コーディエライトセラミックスの焼結挙動に及ぼすカオリン原料中の不純物の影響

中原理栄・近藤祥人・中川善兵衛*・濱野健也**

香川県工業技術センター, 761-8031 高松市郷東町 587-1

*秋田大学工学資源学部附属素材資源システム研究施設, 010-8502 秋田市手形学園町 1-1

**元東京工業大学, 194-0043 東京都町田市成瀬台 3-31-10

Effect of Impurity in Starting Kaolin Materials on Sintering Behavior of Cordierite Ceramics

Masae NAKAHARA, Yoshihito KONDO, Zenbe-e NAKAGAWA* and Kenya HAMANO**

Kagawa Industrial Technology Center, 587-1, Goto-cho, Takamatsu-shi 761-8031

*Research Institute of Materials and Resources, Faculty of Engineering and Resources Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita-shi 010-8502

**3-31-10, Narusedai, Machida-shi 194-0043

Effect of impurities in kaolin materials on the sintering behavior of the cordierite ceramics was studied. Three kinds of kaolins were used, that is, Georgia kaolin, Chinese kaolin and New Zealand kaolin. Georgia kaolin without α -quartz and cristobalite only gave a dense sintered body. α -quartz contained in both Chinese kaolin and New Zealand kaolin would retard the densification of sintered bodies. In the case of Chinese kaolin, chemical components except for MgO , Al_2O_3 and SiO_2 in mixture accelerated the generation of liquid phase at above $1300^\circ C$ and apparent porosity in sintered body decreased by liquid phase sintering. In the case of New Zealand kaolin, cristobalite and α -cordierite crystallized at higher temperature than that of Georgia kaolin and Chinese kaolin.

[Received April 19, 1999; Accepted October 7, 1999]

Key-words : Cordierite ceramics, Kaolin material, Quartz, Densification

1. 緒 言

コーディエライトセラミックスは、低熱膨張性で熱衝撃抵抗性が大きいので、耐熱食器、電熱用耐火材、高周波の電気絶縁用磁器などとして利用されてきた。近年では、コーディエライト結晶の熱膨張の異方性を利用して、配向させることにより熱膨張係数を更に小さくした自動車排ガス浄化用触媒担体（ハニカム）も開発されている。これらの材料の多くは天然原料から合成されることが多く、多孔質な組織となっている。これに対して、晶化焼結法^{1),2)}やゾル-ゲル法^{3),4)}などの手法を用いた高純度で緻密なコーディエライトセラミックスは、製造工程が複雑で高コストではあるが、集積回路用基板材料としての用途が期待され、今後さまざまな分野での活用が望まれている。

著者らは、これまで安価で容易な製造工程により緻密で高強度なコーディエライトセラミックスを得るために、天然原料のジョージアカオリン及び中国産タルクとアルミナを出発原料とした製造工程について検討してきた^{5)~8)}。その結果、湿式ボールミル粉砕法により、各原料粉末の粒径を小さくするとともに、原料粉末を均一に混合分散させることで、天然原料からも緻密で高強度な焼結体を得られることを明らかにした⁸⁾。

一方、墨ら⁹⁾はニュージーランドカオリンをカオリン原料としたコーディエライトセラミックスの焼結過程では、カオリンの結晶形態が緻密化を阻害する要因の一つであることを報告している。使用したニュージーランドカオリンは石英やクリストバライトなどのシリカ鉱物を含んでおり、緻密化を困難にしている要因は、結晶形態のほかにも原料に含まれているカオリン鉱物以外の不純物成分の影響等も考えられる。

本研究では、純度の異なるカオリンを使用した焼結実験を行い、含有不純物の焼結過程に及ぼす影響を検討した。その結果、石英を含む原料では緻密化が阻害される傾向がみられたので、石英を含まないジョージアカオリン、タルク、アルミナ配合物に石英を若干添加した系についても焼結挙動を検討し両者の

