

## Sr-ヘキサセルシアン焼結体の作製と単斜晶系への相転移 Preparation of Dense Sr-hexacelsian ceramics and phase transition to Celsian

小林雄一<sup>†</sup>, 片山正貴<sup>†</sup>, 阿部文香<sup>†</sup>  
Yuichi Kobayashi<sup>†</sup>, Masaki Katayama<sup>†</sup>, Fumika Abe<sup>†</sup>

**Abstract** In order to develop dense Sr-hexacelsian and Sr-celsian ceramics, amorphous materials ( $n\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $n = 1.0 - 1.2$ ) prepared by calcining the mixtures of elutriated pure kaolin with strontium carbonate were pressed and heat-treated between 900 and 1200°C. Heat-treatment of the reactive amorphous powders above 950°C produced densely sintered hexacelsian ceramics and phase transition of hexacelsian to celsian was observed at higher heat-treatment temperatures. With the increase in  $n$  value, transition temperature lowered from 1100 to 1000°C. When the stoichiometric specimens ( $n = 1.0$ ) were heat-treated above 1150°C, cracks appeared at the surface of specimens owing to the phase transition of hexacelsian to celsian. Increase in  $n$  value above 1.1 depressed the crack formation and gave a crack-free polycrystals.

### 1. 緒言

ストロンチウムセルシアン ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) は主に広い温度範囲で熱力学的に安定な単斜晶系セルシアン (以下セルシアンと記す) と、ガラス等からの結晶化によって得られる室温では準安定な六方晶系セルシアン (以下ヘキサセルシアンと記す) が存在する<sup>1)</sup>。ガラスの結晶化や固相反応では多くの場合はじめに準安定なヘキサセルシアンが析出して、その後セルシアンへと転移する。セルシアンは融点が1800°Cと高く耐熱性に優れている上に、熱膨張係数が低く、約  $4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と報告されている<sup>2)</sup>。一方、ヘキサセルシアンは熱膨張係数が  $11.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^2$  と高いので耐熱衝撃性には劣るものの、電気絶縁性に優れている事や金属との熱膨張率適合性が高いなどの理由から、IC パッケージやマイクロ通信分野において必要とされる低温焼成セラミックス基板材料としても期待されている。

これまでにガラスセラミックス法<sup>3)</sup>、ゾルーゲル法<sup>4)</sup>により緻密なバリウムセルシアンまたはバリウムヘキサセルシアンの合成を試みた報告がある。しかし、高融点のセルシアン組成ガラスの融点を下げるために  $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等の添加剤が加えられるので十分な電氣的、機械的特性が得られない、ゾルーゲル法では出発原料が高価であり、製造プロセ

スも複雑であるなど、問題が多い。

本研究では、出発原料として比較的純度の高い微粒子原料として様々なセラミックスの生産に利用されているニュージーランドカオリン (New Zealand China Clay Co.、以後カオリンとのみ記す) を使用した。ここで使用したカオリンはアルカリ金属酸化物 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) の含有量が 0.1%以下である。また随伴鉱物としてクリストバライトと石英を含むものの、これらは水中沈降による分級精製によって除去が可能である。分級精製後のカオリンはシリカとアルミナ含有量の極めて高い化学量論組成 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を示す高純度原料である。ここではカオリンと炭酸ストロンチウムの混合物から前駆体非晶質粉末を調製し、加圧成形後の熱処理によって緻密なヘキサセルシアンを作製し、セルシアンへの相転移挙動について詳細に検討したので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 原料

カオリンを水中に分散してから、所定時間静置して  $1\mu\text{m}$  以上の粒子を沈降させた。上澄み液をサイホンで回収してから弱酸性にすることで凝集沈降させ、遠心分離により微粒子カオリンを得た。粒度分布測定の結果、平均粒子径は  $0.31\mu\text{m}$  であり、 $1\mu\text{m}$  以上の粒子を含まなかった。

