化エネルギー、頻度定数 A が、ともに、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 単味の場合より著しく低下する。

(7) Fe_2O_3 の添加、少量の SiO_2 の添加が MgO の焼結を促進するのは、主として、この拡散焼結過程に対する見掛の活性化エネルギーを下げることに関係している。しかし全体的な焼結の大きさを考える場合には活性化エネルギーのみでなく、同時に頻度定数 A の大きさも併せ考慮する必要がある。

(8) (7) の結果からも、また SiO_2 添加の場合は、より高温になると MgO-SiO_2 系の共融熔融物が生成してこれが焼結を促進することが考えられるので、 1200°C 以上の高温範囲については別に考える必要がある。

(9) 本実験の範囲で得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 単味試験片の拡散焼結過程に対する見掛の活性化エネルギー値は、 $47\sim 57 \text{ kcal/mol}$ で、同じ拡散過程に関係するその他の過程に対する活性化エネルギー値にくらべ、相当に小さい。これは、この等温収縮の測定が、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試験片を 500°C 付近で分解した状態で直接行なっているため、生成した MgO の構造が相当に遅緩した状態にあることに原因すると推定した。

付 記

本報告の一部は昭和 39 年 4 月 23 日、窯協春季研究発表会、昭和 39 年 11 月 15 日化学関係学協会連合秋季研究発表大会、昭和 40 年 1 月 29 日第 3 回窯業基礎討論会において発表したものである。

また本研究を実施するにあたり、種々御助力を戴いた東京工

業大学地質鉱物研究室の山田久夫教授、大場立夫技官、その他の方々に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 浜野、窯協, 71 [4] 61 (1963).
- 2) W.D. Kingery & M. Berg, *J. Appl. Phys.* **26**, 1205 (1955).
- 3) R.L. Coble: W.D. Kingery 編 *Kinetics of High Temperature Processes*, p. 147 (John Wiley & Sons, Inc. 1959).
- 4) R. Pampuch, *Silikattech.* **10** [2] 69 (1959).
- 5) G. Stefanow, Kr. Simeonow & I. Jamakow, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **39** [11] 527 (1962).
- 6) J.W. Nelson & I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [10] 406 (1958) など.
- 7) 山田、浜野、黒田、窯協, 70 [12] 335 (1962).
- 8) M.C. Ball & H. F.W. Taylor, *Mineral. Mag.* **32** [253] 754 (1961).
- 9) 浜野、窯協, 74 [5] 144 (1966).
- 10) I. Zaplatynsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [1] 28(1962).
- 11) R. Shelley, E.B. Rigby & I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [6] 302 (1962).
- 12) J.E. Burke, *J. Am. Ceram. Soc.* **40** [3] 80 (1957).
- 13) A.E. Paladino & R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [3] 133 (1963).
- 14) R. Lindner & G.D. Parfitt, *J. Chem. Phys.* **26** [1] 182 (1957).
- 15) Y. Oishi & W.D. Kingery, *ibid.* **33** [3] 905 (1960).
- 16) W.C. Hagel, P.J. Jorgensen & D.S. Tomalin, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [1] 23 (1966).
- 17) R.M. Spriggs, L.A. Brissette & T. Vasilos, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [8] 417 (1964).
- 18) A.U. Daniels, Jr., R.C. Lowrie, Jr., R.L. Gibby & I.B. Cutler, *ibid.* **45** [6] 282 (1962).

(5/19/1966 受付)

コーディライト組成ガラス粉末の焼結と結晶化過程

上 井 勲・井上圭吉・福井雅男

(京都工芸繊維大学窯業教室)

36. Sintering and Crystallization Processes of the Glass Powder Having Cordierite Composition

By

Isao UEI, Keikichi INOUE and Masao FUKUI

(Department of Ceramics, Kyoto Technical University, Kyoto)

Sintering and crystallization processes of the glass powder of various particle sizes with cordierite composition have been investigated by means of thermal shrinkage measurement, D.T.A., X-ray diffraction and polarized microscopic observation.

The results obtained are summarized as follows:

1) Viscous flow mechanism was applicable for the sintering of the glass powder that initiated at $820^\circ\text{--}920^\circ\text{C}$, whereas plastic flow mechanism became to be available in the final stage of sintering where μ -cordierite began to crystallize from the glass phase at $900^\circ\text{--}980^\circ\text{C}$. Sintering measured by thermal shrinkage of the compact body ceased at $950^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ owing

to the almost complete crystallization at the periphery of individual particles. Thereafter, μ -cordierite transformed to α -form at 970°–1070°C, and the microstructure of sintered bodies was unchanged up to 1300°C.

