

20 h かくはん, 混合した. そして, 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ゲル化させ, 乾燥後, 550°C で 2 h 仮焼した.

仮焼粉末の粉碎は, プラスチック製ポットとアルミナ製ボールを用いて, アルコールを媒体とした湿式で 24 h 行った. この粉碎物にあらかじめ 120°C で一昼夜十分に乾燥しておいた硝酸リチウム (関東化学製, 試薬特級) を β -スポジューメンの化学量論組成になるように添加し, 再び 24 h 混合・粉碎した. 得られた混合粉末を 48 メッシュのふるいを通りさせ分級した後, 所定温度 (500°C ~ 1200°C) で 2 h 仮焼した.

合成した粉末は X 線回折試験 (理学電機製, RAD-C) により生成物相を同定し, β -スポジューメン結晶相の定量は内部標準物質に NaCl を用いて行った. 合成した粉末の粒子の形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM-T 100) により行った. また, 混合粉末の熱分解過程と結晶化温度を熱重量示差熱分析 TG-DTA (理学電機製, TAS-200) を用いて測定した.

2.2 β -スポジューメン焼結体の作製と特性評価

合成した粉末をプラスチック製ポットとムライト製ボールを用い, アルコールを媒体として湿式で 24 h 粉碎した後, 48 メッシュのふるいを通りさせて分級した. この粉末を約 $5.0 \times 7.2 \times 52.4 \text{ mm}$ の棒状に 500 kg/cm^2 の圧力で一軸加圧成形した. この成形体を大気中, 800°C ~ 1350°C で 5 h 保持し, 炉冷することにより焼成した. 得られた焼結体の特性評価は, マイクロメーターによる線収縮率の測定, アルキメデス法によるかさ密度の測定, X 線回折試験による結晶相の同定, SEM による破断面の微構造観察を行った. また, 焼結体の熱膨張は約 15 mm の長さに取り出した試料を熱膨張計 (セイコー電子工業製, TMA 300) を用い, アルミナを標準試料として, 室温から 1000°C まで昇降温を繰り返し 2 回以上測定した. 昇温及び降温速度は 5 K/min で行った.

3. 実験結果

3.1 β -スポジューメン粉末の合成

出発原料のアルミナゾル及びシリカゾルの溶液中での帯電状態を流動電位法により調べた. 図 1 に算出したゼータ電位と水溶液の pH の関係を示す. アルミナゾルのゼータ電位は pH 2~8 で正の値を示し, シリカゾルのゼータ電位は pH 3~9 で負の値を示すことが分かった. そこで, これらのゾルの帯電状態の差を利用することにより, なるべく均質に Al_2O_3 と SiO_2 を共沈させることを考えた. 図より両者のゾルの混合時の最適な pH は約 6 となるが, それぞれのゾルの pH 調整が困難であることから, pH 5.0~5.5 の領域を用いてアルミナ/シリカ混合ゾルを調製した. この混合ゾルを出発原料にして, β -スポジューメン組成の混合粉末を得た.

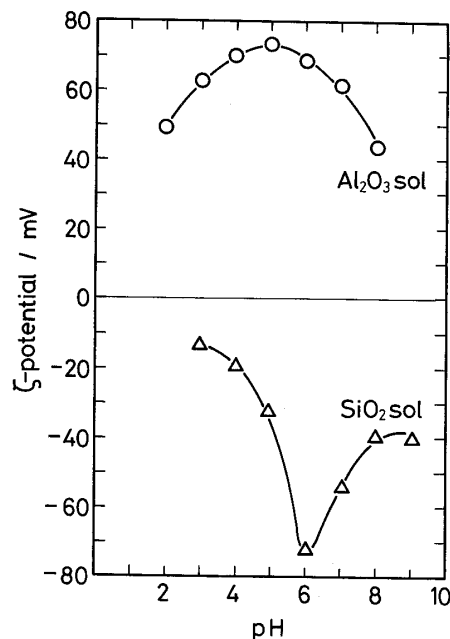


Fig. 1. ζ -potential of Al_2O_3 sol and SiO_2 sol.

