

ムライトセラミックスの成形技術

— CIPによる強度向上と鑄込特性の評価 —

山田 義和

久野 徹*

Research on Molding Technologies for Mullite Ceramics

Yoshikazu YAMADA and Toru KUNO

ゾルーゲル法によって合成した高純度ムライトの成形技術について、CIPによる成形条件の相違が焼成体の強度に及ぼす影響を調べ、また、鑄込み成形における泥漿特性の把握並びに成形体と焼結強度の関係等を検討した。

合成ムライトのCIP成形では、一次成形圧及びCIP成形圧を調整することによって、一軸成形の場合よりも最大約30%の強度向上が図られた。これは、ムライト組成比で Al_2O_3/SiO_2 比が小さい領域で効果が大きかった。

また、鑄込み成形における泥漿の粘性値は、水分量の増加に対して相対的に低下し、解膠剤添加量に対しては、一定範囲で極小値を示した。一方、泥漿の解膠状態が最良となる水分量において鑄込んだ成形体は、1600℃焼成で最大強度が得られ、焼結強度と成形体のかさ密度とは高い相関性があることが判明した。

1. 緒 言

ムライトは、高温における熱特性の優れた性質によって、従来、炉用耐火材料や炉芯管などの理化学・工業用品等に利用されてきた。しかし、これらは、天然原料を基に合成されるため、原料中に含まれる不純物や組成の不均一に起因するガラス相の生成により、ムライト固有の高温強度特性が十分に発揮されていなかった。これに対して、近年は新しいケミカルプロセスにより微量成分を厳密に制御して合成する高純度ムライトの研究が盛んとなり、種々の合成法が発表されている^{1)~5)}。なかでも、ゾルーゲル法(ゾル物質混合法)は、高純度ムライトとしての性質に優れており、前報⁶⁾でも従来のムライトと比較して、その優位性を証明した。また、大量合成が比較的容易なため、種類は限られているが市販もされている⁷⁾。

高純度ムライトの機械的性質に関する研究は、ムライトと各種化合物との複合化により特性の向上を図る試みがいくつか発表されている。例えば、ジルコニア^{8) 9)}、イットリア^{10) 11)}、アルミナウイスカー¹²⁾、炭化珪素ウイスカー^{13) 14)}などである。しかし、純粋なムライト単味の強度特性の向上についての報文は少なく、カオリンを出発原料としたもので、微細構造との関係で論じられたものなどがあ

るに過ぎない¹⁵⁾。

一方、高純度ムライトの鑄込み成形については、多孔質樹脂型を用いた真空鑄込み成形に関する報告例がある¹⁶⁾。

本研究は、高純度ムライトの機械的特性を把握するため、ゾルーゲル法で調製した純粋なムライトを用いて、CIP(冷間等方圧加圧成形)による成形条件の相違が焼成体の曲げ強さ等に及ぼす影響を調べ、一軸成形で得られた結果と比較検討した。

また、高純度ムライトの鑄込み成形では、泥漿の粘性と解膠剤添加量、成形体と焼結強度の関係など基礎的性状を把握した。

2. 実験方法

2.1 ムライトの調製及び性状試験

図1にムライトの調製方法を示す。出発原料は、コロイダルシリカ(日産化学工業製、スノーテックスーO、 SiO_2 含有量20~21%)及びゾル状アルミナ(同、アルミナゾルー100、 Al_2O_3 含有量10~11%)を用い、ムライトの化学量論組成(Al_2O_3/SiO_2 モル比=1.5)を中心として、シリカ、アルミナ過剰領域に組成を変動させ、全部で5種類調合した。次に、恒温乾燥器にて水分を蒸発、乾燥ゲル体と

