ジルコンの解離温度の検討[†]

管 野 善 則* 鈴 木 正**

Dissociation Temperature of Zircon

by

Yoshinori KANNO* and Tadashi SUZUKI**

The dissociation temperature of zircon was estimated to be above 1700°C by interpreting the change in standard Gibbs free energy for the formation of zircon from the oxide components ZrO_2 and SiO_2 . Zircon dissociates into $m\text{-ZrO}_2$ and SiO_2 glass. A commercial zircon power produced by the purification of natural zircon sand dissociated at 1650 to 1700°C. On the basis of these results, it is claimed that some correction is needed in the phase diagram of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system.

Key words : Zircon, Dissociation temperature, Thermochemistry, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

1 はじめに

ジルコンは耐火度が高く、加熱や冷却を通じ急激な容積変化を伴う変態を有しない。また、ジルコニア、アルミナ等の酸化物より熱膨張係数が著しく小さいので、すぐれた熱衝撃抵抗性を有している。その反面、高温下ではジルコン特有の熱解離を起し、耐スポーリング性は極度に悪化する。この熱解離現象がジルコンセラミックスの活用範囲を制限してしまっていることも事実である。しかし、熱解離は不純物の影響を強く受け、その存在により解離温度の低下^{1),2)}および解離度の増大³⁾を来し、一般的にはシリカに対する反応性の大きい不純物ほどその影響が大きいとされている。一方このことは不純物を制御した条件のもとでジルコンセラミックスの開発が可能ならば、より高温まで使用できる高性能酸化物セラミックスの出現を期待させるものである。

ジルコンの熱解離と不純物との関係は数多く研究されている。植月らは非晶質ジルコンの変遷およびそのジルコニア晶出への影響を考察し、それへの添加酸化物の効果を系統的に検討して、添加酸化物種による解離能の差異を追究した。

他方、解離温度の上昇を目的とした研究はあまり活発には行われていない。また解離温度そのものも明確になっているわけではない。従来よ

り解離温度は実験者により種々異なった値が報告されてきた。ここではジルコンの熱解離温度を整理し、その妥当性を検討する。また、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系化合物の熱物性、さらにはその系の相図の是非についても言及する。

2 既応の解離温度

今までに報告されたジルコンの解離に関する事項を網羅して整理すると Table I のようになる。そこには相図との関係も併記した。

A 項はジルコン結晶の破壊が ZrO_2 と高シリカの液相生成による分解溶融により起るとしたものであり、Phase Diagrams for Ceramists¹¹⁾掲載の相図 Fig. 361 に相当する（以下同書中の相図番号を用いる）。しかし、

Table I. List of published dissociation temperature of zircon.

Author, age		Dissociation temp. (°C)	Phase diagram	
A	Geller and Lang ⁵⁾ (1949)	1775	Fig. 361*	Incongruent melting
	Cocco and Sechromek ⁶⁾ (1957)	1720		
B	Curtis and Sowman ⁷⁾ (1953)	1540	Fig. 362*	Solid phase dissociation
	Butterman and Foster ⁸⁾ (1967)	1676±7	Fig. 2400*	
C	Rosén and Muan ⁹⁾ (1965)	1600 — 1650		Thermodynamics
	Matwejew <i>et al.</i> ¹⁰⁾ (1969)	1527 — 1927		

* Figure number in Ref. 11.

† 原稿受理 昭和63年2月25日 Received Feb. 25, 1988

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

** 福島県福島工業試験場 福島市佐倉下, Fukushima Prefectural Industrial Research Institute, Sakurashimo, Fukushima

最近では固相分解によりジルコン結晶が破壊されるものと考えられており、B 項の提案が支持されている。その中で、Curtis および Sowman⁷⁾ によるものが相図 Fig. 362 に相当し、Butterman および Foster⁸⁾ によるものが相図 Fig. 2400 にあたる。これらの解離温度には相当の開きがあり、用いた試料の純度が一定していないことを示している。なぜなら A, B 項の実験では天然産ジルコンサンドを粉砕し、その後精製した試料を用いており、微量不純物の存在により測定値に変動が生じたものと推察される。それは先に述べたように、ジルコン結晶の安定性は、界面層における原子の結合状態に大きく左右され、不純物の量・種類に敏感に反応するためと考えられる。

