カオリナイトを主原料としたコーディエライトセラミックスの 結晶化と緻密化

Crystallization and Densification of Cordierite Ceramics using Kaolinite as Raw Material

小林 雄一

Yuichi Kobayashi

Received 24 January 2001 ; Accepted 9 March 2001

The objective of this work is to find essential conditions for the formation of dense cordierite ceramics from natural raw materials, kaolin and talc powders, without addition of fusing agents such as B_2O_3 , P_2O_5 or feldspar. Solid state reactions, crystallization and sintering behaviors were investigated by using elutriated kaolinite and talc powders with alumina or submicron $Mg(OH)_2$ particles. For specimens containing kaolinite and talc with Al_2O_3 , elutriation facilitated the thermal diffusion of MgO from decomposed talc to kaolinite, so that the sintering proceeded sufficiently at temperatures between 1000 and 1200 °C. For specimens containing kaolinite and $Mg(OH)_2$ with SiO_2 , decomposed magnesite disappeared completely by reacting with decomposed kaolinite to form uniform amorphous materials below 900 °C. Single phase cordierite ceramics with a relative density larger than 97% were obtained by firing at 1350 °C, using elutriated kaolinite and talc with boehmite sol.

Key Words : Cordierite, Sintering, Kaolinite, Talc, Dense cordierite ceramics, Low thermal expansion

1. 緒 言

コーディエライトは熱膨張係数が小さく、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料¹⁾である。そのため、自動車排気ガス浄化用及び排煙脱硝用ハニカム状触媒担体、熱輻射体等、極めて多くの研究と応用例がある。従来、カオリナイト ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) やタルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) 等の天然原料から緻密なコーディエライト焼結体を調製することが研究されているが、コーディエライトの焼結温度と分解溶解する温度が近いために、緻密な焼結体を得ることは困難とされている。そのため、多くは多孔質コーディエライトセラミックスとしての応用がほとんどである²⁾。

近年、コーディエライトの高周波領域における誘電率、誘電損失が小さく、電気絶縁性にも優れているた

め、アルミナに代わる集積回路用基板材料としても注目されている。アルコキサイドを出発原料とするゾル-ゲル法^{3, 4)}や、コーディエライト組成のガラス粉末を使用するガラスセラミックス法⁵⁾によって緻密なコーディエライトを作製する方法が提案されているが、どちらも原料が高価で製造工程も複雑であることからコスト的に不利である。

著者らは最近⁶⁾、0.1 μm 以下の水酸化マグネシウムを合成して純度の高い微粒子カオリナイトと反応させ、1350 °C の焼成によって緻密なコーディエライト焼結体が得られることを報告した。しかし、この組成ではスピネルの共存は避けられず、熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6}/K$ 以下の焼結体を得ることは困難であった⁷⁾。本研究では、原料の入手が容易で、アルカリ金属酸化物含有量の少ないカオリナイトとタルクの微粉末を主な出発原料として、原料の粒子径がコーディエライトの生成と焼結性に及ぼす影響について研究した。その結果、比較的純度の高いカオリナイトやタルクを出発原料として、相対密度 97 % 以上の緻密なコーディエライト単相焼結体を得ることができたので報告する。

粉体工学会2000年度秋期研究発表会 (2000年11月、千葉) にて発表
愛知工業大学応用化学科
(〒470-0392 豊田市八草町八千草1247) TEL 0565-48-8121
Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of
Technology
(1247 Yakusa, Toyota, Aichi 470-0392)

Table 1 Mixing ratio of raw materials

Specimens	Molar ratio*
(A) Kaolinite-Talc	2 : 2 : 6.6
(B) Kaolinite-Talc-Alumina sol	2 : 2 : 5
(C) Kaolinite-Talc- α -alumina	2 : 2 : 5
(D) Kaolinite-Mg(OH) ₂	2 : 2 : 4
(E) Kaolinite-Mg(OH) ₂ -Silica sol	2 : 2 : 5
(F) Kaolinite-Mg(OH) ₂ -Quartz	2 : 2 : 5
(G) Kaolinite-Mg(OH) ₂ -Talc	2 : 2 : 5

