コーディエライト組成ガラス及び多結晶体の機械的性質

林 國郎・山田俊彦[†]・岡本泰則・西川友三

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科, 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Mechanical Properties of Glass and Polycrystalline Ceramic with Cordierite Composition

Kunio HAYASHI, Toshihiko YAMADA[†], Yasunori OKAMOTO and Tomozo NISHIKAWADepartment of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology,
Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

[Received May 6, 1993; Accepted August 18, 1993]

The Vickers hardness (H_v), Young's modulus (E), fracture toughness (K_{IC}) and bending strength (σ_f) of a glass and an α -type polycrystalline cordierite with the cordierite composition ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) were measured using Vickers indentation, resonance bending method, various indentation techniques and 3-point bending test. The polycrystalline cordierite was fabricated by densification and subsequent crystallization of compacted cordierite glass powder. The H_v , E and K_{IC} of a polycrystalline cordierite were 7.5 GPa, 127.5 GPa and $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, while those of cordierite glass were 5.9 GPa, 98.7 GPa and $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. On the other hand, the σ_f (113 MPa) of a polycrystalline cordierite was smaller than that (149 MPa) of a cordierite glass.

Key-words : Cordierite, Glass, Glass-ceramics, Vickers hardness, Young's modulus, Fracture toughness, Bending strength

1. 緒 言

コーディエライトは、その低熱膨張性を活かして古くから陶磁器焼成用のさやや、耐熱衝撃性が要求される大電流遮断用磁器として用いられてきた。最近では廃ガス浄化用触媒担持体¹⁾や、銅・銀などの低融点配線材料と同時焼成が可能なセラミックス多層配線基板としての用途が開かれ²⁾、今後更に様々な分野での活用が期待される材料である。

コーディエライト磁器は、タルクと粘土から製造されてきたが、最近の低温焼成多層配線基板ではコーディエライトが主結晶相として析出するようなガラス粉末が出発原料として用いられている。このようなプロセスでは、得られた焼結体の機械的性質が残存ガラス相の性質に左右される可能性があるため、材料設計の立場からは、基礎資料としてコーディエライトガラスと、その結晶化によって得られた多結晶体の物性を明らかにしておく必要がある。

そこで、本研究では、コーディエライト組成を有するガラスと、その粉碎物の成形体を熱処理することによって得

られた多結晶焼結体（著者らはこのような多結晶焼結体作製プロセスを晶化焼結法³⁾と呼んでいる）の曲げ強さ、ビッカース硬度、弾性率、及び種々の方法を用いて破壊靱性を測定することにより、それらが有する機械的性質の評価を行った。

2. 実 験

2.1 試料の調製

MgO 源としてのメルク社製塩基性炭酸マグネシウム、和光純薬工業製試薬特級の酸化アルミニウム、及び沈降性無水ケイ酸をコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように秤量・混合し、1000°Cで1時間仮焼した。この出発原料を60 ccの白金るつぼ中で1600°C、1時間熔融した後ステンレス板上に流しだし、すばやく600°Cに保たれた電気炉に投入して室温まで徐冷することにより、ガラス状固化物を得た。肉眼での観察、並びに粉末X線回折結果から得られた固化物はガラスであることを確認した。また発光分析による結果からは、組成のずれは認められなかったため、これをガラス試料(G)として、機械的性質の測定に用いた。

この試料の一部をアルミナ製ボールミルを用いてエチルアルコール中で湿式粉碎し、325メッシュのふるいを通したものをよく乾燥した。得られたガラス粉末を黒鉛のモールドを用いて高周波電気炉により20 MPaの圧力で40φ×10 mmの円板状にホットプレスし、920~1100°Cの温度範囲で1時間保持してガラスを結晶化させ、コーディエライト多結晶焼結体を作製した。後述の表2から分かるように、1100°Cの熱処理で α 型のみからなる緻密焼結体を得られたので、これを α -コーディエライト多結晶焼結体(P)として、以下の物性測定に供した。

