

含フッ素ゲルマニウム酸塩系ガラスからの 雲母微結晶の合成

田草川信雄*・神谷尚宏**・北島罔夫***

(平成元年10月31日受理)

Synthesis of Microcrystalline Mica by Crystallization of Fluorine-Containing Germanate Glasses

Nobuo TAKUSAGAWA*, Naohiro KAMIYA**,
Kunio KITAJIMA***

Fluorine germanate-mica composition glasses containing 1~5 wt% ZrO_2 as a nucleation reagent were prepared by the quenching method, crystallized by heat-treatments into microcrystalline micas, and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). A considerable amount of nuclei precipitated in the glass containing 1 wt% ZrO_2 , and 97% of the glass phase was converted into microcrystalline mica by a 2-step process consisting of heatings at 520°C for 2 hr and at 850°C for 4 hr. The synthesized mica particles were smaller than 10 μm in diameter, of which 20% were smaller than 5 μm . SEM photographs showed the mica particles to be easily fractured by grinding in a mortar. No swelling phase was observed by XRD with aqueous suspensions of the synthesized mica particles.

1. 緒 言

雲母の微結晶を薄く劈開させることができれば、薄片状微結晶となる。この雲母微結晶は、耐熱性セラミックペーパー、易加工性セラミックス等の原料としての利用が期待される。また、特定の組成の雲母は水中で膨潤するが、膨潤性雲母は、層間域に他の分子またはイオンを収容する性質があるので、複合体生成能、吸着能、コロイド形成能などの機能性材料としての利用が期待される。特に、これらの機能を十分に活用するためには、雲母の結晶粒子が小さいことが有効であろう。通常、雲母は熔融法で合成するが、この方法では結晶が成長しやすいために微結晶を合成することは困難である。また、雲母を微粉碎することも容易ではない。しかし、ガラスの結晶化過程の初期段階で多数の結晶核を生成さ

* 物質工学科 教授

** 大学院修士課程

*** 物質工学科 助教授

せた後に全体を結晶化させると、結晶の成長が抑制されるので、ガラスから微結晶を合成することが可能である。特に、ガラス中に核形成剤を添加すると、より多くの結晶核が生成する可能性がある。

これまでの研究¹⁾で、層間イオンが異なる種々の雲母と同じ組成の含フッ素ゲルマニウム酸塩系ガラスを急冷法で調製し、加熱処理で結晶化させたが、その結果では、層間イオンとして Na^+ を含む雲母組成 ($\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の融液は急冷するとガラス化し、このガラスを加熱すると容易に結晶化することがわかっている。なお、四面体の中心原子がゲルマニウムである雲母の特徴は、構造歪みが比較的大きいこと、および膨潤性がかなり弱いことであるが、このような結晶がガラス中に析出する場合の形状および膨潤性についてはまだ調べられていない。

本研究では、核形成剤として酸化ジルコニウムを添加した含フッ素ゲルマニウム酸塩系ガラスを調製し、加熱処理でそのガラス中に $\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 組成の雲母微結晶を析出させ、さらに水ひ精製を行い、各試料について粉末 X 線回折、熱重量分析、走査型電子顕微鏡観察等を行い、ガラスから雲母微結晶を析出させるための加熱処理条件、析出量、形状、膨潤性等について検討した。

2. 実験方法

2.1 原料ガラスの調製および示差熱分析

合成しようとする雲母微結晶は、 $\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ の組成をもつものである。この組成およびこれに 1~5wt% の ZrO_2 を添加した組成の原料ガラスを調製するために、主成分原料として、特級試薬の NaF 、 LiF 、 MgO および GeO_2 を用いた原料混合物 0.5g を、封筒状白金容器 (70 mm×20 mm×2 mm) 中に密封し、炭化ケイ素発熱体電気炉中 1400°C で 1 時間熔融し、氷水中に投入して急冷した。

調製した原料ガラスを白金容器から取り出し偏光顕微鏡で観察した。また、原料ガラスの結晶化条件を決定する目的で、325 メッシュ以下に粉碎した原料ガラスの粉末を試料とし、アルミナ粉末を標準試料として、10°C/min の昇温速度で DTA 曲線を測定した。

2.2 結晶化および水ひ精製

ガラス中に多数の結晶核を生成させるために、白金容器中に密封した原料ガラスを、DTA 曲線の発熱ピーク温度より 10°C 高い温度で 2 時間加熱 (一次加熱処理) した。

