Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ 系低熱膨張セラミックス

山井 巖・太田敏孝・金 平

(名古屋工業大学窯業技術研究施設, 507 多治見市旭ヶ丘 10-6)

Low-Thermal-Expansion Ceramics of Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ System

Iwao YAMAI, Toshitaka OTA and Ping JIN

(Ceramic Engineering Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6, Asahigaoka, Tajimi-shi 507)

The synthesis of near-zero-expansion ceramic from Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ was investigated. The replacement of Zr⁴⁺ and Na⁺ by Nb⁵⁺ decreased the thermal expansion of the c-axis. The thermal expansion of the a-axis was negative. Consequently the average thermal expansion exhibited zero expansion at x=0.75. Thermal expansion coefficients of Na_{0.25}Nb_{0.75}Zr_{1.25}(PO₄)₃ are $\alpha_a = -3.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\alpha_c = +6.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, and $\bar{\alpha}_{avg} = -0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Thermal expansion coefficients of NbZr(PO₄)₃ which does not contain Na⁺ ion are $\alpha_a = -3.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\alpha_c = +1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\bar{\alpha}_{avg} = -1.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ with less thermal expansion anisotropy. The dense ceramics were fabricated by sintering at 1200°-1400°C for 10-60 min with MgO as sintering aids. The linear thermal expansion coefficient of the sintered ceramics was near zero.

[Received May 21, 1988 ; Accepted June 24, 1988]

Key-words : Low-thermal-expansion, Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃, Sintering

1. 緒 言

NaZr₂(PO₄)₃型構造の化合物 [NZP] は、各イオンが、広い範囲で種々のイオンと置換でき、NASICON などイオン導電体^{1)~3)}や放射性廃棄物固化体⁴⁾として研究されてきたが、最近、Roy ら^{5),6)}、Lenain ら⁷⁾、Agrawal ら^{8)~10)}及び著者ら¹¹⁾により、一連の [NZP] 型構造の化合物の中に幾つかの低熱膨張組成が発見された。[NZP] の構造は、PO₄四面体とZrO₆八面体が、3次元骨格構造をなし、Na イオンが、そのトンネル空間に存在する^{11)~13)}。熱膨張は、主にそのトンネル空間中のイオンの大きさ、量により決まり、そのイオンが少ないほど、また大きいほど低熱膨張化する¹¹⁾。そして、[NZP] に比べトンネルイオンが半分の Ca_{0.5}Zr₂(PO₄)₃ や、大きなイオンで置換した KZr₂(PO₄)₃ が低熱膨張性セラミックスとして開発された^{8),14)}。本研究ではNaZr₂(PO₄)₃に4価のZrイオンを5価のNbイオンで置換し、トンネルに存在するNaイオンを減少させることにより熱膨張係数を小さくし、ゼロ膨張組成を見つけることを目的として、Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃系について詳細に検討した。

2. 実験方法

組成は、Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃に対して、x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1とした。出発原料としては、ZrO₂粉末(新日本金属化学 Z-PS)、Nb₂O₅(和光純薬工業製一級試薬)、Na₂CO₃、(NH₄)₂HPO₄(同社製特級試薬)を用いそれらを所定の割合でアセトン中アルミナ製自動乳鉢で

湿式混合し、乾燥した後再び乾式混合した。これらの混合物を300°Cで24時間、600°Cで4時間、900°Cで4時間、最終的に1300°Cで48時間加熱することにより単一相を得た。なお、NbZr(PO₄)₃は、1300°C処理した後、再度粉砕して1400°Cで2時間の加熱により単一相を得た。

結晶軸の熱膨張は、高温粉末X線回折装置により、白金粉末を内部標準物質として室温から1200°Cまで100°Cごとに、2 θ =18°~55°(CuK α)の範囲の大きいピークの6~9本を用いて、最小自乗法により算出した。更に各温度の格子定数を二次式で回帰して熱膨張曲線とした。

焼結は、1~5 wt% の適当な酸化物を助剤として添加し、50 MPa で直径 16 mm の円板又は 5×5×60 mm のバーに成形し、1200°~1500°C にて所定時間行った。得られた焼結体のかさ密度を幾何的あるいはアルキメデス法により計算した。焼結体の強度は、バーの試料を用いて3点曲げ試験により測定した。焼結体の熱膨張は約10~15 mm の長さで切り出した試料を押棒式熱膨張計で室温から800°Cまで昇降温2回繰り返して測定した。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 結果と考察

3.1 Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃系結晶格子の熱膨張

図1は、各組成の結晶格子の温度変化を示す。xの増加すなわちNaイオンの減少につれて、a軸、c軸及び

Fig. 1. Lattice parameters of Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ vs. temperature.

