

リチウムアルミノケイ酸塩結晶の超低熱膨張特性 Ultra-low Thermal expansion property of Lithium Aluminosilicate

小林雄一[†], 片山正貴[†], 加藤美佳[†]
Yuichi Kobayashi,[†] Masaki Katayama[†] and Mika Kato[†]

Abstract Thermal reaction of petalite (LiAlSi₄O₁₀) and petalite/kaolin mixtures were examined with respect of phase change of petalite to spodumene (LiAlSi₂O₆) via metastable β -quartz solid solutions and of thermal expansion properties. By a thermal reaction of petalite with silica and alumina, β -quartz solid solutions appeared in wide temperature range between 1000 and 1200°C. Ultra-low thermal expansion property of β -quartz solid solution is expected to perform in many applications as superior thermal shock resistant materials.

1. 緒言

セラミックス材料は、一般に融点が高く耐熱性に優れている反面、アルミナやジルコニア等の熱膨張係数は大凡8~12×10⁻⁶/K程度と幾分大きいために耐熱衝撃性に劣るとされている¹⁾。近年、セラミックスの生産に不可欠な高温熱処理工程は、大量の化石燃料または電力を消費している事から、この熱処理工程を短縮することや焼成温度を下げるための研究が活発に行われている。熱処理時間を短縮するためには、迅速に昇温または冷却することが必要である。したがって耐熱衝撃性に優れた焼成治具が重要になる。

ユークリプタイト (LiAlSiO₄) やスポジューメン (LiAlSi₂O₆)^{2,3,4)} のリチウム系珪酸塩結晶は、極めて熱膨張係数が小さいために耐熱衝撃性に優れていることから、熱処理用治具等に利用されてきた。これら結晶の化学組成は厳密に制御することが必要であり、純度の高い原料配合物を高温で熔融してガラスとし、結晶化させることによりセラミックス材料として利用されている。一方、天然のリチウム珪酸塩結晶であるペタライト (LiAlSi₄O₁₀) は熱処理によってスポジューメン結晶を生成し低熱膨張化するために、耐熱食器等の生産に使用されているが、共存するアルカリ珪酸塩のために幾分熱膨張が高くなり、スポジューメン結晶の低熱膨張特性を発揮できていない。

筆者等は、ペタライト結晶の熱処理過程において、ユークリプタイトやスポジューメン結晶とは異なるタイプの結晶 (β -石英固溶体) が析出し、多結晶焼結体の熱膨張係数が特異

的に小さくなる現象を見いだした。ペタライトの加熱過程での結晶化の際、析出温度やその速度に及ぼすアルミナやシリカの影響について詳細に検討したので報告する。

2. 実験

2.1. 原料

使用した原料の化学組成を表1に、鉱物組成を表2に示す。リチウム含有珪酸塩原料であるペタライトは南アフリカ産であり、長年継続的に輸入しているため入手は容易である。

Table 1 Chemical composition of raw materials

Components	Petalite	N.Z.Kaolin
SiO ₂	75.30	49.07
Al ₂ O ₃	17.20	36.05
Fe ₂ O ₃	0.12	0.24
TiO ₂	0.00	0.08
CaO	0.00	0.03
MgO	0.00	0.01
Li ₂ O	4.16	0.00
K ₂ O	0.51	0.08
Na ₂ O	0.51	0.17
Ig.loss	2.20	13.81
Total	100.00	99.54

(%)

少量のカリウム長石およびナトリウム長石を不純物として含むが、ペタライトとしての純度は約85%である。一部のペタライト粉末は、アルミナボールミルにより所定時間湿式粉碎して使用した。また、カオリン質原料としてはニュージーランドカオリン

[†] 愛知工業大学工学部応用化学科(豊田市)

を使用した。サブミクロンの柱状ハロイサイト結晶からなり、不純物として約6%の石英を含んでいる。

Table 2 Mineral composition of raw materials

Minerals	Petalite	N.Z.Kaolin
Petalite	85.28	0
K-feldspar	3.01	0.47
Na-feldspar	4.32	1.44
Kaolin	4.09	90.2
Quartz	1.56	5.71
Total	98.26	97.82

(%)

カオリンは一部水篩法により $1\ \mu\text{m}$ 以下に分級精製し石英を除去した。以後、未処理のカオリンを NZu, $1\ \mu\text{m}$ 以下に分級精製処理したカオリンを NZ1 と記す。

