

## ムライトセラミックスの原料調製技術

山田義和 水野 修 久野 徹

Preparation Method of Raw Materials for Mullite Ceramics  
By

Yoshikazu YAMADA, Osamu MIZUNO and Toru KUNO

近年、新しいケミカルプロセスにより合成法が研究されているムライトを取り上げ、カオリンを主体とした従来の合成法並びに新しい合成法であるゾル物質混合法によってムライトを合成し、合成条件の相違による諸特性を比較検討した。

示差熱分析及びXRDの結果、従来法と新合成法では、ムライトの結晶化過程において明らかな相違が見られた。従来法では、メタカオリンとγ-アルミナの反応によりスピネル相を形成するのに対して、新合成法では、非晶質のシリカ及びアルミナの直接反応でムライトを生成し、スピネル相を経由しない反応過程が一部に認められた。

また、新合成法は、出発原料の粒径、結晶形態や活性の違いによつて、従来法に比べて反応性に優れ、煅焼温度1300℃ではほぼムライト単一相となり、煅焼温度1400℃におけるムライト最大生成率は80.4%が得られた。これに対して、従来法では、未反応のシリカやアルミナが多く残存し、最大生成率も76.0%止まりであった。

更に、新合成法は、焼成特性にも優れ、1600℃焼成で充分緻密な焼結体となった。一方、従来法では、焼成温度1650℃でも吸水性が見られ、特にアルミナ成分過剰領域において焼結の不完全さが目立った。焼結体の曲げ強さは、新合成法で最高値237MPaが得られたのに対して、従来法では最大184MPaであり、これによって、新合成法によるムライト原料調製の優位性が実証された。

なお、ムライト合成における煅焼温度の差が焼成特性へ及ぼす影響については、曲げ強さ、吸水性に関しては、大きな差異は見られなかった、ただ、収縮率については、煅焼温度を高くする程焼成品の収縮率は低下する傾向にあった。

## 1. 緒 言

ムライトは、古来より陶磁器素地中の重要な構成鉱物として知られており、特に高温における耐熱特性の優れた性質によって、炉用耐火材料や理化学用磁器などに利用されてきた。しかし、従来のムライトは、天然原料を素材としているため、原料中に含まれる不純物や組成の不均一に起因するガラス相の生成により、ムライト固有の機械的特性が十分に発揮されていなかった。これに対して、近年は、新しいケミカルプロセスにより不純分を厳密に制御して合成される高純度ムライトの研究が盛んとなり、種々の合成法が発表されるようになった。例えば、ゾル-ゲル法<sup>1) 2)</sup>、アルコキシド法<sup>3) 4)</sup>、噴霧熱分解法<sup>5) 6)</sup>、共沈法<sup>7)</sup>、水熱合成法<sup>8)</sup>等である。

本研究は、ムライトの原料調製技術として、従来の合成法であるカオリンを主体としたもの及び新しい合成法であるゾル物質混合法によってムライトを合成し、合成条件の相違による生成物質の特性を比較検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 ムライトの調製

ムライトの調製方法を図1に示す。このうち、カオリン調製法(以下NZ法)は、出発原料としてニュージーランドカオリン及び水硬性アルミナ(住友化学工業製、BK-103)を用い、ムライトの化学量論組成( $Al_2O_3/SiO_2$ モル比=1.5)を中心に、シリカ及びアルミナ過剰領域に組成を変動させ、全部で5種類の調合を行った。

また、ゾル物質混合法（以下SM法）では、出発物質にコロイダルシリカ（日産化学工業製、スノーテックスO、SiO<sub>2</sub>含有量20～21%）及びアルミナゾル（同、アルミナゾル-100、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量10～11%）を用い、NZ法と同様の調合範囲で調製した。

これらは、いずれも脱水、乾燥後、1000、1200、1300及び1400℃の各温度で2時間煏焼してムライトを合成した。

2.2 ムライトの性状試験

調合物は、示差熱天秤分析装置（理学電機製、TAS-200）を用いて加熱による吸熱・発熱反応及び重量変化を調べた。

また、合成したムライトは、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、ムライト量を定量し生成率を求めた。定量方法は、ムライトの回折線〔110〕及び〔121〕を用い、それぞれのピーク高さからバックグラウンドを除去したのち、その面積を積分した。これと、基準試料のムライト量を奥田ら<sup>2)</sup>の方法にしたがって求め、検量線に基づき生成量を算出した。

