解説

アルミナの新しい利用

金原 幹夫*

New uses of alumina

Mikio KANEHARA*

1. はじめに

近年の経済環境の変化により、アルミニウムの原料以外の分野でのアルミナの用途拡大が一層強力が指向されることとなつた。非製錬分野へのアルミナおよび水酸化アルミニウムは一括して“特殊アルミナ (speciality aluminas)”と呼ばれることが多い。

特殊アルミナは第二次大戦後の経済復興期の需要に対応して製造販売が開始され、昭和30~40年代の高度成長期に急速な伸びを示した。最近10年間の需給動向を見ても、多少の後退を余儀なくされた年度もあるが、巨視的には漸増傾向を示し、昭和56年度には国内アルミナ生産量の約30%に当たる49万t程度の需要があつたものと推定される。このような歴史的背景からは、特殊アルミナを“新しい利用”分野と呼ぶのは不適切ともいえる。しかし、近年のアルミニウム製錬における産業構造上の問題点が、アルミナ製造関係者の意識を従来の製錬原料供給の立場から他産業への素材提供の立場へと変革させた結果、この分野の研究開発および需要開拓が著しく活性化されたことは、アルミナ産業が本質的に新しい局面に突入したことを意味する。

以下に、バイヤー法で製造された水酸化アルミニウムおよびアルミナを中心として、特殊アルミナの現況について述べる。

2. 特殊アルミナとは

特殊アルミナとはその名の通り、極めて多種多様なアルミナ含有製品のそれぞれが必要とする特殊な物性または機能を備えるように製造されたアルミナ水和物およびアルミナといえる。したがって製錬用アルミナと比較すると、一定の販売量に対する研究開発および市場開拓に投入される労力は極めて大きく、必然的に高付加価値、高性能の素材の開発が指向されることとなる。いわば、

特殊アルミナはファインケミカルスに近い手間のかかった供給体制に支えられている素材群である。その用途は凝集剤、耐火物などをはじめとして、われわれが日常生活で接するほとんど全ての製品に関連している。

国内の特殊アルミナの用途別需要量については、永井氏が極めて妥当な推定値¹⁾を発表されているので、これを表1に引用させていただく。特殊アルミナのうち60%弱が水酸化アルミニウムの形態で出荷されており、40%強が焼成アルミナの形態で出荷されている。水酸化アルミニウムの最大の用途は凝集剤用であるが、近年の伸び率が大きいものとしてはゴム・プラスチック用充填材が注目に値する。焼成アルミナの最大の用途は耐火材（耐火レンガ、不定形耐火物など）用であり、耐火物全般の伸び悩みの中にあつて高アルミナ質が指向されていることを示している。また、アルミナ・セラミックスは近年著しい伸びを示しており、電子部品をはじめとするいわゆる“ファイン・セラミックス”におけるアルミナ的重要性を示している。

3. バイヤー法によるアルミナの製造

バイヤー法は19世紀末に K. J. Bayer が発明した原理に基づくボーキサイトからのアルミナの製造法であり、一例として図1のような製造工程²⁾によつている。

まず、原料のボーキサイトを粗砕機およびボールミルにより微細に粉碎し、これをオートクレーブ内で高温のアルミン酸ナトリウム溶液($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は高い)で抽出しアルミナ分を溶解する。この際、反応性シリカ分は一旦溶解するが、ソーダライト族化合物（脱ケイ生成物と呼ばれる）となつて再び析出し、溶液中のシリカ濃度はかなり低い値にまで低下する。ボーキサイト中の酸化鉄などのアルカリ不溶成分とこの脱ケイ生成物との混合物を赤泥と称している。次に、この抽出済泥しよをシクナー、滷過機などを用いて清澄なアルミン酸ナ

* ㈱日本軽金属総合研究所（蒲原町）。Nippon Light Metal Research Laboratory, Ltd. (Kambara).

