人工粘土の応用技術

— ムライトセラミックスへの応用化 —

山田義和　　荒木次夫　　服部金司※

Application of Synthetic Clay Materials for Mullite Ceramics

By
Yoshikazu YAMADA, Tsugio ARAKI and Kinji HATTORI※

瀬戸地区における良質原料の枯渇化に対処するため、人工粘土の合成技術並びにその応用化研究が名古屋工業技術試験所との共同研究で進められてきた。本年度は、人工粘土の応用化試験の一環として、ムライトセラミックスへの利用を試み次の結果を得た。

人工粘土から合成されるムライトは、焼成温度1000℃では認められず、1200℃以上で明瞭となった。この時、Al_2O_3／SiO_2組成比の小さい領域ほど生成率が高く、これは 、ＤＴＡ曲線の990℃付近の発熱ピーク面積を積算し、単位重量換算した値との間に正の相関関係をなす。また、焼成温度1400℃では、カリオン源と添加したアルミナ源との反応が進行しムライト量は増加する。その中で、アルミナ源として水酸化アルミニウムを用いたものが最も反応性に富み、最大生成率で88.1%が得られた。

次に、焼成ムライトを焼結しその性状を調べた結果、焼成温度1000℃、焼成温度1650℃の条件で最大の曲げ強さを示した。この場合、出発原料であるアルミナ源の種類により焼成性状に差が見られたが、その中では、水硬性アルミナを用いたものが最も良く、曲げ強さの最高値で171ＭＰａが得られた。

この水硬性アルミナ系列の試験体について、1000〜1300℃における高温強度を測定した結果、ムライト理論組成に近い領域では、常温における強度よりも高温強度が向上したが、アルミナ過剰領域では若干低下する傾向が見られた。

一方、市販ムライト原料の曲げ強さは、原料調製方法の相違による差が大きく、ゾルーゲル法調製物が208ＭＰａで最高である反面、電融品微粉砕物では、この値の約半分しかなかった。

1．緒　言

近年、瀬戸地区においては、陶磁器、ファインセラミックス等に対する高機能化、高付加価値化が求められており、それに付随して、高品位原料の需要が高まっている。一方、天然の良質原料は、有力な鉱床の枯渇化や宅地化に伴う新規鉱床の開拓遅滞化等により、年々減少の一途をたどり、また、品質安定面からも一抹の不安がある。このため、天然原料に代替する高純度な原料を開発し、ファインセラミックス等への応用化技術の確立が所望されている。

本研究は、工業技術院名古屋工業技術試験所で取り組まれた「ニューセラミックス用人工粘土の合成技術の研究開発」の一環として、昭和63年度より共同研究の形で進めて来たものである。当所では、人工粘土の応用技術として、これまでに白色磁器[1]、高火度磁器[2]、アルミナ質磁器[3]への利用化を試みた。本年度は、ムライトセラミックスへの応用化を検討する。

※ 常滑窯業技術センター 三河分場

2．実 験 方 法

2．1　ムライトの合成

ムライトの合成は、主原料として人工粘土（合成カオリナイト）を用い、過剰のシリカ分はアルミナ成分で補って調製した。アルミナ源は、易焼結性アルミナ（住友化学工業製、ＡＥＳ－12）、水硬性アルミナ（同、ＢＫ－103）及び微粒水酸化アルミニウム（同 、Ｃ－301）の３種類である。使用原料の化学分析値を表１に示す。

素地の調合は、ムライト理論組成（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）を中心として、シリカ、アルミナ成分過剰領域に組成を変化させ、$Al_2O_3 : SiO_2$（モル比）＝2：3、1：1、3：2及び2：1の比率になるように調製した。これに原料の3倍量の純水を加えて１ℓの樹脂製容器で１昼夜混合した。素焼容器にいれて脱水したのち、60℃恒温槽にて乾燥、全体を粗砕後、800、1000、1200及び1400℃の各温度で２時間焼成してムライトを合成した。

