

特集 配向制御したコーディエライトにおける 低熱膨張メカニズム解析*

Analysis of the Low Thermal Expansion Mechanism of Preferably Oriented Cordierite Ceramics

緒方逸平 水谷圭祐 牧野健太郎 小林雄一
 Itsuhei OGATA Keisuke MIZUTANI Kentaro MAKINO Yuichi KOBAYASHI

The relationship between the micro cracks in cordierite ceramics and the thermal expansion properties of cordierite ceramics was analyzed by direct observation with a high-temperature scanning electron microscope (SEM). The crack gap decreased on heating and increased on cooling between room temperature and 800°C, moreover the change was reversible. Using image analysis of SEM photographs of sintered cordierite ceramics, the relationship between the thermal expansion coefficient, crack length and crack gap at room temperature was clearly explained. Through observation with a polarizing microscope, the grain size of cordierite was clarified as the most important factor for the generation of micro cracks, and as a result, contributed to an extremely low thermal expansion coefficient

Key words: Catalyst, Cordierite, Micro crack, Low thermal expansion coefficient, Scanning electron microscope (SEM)

1. 緒言

コーディエライトは低い熱膨張特性を有するために耐熱衝撃性に優れており、その多孔質コーディエライトセラミックスが自動車排ガス浄化用触媒担体として使用されている。

コーディエライトセラミックスは一般的にカオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) やタルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アルミナ等から調製されるが、焼結温度と分解溶解する温度が近いために緻密に焼結させることが困難であるとされてきた。小林等はカオリンと微粒子 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ との反応¹⁾ やカオリンとタルクの粒子径制御²⁾ によって緻密なコーディエライト焼結体が得られることを報告している。

コーディエライトは、その結晶軸ごとの熱膨張率が異なる性質を持った結晶である。原料として使用される板状カオリナイト粒子が押し出し成形時に配向してコーディエライト結晶の配向性にも影響するとされており、極めて配向度の高いコーディエライト焼結体が得られている。一方、高い配向性をもったコーディエライトモノリス触媒担体の熱膨張率は、結晶軸ごとの熱膨張特性とその配向性から予期される値よりもさらに低い値を示すことが分かっている。従来この異常に低い熱膨張特性発現のメカニズムについては不明であった。

コーディエライトよりもさらに熱膨張異方性の大き

い MgTi_2O_5 や Al_2TiO_5 焼結体中には多数のマイクロクラック³⁾ が発生し、熱膨張特性に影響することが報告されている。今回、マイクロクラックを動的観察及び画像解析によって定量評価し、配向生成したコーディエライト触媒担体の低熱膨張化に及ぼすマイクロクラックの影響を明らかにすることができたので報告する。

2. 配向制御コーディエライト

2.1 コーディエライトの熱膨張特性

コーディエライトセラミックスは Fig. 1 に示すように六角柱状 ($1 \mu\text{m}$ 程度) の 1 次粒子から構成されている。結晶方位ごとに異なる熱膨張率を持ち、a 軸については温度に対して正特性を示して温度の上昇に従って熱膨張率が増加する。一方、c 軸は温度に対して負特性を示して温度の上昇に従って熱膨張率が負からゼロへと変化する。

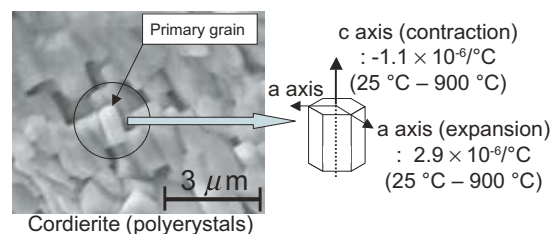


Fig. 1 Primary grain and crystal axes of cordierite

* 2008年1月15日 原稿受理

これらコーディエライト結晶で構成される緻密質多結晶体の熱膨張曲線は、Fig. 2 に示すように、約 300 °C までは収縮挙動を示し、300 °C を超えると膨張挙動を示す（室温から 800 °C までの平均熱膨張係数は $1.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）。

