化学量論組成原料粉体からのムライトセラミックスの焼結性と 機械的特性におよぼす前駆体調製プロセスの影響

熊澤 猛^{1*}, 尾関 文仁¹, 鈴木 久男²

Influence of Powder Preparation Process of Stoichiometric Mullite on Sinterability and Mechanical Properties of Mullite Ceramics

Takeshi Kumazawa^{1*}, Fumihito Ozeki¹ and Hisao Suzuki²

Received 24 April 2019; Accepted 10 July 2019

In this paper, three types of precursor powders with nominal composition of $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (stoichiometric composition) were prepared from tetra-methyl ortho-silicate (TMOS) and aluminum i-propoxide or aluminum nitrate to investigate the influence of the precursor powders on the sinterability and the mechanical properties of the resulting mullite ceramics. The results showed that compositional homogeneity and the agglomeration state of the precursor powders have large effect on the crystallization behavior and the sinterability, because the amount of the transient SiO_2 phase affected both the sinterability and the crystallization behavior. Precursor powder from TMOS and aluminum nitrate resulted in the lower sinterability and the lower mechanical properties of the resulting mullite ceramics. On the other hand, mullite ceramics sintered from alkoxide-derived precursor powders exhibited relatively higher mechanical properties at higher temperatures. Finally, we successfully prepared mullite ceramics with stoichiometric composition and excellent high-temperature mechanical properties by tuning the processing conditions.

Keywords: Stoichiometric mullite, Sinterability, Mechanical property, Compositional homogeneity, Glassy phase.

1. 緒 言

ムライトはシリカーアルミナ系において 1500°C 以上の高温まで唯一安定な化合物であり、酸化物としては融点が 1800°C 以上と高く、低膨張で、高温で優れた特性を示す材料であることが知られている[1–3]。そのため、古くから現在に至るまでカオリンなどの天然鉱物であるシリカーアルミナ原料を用いたムライト[4]は、大気中高温で使用する耐火物や保護管に代表される窯業製品の重要な構成相として用いられてきた。

高純度ムライトセラミックスの高温での特性は、電気陰性度から推定されるように代表的な酸化物セラミックスであるアルミナと比較して共有結合性が強く、高温で変形の少ない構造材料の可能性がある[5]。しかし、天然原料であるカオリンなどを用いて製造されたムライトセ

ラミックスは、含まれる不純物などにより高温で急激に強度低下することが報告されている[6,7]。そのため、不純物の少ない金属アルコキシドや金属塩などのさまざまな出発原料を用い、高純度で化学量論組成の粉体を作製し[8,9]、ムライトセラミックスの高温機械特性に関する研究が進められてきた[10–12]。中でも、アルミナ含有量 71.8 重量%の化学量論組成ムライトは難焼結性ではあるが、加圧焼結することにより緻密化した高純度のセラミックスとすることで、炭化ケイ素セラミックスに匹敵する高温特性を示すことが報告された[12]。

以上のような経緯から、高純度粉体が得られる噴霧熱分解法によりアルミナ含有量 60–78 重量%のシリカーアルミナ粉体を合成し、仮焼・粉碎などの処理を経て成形および焼結したムライト含有セラミックスについて、焼結性と高温での曲げ強度におよぼすアルミナ含有量の影響を調べたところ以下のことが明らかになった[13]。すなわち、焼結性は高温で生成するガラス相の量と分布に大きな影響を受けることから、アルミナ含有量が低い組成ほど低温で緻密化が進む傾向を示した。室温と高温での曲げ強度についてもアルミナ含有量に大きく依存し、74 重量%よりアルミナ含有量に富む組成で室温強度と比較して高温強度が緩やかに低下する傾向を示した。一方、化学量論組成よりもシリカに富む組成では、 1300°C 付近

¹ 美濃窯業株式会社 技術研究所
(〒 475-0027 愛知県半田市亀崎北浦町 1-46)
Mino Ceramic Co., Ltd
(1-46 Kamezaki Kitaura-cho, Handa, Aichi 475-0027, Japan)

