

# バナジン酸ランタン添加によるチタン酸アルミニウムの高強度化

光松正人<sup>\*1</sup>、後藤喜良<sup>\*1</sup>、林 直宏<sup>\*1</sup>、不二門義仁<sup>\*2</sup>

## Strengthening of Aluminum Titanate by Adding Lanthanum Orthovanadate

Masato MITSUMATSU, Kiyoshi GOTO, Naohiro HAYASHI and Yoshihito FUJITO

Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*1\*2</sup>

チタン酸アルミニウムの常温での強度を向上させるために、バナジン酸ランタンを添加して焼成した。バナジン酸ランタンは水溶液中で合成した。このバナジン酸ランタンをチタン酸アルミニウムと混合し、一軸プレスした後所定の温度で1～4時間焼成した。その結果、チタン酸アルミニウム：バナジン酸ランタンが1：1の試料を1350℃で1時間焼成したときの常温の三点曲げ強さは38.4MPaで、チタン酸アルミニウム単味の試料を同じ条件で焼成したときの常温の三点曲げ強さ17MPaの2倍以上であった。

### 1. はじめに

マシナブルセラミックスが市場に出て久しいが、現在市場性があるものは雲母鉱物を晶出させた結晶化ガラスを除けばチタン酸アルミニウムがほとんどである。

チタン酸アルミニウムは熱膨張係数が極めて小さく耐熱衝撃性に優れており、高温曲げ強さが常温の曲げ強さよりも大きいなど特殊な性質を持つ。これらの性質を利用して湯道陶管、アルミニウム溶湯用ラドルを始めとして工業部材としての展開が図られているが、常温での曲げ強さが10MPa程度で応力を負担する部分には使いにくい。

一方で結晶系がモナザイト型又はゼノタイム型のリン酸ランタンは酸化焼成しても他の金属酸化物との間には化合物を作らないとする報告がある<sup>1)</sup>。この現象の原理についての詳細は不明であるが、これを利用してリン酸ランタンと酸化物系セラミックスとの混合物を酸化焼成することにより新しいマシナブルセラミックスを創出する研究が進められている<sup>2)</sup>。

同じ結晶構造で類似の化学組成の物質は同様の性質が期待される。モナザイト型（又はゼノタイム型、ラドフェン型）の結晶系を有する希土類化合物に希土類バナジン酸塩がある。このうちでバナジン酸ランタンは単体でマシナブル性を示し、リン酸ランタンよりも熱膨張係数が小さく焼成温度が低い等の特徴があり、チタン酸アルミニウム等の低膨張セラミックスに複合化が容易であると考えられる。

そこで、チタン酸アルミニウムに室温から高温まで高強度のバナジン酸ランタンを複合させることで高強度化を図る。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

バナジン酸ランタンの合成に用いた酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、酸化ランタン、塩化ランタン、塩酸、アンモニア、エチルアルコール及びアセトンは特級試薬を用いた。水は蒸留水を用いた。

#### 2.2 バナジン酸ランタンの合成

バナジウム溶液とランタン溶液をバナジウムとランタンが化学量論比となるように混合し、攪拌しながらアンモニア水と塩酸を添加してpHを調整した。沈殿が白色になるまで攪拌した後室温で所定の合成時間の間静置して、ろ過、沈殿の水洗、沈殿のアルコール洗浄、風乾、乾燥、解砕の後600℃で仮焼した。

#### 2.3 バナジン酸ランタンの物性

鉱物相の同定にはX線回折装置を、化学成分の分析には蛍光X線分析装置を、曲げ強さの測定には万能試験機を、熱膨張率の測定には熱機械測定装置をそれぞれ用いた。

#### 2.4 チタン酸アルミニウムとの複合

合成したバナジン酸ランタンをチタン酸アルミニウムと混合し、一軸プレス成形した後電気炉で酸化焼成した。この焼成体の曲げ強さ、耐熱衝撃性を測定した。また焼成体をメノウ乳鉢で微粉碎し、粉末X線回折法により鉱物相を同定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 原料溶液と沈殿の合成

バナジウムとランタンの原料となる溶液を各2種類用意して合成されるバナジン酸ランタンに差異が認められるかを検討した。バナジウム原料には酸化バナジウムを

\*1 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 \*2 瀬戸窯業技術センター センター長

アンモニア水で溶解したものとバナジウム酸アンモニウムを水に溶解したものをを用いた。ランタン原料には酸化ランタンを希塩酸に溶解したものと塩化ランタンを水に溶解したものをを用いた。その結果、原料溶液の違いによる差異は認められなかった。よって、溶液濃度の安定性と溶液調製作業の容易さから、バナジウム原料には酸化バナジウム特級試薬をアンモニア水で溶解したものを、ランタン原料には酸化ランタン特級試薬を希塩酸で溶解したものをそれぞれ用いることとした。

