

# 合成コーディエライト-粘土-焼結助剤系耐熱素地の熱膨張特性

新島聖治\*

## Thermal Expansion Properties of Heat-resistant Ceramics in Synthetic Cordierite-Clay-Sintering Additive System

Seiji NIJIMA

Key words: Thermal Expansion, Water Absorption, Heat-resistant Ceramics, Synthetic Cordierite, Sintering Additive

### 1. はじめに

現在、製造・販売されているペタライト質耐熱陶器は、昭和34年頃に四日市萬古焼メーカーにより開発され、その後発展を続け、現在に至っている。その主原料であるペタライトは主にジンバブエで産出され、100%輸入している状況にあり、今後何らかの政界情勢の変化によって輸入が困難になることも懸念されている。そのため、ペタライト使用量の低減及び代替材料の開発が求められている。

ペタライトに代わる材料として、コーディエライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) がある。コーディエライトは低熱膨張性材料で優れた耐熱衝撃性を有することから、自動車排ガス浄化用触媒担体 (ハニカムセラミックス) や電熱用耐火材料、高周波用電子基板、耐熱陶磁器などに利用されている<sup>2-4)</sup>。これらは天然原料を用いて1300℃以上の高温で合成されることが多いが、コーディエライトは高温で分解溶解するため、得られる焼成体の多くは多孔質で強度が低い。それゆえ、様々な方法により緻密質コーディエライト焼結体を合成する試みがなされている<sup>5,6)</sup>。

前述したように、コーディエライトは1300℃以上の高温で合成されることが多い。一方で、現在の三重県陶磁器産業の主力製品である半磁器素地や耐熱素地は1150~1200℃で焼成されており、この焼成温度域でコーディエライト質耐熱陶器を製造することは困難である。そこで本研究では、現在の三重県陶磁器産業の焼成温度域でコーディエライト質耐熱

陶器を製造する技術を開発することを目的とし、市販の合成コーディエライトを利用した素地について検討した。ペタライトを含まない伝統的な耐熱陶器素地の600℃における熱膨張係数は $5\sim 6 \times 10^{-6} / \text{K}$ 程度であり、また焼結度合の指標となる吸水率は10%以上であることから、本研究では、目的とする焼成温度域において熱膨張係数 $5.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下、吸水率10%以下の耐熱陶器素地を得ることを目標とした。

### 2. 実験方法

コーディエライト原料として合成コーディエライト、粘土として土岐口蛙目粘土を用いた。また焼結助剤として、インドカリ長石、ネフェリンサイアナイト、酸化亜鉛、炭酸ストロンチウム、第二リン酸カルシウムのいずれかを用いた。検討した素地組成は、合成コーディエライト30-60 wt%、土岐口蛙目粘土40-60 wt%、焼結助剤0-30 wt%とし、焼結助剤を添加する場合は成形性を考慮し、土岐口蛙目粘土は40 wt%に固定した。

所定量秤量した原料を蒸留水を媒体としてボールミルにより2時間湿式混合した後、遠心分離による脱水を経て、乾燥・粉碎することにより素地粉末を得た。得られた素地粉末をプレス圧力約30 MPaで板状(6×6×60 mm)にプレス成形し、電気炉にて1150~1250℃で焼成した。焼成プログラムは、800℃まで200℃/h、1000℃まで100℃/h、所定の焼成温度まで60℃/hで昇温させ、その温度で1時間保

\* 窯業研究室

持した後、炉冷した。

得られた焼成体の熱膨張係数を昇温速度：7°C/min，温度範囲：室温～800°Cという条件で測定し，吸水率を煮沸法により測定した。また，粉末 X 線回折（CuK $\alpha$ 線）により結晶相の同定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 合成コーディエライト-蛙目粘土 2 成分系素地

合成コーディエライト-蛙目粘土 2 成分系素地の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係を図 1 に示す。合成コーディエライト量の増加に伴い熱膨張係数は低下した。吸水率は全ての組成において 20%以上と大きな値となり，合成コーディエライト量の増加に伴い増加した。これは、使用している合成コーディエライトが前述したように多孔質であるためである。また，これらの物性に関して，焼成温度依存性はあまり見られなかった。

