

## ネフェリンの熱膨張に及ぼすアルカリ及びアルカリ土類金属イオンの影響

太田敏孝・山井 巖・張 申†

名古屋工業大学工学部付属セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Effect of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions on the Thermal Expansion of Nepheline

Toshitaka OTA, Iwao YAMAI and Sheng ZHANG†

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507

[Received November 6, 1992; Accepted January 29, 1993]

**Effects of alkali and alkaline earth metal ions on sintering and the thermal expansion behaviors of nepheline were investigated. Densification at lower sintering temperatures was promoted by  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition. The thermal expansion of nepheline decreased on substitution of  $\text{Li}^+$  for  $\text{Na}^+$ , and increased on substitution of  $\text{K}^+$  for  $\text{Na}^+$ . Nepheline solid solutions in the system  $\text{M}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$  and  $\text{K}$ ) had mean axial thermal expansion coefficients ranging from  $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  to  $20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$ .**

**Key-words:** Nepheline, High-thermal-expansion,  $\text{NaAlSiO}_4$ , Solid-solution

## 1. 緒 言

一般にセラミックスは金属に比べて低い熱膨張を示すが、いくつかのケイ酸塩ではその $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に伴い金属に匹敵する高い熱膨張を示すことが知られている<sup>1)~4)</sup>。著者らはこのうちシリカの詰め込み構造の一種である $\text{NaAlSiO}_4$ を用い、その多形変態であるトリジマイト型ネフェリンとクリストバライト型カーネギアイトからそれぞれ約 $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及び約 $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ という従来にない高い熱膨張係数を有するセラミックスを作製した<sup>5)</sup>。この値は鉄系合金の $12 \sim 16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、ステンレス鋼の $12 \sim 19 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、銅の $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ などに匹敵し、これら金属とセラミックスとの複合材を作製する上で有用な材料となることが期待される。

天然においてはネフェリンはかすみ石として産出され、アルカリ成分としてその1/4がKで置換された $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ を基本組成とする<sup>6),7)</sup>。更にそのほかにも(K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Ti)<sub>8</sub>(Si, Al, Fe)<sub>16</sub>O<sub>32</sub>で示されるような多くの構成元素を含む<sup>8)</sup>。これら天然のネフェリンの熱膨張係数はその組成により多少異なり、 $16 \sim 17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の値が報告されている<sup>4)</sup>。また、ネフェリンガラスセラミックスにおいて $\text{Na}^+$ イオンの一部を $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ あるいは $\text{Ca}^{2+}$ イオンによって置換した場合、熱膨張係数が $6 \sim 13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大きく変化することが報告されている<sup>9)</sup>。したがって、ネフェリンに他の元素を添加することによ

て熱膨張を制御し、種々の金属に一致する熱膨張係数を有する高熱膨張性セラミックスが作製できると考えられる。そこで本報告では、特にアルカリ及びアルカリ土類金属イオンによるネフェリンセラミックスの熱膨張への影響について、その焼結挙動への影響も含め詳細に検討した。

## 2. 実験方法

純Naネフェリン( $\text{NaAlSiO}_4$ )は、市販試薬(和光純薬工業製)の無水炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、活性アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及び二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )をモル比で1:1:2の割合に秤量し、アルミナ製自動乳鉢で4時間乾式混合後、 $850^\circ\text{C}$ で脱炭酸を行い、 $1200^\circ\text{C}$ にて4時間焼成することにより合成した。 $\text{Li}^+$ 及び $\text{K}^+$ イオンを固溶したネフェリンの場合、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の一部を $\text{Li}_2\text{CO}_3$ あるいは $\text{K}_2\text{CO}_3$ により置換することにより同様に合成した。

結晶の熱膨張は、粉末X線回折装置(島津製作所製、COMPAX)に高温加熱装置(島津製作所製、HX-3)を取り付け、室温から $1000^\circ\text{C}$ までの格子定数を測定することにより行った。各温度の格子定数は $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ (Cu K $\alpha$ )の範囲のピークを用いて、UNICS-RSLC3プログラムにより計算した。ピーク位置は内部標準として白金で補正した。そして、各温度の格子定数を2次式で回帰して熱膨張曲線とした。

焼結は合成した原料粉末に添加剤として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{MgO}$ を0~5 wt%加え、直径16 mm×厚さ4 mmのペレット及び $60 \times 5 \times 5$  mmの直方体に100 MPaで一軸加圧成形し、 $1100 \sim 1250^\circ\text{C}$ にて2時間行った。試料が高膨張であることから冷却は $50 \sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で行った。得られた焼結体のかさ密度はアルキメデス法によって測定した。強度はオートグラフ(島津製作所製、S-500)を用いて3点曲げ試験により測定した。熱膨張はシリカガラス製押し棒式熱膨張計(島津製作所製、TMA30)を用いて、室温から $750^\circ\text{C}$ まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。また、焼結体の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子製、JSM-T20)により観察した。

## 3. 結果及び考察

## 3.1 アルカリ及びアルカリ土類金属イオンの添加によるネフェリンセラミックスの作製とその熱膨張

† 現在: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海200050, 中国。

Present address: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China.

