

# 高温固相反応による緻密質コーディエライト焼結体の調製

## Preparation of Dense Cordierite Ceramics by Thermal Reaction

小林雄一\*, 磯山博文\*\*, 出原清二\*\*\*  
Yuichi Kobayashi\*, Hirofumi Isoyama\*\* and Seiji Izuhara\*\*\*

**Abstract** In order to develop dense cordierite ceramics, the effect of particle size on the thermal reaction and sintering characteristics was investigated using kaolinite, talc and alumina as starting materials. Particle size of kaolinite and alumina has large influences on the thermal reaction and sintering of cordierite. Using elutriated kaolin and talc, and boehmite sol, cordierite sinters with relative density higher than 97% were obtained by heat-treatment at 1300-1400°C.

### 1. 緒言

シリカ四面体が環状構造を持つ多くの珪酸塩結晶は、低い熱膨張係数を示すことが知られている<sup>1)</sup>。中でも $\alpha$ -コーディエライト( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )は $1\sim 2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 程度の極めて低い熱膨張係数を有している。工業的にはタルク  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  やカオリン  $Al_2Si_2O_6(OH)_2$ 、珪石  $SiO_2$ 、アルミナ  $Al_2O_3$  等を組み合わせて配合し、高温で加熱焼成して調製される。これらの原料組成物を押し出し成形して得られたコーディエライトセラミックスが、排煙脱硝用触媒担体、自動車排ガス浄化用触媒担体として応用されている<sup>2)</sup>。触媒担体としてのセラミックスは微粒子触媒を担持させるために気孔を含むことが必要で、多孔体として利用されている。一方、多数の研究にもかかわらず、焼結温度と分解熔融する温度が近いために、カオリナイトやタルクなどの天然原料を使用して緻密なコーディエライト焼結体を得ることは困難で、多孔質体としての応用がほとんどである。

小林は、 $0.1\mu m$ 以下の微粒子水酸化マグネシウムを合成し、比較的純度の高い微粒子カオリナイトと反応させて、緻密なコーディエライトが得られることを報告した<sup>3)</sup>。ナノ微粒子である  $Mg(OH)_2$  が  $800^{\circ}C$ 以下の低温でカオリン分解物と反応すること、反応によって生成する非晶質物質は  $850\sim 900^{\circ}C$ での粘性流動によって優れた焼結性を示すこと、 $900^{\circ}C$ では準安定な結晶相である  $\mu$ -コーディエライトが析出し、 $1000^{\circ}C$ 以上で  $\alpha$ -cordierite に転移すること等を報告している。

本研究は、Mgを含む原料として比較的純度の高いタルクを使用し、カオリナイトとの反応によって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。前報<sup>4)</sup>では、 $1\mu m$ 以下に分級精製した超微粒子カオリナイトおよびタルクを使用して、緻密なコーディエライト焼結体を得られることを報告した。本報では、前報と同一の原料を使用し、タルクやカオリナイトの粒子径が焼結性や反応性に及ぼす影響について検討した。

### 2. 実験

アルカリ金属酸化物含有量の少ない高純度のオーストラリア産カオリン (Australia, Green Bush) を使用した。カオリン原石は相当量の石英を含むので予めボールミル解砕を行い、粒径が  $1\mu m$ 以下、 $5\mu m$ 以下となるように、水中で所定時間放置した後、サイフォンにより沈降分離して精製した (以後 GB1, GB5 と記す)。粒度分析測定結果を Fig.1 に示す。どちらも  $0.2\mu m$ 以下の超微粒子は比較的少ない。分級後の平均粒径は、それぞれ  $0.37\mu m$ ,  $1.0\mu m$ であった。X線回折測定の結果、カオリナイト以外の結晶相は観察されず、カオリナイトとしての純度は高い。蛍光 X線による化学分析の結果 (Table1), アルカリおよびアルカリ土類酸化物の含有量は極めて少なく、コーディエライトの調製には適している。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、このカオリンは板状微粒子カオリナイトであることが確認されている。