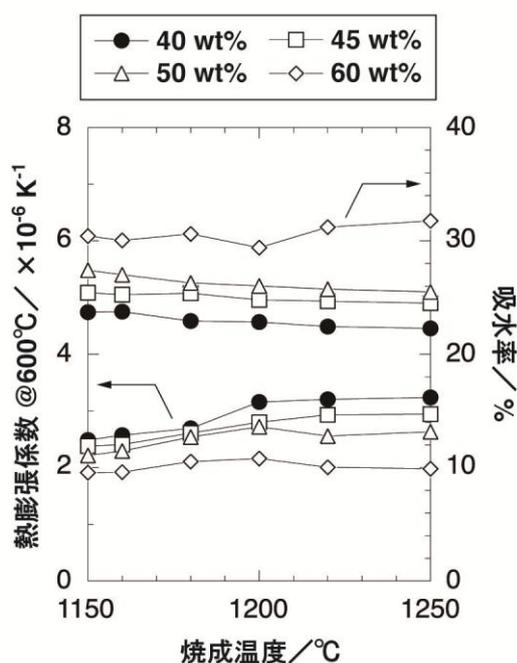


図 1 合成コーディエライト-蛙目粘土 2 成分系素地の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係

図 2 に一例として，合成コーディエライト 50 wt% - 土岐口蛙目粘土 50 wt%素地の X 線回折パターンを示す。全ての焼成温度において，コーディエライト，ムライト（3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>）の回折ピークが見られた。焼成温度の上昇に伴い，素地中の Fe が一

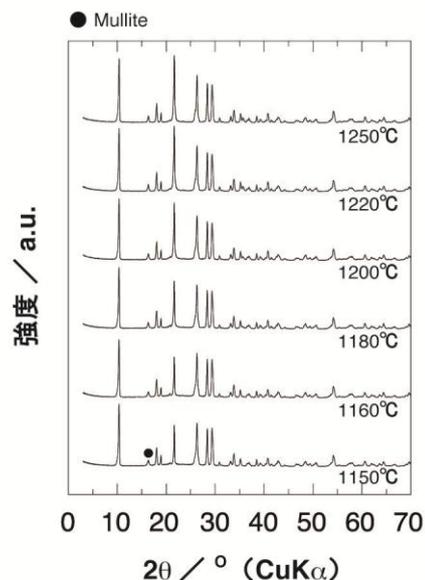


図 2 合成コーディエライト 50 wt%-蛙目粘土 50 wt%素地の X 線回折パターン

部固溶したコーディエライトに帰属される 22° 付近のピーク強度が増加するが，X 線回折パターンに大きな違いは見られなかった。このことから，今回試験している焼成温度範囲では，コーディエライトは反応性がほとんどなく素地中に残存していることが推察された。それ故，物性の焼成温度依存性があまり見られなかったと考えられる。

#### 3. 2 焼結助剤の影響

図 3 に各焼結助剤を 20 wt%添加した 3 成分系素地（合成コーディエライト 40 wt%-土岐口蛙目粘土 40 wt%-焼結助剤 20 wt%）の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係を示す。図 3 より，酸化亜鉛を添加した素地は熱膨張係数が大きく増加し，それ以外の添加では，熱膨張係数が若干増加したことがわかる。図 4 に酸化亜鉛を添加した素地の X 線回折パターンを示す。この系では，コーディエライト，クリストバライト（SiO<sub>2</sub>），スピネル（MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）及びウィレマイト（Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>）のピークが見られた。クリストバライト及びスピネルは熱膨張係数の大きな結晶であり，ウィレマイトは熱膨張係数の比較的小さな結晶である。焼成温度の上昇に伴いコーディエライト及びウィレマイトのピーク強度は低下し，一方でクリストバライト及びスピネルのピーク強度は増加した。このことが，酸化亜鉛を添加した素地の熱膨張係数が大きく増加した要因であると考えられる。また，熱膨張係数が 5.0×10<sup>-6</sup> /K 以下で，かつ吸水率が減少し，焼結促進の効果が認められたも

