C and C') lying within about 3μ from Al_2O_3 aggregates seem to be disappearing while separated ones (part D) were unchanged. By direct seeing, evaporation-like phenomenon from MgO aggregates toward Al_2O_3 aggregates was observed. It seems evaporation-like phenomenon of a matter is provoked by the presence of another matter to react with. This evaporation-like phenomenon does not necessarily need an intimate contact of two matters but it takes place even at some distance within a few microns. Fig. 5 is the final stage of heating in which the evaporation-like phenomenon has advanced extremely but separated MgO aggregates are still almost unchanged. In this stage reacted Al_2O_3 aggregates are deformed (parts C and C') while unreacted ones are

not (part E). Products are not perfect spinel²⁾ but crystallite aggregates of imperfect spinel having definitely oriented $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -like structure. It was confirmed after the electron diffraction pattern as shown in Fig. 6³⁾. The reason is that the amount of MgO is too little for spinel formation.

Reference

- 1) G. Yamaguchi and T. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1155 (1963).
- 2) G. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan* **61**, 593 (1953).
- 3) B.C. Lippens, *Structure and Texture of Aluminas*, p. 93.

[Received May 27, 1965]

二つの固体反応の電子顕微鏡による観察

山口 悟郎・徳田 俊夫

(東京大学工学部工業化学科)

固体反応の機構は気相または液相反応の機構とは均一性の上で非常に異っていて、均一反応における通常の理論では説明できないにもかかわらず、多くは反応の不均一な機構を実証することなしに、これを説明しようとしている。これでは誤ちにおちいる恐れがあり、固体反応の説明にはまず機構の実証が第一である。この目的の一助として高温電子顕微鏡により二つの固体反応の機構の観察を試みた。

外形で確認できるブルーサイトと酸化第二鉄を電子顕微鏡の視野に共存させ加熱した。400°C の高真空中で酸化第二鉄は還元されて酸化第一鉄となり結晶成長をおこした。ブルーサイトは同じ条件で外形を保ったまま脱水してペリクレスクリスタライトの集合体となった。700°C では酸化第一鉄に接するが約 1μ 以内にあるベ

リクレスクリスタライトは酸化第一鉄を固溶して格子定数の増大と結晶成長とをおこしたが、それ以上離れたペリクレスクリスタライトではこのような現象がおきなかった。

外形で確認できるブルーサイトとペーマイトを電子顕微鏡の視野に共存させ高真空中の電子衝撃で加熱した。両水和物はまず外形を保ったまま脱水して無水酸化物クリスタライトとなったのち、1500°C の加熱では Al_2O_3 クリスタライトに接するか約 3μ 以内にある MgO クリスタライトは Al_2O_3 クリスタライト集合体に向かって蒸発に似た現象をおこして消滅して行くが、それ以上離れたものにはこの現象が認められなかった。 MgO と反応した Al_2O_3 は $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電子線回折像が認められた。(5/27/'65 受付)

$\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ 系, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ 系混合物の 焼結と焼結体の性質

斎藤進六・宗宮重行・田中満生

(東京工業大学工業材料研究所)

21. Sintering of Mixtures in the System $\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ and their Properties

By

Shinroku SAITO, Shigeyuki SŌMIYA and Mitsuo TANAKA

(Research Institute of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

In order to improve the electrical conductivity of zirconia, the systems $\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ up to 40 wt% of MoSi_2 and SiC have been studied.

Sintering atmosphere of hydrogen was the best among 3 sorts of atmosphere of combustion gas of city gas, vacuum, and hydrogen. Values for electrical conductivity and energy for conduction of the both systems did not differ markedly from values of stabilized zirconia. The systems $\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ had less advantages in comparison with stabilized zirconia as an oxide heating element.

Zircon was coexisted with MoSi_2 in the samples sintered at 1300°C , 1400°C and 1500°C in H_2 and with SiC in the samples sintered at 1300°C in H_2 . ZrC was formed in the mixtures of ZrO_2 and SiC sintered at 1600°C in H_2 .

After oxidation in air at 1400°C , appearance of zircon and its growth was recognized in all samples and stabilized zirconia was changed into monoclinic zirconia in the sample sintered at 1600°C in H_2 .