次に、合成ムライトを所定の方法で成形して試験体を作

製し、これを1600及び1650℃で2時間保持して焼成した。焼成試料は、既報<sup>2)</sup>に準じて吸水率、収縮率及び曲げ強さを測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 示差熱・熱天秤試験

図2にムライト調合物の示差熱分析曲線を示す。

NZ法では、70、270、490℃付近に吸熱ピーク、990℃付近に鋭い発熱ピークが見られた。70℃の吸熱ピークは附着水の離脱、270℃は既報<sup>2)</sup>で述べたとおり、水硬性アルミナの主成分γ-アルミナが水和反応によりパイヤライトを生じ、加熱により再びγ-アルミナに戻る際の脱水反応に伴うもの、490℃はニュージーランドカオリンの構造水の脱水によるものであり、また、990℃の発熱ピークは、メタカオリンからスピネル相への変化に相当すると思われる。

SM法では、220℃を中心とするブロードな吸熱ピーク及びこれより小さい300℃付近の吸熱ピーク、また、990℃及び1270℃付近にごく小さな発熱ピークが散見された。これらの吸熱・発熱反応は、ゾル物質からムライトへの結晶

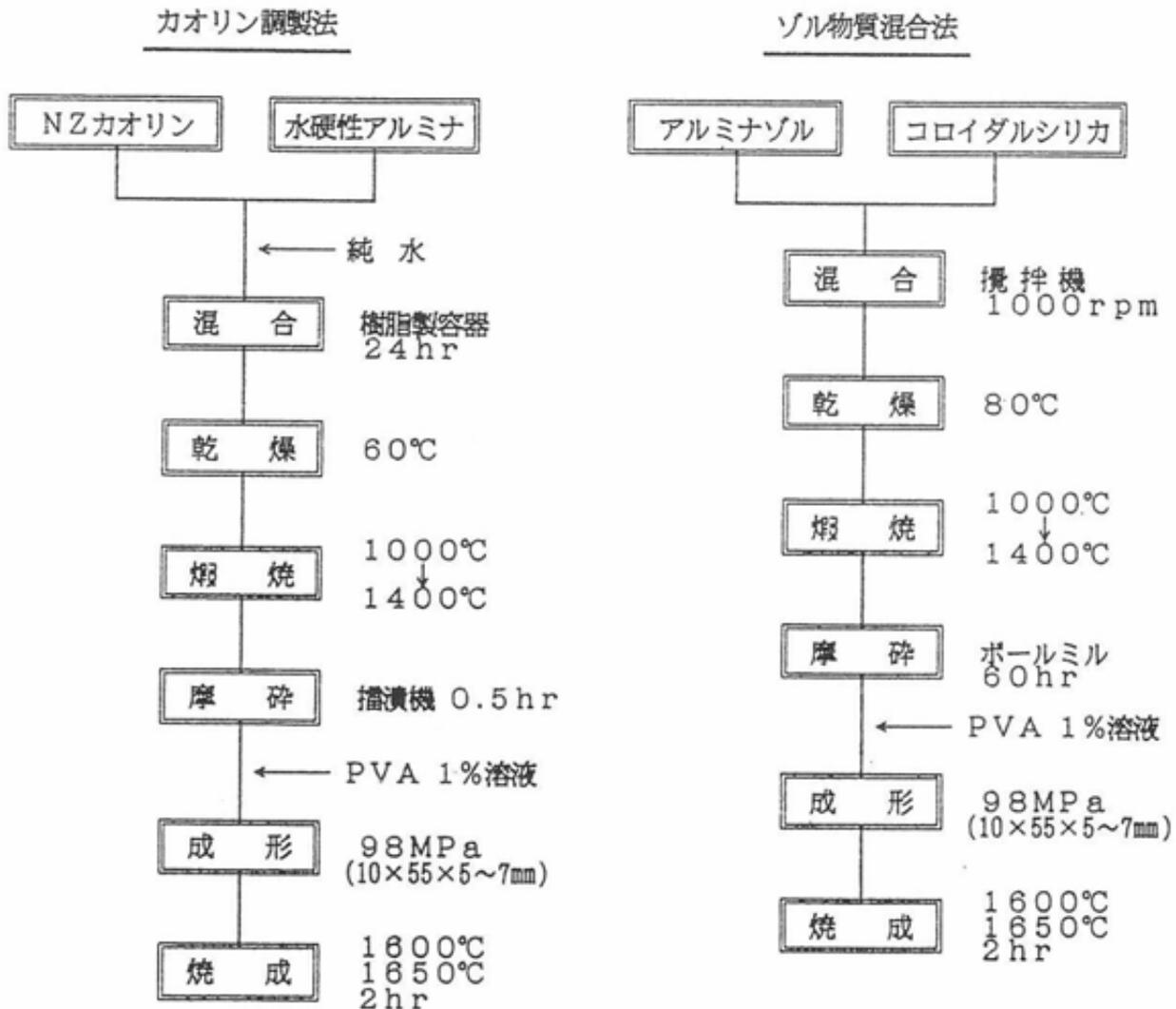


図1 ムライトの原料調製方法

化過程を示し、220及300℃の吸熱ピークは、主としてアルミナゾルの脱水によるもの、990℃の発熱ピークは、スピネル相のムライトへの結晶転移と説明される。

NZ法とSM法の示差熱分析曲線は、このように明らかに違いが見られるが、これは、出発原料及びその反応過程の相違に基づくものと思われる。つまり、NZ法では、ハロイサイトの熱分解で生じたメタカオリンと $\gamma$ -アルミナとの反応でスピネル相を形成するのに対し、SM法では、非晶質シリカ及び非晶質アルミナ（乾燥したアルミナゾルは結晶学的には擬ペーマイトとされる<sup>10)</sup>が、XRDの結果からは非晶質のパターンしか認識されなかった）の直接反応でムライトが生成されると考えられる。濱野ら<sup>11)</sup>によれば、直接ムライト化の場合には、DTAのピークは900℃以上ではほとんど認められないとしており、本研究のSM法と類似のパターンを得ている。ただ、本研究では、わずかながら990℃に発熱ピークが認められ、一部スピネル相への変化を示している。

