酸化マグネシウムの焼結に及ぼすニリン酸マグネシウム 及びニリン酸ジルコニウム添加の影響*

木下 真喜雄・板谷 清司

(上智大学 理工学部 化学科)

酸化マグネシウムにニリン酸マグネシウム又はニリン酸ジルコニウムを 0.1~3.0 mol% 添加したときの焼結について、昇温法(昇温速度 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 室温 ~ 1300°C) 及び定温法 (1200°C 及び 1300°C , 300 min) によって検討した。昇温法では熱膨張計で収縮率を測定し、定温法では焼結体のかさ密度を求めた。

昇温法による結果は定温法の結果とほぼ一致した。定温法による焼結過程は初期(0~約 30 min) 及び後期過程(約 30~300 min) に区別された。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加の場合では、初期過程において 1.0 mol% 以下の添加で MgO のち密化を促進し、後期過程では 1.0 mol% が最も密化を促進した。しかしながら、 ZrP_2O_7 添加の場合は用いたすべての濃度で全過程にわたって MgO の焼結を阻害した。添加物を加えたときの MgO 粒子は 1200°C で急速に成長し始め、 1300°C では微量の液相の生成によって粒成長が更に促進された。添加物の MgO の粒成長に及ぼす効果は ZrP_2O_7 の方が $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に比べて大であった。

以上の結果は MgO と添加物との反応生成物及びその生成量に影響され、特に安定相である $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が多量に生成する場合は MgO の焼結を阻害することが認められた。

(1979 年 8 月 29 日受付)

Effect of Magnesium Diphosphate and Zirconium Diphosphate Additions on Sintering of Magnesium Oxide

Makio KINOSHITA and Kiyoshi ITATANI

(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, Chiyoda-ku 102)

The sinterings of MgO with $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and ZrP_2O_7 addition in the concentrations of 0.1, 0.5, 1.0 and 3.0 mol% have been studied at increasing temperatures (heating rate: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) and at constant temperatures of 1200°C and 1300°C in air. The expansion-shrinkage coefficient of compacts ($5\text{ mm}\phi\times 10\text{ mm}$) was measured dilatometrically at increasing temperatures and the bulk density of compacts ($20\text{ mm}\phi\times 3\text{ mm}$) was evaluated at constant temperatures.

The results of sintering at increasing temperatures were nearly in accord with those at constant temperatures. At constant temperatures, the shrinkage process was separated into two stages: the initial process appeared in a period of 0 to about 30 min and the final process in a period of about 30 min to 300 min (Figs. 6 and 7). The densification of MgO was accelerated by the addition of $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [of 1 mol% or less in the initial process and was most accelerated by that of 1 mol% in the final process. However, the addition of ZrP_2O_7 inhibited the sintering of MgO over the whole process in all the concentrations used. The grain growth of MgO in the presence of additives (Figs. 5 and 8) appeared rapidly at about 1200°C and was further accelerated with the formation of a small amounts of eutectic liquid at about 1300°C . The addition of ZrP_2O_7 gave a larger effect for grain growth than that of $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. The reaction products in the sintering process were $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ in the addition of $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (trace), and ZrO_2 (tetragonal and monoclinic) in that of ZrP_2O_7 (Figs. 1 and 2).

The results of sintering in the presence of additives are affected by the period of the

* 1978 年 10 月, 日本化学会第 38 秋季年会にて講演。

formation and also by the amounts of the reaction products of MgO with additives. In particular, rather large amounts of a stable compound, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, inhibit the sintering of MgO.