[Received July 16, 1965]

1. ま え が き

高温発生の方法として種々の方法があるが、もっとも一般的な方法は気相、液相、固相間の燃焼熱や反応熱などによる方法、あるいは抵抗発熱体による電気加熱を利用する方法などである。1800°C以上の $P_{\text{O}_2}=0.21$ 気圧以上で採用できる方法としては、アークイメージ炉による加熱方法を除いては電気抵抗加熱がもっとも簡便であり、Pt-Rh-Ir系の貴金属発熱体、酸化物抵抗発熱体の使用によりえられている。貴金属発熱体は高温においては酸化物よりかなり高い蒸気圧を持ち、高価であるが、使用は便利で温度の調節は容易である。他方酸化物系発熱体は貴金属より安価でより高温の状態で使用可能であるが、抵抗値その他の関係で実用に供し得る電気炉は製作されなかった。

Nernstが酸化物抵抗発熱体を発明してから約1/2世紀経過後、はじめて実用的な電気炉が $\text{ThO}_2^{1)}$ 、 $\text{ZrO}_2^{2)}$ 含有系酸化物発熱体により試作され、運転されるようになった。

$\text{ZrO}_2\text{-MoSi}_2$ 系焼結体の電気抵抗値について松尾、本間³⁾が、常温において $10^{10}\sim 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲内にあり、60wt%以上 ZrO_2 を含有すると、伝導は ZrO_2 に支配されると報告している。

この研究は、高純度酸化物セラミックス研究の一端として、また酸化物抵抗体の研究の一端として実施されたもので、 ZrO_2 の焼結性、安定性、物理的性質特に電気的性質が MoSi_2 、SiCの添加によりいかに変化するかということの検討を目的としている。

2. 実 験

2.1. 原 料

ZrO_2 は約2800°Cの高融点物質であり、その焼結温度はできるだけ低いことが望ましい。また ZrO_2 は単斜晶系と正方晶系の結晶構造の変化にともなう転移が1170°Cにあり、単斜晶系ジルコニアの一部あるいは全部を安定化して転移による異常膨脹収縮を除去する必要がある。 ZrO_2 の安定化剤としてはCaO、MgO、 CeO_2 、 Y_2O_3 などが有効といわれている。著者らは既報告の ZrO_2 を含む2成分系状態図ならびに当研究室における実験結果⁴⁾を考慮し、 Y_2O_3 で安定化させることとし、5

モル% Y_2O_3 を含む ZrO_2 を硝酸塩法によって混合生成させた。

まず市販水酸化ジルコニウム(99.9%純度のもの、日産稀元素社製光学用)を水でペースト状に練り、これに硝酸ジルコニウム製造に必要な理論量の1.5倍の濃硝酸を注ぐ。水酸化ジルコニウムはなかなか溶解しないので、湯煎上でおだやかに攪拌しながら透明な溶液をえる。なお残渣は不溶解の水酸化ジルコニウムで、ガラスフィルタ No. 17G3*で濾過する。炉過液中の ZrO_2 含有量は一定量の溶液をピペットで採取し、1000°Cにて10時間加熱して ZrO_2 を秤量して決定した。

他方 Y_2O_3 (99.9%純度のもの、Vitro Chemical Co.製)は硝酸に対しきわめて溶解し易いので、硝酸を過剰に含む硝酸ジルコニウム溶液に所定の Y_2O_3 を添加し、溶解させて、硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウムの混合溶液をえた。

この混合液を赤外線ランプで加熱、つぎに電熱器で加熱し、よく液を攪拌しながら蒸発乾固させて微細な硝酸塩結晶を析出させた。

析出した硝酸塩は $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である。この硝酸塩混合物を600°Cに2時間電気炉内で加熱し、炉内放冷の後に炉外に取出し、瑪瑙乳鉢で粉碎し帯黄色味の白色粉末をえた。こうして95% ZrO_2 、5モル% Y_2O_3 を含有する粉末をえて、ジルコニアの出発原料とした。

MoSi_2 はElectro Metallurgical Co.製のもので、Mo 62.0~63.5%、Si 36.0~37.0%、粒度は30メッシュ全通物であつた。

SiCは昭和電工社製G.C. # 180^{a)}、結晶構造はX線回折の結果α型6Hに属するものを使用した。

2.2. 試料の調整

MoSi_2 あるいはSiCが Y_2O_3 含有安定化ジルコニアに対して10, 20, 30, 40, 50wt%になるように秤量し、さらに2%のマクセロンM^{b)}を添加し乳鉢でメチル