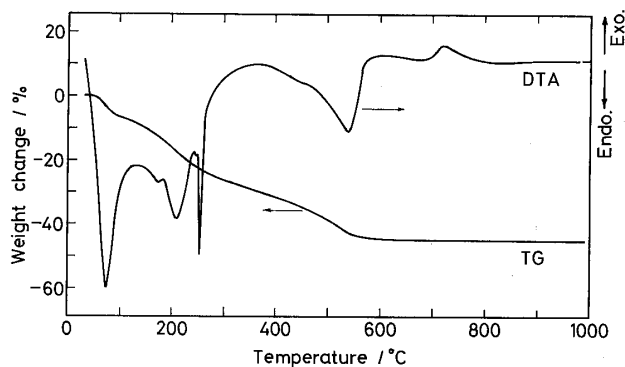


Fig. 2. TG-DTA curves of β -spodumene composition powder.

図 2 に β -スポジューメン組成混合粉末の熱分解挙動と β -スポジューメンの結晶化温度を調べた際に得られた TG 及び DTA 曲線を示す. 室温から 800°C までの温度範囲で重量減少を伴う三つの緩やかな吸熱ピークと一つの鋭い吸熱ピークならびに, 重量減少を伴わない緩やかな一つの発熱ピークが観察された. まず 200°C 付近までの二つの吸熱ピークはそれぞれ付着水及び構造水の脱離に, また 250°C 付近の鋭い吸熱ピークは硝酸リチウムの融解に, そして 540°C 付近を頂点とする緩やかな吸熱ピークは, 硝酸リチウムからの硝酸根の脱離^{9), 10)} に起因する. 更に, 720°C 付近の発熱ピークは β -スポジューメンの結晶化¹¹⁾ に起因する.

図 3 に β -スポジューメン組成の混合粉末を 500°C ~ 1200°C で, 2 h 仮焼して得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを示す. 550°C より β -スポジューメンの結晶化が $\text{LiAlSi}_5\text{O}_{13}$ 相の生成を伴いながら始まり, 仮焼温度の上昇とともに β -スポジューメン相の結晶化が更に進行し, 1000°C においてほぼ β -スポジューメン単相 (ト

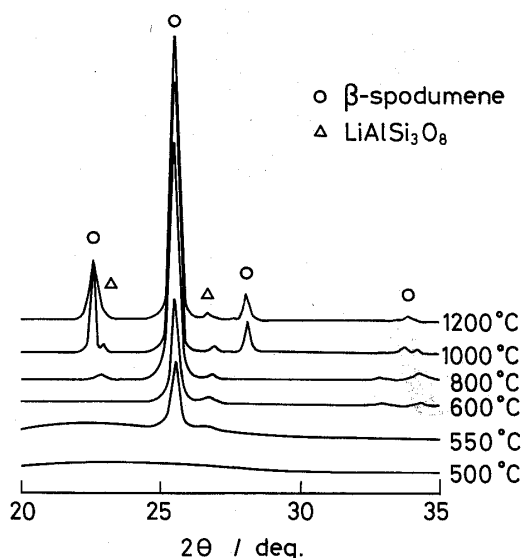


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of β -spodumene composition powder fired at various firing temperatures. Holding time was 2 h.

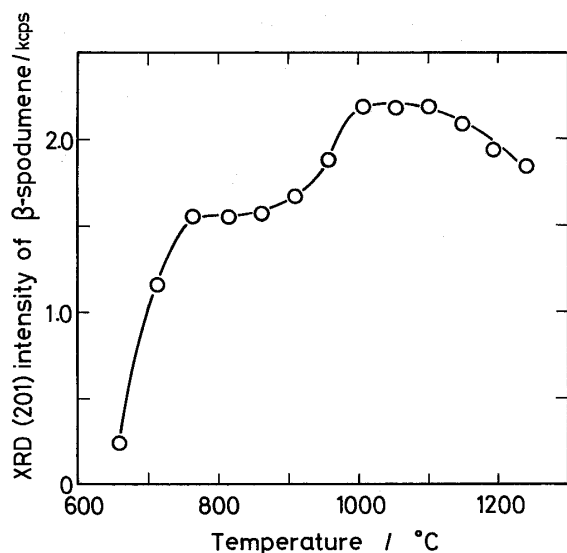


Fig. 4. XRD intensity of the (201) plane of β -spodumene composition powder by high temperature XRD.

