Table 4. Comparison of crystallographic parameters of this crystal with those of β - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

	$\text{K}_3\text{AlB}_9\text{O}_{15}$	$\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Lattice constant	$a=10.107 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$a=8.990 \pm 0.003 \text{ \AA}$
	$b=11.485 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$b=11.033 \pm 0.002 \text{ \AA}$
	$c=12.760 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$c=12.107 \pm 0.004 \text{ \AA}$
	$\beta=91.54 \pm 0.02^\circ$	$\beta=90.50 \pm 0.03^\circ$
Space group	$\text{C}_2^2\text{-Pc}$ or $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$	$\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$
Formula unit per unit cell	4	6
Calculated density	2.11 g/cm^3	2.246 g/cm^3

本結晶は有している。表4からも分るように本結晶の単位格子が $\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ のものよりやや大きくなっているのは BO_4 群をこれより大きい AlO_4 群で置換した影響によることが大きいと考えられる。アルカリホウ酸塩ガラスに Al_2O_3 を加えていくと、Al原子が優先的に酸素4配位の位置を占めることが報告されている⁸⁾。 $\text{K}_3\text{AlB}_9\text{O}_{15}$ 結晶においても、これらのガラスの場合と同じように Al原子がすべて4配位の位置を占めていることが判明した。

4. 総 括

$\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 3成分系の中のガラス形成領域で新

しく見いだされた3成分化合物、 $\text{K}_3\text{AlB}_9\text{O}_{15}$ の結晶構造を単結晶X線回折法で解析した。本結晶の構造は5ホウ酸塩群、3ホウ酸塩群及び独立の AlO_4 4面体が連続してできた2次元無限網目が2枚複層を作ったものが骨組になってできあがっている。また、本結晶の構造は $\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ の構造と非常に似ている。結晶中の Al原子はすべて酸素4配位の格子点を占めている。

文 献

- 1) 田中義則, 平田千代麿, 京都工芸繊維大学卒業論文 (1979).
- 2) P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq and M.M. Woolfson, MULTAN 78, "A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data", Univ. of York, England and Louvain, Belgium.
- 3) KPAX Program System, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto Univ.
- 4) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press., Birmingham (1974) p. 71.
- 5) A. Hyman, A. Perloff, F. Maurer and S. Block, *Acta Cryst.*, **22**, 815-21 (1968).
- 6) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, **B 28**, 1571-76 (1972).
- 7) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 258-62 (1962).
- 8) W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels, *J. Non-Crystalline Solids*, **18**, 307-31 (1975).

論文・Paper

酸化マグネシウムの焼結に及ぼすニリン酸カルシウム添加の影響

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カルシウム (γ 型) を 0.1~3.0 mol% 添加したときの焼結について、昇温 (昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 室温~ 1400°C) 及び定温法 (1400°C , 5 h) 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、定温法では焼成体のかさ密度を求めた。また両法で得られた焼成体の微細構造を調べた。

昇温法による焼結結果は定温法の結果とほぼ一致した。昇温における収縮挙動は $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の添加量によりかなり異なっていた。すなわち、0.1 mol% 添加では MgO 単味とほぼ同様な傾向を示したが、0.5 mol% 以上の添加は MgO の収縮を抑制し、特に 1.0 mol% の添加での抑制効果が大きかった。定温におけるかさ密度の変化も上記の結果とほぼ対応し、1.0 mol% の添加が MgO のち密化を最も抑制した。しかしながら、 MgO への $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の添加は 1200°C 以上の温度域でベリクレースの粒成長を抑制した。

以上、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を添加したときの MgO の焼結結果は、 MgO と $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ との反応生成物

$\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, 及び $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成量に影響される. 特にこれら生成物に基づく液相の生成(約 1200°C) によって MgO の粒成長が抑制されることが分った.