* ガラスフィルタ No. 17G3……濾過板直径 65 mm, 孔径 20~30 μ

a) 粒径 125 μ 以下の粒からなる。b) 粘結性を主体としたマイクロワックスの淡黄色エマルジョン、固型分 40%、pH 4~11 で安定、中京油脂社製造のもの。

アルコールを使用して湿式混合し、赤外線ランプを用いて乾燥した。

この調合物を手動プレスを用いて手で取扱いできる程度に成形し、さらに 4 t/cm^2 の圧力で1分間アイソスタチックプレス（ラバープレス）した。

2.3. 焼 結

ラバープレスした成形体は 150°C において乾燥し、

① Mo 板を発熱体とする真空電気炉、② Mo 線を発熱体とする水素炉、③ 都市ガス炉の3種の炉を使用して焼結した。昇温は真空炉の場合 $3\sim 4$ 時間で 1500°C 以上に、水素炉の場合には約5時間で 1600°C に、都市ガス炉の場合には約4時間で 1750°C にした。

2.4. 焼結物中の相の同定

焼結物中の相の同定は主として CuK_α によるX線回折によって行ない、時に補助として反射顕微鏡、電子顕微鏡、偏光顕微鏡などを使用した。顕微鏡による相の観察はきわめて困難であった。

2.5. 耐酸化性の実験

耐酸化性の実験は直径 10 mm、高さ 10 cm の円筒状試料を 1400°C の SiC 質発熱体電気炉にいれ、2時間後に炉外に取出し自然冷却し、試験前後の重量測定によって耐酸化性を測定した。

2.6. 電気抵抗測定

電気抵抗の測定は直径 10 mm、厚さ 10 mm の試料の両面を研磨し、白金ペースト（Harnovia 社製）を両面に塗布し、白金電極間に試料をはさみ、白金製電気炉で加熱し、菊水電気社製の PV-107 VTUM 型真空管電圧計を使用して抵抗を測定した。電気抵抗： R' 、電極間距離： l 、試料の断面積： S 、電気伝導度： σ とすると、 $\sigma = l/R'S$ であり、この式から電気伝導度を求めた。また $\sigma = \sigma_0 e^{-4E/RT}$ ただし σ_0 ：定数、 $4E$ ：活性化エネルギー、 T ：絶対温度、 R ：気体常数なる式が成立するので、 $\log \sigma$ 、 $1/T$ を両軸とする図表から $4E$ を求めた。

3. 実験結果

3.1. ZrO_2^* - MoSi_2 系、 ZrO_2^* -SiC 系混合物の焼結に対する雰囲気の影響^{a)}

ガス炉 1750°C 、1時間焼結物は、 MoSi_2 含有系の場合表面に亀裂が入りやわらかく、SiC 含有系の場合には表面に気泡が生じ全体的に膨脹し、焼結は両者とも良好でなかった。真空炉 1600°C 焼結の場合 ZrO_2^* 90 wt%，SiC 10 wt% 混合物のみ焼結実験を実施したが、一応試料は焼結していた。水素炉中の焼結は良好であった。

ZrO_2^* - MoSi_2 系、 ZrO_2^* -SiC 系混合物はガス炉で焼

結させるよりも真空中あるいは水素気流中で焼結させる方が亀裂のない焼結体がえられ、良好な結果がえられることがわかった。

3.2. 水素雰囲気中における焼結

MoSi_2 50 wt% まで、SiC 40 wt% までの焼結体の収縮率、見掛け比重、嵩比重、吸水率、見掛け孔隙率などの物理的性質を図示すると 図-1 のとおりである。焼成収縮率はアイソスタチックプレス後の大きさを基準として求めたもので、 ZrO_2^* が多量に含まれるほど大きく、 MoSi_2 10 wt% 含有物の 1600°C 焼結物の収縮率は 16.4% とかなり大きい。同一組成物の場合、 1300° 、 1400° 、 1500°C において焼成したものの収縮率はほとんど差がないが、 1600°C の場合には、上記3温度焼結物の収縮率より大きい値を示している。同一温度では MoSi_2 量が多いほど収縮率は小さくなる。

Fig. 1. Shrinkage of mixtures sintered at 1300° , 1400° , 1500°C and 1600°C 2 hrs in H_2 .