*Molar ratio in MgO : Al₂O₃ : SiO₂

Table 2 Chemical composition of raw materials

	Kaolinite*	Talc*	Quartz SP-3	Mg(OH) ₂
SiO ₂	45.68	57.64	99.48	0.07
Al ₂ O ₃	38.36	3.22	0.03	0.00
Fe ₂ O ₃	0.51	0.14	0.01	0.00
TiO ₂	0.01	0.02	0.00	0.00
CaO	0.05	0.17	0.00	0.00
MgO	0.27	30.54	0.00	67.30
K ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.00
Na ₂ O	0.01	0.03	0.00	0.00
Ig. loss	14.86	7.25	0.47	32.54
Total	99.76	99.01	99.99	99.91

*Kaolinite and Talc are elutriated below 1 μ m

2. 実験方法

2.1 原 料

コーディエライトを合成するためには、いくつかの原料の組合せが考えられる。中でも、カオリナイト又はタルクを主原料とした組合せには、カオリナイト-タルク-Al₂O₃、カオリナイト-MgO-SiO₂、カオリナイト-タルク-MgO等の組合せが可能である。本研究では、**Table 1**に示すように七つの組合せで実験を行った。

試料 (A) 及び (D) は個々の原料間の反応過程を比較検討するため実験を行ったもので、コーディエライトの理論組成とは幾らか異なる。試料 (B), (C), (E), (F), (G) は三種類の原料を配合しているので、コーディエライトの化学量論組成 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ にほぼ一致している。

主原料としてのオーストラリア産カオリナイト (Australia, Green bush) は予め 1 μ m 以下に水篩分

Fig. 1 TEM photographs of starting raw materials

級して使用した。**Fig. 1**に示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真から、主に直径 1 μ m 以下の板状粒子であることがわかる。また、X線回折による (001) 面の回折線の広がりから、板状カオリナイト粒子の厚さは約 15nm と計算された。**Table 2**に示すように、Fe₂O₃ 以外の不純物が極めて少ない高純度のものである。X線回折測定によれば、カオリナイト以外の結晶相は検出されなかった。以後、単にカオリナイトと呼ぶ。

タルク粉末 (中国, 海城産) をアルミナポット中にて 168 時間粉碎した後、1 μ m 以下に水篩分級して使用した。**Fig. 1**に示す TEM 観察の結果、サブミクロンの板状微粒子であることが分かった。含まれる Al₂O₃ が幾らか多いのは、粉碎容器及び粉碎媒体であ

るアルミナ成分が摩耗によって混入したものである。

アルミナ質原料として日産化学工業（株）製アルミナゾル A-520、住友化学工業（株）製低ソーダ易焼結性微粒子アルミナ AES-12（平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ の α -アルミナ）を使用した。アルミナゾル A520 は粒子径が $10\sim 20\text{nm}$ の球状ベーマイト粒子からなり、 Al_2O_3 として約 20mass% 含んでいる。シリカ質原料として日産化学（株）製コロイダルシリカ SN-O（以後単にシリカゾルと呼ぶ）と日陶連原料（株）から入手した微粒子石英 SP-3（以後単に石英と呼ぶ）を使用した。シリカゾル SN-O は粒子径が $10\sim 20\text{nm}$ の無定形シリカ粒子を、 SiO_2 として約 20mass% 含んでいる。SP-3 は平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ の微粒子石英で、X線回折の結果、石英以外の結晶相は検出されなかった。また、Table 2 に示す化学分析の結果から、不純物含有量は極めて少なく高純度である。

