溶出処理によるムライト質多孔体の製造

阿部久雄・関 秀哉・福永昭夫・江頭 誠*

(長崎県窯業試験場, 859-37 長崎県東彼杵郡波佐見町井石郷 2240)
 (* 長崎大学工学部材料工学科, 852 長崎市文教町 1-14)

Preparation of Porous Mullite Ceramics by Leaching Method

Hisao ABE, Hideya SEKI, Akio FUKUNAGA and Makoto EGASHIRA*

(Nagasaki Prefectural Ceramic Research Institute, 2240, Iseki-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun, Nagasaki 859-37)
 (* Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852)

Porous mullite ceramics were prepared by leaching glassy matrixes with a mixed acid from the sintered samples with compositions $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/3, 3, 1/2, 1/1$ and $3/2$ in molar ratio. The shape of the mullite crystals were granular for the samples from submicron powder mixtures of Al_2O_3 and SiO_2 sintered at $1400^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$. Addition of CaO , MgO , BaO , TiO_2 , or Fe_2O_3 (5 wt%) to the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system with composition $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/3, 3$ promoted the formation of elongated or needle-like mullite crystals. Effects of these oxides on the formation of mullite grains with high aspect ratio were discussed on the basis of the ternary phase diagrams. Average pore sizes of the leached porous mullite ceramics were in the range of $0.4\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$, and became larger in the order of $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{none} > \text{BaO} > \text{TiO}_2$ in additives. The pore size measured by mercury-penetration method agreed with that observed by SEM.

[Received October 19, 1988; Accepted March 16, 1989]

Key-words : Mullite, Porous ceramics, Leaching, Pore size distribution, Elongation of crystals

1. 緒 言

セラミックスの多孔体は機械的強度・耐熱性・化学的安定性に優れており、化学工業・食品醸造・建設等、各方面での利用が検討されている^{1)~3)}。セラミックスの多孔体を製造するには、セラミックス粉体の初期焼結によってできる気孔を利用する方法や、可燃性の気孔形成材を添加して焼成時にこれを消失させ、気孔を形成する方法などが一般的である^{4)~6)}。

著者らは Al_2O_3 と SiO_2 を主成分とするセラミックスの焼成体中にしばしばよく発達したムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の結晶が認められることに着目し、そのマトリックスを酸処理により除いてムライト質の多孔体を製造することを考えた。本稿では、サブミクロンの粉体を出発原料とした $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 2成分系及び $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ 3成分系 (M_xO_y : MgO , CaO , BaO , TiO_2 , Fe_2O_3) 試料の $1400^\circ\text{--}1600^\circ\text{C}$ における焼成体中の構成相の変化、並びにこの焼成体のマトリックスを酸処理することによって得られるムライト質の多孔体の組織と細孔分布について検討した。

2. 実験方法

2.1 出発原料

SiO_2 原料としては純度 99.7 wt% のケイ石粉 (α -石英, 日室工業製) をアトリションミルで 120 h 粉砕し

Fig. 1. Particle size distribution of starting materials.

平均粒径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ にしたものの、また Al_2O_3 原料としては純度 99.6 wt% のギブサイト仮焼物 (ρ -アルミナ, 住友化学工業製・商品名: 水硬性アルミナ) をそれぞれ用いた。粒度分布を図 1 に示す。金属化合物としては TiO_2 , Fe_2O_3 については試薬特級をそのまま用いたが, MgO は水酸化物を、また CaO , BaO については炭酸塩の試薬特級を用いた。

2.2 供試組成

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 2成分系試料 (以下 2成分系と記す) については、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比がモル比で $1/3, 3, 1/2, 1/1, 3/2$ の 4 種の組成を選んだ。また $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ 3成分系試料 (以下 3成分系と記す) は上記の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/3, 3$ の試料に既述の金属化合物を酸化物換算でそれぞれ 5 wt% 添加したものを実験に供した。

2.3 試験体の作製

上記の組成の調合物をアルミナ製のポットミルにとり水分 50 wt% の水系懸濁液としたのち 24 h 混合・粉砕した。この懸濁液をセッコウ板上に展開・脱水して板状の成形体とし 105°C で乾燥後、1400°, 1500°, 1600°C の各温度で 1 h 焼成した。昇温速度は 100°C/h とし降温は炉冷により行った。

