

コーディエライトの合成による低熱膨張素地の開発

岡本康男*, 真弓 悠*

Development of Low Thermal Expansion Ceramics by Synthesis of Cordierite

Yasuo OKAMOTO and Yutaka MAYUMI

Low thermal expansion ceramics for earthenware pot is generally manufactured by sintering petalite and clay. Cordierite is one of effective substitution for low thermal materials. In this study, low thermal expansion ceramics by synthesis of cordierite was obtained by sintering under 1200 °C using magnesite, talc, clay and cordierite seed doped calcium phosphate. The coefficient of thermal expansion of this ceramics was under $3.0 \times 10^{-6} /K$ and, the water absorption rate was about 10 %.

Key words: Cordierite, Calcium Phosphate, Thermal Expansion, Water Absorption

1. はじめに

三重県は土鍋の産地として有名であるが、その土鍋の素地は主にペタライト-粘土系坯土を用いている。ペタライトと粘土を 1100 °C で焼成するとβスポジューメン等が生成し、素地の低熱膨張化が起こることが知られている¹⁾。このペタライトは南アフリカや南アメリカから輸入されており、産出地域が偏在しているため、より安定供給が可能な代替の低熱膨張素地の開発が望まれている。

その中で、コーディエライトはハニカムセラミックス²⁾にも用いられ、低熱膨張、耐熱衝撃性に優れた素材として考えられる。一般にコーディエライトの合成は 1250 °C 以上での焼成が必要である³⁾⁴⁾が、この温度域では三重県内の企業の多くが焼成している温度域よりも高温なため、より低温での合成が望まれている。

そこで、平成 26 年度には、合成コーディエライトのシードを添加したマグネサイト-タルク-粘土系でのコーディエライトの低温合成と長石類添加による影響の報告⁵⁾を行ったが、シードを添加したマグネサイト-タルク-粘土系坯土を調合した後、アルカリ土類金属酸化物等、各種焼結助

剤を添加したところ、三重県内の企業の多くが行っている 1200 °C 以下の焼成温度域において、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} /^{\circ}C$ 以下で吸水率が 10 % 程度の素地を開発したので報告する。

2. 実験方法

合成コーディエライトのシードを添加したマグネサイト-タルク-粘土系の坯土は、焼成後がコーディエライト組成 ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) となる様に、マグネサイト (炭酸マグネシウム) 18.8 wt%, 仮焼タルク 4.9 wt%, ベトナムディッカイト 26.5 wt%, 蛙目粘土 50 wt% に外割でコーディエライトを 1 wt% 添加したものをベース坯土とした。

これに、焼結助剤としてアルカリ土類金属酸化物の効果を確認するため、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウムおよびリン酸カルシウムをベース坯土に対して外割で 10 wt% 添加した坯土を調合した。また、熱膨張係数低減に効果のあったリン酸カルシウムについては外割で 5~15 wt% 添加することとした。さらに、吸水率低減のためにインド長石を 2~6 wt% 添加した。

* 窯業研究室

1 kg に調整した調合原料を 1 kg の水道水とともにボールミルにて 2 時間湿式混合を行った。これをフィルタープレスで脱水した後に、石膏型による押し型成形により、 $\phi 6 \times 120$ mm の円柱成形体および $45 \times 45 \times 6$ mm の直方体をそれぞれ作製した。これを室温～800 °C の範囲は、200 °C /h, 800～1100 °C の範囲は 100 °C /h, 1100～目的温度の範囲は 60 °C /h で昇温した後、1160～1240 °C で 1 時間保持して焼成した。

$\phi 6 \times 120$ mm に成形した焼成素地は 50 mm に切断して熱膨張測定装置（アルバック理工(株)DLY-9600）にて熱膨張係数を測定するとともに、 $\phi 6 \times 120$ mm に成形した焼成素地残部をらいかい機にて 30 分乾式粉碎した後に X 線回折装置（理学電機(株)RINT2500）にて生成相の同定を行った。また、 $45 \times 45 \times 6$ mm に成形した焼成素地は浸水法により吸水率を測定し、その焼結性を確認した。