(1981 年 12 月 14 日受付)

Effect of Calcium Diphosphate Addition on Sintering of Magnesium Oxide

Makio KINOSHITA and Kiyoshi ITATANI

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

The sintering of MgO with $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ addition in the concentrations of 0.1, 0.5, 1.0 and 3.0 mol% has been studied at increasing temperatures up to 1400°C (heating rate: 10°C·min⁻¹) and at a constant temperature of 1400°C in air. The shrinkage coefficient of specimens (5 mmφ×3 mm) was measured dilatometrically at increasing temperatures and the bulk density of fired specimens (originally 8 mmφ×3 mm) was evaluated. The microstructure of resultant specimens was examined. The results of sintering at increasing temperatures were nearly in accord with those at constant temperature. At increasing temperatures, the shrinkage process of MgO specimens was markedly different for various contents of $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. The shrinkage was promoted in the initial stage (950°~1150°C) and delayed in the final stage (1200°~1400°C) by the addition of 0.5 mol% or more $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. At constant temperature, the densification of MgO specimens was inhibited by the addition of $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in all the concentrations used and was most inhibited by that of 1.0 mol%. However, a liquid phase formed at 1200°C, which retarded the growth of periclase grains. The reaction products in the sintering process were $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$, and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ at increasing temperature. The final reaction product was $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, at a constant temperature of 1400°C for 5 h. The above products had little effects on the lattice parameter of periclase.

[Received December 14, 1981]

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

1. 緒 言

酸化マグネシウムの焼結における添加物に関する多くの研究がある¹⁾. また液相を伴う焼結に対する添加剤として種々のリン酸塩が挙げられる. しかし, 従来リン酸塩の添加は, MgO とリン酸塩との反応によって生成する共融液相が冷却固化して強固な結合剤として働くことを期待しており, 比較的多量に加えている場合が多い. そして強固な焼結体を作るものとして, リン酸水素塩や二リン酸塩がよいことが知られている^{2), 3)}.

著者らは前報⁴⁾において, MgO の焼結に対し二リン酸マグネシウム及び二リン酸ジルコニウムの少量添加による影響について検討した. この報告では特に $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の少量添加の場合に MgO の焼結を促進したが, 両添加物とも MgO の粒成長を著しく促進することが分った. そこで MgO の焼結に影響を及ぼす反応生成物とくに共融物の組成やその生成温度を変えることによって, MgO の粒成長を抑え, 焼結を促進するようなリン酸塩を検索することを目的の一つとして以下の実験を行った.

本実験ではリン酸塩添加剤として二リン酸カルシウム(γ 型)を選び, その 0.1~3.0 mol% の濃度範囲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, かさ密度, DTA, 粉末 X線回折, SEM 観察及び EPMA などの測定によって検討した.

2. 実 験

2.1 原 料

酸化マグネシウムは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (関東化学製) を 900°C, 1 時間焼成して得た. SEM 観察による粒子形状は 0.5 μm 以下の不定形の粉末であった.

二リン酸カルシウム(γ 型)は特級試薬の $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 500°C, 1 時間仮焼して得た. 大部分は 5 μm ぐらいの不定形板状のもので, これら板状物に細かい粒状物が付着した形状のものであった.

2.2 試 料

$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 粉末を 0.1, 0.5, 1.0, 及び 3.0 mol% 濃度になるように MgO 粉末に加え, ガラス製 V 型混合器を用いて 1 時間混合し, 4 種類の混合粉末を調製した.

昇温加熱用試験片は MgO 粉末及び上記各種混合粉末 0.1~0.15 g を鋼鉄製金型を用いて、圧力 $3000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ で直径 5 mm、厚さ約 3 mm の円板状に成形した。

定温加熱用試験片は上記と同様の粉末 0.3~0.35 g を圧力 $3500 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ で直径 8 mm、厚さ 3.5 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理論密度の約 57% であった。

2.3 昇温加熱による膨張収縮率

高温型膨張計を用い試験片の膨張収縮を室温から 1400°C まで、 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で空気中で測定した。装置及びその他の測定条件は前報と同様である。

2.4 定温加熱によるかさ密度

各濃度の試験片を入れた白金皿を炭化ケイ素発熱体箱型電気炉内に置き、室温から 1400°C まで約 2.5 時間かけて昇温し、 $1400 \pm 10^\circ\text{C}$ に保って、0, 1, 3 及び 5 時間熱処理を行い冷却した。得られた焼成体のかさ密度は重量とマイクロメーターで測定した寸法から求めた。

