蠟石—炭酸リチウム系から得られる緻密なスポデューメン素地^{*1}

素 木 洋 一・大 津 賀 望

(東京工業大学 工学部)

Dense Spodumene Bodies from Roseki (Pyrophyllite)-Lithium Carbonate Systems*

By

Yoichi SHIRAKI and Nozomu ŌTSUKA

(Tokyo Institute of Technology)

Lithia bodies having virtually zero porosity when fired between 1260° and 1320°C, were obtained by using pyrophyllite and lithium carbonate. These bodies were characterized by nearly zero thermal expansion, high mechanical strength, and excellent thermal-shock resistance.

The detected mineralogical compositions from X-ray analysis of these bodies consist of β -spodumene and/or β -spodumene-SiO₂ solid solution only, and the suitable molecular compositions of these bodies lie between 1.06 Li₂O·1.00 Al₂O₃·5.33 SiO₂ to 1.09 Li₂O·1.00 Al₂O₃·5.62 SiO₂.

[Received July 7, 1972]

1. 緒 言

著者らは 1952 年以来工業原料としての立場から蠟石の性質を研究し、その窯業原料としての特性については一部本誌にも発表したり¹⁻³⁾。引続き蠟石を合成鉱物の主原料としてどの程度利用可能であるかを種々検討した結果、蠟石—炭酸リチウムから生成される β -スポデューメンが窯業原料として多くの利点を有することを見出した⁴⁾。

β -スポデューメンは炭酸リチウム、カオリン、および石英とで容易に合成されるが⁵⁾、焼成温度範囲が著しく短かく、吸水率 1% 以下の素地は得られず、そのために E.G. Smoke⁶⁾ は素地の一部をフリットにし、次にこれに粘土を加えて 1020°~1120°C で焼成して吸水率 0.06% の素地を得ている。この素地の曲げ強度は最高で 420 kg/cm² である。同じ考え方で A.S. Moldvai⁷⁾ は Li₂CO₃、SiO₂、Al₂O₃ を用い 1100°C で β -スポデューメンを合成し、900°~1000°C で機械的強度が最高になる可塑性の大きなイライト質粘土を 30% 加えて、1000°C で焼成可能な素地をつかった。しかし気孔率は 14% と大きく、耐圧強度はわずかに 400 kg/cm² であった。R.P. White と G.R. Rigby⁸⁾ は E.J. Smoke と同じ研究を行なったが、使用する原料の鉱物学的、化学的、

およびとくに物理的性質の差によって化学組成を同じに調整しても得られる素地は正の熱膨脹を示したり、あるいは負の熱膨脹を示したりするという重要な結論を示した。これはおそらくスポデューメン組成のガラスの生成割合の差によるとみてよい。

蠟石はわが国に豊富に産出し、均質な品質のものが原料として得られやすく、とくにその化学組成がスポデューメンの合成に適すること、すなわち最小限度の工程で調整できること、および脱水による分解温度が炭酸リチウムの分解温度 (620°~720°C) と一致し、しかもその際のパイロフィライトの大きな膨脹のために、Hedvall 効果⁹⁾ が期待でき、また収縮の小さな素地となる可能性がある。

本報告はこのような観点から基礎実験を進め、カオリン鉱物と石英を出発原料とした場合よりもはるかに簡単で、しかも工業化の実験においても数々の利点が得られたので、その大要を報告する。

2. 使用原料と試料の調整

広島県庄原市・矢野勝光山蠟石原鉱を粗砕し、ボールミルで湿式粉碎後水篩操作を行ない、20 μ 以下を試料とした。水篩物は図-1 に示す X 線回折図から明らかにパイロフィライトを主成分とし、石英とわずかなカオリン鉱物からなり、その化学組成は表-1 のようで

^{*1} 蠟石の研究 III
Studies on Roseki III

P : pyrophyllite Q : quartz K : kaolin mineral
Fig. 1. X-ray diffraction analysis of Roseki (pyrophyllite) employed.

Table 1. Chemical analysis of Roseki (pyrophyllite).