2.4 焼成体の構成相

粉末 X 線回折により焼成体における構成相の同定を行うとともに、内部標準としてフルオライト (CaF₂) を 10 wt% 添加し、ムライト・ α -クリストバライト・ α -アルミナの相対量の変化を調べた。

2.5 酸処理及び組織の評価

焼成体を混酸 (HF, HCl, H₂SO₄ 及び H₂O の等量混合物) 中に 24 h 浸漬し、ガラス質のマトリックスを溶出した。水洗・乾燥後、破断面の組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。またこの試料の細孔分布を水銀圧入式の細孔分布測定器によって測定した。細孔径は試料に対する水銀の接触角 θ を 140°, 水銀の表面張力 γ を 480 dyn/cm とし次式によって計算した。ここに r は細孔半径 ($\text{\AA}$)、 p は圧力 (kg/cm^2) である⁷⁾。

$$r = \frac{-2 \gamma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

3. 結果及び考察

3.1 Al₂O₃-SiO₂ 2 成分系における組成の影響

2 成分系の各焼成温度における構成相の変化をムライト、 α -クリストバライト、 α -アルミナについて図 2 に示す。すなわち、図 2 は内部標準としてのフルオライト (f) の (220) 回折線を基準にして、ムライト (m) の (110)

回折線、 α -アルミナ (a) の (024) 回折線、 α -クリストバライト (c) の (101) 回折線の相対強度 (ピーク面積) の変化を示したものである。4 種の 2 成分系試料のうちムライトの量論組成になっているのは、Al₂O₃/SiO₂ = 3/2 の試料で、そのほかはいずれも過剰の SiO₂ を含む。一般に過剰の SiO₂ は焼成中に石英からクリストバライトに変化することが多い。このクリストバライトは試料の冷却時に約 200°C で β 型から α 型へ転移するが、このときの体積変化がはなはだ大きいので、試料中のクリストバライトの量が多いと試料にクラックを生じさせたり、場合によっては破壊を起こすことがある。本実験では焼成体を多孔体の前駆体とするため、欠陥のない焼成体を作製する必要がある、その見地からは試料中のクリストバライトが多いことは好ましくない。この実験でも 1400°C のときすべての試料でクリストバライトを生じた。クリストバライトの残存の程度は、過剰の SiO₂ が多い順に大きいが、Al₂O₃/SiO₂ 比が 1/1, 3/2 の試料間ではほとんど差がない。ただし 1400°C の焼成ではアルミナも相当量残っておりムライト化は完全には進んでいない。

1500°C では、SiO₂ 量が多い Al₂O₃/SiO₂ 比が 1/3.3 と 1/2 の試料でクリストバライトは残っているが、アルミナはほぼ消失しており、アルミナのほとんどはムライトに変わったものと思われる。一方、これらの試料と比較して、Al₂O₃ 含有量の多い Al₂O₃/SiO₂ = 1/1, 3/2 の試料では、クリストバライトは消失し α -アルミナが残存した。Al₂O₃/SiO₂ 比が 1/1, 3/2 の試料では SiO₂ 量はムライト組成より多いにもかかわらず、このように α -アルミナが残存したが、X 線回折の結果では生成したガラス量はわずかなため、未反応の SiO₂ が非晶質相と

Fig. 2. Changes of relative X-ray intensity of phases in the system Al₂O₃-SiO₂ sintered at 1400°-1600°C for 1 h.
m : mullite (110), a : α -alumina (024), c : α -cristobalite (101), f : fluorite (220)

Fig. 3. SEM photographs of the fracture surface of the sintered samples in the system Al_2O_3 - SiO_2 at 1500°C (a) and 1600°C (b), and leached samples after sintering at 1500°C (c) and 1600°C (d).

