ガラス・マイカ系マシナブル材料の高強度化

阿部修実・香林和也

茨城大学工学部超塑性工学研究センター, 316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1

Strengthening of Machinable Glass-Mica Composites

Osami ABE and Kazuya KOURIN

The Research Center for Superplasticity, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarisawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511

The effect of additives has been studied to improve the strength of machinable glass-mica ceramics. Titania, Y_2O_3 -doped partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and celsian ($Ba_{1-x}Sr_xAl_2Si_2O_8$, $x=0, 0.1$ and 0.2) powders (10 mass%) were mixed to the previously prepared glass-mica powder (content of F-flogopite: 45 vol%) by using a ball mill. The ball-mill grinding without additives improves the strength from 144 to 172 MPa through the size reduction of mica grains and the increase in sintered density. The addition of TiO_2 and Y-PSZ is more effective to the microstructural refinement and the strengthening (190 MPa/ TiO_2 , 220 MPa/Y-PSZ). Y-PSZ particles are segregated to the longitudinal ends of mica grains and suppress their longitudinal growth. It is expected that the Y-PSZ particles act as the reinforcements to the glass matrix to enhance the strength. The growth of titania particles under sintering results in the limited effect to structural refinement and the smaller strength than that for Y-PSZ-doped materials. The addition of celsians is further effective to the size reduction of mica grains and related densification to improve the strength (203–241 MPa) markedly. The celsian particles do not show their coarsening as well as Y-PSZ, and dissolve to the glass phase during sintering gradually. It is considered that the dissolution of celsians suppresses the growth of mica grains by changing the chemical composition of the glass phase. The increase of Young's modulus of the celsian-doped glass phase should also contribute to the strengthening.

[Received September 15, 2006; Accepted January 18, 2007]

Key-words : Machinable composite, Mica, Strength, Microstructure, Grain size, Titania, Y-PSZ, Celsian

1. 緒 言

マシナブルセラミックスは、一般の工作機械と工具で切削加工が可能なセラミックスで¹⁾、ガラス中に劈開性のフッ素雲母の微結晶を析出させたシリカ系マシナブルセラミックス^{2),3)}が報告されて以来、ガラス・マイカ系、ワラストナイト系、窒化ケイ素・窒化ホウ素系、窒化アルミニウム・窒化ホウ素系、チタン酸アルミニウム系など数多くの材料が開発されてきた^{1),4)}。この中で、劈開性の微細なマイカ結晶の連続的な微破壊によりマシナビリティーを得るガラス・マイカ系材料は、特に快削性に優れる特徴を持っているが、強度は100 MPa程度であり高くない。そのため、マイカの層間結合力を高めたり^{5),6)}、ナノ・コンポジット化することなどで、高強度化が検討されている⁷⁾。しかしながら、これらの材料は主に熔融・結晶化法で作製され、原料を熔融するために1500°C以上の温度が必要で、結晶質の第2相の析出を制御することなどが必要である。

本研究では、製造温度を1300°C以下に抑えることができ、ガラス相の成分調整やマイカ含有量の制御が容易な焼結法について⁸⁾、あらかじめ合成したガラス・マイカ粉末に添加物を加えるだけで、緻密化と組織の微細化に寄与して高強度化する方法を検討した。添加物としては、チタニア、イットリア固溶部分安定化ジルコニア (Y-PSZ)、及び、組成の異なる3種類のセルシアン ($Ba_{1-x}Sr_xAl_2Si_2O_8$, $x: 0, 0.1, 0.2$) を用いた。チタニアとY-PSZは、焼結過程でマイカ粒子の成長をピニングして組織を微細化する効果を期待して添加した。特に、Y-PSZは粒成長を起しにくく、焼結後は微細な粒子としてガラス・マトリックスを分散強化する効果も期待した。セルシアンは、低熱膨張性ガラスセラミックスの成分としても利用されている化合物で^{9)~11)}、ここでは、マイカ粒子の成長に対するピニング効

果を示しながらガラス相に徐々に溶解して、最終的に第2の結晶相が残らない材料を作製する目的で添加した。

2. 実験方法

2.1 原料粉末と添加物粉末

原料のガラス・マイカ粉末には、45 vol%のフッ素金雲母を含むK-アルミノシリケート粉末 (三井鉱山マテリアル製、マセライト SP 用原料粉末、比表面積、 $SSA: 10.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を用いた¹²⁾。図1に原料粉末の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。粉末は薄片状のマイカとガラスからなる粉末であったが、一部に2~3 μm のマイカ粒子も認められた。添加物のチタニアに

Fig. 1. Morphology of starting glass-mica powder.

