CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系磁器の低温焼結

小林雄一・加藤悦朗

愛知工業大学応用化学科, 470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

Low-Temperature Sintering of Porcelain in CaO-Al₂O₃-SiO₂ System

Yuichi KOBAYASHI and Etsuro KATO

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392

Effect of addition of borosilicate glass, quartz and feldspar powders on the sintering characteristics of kaolin and CaCO₃ mixtures was investigated in order to obtain low-temperature sinterable porcelain bodies below 1000°C. Upon heating, CaO reacted with decomposed kaolin at temperatures 800-850°C, and formed metastable amorphous materials. Transiently formed active amorphous materials sintered rapidly between 850°C and 950°C by the viscous flow mechanism to generate glass-like dense ceramics. However these materials had the disadvantage of large shrinkage and thermal deformation prior to crystallization. Addition of borosilicate glass powders decreased the difference in temperature between sintering and crystallization, which improved thermal deformation characteristics of the fired specimens. Addition of quartz powders up to 25 mass% yielded dense porcelain bodies consisting of anorthite, wollastonite, gehlenite and quartz crystals. Also, a lower shrinkage and a lower thermal deformation were attained by quartz addition. On the other hand, addition of feldspar powders inhibited the densification of the body, since its addition considerably lowered the crystallization temperature of anorthite below 850°C.

[Received May 14, 1999; Accepted December 13, 1999]

Key-words : Low-temperature sintering, Kaolin, Porcelain, Calcite, Anorthite, Densification

1. 緒 言

陶磁器の焼成に近年、ローラーハースキルンの導入が進められており、焼成治具の耐熱性からできる限り低い温度において焼成できる磁器の開発が望まれる。

通常、石英、長石、カオリン質原料を主とする磁器の焼結、緻密化には1300°C以上の高温が必要である。石英、長石、カオリン分解物の最低共融温度は1000°C程度と低いものの、1200°C以上にならないと緻密化に必要な液相量が生成せず¹⁾、また粘性も低下しないためである。

著者らはこれまでに炭酸カルシウムとカオリン混合物の反応性と焼結性を検討し、微粒の炭酸カルシウムを使用することにより、1000°C以下の温度でアノサイト (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)、ゲーレンイト (2CaO·Al₂O₃·SiO₂)、ウォラストナイト (CaO·SiO₂) 等の生成量が異なる緻密な焼結体が得られることを明らかにした^{2),3)}。このようにして得られる焼結体は、低温焼結多層セラミックス基板用材料や一般的な絶縁材料としての応用⁴⁾が期待され、更に透光性、白色度に優れていることから低温で焼結可能な磁器としての応用も考えられる。しかし、焼成収縮が大き、焼結直後に幾らか軟化変形を起こす等、製品の安定した製造を考える場合には問題がある。

本研究では、カオリンと炭酸カルシウムとの混合物に対してさまざまな添加剤を加えて焼結特性を変えることでこれらの問題点を克服することを目的とし、結晶化温度や焼結温度に影響を与えるホウケイ酸ガラス⁵⁾、また焼結時の粘性流動に影響を与える石英及び長石の影響について検討した。その結果、ホウケイ酸ガラスと石英粉末が焼結性及び結晶化特性に著しい影響を及ぼし、軟化変形特性の改善に有効であることが分かった。

2. 実験方法

2.1 原 料

カオリン試料として使用したニュージーランドカオリン (以後単にカオリンと呼ぶ)²⁾はおおむね 2 μm 以下に水篩されてお

り、10 μm 以上の粗粒子をほとんど含まない。試料は主にハロサイトからなり、合計で約 7% の石英及びクリストバライトを含む。化学分析の結果、表 1 に示すように、試料にはアルカリ及びアルカリ土類酸化物等の不純物含有量が少ない。

石英原料として純度約 99.8% のケイ石を使用した。X 線回折では、石英以外は検出されなかった。長石原料として使用したインド長石は、化学分析値から計算するとカリ長石 70 mass%、曹長石 30 mass% である (以後、単に長石と呼ぶ)。X 線回折の結果、長石以外の結晶相は観察されなかった。

ガラス質原料として、あらかじめ市販のホウケイ酸ガラス (コーニング社, 7740) をボールミル粉砕して使用した。ホウケイ酸ガラスの加熱による結晶化の挙動は Jean と Gupta⁵⁾ により明らかにされている。表 1 に示すホウケイ酸ガラス中の Al₂O₃ 含有量が幾らか多いのはボールミル粉砕中に粉砕媒体のアルミナ分が混入したためである。