SiC 含有物の 1300°C 、 1400°C 焼結物の焼成収縮率はほとんど同じで、実験した範囲内では SiC 量が多くなるほど収縮率は小さくなるが、あまり焼結性は優秀でない。

ZrO_2^* - MoSi_2 系と ZrO_2^* -SiC 系両試料の焼結性を比較すると、 MoSi_2 含有系は良好であるが、SiC 含有系はよくなかった。

見掛け比重、嵩比重の測定結果、気孔率、吸水率などのデータはそれぞれ 図-2、図-3 に示した。

3.3. 耐酸化性

a) ZrO_2^* ： Y_2O_3 で安定化された ZrO_2 を“ ZrO_2^* ”で示し、純粋な単斜晶系型ジルコニア単味物を出発原料とした場合には“ ZrO_2 ”で表わすことにする。

Fig. 2. Apparent specific gravity and bulk specific gravity of the sintered materials.

Fig. 3. Water absorption and apparent porosity of the sintered bodies.

Fig. 4. Change of weight by oxidation.

ZrO_2^* - MoSi_2 系, ZrO_2^* - SiC 系試料の耐酸化性を図示すると図-4 のようになる. MoSi_2 含有系は同一焼結温度の場合, MoSi_2 含有量が増加するにつれて試料の重量増加は減少してゆく. また同一組成の場合, 焼結温度が高くなるにつれて重量増加は減少してゆく. いま 40 wt% MoSi_2 含有物の 1300°, 1400°, 1500°, 1600°C の 4 焼結物を酸化させ, のちに偏光顕微鏡で観察すると, 酸化によって孔の発生が認められる. この孔の面積は高温焼結物ほど小さく, MoSi_2 の存在する黒色部の領域が小さくなると同時に変質した黄色部は拡大されてゆく.

SiC 含有系の 1300°, 1400°C 焼結物はわずかに重量増加を示している.

Fig. 5 (a). Electrical conductivity of ZrO_2^* - MoSi_2 mixtures sintered at 1500°C (ZrO_2^* was a stabilized zirconia containing 5 mol% of Y_2O_3).

3.4. 電気抵抗

電気抵抗測定結果および電気伝導の活性化エネルギーを図-5、表-1 に示した。これらの結果から、電気伝導は MoSi_2 含有系については組成よりも焼成温度に強い

Fig. 5 (b). Electrical conductivity of ZrO_2^* - MoSi_2 mixtures sintered at 1400°C.

Fig. 5 (c). Electrical conductivity of ZrO_2^* - MoSi_2 mixtures sintered at 1300°C.

Fig. 5 (d). Electrical conductivity of ZrO_2^* -SiC mixtures sintered at 1400°C.

Fig. 5 (e). Electrical conductivity of ZrO_2^* -SiC mixtures sintered at 1300°C.

影響を受け、焼成温度が高くなるにつれて、電気伝導性は良好になる傾向がある。また実験範囲内では MoSi_2 量が多くなるにつれて、電気伝導性は低下する傾向が認められる。

SiC 混合物の 1300°, 1400°C の 2 焼結温度による電気抵抗の差はほとんど判別できないが、 SiC 添加によって電気伝導性は低下する。

Table 1. Activation energy of electrical conduction.

Sintering temperature (°C)	Composition (wt%)	Activation energy at cooling time (kcal/mol)
1300	10 MoSi_2	26.2
1300	20 MoSi_2	31.9
1400	10 MoSi_2	29.6
1400	20 MoSi_2	27.4
1500	10 MoSi_2	21.7
1500	20 MoSi_2	22.8
1300	10 SiC	30.8
1300	20 SiC	35.8
1300	30 SiC	33.1
1400	10 SiC	38.8
1400	20 SiC	34.2
1400	30 SiC	32.0

4. 考 察

4.1. 雰囲気焼結におよぼす影響

ZrO_2^* - MoSi_2 系, ZrO_2^* -SiC 系試料の焼結雰囲気として水素, 真空, 都市ガスの 3 種の中で、都市ガスは MoSi_2 , SiC をそれぞれ酸化させて気泡を発生し、膨脹性亀裂を生成させるので不良である。

試料の水素雰囲気焼成中に生起する反応について考察することは、 ZrO_2^* の挙動を知る上に意義あることとおもう。

焼結物の X 線回折結果は表-2 であり、40 wt% MoSi_2 含有物の焼結温度による差についてしらべてみると、1300°C で MoSi_2 , ZrO_2^* は水素気流中で一部分

Table 2. Phases existing in the samples after sintering in H₂ atmosphere.