は、 $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ を加水分解して得た前駆体を 600°C で 2 h、熱処理して作製したアナターゼ型酸化チタンを用いた。部分安定化ジルコニア (Y-PSZ, 北興化学工業製, HZ-Y3M, 3 mol% Y_2O_3) も 600°C で 2 h、熱処理して使用した。組成の異なる 3 種類のセルシアン粉末 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $x: 0, 0.1, 0.2$, 以下, それぞれ B100, B90S, B80S とする。) は, 酸化物換算で合計 10g となるように秤量した非晶質シリカ (北興化学工業製, SSA: $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) と γ -アルミナ (北興化学工業製, SSA: $158\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 及び, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (いずれも和光純薬製, 試薬特級) を, 遊星ボールミル (栗本鉄工所製, 窒化ケイ素製容器及び粉碎媒体) によりアセトン中で湿式混合 (公転回転速度: 3 s^{-1} , 2 h) した後, 大気中, 1000°C で 2 h, 熱処理して作製した¹³⁾。合成粉末はすべて擬六方晶⁹⁾のヘキサセルシアン単一相であった。これらの添加物粉末を, 前述の遊星ボールミルにより, アセトン中, 2.5 s^{-1} で 1 h, 解砕した後, 汙過, 乾燥して添加物粉末とした。なお, セルシアン粉末の作製では, 原料の水酸化物と大気中の二酸化炭素との反応を避けるため, 熱処理前の粉体操作は窒素ガス雰囲気グローブボックス中で行った。解砕後の添加物の SSA は, $18.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (チタニア), $14.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Y-PSZ), $11.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (B100), $14.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (B90S), $12.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (B80S) であった。チタニアに市販品を用いなかったのは, Y-PSZ と同程度の粒子径の粉末とするためである。

2.2 焼結体の作製と評価

ガラス・マイカ粉末 18 g と添加物粉末 2 g を, 窒化ケイ素製のボール ($\phi 10\text{ mm}$, 充填率: 0.30) 及びメタノール (80 cm^3) とともに容積 500 cm^3 のポリプロピレン製容器に入れ, 転動ボールミルにより回転数 2 s^{-1} で 15 h, 混合し, 乾燥 (85°C), ふるい造粒 (60 メッシュ) して混合粉末とした。比較のため, 添加物を加えずに転動ボールミル処理のみを行った粉末 (SSA: $16.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) も作製した。以下, 未処理の原料粉末を M, ボールミル処理のみを施した粉末を G, チタニア, Y-PSZ, B100, B90S, B80S を添加した粉末をそれぞれ T, Z, B, N, E とする。これらの粉末をジルコニアで内張りした型を用いて $21.5 \times 6 \times 5\text{ mm}$ に金型成形 (面圧 17 MPa) し, 更に, 150 MPa で静水圧加圧 (CIP) 成形した。成形体の焼成収縮速度 (Φ) を, デイラトメータ (理学電機製, TMA) を用いて, 大気中, 加熱速度 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ で, 1250°C (保持時間: 1 min) まで測定した。一方, 1100°C で 2 h, 焼結した材料の断面寸法を $4 \times 3\text{ mm}$ に研磨し, $1\text{ }\mu\text{m}$ ダイアモンドペーストで研磨仕上げの後, 面取り ($\#600$) して強度測定に供した。

