-人材養成事業-

ペタライトの熱膨張と加熱変化

ー特に結晶相転移と微構造ー

岡山大学	河村雄行
環境・機能材料科	木須一正
研究企画課	山口典男
戦略・デザイン科	武内浩一

要 約

土鍋用坏土の加熱による反応過程を明らかにする目的で、天然ペタライト結晶を用いて加熱実験を行い、 熱膨張、偏光顕微鏡、高温粉末X線回折による測定をおこなった。熱膨張は850℃までは結晶軸方向への異 方性が認められ、850℃以上では結晶軸に関係なく1000℃と1150℃で著しい屈曲が認められ、結晶内で 変化が生じたと考えられる。偏光顕微鏡観察では、1050℃加熱試料でペタライト結晶中に新しい相が生成 しており、高温XRDでは β -石英型結晶相が確認された。1200℃ではペタライトの原構造は残存しておらず、 数10 μ m程度の新しい結晶相で構成され、高温XRDでは β -スポデュメン型結晶相が確認された。以上から、 ペタライトは1200℃以下で β -石英型結晶相と β -スポデュメン型結晶相への2回の固相転移を行い、 β -ス ポデュメン固溶体微粒子の集合体に変化することが明らかとなった。

キーワード:ペタライト、高温粉末X線回折、相転移、β-石英型結晶、β-スポデュメン型結晶

1. はじめに

直火用の土鍋の製造に用いられるペタライト(petalite) を配合した坏土は、食器用陶磁器の一般的な焼成温度 範囲で加熱すると、低熱膨張性を示すβ-石英型の結 晶相(固溶体)か、同じく低熱膨張性のβ-スポデュ メン(spodumene)型の結晶相(固溶体)が生成す ることが知られている(図1)。しかし、坏土の原料 配合組成や焼成温度の違いによって、出現する結晶相 とその量比は一定せず、これらの相の安定関係はほと んど解明されていない。土鍋用坏土の加熱による反応 過程を明らかにする目的で、主原料であるペタライト の加熱変化に伴う結晶相の転移と微構造の特徴につい て調査した。

2. 実験

(1) 試料 実験に用いた試料はジンバブエ産の天然ペ タライト結晶である(図2)。



図1 市販の土鍋用製造用陶土の加熱変化

- A 坏土(主な構成鉱物:ペタライト、蛙目粘土、長石)
- B 1150℃焼成物(主な構成鉱物: β-石英型の結晶相、
- ムライト)
- C 1200℃焼成物(主な構成鉱物: β-スポデュメン型 の結晶相、ムライト)
- (2) 実験方法 試料の化学組成は蛍光X線分析装置と 原子吸光分光光度計を用いて測定した。熱膨張測 定のため、試料の {001} へき開面を基準とした

直交する三方向の約20mmの柱状試料を切り出 した(図3)。熱機械分析装置(TMA)を用いて 1200℃までの熱膨張を測定した。熱膨張測定の 結果に基づき、同じ試料から切り出したペタライ トの結晶ブロックを、700℃、910℃、1050 ℃、1200℃の各温度で焼成した。これらの焼成 したブロックから薄片試料を作製して偏光顕微鏡 観察を行った。また研磨片を作製してSEMによ る反射電子像(BEI)観察を行った。SEM観察で は炭素膜蒸着を行った。さらに加熱中の相変化を 調べるため、1200℃までの加熱状態における高 温粉末X線回折(XRD)測定を行った。



図2 実験に用いた天然のペタライト結晶の外観 (切断後)

赤線部分を切り出し、熱膨張測定用試料とした



表1 試料(ジンバブエ産ペタライト)の化学分析結果

組成	SiO ₂	AI_2O_3	Li ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.loss
mass%	75.0	15.9	3.77	0.82	0.22	0.60	0.16	3.32
moltt	8.0	1.0	0.8					

- ・ 蛍光 X 線分析装置をもちいて、JISR2216:2005に
 準拠した検量線法により測定
- ・Li2Oはふっ酸分解後、原子吸光により測定
- ・ペタライトの化学量論組成(モル比表示)
 : Li₂O ・ Al₂O₃ ・ 8SiO₂