2．2　ムライトの性状試験

合成されたムライトは、回転対陰極形強力X線回折装置(理学電機製、Rotaflex)により生成物質を調べるとともに、ムライト、クリストバライト、α－アルミナの定量を行い、それぞれの生成率を求めた。定量方法は、ムライト[110]、クリストバライト[101]、α－アルミナ[113]の各回折線のピーク高さからそれぞれバックグランドを除去したのち、その面積を積分して求めた。

次に、合成ムライトをメノウ製擂潰機で摩砕し、これに結合剤としてＰＶＡ１w／v%溶液を添加、成形圧98ＭＰａで棒状試験体（10×55×５～７mm）を作製した。これを電気炉にて1550、1600及び1650℃の所定温度で２時間保持して焼成し、焼結体の吸水率、収縮率、曲げ強さを測定した。曲げ強さは、万能型試験機（米倉製作所製、ＣＡＴＹ－200ＢＬ)を用いて３点曲げ方式で行い、支点間距離35mm、クロスヘッド速度0.5mm／minで測定してそれぞれ５本の平均値を求めた。また、室温での曲げ強度の大きい試料については、1000～1300℃における高温曲げ強さも併せて求めた。

なお、ムライト合成に先立ち、原料及び調合した素地は、ＸＲＤにより鉱物組成を、ＤＴＡ－ＴＧにより反応温度並びに重量変化を調べた。一方、市販のムライト原料は３種類収集し、同様の試験を行なった。

3．実験結果と考察

3．1　アルミナ原料の示差熱分析

図１にアルミナ原料単味のＤＴＡ－ＴＧ曲線を示す。

ＢＫ－103は、室温から800℃近くまで加熱による相変化はなく、結晶形態としてはγ－アルミナである。結晶転移に相当すると思われる発熱ピークは、790℃及び1150℃付近にあり、試料加熱後のＸＲＤの結果、前者がα－アルミナと僅かのκ－及びθ－アルミナ、後者がα－アルミナ単一相の存在を示した。また、105℃付近の大きな吸熱ピークは、付着水の離脱と考えられる。なお、この原料は、水和反応によりバイヤライトを生じるが、260℃の脱水で再びγ－アルミナに戻ることが確かめられた。

Ｃ－301は、常温で３水和物のギブサイトであり、290℃の脱水分解により、１水和物のベーマイトに変化する。このとき、理論重量減少率は23.1%になるが、ＴＧの300℃に おける実際の減少率は約30%であり、かなり大きい。

このことは、佐藤[4]が指摘するように、ギブサイトの熱分解挙動は、原料粒子の大きさによって差異を生じることと関係する。つまり、粒径の小さいものでは、ベーマイトへの変化と同時にアルミナをも生成するとしていることから、ここでは、双方の混在を示すものと思われる。なお、佐藤は、ベーマイトから転移したアルミナの結晶相をγ－アルミナではなく、λ－アルミナと定義づけている。

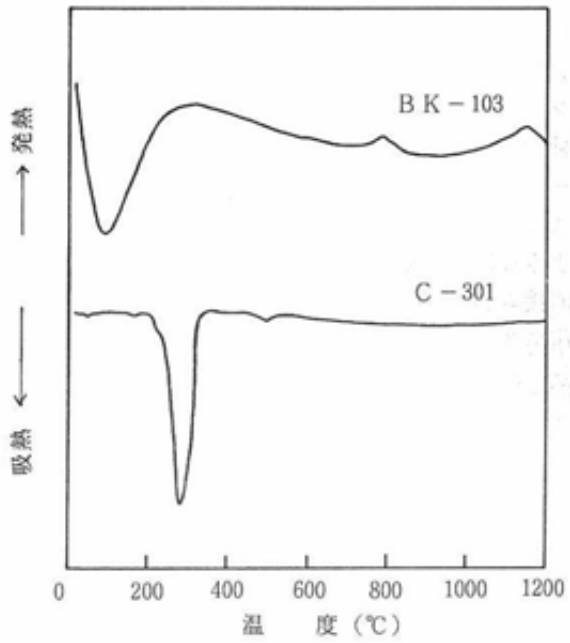

図１　アルミナ原料の示差熱分析

次に、Ｃ－301は、505℃付近の小さな吸熱ピークを経てγ－アルミナへと転移し、明瞭な発熱ピークは示されないが、その後、κ－及びθ－アルミナを経由して、最終的にα－アルミナへと変化することがＸＲＤにより確認された。