図1 バイヤー法によるアルミナ製造工程

表1 特殊アルミナの用途別需要量の推移

昭和年度		44	49	56
水酸化アルミニウム	凝集剤	55	105	142
	フッ化物	14	30	41
	耐火材	18	35	19
	ガラス	5	12	6
	製紙	6	11	8
	ゴム・プラスチック	1	9	19
	触媒	3	16	17
	洗剤	—	—	6
	その他	29	35	20.2
計		131	253	278.2
アルミナ	耐火材 (含研削材)	45.7	75	144
	アルミナ・セラミックス	4.6	14	33
	ガラス	1.2	3.2	4
	研磨材	1	1.8	1.2
	その他	2.9	7.1	27.6
計		55.4	101.1	209.8
合 計		186.4	354.1	488

単位: Al_2O_3 換算, 1000 t

トリウム溶液 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は低い) と赤泥とに分離する。この溶液を冷却し、種子を加えて水酸化アルミニウムを析出させ、これを分級し沈降・汙過分離する。分離された溶液は蒸発による濃度調整などの後に再びボーキサイト抽出のために使用される。一方、水酸化アルミニウムはロータリーキルンなどで焼成してアルミナに変換される。

この方法はいうまでもなく製錬用アルミナの製造法として発展してきたものであるが、これを特殊アルミナ製造に利用するために種々の改善が行われてきた。

まず、特殊アルミナの化学的純度については、ボーキサイトからアルミナ分を抽出する際に、不純物がどの程度溶液に移行するかから考える必要がある。シリカ分は脱ケイ生成物として大部分溶液から除去されるが、ソーダライト族化合物は一定の溶解度を有するので SiO_2 の溶液中濃度は数百 mg/l にまでしか低下しない。酸化鉄はアルカリ溶液に不溶といわれているが、実際には数 mg/l の溶解度を有する。また、ボーキサイト中には少量のフミン物質などの有機物が含まれており、これがボーキサイト抽出に際して溶液中に溶出するので、循環アルミン酸ナトリウム溶液には相当な濃度の有機不純物が含まれているのが普通である。この溶液から水酸化アルミニウムを析出させれば、これらの溶液中不純物がある程度まで製品に混入することは避けられないように思われる。そこで特殊アルミナの析出工程には、それぞれの用途ごとの要請を満足する製品純度が得られるように多種多様の改善がほどこされてきたのである。

次に、特殊アルミナの物理特性は、水酸化アルミニウムの析出の段階とアルミナへの焼成の段階によって決まる。特殊アルミナの粒子を構成している単粒子の大きさは、水酸化アルミニウムの場合には析出条件によって、アルミナの場合には焼成条件によって決まるといえる。またアルミナの場合には、焼成の程度および条件によって種々の異なった結晶形態を経由して α (アルファ) アルミナに到達するのであるから、アルミナの物性には焼成条件が重要な役割を演ずる。水酸化アルミニウムおよびアルミナの粒度分布、単粒子の大きさや形状および結晶形態は、化学反応性、焼結特性、粉体特性などに著しく影響するので、用途に従ってこれらを適切に調節することが重要である。このように特殊アルミナ製造用の析出および焼成には従来のバイヤー法の概念をはるかに超えた条件を適用しなければならない場合が多い。

4. アルミナおよびアルミナ水和物の物性

アルミナおよびアルミナ水和物の結晶形態別分類³⁾を表2に示す。また、各種アルミナ水和物の加熱変化⁴⁾を図2に示す。通常のバイヤー法で得られる水酸化アルミニウムはギブサイトであり、これを230℃以上に加熱すると顕著な脱水を起こすので、ゴム・プラスチックの難燃化用のフィラーとして有用である。 χ (カイ) アルミナや γ (ガンマ) アルミナのような遷移アルミナは比表面積が非常に大きく活性に富んでいるので、一括して活性アルミナと呼ばれ、触媒担体や乾燥剤として用いることができる。なお、活性アルミナとしては、別の経路で得ら

れる ρ (ロー) アルミナや η (イータ) アルミナもまた重要である。耐火材および各種アルミナ・セラミックスの原料は α アルミナの形態で供せられることが多い。

5. 水酸化アルミニウムの用途

5.1 凝集剤

水質汚濁防止法が施行されて以来、工場排水は徹底的に処理し、有害な物質を取り除き“きれいな水”として公共用水域に排出しなければならなくなった。このため、水処理の分野は既存の浄水場、自家工場で消費する用水の浄化等だけではなく、これらに加えて排水処理へと拡大されてきた。また、これに伴い処理技術や機械設