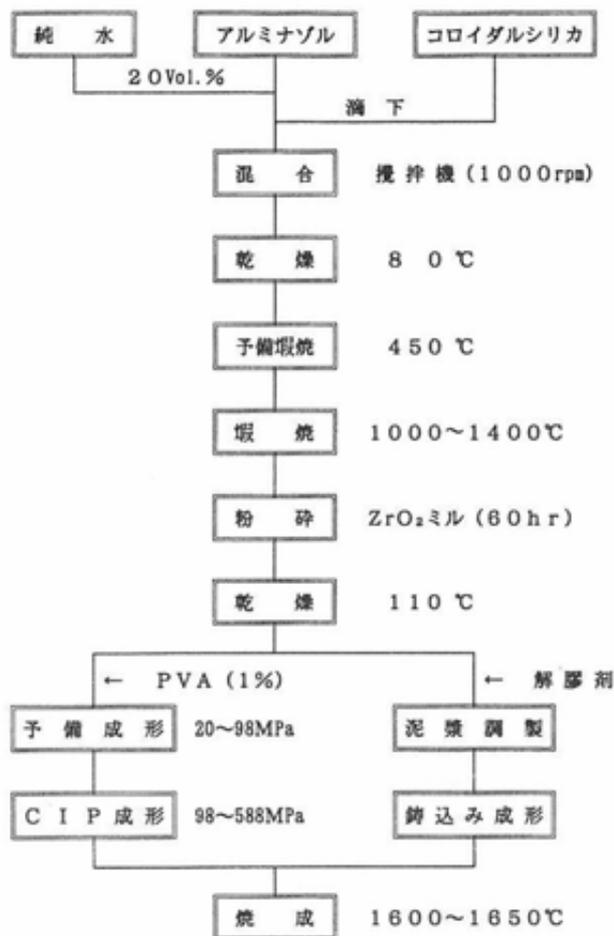


図1 ムライトの調製

した後450°Cで予備煨焼し、アルミナゾルに安定化剤として添加されている Cl^- を予め揮散させた。

調合物は、示差熱天秤分析装置（理学電機製、TAS-200）により加熱に伴う重量並びに結晶相の変化を調べ、また、煨焼した試料は、回転対陰極形強力X線回折装置（理学電機製、Rotaflex）により生成物質を調べ、ムライト合成の最適煨焼条件を把握した。

2.2 ムライトのCIP成形試験

合成ムライトのCIP試験では、1200°Cで煨焼したムライトにバインダー（PVA1%溶液）を添加して造粒後、一軸成形圧20~98MPaで予備成形して柱状のグリーン体（10×55×5~7mm）を作製した。これをポリエチレン製の袋に真空封入して、冷間等方圧加圧試験装置（三菱重工業製、MCT-150S）の円筒型加圧水槽内に投入、98~588MPaに加圧してCIP成形を行った。CIP試験体は、高温電気炉にて1600°Cで2時間保持して焼成、前報⁶⁾に準じて収縮率、吸水率、かさ密度、曲げ強さ等を測定した。

2.3 ムライトの鑄込み成形試験

鑄込み試験に用いた試料は、ゾルーゲル法で調製したムライトのほか、市販合成ムライト（秩父セメント製、MP-40）を用いた。これらの原料に、適量の純水とポリカルボン酸アンモニウム系解膠剤（サンノブコ製、SNディスパーサント5468）を添加、ジルコニア製ポットミルで1~2時間

攪拌混合して泥漿を調製し、既報⁷⁾にしたがって粘性、導電率、PH等を測定した。また、石膏型に鑄込み、棒状テストピース（10φ×120mm）を作製して、1600及び1650°Cで焼成し、曲げ強さ、かさ密度等の焼結性状を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 熱分析及びX線分析

乾燥ゲル体の示差熱分析結果は、90、220、300°C付近に吸熱ピーク、990及び1270°Cに発熱ピークが認められ、これは前報⁸⁾で明らかにした結果と相違なかった。これに対して、450°Cで予備煨焼したものは、室温から300°Cにかけて緩やかな吸熱ピークが現われ、990及び1270°Cの発熱ピークは、はっきりと認められなかった。また、室温から1000°Cまでの加熱による重量変化は、乾燥ゲルの場合で43.4%の減量、450°C煨焼物の場合で11.4%の減量であった。

通常、ゲル体はコロイド粒子間に多量の水分を含有し、乾燥によって完全に離脱させるには相当な時間が必要とされている。本研究で調製したゾル混合物は、80°Cで120時間の乾燥にもかかわらず、依然かなりの水分を内包したままであることが、熱天秤試験の加熱減量曲線から明らかになった。また、450°Cの煨焼によって、一旦はほとんど脱水するが、室温に戻すと再び水分を吸着することも判明した。なお、1100°C煨焼後においても、依然2%近い水分の吸着が見られたが、これは、活性の高い γ -アルミナが残存しているためであると考えられる。

