



— 粘土基礎講座 I —

粘土基礎講座Iワーキンググループ連載解説

合成マイカとその応用

太田 俊一

トピー工業(株)マイカ部
〒441-8510 愛知県豊橋市明海町1番地
e-mail: s-oota@topy.co.jp

Synthetic Mica and Its Application

Shun-ichi OHTA
Topy Industries, Ltd.
1, Akemi-cho, Toyohashi-city, Aichi, 441-8510, Japan

1. はじめに

私達が日常生活を送る上で目で見えないところに鉱物は使われています。プラスチックには補強材としてタルクやマイカが混ぜられており、紙にはカルサイト、タルク等が塗られています。洗剤の中にはゼオライト、胃薬の中には炭酸カルシウムが、化粧品の中にはマイカやタルクが基材として使われています。このように生活の中で鉱物が大量に使われています。これらの鉱産資源は安価で大量供給が可能であります。その一方で鉱物合成という産業が成立しているのも事実です。合成鉱物とはどのような特徴があるため製造されるものなのでしょうか。天然と合成の最も大きな差は系の純度です。天然では反応系に様々な要素の混入があります、しかし合成なら要素を管理し目的に応じた純粋な鉱物相を作ることができるのです。

今回は産業上大量に用いられている鉱物の一つであるマイカについて説明いたします。マイカとは和名で雲母のことで様々な種類があります。紛らわしいのでここでは合成のものをマイカ、天然のものを雲母と呼ぶことにしましょう。マイカはフィロケイ酸塩鉱物雲母族に属する板状結晶で底面に完全な劈開を持っていることが特徴の鉱物です。その構造は同じ向きを向いたSiO₄四面体の六員環が連なった四面体層の対に八面体層がはさまれたタブレットと呼ばれる複合層が積層してなっています(図1)。四面体層のSiはその一部をAl³⁺、Fe³⁺、B³⁺等の3価やGe⁴⁺等の4価の陽イオンで置き換わる場合も

あります。八面体層にはLi⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Fe³⁺等の陽イオンを含んで5~6価になっています。タブレットは負の電荷を持っており層間にK、Na等のアルカリ金属陽イオンを持ちます。ここが弱線となり劈開を生じます。このような鱗片状の結晶形状がマイカの最大の特徴です。

マイカを合成すると遷移金属や重金属を含まない無色透明な純粋結晶を作ることができます。逆に微量の金属を混ぜることでマイカの色や機能を制御することもできます。また、マイカの層間イオンをK⁺ではなくNa⁺やLi⁺にすることでスメクタイトのような膨潤性を持たせることもできます。このような特性を出せることで鉱物合成という産業に価値が与えられているのです。

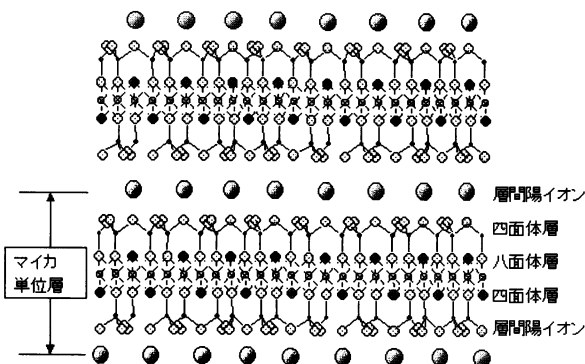


図1 マイカの結晶構造

2. マイカの合成

2.1. マイカ合成の歴史

マイカの合成研究が始められた当時、天然雲母は電気絶縁材料として重要な資源でありましたが、その産出がインド亜大陸、ブラジル、カナダ等に偏在しているため、雲母資源に不足していた米国、ドイツ、ソ連、日本等において雲母を人工的に合成しようとする研究がはじめられました。