コーディエライト結晶の低熱膨張特性を生かし、耐熱衝撃性が要求される触媒担体においても低熱膨張特性が実現している (Fig. 3)。

2.2 コーディエライト結晶の析出配向

触媒担体におけるコーディエライト結晶の熱膨張異方性は、押し出し成形による結晶の析出配向により実現している。

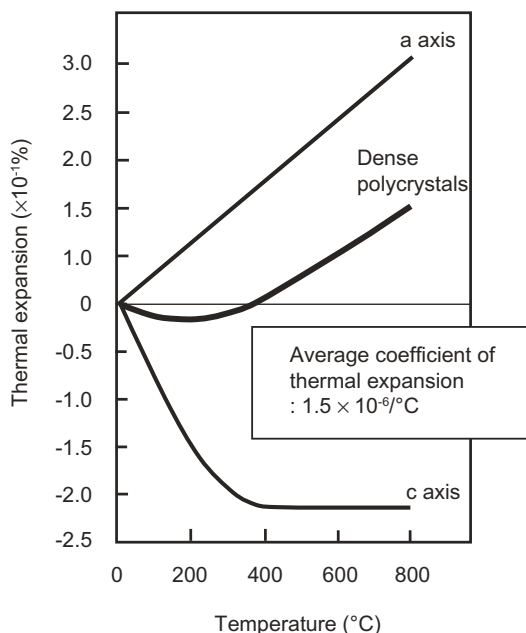


Fig. 2 Thermal expansion curves of cordierite crystal

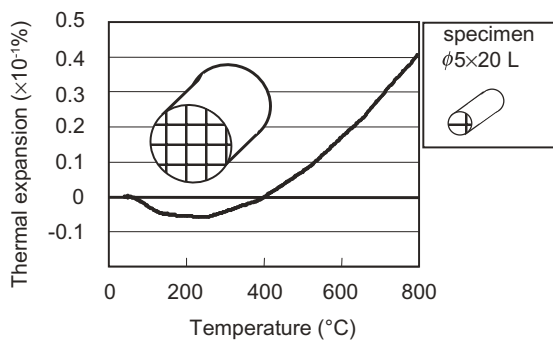


Fig. 3 Typical thermal expansion curve of catalyst carrier in automotive exhaust system

Fig. 4 の製造工程に示すように、原料として板状構造を有するカオリン・タルク等を用いてそれらを混合し、金型により押し出し成形した成形体を焼成することにより触媒担体を得る。

押し出し成形では、あるセル面において板状結晶であるカオリン・タルクの c 軸がセル面に対して垂直に一軸配向する。焼成後、押し出しセル面に対して平行にコーディエライト結晶の c 軸が揃うように析出配向する (Fig. 5)。

