

還元雰囲気中におけるガラス成形用型材の評価

Estimation on Glass Shaping Mold in Reducing Atmosphere



(化)技術部 製品開発課
沢田 雅 光
Masamitsu Sawada

Molds were estimated by using 4 kinds of molds and 4 kinds of pure metals for soda-lime-silica glasses (colorless and amber container glasses) below 900 °C in reducing atmosphere. The estimation was based on sessile drop measurement and observation of metal surfaces. The sessile drop measurement showed wettability by measuring the contact angle and the interfacial diameter between a glass and a metal.

The copper and the copper alloy showed poor wettability, and their surface roughness increased. The iron showed good wettability and roughening of its surface. In metals except copper grain boundary developments and surface film formations were observed after heating. The contact angle on the nickel was determined as a function of roughness, and the following empirical formula was obtained.

$$\theta_r = 26.4 r^2 + 18.6 r + 77.1$$

θ_r : contact angle (degree)

r : surface roughness (μm)

These results suggested that the wettability and the surface roughness, owing to the reacted materials, the crystal growth and the kind of metals, are the essential factors for glass shaping molds.

まえがき

現在、よく用いられているガラスの成形用金型材には、マルテンサイト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、超耐熱合金、熱間加工用工具鋼などがある^{1),2)}。また、硬質メッキやセラミック溶射などで金型表面を改質した型材、非球面レンズのプレス成形用単結晶型材なども提案されている³⁾。

これらの金型材の評価に関して、ガラスが金属と接着する温度が調べられているが^{4)~7)}、ガラスによる濡れ、表面粗さの変化などについては、報告はそれほど多くない。特に、還元雰囲気中におけるガラスと金型材との相互作用に関しては、ほとんど検討されていない。一般に、酸化雰囲気中では金属表面が酸化され、その酸化物がガラス中に拡散することにより、濡れおよび密着が促進するといわれているが⁸⁾、還元雰囲気の場合は金属の酸化を防ぎ濡れを抑制すると考えられる。

この研究は、ガラス成形用型材の評価に関して、還元雰

囲気下でのガラスと金属との濡れ性、ガラスによる金属表面の変化について検討したものである。

1. 実験方法

1.1 試料の作成

使用したガラスの化学組成と熱的特性を第1表に示す。通常の方法で調製し、直径および高さが 5 ± 0.5 mmの円柱形に成形した後、その端面を#1000のSiC砥粒で研磨して、濡れ性測定用試料とした。

金属試料は、銅、鉄、ニッケル、クロムおよびそれらを主成分として実際に金型に使用されている合金の、合計8種類を対象にした。それぞれの化学組成を、第2表に示す。試料は 20×25 mm、厚さ0.8~5.0 mmの板状で、ガラスとの接触面を#4000のSiC砥粒で鏡面に仕上げた。

第2表 金属の化学組成

Table 2 Chemical compositions of metals

Metals	Classification	Ni	Cr	Cu	Fe	Others
HPM38*	Martensite SUS	0.6	13.0	—	bal.	C: 0.1, Mo: 0.5, Si, Mn, P
ZHB11 *	Martensite SUS	3.0	16.0	—	bal.	Si: 2.0, Mn: 0.4, Mo: 0.1
SKD *	Tool alloy	—	12.0	—	bal.	C: 1.5, Si, Mn, Mo, P, S, V
CN *	Copper alloy	13.0	—	bal.	1.5	Zn: 8.5, Al: 7.5
Copper	—	—	—	99.9	—	
Iron	—	—	—	—	99.9	Enameling iron
Nickel	—	99.9	—	—	—	
Crom. #	—	—	99.9	—	—	

*: Molds

#: Vacuum deposited chromium on HPM38

Chemical composition (mol %)	
SiO ₂	71.0
Na ₂ O	14.0
CaO	13.0
Al ₂ O ₃	2.0
Thermal expansion coeff.	
25-350 °C ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	82.7
Transformation point (°C)	
	584
Softening point (°C)	
	637
Flow point (°C)	
	900