合成マイカの歴史は偶然から始まりました。鋳物の製造には融鉄から珪酸質の不純物を除去するのに螢石(CaF_2)を用います。1954年ドイツのForchhammerは鋳滓中にキラキラしているものを見つけ、調べたところマイカであることを発見しました。この発見によりフッ素型マイカは常圧で合成することができることがわかったのです。その後、水熱法、熔融法で電気絶縁材料用に大結晶を合成する研究が盛んに行われていました。しかし、1960年代から有機系やセラミックス系に安価で加工しやすい電気絶縁材料が開発されマイカの用途とはなくなってしまいました。しかし、マイカの特徴は電気絶縁性だけではなく、以降はマイカの鱗片状の結晶であるという形状を特徴とした粉体としての応用が研究されています。

2.2. マイカの産状と合成方法

天然におけるマイカの産状は大別して3通りあります(図2)。1つは花崗岩やペグマタイト等の火成岩中で見られる白雲母、黒雲母、金雲母に代表されるメルト成長です。もう一つは片麻岩やホルンフェルス等の変成岩で見られる黒雲母、金雲母のような接触変性です。最後の一つは絹雲母(セリサイト：鉱物学的にはイライト)に見られる地層が熱水により風化してできる熱水変質です。これら3つの産状にそれぞれ対応する合成方法が考えられています。熱水変質に対しては水熱合成、接触変性に対しては固相反応合成、メルト成長に対しては熔融合成が考えられています。

水熱合成とはオートクレーブの中で水ガラス、水酸化

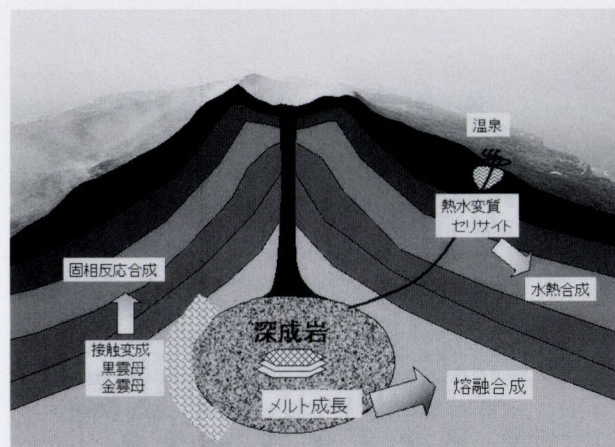


図2 雲母の産状とそれに対応するマイカの合成方法

アルミニウム、水酸化マグネシウム等を原料にして溶液成長させる方法であります。この方法の特徴は高压下での水系の反応なのでOH型のマイカが得られることです。また、生成物の純度は高いものの反応系の濃度が薄いため、結晶は小さく収率が低くなります。オートクレーブを用いるため量産するには設備負担が大きくなります。そのため19世紀末から20世紀前半までは盛んに研究されていましたが、現在、水熱法でマイカを合成しているメーカーはありません。

固相反応合成は同じ2:1型構造を持つタルクをホストとし、アルカリ珪フッ化物と混ぜて熱処理することでトポタキシーによりマイカに変性させる合成方法です。この方法の特徴は1,000°C以下の低温の熱処理で合成できること、不純物が比較的少ないこと、出発物質のタルクの粒度により生成するマイカの粒度を制御することができ、そのため合成物が粉体で得られること等があげられます。固相反応合成は常圧下での反応なので得られるマイカは全てフッ素雲母です。タルクをホストとしていきますので得られるマイカ種は四珪素雲母のみです。また、固相での反応なので大形結晶は得にくくなります。

熔融合成は珪砂(SiO_2)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、珪フッ化カリ(K_2SiF_6)、珪フッ化ソーダ(Na_2SiF_6)等の工業原料を加熱し約1,500°Cで融かし、冷却して結晶化させる合成方法です。この方法の特徴は反応系の濃度が高いため収率が高くなります。また、原料を完全に溶かしているため系の均一性が高く高純度結晶が得られます。熔融合成は常圧で行う合成方法なのでOH型のマイカは作る事ができず、すべてフッ素型になります。1,500°Cもの高温での熔融を行うため炉材の損耗が大きくなります。図3には代表的な熔融方法として電極棒を融液に入れ通電し、抵抗発熱により融解する内熱式電気炉を示しています。

