

## MgO添加ムライトの特性評価

山田 義和 田中 正洋

The Mechanical and Dielectric Characteristics of MgO-Doped Mullite

Yoshikazu YAMADA and Masahiro TANAKA

ゾルーゲル法で合成した高純度ムライトにMgOを添加し、煅焼温度による結晶相の変化を解明するとともに、機械的並びに電気的特性を測定して、添加剤の及ぼす影響を検討した。

その結果、ムライト相の生成は、MgOの添加により、無添加のものに比べて50~100℃低温側にシフトした。これより、MgOは、ムライト相生成温度を低める効果のあることが判明した。また、スピネルの形成を促進し、スピネルの格子定数の変化から、その生成過程が解明できた。

ムライトへのMgO添加は、機械的特性向上に大きく寄与し、特に、0.05mol%の添加で1550℃焼成した試料の曲げ強さは、無添加のものに比べて50%程度増強した。また、焼成収縮率及びかさ密度の変化は、曲げ強さと同様の傾向を示し、この両者の間には、二次式で近似される正の相関関係が認められた。

ムライトの電気的特性は、MgO添加量0.1mol%付近において比誘電率は最大となり、誘電正接は最小値を示した。一方、周波数の変化に対して、比誘電率は、MgOの添加量に関わらずほとんど値に変動はなかったが、誘電正接は、MgO添加による低減効果が顕著であった。

## 1. 緒 言

近年、新しいケミカルプロセスによって、微量成分を厳密に制御して合成される高純度ムライトの研究が盛んになり、ムライト固有の優れた特性を活かして、高温構造材料や機能材料等への応用化が試みられるようになった。

高純度ムライトの合成法には、ゾルーゲル法、噴霧熱分解法、共沈法等種々の方法が発表されているが、中でも、ゾルーゲル法は、組成制御や微量成分のコントロールが比較的容易にでき、工業的規模でも安定的に製造可能な方法として注目されている。

一般に、ゾルーゲル法は、出発物質として金属アルコキシドを用い、その加水分解反応によって得る方法<sup>1)~4)</sup>と、シリカ及びアルミナのゾル物質を混合し調製する方法<sup>5)~9)</sup>が知られている。後者をゾル物質混合法といい、これに関して、最近、いくつかの研究事例が報告されている。例えば、Fahrenholtzら<sup>10)</sup>は、ムライトの熱的特性を調べて、出発物質のゾルの粒子径がムライトの緻密化及び結晶化に影響を及ぼすことを見つけた。また、天然鉱物原料から作製したムライト焼結体と比較して、大西ら<sup>11)</sup>は、微構造と機械的強度の関係を把握し、千田ら<sup>12)</sup>は、高温における摩擦摩耗特性を調べた。一方、鳥山ら<sup>13)</sup>は、多孔質セラミックス担体への応用化を検討した。しかし、いずれも出発原料及び製造法の異なる報告が多く、系統的な研究例は少ない。

このような現況に鑑み、当所では、ゾル物質混合法で合成したムライトについて、これまでにさまざまな観点から

研究を重ねてきた。平成5年度<sup>14)</sup>は、従来法であるカオリンから合成したものと比較し、ゾルーゲル法の優位性を証明した。平成6年度<sup>15)</sup>は、CIPによる機械的強度の向上並びに鑄込み特性の解明を行った。本年度は、ムライトにMgOを添加して結晶相の変化を調べるとともに、曲げ強さを中心とした機械的特性及び比誘電率、誘電正接等電気的特性を測定して、添加剤の及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 ムライトの調製

図1にムライトの調製方法を示す。出発原料として、コロイダルシリカ（日産化学工業製、スノーテックス-O、SiO<sub>2</sub>含有量20~21%）及びゾル状アルミナ（同、アルミナゾル-100、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量10~11%）を用い、アルミナゾルを純水で稀釈して攪拌しながら、コロイダルシリカを20ml/分の速度で滴下した。これに高純度酸化マグネシウム（添川理化学製、MgO 99.75%）をムライト1.0molに対して、0.05、0.1、0.2、0.5及び1.0molの組成となるように添加し調合した。

次に、恒温乾燥器を用いて水分を蒸発、乾燥ゲル体とした後450℃で予備煅焼し、アルミナゾルに安定化剤として添加されているC<sub>60</sub>を予め揮散させた。

予備煅焼した試料は、所定温度で2時間保持して再度煅焼を行い、粗砕後、試料:純水:球石=1.3:10の割合で混合、容量2ℓのジルコニア製ポットミルにて60hr湿式粉碎に供し、微粒子化した。

