金属アルコキシド法によるコーディエライト-ムライト複合前駆体粉末の合成と焼結

鈴木 久男・斎藤 肇

(豊田工業大学機械システム工学科, 468 名古屋市天白区久方 2-12-1)

Preparation of Precursor Powders of Cordierite-Mullite Composites from Metal Alkoxides and Its Sintering

Hisao SUZUKI and Hajime SAITO

(Department of Mechanical System Engineering, Toyota Technological Institute,)
(2-12-1, Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya-shi 468)

Homogeneous precursor powders for obtaining cordierite composites with uniformly dispersed mullite particles were prepared by partial hydrolysis of alkoxides. The precursor powders crystallized into mullite and MgAl_2O_4 at 900°C . Cordierite crystal was formed above 1200°C , which was formed through the solid-solid reactions among MgAl_2O_4 , β -quartz solid solution, saphirine and unknown phases. The crystalline phases in the composites sintered above 1300°C were cordierite and mullite. The dense composite containing 40 mol% mullite which was obtained by firing at 1300°C for 2 h had the mean 4-point bending strength of 125 MPa and the thermal expansion coefficient of about $3.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, respectively.

[Received December 23, 1987; Accepted February 23, 1988]

Key-words : Precursor powders, Cordierite, Mullite, Composite, Metal alkoxides

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。また, 近年誘電率が低く絶縁性が高いため, 高速素子用 IC 基板材料として注目されている¹⁾。しかし, 機械的強度が若干不十分であり²⁾, 他の材料との複合による強化が望まれる。そして, ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) は IC 基板材料として最も良く用いられているアルミナに近い強度を持ち³⁾, 電気的にはコーディエライトと良く似た性質 (低誘電率, 高絶縁性) を有するため⁴⁾, コーディエライトとの複合材料として有望な材料である⁵⁾。更に, ムライトは Si よりも熱膨張係数が高く⁶⁾, コーディエライトと複合化することで複合焼結体の熱膨張係数を制御することが可能であると思われる。

また, 高速素子用の IC 基板材料は導体として金, 銀, 銅等の電気抵抗の小さい材料を用いることが望まれるため, 比較的低温で焼成する必要がある。著者ら⁷⁾は金属アルコキシドの部分的加水分解法を用いて, $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の広い温度範囲で緻密なコーディエライト焼結体が得られることを示した。本研究においてもこの方法を用い, 比較的低温で緻密なコーディエライト-ムライト複合焼結体を合成することを試みた。

2. 実験方法

図 1 に複合前駆体粉末の調製手順を示す。実験方法は

コーディエライト微粉体を調製する場合⁸⁾とほぼ同様である。そして, ムライト含有量により SiO_2 原料のケイ酸エチルを所定量, 部分的に加水分解及び重合し (ケイ酸エチルの部分的加水分解溶液), 一方 Al_2O_3 原料のアルミニウムイソプロポキシドは Mg-Al ダブルアルコキシド溶液中に所定量加え溶解した。その後, 二液を混合及び反応させて均一な前駆体溶液を調製した。溶液の濃度はいずれの場合もアルコキシド濃度が 1 mol/l となるようにした。この前駆体溶液に, ケイ酸エチルに対しモル比で 20 倍の蒸留水を滴下して複合前駆体粉末とした。

Fig. 1. Schematic diagram for the powder preparation of cordierite-mullite precursor.

この非晶質粉末を乾燥、仮焼した後に種々の方法で結晶化過程を調べた。また、この前駆体粉末を 800°C で 12 時間仮焼した後、成形して 1300°~1450°C までの温度で 2 時間焼成した。焼結体の密度はアルキメデス法により、強度は焼結体より約 3×4×40 mm の試験片を切り出し、研磨後、4 点曲げ法により測定した。熱膨張係数は石英ガラスを標準試料とした差動型示差熱膨張計（理学電機製、TMA）により測定した。測定試料の長さは 10 mm 以上のものを用い、昇温速度は 5°C/min とした。ムライト含有量は 10~50 mol% とし、10% の場合は以下の記述において M-10 と記すことにする。

