

## 高純度ジルコン粉末の焼結性

森 利之・山村 博・小林秀彦\*・三田村 孝\*

東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

\*埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

Sintering of High Purity ZrSiO<sub>4</sub> Powder

Toshiyuki MORI, Hiroshi YAMAMURA, Hidehiko KOBAYASHI\* and Takashi MITAMURA\*

TOSOH Co., Ltd., Tukuba Research Laboratory, 43, Miyukigaoka, Tukuba-shi 305

\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received April 1, 1991; Accepted July 18, 1991]

By measuring shrinkage and bulk density of the specimens at 900°-1700°C, sintering of three kinds of high purity ZrSiO<sub>4</sub> powders prepared from 0.2-0.8 M ZrOCl<sub>2</sub> and colloidal silica was studied. The flexural strength of their sintered bodies at room temperature to 1400°C was also evaluated to investigate the effect of sintering conditions. In the initial stage of sintering of high purity ZrSiO<sub>4</sub> powders with an average particle size of 0.5 μm, grain boundary diffusion was a dominant factor. The apparent activation energy for sintering in the initial stage was 81 kJ/mol. On the other hand, when the average diameter of the particles is greater than 0.7 μm, the bulk diffusion seemed to be overwhelming, and the apparent activation energy for sintering was higher than 130 kJ/mol. In the intermediate and final stages of sintering, the powders with relatively large sizes have resulted in high bulk density. However, the strength of the specimen obtained using powders with large grain sizes was low since the grain growth proceeded significantly. The sintered bodies of high-purity ZrSiO<sub>4</sub> with excellent flexural strength at high temperature were obtained by sintering the powder with the average particle size of less than 0.5 μm up to more than 98% of theoretical density.

**Key-words** : High purity ZrSiO<sub>4</sub> powder, Particle size, Sintering process, High temperature bending strength

## 1. 緒言

ジルコン (ZrSiO<sub>4</sub>) 焼結体は、熱膨張係数及び熱伝導率が小さい<sup>1)</sup>ことから、主に耐火物としての応用が検討されており<sup>2)~4)</sup>、ムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) 焼結体同様、高温における用途開発が期待されている。また、ガラスに対する耐食性に優れている<sup>5),6)</sup>などの高い化学的安定性を有する。しかし、ジルコンの焼結は通常、TiO<sub>2</sub>等の添加物を焼結助剤として緻密化を行っている<sup>7),8)</sup>のが現状である。

著者らは、高純度ジルコン微粉末の合成についての研究を行い、焼結に適した高純度ジルコン微粉末の合成に成功した<sup>9)~11)</sup>。更に、この微粉末を出発原料に、従来緻密化に必要とされている各種酸化物焼結助剤を用いずにジルコン焼結体を緻密化し、その高温特性が優れていることを報告した<sup>12)</sup>。本研究では、合成した高純度ジルコン粉末を

出発原料にした際のジルコンの焼結性に及ぼす幾つかの因子を整理し、焼結体の物性に与える影響についてまとめたので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 高純度ジルコン微粉末の合成

出発原料としては、ジルコニウム源としてオキシ塩化ジルコニウム八水塩 (東ソー) を用い、シリカ源としてコロイダルシリカ (日産化学工業、濃度20 wt%) を用いた。原料のジルコン粉末は以下の方法により合成した。

オキシ塩化ジルコニウム八水塩とコロイダルシリカを等モルずつ秤量し、所定時間、100°Cで加熱還流しながら加水分解を行った。加水分解の終了時点の確認には、加水分解液を15000 r.p.m. で遠心分離し、上澄み液を濾過して得られた水溶液中のZr濃度を分析し、未反応のオキシ塩化ジルコニウムがほぼ存在しなくなった時点をもって加水分解が終了したとみなした。こうして得られた加水分解液を乾燥させた後、500°Cで脱塩素処理を施した。脱塩素処理した後、1400°Cまで20°C/minの速度で昇温し、8時間仮焼を行い単相のジルコン粉末を得た。

