

ネフェリン-リュースイト複合焼結体の熱膨張

太田敏孝・松原 長・高橋 実・引地康夫・鈴木久男*

名古屋工業大学工学部附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

*静岡大学工学部物質工学科, 432 浜松市城北 3-5-1

Thermal Expansion of Nepheline-Leucite Ceramic Composites

Toshitaka OTA, Takeru MATSUBARA, Minoru TAKAHASHI, Yasuo HIKICHI and Hisao SUZUKI*

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

*Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432

[Received December 26, 1994; Accepted February 21, 1995]

High-thermal-expansion ceramics consisting of nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) and leucite (KAlSi_2O_6) were prepared by sintering mixture of their powders. The ceramics obtained had the relative density of 70 to 90%, bending strength of 60 to 100 MPa and linear thermal expansion coefficient of $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ to $28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ from room temperature to 600°C . The thermal expansion coefficient of the ceramics increased with increasing leucite content.

Key-words : Nepheline, Leucite, Composite, High-thermal-expansion

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ため、セラミックスと金属の複合材を高温の状態で使用した場合、その熱膨張差によって応力を生じ、歪や破壊の原因となる。そこで、著者らは、高熱膨張を有するセラミックスを開発することを計画し、これまでに、金属に匹敵する高い熱膨張を示すことが知られているケイ酸塩鉱物^{1)~3)}のうち、ネフェリン ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 及びリュースイト (KAlSi_2O_6) を用いて、それぞれ約 $16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及び約 $25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 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^{4)~6)}。これらの値は、鉄の $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 及びアルミニウムの $25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ とほぼ一致する。本研究では、他の金属、例えば、ステンレスの ($12 \sim 19$) $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、銅の $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、銀の $22 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 等と一致する熱膨張係数を有するセラミックスを得るため、上記のネフェリン及びリュースイトを複合することを検討した。得られるセラミックスは、金属と複合した場合、温度変化による界面における歪、ずれ、剝離等の防止、あるいは金属 casting 用型材として用いたときの冷却収縮による寸法精度の改善等に有用であると考えられる。

2. 実 験

ネフェリン及びリュースイトの合成方法は既報と同様である^{4)~6)}。複合体の作製はネフェリン及びリュースイト原料粉体をモル比で 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8, 0:10 の割合 (以下, L0, L2, L4, L5, L6, L8, L10 と表す) で

混合し、成形後、 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ にて 4h 焼結することにより行った。得られた試料について密度、3 点曲げ強度、熱膨張の測定を行った。作製方法及び測定方法の詳細についても既報と同様である^{4)~6)}。

3. 結果及び考察

ネフェリン及びリュースイトの融点は、それぞれ 1250°C 及び 1400°C である。しかし、両者を混合して焼結した場合、より低温で熔融した。特に、等モル混合組成, L5, の試料では、 1200°C 以上では熔融のために変形した。また、ネフェリンは 1254°C にてカーネギアイトに転移するため、本研究では $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で一連の実験を行った。

焼結後の試料を粉末 X 線回折により測定した結果を図 1 に示す。 1200°C までの温度範囲では、ネフェリンとリュースイト以外の結晶相は検出されなかった。ただし、両端の 20% まではネフェリンとリュースイトのみのピークとなり、それぞれ固溶したものと考えられる。20~80% ではネフェリンとリュースイトの両方のピークが存在し、混合相となっていることが確認された。

図 2 は、各混合組成を 1200°C にて焼結した試料の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。L5 (b) の場合、粒子は完全にガラスマトリックスで埋まり、丸い大きな気孔が多く観察され、熔融凝固した状態をよく表している。その他の混合組成 (a, c, d) では、空隙の多い微構造

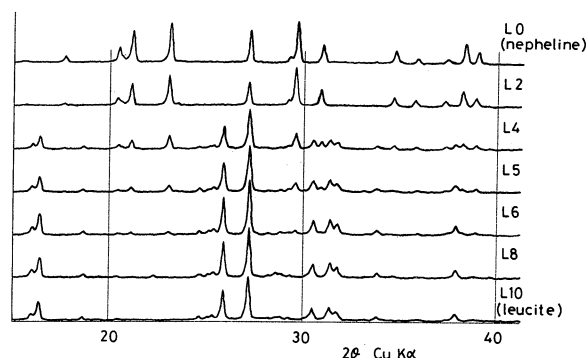


Fig. 1. XRD patterns of nepheline-leucite composites sintered at 1200°C .

