ZrOCl₂ · 8H₂O および Si(OC₂H₅)₄ からの

ジルコン系粉末の合成[†]

管 野 善 則* 鈴 木 正**

Preparation of Zircon Powders from ZrOCl₂ · 8H₂O and Si(OC₂H₅)₄

by

Yoshinori KANNO* and Tadashi SUZUKI**

Zircon powders were prepared by means of a sol-gel method from an equimolar mixed solution of Si(OC₂H₅)₄ and ZrOCl₂ · 8H₂O dissolved by hot ethanol, and the crystallite growth and phase change in the powders caused by heat treatment were investigated. The formation mechanism and the thermal-decomposition temperature of zircon powders were discussed on the basis of X-ray diffractometry. The results obtained are as follows:

(1) The starting temperature of zircon formation in the as-dried powders without grinding treatment was ca. 1500°C and the rate of formation was very slow. On the other hand, the formation of zircon was accelerated by the grinding treatment of the as-dried powders (the starting temperature was ca. 1200°C), and especially the formation reaction was remarkably promoted in the temperature range of 1300~1450°C with the aid of "Hedvall effect" induced by the crystallization of amorphous silica.

(2) It was considered that the promotion effect of zircon formation by grinding was attained by the breakdown of siloxane polymers. The formation of zircon took place via the solid-state reaction of tetragonal ZrO₂ and SiO₂, and silica changed its phase from amorphous (lower temperature) to transition and then to crystal-like (higher temperature) with heat-treatment temperature.

(3) It was pointed out that the thermal decomposition temperature of high purity zircon was higher than that reported in literature (1676°C).

Key words: Zircon, Si(OC₂H₅)₄, ZrOCl₂ · 8H₂O, Grinding effect, Sol-gel method

1 緒 言

ジルコン (ZrSiO₄) は天然宝石ヒヤシンスとして知られ、工業用原料としては深成岩中の副成分鉱物として産出し、我が国では、オーストラリア、中国等からの輸入に頼っているのが現状である。しかし、天然産ジルコニアは種々の不純物を含み、さらに粉碎による微細化工程を経た粉末には、不純物が混入しジルコンセラミックスの諸機能を引き出す際の障壁となっている。

ZrSiO₄ は熱膨張係数が小さく、耐摩耗性に優れ、熱衝撃抵抗性が大いことが特長として挙げられるが、これらの優れた特性を十分に引き出すためには必然的に高純度な粉末を合成することから出発する必要がある。人工的に合成するには、1450~1500°C の温度を要するとされ、三浦らは、ジルコニア (ZrO₂) とシリカ (SiO₂) からの ZrSiO₄ に生成するフッ化ナトリウムおよび酸化マンガンの同時添加の効果について

報告している。また、門側ら³⁾ はケイ酸エチル (Si(OC₂H₅)₄) とオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl₂ · 8H₂O) 水溶液に遷移金属元素を含む水溶液を添加した混合溶液から、ゾル-ゲル法によりジルコンの合成を試み、低温合成に有効な元素の探索を行っている。しかし、触媒作用的な意味あいでの第三成分を添加していないゾル-ゲル法によるジルコンの合成については依然として不明の点も多く、高性能ジルコンセラミックス作製の観点からより基礎的知見を得ることが必要とされる。

本研究では、エタノールを溶媒とした ZrOCl₂ · 8H₂O と Si(OC₂H₅)₄ の混合溶液からゾル-ゲル法により ZrSiO₄ の合成を試みたので、得られた知見について報告する。

2 実験方法

2・1 ゾル-ゲル法

ZrOCl₂ · 8H₂O をエタノール中に投入し、加温下

原稿受理 昭和62年7月11日 Received July 11, 1987

* 正 会 員 山梨大学教育学部 甲府市武田, Faculty of Education, Yamanashi University, Takeda, Kofu

** 福島県福島工業試験場 福島市佐倉下附の川, Fukushima Prefectural Industrial Research Institute, Tsukunokawa, Sakurashita, Fukushima

でかく拌しながら溶解させたのち、ZrSiO₄ の等モル組成になる量の Si(OC₂H₅)₄ を加え、スターラでかく拌し続けた。混合液は、かく拌時間が経過するにつれて徐々にゲル化し、液の粘度増加により自然にスターラが静止するまで混合し続け、固化させた。その後、風乾させ、一方は、アルミナ乳鉢で微粉化し、そのまま仮焼実験に供した。他方は、テフロン製のボールミルで2日間乾式で粉碎混合処理し仮焼実験に供した。