著者は前報¹²⁾において、ジルコンサンドの粉砕、精製により得られた市販（和光純薬工業）のジルコン粉末の熱解離について報告し、市販品は 1650~1700°C の範囲内において $m\text{-ZrO}_2$ および SiO_2 ガラス相に解離することを示した。また同時に、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を用いたゾル-ゲル法により $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 混合粉を得、その熱処理により 1700°C においても $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ の反応が可能であることを示した。

これらの知見より Table I について吟味すると、Butterman および Foster の熱解離温度 $1676 \pm 7^\circ\text{C}$ は妥当な値であると思われる。しかし、相図 Fig. 2400 では $1676 \sim 1687^\circ\text{C}$ において、 $t\text{-ZrO}_2$ とクリストバライトが生成し、さらに 1687°C 以上では $t\text{-ZrO}_2$ と液相が生成することになっている。これは前報¹²⁾の結果とは一致せず、現在 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系の正確な相図は存在しないものと考えられる。（今日、一番多く使用されている $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系相図は Fig. 2400 である。また、ジルコンは 1540°C 以上で $m\text{-ZrO}_2$ とクリストバライトに分解し始めると考える向もある。¹³⁾）

解離生成物に関する知見として、Wong および McPherson¹⁴⁾ のプラズマ解離したジルコンに関する研究がある。彼らは $2300 \sim 1900^\circ\text{C}$ の溶融体が過冷却過程において結晶化し、 SiO_2 ガラスマトリックス中に小球状の $m\text{-ZrO}_2$ が分散した主要相が認められ、さらに少量ではあるが、極く微小球状の $t\text{-ZrO}_2$ も観測されとしている。この微小球状 $t\text{-ZrO}_2$ の存在は SiO_2 マトリックスによる安定化効果および、表面エネルギー効果によるとしている。また結晶化は部分

的に残存する未溶融 ZrO_2 を核として球状に $m\text{-ZrO}_2$ が析出する機構によるとしている。しかし、その根底には、ジルコンが固相分解により $m\text{-ZrO}_2$ に解離し、この結晶が未溶融核となり析出する機構があるものと考えられる。

一般にジルコニア結晶の安定領域は $m\text{-}$ (約 1100°C) $t \rightarrow$ (約 2370°C) $c\text{-ZrO}_2$ とされている。¹⁵⁾ その観点からすれば、ジルコンの解離により出現する ZrO_2 は t - が有望であり、多くの $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系相図も、ジルコニア単独の場合を参考にして作製されている。しかし、実際の $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系化合物の温度による析出結晶はジルコニア単独相の場合とは異なり SiO_2 と ZrO_2 の熱膨張係数の差が大きいたことが原因となって複雑に変化するであろう。この差にもとづくひずみエネルギーが結晶の安定性に大きくかわるので、一般に周囲の粒子から拘束力を受ける結晶においては取り扱いに注意すべきである。

ここで解離生成物の再結合について若干触れる。一般に、解離生成ジルコニアの微結晶はシリカと再結合することが知られている。¹⁾ しかし再結合反応は緩慢であり、プラズマ解離したジルコンの過冷却過程においては進行しないものと推察される。

Table I の C 項は、それぞれ $1180 \sim 1366^\circ\text{C}$ の範囲におけるジルコンの安定性、 ZrO_2 と SiO_2 からのジルコン生成の熱力学的解析¹⁰⁾より推定された値を示す。この項については次で考察する。

3 解離温度の熱力学的検討

Rosén および Muan⁹⁾ は次の 2 式の各相の平衡関係 $\text{Co}_2\text{SiO}_4 + \text{ZrO}_2 + 2\text{CO} = 2\text{Co} + \text{ZrSiO}_4 + 2\text{CO}_2$ (1)

からジルコンの生成反応 $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{ZrSiO}_4$ の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° を算出した。その値を Table II に示す。

一方、Matwejew *et al.*¹⁰⁾ はジルコンの生成反応の標準エントロピーを次式により算出した。

$$\Delta S^\circ_{\text{T}} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{848} \frac{\Delta C_p'}{T} dT + \Delta S^\circ_{\text{T}} + \int_{848}^{1478} \frac{\Delta C_p''}{T} dT + \Delta S^\circ_{\text{T}} + \int_{1478}^{\text{T}} \frac{\Delta C_p'''}{T} dT \quad (3)$$

ここで $\Delta S^\circ_{\text{T}}$ 、 $\Delta S^\circ_{\text{T}}$ はそれぞれ $\beta \rightarrow \alpha$ 石英の転移熱を 848 で除したもの、 $m \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ の転移熱を 1478 で除したものを示す。また、 $\Delta C_p'$ 、 $\Delta C_p''$ 、 $\Delta C_p'''$ は、そ

Table II. Change in standard Gibbs free energy by Rosén and Muan⁹⁾, and Matwejew *et al.*¹⁰⁾

Temp. (°C)	1180	1227	1242	1300	1327	1366	1427	1527	
$-\Delta G^\circ_{\text{T}}$	2380		1980	1640		1290			R.-M.
cal/mol		1725			1405		1097	803	M.

