

緻密質ムライト焼結体の調製とその特性評価 Preparation of Dense Mullite Ceramics and Their Properties

小林雄一[†], 片山正貴[†], 青山将之[†],
Yuichi Kobayashi[†], Masaki Katayama[†] and Masayuki Aoyama[†]

Abstract Dense and single-phase mullite polycrystals were prepared by reaction sintering of relatively pure kaolins with α -alumina. Removal of coarse kaolin particles $>1\mu\text{m}$ by sedimentation substantially improved thermal reactivity and sinterability of kaolin and its mixtures with alumina. As for mixtures of calcined kaolin and submicron corundum powder having a mullite composition, relative densities of above 99% were accomplished by heat-treatment at 1650°C for 1 h. Effect of preparation process on microstructure of sintered mullite ceramics was investigated, and the resultant mullite ceramics were consisted of uniform fine-grained mullite polycrystals. Higher 3-point bending strength than 350MPa was attained by utilizing calcined fine kaolin and submicron corundum powders.

1. 緒言

ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)はシリカ-アルミナ系の安定な化合物であり、古くから耐火物として利用されている。代表的な珪酸塩セラミックスである。高純度ムライトセラミックスは、低熱膨張性、低誘電率及び誘電損失、化学的耐久性などの優れた特徴から様々な工業分野で利用が進んでいる。工業的には天然原料であるカオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^{1,2)}を熱処理して作製されるが、化学組成を調整するために水酸化アルミニウムや α -アルミナが添加される³⁾。しかし、焼結性が不十分であるために高気孔率セラミックスとしての利用が多いのが現状である。シリコンやアルミニウムのアルコキサイドを原料とするゾル-ゲル法⁴⁾や、塩の共沈法⁵⁾、スプレー熱分解法⁶⁾等によって高純度な微粉末を調製して緻密なムライト焼結体を得る方法も提案されているが、高コスト、複雑なプロセスなどの理由のために応用例はわずかである。

この研究では、アルカリ金属及びアルカリ土類金属をほとんど含まないカオリンを分級精製して、カオリン単相とし、微粒子 α -アルミナとの組み合わせによってムライト組成混合粉末を調製した。この成形体をそのまま加熱するとカオリンの脱水過程で亀裂が生成し、緻密な焼結体を得ることが困難であることが分かったので、亀裂の発生を抑制し、緻密で高強度なムライト焼結体を作成するためのプロセス条件を明確にし、調製したムライト焼結体の力学特性や微構造を定量的に評価した。

2. 実験

2.1. 原料

使用した原料のニュージーランドカオリン(N. Z. Kaolin, 以後単にカオリンと記す)の化学組成を表1に示す。分級精製したカオリンは柱状構造を有するハロイサイトであり、長さは $1\mu\text{m}$ 程度、直径は 100nm 程度であった。レーザー回折法によって求めた平均粒子径は、未処理カオリンが $0.55\mu\text{m}$ 、分級精製したカオリンが $0.38\mu\text{m}$ であった。分級カオリンの一部は所定の温度で1時間煅焼した。使用したアルミナ(住友化学工業株式会社, AES-12)は平均粒子径が $0.45\mu\text{m}$ で、結晶構造はコランダム型である。電子顕微鏡観察によれば概ね凝集しておらず、一次粒子からなる微粒子である。

Table 1 Chemical composition of N. Z. kaolin

	Raw	Purified
SiO ₂	48.86	45.72
Al ₂ O ₃	36.36	38.09
Fe ₂ O ₃	0.26	0.25
TiO ₂	0.08	0.08
CaO	0.01	0.01
MgO	0.01	0.08
K ₂ O	0.01	0.04
Na ₂ O	0.04	0.06
Ig. loss	13.97	14.05
Total	99.6	98.99

(mass%)

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科(豊田市)