2・2 仮焼および粉末 X 線回折測定

仮焼は、粉末状のままシリコニット(株)製、特超高温用 SiC 発熱体の環状炉により、二酸化炭素、水を除去した空気流通下で、昇温速度約 300°C/h で加熱し、所定の温度で2時間保持し、その後放冷した。粉末 X 線回折には、理学電機製ガイガーフレックスを用い、Cu-Kα 線により Ni フィルターを使用し、加速電圧 30 kV、電流 15 mA、時定数 2、ゴニオ走査速度 0.5°/min にて行った。

2・3 ZrSiO₄ の熱分解実験

和光純薬試薬 ZrSiO₄ 粉末および上記の実験で得られた粉末の熱分解実験を ZrSiO₄ 合成との関連性の観点からより高温で2・2節と同様に行った。

3 実験結果および考察

3・1 加熱温度による析出相の変化

Fig. 1 に 500°C から 1550°C までの各温度で仮焼した末粉碎粉末の代表的 (500°C は省略) な X 線回折パターンを示す。さらに Fig. 1 のそれぞれの回折ピークの面積比より次式によって、相対強度比を算出し Fig. 2 に示す。なお、本論文では、2θ が 26°C から 32°C に現れた4本のピークをそれぞれの結晶相の指標とみなした。

ZrSiO₄ の相対強度、 $I_{ZR} = I_{ZR(200)} / I_{total}$ 、正方晶ジルコニア (T-ZrO₂) の相対強度、 $I_T = I_{T(111)} / I_{total}$ 、単斜晶ジルコニア (M-ZrO₂) の相対強度、 $I_M = (I_{M(11\bar{1})} + I_{M(111)}) / I_{total}$ 、 $I_{total} = I_{ZR(200)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{M(111)} + I_{T(111)}$

ここで、ZR は ZrSiO₄、M- は M-ZrO₂、T- は T-ZrO₂、() 内は指数面を意味する。

Fig. 1, 2 から 500°C の加熱処理により T-, M-ZrO₂ が共に析出し、シリカ (SiO₂) は非晶質と思われる。さらに加熱温度の上昇につれて、ZrO₂ 結晶相の析出量が増加し、SiO₂ 結晶相は 900°C で α-クリストバライトの析出が認められる。

ZrO₂ の結晶相は、900°C から 1000°C の温度域で回折ピークのシャープさが飽和に達し、この温度域で良く発達した結晶に成長しているものと推察される。一方 α-クリストバライト相は、加熱温度が 900°C に達すると早急に析出し、さらに温度を上げてその結晶化度の向上があまり認められないことがピーク形状観察より推察される。また、ZrO₂ 結晶相と α-クリ

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of unground powders prepared from sol-gel method of ZrOCl₂ · 8H₂O and Si(OC₂H₅)₄.

ストバライト相の存在割合はさらに加熱温度を上げてても変化しないことが予想される。

つぎに Fig. 2 の ZrSiO₄、T-, M-ZrO₂ 結晶相の相対強度の変化より、これら三種の結晶相間の成長関係について考察する。ZrO₂ に関しては、温度の上昇につれて M-ZrO₂ の割合が徐々に増加する傾向にあり、T- から M-ZrO₂ への相転移がゆっくり進行して

Fig. 2. Variation of $I_p / (I_{ZR(200)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ ($p = ZR(200)$, $M(11\bar{1}) + M(111)$ or $T(111)$) of unground powders with heat-treatment temperature.

