight loss of Na-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-HCl solution for 1 day as a function of the nitrogen content.

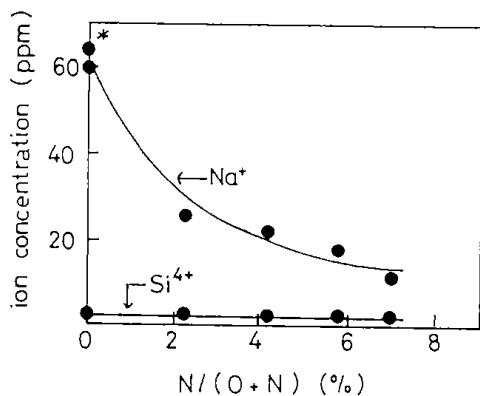


Fig. 3 Change of the concentrations of ions leached out from Na-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-HCl solution for 1 day as a function of the nitrogen content.

Fig. 4 に0.1N-HCl試験液に5日間浸漬する間にLi-Si-O-Nガラスから溶出したLi<sup>+</sup>イオンの濃度を示す。Li-Si-O-Nガラスの場合も同様に窒素含有量が増加するにつれて耐酸性が増すことがわかる。

Figs. 2 から 4 において、アスタリスク (\*) のついた●印は、水分含有量の多い酸化ガラスのデータである。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>ガラスの耐水性は水

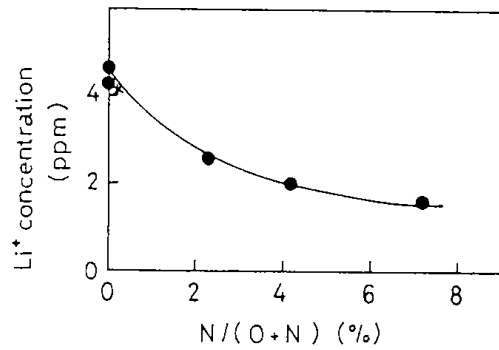


Fig. 4 Change of the concentration of lithium ion leached out from Li-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-HCl solution for 5 days as a function of the nitrogen content.

分含有量が増加するにつれて低くなることが知られているが<sup>12)</sup>、これらの図からわかるように、耐酸性に及ぼす窒素含有量の影響は水分含有量の影響よりもはるかに大きい。

## (2) アルカリ水溶液に対する化学的耐久性 (耐アルカリ性)

Fig. 5 に0.1N-HCl水溶液に浸漬した後のNa-Si-O-Nガラスの重量減少を示す。窒素含有量の増加とともに耐アルカリ性が増す。Fig. 6 に試験液に溶出したシリコンイオンの濃度を示す。酸性水溶液の場合と異なり、アルカリ性水溶液にはシリコンイオンがかなり溶出することがわかる。

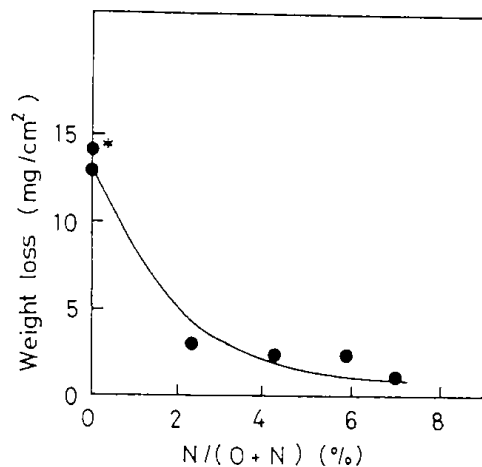


Fig. 5 Change of the weight loss of Na-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-NaOH solution for 3 days as a function of the nitrogen content.



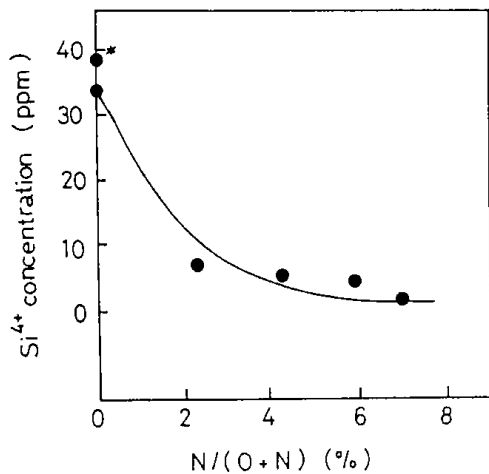


Fig. 6 Change of the concentration of silicon ion leached out from Na-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-NaOH solution for 3 days as a function of the nitrogen content.

Fig. 7 にアルカリ試験液に 22 日間浸漬した後の Li-Si-O-N ガラスの重量減少を示す。Li-Si-O-N ガラスの場合も、窒素含有量の増加とともに耐アルカリ性が増す。Fig. 8 にアルカリ性試験液に溶出したシリコンイオンの濃度を示す。この場合も、シリコンイオンがガラスから溶出する。

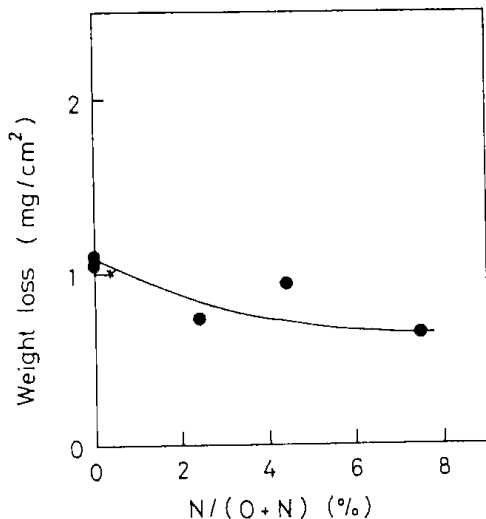


Fig. 7 Change of the weight loss of Li-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-NaOH solution for 22 days as a function of the nitrogen content.

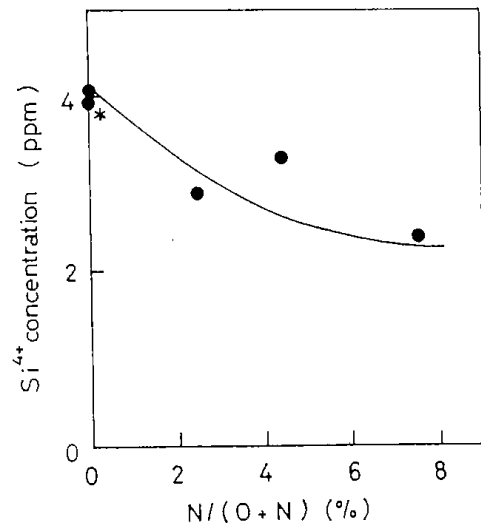


Fig. 8 Change of the concentration of silicon ion leached out from Li-Si-O-N oxynitride glasses due to the immersion in 0.1 N-NaOH solution for 22 days as a function of the nitrogen content.

#### 4. 考 察

##### (1) 耐 酸 性

水および酸性水溶液への  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ガラスの溶出は、(1)式に示すようにガラス中のアルカリイオンと水溶液中のhydroxonium ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) とのイオン交換によって進むことが知られている<sup>13)</sup>。  
 $\text{Si-O-Na}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$  (1)  
 (ガラス) (溶液) (ガラス) (溶液)  
 作花ら<sup>14)</sup> は(1)式に基づいてNa-Si-O-Nガラスから0.1N-HCl水溶液に溶出した $\text{Na}^+$ の量からガラスの重量減少を計算し、計算量と実際の重量減少とが一致することを示した。このことから、オキシナイトライドガラスについても酸性水溶液への溶出は(1)式のイオン交換過程に従って進行するといえることができる。

このイオン交換過程の速度論と関係する相互拡散係数 $D$ は(2)式のように表される<sup>14)</sup>。

$$D = D_H D_R / (D_H N_H + D_R N_R) \quad (2)$$

添字のHとRはそれぞれhydroxonium ionとアルカリイオンを表す。Nはイオンのモル分率で、ガラス中のあらゆる点において $N_H + N_R = 1$ である。 $D_R N_R$ の項は $D_H N_H$ の項よりもはるかに大きいので、上の式は次のように近似できる。

$$D = D_H / N_R \quad (3)$$

このことは、主としてhydroxonium ionの拡散がガラスの溶出速度を支配していることを意味す

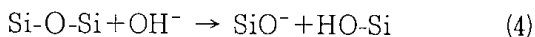
る。

第3章において、イオンの輸送に対する窒素の影響を、AndersonとStuartの式で<sup>15)</sup>に基づいて考察した。すなわち、ガラスに窒素を導入するとせん断弾性率が増加すると同時にイオンに働く静電引力が減少する。その結果としてLi<sup>+</sup>イオン(半径0.68Å)やNa<sup>+</sup>イオン(0.97Å)のような小さなイオンに対しては後者の効果が大きく働き、結果としてイオンの拡散が促進される。しかし、hydroxonium ionのような大きなイオン(1.4Å)に対しては前者の効果が大きく働き、結果として拡散が抑制されると考えられる。

したがって、オキシナイトライドガラスの耐酸性が向上するのは、窒素の導入によってhydroxonium ionの拡散が抑制されるためであると考えられる。

## (2) 耐アルカリ性

アルカリ性水溶液に対するアルカリ珪酸塩ガラスの溶出は、下に示すように水酸アニオンがシリコンに求核的に攻撃することによって進行する。



ここで窒素の電子雲がシリコンの方向へゆがむことによってシリコン上の正の電荷が減少するならば、水酸アニオンの攻撃の頻度が減少するかあるいは攻撃のための活性化エネルギーが高くなると思われる。実際、窒素は酸素よりも電気陰性度が低いので、負に帯電した窒素の電子雲はよりシリコン側へ変形し易くなり、窒素と直接結合しているシリコン上の正の電荷は減少すると考えられる。このことは、MurakamiとSakka<sup>16)</sup>による分子軌道法計算結果とも符合する。彼らはSi-N結合のoverlap populationはSi-O結合のそれよりも大きく、窒素と結合したシリコン上のatomic chargeは酸素のみと結合したシリコンのそれよりも小さいことを示した。

したがって、窒素の導入によってこれらのガラスの耐アルカリ性が向上することは、Si-O結合よりも共有結合性が高いSi-N結合がガラス中に形成されることに起因すると考えられる。

## 5. 結 論

Na-Si-O-NおよびLi-Si-O-Nガラスの化学的耐久性に対する窒素の導入の効果について調べた。窒素含有量が増加するにつれて、耐酸性、耐アル

カリ性とも向上した。耐酸性の向上は、窒素含有量が増加するにつれてガラスの弾性率が高くなり、それによってhydroxonium ionの拡散が抑制されることに起因すると考えられた。耐アルカリ性の向上は、窒素の導入によって共有結合性の高いSi-Nが生成することによって、水酸アニオンによるシリコンへの求核的な攻撃の頻度が減少することに起因すると考えられた。

## 引用文献

- 1) H. Ohta and Y. Suzuki, Am. Ceram. Soc. Bull., **57**(1980)602.
- 2) 鷹木、小久保、田代、窯業協会誌、**90** (1982) 305.
- 3) A. Paul and A. Youssefi, J. Mater. Sci., **13** (1978) 97.
- 4) A. Makishima and T. Shimohira, J. Non-Cryst. Solids, **38&39** (1980) 45.
- 5) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978) 247.
- 6) G. H. Frischat and K. Sebastian, J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) C-305.
- 7) M. Rajaram and D. E. Day, J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) 400.
- 8) R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., **62** (1979) 491.
- 9) L. Yao, Q. Fang, G. Hu and J. Li, J. Non-Cryst. Solids, **56** (1983) 167.
- 10) S. Sakka, Ann. Rev. Mater. Sci., **16** (1986) 29.
- 11) 作花、小久保、幸塚、杉本、古森、旭硝子工業技術奨励会報告、**48** (1986) 93.
- 12) M. Tomozawa, C. Y. Erwin, M. Takata and E. B. Watson, J. Am. Ceram. Soc., **65** (1982) 182.
- 13) L. L. Hench, J. Non-Cryst. Solids, **25** (1977) 343.
- 14) R. H. Doremus, J. Non-Cryst. Solids, **65** (1983) 143.
- 15) O. L. Anderson and D. A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954) 573.
- 16) M. Murakami and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **101** (1988) 271.

## 第5章 Li-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの液-液相分離

### 1. 緒言

酸化物ガラスには液-液相分離(分相と略す)がしばしば見られ、この現象については長い間研究がなされてきた。例えば、多孔質の、あるいは緻密な高シリカガラスは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスが $\text{SiO}_2$ リッチ相と $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ リッチ相とに分相することを利用して製造される。また、分相は結晶化の際の結晶核形成を促進することがあり、結晶化ガラスの製造の際にも重要な役割を果たす。

オキシナイトライドガラスが結晶化する際には通常バルクからの核形成が起こる<sup>1-3)</sup>。HayashiとTienはガラスへの窒素の導入が分相を促進する結果としてバルクからの核形成が起こるのではないかと考えた<sup>4)</sup>。しかし、分相そのものに対する窒素の影響については知られていない。

本章では、Li-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの分相を調べ、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の相溶性に対する窒素の効果を明らかにした。

### 2. 実験

#### (1) ガラスの調製と分析

$25\text{Li}_2\text{O} \cdot (75-3x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ と $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-3x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $x=0,1,2$ および $3$ )の2種類のオキシナイトライドガラスを調製した。この系を選んだ理由は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の分相の挙動が良く研究されている<sup>4, 5)</sup>ことにある。ガラスの調製と、窒素およびリチウムの分析は、前章まで

に記述した方法と同様に行った。用いた $\beta$ -窒化珪素粉末の保証純度は98%以上であり、主たる不純物は酸素(0.9wt%)、炭素(0.25wt%)および金属シリコン(0.2wt%以下)である。Al、FeおよびCaの不純物は合計で約0.6wt%である。オキシナイトライドガラス中のAl、Fe、Caの総量は0.05wt%以下である。

ガラス転移温度( $T_g$ )は、MAC Science製のTG-DTA 2000を用いて窒素気流中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度下で測定した。

#### (2) 混和温度の決定

ガラスの混和温度(分相が起こるあるいは起こらない境目の温度)は、種々の温度で熱処理したガラス試料内の分相の有無を観察する方法で決定した。Fig. 1にガラス混和温度を決定するために用いた炉の構成を示す。大きさ約 $3\text{x}3\text{x}3\text{mm}$ の試料をJIS Rシーす熱電対の先端に固定し、予め所定温度に加熱してある電気炉中に挿入した。試料は10秒以内に所定温度に到達した。試料の酸化を防ぐために窒素気流中で熱処理を行った。試料の混和温度の付近で、試料の組成と混和温度に応じて1分~40分間の熱処理を行った。所定時間の熱処理後、試料を炉の冷部に速やかに移動させることにより、ガラス転移温度以下の温度まで15秒以内にクエンチした。

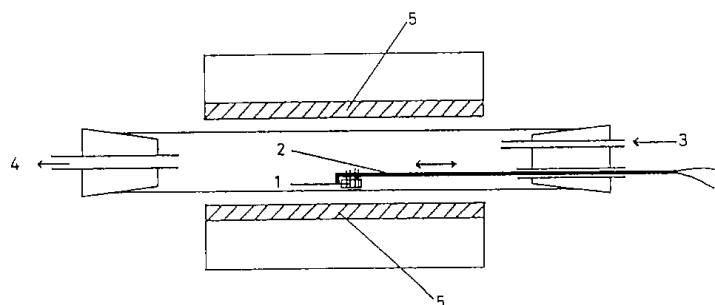


Fig. 1 A schematic arrangement of the furnace for the heat-treatment of specimen.