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	Total
71.76	0.23	22.92	0.12	0.19	tr.	0.48	0.12	4.85	100.67

Fig. 2. Particle size distribution analysis by Andreasen pipette method of elutriated Roseki.

Fig. 3. DTA and loss of weight on heating of Roseki.

Fig. 4. Thermal expansion of Roseki.

ある。

水鋳物の粒度分布を図-2、示差熱分析及加熱減量を図-3に、また熱膨脹曲線を図-4に示す。

使用した炭酸リチウムは守随試薬1級で、これを磁製

Table 2. Molecular compositions of samples.

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
1	5.36	1.00	0.30 ₆
2	5.41	1.00	0.70 ₃
3	5.33	1.00	1.05 ₇
4	5.45	1.00	1.51 ₃
5	5.55	1.00	1.95 ₇

ボールミルで 20 時間乾式で微粉碎した。

試料の作製方法は次のようである。

水鋳蠟石と炭酸リチウムとの比率を変えた混合物をポリエチレン容器に珪瑯球石と蒸溜水（混合物に対し 60 wt%）を加え、10 時間湿式混合を行なったのち乾燥した。乾燥物はさらに 2 時間乾式粉碎し、篩を用いて成形用顆粒とした。湿式混合を 10 時間にきめたのは、成形体を焼成したのち試料の表面を拡大鏡でみた場合、スポット状のガラス部分が認められなくなる混合時間である。蠟石と炭酸リチウムとの混合割合は、Li₂CO₃ 5～25% の間にとり、組成は正確を期すため煅焼物を化学分析し、mol 比で求めた。試料の組成は表-2 のようである。

3. 焼成実験と結果

3.1 熱膨脹

各種混合試料をデキストリン溶液を用い、成形圧 300 kg/cm² で 10×10×60 mm の試験体を成形し、室温から 1200°C までの熱膨脹を測定した。結果を図-5 に示す。図から明らかなように、炭酸リチウムの添加量が多くなるに従い約 550°C を超えると膨脹は大きくなり、逆に 900°C を超えると焼結の進行のために収縮が大きくなる。

Fig. 5. Thermal expansions of Roseki-lithium carbonate system (ref. to Table 2).

Table 3. Mineralogical compositions of fired Roseki-lithium carbonate mixture.

Firing temp. (°C)	Compositions of samples				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
1000	{ quartz pyrophyllite anhydride silica O	{ quartz pyrophyllite anhydride silica O	β -spodumene* ²	{ β -spodumene* ² Li-meta silicate	{ β -spodumene* ² Li-meta silicate
1100	{ quartz β -spodumene* ² mullite silica O	{ quartz β -spodumene* ² mullite	β -spodumene* ²	{ β -spodumene* ² Li-meta silicate	{ β -spodumene* ² Li-meta silicate
1200	{ quartz β -spodumene* ² mullite cristobalite	{ quartz β -spodumene* ² mullite	β -spodumene* ²	{ β -spodumene* ² Li-meta silicate	
1300	{ quartz β -spodumene* ² mullite cristobalite	{ β -spodumene* ² mullite	β -spodumene* ²		
1400	{ mullite cristobalite				

*² β -spodumene and/or β -spodumene-SiO₂ solid solution

Fig. 6. DTA of Roseki-lithium carbonate mixtures.

3.2 示差熱分析

5種類の試料の熱分析の結果は図-6のようである。炭酸リチウムの量が増加するに従って 600°C 付近の吸熱ピークの温度は高温側に移り、同時に非対象性が顕著になる。この理由は炭酸リチウムの分解と蛭石の脱水とともに、両者の反応が進むことに起因するためである。

3.3 焼成物の鉱物組成

各試験体を 1000°~1400°C 間の所定温度に 1 時間保持し、放冷し、それぞれの試料についてX線回析を行なって生成鉱物の同定を行なった。結果は図-7と表-3のようである。