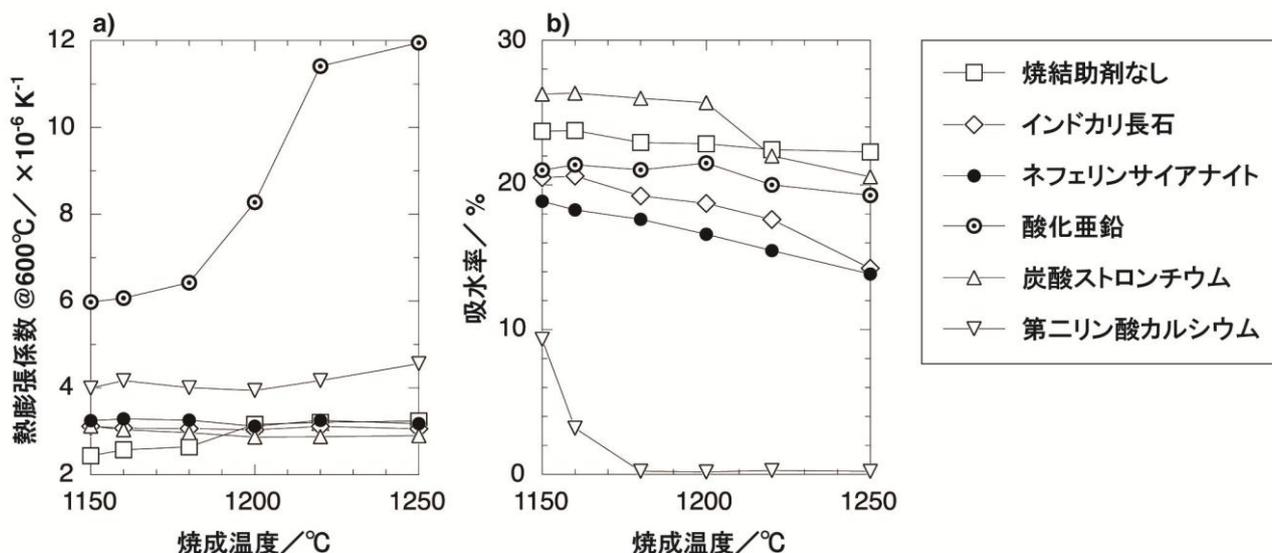


図 3 種々の焼結助剤を 20 wt%添加した素地の焼成温度と a)熱膨張係数及び b)吸水率の関係

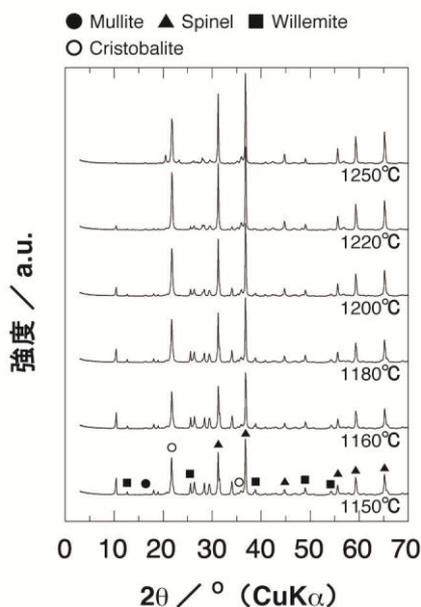


図 4 合成コーディエライト 40 wt% - 蛙目粘土 40 wt% - 酸化亜鉛 20 wt%素地の X 線回折パターン

のは、第二リン酸カルシウム、ネフェリンサイアナイト及びインドカリ長石であった。この中から、第二リン酸カルシウム及びネフェリンサイアナイトを添加した素地について、その添加量が熱膨張係数及び吸水率に及ぼす影響を調べた。

まず、最も焼結促進の効果が認められた第二リン酸カルシウムの添加効果について調べた。図 3 より、第二リン酸カルシウムを 20 wt%添加すると目的の焼成温度域で吸水率が 10%以下へと急激に低下し、焼成温度幅が非常に狭いと考えられたため、より添