はじめにアルカリ及びアルカリ土類金属イオンを炭酸塩あるいは酸化物の形で  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  原料粉末に添加して、その焼結挙動及び熱膨張への影響について検討した。ネフェリンは  $1254^\circ\text{C}$  においてカーネギイトへ転移するため<sup>10)</sup>,  $1250^\circ\text{C}$  までの温度にて焼結を行った。図 1 は、各々の添加剤をネフェリンの 0~5 wt% の割合で混合した粉末成形体の焼結温度によるかさ密度の変化を示す。無添加試料の場合、焼結温度の増加とともにかさ密度は増加し、 $1250^\circ\text{C}$ , 2 時間の焼結で約 90% の相対密度に到達した。  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  あるいは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加した場合、無添加の場合に比べ低温で緻密化した。  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  5 wt% 添加試料では  $1150^\circ\text{C}$  で相対密度約 87% となった。しかし、それ以上の焼結温度では溶融した。また、  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5 wt% 及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  2 wt% 添加試料は  $1250^\circ\text{C}$  の焼結では無添加の場合とほぼ同じ密度であった。  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加した場合、焼結は抑制され  $1250^\circ\text{C}$  においても約 80% の相対密度までしか緻密化しなかった。  $\text{CaCO}_3$  を添加した場合は無添加と全く同様の緻密化挙動を示した。また、  $\text{MgO}$  を添加した場合、ほとんど緻密化は進行しなかった。粉末 X 線回折の結果、  $\text{MgO}$  添加の場合、  $1200^\circ\text{C}$  の焼結において既にカーネギイトが生

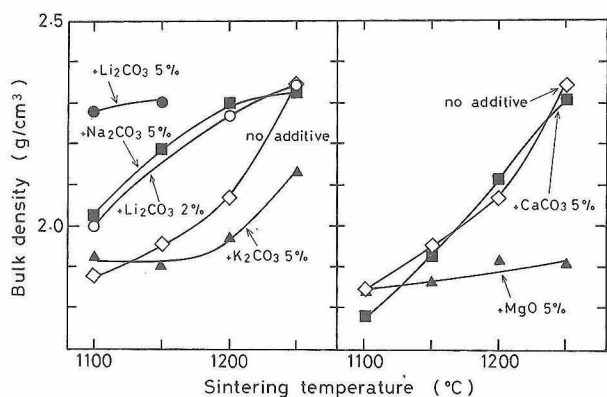


Fig. 1. Bulk density of nepheline vs. sintering temperature fired with and without additives.

成していることが確認された。したがって、これが緻密化しなかった原因の一つであると考えられる。なお、  $\text{MgO}$  添加以外の試料では  $1250^\circ\text{C}$  までの焼結温度においてカーネギイトは生成しなかった。

図 2 は代表的な焼結試料の SEM 写真を示す。前報<sup>5)</sup>で示したように、ネフェリンの焼結は一般のケイ酸塩系セラミックスと同様、液相の存在による緻密化が支配的であると考えられる。無添加試料の場合、  $1100^\circ\text{C}$  の低温においては図 2 (a) に示されるような部分的な融着は起きたが全体的な緻密化には至らなかった。一方、  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加試料の場合、図 2 (b) に示されるように全体的に均一な融着が起き、これが低温で緻密化した原因と考えられる。この試料を HF によりエッチングした結果、液相が除かれ図 2 (c) に示されるような密に詰まった結晶粒子が現れた。高温では無添加、ならびに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CaCO}_3$  添加いずれの試料も全体に液相が覆った一様なマトリックス中に、大きな気孔が散在した図 2 (d) 及び (e) に示されるような微構造を示した。このような閉気孔がいったん形成されるとその除去は非常に困難となるため、いずれの添加試料においても同様の状態となり、相対密度としては 90% 以上緻密化しなかったと考えられる。また、  $\text{K}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{MgO}$  添加試料では、  $1250^\circ\text{C}$  においても図 2 (f) に示されるように、図 2 (d) 及び (e) のような結晶粒子全体を覆うような液相の形成は観察されず、このため緻密化しなかったと考えられる。