1 : specimen, 2 : thermocouple, 3 :  $\text{N}_2$  gas inlet, 4 :  $\text{N}_2$  gas outlet, 5 : heater.

熱処理したガラスを5%の希フッ酸で5分間エッチングし、蒸留水で注意深く洗浄し、分相の有無を走査型電子顕微鏡(JEOL, T330A)で15,000~50,000倍の倍率下で観察した。チャージングを防ぐために、試料表面に金蒸着を施した。

分相したガラスにはランダムに分散した球形粒子が見られる。例をFig. 2に示す。熱処理時間が長くなるにつれて球形粒子の径が大きくなる様子が見られた。熱処理温度が上がるにつれ、粒子の分布がまばらになり、ついには消失する。分相が

見られない最も低い温度を混和温度 ( $T_m$ ) とした。

データの再現性と誤差範囲は $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内である。

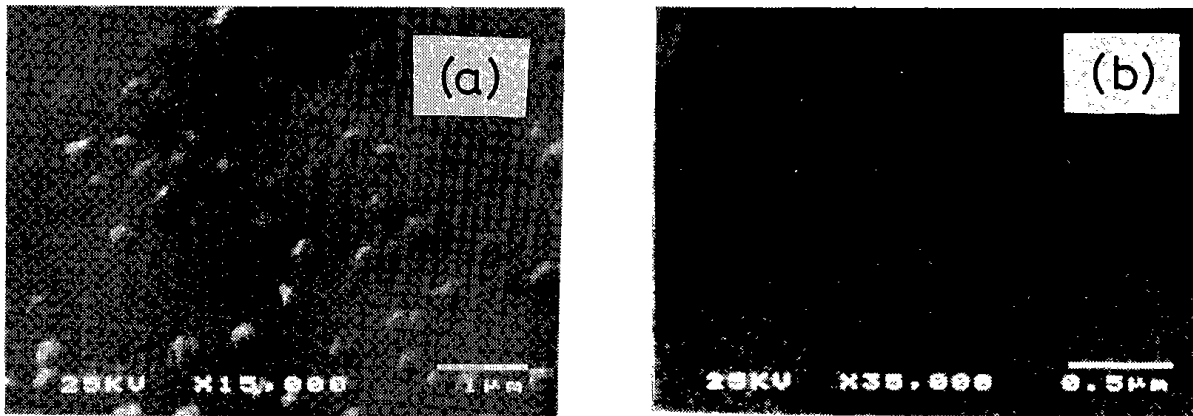


Fig. 2 Examples of the etched surface of  $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 69\text{SiO}_2\cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$  glass showing (a) phase separation and (b) homogeneous glass. The glass specimens were heat-treated at (a)  $34^\circ\text{C}$  below  $T_m$  and (b)  $23^\circ\text{C}$  above  $T_m$ .

### 3. 結 果

#### (1) ガラスの化学分析

Table. 1 にオキシナイトライドガラスの分析

組成とガラス転移温度を示す。両方のシリーズのガラスとも窒素は約10eq%

( $3[\text{N}] / 2[\text{O}] + 3[\text{N}]$ ) まで導入された。問題となるほどのリチウムの散逸はなかった。

Table. 1 Analyzed compositions, glass transition temperatures ( $T_g$ ) and the miscibility temperatures ( $T_m$ ) of oxynitride glasses.

Sample No. (x value)	$\text{Li}_2\text{O}$ (mol%)	$\text{SiO}_2$ (mol%)	$\text{SiN}_{4/3}$ (mol%)	N (eq%)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
$25\text{Li}_2\text{O}\cdot (75-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ series						
0	24.37	75.63	0	0	465	823
1	24.24	72.96	2.80	3.21	489	810
2	24.79	69.65	5.55	6.31	513	767
3	24.39	67.29	8.31	9.47	535	738
$30\text{Li}_2\text{O}\cdot (70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$ series						
0	29.44	70.56	0	0	461	673
1	29.26	67.97	2.79	3.27	483	650
2	29.63	64.84	5.52	6.48	503	618
3	29.45	62.29	8.25	9.68	520	582

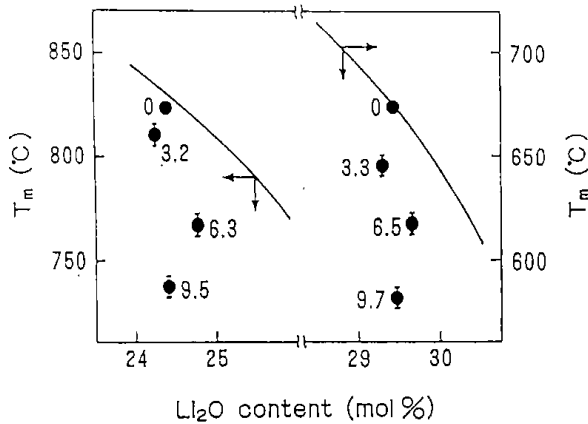
#### (2) 混和温度

Table. 1 に混和温度を示した。Fig. 3 に混和温度を $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量に対して図示した。図中の実線はHallerら<sup>5)</sup>によって報告された $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ ガラスの不混和境界である。●印のそばの数字はガラスの窒素含有量 (eq%) である。窒素を含まないガラスは、Hallerら<sup>5)</sup>によって報告された不混和境界と一致する混和温度を示す。Fig. 3 から両方

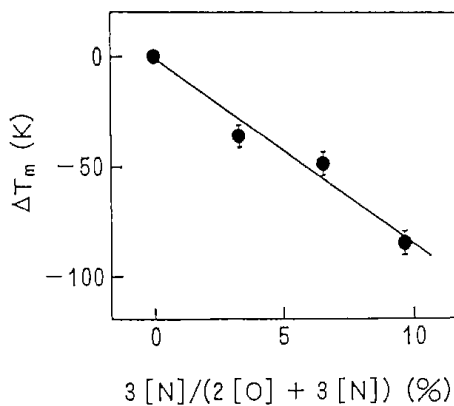
のシリーズのガラスとも、窒素含有量の増加にもなって混和温度が低下することがわかる。すなわち、窒素含有量が増すにつれてLi-Si-O-Nガラスの分相は抑制される。

Fig. 4 と 5 両方のシリーズのガラスについて対応する $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量の不混和境界からの混和温度の変化分 ( $\Delta T_m$ ) に対する窒素含有量の影響を示す。両方のガラスとも、混和温度の変化分は窒

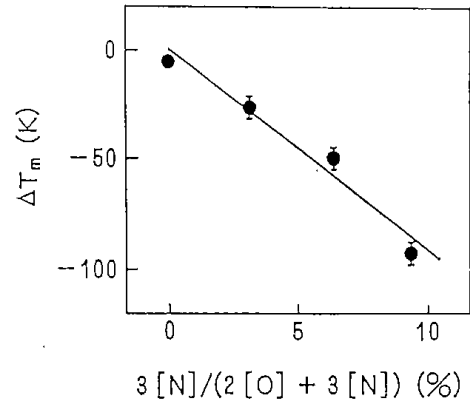
素含有量に対して一次関数的な依存性を示す。10eq%の窒素を導入することにより混和温度が約90°C低下する。



**Fig. 3** Miscibility temperature ( $T_m$ ) of the oxynitride glasses as a function of the  $\text{Li}_2\text{O}$  content. The numbers represent the nitrogen content (eq%,  $3[\text{N}] / (2[\text{O}] + 3[\text{N}])$ ). The solid lines indicate the immiscibility boundary of  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  system based on the data of Haller et al.<sup>5)</sup>.



**Fig. 4** Deviation of the miscibility temperature of  $25\text{Li}_2\text{O} \cdot (75-3x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses from the immiscibility boundary line ( $\Delta T_m$ ) for the corresponding  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  system as a function of the nitrogen content.



**Fig. 5** Deviation of the miscibility temperature of  $30\text{Li}_2\text{O} \cdot (70-3x) \text{SiO}_2 \cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  glasses from the immiscibility boundary line ( $\Delta T_m$ ) for the corresponding  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  system as a function of the nitrogen content.

#### 4. 考 察

Levin<sup>6)</sup>は、珪酸塩およびホウ酸塩の混和性は酸素と網目形成イオン間および酸素と網目修飾イオン間の静電引力の差と関連があることを指摘し、ほとんどの珪酸塩およびホウ酸塩系において、網目修飾イオンのイオン場強度、すなわち電荷を半径で除した値が高いほど融体が不混和を起こす傾向が強まることを見出した。Moriya<sup>4, 7, 8)</sup>は2成分珪酸塩ガラスの混和性に対する添加物の影響について調べ、イオン場強度の高い添加物ほど分相を促し、イオン場強度が低い添加物ほど分相を抑制することを見いだした。これはLevinの考えと一致するものである。これらのことは、網目修飾イオンが同じままでガラス網目のアニオンが変化した場合、アニオンと網目修飾イオン間の静電引力が弱くなるほど分相が抑制されることを意味すると思われる。

本系において、酸素の一部を窒素で置換すると混和温度が低下し、分相が抑えられた。(ここでAl, Fe, Caなどの不純物の濃度は低いのでこれらの影響は無視することができる)。第3章において、窒素含有量が増すほどリチウムイオンに働く網目アニオンからの静電引力が低下することを述べた。静電引力が低下するのは、窒素の電気陰性度が酸素のそれよりも低いためである。従って、本研究で見られるように窒素含有量が増すにつれて混和温度が低下したことは、リチウムイオンと網目アニオンとの静電引力が窒素の導入によって

平均的に弱くなったためであると説明することができる。

本研究の場合とは逆に、酸素よりも電気陰性度の高いフッ素を導入した場合には分相が促進される<sup>9)</sup>が、そのことも同様の類推から説明できるように思われる。Shawら<sup>10)</sup>はMg-Si-O-N系の分相を調べ、この系のガラスがMgO-リッチ相とSiO<sub>2</sub>-リッチ相に分相すること、窒素は分相した両方の相に含まれること、窒素含有量が増すにつれてMgO-SiO<sub>2</sub>系の不混和境界が狭くなることを示したが、このことも本研究と同じ理由によって説明できると思われる。

## 5. 結 論

窒素含有量の増加に伴ってLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの混和温度が低下し、分相が抑えられることがわかった。10eq%の窒素を導入すると混和温度が約90°C低下した。混和温度の低下は、リチウムと網目アニオンとの間の静電引力が窒素の導入によって弱くなることに起因すると考察した。

## 引用文献

- 1) T. Hayashi and T. Y. Tien、窯業協会誌、**94**(1986) 44.
- 2) H. Unuma, T. Kokubo and S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 4399.
- 3) R. R. Wusirika and C. K. Chyung, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**(1980)39.
- 4) 守屋、大阪工業技術試験所報告、第339号(1971年) pp.42.
- 5) W. Haller, D. H. Blackburn and J. H. Simmons, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (1974) 120.
- 6) E. M. Levin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (1967) 29.
- 7) Y. Moriya, D. H. Warrington and R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glass.*, **8**(1967)19.
- 8) 守屋、窯業協会誌、**78** (1970) 196.
- 9) N. Takusagawa, K. Yamamoto and K. Kitajima, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96** (1987) 1055.
- 10) T. M. Shaw, G. Thomas and R. E. Loehman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984) 643.

## 第6章 オキシナイトライドガラスの結晶化

オキシナイトライドガラスは酸化物ガラスに比較して多くの優れた性質を有している。そのため、オキシナイトライドガラスを結晶化させることにより、新しい性質を有する結晶化ガラスの製造が期待される。オキシナイトライドガラスは特別な核形成剤を加えなくともバルクから結晶化することが見いだされている<sup>1), 2)</sup>。また、WusirikaとChyung<sup>1)</sup>はオキシナイトライドガラスのバルクから析出したX-相(X-phase)が結晶化ガラスのマトリックスのhigh-quartz, cordierite,  $\beta$ -spodumene相などを強化する場合があることを報告している。

オキシナイトライドガラスの結晶化は、高温における窒化珪素焼結体の機械的強度を改善する上でも重要である。通常、窒化珪素の焼結助剤として $Y_2O_3$ や $Al_2O_3$ などの酸化物が添加されるが、これらの酸化物は焼結体の粒界にオキシナイトライドガラス相を形成し、高温でのクリープ抵抗を下げる<sup>3)</sup>。そこで、オキシナイトライドガラス相を結晶化し、高温での機械的強度を改善するという方法が採られたりもする<sup>4)</sup>。

このようにオキシナイトライドガラスの結晶化は非常に重要であるが、結晶化挙動に対する窒素の導入については良くわかっていない。

本章では、オキシナイトライドガラスの結晶化に対する窒素の影響について述べる。第1節ではLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化について、第2節ではLi-Al-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化と得られる結晶化ガラスの性質について述べる。

## 第1節 Li-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化

### 1. 緒言

オキシナイトライドガラスの高温における挙動についてはいくつかの研究がある。酸化物ガラスに窒素を導入すると、粘度<sup>5-7)</sup>、ガラス転移温度<sup>6-11)</sup> および結晶化温度<sup>2, 6, 8, 12, 13)</sup> が上昇する。また結晶化温度があまり変化しない系もある<sup>14, 15)</sup>。結晶化の際には窒素は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ <sup>3, 6, 16)</sup>、X-相<sup>1)</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>1)</sup>、未知相<sup>2, 14)</sup> およびある種の固溶体<sup>4, 6)</sup>などの成分として結晶化するかまたはガラス相として粒界に残留する。これら多くの研究があるにもかかわらず、オキシナイトライドガラスの結晶化に対する窒素の影響については系統的に理解されてはいない。

本節では、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ ガラスの結晶化挙動と比較しながらLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化について述べた。結晶化温度、核形成機構および析出結晶相に対する窒素の影響について考察した。

### 2. 実験

#### (1) ガラスの調整と分析

$30\text{Li}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $x=0, 1, 2$  および  $3$ )組成のオキシナイトライドガラスを調整した。リチウムとシリコンの比は6:7で一定である。結晶化に対する水分含有量の影響を調べるた

めに2種類の酸化物ガラス、一方は空气中で溶融し他方は窒素気流中で溶融したもの、を調製した。ガラス中の窒素含有量、リチウム含有量、水分含有量は前章までに記述した方法で定量した。分析組成をTable. 1に示す。最大窒素含有量は3.1wt%であった。特に問題になるほどのリチウムの散逸はなかった。窒素を含むガラスは灰色に着色しており、また水分含有量は非常に少なかった。

窒素を含むガラスを調製する際に窒化珪素が分解することによって金属シリコンが析出し、これがガラスの着色の原因になると考えられている<sup>19)</sup>。もし窒化珪素の分解の程度が大きければ組成の変動が起こることになる。そこで金属シリコンの析出量をX線光電子分光法(XPS)で調べた。10kVのAlK $\alpha$ 線を用いてTable. 1中のNo. 3のガラスの $\text{Si}_{2p}$ 光電子スペクトルを測定した。スペクトルのシフトは試料表面の炭素不純物の $\text{C}_{1s}$ ピーク(284.6 eV<sup>19)</sup>)を基準にした。Fig. 1にスペクトルを示す。主ピークの位置は金子<sup>20)</sup>が測定した $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ ガラスのそれ(103.0eV)とほぼ一致した。金属シリコンの98eV付近のピークは見られないため、窒素含有量が最大のガラスにおいても組成変動を来たすようなシリコンの析出はないことが確かめられた。

Table 1 Analytical compositions of  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot(70-3x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Si}_3\text{N}_4$  oxynitride glasses.