2.2 試料調製

試薬特級炭酸カルシウム及びホウケイ酸ガラスはあらかじめ

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

	N.Z. kaolin	Borosilicate glass	Quartz	Feldspar
SiO ₂	49.78	67.55	99.78	65.11
Al ₂ O ₃	35.72	16.86	0.08	18.21
Fe ₂ O ₃	0.26	0.07	0.04	0.16
TiO ₂	0.12	0.02	0.09	0.00
CaO	0.00	0.06	0.04	0.07
MgO	0.00	0.13	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	12.17
Na ₂ O	0.06	3.36	0.03	3.63
B ₂ O ₃	-	9.58	-	-
lg.loss	14.05	2.04	0.01	0.08
Total	99.43	99.69	99.99	99.57

ボールミルにより平均粒子径約1.5 μm に粉砕して使用した。石英及び長石はあらかじめ宇部興産製乾式粉砕装置 CFMILL (CF-160) を使用して平均粒子径約5 μm の粉末とした。粉砕したそれぞれの粉末とカオリンを所定の割合で配合し、20 h ボールミルにより湿式粉砕混合した後、乾燥させた。

炭酸カルシウムとカオリンは、それぞれの Ig. loss を考慮し焼成後の CaO 含有量が20%, 30%, 35% となるように配合した。以後、焼成後の CaO 含有量が20%, 35% となるような炭酸カルシウムとカオリンとの混合物を CaO 20% 試料, CaO 35% 試料と呼ぶ。石英とホウケイ酸ガラスの添加量は、上記の炭酸カルシウムとカオリンとの混合物に対する焼成後の内割り含有量として表した。例えば、CaO 30% 試料に石英を20% 添加した組成は、質量比で計算すると、CaO : 脱水カオリン : 石英 = 30 × 0.8 : 70 × 0.8 : 20 mass% である。図1の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系三角図に、炭酸カルシウムとカオリンとの混合物, CaO 20% 試料(a), CaO 30% 試料(b), CaO 35% 試料(c) 及びこれらにシリカを10 mass%, 20 mass%, 30 mass% 配合した素地の組成を示す。

乾燥及び解砕した混合粉末約1 g を直径16 mm の円板に100 MPa の圧力で一軸加圧成形した。成形体を、電気炉に入れ1000°C までは5°C/min で、1000°C 以上では2.5°C/min で昇温し、所定温度で1 h 保持した後炉内放冷した。

2.3 測定方法

各試料の粒度分布は、遠心沈降式粒度分布測定装置 (島津製作所製, SA-CP3L) により測定した。試料及び焼成体の結晶相の同定は、理学電機製 X 線回折装置により、グラフアイトモノクロメーターで単色化した Cu K α 線を使用し、40 kV-100 mA, 走査速度 4°/min で測定した。後者の各結晶相の生成量は、できる限り重複しない回折線を使用してピーク高さで示した。回折線としてアノーサイトの004面 (41-1486), ゲーレンナイトの211面 (20-199), ウォラストナイトの112面 (42-550), 石英の100面 (39-1425), クリソバライトの101面 (39-1425) を代表値とした。ただし括弧内は JCPDS カード番号である。また焼成体のかさ密度及び見掛け気孔率は水中煮沸によるアルキメデス法で測定した。

Fig. 1. Stable compounds and experimental compositions of green bodies in the ternary system, CaO-Al₂O₃-SiO₂.

20 h 湿式ボールミル粉砕し、脱水の後直径約2.5 mm の寸法に押し出し成形した円柱状試験片を使用し、昇温過程の軟化変形を測定した。35 mm の間隔に並べた2本のアルミナ棒の上に試料棒を載せ、5°C/min で1000°Cまで昇温し1 h 保持した後放冷し、中心部の軟化変位量をスパン (35 mm) で割った値を軟化変形量とした。

焼成後の試験片を鏡面研削した後、1% のフッ酸溶液で15 s エッチングし、日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM 5310) により微構造を観察した。

3. 結果と考察

3.1 ホウケイ酸ガラスの効果

CaO 20% 試料及び CaO 35% 試料に、所定量のホウケイ酸ガラスを添加し、各温度で焼成した試料のかさ密度、見掛け気孔率を図2に示す。ホウケイ酸ガラス無添加の場合、CaO 20% 試料では940°C, CaO 35% 試料では900°Cで見掛け気孔率がほぼゼロになった。ホウケイ酸ガラスの添加量の増加とともに両試料とも焼結温度が低下し、ホウケイ酸ガラス添加量が40% の場合、CaO 20% 試料では880°C, CaO 35% 試料では840°Cで見掛け気孔率がほぼゼロになり、およそ60°C低くなっている。

1000°Cで焼成した試料中の各結晶相の X 線回折ピーク強度を図3に示す。CaO 20% 試料は図1に示すようにほぼアノーサイト組成 (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) に相当し、ホウケイ酸ガラス

Fig. 2. Effect of addition of borosilicate glass powder on the sintering characteristics of the bodies of kaolin-CaCO₃ system. A: CaO=20%, B: CaO=35%.