試料 No. 1 と No. 2 の 1000°C 焼成物には R. Roy の命名した Silica O¹⁰⁾ が生成されるが、1100°C 以上では“ β -スポデューメン” (β -スポデューメンあるいは β -スポデューメン-シリカ固溶体の略)となる。No. 1 試料の 1400°C 焼成物ではこの成分はガラス化し、ムライトとクリストバライトのみの結晶相となる。試料 No. 3 は 1000°C から 1300°C までの焼成温度範囲では“ β -スポデューメン”のみが構成鉱物としてみられる。リチウム含有量の多い No. 4 と No. 5 の試料では、1000°C 焼成で“ β -スポデューメン”と Li-メタ珪酸塩が生成される。

Si-O : silica O M : mullite
Q : quartz P : pyrophyllite anhydride
Sp : β -spodumene*² Cr : cristobalite

Fig. 7(1). X-ray diffraction analysis of fired No. 1 composition (ref. to Table 2).

Table 4. Physical properties of fired Roseki-lithium

Sample No.	Molecular composition			1000°C					1100°C				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Firing shrinkage (%)	Porosity (%)	Water absorption (%)	Bulk sp. gr.	Mod. of rupture (kg/cm ²)	Firing shrinkage (%)	Porosity (%)	Water absorption (%)	Bulk sp. gr.	Mod. of rupture (kg/cm ²)
1	5.36	1.00	0.30 ₆	+ 6.7	48.2	37.0	1.34	55	+1.0	47.1	35.0	1.35	80
2	5.41	1.00	0.70 ₉	+ 2.0	47.5	36.6	1.30	107	+1.8	43.5	39.4	1.29	112
3	5.33	1.00	1.05 ₇	+ 2.0	49.2	40.8	1.21	234	0.3	46.5	35.8	1.30	260
4	5.45	1.00	1.51 ₃	11.0	22.4	12.3	1.83	459	13.7	2.3	0.7	2.15	493
5	5.55	1.00	1.95 ₇	14.0	16.6	8.9	1.92	321	16.8	4.8	2.2	2.17	272

Fig. 7(2). X-ray diffraction analysis of fired No. 2 composition (ref. to Table 2).

Fig. 7(3). X-ray analysis of fired No. 3 composition (ref. to Table 2).

なお、宇田川、井川⁽¹⁾によると高純度須坂産パイロフィライトと炭酸リチウムとの等 mol 混合物では 500°C で既に Silica O が生成される。

3.4 焼成体の物理的性質

3.1 と同様の試験体を用い、1000°~1400°C の間で所定の温度に 1 時間保持した焼成体の物理的性質の平均値を表-4 に示す。

3.5 焼成体の熱膨脹

上記と同じ焼成体について 1000°C までの熱膨脹を測定した。結果をまとめて 図-8 に示す。

試料 No. 1 は石英または生成されたクリストバライトのために全般的に膨脹率はやや大きい。No. 2 では 1100°C と 1200°C 焼成体に石英による異常膨脹がみら

れるが、1300°C 焼成体では“β-スボデューメン”とムライトの組成物になるため、膨脹は小さく、ほぼ直線になる。No. 3 は、5 種類のうちで膨脹は最も小さく、1000°~1100°C 焼成体は 900°C を超えると収縮に移行する。1300°C 焼成体はすべての素地のうちで熱膨脹率は最小になり、600°~1000°C 間の熱膨脹係数は 0.87₅ × 10⁻⁶/°C となる。No. 4 では 1000°C 焼成体は 950°C を超えると収縮に移り、1100°~1200°C 焼成体はこの温度で軟化をはじめる。No. 5 は No. 4 と同じ傾向を示すが、ガラスの影響が明瞭に認められる。

3.6 熱衝撃抵抗性

5 種類の組成のうち、目的とする結果が得られた試料 No. 3 素地について熱衝撃抵抗性をしらべた。試験方法

carbonate mixtures.