2) As shown above, there existed ranges for the temperatures where sintering, crystallization and phase transformation started, since the initiation of the phenomena was affected by the particle size and the heating rate. The smaller particle size and the faster heating rate resulted in the larger thermal shrinkage and the denser sintered body. Accordingly, physical properties of the sintered body can be controlled to a considerable wide range.

3) Activation energies for the sintering of glass powder by viscous flow, the crystallization of μ -cordierite and the transformation to α -form obtained by the Arrhenius plot were 36–115 (920°–855°C), 86, and 60 kcal/mole respectively, and enthalpy changes estimated for the crystallization of μ -cordierite and the transformation were found to be 16 and 18 kcal/mole respectively.

[Received May 28, 1966]

1. 緒 言

焼結により純度の高い単一相からなる緻密な多結晶焼結体を得ることはむずかしく、特に、焼成温度範囲が狭い場合は、極めて厄介である。コーディライト磁器、ペタライト磁器などはその好例である。

また、通気性セラミックの製造に当り、気孔の形状、大きさ、気孔率、均質性などを制御することは甚だ困難である。田代²⁾は焼成温度範囲の狭いリチアセラミックの製造に際し、リチアを含むガラス粉末を 4~20% 混合して焼結を行ない、ガラスボンド部を結晶化することによってリチアセラミックを製造する研究を報じている。

著者らは、極めて高純のコーディライト焼結体を得る可能性について、すでに発表した^{3,4,5)}。すなわち急冷によって得られるコーディライト組成ガラス粉末の圧粉体を熱処理し、コーディライト結晶を析出させる方法である。この場合核生成剤を使用することなく、微粉末を使用することにより、成形体中に均一に結晶化を起こさせ、このときの反応過程すなわち焼結と結晶化の時間のずれを利用して、熱処理条件を選定することにより、緻密なものから多孔性のものまでの焼結体を得ようとするものである。しかしながら焼結と結晶化が比較的狭い温度範囲で連続的に起こるため、焼結体の気孔率を制御するためにはかなりの困難を伴う。この解決のためには、ガラス粉末の粒子径と加熱速度が重要である。

本研究では特に粒子径ならびに加熱速度に注目して、コーディライト組成ガラスの圧粉体の焼結、結晶化の過程を詳細に検討しようとした。なお、この反応過程に伴う熱エネルギーの授受をも吟味した。

2. 試料ガラス粉末の調製

原料として SiO_2 、 MgO は試薬特級の沈降性無水珪酸（石英）およびマグネシアを、 Al_2O_3 はクロマトグラフ用活性アルミナ（粒子表面は Boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Gibbsite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に水和）を用い、これらの灼熱減量を測定して厳密にコーディライト組成となるように

配合混合した。この原料混合物を吊鐘型エレマ電気炉を用いて白金を内張りしたアルミナ坩堝中で 1550°~1650°C で完全に熔融後、水中に急冷して試料ガラスを得た。

このガラスを先ずアルミナ質鉢で粉砕後、篩別法によりタイラー標準篩 100~150, 200~250, 300~325 メッシュ、次に同じくアルミナ質ボールミルで湿式粉砕後、水漉法を数回反復して 10~15 μ 、2~5 μ の各粒径範囲をもつ合計 5 種のガラス粉末を調製した。

Table 1. Chemical analyses of the sample glass powders

Chemical composition	Theoretical		Chemical analyses			
			100~150 mesh		2~5 μ	
	Weight %	Mol. ratio	Weight %	Mol. ratio	Weight %	Mol. ratio
SiO_2	51.35	5.0	51.40	5.00	50.65	5.00
Al_2O_3	34.86	2.0	34.74	1.99	35.54	2.07
MgO	13.79	2.0	13.59	1.97	13.44	1.98
Total	100.00	—	99.73	—	99.63	—

かくして得たガラス粉末の 100~150 メッシュの粗粒と 2~5 μ の微粒の化学分析値を表-1 に示す。表-1 より、得られたガラスはコーディライトの理論組成よりもわずかに SiO_2 が多く、 Al_2O_3 、 MgO の少ない方にずれている。なお 2~5 μ の微粒のものは 100~150 メッシュの粗粒よりも Al_2O_3 が 0.8% 多くなっているが、これはアルミナ質ポットで湿式粉碎中にポットの摩耗により混入したものと考えられる。水漉法による分粒に際しては、微量のアルカリ不純物が焼結ならびに結晶化におよぼす影響があると考えられるので、解膠剤は使用しなかった。したがって、この水漉法によって、はたして所定の粒径範囲に分粒できているかどうか、またその粒子形態を観察するため電子顕微鏡観察を行なった結果を図-1 に示す。

観察の結果 10~15 μ 、2~5 μ のいずれも大部分の粒子は所定の粒径範囲のものであり、粒径の上限より大きな粒子は観察されないが、下限より小さい粒子は 10~15 μ 、2~5 μ のどちらにも少量混入している。また 2~5 μ の微粒でも粒子は電子線を透過しない程度の比較的厚重な形の粒子で、尖鋭な部分の多い不規則な形態をし

Fraction 2~5 μ Fraction 10~15 μ

Fig. 1. Electromicroscopic observation of glass powder obtained by elutriation method.

