コーディエライトセラミックスの微構造及び物性に及ぼすカオリン原料の 仮焼処理及び粉碎処理の影響

中原理栄・近藤祥人・中川善兵衛*・濱野健也†

香川県工業技術センター, 761-8031 高松市郷東町 587-1

*秋田大学工学資源学部附属素材資源システム研究施設, 010-8502 秋田市手形学園町 1-1

Effects of Calcination and Grinding of Starting Kaolin Material on Microstructure and Physical Properties of Cordierite Ceramics

Masae NAKAHARA, Yoshihito KONDO, Zenbe-e NAKAGAWA* and Kenya HAMANO**

Kagawa Industrial Technology Center, 587-1, Goto-cho, Takamatsu-shi 761-8031

*Research Institute of Materials and Resources, Faculty of Engineering and Resources Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita-shi 010-8502

Cordierite sintered bodies were prepared from the mixtures of raw or calcined materials, which were composed of kaolinite, talc and alumina. As many cracks occurred in sintered bodies prepared from mixture of raw materials, the bodies experienced the low thermal expansion coefficients of $1.06\text{--}1.39 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ($25\text{--}900^{\circ}\text{C}$), and the low bending strengths of $50\text{--}70$ MPa. The cracks were caused by the orientation of cordierite crystals during the sintering process, owing to the orientation of kaolinite in the forming process. On the other hand, in bodies sintered from the mixture of calcined materials, there were no cracks, the thermal expansion coefficients were higher, about $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, and the bending strength was about 120 MPa.

[Received April 19, 1999; Accepted August 23, 1999]

Key-words: Cordierite, Kaolin material, Calcination, Microcrack, Orientation, Densification

1. 緒 言

コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) セラミックスの低熱膨張性は、コーディエライトの結晶構造に起因する低熱膨張性に加えて、熱膨張の異方性を利用することで大きな効果をあげている。コーディエライトを加熱すると、結晶は a 軸方向で膨張し、 c 軸方向で収縮する^{1),2)}。排ガス浄化用の触媒担体 (ハニカム) はこの特性を利用したもので、ハニカムの押出し成形時に、その押出し方向に板状結晶であるカオリンやタルクが配向し、その結果として焼成時に生成するコーディエライト結晶も配向して、ハニカムの薄壁に垂直な方向に熱膨張の大きな a 軸が揃う³⁾。このコーディエライト結晶の配向の結果としてハニカムの熱膨張係数は $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と小さな値となるが、機械的強度が小さいという難点がある。

一方、著者らはカオリンとタルクの仮焼物及びアルミナ混合物を湿式ボールミル法により微粉碎することで、緻密なコーディエライト焼結体を作製し、熱膨張係数が $2.0\text{--}2.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ でハニカムに比べて熱膨張は大きい、曲げ強さは $140\text{--}160$ MPa で強度の大きい焼結体が得られることを報告した⁴⁾。ハニカムの場合は、押出し成形により扁平なカオリン、タルクが配向し、コーディエライト結晶が配向する。しかし、著者らの実験では、プレス成形を行っているため押出し成形に比べて粒子の配向が起こりにくいばかりでなく、カオリン、タルクをあらかじめ仮焼、粉碎処理しているため、板状の形態が壊れ構造的には非晶質の状態からコーディエライト結晶がランダムな方向に発達しているものと考えられる。また、タルクは反応過程で溶融して液相となる⁵⁾ことからその構造骨格が失われるので、生成するコーディエライト結晶の配向に、使用する原料が影響するとすればカオリンの影響が大きいことも推測される。

本研究では、カオリン、タルクの仮焼処理の有無及び粉碎処理が成形体中のカオリン、タルクの配向に影響を及ぼし、その結果コーディエライト焼結体の強度や熱膨張係数にも影響を与えることを明らかにした。