天然で産出する代表的な雲母と合成でできるマイカ種を表1に示します。ここでは都合により熔融合成マイカについて主にお話いたします。

表1 代表的なマイカの種類(太字は熔融合成できるマイカ種)

天然マイカ	
金雲母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	メルト成長
白雲母($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	メルト成長
セリサイト($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	熱水変質
合成マイカ	
フッ素金雲母($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
	固相反応
K四珪素雲母($\text{KMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
Na四珪素雲母($\text{NaMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
Naテニオライト($\text{NaMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
Liテニオライト($\text{LiMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
その他の層状ケイ酸塩	
天然スメクタイト	
モンモリロナイト ($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	続成変質 熱水変質
合成スメクタイト	
Naヘクトライト($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	水熱合成
($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
Liヘクトライト($\text{Li}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	水熱合成
($\text{Li}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)	熔融合成
サポナイト($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{2.67}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	水熱合成

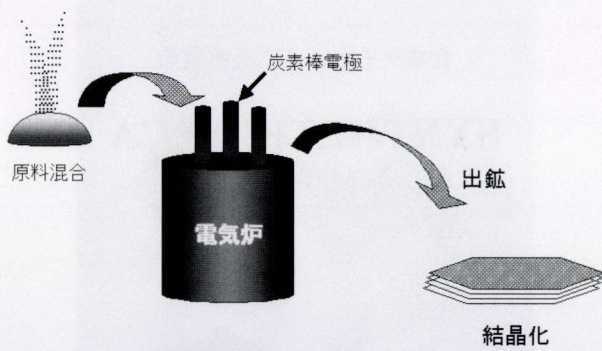


図3 マイカの熔融合成方法

3. マイカの種類と特徴

熔融合成マイカの中で最も大きな結晶ができる鉱種はフッ素金雲母です。金雲母と名前がついていますが色の原因となる遷移金属が含まれていないので無色透明の純粋結晶です。フッ素金雲母は化学的純粋性が高く、特に重金属の混入は1ppm以下で、鉄の含有量は100ppm以下で天然雲母の1/100以下の無色透明の純粋結晶です。また、天然雲母は600°C付近で結晶水を放出してアモルファス化するのに対してフッ素金雲母はOH基が全てフッ素基で置き換えられているので高温でも脱水分解を起こさず1,100°Cまで安定です。熔融合成においては結晶化率が高くほぼ100%のフッ素金雲母ができます。冷却速度の制御をすることで単結晶サイズは制限なく、原理的には数mの単結晶を作ることにも可能です。種結晶法と坩堝降下法の併用による単結晶合成の技術は1960年代の初めにわが国の科学者により世界に先駆けて開発されました(図4)。

フッ素金雲母結晶のモース硬度は3.4で天然金雲母より少し硬めです。そのため粉砕するとき薄く剥がれやすくアスペクト比が大きくなる特徴があります。その他、合成マイカと天然雲母の代表特性値を表2に示します。

K四珩素雲母は天然では産出しないタイプのマイカです。K四珩素雲母はフッ素金雲母のように大きな結晶を作りません。その代わり結晶が柔らかい特徴を持っています(表2)。K四珩素雲母はクリストバライト、角閃石等を共成することがあります。これらの合成マイカは非膨潤性で水と接触しても変化を起こさないタイプのマイカです。