[Received August 29, 1979]

Key-words : Sintering, Magnesium oxide, Magnesium diphosphate addition, Zirconium diphosphate addition, Thermal shrinkage, Grain growth

1. 緒 言

塩基性耐火物として広く用いられている酸化マグネシウム焼結体はまた電気絶縁材料としても利用されている。しかし、酸化マグネシウムの融点 (2800°C) が高いために密な焼結体を得るには、添加剤を加えて融点よりかなり低い温度で焼結を行っており、焼結助剤としての添加物に関する多くの研究¹⁾ がなされている。

酸化マグネシウムの固相焼結には、例えば固溶性のある Li_2O や Fe_2O_3 , ZrO_2 などが焼結を促進すると言われる¹⁾、液相を伴う焼結には微量の塩素イオンの存在²⁾ 又はリン酸塩類の添加^{3), 4)} が有効であることが知られている。金属酸化物にニリン酸マグネシウム^{3), 4)} やニリン酸ジルコニウム⁵⁾ を添加した場合、 1300°C 付近で共融物を形成し焼結温度が低下し、比較的低温で高密度な焼結体となると言われている。また、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - ZrO_2 及び $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - TiO_2 系共融組成物を結合剤として添加した4価金属酸化物焼結体の誘電率、誘電損失及び熱伝導度を測定し、電子材料としての応用を示唆した報告⁶⁾ も見受けられる。しかしながら、液相が生成する前後の焼結過程や少量添加の影響、粒子成長への影響についてはいまだ十分に検討されていない。

本実験ではリン酸塩添加剤としてニリン酸マグネシウムとニリン酸ジルコニウムの2種を選び、これらの0.1~3 mol% の濃度範囲での添加が、酸化マグネシウムの焼結過程にどのような影響を及ぼすかを熱膨張収縮率、比表面積、かさ密度、DTA 及び粉末X線回折の測定によって検討した。また、これらの系の反応過程での生成物、例えば ZrO_2 や $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ を添加剤とした場合についても併せて検討し、これらの生成過程と焼結との関連性について考察した。

2. 実 験

2.1 原 料

試薬はすべて市販特級品を用いた。

酸化マグネシウム：水酸化マグネシウムを 1000°C , 2 時間仮焼して得た。得られた酸化マグネシウム中のナトリウム含有量は炎光分析の結果 0.01% 以下であった。

水酸化マグネシウムは次のように調製した。0.25 mol·dm⁻³ MgCl_2 溶液 (1 mol·dm⁻³ HCl に溶解) の 1200 cm³ を湯浴上で加熱しつつ、約 pH 12 になるまで 3 mol·dm⁻³ NaOH 溶液をかきまぜながら加え、水酸化マグネシウムを沈殿させた。この沈殿を 1 回に精製水 5 dm³

を用いて 10 回デカントを行った。沈殿を濾別し、 110°C で乾燥して水酸化マグネシウムを得た。

ニリン酸マグネシウムマ：グネシア混液を用いるリン酸イオンの分析法⁷⁾ に準じて以下のように調製した。すなわち、1.74 mol·dm⁻³ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液 300 cm³ に 7.5 mol·dm⁻³ アンモニア水 60 cm³ を加え、次いで沈殿が十分に生成するまでマグネシア混液を少量ずつ加えた。生じた沈殿を上澄み液が硝酸銀溶液で白濁しなくなるまで精製水でデカントを繰り返した。沈殿を濾別して 110°C で乾燥した。この乾燥物を 1000°C , 2 時間仮焼してニリン酸マグネシウムとした。

ニリン酸ジルコニウム：0.4 mol·dm⁻³ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (0.1 mol·dm⁻³ HNO_3 に溶解) と 1.0 mol·dm⁻³ H_3PO_4 溶液とを体積比 1 : 1 で混合し、30 分間かきまぜリン酸ジルコニウムゲル状沈殿を生成させた。この沈殿を pH 3 になるまで精製水でデカントした。沈殿を濾別後 110°C で乾燥した。この乾燥物を 1050°C , 5 時間仮焼後のう製ボールミルで粉碎し、74 μm 以下のニリン酸ジルコニウム粉末とした。次いで、6 mol·dm⁻³ HCl 溶液中 80°C で 5 時間浸漬し、微量の過剰リン酸分を除去し、水洗して乾燥した。

オルトリン酸マグネシウム：文献記載⁸⁾ のとおり 5 wt% NaH_2PO_4 溶液と 5 wt% MgCl_2 溶液とを化学量論的に混合して調製した。

酸化ジルコニウム：市販特級試薬 (単斜晶系) を 110°C で乾燥して用いた。

これら原料粉末のうち主要なもの二、三の物理的性質を表 1 に示す。

2.2 試 料

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 又は ZrP_2O_7 粉末をそれぞれ 0.1, 0.5, 1.0 及び 3.0 mol% 濃度になるよう MgO 粉末に加え、ガラス V 型混合器を用いて 10 時間混合してから、鋼鉄製金型で円板又は円筒状に成形し実験に供した。

昇温加熱用試験片は MgO 粉末及び各種混合粉末それ

Table 1. Physical properties of MgO, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and ZrP_2O_7 powders.