焼結温度 1100°C で作製した試験片の相対密度 (ρ) は画像解析で測定した。倍率 2000 倍で測定した研磨面の走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) を 2 値化し, 視野面積 ($64 \times 48\text{ }\mu\text{m} \times 4$ 視野) に対する閉気孔面積の比から相対密度を求めた。分解能は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ であった。また, アルキメデス法でかさ密度 (ρ_{bulk}) を測定し, ρ_{bulk} と ρ から求めた真密度 (ρ_{R}) を用いて閉気孔率 (P_{C}) 算出した。焼結温度 1250°C で作製した試験片の ρ と P_{C} はアルキメデス法で求めた。ここで, 前述の ρ_{R} を真密度とした。なお, 焼結体 M と G (焼結温度: 1100°C) の真密度 (ρ_{R}) は, それぞれ $2.57_8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と $2.57_0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ でほぼ一致した。結晶相は粉末 X 線回折法 (理学電機, RAD-C 型, $\text{Cu K}\alpha$ 線, 40 kV , 20 mA) で同定した。強度 (σ_{f}) は, スパン 10 mm , クロスヘッドスピード $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の 3 点曲げ法 (インストロン, 2282 型) で測定した。ビッカース硬度 (H_{V}) は, 強度試験後の試験片を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ・サスペンションで研磨し, 試験荷重 98 N で測定 (明石製作所, HV114 型) した。破壊靱性値 (K_{IC}) は Indentation Fracture 法 (Evans 式) で求めた。研磨試験片

Fig. 2. Influence of ball-mill grinding (G) and the addition of titania (T) and Y-PSZ (Z) on temperature dependence of shrinkage rate (Φ). M: as-supplied.

Fig. 3. Microstructure of sintered materials M (as-supplied) and G (ball-mill ground) at 1100°C (2 h) and 1250°C (1 min).

を 0.1% フッ酸でエッチングして SEM 観察 (日立製作所製, S-4300 型) した。SEM 画像から, 200 個のマイカ粒子について投影面積径 (d_{eq}), 長軸径 (d^{L}), 短軸径 (d^{T}), アスペクト比 (A) を測定した。ヤング率 (E) は超音波パルス反射法 (日本パナメトリックス, 5800 型) で測定した。

3. 結果と考察

3.1 無添加粉末の焼成収縮挙動

粉末 M, G, T, Z の焼成収縮速度 (Φ) の温度依存性を図 2 に示す。未処理粉末 M の焼成収縮は 1000°C 付近のショルダーと 1100°C 付近のピークを持つ 2 段階で進行した。ピーク温度付近の 1100°C (2 h 保持) と収縮速度測定後の 1250°C (1 min 保持) で微細組織を観察すると, 図 3 のように, どちらの温度でも板状ないし柱状のマイカ粒子がガラス・マトリックス中に分散した組織を示し, マイカ粒子のインターロック部には閉気孔が確認できた。焼結体の相対密度 (ρ) 及び閉気孔率 (P_{C}) と微細組織の特徴を表 1 に示す。マイカ粒子の長軸メジアン径 (d_{50}^{L}) は 1100°C で $1.31\text{ }\mu\text{m}$ であったのに対して, 1250°C では $2.88\text{ }\mu\text{m}$ となった。また, 1100°C では 3~4 個のマイカ粒子で囲まれた

Table 1. Density and Microstructural Feature of Sintered Materials

	1250°C(1min)		1100°C(2h)					
	ρ (%)	P_C (%)	ρ (%)	P_C (%)	d_{90}^L (μm)	d_{50}^L (μm)	d_{50}^T (μm)	A_{av} (—)
M	94.4 ₆	4.7 ₀	94.9 ₀	4.7 ₀	2.39	1.31	0.49	2.65
G	92.7 ₅	6.7 ₈	95.7 ₅	3.9 ₉	2.15	1.21	0.42	2.87
T	90.1 ₃	9.5 ₄	97.2 ₂	2.5 ₂	2.12	1.04	0.49	2.11
Z	95.2 ₃	4.0 ₆	97.1 ₅	2.5 ₄	2.02	1.02	0.44	2.31
B	89.8 ₅	9.9 ₈	98.9 ₆	0.8 ₀	1.71	0.87	0.38	2.32
N	88.4 ₃	11.2 ₁	98.9 ₉	0.8 ₆	1.88	0.92	0.33	2.81
E	86.5 ₉	12.8 ₆	98.7 ₆	0.9 ₂	1.74	0.90	0.36	2.50