2.2. 試料調製

分級精製したカオリンとアルミナをムライト組成となるように秤量し、ビーズミルにより湿式混合、40MPaで一軸加压成形の後、200MPaで静水圧成形した試料をRMとした。湿式混合後に所定の温度で煨焼してから成形した試料をCMとした。カオリンを予め煨焼してからアルミナと混合して調製した試料をMCとした。成形体はカンタルスーパー電気炉を使用して300°C/hの速度で昇温し、所定の温度で1時間保持してから炉内放冷した。

2-3 測定方法

かさ密度および見掛け気孔率は水中煮沸によるアルキメデス法で測定した。また、(株)リガク製の粉末X線回折装置RAD-RXを使用して生成結晶相を確認した。焼結体の微構造は、電界放射型走査型電子顕微鏡(日本電子(株)JSM-6335F)を使用して観察した。微構造の顕微鏡写真をマニュアルで二値化し、画像解析ソフト(Mac SCOPE)を使用して、各粒子の面積、円相当径、絶対最大長、対角幅を求めた。曲げ強度は、島津製作所製オートグラフ(AG-500G)を使用して、三点曲げ法により測定した。なお幅約4mm、厚さ約3.2mmに切断、研磨加工した試験片を使用し、スパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minで測定した。

3. 結果と考察

3.1 未熱処理カオリンとアルミナ混合物の加熱変化

はじめに、分級精製したカオリンとアルミナを湿式ビーズミルして得た混合物を成形して350°C、400°C、1650°Cに熱処理した試料(RM)表面の電子顕微鏡写真をFig.1に示す。350°Cでは変化は観察されなかったが、400°Cで熱処理した試料の表面には多数の亀裂が観察された。1650°Cで熱処理した試料にはこれらの亀裂が残っており、一度発生した亀裂は高温で焼結緻密化後も残存する事が分かった。

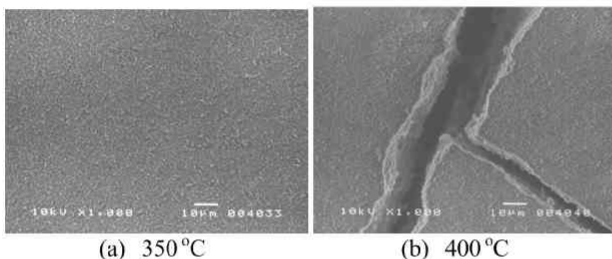


Fig.1 Photographs of the surface of specimens heat-treated at various temperatures.

カオリンの脱水及び分解挙動について検討するため、カオリン粉末の熱重量分析を行った。結果をFig.2に示す。室温から100°Cの約1%の重量減少は物理吸着した水の加熱脱水であり、300°C~600°Cの広い温度範囲における重量減少はカオリンの結晶中の水酸基が水として脱水する反応であり、カオリンの層状構造の崩壊を伴う事が知られている。シリカ四面体層と

アルミナ八面体が構成する1:1層はファンデルワールス力によって隣の1:1層と結合しているために層間距離は比較的広い。一方脱水によってこの層状構造が崩壊し、脱水収縮すると考えられる。成形体全体が一様に脱水分解すれば全体に均一に収縮するので内部応力は発生しないが、表面と内部で脱水の挙動が異なる場合は内部応力が発生し、局所的な亀裂発生を伴うと考えられる。

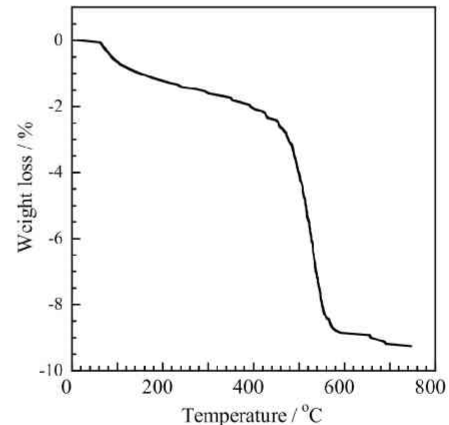


Fig.2 Thermal gravimetric analysis of the mixture of kaolin with alumina (RM).