² 静岡大学 工学部
(〒 432-8011 静岡県浜松市城北 3-5-1)
Shizuoka University
(3-51 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011, Japan)

* Corresponding Author kumazawa@mino-ceramic.co.jp

で一旦曲げ強度の上昇が見られ、さらに温度が上昇すると曲げ強度が急激に低下した。

この論文における X 線回折による結晶相の同定と電子顕微鏡による微構造観察の結果から、アルミナ含有量が化学量論組成よりアルミナ成分に富む 74 重量%の場合に得られたムライト含有セラミックスの構成相はムライト単一相であり、74 重量%よりアルミナ成分に富む組成ではムライトとコランダムが同定された。一方、74 重量%よりシリカに富む組成ではムライト相に加えてシリカリッチのガラスが同定された。すなわち高純度原料からのムライトセラミックスの焼結性および高温での機械的特性は、アルミナ含有量による粒界相の影響を大きく受けていることがわかった。

以上の結果に加え、高純度のムライト前駆体は出発原料、合成方法あるいは合成条件などによりムライトに至るまでの結晶化過程が異なることが知られている[14–16]。すなわち、金属アルコキシドを用いたムライト前駆体粉体は、加熱することにより 1000°C で Al-Si スピネルと呼ばれる中間相を経て 1200°C 付近で完全にムライト化することが報告されている。そして、Okada らによれば硝酸アルミニウムとオルトケイ酸エチルを出発原料として調製した溶液にアンモニア水を添加して得られたムライト前駆体も 1000°C 付近でスピネル相を生成し、このスピネル相の化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ に近いシリカ含有量約 8 重量%であり、化学量論組成に対してアルミナに富む組成であることを示した[17]。この結果は、高純度で組成が均質な原料粉体からムライトが結晶化する場合でも、アルミナに富むスピネル相とシリカに富む非晶質相の固相反応によりムライト化すると考えられた。

次に、高純度で微細な α -アルミナと石英を出発原料に用いて固相反応により化学量論組成のムライトを合成した場合の昇温過程における結晶相の変化を調べた結果、以下のような事実がわかった。すなわち、上述の原料をエタノール中で湿式混合し、得られた原料を成形後、大気中で仮焼して結晶相を調べた[18]。その結果、1470°C の加熱によりムライト以外にコランダムとクリストバライトが同定され、さらに高温に加熱するとムライトとコランダムが同定された。したがって、組成が均質でない原料からのムライトセラミックスでは、ムライトの粒界に大量のガラス相が残存するムライトセラミックスが得られた。

これらの結果より、高純度で高均質なスピネル相を経由してムライト化する方法で合成した化学量論組成ムライトセラミックスにおいても、焼結過程においてムライトの粒界に生成した液相が固化して生成したガラス相の量に依存して、高温での機械特性が影響を受けるものと予想される。

そこで本研究では、高純度原料を用いて作製した粉体からムライト化に至るまでの中間生成物の生成量とムライト化温度が異なる前駆体粉体を用い、原料粉体の合成方法の違いが焼結性や高温での機械的性質におよぼす影響について調べ、高温における化学量論組成ムライトセ

ラミックスの高温構造材料としての可能性について検討を行った。

2. 実験方法

実験に用いたムライト前駆体粉体は、アルミニウムとシリコンのアルコキシド、および硝酸アルミニウムを出発原料に用いて調製された北興化学工業社製粉体 (Ha 前駆体粉体, Hb 前駆体粉体, C 前駆体粉体) を使用した。調製方法は以下の通りである[19]。Ha 前駆体粉体では、アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OPr})_3$) のベンゼン溶液 (濃度 1 mol/L) とオルトケイ酸テトラメチル ($\text{Si}(\text{OMe})_4$:TMOS) のベンゼン溶液 (濃度 2 mol/L) を Al_2O_3 と SiO_2 のモル比が 3 対 2 ($\text{Al}:\text{Si} = 6:2$) の化学量論比になるように混合し、この混合溶液 1 L をメタノール 750 ml と蒸留水 1500 ml の混合溶液にすばやく加え激しく攪拌し、70~80°C で 3 時間加熱還流後ろ過して沈殿物を回収した。

