

カオリナイトと Mg 化合物からの緻密質
コーディエライトセラミックスの合成に関する研究

1999年

墨 勝 博

目 次

第1章 緒 論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 コーディエライト.....	2
1.2.1 概説.....	2
1.2.2 材料特性と用途.....	3
1.3 従来の研究.....	4
1.4 本研究の目的と経過.....	7
1.4.1 目的.....	7
1.4.2 経過.....	7
第2章 原料仮焼物の微粉碎による反応と焼結の促進.....	9
2.1 緒言.....	9
2.2 実験方法.....	10
2.2.1 試料の調製.....	10
2.2.2 測定.....	10
2.3 結果と考察.....	13
2.3.1 1000℃以下での反応.....	13
2.3.2 コーディエライトの析出結晶化.....	13
2.3.3 焼結緻密化.....	17
2.3.4 線熱膨張係数.....	20
2.4 結論.....	24
第3章 水酸化マグネシウム微粒子とカオリナイトの低温反応と焼結.....	25
3.1 緒言.....	25
3.2 実験方法.....	25
3.2.1 試料の調製.....	25
3.2.2 測定.....	28
3.3 結果と考察.....	31
3.3.1 相変化.....	31

3.3.2	熱分析	31
3.3.3	焼結特性	35
3.4	結論	35
第4章 コーディエライトセラミックスの合成に及ぼすカオリンの		
	種類の影響	41
4.1	緒言	41
4.2	実験方法	41
4.2.1	試料の調製	41
4.2.2	測定	44
4.3	結果と考察	46
4.3.1	1000℃以下での反応	46
4.3.2	示差熱分析	46
4.3.3	焼結緻密化	50
4.3.4	線熱膨張係数	54
4.4	結論	57
第5章 水酸化マグネシウムとカオリナイトの反応に及ぼす B ₂ O ₃ の		
	添加の影響	59
5.1	緒言	59
5.2	実験方法	60
5.2.1	試料の調製	60
5.2.2	測定	60
5.3	結果と考察	61
5.3.1	非晶質物の生成	61
5.3.2	結晶化	65
5.4	結論	68
第6章 コーディエライトセラミックスの低温合成		
6.1	緒言	69

6.2	実験方法	69
6.2.1	試料の調製	69
6.2.2	測定	71
6.3	結果と考察	71
6.3.1	焼結特性	71
6.3.2	相変化	73
6.3.3	物理的特性	79
6.4	結論	79
第7章 総括		81
引用文献		84
著者発表の研究論文		88
謝辞		90

第 1 章 緒 論

1.1 はじめに

セラミックスは、融点が高くまた高温下でも化学的に安定であり、耐熱性をはじめとして多くの優れた性質をもっている。一方では硬くて脆いという性質に加えて、熱伝導率が小さいため材料内部の温度勾配が生じやすく、大きな熱応力により膨張しやすい傾向がある。熱応力は、固体の温度が変化したり、温度勾配下に置かれることにより生じるもので、その値は熱膨張係数に比例する。また、熱衝撃破壊抵抗係数は熱膨張係数に逆比例する¹⁾。一般にセラミックスは熱衝撃により破壊しやすいので、耐熱衝撃性を向上させるには、材料を低膨張にする必要がある。

低熱膨張性材料とは、その熱膨張係数がおよそ $2.0 \times 10^{-6}/K$ より小さいものであり、石英ガラス、コーディエライト、リチア系セラミックス（スポデュューメン、ユークリプタイト）等が知られている²⁾。これらの低熱膨張性材料は熱衝撃に強い材料として、化学装置用耐熱・耐食材料、耐熱性容器、電子レンジ用ターンテーブル等に使用されている。最近では自動車の排気ガス浄化用触媒担体、セラミックスガスタービンの熱交換体等に使用されている³⁾。

石英ガラスは耐急熱急冷特性に優れるものの耐熱性に問題があり、 1000°C 付近で長時間使用するとクリストバライトへの相転移により熱膨張係数は高くなり、また製造にも高温が必要である。リチア系セラミックスはコーディエライトよりも焼結温度範囲が狭いため緻密な焼結体を得ることは極めて困難である。一方、その物質本来の熱膨張は大きくても、多結晶焼結体の熱膨張がそれよりはるかに小さくなる場合がある。その代表例としてチタン酸アルミニウムが挙げられる。チタン酸アルミニウムの低熱膨張性は構成結晶の熱膨張の大きな異方性によって生じる粒界の亀裂が再加熱時に閉鎖するために発現する。しかし、亀裂により機械的強度は小さくなる問題がある。

コーディエライトは焼結温度と熔融温度が近いために適正な焼成温度範囲が狭い問題がある。そこで本論文では、コーディエライトに着目して、高純度カオリンとマグネシウム化合物の反応過程、焼結過程を検討し、緻密なコーディエライト焼結体を得ることを目的に研究を行った。

1.2 コーディエライト

1.2.1 概説

コーディエライト(和名:堇青石)の理想的な組成式は $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) で表される。鉱物名はフランスの地質学者 P.L.Cordier の名にちなんで命名されている。コーディエライトは天然には、接触変成作用を受けた岩石中に僅かに産出し、一部すみれ色の綺麗な結晶が宝石として珍重されるが、大部分は Mg^{2+} の一部が Fe^{2+} , Mn^{2+} 等で置換されているため、工業的にはマグネシア、アルミナ、シリカ等を原料とする合成物が利用されている。

コーディエライトは 1925 年にその存在が発見され、1929 年に Singer ら⁴⁾ の研究により、低熱膨張材料として見いだされて以来、多くの研究がなされており、Beals ら⁵⁾ がコーディエライト含有量と熱膨張係数の関係、Lamar ら⁶⁾ がコーディエライト素地組成と特性についての研究を行い、今日の発展の基礎となっている。

コーディエライトは $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ の三成分系平衡状態図⁷⁾ のほぼ中央にあり、5 種類の共融点を結んだ線で囲まれている。理論組成は $MgO: 13.7\%$, $Al_2O_3: 34.9\%$, $SiO_2: 51.4\%$ である。周囲にはムライト、スピネル、フォルステライト等の結晶相が存在する。三成分化合物としてはコーディエライトの他にサフィリンが存在する。

コーディエライトセラミックスの低熱膨張性はその結晶構造に起因している。コーディエライトの結晶構造は 5 個の SiO_4 と 1 個の AlO_4 四面体が六員環を形成し、この環が c 軸のまわりに約 30° 回転しながら、上下に積み重なりその中央にトンネルを形成する。六員環のトンネル外壁を四面体位置の Al と八面体位置の Mg により連結して、三次元の構造を形成している^{8),9)}。六員環を作る面に平行な a 軸は小さな正の膨張を示し、環に垂直な c 軸は負の膨張を示す¹⁰⁾。25~900℃ の間の結晶格子の平均線熱膨張係数は $1.8 \times 10^{-6}/K$ であると報告されている¹¹⁾。コーディエライトの熱膨張係数は極めて小さく測定が困難なため、報告により絶対値は若干異なるが、上述の熱膨張挙動は全てに共通である。

熱膨張特性の化学的手法による制御もいくつか行われている。Evans らは、 K^+ を含むコーディエライトは c 軸の熱膨張率が負の大きな値となり、その結

果、多結晶体としての熱膨張率が低下することを見いだした。一方、Cs⁺を含むコーディエライトは c 軸が正の熱膨張を示すと報告している¹²⁾。また、宇田川らはコーディエライトの結晶構造を解析し、Al₂O₃の一部を Ga₂O₃、SiO₂の一部を GeO₂ で置換固溶させることにより、低熱膨張セラミックスが得られることを明らかにしている¹³⁾。

1.2.2 材料特性と用途

コーディエライトが注目されるのは低熱膨張材料であり、耐熱衝撃性、耐熱性、化学的安定性に優れているためである。また比誘電率がアルミナより小さく、電気的特性はアルカリを含まないため高温での電気絶縁性が優れている。誘電損失は磁器よりも小さいがステアタイトやフォルステライトよりも大きいいため、電気材料としての用途は限られている。

コーディエライトセラミックスは、急熱急冷等の熱衝撃を受ける窯材、耐火物、碍子、電子レンジ用トレイ、耐熱食器、電気工業用等の耐熱衝撃性材料として広く利用される他、コーディエライト質ハニカムは自動車の排気ガス浄化や排煙脱硝用の触媒担体として利用されている。この熱膨張係数は $1.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ の非常に小さな値とすることに成功しているが、これは原料配合物中のカオリナイト及びタルクの板状結晶がハニカム状に押し出し成形されるときに、ハニカム成形体の壁面とカオリナイトの c 軸方向とが直交するように配向し、焼成される際に生成するコーディエライト結晶の c 軸方向がカオリナイトの c 軸方向に直交する方位関係になるためである。すなわち、低熱膨張を示すコーディエライト結晶の c 軸方向がハニカムの壁面に平行となるためハニカム形状としての熱膨張は小さくなり、原料の配向により耐熱衝撃性の向上を図ったものである¹⁴⁾。

また、最近では高周波領域における比誘電率 (5.0 (1MHz)) が低いためアルミナ (9.7 (1MHz)) に代わる低誘電率の配線基板材料としても注目されている^{15),16)}。

このほかの用途として、遠赤外線領域で高い放射率を示すことが見いだされ、遠赤外放射体として乾燥や加熱を目的とする工業装置や医療分野においても使用され始めている^{17),18)}。一般にコーディエライトと遷移金属酸化物 (MnO₂,

Fe₂O₃, CuO, CoO) の複合体は高効率赤外線放射体であることが知られている^{19),20)}。

1.3 従来の研究

コーディエライトは天然原料を用いた固相法他に、原料を高温で熔融した後に急冷し、ガラスを作製した後再加熱して結晶を析出させる方法、Si や Al のアルコキシドを使用したゾル-ゲル法等を応用して合成されており、以下のようにまとめることができる。

1) 固相法

固相法はマグネシウム含有原料としてタルク (3MgO·4SiO₂·H₂O) , マグネサイト (MgCO₃) 等が用いられ、これらの原料の組成に応じてカオリン (Al₂O₃·2SiO₂·nH₂O) , アルミナ (Al₂O₃) , シリカ (SiO₂) 等が加えられる。地殻構成元素のうち酸素, ケイ素, 及びアルミニウムの量を合計すると全体の約 90%に達する。従って、タルクやカオリン等のケイ酸塩類やアルミノケイ酸塩類は広く産出するので価格が安く、セラミックス原料として重要である。

Singer は MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系内の有効なコーディエライト素地の化学組成範囲が MgO : 2.6~13.8%, Al₂O₃ : 25.5~38.8%, SiO₂ : 51.4~64.9%であると報告している。最も良い組成はコーディエライトの理論組成であり、原料組成はカオリン質粘土 : 47.0%, タルク : 39.6%, アルミナ 13.4%の割合になるとしている²¹⁾。Beals らは 14 種類の素地で研究を行い、組成によるコーディエライトの含有量と熱膨張係数の関係を研究した。その結果、コーディエライトの理論組成点付近ほど、コーディエライトの生成量は多く、熱膨張係数は小さくなると報告している⁵⁾。

しかしながら、コーディエライトは焼結が進行する温度と分解して熔融する温度 (約 1445~1465℃) との差が小さく焼結温度幅が狭いため、緻密な焼結体を作製することは極めて困難であり、従来カオリン質天然原料から製造されるコーディエライト焼結体の殆どは多孔質で強度も低い²²⁾。ただし、原料には Na₂O, K₂O, CaO, BaO, Fe₂O₃, TiO₂ が少量の不純物として含まれており

焼結温度範囲は幾らか広くなるが、仮焼した原料や長石、ジルコン等の添加物を加えて焼結温度範囲を広くする方法が報告されている^{23),24)}。しかし、これらの不純物や添加物によりコーディエライト以外の結晶やガラス相が生成するため、緻密な焼結体が得られても耐熱性が低下し、熱膨張係数も比較的大きいものとなる。このため低熱膨張で緻密な焼結体を製造するには、アルカリ等の不純物が少ない原料を使用する必要がある、従来カオリンを主原料として高純度の緻密質コーディエライトセラミックスを作製することに成功した例はない。

2) ガラスセラミックス

近年、原料を高温で熔融した後に急冷によりガラスを作製し、再加熱によりガラス中より多量の結晶を析出させてセラミックスを製造する技術が開発された。これをガラスセラミックスと呼んでいる。成型方法は二種類に大別され、一つは熔融した原料を金型に流し込み冷却する方法である。他の一つは、急冷して得たガラスを微粉碎した後、そのガラス粉末を加圧成型する方法である。前者は成形性が悪く、得られる製品は極めて単純な形状に限定される。良好なガラスセラミックスは、元のガラスより熱的、機械的特性が優れており、一度ガラス状態を経たものであるために内部に気孔を含まず緻密なガラスセラミックスを作ることができる。しかし、原料の熔融のために約 1600℃以上の高温が必要であり、製造上に問題がある。後者のガラス粉末法は成形性の良さを生かし、複雑な形状も作ることが可能である。このガラス粉末から結晶化ガラスを作製する研究例は近年急速に増加しており、ここで詳細に説明を加える。

一般に、ガラス圧粉体の焼結はガラスの粘性流動によって達せられる。緻密化はガラスの粒径が同じであれば、その表面張力と焼成時間に比例し、粘性に反比例して進行するので焼成温度を上げるか加熱保持時間を長くすることにより緻密な焼結体が得られる。しかし、ガラス粒子が焼結する過程で結晶化が始まると、ガラスの粘性流動による緻密化は期待できなくなる。

Panda らは、コーディエライトガラスの焼結と結晶化に及ぼす加熱速度の影響を研究した。彼らは、加熱速度が増すことにより、結晶化を遅らせ、緻密化させることができると報告した²⁵⁾。林らは、状態図上最低共有点組成を中心とする MgO : 10~35wt%, Al₂O₃ : 10~35wt%, SiO₂ : 45~65wt% の範囲内

の組成を有するガラスから 1000℃前後の温度で緻密な焼結体を得られることを見いだした。しかし、コーディエライト組成及びコーディエライト組成より僅かに Al_2O_3 成分の少ない組成からは緻密な焼結体は得られないと報告している²⁶⁾。Knickerbockerらは B_2O_3 と P_2O_5 の添加及び無添加のコーディエライトガラスの焼結挙動を研究した。彼らは、非化学量論組成を有するコーディエライトガラスは粘性が低く、高い焼結性を示すことを発見した。また、彼らは、少量の B_2O_3 と P_2O_5 の添加はコーディエライトガラスの焼結と結晶化を制御することに効果的であることを発見した¹⁵⁾。名和らは、コーディエライト系結晶化ガラスの機械的特性の改善を狙い、ウイスキーを添加した緻密な複合焼結体を作製し、約 400MPa の曲げ強度が得られたと報告している²⁷⁾。

3) ゾル-ゲル法

アルコキシドを使用したゾル-ゲル法は化学的均質性が高く、合成したゲルや粉末が大きな比表面積を持つため、高い焼結性を示す。そのため、従来の方法では合成が困難なコーディエライトを低温で作製できる可能性がある。しかし、各金属アルコキシドの加水分解速度が異なるため、前駆体中の元素の不均一性を引き起こし、結晶化挙動に大きな影響を及ぼす。

Yoldas はアルコキシドの加水分解を、加水分解の温度、触媒の種類、アルコキシドと水の濃度により制御することが可能であると報告している²⁸⁾。奥山らは水の添加速度と pH の影響を検討し、最適な加水分解条件を導いている²⁹⁾。鈴木ら^{30),31)}や呉ら³²⁾は部分加水分解法を用いることにより、均一なコーディエライト前駆体を合成し、緻密なコーディエライト焼結体を得られることを報告している。また、野上らは加水分解速度の速いアルコキシドの代わりに金属を直接用いている³³⁾。

このように加水分解速度の違いを緩和し、均質性を向上させる工夫がなされている。しかし、加水分解の最適条件を決定することは難しく、合成方法が複雑となることに加えて金属アルコキシドが非常に高価であり、かつ反応性が高いため取り扱いに多くの問題がある。

菊池らはこれらの問題を解決する手段として、出発原料の一部に安価な金属塩を用いて、均質性の高い溶液を調製し、1300℃で緻密なコーディエライト

焼結体が得られたと報告している³⁴⁾。また、奥山らは B_2O_3 の添加により $950^\circ C$ の焼結温度で曲げ強度 $190MPa$ の緻密なコーディエライト焼結体が得られたと報告している³⁵⁾。

1.4 本研究の目的と経過

1.4.1 目的

コーディエライトセラミックスは、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れた材料として知られ、原料の入手が容易であり比較的安価な原料であるカオリン、タルク、アルミナから合成する方法が一般的である。しかし、多くの研究にも関わらず低熱膨張で緻密な焼結体は得られていない。このため最近では結晶化ガラスやゾル-ゲル法による新しい原料合成が試みられているが、製造プロセスが複雑になり原料コストが高いことから、一般的に使用するには多くの問題がある。Lachman らは、押し出し成形により作製されたコーディエライトセラミックスのアルカリ金属酸化物の含有量と熱膨張係数の関係を研究し、アルカリ金属酸化物の含有量の増加により熱膨張係数が大きく上昇すると報告している³⁶⁾。そのため、カオリンとしての純度が非常に高く、アルカリ金属酸化物の含有量が 0.1% 以下の高品質の天然原料を用い、低熱膨張で緻密なコーディエライトセラミックスが製造可能であれば電気絶縁材料や耐熱衝撃材料を含めてその応用は広範囲にわたると推定される。

本研究では、高純度カオリンとマグネシウム化合物の反応過程及び焼結過程を明らかにし、比較的低温での焼成によって低熱膨張で緻密なコーディエライトセラミックスを得ることを目的とした。

1.4.2 経過

カオリナイトに対する塩基性炭酸マグネシウムの配合比を変化させた混合物及びその仮焼粉末をビーズミルにより機械的に微粉碎した試料を作製し、 MgO とメタカオリンの反応過程及び焼結過程を比較検討した。原料の微粉碎に用いる粉碎媒体の摩耗により不純物が混入するが、コーディエライト組成に近い混合物から $1300^\circ C$ の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体が得られることを示した。 (第2章)

平均粒子径が約 $1\mu\text{m}$ の塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、及び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平均約 $0.1\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム微粒子を用いて、 $3\mu\text{m}$ 以下に分級したカオリナイトとの反応過程を検討した。合成水酸化マグネシウムを用いた場合は、 1350°C で緻密な焼結体を得られることを示した。(第3章)

高純度カオリン質原料 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; カオリナイト, ハロイサイト) と不純物が混入しない化学的に調製した水酸化マグネシウム微粒子の混合物を出発原料とし、カオリンの種類及び粒径を変化させて焼結実験を行い、反応過程、焼結過程及び焼結体の性質に及ぼす原料の粒径及び形態の影響について検討した。板状カオリナイトの混合試料は加熱分解後約 $800\sim 900^\circ\text{C}$ で非晶質化した。 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ の焼成温度で相対密度 95%以上の緻密質 α -コーディエライト焼結体を得られ、 $2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ の線熱膨張係数を示した。一方、針状ハロイサイトの混合試料では、混合粒子の接触面積が小さく $800\sim 900^\circ\text{C}$ において十分に反応しないため、焼結及び結晶化特性に影響を与え、緻密な焼結体を得られないことを示した。(第4章)

900°C 以下の加熱過程で水酸化マグネシウムから分解生成する MgO とメタカオリンの反応による非晶質物の生成過程並びに μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化に及ぼす B_2O_3 の添加効果を検討した。その結果、 B_2O_3 は $700\sim 850^\circ\text{C}$ の低温において均一な非晶質物を得るのに極めて顕著な効果があり α -コーディエライトを 900°C で合成できることを示した。(第5章)

カオリナイトと水酸化マグネシウム微粒子の混合物にホウ酸マグネシウムを添加することにより、 1000°C 以下の低温で緻密質コーディエライト焼結体を開発することができた。 950°C で焼成した試料の線熱膨張係数は約 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ を示し、 200MPa 以上の曲げ強度が得られた。比誘電率は 5.5 (1MHz) と低く、低温焼成多層基板材料としての応用が可能になった。(第6章)

第 2 章 原料仮焼物の微粉碎による反応と焼結の促進

2.1 緒言

コーディエライトは耐熱性、耐熱衝撃性に優れた低熱膨張材料であり、自動車の排気ガス浄化用及び排煙脱硝用のハニカム状触媒担体¹⁴⁾、電熱用耐火材料等に用いられている。最近では高周波領域における誘電率が低いためアルミナに代わる集積回路用基板材料として注目され^{15),16)}、今後更に様々な分野での活用が期待されている。

コーディエライトは高温で分解溶融するため、緻密な焼結体を作製するのが困難であり、従来から安価な天然原料であるカオリン及びタルクを用いてコーディエライトの合成を目的とした多くの研究が行われてきた。しかし、これらの天然原料から製造されるコーディエライト焼結体の多くは多孔質で強度も低い²²⁾。また、長石等の焼結助剤を加えて焼結温度範囲を広くする方法もあるがコーディエライトの生成量が減少し低熱膨張性、低誘電率、低誘電損失等の特性は不十分となる。

近年、原料を高温で溶融した後に急冷し、ガラスを作製してから結晶を析出させる方法^{15),26),37)}、Si や Al のアルコキシドを使用したゾル-ゲル法^{28)~35)}等を応用して緻密質コーディエライト焼結体を製造する試みがなされている。しかし、これらは工程が複雑であり、また高価であるため一般的な使用には多くの問題点がある。そのため、比較的安価なカオリンから緻密なコーディエライト焼結体が製造可能であれば応用は広範囲にわたると推定される。

本章では、マグネシウム含有原料として塩基性炭酸マグネシウムを使用し、天然原料であるカオリンとの反応により緻密質コーディエライト焼結体を得ることを目的とした。また、カオリナイトに対する塩基性炭酸マグネシウムの配合比を変化させた混合物及びその仮焼粉末をビーズミルにより機械的に微粉碎した試料を作製し、MgO とメタカオリンの反応過程及び焼結過程に及ぼす原料粉末の粒度や混合度の影響を比較検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の調製

出発原料には GB(グリーンブッシュ)カオリン(Greenbush, West Australia, Australia) 及び 1 級試薬の塩基性炭酸マグネシウムを用いた。カオリンは予め $1\mu\text{m}$ 以下に分級し乾燥粉末とした。塩基性炭酸マグネシウムは予めボールミルで平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ となる条件で粉碎したものを使用した。粒度分布測定の結果を図 2-1 に示す。分級後のカオリン及び塩基性炭酸マグネシウムの化学組成を表 2-1 に示す。カオリンの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 2.02 でありカオリナイトの理論組成とほぼ一致し、また X 線回折の結果からもカオリナイト以外の結晶は認められなかった。カオリン及び塩基性炭酸マグネシウムはアルカリ金属酸化物 (K_2O , Na_2O) をほとんど含有しない比較的純度の高いものである。配合モル比は $n\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ($n=0.8, 1.0, 1.2, 1.4$) となるようにカオリンと塩基性炭酸マグネシウムを調合し、ボールミル (10mmφ のアルミナボール) により 24 時間湿式混合を行った後乾燥させた。ボールミル混合により得られた試料を 700°C で 5 時間仮焼した後、媒体としてエタノールを用いてビーズミル (3mmφ ジルコニアビーズ) により 40 時間湿式粉碎した試料も作製した。これは原料粉末の粒度や混合度が反応性、焼結性に及ぼす影響を検討するためである。なお、ボールミル混合した粉体をボールミル試料、仮焼後ビーズミル粉碎した粉体をビーズミル試料と略記する。ボールミル試料及びビーズミル試料は、 98MPa の圧力で直径 16mm の円盤状に一軸加圧成形した。成形体は電気炉により、 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、所定の温度で焼成した。

2.2.2 測定

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。比表面積は窒素ガスの吸着による BET 一点法により測定した。結晶相は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折装置 (理学電機製, RAD-B) により同定した。焼結体の嵩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により測定した。膨張収縮測定及び線熱膨張係数の測定は熱機械分析装置 (理学電機製, TAS-100) を使用し昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。

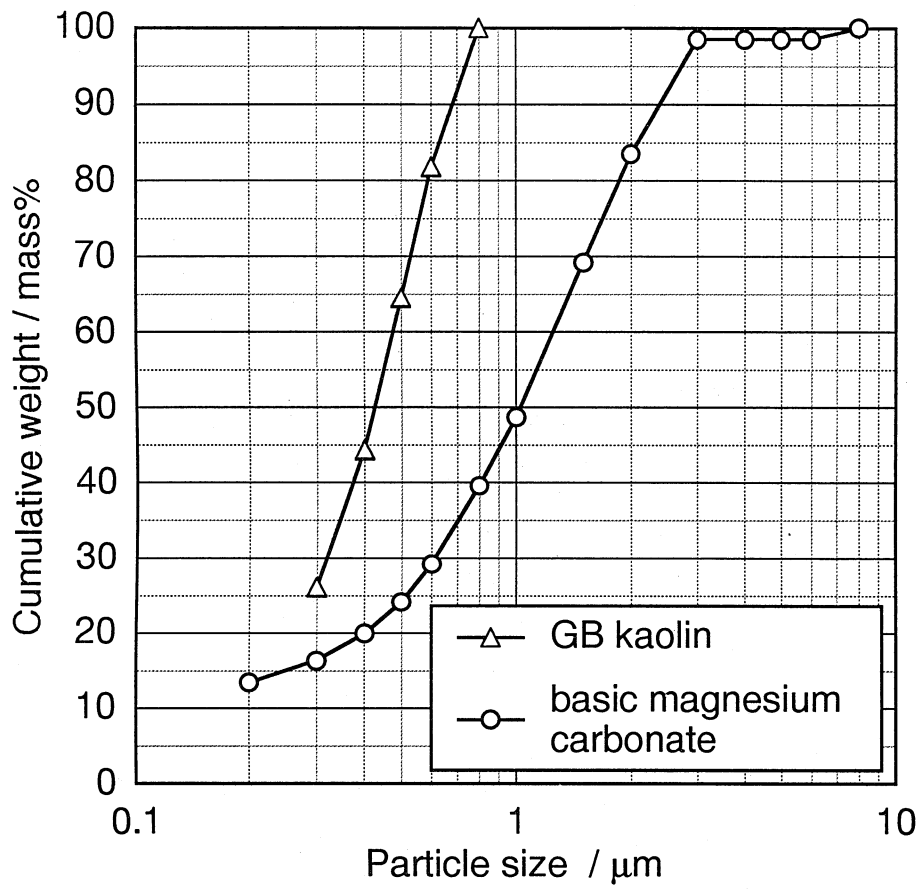


Fig. 2-1. Particle size distribution of raw materials.

