

## Mullite( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )の合成に関する研究 (その1. 焼結に及ぼす $\text{MgO}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ の影響)

橋本 八郎\*・福浦 雄飛\*・西田 常夫\*・広瀬 敏浩\*\*

**Study on Preparation of New Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) Ceramics**  
(Report 1. Effect of  $\text{MgO}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Additives on Sintering of Sol-Gel Derived Mullite Powder)  
Hachiro Hashimoto, Isamu Fukuura, Tsuneo Nishida and Toshihiro Hirose

Mullite( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) has been recognized as a promising high temperature structural components due to its excellent high temperature strength and creep resistance, good chemical and thermal stability and low thermal expansion.

To achieve high mechanical properties for mullite ceramics, a precisely controlled starting raw materials powder is needed. For this reason, the fine and uniform mullite powder prepared by hydration of alkoxides mixture and calcining the gel and milling are recommended.

So, we selected the Chichibu MP-40 prepared by the sol-gel method as a starting powder and studied of its sinterabilities and the effects of  $\text{MgO}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition as sintering aids on sintered body.

As the results, the addition of small amounts of  $\text{MgO}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were very effective for densification of mullite ceramics.

### 1. 緒言

ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )は融点  $1850^\circ\text{C}$ 、板状または針状の結晶で、熱膨張係数が  $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と低い方で熱衝撃に強く、強度も比較的高いため電気炉用の耐火物や理化学用磁器として利用されてきた<sup>1)</sup>。しかし、従来のムライトは天然原料(カオリン鉱物)から製造されていたため不純物( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  など)を多量に含んでおり、また多くのガラス相を含んでいたため、その本来の特性を発揮していなかった。しかしながら、近年になって様々な合成法が開発され高純度のムライトが人工的に合成されるようになり、その本来の特性が知られるようになった。事実、ムライト焼結体は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも優れた高温強度、クリープ抵抗性を持ち、非酸化物の  $\text{SiC}$  に匹敵することが示されている<sup>2)3)</sup>。また、誘電率は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より優れ、高電気絶縁性、およびシリコンに近い熱膨張性をもつ<sup>4)</sup>。このため多くの研究者によって酸化物系の高温構造材料として、または IC パッケージなどの電子材料への応用などに注目されるようになった。

しかしながら、ムライトは難焼結性の酸化物であり、相対密度 95%以上の緻密な焼結体を作るには約  $1650^\circ\text{C}$ 以上の高温で数時間かけて焼成する必要がある。そこで、より低い温度で緻密な焼結体を作成するためには、1)サブミクロンサイズの原料粉末を用いる、2)微量の添加物を加える方法が考えられる。サブミクロンサイズの原料粉末は原料の調整段階からの制御が必要で、液相法(アルコキシド加水分解法など)や気相法などにより多く作成されている。

セラミックスの特性の向上、および改善のための添加物としては主に  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  さらに  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの希土類元素酸化物などがよく使われる<sup>5)~8)</sup>。実際に、これらの酸化物をムライトセラミックスに添加すると次の様な効果が得られる。Ismail ら<sup>5)</sup>は  $\text{MgO}$  の添加により、ムライト単相の場合よりも低い温度で 95%以上の焼結体を得られ、その強度は  $1000^\circ\text{C}$  付近までは向上するが、さらに高温のところでは低下すると報告している。森ら<sup>7)</sup>は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の添加により  $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$  で焼結したムライト焼結体の高温での靱性改善に効果があると報告している。これは、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  がムライト中に残存する  $\text{SiO}_2$  と反応してイットリウムシリケートを形成し、これがムライト母体の粒界に液相を形成し、液相焼結が行われ緻密化が起こる。その過程でムライトは柱状に発達し、元からの粒子の間に入り込んだ構造となる。柱状粒子が入り組んだ構造になると破壊によって生じる亀裂が進む時、柱状粒子を迂回して進むように

\* 応用理化学科 \*\* 大学院工学研究科応用理化学専攻

なる。このため破壊のエネルギーが消費され、破壊しにくくなる。すなわち、高靱性となる訳である。また志賀ら<sup>6)</sup>は  $ZrO_2$  の添加により 1630℃の焼成でほぼ理論密度の焼結体が得られ、 $ZrO_2$  の相変化により強度、靱性の向上が見られると報告している。

この様にムライトに少量の添加物を加えることによりその焼結性および機械的特性が向上することが知られているが、その添加物の添加方法により添加物の均一な分散にささか問題がある。

そこで本研究では、ムライトセラミックスの焼結性改善とその特性向上を目的として  $MgO$ 、および  $Y_2O_3$  をそれぞれの硝酸塩の形で用い液相混合により添加物とムライトの均一な混合粉末を作成し、その焼結性、微構造について検討を行った。