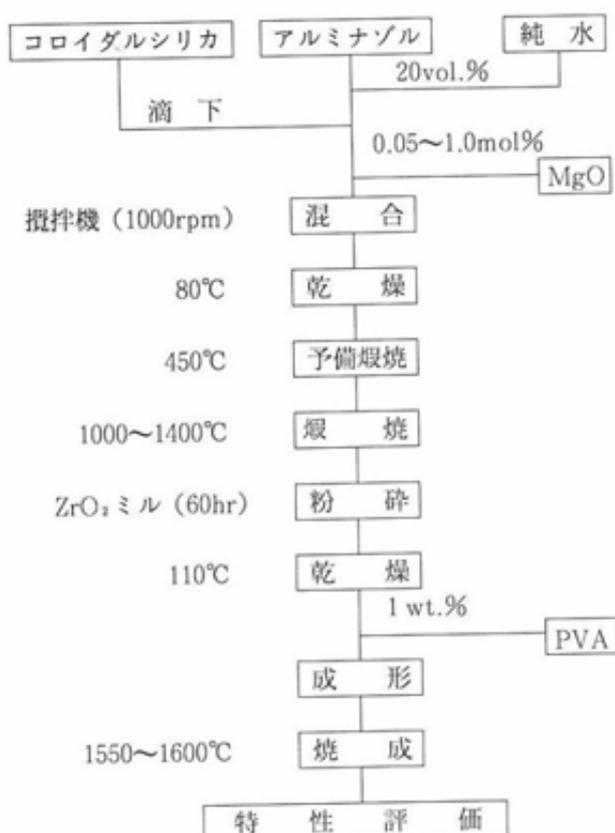


図1 ムライトの調製

## 2.2 ムライトの性状試験

煅焼した試料は、回転除陰極形強力X線回折装置（理学電機製、Rotaflex）により生成物質を調べ、MgO添加剤のムライト合成条件に与える影響を把握した。

次に、煅焼試料にバインダーとしてPVA（重合度2000）1%溶液を添加して造粒後、成形圧98.1MPaで機械的特性測定用棒状テストピース（10mm×55mm×5.0～5.5mm）を、また、成形圧49.0MPaで電気的特性測定用円板試料（φ70mm×2.5～3.0mm）を作製した。これらは、1550～1600°Cで2時間保持して焼成後、既報<sup>10</sup>に準じて、焼成収縮率、かさ密度、吸水率、曲げ強さ等を測定した。また、試料をφ10mm×50mmの大きさに加工し、横型熱膨張計（真空理工製、DLY-9500型）で室温から1200°Cまでの熱間線膨張率を測定した。

また、電気的特性は、次の手順に従い試料調製した。最初に焼成試料を平面研削盤（黒田精工製、GS-BMHF型）

を用いて、200# 砥石（ダイヤモンド砥粒、レジノイドボンド）で厚さ1.1～1.2mmの範囲に収まるよう研削加工した。次に、試料に付着したワックス除去のため、n-ヘキサン（60～70%溶液）中にて超音波洗浄を10分間施し、更に600～650°Cで加熱処理した。これに導電性銀ペースト（NEケムキャット製、N-3880）を電極としてスクリーン印刷し、JIS C 2141<sup>11</sup>に基づき、相互誘導ブリッジ法により、周波数3～3000KHzまでの比誘電率及び誘電正接（tan δ）を測定し、誘電損失を求めた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 煅焼温度と結晶相

表1にMgO添加ムライトの煅焼温度による結晶相の変化を示す。ムライト相の生成は、既報<sup>10</sup>で1200°Cにおいて始まることを報告したが、MgO添加により低温側にシフトすることが判明した。表1よりMgO添加量0.05mol%で1150°C、0.5mol%で1100°Cと、それぞれ無添加の場合と比べて、50及び100°C低くなった。このことは、志賀ら<sup>12</sup>がペーサイト及びコロイダルシリカを出発物質として行った実験結果と同様な傾向を示した。それによれば、ムライト相生成温度は、添加剤に硝酸マグネシウム（6水塩）を用いた場合、添加量1.0wt%（モル分率換算で0.106mol%）以上で1242°Cと一定となり、無添加のものに比べて42°C低下したとしている。また、門側ら<sup>13</sup>も添加剤にCu、Ni、Co、Mn等の遷移金属化合物を用いて、低温でのムライト相生成の促進効果を確認した。本研究では、更に低い温度領域でムライト相を生じたが、これは出発物質及び添加剤の相違によると考えられる。

