リシア雲母組成ガラスの結晶化に及ぼすジルコニアの影響

河合 進・元山宗之

兵庫県立工業技術センター, 654 神戸市須磨区行平町 3-1-12

Effects of Zirconia on Crystallization of Glasses with Lepidolite Composition

Susumu KAWAI and Muneyuki MOTOYAMA

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 3-1-12, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe-shi 654

[Received August 16, 1993; Accepted January 27, 1994]

The effect of zirconia on crystallization of glasses with lepidolite composition and properties of glass-ceramics obtained have been investigated. The batches of $7\text{LiF} \cdot 15\text{KF} \cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (wt%) were melted at 1500°C for 10 min and the melts were quenched by pressing the melt with platinum plate. The obtained glasses were heated at a constant heating rate, and the precipitated crystals were found to be lepidolite and β -eucryptite by X-ray diffraction analysis. The crystallization temperatures of lepidolite and β -eucryptite were 600 and 800°C , respectively at the heating rate of $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. However, in order to precipitate the lepidolite in the glass containing no ZrO_2 by isothermal heat-treatment, the crystallization of lepidolite required heating the glass at 500°C for more than 1 h. One percent ZrO_2 was sufficient for the crystallization of lepidolite. The activation energy for crystal growth of the glass was 268 kJ/mol . The thermal conductivity of glass-ceramics heated at 500°C for 1 h and then 800°C for 2 h was $0.033 \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$, which was larger than lepidolite glass-ceramics, and its thermal expansion coefficient and dielectric properties were similar to those of lepidolite glass-ceramics.

Key-words: Glass-ceramics, Crystallization, Lepidolite, β -eucryptite, Kinetics, Activation energy

1. 緒 言

雲母を含むガラスセラミックスは電気絶縁材や機械加工可能な材料としてよく知られており、フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$) やフッ素金雲母 ($\text{KMg}_{2.5}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$) 組成のガラスを熱処理して得られている¹⁾。これら雲母組成のほか、雲母組成中の陽イオンを他のイオンで置換したガラスについてもガラスセラミックスとしての可能性が見いだされている^{2),3)}。このような組成物は、通常の急冷法によって透明で均質なガラスが得られる場合と、冷却中に結晶化しガラスが得られない場合がある。例えば、 Li_2O やフッ素を含むリシア雲母組成のガラスは結晶化傾向が著しく、通常の急冷法や水中に投入するなどの急冷法では LiF 結晶の析出した乳濁ガラスしか得られない。しかし、双ロールによる超急冷法を用いると、透明で均質なガラスが得られることは既に報告した⁴⁾。この超急冷ガラスを熱処理するとリシア雲母及び β -ユークリプタイトが

析出し、熱膨張係数、熱伝導率の比較的大きなガラスセラミックスが得られる。本報告では、リシア雲母組成 ($\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) ガラスに核形成剤として ZrO_2 を添加し、ガラスの生成、結晶化過程に及ぼす ZrO_2 の影響及びガラスセラミックスの物性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

ガラスのバッチはリシア雲母組成に相当する $7\text{LiF} \cdot 15\text{KF} \cdot 28\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ (wt%) になるように無水ケイ酸、アルミナ、フッ化リシウム、フッ化カリウム（試薬特級）を用いて調合し、これに ZrO_2 を $0.5 \sim 10 \text{ wt}\%$ 添加してアルコールを加えて湿式混合した。ガラスの作製はバッチ 2 g をあらかじめ白金るつぽに入れ、 1500°C 、10分間熔融したのちるつぽを取り出し、直ちにるつぽ内の融液に白金板を押つけて急冷し、ガラス化傾向を調べた。

得られたガラスの結晶化過程及びガラスセラミックスの物性を調べるため、ガラスをめのう乳鉢で $74 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した粉末及び 30 MPa の圧力で加圧成形した試料を作製した。測定は、X 線回折装置（理学電機製、RAD-3C, $\text{Cu K}\alpha$ ）、示差熱天秤（理学電機製、8076型）、熱膨張測定装置（理学電機製、8096型）、熱伝導率測定装置（京都電子工業製、TC-22型）、Q メーター（YHP 社製、4342A 型）を用いて行い、構造と物性を検討した。

3. 結果及び考察

3.1 ガラス化傾向

リシア雲母組成のガラスは、結晶化傾向が著しく、通常の急冷では LiF 結晶の析出した乳濁ガラスであるが、冷却速度の大きい圧冷法では、 LiF 結晶は析出せず、X 線的にも結晶を含まないガラスが得られた。 ZrO_2 を添加した場合、 3% 以下では小さな気孔を含むが透明なガラスであり、 5% 以上では表面に結晶の析出が認められ、乳白色であった。図 1 に得られたガラスの X 線回折図を示すが、 ZrO_2 添加量 2% までは結晶の析出は認められず、 3% 以上で単斜晶 ZrO_2 の析出が認められるようになった。この結果から、リシア雲母組成ガラスへの ZrO_2 の溶解は 2% が限度であると考えられる。

3.2 ガラスの結晶化過程

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of glasses.