2. 実験方法

本研究で使用した原料は、ジョージアカオリン (住友商事, KCS-SD)、中国産タルク (松村産業, Hi Filler #10)、 α アルミナ (昭和電工, AL-160SG) である。各原料の化学組成を表 1 に示す。これらの原料からモル比がコーディエライト理論組成の $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ となるように、2 種類の配合物試料を作製した。一つは仮焼処理をしていないカオリンとタルク、アルミナの組み合わせで、他方は 1000°C で 5 h 処理したカオリンとタルクの仮焼物とアルミナの組み合わせである。これらの配合物をアルミナ製ボールミル (ボール: $3\text{ mm } \phi$, ポット容量: 3 l) により水を媒体として 1, 3 d 湿式粉碎し、バインダー (信越化学工業製, SMR-10H) を 3% 添加後、スプレードライヤーにより顆粒粉末を調製した。これらの顆粒粉末を 100 MPa の圧力で一軸プレスにより $50 \times 50 \times 5\text{ mm}^3$ の板状に予備成形し、 300 MPa で CIP 成形した後、 1300°C で 1 h 焼成した。得られた 4 種類の試料に対して、仮焼処理をしていない 1, 3 d 粉碎物を MAS-MG1, MAS-MG3, 仮焼処理をした 1, 3 d 粉碎物を MAS-G1, MAS-G3 と表記する。

成形時のカオリンとタルクの配向を検討するために、X 線回折装置 (Philips 社製, PW1729) によりカオリンとタルクの (00 n) 面の X 線回折強度を測定した。各粉碎物の顆粒粉末をガラス製試料ホルダーの凹部に軽く充填し表面をならした面と成形体の加圧面とを測定面とした。得られた焼結体について、見掛け気孔率、曲げ強さ、熱膨張収縮曲線、コーディエライト結晶の配向度の測定及び組織観察を行った。見掛け気孔率の測定は水を媒体とするアルキメデス法により行った。次に

† 元東京工業大学, 194-0043 町田市成瀬台 3-31-10
Present address: 3-31-10, Narusedai, Machida-shi
194-0043

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

material	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	mass%								
Georgia kaolin	14.6	43.8	38.7	0.54	1.86	—	0.06	0.39	0.09
talc	4.7	64.9	0.15	0.06	—	30.0	0.05	0.11	—
α -alumina	0.7	0.03	99.9	0.02	—	—	0.06	0.05	—

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for ground mixtures.
K : Kaolinite, T : Talc, C : Corundum, E : Enstatite

1300°C焼結体を4×6×40 mmの板状に切断加工し、作製した6本のテストピースについて、3点荷重法による曲げ強さの測定（スパン30 mm、クロスヘッドスピード0.5 mm/min）を行った。熱膨張収縮曲線は、プレス面に水平な方向を測定方向とし、熱機械試験機（真空理工製、MTS9000）を用いて昇温速度10°C/min、50～900°Cの温度範囲で測定した。焼結体中のコーディエライト結晶の配向度合は、X線回折装置により焼成面のX線回折強度を測定して、コーディエライトの(110)面、(002)面のX線強度を次式³⁾に代入し、配向度として求めた。

$$\text{配向度} = I_{(110)} / (I_{(110)} + I_{(002)})$$

焼結体の組織は、1300°C焼結体の切断面を研磨した後、1200°Cで1 h熱エッチングを行った面について走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、JSM-840）により観察した。

3. 結果と考察

3.1 成形体のカオリン及びタルクの配向

図1に測定した各粉碎物の顆粒粉末と成形面のX線回折結果を示す。仮焼していないカオリン、タルクを配合したMAS-MG1、MAS-MG3粉碎物の場合、粉末状態ではカオリン、タルクの(00n)面のX線強度は、粉碎時間に関係なくほとんど同じであった。各粉碎物の粉末と成形体の(00n)面のX線強度を比較すると、成形体では(00n)面のX線強度が増大した。更に、成形体で比較した場合、粉碎時間が長くなるとカオリン、タルクの(00n)面のX線強度は減少した。これに対して、仮焼したカオリン、タルクを配合したMAS-G1、MAS-G3粉碎物では、カオリンは非晶質になり、タルクも分解してエンスタタイトの生成が認められ、カオリン、タルクの(00n)面のピークは消失した。仮焼物を使用した場合は、粉末と成形体ではX線回折結果に差は認められず、粉碎時間の影響もほとんど認められなかった。