その後、80°C で乾燥して Ha 前駆体粉体を得た。Hb 前駆体粉体では、前述のベンゼン混合溶液にメタノール 750 ml と pH 10 に調整されたアンモニア水 1500 ml をすばやく加え、激しく攪拌して Ha 前駆体粉体と同一条件で加熱還流し、ろ過および乾燥した。すなわち、Ha 前駆体粉体と Hb 前駆体粉体の違いは加水分解触媒としてアンモニア水を用いたかどうかであり、Hb 前駆体ではより TMOS の加水分解と重縮合が促進されていると思われる。C 前駆体粉体では、メタノール 50 重量%と蒸留水 50 重量%の混合溶媒中にそれぞれ硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 1 mol/L、オルトケイ酸テトラエチル ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) を 2 mol/L となるように溶解し、これらの二液を所望の Al_2O_3 と SiO_2 の組成比 (モル比 $\text{Al}:\text{Si} = 6:2$) になるように混合した。この混合溶液 1 L をメタノール 750 ml と pH 10 に調整されたアンモニア水 1500 ml の混合溶液にすばやく加えて激しく攪拌し、Ha および Hb 前駆体粉体と同様の方法で加熱還流後、沈殿物をろ過、乾燥して C 前駆体粉体を得た。すなわち、C 前駆体粉体ではアルミナ源にアルコキシドではなく水溶液中で強酸である硝酸塩を用いている点が大きな相違点である。

それぞれの前駆体粉体の加熱による結晶相の変化は、差動型示差熱天秤 (理学電機製, ThermoPlus2 TG8120) と電気炉を用いて大気中で加熱し、粉末 X 線回折装置 (理学電機製, RINT-2100HK/PC) により調べた。焼結性の評価には、前駆体粉体が合成方法によってはムライト化の際に急激な体積収縮を伴い焼結体中に亀裂が導入される可能性があることおよび仮焼を行わないと焼成時の収縮率が 25%以上と大きく工業的に制御が困難になることから、Ha 前駆体粉体では 950°C で 1 時間、Hb と C 前駆体粉体では 1450°C で 1 時間仮焼してムライト化させた後、それぞれの原料に窒化ケイ素製のボールとエタノールを加えて振動ミル (中央化工機製) で解砕した。そして、これらの原料粉体を 30 MPa の圧力で予備成形後、200 MPa の圧力で静水圧成形して成形体を作製した。成形体のかさ密度はノギスと重量より算出し、1570~

1650°C で各 4 時間焼成した時のかさ密度は、水を用いたアルキメデス法により評価した。昇温時の収縮率の測定は高純度アルミナを標準資料に用いた示差式高精度熱膨張計（理学電機製、DRC-1）を用い大気中で 10°C/min にて焼成温度まで昇温し、1650°C 4 時間保持にて行った。

原料粉体の比表面積は窒素吸着による比表面積測定装置（カルロ・エルバ製ソーフトマチック 1800）を用いて求め、アルミナ含有量は蛍光 X 線分析装置（理学電機製 ZSX）、不純物の定性、定量分析はプラズマ発光分光分析装置（島津製作所製 ICPS2000）にて測定した。ムライトの格子定数は粉末 X 線回折装置により測定した。すなわち、金属シリコンを内部標準として Cu-K α 線を用い、ムライトの(401), (041), (002)のピークから最小二乗法により算出した。焼結体の微構造は、鏡面に仕上げた研磨面をムライトの粒径や形状を観察するために 1500°C で 15 分間熱処理をした熱エッチング面とムライトの粒界に存在するガラス相の形態を観察するためにフッ化水素酸 1% 水溶液中に 0°C で 24 時間処理した化学エッチング面を日本電子製 T200 型走査型電子顕微鏡を用いて観察した。強度試験は電気炉を組み込んだ精密万能試験装置（島津製作所製オートグラフ DCS-2000）を用い大気中 3 点曲げ法により行い、室温から 1400°C の温度範囲でクロスヘッド速度 0.5 mm/min で各試料につき 3 本以上測定した。高温での曲げ強度法を用いた塑性変形の比較は 1300°C で負荷速度を 0.01 mm/min にて行った。高温でのクリープ特性の評価は 100×20×5 mm のプレートを両サイドをドッグボーン状に加工し、中央部に 20 mm 間隔で 5 mm 程度の突起を付与した試験片を用い、大気中 1400°C で引張法により行った[20]。