そこで、400°Cで熱処理した試料を表面から徐々に削り取り、表面から内部についてX線回折測定を行った。得られたカオリンの(001)回折線ピーク高さをFig.3に示す。

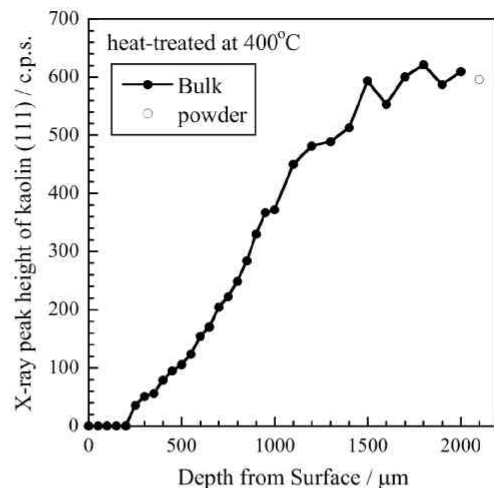


Fig.3 X-ray diffraction peak height of kaolin (111) from surface to inside measured by continual polishing(RM).

表面にはカオリンは残存しておらず、200µmよりも内部では徐々にカオリンのX線回折ピークが高くなった。したがって、カオリンは表面から徐々に脱水する事によって収縮し、引っ張り応力が強度を超えた時点で亀裂が発生したと考えられる。

3.2 煨焼カオリンとアルミナ混合物の加熱変化

カオリンの脱水に伴う収縮により誘起される亀裂の発生を抑制するため、予め 800℃または 1100℃で熱処理して脱水分解した煨焼カオリンとアルミナを使用してムライト組成の混合粉末を調製し、その焼結特性について検討した。測定結果を Fig.4 に示す。何れの温度で煨焼したカオリンを使用しても表面に亀裂は発生することにはなかった。また、この粉末は、1100～1400℃の温度範囲における一段階目の焼結、1500～1650℃の温度範囲における二段階目の焼結に依って緻密化する事が分かった。

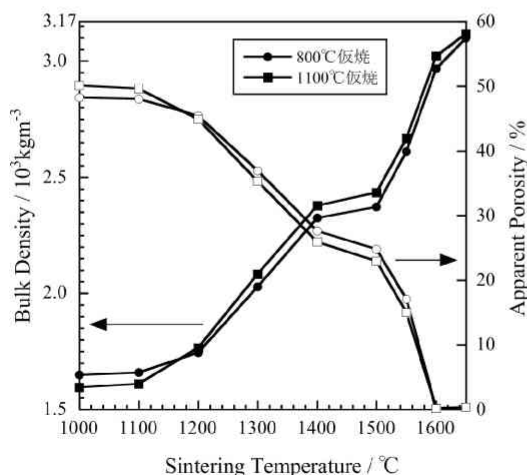


Fig.4 Sintering characteristics of mixtures of calcined kaolin with alumina (CM).

二段階の焼結過程それぞれの焼結機構を明らかにするため、それぞれの温度で熱処理した試料の粉末 X 線回折測定を行った結果を Fig.5 に示す。

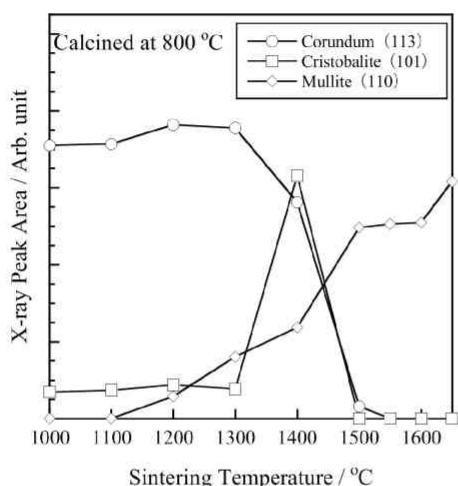


Fig.5 Phase changes of kaolin-alumina powders heat-treated at various temperatures (CM).

