

快削性セラミック材料の結晶量評価

利用者 豊田文紫
 所属 石川県工業試験場

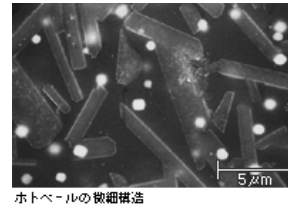
課題内容

マイカガラスセラミックスは機械加工性の他、電気絶縁性、断熱性に優れているため、近年半導体分野における各種部材としての需要が増えている。これにともない、より微細な加工や加工精度が求められるようになり、複合組織の微細化が求められている。当場にて開発したジルコン添加マイカガラスセラミックスは熔融結晶化法によりホウ珪酸ガラス中にマイカ（雲母）結晶とジルコニア粒子が分散する複合材料であり、焼結法に比べて気密性が高く、ガラス中にマイカ結晶が三次元的にランダムに分散するという利点がある。本技術は民間企業へ技術移転を行い、現在実用材料として生産されている。

マイカガラスセラミックスの快削性はガラス中のマイカ結晶の大きさとその量比により特徴付けられる。これまでに、マイカ結晶のガラス中の量比評価には電子顕微鏡観察からの結晶とマトリックスガラスの面積比から算出しており、撮影する視野によって誤差が大きくなるという問題から品質管理の手法として採用されていない。そこで、内標準法による結晶量評価を行うことで品質管理手法を確立することを目的として、X線回折実験ならびに中性子回折実験による信頼性確保を目的とした結晶量評価実験を行った。

快削性セラミックス（マシナブルセラミックス）

主成分はガラスとフッ素金雲母（ $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）の結晶。用途は半導体や液晶関連製造装置向けの絶縁、断熱部品が大半。精密部品の製造装置に使われるため、加工精度は極めて高い。50～100ミクロンの穴を千から一万穴開け、穴の位置、大きさの誤差はわずか5ミクロンにすぎない。フッ素金雲母は図に示すような結晶構造を持ち、粉碎するとき薄く剥がれやすくアスペクト比が大きくなる特徴があるため機械加工が可能となる。



ホトペルの微細構造



図2.機械加工の様子

図1.快削性セラミックス組織のSEM観察像

成果

本課題の目的である非晶質成分内における結晶量の測定ではアスペクト比が高いフッ素金雲母結晶の配向性の配慮と非晶質ガラス成分による吸収補正考慮した測定が求められる。本研修ではJRR-3に設置されているHRPD（高分解能回折装置）を用いた。以上のような問題点による誤差要因を排除して、より正確度の高いデータ測定を行う必要がある。そこで物質中の透過能力が高く散乱能の角度依存性がない中性子線回折のピーク強度から結晶量比の算出を行い、正確な量比の評価が可能であるかJRR-3施設中性子回折装置（HRPD）を用いて実験を行った。

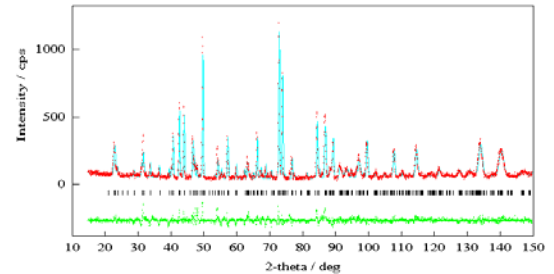


図3. マイカ結晶のリートベルト解析結果

X線回折では試料への進入深さが限定されるため、試料透過能力が高く、しかも回折ピークにより結晶構造の同定と量比の算出が可能な線源として中性子線は高い効果が得られると考える。

HRPDのデバイーシェラー型光学系では、バナジウムセルを回転させながら回折強度の測定が可能であり、マイカ結晶での観測強度に及ぼす選択配向や粗大結晶の効果の軽減に有効であることがリートベルト解析からも明らかになった。（図3）また、中性子回折の場合は吸収補正が無視できるため、内標準法での定量分析を行った結果、ガラスとの既知の混合成分試料で十分な測定結果が得られることが分かった。