1 μm 以下の微細な閉気孔であったものが、1250°Cになると多数個のマイカ粒子で囲まれた5 μm 以上の大きな閉気孔に成長していた。焼結温度が1100°Cでも残留気孔はほとんどすべて閉気孔となっていることから、閉気孔の成長は、1100°C以上の温度でマイカ粒子の成長と閉気孔の膨張・連結に伴って起こると考えられた。

3.2 ボールミル粉砕した無添加粉末の焼成収縮挙動

添加物を加えるときと同じ条件で原料粉末をボールミル処理すると、比表面積が10.0から16.3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ に増加し、この微細化に伴って、図2の ϕ も1050°C付近まで一様に増加し、 ρ は1100°Cで約1%改善された。しかしながら、1050°C以上では ϕ はそれ以上増加せず、表1のように、1250°Cでは密度がMよりも低くなった。マイカ粒子の d_{50}^L は1100°Cで1.21 μm 、1250°Cでも2.32 μm で、Mよりも小さかったが、図3のSEM写真に示したように、1100°Cで多数の微細な気孔が観察された。この微細な閉気孔が温度上昇に伴って膨張した結果、個々の閉気孔の大きさが減少しても、閉気孔の数が増加して密度が低下したものと考えられる。したがって、高密度の焼結体を作製するためには、マイカ粒子の成長を抑制すると同時に950~1050°Cにおける閉気孔の形成を抑制することが必要である。

3.3 焼結挙動に及ぼすチタニア添加及びY-PSZ添加の効果

温度1100°Cで2 h、焼結して作製した材料のX線回折パターンを図4に示す。焼結体MとGは、原料と同じく、フッ素金雲母の二つの結晶相(3T相と1M相)を示した。焼結体TとZでは、それぞれ、添加したアナターゼ相からルチル相に転移したチタニアと正方晶を主相とするY-PSZが確認できる。図2に示した収縮速度曲線は、TとZの ϕ が1030~1120°CでGに比べて大きく改善されることを示し、焼結密度(表1)も1100°Cで97%以上になった。図5に、1100°Cで焼結したTとZの高倍率のSEM写真を、M、Gと比較して示す。いずれの材料にも0.5~2 μm 程度に成長したマイカ粒子が認められた。焼結体Tでは、添加したチタニアの比表面積球相当径である0.08 μm 程度の大きさの粒子は認められず、チタニア粒子は焼結過程でマイカ粒子と区別できない程度に成長したと考えられる。図5中の矢印で示したY-PSZ粒子は比表面積球相当径0.07 μm とほぼ同じ大きさで、マイカ粒子の成長端に集まって観察された。

マイカ粒子の投影面積径(d_{eq})の区間0.25 μm ごとの個数分布を図6に示す。ただし、焼結体Tの分布には、少量ではあるが、成長したチタニア粒子も含まれている。未処理のM、ボールミル処理したGに比べて、TとGでは明らかに粒子径が小さく、また、表1に示したように、平均アスペクト比(A_{av})も小さくなることから、添加物粒子によってマイカ粒子の長軸

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered materials M (as-supplied), G (ball-mill ground), T (titania addition) and Z (Y-PSZ addition). Sintering: 1100°C (2 h), ● F-Phlogopite (1M), ○ F-Phlogopite (3T), ◆ Y-PSZ (tetragonal), ◇ Y-PSZ (monoclinic), ▲ TiO₂ (rutile).

Fig. 5. Microstructure of sintered materials T and Z compared with M and G. Sintering: 1100°C (2 h). Arrows indicate Y-PSZ particles at the longitudinal ends of mica grains.

