

## 研究論文

## コーディエライトを用いた低熱膨張素地の開発

立木 翔治<sup>\*1</sup>

## Development of Base Material which is Low Thermal Expansion and Made by Cordierite Ceramic

Shoji TACHIKI<sup>\*1</sup>Tokoname Ceramic Research Institute<sup>\*1</sup>

従来から耐熱陶器の原料として用いられてきたペタライトに代えて、低熱膨張素地として実用化されているコーディエライトを用いた耐熱陶器素地を開発した。合成コーディエライトに比べて比較的安価なニュージーランドカオリン(NZ カオリン)をベースに原料配合を検討した結果、コーディエライトの Mg サイトの一部を Mn に置換することにより 1,200°Cでの低温合成に成功した。加えて、長石を添加することにより、合成過程で生じるクリストバライトの生成を抑制し、従来のペタライト使用素地と比較して吸水率が 4 分の 1 程度かつ曲げ強さがより大きな耐熱陶器を作製することができた。

## 1. はじめに

ペタライト( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ )はリチウム長石とも呼ばれ、1,000°C以上の焼成で $\beta$ -スポジュメン( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )固溶体となる。この固溶体は低熱膨張性を示すため、土鍋等の耐熱陶器素地の原料として昭和 30 年代以降、現在も利用されている。一方、近年の世界的な 2 次電池の普及に伴い、ペタライトはリチウム資源として着目されており、価格高騰により入手困難となっている。そのため、ペタライトに代わる原料による低熱膨張素地の開発が望まれている。

そこで、本研究では代替原料として低熱膨張セラミックスとして実用化されているコーディエライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )に着目して、コーディエライトを用いた低熱膨張素地の開発を目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 ペタライトを使用した耐熱陶器素地の作製

現状の耐熱陶器素地として、ペタライトと同重量の陶磁器用坯土を混合した原料を押し出し成型機にて成形し、室温乾燥後に 1,200°Cで焼成した。

## 2.2 コーディエライトの合成方法

市販の合成コーディエライト粉末は高価であるため、比較的安価に入手可能な天然原料を用いてコーディエライトの合成を行った。具体的には、タルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、NZ カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )の 3 種類の原料を使用した。**表 1** に示す分析値から、コーディエライト組成となる配合割合を算出したところ、0.073:0.194:0.733 であった。この配合割合で 3 種類の原料をらいかい機で混合し、1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成型後にマッフル炉で 1,200°C 及び 1,280°Cで焼成した。

愛知県の知多半島で製造している常滑焼は、通常 1,200°Cで焼成を行う。常滑焼製造に適した素地とするために、コーディエライトの低温合成について事前に文献調査した結果、種結晶として合成コーディエライトを添加するシード法<sup>1)</sup>やマグネシウムの一部を重元素に置換した場合<sup>2)</sup>、合成温度の低下が報告されている。

この中で、マンガンで置換した場合は添加量に伴う熱膨張係数の低下の報告があり<sup>3)</sup>、低熱膨張素地作製に最適であると考えられた。

表 1 コーディエライトの合成に使用した天然原料の化学組成(wt%)

| 原料名                                                                                       | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | LOI   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|----------------|-------|
| タルク<br>( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )                     | 63.71          | 0.24                    | 0.18                    | 0.28         | 34.89        | 0.06                 | -                     | -              | 0.61  |
| 炭酸マグネシウム<br>( $\text{MgCO}_3$ )                                                           | 0.13           | 0.04                    | 0.04                    | 0.57         | 41.89        | 0.05                 | 0.30                  | -              | 56.68 |
| ニュージーランドカオリン<br>( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) | 48.23          | 36.37                   | 0.39                    | 0.05         | -            | 0.05                 | -                     | 0.09           | 14.63 |

\*1 産業技術センター 常滑窯業試験場 材料開発室

上記理由により、Mg の一部を Mn に置換した Mn 系コージェライトを作製した。組成は、文献値にあった  $1.4\text{MgO} \cdot 0.6\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  とした。酸化マンガン試薬(MnO<sub>2</sub>、キシダ化学株)を原料として追加した時の配合割合は、0.073:0.113:0.733:0.081 であった。焼成温度は 1,200°C とした。

### 2.3 コージェライト含有耐熱陶器素地の作製方法

2.2 節で検討したコージェライトの原料に、それと同重量の NZ カオリンを加えて耐熱陶器素地の原料とした。

2.2 節と同様、らいかい機で混合した後、1ton/cm<sup>2</sup> の圧力でプレス成型後にマッフル炉で 800°C での素焼き後、1,200°C で本焼成した。