2.2. 試料調製

ペタライトとカオリンを、4:6, 6:4 の割合で秤量し、20分間超音波照射下にて湿式分散混合した。アルミナゾル及びシリカゾル添加試料も同様に超音波照射下にて湿式分散混合した。その後、乾燥した混合粉末を 0.5t/cm^2 の圧力で一軸加圧成形した。

成形体は 1000°C までは $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 1000°C 以上では $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、所定の温度で1時間保持した後炉内放冷した。

2-3 測定方法

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で測定した。また、(株)リガク製の粉末X線回折装置 RAD-RX を使用して生成結晶相を確認し、以下の JCPDS カードの内容を参考に同定し、生成量は指定の回折線のピーク高さを使用した。なお、結晶毎の増減については比例関係が認められるが、結晶種毎にピーク高さが異なるため、結晶間相互の生成量比を示すわけではない。

結晶相	JCPDS 番号	$2\theta / ^\circ$	略記号
Petalite	14-0090	23.8	P
Quartz	46-1045	20.8	Q
Mullite	15-0776	40.8	M
β -Spodumene	35-0797	28.3	Sp
β -Quartz	31-0707	19.9	β -Q

3. 結果と考察

3.1 ペタライトの加熱変化

原料のペタライト結晶を各温度で熱処理した場合の粉末X線回折パターンを図1に示す。また回折線の高さを図2に示す。 1000°C 以下ではペタライト及び共存結晶である石英、長石が観察された。 1050°C では、 β -石英固溶体(以後、単に β -石英と記す)及びわずかにスポジューメンが観察され、 1100°C では β -石英は消失してスポジューメンと石英が観察さ

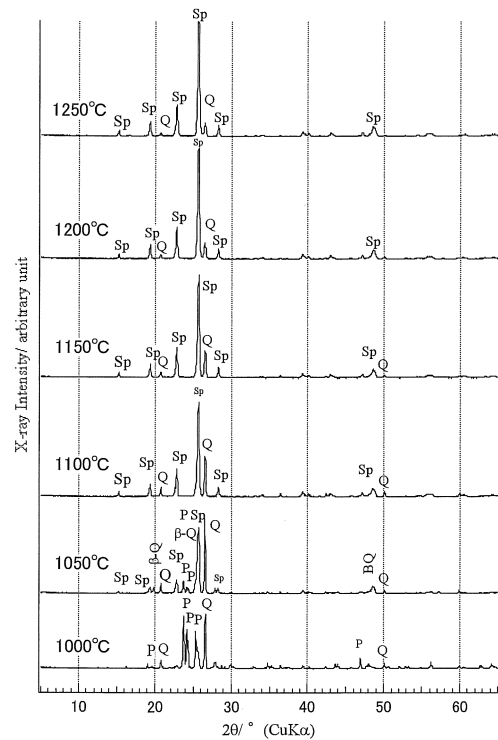


Fig.1 X-ray diffraction patterns of heat-treated petalite

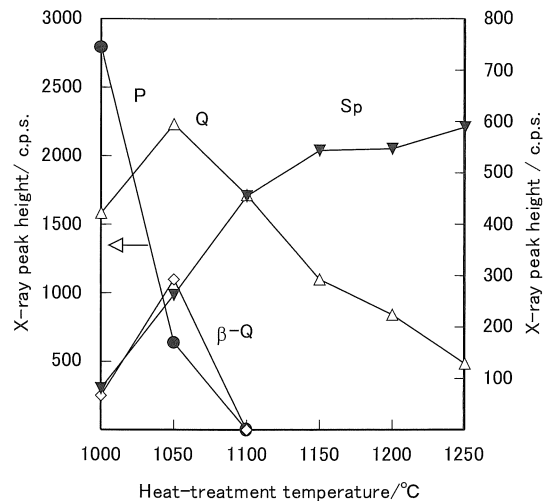


Fig.2 Phase change of heat-treated petalite

れた。したがって、ペタライト単相の熱処理では β -石英を主相とした焼結体を得ることは困難である。ここで生成する β -石英は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスをある限られた条件下で熱処理する場合に生成することが知られている準安定な結晶相であるが(いわゆる結晶化ガラス)、詳しい化学組成や結晶構造については報告されていない。

3.2 ペタライト-カオリン混合物の加熱変化

未粉碎のペタライトと NZu カオリンの配合比が 6:4 の試料を 1000℃～1250℃で熱処理した焼成体の生成結晶相を図 3 に示す。β-石英は 1050℃でその生成が観察され、温度の増加とともに急激に生成量が増加した。1150℃で β-石英は最大となり、わずかにスポジューメンが観察された。1200℃では再び β-石英はほとんど消失し、スポジューメンが主相とな

