弗素リヒテライト組成高強度結晶化ガラスの組織*

**田草川 信雄・斎 藤 肇

(**名古屋大学工学部 現在信州大学工学部)

Microstructure of Fluor-richterite Composition Glass-Ceramic Having High Mechanical Strength***

By

Nobuo TAKUSAGAWA and Hajime SAITO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan)

The glass having fluor-richterite ($\text{Na} \cdot \text{NaCa} \cdot \text{Mg}_5 \cdot \text{Si}_8 : \text{O}_{22}\text{F}_2$) composition was crystallized by various heat treatments and the relation between microstructure and bending strength of the crystallized material was studied. The results obtained were as follows:

1) The difference of microstructure between the outer surface and the internal part of the crystallized material was observed. A small amount of enstatite coexisted with fluor-richterite (main crystalline phase) on the surface, whereas only fluor-richterite was found in the internal part.

2) The amount of crystalline phase and the crystallite size varied with the heat-treating conditions.

3) Microcracks formed on the surface of the specimen when it was heated up to crystallization temperature at a comparatively high heating rate.

4) Secondary grain growth of fluor-richterite crystalline particle occurred during the heat treatment for crystal growth at a comparatively high temperature.

5) The bending strength of the crystallized material decreased with the increase of crystallite size. However, no quantitative relation between them was obtained, presumably due to the influences of microcrack and inhomogeneity of the microstructure resulting from secondary crystal growth.

[Received August 2, 1971]

1. 緒 言

ガラスの強度は表面の傷によって強い影響を受け、多結晶体の強度は構成粒子の大きさと一定の関係をもつようであるが、結晶化ガラスの強度はその組織によって、いかなる因子の影響を強く受けるかが決まる。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスについてはすでに調べられているように¹⁾、結晶化ガラスの強度を理解するためには、その表面および内部の組織を詳細に調べる必要がある。

弗素リヒテライト ($\text{Na} \cdot \text{NaCa} \cdot \text{Mg}_5 \cdot \text{Si}_8 : \text{O}_{22}\text{F}_2$) 組成ガラスは加熱処理によって結晶化する。その結晶化過程について調べた結果はすでに報告^{2)~4)}し、また高強度の結晶化物を得るための加熱処理条件についても前報³⁾で報告した。しかし、結晶化物の組織、および組織と強度と

の関係については、まだ詳細な検討は行なわれていない。

本報告はガラスの相分離、結晶核生成処理および結晶成長処理からなる3段階の加熱処理を行ない、とくに、相分離処理時間、核生成処理時間および結晶成長処理温度を変化させたとき、このガラスから得られる結晶化物について、その表面と内部の組織をX線回折法と電子顕微鏡法で調べ、また、結晶化物の曲げ強度を測定し、組織と強度との関係について検討した結果を記したものである。

2. 試料ガラスの調製

1.035 Na_2CO_3 , 1.000 CaCO_3 , 3.838 MgO , 1.162 MgF_2 , 8.000 SiO_2 組成の原料混合物 100 g を白金坩堝 (直径 40 mm, 深さ 70 mm) につめて磁製の蓋をのせ、炭化珪素発熱体電気炉 (4.5 kW) 中で、1300°C で20分間の第1次熔融を行なった後、融液を鉄板上に流し出すと約 70 g の第1次熔融ガラスが得られる。同じ方法を

* 弗素リヒテライト系石綿組成ガラスの結晶化に関する研究 第7報

*** Studies on Crystallization of Fluor-richterite Composition Glass, VII

繰返して多量の第1次熔融ガラスを調製し、それを粉碎したもの 125 g を前記の白金坩堝につめ、磁製の蓋をのせ、1400°C で 40 分間の第2次熔融を行なった後、融液を鉄板上に流し出し、大体、厚さ 7 mm、幅 40 mm、長さ 200 mm の試料ガラスを得た。この実験では以上の方法で3個の試料ガラス (No. 1, 2, 3) を調製し、各々の弗素含有量を硝酸トリウム法で定量した結果、各々、4.63, 4.65, 4.69 wt% (理論量は 4.62 wt%) であった。また、ナトリウムも調製中に一部が揮散して理論量に近くなることがわかっている⁵⁾。

