

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	墨 勝 博 ¹
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 6 号
学位授与年月日	平成11年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
論文題目	カオリナイトと Mg 化合物からの緻密質コーディエライトセラミックスの合成に関する研究
論文審査委員	(主査)教授 加藤 悦朗 ² 教授 杉山 幸三 ² 教授 酒井 忠雄 ² 助教授 小林 雄一 ²

論文内容の要旨

カオリナイトと Mg 化合物からの緻密質コーディエライトセラミックスの合成に関する研究

コーディエライトセラミックスは、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れた材料として知られ、自動車の排気ガス浄化用のハニカム状触媒担体や電熱用耐火材料等に使用されている。最近では高周波領域における誘電率が低く、電気絶縁性が高い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ている。コーディエライトは、原料の入手が容易で比較的安価なカオリン、タルク、アルミナから合成する方法が一般的である。しかし、多くの研究にも関わらず低熱膨張で緻密な焼結体は得られていない。このため最近では結晶化ガラスやゾルゲル法による新しい原料合成が試みられているが、製造プロセスが複雑で原料コストが高い問題がある。カオリンとしての純度が高く、アルカリ金属酸化物の含有量が0.1%以下の高品質の天然原料を用い、低熱膨張で緻密なコーディエライト焼結体が製造可能であれば耐熱衝撃材料や電気絶縁材料を含めてその応用は広範囲にわたる。

本研究では、高純度カオリンとマグネシウム化合物の反応過程及び焼結過程を明らかにし、比較的低温の焼成によって低熱膨張で緻密なコーディエライト焼結体を得ることを目的とした。

(1) カオリナイトに対する塩基性炭酸マグネシウムの配合比を変化させた混合物及びその仮焼粉末をビーズミルにより微粉碎した試料を作製し、MgO とメタカオリンの反応過程及び焼結過程を比較検討した。原料の微粉碎とその混合状態が結晶相と焼結特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。コーディエライト組成に近い混合物から1300°Cの焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体が得られた。

(2) 平均粒子径が約1 μ mの塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、及び塩化マグネシウム水溶液にアンモニア水を加えて合成した平均約0.1 μ mの水酸化マグネシウム微粒子を用いて、3 μ m以下に分級したカオリナイトとの反応過程を検討した。平均約0.1 μ mの六角板状水酸化マグネシウム微粒子を配合した試料では、900°C程度の加熱処理によりMgOのほぼ全量が非晶質状態のカオリナイト分解物と反応した。このMgO \cdot Al₂O₃ \cdot 2SiO₂組成の非晶質物は、950°C付近で μ -コーディエライトに結晶化し、次第に α -コーディエライトに転移した。1350°Cで焼成した結果、 α -コーディエライトを主結晶とした相対密度97.7%の緻密な焼結体が得られた。

(3) カオリン質原料(Al₂O₃ \cdot 2SiO₂ \cdot nH₂O;カオリナイト, ハロイサイト)と不純物が混入しな

- 1 愛知工業大学大学院 工学研究科博士課程 電気・材料工学専攻
- 2 愛知工業大学 応用化学科

い化学的に調製した水酸化マグネシウム微粒子の混合物を出発原料とし、カオリンの種類及び粒径を変化させて焼結実験を行い、反応過程、焼結過程及び焼結体の性質に及ぼす原料の粒径及び形態の影響について検討した。 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成の水酸化マグネシウムとサブミクロンの板状カオリナイトの混合試料は加熱分解後約 $800 \sim 900^\circ C$ で非晶質化した。この非晶質物は約 $900^\circ C$ で相対密度約 90% にまで急激に焼結したが、 μ -コーディエライトの結晶化はそれ以上の緻密化を抑制した。 $1300 \sim 1350^\circ C$ の焼成温度で相対密度 95% 以上の緻密質 α -コーディエライト焼結体が得られ、その線熱膨張係数は $2.2 \times 10^{-6}/K$ であった。一方、水酸化マグネシウムとサブミクロンの針状ハロイサイトの混合試料では、混合粒子の接触面積が小さく $800 \sim 900^\circ C$ において十分に反応しないため焼結及び結晶化特性に影響を与え、 $1350^\circ C$ で 1 時間の焼成では数パーセントの見掛け気孔が残留した。

(4) $900^\circ C$ 以下の加熱過程で水酸化マグネシウムから分解生成する MgO とメタカオリンの反応による非晶質物の生成並びに μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化に及ぼす B_2O_3 の添加効果を検討した。カオリナイトと合成水酸化マグネシウム微粒子の混合物に B_2O_3 を添加した試料は、出発原料の加熱分解後約 $800 \sim 850^\circ C$ で非晶質化した。 B_2O_3 の添加は非晶質状態から μ -コーディエライトの結晶化を進め、また、 α -コーディエライトの転移もしくは結晶化を促進させた。 $1mass\%$ 以上の B_2O_3 の添加は非晶質状態から直接 α -コーディエライトを結晶化させ、 $3mass\%$ の B_2O_3 の添加により $900^\circ C$ 、1 時間の加熱処理で α -コーディエライトへの転移は完了した。

(5) カオリナイトと水酸化マグネシウムの微粒子混合物にホウ酸マグネシウムを添加することにより、 $1000^\circ C$ 以下の低温で緻密質コーディエライト焼結体を開発することができた。 $950^\circ C$ で焼成した試料の線熱膨張係数はシリコンに近い約 $3 \times 10^{-6}/K$ を示し、 $200MPa$ 以上の曲げ強度が得られた。比誘電率は 5.5 ($1MHz$) と低く、低温焼成多層基板材料としての応用が可能になった。

