

シード法によるコーディエライトの低温合成

岡本康男*

Synthesis of Cordierite at Low Temperature by Seeds Method

Yasuo OKAMOTO

Key words: Cordierite, Seeds method, Thermal Expansion, Water Absorption

1. はじめに

三重県は土鍋をはじめとする耐熱陶器の産地として有名であるが、そのほとんどがペタライト-粘土系素地である。ペタライトと粘土を1100 °Cで焼成するとβスポジュメンやβ石英固溶体が生成することで、素地の低膨張化が図られている¹⁾。このペタライトはアフリカのジンバブエや南米のブラジルで産出し、輸入されているが、昨今の円安基調により原料費が高騰しており、代替の低膨張素地の開発が望まれている。

その中で、自動車排ガスシステムのハニカムセラミックス²⁾にも用いられ、低膨張、耐熱衝撃性に優れたコーディエライトの利用が考えられるが、この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³⁻⁶⁾。しかしながら、この焼成温度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、マグネサイト-タルク-粘土系坯土に対して、合成コーディエライトをシードとして少量添加したところ、より低温域の1200 °C前後において、シードを添加しない素地よりもコーディエライトが生成されたことが確認できたので報告する。

2. 実験方法

マグネサイト-タルク-粘土系を出発原料とし、焼成後がコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot$

$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 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%をベース坯土の調合とした。またシード用のコーディエライト粉末はベース坯土に対して外割で1~5 wt%添加した。

また、シード粉末の微細化による影響を確認するため、コーディエライト粉末のみをφ5 mm アルミナビーズを投入したビーズミル (三井三池化工機 (株) MA-ISE-X 型) で固液比 1:10 のスラリーを 0.5 及び 12 時間湿式にて微粉碎をした。なお、微粉碎した結果は表 1 の通りとなった。

表 1 ビーズミルによるシードの粉碎時間とメジアン径の関係

粉碎時間(hour)	0	0.5	12
メジアン径(μm)	24.05	6.18	0.76

さらに、焼結助剤の影響を確認するためにインド長石、ネフェリンサイアナイト、ペタライトをシード添加したベース坯土に対して外割で5~15 wt%添加した。

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、φ6×120 mm の円柱成形体及び45×45×6 mm の直方体をそれぞれ作製した。これを室温~800 °C は、200 °C/h, 800~1100 °C の範囲は 100 °C/h, 1100~目的温度の範

* 窯業研究室

囲は 60 °C/h で昇温した後 1160~1300 °C で 1 時間保持して焼成した。なお、シード微粉碎の影響や焼結助剤の影響を確認する際の昇温条件も同様とし、1160~1240 °C 1 時間保持して焼成した。

φ 6×120 mm に成形した焼成素地は 50mm 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、φ 6×120 mm に成形した焼成素地残部をらいかい機にて 1 時間乾式粉碎した後に X 線回折装置（理学電機（株）RINT2500）にて生成相の同定とコーディエライト 110 面（10.4° 2θ CuKα）のピーク強度を確認した。また、45×45×6 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 シード添加の影響

ベース坯土及びシードを 1 および 5 wt% 添加して 1160 °C で焼成した素地とベース坯土を 1160 °C で焼成した後にシードを 1 wt% 添加した素地の X 線回折パターンを図 1 に示す。

いずれの X 線回折パターンにおいてもコーディエライト、ムライト、クリストバライト、マグネシアの生成が確認された。その中で、ベース坯土のみを焼成した場合はコーディエライトの 110 面（10.4° 2θ CuKα）のピークがほとんど確認できず、焼成後にシードのコーディエライトを 1 wt% 添加してもわずかにしかピークが確認できなかった。これに対して 1 wt% 添加して焼成した時の回折パターンにはピークが確認された。なお、シードの添加量を 5 wt% に増量してもピーク強度にはほとんど差異がなかった。

各焼成温度におけるコーディエライトの 110 面（10.4° 2θ CuKα）のピーク強度を図 2 に示す。

焼成温度を高くしていくことで、ベース坯土のみであってもコーディエライトの生成が確認された。しかしながら、1220 °C まではシードを添加することで生成によるピーク強度が大きくなるが 1240 °C 以上の焼成では差異がほとんどなくなった。

次に、ベース坯土及びシードを 1, 2 及び 5 wt% それぞれ添加して 1160~1300 °C で焼成した素地の吸水率を図 3 に、熱膨張係数を図 4 にそれぞれ示す。