MgO添加によるムライト相生成温度の低下は、MgO成分とムライトとの固溶体形成により、低温域でのムライト化が促進された結果と思われる。このことは、図2に示すMgO添加量とムライト生成量の変化の関係から推察できる。図2は、1550°C焼成したムライトの[110]面におけるX線回折ピーク強度と各温度で煅焼したピーク強度との相対比を求めたものであるが、これより、MgO添加量の多い組成では、温度がまだ低い早期の煅焼段階でムライト相の生成が認められ、温度上昇に伴い生成量が増加することが判明した。

MgO成分のムライトへの固溶量について、志賀ら<sup>14</sup>は、その限界値を1.5wt%（モル分率換算 0.159mol%）とした。本研究では、表1から、MgO添加量0.1mol%までは、煅

表1 MgO添加ムライトのX線回折 (mol%)

| 温度/添加量 | 0.05      | 0.10     | 0.20            | 0.50            | 1.00                |
|--------|-----------|----------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 1000°C | γ, Sp, Ms | γ, Sp    | γ, Sp           | Sp, γ           | Sp, γ               |
| 1100°C | γ, Sp     | γ, Sp    | γ, Sp           | Sp, γ, (M)      | Sp, γ, M            |
| 1150°C | γ, Sp, M  | γ, Sp, M | M, γ, Sp        | M, Sp, γ        | Sp, M, γ            |
| 1200°C | M         | M, (Cr)  | M, Cr, (Sa)     | M, Sa, Sp, Cr   | M, Sa, Sp, Cr       |
| 1300°C | M         | M, Cr    | M, Cr, (Sp, Sa) | M, Sp, Sa, Cr   | M, Sa, Sp, Cr, (Co) |
| 1400°C | M, Cr     | M, Cr    | M, (Cr, Sa)     | M, Sa, Sp, (Cr) | M, Sa, Sp, (Cr, Co) |
| 1500°C | M         | M        | M, (α)          | M, Sp, (α)      | M, Sp, α            |

M:ムライト Sp:スピネル Sa:サフィリン Ms:Al-Siスピネル相 α:α-アルミナ γ:γ-アルミナ Cr:α-クリストバライト Co:コーディエライト

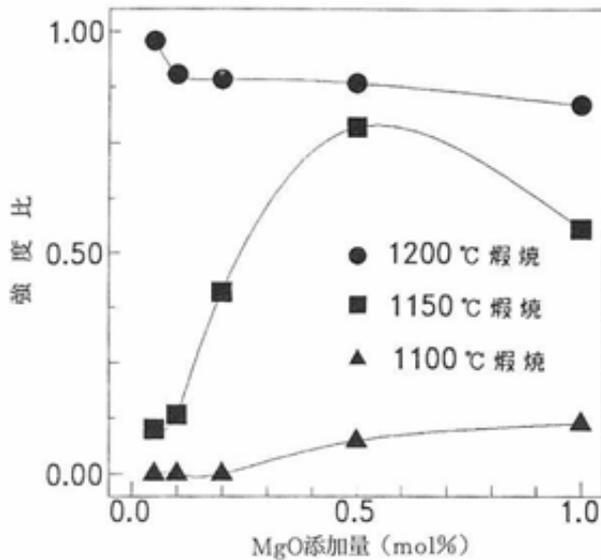


図2 MgO添加量によるムライト生成量の変化

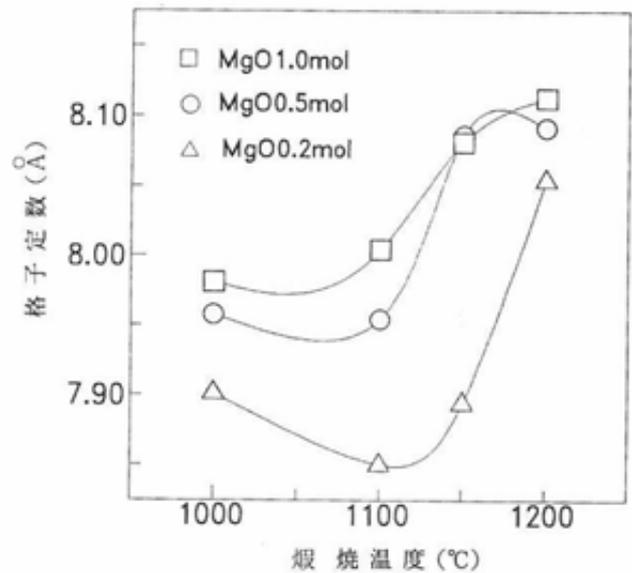


図3 煅焼温度によるスピネルの格子定数の変化

焼温度1200°C以上において、MgO成分がすべてムライトに固溶したと考えれば、この数値は妥当であることが裏付けられる。

ムライト固溶体の形成では、MgO添加によって生成するスピネル等マグネシア化合物の結晶化過程とも密接に関与すると思われる。そこで、次に、煅焼温度とスピネルの格子定数の変化からこれを検証した。結果を図3に示す。

