

## 論文

## 高純度ジルコン焼結体の機械的特性

森 利之・星野浩邦・山村 博・小林秀彦\*・三田村 孝\*

( 東ソー(株)新材料研究所, 252 綾瀬市早川 2743-1 )  
(\* 埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255 )Mechanical Properties of High Purity Sintered ZrSiO<sub>4</sub>

Toshiyuki MORI, Hirokuni HOSHINO, Hiroshi YAMAMURA,

Hidehiko KOBAYASHI\* and Takashi MITAMURA\*

( TOSOH Co., Ltd., Advanced Materials Research Laboratory, 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252 )  
(\* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University,  
255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338 )

*Mechanical properties of ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies, fabricated from a synthesized high purity ZrSiO<sub>4</sub> powder, were studied at various Si/Zr atomic ratios of ZrSiO<sub>4</sub> by the observation of microstructures. The ZrSiO<sub>4</sub> powder was prepared by calcining a homogeneous mixture of ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> sols containing ZrSiO<sub>4</sub> seed particles. When fired at 1600° to 1700°C, ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies had densities of more than 95% of the theoretical density and the grain size was about 2-4 μm. The mechanical strength was 320 MPa from room temperature to 1400°C. This mechanical property depended on the Si/Zr atomic ratio, and showed the best results at the equimolar composition. Sintered ZrSiO<sub>4</sub> bodies had a thermal shock resistance superior to those of mullite sintered bodies or alumina sintered bodies having high stabilities at high temperature.*

[Received February 15, 1990; Accepted May 24, 1990]

**Key-words** : ZrSiO<sub>4</sub> sintered bodies, ZrSiO<sub>4</sub> powder, Thermal shock resistance, 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優れた性質を有している。元井は<sup>7)</sup>、各種添加物を用いてジルコン焼結体の緻密化を試み、強度の点から TiO<sub>2</sub> を添加することが有効であると報告している。また、菅井らは<sup>8)</sup> TiO<sub>2</sub> 添加したジルコン焼結体の焼結挙動を検討し、その最適添加量について考察するとともに、スラグに対する反応性についても検討しその安定性が極めて優れていることを示した。

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、種結晶を添加し核生成反応を優先的に進ませることにより焼結に適したジルコン粉末の合成に成功した<sup>9)</sup>。

そこで本研究では、ジルコニアゾルとシリカゾルを用いて合成した高純度ジルコン微粉末を出発原料に、従来緻密化に必要であった、各種酸化物焼結助剤を用いずに作製した、ジルコン焼結体の特性について調査を行い、

高純度高密度ジルコン焼結体の物性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、ジルコニアゾル (日産化学工業製、濃度 20 wt%) 及びコロイダルシリカ (日産化学工業製、濃度 20 wt%) を用いた。ジルコニアゾル及びコロイダルシリカを等モルずつ秤量し、それぞれの溶液の pH を 1 規定のアンモニア水溶液を用いて pH 5 に調整した。この pH 値はジルコニアゾル及びコロイダルシリカの ζ 電位を測定したところ、ジルコニアゾルの ζ 電位がプラスであり、かつコロイダルシリカの ζ 電位がマイナスとなつたうえで両者の値の差が最も大きくなる値であり、両者の均一な混合を行わせるうえで選定した pH 値である。

このジルコニアゾルとコロイダルシリカをセパラブルフラスコを用いて 24 時間混合した後、エバポレーターを用いて乾燥した。乾燥処理を施した混合粉末に更に種結晶として、市販のジルコン粉末 (高純度化学研究所製、純度 98%, 不純物として Hf 0.3%, Fe, Ti, Al を

