

## バリウム雲母を析出させた結晶化ガラスの機械的性質

宇野智子・春日敏宏<sup>†</sup>・中山 伸

HOYA(株)材料研究所, 196東京都昭島市武蔵野3-3-1

## Mechanical Properties of Barium-Mica-Containing Glass-Ceramics

Tomoko UNO, Toshihiro KASUGA<sup>†</sup> and Shin NAKAYAMA

Materials Research Laboratory, HOYA Corporation, 3-3-1, Musashino, Akishima-shi, Tokyo 196

[Received September 17, 1991; Accepted November 21, 1991]

Fine mica crystals (1-2  $\mu\text{m}$ ) were precipitated by re-heating glasses in the system  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . This glass-ceramics were two times stronger ( $\approx 350$  MPa in bending) than conventional mica-containing glass-ceramics. The glass-ceramics contained two types of mica crystals, i. e., calcium-rich type and barium-rich type.  $\text{MgF}_2$  in the glass compositions was effective to increase the content of the barium-mica crystal. It was found that barium-rich mica crystal effectively deflected cracks to improve mechanical strength, and that calcium-rich mica crystal generated the ease of machining.

**Key-words:** Machinable-ceramics, Glass-ceramics, Mica, High-strength, Crack-deflection

## 1. 緒 言

雲母を含有する結晶化ガラスは、快削性、電気的絶縁性に優れた特性を示す材料として知られている<sup>1)~4)</sup>。雲母含有結晶化ガラスの快削性は、雲母結晶の層間域イオンの結合力が弱いために層間域位置で劈開しやすいこと、更に結晶化ガラス中で雲母結晶が交錯していることによるとされている<sup>1)~6)</sup>。しかし、この種の結晶化ガラスは強度及び靱性が小さいために、用途がかなり制限されている。この原因の一つとして、雲母相の層間域イオンの結合力が弱いことがあげられる。

そこで、著者らは、強度の高いマシナブルセラミックスを作製するため、層間域イオンの結合力が比較的強いとされているバリウム雲母 ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ )<sup>7),8)</sup> が析出するガラスを結晶化させ、曲げ強度350 MPa という高強度な材料を得たことについて報告した<sup>9)</sup>。この結晶化ガラスは、母ガラス組成に  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を加えることで、母ガラスの安定化と析出結晶相の微細化を促進し、強度向上を図ったものである。析出した結晶はバリウムとカルシウムが固溶した雲母 ( $(\text{Ba}, \text{Ca})_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ ) であり、多量の結晶粒子が交錯しながら析出し、そのサイズは従来の雲母含有結晶化ガラスに比べてかなり微細 (1~2

$\mu\text{m}$ ) であった。

上記の結晶化ガラスの原料中には、熔融中でのフッ素の減少を補うため、3 wt% の  $\text{MgF}_2$  が過剰に添加されている。  $\text{MgF}_2$  の添加は雲母結晶の析出に大きな影響を及ぼしていると考えられる。そこで、本研究では、上記の結晶化ガラスについて、  $\text{MgF}_2$  の添加がその微構造に及ぼす影響について調べた。更に析出した雲母結晶が結晶化ガラスの機械的性質の向上に果たす役割についても知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の調製

$\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を原料として用いて、重量比で、 $70[\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2] - (30-X) [\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] - X[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  ( $X=2,4,6,8,10$ ) 組成 (以下 BCT 系と略す)、及びこれに  $\text{MgF}_2$  を 3 wt% 過剰に添加した組成 (以下 BCTM 系と略す)、更に雲母成分の Ba を Ca に置換した、 $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2] - 22 [\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] - 8 [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ ) に 3 wt% の  $\text{MgF}_2$  を添加した組成に相当する混合物を調製した。これを  $1500^\circ\text{C}$  で 1.5 時間熔融し、黒鉛板上に流し出した後アニールを行いガラスを得た。上記の方法で得られたガラスを、 $1000^\circ\text{C}$  又は  $1050^\circ\text{C}$  で 2 時間大気中で熱処理して結晶化ガラスを作製した。