論文審査の結果の要旨

墨勝博君提出の論文「カオリナイトと Mg 化

合物からの緻密質コーディエライトセラミックスの合成に関する研究」は、現在多孔質の低熱膨張性耐熱材料として使用され、最近では比誘電率の低い多層配線基板材料として着目されている α -コーディエライトを主結晶相とするセラミックスを、天然の高純度カオリナイトと Mg 化合物の比較的低温での反応焼結によって緻密化させる新しいコーディエライトセラミックス製造法の開発を目的とした基礎研究である。

本論文は 7 章からなっている。

第 1 章は緒論で、コーディエライトセラミックスの特徴並びに従来の研究結果を概説し、本研究との関連、本研究の意義及び目的を述べている。

第 2 章では、カオリナイトと塩基性炭酸マグネシウムを用い、種々の配合比の混合物及び仮焼物を微粉碎し、原料の分解物である MgO とメタカオリンとの低温から反応過程を主として X 線回折による相変化の測定、並びに成形体の焼結緻密化過程から検討し、微粒子混合物ではコーディエライトの結晶化前の比較的低温から反応と緻密化が進行すること、及び原料粒子の混合接触状態が低温反応とその結果としての μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化及び成形物の焼結緻密化に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、 $1300^\circ C$ の焼成によりカオリナイトを出発原料とする原料混合物から α -コーディエライトを主結晶とする吸水率ゼロの緻密質焼結体を得ることに初めて成功している。

第 3 章では、出発原料として種々な Mg 化合物を比較し、機械的な粉碎の代りに化学的な溶液反応によって平均粒径約 $0.1 \mu m$ の水酸化マグネシウム超微粒子を調製し、この超微粒子と予め $3 \mu m$ 以下に分級したカオリナイト微粒子との反応過程を検討し、このような微粒子混合物では、 $900^\circ C$ 程度の比較的低温で MgO とメタカオリンが相互反応して結晶相が消失し、全体が一時的に非晶質状態となり、この段階で焼結緻密化が急速に進行した後、約 $950^\circ C$ で μ -コーディエライトに結晶化し、次第に α -コーディエライトに転移することを明らかにし、機械的粉碎による不純物混入の無い粉末混合物から、 $1350^\circ C$ の焼成で、 α -コーディエライトを主

結晶とする相対密度 97.7%の緻密質の焼結体を得ている。

第4章では、カオリン質原料に焦点をあて、化学的に調製した水酸化マグネシウム超微粒子に対し、カオリンの種類及び粒径を変化させた実験を行い、カオリンは粒子径のみならず、粒子形状の影響も大きく、板状のカオリナイトは比較的反応性に優れ、900°C以下で完全に反応して全体を非晶質化し、 μ -コーディエライトの結晶化前に相対密度約90%にまで急激に緻密化し、 μ -コーディエライトの結晶化は緻密化を抑制するが、非晶質段階での緻密化が結果に大きく寄与して、1350°Cでは相対密度95%、線熱膨張係数 $2.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の低熱膨張緻密質 α -コーディエライト焼結体を与えること、また針状のハロサイトでは、化学組成及び粒子径がカオリナイトとほぼ同じであり、熱分解生成物も同一のメタカオリンとなるにもかかわらず反応は不十分で、未反応の MgO が高温まで残留し、十分に焼結緻密化しないことを、X線回折並びに電子顕微鏡観察などから明らかにしている。

第5章では、カオリンを原料とする α -コーディエライトセラミックスの焼結緻密化過程では、MgO とメタカオリンの反応による900°C以下の非晶質物の生成が極めて重要な役割を果たすので、これらの反応と結晶化に及ぼす第3成分の添加効果を検討し、微量の B_2O_3 の存在が MgO とメタカオリンの反応による均一非晶質化を促進させること、及びこの非晶質化は両者の相互溶解反応であり、原子オーダーでの均質化は α -コーディエライトの結晶化をも大きく促進させ、約3 mass%の B_2O_3 の添加によって非

晶質状態から直接 α -コーディエライトが結晶化するようになり、900°C、1時間の低温処理で α -コーディエライトへの結晶化が完了することを明らかにしている。

第6章では、 B_2O_3 が水溶性であるためセラミック成形物の乾燥段階で B_2O_3 が局部的に濃縮し、セラミックスの製造工程で問題となるので、予め水に不溶性の硼酸マグネシウムを合成し、この合成物を B_2O_3 の代りに使用することにより、可溶成分を含まないカオリン質の粉末粒子混合物とし、銀など基板配線用金属と同時焼成が可能となる1000°C以下の低温度で α -コーディエライトを焼結緻密化させることに成功し、線熱膨張係数はシリコンと同じ $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、比誘電率は1 MHzで5.5と低く、曲げ強度は200MPa以上の緻密質セラミックスを得ている。第7章は、本研究の総括である。

以上、本論文は、従来焼結緻密化が極めて困難とされていた α -コーディエライトを主結晶とするセラミックスを、天然原料であるカオリナイトと Mg 化合物の反応焼結によって、1000°C以下の低温度で焼結緻密化させることに始めて成功したものであり、各種の新しい知見とともに、緻密質の低熱膨張セラミックとしてのみならず、低誘電率の α -コーディエライト低温焼成多層配線基板を工業的に製造する端緒を与え、学術上、工業上寄与するところ大なるものがある。よって本論文提出者、墨勝博君は工学博士の学位を受けるに十分な資格があるものと判定した。

(受理 平成11年3月20日)