以上の方法を用いて、オキシ塩化ジルコニウム濃度を0.2, 0.4 M及び0.8 Mと変化させることにより、3種類の粉末を調製し、これらの焼結性の違いを評価した。

合成した粉末は、純度と粒度分布を測定して評価した。粉末の化学分析は、Zrはアルカリ融解による重量法を、Fe, Y, Ti, Ca, Mg, V, Cr, P, Ni, MnはICP発光法を、Naは四ホウ酸リチウム融解による原子吸光法を、Alは四ホウ酸リチウム融解による黒鉛原子吸光法を、Siは重量法を、Clは原子吸光法をそれぞれ用いて定量を行った。粉末の粒度分布測定は、粉末を蒸留水中に30 min超音波分散した後に行った。焼結体の評価としては、収縮率、三点曲げ強度を測定し、焼結体の微構造を観察した。収縮率は熱膨張計 (TMA) を用い、また焼結体の三点曲げ強度試験は室温及び1000°~1400°Cの範囲で測定した。微細組織はサーマルエッチングを施した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

## 2.2 ジルコン粉末の焼結性の評価方法

合成したジルコン粉末は、49 MPaの成形圧で予備プレ

スを行った後、196 MPa のラバープレスにより成形体を作製し、200°C/h の昇温速度により所定温度 (1100°~1700°C) まで昇温し、所定時間 (20 min~48 h) 保持することにより、ジルコン焼結体を作製した。

ジルコンの初期焼結性は、焼結体の収縮率が5%までを初期焼結段階とし、この間の収縮率の変化はTMAを用いて測定し、収縮率から初期焼結段階における活性化エネルギーを算出した。また、焼結の中期段階以降は焼成体のかさ密度を測定して焼結性を評価した。

得られた焼結体は、3×4×40 mm の試験片に切り出した後、140及び600番の砥石を用いて研削を行い、かさ密度を測定した後、室温強度、1000°~1400°Cにおける強度を測定し、合わせてサーマルエッチングを施して微細組織をSEMにより観察した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ジルコン焼結体の初期焼結性

図1に3種類の粉末のそれぞれの粒度分布の測定結果及び粉末のSEM観察結果を示す。

粒度分布をみると、オキシ塩化ジルコニウム0.4 Mの濃度を出発とした粉末は凝集が少なく、平均粒子径も0.51 µmと微細なものであった。また、オキシ塩化ジルコニウム0.2 M, 0.8 Mの濃度を出発とした粉末はそれぞれ平均粒子径0.96 µm, 0.71 µmであり、SEM観察からも凝集した粉末であることが分かる。

また、本研究において用いた3種類の粉末の純度及び

塩素濃度は、ほぼ同レベルであり、その値を表1にまとめて示す。また、3種類の濃度の原料溶液の加水分解時間も表1に合わせて示す。この結果からは、粉末の凝集性と粒径に及ぼす因子を限定することはできないが、高濃度の原料を用いた場合、得られる粉末は加水分解ゲルの乾燥中に強く凝集しやすい傾向があるように思われる。また塩素濃度は十分に低いものであり、焼結性に影響を与えないレベルであると考えられる。

一般に初期焼結の速度式は次式で表される。

$$\Delta L/L_0 = (A\gamma\Omega D/kT\tau)^{n/n} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$ : 表面エネルギー、 $\Omega$ : 空孔の体積、 $D$ : 自己

Table 1. Chemical compositions of synthetic zircon powders.