これらの結果から、仮焼しないカオリン、タルクを成形時に加圧することにより、カオリン、タルクのc軸が加圧面に垂直に配向することが明らかになった。カオリン、タルクのc軸は板状結晶の扁平な面に対して垂直方向であるため、カオリン、タルクの扁平な面が加圧面に水平に配向することになる。更に、粉碎することにより(00n)面のピーク強度が減少することから、粉碎処理がカオリン、タルクの配向に影響を与えていることも分かった。仮焼物では、カオリン、タルクは非晶質あるいは他の鉱物に分解しているため、成形時には加圧による原料粒子の配向は起こりにくいと考えられる。

3.2 焼結体の諸物性

表2に1300°C焼結体の見掛け気孔率、曲げ強さ、熱膨張係数、コーディエライト結晶の配向度の測定結果を示す。見掛け

気孔率は、仮焼処理の有無にかかわらず小さな値で緻密化しているが、仮焼処理をしない原料を直接配合した場合は、0.3%とわずかながら見掛けの気孔率を示した。曲げ強さは、仮焼処理をしたMAS-G1、MAS-G3の強度が、仮焼処理をしないMAS-MG1、MAS-MG3に比べて明らかに大きくなり、仮焼処理を行うことで強度が大きくなっていることが分かった。また、粉碎時間が長くなると、MAS-MG系、MAS-G系のいずれも焼結体の強度は増大した。これは、粉碎時間が長くなると粉碎物の粒径が小さくなり、更に粉碎物がより均一に混合されるようになることによる効果と思われる。

熱膨張係数は、仮焼処理をしたものに比べて、仮焼処理をしないものの方が小さくなった。仮焼処理をしているものは、粉碎時間が増大しても熱膨張係数はほとんど変わらなかった。しかし、仮焼しない原料を配合した場合は3 d粉碎したMAS-MG3の熱膨張係数が、1 dのMAS-MG1に比べて大きくなった。これは粉碎処理により粒子が細くなることで、顆粒内での板状粒子の配向が小さくなり、コーディエライト結晶の配向が起こりにくくなったためと考えられる。

配向度は、仮焼処理せずに1 d粉碎したMAS-MG1では0.83で、この値は押出し法で成形された配向品の押出し方向に垂直な面の配向度0.86³⁾とほぼ同じであった。更に3 d粉碎したMAS-MG3の配向度は0.75に減少し、長時間の粉碎によりカオリン、タルクの粒径が小さくなるとともに粒子形状も変化したため、成形時に原料粒子の配向が抑制されたと考えられる。一方、仮焼処理した原料から調製されたMAS-G1、MAS-G3の配向度は無配向品の配向度の0.68³⁾に近い値となった。仮焼処理により、板状でなくなった原料粒子がランダムに充填されたため、焼成時に生成するコーディエライト結晶が配向しにくくなったことを示している。

3.3 コーディエライト焼結体の組織

図2にMAS-MG3、MAS-G3の1300°C焼結体の研磨、熱エッチング面のSEM写真の例を示す。仮焼処理をしていないMAS-MG3では、写真にみられるような不規則な亀裂が相当数観察され、1～2 μmの大きなコーディエライト結晶が比較的配向して発達していることが分かる。仮焼処理したMAS-G3では、サブミクロンの細かく大きさのそろった等軸的塊状のコーディエライト結晶からなる緻密な組織が観察され、亀裂は観察されなかった。組織観察では、原料の仮焼処理の有無により、発達するコーディエライト結晶の大きさに違いがあり、亀裂の発生に関与していることが分かった。カオリン、タルクを仮焼処理しない場合、コーディエライト結晶粒子は互いに配向して大きく成長し、そのため方位の異なる配向グループ間に冷却中大きな応力を生じ、それらの間に、亀裂が発生するもの