図 3 は各添加剤を 5 wt% 添加した焼結試料の熱膨張曲線を示す。  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  添加の場合は無添加とほとんど同じで、その熱膨張係数は室温から  $750^\circ\text{C}$  の範囲で約  $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であった。  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CaCO}_3$  添加の場合は無添加に比べ低くなり、それぞれ約  $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  及び約  $13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  となった。一方、  $\text{K}_2\text{CO}_3$  添加の場合は  $17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と高くなった。また、  $\text{MgO}$  添加の場合、約  $600^\circ\text{C}$  に急激な膨張が認められた。これはカーネギイト相の  $\alpha \rightarrow \beta$  転移による影響と考えられるが、その転移温度は純 Na ネフェリンに比

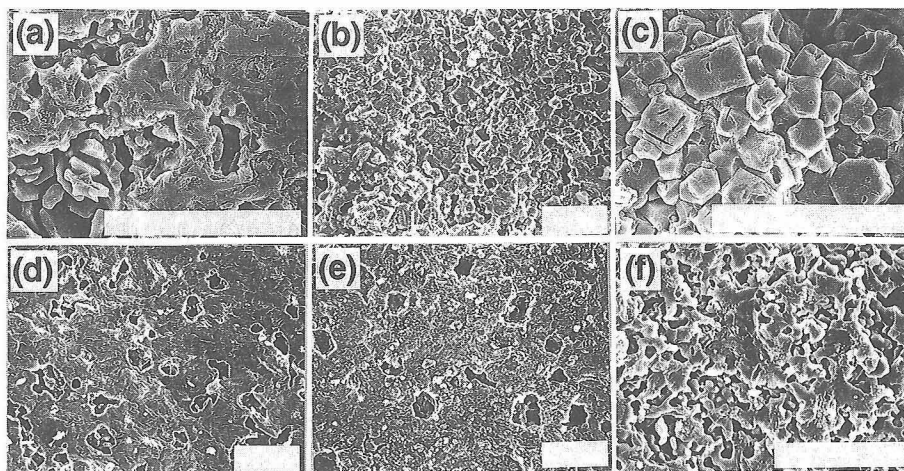


Fig. 2. SEM photographs of fracture surfaces of nepheline ceramics sintered (a) to (c) at  $1100^\circ\text{C}$  and (d) to (f) at  $1250^\circ\text{C}$ ; (a) and (d) with no additive, (b) and (c) respective with 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , (e) with 5 wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and (f) with 5 wt%  $\text{MgO}$ . (bar =  $50 \mu\text{m}$ ).

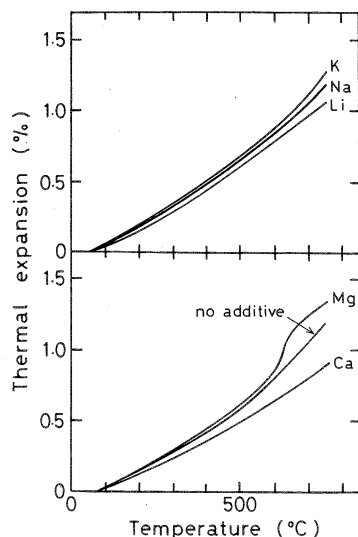


Fig. 3. Changes in thermal expansion curves of nepheline ceramic sintered with and without additives.

べ約100°C低下した。以上の結果は、緒言で述べたようにネフェリン結晶への各々のイオンの固溶が原因と考えられた。そこで次に、特にLi<sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>イオンのネフェリン結晶への固溶について検討した。

### 3.2 アルカリイオンの固溶によるネフェリン結晶の熱膨張の変化

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>あるいはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>により種々の割合で置換してネフェリン固溶体の合成を行った。その結果、Li系の場合M<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>AlSiO<sub>4</sub>として $x=0.2$ まで、K系の場合天然のネフェリン(KNa<sub>3</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)と一致する $x=0.25$ まで単一相として生成した。この固溶量はネフェリンガラスセラミックスの場合<sup>9)</sup>と一致した。得られた固溶体結晶の $x$ による格子定数の変化を図4に示す。Li系の場合、 $a$ 軸も $c$ 軸も $x=0$ の純Naネフェリンからほとんど変化しなかったが、K系の場合 $a$ 軸及び $c$ 軸共その固溶

