Al₂O₃-ZnO 系固体反応速度に対する

Al₂O₃ の集合状態の影響

横山 千鶴・川上 浩・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)

異なった調製履歴をもつ ZnO-Al₂O₃ 系微粉混合物を用いて、ZnAl₂O₄ 生成反応に対する反応工程因子の影響を研究した。

Al₂O₃ の原料として Alcoa A-16 SG (以後 A₁ と呼ぶ)、あるいはそれを粒径約 40 μm の顆粒状に噴霧乾燥したもの (以後 A₂ と呼ぶ)、一方 ZnO の原料として平均粒径約 0.3 μm の試薬 ZnO 微粉 (以後 Z₁ と呼ぶ) あるいはそれを粒径約 82 μm に焼結、造粒したもの (以後 Z₂ と呼ぶ) を用いた。

上記 4 種の原料を組み合わせ、混合方法をかえ、次の 5 種類の ZnO-Al₂O₃ 混合物を調製した。

試料 No	ZnO 原料	Al ₂ O ₃ 原料	混合方法
I	Z ₂	A ₂	V型混合機
II	Z ₁	A ₂	V型混合機
III	Z ₁	A ₁	らいかい混合
IV	Z ₁	A ₁	湿式らいかい混合
V	Z ₁	A ₁	振とう混合

800°~1200°C で試料を加熱し、反応率を温度及び組成の関数として測定した。また走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びエネルギー分散型 X 線アナライザー (EDX) による微細構造の観察及び分析を行った。

ZnAl₂O₄ の生成率は、試料中の微粒 Al₂O₃ が集合体を形成している試料 I あるいは II の場合、

$$\alpha = \left(\frac{S_0}{\text{ZnO あるいは Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} \right) f(t) \cdot \sqrt{k' t} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}}$$

で表われ、次の 4 つの因子により変化することが分った。

(1) (S_0/ZnO あるいは Al_2O_3 のモル数): 単位量の ZnO あるいは Al_2O_3 当たりの反応物集合体間の初期接触面積。

(2) $f(t)$: 初期接触面積に対する反応面積の割合。

(3) x : Al_2O_3 集合体の周りに生成した ZnAl_2O_4 層の厚さで、 $x^2 = k' \cdot t$ に従って成長する。 k' は試料の組成に存在しない。

(4) d_{ZA}/M_{ZA} : ZnAl_2O_4 の式量に対する Al_2O_3 集合体中に生成した ZnAl_2O_4 の密度の比。

(1983 年 3 月 28 日受付)

Effect of Agglomeration of Al₂O₃ on the Solid State Reaction between Al₂O₃ and ZnO

Chizuru YOKOYAMA, Hiroshi KAWAKAMI, Minoru HASHIBA,

Eiji MIURA, Yukio NURISHI and Taizo HIBINO

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University)
1-1, Yanagido, Gifu-shi 501-11

The effect of processing factors on the formation of ZnAl_2O_4 was studied for ZnO-Al₂O₃ fine powder mixtures with different preparation histories. Alcoa A-16 SG alumina designated as A₁ and its spray dried granules of 40 μm in average size, A₂, fine zinc oxide reagent powder of 0.3 μm in average size, Z₁, and its sintered granules of 82 μm in

average size, Z_2 were used as starting materials. The following five $ZnO-Al_2O_3$ mixtures were prepared with different combinations of the starting materials by various mixing methods.

Sample No.	ZnO powder	Al_2O_3 powder	Mixing Method
I	Z_2	A_2	with V-shell blender
II	Z_1	A_2	with V-shell blender
III	Z_1	A_1	by dry pestling for 1 h
IV	Z_1	A_1	by wet pestling for 1 h
V	Z_1	A_1	by shaking with glass beads for 1 h

Samples were heated at a temperature between 800°C and 1200°C and the extent of the reaction was measured as a function of heating temperature and composition of mixtures. Microstructure was observed by SEM and analysed by EDX.

The extent of $ZnAl_2O_4$ formation for the samples I and II in which fine alumina particles formed agglomerates was expressed as

$$\alpha = \left(\frac{S_0}{\text{Moles of ZnO or } Al_2O_3} \right) f(t) \cdot (k't)^{1/2} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}}$$

with the following four factors.

(1) $S_0/(\text{Moles of ZnO or } Al_2O_3)$: the initial contact surface area of the agglomerated reactants at $t=0$ per unit mole of ZnO or Al_2O_3 .

(2) $f(t)$: the ratio of averaged reacting surface area at a time t to initial contact surface area.

(3) x : the thickness of reaction layer formed on Al_2O_3 agglomerates. The layer growth was expressed by the equation, $x^2 = k't$ and k' was constant for different compositions of the reaction mixtures.

(4) d_{ZA}/M_{ZA} : the ratio of the density of $ZnAl_2O_4$ formed on Al_2O_3 agglomerates to the formula weight of $ZnAl_2O_4$.

Jander's plot of $\alpha-t$ curves for the samples I and II gave the kinetic constants with low activation energies which agreed with the activation energies of the diffusion process controlling the growth rate of $ZnAl_2O_4$ layer formed on Al_2O_3 agglomerates, and the agglomerates reaction model was valid for the samples I and II. On the other hand, Jander's rate constants for the samples III, IV and V in which fine alumina particles well dispersed into ZnO powder gave higher activation energies than those for samples I and II which have a tendency to approach to the activation energy for the volume diffusion of Zn^{2+} in $ZnAl_2O_4$ layer formed in dense Al_2O_3 . It was stressed that the dispersion of alumina particles is important for the characterization of $ZnAl_2O_4$ formation process from the mixtures of fine alumina and zinc oxide powders.

