

Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ 系配向焼結体の調製と熱膨張特性

大門啓志

(名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町)

Preparation and Thermal Expansion Characteristics of Sintered Bodies of Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ Solid Solution with Preferred Orientation

Keiji DAIMON

(Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

Rod-like particles of Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ solid solutions were synthesized by heating mixed powders of MgO, Al₂O₃ and TiO₂ above 1050°C in the presence of 10 atom% mixed fluoride of MgF₂ and AlF₃. The rod diameter decreased with decreasing synthesis temperatures while the aspect ratio increased. At a certain temperature the rod diameter increased with increasing MgTi₂O₅ contents while the aspect ratio decreased. A sinterable powder composed of rod-like particles, in which rod diameter and aspect ratio were about 2 μm and about 4, respectively, was obtained by heating the raw materials containing 50% MgTi₂O₅ at 1200°C. Using the rod-like particles, a sintered body of a highly oriented solid solution with the Lotgering's index $f_{//a}$ of 0.76, was obtained. Thermal expansion anisotropy was observed, and the hysteresis of the expansion-shrinkage behavior was smaller than that of the sintered body without preferred orientation.

[Received September 12, 1989; Accepted December 11, 1990]

Key-words : Al₂TiO₅-MgTi₂O₅, Solid solution, Anisotropic grain, Preferred orientation, Thermal expansion anisotropy

1. 緒言

チタン酸アルミニウム (Al₂TiO₅) 結晶の著しい熱膨張異方性は粒界における亀裂の発生原因となり、焼結体のかさ密度の低下と同時に機械的強度の低下をもたらす^{1),2)}。一方、結晶学的異方性の利用を目的とした配向焼結体の原料とするため、異方形状粒子の合成に関する研究は数多く報告されている³⁾。著者らは、γ-アルミナとアナターゼ (TiO₂) の混合粉末に AlF₃ を添加し、加熱処理を加えることによってチタン酸アルミニウムの針状結晶が生成することを報告した⁴⁾。この異方形状粒子は最も熱膨張係数の小さい方向に伸長しており、容易に配向させることができる。チタン酸アルミニウム結晶を配向させることにより、隣接する粒子間の熱膨張係数の差を小さくし、低膨張性を保ったままで粒界の亀裂を少なくして機械的特性を改善することが可能となると考えられる。

しかしながら、チタン酸アルミニウムは 1280°C 以下の温度で α-アルミナとルチル (TiO₂) とに共析分解する^{5),6)}ため、合成には 1300°C 以上の加熱処理が必要である。このため、生成粒子は粗大になりやすく、焼結体への応用が困難となる。これに対して、チタン酸マグネシウム (MgTi₂O₅) は低温での合成が容易であり、か

つチタン酸アルミニウムと全域固溶を形成する。これらの固溶体ではチタン酸アルミニウム単味の場合と比べて、生成温度領域は低温の方へ広がる。一般に、合成温度が低い方が結晶表面への異種イオンの吸着効果が高くなり、高アスペクト比の異方形状粒子が生成しやすくなる^{7),8)}。本研究では、Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ 系における擬ブルッカイト型固溶体結晶の生成温度領域、結晶粒子の粒径、アスペクト比などについて調べ、更にそれらの焼結体の配向性及び熱膨張について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

①含水硫酸アルミニウム (Al₂(SO₄)₃·14~18H₂O) 及び硫酸チタニル (TiOSO₄) をモル比が 0.9 : 1 となるように水溶液状態で混合し、必要量のアンモニア水と混合し、生成する沈殿を洗浄、水のブタノール置換、濾過、乾燥の後、700°C・1時間仮焼した。②特級試薬 MgO とアナターゼ (TiO₂) をモル比 0.9 : 2 の割合で乳鉢にてアセトン湿式混合した。①と②の粉末を所定モル比で混合し、MgF₂ 及び AlF₃ をそれぞれ原料中の Mg 成分及び Al 成分の 10 atom% 加えた後、前報⁴⁾と同様に白金管に入れ、所定温度 (~1350°C) に保った電

気炉中に白金線で吊るして挿入し、4時間加熱処理の後、取り出し、粉末X線回折、形態観察などを行った。焼結体作製のための原料調製にはふた付きのアルミナするつばを用いた。なお、試料の化学組成は原料粉末におけるMgTi₂O₅成分の割合で示す。

