

# 高強度なコーディエライト/ジルコン複合焼結体の作製

## Fabrication of Cordierite / Zircon Sintered Body with High Bending Strength

柳瀬 郁夫<sup>1\*</sup>, 片岡 弓子<sup>1</sup>, 川口 弘幸<sup>2</sup>, 小林 秀彦<sup>1</sup>

Ikuo 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

Calcination at 1273 K for 24 h for raw materials of talc, kaolin, feldspar, alumina, silica, and zircon to decompose talc and kaolin, followed a ballmilling treatment, was effective for increasing crystallinity of cordierite phase and relative density of the fabricated sintered body compared to a case of using an unheated powder only ballmilled. Thermal expansion rate of the fabricated sintered body decreased with increasing the sintering temperature, due to phase formation of cordierite with thermal expansion rate lower than zircon. Bending strength of the sintered body was lowered because the pore produce derived from talc crystal was suppressed by combination of the calcination and ballmilling treatment.

**Key words:** Cordierite, Zircon, Calcination, Ballmilling, Thermal expansion, Bending strength

### 1. 研究背景

コーディエライト( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )[1]は高周波領域でアルミナよりも低い誘電率を有し、絶縁性も高いことからアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に代わる IC, LSI 用基板材料として注目されている。これまでに種々の研究成果[2-5]が報告されてきたが、1400 以上でガラス化するため、緻密なコーディエライト焼結体を作製することは困難であった。

ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )[6,7]は熱膨張係数 ( $5.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) がコーディエライトの熱膨張係数 ( $1.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) と比べて大きいものの、化学的安定性に優れ、また機械的強度も高いため、ジルコンとコ

ーディエライトの複合化により、コーディエライトの低い機械的強度が改善されると期待される。

当研究室では、これまでに反応焼結法による緻密なコーディエライト/ジルコン複合焼結体の作製を試みてきたが、原料中のタルクの分解反応に起因する気孔の生成が焼成過程での密度の低下を引き起こすことを見出した。この気孔の大きさを抑制するために原料中のタルク結晶をあらかじめボールミル処理することで 1200 °C での複合焼結体の密度向上に成功した[8]。

そこで本研究では、1200 °C 焼成では不十分であったコーディエライト相のさらなる結晶化と密度低下の抑制を目的とし、作製したコーディエライト/ジルコン複合焼結体の熱膨張特性および曲げ強度を調査した。

\*〒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

## 2. 実験方法

### 2-1. ボールミル粉碎粉末調製と複合焼結体作製

原料粉末 { タルク( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), カオリン( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),  $\gamma$ -アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 石英( $\text{SiO}_2$ ), 長石( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ ); コーディエライト原料: ジルコン=80:20 (mass%) } をボールミルで 24h 粉碎混合し, 粉碎した粉末を  $150\mu\text{m}$  のふるいを通して造粒した. この粉末を Raw24 とする. この造粒粒子を  $7\times 7\times 52(\text{mm})$  の超硬質金型に充填した後, 一軸加圧( $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ )して成形体を作製した. この成形体を 4 等分し, 昇温速度  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  で 2h 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.

### 2-2. 仮焼粉末の調製と複合焼結体の作製

上記の原料粉末を  $1000^\circ\text{C}$  で 10h 仮焼した後ボールミルで 24h 湿式粉碎混合し, エタノールを除去して, 仮焼粉末を調製した. ここで  $1000^\circ\text{C}$  仮焼後 24h 粉碎した粉末を Calcine24 とする. 次に  $150\mu\text{m}$  のふるいを通して造粒し,  $7\times 7\times 52(\text{mm})$  の超硬質金型に充填した後, 一軸加圧( $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ )して成形体を作製した. この成形体を 4 等分し, 昇温速度  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  で 2h 焼成しコーディエライト/ジルコン複合焼結体を作製した.

