

SiO₂ 過剰組成の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*・山村 博*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市中下大久保 255

*東ソー(株)筑波研究所, 305 つくば市御幸が丘 43

Preparation and Thermal Expansion Behavior of Excess SiO₂ Pollucite PowdersHidehiko KOBAYASHI, Toshihiro TERASAKI, Toshiyuki MORI*,
Hiroshi YAMAMURA* and Takashi MITAMURA

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

*Tsukuba Research Laboratory, TOSOH Co., 43, Miyukigaoka, Tsukuba-shi 305

[Received May 16, 1991; Accepted September 19, 1991]

Pollucite powders of single phase containing excess SiO₂ have been prepared from CsNO₃, Al₂O₃ sol and SiO₂ sol by a sol-gel processing. Behaviors of the thermal expansion of these powders have been also studied. As a result of the research for synthesis of the pollucite powders (Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (molar ratio) = 1 : 4.5-5 : 1), the two-stage heat treatment was the most effective: after the dried samples prepared by the sol-gel process were heated at 600°C for 24 h and were subsequently heated at 750°C for 10 h, then the powders were calcined at 1000°C for 50 h. The synthesized pollucite powders of single phase containing excess SiO₂ showed a low thermal expansion from room temperature to 200°C. Furthermore, it is revealed that the range of temperature showing the thermal expansion less than 0.1% was extended up to 600°C.

Key-words : Pollucite, Thermal expansion, Sol-gel process, CsNO₃, Al₂O₃ sol, SiO₂ sol

1. 緒言

ポルーサイト (CsAlSi₂O₆) は200~600°Cの範囲ではほぼゼロ熱膨張特性を示す¹⁾優れた低熱膨張化合物であることが知られているにもかかわらず、ポルーサイト粉末の合成^{1)~3)}及び熱膨張挙動^{1),4)}に関する報告は少ない。

著者らは前報⁵⁾で、まず単相のポルーサイト組成領域は、SiO₂ モル比を基準にして、Al₂O₃/SiO₂ モル比で0.96~2.38/4及びCs₂O/SiO₂ モル比で0.91~1.02/4の範囲に存在することを見いだした。次いで、その熱膨張率は室温~200°Cの範囲ではCs₂O/SiO₂ モル比、600°C以上の範囲ではAl₂O₃/SiO₂ モル比の影響を受けていることを明らかにした。また、合成した単相ポルーサイト粉末の熱膨張は、SiO₂ 成分を化学量論組成よりも過剰にすることで小さくなる傾向を示した。

そこで本研究では、まず、CsNO₃-Al₂O₃ ゾル-SiO₂ ゾルの組み合わせを用いたゾル-ゲル法で、SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイトの粉末合成を試みた。次いで、合成したポルーサイト粉末の熱膨張挙動を調べた。

2. 実験方法

出発原料のAl₂O₃ ゾル、SiO₂ ゾル及びCsNO₃ は前報⁵⁾に記したのと同じものを用いた。また、試料調製方法も同様である。調製した試料粉末組成はCs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (モル比) = 1 : 4~6 : 1として、これらの試料粉末を600°Cで10~30 h、更に700~800°Cで2~40 hの2段階加熱処理を行った後、1000°Cで2~100 h 仮焼して生成物を得た。

得られた生成物の結晶相の同定及びポルーサイトの格子定数の測定は粉末X線回折試験法により、また合成した単相ポルーサイト粉末の熱膨張の測定は粉末高温X線回折試験法により、更に生成物の組成決定は化学分析により、それぞれ前報⁵⁾と同様に行った。粉末中のポルーサイト構造の有無はKBrペレット法によりFT-IR (Perkin-Elmer, 1600シリーズ) を用いて調べた。

3. 結果及び考察

3.1 SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイト粉末の合成

出発物質にCsNO₃, SiO₂ ゾル及びAl₂O₃ ゾルを用いた単相ポルーサイト粉末の合成では、(1)CsNO₃→Cs₂O+NO₂の熱分解条件、(2)ポルーサイト構造形成に対する加熱処理条件及び(3)ポルーサイトの結晶化条件が重要な因子となる。