次に、X線回折分析により、ムライト調合物の煨焼温度と検出物質の関係を調べた。結果を表1に示す。これより、ムライトは、1200°C以上の温度で生成することが判った。ムライト生成量と煨焼温度の関係は、前報⁹⁾で明らかにしたため、今回は、煨焼時間との関係について調べた。その結果、煨焼温度1200°Cでは、2時間保持で10.7%の生成率であったものが、3時間で58.9%と飛躍的に増加し、以後、緩やかに漸増した。これに対して、煨焼温度1100°C以下では、保持時間を5時間以上としたにもかかわらず、ほとんどムライトの生成は認められなかった。このことから、ゾルーゲル法によるムライト化は、煨焼温度にのみ依存することが判明した。

表1 ムライト調合物のX線回折

(Al ₂ O ₃ /SiO ₂ =1.50)	
煨焼温度(°C)	検出物質
1000	γ , Sp
1100	θ , κ , Sp, γ
1200	Mu, θ , κ , Sp, γ
1300	Mu, θ
1400	Mu, Cr, (θ)
1600	Mu, (α)

Mu:ムライト α : α -アルミナ κ : κ -アルミナ
 γ : γ -アルミナ θ : θ -アルミナ
 Sp:スピネル相 Cr: α -クリストバライト

3.2 CIP成形試験

ムライトの化学量論組成において、一次成形圧を20、59及び98MPaの3水準に取り、CIP成形圧を変化させた場合の諸性状の関係を図2～4に示す。

図2より、グリーン体の加圧収縮率は、CIP成形圧と比例関係にあり、一次成形圧が低いほどCIP加圧による収縮の割合が大きくなった。一方、図3から、焼成体のかさ密度もCIP成形圧に比例して増加するが、この場合、一次成形圧が高くなるにつれてかさ密度の変化が緩やかになり、98MPaではほとんど飽和状態に達した。このことは、一次成形圧を低めで予備成形したグリーン体は、充填される粒子密度が小さいため、CIPで等方的に加圧されることにより粒子の移動が円滑に行われ、成形体の収縮に伴って密度も比例的に大きくなったと思われる。そして、焼成の際には、その形態を保持したまま焼結が進行し、焼成体のかさ密度の増加に反映したと考えることができる。しかし、一次成形圧を高めた場合は、加圧による不均一性などが原因となって、予備成形の段階で成形体内部に粒子の充填密度の差を生じ、また、場合によっては部分的なラミネーションの発生などにより、CIP加圧において粒子の均等な拡散が阻害され、成形体の歪が一層拡大する。これが、かさ密度の変化に少なからぬ影響を及ぼし、更に、焼成段階で生じる加熱膨張などの要因も加わって、見掛けほどかさ密度の増加が認められなかったものと推定される。

なお、この実験で得られたなかで、最大かさ密度の焼成体は、一次成形圧が98MPaのもので、その値は3.11g/cm³であった。これは、文献¹⁰⁾に報告されているムライトの理論密度が3.17g/cm³であることから推し量ると、吸水率がほぼ0%で表面は十分に焼結しているにもかかわらず、内部にはまだ2%近くの閉鎖気孔が存在することを示す。

一方、図4より、CIP成形圧に対する焼成体の曲げ強さの関係も、CIP成形圧—かさ密度の関係と類似したものとなった。これは、一次成形圧が20MPaと低い場合には、CIP加圧によるかさ密度の直線的な増加が、そのまま曲げ強さの向上に寄与したと考えられるし、また、一次成形圧が98MPaと過剰に高い場合は、歪の発生などにより焼結体の緻密化が阻害され、強度特性の向上に結びつかなかったと説明できる。ただ、この実験で最大強度が得られたのは、一次成形圧が59MPa、CIP成形圧が98MPaと中庸の場合で、曲げ強さの最高値は264MPaであった。この理由は、次のように推察される。

CIP成形に用いた1200℃煅焼原料は、表1に示したとおりムライトの他、スピネル相や結晶相の異なるアルミナが存在している。このうち、煅焼で生成したムライトは、1600℃焼成でもそのまま残留し、一方、未反応のγ-アルミナと非晶質シリカからは新たなムライトの生成が予測される。この場合、アルミナ及びシリカは、互いの接触部分が多いほどムライト化反応には都合がよい。ただ、焼成体の強度は、単にムライト生成量の多寡に比例して増加するのではなく、強度向上のためには、ムライトの針状結晶がお互い絡み合った状態、つまり、後から生成したムライト結晶が、前から存在するムライトの周辺に成長することが必要である。そのためには、焼成体内部に幾らか余裕があ