3. 実験方法

3.1 試験片の作成

調製したままの試料ガラス中にはかなり大きな歪があり、これをダイヤモンドカッターで切断しようとするとき亀裂が発生するので、試料ガラス (No. 1, 2, 3) を 550°C で 2 時間加熱した後、約 100°C/hr の速度で 200°C 以下まで徐冷し、歪を減少させた。除歪処理後、試料ガラスを大体 3×5×25 mm の大きさに切断し、さらに微粒研磨剤で表面を湿式研磨した。ただし、前報⁵⁾でものべたように、融液をガラス化するとき若干の弗化物が揮散し、調製したままの試料ガラス表面は組成が変化している可能性があるため、厚さ約 1 mm の表面層を切削除去した。この程度まで表面層を除去すれば組成変化の影響は認められない⁵⁾。

3.2 加熱処理

試料を金属発熱体使用の 2.5 kW 坩堝型電気炉内に金属線で吊り下げ、加熱処理を行なった。加熱処理過程を図-1 に示す。第1次処理の目的はガラス-ガラスの相分離をおこさせることである。このために 600°C で 0~48 時間の種々の時間 (t_1) 加熱処理したが、この温度では加熱時間とともにガラスの相分離によって生成する分相粒子の数と大きさが変化し、48 時間加熱した場合には比較的多量の分相粒子が生成する⁶⁾。第2次処理の目的は、弗素リヒテライト結晶核を生成させることであ

る。ただし、急激な核生成は亀裂発生の原因となる可能性が強い⁵⁾。このために、大部分の試料を 675°C で 4 時間加熱した。この温度は核生成速度が最大となる温度 (725~750°C) より低温であり、核生成速度はゆるやかである。しかし、最終的には 725~750°C における同じ程度に多数の核が生成する²⁾。なお、第2次処理の効果を比較検討するために、一部の試料の 675°C における加熱時間 (t_2) を 0~24 時間の範囲内で変化させた。第3次処理の目的は結晶を成長させて残存ガラスの量を減少させることである。このために、900°C または 950°C で 2 時間加熱した。これらの温度は弗素リヒテライトの成長速度が最大となる温度 (約 1000°C) より低い温度であるが、2 時間以上加熱しても残存ガラス量はほとんど変化しない⁴⁾。さらに高温で加熱すると輝石が析出する²⁾。昇温速度が大きいと試験片に亀裂が発生するので、2.5°C/min とした。加熱処理後は電源を切った電気炉内で 200°C 以下の温度まで放冷した。なお、亀裂の発生状態を観察するために、一部の試料には特定の加熱処理を加えた。

3.3 曲げ強度の測定

加熱処理によって結晶化させた試験片 (約 3×5×25 mm) をエッジ間隔 (a) が 20 mm の抗折試験機に設置し、約 25 kg/min の速度で $a/2$ の位置で荷重を加え、試験片の破断がおこったときの荷重 (P) を測定し、式 (1) によって曲げ強度 (S_B) を求めた。

$$S_B = 3 a P / 2 b h^2 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 b は試験片の幅、 h は厚さである。

3.4 X 線回折

3.4.1 析出結晶の同定 試料を 250 メッシュ以下の粒度に粉碎し、その 250 mg を縦 16 mm、横 20 mm、深さ 0.3 mm の容器につめたもの、試験片のものと表面、およびその表面層 (約 0.5 mm) を研磨除去した後の面に管電圧 30 kV、管電流 20 mA、スリット系 1.0—0.25—1.0 (mm) の条件で Cu K α 線を照射して X 線回折を行ない、その結果から析出結晶を同定した。

3.4.2 結晶粒径の測定 3.4.1 と同じ条件で試料粉末、試料のものと表面、および研磨面の X 線回折を行ない、28.5° (2θ) 付近に現われる弗素リヒテライト結晶の (310) 回折線の回折図形を求め、その半幅 (b_{310}) から式 (2) にしたがって [310] 方向の結晶の平均厚さ (L_{310}) を計算した。

$$L_{310} = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \dots \dots \dots (2)$$