タルク粉末 (中国, 海城) をアルミナポット中で 168 時間粉碎した後、カオリナイトの場合と同様、 $1\mu m$ 以下、 $5\mu m$ 以下に沈降分離した (以後 T1, T5 と記す)。乾燥した粉末を秤量し超音波で 10 分間水中に分散した。平均粒径はそれぞれ  $0.51\mu m$ ,  $1.8\mu m$ であった。Table1 の化学組成から、アルカリやアルカリ土類酸化物等の不純物は極めて少ないことが分かる。一方、粉碎媒体であるポットやボールからのアルミナ (コランダム) の混入が認められるものの、原料としてのアルミナ成分の配合量を調製することによって最終的な化学組成はコーディエライトの理論組成に一致させた。TEM 観察の結果、タルクは板状微粒子であることが分かった。

アルミナとして、住友化学工業製アルミナ AES-12 および ALM44 (コランダム; 平均粒子径はそれぞれ  $0.3\mu m$ ,  $2\mu m$ )、日産化学工業 (株) 製アルミナゾル A-520 ( $10\sim 20nm$  のペーマイト) を使用した。

これらの原料をコーディエライト理論組成に秤量した後、水中で超音波を照射しながら分散混合した。乾燥後に  $98 MPa$  の圧力で直径約  $16mm$ 、厚さ約  $2mm$  の円板状に一軸加圧成形した。電気炉により、大気中各温度で 1 時間焼結した。

粒度分布は、遠心沈降式粒度分布測定装置 (島津製作

\* 愛知工業大学工学部応用化学科 (豊田市)

\*\* セラテクノ土岐 (土岐市)

\*\*\* 成田製陶株式会社 (瀬戸市)

所製: SA-CP3L) により測定した。焼成後の結晶相は理学電機製粉末X線回折装置により、グラファイトモノクロメーターで単色化した  $\text{CuK}\alpha$  線を使用し、40 kV-100mA, 走査速度  $4^\circ/\text{min}$  で測定した。結晶相のピーク強度は前報<sup>4)</sup>に示した回折線を使用した。焼結性はアルキメデス法による密度測定により評価した。収縮率は熱処理前後の円板の直径から計算して求めた。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-5310) により観察した。

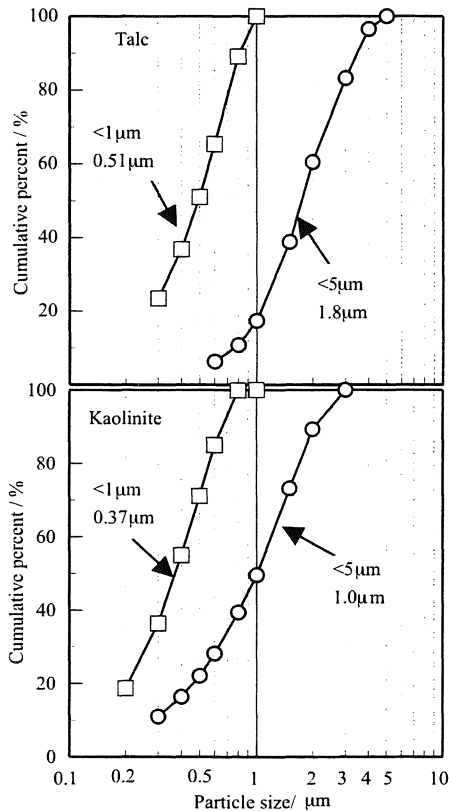


Fig.1 Particle size distribution of prepared starting materials.