## 2. 高純度ムライトセラミックス

近年、材料合成法の進歩により不純物やガラス相のほとんど存在しない化学量論組成の高純度ムライトが製造されるようになった。代表的なムライトの合成法とその製造プロセスについて述べる。

### 2. 1 ソルゲル法

ソルゲル法は、液相法の一つで、ガラスの合成法として研究されてきたもので、サブミクロンサイズの均質な組成をもつ材料合成に適した方法で、現在広く利用されている。M. G. M. U. Ismail ら<sup>9)</sup>によるソルゲル法では、 $Al_2O_3$  源として  $\gamma-Al_2O_3$  を用い、これを 90℃の温水中で攪拌しながら加水分解しベーマイト ( $Al(OH)_3$ ) を生成する。次に  $\gamma-Al_2O_3$  1 モルに対して 0.06 モルの濃硝酸を加え、95℃の温度で 3 時間攪拌し、半透明のベーマイトゾルを作る。また、シリカ源としてコロイダルシリカを使い、これに蒸留水を加え、酸性状態で機械的攪拌を行いわずかに不透明なシリカゾルを調整した。このベーマイトゾルとシリカゾルをムライトの化学量論組成比になるように混合し、約 30 分間高速攪拌して均質なムライト混合ゾルを調整した。これを 120℃で水分蒸発させ、pH3 でゲル化してから乾燥した。この乾燥粉末を 1400℃で 1 時間仮焼し、粉碎してムライトを作製している。

こうして調整されたムライト粉末は  $Al_2O_3/SiO_2$  モル比が 1.55 と化学量論比に近似し、不純物はほとんど含まれていない。また、平均粒径 1.4  $\mu m$ 、比表面積は 8  $g/cm^3$  であり、1650℃で 2 時間の焼成により相対密度 98%以上の緻密な焼結体ができる。この方法は比較的容易に低コストで高品質の粉体ができるという利点がある。

### 2. 2 アルコキシド加水分解法

金属アルコキシドの加水分解により酸化物ができることを利用したもので、この方法によりセラミックス原料を調整するとできた粒子の一つ一つの化学量論性がよく実現される。御立ら<sup>10)</sup>によりアルコキシドの加水分解によりムライトが調整されている。御立らはアルミナ源としてアルミニウムイソプロポキシドを使い、このベンゼン溶液に、シリカ源としてメチルシリケートを化学量論組成比に混合し、アンモニア水-メタノールで加水分解を行いムライト前駆体を得ている。この前駆体を 1450℃で仮焼し、比表面積 35  $m^2/g$  まで粉碎し 1650℃、4 時間焼成で室温強度 350MPa の高強度をもつムライトを製作した。

### 2. 3 共沈法

共沈法はフェライトなどを作るのに利用されてきた方法で反応が容易で組成の均一性、粒度や粒径の制御が容易であるという利点がある。濱野ら<sup>11)</sup>により共沈法でムライトの調整が試みられている。濱野らは、アルミナ源としてアルミニウムイソプロポキシドを、シリカ源としてオルトケイ酸メチルをもちい、化学量論組成比になるようにイソプロピルアルコールに溶解し、60℃に保ったアンモニア水溶液中に滴下し加水分解して共沈物を作る。生成したゲルを乾燥して原料としている。この粉体を 1000℃で仮焼し 1780℃で焼成して得られた焼成体は緻密でガラス相が少ない、という特徴がある。

### 2. 4 噴霧熱分解法

噴霧熱分解法は、単一成分原料を多量に処理するのに優れた方法で、化学的均一性がよく操作が容易であるという利点がある。

山岸ら<sup>12)</sup>により噴霧熱分解法でムライト粉末が調整されている。山岸らは、アルミナ源として硝酸アルミニウムを、シリカ源と

してケイ酸エチルを用いこれらを水、エタノールに溶解し、この溶液を  $300^\circ\text{C}$  の熱分解炉中へ噴霧して瞬時に熱分解を行い原料粉末を得る。この原料粉末を  $1000^\circ\text{C}$  で仮焼しムライト化させ、粉碎する。これは、 $1630^\circ\text{C}$  で緻密な焼成体となり室温曲げ強度は  $400\text{MPa}$  を示した。

以上の様な方法が高純度ムライトの製造に利用され工業的にも広く利用されているが、なかでもゾルゲル法により  $5\text{t/月}$  以上の量のムライトが製造されている。これは、ゾルゲル法が他の粉末合成方法に比べ比較的容易に低コストで高品質のものができると考えられる。

Table. 1 にゾルゲル法により調整されたムライト粉末、および焼結体の特性を示す<sup>13)</sup>。

## 2. 5 ムライトセラミックスへの添加物の効果

これまでに述べたゾルゲル法、アルコキシド加水分解法、共沈法、噴霧熱分解法などによって作られた粉末は、不純物をほとんど含んでおらず、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  組成比は化学量論比 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 71.8/28.2\text{wt}\%$ ) に近似しており  $1\sim 5\mu\text{m}$  の微細な粉末である。

