融液の凝固過程におけるフッ素金雲母結晶の粒径 および形態制御

小島 康 寛* 松 尾 健 司**
中島 邦 彦*** 森 永 健 次***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 2 (1991), pp. 172-179

Control of Grain Size and Morphology of Fluor-phlogopite Crystals in the Solidification of a Melt

Yasuhiro Kojima*, Kenji Matsuo**,
Kunihiko Nakashima*** and Kenji Morinaga***

On the basis of a TTT diagram during solidification of a melt in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgF}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, the effect of heat-treatment conditions on grain size, morphology and crystallization degree of fluor-phlogopite crystallized was discussed. By isothermal heat-treatment in the temperature range of 1253 to 1473 K, fluor-phlogopite as spherical grains was crystallized directly from a super cooled liquid. On the other hand, below 1253 K spinodal decomposition type phase separation occurred as a prelude to the crystallization sequence. Energy dispersive X-ray analysis suggested that the growth rate of fluor-phlogopite crystals was controlled by diffusion of Mg ions. A linear relationship between the spinodal wave length and the plate diameter of fluor-phlogopite platelets was obtained as a result of the crystallization occurred in a Mg-rich phase.

(Received July 23, 1990)

Keywords: solidification, fluor-phlogopite, phase separation, grain size, morphology, time-temperature-transformation diagram

I. 緒 言

機械加工が可能なマイカセラミックスは、電気絶縁性に優れ、熱膨張係数が金属に近いなどの特性を持つため、精密加工の必要な電気、電子部品の材料として用いられている⁽¹⁾。

マイカセラミックスの作製法にはフッ素雲母粉末の焼結法⁽²⁾、フッ素含有ガラスの結晶化法⁽³⁾および融液の凝固法⁽⁴⁾がある。焼結法によるマイカセラミックスでは内部に残存する微細な気孔が構造欠陥となることが問題である⁽⁵⁾。ガラスの結晶化法により得られるマイカセラミックスは気孔率がゼロと緻密であり、熱処理条件の設定により雲母結晶の粒径を制御した例がある⁽³⁾。しかし、雲母結晶の晶出機構やその結晶化率を制御する因子については明らかでない。一方、融液の凝固法によるマイカセラミックスも緻密

であるが、これまでの報告では大きな単結晶を得ることが主な目的であった⁽⁶⁾。多結晶体については化学組成と微構造との関係が検討されている⁽⁴⁾ものの、熱処理の条件を設定し微構造を制御した例は少ない。

著者らは、先に CCT(連続冷却変態)図、TTT(時間-温度-変態)図の測定結果を基礎にフェロニッケルスラグの冷却条件と組織の関係⁽⁷⁾や凝固過程におけるコーディエライトセラミックスの相変態として、特に μ から α -コーディエライトへの変態機構⁽⁸⁾について検討した。本研究では、フッ素金雲母を晶出させることが可能な融液の冷却・熱処理過程における CCT 図および TTT 図を作成し、フッ素金雲母結晶の晶出に影響を及ぼすスピノーダル分解型分相の存在温度範囲を明らかにした。さらに、TTT 図を基礎に熱処理条件を設定しスピノーダル波長を制御することで晶出するフッ素金雲母の粒径および形態を制御した。

* 九州大学大学院生、現在：宇部化学工業(株)(Graduate Student of Kyusyu University, Fukuoka. Present address: Ubekagakukougyou Ltd., Ube)

** 福岡工業短期大学電子情報学科(Department of Electronics and Information Technology, Fukuoka Junior College of Technology, Fukuoka)

*** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻(Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Science, Kyusyu University, Fukuoka)

II. 実験方法

1. 試料

原料として K_2O には特級炭酸塩を、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 MgF_2 および B_2O_3 には特級試薬を用いた。試料として各試薬を **Table 1** に示した組成になるように秤量し、十分混合した。試料は、フッ素金雲母の理論組成よりも SiO_2 、 Al_2O_3 を過剰にし MgO 、 MgF_2 および K_2O を減少させるとともに B_2O_3 を添加して、結晶化速度が遅く微構造を制御しやすい組成としている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

Table 1 Sample composition (mol%).

