透明パイレックスガラス作製のための焼結温度 ならびに雰囲気の影響*

吉田 慎¹ 藤野 茂² 森永 健次³

Effects of Sintering Temperature and Atmosphere on Transparency for Fabrication of Pyrex Glass

by Shin YOSHIDA^a, Shigeru FUJINO^{b*}, Kenji MORINAGA^b

a. Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

b. Department of Engineering Sciences for Electronics and Materials, Kyushu University, 6-1,
Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816-8580, Japan (*Corresponding author: E-mail
fujino@asem.kyusyu-u.ac.jp)

Transparent pyrex glasses were obtained by sintering a green compact, which was fabricated by using CIP method for pyrex glass powder, in diverse atmosphere (air, Ar, He and vacuum (10^{-2} Pa)) at 973–1173K. Effects of sintering conditions (temperature and atmosphere) on transmittance of sintered glasses were investigated. Devitrification resulting from crystallization of cristobalite arose in all atmosphere at temperatures over 1023K. Optimum sintering condition for fabricating transparent sintered pyrex glass was at 1003 K for 1hour in a vacuum (10^{-2} Pa) or He atmosphere in this work. The transparency was 15 ~ 20% in visible region and was about 60% in infrared region. The relationship between transparency and condition of the sintered glasses was discussed in terms of permeation constant of gas species during sintering.

KEY WORDS : Pyrex Glass, Powder Sintering, Transparency

1. 緒 言

ホウケイ酸塩ガラスの種類の一つである、パイレックスガラス(代表的組成: $80.9\text{SiO}_2\text{-}12.7\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4.00\text{Na}_2\text{O}\text{-}2.33\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.04\text{K}_2\text{O}\text{-}0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$: wt%) は、化学的耐久性、耐熱性に優れ、熱膨張係数が小さいことから実験用のピーカーから、大型化学プラントの容器などに広く利用されている。パイレックスガラスの製造法は電気炉を用いて約 1773K 以上の高温で熔融する手法である。更に複雑形状品を作製する際は板やパイプ状で得られたガラスを再度、酸水素ガスバーナーを用いて 1473K 以上で加熱し、軟化させて所望の形状に成形する。あるいは、個々に作製されたパイレックス同士を火炎溶接する手法が用いられている。しかしながら近年、パイレックスガラスの廃材が多量に排出され、そのリサイクルプロセスが望まれていることを考慮すると、熔融法と比べて低温で一体焼成が可能な粉末焼結法を検討することは興味深い。

粉末焼結技術は古くは陶器、磁器の製造から高温構造用、電気、磁気、光学等の多岐の分野において数多くのセラミックス材料を製造する際に用いられている。セラミックスの焼結法は、(1) 粉末の作製および粒度調整(2) 成形(3) 焼成の主に三段階の過程からなる。しかしながら、ガラス粉末を用いた焼結法に関する研究報告は極めて少ない。その中でも例えば、Sujirote ら¹⁾ は、結晶化ガラスの機械的性質を向上させるため、ケイ酸塩ガラス ($56\text{SiO}_2\text{-}$

$7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}32\text{CaO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}$: wt%) にフッ素を 4.8wt% 添加することにより、ガラスの焼結に及ぼすフッ素の影響について議論している。この研究では、フッ素は粘度や結晶化温度を下げる働きがあることを実験的に示しており、1173K で 3 時間焼結することで、微細球状結晶 (wollastonite: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) が析出し、焼結体の強度が向上することを報告している。また Pascual ら²⁾ はシーリングガラス等に用いられる組成のひとつである、ホウケイ酸塩ガラス ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) を粉砕することで、粉体の粒径サイズを $20\mu\text{m}$ 以下、 $20 \sim 40\mu\text{m}$ 、 $40 \sim 60\mu\text{m}$ に調整し、粒径サイズ、焼結温度(粘度)、等温保持時間が、焼結体の緻密化と結晶化にどのように影響するかを議論し、大気中での焼結によるガラスの緻密化の条件を検討している。この研究では粒径が小さければ、粒径が大きい場合よりも低温で焼結が進行すること、高温で長時間保持したときには結晶化しやすいことが報告されている。また、彼らはパイレックスガラス ($80.5\text{SiO}_2\text{-}11.9\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3.7\text{Na}_2\text{O}\text{-}2.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.9\text{CaO}\text{-}0.5\text{K}_2\text{O}$: wt%) でも同様な検討を行った結果、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の粉末を用いた成形体を 1023K で 24 時間焼結することで相対密度が 99% の焼結体が得られたことを報告している。しかし、透明ガラス焼結体は得られておらず、この研究で得られた相対密度が 99% の焼結体は、クリストバライトや β -石英等の結晶相が析出し、見かけ上密度の向上に反映したものには過ぎない。以上の二つの報告例はガラスの焼結性を向上させる目的で、粘性流動および結晶化の観点から議論しており、透明焼結体の作製を目的とした研究ではない。