1200°C					1300°C					1400°C				
Firing shrinkage (%)	Porosity (%)	Water absorption (%)	Bulk sp. gr.	Mod. of rupture (kg/cm ²)	Firing shrinkage (%)	Porosity (%)	Water absorption (%)	Bulk sp. gr.	Mod. of rupture (kg/cm ²)	Firing shrinkage (%)	Porosity (%)	Water absorption (%)	Bulk sp. gr.	Mod. of rupture (kg/cm ²)
+ 1.1	45.8	33.3	1.38	123	10.7	14.7	7.6	1.97	268	14.3	0.8	0.4	1.91	176
+ 1.1	45.9	35.4	1.30	164	+ 1.8	43.2	31.3	1.38	230	+ 0.3	—	—	—	—
10.3	24.9	14.2	1.79	427	13.0	<1.0	<0.1	2.14	679	—	—	—	—	—
17.2	1.6	0.9	2.06	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Sp: β -spodumene*2 Li-M: lithium meta silicate
Fig. 7(4). X-ray diffraction analysis of fired No. 4 composition (ref. to Table 2).

Fig. 7(5). X-ray analysis of fired No. 5 composition (ref. to Table 2).

Fig. 8. Thermal expansion of fired Roseki-lithium carbonate system.

Table 5. Decrease of bending strength after quenching in water (No. 3 composition).

Firing temp. (°C)	400°C-water		800°C-water	
	1 cycle (%)	3 cycles (%)	1 cycle (%)	3 cycles (%)
1000	0	11.2	22.2	23.6
1100	0	8.6	19.8	21.6
1200	0	1.9	23.0	23.8
1300	0	9.7	31.8	38.2

Table 6. Body compositions for determining the range of firing temperature.

Sample No.	Mol composition			Raw materials	Calcine preparation
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O		
3	5.33	1.00	1.06	Roseki-Li ₂ CO ₃	1000°C, electric furnace
6	6.16	1.00	1.14	Roseki (kaolin rich)-Li ₂ CO ₃	1250°C, electric furnace
8	4.54	1.00	1.20	kaolin-silica-Li ₂ CO ₃	1250°C, electric furnace
9	5.76	1.00	0.92	elutriated Roseki-commercial Li ₂ CO ₃	1270°C, rotary kiln
10	5.78	1.00	1.14	ditto	ditto

は 3.1 と同様の方法でつくった同じ大きさの試験体を 400°C と 800°C の温度に 2 時間保持し、20°C の水中に急冷し、この操作を 1 回および 3 回繰返したのちの曲げ強度を測定し、その低下率を求めた。結果を表-5 に示す。

試験後の試料には肉眼的には何ら亀裂は発生しておらず、強度の低下率も少ない。類似の実験で緻密なコーディエライト素地では 400°C から急冷すると試験体は破壊するという¹²⁾。筆者らの実験した市販緻密コーディエライト素地では 300°C から急冷した場合の曲げ強度低下率は 1 回で既に約 60% であった。これらの結果からみて No. 3 素地は緻密焼結体として十分利用できることがわかる。

3.7 焼成温度範囲

試料 No. 3 の化学組成を基礎とし、これを鉱物組成および化学組成のいくらか異なる蠟石を使用した場合、カオリン-SiO₂-Li₂CO₃ 組成の場合、あるいは工業用炭酸リチウムなどを用いた素地を数種類調整して、焼成収縮、吸水率、および高温顕微鏡観察から焼成温度範囲に影響する因子を検討した。実験試料は次のようである。

試料 No.	素地の組成	予備焼成温度
3	蠟石-Li ₂ CO ₃ (前記素地)	電気炉で 1000°C
6	蠟石 (カオリンのやや多いもの)-Li ₂ CO ₃	同上, 1250°C
8	朝鮮カオリン-珪酸-Li ₂ CO ₃	同上, 1250°C
9	製紙用蠟石クレー (No. 3 に類似)-工業用 Li ₂ CO ₃	ロータリーキルンで 1230°C
10	同上	同上, 1220°C

これらの素地の組成は表-6 のようである。

ここで用いた焼成温度範囲というのは、焼成体の吸水率が 1% 以下で収縮の増加と形状の軟化が認められない領域とした。軟化の状態は直径 15 mm、厚さ 5 mm の乾式加熱成形体を用いた。素地を 1250°C から軟化を示すまで 10°C ごとにそれぞれ所定温度に 30 分保持して放冷した。測定結果を表-7 に示す。

