

アルコキシド法により調製した組成の異なるムライト前駆体の 結晶化過程と比表面積変化

清水政範・鈴木久男・神谷秀博*・高橋 実**・太田敏孝**

静岡大学工学部物質工学科, 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

*東京農工大学工学部物質生物工学科, 184 東京都小金井市中町 2-24-16

**名古屋工業大学付属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭が丘 10-6

Crystallization Behavior and Change in Surface Area of Alkoxide-Derived Mullite Precursor Powders with Different Compositions

Masanori SHIMIZU, Hisao SUZUKI, Hidehiro KAMIYA*, Minoru TAKAHASHI** and Toshitaka OTA**

Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432

*Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology, 2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184

**Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6, Asahigaoka, Tajimi-shi, Gifu 507

Fine mullite powders were prepared from molecular-designed Al, Si-double alkoxide. The change in the lattice parameters of the mullite powders with different compositions was consistent with the phase diagram proposed by Prochazka et al., showing the high purity and homogeneity of the resultant mullite powders prepared in this study. The surface areas of the resultant mullite powders with different compositions decreased with increasing calcination temperatures, depending on the compositions. However, fine mullite powder with a stoichiometric composition maintained high surface area even after high-temperature calcination. The change in the surface area could explain from the crystallization behavior of precursors, which was affected by the compositions. Precursor powders with SiO₂-rich composition crystallized into mullite at relatively low temperature, resulting in the formation of amorphous SiO₂-rich phase which promoted the grain growth during calcination by the viscous sintering. On the other hand, precursor powders with Al₂O₃-rich composition mullitized, via ultra-fine intermediate spinel and/or alumina, leading to the high surface areas at lower temperatures. However, the surface areas of the Al₂O₃-rich precursor powders abruptly decreased by the calcination above 1100°C, due to the grain growth with the aid of the active ultra-fine alumina. As a result, only the precursor powder with a stoichiometric composition showed high surface area after high-temperature calcination.

[Received June 19, 1996; Accepted December 11, 1996]

Key-words : Mullite, Effect of composition, Crystallization behavior, Specific surface area, Alkoxide method

1. 緒 言

ムライト (化学量論組成 3Al₂O₃·2SiO₂) は、古くからよく知られているシリカ-アルミナ 2 成分系の主要な化合物であり、粘土鉱物を主原料とした伝統的なセラミックス中に含まれている代表的な結晶相である。一般にムライトセラミックスは、主たる結晶相がムライトであるセラミックスの総称として呼ばれている。そして、ムライトは高温で窒化ケイ素や炭化ケイ素に匹敵する強度を有する可能性があることから、近年高温構造材料として見直されている材料である¹⁾。ムライトの合成法は種々報告されているが、ムライトが Al₂O₃ 過剰側に広い固溶域を有するために、高純度かつ高均質で組成が一定のムライトを合成することは困難である^{2)~5)}。しかし著者らは、分子設計された Al-Si ダブルアルコキシドを用いた金属アルコキシド法によって、高純度、高均質で化学量論組成のムライト微粉体の調製を可能にした⁶⁾。すなわち、Si アルコキシド、Si(OR)₄、は Al アルコキシド、Al(OR)₃、に比べて加水分解速度が遅いため、あらかじめ部分的に加水分解を行った (部分加水分解法)。一方、Al アルコキシドは加水分解速度が著しく速いため、側鎖基を部分的に立体障害が大きい基に置換して優先的に加水分解されやすい位置をつくったのち、部分的に加水分解した Si アルコキシドと共重合反応させることによって、高均質前駆体溶液 (ダブルアルコキシド) を調製した。この前駆体アルコキシドを加水分解、仮焼することによって高純度、高均質で化学量論組成のムライト微粉体が得られた。

一方、ムライトの高温での機械的性質はその化学組成に依存

して大きく変化することが知られている⁷⁾。すなわち、ムライトのクリープ抵抗性はその組成によって変化し、高均質で高クリープ抵抗を示す組成は、高温で自己拡散係数が小さい化学量論組成であると考えられる。しかしながら、化学量論組成の近傍での状態図は種々報告されており、組成による特性の変化を特定することは困難であると考えられる。したがって、化学量論組成の近傍での結晶化過程を検討し、高比表面積を示す組成で多孔体を作製すれば、高温において粒成長を起し難く高比表面積を維持できるものと考えられ、高温触媒担体や高温フィルターに応用できると期待される。

