

炭酸リチウムを添加したシラス焼結体

九州工業技術研究所

木村 邦夫

1. はじめに

シラスの主要構成物は、火山ガラスであるため、ガラス繊維、泡ガラス等の主原料として利用する研究が以前より行われている。

今回、シラスを主成分とする低熱膨張の焼結体を1000℃以下の低温で製造する目的で実験を行った。既報¹⁾の、シラスに酸化アルミニウムと炭酸リチウムを添加した高強度ガラスあるいは負の熱膨張を有する結晶化ガラスと同組成で焼結実験を行った結果、酸化アルミニウムが未反応物として残存し、低熱膨張の焼結体は得られなかった²⁾。そこで、炭酸リチウムだけを添加した組成で検討した結果、 $40 \sim 60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度の低熱膨張係数を有する焼結体を得られたので報告する。

2. 実験

実験に用いた鹿児島郡吉田町産及び垂水市新城産シラスの3.5mm篩下物(路盤材の使用残渣)の化学組成を表1に示す。上記シラスをポットミルで乾式粉碎した試料を出発原料とした。なお、粉碎物の平均粒径は、両者共、約6 μm であった。

試料の混合割合は、 Li_2O 含有割合が2, 4, 6, 8, 10wt%となる値とした。混合試料約17gにバインダーとしてメチルセルローズ0.5%溶液を十数滴添加混合して、300kgf/cm²の圧力でプレス成形体(幅20mm, 長さ80mm, 厚さ約7mm)を作成した。

焼結は、電気炉を用いて、昇温速度: 5℃/分, 保持温度: 800°~900℃, 保持時間: 10時間, 降温速度: 3℃/分の条件で行った。

表1 試料の化学分析値(wt%)

	吉田シラス	新城シラス
SiO_2	70.54	71.10
Al_2O_3	13.10	14.59
Fe_2O_3	1.82	2.43
CaO	1.53	2.59
MgO	0.48	0.68
Na_2O	3.60	3.67
K_2O	2.95	2.49
Ig.loss	6.05	2.32
合計	100.07	99.87

3. 実験結果と考察

吉田シラス、炭酸リチウム及び Li_2O 含有割合が4wt%の組成混合物のDTG曲線(熱天秤測定における加熱減量の微分値)を図1に示す。炭酸リチウムを加熱すると、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の分解が起こる。炭酸リチウム単体では800℃付近まで上記の分解は殆ど進んでいない。しかし、4wt%組成混合物の600°~700℃間のピークは、上記の脱炭酸ピークである。これらのことから、シラスと炭酸リチウムの混合物は、500℃付近から、炭酸リチウムの分解と同時にシラスと Li_2O の固相反応が始まっていると推察される。

吉田シラスに添加した焼結体の肉眼観察によると、 Li_2O 含有割合が4wt%組成の場合、900℃で若干の溶融変形が認められ、6wt%組成では860℃以上で溶融変形していた。本実験の範囲内では、 Li_2O の含有割合が多いほど、より低温で焼結が進行する傾向が認められた。一方、新城シラスに添加した焼結体では、吉田シラスに比べ変形温度が高く、 Li_2O の含有割合が6wt%組成の場合、900℃で変形が認められ、8wt%組成では860℃以上で溶融変形していた。

吉田シラス- Li_2O 系各組成の焼結温度と体積収縮率及び吸水率との関係を図2に示す。800℃以上の焼結では、上記した熱天秤の結果からわかる

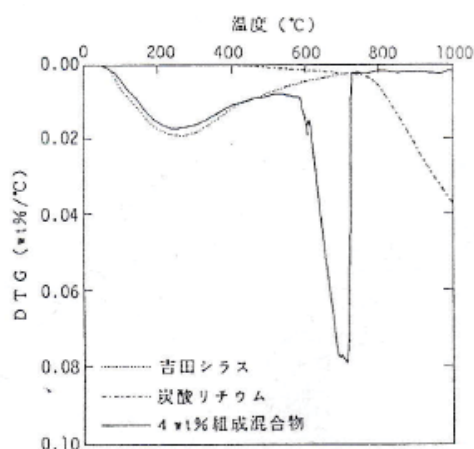


図1 吉田シラス、炭酸リチウム及び Li_2O 含有割合4wt%組成混合物のDTG曲線

ように、添加した炭酸リチウムは全ての Li_2O と CO_2 量に分解し、この Li_2O はシラスと固相反応していると考えられる。吸水率がほぼ0wt%となっている温度で焼結がほぼ終了し、その後ガラス化あるいは結晶成長が進行していると推察される。この温度は、2wt%組成で880℃、4wt%組成で840℃、6wt%以上の組成で820℃であり、新城シラスに炭酸リチウムを添加した組成でも同じであった。

