

ゾル-ゲル法によるポルーサイト粉末の合成と熱膨張挙動

小林秀彦・寺崎敏広・森 利之*・石原千尋*・斉藤正七*・山村 博*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

*東ソー(株)新材料研究所, 252 綾瀬市早川 2743-1

Preparation and Thermal Expansion Behavior of Pollucite Powders by Sol-Gel Processing

Hidehiko KOBAYASHI, Toshihiro TERASAKI, Toshiyuki MORI*, Chihiro ISHIHARA*,
Shoshichi SAITO*, Hiroshi YAMAMURA* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

*Advanced Materials Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252

[Received February 27, 1991; Accepted April 19, 1991]

Pollucite ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) powders were prepared from a combination of Al_2O_3 sol, SiO_2 sol and CsNO_3 starting materials by sol-gel processing, and a stable region of single phase pollucite was investigated. The pollucite powders of single phase were synthesized when $\text{Cs}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ molar ratios were 0.91-1.02 : 4 and 0.96-2.38 : 4, respectively, by standardizing SiO_2 molar ratio. The lattice parameters at room temperature were affected mainly by the $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio. It was confirmed by a high temperature X-ray diffractometry that the thermal expansion for the pollucite powders is greatly affected by the change of compositions: The thermal expansion coefficient decreased with decreasing $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio from room temperature to 200°C, and increased with increasing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio above 600°C. An increasing tendency of the latter has turned out to be caused by a slight amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formed in the course of calcination. However, such behavior was not observed at the $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of less than 1.

Key-words : Pollucite powder, Al_2O_3 sol, SiO_2 sol, CsNO_3 , Sol-gel processing, High temperature XRD

1. 緒 言

アルミノシリケート化合物であるポルーサイト ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) は, 放射性同位元素 ^{137}Cs の固定化物質として知られている¹⁾が, その結晶構造は室温から高温まで立方晶系であり, 200°~600°Cにおける熱膨張係数はゼロに近い²⁾などの低熱膨張セラミックスとしての優れた特性を有している. 低熱膨張セラミックスとしては, 同じアルミノシリケート化合物にコーディエライト, β -スポジューメン及びユークリプタイトなどがある. これらの化合物の熱膨張特性は, β -スポジューメンの場合には SiO_2 モル比を変化させることで制御でき³⁾, またコーディエライトではその組成範囲が限定されている⁴⁾ことが知られている. このように, アルミノシリケート化合物の低熱膨張性は化学組成の変化に影響されている. しかしながら, ポルーサイトの粉末合成に関する報告は少なく^{5)~8)}, また粉末組成の変化と熱膨張挙動との関係もほとんど報告されていない.

そこで本研究では, まずゾル-ゲル法によりポルーサイトの粉末合成を行い, 単相のポルーサイト領域を調べた. 次に, 合成したポルーサイト粉末を用いて粉末法高温 X 線回折試験により熱膨張変化を調査した. 更に, 単相のポルーサイト領域内における化学組成の変化が熱膨張挙動に及ぼす影響について検討した.

2. 実験方法

2.1 試料粉末の合成

出発原料として Al_2O_3 ゾル (日産化学工業, アルミナゾル200), SiO_2 ゾル (日産化学工業, スノーテックスO) 及び CsNO_3 (高純度化学研究所, 純度: >99%) を用いた. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 混合ゲル ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=1~6) の調製には, Al_2O_3 ゾルと SiO_2 ゾルを所定の組成となるようにひょう量し, それぞれのゾルの pH をアンモニア水で pH=5.5 に調整した⁹⁾. 両者のゾルをダイナミックスターラーで24 h かくはん, 混合した. 混合ゾル中の水分をロータリーエバポレーターで除去した. 更に残存する微量の水分を除去するために, エタノール溶液中に混合ゲルを分散させて水分とエタノールをロータリーエバポレーターで除去した後乾燥した. この乾燥ゲルを550°Cで2 h 加熱処理した.