Material	Composition (mol%)
SiO_2	48.2
Al_2O_3	9.8
MgO	19.2
MgF_2	7.4
K_2O	6.7
B_2O_3	8.7

2. 熱処理

1 回に熔融させる試料量は 2.0×10^{-2} kg とした。蓋付きの白金ルツボに充填した試料粉末を 723 K に保持した 1.33×10^{-1} Pa 程度の真空容器中で 3.6 ks 間乾燥させることで十分脱水した後、脱水アルゴン雰囲気において 1723 K で 1.8 ks 間熔融した。

CCT 図を作成するための熱処理は、熔融試料を 0.05, 0.2, 1.5 および 50 K/s の冷却速度で連続冷却することによって行った。TTT 図を作成するための熱処理は、熔融試料を予め所定の温度に設定した電気炉にすばやく移し、所定の時間脱水アルゴン雰囲気中で等温熱処理した後、ルツボごと氷上に急冷することにより行った。熔融試料を等温保持用の電気炉に移動させる際に結晶化することではなく、設定した保持温度との誤差範囲は ± 5 K 程度であった。なお、等温保持の開始時間は熔融試料を初めの電気炉から取り出した時点とした。TTT 図を作成するための等温熱処理は 25 K 間隔で 10 回ずつ行い、後述する結晶化率としては 10 個の試料についての平均値をとった。

熱処理後の各試料については粉末 X 線回折法による結晶相の同定と結晶化率の測定および走査型電子顕微鏡による組織観察を行った。

粉末 X 線回折にはフッ素金雲母結晶の配向性の影響がないように $40 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した粉末を用いた。また、結晶化率の測定には X 線回折による内部標準法⁽⁷⁾⁽¹¹⁾を用いた。検量線を作成するために結晶化率既知の試料を以下の方法で調整した。結晶化率 0% の試料としてのガラスは試料を熔融した後氷上に急冷することで作製した。結晶化

率 100% の試料としては、フッ素金雲母組成の混合粉末を前述の条件で真空乾燥し、脱水アルゴン雰囲気において 1773 K で 1.8 ks 間熔融した後 1373 K で 10.8 ks 間等温熱処理し完全に結晶化させたものを作製した。これらの試料を $40 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、所定の割合に秤量し、混合したものを用いて結晶化率の異なる試料を調整した。検量線は、結晶化率既知の試料に内部標準物質として 5 mass% Cu を添加した試料の X 線回折図を用いて、フッ素金雲母の主ピークの強度 (I_{001}) と Cu の主ピークの強度 (I_{Cu}) との比 (I_{001}/I_{Cu}) により作成した。なお、用いた X 線回折装置は理学電機製の MJ210EX2 で、 $CuK\alpha$ 線により管電圧 35 mV、管電流 15 mA の条件で $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ の範囲で測定した。

試料の組織観察に用いた走査型電子顕微鏡は日本電子製の JXA-840 である。組織観察には表面を鏡面仕上げした後、5% HF 溶液でエッチングした試料を用いた。また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX; 堀場製作所製, EMAX-1700) を用いて、組成分析を行った。

III. 結果

1. フッ素の揮発

田草川ら⁽¹²⁾は K_2O - MgO - MgF_2 - SiO_2 系の試料を 1673 K で 3.6 ks 間熔融後、急冷してガラスを作製した際にフッ素の揮発量は添加量の約 8% であり、揮発量の約 4/5 は SiF_4 として揮発し、残りの約 1/5 は KF や HF として揮発すると報告している。また、森永ら⁽¹³⁾は CaO - Al_2O_3 - CaF_2 系融体における HF としてのフッ素の揮発は、試料中の付着水と雰囲気中の水分を十分に除去することにより防止できるため、 AlF_3 としてのフッ素の揮発のみを考慮すればよいと報告している。