2.2 測定

生成相の同定、格子定数及び配向度の測定には粉末X線 (Cu K α , Ni-filter) 回折装置 (Geigerflex RAD-1 B, 理学電機) を用い、形態観察及び粒径、アスペクト比の測定には走査型電子顕微鏡 (SEM; HHS-2 X 型, 日立製作所) 並びに光学顕微鏡を用いた。異形状粒子の粒径とは短径を指し、アスペクト比は長径/短径の比を指すものとする。また、Al₂TiO₅の結晶学的データはJPCDSカード26-40を用い、配向度の評価にはLotgeringの方法⁹⁾を用いた。

3. 結果と考察

3.1 Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ 固溶体の生成温度領域

擬ブルッカイト型結晶は、歪んだMeO₆ (Me=Al, Mg, Fe, etc.) 及びTiO₆八面体からなっている²⁾。そして、それらの八面体がそれぞれの辺と隅を共有して平面方向に連鎖しており、この方向では八面体の伸びによる熱膨張が大きい。その平面に対して垂直方向では3個の八面体がO²⁻を共有して連鎖しており、この方向での熱膨張は小さい。このように擬ブルッカイト型結晶の熱膨張異方性は、この結晶構造中の八面体の結合と歪みに深く関連している。ここでは、Me^{x+} (x=2, 3) とTi⁴⁺のイオン半径の差が大きいほど八面体の歪みは増大し、結晶学的異方性も著しくなる。2種の陽イオンの半径の差が最も大きいのはAl₂TiO₅である (Al³⁺=0.51Å, Ti⁴⁺=0.68Å) が、1280°C以下で α -Al₂O₃とTiO₂ (ルチル) に共析分解するのも結晶構造中の八面体の歪みが著しく大きくなるためと考えられる。

本実験における擬ブルッカイト型固溶体の合成温度領域を図1に示す。合成温度領域の下限はMgTi₂O₅成分

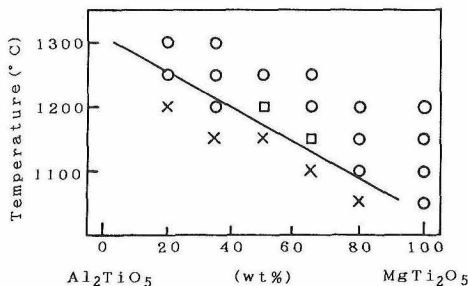
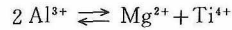


Fig. 1. Synthesis temperature region of Al₂TiO₅-MgTi₂O₅ solid solution.

○: 100% synthesized, □: >90% synthesized, ×: 0% synthesized.

が多くなるに従って、ほぼ直線的に低くなる。本実験のように、低温での合成が可能になるのは、



の置き換えによってMg²⁺イオンとTi⁴⁺イオンの半径の差が小さい (Mg²⁺=0.66Å) ため、八面体の歪みが小さくなり、擬ブルッカイト型結晶構造が安定化するためと考えられる。

ここで生成した固溶体の格子定数 (c 軸, JPCDS カード26-40) の原料の組成に対する依存性を図2に示す。原料組成の変化に対して、生成した固溶体の格子定数は全組成領域にわたってほぼ直線的に変化する。このことはAl₂TiO₅-MgTi₂O₅系全組成領域にわたって生成した固溶体の化学組成が原料の化学組成の変化に比例して変化することを示している。図中の括弧の中の数値はベガードの法則に基づいてAl₂TiO₅, MgTi₂O₅単味の格子定数を用いて計算した固溶体の化学組成 (Al₂TiO₅:MgTi₂O₅, wt%) を示す。原料と生成物の化学組成の間には良い一致が見られ、Al₂TiO₅-MgTi₂O₅全域固溶

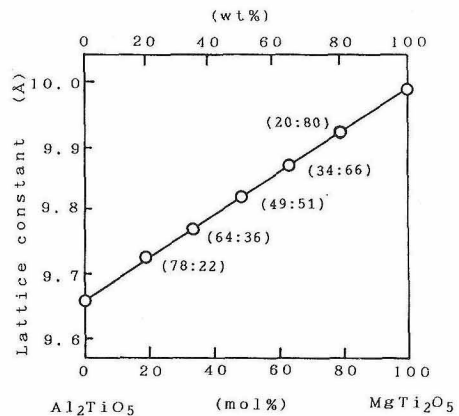


Fig. 2. Change of the lattice constant of the solid solution with the chemical composition of raw powders.