方向の成長が抑制されることは明らかである。特に、ほとんど粒成長しないY-PSZを添加したときに焼結温度1100°Cにおける密度が高く、微細な粒子の添加が緻密化に効果的と考えられる。粒成長しやすいチタニア添加では、図2においても、1070~1120°Cにおける ϕ がZに比べて小さい。なお、TとZの収縮速度曲線には、1200°C以上で再び収縮が認められたが、1250°Cにおける焼結密度が1100°Cよりも低下していることから、この見かけの収縮は閉気孔の膨張を伴ったガラスの軟化変形と考えられる。

3.4 焼結挙動に及ぼすセルシアン粒子添加の効果

図7に、組成の異なる3種類のセルシアンを添加したB、N、Eの収縮速度曲線を示す。セルシアンを添加すると、焼成収縮は著しく促進された。収縮挙動を図2のT及びZと比較

Fig. 6. Distribution of equivalent size of mica grains (d_{eq}) in sintered materials M, T, G and Z.

Fig. 7. Influence of the addition of $BaAl_2Si_2O_8$ (B), $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Al_2Si_2O_8$ (N) and $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Al_2Si_2O_8$ (E) on temperature dependence of shrinkage rate (Φ). M: as-supplied.

しても、セルシアン添加系の1000~1100°Cにおける Φ が大きく、緻密化に及ぼす添加の効果が大きいことが分かる。この緻密化の促進はストロンチウムで置換したセルシアンでわずかに大きかった。しかしながら、図7中の矢印で示した変曲点の温度(1120°C)以上では閉気孔の膨張が進んでいると考えられ、1250°Cでは、表1のように、焼結密度が著しく低下した。図8に、温度1100°Cで作製した焼結体のX線回折パターンを示す。回折パターンには、フッ素金雲母の二つの結晶相(3T相と1M相)が認められたが、セルシアンのピークは痕跡程度にしか認められなかった。また、フッ素金雲母の1M(003)と3T(009)ピークの回折角はMと変わらなかった。図9に示したSEM写真でも、焼結温度1100°Cではセルシアンと思われる微細な粒子はほとんど観察されなかったが、焼結温度1080°C(2h)では、少量ではあるが、ほとんど粒成長していない微細なセルシアン粒子が確認できた。したがって、ガラス相に溶解する温度以下では微細なセルシアン粒子がマイカ粒子の成長端に集まって粒成長を抑制し、TやZに比べて Φ が大きくなる約1000°C以上になるとガラス相に徐々に溶解しながら緻密化を促進して、1100°Cでは完全に溶解すると考えられる。なお、1100°Cで作製

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of sintered materials B, N and E. Sintering: 1100°C (2 h), ● F-Phlogopite (1M), ○ F-Phlogopite (3T), ▼ $(Ba, Sr)Al_2Si_2O_8$ (monoclinic).

Fig. 9. Microstructure of sintered materials B, N and E. Sintering: 1100°C (2 h). Arrows indicate celtsian particles.

した焼結体Bのマイカ粒子の含有率はSEM像から43%と求められ、同一条件で焼結した焼結体M(45%)に比べてわずかに低下した。

このようなセルシアンの溶解と緻密化の関係を考察するため、1100°Cで焼結したセルシアン添加系のマイカ粒子の投影面積径(d_{eq})の個数分布を図10に、微細組織の特徴を表1に示す。セルシアン添加系の d_{eq} の分布を図6と比較すると、B, N, Eでは、特に1.0~1.5 μmの大きさの成分がTやZに比較しても少なくなっており、0.5 μmの成分が大幅に増えていることが分かる。また、表1から、セルシアン添加系では長軸の微細化の効果が大きいことばかりではなく、マイカ粒子の短軸メジアン径(d_{50}^L)も減少することが特徴的である。その結果、アスペクト比はTやZほど減少せず、MやGとあまり変わらない。更に、 d_{eq} の分布にはストロンチウムによる置換の影響がほとんどないことから、図7の収縮速度曲線の違いはセルシアンが溶

Fig. 10. Distribution of equivalent size of mica grains (d_{eq}) in sintered materials B, N and E.