なお、ＡＥＳ－12は、α－アルミナの安定型結晶相であり、加熱による変化は全く認められないため除外した。

3．2　ムライト素地の加熱による変化

ムライト素地の示差熱分析の結果、ＢＫ－103系列では、100℃以下に付着水の離脱、255℃付近にアルミナ水和物の脱水に伴う吸熱ピーク、また、Ｃ－301系列では、280℃付近に水酸化アルミニウムの熱分解による吸熱ピークが見られるほか、全素地に共通して、合成カオリナイトの結晶構造変化に由来する吸熱ピークが500℃付近に、スピネル相またはムライトの生成と考えられる発熱ピークが990℃付近及び1260～1280℃に認められた。990℃付近の発熱ピークは強く鋭いもので、濱野ら[5]の報告する温度より約10℃高い。

表１　使用原料の化学分析値

（単位：wt%）

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig.loss
合成カオリナイト	47.9	36.4	0.15	0.15	0.19	0.16	0.08	0.03	13.5
ＡＥＳ－１２	0.04	99.8	0.01	－	－	－	0.05	－	0.1
ＢＫ－１０３	0.01	91.5	0.04	－	－	－	0.18	－	7.9
Ｃ－３０１	0.01	65.2	0.00	－	－	－	0.31	－	34.6

ここで、濱野らは、カオリンの熱分解過程の研究において、980℃付近の発熱反応について次のような見解を得た。すなわち、カオリンは、980℃において、非晶質のメタカオリンから変化するが、その場合、生成相は、カオリン鉱物の種類、結晶度、形態等により相違が生じる。例えば、ニュージーランドカオリンのような管状のハロイサイトでは、スピネル相のみを生成し、ディッカイトやカオリナイトのような板状で結晶度の高いものでは、スピネル相とともに直接ムライトが生成されるとし、その際の発熱ピークは、単にスピネル相生成の場合に比較して鋭いものであると指摘した。そして、1270℃付近の小さな発熱ピークは、スピネル相からムライトへの変化過程と捉えた。

本研究の場合、カオリン鉱物種は結晶度の高いカオリナイトであるが、カオリン単味ではなくアルミナとの混合系であり、濱野らの報告とは違いが見られる。これは、カオリン単味の加熱変化に比べて、混合系では、相互の作用により反応が複雑化されるためではないかと推察できる。

3．3　焼成温度とムライトの生成

ムライト素地の各焼成温度における生成相を表2に示す。この結果、ムライトは、いずれも焼成温度1000℃以下では生じず、1200℃以上で明瞭となることが判った。そこで、生成物質の定量を行ない、Al_2O_3／SiO_2組成比に対してムライトの生成率を求めた 。結果を図2に示す。

これより、焼成温度1200℃におけるムライト生成率は、Al_2O_3／SiO_2組成比の小さい領域ほど、つまり、相対的に合成カオリナイトの割合が多いほど高くなっている。これは、焼成温度1200℃で生成するムライトが、合成カオリナイトの加熱変化にのみ依拠したものであることを示す。したがって、この温度では、添加したアルミナ源と合成カオリナイトの分解で生じた余剰シリカ成分との反応は行なわれないと考えられる。このことは、実際、ＡＥＳ－12系列において、未反応のα－アルミナが、焼成温度800℃から1200℃ まで変化なく、ほぼ一定量残留していることからも判断できる。