本報告では、高温で高比表面積を維持できる多孔体作製のための基礎研究として、組成の異なるムライト前駆体微粉体を調製し、組成による結晶化過程の変化と得られた微粉体の格子定数や相同定結果からムライト相図との比較も行った。そして、結晶化過程の変化と仮焼による比表面積変化の関係を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ムライト微粉体の調製

微粉体の調製手順を図 1 に示す。常温でケイ酸エチル (和光純薬工業製, Si(OC₂H₅)₄, 以下 TEOS と省略する) をエタノール (関東化学製, C₂H₅OH) に濃度が 1 mol/dm³ になるように混合したのち、かくはんしながら蒸留水と塩酸 (関東化学製, HCl) を滴下し、70°C で 50h 反応させることによって TEOS の部分加水分解溶液 (Si 溶液) を調製した。なお、そ

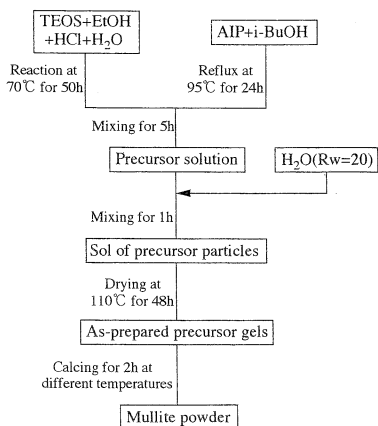


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of mullite powder through alkoxide route.

それぞれの濃度は $H_2O/TEOS=2 \text{ mol/mol}$, $HCl/TEOS=0.1 \text{ mol/mol}$ とした。次に、イソブタノール（ナカライテスク製, $(CH_3)_2C_2H_3OH$ ）中に濃度が 1 mol/dm^3 になるようにアルミニウムイソプロポキシド粉末（東京化成工業製, $Al(OCH(CH_3)_2)_3$, 以下 AIP と省略する）を加え、 95°C で 24h 還流することによってアルミニウムイソプロポキシド溶液（Al 溶液）を調製した。このように調製した Al 溶液に Si 溶液を常温で混合し、5h かくはんすることによって共重合させ、透明なムライト前駆体溶液を調製した。この時点で Al 溶液と Si 溶液の混合量を調製することによって組成の異なる前駆体溶液とした。調製した前駆体溶液に TEOS の 20 倍 mol の蒸留水 ($R_w=20$) を素早く加え、1h かくはんすることによって完全に加水分解させた。そして大気中（乾燥器中）で 110°C 、48h 乾燥することによって、前駆体キセロゲルを調製した。得られたキセロゲル微粉体をアルミナの乳鉢と乳棒で 3 min 解砕した後、大気雰囲気の中で 2h 種々の温度で仮焼（昇温速度 300°C/h 、自然冷却）することによって、ムライト仮焼粉体を調製した。仮焼温度は $800\sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。なお本研究では、 Al_2O_3 Xmol% 組成のムライトを Xmol% ムライトのように記した。

2.2 評価

得られた仮焼粉体は、Cu K α 線及び Co K α 線による粉末 X 線回折（XRD；理学電気，CN2155D5）によって結晶相の同定と格子定数を求めた。キセロゲルと仮焼粉体の比表面積は、BET 一点法（柴田科学器機工業製，ST-1000 型）により求めた。その際、真空乾燥によって脱ガスを行い、吸着ガスには窒素ガス、冷媒には液体窒素を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 結晶化過程

60 mol% ムライト前駆体キセロゲル（化学量論組成のムライト，以下 M 粉体）を $800\sim 1400^\circ\text{C}$ の各温度で 2h 仮焼したときの XRD パターンを Fig. 2 に示した。この粉体は X 線的に 1000°C まではほぼ非晶質であり、 1000°C 付近からスピネル相 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に SiO_2 が固溶したもの) が若干確認された。化学量論組成のムライトは 800°C 付近からスピネル相が晶出するが⁶⁾、その量は微量であるために XRD では同定できなかったものと考えられる。ムライト相は 1100°C から同定されはじめ、 1300°C 以上で完全にムライト相となった。したがって、得られた粉体の均質性は非常に高いと思われる。