レース程度の $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ を含む) となった。

更に、この β -スポジューメンの結晶化過程を高温粉末X線回折試験により詳しく調べた。 β -スポジューメン相の(201)面のX線強度及びその半価幅の温度変化をそれぞれ図4と5に示す。図4から、 β -スポジューメンのX線強度は650°~1100°Cの範囲で850°C付近を境にして2段階の増加を示し、1100°Cを越える温度範囲では徐々に減少する傾向が認められた。まず、1段階目のX線強度は650°~770°Cで急激に増大し、図2に示したDTA曲線中の720°C付近の発熱ピークによく対応しており、 β -スポジューメン結晶相の生成を支持するものである。次いで、860°~1020°Cで増加する2段階目のX線強度は1段階目比べて緩やかに増加し、かつDTA

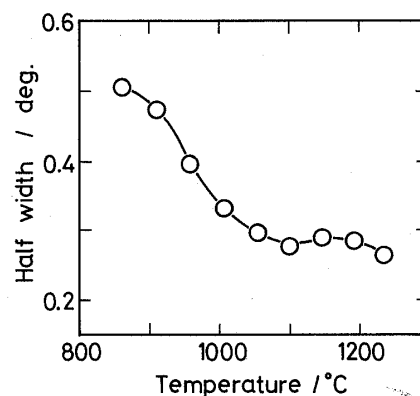


Fig. 5. Effect of a temperature on the half width of β -spodumene (201) plane.

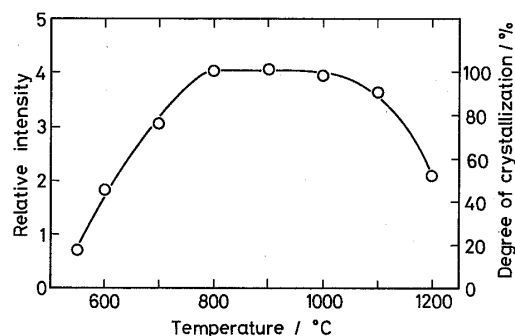


Fig. 6. Effect of firing temperature on the relative intensity and degree of crystallization.

の測定から結晶相の生成による発熱ピークは認められなかった。そこで、図5に示したように860°~1240°Cにおける β -スポジューメン結晶相の(201)面の半価幅を調べた。これによると、2段階目のX線強度が増加する860°~1100°Cで半価幅の減少が認められ、結晶成長が特に顕著になっていることが分かった。

また、各仮焼温度での反応生成物中の β -スポジューメン結晶相(201)面をNaClを内部標準物質に用いた粉末X線回折法により定量し、 β -スポジューメン相の相対強度比及び結晶化度(相対強度比の最大値を100%とした値)と各仮焼温度の関係を図6に示す。 β -スポジューメン相の相対強度比は、550°~800°Cにおいて温度の上昇にともなって増加し、800°~1000°Cの範囲で最大に達した。ここで、800°~1000°Cにおける β -スポジューメンの結晶子径は800°Cで約25 nm、1000°Cで約34 nmと大きくなることから、 β -スポジューメンの結晶化はほぼ1000°Cで飽和に達することになる。1000°C以上で、 β -スポジューメンの相対強度比は単調な減少傾向を示した。図4の高温粉末X線回折試験法によるX線強度の温度変化においても図6と同様な傾向が認められ、1100°C以上の仮焼温度で得られた生成物は、一部反応容器底部に融解していたことから、生成した結晶質の β -スポジューメンが融解し一部非晶質化していることが、 β -スポジューメン相の結晶化度からも示唆される。

