

鉛フッ素金雲母ガラスセラミックスの微細構造, ビッカース硬度 および熱膨張係数に及ぼす熱処理条件の効果

古 崎 毅*・坂 口 ひろみ**・照 井 文 哉***

Effect of annealing conditions on microstructure, Vickers hardness and thermal expansion coefficient of lead-substituted fluorphlogopite mica glass ceramics

Tsuyoshi FURUSAKI, Hiromi SAKAGUCHI and Fumiya TERUI

Abstract

Glass consisting of lead-substituted fluorphlogopite composition ($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) was annealed to be mica glass ceramics by the following two ways; annealing at a desired temperature of 600°C to 850°C (single annealing), and annealing at a desired temperature of 600°C to 800°C and then at 850°C (double annealing). Mica crystals were more densely precipitated in glass ceramics by double annealing. Vickers hardness of mica glass ceramics decreased with increasing annealing temperature. The mica glass ceramics obtained by the both ways had thermal expansion coefficient of 5 to $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ at 50°C to 250°C and 3 to $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ at 250°C to 500°C, and were easily drilled by annealing above 800°C.

1. 緒 言

金雲母($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)の水酸基をフッ素で、カリウムを鉛でそれぞれ置換した鉛フッ素金雲母組成($\text{K}_{1-2n}\text{Pb}_n\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)の溶融物を急冷すると無色透明なガラスが得られる。これを700°C以上の温度で8時間熱処理すると雲母ガラスセラミックスを作製できる^{1, 2)}。著者らは、これらの条件で熱処理して作製した雲母ガラスセラミックスにおける熱処理温度と微細構造, 密度およびビッカース硬度の関係を報告した²⁾。その際, 雲母ガラスセラミックス中に析出する雲母結晶は熱処理温度が高くなるに連れて大きく成長するなど, その微細構造が熱処理条件により大きく異なることが明らかになった。一度低い温度で熱処理した後それより高い温度で再び熱処理(以後, この操作を2回熱処理と呼ぶ)して得られた雲母ガラスセラミックスの微細構造および諸性質についての研究はこれまでは報告されていない。

本研究では, フッ素金雲母の全てのカリウムを全て鉛で置換した鉛フッ素金雲母ガラスセラミ

ックス($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)を2回熱処理により作製し, その微細構造, ビッカース硬度および熱膨張係数に及ぼす熱処理条件の効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

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。このガラスを600~850°Cの所定の温度で8時間熱処理(1回熱処理)した後, さらに850°Cで4時間熱処理(2回熱処理)し, 雲母ガラスセラミックスを作製した。

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, 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, 微小硬度計(島津製)によるビッカース硬度および自作の熱膨張係数測定装置による熱膨張係数の測定を行っ

* 助教授 物質工学科

** 北海道日高乳業株式会社

*** 技 官 (技術専門職員・物質工学科)

た。また、木工用ドリル（HSS 鋼，2.5mm ϕ ）を用いボール盤で雲母ガラスセラミックスに穴開けを行い、機械加工性の評価を行った。

3. 結果と考察

600℃で8時間熱処理して得られた試料では雲母結晶の析出はほとんど認められなかった。700℃で8時間熱処理すると、図1(a)に見られるような雲母結晶が試料中に点在して析出し、750℃では試料全体に大きな雲母結晶が互いに交差するように析出した（図1(b)）。また、この試料の雲母結晶間には隙間が認められた。一方、600℃で8時間熱処理後さらに850℃で4時間熱処理した試料では、図1(c)に見られるように、試料全体に微細な雲母結晶がほとんど隙間なく密に析出し

ており、700℃で8時間熱処理後さらに850℃で4時間の熱処理では試料全体により大きな板状の雲母結晶が隙間なく互いに絡み合うように析出していた（図1(d)）。1回熱処理の試料では、雲母結晶がガラス中に含まれる不純物や気泡等を核として析出し成長する。これに対して、2回熱処理した試料では、不純物や気泡に加え1回目の熱処理の際に析出した結晶の先端を核として2回目の熱処理時にそこからも新たに結晶の析出・成長が生じたために、結晶がより密に絡み合った微細構造になったと考えられる。

