

チタン酸アルミニウムセラミックスの 諸特性におよぼす添加剤の影響

Effects of Some Additives on Several Properties of Aluminum Titanate Ceramics.

高橋 弓弦* 宮本 大樹*
Yuzuru Takahashi Hiroki Miyamoto
宮本 敬* 稲村 偉*
Kei Miyamoto Suguru Inamura

Effects of some additives on the mechanical properties of aluminum titanate which has small thermal expansion coefficients were investigated. Various amounts of SiO_2 from 0 to 40wt% were added to equimolar mixture of alumina and titania. The green body of the mixture was formed by the slip casting method. Five wt% of MgO , SiO_2 , Cr_2O_3 , SiC , ZrO_2 or Si_3N_4 was added to synthesized aluminum titanate powders. The specimens containing 5~10wt% SiO_2 showed small increase of thermal expansion coefficient and large increase of bending strength. Therefore the addition of SiO_2 was effective for improvement of mechanical properties of aluminum titanate with small expansion coefficients. The slip cast reaction sintering method was superior to the sintering method of synthesized aluminum titanate pressed powder, because the former gave higher densified and larger bending strength, the bending strength becomes twice as large as than of the latter. The Si_3N_4 added specimens obtained by the slip cast reaction sintering method showed the highest bending strength, 250kg f/cm² and the low thermal expansion coefficient ($8.3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ in the temperature range from 0°C to 1000°C.)

1. 緒言

チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) は、融点が1850°Cと比較的高く、焼成体の熱膨張係数も著しく小さいことから、低熱膨張材料として注目されている。チタン酸アルミニウムの低熱膨張性は各結晶軸方向の熱膨張係数が著しく異なることに起因して焼成体内に生じる粒界き裂によるものであり¹⁾、したがって一般に焼成体の機械的強度が著しく小さい、またチタン酸アルミニウムが約1250°C以下でルチルとコランダムに分解することなどのため²⁾、まだひろく実用化されるには至っていない。しかしこのような問題点があるにもかかわらず、数少ない高融点低熱膨張材料として、有用であるためチタン酸アルミニウ

ム焼成体の性質を改善することが試みられてきた。浜野³⁾⁴⁾は種々の添加剤の効果を調べ、 MgO 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及び SiO_2 を添加した場合に機械的強度が増加し、かつ低膨張性を示すことを報告している。また添加剤を加えず合成原料の粒度を変えた試料を作製し、焼結体の微細構造と機械的、熱的性質との関係が検討されている⁵⁾。本研究では、まず均一混合が図れる泥漿鋳込法⁶⁾により SiO_2 の添加効果を調べた。 SiO_2 の添加量はチタン酸アルミニウムと複化合物を作ると考えられる範囲までとした。次にチタン酸アルミニウムを合成し、これに最近構造材料として注目されている Si_3N_4 、 SiC 、 ZrO_2 (イットリヤ添加PZT)などの各種添加剤を5wt%添加し、焼結後の焼結性、熱膨張特性、熱安定性、曲げ強度に及ぼす影響を調べたので報告する。

* 材料技術部 無機新素材研究室

2. 実験方法

(1) 泥漿鑄込成形によるSiO₂の添加

原料には昭和軽金属製アルミナ (A1-160SG) と和光純薬工業製試薬特級チタニヤ (アナターゼ) 粉末、及び SiO₂としてシリカ粉末を用いた。分散剤には日本化薬製 C-24 (ポリアクリル系10%溶液)、バインダーには日本石油化学製セラメート614 (10%溶液) を用いた。アルミナとチタニヤを等モル比に混合し、これにシリカ粉末、分散剤、バインダー及び水を加えポリエチレン製ボールミル中で約24時間混合した。分散剤、バインダー共に粉体に対して1wt%を加え、水は泥漿濃度が70%となるように加えた。SiO₂の添加量は粉体に対して、無添加のものとして1, 3, 5, 10, 20, 30及び40wt%とした。以上のように作製した泥漿に消泡剤 (丸善薬品工業製アンチックス) を数滴加えて真空脱泡し、石膏型を用いて50×70×10mmの板状に成形した。成形体を炭化ケイ素電気炉を用いて300℃/hrで昇温し、空气中で1350℃及び1500℃でいずれも2時間保持した後、室温まで炉内で放冷して焼成体を得た。