2.5 示差熱分析及び粉末 X 線回折

DTA 測定は $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3.0 mol% 添加 MgO 混合粉末 0.5 g を室温から 1400°C の範囲で、空気中 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の昇温速度で行った。

粉末 X 線回折は理学電機製粉末 X 線回折装置 RAD-II A 型を用い、同定には Cu 管球、Ni フィルターによって $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ の走査速度で測定した。また MgO クリスタリットの大きさは、X 線用シリコンを標準物質として MgO の 420 回折線の半価幅の広がりシェラー式に当てはめて求めた。また、MgO の格子定数の変化は 420 回折線によった。

2.6 SEM 観察及び EPMA

得られた焼成体の破断面を SEM で観察し、また一部のものについて EPMA を行った。装置は日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-430 型を使用した。

3. 結果と考察

3.1 反応生成物と熱変化

リン酸塩添加 MgO の焼結においては、加熱過程の反応生成物とそれらに伴う共融温度が重要な影響を与えるため、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3 mol% 添加 MgO 試料を例に、その昇温過程の相変化及び熱変化を検討した。

まず相変化を図 1 に示す。生成物は $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁹⁾、 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ ⁹⁾ 及び $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁹⁾ で、これはいずれも JCPDS カードとの照合によって同定された。各生成物の回折強度は図中それぞれ用いた特徴回折線の 2θ で示した。反応は 750°C 付近から始まり、まず $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の減少に伴って $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成し、 900°C 付近以上の温度域でほぼ一定量を示した。次いで 850°C 付近から $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ と $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が同時に生成し、前者は

Fig. 1. Phase change of the MgO specimens with 3 mol% $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

- : MgO ($2\theta = 37.0^\circ$),
- : $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 30.4^\circ$),
- : $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 31.0^\circ$),
- : $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ ($2\theta = 23.7^\circ$),
- : $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2\theta = 20.6^\circ$)

$950^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ の範囲で最大量を示したが、 1200°C 以上でやや減少した。後者は前者ほどの増減が見られずほぼ一定量を示した。なお、 1400°C 、5 時間加熱した試料ではこれらの結晶相はほとんど消失し、代わりに $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ ⁹⁾ が生成していた。

次に DTA 結果では、 $1117^\circ\text{C} \sim 1121^\circ\text{C}$ 及び $1190^\circ\text{C} \sim 1208^\circ\text{C}$ の各温度範囲に二つの小さな吸熱が観察された。

相変化における 3 種類の生成物は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 系状態図⁹⁾に見られる結晶相である。この状態図によれば、DTA における 1120°C 付近の吸熱は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ の共融温度 (1120°C) に一致しており、また 1195°C 付近の吸熱は $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ の m.p. (1175°C) に近く、 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の液相線上の温度を示している。したがって、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加 MgO の焼結過程では 1120°C 以上で液相を生じ、特に冷却時に 1195°C 付近で生成する液相からの $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ の晶出量が少なくなることが図 1 の相変化で見られ、MgO の焼結に $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ の生成量が影響を与えるものと思われる。

3.2 昇温加熱による焼結過程

各種 $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加 MgO 試料と MgO 単味試料について、昇温における膨張収縮を調べた。また 3.0 mol% 添加試料について、昇温過程の MgO のクリスタットの大きさの変化を検討した。

3.2.1 膨張収縮率曲線

$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を MgO に 0.1, 0.5, 1.0 及び 3.0 mol% 添加した試料の膨張収縮率曲線をそれぞれ MgO 単味試料のそれとともに図 2 に示す。すべての試料において、 $400^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 間でわずかな膨張を示したが、 1000°C 付近を越えると収縮に転じた。0.1 mol% 添加試料の収縮率曲線は MgO 単味の曲線より少し遅れぎみであるがほぼ類似の収縮挙動を示した。0.5 mol% 以上の添加試料はかなり異なる挙動を示した。特に 0.5 及び 1.0 mol%

Fig. 2. Shrinkage curves of the MgO specimens for various γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ contents at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