表2 アルミナおよびアルミナ水和物の結晶形態別分類

鉱物名	化学組成	結晶形	格子定数	密度 g/cm ³
ギブサイト	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	単斜	a = 8.62 b = 5.06 c = 97.0 $\beta = 85^{\circ}26'$	2.42
パイヤライト	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	六方	a = 5.05 c = 4.73	2.42
ノルドストランダイト	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	三斜	a = 8.89 b = 5.00 c = 10.24 $\alpha = 90^{\circ}56'$ $\beta = 110^{\circ}23'$ $\gamma = 90^{\circ}32'$	2.42
ペーマイトゲル	Al ₂ O ₃ · nH ₂ O			
ペーマイト	Al ₂ O ₃ · H ₂ O	斜方	a = 2.85 b = 12.2 c = 3.96	3.06
ダイアスポー	Al ₂ O ₃ · H ₂ O	斜方	a = 4.43 b = 9.36 c = 7.80	3.5
トーダイト	5 Al ₂ O ₃ · H ₂ O	六方	a = 5.58 c = 8.77	3.71
ρ アルミナ	Al ₂ O ₃			
γ アルミナ	Al ₂ O ₃	正立	a = 8.01 c = 7.73	
η アルミナ	Al ₂ O ₃	立方	a = 7.95	
δ アルミナ	Al ₂ O ₃			
χ アルミナ	Al ₂ O ₃			
κ アルミナ	Al ₂ O ₃	六方	a = 9.64 c = 8.94	3.74
θ アルミナ	Al ₂ O ₃	単斜	a = 11.8 b = 2.92 c = 5.64 $\beta = 104^{\circ}$	3.48
α アルミナ	Al ₂ O ₃	六方	a = 4.76 c = 12.99	4.00

図2 各種アルミナ水和物の加熱変化

備も急速な発展を遂げたが、水処理の効果を決定づけるものは、使用する凝集剤の性能と考えられる。

水酸化アルミニウムから製造される無機凝集剤には、硫酸アルミニウムとポリ塩化アルミニウム (PAC) とがある。前者は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の固形として出荷されることもあるが、溶液の形で販売されることが多い。後者は一般的に $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ と表される無機高分子化合物で、ここに $n = 1 \sim 5$, $m \leq 10$ の値をとる。PAC は、構造の中に少量の硫酸根を導入して凝集能力を強化した溶液の形で出荷される。

表 3 に、硫酸アルミニウムおよび PAC の最近の生産量の推移⁵⁾を示す。経済全般の停滞にもかかわらず、硫酸アルミニウムはほぼ一定の生産量を維持し、より高性能の PAC の生産量は着実に漸増している。

このような凝集剤、または化学製品の原料となる水酸化アルミニウムは、優れた化学反応性が要求される。写真 1 に、この用途のために開発された水酸化アルミニウムの SEM 写真を示す。酸・アルカリに対する溶解性を大きくするために、単粒子が極めて小さくなるように工夫されている。

5.2 フッ化物

フッ化アルミニウム (AlF_3) は、アルミニウム製錬の副原料として使用されるが、近年は国内製錬の後退により生産量は減少し、また輸出の比率が増大している。製造法は大別して、水酸化アルミニウムにフッ化水素酸を反応させる湿式法と、気体のフッ化水素を反応させる乾式法とがあるが、現在では乾式法が主流を占めている。

氷晶石 (Na_3AlF_6) もまたアルミニウム製錬用が主体であつたが、近年は製錬工場の排ガスの洗浄が徹底したので回収氷晶石のみでほとんど全てをまかなえるようになった。

5.3 耐火物

耐火物二次素材の種類によつては、 α アルミナからではなく、水酸化アルミニウムから製造した方が能率的な場合がある。このための水酸化アルミニウムには優れた化学反応性ととも、取扱いが容易で他原料への添加・混合が簡単なことが要求される。

5.4 ガラス添加剤

ガラスの特性を向上させるために成分調整用アルミナ源として使用される。水酸化アルミニウムは反応性が良好なのでこの用途に適しているが、取扱い上では流動性が大きく、かつ発塵性が小さいことが要求される。そのため特に二次粒子が大きく微粒子が少なくなるように製造した水酸化アルミニウムの SEM 写真を写真 2 に示す。

5.5 活性アルミナ

4. で述べたように、水酸化アルミニウムを加熱してい

表 3 硫酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムの生産量の推移

品 目	昭和暦年	53	54	55	56
硫酸アルミニウム (14%固形換算値)		712,070	731,868	756,703	727,061
ポリ塩化アルミニウム (アルミナ10%換算値)		240,964	268,149	274,835	292,814