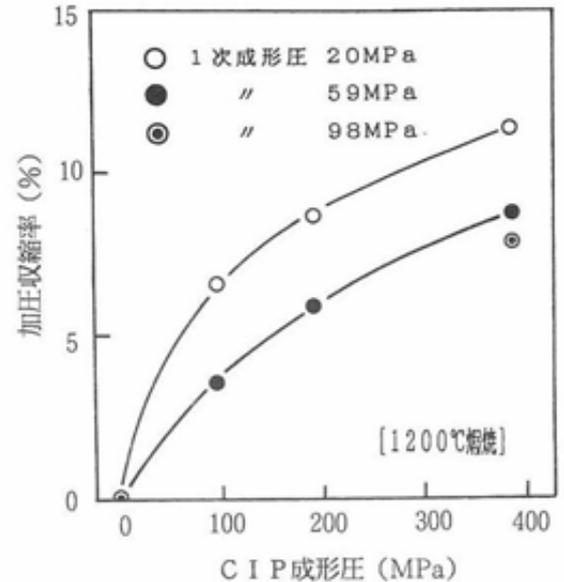


図2 CIP成形圧による加圧収縮率の変化

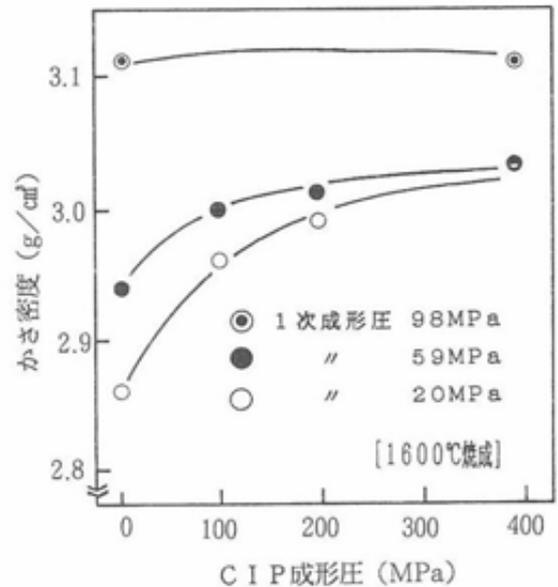


図3 CIP成形圧によるかさ密度の変化

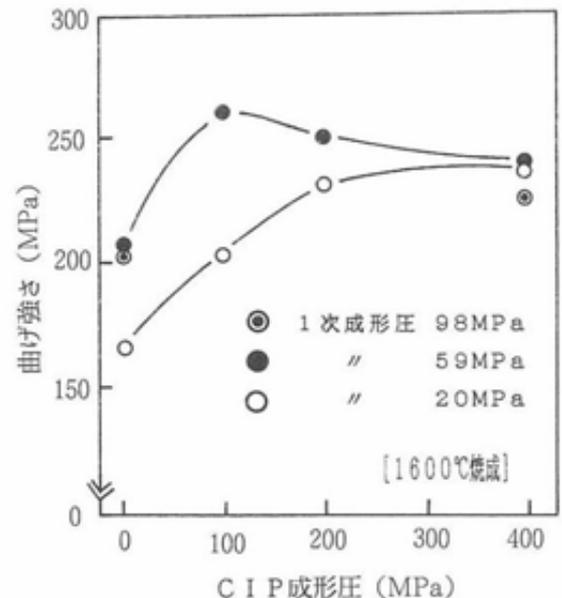


図4 CIP成形圧による曲げ強さの変化

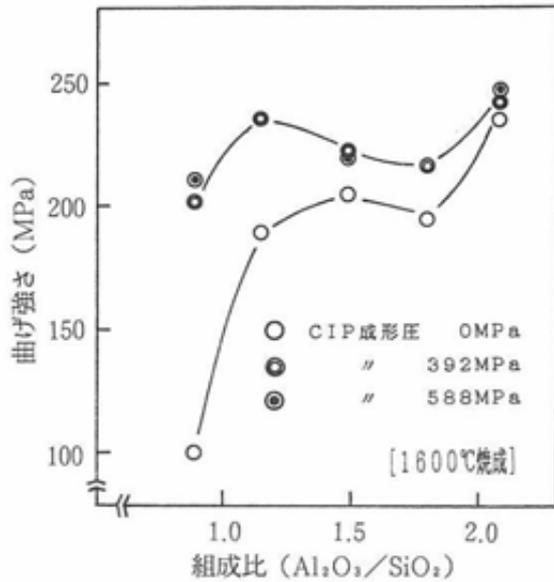


図5 組成比と曲げ強さの関係

り、閉鎖気孔がある程度存在した状態が最適である。そこで、試料の一次成形で加圧をやや高くすることによって成形体内部に僅かの歪が発生し、ムライト結晶成長のための適度な空孔が作られる。他方、CIP加圧によってシリカ、アルミナの接触面積が増加し、ムライト化を促進する。その兼ね合いで得られた最適成形条件が一次成形圧59MPa、CIP成形圧98MPaの場合であったと考えられる。加えて、ここで得られた試料は、計算上5.4%の閉鎖気孔が存在するが、これが、破壊による龜裂の進展を緩和させる役割をなし、結果的に強度の向上を促したと説明できる。

次に、一次成形圧が98MPaで、CIP成形圧を0、392及び588MPaとした場合のAl₂O₃/SiO₂組成比と1600℃焼成体の曲げ強さの関係を図5に示す。