高純度ムライト粉末では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の組成比を制御することは重要であり、その焼結体の機械的特性に影響する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  過剰組成 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 74\text{wt}\%$  以上) では、焼結体はムライト+コランダム共存組成で、常温での曲げ強度は理論組成のものより高いが、 $1000^\circ\text{C}$  以上では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同じように低下する。 $\text{SiO}_2$  過剰組成 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 71.8\text{wt}\%$  以下) の焼結体はムライト+ガラス相からなっており、その曲げ強度は  $1300^\circ\text{C}$  付近で常温の約 1.5 倍を示すようになる。破壊靱性においても同様の傾向がみられる。ここで、 $\text{SiO}_2$  過剰組成のものが高温域で強度が向上するのは主にガラス相の存在によるもので、破壊が起こる過程でガラス相が応力緩和や、クラック先端の鈍化に働くためである。

しかし、高純度で微細なムライト原料粉末を用いてもその焼結温度は  $1650^\circ\text{C}$  以上と高いままである。そこで、より低い温度で緻密な焼結体を作製したり、ムライトの弱点である破壊靱性の低さを改善するためには、少量の  $\text{MgO}$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  または  $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$  などといった添加物を加えることが有効であることが報告されている<sup>5)~8)</sup>。中でも  $\text{MgO}$  はムライト本来の機械的特性、熱的特性、電気的特性に影響することなくその焼結温度を下げることができ、 $\text{ZrO}_2$  の添加では破壊靱性の改善に効果がある。この様にムライト本来の性質を活かした用途から、 $\text{MgO}$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$  といった添加物を入れることでさらに広い範囲での利用が期待されている。

## 3. 実験方法

### 3. 1 ムライト粉末の選択

本実験に使用する高純度ムライト粉末を選ぶためにいくつかの市販高純度ムライト粉末を用意した。用意した高純度ムライト粉末は、ゾルゲル法により製造された秩父セメント製"MP-40"、昭和電工製"IGIA"、熱分解法により製造された共立窯業製"KM-102"、噴霧熱分解法により製造された日本セメント製"AM-72S"である。

これらの粉末の粒度分布、および比表面積を測定し、低温焼結に有利となる微細で比表面積の大きい粉末を選ぶことにした。その結果、MP40 は粒径がもっとも小さく、粒度分布も狭く、比表面積が最も大きい。Table. 2 にこれら 4 種のムライトの粉末特性および機械的特性を示す。Table. 2 にあるように MP-40 は機械的特性を比較しても高温での強度低下がなく、破壊靱性に優れている。

これらの結果から本実験には秩父セメント製の"MP-40"を用いることとした。

項目	単位	
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比	Wt%	72/28
平均粒径	Mm	1.4
比表面積	$\text{m}^2/\text{g}$	7
焼結密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	3.15
曲げ強度	$\text{MPa}(1400^\circ\text{C})$	350
破壊靱性	$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	2.7
熱膨張係数	$1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}(\sim 400^\circ\text{C})$	45
熱伝導率	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$	5.2
熱衝撃抵抗	$\Delta t(^\circ\text{C})$	300
抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{14}$
誘電率	MHz	7.2

Table. 1 Properties of high-purity mullite powder and mullite ceramics sintered at  $1650^\circ\text{C}$  for 1.5h

Table. 2 市販高純度ムライトの粉体および機械的特性

	(1)	(2)	(3)	(4)
製品名	MP 40	KM-102	AM-72S	IGIA
平均粒度 ( $\mu\text{m}$ )	1.11	1.32	1.69	8.76
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	7.60	7.23	6.08	3.29
合成法	ゾルーゲル法	熱分解法	粉霧熱分解法	ゾルーゲル法
出発原料 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源 $\text{SiO}_2$ 源	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ コロイダルシリカ	アルミニウム硝酸塩 フュームドシリカ	硝酸アルミニウム ケイ酸エチル	アルミナゾル エチルシリケート
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.15	3.09	3.12	3.15
強度 1300°C 1400°C	350 350	370 220	390 370	370 290
靱性 ( $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	2.70	2.13	2.40	

### 3. 2 試料の調整

実験に用いたムライトは微細で、品質的に優れ、もっとも多く市販されているゾルーゲル法により作成された、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  モル比 1.55 で純度>99.85%、平均粒径  $1.2\mu\text{m}$  の粉末（秩父セメント製、MP-40）を用いた。添加物の  $\text{MgO}$ 、および  $\text{Y}_2\text{O}_3$  はそれぞれ硝酸塩の硝酸マグネシウム [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ナカライテクノス株式会社製、純度 99.0%] および硝酸イットリウム [ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業株式会社製、純度 99.9%] を用いた。

