共沈法による CaSiO_3 粉末の合成とその焼結性

林 滋生・岡田 清・大津賀 望*

東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

*西東京科学大学物質工学科, 409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 2525

Preparation of CaSiO_3 Powders by Coprecipitation Method and Their Sinterability

Shigeo HAYASHI, Kiyoshi OKADA and Nozomu ŌTSUKA*

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

*Department of Material Engineering, Faculty of Science and Technology, The Nishi Tokyo University, 2525, Yatsuzawa, Uenohara-machi, Kitatsuru-gun, Yamanashi 409-01

[Received June 26, 1991; Accepted September 19, 1991]

Fine CaSiO_3 powders were prepared by the coprecipitation method using an ethanolic solution of calcium nitrate and tetraethyl orthosilicate. The powder composed of only $\beta\text{-CaSiO}_3$ was synthesized by adding NH_4OH to the solution and firing the precipitates at 1000°C for 2h. Addition of oxalic acid in this preparation process suppressed the formation of $\beta\text{-CaSiO}_3$, and the powders composed mainly of $\alpha\text{-CaSiO}_3$ were prepared. The primary particle sizes were under $1\ \mu\text{m}$, but particles agglomerated to several microns in diameter. These powders were sintered to around 90% theoretical density by firing at 1400°C for 1 h without sintering additives. The sintered bodies did not absorb water.

Key-words: Powder preparation, CaSiO_3 , Coprecipitation, Sinterability

1. 緒 言

CaSiO_3 は、準輝石類に属するケイ酸塩化合物であり、高温相の Pseudowollastonite ($\alpha\text{-CaSiO}_3$), 低温相の Wollastonite ($\beta\text{-CaSiO}_3$), 及び安定領域が明確にされていない Parawollastonite の三つの多形が知られている。工業的には紙や樹脂の充填材, 白色ペイントの原料, アスベスト製品の代替品¹⁾, タイル素地の原料²⁾などに利用されており, また, 陶磁器素地への添加によって乾燥・焼成収縮の減少, 焼成温度の低下, 強度の向上などの作用を示すこと^{3), 4)}, 更には高周波絶縁材料としての利用例^{5)~7)}も報告されている。また最近では, マシナブルセラミックスとしての可能性¹⁾, あるいは超伝導物質の基板材料としての有用性⁸⁾等も示唆されている。

CaSiO_3 の合成には, 方解石, 石英などの原料を使用した固相反応による方法, あるいは熔融過程を経て結晶化させる方法があげられるが⁹⁾, これらの方法では比較的高温を要し, また, 微細な粒子を得ることが容易でないため, これをより低温で合成する方法が必要である。この目的に対して適切と思われる合成方法の一つに, 共沈法が考えられる。この方法では, 目的成分が均一に混合した微細な粉末を合成できる可能性があるが, 良好な粉末が合成できるか否かはその合成条件に依存するため, これを検討する必

要がある。

本論文では, 硝酸カルシウムと Si アルコキシドを用いて, アンモニアを使った共沈法による CaSiO_3 粉末の合成を試みた。また, アンモニアのみでは共沈反応時に Ca の急速な析出が起こりにくいことが考えられたため, 合成に際してシュウ酸添加による CaSiO_3 生成反応への影響についても調べた。更に, これらの合成方法の異なる粉末を原料として焼結実験を行い, 焼結性について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作製

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (和光純薬工業, 特級) を CaSiO_3 組成で $0.4\ \text{mol/l}$ となるように $100\ \text{ml}$ のエタノール中に溶解した。また, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が 6 となるように溶液中の水の量を調整した。これをスターラーで 2 時間混合後, 下記の割合でシュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の温水溶液 (40°C) $100\ \text{ml}$ を加えた。

- (1) 未添加 (試料名 CS-0)
- (2) Ca の $1/2$ モル量添加 (同 CS-0.5)
- (3) Ca と同モル量添加 (同 CS-1)
- (4) Ca の 2 倍モル量添加 (同 CS-2)