Sintering temperature in H ₂ atm. (°C)		MoSi ₂			SiC			
		40 wt%	30 wt%	20 wt%	40 wt%	30 wt%	20 wt%	10 wt%
1600	Surface				ZrO ₂ *	ZrO ₂ *	ZrO ₂ *	ZrO ₂ *
1600	Inside	ZrO ₂ *	ZrO ₂ *	ZrO ₂ *	ZrC	ZrC	ZrO ₂ *	ZrO ₂ *
		MoSi ₂	Mo	Mo	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC
		Mo						
1500		ZrO ₂ *						
		MoSi ₂						
		Mo						
		ZrSiO ₄						
1400		ZrO ₂ *						
		MoSi ₂						
		Mo						
		ZrSiO ₄						
1300		ZrO ₂ *						
		MoSi ₂						
		Mo						
		ZrSiO ₄						

ZrO₂*: 5 mol% Y₂O₃ stabilized zirconia

解または反応し、Mo や ZrSiO₄ などを生成させている。1600°C 焼結物になるとはや ZrSiO₄ は分解しており、X線的に検出できなかった。結局 ZrO₂*, MoSi₂ はどの試料にも、また分解生成物の Mo も 1300°~1600°C 焼結のどの試料にも認められたが、反応生成物の ZrSiO₄ は 1300°~1500°C 焼結の 3 試料にその存在が認められた。

また 1600°C 焼結物中の存在相と MoSi₂ 量との関係は、20, 30 wt% MoSi₂ 含有物では Mo の線があり、MoSi₂ の線は認められないが、40 wt% MoSi₂ 含有物では MoSi₂ の回折線が検出され、50 wt% MoSi₂ 含有物では MoSi₂ の線がなく Mo₃Si と MoSi らしい線がみられた。他方 MoSi₂ 単体物は他種化合物に分解せず、MoSi₂ の回折線しか検出できなかった。これらの実験結果から、MoSi₂ に ZrO₂* が混合されると MoSi₂ は分解し易くなることがわかる。

MoSi₂ から分解した Si は Si あるいは SiO となって揮発してゆくのではないだろうか。1500°C において Si の蒸気圧は 10⁻² mmHg であり、Mo は 2500°C において 10⁻² mmHg であり、Si の方が Mo より揮発し易く、試料中に Mo の線のみ認められるのであろう。Mo ポートあるいはアルミナ質耐火管に透明な物質が附着していることがあり、X線的にはクリストパライトであったので、揮発 Si あるいは分解生成物の Si は雰囲気中の微量な酸素や試料中の酸素と化合して SiO₂ になったものと考えられる。

ZrO₂*-SiC 系混合物の場合には、温度的にいうと 1300°C で ZrSiO₄ が生成し、この ZrSiO₄ は高温では分解、ZrC になっている。1600°C 焼結物の場合、ペレットの表面は帯白色で ZrO₂* が存在しているが、内部は黒色で、ZrC が生成している。また組成的にいうと、表面層は 40 wt% SiC 含有物になると、ZrO₂* の他に

ZrC が、試料内部は 10, 20 wt% SiC 含有焼結物に ZrO₂*, ZrC の 2 相が存在し、30, 40 wt% SiC 含有物では ZrO₂*, SiC がともに分解し、ZrC の 1 相が生成していた。

ZrSiO₄ の生成、分解について種々の報告があり、釉薬のように他成分が多量に存在する場合 1050°C で生成したという報告もあるが^{4b)}、一般には 1300°~1600°C で ZrSiO₄ が生成されるといわれている。また分解温度も 1500°~1800°C と種々ある^{4b)}。今回の実験では、ZrO₂* 存在下に一方は MoSi₂、他方は SiC が共存する場合であり、MoSi₂ 含有系の場合には ZrSiO₄ は 1300°, 1400°, 1500°C 焼結物中に存在し、SiC 含有系