以上のように析出配向したコーディエライトの多結晶体で構成された低熱膨張触媒担体が得られる。

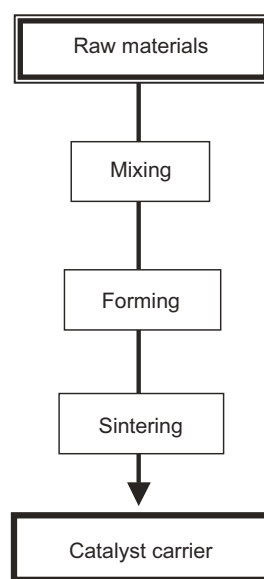


Fig. 4 Manufacturing process of catalyst carrier

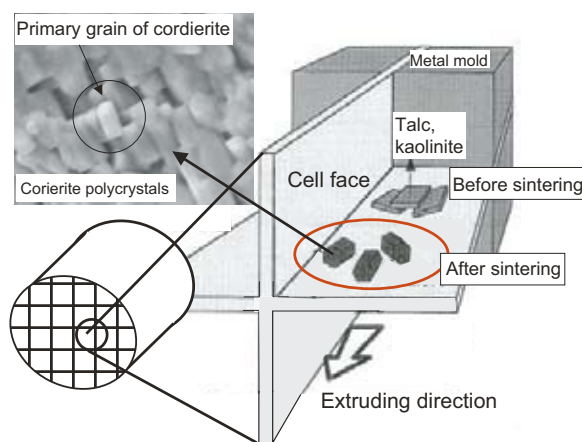


Fig. 5 Preferable orientation of raw materials and cordierite crystals

2.3 結晶配向と熱膨張係数

触媒担体の性能を決める要因である熱膨張係数と結晶配向との関係を明らかにするために、原料・焼成方法等を変えて種々の試料を調製し、熱膨張係数と結晶配向の関係について検討した。

ここで、コーディエライト結晶の配向を定量的に把握するためにX線回折を用いた結晶配向度を以下のように定義した。

$$\text{結晶配向度} = \frac{I_{110}}{I_{002} + I_{110}}$$

I_{110} = コーディエライト (110) 面の回折強度

I_{002} = コーディエライト (002) 面の回折強度

なお、X線回折には、押し出し方向に対して平行なセル面を触媒担体から切り出した試料を使用した。結晶配向度は、上記に定義した(110)面と(002)面のピーク強度比から求めた (Fig. 6)。

この結果、Fig. 7 に示すように、結晶配向度の増加に従って熱膨張係数は低下し、結晶配向度が80%を超えると熱膨張係数は一定値を示した。

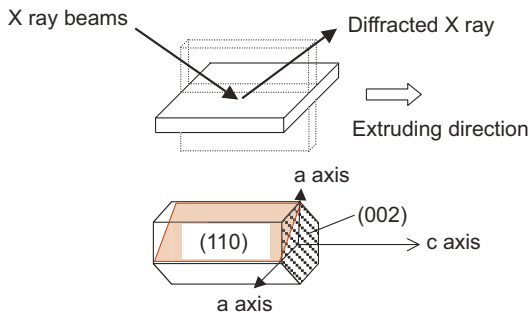


Fig. 6 Lattice plane and crystal orientation of cordierite

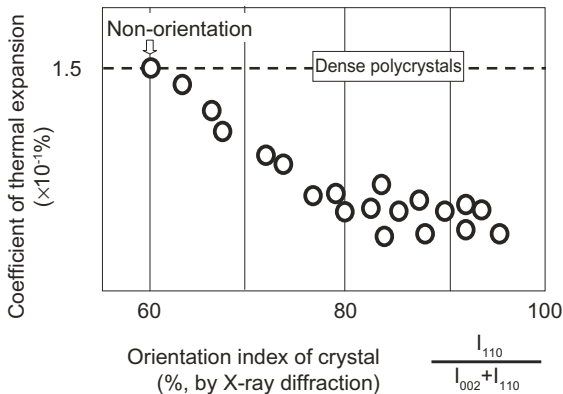


Fig. 7 Relation between orientation index and thermal expansion coefficient of catalyst carrier

2.4 コーディエライト結晶からの熱膨張係数の計算

結晶配向の熱膨張特性に及ぼす影響を明確にするために、結晶の面内配向度100%の場合の熱膨張係数を算出した。すなわち、結晶配向度100%とは、すべてのコーディエライト結晶のc軸が押し出しセル面に平行になっている状態である。一方、押し出しセル面内においてはc軸が様々な方位を取ることができる。

コーディエライト結晶のa軸及びc軸の熱膨張係数を基に、結晶配向度100%の場合の触媒担体について、c軸が①押し出し方向(X軸)と完全に一致する場合、②押し出し方向に対して垂直(Y軸)に配向する場合のそれぞれについて熱膨張係数を算出した (Fig. 8)。この結果、結晶配向度100%の場合、熱膨張係数は破線のようになり、コーディエライト結晶が45度配向の場合は、X軸及びY軸は、どちらも $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を示す。

しかしながら、押し出し成形により得られる実際の触媒担体の熱膨張係数はX軸及びY軸共に $0.3 \sim 0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であり、上記の結晶配向度100%の計算値 $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とは乖離している。

