瓦は q が 0.3 付近で得られると結論した。

謝 辞 本研究発表の御許可をいただいた大阪窯業耐火煉瓦(株)の青木熊雄会長、浜本不二夫常務取締役、謝意を表す。また組織透過性に関し助言をいただいた元監査役多田高治氏に謝意を表す。

文 献

- 1) L. Žagar, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **35**, 294-301 (1958).
- 2) H.E. Schwiete and L. Žagar, *Naturwiss.*, **42**, 533-34 (1955).
- 3) L. Lécrivain, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **51**, 687-708 (1958).
- 4) K.K. Strellov, *Ogneupory*, [8], 50-53 (1967).
- 5) P. Jeschke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 360-63 (1966).
- 6) G.C. Ulmer and W.J. Smothers, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **46**, 649-52 (1967).
- 7) J. Staron, *Tonind. Ztg. Keram. Runds.*, **93**, 165-69 (1969).
- 8) W.C. Books, R.H. Herron and C.R. Beechan, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 643-46 (1970).
- 9) 滑石直幸, 松村龍雄, 岡本正治, 耐火物, **23**, 38-42, 328-31 (1971).
- 10) 大庭 宏, 杉田 清, 野村高昭, 島田康平, 耐火物, **23**, 64-69 (1971).
- 11) 古海宏一, 藤本章一郎, 上野治幸, 耐火物, **25**, 17-19 (1973).
- 12) 古海宏一, 藤本章一郎, 上野治幸, 耐火物, **26**, 28-35 (1974).
- 13) 滑石直幸, 松村龍男, 古川邦男, 岡本正治, 耐火物, **26**, 25-28 (1974).
- 14) 久保田武彦, 内村良治, 渡辺誠治, 川上辰男, 耐火物, **28**, 190-95 (1976).
- 15) 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘, 化学工学, **35**, 777-83 (1971).
- 16) 河村淳一, 原 亀吉, 川崎健一, 窯協, **81**, 391-98 (1973).
- 17) 河村淳一, 速水久治, 有吉麒三郎, 細井映司, 窯協, **81**, 263-70 (1973).
- 18) 河村淳一, 原 亀吉, 小栗茂男, 楠瀬 洋, 窯協, **81**, 313-21 (1973).
- 19) 河村淳一, 楠瀬 洋, 中村康正, 山田徳一, 窯協, 印刷中.
- 20) 杉田 清, 第4回高温材料ゼミナール, 窯協高温材料部会 (1973).
- 21) A.H.M. Andreasen, *Kolloid-Zeit.*, **50**, 21 (1930).
- 22) P. Jeschke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 360-63 (1966).
- 23) 河村淳一, 磯本正樹, 三宅健一郎, 窯協, **80**, 395-404 (1972).
- 24) E. Manegold and K. Solf, *Kolloid-Zeit.*, **81**, 36-40 (1937).
- 25) P.C. Carman, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* (London), **15**, 150-66 (1937).
- 26) L. Žagar, *Arch. Eisenhüttenw.*, **27**, 657-63 (1956).
- 27) K. Torkar, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **31**, 148-56 (1954).
- 28) J.A. Drennan, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **63**, 373-88 (1964).
- 29) L. Žagar, *Tonind. Ztg. Keram. Runds.*, **83**, 115-18 (1959).
- 30) O. Bartsch, *Keram. Runds.*, **41**, 595-98 (1933).
- 31) K.K. Strellov and A.F. Bessonov, *Refractories*, [10] 506-09 (1963).
- 32) 滑石直幸, 永井 敷, 横山洋一, 細川清弘, 耐火物, **27**, 402-07 (1975).
- 33) G.B. Massengale, L.E. Mong and R.A. Heindl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 222-29, 273-78 (1953).
- 34) U.P. Dyban and E.K. Keler, *Ogneupory*, [9] 44-48 (1973).
- 35) D.R.F. Spencer, *Refractory J.*, **50**, 10-13, 15-16 (1975).
- 36) F.P. Knudsen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 376-87 (1959).
- 37) 青木熊雄, 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘, 窯協, **80**, 147-55 (1972).
- 38) 音馬 徹, セラミックス, **10**, 769-74 (1975).

ノート・Note

ジルコンの摩砕によるメカノケミカル効果

元 井 操 一 郎

(大村耐火(株)研究部)
(1977年6月7日受付)

Mechanochemical Effect in Zircon by Mechanical Grinding

Soichiro MOTOI

(Research Division, Omura Refractories Co., Ltd., Omura-shi, 856-01)
[Received June 7, 1977]

1. 緒 言

これまでに著者はジルコンの焼結¹⁾あるいはジルコンからジルコニアの生成²⁾などジルコンを主材料とした研

究を行ってきたが、いずれの場合においても試料の調製には粉砕が欠かせない前処理工程になっている。

ところで、一般に粉砕によっておこる構造変化による

表面エネルギーの増大, せん断応力エネルギーの蓄積などのために, 粉体の物理化学的性状が変化し, 相転移温度の低下, 熱分解や固相反応の促進, 焼結性の向上などの諸現象が認められている³⁾。