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

添加試料は MgO の焼結をかなり抑制することが分かった。

これら収縮率曲線を前節の相変化及び熱変化と合わせて見ると、大略三つの領域に分けて考えることができる。その領域は 1100°C 以下、 $1100^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ 及び $1200^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度域で、それぞれ固相反応、固-液（最初の融液）及び固-液（最初の融液+第2の融液）反応の関与する領域である。0.1 mol% と低濃度の場合を除いて、0.5 mol% 以上添加の場合の各収縮率曲線はほぼ上記三つの領域に対応してそれぞれ異なったこう配を示している。第1の領域では γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の分解によって β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成する $750^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ 間では収縮が起っていない。しかし、 900°C 以上では収縮が始まっており、この収縮は CaO や MgO、 P_2O_5 の拡散に伴う $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ や $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成に基づくものと考えられ、その結果 MgO 単味の収縮より速くなるものと思われる。第2の領域では生成した $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ 共融物が 0.5 及び 1.0 mol% 添加で収縮を抑止するように働き、3.0 mol% 添加で促進するように働いている。このことは生成する融液量が関係するものと考えられ、生じた融液が粒界に部分的に存在し気体の放出孔をふさぐように働き、収縮を抑止するものと思われる。しかし、3.0 mol% 添加では前2者に比べて融液量も多く、連続的に粒界に存在し、気体を押し出すかあるいは気体を通る経路をつくるように働いて収縮を促進するものと考えられる。更に第3の領域では最初の融液に加えて第2の融液が加わり、融液の組成及び粘性が変わると同時

に粒成長を起こして、閉じ込められた気体も系外へ出にくい状態へと進むために収縮も MgO 単味のそれより小さくなるものと思われる。

3.2.2 クリスタットの大きさの変化

昇温加熱過程の MgO のクリスタリットの大きさの変化を図3に示す。MgO 単味のときのクリスタリットは 1100°C 付近から急速に大となり、温度上昇とともに増大した。これは前報⁴⁾における表面積積による測定の傾向と同様であった。他方、 γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加の場合のクリスタリットは 1100°C 付近までは MgO 単味のクリスタリットより急速に成長した。これは、 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 及び ZrP_2O_7 添加の場合⁴⁾と類似しているが、この両者の場合は温度上昇とともに粒成長したのに反し、共融物の生じる 1120°C 以上ではクリスタリットの成長は抑えられ、 1200°C に至っても MgO 単味の約 $800\text{ \AA}$ に対し約 $600\text{ \AA}$ に留まっていた。

通常、液相焼結においては溶解と析出を繰り返して粒成長をすると言われている¹⁰⁾が、上記の結果はここで生成する融液に MgO が溶解しにくいことを示唆しているものと思われる。

Fig. 3. Variation of crystallite size of periclase in the MgO specimens with 3 mol% γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

● : MgO, ○ : γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

3.2.3 昇温過程における焼成体の SEM 観察

γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3 mol% 添加試料の代表的な温度における焼成体破断面の SEM 像を観察した。写真撮影による結果を図4に示す。 1100°C 及び 1200°C 処理試料の破断面では、MgO の粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒状を示しており、前項のクリスタリットの大きさの測定結果とよく対応している。しかし、 1300°C 以上の試料では $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の粒径の粒子となっており、液相の存在は粒成長を多少助長しているが、それでもなお後で示す定温での MgO 単味の粒子径と同等かもしくはそれ以下で、結論的には MgO の粒成長抑止効果があるものと思われる。

3.3 定温加熱による焼結過程

前節の昇温加熱による焼結に続いて、 1400°C で5時間

Fig. 4. Scanning electron micrographs of fractured surface of the MgO specimens with 3 mol% γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at increasing temperatures (heating rate: $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Fig. 5. Changes of bulk densities of the MgO specimens with various γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ contents at 1400°C .
 γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$:
 ● : 0 mol%, ○ : 0.1 mol%,
 ○ : 0.5 mol%, ○ : 1.0 mol%,
 ○ : 3.0 mol%

Fig. 6. Variation of lattice parameter of periclase with various γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ contents in the MgO specimens fired at 1400°C for 5 h.
 ● : MgO, ○ : γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