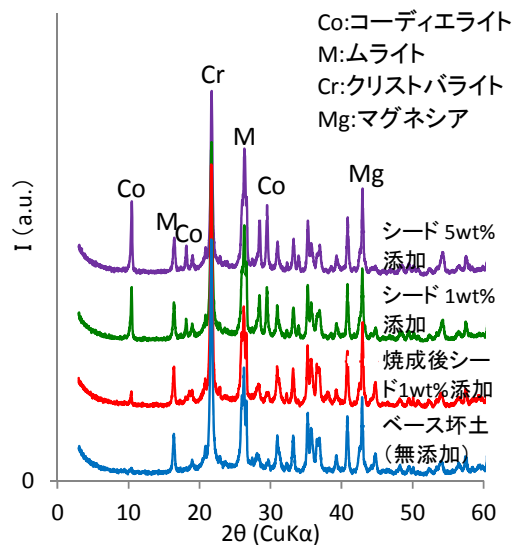


図 1 ベース坯土及びシード添加素地の X 線回折パターン (1160 °C 焼成, シード粒径 24.05 μm)

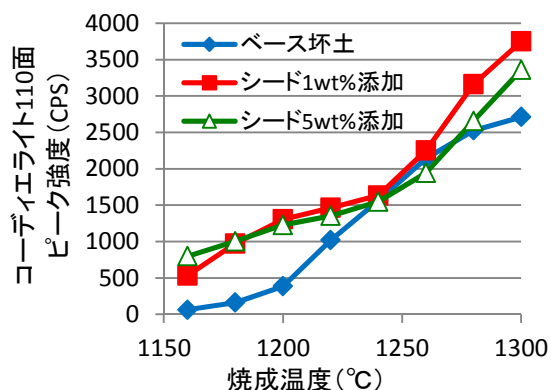


図 2 ベース坯土及びシード添加素地の焼成温度とピーク強度との関係 (シード粒径 24.05 μm)

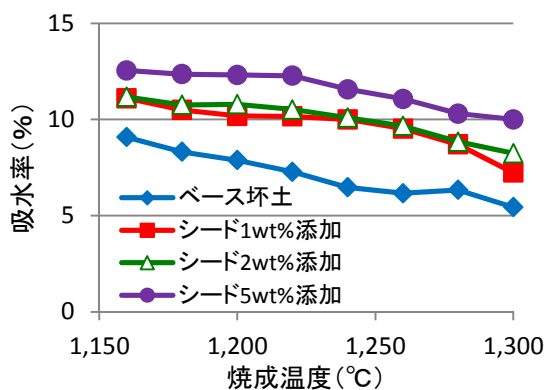


図 3 ベース坯土及びシード添加素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード粒径 24.05 μm)

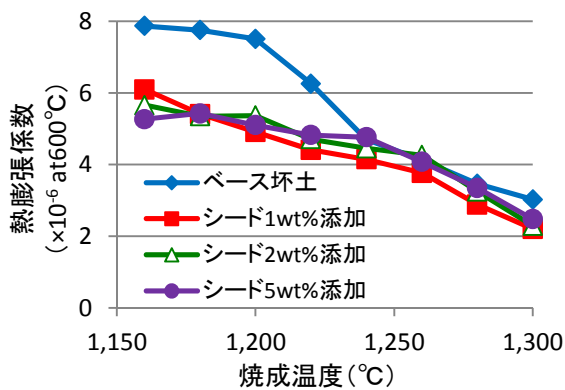


図4 ベース坯土及びシード添加素地の焼成温度と熱膨張係数との関係 (シード粒径 24.05 μm)

シードの添加量を増やすことによって、ベース坯土よりも吸水率が高くなった。また、1220 °C までの焼成範囲ではシードの添加量を増やすことによって、ベース坯土よりも熱膨張係数は小さくなった。これは図2の結果からも、1220 °C まではシードを添加することで低熱膨張性のコーディエライトがより多く生成しているためと考えられる。なお、シードを2及び5 wt%と添加量を多くしても各焼成温度における熱膨張係数に差異がみられなかった。

これらの結果から、シード添加量は1 wt%に、焼成温度範囲も1160~1240 °C が最適であることがわかったので、以降の実験ではこの条件で検討することにした。