Table 2-1. Chemical composition of raw materials.

Oxide	Composition / mass%	
	GB Kaolin	Basic magnesium carbonate
SiO ₂	45.68	0.03
Al ₂ O ₃	38.36	0.03
Fe ₂ O ₃	0.51	0.02
TiO ₂	0.01	0.00
CaO	0.05	0.43
MgO	0.27	42.51
K ₂ O	0.01	0.00
Na ₂ O	0.01	0.02
lg.loss	14.86	56.54
Total	99.76	99.57

2.3 結果と考察

2.3.1 1000℃以下での反応

分解生成した MgO とメタカオリンの反応過程を明らかにするために、 $n=1.0$ のときのボールミル試料及びビーズミル試料を加圧成形した後、所定の各温度まで昇温し、直ちに炉外に取り出して急冷した。その X 線回折の結果を図 2-2 に示す。ボールミル試料では 940℃まで MgO の回折線強度に変化は見られず、また 1000℃で μ -コーディエライトが結晶化析出した後にも MgO の回折線は明らかに残存していた。一方ビーズミル試料では加熱温度の増加に従って MgO の回折線が低くなり $2\theta=25^\circ$ 付近のブロードなハローが幾分高角度側へ移動しカオリナイト分解物との反応が進行したと考えられる。940℃では MgO のピークはほとんど消失したことからほぼ完全に反応し、いわゆる完全な溶解状態に達したと考えられる。これらの結果はボールミル後の仮焼及びビーズミル処理による微細化または混合度の増加が反応性に大きな影響を与えたことを示している。

ボールミル試料を 700℃で 5 時間仮焼直後、及びこれを 40 時間ビーズミル粉砕した後のそれぞれの粉末の X 線回折測定及び比表面積測定の結果を図 2-3 に示す。分解生成した MgO の X 線回折強度はビーズミル処理の前後では幾らか誤差はあるものの塩基性炭酸マグネシウムの配合量にほぼ比例して増加しており、700℃程度では MgO はカオリナイト分解物とほとんど反応しない。幾らか直線からずれるのは回折強度を単に定性的に読みとった値であるため、ピーク面積から定量的に測定すればほぼ一致すると考えられる。また、それぞれの比表面積はほぼ同じ値で約 $45\text{m}^2/\text{g}$ であった。この値から比表面積平均径は約 $0.05\mu\text{m}$ と計算された。ビーズミル試料の平均粒子径は図 2-4 に示すように n の値に依らずほぼ同じ約 $0.4\mu\text{m}$ であり、比表面積平均径との相違は、個々の粒子が多孔質であることによるもので、ビーズミル処理により MgO とカオリナイト分解物は極めて微細な粒子となり相互の接触点が著しく増大したことが低温度での反応を促進させたと考えられる。

2.3.2 コーディエライトの析出結晶化

$n=1.0$ のボールミル試料及びビーズミル試料を所定温度で 1 時間焼成したと

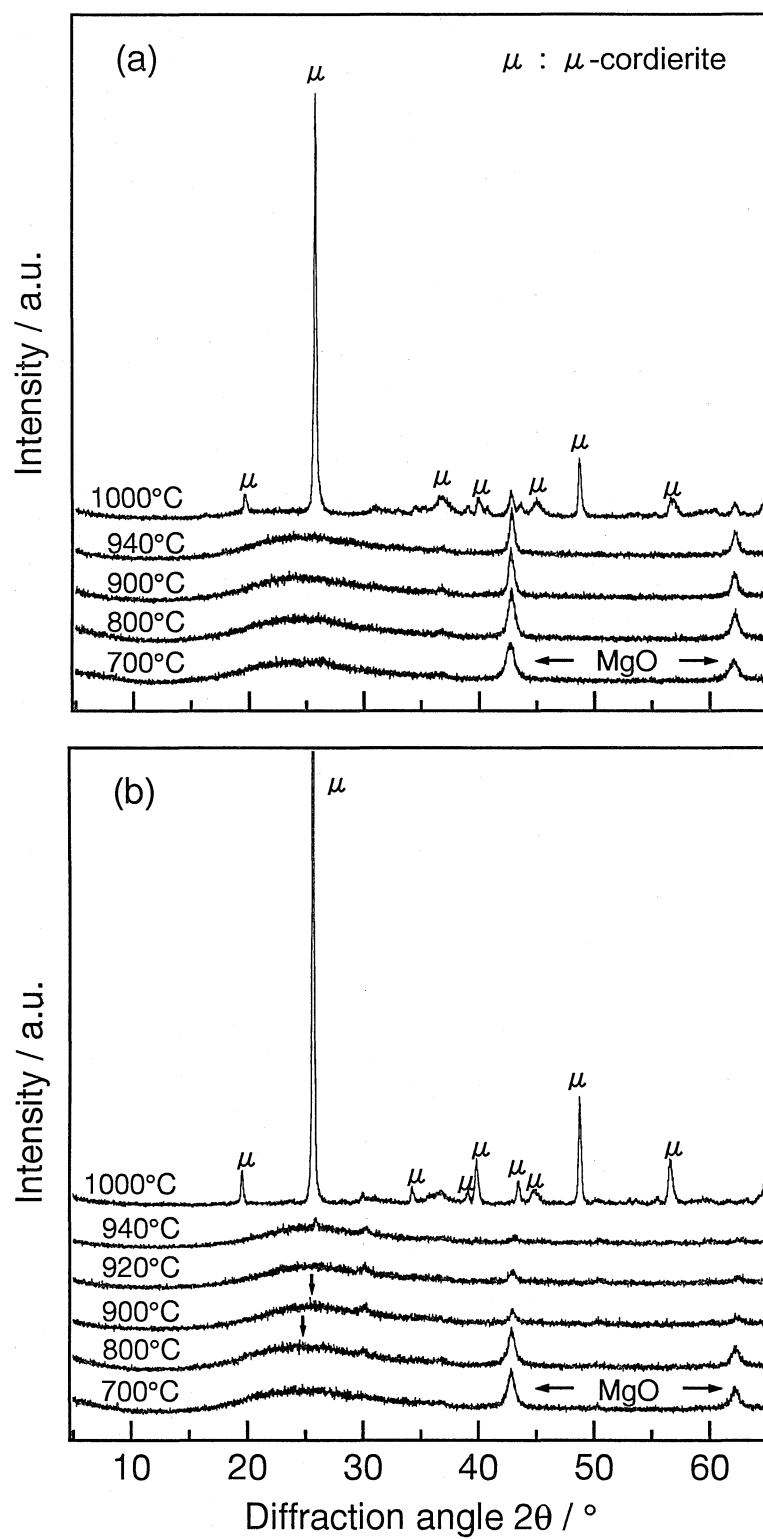


Fig. 2-2. XRD patterns of (a) ball-milled powders, (b) bead-milled powders.

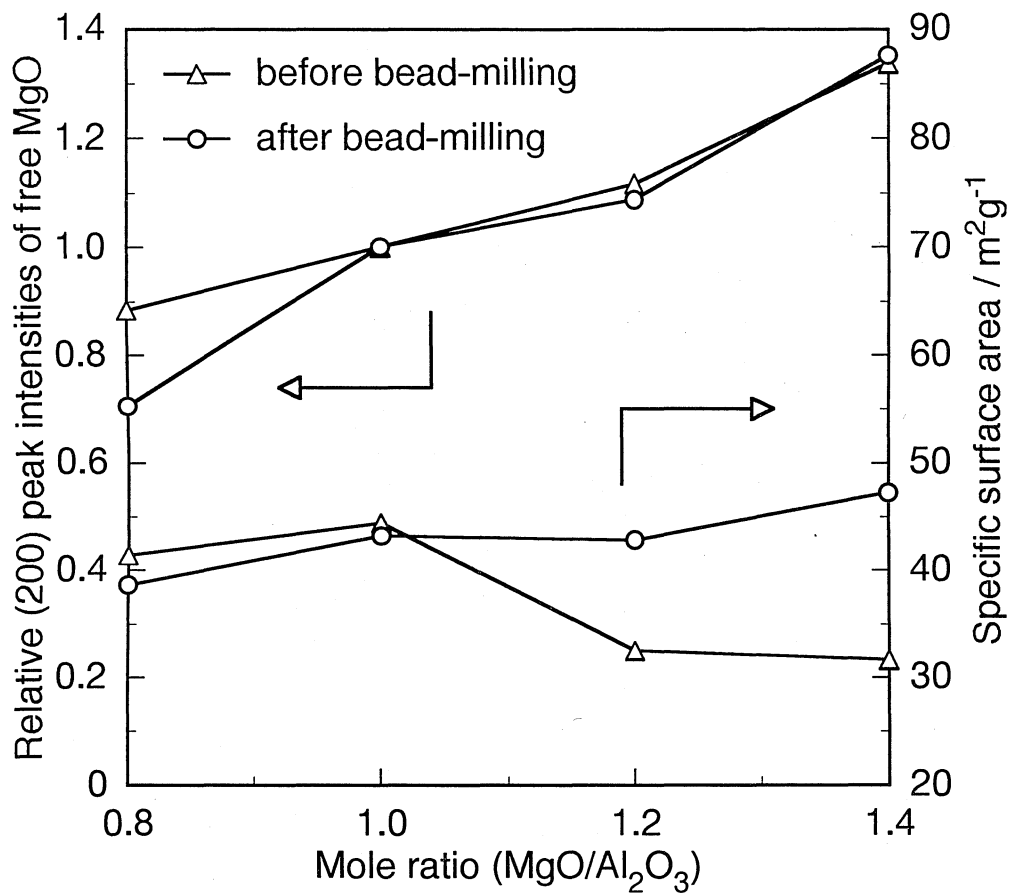


Fig. 2-3. Relative (200) peak intensities of free MgO and specific surface area for the specimens calcined at 700°C before and after bead-milling.

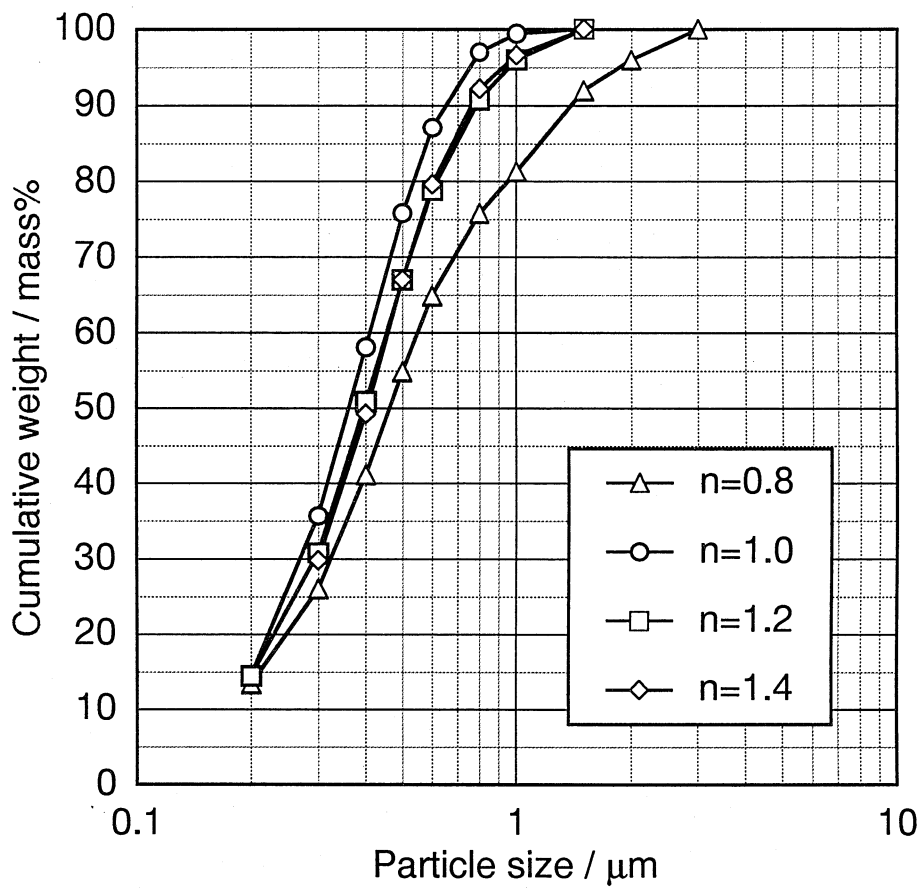


Fig. 2-4. Particle size distribution of the specimens bead-milled after calcining at 700°C. The values of "n" indicate mole ratios of MgO in the starting mixtures.

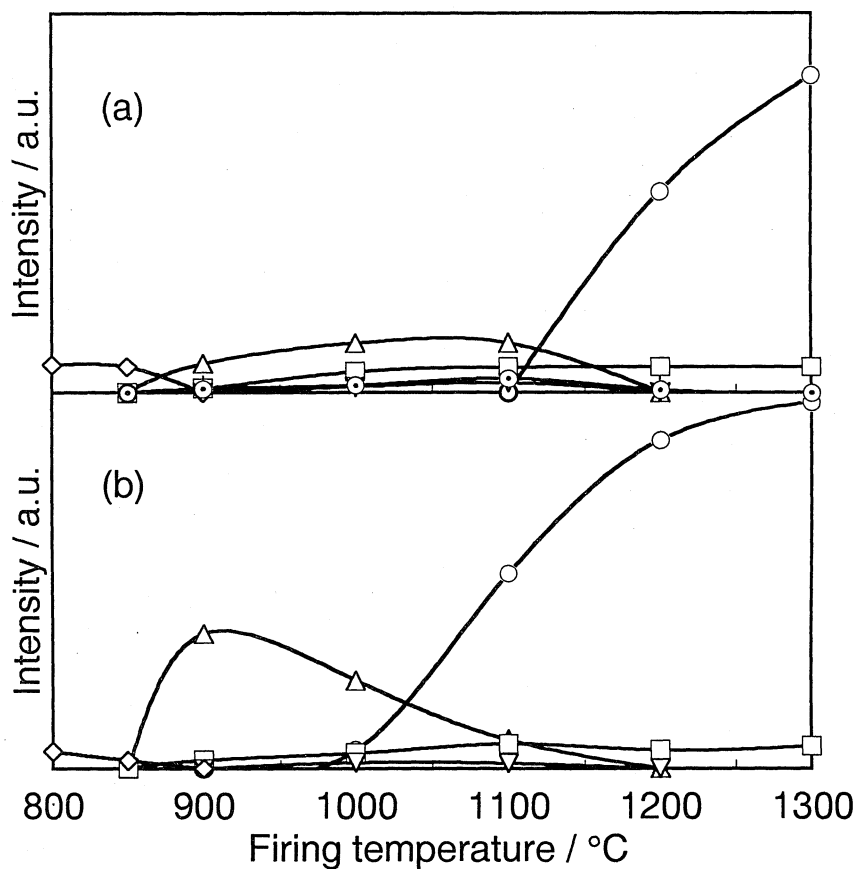
きの結晶相の変化を図 2-5 に示す。800℃及び 850℃では両試料ともに MgO の回折線が観察されるがビーズミル試料の方が回折線は低く、MgO の反応が比較的容易であることが分かる。図 2-2 の結果と異なり 900℃、1 時間の保持によってボールミル試料でも MgO の回折線が消滅し、ビーズミル試料では μ -コーディエライトの回折線は著しく高くなった。

1000℃以上では両試料ともにエンスタタイトが認められたが、ボールミル試料の方が生成量が多い。また、ボールミル試料ではカオリナイト分解物から析出したと考えられるムライトが 900℃以上で認められた。このこともボールミル試料中の MgO の混合状態が不均一であることを示し、ビーズミル試料では仮焼後微粉碎したことにより混合状態がより均一になり MgO の拡散反応が促進され、低温で MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の比較的均一な非晶質物が得られたことを示している。 μ -コーディエライトの回折線は温度の上昇とともに消失し、 α -コーディエライトは、ボールミル試料では 1200℃で、ビーズミル試料では 1000℃で確認された。両試料とも 1300℃では α -コーディエライトとスピネル以外の回折ピークは認められなかった。 α -コーディエライトへの転移速度の相違について原因は定かではないが、ビーズミル粉碎により混入した微量のジルコニアが μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移を促進している可能性もあり、更に詳しい検討が必要である。

2.3.3 焼結緻密化

カオリンと塩基性炭酸マグネシウムの混合試料 (n=1.0) の熱膨張収縮測定の結果を図 2-6 に示す。ボールミル試料は 270℃付近から塩基性炭酸マグネシウムの分解による収縮が、520℃付近からカオリンの脱水による収縮が観察された。どちらの試料も 850~940℃の間で焼結による急速な収縮が起こりその後収縮はほとんど停止し、950~1050℃付近まで僅かな収縮が観察された。 μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移による膨張は、ボールミル試料では 1100℃以上で、ビーズミル試料では 1050℃以上で観察され、MgO の反応とともに転移温度が低下していることが分かる。ビーズミル試料では 1250℃付近から 2 段階目の焼結による収縮が観察された。

ボールミル試料及びビーズミル試料を 900~1300℃で焼成したときの嵩密



- | | |
|---|--|
| ○ α -cordierite ($2\theta = 10.4^\circ$) | ▽ enstatite ($2\theta = 27.1^\circ$) |
| △ μ -cordierite ($2\theta = 19.6^\circ$) | ◇ MgO ($2\theta = 42.9^\circ$) |
| □ spinel ($2\theta = 44.7^\circ$) | ⊙ mullite ($2\theta = 16.45^\circ$) |

Fig. 2-5. Effect of firing temperature on the crystalline phases of specimens (a) ball-milled, (b) bead-milled.

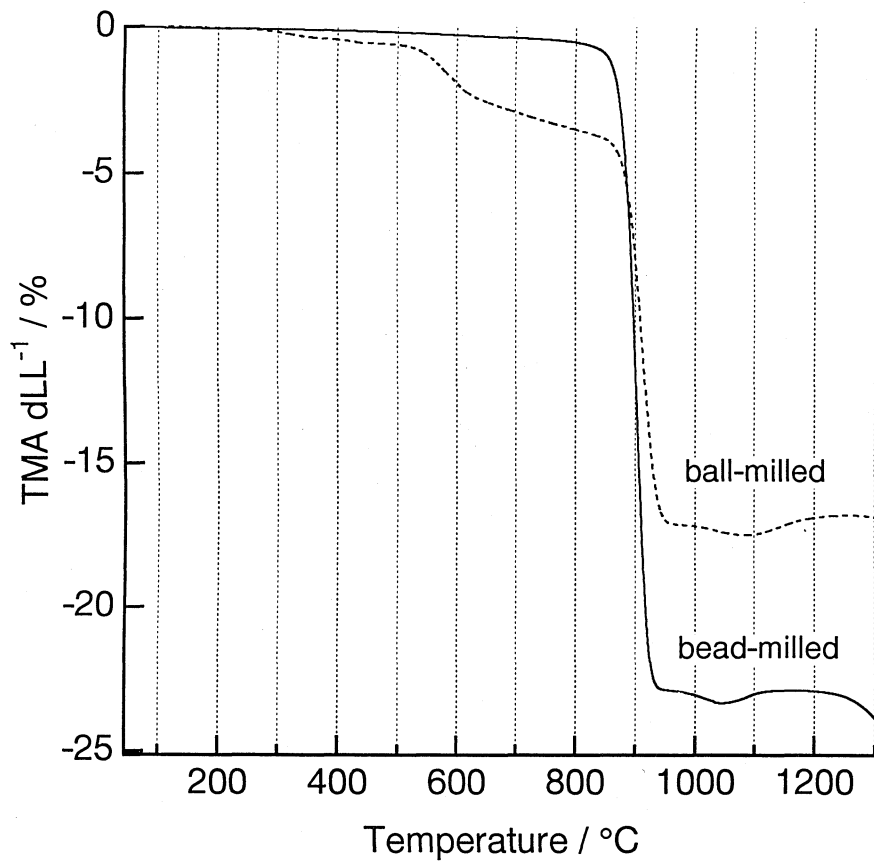


Fig. 2-6. Dilatometer curves of ball-milled specimen and bead-milled specimen.