Table 2. Properties of Specimens Sintered at 1300°C

Specimen	Apparent porosity %	Bending strength MPa	Coefficient of thermal expansion 10 ⁻⁶ /°C	Degree of orientation I ₍₁₁₀₎ /(I ₍₁₁₀₎ +I ₍₀₀₂₎)
MAS-MG1	0.3	50	1.06	0.83
MAS-MG3	0.3	70	1.39	0.75
MAS-G1	0	113	2.09	0.71
MAS-G3	0	120	2.06	0.69

Fig. 2. SEM photographs of polished and thermal etched surface of specimens sintered at 1300°C.

と考えられる。

3.4 コーディエライト焼結体の熱膨張のヒステリシス

図3に、MAS-MG3, MAS-G3の1300°C焼結体の熱膨張曲線のヒステリシスの測定結果を示す。加熱、冷却過程で仮焼処理しているMAS-G3はほぼ同じ大きさの膨張、収縮を示すが、仮焼処理をしていないMAS-MG3では加熱、冷却過程で膨張曲線と収縮曲線は交差して、加熱膨張時の膨張係数の方が収縮時の係数より小さくなった。後者の現象は焼結体に亀裂が存在し、加熱中それらが閉塞、冷却中に焼き付きを起こすことにより、加熱中はコーディエライト結晶の膨張量を吸収するのに対し、冷却中は収縮量がそのまま現れて係数が大きくなり、更なる冷却によってコーディエライト結晶の配向グループ間に開裂が起こることを示唆していると考えられる。この熱膨張のヒステリシスからも、カオリン、タルクの仮焼処理の有無が焼結体の亀裂の発生に影響を及ぼしていることが分かる。

4. 結 論

コーディエライト焼結体の微構造及び物性に及ぼすカオリン、タルク原料の予備仮焼処理と粉碎処理の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 予備仮焼処理をしない原料を直接用いて配合し成形し

Fig. 3. Thermal expansion curves of specimens sintered at 1300°C.

た場合、曲げ強さは比較的小さくなるが熱膨張係数の小さい焼結体を得られた。この場合、成形時にカオリン、タルクが配向することにより、焼成時に生成するコーディエライト結晶粒子が互いに配向して大きく成長する。そのため方位の異なる配向グループ間に冷却中大きな応力を生じ、それらの間に亀裂が発生すると考えられる。

(2) 原料を仮焼処理しない場合、粉碎処理によりカオリン、タルクの配向が減少した。その結果、コーディエライト結晶の配向度は小さくなり、熱膨張係数は増大し曲げ強さも増大した。

(3) 仮焼処理をした原料を用い配合、成形した場合は、カオリン、タルクは非晶質になり、粉碎処理により更に粒子が不規則な形状となって、成形時にランダムに充填される。そのため、焼結体に生成するコーディエライト結晶が細かく無秩序に密に発達し、亀裂が発生しないため、曲げ強さが大きく、熱膨張係数の大きい焼結体を得られた。

文 献

- 1) M. F. Hochella, Jr., G. E. Brown, Jr., F. K. Ross and G. V. Gibbs, *Am. Mineralog.*, 64, 337-51 (1979).
- 2) S. Udagawa and H. Ikawa, Proceedings of the 18th Symposium on the Basic of Ceramics, Japan (1980) p. 8 [in Japanese].
- 3) I. M. Lachman, R. D. Bagley and M. Lewis, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 202-05 (1981).
- 4) M. Nakahara, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 308-12 (1999).
- 5) M. Nakahara, Y. Hashizuka, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 18-22 (1994) [in Japanese].