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

粉末 X 線回折測定によりカオリンは脱水ハロイサイト結晶 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) であり、随伴鉱物のクリストバライトや石英はほとんど除去できていることも確認した。化学分析の結果、組成比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  は 2.01 であり、ほとんど化学量論組成であった。試薬の炭酸ストロンチウム (ナカライテスク株式会社) を、エタノールを媒体としてアルミナポットで 24 時間湿式粉砕した。粒度分布測定の結果、炭酸ストロンチウム粉末の平均粒子径は  $1.5\mu\text{m}$  であった。

## 2.2 試料調製

N.Z.カオリンと炭酸ストロンチウムの配合比が  $n\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $n=1.0, 1.1, 1.2$ ) となるように秤量し、水中で超音波を照射しながら 20 分間混合した。乾燥の後、混合粉末を  $800^\circ\text{C}$  に加熱した電気炉中で 1 時間煨焼した。ジルコニアビーズを使って、煨焼粉末を湿式粉砕し、乾燥してから  $98\text{MPa}$  の圧力で一軸加圧成形した。成形体を大気雰囲気下の電気炉中により所定温度で 1 時間加熱処理を行った。

## 2.3 測定方法

かさ密度及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。ヘキサセルシアン及びセルシアン結晶の同定には、それぞれ粉末 X 線回折データ JCPDS35-0073、JCPDS38-1454 を参照した。ヘキサセルシアンのセルシアンへの転移について定量は、ヘキサセルシアンの 001 回折線  $I_{h(001)}$  及びセルシアンの 020 回折線  $I_{m(020)}$  の回折強度を測定し、その比から求めた。なお、それぞれ単相の場合の回折強度比が  $I_{m(020)}/I_{h(001)}=0.80$  であったことから、転移量  $\alpha$  として次式を使用した。

$$\alpha = \frac{1.25 \times I_{m(020)}}{1.25 \times I_{m(020)} + I_{h(001)}}$$

## 3. 結果と考察

### 3.1 焼結緻密化挙動

粉末成形体を  $900\sim 1200^\circ\text{C}$  で熱処理した場合のかさ密度と見掛け気孔率の測定結果を Fig. 1 に示す。 $900^\circ\text{C}$  から  $950^\circ\text{C}$  の範囲で急激に焼結して密度が高くなり、 $950^\circ\text{C}$  ではほとんど見掛け気孔率がゼロとなった。 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  の範囲では密度は変わらず、それ以上ではわずかに密度が低下する傾向にあった。既に炭酸ストロンチウムとカオリンの  $800\sim 900^\circ\text{C}$  の加熱反応によって  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  組成の非晶質物質 (室温ではガラス) が生成する事を報告した。したがって、 $900\sim 950^\circ\text{C}$  の範囲における急激な密度増加は、この非晶質物質の焼結によるものである。 $\text{SrO}$  の増加と共に到達密度が高くなるのは生成するガラスの密度が高くなると共に生

成する密度の高い別の結晶相が原因であると推察される。

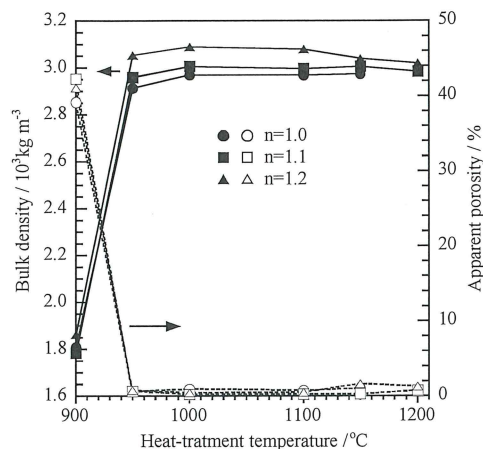


Fig.1 Sintering characteristics of specimens  $n\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $n=1.0-1.2$ ).

