

粉末法高温・低温 X 線回折による合成ポルーサイトの 熱膨張特性評価

Thermal Expansion Property of Synthesized Pollucite by Powder High- and Low-temperature X-ray Diffractions

工学部応用化学科 柳瀬 郁夫

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
Ikuo YANASE

The thermal expansion properties of the synthesized $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$, prepared by the solid-state reaction of CsNO_3 powder and Al_2O_3 and SiO_2 powders, were investigated by powder high- and low-temperature X-ray diffractions in the temperature range of 123 to 1273 K. The thermal expansion rate of $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ was smaller than that of $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ in the temperature range of 298 to 1273 K of which the crystal systems were cubic with space group Ia-3d. On the other hand, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ underwent a structural phase transformation of tetragonal to cubic in the temperature range of 223 to 273 and of 123 to 173 K, respectively. A large thermal expansion in the range of 298 to 373 K observed in the property of $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ was similarly observed in the range of 173 to 273 K in the property of $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$. The results suggested that lowering of the structural phase transformation temperature was due to decreasing the thermal expansion rate of $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ above room temperature.

1. 緒言

セラミックスの基本的な性質の一つに熱膨張特性がある。一般に物質の熱膨張は原子間の結合距離の熱膨張に起因するが、その結晶構造が複雑になるに従い、熱膨張は結晶構造の影響を受けるようになる。特にケイ酸塩は SiO_4 四面体を主な構成成分としているため、その結晶構造は必然的に複雑になり、また SiO_4 四面体は熱的に安定であることからその熱膨張特性は結晶構造に影響される。

酸化物系セラミックスの自動車用排ガス浄化用触媒担体のコーディエライト($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)は最も有名な低熱膨張材料である。このコーディエライトは結晶構造内の熱膨張緩和機構を利用して超低熱膨張化に成功した例である。また低熱膨張特性を発現させるには熱膨張緩和機構を利用することが効果的であることから、結晶構造に限らず、正の熱膨張物質と負の熱膨張物質の組み合わせによる低熱膨張材料の研究例もある。

このような研究背景のためか熱膨張緩和機構をもたない立方晶系の低熱膨張材料は市場に全く見当たらない。実際、立方晶系のセラミックスには満足できるほどの低熱膨張性を有する化合物はない。しかしながら、それは“室温から”の限定付きであって、限定された温度範囲ではあるが、“室温以上”で低熱膨張性を示す化合物がある。その代表的なものに立方晶系リューサイト化合物の一つである Cs-リューサイト(ポルーサイト, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)がある。¹⁻³⁾

そこで本研究では、立方晶系ケイ酸を用いた低熱膨張材料開発のための指針を得るため、まず、ポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)に着目し、その低熱膨張化を試みた。

2. 合成条件と結晶構造

ポルーサイトは結晶構造内に合わせて 48 個の SiO_4 及び AlO_4 四面体が頂点共有した 3 次元骨格構造¹⁻³⁾を有しており、その結晶構造は複雑である。従って、出発原料成分の混合状態を制御することが重要となる。本研究では、アルカリ金属成分として 673 K 付近で融解する硝酸塩を用いることで焼成工程において液相生成に起因する混合状態の均一性の向上を期待して、 CsNO_3 、 RbNO_3 粉末を選択した。 SiO_4 四面体成分には SiO_2 ゼルから調製した非晶質 SiO_2 粉末を、また AlO_4 四面体成分には Al_2O_3 ゼルから調製した Al_2O_3 粉末を用いた。これら 3 種の粉末を任意の割合で秤量して得られた CsNO_3 、 Al_2O_3 及び SiO_2 の混合粉末を大気中 873 K で 24 h 熱処理した後、更に 1673 K で 10 h 熱処理する⁴⁾ことでポルーサイトの単一相粉末を合成した。

Fig.1 にはポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)の結晶構造(立方晶, 空間群 $Ia-3d$)を示した。図中 $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ は AlO_4 四面体あるいは SiO_4 四面体を示しており、化合物の化学組成によってこれらの比率や構成元素が変化する。