の場合には、1300°C 焼結物のみに ZrSiO₄ の存在が確かめられた。これらから判断し、MoSi₂ あるいは Mo 共存下の ZrSiO₄ の方が SiC 共存下の ZrSiO₄ よりも、安定領域が広いと考えられる。

4.2. 炭化物 ZrC の生成について

ZrO₂* に SiC を混合し、水素気流中 1600°C 2 時間加熱により ZrC が生成することは ZrC の製法としてかなり興味のあることである。

ZrC は純粋な ZrO₂ を炭素と共に 1800°~2400°C 程度に加熱処理するか、あるいはジルコニウム金属、ジルコニウム水素化合物の 1400°~1600°C における炭化によってえられている⁵⁾。

今回の実験について

などの反応式を考え、1900°K における反応の自由エネルギーを Elliot など⁶⁾ の表から計算してみると、各成分の ΔG° は

$\Delta G^\circ_{1900^\circ\text{K}}$ (cal/mol)

ZrO₂ -177,200

SiC -8,100

ZrC -38,700

SiO₂ (クリストパライト) -128,500

ゆえに式 (1) の ΔG° の値は $\Delta G^\circ = -38,700 - 128,500 - (-177,200 - 8,100) = +18,100$ cal 同様に式 (2) の ΔG° の値は $\Delta G^\circ = +30,700$ cal となる。これらの値から平衡下と仮定して 1900°K における定圧平衡定数 K_p を $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ の式から求めてみると 10⁻²~10⁻⁴ のオーダーになる⁷⁾。ただしこの計算にはシリカの昇華

a) K_p の求め方 $\Delta G^\circ = 18,100 = -1.98 \times 1900 \times 2.3 \log K_p$
 $= -8652.6 \log K_p$
 $\log K_p = -18,100/8652.6 = -2$
 $K_p = 10^{-2}$

飛散, 固溶体をつくるためなどのエネルギーが無視されている。

今回の実験は水素気流中の非平衡下で実施したもので, 使用した ZrO_2^* は ZrO_2 に Y_2O_3 を固溶させた安定化ジルコニアで $\Delta G^\circ_{ZrO_2^*}$ の値は不明確であり, 前述したようにシリカの飛散のエネルギー値は無視されており, また各種酸化物, 炭化物の水素雰囲気中における生成エネルギー値に疑問な点もあるので, 単純に $\Delta G^\circ > 0$ なる状態を考えて, (1) 式あるいは (2) 式にしたがって反応が進行すると説明するのがよいのかどうか, 今後の研究が必要と思う。

4.3. 酸化反応による変化

炭化物, 珪化物などでは, 酸化抵抗性は重要な項目であり, 試験の前後で変化のないことが望ましい。今回の実験では試料の重量にかなりの増減が認められるので, 試験の前後でX線回折を試み, 酸化反応を追求してみた。

これらの結果から(表-3)どの試料にも共通していえることは, $ZrSiO_4$ の生成あるいはその成長が顕著であることである。調合物中の $MoSi_2$, SiC は分解してそれぞれ Mo , C となり, 単体や酸化物の形で焼結体の表面から揮発して行き, 他方の分解生成物である Si は SiO あるいは Si として ZrO_2^* と反応して $ZrSiO_4$ に変化するものと考えられる。

Table 3. X-ray examination of phases in the samples before and after oxidation test, at 1400°C for 2 hours in air.

Sintering temperature in H_2 atm. (°C)	40 wt% $MoSi_2$		40 wt% SiC	
	Before	After	Before	After
1600	ZrO_2^* $MoSi_2$ Mo	ZrO_2 $MoSi_2$ $ZrSiO_4$ Mo		
1500	ZrO_2^* $MoSi_2$ Mo	ZrO_2^* $MoSi_2$ $ZrSiO_4$ Mo		
1400	ZrO_2^* $MoSi_2$ Mo $ZrSiO_4$	ZrO_2^* $MoSi_2$ $ZrSiO_4$ Mo	ZrO_2^* SiC	ZrO_2^* SiC $ZrSiO_4$
1300	ZrO_2^* $MoSi_2$ Mo $ZrSiO_4$	ZrO_2^* $MoSi_2$ $ZrSiO_4$ Mo	ZrO_2^* SiC $ZrSiO_4$	ZrO_2^* SiC $ZrSiO_4$