3. 結果および考察

3. 1 アルカリ土類金属酸化物添加の影響

ベース坯土に対して、外割で 10 wt% の炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウムおよびリン酸カルシウムを添加し、1200 °C で焼成した時の X 線回折パターンを図 1 に示す。

ベース坯土や、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、炭酸カルシウムおよびケイ酸カルシウムを添加した坯土を 1200 °C で焼成すると、昨年度実施した長石類を添加した坯土⁷⁾と同じように、コーディエライト以外にも、クリストバライト、ムライト、マグネシアが生成されていることが確認された。これに対して、リン酸カルシウムを添加した坯土を 1200 °C 以上で焼成するとコーディエライトとアノーサイトのみ生成することが確認された。なお、ベース坯土や炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、およびケイ酸カルシウムを添加した坯土は 1240 °C で焼成してもコーディエライト以外の結晶の生成が確認されたが、リン酸マグネシウムを添加した時は 1240 °C でコーディエライトとクリストバライトのみ生成することが確認された。

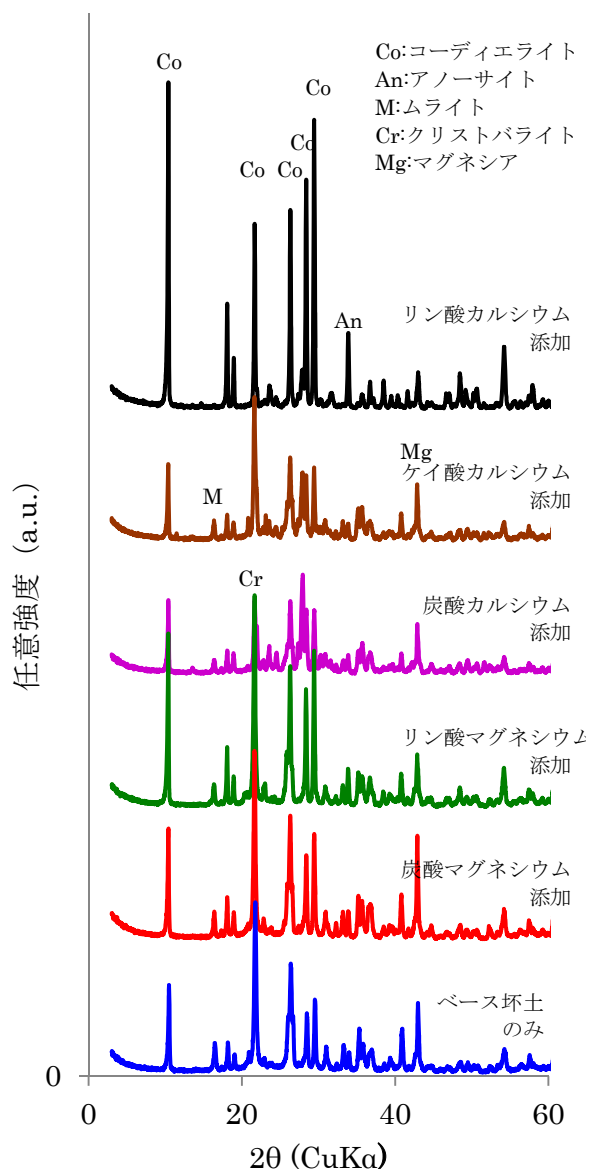


図 1 各アルカリ土類金属酸化物添加素地の X 線回折パターン (1200 °C 焼成)

ベース坯土に対して、外割で 10 wt% の炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウムおよびリン酸カルシウムを添加し、1160～1240 °C で焼成した時の熱膨張係数を図 2 に示す。

リン酸カルシウムを添加した坯土では 1200 °C 以下でもコーディエライトの生成が多く見られたため、熱膨張係数がかなり低くなり、その値は今回焼成した全ての温度域で $3.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下となった。なお、リン酸カルシウム以外を添加した坯土ではコーディエライト以外の生成相があるため、

