論文特集「無機材料の合成を支える技術とその評価」——論文——

(日本化学会誌, 1991, (10), p.1319~1325)

© 1991 The Chemical Society of Japan

 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックス前駆体微粉末の低温焼結¹⁾²⁾

(1991年4月19日受理)

鈴木久男*・高橋順一†・齋藤 肇

金属アルコキンド間の均一共重合反応により合成した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 系セラミックス前駆体微粉末の低温焼結を試みた。その結果、前駆体微粉末がほとんど結晶化しない温度でか焼し、結晶化前に緻密化させて、その後に均一に結晶化させる焼結方法が有効であることがわかった。

また、このようにして得られた焼結体の結晶相や熱・機械的性質を調べた。そして、ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; LA 2S) 組成では、1000℃で2時間焼成することで、 β -ユークリプタイト単相で緻密な焼結体の作製が可能であった。この焼結体の曲げ強度は約 100 MPa で、平均熱膨張係数は理論値とほぼ一致した。スポジューメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$; LA 4S) 組成では、1200℃で2時間焼成することで、 β -スポジューメン単相で緻密な焼結体の作製が可能であった。この焼結体の曲げ強度は約 80 MPa で、平均熱膨張係数は理論値とほぼ一致した。

1 緒 言

Ia 族の Li^+ イオンは、同族の Na^+ , K^+ よりむしろIIa 族の Mg^{2+} に類似した性質を示すことが知られている。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 (以後、LAS 系と呼ぶ) セラミックスが、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のコーディエライトよりも低熱膨張であることが、1950 年頃 Hummel ら³⁾⁴⁾によって報告された。この系では3種類の天然鉱物が知られており、何れも $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ で表される。 $n=2$ が α -ユークリプタイト、 $n=4$ が α -スポジューメン、 $n=8$ がベタライトである。天然鉱物は、500~1000℃付近の加熱により不可逆的に転移して、それぞれ、 β -ユークリプタイト、 β -スポジューメン、 β -スポジューメン固溶体となる。天然鉱物と同種の α 型およびベタライトは、大気圧下では生成せず、高圧条件下でのみ合成可能であることが報告されている⁵⁾。

Smoke⁶⁾ は、 Li_2O と Al_2O_3 が等モル比の種々の組成の LAS 系試料を調製し、熱膨張特性を調べた。そして、この系ではかなり広範囲にわたって、負の膨張域が存在していることを報告した。

以上のように、LAS 系セラミックスは極めて低い熱膨張あるいは負の熱膨張を示す特異な材料であり、組成によってはゼロ

膨張のものも合成できる。このことから、ブロックゲージ、レーザーの反射鏡支持棒、耐熱食器などとして広く利用されている。今後、コーディエライトとともにガスタービンエンジン用の熱交換器および高速素子用 IC 基板材料としての利用も期待される⁷⁾。

著者ら^{8)~10)}は、金属アルコキンドの均一共重合反応により合成したコーディエライト前駆体微粉末を用い、これを低温焼結させることで高純度で高均質なコーディエライトセラミックスを作製した。そして、本研究の前報では、同様な方法により高純度で高均質な LAS 系セラミックスの前駆体を調製した。第二報では、このようにして得られた LAS 系セラミックス前駆体微粉末の低温焼結と、得られた焼結体の特性について報告する。

2 実 験

2.1 焼 結 挙 動

前報で調製した LAS 系セラミックス前駆体微粉末を種々の温度でか焼し、比表面積の測定を行った。比表面積値は、窒素ガスを吸着ガスとした BET 法 (多点法) で求めた。次に、LA 2S 組成については 600, 620℃あるいは 650℃で、LA 4S 組成については 600, 650℃あるいは 700℃で、それぞれ 48 時間か焼した前駆体微粉末を 10~20 MPa で一軸加圧し、およそ 5×5×40 mm の矩形状成形体とした。さらに、300 MPa で5分間ラバープレス成形し、得られた成形体の焼結挙動を熱機械分析装置 (TMA) を用いて調べた。