ZrO_2^* : Y_2O_3 Stabilized Zirconia
 ZrO_2 : Monoclinic Zirconia

また特に興味あることは 40 wt% $MoSi_2$, 含有組成で 1600°C, 水素炉焼結物の酸化試験後には, $ZrSiO_4$, $MoSi_2$, Mo の他に安定化ジルコニアの立方晶回折線ではなくて単斜型ジルコニアの線が認められたことである。

安定化ジルコニアの分解, 不安定化に関しては論争のある所であり, 試験中の固溶量の変化, 冷却速度などによって不安定化するといわれ, CaO で完全に安定化す

るのがもっとも良好と報告されている⁷⁾。当実験で $MoSi_2$ 50 wt% ZrO_2^* 50 wt% 試料の 1750°C ガス炉焼成物は ZrO_2^* が分解して ZrO_2 になっている。ある条件下の加熱によって ZrO_2^* が ZrO_2 に変化することは耐火物として好ましいことではない。

4.4. 電気炉発熱体としての可能性

酸化物抵抗発熱体の発熱部, 電極部, 端部などの具備すべき条件, 電導エネルギーと通電開始温度などについては, 宗宮, 沖川, 斎藤⁸⁾, 河嶋, 斎藤, 福長⁹⁾ が述べている。また ZrO_2^* - $MoSi_2$ 系, ZrO_2^* - SiC 系試料の当実験範囲内の $MoSi_2$, SiC 含有量が 40 wt% 以下の場合については, 松尾, 本間³⁾ の ZrO_2 - $MoSi_2$ (20~40%) の結果と同様で, 電気抵抗値, 電気抵抗の温度係数は ZrO_2^* と大差なく, 特異性が認められない。試料の電気伝導機構は松尾, 本間³⁾ らが $MoSi_2$ - ZrO_2 系で述べているように, ZrO_2^* の電気伝導に支配されると考えられる。

なお $MoSi_2$, SiC 含有系試料の焼結に空気中という雰囲気が使用できないこと, 水素雰囲気中で試料を焼結しても空気中で使用すると試料は酸化され, 構成相の変化が認められること……空孔が発生すること……などは, ZrO_2^* と比較し, $MoSi_2$, SiC を 40 wt% まで含有するジルコニアに不利な点である。

電気抵抗値, 電気抵抗の温度係数, 焼結の困難性, 酸化による組成上の変化などの点からみて, 著者らの実験した組成範囲内では, $MoSi_2$, SiC の ZrO_2^* への添加により, 特に $MoSi_2$, SiC 含有系が ZrO_2^* よりも有利であるということは認められず, 酸化物抵抗発熱体としては, 安定化ジルコニアを単体で使用したものがよい。

5. 総 括

Y_2O_3 で安定化させた ZrO_2 の電気伝導性を改善する目的で, $MoSi_2$, SiC 含有系 ZrO_2 試料の焼結をし, その電気抵抗性などを測定し, 電気炉発熱体材料としての可能性を検討した。

1. $MoSi_2$, あるいは SiC を 40% まで含有する試料の焼結雰囲気としては, 水素, 真空, 燃焼ガスの 3 種雰囲気中では水素が一番よい。

2. $MoSi_2$, SiC 含有 ZrO_2^* の電気伝導性は安定化 ZrO_2 と比較して特異性がなく, 抵抗値, エネルギー値に大きい差が認められない。

3. 酸化により $ZrSiO_4$ の生成, 成長が認められる。また一部の試料に安定化ジルコニアの分解があり, 単斜型ジルコニアが存在していた。

4. $ZrSiO_4$ は水素気流中において $MoSi_2$ 存在下で 1300~1500°C 焼結物中に, SiC 存在下で 1300°C 焼結物中に存在するが, $MoSi_2$ と共存する方が高温まで存在する。