それに対して以下に述べる膨潤性マイカはスメクタイ

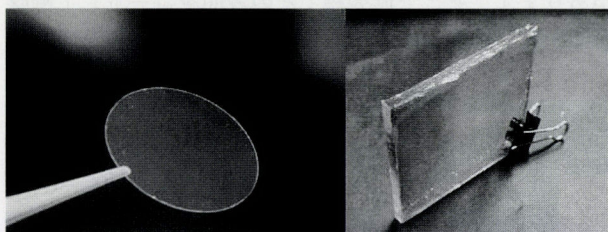


図4 熔融合成によるマイカの単結晶写真

左) マイカ基板, 右) 単結晶板 (伊藤機工(株)提供)

表2 合成マイカと天然雲母の特性値

性質	天然雲母		合成雲母	
	白雲母	金雲母	フッ素金雲母	四珩素雲母
比重 (g/cc)	2.7~3.0	2.7~2.9	2.85	2.65
硬度 (Mohs)	2~3	2~3	3.4	3.0
抗折力 (kg/mm ²)	23.5~26.5	10~13	-	-
引張強度(kg/mm ²)	35~39	20~28	27~31	-
弾性率 (kg/mm ²)	16,000~21,000	-	17,500	15,000
屈折率	α	1.55~1.57	1.53~1.59	-
	γ	1.58~1.61	1.56~1.63	1.55~1.56
脱水温度 (°C)	700~900	800~980	なし	なし
最高使用温度 (°C)	550	800	1,100	800
熔融温度 (°C)	-	-	1,375	1,250
比熱 (cal/g·°C)	0.208	0.206	0.2	0.2
熱膨張係数 (×10 ⁻³ /°C)	//	8.8	10~90	6~14
	⊥	17	280	15~20
体積固有抵抗 (Ω cm)	>10 ¹⁴	-	8×10 ¹³	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵
誘電率 (1MC)	5~9.3	5.4~5.8	6.2	6.2
耐電圧 (kV/mm)	-	25~70	-	>25

トのように水と接触すると結晶の層間に水分子を吸着して膨潤し、ついにはバラバラになって水中に分散する特徴をもったマイカです。その代表的な鉱種であるNa四珩素雲母も天然では見られません。熔融合成ではNa四珩素雲母はクリストバライト、角閃石等を共成します。層間に位置するNaイオンはその50%がイオン交換性を持っています。結晶は10~20μmで天然スメクタイトと比較して結晶が大きいので分散すると500~1,000もの高アスペクト比をもつことが最大の特徴です。Na四珩素雲母は乾燥状態では9.6Åの底面間隔ですが大気中の水蒸気を吸着し、d001=12.6Åの一水層状態をとります。さらに水を加えると層間に水分子を取り込み、水中に分散します。また、粒子が大きいので一定濃度での分散系の粒子数は少なくなるため粘度は高くならず、高濃度懸濁液が調整できることが特徴です。四珩素雲母はK、Na型は合成することができますがLi型に配合してもリシア輝石ができてしまいLi型四珩素雲母にはならないことがわかっています。

Naテニオライトは膨潤性マイカの中で最も結晶化率が高く、陽イオン交換容量(CEC)は理論値通りの約250 meq/100gを持っています。しかし、Naテニオライトは水分子を吸着し膨れますが、バラバラにはならない限定膨潤型です。Liテニオライトも結晶化率は高いのですが、Na型と違って水中で粒子がバラバラになって分散する自由膨潤タイプで、膨潤力も高いタイプです。

マイカではありませんがスメクタイトの一種であるフッ素ヘクトライトも熔融合成することができます。天然スメクタイトと比較して熔融合成したヘクトライトは粒子系が10~20μmと大きいことが特徴です。Na四珩素雲母より粘度は高くなります。ヘクトライトは層間の陽イオン価がマイカの1/3ですので、マイカと比較してCECは低くなります。

水に分散した膨潤性マイカ粒子は面の大きさは~10μm、厚さ2~10nmの薄片粒子です。これらのマイカ粒子は結晶表面に酸素原子が並んでいて、負の極性を持っています。この極性により水分子と水和して電気二