これらの試験体の形状を図-9 に示し、ライト高温加熱顕微鏡装置を用いてとった試験結果を図-10 に示す。なお昇温速度は 700°C まで 5°~8°C/min、700°~1550°C までは 3°C/min とした。すなわち以上の結果からみて Li₂O/Al₂O₃ 比が 1 よりもやや大きな素地の方が焼成温度範囲は広く良好で、No. 8 の結果からみて使用する蠟

石にはカオリンが混在しない方が望ましいようである。蠟石はカオリン-珪酸混合物に比較して焼成収縮が小さいことの他に、炭酸リチウムとの混合も容易であることは反応の面と合わせてスポデューメン素地をつくるのに極めて有効な原料であるといえる。高温顕微鏡観察の結果から、隅の部分がまるくなり始めてから半球状になるまでの温度範囲の広い素地は、焼成温度範囲が広いとみてよい。

上記の実験から、Li₂O の量が加熱性状に大きく影響し、Li₂O/Al₂O₃ 比が 1 よりも大きい組成にすると吸水率

Fig. 9. Shape of bodies No. 3, No. 6, No. 8, No. 9 and No. 10 after firing at various temperatures.

Table 7. Firing shrinkage and water absorption of bodies.

Firing temp. (°C)	No. 3		No. 6		No. 8		No. 9		No. 10	
	Absorption (%)	Shrinkage (%)	Absorption (%)	Shrinkage (%)	Absorption (%)	Shrinkage (%)	Absorption (%)	Shrinkage (%)	Absorption (%)	Shrinkage (%)
1250	15.0	6.5	—	—	22.8	19.8	—	—	0.65	18.5
1260	5.0	12.4	—	—	15.7	22.4	—	—	<0.1	18.5
1270	2.2	12.9	—	—	10.1	25.8	10.5	12.6	<0.1	18.5
1280	0.87	12.9	—	—	3.59	28.3	4.25	14.6	<0.1	18.2
1290	0.85	12.1	37.7	—	0.73	28.3	0.95	15.9	<0.1	17.6
1300	0.83	12.1	36.6	+2.0	0.68	27.3	0.86	16.6	<0.1	17.3
1310	0.20	11.4	36.0	+1.0	0.87	27.6	0.15	16.6	—	17.5
1320	—	—	35.7	+0.6	0.89	—	<0.1	16.6	—	16.0
1330	—	—	30.3	2.0	—	—	<0.1	16.9	—	—
1340	—	—	7.53	12.3	—	—	—	—	—	—
1350	—	—	1.00	14.2	—	—	—	—	—	—
1360	—	—	1.05	13.3	—	—	—	—	—	—
1370	—	—	1.25	13.3	—	—	—	—	—	—

Fig. 10. Softening behavior of bodies No. 3, No. 6, No. 8 and No. 10 by heating microscope.

Table 8. Body compositions for determining the most suitable content of Li_2O .

Sample No.	Compositions by weight			Molecular compositions		
	Roseki	Lithium Carbonate		SiO_2	Al_2O_3	Li_2O
11	100	0		—	—	—
12	97.53	2.47		5.62	1.00	0.15 ₉
13	95.06	4.94		5.60	1.00	0.32 ₃
14	92.59	7.41		5.62	1.00	0.50 ₂
15	90.12	9.88		5.62	1.00	0.68 ₇
16	87.65	12.35		5.62	1.00	0.88 ₆
17	85.18	14.82		5.62	1.00	1.09 ₆

Fig. 11. Relations between Li_2O content and some physical properties of 1250°C fired body.

Fig. 12. Refractoriness of Roseki-lithium carbonate system. Determined by the high-temperature microscope.

Fig. 13. Thermal expansion of Roseki-lithium carbonate systems fired to 1250°C and maintained 5 hours. Effect of the Li_2O content.