従って、結晶配向度のみでは実際の触媒担体の異常に低い熱膨張係数について説明することが困難である。そこで他の要因から触媒担体の低い熱膨張係数について解析を行った。

3. 低膨張メカニズム解析

3.1 コーディエライトの観察

触媒担体を構成するコーディエライトセル表面及び

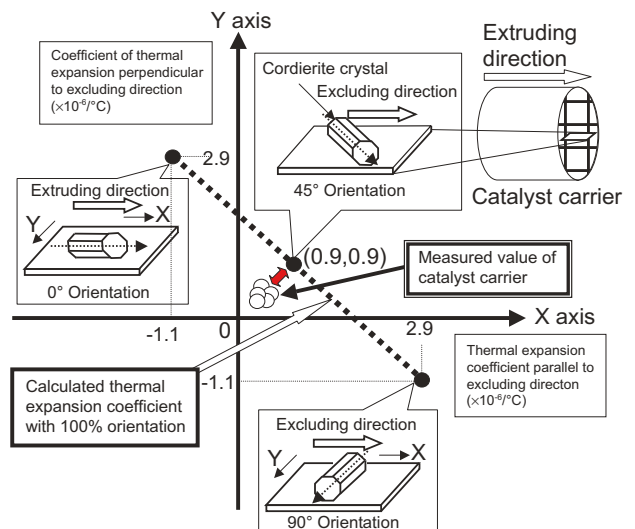


Fig. 8 Effect of c-axis orientation of cordierite crystal on coefficient of thermal expansion of catalyst carrier

断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察すると、マイクロクラックと呼ばれる結晶粒界に存在する微細な亀裂が観察された (Figs. 9&10).

一般に、マイクロクラックを有する焼結体の熱膨張係数は、構成結晶の各軸方位の平均熱膨張係数に比べはるかに小さな値を示す。

これまで、コーディエライト中のマイクロクラックについては報告例が無く、室温から触媒担体が使用される 800 °C の範囲で連続的に昇温・冷却した場合の挙動についても、高倍率の顕微鏡等で観察した例はない。

3.2 マイクロクラックの高温 SEM 観察

今回、マイクロクラックの挙動を観察してマイクロクラックの存在量を定量化し、マイクロクラック量と熱膨張係数との関係を明らかにした。マイクロクラックの挙動観察は、1000 °C まで高温観察が可能な加熱ステージを搭載した ESEM (環境制御型電子顕微鏡,

Quanta200 FEG (株) ニコンインステック) で行った (Fig. 11)⁴⁾

高温 SEM 観察の結果、コーディエライト焼結体中のマイクロクラックは室温から昇温時にはその間隙幅 (ギャップ) が狭くなり、高温から冷却時にはギャップが広くなることを確認した。また、その変化は可逆的であることも確認できた (Fig. 12)。

マイクロクラック 2 箇所について、昇温過程 (室温 ⇒ 800 °C) と冷却過程 (800 °C ⇒ 室温) を定量的に評価した結果、室温でギャップが 0.5 μm のマイクロクラック (Fig. 13) は 800 °C で 0.25 μm と半減した。別のマイクロクラック (Fig. 14) は室温で 0.4 μm のギャップが 800 °C で 0.1 μm と 1/4 に減少した。従って、マイクロクラックの冷却過程でのギャップの減少量は一律ではなく、マイクロクラックごとに異なった。なお、いずれのマイクロクラックも可逆的に室温では元のギャップに戻り、マイクロクラックのギャップ変化は、動画で撮影することに成功した (Figs. 12-14)。

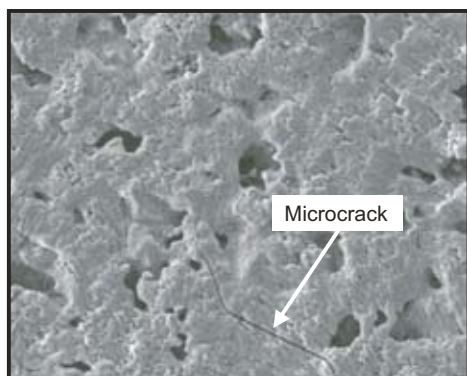


Fig. 9 Scanning electron microscope (SEM) image of cell surface of catalyst carrier