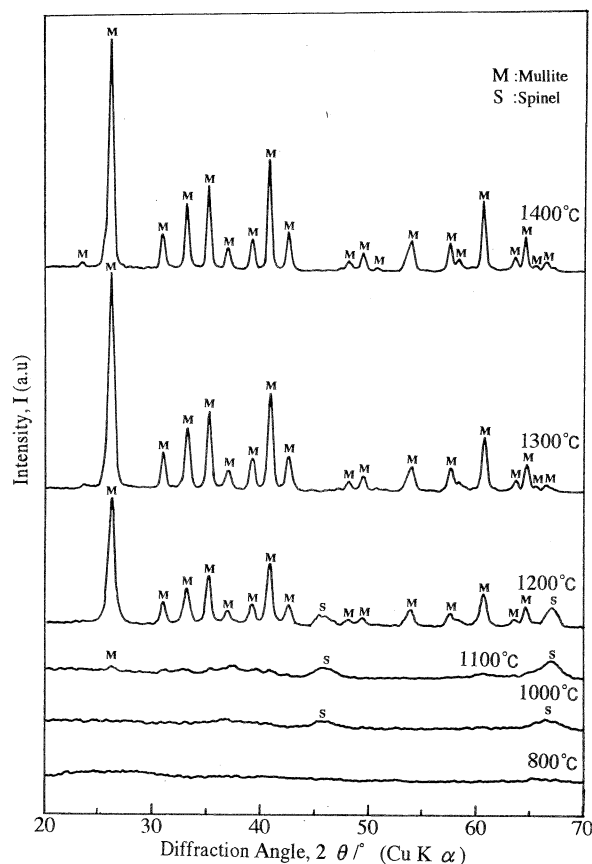


Fig. 2. Change in XRD patterns with temperature for 60 mol% Al_2O_3 mullite.

次に、55 mol% ムライト前駆体キセロゲル（シリカリッチなムライト，以下 S 粉体）、68 mol% ムライト前駆体キセロゲル（アルミナリッチなムライト，以下 A 粉体）を $800\sim 1400^\circ\text{C}$ の各温度で 2h 仮焼したときの XRD パターンをそれぞれ Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。これらの粉体も 800°C までほぼ非晶質であり、 1000°C 付近からスピネル相が若干確認された。しかし、A 粉体においてムライト相は、 1100°C では観察されず 1200°C から晶出しはじめ、 1300°C までスピネル相が残存した。これはアルミナが過剰に存在するために、中間相であるスピネル相の組成を変化させてしまい、ムライト相への結晶化を遅らせたことが原因であると推測される。一方 S 粉体は、M 粉体と同様に 1100°C からムライト相が同定され、更にそのピーク強度は M 粉体よりも若干強かった。このことは S 粉体が M 粉体よりもムライト相へ結晶化しやすいことを示している。これはシリカが若干過剰に存在するために、低温領域から起こる粘性流動が M 粉体よりも大きく働き、ムライト相への結晶化を促進させたのではないかと推察される。更に、 1300°C 以上で A 粉体はムライト相以外に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が同定されたが、S 粉体はムライト相のみであった。S 粉体中に過剰シリカが不均質に存在するならば、クリストバライト相が高温領域に同定されるはずであるが、本研究ではムライト相のみであった。すなわち、シリカリッチ組成（55 mol%）において、得られたムライト微粉体は非常に高均質であるために、生成するシリカ相は均一に微粉体中に分散していたと考えられる。しかしながら、シリカ相がどのような状態で存在するのかが確認することはできなかった。