水酸化マグネシウムは、塩化マグネシウム水溶液にアンモニア水を加えて合成した。合成後は遠心分離機を用いて分離液と水酸化マグネシウムに分離し、蒸留水にて数回洗浄した。Fig. 1 に示す TEM 観察の結果、得られた水酸化マグネシウムは平均径 $0.1\mu\text{m}$ の板状微粒子で、X線回折による測定によって厚さが約 20nm と見積もられた。水酸化マグネシウムは乾燥すると強固な凝集粗粒子となるので、混合されるまで分散液として保存した。

2. 2 試料調製

原料の化学分析結果を考慮して、Table 1 に示すように、試料 (A) と (D) 以外はコーディエライトの化学量論組成となるように秤量した。カオリナイト及びタルク粉末を別々に蒸留水中に投入し、それぞれ 38kHz で 20 分間超音波分散を行った。各分散原料を混合後、さらに 20 分間超音波分散処理を行った。乾燥後、混合粉末 0.5g を直径 16mm の円板に 98MPa の圧力で一軸加圧成形した。成形体は、電気炉において 1000°C までは $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で、 1000°C 以上では $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定温度で 1 時間保持した後、炉内放冷した。

2. 3 測定方法

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。結晶相の同定は、理学電機製粉末 X 線回折装置により、グラファイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、 $40\text{kV}-100\text{mA}$ 、走査速度 $4^\circ/\text{min}$ で測定した。結晶相のピーク強度は、Table 3 に示す回折線を使用した。できる限り他の結晶相と重複しない回折線

Table 3 Miller indices of diffraction peaks used to identify the crystals

Crystals	JCPDS number	Miller index	$2\theta/^\circ\text{CuK}\alpha$
α -cordierite	13-293	100	10.4
μ -cordierite	14-249	100	19.7
Enstatite	19-768	221	28.1
Spinel	21-1152	400	44.8
Mullite	15-776	121	40.9
Corundum	46-1212	104	35.2
γ -alumina	10-425	400	45.9
Cristobalite	39-1425	200	35.9
Quartz	46-1045	100	20.9
Periclase	45-946	200	42.9
Talc	29-1493	002	9.5

を選択したので、必ずしも最強回折線ではない。

試料の加熱変化は、理学電機（株）製示差熱・熱量分析装置 TAS100 を使用し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定した。また焼結体の熱膨張係数は理学電機（株）製 TAS100 により石英ガラス製検出棒を使用して室温から 900°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定した。かさ密度および見掛け気孔率は、水中煮沸によるアルキメデス法により測定した。また、原料粒子の形態は日本電子（株）製透過型電子顕微鏡 JEM2010 により観察した。

3. 結果と考察

3. 1 焼結挙動

各試料の焼成後のかさ密度、見掛け気孔率を、水酸化マグネシウムを含まない試料 (A) ～ (C) と水酸化マグネシウムを含む試料 (D) ～ (G) に分けて Fig. 2 に示す。試料 (A) ～ (C) の焼結は $800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の緩やかな緻密化、 1000°C 以上での急激な緻密化の二段階に進んだ。カオリナイト-タルク系試料 (A) およびカオリナイト-タルク-アルミナゾル系試料 (B) では 1200°C で見掛け気孔率はほとんどゼロで緻密に焼結した。試料 (B) の密度が 1200°C 以上の温度で低くなるのは、後述するように真密度の低いコーディエライトが急激に生成するためである。 1350°C における焼成かさ密度は $2.44\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ を示し、コーディエライトの真密度 $2.51\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ との比から相対密度は約 97% と計算され、カオリナイトやタルクを使用して得られたコーディエライト焼結体としては極めて緻密である。カオリナイト-タルク-コランダ

Fig. 2 Effect of firing temperature on the sintering characteristics of specimens

ム系試料 (C) では、1100℃ で焼結が一時的に停止して 1350℃ でようやく見掛け気孔率がゼロとなり、試料 (A) や (B) ほどには緻密に焼結しない。