[Received March 28, 1983]

Key-words: Zinc aluminate, Alumina, Zinc oxide, Kinetics, Microstructure, Processing factor, Inhomogeneous state, Powder reaction

1. 緒 言

一般に粉末固体反応の反応率 α -反応時間 t 曲線は、再現性に乏しく、比較しうる定量的データを得ることは大変困難である^{1)~8)}。

$ZnO-Al_2O_3$ 系 $ZnAl_2O_4$ 生成粉体反応についても、Jander 模型⁴⁾あるいは、その改良式^{5)~8)}を適用して考察した結果、反応は $ZnAl_2O_4$ 層内の Zn^{2+} の拡散が律速過程であるとした多くの報告があり、一致しているが^{9)~20)}、その速度定数の大きさ、並びに活性化エネルギー値は広範なばらつきを示している^{19), 20)}。

このように再現性の乏しい理由は、粉末固体反応が反応に至るまでに多くの工程 (Process) を経ること、その一つ一つが反応にどのような影響を及ぼすかが明らかにされていないことによっている^{1)~8)}。Jander は反応工程因子が速度定数及び活性化エネルギーに影響を及ぼす

ことを指摘したが、十分な説明はなされなかった²¹⁾。

著者らは、反応に至るまでの一つ一つの工程を反応工程因子 (Processing factor) として、それらが $ZnO-Al_2O_3$ 系の $ZnAl_2O_4$ 生成粉体反応にどのような影響を与えるかを解明することを目的として研究を行ってきた。その結果、 $ZnAl_2O_4$ 生成反応は使用する原料によって少なくとも次のような二つの異なった $ZnAl_2O_4$ 生成機構の寄与があることを指摘した。

第1は、反応に粒径約 10 μm 以上のち密な Al_2O_3 粗粒を原料に使用した場合である。 $ZnAl_2O_4$ はち密な Al_2O_3 粒子中に生成する $ZnAl_2O_4$ 層を Zn^{2+} が体積拡散する過程を律速段階として生成し、その拡散係数の活性化エネルギー値は、85.4 kcal/mol であった¹⁹⁾。

Al_2O_3 粗粒と ZnO 微粒の反応では、このような体積拡散機構に基づいて、不均一な混合状態を含む広い組成

域の混合試料について、 α - X_Z (混合物中の ZnO のモル分率で表した組成)、 α - t 曲線を定量的に呈式化可能なことを報告した¹⁸⁾。Jander 模型はこのようないち密な Al_2O_3 中に生成する $ZnAl_2O_4$ 層の成長を支配する体積拡散機構を基にして組み立てられたものであり、以後体積拡散模型と呼ぶこととする。

第2は、反応に粒径約 $10\ \mu m$ 以下の微粒 Al_2O_3 を原料とした場合である。あらかじめ微粒 Al_2O_3 を噴霧乾燥により造粒し顆粒としたものを用いて混合試料を調製した場合、生成する $ZnAl_2O_4$ 層は微粒 Al_2O_3 集合体中に生成するため微粒 $ZnAl_2O_4$ からなる集合体で、 $ZnAl_2O_4$ 層の成長を支配する拡散の係数は低い活性化エネルギーを与え、その結果 Jander の速度定数の見掛けの活性化エネルギー値も、低い値となることを示した^{19), 20)}。このような微粒 Al_2O_3 集合体中に生成する $ZnAl_2O_4$ 層の成長は微粒 $ZnAl_2O_4$ 集合体中の拡散によって支配されており、Jander の前提としたような体積拡散の模型と異なるので、これを集合体反応模型と呼ぶことにする。

通常微粒 Al_2O_3 集合体は、なんらかの凝集力が働いて形成されたものであれば集合体と言わずに凝集体と呼ぶのが適当と思われる。しかし、特に凝集力が働いていなくとも混合方法により分散が不十分なために生成した集合体でも同じ結果を与えるので、本論文では凝集体という言葉の代わりに集合体という言葉を用いることとする。

ZnO- Al_2O_3 系の両反応原料に、粒径がおおよそ $10\ \mu m$ を境として、これより小さい微粉を用いた場合に生じる混合状態の不均一な微細構造は、粉体反応の再現性に大きな影響を与えている。この不均一な系の反応速度を定量的に表す際に必要な因子を解明することは、最も複雑で困難な問題であるが、粉体の反応速度に関する再現性のあるデータを得るために是非必要である。

本論文では、微粒の Al_2O_3 あるいは ZnO をそのまま、又は噴霧乾燥、仮焼、ふるいわけによる整粒等の造粒操作を行ったものを反応原料とし、混合方法を変えて種々の混合状態の不均一を含む試料を調製した。これらの試料を $800^\circ\sim 1200^\circ C$ で加熱したものについて走査型電子顕微鏡 (SEM) により微細構造を観察した。それらの観察から、 α - X 曲線、 α - t 曲線を定量的に表すにはどのような因子を考慮すべきかを広い混合組成域で観察し、一知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 反応原料

反応に使用した Al_2O_3 は、アルコア社製 Alcoa A-16 SG (平均粒径 $0.5\ \mu m$ 以下) をそのまま、あるいは 1.6% PVA 溶液に懸濁、噴霧乾燥させ造粒した平均粒径 $40\ \mu m$ の顆粒状のものである。以後それぞれを原料

粉 A_1 , A_2 と呼ぶ。

ZnO は、粒径約 $0.3\ \mu m$ のキシダ化学製試薬特級品をそのまま、あるいは $1000^\circ C$ が約 1 時間仮焼、粉碎したものをふるいわけ、 $(-300, +400)$ メッシュの粒度帯のものを使用した。以後それぞれを原料粉 Z_1 , Z_2 と呼ぶ。

2.2 試料の混合と成形

Al_2O_3 , ZnO 原料粉を所定の組成になるようひょう取し、次のような I~V までの 5 種類の混合試料を調製した。

(I) 原料粉 A_2 と Z_2 を種々の組成になるようひょう取し、V 型混合機で 1 時間乾式混合したもので、以後試料 I と呼ぶ。

(II) 原料粉 A_2 と Z_1 を種々の組成になるようひょう取し、V 型混合機で 1 時間乾式混合したもので、以後試料 II と呼ぶ。

(III) 原料粉 A_1 と Z_1 を等モルずつひょう取し、らいかい機に 1 時間らいかい混合したもので、以後試料 III と呼ぶ。

(IV) 原料粉 A_1 と Z_1 を等モルずつひょう取し、全試料粉 $10\ g$ に対し水 $20\ ml$ を加えて湿式で 1 時間らいかい混合したもので、以後試料 IV と呼ぶ。

(V) 原料粉 A_1 と Z_1 を等モルずつひょう取し、ガラス球とともにプラスチック容器に入れ、振とう器を使用して 1 時間振とう混合したもので、以後試料 V と呼ぶ。

