

ゾル混合法による緻密質コーディエライトセラミックスの調製とその熱膨張特性

Preparation of Dense Cordierite Ceramics by Sol-Mixing Method and Their Thermal Expansion Property

小林雄一[†], 片山正貴[†], 高田博[†]
Yuichi Kobayashi[†], Masaki Katayama[†] and Hiroshi Takata[†]

Abstract Dense cordierite ceramics were prepared from a sol mixture of alumina, silica, and magnesia, and the relationship between microstructure and thermal expansion was clarified for sinters with relative density greater than 97%. Dense cordierite ceramics prepared in this study were constructed by domains and the domain size affected thermal expansion properties. Large domains lead to microcrack development between domain boundary and lowered thermal expansion coefficient. These domain structures could be easily observed by optical polarizing microscopy.

1. 緒言

コーディエライト($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)は、低い熱膨張係数 ($1.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)と比較的高い分解熔融温度 (1453°C)を有するために耐熱性及び耐熱衝撃性に優れていることから¹⁾、構造用セラミックスとして幅広く利用されている。一方、緻密な焼結体を得ることが困難であるため、多孔体としての利用が多く、特にガソリンエンジン及びディーゼルエンジンの燃焼排ガス浄化用触媒担体として多孔質コーディエライトセラミックスが使用されている。近年、コーディエライトの高周波領域における誘電率や誘電損失が小さく、電気絶縁性にも優れているため、アルミナに代わる集積回路用基板材料として注目され、今後さらに様々な分野での活用が期待されている。²⁾ しかしながら、コーディエライトの焼結温度範囲は狭く、分解熔融温度に近いので、緻密なコーディエライト焼結体を調製する事は困難であると報告されている。緻密なコーディエライトを調製するため、AlやSiのアルコキサイドを出発原料とする「ゾル-ゲル法」^{3,4)}や、コーディエライト組成のガラスを微粉末化して成形後結晶化させる「ガラスセラミックス法」が提案されている⁵⁾。しかし、前者は高コストである上に複雑な加水分解条件の調整が必要であり、後者は極めて高温でガラスを溶融する必要があるために、いずれも実用化には至っていない。

本研究では、高純度であるがアルコキサイドと比較して安価な各種ゾルを出発原料として使用するゾル混合法により、緻密質コーディエライト焼結体を調製し、結晶化挙動や微構造に及ぼす影響を検討した。その結果、 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 範囲で熱処理することにより、緻密な単相コーディエライトセラミックスを調製す

ることができたので報告する。また、焼結体の調整過程で極めて低い熱膨張係数を示すコーディエライト焼結体を見いだした。この要因について、微構造との相関性を検討したので、合わせて報告する。

2. 実験

2.1. 原料

Al源およびSi源として、アルミナゾル(A-520, 日産化学工業株式会社)、シリカゾル SN-O(日産化学工業株式会社)を使用した。これらの特性を表1に示す。

Table 1 Properties of alumina sol and silica sol

特性	A-520	SN-O
Al ₂ O ₃ (%)	20~21	
SiO ₂ (%)		20~21
PH	2~5	2~4
比重(20°C)	1.17~1.20	1.12~1.14
安定剤	NO ₃ ⁻	Na ₂ O
粒子形状	棒~粒状	粒状
平均粒子径(nm)	10~20	10~20
比表面積(m ² /g)	200~300	
粒子電荷	陽性	
結晶形	ベーマイト	
色調	透明性乳白色	透明
安定性	半永久的	
氷結点(°C)	0	0
粘度(25°C,cP)	5~50	3以下

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

Mg源としての微粒子水酸化マグネシウムは、塩化マグネシウム水溶液にアンモニアを加え、遠心分離と水洗を繰り返して調整した。合成した $Mg(OH)_2$ の結晶子径は約 20nm であった。