この後, $100\ \text{ml}$ の濃アンモニア水 (25%) を加え, 共沈物を作製した。共沈物は溶液とともにウォーターバスで乾燥の後, 110°C の恒温槽で一昼夜乾燥した。これらを空气中において 500°C で 2 時間仮焼し, 出発試料とした。

2.2 キャラクタリゼーション

各試料について, 示差熱分析 (DTA, 理学製, 高温ミクロ型) を行った。また, これらを $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の所定の温度で 2 時間加熱処理し, 結晶相の変化を粉末 X 線回折 (XRD, 理学製, ガイガーフレックス) で調べた。なお, 加熱処理はすべて空气中で行った。

CS-0, 及び CS-1 試料について, 透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製, JEM-2000EX) による観察ならびにエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX, Tracor Northern 製, TN-2000) による粉末中の組成分布の測定を行った。

また, 1000°C で 2 時間焼成した同試料を乳鉢で湿式粉碎し, 走査型電子顕微鏡 (SEM, ABT 製, MSM-9) に

よる観察ならびにレーザー回折式粒度分析計（日機装製，マイクロトラック）による粒度分析を行った。

2.3 焼結体の作製

CS-0、及びCS-1試料について1000℃で2時間仮焼の後、エタノールを媒体として、ジルコニアボール（2 mmφ）による湿式振動ミル粉碎を4時間行った。これにポリビニルアルコールを水溶液の形で1%添加し、100メッシュのふるいを通させた後、約1 gを98 MPaの圧力で20 mmφのディスク状に成形した。これをMoSi₂発熱体を使用した電気炉中で、所定の温度で1時間焼成した。

作製した焼結体はアルキメデス法によってかさ密度、吸水率を測定した。また、焼結体の研磨-熱エッチング面をSEMで観察した。熱エッチングは、焼結温度より100℃低い温度で30分間保持することで行った。

3. 結果及び考察

3.1 共沈反応

CS-0試料では、アンモニア水の添加によって白色の沈殿が生じた。この試料ではCaが溶液中に残留するが、後の乾燥過程によって析出するものと考えられる。一方、他の試料では、シュウ酸を添加した時点で沈殿が生成し、アンモニア水の添加で更にそれが増加した。後者の反応は、粉末が分散している原料溶液中に他の成分の沈殿を析出させたと同様の過程をたどったと考えられる。

3.2 CaSiO₃の生成過程

DTA測定の結果を図1に示す。なお、測定は空気中で行った。CS-0試料では876℃で結晶化に伴うと思われる発熱ピークが出現した。シュウ酸を加えるにつれ、この発熱ピーク温度は高温側にシフトし、その大きさは小さくなった。CS-0.5～CS-2試料では、700°～800℃近傍に吸熱ピークが現れた。これは、共沈反応時に試料中に生成したシュウ酸塩が仮焼によって炭酸塩に変化しており、それが上記の温度域で熱分解したためと考えられる。

加熱処理試料のXRD測定結果から、試料中の結晶相を調べた結果を表1に示す。また、CS-0、CS-1試料におけるXRDパターンの変化を図2に示す。CS-0試料では、800℃からCa₃Si₂O₇及び若干の未同定相を伴って、低温相

Table 1. Crystalline phases in the samples heated in air at various temperatures. ●: β -CaSiO₃, ○: α -CaSiO₃, □: β -Ca₂SiO₄, △: Ca₃Si₂O₇, ? : unidentified. The phase enclosed with the parenthesis is trace.

	800℃	900℃	1000℃	1200℃	1300℃
CS-0	●△?	●△?	●	●○	○(□)
CS-0.5	?	●○△	●○(□)	○(□)	○(□)
CS-1	?	(●)○□△	●○□	○(□)	○(□)
CS-2	○(□)	(●)○□△	(●)○□	○(□)	○(□)

Fig. 2. XRD patterns of CS-0 and CS-1 samples heated in air at various temperatures. ●: β -CaSiO₃, ○: α -CaSiO₃, □: β -Ca₂SiO₄, △: Ca₃Si₂O₇, no mark: unidentified.