の保持過程におけるかさ密度の変化, 格子定数及び焼成体における粒子形状を調べた。

3.3.1 かさ密度の変化

γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を各 0.1, 0.5, 1.0 及び 3.0 mol% 添加 MgO と MgO 単試料について, 1400°C 焼成体の加熱時間に対するかさ密度の変化を調べた。これらの結果を図 5 に示す。MgO 単試料は 1400°C に達して 1 時間後にほぼ一定のかさ密度に達し, 5 時間後でも同じくらいの値を示した。一方, γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料はいずれも MgO 単試料より小さなかさ密度を示したが, これらのち密化は MgO 単試料と同じ傾向で進行した。

以上のち密化の挙動は前節の昇温加熱の結果とほぼ対応しており, 液相の生成とその量的関係に基づくとした先の考察と同様に考

えると説明できる。

3.3.2 添加量による格子定数の変化

次に定温加熱 (1400°C , 5 h) における MgO 及び γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 各種濃度添加 MgO 焼成体の格子定数を測定した。結果を図 6 に示す。MgO 単試料の MgO の格子定数は $4.2118 \text{ \AA}$ であるのに対し, γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 添加試料のそれは添加量が増すにつれて, 極めてわずかながら順次小さくなり, 3.0 mol% 添加で $4.2114 \text{ \AA}$ を示した。

MgO に対する CaO の固溶限界は 1500°C で 1 wt%

Fig. 7. Scanning electron micrograph of fractured surface of the MgO specimen with 3 mol% γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, fired at 1200°C for 5 h.

弱で、格子定数は MgO 単味のものより大きな値をとると言われ¹¹⁾、この濃度は本実験の約 0.8 mol% に相当する。しかし、上記の結果のように格子定数の値は極めてわずかに小さくなっているにすぎない。したがって、CaO としては MgO に固溶せず、この格子定数の変化は共存するリン酸塩の影響によるものと推察される。

3.3.3 定温加熱による焼成体の SEM 及び EPMA 観察

まず γ -Ca₂P₂O₇ 3.0 mol% 添加 MgO 試料の 1200°C、5 時間焼成体の SEM 像を図 7 に示す。上記 1200°C 加熱では 3.1 節の DTA 結果から考えて、既に共融物の生成温度以上にある。したがって、生成した液相が MgO 粒子表面、粒界及び粒子間に橋かけ状に固化した状況が観察され。これら固化物によって 3~4 個の MgO 粒子が連結している状態が示されている。

次に 1400°C、5 時間加熱した MgO 単味及び γ -Ca₂P₂O₇ 各種添加 MgO 焼成体の破断面の SEM 像を図 8 に示す。MgO 単味試料ではかなり密に焼結しているが、粒子はかなり大きく、気孔と思われる円形の穴が存在し、それら気孔は主に粒界に存在していることが分る。一方、 γ -Ca₂P₂O₇ 添加試料ではその添加量によってそれぞれかなり異なる SEM 像を示している。各添加試料では、いずれも MgO 単味に比べてその粒子は小さいように思われ、前項のクリスタリットの大きさで述べたように MgO の粒成長を抑えると言う結果を反映している

Fig. 8. Scanning electron micrographs of fractured surface with various γ -Ca₂P₂O₇ contents in the MgO specimens fired at 1400°C for 5 h.

ものと考えられる。0.5 及び 1.0 mol% 添加試料では MgO 単味における円形状の気孔と異なり、粒界にかなり不規則な気孔が観察される。また、3.0 mol% 添加試料では棒状の固化物が見られる。これらは破断面での観察のため液相が粒界層を充てんした後固化したものと考えられる。このことは前節の液相が粒界層に連続して生成するとの考察を支持しているものと思われる。

更に添加剤の分布状況を見た一例として、 γ -Ca₂P₂O₇ 3.0 mol% 添加焼成体 (1400°C、5 h) の EPMA による点分析の結果を図 9 に示す。Mg 原子は 2~3 個の MgO 粒子団塊として一様に分布しており、Ca と P 原子は不規則な帯状を形成して MgO 粒子の回りに局在している

Fig. 9. EPMA photographs of Mg K α , Ca K α , and P K α X-ray images of a polished surface of the MgO specimen with 3 mol% γ -Ca₂P₂O₇ fired at 1400°C for 5 h.