3. 2 シード微細化の影響

シードのコーディエライト粉末をビーズミルで微粉碎物をベース坯土に1 wt%添加して1160 °C で焼成した素地の2θ: 5~15°でのX線回折パターンを図5に示す。

シード粒径を6 μmまで微細化することによって、コーディエライトの生成に伴うピーク強度(110面: 10.4° 2θ CuKα)が大きくなることが確認された。しかしながら、1.0 μm以下の0.76 μmまで微細化してもピーク強度に大きな変化が認められなかった。

3種類の粒度に微粉碎したシードをそれぞれ添加して1160~1240 °C で焼成した素地の吸水率を図6に、熱膨張係数を図7にそれぞれ示す。

シードを微細化することによって、吸水率は高くなることが分かった。また、1160 および 1180 °C

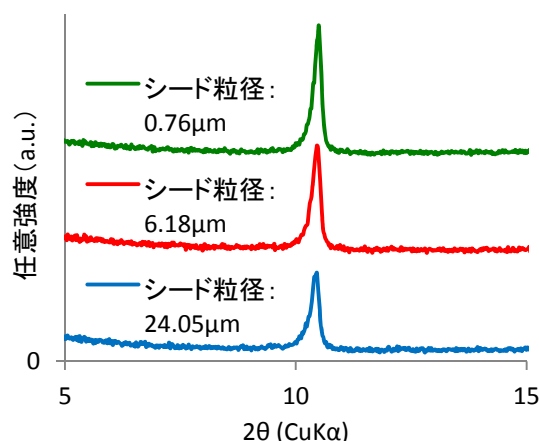


図5 シードを微細化した素地のX線回折パターン (1160 °C 焼成,シード添加量 1 wt%)

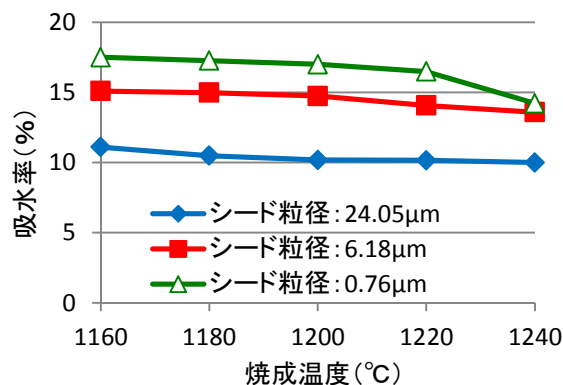


図6 微細化したシードを添加した素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード添加量 1 wt%)

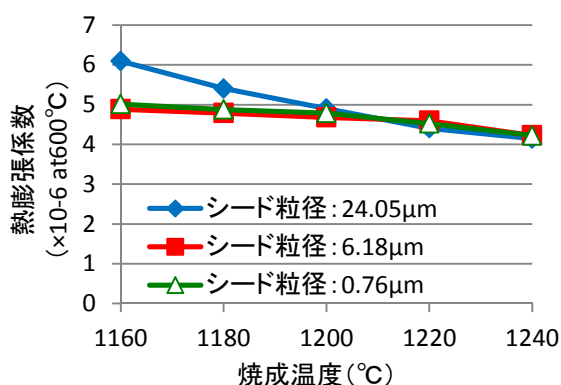


図7 微細化したシードを添加した素地の焼成温度と熱膨張係数との関係 (シード添加量 1wt%)

の焼成ではシードを 6 μm まで微細化することで熱膨張係数は小さくなった。このことは、図 5 から分かるように、低熱膨張性のコーディエライトがより多く生成しているためと考えられる。

なお 1.0 μm 以下まで微細化してもシード粒径が 6 μm の時とほとんど差異がなかった。これらの結果から、以降の実験ではビーズミルで 0.5 時間微粉碎したシードを 1 wt% 添加し、焼成温度範囲も 1160~1240 °C が最適であることがわかったので、以降の実験ではこの条件で検討することにした。

3. 3. 焼結助剤の影響

シード添加したベース坯土に対して、外割で 10 wt% のインド長石、ネフェリンサイアナイト、ペタライトを添加し、1160 °C で焼成した時の X 線回折パターンを図 8 に示す。

インド長石、ネフェリンサイアナイトを添加した時は 23° 付近を中心としたなだらかなピークがあり、ガラス相が多く生成していることが確認された。また、ガラス相にクリストバライトが取り込まれることで、そのピーク強度が小さくなった。また、ペタライトを添加した時はシードのみでの生成相以外に β 石英固溶体が生成したが、ガラス