そこで、これらの加熱処理条件を調べたところ、(1)の熱分解条件は600°C²⁾で20 h以上を必要とすることが分かった。(2)については試料粉末を600°Cで24 h、更に700~800°Cで10 h以上の2段階加熱処理が効果的であった。(3)については、合成したポルーサイト粉末の(400)面の相対強度、半価幅、格子定数及び結晶子径の値から検討した結果、試料粉末を2段階加熱処理した後、1000°Cで50 h以上の仮焼が必要であった。

これらの加熱処理操作条件を用いて、SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイト粉末の合成条件を検討した。SiO₂ 成分を過剰とした試料粉末 (Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (モル比) = 1 : 4.5~6 : 1) を600°Cで24 h、更に800°Cで10 h又は

40 h の 2 段階加熱処理した後に, CsAlSiO₄, CsAlSi₂O₆ 及びポルーサイトの揮発²⁾を考慮して, (a)1000°Cで50 h 及び(b)1000°Cで50 h 更に1400°Cで5 h 仮焼した. その結果, 単相ポルーサイト粉末は, Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ モル比に対して, (a)では1 : 5.5 : 1 まで, (b)では1 : 5 : 1 までの SiO₂ モル比過剰の範囲でそれぞれ合成できた.

表 1 に, (a) 及び (b) の条件で合成した単相ポルーサイト粉末の Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ モル比組成の化学分析値を示す. (a) では Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ モル比組成はほぼ調製時の組成を維持していたが, (b) では Cs₂O モル比だけが (a) の場合と比べてわずかに小さくなっていった. また, 合成した SiO₂ モル比過剰の単相ポルーサイト粉末の Cs₂O あるいは Al₂O₃ に対する SiO₂ モル比は, 天然産ポルーサイトの化学分析値の SiO₂/Al₂O₃=4.45~4.90³⁾ と一致していた.

このように, 加熱処理及び仮焼条件の違いが SiO₂ モル比過剰組成のポルーサイト粉末の単相領域を変化させていた. この原因としては, Cs リッチな化学種 (例えば, CsAlSiO₄) の揮発に伴う Cs プアー相 CsAlSi₅O₁₂ の生成²⁾ あるいは CsAlO₂ の揮発による CsAlSi₅O₁₂ と SiO₂ の生成²⁾ が考えられる.

Table 1. Composition of starting material, 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 (hour)			Chemical composition after heat treatment Cs ₂ O : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ (molar ratio)
	800°C	1000°C	1400°C	
1 : 4.5 : 1	(a) 40	50	—	1 : 4.5 : 1.05
	(b) 40	50	5	0.87 : 4.5 : 1.06
1 : 4.5 : 1	(a) 10	50	—	1.02 : 4.5 : 1.07
	(b) 10	50	5	0.97 : 4.5 : 1.06
1 : 5 : 1	(a) 10	50	—	0.98 : 5 : 1.06
	(b) 10	50	5	0.91 : 5 : 1.03

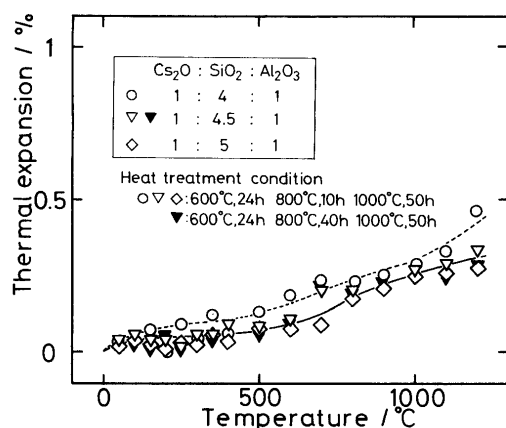


Fig. 1. Thermal expansion of pollucite powder obtained using various SiO₂ molar compositions.

3.2 SiO₂ モル比過剰の試料粉末の加熱処理と熱膨張

化学分析で組成を決定した Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (モル比) = 1 : 4.5 : 1 及び 1 : 5 : 1 組成のポルーサイト粉末の熱膨張挙動を調べた. その結果を図 1 に示す. ここで, 図 1 中の○印は化学量論組成の試料粉末を同一の加熱処理及び仮焼条件を用いて合成した単相ポルーサイト粉末の熱膨張率である. SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイト粉末の熱膨張率は, ○印の化学量論組成と比較すると, SiO₂ モル比過剰とすることで, 一般にポルーサイトに見られる室温~200°Cまでの大きな熱膨張が低く抑えられ, 更に 600°C以上での増加傾向も緩和されていた.