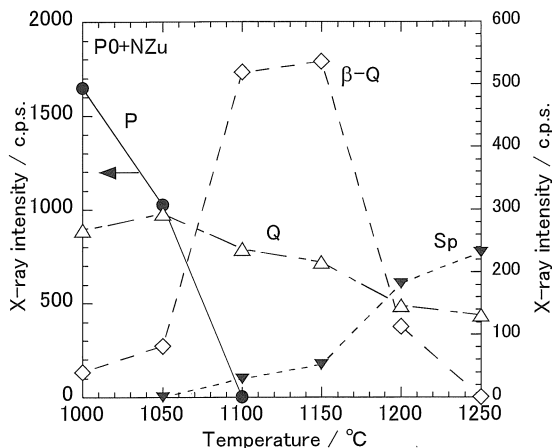
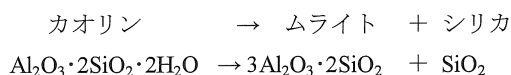


Fig.3 Phase change of mixtures with petalite (P-0) and kaolin (NZu)

った。原料であるカオリン中に共存する石英が全温度範囲で観察されるが、温度の増加とともに僅かずつ減少した。筆者等の研究によれば、カオリンの熱分解によって 1000℃以上でムライトが生成し、温度の増加とともに徐々に増加する。カオリンの分解によってムライトが生成する際、次式に示すように余剰のシリカが生成する。



カオリンを 1100℃～1250℃の範囲で加熱すると、生成するシリカは非晶質であることが報告されている。したがって、ここで生成する非晶質シリカ(一部アルミナ成分を溶解している)やムライトとして結晶化できなかったアルミナが β-石英の安定化に寄与したものと推察される。

得られた焼結体の熱膨張曲線を図 4 に示す。未反応のペタライトの熱膨張率はそれほど小さいわけではない上に、カオリン原料中に含まれる石英やクリストバライトの熱膨張率が大きいために、1000℃で熱処理した試料の熱膨張曲線は高膨張側にある。一方、熱処理温度の増加と共に曲線は徐々に低熱膨張側にシフトし、β-石英の生成量が多い 1100℃で最も低い熱膨張性を示すことが明らかになった。スポジューメンは β-石英より幾分熱膨張率が大きいため、1200℃以上で再び曲線は高膨張側へシフトした。

表 3 に示すように、ここで得られた $1 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下の熱膨張係数は、ペタライト-カオリン系の熱膨張係数の報告例と比較して極めて低い値である。

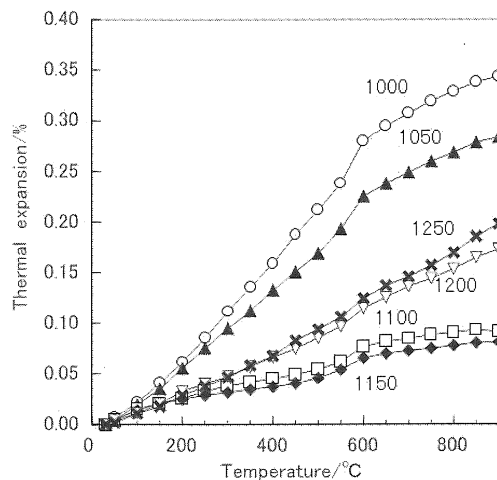


Fig.4 Thermal expansion curves of specimens (P-0 +NZu) heat-treated at various temperatures.

Table 3 Thermal expansion coefficient of specimens (P-0 + NZu) heat-treated at various temperatures

Temperature / °C	T.E.C.($10^{-6}/\text{°C}$)
1000	3.9
1050	3.3
1100	1.1
1150	0.9
1200	2.0
1250	2.3

3.3 粉碎の効果

ペタライトとカオリンの反応性を検討するため、ペタライト粉末を予め 6 時間粉碎し、NZu カオリンとの混合物の加熱過程について検討した。結晶相の変化を図 5 に示す。微粉碎化とともに 1050℃で生成する β-石英の量が幾分増加したが、他の結晶相の生成・消失挙動に変化は観察されなかった。