1.0% 以下の焼結体が得られることが明らかになったので、さらに Li_2O の量を再検討するため $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比率を 0.16 から 1.09 まで変えた素地を調整して焼結実験を行なった。原料には勝光山鉱業所で特クレーとして市販している水簾物と試薬 1 級炭酸リチウムを用いた。調合物を湿式ボールミルで 18 時間混合し、脱水、乾燥後ブリケットに成形、 1230°C で 16 時間保持して焼成し、微粉碎して実験試料とした。組成を表-8 に示す。

これらの粉砕物を同様の方法で加圧成形し、 1250°C で 5 時間保持して焼成した。 Li_2O 含有量と物理的性質との関係を 図-11 に示す。またこれらの試料の一部で高温顕微鏡を用いて軟化開始温度から半球状になるまでの温度差を求めた。結果は 図-12 のようである。すなわち試料 No. 16 ではこの温度範囲は極めて短かく、 Li_2O のやや多い No. 17 で差が認められるようになる。

各試験体の熱膨脹率は 図-13 のようで、No. 15, 16, 17 は類似の膨脹を示すが、No. 17 を除きこの焼成温度では吸水率が大きい。なお、No. 16 と No. 17 は“ β -スポデューメン”のみからなり、No. 15 にはムライトが共存し、No. 11 を除くその他の素地はムライト、クリストバライト、石英、および少量の“ β -スポデューメン”からなることが X 線回折で確認された。

試料 No. 16 では $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 0.88₆ であるが、No. 17 は 1.09 である。高温顕微鏡観察の結果と焼成温度範囲を調べた前述の結果とを併せ考えると、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を 1 よりわずかに大きくすることによって焼成

Fig. 14. Thermal expansion of fired Roseki- Li_2CO_3 - ZrSiO_4 bodies.

Table 10. Physical properties of fired Roseki-Li₂CO₃-ZrSiO₄ bodies.

Body	1200°C			1250°C			1300°C		
	Absorption (%)	Porosity (%)	Mod. of rupture (kg/cm ²)	Absorption (%)	Porosity (%)	Mod. of rupture (kg/cm ²)	Absorption (%)	Porosity (%)	Mod. of rupture (kg/cm ²)
L ₁ Z ₁	—	—	195	25.9	40.1	213	12.1	23.3	—
L ₁ Z ₂	—	—	168	26.2	40.8	234	13.4	25.7	—
L ₁ Z ₃	—	—	121	26.4	41.6	185	15.6	27.5	—
L ₂ Z ₁	—	—	142	30.9	43.9	183	30.7	43.6	—
L ₂ Z ₂	—	—	154	32.4	45.4	214	32.4	43.3	—
L ₂ Z ₃	—	—	112	25.3	48.1	230	28.4	42.5	—
L ₃ Z ₁	11.9	22.7	85.4	0.5	1.1	—	—	—	—
L ₃ Z ₂	4.0	5.8	71.8	0.6	1.4	—	—	—	—
L ₃ Z ₃	0.7	1.6	87.4	0.9	2.0	—	—	—	—

Table 9. Body compositions of Roseki-lithium carbonate-zircon system.

Symbol	Roseki	Li ₂ CO ₃	Zircon
L ₁ Z ₁	90	5	5
L ₁ Z ₂	85	5	10
L ₁ Z ₃	80	5	15
L ₂ Z ₁	85	10	5
L ₂ Z ₂	80	10	10
L ₂ Z ₃	75	10	15
L ₃ Z ₁	80	15	5
L ₃ Z ₂	75	15	10
L ₃ Z ₃	70	15	15

Sp: β -spodumene*2 Z: zircon
Fig. 15. X-ray diffraction analysis of L₃Z₃ body
(75% Roseki, 10% Li₂CO₃, 15% ZrSiO₄).
Fired to 1300°C.

温度範囲を拡大することができ、気孔率、吸水率が1%以下の緻密素地が得られることが再確認された。

3.8 ジルコン添加の効果

蠟石-炭酸リチウム系で得られるβ-スポデューメン素地でも緻密な焼結体が得られる焼成温度範囲は最大40°Cであり、性質を向上させてこれを少しでも広げることができれば、極めて有利になる。この目的のために一般にコーディエライト磁器に利用されているジルコンの添加¹³⁾を検討した。素地の組成は表-9のようである。素地の調整、その他は前記と同様であるが、ジルコンだけはあらかじめ20μ以下に粉碎した。