して存在しているとは考え難い。このことについて、準安定状態では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比が 1/2 や 2/1 のムライトが存在することが報告されているが^{8),9)}、今回の実験ではムライト粒子の組成について測定を行っていないので、その詳細は明らかではない。平衡状態図によれば Al_2O_3 - SiO_2 2成分系の最低共融点は 1587°C である⁹⁾。したがって、1500°C 以下の焼成では液相は生成しないはずであるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/2$ の試料ではX線回折の結果、ガラス相が存在していた。恐らくは微量の不純物の関与により、液相が若干生成したものと思われるが、その量はわずかで、物質移動速度が小さいために、以上のように未反応の Al_2O_3 や SiO_2 が残ったものと思われる。

1600°C 焼成は最低共融点を越えており、焼成中に液相が十分に生成したものと推定される。このことは、1600°C ではすべての試料で α -クリストパライトが消失しガラス相になっていることからもうかがえる。このため $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比が 1/1 の試料では α - Al_2O_3 は消失しており、また 3/2 の試料では減少している。ただしX線回折で測定したムライトは 1500°C の結果と大差はない。

SiO_2 含有量が最も多い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比が 1/3.3 の試料の 1500°C と 1600°C 焼成体における酸処理前後の破断

面の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。1500°C 焼成体は気孔率が 25.2% で、焼成体に 2 μm 以上の大きな気孔が残っている。したがって処理後の試料の細孔は溶出によってできた細孔のみではない。一方 1600°C 焼成体では焼結がよく進行していて気孔は消滅しており、気孔率も 0.2% であった。1500°C におけるムライト粒子の形状は不規則で角張っているのに対し、1600°C におけるものは粒状で丸みを帯びている。これは前述のように、ムライト化に関与した液相量の違いによるものであろう。しかしながら、1600°C 焼成試料では焼成中に多量の液相が存在しているにもかかわらず、ムライト粒子は一方向に成長することはなかった。既に種々の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比の 2 成分系試料において、より高温で長時間の焼成によれば、ムライト粒子は一方向に成長することが報告されている^{10),11)}。したがって今回の実験条件は焼成の温度が低く、時間も短いために、ムライトの結晶成長が起こらなかったものと思われる。

図 4 に水銀圧入法により測定した両者の細孔分布を示す。細孔分布はどちらの場合も比較的鋭く、平均細孔径はいずれも 0.6 μm 付近にある。なお、前述のように SEM 観察の結果、1500°C 焼成体の酸処理後の破面では、2 μm 以上の気孔があるようにみえるが (図 4 (b))、

Fig. 4. Pore size distribution of leached samples in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sintered at 1500° and 1600°C.

この領域は水銀圧入法で正確に測定できる領域ではなく、両者の結果が一致しなかったものと思われる。

3.2 第3成分添加の効果

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2成分系に第3成分を添加すれば系の共融温度が低下し、試料の焼結、ムライト化の反応、過剰シリカのガラス化、更にムライト粒子の成長等をより低温の焼成で行うことができると期待される。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/3.3$ の試料に TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , BaO の5種の酸化物を5wt%添加し、その効果を調べた。ここで $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/3.3$ の組成を選んだのは、ガラス相の量を多くし、その酸処理による多孔体の気孔率を大きくするためである。種々の焼成条件における3成分系試料の構成相の変化を表1に示す。また図5には、これら3成分系焼成体の構成相のうち、ムライト、 α -クリストバライト、 α -アルミナの相対量について、その焼成温度による変化を示す。 MgO , CaO , BaO の3種のアルカリ土類金属酸化物を添加した試料では α -クリス

Fig. 5. Changes of relative X-ray intensity of phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ sintered at 1400°-1600°C for 1 h.

m : mullite (110), a : α -alumina (024), c : α -cristobalite (101), f : fluorite (220).

Table 1. Phases of the samples in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ with composition $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/3.3$, sintered at 1400°-1600°C. M : mullite, Cb : α -cristobalite, A : α -alumina, Cd : cordierite, An : anorthite, R : rutile, G : glass phase, -tr : trace

MxOy	Temp. (°C)	1400	1500	1600
no add.		Cb, M, A	M, Cb, A-tr	M, G
MgO		M, Cd, A	M, G	M, G
CaO		M, Cb, G, An, A	M, G	M, G
BaO		M, Cb, A, G	M, G	M, G
TiO ₂		M, Cb, R	M, Cb, G, R-tr	M, G
Fe ₂ O ₃		M, Cb, A-tr	M, Cb	M, Cb, G