加熱処理した粉末の粉碎は, プラスチック製ポットと Al_2O_3 ボールを用いて, エタノールを媒体とした湿式で24 h 行った. この粉碎物に CsNO_3 粉末を Cs_2O 換算で所定の組成となるように添加し, 再び湿式で24 h 混合, 粉碎した. この後混合物中の溶媒を除去して乾燥した. 得られた混合粉末をタンマン炉を用いて750°Cで10 h 加熱処理した. この混合粉末をめのう乳鉢を用いて再度混合, 粉碎した後, ボックス型高温大気炉で1000°~1400°Cで2~96 h の所定時間仮焼した.

生成粉末は, 粉末法 X 線回折試験 (理学電機, Cu K α , 40 kV, 30 mA, RAD-C システム) により同定した. 加熱時に生成した結晶相は, 粉末法高温 X 線試験アタッチメント (理学電機, 試料高温装置 CN2311B1) を用い, 昇温速度10°C/min, 走査範囲 $2\theta=15\sim35^\circ$ を $4^\circ/\text{min}$ の速度で走査させて調べた. また, ポルーサイトの室温における

格子定数は、ケイ素を外部標準物質としてポルーサイトの(332), (431), (440), (611), (444), (721)面を用いて、理学電機製アプリケーションソフトにより算出した。なお、測定条件は、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、サンプリング角度 $2\theta=0.02^\circ$ とした。混合粉末の熱分解過程と結晶化温度を TG-DTA (理学電機, TAS-200) により、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 1000°C までの測定を行って調べた。

2.2 熱膨張の測定

粉末法高温 X 線回折試験により、合成したポルーサイト粉末の各温度における格子定数を測定して、これから熱膨張率を求めた。なお、走査範囲は $2\theta=25^\circ\sim 55^\circ$ 、走査速度は $1^\circ/\text{min}$ 、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $50^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ までは 50°C ごとに、 $400^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ までは 100°C ごとに測定を行った。室温での測定と同一の回折ピークについて、半価幅の中点より個々の回折ピークの 2θ 値を求め、最小二乗法により格子定数を算出した。

2.3 化学分析

生成物の組成を決定するために、次のような化学分析法を用いた。Cs₂O 組成は SiO₂ の分離を行った後に、原子吸光法で、また SiO₂ 組成は炭酸ナトリウムで融解して過塩素酸白煙処理の後 SiO₂ を重量法で、そして Al₂O₃ 組成は SiO₂ の分離を行った後に EDTA 滴定法でそれぞれ測定した。

3. 結果及び考察

3.1 ポルーサイト粉末の合成

出発試料の Al₂O₃/SiO₂ 混合ゲルの乾燥粉末 (Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 4 モル比組成) の TG-DTA を行ったところ、 500°C 付近までに吸着エタノールの燃焼に伴う緩やかな発熱ピークと重量減少がみられた。加熱温度が 500°C 以上では TG-DTA 曲線は変化しなかったことから、混合ゲルの乾燥粉末を 550°C で 2 h 加熱処理した後、これに CsNO₃ 粉末を添加して混合することによりポルーサイト組成の混合粉末 (以下、混合粉末と略記する) を得た。

図 1 には、混合粉末の TG-DTA 曲線を示す。 150°C 付近の鋭い吸熱ピークは CsNO₃ の六方晶から立方晶への相転移¹⁰⁾に、また $200^\circ\sim 300^\circ\text{C}$ の発熱ピークは吸着エタノ-

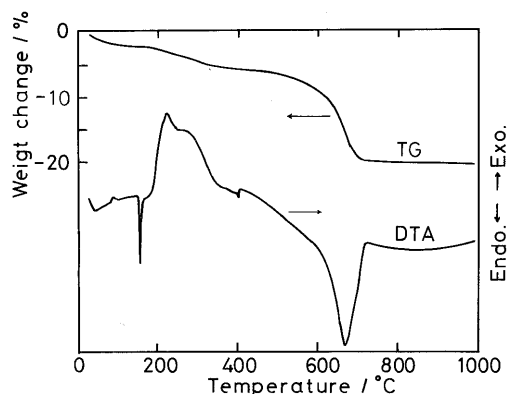


Fig. 1. TG-DTA curves of pollucite composition powder.