3. 結果と考察

3.1 コーディエライト及びムライトの結晶化過程

表 1 に複合前駆体粉末を 900°~1450°C までの各温度で 2 時間仮焼したときの結晶相を X 線回折により同定した結果を示す。ムライト相はムライト単味⁹⁾の場合と異なり、Al, Si-スピネルを経ることなく、比較的低温で直接ムライト化する。そして、いずれの組成においても 900°C ではほぼ非晶質であるが、M-50 においてわずかにムライトと MgAl₂O₄ が認められ、この 2 相が初晶として晶出すると思われる。1000°C でいずれの組成においてもムライトと MgAl₂O₄ が同定され、ムライト含有量の少ない M-10 と M-20 では未知相（X 線回折のピークはシリカ K の角度とほぼ一致し、この未知相が認められなくなる温度で β-クォーツ固溶体が晶出することから、その組成はシリカが主成分であると考えられる）が晶出した。1200°C ではムライト含有量が 30

mol% 以下の M-10~M-30 で β-クォーツ固溶体が同定され、M-10 と M-20 ではわずかに α-コーディエライトが認められた。1300°C 以上でいずれの組成においても α-コーディエライトが同定された。この温度で β-クォーツ固溶体は認められなかった。また、1200°C 以上で同定された未知相は 1100°C のものとは異なっていた。1400°C ではムライト、サフィリン（4 MgO·5 Al₂O₃·2 SiO₂）及び α-コーディエライトのみが認められた。そして、コーディエライトの融点に非常に近い 1450°C でムライトとコーディエライトのみとなった。これらのことから、複合前駆体粉末の結晶化過程は次のようであると推察される。

（１） 900°C 付近でのムライト及び MgAl₂O₄ の結晶化。

（２） M-10 と M-20 組成における、1000°C での SiO₂ 成分に富んだ未知相の結晶化。

（３） 1200°C でのサフィリン、β-クォーツ固溶体及び別の未知相の結晶化。

（４） 1200°C 以上での MgAl₂O₄、β-クォーツ固溶体、サフィリン及び未知相の反応による α-コーディエライトの結晶化。

Sugiura と Kamigaito¹⁰⁾ は MgAl₂(i-OC₃H₇)₈ の加水分解により、MgAl₂O₄ を合成したが、その際スピネル相は 700°~800°C で結晶化することを報告した。したがって、本研究においてもケイ酸エチルの部分的加水分解溶液中に残存する水のため、Mg-Al ダブルアルコキシドが局部的に加水分解され、MgAl₂O₄ が初晶として晶出したものと思われる。ムライト相がその化学量論組

Table 1. Crystalline phases of the calcined powders determined by X-ray diffraction.

Comp. Temp.	M-10	M-20	M-30	M-40	M-50	Cordierite	Mullite
900 °C×2h	-	-	-	-	M, S	Am	-
1000 °C×2h	M, S, UN1	M, S, UN1	M, S	M, S	M, S	μ	S'
1100 °C×2h	M, S, UN1	M, S, UN1	M, S	M, S	M, S	μ, α	M, S'
1200 °C×2h	M, S, SAP, βQ, α, UN2	M, S, SAP, βQ, α, UN2	M, S, SAP, βQ, UN2	M, S, SAP, UN2	M, S, SAP, UN2	α	M
1300 °C×2h	M, S, SAP, α, UN2	M, S, SAP, α, UN2	M, S, SAP, α, UN2	M, S, SAP, α, UN2	M, S, SAP, α, UN2	α	M
1400 °C×2h	M, SAP, α	M, SAP, α	M, SAP, α	M, SAP, α	M, SAP, α	α	M
1450 °C×2h	M, α	M, α	M, α	M, α	M, α	-	M

M; Mullite, S; Mg, Al-spinel, SAP; Sapphirine, S'; Al, Si-spinel, βQ; β-quartz solid solution,
μ; μ-cordierite, α; α-cordierite, Am; Amorphous, UN1; Unknown 1, UN2; Unknown 2

Table 2. Crystallization temperatures of cordierite and mullite determined by DTA.

Comp. Phase	M-10	M-20	M-30	M-40	M-50	Cordierite	Mullite
Mullite	955 °C	955 °C	955 °C	945 °C	940 °C	-	985 °C
Cordierite	1295 °C	1300 °C	1330 °C	1330 °C	-	1140 °C	-

