

鉛フッ素金雲母ガラスセラミックスの作製とその性質

古 崎 毅^{*}・井 上 靖 之[†]・斉 藤 讓^{††}
平 野 博 人^{**}・照 井 文 哉^{***}

Preparation and characterization of fluorphlogopite mica glass ceramics

Tsuyoshi FURUSAKI, Yasuyuki INOUE, Yuzuru SAITO,
Hiroto HIRANO and Fumiya TERUI

Abstract

Transparent and clear glass was prepared from melt with lead-substituted fluorphlogopite composition. Mica crystals were precipitated in the glass by heat treatment above 750°C for 8 hours. The mica crystals were identified as lead-substituted fluorphlogopite by powder X-ray diffraction patterns. Interlocking microstructure of mica was observed above 850°C for 8 hours. Density of glass ceramics increased and Vickers hardness decreased with increasing heat treatment temperature.

1. 緒 言

雲母は代表的な層状ケイ酸塩鉱物であり、天然には金雲母 ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)、白雲母 ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) などとして産出している。これらは水酸基を含んでおり加熱すると脱水分解する。このため、工業的には水酸基をフッ素で置換して耐熱性を向上させたフッ素白雲母 ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) やフッ素金雲母-フッ素白雲母 ($\text{KMg}_{3(1-n)}\text{Al}_{2n}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) などが合成されている。これらは柔軟性、機械的強度、電気絶縁性に優れており、電気絶縁材料として応用されている^{1,2)}。

フッ素雲母は原料を溶融した後徐冷して工業的に合成されている³⁾。組成によっては溶融物を急冷するとガラスを形成し、その後適当な温度で熱処理するとガラス中にフッ素雲母結晶が析出してガラスセラミックスを作製できる。これは電気絶縁性、耐熱衝撃性に優れていることに加え、ドリルや旋盤などによる機械加工ができるという特徴を有している。

これまでにフッ素金雲母のカリウムの一部を鉛

で置換した鉛フッ素金雲母ガラスセラミックス ($\text{K}_{1-2n}\text{Pb}_n\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)⁴⁾ やフッ素金雲母-フッ素白雲母系の固溶体からなる雲母ガラスセラミックス ($\text{KMg}_{3(1-m)}\text{Al}_{2m}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)⁵⁾ の作製条件については既に報告されている。しかし、雲母ガラスセラミックスの硬度および密度に対する熱処理温度の影響についてはほとんど明らかにされていない。

本研究では、フッ素金雲母の全てのカリウムを鉛で置換した鉛フッ素金雲母ガラスセラミックス ($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) における熱処理温度と密度、ビッカース硬度および微細構造の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

図1に、実験方法の手順を示す。出発原料には酸化鉛、二酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムを用いた。これらを鉛フッ素金雲母 ($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) の組成になるように秤量し、エチルアルコールを用いて1時間湿式混合した。50°Cで1日乾燥してエチルアルコールを完全に除去した後、原料粉末を1350°Cに保持した電気炉中で予め加熱したムライト質ルツボに入れ、20分間加熱溶融した。その後、溶融物を鉄板上に流し出して急冷し、ガラスを作製した。