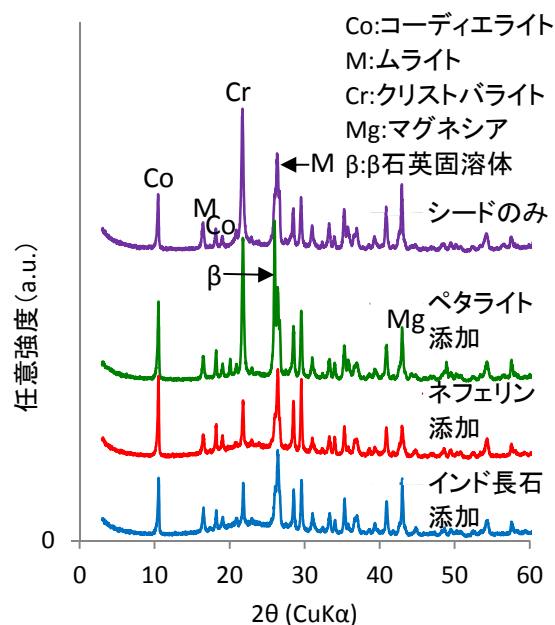


図 8 シードおよび各焼結助剤添加素地の X 線回折パターン (1160 °C 焼成, シード粒径 6.18 μm)

相を表す 23° 付近を中心としたなだらかなピークは確認できなかった。なお、いずれを添加しても

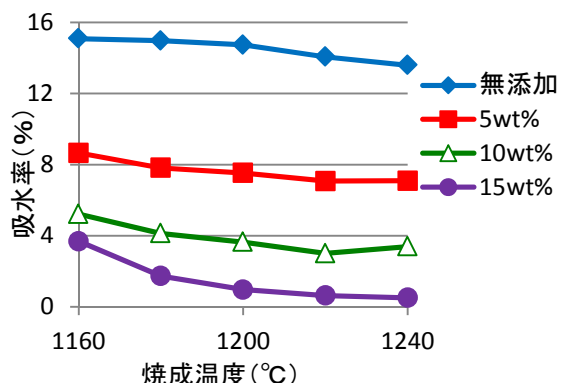


図 9 インド長石を添加した素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード粒径 6.18 μm)

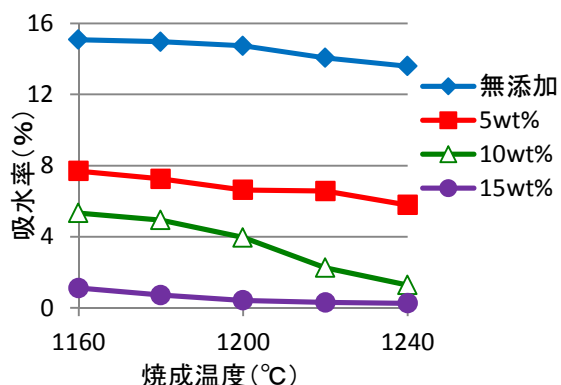


図 10 ネフェリンサイアナイトを添加した素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード粒径 6.18 μm)

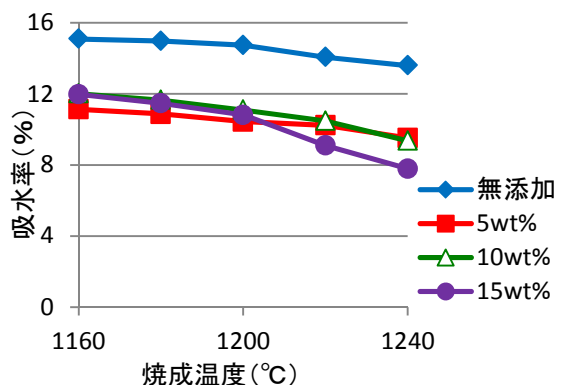


図 11 ペタライトを添加した素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード粒径 6.18 μm)

コーディエライトのピーク強度はあまり大きくならなかった。

シード添加したベース坯土に対して、外割で5, 10及び15 wt%のインド長石, ネフェリンサイアナイト, ペタライトを添加し, 1160~1240 °Cで焼成した素地の吸水率を図9~11にそれぞれ示す。