単位胞体積とも減少した。[NZP] 型構造の結晶格子の大きさは、骨格構成イオンの種類、トンネルイオンの大きさ及び量に関連し、骨格の Zr イオンの位置がより小さいイオンで占有されると、*a* 軸、*c* 軸が共に減少し、また、[NZP] の Na イオンサイトをイオン半径の小さいもので占有させたり、あるいはその数を減少させたりすると、*c* 軸が著しく減少する^{11)~13)}。本実験の結果は、全くそれと一致した。

温度による変化はいずれの組成に対しても昇温とともに *a* 軸が収縮し、*c* 軸が膨張した。*x* の増加に伴い、特に *c* 軸の変化が減少したため、*x* = 0.75 以上では単位胞の体積変化が負になった。すなわち、結晶全体の熱膨張が 0 以下になった。[NZP] 構造ではトンネルに挿入された Na⁺ イオンで作られる NaO₆ 八面体が結晶の *c* 軸方向に ZrO₆ 八面体を介して連なるため *c* 軸方向の熱膨張には大きく寄与するが、*a* 軸方向には直接連結しておらず、*a* 軸方向の熱膨張への影響は小さい。ただし、加熱とともに NaO₆ 八面体の大きな熱膨張により *c* 軸方向が膨張すると、この影響を受け、*a* 軸との連結を担う PO₄ 四面体に変形して *c* 軸方向に伸長するとともに *a* 軸方向には収縮するため *a* 軸方向にわずかの負の熱膨張を示すことになる¹¹⁾。したがって *c* 軸の正の膨張率が大きいほど、*a* 軸の収縮率も大きくなる。本実験では Zr イオンが Nb イオンで置換され Na イオンが減少したため、*c* 軸の熱膨張が抑制され、それに伴い、平均の熱膨張が小さくなった。また、*c* 軸の膨張の減少に従い、*a* 軸の収縮も減少し、異方性も小さくなった。図 2 は、Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ 系結晶格子の熱膨張係数及び熱膨張の異方性の値をまとめたものである。

3.2 Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ 焼結体の作製

焼結体の作製は主にゼロ以下の膨張を持つ *x* = 0.75 及び *x* = 1 の組成について検討した。これらは単独では 1400°C、8 時間の焼成でもほとんど緻密化せず、それ以上の温度で分解が顕著になった。したがって種々の焼結

Fig. 2. Thermal-expansion-coefficients and thermal-expansion-anisotropy of Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ crystal vs. *x*.

促進剤について検討した。その結果、(ZrO)₂P₂O₇¹⁵⁾や、KZr₂(PO₄)₃¹⁴⁾の焼結の際有効であったと同じく、リン酸塩の液相を形成する MgO、ZnO などが緻密化を促進することが分かった。特に MgO が効果があったので、主に MgO について詳細に検討した。

図 3~図 5 は、Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ 組成、焼結温度及び MgO 添加量を変えたときのかさ密度及び強度の焼結時間による代表的な変化を示す。緻密化は少しでも Na を含む方が速く、また、いずれの組成においても、焼結温度が高いほど、そして MgO 添加量が多いほど短時間で緻密化した。したがって、例えば図 4 に示されるように MgO 添加量が一定の場合、1200°C では 2 時間、1300°C では 1 時間、1400°C では 10 分の焼結により、

Fig. 3. Variation of density and strength of Na_{1-x}Nb_xZr_{2-x}(PO₄)₃ ceramics with *x* and sintering time.

Fig. 4. Variation of density and strength of $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ ceramics with sintering temperature and time.

Fig. 5. Variation of density and strength of (a) $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ ceramics and (b) $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramics with sintering time and MgO concentration.

