針状ムライトを用いた多孔質セラミックスの作製と諸特性

勝木宏昭・川原昭彦・一ノ瀬弘道・古田祥知子・松田應作*

佐賀県窯業試験場ファインセラミックス部, 844 佐賀県西松浦郡有田中部 3100-5

*佐賀大学理工学部工業化学科, 840 佐賀市本庄町 1 番地

Preparation and Some Properties of Porous Mullite Ceramics Using Needle-like Crystals

Hiroaki KATSUKI, Akihiko KAWAHARA, Hiromichi ICHINOSE,
Sachiko FURUTA and Ohsaku MATSUDA*

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

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi 840

[Received April 8, 1991; Accepted May 23, 1991]

Porous mullite ceramics with porosity of 26-57% were prepared from needle-like mullite crystals of 3-5 μm long and 0.5-1.0 μm in diameter synthesized by firing New Zealand kaolin at 1650°C. Pore characteristic (porosity, pore diameter), three points bending strength and thermal conductivity were examined on the porous mullite ceramics sintered at 1550-1700°C in air. With increasing sintering temperature, the pore volume decreased, resulting in an increase in the bending strength. However, the pore size distribution was almost independent of the sintering temperature. The average pore diameters for the porous mullite ceramics sintered at 1550-1700°C were in the range of 0.46-0.58 μm . Thermal conductivity at room temperature decreased linearly with increasing porosity.

Key-words: Needle-like mullite, Porous ceramics, Kaolin, Porosity, Thermal conductivity

1. 緒 言

多孔質セラミックスは組織中に存在する細孔構造（細孔容積，細孔径，比表面積など）に大きな特徴があり，断熱材，沕過材，吸着材，触媒担体，固定化酵素担体等として広く利用されている^{1)~5)}。

現在，サイズが異なるセラミックス粒子を用いたり，可燃性有機物を利用して種々の細孔特性を有する多孔質材料が製造されている。また，アルミナ，シリカ，ムライトなどの繊維状セラミックスを利用した多孔体も開発されている^{5)~9)}。

著者らは前報でニュージーランドカオリンの押出し成形により作製したシートを1550°C以上で焼成し，その後焼成体中に共存するガラス相をフッ化水素酸で溶出すると，針状ムライトが密に交錯した組織の多孔質セラミックスが得られることを報告した¹⁰⁾。また $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成に近いこの針状ムライトは空气中，1650°Cまで安定であることを明らかにした¹¹⁾。しかし，フッ化水素酸による長時間の溶出処理はガラス相に加えて針状ムライトの一部も溶かすため多孔体の強度が著しく低下する。一方，溶出処理が不十分であると，アルカリ成分を含んだガラス相が高温で熔融するため多孔体が変形したり，更には細孔特性が

変化するなどの問題が生ずる。

したがって，本研究では高温下で安定なムライト多孔体を作製することを目的とし，ニュージーランドカオリン焼成体中のガラス相を十分溶出して得た針状ムライト粉末のみを用い，これを焼成し多孔体を作製した。そして細孔特性，強度，熱膨張率及び熱伝導率などの諸特性を検討した。

2. 実験方法

2.1 針状ムライトの合成

原料には前報¹⁰⁾と同様のニュージーランドカオリン粉末を用い，シートを1650°Cで2時間焼成した。焼成後，ガラス相が溶出しやすいように，焼成体を2~3 mmの粒子に粉碎した。この粉末に9.2 wt%のフッ化水素酸をプラスチック容器中で加え，容器を室温で回転させながら溶出処理を1日行った。ガラス相の溶出が進行すると，針状ムライト粒子が分散するようになり，そのため溶液が白濁した。この溶液を沕別して針状ムライトを回収し，純水で十分洗浄した。得られた針状ムライトの形状を透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製, 100U型) により，また化学組成を蛍光X線分析装置 (理学電機製, 3070型) により調べた。

2.2 針状ムライト多孔体の作製

針状ムライト15 gを直径60 mmの金型に入れ，18 MPaの一軸プレスで成形した。有機物のバインダーあるいは酸化物などの焼結助剤は何も添加しなかった。この成形体を1500°, 1550°, 1600°, 1650°及び1700°Cで，それぞれ2時間焼成して針状ムライト多孔体を得た。昇温速度は100°C/hとした。

2.3 多孔体の特性評価

焼成した多孔体の嵩密度を水中置換法 (20°C) により測定した。細孔分布及び細孔量は水銀ポロシメーター (島津製作所製, 9310型) により測定した。また，焼結体を5 mm×5 mm×30 mmの角柱状に切断し，エメリー紙 (1000番) で表面を研磨した後，スパン25 mm，クロスヘッドスピード0.5 mm/minの条件で3点曲げ強度を測定した。強度は5本の試験体の平均値で示した。室温から