重層と呼ばれるコロイド状態を形成し、電気的な反発力で沈まなくなります。マイカ粒子は可視光の波長より大きいので分散しても白濁しており透明にはなりません。マイカ分散液はアスペクト比の大きな粒子を高濃度に分散できるので潤滑性、耐磨耗性に優れています。また、分散したマイカ粒子はアスペクト比が高く、負の電荷を持っているので陽イオンをポンドとした面対面の凝集力によりフィルムを形成する性質を持っています。

ここまでは水系でのお話でした。膨潤性マイカは層間のアルカリイオンと水の親和力で水分子を引き付けその浸透圧で膨潤するのですが、層間陽イオンを溶媒に親和性の高い有機イオンに置き換えることで有機溶媒や溶融樹脂に膨潤するように改質することができます。スメクタイト等の交換性陽イオンを持つ粘土鉱物はある種の有機陽イオンを層間に取り込み複合体を形成することは古くから知られています。膨潤性マイカもそれらの粘土鉱物と同様にマイカ/有機複合体を形成します。マイカと複合体を形成する有機物として代表的なのは四級アンモニウムです。イオン化した四級アンモニウムを水系マイカ懸濁液に加えると疎水的なアンモニウムイオンはマイカの層間に入り込みアルカリイオンと置換して有機マイカとなります。有機マイカは有機物と相性の良い有機溶媒や溶融樹脂中で膨潤するようになります。

4. 合成マイカの用途

4.1. フッ素金雲母の応用

合成マイカの中でフッ素金雲母は大きな結晶をつくるのが特徴です。その形状は合成時には直径1～10cm程度の結晶の集合体で生成し、粉末にすると鱗片状の外形をしています。そのアスペクト比は大きさにもよりますが15～100ほどです。

このようなフッ素金雲母の高アスペクト比粉末はアルミニウムや銅等の低融点金属の鑄造、樹脂成形等の離型剤に用いることができます。

樹脂に混ぜることで寸法安定性や耐熱性向上に効果があります。マイカの表面はもともと親水性なのでカップリング剤等で表面を処理し、親油性に改質することでより一層効果をあげることができます。

鋼材を溶接するときには接着面を強固にするために溶接棒と呼ばれる鉄材を溶着して肉盛しますが、皮膜を作るために無機フィラーを配合します。このときOH基を持つフィラーでは水素が金属組織に混入し脆くしてしまいます。フッ素金雲母はOH基を持っていないので効果的な低水素型溶接棒として用いられています。

フッ素金雲母の鱗片状の純粋結晶は化粧品基材としても有用です。アスペクト比の大きなフッ素金雲母は肌へののりがよく、無色透明の結晶は肌をくすませず、近年流行の「素肌っぽさ」を演出するのに必要です。図5に合成マイカと天然金雲母の色の違いを示します。結晶としても違いは明らかですが粉末に加工した後は色の違い



図5 合成マイカと天然雲母（金雲母）の色の違い
上) 単結晶, 下) 粉末

だけでなく光沢、くすみがはっきりと違って見えます。

結晶表面をシリコンオイル等で処理し、汗による化粧崩れの防止など様々な機能を付与することも行われています。また、合成マイカの特徴として組成を変えることができます。八面体の Mg^{2+} を Fe^{3+} に変えることで紫外線吸収能を付与したフッ素金雲母も用いられています。フッ素金雲母はこれらの特徴を生かしてファンデーション、口紅、頬紅、マニキュア等多くの化粧品に基材として使われています。2003年より化粧品には原料表示が義務付けられており、箱書きに「合成金雲母」と記載されています。