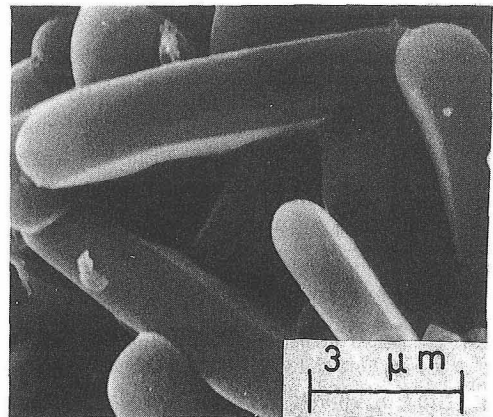


Fig. 3. Grain shape of the solid solution (Al : Mg = 20 : 80) synthesized at 1150°C.

系のどの組成の固溶体でも容易に得られることが明らかである。

3.2 生成粒子の形態

固溶体粒子のSEM写真の一例を図3に示す。Al₂TiO₅単味の系については、原料として、 γ -アルミナとアナターゼを用いた場合にのみAl₂TiO₅の針状粒子が生成すること、また、原料粉末の調製方法の違いにより、生成粒子の大きさ及びアスペクト比が異なることを既に報告した⁴⁾。なお、この結晶の伸長方向はa軸であり、アスペクト比4以上の針状結晶が得られたが、この場合、短径はいずれも5 μ m以上であった。

粒径の処理温度及び化学組成に対する依存性を図4に示す。加熱処理温度が高いほど、粒径は大きくなる。すなわち、MgTi₂O₅ 65%において、1200°C処理物では平均径約2 μ mであるが、1300°Cでは約8 μ mである。このことは、固溶体結晶の生成において、高温ほど核の発生速度に比べて成長速度が速いことを示している。また、合成温度一定では、MgTi₂O₅が多いほど、粒径は大き

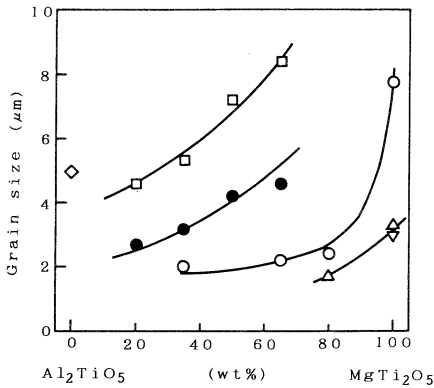


Fig. 4. Dependence of the grain size on the synthesis temperature and the chemical composition.

◇ : 1350°C, □ : 1300°C, ● : 1250°C, ○ : 1200°C, △ : 1150°C, ▽ : 1100°C.

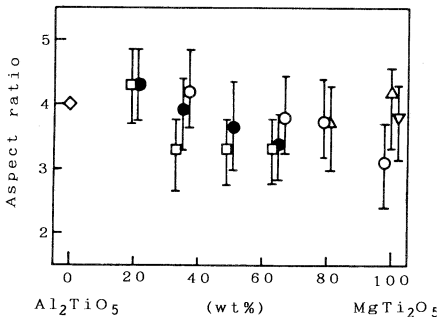


Fig. 5. Dependence of the aspect ratio on the synthesis temperature and the chemical composition.

◇ : 1350°C, □ : 1300°C, ● : 1250°C, ○ : 1200°C, △ : 1150°C, ▽ : 1100°C.