を示したが、熔融凝固してつながった部分は緻密質となっていると考えられた。

図3及び図4は、理論密度から便宜的に計算した焼結試料の相対密度及び強度を示す。両者とも、いずれの組成においても、焼結温度の増加とともに増加した。また、リューサイトの割合が多くなるほど、密度も強度も低下する傾向を示した。しかし、強度の値自体としては、60から100 MPaであり、普通の陶磁器と同程度の値であった。これは、図2で示したように、気孔率は高いものの、粒子同士はガラス相によって強固に接着され、緻密となった部分が全体的につながっているため、ある程度の強度を持つものと考えられる。

図5は焼結試料の代表的な熱膨張曲線を示す。リューサイトが40%まではネフェリン単一相の場合とほぼ同じで、その後、リューサイトの割合の増加とともに、リューサイトの斜方晶から立方晶への転移に伴う急激な膨張を反映し

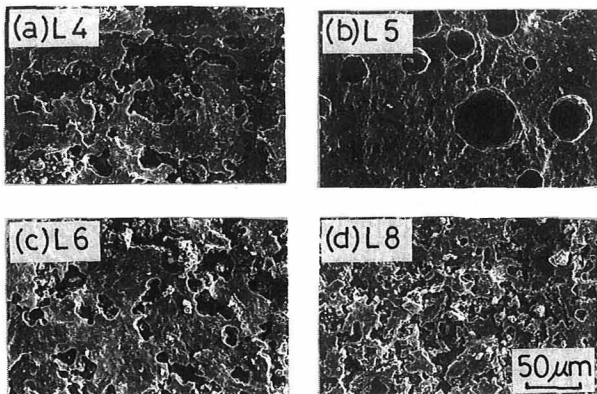


Fig. 2. SEM photographs of fracture surfaces of nepheline-leucite composites sintered at 1200°C.

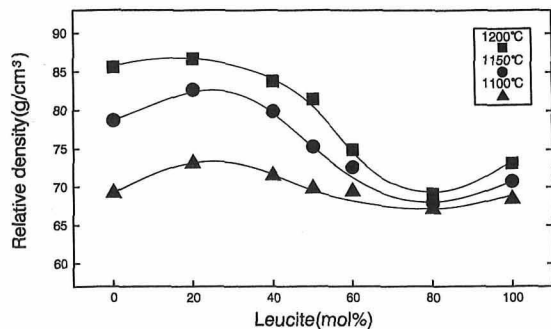


Fig. 3. Variation of relative density with leucite content and sintering temperature.

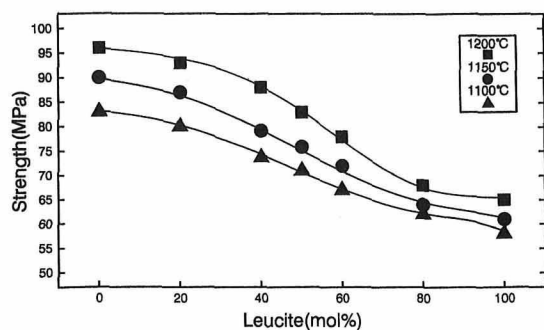


Fig. 4. Variation of strength with leucite content and sintering temperature.

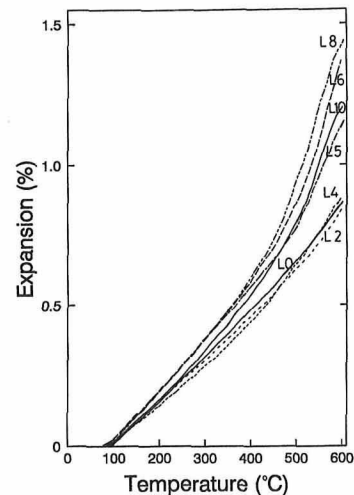


Fig. 5. Thermal expansion curves of nepheline-leucite composites sintered at 1200°C.

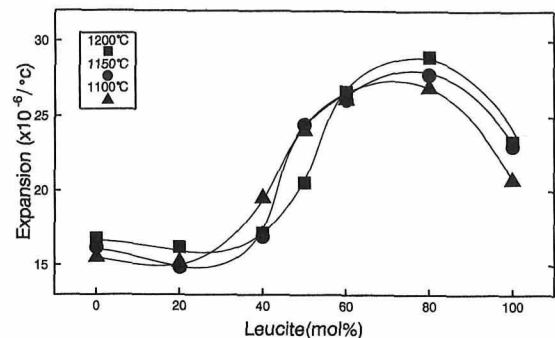


Fig. 6. Variation of linear thermal expansion coefficient between room temperature to 600°C with leucite content and sintering temperature.

て熱膨張は増加し、80%のところで最大を示した。

図6は、各温度で焼結した試料の熱膨張曲線から算出した室温から600°Cまでの平均線熱膨張係数のリューサイト量による変化を示す。リューサイトが20~80%の範囲で熱膨張係数が $(15 \sim 28) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のものが得られることが分かった。この範囲には、ほとんどすべての金属及び合金の熱膨張係数が含まれることから、ネフェリン及びリューサイトの混合割合を変えることにより所望の熱膨張係数を有するセラミックスの作製が可能と考えられる。なお、リューサイト40~80%混合組成では、焼結温度が低い方が熱膨張がいくぶん大きい値を示した。これは、高温ほど、低熱膨張性と考えられるガラス相の生成量が増加するためと考えられる。

文 献

- 1) D. Taylor and C. M. B. Henderson, *Am. Mineral.*, **53**, 1476-89 (1968).
- 2) D. Taylor, *Mineral. Mag.*, **36**, 761-69 (1968).
- 3) D. Taylor, *Mineral. Mag.*, **38**, 593-604 (1972).
- 4) T. Ota, I. Yamai and S. Zhang, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1361-65 (1992).
- 5) T. Ota, I. Yamai and S. Zhang, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 575-78 (1993).
- 6) T. Ota, M. Takahashi, I. Yamai and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2379-81 (1993).