一方、加熱による重量変化は、DTAの吸熱ピークに付随して減少しており、NZ法では600℃までで25.8%の減量であった。これは、上で述べたそれぞれの反応に対応しているが、ただ、270℃におけるパイヤライトの3水和物の脱水は、この温度での重量減から考えると計算上不足し、一部はこれより低い温度で1水和物のペーマイトに変わっているものと思われる。また、SM法では600℃までで40.3%の重量減があり、その後1200℃までなだらかな減量が続いた。一般にゾル物質の場合、ゲル化の際にかなりの水分を取り込むことが知られており、この場合、測定に供した試料は、80℃で恒温乾燥したにもかかわらず、まだ半分近い水分を含有していることが判った。

### 3. 2 X線回折とムライトの生成率

表1に化学量論組成ムライトの煨焼温度と検出物質の関係を示す。

表1 ムライト調合物のX線回折結果 ( $Al_2O_3/SiO_2=1.50$ )

	煨焼温度(°C)	検出物質
カオリン調製法	1000	Qz, $\gamma$ , Sp, $\theta$
	1200	Qz, $\gamma$ , Sp, Mu, $\theta$ , $\kappa$
	1300	Mu, Qz, $\alpha$ , $\theta$ , $\kappa$
	1400	Mu, Cr, $\alpha$ , $\theta$ , $\kappa$
ゾル物質混合法	1000	$\gamma$ , Sp
	1200	$\gamma$ , Sp, Mu, $\theta$ , $\kappa$
	1300	Mu
	1400	Mu, Cr

Mu: ムライト      Qz:  $\alpha$ -石英       $\alpha$ :  $\alpha$ -アルミナ  
 $\gamma$ :  $\gamma$ -アルミナ     $\theta$ :  $\theta$ -アルミナ     $\kappa$ :  $\kappa$ -アルミナ  
 Sp: スピネル相    Cr:  $\alpha$ -クリストバライト