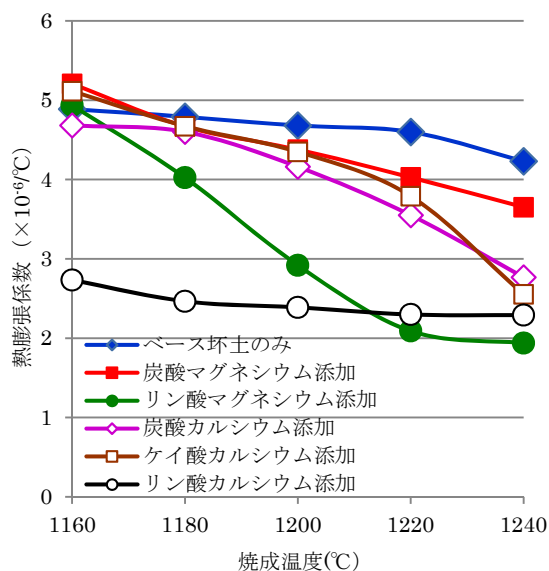


図 2 各アルカリ土類金属酸化物添加素地の焼成温度と熱膨張係数との関係

熱膨張があまり低くならなかったと考えられる。また、1160～1240 °C で焼成した時の吸水率を図 3 に示す。各アルカリ土類金属酸化物添加による吸水率の大きな変化は確認されなかった。

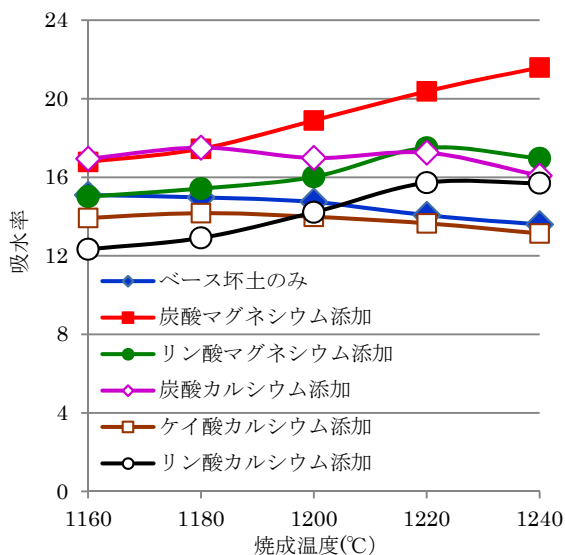


図 3 各アルカリ土類金属酸化物添加素地の焼成温度と吸水率との関係

3. 2 リン酸カルシウム添加の影響

次に、ベース坯土およびリン酸カルシウムを 5, 10 および 15 wt%それぞれ添加して 1160～1240 °C で焼成した素地の熱膨張係数を図 4 に、吸水率を図 5 にそれぞれ示す。5 wt%添加し、

1160 °C で焼成した素地以外は熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となり、10,15 wt%添加した素地ではより低温の 1160 °C 焼成でも熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となり、今回の焼成域では熱膨張係数に大きな差異は確認されなかった。なお、吸水率は添加量による大きな差は確認されなかった。