度と見掛け気孔率の測定結果を図 2-7 に示す。ボールミル試料では、 $n=1.0$ 以上の組成において 1100°C まで見掛け気孔率がいくらか上昇した。これは低温で焼成された試料中の気孔は極めて微細であるため煮沸によっても水が浸透しなかったためと思われる。 1100°C 以上では全ての試料において見掛け気孔率が減少したが、 1300°C においてもなお 20%以上残存し、緻密な焼結体は得られなかった。一方、ビーズミル試料では、 900°C での嵩密度は既に高い値を示し、 MgO 配合量の増加とともに増加した。 $n=0.8$ では 1300°C において見掛け気孔率は約 5%残存しているのに対して $n=1.0$ ではほとんどゼロになった。 $n=1.2$ 及び $n=1.4$ では 1200°C で見掛け気孔率はほぼゼロになることから、 MgO 配合量の増加とともにシリカーアルミナのネットワークが切断され、非晶質物の粘性が低下することにより焼結が促進されたと考えられる。

以上の結果からカオリン-塩基性炭酸マグネシウム混合物の反応過程は図 2-8 のように考えることができる。分解生成した MgO と非晶質状態のカオリナイト分解物との反応により約 900°C で一時的に $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の非晶質物が生成する。この非晶質物は焼結活性のため 900°C 付近で著しく焼結するが、 940°C 付近から μ -コーディエライトの結晶化により緻密化が阻害される。また、 1200°C 付近から二段階目の焼結が進行する。それ故に、結晶化する前により均一な非晶質物を得ることができれば、焼結は更に進行すると考えられる。

2.3.4 線熱膨張係数

ビーズミル試料を各温度で焼成した焼結体の線熱膨張係数 ($\text{R.T.} \sim 700^{\circ}\text{C}$) の測定結果を図 2-9 に示す。 1100°C 以下で焼成された試料では μ -コーディエライトが主結晶のため熱膨張係数は高いが、 1200°C 以上で焼成された試料では α -コーディエライトが主結晶のため全ての組成において熱膨張係数は低下した。 1300°C で焼成した試料では最もコーディエライト組成に近い $n=1.0$ の組成が最も低い値 ($2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$) を示した。 n が 1.0 より小さい場合はムライトの生成量が増加し、大きい場合はスピネルの生成量が増加するためいずれも熱膨張係数を増加させた。

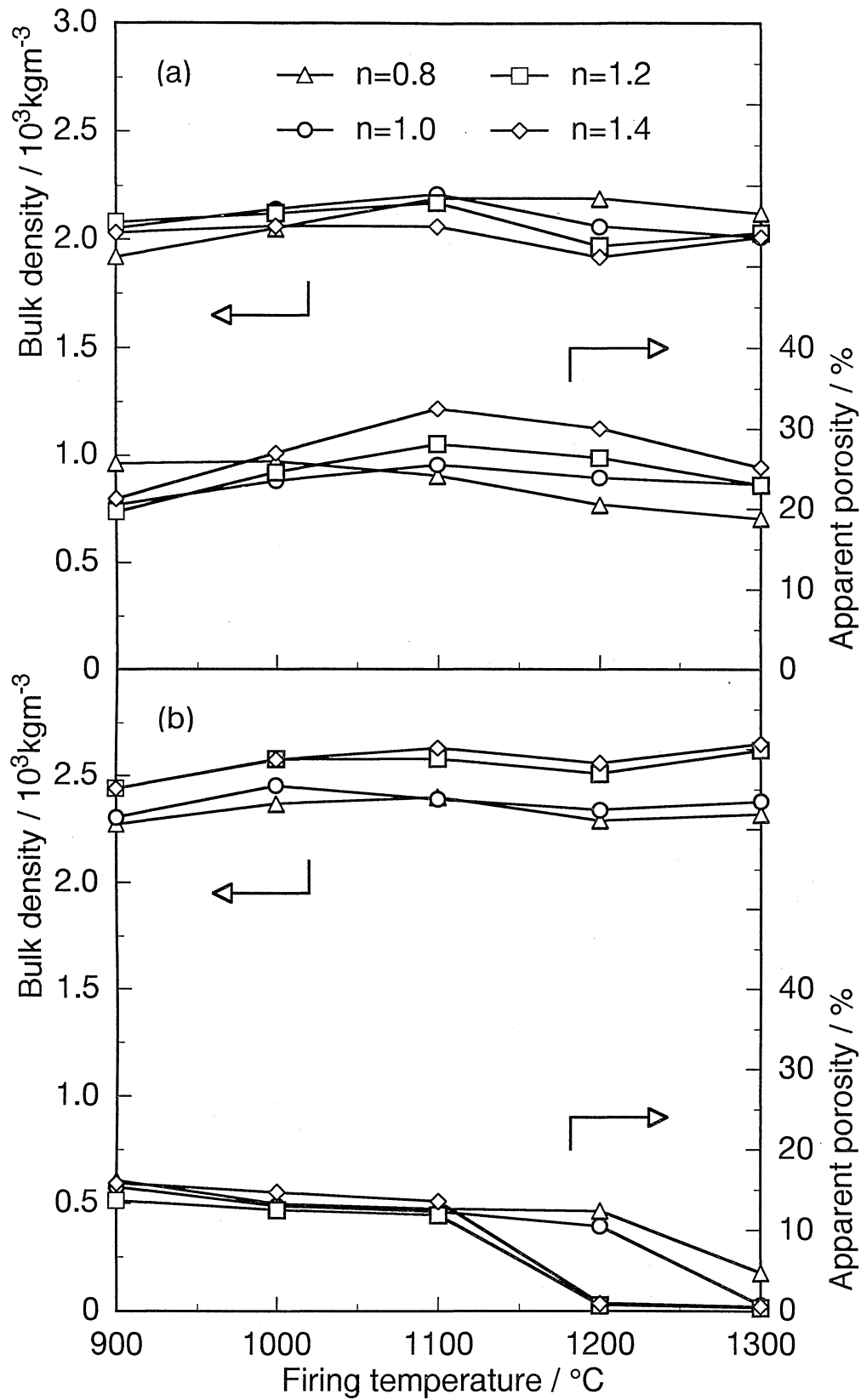


Fig. 2-7. Sintering characteristics of (a) ball-milled powders and (b) bead-milled powders.

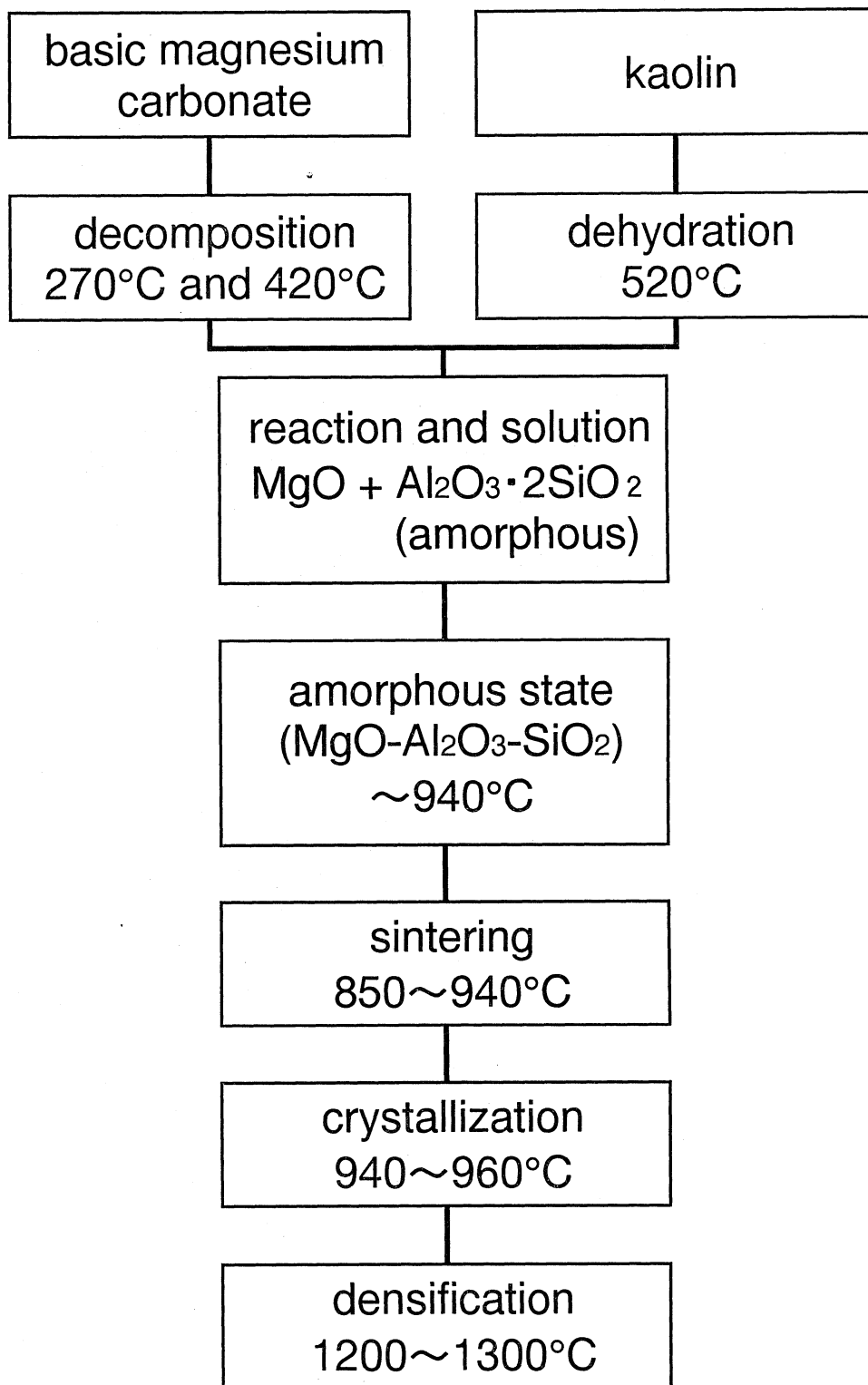


Fig. 2-8. Scheme of thermal reaction of kaolin-basic magnesium carbonate mixtures.

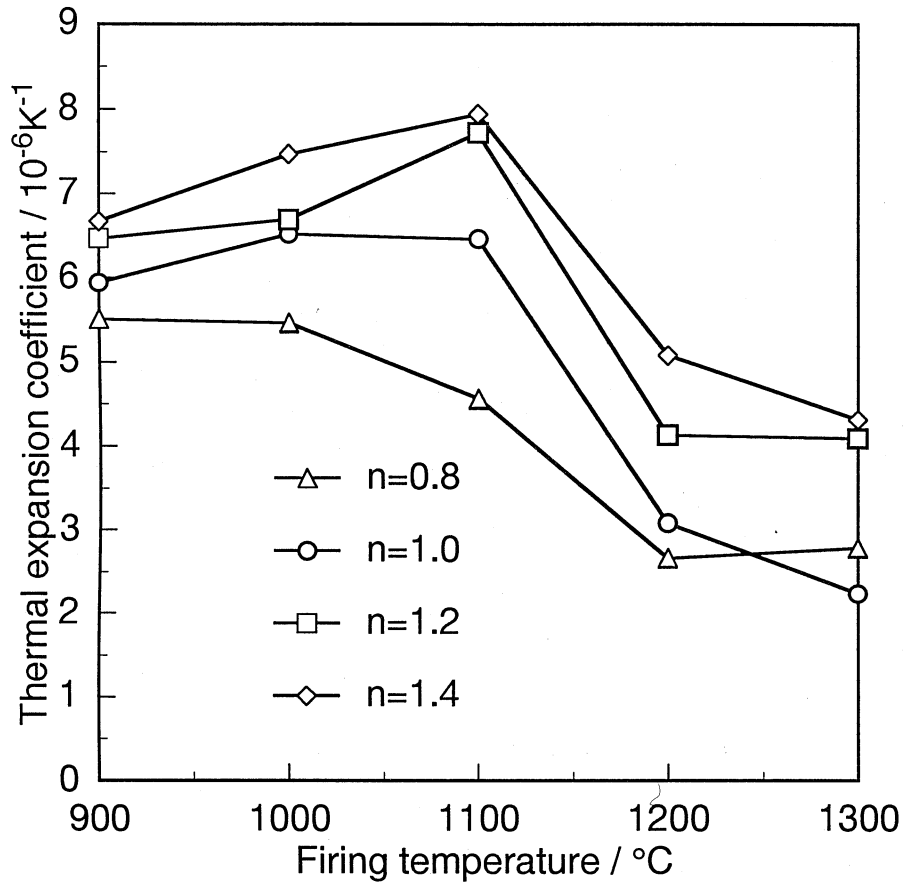


Fig. 2-9. Linear thermal expansion coefficient (R.T.-700 $^{\circ}\text{C}$) of fired specimens.

2.4 結論

出発原料としてカオリンと塩基性炭酸マグネシウムを用いてコーディエライト焼結体の作製を試み、その結果、次のような結論を得た。

- (1) 混合粉末を仮焼した後ビーズミルしたことにより原料の混合状態はより均一になり、加熱時に分解生成する MgO はカオリナイト分解物との反応が容易となる。その結果、900℃程度の加熱で一時的に生成する MgO-Al₂O₃-SiO₂系非晶質物は急激に焼結した。また、これに伴い 900~1000℃における μ -コーディエライトの析出量が増大した。
- (2) 1300℃における $n=1.0\sim 1.4$ の組成では α -コーディエライトを主結晶とした相対密度 95%以上の緻密な焼結体を得られ、コーディエライトに最も近い $n=1.0$ の組成では $2.2\times 10^{-6}/K$ (R.T.~700℃) の線熱膨張係数が得られた。

第 3 章 水酸化マグネシウム微粒子とカオリナイトの低温反応と焼結

3.1 緒言

前章では、カオリナイトに対する塩基性炭酸マグネシウムの配合比を変化させた混合物及びその仮焼粉末をビーズミルにより機械的に微粉碎した試料を作製し、MgO とメタカオリンの反応過程及び焼結過程を比較検討した。その結果、コーディエライト組成に近い混合物から 1300℃ の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体を得られることを報告した³⁸⁾。しかし、微粒子化に用いたアルミナボールまたはジルコニアビーズの摩耗による不純物の混入により十分な熱的・電気的特性が得られない恐れがあり、また、粉碎に長時間を要する等の問題もある。

本章では、不純物が混入しない化学的に調製した水酸化マグネシウムを合成し、これとカオリンとの混合物から緻密なコーディエライト焼結体の作製を試みた。また、合成した水酸化マグネシウムと比較するために 1 級試薬の塩基性炭酸マグネシウム及び 1 級試薬の水酸化マグネシウムを粉碎したものについても実験を行い比較検討した。その結果、合成した水酸化マグネシウムを用いることにより、1350℃ の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密なコーディエライト焼結体を得られた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の調製

カオリナイトとして GB カオリンを用い、 $3\mu\text{m}$ 以下に湿式分級した後、乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。粒度分布測定の結果を図 3-1 に、化学組成を表 3-1 に示す。GB カオリンは平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ のカオリナイトであり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はカオリナイトの理論組成とほぼ一致し 2.03 である。また、アルカリ金属酸化物 (K_2O , Na_2O) をほとんど含有しない比較的純度の高いものである。X線回折の結果からカオリナイト以外の結晶として僅かに石英が認められた。

Mg 源として、0.25mol/L の塩化マグネシウム水溶液 200mL 中に 14.8mol/L

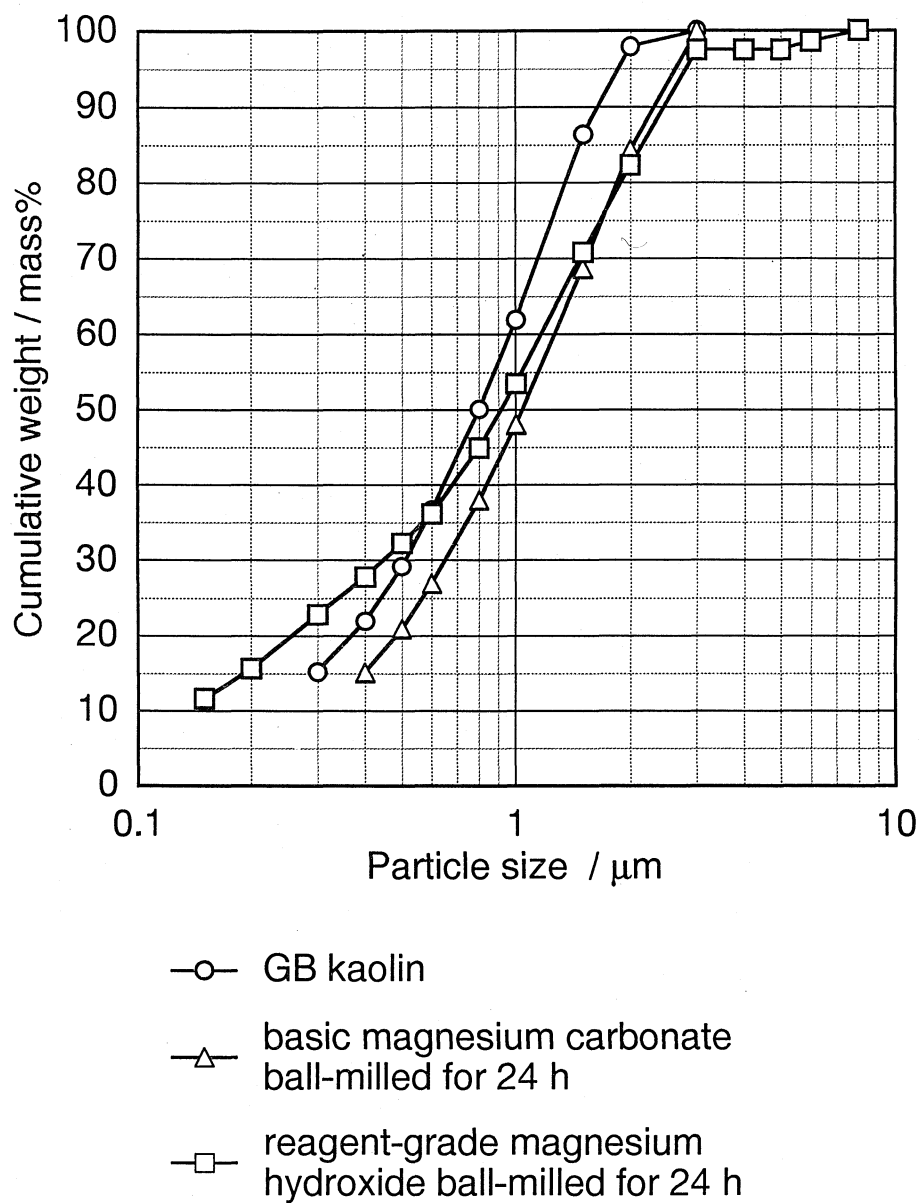


Fig. 3-1. Particle size distribution of raw materials.

Table 3-1. Chemical composition of raw materials.

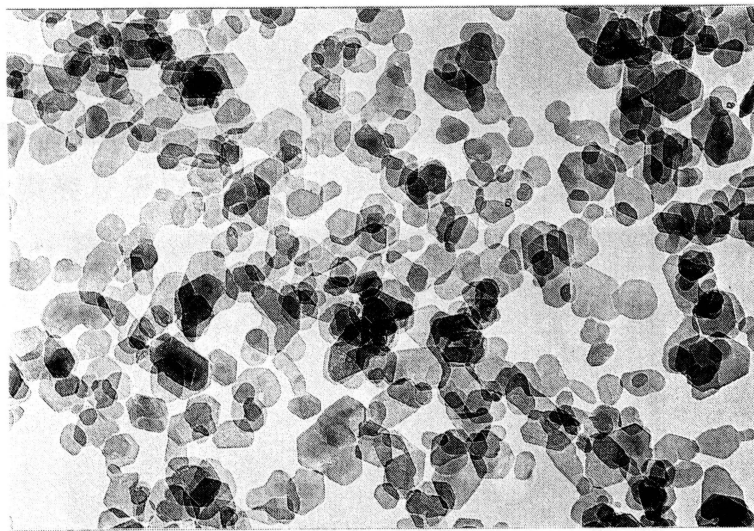
Oxide	Composition / mass%			
	GB Kaolin	Synthesized magnesium hydroxide	Reagent magnesium hydroxide	Basic magnesium carbonate
SiO ₂	45.75	0.07	0.20	0.03
Al ₂ O ₃	38.23	0.00	0.05	0.03
Fe ₂ O ₃	0.53	0.00	0.02	0.02
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00
CaO	0.02	0.00	0.82	0.43
MgO	0.25	67.30	64.17	42.51
K ₂ O	0.01	0.00	0.01	0.00
Na ₂ O	0.01	0.00	0.01	0.02
Ig.loss	14.37	32.54	34.08	56.54
Total	99.18	99.91	99.37	99.57

の NH_3 水を 50mL 加え, 1 時間攪拌して水酸化マグネシウムを合成した。合成後は遠心分離器を用いて分離液と固体生成物に分離した。固体生成量は分離液に少過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加え, 溶解している Mg を水酸化物として沈殿させた。濾過後 800°C で加熱分解して MgO の重量を測定し, 全体の MgO 量からこれを差し引いた量から水酸化マグネシウムの生成量を計算した。この水酸化マグネシウムは乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。合成後の水酸化マグネシウムの TEM 写真を図 3-2 に示す。平均径約 $0.1\mu\text{m}$ の六角板状微結晶が観察された。また, X線回折による 001 面の回折線の拡がりから厚さ約 19nm と計算された。合成した水酸化マグネシウムと比較するために 1 級試薬の塩基性炭酸マグネシウム及び 1 級試薬の水酸化マグネシウムを粉碎したのについても実験を行った。両試薬ともに粉碎媒体としてエタノールを使用し, ボールミル (10mmφ のアルミナボール) で 24 時間湿式粉碎した後乾燥させた。試薬の塩基性炭酸マグネシウム及び試薬の水酸化マグネシウムのそれぞれの平均粒子径は図 3-1 より $1.1\mu\text{m}$, $0.9\mu\text{m}$ であり, 水酸化マグネシウムの方が $1\mu\text{m}$ 以下において幅広い分布を示した。このことは図 3-3-(a), 図 3-3-(b) に示した粉碎粒子の SEM 写真からもうかがえる。

カオリンとマグネシウム化合物のモル比は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ となるように配合し, 十分に超音波分散混合した後, 乳鉢中で攪拌しながら乾燥させた。以後, 試料名を合成水酸化マグネシウム微粒子, 試薬水酸化マグネシウム, 及び試薬塩基性炭酸マグネシウムを区別して, それぞれ MHS, MHR, BMC と表記する。混合粉体は油圧プレスにより 98MPa の圧力で直径 16mm の円盤状に一軸加圧成形した。成形体は電気炉により, 1000°C までは $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で, 1000°C 以上では $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。加熱時の結晶相を同定する場合は所定温度に達した後炉外急冷した。また, 密度測定の場合は 1350°C で 1 時間保持した後炉内放冷した。

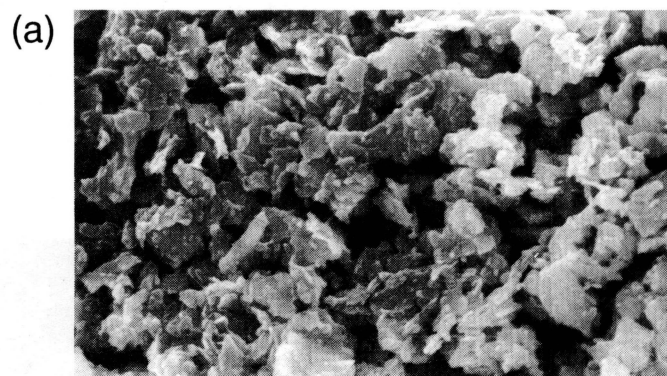
3.2.2 測定

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。結晶相は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折装置 (理学電機製, RAD-B) により同定した。DTA 測定は示差熱-熱重量分析装置 (理学電機製,



0.1 μ m

Fig. 3-2. TEM photograph of synthesized magnesium hydroxide.



—
10 μ m

Fig. 3-3. SEM photographs of raw materials.
(a) basic magnesium carbonate, ball-milled for 24h,
(b) reagent-grade magnesium hydroxide, ball-milled for 24h.