単位: t

写真 1 水酸化アルミニウム (日本軽金属製 B52) の SEM 写真 (×530)

写真 2 水酸化アルミニウム (日本軽金属製 B72) の SEM 写真 (×530)

くと、 α アルミナに転移する前に比表面積が極めて大きい遷移アルミナの状態を経過する。図 3 に、ギブサイトの加熱温度と物性との関係⁴⁾を示す。このような遷移アルミナの活性を利用して、触媒、触媒担体、吸着剤または乾燥剤を製造することができる。実際には、原料の水酸化アルミニウムに特殊な化学処理や熱処理を行うなどして、それぞれの用途に適した物性を有する製品を製造している。

触媒分野では、自動車排ガス浄化用の粒状担体およびハニカム担体のアルミナ質被覆材、石油精製および化学工業用の触媒および触媒担体などに使用される。

吸着剤分野では、工業炉排ガス中のフッ化物の吸着剤としては、他物質では代替できない高性能を示す。

乾燥剤分野では、シリカゲルなどに比べて乾燥強度が

大きいので、低湿度の乾燥には好適である。

5.6 製紙副原料，プラスチック・ゴム用充填剤

ギブサイトは，4. で述べたように 200℃程度までは安定であるが，230℃を超えると激しく脱水し，顕著な吸熱現象を示す。ギブサイトの DTA（示差熱分析）パターンはほぼ図 4 のようである。

近年，ゴム・プラスチックの難燃規制が強化されるに従って，この水酸化アルミニウムの特性を利用した難燃化充填剤が普及してきた。この分野で用いられる水酸化

アルミニウムの粒度範囲は，平均粒径で 3 ～ 30 μm と 1 μm 以下とに大別される。

前者は一般に充填剤としての充填性が優れているので，多量に配合しても粘性を低く保つことができる。これらは各種のラテックス（カーペットの裏打ち用接着剤など），ゴム・プラスチック製品などの難燃剤に適している。また，耐アーク性，耐トラッキング性などの電気的性質を著しく改良できるので，電気材料に広く使用されている。

後者は，その微細性と高白色度によって，ゴム・プラスチックなどの充填材の他に，各種の難燃剤，塗料，顔料，製紙用副原料などに用いられている。なお，水酸化アルミニウムは平均粒径が 1 μm 以下の微粒になると一般に充填性が悪化して粘度が増大するおそれがあるが，これを解消するためには微細な粒度域での厳密な粒度分布調整が必要である。表 4 に示す微粒子水酸化アルミニウムは，このような問題点を解決した製品の例である。

5.7 洗 剤

図 3 ギブサイトの加熱過程における比表面積，しやく熱減量および真比重の変化

図 4 ギブサイトの DTA パターン

表 4 微粒子水酸化アルミニウムの品質例

品 名*			B 700	B 703	B 1400	B 1403
付着水分			スラリー	乾 粉	スラリー	乾 粉
化学組成	Al(OH) ₃	%	99.6	99.6	99.5	99.5
	T-Na ₂ O	%	0.35	0.35	0.40	0.40
	SiO ₂	%	0.010	0.010	0.015	0.015
	Fe ₂ O ₃	%	0.007	0.007	0.007	0.007
	しやく熱減量	%	34.5	34.5	34.5	34.5
	付着水分	%	35～40	0.5	35～40	0.7
物理特性	平均粒子径	μm	0.4	0.4	0.2	0.2
	かさ比重(重装)		—	0.7～0.8	—	0.6～0.7
	かさ比重(軽装)		—	0.4～0.5	—	0.3～0.4
	比表面積	m ² /g	7	7	14	14
	DOP 吸油量	ml/100 g	—	30～50	—	40～60
	白色度	%	—	96	—	96
	pH		9.5～10.5	—	9.5～10.5	—

* 日本軽金属製品

河川、湖沼の富栄養化現象が問題視され、これが合成洗剤中のリンに起因するところが大きいという考えが一般化した。これに伴って、各地方公共団体による洗剤の無リン化を指向した規制または行政指導が強化されつつある。リン酸塩を代替する合成洗剤のビルダーとしてはゼオライトが有用であり、国内の大手洗剤メーカーはすでにこの物質を使用した無リン洗剤を発売している。