これまでに著者らは粉末焼結法による透明シリカガラスの作製に成功している³⁾。本来、石英ガラスの焼結、緻密化温度は約 1673K である。しかし大気中で焼結を行うと、焼結と同時にクリストバライトや β -石英の結晶相が析出するため、透明で均一な石英ガラス焼結体は得られない。すなわち、透明石英ガラスの作

* 2003 年 8 月 8 日受付 2004 年 6 月 25 日受理 平成 15 年度資源・素材学会九州支部春季例会において一部発表

1. 九州大学大学院生 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻 修士課程
2. 普通会員 九州大学大学院助手 総合理工学研究院 融合創造理工学部
3. 普通会員 九州大学大学院教授 総合理工学研究院 融合創造理工学部
[著者連絡先] FAX 092-583-7529 (九大・藤野)

E-mail: fujino@asem.kyushu-u.ac.jp

キーワード: パイレックスガラス, 粉末焼結, 透明性

製は粉末焼結法では不可能であると言うのが常識となっていた。著者らの研究では高純度 SiO_2 ガラスの粉体の粒径サイズを最適化することで成形体の充填率を向上させるとともに、焼結雰囲気、焼結機構を検討して焼結体に残存する水分や気泡を除去することに成功し、透明シリカガラスの焼結体を作製した³⁾。焼結雰囲気を真空にすることでクリストバライトや β -石英の結晶の析出を防ぐことが可能となった。同様に、この粉末焼結法による透明ガラスの作製が、シリカ単成分系から多成分系（ここではパイレックスガラス）へと拡張することができれば、ガラス製造上のエネルギーコストの削減、ガラス廃材リサイクルの高効率化、複雑形状品の作成に対して非常に有効である。

本研究では、パイレックスガラスの廃材を粉砕することによって得られたガラス粉体を用いて、透明ガラス焼結体を作製するために重要な焼結温度、焼結雰囲気による透明性への影響を調査することを目的とする。

2. 実験

実験にはパイレックスガラス($80.9\text{SiO}_2\text{-}12.7\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4.00\text{Na}_2\text{O-}2.33\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.04\text{K}_2\text{O-}0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$: wt%) の廃材を試料として用いた。まずパイレックスガラスの廃材を磁性ボールミルにより 12 時間粉砕し、更に $32\mu\text{m}$ 以下に分級することでガラス粉体を調製した。得られた粉体の平均粒径と粒度分布は粒度計(LEEDS&NORTHROP 製 FRA マイクロトラックレーザー粒度計)を用いて測定した。作製した粉体を一軸プレス(1600kg/cm^2)により成形し、直径 13mm 、厚さ $1.5 \sim 2.0\text{mm}$ の試料を作製した。得られた試料の表面を走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL 製 JSM-63404)を用いて観察した。更に成形

Fig. 1 Particle size distribution of pyrex glass powder in this study.

Fig. 2 SEM photograph of green body after uniaxially press at 1600 kg/cm^2 for 15s.