なお、スピネルの格子定数の測定は、X線回折ピークの[111]及び[511]面における面間隔を求め、次式により計算した。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

ここで、 $h, k, l$  : ミラー指数

$d$  : [h k l] 面における面間隔

$a$  : 格子定数 (単位格子長さ)

図3より、スピネルの格子定数は、煅焼温度1100°Cで最小となり、それより高温側で増加した。また、同じ煅焼温度では、MgO添加量が少ない組成ほど小さな値を示した。これらは、いずれも1200°C煅焼ではほぼ理論値 ( $a_0=8.08$ ) に近い値となった。このような格子定数の変化は、ムライト相におけるスピネルの形成過程から説明される。太田ら<sup>10)</sup>によれば、MgとAlの混合物を反応させると、Mgの方が拡散速度が速いため、Al粒子の周りをMgが取り巻く形でスピネル化が進行し、組成的に2層構造を保持している。このことから、煅焼温度が低い段階では、スピネルの内部にアルミナ粒子の核を持ったものが形成されると考えられ、アルミナの格子定数 ( $a_0=4.76$ ) はスピネルより低いため、低温域でスピネルの格子定数が見掛け上小さくなったものと推測される。一方、MgO添加量の多い組成では、相対的にアルミナ含有量が少ないうえに、アルミナがムライト形成に優先的に使われるため、スピネルは比較的純粋なものとなる。このため、スピネルの格子定数が理論値に近く、温度変化に対する変動も小さくなったと解釈できる。

### 3. 2 機械的特性

図4にMgO添加量と曲げ強さの関係を示す。MgO添加量が0.2mol%までは、1550、1600°C焼成ともに無添加のものに比べて、いずれも強度の向上が認められた。特に、1550°C焼成では、MgO 0.05mol%の添加で、曲げ強さが142MPaから212MPaへと約50%の増強が図られた。

添加物によってムライトの強度向上を図る試みは、牛房ら<sup>10)</sup>がⅢa族酸化物を用いた研究例があり、中でも電融ムライトに $Y_2O_3$ を5.5mol%添加したものは、かなりの高強度が得られたと報告している。これに対して、ゾルーゲル法で調製したものでは、目立った効果は得られなかったとした。これは、牛房らが用いたムライト調製物は1400°Cで煅焼したもので、本研究の1150°C煅焼に比べてムライト結晶の一次粒子の度合いが大きかったためと推定される。

次に、MgO添加量が0.5mol%を越えた場合について見てみると、強度はここで急激に低下している。このことは、添加剤が適量の場合は、MgO成分がムライト結晶に対して焼結助剤の働きをなし緻密化に寄与するが、過剰の添加では、組織の液相化が進行してガラス質の増加を招き、また、ムライト結晶の異常粒成長によって焼結体内に閉鎖気孔を生じ、結晶同士の結びつきが弱くなったためと推察される。

このMgO過剰域での強度低下は、図5に示すMgO添加量-吸水率の関係からも裏付けられた。この結果、MgO添加量が0.5mol%以上で吸水率の著しい増加が見られたが、これは、MgOの添加過剰によって焼結温度が低下したにも関わらず、焼成温度を変えなかったため過焼成となり、焼結体に龜裂を生じたと説明できる。

また、ムライト焼結体の強度特性の変化は、MgO添加量と収縮率並びにかさ密度の関係を調べることで把握ができた。収縮率、かさ密度のいずれも0.05mol%の添加で最大を示し、添加量の増加とともに漸減したが、これは、MgO添加量-強度の関係と類似の傾向にあって、MgOの添加が0.05mol%付近で焼結が最も進むことを示す。なお、この焼成収縮率とかさ密度の間には、図6に示すように二