くなる。すなわち、1300°C処理において、MgTi₂O₅ 20%では平均径約5 μ mであるが、MgTi₂O₅ 65%では9 μ mである。このため、生成する固溶体の粒径はMgTi₂O₅成分の増加とともに合成可能温度が低下し、合成温度の低下は粒径の減少をもたらすにもかかわらず、粒径の減少に一定の限界をもたらす。

これらの粒子のアスペクト比の変化を図5に示す。アスペクト比は、加熱処理温度が低いほど大きくなる。このことは、活性アルミナとフッ化アルミニウムの混合物からの六角板状 α -アルミナの生成の場合と同様に、低温において結晶表面でのフッ化物の吸着の効果が大きいためであると考えられる⁸⁾。しかしながら、MgTi₂O₅成分が増加するにつれてアスペクト比が低下する傾向がみられた。このため、アスペクト比についても、粒径と同様に、一定の限界が生じ、平均値で4.5以上のものは得られなかった。アスペクト比に対するこの組成依存性は、結晶表面でのフッ化物の吸着効果以外に結晶そのものの結晶学的異方性の低下にも原因があると考えられる。

以上のごとく、本実験ではAl₂TiO₅単味の場合と比べてアスペクト比は同程度の約4であるが、粒径は約半分の2 μ m程度の固溶体粒子を得ることができた。

3.3 配向体の調製

本実験で得られた異形状粒子を用いて一軸式のプレス成形(成形圧1t/cm²)の後、所定の温度で焼成を行った結果を図6に示す。焼成かさ密度は、いずれの場合も3.0g/cm³以下であった。また、試料の化学組成によって、最高値に達する温度が異なり、MgTi₂O₅成分の多いものほど低温で一定のかさ密度に達した。

ここで得られた焼結体は固溶体結晶のかなり高度な優先配向を示す。しかしながら、その配向は表面のみであり、表面層を削りながら、配向度を調べると表面から内側へ深くなるに従って配向度が低下する(図7)。前報⁴⁾と同様に、試料内部まで配向させるために、本実験で得られた固溶体にPVAを2wt%加え良く練った後、薄く引き伸ばし、折り畳みを繰り返したものを層状に重ね

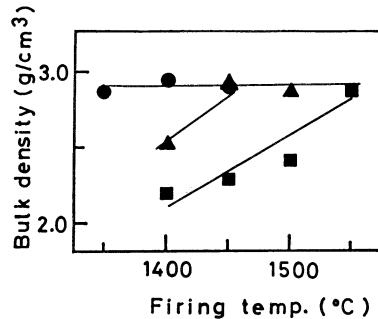


Fig. 6. Change of the bulk densities with firing temperature.

● : 20 AT + 80 M 2 T, ▲ : 50 AT + 50 M 2 T, ■ : 80 AT + 20 M 2 T.

Table 1. Characteristics of raw powders and sintered bodies of pseudo-brookite solid solutions.

Powder				Sintered body (1400°C · 1 h)						
Composition	Synthesis temperature	Grain size (μm)	Aspect ratio	Lotgering's index					Bulk density (g/cm ³)	
				f _{1a}	f _{⊥a}	f _{1b}	f _{⊥b}	f _{1c}		f _{⊥c}
80 AT + 20 M2T	1250°C	3.7	4.0	0.71	-0.05	-0.14	0.37	0.21	-0.09	2.57
50 AT + 50 M2T	1200°C	2.6	4.4	0.76	-0.02	-0.09	0.35	0.14	-0.03	2.48
20 AT + 80 M2T	1150°C	1.9	4.0	0.36	-0.03	-0.01	0.15	-0.08	0.03	2.93

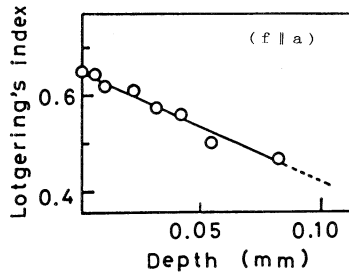
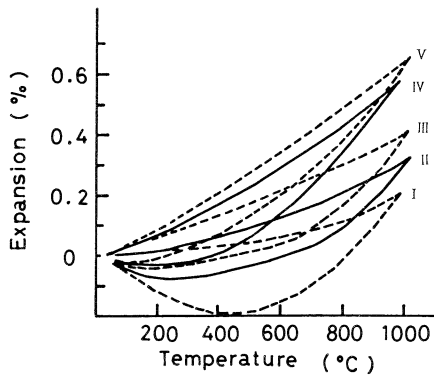
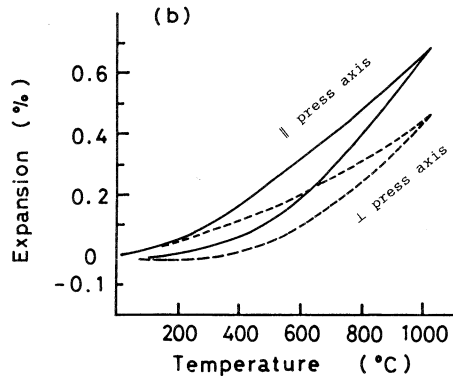
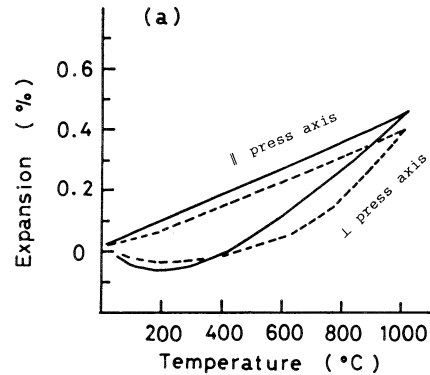