いる。これは加熱処理により、いわゆる準安定 T-ZrO₂ が粒成長し、徐々に臨界粒径を超過し M-ZrO₂ へ転移するものと考えられる。しかし、その変化量は SiO₂ の結晶相が析出する 900°C 付近までは比較的大きな値を示すが、900°C で α -クリストバライト相が早急に析出すると M-, T-ZrO₂ の相対量は一定となり、T- から M-ZrO₂ への相転移が抑制されたものと考えられる。

Kamiya⁴⁾ は金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法による ZrO₂-SiO₂ 系ガラス繊維作製の研究において、ゲルの結晶化により T-ZrO₂ が生成し、その結晶化温度は SiO₂ 量に依存し、SiO₂ は T-ZrO₂ の生成と安定性に大きく影響を及ぼすとしている。また、Ono⁵⁾ らはスプレー-ICP (誘導結合プラズマ) 法による 10~20 nm の ZrO₂-SiO₂ 系超微粒子の合成において次の諸点を明らかにしている。(1) 非晶質 SiO₂ は 900°C 以上で粒成長がみられるが、1400°C 以下では結晶化しない。(2) T-ZrO₂ 単味のときは、400°C 以上で粒成長しながら M-ZrO₂ に転移する。(3) T-ZrO₂ と非晶質 SiO₂ の混合粉は 1200°C 以下では粒成長することなく、1200°C 以上で T-ZrO₂ は M-ZrO₂ に転移し、また混合粉中に含有される SiO₂ 量の増加につれて転移しにくくなる。(4) 1400°C で粒成長がみられ、ZrO₂ の丸い粒子が非晶質 SiO₂ ガラス中に分散する。

以上より、彼らは ZrO₂ と SiO₂ はお互いに粒成長をさまたげ、SiO₂ は T-ZrO₂ の臨界粒子径内に ZrO₂ 粒子を保つことにより、相転移を抑えつけてしまうのではないかと推察している。

Fig. 2 は Ono らの ZrO₂-SiO₂ 系超微粒子の結果と種々の点で異なっている。(1) 非晶質 SiO₂ は 900°C で一部結晶化する。(2) 500°C 以下において、T-ZrO₂ は SiO₂ 存在下でも M-ZrO₂ に転移し、T- から M-ZrO₂ 転移が抑制されるのは少量の α -クリストバライト相が析出することによりはじめてなされる。

したがって、粉末内の ZrO₂ と SiO₂ 間の相互作用に関しては、まだまだ不明の点がみられるが、上記の記述を総合すると ZrO₂ と SiO₂ の粒径、究極的には表面エネルギーが鍵になっているものと推察され、現象論的には SiO₂ 非晶質相の一部結晶化により ZrO₂ 構成原子の動きが束縛されることを示唆している。

一般に ZrO₂ の単斜晶-正方晶相転移は、いわゆる“マルテンサイト型相転移”と同一であることが指摘され、この反応が非拡散転移であることが報告されている⁶⁾。この転移にともなう自由エネルギー変化は Lange⁷⁾ によると $\Delta G_{t-m} = \Delta G_c + \Delta U_{se} + \Delta U_s$ (ΔG_c : 化学エネルギー変化, ΔU_{se} : ひずみエネルギー変化, ΔU_s : 表面エネルギー変化) と表され、900°C 付近における T

→M 転移の停止は ΔU_{se} すなわち、転移にともなう体積変化やマトリックスとの間に入る応力によるひずみエネルギーの項が作用した可能性がある。しかし、析出した SiO₂ 結晶相は少量であり、この項のみによって停止したと断定することも早計であり、さらに検討を要するであろう。

一方、さらに加熱温度を上げて、900°C から 1500°C の領域では α -クリストバライト、T、M-ZrO₂ の三相は、お互いの量的関係には変化が見られない。しかし、1500°C に達し、微量ながら ZrSiO₄ の析出が起こる時点で T-, M-ZrO₂ の平衡関係はくずれてしまうことが分る。しかし、 α -クリストバライトの相対量の変化は生じていないことから、現段階では比較的非晶質に近い形の SiO₂ と ZrO₂ の固相反応により ZrSiO₄ の生成が進行する可能性がある。なお、1500°C 以上における T-, M-ZrO₂, ZrSiO₄ の相対量の関係については、後半のジルコンの熱分解に関する項目で考察する。