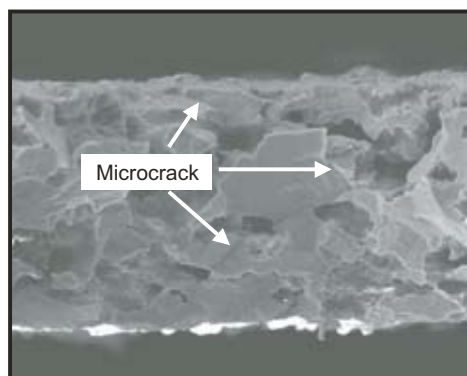


Fig. 10 SEM image of cross-section of catalyst carrier



Fig. 11 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

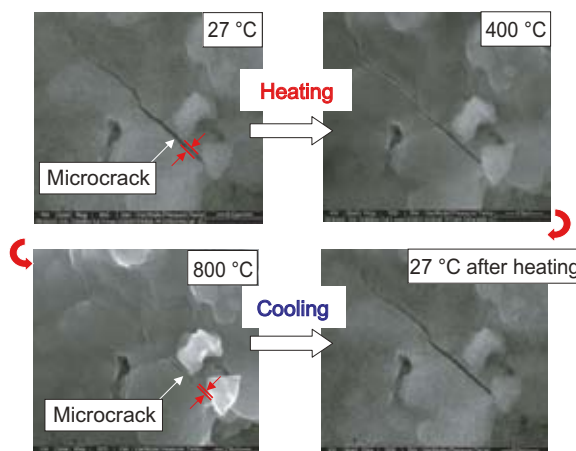


Fig. 12 SEM images at various temperatures

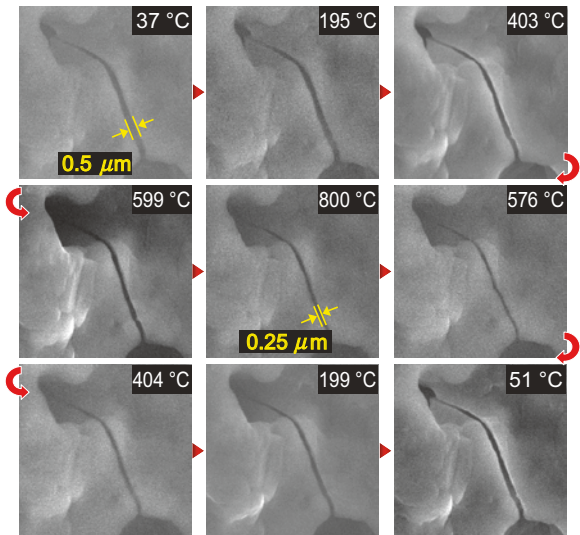


Fig. 13 SEM images at various temperatures

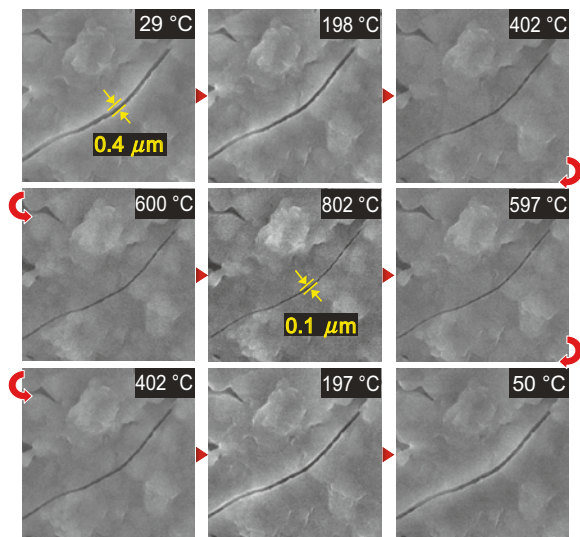


Fig. 14 SEM images at various temperatures

3.3 マイクロクラックと熱膨張係数

結晶配向度が80%以上のサンプルを用いて、室温での表面SEM写真の画像解析からマイクロクラックのみを抽出し (Fig. 15), 単位面積当りのマイクロクラック本数に定量化した. マイクロクラック数と熱膨張係数との関係を Fig. 16 に示す.