5. ZrO_2 と SiC との混合物の 1600°C 水素気流中の焼結により ZrC が生成した.

6. MoSi_2 , SiC をそれぞれ 40 wt% まで含有するジルコニア試料は, 電気炉抵抗発熱体として利用する場合安定化ジルコニアより利点が少ない.

文 献

- 1) a) R.F. Geller, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **27**, 555-66 (1941).
- b) S.M. Lang and R.F. Geller; *J. Am. Ceram. Soc.* **34** [7], 193-200 (1951).
- c) E. Rothwell, *J. Sci. Inst.* **38**, 191-93 (1961).
- 2) a) W.H. Davenport, S.S. Kistler, W.M. Wheildon and O.J. Whittemore Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* **33** [11] 333-39 (1950).
- b) 足立保彦, 窯協, **72** [3-2] C214-C216 (1964).
- 3) 松尾重友, 本間一元, 窯協, **72** [5] 63-66 (1964).
- 4) a) たとえば斎藤進六, 宗宮重行, 工業レアメタル, No. 23, 42-51 (1963).
- b) 宗宮重行, “含ジルコニア系耐火物” 工業材料の進歩, 東京工業大学工業材料研究所, 201-204 (1964).

- 5) たとえば P. Schwarzkopf and R. Kieffer, “Refractory Hard Metals”, The Macmillan Co., N.Y. (1953).
- 6) J.F. Elliott and M. Gleiser, *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 1, p. 296, Addison-Wesley Publishing Co., Inc. Reading, U.S.A. (1960).
- 7) B.C. Weber, “An Annotated Bibliography of Research on the Structural and Physical Properties of Zirconia”, p. 84, ARL 64-205, November (1964).
- 8) 宗宮重行, 沖川伸司, 斎藤進六, 窯協, **73** [2] 25-29 (1965).
- 9) 河嶋千尋, 斎藤進六, 福長 脩, 窯協, **71** [3] 49-54 (1963) (7/16/65 受付)

附記: この実験は昭和 35 年 3 月から昭和 37 年 9 月までの ZAT 研究の一端として実施されたもので, 日本碍子 KK 研究所貴田勝造氏に謝意を表す. 原料の SiC は昭和電工 KK から, その他の原料は森村商事 KK から頂いた. また東京工業大学大学院学生福長脩君, 沖川伸司君, 研究生青木清之君の協力をえた.

(昭和 39 年 4 月 19 日 窯業協会研究発表会で報告済)

22. Solid Solubilities of FePO_4 and CrPO_4 in AlPO_4

By

Taneo KOBAYASHI

(Nagoya Institute of Technology)

Abstract

Al^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} are similar in their chemical properties, and their coordination number to O^{2-} is six. Their ortho-phosphates are able to have an isostructure with SiO_2 , because the ratios of the average ionic radii of the positive ions to that of oxygen ion are nearly equal to each other, —0.30, 0.31, 0.35 and 0.35 for SiSiO_4 , AlPO_4 , FePO_4 and CrPO_4 respectively. In practice, the quartz type, the tridymite type and the cristobalite type, have been found for AlPO_4 and only the quartz type for FePO_4 , but the isostructure with SiO_2 is not yet known even now for CrPO_4 . The solid solutions between AlPO_4 - FePO_4 and AlPO_4 - CrPO_4 , which were synthesized above 1100°C , were studied in this paper.

In the AlPO_4 - FePO_4 system perfect solid solutions and their crystals had the structure of the cristobalite type and the quartz type when $[\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}] \geq 3/7$, and $\leq 2/8$ respectively.

In the range $[\text{Al}^{3+}] = 0.55 \sim 0.3$ molar fraction, the crystals were in the transition state from the cristobalite type to the quartz type.

In the AlPO_4 - CrPO_4 system the crystal struc-

ture was of the cristobalite type with the exception that β - CrPO_4 was isolated when $[\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}]$ was below 8/2.

1. Introduction

It is well known that Al, Fe and Cr have similar chemical properties. The co-ordination number to O^{2-} is six for Al^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} , and the ratio of the average ionic radii of the positive ions to that of oxygen ion makes it possible for AlPO_4 , FePO_4 and CrPO_4 to have an isostructure with SiO_2 geometrically. Therefore it should be possible to form solid solutions between AlPO_4 and FePO_4 or AlPO_4 and CrPO_4 . Especially AlPO_4 and FePO_4 have practically an isostructure with SiO_2 , so they are much similar to each other.

On the other hand, the ionic radii of Al^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} determined by Wyckoff are 0.55, 0.67 and 0.70 Å respectively. So the radius of Al^{3+} is 22 and 27 per cent smaller than those of Fe^{3+} and Cr^{3+} respectively. FePO_4 does not have a cristobalite type structure, and the CrPO_4 crystal belongs to the triclinic structure.