また、一次加熱処理物中の残存ガラスを結晶化させるために、さらに 800~900°C 間の一定温度で 2~8 時間加熱 (二次加熱処理) した。

二次加熱処理を行った結晶化物中の雲母微粒子の水ひ精製を次の方法で行った。すなわち、粉末 5g を水で 10 分間湿式粉碎し、300ml の三角フラスコに入れ、蒸留水 300ml を加え、室温に 1 時間放置して粗粒を沈降させた後、上部の懸濁液 200ml を採取した。沈降した粗粒について前述の粉碎から懸濁までの操作を 10 回繰り返した。懸濁液中の微粒子を遠心分離法で沈降させ、沈降した雲母微粒子を 60°C で乾燥した。

2.3 測定と観察

各種の加熱処理および水ひ精製で得た結晶化物について粉末 X 線回折法で析出結晶の同定、結晶化率および結晶粒径の測定を行った。また、水ひ精製を行う前の試料と行った試

料の含水量を熱重量分析装置で測定し、水ひ精製を行った試料と結晶化ガラスの破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 原料ガラスの調製および示差熱分析

$\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 組成およびそれに核形成剤の ZrO_2 1~5wt% を添加した組成の融液を急冷し、偏光顕微鏡で観察した。その結果、 ZrO_2 を添加しない組成および ZrO_2 を 3 または 5 wt% 添加した組成の融液は完全にガラス化した。が、 ZrO_2 を 1 wt% 加えた急冷試料の中心部は若干乳濁した。

ZrO_2 1 wt% を添加した原料ガラスの示差熱分析曲線を図 1 に示す。図中の発熱ピークは原料ガラス中に結晶核が析出したことによるものである。ほかの原料ガラスも類似した曲線を与えたが、 ZrO_2 1 wt% 添加したガラスの発熱ピーク強度が比較的大きく、かなり多量の結晶核が生成することがわかった。なお、 ZrO_2 添加量が 0, 1, 3, および 5 wt% の原料ガラスの発熱ピーク温度は、それぞれ、505, 510, 520 および 530 °C であり、 ZrO_2 の添加量が増加するとピーク温度も高くなった。

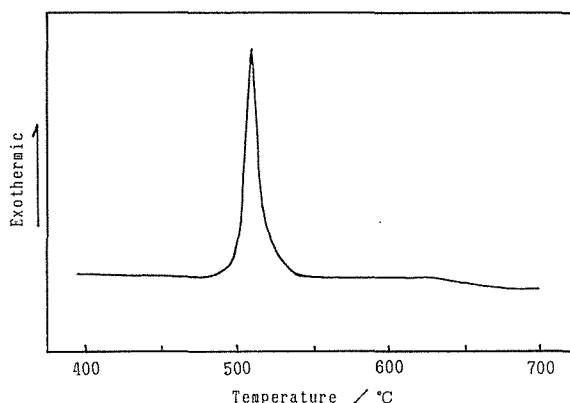


Fig. 1 DTA curve of 1wt% ZrO_2 -containing $\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ composition glass.

3.2 粉末X線回折

ZrO_2 添加量が異なる原料ガラスの一次加熱処理後の結晶化率をX線回折法で求めた。その結果を図 2 に示す。 ZrO_2 無添加の試料の結晶化率は 44% であるが、1 wt% 添加の場合は 53% で最も大きく、3 wt% 以上添加した場合は結晶化率が低下した。

ZrO_2 添加量が 0, 1 および 3 wt% の原料ガラス中に一次加熱処理で析出した結晶の粒径をX線回折法で求めた。その結果、結晶粒径は、それぞれ、112, 115 および 108 Å であり、顕著な差は認められなかった。なお、ここでの結晶粒径は結晶の (003) 回折線の半価幅から求めたものであり、板状結晶の厚さに相当する値である。

ZrO_2 添加量が 1 wt% の原料ガラスを 520 °C で 2 時間の一次加熱処理を行った試料、お

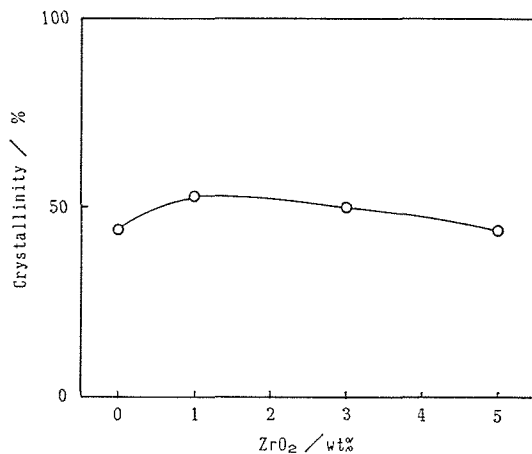


Fig. 2 Crystallinity vs ZrO₂ content of the samples heated at nucleation temperature.