本研究では試料中および雰囲気中の水分は十分に除去しているため、HF としてのフッ素の揮発はないと考えられる。Table 1 に示した試料組成より、質量換算でフッ素の揮発量の 1/5 が KF として 3/5 が SiF_4 としてまた 1/5 が AlF_3 として揮発したと仮定し、試料の質量減少から揮発したフッ素の割合を求めた。その結果、熱処理の際に揮発したフッ素の割合は $8 \pm 2\%$ の範囲であった。ただし、熱処理温度が 1473 K 以上になるとフッ素金雲母の分解温度領域⁽¹⁴⁾になるためフッ素の揮発量は著しく増加した。

2. CCT (連続冷却変態) 図

Fig. 1 に試料組成の融液を室温まで所定の冷却速度で連続冷却した試料の X 線回折結果から作成した CCT 図を示す。なお、図中に試料組成を表示した。冷却時に 1473 K 以上の高温領域で長時間保持した場合の結果は、フッ素の揮発量が多くなり速やかに冷却した状態とは組成が異なるため、破線で示した。ガラス化のための臨界冷却速度は約 1.5 K/s であり、1.5 K/s より速い冷却速度で冷却し

Fig. 1 CCT diagram.

た場合には白濁した分相ガラスが得られる。この分相ガラスは組織観察の結果から、絡み合い構造を示し、スピノーダル分解型分相ガラスであった。なお、50 K/s(氷上に急冷)して得られるガラスは見かけ上は透明な、分相ガラスである。1.5~0.2 K/sの冷却速度で冷却した場合はフッ素金雲母が晶出するが結晶粒径が数十 μm と大きく、その晶出量も少量で残部は分相ガラスであった。さらに、0.2 K/s よりも遅い冷却速度で冷却した場合はフッ素金雲母以外にフォステライトが晶出し、冷却速度が遅くなるにつれてフォステライトの晶出量が増大し、残存する分相ガラス相の量は減少した。なお、本研究での冷却速度範囲内では Fig. 1 中に示した結晶相以外の結晶は同定されなかった。

以上のように試料組成の融液を連続的に室温まで冷却した場合にはスピノーダル分解型分相の生成を避けることはできない。フッ素金雲母結晶の結晶化率を上げるためには分相の生成領域以上の温度で結晶化を進めるように徐冷却すればよいが、結晶が粗大化する傾向にあった。

3. TTT(温度-時間-変態)図

Fig. 2 に TTT 図を示す。図中の結晶化曲線は X 線回折により結晶の晶出が確認された熱処理の温度と時間により決定している。また、分相領域は試料の組織を観察した結果から分相が確認された熱処理の温度と時間により決定した。フッ素の揮発量が多い 1473 K 以上の高温領域における結果は、前述と同様の理由から破線で示した。

結晶化曲線は高温(約 1473 K)と低温(約 1273 K)にノーズをもつ 2 つの C 曲線で表わされた。1473 K 以上ではフッ素金雲母は生成せずフォステライトが晶出し、1473 K 以下ではフッ素金雲母が晶出している。1253 K 以下にはスピノーダル分解型分相の領域が存在しており、この温度領域で等温熱処理をすると保持とともに分相が成長した後結晶化する。本研究での熱処理時間内(86.4 ks 間)では Fig. 2 中に示したフッ素金雲母およびフォステライト以

Fig. 2 TTT diagram.

外の結晶相は同定されなかった。

このように目的のフッ素金雲母結晶を等温熱処理により得る条件としては 1473 K 以上で過冷却液体より直接晶出させる場合と 1473 K 以下でスピノーダル分解型分相が生じた後晶出させる場合がある。以下では TTT 図を基にフッ素金雲母結晶の粒径制御を検討する。