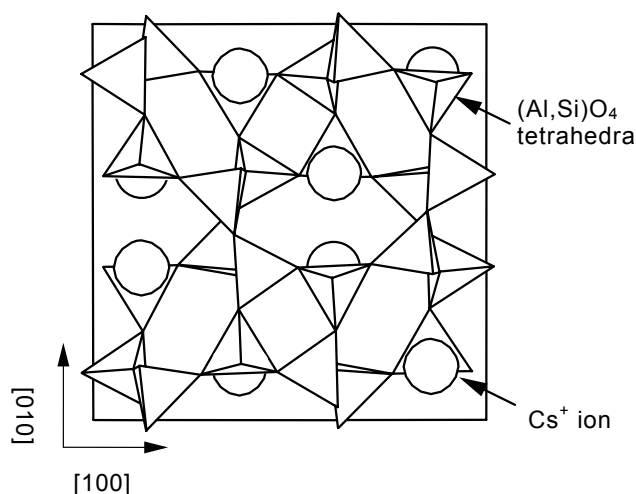


Fig.1 Projection on (001) plane of lower half of unit cell of pollucite

3. ポルーサイトの熱膨張特性

合成した立方晶で空間群 $Ia-3d$ の $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の熱膨張特性を Fig.2 に示す。 $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の熱膨張特性には $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ に見られた室温(298 K)から 473 K 付近の範囲での急激な熱膨張は見られず、低熱膨張化することが分かった。この結果はアルミノシリケート 3 次元骨格構造内の Cs^+ イオンの組成を制御することで低熱膨張化が可能になることを示唆している。なお、この特性は粉末 X 線回折データから得られた格子定数の温度変化率である。(以下の特性も同様である。)

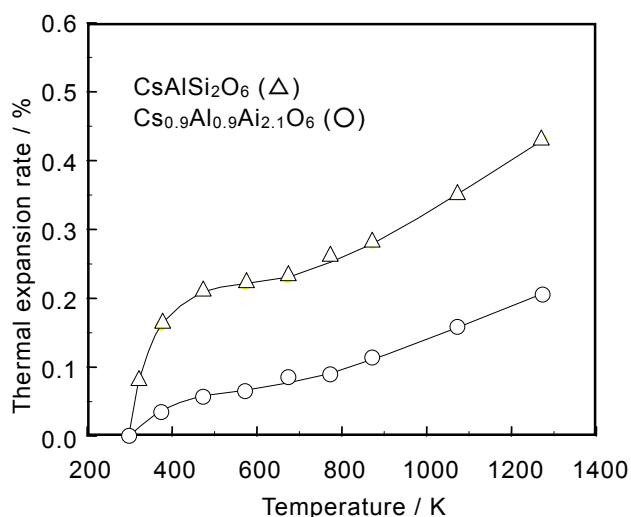


Fig.2 Thermal expansion property of cubic pollucite in the temperature range of 298 to 1273K

4. 立方晶系(空間群 $Ia-3d$)リユーサイト化合物の構造相転移と熱膨張特性

Fig.3a 及び 3b に $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の 123~298 K での低温 XRD パターンを示す。123 K ではいずれの化合物において、それぞれ回折線の分離が顕著に認められた。分離した回折線は温度上昇とともに互いに接近して、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ では 273 K で、 $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ では 173 K でそれぞれ完全に合体していた。このような回折線の温度変化は従来から知られている KAlSi_2O_6 及

び $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$ の構造相転移の際に現われる XRD パターンの温度変化^{1-3,5)}と類似していたことから、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ はそれぞれ 273 K 及び 173 K 以下では正方晶であると判断できた。

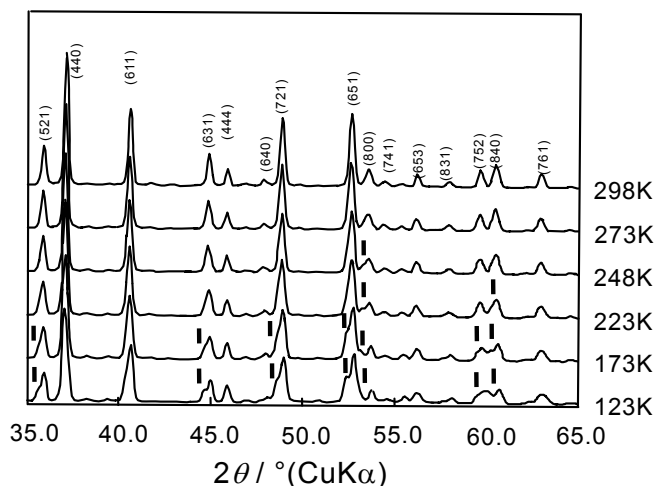


Fig.3a Change of XRD pattern for $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ in the temperature range of 123 to 298 K. Indices correspond to the diffraction lines of $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ with cubic symmetry at 298 K.

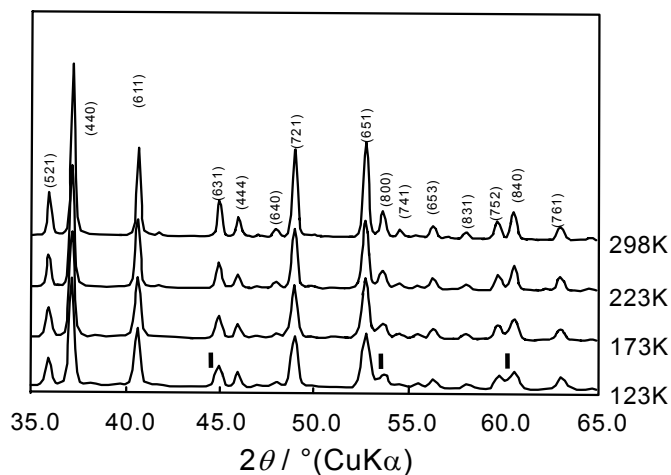


Fig.3b Change of XRD pattern for $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ in the temperature range of 123 to 298 K. Indices correspond to the diffraction lines of $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ with cubic symmetry at 298 K.