	Density (g cm ⁻³)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Grain size (μm)
MgO	3.49	33.5	0.05
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3.08	4.4	0.44
ZrP_2O_7	3.11	3.5	0.55

それぞれ約 0.3 g を約 $1500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力で直径 5.0 mm, 高さ約 10 mm の円筒状に成形した。

定温加熱試験片は上記と同様の粉末約 2 g を $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力で直径 20 mm, 厚さ約 3 mm の円板状に成形した。

以上のように成形した試験片のかさ密度はいずれも理論密度の約 50% であった。すべての試験片は実験直前にあらかじめ 600°C , 10 分間処理を施した。

2.3 昇温加熱による膨張収縮率

高温型熱膨張計 (理学電機製 TMA-8096 B 1) を用いて試験片の膨張収縮を室温から 1300°C までの温度範囲で測定した。標準試料としてアルミナ焼結体 (直径 5 mm, 高さ 10 mm の円筒形) を用い, 感度 $\pm 2500 \mu\text{m}$ 及び昇温速度 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で空気中で行った。

2.4 定温加熱による収縮率

炭化ケイ素発熱体箱型電気炉を設定温度 (1200°C 又は $1300^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$) まで昇温し, その温度に達したとき白金皿に入れた試験片を 1 個ずつ取り出し, 冷却後その重量と寸法を測りかさ密度を求めた。

2.5 示差熱分析及び粉末 X 線回折

2.2 節で述べた種々の混合比の粉末をそれぞれ室温から 1400°C の範囲で島津製作所製 DT-2 B 型装置を用いて, 空気中 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の昇温速度で DTA を行った。

粉末 X 線回折は理学電機製ガイガーフレックスを用い Cu 管球, Ni フィルターを用いて測定した。

DTA 及び粉末 X 線回折の測定条件は既報⁹⁾と同様である。

2.6 比表面積

一部の原料と昇温加熱によって得られた MgO 単体及び $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ZrP_2O_7 各 3 mol% 添加 MgO 焼結体を軽く砕いた粉末試料について, BET 法により比表面積を測定し平均粒径¹⁰⁾を求めた。吸着ガスは窒素を用いた。

2.7 顕微鏡観察

日本光学工業製反射顕微鏡を用い, 3 mol% 添加試験片及び MgO 単体試験片の 1300°C , 5 時間加熱して得た焼結体表面の写真撮影を行った。試料の表面はあらかじめ $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 水溶液でエッチングした。

3. 結 果

3.1 示差熱分析及び粉末 X 線回折

MgO - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 系及び MgO - ZrP_2O_7 系の高温での反応生成物については, 既に報告がある。しかし $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ や ZrP_2O_7 を MgO へ 3 mol% 以下の低濃度で添加したときの反応過程の生成物については十分に確認されていない。

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 各 3 mol% 添加 MgO につい

て, その加熱過程の熱変化及び相変化を DTA 及び粉末 X 線回折によって検討した。

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料の DTA 結果では, 950°C から 1100°C にかけて幅広いわずかな発熱, 1280°C に小さな吸熱及び 1320°C から始まる大きな吸熱ピークがそれぞれ観察された。また, ZrP_2O_7 添加試料では 740°C に小さな発熱, 次いで 1340°C に大きな吸熱ピークが観察された。

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 を MgO に対し各 3.0 mol% 添加した試料の昇温過程の粉末 X 線回折結果を, それぞれ図 1 及び図 2 に示す。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料では $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が 900°C 付近から生成し, 1300°C までそ

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of compacts of MgO with 3 mol% $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

● : MgO , ■ : $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, □ : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of compacts of MgO with 3 mol% ZrP_2O_7 at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

● : MgO , ○ : ZrP_2O_7 , □ : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$,
● : $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$, △ : Tetragonal ZrO_2 ,
▲ : Monoclinic ZrO_2 .