の試験結果を併せて報告する。

2. 使用原料

本研究で使用した原料は、カオリンとしてジョージアカオリン（住友商事、KCS-SD）、中国カオリン（美濃窯業、KHカオリン）、ニュージーランドカオリン（NEW ZEALAND CHINA CLAYS LTD.）の3種類と、中国産タルク（松村産業、Hi Filler #10）、 α -アルミナ（昭和電工、AL-160SG）、 α -石英（WACOMSIL, H1-1500）である。各原料の化学組成を表1に示す。ジョージアカオリンは、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等の含有量が多く、コーディエライトの化学成分である MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 以外の不純物成分の合計量は2.94%であった。中国カオリンの不純物成分の合計量は1.93%で、ジョージアカオリンに比べると化学組成としては純度の高い原料であった。ニュージーランドカオリンの全不純物量は0.67%で、3種類のカオリン原料の中では最も高純度の原料であった。タルクの全不純物量は0.22%で、従来使用してきたタルクに比べて純度の高い原料を使用した。

3種類のカオリンとタルクをそれぞれ、 $1000^\circ C$ で5h仮焼

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

material	mass%									
	lg.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	
Georgia kaolin	14.6	43.8	38.7	0.54	1.86	—	0.06	0.39	0.09	
Chinese kaolin	18.9	44.6	34.6	0.42	0.63	0.14	0.16	0.28	0.30	
New Zealand kaolin	13.3	49.8	36.3	0.30	0.11	—	0.06	0.17	0.03	
talc	4.7	64.9	0.15	0.06	—	30.0	0.05	0.11	—	
α -alumina	0.7	0.03	99.9	0.02	—	—	0.06	0.05	—	
α -quartz	—	99.9	tr.	—	—	—	—	—	tr.

Fig. 1. XRD patterns of calcined kaolins.
(a) Georgia kaolin, (b) Chinese kaolin, (c) New Zealand kaolin

後、湿式粉碎により平均粒径約 $1\mu\text{m}$ に調製したものを配合用原料とした。カオリン原料の仮焼物の X 線回折結果を図 1 に示す。なお、生原料ではジョージアカオリン及び中国カオリンはカオリナイト系、ニュージーランドカオリンは、ハロイサイト系のカオリン原料であった。いずれの原料も仮焼物により、カオリン鉱物は分解して非晶質となった。ニュージーランドカオリンは化学成分としては高純度であるが、カオリン鉱物以外の結晶相として α 石英、クリストバライトなどのシリカ鉱物を含有していた。TiO₂ 含有量の多かったジョージアカオリンと中国カオリンには、少量のアナターゼが検出された。中国カオリンには、アナターゼのほかに α 石英、ムライトのピークが検出された。ムライトはカオリンの仮焼により分解生成したのと考えられる。

各カオリン原料の SiO₂/Al₂O₃ のモル比は、ジョージア、中国、ニュージーランドの順に 1.92, 2.19, 2.33 と大きくなった。中国カオリンとニュージーランドカオリンはカオリン鉱物の理論組成のモル比よりも大きく、化学分析の結果からも鉱物組成としてカオリン鉱物のほかにシリカ鉱物が存在することが裏付けられた。

3. 実験方法

3.1 カオリン原料の異なるコーディエライトセラミックスの作製

モル比でコーディエライトの理論組成 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ となるように、上記の 3 種類の仮焼カオリンそれぞれに、仮焼タルク、アルミナを配合した。各配合物をアルミナ製ボールミル（ボール：3 mmφ、ポット容量：3 l）により水を媒体と

して湿式粉碎し、平均粒径を約 $0.4\mu\text{m}$ に調製した。各粉碎物にバインダー（信越化学，SMR-10H）を 3 % 添加し、スプレードライヤーにより顆粒粉末を調製した。これらの顆粒粉末を 100 MPa の圧力で、一軸プレスにより 14 mmφ のペレットに成形後、1050°C から 1400°C の温度範囲で 50°C ごとに各 1 h 焼成した。作製したカオリン原料の異なる 3 種類の試料を、ジョージアカオリン、中国カオリン、ニュージーランドカオリンの順に MAS-G, MAS-C, MAS-N と表記する。これらの焼結体について、蛍光 X 線分析装置（理学電機製，RIX2000）による化学組成の分析，線収縮率及び見掛け気孔率の測定，X 線回折装置（Philips 製，PW1729）による焼結体の結晶相の同定を行った。