ルの燃焼に、そして $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ までの重量減少に対応した吸熱ピークは CsNO₃ の熱分解¹⁰⁾にそれぞれ起因する。このような硝酸塩の熱分解を完了させるには、熱分解温度範囲内で長時間の保持が必要である。例えば NaNO₃ の熱分解には $600^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ で 12 h の加熱処理を要する¹¹⁾と報告されている。

そこで、混合ゲルの乾燥粉末をあらかじめ 600°C で 10 h 及び 750°C で 10 h 加熱処理した混合粉末の TG-DTA を行った。その結果を図 2 に示す。 600°C で 10 h 加熱処理した混合粉末では 700°C 付近に重量減少がみられ、CsNO₃ の熱分解が不十分であることを示している。また、 750°C で加熱処理した混合粉末では、CsNO₃ の熱分解に起因する 700°C 付近の重量減少が TG 曲線中にみられず、DTA 曲線中には 950°C 付近に発熱ピークが存在していた。この $950^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ 付近に現れる発熱ピークは、 $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ での CsNO₃ → Cs₂O + NO₂ への熱分解¹⁰⁾の程度に影響されていることが分かった。

この発熱ピークを同定するために、 750°C で 10 h 加熱処理した混合粉末について、粉末法高温 X 線回折試験を行った。その結果を図 3 に示す。混合粉末は 900°C までは非晶質であったが、 950°C 以上でポルーサイト相が現れた。このことから、DTA 曲線中に現れる 950°C 付近の発熱ピークはポルーサイト相の結晶化ピークであることが明らかとなった。また、図 3 の X 線回折パターン中に 1000°C 以上でポルーサイト相の他に CsAlSiO₄ 相の回折ピークが同定され、混合粉末の結晶化とともにこの CsAlSiO₄ 相は明確に現れた。この CsAlSiO₄ 相は、図 4 に示すように、混合粉末の仮焼温度を 1300°C 以上にすると消滅してしまい、単相のポルーサイト粉末が合成できた。

従来のポルーサイト粉末の合成では、硝酸アルミニウム、SiO₂ ゼル (あるいはケイ酸エチル) 及び炭酸セシウムを出発原料とした液相法から、 $1100^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で 3~6 日保持して単相を得ている^{5),6)}。また出発原料の均質混合の重要性⁷⁾も指摘されている。そこで、混合粉末を 1000°C で 2~100 h 仮焼した際のポルーサイト(400)面の相対強度と半価幅の関係を調べた。その結果を図 5 に示す。 1000°C で 2 h の仮焼では非晶質に近く、仮焼時間の増加とともにポルーサイト相の相対強度は大きくなり、50 h 以上の仮焼でほぼ一定値となった。

以上のことから、単相のポルーサイト粉末を合成するた

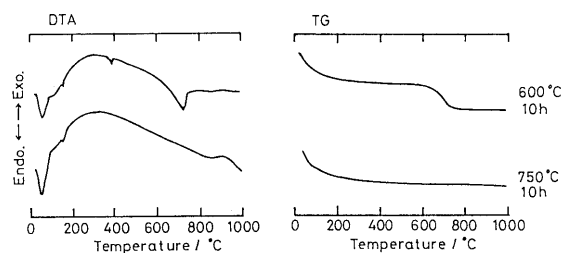


Fig. 2. TG-DTA curves of each pollucite composition powder after heat treatment.

