アーク溶融法によるポルーサイト質ガラスセラミックスの合成と焼結体の作製

宮川直通・篠原伸広・奥宮正太郎

旭硝子(株)中央研究所, 221-0863 横浜市神奈川区羽沢町 1150

Synthesis and Fabrication of Pollucite Glass-Ceramics by Using Arc Melting Technique

Naomichi MIYAGAWA, Nobuhiro SHINOHARA and Masataro OKUMIYA

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221-0863

Synthesis and fabrication of pollucite glass-ceramics was investigated. The mixture which was measured to be the stoichiometric ratio of pollucite was melted by using an arc melting technique to synthesize the material in glass state. Milled powder of the glass was mold pressed and CIPed to obtain green compacts. Dense pollucite glass-ceramics were obtained by heat-treating the compact at 1400°C for 4 h in air. Enhanced densification of the present material was ascribed to the viscous deformation of the glass phase. Fracture strength and the Young's modulus of the resultant pollucite glass-ceramics were 102 MPa and 100 GPa at room temperature, respectively. Average fracture strength exhibited 128 MPa for specimens measured at 1000°C. Thermal expansion coefficient of the sample was $2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ between room temperature and 1000°C.

[Received November 25, 1998; Accepted April 22, 1999]

Key-words : Pollucite, Thermal expansion, Densification, Arc melting technique, Viscous deformation

1. 緒 言

低熱膨張セラミックスは優れた耐熱衝撃性を有しており、高温集塵フィルター、溶融金属用部材、熱処理用部材などとして幅広く使用されている。代表的な低熱膨張材料としてはコーディエライト、 β -スポジューメン、ユークリプタイト、チタン酸アルミニウムなどが知られている。しかし、これらの材料はいずれも耐熱性が低く、添加剤にもよるがコーディエライトでも安定して使用できる領域は1000~1200°Cと考えられる。一方、高温集塵フィルターなどでは未燃物の異常燃焼などにより局所的に1200°Cを超える温度が発生することがあるため、材料の耐熱性の向上が望まれている。1200°C以上の高温で使用可能な低熱膨張セラミックスの一つとしてポルーサイト($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)が挙げられる¹⁾。ポルーサイトの結晶構造は室温から高温まで立方晶系であり、200~600°Cにおける熱膨張はほぼゼロに近いという優れた特性が報告されている^{6),10)}。しかし、ポルーサイトの溶融合成には1900°C以上の温度を必要とすることが報告されており²⁾、通常の合成方法では工業的レベルで要求されるような大量の原料合成は困難である。また、本材料の粉末合成^{3),4)}、熱膨張挙動^{5)~7)}についてはいくつかの報告例があるが、いずれも粉末に関するものであり、焼結体の特性についてはほとんど知られていない。

著者らは、ポルーサイトの合成に対してアーク溶融法の適用を試みた。アーク溶融法は3000°C以上の温度の発生が可能であり、1900°C以上の合成温度が必要とされるポルーサイト組成ガラスの大量合成に適した方法と考えられる。更に、得られた非晶質原料を用いて焼結体の作製を試みた結果、緻密なポルーサイト質焼結体を得られる可能性が見いだされた。また熱的、機械的特性の測定も行ったので、以下にその結果について報告する。

2. 実験方法

出発原料には、セシウム源として Cs_2CO_3 (第一稀元素化学工業製)、アルミナ、シリカ源として Al_2O_3 (住友化学工業製、AKP-20)、 SiO_2 (関東化学製)を使用した。熱処理後にポルーサイトの量論比となるように乾式により1h混合後、混合原料

を図1に示したようなジルコニア铸造耐火物を内張りしたアーク溶融炉に投入し、溶融を行った。未溶融物の残留を防止するため、通电した状態で10 min 保持して十分に溶融した後、溶融物を水中に投入して急冷させ、ガラス体を得た。得られたガラスについて、原子吸光法及びICP発光分析法による組成分析、X線回折法による非晶質相の確認と熱処理後の結晶相の同定、TG-DTAによるガラス軟化点及び結晶化温度の測定を実施した。また、得られたガラスを粗粉碎機、乳鉢を用いて1 mm 以下にした後、遊星ボールミルによりアルミナボールを用いて粉碎し、焼結用原料とした。粉碎後の粉末に対してはレーザー回折散乱法による粒度分布の測定を行った。その粉末の平均粒径は2.06 μm であった。

ガラス粉末を60×60 mmの金型に充填し、19.6 MPaの圧力で予備成形した後、147 MPaの圧力でCIP成形を行い、成形体を得た。焼成は電気炉を用いて900~1600°Cの温度範囲で大気中で実施した。焼成時間は4 hとした。得られた焼結体に対してアルキメデス法による密度の測定、粉末X線回折法による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡(SEM)による微細構造の観察を行った。熱膨張率は、焼結体から5×5×20 mmの試験片を切り出した後、それを用いて室温から1000°Cの範囲で測定した。強度測定については、JIS R1607に従って焼結体

Fig. 1. Schematic illustration of the arc melting furnace.