なお、 $\beta = (b_{310} - b) \times 1.75 \times 10^{-2}$ ラジアン、 b は充分成長させた弗素リヒテライト結晶の (310) 回折線の半幅幅であり、測定の結果、 $b = 0.17^\circ (2\theta)$ であった。 θ は (310) 回折線のピークの位置 28.5° (2θ) の 1/2 とした。

3.4.3 結晶化度の測定 3.4.1 と同じ条件で試料粉末、試料のものと表面および研磨面の X 線回折を行な

I : Phase separation treatment, 600°C- t_1 (0~48 hr)

II : Nucleation treatment, 675°C- t_2 (0~24 hr)

III : Crystal growth treatment, 900° or 950°C-2 hr

Specimen was (a) held in the furnace at 600°C, (b) quenched into the air at room temperature, (c) heated up at a rate of 2.5°C/min, (d) cooled to 200°C in the furnace

Fig. 1. Heat treatment schedules.

い、 $24.5^\circ(2\theta)$ に現われる回折図のバックグラウンドの高さ I_X を求め、式 (3) にしたがって結晶化度 $C(\%)$ を計算した。

$$C=(I_G-I_X)\times 100/(I_G-I_C)\cdots\cdots(3)$$

I_G は弗素リヒテライト組成ガラスの粉末または研磨面のバックグラウンドの高さ、 I_C は試料ガラスを 1000°C で2時間加熱して、ほとんど完全に結晶化させたもののバックグラウンドの高さである。

3.5 電子顕微鏡観察

加熱処理前および加熱処理後の試験片の表面のカーボンレプリカおよび試験片の破断面を2.5% 弗酸にて処理した面のカーボンレプリカを2段法で作成し、それを最高10,000倍の倍率で電子顕微鏡により観察した。なお、試験片表面の亀裂の深さを調べるために、特定の厚さの表面層を10% 弗酸にて溶解除去した後の面の2段階レプリカ法による観察も行なった。

3.6 熱膨張の測定

試験片を押棒式示差熱膨脹計に設置し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で室温から 750°C まで昇温させ、試料の長さの変化を測定した。

4. 実験結果

4.1 肉眼観察

試験片を 600°C で8時間加熱した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 800°C まで昇温し、 800°C から $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 950°C まで昇温し、 950°C で2時間加熱した後、電源を切った電気炉内で放冷したものの写真を図-2に示す。図のように肉眼で多数の亀裂が観察された。これに対し図-1の加熱処理を行なった試料は透明性をもち、

Fig. 2. Photograph of the specimen heated up from 600°C to 800°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$, from 800°C to 950°C at a rate of $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, kept at 950°C for 2 hr, and cooled to room temperature in the furnace. A number of cracks are observed in the specimen (length=25 mm).

肉眼では亀裂は観察されなかった。ただし、加熱処理中に若干の収縮がおり、例えば、 $t_1=8\text{ hr}$, $t_2=0\text{ hr}$, $T_3=950^\circ\text{C}$ の条件下で加熱処理を行なうと、長さが3.1%収縮した。加熱処理後の透明性は T_3 によって差が生じ、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料に比較して $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料はより透明である。

4.2 曲げ強度

同じ条件で図-1の加熱処理を行なった2~6個の試料の曲げ強度 (S_B) を測定した。その最高値、最低値および平均値を表-1に示す。

曲げ強度は t_1 , t_2 および T_3 によって変化する。とく

Table 1. Experimental results.