図7には、600°C及び1000°Cで得られた β -スポ

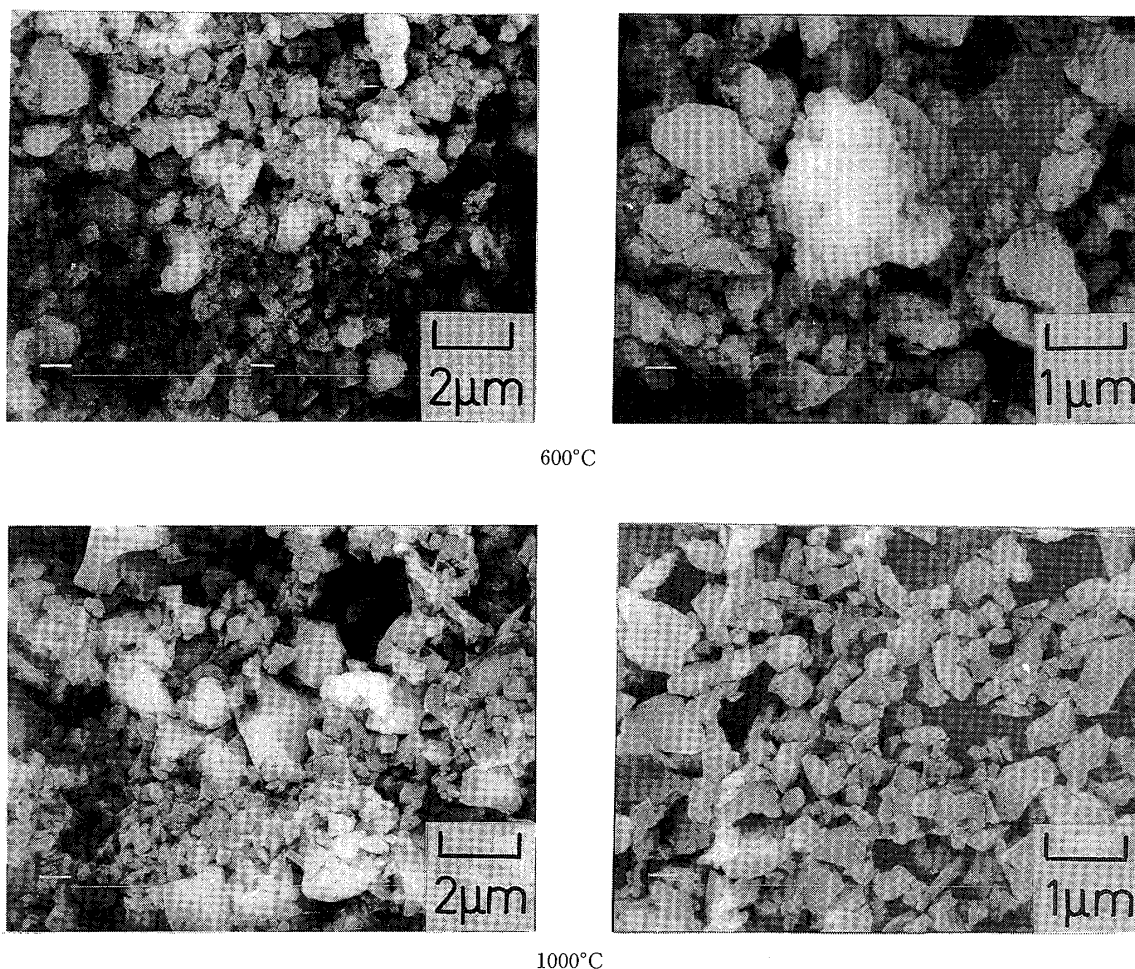


Fig. 7. SEM micrographs of β -spodumene composition powder fired at 600°C and 1000°C for 2 h.

ジューメン粉末の SEM 写真を示す。なお、合成粉末はボールミルであらかじめ 24 h 湿式粉砕した後に観察に供した。1000°C で合成した粉末の 1 次粒子径は 0.1~2 μm で、個々の粒子は非常に角張った形状を有していた。これに対して、600°C で合成した粉末では 1 次粒子を明確に確認できなかったが、0.1 μm 以下の微細粒子であると思われる。そして、この微細な 1 次粒子が凝集して最大で 2 μm 程度の 2 次粒子を形成していた。また、ごく一部には 1000°C で見られた粒子と同様な形状の角張った 1 μm 程度の粒子も観察された。

このことにより、1000°C で合成した β -スポジューメン結晶はきわめて晶癖が強く、かなりのへき開性を有するものと考えられる。このことは β -スポジューメン結晶の JCPDS カード¹²⁾で (102) 面と (201) 面の回折ピークの相対強度が他の面の回折ピークの相対強度よりも極めて大きいことと矛盾していないことが分かった。このように考えると、図 3 に示した X 線回折パターンより、1000°C で合成した β -スポジューメン粉末はかなりのへき開性を有する角張った形状の粒子となり、600°C の場合には非晶質に近く、へき開性のない比較的球状の粒子となることが示唆される。

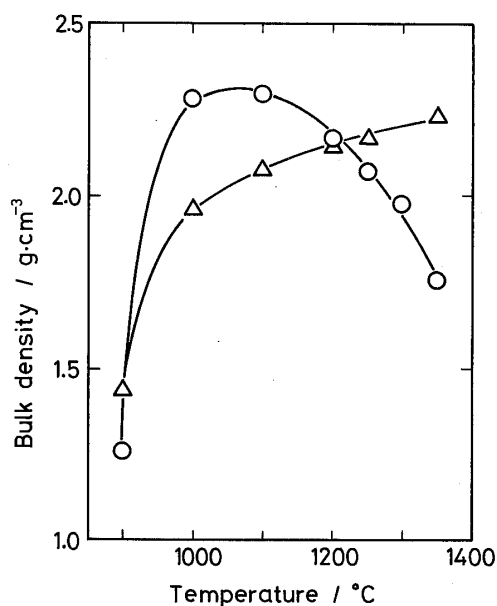


Fig. 8. The bulk density of β -spodumene sintered bodies as a function of fired temperature. ○ : B powder, △ : A powder.