Fig. 2. Schematic diagram of DTA curve.

図2にガラス粉末の示差熱分析曲線の概略図を示すが、450°C付近にガラス転移温度 (T_g), 600~700°Cに第一結晶化ピーク (T_{c1}), 750~800°Cに第二結晶化ピーク (T_{c2}) が認められ, ZrO_2 の添加量によって各温度は変化した。昇温速度10°C/minでの結果を図3に示す。 T_g は ZrO_2 無添加の場合, 434°Cであるが, 添加量が2%では447°Cまで上昇し, 3%以上でもほとんど変化しなかった。 T_{c1} は, 熱処理試料のX線回折結果からリシア雲母の析出による発熱ピークと考えられるが, ZrO_2 無添加では673°Cであり, ZrO_2 添加量の増加とともに低下し, 10%の ZrO_2 添加では604°Cとなり, ピーク面積も増加する傾向を示した。 β -ユークリプタイトの析出と考えられる T_{c2} は, ZrO_2 添加量の増加とともにやはり低下し, 783°Cから750°Cまで低下した。以上の結果から, ZrO_2 の添加が β -ユークリプタイトの析出よりもリシア雲母のより低温での析出に効果的であることを示しているものと考えられる。

つぎに, 加圧成形した試料を500~750°Cで1時間熱処理し, 析出結晶の同定を行った。 ZrO_2 無添加のガラスは, T_{c1} より高い700°Cで熱処理してもリシア雲母の析出は認められず, β -ユークリプタイトのみが析出した。リシア雲母の析出には T_{c1} よりも低温の500°Cで1時間以上の熱処理が必要であった。一方, ZrO_2 を添加したガラスは, T_{c1} 以上の温度で熱処理すれば, リシア雲母と β -ユークリプ

Fig. 3. Relation between ZrO_2 contents and T_g , T_{c1} and T_{c2} (Heating rate: 10°C/min). Fig. 4. Relation between ZrO_2 contents and X-ray intensities of precipitated crystals.

タイトが析出した。図4に各ガラスを650°Cで4時間保持したのち, 更に800°Cで2時間熱処理した試料のリシア雲母と β -ユークリプタイト結晶の析出量の変化を示す。リシア雲母の析出は ZrO_2 1%以下の添加によって急激に増大するが, 1%以上ではほとんど変化がなかった。これに対し, β -ユークリプタイトは, ZrO_2 の添加によって逆に減少する傾向を示し, ZrO_2 1%の添加がリシア雲母の析出に効果的であると考えられる。

3.3 結晶化機構

ガラスを一定速度で室温から加熱するとガラス転移温度よりわずかに高い温度で結晶核が生成し, 更に高温でそれらの核が成長して全体が結晶化する。結晶化機構は核がガラス内部に多数生成し, 各結晶粒子が3次的に成長する内部核生成と, 内部には核がほとんど生成せず, ガラス表面から内部に向かって結晶化が1次的に進行する表面核生成に大別される。温度が T に達したときにガラス中に析出している結晶の体積分率 (x) 及びその増加速度はそれぞれ次の式で表される^{5),6)}。

$$dx/dt = A\alpha^{-(n-1)}(1-x)^k \exp(-mE/RT) \quad (1)$$

$$-\ln(1-x) = B\alpha^{-n} \exp(-mE/RT) \quad (2)$$

ここで、 α は昇温速度、 E は結晶成長の活性化エネルギー、 A 及び B は定数、 n 、 m 及び k は結晶化機構により決まる定数である。(2)式の両辺の対数をとって書き直すと次のようになる。

$$\ln \alpha = -mE/nRT - \ln[-\ln(1-x)]/n + \text{const.} \quad (3)$$

すなわち、種々の昇温速度で加熱し、結晶体積分率が x_0 になったときの温度 T_0 をとり、横軸に $1/T_0$ を、縦軸に昇温速度の対数をプロットすると直線の傾きより mE/nR が求まり、 n 及び m の値が分かれば結晶成長の活性化エネルギー E が得られる。DTA 曲線上に現れる結晶化による発熱ピーク温度においては、結晶体積分率は昇温速度にかかわらずほぼ等しいとされており⁷⁾、横軸にピーク温度の逆数をとっても同じであると考えられる。

図5は種々の昇温速度による DTA 曲線から求めた発熱ピーク温度の逆数と昇温速度の対数の関係を示したものである。いずれの場合も直線関係が認められ、発熱ピーク温度において結晶体積分率は昇温速度が変わってもほぼ一定であると考えられる。したがって、この直線の傾きは mE/nR を与える。一般に、試料粒径が小さくなると表面積が増加し、そのために表面結晶化の割合が大きくなることが知られている⁸⁾。本測定を試料は、粉末ガラスであるため表面結晶化が支配的であると仮定し、 $n=m=1$ として求めた活性化エネルギーの値を表1に示した。ZrO₂ 無添加ガラスの第一結晶化ピークに対する活性化エネルギーは、フッ素を含むリヒタライト組成ガラスの結晶化に対する活性化エネルギー 599 kJ/mol⁹⁾ によく一致した。ZrO₂

Fig. 5. Relation between natural logarithm of heating rate and reciprocal of peak temperature in DTA curves.