吉田シラス- Li_2O 系の Li_2O 含有割合と焼結体の曲げ強度との関係を図3に、各組成の焼結温度と焼結体の熱膨張係数との関係を図4に示す。また、新城シラス- Li_2O 系の Li_2O 含有割合と焼結体の曲げ強度との関係を図5に、各組成の焼結温度と焼結体の熱膨張係数との関係を図6に示す。上記したように、本実験の範囲内では、 Li_2O 含有割合が多いほど、より低温で焼結が進行する。これは、図3及び図5においても認められる。例えば、図3において、820℃の場合、4wt%組成までは強度値は低いが、6wt%組成及び8wt%組成では6 kgf/mm²以上となっている。また、図4と図6を比較すると、吉田シラスに添加した組成の熱膨張係数値が、新城シラスに添加した組成の熱膨張係数値より低い値になる傾向を示している。炭酸リチウムの添加割合が少なく、低熱膨張係数値を有し、かつ強度値も高い値を示す組成と焼結温度は、吉田シラスの場合、2wt%組成で880℃、4wt%組成で840℃～860℃、6wt%組成で820℃と思われる。新城シラスの場合は、吉田シラスに比べ若干熱膨張係数値は高いが、2wt%組成で900℃、あるいは4wt%組成で880℃と思われる。

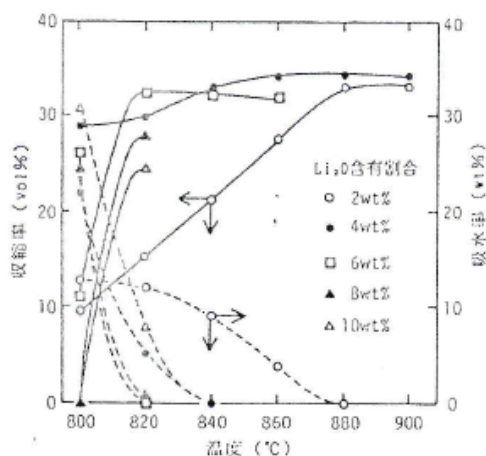


図2 吉田シラス- Li_2O 系各組成の焼結温度と収縮率及び吸水率との関係

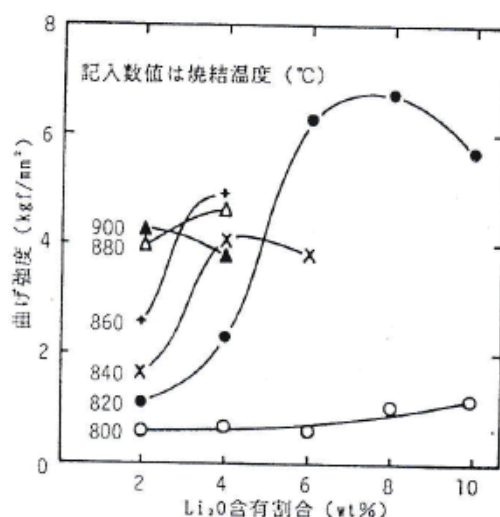


図3 吉田シラス- Li_2O 系の Li_2O 含有割合と焼結体の曲げ強度との関係

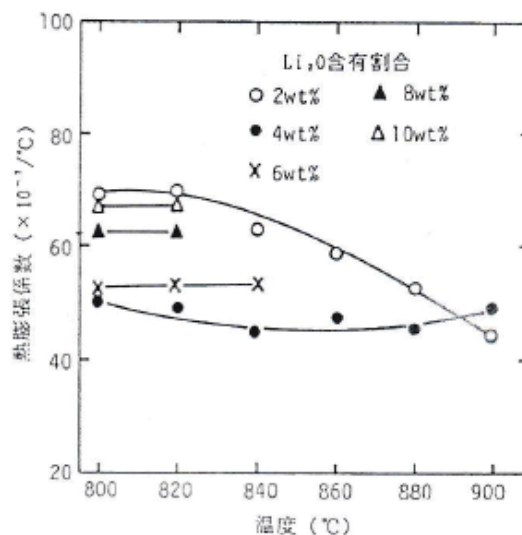


図4 吉田シラス- Li_2O 系各組成の焼結温度と焼結体の膨張係数との関係

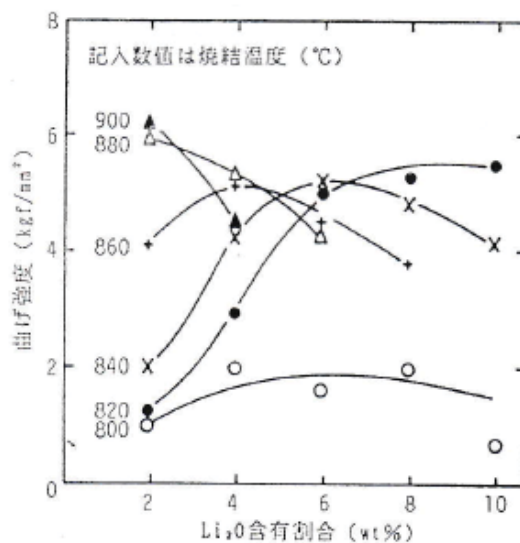


図5 新城シラス- Li_2O 系の Li_2O 含有割合と焼結体の曲げ強度との関係

上記の吉田シラス系2wt%組成の880℃、4wt%組成の840℃、4wt%組成の860℃、6wt%組成の820℃の各焼結体の粉末X線回折図を図7に、新城シラス単味の900℃と新城シラス系2wt%組成の900℃、4wt%組成の880℃での各焼結体の粉末X線回折図を図8に示す。