加量の少ない組成について検討した。第二リン酸カルシウムを添加した 3 成分系素地 (合成コーディエライト 40-50 wt% - 土岐口蛙目粘土 40 wt% - 第二リン酸カルシウム 10-20 wt%) の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係を図 5 に示す。添加量が 20 wt%より少ない場合、目的とする焼成温度域で、熱膨張係数は  $4.0 \times 10^{-6} /K$  以下でほぼ一定の値であったが、吸水率は 10%以上となった。

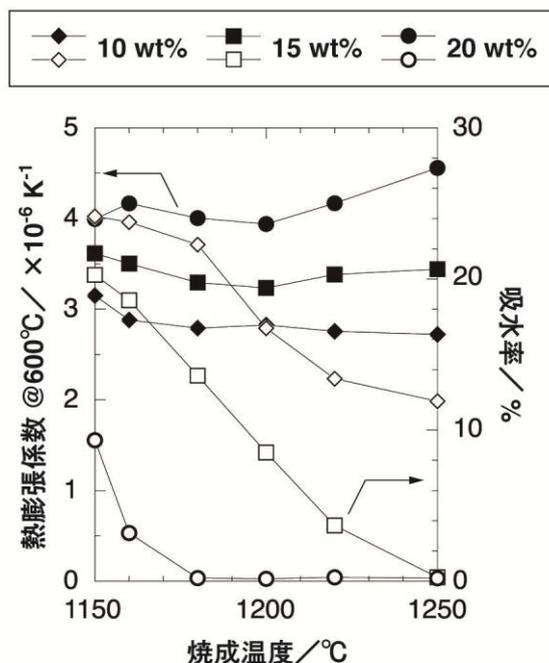


図 5 合成コーディエライト-蛙目粘土-第二リン酸カルシウム 3 成分系素地の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係

図 6 に一例として、第二リン酸カルシウムを 20 wt% 添加した素地の X 線回折パターンを示す。析出した結晶相は、コーディエライト、ムライト及びアノーサイト ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) であった。焼成温度の上昇に伴い、アノーサイトのピーク強度が低下するとともにガラス相の増加が見られた。

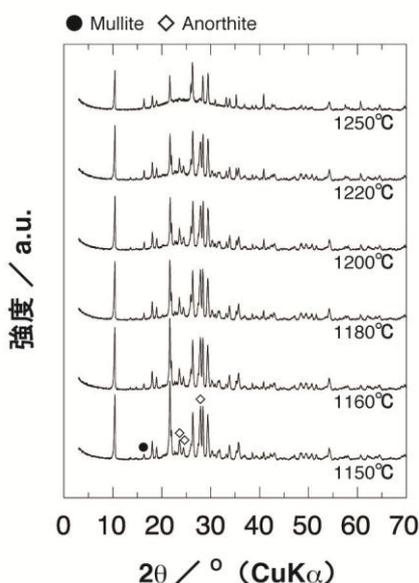


図 6 合成コーディエライト 40 wt%—蛙目粘土 40 wt%—第二リン酸カルシウム 20 wt%素地の X 線回折パターン

次に、ネフェリンサイアナイトを添加した 3 成分系素地（合成コーディエライト 30-40 wt%—土岐口蛙目粘土 40 wt%—ネフェリンサイアナイト 20-30 wt%）の焼成温度と熱膨張係数及び吸水率の関係を図 7 に示す。ネフェリンサイアナイトを 30 wt% 添加することにより、目的とする焼成温度域で吸水率は 10% 以下となり、その変化は比較的緩やかであった。そのときの熱膨張係数は  $4.0 \times 10^{-6} / \text{K}$  程度でほぼ一定であった。その素地の X 線回折パターンを図 8 に示す。焼成温度の上昇に伴うガラス相の増加が見られたが、コーディエライトのパターンには大きな違いは見られず、このことが熱膨張係数が一定していた理由と推察される。

以上のことから、第二リン酸カルシウムを 20 wt% 添加することで、目標は一定程度達成されたものの、焼成温度幅が狭いため実用的なものではないと考えられた。一方で、ネフェリンサイアナイトを 30 wt% 添加することで、目標とする物性及び比較的広い焼成温度幅を有する素地が得られた。