解したガラス相の組成の違いによるものと考えられる。マイカ粒子の長軸径と短軸径が共に減少することは、TやZのような微粒子による長軸の成長抑制と明らかに異なった効果で、前述したように、セルシアン溶解によるガラス相の組成変化がマイカ粒子の微細化と緻密化に対して無視できない効果を及ぼしているものと考えられる。

ただし、1250°Cでは大幅な密度低下が認められた。セルシアンが完全に溶解すると、ガラス相の量が増えるとともにイオン性の高い第2族元素を溶解したガラス相の粘性が低下すると予想され、その結果、閉気孔の膨張が顕著になって密度が低下したものと推察される。特に、バリウムイオンに比べてイオン半径が小さいストロンチウムイオンが増えると、ガラスの粘性低下の度合いも大きくなると予想され、この考察は表1の1250°Cの密度が $B > N > E$ の順に低くなることと一致している。

3.5 焼結体の機械的特性に及ぼす添加物の効果

焼結温度1100°Cで作製した材料の機械的特性を表2に、また、強度(σ_f)とマイカ粒子の長軸90%径(d_{90}^L)平方根の逆数との関係を図11に示す。これらの値はすべて4ないし5本の試験片の平均値である。なお、試験片が小さいため、未処理材Mの強度はJIS R 1601に従ったスパン30 mmの3点曲げ強度121 MPaに比べて約20%高い。図11に示した σ_f は(d_{90}^L)^{-1/2}と良い相関を示し、組織の微細化が高強度化に寄与していることは明らかである。焼結体Bの強度が低い理由は今のところ良く分からない。一方、破壊強度、破壊靱性値と破壊源の大きさの関係式から、試験片内部の円盤状亀裂を仮定(係数 $Y=1.13$)¹⁴⁾して予測した破壊源の半径は47 μm (M)~14 μm (E)、試験片縁部の切り欠き亀裂を仮定(係数 $Y=1.99$)¹⁴⁾して予測した切り欠き深さも15 μm (M)~5 μm (E)となって、 d_{90}^L より明らかに大きく、マイカ粒子のインターロック部に形成される閉気孔が連結して破壊源となっていると考えられた。マイカ粒子の成長を抑制すると、組織が微細化されると同時に緻密化が促進されて、気孔の連結も少なくなり、強度が改善されたと考えられる。

焼結体Gでは、ボールミル処理による組織の微細化と約1%の密度向上によって、 σ_f は177 MPaに向上した。焼結体TとZでは、密度も97%程度まで向上し、組織もさらに微細化されることによって、 σ_f が190及び220 MPaまで改善された。この二つの焼結体の d_{90}^L と d_{50}^L の違いは少なく、Zでは H_V と K_{IC}

Table 2. Mechanical Properties of Sintered Materials

	σ_f (MPa)	H_V (GPa)	K_{IC} (MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$)	E (GPa)	$(K_{IC}/H_V)^2$ (μm^{-1})
M	144 $\pm$ 9	1.97 $\pm$ 0.08	1.1 $\pm$ 0.4 ₅	60.3	3.0 ₉
G	172 $\pm$ 23	2.19 $\pm$ 0.06	1.0 $\pm$ 0.4 ₃	60.3	4.1 ₁
T	190 $\pm$ 19	2.37 $\pm$ 0.11	1.0 $\pm$ 0.3 ₈	58.9	4.8 ₁
Z	220 $\pm$ 27	2.52 $\pm$ 0.08	1.1 $\pm$ 0.4 ₁	60.6	4.6 ₃
B	203 $\pm$ 32	3.07 $\pm$ 0.13	0.98 $\pm$ 0.2 ₅	65.4	9.8 ₁
N	223 $\pm$ 27	2.94 $\pm$ 0.07	0.96 $\pm$ 0.2 ₁	68.8	9.3 ₇
E	241 $\pm$ 24	3.03 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.7 ₀	68.0	8.6 ₅

Fig. 11. Dependence of fracture strength on reciprocal root of longitudinal size of mica grains.