無色透明のフッ素金雲母はパールマイカ顔料の基材としても有用です。パールマイカとは真珠光沢を再現した人工顔料です。マイカ粒子を酸化チタン皮膜で覆い屈折率の差の大きい界面を作り反射を起こしやすくします。パールマイカの粒子を塗布するとアスペクト比の大きいマイカはコート層の中で配向し、規則的多重反射を人工的に作り出し、真珠様の光沢を醸し出すのです。パールマイカは酸化チタン皮膜の厚みを変えることで反射光の干渉を起こさせ発色させることができます。これらの反射光で表現されるパールマイカ顔料は基材に無色透明のフッ素金雲母を用いることでくすみのないよりクリアな色の表現が可能となります(図6)。パールマイカはルチルやアナターゼ型の光触媒活性を持つ無機物層が粒子表面に出ているため長期間日の光にさらされているとマトリックスの樹脂を劣化させて変色させてしまうことがあります。そこで無機物でその表面をコートして触媒機能を封じ込める耐候性処理を施しています。このよう

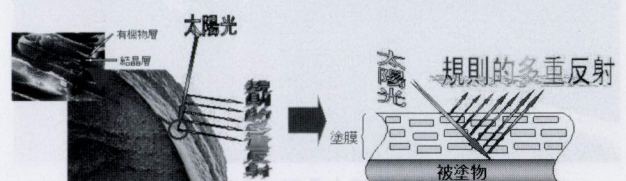


図6 真珠光沢の原理とパールマイカによる真珠光沢の再現

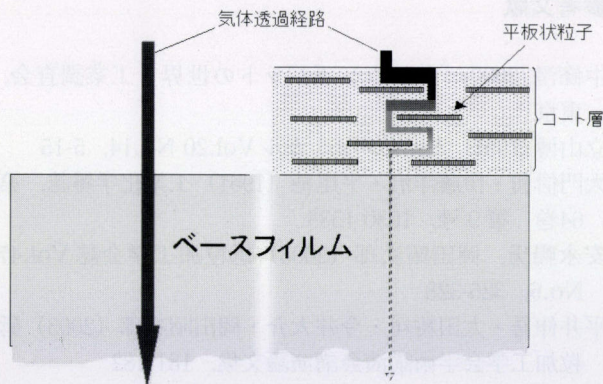


図7 平板状粒子のガスバリアメカニズム

左) ベースフィルムのみ, 右) マイカ含有コート層を施した場合

なパールマイカは自動車や携帯電話の塗装や包装容器、化粧品等様々な分野でその光沢を演出しています。

フッ素金雲母は鱗片状の結晶であり高温では焼結する特性を持っているのでマシナブルセラミックス(研削可能なセラミックス)の充填材にも用いられています。

4.2. K 四珪素雲母の応用

K 四珪素雲母は結晶の柔らかさを生かして固体潤滑剤として用いられます。固体潤滑剤としてK 四珪素雲母はその鱗片状の形態により対象物の間に入り込み、ぶつかる衝撃を結晶を崩壊させて吸収するクッション性を発揮します。

また、構造中にカリウムとフッ素を持っている K 四珪素雲母は潤滑とは反対の研磨の効果も持ち合わせています。もともと天然砥石には雲母が入っていました。現在は良質の天然砥石は枯渇しており合成による再現の研究が盛んに行われています。近年、K 四珪素雲母を配合した合成砥石の研究が報告されています。K 四珪素雲母による研磨技術は半導体の基板に用いられるシリコンウエハーの研磨にも応用が検討されています。現在、シリコンウエハーは濃い KOH を含むコロイダルシリカ溶液で研磨しています。これには濃いアルカリ溶液を用いるため、廃液に環境負荷の問題がありました。しかし、K 四珪素雲母は結晶中に K を持っているため研磨の接触点において結晶の崩壊により K^+ イオンを放出し、シリコンを融着して剥がすように研磨します。濃 KOH 溶液を必要としないので作業上、環境上の負荷を減らすことができます。

4.3. 膨潤性マイカの応用

Na 四珪素雲母は水に分散すると超高アスペクト比であるのでフィルムにコーティングすると高いバリア性を発揮します。食品は酸素により油分が酸化し風味を落とします。また、水蒸気により湿気することもあります。酸素と水蒸気が食品の価値を落とす大敵なのです。しかし、これまで食品包装用に用いられてきた塩素系フィルムは燃やすとダイオキシンを発生するため近年使用が避