1300℃までは、カオリンに含まれる微量のクリストバライト(組成は SiO₂ でありムライト組成になる様に化学組成が調整してある)が残存し、アルミナはほとんど未反応のままであった。粉末 X 線回折測定の結果、この温度まではムライトの生成量が少なく非

晶質物が多いことが分かった。したがって、第 1 段階目の焼結はムライト、クリストバライト、アルミナと共に残存するガラスの粘性流動による緻密化と推察される。1300～1400℃の範囲で一度収縮が停止して焼結が止まるのは、1300～1400℃の範囲で大量のクリストバライトが析出してガラス量が急激に減少する事が原因であると考えられる。1500℃以上は粒界・体積表面拡散による焼結と考えられる。最適な煨焼温度を決定するため、カオリンとアルミナ混合物を様々な温度で煨焼し、成形の後 1650℃で熱処理した場合のかさ密度と相対密度を Fig.6 に示す。

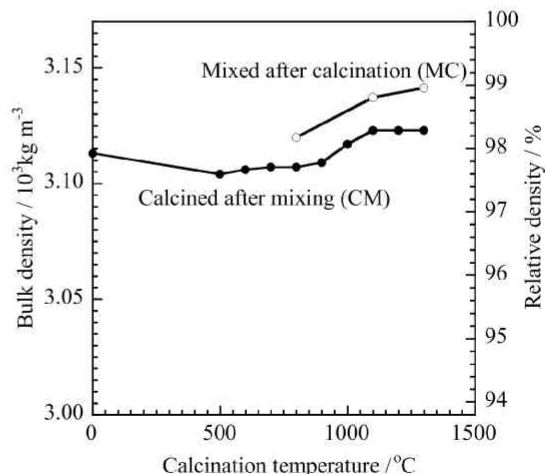


Fig.6 Effect of calcination temperature on sintering characteristics.

ムライトの真密度 $3.17 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ から求めると、900℃以上の温度で煨焼した場合の相対密度は 98%以上であった。煨焼カオリンとアルミナ混合物のビーズミル粉砕時間を変えて調製した粉末の焼結特性を Fig.7 に示す。

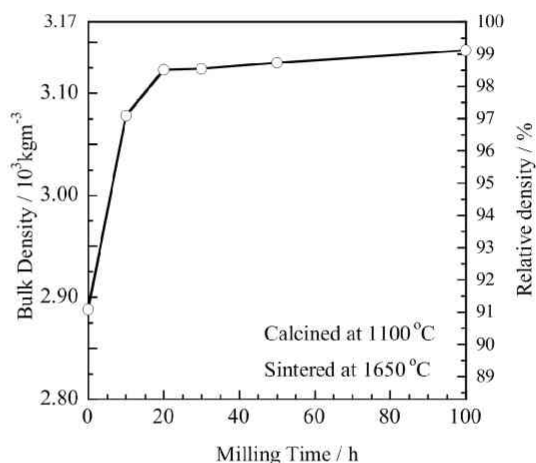


Fig.7 Effect of beads milling time on sintering properties of mixtures (CM).

20 時間以下の粉砕時間では凝集粒子が十分には解砕できていないので、焼結密度は低かった。一方、24 時間以上で粉砕した試料の場合は相対密度が 98%以上の緻密な焼結体を得

ることができた。

カオリンとアルミナを混合してから煨焼した試料(CM)と、予めカオリンを煨焼してからとアルミナと混合して調製した試料(MC)を1650°Cで熱処理した焼結体の電子顕微鏡写真の一部をFig.8に示す。焼結体の表面を鏡面研磨した後、50°C低い温度(1600°C)で5分間熱処理エッチングを行って、粒界が明瞭に確認できるようにした。混合物を煨焼して得た試料(CM)のうち800°Cで煨焼した場合は、比較的均一な微構造を有しており、多くはサブミクロンの微粒子である。1100°C, 1300°Cで煨焼した焼結体はサブミクロンの微粒子と粗大粒子が混在し、異常粒成長が起こったと考えられる。一方、MC(800°C)では、幾分長柱状の粒子が観察されるが多くは微細で粒子径が揃っていることが分かった。混合後1100°C及び1300°Cで煨焼した試料の場合は全体として粒成長してはいるものの粒子径の揃った微構造を示した。