の生成量が増加した。一方、 ZrP_2O_7 添加試料では、正方晶 ZrO_2 が 900°C 付近から生成し始め、また単斜晶 ZrO_2 は 1100°C において生成した。両者ともその生成量は 1200°C まで温度上昇とともに増加したが、 1300°C では正方晶 ZrO_2 は 1200°C での生成量に比べて急激に減少し、単斜晶に変わった。また、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ は 950°C 付近から生成が見られ、温度上昇とともにその生成量は増加した。これらの生成物の外に 900°C 付近から微量の $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ も生成した。

3.2 昇温加熱による焼結過程

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 を MgO に対し、それぞれ 0.1, 0.5, 1.0 及び 3.0 mol% 添加した試料と MgO 単味試料について、昇温における焼結過程の膨張収縮率及び粒子径の変化を調べた。また、3.1 節で見られた主な反応生成物の影響を見るため、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 及び ZrO_2 (単斜晶) 添加 MgO 試料についても同様な実験を行った。

3.2.1 膨張収縮率曲線

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 添加試料の膨張収縮率曲線をそれぞれ 図 3 (a), (b) に MgO 単味試料のそれとともに示す。また同様に、 ZrO_2 (単斜晶) 添加試料の膨張収縮率曲線を 図 4 (a), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加試料のそれを 図 4 (b) に示す。

3.2.2 粒子径の変化

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 各 3.0 mol% 添加試料と MgO 単味試料についての昇温加熱過程の幾つかの温度に対応する粒子径の変化を 図 5 に示す。 1200°C では粒子径の

Fig. 3. Shrinkage curves of MgO with (a) $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and (b) ZrP_2O_7 at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Additives; — : 0 mol%, : 0.1 mol%,
— — — : 0.5 mol%, - - - - : 1.0 mol%,
- · - · - : 3.0 mol%.

Fig. 4. Shrinkage curves of MgO with (a) ZrO_2 and (b) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Additives; — : 0 mol%, : 0.1 mol%,
— — — : 0.5 mol%, - - - - : 1.0 mol%,
- · - · - : 3.0 mol%.

Fig. 5. Changes of the grain size of MgO with 3.0 mol% additives at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

(1) : MgO , (2) : $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (3) : ZrP_2O_7 .

変化は顕著に見られ、 MgO 単味においては $0.15\ \mu\text{m}$ を示すのに対し、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加及び ZrP_2O_7 添加試料ではそれぞれ $0.26\ \mu\text{m}$ 及び $0.32\ \mu\text{m}$ であった。

3.3 定温加熱による焼結過程

前節の昇温加熱においては、焼結の初期過程におけるリン酸塩添加の影響の結果が得られたが、 MgO の焼結に対し十分な時間ではない。そこで加熱温度 1200°C 及び 1300°C の条件で長時間の実験を行い、かさ密度の変化及び顕微鏡観察による粒子径を調べた。

3.3.1 かさ密度の変化

MgO 単味と $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 をそれぞれ 0.1,

Fig. 6. Changes of bulk densities of MgO with $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at constant temperatures; (a) 1200°C and (b) 1300°C.

●—● : 0 mol%, ○—○ : 0.1 mol%,
○—○ : 1.0 mol%, ○—○ : 3.0 mol%.

Fig. 7. Changes of bulk densities of MgO with ZrP_2O_7 at constant temperatures; (a) 1200°C and (b) 1300°C.

●—● : 0 mol%, ○—○ : 0.1 mol%,
○—○ : 1.0 mol%, ○—○ : 3.0 mol%.

Fig. 8. Microphotographs of surface of compacts after sintering at 1300°C for 5 h.

(1) : MgO, (2) : MgO with 3.0 mol% $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (3) : MgO with 3.0 mol% ZrP_2O_7 .