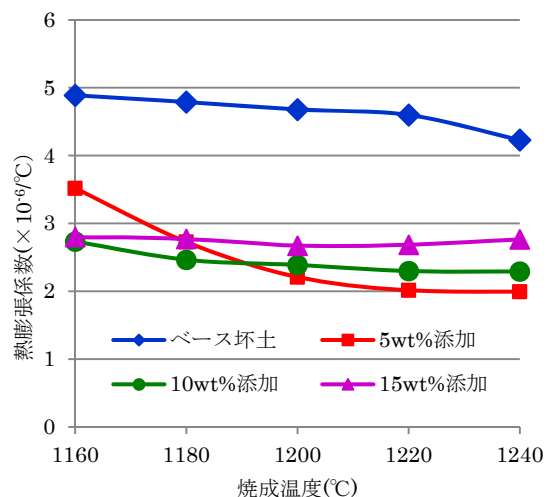


図 4 リン酸カルシウムを添加した素地の焼成温度と熱膨張係数の関係

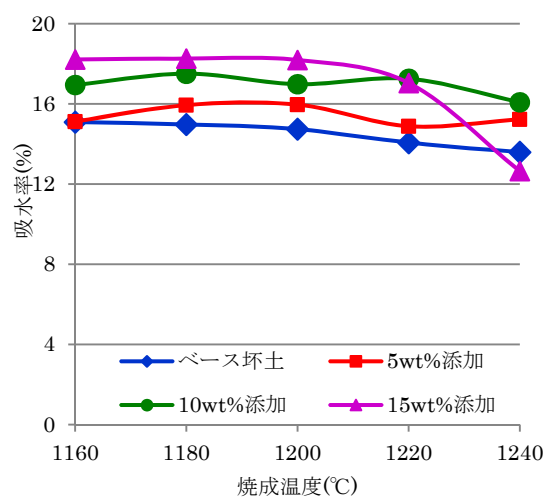


図 5 リン酸カルシウムを添加した素地の焼成温度と吸水率の関係

また、ベース坯土およびリン酸カルシウムを 5, 10 および 15 wt%それぞれ添加して 1160～1240 °C で焼成した素地の外観を図 6 に示す。リン酸カルシウムの添加量が多くなり、また、焼成温度が高くなると素地の色が朱色に変化することが確認された。

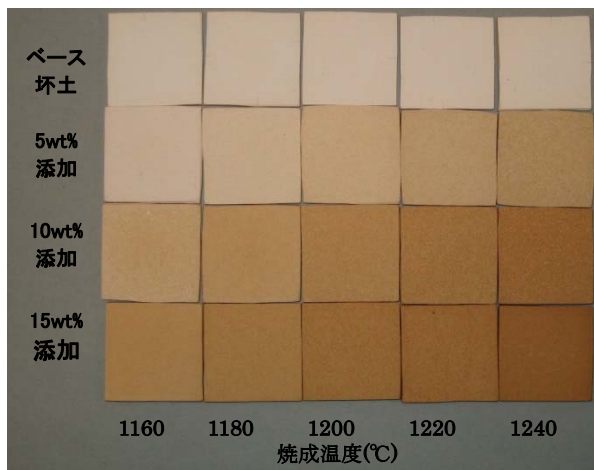


図 6 リン酸カルシウムを添加した素地の焼成温度と外観の関係

3. 3 インド長石添加の影響

低温域で熱膨張係数が若干高いものの、比較的白い素地であるリン酸カルシウム 5 wt%添加坯土に対して吸水率の低下を目的としてインド長石を 2~6 wt%添加して 1160~1240 °C で焼成した。その時の吸水率の関係を図 7 に、熱膨張係数の関係を図 8 に示す。

インド長石を添加することで吸水率は低下し、4 wt%添加により、吸水率が 10 %程度になった。しかしながらインド長石を添加することで熱膨張係数が若干高くなることが確認されたため、インド長石の添加量を 4 wt%，リン酸カルシウムの添加を 7 wt%にして 1160~1240 °C で焼成した。その時の吸水率と熱膨張係数の関係を図 9 に示すが、

