

#### 4. Summary

The heat capacity and thermal expansivity were determined on alkali aluminosilicate glasses of  $\text{LiAlSi}_{n/2}\text{O}_{n+2}$  ( $n=2, 4, 6$ ),  $\text{NaAlSi}_{n/2}\text{O}_{n+2}$  ( $n=2, 4, 6$ ) and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  compositions in a wide temperature range. The results were analyzed by the three-band theory and the effect of aluminium ions on thermal properties of glass was discussed. The main results obtained are summarized as follows.

(1) The temperature dependence of heat capacity of alkali aluminosilicate glasses was found to be expressed well by the three-band theory proposed previously. The third characteristic temperature  $\theta_E$  was almost constant for each alkali ion irrespective of alkali content, and was about the same with those of corresponding alkali silicate glasses. The first characteristic temperature  $\theta_1$  was slightly lower than for the alkali silicate glass of the same alkali content, and changed little with alkali content. The ratio of  $\theta_3/\theta_1$ , which represents the non-directionality or ionicity, remains almost constant for all glasses. These results seem to indicate that aluminium ions are incorporated in glass network and thus behave as the Debye chain continuum similar to Si-O bonds.

(2) The thermal expansion coefficients of alkali aluminosilicate glasses increased with increasing alkali and aluminium oxides. When

compared at the same temperature and the same alkali content, a lithium containing glass has a lower thermal expansion coefficient than a sodium containing glass, as expected from the values of  $\theta_E$  or the bond strength of alkali ion-oxygen bonds.

(3) The behavior of Grüneisen parameter was about the same for all alkali aluminosilicate glasses in spite of the difference in alkali content or ionic size. This behavior may be associated with the lack of non-bridging oxygens resulting from coexistence of aluminium and alkali ions in equivalent amounts. The Grüneisen parameter was relatively small and increased gradually with temperature.

#### References

- 1) R.G. Bohn, *J. Am. Chem.*, **45**, 2133 (1974).
- 2) M.B. Field and R.W. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 309 (1971).
- 3) K. Hirao, N. Soga and M. Kunugi, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1612 (1976).
- 4) E.D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 234 (1963).
- 5) P.J. Hayward, *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 54 (1976).
- 6) K. Hirao and N. Soga, to be published in *Rev. Sci. Instr.*.
- 7) H.H. Demarest, Jr., *J. Acoust. Soc. Am.*, **49**, 768 (1971).
- 8) I. Ohno, *J. Phys. Earth*, **24**, 355 (1976).
- 9) G.K. White and J.G. Collins, *Proc. R. Soc., London*, A 333, 237 (1973).
- 10) K. Hirao, Doctor Thesis, 91.

実験・技術・調査報告・Report

## 1000°Cにおける北朝鮮産カオリンのムライト化 反応に及ぼす数種の鉍化剤の効果

小山田 了・角 和 博\*

(長崎大学 教育学部)  
\* 佐賀大学 教育学部

数種の鉍化剤を添加した北朝鮮産カオリンのムライト生成機構について研究を行った。LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuF}_2$  及び  $\text{CuO}$  各 20 mol% を含んだ棒状試料を 1000°C で 90 日間焼成し、ムライト生成率は X 線回折法により決定した。ムライト生成率 (%) はおのおの無添加の場合 8.7,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  で 16.5, LiF で 18, 10 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  で 19.7,  $\text{MgF}_2$  で 20.7,  $\text{MgO}$  で 22.5,  $\text{CuF}_2$  で 27.7 及び  $\text{CuO}$  で 29.3 であった。そしてすべての反応曲線は Tammann 式に従い、ムライト生成率は時間の対数に対して直線的に増加し、時間  $t_0$  で飽和値  $\alpha_0$  に達する。

(1981 年 7 月 23 日受付)

# The Mullitization of North Korea Kaolin at 1000°C

Ryozo OYAMADA and Kazuhiro SUMI\*

( Department of Technology, Faculty of Education, Nagasaki University )  
 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852  
 \* Department of Technology, Faculty of Education, Saga University )

Effect of additives on the mullite formation reactions of North Korea kaolin was studied. Knead-formed samples containing 20 mol% of LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgO, CuF<sub>2</sub> and CuO were heated at 1000°C up to 90 days and the amount of mullite formed was determined by X-ray diffractometry. Mullite yields (%) were as follows: without additives 8.7; when Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was added, 16.5; LiF, 18; Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10 mol%), 19.7; MgF<sub>2</sub>, 20.7; MgO, 22.5; CuF<sub>2</sub>, 27.7 and CuO, 29.3. It has been deduced that all the reaction rate curves obtained follow the Tammann's equation, where the mullite yield increases linearly with logarithm of time and reaches to a constant value  $\alpha_e$  at a time  $t_e$ . [Received July 23, 1981]

