研 究

マシナブル・ナノコンポジットの組織

宇野 智子^{☆1}, 春日 敏宏^{☆2}中山 伸^{☆1}, 生嶋 明^{☆1}^{☆1} HOYA 佛材料研究所, 〒196 昭島市武蔵野3-3-1.^{☆2} 名古屋工業大学工学部材料工学科, 〒466 名古屋市昭和区御器所町.

Microstructure of Machinable Nanocomposite Glass-ceramics

Tomoko Uno^{☆1}, Toshihiro Kasuga^{☆2}Shin Nakayama^{☆1} and Akira Ikushima^{☆1}^{☆1} Materials Research Laboratory, Hoya Corporation, 3-3-1 Musashino, Akishima 196.^{☆2} Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku, Nagoya 466.

Received July 7, 1992

A new type of glass-ceramic containing calcium-mica crystals, in which numerous zirconia nano-particles are dispersed, exhibits high strength (~500 MPa in bending) and good machinability. This nano-composite structure is formed by controlling the growth rates of the precipitated crystals, i.e., zirconia and mica. The precipitation of mica crystals was controlled by the amount of fluorine in the mother glasses. A glass, in which the mica crystals were precipitated by heat treatment at low temperature, was converted into a micro-composite type of glass-ceramic containing zirconia crystals with ~100 nm in size. This glass-ceramic was machinable, and its bending strength and fracture toughness were 310 MPa and 3.4 MPa·m^{0.5}, respectively. The formation of tetragonal zirconia in sub-micronmeter size will lead to increase in the fracture toughness. These results imply that the tough glass-ceramics with "micro/nano"-composite structure can be prepared by controlling the crystallization.

1 緒 言

我々は、カルシウム雲母結晶中に数十ナノメートルのジルコニア粒子を析出させた新しいタイプの快削性セラミックスを開発したことを既に報告した¹⁻³⁾。この結晶化ガラスは、通常のハイス工具でさえ穴開け加工可能であるにもかかわらず高い機械的強度（曲げ、500MPa；通常の雲母系結晶化ガラス^{4,5)}の3~4倍）と破壊靱性（3.2MPa√m）を持つ。この優れた機械的特性は、析出した応力誘起転移可能

な正方晶ジルコニア結晶によりもたらされていることがわかった^{2,3)}。この特徴的な組織は、まずジルコニア粒子が析出し、20~50nmの大きさになったとき雲母結晶が析出してこのジルコニア粒子を取り囲むことによって形成されることが詳細なTEM観察により明らかになっている³⁾。つまり、このようにナノコンポジット組織は、ガラスから結晶を析出させる熱処理条件を巧みに制御することにより得られる。このことは、さらに靱性の改善を期待できるミ

クロ-ナノ複合組織を構築できる可能性を示唆するものである。

先に我々は、バリウム-カルシウム雲母を析出するガラス組成に MgF_2 を過剰に添加すると雲母の析出を促進させることができることを報告した⁶⁾。つまり、雲母の析出は、フッ素導入量によって制御できると考えられる。そこで、マイクロ-ナノコンポジットを得ることを最終的な目的とし、本研究では、ガラス組成中のフッ素量を変化させることにより結晶の析出温度を変化させ、形成されるナノコンポジット組織の形態に及ぼす影響について調べた。