そこで, 近年ますます広範な分野において期待されている材料であるジルコンについて⁴⁾, 更に化学反応や焼結現象の究明を行う手がかりとして, 摩砕によるメカノケミカル変化を検討し興味ある知見を得たので報告する。

2. 実 験

本実験にはオーストラリア産ジルコンを用い¹⁾, 摩砕は石川工場製らいかい(播潰)機(公転回転数 42.6 rpm, 自転回転数 140 rpm)にジスターコールド乳鉢を用いた。供試試料としてはジルコン 30 g を 1 時間摩砕し, 150 メッシュ under のものを使用した。

試料採取量は摩砕効果と摩砕後の実験に必要な最少量を考え 2 g とし, 摩砕ふん囲気は空气中とした。また, 摩砕時間の影響は 1, 2, 5, 10, 20 及び 40 時間について検討した。

摩砕後の試料は直ちにデシケーター中に保ち, できる限り速やかに X 線回折, フッ酸溶解試験, 赤外スペクトル分析に供した。

非晶質ジルコンの定量は X 線回折パターンのピーク高さより求め, ジルコンについては (200) 面のピーク ($2\theta = 26.98^\circ$) を用い, 内部標準物質としてのクリストパライト*は (101) 面のピーク ($2\theta = 21.92^\circ$) を用い, 理学電機製自記 X 線回折装置により測定した。

また, 摩砕が構造変化に及ぼす影響を日本分光製回折格子赤外分光光度計 (IRA II 型) を用い KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトルで検討した。

3. 結果及び考察

3.1 ジルコンの無定形化

ジルコン結晶の摩砕程度を X 線回折により検討し, 図 1 にその無定形化の量的関係を示した。

ここで求めた無定形ジルコン量は (1) 式で表わされる。

$$w_{\text{amor}} = (1 - I/I_0) \times 100 \quad (1)$$

w_{amor} : 非晶質ジルコン量 (重量分率)

I : 非晶質を含むジルコンとクリストパライトとの強度比

I_0 : 非晶質ジルコンを含まない結晶質ジルコンとクリストパライトとの強度比

しかし, (1) 式における I_0 は図 1 の曲線を $h=0$ までは挿したときの値に相当するわけであるが, $h=0$ では粒子が粗大であり X 線回折の試料とはならない。そこ

* 非晶質シリカを 1500°C で 5 時間加熱して得た。

Fig. 1. Transform into amorphous phase of zircon during grinding.

I_{ZrSiO_4} : Intensity of zircon peak (200)

I_{cri} : Intensity of cristobalite peak (101)

○: $I_{\text{ZrSiO}_4}/I_{\text{cri}}$

△: An amount of amorphous zircon

Table 1. An amount of amorphous zircon during heating for 1 h (after grinding for 2 h).

Heating temp. (°C)	$I_{\text{ZrSiO}_4}/I_{\text{cri}}$ (mean value)	An amount of amorphous zircon (%)
800	1.30	28
900	1.36	24
1000	1.33	26
1100	1.50	17
1200	1.21	33
1300	0.994	45
1400	0.940	48

で I_0 を結晶の再生実験から求めることにした。その結果, 再生ジルコン結晶が最大量となる条件は 2 時間摩砕物を 1100°C で 8 時間加熱した場合であることを確かめ, この値から非晶質ジルコン量を算出した。

なお, 摩砕により生成した非晶質ジルコンは 900~1100°C の加熱でも長時間保持により再生量は増大するが, 1100°C より高温での加熱ではジルコン解離の前駆現象である, いわゆる分解ジルコン⁵⁾ と呼ばれる非晶質ジルコンの生成が始まり結晶再生はむしろ減少してゆくことがわかる。このような加熱処理によるジルコンの無定形化現象を表 1 に示す。

図 1 より明らかなように, 空気中における摩砕時間の増大とともにジルコン結晶が示す X 線回折のピーク高さは漸減してゆき, 結晶表面の格子の乱れ, いわゆる不整化が現われて着実な構造破壊の進行が認められる。しかも, その程度は表 1 にみるように 1400°C で 1 時間加熱により解離した非晶質ジルコン量は 48% であるが, 40 時間摩砕によって生成された非晶質ジルコン量は 63% とさらに多く, ジルコンの無定形化に顕著な寄与をするメカノケミカル効果のほどがうかがえる。

3.2 摩砕物のフッ酸溶解性

摩砕したジルコンの物性変化をフッ酸による溶解量から検討した。

40 時間摩砕したジルコン 0.25 g を白金つぼ (容量 15 ml) に入れ、水で浸せき (漬) 後 47% フッ酸を 10 ml 加え 250~300°C の砂浴上で蒸発乾固を 2 度繰返し、更にフッ酸と未溶解物をポリエチレン製ビーカーに移し冷水を加えて 200 ml とした後、冷水にて汙過、洗浄してから 1000°C で仮焼し、その残存重量からフッ酸溶解量を求めた。