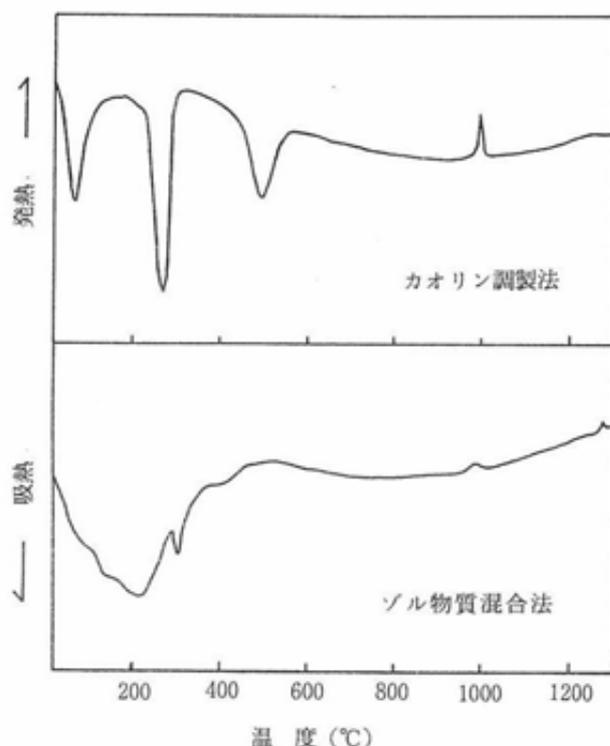


図2 ムライト調合物の示差熱分析曲線

NZ法では、1000℃煨焼において、 $\alpha$ -石英、 $\gamma$ -アルミナ、スピネル相及びわずかの $\theta$ -アルミナが認められた。 $\alpha$ -石英は、ニュージーランドカオリン中に不純物として存在するもので、ムライト化反応にはほとんどあずからない。また、ニュージーランドカオリンの熱分解で生じたメタカオリンからはスピネル相が形成され、1200℃で一部ムライト化した。このムライトは、すべてカオリン起源のもので、既報<sup>10)</sup>で示したとおり、この温度では、シリカと添加したアルミナ源との反応による生成物はないと考えられる。それは、煨焼温度1000℃と1200℃における $\gamma$ -アルミナの存在量が余り変わらず、むしろ1200℃では $\gamma$ -アルミナから変わった $\theta$ -アルミナの増加や新しく $\kappa$ -アルミナ

の生成が見られる事実からも予測される。

煨焼温度1300℃では、スピネル相及び $\gamma$ -アルミナのピークは消滅し、ムライトの生成量が増加した。これは、スピネル相からムライトへの転移が進行すると同時に、メタカオリンから派生した余剰のシリカ分と $\gamma$ -アルミナとの反応が開始されるためである。また、この温度では、 $\theta$ -アルミナは1200℃に比べて幾分減少し、新たに $\alpha$ -アルミナが検出された。特に、アルミナ過剰領域において著しい。このことは、1300℃煨焼において、 $\theta$ -アルミナの一部が $\alpha$ 化したためと思われるが、 $\alpha$ -アルミナ生成の原因は他にも考えられる。それは、桜井ら<sup>9)</sup>によれば、スピネル相を経由してムライトを生成する場合、中間相であるスピネル相には固溶限界を越えてアルミナ成分が含有され、ムライト相転移の際に過剰のアルミナを析出するとし、また、平田ら<sup>10)</sup>は、ムライトの格子定数の変化を調べて、低温で生成するムライトはアルミナ量の多い固溶体であり、高温となるにつれて余分のアルミナ分が逐次分離されると指摘したことから、ここでは、スピネル相に固溶したアルミナ分が、ムライト化に伴い $\alpha$ -アルミナとして検出されたためであると想像される。

煨焼温度1400℃では、メタカオリンから放出された残余のシリカ分と $\alpha$ -アルミナとの反応が進み、ムライト生成量は格段に飛躍した。そして、未反応のアルミナ分は $\theta$ -及び $\kappa$ -アルミナとして残存され、また、 $\alpha$ -石英は、大半が $\alpha$ -クリストバライトに転移した。この $\alpha$ -クリストバライトは、1600℃以上の焼成でほとんど消滅した。