0.06% 及び Y0.03% 含む) を 1 wt% 添加した後, エタノール中ボールミルを用いて 24 時間湿式混合を行った。得られたスラリーを再度エバポレーターにより乾燥することにより出発粉末を得た。出発粉末は, 700°C まで 20°C/min の速度で昇温し加熱処理を施し引き続き, 1°C/min の昇温速度により, 所定温度 (1400~1500°C) まで昇温し, この温度において 1h 保持することにより合成ジルコン微粉末を得た。出発原料として用いたこの合成ジルコン微粉末の化学分析は Zr はアルカリ融解による重量法により, Fe, Y, Ti, Ca, Mg, V, Cr, P, Ni, Mn は ICP 発光法により, Na は四ホウ酸リチウム融解による原子吸光法により, Al は四ホウ酸リチウム融解による黒鉛原子吸光法により, Si は重量法により, S は SiO<sub>2</sub> として赤外吸収を利用して定量した。また焼結体の微細組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) により行った。

## 2.2 ジルコン粉末の焼結及び評価方法

合成ジルコン粉末は, 500 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で予備プレスを行った後, ラバープレス成形法により 2 t/cm<sup>2</sup> の圧力で成形し, 100°C/h の昇温速度により所定温度 (1600~1700°C), 所定時間 (1~8h) 保持することにより, ジルコン焼結体を作製した。また, ジルコンの Si/Zr 原子比を変化させ, 組成の機械的性質に与える影響を調査するために, Si/Zr 原子比=1.0 の粉末にこの比を小さくさせる目的で, ジルコニア粉末 (東ソー製) を所定量添加し, この比を大きくする目的でシリカ粉末 (高純度化学研究所製) を所定量添加して, 同様な焼結処理を施した。得られた焼結体は引き続き, 3×4×40 mm の試験片に切り出した後, 140 番及び 600 番の砥石を用いて研削をおこない, 密度, ジルコン生成率, ピッカース硬度, 破壊靱性値, 室温強度, 1000~1500°C における強度, 熱衝撃抵抗値を測定し, 更に SEM により微細構造の観察を行った。ここで, ジルコン生成率は正方晶ジルコニアの (101) 面, 単斜晶ジルコニアの (111) 及び (11 $\bar{1}$ ) 面とジルコンの (200) 面の回折線を用いて以下の式を用いて算出した<sup>10),11)</sup>。

$$\text{ジルコン生成率} = \frac{\text{ジルコンの (200) 面の回折線の面積}}{\text{ジルコンの (200) 面の回折線の面積} + \text{正方晶ジルコニアの (101) 面の回折線の面積} + \text{単斜晶ジルコニアの (111) 及び (11\bar{1}) 面の回折線の面積}}$$

また, 破壊靱性値はマイクロインデンテーション法を用いて新原の式<sup>12)</sup>を用いて計算により求め, 熱衝撃抵抗値は所定温度より 20°C の水への水中投下を行った後, 3点曲げ強度を測定し強度低下の開始する温度をもって熱衝撃抵抗値とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ジルコン焼結体の焼結特性

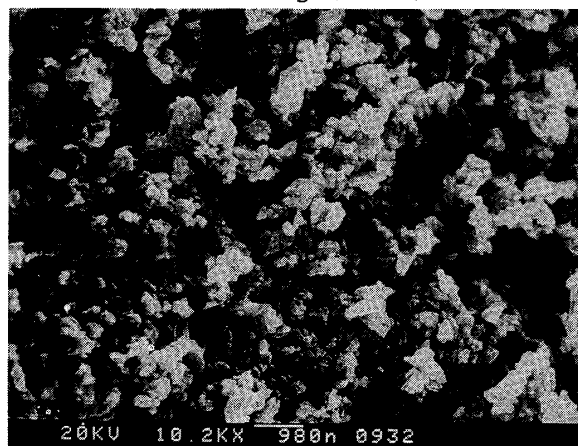
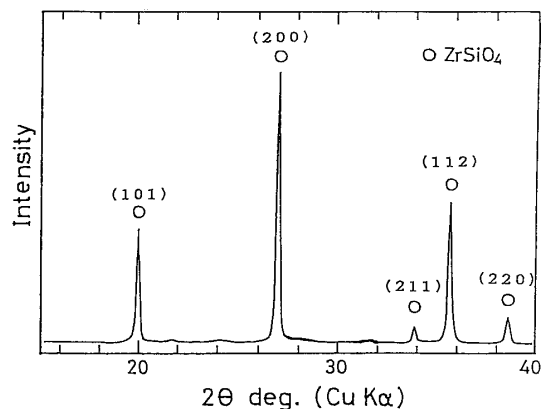


Fig. 1. X-ray diffraction pattern and SEM image of synthetic zircon powder.