その結果、摩砕前のジルコンは 3.5% しかフッ酸に溶解していないが、40 時間摩砕したジルコンの溶解量は 42.4% と多くその差異の著しいことが認められた。

これに似た現象は石英の粉砕⁹⁾についてもみられ、それによると固体を微細化すると構造破壊が進むほどにアルカリ溶解量が增大しているが、ジルコンのような複合酸化物の場合には石英のように単純な無定形化過程をたどるのではなく、更に一部がフッ酸に溶解し易い ZrO_2 と SiO_2 に解離したことにもとづく溶解量の増大が含まれているものと考えられる。

3.3 摩砕物の赤外吸収スペクトル

摩砕が構造変化に及ぼす影響を赤外吸収スペクトルにより検討した。

図 2 に 1, 2, 5, 10, 20 及び 40 時間摩砕した各種ジ

Fig. 2. Infrared spectra of ground zircon.

Fig. 3. Infrared spectra of heated powder for 1 h with various temperature of ground zircon.

ルコンの赤外吸収スペクトルを示した。また、図 3 に 2 時間摩砕物を 800~1500°C の各温度で 1 時間保持、加熱した試料のスペクトルをそれぞれ示した。

図 2 にみるように、ジルコン摩砕物の赤外吸収スペクトルには 1000, 890, 610, 430 cm^{-1} なる四つのピークが認められる。このうち、430 cm^{-1} の吸収は Si-O の変角振動にもとづき、890 cm^{-1} 付近の吸収は単独の $[\text{SiO}_4]^-$ 群が含まれるオルトケイ酸塩に特有のもので、この吸収と 610 cm^{-1} 及び 1000 cm^{-1} の吸収とはジルコンのケイ酸アニオン骨格による伸縮振動にもとづくものである⁷⁾。

そこで、摩砕時間の経過に伴い 1000 cm^{-1} 付近の吸収がやや増大し、かつ長波長側にシフトするとともに 500 cm^{-1} 付近に新しい吸収が認められる。この 1000 cm^{-1} 付近の現象は摩砕によって Si-O 間の距離が増大し、結合がよりイオン的になったか、あるいは切断されて非晶質シリカを遊離したことによるものであろう⁸⁾。また、500 cm^{-1} 付近の新しい吸収は ZrO_2 の特性吸収⁹⁾ にもとづくものと考えられる。このことから、ジルコンを摩砕することにより一部が SiO_2 と ZrO_2 に解離することが、前項のフッ酸溶解量の増大現象からうかがえたが、この赤外吸収スペクトルの結果からも認められた。

しかし、熱処理したジルコンの赤外吸収スペクトルを図3に示したが、このパターンからわかるように1500°Cで加熱したジルコンには1000 cm⁻¹の吸収が消失しており、さきの摩砕処理による非晶質ジルコンとの相違が明瞭にあらわれている。この1000 cm⁻¹付近の吸収は比較的構造に左右されない振動にもとづくものである¹⁰⁾から、このようなSi-O伸縮振動による吸収ピークの変化はSiイオン以外の陽イオンすなわちZrイオンの影響による¹¹⁾ものであらうと思われる。

4. 総 括

ジルコンの摩砕によるメカノケミカル現象をX線回折、フッ酸溶解量及び赤外吸収スペクトルから検討した。その結果つぎのことが明らかになった。

ジルコンを空气中で1~40時間摩砕し、時間とともにジルコンの無定形化が進行してゆく過程をX線回折によって確かめた。また、摩砕により無定形化されたジルコンはフッ酸に対する溶解性の著しい増大と、赤外スペクトルのパターンについての解析結果から、単なる格子不整などの構造変化を起こしているだけでなく一部がZrO₂とSiO₂とに解離しているものと考えられる。

謝 辞 本研究を遂行するにあたり、実験の一部を手伝っていただいた、日高昇三、滝島とし子の両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 元井操一郎, 工化, **70**, 638 (1967).
- 2) 元井操一郎, 栗田 裕, 小野田研究報告, **18**, 19 (1966).
- 3) 例えば久保輝一郎, 化学工学, **30**, 292 (1966); 窯協, **72**, C829 (1964); 化学と工業, **16**, 901 (1963); 日本金属学会誌, **6**, 139 (1967).
荒井康夫, 安江 任, 菊池茂夫, 日化, **76**, 1425 (1973).
荒井康夫, 安江 任, 滝口治義, 久保輝一郎, 日化, **77**, 1611 (1974).
- 4) 元井操一郎, セラミックス, **7**, 162 (1972); 色材, **48**, 760 (1975).
- 5) 植月 徹, 田中嘉一郎, 中沢泰朗, 窯協, **80**, 489 (1972).
- 6) 高橋 浩, 堤 和男, “粉体の物性工学” 化学同人 (1967) p. 61.
- 7) B.D. Saksena, *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 242 (1961).
- 8) H.A. Benesi and A.C. Jones, *J. Phys. Chem.*, **63**, 179 (1959).
- 9) C.M. Phillippi and K.S. Mazdiyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 254 (1971).
- 10) T.L. O'Conner and S.A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1195 (1958).
- 11) R.G. Milkey, *Am. Mineral.*, **45**, 990 (1960).