### 2-3. 評価方法

作製した焼結体の結晶相を XRD, かさ密度をアルキメデス法, 微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM), 熱膨張特性を熱機械分析 (TMA), 曲げ強度を 3 点曲げ試験によりそれぞれ調査した.

## 3. 結果と考察

### 3-1. 原料粉末へのボールミル処理と仮焼処理

本研究で用いる原料にはタルクとカオリンが共存しており, これらは加熱による脱水反応を伴って分解する. 昨年度までの研究成果[8]によると, コーディエライト焼結体の緻密化を抑制する原因はタルクの分解によって生じる気孔の生成であることが見出されている[8,9]. そこで, ボール

ミル 24h 処理を, 成形体の作製前の原料混合粉末及び  $1000^\circ\text{C}$  で熱処理した原料粉末に対して行った. Fig.1 及び Fig.2 には, ボールミルで 24h 粉碎した Raw24 及び  $1000^\circ\text{C}$  で仮焼後 24h 粉碎した Calcine24 の SEM 写真をそれぞれ示す. いずれの場合でも造粒粒子の形態は破壊され, 微粉末化されていることが分かった.

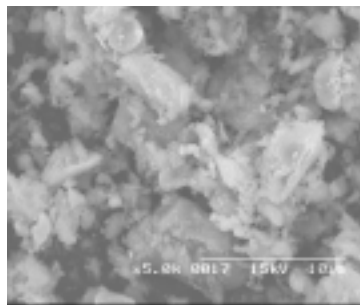


Fig.1  
24h ボールミル  
粉碎した粉末  
(Raw 24)

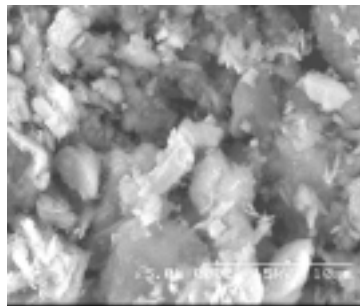


Fig.2  
 $1000^\circ\text{C}$  仮焼後 24h  
ボールミル粉碎し  
た粉末 (Calcine24)

### 3-2. 複合焼結体の作製と破断面の観察

これらの粉末を用いて焼結体を作製し, 焼成温度がコーディエライト生成割合 (vs. ジルコン) および相対密度に及ぼす影響を調査した. その結果を Fig.3 及び Fig.4 にそれぞれ示す.

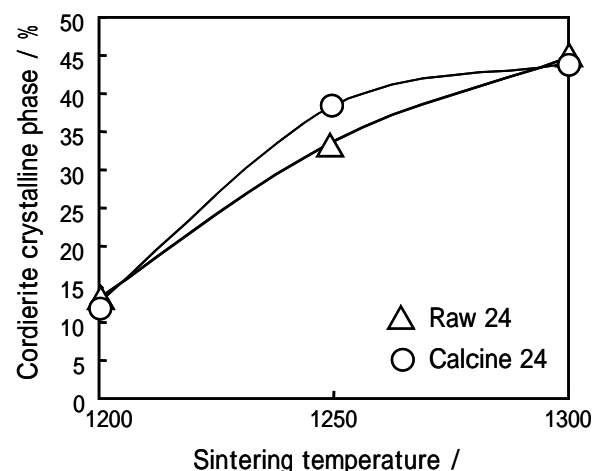


Fig.3 焼成温度とコーディエライト結晶相の割合

コーディエライト結晶相の生成割合は、Raw24、Calcine24、いずれの場合においても焼成温度の上昇とともに増大する傾向を示した。1250 焼成においては、Calcine24の方がわずかではあるが、生成割合は増大した。Fig.4 に示された焼結体の焼成温度と相対密度の関係では、いずれの試料でも焼成温度の増大とともに相対密度は減少した。特に、1250 においては Raw24 の相対密度が顕著に減少したのに対し、Calcine24 の相対密度は緩やかな減少を示していた。