合成した SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイト粉末の低い熱膨張率の理由を次のように考察した. ポルーサイト構造は隅を共有した SiO₄ 四面体と AlO₄⁻ 四面体の連続体で構成され, その中に Cs⁺ イオンを配置した六員環と配置していない四員環からなる 3 次元の立体網目状構造¹⁾ である. このために室温~200°Cの熱膨張は, 加熱に伴う四員環の熱運動¹⁾ による“陥没した構造”から“張った構造”への転移^{1),6)} に基づくと考えられている. この構造の転移が加熱でなく, SiO₂ モル比を過剰とすることで可能となった.

これを確かめるために, 試料粉末の 2 段階目の加熱処理条件と SiO₂ モル比過剰組成の単相ポルーサイト粉末の熱膨張挙動の関係を調べた. まず, ポルーサイトの構造形成と加熱処理条件の関係を IR 測定及び粉末 X 線回折試験法により調べた. 図 2 に粉末の IR スペクトルを, また図 3 に粉末の X 線回折パターンを示す. なお, 比較のために図 2 及び図 3 中には, 750°Cで12 h の加熱処理後1400°Cで5 h 仮焼して合成した単相ポルーサイト粉末の結果も示した. この IR スペクトルは, 水熱合成法で合成したポルーサイト粉末の吸収スペクトル⁷⁾ と一致していたことから, ポルーサイト特有の吸収は 600~700 cm⁻¹ に現れる

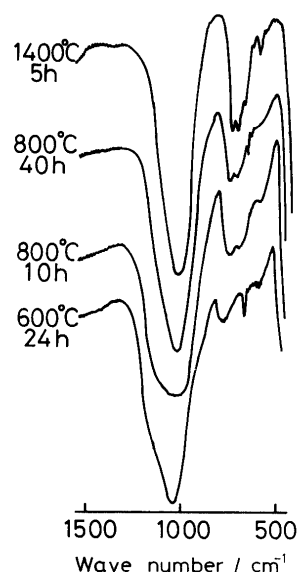


Fig. 2. Infrared absorption spectra of pollucite composition powders calcined at various calcining temperatures.

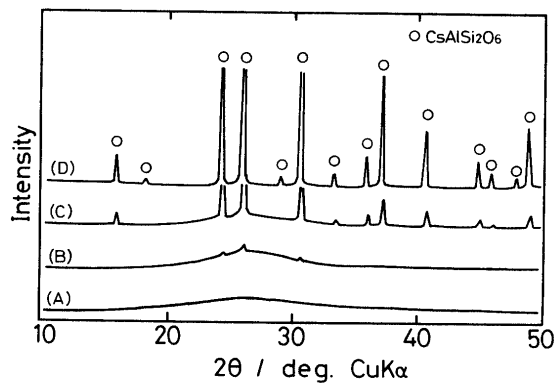


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of pollucite composition powders heated at various calcining temperatures, with Cu K α .

(A) 600°C, 24 h; (B) 800°C, 10 h; (C) 800°C, 40 h; (D) 1400°C, 5 h

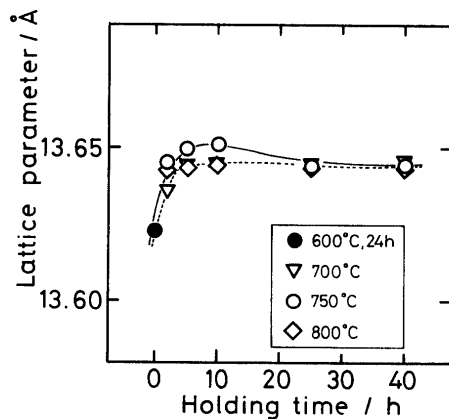


Fig. 4. Effect of heat condition on lattice parameter of pollucite powders.

ことが分かった. 試料粉末の2段階目の加熱処理条件に800°C, 40 hを用いた場合には, 600~700 cm⁻¹にポーサイト特有の吸収がみられ, ポーサイトの結晶相も同定されたことから, Csの固定化とポーサイトの構造形成はほぼ完了しているものと考えた.