これらの組成の異なる粉体を種々の温度で仮焼したときの結

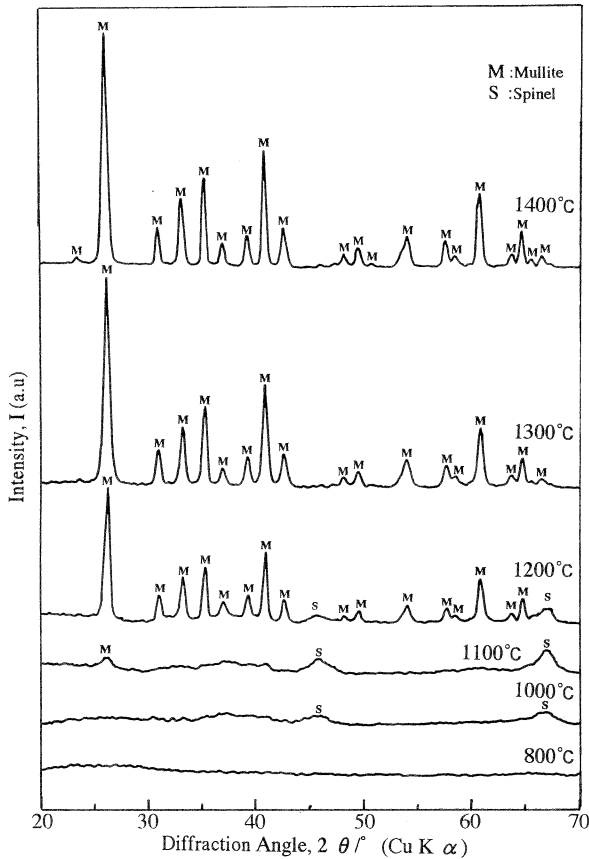


Fig. 3. Change in XRD patterns with temperature for 55 mol% Al_2O_3 mullite.

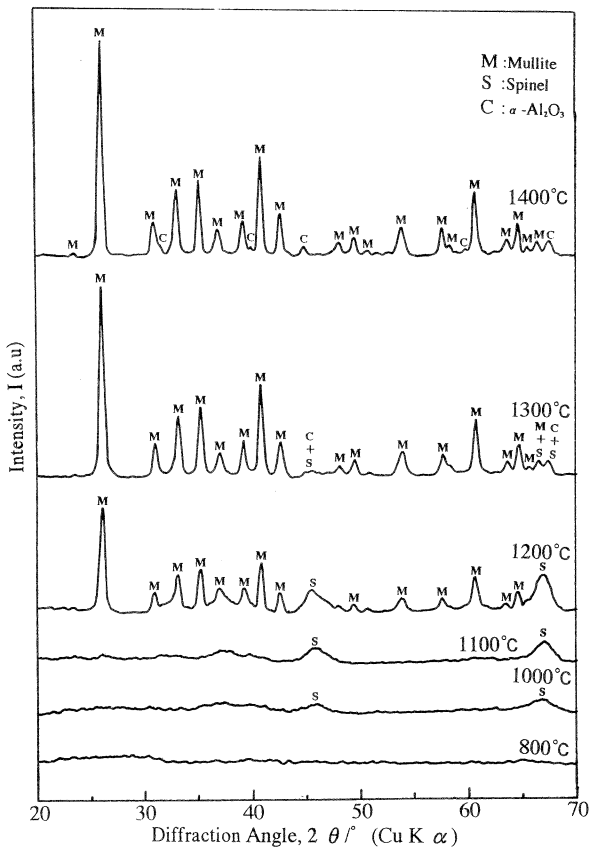


Fig. 4. Change in XRD patterns with temperature for 68 mol% Al_2O_3 mullite.

Table 1. Crystalline Phases of Mullite Powders Calcined for 2h at Different Temperatures

	55mol%	60mol%	65mol%	68mol%
800°C	A	A	-	A
1000°C	A+S	A+S	-	A+S
1100°C	A+M+S	A+M+S	-	A+S
1200°C	A+M+S+Si	A+M+S	-	A+M+S
1300°C	M+Si	M	-	A+M+S+C
1400°C	M+Si	M	-	M+C
1500°C	M+Si	M	-	M+C
1600°C	M+Si	M	M+C	M+C
1700°C	M+Si	M	M+C	M+C
1800°C	M+Si	M	M+C	M+C

A: Amorphous S: Spinel M: Mullite
Si: Silica C: α -alumina

晶相を表1にまとめた。60 mol% ムライト前駆体キセロゲルのムライトへの結晶化に比べて、68 mol% キセロゲルが完全にムライトへ結晶化するのはより高温であり、中間相として存在するスピネル相の組成の違いが何らかの影響を及ぼしたものと考えられる。しかし、スピネル組成がどのように結晶化過程に影響したのかを明らかにすることはできなかった。そして、金属アルコキッド法によって調製したムライト微粉体は均質性が高いため、組成を変化させてもムライトの結晶化には大きな影響がなく、高温ではムライト相とともにアルミナリッチ側には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相、シリカリッチ側にはシリカ相が均一に共存していたと思われる。