成の前駆体溶液を加水分解した場合よりも低温で認められた理由は明らかでないが、スピネル相が先に結晶化したことにより、核形成位置が増加した可能性が考えられる。また、組成の影響もあると思われる。このことは、後に得られた微粉体の格子定数の測定によっても裏付けられた。 α -コーディエライトはムライト含有量が少ないほど生成しやすいと考えられる。これは前駆体粉末の調製方法に原因があると考えられる。すなわち、ケイ酸エチルの部分的加水分解溶液と、Mg-Al ダブルアルコキシドとアルミニウムアルコキシドの混合溶液を混合した際、ケイ酸エチルの部分的加水分解溶液中にかなりの水が残存しており、これが優先的に Mg-Al ダブルアルコキシドを加水分解するためと思われる。そして、コーディエライトはコーディエライトのみの前駆体溶液を加水分解した場合⁸⁾のように μ -コーディエライトが生成し、次いで μ -コーディエライトが α -コーディエライトに転移するのではなく、 SiO_2 成分に富んだ未知相あるいはガラス相と MgAl_2O_4 、 β -クォーツ固溶体及びサフィリンとの固相反応により α -コーディエライトが生成するものと思われる。これは各アルコキシドの混合溶液を加水分解した場合のコーディエライトの生成過程⁸⁾と、本研究で得られた複合前駆体を仮焼したときの結晶相が類似していることから予想される。一方、ムライトの前駆体は、Mg-Al ダブルアルコキシドが残留する水と先に反応してしまうため、Al のアルコキシドのみが選択的に加水分解されることはなく、溶液中で比較的均一に生成していると思われる。

表2にムライトとコーディエライトの結晶化温度を示差熱分析 (DTA) により測定した結果を示す。ムライトの結晶化温度は、不均質性が増すと予想されるムライト含有量の増加に伴い低温側にシフトした。一方、コーディエライトの結晶化温度はムライト含有量の増加に伴い高温側にシフトする傾向にあった。これらの事実も上述の結論を支持するものである。

表3に M-30 組成の複合前駆体粉末の仮焼による比表面積の変化を示す。比表面積の変化は、コーディエライト単味の場合⁷⁾とほぼ同様である。複合前駆体の比表面積は、800°C では非常に大きく、900°C 以上で急激に減

少する。しかしながら、ムライト相は高温で仮焼しても粒成長にくいことから⁹⁾、900°C 以上ではコーディエライト粉体の比表面積よりも大きかった。そして、比表面積は1200°C まで減少した後、1300°C でわずかに増加した。これは α -コーディエライトが多量に晶出したためと思われる。すなわち、 α -コーディエライトが結晶化する際に体積の膨張を伴うため、微粉体中に亀裂が生じ、比表面積が増加したと考えられる。1300°C 以上の温度で仮焼すると、再び比表面積は減少した。1450°C ではコーディエライトの溶融温度に非常に近いいため、著しい粒成長が起こるものと考えられる。

3.2 格子定数

晶出したムライトとコーディエライトの格子定数を粉末 X 線回折法により測定した結果を、それぞれ図2と図3に示す。ムライトの格子定数はいずれの温度でも化学量論値から大きくずれることはないが、ムライト含有量が多い組成のものほど JCPDS 15-776 の値に近づく傾向がある。また、仮焼温度が高くなると、 a_0 軸と c_0 軸は増加し、 b_0 軸は減少する傾向にある¹¹⁾。これは低温では化学量論値よりも SiO_2 成分に富むムライトであり、温度の上昇とともにガラス相と化学量論組成に近いムライトが生成することを示唆している。一方、コーディエライトの格子定数は組成に対して敏感であるが、本研究で得られた複合粉体中のコーディエライトの格子定数は、温度によらず a_0 軸、 c_0 軸ともに、いずれの組成に

Fig. 2. Change in the lattice parameters of mullite in the composite powders with calcination temperatures. Chain lines represent the values reported in JCPDS 15-776.

Table 3. Specific surface areas of the calcined powders.

Calcination temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)
800°Cx2h	425
900°Cx2h	24
1000°Cx2h	11
1100°Cx2h	6.0
1200°Cx2h	1.4
1300°Cx2h	4.4
1400°Cx2h	2.3
1450°Cx2h	0.8

においても化学量論値やコーディエライト単味で調製した場合の値⁸⁾からかなりずれていた。また、晶出したコーディエライトの格子定数は、ムライト含有量が多くなるほど化学量論値からずれて行く傾向にあり、複合粉体の組成によってコーディエライトの組成が変化していると思われる。これらは、 MgAl_2O_4 とサフィリン、 β -クォーツ固溶体、未知相及びガラス相の固相反応によりコーディエライトが晶出したことを裏付けている。