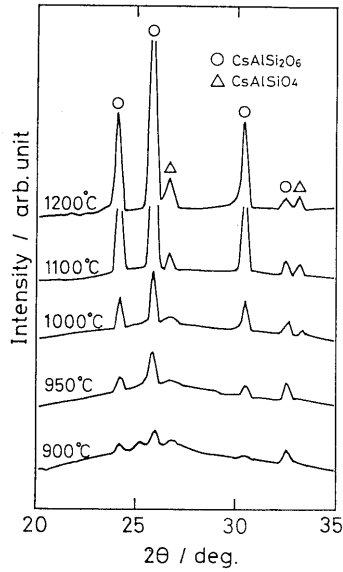


Fig. 3

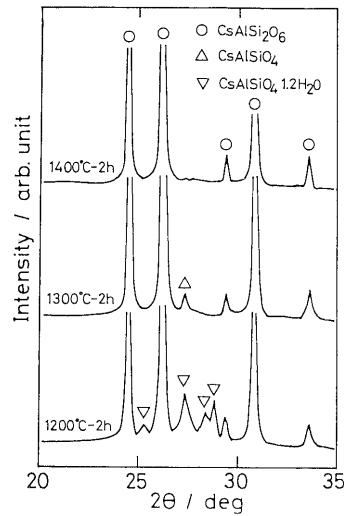


Fig. 4

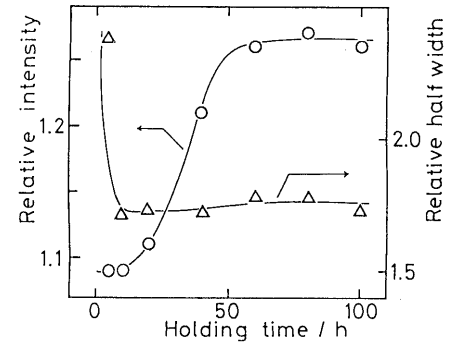


Fig. 5

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of pollucite composition powder at various temperatures by high temperature XRD with Cu K α .

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of pollucite composition powder calcined at various temperatures, with Cu K α . Holding time was 2h.

Fig. 5. Effect of holding time on the relative intensity and half width of pollucite powder.

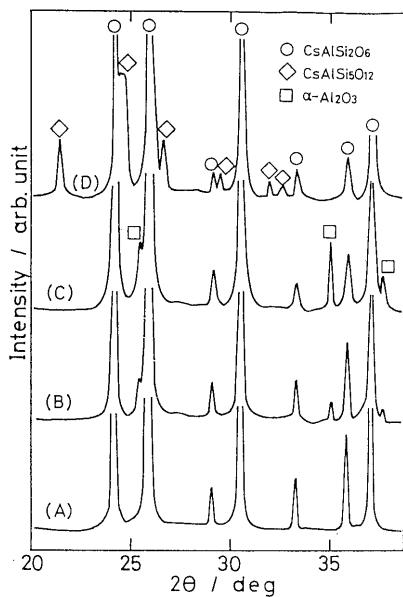


Fig. 6

Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of (A) Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃=1 : 4 : 1, (B) Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃=1 : 4 : 2.5, (C) Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃=1 : 4 : 4 and (D) Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃=1 : 6 : 1 composition powders, with Cu K α . Calcined at 1400°C, 5h.

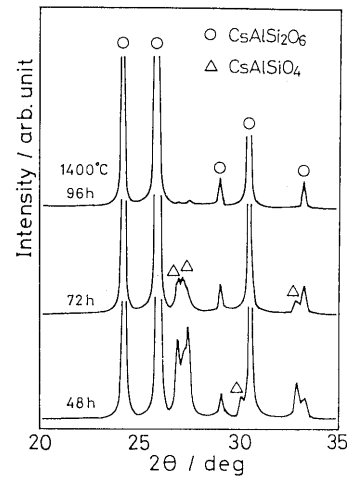


Fig. 7

Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃=10 : 4 : 1 composition powder calcined at 1400°C for various times, with Cu K α .

めには、1000°C以上の仮焼温度が必要であり、仮焼温度を高くすれば保持時間は短くなることが分かった。

3.2 単相のポルーサイト領域

Cs₂O, SiO₂ 及び Al₂O₃ をそれぞれ個々に化学量論組成

のモル比よりも過剰な組成となるように試料粉末を調製し、1400°Cで5h仮焼して生成物の粉末法X線回折試験により、単相のポルーサイト領域を調べた。

図6には、種々のCs₂O : SiO₂ : Al₂O₃モル比組成の試

Table 1. Composition of starting material and heat treatment condition and chemical composition of each pollucite powder after heat treatment.

