

# クリストバライト磁器の合成について

李 信義\*・福重安雄・島田欣二

(受理 昭和52年5月31日)

## ON THE SHYNTHESES OF CRISTOBALITE PORCELAIN

Shinn-yih LEE, Yasuo FUKUSHIGE, and Kinji SHIMADA

The cristobalite porcelain as electric insulator were studied on the mixture ratio of raw materials, additional water and firing conditions of the green body. Moreover, thermal tests, mechanical tests, X-ray diffraction tests, and microstructure observations were conducted on the sintered body.

The results are as follows:

(1) The crystal of cristobalite in the sintered body grows up at the firing temperature of 1280° to 1300°C and mullite crystal at 1300° to 1320°C respectively. According to rising of temperature, quartz crystal is diminished on account of the transformation to cristobalite or the dissolving into matrix.

(2) The compressive strength of the sintered body from the green body with 12 to 15% water content showed a maximum value of  $25 \times 10^3 \text{Kg/cm}^2$ . And by adding of alumina or zircon the compressive strength of the sintered body increased remarkably and showed average value of  $29 \times 10^3 \text{Kg/cm}^2$ .

(3) Thermal expansion of sintered body was small and gave essentially straight line.

### 1. ま え が き

通信および電力用電気絶縁材料として、従来粘土、長石および珪石を原料とする長石質磁器が用いられて来た。この長石質磁器はムライト、石英およびマトリックスから構成されているが、石英をクリストバライトに転移させることにより電気絶縁性および機械的強度が向上するといわれている。一般に原料の配合比率において、長石を増せば素地はマトリックスが増加し、耐電力は幾分増加するが、機械的強度や熱衝撃抵抗性は低下する。粘土を増せば熱衝撃抵抗性が向上するとともに生素地の粘性が増加して成形が容易になるが、素地のガラス化が減少するので、幾分耐電力は低下する。また、珪石を増加すれば機械的強度が増加する。

しかしながら、上に述べた原料の配合割合と焼成素地の電氣的、機械的および熱的性質との関係は極くわずかの傾向を示しているに過ぎない。また素地の特性は配合鉱物組成のみで決定されるものでなく、各種原

料の成因、性質、坏土の調整、素地の乾燥および焼成条件などの多くの因子により左右される<sup>1)~14)</sup>。

本研究はクリストバライト質電気絶縁材料素地の製造に関する基礎的研究である。特にクリストバライトおよびムライトの生成におよぼす原料の配合組成、焼成温度および焼成時間の効果を検討した。また機械的、電氣的、熱的諸特性の向上を期待して、アルミナおよびジルコンを添加して実験を行なった。

### 2. 実 験

#### 2.1 原 料

本実験に用いた原料は粘土、長石、珪石、および陶石で、粘土は大韓民国慶尚南道河東産朝鮮カリオンおよび岐阜産蛙目粘土と木節粘土を、長石は岐阜産産釜戸長石を、珪石は中華民国台湾省新竹県産関西珪砂を、そして陶石は熊本県産天草陶石を用いた。これらの化学分析結果を表1に示した。また添加物として日軽化工業(株)製高純度アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )および和光純薬工業(株)製試薬ジルコン( $\text{ZrSiO}_4$ )を用いた。

\*中華民国 台湾省 工業技術研究院  
聯合工業研究所

表 1 原料の化学分析値 (%)

原料	Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
蛙目粘土 (1)	13.44	47.08	37.08	1.34	0.22	0.24	N.D	N.D	99.40
" (2)	15.42	49.38	32.61	1.05	0.49	0.30	N.D	N.D	99.25
木節粘土	12.04	54.38	29.70	1.10	0.52	0.48	N.D	N.D	98.22
朝鮮カオリン (1)	11.60	45.31	39.75	1.21	1.76	0.63	N.D	N.D	100.26
" (2)	13.93	44.43	40.28	1.31	0.33	0.39	N.D	N.D	100.67
釜戸長石 (1)	0.38	76.55	14.31	0.30	0.55	Tr.	4.17	4.64	100.99
" (2)	0.47	76.65	13.24	0.44	0.25	0.08	3.83	4.89	99.85
関西珪砂	0.03	98.22	0.44	0.25	0.30	0.24	N.D	N.D	99.31
天草陶石	3.54	79.92	13.68	0.58	0.30	0.20	0.86	1.55	100.74