3. 結果

- (1) 化学組成 化学分析結果を表1に示す。ペタライトの化学量論組成に比べてリチウムの分析値が少ないこと、アルカリ元素とアルカリ土類元素を約2%含むこと、灼減量が3%以上あることなど、この試料はペタライト以外の鉱物を含んでいる可能性があるが、詳しい検討は行っていない。
- 2) 熱膨張 熱膨張測定結果を図4に示す。直交する 三方向に切り出した3試料の熱膨張曲線は、850 ℃までは「A:膨張」、「B:変化なし」、「C:収縮」 のそれぞれ異なった変化を示し、結晶軸方向への 異方性が認められた。850℃以上の温度域では3 試料共に同様の変化を示し、1000℃と1150℃ で著しい変化(屈曲)が認められた。結晶内で何 らかの現象が生じたと考えられる。
- (3) 偏光顕微鏡観察 焼成した試料の偏光顕微鏡観察 の結果を図5~6に示す。700℃加熱ではペタラ イト結晶は変化していなかった。910℃加熱でも ペタライト結晶は原構造を保持しているが、既存 の亀裂や結晶粒界に沿って微粒の結晶相が生成し、 構造欠陥を生じていると考えられるラメラ状の部 分も認められた。1050℃加熱試料ではペタライ ト結晶中に、新しい相が「虫食い」状に広く生成 していた。この相は直交ニコルで消光し、わずか に異常干渉色を示すことから、非晶質もしくは立 方晶系、あるいはナノサイズの微細結晶集合体と 考えられる。また、ペタライト結晶中に新しい亀 裂が発生しており、熱膨張収縮による応力が作用 して結晶が破壊されたと考えられる。

1200℃加熱試料ではペタライトの原構造は全 く残存しておらず、全体が数10μm程度の粒状 の新しい結晶相で構成されていた。個々の粒子は ペタライトの原構造(結晶軸方向)とは関係なく 無秩序な結晶方向を示している。また10-20μm の球状の気泡が多数生じていた。



図4 直交する3方向に切り出した 試料の熱膨張測定結果

結晶方位の違いにより、著しい 熱膨張特性の違いが認められる A:著しい膨張、B:変化なし、 C:僅かな収縮



図5 加熱によるペタライト結晶の 微構造変化 上段:開放ニコル、 下段:直交ニコル 左:加熱前、中:1050℃、 右:1200℃ 画像はすべて、長辺が約1mm

> 図6 加熱によるペタライト 結晶の特徴的な微構造 左:1050℃ 樹枝状生 成物とクラックの発生 右:1200℃ 気泡と微 小粒状結晶の生成

- (4) 電子顕微鏡観察 図7に1050℃加熱試料の反射 電子像(BEI)と偏光顕微鏡像を比較した。両方 の写真はほぼ同じ倍率で示している。偏光顕微鏡 (直交ニコル)で消光している部分が、BEIでは 暗く撮影されている。直交ニコルで消光すること は非晶質もしくは立方晶系、あるいはナノサイズ の微細結晶集合体であることを意味する。また、 BEIで輝度が低く表示されることは、平均原子番 号が小さいか、あるいは密度が小さい物質である ことを示している。
- (5) 高温粉末X線回折 高温XRD実験の結果を図8に 示す。970℃まではペタライトの単一相であった。 1050℃でペタライトに帰属するピークは全て消 失し、β-石英型結晶相が出現した。1150℃では

β-スポデュメン型結晶相が出現しはじめ、β-石 英型結晶相と共存していた。1200℃ではβ-スポ デュメン型結晶の単一相となっていた。なお、1200 ℃までの温度範囲では、X線回折パターン上で明 瞭に判別できる程度の非晶質相に由来すると考え られるブロードな反射や、バックグランドの変化 は認められなかった。

図9は1050℃で温度を一定に保ち、時間経過 に対するβ-石英型結晶相のピーク強度の変化を 示している。ペタライトに由来する回折ピーク (B・C)の強度が徐々に小さくなり、16.5時間 後にほとんどがβ-石英型結晶相のピーク(A・D) に置き換わった。ペタライトからβ-石英型結晶 への相転移速度が、きわめて遅いことがわかる。