トバライトの生成量が少なく、特に CaO , MgO 添加試料では 1400°C の焼成からほとんど消失している。このことは、 CaO , MgO 添加試料においては、1400°C 焼成のとき SiO_2 が第3成分と反応し、それぞれアノサイト、コーディエライトを生成したためと考えられる。 BaO 添加の場合も 1500°C 焼成では消失している。これに対し TiO_2 と Fe_2O_3 を添加した試料では無添加のときよりはクリストバライト量は少なくなるが、アルカリ土類金属酸化物添加の場合より多い。 TiO_2 添加試料では 1500°C 焼成で相当少なくなるが、 Fe_2O_3 添加試料では 1600°C でも消失しておらず、無添加の場合よりもクリストバライトを残しやすいことになる。

α -アルミナについては、 TiO_2 と Fe_2O_3 添加試料では

Fig. 6. X-ray diffraction-patterns of leached samples in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ sintered at 1500°C for 1 h.

Fig. 7. SEM photographs of the leached samples in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ with composition $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/3.3$, sintered at 1400°C - 1600°C , M_xO_y -(a) MgO (1500°C), (b) CaO (1500°C), (c) BaO (1500°C), (d) TiO_2 (1500°C), (e) Fe_2O_3 (1500°C), (f) Fe_2O_3 (1600°C), (g) CaO (1400°C), (h) TiO_2 (1600°C).

1400°C で既に残存していないのに対し、アルカリ土類金属酸化物添加試料ではいずれも残存した。α-アルミナの残存量の減少はムライトの生成量の増加とほぼ対応している。ただし MgO 添加試料については、CaO、BaO 添加試料に比べると 1400°C でのムライトの生成量が低い。このことは前述したコーディエライト相の生成に、Al₂O₃ が消費された結果と思われる。1400°C でムライトの生成が最も多かったのは Fe₂O₃ 添加試料であるが、温度の増加とともに生成量が減少するのは他の試料の場合と異なっている。

3 成分系試料の 1500°C 焼成体の、酸処理後における X 線回折パターンを、無添加試料との比較において図 6 に示す。1500°C 焼成試料のうち、アルカリ土類金属酸化物を添加した焼成体は、既述のようにムライト及びガラス相である。図 6 によれば、酸処理後の試料では、このガラス相はほとんど消失しており、酸処理によって溶出除去されたものと思われる。ただし BaO 及び CaO 添加試料では、ムライト以外の回折ピークが認められる。このうち、CaO 添加試料のピークは半水セッコウ (CaSO₄・0.5 H₂O) によるものであり、また BaO 添加試料のものは二硫酸バリウム (BaS₂O₇) によるものであった。いずれも混酸処理によって生成したものであるが、その量はわずかである。また、Fe₂O₃ 添加試料及び無添加試料焼成体はムライト、ガラス相のほかにクリストバライト相を含んでいたが、この場合もムライト相を残し、他の相は酸処理によって溶出除去された。TiO₂ 添加試料はムライト、ガラス相、クリストバライト相、及び痕跡量のルチルを含んでいた。酸処理後は Fe₂O₃ 添加試料の場合と同様、ガラス相・クリストバライト相は除去されたが、ムライトとともにルチルは残存した。なお、無添加の試料はムライト・クリストバライト相のほかに痕跡量の α-アルミナを含んでいたが、酸処理後はムライトのほか微量の α-アルミナも認められた。以上のことから酸処理によって得られる多孔体はほぼムライトから構成されており、ガラス相・クリストバライト相は溶出されていることが分かる。また α-アルミナ・ルチル等の結晶相は処理後も残存する。

3 成分系の 1500°C 焼成体と一部の 1400°C、1600°C 焼成体について酸処理を行った後の破断面の電子顕微鏡写真を図 7 に示す。1500°C においては BaO、TiO₂ 添加試料で短柱状の組織が、また CaO 添加試料では針状・木片状の組織が示され、更に MgO 添加試料では紡錘状、Fe₂O₃ 添加試料では丸みを帯びた長めの粒状体がそれぞれ示された。CaO 添加試料では 1400°C 焼成体も既に針状の組織になっている。また MgO や Fe₂O₃ 添加試料のように 1500°C では紡錘状や粒状の結晶粒子も、1600°C で焼成すると短柱状に成長した。しかし TiO₂ 添加試料の場合は 1500°C と 1600°C 焼成体の間の差異