第1表

ガラスの化学組成と熱的性質

Table 1

Chemical composition and thermal properties of glass

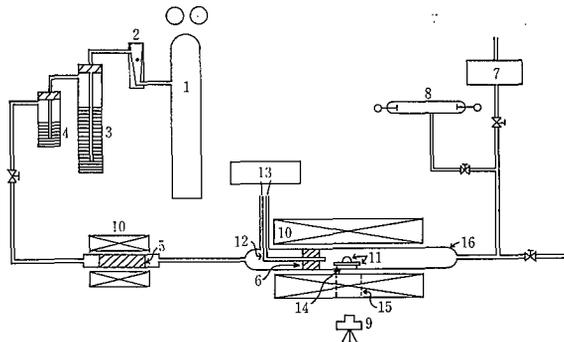
1. 2 実験装置

実験装置の概略を第1図に示す。装置は、還元ガス供給系、試料の加熱系および排気系などで構成されている。還元ガスには5% H₂+95% N₂ 混合ガスを用い、シリカゲルと五酸化リンにより水分を、また500°Cに加熱された銅片と、試料に隣接させたスポンジチタンにより酸素を、それぞれ除去しながら試料部に送った。試料の加熱には、試料部が同一温度履歴になるようにプログラム制御されたニクロム炉を用いた。実験は、以下の手順により行った。

ガラスと金属試料をそれぞれアセトンで脱脂洗浄し乾燥した後、金属の鏡面仕上げ面上にガラスを載せ、石英ガラス管中のアルミナ焼結体の台上に水平に置いた。石英ガラス管中を減圧 (~10⁻³ mm Hg) した後、還元ガスを、石英ガラス管の一端を解放した状態で2 l/minの流量で流した。試料の加熱は、低温域での金属表面の酸化を抑えるため、400°Cまで約15分で速やかに升温した。次いで、試料ガラスの流動点に相当する900°Cまで200°C/hrの速度で升温して、30分間保持するという方法で行った。

1. 3 静滴法による濡れ性の評価

濡れ性は、ガラス-金属界面の接触角と直径を測定して評価した。このため、炉に設けた観測用窓を通して、昇温



- | | |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. Reducing gas (5% H ₂ +95% N ₂) | 9. Camera |
| 2. Flow meter | 10. Nichrome furnace |
| 3. Silica gel | 11. Glass and metal specimens |
| 4. Phosphorus pentoxide | 12. Thermocouple |
| 5. Active copper | 13. Temperature recorder |
| 6. Sponge titanium | 14. Sample stand |
| 7. Rotary pump | 15. View window |
| 8. Geissler tube | 16. Silica glass tube |

第1図 静滴法の装置概略図

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for sessile drop measurement.

および保持過程における試料の状態を写真撮影した。その一例を写真1に示す。なお界面の接触角と直径は第2図のように規定した。

1. 4 金属表面の粗さ測定と観察

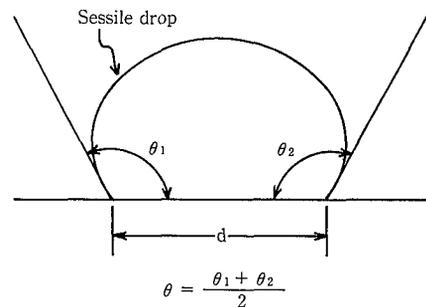
加熱およびガラスの侵蝕による金属表面の変化を把握するため、ガラスを除去した表面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と粗さ測定を行った。なお、表面粗さは、ガラスが接触していた部分 (接触部) とガラスが接触していなかった部分 (非接触部) の2か所について、(株)東京精密製接触式粗さ計「SURFCOM」を用い、中心線平均粗さを測定した。

2. 結 果

2. 1 接触角

各金属に対する接触角の測定結果を第3図に示す。(a)は900°Cまでの昇温過程の場合、(b)は900°Cで30分保持した場合の接触角である。全ての金属において、接触角は約770°C以上で増加する傾向を示す。マルテンサイト系ステンレス鋼のHPM38、同系ステンレス鋼でNi, Cr, Siを増量したZHB11, Niを含まない工具用合金SKD、ニッケル、クロム、鉄などは、いずれも約850°Cで最大の接触角約120°を示し、850°C以上では減少して、900°Cで約105°になる。また、900°Cで保持した場合、接触角は更に減少して、20分後には約80°を示す。一方、銅とCNは、870°Cで最大値に到達した後900°Cまで升温しても、また900°Cで30分間保持しても形状は変わらず、接触角はCNで約135°、銅では約145°と、ほぼ一定値を示した。

ここで、通常の方法で調製したガラスの他に、同じ組成について還元雰囲気溶融により、カーボンアンバーガラスを調製して、各金属に対する接触角を測定した。結果を第



第2図 接触角(左側 θ_1 , 右側 θ_2 , 平均 θ) と界面直径(d)の説明図
Fig. 2 Schematic representation of contact angle (left θ_1 , right θ_2 , average θ) and interfacial diameter (d).