2.2 曲げ強さの測定

前項で得られたガラス、及び多結晶焼結体から、ダイヤモンドブレードとダイヤモンド平行研削機を用いて3×4×25 mmの角柱状試片を採取し、各面を鏡面仕上げした後、島津製作所製オートグラフP100型によるスパン20 mmでの3点曲げ試験を行い、曲げ強さを測定した。

2.3 ビッカース硬度の測定

各試片の鏡面仕上げ面に明石製作所製ビッカース硬度計

[†] 現在：(株)村田製作所, 527 八日市市東沖野町 4-4-1
Now with Murata Mfg. Co., Ltd., 4-4-1, Higashiokino-cho,
Yohkaichi-shi, Shiga 527

AVK-A 型を用いてビッカース圧痕を導入し、その圧痕の大きさからビッカース硬度を算出した。

2.4 弾性率の測定

2.1 節で得られたガラス、及び多結晶焼結体から $1 \times 4 \times 30$ mm の角柱状試片1個をを切り出し、共振法により各試料の弾性率を測定した。共振法による弾性率の測定原理、並びに測定方法については先に詳述したので⁴⁾、ここでは省略する。

2.5 破壊靱性の測定

各試料の破壊靱性の測定にはこれまでにセラミックスに適用された測定方法の中から、indentation fracture (IF)⁵⁾、indentation strength (IS)⁶⁾、及び controlled surface flaw (CSF) 法⁷⁾を選び、これらの三つの方法で破壊靱性を測定し比較した。各測定方法の詳細については省略するが、50 N でのビッカース圧子導入で、圧痕と圧痕の対角線方向に進展した亀裂長さの比がいずれも2.6以上になったので、IF 法での破壊靱性の計算には Marshall と Evans の式⁸⁾を用いた。

2.6 破断面の観察

CSF 法による破壊靱性値の算出に必要なビッカース圧子導入による進展亀裂、並びに各試片の破断面の観察は日本光学製の金属顕微鏡を用いて行った。

なお本研究では、曲げ強さ、及び IS 法と CSF 法による破壊靱性値については、それぞれ10本の試片で得られた測定値の、またビッカース硬度、及び IF 法による破壊靱性値は、それぞれ20個の圧痕から得られた結果の平均値を標準偏差とともに示した。

3. 結 果

表 1 に、コーディエライトガラス(G)の曲げ強さ (σ_f),

Table 1. Mechanical properties of cordierite glass plate (G) and α -type polycrystalline cordierite body (P) prepared by hot-pressing cordierite glass powder.

Sample	Bending strength σ_f (MPa)	Vickers hardness Hv (GPa)	Young's modulus E (GPa)	Fracture toughness K_{IC} (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)		
				IF	IS	CSF
G	149 $\pm$ 17	5.9 $\pm$ 0.1	98.7	1.33 $\pm$ 0.09	1.00 $\pm$ 0.04	0.95 $\pm$ 0.09
P	113 $\pm$ 5	7.5 $\pm$ 0.2	127.5	2.39 $\pm$ 0.26	2.02 $\pm$ 0.12	—

ビッカース硬度 (H_v), 弾性率 (E), 及び破壊靱性 (K_{IC}) の測定結果を示す。 E は石英ガラスなどと比べるとかなり大きくデオブサイド組成ガラスに近い値を示した⁹⁾。このことから、一般のガラスの約3倍近い σ_f をもつことも分かった。 H_v の値は板ガラス程度であった。

図 1 (a) は、コーディエライトガラスの K_{IC} 値を求めるために導入したビッカース圧痕と進展亀裂を示したものである。圧痕の対角線の延長上に亀裂の進展がみられたので、IF 法により K_{IC} 値を算出したところ1.33 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ が得られた。このビッカース圧子導入試片の3点曲げ強さから求めた IS 法による K_{IC} 値は1.0 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ であった。また、ビッカース圧子導入時に試料表面の塑性変形によって亀裂前縁に残存した応力を除去するために、圧痕部分を研削した後、3点曲げ試験により試料を破断したところ、図 1 (b) に示したようにその破断面にだ円形のメディアンクラックが明確に観察された。そこでこのクラック長さから CSF 法による K_{IC} 値を算出したところ、0.95 MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ となった。これらの測定値を比較すると、IF 法による K_{IC} 値は、IS 法や CSF 法で得られた値よりやや大きな値となった。