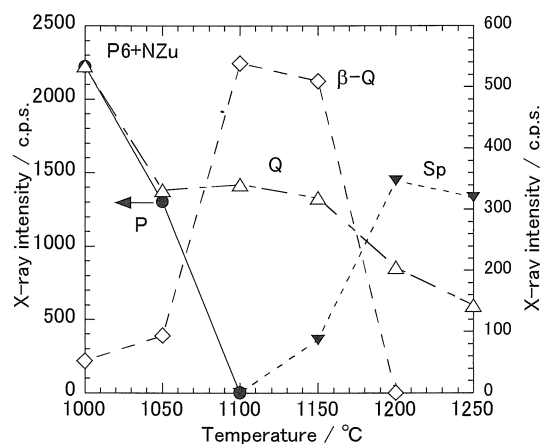


Fig.5 Phase change of heat-treated mixture (P-6 +NZu)

ペタライトの粉碎時間を変えて調製した試料の熱膨張係数の変化を図 6 に示す。粉碎時間は P-18 (18 時間粉碎したペタライト) のように記した。1100°C まで熱膨張係数は低下し、β-石英が減少し始める 1150°C を越えると再び熱膨張係数は増加した。X 線回折による β-石英の生成量に大きな相違は観察されなかったにもかかわらず 1100~1150°C の範囲では P-0 および P-6 試料の熱膨張係数が最も低かった。

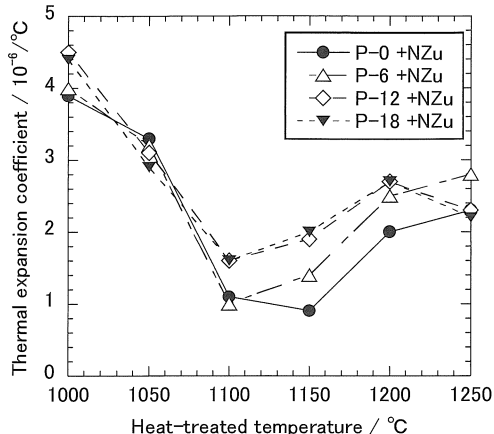


Fig.6 Thermal expansion coefficient of heat-treated specimens

これらの熱処理条件では、試料はほとんど焼結・緻密化しておらず、多孔質状態である。そのため微構造観察が困難であった。結晶相の構成が変わらなくても熱膨張係数が変化する理由の一つに、結晶の熱膨張異方性に基づくマイクロクラックの発生が挙げられる。β-石英の結晶構造は、その X 線回折パターンが石英に類似していることから、六方晶系であると推察される。したがって a 軸及び c 軸の熱膨張異方性が大きく内部応力が粒界強度を超えたため、マイクロクラックが発生したものと推察される。ペタライト結晶が粗粒子の場合 (P-0 や P-6 等) は生成する β-スポジューメンも大きく成長していると推察され、この粒界強度は小さくなる。熱膨張異方性と冷却温度差に依存して発生する内部応力は粒子径に依存しないため、P-0 および P-6 の熱膨張係数が最も低くなったと推察される。

3.4 カオリンの精製による効果

これまで使用してきた NZu カオリンは、質量比で約 5% の石英を含んでいる。図 4 の熱膨張曲線から、石英の α-β 転移に基づく熱膨張率の急激な増加が観察された。膨張係数を一層下げるために、カオリンを分級精製して石英分を除去した NZ1 を使用して試料を調製した。X 線回折の結果を図 7 に示す。石英の回折線強度は低下し、分級操作によって石英成分が除去できたことが分かる。また、ペタライトから β-石英への転移も幾分低温へシフトした。これらの試料の熱膨張曲線を図 8 に、室温から 900°C までの熱膨張係数を表 3 に示す。

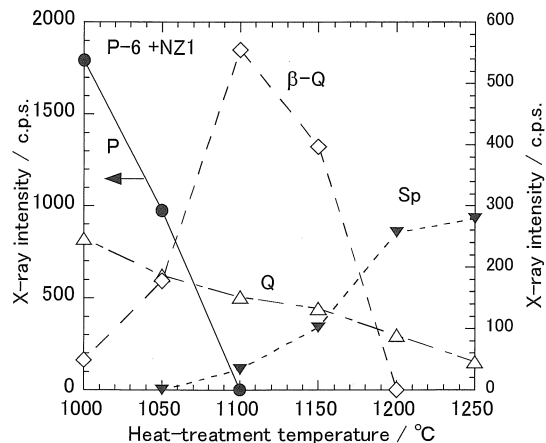


Fig.7 Effect of purification of kaolin on thermal reaction

1050°C から 1250°C の温度範囲で低い熱膨張特性を示した。また、1100°C で熱処理した試料はこれまでで最小値の熱膨張係数 $0.30 \times 10^{-6}/\text{°C}$ を得ることができた。特に顕著なのは、室温から 400°C までほとんどゼロ膨張であり、温度変化に対する寸法精度が要求される構造用セラミックスへの応用も期待される。