Sample (x value)	$\text{N}_{\text{calc}}$ (wt%)	$\text{N}_{\text{anal}}$ (wt%)	Li* (wt%)	Water (wt%)
0 A**	0	0	8.16	$9 \times 10^{-3}$
0 N*	0	0	8.25	$1 \times 10^{-3}$
1	1.11	1.06	8.23	$< 1 \times 10^{-4}$
2	2.23	1.97	8.17	$< 1 \times 10^{-4}$
3	3.37	3.13	8.24	$< 1 \times 10^{-4}$

\*Theoretical lithium content in a  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$  glass is 8.16 wt%.

\*\*Melted in air at 1500 °C for 2h.

\* Melted in a nitrogen atmosphere at 1400°C for 1h.



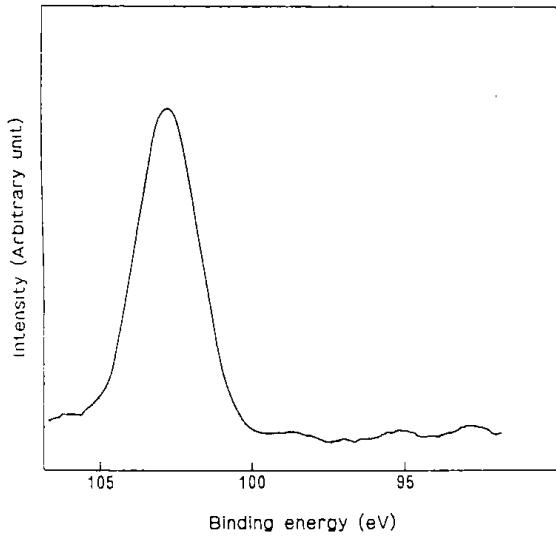


Fig. 1 An  $\text{Si}_{2p}$  photoelectron spectrum of oxynitride glass 3.

(2) 示差熱分析

結晶化挙動を示差熱分析(DTA)で調べた。測定は $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさの塊状試料と、 $37 \sim 63 \mu\text{m}$ の粒径の粉末試料について行った。昇温速度は $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。試料の酸化を防ぐために、99.9995%純度の窒素ガスをDTA装置内に流通させた。

(3) ガラスの結晶化と析出結晶相の同定

約1mm厚さのガラス試料を、窒素気流中 $670 \sim 925 \text{ }^\circ\text{C}$ で1~24時間結晶させた。ガラス試料をタンタル箔で包み、所定温度まで $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した。熱処理後、試料を炉内の冷部に速やかに移動させてクエンチした。

析出結晶相はX線回折(XRD)で同定した。 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 結晶の(110), (130), (040), (111)および(002)面の面間隔(d)を $\text{CuK}\alpha$ 線( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ )を用いて測定した。結晶シリコンの(111)面( $d = 0.3138$ )を内部標準として用いた。

(4) 顕微鏡観察

核形成機構を調べるために、熱処理したガラスの破断面を走査顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果

(1) ガラス転移温度と結晶化温度

Fig. 2に塊状試料および粉末試料のDTA曲線を示す。結晶化による発熱反応が開始する温度を結晶化温度とした。ガラス転移温度と結晶化温度をTable. 2に示した。

Table 2 The glass transition temperature ( $T_g$ ) and the crystallization temperature ( $T_c$ ) of oxynitride glasses.

Sample		$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )
0A	bulk	463	682
	powder	461	576
0N	bulk	467	676
	powder	463	576
1	bulk	491	656
	powder	488	623
2	bulk	501	718
	powder	500	688
3	bulk	520	761
	powder	520	722

塊状試料と粉末試料のガラス転移温度は $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内で一致する。窒素含有量が増すにつれてガラス転移温度が上昇する。例えば、3.1wt%の窒素を導入することにより、ガラス転移温度が約 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 上昇する。

Fig. 2に見られるように、それぞれの試料について結晶化による発熱が $550 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で見ら

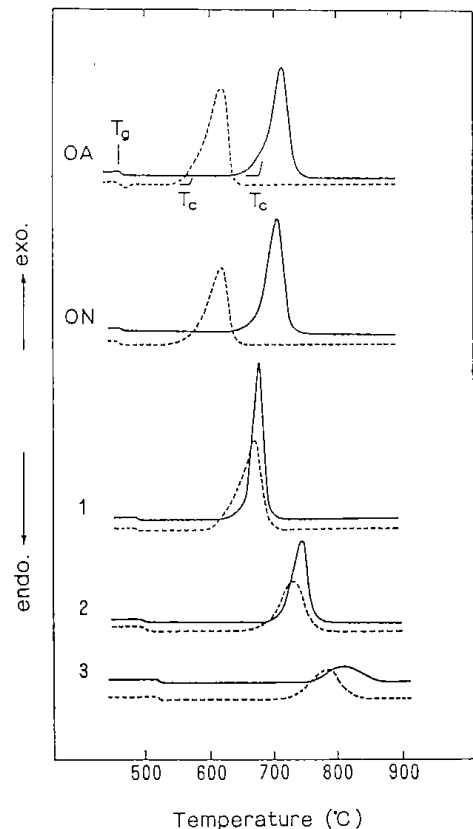


Fig. 2 DTA curves of oxynitride glasses. (—) Bulk and (---) powder specimens.

れる。窒素を含まないガラスについては、粉末試料(破線)の結晶化温度は塊状試料(実線)のそれより100°C程度低い。一方、窒素を含むガラスでは、粉末試料と塊状試料の結晶化温度の差は30~40°Cである。また、窒素含有量が増すにつれて結晶化温度が上昇し、発熱ピークの幅が広がる。

窒素を含まない2種類のガラスについては、DTA曲線はほとんど同じである。ガラス中の水分含有量が少なくなるとガラス転移温度が上が<sup>り</sup><sup>21, 22)</sup>、結晶化温度が下がる<sup>21)</sup>が、その効果は窒素含有量の効果にくらべて非常に小さい。

## (2) 結 晶 相

熱処理後の試料のXRDパターンをFigs. 3~6に示す。0Nガラスについては、Fig. 3に示した0Aガラスのパターンと同一である。窒素を含まない0Aおよび0Nガラスからは $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ がまず最初に析出し、ついでcristobaliteが析出する。

しかしながら窒素を含むガラスからは比較的低温で $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の他に $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ も析出する。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が析出する傾向は、窒素含有量が増すにつれて顕著になる。870°Cで熱処理した後はcristobaliteも析出し、その結果 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、それにcristobaliteが共存するようになる。cristobaliteと $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ は相互に反応して $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ になるため、925°Cで24時間熱処理するとNos. 1と2のガラスからは $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が消失し、No. 3のガラスからはcristobaliteが消失する。

Table 3に925°C24時間の熱処理後に析出した $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の面間隔を文献値<sup>23)</sup>と併せて示す。窒素含有量の変化に伴った面間隔の変化は見られない。従って、析出した $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中に窒素は固溶していないと思われる。Table 4に925°Cで24時間

**Table 3** X-ray d-spacings of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  precipitated from oxynitride glasses after crystallization at 925°C for 24 h.

Sample	d (nm)				
	(110)	(130)	(040)	(111)	(002)
0 A	0.5411	0.3738	0.3657	0.3583	0.2389
0 N	0.5423	0.3733	0.3659	0.3585	0.2390
1	0.5411	0.3732	0.3645	0.3584	0.2393
2	0.5413	0.3734	0.3650	0.3585	0.2394
3	0.5417	0.3736	0.3652	0.3588	0.2395
ref <sup>23)</sup>	0.543	0.375	0.367	0.359	0.2395

熱処理した後の試料からの26deg ( $2\theta$ )の散乱の強度を示す。この散乱強度は残留ガラス相の量に対応するものである<sup>21)</sup>。窒素含有量が増すにつれて残留ガラス相からの散乱が強くなる。これらの結果から、925°C24時間の熱処理に行った後でも窒素は残留ガラス相に残っていると思われる。

**Table 4** Intensities of the scattering at 26 degree from oxynitride glasses heat-treated at 925°C for 24h.

Sample	Intensity (counts/sec)
0 A	44
0 N	42
1	60
2	70
3	90

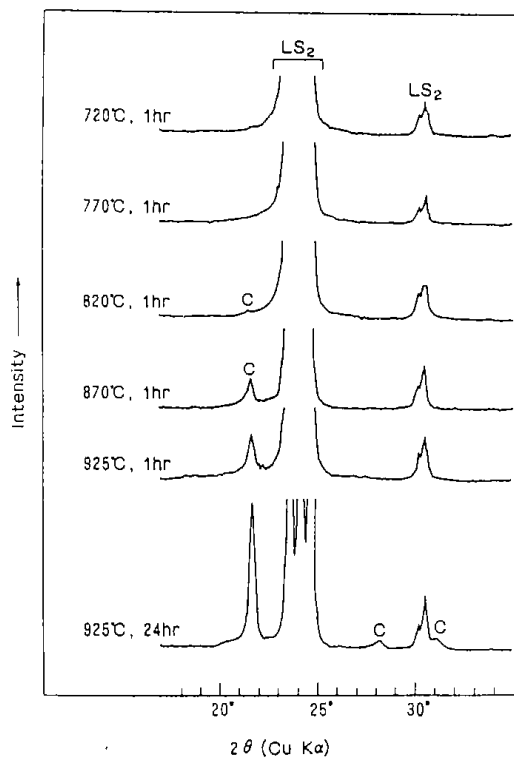
## (3) 核 形 成

Fig. 7に熱処理後のガラス試料の破断面を示す。窒素を含まないガラスでは表面とガラス内部の両方から結晶化が起こり、窒素を含んだガラスではガラス内部からのみ結晶化することがわかる。窒素を含むガラスと含まないガラスの核形成挙動の差異はDTA曲線にも見ることができる。Fig. 2とTable 2からわかるように、窒素を含まないガラスでは、粉末試料の結晶化温度は塊状試料のそれより100°C程度低く、結晶化が表面から起こることを支持している。実際、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 付近の組成のガラスは表面とガラス内部の両方から結晶化することが知られている<sup>23)</sup>。一方、窒素を含んだガラスでは、粉末試料塊状試料の結晶化温度の差が小さく、結晶化がガラス内部からのみ起こることを支持している。

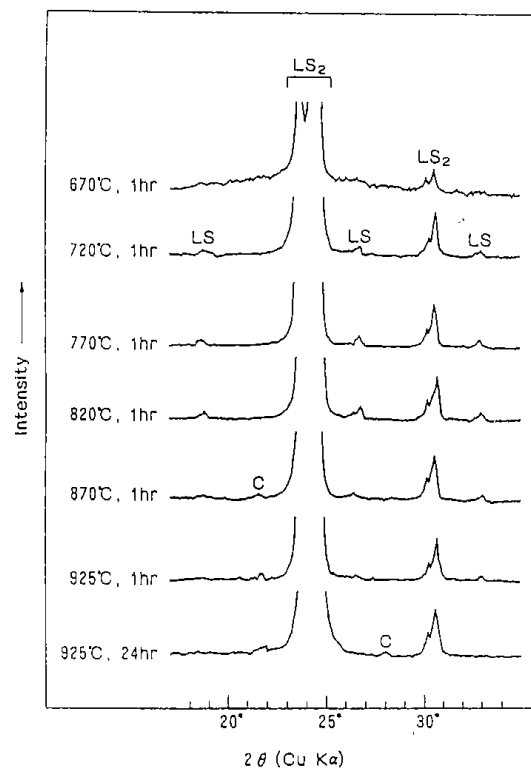
## 4. 考 察

### (1) ガラス転移温度と結晶化温度に対する窒素の影響

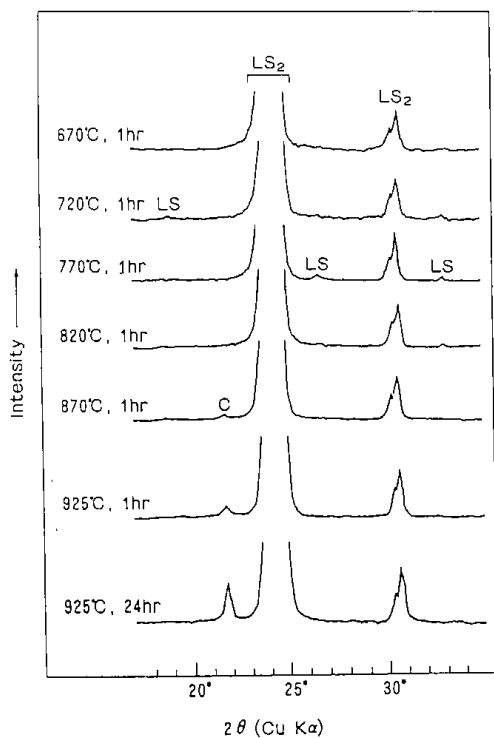
Table 2に示すように、窒素を導入することによってガラス転移温度と結晶化温度が上昇する。ガラス中のリチウム含有量は一定であり、水分含有量の影響は小さいので、これらの変化はガラス中の窒素の影響に帰することができる。



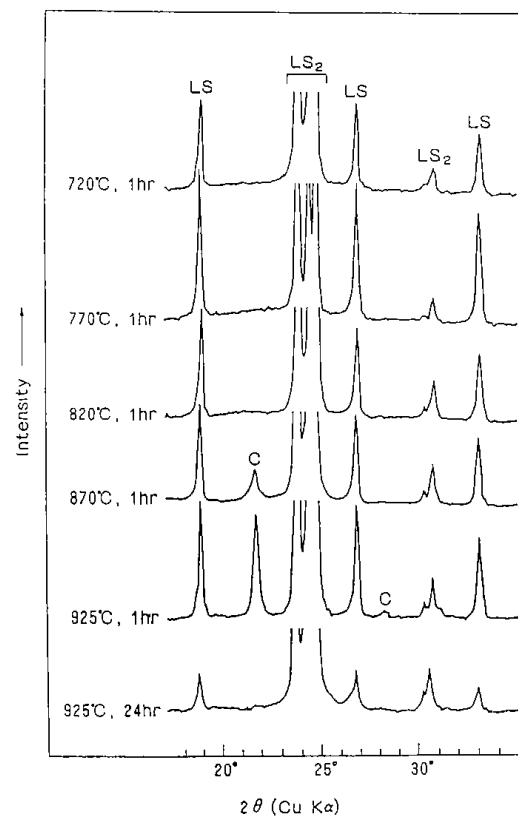
**Fig. 3** XRD patterns of glass 0A heat-treated under various conditions.  $LS_2$  and C represent  $Li_2Si_2O_5$  and cristobalite, respectively.