試料 I, II は Al_2O_3 が造粒した顆粒を最小単位として混合しており、原料 III~V では、原料を造粒処理せず、粉自身の凝集力と、異なった混合方法による分散力の違いが異なった Al_2O_3 の分散状態を試料中に生じている。試料中に Al_2O_3 がよく分散した部分があると同時に、また大きな集合体として不均一の著しい部分のあるのが特徴である。

試料の成形には、混合試料の $500\ mg$ を直径 $10\ mm$ の金型にとり、 $255\ kg/cm^2$ の成形圧で成形し圧粉体とした。

2.3 試料の加熱と反応率の測定

あらかじめ所定の温度 ($800^\circ\sim 1200^\circ C$) に保った炭化ケイ素電気抵抗炉中に試料圧粉体をそう入し、所定時間 ($0.5\sim 50$ 時間) 加熱後、空气中で放冷した。

反応率の測定には化学分析法を用いた。すなわち、試料 $50\ mg$ をひょう取し、 $2\ N\ HCl$ で未反応 ZnO を溶出し、残渣を分別分離後、 $pH\ 10$ に調整、EBT を指示薬として、 $1/100\ M$ EDTA 溶液で滴定することにより、未反応 ZnO 量を定量し、反応率は計算で求めた。

前報で述べたと同様に¹⁸⁾、ZnO と Al_2O_3 の組成比が異なる試料では $ZnAl_2O_4$ の最大生成量が混合物中の ZnO と Al_2O_3 のうちの少ない方の成分により規定される。したがって、生成率 α は混合試料中の ZnO のモル分率 X_Z が

$X_Z < 0.5$ のとき

$$\alpha = \frac{\text{生成した ZnAl}_2\text{O}_4 \text{ の全モル数}}{\text{試料中の ZnO の全モル数}} \quad (1)$$

$X_Z > 0.5$ のとき

$$\alpha = \frac{\text{生成した ZnAl}_2\text{O}_4 \text{ の全モル数}}{\text{試料中の Al}_2\text{O}_3 \text{ の全モル数}} \quad (2)$$

と定義した。

3. 結果及び考察

3.1 微粒 Al_2O_3 集合体を含む系における ZnAl_2O_4 生成速度——集合体反応模型——と混合組成による変化

3.1.1 ZnAl_2O_4 生成率 α -混合組成 X_Z 曲線

本項では微粒 Al_2O_3 を噴霧乾燥により造粒し、平均粒径 $40.0 \mu\text{m}$ の顆粒にした原料粉 A_2 と、微粒 ZnO を仮焼とふるいわけにより平均粒径 $84.2 \mu\text{m}$ に整粒した原料粉 Z_2 あるいはそのままの原料粉 Z_1 のいずれかを使用し、組成の異なる混合試料 I, II を調製した。これら試料 I, II を用いた場合の試料中の微細構造に現れる混合状態の不均一の構造の相違と、 ZnAl_2O_4 生成反応への影響を調べた。

試料 I 及び II を、 1100°C で 30~1200 分間加熱した場合の ZnAl_2O_4 の生成率 α -混合組成 X_Z 曲線を、それぞれ図 1 (a) 及び (b) に示した。

混合試料 I 及び II, いずれの場合も、 α - X_Z 曲線は $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ の等モル付近に極小値をもつ曲線を示した。また、 ZnO を仮焼処理した試料 I の場合は試料 II の場合と比較して $X_Z=0.11$ あるいは $X_Z=0.88$ の両端の組成での α 値は低い値を与えた。これは ZnO , Al_2O_3 をそれぞれ造粒したことによる粒径の増大による反応面積の減少によっている。

一方、 ZnO を仮焼処理しない試料 II の場合は、 α - X_Z 曲線の X_Z の両端組成における α 値は高いが、これに比べて、 α - X_Z 曲線の極小値の相対的低下が著しい。また、加熱時間が長い場合、 α - X_Z 曲線において X_Z が 0.6~0.7 の領域で別の極小点が認められた。

3.1.2 ZnAl_2O_4 生成率 α -加熱時間 t 曲線

3.1.1 項で述べた試料 I, II の ZnAl_2O_4 生成率の測定結果を α - t 曲線の形にプロットし、それぞれ図 2 (a) 及び (b) に示した。

これらの曲線を Jander プロットすると時間の経過とともに初期こう配をもつ直線から負にずれる傾向を示した。この傾向は ZnO を仮焼による前処理造粒操作をせずに調製した混合試料 II において一層顕著である。図 2 (b) の α - t 曲線は拡散律速機構に基づく Jander 模型の成立する場合の放物線型の曲線と異なり、加熱時間が長くなるにつれて反応速度の低下が著しく、ほとんど反応が停止の形に近い状態も観測される。

3.1.3 試料 I の不均一微細構造が ZnAl_2O_4 生成率 α の変化に与える影響——集合体の接触表面積と反応層の厚さを含んで呈式化した ZnAl_2O_4 生成率 α の表現——集合体反応模型

図 3 は種々混合組成 X_Z をもつ試料 I を 1100°C で 20 時間加熱した試料の微細構造写真である。

試料 I は ZnO が仮焼によって固く焼結した粒子であり、 Al_2O_3 は微粉の噴霧乾燥によるやわらかい顆粒である。

試料中の原料粉の充てんの特徴をみると、 $X_Z < 0.5$ の領域では、圧縮、充てんされた Al_2O_3 顆粒集合体の中に固い ZnO 焼結粒子が分散している。 ZnAl_2O_4 は

Fig. 1 The variation of rate of ZnAl_2O_4 formation with molar composition of the reaction mixture at 1100°C .

(a) : For the sample I, (b) : For the sample II

Fig. 2 The rate of ZnAl_2O_4 formation at 1100°C as a function of firing time for the samples with different compositions.
(a) : For the sample I, (b) : For the sample II

Fig. 3. Microstructures of the sample I fired at 1100°C for 20 h for various compositions (bars = $80\ \mu\text{m}$).