ている。なお篩別法による粗粒のガラス粒子も反射顕微鏡で観察したが、形態は大体微粒と同様であり、個々の粒子に多くの微小クラックが観察された。

3. 実験方法

3.1. 焼結過程

焼結過程を検討するためガラス粉末圧縮体の加熱による収縮を次のようにして測定した。各粒径のガラス粉末それぞれ 2.5 g に結合剤として極く少量の 0.2% P.V.A. 水溶液を添加し、5×50 mm の金型を用いて上下両方向より加圧成形した。

各種粒度のガラス粉末を同一圧力で成形すれば、当然、圧縮体中の粒子の充填密度が異なり、この影響のために粒径の相異による焼結程度の変化を比較検討することができない。よって本実験においては成形圧を調節して圧縮体の空隙率をいずれも $41 \pm 1\%$ となるようにした。図-2 に各粒径のガラス粉末に対する成形圧を示す。かくして得られた $41 \pm 1\%$ の空隙率をもつ圧縮体を電

Fig. 2. Forming pressure required to give compact body of $41 \pm 1\%$ porosity from glass powders of various particle sizes.

子管式プログラム自動温度調節計により $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ と $12^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で昇温し、直読式熱膨脹測定装置 ($\pm 0.01 \text{ mm}$ 精度) を用いて常温より 1100°C および 1300°C まで熱膨脹収縮を測定した。また、焼結の時間依存性を調べるために $2 \sim 5 \mu$ の微粒圧縮体 4 種について $12^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で昇温し、 855° , 880° , 920° , 960°C の各温度に固定し、数時間保持して収縮の時間的变化を測定した。

3.2. 結晶化過程

結晶化過程を検討するために各粒径のガラス粉末おのおの 0.6 g を、島津製自記示差熱分析装置により、 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ と $12^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で示差熱分析を行なった。

なお、X 線回折、焼結体の薄片による偏光顕微鏡観察、ならびに粉末法による真比重の測定を行なった。

4. 結果および考察

4.1. 加熱収縮曲線の形状と結晶化の関連性

粒径 $2 \sim 5 \mu$ のガラス粉末を $12^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で熱処理した場合を例にとって加熱収縮曲線の形状と示差熱分析結果との関連性について述べる。

図-3 は加熱収縮と示差熱分析の両曲線を対比して示したものである。図-3 の加熱収縮曲線より 860°C 付近から収縮を開始し、急激な収縮を示しながら 990°C で収縮は停止する。次に $990^\circ \sim 1050^\circ\text{C}$ の間で約 0.5% の膨脹を示し、その後 1300°C までごくわずかながら、なだらかな膨脹を示す。同じく図-3 に重ねて示した示差

Fig. 3. Thermal shrinkage and differential thermal analysis curve of $2 \sim 5 \mu$ glass powder at the heating rate of $12^\circ\text{C}/\text{min}$.

熱分析曲線は約 800°C から急激な発熱反応が開始する寸前の 950°C までの間にわずかながら、なだかな吸熱を示し、なお温度が上昇すると 970°C と 1020°C に顕著な発熱ピークを示す。この2つの発熱ピークはすでに報告⁵⁾したように、それぞれガラス相から六方晶系の μ 型コーディライトの結晶化および μ 型から高温安定型である斜方晶系の α 型コーディライトへの転移によるものである。2つの発熱ピーク温度を加熱収縮曲線と対応させると、図-3 より明らかなように、収縮がほぼ完了するところ、および 0.5% の比較的迅速な膨脹を示すところに一致する。

ガラス、 μ 型および α 型コーディライトの真比重測定結果を表-2に示す。真比重はガラス、 μ 型、 α 型コーディライトの順に小さくなり、特に μ 型から α 型に転移する場合には、相当大きな容積変化を伴って膨脹することがわかる。

Table 2. Result of true specific gravity measurement by powder method.