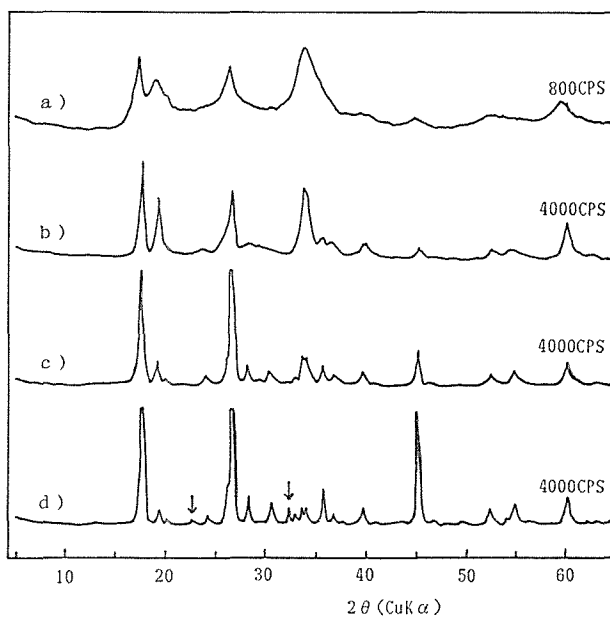


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of the samples crystallized at different temperatures.

- a) 520°C (2hr)
- b) 520°C (2hr) + 800°C (2hr)
- c) 520°C (2hr) + 850°C (2hr)
- d) 520°C (2hr) + 900°C (2hr)

"800cps" and "4000cps" show the full scale of diffraction intensity
Arrows show the line of Li₂MgGeO₄ phase.

よび一次加熱処理後に異なる温度での二次加熱処理で結晶化させた試料の粉末X線回折図を図3に示す。一次加熱処理を行った試料、および二次加熱処理を800または850°Cで行った試料の回折図には、雲母の回折線だけが観察され、共成物の回折線は認められない。しかし、900°Cで二次加熱処理した試料には、図中の矢印で示したように $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ の回折線が認められた。また、いずれの温度で処理した試料にも、(001)面の回折線および膨潤した雲母の回折線は認められない。

ZrO_2 1 wt%を添加した原料ガラスを520°Cで2時間の一次加熱処理を行った後、800、850または900°Cで2～8時間の二次加熱処理を行ったときの加熱時間と結晶化率との関係を図4に示す。二次加熱処理温度が800°Cの場合、6時間以上加熱しても結晶化率は約85～88%であるが、850°Cの場合、4時間処理で結晶化率は約98%、900°Cの場合では2時間処理で約97%に達した。

5gの原料混合物から ZrO_2 1 wt%添加の原料ガラスを調製し、それを520°Cで2時間、850°Cで4時間の加熱をして結晶化し、水ひ精製法で約1.0g(収率20%)の雲母微粒子を得た。その粉末X線回折図には、図3の(C)と同様な雲母の回折線のほかに、6.2°付近に弱い回折線が認められた。

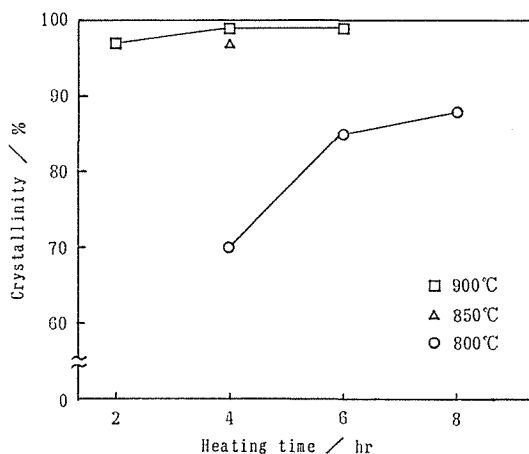


Fig. 4 Crystallinity vs heating time at different crystallization temperatures.