まず、添加物の  $\text{MgO}$  は酸化物換算で 0.1~1.0wt% となるようにマグネシウム硝酸塩を、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  は酸化物換算で 1.0~10.0wt% になるようにイットリウム硝酸塩を水溶液にして MP-40 に混合し、混合溶液を乾燥機中に  $110^\circ\text{C}$  で 15 時間乾燥し混合粉末を作成した。

この混合粉末を  $\text{MgO}$  添加試料は  $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加試料は  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間仮焼を行い結晶水を除き、分解して酸化物とした。この仮焼温度は TG（島津製作所製、TGA-50H 高温型）、および DTA（島津製作所製、DTA-50）を用い昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  でそれぞれ室温から  $500^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  まで測定し、その結果から XRD（日本電子製、JDX-8030）にて硝酸塩が酸化物になっているのを確認し、決定した。なお、仮焼粉末は乳鉢（ニッカー製、HD 質）を用いて解砕を行い焼成用の出発原料とした。添加量を変えて制作した出発原料は内径  $\phi 15\text{mm}$  の金型を用いて 9.8~196MPa の圧力で成型を行い約 5~5.5mm の厚さのペレット状に予備成型した。また、その予備成型体を 196~294MPa で静水圧成型（油研工業製、ラバープレス YSRP4-10W）を行った。

焼成は炭化ケイ素質発熱体電気炉（いすゞ製作所製、電気マツフル炉、MAX $1600^\circ\text{C}$ ）を用いて昇温速度約  $180^\circ\text{C}/\text{h}$  で 1500、1550、 $1600^\circ\text{C}$  の各温度まで加熱し 3 時間保持し、その後、炉冷した。

### 3. 3 測定および観察

結晶相の同定には X 線回折法（XRD）を用いて行った。測定には、 $\text{CuK}\alpha$  線で印加電圧 40kV、管電流 30mA、ステップ幅  $0.02^\circ$ 、計測時間 1sec の条件で行った。成形体の生かさ密度は体積と重量から算出し、焼成体のかさ密度は 2 時間真空脱気して十分に飽水させ蒸留水を用いて、アルキメデス法により求めた。成形体の加熱による線収縮は焼成の前の寸法をノギスで、焼成後の寸法をマイクロメータを用いて試料を測定し算出した。出発原料、および焼成体の微構造は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。観察には、日本電子製、JSM-6100 を用いた。

## 4. 結果と考察

### 4. 1 焼結用原料粉末

添加物を混合し、仮焼を行った焼結用の原料粉末は解砕を行った。解砕した原料粉末の粒度分布を測定した。原料のムライト単体 MP40 および、CM3、CY1、CY3 の試料の粒度分布の測定結果を Fig. 1~Fig. 4 に示す。

測定結果を見ると解砕を行ったことによりほぼ原料のムライト単体の比表面積に近似した十分に微細な粉体になっていた。

Fig.1 出発原料ムライトの粒度分布(MP-40)

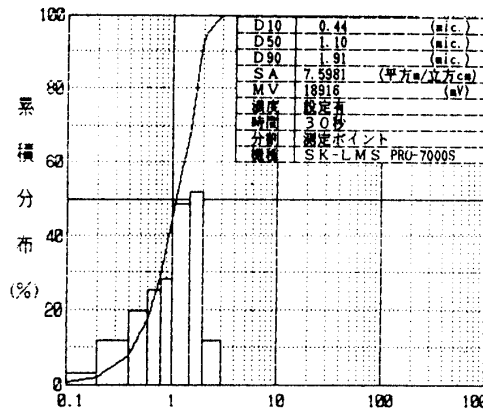


Fig.2  $\text{MgO}$ 0.3wt%添加ムライトの粒度分布(CM3)

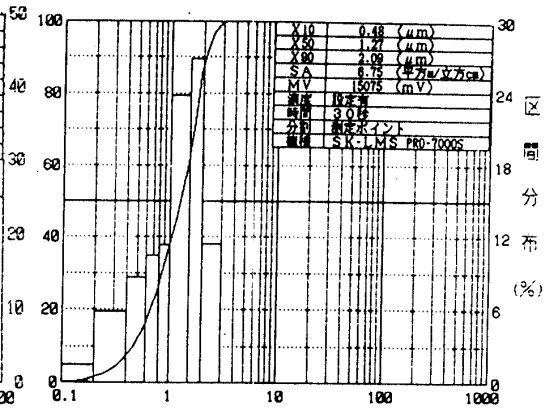


Fig.3  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 1wt%添加ムライトの粒度分布(CY1)