	Heat treatment	Measured values	Mean value	Hummel ⁶⁾ (1950)
Glass	—	2.6357 2.6346	2.6352 (2.64)	2.59
μ -cordierite	920°C 25 min	2.5857 2.6096	2.5977 (2.60)	
α -cordierite	1050°C 3 hrs	2.4912 2.4824	2.4868 (2.49)	2.53

示差熱分析と真比重測定の結果から、加熱収縮曲線の 990°~1050°C にみられる 0.5% の膨脹は、 μ 型から α 型コーディライトへの転移によるものである。Karkhanavala と Hummel⁷⁾ は熱膨脹から、この転移温度は 1025°C と報告しているが、ほぼ同じ温度になっている。

なお真比重の結果からみると、ガラス相から μ 型コーディライトの結晶化によっても、わずかながら膨脹を示すはずであるが、両者の真比重の差が 0.04 と非常に小さく、しかも急激な焼結過程と重複するために、加熱収縮曲線には膨脹が認められないものと思われる。また三者の真比重の結果から、ガラスが最も密な構造 (tight structure) を有し、 μ 型から α 型コーディライトになるにしたがって、より開孔的な構造 (open structure) に移行することがうかがえる。これらの真比重の違いは、結晶化に際し、微細な亀裂や永久歪の原因になると考えられる。

示差熱分析の 800°~950°C の間にみられるなだかな吸熱について考察してみると、この種の吸熱ピークの原因としてはガラスの転移や軟化⁸⁾、結晶の核化⁹⁾が考えられるが、図-3 の加熱収縮曲線においては、焼結を開始する 860°C までに、異常膨脹は認められない。したがって、この吸熱ピークはガラスの軟化および μ 型コーディライト結晶の核化に起因するものと考えられる。

4.2. 焼結ならびに結晶化におよぼすガラスの粒径と

加熱速度の影響

図-4 に 12°C/min, 図-5 に 1.5°C/min の加熱速度で熱処理した場合について各粒径の加熱収縮曲線を示し、図-6 にはこれらの各場合の示差熱分析結果を一括して示した。図-4 および 図-5 の加熱収縮曲線には 図-6 の各場合における示差熱分析曲線の μ 型および α 型コーディライトの発熱ピーク温度を矢印で付記してある。

図-4 および 図-5 より、ガラス粉末の粒径が小さくなるにしたがって、圧縮体中に粒子相互の接触部分が多くなるため、最大線収縮率は増大することがわかる。また、同一条件で熱処理を行なう場合には粒径が小さいほ

Fig. 4. Effect of particle size of the glass powder on thermal shrinkage of the compact body at the heating rate of 12°C/min.

Fig. 5. Effect of particle size of the glass powder on thermal shrinkage of the compact body at the heating rate of 1.5°C/min.

Fig. 6. D.T.A. curves of the glass powder of various particle sizes having cordierite composition at the heating rate of 12°C/min and 1.5°C/min.

ど焼結は進行しやすい。すなわち加熱収縮曲線は 860°C まで約 0.5% のガラスの膨脹を示し、以後急激な収縮を開始するが、各粒径について、たとえば収縮率が零における温度を比較すると粒径が小さくなるにしたがってその温度は低温側に移行し、2~5 μ と 100~150 メッシュのものでは約 50°C の差が認められる。これは当然のことながら、粒径の小さいものほど空隙が小さく曲率半径が小さいこと、表面積が大であるから、全表面エネルギーの増大および粉砕処理による歪エネルギーなどの寄与によるものと思われる。

図-6 の示差熱分析曲線は ガラス粉末の 粒径が大きくなるにしたがって μ 型および α 型コーディライトの析

出による発熱ピークの高さは低く幅は広がり、ついには両者のピークは重複して区別することが困難になる。また加熱速度が 12°C/min の場合、μ 型コーディライトの析出による発熱反応が開始する寸前におけるわずかな吸熱はすべての粒径に明瞭に認められる。しかし、1.5°C/min の場合には吸熱が緩慢であるため明らかでない。

図-4 および 図-5 の加熱収縮曲線における最大収縮率と粒径の関係を 図-7 に、図-8 には 図-4 および 図-5 の最大収縮率を示す温度、つまり収縮停止温度と 図-6 の示差熱分析による μ 型コーディライトの発熱ピーク温度がそれぞれガラス粉末の粒径および加熱速度によって如何に変化するかを一括して示した。

図-7 には粒径が 2~5 μ で 49.5% の空隙率をもつ圧縮体の最大収縮率を付記してあるが、3.1. 項でも述べたように同一粒径のガラス粉末を同一条件で熱処理しても、圧縮体中の粒子の充填密度が異なれば最大収縮率は変化し、加熱速度が大きいほど充填密度の影響

は大きく現われている。図-7 より、いずれの加熱速度においても最大収縮率は平均粒径 68 μ 付近まで直線的に減少し、しかも同一粒径であっても 12°C/min で加熱すると最大収縮率は 1.5°C/min の場合より 1~2% 増大する結果になっている。図-7 で、最大収縮率 15% を示す焼結体の見掛け孔隙率は 2.7% で、相当緻密な焼結体を 1000~1100°C の低温で容易に得ることがうかがえる。

図-8 によると、収縮停止温度および示差熱分析による μ 型コーディライトの発熱ピーク温度はガラス粉末の粒径が小さくなるにしたがっていずれも低温側に移行する傾向を示し、収縮停止温度と μ 型コーディライト

Fig. 7. Relation between maximum thermal shrinkage of the compact body and particle size of the glass powder.