3.2 ムライト相図との比較

これまで、ムライトはいくつかの相図が提案されてきた。本研究では、金属アルコキッド法により均質なムライト微粉体を得ることが可能であったと思われるため、組成の異なるムライト微粉体の格子定数及び相同定からムライト相図との相関を比較、検討した。これまで報告されているムライトの相図の中から、代表的な三つの相図を図5に取り上げた^{8)~10)}。本研究で調製した各組成のムライト微粉体のXRD同定結果(表1)において、1600°Cから1800°Cまでの仮焼範囲にて図5と比較した。55 mol%、60 mol% ムライトに関しては、図5のすべての相図と同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が析出していない。68 mol% ムライトに関しては、予想どおりムライト相と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が同定された。そして、65 mol% ムライトに関して本研究では、1600°Cから1800°Cまでの仮焼温度においてすべて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が析出していたが、温度上昇とともに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相のピークは減少しており(図6)、温度上昇とともにAl成分がより多くムライト相に固溶していくと考えられるために、図5(C)とよく一致すると考えられる。

次に、各組成における格子定数と仮焼温度の関係を図7に示した。図7において、 Al_2O_3 過剰のムライトは温度上昇とともに格子定数が大きくなり、Al成分が固溶して行く様子が分かる。このことは、図5(C)の相図のように、MとM+Aの境界相線が、 Al_2O_3 過剰側に曲がっていることを示唆している。また、化学量論組成のムライト(60 mol%)において、1750°C付近まで格子定数に大きな変化は見られないが、1800°Cで急激に増加した。これは、1800°C付近でシリカリッチな液相(L)が生成し、過剰となったAl成分がムライト相中に固溶するためと考えられる。図5(C)においてMとM+Lとの境界線はMとM+Aの境界線よりもやや急に

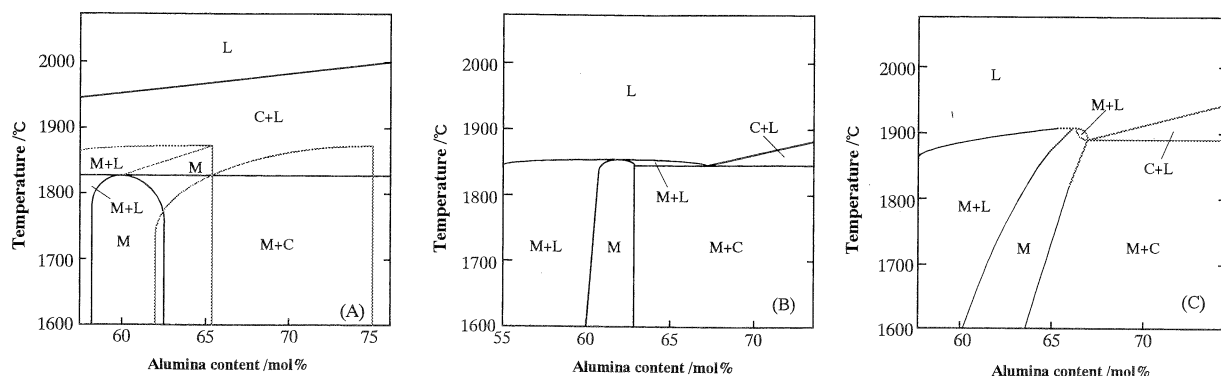


Fig. 5. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase diagrams after (A) Ref. 8), (B) Ref. 9) and (C) Ref. 10).