2.2. 試料調製

アルミナゾル、シリカゾル、水酸化マグネシウムゾルを超音波を照射しながら 40 分間混合した後、1-ブタノールを加えてかくはんしながら赤外線ランプにて乾燥させた。800 °C で 1 時間煅焼した後、エタノールを粉砕溶媒としてジルコニアビーズ(3mmφ)で微粉砕した。乾燥の後、0.4ton/cm² の圧力で一軸加圧成形し、その後 2ton/cm² の圧力で静水圧成形を行った。成形体は、900 ~1400 °C の範囲で 1 時間熱処理した。

2.3. 測定方法

かさ密度および見掛け気孔率は水中煮沸によるアルキメデス法で測定した。また、(株)リガク製の粉末X線回折装置 RAD-RX を使用して生成結晶相を確認した。標準試料として石英ガラスを使用して、熱機械分析装置(理学電機製, TAS-100)により、昇温速度 10 °C /min で室温から 900 °C まで熱膨張測定を行った。また、昇温と降温の履歴を比較する場合は、室温から 900 °C まで昇温速度 10 °C /min, 900 °C から 50 °C まで降温速度 10 °C /min で測定した。焼結体の微構造は、走査型電子顕微鏡 (JSM5310, 日本電子) 及び、偏光顕微鏡 (BH2-UMA, オリンパス) により観察した。

3. 結果と考察

3.1. 結晶相の変化

1150~1200 °C の範囲で熱処理した試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。また、図 2 に、900~1400 °C の範囲で生成する結晶相の変化を示す。1150~1175 °C の範囲では、回折角度が 15~30° の間でブロードなハローが観察され、非晶質物(ガラス)の存在が示唆される。このガラス相は高温で液相として存在しているため、粘性流動に寄与すると推察される。また、 $Mg(OH)_2$ から分解生成した MgO とアルミナゾルから生成した Al_2O_3 成分が反応したと考えられるスピネル $MgAl_2O_4$ も確認された。また、分解生成した MgO とシリカゾルから生成した SiO_2 成分との反応によりエンスタタイト $MgSiO_3$ が生成した。したがって、MgO が専ら Al_2O_3 や SiO_2 成分中に拡散して反応したものと推察される。そのため、1175 °C 以下の温度では三成分系化合物は生成しなかった。一方、1200 °C では非晶質物はほとんど消失して、クリストバライト SiO_2 、サフィリン sapphire ($4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、 μ -コーディエライトが観察された。未反応の残留シリカ非晶質物からはクリストバライトが析出し、エンスタタイトと未反応アルミナ成分との反応により μ -コーディエライトが生成し、スピネルと残留シリカの反応によりサフィリンが生成したと考えられ、1200 °C 以上で、これらの結晶の反応により低熱膨張性を有する α -コーディエライト

トへと変化した。なお、 μ -コーディエライトは準安定な結晶相で、低熱膨張性を示す高温型のコーディエライトとは別の結晶構造を有する。

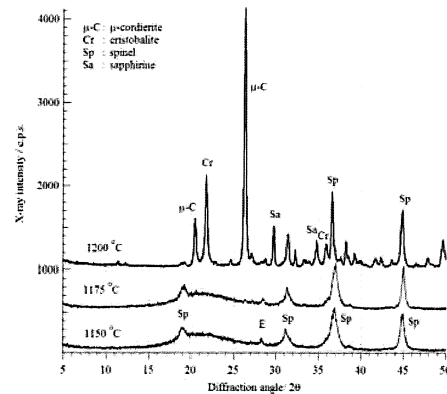


Fig.1 X-ray diffraction pattern of specimens heat-treated between 1150- 1200°C.

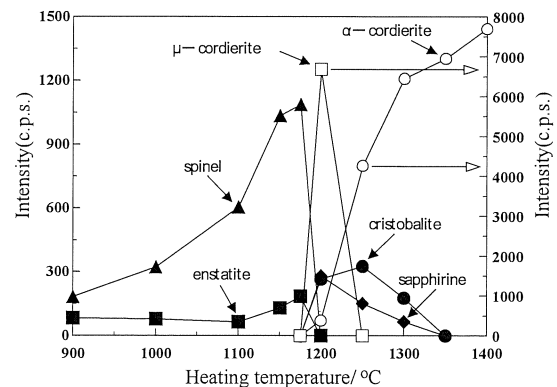


Fig.2 Effect of heat-treatment temperature on crystalline phases between 900- 1400°C.