TAS-100) を使用し昇温速度 10°C/min で測定した。焼結体の嵩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により測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 相変化

各試料を加圧成形した後、所定の各温度まで加熱し、直ちに炉外に取り出して急冷した。そのX線回折の結果を図 3-4 に示す。BMC 及び MHR では 940°C まで MgO の回折線強度にほとんど変化は見られず、また 1000°C では結晶化した μ -コーディエライトが認められたが、MgO は残存していた。一方、MHS では MgO は加熱温度の上昇とともに減少することから、非晶質状態のカオリナイト分解物中に拡散したと考えられ、940°C では MgO は完全に消失した。

ガルシアらは炭酸リチウムとカオリンの低温における反応過程を検討し、この反応が Li^+ と H^+ の相互拡散による直接相互作用によって起こることを報告している³⁹⁾。これはカオリンの分解温度より低い温度で炭酸リチウムが直接的にカオリンと反応するためである。一方、MgO とカオリンの低温における反応過程については、著者らの研究以外には見あたらず、その反応機構については不明である。しかしながら、MgO の消失する温度がカオリンの分解温度より高く、この温度で H^+ が反応に寄与するとは考えにくい。またこの反応は相互拡散が原因となる重量減少を伴わない。その結果、940°C 付近での非晶質相の生成は Mg^{2+} と O^{2-} が同時にカオリン分解物中に拡散することによると考えられる。

1350°C で 1 時間焼成した試料の X 線回折の結果を図 3-5 に示す。全ての試料において α -コーディエライトと少量のスピネルが検出された。

3.3.2 熱分析

反応過程を検討するために各試料の DTA 測定の結果を図 3-6 に示す。各試料の 450°C 以下の吸熱ピークはマグネシウム化合物の分解を示し、515°C 付近の吸熱ピークはカオリナイトの脱水を示している。その後ピークは発熱側へ変化するが、これは粉末試料が焼結により収縮するため見掛け上発熱反応として観察されたと考えられる。 μ -コーディエライトの結晶化を示す発熱ピークは

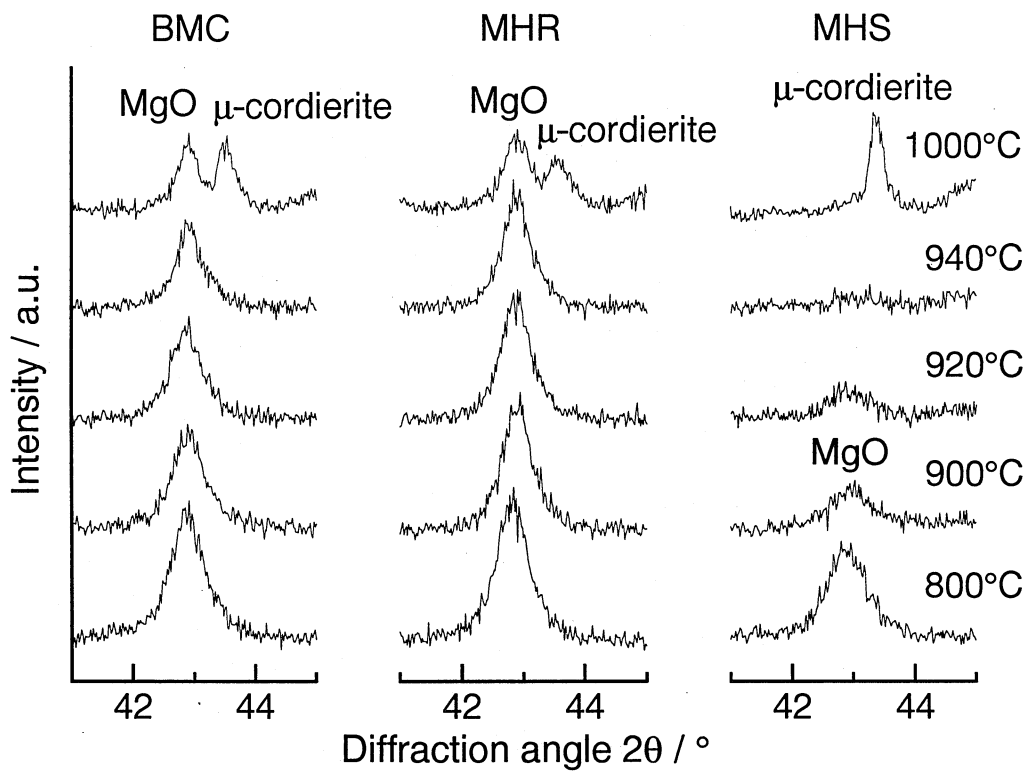


Fig. 3-4. XRD patterns of fired specimens.

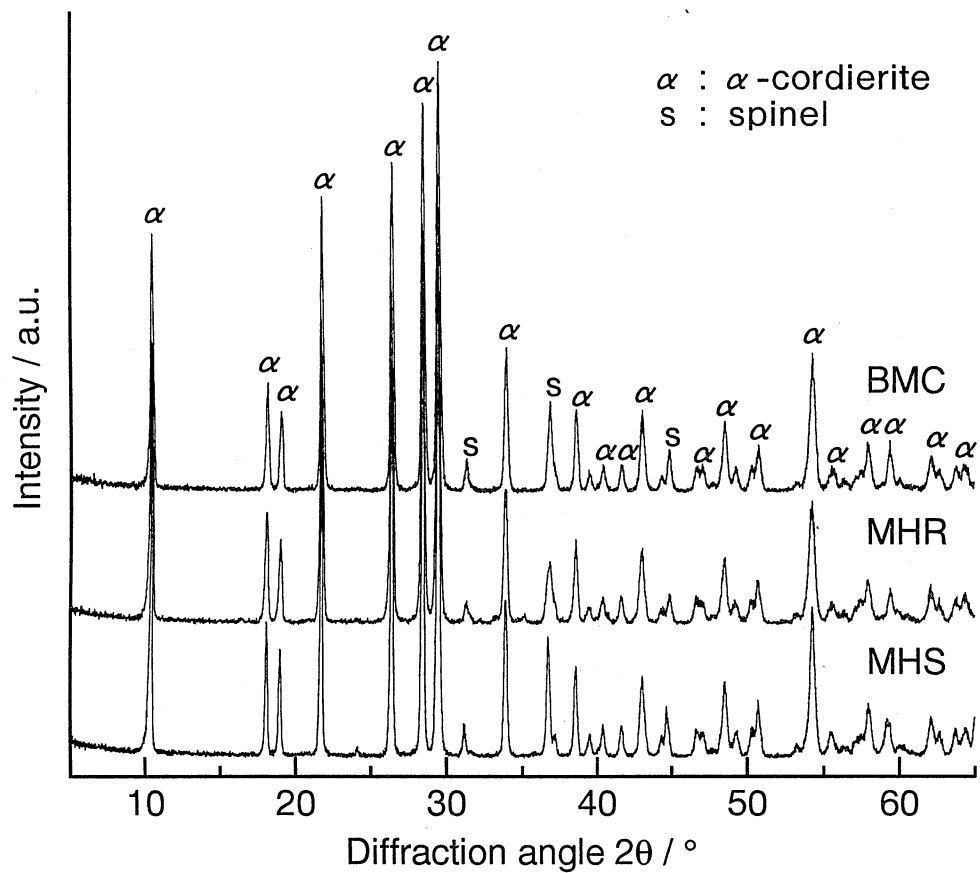


Fig. 3-5 XRD patterns of specimens fired at 1350°C for 1 h.

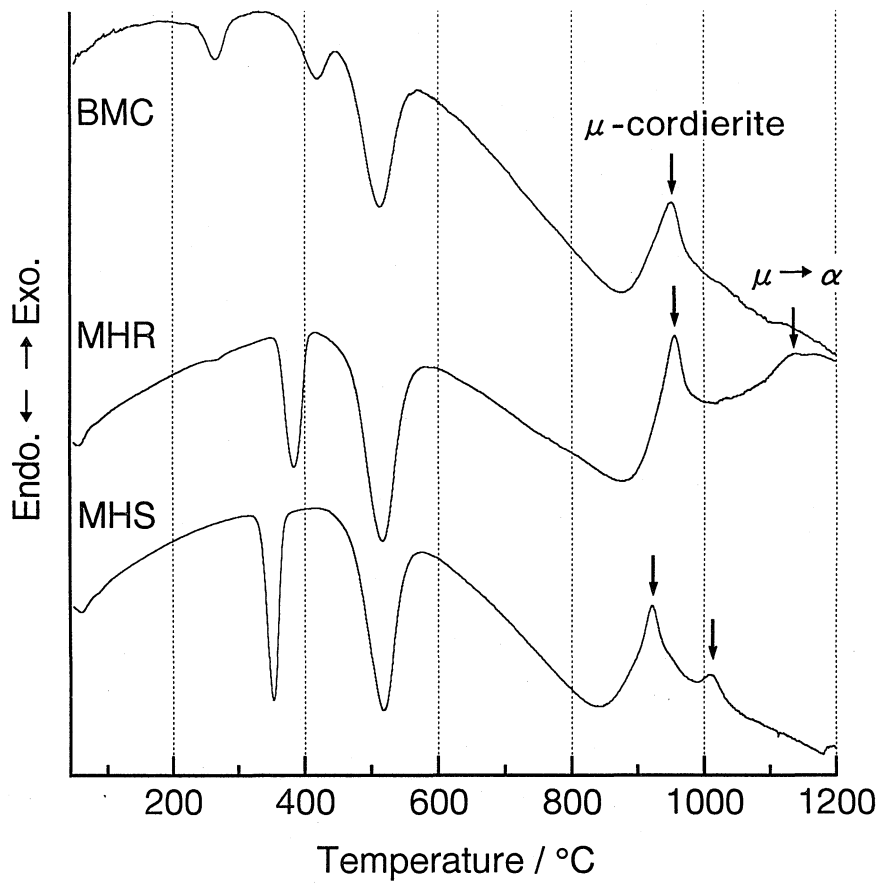


Fig. 3-6. DTA curves of powdered samples.

BMC, MHR とともに 950°C 付近に観察されるが MHS では低温側へシフトした。また, MHS では μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移を示す発熱ピークは 1010°C 付近に観察されるが MHR では 1130°C 付近で観察された。ゾル-ゲル法では前駆体の均質性が高いものほど低温で α -コーディエライトに転移する傾向があり³²⁾, 本研究の傾向と類似する。MHS では, 微粒の水酸化マグネシウムを用いることにより MgO の拡散反応が促進され, 低温で MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の比較的均一な非晶質物が得られた。その結果, μ -コーディエライトの結晶化が促進され, α -コーディエライトへの転移も低温へシフトしたと考えられる。BMC では α -コーディエライトへの転移を示す発熱ピークは認められず, 不均質性はその結晶化挙動に影響を与えたと考えられる。

3.3.3 焼結特性

各試料の粉末成形体を 1350°C で 1 時間焼成したときの嵩密度と見掛け気孔率を表 3-2 に示す。本研究の組成は相平衡図⁷⁾によればコーディエライトとスピネルの共存領域にあり, スピネル含有量は 11mass%と見積もられ, 真密度はそれを考慮にいたした計算値である。BMC は見掛け気孔率が 15.1%残存し焼結不十分である。MHR は見掛け気孔率が 2.2%と低い値を示すが, 嵩密度は低く相対密度は 87.6%であり緻密な焼結体は得られなかった。一方, MHS は見掛け気孔率がゼロになり相対密度 97.7%の緻密な焼結体を得られた。各焼結体の研磨面の SEM 写真を図 3-7 に示す。表 3-2 の結果に相当する量の気孔が観察され, MHS ではほとんど気孔が観察されず緻密な焼結体であることが確認された。また, MHS を 6mol/L の HCl で 15 秒間エッチングした SEM 写真(図 3-8)からは, 粒径約 3~5 μ m の結晶が観察された。

3.4 結論

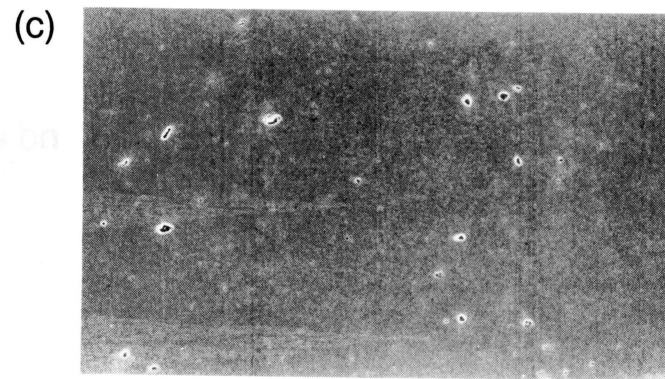
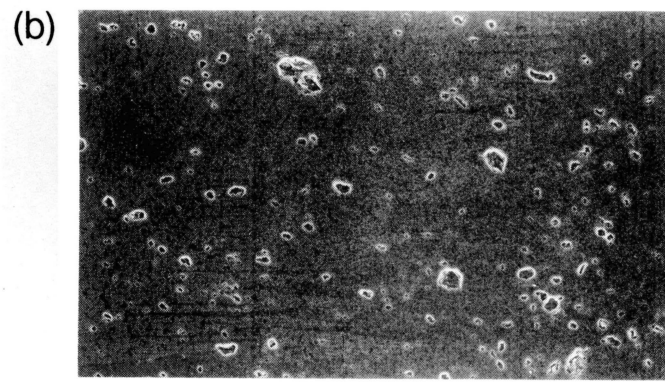
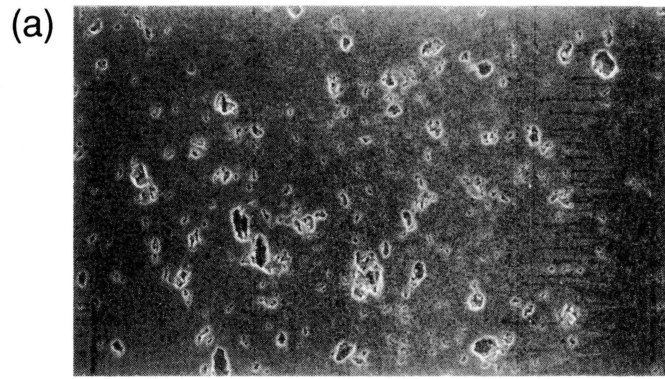
出発原料として 3 μ m 以下に分級したカオリンとマグネシウム化合物を用いてコーディエライト焼結体の作製を試み, その結果, 次のような結論を得た。

- (1) カオリンと平均約 0.1 μ m の水酸化マグネシウム微粒子を配合した試料では MgO とカオリナイト分解物の反応が促進され, 900°C 程度の加熱処理により MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の非晶質物が生成した。この非晶質物は, 950°C

Table 3-2. Sintering characteristics of specimens fired at 1350°C for 1 h.

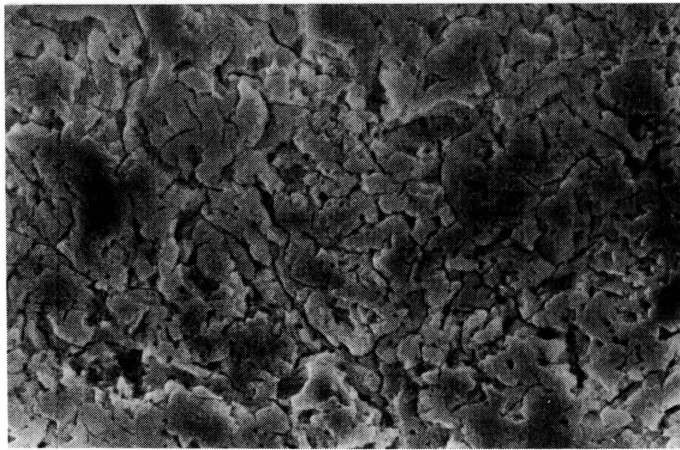
Sample	Apparent porosity %	Bulk density 10^3kgm^{-3}	Relative density* %
BMC	15.1	2.15	81.5
MHR	2.2	2.31	87.6
MHS	0.0	2.57	97.7

*True density is calculated, including 11 mass% of spinel.



—
10 μ m

Fig. 3-7. SEM photographs of the polished surface of specimens fired at 1350°C for 1 h. (a) BMC, (b) MHR, (c) MHS.



5 μ m

Fig. 3-8. SEM photograph of the polished and etched surface of MHS fired at 1350°C for 1 h.

付近で μ -コーディエライトに結晶化し、次第に α -コーディエライトに移した。また、1350℃で焼成した結果、 α -コーディエライトを主結晶とした相対密度 97.7%の緻密な焼結体を得られた。

- (2) 平均粒子径約 $1\mu\text{m}$ の 1 級試薬塩基性炭酸マグネシウムと 1 級試薬水酸化マグネシウムを用いた場合は、合成水酸化マグネシウムより粗粒であるためにカオリナイトとの接触面積が小さく、900℃付近で MgO の拡散反応が十分に進まない。そのため十分に緻密な焼結体を得ることができなかった。

第 4 章 コーディエライトセラミックスの合成に及ぼすカオリンの種類の影響

4.1 緒言

第 2 章では、塩基性炭酸マグネシウムとカオリナイトの配合試料を仮焼した後、ビーズミル粉碎により酸化マグネシウムとカオリナイト分解物の極めて微細な混合物を作製し、1300℃の焼成で α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体を得られることを報告した³⁸⁾。しかし、微粒子化に用いた粉碎媒体の摩耗による不純物の混入や粉碎に長時間を要する等の問題があるため、第 3 章では、不純物が混入しない化学的に調製した水酸化マグネシウム微粒子と $3\mu\text{m}$ 以下に分級した高純度カオリンとの混合物を出発原料とした。その結果、1350℃の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする相対密度 97.7%の緻密な焼結体を得られることを報告した⁴⁰⁾。しかし、反応過程、焼結過程及び熱的特性については十分に明らかにされていない。

本章では、カオリンの種類及び粒径を変化させて焼結実験を行い、反応過程、焼結過程及び焼結体の性質に及ぼす原料の粒径及び形態の影響について検討した。その結果、板状カオリナイトと水酸化マグネシウム微粒子を出発原料として、1300～1350℃の焼成温度において α -コーディエライトを主結晶とする緻密なコーディエライト焼結体を得られた。しかし、針状ハロイサイトの混合試料では十分に緻密な焼結体は得られなかった。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の調製

カオリン質原料として GB カオリン (Greenbush, West Australia, Australia) と NZ カオリン (Watauri bay, North Island, New Zealand) を用いた。GB カオリンは $1, 3, 5\mu\text{m}$ 以下に、NZ カオリンは $0.5, 1\mu\text{m}$ 以下に湿式分級した後、乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。粒度分布測定の結果を図 4-1 に、化学組成を表 4-1 に示す。X線回折の結果、 $3, 5\mu\text{m}$ 以下に分級した GB カオリンからはカオリナイト以外の結晶として僅かに石英が、 $0.5, 1\mu\text{m}$ 以下に分級した NZ カオリンからはハロイサイト以外の結晶として僅か

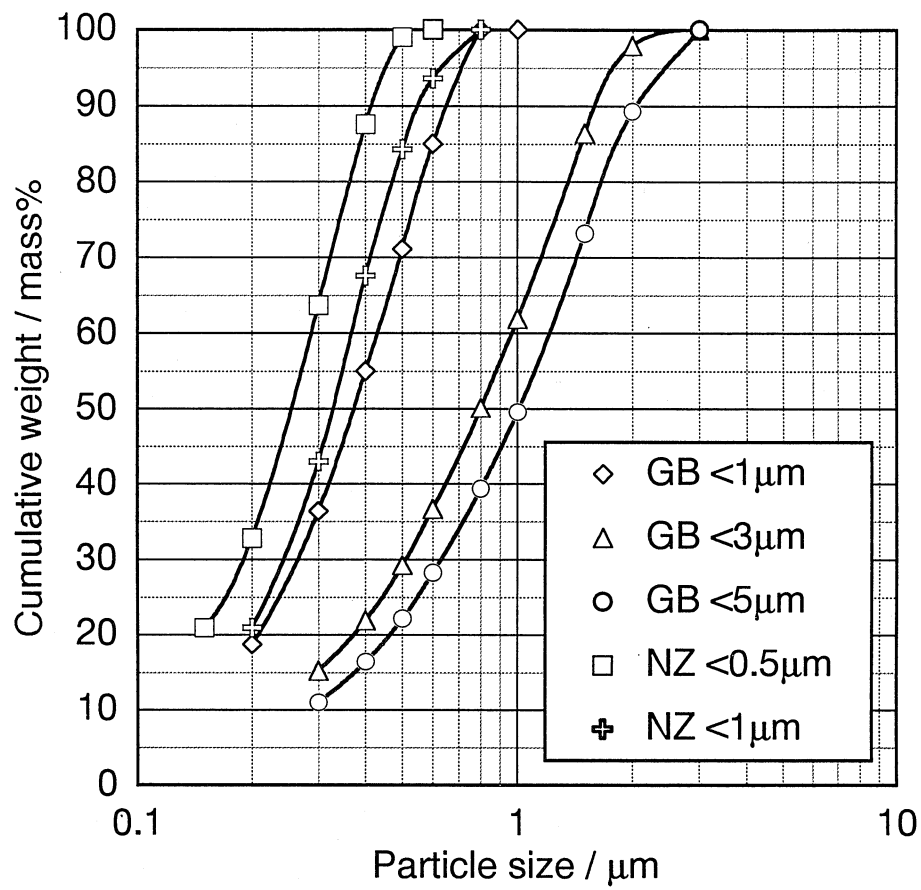


Fig. 4-1. Particle size distribution of kaolin.

Table 4-1. Chemical composition of raw materials.

Oxide	Composition / mass%					Mg(OH) ₂
	GB kaolin		NZ kaolin			
	<1μm	<3μm	<5μm	<0.5μm		
SiO ₂	45.68	45.75	46.46	45.44	45.49	0.07
Al ₂ O ₃	38.36	38.23	38.39	38.64	38.49	0.00
Fe ₂ O ₃	0.51	0.53	0.52	0.25	0.27	0.00
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.10	0.07	0.00
CaO	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
MgO	0.27	0.25	0.23	0.04	0.17	67.30
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Ig.loss	14.86	14.37	14.33	15.17	15.37	32.54
Total	99.76	99.18	99.97	99.67	99.89	99.91

に石英とクリストバライトが認められたが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はカオリナイト及びハロイサイトの理論組成とほぼ一致し、アルカリ金属酸化物 (K_2O , Na_2O) をほとんど含有しない比較的純度の高いものである。1 μm 以下に分級したカオリンの TEM 写真を図 4-2 に示す。GB カオリンは板状粒子であり X 線回折による 001 面の回折線の拡がりから厚さ約 20nm と計算された。また、NZ カオリンは針状粒子であり X 線回折による 001 面の回折線の拡がりから厚さ約 15nm と計算された。

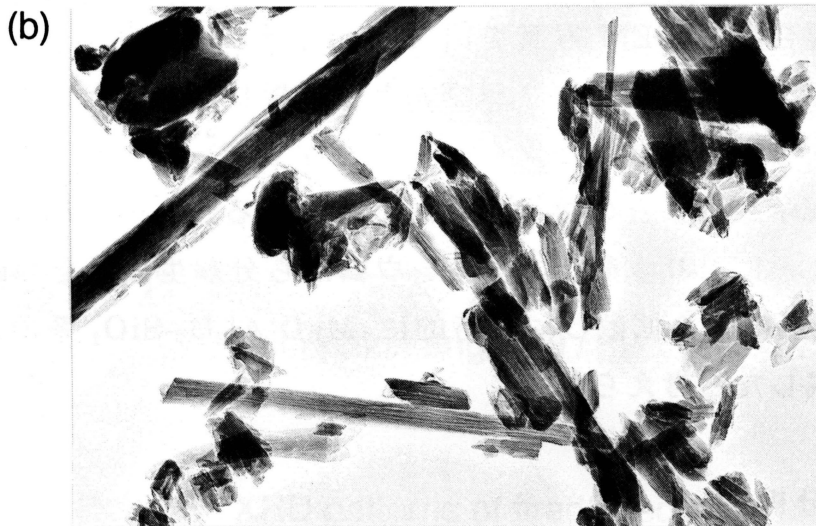
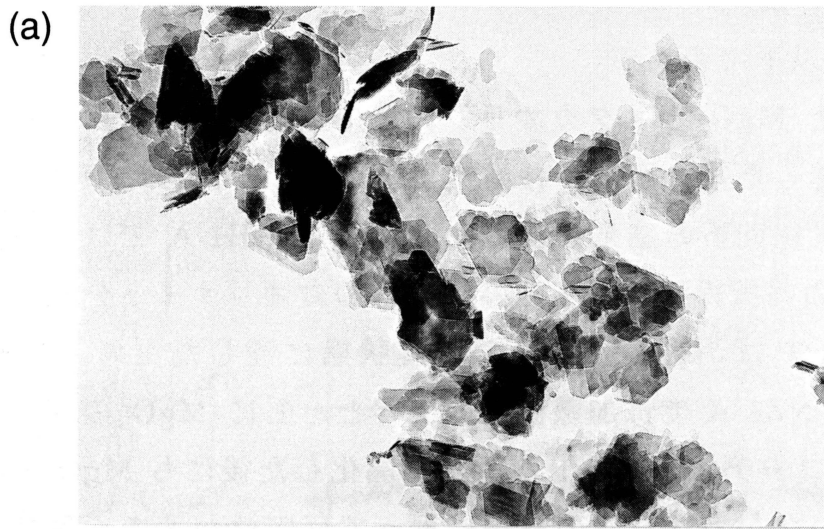
水酸化マグネシウムは塩化マグネシウム水溶液中にアンモニア水を加える 3 章と同様の方法で合成した。乾燥凝集して固結するのを防ぐためこの水酸化マグネシウムは乾燥させずに使用した。図 3-2 の TEM 写真より合成した水酸化マグネシウムは平均径約 0.1 μm の六角板状微結晶である。

カオリンと水酸化マグネシウムのモル比が $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ となるように各分散液を配合し、十分に超音波分散混合した後、乳鉢中で攪拌しながら乾燥させた（方法 A）。比較のため予め塩化マグネシウム水溶液に GB カオリンを加え十分に超音波分散した後、アンモニア水を加えて水酸化マグネシウムを析出させた（方法 B）ものも使用した。以後、試料名を例えば、GB カオリンを 1 μm 以下に分級した後、方法 A により作製した試料を GB1-A と表記する。

混合粉体は油圧プレスにより 98MPa の圧力で直径 16mm の円盤状に一軸加圧成形した。成形体は電気炉により 1000°C までは 5°C/min で、1000°C 以上では 2.5°C/min で昇温し、所定の温度で焼成した。

4.2.2 測定

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。粒子の形状は透過型電子顕微鏡（日本電子製，JEM-2010）により観察した。結晶相は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折装置（理学電機製，RAD-B）により同定した。DTA 測定は示差熱-熱重量分析装置（理学電機製，TAS-100）を使用し、昇温速度 10°C/min で測定した。熱膨張収縮測定及び線熱膨張係数の測定は熱機械分析装置（理学電機製，TAS-100）を使用し、昇温速度 10°C/min で測定した。焼結体の嵩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により測定した。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡（日本



—
0.1 μ m

Fig. 4-2. TEM photographs of (a) GB kaolin, (b) NZ kaolin.