Fig. 7. Change of the preferred orientation degree of the solid solution in the sintered body with the depth from the surface of the body.

Fig. 8. Thermal expansion curves of sintered Al₂TiO₅-MgTi₂O₇ solid solutions formed by normal press before firing.

I : AT, II : 80 AT+20 M 2 T,
 III : 60 AT+40 M 2 T, IV : 40 AT+60 M 2 T,
 V : M 2 T.

てプレス（以後多層プレスと記す）して配向焼結体を作製した。原料粉末の特性と焼結体の配向度を表1に示す。ここで粒径とアスペクト比のデータが図4, 5と少し異なるのは大量に合成するために密閉性に問題のある条件でアルミナをつぼを用いたためと考えられる。焼結体中では、固溶体結晶のa軸が加圧軸に垂直な面に平行に優先配向している。MgTi₂O₇ 80%で配向度が低いのは、粒子が微細であるため合成時に形成した凝集の解砕が困

Fig. 9. Thermal expansion curves of sintered 0.5 Al₂TiO₅ : 0.5 MgTi₂O₇ solid solution formed by (a) normal press and (b) multilayer press before firing.

難であること、成形に際して粒子同士の絡み合いによって配向が困難であったためと考えられる。

3.4 熱膨張特性

異形状粒子を用いた通常プレス試料の1400°C焼成体の熱膨張曲線を図8に示す。Al₂TiO₅単味で、熱膨張収縮に大きなヒステリシスが認められるのは、Al₂TiO₅のa, b, c軸方向の熱膨張係数(α_a < α_b < α_c)の最大差(Δα_{max} = α_c - α_a)が著しく大きい(≒ 23 × 10⁻⁶/°C)⁽¹⁰⁾

ために高温からの冷却時に粒界に亀裂が発生するためである。これに対して、 $MgTi_2O_5$ 及びその固溶系はヒステリシスが小さい。これは、 $MgTi_2O_5$ 固溶系は Al_2TiO_5 単味に比べて、熱膨張異方性が小さい ($MgTi_2O_5$: $\Delta\alpha_{max}=13.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)¹⁰⁾ ために粒界に亀裂が発生し難いことに対応している。このことは焼結体の機械的強度の増大をもたらすが同時に膨張率の増大を引き起こし、低膨張性を損なう原因ともなる。

Al_2TiO_5 - $MgTi_2O_5$ 系固溶体の中で最も高い配向率が得られた $MgTi_2O_5$ 50% の焼結体の熱膨張曲線を図9に示す。通常プレスの場合にはX線回折による見掛けの配向にもかかわらず、加圧軸に対する平行、垂直方向の差は極めて少なく、ヒステリシスも大きい。これは、試料内部の配向度が低く、かつ粒界の亀裂が多いことに対応している。これに対して、多層プレスの場合には、熱膨張挙動にも異方性がみられる。すなわち、加圧軸に対して垂直方向では、平行方向よりも低膨張性を示し、かつ無配向体の場合よりもヒステリシスが小さい。これは、結晶の配向が焼結体内部にも及んでおり、無配向体と同程度の熱膨張率でありながら粒界の亀裂が少ないことを示している。