Fig. 6. SEM photos of fracture surfaces of $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramics sintered at 1300°C for : (a) 10 min, (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 60 min, (e) 960 min with 2 wt% MgO, and (f) 120 min with 5 wt% MgO. (d), (e) being etched. (bar=20 μm)

相対密度 95% まで緻密化し、また、図 5 (b) に示されるように一定温度では、2% 添加で 2 時間、5% では 10 分間で相対密度 95% を超えた。なお、これら緻密化したものは時間が長くなるとわずかに密度が低下する傾向を示した。強度については一般のセラミックスと同様に、緻密化とともに高くなったが、ある所で最高強度を示した後、焼結時間が長くなるとともに、特に密度の幾分かの低下に伴い強度は大きく低下した。この強度低下は、Na 含有量が多いほど、焼結温度が高いほど、そして MgO 添加量が多いほど急激に起きた。

図 6 及び図 7 に焼結体の代表的な SEM 観察の結果を示す。両組成とも同様な微構造であった。破断面の観察ではガラスマトリックスと考えられる一様な微構造中に気孔が存在し、焼結時間が長くなるに従い (a), (b), (c) と順に気孔が合体し大きくなっていった。ここで MgO 添加量が多いほど、また焼結温度が高いほど、気孔が大きく、これらの原因として、リン酸マグネシウム

系の液相が増加し、気孔の合体が容易になるためと考えられる。また、(c) で明らかなように長時間焼結した試料には、マトリックス及び粒内にマイクロクラックが観察された。更に試料をフッ酸でエッチング処理し、ガラスマトリックスを溶解させた図 6 (d), (e) 及び図 7 (d), (e), (f) から分かるように、粒は時間とともに成長し、大きく成長した粒子には多数のマイクロクラックが観察された。これらのクラックの発生が、図 5 に示した強度低下の主な原因と考えられる。

図 8 は焼結体の加熱減量の変化を示す。試料量は 2 g で 16 mm 径のペレットに成形した場合の比較である。添加量が多く、高温で長時間焼成するほど減量は多くなった。X 線回折の結果、焼結体表面には ZrP_2O_7 , $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ のピークが検出され、減量が多くなるに従い徐々に多くなった。しかし、焼結体内部はほとんど分解していなかった。したがって、 $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ は加熱により表面から徐々に分解

Fig. 7. SEM photos of fracture surfaces of $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ sintered at 1400°C with 3 wt% MgO for : (a), (d) 10 min; (b), (e) 30 min; (c), (f) 120 min. (d)~(f) being etched. (bar=20 μm)

Fig. 8. Weight loss of (a) $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ and (b) $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ ceramics with firing temperature, time and MgO concentration.

Fig. 9. Thermal expansion curves of $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramics.

してリン酸を蒸発するものと考えられ、これもまた緻密化完了後の密度及び強度低下の一因と推定される。

以上の結果から、 $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の焼結は主に液相焼結で進み、そのため、Na 含有量が多いほど、MgO 添加量が多いほど、また、高温で長時間焼結するほど液相が多くなり、焼結が促進される。しかし、それと同時に粒成長によるマイクロクラックの発生、気孔の合体による大きな穴、更に分解が起き、そのため、少ない添加量で低い温度で短時間の焼結が適当と考えられる。

3.3 $\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 焼結体の熱膨張

図 9 に代表的な焼結体の熱膨張の結果を示す。無添加の場合、緻密化してはいないが、結晶の平均熱膨張係数にはほぼ一致した低い熱膨張を示した。MgO を添加すると、リン酸塩の熱膨張(例えば $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は、約 7×10^{-6}

$/^\circ\text{C}^{16)}$ が加わるため、熱膨張は添加量とともに増大した。また高温で焼結した試料では、分解量が多いため、熱膨張はわずかに大きくなった。しかしながら、いずれにせよ平均熱膨張係数は $-1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ から $+1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲にあり、ほぼゼロの非常に小さな値であった。