ことが分る。この帯状部分は粒界を示しているものと思われ、上記の結果は Gašić¹²⁾ のリン酸二水素マグネシウムを MgO に添加した場合、その生成物は粒界層に分布している、との結果と一致している。

4. 総 括

$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を 0.1~3.0 mol% の濃度範囲で MgO に添加したときの焼結過程での影響を調べるため、昇温加熱 (室温~1400°C) における膨張収縮率及び定温加熱 (1400°C, 0~5 h) による焼成体のかさ密度を測定した。また、一部の試料についてクリスタリットの大きさ、SEM 像による粒成長及び格子定数の変化を調べた。これらをまとめると次のとおりである。

- 1) 昇温加熱による焼結の最終結果は定温加熱におけるかさ密度の結果とほぼ一致した。
- 2) MgO の焼結挙動は $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の添加量の違いによってかなり異なる。すなわち、0.1 mol% 添加ではほとんど影響を与えないが、0.5 mol% 以上の添加で低温域 (950°~1150°C) で焼結を促進し、高温域 (1200°~1400°C) で抑制した。特に 0.5 及び 1.0 mol% 添加で高温域の抑制傾向が大であり、3.0 mol% 添加は 1.0 mol% 添加より収縮率及びかさ密度とも大であった。
- 3) $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の添加はすべての濃度で高温域 (1200°~1400°C) において、MgO の粒成長を抑制した。
- 4) MgO の格子定数は添加量の増加につれて、極め

てわずかに低下するだけであった。

5) 上記の MgO の焼結挙動は MgO と $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ との反応生成物 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 及び $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ の生成とその生成量に影響される。特にこれらに基づく液相の生成 (約 1200°C) によって MgO の粒成長が抑制されることが分った。

謝 辞 本実験に協力された本学理工学部 化学科学生・岩崎則之君及び辛 有明君に感謝致します。

(1981 年 11 月、日本化学会第 3 回無機リン化学討論会にて講演)

文 献

- 1) 浜野健也, セラミックス, **7**, 231-42 (1972).
- 2) 鷲尾重昭, 耐火材料, No. 125, 7-21 (1977).
- 3) F.A. Barr, T.S. Montgomery and R.A. Long, *Ceram. Age*, **81**, 58-65 (1965).
- 4) 木下真喜雄, 板谷清司, 窯協, **88**, 388-94 (1980).
- 5) JCPDS カード, 9-169.
- 6) JCPDS カード, 11-234.
- 7) JCPDS カード, 25-1373.
- 8) JCPDS カード, 13-404.
- 9) 安藤淳平, 工化, **61**, 310-13 (1958).
- 10) W.D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, **30**, 301-06 (1959).
- 11) 浜野健也, 室山健治, 中川善兵衛, 斎藤勝一, 窯協, **87**, 474-82 (1979).
- 12) M. Gašić and F. Sigulinski, *Ceramurgia International*, **2**, 184-89 (1976).

論 文・Paper

チタン酸バリウム半導体の PTCR 特性に影響を与える要因についての考察

桑 原 誠

(九州工業大学 自然科学科)

ビス (シュウ酸) 酸化チタン (IV) バリウム, $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とし、アンチモン (Sb) あるいはニオブ (Nb) を半導体化元素として用いて調製した多孔質チタン酸バリウム (BaTiO_3) セラミックスで平均粒径 2~5 μm の特定の組織をもつものは 7~8 けたに達する非常に大きな PTCR (正の抵抗温度係数) 効果を示すことが見いだされている。この多孔質材料における PTCR 効果の大きさは、その材料の平均粒径及びち密度 (焼結密度) に対して大きく変動することから、大きな PTCR 効果を示す材料を得るにはその粒径、焼結密度を適当な値とすべくその調製条件を制御する必要がある。特に BaTiO_3 出発粉体中の不純物および粒子径の不均一は焼結粒子の異常粒成長を引き起こし、大きな PTCR 効果を得るための障害となる。ここでは多孔質材料に関する実験結果を基礎に、一般的に BaTiO_3 セラミックスの PTCR 効果の大きさに重大な影響を与えと思われる幾つかの要因、特に添加物や組織の不均一性の観点から、その作用様式について論ずる。

(1982 年 1 月 8 日受付)