## 2.2 機械的特性評価

曲げ強度：得られた結晶化ガラスをダイヤモンド砥石 (粗さ #300) で直径 4~5 mm, 長さ 25 mm の丸棒に加工して、3 点荷重法 (クロスヘッドスピード; 0.5 mm/min, スパン; 15 mm) により測定した。

破壊靱性：得られた結晶化ガラスをダイヤモンド砥石 (粗さ #600) で  $4 \times 3 \times 18$  mm の角柱に加工して、Single Edge Precracked Beam (SEPB) 法<sup>10)</sup> により測定した。すなわち、ビッカース圧子を 20 kgf で試料表面に圧入して亀裂発生起点とした後予亀裂導入装置を用いて pop-in させた試料を用いて 3 点曲げ ( $L=4W:16$  mm) 法により測定した。

快削性：表面をダイヤモンド砥石 (粗さ #400) で研削した  $15 \times 15 \times 7$  mm の大きさの結晶化ガラス試料片に、

<sup>†</sup> 現在：名古屋工業大学材料工学科, 466名古屋市昭和区御器所町

Now with Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showaku, Nagoya-shi 466

1.5 mm のステンレス用ドリルで 3 kg の荷重をかけて深さ 7 mm の穴をあけ、1 秒間にあいた穴の深さを求めた。

### 2.3 析出結晶相の同定と組織観察

得られた結晶化ガラスを粉砕し、X 線回折 (XRD) により析出結晶相を同定した。

結晶化ガラス表面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察及びエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により成分分析した。また、結晶粒径を調べるため、鏡面研磨した結晶化ガラスの表面を 46% HF と HNO<sub>3</sub> の混合液 (重量比で 1 : 1) で 20 min エッチングし、十分な洗浄を行い反応生成物がないことを XRD により確認した後、SEM で観察した。更に、通常のイオンシニング法で作製した試料を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察も行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 MgF<sub>2</sub> の添加効果

図 1 に BCT 系と BCTM 系のガラスを 1050°C で結晶化

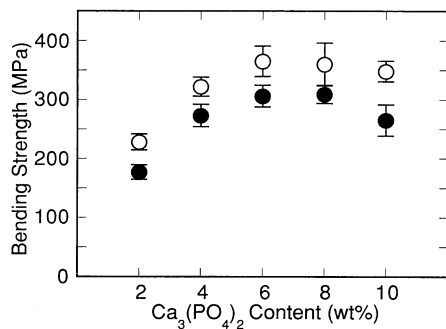


Fig. 1. Relation between Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> content in mother glass and bending strength of glass-ceramics. ●: BCT, ○: BCTM.

させた試料の曲げ強度を示した。いずれの系でも、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 量が 6~8 wt% の組成で高い曲げ強度を示した。また、MgF<sub>2</sub> を添加した BCTM 系は、BCT 系より 30~50 MPa 高い曲げ強度を示した。

図 2 は 6 wt% の Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を添加した BCT 及び BCTM 組成のガラスを 1050°C で熱処理した結晶化ガラスの XRD 図である。雲母結晶としては 2 種類の回折線が認められ、それぞれ、バリウム雲母 (Ba<sub>0.5</sub>Mg<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>) とカルシウム雲母 (Ca<sub>0.5</sub>Mg<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>) の回折線に類似していた。いずれの雲母相も層間域イオンとして Ba<sup>2+</sup> 及び Ca<sup>2+</sup> の両者を含む可能性はあるが、以下これらの雲母相を単にバリウム雲母及びカルシウム雲母と記すこととする。他に、MgSiO<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 結晶が析出した。Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の添加量が少ない組成 (X=2, 4) の結晶化ガラスでは、更に 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> 結晶が析出し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の含有量が多い組成 (X=8, 10) では、CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 結晶が析出した。