	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	Ni
0.2H powder	65.4	32.0	<0.01	0.005	<0.005	<0.002	0.002
0.4H powder	66.2	31.8	<0.01	<0.005	<0.005	<0.002	0.004
0.8H powder	65.4	32.0	<0.01	0.006	<0.005	<0.002	0.002

	(wt%)					(ppm)
	Mn	V	Na	Al	Y	Cl
0.2H powder	<0.001	<0.001	0.044	0.03	0.04	300
0.4H powder	0.001	0.002	0.023	0.15	0.04	200
0.8H powder	<0.001	<0.001	0.044	0.03	0.04	190

	reflux time(h)
0.2H powder	264
0.4H powder	312
0.8H powder	240

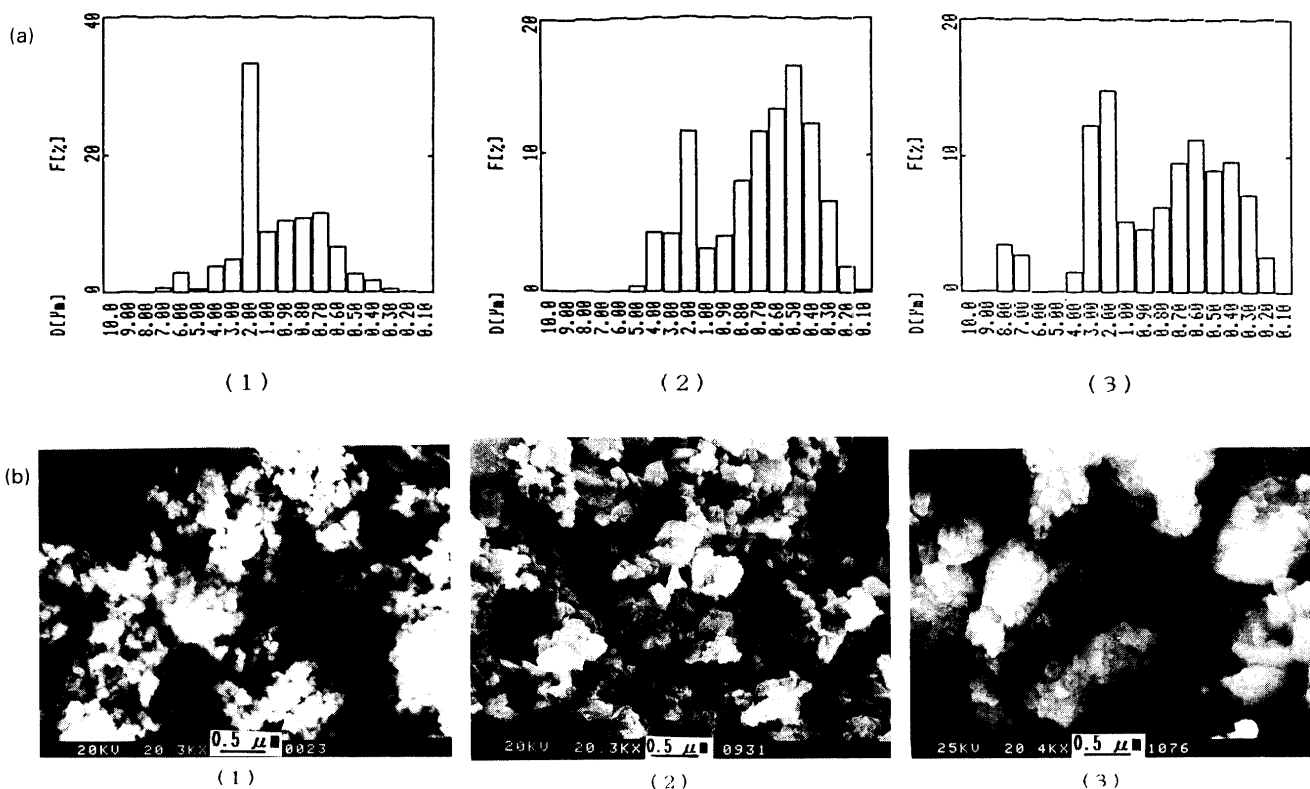


Fig. 1. (a) Particle size distributions for three kinds of zircon powders. (1) 0.2 M powder, (2) 0.4 M powder, (3) 0.8 M powder. (b) SEM images of three kinds of zircon powders. (1) 0.2 M powder, (2) 0.4 M powder, (3) 0.8 M powder.