長時間の焼成によりマイクロクラックが発生した場合、図 9 (c), (d) に示されるように熱膨張が、結晶自体の熱膨張の平均より小さな値となった。この場合、昇温時と降温時に熱膨張曲線の差、すなわち履歴が生じた。マイクロクラックは、熱膨張の異方性のため、ある大きさ以上の粒になると、冷却時に大きな熱応力が生じ、粒界あるいは粒内に発生する。Bradt^{[7], [18]} らによれば、マイクロクラック発生の際の臨界粒径は、結晶各軸の熱膨張係数の差の最大値の自乗に逆比例する。 $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の熱膨張の異方性 ($\Delta\alpha_{\text{max}} = 9.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) は、 $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ の異方性 ($\Delta\alpha_{\text{max}} = 4.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) に比べ約 2 倍である。したがって異方性の大きい $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ では臨界粒径が小さいので、早くマイクロクラックが発生し、熱膨張が低下すると考えられる。

4. 総 括

$\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 系結晶の熱膨張挙動が詳細に調べられた。4 価の Zr イオンを 5 価の Nb イオンで置換するに従い熱膨張に大きく寄与する Na イオンが減少し、c 軸の熱膨張が抑制され、平均熱膨張及び熱膨張の異方性も減少することが分かった。 $x \geq 0.75$ の組成でゼロ以下の熱膨張となった。すなわち、 $x = 0.75$ の $\text{Na}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ では、 $\alpha_a = -3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_c = +6.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\bar{\alpha}_{\text{avg}} = -0.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ で、ほとんどゼロ膨張を、 $x = 1$ の Na イオンを含まない $\text{NbZr}(\text{PO}_4)_3$ では、 $\alpha_a = -3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_c = +1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\bar{\alpha}_{\text{avg}} = -1.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ で、負の熱膨張を示した。

そのセラミックスの作製には、MgO などの液相を形成する焼結促進剤が必要で、1~5 wt% 添加し、1200~1400°C の温度で焼成することにより、相対密度約 95%、70 MPa 程度の強度まで焼結した。ここで、添加量が多いほど、そして焼結温度が高いほど、焼結時間が長くなると、分解並びに粒成長及びそれに続くマイクロクラックの発生が顕著となった。また、熱膨張は添加量の増加とともに大きくなった。したがって、ゼロ膨張の高強度緻密セラミックスを得るためには、これらの関係を考慮する必要がある。最適焼成条件としては例えば、 $x = 0.75$ では、MgO 3 wt% 添加 1400°C では 10 min あるいは 5 wt% 添加 1200°C、30 min、 $x = 1$ では MgO 2 wt% 添加 1300°C 1 時間などであった。

文 献

- 1) M. Nagai, S. Fujitsu, T. Kanazawa and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1633-42 (1981).
 - 2) A. K. Kuriakose, T. A. Wheat, A. Ahmad and J. Dirocco, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 179-83 (1984).
 - 3) C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 631-39 (1987).
 - 4) R. Roy, E. R. Vance and J. Alamo, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 585-89 (1982).
 - 5) R. Roy, D. K. Agrawal, J. Alamo and R. A. Roy, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 471-77 (1984).
 - 6) J. Alamo and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C 78-80 (1984).
 - 7) G. E. Lenain, H. A. McKinstry, S. Y. Limaye and A. Woodward, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1451-56 (1984).
 - 8) D. K. Agrawal and V. S. Stubican, *ibid.*, **20**, 99-106 (1985).
 - 9) D. K. Agrawal and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4617-23 (1985).
 - 10) S. Y. Limaye, D. K. Agrawal and H. A. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C 232-36 (1987).
 - 11) T. Oota and I. Yamai, *ibid.*, **69**, 1-6 (1986).
 - 12) C. Delmas, R. Olazcuaga, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 285-90 (1981).
 - 13) J. Alamo and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **21**, 444-50 (1986).
 - 14) 太田敏孝, 山井 巖, 窯協, **95**, 531-37 (1987).
 - 15) I. Yamai and T. Oota, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 273-78 (1985).
 - 16) R. Roy, E. T. Middleswarth and F. A. Hummel, *Am. Mineral.*, **33**, 458-71 (1948).
 - 17) J. A. Kuszyk and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 420-23 (1973).
 - 18) J. J. Cleveland and R. C. Bradt, *ibid.*, **61**, 478-91 (1978).
-