**Fig. 5** XRD patterns of glass 2 heat-treated under various conditions. Abbreviations are the same as in Figs. 3 and 4



**Fig. 4** XRD patterns of glass 1 heat-treated under various conditions. Abbreviations are the same as those in Fig. 3 and LS represents  $Li_2SiO_3$ .



**Fig. 6** XRD patterns of glass 3 heat-treated under various conditions. Abbreviations are the same as in Figs. 3 and 4.

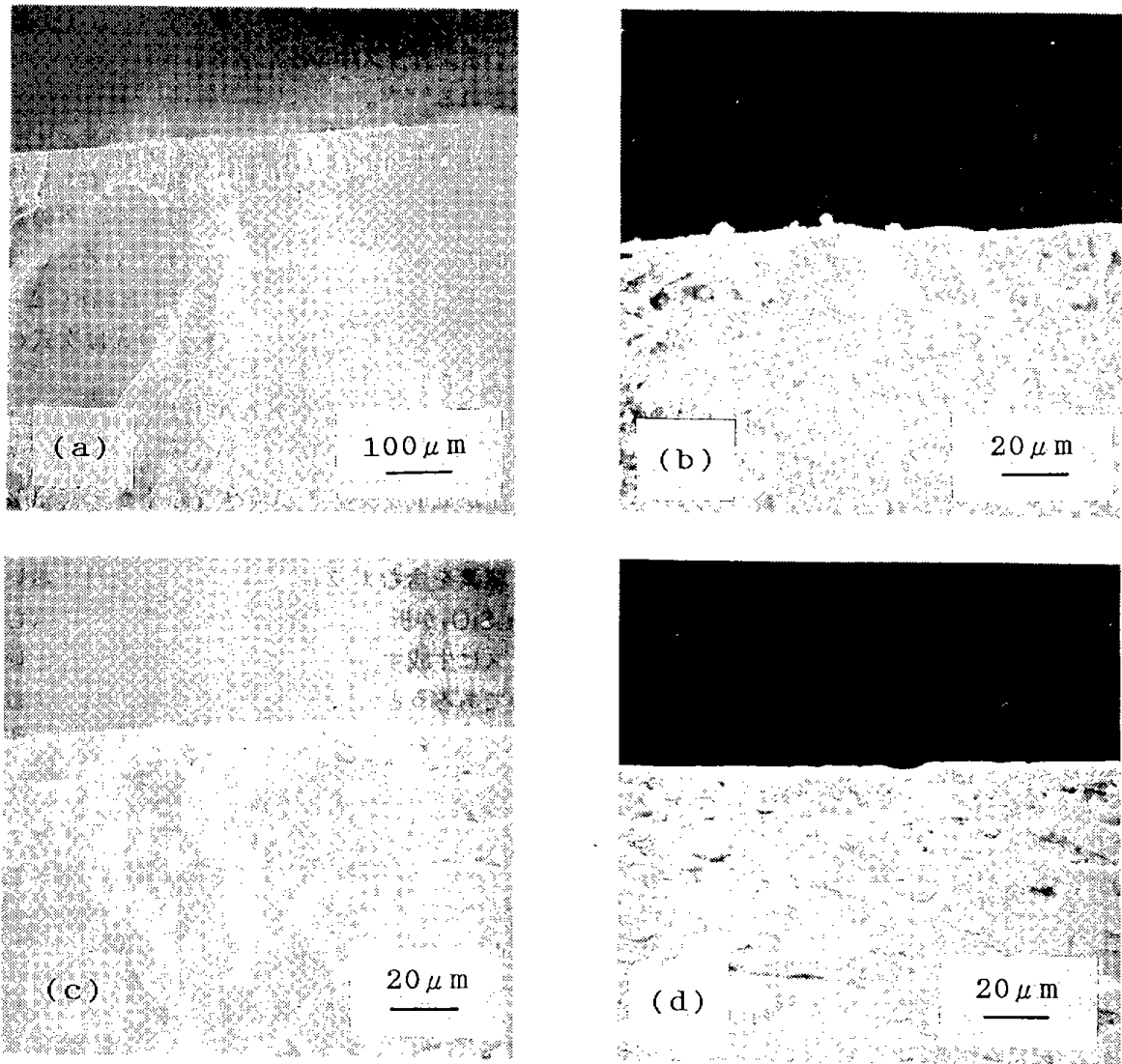


Fig. 7 Electron micrograph of fractured surfaces of oxynitride glasses during crystallization. (a) 0 A, (b) 1, (c) 2, and (d) 3.

ガラス転移温度が上昇するという事は、ガラスの粘度が高くなることに対応する。ガラスの粘性流動はガラス網目の化学結合の切断を伴うが、単位体積当りのSi-N結合の解離エネルギーがSi-O結合のそれよりも高い<sup>21)</sup> ことから、窒素を導入することによる粘度の上昇はシリコンとアニオンの間の結合の強さが平均として高くなるためであると考えられる。

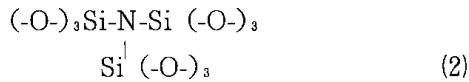
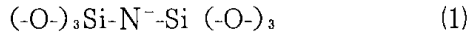
結晶化温度も窒素含有量とともに上昇する。結晶化の開始温度は、臨界の大きさの結晶核が成長を始める温度である<sup>20)</sup>。結晶が成長するためには、それに必要な化学種がガラス中を拡散する必要があるが、その拡散速度はガラスの粘度が上がることによって低くなる。従って、窒素含有量が増すにつれて結晶化温度が上昇することは、Si-N結合が生成することによってガラスの粘度

が高くなることに起因すると考えられる。

## (2) 結晶相

窒素含有量の変化に伴って結晶相も変化する。窒素を含むガラスからは比較的低温で $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が析出し、その傾向は窒素含有量が増すにつれて顕著になる。925°C、24時間での熱処理の後に析出する結晶相とその相対量も、窒素含有量とともに変化する。

窒素は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶中には取り込まれず、残留ガラス相に残ることが示されたが、このことは窒素と結合したシリコンが結晶化に参加できないことを意味する。熱処理前のガラス中には、第1章、第2章で示したように以下の構造グループが存在すると思われる。



窒素と結合しているシリコンは結晶化に参加できないので、窒素を含むガラスの中での結晶化に参加できるリチウムとシリコンの比は(シリコンの量が相対的に少なくなることから)1:1よりも大きくなると考えられる。そのような場合には、 $Li_2SiO_3$ の析出が可能になる。Fig. 3～6に見られる、窒素含有量が増すに従って $Li_2SiO_3$ が析出する傾向が顕著になるが、これは上で述べた考察と一致する。

熱処理温度が高くなると $Li_2SiO_3$ の析出量が増し、*cristobalite*が析出するようになる。このことは構造グループ(1)や(2)からシリカ成分が遊離し、窒素が残留ガラス相に濃縮されるためであると説明できる。925°C、24時間の熱処理の後に析出する結晶相は以下に述べるように残留ガラス相の組成が $Si_2N_2O$ に近いと考えることによって説明することができる。すなわち、ガラスの組成を $30Li_2O \cdot (70-4x)SiO_2 \cdot 2xSi_2N_2O$ と書き表しなおすと、ガラスNos. 1, 2および3に対して $Li_2O$ と $SiO_2$ の比はそれぞれ2.20, 2.09および1.96になる。この比が2より大きいと(すなわちガラスNo. 1と2では)、最終的に観察される結晶相は $Li_2Si_2O_5$ と*cristobalite*となり、小さいと(すなわちガラスNo. 3では) $Li_2Si_2O_5$ と $Li_2SiO_3$ となり、これらは925°C、24時間の熱処理の後に析出する結晶相の種類と一致する。

### (3) 核形成機構

窒素を含むガラスはガラス内部から結晶化し、微細の結晶粒子が生成する。オキシナイトライドガラスが微細な粒子からなる結晶化ガラスになることは報告されているが<sup>1, 2)</sup>、その機構についてはまだ明確ではない。

窒素を含むガラスの核形成については均一核形成と不均一核形成のふたつの可能性がある。

まず、均一核形成の可能性について考える。すなわち、Fig. 7に示したように、窒素を含むガラスを熱処理した後には多くの結晶核が形成された様子がわかるが、このことは結晶成長速度よりも核形成速度の方が相対的に速くなることに起因するという可能性についてである。ガラスの結晶化

は核形成・結晶成長機構で進行することが知られている。ガラス中の核形成速度Iは次式のように表される<sup>21, 24, 26)</sup>。

$$I = C \cdot \exp(-W^*/RT) \cdot \exp(-\Delta E/RT) \quad (3)$$

ここで $W^*$ と $\Delta E$ はそれぞれ核形成のための熱力学的障壁と速度論的障壁と呼ばれている。Cは定数である。 $\eta$ を融液の粘度とすると $\exp(-\Delta E/RT)$ は $1/\eta$ に比例するので、(3)式は次式のように書き直すことができる。

$$I = (C''/\eta) \cdot \exp(-W^*/RT) \quad (4)$$

ここで $C''$ は定数である。(4)は、粘度が上昇するとIが低下し、 $W^*$ が低下するとIが大きくなることを意味する。

窒素を含むガラスからは比較的低温において $Li_2SiO_3$ が析出する。したがって、窒素を含むガラスに生成する結晶核の組成は $Li_2SiO_3$ に近いものであろうと考えられる。すると、窒素を含むガラスと含まないガラスに対しては、結晶核の組成が異なるので $W^*$ の値も異なるはずである。もし窒素を含むガラスの $W^*$ の値が窒素を含まないガラスのそれに比べて低いならば、熱力学的障壁の低下の効果が粘度上昇の効果を上回る場合もあると考えられる。粘度の上昇によって結晶成長速度は低下する。従って、窒素を含むガラスでは核形成速度に比べて結晶成長速度が遅くなり、結晶核の数を増やす結果となるということが考えられる。

一方それに対して、不均一核形成機構の可能性もある。本研究のガラスは灰色に着色しているが、これは窒化珪素の分解によって生じた金属シリコンが析出したためであると考えられている<sup>18)</sup>。析出量はXPSやX線回折で検出できるほど多量ではないにしろ、着色を引き起こすに十分なだけの量である。したがって、この金属シリコンが不均一核形成のsubstrateとなる可能性がある。

もし実際に均一形成が起きているとすると、窒素含有量が増すに連れて結晶核の数が増し、微細構造が細くなるはずである。しかし、Fig. 7では微細構造に対する窒素含有量の影響は顕著には認められない。従って、本研究のガラスでは均一核形成よりも不均一核形成が起こっている可能性が高いと考えるべきであろう。

## 5. 結 論

窒素含有量が増すに従ってガラス転移温度と結晶化温度が上昇した。これはガラス中にSi-N結合が生成し、ガラスの粘度が上昇するためであると考えられた。窒素含有量が増すにつれて、窒素を含まないガラスからは析出しない $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が析出するようになる。析出結晶相の変化は、窒素と結合したシリコンが結晶化に参加できないといえることで説明された。窒素を含むガラスではガラス内部からの結晶化が優勢であり、無数の結晶粒子が生成した。核形成機構に関しては、均一核形成の可能性も否定できないが、少量の金属シリコンが不均一核形成のsubstrateとなっている可能性が高いと思われた。

## 第2節 Li-Al-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化と結晶化ガラスの性質

### 1. 緒言

酸化物ガラスに窒素を導入すると、化学的耐久性、耐熱性、微小硬度および弾性率などが高くなる<sup>21)</sup>。オキシナイトライドガラスを結晶化させることにより、優れた性質を持つ結晶化ガラスの製造が期待される。オキシナイトライドガラスの結晶化については多くの研究がある<sup>1, 2, 4, 14, 16, 17, 27)</sup>。しかしながらオキシナイトライドガラスから得られる結晶化ガラスの性質に関する研究は少ない。<sup>27)</sup>

実用上重要な結晶化ガラスが多く知られている。例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスは非常に低い熱膨張係数を持つために、精密光学系で用いられ<sup>28)</sup>、繊維強化結晶化ガラスのマトリックスとして検討され<sup>29, 30)</sup>している。

本節では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスが実用上重要であることを念頭におき、Li-Al-Si-O-Nガラスの結晶化と得られる結晶化ガラスの性質を調べた。本系の結晶化挙動をLi-Si-O-N系のそれと比較検討した。

### 2. 実験

#### (1) ガラスの作製と分析

Table 1 に本研究で用いたガラスの組成を示す。Li:Al:Siの比は1:1:2で、 $\beta$ -spodumene組成に基づいており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をAlNで順次置換することにより窒素含有量を変化させた。ガラスの作製はこれまでの章に記述した方法に準じた。比較のために窒素を含まない2種類のガラス、核形成剤を含んだものと含まないもの、を作製した。これらはそれぞれONとOAガラスと呼ぶことにする。ONに加えられた核形成剤はそれぞれ2wt%の $\text{TiO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ である。ガラス中の窒素とリチウムの含有量をそれぞれKjeldahl法と蛍光分析で定

量した。

#### (2) 示差熱分析

約 $3 \times 3 \times 3 \text{mm}^3$ の大きさのガラス試料について示差熱分析を行った。分析はアルゴンガス気流中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $1300^\circ\text{C}$ まで行った。

#### (3) 結晶化

ガラスを約 $3 \times 3 \times 10 \text{mm}^3$ の大きさに切り出し、窒素気流中で $800, 1000$ または $1200^\circ\text{C}$ で4時間結晶化させた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。ONガラスについては、クラックのない試料を作製するために、結晶化の熱処理の前に $760^\circ\text{C}$ で4時間の核形成のための熱処理を行った。窒素を含んだガラスについては核形成のための熱処理は必要なかった。

比較のために、ガラスの粉末を空气中で熱処理した。空气中で加熱すると、ガラス中の窒素が酸素で置換される。空气中での熱処理によって析出した結晶相を、窒素気流中での熱処理によって析出する結晶相と比較した。

#### (4) 結晶化ガラスの評価

析出結晶相をX線回折(XRD)で同定した。管電圧と管電流はそれぞれ $35 \text{KV}$ 、 $30 \text{mA}$ である。走査速度は $2\theta$ で $2 \text{deg}/\text{min}$ である。析出したhigh-quartz固溶体(ss)の格子定数を精密に測定する場合には、走査速度を $0.2 \text{deg}/\text{min}$ とし、(200)、(112)、(212) および(203)面からの $\text{CuK}\alpha_1$ 線の回折から $a_0$ と $c_0$ を決定した。シリコンを内部標準として用いた。