一方、SM法では、煨焼温度1000℃の回折パターンは全体にわたり無定形を示し、アルミナゾルの熱変化で生じた $\gamma$ -アルミナと一部にスピネル相の存在が確認された。

煨焼温度1200℃では、アルミナは、 $\gamma$ -アルミナのほか $\theta$ -や $\kappa$ -アルミナへ相転移し、同時にムライトの生成が認められた。そして、これらアルミナ分は、1300℃煨焼においてほとんど消滅し、ムライト単一相となった。また、1400℃煨焼では、それまで非晶質の形で存在していたシリカ分が $\alpha$ -クリストバライト化した。

ここで、NZ法とSM法を比較すると、ムライトの結晶化過程において、それぞれ生成する鉱物相に明かな相違が認められる。つまり、NZ法では、ムライトの生成に伴って $\alpha$ -アルミナが検出されているが、SM法ではそれが見られない。このことは、NZ法では、アルミナ分を過剰に固溶したスピネル相を経由して変化するのに対して、SM法では、直接反応でムライトを生じるなど反応経路の差に起因するためと説明できる。

また、NZ法とSM法では、ムライト化過程における反応特性にも違いが見られ、これがムライトの生成率に大きく影響した。図3にムライト生成率と $Al_2O_3/SiO_2$ 組成比との関係を示す。これより、SM法では、煨焼温度1300℃において59.0～69.2%の生成率が得られたのに対して、NZ法では、同じ煨焼温度では最大でも38.7%と差が明瞭であった。更に、1400℃ではSM法が最大80.4%と生成率が向上したのに対して、NZ法では76.0%止まりであり、

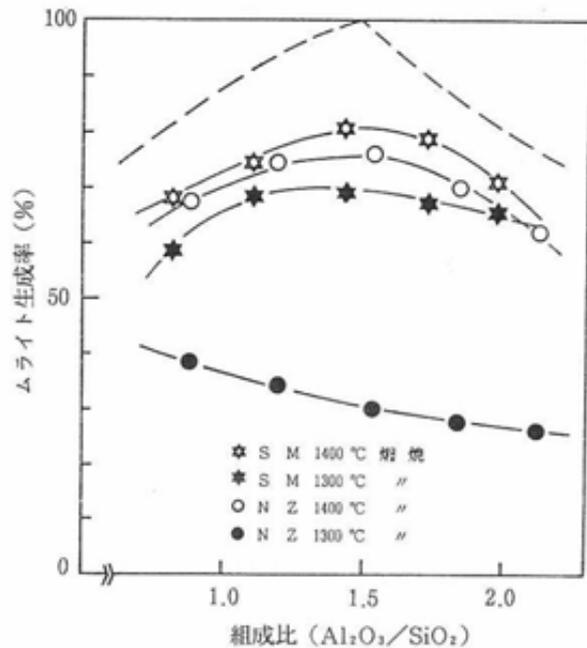


図3 ムライト組成比と生成率の関係

全体にSM法が反応性に優れていることが判った。このことは、出発原料並びに原料調製法の相違に基づくものと考えられる。すなわち、SM法では、出発物質は、粒径10nmのシリカコロイド及び10～100nmの羽毛状のアルミナゾルの均質な混合物で、これらは非晶質であって活性が高い上、また、ナノオーダーでの反応にあずかるため比較的低い温度でムライトの生成領域に達したと考えられる。これに対して、NZ法では、平均粒径1～2 $\mu$ mのカオリン及び $\gamma$ -アルミナとの反応であり、SM法に比べて粒子径の差及び原料物質の活性の違いから反応性に与える影響は大きく、ムライト生成率の差となったと推察される。

一方、組成比に対するムライト生成率を見ると、SM法では、煨焼温度1300℃で理論生成率(図3で破線で示す)に近い化学量論組成を頂点とする生成率曲線が得られたが、NZ法では、これと大きく異なり、1300℃煨焼では、シリカ成分の最も多い領域で生成率が高く、アルミナ成分過剰領域にかけて減少する右下がりの形となった。このことは、前述したとおり、この温度までで生成するムライトは、大部分がメタカオリンを起源とするものであることを裏付け、1400℃に至ってシリカとアルミナとの反応が進行することを示唆する。