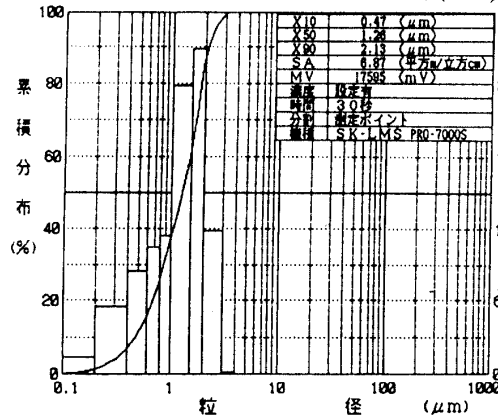
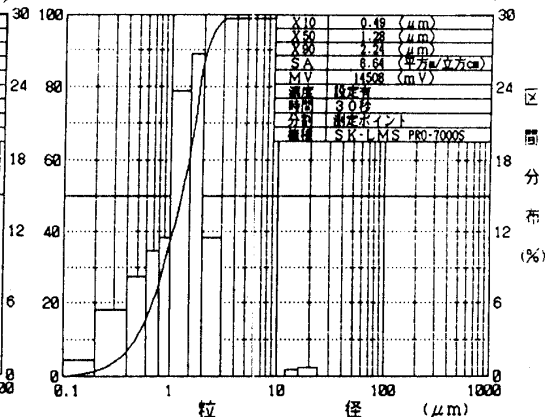


Fig.4  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 3wt%添加ムライトの粒度分布(CY3)



#### 4. 2 緻密化曲線と収縮率

本実験では、成型圧を変えていくつかの成型体を作ったが、成型圧による差はほとんど見られなかった。そこでここでは、主に金型にて196MPaで予備成型し、294MPaで静水圧成型した試料について述べる。

Table. 3~Table. 4 に各焼成温度での焼成のかさ密度、相対密度、収縮率を示す。Fig. 5、Fig. 6 に添加物の添加量とかさ密度の関係を示す。ムライト単体のかさ密度は1600℃、3時間の焼成によっても2.57g/cm<sup>3</sup>で相対密度81%までしか焼結は進行しなかった。これに対して $\text{MgO}$ を0.3wt%添加したものでは1550℃で3.01g/cm<sup>3</sup>となり、相対密度95.01%となった。また $\text{Y}_2\text{O}_3$ では3wt%添加したものが1500℃で3.13g/cm<sup>3</sup>となり、実に相対密度97.01%となった。どちらの添加物でもムライト単体比べて比較的低い温度で焼結が進行するのがわかる。しかし、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を過剰に添加した試料では高温で焼成するほどかさ密度が多少低下する傾向が見られた。また、 $\text{MgO}$ 添加試料では、焼結体のかさ密度は1500℃の焼結では添加量とともにかさ密度は上昇し、1wt%添加のものが3.12g/cm<sup>3</sup>となり、相対密度98.37%を示した。1550℃で焼結したものでは0.5wt%以上の添加量で、ほぼ3.10g/cm<sup>3</sup>の一定値を示した。1600℃の焼結体では0.3wt%の添加量で、ほぼ3.13g/cm<sup>3</sup>となったが、1.0wt%添加したものでは3.10g/cm<sup>3</sup>とわずかながらかさ密度は低下した。一方、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した試料では、1500℃では、添加量の増加に伴ってかさ密度は上昇し、10wt%添加した試料では3.18g/cm<sup>3</sup>と本実験中で最高の値を示した。1550℃では、2.0wt%以上の添加量で3.14g/cm<sup>3</sup>の一定値を示した。1600℃の焼成では1wt%以上の添加でほぼ3.13g/cm<sup>3</sup>の一定の値を示したが、その相対密度は $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加量の増加とともに低下した。

$\text{MgO}$ 、および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加量と線収縮率の関係では、両方の添加試料で、温度の上昇、添加量の増加にともない線収縮率は上昇しており、添加物量とかさ密度の結果ともよく対応している。

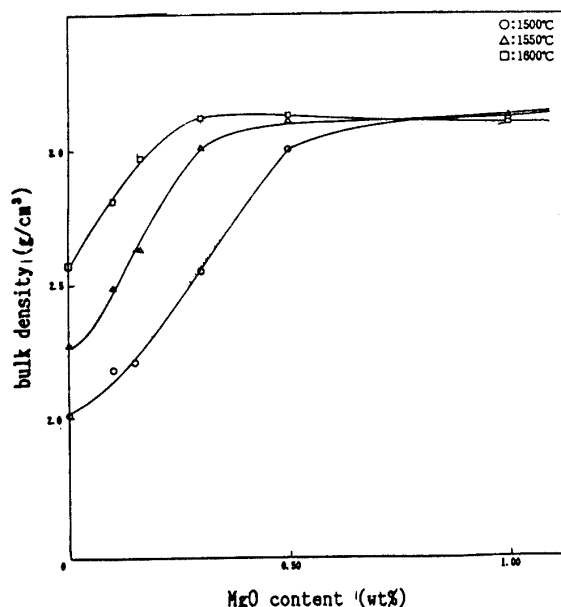
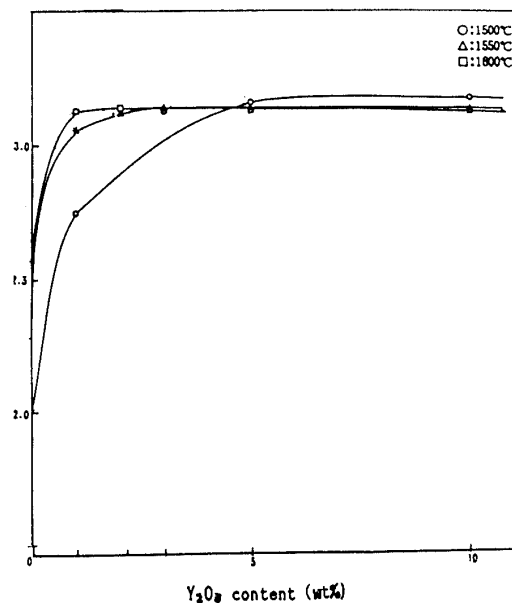
Table.3 1500℃焼成体の嵩密度、相対密度、収縮率