## 2.2 試料の調製および焼成

2.1 に示す原料を用いて図1のフローシートにしたがって試料の調製および焼成を行なった。図2および表2に示すように粘土:長石:珪石=45~65:15~35:20~30%の範囲内で調合を行ない、また一部の試料にアルミナとジルコンを4~12%加え、これらの配合物を磁製ボールミル中で30時間湿式で混合粉碎して泥漿を得た。この泥漿を用いて鋳込み成形法と圧縮成形法により成形体を作製した。鋳込み成形法は泥漿をそのまま用いた。一方、乾式圧縮成形法は泥漿を吸引濾過で脱水し、さらに目的の配合水になるよう乾燥調整

を行なって用いた。

これらの成形体をシリコニット箱型電気炉で1,250~1,350°Cの間で20°Cまたは30°Cおきの各温度で5~6時間の焼成を行ない焼成体を得た。

なお鋳込み法による焼成体はおもに曲げ強度試験に、また乾式圧縮成形法による焼成体はX線回折、圧縮強度試験、吸水率、比重などの諸物理的試験などに供し

表 2 原料配合組成表 (%)

原料 試料番号	粘土	長石	珪石
No. 1	60	20	20
No. 2	55	25	20
No. 3	55	20	25
No. 4	55	15	30
No. 5	50	30	20
No. 6	50	25	25
No. 7	50	20	30
No. 8	45	35	20
No. 9	45	30	25

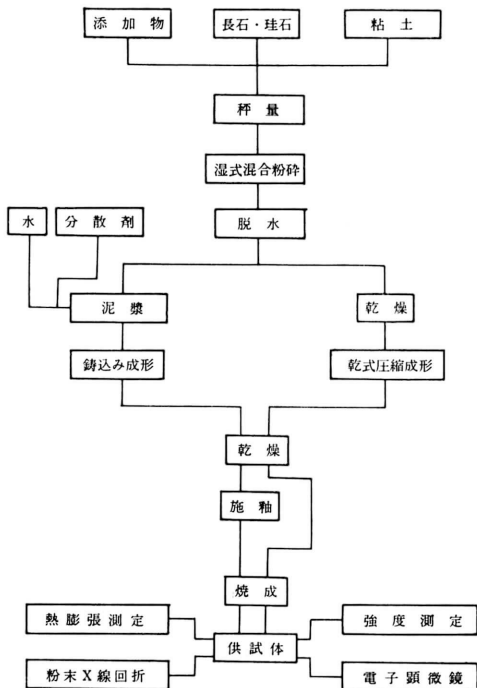


図1 クリソバライト磁器製造実験工程

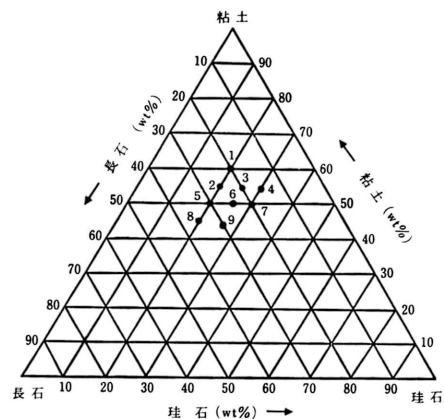


図2 粘土-長石-珪石配合組成図

た。

### 2. 3 X線回折

東芝製X線回折装置 ADX-102型を用い、CuK $\alpha$ 線による粉末X線回折法で生成物の同定ならびに結晶の発達状況を調べた。

### 2. 4 機械的強度

機械的強度試験は ASTM C407-58 に準じて曲げ強度試験および圧縮強度試験を行なった。曲げ強度試験は鋳込み法により成形した 25×25×80mm<sup>3</sup> の角柱試料を、一方、圧縮強度試験は約 5 g の試料を 318kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で 20mm $\phi$ ×7mm の円板に成形したものを種々の焼成条件下で処理して供試体とした。

### 2. 5 試料の気孔率、吸水率、見掛け比重および嵩比重

ASTM C373-72 の方法によって、乾式圧縮成形体の焼成試料を用いて気孔率、吸水率、見掛け比重および嵩比重を測定した。

### 2. 6 熱膨張

理学電機(株)製卓上型微小定荷重熱膨張計高温型を用いて 5mm $\phi$ ×20mm の棒状試料の室温から 900°C まで昇温速度 5°C/min の下で熱膨張測定を行なった。なお棒状試料は鋳込み法で作製した。

### 2. 7 走査型電子顕微鏡による観察

島津製作所(株)製 EMX-SM 型装置を用いた。焼成試験片をエメリーペーパー 1,300 メッシュで研磨したのち、40% HF 溶液に室温下 10 秒間浸漬し、これを水洗、乾燥ののちカーボン蒸着を行なって走査型電子顕微鏡用試料とした。加速電圧 20 KV、試料電流 0.05nA での二次電子像による観察である。