Composition of starting material Cs ₂ O:SiO ₂ :Al ₂ O ₃ (molar ratio)	Heat treatment time (h) at 1400°C	Chemical composition after heat treatment	
		Cs ₂ O:SiO ₂ :Al ₂ O ₃ (molar ratio)	Mark in Fig. 8-13
1 : 4 : 1	5	0.91 : 4 : 0.96	○
1.33 : 4 : 1.33	10	0.91 : 4 : 1.27	●
2 : 4 : 2	20	0.97 : 4 : 1.97	●
1 : 4 : 1.25	5	0.87 : 4 : 1.20	△
1 : 4 : 1.5	5	0.88 : 4 : 1.44	▲
1 : 4 : 2.5	5	0.90 : 4 : 2.38	▲
6 : 4 : 1	48	1.02 : 4 : 1.01	□
8 : 4 : 1	72	1 : 4 : 1.15	■
10 : 4 : 1	96	1.01 : 4 : 1.27	■

料粉末から、得られた生成物の粉末法 X 線回折パターンを示す。ポルーサイトの化学量論組成よりも SiO₂ を過剰にした Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ = 1 : 6 : 1 のモル比組成の場合では、ポルーサイト相の他に CsAlSi₅O₁₀ 相が含まれており、また Al₂O₃ を過剰にした Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ = 1 : 4 : 4 のモル比組成の場合にはポルーサイト相と α-Al₂O₃ 相が認められた。しかしながら、Al₂O₃ のモル比を Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ = 1 : 4 : 2.5 とした組成の場合では α-Al₂O₃ の回折ピークはトレース程度となり、ほぼ単相のポルーサイト粉末が得られた。これに対して、Cs₂O のモル比を過剰とした Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ = 10 : 4 : 1 の試料粉末では、図 7 の 1400°C で 48 h 仮焼した粉末の X 線回折パターンに示すように、ポルーサイト相と CsAlSiO₄ 相が同定されたが、仮焼時間を長くするのに伴い CsAlSiO₄ 相の回折ピーク強度は小さくなり、96 h の仮焼で単相のポルーサイト粉末が得られた。

表 1 には、単相のポルーサイト粉末が得られた Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ 組成の試料粉末の仮焼条件及び化学分析による生成物の組成を示す。ポルーサイトの化学量論組成に対して SiO₂ を基準に、まず Cs₂O/SiO₂ = 1/4 ~ 10/4 と Cs₂O のモル比を変化させた場合には、仮焼時の Cs 化合物の揮

発¹²⁾で仮焼後の組成は Cs₂O/SiO₂ = 0.85/4 ~ 1.02/4 のほぼ化学量論組成となった。次いで、Al₂O₃/SiO₂ = 1/4 ~ 2.5/4 と Al₂O₃ のモル比を変化させると仮焼後の組成は Al₂O₃/SiO₂ = 0.96/4 ~ 2.38/4 となり、Al₂O₃ のモル比が過剰でも単相のポルーサイト粉末が得られた。

図 8 には、表 1 にまとめた単相のポルーサイト組成図を示す。単相のポルーサイト領域は、化学量論組成の SiO₂ を基準にすると、Al₂O₃ モル比の過剰組成の方向に、また Cs₂O モル比の若干不足した組成方向にそれぞれ広がっていることが分かった。

3.3 ポルーサイトの格子定数に及ぼす組成変化の影響

合成した単相のポルーサイト粉末の格子定数に及ぼす Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ 組成変化の影響を Al₂O₃/SiO₂ モル比の変化に対する格子定数値を用いて調べた。その結果を図 9 に示す。Cs₂O/SiO₂ のモル比を 0.25 の化学量論組成とした場合には、格子定数は Al₂O₃/SiO₂ のモル比の増加に対して顕著に増大した。しかしながら、Cs₂O/SiO₂ のモル比を化学量論比よりもわずかに小さくした 0.22 の場合には、格子定数は Al₂O₃/SiO₂ のモル比の変化にほとんど影響されず、ほぼ一定値を示した。