また、NZ カオリンの一部を福島長石に置換した試料も作製した(表 2)。

表 2 作製した素地の原料配合割合

| Mn 系<br>コージェライト<br>(wt%) | NZ カオリン<br>(wt%) | 福島長石<br>(wt%) |
|--------------------------|------------------|---------------|
| 50                       | 50               | 0             |
| 50                       | 40               | 10            |
| 50                       | 30               | 20            |

### 2.4 錫込み成形による強度試験供試体の作製

実用化へ向けた検討として、開発した素地の錫込み成形及び乾燥を実施した。

まず、2.3 節の原料 1kg(福島長石 20wt%含)に対して水 500ml と水溶性アクリル酸系分散剤(東亜合成株式会社製、アロン A-6114)を 5ml 加えて泥漿状態とし、錫込み法により直方体形状(1.4cm×1.4cm、長さ 7cm)に成形した。使用した石膏型を図 1 に示す。



図 1 錫込みに使用した石膏型

次に、成形した供試体を乾燥させたシリカゲルと共にデシケータに入れ、暗所に保管した。1 日毎に重量を測定し、成形体重量の 0.03%未満の変化を恒量値として乾燥終了とした。乾燥終了後、1,200°C で焼成した。

### 2.5 焼成後の試料の評価方法

2.1 節で作製した試料の吸水率を「セラミックタイル試験方法—第 3 部：吸水率、見掛け気孔率及びかさ密度の測定方法」(JIS A 1509-3)、曲げ強さを「食器用強化磁器の曲げ強さ試験方法」(JCRS 203-1996)、熱膨張係数を「ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張の測定方法」(JIS R 1618)で、熱機械分析装置(株リガク製、TMA8311)を用いて測定した。

2.2 節で作製した合成コージェライトの焼成後の結晶相の確認は、試料を粉碎して粉末 X 線回折測定(株式会社リガク製、RINT2400)により行った。

2.3 節で作製した素地の結晶相評価を反射法による X 線回折測定(株式会社リガク製、SmartLab)で行った。また、吸水率と熱膨張係数は 2.1 節で作製した試料と同様に測定した。

2.4 節で得られた供試体の曲げ強度を 2.1 節で作製した試料と同様に測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 ペタライト使用素地の特性

現状の耐熱陶器素地の特性結果を表 3 に示す。

表 3 ペタライト使用素地の諸特性

|                   |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|
| 吸水率               | 11.4%                             |
| 曲げ強さ              | 28MPa                             |
| 熱膨張係数 (25~1000°C) | $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |

現在、常滑地区で製造しているペタライト使用素地の試験により、本研究における目標値を得た。

### 3.2 合成したコージェライトの結晶相評価

天然原料を利用して合成したコージェライト及び市販の合成コージェライト粉末の X 線回折測定結果を図 2 に示す。

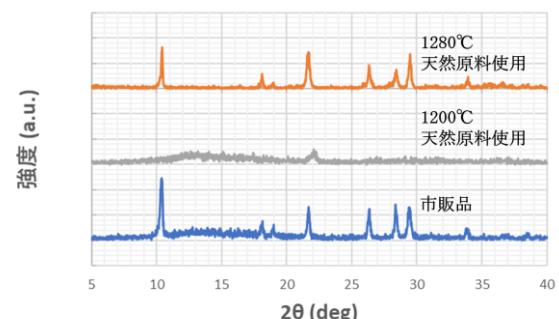


図 2 各合成温度における合成コージェライトと市販品の X 線回折測定結果

焼成温度が 1,280°C の時は、合成コージェライトと同様の回折パターンとなったが、1,200°C の場合はコージェライト由来の回折ピークは観測されなかった。

焼成温度 1,200°Cは、コーチェライトの合成温度としては低いため、常滑焼製造に適した素地とするためには、低温合成技術が必要であることが確認できた。

### 3.3 Mn 系コーチェライトの合成結果

文献値にあった  $Mg:Mn=1.4:0.6$  の組成で合成したコーチェライトについては、天然原料を利用して 1,280°Cで焼成した場合と同様の回折パターンとなり、1,200°Cでのコーチェライトの低温合成が可能となった(図 3)。