次に、ＤＴＡ曲線の990℃付近の発熱ピーク面積を積算し、単位重量換算した値は、Al_2O_3／SiO_2組成比の小さい領域ほど大きくなり、これは、先の焼成温度1200℃におけるムライト生成率との関係とよく一致した。そこで、この二者の関係を求めると、図3に示すような正の相関関係が成立した。このことからも、1200℃焼成で生成するムライトが、合成カオリナイト起因であることの裏付けとなる。

一方、ＤＴＡの結果から明示されたスピネル相は、焼成温度1200℃では、一部の系列を除いては明瞭に検出できなかった。これは、岡田ら[6]が指摘するように、スピネル相のＸＲＤの回折パターンがγ－アルミナと類似し、その区別が困難なためで、実際には、γ－アルミナの回折ピークに隠れて存在していると思われる。ただ、XRDからは、出発原料のアルミナ源の違いによってスピネル相の生成量に差異を生じることは、はっきりと読み取れた。

また、未反応のアルミナ源は、ＡＥＳ－12系列では、α－アルミナのまま残留しているが、ＢＫ－103及びＣ－301系列では、γ－アルミナからκ－アルミナへ、そして、一部アルミナ成分の高い領域では、θ－アルミナに転移する。ただし、それぞれ単味の加熱変化では、すでに1000℃で生じたα－アルミナへの熱転移は、1200℃焼成でも起こらず、単味と混合系との違いが明確にされた。これは、アルミナ単味の場合は、γ－アルミナからの転移が理想的な状態で進行するのに対し、ここにシリカ成分が存在すると先にス

表2　焼成温度とＸＲＤによる検出物質

アルミナ種類 ＼ 焼成温度(℃) / Al_2O_3/SiO_2		800	1000	1200	1400
AES-12	0.67	α, (Qz)	α	α, Mu	Cr,Mu,◎, (α)
	1.00	α	α	α, Mu	Mu,Cr,α, (◎)
	1.50	α	α	α, Mu	Mu,α,Cr
	2.00	α	α	α, Mu	Mu,α,Cr
BK-103	0.67	(Qz)	γ	Mu,γ,κ	Cr,Mu,◎, (α)
	1.00	γ	γ, (S)	Mu,γ,κ,S	Mu,Cr,κ,α,◎
	1.50	γ	γ, (S)	Mu,γ,κ,S, (θ)	Mu,Cr,κ,α
	2.00	γ	γ, (S)	Mu,γ,κ,θ, (S)	Mu,κ,θ,α
C-301	0.67	(γ)	γ	Mu,κ,γ	Cr,Mu,◎
	1.00	γ	γ	Mu,κ,γ, (θ)	Mu,Cr,◎
	1.50	γ	γ	Mu,κ,θ,γ	Mu
	2.00	γ	γ, κ	Mu,κ,θ,γ	Mu,κ,θ

Mu:ムライト　Cr:クリストバライト　Qz:α－石英　S:スピネル相
α　:α－アルミナ　γ　:γ－アルミナ　θ　:θ－アルミナ　κ:κ－アルミナ
◎　:未知物質