3.2 石英量の異なるコーディエライトセラミックスの作製

焼結過程での石英鉱物の影響を検討するために、石英を含まないジョージアカオリンの仮焼物、仮焼タルク、アルミナ配合物に石英を添加した試料を作製した。

ジョージアカオリンの仮焼物、タルク、アルミナに、約 $0.5\mu\text{m}$ に湿式粉碎した純度 99.9% の α 石英を内割りで 2 %, 4 % となるように添加し、全体のモル比をコーディエライト理論組成の $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ とした配合物を調製した。これらの配合物を 3.1 節と同様の方法で湿式粉碎し、粉碎物の平均粒径を約 $0.4\mu\text{m}$ に調製した。顆粒の調製，顆粒粉末の化学組成の分析，焼結体の線収縮率及び見掛け気孔率の測定は、3.1 節と同様の方法により行った。作製した試料を石英添加量順に MAS-GQ2, MAS-GQ4 と表記する。なお、石英添加量 0 % の試料は 3.1 節で作製した試料 MAS-G とする。

4. 結果と考察

4.1 焼結過程に及ぼすカオリン原料の影響

表 2 に 3.1 節で調製した試料の化学組成を示す。カオリン原料の純度に応じて MAS-N, MAS-C, MAS-G の順に，MgO, Al₂O₃, SiO₂ 成分以外の全不純物量は 0.19, 0.77, 0.99% と増大した。MAS-G はカオリン原料に含まれている TiO₂ 量が多いため，配合物の TiO₂ 量は 3 種類の配合物の中では最も多かった。MAS-C も若干の TiO₂ を含むが，これ以外の不純物量は MAS-G とほぼ同じレベルであると見なすことができる。

図 2，図 3 に焼結体の線収縮率と見掛け気孔率の結果を示す。いずれの試料も 1050°C から 1150°C にかけて急激に収縮し，1150°C 以上では収縮率はほぼ一定となるが，MAS-C は他の 2 試料と異なり 1300°C 以上で再び収縮する傾向がみられた。1050~1150°C の収縮率の変化は，ニュージーランドカオリン，中国カオリン，ジョージアカオリンの順に大きくなった。見掛け気孔率も線収縮率と同様の傾向を示し，1300°C 以上では MAS-C, MAS-N の見掛け気孔率は 20~30% となり，これらの試料は緻密化しなかったが，MAS-G ではほぼ気孔率 0 % の緻密体を得られた。

線収縮率，見掛け気孔率の結果からコーディエライトの焼結過程は 1150°C 以下，1150~1300°C，1300°C 以上の三つの過程

Table 2. Chemical Composition of Sintered Specimens at 1050°C

specimen	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	mass%							
MAS-G	15.2	38.5	45.4	0.21	0.49	0.07	0.18	0.04
MAS-C	15.5	38.4	45.3	0.16	0.21	0.14	0.14	0.12
MAS-N	15.6	38.8	45.4	0.12	—	0.07	—	—

Fig. 2. Effect of kaolin materials on the linear shrinkage of sintered specimens.

Fig. 3. Effect of kaolin materials on the apparent porosity of sintered specimens.

に分かれると考えられる。1150°C以下は焼結体の緻密化が進む過程、1150~1300°Cでは焼結体の収縮が一定の過程、1300°C以上では中国カオリンを配合した焼結体だけが収縮率、見掛け気孔率が再び変化した過程である。それぞれのカオリン原料は、カオリン鉱物以外にシリカ鉱物あるいはアナターゼなどの不純物を含有しており、これらが線収縮率と見掛け気孔率に及ぼす影響を次に検討する。不純物成分量が最も多くシリカ鉱物を含まない MAS-G の見掛け気孔率は1150°Cで既に6.1%と緻密化が進んだ。一方、不純物成分量は MAS-G に比べて少ないがシリカ鉱物を含む MAS-N と MAS-C では1150°Cで見掛け気孔率は30~40%と大きな値を示した。ジョージアカオリンはカオリン鉱物以外にアナターゼを含有している。同じようにアナターゼを含有している中国カオリンを配合した MAS-C とアナターゼを含有しないニュージーランドカオリンを配合した MAS-N では、1150°Cまでは線収縮率、見掛け気孔率がほとんど同じことから、緻密化に対するアナターゼの影響はほとんどないと考えられる。したがって、カオリン原料中のシリカ鉱物が緻密化に影響を及ぼしている可能性があると推測される。また、MAS-C のみが1300°C以上で再び収縮し気孔率が減少する原因として配合物の不純物成分量の影響が考えられる。不純物成分量が0.19%の MAS-N に比べて不純物成分量が0.77%と多い MAS-C では、不純物成分が液相を生成し液相焼結が進むことにより、焼結体の気孔を減少させたと推測される。