次に, 2段階目の加熱処理に対して700°C, 750°C及び800°Cで2~40 hの条件を用い, 更に1000°Cで50 h 仮焼して合成したポーサイト粉末の格子定数を室温下で調べた. その結果を図4に示す. どの2段階目の加熱処理温度においても格子定数は保持時間の増加とともに10 hまでは大きくなり, 化学量論組成よりも過剰量のSiO₂がポーサイト構造内に取り込まれているものと推測した.

図5に, Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (モル比) = 1 : 4.5 : 1 組成の試料粉末の加熱処理温度の熱膨張率に及ぼす影響を示す. 2段階目の加熱処理を行った(◇, ●, ▽印)場合と行わなかった(○印)場合を比較すると, 前者の場合には熱膨張率は室温から600°Cまでの範囲で小さくなった. 特に, 750°Cの加熱処理条件では, 熱膨張率(●印)は室温から600°Cの範囲ばかりでなく, 600°C以上においても他の加熱処理条件と比べて小さくなり, 更に1000°C以上では一定値を示す傾向となった.

SiO₂ モル比過剰組成の単相ポーサイトの粉末合成条

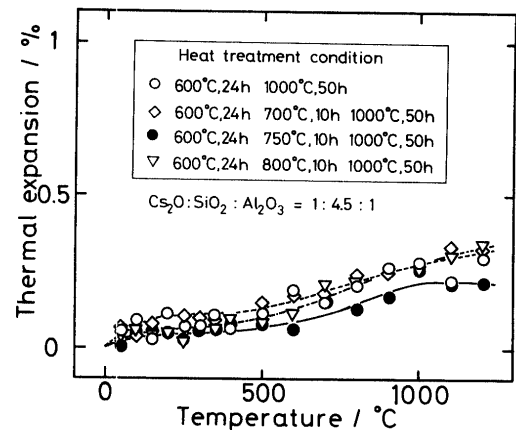


Fig. 5. Effect of heat condition on thermal expansion of pollucite powders.

件としては, 試料粉末の加熱処理条件と合成したポーサイト粉末の熱膨張率の関係から, 600°Cで24 h, 更に750°Cで10 hの2段階加熱処理後, 1000°Cで50 hの仮焼が適切であることが分かった. この条件を用いて合成したポーサイト粉末の熱膨張率は, 室温~600°Cまで0.1%以内であり, 1000°C以上でも0.2%程度の一定値を示し, これまでのゼロ熱膨張特性の範囲¹⁾を更に拡張することができた.

4. 結 言

CsNO₃-Al₂O₃ ザル-SiO₂ ザルの組み合わせを用いたゾル-ゲル法で, SiO₂ モル比過剰組成の単相ポーサイト粉末の合成を試み, 更に合成した粉末の熱膨張率の測定を行い, 次のような知見を得た.

SiO₂ モル比過剰組成の単相ポーサイト粉末 (Cs₂O : SiO₂ : Al₂O₃ (モル比) = 1 : 4.5 ~ 5 : 1) の合成条件としては, 試料粉末を600°Cで24 h (CsNO₃ の熱分解), 更に750°Cで10 h (ポーサイトの構造形成) の2段階加熱処理した後, 1000°Cで50 h以上の仮焼が適切であった. この条件で合成したSiO₂ モル比過剰組成のポーサイト粉末では, 室温から200°Cまでのポーサイト特有の熱膨張は低く抑えられて, 0.1%以内の熱膨張率を示す温度範囲は室温~600°C付近まで広がり, 更に1000°C以上での熱膨張も改善され, より一層の低熱膨張特性を示した.

文 献

- 1) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, **53**, 1476-89 (1968).
- 2) S. A. Gallagher and G. J. McCarthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1773-77 (1981).
- 3) S. A. Gallagher and G. J. McCarthy, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 89-94 (1982).
- 4) D. W. Richerson and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 269-73 (1972).
- 5) 小林秀彦, 寺崎敏広, 森 利之, 石原千尋, 斎藤正七, 山村博, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **99**, 686-91 (1991).
- 6) D. Taylor, *Mineral. Mag.*, **38**, 593-604 (1972).
- 7) R. F. Martin and M. Lagache, *Can. Mineral.*, **13**, 275-81 (1975).