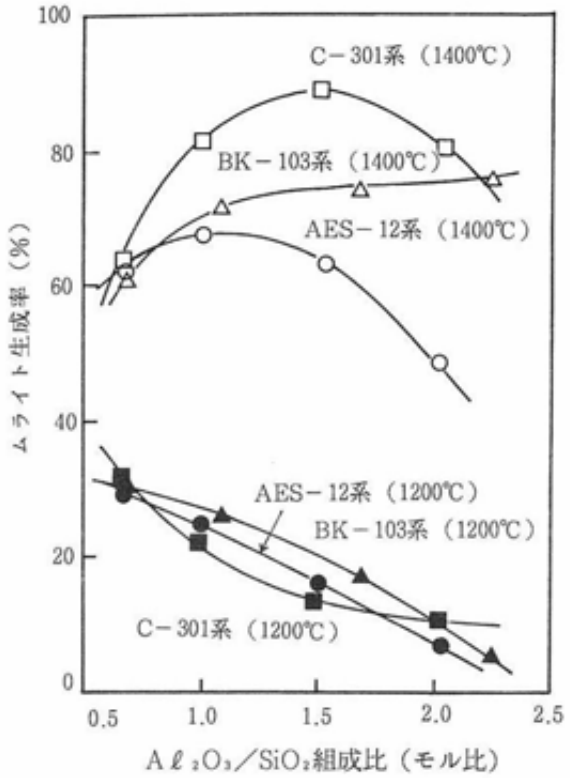

図2　ムライト組成比と生成率の関係

ピネル相あるいはムライトを形成する反応が優先されて、最終的にα－アルミナの生成が遅延するためと考えられる。

焼成温度1400℃では、アルミナ源と合成カオリナイトから派生したシリカ成分との反応が盛んとなり、ムライト生成量は増大する。この場合、アルミナ源の反応性は、κ－またはθ－アルミナが最も良く、次いでγ－アルミナ、α－アルミナの順となり、これが、各系列でのムライト生成率の差となって現われている。その中では、C－301系列でムライトの理論組成に近いものが最高で、残留アルミナ及びシリカ成分の存在がほとんど認められず、ムライト生成率で88.1%が得られた。

なお、残留シリカ成分は、この温度でクリストバライト化するが、結晶相のＸＲＤによるピーク位置はＪＣＰＤＳカード記載の基準値より低角度側にシフトした。

3．4　合成ムライトの焼成性状

各温度に焼成し合成したムライトを、各1550、1600及び1650℃に焼成し、吸水率、収縮率及び曲げ強さを測定して、焼成温度と焼成性状との関係について調べた。その結果、全般に、焼成温度が高いほど吸水率は増加し、収縮率は小さくなる傾向にあった。したがって、焼成温度を上げると充分に焼き締まらないことが判った。また、曲げ強さは、1000℃焼成における場合が最大であった。

次に、焼成温度を1000℃に固定した場合について調べた。いずれも焼成温度が1650℃で吸水率は最小となり、収縮率、曲げ強さはともに最大値が得られた。この傾向は、全体にAl_2O_3／SiO_2組成比が大きいものほど強く現われた。このことから、ムライトの焼結に際して最善と思われる条件は、焼成温度1000℃、焼成温度1650℃と判った。この場合の焼結性を曲げ強さで評価した。結果を図4に示す。

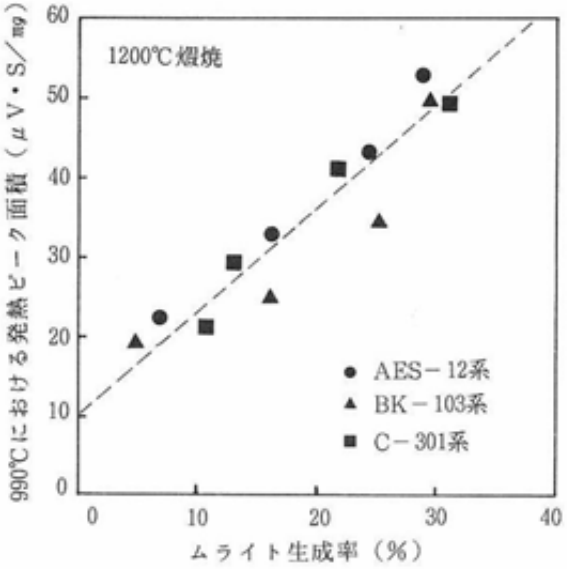

図3　ムライト生成率とＤＴＡピーク面積の関係

図4は、Al_2O_3／SiO_2組成比に対する強度の関係を、アルミナ源の種類ごとに求めたもので、これより、同一の焼成条件でも、アルミナ源により強度に明確な差を生じることが判った。これは、ムライト化反応で駆使されるアルミナ源の結晶相の相違によって、その反応性が左右されることを物語る。ただ、ムライト生成率と強度の関係は必ずしも一義的ではなく、余剰のシリカあるいはアルミナ成分の関与を無視することはできない。実際、図4からも判るとおり、Al_2O_3／SiO_2組成比の高い領域ほど大きな強度が得られたが、これは、反応で生成するムライト量に加えて、その過程で生じるアルミナの影響が、強度向上に寄与するためと考えられる。