(a) : $X_Z = 0.11$, (b) : $X_Z = 0.33$, (c) : $X_Z = 0.66$, (d) : $X_Z = 0.88$

ZnO 粒子の周りの Al_2O_3 顆粒中に層をなして形成されている。加熱時間の長い試料では ZnO の周りに空げきを生じ接触が不完全な状態となっている (図 3 (a) 中 resin と書かれた部分は、この空げきに含浸固定に用いた樹脂が含浸固化したものである)。しかし、 ZnAl_2O_4 層は成長を続けており、 ZnAl_2O_4 の一方の界面まで、

ZnO が気相を通して移動していることを示している。

図 3 (a) のように、 X_Z が小さいほど ZnO の分散がよく個々の ZnO の周りに理想的に反応層が形成されている。これに対して X_Z が大きくなるにつれて、図 3 (b) のように ZnO 粒子が接近し、 ZnO 粒子の周りが一部他の ZnO 粒子にさえぎられて反応層が形成されず、 ZnO 粒子 1 個当たりの反応面積が減少していることが分る。一方図 3 (c) 及び (d) に示した $X_Z > 0.5$ の領域では、固い ZnO 焼結粒子の間に Al_2O_3 顆粒の集合体に変形、圧縮、充てんされ Al_2O_3 の集合状態が変化している。そして (d) から (c) のように X_Z が減少するにつれ、大きな Al_2O_3 集合体を形成している。反応層はこれら Al_2O_3 集合体の ZnO との接触面から内部へ向って成長している。

各組成の試料の反応層の厚さをみるとほぼ組成に依存せず同一の厚さに成長していることが分る。図 4 (a) は種々組成の試料 I の反応層の厚さ x の成長速度を目標った結果を示す。試料 II の結果も合わせて図 4 (b) に示した。いずれの組成においても (3) 式

$$x^2 = k' \cdot t \quad (3)$$

Fig. 4. Growth rates of ZnAl_2O_4 layer formed around Al_2O_3 agglomerates at various temperatures for the sample I and II with different compositions.

(a) : For the sample I ;

○ : $X_Z=0.11$, ⊖ : $X_Z=0.33$, ⊙ : $X_Z=0.55$, ⊕ : $X_Z=0.66$, ⊗ : $X_Z=0.88$

(b) : For the sample II ;

○ : $X_Z=0.22$, ⊖ : $X_Z=0.44$, ⊙ : $X_Z=0.55$, ⊕ : $X_Z=0.88$

の関係を満して成長している。著者らは先に $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等モル混合試料を用いて関係式 (3) 式が成立することを示したが²⁰⁾、この関係式は $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の広い混合組成域でも成立することが分った。更に k' は X_Z に依存せずほぼ一定である。したがって、緒言で述べた集合体反応模型の形式を X_Z の広い組成域で適用できる。すなわち、(1), (2) 式で定義した ZnAl_2O_4 の生成率 α は x を用いて、(4), (5) 式で表すことができる。

$X_Z < 0.5$ の場合

$$\alpha = \frac{1}{\text{ZnO のモル数}} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \int_0^x S dx$$

$$= \frac{\bar{S}}{\text{ZnO のモル数}} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \cdot x \quad (4)$$

$X_Z > 0.5$ の場合も同様に

$$\alpha = \frac{\bar{S}}{\text{Al}_2\text{O}_3 のモル数} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \cdot x \quad (5)$$

ただし、 $\bar{S}$ は $\bar{S} = \int_0^x S dx / \int_0^x dx$ で定義され、反応層が x まで成長する際、 ZnO と Al_2O_3 の間の反応面積の平均値を表す。 x は Al_2O_3 集合体中に生成する ZnAl_2O_4 層の厚さ、 d_{ZA} は Al_2O_3 顆粒集合体中に生成する ZnAl_2O_4 層の密度で、本取り扱いの範囲で d_{ZA} は一定と仮定、 M_{ZA} は ZnAl_2O_4 の式量である。 S の

大きさが初期接触表面積 S_0 とあまり変わらないときは (4), (5) 式は次の (4)', (5)' 式となる。

$$\alpha = \frac{S_0}{\text{ZnO のモル数}} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \cdot x \quad (4)'$$

$$\alpha = \frac{S_0}{\text{Al}_2\text{O}_3 のモル数} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \cdot x \quad (5)'$$

ZnAl_2O_4 層の厚さ x の成長は、先に述べたように試料の混合組成 X_Z に依存しないので、 $\alpha-X_Z$ 曲線の変化は、 $X_Z < 0.5$ の領域で単位量 ZnO 当たりの反応面積の大きさの平均値、 $\left(\frac{\bar{S}}{\text{ZnO のモル数}}\right)$ 、 $X_Z > 0.5$ の領域では単位量 Al_2O_3 当たりの反応面積の大きさの平均値、 $\left(\frac{\bar{S}}{\text{Al}_2\text{O}_3 のモル数}\right)$ により変化する。

$X_Z < 0.5$ の領域では X_Z の増加に伴って α が減少した。これは図 3 (a) 及び (b) で示したように、 X_Z が増加するにつれて、 ZnO 粒子同士の接触により ZnO 粒子 1 個当たりの反応面積の平均値 $\left(\frac{\bar{S}}{\text{ZnO のモル数}}\right)$ が減少したためである。この領域では、仮焼により固く焼結した ZnO 粒子の形態が混合試料中でも保存され、その接触の仕方が反応面積の平均値、 $\left(\frac{\bar{S}}{\text{ZnO のモル数}}\right)$ に影響を与えている。 $X_Z > 0.5$ の領域では、 X_Z が減少するにつれて α が減少した。これは図 3 (c) 及び (d)

にみられるように、 X_Z の減少につれて Al_2O_3 集合体が形成され、そのために単位量 Al_2O_3 当たりの ZnO と Al_2O_3 の平均の接触面積、 $\left(\frac{\bar{S}}{Al_2O_3 \text{ のモル数}}\right)$ が小さくなったためである。 $X_Z < 0.5$ では固い ZnO 粒子の形状の効果がみられた。これに対して、 $X_Z > 0.5$ の領域では Al_2O_3 粒子集合体内における噴霧乾燥 Al_2O_3 原料顆粒の形状は ZnO 粒子間げきへ圧縮充てんされる際に消失し、反応に影響を与えていない。