(2) プレス成形法による合成チタン酸アルミニウム粉末に各種添加剤の添加

(1)と同様、鑄込成形法でチタン酸アルミニウム焼成体を作製し、これをらいかい機にて機械的に粉碎し合成粉末とした。この原料粉末にMgO, SiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂, SiCおよびSi₃N₄ 5wt%添加した。MgO, SiO₂, Cr₂O₃は和光純薬工業製 (試薬特級) を、ZrO₂は第一稀元素工業製(HSY-3)平均粒度1μm, SiCはLonza製 (UF-15) 平均粒度0.5μm, Si₃N₄は宇都興産製 (SN-E-10) 平均粒度0.3μmを使用した。メノウ製らいかい機で1時間混合、金型を用いて棒状 (5×5×50mm) に100MPsで成形、これを電気炉を用いて1500℃で2時間焼成した。

(3) 諸特性の測定

焼成体の密度、吸水率は常法で測定した。相対密度はかさ比重/見掛比重より算出した。生成相の同定はX線回折装置によって行った。またチタン酸アルミニウムへのSiO₂の固溶の有無を検討するため、チタン酸アルミニウムの (243) (171) (206) の回折ピークを用い、金属ケイ素の (331) の回折ピークを標準とし、格子定数の値を調べた。鑄込成形した焼成体はダイヤモンドカッターを用いて切断、平面研磨しファインセラミックスのJIS曲げ試験片に準じてテストピースを作製した。曲げ強度の測定はインストロン材料試験機を用い、スパン間20mmクロスヘッドスピード0.5mm/minの3点曲げ試験を行い10個の平均値を求めた。熱膨張測定は、熱分析測定装置 (真空理工製TGI-500S) を用い、10℃/minの速度で室温から1000℃まで昇温し、その間の平均膨張係数を算出した。

焼成体の各試験片を鏡面研磨し、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面、破面の組織観察を行った。

3. 結果及び考察

(1) 鑄込成形法によるSiO₂の添加効果

図-1にチタン酸アルミニウムに対するSiO₂の添加量と焼成体の吸水率および相対密度の変化を示した。1350℃焼成体の吸水率は10wt%付近から急激に増加し、それに対して相対密度は3wt%で最大値をとり10wt%付近から減少している。一方、1500℃焼成体の吸水率はSiO₂を添加することにより減少し、10wt%以上の添加で1%になる。また、相対密度は全体に90%以上を示し、焼結性の増すことがわかる。

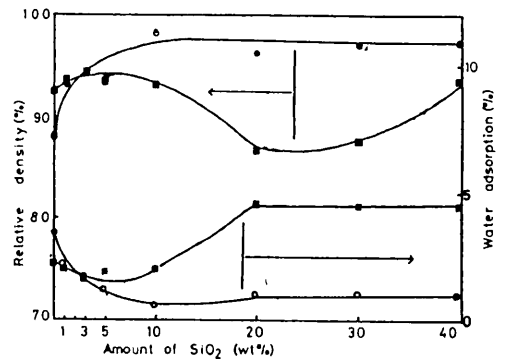


図1 チタン酸アルミニウムに対するSiO₂の添加量と吸水率および相対密度の関係

Effect of SiO₂ addition to aluminum titanate on relative density and water adsorption of fired at 1350°C (■) and 1500°C (○) for 2h.