図4に焼結体における生成結晶相のX線回折強度変化を示す。仮焼カオリン、仮焼タルク、アルミナ混合物の加熱過程では、図に示すように数種類の結晶相を経て最終的に微量のサフィリンを含むコーディエライト焼結体となった。緻密化が進む1150°Cまではいずれの焼結体も構成結晶相として、コランダム、エンスタタイト、ムライト、スピネルが認められ、生成量の変化に差はほとんど認められなかった。上記の結晶相以外に、中国カオリンを配合した MAS-C では α 石英が、ニュージーランドカオリンを配合した MAS-N では、 α 石英、クリストバライトが認められた。1100°Cでは α 石英とムライトのピークが重なるため、X線回折からは石英の生成量の変化は

Fig. 4. Effect of sintering temperature on the crystalline phases of specimens.

□ α -quartz, ⊙ Mullite, ▲ Corundum, △ Enstatite, ◆ Spinel, ◇ Sapphirine, ○ Cristobalite, ● α -cordierite

明らかにできないが、石英はクリストバライトに転移後、コーディエライト化反応に関与すると推測される。1150~1400°Cでは、クリストバライト、サフィリン、 α -コーディエライトが主な構成結晶相となり、カオリン原料の違いによって生成量の変化に差が認められた。MAS-GとMAS-Cでは顕著な差はみられなかったが、中国カオリンは石英を含むのでカオリン鉱物量がジョージアカオリンに比べて若干少なく、その差がクリストバライト、サフィリン、コーディエライトの生成量に若干の差を与えていると考えられる。MAS-GとMAS-Cのクリストバライト、 α -コーディエライトの生成量が最大となる温度はそれぞれ1150°C、1300°Cであったのに対して、MAS-Nでは1200°C、1400°Cとほかの2試料に比べて高温側にシフトした。MAS-Nのクリストバライト量は、カオリン分解物である非晶質シリカから生成するクリストバライトと原料に含まれている石英やクリストバライト等のシリカ鉱物からのクリストバライトの両方を含む。シリカ鉱物を含まないジョージアカオリンを配合したMAS-Gでは、1150~1200°Cでカオリン分解物からの非晶質シリカのみがクリストバライト化する。これに対して、MAS-Nでクリストバライトの生成量が最大となる温度が高温側にシフトするのは、MgO、 Al_2O_3 、 SiO_2 以外の不純物成分が少ない高純度であるため、非晶質シリカからクリストバライト化する温度が高くなると考えられる。更に、石英鉱物は結晶度や粒度によって差異はあるが、1300~1550°Cでクリストバライト化する¹⁰⁾ことから、高温側での生成量の増大に寄与すると考えられる。クリストバライトはその後のコーディエライト化反応に関与するため、クリストバライトの生成量が高温側にシフトすると生成するコーディエライト量も1300~1400°Cの高温側で増大すると考えられる。逆に、MAS-GとMAS-Cのコーディエライト生成量が1300°C以上で低下したのは、不純物成分がコーディエライトの分解熔融温度を低下させるためと考えられる。

4.2 焼結挙動に及ぼす石英の影響

3.2節で調製した試料の化学組成の値を表3に示す。石英の添加量が増大すると、カオリンの配合量が若干減少するので Fe_2O_3 、 TiO_2 の成分量が減少するが、各試料の全不純物量は0.8~1.0%であった。