合成時の溶液のpHを3から10まで変化させて、合成された沈殿の組成を調べた。pH8以上でモナザイト型バナジウム酸ランタンを生じ、pH9以上でモナザイト型バナジウム酸ランタンのみを生じた。この結果から合成時の溶液のpHは9に調整することとした。

合成時間については4時間、12時間で溶液中に未反応のバナジウム及びランタンを認めた。24時間以上でバナジウム酸ランタンのみを生じた。

### 3.2 沈殿の洗浄

沈殿を温水で洗浄した後に水分を有機溶剤で置換するためにエチルアルコール又はアセトンで沈殿を洗浄した。その結果、アセトン洗浄した沈殿がエチルアルコールで洗浄した沈殿よりも焼成体の密度が大きくなった。この結果から沈殿を温水で洗浄しさらにアセトンで洗浄することとした。このとき、温水洗浄の目安はろ液を時計皿上で0.01%硝酸銀溶液と反応させたときに塩化銀の白濁を生じなくなるまで洗浄することとした。

### 3.3 沈殿の乾燥

洗浄した沈殿を直ちに105℃の空気浴中で乾燥させて焼成すると、焼成密度の低い焼結体しか焼成できない。また、有機溶剤を含む試料を乾燥器で乾燥させると乾燥器内で燃焼する危険がある。そこで風乾と乾燥器による乾燥の併用を検討した。その結果から、風乾1日の後60℃乾燥1日とした。

### 3.4 バナジウム酸ランタンの合成

以上の検討の結果から、バナジウム酸ランタンの合成方法を次のとおりとした。

酸化ランタンを希塩酸に溶解しランタン溶液を、酸化バナジウム( )をアンモニア水に溶解してバナジウム酸溶液をそれぞれ調製する。ランタンとバナジウムのモル比が1:1となるように混合し、攪拌しながら塩酸とアンモニア水でpH9となるように調整する。生成した沈殿が白色になってから室温で24時間攪拌して沈殿を得る。この沈殿を水洗した後にアセトンで洗浄する。室温で1日風乾した後60℃の乾燥器中で1日乾燥させ、600℃で仮焼してバナジウム酸ランタン粉体を得る。この方法によれば、焼結しやすいバナジウム酸ランタンを工業上実用可

能な量を得ることができる。

### 3.5 バナジウム酸ランタンの物性

得られたバナジウム酸ランタンはX線回折測定の結果からモナザイト型単斜晶系バナジウム酸ランタン( $\text{LaVO}_4$ )で、他の物質の回折ピークは認められなかった。これを単味でプレス成形(プレス圧50MPa、加圧時間3分間)し、焼成温度1200~1400℃、焼成時間1時間で焼成した結果、相対密度96%(5.10/5.31)、吸水率0.04%の焼結体を得た。この熱膨張係数は $2.72 \times 10^{-6}$ で、曲げ強さは100MPaであった。これらの結果から、このバナジウム酸ランタンは、焼結性に優れかつ低膨張のセラミックスに対してマシナブル化剤として適用が可能であると期待される。

### 3.6 チタン酸アルミニウムとの複合化

合成したバナジウム酸ランタンをチタン酸アルミニウムと所定の比率で混合し、50MPaで3分間一軸プレスし、昇温速度毎分5℃、所定の温度で1~4時間焼成した。その結果、チタン酸アルミニウムとバナジウム酸ランタンの重量比が1:1の試料を1350℃で1時間焼成したときの三点曲げ強さは38.4MPaで、チタン酸アルミニウム単味の試料を同じ条件で焼成したときの三点曲げ強さ17MPaの2倍以上の値であった。

熱衝撃強さについては温度差500℃で異状を認めなかった。

X線回折の結果から焼結体中のバナジウム酸ランタンはチタン酸アルミニウムと反応していないことがわかった。

## 4. 結論

チタン酸アルミニウムの高強度化のために、水溶液中から合成したバナジウム酸ランタンを添加した。

水溶液中から合成したバナジウム酸ランタンは、焼結性に優れ、低熱膨張であった。工業的に利用可能な量のバナジウム酸ランタンが合成できた。

チタン酸アルミニウムにバナジウム酸ランタンを添加した焼成体の三点曲げ強さを測定したところ、チタン酸アルミニウム単味の焼成体の2倍以上の強度を得た。

## 文献

- 1)Y.Hikichi,T.Ota,T.Hattori:*Miner.J.*,**19**,123(1997)
- 2)D.B.Marshall,P.E.D.Morgan,R.M.Housley,J.T.Chung:*J.Am.Ceram.Soc.*,**81**,951(1998)