である β -CaSiO₃が生成した。1000℃加熱で β 相以外の結晶相は消失し、単一相になった。更に高温に加熱すると、1200℃から α -CaSiO₃が生成しはじめ、1300℃ではわずかに β -Ca₂SiO₄と思われるピークを残したが、ほぼ α 相単一となった。一方、CS-0.5～CS-2試料では、シュウ酸の添加量が増加するにつれて β 相の生成が抑制され、代わりに α 相の生成温度が低下することが分かった。CS-1、及びCS-2試料では、 β 相の生成量は加熱温度にかかわらず非常に少なかった。

800°, 1000°, 1300℃で加熱したCS-0、及びCS-1粉末中のEDX測定による成分分布を図3に示す。粉末中の成分のばらつきは、800°, 1000℃ではCS-0粉末の方が小さかった。一方1300℃では、CS-1粉末の成分のばらつきはCS-0粉末と同程度となった。またCS-0、CS-1試料を800℃で2時間加熱した試料のTEM観察による粒子形態を図4に示す。図中のA～Dで示した部分のEDX分析値は、A: CaO 44.19, SiO₂ 55.80, B: CaO 41.03, SiO₂ 58.96, C: CaO 94.79, SiO₂ 5.20, D: CaO 80.03, SiO₂ 19.96 (wt%)であった。CS-1試料では、CS-0試料と比較して明らかにCa成分とSi成分の分離が著しかった。Siの多い部分はCaの多い部分と比較して、より粒子が微細であった。

Fig. 1. DTA curves of the samples in air.

Fig. 3. Distribution of SiO_2 concentration in CS-0 and CS-1 samples heated in air at various temperatures.

Fig. 4. TEM micrographs of CS-0 and CS-1 samples heated in air at 800°C for 2 h. The compositions of A-D points were measured by EDX.

以上の結果により、CS-0 試料では Ca と Si が他の試料と比べてより均一に混合しており、このため加熱によって急速に β 相の生成が起こったと考えられる。DTA の発熱ピークは、この結晶化反応に伴うものと思われる。一方、合成時にシュウ酸を加えることにより、共沈物中の Ca 成分はシュウ酸塩として析出するため Si 成分と相分離する。このためこれらの粉末を前駆体とする CaSiO_3 の生成反応は、Ca 成分の原料粉末と Si 成分のそれとを固相反応させた場合に類似していると考えられる。ただし、これらの試料でもわずかに DTA の発熱ピークが存在すること、粉末中に β 相が生成していることから、シュウ酸を加えた共沈物中にも Ca, Si 成分が均一に混合した部分が若干存在しているのであろうと考えられる。

加熱によって生成する CaSiO_3 の結晶相は、その反応経

Fig. 5. SEM micrographs of CS-0 and CS-1 samples heated in air at 1000°C for 2 h.

Fig. 6. Bulk density and water absorption of CS-0 and CS-1 sintered bodies. ●: CS-0, ○: CS-1.

路に依存して異なる。すなわち、 CaCO_3 と SiO_2 の混合粉末からの固相反応では α 相が生成し、同組成のガラスの結晶化では β 相が生成することが報告されている⁷⁾。本実験で生じた反応は、これらと同様の現象であると考えられる。ちなみに、 500°C で加熱した CS-0 粉末は非晶質であったが、他の試料では CaCO_3 (カルサイト) の生成が見られた。

1000°C で 2 時間加熱した CS-0, CS-1 試料の SEM 観察結果を図 5 に示す。両者とも一次粒子はサブミクロン以下と微細であったが、数ミクロンの大きさの凝集粒子も観察された。これらの粉末の粒度分析による 50% 平均径は、CS-0 試料で $2.92 \mu\text{m}$ 、CS-1 で $2.34 \mu\text{m}$ であり、両者の間に大きな差異は見られなかった。

3.3 焼結体の作製

図 6 に焼成体のかさ密度と吸水率を示す。CS-0, CS-1

Fig. 7. SEM micrographs of thermally etched surface of CS-0 and CS-1 sintered bodies fired at 1400°C for 1 h. They were polished and thermally etched at 1300°C for 30 min.