Fig. 3. Effect of addition of glass powder on the crystalline constitution of specimens fired at 1000°C.

の添加とともにクリストバライトの析出量が増加している。ホウケイ酸ガラス粉末は650°C以上に加熱すると焼結がはじまり、700°C以上でクリストバライトが析出する⁵⁾。そのため、ここで析出したクリストバライトはホウケイ酸ガラス自身から析出したと考えられる。このホウケイ酸ガラスの焼結温度はCaO-カオリン分解物の焼結温度より低いので、添加量の増加とともに焼結温度が低くなるものと考えられる。CaO 35%試料ではホウケイ酸ガラスの添加とともにアノーサイト、ウォラストナイト量が増加し、ゲーレンナイトは減少している。この変化は、ホウケイ酸ガラスから析出したクリストバライトが炭酸カルシウムの分解により生成したCaOと反応してウォラストナイトの生成を促進したためであると考えられる。

CaO 20%試料の組成はほとんどアノーサイト組成に一致するため、ホウケイ酸ガラスを添加すると、全体の組成は図1におけるa点とシリカを結ぶ直線上にあり、ほぼアノーサイト-シリカを結ぶ直線と一致し、アノーサイトとクリストバライトが共存する。一方、CaO 35%試料の組成はアノーサイト、ゲーレンナイト、ウォラストナイトで囲まれる領域内にある。ホウケイ酸ガラスを添加すると組成は図1のc点とシリカを結ぶ直線上をシリカ側へ移動し、シリカとして12%以上添加するとクリストバライト、アノーサイト、ウォラストナイトの共存領域内へ移動する。実際にはX線回折角度22°付近にブロードなハローが観察され、ガラスが残存しているため、すべてのシリカが反応に関与できるわけではない。ホウケイ酸ガラスを過剰の30%添加することにより結晶相はアノーサイトとウォラストナイトのみとなり、ゲーレンナイトは消失した。更にホウ

Fig. 4. Effect of addition of glass powder on the crystallization (CaO=20%).

ケイ酸ガラスを添加するとクリストバライトが析出しており、図1から予想される結果に一致する。

各温度で焼成した試料のX線回折結果を図4及び図5に示す。図4のCaO 20%試料では、900°Cで初めてアノーサイトが析出する。ホウケイ酸ガラス添加によりアノーサイトの析出温度が低下し、900°C付近での析出量が多くなっている。更に、950°C以上ではクリストバライトの生成量も増加する。図5のCaO 35%試料では、ホウケイ酸ガラス無添加の場合900°C付近からゲーレンナイトの結晶化がはじまり、1000°Cで析出量が飽和に達する。これに対して、20%のホウケイ酸ガラス添加試料では840°C付近でゲーレンナイトとウォラストナイトの生成が認められ、また860°Cでアノーサイトが析出しはじめ、880°Cでは飽和に達している。これ以上温度が高くなっても全体に結晶量が減少する傾向にあるものの生成した結晶の割合に大きな変化はなかった。

前報³⁾において、炭酸カルシウムとカオリン混合物の加熱時に900°C以上で三つの結晶化による発熱ピークが観察され、低温から順にゲーレンナイト、アノーサイト、ウォラストナイトの結晶化に相当することを明らかにした。しかし、図5のホウケイ酸ガラス添加の条件ではウォラストナイトが最も低い温度で析出しており、前報の結果と異なっている。これは炭酸カルシウムの分解は約800°Cで終了し、その際生成する活性なCaOが、ホウケイ酸ガラスから析出するクリストバライトと反応してウォラストナイトを生成するためと考えられる。この反応はその後優先的に進むため、CaO含有量の多いゲーレンナイトのX線回折ピーク強度は無添加の場合に比較して極めて低い。

Fig. 5. Effect of addition of glass powder on the crystallization (CaO=35%).