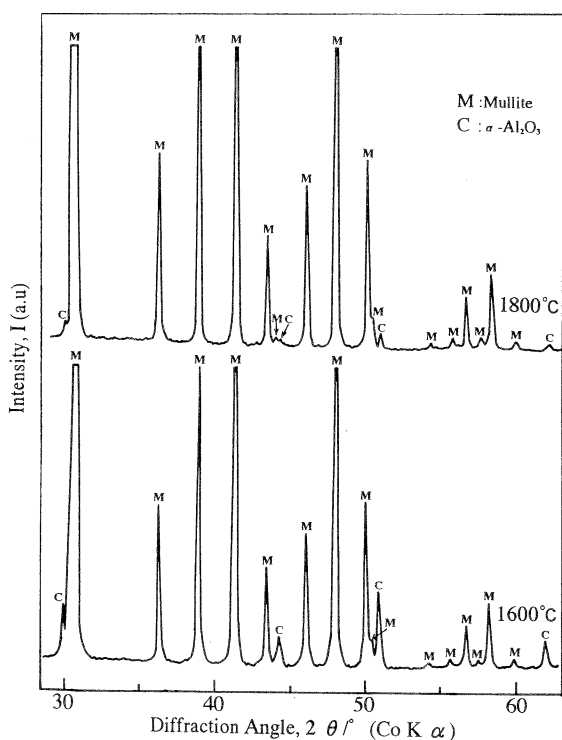


Fig. 6. Change in XRD patterns with temperature for 65 mol% Al_2O_3 mullite.

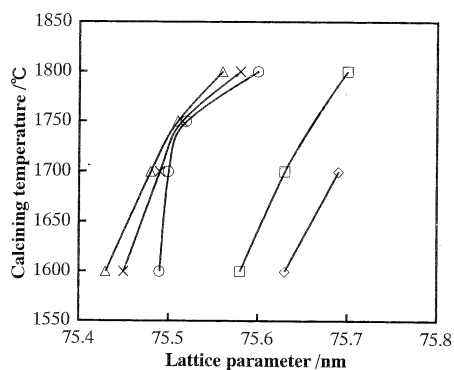


Fig. 7. Relation between lattice parameter and calcining temperatures; Alumina content: \triangle 55 mol%, \times 58 mol%, \circ 60 mol%, \square 65 mol%, \diamond 68 mol%.

Al_2O_3 過剰側に曲がっているが、本研究では、この曲線は 1750°C 付近まで直線的であり、この温度付近から 1800°C 付近にかけて急激に Al_2O_3 過剰側に曲がるものと考えられる。

これらの結果から、M と M+A の境界線は図 5 (C) と同様であり、M と M+L との境界線はむしろ図 5 (A) に近い形状であると推察された。また、得られた微粉体の格子定数変化と既存の相図がよく一致しており、本研究で使用した微粉体が非常に高均質であることを示唆した。

3.3 比表面積変化

組成の異なるムライト微粉体の仮焼に伴う比表面積変化を図 8 に示した。すべての試料の比表面積変化の傾向はほぼ同じであった。これは、3.2 節でも述べたように三つの試料とも非常に均質性が高いことに起因している。つまり、全試料の均質性が高いために、組成が変化してもムライト前駆体の緻密化及び結晶化には大きな影響を及ぼさないと考えられたからである。したがって、仮焼温度に伴う比表面積変化は以下のような過程で起こるものと考えられる。ムライト前駆体キセロゲルを加熱して行くと 800°C 付近まで残存する有機物の蒸発、分解に伴う前駆体粒子の収縮及び緻密化によって比表面積は減少する。そして、前駆体からスピネル相あるいは斜方晶系のムライト相への結晶化に伴う体積収縮と粒成長（ネック部の成長も含む）によって 800°C から 1200°C で急速に比表面積は減少した。しかし、仮焼温度が 1200°C 以上になるとムライト相に結晶化してしまうために、比表面積の減少幅は小さくなったものと思われる。

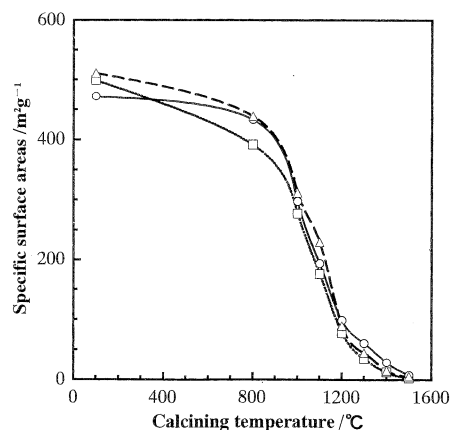


Fig. 8. Relation between specific surface area and calcining temperatures; Alumina content: \square 55 mol%, \circ 60 mol%, \triangle 68 mol%.