から切断及び#800の砥石による研削加工によって $3 \times 4 \times 35$ mmの試験片を作製し、スパン30 mmの3点曲げ法により実施した。また、同じく焼結体から幅10 mm、厚さ1 mmの試験片を切り出し、室温弾性率の測定を行った。測定はJIS R1602に従い、試験片の引張り面に歪みゲージを貼付し、曲げ強度測定における最大荷重の70%まで負荷をかけた際の歪み量から弾性率を算出した。

3. 結果及び考察

図2に得られた溶融物の熱処理前後の粉末X線回折パターンを示す。得られた溶融物は透明であり、また相同定の結果からは出発原料の残留を示すアルミナ、シリカ等の結晶相のピークは認められず、良好な非晶質相であると判断された。また、 1400°C で熱処理した粉末からは立方晶ポルーサイトの回折パターンのみが検出されている。これらは、アーク溶融法というプロセスにより、ポルーサイトのような高融点を持つ物質でもガラス相の合成が可能であることを示している。

表1にガラスの組成分析の結果を示す。本実験により得られたガラスでは、ポルーサイトの量論比と比べて Cs_2O の含有率が低くなっていることが分かった。溶融合成時におけるセシウム成分の低下については、抵抗加熱式の電気炉を用いて合成を試みたBeallとRittlerによっても報告されており²⁾、溶融中におけるセシウム酸化物の蒸発が原因とされている。これはセシウム酸化物は沸点が 900°C 程度¹²⁾と低いために、ポルーサイ

トの溶融に必要とされる 1900°C 以上の高温加熱中に揮発し、 Cs_2O 量が低下したものと考えられる。特に、本実験で採用したアーク溶融法は、電極付近では溶融温度よりかなり高い温度になっていると予想され、 Cs_2O 成分の減少が促進されたと推察される。図2に示すX線回折の結果からは熱処理後の試料中には結晶相としてポルーサイト相のみが検出された。しかし、 20° 以下の低角度側で、比較的高い強度のガラスのハローが確認され、この表1及び図2の結果を考慮すると、熱処理後の本材料中にはポルーサイト結晶以外に多量のガラス質相が残留していることが考えられる。表1に示した結果を基に、すべての Cs_2O が量論比のポルーサイト形成に寄与したと考えると、ジルコニアの存在を無視すれば、焼結後は $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 9.04 : 9.67 : 35.66$ のモル比で存在することになる。これを重量比に換算すると $64.33 : 11.24 : 24.43$ となり、約35 mass%のアルミナ、シリカ成分がガラス相を形成していると考えられる。しかし、ポルーサイトの組成幅について小林らは、 SiO_2 を基準として $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ はモル比で $0.96 \sim 2.38/4$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ はモル比で $0.91 \sim 1.02/4$ とシリカ、アルミナについて組成幅が広く⁹⁾、特にシリカ単独での組成幅は、量論比 $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 4$ に対し、 $1 : 1 : 5.5$ と最大で量論組成中のシリカ量に対して37.5%増加してもポルーサイト単一相¹⁰⁾が得られることを報告している。これらの報告を考慮すれば、本実験で得られたポルーサイト質ガラスセラミックスの残留ガラス相量は、量論比から算出した量よりも少なくなることが予想される。

図3に、合成したガラス原料粉末から作製した試料の焼成温度に対するかさ密度の変化を示す。 1200°C 以上の温度での焼成により密度が急激に上昇し、 1400°C で最大値(2.85 g/cm^3)を示した。残留ガラス相の密度を、アルミナ/シリカ比から文献¹⁷⁾を参考に推算するとおよそ 2.8 g/cm^3 という値が得られ、これと報告されているポルーサイトの密度 2.9 g/cm^3 ⁸⁾を考慮すると、 2.85 g/cm^3 はほぼ加成則に基づいた値に近い値であると推察される。

1200°C 以上での急速な密度の上昇は、ガラスの軟化による粘性流動機構によるものと考えられる。図4に原料ガラス粉末のDTA曲線を示す。図から、本ガラス粉末の軟化温度及び結晶化温度はそれぞれ $990, 1140^\circ\text{C}$ 付近にあることが示され、緻

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of melted glass and heat-treated sample. (a) Melted glass, (b) crystal phase after heat treatment at 1400°C for 4 h in air.