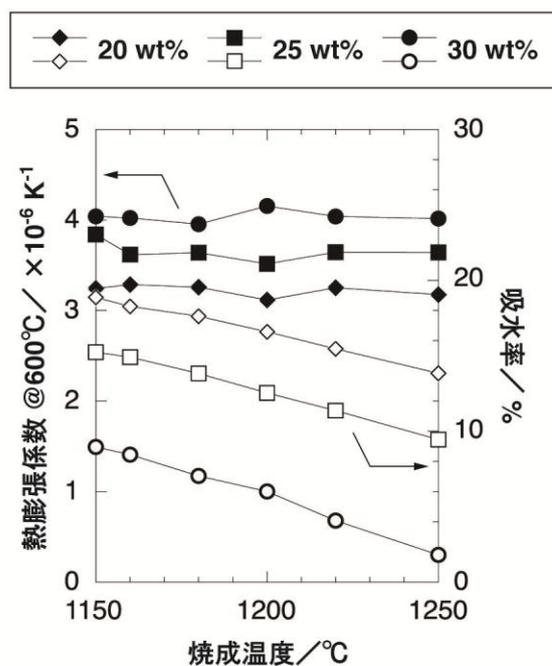


図 7 合成コーディエライト—蛙目粘土—ネフェリンサイアナイト 3 成分系素地の焼

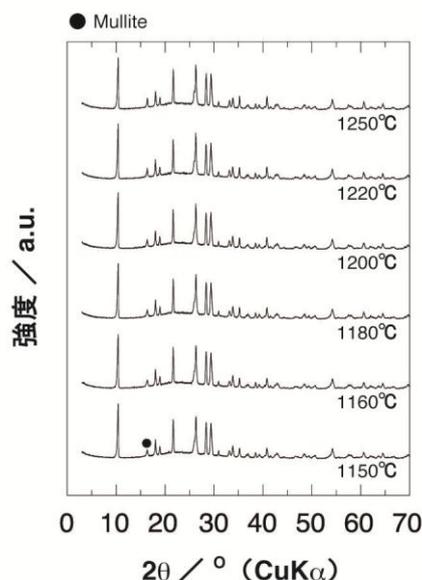


図 8 合成コーディエライト 30 wt%—蛙目粘土 40 wt%—ネフェリンサイアナイト 30 wt%素地の X 線回折パターン

#### 4. まとめ

コーディエライト質耐熱陶器をこれまでより低温（1150～1200°C）で焼成する技術を開発することを目的とし、市販の合成コーディエライトを利用した素地について検討した結果、以下のことがわかった。

1) 焼結助剤としてネフェリンサイアナイトを 30

wt%または第二リン酸カルシウムを 20 wt%添加させることにより、熱膨張係数  $5.0 \times 10^{-6} /K$  以下、吸水率 10 %以下の素地が得られた。

2) 上記素地のうち、焼成温度幅を考慮すると、ネフェリンサイアナイトを添加した素地がより実用的であると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 満岡忠成：“四日市萬古焼史”。萬古陶磁器振興会, p162-163 (1979)
- 2) 宇田川重和ほか：“低膨張セラミックス 熱膨張と結晶構造”。セラミックス, 14, p967-976 (1979)
- 3) 松久忠彰：“多孔体としてのハニカムセラミックス”。セラミックス, 23, p714-719 (1988)
- 4) 西垣進ほか：“低温焼成多層基板”。セラミックス, 21, p432-439 (1986)
- 5) M. Katayama et al.：“Effect of Particle Size of Tabular Talc Powders on Crystal Orientation and Sintering of Cordierite Ceramics”。J. Ceram. Soc. Japan, 121, p934-939 (2013)
- 6) K. Hayashi et al.：“Fabrication of Cordierite Ceramics by Densification/Crystallization of Glass Compacts and Evaluation of Their Thermal Shock Fracture Resistance”。J. Ceram. Soc. Japan, 106, p385-389 (1998)