3.1.4 試料Ⅱの不均一構造が $ZnAl_2O_4$ 生成率 α の変化に与える影響——反応表面積の時間変化の考察

本項では、 Al_2O_3 原料に微粒 Al_2O_3 を噴霧乾燥した原料粉 A_2 を使用し、 ZnO は仮焼、造粒等の操作をせず微粉の原料粉 Z_1 をそのまま用いて調製した組成の異なる混合試料Ⅱの微細構造と反応率 α の関係を検討した。

図 5 (a)～(d) は、試料Ⅱの未加熱混合物の微細構造、(e)～(h) は、それぞれを $1100^\circ C$ で 20 時間加熱した試料の微細構造を示している。

ZnO 粉末は、仮焼、ふるいわけなどの造粒操作をしていないため、相対的に Al_2O_3 顆粒よりもやわらかく、成形の際 Al_2O_3 顆粒の間げきへ圧縮、充てんされる傾向が認められる。このため、微細構造では Al_2O_3 原料顆粒の形状が保たれ、 ZnO 粉末の方が圧縮、変形されている。

$X_Z < 0.5$ の領域では、 ZnO は細かく分散した部分と、極端に大きな凝集体を形成した部分がある。例えば、図 5 (a) の未加熱試料中で、 ZnO がよく分散している部分は、 ZnO 、 Al_2O_3 の境界相を判別できないほどであるが、加熱すると、 $ZnAl_2O_4$ 層が細かく分散した ZnO 相を中心として外側へ向かって成長した模様が判別

Fig. 5. Microstructures of green and fired compacts of the sample II with different compositions (bars=80).

Green ; (a) : $X_Z = 0.22$, (b) : $X_Z = 0.44$
 (c) : $X_Z = 0.55$, (d) : $X_Z = 0.88$
 Fired ; (e) : $X_Z = 0.22$, (f) : $X_Z = 0.44$
 (g) : $X_Z = 0.55$, (h) : $X_Z = 0.88$

できる (図 5 (e) の A)。

図 5 (a) と比較して (b) に示したように X_Z が増すにつれ, ZnO 相の分散が不十分なため大きな集合体が増加している。このため, ZnO 単位量当たりの Al_2O_3 の接触面積が減少する。 X_Z の増加に伴う α の減少はこのためと思われる。

次に, 試料 II の特徴として, 加熱時間の経過に伴う反応面積の著しい減少がある。例えば $X_Z < 0.5$ の領域で, 混合物の不均一構造中にある ZnO 集合体の著しい粒度の違いがみられ, 図 5 (e) の B に示したように加熱時間が長くなるにつれて細かく分散した ZnO から反応が完結, 消耗するので, Al_2O_3 との反応面積が次第に減少する。試料 I の場合, $X_Z < 0.5$ の領域で X_Z が増え ZnO 相が増加するに伴い, ZnO 相の周りに生成する ZnAl_2O_4 は ZnO 相を中心に外側へ向かって成長するため, お互いに反応層が重なり合い加熱時間が経過するとともに反応面積が減少する傾向がみられたが (図 3 (b)), 試料 II の場合は ZnO の凝集力が強く, 混合状態が不均一で大きな集合体が形成されるため, 反応層の成長に伴って起こる重なり合いは比較的少ない (図 5 (b))。

$X_Z > 0.5$ の領域では, ZnO が仮焼していないやわらかい微粉ゆえ ZnO 相の中に Al_2O_3 原料の顆粒がその粒形を保って分散している。図 5 (d) に示したように, $X_Z = 0.88$ ではほぼ完全に原料の Al_2O_3 顆粒を単位として分散している。また, 反応層は Al_2O_3 の各顆粒の表面から内部に向かって一様に成長している (図 5 (h))。この組成では原料 Al_2O_3 顆粒に粒度分布があるため, 加熱時間の経過に伴い小さい顆粒粒子から反応が完結し, 反応表面積が時間とともに減少していく。次に図 5 (d) と比較して (c) のように X_Z が減少すると, Al_2O_3 顆粒が集合体を形成しているのがみられる。これは試料 I の考察で述べたと同様, (5) 式中の Al_2O_3 単位量当たりの反応面積の減少に相当し, α - X_Z 曲線において ZnAl_2O_4 の生成率が X_Z の減少とともに減る原因と考えられる。また ZnO はやわらかく凝集しやすいため, 大きな凝集体を形成した部分と, Al_2O_3 顆粒間げきへ薄

く層状に圧縮変形して充てんされている部分が認められる。加熱初期において, Al_2O_3 顆粒の周りの薄い ZnO 相は反応により消失し, 反応面積が大きく減少し, 後に比較的大きな ZnO 集合体と, 中心部に未反応 Al_2O_3 を含む Al_2O_3 顆粒の集合体が残る。

図 6 は試料 II の $X_Z = 0.77$ の未加熱試料及び 1100°C で 3 時間加熱した後の微細構造写真である。 Al_2O_3 を囲んでいた薄い ZnO 相は反応により消失し, 周りに ZnAl_2O_4 層をもち内部に未反応 Al_2O_3 を残した Al_2O_3 顆粒の集合体及び ZnO の大きな凝集体からなる微細構造を示し, 反応面積が減少しているのが分る。

図 1 (b) において, 加熱時間が長くなるにつれて, $X_Z = 0.77$ で新たな極小の生じることを述べた。これは, 図 2 (b) で示したように, $X_Z = 0.66$ と $X_Z = 0.77$ での α - t 曲線を比較すると, 反応初期においては $X_Z = 0.77$ の α - t 曲線の方が比較的反応の進行が速やかなのに比べ, 時間の経過に伴って逆に反応速度が低下し, 反応の進行が遅れたことによっている。その理由は, 反応時間の経過に伴う反応面積の減少によって説明できる。次項でその詳細を述べる。

3.1.5 反応面積の時間変化を考慮した集合体反応模型

ZnAl_2O_4 の生成率 α は加熱時間の経過に伴って反応表面積 S が変わる場合, $\bar{S}$ も時間の関数となり, (4), (5) 式に代わって, 次の (6), (7) 式を適用するのが妥当と思われる。

$X_Z < 0.5$ の領域

$$\alpha = \frac{S_0 \cdot f(t) \cdot x \cdot d_{ZA} / M_{ZA}}{\text{ZnO のモル数}} = \frac{S_0}{\text{ZnO のモル数}} \cdot f(t) \cdot x \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \quad (6)$$