れぞれ $C_{p,ZrSiO_4} - C_{p,m-ZrO_2} - C_{p,\beta} - \text{石英}$, $C_{p,ZrSiO_4} - C_{p,m-ZrO_2} - C_{p,\alpha} - \text{石英}$, $C_{p,ZrSiO_4} - C_{p,t-ZrO_2} - C_{p,\alpha} - \text{石英}$ を示す。

さらに Table II の Rosén および Muan の算出した ΔG_f° の値を用いて, 25~1527°C における ΔG_f° を算出した。その中から 1227~1527°C における値を Table II に併記した。

Table II の ΔG_f° の値を外挿して, これら二つの研究グループは Table I に示した 1600~1650°C, 1527~1927°C の解離温度を推定している。しかし, この外挿法には不明瞭さがあるので, 以下で一つの試行をする。

まず Rosén および Muan のデータを再整理する。Table III に示した如く, Δm が 0.03 ずつ減少する数列とみなすと, 1366°C 以上における ΔG_f° の値が算出される。Table III の ΔG_f° の値を温度に対してプロットしたものが Fig. 1 である。その結果, ジルコンの解離が起る $\Delta G_f^\circ = 0$ に対応する温度は 1707°C と得られた。

つぎに Matwejew *et al.* のデータを再整理する。Table IV に示した如く, $\Delta(\Delta n)$ が 14 である数列とみ

なすと, 1527°C 以上における ΔG_f° の値が算出される。その値を Fig. 1 に併記した。その結果, 1831°C でジルコンの解離が生じることとなる。なお, Fig. 1 では Rosén および Muan, および Matwejew *et al.* の算出した ΔG_f° は実線で, 数列を使って算出した推算値は点線で示した。

Rosén および Muan は 1600~1650°C, Matwejew *et al.* は 1527~1927°C に解離温度が存在するとしている。しかし, これらは恐らく単なる直線近似で算出した値と推察され, 目安程度の意味あいしかもたないと思われる。

Rosén および Muan の実験では式(1), (2)の ZrO_2 , SrO_2 はそれぞれ *t*-型, クリストバライトであった。したがって, $t\text{-}ZrO_2 + \text{クリストバライト} \rightarrow ZrSiO_4$ の合成反応における ΔG_f° の値を三種の結晶の熱化学データ¹⁵⁾を基に, さらに Rosén および Muan の $\Delta G_{1515}^\circ = -1980$, $\Delta G_{1639}^\circ = -1290(\text{cal/mol})$ (実験値) の値を用いて算出する。

$$C_{p,ZrSiO_4} = 31.48 + 3.92 \times 10^{-3}T - 8.08 \times 10^{-5}T^{-2}$$

(298—1800 K)

Table III. Estimation of the change in standard Gibbs free energy for the formation of $ZrSiO_4$ in higher temperatures above 1366°C by using a series, based on the data of Rosén and Muan.

Temp. (°C)	$-\Delta G_f^\circ$	$\Delta(\Delta G_f^\circ)/\Delta T = m$	Δm	$\Delta(\Delta m)$
1180	2380	$> 6.45 \times 10^{-3}$	> 0.59	> 0.03
1242	1980			
1300	1640			
1366	1290			
1428	994			
1490	729	> 4.27	> 0.50	> 0.03
1552	493	> 4.27	> 0.47	> 0.03
1614	285	> 3.80	> 0.44	> 0.03
1676	102	> 3.36	> 0.41	> 0.03
1738	-57	> 2.95	> 0.38	> 0.03
		> 2.57	> 0.35	> 0.03

Table IV. Estimation of the change in standard Gibbs free energy for the formation of $ZrSiO_4$ in higher temperatures above 1527°C by using a series, based on the data of Matwejew *et al.*

Temp. (°C)	$-\Delta G_f^\circ = n$	Δn	$\Delta(\Delta n)$
1277	1727	> 322	> 14
1327	1405		
1427	1097		
1527	803		
1627	523		
1727	257	> 266	> 0.03
1827	2	> 252	> 0.03
1927	-236	> 238	> 0.03