図 1 に本研究において出発原料として用いた粉末の X 線回折ピークと SEM 写真を示す。出発粉末はほぼジルコン単相であり, 平均粒子径 0.2~0.3 μm である。

また, 表 1 には, この出発粉末の化学分析の結果を示す。

図 2(a) にはジルコン単相の粉末を用いて, 焼結を行った際の温度とかさ密度の関係を, 図 2(b) には, 焼結温度の変化に伴うジルコン生成率の変化の様子を示す。この図から分かるように本研究において出発原料に用いたジルコン粉末は, 1600~1700°C において緻密化し 1680°C において理論密度のほぼ 99% までに焼結した。

従来ジルコンの焼結は, 主にチタニアなどの酸化物を添加し, この酸化物が一部ジルコンに固溶することにより, 低融点のガラス相が粒界に析出し, 緻密化に要する温度が低下するため, 1600°C 以下の温度において緻密

Table 1. Chemical analysis value of synthetic zircon powder.

( wt % )						
ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	Ni
66.2	31.8	<0.01	<0.005	<0.005	<0.002	0.004
Mn	V	Na	Al	Y	loss	
0.001	0.002	0.023	0.15	0.04	2.0	

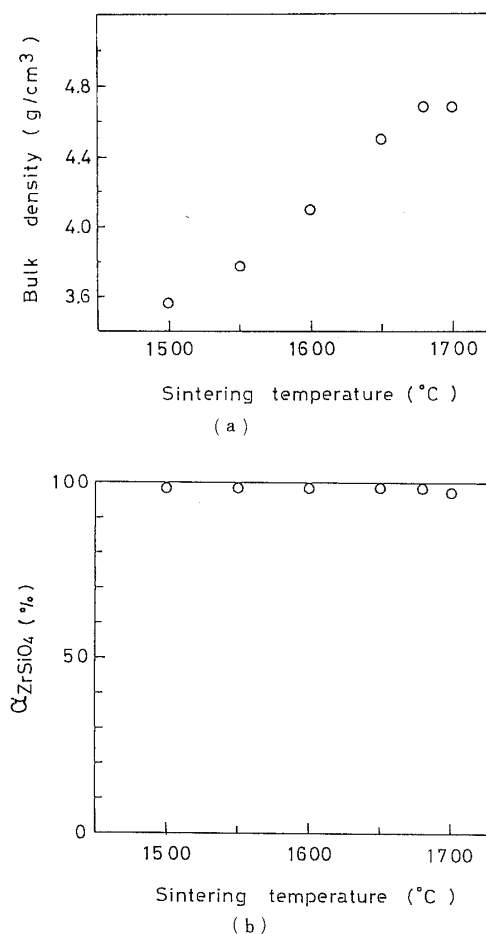


Fig. 2. (a) Bulk density as a function of sintering temperature. (b) Formation rate of zircon ( $\alpha_{\text{ZrSiO}_4}$ ) as function of sintering temperature.

化していたが、本研究で用いた粉末は表1に示したとおり高純度粉末であるために、菅井ら<sup>8)</sup>が行ったような、ジルコン粉末にTiO<sub>2</sub>を添加して焼結する場合に比較すると焼結性は劣る。しかし、菅野ら<sup>13)</sup>が高純度化によりジルコン粉末の解離温度が1700°C以上になると指摘していることから分かります。本研究により合成した高純度ジルコン粉末は解離温度が1700°C以上に引き上げられたため、1700°C付近においてほとんど解離することなく緻密化が達成されたものと考えられる。