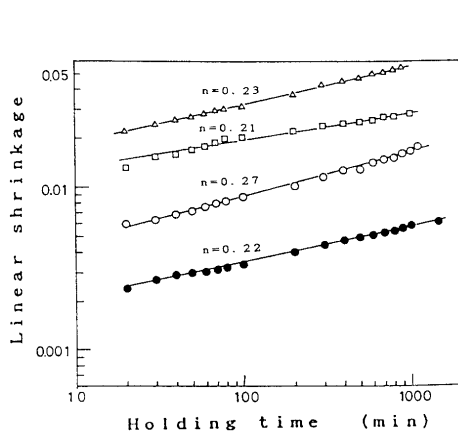


Fig. 2

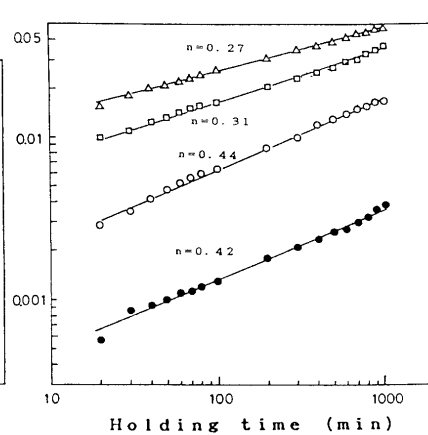


Fig. 3

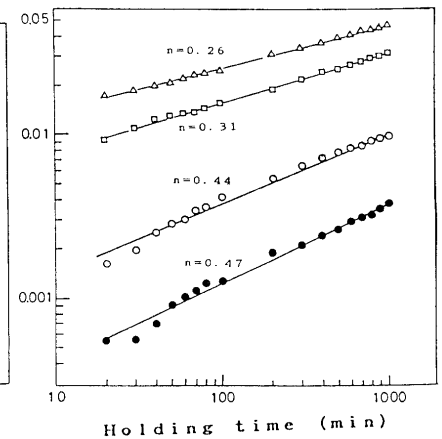


Fig. 4

Fig. 2. Linear shrinkage as a function of holding time for 0.4 M powder. ● 1100°C, ○ 1200°C, □ 1300°C, △ 1350°C.

Fig. 3. Linear shrinkage as a function of holding time for 0.8 M powder. ● 1100°C, ○ 1200°C, □ 1300°C, △ 1350°C.

Fig. 4. Linear shrinkage as a function of holding time for 0.2 M powder. ● 1100°C, ○ 1200°C, □ 1300°C, △ 1350°C.

拡散定数,  $k$ : ボルツマン定数,  $r$ : 粒径,  $A, p, n$ : 焼結機構によって異なる定数である.

図2に図1において示した0.4 Mの濃度を出発とした粉末を用いて, 1100°C~1350°Cの各温度における収縮率の保持時間による変化を調べた結果を示す. 図2の結果から各直線の傾きは0.22~0.27の値をとった. 初期焼結が粒界拡散により進行するとすれば, 理論的には $n=0.25\sim0.31$ となる<sup>13)</sup>と考えられることから, 図2に示した実験範囲では, 焼結は粒界拡散を支配的な機構として進行するものと考えられる.

図3及び図4には図1に示した0.2 Mの濃度を出発とした粉末及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いて, 1100°C~1350°Cの各温度における収縮率の保持時間による変化を示す. 各直線の傾きは共に0.27~0.48の値をとった. 初期焼結が体積拡散により進行するとすれば理論的には $n=0.33\sim0.50$ となる<sup>14),15)</sup>ことから図3に示した実験範囲では, 焼結は体積拡散を支配的な機構として進行するものと考えられる.