Fig. 8. Relation between particle size of the glass powder and temperatures where shrinkage stopped and where exothermic peak due to the crystallization of μ -cordierite appeared, at the heating rates of 12°C/min and 1.5°C/min.

の発熱ピーク温度とは、ほぼ一致している。また圧縮体の加熱を 12°C/min で速く行なうと収縮停止温度、発熱ピーク温度のいずれもが、加熱速度 1.5°C/min の場合より 40°~50°C 高温側に移行する。図-7 の圧縮体の加熱速度による最大収縮率の変化と図-8 の結果を対比して考察すると、加熱速度が大きい場合にはガラス相から μ 型コーディライトの結晶化が高温側に移行する結果、加熱速度が小さい場合よりも一層高温まで収縮が進行することになる。つまり、 μ 型コーディライトの結晶化によって収縮は阻止されると推察される。

4.3. 焼結の機構

上記結果と考察をもとにし、さらに以下の実験を行ない焼結の機構を解析する。

粒径 2~5 μ 、空隙率 50% の圧縮体を 12°C/min で昇

Fig. 9. Relation between thermal shrinkage and heating time at the heating rate of 12°C/min.

温し、855°、880°、920°、960°C の各温度に保持しながら収縮率を測定した。その結果を図-9 に示す。各温度とも初期段階において収縮率は時間に比例し温度が高くなるにしたがって収縮速度は大きくなる。

なお、別個に上記所定温度まで 12°C/min の速度で加熱し、その各温度で一定時間熱処理後、急冷した試料について X 線回折を行なった結果を図-9 に矢印で示してある。この結果から収縮率と時間が比例関係にある間はガラス相のみであり、ガラス相から μ 型コーディライトが結晶化するにしたがって収縮速度は小さくなる。920°、960°C のように温度が高くなると結晶化速度が大きくなる結果、880°C に見られるような、なだらかな曲線の部分は現われて来なくなるものと思われる。

焼結が粘性流動 (Viscous flow) による場合、Kingery ら¹⁰⁾により次式が与えられている。

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3 \Delta L}{L_0} = \frac{9 \tau t}{4 \eta r}$$

ここに τ : 表面張力

η : 粘性

r : 粒径

t : 時間

すなわち収縮率は時間、表面張力に比例し、粒径および粘性に逆比例することになる。上式で粒径は 2~5 μ と一定であり、温度も一定であるからガラスの粘性および表面張力は一定と考えられ、収縮率と時間の間には直線関係が成立することになる。図-9 の結果は粘性流動による時間依存性をよく満足している。なお図-4、図-5 の加熱収縮曲線から焼結の粒径依存性を求めるため、粘性流動が盛んに起こっていると思われる温度、すなわち加熱速度 12°C/min の場合は 950°C、1.5°C/min では 900°C における収縮率と粒子径の逆数との関係を図示すると図-10 のようになり、平均粒径 45 μ 以下では直線

Fig. 10. Relation between thermal shrinkage and inverse of mean particle diameter of the glass powder.

関係が得られ、焼結はガラス相の粘性流動によって進行することになる。

4.4. 焼結と結晶化過程に対する考察

以上から焼結と結晶化過程はつぎのように説明できる。まず 860°C 付近よりコーディライトガラス粒子の表面の粘性が低下し、ガラス粒子の接触部分から粘性流動によって焼結が開始する。なお温度が上昇するにしたがってますます粒子表面の粘性が低下するため、急激に収縮が進行するようになる。その後粒子表面のガラス相から μ 型コーディライトの結晶が析出するに至って粘性は逆に上り始め、次第に塑性流動に移行し収縮速度は小さくなり、もとのガラス粒子の表面が完全に結晶化してしまうと焼結は停止する。これらの点を確認するために 12°C/min で加熱し各粒径の最大収縮を示す各温度から水中に急冷した試料につき、偏光顕微鏡による薄片観察および得られた焼結体を微粉碎して X 線回折を行なった。

顕微鏡観察結果を図-11 に、X 線回折結果を図-12

Fig. 11. Photomicrograph of sintered body of the glass powder of various particle sizes having cordierite composition obtained by heating at the temperature where sintering stopped at the heating rate of 12°C/min.