	アルキメデス法		寸法重量法		収縮率		
	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	直径 (%)	厚さ (%)	体積 (%)
CM010	2.18	88.88	2.18	87.15	7.92	8.85	21.02
CM015	2.21	89.88	2.18	88.07	8.35	8.09	21.12
CM030	2.55	90.56	2.50	78.80	12.41	11.45	32.07
CM050	3.00	94.62	2.95	93.04	17.36	15.91	42.57
CM100	3.12	98.37	3.08	96.50	18.42	16.15	44.19
CY01	2.75	86.31	2.71	85.02	14.85	14.00	37.38
CY02							
CY03	3.13	97.01	3.07	95.18	18.42	17.00	44.78
CY05	3.16	96.74	3.08	94.57	18.48	16.30	44.38
CY10	3.18	94.78	3.10	92.40	18.61	16.70	44.83
無添加	2.01	83.41	1.97	82.25	7.06	5.12	18.05

Table.4 1550℃焼成体の嵩密度、相対密度、収縮率

	アルキメデス法		寸法重量法		収縮率		
	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	直径 (%)	厚さ (%)	体積 (%)
CM010	2.49	78.58	2.44	77.11	12.08	10.09	30.50
CM015	2.63	82.85	2.54	80.19	13.17	12.34	33.91
CM030	3.01	95.01	3.00	94.56	17.26	17.45	43.49
CM050	3.11	98.08	3.08	97.09	18.51	17.00	44.89
CM100	3.13	98.48	3.04	95.83	18.25	15.86	43.97
CY01	3.08	95.90	2.99	93.66	17.89	16.09	43.15
CY02	3.12	97.38	3.06	95.56	18.09	17.45	44.61
CY03	3.15	97.55	3.08	95.57	18.48	17.27	45.15
CY05	3.14	96.20	3.09	94.87	18.38	16.88	44.83
CY10	3.14	93.63	3.08	91.80	18.61	16.11	44.43
無添加	2.28	71.89	1.84	58.08	9.97	1.21	9.51

Fig.5 Effect of MgO content on the bulk density of mullite

Fig.6 Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the bulk density of mullite

#### 4. 3 焼成過程の結晶相変化

Fig. 7 に MgO 添加量の 1550℃焼成違う試料の XRD パターンを代表例として示す。したがって順に MgO の添加量が増加している。それぞれの図を見ると MgO の添加量、焼成温度を変えてもムライト以外のピークは認められなかった。これは、MgO がムライトに固溶しているためと考えられる。これは、Ismail ら<sup>5)</sup>の報告によっても確認されている。

次に Fig. 8 に Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量の違う試料の XRD パターンの代表例を示す。1550℃で焼成した試料の XRD パターンを見ると CY10 のように添加量の多い試料にはイットリウムケイ酸塩と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成している。これは 1500℃で焼成した試料および 1600℃で焼成した試料の XRD パターンにも見られる傾向であり、さらに Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10wt% 添加試料の 1600℃焼成体の XRD パターンにはシリマナイト、および SiO<sub>2</sub> とおむれるピークも観察された。

この様に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量によって試料の焼成温度における反応生成相が異なる。I. A. Bondar ら<sup>14)</sup>の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 系の相平衡状態図によると、この三成分系の共晶温度は約 1350℃であり、これ以上の温度では液相が生成する。この液相によりムライトの焼

結が促進される、と考えられる。村上ら<sup>15)</sup>の  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系の擬二元系相関図によれば、1345℃以上 1600℃までの温度で液相 (L) のほか、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (YS と略記)、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Y}_2\text{S}$  と略記) + L、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $3\text{A}_2\text{S}$  と略記)、 $\text{Y}_2\text{S} + 3\text{A}_2\text{S}$  + L、L +  $\text{SiO}_2$  (Tridymite, T、