Table 1. Activation Energies for Crystal Growth

ZrO ₂ / %	E / kJ·mol ⁻¹	
	1st peak	2nd peak
0	577	339
1	268	297
3	276	301
5	268	276
10	293	247

Table 2. Properties of Glass-Ceramics Containing 1 % ZrO₂

Apparent density (g/cm ³)	2.30
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁷ / °C, 20-700°C)	113
Thermal conductivity (W / cm·°C)	0.033
Dielectric constant (1MHz)	4.5
Dielectric loss	0.005

を添加したガラスの活性化エネルギーは、無添加ガラスに比べて約 1/2 に減少するが、添加量による差はほとんどなく、ZrO₂ の添加が結晶化をより容易にすることを示している。また、第二結晶化ピークに対する活性化エネルギーも ZrO₂ の添加によって減少する傾向を示し、結晶化に対して効果的であることが確認された。

3.4 ガラスセラミックスの物性

表2に ZrO₂ 1 % 添加ガラスを 500°C で 1 時間保持したのち、800°C で 2 時間熱処理した試料の物性を示す。この試料の析出結晶は β -ユークリプタイト、リシア雲母の混合したものであった。ZrO₂ を含まないリシア雲母組成及びフッ素系雲母組成のガラスセラミックスの物性は既に報告した⁴⁾。

熱膨張曲線は、残留ガラスによると思われる T_g や軟化点が観察されたが、温度の上昇とともにほぼ直線的に増大し、熱膨張係数は $113 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と ZrO₂ を含まないリシア雲母系⁴⁾ とほぼ同じ値であった。このことは負の熱膨張係数をもつ β -ユークリプタイト ($-4 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) が存在するけれども、熱膨張係数の大きいリシア雲母 ($100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) や残留ガラス (約 $120 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) の効果が大きいものと考えられる。また、熱伝導率は ZrO₂ 1 % 添加により大きくなり、誘電特性はほとんど変化しなかった。

4. 結 論

リシア雲母組成 (KLiAl₂Si₃O₁₀F₂) ガラスの結晶化に及ぼす核形成剤としての ZrO₂ 添加効果と熱処理により得られたガラスセラミックスの物性について検討した結果、つぎのことが明らかになった。

(1) リシア雲母組成ガラスへの ZrO₂ の溶解量は 2 % が限度であり、3 % 以上の添加では単斜晶 ZrO₂ の析出が認められた。

(2) ZrO₂ の添加によりガラス転移温度は上昇傾向を示すが、結晶化温度は低下する傾向を示した。ZrO₂ 添加ガラスを熱処理すると 600~700°C でリシア雲母、750~800°C で β -ユークリプタイトが析出した。リシア雲母の析出には ZrO₂ 1 % の添加が効果的であった。

(3) 結晶化に対する活性化エネルギーは、ZrO₂ を添加すると無添加ガラスに比べて約 1/2 に減少し、268~293 kJ/mol であった。

(4) ZrO₂ 1 % 添加ガラスを 500°C、1 時間保持したのち、800°C で 2 時間熱処理して得られたガラスセラミックスの物性は、ZrO₂ 無添加のガラスセラミックスの物性に比べて熱伝導率が大きく、熱膨張係数、誘電特性などはほとん

ど変化しなかった。

謝 辞 本研究を進めるに当たり，ご指導頂きました大阪府立大学・南 努教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 作花済夫，“ガラス非晶質の科学”，内田老鶴圃（1983）p. 23.
- 2) R. M. Hazen and D. R. Wones, *Am. Mineral.*, **57**, 103-29 (1972).
- 3) W. H. Daniels and R. E. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 217-21 (1975).
- 4) 河合 進，元山宗之，セラミックス論文誌，**98**，604-06 (1990).
- 5) K. Matusita and S. Sakka, *Thermochim. Acta*, **33**, 351 (1979).
- 6) K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 81 (1979).
- 7) K. Matusita and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **59**, 159 (1981).
- 8) K. Matusita and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **54**, 241-51 (1981).
- 9) N. Takusagawa and H. Saito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **78**, 92-100 (1970).