

# コーディエライト／ジルコン焼結体の緻密化 Densification of Cordierite / Zircon Sintered Body

柳瀬 郁夫<sup>1\*</sup>、荒井 教和<sup>1</sup>、川口 弘幸<sup>2</sup>、小林 秀彦<sup>1</sup>  
Ikuro Yanase<sup>1\*</sup>、Norikazu Arai<sup>1</sup>、Hiroyuki Kawaguchi<sup>2</sup>、Hidehiko Kobayashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>埼玉大学 工学部応用化学科

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

<sup>2</sup>山五製陶株式会社

<sup>2</sup>Yamago Seito Co.,Ltd

## Abstract

Raw materials of talc, feldspar, kaolin, alumina, silica, and zircon were used for fabrication of dense cordierite / zircon sintered body by a reaction sintering method. Density of the fabricated sintered body decreased with increasing sintering temperature ranging from 1473 to 1573K. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) revealed that decreasing of the density of the sintered body was caused by pore formation accompanied with crystallization of cordierite. It was considered that the pore formation was due to reaction of crystalline talc with matrix phase during sintering process.

**Key words:** Cordierite, Zircon, Talc, Reaction sintering

## 1. 研究背景

コーディエライト( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )は低い熱膨張係数( $1.6 \times 10^{-6}/K$ )を有し、耐熱衝撃性、耐熱性、化学的安定性に優れた低熱膨張材料である。これらの特長を生かし、これまでに自動車などの内燃機関の排気ガス浄化用触媒担体として利用されてきた[1]。しかし近年、コーディエライトが高周波域でアルミナよりも低い誘電率を示し、かつ絶縁性が高いことからアルミナに代わる IC、LSI

集積回路用基板材料として注目されている。一方、コーディエライトは固相反応において焼結が進行する温度と分解して熔融する温度(1400°Cでガラス化)との温度差が小さいため、焼結温度を高くすることができない。その結果、焼結体の密度を上げることができず、機械的強度を改善するための多くの研究が行われてきた[2-5]。

ジルコン( $ZrSiO_4$ )[6,7]は熱膨張係数( $5.5 \times 10^{-6}/K$ )がコーディエライトと比べて大きいものの、機械的強度も高く、化学的にも安定で耐熱衝撃性に優れ、1800°C付近まで分解しないことから、主に耐火物としての用途が検討されている。従って、ジルコンがコーディエライトと複合化されると、コーディエライトの低い機械的強度が改善され

\*〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

Tel / Fax: 048-858-3720

E-mail: yanase@apc.saitama-u.ac.jp

た材料となる。その反面、ジルコンを複合化してもマトリックス相のコーディエライトの緻密化が十分でないとは機械的強度の向上は期待できない。そこで本研究では、タルク、長石、アルミナ、

シリカからなるコーディエライト原料とジルコンからなる原料混合造粒粒子を用いた反応焼結法によって緻密なコーディエライト/ジルコン複合焼結体を作製し、その微細構造を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1. 原料混合粉末

コーディエライト組成の原料混合粉末(タルク、カオリン、 $\alpha$ -アルミナ、石英、長石)とジルコン粉末を質量混合比 80:20(mass%)となるよう混合した後、スプレードライ法(ノズル式)で調製した造粒粒子(Fig.1)を用いた。

### 2-2. 造粒粒子の評価

示差熱重量分析(TG-DTA)により、造粒粒子中のコーディエライト原料粉末の室温~1000°C(昇温速度 5°C/min)における熱分解挙動を調べた。また、造粒粒子を熱処理することで得られる結晶相の調査には、粉末法 X 線回折試験(XRD)(線源: CuK $\alpha$ 、走査範囲:  $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ )を用いた。

### 2-3. 造粒粒子を用いた焼結体の作製

造粒粒子を 7×7×52(mm)の超硬質金型に充填した後、500kg/cm<sup>2</sup>、1min で一軸加圧して成形体を作製した。この成形体を 4 等分し、昇温速度 2°C/min、1100~1400°Cで 5h 焼成してコーディエライト/ジルコン複合焼結体を作製した。

### 2-4. コーディエライト/ジルコン複合焼結体のかさ密度の算出

作製した焼結体のかさ密度(g/cm<sup>3</sup>)はアルキメデス法によって求めた。この場合、比較試料(山五製陶(株))の焼結体のかさ密度は 2.77g/cm<sup>3</sup>であり、相対密度は 92.5%であった。

※理論密度の算出:

TG-DTA によって、原料混合造粒粒子(コーディエライト原料:ジルコン=80:20(mass%))には 6mass%の質量減少が認められた。この質量減少分は、コーディエライト原料に由来するので、複合焼結体の組成はコーディエライト:ジルコン=78.7:21.3(mass%)となる。従って、理論密度は以下のように算出した。

$$0.787 \times 2.56 + 0.213 \times 4.60 = \underline{2.99 \text{g/cm}^3}$$

2.56(g/cm<sup>3</sup>):カリウム置換型コーディエライト  
理論密度

4.60(g/cm<sup>3</sup>):ジルコン理論密度

また、焼結体の破断面は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。焼結体中の結晶相の評価には X 線回折試験(XRD)を用いた。

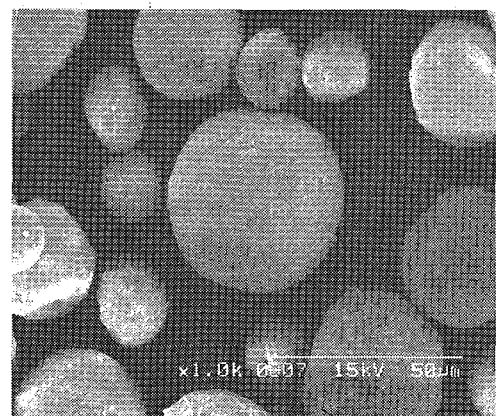


Fig.1 造粒粒子の SEM 写真

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 造粒粒子の熱分解挙動とコーディエライト相の結晶化

SEM 写真(Fig.1)に示した造粒粒子中のタルク、カオリンの熱分解挙動を TG-DTA によって調べた。その結果を Fig.2 に示す。400~600℃で重量減少および吸熱が見られた。これは造粒粒子中のタルク、カオリンの脱水による熱分解に起因すると考えられた。また、900℃付近での重量減少および吸熱はタルクの2段階目の熱分解であった。

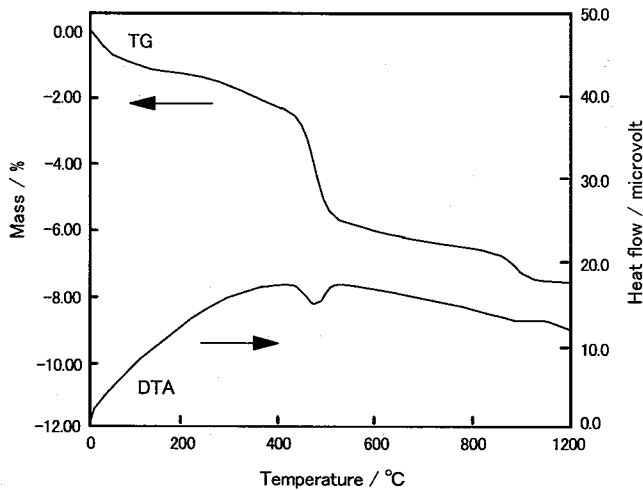


Fig.2 原料混合粉末(造粒)の熱分解挙動

Fig.2 に見られたように 400~500℃付近で質量減少率が大きいため、造粒粒子の成形体を 600℃で 10h 熱処理した後、タルクの2段階目の熱分解温度以上の 1200~1300℃で焼成して複合焼結体を作製した。この焼結体の XRD パターンを Fig.3 に示す。1200℃でタルクのピークは見られず、タルクの熱分解が完了していた。また、焼成温度の上昇に伴ってコーディエライト相の結晶化が進行し、原料の未反応成分として  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が残存したものの 1300℃で結晶性の良いコーデ

イエライトとジルコンの複合焼結体が作製されたことが分かった。

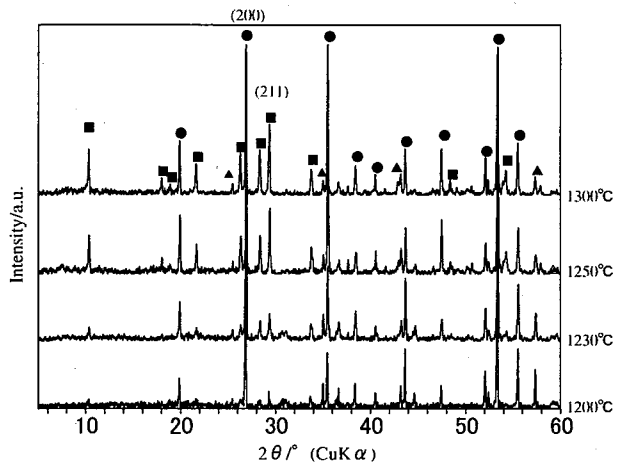


Fig.3 各温度で焼成して得られた複合焼結体のXRDパターン

●: Zircon  $\text{ZrSiO}_4$     ■: Cordierite  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$     ▲: Corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig.3 各温度で焼成した焼結体のXRDパターン