1400℃までの熱膨張率は高温型熱機械分析装置（理学電機製）で調べるとともに、レーザーフラッシュ法（理学電機製、FA-8510B型）による熱伝導率の測定を大気中で行った。試料の直径は10 mmで、レーザー照射後の試料からの熱リークの影響を少なくするため、厚さは1.3～1.5 mmとした。なお比熱は $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以上の真空下で測定した。

3. 結果と考察

3.1 針状ムライト多孔体の焼結性と細孔特性

1650℃で得た焼結前の針状ムライトの形態を図1に示す。用いたニュージーランドカオリンからは1650℃の焼成により長さ10～20 μm 、太さ約1 μm の結晶が成長するが¹⁰⁾、本研究では溶出処理前に焼成体を2～3 mmに粉碎したため、得られた結晶は平均長さ3～5 μm 、太さ0.5～1.0 μm と短くなり、アスペクト比は3～5であった。蛍光X線分析による針状ムライトの化学組成は $2.97\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であり、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO の総含有量は0.1 wt%以下であった。得られた針状ムライトを成形後焼成した多孔体の嵩密度、細孔特性を表1に示す。1500℃以下ではほとんど焼結せず、試料はもろく物性測定はできなかった。表1に示すように、1550～1650℃焼成体は48～57%の気孔率を有しているが、1700℃では緻密化が進行し気孔率は26%に減少した。しかし、細孔径は焼成温度によらずほとんど一定（0.46～0.58 μm ）であった。図2に1650°、1700℃焼結体の破面組織を示す。気孔率は焼成温度が高くなると減少したが、1650℃焼成体の内部には図2(a)に示すように針状ムライト粒子間にサブミクロンサイズの細孔が観察され、この走査型電子顕微鏡

Fig. 1. Morphology of needle-like mullite crystals synthesized by firing New Zealand kaolin at 1650℃.

Table 1. Density and pore characteristic of porous mullite ceramics.

Properties	Sintering temperature (°C)			
	1550	1600	1650	1700
Bulk density (g/cm^3)	1.37	1.52	1.65	2.32
Relative density (%)	43.6	48.3	52.4	73.5
Porosity (%)	57.4	52.5	48.1	26.1
Pore volume (cc/g)	0.43	0.35	0.29	0.11
Average pore diameter (μm)	0.58	0.53	0.54	0.46

(SEM) 観察の結果と水銀ポロシメーターの細孔径はほぼ一致する。一方、1700℃では図2(b)のように焼結が促進するが、粒子は針状の形態を保っている。図3に1550°及び1700℃焼成体の細孔分布を示す。両試料の細孔分布は

Fig. 2. Fracture surface of porous mullite ceramics sintered at (a) 1650℃ and (b) 1700℃.

Fig. 3. Pore size distribution of porous mullite ceramics sintered at (a) 1550° and (b) 1700℃.

シャープであり、焼成温度の影響は小さいことがわかる。これは、1700°C 焼成後にも粒子形態に大きな変化が生じなかったことが大きな原因と考えられる。また嵩密度から求めた試料の相対密度と水銀ポロシメーターより求めた気孔率の和がほぼ100%となることより、試料中に存在する気孔のほとんどは開気孔であると結論できる。

3.2 ムライト多孔体の熱的、機械的性質

図4に1550°~1700°Cで得た多孔体の熱膨張挙動を示す。1400°Cまでの直線近似による熱膨張係数は $4.8 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、焼結温度による差は小さかった。前報でムライト針状粒子の格子定数の温度変化を高温X線回折により求めたが、室温から800°Cまでの a, b, c 軸方向の熱膨張係数はそれぞれ $2.2, 3.9, 4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ¹¹⁾であった。本研究で作製した針状ムライト多孔体の熱膨張係数は単結晶の c 軸方向（結晶の伸長方向）の熱膨張係数に近い。

ムライトは熱伝導率が比較的低いセラミックス¹²⁾であるため、高い気孔率を有する針状ムライト多孔体は断熱材料として利用できる可能性がある。図5に1550°~1700°Cで焼結した多孔体の室温における熱伝導率を気孔率の関数として示す。真空中での多孔体の比熱は $0.196 \sim 0.201 \text{ J}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}$ であり焼結温度による相違は認められなかった。一方、熱伝導率は気孔率の増加とともに直線的に減少し、1550°Cで焼成した多孔体（気孔率：57.4%）では $0.63 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ となった。この熱伝導率は市販の緻密なムライトセラミックスの値の約1/10であり、他の多孔質セラミックス¹³⁾と同様に、多孔組織化することにより熱伝導率は低下した。