### 3.2 ジルコン焼結体の高温曲げ強度

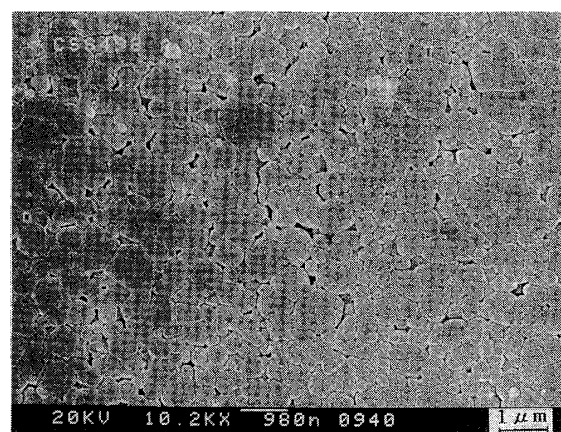
表2には、1680°C、2h焼結した焼結体及びHIP処理をほどこした焼結体の機械的性質の測定結果を示す。

ここでHIP処理は、一度1680°C、2h焼結を行い、緻密化した予備焼結体を1600°C、1hアルゴンガス中1500気圧の圧力のもとで処理を行ったものである。

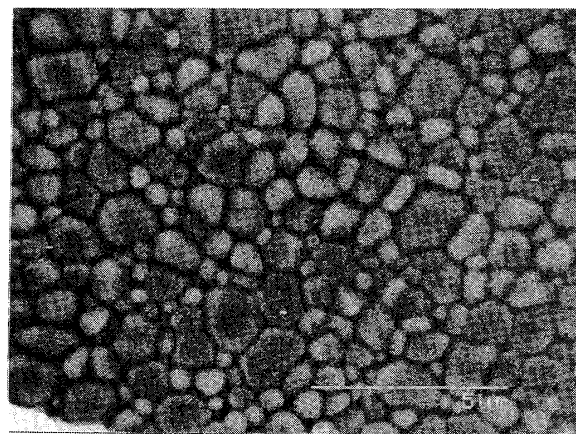
常圧及びHIP焼結により緻密化した焼結体の微細組織を観察するために1500°C、5hサーマルエッチングを行った結果を図3に示す。この図から、常圧焼結体は平均粒子径2~3µmの緻密な構造をしていることが分かる。またHIP焼結体にはほとんど空孔は認められずほぼ理論密度に緻密化が進行していることが分かる。

Table 2. Mechanical properties of zircon sintered bodies.

Zircon			
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending strength (MPa)	K <sub>1c</sub> (MPa√m)	Hv (GPa)
4.67	320	2.6	13
HIPed Zircon			
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Bending strength (MPa)	K <sub>1c</sub> (MPa√m)	Hv (GPa)
4.69	390	2.7	13



(a)



(b)

Fig. 3. (a) SEM image of normal sintered body, (b) SEM image of HIP treatment sintered body.

図4には、Si/Zr原子比=1.0の焼結体の温度と3点曲げ強度の関係を示す。図中には比較のためにオーストラリア産のジルコンサンド粉末を出発原料としたジルコンサンド焼結体の温度と3点曲げ強度の関係もあわせて記載した。ここでジルコンサンド焼結体はジルコニアボールを用いて3日間エタノール中で粉碎したのち焼結体原料とした。焼結は1680°C、5h空気中において行い、かさ密度は4.30 g/cm<sup>3</sup>であった。また、このジルコン

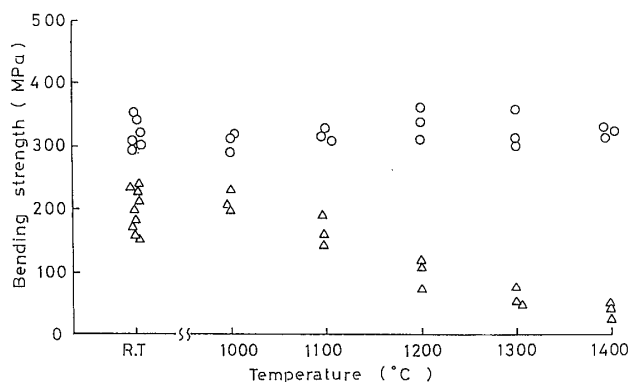


Fig. 4. Bending strength as a function of temperature (Si/Zr atomic ratio=1.0).