### 2. 8 透過型電子顕微鏡による観察

日立製作所(株)製 HU-125D-S 型装置を用いた。焼成試験片を 2,000 メッシュで研磨したのち、40% HF 溶液に室温下 10 秒間浸漬して、水洗、乾燥ののち、二段レプリカ法で試料の表面状態を複製し、クロムとカーボンの蒸着を行ない透過型電子顕微鏡用試料とした。加速電圧 75KV、ビーム電流 30 $\mu$ A の下での観察である。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 X線回折による同定

図 3 および図 4 はそれぞれ市販の長石質磁器およびクリストバライト質磁器の粉末 X 線回折図形である。

長石質磁器はムライト、石英およびマトリックスから成り、一方、クリストバライト質磁器は発達したムライト、顕著なクリストバライト、残留石英およびマトリックスから成るのを特徴とし、高圧用絶縁材料としては前者に較べ後の方が優れているといわれている。

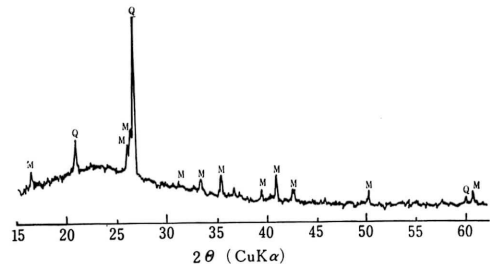


図 3 長石質磁器の粉末 X 線回折図形  
M=ムライト (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), Q:石英 (SiO<sub>2</sub>)

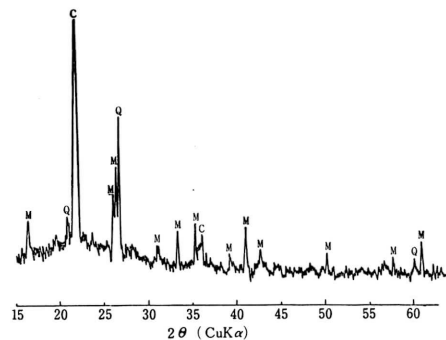
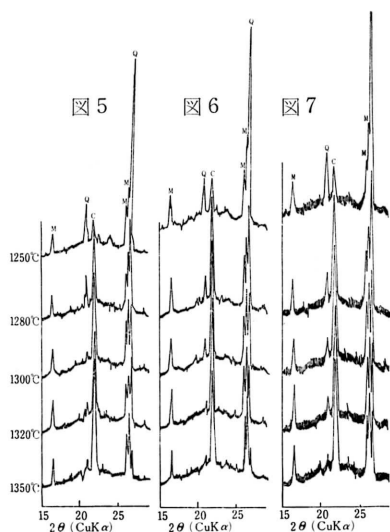


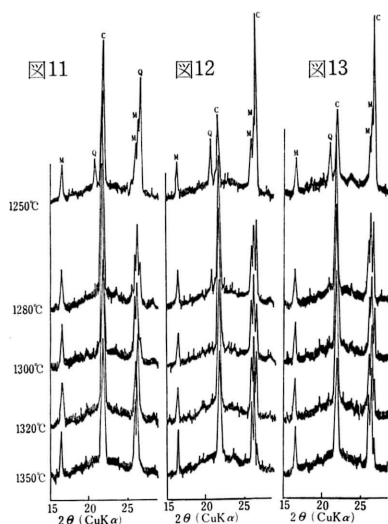
図 4 クリストバライト質磁器の粉末 X 線回折図形  
M:ムライト, Q:石英, C:クリストバライト (SiO<sub>2</sub>)

本実験での焼成体の X 線回折図形を図 5 ~ 15 に示した。図 14 と図 15 はそれぞれアルミナとジルコンを添加した場合の X 線回折図形である。

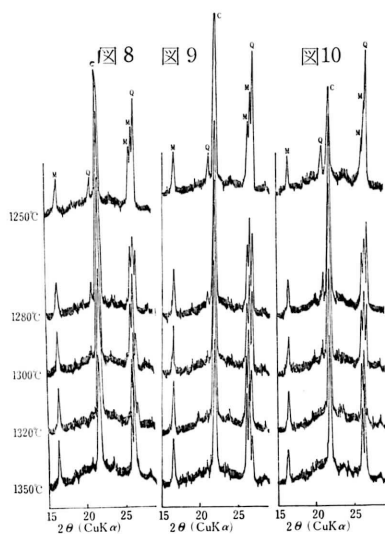
まずアルミナおよびジルコンを添加していない試料の結果について述べると、すなわち No. 1 から No. 9 の全試料を通じてクリストバライトは 1,280 ~ 1,300°C で、またムライトは 1,300 ~ 1,320°C で最も良く成長し、一方、石英はより高温になるほど消失する傾向を示した。すなわち、この実験条件の範囲内では、より高温になるほど石英はクリストバライトへ転移し、さらに高温になるとマトリックス中への溶解を示し始める。一方、ムライトはより高温になるほど生成ならびに成長が進行するものと考えられる。