この結果、全組成に亘り、Al₂O₃/SiO₂組成比が大きいほど曲げ強さが増加する傾向が見られ、また、CIP成形を施した方が、一軸成形のみの場合と比較して強度の向上が認められた。特に、これはAl₂O₃/SiO₂組成比が小さい領域、つまり、SiO₂成分過剰領域で効果が大きかった。

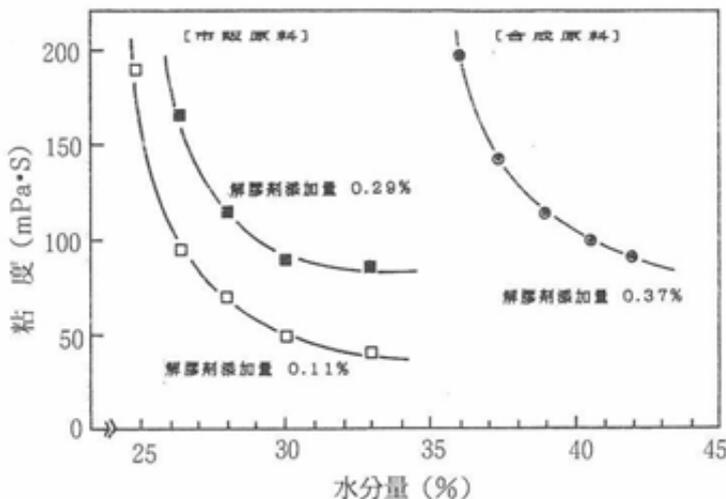


図6 水分量による粘度の変化

た。この理由は、余剰のSiO₂から生成したクリストバライトが1600℃でガラス化し、溶融したSiO₂成分がムライトの針状結晶の周りを取り巻いて、結晶同志を結合させたためと解釈できる。

なお、同一試料の一軸成形のみの場合、98MPaの加圧条件で曲げ強さの最大値205MPaが得られたが、これと比較して、CIP成形の場合264MPaであったので、約30%の強度向上が図られたことになる。また、CIP成形圧の相違による曲げ強さへの影響については、成形圧392及び588MPaでほとんど差が認められず、一定値以上に加圧しても効果は余り変わらないことが判った。

3.3 鑄込み成形試験

図6に泥漿の水分量による粘度の変化、図7に解膠剤添加量による粘度の変化、また、これらの関係を基に粘性値が等しい点を結ぶと、図8に示す等粘度曲線が得られた。なお、水分量は、原料に対する乾量基準で算出した。

図6より、合成原料、市販原料ともに、粘度は、水分量の増加に対して相対的に低下し、しだいに定常状態となった。また、図7より、水分量の変化に対して、いずれの場合も、一定範囲の解膠剤添加量で粘度が極小値を示した。このことから、以下のことが推察される。