X線回折測定結果

	マイカ(003) 強度(I_M)	内標準 $\text{Al}_2\text{O}_3(331)$ 強度(I_A)	強度比 I_M/I_A	含有率% (計算値)
検量線試料 (合成マイカ100%)	51256	417	122.9	
含有量既知試料 (合成マイカ50% + ガラス)	31482	330	95.4	77.6% (正解50%)

中性子回折測定結果

	マイカ(003) 強度(I_M)	内標準 $\text{Al}_2\text{O}_3(331)$ 強度(I_A)	強度比 I_M/I_A	含有率% (計算値)
検量線試料 (合成マイカ100%)	8727	1906	4.34	
含有量既知試料 (合成マイカ50% + ガラス)	4292	1891	2.27	52.3% (正解50%)

快削性セラミックス材料の 内部残留応力の評価

利用者 豊田丈紫¹、佐々木直哉¹、佐藤彰繁²

所属 ¹石川県工業試験場、²住金セラミックス・アンド・クォーツ株式会社

1. はじめに

マイカガラスセラミックスは機械加工性の他、電気絶縁性、断熱性に優れるという特徴を有するため、近年半導体分野における各種部材としての需要が増えている。当場にて開発したジルコン添加マイカガラスセラミックスは、熔融結晶化法によりホウ珪酸ガラス中にマイカ（雲母）結晶とジルコニア粒子が分散する快削性材料であり、焼結法に比べて気密性が高く、ガラス中にマイカ結晶が三次元的にランダムに分散するという利点がある（図1）。近年ではHIP（Hot Isostatic Press：高温静水圧加圧）処理を用いた結晶化処理の技術開発を行い、マイカ結晶の長軸長を5 μm未満に制御可能であることを見出すとともに、次世代材料として実用化に向けた各種評価を行っている（図2）。マイカガラスセラミックスの切削性能は、ガラス中のマイカ（フッ素金雲母）の大きさばかりでなく、アスペクト比や析出量等のパラメータによって特徴付けられる。前者はSEM観察等によって観察が可能であるが、後者は非晶質ガラス中の配向性の高い結晶が対象物であるため、X線回折法では吸収補正や配向性の補正といった多数の誤差要因が生じる。そこで、本事業ではJRR-3に設置されているHRPD（高分解能回折装置）を用いた中性子線回折法を用いて、析出したマイカの結晶構造および結晶量の評価を行うとともに、回折ピークによる面間隔の内部残留応力状態の評価を行った。

2. 実験方法

原料粉末は陶石をベースとしてフッ素金雲母が析出する組成に秤量し、ZrSiO₄をZr添加材として用いた。原料粉末を熔融後に急冷ガラス化処理し、核形成と結晶成長のために再び熱処理を行うことで試料を得た。マイカの結晶量の評価は内標準法とリートベルト法にて行った。内標準法は、内標準物質としてアルミナ（NIST, SRM-676）を用い、アルミナの331反射とフッ素金雲母の003反射の強度比を標準物質と比べることで結晶量を算出した。次に、リートベルト法は解析プログラムRIETAN-2000を用い、全パターンフィッティング法による多相解析から内標準物質とフッ素金雲母の結晶量比を求めた。残留応力の評価は、HIP処理条件を変えたバルク体試料を用い、フッ素金雲母およびジルコニアの最強線ピークの測定を行い、大気処理品や残留応力が開放状態の微粉碎試料におけるピークプロファイルと比較することで行った。

3. 実験結果

図3に中性子回折データのリートベルト解析結果を示す。マトリックス中の非晶質ガラスによる吸収により複雑なバックグラウンドを示したが、非晶質ガラスの回折データによるバックグラウンド補正を行うことにより、内標準法で得られた25.9%に対して全パターンフィッティング法を用いてマイカ結晶量を算出した場合でも27.7%と誤差の範囲での定量解析が可能であった。図4に各種HIP処理条件による最強線の回折パターンを示す。回折プロファイルへの処理圧力依存性は観察されず、面間隔に換算しても0.0001nm以下であった。この結果から、HIP処理を用いた新しい結晶制御技術を用いた場合においても大気中にて処理した場合と同等の結晶性が得られることがわかった。