No.	t_1 (hr)	t_2 (hr)	T_3 ($^\circ\text{C}$)	Bending strength, S_B			Original surface			Polished surface		Fractured surface L_C (μ)	Powder	
				min.	max. (kg/mm^2)	mean	L_{310} ($10^{-2}\mu$)	L_C (μ)	C (%)	L_{310} ($10^{-2}\mu$)	C (%)		L_{310} ($10^{-2}\mu$)	C (%)
1	2	0	900	24.5	27.8	26.2	4.7	0.2	80	5.3	83	0.2	5.3	82
2	8	0	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0	83
3	16	0	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.3	82
4	48	0	"	26.7	31.4	28.6	3.4	0.2	81	3.5	84	0.2	3.3	85
5	2	4	"	20.7	31.6	28.0	4.7	0.2	80	4.8	81	0.2	4.9	82
6	8	4	"	31.2	35.4	33.1	4.6	0.2	81	3.5	81	0.2	4.2	85
7	16	4	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0	83
8	48	4	"	18.9	28.5	25.6	4.2	0.2	79	4.5	84	0.2	4.0	83
9	2	0	950	36.3	39.8	38.0	—	—	—	—	—	—	6.3	91
10	8	0	"	28.2	29.8	29.1	6.1	0.4	95	5.4	90	0.4	5.7	91
11	16	0	"	24.0	32.2	28.0	—	—	—	—	—	—	12	89
12	24	0	"	28.5	35.9	32.5	—	—	—	—	—	—	17	90
13	48	0	"	29.4	32.4	30.4	—	1.5	95	—	94	0.4	20	93
14	2	4	"	32.0	32.3	32.2	6.7	0.4	93	6.8	91	—	7.0	91
15	8	2	"	38.6	38.9	38.5	7.4	0.4	94	5.0	93	—	5.7	92
16	8	4	"	43.8	44.8	44.3	7.4	0.4	92	5.0	91	0.4	5.7	91
17	8	8	"	43.9	45.5	44.7	7.4	0.4	95	5.0	92	—	5.7	91
18	8	24	"	40.8	45.5	43.2	7.4	0.4	94	5.0	94	—	5.7	92
19	16	4	"	32.4	33.4	33.0	7.5	0.4	93	12	90	25	12	91
20	24	4	"	28.5	32.7	30.0	—	—	—	—	—	—	19	89
21	48	4	"	24.3	32.5	28.3	24	0.6	93	—	93	25<	23	92
22	48	4	"	23.7	25.9	24.8	39	1.0	96	—	93	—	—	—

Fig. 3. Bending strength (S_B) vs. heating time at second step on the heat treatment schedule (t_2).

に、 $t_1=8$ hr, $T_3=950^\circ\text{C}$ で t_2 を 0 から 24 時間まで変化させたときの S_B の変化を図-3 に示す。 t_2 が短時間のときは、 t_2 とともに S_B が増加するが、 t_2 が 4 時間以上のときは、 S_B は一定となる。 T_3 による S_B の変化については、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の場合に比較して、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料の S_B は小さく、しかもばらつきが大きいことがわかった。したがって、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の場合は t_2 の影響が明らかではない。

なお、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料の破断面は多結晶体の破断面に類似しており、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料の破断面はガラスの破断面に類似している。

4.3 X線回折

4.3.1 析出結晶 図-1 の加熱処理を行なった試料の表面および研磨面の X 線回折の結果、前報³⁾と同様に試料表面には弗素リヒテライト結晶と輝石が認められ、研磨面には弗素リヒテライト結晶のみが認められた。とくに、湿式で表面を研磨した試料 (a), (b)、乾式で表面を研磨した試料 (c) および湿式研磨の後、 110°C で乾燥し、白金容器内に封入した試料 (d) に同時に図-1 の

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the surface of heat-treated specimens.

加熱処理を行なったものの X 線回折図形を図-4 に示す。(a) と (b) の比較からわかるように t_1 による輝石析出量の差は認められないが、(b), (c) および (d) の比較からわかるように、乾式研磨したものは輝石の析出量が多く、白金容器内に封入したものは少ない。

4.3.2 結晶粒径 (L_{310}) 図-1 の加熱処理を行なった各試料の L_{310} の値を求めた結果を表-1 に示す。 L_{310} 値は t_1 および T_3 とともに変化するが、 t_2 による変化は小さい。試料の表面の結晶と研磨面 (試料内部) の結晶の粒径には差が認められる。白金容器内に封入して加熱処理を行なった試料の、表面に析出した結晶の L_{310} 値は、封入しなかったものの値より大きい。