雲母ガラスセラミックスは、ガラスを600°～

* 助教授 物質工学科

† 株式会社東洋実業

†† 鐘淵化学工業株式会社

** 助教授 物質工学科

*** 技 官 (技術専門職員・物質工学科)

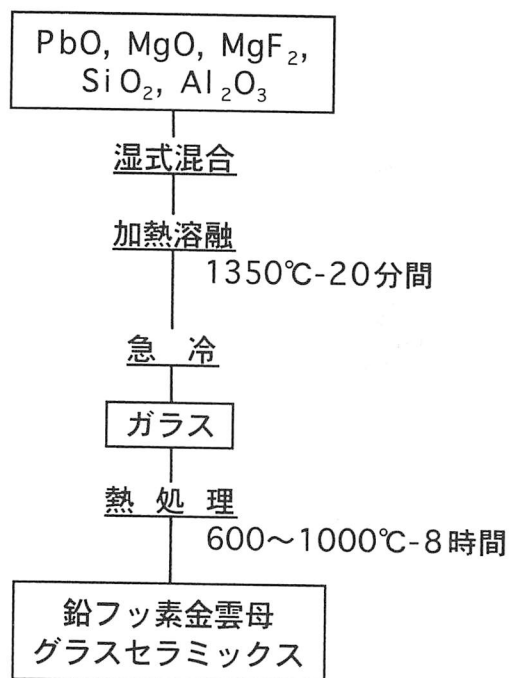


図1 鉛フッ素金雲母ガラス
セラミックスの作製手順

1000℃で8時間熱処理した後、電気炉から取り出し、室温まで放冷して作製した。

得られたガラスおよび雲母ガラスセラミックスについては、10℃/minの昇温速度で室温から950℃まで示差熱分析(DTA：理学電機製PTC-10A)を行うと共に、比重ビンを用いて密度を測定した。また、X線回折装置(XRD：理学電機製ミニフレックス)による生成相の同定、走査型電子顕微鏡(SEM：日本電子製JSM-T200)による微細構造の観察および微小硬度計(島津製)によるビッカース硬度の測定を行った。

3. 結果と考察

原料を熔融した後急冷して作製したガラスは、無色透明であった。このガラスのDTA曲線を図2に示す。600℃から630℃にかけてガラス転移温度に相当する吸熱反応が認められた。これより、この温度域以上でガラス中のイオンの再配列が生じると考えられる。また、800℃から850℃にかけて発熱反応が認められた。これは、雲母結晶の結晶化に相当すると思われる。

XRDの結果より、650℃で熱処理した試料では回折線は認められなかった。750℃で8時間熱処

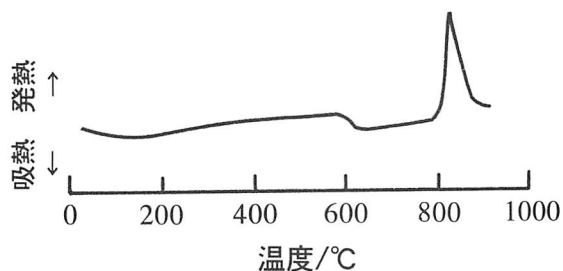


図2 ガラスのDTA曲線

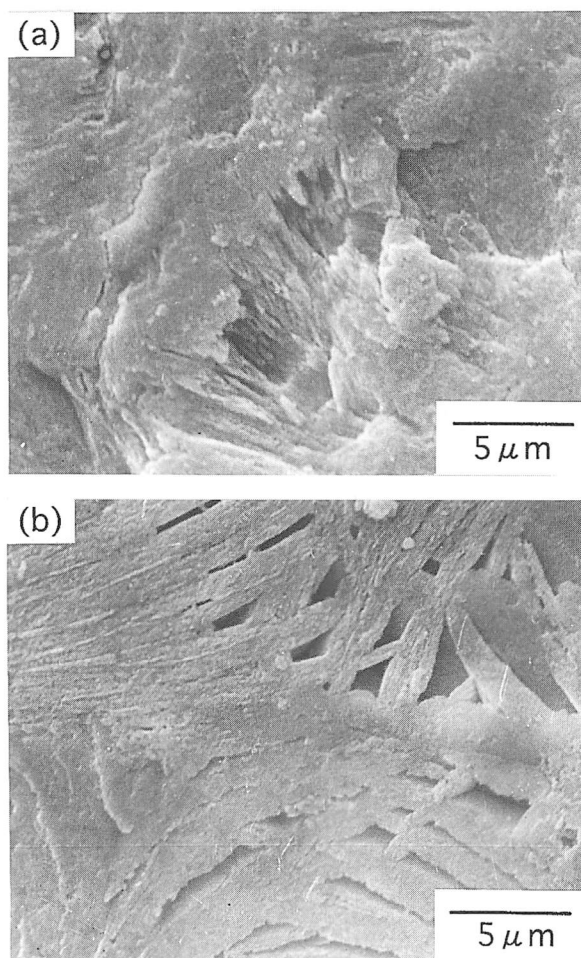


図3 鉛フッ素金雲母ガラス
セラミックスの作製手順

- (a) 750℃ - 8時間
(b) 850℃ - 8時間

理した試料では、フッ素金雲母^{3,6)}の回折図形と類似した回折線が認められた。雲母結晶の析出により、試料は白濁した。熱処理温度が高くなるにつれて各々の回折線は鋭くなりかつその強度は増大し、雲母結晶の結晶性の向上および析出量の増