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

† 名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

- 1) この報文を“金属アルコキンド法による $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックスの低温合成に関する研究 (第2報)”とする。
- 2) 前報 (第1報), 鈴木久男, 高橋順一, 齋藤 肇, 日化, 1991, 1312.
- 3) F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** [8], 235 (1951).
- 4) M. Krishna, F. A. Hummel, *ibid.*, **37** [1], 14 (1954).
- 5) 吉木文平, “鉱物工学”, 技報堂 (1959) p.607.
- 6) E. J. Smoke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34** [3], 87 (1951).

7) J. D. Hodge, U. S. P., 4,526,876 (1985).

8) H. Suzuki, K. Ota, H. Saito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 163 (1987).

9) H. Suzuki, K. Ota, H. Saito, *ibid.*, **95**, 170 (1987).

10) H. Suzuki, K. Ota, H. Saito, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1534 (1988).

2.2 焼結

前駆体微粉末は、結晶化温度以下の温度で焼した。LA 2S 組成の場合は、600 °C で 48 時間あるいは 620 °C で 36 時間、また、LA 4S 組成の場合は 600 °C で 48 時間あるいは 650 °C で 24 時間焼を行い原料粉体とした。

原料粉体約 3 g を、15×55 mm の金型で 10~20 MPa で一軸加圧成形を行い、さらに 300 MPa で 5 分間ラバープレスした。得られた成形体をアルミナ乳棒および乳鉢によって軽く粉碎した。粉碎して得られた造粒粉体を乾燥した後、再度、50 MPa の一軸加圧により約 15×55×7 mm の矩形状に成形し、300 MPa で 5 分間ラバープレスを行った。この成形体をアルミナのつぼに入れ、所定の温度まで 400 °C/時間の速度で昇温し、大気中で 2 時間焼成した。

2.3 焼結体の評価

焼結体を、3×4×40 mm の矩形状に切断し、開気孔の多い焼結体については寸法と重量から、また、比較的緻密な焼結体については Archimedes 法によって求めた。

密度の測定後、四点曲げ法により曲げ強度を測定した（上部スパン 10 mm、下部スパン 30 mm）。試料は、15 μ m のダイヤモンドディスク、9 μ m および 3 μ m のダイヤモンドフィルムを用いて研磨を行い、4~6 本の試験片の平均値を求めた。

曲げ試験後、試験片の一部を粉碎して、結晶相を X 線回折により同定した。

さらに、TMA を用いて、室温から 800 °C までの平均熱膨張係数を求めた。熱膨張係数の測定には、曲げ試験片を長さ 14~20 mm に切断し試料とした。

3 結果と考察

3.1 焼結挙動

か焼による、比表面積の変化を図 1 に示した。LA 2S 組成では 600 から 700 °C の間で急激に比表面積が小さくなるのがわかる。これは、700 °C のか焼で未知相が結晶化することに対応している。したがって、700 °C 以上で焼した場合は、焼結性に乏しいと思われた。一方、LA 4S 組成については、700 °C ですでに γ -スポジューメンが析出しているにもかかわらず、700 °C までは非常に大きな比表面積を示した (700 °C で約 100 m²/g)。しかし

Fig. 1 Change in the specific surface areas of the powders with temperature

△ : LA 2S composition, □ : LA 4S composition

Fig. 2 Sintering behavior of the powder compacts calcined at different temperatures

The precursor powders have a stoichiometric eucryptite composition

Fig. 3 Sintering behavior of the powder compacts calcined at different temperatures