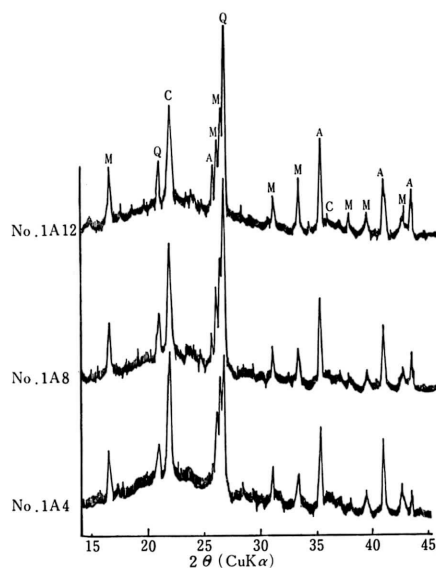
- 図5 試料 No. 1 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形 (記号は図4と同じ)  
 図6 試料 No. 2 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形 (記号は図4と同じ)  
 図7 試料 No. 3 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形



- 図11 試料 No. 7 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形  
 図12 試料 No. 8 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形  
 図13 試料 No. 9 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形



- 図8 試料 No. 4 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形  
 図9 試料 No. 5 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形  
 図10 試料 No. 6 の 1,250~1,350°C における焼成体の粉末X線回折図形



- 図14 試料 No. 1 にアルミナを添加して 1,280°C で焼成した素地の粉末X線回折図形  
 M: ムライト, Q: 石英, C: クリソトバライト, A: アルミナ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
 No. 1A4 (No. 1 に 4% アルミナ添加),  
 No. 1A8 (No. 1 に 8% アルミナ添加)  
 No. 1A12 (No. 1 に 12% アルミナ添加)



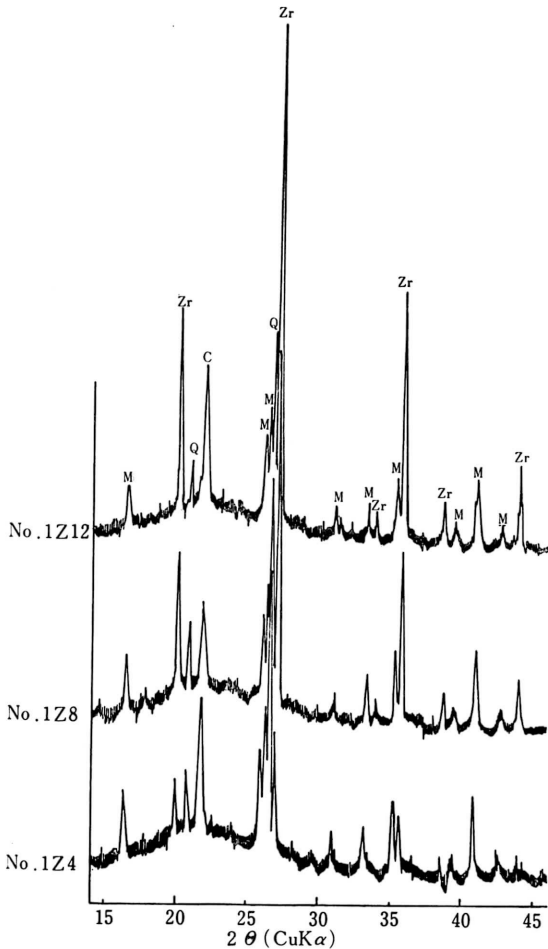


図 15 試料 No. 1 にジルコンを添加し、1,280°C で焼成した素地の粉末 X 回折図形、  
M:ムライト、Q:石英、C:クリストバ  
ライト、Z:ジルコン (ZrSiO<sub>4</sub>)  
No. 1Z4 (No. 1 に 4% ジルコン添加)、  
No. 1Z8 (No. 1 に 8% ジルコン添加)、  
No. 1Z12 (No. 1 に 12% ジルコン添加)