ゼオライトはアルミナ、シリカおよび酸化ナトリウムの化合物であり、このナトリウム・イオンは結晶構造の空間部分に緩く配置されているので、洗たく水中のカルシウム、マグネシウムのイオンと容易にイオン交換し、水の硬度を引き下げて洗剤の効果を高める。ゼオライトは天然にも産するが、洗剤に用いられるものは要求される物性が厳しいので、水酸化アルミニウムなどから合成される。

5.8 その他

水酸化アルミニウムは酸、アルカリなどとの化学反応性が良好なので、種々の化学製品の原料としては用途は多岐にわたっている。たとえば、水酸化アルミニウムを原料として酸化チタン顔料の表面処理を行うと、酸化チタン粒子の表面に薄いアルミナ質の膜が形成され、これが微粒子同士の接近、密集を防止する効果を発揮し、高い隠ぺい力および着色力が得られる⁹⁾。

6. アルミナの用途

6.1 耐火物

耐火物のアルミナ質原料としては、ボーキサイト、ばん士頁岩などの天然品が半分以上を占めている。残りは電融アルミナ、焼結アルミナ、合成ムライト、アルミナセメントなどの合成品で、近年の需要はやや増加傾向といえる。なお、ここ数年来合成スピネルが上市され、この分野に登場した。

電融（溶融）アルミナは、原料のアルミナを電弧炉で溶融して冷却固化し、適当な粒度に粉碎したものである。したがって電融アルミナは焼結を起こしにくく、高温における変形が少ないので、過酷な条件下で使用される高アルミナ耐火レンガおよび不定形耐火物の骨材に適している。

焼結アルミナは、原料アルミナを粒状に成形して高温で焼結し粉碎したものであり、用途は電融アルミナとほぼ同様である。

合成ムライトは、アルミナ原料と粘土とを混合して成形して高温で焼結したものであり、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成式を持つ安定した化合物である。

アルミナセメントは、アルミナ原料と生石灰とから製造されたものであり、アルミン酸カルシウム類とコラン

表 5 品種別耐火物生産量の推移

品 種		52年度	53年度	54年度	55年度	56年度	対前年度比(%)
耐 火 煉 瓦	粘 土 質	839.4	827.2	837.7	829.2	679.3	81.9
	高 アル ミ ナ	150.3	153.0	163.3	172.8	175.0	101.3
	珪 石	58.1	54.9	54.5	65.6	62.1	94.8
	クロ・マグ系	225.0	242.0	247.2	277.7	256.2	92.3
	ドロ マ イ ト	142.2	143.5	133.2	104.4	83.4	79.9
	ジ ル コ ン	60.6	69.8	81.5	90.6	96.8	106.8
	炭 化 ケ イ 素	49.6	58.3	62.5	53.5	50.7	95.1
	耐 火 断 熱	40.6	40.9	43.9	55.2	53.3	96.6
	そ の 他	21.7	19.1	51.5	44.0	43.9	99.7
	計	1587.5	1608.6	1675.2	1692.7	1500.7	88.7
不 定 形 耐 火 物	キャストブル	247.0	262.2	283.5	319.7	340.9	106.6
	プラスチック	111.3	98.3	87.8	84.6	71.3	84.3
	吹き付け材	113.1	109.4	123.2	124.7	126.4	101.4
	ラ ミ ン グ 材	137.2	143.7	138.5	128.1	109.6	85.6
	ス リ ン グ 材	37.8	29.9	26.0	23.5	14.5	61.7
	パッチング材、コーティング材等	92.9	90.4	110.1	114.7	121.5	106.0
	モ ル タ ル	103.8	104.3	103.9	111.7	110.3	98.8
	計	843.1	838.1	873.0	906.9	894.5	98.6
合 計		2430.5	2446.7	2548.2	2599.6	2395.2	92.1

(注) クロ・マグ系にはマグ・カーボンを含み、スピネルを含まず。

ダムを主成分とする水硬性耐火材である。キャストブル耐火物の原料として安定した需要を保っている。

以上のような粒状または粉状の耐火物原料とともに、近年はアルミナとシリカとから成るセラミック繊維が使用され始め、その卓越した断熱性能から将来の省エネルギー指向に対応する伸びが期待されている。