3.2 石英、長石の効果

CaO 30%試料に石英又は長石を添加して焼成した各試料のかさ密度、見掛け気孔率を図6及び図7に示す。石英添加量が25%以下の組成では900°Cの焼成で既に見掛け気孔率がほぼゼロまで焼結し、かさ密度も高い。石英添加量が30%以上では見掛け気孔は1100°Cでも残存し、緻密には焼結しない。石英はホウケイ酸ガラスと比較して反応性に乏しく、30%以上の添加では不活性な骨材粒子として焼結を阻害する。

長石添加の場合は、石英より更に焼結が抑制され、20%添加の条件では900°Cで見掛け気孔率が数%残存し、またすべての焼成温度でかさ密度が低下した。30%以上の添加条件ではほとんど密度に変化が見られなかった。どちらもシリカ質の原料であるが、加熱変化に与える効果は大きく異なる。

CaO 30%試料に石英、長石を添加して各温度で焼成した試料のX線回折結果を無添加の場合とともに図8に示す。石英の添加によりゲーレンナイトの生成量が減少し、ウォラストナイトの生成量が幾分か増加している。焼成温度の増加とともに石英の回折強度が低くなっていることから、石英は加熱時に炭酸カルシウムの分解により生成したCaOと反応しウォラストナイトを生成していると考えられる。

CaO 35%試料にホウケイ酸ガラスを添加した場合、図5に示したように840°Cにおいて既にウォラストナイトが生成しているのと比較すると、石英の方が反応性に乏しく、900°C以上でウォラストナイトの結晶化がはじまった。CaO成分の多いゲーレンナイトは、耐酸性、耐アルカリ性に劣る⁶⁾。石英添加によりゲーレンナイトの結晶が減少してアノーサイト、ウォラスト

Fig. 6. Effect of addition of quartz powder on the sintering characteristics of kaolin and CaCO₃ mixtures (CaO=30%).

Fig. 7. Effect of addition of feldspar powder on the sintering characteristics of kaolin and CaCO₃ mixtures (CaO=30%).

ナイト、石英を主とした緻密な磁器が得られることは、耐久性に優れた製品を生産するためには重要である。

図8において、石英と異なり長石添加の条件ではアノーサイトの生成温度が著しく低下し、875°Cにおいて既にアノーサイト、ウォラストナイトの回折線が観察された。無添加の場合よりゲーレンナイトの析出量が少ないことから、長石が炭酸カルシウムの分解により生成したCaOと反応してアノーサイトを生成したと考えられる。

Liuら⁷⁾はアルバイト95%-アノーサイト5%組成の溶融ガラス中においては同じ単斜晶系アルバイトの結晶がアノーサイト種結晶に、エピタキシャルに成長することを報告している。

Fig. 8. Effect of addition of quartz and feldspar powders on the crystallization (CaO=30%).

先の報告³⁾と同様、分解生成したCaOの多くは850°Cにおいて既にカオリナイト分解物中に拡散固溶してCaO-Al₂O₃-SiO₂系の非晶質物となっている。したがって長石の結晶が種結晶として非晶質物からアノーサイトの析出を促進すると考えられる。過剰な長石の添加は、二つの効果、(1)CaOとの直接反応によってアノーサイトを析出させ、(2)種結晶としてアノーサイト結晶の析出を促進するために、非晶質相が減少して焼結を阻害したと推察される。

CaO 35%試料に対するホウケイ酸ガラスの添加量及びCaO 30%試料に対する石英、長石添加量とそれぞれの焼結体のかさ密度、見掛け気孔率の関係を図9に示す。かさ密度の変化から、ホウケイ酸ガラスを加えた場合が最も広い範囲の添加量で緻密に焼結することが可能であり、また石英添加の場合はおおよそ25%まで密度が低下することなく焼結可能である。一方、長石は10%程度までに添加量が制限される。

図9のホウケイ酸ガラス、石英、長石の各20%添加試料のSEM写真を図10に示す。ホウケイ酸ガラス添加試料では、数μmの微細な気孔が観察されるものの、緻密に焼結していることが確認される。また柱状に成長した比較的大きな結晶が観察される。石英添加試料では、気孔が極めて少なく、緻密な組織である。粗大石英粒子は角張った粒子のまま残留し、生成したアノーサイト及びウォラストナイトの結晶は微粒である。長石添加試料では、焼結が進む前にアノーサイト及びウォラストナイトの微結晶が析出するので緻密化は進まず、大小さまざまな多くの気孔が長石の粗大粒子とともに観察される。

Fig. 9. Effect of addition of borosilicate glass, quartz and feldspar on the sintering characteristics of specimens fired at 1000°C. Borosilicate glass : CaO 35%, quartz : CaO 30%, feldspar : CaO 30%.