また, (1)式から,

$$\log(\Delta L/L_0) = \log K + \log t^n \quad (2)$$

が得られる. ここで,  $K = (A \gamma \Omega D / k T r p)^n$ である. そこで $\log K$ を絶対温度の逆数( $1/T$ )に対してプロットした結果を図5に示す. 図5の結果から求めた, 各粉末の初期焼結段階における活性化エネルギーは, 0.2 M, 0.4 M及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末においてそれぞれ131 kJ/mol, 81 kJ/mol及び147 kJ/molであった. 以上の結果から, 出発原料にオキシ塩化ジルコニウムを用いた場合, その濃度により著しく粉末の性質が異なり, 初期焼結の機構に相違が生じたものと考えられる.

更に, 出発原料に0.4 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合には, 焼結は粒界拡散が支配的であり, また出発原料に0.2 M及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合では, 焼結は体積拡散が支配的であったことから, 0.4

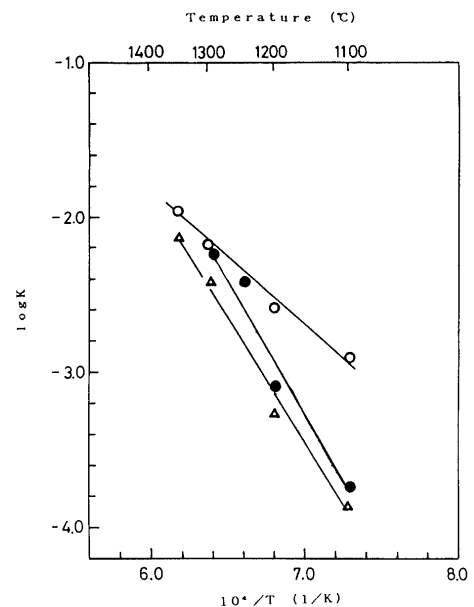


Fig. 5. Log  $K$  as a function of temperature. ○ 0.4 M powder, ● 0.8 M powder, △ 0.2 M powder.

Mの濃度を出発とした粉末を用いたものの活性化エネルギーは低いものとなったと考えられる.

オキシ塩化ジルコニウム濃度により, 初期焼結の活性化エネルギーに相違が生じていた理由としては原料粉末の凝集が考えられる. 0.2 M及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末では, 1次粒子径は小さいが, 粉末の凝集が強くなっていた. このような原料粉末の凝集性の違いにより, 成形体密度に差が生じ, 初期焼結性も低下したものと考えられる.

### 3.2 ジルコン焼結体の中期及び終期焼結性

図6に1400°C~1680°C, 4 h保持におけるジルコン焼結体のかさ密度の変化を示す. 相対密度95% (かさ密度4.46 g/cm<sup>3</sup>)までの焼結中期においては, 出発原料に初期

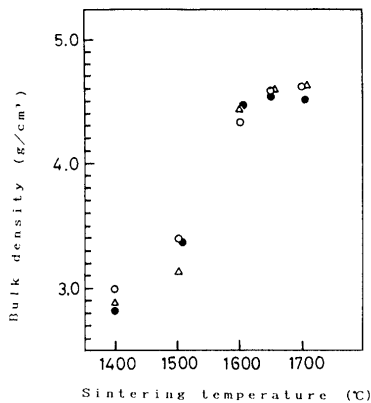


Fig. 6.

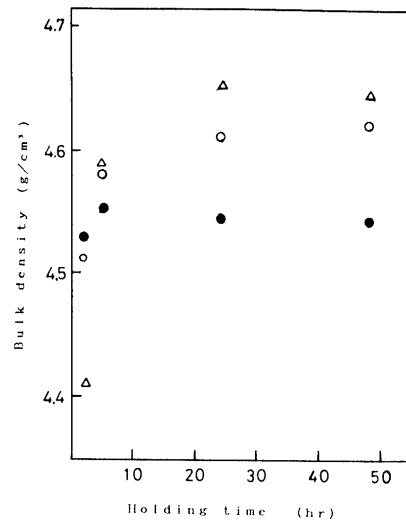


Fig. 7.