以上の結果から、ムライトの合成では、SM法で調製し、これを1400℃煨焼した場合において最高の生成率が得られたが、理論生成率に対してなお20%近い差があった。これは、反応に必要な煨焼温度または保持時間に十分な検討の余地があると思われ、今後の課題であろう。いずれにせよ、二者の比較において、NZ法では、煨焼温度1300℃では未反応のシリカあるいはアルミナが多く残存し、ムライトの生成率も充分ではないのに対して、SM法では、1300℃の煨焼でほぼムライト単一相となり、原料調製におけるSM法の優位性が立証できた。

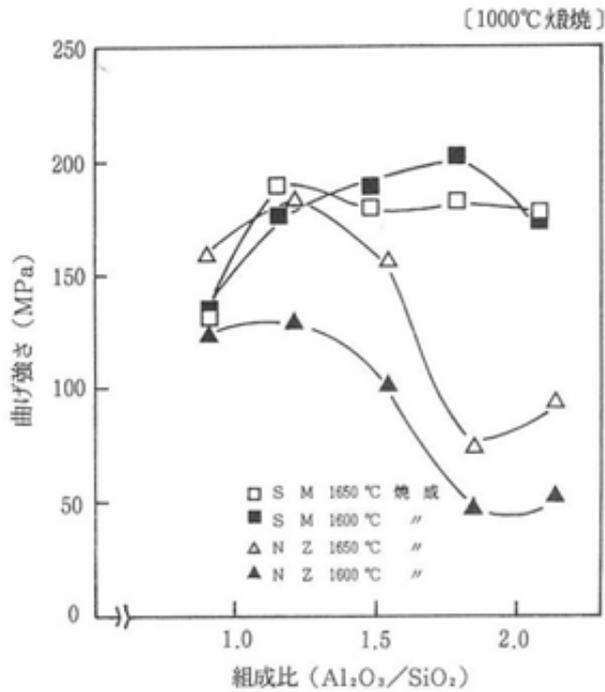


図4 ムライト組成比と曲げ強さの関係

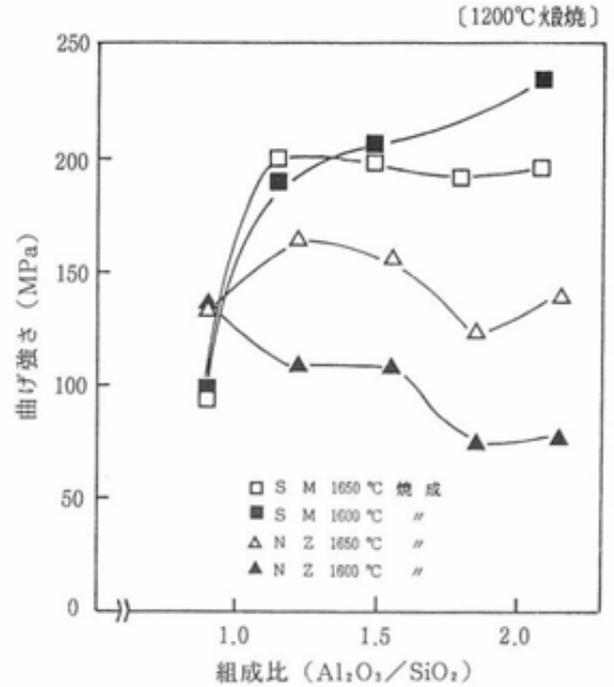


図5 ムライト組成比と曲げ強さの関係

### 3.3 焼成特性

前節の結果から、ムライトの合成には、焼成温度を高くすれば生成率が向上することが判った。しかし、ムライトの製品化は、一旦焼成した原料を用いて成形し、更に高温で焼成する必要があり、製品中に存在するムライト量は、焼成による生成率から一義的に決められる訳ではない。また、焼成温度を適正化することは、エネルギー効率の観点からも考慮すべきであると思われる。そこで、ムライト合成における焼成温度と焼成特性の関係について調べた。