表-1 チタン酸アルミニウムに対するSiO₂の添加量および無添加物の1350℃および1500℃焼成体中の生成相
Crystalline phases in specimens containing (0~40wt%) SiO₂ and no additives fired at 1350°C and 1500°C for 2h

Sample	1350°C	1500°C
SiO ₂ 0 (%)	AT, A, T	AT
1	AT, A, T	AT
3	AT, A, T	—
5	AT, A, T	AT
10	AT, A, T, M, Sc, Sa	—
20	—	—
30	—	AT, Sc
40	AT, A, T, M, Sc, Sa	AT, A, Sc

AT : Al₂TiO₅ A : Al₂O₃
 T : TiO₂(Rutile) Sc : SiO₂(Cristobalite)
 M : 2 SiO₂ · 3 Al₂O₃(Mullite)
 Sa : SiO₂(α-Quartz)

焼成体の生成相を調べるためX線回折を行った結果を表-1に示す。1350℃焼成体はチタン酸アルミニウムのほかに未反応のルチル、アルミナ(コランダム)が認められた。SiO₂の添加量が増加するにつれチタン酸アルミニウムのX線回折強度の低下が認められ、チタン酸アルミニウムの生成量は減少し、代わりにTiO₂量が増加している。10wt%以上の添加でムライト(2SiO₂·3Al₂O₃)、クリストバライト、αクオーツが認められ、チタン酸アルミニウムの生成に必要なアルミナがムライト生成に使われたためTiO₂が余った状態となっている。1500℃焼成ではSiO₂添加量30wt%まではチタン酸アルミニウムのみであるが、それ以上では第二相としてクリストバライトが認められた。次にSiO₂のチタン酸アルミニウムへの固溶を検討するためSiO₂添加量による格子定数の変化をしらべたが、SiO₂のチタン酸アルミニウムへの固溶は明らかにできなかったが、いずれの添加量においてもほぼ一定値を示し(格子定数a=3.59, b=9.43, c=9.64)、この値はほぼ文献値と一致していた⁷⁾。図-2に3点曲げ法による焼成体の曲げ強度の結果を示す。いずれの焼成温度においてもSiO₂添加量の増加と共に曲げ強度の顕著な増加が見られる。また1350℃焼成体と1500℃焼成体の強度を比較すると、1350℃焼成体の方が約2倍程度大きくなっている。この理由としては、1350℃焼成では焼成体に生成したチタン酸アルミニウムの存在量が少なく、粒界に存在するαクオーツ(SiO₂)、ガラス相などが冷却時に起こるき裂発生を少なくしたものと考えられる。

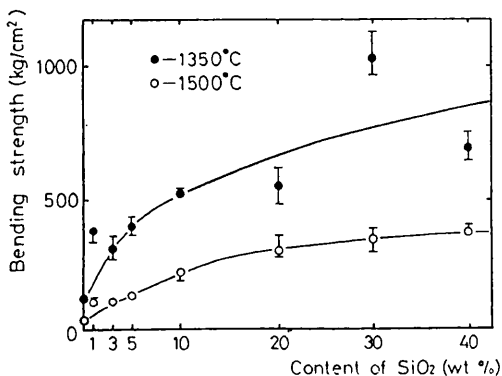


図2 チタン酸アルミニウムに対するSiO₂の添加量と曲げ強度の関係

Effect of SiO₂ addition to aluminum titanate on bending strengths of fired at 1350°C (●) and 1500°C (○) for 2h.

図-3に室温から1000℃までの平均熱膨張係数(α)の算出した結果を示す。1350℃焼成体と1500℃焼成体の熱膨張係数を比較すると、1500℃焼成体の方が熱膨張係数が大きく、いずれの焼成温度においてもSiO₂の添加量が増加するにつれて熱膨張係数が増加している。この傾向