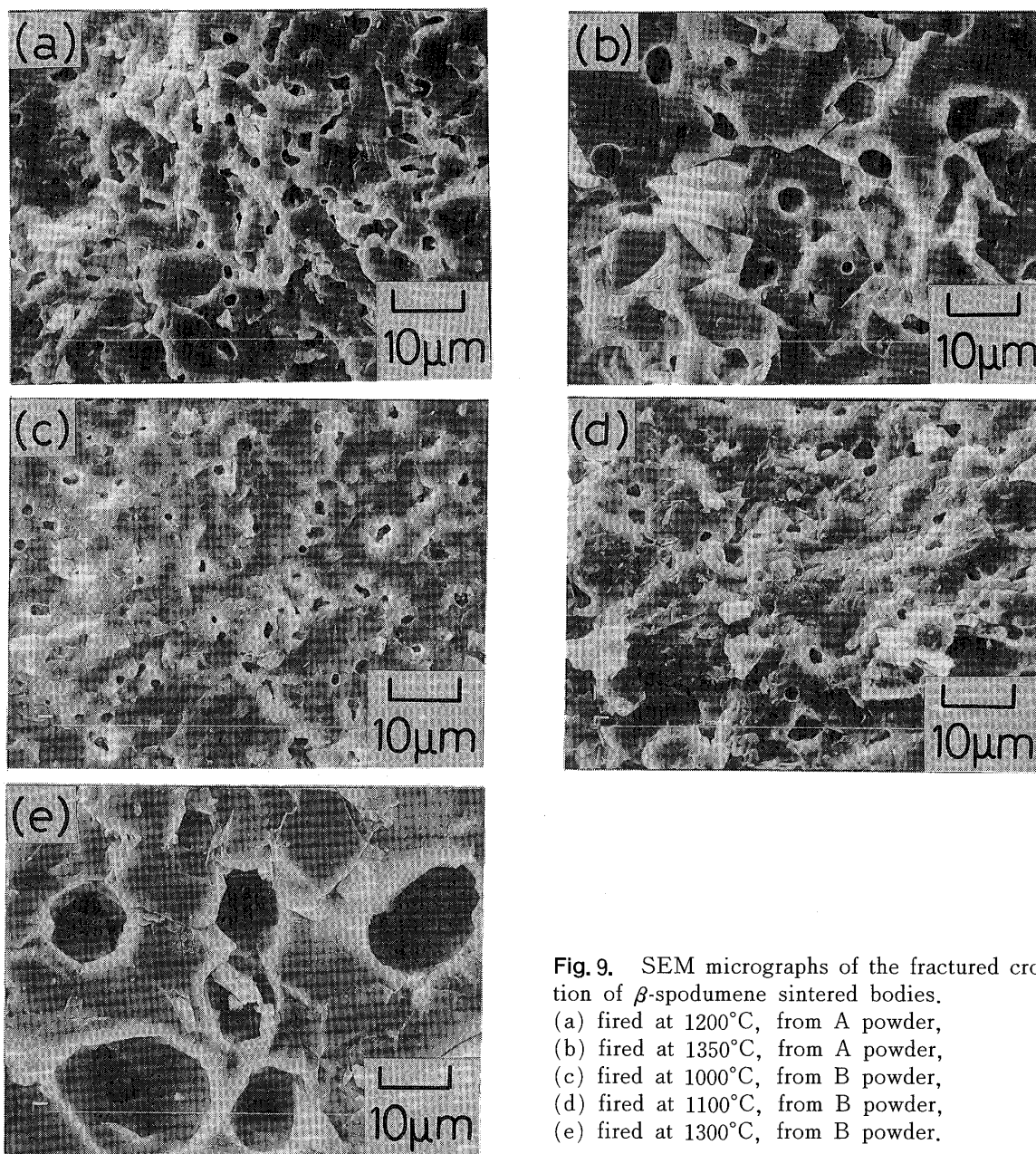


Fig. 9. SEM micrographs of the fractured cross section of β -spodumene sintered bodies, (a) fired at 1200°C, from A powder, (b) fired at 1350°C, from A powder, (c) fired at 1000°C, from B powder, (d) fired at 1100°C, from B powder, (e) fired at 1300°C, from B powder.