2 実験方法

CaCO_3 、 K_2CO_3 、 MgO 、 MgF_2 、 SiO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 を原料として用いた。基本組成を $[\text{91.75}(\text{Ca}_{0.42}\text{K}_{0.16}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al}_{10}\text{O})\text{F}_2) - 8.25(\text{ZrO}_2) \text{ wt}\%^{1-3})]$ とし、これに、 MgF_2 と MgO を置換するという形で、Fを全体量100wt%に対し0~7.5wt%導入した(試料名をFの導入量を用いて示すことにし、それぞれ以下 $x=0 \text{ wt}\%$ 、 $x=2.5 \text{ wt}\%$ 、 $x=5 \text{ wt}\%$ 、 $x=7.5 \text{ wt}\%$ と記す)。所定の組成になるよう調合し、これを、1500°Cで1.5時間溶融し、融液を黒鉛板上に流し出した後、約600°Cから室温まで徐冷してガラスブロックを得た。このガラスを、650°C~950°Cの所定温度まで3°C/minで昇温し2時間大気中で保持した後、室温まで冷却して結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスをダイヤモンド砥石(粗さ#300)で直径4~5mm、長さ25mmの丸棒に加工して、三点荷重法(クロスヘッドスピード: 0.5mm/min、スパン: 15mm)により曲げ強度を測定した。また、破壊靱性の測定には Single-Edge-Pre-cracked-Beam (SEPB) 法⁷⁾を用いた。結晶化ガラスをダイヤモンド砥石(粗さ#600)で4×3×18mmの角柱に加工した表面に、ピッカーズ圧子を20kgfで圧入して亀裂発起点とした後pop-inさせた試料を用いて、3点曲げ法により測定した。粉碎したガラス約0.1gを用いて、示差熱分析(DTA)を行なった。結晶化ガラスの析出結晶相の同定には、粉末X線回折(XRD)、及び、鏡面研磨した結晶化ガラス表面のレーザーラマンスペクトル分光法(LRS)を用いた。

通常のイオンミリング法で作製した試料を用いて透過型電子顕微鏡(TEM)観察した。また、X線エネルギー分散法(EDS)により微小部分の組成

分析を行った。

3 結果及び考察

図1に $x=0\sim 7.5 \text{ wt}\%$ 組成のガラスを950°Cで結晶化した試料のTEM写真を示した。何れの組成に於いても0.5μm程度の板状結晶と微細なジルコニア結晶が析出していた。フッ素の添加量の違いによる板状結晶粒径の大きさに大差はなかった。 $x=0$ 、2.5 wt%組成では20~50nmのジルコニア結晶が板状結晶内に分散したナノコンポジット型の組織を形成している。フッ素の添加量が多い組成 $x=5$ 、7.5 wt%では、板状結晶内に分散している粒子は少なく、その結晶粒径は $x=0$ 、2.5 wt%の組成の場合と比べて小さかった。さらにEDSによれば板状結晶内に閉じ込まれていない約100nmのジルコニア結晶が多く存在したマイクロコンポジット型の組織を形成していることがわかった。

図2、3にそれぞれ $x=7.5 \text{ wt}\%$ 組成のガラスの熱処理温度による組織の変化及びXRDのピークを示した。As-cast状態では、分相が生じていた。XRD分析からは、結晶の存在は認められなかった。650°Cでは、数ナノメーターの微細な粒子が析出している。700°Cでは、ガラス一面に10nm以下の微結晶の集合体が観察された。これらの結晶化温度のXRD結果からは、ジルコニア、カルシウム雲母結晶、フッ化マグネシウム(コンドラライト: MgF_2)のピークが存在していた。フッ化マグネシウムの結晶ピークは、 $x=0 \text{ wt}\%$ 組成では析出しなかった。このピークは熱処理温度が高くなるにしたがって小さくなった。

800°Cでは、板状結晶である雲母結晶の成長が進み、微細粒子は丸みを帯び始めていた。この時点で雲母結晶内に微細粒子が取り込まれ始めているものと思われる。900°Cでは、板状結晶が約0.3μmの大きさになり、微細粒子が10~30nmの大きさに成長した。950°Cになると、板状結晶が約0.5μm(長軸方向)に成長し、この結晶中には約10nmの粒子が閉じ込められていた。さらに100nm程度の粒子が板状結晶内に閉じ込まれずに分散している状態が観察された。この分散粒子は、図3のXRD及びLRSから正方晶ジルコニアであることが確認された。

図4に、DTAの結果を示した。これらの結果によればFの添加量が多くなるにしたがって、結晶析

Fig.1 TEM photographs of the glass-ceramics obtained by reheating at 950°C. Numbers in the photographs show the fluorine content in mother glass.

Fig.2 TEM photographs of the as-cast glass (x=7.5wt%) and the glass-ceramics obtained by reheating at various temperatures. Numbers in the photographs show the reheating temperature.

Fig. 3 XRD patterns of the as-cast glass (F=7.5wt%) and the reheated glasses. Numbers in the figure show the reheating temperature.