この結果, マイクロクラック数の増加は, 熱膨張係数の低下に大きく寄与することが分かった. マイクロクラック数が基準試料の2倍となった試料は, 熱膨張係数が基準試料の約半分に低減した.

3.4 マイクロクラックと結晶方位

マイクロクラックは, 焼結後の冷却過程で結晶の熱

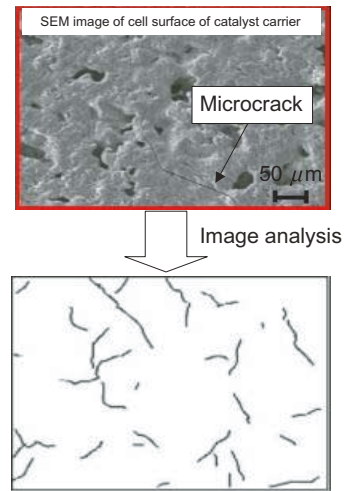


Fig. 15 Image analysis of microcracks

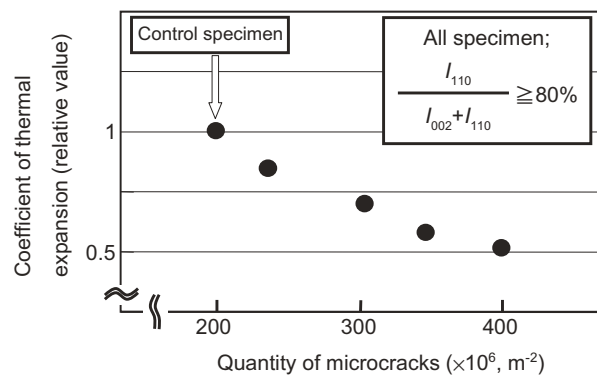


Fig. 16 Quantity of microcracks versus thermal expansion coefficient

膨張係数の異方性によって一部の粒界に発生する亀裂であると考えられている⁵⁾⁻⁷⁾

そこで, マイクロクラックが発生した領域をSEMにて詳細に観察した結果を Fig. 17 に示す.

マイクロクラックの周辺に, コーディエライトの1次結晶 (前出 Fig. 1 参照, 六角柱状結晶, 1 μm 程度) が同一結晶方位を持った領域の存在が明らかとなった.

3.5 マイクロクラックとコーディエライト粒径

同じ結晶配向方位を持つ領域をコーディエライトドメインとして定義する. そのドメインは偏光顕微鏡により定量的に評価することが可能であることが分かった.

定量的評価の結果, コーディエライトドメインとマイクロクラック数には相関関係があり, コーディエライトドメインサイズの増加は, マイクロクラック数を直線的に増加させ, 熱膨張係数を直線的に減少させた

(Fig. 18).