一般に、懸濁液中の粒子の解膠性は、粒子間に働く引力と斥力の兼ね合いで決まり、泥漿濃度及び添加する電解質の量に依存する。水分量が少ない状態、すなわち、泥漿濃度が極めて高い場合、粒子の融通がほとんど効かないため非常に高粘性を示す。水分量が増すにつれて、しだいに粒子間に遊離水層が生成し流動性を持つようになる。一方、凝集した粒子に、Na⁺、NH₄⁺などの電解質を与えると、粒子を囲む水和層の厚みに変化を生じ、粒子間により大きな斥力が働いて解膠し、粘度は低下する。しかし、過剰に付与すると電解質濃度が高まり、電解質同志の結合を生じるため、結果的に粒子の再凝集を引き起こす。このため、

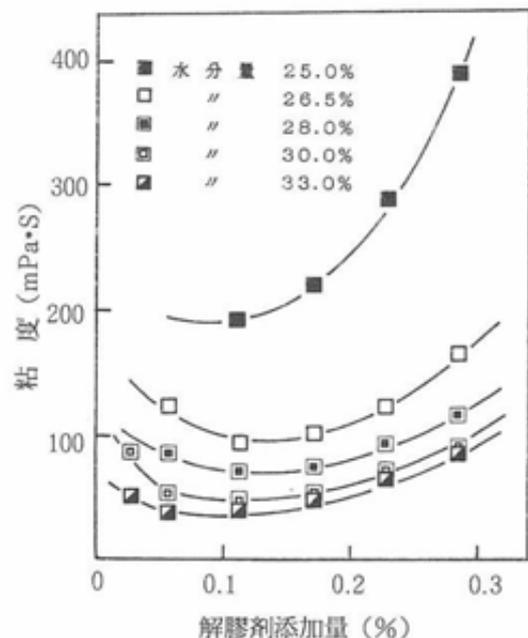


図7 解膠剤添加量による粘度の変化

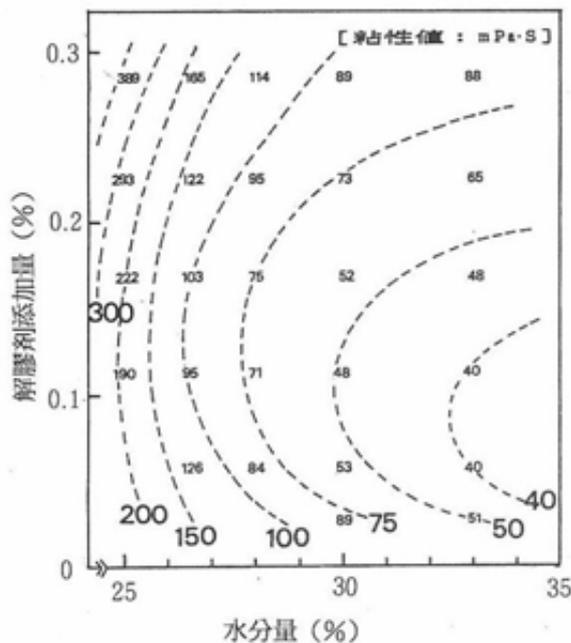


図8 水分量と解膠剤添加量の関係

一度下がった粘度が再び上昇したと考えられる。

泥漿における解膠剤の効果を詳しく調べるには、粒子表面の荷電状態、すなわち、 ζ 電位の測定が必要となるが、ここでは、導電率の測定に代えて、解膠剤の懸濁粒子に及ぼす働きを検討した。この結果、図9に示す泥漿の水分量と導電率の関係が得られ、これより、導電率は、水分量が28~30%のとき最低となって、解膠剤の働きが最も進んだことを示した。つまり、この範囲において、懸濁粒子の表面電荷を中和させる電解質の作用が最も効率的であったため、溶液中に残存する電解質量が相対的に減じたと解釈される。このことは、解膠剤添加量と導電率の比例関係を調べた既報¹⁰⁾の結果からも裏付けられる。