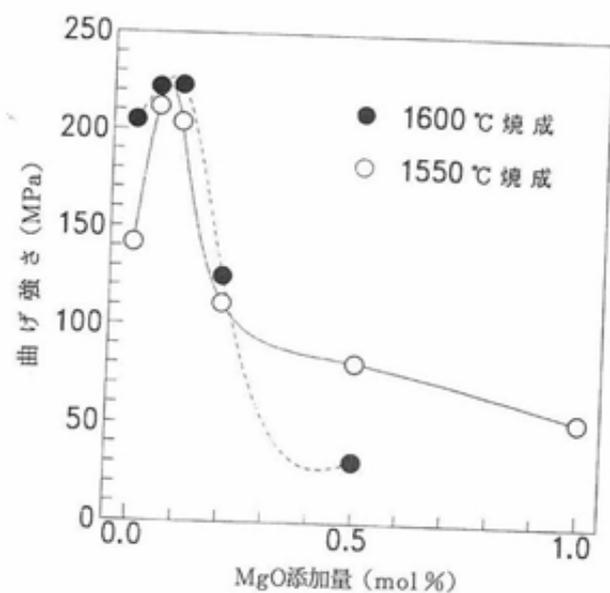


図4 MgO添加量と曲げ強さの関係

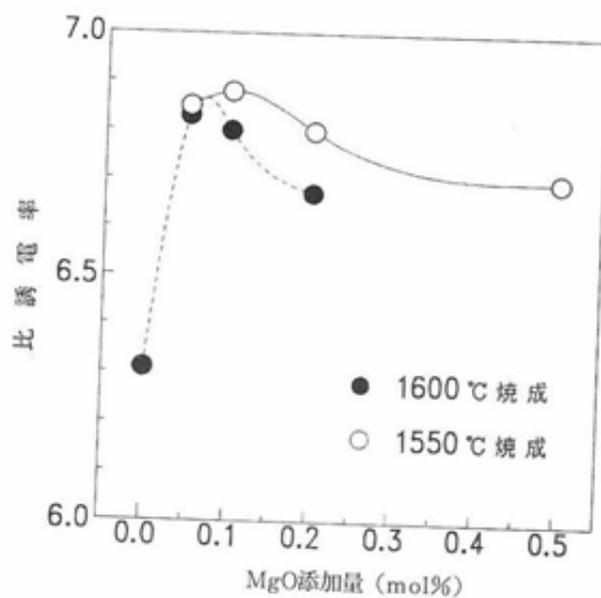


図7 MgO添加量と比誘電率の関係

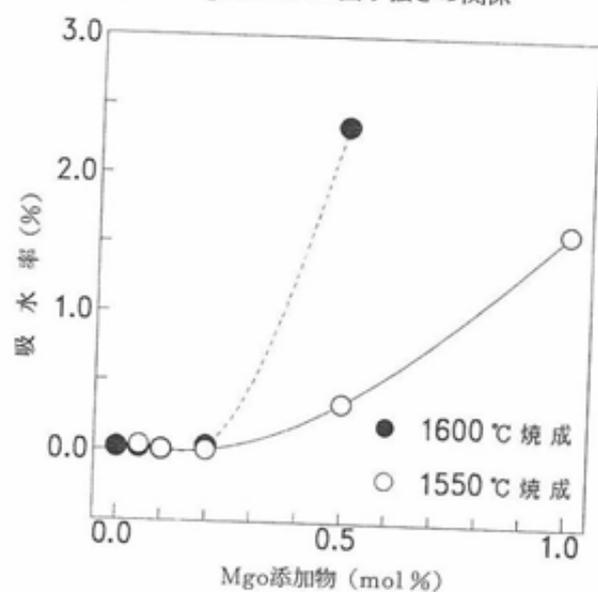


図5 MgO添加量と吸水率の関係

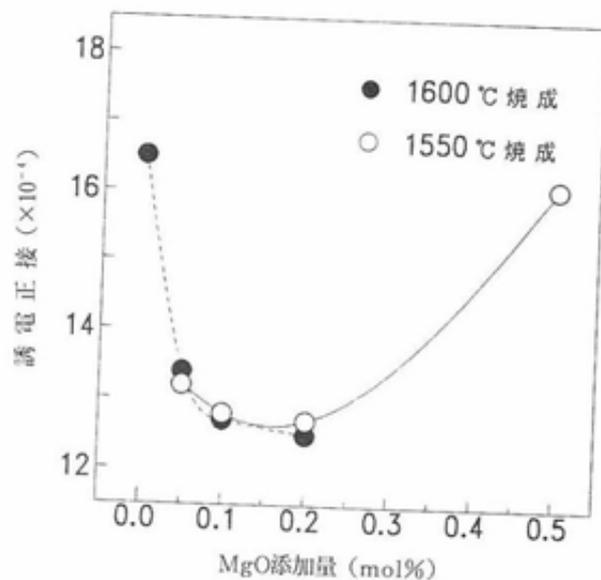


図8 MgO添加量と誘電正接の関係

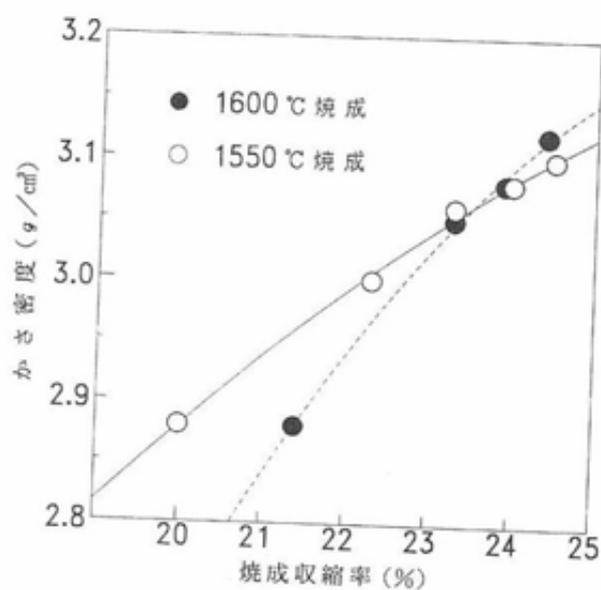


図6 焼成収縮率とかさ密度の関係

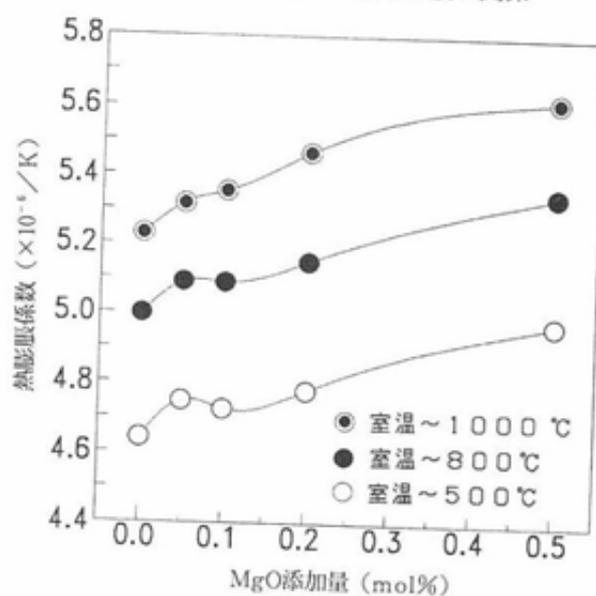


図9 MgO添加量と熱膨脹係数の関係

次式で近似される正の相関関係が認められた。この場合、1550℃と1600℃では曲線の傾きに違いが見られ、1600℃焼成の方が同じ収縮に対してかさ密度の増加の割合が大きく、より焼結が進行していると言える。

### 3. 3 電気的特性

#### 3. 3. 1 MgO添加量と特性の変化

MgO添加量と1MHz測定における比誘電率との関係を図7に、同じく誘電正接( $\tan \delta$ )との関係を図8に示す。この結果、比誘電率は、MgO添加量が0.05~0.1mol%で最大となるのに対して、誘電正接は、0.1~0.2mol%で最小値を示した。これより、比誘電率と誘電正接とは、互いに正反対の挙動を示すことが判った。