電子製, JSM-5310)により観察した。

4.3 結果と考察

4.3.1 1000℃以下での反応

分解生成した MgO とメタカオリンの反応過程を明らかにするために、混合試料を加圧成形した後、所定の各温度まで昇温し、直ちに炉外に取り出して急冷した。その X 線回折の結果を図 4-3 に示す。GB1-A では加熱温度の上昇とともに MgO の回折線は減少し非晶質状態のカオリナイト分解物と反応した。920℃では MgO は消失し、完全な溶解状態に達したと考えられる。一方、NZ0.5-A 及び NZ1-A では加熱温度の上昇とともに MgO の回折線は減少するが 960℃で μ -コーディエライトが析出結晶化した後にも MgO の回折線は明らかに残存していた。カオリンの種類によって反応性が大きく異なるのはカオリンの形態に起因すると推定される。1 μm 以下に分級したカオリンと水酸化マグネシウムの混合物の TEM 写真を図 4-4 に示す。GB カオリンを用いた場合は、カオリナイトと水酸化マグネシウムともに板状であるためお互いの接触面積が大きい。一方、NZ カオリンを用いた場合ではハロイサイトが針状であるため水酸化マグネシウムとの接触面積が小さくなる。このため板状のカオリナイトを用いることにより水酸化マグネシウムから分解生成した MgO が 800~900℃程度の加熱により拡散し、一時的に MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の比較的均一な非晶質物が生成したと考えられる。

4.3.2 示差熱分析

全体の反応過程を検討するために各試料の DTA 測定の結果を図 4-5 に示す。350℃付近の吸熱ピークは水酸化マグネシウムの脱水を、515℃付近の吸熱ピークはカオリンの脱水を示している。その後 900℃付近で発熱側へシフトするが、これは粉末試料が焼結により収縮するため見掛け上発熱反応として観察されたと考えられる。GB カオリンを用いた試料では μ -コーディエライトの結晶化を示す発熱ピークは 915℃付近に観察されるが、NZ カオリンを用いた試料では 930℃付近で観察された。 μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移を示す発熱ピークは GB カオリンを用いた試料では 1010℃付近に、

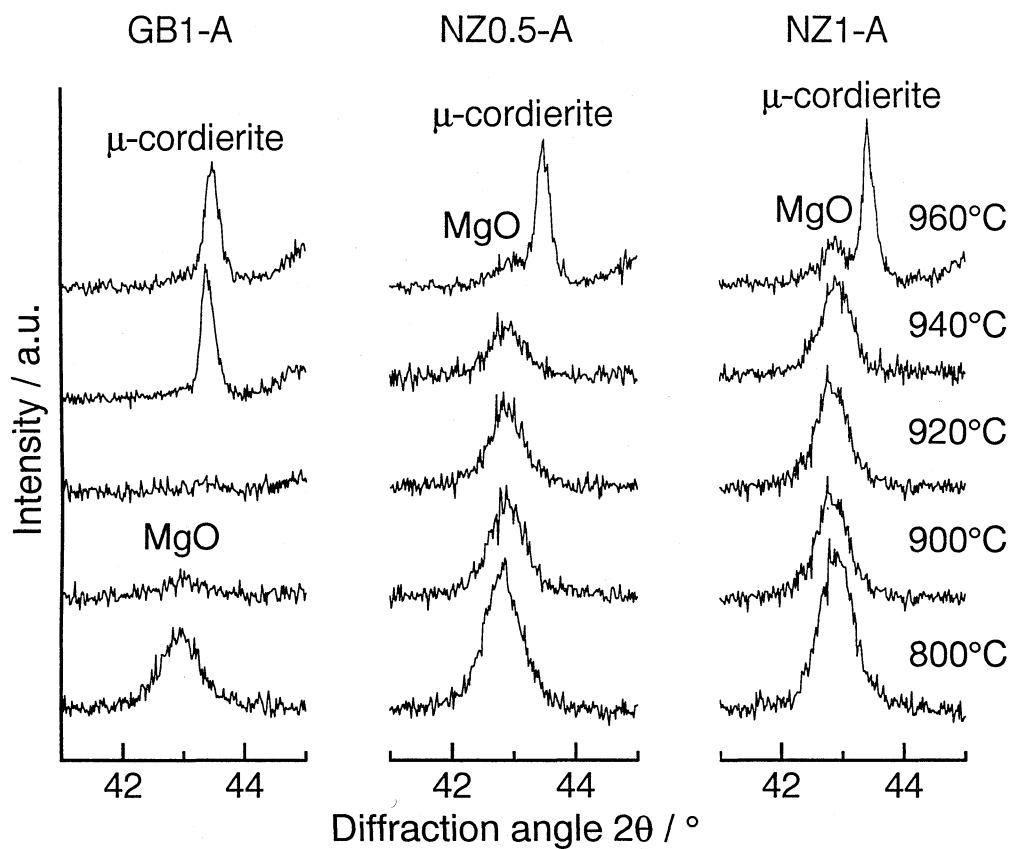
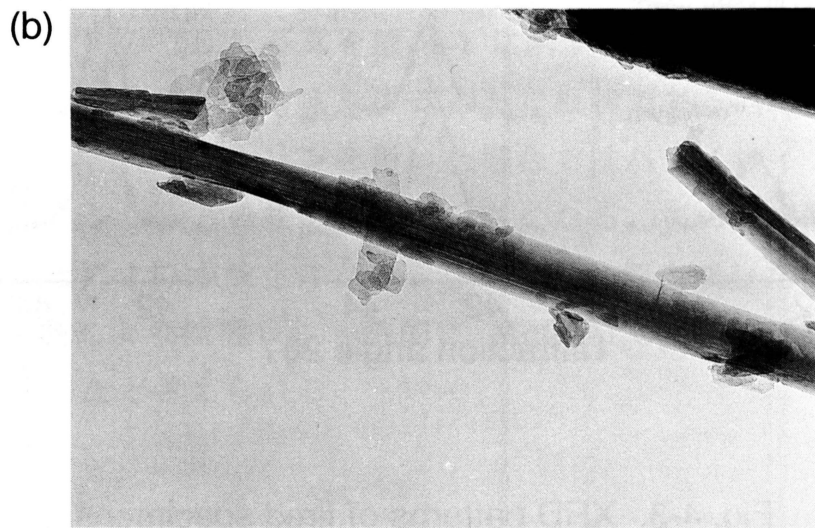
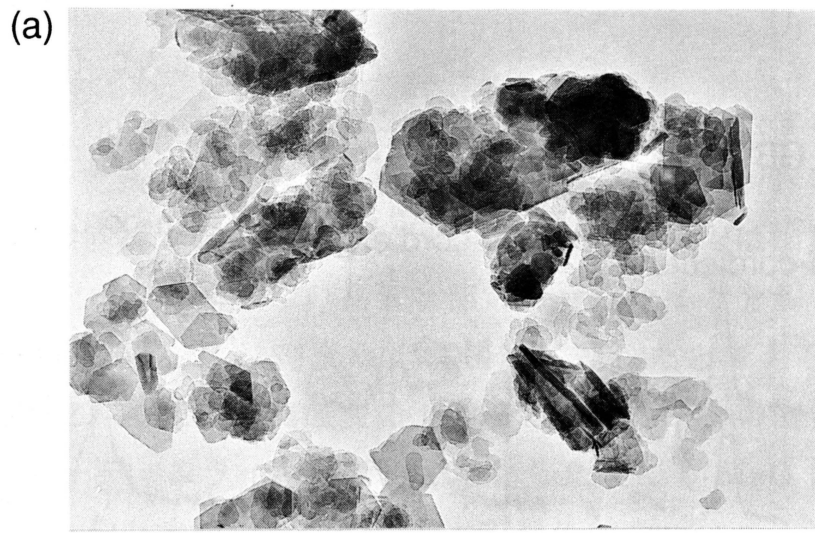


Fig. 4-3. XRD patterns of fired specimens.



—
0.1 μ m

Fig. 4-4. TEM photographs of mixed powder.
(a) GB1-A, (b) NZ1-A.

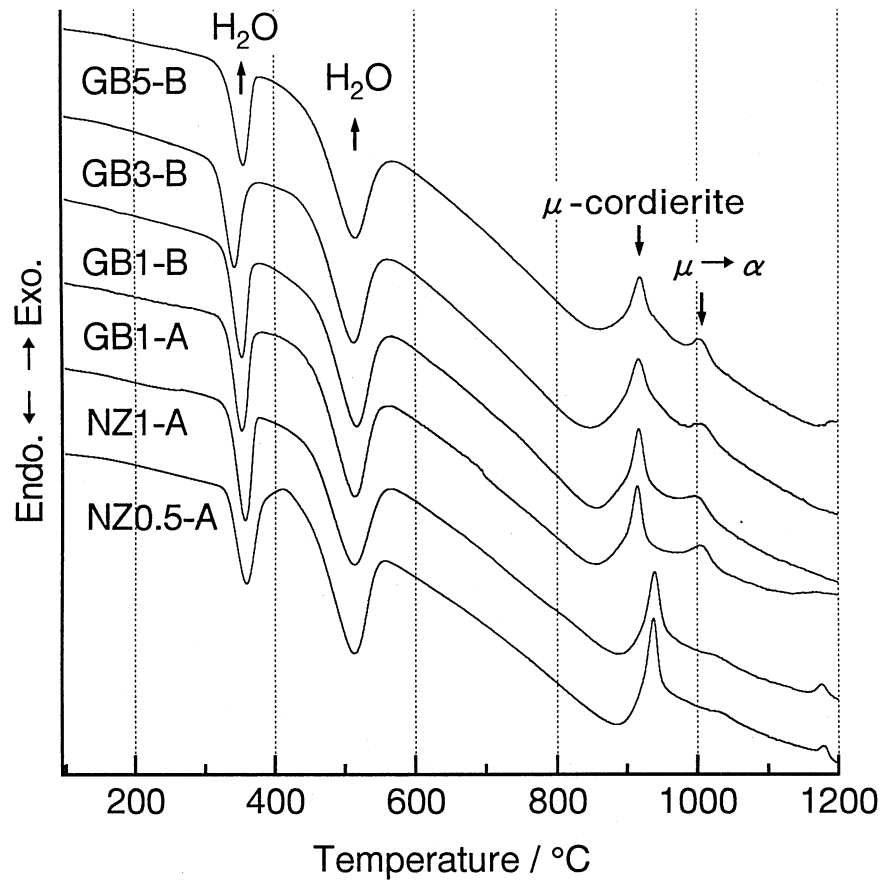


Fig. 4-5. DTA curves of powdered samples.

NZ カオリンを用いた試料では 1180℃付近で観察された。このようにカオリンの種類によって結晶化挙動に大きな差が生じるのは分解生成した MgO とメタカオリンの低温における拡散反応の程度の違いのためと考えられる。

4.3.3 焼結緻密化

水酸化マグネシウムとカオリンの混合試料の熱膨張収縮測定の結果を図 4-6 に示す。全ての試料において 350℃付近から水酸化マグネシウムの脱水による僅かな収縮が、515℃付近からカオリンの脱水による明瞭な収縮が観察された。また、850～920℃の間で焼結による急速な収縮を示した。GB カオリンを用いた試料ではその後収縮はほとんど停止し、920～1050℃付近まで僅かな収縮が観察された。また、 μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移によると考えられる膨張が 1050℃以上で観察された。一方、NZ カオリンを用いた試料では 900℃付近の急激な収縮の後 1150℃付近まで徐々に収縮し、1200℃以上で α -コーディエライトへの転移によると考えられる膨張が観察された。全ての試料において、二段階目の焼結による収縮が 1300℃付近から観察された。

各試料の粉末成形体を 850～1350℃の間で 1 時間焼成したときの嵩密度と見掛け気孔率の測定結果を図 4-7 に示す。全ての試料において 850～900℃において著しい焼結が確認された。その後 μ -コーディエライトの結晶化により見掛け気孔率にほとんど変化は見られないが、 α -コーディエライトへの転移量が試料毎に異なるため GB カオリンの場合は嵩密度が徐々に低下するのに対して NZ カオリンの場合は嵩密度は増加した。更に 1200℃以上では再び焼結緻密化が進行した。また、使用したカオリン質原料の粒径に依存して焼結温度に差が生じ、GB1-A 及び GB1-B では 1300℃で、GB3-B 及び GB5-B では 1350℃で見掛け気孔率はほぼゼロになり緻密な焼結体が得られた。なお、水酸化マグネシウムの析出条件が異なる GB1-A 及び GB1-B には嵩密度と見掛け気孔率に大きな差異は認められなかった。一方、NZ カオリンを用いた試料では 1350℃においても見掛け気孔率が NZ0.5-A では約 4%、NZ1-A では約 9%残存し、どちらも十分に緻密な焼結体は得られなかった。

所定の温度で 1 時間焼成した試料の研磨面の SEM 写真を図 4-8 に示す。

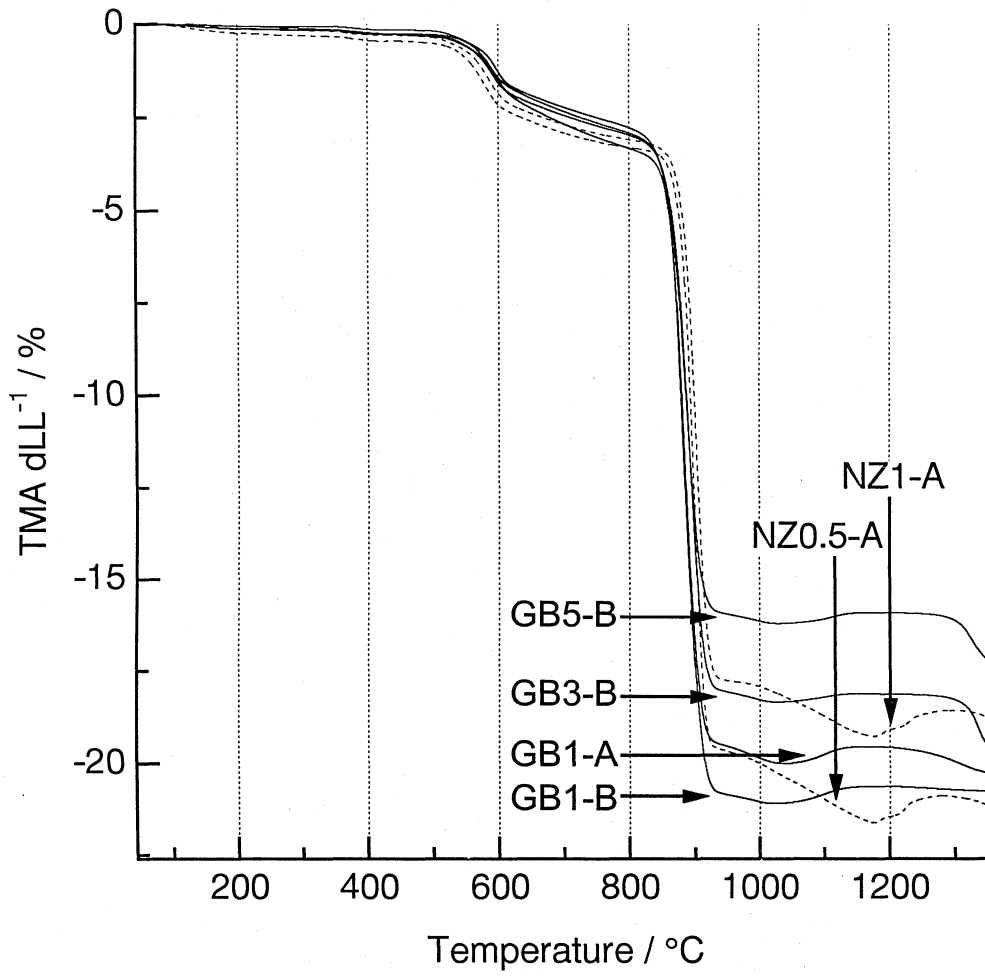


Fig. 4-6. Dilatometer curves of mixed specimen.

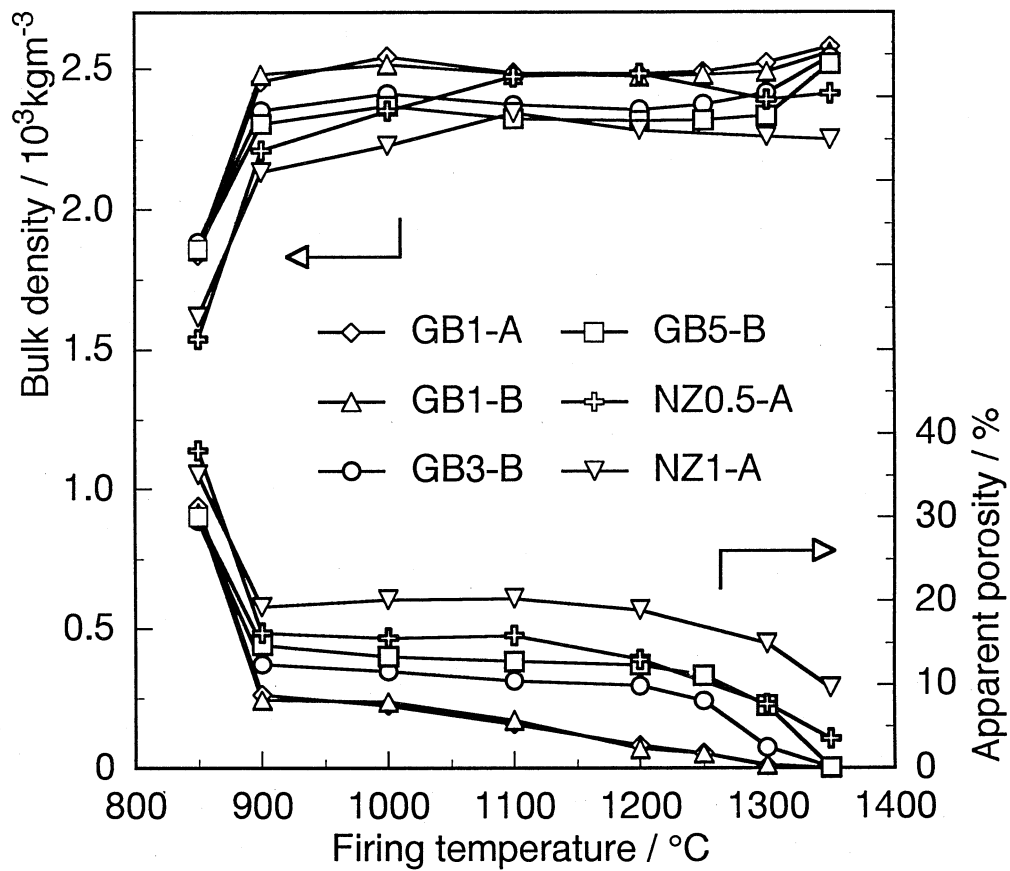


Fig. 4-7. Bulk density and apparent porosity of fired specimens.