図 3 に 2~10% の Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を添加した結晶化ガラス中の雲母結晶の XRD ピーク強度を示す。なお、このプロットでは、バリウム雲母の (060) 面のピーク強度を用いた。MgF<sub>2</sub> を添加するとバリウム雲母のピーク強度は大きくなるのが分かる。なお、他の結晶のピーク強度については、ほとんど変化がなかった。つまり、MgF<sub>2</sub> を添加するとバリウム雲母の析出量が増加し、結晶化度が高くなったと考えられる。図 4 に 6% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を添加した BCT と BCTM 組成の結晶化ガラスのエッチングした面の SEM 写真を示した。六角板状の結晶が析出し、MgF<sub>2</sub> を添加した試料 (BCTM) の結晶粒径が比較的細かいことが分かる。

図 5 は 6% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を含む BCTM 組成の結晶化ガラ

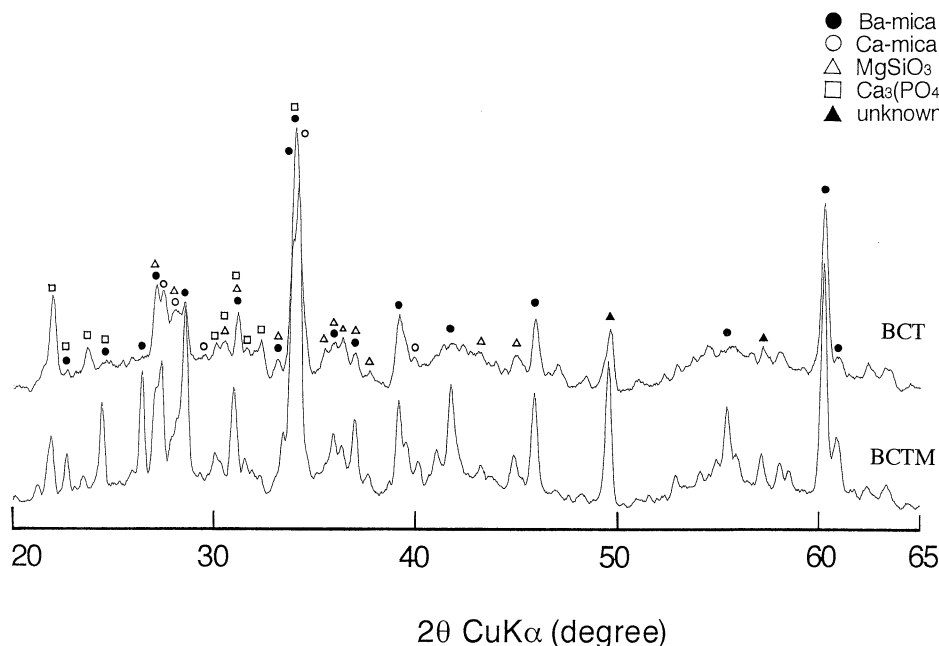


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the glass-ceramics (BCT and BCTM) containing 6 wt% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

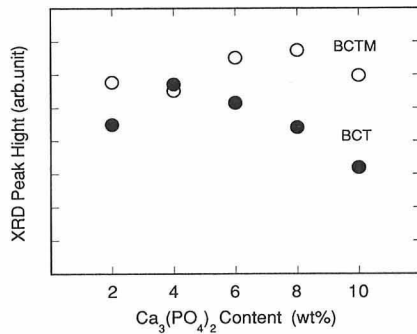


Fig. 3. Relation between  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  content in mother glass and XRD peak intensity of precipitated mica crystal (Cu  $K\alpha$ : 40 kV, 35 mA). ● : BCT, ○ : BCTM.