3.3 熱重量分析

合成した雲母微粒子について、500°Cまでの熱重量測定を行った。その結果を図5に示す。結晶化物を乾式粉碎した試料(水で湿らせていない試料)は、約50～150°C間に一段階の重量減少が認められ、減少率は0.85%である。一方、水ひ精製を行った試料(水で湿らせた試料)には、50～150°C間と250～270°C間に二段階の重量減少が認められ、500°C以下の全減少率は2.5%であった。

3.4 電子顕微鏡観察

結晶化物の破断面およびそれを粉碎して水ひ精製を行った雲母微粒子の走査型電子顕微

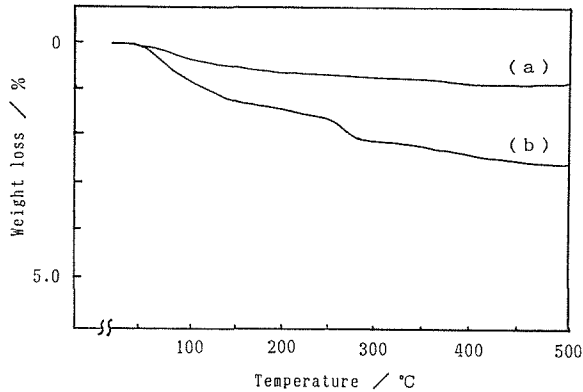


Fig. 5 Weight loss curves of mica powder.
Samples were powdered by dry-method (a)
and suspended in water (b)

鏡写真を図6に示す。破断面には、雲母結晶固有の板状の薄片が認められるが、微粒子では、粒子の縁の大部分が破壊されて雲母結晶の自形はほとんど認められない。また、粉末の最大粒径は約 $5\mu\text{m}$ であった。

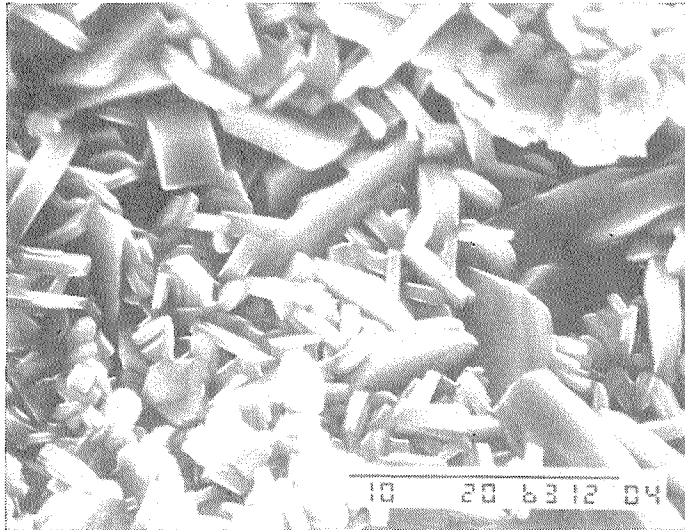
4. 考 察

4.1 ガラスの結晶化

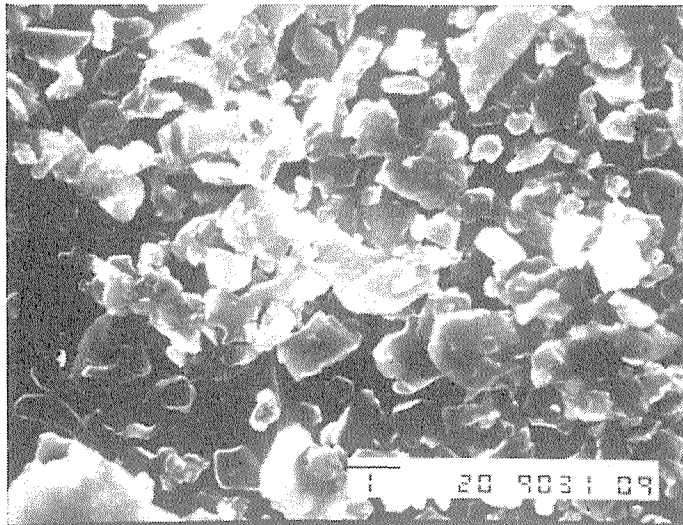
ZrO_2 を1~5wt%添加した雲母組成の融液を急冷したが、 ZrO_2 添加量が1wt%の試料は一部が乳濁した。 ZrO_2 を1wt%添加した場合は、結晶核生成が促進されたものと考えられる。また、示差熱分析の結果から、 ZrO_2 添加量1wt%のガラスの結晶化による発熱ピークが最も大きく、したがって結晶化速度がかなり速いことがわかる。なお、この発熱ピーク付近の温度で加熱した試料中には雲母だけが認められたので、この発熱ピークは、雲母の析出によるものである。一方、 ZrO_2 添加量3および5wt%のガラスの発熱ピーク強度が弱いのは、雲母の析出が抑制されるためであり、同様なことが ZrO_2 を添加したケイ酸塩系雲母組成の融液を結晶化させたときにも観察²⁾されているが、この理由についてはさらに検討を要する。