一方、水酸化マグネシウムを含む試料では、前者の場合と異なった焼結挙動を示した。800℃～900℃において急激な収縮が観察され、焼結が停止した後、1300℃以上で再び焼結が進行した。カオリナイトと水酸化マグネシウムを出発原料とした試料⁷⁾では、400℃付近で分解生成した MgO が 700～800℃の間にカオリナイト分解物中に拡散・溶解して極めて焼結活性な非晶質物が生成する。この非晶質物は 800～900℃で急速に焼結するが、この段階ではゾル-ゲル法⁴⁾により調製された粉末ほどには完全な緻密化は達成されない。900～1200℃では密度にほとんど変化は見られなかった。試料 (D) は 1350℃で緻密に焼結した。そのかさ密度がコーディエライトの真密度 $2.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ より大きいのは、組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ に相当するので、後述するように約 10% のスピネルが残存するためである。

試料 (E), (F), (G) は 1350℃で見掛け気孔率がほとんどゼロになるが、かさ密度は $2.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of powders calcined at 900℃
(i) Calcined talc
(ii) Calcined kaolinite
(iii) Powders were mixed after calcination
(iv) Mixed powder was calcined

を超えず、相対密度は 90% 程度であった。これは、1000℃付近で急激にガラス相が消失して、残留する気孔が、原料中に含まれる微量の不純物のために 1350℃付近で生成する少量のガラス相によって密閉気孔として閉じこめられたためと考えられる。

3. 2 水酸化マグネシウムを含まない試料の相変化

3. 2. 1 カオリナイト-タルク系試料

従来、カオリナイトやタルクのような天然原料をそのまま使用して緻密なコーディエライト焼結体が得られるとする報告は無い。本研究で緻密なコーディエライトが得られた要因を検討するため、はじめにカオリナイト分解物とタルクが反応を開始する温度を調べた。カオリナイト、タルク、さらにこれらの混合物を 900℃で焼成した場合の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。カオリナイト単独ではほとんど分解が終了して、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近のハローで示される非晶質物に変化した。タルクの場合は、ブロードではあるが明らかにエンスタタイトの回折線が認められる。混合粉末を 900℃で焼成した試料の $20 \sim 30^\circ$ 付近のハローの中心は、カオリナイトとタルクを別々に仮焼した後混合した試料より高角度側へ移動していることから、タルク分解物からマグネシウム成分が拡散して非晶質物の組成や構造が変化したことが示唆される⁸⁾。

Fig. 4 Effect of firing temperature on the thermal reaction of kaolinite

エンスタタイトの回折線のピーク高さやプロフィールも、焼成後に混合した試料とは明らかに異なっており、定量的な評価は困難ではあるが、固体間の反応は900℃以下で既に始まっている。本研究では、出発原料のカオリナイトやタルク粉末を微粉碎後1μm以下に分級精製しているために、粒子間の固相反応は従来報告⁹⁾されているよりも極めて低温から始まっていることが分かった。

単独のカオリナイト、タルク、さらにカオリナイト-タルク混合試料(A)を900~1100℃で焼成した場合のX線回折結果をFigs. 4, 5, 6に示す。カオリナイトは1000℃でSiO₂質非晶質物とAl-Siスピネル相¹⁰⁾に分離する。ムライトの回折線は1100℃以上で観察され、クリストバライトが1300℃から結晶化する。

タルクは800℃付近から分解が始まり、900℃ではエンスタタイトの回折線が観察される。1200℃ではエンスタタイトから転移したプロトエンスタタイトと、タルクが分解して生成する余剰のSiO₂がクリストバライトとして析出する。

一方、混合物試料の場合には、1000℃でムライトが生成しており、MgO成分がカオリナイト分解物中に拡散していることを示している。1100℃ではMgOとAl-Siスピネル相とが反応して生成したスピネル(MgAl₂O₄)が確認される。1200℃ではスピネルやエンスタタイトがほとんど消失し、コーディエライトとクリストバライトが急激に生成する。Fig. 2におい

Fig. 5 Thermal reaction of fine-grained talc powder milled for 168h and then elutriated below 1μm