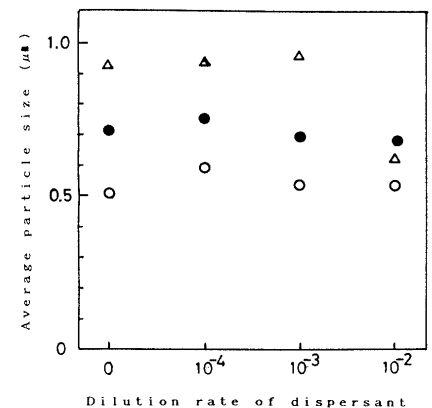


Fig. 8.

Fig. 6. Bulk density as a function of sintering temperature. ○ 0.4 M powder, ● 0.8 M powder, △ 0.2 M powder (Holding time: 4 h).  
 Fig. 7. Bulk density as a function of holding time. ○ 0.4 M powder, ● 0.8 M powder, △ 0.2 M powder (sintering temperature: 1650°C).  
 Fig. 8. Average particle size as a function of dilution rate dispersant. ○ 0.4 M powder, ● 0.8 M powder, △ 0.2 M powder.

焼結性の高い0.4 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合と0.2 M及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合では、緻密化の過程がほぼ等しくなっていた。しかし、図7に示すように、1650°Cで焼結を行うと相対密度95%（かさ密度4.46 g/cm<sup>3</sup>）以上の領域では、0.2 Mの濃度を出発とした粉末が最も緻密に焼結することが分かった。

0.2 Mの濃度を出発とした粉末は、粒度分布測定においては、最も平均粒子径の大きい粉末であったが、かさ密度が向上した理由を考察する目的で、3種類の粉末に対して、湿潤剤（サンノブコ、SN ウエット366）の希釈率を変化させ、粉末表面に親水基を付与した後に、粒度分布を測定し粉末の凝集性を比較した。その結果を図8に示す。

図8から明らかなように、0.2 Mの濃度を出発とした粉末のみが、湿潤剤の界面活性効果により、10<sup>-2</sup>の希釈率において粉末の凝集がとけ、粒度分布から求めた平均粒子径も減少する結果となった。粉末の凝集性の強さは、図1の粒度分布測定とSEM観察の結果からは、0.2 M > 0.8 M > 0.4 Mの順であると思われるが、図8の結果を考え合わせると、0.8 M > 0.2 M ≧ 0.4 Mの順であると思われる。

一方、成形体密度を測定した結果、0.2 M, 0.4 M及び0.8 Mの濃度を出発とした粉末ではそれぞれ、2.73 g/cm<sup>3</sup>, 2.59 g/cm<sup>3</sup>, 2.35 g/cm<sup>3</sup>であった。このように、わずかに凝集した0.2 Mの濃度を出発とした粉末が最も凝集性の弱い0.4 Mの濃度を出発とした粉末より成形体密度が大きくなった理由として、比較的弱い凝集力により凝集していた0.2 Mの濃度を出発とした粉末の凝集粒子が成形時の成形圧力によりほぐれた結果、成形体密度が向上したものと考えられる。そして、この成形時の密度の向上が緻密化に寄与する要因となり、見掛け上、焼結終期にかさ密度が向上したものと考えられる。