一次加熱処理物の結晶化率は、 ZrO_2 無添加よりも1wt%添加したときが高いので、微量の ZrO_2 は一次加熱処理温度での雲母の析出量を増加させる効果があると言える。さらに、一次加熱処理後の析出結晶の粒径 $L_{(002)}$ は、約 110\AA と小さく、しかも、 ZrO_2 添加量による粒径の変化は小さい。したがって、 ZrO_2 を1wt%添加したとき、一次加熱処理で比較的多量の結晶が析出し、しかも結晶粒径は他の場合とほぼ同じであるので、結晶核生成数が最も多いことがわかる。

粉末X線回折法で、二次加熱処理温度が 900°C の試料は、結晶化率がほぼ100%であるが、共成物が認められる。しかし、加熱処理温度が 850°C の試料では、結晶化率がほぼ100%であり、しかも、結晶相は雲母だけであるから、雲母微粒子を合成するための加熱



(a)



(b)

Fig. 6 SEM photographs.

- (a) fractured surface of crystallized sample
(b) powdered mica particles

処理条件としては一次加熱は 520°C -2hr, 二次加熱は 850°C -4hr が適当である。

この条件で, ガラスを加熱処理して調製した結晶化物の粉末を水ひ精製した結果, 粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の雲母微粉末の収率は約20%であった。なお, 残りの雲母粒子も粒径は, $10\mu\text{m}$ 以下である。このように微粒子の収率が小さい理由は, 急冷法で調製した試料ガラスの中心部分には, すでに雲母が析出し, これが加熱処理中にかなり大きく成長すること, および, 520°C の加熱処理で形成される結晶核の多くが, 850°C の加熱で大きく成長するため

である。ただし、850°C以下の温度でガラスを結晶化させると結晶の成長を抑制することができるが、残存ガラス量が多くなり、微結晶の精製が困難となる可能性が高い。

4.2 雲母微結晶の膨潤性および形状

水ひ精製した雲母微結晶のX線回折図には膨潤相の回折線は認められないので、室温では顕著な膨潤はおこらないものと考えられる。なお、X線回折図の6.2°付近のピークは、膨潤性雲母についての報告³⁾によると、1水層まで膨潤した雲母のピークと考えられる。また、熱重量測定で270°C付近の重量減少が認められたが、膨潤性雲母の層間イオンが水中で H_3O^+ によって置換される可能性があるため、この実験でも、水湿潤状態の試料雲母を60°Cで乾燥したとき層間イオン Na^+ の一部が H_3O^+ と置換され、これを270°C以上の温度で加熱したとき、 $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ の反応による水の脱離がおこったと考えられる。

走査型電子顕微鏡写真で示したように、結晶化物の破断面には、自形をもつ多数の微結晶が認められたが、粉碎して水ひ精製した微粒子状の雲母には自形は認められない。これは、結晶化物を粉碎するときに雲母粒子の周辺部分が破壊されたためであり、したがって構造歪が大きいゲルマニウム酸塩系雲母は脆いことがわかった。

5. 総 括

含フッ素ゲルマニウム酸塩系ガラスを加熱処理することにより、ガラス中に雲母微結晶を析出させるための、核形成剤の添加量および加熱処理条件を検討し、さらに、合成した雲母微結晶の形状および膨潤性について検討し、次の結果を得た。

1) 核形成剤として ZrO_2 1wt%を添加したガラスを結晶化させたとき、結晶核生成数が最も多くなった。

2) ZrO_2 1wt%を添加したガラスを520°Cで2時間加熱した後、850°Cで4時間加熱すると、ガラス中にかなり多量の雲母相が析出し、しかも、雲母以外の結晶相は認められない。

3) 合成した雲母微粒子は水中では膨潤しない。一部は層間イオンの Na^+ が H_3O^+ と置換され、一水層の限定膨潤を起こした。

4) 合成した雲母微粒子の最大粒径は約10 μm であり、その中で最大粒径が5 μm 以下の粒子は約20%含まれていた。

5) ガラス中に析出したゲルマニウム酸塩系雲母は脆く、乳鉢による粉碎で容易に結晶粒子の縁が破壊される。

文 献

- 1) 田草川信雄, 勝野久志, 林浩一郎, 北島罔夫, 窯業協会関東支部研究発表会講演要旨集, P. 52 (1987).
- 2) 田草川信雄, 北島罔夫, 寺嶋千明, 窯協, 89 [11], 607-615 (1981).
- 3) 北島罔夫, 粘土科学 (日本粘土学会誌), 21, 88-93 (1981).