試料とも、1400°Cの焼成ではほぼ吸水率が0の焼結体とすることができた。添加物を用いず常圧焼成で吸水率が0となるCaSiO₃焼結体が得られた報告は今までになく、本研究で得られた原料粉末が、微細で焼結性に富んでいたことが考えられる。ただし、これらのかさ密度は理論密度のはほぼ90%程度で、閉気孔が相当量残留している。これ以上の焼成温度では、密度の向上は見られなかった。また、1200°Cから1350°CまではCS-0よりCS-1試料の方がかさ密度が高いが、これは主として成形密度の違いを反映したものと思われる。CS-0とCS-1の原料粉末はCaSiO₃結晶相の異なる粉末であったが、焼結が主に進行する温度域がβ相からα相への転移温度である1125°C以上であるため、これらの結晶相の違いは焼結挙動には影響しなかったものと推察される。

図7に、1400°C焼結体の研磨-熱エッチング面のSEM写真を示す。両試料の微構造はともに100 μmを越える巨大な柱状粒子と、それらの間隙を埋める数 μmの粒子から構成される、バイモーダルな微構造をしていることが観察された。また、細かな粒子についても、わずかな形状異性が認められた。両試料とも緻密化が進行する途中で異常

粒成長が起こったものと考えられ、これにより高密度化が妨げられたと思われる。気孔は粒内、及び粒界に広く分布しており、その大きさは数 μm程度であった。

4. 総 括

Ca(NO₃)₂·4H₂O、及びSi(OC₂H₅)₄のエタノール溶液を原料とした、共沈法によるCaSiO₃粉末の合成とその焼結性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 原料溶液に濃アンモニア水を加えて調製した共沈物を1000°C、2時間加熱することにより、β-CaSiO₃単一相の粉末が得られた。

(2) 合成時にアンモニア水のほかにシュウ酸を添加することによって加熱時のβ-CaSiO₃生成が抑制された。シュウ酸をCaと等モル添加し、1000°C、2時間加熱し調製した粉末は、ほぼα-CaSiO₃単一相となることを明らかにした。

(3) 1000°C、2時間加熱処理した粉末の一次粒子径は1 μm以下と微細であったが、数 μm程度の大きさの凝集粒子を形成しやすかった。

(4) 上述した方法で調製した粉末を振動ミル粉碎し、1400°Cで1時間焼成することによって、かさ密度約90%、吸水率ほぼ0%の焼結体を得ることができた。これらの焼結体は、100 μmを越える異常成長した柱状粒子と数 μmの粒子から構成されたバイモーダルな微構造を持っていた。また、原料粉末中のCaSiO₃の多形相の違いは、両者の焼結性にはほとんど影響しなかった。

文 献

- 1) 後藤泰男, 石田秀輝, 藤沢寿郎, ファインセラミックス, 10, 27-34 (1989).
- 2) 長沢敬之助, M. クズヴァルト, “工業原料鉱物資源”, 修学館 (1989) pp. 80-82.
- 3) M. Vukovich, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 323-29 (1956).
- 4) 服部正明, 伊藤 隆, 三重県窯業試験場年報, 17, 16-29 (1982).
- 5) N. H. Snyder and J. H. Koenig, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 31, 246-47 (1952).
- 6) 安田 博, 福井県窯業試験場研究報告集, 16, 30-42 (1980).
- 7) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲, 窯協, 89, 165-70 (1981).
- 8) 石原達己, 渡辺康晴, 佐藤 壱, 滝田祐作, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1990) p. 433.
- 9) 今井秀喜, 武内寿久, 藤本良規, “鉱物工学”, 朝倉書店 (1976) pp. 111-19.