3.2. 焼結特性

900~1400 °C で熱処理した試料の焼結特性を図 3 に示す。

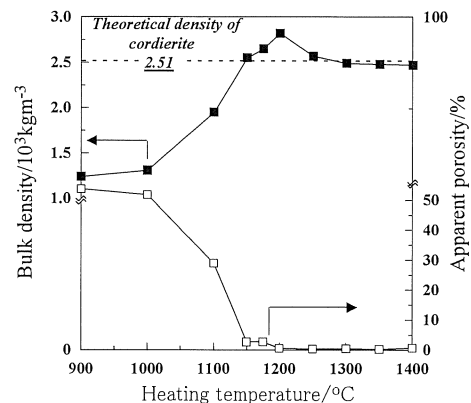


Fig.3 Sintering properties of specimens.

1000 °C から徐々に密度が増加し、1150 °C では α -コーディエライトの単位格子から求めた真密度 $2.51 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ よりも高いかさ密度になった。また、見掛け気孔率は 3% 以下であり、緻密に焼結していることが分かる。1150 °C では非晶質物と少量のスピネルのみが観察されており、この温度帯での焼結機構は、非晶質物の粘性流動であると推察される。さらに熱処理温度が 1200 °C では見掛け気孔率が 1% 以下となり、極めて緻密である。1200 °C で生成している結晶相は μ -コーディエライトやサフィリンであり、これらの真密度が大きいため、かさ密度は大きな値 $2.82 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ を示した。1200 °C 以上で α -コーディエライトの生成量が増えると共にかさ密度は下がり、1400 °C では $2.47 \times 10^3 \text{kgm}^{-3}$ であった。1400 °C では α -コーディエライト単相となり、かさ密度と真密度との比から相対密度は 98.4% であった。

3.3. 熱膨張特性

1400 °C で熱処理した複数の試料について室温から 900 °C までの熱膨張測定結果を図 4 に示す。No.1 試料の室温から 900 °C までの平均熱膨張係数は $\alpha = 1.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、No.2 試料は $\alpha = 0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。今のところ原因は不明であるが、同様な条件で試料調製された焼結体であっても異なる測定結果が得られた。No.1 試料の熱膨張係数は、一般に報告されている結晶の熱膨張係数 $1.5 \sim 1.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に一致した。一方、異常に低い熱膨張係数を示した No.2 試料では、加熱時と冷却時の熱膨張曲線に差が生じた。このように単一結晶による焼結体でも異なる熱膨張を示す物質としてチタン酸アルミニウムが知られている⁷⁾。チタン酸アルミニウムは結晶軸間の熱膨張異方性が極めて大きく、焼結後の冷却時にマイクロクラックが発生し、熱膨張曲線に履歴が生ずると共に結晶軸の熱膨張率の平均よりも低い値を示すことが知られている。

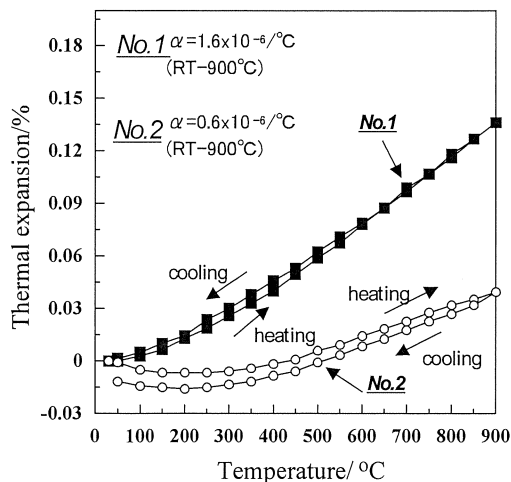


Fig.4 Thermal expansion curves of sintered cordierite polycrystals.