なお、図6では、市販原料と合成原料の泥漿性状に明か

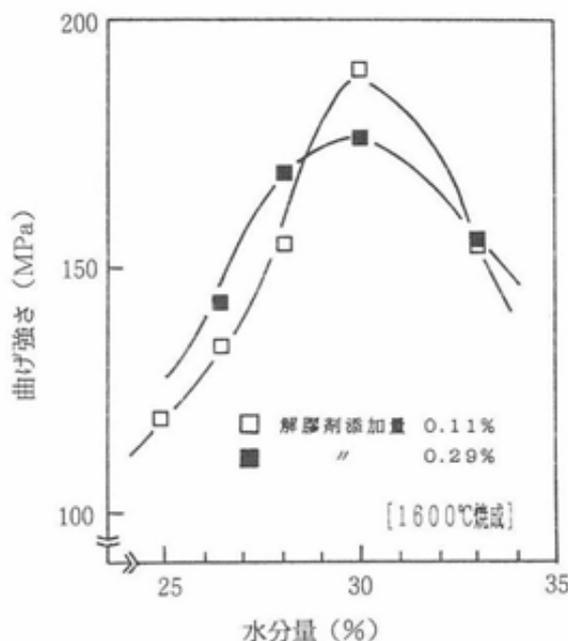


図10 水分量による曲げ強さの変化

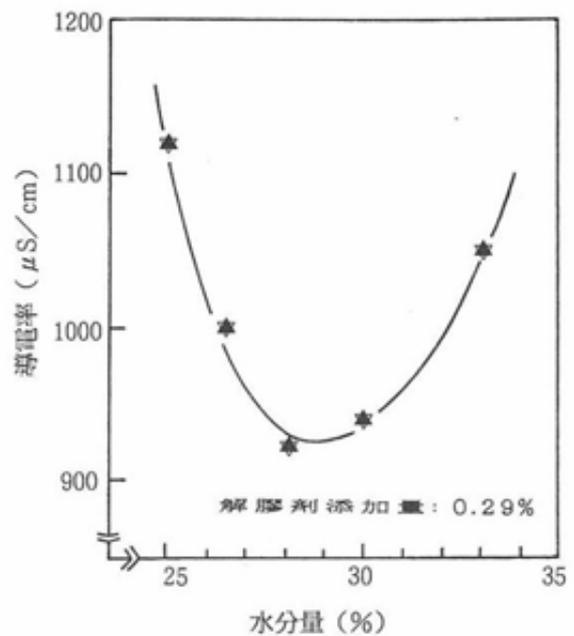


図9 水分量の導電率に与える影響

な差が見られ、同じ粘度に到達する水分量及び解膠剤添加量は、いずれも合成原料の方が多く必要とした。これは、合成原料は平均粒径が $0.77\mu\text{m}$ 、比表面積が $26.9\text{m}^2/\text{g}$ で、市販原料の $1.24\mu\text{m}$ 、 $7.3\text{m}^2/\text{g}$ と比べてかなり微細なため、粒子の表面活性が大きく、一次粒子の凝集性が極めて強いと考えられる。いずれもゾルーゲル法という手法で調製されながら、出発原料や合成過程の相違が両者の性状の差異をもたらしたことを示唆する。

次に、鑄込み水分量と 1600°C 焼成体の曲げ強さの関係を図10に示す。これより、曲げ強さは鑄込み成形時の水分量によって左右され、解膠剤添加量の差による影響はあまり受けないことが判った。図10では、水分量が30%の場合に曲げ強さが最大となったが、これは、図6において泥漿の粘度がしだいに低下し、ほぼ一定値に到達する点であり、また、図9の解膠剤の働きが最大となる水分量とも一致する。つまり、鑄込み成形では、泥漿の解膠状態が最良

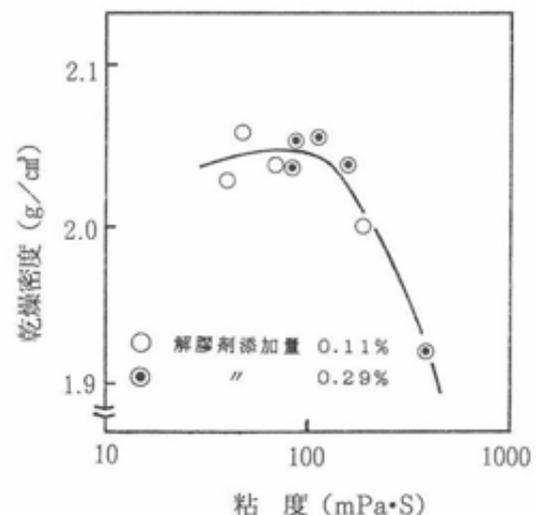


図11 粘度と乾燥密度の関係

の場合に最も充填密度の高い成形体を得られ、それが焼成体のかさ密度に関与し、曲げ強さに影響を及ぼすと考えられる。このことは、図11の乾燥密度-粘度の関係からも明かである。すなわち、適度な水分量で泥漿の粘度が低い場合には、充填密度の高い成形体を得られるが、水分量が過剰の場合は泥漿が稀薄となり、また、逆に水分量が少なく泥漿の濃度が濃い領域では高粘性となり、鑄込み成形体の内包する気孔も増えるため、いずれもかさ密度は低下する。このことが、焼成体の密度にも反映し、強度特性を左右される要因となつたと考えられる。