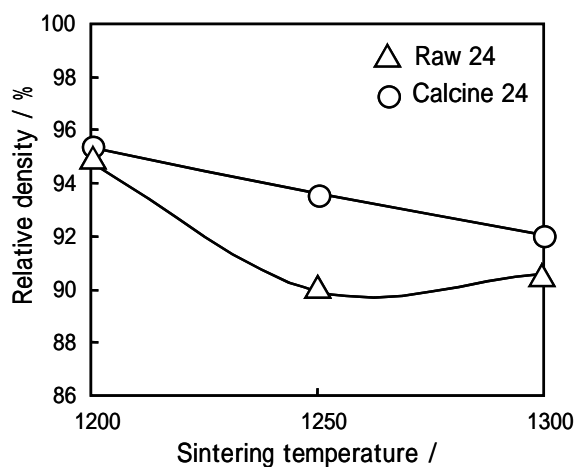


Fig.4 複合焼結体の焼成温度と相対密度の関係

以上の結果は焼結体の微細構造の違いに起因すると考え、各焼結体の破断面を SEM により観察した。その結果を Fig.5 にまとめて示す。ここで、Fig.5(a)及び(b)は Raw24 を用いた 1200 及び 1300 5h で焼成した焼結体の破断面、Fig.5(c)及び(d)は Calcine24 を用いた 1200 及び 1300 5h で焼成した焼結体の破断面である。Raw24 では Fig.5(a)に見られるように 1200 焼成において数  $\mu\text{m}$  の気孔が観察されたが、焼成温度 1300 では数十  $\mu\text{m}$  の巨大な気孔が観察された。一方、Calcine24 で 1200 焼成した場合(Fig.5(c))、破断面の気孔は Raw24 の場合と比較して小さく、また 1300 で焼成しても気孔の巨大化及び増大が抑制されていることが分かった(Fig.5(d))。

Fig.4 の結果では、Calcine24 の相対密度は Raw24 の場合と比較して 1200 ~ 1300 の範囲での急激

な減少が抑制されていることが見出されている。従って、SEM 写真の結果は、タルクが含まれる原料混合粉末を前もって 1000 で仮焼した後、ボールミル粉砕することで、焼成による複合焼結体中の気孔の生成が抑制され、密度が低下しないことを示している。

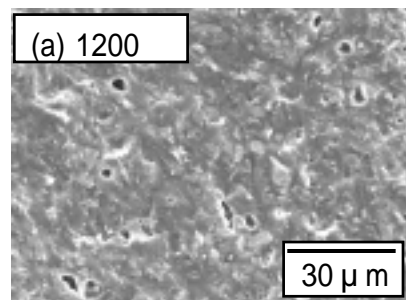


Fig.5(a)

Raw24 から作製した焼結体破断面(1200 焼成)

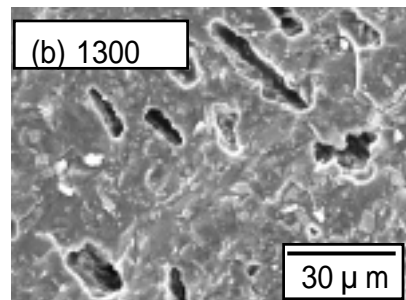


Fig.5(b)

Raw24 から作製した焼結体破断面(1300 焼成)

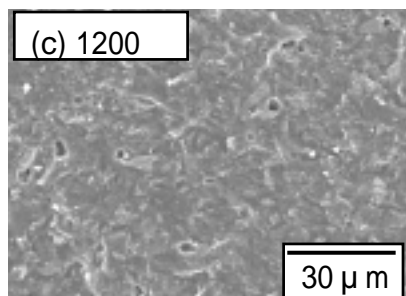


Fig.5(c)

Calcine24 から作製した焼結体破断面(1200 焼成)