る。これは、ムライトの高い共有結合性に帰因する小さな自己拡散係数のため、粒成長速度が緩やかになったためであると考えられる。

また、高温仮焼領域 (1100°C~1500°C) において、60 mol%ムライトは均一にムライト結晶が晶出するために、仮焼温度1200°C以上ではアルミナやシリカの影響を受けずに粒成長を抑制できたと思われる。これらの理由から化学量論組成のムライトは他の組成のムライトよりも高温において高い比表面積を示したと考えられる。一方、68 mol%ムライトの場合、仮焼温度1200°C以下で比表面積は非常に大きい。これは、仮焼することによってアルミナ超微粒子が析出したためであると考えられる。しかし高温になるに従って、アルミナ超微粒子の活性がムライト微粒子よりも高いために急速に粒成長を起こし、比表面積は急激に減少したものと思われる。また、55 mol%ムライトの場合、60 mol%ムライトよりも常に比表面積は小さかった。これは、過剰に存在するシリカが低温領域から粘性流動を促進させ、微粉体の粒成長を助長させたためと考えられる。

次に、1400°Cと1500°Cで仮焼した粉体の組成による比表面積変化を図9に示した。組成が化学量論組成のムライト (60 mol%) のときに、比表面積は最大となった。また、ムライトがよりシリカに富む組成となった場合の比表面積の減少幅は、アルミナに富む組成の場合よりも大きかった。これらの結果は、ムライト前駆体の粘性流動を利用したムライト多孔体の低

温焼結の可能性を示唆した。

4. 結 論

本研究で得られた均質なムライト微粉体と相図を比較検討したところ、MとM+Aの境界線は、ProchazkaとKlugにより提案された相図¹⁰⁾の形状に近く、MとM+Lとの境界線は、AramakiとRoyにより提案された相図⁹⁾の形状に近いと思われた。このことは、本研究で使用した微粉体が非常に高均質であることを示唆した。これは本研究で用いた前駆体アルコキシド溶液が非常に均質性が高いことに起因した。そして組成が化学量論組成から少しずれた前駆体溶液からムライトを調製しても、局部的に組成が不均質な粉体は生成しなかった。しかし、アルミナ及びシリカが過剰に存在したために、化学量論組成のムライトの場合と比べてスピネル組成が異なり、ムライトへの結晶化温度がいくぶん変化した。そして過剰に存在するアルミナ及びシリカの存在は、高温において急激な粒成長を引き起こし、比表面積を減少させたと考えられる。このため、比表面積は高温において低下した。一方、化学量論組成のムライトは、いったんムライト相に結晶化すればその高い共有結合性のために拡散が起きにくく、高温で仮焼しても粒成長速度が遅くなったものと考えられる。したがって、化学量論組成のムライトが高温において高比表面積を維持し、高温触媒担体や高温フィルターに適しているものと思われた。

文 献

- 1) S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 407-08 (1985).
- 2) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯協, **93**, 46-54 (1985).
- 3) 濱野健也, 佐藤 隆, 中川善兵衛, 窯協, **94**, 122-26 (1986).
- 4) 郭 存濟, 中川善兵衛, 濱野健也, 窯協, **94**, 583-89 (1986).
- 5) 鈴木松郎, 平石俊一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **92**, 320-27 (1984).
- 6) 鈴木久男, 友清芳二, 陶山容子, 齊藤 肇, セラミックス論文誌, **96**, 67-73 (1988).
- 7) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd ed., John Wiley & Sons (1976).
- 8) I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507-12 (1975).
- 9) S. Aramaki and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 229-42 (1962).
- 10) S. Prochazka and F. J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874-80 (1983).

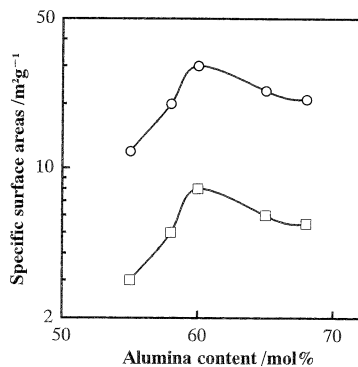


Fig. 9. Relation between specific surface area and alumina content; Calcined temperature : ○ 1400°C, □ 1500°C.