4. TTT 図を用いた熱処理と組織および結晶化率との関係

Fig. 3 に、Fig. 2 中に示した(A), (B)の熱処理を施した試料の組織写真を示す。熱処理(A)のように融液を速やかに過冷却液体状態へ冷却した後分相の温度領域以上である 1373 K で等温熱処理した試料では、Fig. 3(a), (b) および(c)からわかるように核生成-成長により生じたフッ素金雲母の球状粒子が熱処理時間の経過とともに連結-合体し柱状結晶に成長していく過程が観察される。一方、熱処理(B)のように分相の温度領域内である 1173 K で等温熱処理した試料では、Fig. 3 (d), (e) および(f)からわかるように、まずスピノーダル分解型分相が出現し、矢印で示すように分相のマトリックス側にフッ素金雲母が晶出し時間とともに成長し、10.8 ks 間等温熱処理した試料(Fig. 3(f))ではフッ素金雲母の板状結晶が分相界面により分断された状態が明確に観察される。

Fig. 4 に、Fig. 3(d) および(f)に示した組織について EDAX により組成分析を行った結果を示す。ただし、軽元素である B, O, F については分析していない。Fig. 4(a)に示すようにこのスピノーダル型分相は Mg の含有量が異なる A, B 相から成っている。Fig. 4(b)からは、Mg の含有量が多い A 相からフッ素金雲母結晶が晶出していることがわかる。

Fig. 5 に結晶化率測定に用いた検量線を示す。図からわかるようにフッ素金雲母の結晶化率と I_{001}/I_{Cu} との間には直線関係が成立することから、この検量線を用いて後述するフッ素金雲母の結晶化率を決定した。

Fig. 3 SEM photographs of sample structures illustrating the effect of isothermal heat-treatments, (A) and (B) shown in Fig. 2. (A): held at 1373 K for (a) 0.6 ks (b) 1.8 ks and (c) 10.8 ks. (B): held at 1173 K for (d) 0.6 ks, (e) 0.7 ks and (f) 10.8 ks.

Fig. 6 に、Fig. 2 中に示した(A), (B)の熱処理を施した試料におけるフッ素金雲母の結晶化率の経時変化を示す。熱処理(A)のように融液を速やかに過冷却液体状態まで冷却した後分相の温度領域以上である 1373 K で等温熱処理した試料では、保持時間の経過とともにフッ素金雲母の結晶化率は増大し、約 7.2 ks 後に約45%に達した後一定となっている。一方、熱処理(B)のように過冷却液体を分相の温度領域内の 1173 K で等温熱処理した試料では、保持時間の経過とともにフッ素金雲母の結晶化率は増大しているが、7.2 ks 後に20%に達した後では一定である。

N. 考 察

1. フッ素金雲母結晶の成長機構

Table 2 に Fig. 4 に示した EDAX の結果から求めた各相における Si に対する各元素の相対量を示す。スピノーダル型分相では Mg の相対量のみが異なる A, B 相から成っている。また、フッ素金雲母結晶ではこれら A, B 相に比べて Mg の相対量が多く、Al が少なくなっている。

先に、Fig. 3 で示したようにフッ素金雲母結晶は Mg がリッチな A 相より晶出していた。このことは、A 相内での Mg の拡散によりフッ素金雲母の核生成および成長速度が支配されているためと考えられる。

Fig. 4 SEM photographs and EDAX spectra showing (a) spinodal type phase separation and (b) crystallization of fluor-phlogopite.

Fig. 5 Relationship between crystallization degree and relative intensity of X-ray diffraction patterns, I_{001}/I_{Cu} .

Fig. 6 Time-change of crystallization degree showing the effect of the isothermal heat-treatments, (A) and (B) shown in Fig. 2.

Table 2 Relative intensity ratio, K/Si, Mg/Si, and Al/Si for various phases in the microstructures shown Fig. 3. The ratio was determined from EDAX spectra.