焼成温度の相違が特性に最も影響を及ぼすのは、焼成品の収縮率である。例えば S M 法では、1000°C 焼成の合成物

を 1600°C 焼成した場合、収縮率は 27.3~27.9% となり、他方、1200°C 焼成では 21.9~24.2% となって、両者に明らかな差が見られた。これは、焼成温度を違えた場合も傾向は変わらず、また、N Z 法でも同様の結果が得られ、全般に焼成温度を高くする程焼成品の収縮率は低下した。

次に、焼成温度と強度との関係を調べた。図 4~5 に焼成温度 1000°C 及び 1200°C の場合の組成比と曲げ強さの関係を示す。この場合、N Z 法、S M 法ともに若干の差異は見られるものの、全体としての強度特性は同じ傾向を示し、焼成温度の相違による変化はないと認められる。

一方、焼成温度と強度の関係では、その変化の大きさは

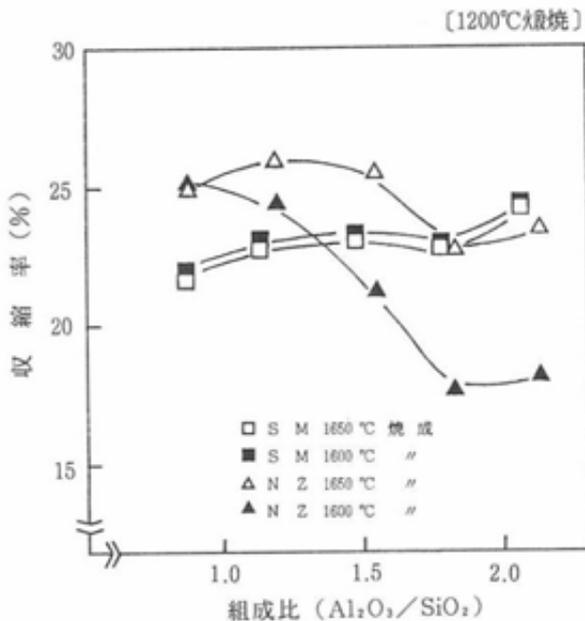


図6 ムライト組成比と収縮率の関係

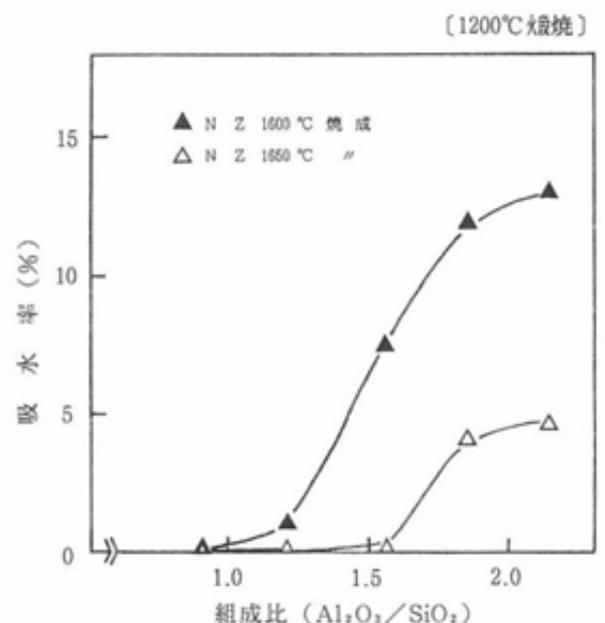


図7 ムライト組成比と吸水率の関係

N Z法で端的に示され、1600℃と1650℃のわずか50℃の温度差で曲げ強さに大きな開きを生じた。また、同一焼成温度では、 $Al_2O_3/SiO_2$ 組成比との間で強度は大きく変化し、特にアルミナ成分過剰領域で著しい低下が見られた。これに対して、SM法では、焼成温度の差による強度変化はほとんどなく、 $Al_2O_3/SiO_2$ 組成比に対する変動もシリカ成分過剰領域の一部を除いてほぼ一定であった。この場合、曲げ強さの最大値は、N Z法で184MPa、SM法で237MPaとなり、ここでもSM法の優位性が判明した。