3. 実験結果および考察

3.1 ムライト前駆体の結晶化過程

仮焼前の Ha, Hb および C ムライト前駆体粉体は、いずれも粉末 X 線回折では非晶質であった。これらのムライト前駆体粉体の 1350°C までの示差熱分析結果を Fig. 1 に示す。いずれの粉体も 500°C 以下では前駆体調製時に残存した有機物の分解などによる吸熱あるいは発熱ピークが観察された。一方、500°C より高温では、Ha 前駆体粉体の場合 980°C 付近にのみ発熱ピークが認められ、Hb と C 前駆体粉体では 980°C 付近と 1250°C 付近にそれぞれ

Fig. 1 DTA curves for three types of precursor powders with nominal composition of 3Al₂O₃·2SiO₂

れ発熱ピークが観察された。これらの発熱反応の前後で急冷して粉末 X 線回折により結晶相の同定を行った結果を Fig. 2 に示す。Ha 前駆体粉体では 980°C 付近の発熱ピークが非晶質からムライトと Al-Si スピネルと呼ばれる中間相に結晶化するピークであることがわかった。一方、Hb 前駆体粉体と C 前駆体粉体では、980°C 付近の発熱ピークが非晶質から Al-Si スピネル相の結晶化に、1250°C 付近の発熱ピークがムライト相の結晶化に相当すると考えられた。

これらの前駆体粉体の結晶化挙動の差異については、以下のように考察した。まず、Ha 前駆体粉体については pH 7 付近での加水分解であることから、加水分解速度が遅い Si(OMe)₄ と加水分解速度の早い Al(OPr)₃ の加水分解反応の進展の差が比較的小さいと推測される[19]。そして、この前駆体粉体では還流中に Al(-O-Si-O-Al-O-Si-) を含有するシロキサン結合が形成され、980°C 付近でムライト化が進む噴霧熱分解により調製された粉体に近い均質性を有していると思われた[19]。一方、鈴木らは金属アルコキシドを用いて厳密に加水分解条件を制御し調製したムライト前駆体では、Si(OEt)₄ を部分的に加水分解させてから Al(OPr)₃ と混合して反応させることにより、分子レベルで酸素を介して共重合した均質な前駆体が調製できるため 900°C の低温でムライト化反応が進むことを示した[16]。以上のことから、前駆体粉体の調製方法が、得られる粉体の組成均質性や凝集性あるいは粒

Fig. 2 Change in crystalline phases in the calcined precursors with temperature

径などの粉体特性に大きな影響をおよぼし、結果としてその後の焼結性や機械的特性に影響する可能性が高いと思われた。

一方、ムライト前駆体の結晶化過程については合成方法の違いによる前駆体中の Al の配位数が大きく関係していると考ええる。中間層といわれるスピネル相は四配位と六配位のアルミニウム酸素多面体から構成されており、欠陥が無秩序に入った欠陥スピネル構造を有している。これに対しムライトは複雑な結晶構造を有しており、その平均結晶構造は c 軸に沿って平行に AlO_6 八面体鎖が並んでいて、この八面体鎖同士を四面体 AlO_4 と SiO_4 が架橋しているといわれている[21]。すなわち、 AlO_6 八面体が鎖状に結合した構造を形成しやすい前駆体がムライト化しやすいと考えられる。