#### 3-2. 複合焼結体の評価

Fig.3 に示した指数(200)面:ジルコンと(211)面:コーディエライトのピーク面積を算出し、複合焼結体中のコーディエライト/ジルコン生成比(ピーク面積比)と焼成温度の関係を調査した。その結果を Fig.4 に示す。1230℃から 1250℃の温度範囲で急激に生成比が増大しており、コーディエライト相の結晶化が顕著に進行したことが分かった。

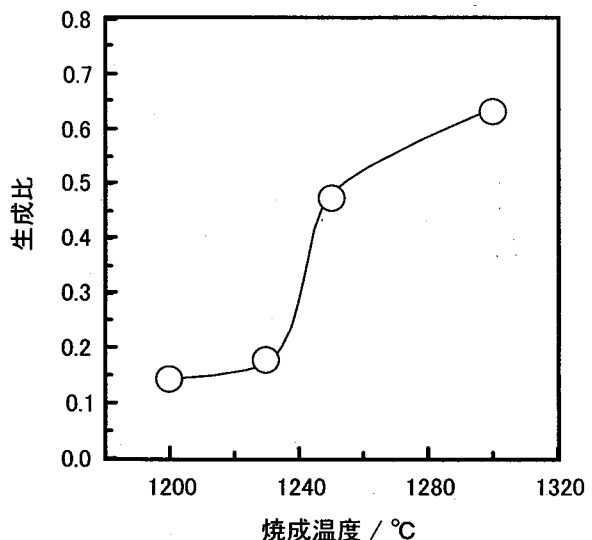


Fig.4 生成比と焼成温度の関係

Fig.5 には、1200~1300℃で作製した複合焼結体の相対密度と焼成温度の関係を示す。相対密度は1230℃から1250℃の温度範囲で急激に減少した。この傾向はコーディエライト/ジルコン生成比とは逆に、コーディエライトの結晶化に伴って焼結体の密度が低下した。

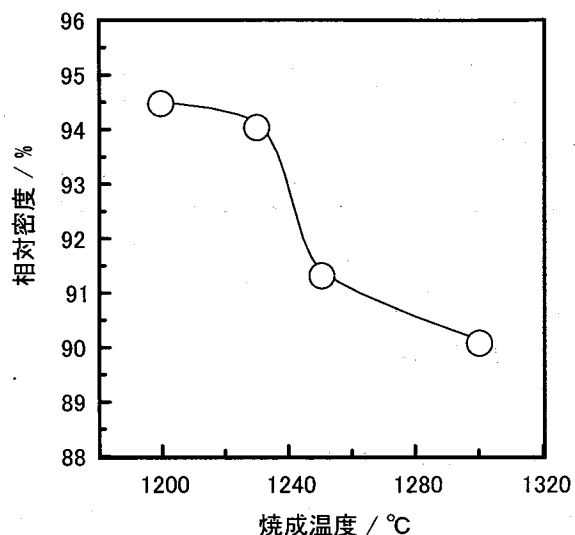


Fig.5 相対密度と焼成温度の関係

Fig.6(a)及び(b)には、1200℃及び1300℃で焼成した複合焼結体の破断面のSEM写真を示す。コーディエライト/ジルコン生成比が小さかった1200℃焼成では気孔は小さく、相対密度は94.5%であったが、焼成温度の上昇とともに気孔が大きくなり、1300℃焼成では大きな気孔が多く観察されており、この気孔の生成によって相対密度が90.1%まで減少したことが分かった。

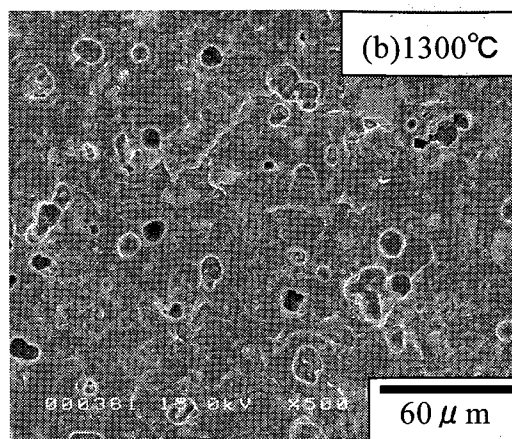
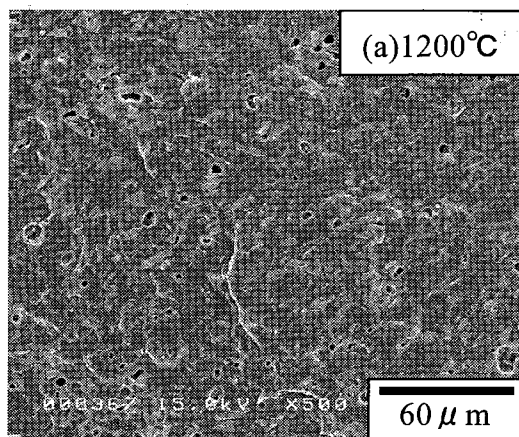