$1.96 \text{N}$ の荷重を20秒加えてヌーブ硬度を測定した。 $\text{CCl}_4$ を置換液として用いてアルキメデス法により密度を求めた。石英ガラスを参照とした押棒式の示差熱膨張計を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温

**Table 1** Nominal compositions of Li-Al-Si-O-N oxynitride glasses (molar ratio).

Sample	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{AlO}_{3/2}$	$\text{SiO}_2$	AlN	others
OA	1	1	2	0	0
ON	1	1	2	0	excess 2wt% $\text{TiO}_2$ excess 2wt% $\text{ZrO}_2$
A	1	0.8	2	0.2	0
B	1	0.7	2	0.3	0
C	1	0.6	2	0.4	0

速度で測定し、50~500°Cの平均線熱膨張係数を求めた。

### 3. 結果

#### (1) ガラスの分析

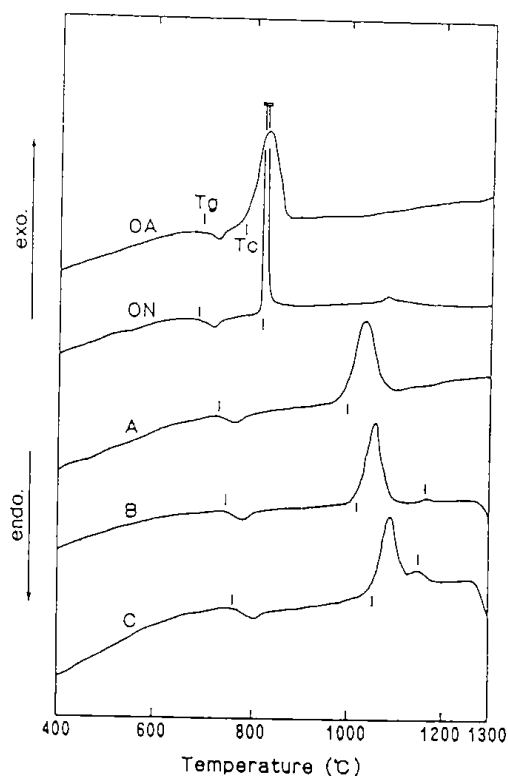
Table 2 にガラスの窒素含有量とリチウム含有量を示す。窒素を含むガラスは灰色に着色していたが、透光性があり、結晶質物質は含まれていなかった。

#### (2) 示差熱分析

Fig. 1 にガラスのDTA曲線を示す。結晶化による大きな発熱ピークが800~1100°Cに見られる。ONガラスで1080°C付近に見られる小さな発熱ピークはm-およびt-ZrO<sub>2</sub>の析出によるものである。ガラスBおよびCで1170°C付近に見られる、↓で示した小さなピークはSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oの析出によるものであろうと思われる。ガラス転移温度T<sub>g</sub>と結晶化の開始温度T<sub>c</sub>は、窒素含有量が増すにしたがって高温側にシフトする。T<sub>g</sub>とT<sub>c</sub>をTable 2 に示す。

**Table 2** Nitrogen and lithium contents of Li-Al-Si-O-N oxynitride glasses.

Sample	N <sub>calc</sub> (wt%)	N <sub>anal</sub> (wt%)	Li <sub>calc</sub> (wt%)	Li <sub>anal</sub> (wt%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
OA	0	0	3.73	3.88	699	795
ON	0	0	3.59	3.70	688	827
A	1.52	1.47	3.77	3.83	734	998
B	2.20	2.18	3.79	3.88	748	1023
C	3.08	2.85	3.81	3.89	760	1060



**Fig. 1** DTA curves of Li-Al-Si-O-N oxynitride glasses.



### (3) 析出結晶相

Table. 3 に、窒素気流中と空気中で析出した結晶相を示す。窒素を含まないガラスを800°Cで結晶化させると準安定なhigh-quartz ss<sup>31)</sup>が析出する。そのXRDパターンをFig. 2 (a)に示す。Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O・nSiO<sub>2</sub>の組成を持つhigh-quartz ssは2≤n≤8の範囲に固溶領域をもつ。ガラスの組成から考えて、本研究のhigh-quartz ssは、化学量論的なβ-spodumene組成に対応するn=4の組成であると考えられる<sup>31, 32)</sup>。high-quartz ssは、Fig. 2 (b)に示すように、1000°Cでの結晶化によってβ-spodumeneに相転移する。1000°Cおよび1200°Cで結晶化させたONガラスには核形成剤である少量のm-およびt-ZrO<sub>2</sub>の析出が見られた。結晶性のTiO<sub>2</sub>は確認されなかった。

窒素を含むガラスを窒素気流中で結晶化させる

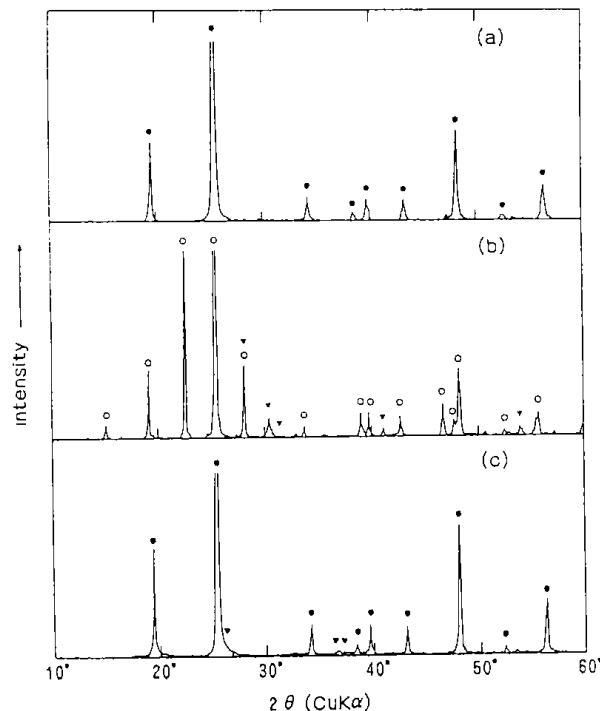
と、窒素含有量の増加にともなってhigh-quartzの析出とβ-spodumeneへの転移が高温側にシフトする。1200°Cで結晶化させたガラスAにはβ-spodumeneの析出が見られたが、ガラスBおよびCでは1200°Cで結晶化させてもβ-spodumeneは析出しなかった。Fig. 2 (c)に示すように、1200°Cで結晶化させたガラスCには少量のSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oの析出が見られた。1200°Cで結晶化させた試料中の残留ガラス相の量は、X線回折では明確には検知できないほど少量であった。

窒素を含むガラスを空気中で結晶化させた場合には、窒素を含まないガラスから析出するのと同じ結晶相が析出した。すなわち、Table. 3に示すように800°Cの結晶化でhigh-quartz ssが析出し1000°Cでβ-spodumeneへの相転移が起こった。

**Table 3** Crystalline phases precipitated from the glasses after the heat-treatments in nitrogen and in air.

Sample	Nitrogen			Air		
	800°C	1000°C	1200°C	800°C	1000°C	1200°C
OA	hq	sp	sp	hq	sp	sp
ON	hq	sp, ZrO <sub>2</sub>	sp, ZrO <sub>2</sub>	hq	sp, ZrO <sub>2</sub>	sp, ZrO <sub>2</sub>
A	g	hq	hq, sp	hq	sp	sp
B	g	hq>>g	hq	hq	sp	sp
C	g	hq, g	hg>>Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	hq	sp	sp

g : glass, hq : high-quartz solid solution, sp : β-spodumene. Heat treatment time is 4h.



**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of glass-ceramics crystallized in nitrogen atmosphere : (a) ON crystallized at 800°C, (b) ON crystallized at 1000°C and (c) C crystallized at 1200°C ; (●) high-quartzss, (○) β-spodumene, (▼) t- and m-ZrO<sub>2</sub> and (▽) Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.

Fig. 3 に窒素気流中で析出したhigh-quartz ssの格子定数に対する窒素含有量の影響を示す。結晶化させたOAガラスの格子定数 $a_0$ と $c_0$ はそれぞれ5.217 Åと5.459 Åである。RayとMuchow<sup>32)</sup>は $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ガラスを結晶化させて得られたhigh-quartz ssの $a_0$ と $c_0$ はそれぞれ5.215 Åと5.452 Åであると報告しているが、本研究の結果はそれとほぼ一致している。窒素含有量が増すにつれてhigh-quartzの $c_0$ は小さくなり $a_0$ は大きくなる。

#### (4) 密度、ヌープ硬度および熱膨張係数

Fig. 4 に結晶化温度の変化に伴う密度の変化を示す。high-quartz ssと $\beta$ -spodumeneの密度<sup>33)</sup>を図中に破線で示す。high-quartz ssの密度は結晶化させたガラスOAの格子定数から計算で求めた。窒素を含まないガラス(ON)を800°Cで結晶化させると、密度はガラス状態のそれよりも高くなるが、その後結晶化温度が高くなるにつれて密度は低下する。ONは $\text{TiO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ と含んでいるので、結晶化させた後の密度は破線で示した密度よりも高い。一方窒素を含む試料の密度は、結晶化温度が高くなるにつれて単調に低下する。結晶化ガラスの微細構造には気孔は含まれていない。どの温度で結晶化させても、密度は $A < B < C$ の順に高くなる。1000°Cで結晶化させたガラスAは、high-quartz ssからなっているが、その密度は窒素を含んでいないhigh-quartz ssの密度よりも低いことは注目すべきことであり、それについては考察において詳しく述べる。

Fig. 5に結晶化温度の変化に伴うヌープ硬度の変化を示す。結晶化に伴ってヌープ硬度が高くなる。結晶化の前でも後でも、ヌープ硬度は窒素含有量が多いほど高い。

Fig. 6に結晶化温度の変化に伴う熱膨張係数の変化を示す。800°Cで結晶化させたONガラスの熱膨張係数は $-11 \times 10^{-7}/\text{K}$ であるが、結晶化温度が高くなるにつれて、熱膨張係数が大きくなる。一方、窒素を含むガラスの熱膨張係数は結晶化によって低下し、その後結晶化温度が高くなっても大きくはならない。

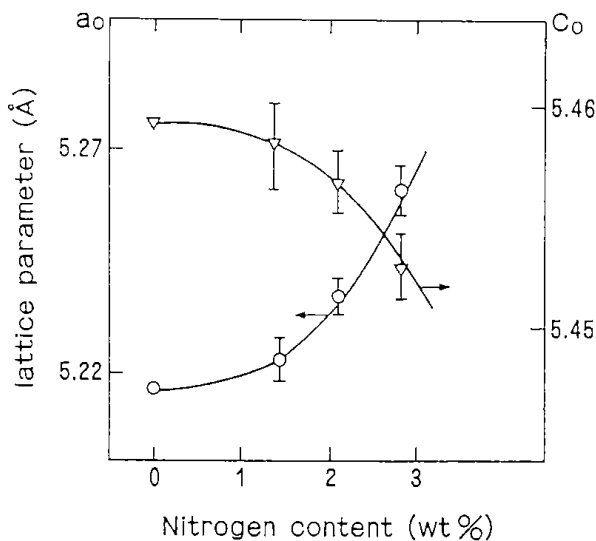


Fig. 3 Change of the lattice parameters of the precipitated high-quartz ss as a function of the nitrogen content.

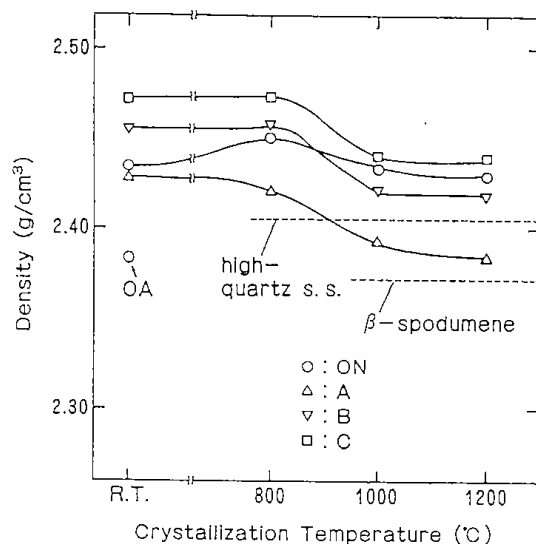


Fig. 4 Change of the density as a function of the crystallization temperature.

## 4. 考 察

### (1) 結晶化に体する窒素の影響

第1節では、 $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ ガラスに窒素を導入すると析出結晶相が変化することを示した。すなわち、窒素を含まないガラスからは $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ とcristobaliteのみが析出するのに対し、窒素を含むガラスからは $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ も析出する。窒素の導入にともなうこのような析出結晶相の変化は、窒素と結合したシリコンが結晶化に参加できないことと、窒素は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 結晶中に固溶せずにガラス相内に残留することから説明ができた。一方、

Fischerら<sup>27)</sup>はhigh-quartz構造をもつ $\beta$ -eucryptite中には窒素が固溶することを報告している。

本研究のLi-Al-Si-O-N系では、以下の実験的観察から、一部の窒素がhigh-quartz ss中に固溶すると思われる。第一に、Fig. 3に示したように、窒素含有量の変化にともなって析出するhigh-quartz ssの格子定数が変化する。a軸が長くなりc軸が短くなることは、Fischerら<sup>27)</sup>によって報告された窒素を含む $\beta$ -eucryptiteの場合も同じである。第二に、Table. 3に示したようにガラスの、窒素含有量が増すにしたがってhigh-quartz ssから $\beta$ -spodumeneへの転移が高温側にシフトする。窒素を含むガラスを空气中で結晶化させたときにはこのようなシフトは見られないことから、は結晶構造内に入り込んだ窒素が転移を抑制しているといえる。このことは、単位体積当りの $\text{SiN}_{1/3}$ の解離エネルギーは $\text{SiO}_2$ のそれよりも大きいから<sup>7)</sup>、high-quartz ss内に窒素が固溶した場合には、固溶しない場合に比べて $\beta$ -spodumene構造への転移により多くの熱エネルギーが必要になるためであると説明される。

窒素含有量の多いガラス(BやC)の中の窒素の一部は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ または残留ガラス相として存在することもあると思われる。Fig. 2(C)に示したように、1200°Cで結晶化させたガラスCには少量の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が含まれていることが確認された。結晶化ガラスBには $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は明確には認められなかったが、DTA曲線に見られる1170°C付近の小さな発熱ピークは $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の析出に対応すると思われる。

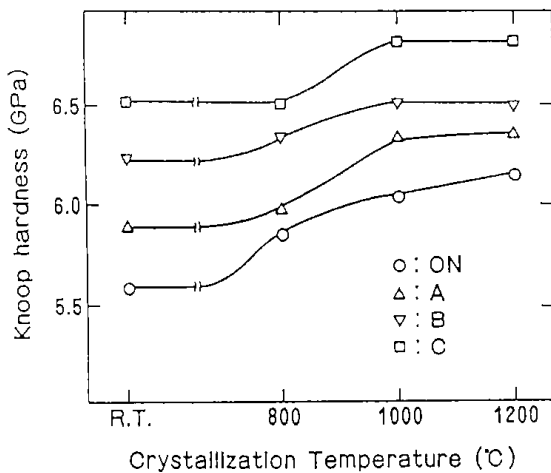


Fig. 5 Change of the Knoop hardness as a function of the crystallization temperature

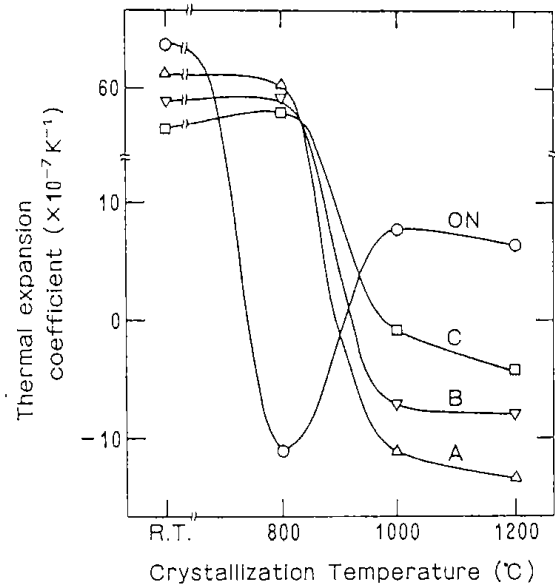


Fig. 6 Change of the thermal expansion coefficient as a function of the crystallization temperature.