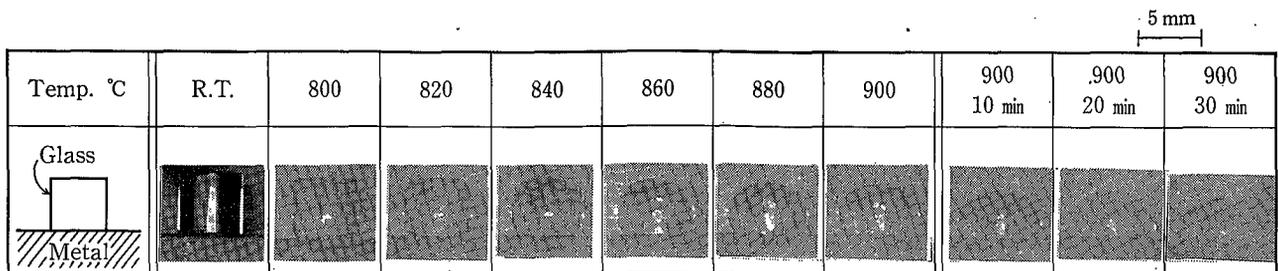


写真1 温度および900°Cにおける保持時間の変化に対する代表的な試料の写真

Photo. 1 Photograph of typical samples with temperature and holding time at 900°C.

4 図に示す。接触角の大きさと、その温度、時間および金属の種類に対する依存性は、第 3 図の場合に類似している。すなわち、本実験条件においては、ガラスの酸化還元度は、接触角に影響を与えるほど大きい因子ではないことが分かった。

2 ガラス-金属界面の直径

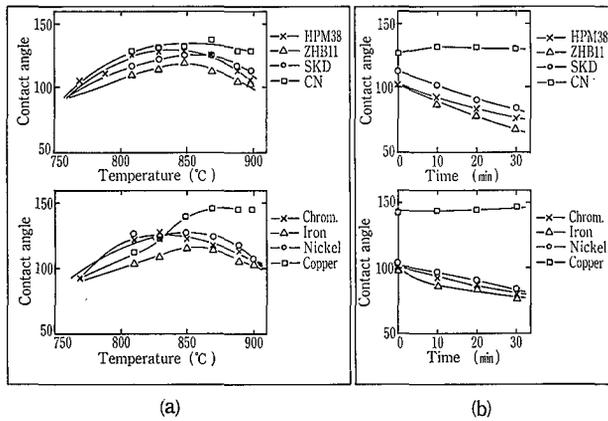
ガラス-金属界面の直径の温度および時間依存性を第 5 図に示す。縦軸は加熱前後の直径比 (d/d_0) で表した。HPM38, ZHB11, SKD, クロム, 鉄, ニッケルでは、約 820 °C で最小値を示した後増加し、900 °C で 30 分保持

しても増加し続けた。一方、銅および CN における界面直径は、温度上昇とともに減少するが、900 °C, 30 分保持ではほぼ一定であった。

2.3 金属の表面粗さ

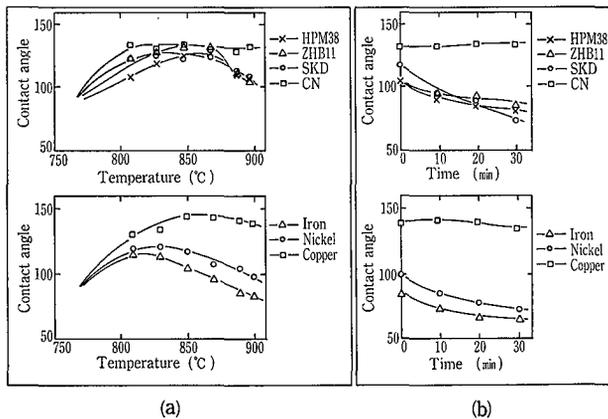
接触部と非接触部についての表面粗さの測定結果を、第 6 図に示す。縦軸は、加熱前 (r_0), 加熱後 (r) の中心線平均粗さの比 (r/r_0) で規格化した。