は少なかった。また、CaO、BaO 添加試料では結晶の成長方向に平行な空洞が存在するものも観察された。このように第 3 成分を添加すると、Al₂O₃-SiO₂ 2 成分系と比較し、概して一方向に成長したムライト結晶が生成するという特徴を示した。この理由を解明するために、焼成体の構成相と生成するムライト粒子の形状の関係について検討した。

焼成体中に認められたクリストバライトは焼成中に高温型石英が変化したものと思われるが、いったん液相に溶解した場合、炉冷中に融液からクリストバライトが晶出することは考え難く、その場合には非晶質になるであろう。したがって、焼成体中に認められたクリストバライト相は焼成中、終始固相で存在していた可能性が高い。このことから、クリストバライトの残存が多い試料では、焼成中に生成した液相の量は少なかったものと考えられる。例えば、1500°C 以下の Fe₂O₃ 添加試料及び 1400°C 焼成における TiO₂ 添加試料では、クリストバライトの残存量が多く液相の量は少なかったものと思われる。この原因としては添加成分である Fe₂O₃ や TiO₂ のムライトへの固溶が考えられる。特に Fe₂O₃ 添加試料では Fe₂O₃ のムライトへの固溶度は大きく¹²⁾、その結果液相の生成が少なくなったものと思われる。なお、Fe₂O₃ 添加試料では、1600°C や 1500°C よりも 1400°C でムライト生成量が多いが、これは焼成温度の増加に伴って、固溶していた鉄がムライト結晶の外に排出されることや¹²⁾、液相の生成によってムライトが溶解することが原因と思われる。次に TiO₂ 添加試料の場合は、Fe₂O₃ 添加の場合と同様にムライトに固溶することや^{13), 14)}、また添加した TiO₂ はルチル相としても残っており、反応性に乏しいことが液相の生成を抑制したものと思われる。このようにクリストバライトの残存量が多かった Fe₂O₃ 添加の 1400°C、1500°C 焼成試料、及び TiO₂ 添加の 1400°C 焼成試料ではムライト粒子は、不規則で粒状の形態であった。

これに対して、すべての MgO、CaO、BaO 添加試料、1500°C 以上で焼成した TiO₂ 添加試料、及び 1600°C で焼成した Fe₂O₃ 添加試料では、クリストバライトの残存量が少ないが、これは試料中の SiO₂ が液相の生成やムライト化反応、あるいは添加した第 3 成分との反応に関与したためであり、焼成時に試料中で活発な反応が行われたことがうかがわれる。これらの試料では、ムライト粒子は一方向に成長する傾向を示しており、特に CaO 添加試料ではこの傾向が著しかった。

このように、ムライト粒子の一方向への優先的な結晶成長は添加物の種類と焼成の温度に強く依存している。このことを各供試料の状態図に基づいて考察してみる。各試料の 3 成分系最低共融点 (E1)、クリストバライト-ムライト-S (固相) 系の最低共晶温度または包晶温

Table 2. The minimum eutectic point (E1) in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ system, the eutectic or peritectic point (E2) in the mullite-cristobalite-S (solid) system and the minimum formation temperature of the two phases mullite and liquid for the tested composition (M) in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$.

M_xO_y	no add.	MgO	CaO	BaO	TiO_2
E1 (°C)	(1587)	1355	1170	1122	1450
E2 (°C)	(1587)	1440	1345	1296	1450
M (°C)	(1587)	1450	1400	1550	1470

度 (E2), 及び状態図上で供試の組成物がムライト-液相 2 相共存となる最低温度 (M) を表 2 に示す^{15)~19)}. なお, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3 成分系については状態図が確立されておらず不明である.