## (2) 結晶化ガラスの性質に対する窒素の影響

第1章に記したように、3個の網目形成(NWF)カチオンと結合した窒素はガラスの網目構造を緻密にし、密度を高くする。したがって、窒素含有量が増すにつれて結晶化前の本研究のガラスの密度が高くなるのは、3個のNWFカチオンと結合した窒素が生成することによると思われる。ヌーブ硬度の上昇と熱膨張係数の低下は、窒素の導入によってガラス中の結合が強くなったためと考えられる。

一方、窒素含有量の増加にともなう結晶化ガラスの性質の変化は、(a)析出したhigh-quartz ssの結晶構造内に取り込まれた窒素の影響、(b)少量の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ や(もしあれば)残留ガラスなどの相の影響の2点から考察する必要がある。結晶化ガラスのヌーブ硬度はこれらの両方の影響を受けるとされる。しかし、密度は前者よりも後者の影響をより強く受けるとされる。すなわち、すべての窒素が結晶構造内に固溶したとすると、平均原子量はほとんど変わらずに単位格子の体積が増すので結晶化ガラスの密度は減るはずである。実際、1000°Cで結晶化させた結晶化ガラスAの密度は、窒素を含んでいないhigh-quartz ssの密度よりも低い。しかし、1000°Cや1200°Cで結晶化させ

た結晶化ガラスBやCの密度はこれよりも高くなっている。密度が高くなるのは、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相の影響と考えられる。すなわち、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の密度は $2.84\text{ g/cm}^3$ なので<sup>30)</sup>、たとえ少量であっても結晶化ガラスの密度を高めると考えられる。

結晶化ガラスの熱膨張係数は、high-quartz ssから $\beta$ -spodumeneへの転移が高温側へシフトすることに影響される。その結果として、窒素を含む結晶化ガラスでは、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で結晶化させても、熱膨張係数は負の値を示す。 $1000^\circ\text{C}$ や $1200^\circ\text{C}$ で結晶化させたガラスについては、窒素含有量が多いものほど熱膨張係数が大きい。これに関して、Fischerら<sup>27)</sup>は窒素を含んだ $\beta$ -eucryptiteの熱膨張係数が窒素を含まないものよりも大きいことを報告しているが、これが本研究の場合にもあてはまるならば、窒素を含んだhigh-quartz ss( $\beta$ -eucryptiteと同じ結晶構造)中に固溶する窒素の量が多くなることによって熱膨張係数も大きくなるであろう。さらに加えて、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のような相も熱膨張係数を大きくしている原因となると思われる。

## 5. 結 論

窒素含有量が増すにつれて、Li-Al-Si-O-Nガラスの結晶化の開始温度が高温側へシフトする。いずれのガラスにおいても、最初に析出する結晶相はhigh-quartz固溶体(ss)である。ガラス中の窒素含有量が増すにつれてhigh-quartz ssの格子定数に変化し、 $\beta$ -spodumeneへの転移が高温側へシフトする。一部の窒素はhigh-quartz ssの結晶構造内に固溶し、残りの窒素は少量の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ やガラス相に濃縮されると考えられる。 $\beta$ -spodumeneへの転移が高温側へシフトすることを反映して、 $1200^\circ\text{C}$ で結晶化させた窒素を含まない結晶化ガラスの熱膨張係数は正の値を示すのに対し、窒素を含む結晶化ガラスの熱膨張係数は負の値を示す。結晶化ガラスの密度とヌープ硬度は窒素含有量が増すにしたがい高くなる。

## 引用文献

- 1) R. R. Wusirika and C. K. Chyung, J. Non-Cryst. Solids, **38&39** (1980) 209.
- 2) T. Hayashi and T. Y. Tien, 窯業協会誌, **94** (1986) 44.
- 3) K. H. Jack, J. Mater. Sci., **11** (1976) 1135.
- 4) K. Takatori, S. Kobayashi, S. Wada and O. Kamigaito, in Proceeding of the World Congress on High Tech. Cermics, (6th CIMTEC), Milan, June 1986, ed. by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam, 1987) pp. 925.
- 5) T. H. Elmer and M. E. Nordberg, J. Am. Ceram. Soc., **50**(1967)275.
- 6) S. Hampshire, R. A. Drew and K. H. Jack, Phys. Chem. Glass., **15** (1985)182.
- 7) C. Schrimpf and G. H. Frischat, J. Non-Cryst. Solids, **56**(1983)153.
- 8) Y. Luping, F. Quanxin, H. Guanqing and L. Jiazhi, J. Non-Cryst. Solids, **56** (1983)167.
- 9) R. E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979)491.
- 10) R. E. Loehman, J. Non-Cryst. Solids, **56**(1983)123.
- 11) S. Sakka, K. Kamiya and T. Yoko, J. Non-Cryst. Solids, **56**(1983)147.
- 12) H. Guanqing, Y. Luping, F. Quanxin and L. Jiazhi, J. Non-Cryst. Solids, **80**(1986)209.
- 13) P. E. Jankowski and S. H. Risbud, J. Mater. Sci., **18**(1983)2087.
- 14) P. E. Jankowski and S. H. Risbud, J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980)350.
- 15) S. Sakka, Ann. Rev. Mater. Sci., **16** (1986)29.
- 16) G. Lengward and M. H. Lewis, Mater. Sci. Engng., **71**(1985)101.
- 17) W. K. Tredway and S. H. Risbud, J. Non-Cryst. Solids, **56**(1983)135.
- 18) D. R. Messier and E. J. Deguire, J. Am. Ceram. Soc., **67**(1984)602.
- 19) 金子、窯業協会誌、**86**(1978)79.
- 21) S. Sakka, K. Kamiya and Z. -J. Huang. 三重大学工学部研究報告、**7**(1981)137.
- 22) M. Tomozawa, M. Takata, J. Acocella and E. B. Watson and T. Takamori, 窯業協会誌、**91**(1983)378.
- 23) Power Diffraction File, Card No. 17-447. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.

- 24) 黄、横尾、神谷、作花、窯業協会誌、**91**(1983) 215.
- 25) K. Matusita and S. Sakka, *J. Non-cryst. Solids*, **38**(1980)741.
- 26) D. Turnbull and M. H. Cohen, in "Modern Aspects of the Viterous State". vol. 1, ed. by J. D. Mackenzie (Butterworths, London, 1960)pp. 38.
- 27) G. R. Fischer, R. R. Wusirika and J. E. Geiger, *J. Mater. Sci.*, **20**(1985)4117.
- 28) H. Scheidler and E. Rodek, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(1989)1926.
- 29) K. H. Prewo, *J. Mater. Sci.*, **22**(1987)2695.
- 30) E. Bischoff, M. Ruehle, O. Sbaizero and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989)741.
- 31) K. Nakagawa and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**(1972)168.
- 32) S. Ray and G. M. Muchow, *J. Am. Cerma. Soc.*, **51**(1968)678.
- 33) Powder Diffraction File, Card No. 22-408. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthemore, PA.
- 34) Powder Diffraction File, Card No. 17-545. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthemore, PA.

## 第7章 オキシナイトライドガラスと金属との相互作用

### 1. 緒 言

ガラスと他の物質からなる複合材料は電子デバイスや日用品などで用いられている。珪瑯やソーダガラスなどは複合材料のなかで用いられているガラスの例である。複合材料の成分として用いられるガラスには、高い機械的強度と高い化学的耐久性が必要とされる。従って、オキシナイトライドガラスは複合材料用のガラスとして適しているように思われる。複合材料においては、ある成分が他の成分に対して相互作用する、言い替えると何らかの化学結合が両者の間に生じることが重要である。しかしながら、オキシナイトライドガラスと他の材料との間の相互作用についての研究は少ない<sup>1)</sup>。オキシナイトライドガラスは酸素の他に窒素を含んでいるので、他の材料と相互作用するときには酸化物ガラスとは異なる挙動をすることが考えられる。

本章では、Na-Si-O-NオキシナイトライドガラスとNi, FeおよびCr金属との相互作用を調べた。これらの相互作用に対する窒素の影響について、窒化珪素とそれぞれの金属由来の化学種との反応の熱力学に基づいて考察した。

### 2. 実 験

#### (1) ガラスの調整と金属

30Na<sub>2</sub>O・70SiO<sub>2</sub>組成の酸化物ガラスと、30Na<sub>2</sub>O・61SiO<sub>2</sub>・3Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成のオキシナイトライドガラスを調製した。ガラスの窒素含有量と水分含有量をそれぞれKjeldahl法と赤外線吸収で定量した。ガラスの調製と分析方法についてはこれまでの章に記述した。窒素と水分含有量の分析組成をTable. 1に示す。オキシナイトライドガラスの窒素含有量は2.25wt%であった。ガラスを約10x10x3mm<sup>3</sup>の大きさの板に切り出し、ダイヤモンドペーストで表面を鏡面研磨して以下に記すような界面反応のための熱処理に用いた。

用いた金属はNilaco製のNi、FeおよびCr金属の板であり、それぞれの純度は99.7, 99.9および99.9%である。金属板を約10x10x3mm<sup>3</sup>の大きさに切り出し、表面を鏡面研磨した。

金属については、酸化処理をしたものとしなものを用いた。酸化処理は、金属板を空气中で1000°C、1時間熱処理して表面に約0.2mmの酸化物層を形成させることによって行なった。酸化物層の厚さは走査型電子顕微鏡(SEM)で断面を観察することにより見積もった。酸化処理をした金属をそれぞれNi(NiO), Fe(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Cr(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と記述することにする。

#### (2) 界面反応のための熱処理

ガラス2種類、金属6種類の12対について界面反応のための熱処理を行った。装置の概略をFig. 1に示す。金属とガラスを鏡面同志で接触させ、モリブデン箔で包み、グラファイト容器に入れて所定温度まで10°C/minの速度で昇温した。試料の酸化を防ぐために炉内を真空に引いた後にアルゴンガスを流通させた。熱処理条件は、酸化処理していない金属を用いた場合には1000°Cで1時間、酸化処理した金属を用いた場合には900°Cで30分とした。

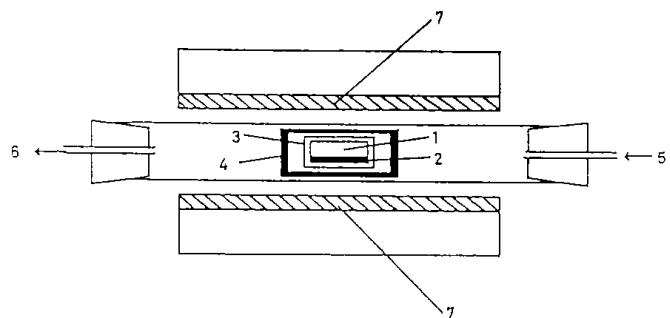


Fig. 1 Schematic arrangement of the apparatus for the heat-treatment for interfacial reaction. 1 : glass, 2 : metal, 3 : Mo foil, 4 : graphite vessel, 5 : Ar gas inlet, 6 : Ar gas outlet, 7 : heaters

Table 1 Analyzed nitrogen and water contents of glasses.

Sample	Nitrogen(wt%)	Water(wt%)
nitrided glass	2.25	$<1 \times 10^{-4}$
non-nitrided glass	0.0	$5 \times 10^{-3}$

### (3) 評 価

ガラス-金属対の接合の目視観察、SEM観察およびEPMAによる接合界面付近の金属元素の分布を調べることによって相互作用の評価を行った。接合の度合いは以下のように4段階に評価した；(A)接合が良好で容易には引き離れない、(B)接合は良好であるが接合面に気孔がある、(C)接合が弱く容易に引き離れる、(D)全く接合しない。

### (4) 界面反応生成物の同定

接合界面に生成した反応生成物は非常に少量なので、これを直接同定することは困難である。従って、ガラスと金属の粉末を圧縮成型し、熱処理を施した後にX線回折で反応生成物を同定するという間接的な方法を採用した。

## 3. 結 果

### (1) 窒素を含まないガラスと金属との相互作用

窒素を含むガラスおよび含まないガラスと金属との相互作用の接合の評価をTable. 2に示す。窒素を含まないガラスは金属の表面が酸化処理されていなくても良好に接合することがわかる。

Fig. 2に接合対のSEM写真と界面付近の元素分布を示す。窒素を含まないガラスには金属元素が拡散している様子が見られる。拡散の度合いは金属表面が酸化処理されていた場合 (Fig.2-2)により顕著である。目視観察では、窒素を含まないガラスとNi,FeおよびCrとの界面は、それぞれの酸化物の色である茶色、青色および緑色に着色していた。

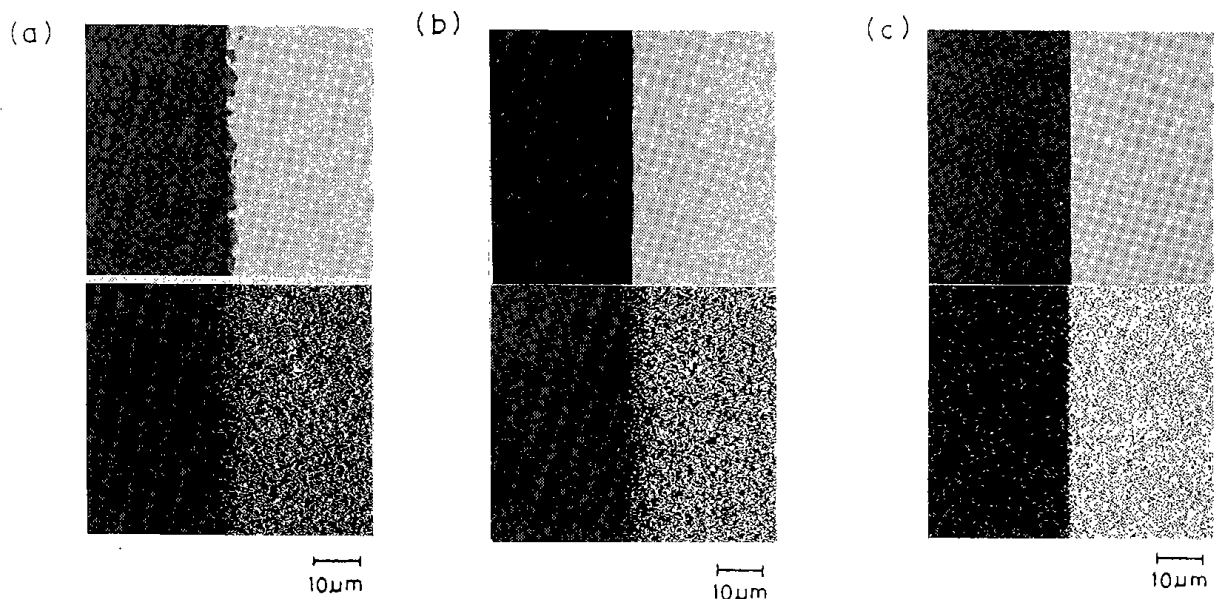


Fig. 2-1

SEM pictures and the distribution of metal elements near the joint interface of the pairs of non-nitrided glass with metals. (a) Ni, (b) Fe and (c) Cr.