$X_Z > 0.5$ の領域

$$\alpha = \frac{S_0 \cdot f(t) \cdot x \cdot d_{ZA} / M_{ZA}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} = \frac{S_0}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} \cdot f(t) \cdot x \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \quad (7)$$

ただし, $\bar{S} = S_0 \cdot f(t)$ で, S_0 は $t=0$ における初期接

触表面積, $f(t)$ は初期接触面積に対する時刻 t における反応表面積の平均値の割合である。

α について, (3) 式から反応層の厚さ x の成長が $\sqrt{t}$ に比例し, 反応表面積の平均値 $\bar{S}$ の時間変化がなく $f(t)=1$ とみなせる場合の理想曲線を $\alpha_0(t)$ とすれば, $\alpha_0(t)$ は (8) 式で与えられる。

$$\alpha_0(t) = \left(\frac{S_0}{\text{ZnO 又は Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} \right)$$

Fig. 6. Microstructures of the sample II at $X=0.77$ (bar=80 μm).
(a) : Green, (b) : Fired at 1100°C for 3 h

$$\cdot \sqrt{k'} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}} \cdot \sqrt{t} \quad (8)$$

(8) 式の中の $\sqrt{t}$ の係数は、 α - t 曲線の $t \rightarrow 0$ における初期こう配に等しいとして決定できる。このようにして決定された係数を用いて α_0 - t 曲線を描き、任意の時刻 t で α_0 に対する α の比を求めると、(9) 式のように任意の時刻の $f(t)$ 値を決定することができる。

$$f(t) = \frac{\alpha(t)}{\alpha_0(t)} = \frac{\left(\frac{S_0}{\text{ZnO 又は Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} \right) \cdot f(t) \cdot \sqrt{k't} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}}}{\left(\frac{S_0}{\text{ZnO 又は Al}_2\text{O}_3 \text{ のモル数}} \right) \cdot 1 \cdot \sqrt{k't} \cdot \frac{d_{ZA}}{M_{ZA}}} \quad (9)$$

図 2 (a) 及び (b) の結果を用いて種々組成 X_Z の試料 I 及び試料 II について、 $f(t)$ - t 曲線を求め、図 7 (a) 及び (b) に示した。

この結果をみると、ZnO を仮焼、造粒した試料 I (図 7 (a)) の場合、 $X_Z < 0.5$ の範囲では $X_Z = 0.11$ の試料の $f(t)$ 値が長時間加熱後にわずかに減少しているものの、ZnO を造粒処理したため比較的小さい。 X_Z が 0.5 に近づくにつれ急激に $f(t)$ 値が低下した曲線を描いており、ZnO 粒子の周りの ZnAl_2O_4 層の成長に伴う反応層の重なりが $f(t)$ 値低下の原因であることを示している。 $X_Z > 0.5$ では、固い ZnO 粒子間へ圧縮、充てんされている Al_2O_3 集合体の粒度分布が $f(t)$ 値を低下させ、特に ZnO 粒子間へ細く分散した $X_Z = 0.88$ において、この影響が大きい。

試料 II に対する $f(t)$ 曲線である図 7 (b) をみると、 $X_Z < 0.5$ の範囲では $X_Z = 0.22$ のように、ZnO が平

均粒径の大きい凝集体を形成している $X_Z = 0.33$, $X_Z = 0.44$ では $f(t)$ 値の低下は小さい。 $X_Z > 0.5$ の領域では、 $X_Z = 0.88$ で最も $f(t)$ 値の低下が著しい。これは原料 Al_2O_3 顆粒が、 $X_Z = 0.88$ で最もよく分散しているが、 Al_2O_3 顆粒に粒度分布があるため、 Al_2O_3 顆粒の小さい粒子から反応が完結するため、反応面積が時間とともに減少することによっている。

これらは、著者らが既に報告した $f(t)$ 値低下の原因と一致し、 $X_Z < 0.5$ では反応率 α が (1) 式のように反応した ZnO の割合で表されるために、 $f(t)$ の変化は ZnO の分散状態に依存し、ZnO を造粒して大きな凝集体粒子とした場合は、反応層の重なりが $f(t)$ 値低下の大きな原因であり、ZnO を造粒せず細かく分散させた系では ZnO 粒子の反応に伴う消耗が $f(t)$ 値低下の原因である。 $X_Z > 0.5$ では、 α が (2) 式のように、反応した Al_2O_3 の割合で表されるため、 $f(t)$ 値の変化は Al_2O_3 の分散状態に依存し、 Al_2O_3 が大きな集合状態を形成した場合は $f(t)$ 値の低下は比較的小さいが、 Al_2O_3 が顆粒を単位としてよく分散した場合は、 Al_2O_3 顆粒の粒度分布の存在により、 Al_2O_3 粒子の反応に伴う消耗が $f(t)$ 値低下の大きな原因である。

次に、3.1.4 項の終わりで述べたように、図 1 (b) の α - X_Z 曲線において t の経過に伴い、 $X_Z = 0.77$ に見掛け上極小値が現れるのは、反応面積の減少による反応速度の低下に原因があることを指摘した。組成 X_Z に対する $f(t)$ 曲線図の 7 (b) をみると、 $X_Z = 0.66$ と $X_Z = 0.77$ の $f(t)$ 曲線は反応初期において $X_Z = 0.66$ より $X_Z = 0.77$ に対する方が高い $f(t)$ 値を示しているのに、時間の経過に伴い急激に $f(t)$ 値が減少し、逆転しており、 $X_Z = 0.77$ の組成の方が反応面積の低下が著しいことを示している。これは、先に指摘したように、 $X_Z = 0.66$

に比べ $X_Z = 0.77$ では時間の経過に伴い反応面積が低下し、 α - X_Z 曲線上の $X_Z = 0.77$ で低い α 値を生じ、見掛け上極小値となる。

3.2 Al_2O_3 集合状態の変化に伴う微細構造の変化と ZnAl_2O_4 生成反応—集合体反応モデルの適用とその適用限界の考察

今まで述べたことにより、 Al_2O_3 原料として微粒 Al_2O_3 を噴霧乾

Fig. 7. The ratio of reaction surface area to the initial contact surface area $f(t)$ as a function of firing time for different compositions of the sample I and II.