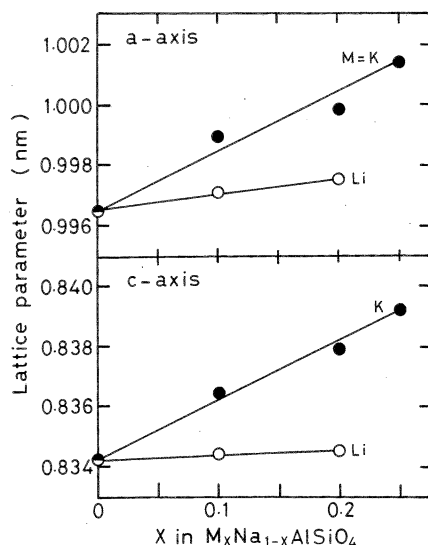


Fig. 4. Lattice parameters vs. composition ( $x$ ) for nepheline solid solutions.

量の増加につれて増加した。ネフェリンの結晶構造においてアルカリイオンは(Al, Si)O<sub>4</sub>四面体で形成される歪んだ六員環の空隙を占める<sup>11)</sup>。天然ネフェリン結晶(KNa<sub>3</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)ではこの歪んだ六員環は大きなK<sup>+</sup>イオンによって広げられほぼ正六角形となる<sup>7)</sup>。その結果、格子定数は増加する。一方、小さいLi<sup>+</sup>イオンはこの六員環を広げないため格子定数の変化を生じなかったと考えられる。

図5及び図6はそれぞれLi<sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>イオンを固溶したネフェリン結晶格子の温度変化を示す。いずれの組成も純Naネフェリンと同様、ほぼ直線的に大きく変化した。これらの結果から算出した室温から1000°Cまでの平均線熱膨張係数を図7に示す。Li系固溶体の場合、固溶量の増加により $a$ 軸も $c$ 軸も共にその熱膨張係数は低下し、 $x=0.2$ でその平均は約 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となった。K系固溶体の場合、 $x$ の増加により $a$ 軸の熱膨張係数は大きくなったが $c$ 軸はほとんど変化しなかった。そして $x=0.25$ のKNa<sub>3</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>結晶の平均の熱膨張係数は約 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。この値は天然のネフェリンについて報告されている $16 \sim 17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>4)</sup>に比べはるかに大きかった。これは、天然には3.1節で示したような熱膨張を低下させるCa<sup>2+</sup>イオンも比較的多量に含まれているためであると考えられる。

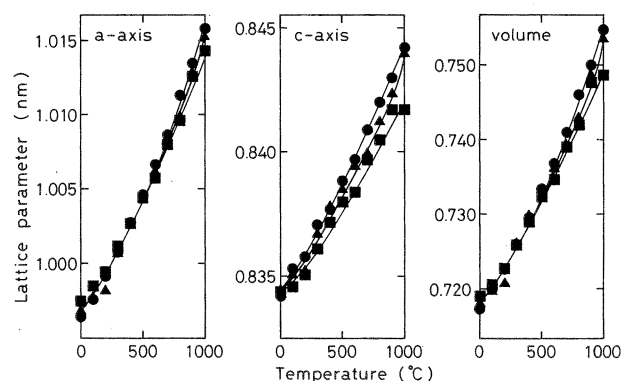


Fig. 5. Lattice parameters of  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$  vs. temperature. (●:  $x=0$ , ▲:  $x=0.1$ , ■:  $x=0.2$ ).

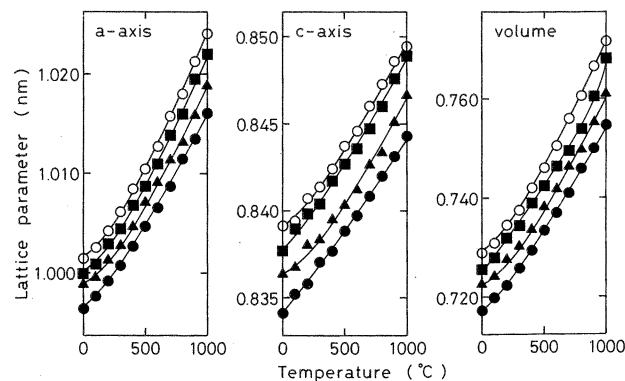


Fig. 6. Lattice parameters of  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$  vs. temperature. (●:  $x=0$ , ▲:  $x=0.1$ , ■:  $x=0.2$ , ○:  $x=0.25$ ).