体の充填密度を向上させるため、CIP 成形(1000kg/cm^2)を行い、焼結用の試料とした。作製した試料は温度を昇温速度 5K/min で目的の焼結温度まで上昇させた後、1 時間ならびに 5 時間それぞれ等温保持し、その後、室温まで炉内で冷却を行った。焼結温度は $923 \sim 1173\text{K}$ 、焼結雰囲気は (a) air, (b) Ar, (c) He, (d) vacuum (10^{-2}Pa) の四水準とした。ここで焼結雰囲気はジルコニアセンサーにより計測し、所望の雰囲気に置換されたことを事前に確認し、焼結を行った。

焼結後の試料は結晶相の同定を行うため X 線発生装置(理学電機(株)製 RINT2000)を用いて、粉末 X 線回折(XRD: $\text{CuK}\alpha$, 40kV , 100mA)を行った。ここで焼結時間が 5 時間の試料では、いずれの温度、雰囲気中においてもクリストバライトの結晶が析出し、透明性が得られなかったため、焼結時間を 1 時間とした試料を以下の実験用試料とした。次に試料の両面を鏡面研磨した後、クロシンを浸液に用いてアルキメデス法により焼結体の密度測定を行った。相対密度はパイレックスガラス塊状試料の密度(2.23g/cm^3)に対する焼結体の密度比から求めた。さらに試料を 1mm の厚さに鏡面研磨し、紫外一可視分光光度計(U-3500: 日立製作所製)および赤外分光光度計(島津製作所製 IR-440)を用いて紫外一赤外域における直線透過率の測定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により焼結体の断面の観察を行った。

3. 結果および考察

パイレックスガラスの廃材を粉砕して $32\mu\text{m}$ 以下に分級した後の粉末に対して粒度分布測定を行った結果を Fig.1 に示す。この粉末の粒子径は $1.5\mu\text{m}$ 付近と $20\mu\text{m}$ 付近に二極化していることが分かった。Fig.2 に一軸プレスを行った成形体の表面の SEM 観察結果を示す。これにより、得られた粉末の形状が球状ではなく、角状であることがわかる。

Fig.3 に代表例として He 雰囲気にて焼結を行った試料の XRD 測定の結果を示す。これより、 1023K 以上では SiO_2 の結晶の一つであるクリストバライトの結晶ピークが検出された。他の焼結雰囲気においても XRD の結果は同様になり、析出結晶相は雰囲気による影響を受けず、焼結温度に依存することがわかった。Fig.4 に 1003K にて焼結を行った試料の XRD 測定結果を示す。これよりすべての雰囲気において結晶ピークは検出されず、ハローパターンを示しているため、この焼結温度では焼結体は結晶化せず、ガラス状態を保っていることがわかる。また、 923K 、 973K で焼結したいずれの試料も同様にハローパターンを示した。つまり、 $923 \sim 1173\text{K}$ において焼結雰囲気は結晶化には影響せず、本実験にて結晶化しない焼結温度は 1003K 以下であった。

Fig. 3 XRD patterns for sintered bodies of pyrex glasses heated up to each temperature with heating rate at 5K/min in He atmosphere.

Fig. 4 XRD patterns for sintered bodies of pyrex glasses heated up to 1003K with heating rate at 5K/min in air, Ar, He and vacuum.

Fig. 5 Relative density of sintered bodies with each sintering atmosphere (air, Ar, He and vacuum).

Fig.5 に各焼結雰囲気、温度における相対密度の測定結果を示す。この結果より、1003K、1023K、1073K で焼結した試料は全体的に、96～98%の相対密度を有することがわかった。一方、923K、973Kにて同様の実験を行った試料は、相対密度が80%と低く、粘性流動に伴う焼結が進行しなかったと考えられる。

Fig.6 に代表例として、air, Ar, He, vacuum (10^{-2} Pa) のそれぞれの雰囲気にて1003Kにて焼結したガラス試料の外観写真を示す。このうち目視により透明性の確認できる試料はHeおよびvacuum (10^{-2} Pa) 雰囲気中で焼結した試料であった。一方、air および Ar 雰囲気中で焼結した試料では透明性が見られず、白濁していた。1003Kで焼結した試料の紫外 - 赤外域における直線透過率をFig.7に示す。Heおよびvacuum (10^{-2} Pa) 雰囲気中で焼結した試料の透過率は、可視域において10～15%、赤外域において約60%を示した。