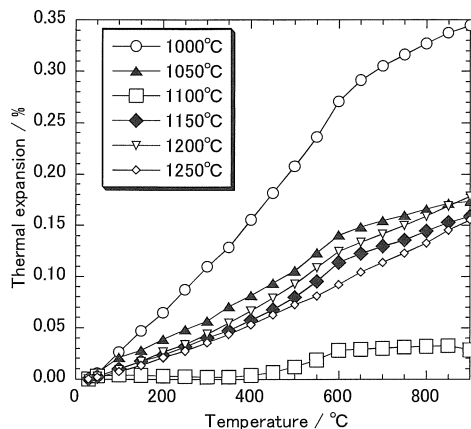


Fig.8 Thermal expansion curves of sintered specimens with a mixture of P-0 and NZ1.

Table 3 Thermal expansion coefficient of sintered ceramics heat-treated at each temperature

Temperature / °C	T.E.C.($10^{-6}/\text{°C}$)
1000	4.0
1050	2.0
1100	0.30
1150	1.8
1200	2.0
1250	1.8

3.5 β -石英安定化のメカニズム

ペタライト単独 (P-0, P-6), カオリンとの混合物の場合を比較して β -石英とスポジユメンの回折線高さを図 9, 図 10 に示す。

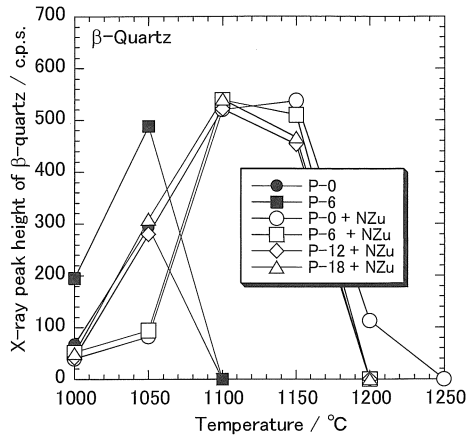


Fig.9 Effect of kaolin additives on phase development of β -quartz.

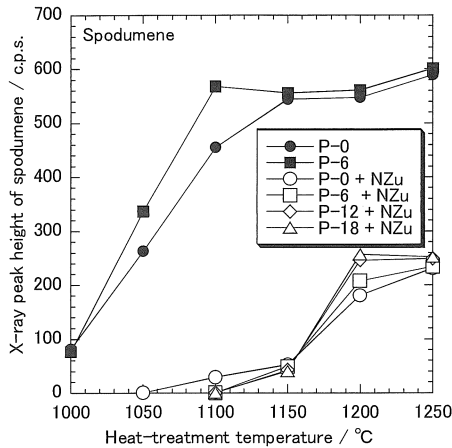


Fig.10 Effect of kaolin additives on phase development of spodumene.

ペタライトが 1050°C程度にまで加熱されると徐々に準安定な β -石英を経由して速やかに最も安定なスポジユメンに転移する。ペタライト単独ではこの準安定な β -石英が安定に存在できる温度範囲は極めて狭く、1050°Cにおいてのみ観察された。一方、カオリンとの混合物の場合は、ペタライトから β -石英への転移に大きな変化はないが、 β -石英からスポジユメンへの転移温度が高くなるために、 β -石英の安定な温度範囲が広がることが分かった。この安定化のメカニズムについて検討した。

カオリンの化学組成は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であり、500°C付近で脱水したのち約 1000°Cでは活性な非晶質物および γ -アルミナに類似した構造を有する Al-Si スピネルの混合物となる⁵⁾。この非常に活性な非晶質物は共存するペタライトとの固相反応が容易になり、 β -石英やスポジユメンへの転移速度

に影響を与えていると推察される。そこで、これらの転移速度に及ぼすカオリン分解物中の影響を明らかにするため、アルミナ及びシリカをそれぞれ単成分で添加して転移速度に及ぼす効果について検討した。ペタライトとの反応性を容易にするためアルミゾルおよびシリカゾルを選択した。これらの結果を図 11 及び図 12 に示す。