これと類似の傾向は、収縮率の変化でも見られた。図6に組成比と収縮率との関係を示す。これより、N Z法が焼成温度及び組成比の変化に対して、大きく値を変動させていることが判る。一般に、収縮率は、焼結が進むほど増大し、未焼結あるいは過焼気味となると低下する。したがって、ここでは、N Z法は、1600℃焼成ではまだかなりの組成領域で焼結が進まず、1650℃でも一部未焼結の部分を残していることを物語る。一方、SM法は、1600℃焼成ですでに十分な焼結性が得られ、1650℃ではむしろ過焼傾向であることを示唆している。

更に、このことは、吸水率の測定からも裏付けられた。図7にN Z法における組成比と吸水率の関係を示す。ここでは、焼成温度1600℃でシリカ成分の多い一部の組成領域のほかは吸水率が認められ、また、1650℃でも最大4.5%の吸水率が観測されたことから、N Z法における焼結性の甘さが目立ち、特にアルミナ成分過剰領域で顕著に示された。これに対して、SM法では、焼成温度1600℃以上で吸水率は全領域に互りほぼ0%であった。

以上の結果から、SM法はN Z法に比べて低温で緻密な焼結体を得られ、その焼結挙動の違いが明らかになった。また、SM法は、曲げ強さ、収縮率および吸水率においてN Z法より優れ、その値は、 $Al_2O_3/SiO_2$ 組成変動に対してほぼ一定に保たれ、焼成特性に優れていると結論できる。

#### 4. 結 論

ムライト原料調製技術として、従来法であるカオリン調製法(N Z法)と新合成法のゾル物質混合法(SM法)を比較検討し、合成条件の相違による諸特性を調べて次の結果を得た。

(1) 示差熱分析並びにXRDの結果、ムライトの結晶化過程において、従来法では、アルミナ分を固溶したスピ

ネル相を経由するのに対して、新合成法では、非晶質物質の反応による直接ムライト化が一部に認められた。

(2) 新合成法では、煨焼温度1300℃ではほぼムライト単一相となり、59.0~69.2%の生成率が得られたのに対して、従来法では、煨焼温度1300℃では未反応のシリカやアルミナが多く残存し、生成率も38.7%と差が明瞭であった。なお、煨焼温度1400℃におけるムライトの最大生成率は、新合成法で80.4%、従来法で76.0%であった。

(3) 新合成法は、焼成特性にも優れ、1600℃の焼成で充分緻密な焼結体となり、吸水率はほぼ0%、曲げ強さの最高値は237MPaが得られた。これに対して、従来法では、焼成温度1650℃でも焼結は不完全で、特にアルミナ成分過剰領域において吸水性が見られ、曲げ強さも最大184MPa止まりであり、新合成法の優位性が実証された。

(4) ムライト合成における煨焼温度の差が焼成特性に及ぼす影響については、曲げ強さ、吸水率に関しては、大きな差異は見られなかった。ただ、収縮率については、煨焼温度を高くする程焼成品の収縮率は低下する傾向にあった。

#### 文 献

- 1) 宗宮重行編、“新素材シリーズ ムライト2”、内田老鶴園(1987) P P.69-80
- 2) 公開特許公報、特開平5-117022
- 3) 平田好洋、南園広志、島田欣二、窯協、93、36-44 (1985)
- 4) 鈴木久男、斎藤肇、窯協、95、697-702 (1987)
- 5) S.Kanzaki and H. Tabata, J. Am. Ceram. Soc., 68、C6-7 (1985)
- 6) 桜井修、水谷惟恭、加藤誠軌、セラミックス論文誌、96、639-45 (1988)
- 7) 濱野健也、佐藤隆、中川善兵衛、窯協、94、818-22 (1986)
- 8) 山口敏秀、鈴木松郎、平石俊一、吉村昌弘、宗宮重行、窯協、93、101-104 (1985)
- 9) 奥田博、羽賀満、名古屋工業技術試験所報告、4、510-14 (1955)
- 10) 山田義和、荒木次夫、服部金司、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、22、12-16 (1993)
- 11) 日産化学工業、アルミナゾルカタログ