第 6 図から知れるように、ガラスとの接触部について、銅は他の金属に比べ極めて大きい粗さの増大が認められた。このことは目視でも充分観察された。CN と鉄は銅に



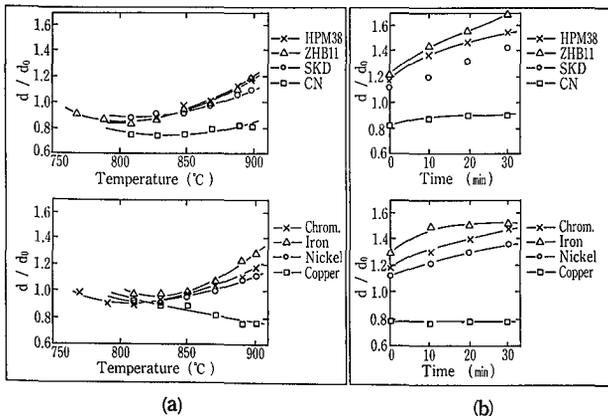
(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 3 図 金属上のガラスの接触角
Fig. 3 Contact angle of glass on metal



(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 4 図 金属上のカーボンアンバーガラスの接触角
Fig. 4 Contact angle of carbon amber glass on metal



(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 5 図 加熱前 (d_0) 後 (d) の界面直径比 (d/d_0)
Fig. 5 Ratio (d/d_0) of interfacial diameter before (d_0) and after (d) heating

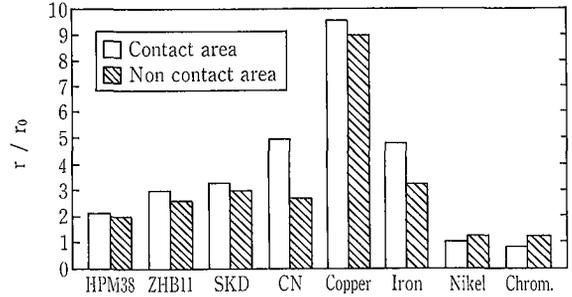
次いで大きな荒れを示し、HPM38, ZHB11, SKDなどは加熱前の粗さの2~3倍の範囲で増大した。ニッケルとクロムは、加熱前後で粗さの変化はほとんど認められなかった。なお、加熱前後での中心線平均粗さの値の変化は、接触部の場合、銅で0.10~0.96 μm , HPM38では0.03~0.06 μm の範囲である。

非接触部についても、加熱による各型材の表面粗さの変化は、接触部の場合とほぼ同様の傾向が認められた。

ニッケルとクロム以外の金属の場合、接触部の粗さが非接触部に比べ大きい。特に、CNと鉄はその差が顕著である。

2.4 金属表面のSEM観察

各金属について、加熱による表面の変化の状態を詳しく知るためSEM観察を行った。代表的な例を(写真2~4)に示す。



第6図 加熱前(r_0)後(r)の表面粗さの比(r/r_0)
Fig. 6 Ratio (r/r_0) of surface roughness of metal before (r_0) and after (r) heating

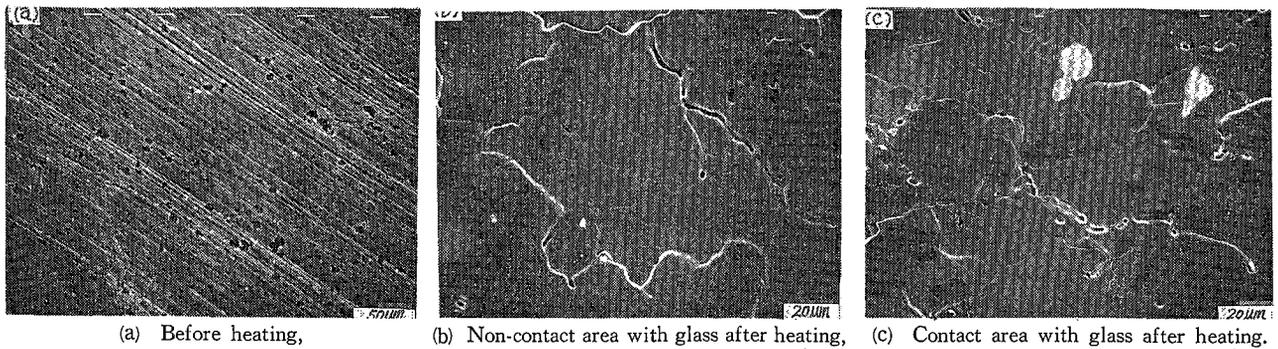


写真2 銅表面のSEM像

Photo.2 SEM image of copper surface.