4. 結 論

ゾルーゲル法によって合成した高純度ムライトの成形技術について検討し、CIP成形並びに鑄込み成形試験を行い、次の成果を得た。

(1) ゾルーゲル法で調製したムライトは、煨焼温度1200℃以上で生成し、煨焼時間を長くするにつれて生成量は増加した。しかし、1100℃以下では、長時間の煨焼にもかかわらず、ムライトの生成はほとんど認められなかった。

(2) 合成ムライトのCIP成形は、一次成形圧及びCIP成形圧を調整することによって強度の向上が図られ、一次成形圧59MPa、CIP成形圧98MPaで、曲げ強さの最大値は264MPaが得られた。これは、一軸成形のみの場合よりも約30%の増加であった。

(3) ムライト組成比と曲げ強さの関係は、CIP、一軸成形試料ともに Al_2O_3/SiO_2 組成比が大きいほど曲げ強さが増加する傾向にあった。また、全組成に亘り、CIP成形による曲げ強さの向上は、 Al_2O_3/SiO_2 組成比が小さい領域で効果が大きかった。

(4) 合成ムライトの鑄込み成形では、泥漿の粘性は、水分量の増加に対して相対的に低下し、解膠剤添加量に対しては、一定範囲で極小値を示した。一方、泥漿の解膠状態が最良となる水分量において鑄込んだ成形体は、1600℃焼成で曲げ強さの最大値が得られ、鑄込み成形体のかさ密度と焼結強度とは正の相関性が見出された。

文 献

- 1) 宗宮重行編, "新素材シリーズ ムライト1", 内田老鶴園(1985) P P. 63-87
- 2) 宗宮重行編, "新素材シリーズ ムライト2", 内田老鶴園(1987) P P. 13-19
- 3) 熊沢猛, 神崎修三, 浅海順治, 阿部修実, 田端英世, 窯協, 94, 485-490 (1986)
- 4) 鈴木久男, 友清芳二, 陶山容子, 斎藤肇, セラミックス論文誌, 96, 67-73 (1988)
- 5) 濱野健也, 佐藤隆, 中川善兵衛, 窯協, 94, 818-22 (1986)
- 6) 山田義和, 水野修, 久野徹, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 23, 12-17 (1994)
- 7) 高野洋一, M.G.M.U. I smai, セラミックス, 29, 666-68 (1994)
- 8) 志賀弘, Mohamed G.M.U. I smai, 片山恵一, セラミックス論文誌, 99, 798-802 (1991)
- 9) N. Claussen and J. Jahn, J. Am. Ceram. Soc., 63, 228-29 (1980)
- 10) 森利之, 小杉直樹, 石川芳光, 窪田吉孝, セラミックス論文誌, 98, 1307-12 (1990)
- 11) 黄啓祥, 方徳揚, J. Ceram. Soc. Jap., 100, 1159-64 (1992)
- 12) 玉利信幸, 近藤功, 田中隆裕, J. Ceram. Soc. Jap., 103, 199-201 (1995)
- 13) 熊沢猛, 太田滋俊, 田端英世, 神崎修三, セラミックス論文誌, 97, 895-902 (1989)
- 14) 中村和雄, 熊沢猛, 大橋優喜, 安岡正喜, 平尾喜代司, 神崎修三, J. Ceram. Soc. Jap., 100, 1470-72 (1992)
- 15) 大西宏司, 河波利夫, 中平敦, 新原皓一, セラミックス論文誌, 98, 541-47 (1990)
- 16) 前田雅喜, 佐野三郎, 小田喜一, 芝崎靖雄, 日本セラミックス協会第5回秋季シンポジウム予稿集, 296 (1992)
- 17) 山田義和, 倉地辰幸, 久野徹, 今井町作, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 19, 10-16 (1990)
- 18) Powder Diffraction File by J. C. P. D. S., 15-776 (1972)