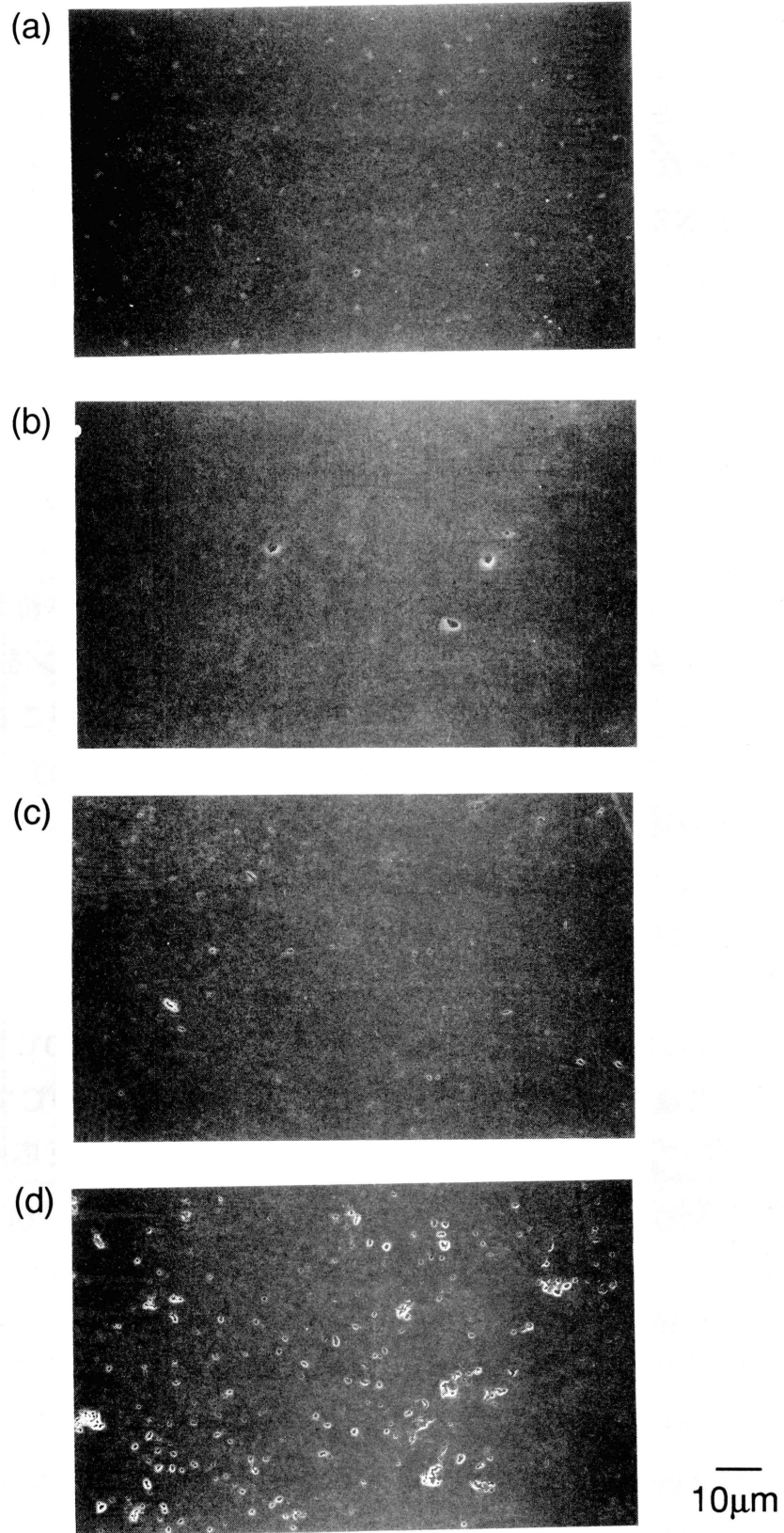


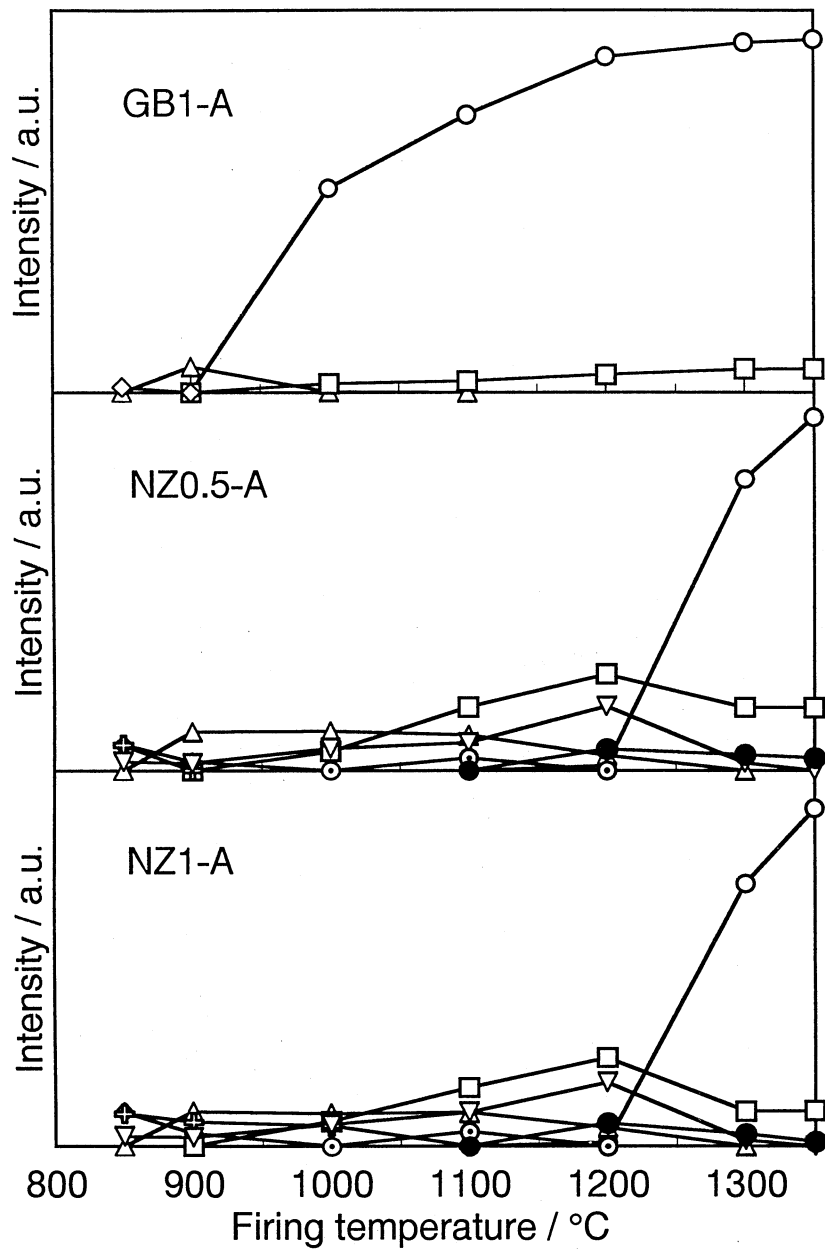
Fig. 4-8. SEM photographs of the polished surface of specimens fired for 1 h. (a) GB1-A at 1300°C, (b) GB5-B at 1350°C, (c) NZ0.5-A at 1350°C, (d) NZ1-A at 1350°C.

1300℃で焼成した GB1-A 及び 1350℃で焼成した GB5-B ではほとんど気孔が観察されず緻密な焼結体であることが確認された。一方、1350℃で焼成した NZ0.5-A 及び NZ1-A では多くの気孔が観察された。従って、NZ カオリンでは分級により粒径を小さくしても 800~900℃における MgO の拡散反応が不十分であるため MgO-Al₂O₃-SiO₂系の均一な非晶質物が得られない。その結果、900℃付近で十分な緻密化が達成されないために多くの気孔が残留し、その後の 1200℃以上の焼結によっても緻密な焼結体を得るのが困難であると考えられる。

各試料を所定温度で 1 時間焼成したときの結晶相の変化を図 4-9 に示す。GB カオリンを用いた試料では生成する結晶相は混合方法及び粒径にほとんど依存しないため GB1-A のみを示した。850℃では GB カオリンを用いた方が MgO の回折線は低く、MgO の反応が比較的容易であることがここでも分かる。全ての試料において 900℃では μ -コーディエライト、1000℃ではスピネルが観察された。NZ カオリンを用いた試料では 900℃においても MgO は残存していた。 μ -コーディエライトの回折線は温度の上昇とともに消失し、 α -コーディエライトは、GB1-A では 1000℃で、NZ0.5-A 及び NZ1-A では 1200℃で観察された。NZ カオリンを用いた試料では 1100℃から μ ライトの析出及びスピネルの生成量の増加により SiO₂ の分離が起こり、1200℃においてクリストバライトの生成量が増加したと考えられる。また、1200℃ではサフィリンが認められた。このような析出結晶の相違も MgO の拡散反応が十分に進まなかったことを示唆している。

4.3.4 線熱膨張係数

所定の各温度で焼成した焼結体の線熱膨張係数 (R.T.~900℃) の測定結果を図 4-10 に示す。GB カオリンを用いた試料では α -コーディエライトの生成とともに熱膨張係数は低下した。1200℃では最も低い値を示したが、1300℃以上で焼成した試料では僅かに熱膨張係数は増加した。これは 1200℃では α -コーディエライトが主結晶であるが完全に緻密化していないためと考えられる。NZ カオリンを用いた試料では 1100℃以下では μ -コーディエライトが主結晶であるためほとんど変化は見られず、また 1200℃ではクリストバライトの生



- | | |
|---|---|
| —○— α -cordierite ($2\theta = 10.4^\circ$) | —⊕— quartz ($2\theta = 26.6^\circ$) |
| —△— μ -cordierite ($2\theta = 19.6^\circ$) | —▽— cristobalite ($2\theta = 35.9^\circ$) |
| —□— spinel ($2\theta = 44.7^\circ$) | —○— mullite ($2\theta = 40.9^\circ$) |
| —◇— MgO ($2\theta = 42.9^\circ$) | —●— sapphire ($2\theta = 24.7^\circ$) |

Fig. 4-9. Effect of firing temperature on the crystalline phases of specimens.

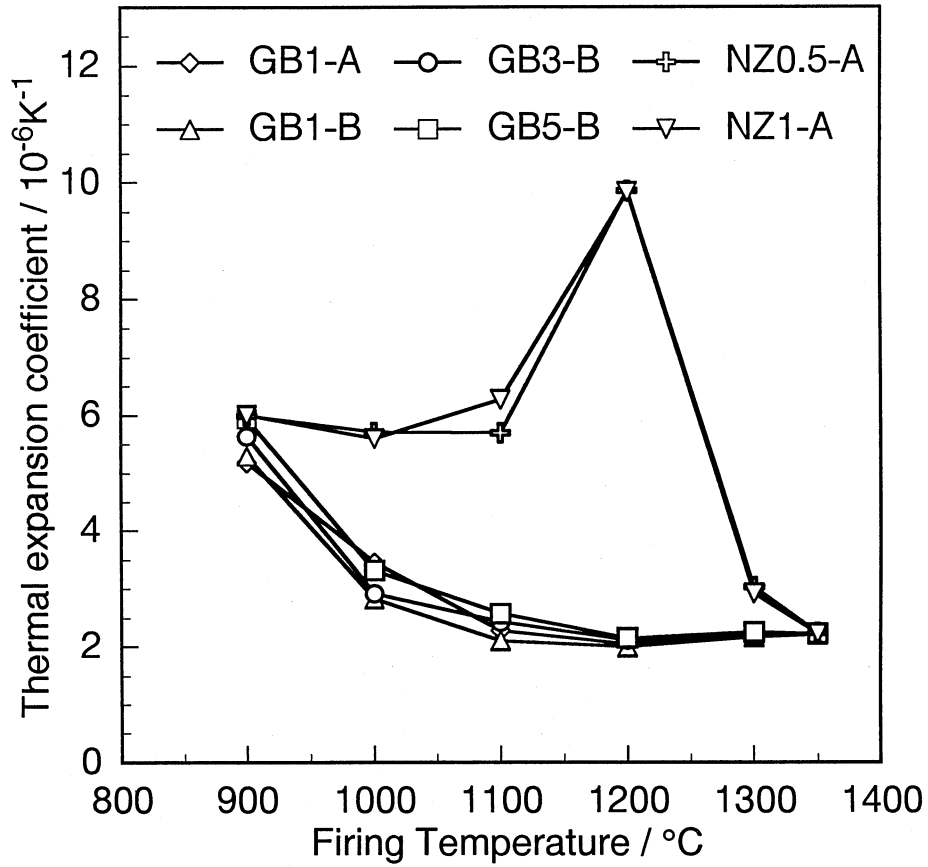


Fig.4-10. Linear thermal expansion coefficient (R.T.-900°C) of fired specimens.

成量の増加により著しく熱膨張係数を増加させた。1300℃以上ではクリストバライトは消失し、 α -コーディエライトが主結晶となるため熱膨張係数は低下した。

4.4 結論

高純度カオリン質原料と合成水酸化マグネシウム微粒子の混合物を出発原料とし、カオリンの種類及び粒径を変化させて焼結実験を行い、反応過程、焼結過程及び焼結体の性質に及ぼす原料の粒径及び形態の影響について検討した。その結果、次のような結論を得た。

- (1) サブミクロンの板状カオリナイトを主結晶相とする GB カオリンと板状の水酸化マグネシウム微粒子の混合物はお互いの結晶粒子の接触面積が広く、加熱すると分解生成した MgO とカオリナイト分解物の拡散反応が容易となり、900℃程度で MgO は消失し MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の非晶質物が生成する。この比較的均一な非晶質物は 900℃で相対密度約 90%程度にまで急激に焼結した。更に 1200℃付近から再び焼結が進み 1300～1350℃付近で見掛け気孔率がほぼゼロになった。
- (2) 1, 3, 5 μ m 以下に分級した GB カオリンを用いた試料では 1300～1350℃の焼成温度で相対密度 95%以上の緻密質コーディエライト焼結体を得られ、約 $2.2 \times 10^{-6}/K$ の線熱膨張係数 (R.T.～900℃) が得られた。
- (3) サブミクロンに分級した NZ カオリンでは、微粒ではあるがその形状が針状であるために水酸化マグネシウムとの接触面積が少なく、900℃付近で MgO の拡散反応が十分に進まない。そのため多くの気孔が残留し、十分に緻密なコーディエライト焼結体を得ることができなかった。

第 5 章 水酸化マグネシウムとカオリナイトの反応に及ぼす B_2O_3 の添加の影響

5.1 緒言

近年、電子部品の小型化、高集積化、高速化に伴い、電子部品を搭載する基板として現在使用されているアルミナを上回る特性を持つ材料の開発が行われている。アルミナを焼結するには $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ の高温を必要とするため、同時焼成される導体材料としては抵抗の大きいモリブデンやタングステンを用いなければならない。一方、電気抵抗の小さい金、銀、銅等の低融点の導体材料と同時焼成するためには 1000°C 以下において焼結することが求められている。その中で、コーディエライトは熱膨張係数が低く、高周波領域における比誘電率が低いので新しい基板材料として期待されており^{15),16)}、原料の溶融物からガラスを作製した後、結晶を析出させる方法^{15),26),37)}やアルコキッドを使用したゾル-ゲル法^{28)~35)}等を用いて低温で緻密質コーディエライト焼結体を製造する試みがなされている。

第 2 章から第 4 章までは、カオリンとマグネシウム化合物の微粒子混合物から $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体を得られることを報告した^{38),40),41)}。焼結体を緻密化させるためには 1000°C 以下での反応過程で $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の均一な非晶質物を生成させることが極めて重要な条件であった。この非晶質物は、ゾル-ゲル法等の場合と同様、 α -コーディエライトの緻密な焼結体を 1000°C 以下で作製するための有望な原料となると考えられる。

本章では、加熱過程で水酸化マグネシウムから分解生成する MgO とメタカオリンの反応による非晶質物の生成過程並びに μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化に及ぼす B_2O_3 の添加効果を検討した。その結果、 B_2O_3 は $700\sim 850^\circ\text{C}$ の低温において均一な非晶質物を得るのに極めて顕著な効果があり、 α -コーディエライトを 900°C で合成することができたので報告する。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の調製

カオリナイトとして用いた GB カオリンは、 $1\mu\text{m}$ 以下に湿式分級した後、乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。平均粒子径は図 2-1 に示されるように約 $0.4\mu\text{m}$ である。

Mg 化合物としては、3 章と同様、1 級試薬の塩基性炭酸マグネシウム、1 級試薬の水酸化マグネシウムをそれぞれエタノールを粉碎媒体としてボールミル ($10\text{mm}\phi$ のアルミナボール) により 24 時間湿式粉碎したもの、及び塩化マグネシウム水溶液中にアンモニア水を加えて合成した水酸化マグネシウム微粒子を使用した。合成した水酸化マグネシウム微粒子は乾燥凝集して固結するのを防ぐため乾燥させずに使用した。

試薬の塩基性炭酸マグネシウム及び試薬の水酸化マグネシウムのそれぞれの平均粒子径は図 3-1 に示されるように $1.1\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ であり、合成した水酸化マグネシウム微粒子は図 3-2 に示されるように平均径約 $0.1\mu\text{m}$ の極めて微細な六角板状微結晶である。

マグネシウム化合物とカオリナイトの配合モル比は、コーディエライト組成に近い $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ となるように各分散懸濁液を混合した。これらの混合物に対し、それぞれ所定量の B_2O_3 となるように H_3BO_3 を添加し、十分に超音波分散混合した後、更に乳鉢中で攪拌しながら乾燥させた。以後、試料名を試薬塩基性炭酸マグネシウム、試薬水酸化マグネシウム、及び合成水酸化マグネシウム微粒子を区別して、それぞれ BMC, MHR, MHS と表記し、 B_2O_3 の添加質量割合を付記して示す。例えば、BMC に 1mass% の B_2O_3 を添加した場合は BMC-1 と表記する。

混合粉体は油圧プレスにより 98MPa の圧力で直径 16mm の円盤状に一軸加圧成形した。成形体は電気炉により、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の温度で焼成した。

5.2.2 測定

結晶相は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折装置 (理学電機製, RAD-B) により同定した。加熱処理後の試料は透過型電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製,

JEM-2010) により粒子形状を観察し、エネルギー分散分光計 (EDS) により元素分析を行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 非晶質物の生成

分解生成した MgO とメタカオリンの反応過程は、それぞれ混合試料を加圧成形した後、所定の各温度まで昇温し、直ちに炉外に取り出して急冷した試料について X 線回折により比較した。その結果を図 5-1 にまとめた。

B₂O₃ 無添加の試料はいずれも加熱温度の上昇とともに MgO の回折線は低くなるが、粗粒の試薬を使用した BMC-0 及び MHR-0 は、900℃においても MgO が残存した。一方、3 章で述べたように極めて微細な合成水酸化マグネシウムを使用した MHS-0 では加熱温度の上昇とともに MgO の回折線は大きく減少した。しかしながら、900℃においても MgO の回折線は完全には消失しなかった。

これらの試料に B₂O₃ を添加した場合には、添加量の増加とともにいずれの試料も低温で MgO の回折線強度は顕著に低下した。しかし、900℃で比較すると、BMC では添加量を多くしても MgO は僅かに残留したが MHR-3 では MgO は消失した。一方、MHS では更に低温で反応が進行し、MHS-1 では 850℃、MHS-2 及び MHS-3 では 800℃でほぼ MgO は消失した。また、900℃ではいずれも μ -コーディエライトの結晶化が認められた。

これらの試料に対し、B₂O₃ の影響がそれぞれ異なるのは B₂O₃ 無添加の場合と同様に反応が MgO の粒径に依存するためである。比較的粗大な BMC 及び MHR では、B₂O₃ を 2mass% 以上添加した場合に 800~900℃付近で 3MgO·B₂O₃ の一時的な生成が認められた。なお、BMC において Al₂O₃ の回折線が観察されるのは試薬粉碎時に用いたアルミナボールの摩耗のためであり、Al₂O₃ が数パーセント混入している。但し、900℃以下では温度が低く、反応には関与していないと推察される。

850℃で加熱処理した MHS-2 の X 線回折及び TEM 写真を水酸化マグネシウムを配合しない場合と比較して、図 5-2 及び図 5-3 に示す。GB カオリンのみでは X 線回折のハローは左右非対称であり、SiO₄ 四面体層と AlO₆ 八面体層

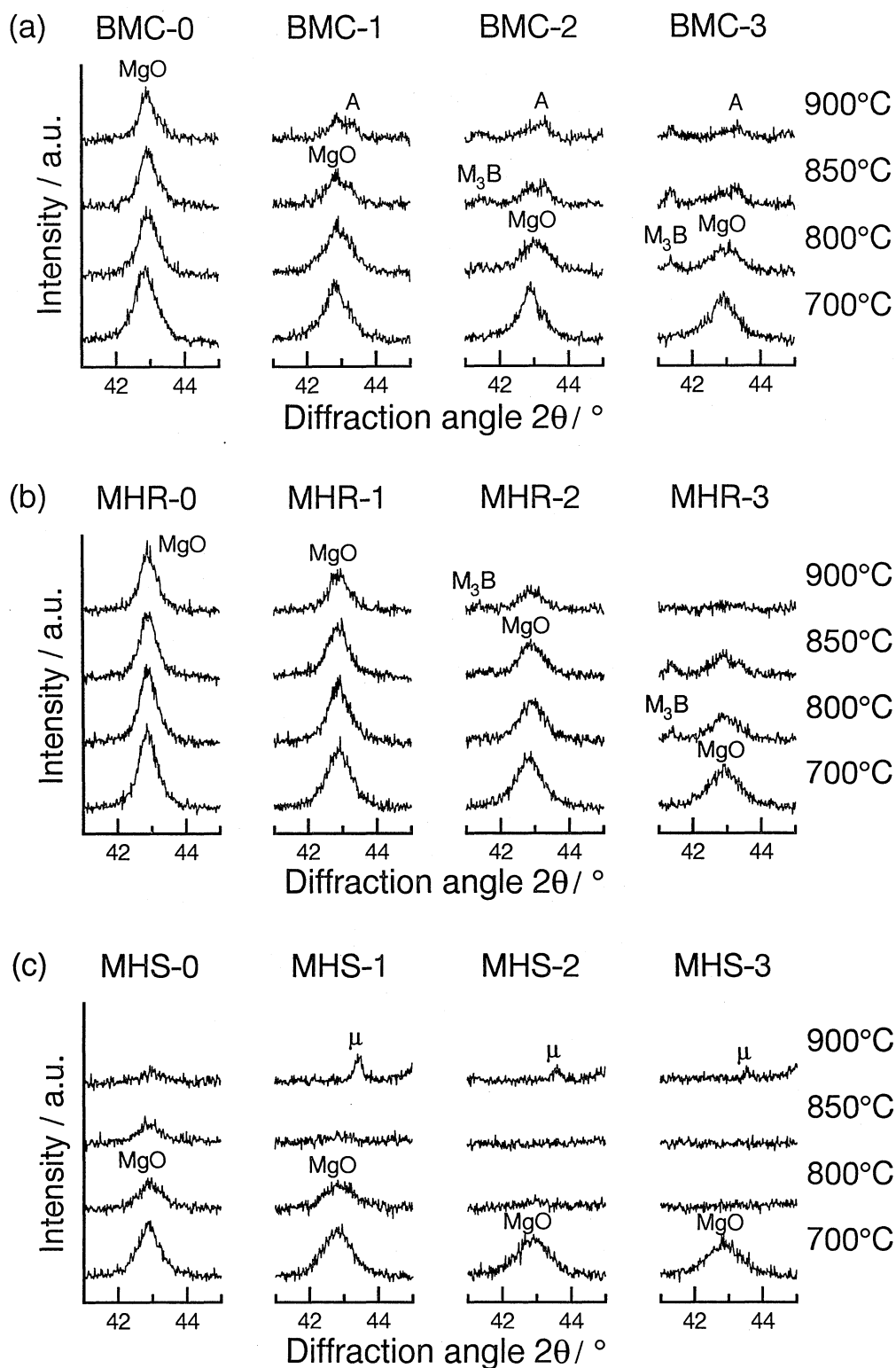


Fig. 5-1. XRD patterns of fired specimens.

(a) mixtures of GB kaolin and basic magnesium carbonate ; BMC,
 (b) mixtures of GB kaolin and reagent-grade magnesium hydroxide ; MHR,
 (c) mixtures of GB kaolin and synthesized magnesium hydroxide ; MHS.
 μ : μ -cordierite, M_3B : $3MgO \cdot B_2O_3$, A : Al_2O_3 .