- 図7 1050℃加熱試料の反射電子像と偏光顕微鏡写真
 - 左:反射電子像
 - 右:偏光顕微鏡写真(直交ニコル)



図8 高温粉末X線回折実験の結果

- S: β-スポデュメン型結晶相の回折ピーク
- Q: β-石英型結晶相の回折ピーク



図10 ペタライト、スポデュメン、ユークリプタイトの相関係(1) ペタライトの化学組成:Li₂O ・Al₂O₃ ・8SiO₂ スポデュメンの化学組成:Li₂O ・Al₂O₃ ・4SiO₂ ユークリプタイトの化学組成:Li₂O ・Al₂O₃ ・2SiO₂

4. 考察

Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂系の相平衡関係、あるいはペタ ライト、スポデュメン、ユークリプタイトのそれぞれ の、1000[°]C以上での高温相(β 相)の関係は不明な 部分が多く残されている(図10)。図10ではペタラ イト(Li₂O・Al₂O₃・8SiO₂)の高温相は700[°]C以上 で β -スポデュメン型結晶(固溶体)に相転移するが、 図には1000[°]C~1356[°]Cの範囲のデータが欠損して いる。1356[°]C以上で β -スポデュメン型結晶(固溶 体)と融体の混合物になることが示されている。スポ デュメン(Li₂O・Al₂O₃・4SiO₂)は約500[°]Cで β -ス ポデュメン型結晶(固溶体)に相転移し、1400[°]Cを 越える温度まで安定に存在する。ユークリプタイト (Li₂O・Al₂O₃・2SiO₂)は約1000[°]Cで β -ユークリ プタイト型結晶(固溶体)に相転移し、1400[°]Cを越 える温度まで安定に存在する。

しかし問題はβ-ユークリプタイト型結晶(固溶)

体) が β -石英型結晶(固溶体)と同構造、つまり同 じ結晶構造を持った物質ということである。図10の 表示に従えば、同じ β -石英型結晶相を持つ二つの物 質に挟まれて、 β -スポデュメン型結晶の物質が存在 するという複雑な相関係が示されている。

今回、1050℃加熱試料の偏光顕微鏡とSEM(BEI) 観察で新しい相を確認した。また、高温X線回折実験 では1050℃でβ-石英型結晶相が出現した。これらの ことから図7で観察した新しい相はβ-石英型結晶相で あると考えられる。この観察結果から、1050℃加熱 でペタライトは溶融することなく固相のままβ-石英 型結晶相に相転移していることが確認できた。

1200℃加熱試料の偏光顕微鏡観察では、数10 μ m 程度の粒状粒子が認められ、また10-20 μ mの球状の 気泡が多数認められた(図6)。高温X線回折実験で は β -石英型結晶相は消失し、 β -スポデュメン型結晶 相だけが確認された。これらのことから図6で観察さ れた新しい粒状粒子は β -スポデュメン型結晶であり、 ペタライトから相転移した β -石英型結晶相は、1200 ℃では再度、固相のまま β -スポデュメン型結晶に相 転移することが確認できた。なお気泡の存在は溶融を 暗示し、本試料の化学組成にはアルカリ元素を含んで いることから(表1)、部分的に溶融が生じた可能性 もある。

5. まとめ

天然ペタライト結晶を用いて加熱実験を行った結果、 850℃までは単一の結晶相としてペタライトが安定で あった。850℃以下では熱膨張に異方性があり、結晶 軸の方向によって膨張と収縮の両方を示した。1050 ℃でペタライト結晶中に新しい相が虫食い状に生成し ており、高温XRDではβ-石英型結晶相が確認された。 1200℃ではペタライトの原構造は残存しておらず、 数10μm程度の新しい結晶相で構成され、高温XRD ではβ-スポデュメン型結晶が確認された。以上から ペタライトは1200℃以下でβ-石英型結晶相とβ-ス ポデュメン型結晶相への2回の固相転移を行い、β-ス ポデュメン固溶体の微粒子集合体に変化することが明 らかとなった。

(参考文献)

(1) Phasediagram for ceramist, Fig. 456