4.3.3 結晶化度 図-1 の加熱処理を行なった各試料の結晶化度 (C) を測定した結果を表-1 に示す。 t_1 および t_2 による C 値の変化は小さいが、 T_3 による変化は認められ、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料に比較して $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料の結晶化度は大きい。また、試料表面と試料内部 (研磨面) の結晶化度を比較すると、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料は表面の結晶化度が内部よりやや小さく、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料は表面の結晶化度が内部よりやや大きい。

4.4 電子顕微鏡観察

4.4.1 亀裂 加熱処理前の試験片の表面、 600°C の電気炉内に投入して 8 時間後に炉外へ出した試験片の表面および図-1 の加熱処理を行なった試験片の表面の電子顕微鏡観察を行なった。その写真を図-5 (a)~(g) に示す。

図-5(a) からわかるように試験片の表面には研磨中に生じた傷があり、また (b) からわかるように 600°C に加熱しても傷の変化は認められない。ただし、 0.1μ 程度の大きさの微細組織が認められた。これは 600°C 処理中に生じたものであるが X 線回折線を与えないので詳細は明らかではない。図-1 の加熱処理を行なったものの中で、 $t_1=0$ hr の条件で加熱処理を行なった試験片の表面には (c) のような微細な亀裂が発生した部分が容易に発見されたが、(d) と (e) のように $t_1=4$ hr の条件で加熱処理を行なった試験片表面には亀裂はほとんど認められなかった。

表面に亀裂が発生した試料を 10% 弗酸に浸漬させて表面層を溶解除去した後の面の電子顕微鏡写真を図-5 (h) に示す。図のように厚さ 5μ の表面層を除去した後の面には亀裂は認められない。

4.4.2 析出結晶の大きさ (L_C) 図-5 (c)~(g) の写真から図-1 の加熱処理を行なった試験片表面の析出結晶の長さを求めた。また、図-1 の加熱処理を行なった試験片の破断面の電子顕微鏡観察も行なった。その写真を図-5 (i)~(k) に示す。この写真から試料内部の析出結晶の長さ (L_C) を求めた。最も大きい結晶の長さを表-1 に示す。

Fig. 5. Replica electron micrographs of specimens.

各試料にはかなり大きさの異なる結晶粒子が混在しているが、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の場合は t_1 および t_2 が変化しても L_c 値はほとんど変化しない。また、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の場合も、 $t_1 \leq 8$ hr の範囲では同様である。ただし、 $t_1 > 8$ hr の範囲では t_1 の増加とともに L_c 値は増加する。試料の表面に析出した結晶の大きさと内部のものとを比較す

ると、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の場合および $T_3=950^\circ\text{C}$ で $t_1 \leq 8$ hr の場合は (d) と (j) との比較からわかるように顕著な差は認められないが、 $T_3=950^\circ\text{C}$ で $t_1 > 8$ hr の場合は、(g) と (k) との比較からわかるように、表面の結晶の方が小さい。

4.5 熱 膨 脹

heating rate = 5°C/min, length of specimen = 25 mm

Fig. 6. Thermal expansion curve of the glass heated at 600°C for 8 hrs.

600°C で 8 時間加熱した試料を室温まで冷却した後、室温から 750°C まで昇温させたときの熱膨脹曲線を図-6 に示す。この図から、100~500°C 間の熱膨脹係数 (α) を求めると、 $\alpha = 90 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。転移点は約 575°C、降伏点は 615°C であった。測定後の試験片を肉眼で観察したが、軟化変形は認められなかった。

5. 考 察

5.1 析出結晶の大きさと量

図-1 の加熱処理によって試験片の表面および内部に析出する主結晶は弗素リヒテライトである。この結晶は c 軸方向に長い柱状または繊維状結晶で、この実験の試料にも柱状に成長したものが観察された。したがって、結晶の大きさについては、結晶の長さ (L_c) と $[310]$ 方向の厚さ (L_{310}) 値を測定した。この場合は、これ以外の方向の大きさを測定することは困難である²⁾。 L_c と L_{310} は加熱処理条件によって変化するが、 L_{310} 値が増加または減少するとともに L_c 値も増加または減少する。ただし、表-1 からわかるように一部には L_{310} 値が変化しても L_c 値の変化が認められないものもあるが、これは L_{310} 値が平均値であるのに対して L_c 値は測定精度が悪く、しかも最も大きな結晶の長さを測定した値であるためである。