### 3.2 ヘキサセルシアンの生成挙動

各温度で熱処理した化学量論組成  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  試料の粉末 X 線回折測定の結果を Fig.2 に示す。

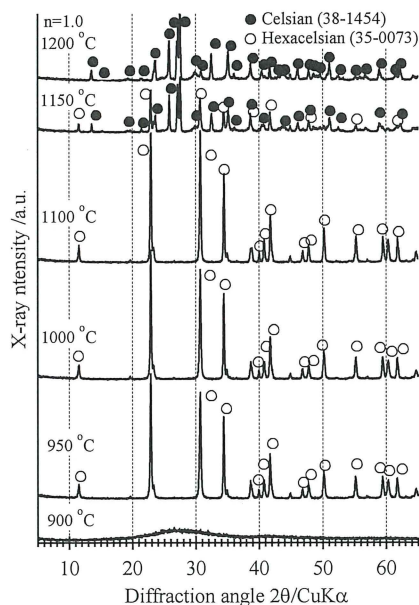


Fig.2 X-ray diffraction patterns of heat-treated specimen  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

炭酸ストロンチウムの 1 気圧下における分解温度は約  $1050^\circ\text{C}$  である(1)。しかし、カオリンとの混合物ではカオリンの脱水分解物である非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  との熱反応(2)によって炭酸ストロンチウムの分解は促進されて、 $850^\circ\text{C}$  で分解反応が完了する<sup>1)</sup>。



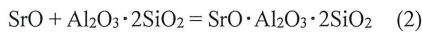


Fig.2 において 900°Cで熱処理した試料の粉末X線回折結果から、結晶相は観察されず依然として非晶質状態である事が分かる。950°Cで熱処理されると比較的結晶性の高いヘキサセルシアンの回折線が観察された。ほとんどの回折線はヘキサセルシアンに帰属することが確認できた。1100°Cまではヘキサセルシアンのみが観察され、1150°Cではヘキサセルシアンの回折線は低くなりセルシアンの回折線が多数観察された。1200°Cでは全ての回折線がセルシアンに帰属することが確認され、別の結晶相は観察されなかった。

SrO が過剰な組成  $1.2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  試料を熱処理した場合の粉末X線回折測定結果を Fig.3 に示す。

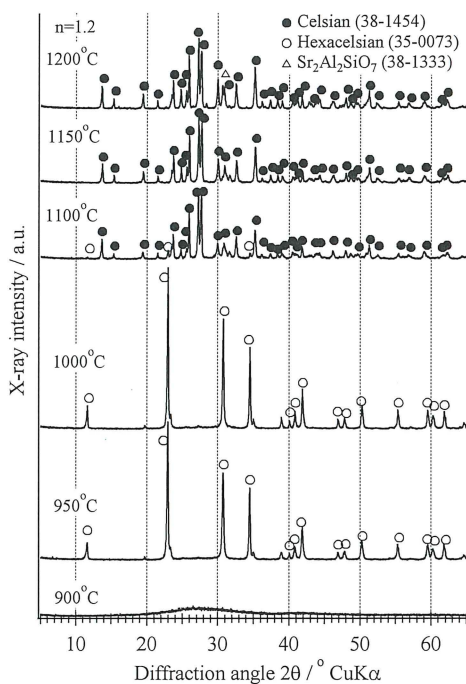


Fig.3 X-ray diffraction patterns of heat-treated specimen  $1.1\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

1000°C以下の生成物は  $n=1.0$  の場合と同じで、900°Cでは非晶質、950~1000°Cではヘキサセルシアンのみであった。一方、 $n=1.0$  の場合とは異なり 1100°Cで既にセルシアンが生成し、ヘキサセルシアンの回折線は極めて低かった。1200°Cで熱処理された試料には  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  の回折線が観察された。SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の相平衡状態図から、セルシアンの化学量論組成よりも SrO が過剰な  $1.2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  組成は、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (セルシアン)- $\text{SrSiO}_3$ - $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系準領域に位置し、その組成は概ね  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (セルシアン)と  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ の組成点を結ぶ直線に近い。したがって、SrO 過剰組成ではその  $n$  値の増加と共に  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  結晶が増加することになり、本研究の結果と一致する。