この巨視的な不透明性と焼結状態の関係を明らかにするため、焼結体を鏡面研磨した断面SEM観察の結果をFig.8に示す。Heおよびvacuum (10^{-2} Pa) 雰囲気中で焼結した試料はairおよびAr 雰囲気中で焼結した試料と比較すると焼結体の中に残存した気泡が少ないことがわかる。air および Ar 雰囲気中で焼結した試料には(2～5μm)の気泡が多く残存しており、この気泡による光散乱の影響で試料の透明性が低下しているものと考えられる。一方、Heおよびvacuum (10^{-2} Pa) 雰囲気中で焼結した試料については気泡の残存量が少ないことが透明性の向上に寄与したものと考えられる。vacuum で焼結した試料の密度は他の焼結条件にて作製した試料のものと比較すると一番低い値を有しているが、1003Kで焼結した場合はいずれの試料も97～98%となっており、誤差範囲内であると判断できる。すなわち、本実験では焼結体中に残存する気泡の量やサイズは相対密度の変化に与える影響は小さいものと

Fig. 6 Appearances of sintered glasses at 1003K for 1 hour with each sintering atmosphere (air, Ar, He and vacuum).

Fig. 7 Transmittance of samples at 1003K for 1 hour with each sintering atmosphere (air, Ar, He and vacuum).

Fig. 8 SEM photographs of samples at 1003K for 1 hour with each sintering atmosphere (air, Ar, He and vacuum).

考えられる (Fig.8)。一般に焼結の過程において、緻密化が進むと、孤立気孔が生じることが知られている。さらに焼結が進行し、気孔の体積が減少すると、その気孔内のガス圧が高くなり、ガス圧が気孔に生じる内向きの圧力とつりあい、気孔が残存したまま焼結が終了する。一方vacuum (10^{-2} Pa) 雰囲気では、焼結の初期段階で成形体の空隙を真空にすることで、焼結が進行する際に、孤立気孔内の圧力を下げることができるために、緻密化が起こりやすくなり、焼結後の気泡の残存を防ぐことができると考えられる。

ガス雰囲気中での閉気孔の消滅に関しては、シリカガラス多孔質体中に閉じ込められた気泡が、どのような条件で消滅するかという現象論的な検討が須藤ら⁴⁾によってなされている。焼結条件はある雰囲気のもとで一定の速度で昇温を行うものとし、閉気孔の体積が減少あるいは増加により、その気孔が消滅するか残存するかを判定している。

須藤らは昇温による閉気孔の変化($\Delta V / \Delta T$) = 0となる閉気孔の径 d_c (臨界直径) が大きいほど気泡の残存が少なくなると報告し

ている。なお、 d_c は次のように表される。

$$d_c = k_1 + \sqrt{k_2 + k_3 \frac{DST^2}{(\Delta T/\Delta t)L}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで

$$k_1 = -2 \left(\frac{36}{\pi^2} \right)^{1/3} \frac{\gamma}{P_0} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k_2 = 4 \left(\frac{36}{\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{\gamma}{P_0} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$k_3 = 48 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\gamma R}{P_0 N_0} \quad \dots\dots\dots (4)$$

であり、 γ は表面張力、 V は閉気孔の体積、 P_0 は外部から閉気孔に加わる圧力、 R は気体定数、 β の式に現れる D は閉気孔を取り巻く壁の中のガス拡散定数、 S はガスの溶解度、 L は壁の厚さ、 N はアボガドロ数である。

式(1)から d_c の大きくなる条件を考えると、 $k_3 DST^2/(\Delta T/\Delta t)L$ の項の寄与が大きいため、昇温速度を小さくすること、閉気孔内部のガス拡散定数、溶解度は大きい方が望ましいことになる。この議論は、閉気孔の挙動を準静的に取り扱ったものであるが、ある大きさを持つ閉気孔が収縮する方向へ進むか、膨張する方向へ進むかの基準は十分に与えられると考えられる。