Fig. 12. Effect of mean particle size of the glass powder on the diffraction intensity of μ -cordierite formed at the temperature where sintering stopped by heating at the heating rate of $12^\circ\text{C}/\text{min}$.

に示す。図-11 からわかるように $100\sim 150$, $200\sim 250$ メッシュの粗粒のものでは、圧縮体中の個々のガラス粒子が明瞭に観察でき、ガラス粒子の尖鋭な部分は丸味を帯びており、粒子相互の接触した部分には粘性流動によるネック (neck) が成長している。直交ニコル観察によると、もとのガラス粒子の表面から μ 型コーディライトの結晶が析出し、焼結が停止した瞬間においても粒子内部には、まだガラス相が残っていることがはっきりとわかる、その結晶層の厚さは約 $5\sim 10\mu$ 程度である。 $300\sim 325$ メッシュ以下の微粒では、焼結体中にもとのガラス粒子を確認できなくなる。 $2\sim 5\mu$ の観察結果から微粒になるにしたがって、粗粒の場合よりも焼結体中に均一に、しかも量的にはより多くのガラス相が結晶化していることがわかる。

このことは図-12 の X 線回折の結果からも明瞭であり、 $2\sim 5\mu$, $10\sim 15\mu$ の回折線強度がほとんど同一であること、および顕微鏡観察結果から、 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ で熱処理した場合には平均粒径が約 $10\sim 15\mu$ 以下であれば、ガラスはほぼ完全に μ 型コーディライトに結晶化、焼結が停止するものと推察できる。

図-13 にコーディライト組成のガラス粉末の圧縮体が熱処理によってコーディライトの多結晶焼結体になる過程を模式的に示す。この場合、ガラス粒子の粒径が大きいと、もとのガラス粒子の中心部から外表面に向かって、ガラス、 μ 型、 α 型コーディライトの三相が共存する可能性が高くなる。

4.5. 反応過程に伴う熱エネルギーの授受

コーディライト組成のガラス圧粉体の加熱に伴う焼結と結晶化過程が定性的に把握できたので、次にこれらの反応過程に伴う熱エネルギーの授受を検討した。ガラス粉末の圧縮体から最も安定な α 型コーディライトの焼結体に移行する過程について、図-6 の示差熱分析結果を参照して加熱温度と各過程におけるエネルギー準位の関係を考察すると、図-14 の模式図のようになる。

すなわち最初 E_0 なる全エネルギーを有している圧粉体は先ずガラス粉末の焼結に必要な活性化エネルギー E_1 を与えられて焼結する。得られたガラス粉末の焼結体は、 $4H_1$ なる熱量を吸収して、もとの圧粉体よりエネルギー準位が高い状態になる。次に μ 型コーディライトの結晶化に必要な活性化エネルギー E_2 を与えられて μ 型コーディライトの焼結体になって $4H_2$ なる熱量を放出する。最後に α 型コーディライトへの相転移に必要な活性化エネルギー E_3 を与えられて最も安定な α 型コーディライト焼結体となり $4H_3$ なる熱量を放出する。図-14 における E_1 , E_2 , E_3 の各活性化エネルギーおよび $4H_1$, $4H_2$, $4H_3$ の熱含量の変化を求めた。

E_1 は図-9 の等温収縮曲線から各温度における焼結速度を求め、また E_2 , E_3 は種々の温度において μ 型コーディライトの析出量および μ 型から α 型コーディライトへの転移量の時間的変化を定量することによって各温度における結晶化および転移速度を求め、アレニウスの式から算出した。

平均粒径 7.5μ のガラス粉末を用いて、 920°C で 25

Fig. 13. Schematic representation of the sintering and crystallization processes of the glass powder having cordierite composition.

Fig. 14. Schematic representation showing the relation between energy level and heating temperature of the compact body of the glass powder having cordierite composition.

分間熱処理したものを 100% μ 型 コーディライトと仮定し、また 920°C で 25 分間熱処理したものを出発試料として 1200°C で 1 時間熱処理したものを 100% α 型 コーディライトと仮定して、種々の熱処理条件における μ 型および α 型 コーディライトの結晶量を X 線それぞれ定量した。

ΔH_2 , ΔH_3 は図-6 の 12°C/min で二つの発熱ピークが明瞭に分離している示差熱分析曲線の各発熱ピークの面積をプランメーターで測り、なお同一条件で硫酸銅の示差熱分析を行ない、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 6.63 \text{ kcal/mol}^{11)}$ の脱水反応に相当する吸熱ピークの面積を測定して前者との面積比から求めた。