ここで ZrSiO₄ の生成機構に関して記述する前に、ZrSiO₄ の生成に深く係わり合っている ZrO₂ の相転移に関して考察する。ZrO₂ は本来低温において M-ZrO₂ が安定相であり、加熱処理により、T-ZrO₂ に転移するが、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム等の塩の水溶液の加水分解⁸⁾⁻¹⁰⁾や、ジルコニウムアルコキシドを沈殿生成し、熱分解して得た ZrO₂ には T- 型が析出することが知られている。その原因として現在考えられているのは、微結晶体における準安定相生成に表面エネルギーが重要な役割を果し、表面エネルギーが格子エネルギーに比べて無視できない大きさとなり、低温域においても T-ZrO₂ を安定化させていると考えられている。これと同様の報告は、村瀬¹¹⁾⁻¹²⁾らによりなされている。彼らは、種々の濃度の ZrOCl₂ 水溶液に HCl、尿素を添加した溶液から ZrO₂ 微粒子を生成し、加水分解条件と生成物の特性の関係を明らかにしている。それによると HCl 濃度が 1 mol/l では M- の水和ジルコニアが生成し、HCl 濃度が 0.2 mol/l 以下では、T- 結晶も生成している。したがって、低濃度のため微細粒子が出現しやすく、その結果、表面エネルギーの増大を導き準安定正方晶の出現をみたのであろう。本研究においては、500°C の熱処理で T-ZrO₂ が出現しており、Fig. 2 より M-ZrO₂ との割合は T(111), M(11 $\bar{1}$), M(111) との関係からだけでも約 1.7 倍となっていた。一方、門側³⁾らは Si(OC₂H₅)₄ および ZrOCl₂ · 8H₂O の水溶液よりゾル-ゲル法により作った生成物の分析から、320°C 付近より T-ZrO₂ が析出し始め、熱処理温度の上昇とともに T-ZrO₂ の粒子成長は顕著になり、800°C 付近から M-ZrO₂ が析出し始め、また粒子成長が進行する

と報告している。本研究においては、彼らの結果と異なり、500°C の熱処理において、T-、M-ZrO₂ 両相が存在し、熱処理温度の上昇につれて、徐々に M-ZrO₂ が増加する結果となっている。この差が生じた原因については実験の詳細が異なり、明確に結論を下すことはできないが、①ZrOCl₂ · 8H₂O 溶解の際の媒液の違い、②原液のモル濃度の違いが挙げられよう。①の場合、水存在下では Si(OC₂H₅)₄ はシロキサンポリマーを形成し、加える水のモル比により重合体が線状となったり、3 次元のあるいは球状に成長する場合が報告されている¹³⁾。したがって、水溶媒で行った門側らの結果とエタノール溶媒で行った本結果との差は、シロキサンポリマーの形態により T-ZrO₂ 粒子の合体が抑制され、M-ZrO₂ への相転移温度の隔りが生じた可能性が考えられる。②の場合、村瀬ら¹¹⁾によれば、水和ジルコニアは M- で析出した場合、そのまま 400°C 加熱により吸着水、OH 基が脱離し、M- のまま保持され、他に 5 wt % ほどの Cl を含有する含塩素化合物は 400°C で熱分解後 M-ZrO₂ に結晶化すると報告している。いずれにしても、T-ZrO₂ から M-ZrO₂ への相転移温度は準安定相 T-ZrO₂ 粒子の臨界粒子径、すなわち ZrO₂ 粒子の表面エネルギーにより開きが生じ、特に周囲がシロキサンポリマーに囲まれている ZrO₂ の場合、粒成長が著しく影響を受けやすいために生じるものと推察される。

3・2 ZrSiO₄ の生成に及ぼすボールミル粉碎の効果

Fig. 1, 2 に示したように、1550°C までの熱処理では ZrSiO₄ の生成が少量であったので、原料粉末をボールミル粉碎し、粉碎が ZrSiO₄ の生成速度に及ぼす効果について検討した。Fig. 3 に 1583°C までの各温度で熱処理した粉末の X 線回折パターンを示す。また、3・1 節で記した各々の結晶の相対強度の計算式を用いて、Fig. 3 より算出した ZrSiO₄ の生成、T-ZrO₂ の減少、M-ZrO₂ の変化の様子を温度に対して整理して Fig. 4 に示す。Fig. 3, 4 よりボールミル粉碎した場合、1200°C 付近より ZrSiO₄ が微量析出し始め、徐々に加熱温度の上昇につれて結晶量が増加し、1300°C から 1400°C において、その増加が著しい。さらに温度が上昇し、1450°C 以上においても ZrSiO₄ の増加が観測される。全体として、昇温過程における ZrSiO₄ の増加曲線は、拡散機構による固相反応においてしばしば見られる S 字型を呈している。

一方、1300°C から 1450°C の温度域における ZrSiO₄ の生成に関しては情況は著しく異なっている。その原因としては Fig. 3 に示したように SiO₂ 結晶相の析出が ZrSiO₄ の生成に影響を及ぼしている可

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ground powders prepared from sol-gel method of ZrOCl₂ · 8H₂O and Si(OC₂H₅)₄.