3.2 β -スポジューメン焼結体の作製

3.2.1 β -スポジューメンの焼結特性

合成した β -スポジューメン粉末の結晶化がほぼ飽和に達する 1000°C, 2 h ならびに結晶化初期の 600°C, 4 h の仮焼条件で調製した β -スポジューメン粉末 (これらをそれぞれ A 粉末, B 粉末とする) を用いて, 粉末状態の焼結特性に及ぼす影響を調べた. 図 8 に A 及び B 粉末を用いて作製した焼結体のかさ密度と焼成温度の関係を示す. A 粉末では緻密化の進行は遅く, 作製した焼結体のかさ密度は焼成温度の上昇に伴い緩やかに増加し, 1350°C の焼成後でもかさ密度は 2.23 g/cm³ であった. β -スポジューメンの理論密度を 2.38 g/cm³ とした場合に, 相対密度は 93.7% となり十分な緻密化は達成されなかった.

これに対して, B 粉末の緻密化は 900°C 以上で速や

かに進行し, 作製した焼結体のかさ密度は 1000°C ~ 1100°C で 2.28 ~ 2.29 g/cm³ に達した. しかしながら, 1100°C を越える焼成温度では, 逆に, 焼成温度の上昇とともにかさ密度は単調に減少する傾向を示した. この現象については, 齊藤ら⁷⁾は金属アルコキッドを用いた前駆体法で合成した β -スポジューメン粉末の焼結特性において指摘しており, γ -スポジューメン (β -石英固溶体) から β -スポジューメンへの転移が起こっているためと考えている. 本研究の場合では, X 線回折試験の結果からは γ -スポジューメン結晶相は確認されなかったことから, むしろ 1100°C を越えると, 図 6 に示したように, β -スポジューメンが融解を始め部分的に非晶質を生成するため, かさ密度が減少するものと考えている.

このような解釈の相違は, β -スポジューメンの粉末合成条件に左右されることが十分に考えられる. B 粉末の

場合では 600°C , 4 h の条件であり, 斉藤ら⁷⁾の場合には 600°C , 48 h である. また, 粉末の合成条件の違いは焼成温度に対する焼結体のかさ密度の変化にも影響を与えており, A, B 粉末及び斉藤ら⁷⁾の粉末から作製した焼結体のかさ密度の変化はすべて異なっていることが分かった.

3.2.2 β -スポジューメン焼結体の微構造

A 粉末を用いて 1200°C , 1350°C でそれぞれ 5 h 焼成して得られた焼結体と, B 粉末を用いて 1000°C , 1100°C , 1300°C でそれぞれ 5 h 焼成して得られた焼結体の破断面の SEM 写真を図 9 に示す. A 粉末から作製した焼結体は, 焼成温度 1350°C においても $5\sim 10\ \mu\text{m}$ の気孔が多く認められ, 焼結があまり進行していなかった. それに対して, B 粉末より作製した焼結体では, 焼成温度 1000°C において $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の気孔が多く認められた. また焼成温度の上昇とともに焼結体中に残存する気孔径は大きくなる傾向を示しており, 焼成温度 1300°C で得られた焼結体破断面からは, 直径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の大きな気孔が認められた. この気孔の周辺では緻密化が進行しており, 焼結が十分に進行していない焼結体にみられる気孔とは異なったものであった.

B 粉末からの焼結体では, 焼成温度 1100°C を越えると焼結時に部分的な β -スポジューメンの融解が起こり, ケイ酸塩融液中にガスが取り込まれやすくなる. そして, 融液が凝固する際にガスを遊離するために, 焼結体中の気孔の形状も球状ではなかった. このような焼結体中の気孔の形成は, ガラスセラミックスに多くみられる特徴と同様であった^{13), 14)}. また, 図 8 に示した B 粉末からの焼結体のかさ密度の低下の要因は, 主に焼結体中に残存する気孔によるものであることが分かった.