このような添加剤に対する電気特性の変化は、ムライト結晶相に存在する鉱物相、殊にスピネル相の生成と密接な関係があると考えられる。文献<sup>10)</sup>に報告されているスピネルの物性値は、比誘電率が8.2(1~1000KHz)、誘電正接が $0.2 \times 10^{-4}$ (1MHz)であるから、MgO無添加におけるムライトの比誘電率6.3(1MHz)、誘電正接 $16.5 \times 10^{-4}$ (1MHz)と比較すれば、MgOの添加により比誘電率が増大し、かつ、誘電正接が減少した理由を説明できる。ただ、表1のX線回折結果からは、MgO添加量0.2mol%までは、ムライト中にスピネル相が検出されていないことから、スピネルは結晶相としてではなく、同一成分のガラス相として存在することを示唆する。

次に、MgO添加量が0.2mol%以上では、比誘電率は下降し、誘電正接は上昇する傾向が見られた。本来、この領域では、スピネル生成量の相対的な増加に伴い、比誘電率の増大、誘電正接の減少が予測されるはずである。しかし、実際はこのような逆の現象を生じたのは、機械的特性の項で述べたように、ムライト焼結体内部の閉鎖気孔形成による密度の低下が原因と思われる。つまり、焼結体内部に含有される空気層の影響によって、スピネルによる電気的特性向上の効果を低減させたものと推測される。