このような Cs₂O/SiO₂ のモル比の変化が格子定数値に

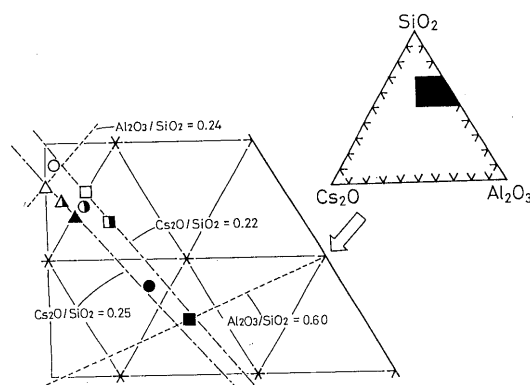


Fig. 8

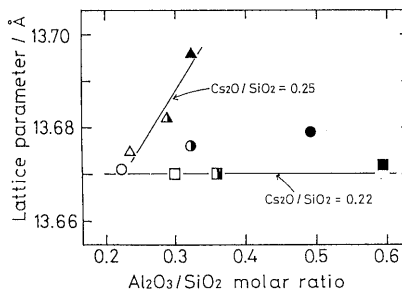


Fig. 9

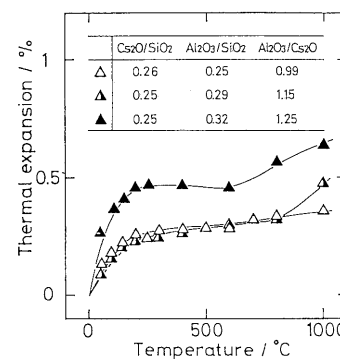


Fig. 10

Fig. 8. Pollucite composition region of the Cs₂O-SiO₂-Al₂O₃ system. The symbols in this figure are the same as those in Table 1.

Fig. 9. Lattice parameter of various pollucite composition powders. The symbols in this figure are the same as those in Table 2.

Fig. 10. Relation between temperature and thermal expansion for pollucite powder obtained from various Al₂O₃/SiO₂ and Al₂O₃/Cs₂O molar ratios at Cs₂O/SiO₂ = 0.25.

Table 2. Composition and lattice parameter of pollucite powder after heat treatment.

Mark in Fig. 9-13	Cs ₂ O/SiO ₂ molar ratio	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ molar ratio	Lattice parameter (Å)
□	0.22	0.30	13.670
■	0.22	0.36	13.670
○	0.23	0.24	13.671
●	0.23	0.32	13.676
■	0.23	0.60	13.672
●	0.24	0.49	13.679
▲	0.25	0.29	13.682
▲	0.25	0.32	13.697
△	0.26	0.25	13.675

与える影響をポルーサイトの構造に基づいて検討を加えた。ポルーサイトの構造は SiO₄ 四面体と AlO₄⁻ 四面体がそれぞれ頂点を共有した形のアルミノシリケート立体網目構造中に Cs⁺ イオンが配位⁵⁾ しており、網目構造中の Cs⁺ イオンの大きさが室温で立方晶を形成させている⁵⁾。つまり、ポルーサイトの構造は Cs⁺ イオンが特徴づけていると考えられ、Cs₂O/SiO₂ のモル比及びアルミノシリケート網目構造に関連する Al₂O₃/SiO₂ のモル比の変動が格子定数値を左右するものと推察した。表 2 には、Cs₂O/SiO₂ のモル比及び Al₂O₃/SiO₂ のモル比の変化と格子定数値をまとめて示す。表 2 から、Al₂O₃/SiO₂ のモル比よりも Cs₂O/SiO₂ のモル比の変化の方が格子定数値に与える影響が大きいと判断でき、ポルーサイトの構造中に占める Cs⁺ イオンに対する AlO₄⁻ 四面体及び SiO₄ 四面体の相対的な体積の差⁷⁾ (Cs⁺ イオンは SiO₄ 四面体に対してはかなり大きい、AlO₄⁻ 四面体に対しては若干大きいだけである) が、Cs₂O/SiO₂ のモル比及び Al₂O₃/SiO₂ のモル比を決定し、格子定数値を変化させていると考えられる。