Okada らは、硝酸アルミニウム9水和物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)とオルトケイ酸テトラエチルをエタノール中に溶解混合し、室温および40～60℃で5日間熟成し、60℃に設定した恒温槽で4週間かけてゲル化させた前駆体の1000℃におけるムライト化反応を詳細に調べた。その結果、熟成温度により生成するムライトとスピネルの比率が異なり、60℃で熟成したものがもっともムライトが多いと報告している[17]。これらの結果は、ムライトの結晶化温度が組成の均質性だけでなく合成方法や条件による Al の配位数が関係していることを示唆している。すなわち、 AlO_6 八面体が鎖状に連なる前駆体構造が生成しやすい多量の蒸留水で加水分解した Ha 前駆体において、もっとも低温でムライト化したものといえる。

3.2 焼結特性におよぼす原料粉体特性の影響

焼結特性の評価には、Ha, Hb, C 前駆体粉体それぞれを異なる温度で仮焼および粉碎して用いた。これらの原料粉体のアルミナ含有量と比表面積を Table 1 に示す。いずれの原料粉体のアルミナ含有量も目的とした 60 mol% に近い値を示した。仮焼条件は前駆体粉体がムライト化し、収縮率が 20%程度を示す温度、すなわち Ha 前駆体

粉体では 950℃で1時間、Hb と C 前駆体粉体ではそれぞれ 1450℃で1時間行った。Fig. 3 にそれぞれの前駆体粉体を仮焼粉碎した原料粉体の透過型電子顕微鏡による観察結果を示す。Ha 前駆体粉体を仮焼および粉碎した原料粉体は粒度分布が広くナノ粒子が粗に凝集しているように観察される。これに対し、Hb と C 前駆体粉体を仮焼および粉碎した原料粉体は、Ha 原料粉体と比べて粒子径が大きく比較的結晶性の高い粒子であることがわかる。一方、いずれの原料粉体の比表面積も 30 m^2/g 程度であり、大きな違いは認められなかった。すなわち、焼結に対する駆動力の違いはないものと思われた。しかし、アンモニア水で加水分解した Hb および C 前駆体粉体は 1450℃で仮焼したにもかかわらず、高い比表面積を示したともいえる。これら二つの前駆体粉体の比表面積が高温で仮焼したにもかかわらず高い比表面積であったのは、組成が比較的均質であり仮焼途中で均質にムライト化したために高温での仮焼でも粒成長しなかったものと考えられる[22]。

次に、これら3種類の原料粉体を成形し、1650℃までの昇温および保持した場合の収縮率の変化を Fig. 4 に示す。いずれの原料粉体を用いて成形した試料の成形体密度は Ha が 1.52 g/cm^3 、Hb が 1.51 g/cm^3 、C が 1.53 g/cm^3 とほぼ同じ値を示した。これらの昇温時の収縮率の変化は仮焼温度が大きく異なるにもかかわらず、1450℃付近から収縮を始めて 1500℃以上で著しく収縮した。これは、調製したいずれの原料粉体においても 1500℃以下の低温では完全にムライト化しておらず、1500℃以上で残留した非晶質相の粘性流動により粒子の再配列と成長が急激に進行したためと思われる[23]。1650℃での保持において、Hb と C 前駆体からの焼結体では試料の収縮はほぼ終了したのに対して、Ha 前駆体からの焼結体では 1650℃での保持中も緩やかに収縮が進んだ。Ha 前駆体粉体においては Hb 試料や C 試料と比較して 1650℃に到達しても収縮を伴う焼結が完了していないことを示し

Table 1 Alumina content and specific surface area of the calcined precursor powders with different hydrolysis conditions and calcination temperatures

Symbol	Calcination	Al_2O_3 content	Surface area
Ha	950℃ 1 H	71.6 wt%	35.8 m^2/g
Hb	1450℃	71.5	33.9
C	1450℃	71.5	28.5

Fig. 3 Transmission electron micrographs for calcined precursor powders

Fig. 4 Change in thermal shrinkage for the different types of precursor powders with stoichiometric mullite composition

Fig. 5 Influence of sintering temperature on bulk density of the sintered ceramics from different precursors