以上の結果、合成ムライトの焼成性状を規定する条件として、素地の焼成並びに焼成温度の選定とともに、出発原料であるアルミナ源の選択が重要な因子となると言える。

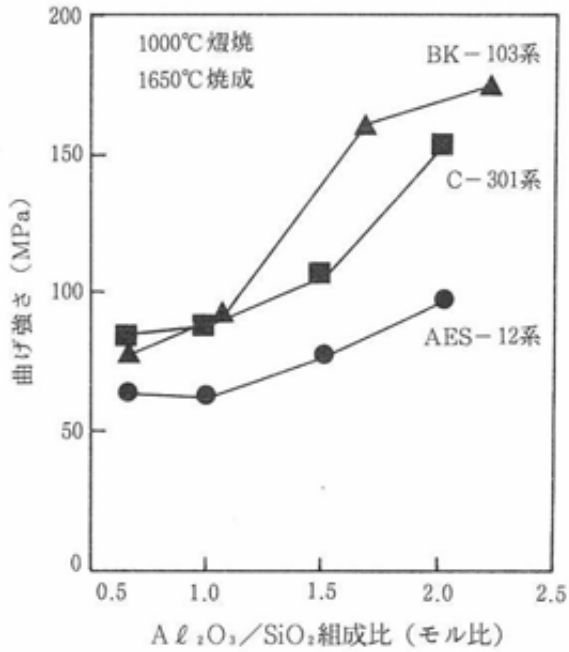

図4　ムライト組成比と曲げ強さの関係

3．5　合成ムライトの高温強度

ムライトは、高融点の結晶体であり、その特徴は、高温における強度特性が優れていることである。そこで、今回の研究で得られた、室温での曲げ強さが大きいＢＫ－103系列の２つの試験体（常温強度150ＭＰa以上）について、1000～1300℃の曲げ強さを測定した。結果を図５に示す。

図５は、ムライトの理論組成に近いＢ１とこれよりアルミナ成分過剰のＢ２の比較である。室温ではＢ１よりＢ２の方が強度が大きいが、1000℃以上ではすべて逆転した結果となり、特に、Ｂ１は高温ほどむしろ強度が向上した。しかし、Ｂ２では、高温強度は若干低下する傾向が伺え、α－アルミナの存在が高温における強度低下を促すものと想像される。これは、神崎ら[7]が報告した噴霧熱分解法で合成したムライトでの実験結果と一致する。

3．6　市販ムライトの性状

市販ムライトは、ゾルーゲル法、噴霧熱分解法、電融品微粉砕で調製された３種類について試験を行なった。

ＸＲＤの結果は、いずれもムライト単一相であったが、それぞれ非晶質物質もかなり含まれており、原料調製方法により含有量に差が見られた。ただし、非晶質物質からムライトへの転移は、ＤＴＡの結果から、980℃付近にごく小さい発熱ピークが認められるに過ぎず、はっきりしない。

焼成性状は、調合素地の場合と同様、1650℃焼成で最も焼結性が優れていたが、焼成幅は小さく、焼成温度により特性が大きく変化した。また、原料調製方法による差も明瞭で、曲げ強さでは約２倍の開きがあった。その中では、ゾルーゲル法による調製物が最高で最高で208ＭＰaが得られた。

一方、調合素地では、ＢＫ－103系列で得られた曲げ強さの最高値が171ＭＰaであり、市販の電融品微粉砕物よりは優れた結果となったものの、ゾルーゲル法調製物には及ばなかった。