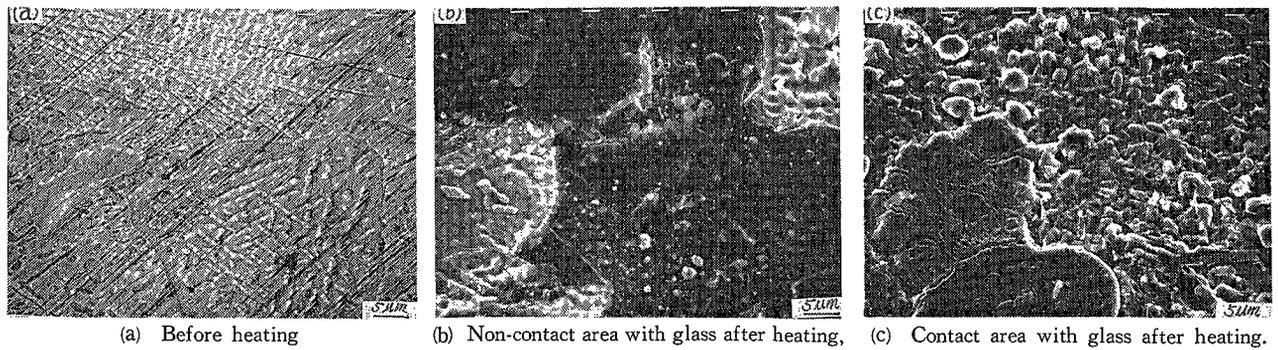


写真3 CN表面のSEM像

Photo.3 SEM image of CN surface.

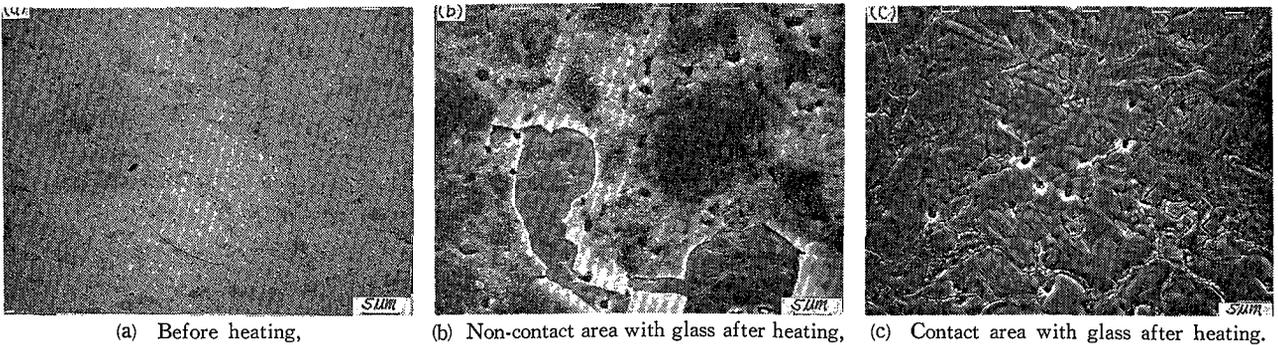
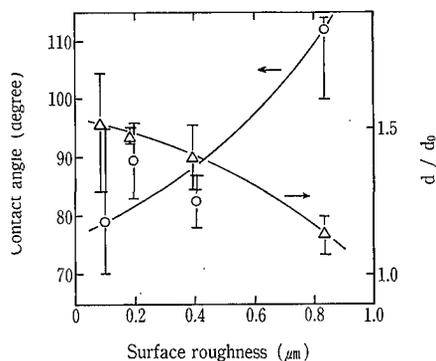


写真4 ZHB11表面のSEM像

Photo.4 SEM image of ZHB11 surface.