Table 1. Chemical Composition of the Glass-Melted by Using Arc Melting Technique

	Cs_2O	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2
Stoichiometric ratio (mol%)	16.7	16.7	66.6	
Sample	9.04	18.71	71.82	0.43

Fig. 3. Relationship between sintering temperature and bulk density of pollucite ceramics.

Fig. 4. DTA curve of the glass.

密化に及ぼす粘性流動の寄与を示唆している。また、図5に1400°Cで焼結した試料の破断面のSEM写真を示す。破面からは焼結体を構成する粒子の粒界は明確には認められず、本焼結体がガラスの粘性流動によって緻密化が達成されたガラスセラミックスの類似構造を有していることが分かる。

一方、同試料を1500°C以上で焼結させたところ、密度が低下する傾向が認められた。微細組織を観察した結果、図6に示すように、直径10~50 μm程度の球状の気泡が各所に存在する様子が観察され、しかもその気泡は1500°C焼結体よりも1600°Cで焼結した試料でより顕著に認められた。このような気泡の存在は1400°Cで焼結した試料では認められていない。

Fig. 5. Fracture surface of the pollucite ceramics sintered at 1400°C for 4 h.

Fig. 6. Cross section of the pollucite ceramics sintered at 1600°C for 4 h.

ガラスセラミックス合成における発泡現象は、 β -スポジューメンの熱処理などに伴って起こる場合があることが知られており^{11),13),14)}、ガラス中の溶解しているガス成分の遊離に起因することが報告されている。本試料のX線による相同定の結果からは、1400°Cで焼結した試料と同様にポルーサイトのみが結晶相として検出されており、過剰のシリカ、アルミナ成分はガラス質相を形成しているものと考えられる。したがって、本試料においても残存ガラス相からのガス分離が発泡の原因と推察される。特に、本実験ではガラス合成の出発原料として炭酸セシウムを使用している。この炭酸セシウムは合成過程で500~1000°C付近で熱分解し、酸化セシウムになると同時に多量の炭酸ガスを生成する。炭酸ガスは各種の溶融ガラス中に溶解することは知られており、本実験においても、ガラス溶融段階で生成した炭酸ガスの一部がガラス中に溶解していた可能性は十分考えられる。ガラス中に溶解していた炭酸ガスは、ポルーサイトの結晶化が進行するにつれて残存ガラス相内に濃縮されていくが、熱処理温度の上昇に伴ってガラス相中の炭酸ガス溶解度が低下する^{15),16)}ために過飽和となり、ガスの遊離が起こる。一方、焼結体は既に緻密質となっているため、放出されたガスは系外に揮散することができず、焼結体内に残留し、気泡を形成したものと考えられる。本実験では1400°Cでの焼結では十分緻密な焼結体を得られているにもかかわらず、気泡の生成は認められないことから、1400°Cと1500°Cの間に炭酸ガスの過飽和と遊離が起こるクリティカルポイントが存在すると推定される。一方、このことはポルーサイト合成時の組成制御の重要性を示唆している。すなわち、セシウム源として炭酸セシウムのようなガス成分の放出を伴う原料を使用する場合は、組成を極力ポルーサイトの量論比に近づけて残留ガラスの生成量を抑制するとともに、ガラス軟化から結晶化が始まる比較的低い温度領域で結晶化を促進させて溶融ガスの放出を促進することが必要と思われる。

図7に1400°Cで焼結した試料を用いて測定した室温、及び高温曲げ強度の測定結果を示す。図に示したように、本焼結体の平均室温強度は102 MPaであるが、1000°C及び1200°Cではそれぞれ128 MPa、130 MPaと室温よりも高い強度を示した。この原因の一つとして、加工、研削による曲げ試験片作製時の加工傷が高温でヒーリングされたことが考えられる。しかし、ポルーサイトと同様に高融点を持ち、高温特性改善が期待でき

Fig. 7. Relationship between temperature and bending strength of the pollucite ceramics.