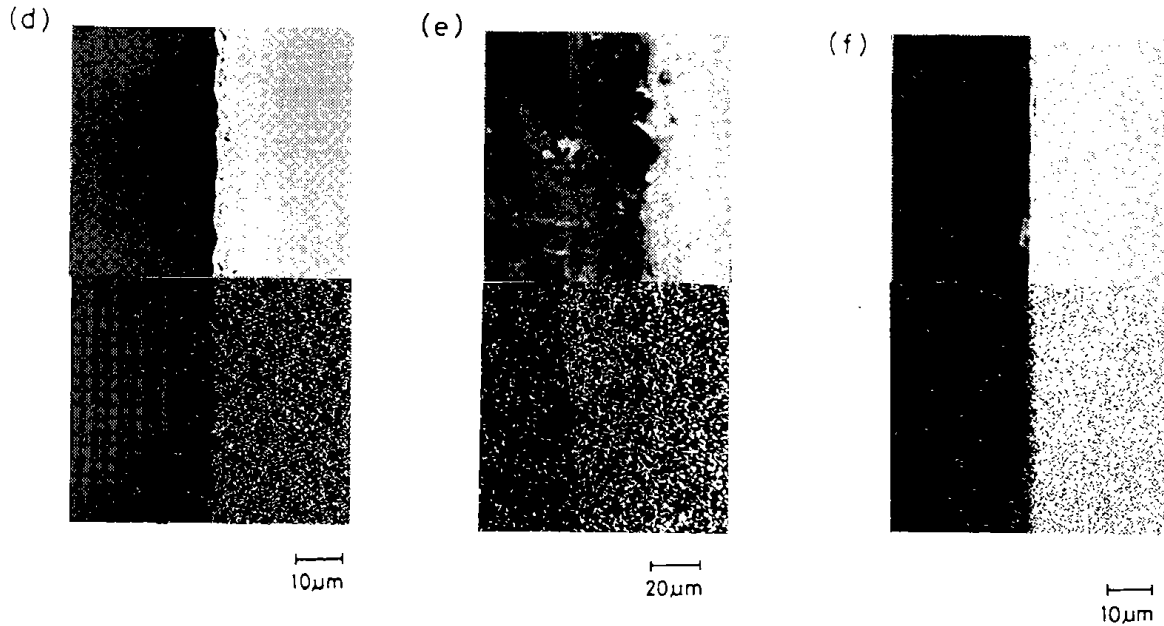


Fig. 2-2

SEM pictures and the distribution of metal elements near the joint interface of the pairs of non-nitrided glass with metals. (d) Ni(NiO), (e) Fe(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and (f) Cr(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Table 2 Evaluation of adherence.

	Ni	Fe	Cr	Ni(NiO)	Fe(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Cr(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
nitrided glass	D	C	A	D	D	B
non-nitrided glass	A	A	A	A	A	A

A : good, B : good but pores are found in the interface,  
C : weak adherence (detached easily), D : no adherence

## (2) 窒素を含むガラスと金属との相互作用

Table. 2 から、窒素を含むガラスと良好に接合するのは酸化処理しないCrのみであることがわかる。Ni, Ni(NiO)およびFe(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)とはまったく接合せず、Feとは手で簡単に剥離できる程度の弱い接合しか得られなかった。Cr(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との接合は良好であったが、接合界面には多くの気孔が見られた。

Fig. 3 に窒素を含むガラスとCr, FeおよびCr(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との接合界面の元素分布とSEM写真を示す。CrおよびCr(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との界面には反応生成物の粒子が見られる。これらの粒子はX線回折からβ-Cr<sub>2</sub>NとCr<sub>3</sub>Siであることがわかった。Feとの界面においてはSiがFe中に拡散している様

子が見られたが、これは窒素を含まないガラスの場合には見られなかったことである。しかし、X線回折ではFe以外の結晶性物質は検出されなかった。

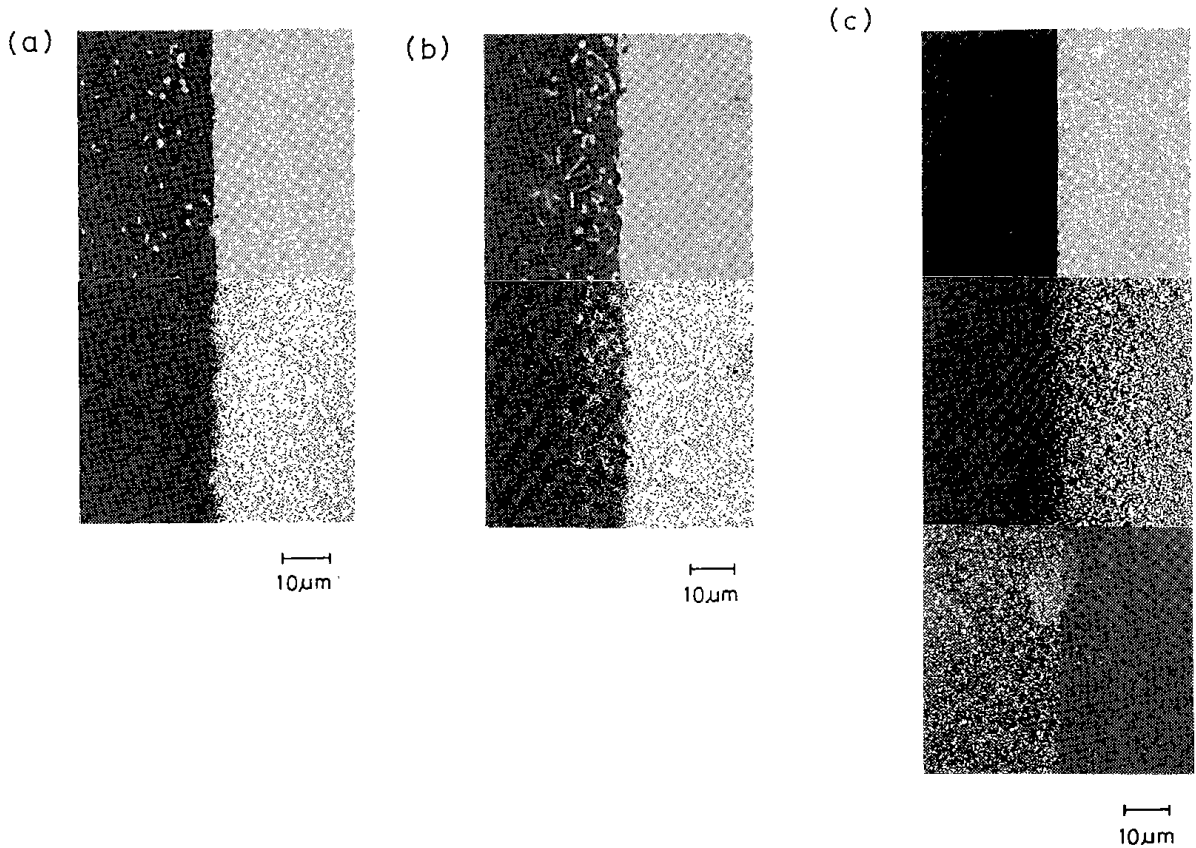
## 4. 考 察

### (1) 窒素を含まないガラスと金属との相互作用

Pask<sup>2)</sup> は酸化物ガラスと金属との相互作用の結果として界面に生成するSi-O-M(M=金属)結合がガラス-金属間の接合に寄与していると報告している。このことは、金属(基板)の酸化物が酸化物ガラスと金属との接合に重要な役割を果たしていることを意味する。

本実験では窒素を含まないガラスと金属との界





**Fig. 3**

SEM pictures and the distribution of metal elements near the joint interface of the pairs of nitrided glass with metals. (a)Cr, (b)Cr (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and (c)Fe. Distribution of Si is shown in the bottom of (C) .

面は金属基板の酸化物の色に着色している様子が見られた。Fig. 2 に示すように、金属基板のイオンがガラス中に拡散していることはEPMA分析でも確認された。このことは、酸化処理されていない金属の場合でも、その表面が界面反応の熱処理の最中に酸化されていたことを意味している。この酸化は、金属表面に吸着していた水分子およ

びガラス中に含まれていた水分によって引き起こされたものであろうと思われる。窒素を含まないガラスと金属との接合機構の模式図をFig. 4 に示す。

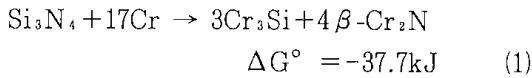
酸化処理した金属からは金属イオンが十分に供給されるために、接合がより緩やかな条件で起こり得たものと思われる。

図4 67%

**Fig. 4** Aschematic representation of the mechanism of adherence between non-nitrided glass and metal. M represents metal.

(2) 窒素を含むガラスと酸化処理しない金属との接合

本実験では、Crのみが良好に接合した。そして窒素を含まないガラスの場合と異なり、 $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$ と $\text{Cr}_3\text{Si}$ の粒子が接合面に生成した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ とCrとが反応して $\text{Cr}_3\text{Si}$ と $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$ を生成する反応のGibbs自由エネルギー変化( $\Delta G^\circ$ )((1式))は1000°Cにおいて負である。



この計算を行うに際しては、各物質の熱力学パラメータ(生成エンタルピーHとエントロピーS)の値は文献<sup>3)</sup>から引用した。(1)式のGibbs自由エネルギー変化が負であるということは、界面においてSi-Cr結合とN-Cr結合が生成し、それが接合をもたらすことを示している。接合の機構の模式図をFig. 5に示す。

Feとの対においては、弱い接合が生じ、SiがFe中に拡散する様子が認められた。考え得る反応の自由エネルギー変化は以下の通りである。

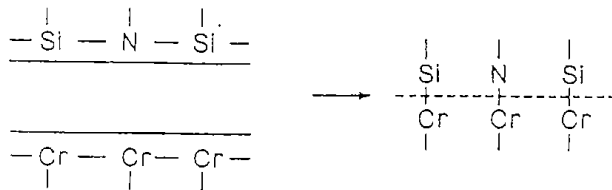
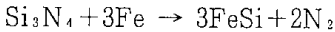
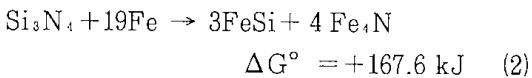
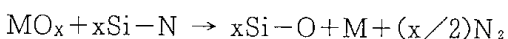


Fig. 5 A schematic representation of the mechanism of adherence between nitrated glass and Cr.

(3) 窒素を含むガラスと酸化処理した金属との相互作用

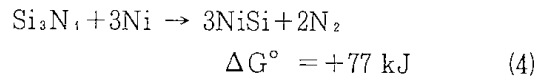
金属基板上に酸化物層が存在すると接合が妨げられる。このことはオキシナイトライドガラス融液中の金属基板の酸化物の安定性の点から説明できると思われる。熱処理温度においてある金属酸化物の生成自由エネルギー変化( $\Delta G^\circ$ )が $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化のそれ( $\Delta G^\circ$ )よりも小さいならば、その金属酸化物はオキシナイトライドガラス融液中では安定に存在できず<sup>4, 5)</sup>、(5)式に示すような窒素ガスの遊離を伴うSi-N結合の酸化が起こる。



$$\Delta G^\circ = -28.2\text{kJ} \quad (3)$$

(2)式の反応の $\Delta G^\circ$ は大きな正の値であり、(3)式のそれは負であるので、(3)式の反応が進行するであろうと思われる。従って、界面におけるFe-Si結合の生成が接合をもたらすのであろうが、(3)式の反応を進行させるための窒素の量がそれほど多くないために、FeSiの生成量もさほど多くないと思われる。そのために接合の強度は高くなく、結晶性のFeSiの生成もX線回折で検出できるほどではなかったのであろう。

Niとは接合が起こらず、反応生成物も認められなかった。(4)式のGibbs自由エネルギー変化は1000°Cにおいては正の値であり、窒素を含むガラスとNiの間には界面反応は起こらないと考えられる。



窒素を含まないガラスの場合とは異なり、吸着水は接合に寄与しないと思われる。なぜなら、吸着水が仮にあったとしても、それはSi-N結合の酸化のために消費されてしまうのであろうと考えられるからである。

(5) Table. 3に示した $\Delta G^\circ$ の値から、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ それに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とも900°CにおいてSi-N結合を酸化してしまうことがわかる。(5)式の反応が進行する限り、窒素ガスの発生がガラスと金属との接触を妨げるであろうから、接合に寄与するような結合の生成が起こらないと考えられる。

$\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ は窒素を含むガラスと接合し、同時に $\text{Cr}_3\text{Si}$ と $\beta$ - $\text{Cr}_2\text{N}$ 粒子の析出が起こる。これらの粒子の生成は(5)で示される反応が熱処理中に完結したことを示すものと思われる。接合界面に見られる気孔は窒素ガスが発生した痕跡であろうと思われる。

**Table 3** The free energy change of the formation of metal oxides ( $\Delta G_f^\circ$ ) and that of the oxidation of silicon nitride ( $\Delta G_o^\circ$ ) at 1173 K.