○ : Zircon sintered body,  
△ : Zircon sand sintered body

Table 3. Chemical analysis value of zircon sand powder.

( wt % )						
ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ti	Ca	Mg	S
66.0	32.9	0.10	0.07	<0.005	<0.002	<0.02
Mn	V	Na	Cr	P	Al	loss
0.001	<0.001	-	<0.003	0.04	0.26	0.7

サンド粉末の分析結果を表3に示す。

この図から、ジルコンサンド焼結体は1000°C付近より強度低下が始まるものの、本研究により合成したジルコン焼結体は室温から1400°Cに至るまでほとんど強度の低下がないことが分かった。ジルコンサンド焼結体は、粉末の分析結果の表3からも分かるように、Fe, Tiが過剰に含まれており、Feはジルコニア又はシリカと反応しにくいいためジルコンの焼結の駆動力を高めるようなガラス相を作らず、結果としてジルコンの焼結を妨げ、Tiはジルコニア又はシリカと反応し低融点のガラス相を形成させる。こうして形成されたガラス相が、ジルコンサンド焼結体の高温における強度低下を引き起こさせる要因となったために、1000°C付近より著しい強度低下が観察されたものと考えられる。これに比して、本研究により合成したジルコン焼結体中にはこのような不純物が極めて少ないために、1400°Cの高温でも強度低下が認められなかったものと考えられる。

### 3.3 ジルコンのSi/Zr原子比の影響

図5には、ジルコンのSi/Zr原子比を変化させて、この比の変化がジルコン焼結体の相対密度、ジルコン生成率、破壊靱性値、ビッカース硬度に与える影響を調べた結果を示す。焼結はすべて1680°C, 2h空气中において行った。この図から、Si/Zr原子比の変化に対して相対密度、破壊靱性値はほとんど変化はなく、わずかに化学量論組成からはずれるに従って、ビッカース硬度の低

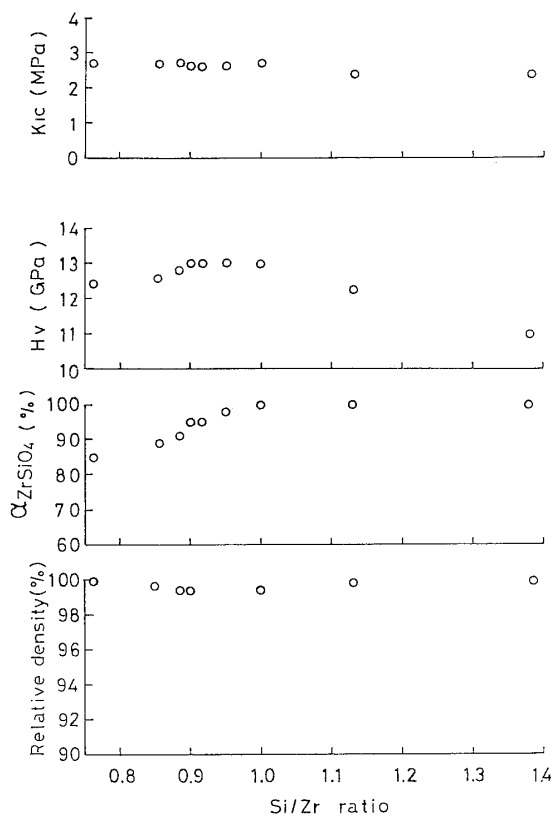


Fig. 5.  $K_{1C}$ ,  $H_v$ ,  $\alpha_{ZrSiO_4}$  and relative density as a function of Si/Zr ratio.