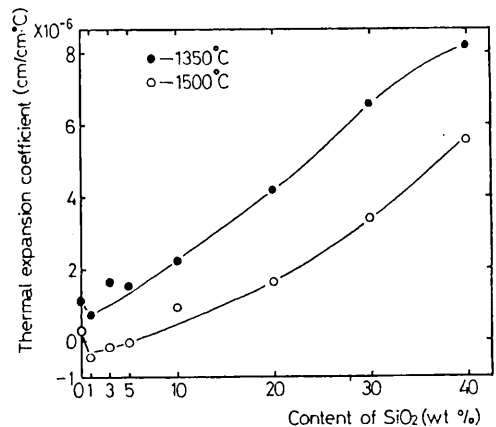


図3 チタン酸アルミニウムに対するSiO₂の添加量と熱膨張係数の関係

Effect of SiO₂ addition to aluminum titanate on thermal expansion coefficients fired at 1350°C (●) and 1500°C (○) for 2h.

は曲げ強度と密接に関係している。以上のことからSiO₂添加によって焼成体のき裂発生が少なくなり、曲げ強度は増加するがその反面、低熱膨張性を維持するのに必要な粒界亀裂が少なくなり、平均熱膨張係数も増加するものと解釈できる。また、1350℃焼成体においてSiO₂添加量10wt%以上のムライト生成は、曲げ強度の向上にはつながるが、熱膨張係数の減少には効果がなかった。

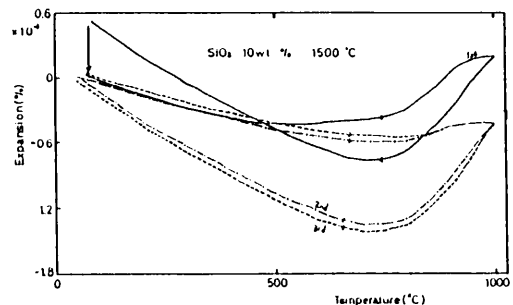


図4 熱膨張収縮のくり返し測定(熱履歴)

Thermal expansion curves of SiO₂ 10wt% containing Al₂TiO₅ fired at 1500°C for 2h (reheating cycles)

図-4に焼成体のくり返し加熱に対する安定性を検討した。得られた結果の代表例を示す。いずれの試料も1回目と2回目では大きく熱履歴が現れるが2回目から3回目と安定した熱膨張曲線を描いた。強度の低かった1500℃焼成体は、一般に熱履歴が大きく、これはくり返し加熱において粒界、粒内にマイクロクラックが発生したために起こると考えられる。熱膨張の大きな焼成体1350℃焼成、SiO₂添加量10wt%以上では熱履歴はなくなる。次に光学顕微鏡によって焼成体の研磨面を観察した結果から、

表-2 チタン酸アルミニウムに対する各種添加物 (5 wt%) および
無添加物の1500°C焼成体の焼結体特性
Characters of sintered body containing 5 wt%
MgO, SiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, SiC and Si₃N₄, and no additives
fired at 1500°C for 2h.

	かさ比重 (g/cm ³)	吸水率 (%)	見掛比重 (g/cm ³)	気孔率 (%)	相対密度 (%)
合成原料使用 (プレス法) Al ₂ TiO ₅ (無添加物)	2.83	8.2	3.67	23.1	77
MgO	2.76	9.5	3.73	26.1	74
SiO ₂	2.79	8.3	3.62	23.0	77
ZrO ₂	3.06	6.0	3.74	18.4	82
Cr ₂ O ₃	2.62	11.3	3.71	29.5	71
SiC	3.08	4.5	3.57	13.8	86
Si ₃ N ₄	2.89	7.0	3.62	20.3	80
铸込成形法 Al ₂ TiO ₅ (無添加物)	3.20	4.5	3.60	13.9	89
Si ₃ N ₄	3.20	2.3	3.40	7.2	94

いずれの焼成温度においてもSiO₂添加量が増えるに従って亀裂が少なくなることが分かった。無添加焼成体ではかなり大きな気孔、亀裂が観察された。SiO₂添加量が増大するにつれて焼成体の粒子径は小さくなる傾向がある。また無添加焼成体では、比較的大きな塊状粒子が認められ、粒界亀裂が顕著であるが、SiO₂添加量5 wt%ではその数も減少し、10wt%以上の添加では塊状粒子、粒界亀裂はほとんどなくなり、代わってSiO₂ガラス相が見られるようになる。このガラス相はSiO₂添加量の増加に伴って増加し、SiO₂ガラスマトリックス中にチタン酸アルミニウム粒子がまが玉模様に分散した構造をとっていた。