Reaction		$\Delta G_f^\circ, \Delta G_o^\circ$ (kJ/mol)
Ni+1/2O <sub>2</sub>	→ NiO	-130
Fe+2/3O <sub>2</sub>	→ 1/3Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-239
Cr+3/4O <sub>2</sub>	→ 1/2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-404
1/3Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	→ SiO <sub>2</sub> +2/3N <sub>2</sub>	-575

## 5. 結 論

Na-Si-O-NオキシナイトライドガラスとNi、FeおよびCrとの相互作用を調べた。窒素を含有するガラスは金属Crとのみ良好に接合した。接合界面にCr<sub>3</sub>Siとβ-Cr<sub>2</sub>Nの粒子が析出したことから、Cr-Si結合とCr-N結合の生成によって接合がもたらされたと考えられた。Niに対しては接合しなかったが、これは接合に寄与し得る結合が形成されないためであると考えられた。

金属基板の表面に酸化物層を形成させた場合には、接合が妨げられた。これは、界面反応が起こる温度において金属基板の酸化物がSi-N結合を酸化し、その結果ガラスと金属とが接触できなくなるためと考えられた。

## 引用文献

- 1) M. A. Herron and S. H. Risbud, Am. Ceram. Soc. Bull., **65** (1986) 342.
- 2) J. A. Pask, Proc. PEL Tech. Forum, **33** (1971)1.
- 3) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 4) R. Wusirika, J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984)C-232.
- 5) R. E. Loehman, J. Non-Cryst. Solids, **56**(1983)123.

## 総 括

オキシナイトライドガラスの構造と性質に関連する一連の基礎的研究を行った。窒素の周りの局所構造を組成と関連づけて調べ、また電氣的・化学的性質、液-液相分離及び結晶化に対する窒素の影響を調べた。

第1章ではNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造に対する分子動力学的研究の結果を述べた。ガラス構造内には1個、2個または3個のシリコンと結合している窒素が存在することを示した。窒素1個あたりに結合しているシリコンの平均数は $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量が増すにつれて小さくなった。2個以下のシリコンと結合している窒素は、窒素が非架橋酸素を置換することによって生成すると考えられた。密度、体熱膨張係数、体積弾性率の窒素含有量依存性は実際の系で観察されるそれと一致した。窒素含有量が増すにつれて密度が増加するのは、ガラス構造内に3個のシリコンと結合した窒素が生成するためであろうと考えられた。

第2章では $^{29}\text{Si}$  MAS NMRで調べたNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの構造について述べた。約半分の窒素は2個のシリコンと結合しており、残りは3個のシリコンと結合していると考えられた。すべての窒素が3個のシリコンと結合しているわけではないという点で、第1章の結果と一致した。

第3章ではNa-Si-O-NおよびLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの電気伝導度に対する窒素の影響について述べた。窒素含有量が増すにつれて伝導度が上昇し、伝導の活性化エネルギーが低下した。窒素の電気陰性度が酸素のそれよりも低いために、ガラス網目と伝導イオンとの間の静電引力が弱まり、それによってアルカリイオンの易動度が増すと考えられた。

第4章ではNa-Si-O-NおよびLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの耐酸性と耐アルカリ性について述べた。ガラスに窒素を導入すると、耐酸性、耐アルカリ性ともに向上した。窒素を導入するとガラスの弾性率が高くなり、そのことによって $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンの拡散が抑制されるために耐酸性が向上するのであろうと考えられた。また、Si-O結合よりも共有結合性が高いSi-N結合が生成することによりSi上の正の電荷が減少し、 $\text{OH}^-$ の求核的攻撃が起りにくくなることによって耐アルカリ性が向上すると考えられた。

第5章ではLi-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの液-液相分離について述べた。窒素の導入によって混和温度が低下し、相分離が抑制された。混和温度と窒素含有量との間には線形的な依存性がみられ、10eq%の窒素の導入によって混和温度が約90°C低下した。混和温度の低下は、第3章で述べたように、窒素の導入によってリチウムイオンとガラス網目との間の静電引力が弱まることに起因すると考えられた。

第6章ではLi-Si-O-NおよびLi-Al-Si-O-Nオキシナイトライドガラスの結晶化について述べた。ガラス転移温度、結晶化温度、析出結晶相および核形成機構に対する窒素の影響について考察した。ガラス転移温度と結晶化温度は、窒素含有量が増すにつれて上昇した。窒素を含むガラスでは、ガラス内部からの結晶化が優勢であった。Li-Si-O-Nオキシナイトライドガラスでは、窒素を含まないガラスからは析出しない $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が析出した。この系のガラスでは、窒素はガラス相に残留すると考えられた。一方Li-Al-Si-O-Nガラスの場合は、窒素はhigh-quartz固溶体の結晶構造内に取り込まれた。その結果として、high-quartz ssから $\beta$ -spodumeneへの転移が高温側にシフトした。結晶化ガラスの密度と硬度は、窒素含有量が増すにしたがって高くなった。

第7章ではNa-Si-O-Nオキシナイトライドガラスと、ニッケル、鉄、クロムとの相互作用について述べた。金属とオキシナイトライドガラスとの反応性を、窒化珪素と金属との反応の熱力学に基づいて説明した。オキシナイトライドガラスは金属クロムとのみ良好に結合したが、窒化珪素とクロムから珪化クロムと窒化クロムが生成する反応のGibbs自由エネルギー変化が負であることから、両者の界面に生成したCr-SiおよびCr-N結合が接合をもたらすと思われた。オキシナイトライドガラスは鉄、ニッケル、クロムの酸化物とはあまり良好には接合しなかった。これはSi-N結合がそれぞれの酸化物によって酸化される結果、窒素ガスが遊離してガラス-金属間の接触を防げるためと考えられた。

酸化物ガラスに窒素を導入するとその構造や種々の性質が変化する。3個の網目形成カチオンに結合し

た窒素は密度を高める原因となるが、必ずしもすべての窒素が3個の網目形成カチオンと結合しているわけではない。また窒素の電気陰性度が酸素のそれよりも低いために、アルカリイオンの拡散が促進され、相分離が抑制される。共有結合性の高いSi-N結合が生成することによってガラスの化学的耐久性が高まる。結晶化挙動や結晶化ガラスの性質は窒素の導入によって顕著に変化する。オキシナイトライドガラスと金属との反応性は、Si-N結合が存在することによって大きく影響を受ける。一連の研究により、窒素の導入によって生ずるガラスの諸性質の変化は、ガラス構造内に生成するSi-N結合の性質に基づいて説明されることが示された。

## 発表論文

- 第1章 H. Unuma, K. Kawamura, N. Sawaguchi, H. Maekawa and T. Yokokawa, "A Molecular Dynamics Study on the Structure and Properties of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses and Melts", in "Science and Technology of New Glasses", ed. by S. Sakka and N. Soga, Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991, pp. 341-346.  
H. Unuma, K. Kawamura, N. Sawaguchi, H. Maekawa and T. Yokokawa, "A Molecular Dynamics Study on Na-Si-O-N Oxynitride Glasses", J. Am. Ceram. Soc.,印刷中
- 第2章 H. Unuma, H. Maekawa, H. Kiyono, T. Maekawa and T. Yokokawa, "<sup>29</sup>Si MAS NMR of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses", 日本セラミックス協会学術論文誌、**100** (1992) 1292-1296.  
H. Unuma, H. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa, "Structure of Oxynitride Glasses", paper submitted to The Third International Ceramic Science and Technology Congress, San Francisco, 1992.
- 第3章 H. Unuma, and S. Sakka, "Electrical Conductivity in Na-Si-O-N Oxynitride Glasses", J. Mater. Sci. Lett., **6**(1987)996-998.
- 第4章 H. Unuma, K. Komori and S. Sakka, "Electrical Conductivity and Chemical Durability in Alkali-Silicate Oxynitride Glasses", J. Non-Cryst. Solids, **95&96**(1987)913-920.
- 第5章 H. Unuma, Y. Suzuki, T. Furusaki, Y. Ishizuka and K. Kodaira, "Phase Separation in Li-Si-O-N Oxynitride Glasses," 日本セラミックス協会学術論文誌、**97**(1989)376-379.
- 第6章 H. Unuma, Y. Kokubo and S. Sakka, "Crystallization of Li-Si-O-N Oxynitride Glasses", J. Mater. Sci., **23**(1988)4399-4405.  
H. Unuma, K. Miura, T. Furusaki and K. Kodaira, "Preparation and Properties of Glass-Ceramics Derived from Nitrogen-Containing  $\beta$ -Spodumene Glasses", J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991)1291-1295.
- 第7章 H. Unuma, Y. Suzuki, A. Ito and T. Yamamoto, "Adherence of an Oxynitride Glass to some Kinds of Metals", in "covalent Ceramics", ed. by G. S. Fischman, R. M. Springgs and T. L. Aselage, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990, pp. 53-56.

## ABSTRACT

# STUDIES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXYNITRIDE GLASSES

Studies have been made on the structure and properties of oxynitride glasses. The local structure around nitrogen atoms in oxynitride glasses has been investigated in relation to the composition. The electrical and chemical properties, liquid-liquid phase separation and crystallization of oxynitride glasses have been investigated and the effect of nitrogen on the properties has been discussed.

In Chapter 1, the results of the molecular dynamics calculations on the structure and properties of Na-Si-O-N oxynitride glasses have been presented. It has been shown that the nitrogen atoms bonded to one, two and three silicon atoms coexist in the glass structure. The mean of the number of silicon atoms bonded to a nitrogen atom decreases with increasing sodium content. It has been assumed that the nitrogen atoms bonded to two or less silicon atoms may be formed when nitrogen atoms are substituted for non-bridging oxygen atoms.

The dependences of the density, bulk modulus and bulk thermal expansion coefficient on the nitrogen content are consistent with those observed in the real glasses. The increase in the density may arise from the formation of the nitrogen atoms bonded to three silicon atoms in the structure.

In Chapter 2, the structure of Na-Si-O-N oxynitride glasses deduced from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR has been presented. It has been estimated that about a half of total nitrogen atoms are bonded to three silicon atoms and the rest are bonded to two silicon atoms. It is consistent with the result described in Chapter 1 that not all the nitrogen atoms are bonded to three silicon atoms.

In Chapter 3, the effect of nitrogen on the electrical conductivity of Na-Si-O-N and Li-Si-O-N oxynitride glasses has been described. The conductivity increases and the activation energy for conduction decreases with increasing nitrogen content. It has been assumed that the electrostatic attractive force exerted on the transporting ions may decrease on nitridation because the electronegativity of nitrogen is lower than that of oxygen, by which the conductivity may increase and the activation energy for conduction may decrease.

In Chapter 4, the chemical durability of Na-Si-O-N and Li-Si-O-N oxynitride glasses to acidic and alkaline aqueous solutions has been described. The incorporation of nitrogen improves the chemical durability of the glasses to both solutions. The improvement of the chemical durability to acidic solution on nitridation has been attributed to a decreased diffusibility of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions, because the elastic modulus of the glasses may increase on nitridation. The improved chemical durability to alkaline solution on nitridation has been attributed to more covalent nature of Si-N bonds than that of Si-O bonds. In other words, the positive charge on the silicon atoms of Si-N bonds is reduced, by which the probability of the nucleophilic attack of  $\text{OH}^-$  may be reduced.

In Chapter 5, the liquid-liquid phase separation of Li-Si-O-N oxynitride glasses has been described. The incorporation of nitrogen lowers the miscibility temperature by about  $90^\circ\text{C}$ . The lowering of the miscibility temperature is attributed to a decrease in the electrostatic attractive force between lithium ions and the network anions on nitridation as discussed in

### Chapter 3.

In Chapter 6, crystallization of Li-Si-O-N and Li-Al-Si-O-N oxynitride glasses has been described. The effect of nitrogen on the glass transition and crystallization temperatures, precipitated crystalline phases and nucleation mechanism is discussed. Glass transition and crystallization temperatures rise with increasing nitrogen content. Bulk crystallization is dominant in nitrated glasses. In Li-Si-O-N oxynitride glasses,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  phase, which is not precipitated in a  $30\text{Li}_2\text{NO}\cdot 70\text{SiO}_2$  glass, is precipitated. Nitrogen atoms in nitrated glasses are not incorporated in the structure of the precipitated  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  crystal but are condensed in the residual glassy phase. For Li-Al-Si-O-N oxynitride glasses, nitrogen atoms are incorporated in the crystal structure of the precipitated high-quartz solid solution (ss) phase. As the result, the temperature of the phase transformation of the high-quartz ss to  $\beta$ -spodumene becomes higher on nitridation. The density and the hardness of the resultant glass-ceramics increase with increasing nitrogen content.

In Chapter 7, the interaction of a Na-Si-O-N oxynitride glass with nickel, iron and chromium metals has been described. The reactivity of the oxynitride glass with the metals has been discussed from a viewpoint of the thermodynamics of the reactions between silicon nitride and the metals. The oxynitride glass adheres well only to chromium, which is explained by a negative Gibbs free energy change for the reaction between silicon nitride and chromium producing chromium nitride and chromium silicide. It is assumed that the adherence of the oxynitride glass to chromium may arise from the formation of Si-Cr and N-Cr bonds in the interface. The oxynitride glass does not adhere firmly to the oxides of nickel, iron and chromium, since Si-N bonds in the glass may be oxidized to liberate nitrogen gas, detaching the glass from the metal oxides.

In summarizing, the incorporation of nitrogen in oxide glasses affects the structure and properties of the glasses. The formation of the nitrogen atoms bonded to three network forming cations increases the density. Not all the nitrogen atoms are bonded to three network forming cations. The lower electronegativity of nitrogen than that of oxygen causes an increase in the diffusivity of alkali ions and suppresses the liquid-liquid phase separation.

The covalent nature of the Si-N bonds improves the chemical durability of oxynitride glasses. The crystallization behavior and the properties of the resultant glass-ceramics are affected by the incorporation of nitrogen to a considerable extent. The chemical reactivity of oxynitride glasses with metals is mainly affected by the presence of Si-N bonds. The changes of these properties of glasses on nitridation are shown to be interpreted by the nature of Si-N bonds formed in the glass structure,



---

北海道工業開発試験所報告  
第 57 号

平成 4 年 12 月 22 日 印刷

平成 4 年 12 月 22 日 発行

発 行 所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番 1 号

電 話 011 (851) 0 1 5 1

印 刷 所 北海道印刷企画株式会社  
札幌市中央区南 6 条西 24 丁目

電 話 011 (562) 0 0 7 5

---

# REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

No. 57 December 1992

---

## Studies on the Structure and Properties of Oxynitride Glasses

### Contents

#### Introduction

Chapter 1	Molecular Dynamics Study on the Structure of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses .....	1
Chapter 2	<sup>29</sup> Si MAS NMR Study on the Structure of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses. ....	8
Chapter 3	Electrical Conductivity of Alkali-Silicate Oxynitride Glasses .....	14
Chapter 4	Chemical Durability of Alkali-Silicate Oxynitride Glasses .....	20
Chapter 5	Liquid-Liquid Phase Separation in Li-Si-O-N Oxynitride Glasses .....	24
Chapter 6	Crystallization of Oxynitride Glasses .....	28
Section 1	Crystallization of Li-Si-O-N Oxynitride Glasses .....	29
Section 2	Crystallization of Li-Al-Si-O-N Oxynitride Glasses and the Properties of the Resultant Glass-Ceramics .....	36
Chapter 7	Interaction of Oxynitride Glasses with Metals .....	43
Symmary	.....	49
List of Publication	.....	51
Abstract	.....	52

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2Jo 17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Japan