Table 2. Physical and Mechanical Properties of the Sample Sintered at 1400°C for 4 h in Air

Sample	Bulk density (g/cm ³)	Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	Young's modulus (GPa)	Bending strength	
				R. T. (MPa)	1000°C (MPa)
	2.8	2.7	100	102	128

るセルシアンを本実験と同じプロセスで作製した場合、残留ガラス相は少ないにもかかわらず1200°Cでは明らかな強度の低下が認められている¹⁸⁾。本ポルーサイト質焼結体では比較的多量のガラス質相が残留しており、特に1200°Cで破断した試料ではクリープ現象が認められることから、焼結体中の残存ガラス相が強度を支配していることは明らかである。それにもかかわらず高温強度の低下が認められなかったことは興味深く、組成をポルーサイトの量論比に近づけてガラス相の残留を抑制することによって、より高温強度の改善が期待できるものと思われる。

表2に1400°Cで4h焼結した試料の各物性値を示す。低膨張材料としての重要な物性値である熱膨張率は、室温から1000°Cまでの平均で $2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、期待どおり低い値を示すことが確認された。このうち、室温から300°Cの範囲では $3.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と比較的高い値を示しており、報告されている低温側での熱膨張と似た挙動を示した^{9),10)}。また、300~600°Cの範囲ではポルーサイトの熱膨張率はほぼゼロであることが報告されているが、本実験ではわずかではあるが熱膨張が正の値を示した。室温から1000°Cまでの平均熱膨張については小林ら¹⁰⁾の報告しているシリカ過剰組成のポルーサイトの値($2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と良く一致しており、本試料中のポルーサイト結晶は量論比と比較してシリカ過剰組成となっている可能性が考えられる。これらの結果より、本実験で得られたポルーサイト質ガラスセラミックス中のガラス相の存在は、ポルーサイト特有の高温特性、熱膨張挙動性についてその特性を大きく損なわないことを示唆している。

4. 結 論

アーク溶融法により、ポルーサイト組成混合粉末を溶融、急冷することによってガラス体を作製し、その粉碎粉末により焼結実験を行った結果以下のような知見を得た。

(1) アーク溶融法により得られたガラスは出発組成と比較し、溶融段階でのセシウム成分の揮発が起り、酸化セシウム成分が低下することが認められた。

(2) 得られたガラス粉末を用い作製した試料を1400°C、4h

の温度で焼結を行うことによってかさ密度 2.85 g/cm^3 の緻密なポルーサイト質ガラスセラミックス焼結体を作製することができ、その緻密化はガラスの粘性流動によって起こることが示された。

(3) 得られたポルーサイト質焼結体について熱膨張率、室温の弾性率、室温曲げ強度、高温曲げ強度を測定した。その結果、熱膨張率は $2.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、室温の弾性率は100 GPa、室温強度は102 MPa、高温強度(1000°C)は128 MPaであった。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発「シナジーセラミックスの研究開発」の一環としてファインセラミックス技術組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構により委託を受け、シナジーセラミックス研究体に属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) S. Udagawa and H. Ikawa, *Ceramics Japan*, 14, 967-76 (1979) [in Japanese].
- 2) G. H. Beall and H. L. Rittler, "Glass-Ceramics from Pollucite," U.S. Patent 3,723,140.
- 3) M. A. Hogan and S. H. Risbud, *J. Mater. Res.*, 6, 217-19 (1991).
- 4) R. Dimitrijevic, V. Dondur and N. Petranovic, *J. Solid State Chem.*, 95, 335-45 (1991).
- 5) D. W. Richerson and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 269-73 (1972).
- 6) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, 53, 1476-89 (1968).
- 7) H. Kobayashi, I. Yanase and T. Mitamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 2161-64 (1997).
- 8) JCPDS 29-407.
- 9) H. Kobayashi, T. Terasaki, T. Mori, C. Ishihara, S. Saitoh, H. Yamamura and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 99, 686-91 (1991) [in Japanese].
- 10) H. Kobayashi, T. Terasaki, T. Mori, H. Yamamura and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 91-93 (1992) [in Japanese].
- 11) H. Scholze, *Glass Ind.*, 47, 546-51 (1966).
- 12) G. V. Samsonov, "Saishin Sankabutsu Binran," Nisso Tsushin-Sha (1989) p. 61 [in Japanese].
- 13) H. Kobayashi, N. Ishibashi, T. Akiba and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 98, 703-08 (1990) [in Japanese].
- 14) H. Kobayashi, N. Ishibashi, T. Akiba and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 98, 1023-28 (1990) [in Japanese].
- 15) M. L. Peace, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 175-78 (1965).
- 16) M. L. Peace, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 342-46 (1964).
- 17) I. A. Aksay, J. A. Pask and R. F. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 332 (1979).
- 18) N. Miyagawa, N. Shinohara and M. Okumiya, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 555-60 (1999) [in Japanese].