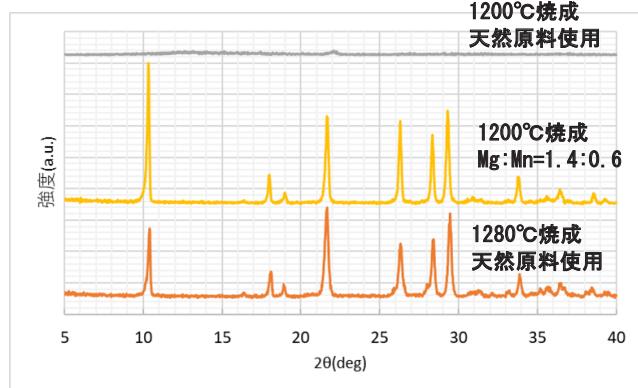


図 3 Mn の置換による 1,200°C 焼成時の X 線回折測定結果の変化

### 3.4 Mn 系コーチェライト含有耐熱陶器素地の結晶相評価

常滑焼製造時の焼成温度である 1,200°Cで合成可能な Mn 系コーチェライト原料に同重量の NZ カオリンを加えて作製した耐熱陶器素地の X 線回折測定結果を図 4 に示す。

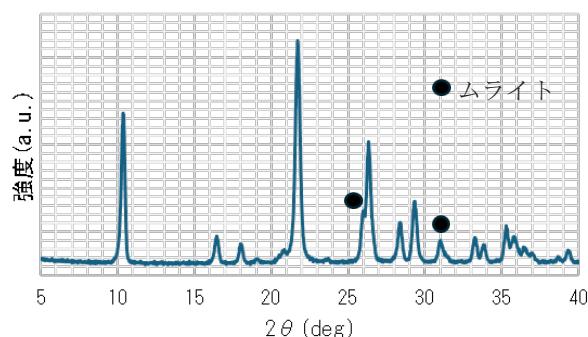


図 4 Mn 系コーチェライト含有素地の回折パターン

結晶相データベースを用いた解析の結果、図 3 で観測された Mn 系コーチェライトの回折ピークに加えて、ムライトの回折ピークが観測された。ムライトは、粘土の主要鉱物であるカオリナイトの焼成後に生成する結晶相であり、コーチェライト相とならなかつた余剰のニュージーランドカオリンから生成したと考えられる。

### 3.5 Mn 系コーチェライト含有耐熱陶器素地の熱膨張測定

3.4 節で得られた素地の熱膨張係数は  $4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  で

あり、これは 3.1 節のペタライト使用耐熱陶器素地の 2.5 倍程度の値であった。

熱膨張係数測定時に得られる熱膨張曲線を比較すると、Mn 系コーチェライト含有素地では 200°C付近で急激な変化が見られた(図 5)。

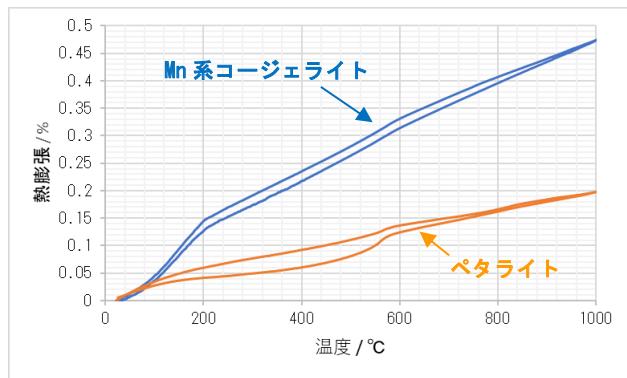


図 5 Mn 系コーチェライト含有及びペタライト使用耐熱陶器素地の熱膨張曲線

この 200°C 近傍は、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )の結晶多形の一つであるクリストバライドの低温型から高温型への可逆的な相変態温度付近である。相変態の際には、結晶構造の変化に伴う大きな体積変化が起きることが知られているため、クリストバライドの生成が示唆された。

クリストバライドは冷め割れの原因となること多く、対策が必要となる。

### 3.6 長石置換による吸水率低下とクリストバライド生成抑制

長石の置換割合と吸水率の関係を図 6 に示す。

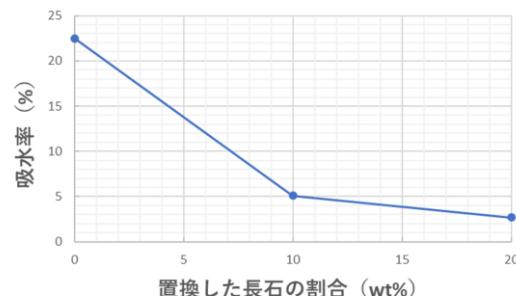


図 6 各長石置換割合における吸水率測定結果

長石の置換は、陶磁器製品の製造において吸水率の低下のための常套手段として知られている。10wt%の置換で既に、表 3 に記載の既存のペタライト使用素地の吸水率を下回る結果となった。