4. まとめ

本課題では、50%以上が非晶質成分で構成される材質中の結晶量および結晶構造の格子間隔へ影響を及ぼす残留応力の評価を目的としており、アスペクト比が高いフッ素金雲母結晶の配向性の配慮と非晶質ガラス成分による吸収補正を考慮した測定が求められる。X線回折では試料への進入深さが限定されることや非晶質ガラスによる回折線の吸収が大きく、測定が困難となる。そのため、試料透過能力が高く、しかも回折ピークにより結晶構造の同定と量比の算出が可能な線源として中性子線は高い効果が得られることがわかった。

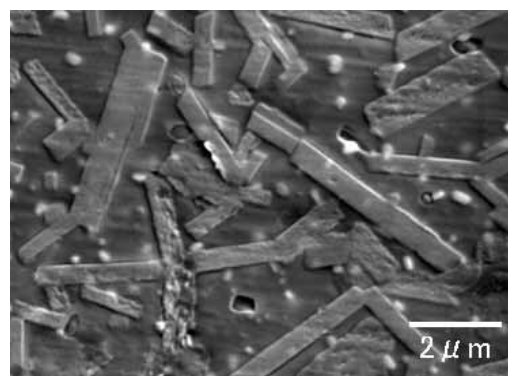


図1.快削性セラミックス組織のSEM観察像

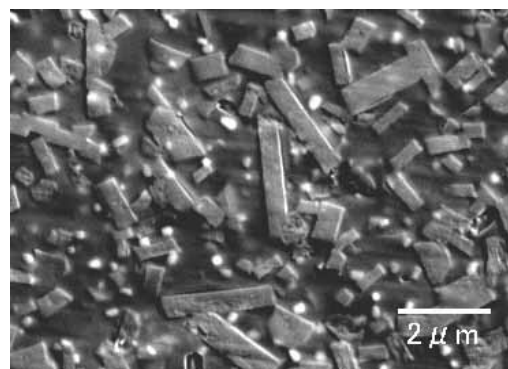


図2. HIP処理を行った組織のSEM観察像

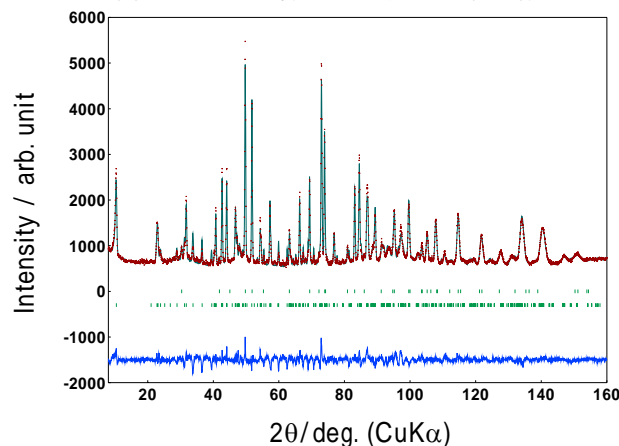


図3. リートベルト解析結果

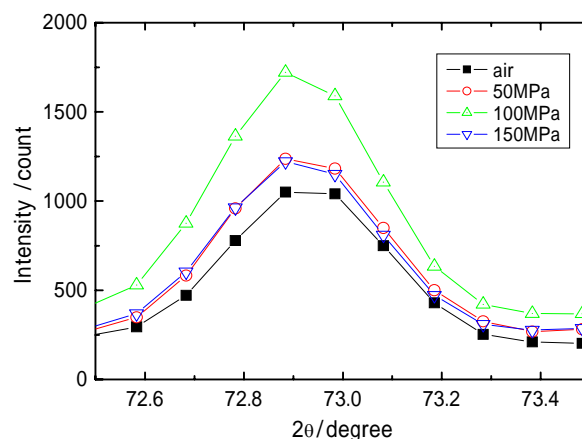


図4. HIP処理品の回折プロファイル