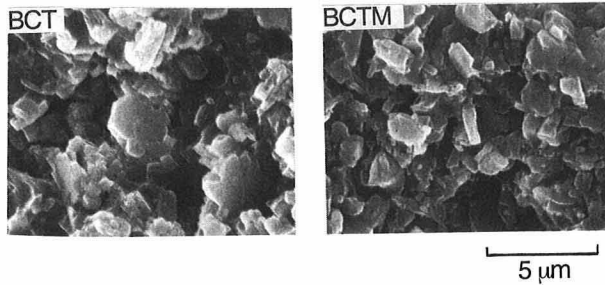


Fig. 4. SEM photographs of etched surface of glass-ceramics containing 6 wt%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

スの TEM 写真である。全体にわたって板状結晶が析出し、XRD (図2) から同定された  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  結晶はわずかしかが存在しないと思われる。つまり、この結晶化ガラス中の結晶粒子はほとんど雲母結晶であると考えられる。

図6に  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  含有量が 6 wt% の BCT と BCTM 組成の結晶化ガラスについて、SEM-EDS 分析を行った結果を示した。反射電子像のコントラストが明るく見える部分には、やや暗く見える部分に比べて、Ba 成分が多かっ



Fig. 5. TEM photograph of the glass-ceramic containing 6 wt%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in BCTM system.

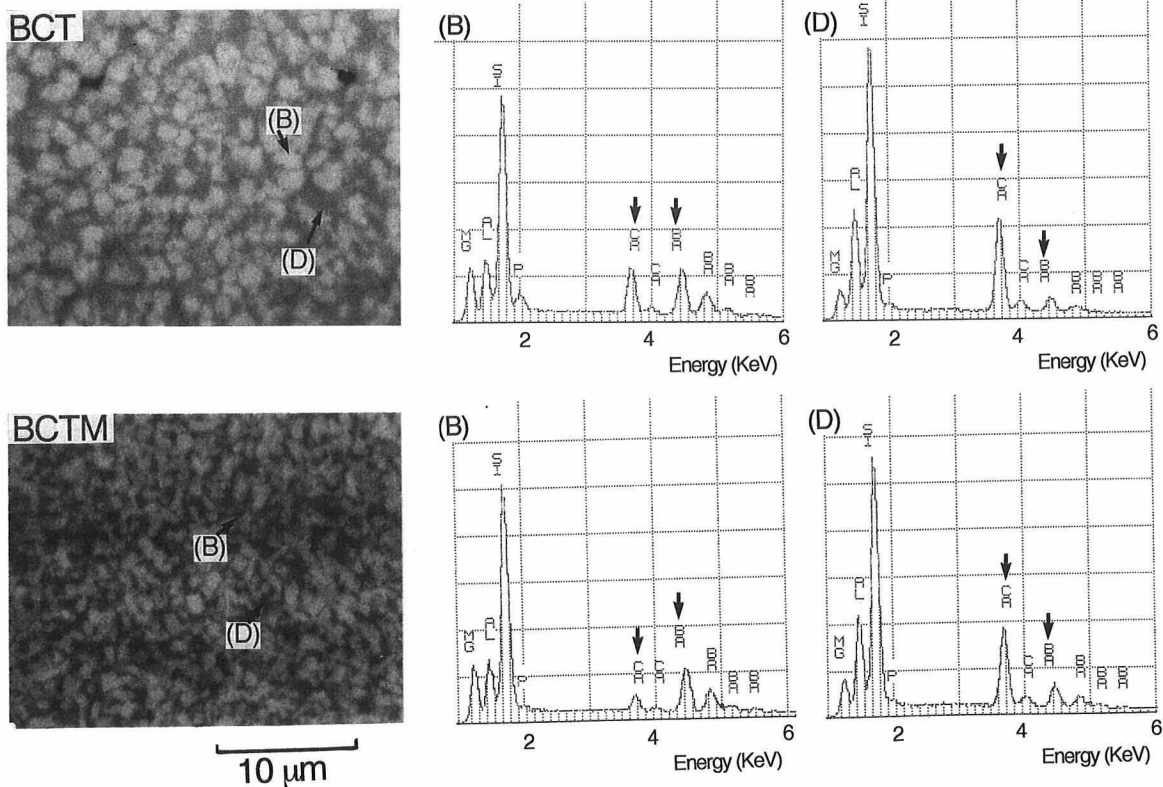


Fig. 6. Back scattered electron images of glass-ceramics containing 6 wt%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and EDS-spectra. Note the Ba-peak and the Ca-peak in the EDS spectra.