1.0 及び 3.0 mol% 添加 MgO の焼結させたすべての試料について、かさ密度を測定した。これらの結果を加熱時間とかさ密度との関係で、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料については図 6 (a), (b), ZrP_2O_7 添加試料については図 7 (a), (b) に示す。

3.3.2 顕微鏡観察

MgO 単味と $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 の各 3 mol% 添加試料の 1300°C, 300 分間焼成した焼結体について、それらの表面の顕微鏡観察を行った。得られた顕微鏡写真を図 8 に示す。MgO 単味試料は約 1 μm, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料では 3~5 μm 及び ZrP_2O_7 添加試料では 10 μm かそれ以上の粒子径の粒子から構成されていた。また $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料では粒子間の層が広く、 ZrP_2O_7 添加試料では各粒子内に気泡とみられるものが幾つか観察された。

4. 考 察

4.1 昇温加熱における焼結

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 添加試料における膨張収縮率

(図 3 (a), (b)) から、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の 1.0 mol% 以下の添加量で MgO の焼結を促進し、その効果は $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の濃度が低いほど大きい。また、3.0 mol% の添加では 1100°C 以上で焼結を阻害している。一方、 ZrP_2O_7 添加では顕著な差が見られないが、1.0~3.0 mol% の添加で、その濃度が高いほど焼結を阻害している。これら焼結挙動は MgO と添加剤との反応生成物の種類、生成の時期及び生成量などに大きく影響される。

DTA 及び粉末 X 線回折結果によれば、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3.0 mol% 添加における生成物は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ だけで、これは 950°C 付近から生成する。 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成は Jagitsch ら¹¹⁾の MgO- $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 拡散対の結果と同様である。Jagitsch らによれば、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の分解によって生成した P_2O_5 は MgO と反応して $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成し、 P_2O_5 は生成物層の細孔や粒界面に沿って拡散し、移動するとしている。この分解による P_2O_5 の生成や拡散によって MgO のち密化が促進されるものと思われる。しかし、安定な生成物 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 層が増すと MgO や P_2O_5 の拡散が抑制され、焼結を阻害するようにな

る。このことは 3.0 mol% と濃度が高い試料で焼結が阻害される事実によって示唆される。

他方、 ZrP_2O_7 添加の場合は、既報⁹⁾の ZrP_2O_7 - MgO 系の反応における 75 mol% MgO の昇温反応過程とほぼ一致し、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、正方晶、単斜晶 ZrO_2 及び微量の $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ が生成している。正方晶 ZrO_2 は P_2O_5 の存在において見られ、恐らく MgO と P_2O_5 の ZrO_2 への固溶に基づくものと思われる。また DTA 曲線上の 740°C 付近にわずかな発熱が見られることから、反応初期に微量の $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成が推察される。これらの生成物のうち、単斜晶 ZrO_2 及び $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の添加の場合 (図 4 (a), (b)) は、 ZrO_2 の 0.1~3.0 mol% 濃度において、すべて焼結を促進し、なかでも 0.5 及び 1.0 mol% の添加で促進効果が大きい。このことは Nelson ら¹²⁾の MgO の 1400°C 焼結において、1.0 mol% 添加で最大密度を得るという結果とほぼ一致している。 ZrO_2 の焼結促進効果は MgO との固溶に基づく MgO の格子欠陥や歪の生成により拡散を促進するとされている。しかしながら、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の場合は 0.5~3.0 mol% の添加で、その濃度増加とともに焼結を阻害する傾向が大となっている。 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加の場合の挙動は ZrP_2O_7 添加の場合と類似の傾向を示し、むしろ ZrP_2O_7 添加の場合よりその阻害作用は大きい。したがって、前述の ZrP_2O_7 添加の場合の焼結は ZrO_2 の促進効果と $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の阻害効果が複合して現れたものと思われる。

また、粒子径の変化 (図 5) において、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 添加の場合、ち密化がかなり進んだ 1200°C 付近で粒子成長が MgO 単味のそれに比べて著しく大きくなっている。この原因としては、粒子間に液相の生成を伴う焼結¹³⁾に相当すると考えられるが、後述の顕微鏡写真の観察結果と併せて考察する。