が高くなっていることから、微細化と高密度化に加えて、Y-PSZによるガラス・マトリックスの粒子分散強化の効果が推察される。Y-PSZの応力誘起変態の影響は、添加量が少ないことなどから、良く分からなかった。セルシアン添加系では、緻密化と組織微細化が最も顕著であったが、 H_V と E も特徴的に高く、ガラス相の組成変化によるヤング率の増加も高強度化に寄与していると考えられた。

加工性は詳しく検討していないが、いずれの焼結体でも、市販の木工用又は鉄工用の歯を用いたハンドドリルによって、厚み3 mmの焼結体に直径1 mm及び3 mmの貫通穴開けが可能であった。Baikら¹⁵⁾はガラス・マイカ系材料のマシナビリティの指標として(H_V/K_{IC})²値を提案しており、この値が概ね10 μm^{-1} 以下で、Ti (C, N) 基サーメット工具を用いた切り込み深さ0.5 mm、加工速度1 m $\cdot$ min⁻¹の切削加工が可能と報告している。本研究で作製した材料はすべてこの条件を満たし、前述の穴開け試験と合わせて十分な加工性を維持していると考えられた。

4. 結 言

ガラス・マイカ系マシナブルセラミックスの高強度化を目的として、組織微細化と高密度化の効果を検討した。この目的のため、チタニア、イットリア固溶部分安定化ジルコニア (Y-PSZ)、及び、組成の異なる3種類のセルシアンを添加した。フッ素金雲母を45 vol%含むK-アルミノケイ酸塩ガラス原料を

ボールミル粉碎しただけでも、マイカ粒子は微細化して密度と強度が増加した。微細な粒子を添加すると、組織はさらに微細化され、密度も約2%増加して高強度化されたが、添加物粒子が成長すると、これらの効果は少なくなった。Y-PSZ粒子は焼結過程でほとんど成長せず、マイカ粒子の成長端に集まって、組織を微細化して強度を約1.5倍に向上させた。このとき、Y-PSZ粒子によるガラス相の分散強化の効果も示唆された。セルシアン添加系では、組織の微細化と高密度化は特に顕著で、強度は未処理材の約1.4~1.7倍に向上した。セルシアン粒子も焼結過程で成長せず、1000°C以上でガラス相に徐々に溶解しながら組織の微細化と高密度化に寄与すると考えられた。また、セルシアンを溶解して組成が変化したガラス相のヤング率の向上も高強度化に寄与すると予想された。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、原料粉末を御提供頂いた三井鉱山マテリアルの藤島準一氏に感謝します。また、SEM観察に際して御協力頂いた茨城県工業技術センターの佐藤 賢氏に感謝します。

References

- 1) The Ceramic Society of Japan (Ed.), "Handbook of Ceramics (2nd ed.), Application," Gihodo-Shuppan, Tokyo (2002) pp. 1260-1265 [in Japanese].
- 2) Grossmann, D. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 55, pp. 446-449 (1972).
- 3) Grossmann, D. G., *Am. Machinist*, Vol. 122, pp. 139-142 (1978).
- 4) Kusunose, T., Sekino, T., Choa, Y. and Niihara, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 2689-2695 (2002).
- 5) Uno, T., Kasuga, T. and Nakayama, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 315-319 (1992) [in Japanese].
- 6) Uno, T., Kasuga, T. and Niihara, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 3139-3141 (1991).
- 7) Uno, T., Kasuga, T., Nakayama, S. and Ikushima, A. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 539-541 (1993).
- 8) Miyake, T., *New Ceramics*, No. 5, pp. 45-51 (1988) [in Japanese].
- 9) Lee, W. E., Chen, M. and James, P. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, pp. 2180-2186 (1995).
- 10) Liu, C., Komarneni, S. and Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, pp. 2521-2526 (1995).
- 11) Chinn, R. E., Haun, M. J., Kim, C. Y. and Price, D. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, pp. 2668-2672 (2000).
- 12) Kourin, K., Takata, S. and Abe, O., *Proc. of Ann. Meet. on the Ceram. Soc. Japan* (2003) p. 96 [in Japanese].
- 13) Ohkuma, H. and Abe, O., *Proc. of Fall Symp. on the Ceram. Soc. Japan* (1995) p. 431 [in Japanese].
- 14) The Ceramics Society of Japan (Ed.), "Evaluation of Mechanical Properties of Ceramics," Gihodo, Tokyo (1979) pp. 16-17 [in Japanese].
- 15) Baik, D., No, K., Chun, S. and Yoon, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, pp. 1217-1222 (1995).