一般に、多孔質セラミックスの熱伝導率は気孔率が増加すると低下するが、閉気孔が小さくてほとんど存在しない気孔率 P の試料の熱伝導率(K_m)は、

Maxwell-Euckenの関係式より次式で与えられる^{14),15)}。

$$K_m = K_c (1 - \beta P) \quad (1)$$

ここで K_c は気孔率0%の熱伝導率、 β は気孔径、気孔形態に依存する定数である。図5より直線を $P=0$ まで外挿した時の K_c は $4.8 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ となった。

つぎに、多孔体の3点曲げ強度を図6に示す。1550°C

Fig. 4. Thermal expansion curves of porous mullite ceramics sintered at 1550°, 1650° and 1700°C.

Fig. 5. Effect of porosity on the thermal conductivity of porous mullite ceramics.

Fig. 6. Three points bending strength of porous mullite ceramics sintered at 1550°-1700°C.

では焼結がほとんど進まないため、強度は10 MPa以下であった。1700°Cでは緻密化が進行し、強度は約72 MPaであった。

4. 結 言

ニュージーランドカオリンから合成した針状ムライトの多孔質セラミックスへの利用の可能性を調べるため、1650°Cで成長させた長さ $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、太さ $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の針状ムライトを用いてプレス成形後焼成し多孔質セラミックスを作製した。この多孔体の諸特性を検討し、以下の結果を得た。

(1) 針状ムライトが密に交錯した多孔体の気孔率は焼成温度の増加とともに減少したが、1650°C焼成でもまだ48.1%の高い気孔率を有した。1700°Cでは焼結が進行し気孔率は26.1%まで低下した。1550°~1700°Cで得たムラ

イト多孔体の細孔分布はシャープであり、平均細孔直径は $0.46 \sim 0.58 \mu\text{m}$ であった。

(2) 多孔体の室温から 1400°C までの平均熱膨張係数は $4.8 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、針状ムライトの c 軸方向の熱膨張係数に近いことがわかった。室温における多孔体の熱伝導率は、気孔率の増加とともに直線的に減少し、気孔率 57.4% の 1550°C 焼成体では $0.63 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ となった。この値は市販の緻密ムライト焼結体の値の約 $1/10$ であった。針状ムライト多孔体の曲げ強度は焼成温度とともに増加し、 1700°C 焼成体では 72 MPa であった。

付 記 本研究の一部は1990年9月26日～27日、西ドイツ Nuremberg 市で開催された、First International Congress on Silicate Ceramics (Abstract p. 16) 及び1991年1月24日～25日、長岡市で開催された第29回セラミックス基礎科学討論会 (講演番号 1D-26) で発表した。

謝 辞 熱伝導率の測定にご指導頂いた、理学計測(株)熱分析事業部の牟田史仁氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 日置敏美, セラミックス, **20**, 168-74 (1985).
- 2) N. Yamamoto, Proceedings of International Symposium on Fine Ceramics Arita'87 (1987) pp. 87-95.
- 3) 作花済夫, セラミックス, **23**, 702-06 (1988).
- 4) C. E. Baumgartner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 516-20 (1990).
- 5) J. F. Zievers, P. Eggerstedt and E. C. Zievers, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 108-11 (1991).
- 6) 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫, セラミックス論文誌, **97**, 728-34 (1989).
- 7) G. M. Simon and T. L. Stark, SAE paper, No. 850016, February (1985).
- 8) T. Mihara, S. Kuwano, T. Kusuda, M. Yoneyama, M. Nakamoto and M. Takigawa, SAE paper, No. 860010, February (1986).
- 9) 楠田隆男, セラミックス, **23**, 723-26 (1988).
- 10) 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).
- 11) 勝木宏昭, 川原昭彦, 一ノ瀬弘道, 古田祥知子, 吉田秀治, セラミックス論文誌, **97**, 1521-24 (1989).
- 12) 最近の日本におけるムライト焼結体の熱伝導率の値は新素材シリーズの“ムライト2”, 宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1987) に収録されている。
- 13) セラミックスサイエンスシリーズ6 “セラミックスと熱”, 山口 喬, 柳田博明編, 技報堂出版 (1985) p. 87.
- 14) J. Francl and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 99-107 (1954).
- 15) 浜野健也編集, “ファインセラミックスハンドブック”, 朝倉書店 (1984) p. 567.