ており、その後の焼結においても再配列とち密化に高温と長い時間が必要であったためと考えられる。

Fig. 5 に各温度で 4 時間保持した場合のかさ密度の変化を示す。Hb と C 前駆体からの原料粉体は、Ha 前駆体からの原料粉体と比較して明らかに低温でち密化が進み、1630°C 4 時間でほぼ 3.12 g/cm³ と相対密度 98% 以上の高い値を示した。一方、1650°C の保持中に収縮が断続的に認められた Ha 前駆体からの原料粉体でも、1650°C 4 時間保持の焼結条件で 3.08 g/cm³ と相対密度 97% に高密度化した。これらの結果は Fig. 6 に示した焼結体の微構造観察より次のように考察が可能である。すなわち、熱エッチング面の観察では Hb 前駆体粉体からの焼結体中のムライト粒子は Ha 前駆体粉体からのムライト粒子より若干大きく成長している。さらに化学エッチング面の観察結果より、粒界に存在するカラス相の量が Hb 前駆体粉体からの焼結体の方が Ha 前駆体粉体の場合より多く生成していることが観察された。この結果はガラス相の量により焼結特性が異なり、1650°C 保持では Ha 前駆体粉体からの焼結体は収縮を伴う焼結ステージであるのに対して、Hb と C の前駆体粉体からの焼結体は終期焼結の

Fig. 6 Scanning electron micrographs for thermal (1500°C 15 min) or chemical (1% HFaq at 0°C for 24 hours) etched surface of the sintered ceramics

Fig. 7 Change in the lattice parameters, a_0 axis, of the mullite ceramics from different precursors, sintered at 1630°C for 2 hrs and 16 hrs, respectively

ステージであるといえる。

上述の結果と考察を確認するため、それぞれの原料粉体を成形して 1630°C で 2 時間と 16 時間焼成して得られたムライト焼結体の格子定数 a の変化を Fig. 7 に示す。図中の点線は、化学量論組成のムライトの格子定数を示している。ムライトの格子定数 a はムライトのアルミナ含有量の増加とともに大きくなること Cameron らにより示されている[24]。本研究で用いた原料粉体においてはバッチ組成がほぼ同じアルミナ含有量であるにもかかわらず、焼成時間 2 時間と 16 時間でいずれも $Ha < Hb < C$ の順序で格子定数が増加しており、格子定数 a は 2 時間より 16 時間の値が大きくなった。このような格子定数の変化は原料粉体の組成の均質性あるいは焼結中の液相生成量、すなわち前駆体粉体の合成方法に大きく関係しており、焼成時に均質性が劣っている Hb あるいは C 前駆体では焼結中に液相が比較的多く生成したために焼結が進行しやすく、結果として焼結後に粒界におもにシリカからなるガラス相が多く残存し、ムライト粒子中に含まれるアルミナ含有量が高い値を示したと考えられる。また、長時間保持することにより格子定数 a は増加して

Fig. 8 Temperature dependence of the flexural strength of mullite ceramics from different precursors sintered at 1650°C for 4 hrs

おり、粒界のガラス相が高温長時間の焼結で増加していることから、状態図にしたがって焼結中に分解熔融反応が生じて粒界に液相が生じることで焼結が促進されていることを裏付けている。

3.3 機械的特性におよぼすムライト化の影響

Fig. 8 に作製した焼成体の曲げ強度の温度依存性を示す。室温における曲げ強度の値は前駆体の焼結性すなわち焼結後の密度に依存しており、もっとも液相が生成しやすい、すなわちもっとも組成が不均質な C 前駆体由来の焼結体がかもっとも大きな値を示した。一方、高温における曲げ強度の値は組成が均質な Ha あるいは Hb 前駆体由来の焼結体の方が高くなる傾向を示した。1300°C での強度はいずれの試料においても室温強度に比較して高い値を示した。1400°C では 1300°C と比較していずれの場合も低下傾向を示したが、室温と比較した場合に組成がかもっとも均質と思われる Ha 前駆体由来の焼成体ではほとんど強度低下を示さなかった。このことは、焼結後の残留ガラス相の量すなわち組成の均質性が反映された結果であると考えられる。