た。したがって、明るく見える部分はバリウム雲母相であり、暗く見える部分はカルシウム雲母相と判定された。図7に  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  含有量と EDS 分析の結果から求めた結晶相中の Ba/Ca 比 (atomic 比) との関係を示した。どの組成でも Ba/Ca 比が大きいバリウムリッチ相と Ba/Ca 比が小さいカルシウムリッチ相に大別することができた。また、Ba/Ca 比が大きい相は  $\text{MgF}_2$  の添加で更にその値が大きくなったが、Ba/Ca 比が小さい相には  $\text{MgF}_2$  添加による差は認められなかった。つまり、 $\text{MgF}_2$  の添加はバリウムリッチな雲母相のバリウム含量をより大きくする効果があると思われる。

以上のように、 $\text{MgF}_2$  の添加はバリウム雲母結晶の析出

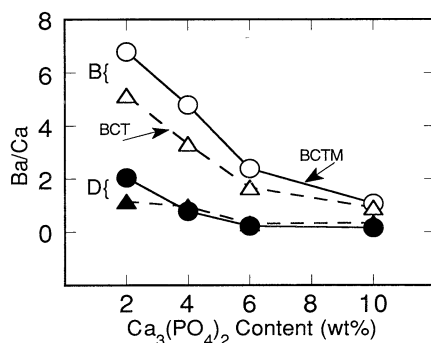


Fig. 7. Ba/Ca composition ratios of precipitated crystals, estimated from EDS analysis.  $\Delta$ : BCT,  $\circ$ : BCTM, B: Bright area in back scattered electron image, D: Dark area in back scattered electron image.

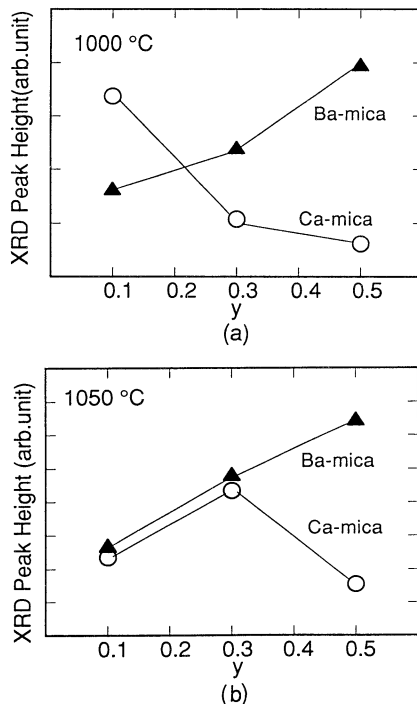


Fig. 8. XRD peak height of precipitated mica crystals as a function of  $y$  in glass composition  $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2-24[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]-6[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . (a) reheated at  $1000^\circ\text{C}$ , (b) reheated at  $1050^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$ : Ba-mica,  $\circ$ : Ca-mica.

量を増加させ、結晶粒を微細化する効果があり、このことが結晶化ガラスの強度を向上させるのに有効であったと考えられる。

### 3.2 析出雲母結晶の役割

バリウム雲母及びカルシウム雲母が機械的特性にどのように影響しているかを検討するために、雲母成分の Ba を Ca に種々の割合で置換した、 $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2]-22[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]-8[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  ( $y=0.1, 0.3, 0.5$ ) に 3 wt% の  $\text{MgF}_2$  を添加した組成のガラスを結晶化させ、バリウム雲母とカルシウム雲母の析出量が異なる試料を調製し、それらについて、結晶析出量及び機械的性質を調べた。

図8 (a), (b) は、析出した雲母結晶の X 線回折強度を  $y$  値に対してプロットしたものである。バリウム雲母のピークは (130) 面、カルシウム雲母のピークは (003) 面を用いた。Ba 量が多くなるほどバリウム雲母の回折強度は大きくなり、析出量が多くなることを示している。なお、Ba 量が少ない場合、すなわち、 $y=0.1$  では、 $1050^\circ\text{C}$  の熱処理でカルシウム雲母の析出量が  $y=0.3$  より少ないのは、その一部が他の結晶相 (未同定) に変化したためと考えられる。