**Key-words** : Mullitization, North Korea kaolin (Dickite), X-ray measurement, Tammann's equation

## 1. 緒 言

ムライト生成に及ぼす鉱化剤の働きに関する報告は古くから見られるが、これらの多くは添加鉱化剤がアルミノケイ酸塩のムライト生成率に及ぼす効果について述べたものが主であり、添加陽陰イオンの物性とムライト生成の関係に注目した報告例は極めて少ない。

これに関して、Budnikov<sup>1)</sup>や Parmelee<sup>2)</sup>は種類の鉱化剤について実験を行い、ムライト形成を促進する鉱化剤を報告した。次いで Prabhakaram<sup>3)</sup>はアルカリ及びアルカリ土類金属陽イオンはクリストパライトの形成にのみ影響するとし、また Avgustinik<sup>4)</sup>は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合物における金属陽イオンの効果が陽イオンの大きさと電荷に依存すると報告した。これについての系統的研究は Mackenzie<sup>5),6)</sup>が行い、彼は 28 種の金属陽イオンのムライト生成に及ぼす効果を検討して、陽陰両イオンの物性とムライト生成量の関係について報告している。そしてこれらが核形成のために適当なエネルギーを持つ格子位置を供給する働きをするとし、また陰イオンの効果についてはイオンが大きいと、格子内へ潜り込むことが妨げられ、その結果ムライト生成量が極端に減少すると結論した。

著者は先の報告<sup>7)</sup>において、20 mol% の LiF を添加した低品位カオリン (ロウ石) の低温 (700°~1200°C) 焼成の結果から、反応の検討を行い、比較的多量 (20 mol%) の鉱化剤を用いた実験方法が高温反応の検討やその式表示に良い示唆を与えることを示した。

そこで本研究においても、各種鉱化剤 (20 mol%) を添加した試料について、低温 (1000°C) でムライト化反応を行い、種々の添加イオンのムライト化に及ぼす効果、及びその反応について検討することとした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試 料

原料として北朝鮮産カオリン鉱石を用いた。これを粉碎して、水篩し、5 μm 以下の粉末試料を得た。この化学成分を表 1 に示した。なお試料の鉱物成分は 100% ディックタイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) である。

これに鉱化剤として LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgO, CuF<sub>2</sub> 及び CuO をそれぞれ 20 mol% 添加して、棒状試料 (2 g, 5 mmφ) を作製した。これを 110°C で 24 時間乾燥後、縦型電気炉内で 1000°C の温度で焼成した。焼成の最大日数を 90 日とし、各測定日ごとの試料のムライト生成率は X 線で測定した。ムライト生成率についての X 線分析法は、前報<sup>7)</sup>と同様である。

## 3. 実験結果

### 3.1 ムライト生成率曲線

1000°C で焼成した場合のムライト生成率と焼成時間との関係 (ムライト生成率曲線) を図 1 に示した。この結果から以下のことが分った。

(1) ムライト生成率は、どの鉱化剤を添加したのも、最初迅速に増加するが、時間とともにその増加率は徐々に減少して、やがて飽和値  $\alpha_e$  に達する。

(2) 飽和ムライト生成率は、無添加のもので約 9%、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 mol%) を添加したものは 16.5%、LiF を添加したものは 18%、MgF<sub>2</sub> を添加したものは 20.7%、MgO を添加したものは 22.5%、CuF<sub>2</sub> を添加したものは 27.7%、CuO を添加したものは 29.3% となり、無

**Table 1.** Chemical composition of North Korea kaolin.

Chemical composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Ig. loss
wt (%)	45.35	40.07	0.01	0.02	0.15	0.04	trace	0.33	trace	14.5

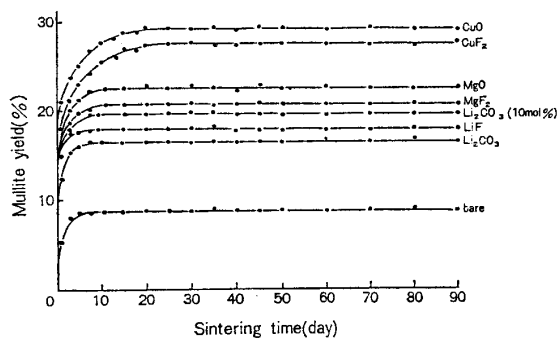


Fig. 1. Variation of mullite yield with time showing the effect of addition of mineralizers.