### 3.3 ジルコン焼結体の機械的特性

3.2節より、高純度ジルコン粉末の焼結性は主に出発原

料の濃度の違いから生じる粉末の凝集性により著しく影響をうけることが分かった。そこで、こうした焼結性の違いが焼結体の性質に与える影響を調べた。

図9に3種類の粉末を用いて1680°C、4 h焼結して作製した焼結体の三点曲げ強度値の温度変化を示す。

この図から、0.4 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合には、室温から1400°Cまでの強度値にはほぼ差が生じないのに対し、0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いた場合には1300°Cまでは室温の強度が保持されるものの1400°Cにおいては低下することが分かった。この両者の差が生じる理由を考察する目的で焼結体表面を観察した結果を図10に示す。このSEM写真から、0.4 Mの濃度を出発とした粉末を用いた焼結体は平均粒子径0.5~1 μmと緻密かつ微細な組織をしているのに対し、0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いた焼結体は平均粒子径1~2 μmであり、0.4 Mの濃度を出発とした粉末からの焼結体に比べ粒成長が著しく、大きな空洞が存在していた。0.8 Mの濃度を出発とした粉末を用いた焼結体の1400°Cにおける強度低下は、

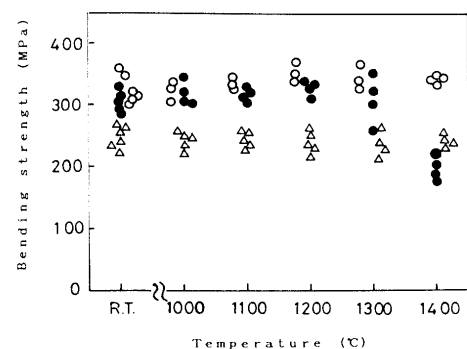


Fig. 9. Bending strength of the samples sintered at 1680°C for 4 h as a function of temperature.  
 ○ 0.4 M powder, ● 0.8 M powder, △ 0.2 M powder.

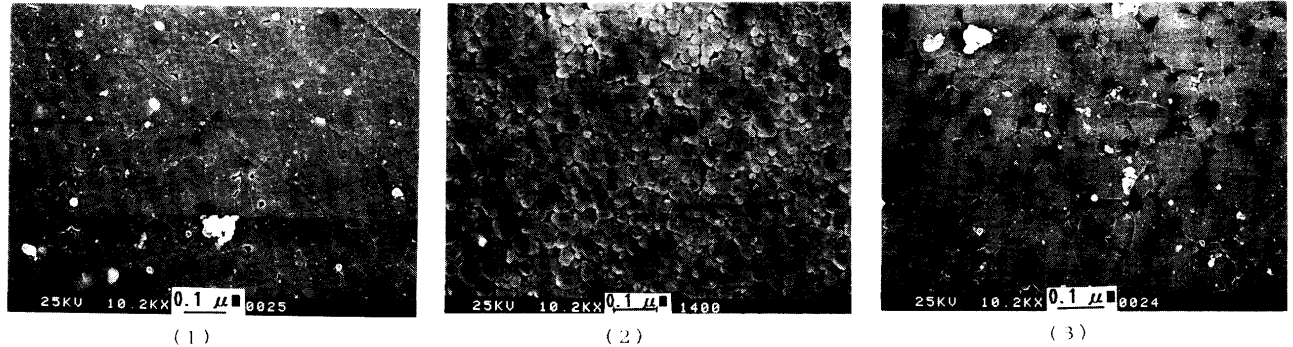


Fig. 10. SEM images of zircon sintered bodies (sintering temperature: 1680°C, holdin time: 4 h).  
(1) 0.2 M powder, (2) 0.4 M powder, (3) 0.8 M powder.

十分に緻密化していないことにより、1400°Cにおいて粒界がすべることに起因しているものと推察される。また、0.2 M の濃度を出発とした粉末を用いて作製した焼結体は、他の2種類の焼結体と比べてかさ密度が高いことから空孔の存在はわずかであったが、0.4 M の濃度を出発とした粉末を用いて作製した焼結体に比べて粒成長が著しく進んでいた。この粒成長が進んでいた理由としては、0.2 M 粉末の粒径の不均一性が考えられる。0.2 M の濃度を出発とした粉末は、成形時に凝集がとけるほど、粉末の凝集は弱いものであった。しかしその一方で、成形体密度は3種類の粉末の中で最も高くなっていたことから、粉末粒径が不均一であったことが粉末の充填性を向上させたものと考えられる。そして、この粒径の不均一性が、焼結時の著しい粒成長を助長したものと推察される。0.2 M の濃度を出発とした粉末を用いた焼結体の強度が0.4 M の濃度を出発とした粉末を用いた場合に比べて低い理由を特定することは難しいが、強度が全体的に低い理由の一つとして、焼結体内部の粒子径が全体に大きいことが挙げられる。一方、焼結体内部の空孔がわずかであることから、0.4 M の濃度を出発とした粉末を用いた場合同様、1400°Cにおいても強度の低下は認められなかったものと考えられる。