Fig.6 コーディエライト/ジルコン焼結体のSEM写真 (a) 1200℃, 5h 焼成、(b) 1300℃, 5h 焼成

Fig.7 には、複合焼結体のコーディエライト生成比(ピーク面積比)と相対密度の関係を示す。焼成温度(Fig.7 中)の上昇とともに生成比は増大し、相対密度は単調に減少しており、コーディエライトの生成比の増加が相対密度の減少に直接的に関与することが確認できた。

以上より、結晶性の良いコーディエライトを有するコーディエライト/ジルコン複合焼結体の緻密化には、コーディエライト結晶化に伴った気孔生成[7]の抑制が重要であると考えられた。

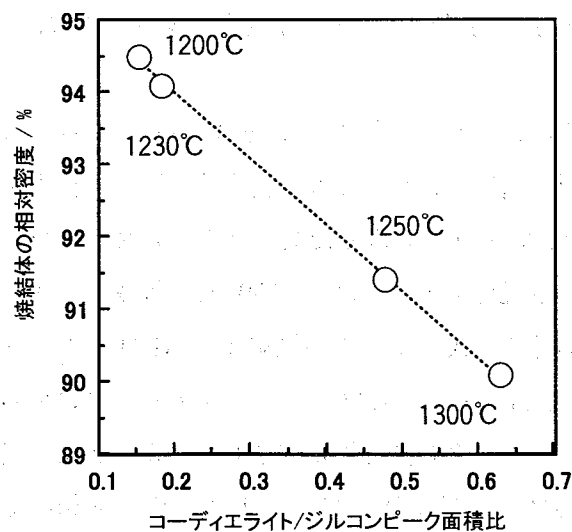


Fig.7 複合焼結体の相対密度に及ぼすコーディエライト結晶化の影響

#### 4. まとめ

タルク、長石、アルミナ、シリカからなるコーディエライト原料とジルコンからなる原料混合造粒粒子を用いた反応焼結法によって緻密なコーディエライト/ジルコン複合焼結体の作製を行い、以下の知見を得た。

- 1) 焼成温度の上昇に伴ってコーディエライト相の結晶化が進行し、1300℃で結晶性の良いコーディエライトとジルコンの複合焼結体が作製された。
- 2) 焼成温度 1230℃から 1250℃の温度範囲でコーディエライト相の結晶化が顕著に進行するとともに複合焼結体の相対密度が減少した。
- 3) 1200℃焼成では複合焼結体の気孔は小さかったが、1300℃焼成では大きな気孔が多く観察されており、気孔生成が相対密度の減少に関係していた。

#### 参考文献

- [1] I.M.Lachman, J.L.Williams, "Extruded monolithic catalyst supports", *Catal. Today*, 14, 317-329 (1992).
- [2] M.Awano, H.Takagi, Y.Kuwahara, "Grinding effects on the synthesis and sintering of cordierite", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 2535-2540 (1992).
- [3] C.A.Bertran, N.T.da Silva, G.P.Thim, "Citric acid effect on aqueous sol-gel cordierite synthesis", *J.Non-Cryst.Solids*, 273, 140-144 (2000).
- [4] S.Komarneni, "Some significant advances in sol-gel processing of dense structural ceramics", *J.Sol-Gel Sci. Technol.* 6, 127-138 (1996).
- [5] M.K.Naskar, M.Chatterjee, "A novel process for the synthesis of cordierite ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) powders from rice husk ash and sources of silica and their comparative study", *J.Eur.Ceram.Soc.*, 24, 3499-3508 (2004).
- [6] C.Veytizou, J.F.Quinson, Y.Jorand, "Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing", *J.Eur.Ceram.Soc.*, 22, 2901-2909 (2002).
- [7] T.Mori, H.Yamamura, H.Kobayashi, T.Mitamura, "Preparation of high-purity  $ZrSiO_4$  powder using sol-gel processing and mechanical properties of the sintered body", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, 2420-2426 (1992).
- [8] M.Nakahara, Y.Hashizuka, Y.Kondo, K.Hamano, "Behavior of talc in formation of cordierite ceramics", *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 102, 18-22 (1994). [in Japanese]