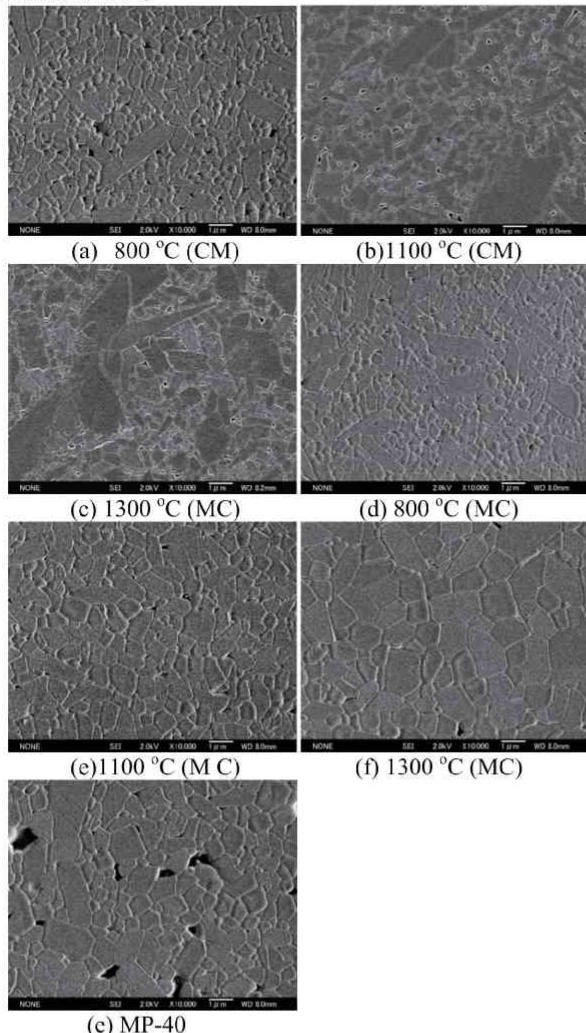


Fig.8 Microstructure of specimens heat-treated at 1650°C.

市販の高純度ムライト粉末 MP-40(秩父セメント(株)製)を同じ条件で成形・熱処理した焼結体の微構造を併せて示す。気孔が残存しているために相対密度は低く、粉末が幾分凝集しているためであると考えられる。

これらの焼結体を切断研磨して、3mm×4mm×40mm の試験片を作製し、曲げ強度を測定した結果を Fig.9 に示す。

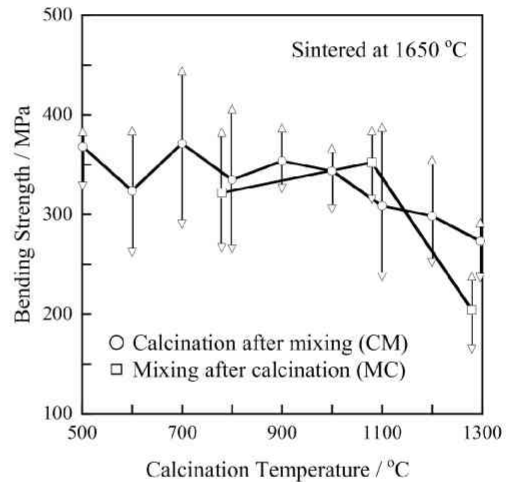


Fig.9 Effect of calcination temperature on bending strength of sintered mullite ceramics.

従来カオリンを原料として作製されたムライト組成物は焼結性に乏しく、緻密な焼結体を得ることが困難であった。そのため曲げ強度は最大でも150MPa程度であると報告されている。本研究では分級操作によって画期的に焼結性が高くなり、極めて微細な一次粒子からなる組織を有するムライト焼結体を得ることができた。そのため煨焼温度が500~1100°Cの範囲で350MPa程度の曲げ強度が安定的に得られることが分かった。