Table 1 Chemical composition of prepared starting materials

	GB1	GB5	T-1	T-5
$\text{SiO}_2$	45.68	46.46	61.32	61.97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38.36	38.39	1.91	0.49
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.51	0.52	0.05	0.05
$\text{TiO}_2$	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.05	0.01	0.02	0.04
MgO	0.27	0.23	30.26	31.73
$\text{K}_2\text{O}$	0.01	0.01	0.01	0.01
$\text{Na}_2\text{O}$	0.01	0.01	0.05	0.04
Ig. loss	14.86	14.33	5.92	5.21
Total	99.76	99.97	99.55	99.57

Mass%

### 3. 結果と考察

#### 3.1 カオリナイトとタルクの粒子径の影響

粒子径が異なるそれぞれ二種のカオリナイトとタルクの組み合わせにより、合計4種の試料を作製した。なお、アルミナは平均粒径が  $0.3\ \mu\text{m}$  のコランダム (AES-12) に統一した。800°C~1400°Cで熱処理した場合のかさ密度, 見かけ気孔率, 収縮率を Fig.2 に示す。

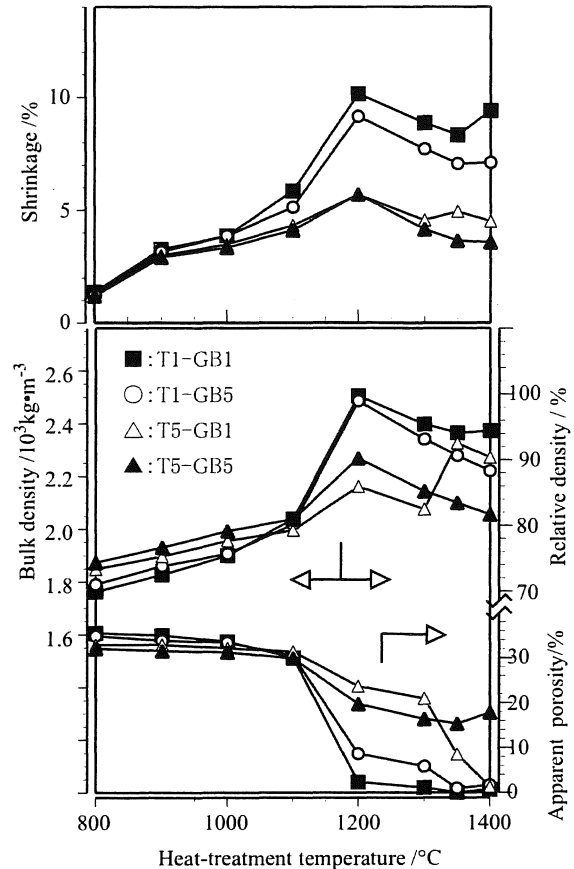


Fig.2. Effect of Particle size of starting materials on sintering characteristics of specimens.

800~1100°Cの範囲では、どの組み合わせの試料も緩やかな焼結を示すものの、ほとんど緻密化しない。タルクが微粒子である組み合わせ T1-GB1 および T1-GB5 では 1100°Cから急激にかさ密度が増加し、1200°Cでかさ密度が約  $2.5 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  に達した。1200°Cから徐々に見かけ気孔率が下がり、T1-GB1 は 1350°Cで、T1-GB5 は 1400°Cでほとんどゼロになった。緻密化が進行している 1200°C以上で密度が低下するのは、Fig.3 に示すように、この温度範囲で真密度の小さいコーディエライト結晶が徐々に増加するためである。

タルク T5 を使用した試料では、1100°Cから 1200°Cにおける密度増加はわずかで、タルク T1 の場合と大きく異なる。T5-GB1 については、1300°Cから急激な密度増加が観察され、タルク T1 の試料群とほとんど同じ密度と見かけ気孔率の値を示した。これらの結果から、緻密なコーディエライト焼結体を得るためには、タルクやカオリナイトの原料粒子径はどちらも小さい方が望ましいことがわかった。