Phases	Relative intensity ratio		
	K/Si	Mg/Si	Al/Si
A Phase	0.477	0.349	0.326
B Phase	0.473	0.219	0.324
Fluor-phlogopite crystal	0.394	0.545	0.242
B ¹ Phase	0.473	0.189	0.375

フッ素金雲母は、 $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ の正四面体が $\langle 001 \rangle$ 方向に、 $\text{Mg}(\text{SiAlO}_{10})\text{F}_2$ の八配位にあるMgイオンにより密接に結合され、12配位にある K^+ イオンによりゆるく結合しているような結晶構造を持っている⁽¹⁰⁾。したがって、Mgイオンの拡散によりフッ素金雲母結晶の核生成および成長速度が決定されるならば、フッ素金雲母はc軸である $\langle 001 \rangle$ 方向に成長するはずである。

従来ガラス結晶化法による雲母結晶の成長は、高温で等温熱処理するほどc軸方向の成長が促進され⁽¹⁵⁾、また分

相を経由して結晶化させるとaおよびb軸方向への成長が分相により抑制される⁽¹¹⁾ことがわかっている。このため、ガラス結晶化法により作製したマイカセラミックス中の分相を経由して析出した雲母結晶は柱状晶を呈している⁽³⁾⁽⁹⁾。Fig. 3に示すように試料組成の融液を凝固・結晶化させる過程で得られたフッ素金雲母結晶の形態は柱状晶である。さらに、Fig. 2中の熱処理(A)を施したバルク試料についてX線回折を行った結果、明らかにc軸である $\langle 001 \rangle$ 方向へ結晶が優先的に成長していることが確認された。したがって、融液の凝固過程において晶出したフッ素金雲母結晶の成長速度はMgイオンの拡散により決定され、その形態は $\langle 001 \rangle$ 方向に発達した柱状晶をとったものと考えられる。

2. 分相を利用した熱処理による結晶化

Fig. 7にスピノーダル分解型分相の濃度と距離の関係とスピノーダル分解型分相を利用したフッ素金雲母の結晶核生成-成長過程を模式的に示す。ZarayckiとNaudin⁽¹⁶⁾は任意の熱処理温度 T におけるスピノーダル分解型分相

Fig. 7 Schematic representation of a nucleation and growth process of fluor-phlogopite platelets after formation of spinodal type phase separation.

T_1, T_2 : Holding temperature in the region of the phase separation,

$\lambda_{m1}, \lambda_{m2}$: Spinodal wave length,

$\bar{l}_1, \bar{l}_2$: Average width of the phase separation clusters,

$\bar{L}_1, \bar{L}_2$: Average diameter of fluor-phlogopite platelets.

のスピノーダル波長 λ_m とスピノーダル温度 T_s からの過冷度 ΔT_s の間には,

$$1/\lambda_m = \alpha \Delta T_s \quad (1)$$

の関係が成立することを報告している。ここで α は比例定数、 $\Delta T_s = T_s - T$ である。式(1)より、スピノーダル温度 T_s からの過冷度 ΔT_s 、すなわち分相領域内の保持温度 T によりスピノーダル波長 λ_m が決定され、本研究においても Fig. 7 に示すように、分相領域内の保持温度 T が低温であるほどスピノーダル波長に対応する分相の平均幅 $\bar{l}$ が小さくなった。Fig. 3 からわかるようにフッ素金雲母の結晶は Mg がリッチな相から生成しているため、分相が生成した状態でフッ素金雲母の結晶核が生成すると分相の平均幅とその数に依存した微細な結晶が多数発生する。すなわち分相領域内の保持温度 T が低温で過冷度 ΔT_s が大きいものほど、平均の直軸径 $\bar{L}$ が小さなフッ素金雲母の微結晶が得られる。

Fig. 8 および 9 に分相領域内の 1173, 1123, 1073 および 1023 K の各温度でフッ素金雲母の微結晶を生成させる等温熱処理を行った試料について分相の平均幅 $\bar{l}$ と ΔT_s^{-1} の関係および分相の平均幅 $\bar{l}$ とフッ素金雲母結晶の平均の長軸径 $\bar{L}$ との関係をそれぞれ示す。分相の平均幅 $\bar{l}$ とフッ素金雲母結晶の平均の直軸径は $\bar{L}$ は SEM 写真から測定した。また、Fig. 8 中の破線は実測のスピノーダル温度 T_s として 1253 K を用いて、式(1)において $\alpha=1$ と仮定して求めたスピノーダル波長 λ_m と ΔT_s^{-1} の関係である。Fig. 8 より分相の平均幅 $\bar{l}$ は、温度を決定した場合に式(1)から求まるスピノーダル波長 λ_m よりも小さくなっているが、 ΔT_s^{-1} との間には直線関係が成立し、分相領域内の保持温度 T が低温であるほど、分相の平均幅 $\bar{l}$ も小

Fig. 8 Relationship between average width of phase separation, $\bar{L}$ and ΔT_s^{-1} .