性が強い。すなわち、SiO₂ 結晶相はボールミル粉碎を施さない場合 900°C で既に析出しているが、粉碎した場合、1300°C に加熱してもまだ SiO₂ 結晶相は析出せず、非晶質の状態で存在している。したがって、1300°C 以下の ZrSiO₄ の生成は、非晶質 SiO₂ と T-ZrO₂ との固相反応により進行しているのであろう。

Fig. 4. Variation of $I_p / (I_{Zr(200)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ ($p = Zr(200), M(111) + M(111)$ or $T(111)$) of ground powders with heat-treatment temperature.

ここで $T\text{-ZrO}_2$ との反応により進行するとした理由は, Fig. 4 の ZrSiO_4 の増加と $T\text{-ZrO}_2$ の減少が良く対応していることから推論した. しかしながら, 1400°C の熱処理により SiO_2 結晶相が微量析出し始める時点において ZrSiO_4 の生成が加速され S 字型を呈するようになる. 昇温による S 字型の生成量曲線が観測された理由としては種々考えられるが SiO_2 が非晶質から結晶質に転移する過程において “Hedvall 効果” が生じ ZrSiO_4 生成反応が促進され, 加速度的に ZrSiO_4 の増加を促したことも 1 要因であろう. ちなみに, Fig. 3 で示したように SiO_2 結晶相の増加がほぼ完了する 1450°C 付近からは, ZrSiO_4 は緩やかな増加を示し, 1300°C までの温度域における機構と比較的似た機構で ZrSiO_4 の成長が進行する.

しかし 1300°C までの機構と多少異なり, 例えば 1500°C 以上においても非晶質 SiO_2 が存在するとは考えられず (Ono らのスプレー ICP 法により得られた $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系超微粒子の熱処理においても非晶質 SiO_2 は 1400°C 以上では結晶化すると報告している.), 1450°C から 1583°C の領域における ZrSiO_4 の増加は, 比較的結晶質に近い SiO_2 と $T\text{-ZrO}_2$ との反応により進行すると考えた方が無理がない. したがって, ZrSiO_4 の生成反応は反応にあずかる SiO_2 の状態により 3 段階から成るものと推察され, Hedvall 効果を利用した合成反応としても興味もたれる.

一方, ボールミル粉碎によりなぜ ZrSiO_4 の生成反応が促進されたかについては, 今の所明確性を欠く. しかし, X 線回折の結果から定性的には, 自由エネルギーの高い非晶質 SiO_2 が高温まで保持され結果的に ZrSiO_4 の生成に寄与したものであり, SiO_2 は結晶化すれば, 結合の切断も難しく, 界面を通しての ZrO_2 粒子との再結合もしにくくなると考えられる. 一方, 粉碎した場合シロキサンポリマーが切断され, 界面が非常に不安定な状態になり, 一時的な超可塑状態 (super plastic state) を呈し, 物質の移動を促進させ, さらに粉碎による混合効果により, SiO_2 と ZrO_2 との界面反応が進行しやすくなったものと予想される. しかし, この件に関してはさらに追求し, ZrSiO_4 の生成率向上の観点から再考する必要がある.

なお, ボールミル粉碎の有無による非晶質 SiO_2 のクリストバライト化, および 1200°C 熱処理における $M\text{-}$, $T\text{-ZrO}_2$ の量的割合について比較検討する. クリストバライト化は粉碎無しの場合, 900°C で生じ, 粉碎した場合, 高温まで非晶質を保ち, 1400°C 付近でクリストバライト化する. ZrO_2 は粉碎無しの場合, M -相が多いことから, 微細な $T\text{-ZrO}_2$ の集合が生じ

やすかったと考えられる. したがって, 結論的には粉碎によるクリストバライト化の抑制, $T\text{-}$ から $M\text{-ZrO}_2$ 相転移の抑制が ZrSiO_4 生成の増大に係わったものと推察される.