3.2.3 β -スポジューメン焼結体の熱膨張挙動

B 粉末を用いて 1000°C , 5 h で作製した β -スポジューメン焼結体の熱膨張曲線を図 10 に示す. 参照試料としてアルミナを用いたため, 低温側でヒステリシスがわずかに大きくなったものの, 昇降温過程において比較的直線性のほぼ可逆的な熱膨張挙動を示すことが分かった. 室温 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の平均線熱膨張係数は $1.4 \times 10^{-6}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$ で

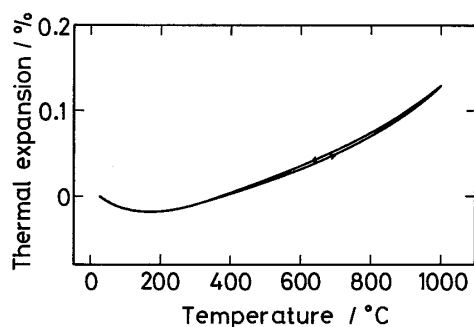


Fig. 10. Thermal expansion curve of β -spodumene powder compacts sintered at 1000°C for 5 h.

あり, 従来¹¹⁾ ($1.9 \times 10^{-6}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$) とほぼ一致した.

本研究で作製した気孔の多い β -スポジューメン焼結体においても低熱膨張を達成することができたが, 焼結体の微構造は, 3.2.1 項に既述したように, 粉末の合成条件と焼成温度の影響を顕著に受けることが分かった.

4. 結 論

アルミナゾル, シリカゾル及び硝酸リチウムを用いたゾルゲル法による β -スポジューメンの粉末合成と焼結挙動について, 合成条件, 焼結条件及びこれらが焼結体の構造や物性に与える影響を検討し, 以下の結果を得た.

(1) 合成した β -スポジューメン粉末の結晶化温度は約 720°C であり, 結晶化は 550°C より開始し 800°C 以上でほぼ完了することが分かった.

(2) 1000°C , 2 h 及び 600°C , 4 h で合成した 2 種類の β -スポジューメン粉末の $800^{\circ}\text{C}\sim 1350^{\circ}\text{C}$ における焼結挙動は, 結晶化度と合成した粉末の平均粒子径の相違によるために, 緻密化の進行及び 1100°C 以上における焼結体の熱安定性に顕著な違いが現れた.

(3) 作製した焼結体の微構造は, 粉末の合成条件と焼成温度の影響を受けた. 特に, 600°C , 4 h で合成した粉末を用いて 1100°C を越える焼成温度で作製した焼結体では, 焼結過程で液相の生成を伴いながら, 融液中にガスを取り込むためか, 大きな気孔 (直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度) の発生が認められた.

(4) 焼結体の熱膨張曲線は, 昇降温過程でほぼ可逆的な挙動を示し, 室温 $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ での平均線熱膨張係数は $1.4 \times 10^{-6}\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$ であった.

謝 辞 本研究の実施にあたってアルミナゾルとシリカゾルを提供して頂きました日産化学工業 (株) に厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) 宇田川重和, 井川博行, セラミックス, 14, 967-76 (1979).
- 2) S. D. Stookey, U. S. Pat. No. 2920971 (1960).
- 3) J. J. Brennan and K. M. Prewo, *J. Mater. Sci.*, 17, 2371-83 (1982).
- 4) J. D. Kim, P. Greil and G. Guenter, *Adv. Ceram. Mater.*, 2, 817-21 (1987).
- 5) J. D. Kim, P. Greil and G. Guenter, *Adv. Ceram. Mater.*, 2, 822-26 (1987).
- 6) 斉藤 肇, 鈴木久男, 宮崎孝晴, 窯業基礎討論会予稿集 (1987) p. 95.
- 7) 斉藤 肇, 鈴木久男, 宮崎孝晴, 昭和 63 年窯業協会年会講演予稿集 (1987) pp. 749-50.
- 8) R. Roy and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2086-95 (1949).
- 9) A. G. Solomah, R. Odoj and C. Freiburg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C50-51 (1984).
- 10) G. J. McCarthy and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54, 639-40 (1971).
- 11) V. A. Blinov, *J. Mater. Sci.*, 4, 461-68 (1969).
- 12) JCPDS 35-797.
- 13) H. Scholze, *Glass Ind.*, 47, 546 (1966).
- 14) 方 慶一郎, 安井 至, セラミックス論文誌, 97, 314-21 (1989).