図9 (a), (b) に  $y$  値が異なるガラスをそれぞれ  $1000^\circ$ 、 $1050^\circ\text{C}$  で熱処理した結晶化ガラスの曲げ強度及び破壊靱性値を示す。いずれの熱処理温度でもほぼ同程度の曲げ強度、破壊靱性を示した。バリウム雲母成分が多くなるに従っ

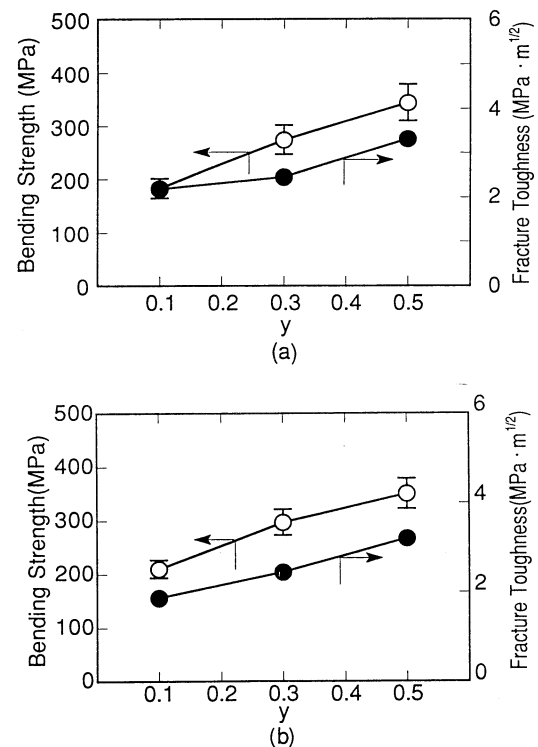


Fig. 9. Bending strength and fracture toughness of glass-ceramics as a function of  $y$  in glass composition  $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2-24[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]-6[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . (a) reheated at  $1000^\circ\text{C}$ , (b) reheated at  $1050^\circ\text{C}$ ;  $\circ$ : bending strength,  $\bullet$ : fracture toughness.

て曲げ強度及び破壊靱性値が高くなり、 $y=0.5$ 組成で、曲げ強度350 MPa、破壊靱性 $3.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を示した。曲げ強度と破壊靱性の関係<sup>11),12)</sup>から計算される臨界クラック長はほぼ一定(約 $50 \mu\text{m}$ )となることから、曲げ強度の向上は、破壊靱性の向上によるものであると考えられる。図10は、結晶化ガラス表面にビッカース圧子を圧入して圧痕のエッジから発生したクラック周辺のSEM写真(反射電子

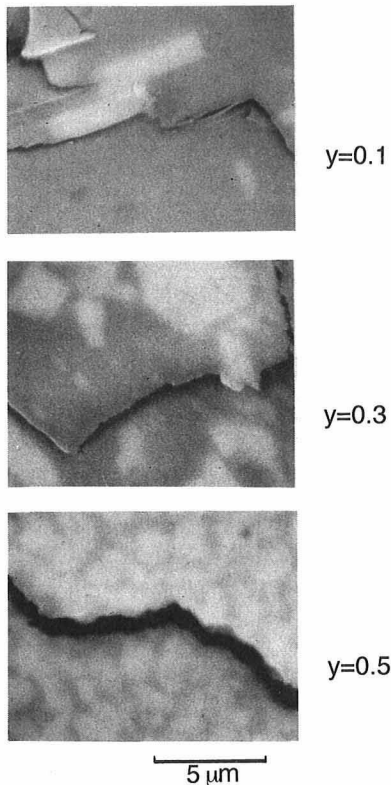


Fig. 10. SEM photographs of Vickers-indentation cracks introduced in glass-ceramics surfaces at a load of 49 N. Y indicates the y-value in the system  $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2-24[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]-6[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ .

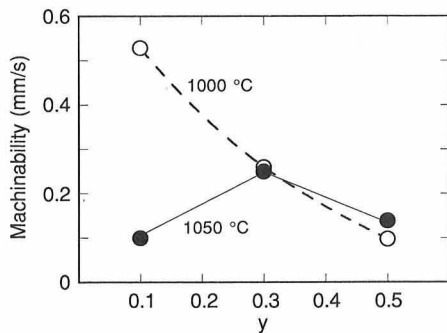


Fig. 11. Machinability of glass-ceramics. Y indicates the y-value in the system  $70[(\text{Ba}_y, \text{Ca}_{(0.5-y)})\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2-24[\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]-6[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ . ○: reheated at  $1000^\circ\text{C}$ , ●: reheated at  $1050^\circ\text{C}$ .

像)である。クラックが比較的明るい部分を避けるようにして進んだことが分かる。既に3.1節で述べたように、やや明るく見える部分がバリウムリッチ雲母である。すなわち、クラックは、カルシウムリッチ雲母中を通り、バリウム系雲母相を迂回している。このようなクラックの偏向はy値が大きくなるに従ってより複雑になる。すなわち、バリウム雲母が効果的にクラック偏向を引き起こし、靱性の向上をもたらすと考えられる。したがって、 $\text{MgF}_2$ の添加によってバリウム雲母が多く析出すると靱性が向上し、その結果、強度も向上すると考えられる。

図11に、 $1000^\circ$ 、 $1050^\circ\text{C}$ で熱処理した結晶化ガラスの快削性を評価した結果を示した。 $1000^\circ\text{C}$ の熱処理では、y値が小さいほど、すなわち、カルシウム雲母成分が増えるに従って快削性が向上した。また、 $1050^\circ\text{C}$ の熱処理では、 $y=0.1$ のとき、すなわち、図8の結果よりカルシウム雲母の析出量が少ないときには快削性が低下した。このことから、本研究の結晶化ガラスの快削性は主にカルシウム雲母によってもたらされると考えられる。

#### 4. 結論

ガラスから、バリウム雲母とカルシウム雲母とを複雑に絡み合わせて析出することにより高強度なマシナブルセラミックスを開発した。

(1)  $\text{MgF}_2$ の添加は、組織を微細化しバリウム雲母結晶の析出量を増加させる効果があることが分かった。その結果、曲げ強度350 MPa、破壊靱性 $3.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ のマシナブルセラミックスが得られた。

(2) 本研究の結晶化ガラス中の機械的性質に対して雲母結晶相が果たす役割について検討した。バリウム雲母はクラック偏向を引き起こして、強度、靱性向上に効果的に働き、カルシウム雲母は快削性の向上に寄与していることが分かった。

#### 文献

- 1) D. G. Grossman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 446-49 (1972).
- 2) K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossman, Proceedings of X th Inter. Cong. Glass., Kyoto, July, The Ceramic Society of Japan, Tokyo, No. 14 (1974) pp. 33-40.
- 3) W. Höland, W. Vogel, W. J. Mortier, P. H. Duvigneaud, G. Naessens and E. Plumat, *Glass Tech.*, 24, 318-22 (1983).
- 4) D. G. Grossman, *Am. Machinist*, 122, 139-42 (1978).
- 5) 松尾康史, 近藤和夫, 耐火物, 40, 166-71 (1988).
- 6) 山名一男, 石川県工試研究報告, 35, 37-42 (1987).
- 7) 北島罔夫, 工化, 74, 1792-96 (1971).
- 8) 平尾 穂, 島ノ上誠司, 酒井康司, 日化, 666-70 (1989).
- 9) T. Uno, T. Kasuga and K. Nakajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 3139-41 (1991).
- 10) JIS R 1607.
- 11) G. R. Irwin and P. C. Paris, in "Fracture: An Advanced Treatise, Vol. 3, Engineering Fundamental Effects", Ed. by H. Liebowitz, Academic, NY (1971) p. 9.
- 12) R. W. Davidge, "Mechanical behavior of ceramics", Cambridge University Press (1979) p. 38.