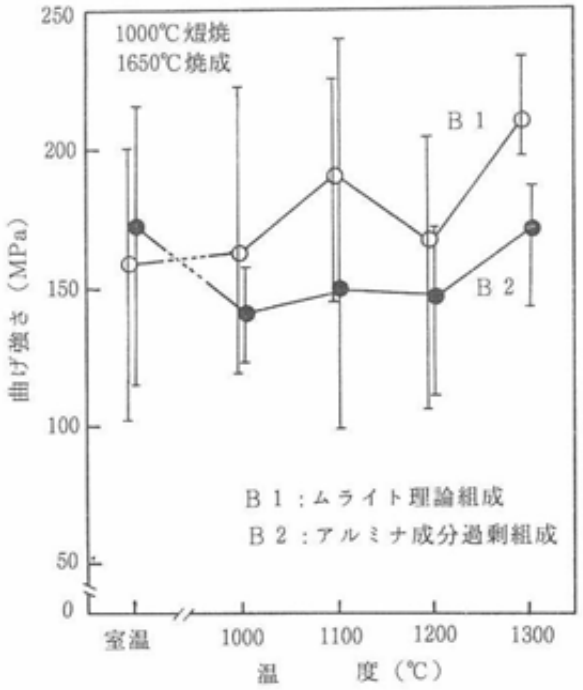

図５　ムライトの高温における曲げ強さ

4．結　　論

人工粘土の応用化技術の一環として、ムライトセラミックスへの利用を試み、ムライトを合成して焼成性状を中心に試験し、次の結果を得た。

（１）　焼焼によって生成するムライトは、1000℃以下では認め得ず、1200℃以上で明瞭となる。焼焼温度1200℃で生じるムライトは合成カオリナイト起因であり、その生成率は、Al_2O_3／SiO_2組成比の小さい領域ほど高い。また、焼焼温度1400℃では、添加したアルミナ源との反応が進行しムライトは増加する。その中で、水酸化アルミニウム系列が最も反応性に富み、最大生成率で88.1%が得られた。

（２）　ＤＴＡ曲線の990℃付近の発熱ピークは、非晶質のメタカオリンからムライト及びスピネル相への転移を示す。この時のピーク面積を積算し、単位重量換算した値は、焼焼温度1200℃におけるムライト生成率との間に、正の相関関係が成立した。

（３）　ムライトの焼成性状は、出発原料であるアルミナ源の種類及び調合素地の焼焼・焼成温度に大きく依存する。このうち、曲げ強さに関しては、アルミナ源として水硬性アルミナを用い、焼焼温度1000℃、焼成温度1650℃の条件で焼結したものが最も優れていた。

（４）　室温での曲げ強さの優れた水硬性アルミナ系列の試験体について、1000～1300℃における高温強度を測定した結果、ムライト理論組成に近い調合物では常温強度よりも向上したが、アルミナ過剰の組成では、強度が若干低下する傾向が見られた。

（５）　市販ムライト原料の曲げ強さは、ゾルーゲル法調製物が最高で208ＭＰaであった。これは、調合素地で水硬性アルミナ系列で得られた最高値171ＭＰaよりも優れているが、電融品微粉砕物はこの値の約半分で、原料調製方法の相違による性状の差が大きい。

文献

１）　山田義和、倉地辰幸、久野　徹、今井叮作、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、19、10－16（1990）
２）　不二門義仁、荒木次夫、今井叮作、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、20、14－17（1991）
３）　山田義和、荒木次夫、今井叮作、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、21、17－24（1992）
４）　佐藤太一、鉱物学雑誌、19、21－41（1989）
５）　宗宮重行編、“新素材シリーズ　ムライト”、内田老鶴圃（1985）ＰＰ.37－49
６）　岡田清、大津賀望、小坂丈予、窯協、93、671－78（1985）
７）　宗宮重行編、“新素材シリーズ　ムライト”、内田老鶴圃（1985）ＰＰ.51－61