粉体の調製条件が微構造に及ぼす影響を検討するため、電子顕微鏡によって得た写真を画像解析によって定量化した。セラミックスの多くの物理特性は粒子径に大きく影響を受けるため、画像から得られた粒子径分布について検討した。800~1300°Cで煨焼したカオリンとアルミナを混合して得たMCを1650°Cで熱処理した焼結体の微構造解析の例を示す。焼結体を構成する粒子は様々な形状を示すため、個々の粒子を代表する粒子径を定義する必要がある。ここでは、画像解析によって得た粒子の断面積(ピクセル)Sと同じ面積を有する円の直径を等価粒子径(equivalent grain size)とした。セラミックスの各種弾性率はその構成成分の体積に比例するので、単純に粒子個数と物理特性を結びつけることは危険である。Turner等は、セラミックスや複合体の熱膨張係数が構成成分の体積分率に比例することをあきらかにし、多くの研究者等がこの体積分率による解析を行っている。そこで、CM試料の画像解析によって得られた粒子を個数累積分布、面積累積分布、体積累積分布としてFigs.10,11,12に示す。

粒子個数分布の場合、微粒子の影響が大きいために中央値である50%平均径は煨焼温度が800°C, 1100°C, 1300°Cの場合にそれぞれ0.29, 0.32, 0.30μmと小さく、その差はわずかである。電子顕微鏡写真に散見される異常粒成長した粗粒子は面積としては広いが単に1個としてカウントされるためにFig.10には影響を及ぼしていない。一方、面積累積分布では

50%平均粒子径がそれぞれ 0.51, 0.56, 0.61 μm であり、その差は小さい。一方粗粒子側で差が大きくなり、煅焼温度が高い程異常粒成長し易いことが示唆された。体積累積分布の中央値である 50vol%平均径は、煅焼温度が低い方からそれぞれ 0.70, 0.84, 1.00 μm となり、顕微鏡写真から得られる印象とよく一致した。

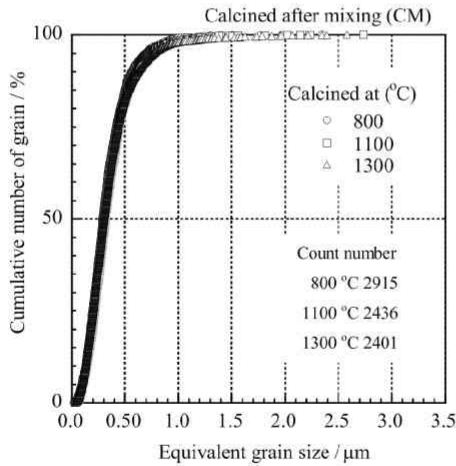


Fig.10 Cumulative grain number versus equivalent grain size.

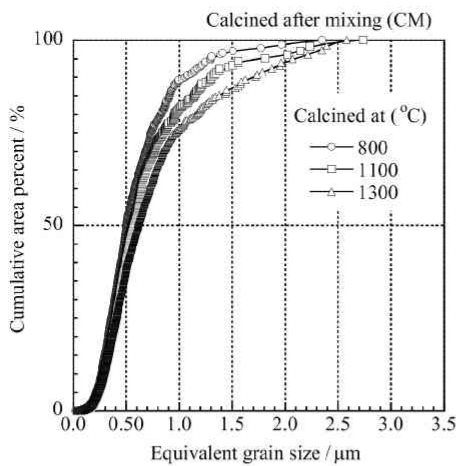


Fig.11 Cumulative grain area versus equivalent grain size.

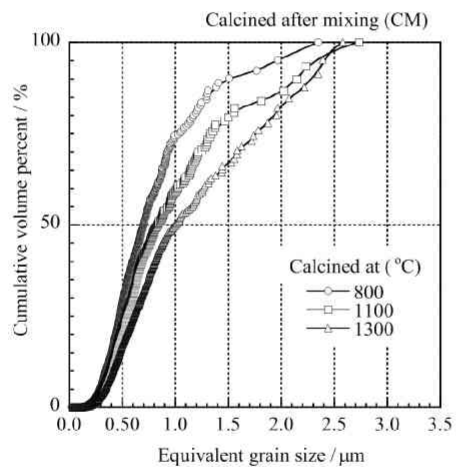


Fig.12 Cumulative grain volume versus equivalent grain size.