Fig.1 に示した試料間の生成相には大きな差が認めら

れなかったので、カオリナイト GB1 とタルク T1 による試料の加熱変化を代表して Fig.3 に示す。800°Cではタルクは分解して非晶質化し、一部のタルクは未分解のままであった。カオリナイトは分解・消失した。回折角度 19~30° 付近の弱い非対称二次元反射 (*hk0* バンド) から、カオリナイトから生成するメタカオリンの存在が認められた。900°Cではメタカオリンは非晶質化した。タルク分解物由来の非晶質物からはエンスタタイト  $MgO \cdot SiO_2$  が結晶化した。1100°Cではムライト  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  結晶が生成するものの、非晶質物も混在する。Fig.1 において緻密化が急激に進む温度 1100~1200°Cでは、明らかに相当量の非晶質物 (高温ではガラス相) の存在が認められる。従って、この温度範囲における焼結の駆動力は、ガラスの粘性流動によるものと推察される。1200°Cに達するとクリストバライトが析出し、20°C 付近のブロードな回折バンドすなわちガラスは消失した。このガラスの消失する温度は、T1-GB5, T5-GB1, T5-GB5 の焼結が一時的に停止する温度と一致した。

1200°Cからムライトやクリストバライトの回折線が低くなるとともにコーディエライトの回折線が徐々に増加し、1350°Cではほとんどコーディエライト単相になった。

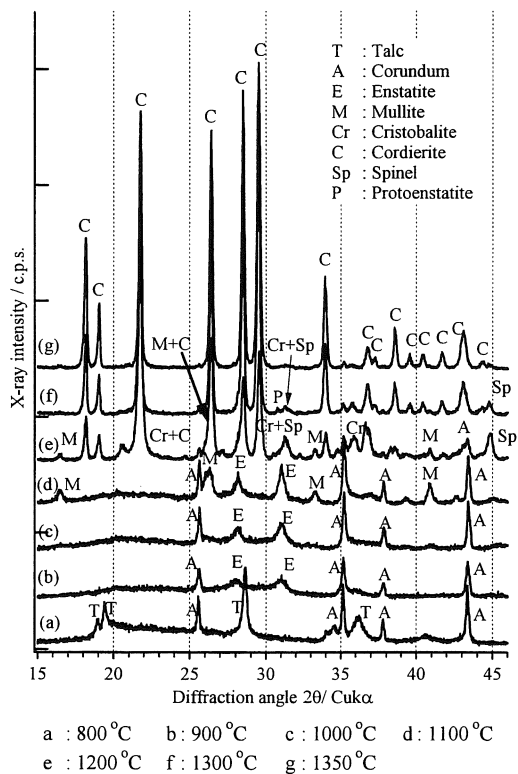


Fig.3. Powder X-ray diffraction patterns of heat-treated specimen T1-GB1. Corundum having mean particle size of 0.3 $\mu$ m was used as alumina materials.

熱処理前後に真密度が変化せず、異方性の少ないセラミックス粉末を使用した焼結の場合、成形充填率が60%であれば、収縮率は約 15.7%と計算される。焼結前後の相対密度を考慮しても、Fig.1 に示される本研究

の収縮率は小さく、等方的な粉末の緻密化として説明することは困難である。これについては原料のカオリナイトやタルク粒子の異形状を考慮する必要があると考えられるので、別途報告する予定である。

### 3. 2 アルミナ粒子径の影響

焼結性に最も優れた結果を得たタルク T1 とカオリナイト GB1 を使用し、各種アルミナ原料が焼結性に及ぼす影響について検討した。前節の T1-GB1 は Fig.4 の A-0.3 に相当する。なお、Fig.4 の右縦軸の相対密度 (Relative density) はコーディエライトの真密度 2.51  $\times 10^{-3} kg \cdot m^{-3}$  から求めているため、コランダムなど密度の高い結晶が残留する場合には適応できない。