インド長石やネフェリンサイアナイトを添加した時は吸水率が小さくなり, その添加量が多くなることで吸水率がより小さくなった。このことは, ガラス相の生成により焼結が進んだためと考えられる, ペタライトを添加した時は吸水率があまり小さくならず, また添加量を変えてもほとんど差異がみられなかった。このことは, ガラス相が生成されていないことが主な要因と考えられる。

また, 同様に添加, 焼成した素地の熱膨張係数を図12~14にそれぞれ示す。

インド長石, ネフェリンサイアナイトを添加した時はいずれの焼成温度でも無添加の時よりも熱膨張係数が小さくなった。このことは, 高膨張であるクリストバライトの生成がほとんど見られなくなったためと考えられる。また, ペタライトを添加した時は無添加の時とほとんど変わらないものもあるが, 添加量を多くすることで, 熱膨張係数が小さくなるケースがある。このことは, コーディエライトよりも低膨張のβ石英固溶体が同時に生成したためと考えられる。

4. まとめ

マグネサイト-タルク-粘土系坯土にコーディエライトのシードを1 wt%添加すると, 1220 °C以下の焼成ではシードなしの坯土よりもコーディエライトが多く生成することが確認され, それに伴って素地の低膨張化ができた。

また, シードを微細化することで1180 °C以下の焼成でコーディエライトが多く生成することも確認され, それに伴って素地の低膨張化ができた。

さらに, インド長石, ネフェリンサイアナイトを添加することで, ガラス相の生成とクリストバライトの生成低減により, 素地の低吸水性, 低膨張化ができた。また, ペタライトを添加することでβ石英固溶体の生成による素地の低膨張化ができた。

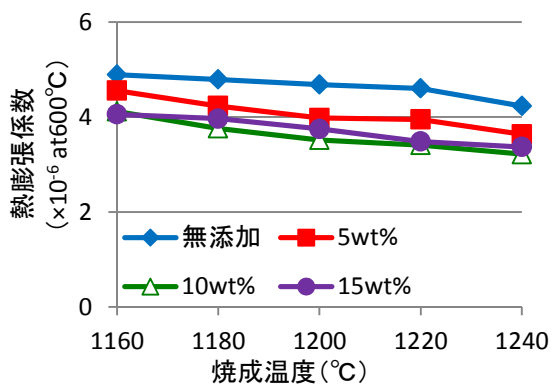


図12 インド長石を添加した素地の焼成温度と熱膨張係数の関係 (シード粒径 6.18 μm)

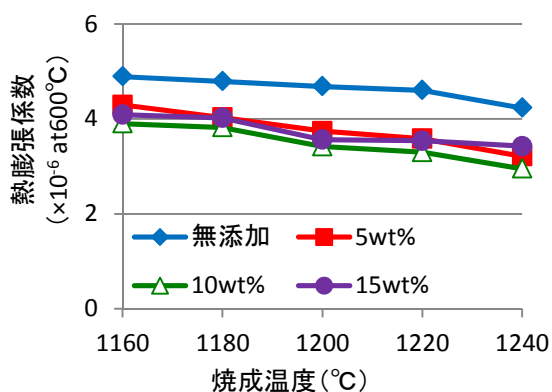


図13 ネフェリンサイアナイトを添加した素地の焼成温度と熱膨張係数の関係 (シード粒径 6.18 μm)

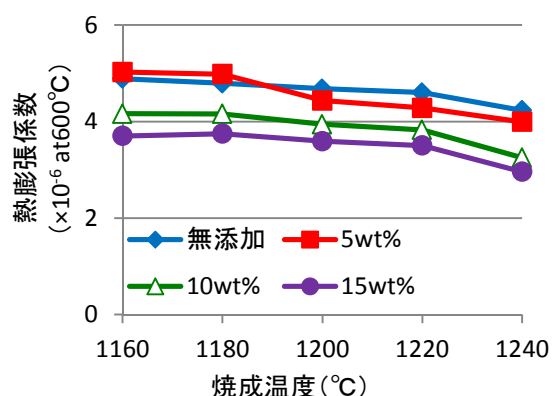


図14 ペタライトを添加した素地の焼成温度と吸水率との関係 (シード粒径 6.18 μm)

参考文献

- 1) 国枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 29, No.7, p571,572 (1994)
- 2) 梅原一彦：“排ガス浄化用多孔性コージェライトハニカム”. セラミックス, 33, No.7, p530-533 (1998)
- 3) 国枝勝利ほか：“コージェ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, Vol.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：“合成コーディ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)