Fig.4 には $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の 123~1273 K の温度範囲での熱膨張特性を示す。 $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の構造相転移温度は $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ より低温側に現われ、 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ に見られる高熱膨張特性が室温以下に移行していた。

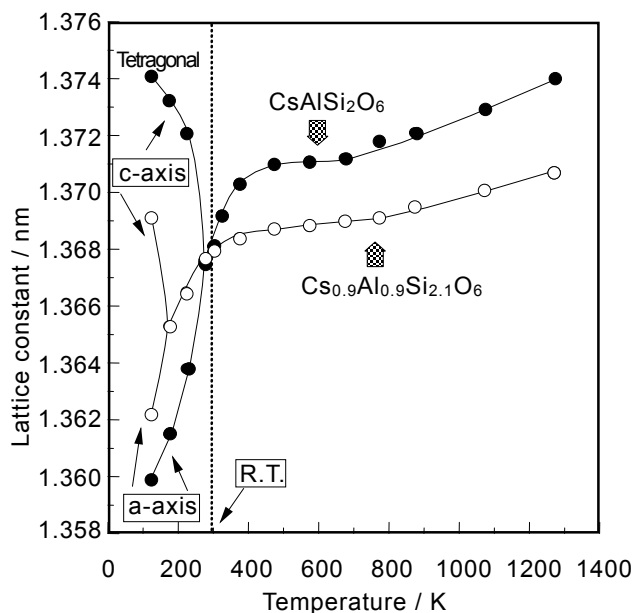


Fig.4 Change of cell parameters for $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ in the temperature range of 123 to 1273 K

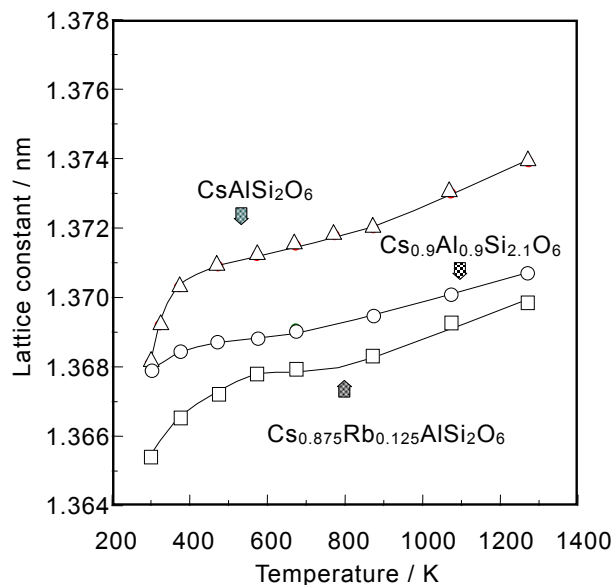


Fig.5 Thermal expansion property of cubic $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, cubic $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ and cubic $\text{Cs}_{0.875}\text{Rb}_{0.125}\text{AlSi}_2\text{O}_6$, with space group $Ia-3d$, in the temperature range of 298 to 1273 K.

Fig.5 には $\text{Cs}_{0.875}\text{Rb}_{0.125}\text{AlSi}_2\text{O}_6$, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の 298 K(室温)~1273 K の範囲での熱膨張特性を示す. $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ の Cs サイトに 10 mol%の空隙を導入した $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ は 298~1273 K の温度範囲で低熱膨張性(平均線熱膨張係数; $2.05 \times 10^{-6} / \text{K}$)を示した. $\text{Cs}_{0.875}\text{Rb}_{0.125}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ の熱膨張特性には高熱膨張の温度範囲が存在したことから, $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ が低熱膨張化は Cs^+ イオンのモル数の減少ではなく, 空隙の導入に起因したと考えられた.

参考文献

- 1) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, 53 [9-10] 1476-89 (1968).
- 2) A. A. Kosorukov and L. G. Nadal, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 31 [2] 252-57 (1986).
- 3) D. W. Richerson and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [5] 269-73 (1972).
- 4) H. Kobayashi, T. Terasaki, T. Mori, H. Yamamura, and T. Mitamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99 [8] 686-91 (1991).
- 5) K. Hirao and N. Soga, *J. Phys. Chem.*, 80 [14] 1612-16 (1976).