コーディエライト結晶は六方晶系に属し、各軸の熱膨張係数が異なる異方性を有する。a 軸および b 軸方向の熱膨張係数は $2.64 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、c 軸方向の熱膨張係数は $-1.49 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と報告されている⁶⁾。したがって、結晶軸の膨張係数から求めた平均値は、 $(2.64 + 2.64 - 1.49) / 3 = 1.26 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。熱膨張係数の異方性の大きさや微構造によってはマイクロクラックが発生して、熱膨張係数が小さくなった可能性がある。そこで、電子顕微鏡で焼結体の表面を観察した。No.1 試料と No.2 試料の顕微鏡写真を図 5 及び図 6 に示す。

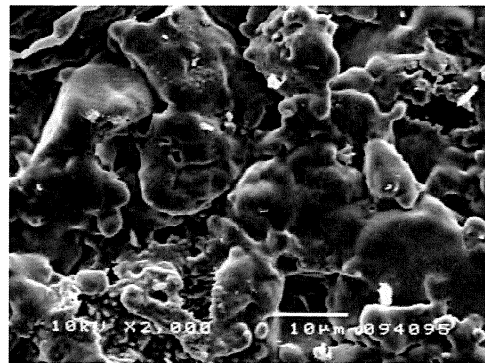


Fig.5 SEM photographs of free surface of sintered specimen No.1.

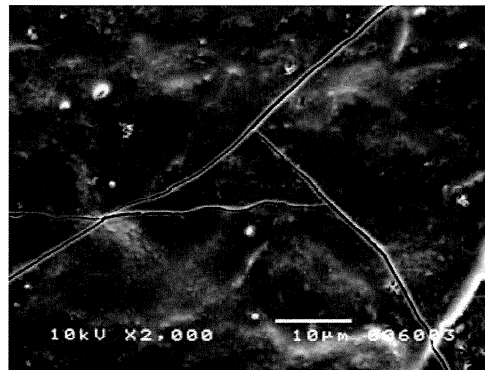


Fig.6 SEM photographs of free surface of sintered specimen No.2.

熱膨張係数が一般に報告されている値 $1.5 \sim 1.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とおおよそ一致する No.1 試料では、マイクロクラックは観察されなかった。一方、異常に低い熱膨張係数 $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を示した No.2 試料の表面には多数のマイクロクラックが観察された。異方性に基づく限界応力が強度を超える場合にマイクロクラックが発生すると報告されている。この場合はコーディエライト結晶の粒子サイズがマイクロクラックの発生に影響すると考えられるので、更に電子顕微鏡により高倍率で観察したが結晶粒子サイズを特定するには至らなかった。一方、マイクロクラックの長さを見積もると、数十 μm から 100 μm に達することが分かった。

したがって、数十 μm サイズの構造評価手法が必要であると推察され、偏光顕微鏡による観察を検討した。そこで、焼結体から厚さが数十 μm の鈹物薄片を作製し、クロスニコル下で透過光によって観察した。No.1 試料および No.2 試料の観察結果を図 7 および図 8 に示す。

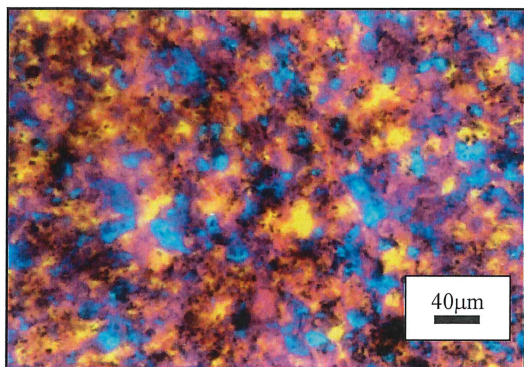


Fig.7 Photographs of No.1 sample observed by optical polarizing microscopy using transmitted light.