3.4 ポルーサイト粉末の組成変化と熱膨張挙動

ポルーサイト粉末の室温での格子定数は、ポルーサイト構造中に占める Cs⁺ イオン、AlO₄⁻ 四面体及び SiO₄ 四面

体の相対的な大きさの差を反映した Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ の組成変化の影響を受ける。この組成変化はポルーサイトの構造にも影響を及ぼすことが予想され、これまでに報告されているポルーサイト粉末の熱膨張挙動^{5),6)} とは異なると考えられる。そこで、図 8 中に示した種々の組成の単相のポルーサイト粉末についてその熱膨張挙動を調べた。

図 10 には、Cs₂O/SiO₂ のモル比をほぼ化学量論組成の 0.25 としたポルーサイト粉末の熱膨張率を示す。ほぼ化学量論組成となっている △ の試料粉末 (Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ = 1.02 : 4 : 1.01) では、熱膨張率は室温～200°C までゼロから正へと増大するが、200～600°C の範囲ではほぼ一定値を示し、報告されているポルーサイト粉末の熱膨張率の変化^{5),6)} と一致した。そして、更に加熱すると熱膨張率はわずかに増大するものの室温～200°C までの熱膨張率の差と比較すると顕著に小さくなっている。

また、Al₂O₃/SiO₂ のモル比及び Al₂O₃/Cs₂O のモル比が化学量論組成より大きなものとなっている ▲, ▲ の試料粉末の場合には、熱膨張率は室温～200°C までと 600°C 以上で増大傾向を示している。Cs₂O 及び SiO₂ に対して Al₂O₃ のモル比が化学量論組成よりも過剰となるほど、上述した熱膨張率の増大傾向は顕著になり、特に 600°C 以上での熱膨張の開始温度は低温側に移行する傾向を示している。

図 11 には、Cs₂O/SiO₂ のモル比を化学量論組成より小さくした 0.23 の試料粉末の熱膨張率を示す。この場合の熱膨張率は室温～200°C の範囲では Al₂O₃/SiO₂ のモル比変化の影響をほとんど受けず、各組成とも緩やかに増大している。また、600°C 以上では Al₂O₃ のモル比の過剰範囲で熱膨張率の増大が見られる。600°C 以上での熱膨張率増大の原因については、Richerson ら⁶⁾ は未反応の Al₂O₃ 及び SiO₂ の存在によると考えている。本研究での 600°C 以上に現れる熱膨張率の増大は、Al₂O₃ の過剰モル比に依存していること及び 3.2 節に既述したように Al₂O₃ を過剰にする

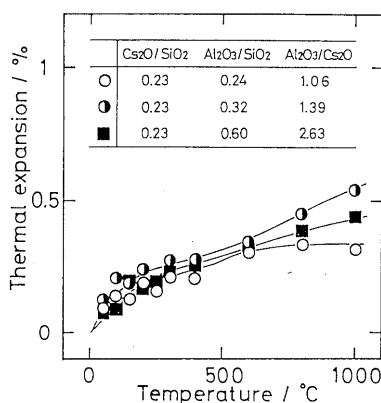


Fig. 11

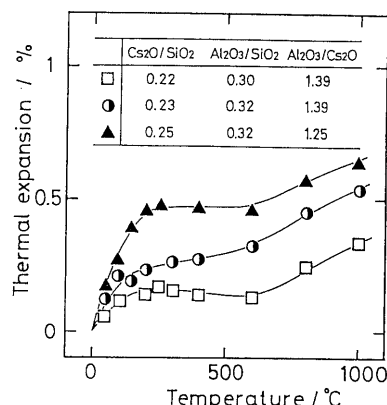


Fig. 12

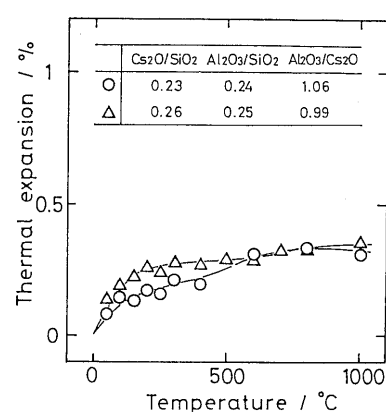


Fig. 13

Fig. 11. Relation between temperature and thermal expansion for pollucite powder obtained from various Al₂O₃/SiO₂ and Al₂O₃/Cs₂O molar ratios at Cs₂O/SiO₂ = 0.23.