The precursor powders have a stoichiometric spodumene composition

ながら, 800~900 °C の間でやはり比表面積は急激に減少した。

図 2 (LA 2S 組成) と図 3 (LA 4S 組成) には, 種々の温度で焼した前駆体微粉末の加熱による収縮挙動を示した。LA 2S 組成では, 比表面積の測定結果と一致して, 結晶化した前駆体は焼結性に乏しく, 低温での収縮は起こらなかった。しかしながら, 結晶相がほとんど析出していない 620 °C 以下で焼した前駆体では, 700 °C 付近で著しい収縮を示した。さらに, 1000 °C 以上ではかなり膨張することがわかった。収縮の開始および膨張への反転は, それぞれ未知相および β -ユークリプタイトの析出に対応していることがわかる。

LA 4S 組成においても, 同様にかなり結晶化が進んでいる 700 °C か焼の前駆体では, 良好な焼結性を示さなかった。そして, 比表面積の測定結果と一致して, 800 °C 付近で急激に収縮することがわかった。さらに, 800 °C 以上で緩やかな膨張を示した。そして, 収縮の開始は γ -スポンジュメンの析出, 膨張の開始は β -スポンジュメンへの転移に対応していることがわかった。膨張に反転したのは, γ -スポンジュメン (2.40 g/cm³) の方が β -スポンジュメン (2.38 g/cm³) よりも理論密度が大きいためと考えられる。

3.2 密度と結晶相

図 4 に種々の温度で焼成した LA 2S 組成の焼結体中の, 未知相および β -ユークリプタイトの X 線回折ピーク強度の変化を示す。粉体でのか焼の場合にくらべて, 結晶化が促進されていることがわかる。すなわち, 700 °C ですでに未知相および β -ユークリプタイトが析出し, 1000 °C で未知相が消失して β -ユークリプタイト単相となった。これは, 成形, ラバープレスによる結晶化の際の拡散距離の短縮によるものであろう。そして, 図 2 で 1000 °C 以上で膨張に転じた原因は, β -ユークリプタイトの析出のためであることを裏付けている。また, か焼条件による差異は認められなかった。

図 5 に種々の温度で焼成した LA 4S 組成の焼結体中の, γ -ス

Fig. 4 Relative amount of unknown phase and beta eucryptite at different temperatures

The precursor powders were calcined for 48 h at each temperature

●: Unknown phase (600 °C), ○: Beta eucryptite (600 °C), ▲: Unknown phase (620 °C), △: Beta eucryptite (620 °C)

Fig. 5 Relative amount of gamma and beta spodumene at different temperatures

The precursor powders were calcined for 48 h at each temperature

●: Gamma spodumene (600 °C), ○: Beta eucryptite (600 °C), ▲: Gamma spodumene (650 °C), △: Beta eucryptite (650 °C)

ポジューメンおよび β -スポジューメンの X 線回折ピーク強度の変化を示す。1200 °C で β -スポジューメン単相となった。650 °C でか焼を行った前駆体を 800 °C で焼成した場合, 結晶化が幾分抑制されているようである。これは, か焼段階ですでに結晶化が若干進んでいることと関係があると思われる。

次に, 焼成温度による焼結体のかさ密度の変化を図 6 (LA 2S 組成) と図 7 (LA 4S 組成) に示す。相対密度は β -ユークリプ

Fig. 6 Change in the density of the sintered compacts

The precursor powders have a stoichiometric eucryptite composition

○: Calcined at 600 °C, △: Calcined at 620 °C, ●: Improved granulation

Fig. 7 Change in the density of the sintered compacts

The precursor powders have a stoichiometric spodumene composition

○ : Calcined at 600°C, △ : Calcined at 650°C, ● : Improved granulation

タイト (LA 2S 組成) あるいは β -スポジューメン (LA 4S 組成) に対する値である。

LA 2S 組成では、かさ密度は 700°C から結晶化度とともに増加し、800°C あるいは 900°C で最大値を取った。その後、 β -ユークリプタイトへ転移するにつれて単調に減少した。そして、600°C での焼よりも、620°C でか焼を行った前駆体を用いた試料の方がかさ密度が大きくなった。焼結体の外観からも、前者の方がより多孔質であることがわかった。破断面の SEM 観察 (図 8) から、700~800°C の焼結体中では、原料粉体 (凝集体) の粒形状が残っており、焼結が十分進んでいないことがわかった。900°C では、原料粉体の凝集粒の形状は判別できなくなるが、気孔およびクラックが残っており、緻密化を妨げていることがわかった。この気孔およびクラックは最も緻密な 1100°C の焼結体でも残っており、また、緻密な部分と緻密化していない部分があることがわかった。