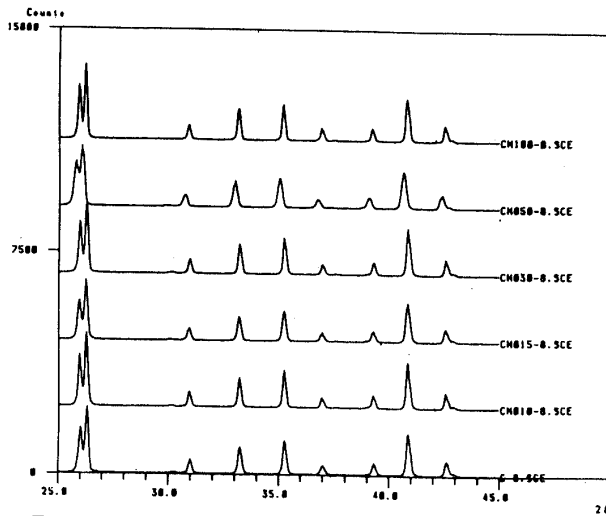


Fig.7 XRD patterns of samples with various amount of  $\text{MgO}$  addition sintered at 1550℃ for 3h

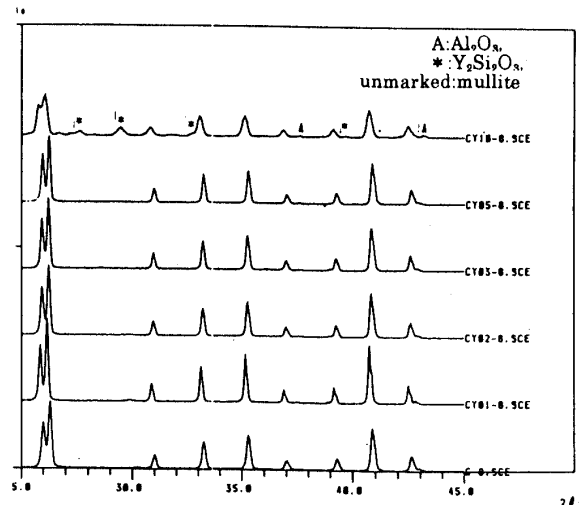
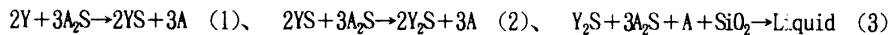


Fig.8 XRD patterns of samples with various amount of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition sintered at 1550℃ for 3h

Cristobalite, C) の生成が、また、1345℃以上では  $\text{Y}_2\text{S} + 3\text{A}_2\text{S} + \text{T}$  の存在が報告されている。なお、 $\text{Y}_2\text{S}$  に  $\alpha \rightarrow \beta$  相転移 ( $\sim 1225^\circ\text{C}$ ) が在ることが Ito ら<sup>16)</sup>により報告されているが、本研究では 1400℃以上の焼成のため生成相は  $\beta$  のみであった。

これらのことから、焼成過程ではほぼ次の様に変化しているものと推察される。ここで式中 A は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Y は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を示す。



すなわち、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  を過剰に添加した試料 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  10wt%) では 1300℃以下で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  とムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) が反応して  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を生成する(1)。つづいて、1300～1390℃で  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  とムライトがさらに反応して  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を生成する(2)、と考えられる<sup>17)</sup>。また、共晶温度以上の領域では(2)で生成した 2 相および、 $3\text{A}_2\text{S}$  と  $\text{SiO}_2$  ( $3\text{A}_2\text{S}$  より難溶したと考えられる) が反応して液相を生成する。

ところで、(1)と(2)の反応によりかなりの量の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が生成すると考えられるが、Fig. 3 の XRD パターンにははっきりでない。このことは次のように考えられる。①Y を含有する化合物の X 線回折パターンの強度は、ムライトと  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも強いので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の X 線回折パターンが全般的に比較的小さくなると感じられる。② $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加量のもっとも多い CY10 試料 (10wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加) で考えると(1)の反応で 100g の混合粉末から 6.77g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成するはずである。しかし、1300℃以下では核生成、成長してきた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の粒径が小さくて、その結晶性が悪いので  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の X 線回折パターンが認められにくくなる。1300℃以上の温度では、(2)の反応により 6.77g の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成するはずである。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  3 成分系の共融温度は約 1350℃であり、これ以上の温度では一部の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  と共融して液相になるため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の X 線回折パターンが小さくなるとおもわれる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  5wt% 添加した CY05 では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成量も比較的小さく、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  と反応して液相になるため  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の X 線回折パターンが小さくなるとおもわれる。このことは 1550℃、および 1600℃の XRD パターンで 5wt% のもので  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  のピークの消えた原因とも考えられる。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  添加ムライトの焼成体中に生成した相の理論密度は、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ : 3.15,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 5.01,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 3.99,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : 4.03 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。これからも判るように  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を過剰に添加した試料では理論密度がムライト単体のものに比べてかなり大きくなる。よって焼成体のかさ密度が  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加量の少ないところからほとんど変化していないため、焼結体の相対密度は、添加量の増加にともない低下すると考えられ、実際に 1600℃の試料では CY01 の相対密度 98.17% であるのに対して CY10 では相対密度 93.21% に低下している。