3・3 ZrSiO_4 の生成と熱分解

ここまでは 1583°C までの熱処理による ZrSiO_4 の生成反応について記述したが, それ以上の加熱温度により生ずる ZrSiO_4 の合成と熱解離現象についても考えてみる.

一般に ZrSiO_4 の熱解離現象は, 1540°C から徐々に解離し始め, 1700°C より解離速度を増し, 1900°C で 100 % 解離するという報告と $1676 \pm 7^\circ\text{C}$ で固相分解するという報告がある. これら二つの固相分解温度には相当の開きがあり, 原因として, ZrSiO_4 の熱履歴, あるいは純度などの影響であることが指摘され, 不純物が存在する場合, 解離温度の低下および解離度の増大をもたらす, SiO_2 に対する反応性の大きい不純物ほどその影響が大きいことが報告されている. ここでは, これら二つの報告されている熱解離温度を確かめる意味も含め, さらに Fig. 1 から Fig. 4 に示した生成 ZrSiO_4 が, 一般に言われている ZrSiO_4 の熱分解温度域で如何なる挙動を示すか検討すべく実験を行った.

Fig. 5 は, ボールミル処理を施した場合, 施さなかった場合, それに市販の ZrSiO_4 粉末を用いて, 1650°C , 1700°C に各々 2 h 保持した粉末の X 線回折

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of three types of powder (ground, unground and as-received) treated at 1650 and 1700°C .

パターンを示す。さらに Fig. 5 より, ZrSiO₄, T-, M-ZrO₂ の相対強度の関係を Fig. 6 に示す。なお, Fig. 6 においては, ZrSiO₄ の結晶生成に関する知見を深めるため, Fig. 2, 4 で述べたデータも付加した。

Fig. 6. Variation of $I_p / (I_{Zr(200)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ ($p = Zr(200)$, $M(111) + M(111)$ or $T(111)$) of three types of powder (ground, unground and as-received) with heat-treatment temperature.

Fig. 5, 6 より, ZrSiO₄ の結晶生成に関して考察する。本研究で合成した ZrSiO₄ 組成粉末の場合, 既報の 2 種類の熱解離温度を経過しても, ZrSiO₄ 結晶の相対量は減少せず, 特に未粉碎の場合, 著しく高い温度域 1650°C から 1700°C にかけて結晶の発達した ZrSiO₄ の析出が認められた。また, 1700°C では, T-ZrO₂ は消失し, この実験からも T-ZrO₂ が ZrSiO₄ の合成に寄与していることが分る。さらに Fig. 5 より, α -クリストバライトの消失と ZrSiO₄ の生成が同時進行しており, 高温域における ZrSiO₄ の生成は, α -クリストバライトと T-ZrO₂ との固相反応により進行するものと考えられる。一方, 粉碎をした場合, 新たに ZrSiO₄ の生成も見られず, α -クリストバライトの量は変化することなく存在し, T-, M-ZrO₂, ZrSiO₄ は 1700°C までほぼ平衡状態にあるものと予想される。一般に固相反応は topochemical 反応であり, 反応物や生成物の幾何学的な存在状態が重要な因子となる。本実験のボールミル処理下での反応物の幾何学的分散状態では ZrSiO₄ の生成が飽和に達したのであろう。したがって, さらに ZrSiO₄ の生成率を向上させるためには, ゲル体調製時における Si-O 結合と Zr⁴⁺ の分散性をより均一化し, 向上させることがポイントになるものと考えられ

る。

市販の ZrSiO₄ 粉末は, 1650°C の熱処理では室温における回折図と何ら差異は見られず, 解離が生じていない。しかし, 1700°C の熱処理により, 明りょうな解離現象を認めることができ, しかも熱解離により M-ZrO₂ だけが析出し, SiO₂ 結晶相は見られない。また, 1700°C 熱処理粉末の目視観察では, 粉末が茶色を帯び, 微量の不純物を含んでいると考えられる。したがって, より高純度な, 例えば, 混合アルコキシド等により生成した ZrSiO₄ 粉を用いた実験では, 熱解離温度がさらに上昇する可能性が高い。Rosen²⁰⁾ および Matwejew²¹⁾ は, ZrSiO₄ 生成反応の自由エネルギーの測定および熱力学的解析から, ZrSiO₄ の固相分解温度が 1600°C ~ 1650°C ではないかと推定しているが, 再検討の余地があるものと考えられる。