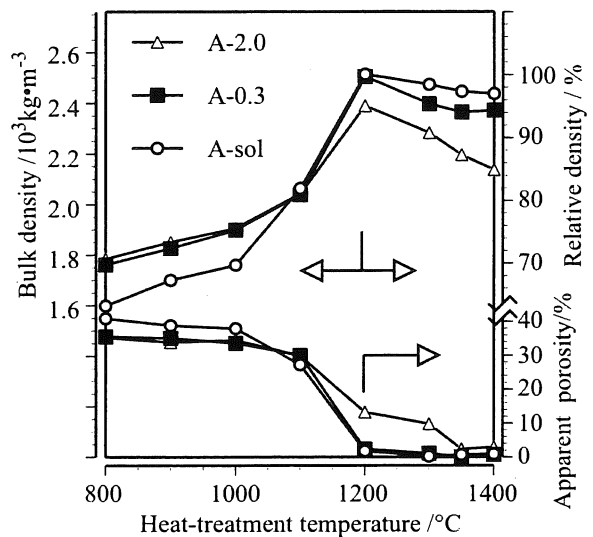


Fig.4. Effect of type of alumina on sintering characteristics of mixtures with talc and kaolinite.

平均粒子径が 2.0  $\mu$ m のコランダムを使用した A-2.0 試料の密度や気孔率は、1100°Cまでは A-0.3 とほとんど一致した。1100~1200°Cの範囲では液相焼結による緻密化が不十分で、密度は低くなった。1200°Cでは Fig.5 に示すように多くのコランダムが未反応のまま残留しており、コーディエライトの生成量は最も少ない。従って、1200°Cでの相対密度は極めて低いと推察される。1200°C以上での熱処理によってコーディエライトが徐々に増加するので真密度が低下し、1400°Cでは相対密度として約 85%であった。

ナノサイズのアルミナゾルを使用した試料 A-sol の場合、1000°C以下では他の試料の密度と比較して小さな値を示した。これはゾルを使用した粉末の成形密度が低いことに因るものである。1000~1200°Cの範囲で最も高い焼結性を示した。Fig.5 に示されるように 1000~1200°Cの範囲でエンスタタイトやムライト、スピネル等の結晶相が少量認められるものの存在量は少ないために、これらの試料の中ではガラス相が最も多いと推察される。また、既に相当量のコーディエライトが生成しているために 1200°C以上で密度はそれほど低下せず、ほとんどコーディエライト単相になった 1350~1400°Cにおける焼結相対密度は約 97%であった。

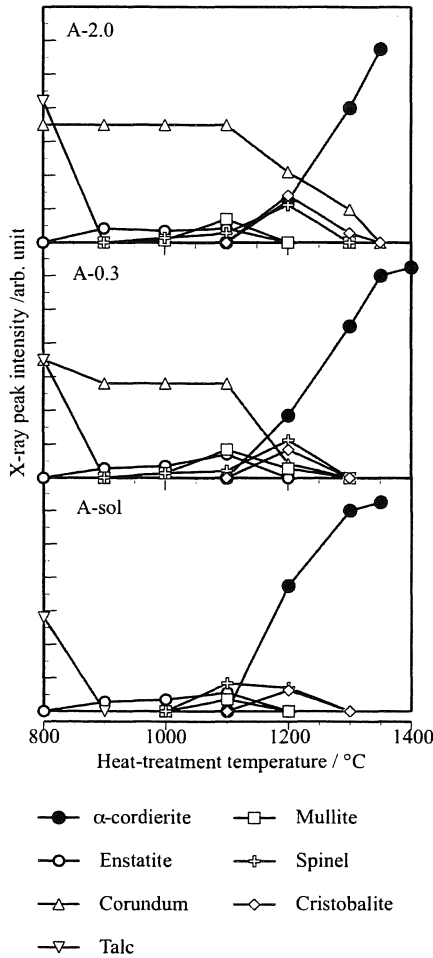


Fig.5. Phase changes of heat-treated specimens.