第7図 ニッケルにおける表面粗さの増加に伴う接触角と界面直径比の変化

Fig. 7 Variation of contact angle and ratio of interfacial diameter with increasing surface roughness for nickel

まず、銅では加熱前に見られる研磨傷(写真2, (a))は加熱により消失する。この傾向は他の金属にも共通して観察される。また、非接触部および接触部には境界が認められるが、銅の場合には、結晶粒が他の金属に比べ大きいという特長がある(写真2, (b)および(c))。CNは加熱前に研磨傷の他に、島状の模様が観察される(写真3, (a))。加熱後、非接触部は島状の部分を除いて皮膜に覆われている(写真3, (b))。また、接触部はガラスにより侵食されるが、その程度は島状の部分以外で著しい(写真3, (c))。第6図において、接触部に比較して非接触部の粗さ変化が小さかったのは、観察される皮膜の生成によると思われる。

ZHB11では、非接触部は一部剥がれているが、全面に皮膜が生成する(写真4, (b))のに対し、接触部は粒界および結晶粒が明瞭に観察される(写真4, (c))。表面粗さの測定結果では、接触部と非接触部で粗さの変化に大きな差は認められなかったが、加熱による組織の変化は異なっている。このような傾向は、HPM38, SKD, 鉄, ニッケル, クロムなどにも認められる。

1. 考察

一般に、ガラス-金属間の濡れ性に影響を与える因子として、次のことがあげられる⁹⁾。

- (1) 雰囲気
- (2) 金属表面の粗さ
- (3) 金属の組成
- (4) 金属中の不純物

これらのうち、雰囲気の影響に関しては、この研究は、全て還元雰囲気下で行われており、金属の種類による濡れ性の差を支配する要因ではない。従って、前節で認められる、8種類の金属のうち銅とCNは、ガラスに対する濡れ性が比較的小さいこと、HPM38, ZHB11, SKD, 鉄, ニッケル, クロムなどでは、濡れ性に大きい差がないことなどの結果は、主として金属表面の粗さ、不純物効果を含む金属組成に起因すると考えられる。

そこで濡れ性におよぼす金属表面の粗さの影響を知るため、加熱前後で表面粗さがほとんど変わらないニッケルについて、エメリー紙で表面を強制的に荒らして粗さを変

第3表 接触角の表面粗さおよび金属組成依存性

Table 3 Dependence of contact angle on surface roughness and chemical composition of metal

Contact angle (degree)	Samples							
	HPM38	ZHB11	SKD	CN	Copper	Iron	Nickel	Chrom.
θ_M	78	72	87	131	149	78	79	84
θ_r	78	79	79	81	115	95	79	78
θ_c	0	-7	8	50	34	-17	0	6

θ_M : Measured value

θ_r : Value depending on surface roughness

θ_c : Value depending on chemical composition

え、900 °C で30分保持した後の接触角と界面直径を測定した。結果を第7図に示す。加熱前の表面粗さが約0.10 μmから0.90 μmに増す時、接触角は約80 °から115 °になり、また界面直径は約50 %減少することが分かる。すなわち、還元雰囲気下における金属に対するガラスの濡れ性は、粗さの増大とともに減少することが明らかになった。

次に、この結果を基にして、接触角、表面粗さおよび金属組成の相関を検討した。このため、接触角の実測値 θ_M は、表面粗さに依存する成分 θ_r と、金属組成に依存する成分 θ_c との和で表されると仮定した。

$$\theta_M = \theta_r + \theta_c \quad (1)$$

また、第7図における接触角と表面粗さの関係は、近似的に次式で表すことができる。

$$\theta_r = 26.4r^2 + 18.6r + 77.1 \quad (2)$$

式(1)の θ_r は(2)式が金属組成に因らず成立すると仮定して見積もった。なお、各金属の表面粗さ r は900 °C, 30分保持した後の非接触部の値を用いた。これらの値は、例えば、銅は0.90 μm, 鉄は0.54 μm, ニッケルは0.11 μmである。

第3表に $\theta_M, \theta_r, \theta_c$ の値を示す。第3表から、銅において比較的 θ_M が大きいのは、主として θ_r の増大によると考えられる。一方、CNの主成分は銅であるが、他の金属と比較して θ_r は大きい差がなく、 θ_c は最も大きい値を示す。言い換えれば、CNにおける θ_M は、 θ_c により強く依存するとみなされるが、これは比較的低温(907 °C)のZnを成分として含んでいるためと推察される。すなわち、加熱中にZnが蒸発し、ガラスとCNの界面に滞留することによって、界面エネルギーを高め濡れ性を小さくすると考えられる。鉄は θ_c が小さく、 θ_r の値が大きい。このことは、ガラスとの濡れ性は大きい、加熱に伴う表面粗さの増大によって、 θ_M の値が増えらることを示唆している。第6図の説明においてニッケルとクロム以外は表面粗さが増大したことを述べたが、銅, CN, 鉄以外の金