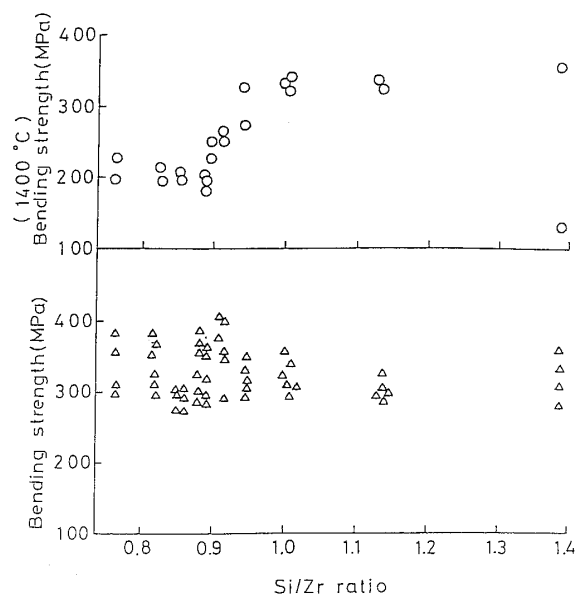


Fig. 6. Bending strength as a function of Si/Zr ratio.  
○ : Bending strength at 1400°C,  
△ : Bending strength at room temperature