試料粉末、試料の表面および研磨面から測定した L_{310} 値を比較すると、表面の結晶粒子の大きさと内部（研磨面）のそれとの間には差が認められるが、これについては、つぎのことが考えられる。すなわち、前報³⁾および本報の 4.3.1 で述べたように、試料内部には弗素リヒテライト結晶だけが析出するのに対して、表面には弗素リヒテライトとともに輝石が析出し、しかも輝石の析出量は加熱処理前の試料ガラス表面の研磨方法および試料

ガラスを白金容器中に封入して行なうなどの加熱処理方法によって変化する。このことから、試料ガラスの研磨および加熱処理中に表面のガラス相の組成が変化し、内部のそれとの間に差が生じることが明らかである。このように、ガラス組成が変化すれば、そこにおける結晶核生成数および結晶成長速度も変化する、この結果、試料表面の結晶粒径と内部のそれとの間に差が生ずるはずである。とくに、この実験では結晶成長処理を 900°C または 950°C で行なったが、これらの温度は試料ガラス中の弗素リヒテライト結晶の成長速度が最も大きい温度（約 1000°C）に近い³⁾。試料ガラスに相分離および核生成処理を行なった後、このように成長速度が大きい温度で加熱すると、各結晶粒子は急速に成長し、同時にガラス相の量は減少し、短時間内で 10~20% となる。ここでは、この段階の結晶粒子の成長を 1 次的粒子成長と呼ぶ。この粒子成長によって残存ガラス量が少なくなった後、さらに結晶成長処理温度で加熱をつづけると、2 次的粒子成長がおこる可能性がある。この 2 次的粒子成長とは、一般に金属や酸化物の粉末が焼結する際におこる固相-固相の反応による粒子成長および固相間に液相が存在し、結晶粒子の液相中への溶解、液相中の結晶成分の拡散、成長する結晶粒子上への析出の 3 段階からなる粒子境界の移動過程による粒子成長を意味する。そして、この粒子成長は結晶粒径が小さいほど急速におこることが知られており⁷⁾、とくに液相が関与する場合は、液相の凝固点が成長する結晶の融点よりかなり低いと、粒子成長が促進されることもある⁷⁾。また、事実 C.K. Chyung⁸⁾ は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系結晶化ガラスにおいて、前述の 1 次的粒子成長につづいて液相（ガラス相）が関与した 2 次的粒子成長を観測している。

このように、結晶化ガラスにおいては 2 段階の粒子成長がおこる可能性があり、いずれの段階においてもガラス相の組成が結晶粒子の成長速度に対して強い影響を与える可能性があるため、試料表面の結晶粒径と内部のそれとの差が生じた原因が、2 段階の粒子成長速度または核生成数のうちのいずれであるかについては、さらに検討する必要がある。

粉末試料から求めた L_{310} の値は多くの場合に研磨面から求めた値に近い。これは試料内部に比して若干組織が異なる表面層の厚さがかなり薄く、粉末試料にすると表面層の影響がほとんど現われないためである。そこで、粉末試料から求めた L_{310} 値と t_1 との関係を調べた。その結果を図-7 に示す。

図-7 のように、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の場合は t_1 の増加とともに析出結晶の粒径は小さくなる。この傾向は従来この試料ガラスを 900°C またはそれ以下の温度で加熱処理したときにも認められ、これは、600°C 処理中にガラスの相分離がおこり、600°C 処理時間 (t_1) が長いほどガ

Fig. 7. Crystallite size (L_{310}) vs. heating time at first step on the heat treatment schedule (t_1).