### 3.3 ヘキサセルシアンのセルシアンへの相転移

セルシアンの化学量論組成を有する試料( $n=1.0$ )を 950~1150°Cで熱処理した場合の表面を顕微鏡で観察した結果を Fig.4 に示す。

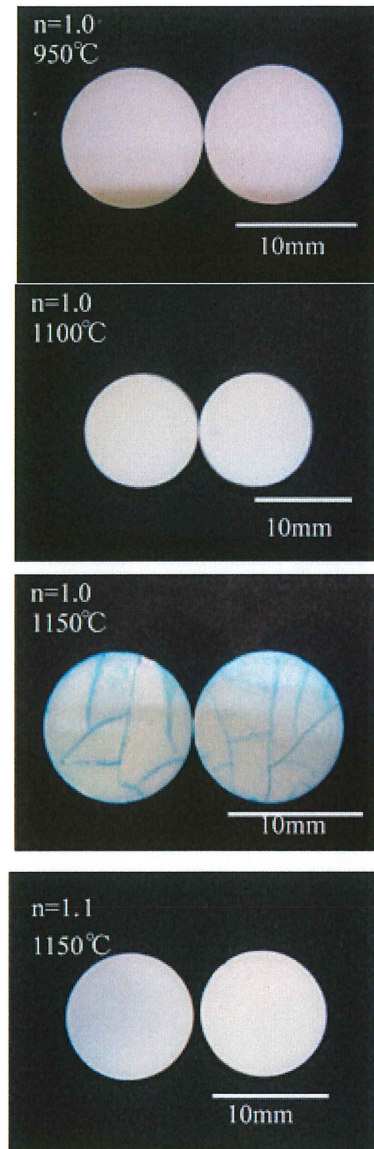


Fig.4 Optical photographs of sintered specimens.

950~1100°Cの試料はフラットな表面であったのに対して、1150°Cで熱処理した試料の表面には複数のクラックが観察された。一方、 $n=1.1$ 組成の試料では、1150°Cで熱処理した場合も表面に亀裂は観察されなかった。

クラックの発生に及ぼすヘキサセルシアンのセルシアンへの相転移の影響について検討するため、相転移温度付近で詳細にヘキサセルシアンからセルシアンへの相転移量を測定した結果を Fig.5 に示す。

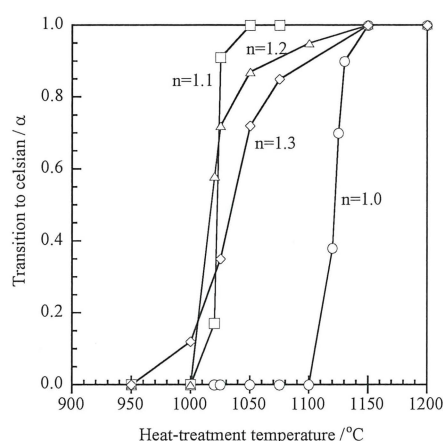


Fig.5 Effect of molar ratio  $n$  on phase transition from hexacelsian to celsian