添加のものより鉱化剤を添加したものの方が常に飽和ムライト生成率が大きくなった。

ここで Li のフッ化物及び酸化物鉱化剤の場合には, Mg 及び Cu のものとは逆に, ムライト生成率の値に逆転が認められた。これは添加物の陽イオン  $\text{Li}^+$  の数を考慮すれば, 20 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は LiF に比して  $\text{Li}^+$  イオンを 2 倍含むことになるので,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の濃度を 10 mol% に変えてムライト生成率の測定を行った (図 1 中の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (10 mol%) の曲線, 飽和ムライト生成率は 19.7%)。これから  $\text{Li}^+$  イオンの数が等しいときは,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の添加においても LiF を加えた場合の生成率以上の値になることが認められた。

(3) また同一陽イオンについていえば, 陰イオンとしての酸素がフッ素に比べて大きいムライト生成率を与える効果のあることが分った。

### 3.2 ムライト生成率と焼成時間との関係

ムライト生成率 ( $\alpha$ ) と焼成時間 ( $t$ ) との関係をより明らかにするため, 前報<sup>7)</sup>で得られた結果と同様に  $\alpha$  と  $\log t$  との関係を求め, 図 2 に示した。

図 2 より以下の結果が得られた。

(1) 図 1 において反応初期のムライト生成率が增大する曲線部分が図 2 では直線となり, 更にこの直線は鉱化剤の種類に関係なく, ほぼ平行となっている。

(2) ムライト生成率が飽和値に達するまでの時間 (飽和時間)  $t_e$  は, 無添加のもので 260 時間,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加したものは 240 時間 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  10 mol% では 220 時間), LiF を添加したものは 220 時間,  $\text{MgF}_2$  を添加

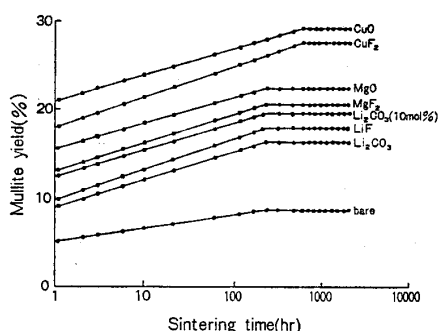


Fig. 2. Variation of mullite yield.

Table 2. Experimental data for Tammann's equation.

Temperature (°C)	Mineralizer	Constant*		Time** (h)	$\alpha_e$ *** (%)
		A	B		
1000	bared	5.1	1.5	1~260	8.7
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	8.8	3.3	1~240	16.5
	LiF	9.7	3.6	1~220	18.0
	$\text{MgF}_2$	13.0	3.3	1~280	20.7
	MgO	15.5	3.0	1~280	22.5
	$\text{CuF}_2$	17.8	3.6	1~600	27.7
	CuO	20.8	3.1	1~600	29.3
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (10mol%)	12.3	3.2	1~220	19.7

\* See Eq. (1)

\*\* Time: from 1 h after sintering to saturated time

\*\*\*  $\alpha_e$ : Saturated yield of mullite

したものは 280 時間, MgO を添加したものは 280 時間,  $\text{CuF}_2$  を添加したものは 600 時間, CuO を添加したものは 600 時間となり, Li 及び Mg を含む鉱化剤を添加した試料の飽和時間は無添加のものと同じように, Cu についてはより長くなる結果が得られた。

(3) 図 2 よりムライト生成率  $\alpha$  と焼成時間の対数  $\log t$  との間に, 反応初期で直線となる比例関係を示す範囲が存在した。この範囲の関係は,

$$\alpha = A + B \log t \quad (1)$$

となる Tammann 式で表すことができる。ここで  $A$ ,  $B$  は定数である。1000°C で焼成した場合の各鉱化剤における Tammann 式の定数値を表 2 に示した。なお式 (1) の内容は前報<sup>7)</sup>と同様であり, これはまた, ムライト化反応について Budnikov ら<sup>1)</sup>が示した式と同様である。

(4) 求められた Tammann 式のおおのの定数  $B$  の値は表 2 に示したように, 1000°C で焼成した場合,  $B=3.0\sim 3.6$  となり, 各鉱化剤によって若干の差はあるが, おおのの定数  $B$  の値はほぼ等しいものと考えられる。このことは北朝鮮産カオリンのムライト化反応が, この焼成温度では鉱化剤の種類に関係なく, 定数  $B$  の値が一定となる型の反応<sup>7)</sup>であることを示唆しているものと思われる。

## 5. 結 論

北朝鮮産カオリンに鉱化剤として, 20 mol% の LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ , MgO,  $\text{CuF}_2$  及び CuO を添加し, 1000°C の温度で焼成した場合のムライト化反応について検討を行い, 次の結果を得た。

(1) 飽和ムライト生成率は鉱化剤を添加した方が大きくなり, 1000°C で焼成した場合 LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (10

mol%),  $MgF_2$ ,  $MgO$ ,  $CuF_2$ ,  $CuO$  の順で増加した.

