ニュージーランドカオリンから生成した針状ムライトの高温特性

勝木 宏昭・川原 昭彦・一ノ瀬 弘道・古田 祥知子・吉田 秀治

(佐賀県窯業試験場ファインセラミックス部, 佐賀県西松浦郡有田町中部 3100-5)

High-Temperature Properties of Needle-Like Mullite Obtained from New Zealand Kaolin

Hiroaki KATSUKI, Akihiko KAWAHARA, Hiromichi ICHINOSE, Sachiko FURUTA and Shuji YOSHIDA

(Ceramics Industrial Research Institute of Saga Prefectural Government,)
(3100-5, Chubu Arita-machi, Nishimatsuura-gun, Saga 844)

Needle-like mullite was prepared by leaching out the silica glass from New Zealand kaolin fired at 1550° to 1700°C. High-temperature properties of the needle-like mullite, such as thermal expansion and thermal shock were examined. Needle-like mullite 1-6 μm long, 0.1-0.5 μm thick was obtained at 1550° and 1600°C, and 10-20 μm long, 1-2 μm thick, at 1650° and 1700°C. The specific surface area of these crystals grown at 1550° and 1650°C were 8.2 and 4.1 m^2/g respectively, and did not decrease with reheating in the temperature range from 1000° to 1650°C for 20-30h. The axial thermal expansion coefficients of crystals at 25°-800°C were $\alpha_a=2.2$, $\alpha_b=3.9$ and $\alpha_c=4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. No evidences of fracture and crack were detected on quenching needle-like mullite crystals from 1150°C to 0°C.

[Received April 24, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Needle-like mullite, Thermal shock, Single crystal, Thermal expansion coefficient, New Zealand kaolin

1. 緒 言

ニュージーランドカオリンを 1650°C で 2 時間焼成したのち、フッ化水素酸 (以下 HF と省す) でガラス相を溶出すると、長さ 10~20 μm 、太さ 1 μm の針状ムライトが密に交錯して得られることを先に著者らは明らかにした¹⁾。この結晶は c 軸方向に成長し、アスペクト比が 10~15 の単結晶であり、また Al_2O_3 と SiO_2 のモル比が約 1.5 であるので、高温構造用セラミックスの強化材としての利用が興味深い。しかしながら、天然粘土鉱物の焼成により生成する針状ムライト²⁾⁻⁴⁾の諸特性については、まだ不明の点が多い。したがって本研究では、ニュージーランドカオリンを 1550°~1650°C で焼成したのち、HF によるガラス相の溶出処理により得られた針状ムライトの高温特性について調べた。

2. 実験方法

2.1 針状ムライトの生成

まず前報¹⁾と同様にして厚さ約 0.25 mm のニュージーランドカオリンのシートを押し出し成形により作製した。乾燥後、1550°, 1600°, 1650°, 1700°C で 2 時間焼成した。ガラス相を十分に溶出させるために、焼成体を 9.2~18.4% HF (40°C) が入ったポリエチレン容器に入れて密封し、42~48 時間処理した。焼成シートの表面よりガラス相の溶出が進むと、HF 溶液が白濁し針状ムライトが容器の底に沈殿する。沈殿したムライトを蒸留水で洗浄 (pH=6~7) して回収した。針状ムライトの結晶を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製、

JXA-840 型)、透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製、100U 型) で観察し、また化学組成は蛍光 X 線 (理学電機製、3070 型) で調べた。更に針状ムライトの比表面積を BET 法比表面積測定装置 (湯浅アイオニクス製、オートソープ 1) で測定するとともに、真密度をピクノメーターにより 20°C の水中で測定した。

2.2 針状ムライトの高温特性

針状ムライトの高温特性を明らかにするために、まず 1550°, 1650°C で生成した結晶を 1000°~1720°C で 4~30 時間再焼成し、形態及び比表面積の変化を調べた。つぎに針状ムライトの熱膨張挙動を調べるために、高温 X 線回折 (マックスサイエンス製、MAP 3 型、40 KV-30 mA, Cu 管球) により 25°~800°C でムライトの (130), (201) 及び (230) 線を測定し、各温度における格子定数を算出して各結晶軸 (a, b, c 軸) の熱膨張率を求めた。なお針状ムライトに Pt 粉末を添加して回折角の補正を行い、格子定数の精密化は格子定数を $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ の関数としてプロットし最小二乗法により行った。更に針状ムライトの熱衝撃性を調べるために、1150°C で 2 時間加熱後氷中へ急冷し、形態、結晶構造の変化を SEM, TEM 及び X 線回折により検討した。