出ピーク (図中、↓で示す) が低温側へシフトすることがわかる。

$x=7.5\text{wt}\%$ 組成に於いては、雲母結晶の析出温度が $x=0\text{wt}\%$ 組成に比べて低くなったため、ジルコニア粒子がある程度の大きさに成長するよりも早く、雲母結晶の析出及び成長が起る。このため10nm程度の小さなジルコニア結晶が雲母結晶内に分散した組織となる。閉じ込められた10nm程度のジルコニア粒子はそれ以上成長しない。その後雲母結晶の成長とともに、閉じ込められなかったジルコニア粒子も成長して、100nm程度のジルコニア粒子がガラス中に分散したマイクロコンポジット型の組織を構築したと考えられる。

図5に950°Cで結晶化させて得られた試料の曲げ強度と MgF_2 の置換量との関係を示した。Fの添加量が多くなるにしたがって、曲げ強度は低下した。 $x=0\text{wt}\%$ では、曲げ強度500MPaであったのに対し、 $x=7.5\text{wt}\%$ では約310MPaであった。また破壊靱性は、組成に関わらず殆ど一定値の $3.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であった。ナノコンポジット組織においては、曲げ強度は、雲母結晶内に取り込まれた正方晶ジルコニア結晶による破壊靱性の向上によりもたらされている。しかし、Fの置換量が多かった $x=5, 7.5\text{wt}\%$ のマイクロコンポジット型組織に於いては、雲母結晶内に分散したジルコニア結晶は結晶粒径が小さかったため破壊靱性及び曲げ強度の向上に寄与しなかったものと考えられる。一方、分散された100nm程度のジルコニア結晶は、破壊靱性の向上に寄与していると考えられるの

Fig. 4 DTA curves of the glasses. (a): 0wt%, (b): 2.5wt%, (c): 5wt%, (d): 7.5wt%.

Fig. 5 Bending strength and fracture toughness of the glass-ceramic as a function of the reheating temperature. ●: Bending strength, ○: Fracture toughness.

で、全体としてフッ素添加量による破壊靱性の低下はなかったものと推測される。

曲げ強度が低下した理由として、ジルコニア結晶 ($\sim 100\text{nm}$) 及びフッ化マグネシウム結晶が析出したことにより、組織の不均一性が増加したことが原因と予想される。

4 まとめ

ガラス組成中のフッ素量を変化させることにより、形成される雲母、ジルコニア結晶からなる複合組織の形態に及ぼす影響について調べたところ、以下の結果が得られた。

1) 雲母結晶の析出は、フッ素導入量により制御可能であった。雲母の析出温度によって雲母結晶中に

ジルコニア粒子が埋め込まれたナノコンポジット型組織、及びジルコニアが雲母結晶中にとり込まれず、成長したマイクロコンポジット型組織が形成された。

2) マイクロコンポジット組織材料の破壊靱性は、雲母結晶粒界付近に分散したサブミクロンの大きさのジルコニア結晶によりもたらされているものと推察された。

これらの結果は、さらに高靱性可能なマイクロナノコンポジット組織を構築できる可能性を示すものと期待される。

文 献

- 1) T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama and S. Tsutsumi : pp. 335-340 in "Proceeding of The International Conference on Science and Technology of New Glasses", Edited by S. Sakka and N. Soga, October 1991, The Ceramic Society of Japan, Tokyo, Japan.
- 2) T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama and A. J. Ikushima : pp. 73-78 in "Proceedings of 16th International Glass Congress", October 1992, Madrid.
- 3) T. Uno, T. Kasuga, S. Nakayama and A. J. Ikushima, J. Am. Ceram. Soc., in press.
- 4) D. G. Grossman, J. Am. Ceram. Soc., 55 [9] (1972) 446-449.
- 5) W. Höland, W. Vogel, W. J. Mortier, P. H. Duvigneaud, G. Naessens, and E. Plumet: Glas. Tech., 24 [6] (1938) 318-322.
- 6) 宇野智子、春日敏宏、中山伸 : J. Ceram. Soc. Japan, 100, (1992) 315-19.
- 7) T. Nose and T. Fujii: J. Am. Ceram. Soc., 71, (1988) 328-333.