以上の結果より、ジルコン単相焼結体の優れた高温特性は、低融点のガラス相となる不純物を含まずかつ理論密度の98%以上まで緻密化させることにより現れることが分かった。

#### 4. 緒 言

3種類の高純度ジルコン粉末を用いて、常圧下において焼結を行った結果、

(1) 高純度ジルコン粉末の初期焼結性は、原料であるオキシ塩化ジルコニウム水溶液の濃度変化によるジルコン粉末の粒子径の変化により大きく異なった。ジルコン粉末の平均粒子径が0.5 μm では初期焼結に要する活性化エネルギーは81 kJ/mol であったが、平均粒子径が0.7 μm を越えると初期焼結性が大きく低下し、これに要する活性化エネルギーは130 kJ/mol 以上となることが分かった。

(2) 高純度ジルコン粉末の焼結中期以降の焼結性は、

平均粒子径の大きい0.2 M の濃度を出発とした粉末が見掛け上かさ密度が最大になった。湿潤剤を用いて粉末の粒度分布を測定したところ、容易に凝集がとけたことから弱い凝集力により凝集していた粉末が成形時につぶれ、凝集がとけることにより成形体密度が向上し、結果として見掛け上かさ密度が向上したものと思われる。しかし、焼結体のSEM観察から、平均粒子径の一番小さい0.4 M の濃度を出発とした粉末に比べて、焼結体内に著しい粒成長が認められ、機械的強度は十分高いものとはならなかった。

(3) 異なる粉末特性を有する単相の高純度ジルコン粉末の焼結性を検討した結果、1400°Cまで強度低下を示さないという焼結体の高温特性は、粉末の平均粒子径を0.5 μm 以下に制御したうえで焼結を行って作製した焼結体が、かさ密度4.55 g/cm<sup>3</sup> (相対密度98%) 以上の緻密かつ微細な構造をとることにより現れることが分かった。

謝 辞 ジルコン粉末の評価を行うに当たり、粉末の化学分析を行って頂いた東ソー(株)解析研究部・元木昭一、石原千尋氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 元井操一郎, セラミックス, 7, 28-34 (1972).
- 2) 檀原 雅, セラミックス, 23, 960-62 (1988).
- 3) 各務嘉矩, 耐火物, 39, 510-12 (1987).
- 4) 市川健治, 塚本 昇, “ジルコン (科学と技術)”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 229-42.
- 5) 伊原 明, セラミックス, 14, 513-19 (1988).
- 6) E. A. Tomas and R. W. Knauff, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 35, 1-5 (1956).
- 7) 元井操一郎, 工化, 70, 638-43 (1967).
- 8) 菅井幹夫, 宗宮重行, “ジルコン (科学と技術)”, 内田老鶴圃 (1988) pp. 149-217.
- 9) 小林秀彦, 高野俊行, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 567-72 (1990).
- 10) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 1109-13 (1990).
- 11) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 山村 博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 99, 42-46 (1991).
- 12) 森 利之, 星野浩邦, 山村 博, 小林秀彦, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 1017-22 (1990).
- 13) M. F. Berard and D. R. Wilder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 85-88 (1969).
- 14) W. D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, 26, 1205-12 (1955).
- 15) 栗林 清, 佐多敏之, 窯協, 89, 41-46 (1981).