Fig. 9 Relationship between average width of phase separation, $\bar{L}$ and average diameter of fluor-phlogopite platelets, $\bar{L}$.

さくなっていることがわかる。また、Fig. 9 より分相の平均幅 $\bar{l}$ が小さいものほど、すなわち分相領域内の保持温度 T が低温で過冷度 ΔT_s が大きいものほど、平均の直軸径 $\bar{L}$ が小さなフッ素金雲母の微結晶が得られることがわかる。

本研究では、フッ素金雲母の成長速度が Mg イオンの拡散により律速されているため、結晶化に先がけて生じるスピノーダル型分相における Mg のリッチな A 相よりこの結晶は晶出する。したがってこの分相の平均幅を制御することによりフッ素金雲母結晶の粒径および形態を制御できることが明らかとなった。

V. 結 言

フッ素金雲母を晶出させることが可能な融液の凝固・熱処理過程における CCT 図および TTT 図を作成し、フッ素金雲母結晶の晶出に影響を及ぼすスピノーダル分解型分相の存在温度範囲を明らかにした。さらに、TTT 図を基に融液の冷却・熱処理条件がフッ素金雲母の粒径および形態とその結晶化率に及ぼす影響について検討した。

1473 K 以上の高温領域ではフッ素の揮発が激しく、フッ素金雲母は生成せずフォルステライトのみが晶出するが、1473 K 以下の低温領域で熱処理することによりフッ素金雲母が晶出した。1253 K 以下にはスピノーダル分解型分相の生成領域が存在した。

融液を分相の温度領域以上である 1373 K で等温熱処理した試料におけるフッ素金雲母の結晶化率は約 45% に達し、柱状に伸びたその結晶の長軸径は 10 μm 以上と粗大

であった。一方、融液を分相の生成温度領域内である 1173 K で等温熱処理した試料におけるフッ素金雲母の結晶の長軸径は 2~4 μm と比較的微細であるが、結晶化率は 20% 程度と少なかった。

分相領域内である 1023~1173 K での熱処理で、スピノーダル型分相の平均幅を制御することでフッ素金雲母結晶の粒径および形態を制御できることが明らかになった。

文 献

- (1) 牧島亮男：機能性ガラス入門，アグネ，(1984)，57；
泉谷徹朗：新しいガラスとその物性，経営システム研究所，(1985)，112.
- (2) M. Hirao: *Ceram. Bull.*, **55**(1976), 788.
- (3) D. G. Grossman: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(1972), 446.
- (4) 田草川信雄，小久保 正，田代 仁：窯業協会誌，**89**(1981)，607.
- (5) 牧島亮男：セラミックス，**23**(1988)，199.
- (6) 長澤敬之助：粘土ハンドブック，日本粘土学会編，技報堂出版，(1987)，p. 236.
- (7) 松尾泰明，武部博倫，太田能生，森永健次：資源・素材学会誌，**105**(1989)，1067.
- (8) 武部博倫，森永健次：日本金属学会誌，**54**(1990)，556.
- (9) コーニング社カタログ：石原産業(株).
- (10) S. Strnad: *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier, (1986)，108.
- (11) S. M. Ohlberg: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(1962)，170.
- (12) 田草川信雄，斎藤 肇：窯業協会誌，**78**(1970)，92.
- (13) 森永健次，太田能生，柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌，**50**(1986)，907.
- (14) 野田稻吉，松下 徹：工業化学雑誌，**51**(1947)，83.
- (15) 松下 徹，白鳥昌之，綱島 群，小平向紘平：窯業協会誌，**90**(1982)，163.
- (16) J. Zaraycki and F. Naudin: *J. Non-cryst. Solids*, **1**(1969)，218.