アルミナおよびジルコンを No. 1 の試料に添加し、1,280°C で焼成した試料は図 14 および図 15 から明らかかなようにムライト、クリストバライトおよび石英に加えて、それぞれアルミナおよびジルコンの結晶相が認められる。しかしながらアルミナの添加量を増すとともにムライトはより成長してくるが、一方、クリストバライトの成長は抑制され、したがって残留石英も増える傾向を示す。またジルコン添加の場合は添加量の増加とともにジルコンは増加し、一方、ムライトおよびクリストバライトの成長は幾分抑制される傾向を

示した。アルミナ (m. p. 2050°C) およびジルコン (m. p. 2550°C) のような高融点物の添加により結晶の発達状況が無添加の場合と較べていくらか異なってくるとともにマトリックス部分も減少する傾向を示している。

### 3. 2 機械的強度試験結果

#### 3. 2. 1 曲げ強度試験

鋳込み法で成形した焼成体の曲げ強度試験の結果を表 3 に示した。アルミナおよびジルコンを添加することにより無添加の場合に較べて曲げ強度が向上している。特にアルミナを添加した試料はジルコンを添加し

表 3 曲げ強度試験結果

試料名	粉碎時間 hrs.	焼成温度 °C	曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>
No. 1	30	1280	329
	"	"	426
	"	"	580
No. 1A12	"	"	785
	"	"	1289
No. 1Z12	"	"	1439
	"	"	557
No. 1	"	"	1003
	48	"	448
No. 1A12	"	"	517
	"	"	767
No. 1Z12	"	"	900
	"	"	938
No. 1A15	"	"	283
	"	"	786
	"	"	966
No. 1A15	40	1320	1077
	"	"	1089
No. 1A15	"	"	1292
	"	"	1469
	"	1300	1037
No. 1A15	"	"	1101
	"	"	887

た試料より強度増加が顕著である。また焼結性をより増大させる目的で粉碎時間を長くして微粉砕化の効果を調べてみたが粉碎時間が長くなるほど曲げ強度は低下した。これは微粉化することにより焼結がより進行し、マトリックス部分が増加したためと考えられる。

#### 3. 2. 2 圧縮強度試験

圧縮強度試験用生試料に配合水を 3, 8, 12 および 15% に調整して成形したものを 1,280°C で焼成し、これらの圧縮強度試験の結果を試料 No. 2 について図 16 (a) に示した。配合水の増加とともに圧縮強度は増加

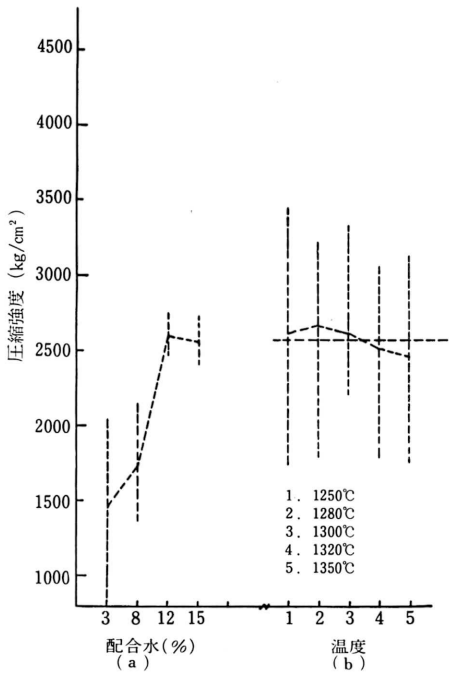


図16 圧縮成形試(No. 2)の配合水(a)および焼成温度(b)の圧縮強度に及ぼす効果

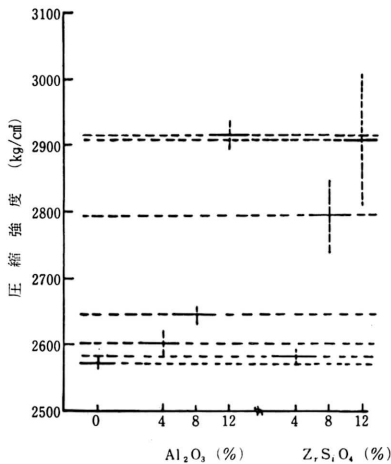


図17 アルミおよびジルコン添加の圧縮強度に及ぼす効果

し、12%および15%で最大の強度を示した。また12%および15%の配合水試料について、1,250~1,350°Cで5時間焼成し、これらの圧縮強度試験を行なった結果を図16(b)に示した。図から明らかのように、1,280~1,300°Cで最大強度を示した。