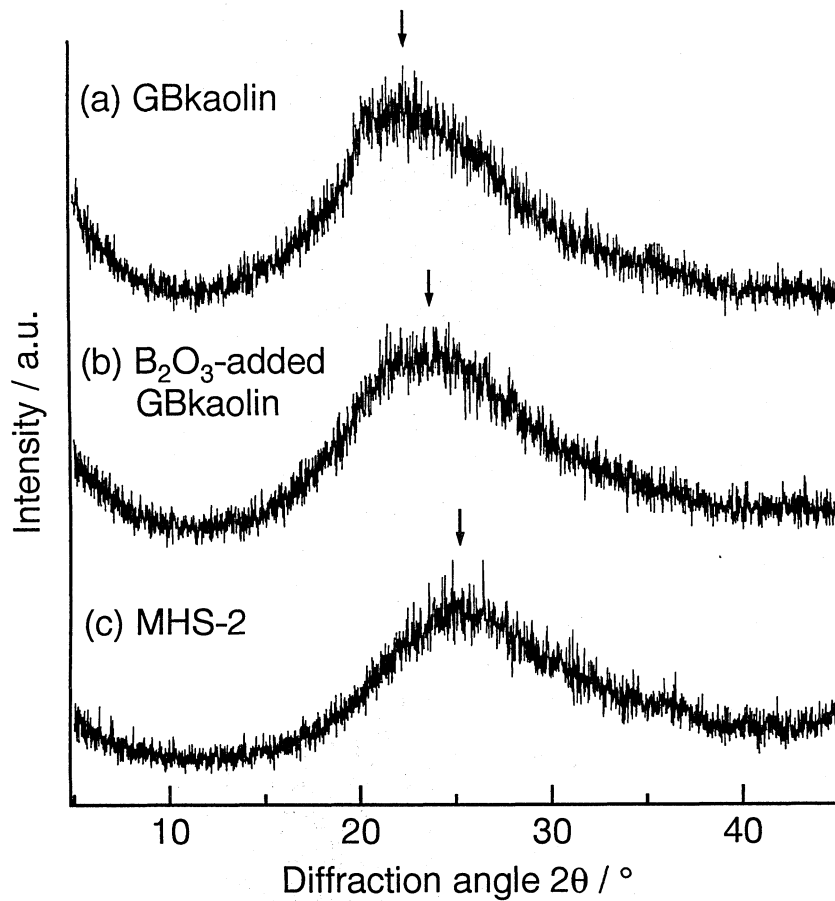
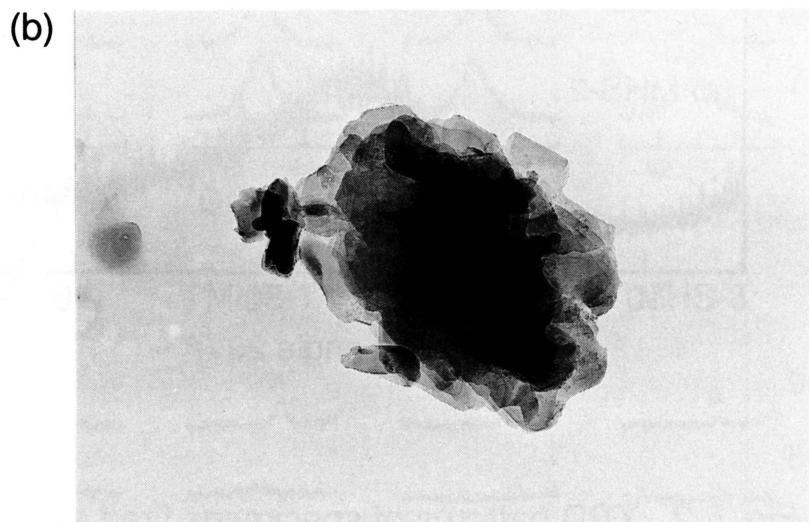
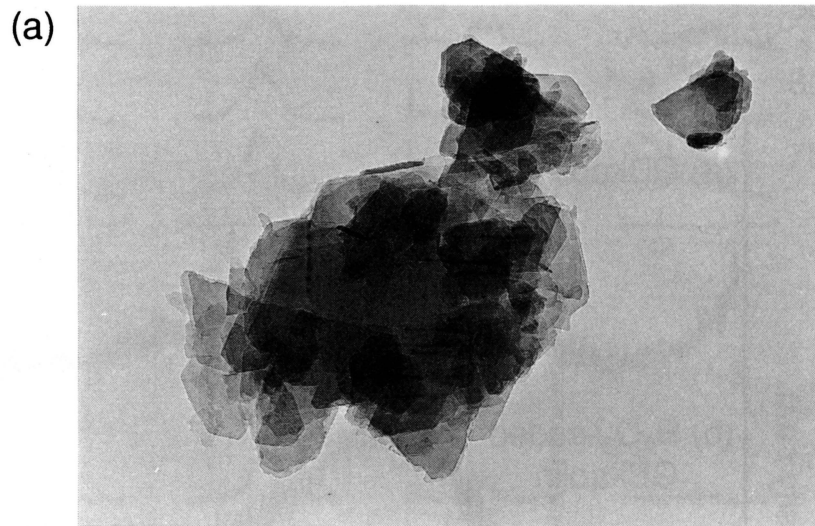


Fig. 5-2. XRD patterns of specimens fired at 850°C. (a) GB kaolin, (b) 2mass% B₂O₃-added GB kaolin, (c) 2mass% B₂O₃-added mixtures of GB kaolin and synthesized magnesium hydroxide ; MHS-2.



—
0.1 μ m

Fig. 5-3. TEM photographs of specimens fired at 850°C.
(a) GB kaolin, (b) MHS-2.

の層状構造が残存していると推察される。これはカオリナイトの六角板状構造が観察される TEM 写真 (図 5-3-(a)) の結果と一致する。カオリナイトに B_2O_3 を 2mass% 添加した試料のハローは、幾分高角度側へ移動し僅かに左右の対称性がよくなった。MHS-2 では更にハローは高角度側へ移動し、粒子形状 (図 5-3-(b)) はカオリナイト分解物のみの場合と比べて丸みを帯びた。また、図 5-3-(b) の試料の EDS 測定の結果 (図 5-4) , Mg, Al, Si が検出されたため、MgO とメタカオリンが十分に反応し、均一な非晶質物が生成したものと考えられる。

以上の結果からメタカオリンと MgO の反応は微量の B_2O_3 の存在によって低温から顕著に促進されることが明らかである。MgO が微細の場合、MgO がより低温で消失し、溶解反応が進むことから、 B_2O_3 から生成する微量の液相によって主として MgO の拡散が促進されたと推察されるが、反応メカニズムについては更に詳しい検討が必要である。

5.3.2 結晶化

MHS に B_2O_3 を添加した各試料の粉末を 850℃ 及び 880℃ で急冷及び 900℃ で所定時間保持したときの結晶相の変化を図 5-5 に示す。

B_2O_3 無添加の試料では 900℃ 到着時点で MgO が僅かに観察されたが、900℃ -20 分で MgO は消失し、 μ -コーディエライトが急速に結晶化した。900℃ -60 分で α -コーディエライトが生成し始め、900℃ -120 分でも μ -コーディエライトは僅かに減少し α -コーディエライトの生成量は幾分増加する程度であった。

一方、 B_2O_3 を添加した試料はいずれも 900℃ 以下で MgO は消失し、900℃ 到着時点で既に μ -コーディエライトが観察された。また、各試料ともに 900℃ -20 分では α -コーディエライトが観察され、 B_2O_3 の添加量が多くなるほど α -コーディエライトの生成量は増大した。 B_2O_3 の添加は、 μ -コーディエライトの結晶化を進めるが、900℃ では α -コーディエライトの転移もしくは結晶化も促進し、結果として μ -コーディエライトの生成量は途中から時間とともに減少するようになる。MHS-3 では 900℃ -60 分で μ 相を混在しない α -コーディエライトが合成された。

α -コーディエライトの結晶化挙動は B_2O_3 の有無により異なり、 B_2O_3 無添

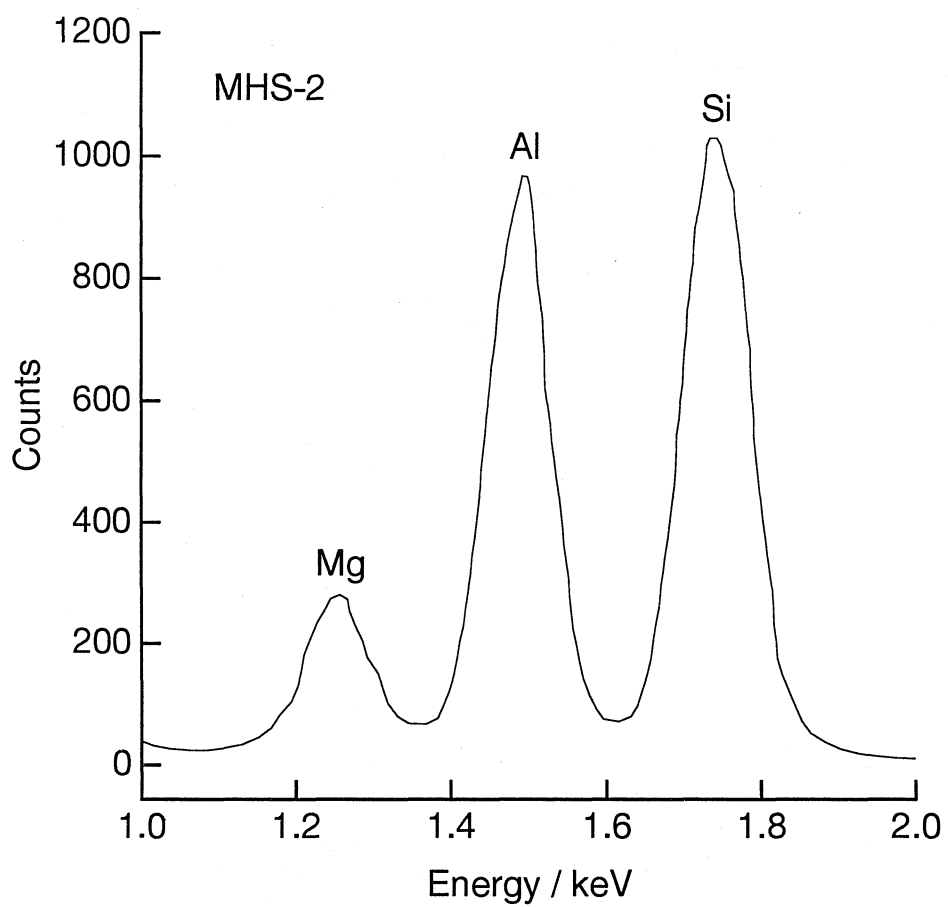
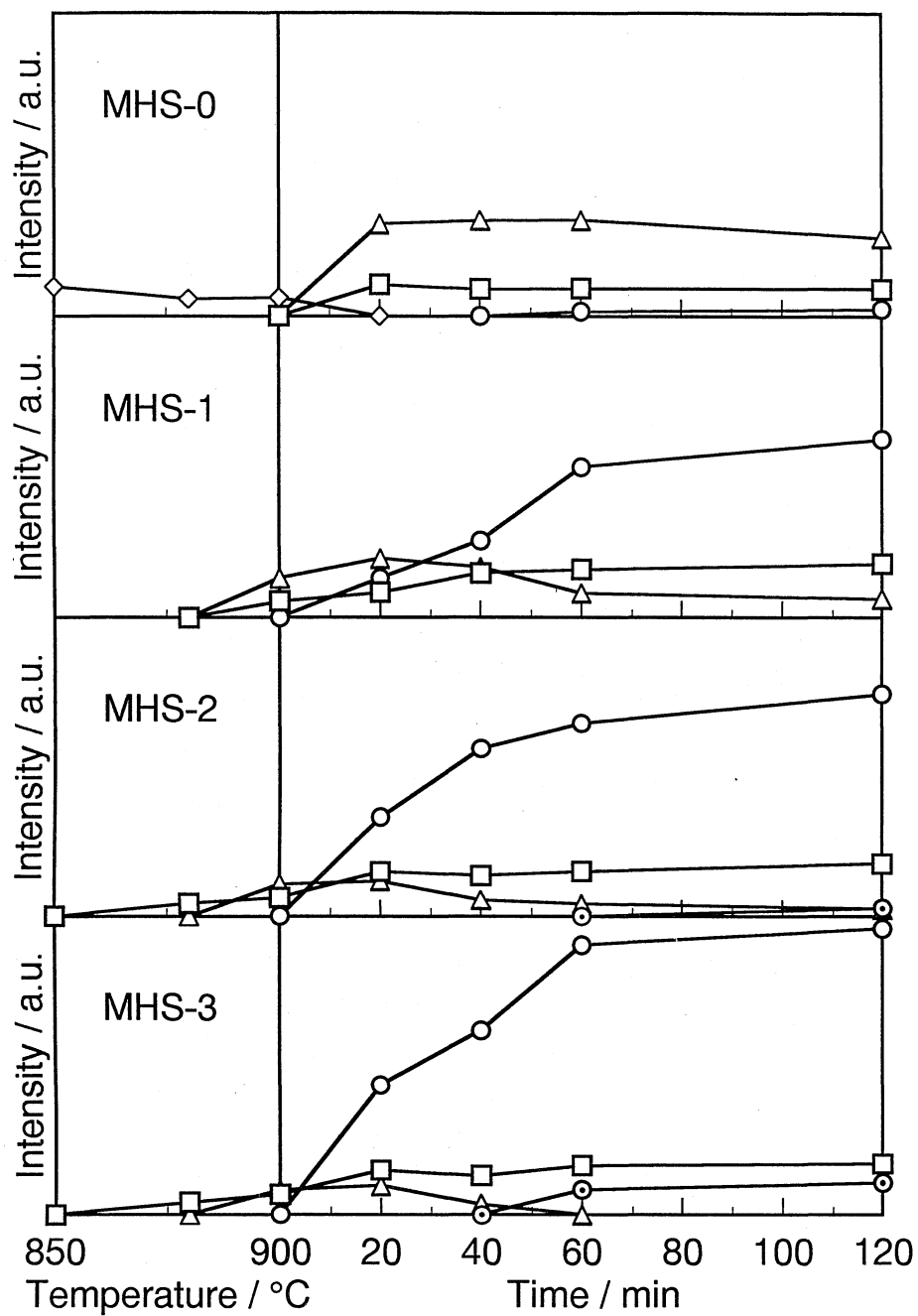


Fig. 5-4. EDS analysis of specimen fired at 850°C.



- α -cordierite ($2\theta = 10.4^\circ$)
- △— μ -cordierite ($2\theta = 19.6^\circ$)
- spinel ($2\theta = 44.7^\circ$)
- ◇— MgO ($2\theta = 42.9^\circ$)
- $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 16.6^\circ$)

Fig. 5-5. Effect of firing temperature and time on the crystalline phases of specimens.

加試料では α -コーディエライトは μ -コーディエライトを経て生成するが、 B_2O_3 を添加した試料では α -コーディエライトは非晶質状態からも直接生成すると考えられる。このような現象は、アルコキシドから作製した B_2O_3 添加コーディエライトゲル粉末からの結晶化挙動と類似する³⁵⁾。 μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの転移は数パーセントの体積膨張を伴い、クラックが発生する可能性があるため、直接 α -コーディエライトが結晶化することは材料としての応用を考えると極めて好都合である。

本研究はMgOとメタカオリンから成る組成のためコーディエライト組成より若干MgOと Al_2O_3 が過剰な組成となりスピネルまたはホウ酸アルミニウムが検出された。スピネルはMHS-0の900℃-20分、MHS-1の900℃-0分、MHS-2及びMHS-3では880℃で観察され始めた。また、ホウ酸アルミニウムはMHS-2の900℃-120分、MHS-3の900℃-60分から少量観察された。以上の結果より B_2O_3 の添加はMgOの拡散を著しく促進し、スピネルの生成温度を低下させることが分かった。

5.4 結論

カオリナイトとMgOの900℃以下での反応に及ぼす B_2O_3 の効果を検討し、次のような結論を得た。

- (1) 平均径約 $0.1\mu m$ の合成水酸化マグネシウム微粒子とカオリナイトの混合物に B_2O_3 を添加すると、加熱時に分解生成したMgOとメタカオリンの反応が促進される。その結果、無添加では900℃-20分までMgOが消失しないのに対して添加した場合には800~850℃付近でMgOは消失し、MgO- Al_2O_3 - SiO_2 系の均一な非晶質物が生成した。
- (2) B_2O_3 の添加により、 μ -コーディエライトの結晶化は低温から開始されるが、 α -コーディエライトの結晶化は著しく促進される。900℃-60分の焼成により μ 相を混在しない α -コーディエライトが合成された。
- (3) 平均粒子径約 $1\mu m$ の試薬水酸化マグネシウムと試薬塩基性炭酸マグネシウムを用いた場合は、合成水酸化マグネシウムより粗粒であるためにカオリナイトとの接触面積が小さく、 B_2O_3 を添加しても900℃付近ではMgOの反応が十分に進まない。

第 6 章 コーディエライトセラミックスの低温合成

6.1 緒言

第 2 章から第 4 章までは、カオリンとマグネシウム化合物の微粒子混合物から 1300~1350℃の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体を得られることを報告した^{38),40),41)}。一方、炭酸カルシウム-カオリン系では 1000℃以下の焼成温度で緻密なアノーサイト焼結体を得ることができるが⁴²⁾、MgO は CaO より塩基性が低いのでカオリンとの反応性に乏しく、1000℃以下で緻密なコーディエライト焼結体を得ることは困難である。

第 5 章では、加熱過程で水酸化マグネシウムから分解生成する MgO とメタカオリンの反応による非晶質物の生成過程並びに μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化に及ぼす B_2O_3 の添加効果を検討した。その結果、 B_2O_3 は 700~850℃の低温において均一な非晶質物を得るのに極めて顕著な効果があり、 α -コーディエライトを 900℃で合成することができた⁴³⁾。しかし、焼結過程及び物理的特性については不明な点が多い。また、 B_2O_3 源として用いた H_3BO_3 は水溶性のため工業的には不溶性のものが必要である。

本章では、カオリンと水酸化マグネシウム微粒子の混合物に B_2O_3 源として水に不溶性のホウ酸マグネシウムを添加し、コーディエライトセラミックスの低温合成を試みた。その結果、900~1000℃で緻密な α -コーディエライト焼結体を得られたので報告する。

6.2 実験方法

6.2.1 試料の調製

カオリナイトとして GB カオリンを用い、1 μm 以下に湿式分級した後、乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。平均粒子径は図 6-1 に示されるように約 0.4 μm である。

水酸化マグネシウムは、塩化マグネシウム水溶液中にアンモニア水を加える 3 章と同様の方法で合成した。この水酸化マグネシウムは乾燥凝集を防ぐため乾燥させずに使用した。合成水酸化マグネシウムは図 3-2 に示されるように平均径約 0.1 μm の六角板状微結晶である。

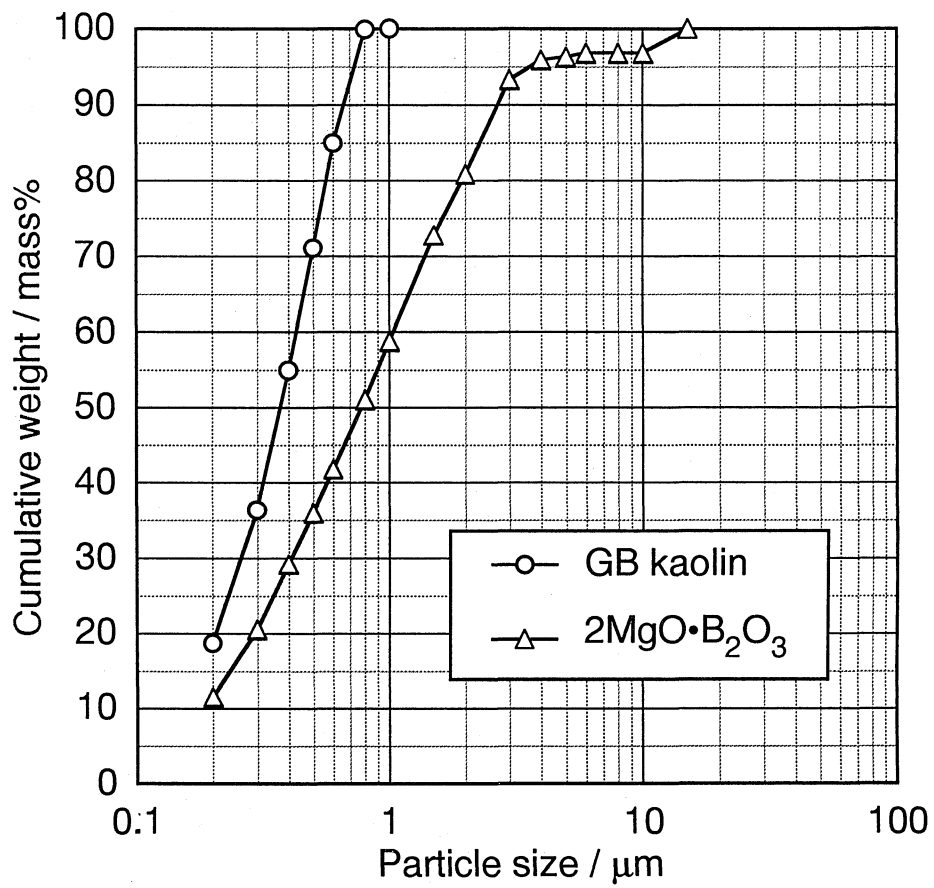


Fig. 6-1. Particle size distribution of raw materials.

B_2O_3 源として、合成水酸化マグネシウムと H_3BO_3 水溶液を配合モル比が $2MgO \cdot B_2O_3$ となるように混合した後蒸発乾固を行い、 $700^\circ C$ で 3 時間の加熱によりホウ酸マグネシウムを合成した。このホウ酸マグネシウムはエタノールを粉碎媒体としてビーズミル（ $3mm$ ϕ のジルコニアビーズ）により 40 時間湿式粉碎した。平均粒子径は図 6-1 に示されるように約 $0.8 \mu m$ である。

合成水酸化マグネシウムとカオリナイトの配合モル比は、コーディエライト組成に近い $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ となるように各分散懸濁液を混合した。これらの混合物に対し、それぞれ所定量の B_2O_3 となるようにホウ酸マグネシウムを添加し、十分に超音波分散混合した後、更に乳鉢中で攪拌しながら乾燥させた。混合粉体は油圧プレスにより $98MPa$ の圧力で直径 $16mm$ の円盤状に一軸加圧成形した。成形体は電気炉により、 $1000^\circ C$ までは $5^\circ C/min$ で、 $1000^\circ C$ 以上では $2.5^\circ C/min$ で昇温した。なお、強度試験には大量に試料が必要であるため、 B_2O_3 を 3mass% 添加したカオリンと水酸化マグネシウムの混合物をボールミルにより混合し、フィルタープレスにより脱水を行った。その後、押し出し成形により円柱状試験片を作製した。

6.2.2 測定

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。焼結体の嵩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により測定した。線熱膨張係数の測定は熱機械分析装置（理学電機製，TAS-100）を使用し昇温速度 $10^\circ C/min$ で測定した。結晶相は $CuK\alpha$ 線を使用した粉末 X 線回折装置（理学電機製，RAD-B）により同定した。曲げ強度は三点曲げ法により測定した。比誘電率はインピーダンスアナライザ（HEWLETT PACKARD 製，HP4194A）により測定した。

6.3 結果と考察

6.3.1 焼結特性

各試料の粉末成形体を $850 \sim 1100^\circ C$ の間で 1 時間焼成したときの嵩密度と見掛け気孔率を図 6-2 に示す。 B_2O_3 無添加試料では $1100^\circ C$ においても見掛け気孔率は約 5% 残存した。いずれの試料も $850 \sim 900^\circ C$ で著しく焼結し、 B_2O_3

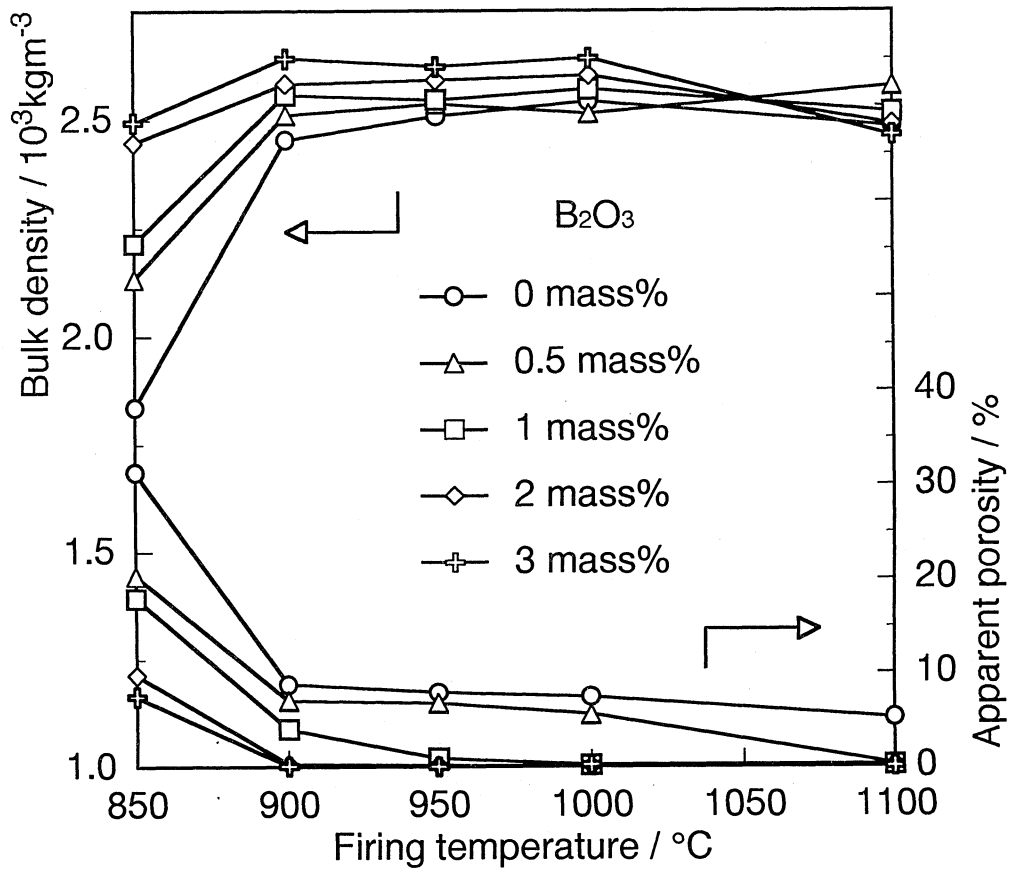


Fig. 6-2. Bulk density and apparent porosity of fired specimens.