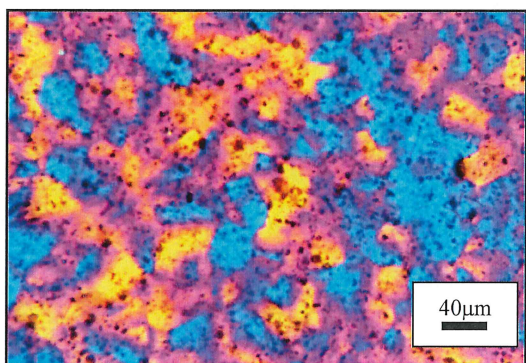


Fig.8 Photographs of No.2 sample observed by optical polarizing microscopy using transmitted light.

クロスニコルの状態で試料ステージを回転させると、比較的広い領域が明暗を繰り返した。この領域は光学的に等価な性質を持った結晶と見なせるが、電子顕微鏡による観察では明確な粒界を認めることができなかつた。ここではこの明暗を繰り返す領域をドメインと定義する。熱膨張係数が約 $1.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ でマイクロクラックが観察されなかつた No.1 試料のドメインは比較的小さかつた。薄片の厚さより幾分小さいので透過光で観察するとドメインが重なっており、大きさを特定することが困難であつた。一方、熱膨張係数が $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ でマイクロクラックが観察された No.2 試料のドメインは No.1 と比較して大きい事が分かつた。この薄片の厚さではドメインが重なっておらず、厚さ方向に単一ドメインであるためドメインの境界も明瞭であつた。ドメインは同じ光学的性質を有している領域であり、光学的にはコーディエライト

単結晶と考えて良いであろう。ドメイン内では熱膨張特性も一定であるのに対して、異なる方位を持ったドメイン境界では熱膨張率の差に比例した内部応力が発生し、その強度を超える場合にはマイクロクラックが発生する。再加熱時に際してこのクラックギャップは狭くなり、高温で接触して再結合すると考えられる。再び冷却されるとこの再結合はクラックとなる。加熱時と冷却時はこの亀裂発生温度と再結合温度が異なるために、図 4 のように熱膨張曲線に履歴が生じたと考えられる。

4. 結論

数十ナノメートルサイズのアルミナゾル、シリカゾル、合成した微粒子水酸化マグネシウムゾルを使用してコーディエライト組成粉末を調製し、緻密化過程、結晶の生成過程、焼結体の熱膨張特性について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 加熱過程で MgO が Al_2O_3 や SiO_2 へ拡散することによって $900 \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の範囲で優先的にスピネルやエンスタタイトが生成した。 1200°C 以上で三成分系の結晶が生成しはじめ、 1350°C 以上で α -コーディエライト単相になった。
- (2) 1175°C まで残存する非晶質物の粘性流動によって 1200°C で緻密に焼結した。
- (3) ドメイン構造を偏光顕微鏡によって明瞭に観察することができた。
- (4) ドメイン構造と熱膨張係数の間に高い相関性が見いだされ、粗大なドメインがマイクロクラックの原因となつて熱膨張係数を低下させた。

文献

- 1) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, 14 [11] 967-976 (1979)
- 2) Yuichi Kobayashi, Katsuhiko Sumi and Etsuro Kato, *Ceramics International*, 26 [7] 739-743 (2000),
- 3) M.NOAGAMI, S.OGAWA, K.NAGASAKA, *J.M.S.*, 4339-4342 (1989)
- 4) Hisao SUZUKI, Kazuhide OTA and Hajime SAITO, 窯業協会誌 95 [2] 163-169 (1987)
- 5) C. Panda, W. M. Mobley, and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [12] 2361-4 (1989).
- 6) M. E. Milberg and H. D. Blair, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 372-3 (1977).
- 7) J. J. Cleveland and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [11-12] 478-81 (1978).