4.2 等温加熱における焼結

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料のかさ密度の変化 (図 6(a), (b)) においては、昇温加熱の場合のように濃度依存性が見られず、複雑な焼結挙動を示している。加熱温度 1200°C 及び 1300°C いずれの場合も、加熱後 20 分間の初期過程において、3.0 mol% 及び 1.0 mol% 添加と比較的高い濃度でち密化を促進する傾向が見られる。このことは反応初期に $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ から生じる P_2O_5 量が多く、 P_2O_5 の拡散が活発になるためと思われる。次いで時間経過とともに、ち密化に対し濃度間に逆転が見られ、特に 1300°C の場合 1.0 mol% 添加では促進し、3.0 mol% 添加では阻害している。このことは前述のように固相焼結を阻害する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成量の多寡に関係し、その生成量が 1.0 mol% 添加では阻害とならない程度であるものと思われる。

一方、 ZrP_2O_7 添加試料のかさ密度の変化 (図 7 (a),

(b)) において、1200°C 加熱の 30 分間では、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加の場合と同様な傾向を示してち密化を促進し、それ以上の時間経過では、濃度増加とともにち密化を阻害しており、昇温加熱の結果とほぼ対応している。また、1300°C 加熱では初めの 30 分間で既に昇温における 1200°C の 30 分以後の過程に達しており、用いたすべての濃度でち密化を阻害している。これも昇温加熱の焼結とよい対応を示している。

なお、両者の系における 1300°C 加熱の場合において、3.1 節の DTA 結果で $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加では 1280°C に小さな吸熱と 1320°C の吸熱が見られ、前者は α - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、後者は α - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - MgO の共融温度 (1284°C 及び 1325°C)¹⁴⁾ にそれぞれ対応している。したがって、この系においては前者に基づく液相が存在するものと思われる。また、 ZrP_2O_7 添加の場合も 1340°C 付近の吸熱は同様に α - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - MgO の共融温度に対応しているものと思われる。しかしながら、この系では既報⁹⁾で述べたように X 線回折や DTA で検出できない MgO - P_2O_5 2 成分系の $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ (融点 1165°C)¹⁴⁾ に近い組成の無定形相が存在し、1200°C 付近以上の温度で加熱した場合局部的に液相が生じているものと思われる。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加の場合も同様に考えられる。液相の存在は前述の写真観察結果 (図 8) でも見られ、この液相に小さな粒子が溶解し、大きな粒子表面で再び析出することにより、粒子成長が促進される¹³⁾ものと思われる。顕微鏡写真による粒子径の観察結果は、昇温加熱の 1200°C における粒子径の変化 (図 5) とよい対応を示している。

5. 総 括

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 を 0.1~3.0 mol% の濃度範囲で MgO に添加したときの MgO の焼結過程を調べるため、昇温加熱 (室温 ~1300°C) における膨張収縮率、等温加熱 (1200°C 及び 1300°C) におけるかさ密度を測定した。また一部の試料について比表面積、顕微鏡観察による粒子径の変化を調べた。昇温焼結の結果は等温焼結の最終結果とほぼ一致した。 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の添加は焼結の初期 (30 分間) では 1.0 mol% 以下の濃度で MgO のち密化を促進し、後期 (30~300 分間) では 1.0 mol% 添加が最もち密化を促進した。また、 ZrP_2O_7 の添加はすべての濃度で MgO のち密化を阻害した。これら焼結過程の粒子成長は 1200°C 付近で顕著に現れ、1300°C では微量に生成する液相によって更に促進され、粒子の成長に対する効果は ZrP_2O_7 の方が $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に比べて大であった。

以上の結果は MgO と添加剤との反応生成物、すなわち前者では $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、後者では正方晶及び単斜晶 ZrO_2 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、微量の $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ などの生成時