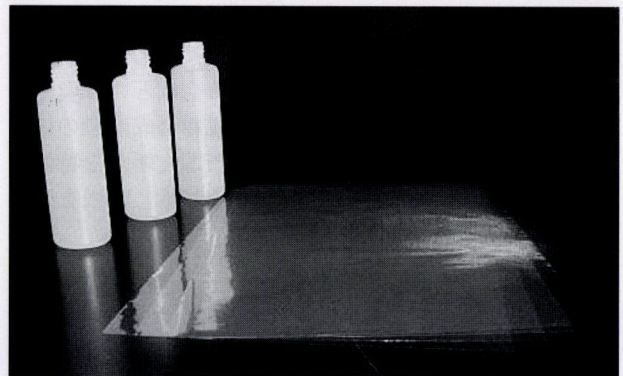


図8 マイカ含有コーティングフィルム(右)とナノコンポジット包装容器(左)

けられるようになってきました。代替としてバリア材を塗布したポリオレフィンフィルムが考案されました(図7, 8)。その機能はバリア材のアスペクト比に逆相関をもちます。つまり、アスペクト比の大きなフィラーがバリア材として優れているのです。また、Na 四珪素雲母は粘度が低いため、水溶性樹脂と混ぜた塗工液を高濃度にする事ができ、乾燥コストを少なくできるメリットがあります。食品以外にもマイカコートバリア素材は展開されてきています。

Na 四珪素雲母を有機交換処理した有機マイカは有機溶媒に膨潤してチキソトロピック性を示すので、増粘剤、タレ防止剤としても用いられています。微分散した平板状のマイカ粒子は乾燥時に配向するので皮膜硬度向上の効果も見られます。その他、グリースの増稠剤としても用いられています。OH 基を含まない有機マイカはグリースの耐熱性、耐久性向上の効果もあります。

有機マイカはポリマー中に分散させてナノコンポジット化することも可能です。樹脂と相溶性の高い有機物を層間に導入した有機マイカは溶融樹脂中で膨潤します。膨潤したマイカを混練することで樹脂中に微分散したマイカ/ポリマーナノコンポジットをつくる事ができます。マイカの表面は極性が高いため極性の高い樹脂には相性が良いのですが、極性の低い樹脂には十分に効果を発揮することができません。そこで酸変性樹脂などの接着樹脂を用いて密着効果の改善を図る方法が考えられています。Na 四珪素雲母は粒子が天然粘土鉱物と比較して1~2桁大きく、アスペクト比が500~1,000と大きいことが特徴です。そのため透明性は低くなりますが、Na 四珪素雲母の高アスペクト比粒子が樹脂中に分散することで高剛性、高バリア性が期待できます。このような特性は包装容器等に応用が期待されます(図8)。

5. まとめ

マイカという産業上幅広く用いられている鉱物について合成することによってどのような特徴を出すことができ、どのように応用されているかを述べてまいりまし

た。合成により高純度結晶，大結晶，高アスペクト比等様々な特性を付与することができ，様々な応用技術が開発されてきました。それによりマイカ合成という産業が成長してきたのです。合成マイカは鉱物合成産業のほんの一部です。地球の恵みである鉱物資源と新たな特性を付与することのできる鉱物合成という技術に未来を感じとっていただければ幸いです。

参考文献

- 中條澄 (2000) 「ナノコンポジットの世界」 工業調査会，東京
- 立山博 (1991) ファインケミカル Vol.20 No.14, 5-15
- 大門信利・伊藤洋治・平尾穂 (1961) 工業化学雑誌，第64巻 第9号，1530-1533
- 安永暢男，岡田昭次郎 (2003) 砥粒加工学会誌 Vol.47 No.6, 326-328
- 平井伸吾・太田耕司・今井大介・岡田昭次郎 (2003) 砥粒加工学会学術講演会講演論文集，181-182