Fig. 12. Relation between temperature and thermal expansion for pollucite powder obtained from various Cs₂O/SiO₂ and Al₂O₃/Cs₂O molar ratios at Al₂O₃/SiO₂ = 0.32.

Fig. 13. Relation between temperature and thermal expansion for pollucite powder obtained from various Cs₂O/SiO₂ and Al₂O₃/Cs₂O molar ratios at Al₂O₃/SiO₂ = 0.24.

と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が認められたことから考えて、単相粉末の X 線回折パターンからは同定されなかったが試料粉末中にわずかに存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の影響によるものと判断した。

図12には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.32$ のモル比組成の粉末の熱膨張率を示す。これらの粉末の熱膨張率は、室温～200°Cでは $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比が化学量論比よりも小さくなるのに伴って小さくなる。したがって、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比を小さくすることは、アルミノシリケートの網目状構造内で Cs^+ イオンを配置していない開いた4員環の熱運動⁵⁾に影響を与えることが推察される。また600°C以上では各粉末とも同様に増大しているが、過剰 Al_2O_3 モル比の影響が現れたと考えられる。

図13には、ほぼ化学量論組成の単相のポルーサイト粉末の熱膨張率を示す。ポルーサイト粉末の組成として $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比がほぼ化学量論組成の場合には、室温～1000°Cの熱膨張率は0.35%以内であった。特に、600°C以上の熱膨張率の緩やかな増加は、ポルーサイト構造内に存在する微量の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が恐らく格子中に取り込まれたために、この $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量が減少したことによると推測した。

以上のことから、ポルーサイト粉末の熱膨張は各成分の組成変化の影響を顕著に受けるが、室温～1000°Cの範囲での熱膨張率を小さくするためには、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比を化学量論比よりも小さくし、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のモル比を化学量論比としたポルーサイト粉末の合成が必要であるといえる。

4. 結 言

ゾル-ゲル法によるポルーサイト粉末の合成と単相領域の調査及び組成変化の熱膨張挙動への影響を検討した結果、以下のことが分かった。

(1) ポルーサイト相の結晶化は1000°C付近から開始するが、単相ポルーサイトを得るには仮焼条件の制御が必要

である。

(2) ポルーサイトの単相領域は、 SiO_2 モル比を基準として、 $0.91/4\sim 1.02/4$ の Cs_2O モル比側、 Al_2O_3 モル比が $0.96/4\sim 2.38/4$ と過剰側に広がっている。

(3) ポルーサイト粉末の室温下の格子定数は、主に $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比に影響されるが、この原因としては、ポルーサイトの構造を占める Cs^+ イオン、 AlO_4^- 四面体、 SiO_4 四面体の大きさの差が現れたと推察される。

(4) ポルーサイト粉末の熱膨張は組成変化の影響を大きく受ける。室温～200°Cの範囲では、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が小さくなるに伴い膨張率が小さくなった。また、600°C以上では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ モル比の増大に伴う膨張がみられた。これは、微量の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の影響であり、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) ≤ 1 とすることで抑制された。

文 献

- 1) 例えば、菅野卓治, 粘土科学, 25, 1-10 (1985).
- 2) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, 14, 967-76 (1979).
- 3) W. Ostertag, G. R. Fischer and J. P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51, 651-54 (1968).
- 4) R. J. Beals and R. L. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 53-57 (1952).
- 5) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, 53, 1476-89 (1968).
- 6) D. W. Richerson and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 269-73 (1972).
- 7) S. A. Gallagher and G. J. MaCarthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1773-77 (1981).
- 8) V. E. Plyushcev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 124, 642-45 (1959).
- 9) 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉徳二, 三田村 孝, セラミックス論文誌, 98, 703-08 (1990).
- 10) A. G. Solomah and R. Odoj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C50-51 (1984).
- 11) G. J. MaCarthy and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 639-40 (1971).
- 12) R. Odoj and K. Hilpert, *High Temp.-High Press.*, 12, 93-98 (1980).
- 13) S. A. Gallagher and G. J. MaCarthy, *Mater. Res. Bull.*, 17, 89-94 (1982).