燥して調製した Al_2O_3 顆粒を用いて反応を行うかぎり、 ZnO 原料として凝集体を形成しやすい微粒の ZnO をそのまま用いても、あるいは仮焼とふるいわけにより大きな焼結粒子として造粒した ZnO いずれを用いても、生成率 α は (6), (7) 式で表される。したがって α の変化は混合物の組成、混合の不均一、凝集体形成等により生ずる集合体同士の初期接触表面積 S_0 、初期接触表面積に対する反応表面積の比 $f(t)$ 及び反応層の厚さ x 、反応層中の ZnAl_2O_4 の生成密度 d_{ZA} 等の変化を通して表現することができる。更に、混合試料中の不均一構造は単位量 ZnO あるいは Al_2O_3 当たりの S_0 の減少、加熱時間の経過に伴う $f(t)$ の減少として影響を与えること、一方、微粒 Al_2O_3 集合体中で成長する反応層の厚さ x の時間変化は混合組成の影響を受けず、 x は加熱時間の平方根 $\sqrt{t}$ に比例して成長することが分った。

次に、混合試料中の原料の分散状態及び反応層の成長速度に対する混合方法の影響について検討する。

試料ⅢからⅤは、 Al_2O_3 に Alcoa A-16 SG アルミナすなわち原料粉 A_1 を使用、 ZnO は試薬の原料 Z_1 をひょう取し、らいかい混合、湿式らいかい混合、振とう混合等異なった3種の混合方法により調製した不均一微細構造をもつ混合試料Ⅲ、Ⅳ、Ⅴである。

図8は試料Ⅲ、Ⅳ、Ⅴの未加熱圧粉体及び 1000°C で50時間加熱した試料の微細構造を示したものである。いずれの試料とも試料Ⅰ、Ⅱの場合と異なり、造粒処理をしていないので、 ZnO 、 Al_2O_3 が細かく分散した状態から、大きな凝集体として存在する部分まで広範囲の混合状態の不均一な微細構造を形成している。混合の際粉末にせん断応力の働くらいかい混合法を用いて調製した試料Ⅲでは比較的分散がよいが、最大粒径 $10\mu\text{m}$ 前後

の凝集体が多く認められる。試料Ⅳは湿式らいかい法により混合した試料であるが、混合の際に水を添加したことにより微粉の凝集を促進し、かつ粉末へのせん断応力の働きが弱まるものと思われ、試料Ⅲに比べて大きな凝集体を形成し、不均一が助長されている。試料Ⅴは振とう混合により調製した混合試料であるが、乾式で、かつガラス球による衝撃力が粉末に加わるのみで、せん断応力が働かないため、細かく分散した部分及び大きな凝集体を多数含む部分等混合状態は非常に不均一な微細構造を示している。

これらの試料を加熱した場合、大きな Al_2O_3 集合体中には ZnO が拡散して反応層を形成しており、この反応層の厚さ x の2乗は加熱時間に対して直線関係を示し、3.1.3項で観察した Al_2O_3 集合体中への ZnO の拡散による ZnAl_2O_4 層の形成の際と同様の傾向が認められた。

Kingery によれば²²⁾、反応層の厚さ x は、拡散係数 D と

$$\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \approx 3 \quad (10)$$

で与えられるから、反応層の厚さ x を用いて、この反応層の成長を支配している拡散の係数 D を求めることができる。反応層の厚さ D

Fig. 8. Microstructures of green and fired compacts of the samples processed by different mixing method (bars= $80\mu\text{m}$). Green; (a): Sample Ⅲ, (b): Sample Ⅳ, (c): Sample Ⅴ, Fired at 1000°C for 50 h; (d): Sample Ⅲ, (e): Sample Ⅳ, (f): Sample Ⅴ

は(3)式に従って成長するので、(10)式を用いれば(3)式の比例定数 k' は $k'=36D$ と表される。混合物の調製法が異なる試料 I～V の反応層の厚さ x から、(10)式により D を結算した結果をその温度変化として図 9 に、同図から決定した活性化エネルギー値を表 1 に示した。

ZnAl_2O_4 生成粉体反応の活性化エネルギー値として多くの論文で報告されている値は、 α - t 曲線に Jander 式あるいはその修正式を適用し、速度定数 k を求め、その温度変化から決定した見掛けの活性化エネルギー値である。しかし緒言で述べたように、これらの値は広範囲なばらつきを示している^{19), 20)}。

著者らは先に、アルミナ原料として粒径約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以

Fig. 9. Temperature dependence of the diffusion coefficients controlling the growth rate of ZnAl_2O_4 formed around alumina agglomerates in different samples.

(A) ○: The sample I, (B) ●: The sample II, (C) ●: The sample III, (D) ⊕: The sample IV, (E) ⊕: The sample V, (F) ⊖: Reported value and also around dense alumina, (G) □: Reported value in Ref. 20.

Table 1. Apparent activation energy of Jander's rate constants and of the diffusion constants controlled the ZnAl_2O_4 formation reaction in the sample I to V.

Sample No.	Activation energy of Jander's rate constant in kcal/mol	Activation energy of D in kcal/mol
I	35.6	32.3
II	27.5	32.3
III	56.0	27.6
IV	60.2	26.4
V	61.2	26.2

上の粗粒を用いて ZnAl_2O_4 生成反応を行った場合、Jander の速度定数の見掛けの活性化エネルギー値は、 82.6 kcal/mol で、ち密な Al_2O_3 中で成長する ZnAl_2O_4 層の成長を支配する ZnAl_2O_4 中の Zn^{2+} の体積拡散係数 85.4 kcal/mol と一致することを報告した¹⁹⁾。

また、著者らは、微粒アルミナを噴霧乾燥して調製した顆粒状アルミナと、仮焼により平均粒径 $57.5\text{ }\mu\text{m}$ に造粒した ZnO の等モル混合物の反応から、 ZnAl_2O_4 生成反応に対する Jander の速度定数の見掛けの活性化エネルギー値 $40\sim 20.2\text{ kcal/mol}$ が、微粒アルミナの集合体中で生成する ZnAl_2O_4 層の成長速度を支配する拡散の活性化エネルギー値 $42.6\sim 23.2\text{ kcal/mol}$ と一致し、ち密な Al_2O_3 中で成長する ZnAl_2O_4 層の成長を支配する拡散の係数 D の活性化エネルギー値 82.6 kcal/mol より低い値を与えることを示した。