属の θ_r については、大きい差は認められなかった。これは HPM38, ZHB11, SKD の加熱前の表面粗さが $0.03 \mu\text{m}$ で非常に小さいため、表面粗さが加熱によって 2~3 倍増大しても、 r の値は小さく θ_r の差となって表れなかったものと考えられる。

ガラスと金属の成す接触角が、金属組成によって異なることは良く知られている^{10),11)}。前項で、接触角と金属組成の関係を推察したが、表面状態の SEM 観察から、更に次のことが述べられる。

まず、銅は約 600°C 以上で結晶粒が粗大化することが観察されたが、これによって表面粗さが著しく増大して、比較的大きい接触角を与えると考えられる。

一方、HPM38, ZHB11, SKD, 鉄は加熱後に皮膜の生成が認められるが、これは昇温および降温時の約 400°C 以下で金属資料の表面が黄色から青色への着色が観察されることから、還元ガス、実験装置、金属内部などに含まれていた微量の酸素あるいは水分により、水素の還元効果が発揮されない低温度領域で生成する酸化皮膜と推定される。従って、ガラスとの濡れ性は増すが^{12),13)}、同時に化学的活性に富む粒界付近を中心にガラス—金属間での反応が促進され、表面粗さの増大に導くと考えられる。

4. 総 括

900°C までの温度領域において、還元雰囲気中での、ソーダライムガラスの、8種の金属 HPM38, ZHB11, SKD, CN, 銅, 鉄, ニッケル, クロムに対する濡れ性と金属表面の変化を調べた。

1) 銅を主成分とする金属は、ガラスとの濡れ性は小さいが、加熱により、表面の粗さが増すこと、HPM38, ZHB11, SKD, ニッケル, クロムは、濡れ性は銅系金属より大きい、加熱に伴う表面粗さの変化は比較的小さいこと、鉄は濡れ性、表面粗さの変化がともに大きいことなどが認められた。

2) 加熱により、銅は結晶粒の粗大化、CN, 鉄, 鉄系金属, ニッケル, クロムは粒界の明瞭化、皮膜の生成など

が認められた。

3) ニッケルの場合について、接触角におよぼす表面粗さの影響を明らかにした。

4) 各金属における濡れ性の差を、加熱に伴う表面粗さの変化、金属組成に基づいて考察した。

5) 金属面上の反応生成物、結晶成長および金属の種類に影響される濡れ性と表面粗さは、ガラス成形用型材を評価するうえで重要な因子である。

む す び

本研究は、1987年1月から1989年3月までの2年間、通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所において、技術指導を賜り実施したものである。ここに適切な御指導をいただいた小見山所長並びに、ガラス・セラミック材料部ガラス工学研究室早川室長に対し深く感謝の意を表します。

本報は、社団法人日本セラミック協会の許可を得て、日本セラミックス協会学術論文誌 97 [8] 787~94 (1989) から転載したものである。

〔参考文献〕

- 1) 望月俊男 New Glass Technology, 4, 45-52 (1984).
- 2) 三島進, *ibid.*, 3, 25-30 (1983).
- 3) 柴崎隆男, 公開特許公報, 昭和61-270227.
- 4) 吉尾孝彦, 原 守久, “旭硝子研究報告”, 15, 103-112 (1965).
- 5) R. C. Dartnell, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 357-360 (1951).
- 6) W. C. Dowling, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *ibid.*, 33, 269-273 (1950).
- 7) J. A. Kapnick, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *ibid.*, 32, 305-308 (1949).
- 8) R. B. Adams and J. A. Pask, *ibid.*, 44, 430-433 (1961).
- 9) 金属便覧改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, p. 1660-61.
- 10) 鮫島幸治, 西山雅男, 窯協, 74, 301-312 (1966).
- 11) V. F. Zackay, D. W. Mitchell, S. P. Mitoff and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 84-89 (1953).
- 12) 池田 豊, 材料, 17, 979-989 (1968).
- 13) B. W. King, H. P. Tripp and W. H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 504-525 (1959).