平衡状態図でみるかぎり, E1 点以下では液相を生成することはない. ただし, 今回の実験では試料は微量の不純物を含むことから, 若干の液相を生成することが考えられるが, その量はわずかであると推測される. 実際の焼成温度 (反応温度) を表 2 の E1 点を比較すると, MgO, CaO, BaO 添加試料では, 1400°C で既に液相が存在しうる条件になっているのに対し, TiO_2 添加の系では 1400°C では液相が存在し得ないか, あるいは上述のように存在してもわずかな量と思われる. このため十分な量の液相が存在する場合と比べ, 物質移動の速度は小さく, 生成したムライトは不規則で粒状の小さな結晶の発達にしか至らなかったものと思われる. すなわち, その写真は示していないが, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2 成分系の液相量が少ない 1400°C と 1500°C 焼成の場合 (図 2 (a)) と形態的に類似していた. また, Fe_2O_3 添加試料の 1400°C 焼成の場合も, TiO_2 添加 1400°C 焼成の場合と類似しており, 同様なことが考えられる.

次に反応温度が E1~E2 の範囲にある場合であるが, E2 が共晶点のときは液相を生成することはない. これは今回の実験では供試組成がムライトの初晶面内にあるからである. しかしながら, E2 点が包晶点のときには, 反応温度が E1 点を越えたところで液相は存在し得ると考えられる. ただし, この場合は液相のほかに 2 種類の固相も共存することになる. MgO 添加試料の 1400°C 焼成の場合がこれに相当する. しかし実際には, X 線回折の結果によれば, 試料中にガラス相はなく, 液相は存在してもわずかであったと考えられる. 表 1 には示していないが, 1300°C では既にコーディエライトが生成しており, このことが液相の生成を抑制したことも考えられる. いずれにしても, この試料の構成粒子は不規則で小さな粒状の形態であった.

平衡状態図における E2~M の温度域では液相は存在するが, SiO_2 の固相も同時に存在する. BaO 添加試料の 1400°, 1500°C 焼成がこれに当たるが, 実際には本

実験の 1500°C 焼成試料ではクリストバライト相は消失し, 既にムライト-ガラス相になっていた. このときのムライトは一方向に成長している (図 7 (c)). 一方, 1400°C 焼成試料では微細な針状粒子は観察されたものの, そのほかに不規則で粒状の粒子が大多数を占めていた. X 線回折の結果によれば, この試料のガラス相の量はわずかで, α -アルミナも残っており, このようなことがムライト粒子の成長を抑制したものと考えられる. 焼成温度が M 以上になると平衡状態では固相の SiO_2 がなくなる. 1400°C 以上の CaO 添加試料, 1500°C 以上の MgO, TiO_2 添加試料がこれに該当し, X 線回折の結果によっても, 各試料ともムライト及びガラス相の 2 相のみ認められた. これらの試料では, 図 6 に示したようにムライト粒子が一方向に成長している. 以上のことから, 3 成分系においてムライト粒子が成長するためには試料中に液相が十分に存在することが必要と思われ, しかもムライト以外の固相が共存しない方が, よく発達したムライト粒子が得られるようである. 固相の存在がムライト粒子の伸長を立体障害的に抑制していることも考えられる. また 3 成分系試料を 2 成分系試料と比較すると, 生成した融液には第 3 成分が加わり, これらはいずれも融液の粘度を低下させたことが考えられる. 更に同じ温度で得られる液相の量を平衡状態図から求めると, 3 成分系試料の方が相当に多くなることが分かる. 例えば $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1/3$. 3 の 2 成分系試料では 1600°C において生成する液相の量は 64 wt% であるが, これに CaO を 5 wt% 添加した試料では液相は 90 wt% である. このようなことが, 3 成分系において, より低温度かつ短時間でムライト粒子が一方向に成長した要因と思われる. なお, 針状ムライト結晶の成長方向は, 本研究では同定していないが, 天草陶土やカオリンなどの天然原料を用いた勝木ら²⁰⁾の結果によれば, [001] の方向となっている.

3 成分系試料の 1500°C 焼成体における溶出処理後の細孔分布を図 8 に示す. 図 8 の結果は, SEM による粒

Fig. 8. Pore size distribution of leached samples in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ sintered at 1500°C for 1 h.