また素地の強度におよぼす添加物の影響をしらべる目的でアルミナおよびジルコンを4~12%添加し、1,280°Cで5時間焼成した試料の圧縮強度試験の測定結果を図17に示した。無添加試料の平均強度  $25 \times 10^2 \text{ kg/cm}^2$  に比べ、添加物試料の平均強度は増加し、特にアルミナおよびジルコンの12%添加試料の場合には最大で  $30 \times 10^2 \text{ kg/cm}^2$ 、平均強度  $29 \times 10^2 \text{ kg/cm}^2$  の高い値を得た。

### 3.3 試料の気孔率、吸水率、見掛け比重および嵩比重の測定結果

1,280°C、5時間焼成で得られた試料の気孔率、吸水率、見掛け比重および嵩比重の測定結果を表5に示した。一般に焼成素地の気孔率および吸水率の値が高い。

表4 気孔率、吸水率、見掛け比重および嵩比重の測定結果

試料名	気孔率 %	吸水率 %	見掛け比重	嵩比重
No. 1	0.16	0.07	2.43	2.42
No. 2	0.26	0.11	2.43	2.43
No. 3	0.19	0.08	2.43	2.43
No. 1A4	0.16	0.06	2.48	2.48
	0.19	0.08	2.45	2.45
	0.16	0.07	2.46	2.46
No. 1A8	0.18	0.07	2.51	2.50
	0.19	0.07	2.51	2.50
	0.13	0.05	2.51	2.51
No. 1A12	0.14	0.06	2.55	2.55
	0.17	0.07	2.55	2.55
	0.10	0.04	2.55	2.55
No. 1Z4	0.10	0.04	2.54	2.54
	0.33	0.13	2.52	2.52
	0.18	0.07	2.55	2.54
No. 1Z8	0.26	0.10	2.49	2.48
	0.19	0.08	2.46	2.46
	0.15	0.06	2.48	2.48
No. 1Z12	0.29	0.12	2.45	2.45
	0.18	0.08	2.44	2.44
	0.17	0.07	2.35	2.34

いは機械的強度と電気絶縁性を低下させる。表5に示すように同一組成で同じ乾式成形条件の下で成形したにもかかわらず、その値にはかなりのバラツキが認められた。これらは生素地の粒径および粒子の充填度、成形時の配合水分分布の不均一性、焼成温度の分布、昇温冷却速度および炉内の雰囲気などと密接な関連性があるものと考えられる。

### 3. 4 熱膨張の測定結果

図18に No. 1 の試料についての熱膨張率の測定結果を示した。図中の1は1,250°Cで焼成した試料であって、573°C付近に石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に起因する異常膨張が認められる。2は1,280°Cでの焼成体であって、200~275°Cにクリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に起因する膨張が大きく現われている。3, 4および5はそれぞれ1,300, 1,320および1,350°Cの各温度で焼成した試料で、クリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移による膨張は認められるが、石英のクリストバライトへの

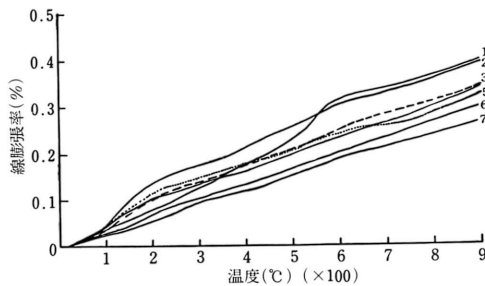


図18 試料No. 1およびそのアルミナおよびジルコン添加物焼成体の熱膨張曲線  
 1. 1,250°C, 2. 1,280°C,  
 3. 1,300°C, 4. 1,320°C,  
 5. 1,350°C, 6. No.1 A12 の1,280°C,  
 7. No.1 Z12 の1,280°C

転移あるいはマトリックス中への溶解により、残留石英が減少したため、石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に起因する膨張がやや小さくなっている。

6はアルミナを12%添加した試料を1,280°Cで焼成した膨張曲線である。この試料ではアルミナを添加することによりクリストバライトの生成が抑制されているため、クリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移による膨張は小さくなり、直線的な膨張を示した。

7はジルコンを12%添加した試料を1,280°Cで焼成した熱膨張曲線である。クリストバライトによる膨張はアルミナ添加の場合よりさらに小さくなっている一方、残留石英の転移による膨張がわずかながら認められた。これらアルミナおよびジルコンを添加した試料の熱膨張率はいずれも小さくかつ直線的な膨張を示しているのが特徴である。

これらの結果はX線回折による同定結果ともよく対応しているが、焼成素地を構成する結晶の種類や粒成長、マトリックスおよびマイクロポーラなどの微細構造

とも深く関係している。

### 3. 5 走査型電子顕微鏡による観察結果

2.7の方法にもとずいて作製したNo. 2の試料の走査型電子顕微鏡による二次電子像写真を図19に示した。試料片の微細構造組織は(a)石英およびクリストバライト、(b)長石の変化したガラス相、(c)ムライトの針状結晶、(d)球状あるいは不規則な形をした気孔および(e)粒子間あるいはマトリックス部分の小さいクラックから構成されている。