MC 試料の画像解析によって得られた粒子を個数累積分布、面積累積分布、体積累積分布として Figs.13, 14, 15 に示す。個数分布の中央値である 50%平均径は煅焼温度が低い方から 0.30, 0.44, 0.76 μm となり、その差は小さかった。一方、体積累積分布の中央値である 50%平均径は、煅焼温度が低い方からそれぞれ 0.67, 0.83, 1.82 μm となった。

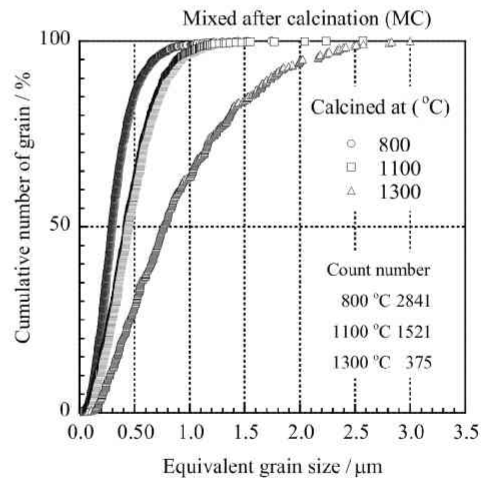


Fig.13 Cumulative grain number versus equivalent grain size.

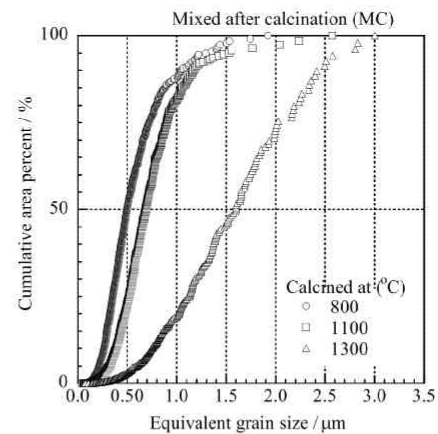


Fig.14 Cumulative grain area versus equivalent grain size.

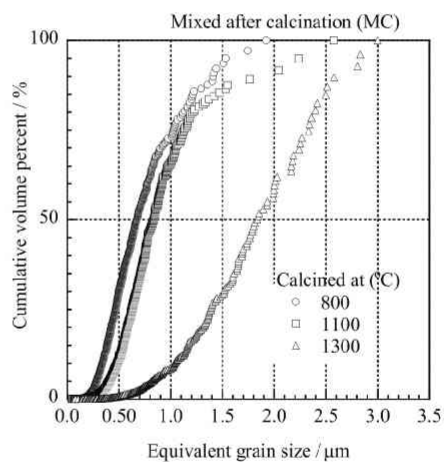


Fig.15 Cumulative grain volume versus equivalent grain size.

ムライト結晶は単斜晶系であり結晶異方性が大きいので、焼結中のムライト結晶が異方性を示すことが Fig.8 の電子顕微鏡写真から分かった。そこで、画像解析によって各粒子の最長径 D_l とそれに直交する対角幅 D_m を計測しその比 D_m/D_l をアスペクト比として評価した。Fig.16, 17 に煨焼温度毎の結果を示す。何れの条件で調製したムライト焼結体もアスペクト比が 0.2 ~ 1.0 の幅広い値を示し、等価平均粒子径が大きくなる程アスペクト比が小さくなる傾向にあり、ムライト粒子が粒成長するに伴って長柱状の形状に変化している事が分かった。

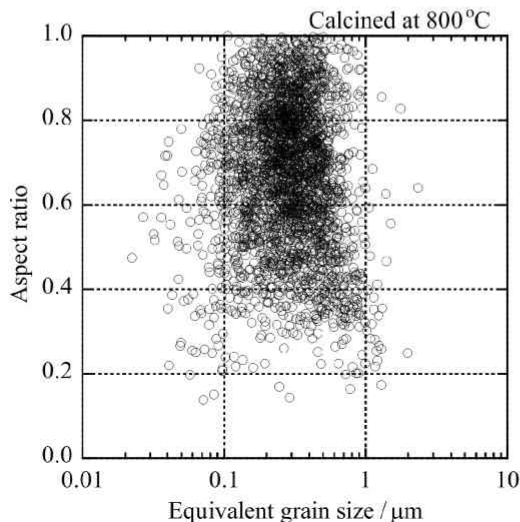


Fig.16 Aspect ratio versus equivalent grain size of CM800.