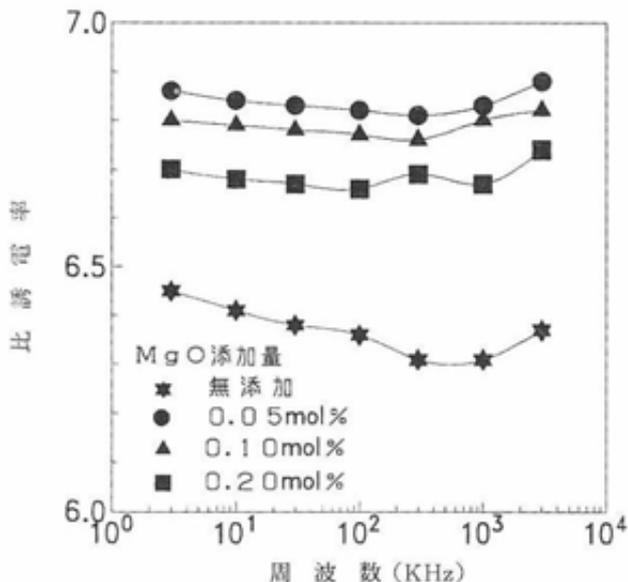


図10 周波数と比誘電率の関係

このことに関して、Perry<sup>17)</sup>は、ムライトのSiO<sub>2</sub>成分、粉碎時間及び焼成温度をいろいろと変動させ、密度の異なるいくつかのムライトを調製して比誘電率との関係を調べ、これらに非常に高い相関性があることを見出した。また、牛房ら<sup>18)</sup>は、ムライト-コーディエライト系材料で、組成中のガラス成分の割合を基に、曲げ強さと比誘電率との間に高い相関性を確認した。本研究において、かさ密度-比誘電率、曲げ強さ-比誘電率の相関関係を求めたところ、いずれも相関係数は0.75(二次式)となり、その傾向は十分に把握できた。ただ、彼らの報告に比べてややばらつきが大きい結果となったが、これは、測定データ数の寡少による誤差のためと考えられる。

一方、橋本ら<sup>19)</sup>は、MgO添加ムライト焼結体について、添加量1.0wt%(モル分率換算 0.106mol%)で比誘電率及び熱膨張率が最小値を示すとし、この原因を生成鉱物相に起因すると報告した。本研究では、MgO添加量0.1mol%の場合において、比誘電率は、1550℃焼成で最大を示し、1600℃焼成ではやや低下する傾向にあったものの、いずれも橋本らとは異なる結果となった。このことは、橋本らがMgO添加量5.0wt%までの領域でコーディエライトの生成を認めているのに対して、本研究では、表1より、添加したMgOのほとんどがスピネルの形成にあずかったためと想像される。この場合、1500℃以上で焼成した試料では、液相形成のためX線回折によるコーディエライト組成の同定が困難なことも考えられる。そこで、MgO添加量と熱膨張係数の関係を調べこれを実証した。結果を図9に示す。これより、熱膨張係数はMgO添加量とほぼ比例して増加しており、MgO成分がスピネル生成の主要因であることが裏付けられる。ただ、添加量0.1mol%でわずかに熱膨張係数の低下が見られるが、これはコーディエライトガラス相の生成に起因すると推定され、1600℃焼成試料の添加量0.1mol%付近での比誘電率の低下を説明できる。いずれにせよ、本研究でのコーディエライト生成量は、橋本らの研究と相違しわずかである。これは、ムライト合成に際