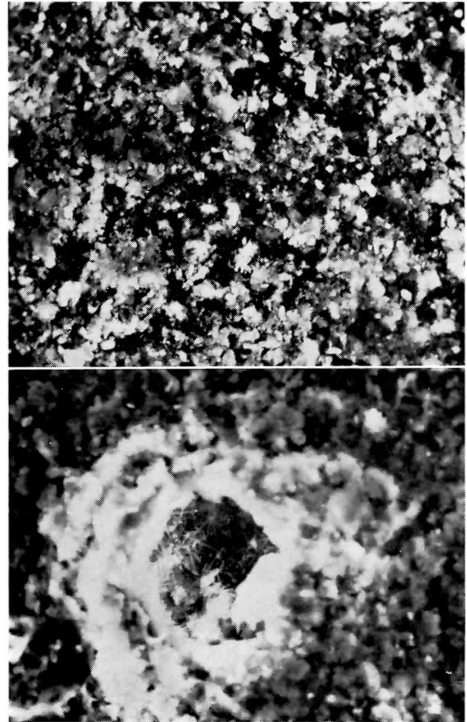


図19 試料 No. 2 の走査型電子顕微鏡写真、二次電子像 (1,000×)

### 3. 6 透過型電子顕微鏡による観察結果

2.8の方法で作製した試料の透過型電子顕微鏡写真を図20に示した。試験片の微細構造はムライト、クリストバライト、石英、ガラスおよび微細孔などから構成されている。針状結晶はムライトおよびアルミナの結晶である。また黒色針状結晶はレプリカ作製の際試験片から剥離したムライトおよびアルミナの実体の結晶である。針状結晶の大きさは長さ0.1~4 $\mu\text{m}$ 、幅0.1~0.3 $\mu\text{m}$ の範囲である。