## 4. 4 微構造観察

MgO 添加試料の破断面のSEM観察では、MgO 添加量の増加にともない焼成体中の気孔は減少している。これは添加量とかさ密度の関係とも一致している。また、添加量の少ない焼結体では粒子は1~3 $\mu\text{m}$ のものからなっているが、1.0wt%添加したものでは等軸状または柱状に粒成長しているのが見られる。さらに焼成温度の高い試料では粒子がさらに発達している。また、粒界および粒内に気孔が見られる。これは、MgO 添加によりムライトから $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ が難溶し、 $\text{SiO}$ とMgOの一部が揮発した痕とおもわれる。このことは、1600℃で焼成したMgO1.0wt%添加試料でのかさ密度低下の原因と考えられる。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加試料の破断面のSEM観察結果では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加試料では添加量の増加にともない気孔が大きくなっているのが観察される。さらに1600℃で焼成した10wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加試料では10 $\mu\text{m}$ 程に成長した柱状の粒子が観察され、その周囲には気孔や亀裂の発生が観察され、添加物による粒成長抑制効果は失われている。また、大きな気孔が生成すると体積が若干膨張する。このことも高温で焼成した $\text{Y}_2\text{O}_3$ 過剰添加試料のかさ密度低下の原因と考えられる。

## 5. まとめ

従来ムライトは優れた性質をもつ有用なセラミックスであるにもかかわらず、その製造技術の低さから一部の用途(耐火材等)にしか使われていなかった。しかし、近年のゾルゲル法やアルコキシド加水分解法等の粉体合成技術の進歩により優れた性質をもつ高純度粉体が作られるようになり、その用途が広がりつつある。中でも、ゾルゲル法により調整されたムライト粉末は他の製造法に比べて比較的容易に低コストで高品質なものが作れ、もっとも多く製造されている。しかし、その焼結には、天然原料から作られていた従来の物とほとんどかわらない1650℃近い焼成温度が必要であった。

この焼結性改善のために少量の添加物を加えることにより著しくその焼結温度を下げる事ができた。特に、MgO の添加では0.3wt%の添加で約100℃も低い焼成温度で相対密度95%以上を示し、また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加では3wt%の添加で実に約150℃も低い焼結温度で相対密度97%以上を示した。

しかし、MgO、または $\text{Y}_2\text{O}_3$ をムライトに過剰に添加することは緻密化を阻害することとなった。これは、MgO ではムライトの分解による $\text{SiO}_2$ 、MgOの揮発、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ では、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の生成や液相の形成により非常に大きな柱状晶の形成によるものと思われる。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加量によってムライトの焼成温度における反応生成相が異なる。このような焼成過程での反応および生成相の変化を $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系相平衡状態図などから考察した。

本実験により高純度ムライトの焼結性改善に少量のMgOや $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加が有効であることが確認できた。

## 参考文献

- 1) 宗宮重行, 新素材シリーズ"ムライト2", 1-11 (1985)
- 2) P. C. Dokko, et al., J. Am. Ceram. Soc., 60, 150 (1977)
- 3) P. A. Lessing, et al., J. Am. Ceram. Soc., 58, 194 (1975)
- 4) 神崎修三 他, 窯協, 95, 1213-18 (1987)
- 5) M. G. M. U. ISMAIL, et al., J. Mater. Sci., 25, 2619-2625 (1990)
- 6) 志賀弘 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, [9], 798-802 (1991)
- 7) 森利之 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, [5], 351-356 (1991)
- 8) 三田村孝 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, [5], 351-356 (1991)
- 9) M. G. M. U. ISMAIL, et al., 新素材シリーズ"ムライト2", 69-80 (1985)
- 10) 御立千秋 他, 新素材シリーズ"ムライト2", 21-29 (1985)
- 11) 濱野健也 他, 窯業協会誌, 94, [8], 122-126 (1986)
- 12) 山岸千丈 他, 新素材シリーズ"ムライト2", 81-92 (1985)
- 13) 新素材マニュアル編集委員会編, 新素材マニュアル'92, テクノプラザ, 38 (1992)
- 14) I. A. Bondar et al., "Phase Diagram for Ceramist", The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, vol. II, 96, 165 (1969)
- 15) 村上勇一郎 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 215-221 (1991)
- 16) J. Ito, et al., Am. Miner., 53, 1940-1952 (1968)
- 17) 黄啓祥 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, [9], 1159-1164 (1992)

(平成9年12月5日受理)