Fig. 6 Thermal reaction between kaolinite and talc

て、1100~1200℃で急激に気孔率が減少するにもかかわらず密度の増加が少なかったのは、上記のように真密度の小さいコーディエライトとクリストバライトが大量に生成するためである。

本研究では、微粒子カオリナイトと微粒子タルク粉末を使用しているために、MgO成分のカオリナイト分解物中への拡散・溶解反応が低温で始まったと考え

Fig. 7 Effect of firing temperature on the crystalline constituents of specimens
(A) Kaolinite-Talc
(B) Kaolinite-Talc-Alumina sol
(C) Kaolinite-Talc-Corundum

られる。1000℃以下の低温においてカオリナイトとタルクの相互の固相反応が促進されることにより準安定な非晶質物質が大量に生成し、この非晶質物の粘性流動により1000～1200℃において焼結・緻密化したものと考えられる。

3. 2. 2 カオリナイト-タルク- Al_2O_3 系

カオリナイト-タルク-アルミナゾル系試料 (B)、カオリナイト-タルク-コランダム系試料 (C) を800～1350℃で焼成した場合のX線回折結果を、カオリナイト-タルク系試料 (A) の結果と合わせて Fig. 7 に示す。1000℃以下における生成結晶相は、カオリナイト-タルク系の挙動とほとんど同じで、添加したアルミナの種類によって、アルミナゾル系試料ではベーマイトが分解して生成するγ-アルミナが、コランダム系試料ではコランダムが検出された。

試料 (B) では、1100℃でγ-アルミナが消失してスピネルが生成した。また、1100℃におけるムライトの生成量は試料 (A) より少なく、コーディエライト

Fig. 8 Thermal reaction between kaolinite and $\text{Mg}(\text{OH})_2$

とも未だ析出していないので、非晶質相の生成量が多いことが推察される。一方、試料 (C) では、1100℃におけるムライトの生成量がアルミナゾル系試料 (B) の場合より多い上に、コランダム粒子が未反応のまま残存している。従って、Fig. 2の試料 (C) の焼結が1100～1300℃で抑制されるのは、未反応粒子が多いために粘性流動に寄与するガラス相の生成量が少ないためであると考えられる。添加するアルミナの種類が異なると焼結過程や結晶化過程が変化するのは、アルミナ原料が微粒子であるほどタルク分解物中のMgOとの反応が容易であるためであると結論される。

3. 3 水酸化マグネシウムを含む試料の加熱変化

3. 3. 1 カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系

カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系試料 (D) を800～900℃で焼成した場合のX線回折結果を、カオリナイト単独の場合の結果と合わせて Fig. 8 に示す。800℃では分解生成したMgOが認められるものの、非晶質物であることを示すハローがカオリナイト単独の場合と比較して明らかに高角度側にシフトしており、カオリナイト分解物中にMgOが拡散・溶解していることがわかる。850℃ではMgOが完全に消失し、そのプロファイルは均質非晶質物であると考えられる。この非晶質物は、シリカ四面体のネットワーク中に network modifier としてのMgOが14mass%程度溶解するために粘性流動が容易となり、Fig. 2に示されるように急速に収縮する。しかし、900℃付近でμ-コーディエライトが急激に結晶化してこの非晶質物はおおむね消失し、焼結は見かけ上停止した。Fig. 9の (D)

Fig. 9 Effect of firing temperature on the crystalline constituents of specimens
(D) Kaolinite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$
(E) Kaolinite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Silica sol
(F) Kaolinite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Quartz

に示すように、1000℃では μ -コーディエライトが α -コーディエライトへ転移した。この混合物の化学組成は、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ で、コーディエライトの化学量論組成より SiO_2 が少ないので、最終的には α -コーディエライトと共に密度の大きいスピネルが約10mass%残存する。そのためFig. 2においてかさ密度が α -コーディエライトの真密度 $2.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ より大きくなった。