表 2 は、コーディエライト組成を有するガラス粉末をホットプレスし、920, 950, 及び1100°Cで1時間保持して得られた焼結体の見掛け気孔率、かさ密度、及びガラスからの析出結晶相の粉末 X 線回折による同定結果を示したものである。熱処理温度が920°Cの場合では μ 型と呼ばれる準安定相の β -石英型固溶体¹⁰⁾ が析出するが、熱処理温度の上昇に伴って高温安定相の α 型に転移していくと同時に見掛け気孔率も減少し、1100°Cでの熱処理によって α 型コーディエライトのみからなる緻密な焼結体を得

Table 2. Physical properties and crystallized phase of polycrystalline bodies prepared by hot-pressing cordierite glass powder.

Firing temperature (°C)	Apparent porosity (%)	Bulk density (%)	Crystallized phase
920	1.6	2.54	μ
950	0.6	2.53	μ , α
1100	0.2	2.47	α

(a)

(b)

Fig. 1. Indentation crack pattern (a) and fracture surface profile (b) of cordierite glass.

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. Indentation crack pattern (a) and fracture surface profile (b) of polycrystalline cordierite.

Fig. 3. Thermal shrinkage and differential thermal analysis (DTA) trace of compacted body prepared by cold-pressing cordierite glass powder during heating.

られた。この焼結体 (P) について図 2 (a) に示したビッカース圧痕, E , 並びに圧痕導入試片の曲げ強さから, H_V と, IF 法, 及び IS 法で測定した K_{IC} 値を表 1 に併記した。CSF 法による K_{IC} 値が空欄になっているのは, 図 2 (b) から分かるように, 破断面にガラスの場合のようなメディアソックラックが明確に観察されなかったためである。

4. 考 察

4.1 コーディエライトガラスの機械的性質

コーディエライト組成の融液を冷却すると, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系平衡状態図¹¹⁾ から分かるように, 初晶として μ -ライトが析出する。ところが, これを急冷してガラスとした後再加熱すると, 上述したようにまず μ 型と呼ばれる準安定相の β -石英型固溶体が析出し, 高温安定相の α 型に転移していく。

ここで, ガラスをいったん粉碎した後成形し加熱すると, 既報¹²⁾ のように 860°C 付近から粘性流動により急激に収縮し (図 3 参照), 図に併記した示差熱分析曲線で観察される発熱ピークから分かるように, μ -コーディエライトの析出によりこの収縮は停止し線収縮率の減少, すなわち焼結体の体積が膨張する。更に熱処理温度が上昇すると μ 型から α 型への結晶転移に伴う発熱ピークがみられる温度付近で, 再度焼結体の体積が膨張する現象が観察される。このことは, コーディエライトはガラス, μ 型結晶, α 型結晶の順に密度が小さくなることを示しており, ピクノメーターにより真比重を測定したところ, やはり既報¹²⁾ とおりガラス, μ 型, α 型の順に 2.65, 2.60, 2.49 g/cm³ と順次減少した。ここで, 例えば α -コーディエライトの実測密度は, その理論密度 (2.512 g/cm³) の 99.1% であり, 表 2 に示したようにこの焼結体の見掛け気孔率が 0.2% であることと, 図 2 (a) にみられる密閉気孔の量を考えると, 本研究で用いたコーディエライト組成ガラスはすべて結晶化しているものと考えて差し支えないようである。

上記の実験的事実を基にして推測すると, コーディエライトガラスはシリカ四面体と, マグネシウム, アルミニウム, 及び酸素で形成された四面体からなる比較的緻密な構造を有しているものと考えられる。このことが, ケイ酸塩ガラスの中では高い弾性率を示すディオプサイド組成ガラスに近い弾性率を示し, その結果として窓ガラスなど一般のケイ酸塩ガラスよりも大きな曲げ強さを有する原因になったものと思われる。