(2) 合成チタン酸アルミニウム焼成体への各種添加剤の効果

プレス成形法によって得られた焼成体のかさ比重、気孔率、吸水率、見掛比重、相対密度を測定した。表-2にその結果を示す。構造材料として注目されているSiC、ZrO₂、Si₃N₄を添加した焼成体は無添加焼成体にくらべてかさ比重が大きく、吸水率、気孔率は小さかった。相対密度も無添加焼成体の77%に比べて添加焼成体は80%程度で特にSiCの添加による緻密化が顕著であった。これは、これら添加剤が他の添加剤に比べて微粒子であったためと考えられる。また、表中には特に添加剤として効果のあったSi₃N₄の铸込成形法での結果も示した。図-5に焼成体の曲げ強度の測定結果を示す。なお、図中の矢印は測定値のばらつき範囲を示す。大きな強度を示した焼成体はMgO、Si₃N₄、SiC及びZrO₂などの添加によるもので、MgOについてはチタン酸アルミニウムに固溶 (格子定数a, 3.59 b, 9.64 c, 9.70) したことで、生成した第二相アルミニウムマグネシウムスピネルとチタン酸アル

Bending Strength

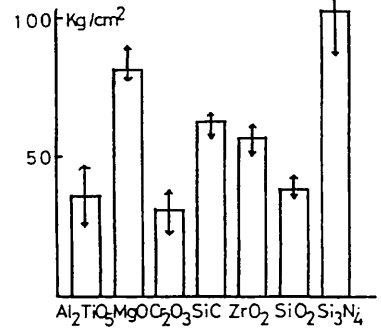


図5 チタン酸アルミニウムに対する各種添加物 (5 wt%) および無添加物と曲げ強度の関係

Bending strength in specimens containing 5wt% MgO, Cr₂O₃, SiC, ZrO₂, SiO₂ and Si₃N₄, and no additives Al₂TiO₅ fired at 1500°C for 2h.

ミニウム粒子界面の結合が強化されたことなどによって粒界き裂が減少し、曲げ強度が増加したものと考えられる。MgO以外の添加剤の効果については、いずれの焼成体のX線回折からもチタン酸アルミニウム以外の第二相は観察されず添加剤の固溶は判断できなかった。

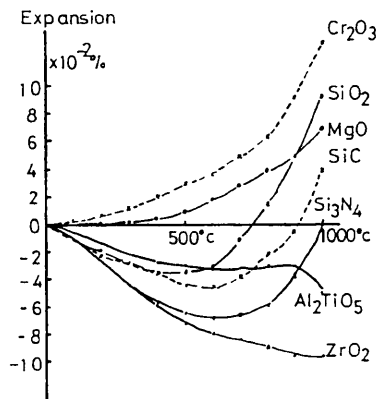


図6 チタン酸アルミニウムに体する無添加物および各種添加物 (5 wt%) と熱膨張収縮の関係

Thermal expansion in specimens containing 5wt% Cr₂O₃, SiO₂, MgO, SiC, Si₃N₄ and ZrO₂, and no additives Al₂TiO₅ fired at 1500°C for 2h.