一方、LA 4S 組成では、焼結体のかさ密度は 1000°C まで単調に増加し、それ以上の温度では結晶相が β -スポジューメンに転移するにしたがい単調に減少した。前駆体のか焼温度による差異はほとんど認められなかった。SEM 観察 (図 9) からも、LA 2S 組成の場合と同様に、900°C 以下で焼成した試料では、焼結が十分進んだ部分と凝集粒の形状が残った部分とがあることがわかった。1000°C 以上で焼成した焼結体では、粒の形状が無くなり、のっぺりとした破断面になっているが、気孔およびクラックが残っていた。この気孔およびクラックのために、十分なかさ密度

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of the compacts with a LA 2S composition

The compacts were sintered at (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1100°C for 2 h

Fig. 9 Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of the compacts with a LA 4 S composition

The compacts were sintered at (a) 800 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C and (d) 1300 °C for 2 h

および曲げ強度が得られなかったと考えられる。LA 2 S 組成の破断面と同様に、粒界は明瞭ではなく、マイクロクラックの存在もはっきりとはわからなかった。

また、いずれの組成においても、乾燥段階でアルコールや水などの吸着物を真空乾燥などの手段により減少させておき、造粒方法の最適化を行うことで、高密度の焼結体が得られることがわかった (図 6, 7)。

3.3 曲げ強度と熱膨張係数

焼成温度による焼結体の曲げ強度の変化を図 10 (LA 2 S 組成) と図 11 (LA 4 S 組成) に示す。LA 2 S 組成では、1000 °C 焼成で最も高い強度を示した。曲げ強度の変化は、かさ密度の変化と必ずしも一致していないが、厳密には未知相およびガラス相を考慮して、正確な相対密度により考察する必要がある。そして、最も高強度となる温度は β -ユークリプタイト単相となる温度と一致している。これ以上の温度では、曲げ強度は次第に減少する傾向にあった。これは、焼成温度が必要以上に高くなると、粒成長により強度が低下することを示している。また、TMA による熱膨張係数の測定から、高温で焼成した焼結体ほど粒成長により多くのマイクロクラックが発生していることが予想された。したがって、高温での焼成による強度低下の原因は、粒成長によるマイクロクラックであると思われる。

一方、LA 4 S 組成では 1000~1200 °C の焼成で高い曲げ強度を示している。かさ密度は、 β -スポジューメンの析出量の増加

(図 5) につれて、1000 °C 付近から徐々に減少する傾向にあった。曲げ強度の変化は、かさ密度の変化にほぼ対応し、1000~1200 °C で最も高い強度を示した。LA 2 S 組成と同様に、TMA による熱膨張係数の測定では、1300 °C 焼成の焼結体は大きなヒステリシスを示した。したがって、この温度での曲げ強度の低下は、LA 2 S 組成の場合と同様に粒成長によるマイクロクラックの発生であると考えられた。

図 12 (LA 2 S 組成) と図 13 (LA 4 S 組成) に、これらの焼結体の室温から 800 °C までの平均熱膨張係数を示した。図中の点線は、それぞれ結晶学的に求めた β -ユークリプタイトと β -スポジューメンの平均熱膨張係数である。