3. 3. 2 カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -シリカ系

カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -シリカゾル系試料 (E) では、850℃までに分解生成した MgO が、微粒子である非晶質シリカやカオリナイト分解物と反応するのではほとんどがコーディエライト組成の非晶質物となった。 μ -コーディエライトと少量のスピネルが900℃付近で急激に析出し、回折角度 25° 付近のハローはほとんど消失した。900℃における μ 相の回折線は、カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系試料 (D) の場合より高く、シリカゾルから生成した SiO_2 がカオリナイト分解物や MgO と十分に反応したことを示している。

温度の増加とともに μ -コーディエライトは α 相に急速に転移し、1100℃以上では α -コーディエライトのみが検出され、1200℃以上ではその生成量はほぼ飽和する。

石英系試料 (F) では、石英が900℃程度では十分反応しておらず、 μ -コーディエライトの生成量はシリカゾル系の場合より少なかった。1000℃では、試料 (D) や (E) と同様に μ -コーディエライトは急速に α 相に転移するとともに少量のスピネルが生成する。石英はスピネルと反応してコーディエライトを生成し、1300℃以上で α -コーディエライト単相となった。

これら結晶相の生成挙動から、試料 (E) が焼結不十分になる原因は、900℃で μ -コーディエライトが急速に、しかも大量に析出して粘性流動に寄与する非晶質相が消失するためであり、試料 (F) の場合は石英粒子が800~900℃において非晶質相の粘性流動を抑制するためであると推察される。どちらも800~900℃における焼結が不十分のため、1350℃の焼成によってもかさ密度は $2.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ を超えなかった。

3. 3. 3 カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -タルク系

カオリナイト- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -タルク系試料 (G) の加熱変化は、Fig. 10に示すように、試料 (A) ~ (F) とは大きく異なる。900℃で生成した μ -コーディエライトは広い温度範囲で観察され、1100℃以上で徐々に α 相へ転移した。この際、共存するスピネルは1100℃で最大量となる。全体の組成はコーディエライトに一致することから、スピネルやムライトが生成するためにはシリカリッチな非晶質物又は結晶の存在が不可避である。X線回折の結果、非晶質物は少ないことから、 μ -コーディエライトがその原因であると考えられる。900~1300℃で観察される μ 相の回折線は、温度の増加と共に高角度側へシフトするのが観察された。すなわち、温度の増加と共に μ -コーディエライトは SiO_2 含有量の多いいわゆる β -石英固溶体 (高温型石英固溶体, high-quartz s.s.)¹¹⁾へと変化しており、この変化に対応してスピネルが偏析すると推察される。1300℃以上では μ 相 (ここでは β -石英固溶体) とスピネルが反応、消失して α -コーディエライト単相になった。

Fig. 2に示されるように、この系の焼結が不十分なのは、1200℃以下で α -コーディエライトの前駆体である μ 相やスピネル、ムライトが常に共存しており、非晶質相は常に少量しか存在しないことが主な原

Fig. 10 Effect of firing temperature on the crystalline constituents of specimens (G) Kaolinite-Mg(OH)₂-Talc

Fig. 11 Coefficient of thermal expansion of the fired specimens

因であると推察される。

3. 4 熱膨張係数

室温から900℃までの熱膨張係数の測定結果をFig. 11に示す。コーディエライトの化学量論組成を有する試料群 (B), (C), (E), (F), (G) は、1350℃の熱処理によりほとんどがコーディエライト単相の焼結体を得られており、熱膨張係数はどれも $1.5 \sim 1.8 \times 10^{-6}/K$ (室温 $\sim$ 900℃) と小さな値を示した。室温から600℃までの熱膨張係数は $1.3 \sim 1.4 \times 10^{-6}/K$ を示し、各結晶軸方向の線熱膨張係数から計算される平均熱膨張係数 $1.4 \times 10^{-6}/K$ とよく一致している¹⁾。また、1350℃で焼成された試料 (B), (C), (E), (F), (G) の化学組成は、原料の化学分析結果から計算される組成すなわちコーディエライトの理論化学組成によく一致しており、高温での蒸発等による組成の変化は認められなかった。コーディエライトの化学量論組成からずれているカオリナイト-タルク系試料 (A), カオリナイト-Mg(OH)₂系試料 (D) は、1350℃の熱処理によってもそれぞれクリストバライトおよびスピネルの共存は避けられず、熱膨張係数は $2.2 \times 10^{-6}/K$ と幾らか大きな値を示した。