さらに、1300°C 強度試験におけるクロスヘッドスピードを Fig. 8 の条件の 1/50 として測定した荷重-変位（応力-ひずみ）曲線を Fig. 9 に示す。Ha 前駆体由来の焼結体はほぼ直線的に試料に荷重が負荷されて破断しているのに対して、Hb と C 前駆体由来の焼結体は破断直前に線形から非線形に変化し、塑性変形量はもっとも不均質と思われる C 前駆体由来の焼結体がかもっとも大きいことがわかった。この結果はアルミナ含有量が 60 mol% よりもシリカに富む組成で観察された高温での応力緩和挙動と同様であり、焼結中の液相生成量の違い、すなわち残留ガラス相の量と焼結後のムライト組成の違いを反映していると考えられる[13]。

しかし、スピネル相を経由してムライト化した Hb 前駆体から作製した焼結体は 1300°C での高温強度がかもっとも高く、低速での強度評価において塑性変形の量も比較的小さかった。すなわち、Hb 前駆体粉体は組成が比較的均質で焼結中に適度に液相を生成したことにより、ち密

Fig. 9 Load-deflection curves for mullite ceramics from different precursors sintered at 1650°C for 4 hrs

Fig. 10 Typical creep curve at 1400°C under 50 MPa for mullite ceramics from Hb precursor sintered at 1650°C for 4 hrs

化とともに高温での機械特性が良好であった。そこで、Hb 前駆体から作製した焼結体の高温での機械特性をさらに詳細に調べた。方法は室温強度より低い強度値を示した 1400°C における引張クリープにおける時間と歪の関係を測定し、その結果を Fig. 10 に示す。その結果、Hb 前駆体からの焼結体の歪量はこれまでに報告された化学量論組成のムライトセラミックスの歪量と比較して約 1/3 と小さい値を示した[24]。この理由を調べるため、プラズマ発光分光分析法により本研究で調製した原料粉体の組成を分析した。その結果、測定した不純物（Na₂O, K₂O, MgO, CaO）の総量が 100 ppm 以下と非常に少ないことに加えて、前駆体粉体の調製や仮焼方法を含めたプロセスの最適化により、原料粉体の組成の均質性を高めることが可能であった。その結果、焼結後に残留するガラス相の量を比較的低く抑えたことに加え、1400°C でのガラス相の粘性低下が少なかったことで歪を小さく抑えられたものと考えられる。

4. 結 論

焼結後に微量のガラス相が残存する化学量論組成のムライトにおいて、ムライト化に至る反応の異なる前駆体粉体を調製し、前駆体粉体の調製方法の違いが焼結性と

機械的特性におよぼす影響について調べた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 前駆体の調製方法は得られた粉体の組成均質性や凝集性、あるいは粒径などの粉体特性に影響をおよぼす。
- (2) ムライト前駆体の結晶化過程におよぼす合成方法の影響は、前駆体中の Al の配位数が関係している。
- (3) 均質性に劣る前駆体ほど焼結中の液相量が多いため、ち密化が進行しやすく、低温での強度が高いことがわかった。
- (4) 組成の均質性が劣る合成方法により調製された前駆

体から作製したセラミックスの方が高温での塑性変形量は大きくなる傾向を示した。

- (5) Hb 前駆体から作製した化学量論組成ムライトセラミックスの 1400°C における引張クリープ特性は先行文献のデータと比較して優れており、高温構造材料として期待できる。

[謝辞] 本研究を実施するにあたり、産業技術総合研究所中部センター神崎修三元所長、元北興化学工業株式会社御立千秋氏より、貴重なご助言、ご協力を賜った。ここに記して感謝の意を表します。