$n=1$  試料では 1100°Cから急激にヘキサセルシアンからセルシアンへの相転移が始まり、1150°Cでは全てセルシアンへ転移した。 $n=1.1$  試料では 1000°Cから急激にヘキサセルシアンからセルシアンへの相転移が始まり 1050°Cでは全てセルシアンへ転移した。どちらも相転移の温度幅は同じであった。 $n=1.2$  及び  $n=1.3$  の試料では転移開始温度は  $n=1.1$  試料とほとんど同じであるが、全てセルシアンへ転移するのは 1150°Cであり、その転移の温度幅は広がった。 $n=1.0$  試料と  $n=1.1$  試料の相転移の温度幅はほとんど同じであることから、ヘキサセルシアンからセルシアンへの相転移が急激に発生する事が原因では無いと考えられる。相転移の影響で試料表面に亀裂が発生する可能性として、試料内部と表面における転移の速度差が考えられる。そこで、ヘキサセルシアンからセルシアンへの相転移が適度に進行している試料について、表面から徐々に研磨しながらX線回折測定する事により、転移量を求めた。その結果を Fig.6 に示す。一般的な相転移の核生成は、内部よりも表面から始まる事が多い。ガラス容器に入った水を加熱するとガラス表面から水泡が発生する事からも分かるように、均一核形成よりも不均一核発生が起こりやすい事が知られている。しかしながら Fig.6 の結果から、ヘキサセルシアンのセルシアンへの相転移は内部から優先的に進行しており、 $n=1.0$  試料の場合は、内部ではほとんどセルシアンに転移しているのに対して表面のセルシアンは 15%程度であった。一方、 $n=1.2$  試料の場合は、内部のセルシアンが約 65%であるのに対して表面のセルシアンは約 40%で、その差は少なかった。ヘキサセルシアン及びセルシアンの格子定数から求めた真密度は、それぞれ 3.039、3.084g/cm<sup>3</sup>である。したがって相転移に基づく体積減少は約 1.45%である。内部から優先的にセルシアンへの相転移が進むのであれば、内部の体積が減少して表面に圧縮応力が発生し、亀裂が発生する要因にはなりにくい。したがって表面に亀裂が発生するメカニズ

ムの詳細については、更に検討が必要である。

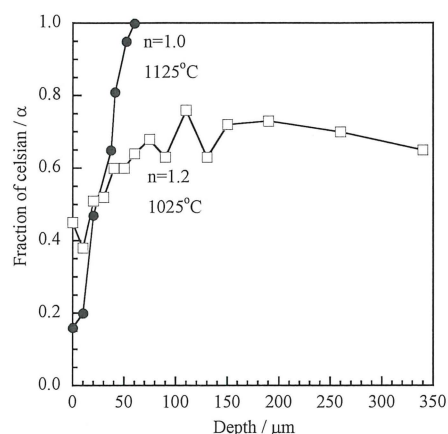


Fig.6 Fraction of celsian of sintered specimens from the surface to inside.

#### 4. 結言

化学量論組成の緻密なSr-ヘキサセルシアン単相の焼結体を作製することができた。化学量論組成のセルシアンを調製する際には、表面に発生する亀裂の発生を抑制する事は困難であったが、SrO の割合を化学量論組成よりも増加させることで亀裂の発生を抑える事が可能であり緻密なセルシアン焼結体を得ることができた。

#### 引用文献

- 1) 小林雄一、墨勝博、浅井俊行、加藤悦朗、“カオリンと SrCO<sub>3</sub> 及び BaCO<sub>3</sub> の反応による緻密質セルシアンセラミックスの調製”, J. Ceram. Soc. Japan, vol.107 [7] 657-661 (1999)
- 2) Yuichi Kobayashi and Miki Inagaki, “Preparation of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and their sintering”, J. Euro-Ceram. Soc., vol.24 [2] 399-404 (2004)
- 3) C. H Drummond, W.E Lee, N.P Bansal, M.J Hyatt, “Crystallization of a Barium-Aluminosilicate Glass”, Ceram. Eng. Sci. Proc., vol.10 [9-10] 1485-1502 (1989)
- 4) A. W. A. El-Shennawi, A. A. Omar and G. A. Khater, “The Crystallization of Celsian Polymorphs in Some Alkaline Earth Aluminosilicate Glasses”, Glass Technology, vol.32 [4] 131-137 (1991)