焼成アルミナは、以上のようなアルミナ質耐火物原料の一次素材として用いられるとともに、耐火材に直接配合されるものもある。

表 5 に近年の品種別耐火物生産量の推移⁷⁾を示す。

6.2 研削・研磨材

電融アルミナのもう一つの用途は、研削・研磨材原料である。研削材は、アルミナ質と炭化ケイ素質とに大別されるが、アルミナ質の中でも白色アルミナ質研磨材と呼ばれるものが電融アルミナである。電融アルミナはまた、微粉の仕上げ研磨材としても用いられる。

6.3 磚 子

送電容量の増大につれて、ますます高品質・高強度の磚子が要求されるようになった。近年、破損時のクラックの伸展防止および耐アーク性を改善したアルミナ含有磁器が開発され、全面的にこの素地へ切り替えられた⁸⁾。したがってこの用途でのアルミナ需要は安定している。

6.4 アルミナ・セラミックス

アルミナの用途として最も将来性を期待されているものはアルミナ・セラミックスの分野である。アルミナは電気絶縁性、熱伝導性、機械的強度、耐摩耗性、化学的安定性、耐熱性などが優れているので、それぞれ要求される機能に応じて、電子材料、機械部品、光学材料、耐熱材料、生体用材料、人工宝石などに広く利用されていることは周知の通りである。

機械部品の用途は多岐にわたり、たとえばメカニカルシールのような摺動部品、パイロ・チップのような切削工具、ボールミルのボールのような躍動部品、バルブ、流量計、噴射ノズルのような化学装置部品などがアルミナの特長を生かした使い方といえる。これらの用途にそれぞれ適したアルミナの種類も化学的・物理的特性も多種多様である。写真 3, 4 および 5 に原料アルミナの SEM 写真の例を示す。このようなアルミナ・セラミックスに要求される最も重要な焼結特性は、低温で焼結して高い焼結密度が得られることと、焼結収縮率が安定していることである。写真 4 に示したものは、この両者を兼ね備えるように開発したものである。

自動車のスパーク・プラグは、アルミナの耐熱性、絶縁性および耐食性を利用した用途である。スパーク・プラグ用絶縁体は、長石質磁器に始まり、雲母、ステアタイトからムライト、アルミナ質磁器へと変遷してきた⁹⁾。アルミナ質の優位性が認められ、現在では Al_2O_3 90～

写真 3 アルミナ (日本軽金属製 A11) の SEM 写真 (×2000)

写真 4 アルミナ (日本軽金属製 A12) の SEM 写真 (×2000)

写真 5 アルミナ (日本軽金属製 A13) の SEM 写真 (×2000)

表 6 低ソーダ・アルミナの品質例

品 質		品 名*	LS-25	LS-20	LS-22	LS-21	LS-30	XAL-23V	XAL-24
化学組成 %	Al ₂ O ₃		99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
	Na ₂ O		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
	SiO ₂		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03
	Fe ₂ O ₃		0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
	しやく熱減量		0.06	0.06	0.06	0.03	0.07	0.05	0.03
真 比 重			3.98	3.98	3.98	3.98	3.98	3.95	3.97
単粒子径 μm	セディグラフ		2.4	2.8	3.3	3.9	2.1	0.6	3.0
	アンドレアゼン		1.9	2.3	2.9	3.1	1.6	—	—
成形密度		g/cm ³	2.09	2.14	2.18	2.34	2.17	2.10	2.55
成形焼成見掛密度		g/cm ³	3.97	3.93	3.87	3.70	3.96	3.90	3.67
割 掛 率**			1.233	1.220	1.210	1.163	1.219	1.230	1.129

* 日軽化工製品 ** 焼成前の寸法/焼成後の寸法

96%の磁器が安定的に使用されている。

スパーク・プラグ用アルミナ原料には高い絶縁性が要求されるので、ソーダ含有量は低くなければならない。表 6 に各種の低ソーダ・アルミナの品質例を示す。表 6 の LS-30 はスパーク・プラグ用に開発されたものであり、単粒子が細かいにもかかわらず成形密度が高くなるように製造されている。LS-30 の SEM 写真を写真 6 に示す。

近年最も急速な伸びを示したアルミナ・セラミックスの分野は、いうまでもなく電子材料である。アルミナは高周波絶縁性が良好であることから、IC 基板や LSI のパッケージの材料として多く使われている。LSI から超 LSI へと集積度が高くなるにつれて、発生する熱量が多くなるので、パッケージ材料には高い熱伝導が要求されるようになり、熱放散の方法についての研究が盛んである。表 6 の LS-20 および LS-22 は主として電子材料に使用されているアルミナである。