Fig. 1. Change in standard Gibbs free energy for the formation of $ZrSiO_4$ from the oxide components, ZrO_2 and SiO_2 , as a function of temperature.

$$C_{p,t-ZrO_2}=17.8 \quad (1478-1850K)$$

$$C_{p,クリストバライト}=14.40+2.04 \times 10^{-3}T \quad (523-2000 K)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^{-2}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{2} \Delta CT^{-1} + yT$$

これらの条件のもとに次式が得られる。

$$\Delta G_T^0 = -12120 + 0.72T \ln T - 0.94 \times 10^{-3}T^2 + 4.04 \times 10^5 T^{-1} + 2.669T \quad (1478-1800 K)$$

(4)

式(4)より、 $\Delta G_{1500}^0 = -2064$, $\Delta G_{1600}^0 = -1504$, $\Delta G_{1700}^0 = -957$, $\Delta G_{1800}^0 = -424(\text{cal/mol})$ と算出される。これらの ΔG_T^0 値より外挿法により算出した解離温度は1609°Cであった。

結晶の安定存在領域の観点からすると、 $t\text{-ZrO}_2$ およびクリストバライトからのジルコン生成反応の ΔG_T^0 の算出には妥当性がある。しかし、この1609°Cはあまりに低く、前報¹²⁾とも合致しない。その原因として、ジルコン生成反応の機構が単なる $t\text{-ZrO}_2$ とクリストバライト間の固体反応からのみ成り立っているのではなく、いくつかの段階に分割されて構成されていることがあげられる。著者らは前報で、ジルコン生成反応の機構について触れ、その生成反応がいくつかのステップから構成されていることを示した。したがってジルコンの熱解離温度の算出には反応機構を考慮したさらに詳しい取扱が必要であろう。

ちなみに、Matwejew *et al.* の用いた式(3)は、ジルコン生成反応の機構とも合致せず、彼らの値を数列表化して算出した1831°Cという解離温度も大きくかけ離れた値になった可能性が強い。

4 おわりに

ジルコンの熱解離温度は種々報告されてきた。初期における研究例では、使用した天然産ジルコンサンドに含まれている不純物が大きな影響を及ぼしたとみられ、あまり的確な知見を得ていない。今日使用されている $ZrO_2\text{-SiO}_2$ 系相図は初期において得られた報告をもとに作製されており、かなりの部分修正を要するであろう。ジルコニアとシリカからのジルコンの合成

反応は1700°Cでも可能であり、化学ポテンシャルの観点からすれば、この温度ではまだジルコンの熱解離は生じないことがわかる。さらに、Rosén および Muan の ΔG_T^0 に関するデータを数表を使って解析して、ジルコンの解離温度を推算した結果、1707°Cと得られた。したがって、この2点よりジルコンの解離温度は1700°C以上であると思われる。

参 考 文 献

- 1) A. Hilliard and V. H. Stott, Trans. Brit. Ceram. Soc., **48**, 143 (1949).
- 2) V. H. Stott and A. Hilliard, Mineral. Mag., **27**, 198 (1946).
- 3) 林 武志, 石沢健喜, 本城健至, 耐火物, **19**, 577 (1967).
- 4) 植月 徹, 田中嘉一郎, 中沢泰朗, 窯業協会誌, **80**, 489 (1972).
- 5) R. F. Geller and S. M. Lang, J. Am. Ceram. Soc., **32**, 157 (1949).
- 6) A. Cocco and N. Sehromek, Ceramica (Milan), **12**, 45 (1957).
- 7) C. E. Curtis and H. G. Sowman, J. Am. Ceram. Soc., **36**, 190 (1953).
- 8) W. C. Buttermann and W. R. Foster, Am. Mineral., **52**, 880 (1967).
- 9) E. Rosén and A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., **48**, 603 (1965).
- 10) G. M. Matwejew, A. S. Agarkow and F. Kerbe, Silikat-technik, **20**, 86 (1969).
- 11) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", (1964), (1969) Am. Ceram. Soc.
- 12) 管野善則, 鈴木 正, 材料, **37**, 378 (1988).
- 13) セラミック辞典, (1986) 窯業協会編.
- 14) Ai Ming Wong and R. McPherson, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 1732 (1981).
- 15) O. Kubaschewski, E. Li Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 4th ed. (1967).