References

- [1] S. Kondo, S. Suzuki, S. Sato, Mullite porcelain; 1, Dainippon Yogyo Kyokai Zasshi 48 (1940) 261–271.
- [2] C. O. Hulise, J. A. Pask, Analysis of deformation of a fireclay refractory, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 312–318.
- [3] J. Kreglo Jr., W. Smothers, Creep characteristics of selected high-alumina brick, J. Metals 19 (1967) 20–22.
- [4] W. Wang, Z. Shi, Z. Wang, S. Wang, Phase transformation and properties of high-quality mullite ceramics synthesized using desert drift sands as raw materials, Mater. Lett. 221 (2018) 271–274.
- [5] R. Reddy, K. Gopal, Y. Ahammed, K. Narasimhulu, L. Reddy, C. Reddy, Correlation between optical electro-negativity, molar refraction, ionicity and density of binary oxides, silicates and minerals, Solid State Ion. 176 (2005) 401–407.
- [6] J. Fenstermacher, F. Hummel, High-temperature mechanical properties of ceramic materials: IV, sintered mullite bodies, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 284–289.
- [7] T. Mitsudome, I. Furusato, H. Nagai, Mullite Ceramics from High Purity Kaolin, Mullite 2, Uchida Rokakuho, Tokyo (1987) pp. 129–143.
- [8] H. Yamada, S. Kimura, Studies on the nature of the mullite formed from co-precipitate of alumina and silica gels, Yogyo-shi 70 (1962) 99–105.
- [9] O. Seri, T. Nishida, Y. Wada, Y. Osafune, Preparation of mullite powder by corrosion synthesis, J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 59 (2012) 391–393.
- [10] K. S. Mazdiasni, L. M. Brown, Synthesis and mechanical properties of stoichiometric aluminum silicate (mullite), J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 548–552.
- [11] P. A. Lessing, R. S. Gordon, K. S. Mazdiasni, Creep of polycrystalline mullite, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 149.
- [12] P. C. Dokko, J. A. Pask, K. S. Mazdiasni, High-temperature mechanical properties of mullite under compression, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 150–155.
- [13] T. Kumazawa, S. Kanzaki, S. Ohta, H. Tabata, Influence of chemical composition on the mechanical properties of SiO₂-Al₂O₃ ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn. 96 (1988) 85–91.
- [14] Y. Hirata, H. Minamizono, K. Shimada, Sinterability of fine SiO₂-Al₂O₃ powders derived from metal alkoxide, Yogyo Kyokai Shi 93 (1985) 475–478.
- [15] H. Suzuki, H. Saito, Processing of the fine mullite powder from metal-alkoxides and its sintering, Yogyo Kyokai Shi 95 (1987) 697–702.
- [16] H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama, H. Saito, Preparation of ultra-fine mullite powder from metal alkoxides, J. Ceram. Soc. Jpn. 96 (1988) 67–73.
- [17] K. Okada, N. Otsuka, Characterization of the spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogels and the formation process of mullite, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 652–656.
- [18] K. Hamano, T. Sato, Z. Nakagawa, Properties of mullite powder prepared by coprecipitation and microstructure of fired bodies, Yogyo Kyokai Shi 94 (1986) 818–822.
- [19] S. Mitachi, N. Kaneko, S. Kanzaki, Characterization of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared From Metal Alkoxides, Ceramic Transactions, Vol. 6, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio (1990) pp. 275–286.
- [20] T. Ohji, Y. Yamauchi, Long-term tensile creep testing for advanced ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2304–2307.
- [21] T. Ban, K. Okada, Structure refinement of mullite by the rietveld method and a new method for estimation of chemical composition, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 227–230.
- [22] H. Suzuki, M. Shimizu, H. Kamiya, M. Takahashi, T. Ota, Preparation of fine mullite powders with high surface area by agglomeration control of alkoxide-derived precursor sol, J. Soc. Powder Technol., Japan 34 (1997) 170–175.
- [23] I. Aksay, J. Pask, Stable and metastable equilibria in the system SiO₂-Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 507–512.
- [24] W. E. Cameron, Composition and cell dimensions of mullite, Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (1977) 1003–1007.
- [25] M. Ashizuka, T. Okuno, Y. Kubota, Creep of mullite ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn. 97 (1989) 662–668.