電子材料用アルミナとして最近問題となつたものに、アルミナなどのデバイス材料に含まれるウランからの α 線放射によりコンピューター用 IC のメモリー・エラーが起り得るという議論があつた。これについては、アルミナなどの素材およびデバイス構造の両面から原因が解明され、問題は解決している。このような特別用途の電子材料のために開発されたウラン含有量および α 線放射量が極めて少ない低ソーダ・アルミナの品質を表 7 に示す。ウラン含有量がさらに低いアルミナの製造も可能である。

高級アルミナ磁器のために特別に焼結性が良好な“易焼結性低ソーダ・アルミナ”も市販されている。表 6 の XAL-23V の SEM 写真を写真 7 に示すが、これは単粒

表 7 低 α 線放射量低ソーダ・アルミナの品質例

品 質		品 名*	LS-20R	LS-20SR
U 含有量		ppm	0.4 以下	0.1 以下
α 線放射量		c/cm ² ・h	0.03 以下	0.01 以下

* 日軽化工製品

写真 6 低ソーダ・アルミナ（日軽化工製 LS-30）の SEM 写真（×1650）

写真 7 易焼結性低ソーダ・アルミナ（日軽化工製 XAL-23V）の写真（×1650）

子の平均径が $0.6 \sim 0.7 \mu\text{m}$ と小さいため 1550°C で焼結し、異常粒子成長が少なく、表面の平滑な板や、耐摩耗性など機械的強度が大きいセラミックスの製造に使用される。XAL-24は粒度調整を行い成形密度を高めたものであり、焼結収縮率が小さいため、大きいセラミックスの機械部品などを製造するときに使用される。

純度が高いアルミナを適切な条件で焼結すると、結晶粒界がち密で粒界不純物による散乱が少ない透光性セラミックスを製造することができる。透光性セラミックスは高圧ナトリウムランプなどに使用されている。また、合成サファイア、合成ルビーなどの人工宝石や、バイオセラミックスの例として知られるサファイア人工歯根も高純度アルミナから製造される。高純度アルミナのうち、純度99.9% (3N)までは低ソーダ・アルミナの延長線としてパイヤー法で製造することができるが、3Nを超えて99.999% (5N)までのものは、ミョウバン法、有機金属法のような特別な合成法で製造されている¹⁰⁾。最近では高純度アルミナの原価低減のため、パイヤー法による高純度化が鋭意研究されている¹¹⁾。

6.5 その他

アルミナは、他の原料と混合使用することによつて品質向上または特殊機能を持たせることができる。ガラス、工業用磁器、セメントなどあらゆる窯業製品にアルミナは使われている。

7. あとがき

アルミナ資源は地球上に多く存在し、特殊アルミナへの資源供給には事欠かない。また、アルミニウム原料製

造によつて成長してきたパイヤー法によるアルミナ製造技術は、安価で高品質のアルミナ素材を大量に供給できる体制を築いた。したがつて今後もあらゆる分野での特殊アルミナの需要は着実に伸びるものと考えられる。特にファインセラミックスとしては、エレクトロセラミックスおよびバイオセラミックスの分野でアルミナは中心的な役割を果たし、安定した地位を保ち続けるであろう。国内におけるアルミニウム製錬の後退が、一転して特殊アルミナ発展のための飛躍台となることを期待する。

参 考 文 献

- 1) 永井：耐火物・セラミックス技術講習会資料，耐火物技術協会中四国支部・窯業協会中四国支部共催，岡山市，1982年7月29日。
- 2) 葉袋：粉体と工業，(1977/1)，54。
- 3) 小野：別冊化学工業，25(8) (1981)，3。
- 4) Wefers, K. et al.: *Oxides and Hydroxides of Aluminum* (1972), Alcoa Research Laboratories.
- 5) 化学工業統計年報 (昭和56年版)，通商産業省。
- 6) タイペーク・ニュース，T-42 (昭50-9)，13，石原産業㈱。
- 7) セラミックス，17(9) (1982)，703。
- 8) 福井：80年代のセラミックス (1982)，158，窯業協会。
- 9) 加藤：セラミックスを知る事典，作花済夫編 (1982)，5，アグネ。
- 10) 橋本，浜：機能材料 (1982/5)，23。
- 11) 風間：セラミックス，17(9) (1982)，764。