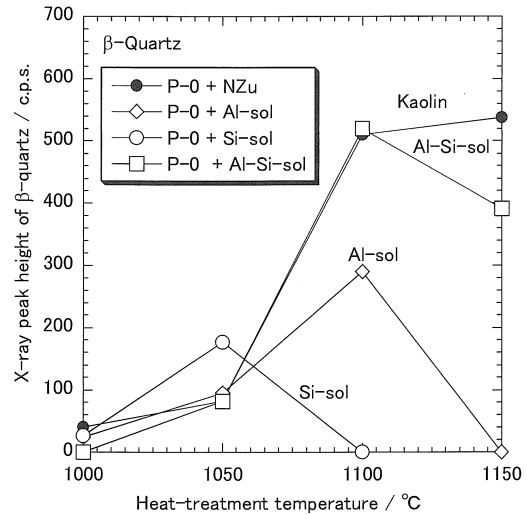


Fig.11 Effect of various additives on phase change of petalite to β -quartz.

ペタライトから β -石英への転移では、シリカの影響が最も少なく、ペタライト単独の場合と差はなかったが、アルミナはわずかに β -石英の生成温度が広がった。一方、アルミナ・シリカを並行添加した場合はカオリン配合物の場合とほとんど同じ転移挙動を示した。したがって、アルミナ・シリカ両成分がペタライトの β -石英への転移を抑制していると推察される。

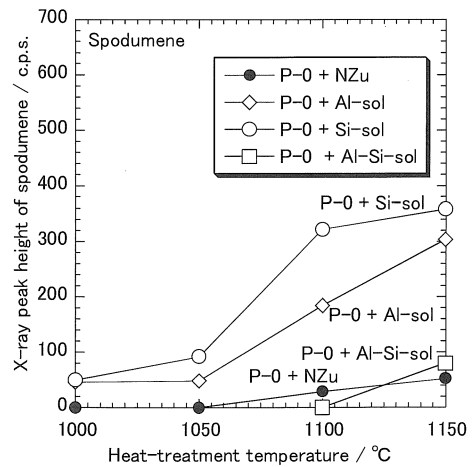
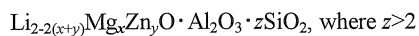


Fig.12 Effect of various additives on phase change of β -quartz to spodumene.

β -石英からスポジューメンへの転移では、シリカ及びアルミナをそれぞれ単独で添加した試料では、1050°C以上でスポジューメンの生成量が増加した。一方、アルミナ・シリカ両成分を並行添加した試料ではカオリンを配合した試料の場合と同様に、1150°Cまでスポジューメンの生成量は極めて少ない。したがって、アルミナとシリカの並行添加では β -石英への並行的固溶反応により β -石英が安定化し、スポジューメンへの転移温度が高温側へシフトしたと考えられる。

従来低熱膨張特性を示す Li- β -石英の化学組成は、広い固溶範囲を有し、 SiO_2 の増加と共に熱膨張係数は低くなると報告されている。George H. Beall 等の報告⁶⁾によれば、Li の一部を Mg や Zn で置換することも可能であり、次式で表すことが可能である。



それぞれ、 $z=2$ の場合がユークリプタイト、 $z=4$ の場合がスポジューメン、 $z=8$ の場合がペタライトである。今回確認された β -石英の化学組成は不明であるが、ペタライトから生成した β -石英の組成は $z=8$ に近いと推察され、極めて低熱膨張率であることが報告されている⁷⁾。本研究の結果はアルミナとシリカが反応することによってこの超低熱膨張特性を有する β -石英が広範囲の温度で安定になったと推察される。

4. 結論

ペタライトの β -石英、スポジューメンへの相変化について検討し、超低熱膨張特性を示す β -石英固溶体の安定化について検討した。その結果配合するカオリンが加熱されて1000°C以上で生成する Al_2O_3 - SiO_2 系非晶質物が、ペタライトから転移生成した β -石英と反応することによって、広い温度範囲で β -石英を安定化できることがわかった。

文献

- 1) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, Vol.14, No.11, 967-976 (1979)
- 2) E. A. Bush and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.42 [8] 388-91 (1959)
- 3) F. H. Gillery and E. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.42 [4] 175-77 (1957)
- 4) H. Saalfeld, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, Vol.38 [7] 281-86 (1961)
- 5) Sujeong Lee, Youg Joong Kim and Hi-Soo Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82 [10] 2841-48 (1999)
- 6) George H. Beall and Linda R. Pinckney, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82, No.1, pp5-16 (1999)
- 7) J. Petzoldt, *Glastech. Ber.*, Vol.40, 385-96 (1967)