図-6に、各焼成体について室温から1000°Cまでの加熱膨張率を測定した結果を示す。無添加焼成体及び、SiO₂、Si₃N₄、ZrO₂、SiCを添加した焼成体は昇温とともに一旦収縮したあと、膨張するが添加剤によって膨張する温度が異なっている。MgO、ZrO₂などは曲げ強度と熱膨張率が対応しているがCr₂O₃の添加では、曲げ強度が減

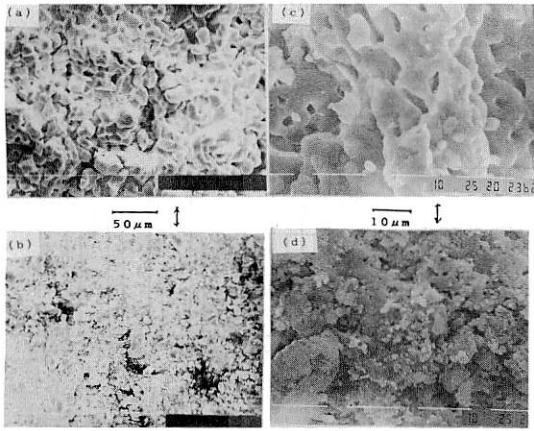


図7 走査型電子顕微鏡による微構造

無添加物 Al_2TiO_5 (a) および 5 wt% Si_3N_4 添加 Al_2TiO_5 (b) 1500°C 焼成物 (合成粉末, プレス法)

無添加物 Al_2TiO_5 (c) 1500°C 焼成物, および 30wt% SiO_2 添加 Al_2TiO_5 (d) 1350°C 焼成物 (酸化物混合, 鑄込成形法)

Scanning electron micrographs of no additives Al_2TiO_5 (a) and 5wt% Si_3N_4 containing Al_2TiO_5 (b) fired at 1500°C (synthesis powder, presses method), and no additives Al_2TiO_5 (c) fired at 1500°C, and 30wt% SiO_2 containing Al_2TiO_5 (d) fired at 1350°C (slip cast method)

少するのに対して, 熱膨張率は大きく増加し MgO , ZrO_2 とは対応しない. 以上の結果から Si_3N_4 の添加が曲げ強度の増加と, 熱膨張係数の減少に有効であることがわかる.

図-7にSEMによる焼成体の代表的な微細構造を示す. 図では無添加合成チタン酸アルミニウム焼成体 ($\times 500$) および 5 wt% Si_3N_4 添加チタン酸アルミニウム焼成体 ($\times 500$), 鑄込成形法による無添加チタン酸アルミニウム ($\times 2000$) 及び鑄込成形法による 30wt% SiO_2 添加焼成体 ($\times 2000$) を示した. 曲げ強度が低く, 熱膨張率が大きかった Cr_2O_3 添加焼成体は 5 μm 程度の結晶粒子が独立して存在し, 緻密化しておらず, 結晶粒子は無添加焼成体にくらべて幾分小さく粒成長が抑制されていたことがわかる.

ZrO_2 添加焼成体では, 無添加焼成体に比べ結晶粒子も幾分大きく, 粒子成長が促進されており 5000 Å 程度の粒界き裂も見られた. SiO_2 , MgO , SiC 及び Si_3N_4 の添加は粒子成長を抑制し, 焼成体の結晶粒子は小さく緻密化しており, いずれも無添加合成チタン酸アルミニウム ($\times 500$) の組織に類似していた.

鑄込成形体の無添加焼成体と SiO_2 添加量 30wt% 焼成体の組織を比較すると, SiO_2 の添加が組織の微細化と緻密化に効果のあることがわかる. また, 鑄込成形焼成体とプレス成形焼成体を比較するとプレス成形は結晶粒子 (10 μm 程度の結晶粒) が独立に存在するが, 鑄込成形焼成体

は大きく連続した結晶粒で空孔が多く見られ, 空孔の周辺から粒界割れを生じていることが分かる.

今回の実験で最も良い結果が得られた Si_3N_4 の添加について鑄込成形法による焼成体を作製し熱衝撃試験を行った. その結果を図-8に示す. 熱衝撃試験は曲げ試験片と同じ形状の試料を各温度で1時間熱処理したのちの曲げ試験値で評価した. 無添加チタン酸アルミニウムの100 kg/cm^2 に対して Si_3N_4 , 5 wt% 添加焼成体は250 kg/cm^2 と2.5倍の曲げ強度を示し, 1000°C までの熱衝撃に充分耐えることが分かった.