この報告をもとに、本研究ではガラスバルク体を通しての気体の透過係数⁵⁾が最終的に残存する気泡の量に関与しているものと仮定し、焼結雰囲気の影響について考察を行った。透過係数 ($K: \text{cm}^3 (\text{S.T.P.}) \text{mm/s cm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{cm}^2$) は厚さ 1cm のガラスの両面に 1 気圧の圧力差が加えられたときに単位体積を 1 秒間に透過する気体の標準状態の体積として定義され、ガスの拡散係数 ($D: \text{cm}^2/\text{s}$) と気体の溶解度 ($S: \text{cm}^3 (\text{S.T.P.})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$) の積 ($K = D \cdot S$) で表される。Ar, N₂, O₂, He についてはシリカガラスに対する透過係数^{6,7)}が報告されている。それぞれの透過係数を比較すると、本研究のパイレックスガラス焼結温度である 1000K 付近においては、 $K(\text{He}) = 2.5 \times 10^{-9}$, $K(\text{N}_2) = 2.7 \times 10^{-10}$, $K(\text{Ar}) = 2.8 \times 10^{-12}$, $K(\text{O}_2) = 2.0 \times 10^{-13}$ ($\text{cm}^3 (\text{S.T.P.}) \text{mm/s cm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{cm}^2$) であると推定され、透過係数がガス種によって大きく異なっていることがわかる。また air の透過係数が N₂, O₂ の透過係数の加和則によって成り立っていると仮定すると、air の透過係数は N₂ の透過係数に近い値に

なる。したがって、シリカガラスにおける透過係数は He, air, Ar の順で大きいものと予想される。パイレックスガラスについてのガス透過係数は報告されていないものの、シリカガラスと同様の大小関係が成り立つと仮定すると、ガスの透過係数の大きさと各種雰囲気中にて焼結した試料の直線透過率の序列が対応していることから、ガスの透過係数は気泡の残存量に影響しているものと考えられる。

以上、緻密で透明な焼結体を作製するには He および vacuum (10^{-2}Pa) 雰囲気中で焼結することが重要であることが明らかとなった。今後はガラス粉体の粒径を小さくし、更に緻密な成形体の作製ならびに、焼結条件の最適化を行っていく必要がある。

4. 結 論

粉末焼結法により透明なパイレックスガラスを作製するために焼結温度、雰囲気の影響を調査した。その結果、焼結温度は結晶化に影響し、また焼結雰囲気は焼結後試料の気泡の残存量に影響することがわかった。本研究では CIP 成形 (1000kg/cm^2) を行ったガラス粉末成形体を He または vacuum (10^{-2}Pa) の雰囲気中において 1003K で 1 時間等温保持した後、炉冷を行うことにより可視域における直線透過 10 ~ 15%、赤外域における透過率が 60% の透明な焼結体を得ることができた。

謝辞 本研究は NEDO 平成 15 年度産業技術研究助成事業により行われたものであり、ここに謝意を表す。

References

- 1) K.Sujirote, R.D. Rawlings and P.S. Roger : Journal of the European Ceramic Society, **18**(1998), 1325-1330.
- 2) M.J. Pascual, A. Duran and L. Pascual : Journal of Non-Crystalline Solids, **306**(2002), 58-69.
- 3) O.Y-Taeg, S.Fujino, K.Morinaga : Science and Technology of Advanced Materials, **3**(2002), 297-301.
- 4) S.Sudo, M.Kawachi, T.Edaheiro and N.Inagaki : Electrical Communication Laboratory technical journal/the Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, **29**(1980)1719-1729.
- 5) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann : *Introduction to Ceramics Second Edition*, (UCHIDA ROKAKUHO, Tokyo, 1980), pp.250-255.
- 6) O.V.Mazurin, M.V. Streltsina and T.P. Shvaikovskaya : *Handbook of glass data ed*, (Elsevier, Amsterdam, 1983), pp.155-177.
- 7) F.J.Norton : Journal of American Ceramic Society, **36**(1953), 90-96.