ラスの相分離が進行し、この影響でさらに高温で加熱処理を行なったとき、より多数の結晶核が生成することにより起因するものと説明した³⁾。 $T_3=950^\circ\text{C}$ の場合も、 $t_1 \leq 8$ hr の範囲では同様な傾向が認められるが、 $t_1 > 8$ hr 以上の範囲では t_1 の増加とともに結晶粒径も増加している。この場合も、第2次処理後に昇温して 900°C 付近に達するまでは $t_1 \leq 8$ hr の場合と同様に t_1 が長いほど結晶粒径は小さいはずであるが、その後の結晶成長処理中に前述の2次の粒子成長がおこり、しかも、結晶粒子が小さいほど粒子成長が促進されるために、このような結果となったものと考えられる。

結晶析出量は C 値の測定結果によれば t_1 および t_2 による変化は小さいが、 T_3 による変化は認められ、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の場合の方が $T_3=900^\circ\text{C}$ の場合に比較して多い。試料の表面の C の値と内部のそれとを比較すると、 $T_3=900^\circ\text{C}$ の試料では内部の方がやや大きい、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料では表面の方がやや大きい。この場合、表面の結晶化度 (C) の値は弗素リヒテライトとともに析出する輝石の量の影響をうけているものと思われるので詳細な比較は困難であるが、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料の表面の結晶化度は弗素リヒテライト結晶が析出した後の残存ガラス中に輝石が析出することにより、さらに残存ガラスが減少するために比較的大きくなったものと思われる。

5.2 亀裂の発生

加熱処理前の試験片の表面および 600°C 処理後に室温まで冷却したものの表面には亀裂は観察されなかったが、図-1の加熱処理を行なった試験片のうち、 675°C における核生成処理を行なわないもの ($t_2=0$ hr) の表面には電子顕微鏡で観察される程度の小さな亀裂が発生した。そして、この微細な亀裂は、試験片の表面層を弗

酸で溶解除去した後の面を観察した結果から推察すると、厚さ 5μ 以下の薄い表面層のみに存在するようである。

微細な亀裂が発生する原因としては、作成したままの試験片表面には研磨傷があること、この組成のガラスの熱膨脹係数が大きいこと、相分離処理を行なった試料ガラスは $725^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度で核生成速度が最も大きく、この付近の温度で急激な結晶化がおこること^{2),4)}、結晶化すると収縮がおこることなどが考えられ、したがって、 600°C からの昇温過程の比較的低温領域 (700°C 付近) で亀裂が発生する可能性が強い。

一方、図-1の加熱処理で $t_2 \geq 4$ hr の試料にはほとんど亀裂が発生しないが、これは、試料ガラスを 675°C で加熱すると、主結晶の核生成が比較的ゆるやかに進む^{2),4)}、ここである程度まで核生成を進行させておくと、さらに昇温したとき急激な核生成がおこることが防止されるためと考えられる。

5.3 結晶化物の組織が強度におよぼす影響

一般に多結晶体の強度 (σ) と結晶粒径 (d) との間には式 (4) が成立することが知られている⁹⁾。

$$\sigma = \text{const} \cdot d^{-1/2} \dots \dots \dots (4)$$

また、この式は結晶化ガラスの曲げ強度と析出結晶の粒径との間にも成立する例が報告されている¹⁰⁾。

この実験では、加熱処理条件によって析出結晶の粒径 L_{310} の値が 0.03μ から 0.41μ まで変化し、 L_c の値が 0.36μ から 25μ 以上まで変化し、一方、曲げ強度も 18.9 kg/mm^2 から 44.8 kg/mm^2 まで変化した。ここで式 (4) が成立するかどうかを調べるために $T_3=950^\circ\text{C}$ の条件で加熱処理を行なった試料の $\log S_B$ と $\log L_{310}$ のプロットを行なった。その結果を図-8に示す。図のように、 $t_2=4$ hr の場合は粒径の増加とともに強度が減少し、したがって式 (4) と類似の関係があることを示しているが、 $t_2=0$ hr の場合はそのような関係は認められない。

図-8中の直線 (T) は式 (5) を満足し、しかも図中で $\log L_{310}$ 値の最も大きい点を通る直線である。

Fig. 8. Logarithm of bending strength (S_B) vs. logarithm of crystallite size (L_{310}).