得られた焼成体の物理的性質を表-10に、熱膨脹曲線を図-14に示す。

すなわち、この系の中ではL₂Z₁とL₂Z₃が熱膨脹率が最も小さいが、吸水率は大きく曲げ強度は200 kg/cm²程度で、目的とする素地は得られなかった。

先に表-6に示したNo. 6試料(1.14 Li₂O・Al₂O₃・

6.16 SiO₂) 100に対しジルコンを15を混合した素地を用い焼成温度範囲を焼成収縮、吸水率、高温顕微鏡観察、およびX線回折で検討を加えた。これらの結果を総合すると、1330°C焼成では吸水率は17.9%、1340°Cで0.1%以下になるが1350°Cでは軟化をおこし、焼成収縮は1330°Cから1340°Cの間で4.8%から11.0%になる。従ってジルコンの効果は認められないわけである。X線回折結果からみると、ジルコンはこの温度までそのままの状態に残っていることから生成ガラスの粘度を増加させる役目はもっていないことになる。一例としてL₂Z₃素地のX線回折結果を図-15に示す。

4. 結 言

β-スポデューメンの合成に原料として蠟石を用いれば、焼成温度範囲の広い、緻密な低膨脹リチアセラミックスを容易につくることが可能である。蠟石を構成するパイロフィライトは熱分解のときに大きな膨脹をおこし、この温度範囲が炭酸リチウムの分解温度と一致することは固相反応を容易にする。さらに焼成収縮が小さいことはあらかじめ合成してそれから製品をつくるという二重の操作をさけることも使用目的によっては可能である。とくに工業上重要なことは、実験の途上で偶然見出したことであるが、調合比率をまちがえて炭酸リチウムを過剰にして煅焼しても、蠟石を後入れすれば類似の性質の焼結体が得られるという点である。

カオリンと珪酸を出発原料とするよりも蠟石を用いた方が製造工程が簡単で、焼成収縮は小さく、焼成温度範囲も広くとれる。従ってカオリンを多く含む蠟石は好ましくない結果を与える。

気孔率を0.1%以下にし、石英ガラスよりも低膨脹の素地を得るためには従来いわれていた、SiO₂-Al₂O₃-Li₂O系における組成よりもLi₂Oの比率をやや多くすることが蠟石を主原料とするときには必要である。この理由については現段階では不明である。

本研究に使用した蠟石には絹雲母に由来するアルカリ²⁾が0.6%内外存在するが、絹雲母の影響については今後の問題である。なお、工業的規模における製造条件

およびリチアセラミックスの製造研究については続報として報告する。

本研究の遂行に当り、種々の面でご援助頂いた(株)勝光山鋳業所および旭硝子(株)の方々に深く感謝する。

文 献

- 1) 素木洋一, 窯協 60 [675] 366-72 (1956).
- 2) 素木洋一, 井上 章, 窯協 73 [9] 187-95 (1965).
- 3) 素木洋一, 窯協 73 [10] 207-12 (1965).
- 4) 素木洋一, 大津賀 望, “窯業品の製造方法” 特許公報, 昭和 47 年 3 月 25 日.
- 5) E.J. Smoke, *J. Am. Ceram. Soc.* 34 [3] 87-90 (1951).
- 6) E.J. Smoke, *Ceram. Age* 13, July (1953).
- 7) A.S. Moldvai, *Acta Chimica Academiæ Scientiarum Hungaricæ* Tomus 17-1-37 (1951).
- 8) R.P. White, G.R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 53, 324-34 (1954).
- 9) A. Hedvall, *Z. f. angew. Chem.* 44, 781-88 (1931).
- 10) R. Roy, *Z. Krist.* 111, 185-89 (1959).
- 11) 宇田川重和, 井川博行, パイロフィライトと炭酸リチウムとの固相反応の機構についての研究, 窯業協会年会講演要旨集 (1972) p. 111.
- 12) K.A. Gebler, H.R. Wisely, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 [5] 163-65 (1949).
- 13) Anon., B.I.O.S. Report No. 1459, Item 22, p. 180.
- 14) R.L. Stone, Bulletin 25, Eng. Exp. Station, North Carolina State College, The University of North Carolina (1943).

(7/7/1972 受付)