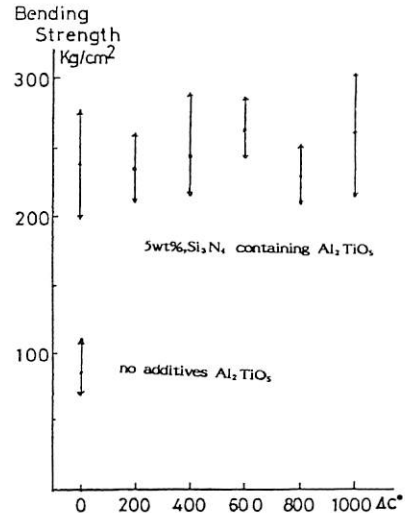


図8 鑄込成形法で作成した Si_3N_4 , 5 wt% 添加チタン酸アルミニウム焼成体と無添加チタン酸アルミニウム焼成体の熱衝撃性

Thermal shock durability in specimens containing 5wt% Si_3N_4 and no additives Al_2TiO_5 fired at 1500°C for 2h.

4. 総括

低膨張性をもつチタン酸アルミニウムセラミックスの機械的性質を改善するため, 二つの方法で添加剤効果を調べた. 鑄込成形法では SiO_2 の添加量効果が, またプレス法による合成チタン酸アルミニウム粉末に各6種の添加剤 5 wt% の影響を検討した. 鑄込成形法による SiO_2 添加効果については, 1350°C, 2時間, 焼成体ではチタン酸アルミニウムは合成されるが, 未反応アルミナ, ルチルも存在することから, 反応温度が不足していることがわかった. また1500°C 焼成体では SiO_2 添加量は 5~10wt% が曲げ強度を向上し, かつ低熱膨張を保持するのに適当であった. 合成チタン酸アルミニウム粉末に種々の添加剤 5 wt% を配合した場合, Cr_2O_3 はチタン酸アルミニウムの粒成長を抑制した. その結果, 結晶粒は幾分小さかったが, 焼結性は悪かった. ZrO_2 の添加は粒成長を促進し

た。また、焼結体は粒界き裂があり低膨張性を示すが、曲げ強度はあまり向上しなかった。MgO、SiO₂、SiC及びSi₃N₄の添加は粒成長を抑制し緻密化する。また、焼結体の曲げ強度はSiC、MgO及びSi₃N₄を添加することで増大した。泥漿鋳込、酸化物混合焼成体は合成チタン酸アルミニウムを使用したプレス焼成体よりも組織が微細で、曲げ強度も大きかった。Si₃N₄を添加することにより微細構造を制御し一応の成果を得た。添加剤の固溶によるチタン酸アルミニウム結晶軸方向の熱膨張係数の変化は測定出来なかったが、低熱膨張性を保持する粒界き裂、粒内破壊、粒子界面の結合エネルギーの増大などが低熱膨張性を保ち曲げ強度の向上に役立つと考えられる。

参 考 文 献

- 1) B.Morosin and R.W.Lynch, Acta Cryst., B28, 1040-46 (1972)
 - 2) E.Katou and K.Dimon, J.Am.Ceram. Soc. 63,355-356(1980)
 - 3) 浜野健也, 中川善兵衛, 沢野清志, 長谷川美憲, 日化, 1647-55(1981)
 - 4) 大矢豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, 94,665-670 (1986)
 - 5) 大矢豊, 浜野健也, 中川善兵衛, 窯協, 91,289-297 (1983)
 - 6) 宮本大樹, 高橋弓弦, 宮本敬, 稲村偉, 本誌, 90,34-40 (1987)
 - 7) C.E.Holcombe,JR, J.Am.Ceram. Soc. 56, 220-221 (1973)
- 1) B.Morosin and R.W.Lynch, Acta Cryst., B28,