図2に、ガラスと1回熱処理および2回熱処理した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の関係を示す。なお、横軸は1回目の熱処理温度を表している。ガラスのビッカース硬度は約600kg/mm²であった。1回熱処理

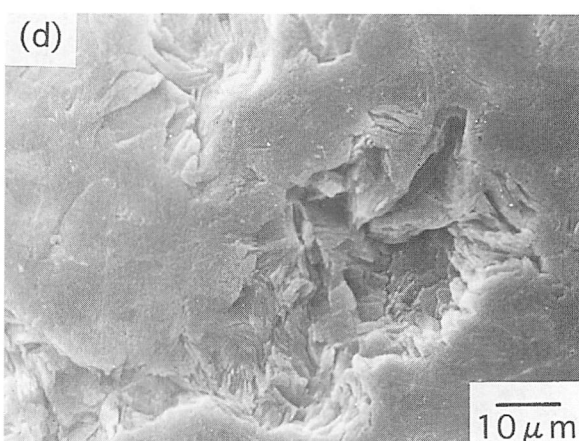
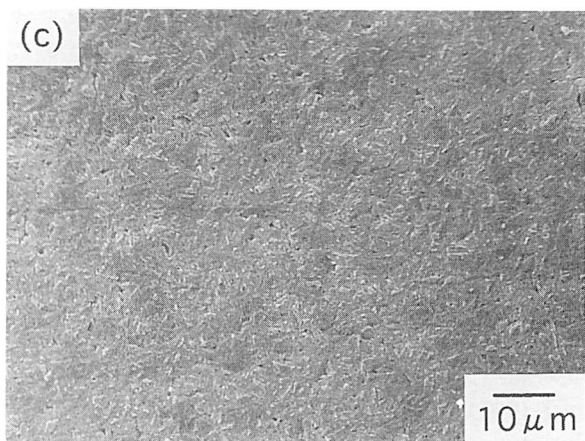
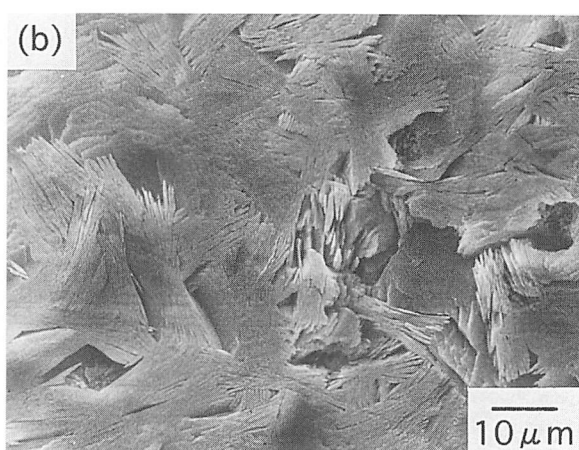
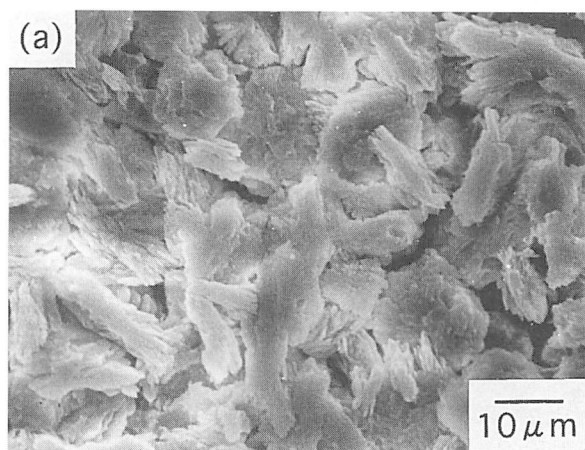


図1 雲母ガラスセラミックスの微細構造

(a) 700℃－8時間

(b) 750℃－8時間

(c) 600℃－8時間→850℃－4時間

(d) 700℃－8時間→850℃－4時間

して得られた試料では，700℃までビッカース硬度はほとんど変化せず，700℃から750℃の温度域で急激に減少し，800℃以上の温度で180kg/mm²とほぼ一定となった。同様の傾向がフッ素金雲母－フッ素白雲母系ガラスセラックスにおいても報告されている³⁾。このビッカース硬度の減少は，750℃以上で試料中に柔らかい鉛フッ素金雲母の結晶が析出したことによると思われる。これに対して，600～700℃で8時間さらに850℃で4時間熱処理して得られた試料のビッカース硬度は，1回目の熱処理温度の上昇に伴って僅かに減少し約180～280kg/mm²程度であった。このような低い硬度となったのは，図1(c)と(d)に見られたように2回熱処理により試料全体に雲母結晶が析出したことによると考えられる。また，1回目の熱処理が750℃以上で8時間さらに850℃で4時間熱処理した試料の硬度は，1回熱処理した試料のそれとほぼ同じ値となった。