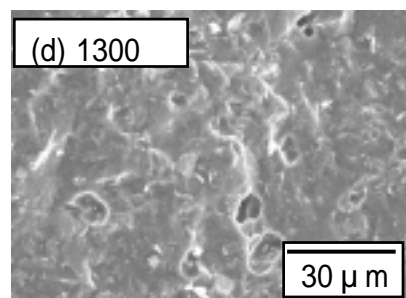


Fig.5(d)

Calcine24 から作製した焼結体破断面(1300 焼成)

### 3.3. 複合焼結体の熱膨張特性及び曲げ強度

Calcine24 を 1200 ~ 1300 で焼成して作製した複合焼結体の熱膨張特性を Fig.6 に示す。焼成温度の増大に伴い熱膨張率が減少し、1300 で焼成した焼結体が最も低熱膨張化することが分かつ

た．これは焼成温度が高くなるにつれて，ジルコンよりも熱膨張率の低いコーディエライトの結晶化が進行したためと考えられた．

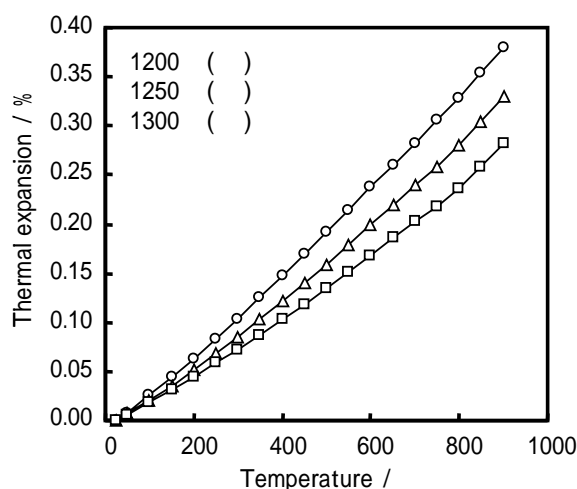


Fig.6 各温度で焼成した複合焼結体の熱膨張特性

Fig.7 に Calcine24 を 1200 ~ 1300 で焼成した複合焼結体の 3 点曲げ強度を示す．1200 で焼成した焼結体ではコーディエライト生成割合は低いものの高密度であるため強度が高く，また 1300 で焼成した焼結体では密度は低いがコーディエライト結晶粒子が成長しているため強度の低下が抑制されたと考えられた．したがって，本複合焼結体の高強度化の条件として，複合焼結体の高密度化，コーディエライト結晶粒子の成長，微細構造の制御が挙げられる．

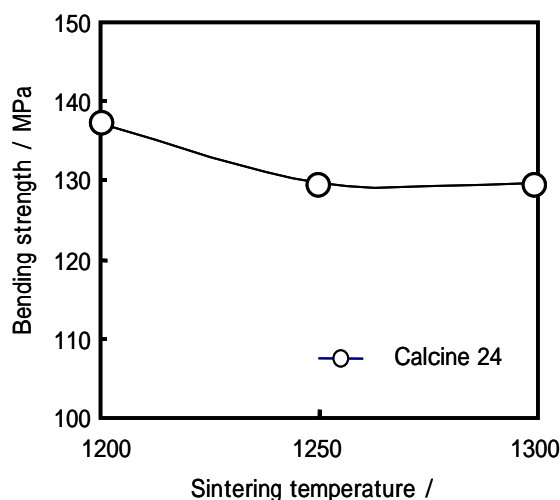


Fig.7 複合焼結体の焼成温度と曲げ強度の関係

#### 4. 結 論

原料混合粉末を 1000 で仮焼することでコーディエライト相の結晶化の促進と相対密度の低下の抑制を両立でき，1300 焼成による複合焼結体の低熱膨張化と曲げ強度の維持に成功した．

#### 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] I.Yanase, N.Arai, H.Kawaguchi, H. Kobayashi, "Densification of Cordierite / Zircon Sintered Body", *Report of Cooperative Research Center, Saitama University*, No.5, 69-73 (2004).
- [9] 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]