図-15 に図-9 から求めた焼結速度 (k) と絶対温度の逆数 ($1/T$) との関係を示す。アレニウスの式によれば、図-15 は直線になるはずであるが直線関係は得られていない。久保ら¹²⁾ も窓ガラス (ソーダガラス)、酸化チタンおよび酸化ニッケルの焼結において $\log k$ と $1/T$ は直線関係にならないことを報告しており、得られた曲線の各温度における接線の線勾配から活性化エネルギーを計算している。著者らも同じ方法によって活性化エネルギーを求めた結果、図-15 に記入したように 855~880°C では $E_1=115 \text{ kcal/mol}$ で 920°C になると $E_1=36 \text{ kcal/mol}$ となり、温度が高くなるにしたがって焼結に必要な活性化エネルギーは非常に小さくなる。これは焼結が粘性流動によって起こる場合、ガラスの粘度は温度の上昇とともに指数函数的に減少するためであり、Seddon¹³⁾ はガラスの流動は高温では巨大分子が小さなセグメントにこわれて、これが流動単位として動くため、 E_1 が減少すると述べ、Stanworth¹⁴⁾ は高温では

Fig. 15. Relation between rate of sintering and inverse of absolute temperature.

分子の自由体積が増し、その結果動きやすくなるため E_1 が小さくなると説明している。855~880°C における活性化エネルギーの値は久保ら¹²⁾ が窓ガラス粉末について求めた 617°C における値 (127 kcal/mol) と大体一致している。

図-16、図-17 に種々の温度における μ 型 コーディライトの析出量および μ 型から α 型 コーディライトへの転移量の時間的变化を定量した結果を示す。図-18 に図-16 と図-17 の各直線の勾配から求めた μ 型 コーディライトの結晶化速度および μ 型から α 型 コーディライトへの転移速度と絶対温度の逆数との関係を示す。

結晶化、転移のいずれの場合においても、各実験値に対して完全な直線関係は得られない。特に転移の場合には直線からのずれが著しい。これらは結晶の定量に際してガラス粉末を 920°C で 25 分間熱処理することによ

Fig. 16. Isothermal rate curves of crystallization of μ -cordierite from the glass powder having cordierite composition.

Fig. 17. Isothermal rate curves of transformation of μ -cordierite to α -form.

Fig. 18. Relation between rates of crystallization and transformation and inverse of absolute temperature.

り、100% μ 型コーディライトが得られると仮定したこと、および実験試料の特性によって止むを得ないことながら図-16、図-17に示したように各速度の測定温度間隔が $10^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$ で非常に狭く、完全に一定温度に保持することは実験上困難であり、保持温度のわずかな変動が相当大きな影響をおよぼすためと考えられる。図-18に示す直線の勾配から求めた活性化エネルギーはそれぞれ $E_2=86\text{ kcal/mol}$ 、 $E_3=60\text{ kcal/mol}$ となる。結晶化過程は核生成と結晶成長の二段階にわけられるが、Verdusch¹⁵⁾は非晶質シリカからクリストバライトが結晶化する場合、その核生成に必要な活性化エネルギーは 102.8 kcal/mol で、結晶成長のそれは 50.9 kcal/mol と報告している。この文献から、ここに得られた 86 kcal/

Table 3. Activation energies and enthalpy changes obtained

	Sintering of glass powder (920°-855°C)	Crystallization of μ -cordierite	Transformation to α -cordierite
Activation energy (kcal/mol)	36-115	86	60
Enthalpy change (kcal/mol)		16	18

mol なる値は、結晶成長に必要な活性化エネルギーに相当することになる。

小寺¹⁶⁾は各種物質の相転移に必要な活性化エネルギーを種々の文献から引用しているが、それによると転移時の活性化エネルギーの値は物質によって相当広範囲に変化するもので、得られた 60 kcal/mol なる値に確証を与えることはできない。次に示差熱分析曲線から求めた $4H_2$ は 16 kcal/mol で、 $4H_3$ は 18 kcal/mol となる。得られた各値をまとめて表-3に示す。表-3からわかるように相変化に必要な活性化エネルギーに比して、各状態における熱含量の変化は小さい。

5. 総 括

コーディライト組成のガラス圧粉体の加熱に伴う焼結と結晶化過程をガラス粉末の粒径および熱処理条件を変えて、主として加熱収縮、示差熱分析および X 線回折の結果から詳細に検討した。

得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) 試料ガラスの圧粉体は $820^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ から焼結を開始し、 $950^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で完了する。
- 2) $900^{\circ}\sim 1020^{\circ}\text{C}$ で準安定相である六方晶系の μ 型コーディライトがガラス相から結晶化し、続いて $970^{\circ}\sim 1070^{\circ}\text{C}$ で高温安定型である斜方晶系の α 型コーディライトに転移する。
- 3) 最大収縮率はガラス粉末の粒径と熱処理条件によって変化し、粒径が小さく、加熱速度が速い程焼結は進行し易い。