本研究で使用した I～V の試料の等モル混合物の α - t 曲線に Jander 式を適用し、反応初期のこう配から決定した速度定数 k を図 10 に、同図から決定した k の見掛けの活性化エネルギー値を表 1 に併せて示した。

試料 I, II は噴霧乾燥により造粒した Al_2O_3 顆粒を使用しており、Jander の速度定数 k の活性化エネルギー値 35.6 及び 27.5 kcal/mol は、混合試料中にある微粒 Al_2O_3 集合体中への ZnAl_2O_4 層の成長を支配する拡散の係数 D の活性化エネルギー値 32.3 kcal/mol と一致している。また、図中の曲線 F は、先に著者らが同じ噴霧乾燥 Al_2O_3 と平均粒径 $57.5\text{ }\mu\text{m}$ の仮焼、ふる

Fig. 10. Temperature dependence of the Jander's kinetic constants for different samples.

(A) ▲: The sample I, (B) ■: The sample II, (C) ○: The sample III, (D) △: The sample IV, (E) □: The sample V, (F) ●: The reported value in Ref. 20.

いわけにより造粒した ZnO を用いた ZnAl_2O_4 生成反応に対する値として報告したものである。試料 I の結果と比較して ZnO の平均粒径が小さいため見掛け上 k の値は大きな値を示している。しかし表 1 中に示した活性化エネルギー値はいずれの場合とも一致しており、反応が同じ集合体反応形式で進行していることを示している。一方、試料 III~V は D と k の活性化エネルギー値は一致していない。試料 III~V の D 活性化エネルギー値は、不均一な混合状態の中の比較的大きな Al_2O_3 集合体中での ZnAl_2O_4 層の成長速度から求めたものであり、試料 I, II で求めた D の値及びその活性化エネルギー値とほぼ等しい。一方、 k の活性化エネルギー値は約 60 kcal/mol で、同じ試料中の D の活性化エネルギー値に比べて高い値を示し、 ZnAl_2O_4 層中の体積拡散の活性化エネルギー値約 80 kcal/mol^{(9), (10), (15), (23)} に近い値である。

この理由は、 k の値が反応初期の α - t 曲線に Jander 式を適用して求めたものであり、混合物中の比較的分散のよい Al_2O_3 との接触部分で進行する反応が α に寄するため k の活性化エネルギー値が体積拡散模型に近づく傾向を示したと思われる。

以上をまとめると試料 I, II を用いた反応の比較により反応原料の Al_2O_3 として微粒 Al_2O_3 を噴霧乾燥により造粒した顆粒を用いるかぎり、 ZnO は造粒しても、あるいは造粒せずに微粉のまま用いても、 ZnAl_2O_4 生成反応に対する k の活性化エネルギー値は Al_2O_3 集合体中に生成する ZnAl_2O_4 層の成長を支配する拡散の活性化エネルギー値と一致し、集合体反応模型が成立した。

一方、 Al_2O_3 原料として微粉をそのまま造粒せずに使用した場合は、Jander の速度定数 k の活性化エネルギー値と、 Al_2O_3 集合体中に生成する ZnAl_2O_4 層の成長を支配する拡散の活性化エネルギー値は一致せず、集合体反応模型は成立しない。

このことより、集合体反応模型が成立するためには、混合物中の微粒アルミナの状態が、ある大きさ以上の集合体を形成していることが必要条件であると推定される。

謝 辞 本研究は、昭和 57 年度文部省科学研究費補助金(課題番号 No. 56550548)の援助を得て行われたものである。また、反応に使用した噴霧乾燥した Alcoa A-16 アルミナは、Bell Telephone 研究所の D.W. Johnson 氏の御好意により提供されたものである。記して厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) J.A. Pask, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1163-71 (1979).
- 2) M.G. McLaren and W.R. Ott, *Proceedings of the 14th Univ. Conf. on the Ceramic Science*, Ed. by H. Palmour III, R.F. Davis and T.H. Hare, Plenum Press (1978) p. 1-13.
- 3) 山口悟郎, “固体の関与する無機反応”, 第 5 章, 日本化学会編, 東京大学出版会 (1975) p. 87-114.
- 4) W. Jander, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **163**, 1 (1927).
- 5) A.M. Ginstling and B.I. Brounstein, *J. Appl. Chem., USSR (Engl. Transl.)*, **23**, 1327-28 (1950).
- 6) G. Valensi, *Compt. Rend.*, **202**, 309-12 (1936).
- 7) R.E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010 (1961).
- 8) W. Komatsu, *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 504-08 (1952).
- 9) B. Bengtson and R. Jagitsch, *Arkiv Kemi. Mineral. Geol.*, **24 A**, 1-16 (1947).
- 10) R. Lindner and A. Akerstrom, *Z. Phys. Chem.*, [N. F.] Bd. 6, 162-77 (1956).
- 11) F.S. Stone and R. Tilley, “Reactivity of Solids”, Ed. G.M. Schwab, Elsevier (1965) p. 583-95.
- 12) D.L. Branson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 583-95 (1965).
- 13) 山口 悟郎, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **15**, 371 (1969).
- 14) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日化, 1443 (1973).
- 15) T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **415**, 175-84 (1975).
- 16) T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **423**, 180-84 (1976).
- 17) S. Ramachandran, A. Baradarajan and M. Satyanarayana, *Mater. Sci. & Eng.*, **20**, 63-70 (1975).
- 18) 福原裕治, 鈴木栄一, 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 窯協, **91**, 281-89 (1983).
- 19) 中山鐘盛, 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 窯協, **88**, 394-400 (1980).
- 20) 川上 浩, 岡田 肇, 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 窯協, **90**, 642-48 (1982).
- 21) W. Jander and E. Hoffman, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **202**, 135 (1931).
- 22) W.D. Kingery et al., “Introduction to Ceramics”, 2nd ed., John Wiley & Sons Publ. Co. (1976) p. 224.
- 23) K. Koumoto, T. Matsubara, M. Takata and H. Yanagida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 386-89 (1979).