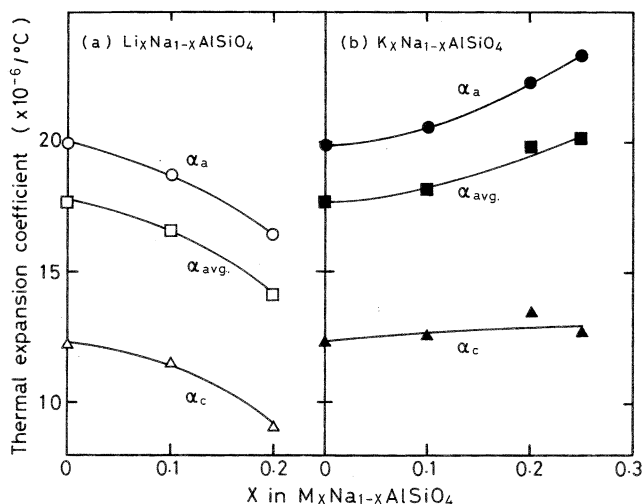


Fig. 7. Mean linear thermal expansion coefficient from room temperature to 1000°C vs. composition ( $x$ ) for nepheline solid solutions.

以上の  $\text{Li}^+$  及び  $\text{K}^+$  イオンのネフェリン結晶への固溶による熱膨張の減少及び増加は、3.1節に述べた  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  あるいは  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加して焼結したネフェリンセラミックスの熱膨張の変化と一致した。なお、それら焼結体の熱膨張係数、 $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  及び  $17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  と、 $\text{M}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$  固溶体結晶格子の室温から750°Cまでの平均線熱膨張係数との比較から、焼結体中における  $\text{Li}^+$  及び  $\text{K}^+$  イオンのネフェリンへの固溶量は、それぞれ約  $x=0.15$  及び  $0.1$  と推定された。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$  が純 Na ネフェリンに対し 5 wt% 添加されたとき、 $\text{Li}^+$  及び  $\text{K}^+$  イオンがすべて  $\text{Na}^+$  イオンと置換した場合、それらの固溶量は  $x=0.16$  及び  $0.09$  と計算される。したがって、3.1節に述べた焼結体中では、添加された  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$  中の  $\text{Li}^+$  及び  $\text{K}^+$  は、ほとんどすべて  $\text{Na}^+$  イオンと置換してネフェリン結晶へ固溶したと考えられる。

#### 4. 総括

$\text{NaAlSiO}_4$  ネフェリンにアルカリ及びアルカリ土類金属イオンを添加することにより、その焼結挙動及び熱膨張特性が変化した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の添加は低温での緻密化を促進した。熱膨張は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CaCO}_3$  の添加により低下し、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  の添加により高くなった。また、 $\text{MgO}$  の添加はネフェリンの多形変態であるカーネギイト化を促進した。これらは各イオンがネフェリンに固溶するためと考えられた。

$\text{M}_x\text{Na}_{1-x}\text{AlSiO}_4$  の  $\text{M}^+$  イオンは、 $\text{Li}^+$  イオンの場合 0.20 まで、 $\text{K}^+$  イオンの場合 0.25 まで固溶した。これら固溶体結晶の熱膨張係数は、室温から1000°Cまでの平均でそれぞれ約  $14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  及び約  $20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であった。したがって、固溶イオンの種類及び固溶量を変化させることによってネフェリンの熱膨張を広範囲にわたり変化させることが可能であると考えられる。これはセラミックスの熱膨張係数を鉄、ステンレス、銅等主な金属に一致させることができることを意味し、金属-セラミックス複合材の作製において非常に有用と考えられる。

#### 文 献

- 1) D. Taylor, *Mineral. Mag.*, **38**, 593-604 (1972).
- 2) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, **53**, 1476-89 (1968).
- 3) D. Taylor, *Mineral. Mag.*, **36**, 761-69 (1968).
- 4) G. Sahama, *J. Petrol.*, **3**, 65-81 (1962).
- 5) 太田敏孝, 山井 巖, 張 申, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1361-65 (1992).
- 6) M. J. Buerger, *Am. Mineral.*, **39**, 600-14 (1954).
- 7) 桐山良一, “構造無機化学Ⅲ”, 共立出版 (1978) p. 216.
- 8) G. Donnay, J. F. Schairer and J. D. H. Donnay, *Mineral. Mag.*, **32**, 93-109 (1959).
- 9) J. F. MacDowell, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 282-86 (1984).
- 10) W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, “Rock Forming Minerals, Vol. 4, Framework Silicates”, Longmans (1963) pp. 231-70.
- 11) M. J. Buerger, G. Klein and G. Donnay, *Am. Mineral.*, **39**, 805-18 (1954).