子形態の観察結果とよく対応している。まず、CaO 添加試料の細孔径は $2\sim 4\ \mu\text{m}$ と他の試料に比べ全体的に大きくなっている。これはこの試料の場合に、針状あるいは木片状の比較的大きなムライト結晶が成長した（図 7 (b)）ことと対応している。次に、丸みのある粒状ないしは柱状粒子が生成した TiO_2 、BaO、及び Fe_2O_3 添加試料では細孔分布は比較的鋭くなっている。一方、MgO 添加試料でも類似の粒子形態、同程度の細孔径の存在が認められるが、この場合には $1\ \mu\text{m}$ から $200\ \text{\AA}$ までの細孔も多く、細孔分布は小さい領域の方に大きくそそをひいている。他の試料に比べ、MgO 試料では各結晶粒子の表面には細かい凹凸がみられ、恐らく個々の粒子内部に微細孔が存在しているためであると推察される。微細孔部は除外して、平均細孔径を比較すると、その序列は $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{無添加} > \text{BaO} > \text{TiO}_2$ 各添加試料の順になっている。これは SEM 観察によるムライト粒子の大きさの序列とほぼ一致している。厳密には、無添加試料と BaO 添加試料の序列が逆転しているが、その詳細については明らかではない。

4. 結 論

サブミクロンのアルミナ・シリカ粉体を出発原料として得た焼成体のガラス質マトリックスを、酸処理によって除き、ムライト質の多孔体を製造した。焼成体の構成相と、酸処理後の組織について検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) Al_2O_3 - SiO_2 2 成分系試料における 1500°C 以下の焼成では、未反応の Al_2O_3 や SiO_2 が多く、生成するムライト粒子は不規則で粒状の形態であった。これは Al_2O_3 と SiO_2 が固相で反応したか、あるいは液相が存在しても微量であったためと考えられた。焼成温度が 1600°C を超えるとムライト粒子は丸みを帯び、過剰の SiO_2 は冷却後ガラス相になった。このことは焼成温度が Al_2O_3 - SiO_2 2 成分系共融点を越え、ムライト粒子の成長に多量の液相が関与した結果と考えられた。

(2) Al_2O_3 - SiO_2 - M_2O_3 3 成分系では、第 3 成分の

種類と焼成温度によって一定ではないものの、概してムライト粒子が針状に成長する傾向を示した。ムライト粒子の成長は焼成体の構成相と供試の系の平衡状態図から判断して、各試料ともムライト-液相 2 相共存になる温度以上で著しくなるものと考えられた。

(3) 酸処理後の多孔組織の細孔分布は SEM による観察結果とよく一致した。平均細孔径は $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{無添加} > \text{BaO} > \text{TiO}_2$ の順に大きく、CaO の $3\ \mu\text{m}$ を除くといずれもサブミクロンの細孔であった。

文 献

- 1) 木村尚史, ケミカルエンジニアリング, 5月号, 47-50 (1985).
- 2) 作花済夫, 化学装置, 3月号, 52-58 (1985).
- 3) 日置敏美, セラミックス, 20, 168-74 (1985).
- 4) 懸 欣司, 化学装置, 3月号, 87-95 (1983).
- 5) 橋本虎雄, 化学装置, 3月号, 96-102 (1983).
- 6) 服部 信, “多孔性セラミックスの開発・応用”, 2版, シーエムシー (1985) pp. 1-11.
- 7) 近藤連一, “多孔材料”, 技報堂 (1973) pp. 55-57.
- 8) M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe, S. L. Shinde and P. H. Tewari, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C 338-41 (1988).
- 9) I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 507-12 (1975).
- 10) J. A. Pask and X. W. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 704-07 (1987).
- 11) M. D. Sacks and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 65-70 (1982).
- 12) H. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C 43-45 (1987).
- 13) C. Baudin and J. S. Moya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C 134-36 (1984).
- 14) C. Baudin, M. I. Osendi and J. S. Moya, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2, 185-87 (1983).
- 15) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, Vol. 1, Ed. by M. K. Reser, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1964) p. 123.
- 16) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, *ibid.* (1964) p. 246.
- 17) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, *ibid.* (1964) p. 219.
- 18) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, *ibid.* (1964) p. 261.
- 19) E. M. Levin, H. F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists 1975 supplement”, Edited by M. K. Leser, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1975) p. 220.
- 20) 勝木宏昭, 古田祥知子, ノー瀬弘道, 中尾 浩, セラミックス論文誌, 96, 1081-86 (1988).