新城シラス単味では、吉田シラス単味ではほとんど認められない長石と石英が多量に認められる。これが、吉田シラスに比べ変形温度が若干高温になり、熱膨張係数値が若干高くなる原因と思われる。新しく生成した結晶相として、 β -スポンジューメンが認められる。この結晶の熱膨張係数は、 $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。また、シラスガラス単味の熱膨張係数は、約 $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と思われる²⁾。両者の値から、熱膨張係数が $40 \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低熱膨張の焼結体は、ガラスをマトリックスとしたも

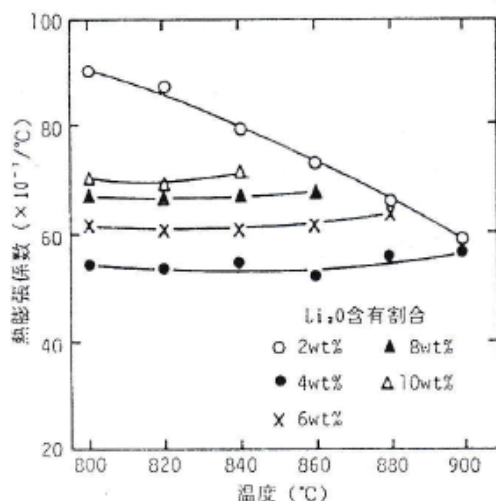


図6 新城シラス-Li₂O系各組成の焼結温度と焼結体の膨張係数との関係

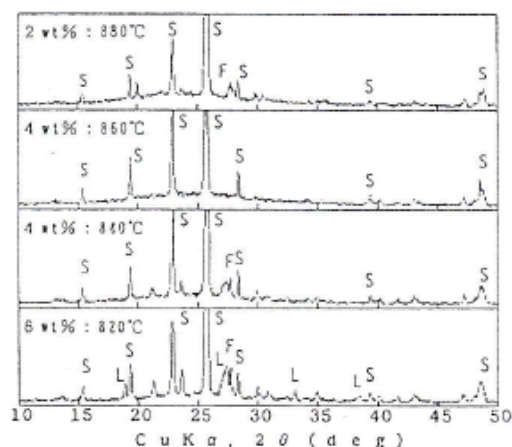


図7 吉田シラス-Li₂O系各組成の焼結体の粉末X線回折図
S: β -スポンジューメン, F: 長石, L: 珪酸リチウム

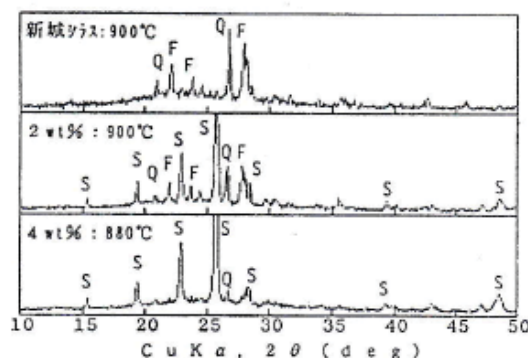


図8 新城シラス単味と新城シラス-Li₂O系各組成の焼結体の粉末X線回折図
S: β -スポンジューメン, F: 長石, Q: 石英

のと思われる。また、吉田シラスでは、Li₂Oの含有割合が6wt%で珪酸リチウムが生成している。なお、Li₂Oの含有割合が8wt%、10wt%と多くなるに従ってこの珪酸リチウムのピークは大きくなった。この結晶の熱膨張係数値は、シラスガラス単味の熱膨張係数値より大きいと考えられ²⁾、珪酸リチウムの生成が多くなると、つまりLi₂Oの含有割合が6wt%以上ではLi₂Oの含有割合が多くなるに従って、熱膨張係数値が増加する原因と考えられる。

今回の実験で、シラスにLi₂Oの含有割合が2～6wt%になる量の炭酸リチウムを添加することにより、820～900℃の比較的低温で5～6kgf/mm²の曲げ強度、 $40 \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低熱膨張係数を有する焼結体が得られることが明らかになった。

4. まとめ

- 1) シラスに炭酸リチウムを添加した組成では、炭酸リチウムの分解は500℃付近から始まり750℃で終了した。また、分解と同時にシラスガラスとLi₂Oの固相反応が始まっていると推察された。
- 2) シラスに、Li₂Oが2～6wt%になる量の炭酸リチウムを添加することにより、820～900℃の低温で、5～6kgf/mm²の曲げ強度、 $40 \sim 60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低熱膨張係数を有する焼結体が得られた。

最後に、実験に協力頂いたイデチ化成(株)濱崎廣教氏に対し謝意を表します。

文 献

- 1) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山博, 濱崎廣教: 九州工業技術試験所報告, No.43, 2757-64(1989).
- 2) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山博, 濱崎廣教: 九州工業技術試験所報告, No.46, 2913-15(1991).