の添加量が多いほど嵩密度は高く、見掛け気孔率は低くなった。添加量が 2mass%以上では 900℃で、1mass%では 1000℃で、0.5mass%では 1100℃で見掛け気孔率はほぼゼロになり緻密な焼結体を得られた。しかし、 B_2O_3 を 1mass%以上添加した試料において 1100℃では過焼状態となり焼結体の嵩密度が低下した。900℃で 1 時間焼成した 3mass%添加試料は、研磨面の SEM 写真 (図 6-3) から、ほとんど気孔が観察されず緻密な焼結体であることが確認された。

6.3.2 相変化

900~1000℃の間で 1 時間焼成した焼結体の線熱膨張係数 (R.T.~900℃) の測定結果を図 6-4 に示す。900℃では B_2O_3 添加量の増加とともに α -コーディエライトの生成量が増加するため熱膨張係数は低下した。また、2mass%以上では焼成温度に関係なく、シリコンに近い約 $3 \times 10^{-6}/K$ の熱膨張係数が得られた。

B_2O_3 無添加の試料と 3mass%添加した試料を所定の各温度で焼成したときの結晶相の変化を図 6-5 に示す。 B_2O_3 無添加の試料では 850℃で MgO が僅かに観察されたが、900℃で MgO は消失し、 μ -コーディエライトが急速に結晶化した。950℃以上で α -コーディエライトとスピネルが生成し始めるが、その結晶化は緩やかである。

一方、 B_2O_3 を 3mass%添加した試料は 850℃で既に MgO は消失し、僅かに μ -コーディエライトとスピネルが観察された。900℃では急速に結晶化した α -コーディエライトと少量のフォルステライトが観察された。 B_2O_3 の添加は、850~900℃での焼結を著しく促進するとともに α -コーディエライトの結晶化も著しく促進するので、1000℃以下で緻密な α -コーディエライト焼結体を得ることができた。

本研究は MgO とメタカオリンから成る組成のためコーディエライト組成より若干 MgO と Al_2O_3 が過剰な組成となりコーディエライトとともにスピネルが共存する。また、ホウ酸マグネシウムの添加により MgO が過剰な組成となるためフォルステライトが検出されたと考えられる。



10 μ m

Fig. 6-3. SEM photograph of the polished surface of 3 mass% B_2O_3 -added specimens fired at 900°C for 1 h.

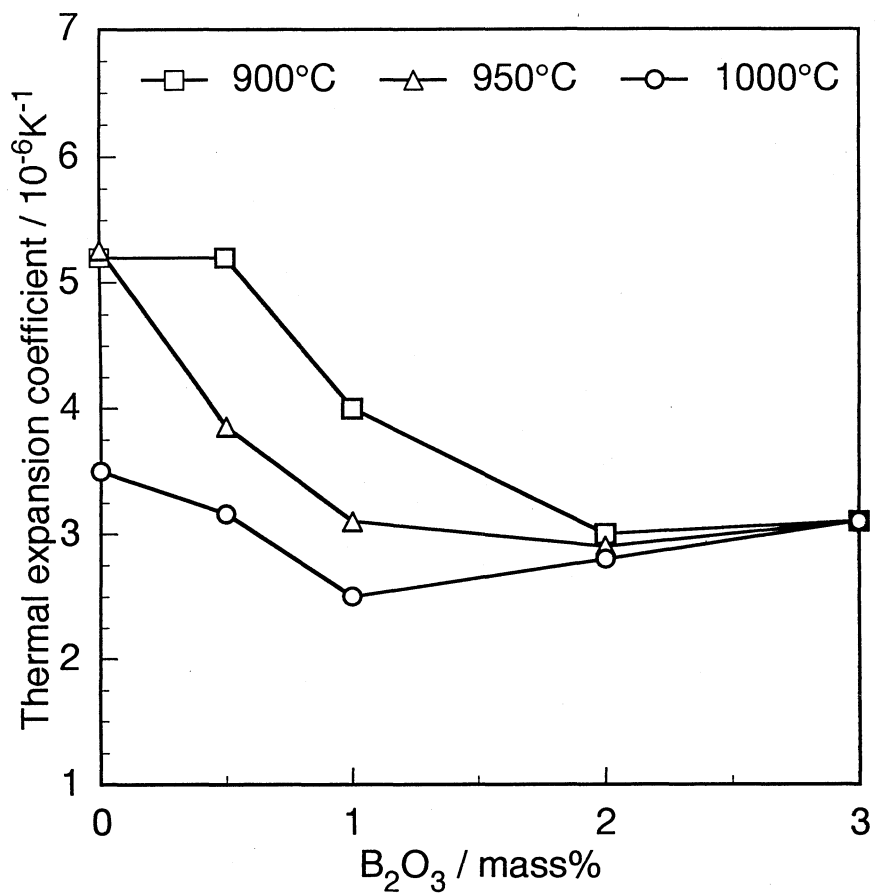
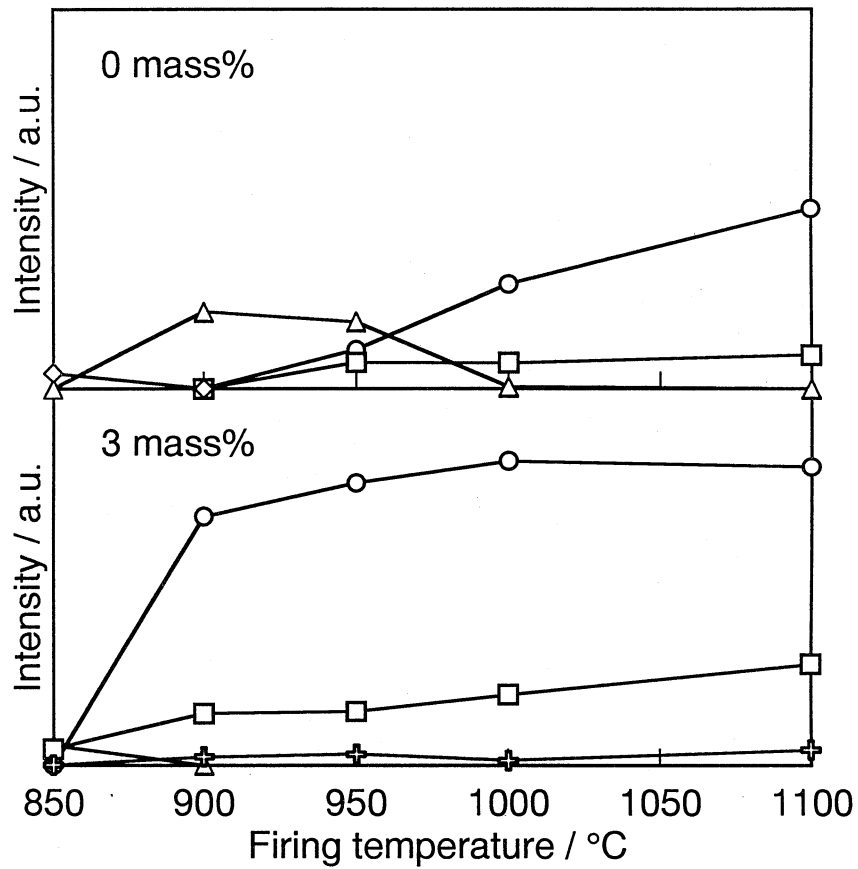


Fig. 6-4. Linear thermal expansion coefficient (R.T.-900°C) of fired specimens.



- α -cordierite ($2\theta = 10.4^\circ$)
- △— μ -cordierite ($2\theta = 19.6^\circ$)
- spinel ($2\theta = 44.7^\circ$)
- ◇— MgO ($2\theta = 42.9^\circ$)
- +— forsterite ($2\theta = 52.3^\circ$)

Fig. 6-5. Effect of firing temperature on the crystalline phases of specimens.

Table 6-1. Relative dielectric constants of fired specimens measured at 1 MHz.

B ₂ O ₃ mass%	900°C	950°C	1000°C
1	6.0	5.5	5.5
2	5.6	5.6	5.6
3	5.8	5.7	5.6

Table 6-2. Characterization of 3 mass% B₂O₃-added specimens.

Firing temperature	Bulk density	Apparent porosity	Bending strength	Thermal expansion coefficient	Relative dielectric constant
°C	10 ³ kgm ⁻³	%	MPa	10 ⁻⁶ K ⁻¹	at 1 MHz
900	2.64	0.0	170	3.3	5.5
950	2.64	0.0	226	2.9	5.5
1000	2.63	0.0	202	2.8	5.5

6.3.3 物理的特性

900～1000℃の間で1時間焼成した焼結体の比誘電率の測定結果を表6-1に示す。比誘電率は B_2O_3 の添加量に関係なく5.5～6.0(1MHz)を示し、アルミナの比誘電率9.7(1MHz)よりも低い値が得られた。

曲げ強度試験を行うため B_2O_3 を3mass%添加した試料をボールミルにより大量に作製した。900～1000℃の間で1時間焼成した焼結体の各物性値を表6-2に示す。嵩密度及び見掛け気孔率は試料を少量作製したときとほぼ同じ値を示し緻密な α -コーディエライト焼結体を得られた。曲げ強度は950℃以上で200MPa以上の高い強度が得られた。また、線熱膨張係数はシリコンに近い約 $3 \times 10^{-6}/K$ を示し、比誘電率は5.5(1MHz)を示すため基板材料として使用するに十分な特性を有している。

6.4 結論

カオリナイトと水酸化マグネシウム微粒子の混合物にホウ酸マグネシウムを添加し、コーディエライトセラミックスの低温合成を試みた。その結果、次のような結論を得た。

- (1) ホウ酸マグネシウムの添加は、850～900℃での焼結を著しく促進するとともに α -コーディエライトの結晶化も著しく促進するので、1000℃以下で緻密な α -コーディエライト焼結体を得ることができた。
- (2) 950℃で焼成した試料の線熱膨張係数は約 $3 \times 10^{-6}/K$ を示し、200MPa以上の曲げ強度が得られた。また、比誘電率は5.5(1MHz)と低く、低温焼成多層基板材料としての応用が可能になった。

第 7 章 総 括

コーディエライトセラミックスは、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れ、自動車排気ガス浄化用及び排煙脱硝用のハニカム状触媒担体、熱輻射体等として使用されている。最近では、高周波領域における誘電率が低く、電気絶縁性が高いためアルミナに代わる集積回路用基板材料として注目されている。コーディエライトは高温で分解熔融するため、緻密な焼結体を作製するのは困難であり、カオリン質天然原料から製造されるコーディエライトセラミックスの多くは多孔質で強度も低い。そのため、比較的安価なカオリン質天然原料から緻密なコーディエライトセラミックスが製造可能であれば、耐熱衝撃材料や電気絶縁体を含めて今後更に様々な分野での活用が期待される。

本研究では、以上の背景のもとに、比較的低温での焼成によって低熱膨張で緻密なコーディエライトセラミックスを得ることを目的とし、高純度カオリンとマグネシウム化合物の反応過程及び焼結過程を明らかにした。また、基板材料への応用の可能性についても検討した。本論文の内容は、以下の 7 章から成っている。

第 1 章では、コーディエライトの結晶構造と熱膨張特性、コーディエライトセラミックスの材料特性と用途、従来のコーディエライトセラミックスの合成を述べ、本研究の目的及び位置付けを述べた。

第 2 章では、カオリナイトに対する塩基性炭酸マグネシウムの配合比を変化させた混合物及びその仮焼粉末をビーズミルにより機械的に微粉碎した試料を作製し、MgO とメタカオリンの反応過程及び焼結過程を比較検討した。原料の微粉碎とその混合状態が結晶相と焼結特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。コーディエライト組成に近い混合物から 1300℃の焼成により α -コーディエライトを主結晶とする緻密な焼結体を得られた。

第 3 章では、平均粒子径が約 1 μ m の塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、及び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平均

約 $0.1\ \mu\text{m}$ の水酸化マグネシウム微粒子を用いて、 $3\ \mu\text{m}$ 以下に分級したカオリナイトとの反応過程を検討した。平均約 $0.1\ \mu\text{m}$ の六角板状水酸化マグネシウム微粒子を配合した試料では、 900°C 程度の加熱処理により MgO のほぼ全量が非晶質状態のカオリナイト分解物と反応した。この $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の非晶質物は、 950°C 付近で μ -コーディエライトに結晶化し、次第に α -コーディエライトに転移した。 1350°C で焼成した結果、 α -コーディエライトを主結晶とした相対密度 97.7% の緻密な焼結体が得られた。

第 4 章では、カオリン質原料 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$; カオリナイト, ハロイサイト) と不純物が混入しない化学的に調製した水酸化マグネシウム微粒子の混合物を出発原料とし、カオリンの種類及び粒径を変化させて焼結実験を行い、反応過程、焼結過程及び焼結体の性質に及ぼす原料の粒径及び形態の影響について検討した。 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の水酸化マグネシウムとサブミクロンの板状カオリナイトの混合試料は加熱分解後約 $800\sim 900^\circ\text{C}$ で非晶質化した。この非晶質物は約 900°C で相対密度約 90% にまで急激に焼結したが、 μ -コーディエライトの結晶化はそれ以上の緻密化を抑制した。 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ の焼成温度で相対密度 95% 以上の緻密質 α -コーディエライト焼結体が得られ、その線熱膨張係数は $2.2\times 10^{-6}/\text{K}$ であった。一方、水酸化マグネシウムとサブミクロンの針状ハロイサイトの混合試料では、混合粒子の接触面積が小さく $800\sim 900^\circ\text{C}$ において十分に反応しないため焼結及び結晶化特性に影響を与え、 1350°C で 1 時間の焼成では数パーセントの見掛け気孔が残留した。

第 5 章では、 900°C 以下の加熱過程で水酸化マグネシウムから分解生成する MgO とメタカオリンの反応による非晶質物の生成並びに μ -コーディエライト及び α -コーディエライトの結晶化に及ぼす B_2O_3 の添加効果を検討した。カオリナイトと合成水酸化マグネシウム微粒子の混合物に B_2O_3 を添加した試料は、出発原料の加熱分解後約 $800\sim 850^\circ\text{C}$ で非晶質化した。 B_2O_3 の添加は非晶質状態から μ -コーディエライトの結晶化を進め、また、 α -コーディエライトの転移もしくは結晶化を促進させた。 $1\text{mass}\%$ 以上の B_2O_3 の添加は非晶質状態から直接 α -コーディエライトを結晶化させ、 $3\text{mass}\%$ の B_2O_3 の添加により 900°C ,

1時間の加熱処理で α -コーディエライトへの転移は完了した。

第6章では、カオリナイトと水酸化マグネシウムの微粒子混合物にホウ酸マグネシウムを添加し、コーディエライトセラミックスの低温合成を試みた。その結果、1000℃以下の低温で緻密質コーディエライト焼結体を開発することができた。950℃で焼成した試料の線熱膨張係数は約 $3 \times 10^{-6}/K$ を示し、200MPa以上の曲げ強度が得られた。比誘電率は5.5 (1MHz)と低く、低温焼成多層基板材料としての応用が可能になった。

第7章では、本研究によって得た結果を要約し、本論文の結びとした。

引用文献

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc. (1976) p.823.
- 2) 浜野健也編, "ファインセラミックスハンドブック", 朝倉書店 (1990) p.614.
- 3) 松久忠彰, "多孔体としてのハニカムセラミックス", セラミックス, 23[8]714-19 (1988).
- 4) F. Singer, Ber. Deut. Ker. Gssell., 10, 269-71 (1929).
- 5) R. J. Beals and R. L. Cook, "Low-Expansion Cordierite Porcelains", J. Am. Ceram. Soc., 35[2]53-57 (1952).
- 6) R. S. Lamer and M. F. Warner, "Reaction and Fired-Property Studies of Cordierite Compositions", J. Am. Ceram. Soc., 37[12]602-610 (1954).
- 7) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie; Fig.712 in Phase Diagrams for Ceramists. Edited by M. K. Reser. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.
- 8) H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai, M. Suzuki, K. Uraba and S. Udagawa, "Crystal Structures and Mechanism of Thermal Expansion of High Cordierite and Its Solid Solutions", J. Am. Ceram. Soc., 69[6]492-98 (1986).
- 9) 日本セラミックス協会編, "セラミックス辞典", 丸善 (1986) p.146.
- 10) 宇田川重和, 井川博行, 宮川博司, "環状珪酸塩の熱膨張", 材料科学, 10[4]214-20 (1973).
- 11) 井川博行, 小田切 正, 今井 修, 浦部和順, 宇田川重和, "高温型コーデイエライト固溶体の熱膨張", 窯業協会誌, 94[3]344-50 (1986).
- 12) D. L. Evans, G. R. Fischer, J. E. Geiger and F. W. Martin, "Thermal Expansions and Chemical Modifications of Cordierite", J. Am. Ceram. Soc., 63[11-12]629-34 (1980).
- 13) 宇田川重和, 井川博行, "低熱膨張セラミックス (熱膨張と結晶構造)", セラミックス, 14[11]967-76 (1979).

- 14) 色川秀勇, “セラミックスの製造プロセス (押出成形法とその応用)”, セラミックス, 18[8]699-705 (1983).
- 15) S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar and L. W. Herron, “Cordierite Glass-Ceramics for Multilayer Ceramic Packaging”, Am. Ceram. Soc. Bull., 72[1]90-95 (1993).
- 16) 西垣 進, 矢野信介, “低温焼成多層基板”, セラミックス, 21[5]432-39 (1986).
- 17) 高田紘一, “セラミックス遠赤外線放射体とその応用”, セラミックス, 23[4]310-15 (1988).
- 18) 日本セラミックス協会 (資料: 遠赤外線応用製品), セラミックス, 23[4]340-42 (1988).
- 19) 高嶋廣夫, 杉山豊彦, “遠赤外線の基礎”, セラミックス, 23[4]287-93 (1988).
- 20) 高嶋廣夫, “遠赤外線放射体の特性とその利用法”, セラミックス, 24[8]754-63 (1989).
- 21) F. Singer and S. S. Singer, “Ceramic Bodies with Small Expansion Co-Efficients”, British Clay Worker, 66, 19-23 (1957).
- 22) 中原理栄, 近藤祥人, 濱野健也, “コーディエライト焼結体の微構造に及ぼす原料タルクの粒径の影響”, J. Ceram. Soc. Japan, 103[10]1051-56 (1995).
- 23) K. A. Gebler and H. R. Wisely, “Dense Cordierite Bodies”, J. Am. Ceram. Soc., 32[5]163-65 (1949).
- 24) R. S. Lamer, “Development of Cordierite Bodies with Sierralite a New Ceramic Material”, J. Am. Ceram. Soc., 32[2]65-71 (1949).
- 25) P. C. Panda, W. M. Mobley and R. Raj, “Effect of the Heating Rate on the Relative Rates of Sintering and Crystallization in Glass”, J. Amer. Ceram. Soc., 72[12]2361-64 (1989).
- 26) 林 國郎, 西山俊樹, 岡本泰則, 西川友三, “MgO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスからの析出結晶とその焼結性”, セラミックス論文誌, 97[3]328-33 (1989).
- 27) 名和正弘, 榎尾圭造, 石原政行, 神谷 晶, 中野喜久夫, “ウイスキー強化

- コーゼライト系結晶化ガラスの機械的特性”, J. Ceram. Soc. Japan., 100[6]784-90 (1992).
- 28) B. E. Yoldas, “Modification of Polymer-Gel Structures”, J. Non-Cryst. Solids, 63 [1,2]145-54 (1984).
- 29) M. Okuyama, T. Fukui and C. Sakurai, “Effects of Addition Rate and pH of Water on Cordierite Powder Prepared by Complex-Alkoxide Hydrolysis,” J. Non-Crystal. Solids., 144[2-3]298-304 (1992).
- 30) H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, “Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part I : Preparation and Characterization of the Powder)”, Yogyo Kyokaishi, 95[2]163-69 (1987).
- 31) H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, “Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part II : Sintering)”, Yogyo Kyokaishi, 95[2]170-75 (1987).
- 32) 呉 濬禄, 今井宏明, 平島 碩, “ゾル-ゲル法によるコーディエライトセラミックスの結晶化に及ぼす Al/Si 比率の影響”, J. Ceram. Soc. Japan, 105[1]43-47 (1997).
- 33) M. Nogami, S. Ogawa and K. Nagasaka, “Preparation of Cordierite Glass by the Sol-Gel Process”, J. Mater. Sci., 24[12]4339-42 (1989)
- 34) 菊池直人, 清 忠師, 土谷敏雄, 林 繁信, 早水紀久子, “ゾル・ゲル法によるコーゼライトセラミックスの合成と物性”, J. Ceram. Soc. Japan, 101[7]824-29 (1993).
- 35) M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, “Phase Transformation and Mechanical Properties of B₂O₃-Doped Cordierite Derived from Complex-Alkoxide”, J. Mater. Sci., 28[16]4465-70 (1993).
- 36) I. M. Lachman, R. D. Bagley, R. M. Lewis, “Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics”, Am. Ceram. Soc. Bull., 60[2]202-05 (1981).
- 37) Y.-M. Sung, “The effect of additives on the crystallization and sintering of 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂ glass-ceramics”, J. Mater. Sci., 31[20]5421-27 (1996).

- 38) 墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗, “カオリナイトと塩基性炭酸マグネシウムからのコーディエライトの合成と焼結”, *J. Ceram. Soc. Japan.*, 106[1]89-93 (1998).
- 39) A. Garcia Verduch and J. S. Moya Corral, “Reaction at Low Temperatures Between Kaolin and Lithium Carbonate”; pp.131-39 in *Proceedings of the International Clay Conference, 1972*. Edited by J. M. Serratos. C.S.I.C., Madrid, Spain, 1973.
- 40) K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato, “Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[4]1029-32 (1998).
- 41) 墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗, “水酸化マグネシウム微粒子とカオリンからの緻密質コーディエライトセラミックスの合成”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106[7]693-97 (1998).
- 42) 小林雄一, 墨 勝博, 加藤悦朗, “炭酸カルシウム-カオリン混合物の1000℃以下での反応及び焼結”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105[8]670-674 (1997).
- 43) 墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗, “カオリナイトと MgO の 900℃以下での反応に及ぼす B₂O₃ の効果”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106[12]1223-26 (1998).

著者発表の研究論文

本論文における所在

1. カオリナイトと塩基性炭酸マグネシウムからの
コーディエライトの合成と焼結
墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗
J. Ceram. Soc. Japan., 106[1]89-93 (1998). 第 2 章

2. Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine
Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite
K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato
J. Am. Ceram. Soc., 81[4]1029-32 (1998). 第 3 章

3. 水酸化マグネシウム微粒子とカオリンからの緻密質
コーディエライトセラミックスの合成
墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗
J. Ceram. Soc. Japan, 106[7]693-97 (1998). 第 4 章

4. カオリナイトと MgO の 900℃以下での反応に及ぼす
B₂O₃ の効果
墨 勝博, 小林雄一, 加藤悦朗
J. Ceram. Soc. Japan, 106[12]1223-26 (1998). 第 5 章

5. Low-Temperature Fabrication of Cordierite
Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide
Mixtures with B₂O₃ Additions
K. Sumi, Y. Kobayashi, and E. Kato
J. Am. Ceram. Soc. (Accepted) 第 6 章

その他の論文

炭酸カルシウム-カオリン混合物の 1000℃以下での反応及び焼結

小林雄一，墨 勝博，加藤悦朗

J. Ceram. Soc. Japan, 105[8]670-674 (1997).

謝 辞

本論文を完成するにあたり，懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました愛知工業大学工学部応用化学科 加藤悦朗教授（名古屋工業大学名誉教授）に深く感謝の意を表します。

また，本論文作成にあたり有益な御助言，御指導を戴いた愛知工業大学工学部応用化学科 小林雄一助教授，平野正典助教授に深く感謝いたします。

愛知工業大学大学院工学研究科博士課程電気・材料工学専攻への入学及び研究の機会を与えて下さった株式会社丸和セラミックの神戸 誠取締役社長に心より感謝いたします。