4) ガラス粉末の粒径が大きく加熱速度が速い場合には、 μ 型コーディライトの結晶化、 μ 型 $\rightarrow\alpha$ 型への転移および焼結停止温度は高温側へ移行し、示差熱分析曲線における μ 型と α 型コーディライトの発熱ピークは重複する。

5) コーディライト組成のガラス粉末の焼結は、粘性流動によってはじまり、 μ 型の結晶化に伴い塑性流動に移行し、粒子表面が完全に結晶化すれば収縮は停止する。

6) 収縮停止後は μ 型コーディライトが高温安定型の α 型に転移する相変化のみが起こり、 1300°C まで焼結体の微構造は変化しない。

7) ガラス粉末の焼結、 μ 型コーディライトの結晶化および μ 型 $\rightarrow\alpha$ 型への転移に必要な活性化エネルギーはそれぞれ $36\sim 115$ ($920^{\circ}\sim 855^{\circ}\text{C}$)、 86 、 60 kcal/mol で、

μ 型コーディライトの結晶化および μ 型 $\rightarrow\alpha$ 型への転移による熱含量の変化はそれぞれ 16, 18 kcal/mol なる値を得た。

本研究に熱心に協力された林 国郎研究員 および 元本学学生 武田敏彦 (日本特殊陶業株式会社勤務), 仁部 寛 (東洋陶器株式会社勤務) の両学士に感謝する。

文 献

- 1) 吉木文平, “鉱物工学” 技報堂, p. 636 (1959).
- 2) 田代 仁, 牧 俊夫, 窯協, 70 [793], 8-16 (1962), 71 [808] 65-71, 71 [814] 196-200 (1963).
- 3) 上井 勲, 福井雅男, 人工鉱物討論会講演要旨集, 46-48 (1961).
- 4) 上井 勲, 粉体材料の新しい取扱いに関する 講習会テキスト, 117-22 (1962).
- 5) 上井 勲, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 9, 47-62, 63-75 (1963).
- 6) F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* 33 [3] 106

- (1950).
 - 7) M.D. Karkhanavala and F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 [12] 389-92 (1953).
 - 8) 功刀雅長, 山手 有, 山本 明, 第2回窯業基礎討論会講演集, 29-32 (1964).
 - 9) R.L. Thakur, *Glass & Ceram. Bull.* 10 [2] 62 (1963).
 - 10) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.* 26, 1205-12 (1955).
 - 11) 日本化学会編, “化学便覧” 丸善, p. 721 (1958).
 - 12) 久保輝一郎, 神力喜一, 久高克也, 工化 61 [8] 918-22 (1958).
 - 13) E. Seddon, *J. Soc. Glass Tech. (Trans.)* 23, 36 (1939).
 - 14) J.E. Stanworth, *ibid.* 32, 20 (1948).
 - 15) A.G. Verduch, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 [11] 427-32 (1958).
 - 16) 小寺嘉秀, 日本材料学会誌 “粉体” 第1回粉体に関する討論会特集号 13 [133] 721-27 (1964).
- (5/28/1966 受付)

[研究速報]

New meta-stable phase of BaCO_3

By

Tadashi NISHINO, Tadashi SAKURAI, Shusaku NISHIYAMA and Takao UZUKI

(Musashi Institute of Technology; I-chome Todoroki, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

In the study of the reaction between alkaline earth carbonate and Cr_2O_3 , a part of the results on the CaCO_3 - Cr_2O_3 system was reported previously¹⁾. This paper describes an unknown crystal phase obtained by heating the mixture of BaCO_3 and Cr_2O_3 in air. γ - BaCO_3 , isomorphous with aragonite, changes to a hexagonal form (α) at about 800°C and to a cubic form (β) at about 960°C on heating²⁾.

When the molar ratio of BaCO_3 (γ) and Cr_2O_3 is 20 : 1 or 30 : 1, for example, a new crystal phase, which is called γ' tentatively, appears in addition to a small amounts of BaCrO_4 . Fig. 1 shows X-ray diffraction patterns of γ -, α - and γ' - BaCO_3 . γ' -

phase is not obtained even when an appropriate mixture composed of BaCO_3 and Cr_2O_3 is heated at 750°C in air for many hours or at 820°C in N_2 or CO_2 atmosphere, but obtained by heating at 820°C in air for only a few minutes.

To determine one of the conditions to prepare γ' -phase, the experiment as shown in Fig. 2 was con-

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of γ - α and γ' - BaCO_3 .

Fig. 2. Reflection intensities of γ' and γ phases as a function of temperature for the specimen $25\text{BaCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.