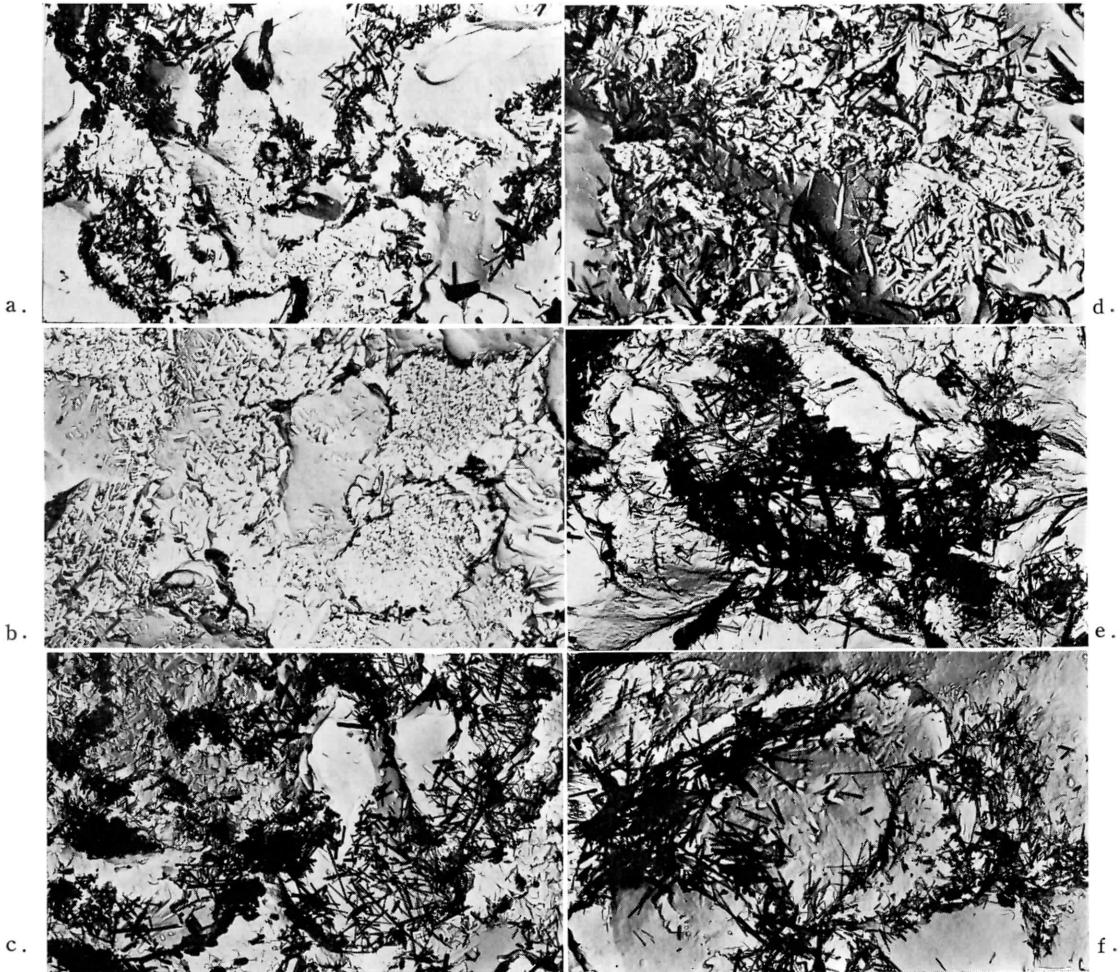


図20 試料 No. 1 およびそのアルミナおよびジルコン添加物の透過型電子顕微鏡写真

- a. No. 1, 1,250°C, 5 hr (7,300×)
- b. No. 1, 1,280°C, 5 hr (6,100×)
- c. No. 1, 1,300°C, 5 hr (5,200×)
- d. No. 1, 1,350°C, 5 hr (5,200×)
- e. No. 1 A 12, 1,280°C, 5 hr (5,200×)
- f. No. 1 Z 12, 1,280°C, 5 hr (5,200×)

#### 4. む す び

1. クリストパライト磁器の合成が可能であることをX線回折によって確認できた。
2. 焼成温度および焼成時間がムライト、クリストパライトおよび石英の結晶の成長および消失に影響を与えている。1,250～1,350°Cの焼成温度の範囲内でムライトおよびクリストパライトの結晶はそれぞれ1,300～1,320°C および 1,280～1,300°C で最も良く

発達し、一方、石英は温度上昇とともにクリストパライトへの転移あるいはマトリックス中への溶解のため減少した。

3. 生素地中に含まれている水分量が成形時の充填率ひいては焼成素地の強度におよぼす影響を検討するため、粉末原料に配合水を調整して加えたのち成形し、1,250～1,350°Cの温度域で焼成した。その機械的強度は12～15%の配合水を含む時最大圧縮強度 $\sim 25 \times 10^3 \text{kg/cm}^2$ を示した。

4. アルミナおよびジルコンを 12% 添加した試料は無添加試料に較べて著しく機械的強度が向上して、平均で  $29 \times 10^3 \text{kg/cm}^2$  の値を得た。その理由は焼成物の微細構造中にムライトおよびアルミナの針状結晶が強化に寄与するもので FRP, FRM などと同様の効果を示しているものと考えられる。さらに高融点を有する添加物を加えることにより、マトリックス部分を減少させていることも強度向上の理由と考えられる。

#### 謝 辞

本研究の一部は昭和 52 年 1 月 27 日 第 15 回 窯業基礎討論会で発表したものである。本研究を進めるにあたり、電子顕微鏡室梶輝実技官、本学教養部 X 線マイクロアナライザー室大園義久技官、熱膨張測定の便宜を与えて下さった鹿児島県工業試験場また化学分析などお手伝い下さった中華民国台湾省工業技術研究院聯合研究所の方々に深くお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) J.F. Comefero, R.B. Fischer and W.F. Bradley: J. Am. Ceram. Soc., 31, 254-59 (1948).
- 2) J.J. Comer: J. Am. Ceram. Soc., 44, 561-3 (1961).
- 3) J.E. Fenstermacher and F.A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., 44, 286-89 (1961).
- 4) H.D. Glass: Am. Mineral., 39, 193-207 (1954).
- 5) R.M. Fulrath and J.A. Pask: Ceramic Microstructure, Wiley (1968).
- 6) M. Van. V. Lawrence: Physical Ceramics (1969).
- 7) W. D. Kingery: Introduction to Ceramics, Wiley, 417-425 (1960).
- 8) 村田八束: 電気学会雑誌, 54, 552, 746-52, (1934).
- 9) 福井博: セラミクス, 8, 6, 440-46, (1973).
- 10) 吉本文平: 鈹物工学, 技報堂, 297-303 (1963).
- 11) 窯業協会: 窯業工学ハンドブック, 技報堂, 1249-53, (1966).
- 12) 青木洋一: セラミック外論 (3), 技報堂, (1970).
- 13) 林俊徳: 台電月刊 292 期.
- 14) 台電業務処配電課: 台電月刊 313 期.