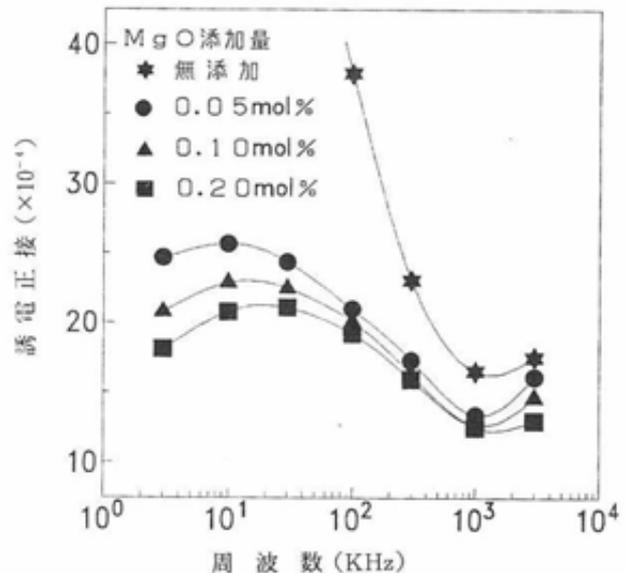


図11 周波数と誘電正接の関係

して、出発原料として酸化物を用いたことやスラリーから調整したことなどの違いに基づくものと考えられる。

### 3. 3. 2 周波数に対する特性の変化

周波数に対する比誘電率の変化を図10、同じく誘電正接の変化を図11に示す。

図10~11より、比誘電率は、MgOの添加量に関わらず300KHz付近で最小となる傾向を示すが、全体に変動の割合は小さく、最も大きい無添加のもので2%程度であった。これに対して、誘電正接は、周波数による明らかな変化が観測され、いずれも1MHzにおいて最小値を示した。特に、MgO無添加のものは変化量が大きく、100KHzまでの低周波数領域での損失量が顕著であった。例えば、3KHzにおける誘電正接は、MgO無添加の場合は $111 \times 10^{-4}$ であるのに対して、添加量0.2mol%の場合、 $18.1 \times 10^{-4}$ と約6倍の開きがあった。これより、MgOの添加は、低周波数領域での誘電損失を低減させる効果のあることが判った。

## 4. 結 論

ゾルゲル法で合成した高純度ムライトにMgOを添加し、機械的並びに電気的特性を測定して、添加剤の及ぼす影響を試験した結果、次の事項が判明した。

(1)ムライト相の生成は、MgOの0.05mol%添加により煅焼温度1150°Cで、0.5mol%の添加で1100°Cで始まり、無添加のものに比べて50~100°C低温域にシフトした。これより、MgOの添加は、ムライトの固溶体形成を促進し、ムライト相生成温度を低める効果のあることが判明した。また、MgOの添加により、スピネル等マグネシア化合物が生成し、スピネルの格子定数の変化から、その生成過程が解明できた。

(2)合成ムライトへのMgOの添加は、添加量0.2mol%までは機械的特性の向上に大きく寄与し、特に、0.05mol%の添加で1550°C焼成した試料の曲げ強さは、142MPaから212MPaへと無添加のものに比べて50%程度増強した。また、MgO添加量に対する焼成収縮率及びかさ密度の変化は、曲げ強さの変化と類似の傾向があり、焼成収縮率とかさ密度との間には、二次式で近似される正の相関関係が認められた。

(3)合成ムライトの比誘電率及び誘電正接は、MgO添加によって変化し、比誘電率は、添加量0.05~0.1mol%で最大となるのに対して、誘電正接は、0.1~0.2mol%で最小値を示した。一方、周波数の変化に対しては、比誘電率は、MgOの添加量に関わらずほとんど変動がなく、最大でも無添加の場合の2%程度であった。これに対して、誘電正接は、明らかな変化が観測され、MgO添加により周波数100KHzまでの低周波数領域で損失量が1/6になるなど、低減効果が顕著であった。また、いずれの場合も誘電正接は1MHzにおいて最小値を示した。

## 文 献

- 1) 荻原隆, 柳川昭明, 小形信男, 吉田幸吉, 井口真仁, 永田憲史, 小川賢治, J.Ceram.Soc.Jap., 102, 778-84 (1994)
- 2) 西尾俊幸, 木島式倫, 梶原莞爾, 藤木良規, J.Ceram.Soc.Jap., 102, 462-70 (1994)
- 3) 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)
- 4) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯協, 93, 36-44 (1985)
- 5) W.G.Fahrenholtz and D.M.Smith, J.Am.Ceram.Soc., 76, 433-37 (1993)
- 6) 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)
- 7) 千田哲也, 猿田昌彦, 越智保雄, J.Ceram.Soc.Jap., 102, 556-61 (1994)
- 8) 鳥山素弘, 河本ゆかり, 鈴木高広, 横川善之, 西澤かおり, 長江肇, 加藤正美, 福島豊司, J.Ceram.Soc.Jap., 100, 1376-80 (1992)
- 9) 宗宮重行編, “新素材シリーズ ムライト2”, 内田老鶴園(1987) PP. 13-19 69-80
- 10) 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)
- 11) 山田義和, 久野徹, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 24, 20-25 (1995)
- 12) 志賀弘, 綱取秀夫, Mohamed.G.M.U.Ismail, 片山恵一, J.Ceram.Soc.Jap., 100, 128-33 (1992)
- 13) 門側幸宏, 山崎泰男, セラミックス論文誌, 97, 392-95 (1989)
- 14) 太田千里, 野村順一, 高宮陽一, 加藤幸雄, 耐火物, 33, 121-27 (1981)
- 15) 牛房信之, 荻原覚, セラミックス論文誌, 97, 690-98 (1989)
- 16) (社)日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, 技報堂出版(1989) PP. 874
- 17) G.S.Perry, Trans.Brit.Ceram.Soc., 72, 279-83, (1973)
- 18) 牛房信之, 坂元耕三, 永山更成, 荻原覚, セラミックス論文誌, 98, 377-83 (1990)
- 19) 橋本薫, 丹羽絃一, 窯協, 95, 1037-39 (1987)