期や反応性に影響され、安定な $Mg_3(PO_4)_2$ 相の多量の存在は焼結を阻害することが分った。

文 献

- 1) 例えば、浜野健也，耐火材料，[104] 1-18 (1967)。
- 2) 科学技術庁無機材質研究所報告書第 11 号，“酸化マグネシウムに関する研究”，17-19 (1977)。
- 3) 鷲尾重昭，耐火材料，[125] 7-21 (1978)。
- 4) 梅垣高士，金澤孝文，石膏と石灰，[160] 19-24 (1979)。
- 5) 木下真喜雄，舟田 勉，天笠道雄，1971 年日本化学会第 24 年会予稿集，[2] p. 987。
- 6) F.A. Barr, T.S. Montgomery and R.A. Long, *Ceram. Age*, **81**, 58-65 (1965)。
- 7) 石橋雅義，“定量分析実験法”，富山房 (1962) p. 134-35。
- 8) 金澤孝文，梅垣高士，岸瀬 誠，石膏と石灰，[131] 7-12 (1974)。
- 9) 木下真喜雄，松田 大，日化，**1979**, 189-94 (1979)。
- 10) 早川宗八郎，“粉体物性測定法”，朝倉書店 (1973) p. 253。
- 11) R. Jagitsch and G. Perlström, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **22 A**, [5], 1-16 (1946)。
- 12) J.W. Nelson and I.B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 406-09 (1958)。
- 13) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301-06 (1959)。
- 14) J. Berak, *Rocz. Chem.*, **32**, 17-22 (1958)。

論文・Paper

$ZnAl_2O_4$ の生成に対する弱い混合方法の影響

中山 鐘盛・橋 場 稔・三 浦 英二・塗 師 幸夫・日比野泰三

(岐阜大学 工学部 工業化学科)

$ZnAl_2O_4$ の生成に対する三通りの異なった混合方法の影響を研究した。5.4 μm の粒径の Bayer 法による Al_2O_3 と 0.3 μm の ZnO 微粉を等モル比にひょう取し，次の三通りの異なった方法で混合した。

(1) あらかじめ，めのう乳鉢で 30 分間別個にらいかいした Al_2O_3 と ZnO を，手すりで 2 分間めのう乳鉢中で混合し，次いで 30 分間 V 型混合機で混合した (方法Ⅰ)。

(2) あらかじめ，めのう乳鉢で 30 分間別個にらいかいした Al_2O_3 と ZnO を 30 分間 V 型混合機で混合した (方法Ⅱ)。

(3) 原料の Al_2O_3 と ZnO を 30 分間めのう乳鉢中でらいかい混合した (方法Ⅲ)。

最初の二通りの方法は混合の際弱い力しかかからないので弱い混合方法と名付ける。第 3 番目の方法は通常の乾式らいかい法で，粉体かなりの圧力がかかる。

試料は 900°~1100°C で 15 分ないし 3000 分間加熱し，化学分析により $ZnAl_2O_4$ の生成率を測定した。

方法Ⅲで調製した試料は，方法Ⅰ及びⅡで調製した試料に比べ高い反応率 α を示し，特に高温でその傾向が著しかった。

主反応型の小松模型を適用したが， Al_2O_3 と ZnO の粒径に大きな差があるので小松模型は Jander 式と類似の下記の式に還元できる。

$$J = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = k_K \cdot t$$

Jander 関数を時間に対してプロットした結果，測定値は直線関係を満足し，これより速度定数 k_K を決定した。

速度定数 k_K のアレニウスプロットを行った結果，試料の調製法が異なった場合，異なった傾斜の直線が得られた。これより，異なった混合方法Ⅰ，Ⅱ及びⅢに対して，それぞれ活性化エネルギーは 40.6, 42.0, 89 kcal/mol と決定した。

方法Ⅰ及びⅡのような弱い混合方法により調製した試料は通常のらいかい混合方法Ⅲにより調製した試料に比べ低い活性化エネルギー値を与える。

文献で報告されている $ZnAl_2O_4$ 生成の拡散過程の活性化エネルギー値をそれらの反応工程因子とともに集め比較検討した。それによると見掛け上低い活性化エネルギーを与える反応工程因子として，低温で熱分解した活性な Al_2O_3 を出発原料に用いることと，弱い混合方法を用いていることの二つの因子が注目できることを指摘した。

(1979 年 9 月 5 日受付)