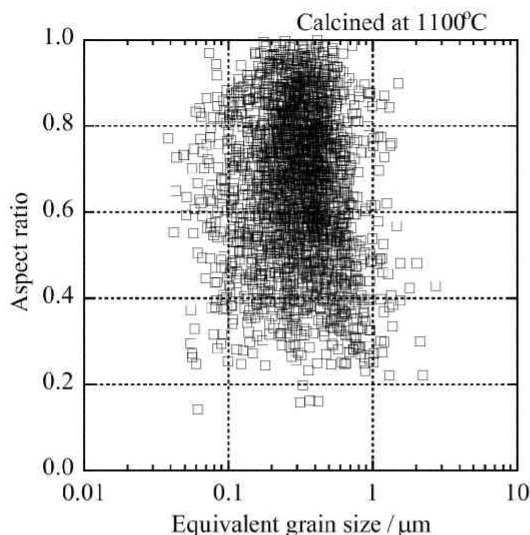


Fig.17 Aspect ratio versus equivalent grain size of CM1100.

・ 結論

- ・ 分級精製したカオリンとアルミナをそのまま混合して作製した成形体を加熱すると、表面と内部で脱水収縮の時間差に

よって表面に亀裂が発生し、焼結後も残存することを明らかにした。分級精製したカオリンを 800~1300°C の範囲で煨焼することによって亀裂の発生を抑制できた。

- ・ 煨焼カオリンを使用してアルミナとの混合物を調製してムライト組成の焼結体を作製したところ、ここで調製したムライト組成の粉末の焼結性は市販の高純度ムライト粉末よりも優れており、サブミクロンの平均粒子径を有しており、相対密度が 99% に達することが分かった。
- ・ 1μm 以下に分級精製してから 1100°C 以下で煨焼したカオリンとアルミナを混合して作製した単相ムライト焼結体の平均曲げ強度は 350MPa に達し、天然原料から作製されたムライト焼結体としては極めて高い強度であった。ムライトの一次粒子はアスペクト比が 0.2~1.0 で粒子径分布は 0.2~3μm の極めて微細な構造を有することが分かった。

文献

1. Kobayashi, Y. and Inagaki, M., "Preparation of Reactive Sr-Celsian Powders By Solid-State Reaction and Their Sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [2] 399-404 (2004).
2. Lee, S., Kim, Y., J. and Moon, H., "Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2841-48 (1999).
3. Hamano, K., Nakajima, H., Okuda, F. and Konuma, M., "Preparation of Mullite Ceramics from Kaolin and Aluminous Materials (Part 1)", *J. Ceram. Soc. Japan*, **102** [1] 78-83 (1994)
4. Schneider, H., Merwin, L. and Sebal, A., "Mullite formation from non-crystalline precursors", *J. Mat. Sci.*, **27** [] 805-812 (1992).
5. Hamano, K., Sato, T. and Nakagawa, Z., "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies" *J. Ceram. Soc. Japan*, **94** [8] 818-822 (1986)
6. Kumazawa, T., Kanzaki, S., Asami, J. and Tabata, H., "Sinterability of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared by Spray Pyrolysis", *J. Ceram. Soc. Japan*, **94** [5] 485-490 (1986)
7. Katayama M., Kawai Y., Mizuno Y., Mizuno K., AOYAMA M. and Kobayashi Y., "Preparation of dense mullite polycrystals by reaction sintering of kaolin materials and alumina and their microstructure", *J. Ceram. Soc. Japan*, **122** [4] 300-306 (2014)