これらの結果から、配向させたコーディエライト触媒担体の超低熱膨張化は、大きく成長したドメインの周りに発生したマイクロクラックが原因であることが明らかとなった。

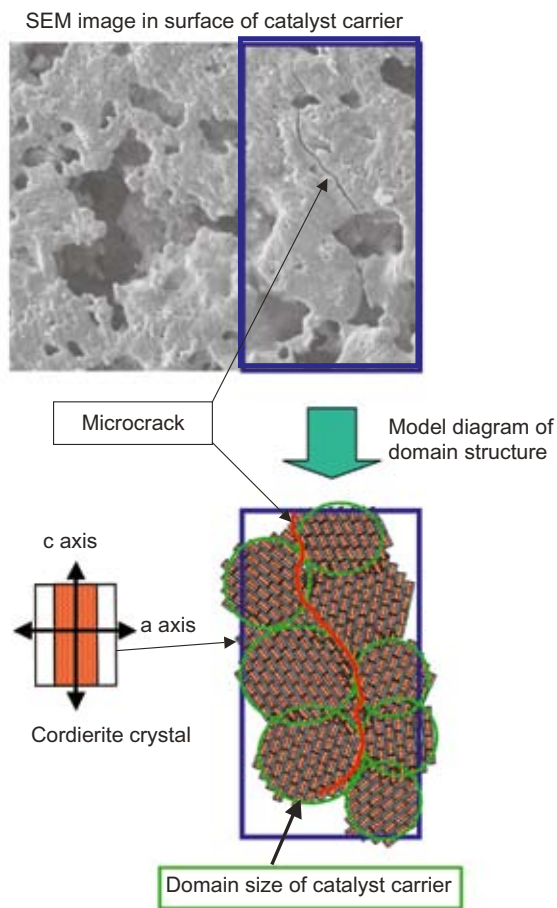


Fig. 17 Domain structure and microcrack of catalyst carrier

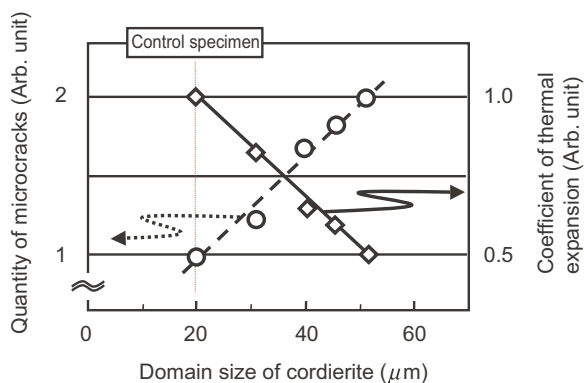


Fig. 18 Domain size of cordierite versus quantity of microcracks and coefficient of thermal expansion

4. 結論

- (1) 画像解析によりマイクロクラックを定量した結果、マイクロクラック数の増加は熱膨張係数の低下に大きく影響した。
- (2) コーディエライト触媒担体中のマイクロクラックは、そのギャップが昇温時には狭くなり、冷却時には広くなり、その変化は可逆的であった。
- (3) コーディエライトドメインサイズの増加によりマイクロクラック数が増加し、超低熱膨張化に大きく寄与することが明らかになった。

謝辞

最後に、高温 SEM 観察ならびに動画作成において (株) ニコンインステック 深町 孝義氏、原 景太郎氏に多大なご協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) Yuichi Kobayashi, Katsuhiro Sumi and Etsuro Kato, *Ceramics International*, 26 [7] (2000), p. 739.
- 2) 小林雄一, 粉体工学会誌, 38 [5] (2001), p. 338.
- 3) J.A. KUSZYK and R.C. BRADT, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [8] (1973), p. 420.
- 4) (株)ニコンインステック 製品カタログ
- 5) E.A.Bush and F.A.Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41 [8] (1958), p. 189.
- 6) W.R.Bussem, N.R.Thielke and R.V.Sarakauskas, *Ceram. Age.*, 60 (1952), p. 38.
- 7) 宇田川重和, 井川博行, *セラミックス*, 14 [11] (1979), p. 967.



<著者>



緒方 逸平
(おがた いつへい)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部
セラミック材料に関する研究に従事



水谷 圭祐
(みずたに けいすけ)
(株)日本自動車部品総合研究所
研究1部
セラミック材料に関する研究に従事



牧野 健太郎
(まきの けんたろう)
セラミック製造部
触媒担体の開発, 設計に従事



小林 雄一
(こばやし ゆういち)
愛知工業大学工学部応用化学科
教授
工学博士
珪酸塩化合物の合成や低温焼結に
関する研究および低熱膨張セラ
ミックスの研究に従事