3.3 曲げ強度

1300 $^{\circ}\text{C}$ 、1400 $^{\circ}\text{C}$ 及び1450 $^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成して得られた焼結体の相対密度と曲げ強度を、それぞれ図4と図5に示す。焼結体を粉砕し、X線回折により結晶相を調べたところ、いずれの焼結体においてもコーディエライトとムライトのみであった。したがって、焼結体の相対密度はコーディエライトとムライトのみと仮定し、その組成から計算により求めた。焼結体の密度はいずれの焼成温度でも95%前後であり、1300 $^{\circ}\text{C}$ の焼成では何れの組成においても96%以上の緻密な焼結体を得られた。MusslerとShafer⁵⁾はあらかじめ合成したムライトとコーディエライト組成のガラスから複合体を作製し、1455 $^{\circ}\text{C}$ 以下の焼成では理論密度の75%以上の焼結体は得られなかったと報告している。また、井川ら¹²⁾は酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム及び無水ケイ酸を1000 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼した後、更に1400 $^{\circ}\text{C}$ で20時間仮焼した粉体を1450 $^{\circ}\text{C}$ で焼成することで相対密度が94%以上の

焼結体を得ている。図6に焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示したが、本研究で得られた複合前駆体粉末を仮焼した後に焼成することで、1300 $^{\circ}\text{C}$ ~1450 $^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で緻密なコーディエライト-ムライト複合焼結体を得られ (図6 (a), (b)), 金属アルコキシド法で調製した複合前駆体粉末の焼結性が非常に優れていることが分かる。これは、均質な非晶質粉体の持つ高い自由エネルギー¹³⁾を緻密化に利用することが可能であるためと思われる。

焼結体の曲げ強度は組成、焼成温度等による一定の関係は得られなかった。1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した焼結体の曲げ

Fig. 3. Change in the lattice parameters of cordierite in the composite powders with calcination temperatures. Chain lines represent the values reported in JCPDS 13-293.

Fig. 4. Relative densities of the sintered compacts.

Fig. 5. Flexural strengths of the sintered compacts.

強度は、M-20 と M-50 組成以外では 100 MPa 以上の値を示した。そして、M-40 組成で平均曲げ強度の最高値 (125 MPa) を示した。この値は純粋なコーディエ

ライト焼結体のそれ¹⁴⁾よりも 2 割以上高く、ムライトとの複合により高強度となったものと思われる。M-20 と M-50 組成で低強度となった理由は明かではないが、

Fig. 6. SEM micrographs of the fractured surfaces of the sintered compacts.
 (a) M-40 sintered at 1300°C, (b) M-50 sintered at 1400°C, (c) M-10 sintered at 1450°C,
 (d) M-20 sintered at 1450°C, (e) M-40 sintered at 1450°C, (f) M-50 sintered at 1450°C

M-50 組成ではムライトとコーディエライトの熱膨張係数の差による焼結体中の残留応力が考えられる。1400°C ではムライト含有量が少ないほど強度が低くなっており、コーディエライトマトリックスの軟化による気孔或は亀裂の発生の可能性が高い¹⁴⁾。そして、ムライト含有量が多い組成となるとともに、高強度となった (M-50 組成で約 120 MPa)。1450°C においては、部分的な熔融によりガラス相がある程度生成していると思われる (図 6 (e), (f))、これにより一度生成した気孔或は亀裂が次第に小さくなり、ムライトの含有量とともに高強度となったと考えられる。また、前駆体粉末を仮焼した場合のコーディエライトの格子定数の測定 (図 3) から、いずれの焼成温度においてもガラス相は存在するものと思われる。そして、1450°C 焼成においてはムライト含有量の増加とともに、気孔や亀裂の大きさや量が減少して行き (図 6 (c)~(f))、M-40 と M-50 組成では 2~3 μm あるいはそれ以下のムライト微粒子が焼結体に均一に分散している様子が観察され (図 6 (e), (f))、生成したムライト相により強化されて行く様子がわかる。M-50 組成での強度の低下は、1300°C で焼成した焼結体と同様の理由が考えられる。

3.4 焼結体の熱膨張係数

1300°C と 1450°C で焼成した焼結体の、室温から 800°C までの平均熱膨張係数を図 7 に示す。焼結体の結晶相は組成や焼成温度によらず、コーディエライトとムライトであったが、前駆体粉末を仮焼したときのコーディエライトとムライトの格子定数の測定から (図 2 と 3)、いずれの焼結体中にもガラス相が存在すると思われる。したがって、焼結体の熱膨張係数はこれらの相 (コーディエライト、ムライト及びガラス相) の相対量によって決定されると思われる。1300°C で焼成した場合 (図 7 の

Fig. 7. Coefficients of thermal expansion of the sintered compacts. Solid and broken lines represent the values of the compacts sintered at 1450° and 1300°C, respectively. Chain line shows the value calculated from the composition.