下が認められた。

図6には、ジルコンのSi/Zr原子比を変化させて、この比の変化がジルコンの室温及び1400°Cでの強度に与える影響を調べた結果を示す。

この図から分かる通り、ジルコン組成の化学量論からのずれは、室温における機械的強度には顕著に影響を及ぼさないものの、1400°Cという高温においては顕著

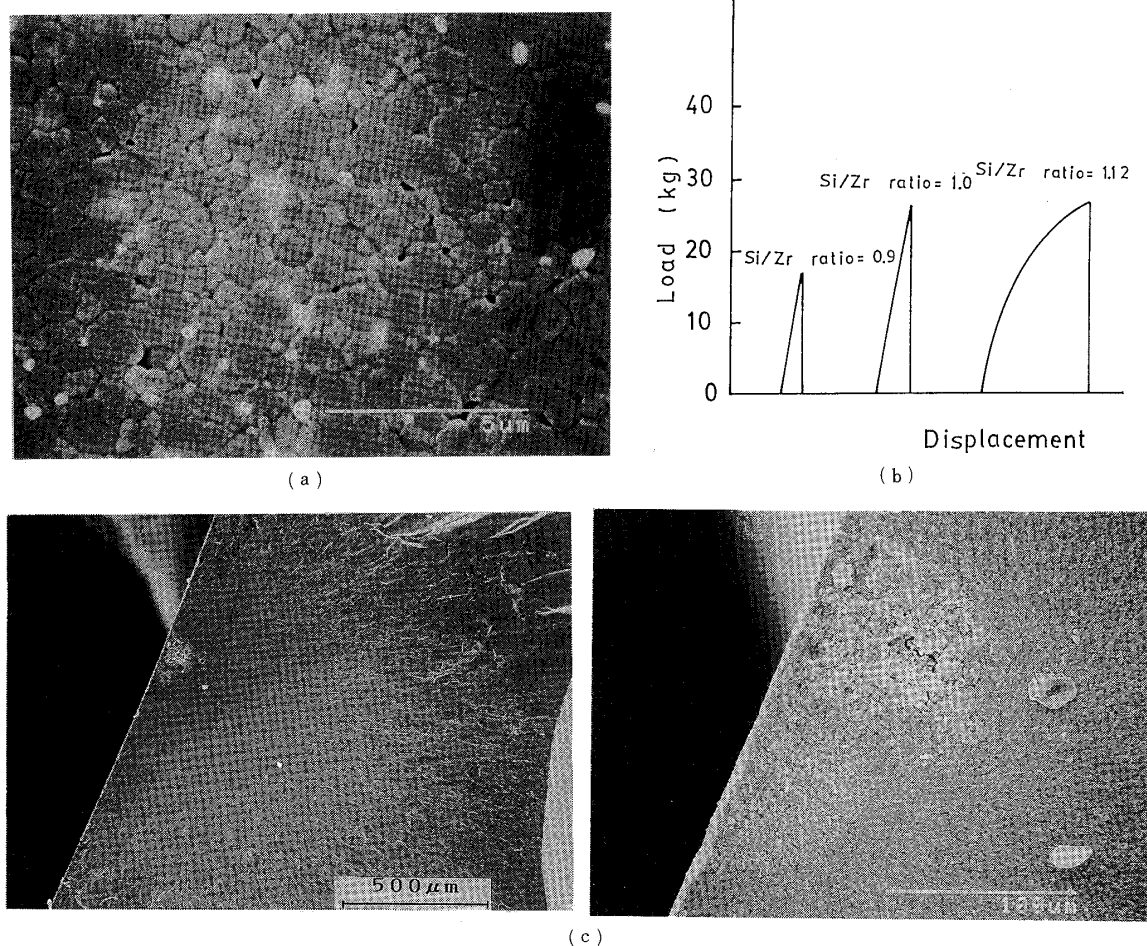


Fig. 7. (a) SEM image of zircon sintered body (Si/Zr atomic ratio=0.9). (b) Relationship between load and displacement of various Si/Zr ratio at 1400°C. (c) SEM image of zircon sintered body (Si/Zr atomic ratio=1.12).

な影響を及ぼし、ジルコン焼結体は Si/Zr 原子比が 1.0 以下となる場合、すなわちジルコニアが化学量論量以上に存在する場合は、その 1400°C における 3 点曲げ強度が著しく低下していた。

この機械的性質の組成依存性の原因を調べるために、Si/Zr 原子比が 1.0 以下となる場合の例として Si/Zr 原子比 = 0.9 の焼結体の表面を鏡面に研磨した後、1500°C、5h サーマルエッチングして微細組織を観察した。その結果図 7(a) に示す。図中において白く小さく見える部分がジルコニア粒子であることから、ジルコン焼結体の粒界に過剰なジルコニアが存在することにより、1400°C という高温においてジルコン焼結体の粒界の強度を低下させているものと考えられる。また Si/Zr 原子比 = 1.1 を上回る組成領域から、図 7(b) に示す荷重-変位曲線からも明らかなように非線形的な破壊が観察され、過剰に含まれたガラス相により焼結体の軟化が生じているものと考えられる。図 7(c) には、Si/Zr 原子比が 1.12 の焼結体の 1400°C における破面観察の結果を示す。この結果破壊源と思われる空孔の周りに大きくガラス相領域が広がっている様子が窺われ Si/Zr 原子比の大きい領域では、このガラス相により焼結体の軟

化が生じているものと思われる。

### 3.4 ジルコン焼結体の耐熱衝撃性

次に、Si/Zr 原子比が 1.0 の焼結体の高温構造材料としての特性を評価する目的で、ジルコン焼結体の熱衝撃抵抗試験を行った。熱衝撃抵抗試験は所定温度に加熱した試験片を 20°C の水中へ投下した後、3 点曲げ試験を行い強度の低下が開始する温度を観察することによって行った。ただし熱衝撃抵抗試験により得られる強度低下の温度を正確に決定することは難しいことから、同じ寸法形状、同じ加工条件のアルミナ焼結体及びムライト焼結体を用意しこの三者を同時に試験することによりジルコン焼結体の熱衝撃抵抗値を見積もることとした。

ここで用いたアルミナ焼結体は、住友アルミニウム工業製、タイミクロンを粉末として用い 1400°C、2h 焼結を行い理論密度の 99% に緻密化したものであり、ムライト焼結体はアルミナ 72 wt%，シリカ 28 wt% の組成の粉末を用いて 1650°C、4h 焼結を行い、理論密度の 97% に緻密化した焼結体を用いた。

その結果を図 8 に示す。この図から分かるように、アルミナ焼結体の強度低下は温度差 150°C 付近より開始し 250°C においてはその強度値はほぼ 100 MPa 以下に