表 1 から分かるように, 異なる三つの方法で測定したコーディエライトガラスの K_{IC} 値は一致せず, IF 法による測定値は IS 法と CSF 法による値よりかなり大きくなった。この原因としては, ビッカース圧痕から進展した亀裂の先端が硬度計に付属している光学系では明確に識別できず, 亀裂長さを過小評価したためであると考えられる。図 1 (b) のように破断面にその寸法が測定可能なメディアソックラックが観察される場合は CSF 法による K_{IC} 値の信頼性は高く¹³⁾, また IS 法の値ともほぼ一致していることから, コーディエライトガラスの K_{IC} としては 1.0 MPa $\cdot$ m^{1/2} 程度と考えて差し支えないものと思われる。これは石英ガラスの 0.8 MPa $\cdot$ m^{1/2}, アルミノシリケートガラスの 0.9 MPa $\cdot$ m^{1/2}¹⁴⁾ などと比べると若干大きな値であり, その原因はやはりガラス構造の違いに起因したものと思われる。

4.2 コーディエライト多結晶焼結体の機械的性質

一般に, 窓ガラスのような安定なガラスの圧粉体を加熱すると, 700°C 付近から粘性流動による焼結がおこり緻密化するが, 引き続いておこる軟化のために成形時の形状を保つことなくついに溶融してしまう。ところが, ガラスの組成によっては緻密化の途中でガラス粒子表面から結晶化がおこって^{3), 15)} neck の成長が止まり, 結晶化した粒子の拡散による焼結がおこる温度までの範囲内では一定の焼成収縮率を示す。例えば, 化合物組成からずれたガラスのように, 緻密化が完了した時点で結晶化がおこるようなものであれば常圧でも緻密な多結晶焼結体がえられる¹⁶⁾, と

ころが、ワラストナイトやゲーレンナイトなど化学量論的組成を有するガラスは、一般に熔融時の粘性が小さく結晶化しやすい傾向があるので、緻密化が完了する前に結晶が析出し、気孔が残存した焼結体となる¹⁷⁾。

コーディエライト組成ガラスの圧粉体もこの傾向があり、図3から分かるように、焼成収縮率が15%程度に達した時点で結晶化がおこるため、通常の熱処理では緻密焼結体にならなかった¹⁶⁾。そこで、本研究で用いたコーディエライト多結晶焼結体は、ガラスの軟化が始まる850°Cで加圧することによっていったんガラス圧粉体を緻密化し、2.1節に示したように所定の温度まで昇温して結晶化させたものである。

表1には、このようにして得られた α 型コーディエライト多結晶焼結体(P)の機械的性質を併記した。それらをガラス(G)の測定値と比較すると、 H_v , E , 及び K_{IC} はそれぞれ1.3倍から2倍ほど大きな値を示したのに対し、 σ_f は逆に75%程度となった。その理由としては次のことが考えられる。ガラスは多結晶焼結体と比べると原子やイオンの配列の規則性に乏しく、その結合は弱く等方的である。したがって、同一荷重でビッカース圧子を導入した場合、圧子直下で生じた塑性変形域はガラスの方が多結晶体より大きい。ビッカース圧痕の大きさから算出される H_v は小さくなったものと思われる。一方、多結晶体中の弾性波の伝搬速度は、上記の理由からガラス中より大きくなるため、共振法で測定された多結晶体の E はガラスのそれより大きくなったものと考えられる。また、多結晶体にはガラスにはない粒界が存在する。この粒界は(1)亀裂の進展経路を偏向させたり、(2)破壊経路での粒子間の摩擦やかみ合いによる遮蔽効果が働き亀裂の進展を妨げるため¹⁸⁾、多結晶体の K_{IC} はガラスのそれに比べると大きな値になったことは首肯できる。