3. 結果と考察

3.1 各焼成温度で焼成した針状ムライトの性状

まず表 1 に 1550°~1700°C で生成した針状ムライトの結晶サイズ、真密度、化学組成及び比表面積の結果を示

Table 1. Some properties of needle-like mullite obtained at 1550–1700°C for 2 h.

Growth temp. (°C)	Av. length (μm)	Av. thickness (μm)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (molar ratio)	Density (g/cm ³)	Specific surface area (m ² /g)
1550	1 – 3	0.1 – 0.4	1.48	3.14	8.2
1600	3 – 6	0.2 – 0.5	1.47	3.16	6.7
1650	10 – 20	0.8 – 1.1	1.48	3.15	4.1
1700	10 – 20	0.7 – 1.3	1.48	3.14	3.9

Fig. 1. SEM and TEM micrographs of needle-like mullite obtained at 1650°C for 2 h.

す。1550°–1600°Cでは結晶は微細であり、平均長さは5 μm以下のものが多く、比表面積は6.7–8.2 m²/gであった。1650°–1700°Cでは平均長さ10–20 μm、平均太さ0.7–1.2 μmと結晶サイズが大きくなるので、比表面積は3.9–4.1 m²/gと低下した。またいずれの温度で生成した結晶も単結晶で、結晶の伸長方向は(001)であった。また、Al₂O₃とSiO₂(モル比)は約1.48、真密度は3.14–3.16 g/cm³であり、各温度で生成した針状ムライトに相違は認められなかった。1650°–1700°Cで生成した針状ムライトは図1のようにアスペクト比が10–20で、均一な形状のものが多く、水中での分散性も良好であり結晶同士のからみ合いあるいは凝集は認められなかった。1650°Cで生成した結晶の化学組成は、Al₂O₃: 71.35, SiO₂: 28.31, Fe₂O₃: 0.21, TiO₂: 0.03, CaO: Tr., MgO: Tr., Na₂O: 0.08 wt%, K₂O: Tr.であり、アルカリ成分の含有が非常に少ないことが分かった。

3.2 針状ムライトの高温特性

ムライトは高融点(約1850°C)結晶であり、熱衝撃性及びクリープ特性が優れているため、高温構造材料として最近注目されている^{5)–8)}。ところで、図1のような針状ムライトは組成が3 Al₂O₃·2 SiO₂のムライトに近い結晶であり、またアスペクト比が10–20であるのでセラミックスの強化材として利用できるものと期待される。しかし、マトリックスのセラミックスと強化材(例

Fig. 2. The change of the specific surface area of needle-like mullite obtained at 1550° and 1650°C by reheat treatment.

(a) 1550° and (b) 1650°C

えばウイスキー)の熱膨張率を十分に把握しておかないと、複合化による補強効果が得られにくい⁹⁾。

したがって、つぎに針状ムライトの高温下における特性について検討した。まず、1550°, 1650°Cで生成した針状ムライトを1000°–1720°Cで4–30時間再加熱し、比表面積の変化を調べた。結果を図2に示す。また図3には1650°Cで生成した結晶を1650°, 1720°Cで再加熱した後の形態を示す。1550°, 1650°C生成物ともに

Fig. 3. SEM micrographs of needle-like mullite obtained at 1650°C by reheat treatment. (a) 1650°C for 30 h and (b) 1720°C for 4 h

Fig. 4. Lattice constants of needle-like mullite with elevating temperatures measured by a high temperature X-ray diffractometer.