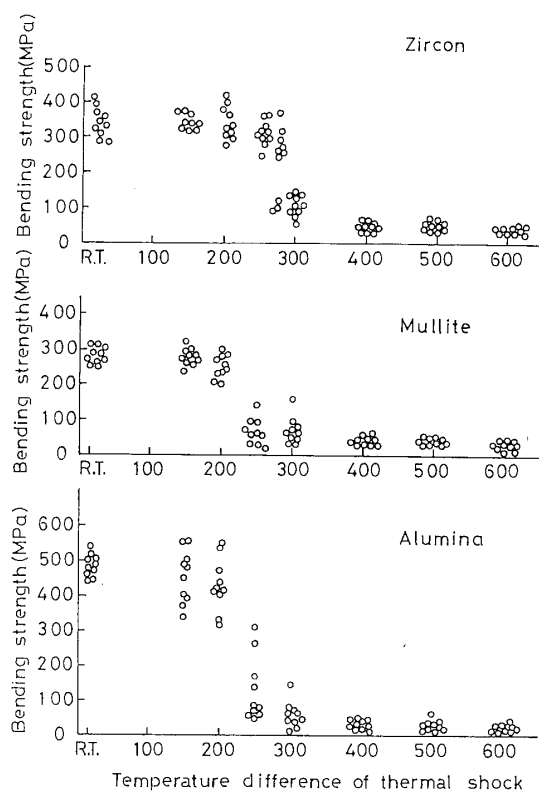


Fig. 8. Bending strength as a function of temperature difference of thermal shock ( $20^{\circ}\text{C}$ : water).

なった。また、ムライト焼結体は、 $200^{\circ}\text{C}$  付近より強度低下が認められ、アルミナ同様  $250^{\circ}\text{C}$  において  $50\text{ MPa}$  程度の値へと低下した。一方、本研究により合成したジルコン焼結体は  $280^{\circ}\text{C}$  まで強度を保持し、 $300^{\circ}\text{C}$  付近において急激に強度が低下した。以上のことから、本研究により合成したジルコン焼結体はアルミナ及びムライトといった高温においても安定な酸化物セラミックス同様、高温においても高い強度を有すると同時にこうした従来の酸化物系セラミックスの熱衝撃抵抗性を更に改善したものとなっていることが分かった。

#### 4. 結 言

高純度ジルコン微粉末を用いて、常圧及び加圧下において焼結を行った結果、

(1)  $1600^{\circ}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、常圧焼結において理論密度の  $95\%$  以上に緻密化した。また引き続き HIP 処理を行ったところ、ほぼ理論密度に焼結した。

(2) 本研究により合成したジルコン焼結体は  $1400^{\circ}\text{C}$  まで強度低下が認められなかった。

(3) ジルコン焼結体の高温における特性は、ジルコンの Si/Zr 原子比により顕著に変化し Si/Zr 原子比  $1.0$  では  $1400^{\circ}\text{C}$  においても線形破壊を示した。

(4) ジルコン焼結体の高温材料としての特性を評価するためにムライト焼結体及びアルミナ焼結体と同時に熱衝撃抵抗試験を行った結果、本研究において用意した焼結体を測定した範囲では、ジルコン焼結体の熱衝撃抵抗値が  $280^{\circ}\text{C}$  であるのに対し、高温において安定な酸化物系セラミックスであるアルミナ焼結体の熱衝撃抵抗値は  $150^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、ムライト焼結体の熱衝撃抵抗値は  $200^{\circ}\text{C}$  となり、ジルコン焼結体はアルミナ焼結体、ムライト焼結体に比べて優れた耐熱衝撃抵抗性を有することが分かった。

謝 辞 ジルコン粉末の評価を行うにあたり、粉末の化学分析を行って頂いた東ソー(株)解析研究部・佐々木秀雄氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) I. E. Campbell, "High Temperature Technology", John Wiley & Sons, Inc. (1957).
- 2) 檀原 雅, セラミックス, 23, 960 (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投稿中.
- 10) 鈴木 正, 菅野善則, 窯協, 95, 1018-22 (1987).
- 11) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, 93, 338-40 (1985).
- 12) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, 13-16 (1982).
- 13) 菅野善則, 鈴木 正, 材料, 37, 1372-75 (1988).