Fig. 10. SEM photographs of polished and etched surfaces of specimens fired at 1000°C. (a) Borosilicate glass 20%, (b) quartz 20%, (c) feldspar 20%.

一般にガラスとアルミナ⁸⁾、ムライト⁹⁾、コーディエライト¹⁰⁾等の不活性粒子との焼結では、添加された不活性粒子が多くなるとガラスの粘性流動が抑制されるので焼結温度を高くする必要がある。しかし炭酸カルシウム-カオリン混合物では、加熱時に生成する非晶質物質が粘性流動機構によって焼結するが、その後のアノーサイトやゲーレンナイトの結晶化により粘性流動が停止するので、温度を高くして焼結を促進させることは不可能である。石英や長石の添加は粘性流動を抑制し焼結

Fig. 11. Effect of addition of borosilicate glass, quartz or feldspar on the thermal deformation of specimens fired at 1000°C. Borosilicate glass : CaO 35%, quartz : CaO 30%, feldspar : CaO 30%.

温度を高くするので、石英の場合は25%、長石の場合は10%以上添加するとアノーサイトやウォラストナイトの結晶化により粘性流動が停止し、緻密に焼結しないものと考えられる。

3.3 軟化変形特性

CaO 35%試料にホウケイ酸ガラスを添加した場合及び CaO 30%試料に石英、長石を添加した場合の1000°Cにおける軟化変形特性を図11に示す。約10%の長石添加で軟化変形が抑制されている。長石の添加はアノーサイトの析出温度を下げ、焼結後速やかに結晶化するので、軟化変形が抑制されたものと考えられる。しかし10%以上の添加によって軟化変形は抑制されるものの、結晶の析出温度が著しく低くなって析出量も増加するので焼結を阻害し、緻密な焼結体は得られない。

ホウケイ酸ガラス及び石英を約20%添加することにより変形はほとんど抑制された。ホウケイ酸ガラスの場合は焼結温度が低下するとともにアノーサイトとウォラストナイトの結晶化温度がそれ以上に低下するので広範囲の添加量で軟化変形が抑制された。一方、石英の場合はゲーレンナイトの析出が幾分抑制されるものの焼結温度が高くなった結果、焼結してからアノーサイトやウォラストナイトの結晶化までの温度範囲が狭くなっ

て軟化変形が抑制されたと考えられる。

4. まとめ

炭酸カルシウム-カオリン混合物にホウケイ酸ガラスや石英、長石を添加し、1000°C以下で緻密な磁器が得られる組成について検討した。その結果以下のことが分かった。

(1) CaO 35%試料にホウケイ酸ガラスを20%添加すると860°Cの焼成温度でアノーサイト、ウォラストナイト、ゲーレンナイトを主結晶相とする緻密な磁器が得られた。

(2) CaO 35%試料に25%までの石英添加は焼結を阻害せず、950°Cでアノーサイト、ウォラストナイト、ゲーレンナイト、石英からなる緻密な磁器が得られた。10%以上の長石添加は焼結を阻害した。

(3) ホウケイ酸ガラス、石英、長石の添加は炭酸カルシウム-カオリン混合物が焼結してからアノーサイト、ウォラストナイト、ゲーレンナイトの結晶化までの温度範囲を狭くするため、焼成時の軟化変形を抑制する。

(本研究は平成9年日本セラミックス協会年会において発表したものに一部補足したものである)

文 献

- 1) Y. Kobayashi and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 99-104(1994) [in Japanese].
- 2) Y. Kobayashi and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 833-34 (1994).
- 3) Y. Kobayashi, K. Sumi and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 670-74 (1997) [in Japanese].
- 4) S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar and L. W. Herron, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 90-95 (1993).
- 5) J. H. Jean and T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2010-16 (1993).
- 6) B. Yoshiki, "Mineral Technology," Gihodo-Shuppan, Tokyo (1959) p. 648.
- 7) C. Liu, K. Sridhar and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2665-70 (1992).
- 8) K. Niwa, Y. Imanaka, N. Kamehara and S. Aoki, *Advance in Ceramics*, 26, 323-37 (1989).
- 9) N. Ushifusa, K. Sakamoto, K. Nagayama and S. Ogihara, *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikkusu Ronbunshi)*, 98, 377-83 (1990) [in Japanese].
- 10) J. H. Jean and T. K. Gupta, *J. Mater. Sci.*, 27, 1575-84 (1992).