焼結体の線収縮率と見掛け気孔率の結果を図5、図6に示す。1050~1150°Cでは、石英の添加量が増大するにつれて収縮率の減少する割合が小さくなった。1150~1300°Cでは各試料の収縮率はほぼ一定であるが、石英を添加したMAS-GQ2、MAS-GQ4の線収縮率は1300°C以上で再び増大した。

見掛け気孔率は、1050~1150°Cでいずれの試料も大きく減少するが、石英添加量の増大とともに減少する割合は小さくなった。1150~1300°Cでは見掛け気孔率の減少が緩やかになり石英を添加していないMAS-Gのみが1250°Cで気孔率が0%の緻密体になった。1300°C以上では石英を添加した試料の見掛け気孔率が再び大きく減少し、2%添加の素地では1400°Cで気孔率が0%、4%添加の素地では1400°Cで7.5%の気孔率を残

Fig. 5. Effect of mixed quartz content on the linear shrinkage of sintered specimens.

Fig. 6. Effect of mixed quartz content on the apparent porosity of sintered specimens.

していた。ジョージアカオリンに石英を添加した場合、1300~1400°Cでの線収縮率と見掛け気孔率は、中国カオリンを配合したMAS-Cと同様の傾向を示していた。MAS-C、MAS-GQ2、MAS-GQ4の不純物成分量はそれぞれ0.77%、0.88%、0.9%であることから、高温側での収縮率の増大及び気孔率の減少は不純物成分が液相を生成し、液相焼結が進んだためと考えられる。

カオリン原料の異なる系と石英量の異なる系の収縮挙動の結果から、原料配合物に石英鉱物が含まれていると1050~1150°Cで緻密化が十分に進まないことが分かった。したがって、緻密体を作製するためには、石英鉱物を含まない原料が適していると考えられる。

5. まとめ

コーディエライトセラミックスの焼結過程に及ぼすカオリン原料中の不純物の影響を検討した結果、以下の知見を得た。

(1) カオリン原料に石英鉱物が含まれている場合、石英鉱物は1150°Cまでの焼結過程で収縮挙動に影響を及ぼし、緻密化を阻害した。

(2) 石英鉱物を含む中国カオリンを配合した場合、緻密化は進まなかったが、1300~1400°Cで再び収縮する傾向がみられ、見掛け気孔率が小さくなった。これは、焼結中に不純物成分が液相を生成し液相焼結が進むためと考えられた。

(3) 石英、クリストバライトを含むニュージーランドカオ

Table 3. Chemical Composition of Specimens Mixed with Quartz

specimen	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	mass%							
MAS-G	15.2	38.5	45.4	0.21	0.49	0.07	0.18	0.04
MAS-GQ2	15.3	38.8	45.1	0.19	0.46	0.06	0.12	0.05
MAS-GQ4	15.3	38.4	45.4	0.17	0.43	0.07	0.19	0.04

リンを配合した場合も、緻密化が進まなかった。更に、化学成分的に高純度であるため、他のカオリン原料に比べてクリストバライトの生成量は高温側で増大し、 α コーディエライトの生成量も高温側で増大した。

謝 辞 原料の中国カオリンを御提供頂いた美濃窯業株式会社技術研究所・太田滋俊氏と、 α 石英を御提供頂いた株式会社オハラに感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Hayashi, T. Yamada, Y. Okamoto and T. Nishikawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1264-67 (1993) [in Japanese].
- 2) K. Hayashi, M. Hasegawa, Y. Okamoto, K. Ueno, H. Seno and I. Inada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 385-89 (1998) [in Japanese].
- 3) H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **95**, 170-75 (1987).
- 4) M. Awano, H. Takagi and Y. Kuwahara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2535-40 (1992).
- 5) M. Nakahara, Y. Hashizuka, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 18-22 (1994) [in Japanese].
- 6) M. Nakahara, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1051-56 (1995) [in Japanese].
- 7) M. Nakahara, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 787-91 (1998) [in Japanese].
- 8) M. Nakahara, Y. Kondo and K. Hamano, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 308-12 (1999).
- 9) K. Sumi, Y. Kobayashi and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 693-97 (1998) [in Japanese].
- 10) M. Yasuoka, K. Nonobe, K. Okada and N. Otsuka, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, **97**, 818-22 (1989) [in Japanese].