$$S_B = \text{const} \cdot (L_{310})^{-1/2} \dots\dots\dots (5)$$

この直線と比較すると、 $t_2=4$ hr の場合でさえも式(5)を完全には満足しないことがわかる。この原因として二つのことが考えられる。その一つは、 $t_2=0$ hr の場合の方が直線(T)からのずれが大きいことからわかるように、試験片表面の傷、とくに加熱処理中に生じた亀裂が強度に影響をおよぼすことである。もう一つは、2次的粒子成長によるものと思われるが、試料によっては異常に大きくなった結晶粒子があり、測定された L_{310} の値が強度との関係を求めるのに有効な値であるか疑わしいことである。

さきに述べたように、試験片表面の微細な亀裂が S_B に影響をおよぼすことは図-3の結果およびそのときの結晶粒径と結晶化度などの値からも明らかである。すなわち、図-3のように $t_2 \leq 4$ hr の範囲では t_2 が長いほど S_B が大きくなる。このとき、 t_2 が長いと表面の亀裂は減少するが、 L_{310} 、 L_C および C の値はほとんど変化しない。これらのことから推察すると、 t_2 とともに S_B が増加する原因は試験片表面の亀裂の減少であろうと思われる。

$T_3=900^\circ\text{C}$ の試料は S_B のばらつきが大きく、強度と結晶粒径との間にも一定の関係は認められなかった。これは、 $T_3=950^\circ\text{C}$ の試料より残存ガラス量が多く、したがって、試験片表面の傷(研磨傷、加熱処理中に発生する微細な亀裂)が強度により強い影響を与えるためと考えられる。

6. 総 括

弗素リヒテライト組成ガラスを種々の加熱処理によって結晶化させ、それらの組織をX線回折法と電子顕微鏡法によって調べ、また、曲げ強度を測定し、結晶化物の組織と強度の関係について若干の検討を行ない、つぎの結果をえた。

1) 各結晶化物の表面と内部の組織を比較すると、結

晶粒径および結晶化度に差が認められた。また、表面には弗素リヒテライト結晶とともに若干量の輝石も析出した。

2) 結晶成長処理温度(T_3)が一定であれば、相分離処理時間(t_1)が異なるものでも結晶化度は同じである。平均の結晶粒径は $T_3=900^\circ\text{C}$ のときおよび $T_3=950^\circ\text{C}$ で $t_1 \leq 8$ hr のときは t_1 の増加とともに小さくなるが、 $T_3=950^\circ\text{C}$ で $t_1 > 8$ hr のときは t_1 の増加とともに大きくなる。これは2次的粒子成長がおこるためと考えられるが、この結果、大きさが顕著に異なる結晶粒子が共存する組織となる。

3) 加熱昇温速度が速いか、または核生成処理時間が短い($t_2 < 4$ hr)ときは結晶化物の表面に多数の微細な亀裂が発生する。

4) 結晶粒径が小さくなるとともに強度が大きくなる傾向が認められるが、理論的な関係は得られなかった。これは、2次的粒子成長による結晶粒子の粒度分布範囲が広がったこと、および試験片表面の亀裂の影響によるものと考えられる。

文 献

- 1) T. Kanbara, M. Tashiro, *Yogyo-Kyokai-Shi* **76** [11] 385-93 (1968).
- 2) 田草川信雄, 斎藤 華, 窯協 **78** [3] 92-100 (1970).
- 3) 同 上 **78** [12] 411-20 (1970).
- 4) 同 上 **79** [6] 189-98 (1971).
- 5) 同 上 **79** [10] 377-86 (1971).
- 6) 同 上 **77** [3] 95-103 (1969).
- 7) J.E. Burke, "Kinetics of High Temperature Processes" The Technology Press of Massachusetts Institute of Technology and J. Wiley & Sons, Inc., New York Chapman & Hall, Limited, London (1959). pp. 109~16.
- 8) C.K. Chyung, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [5] 242-5 (1969).
- 9) E. Orowan, *Repts. Prog. Phys.* **12**, 185 (1949).
- 10) 田代 仁, 作花済夫, 窯協 **68** [6] 158-63 (1960).

(8/2/1971 受付)