LA 2 S 組成 (図 12) では、X 線的にはほぼ β -ユークリプタイト単相となる 900 °C と 1000 °C の焼結体で、理論値とほぼ一致している。1100 °C 以上の熱膨張係数の低下は、粒成長によるマイクロクラックの発生によると考えられる。LA 4 S 組成 (図 13) では、やはり β -スポジューメン単相となる 1200 °C 焼成で理論値と一致している。これ以上の温度では、LA 2 S 組成の場合と同様にマイクロクラックの発生により熱膨張係数は小さくなった。

4 結 論

金属アルコキシドの均一共重合反応により合成した前駆体微粉末を原料として、LAS 系セラミックスの低温焼結を試みた。その

Fig. 10 Four-point bending strength of the sintered compacts with a eucryptite composition

○ : Calcined at 600 °C, △ : Calcined at 620 °C,
● : Improved granulation

Fig. 11 Four-point bending strength of the sintered compacts with a spodumene composition

○ : Calcined at 600 °C, △ : Calcined at 650 °C,
● : Improved granulation

Fig. 12 The average coefficient of thermal expansion of the sintered compacts with a eucryptite composition

○ : Calcined at 600 °C, △ : Calcined at 620 °C

Fig. 13 The average coefficient of thermal expansion of the sintered compacts with a spodumene composition

The calcining temperature of the precursor powders was 600 °C

結果, 以下のことが明らかとなった。

(1) いずれの組成においても, 前駆体微粉末を結晶化温度以下で焼し, 結晶化前に緻密化させた後に均一に結晶化させることで, 高密度焼結体の低温焼結が可能であった。

(2) LA 2S 組成では, 1000 °C の焼成で β -ユークリプタイト単相の緻密な焼結体を作製することが可能であった。この焼結体の曲げ強度は約 100 MPa で, 平均熱膨張係数は理論値とはほぼ一致した ($-3 \sim -5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)。

(3) LA 4S 組成では, 1200 °C の焼成で β -スポジューメン単相の緻密な焼結体を作製することが可能であった。この焼結体の曲げ強度は約 80 MPa で, 平均熱膨張係数は理論値とはほぼ一致

した ($7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)。

(4) いずれの組成においても, 必要以上の高温で焼成すると, 粒成長によりマイクロクラックが発生し, 強度が低下する。

以上の結果から, LA 2S 組成については高純度高均質の β -ユークリプタイト焼結体の低温焼結が可能であったので, 焼成温度と誘電率が低いことを利用した, 高速素子用の IC 基板材料など

への応用が期待できる。また, LA 4S 組成については, さらなるプロセスの改良により高強度化が達成できれば, 高温である程度の強度を有する上に低膨張 (耐熱衝撃性に優れる) であることを利用して, ガスタービンエンジン用の熱交換器などへの応用が考えられる。

Special Articles on

Technology and Its Characterization for Synthesis of Inorganic Materials

Low-temperature Sintering of Fine Precursor Powders in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System†

Hisao SUZUKI*, Jun-ichi TAKAHASHI** and Hajime SAITO

*Toyota Technological Institute ; 2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku,
Nagoya-shi 468 Japan*

*** Nagoya Institute of Technology ; Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya-shi 466 Japan*

Alkoxide-derived precursors can offer a new sintering process in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. In the part 1, fine and homogeneous precursors of beta eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) or beta spodumene ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) were successfully prepared. This paper describes the sintering behaviors of the precursor powders as well as the properties of the resulting ceramics. The powder compacts of the precursors densified below crystallization temperatures in all composition. Uniform crystallization occurred after total densification. The eucryptite ceramics sintered at 1000°C had flexural strength of about 100 MPa. The coefficient of thermal expansion of the ceramics can agree with the theoretical value ($-3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$). In the spodumene composition, single phase ceramics can be sintered at 1200°C . The spodumene ceramics showed low thermal expansion ($7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) and relatively high strength (about 80 MPa). These results show the good sinterability of the alkoxide-derived precursors. As a result, the new process can give the homogeneous ceramics with a excellent properties at relatively low temperature.

† Study on Low-temperature Synthesis of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Ceramics from Metal Alkoxides. II.