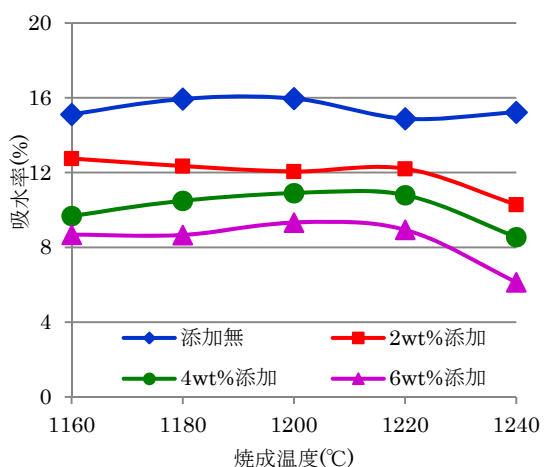


図 7 インド長石を添加した素地の焼成温度と吸水率の関係

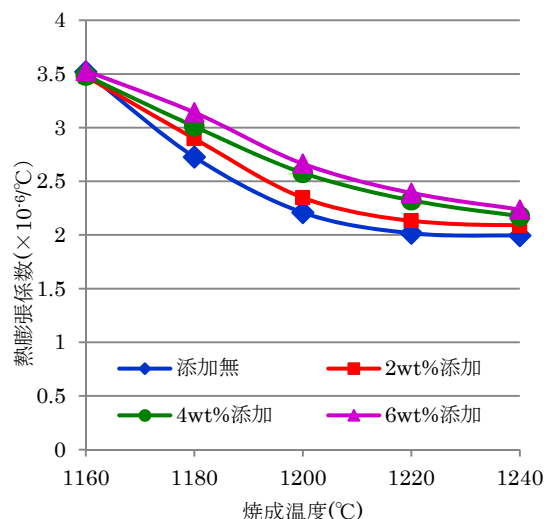


図 8 インド長石を添加した素地の焼成温度と熱膨張係数の関係

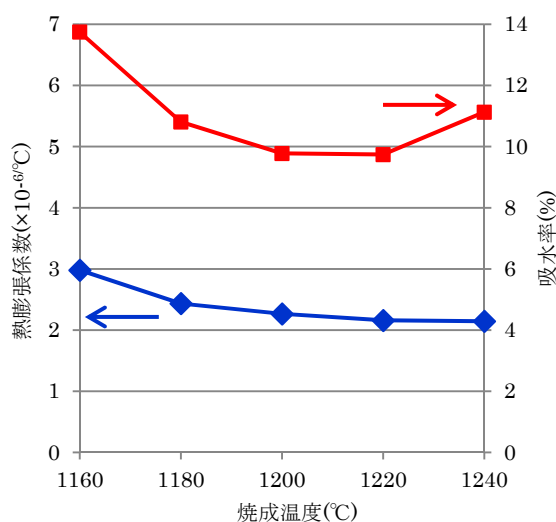


図 9 リン酸カルシウム 7 wt%インド長石 4 wt%添加した素地の焼成温度と熱膨張係数の関係

各焼成温度域で熱膨張係数が $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下で、吸水率も 10 %前後になる事が確認された。

4. まとめ

合成コーディエライトのシードを添加したマグネサイト-タルク-粘土系ベース坯土に対してリン酸カルシウムを添加することで、コーディエライトの生成が多くなり、それに伴って、熱膨張係数の低下が確認された。

リン酸カルシウムを多く添加すると、1160 °C

でも熱膨張係数の低下したが、素地の色が朱色に変化することが確認された。

インド長石を添加することで吸水率が低下することが確認され、ベース坯土に対してリン酸カルシウム 7 wt%インド長石 4 wt%添加することで、1200 °C 以下の焼成域において、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下で吸水率が 10 %程度になることが確認された。

参考文献

- 1) 国枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 29(7), p571-572 (1994)
- 2) 梅原一彦：“排ガス浄化用多孔性コーデュエライトハニカム”. セラミックス, 33(7), p530-533 (1998)
- 3) 国枝勝利ほか：“コーデュエライトー灰長石系低熱膨張素地の研究(I)”. 三重県窯業試験場年報, 26, p10-19 (1991)
- 4) 秋月俊彦ほか：“新規な耐熱素材の開発”. 長崎県窯業技術センター平成 22 年度研究報告, 58, p7-10 (2010)
- 5) 梶原秀志ほか：“土鍋用新素材の開発”. 長崎県窯業技術センター平成 24 年度研究報告, 60, p23-25 (2012)
- 6) 新島聖治：“合成コーデュエライトー粘土ー焼結助剤系耐熱素地の熱膨張特性”. 三重県工業研究所研究報告, 38, p106-110 (2014)
- 7) 岡本康男：“シード法によるコーデュエライトの低温合成”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p65-70 (2015)