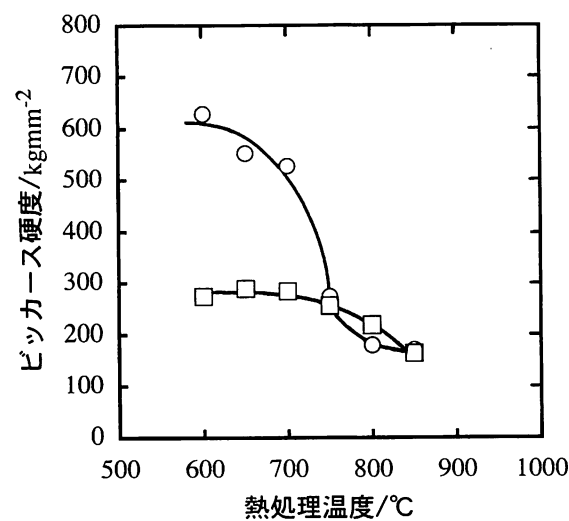


図2 熱処理温度とビッカース硬度の関係
○：1回熱処理試料
□：2回熱処理試料

表1に，1回熱処理して得られた試料および2回熱処理した試料の熱膨張係数を示す。試料の熱膨張係数は熱処理条件にはほとんど影響を受けず，50℃から250℃の温度域では $5 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，250℃から500℃までの温度領域では $3 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。このように，熱膨張係数は高温域の方が小さくなることが明らかになった。これらの熱膨張係数の値は，炭化ケイ素 ($5.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)，炭化チタン ($7.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)，酸化ベリリウム ($8.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 等と同程度であった⁴⁾。
木工用ドリルを用いて機械加工性を評価した結

果，750℃以上で熱処理するとドリルにより穴を開けることができた。とくに，800℃以上で作製した場合，ドリルの刃はほとんど抵抗を感じることなく試料を貫通した。2回熱処理試料でも同様の結果が得られ，熱処理条件による機械加工性の顕著な差異は認められなかった。

表1 雲母ガラスセラミックスの熱膨張係数

	熱処理温度/℃	熱膨張係数/ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
		50～250℃	250～500℃
一回熱処理	650	7.4	4.7
	700	6.3	4.4
	800	5.6	4.0
二回熱処理	650 ⇒ 850	6.4	4.5
	700 ⇒ 850	8.1	5.0
	800 ⇒ 850	6.7	4.5

4. 結 論

鉛フッ素金雲母組成 ($\text{Pb}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) のガラスを750℃以上で8時間熱処理すると温度の上昇に伴って大きな雲母結晶が析出し，結晶間には隙間が多く認められた。これに対して，600～800℃で8時間さらに850℃4時間熱処理した場合は，雲母結晶は隙間なく密にかつ互いに交差するように析出し，熱処理の方法により微細構造に差異が認められた。

1回熱処理試料の硬度は700℃以上で熱処理温度すると温度の上昇に伴って急激に減少したが，2回熱処理試料の硬度は1回目の熱処理温度が高くなるにつれて徐々に減少した。

熱膨張係数およびドリルによる機械加工性は，熱処理条件による差異が認められなかった。

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に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 松下 徹・白鳥昌之・網島 群・小平紘平,
窯業協会誌, 90, 163 (1982).
- 2) 古崎 毅・井上靖之・斉藤 譲・平野博人・
照井文哉, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 第
34号, p89 (1999).
- 3) K.Kodaira, H.Fukuda, S.Shimada and T.Mat-
sushita, Mat. Res. Bull., 19, 1427 (1984).
- 4) 日本セラミックス協会, “セラミック化学”,
(1993) p183.

(平成11年11月29日受理)