大が認められた。

図 3 に、(a) 750℃ および (b) 850℃ で 8 時間熱処理した試料の電子顕微鏡写真を示す。750℃ で熱処理した試料には微細な板状の雲母結晶が認められ、熱処理温度が 850℃ と高くなると、細長い雲母結晶が互いに絡み合うように成長していることが明らかになった。

図 4 に、ガラスおよび雲母ガラスセラミックスにおける熱処理温度とビッカース硬度および密度

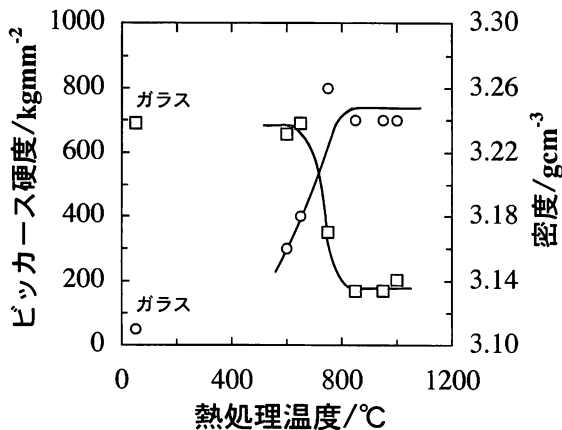


図 4 熱処理温度とビッカース硬度
および密度の関係

□：ビッカース硬度
○：密度

の関係を示す。ガラスのビッカース硬度は 690kg/mm^2 であり、650℃ で熱処理してもほとんど変化は見られなかった。熱処理温度を高くするとビッカース硬度は急激に減少し、850℃ 以上の温度では 170kg/mm^2 と一定となった。同様の傾向がフッ素金雲母-フッ素白雲母系ガラスセラミックスにおいても報告されている⁵⁾。ビッカース硬度の減少は、750℃ 以上でガラス中に柔らかい鉛フッ素金雲母の結晶が互いに絡み合うように析出したことによると思われる。これに対して、 3.11g/cm^3 の密度を有するガラスを熱処理すると、熱処理温度が高くなるにつれて密度は徐々に増大し、750℃ 以上で 3.24g/cm^3 とほぼ一定となった。密度の増大は、ガラス転移温度以上で熱処理

したことによりイオンの再配列が生じてより緻密な配列となり最終的には雲母結晶を形成したためと考えられる。

4. 結 論

鉛フッ素金雲母ガラスセラミックス組成 ($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) の溶融物を急冷すると無色透明なガラスが得られた。これを 750℃ 以上で 8 時間熱処理するとガラス中に雲母結晶が析出し、雲母ガラスセラミックスが作製できた。試料中の雲母結晶は熱処理温度が高くなるにつれて互いに絡み合うように大きく成長し、微細構造の変化に伴ってビッカース硬度は減少し、密度は増大した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、電子顕微鏡観察にご協力頂いた本校の大島聰範教授および林忠夫技官、ビッカース硬度測定にご協力頂いた本校の田中義勝教授、示差熱分析にご協力頂いた本校の奥田弥生助教授に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) D. C. Grossman, J. Am. Ceram. Soc., 55, 446 (1972).
- 2) I. J. McColn and D. Phil, Ceramic Science for Materials Technologists, 30(1983).
- 3) J. A. Kohn and R. A. Hatch, Am. Minel., 40, 10(1955).
- 4) 松下 徹・白鳥昌之・網島 群・小平紘平, 窯業協会誌, 90, 163(1982).
- 5) K. Kodaira, H. Fukuda, S. Shimada and T. Matsushita, Mat. Res. Bull., 19, 1427(1984).
- 6) J. W. McCauley, R. E. Newnham and G. V. Gibbs, Am. Minel., 58, 294(1973).

(平成10年11月24日受理)