1350°Cで熱処理された焼結体の微構造写真を Fig.6 に示す。試料 A-2.0 では焼結密度が低く、大きな気孔が多数観察され、試料 A-0.3 では、10 μm 以下の小さな気孔が観察された。試料 A-sol では高い相対密度を示すことに対応して、小さな気孔がわずかに観察された。

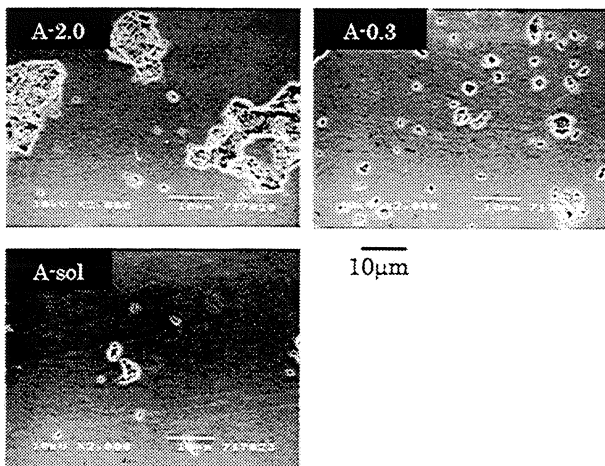


Fig.6 SEM images of specimens heat-treated at 1350°C

3. 3 熱膨張特性

前節の試料 A-sol を 1400°Cで熱処理して得た焼結体の熱膨張曲線を Fig.7 に示す。室温から 900°Cまでの熱膨張係数  $1.68 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  は、一般に高純度原料を使用して得られたコーディエライト焼結体について報告されている値<sup>5)</sup> とよく一致した。加熱時と冷却時の曲線はほとんど一致し、熱履歴は観察されなかったことから、この焼結体中にマイクロクラックは発生していないと推察された。

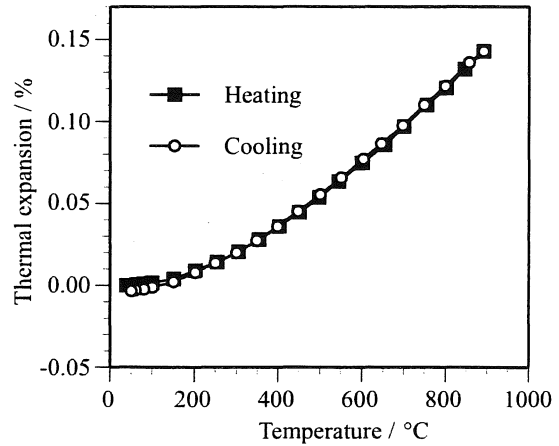


Fig.7. Thermal expansion curve of specimen T1-GB1-A-sol, sintered at 1400°C for 1 h.

4. 結論

カオリナイトとタルク粒子がともに微粒の場合に最も緻密に焼結した。ナノサイズの水酸化アルミニウム微粒子を使用して 1350°C以上で熱処理した場合に、相対密度が 97%以上の緻密なコーディエライト単一結晶相の焼結体を得ることが可能であった。ここで得られた焼結体は高純度原料を使用して得られるものと同等の低い熱膨張係数  $1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (室温-900°C) を示した。

謝辞 本研究は愛知工業大学総合技術研究所プロジェクト研究の一環として行われたものである。ここに付記して謝意を表する。

参考文献

1. Udagawa, S. and H. Ikawa, *Ceramics Japan*, 14, [11] 967-976 (1979)
2. Irwin M. Lachman, Rodney D. Bagley, and Ronald M. Lewis, *Ceramic Bulletin*, 60, [2] 202-205 (1981)
3. Y. Kobayashi, K. Sumi and E. Kato, *Ceramics International*, 26, [7] 739-743 (2000)
4. 小林雄一, 粉体工学会誌, 38, [5] 338-346 (2001)
5. Hiroyuki Ikawa, Tadashi Otagiri, Osamu Imai, Masaharu Suzuki, Kazuyori Urabe and Shigekazu Udagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, [6] 492-498 (1986)

(受理 2006年5月2日)