4 総 括

熱衝撃抵抗性が高いジルコンセラミックスを開発するために, その第一ステップとして, エタノール中に溶解した ZrOCl₂ · 8H₂O および Si(OC₂H₅)₄ からゾル-ゲル法により高純度 ZrSiO₄ 粉末の合成を試み, 粉末 X 線回折法から熱処理時の結晶相や反応の量的変化がボールミル粉碎の有無によって大きく異なることが判明し, さらに ZrSiO₄ 合成と熱分解との関連性について基礎的知見を得た。

(1) ゾル-ゲル法により自然乾燥し, 軽く粉碎した混合粉を熱処理しただけでは ZrSiO₄ の生成は著しく低く, 1500°C で少量析出し, 1700°C でかろうじて相当量の結晶析出が認められた。

(2) ボールミル粉碎処理を施した後, 熱処理した混合粉は, ZrSiO₄ の生成が進行しやすく, 1200°C よりごく微量析出し始め, 1300°C から 1450°C において加速度的に反応が進行した。その原因としては, 粉碎によるシロキサンポリマーの切断が大きいと推察された。

(3) ZrSiO₄ の生成反応の機構が議論され, その機構は 3 段階からなり, 低温領域においては非晶質 SiO₂ と T-ZrO₂ の緩やかな固相反応により, 中温領域では, SiO₂ の結晶相析出に伴う “Hedvall 効果” が 1 要因となり T-ZrO₂ との加速度的な反応, 高温領域では, crystal-like SiO₂ と T-ZrO₂ との反応により結晶析出をなすものと推察された。

(4) ZrSiO₄ の熱分解温度に関しては, 従来より 1540°C あるいは, 1676 ± 7°C とする説があり, “不純物説” を唱る 1676 ± 7°C の方が優位に立っているが, 本研究からも不純物説が支持され, しかも混合アルコキシドより調製した高純度 ZrSiO₄ 粉の熱解離温度は, さらに高くなる可能性があり, 熱力学的考察より算出された ZrSiO₄ の熱分解温度を再度見直す必要があ

ることが指摘された。

参 考 文 献

- 1) E. K. Keler and A. B. Andreeva, *Ogneupory*, **27**, 327 (1962).
- 2) 三浦英二, 古海隆一, 橋場 稔, 塗師幸夫, 日比野泰三, 窯業協会誌, **88**, 577 (1980).
- 3) 門側幸宏, 山手 有, 窯業協会誌, **93**, 338 (1985).
- 4) K. Kamiya, S. Sakka and Y. Tatemichi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765 (1980).
- 5) T. Ono, M. Kagawa and Y. Syono, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2483 (1985).
- 6) G. M. Wolton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418 (1963).
- 7) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225 ; 235 ; 240 ; 247 ; 255 (1982).
- 8) R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
- 9) E. D. Whitney, *Trans. Farady. Soc.*, **61**, 1991 (1965).
- 10) K. S. Mazdiyashi, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 286 (1966).
- 11) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 日本化学会誌, 425 (1976).
- 12) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯業協会誌, **92**, 64 (1984).
- 13) 神谷寛一, 横尾俊信, 作花済夫, 窯業協会誌, **92**, 242 (1984).
- 14) C. E. Curtis and H. G. Sowman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 190 (1953).
- 15) W. C. Buttermann and W. R. Foster, *Am. Mineral.*, **52**, 880 (1967).
- 16) V. H. Stott and A. Hilliard, *Mineral. Mag.*, **27**, 198 (1946).
- 17) 宗宮重行, 平野真一, 菅井幹夫, 内藤隆一, 耐火物, **23**, 106 (1971).
- 18) 林 武志, 石沢健喜, 本城健至, 耐火物, **20**, 354 (1968).
- 19) 植月 徹, 田中嘉一郎, 中沢泰朗, 窯業協会誌, **80**, 489 (1972).
- 20) E. Rosen and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 603 (1965).
- 21) G. M. Matwejew, A. S. Agarkow and F. Kerbe, *Silika-technik*, **20**, 86 (1969).