4. 結 論

高純度で1μm以下に分級した微細なカオリナイト

およびタルク粉末を主原料として、緻密なコーディエライト焼結体を得るための条件について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 微粒子タルクを使用する系では、カオリナイト分解物中へのMgOの拡散・溶解反応は900℃付近からはじまる。種々の結晶の生成速度は緩やかで、1000 $\sim$ 1200℃の範囲で過渡的に生成する非晶質物の粘性流動によって焼結が進む。
- (2) 微粒子Mg(OH)₂を使用する場合、900℃以下の温度でMgO成分がカオリナイト分解物中に拡散、溶解して均質非晶質物となる。この非晶質物の焼結性が極めて高いので、900℃以下で速やかに焼結するが、急激なμ-コーディエライトの析出と共に焼結は停止する。この段階で残存する多くの気孔は高温まで消失しない。
- (3) 焼結過程で未反応粒子が残存しやすい原料の組合せでは、粘性流動による焼結が阻害され、緻密質コーディエライト焼結体を得ることができない。
- (4) 微粒子カオリナイト-微粒子タルク-アルミナゾル系混合物では、反応過程で生成する非晶質相の粘性流動による焼結が十分に進み、1350℃の熱処理により相対密度が97%以上の緻密な単相コーディエライト焼結体を得ることが可能である。

References

- 1) Udagawa, S. and H. Ikawa: "Low Thermal Expansion Ceramics-Thermal Expansion of Crystals in Relation to their Structure", *Ceramics Japan*, **14** [11] 967-976 (1979)
- 2) Lachman, I. M., R. D. Bagley and R. M. Lewis: "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics", *Ceramic Bulletin*, **60** [2] 202-205 (1981)
- 3) Suzuki, H., K. Ota and H. Saito: "Preparation of

- Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1), Preparation and Characterization of the Powder", *J. Ceram. Soc. Japan*, **95** [2] 163-169 (1987)
- 4) Suzuki, H., K. Ota and H. Saito : "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 2), Sintering", *J. Ceram. Soc. Japan*, **95** [2] 170-175 (1987)
 - 5) Uei, I., K. Inoue and M. Fukui : "Sintering and Crystallization Processes of the Glass Powder Having Cordierite Composition", *J. Ceram. Soc. Japan*, **74** [10] 325-335 (1966)
 - 6) Sumi, K., Y. Kobayashi and E. Kato : "Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [4] 1029-1031 (1998)
 - 7) Sumi, K., Y. Kobayashi and E. Kato : "Preparation of Dense Cordierite Ceramics from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolin", *J. Ceram. Soc. Japan*, **106** [7] 693-697 (1998)
 - 8) Sumi, K., Y. Kobayashi and E. Kato : "Reaction and Sintering for the Mixture of Kaolin and Calcium Carbonate below 1000 °C", *J. Ceram. Soc. Japan*, **105** [8] 670-674 (1997)
 - 9) Nakahara, R., Y. Kondo and K. Hamano : "Effect of Kaolin Grain Size on Firing Process and Physical Properties of Cordierite Ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan*, **103** [10] 1051-1056 (1995)
 - 10) Lee, S., Y. Kim and H. Moon : "Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2841-2848 (1999) et. al.
 - 11) Okada K., H. Kawashima, S. Hayashi, M. Sugai and K. J. D. MacKenzie : "Crystallization Behavior and Cordierite Formation in Rapidly Quenched MgAl_2O_4 - SiO_2 Glasses of Various Chemical Composition", *J. Mater. Res.*, **13** [5] 1351-1357 (1998)