Cleveland らは温度が ΔT 変化する間に、熱膨張係数が異なるために隣接する粒子間に生ずる応力 σ を

$$\sigma = 1/2 E \cdot \Delta\alpha_{max} \cdot \Delta T \quad (1)$$

とし、擬ブルッカイト型酸化物の機械的強度が急速に低下する臨界粒径 (gs)_{cr} に関して、

$$(gs)_{cr} \propto \Delta\alpha_{max}^{-2} \cdot \Delta T^{-2} \quad (2)$$

の関係式を導いた¹¹⁾。ここで、 E は弾性率、 $\Delta\alpha_{max}$ は結晶の熱膨張係数の最大差を示す。しかしながら、粒径が微細な部分のデータが十分でなく、粒界にクラックが発生し始める臨界粒径を明らかにする実験データは得られなかった。そこで、試験体が強固な状態からマイクロクラックが多発して機械的強度が低下した状態へ移行する遷移粒径についても、 $\Delta\alpha_{max}$ との間に臨界粒径の場合と同じ関係が成立するものとし、 $MgTi_2O_5$ 、 Al_2TiO_5 の実測値 (それぞれ約 $5 \mu m$ 、約 $3 \mu m$) を $\Delta\alpha_{max}^{-2}$ に対してプロットし、 $\Delta\alpha_{max}^{-2}$ の小さい方に外挿して、 Al_2TiO_5 の遷移粒径は $1 \sim 2 \mu m$ であるとしている。本実験で得られた粒子の短径は化学組成を適当に選べば、これらの遷移粒径よりも小さくすることが可能である。したがって、このような針状粒子からなる粉末を用いて種々の微

構造制御を行うことにより、低膨張性を保ったままで機械的強度を向上させることが可能であると考えられる。

4. 総 括

混合硫酸塩水溶液からの共沈水酸化物から得られた $\gamma-Al_2O_3$ と TiO_2 (アナターゼ) の混合酸化物粉末に所定量の MgO 及び TiO_2 (アナターゼ) 粉末を混合して原料とした。これに Mg と Al の混合比が原料と同じフッ化物混合物 ($MgF_2 + AlF_3$) を 10 atom% 添加して加熱することによる固溶体の生成、生成粒子の形態及び焼結体の特性を調べた。

(1) 原料の組成とほぼ同一の化学組成を持つ固溶体の異形状 (針状) 粒子が得られた。

(2) $MgTi_2O_5$ 成分の増加とともに固溶体合成温度の下限はほぼ直線的に低下する。組成一定では、合成温度の低下に伴って粒径は減少し、アスペクト比は増大した。

(3) 合成温度一定では、 $MgTi_2O_5$ 成分の増加とともに粒径は増大し、アスペクト比は減少した。本実験において、短径が約 $2 \mu m$ 、アスペクト比が約 4 の焼結可能な粒子からなる粉末が得られた。

(4) 多層プレスを用いて、 Al_2TiO_5 - $MgTi_2O_5$ 固溶体の配向焼結体を得られた (配向度 $f_{//a}=0.76$)。

(5) この配向体は、成形時の加圧方向に垂直な方向の方が平行な方向よりも熱膨張率が低く、いずれの方向でも無配向体に比べてヒステリシスが小さい。

文 献

- 1) W. R. Buessem, N. R. Tielke and R. V. Sakauskass, *Ceramic Age*, **60**, 38-40 (1952).
- 2) B. Morosin and R. W. Lynch, *Acta Cryst.*, **B28**, 1040-46 (1972).
- 3) 例えば、T. Kimura, T. Kanazawa and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 597-600 (1983).
- 4) 大門啓志, 津坂和秀, 山内敏恭, 加藤悦朗, 窯協, **95**, 515-19 (1987).
- 5) S. M. Lang, C. L. Filmore and L. H. Maxwell, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **48**, 298-312 (1952).
- 6) E. Kato, K. Daimon and J. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 355-56 (1980).
- 7) P. Hartman, *J. Cryst. Growth*, **49**, 116-70 (1980).
- 8) K. Daimon and E. Kato, *ibid.*, **75**, 348-52 (1986).
- 9) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113-23 (1959).
- 10) G. Bayer, *J. Less Common Met.*, **24**, 129-38 (1971).
- 11) J. J. Cleveland and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 478-81 (1978).