長石の置換により吸水率が低下した試料においては、200°C付近における熱膨張曲線が無置換時よりなだらかものとなった(図 7)。

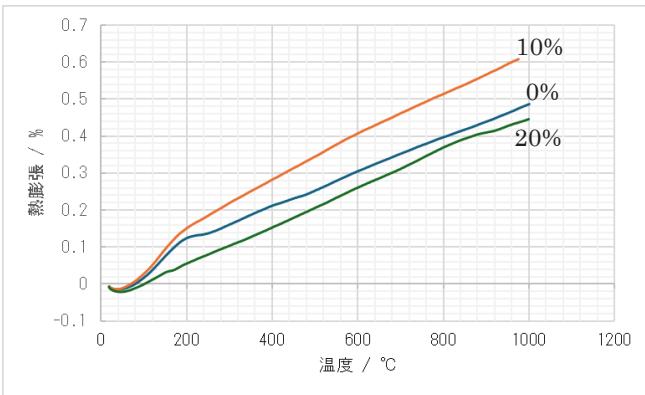


図 7 長石割合毎の Mn 系コージェライト含有耐熱陶器素地の熱膨張曲線

当試験場の過去の研究で、長石置換によるクリストバライト生成抑制が可能との報告があった<sup>4)</sup>。NZ カオリンの一部を福島長石に替えたため、クリストバライト生成を抑制できたと考えられる。

長石 20wt% 添加時は、クリストバライトの生成が確認できず、無置換時よりも熱膨張係数が低下した(表 4)。

表 4 長石割合毎の熱膨張係数測定結果

| 長石置換量(wt%) | 熱膨張係数( $10^{-6}K^{-1}$ ) |
|------------|--------------------------|
| 0          | 4.9                      |
| 10         | 6.5                      |
| 20         | 4.7                      |

長石の置換量が 10wt% の時に熱膨張係数が増加したのは、イオン半径の大きいアルカリ金属の影響が考えられる。しかし、20wt% 添加時には、熱膨張係数が大きいクリストバライトが完全に消滅したため、結果として全体の熱膨張係数の低下につながったと考えられる。

なお、熱膨張係数  $4.7 \times 10^{-6}(K^{-1})$  は、シード法によって作製された耐熱陶器素地と同程度の値となった<sup>1)</sup>が、3.1 節のペタライト使用耐熱陶器素地の 2.4 倍に留まった。

### 3.7 Mn 系コージェライト含有耐熱陶器素地の曲げ強さ

3.6 節でクリストバライトが観測されなかった配合割合で作製した素地の曲げ強さは 32.9 MPa であった。

最終的な結果としては、本研究で得られた素地は吸水率及び曲げ強さは既存のペタライト使用素地を上回る結果となった。

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 合成コージェライトと比較して安価な天然原料を用いた原料調合を採用し、Mg の一部を Mn に置換することで、1,200°Cでのコージェライトの低温合成に成功した。
- (2) 低温合成可能な Mn 系コージェライト原料に同重量の NZ カオリンを加えて作製した耐熱陶器素地において、Mn 系コージェライトの生成が確認できた。また、焼成時にコージェライト相とならなかった余剰の NZ カオリンから生成したムライト相が観測され、実用的な陶器素地となった。
- (3) (2)で得られた耐熱陶器素地の熱膨張測定の結果、二酸化ケイ素の多形であるクリストバライトの生成が示唆された。NZ カオリンの一部を長石で置き換えたところ、長石の置換量に伴い、吸水率及びクリストバライトは減少傾向となった。20%置換時の吸水率は、ペタライト使用時の 4 分の 1 となり、クリストバライトの存在は認められず、熱膨張係数も無置換時と比較して低い耐熱陶器素地が作製できた。
- (4) (3)で吸水率が目標値を上回った配合割合で鉄込み成形により曲げ強さ供試体を作製した。シリカゲルを敷き詰めたデシケータ中で乾燥し、焼成を行ったところ、目標値を上回る 32.9 MPa の素地の開発に成功した。

## 謝辞

本研究の実施に当たって、ペタライトを使用した供試体の作製にご協力頂いた、とこなめ焼協同組合様にお礼申し上げます。

## 付記

本研究は、公益財団法人科学センター財団の 2024 年度研究助成事業を受けて実施した。

## 文献

- 1) 岡本康夫: 三重県工業研究所研究報告, **39**, 65-70(2015)
- 2) 井川博行, 小田切正, 今井修, 浦部和順, 宇田川重和: *Yogyo-Kyokai-shi*, **94**(3), 344(1986)
- 3) 赤澤敏之, 松原英樹, 高橋順一, 小平紘平: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101**(9), 991-995(1993)
- 4) 竹内繁樹, 中尾俊章, 久野徹: 愛知県常滑窯業技術センター研究報告, **27**, 21-25(2000)