1650°Cの再加熱処理では針状ムライトの形状に変化はほとんど認められず、また比表面積にも変化はなく結晶同士の焼結は起こっていなかった。しかし、1720°Cでは図3(b)のように一部の結晶で焼結が始まっており比表面積は低下した。

以上のように1720°Cの再加熱でも針状ムライトはまだ安定であったが、これはこの結晶が $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成のムライトに近い¹⁰⁾ため1720°Cでは融液相¹⁰⁾を作りにくいこと、また一般的にムライトは比較的共有結合が強い⁵⁾ために焼結性に乏しくなっている⁵⁾ことに起因しているものと推察される。

つぎに1650°Cで生成した針状ムライトの25~800°Cにおける熱膨張率を調べた結果を図4に示す。この結晶のa, b, c軸方向の熱膨張係数はそれぞれ2.2, 3.9, $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ でありc軸方向の膨張率が幾分か大きいことがわかった。宇田川らによるムライト結晶の熱膨張係数¹¹⁾(25~600°C)はそれぞれ3.0, 5.7, $5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、及びOehlschlegelら¹²⁾により報告されている値(25~

Fig. 5. The morphology of needle-like mullite quenched from 1150° to 0°C.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of as-grown needle-like mullite and quenched needle-like mullite. (a) as-grown and (b) quenched from 1150° to 0°C

1000°C) はそれぞれ 4.4 , 6.6 , $5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるので、本研究で生成した針状ムライトはより低熱膨張性であることが分かった。しかし、この相違についてはまだ明らかでない。

ところで一般に低熱膨張性のセラミックスは熱衝撃性が高いと言われている^{13)~14)}。本研究で得た針状ムライトの平均熱膨張係数は約 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるのでこの結晶は比較的低熱膨張性である。したがって、この結晶の熱衝撃性が興味深いので、次に 1150°C で 2 時間再加熱したのち急冷し、形態及び結晶性について調べた。図 5 に形態を、図 6 に急冷前後の X 線回折図を示す。図 5 から急冷しても、針状ムライト中にマイクロクラックは入っておらず、また破壊もなく、安定であった。更に X 線回折パターンにも変化は認められず、また格子定数 (25°C) にもほとんど変化は認められなかった。以上のように、針状ムライトを急冷しても、結晶粒子にはほとんど変化が認められず、予測されるように耐熱衝撃性が比較的良好ことが分かった。

4. 総 括

本研究では、ニュージーランドカオリンを 1550°~1700°C で焼成したのち、マトリックス相のガラス相を HF により十分に溶出させて得た針状ムライトの高温での特性について調べ、以下の結果を得た。

(1) 1550°C, 1650°C で得た針状ムライトの比表面積はそれぞれ 8.2 , $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、1000°~

1650°C で再加熱しても比表面積はほとんど変わらず、また焼結も認められず熱的に安定であった。

(2) 25°~800°C での熱膨張率は a , b , c 軸それぞれ 2.2 , 3.9 , $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、比較的低熱膨張性であった。

(3) 1150°C に加熱したのち 0°C へ急冷しても、結晶は破壊することなく安定であった。

文 献

- 1) 勝木宏昭, 古田祥知子, 一ノ瀬弘道, 中尾 浩, セラミックス論文誌, **96**, 1081-86 (1988).
- 2) N.L. Bowen and J.W. Greig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 238-54 (1924).
- 3) 吉木文平, “鋳物工学”, 技報堂 (1976) pp. 392-94.
- 4) 浜野健也, “窯業の研究 II”, 山内俊吉編, 技報堂 (1961) pp. 301-34.
- 5) 河波利夫, ニューセラミックス, Vol. 2, 79-84 (1989).
- 6) M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C 7 (1987).
- 7) T. Mah and K.S. Mazdiyasn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699-703 (1983).
- 8) 芦塚正博, 奥野 勉, 窪田吉孝, 第 27 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1989) p. 173.
- 9) 井上茂夫, 内山哲夫, 新原皓一, セラミックス, **21**, 621-29 (1986).
- 10) I.A. Aksay and J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507-12 (1975).
- 11) 宇田川重和, 井上博行, セラミックス, **14**, 967-76 (1979).
- 12) G. Oehlschlegel, A. Kockel and A. Biedl, *Glas. Ber.*, **47**, 31-41 (1974).
- 13) D.P.H. Hasselman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 1033-37 (1970).
- 14) 中山 淳, セラミックス, **8**, 343-49 (1973).