以上の機械的性質の測定結果から考えると、多結晶体の曲げ強さもまたガラスのそれより大きくなってよいはずであるが、表1から分かるように逆に小さな値となった。この原因としては、(1)ガラスの結晶化に伴う体積膨張と熱膨張異方性によるマイクロクラックの発生、(2)ホットプレスしたにもかかわらず、完全には除去できなかった微細気孔、などが考えられる。ホットプレスした多結晶体の見掛け気孔率は0.2%と非常に小さいので、強度低下の主因はマイクロクラックと考えられる。しかしながら、その存在は確認できなかった。

現在市販されているコーディエライト系基板材料は、約170 MPaの曲げ強さを有するものもある¹⁹⁾。この種の材料は低温での緻密焼結を可能にする目的でZnOやB₂O₃成分が添加され、コーディエライトからずれた組成になっているため、(1)ガラスの粘性流動による緻密化が十分に達成されたこと¹⁶⁾、(2)かなりのガラス相が残存していると思われるので、 α -コーディエライトの析出に伴う体積膨張がその塑性変形によって緩和され、マイクロクラックの

発生が抑止されたことが強度の増大につながったものと思われる。

5. 総 括

コーディエライト系低温焼成多層配線基板材料の設計のための基礎資料を得ることを目的として、コーディエライト組成を有するガラスと、その粉碎物の成形体を熱処理することによって得られた α -コーディエライト多結晶焼結体が有する機械的性質の評価を行った。得られた結果は次のように要約される。

(1) ガラス、及び多結晶体のビッカース硬度、並びに弾性率は、それぞれ5.9、及び7.5 GPa、並びに98.7、及び127.5 GPaで、ガラスよりも多結晶体の方が大きいことが分かった。

(2) 破壊靱性は、ガラスが1 MPa $\cdot$ m^{1/2}であったのに対し、多結晶体の方は粒界の効果により約2倍の値を示した。

(3) 上記の機械的性質とは逆に、曲げ強さはガラスの149 MPaに対して、微小気孔が残存した多結晶体の方は113 MPaと小さくなった。

謝 辞 ガラスの構造について有益な討論を頂いた本学工学部物質工学科・大田陸夫教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 松久忠彰, セラミックス, 23, 714-19 (1988).
- 2) 西垣 進, 矢野信介, セラミックス, 21, 432-39 (1986).
- 3) 上井 勲, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 9, 47-62 (1963).
- 4) 西川友三, 池田昭雄, 窯協, 78, 256-63 (1970).
- 5) B. R. Lawn and E. R. Fuller, *J. Mater. Sci.*, 10, 2016-24 (1975).
- 6) P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 539-43 (1981).
- 7) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 113-16 (1975).
- 8) D. B. Marshall and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C182-83 (1981).
- 9) "Physical Science Data 15, Handbook of Glass Data", Ed. by O. V. Mazurin et al., Elsevier (1987) p. 699.
- 10) G. H. Beall, B. R. Karstetter and H. L. Rittler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 181-90 (1986).
- 11) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists Vol. 1", Ed. by M. K. Reser, Am. Ceram. Soc. (1964) p. 246.
- 12) 上井 勲, 井上圭吉, 福井雅男, 窯協, 74, 325-35 (1966).
- 13) J. J. Petrovic and M. G. Mendiratta, "Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials", Ed. by S. W. Freiman, Am. Soc. for Testing and Mater. (1979) pp. 83-102.
- 14) S. M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 99-105 (1969).
- 15) K. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C102-03 (1985).
- 16) 林 國郎, 奥野倫大, 岡本泰則, 西川友三, セラミックス論文誌, 98, 1070-75 (1990).
- 17) K. Hayashi and M. Fukui, *Mem. Fac. Eng. and Design, Kyoto Inst. of Tech.*, 29, 58-73 (1980).
- 18) 逆井基次, セラミックス, 27, 281-87 (1992).
- 19) "新素材マニュアル第2集", 新素材マニュアル編集委員会編, テクノプラザ (1985) p. 27.