(2) 本焼成温度においてどの鉍化剤を添加した場合も, ムライト生成率  $\alpha$  は焼成時間の対数  $\log t$  に比例して増加し, 両者の間に Tammann 式が成り立つ. また飽和時間  $t_e$  は大略 (1) で示した順に長くなる.

(3) Tammann 式の定数  $B$  は, 表 2 に示したように, 鉍化剤の種類に関係なくほぼ一定の値 (3.0~3.6) を示す.

(4) 本焼成温度においてどの鉍化剤を添加した場合も反応は, それぞれある時間  $t_e$  (飽和時間) 後, 飽和状態に達し, その時の飽和ムライト生成率  $\alpha_e$  は,  $t_e$  が大きいものほど大きくなる.

#### 文 献

- 1) P.P. Budnikov and K.M. Shmukler, *J. Appl. Chem., USSR.*, **19**, 1029-36 (1946).
- 2) C.W. Parmelee and A.R. Rodriguez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**, 1-10 (1942).
- 3) P. Prabhakaram, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 105-25 (1968).
- 4) A.L. Avgustinik, A.F. Nazarenko and V.A. Sviridenko, *Zur. Prikl. Khim.*, **27**, 782 (1954).
- 5) K.J.D. Mackenzie, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68**, 97-101 (1969).
- 6) K.J.D. Mackenzie, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68**, 101-3 (1969).
- 7) 小山田了三, *DENKI KAGAKU*, **49**, 286-92 (1981).

#### ノート・Note

## ( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$ セラミックスの HIP 焼結とその特性

宋 慎泰・吉村昌弘・宗宮重行

(東京工業大学 工業材料研究所)

(1981年12月18日受付)

### Hot Isostatic Pressing and Properties of ( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$ Ceramics

Shen-tai SONG, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)  
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227

[Received December 18, 1981]

**Key-words** :  $La_{1-x}Ca_xCrO_3$  ceramics, Hot isostatic pressing, Electrical conductivity, Densification of lanthanum chromites

( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$  化合物は良電子伝導性を示し, また融点が 2400°C 以上と高いので, 高温における発熱体, 電極材料, 導電端子材料等として重要な材料である. しかしながら, これらの化合物は高温の酸化雰囲気中において, クロム成分の蒸発が起こるので, 通常の焼結法では十分に焼結しない. この蒸発を減少させるためには, 雰囲気中の酸素分圧を  $10^{-11}$ ~ $10^{-12}$  atm の範囲にしなければならない<sup>1)</sup>. この酸素分圧は  $Cr(s)$  と  $Cr_2O_3(s)$  の共存平衡時の分圧に近いものである. Group Ⅰ<sup>2)</sup> は上記の酸素分圧下で 1740°C の焼結によりち密な  $LaCrO_3$  焼結体 (相対密度 93.8~95.3%) を得た. 著者らは水熱法を応用した焼結法によって, 1000~1400°C において  $LaCrO_3$  焼結体 が得られることを報告した<sup>2)</sup>. 本研究で

は, Ca を添加した ( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$  について, 低温度での HIP 焼結によってち密な焼結体を作製し, その電気伝導性を検討することを目的とした.

出発原料は 99.99%  $La_2O_3$  (信越化学社製), 試薬特級  $Ca(OH)_2$ , 及び試薬特級  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (いずれも関東化学社製) の水溶液からアンモニア水で沈殿させ, 濾過, 洗浄, 乾燥した水酸化クロム水和物であった. これらを ( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ ) の組成になるようにひょう量し, メノウ乳鉢中で充分混合した<sup>3)</sup>. この混合物をベークライト製の 3mmφ の型を用いて手押し成形した後, 196 MPa ( $2t/cm^2$ ) の圧力で等方圧縮した. この成形体を SiC 炉中で 1200°C, 3時間加熱し, ( $La_{1-x}Ca_x$ ) $CrO_3$  を合成した. 合成された