破線), M-20 組成を除いて膨張係数はほぼ直線的に増加することから、M-20 以外の焼結体のガラス相の量はほぼ同じくらいであると思われる。このことは、図 7 の破線の傾きと焼結体の組成から単純な複合則により求めた膨張係数の値 (図 7 の 1 点鎖線) とがほぼ同じ傾きを持つことから推測される。そして、最も高強度となった M-40 組成の焼結体の平均熱膨張係数は約 $3.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、Si のそれ ($3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) と非常に近いことが分かった。1450°C で焼成した場合 (図 7 の実線)、同様にガラス相は存在すると思われるが、ムライトの含有量が少ない場合にはマイクロクラックなどの影響により、焼結体の膨張係数が小さくなったものと思われる。このことは、焼結体の強度がムライト含有量の減少とともに低くなり、M-10 組成ではコーディエライト単味の場合¹⁵⁾よりも低いことから支持される。そして、1450°C で焼成では M-40 と M-50 組成の焼結体の膨張係数はそれぞれ、3.1 及び $3.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、比較的高強度かつ Si に近い熱膨張係数の焼結体が得られることが分かった。

4. 総 括

金属アルコキシド法を用いて、比較的均質なコーディエライト-ムライト複合前駆体粉末を調製した。この前駆体を仮焼して、コーディエライト及びムライトの生成過程を調べた結果、以下の結論が得られた。

(1) 900°C 付近で、初晶としてムライトと Mg_2AlO_4 が晶出する。

(2) コーディエライトは 1200°C 以上の仮焼により生成する。

(3) コーディエライトは Mg_2AlO_4 、 β -クォーツ固溶体、サフィリン、未知相及びガラス相の固相反応により生成する。

(4) 晶出したムライトの格子定数は化学量論値に近いものであるが、コーディエライトの格子定数はムライト含有量の増加とともに化学量論値より大きくなる傾向にある。

また、このようにして得られた前駆体粉末を 800°C で 12 時間仮焼した後に成形し、焼成して得られた焼結体の性質を調べた結果、以下のことが分かった。

(1) 1300°C 以上で焼成して得られた焼結体の結晶相は、組成や焼成温度によらず、いずれもコーディエライトとムライトのみである。

(2) 得られた焼結体の相対密度はいずれも 95% 前後であり、比較的緻密である。また、いずれの焼結体もガラス相が残存すると思われる。

(3) 焼結体の破断面の観察より、微細なムライト相が均一に分散したコーディエライト-ムライト複合焼結体が 1300~1450°C の広い温度範囲で得られる。

(4) ムライトとの複合により、コーデイエライト単味の焼結体よりも高強度、かつ熱膨張係数がSiに近い焼結体が得られる。

文 献

- 1) D.R. Bridge, D. Holland and P.W. McMillan, *Glass Technology*, **26**, 286-92 (1985).
 - 2) R. Morrell, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **28**, 53-71 (1979).
 - 3) S. Kanazaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 407-08 (1985).
 - 4) 神崎修三, 栗原 孝, 岩井昇一, 大橋優喜, 田端英世, 窯協, **95**, 1213-18 (1987).
 - 5) B.H. Mussler and M.W. Shafer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 705-14 (1984).
 - 6) B.L. Metcalfe and J.H. Sant, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **74**, 193-201 (1975).
 - 7) H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 170-75 (1987).
 - 8) idem., *ibid.*, **95**, 163-69 (1987).
 - 9) 鈴木久男, 斎藤 肇, 窯協, **95**, 697-702 (1987).
 - 10) M. Sugiura and O. Kamigaito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 605-10 (1984).
 - 11) W.E. Cameron, *Am. Miner.*, **62**, 745-55 (1977).
 - 12) 井川博行, 渡辺俊也, 浦部和順, 宇田川重和, 窯協, **93**, 762-67 (1985).
 - 13) R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 344 (1969).
 - 14) H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, to be published in *J. Mater. Sci.*
 - 15) 斎藤 肇・鈴木久男・太田和秀, 窯業協会昭和61年年会講演予稿集, 2 F 08 (1985).
-