フッ素金雲母-四ケイ素雲母系焼結体の X 線的研究

(昭和 45 年 3 月 2 日 受理)

平尾 穂^{*1}・諏訪 兼伍^{*2}

著者らはさきに、フッ素金雲母 $\{F_2KMg_3(AlSi_4O_{10})\}$ と四ケイ素雲母 ($F_2KMg_{2.5}Si_4O_{10}$) を適当量混合し、結合剤としてリン酸を用いて吸水率 0% で、機械的、電気的性能の優れた焼結体を得ることを報告した。ここではこの焼結体について X 線回折により検討し、つぎの結果を得た。

(1) 最適条件で得た焼結体の鉱物組成はフッ素雲母およびマグネオトリブライト $\{Mg_{15}(PO_4)_8F_6\}$ ないしはワグネライト (Mg_2PO_4F) から成立つ。(2) リン酸は結合剤として、より低温で焼結を促進した。(3) 1250°C でフッ素雲母の (001) 面ピークが急激に減少し、焼結体の軟化現象を認めた。すなわち 1200°C 程度の焼成温度は前報の場合の最適製造条件と一致した。

1 緒 言

著者らはさきに合成雲母焼結体について報告した¹⁾。すなわち得た焼結体は吸水率 0% で高い密度をもち、抗折力も 900~1000 kg/cm² と大きく、電気的性質および耐熱性もよい電気絶縁材料である。

本報告ではこの焼結体を粉末 X 線回折法により検討し、(1) 最適条件によって得た焼結体の鉱物組成、(2) リン酸添加の影響、(3) 焼成温度等について結果を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 試料の作成

表 1 の配合組成により、前報¹⁾ の最適製造条件の方法で試料を作成した。なおリン酸添加は 10% にした。また試料 F~J はリン酸を添加しない場合で、これはリン酸の作用をみるためである。

2.2 焼成温度

ここでは昇温途中の経過を知るため、焼成温度は 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400°C で 30 分間焼成したのち、直ちに試料を炉外に取出し、室温まで放冷した。焼成試料は 325 メッシュ以下の粉末にし、X 線回折用試料とした。

2.3 X 線回折による検討

上記試料の粉末 X 線回折図形を調べ、(1) 最適製造条件で得た焼結体の鉱物組成、(2) リン酸添加の影響、(3) 焼成にともな

う鉱物組成の変化、(4) 配合組成の影響等について考察した。なお X 線回折には理学電機製 D-8 C 型自記 X 線回折装置を使用した。対陰極は銅、フィルターはニッケル、X 線回折条件を表 2 に示す。回折角の補正 (外部標準法) にはケイ素

表 2 X 線回折の条件

Voltage (kV)	30
Current (mA)	15
Slit	1°, 1°, 0.15mm
Full scale (cps)	400
Scanning speed (°/min)	1
Chart speed (mm/min)	20

(純度 99.99%) を用い、回折線強度としてはピーク強度を用いた。なおフッ素金雲母および四ケイ素雲母の大部分の回折線はほとんど重なり合い、分離できないので、試料 B~D, G~I のように配合物の場合には両者の回折線は重なり合っているものと思われる。したがって配合物の場合には両者を合わせてフッ素雲母と記すことにする。

3 実験結果と考察

3.1 フッ素金雲母にリン酸を添加した場合

試料 A はこれに当たる。図 1 に焼成にともなう X 線回折図形の変化を示す。室温のものに比べ 600°C までは何の変化も認められなかったが、700~800°C で $2\theta (CuK\alpha) \approx 30.0^\circ, 31.4^\circ, 32.4^\circ$

図 1 試料 A の X 線回折図形の変化

▼: マグネオトリブライト

表 1 試料の配合組成

試料番号	配合組成 (%)		
	M ^{*1}	TSM ^{*2}	P ^{*3}
A	100	0	10
B	70	30	"
C	50	50	"
D	30	70	"
E	0	100	"
F	100	0	0
G	70	30	"
H	50	50	"
I	30	70	"
J	100	100	"

^{*1} M: フッ素金雲母^{*2} TSM: 四ケイ素雲母^{*3} P: リン酸^{*1} Minoru HIRAO 信州大学工学部工業化学科: 長野市若里.^{*2} Kanenori SUWA 名古屋大学理学部地球科学教室: 名古屋市中千種区不老町.

1) 平尾 穂, 大門信利, 工化, 73, 879 (1970).

図 2 試料 A の焼成にともなう回折線強度の変化

○：フッ素金雲母(001)，▲：マグネオトリプライト [$2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 30.0^\circ$]， $\times 2$

に回折線が認められるようになった。これはマグネオトリプライト $\{\text{Mg}_{15}(\text{PO}_4)_8\text{F}_6\}^{2,3)}$ ないしはワグネライト ($\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}_6\}^{2,4)}$ と一致する。

図 2 にはフッ素金雲母の (001) 回折線とマグネオトリプライトの回折線 [$2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 30.0^\circ$] の焼成による強度変化を示す。図 2 でマグネオトリプライトは 700～1000°C までは温度とともに増加するが、1000～1200°C ではほぼ一定となっている。したがって添加した大部分のリン酸は 1000～1100°C 付近でフッ素金雲母と反応し終わったものと思われる。1300°C ではフッ素金雲母およびマグネオトリプライトの回折線強度はともに減少する。この試料は 1350°C で軟化現象（本報告での軟化現象は焼結体が変形する状態をいい、この温度を軟化点と呼ぶ）を示すことから、上記の強度減少はガラスの生成によるためであろう。1350°C ではマグネオトリプライトは消滅する。1400°C でも雲母の回折線が見られるが、これは焼結体が溶融し、冷却に際し結晶が析出したものであろう。以上のことから、層状構造をもつフッ素金雲母では結合力の強いケイ酸ネットワークが反応にあづかることは困難であるが、比較的結合力の弱い K, F, Mg が反応に関与しやすいものと推定される。また Kingery⁵⁾ によれば 両性的かあるいは弱塩基性で、イオン半径の小さい陽イオン (Mg, Al, Fe, Be) の酸化物が強いリン酸結合を生ずるといわれる。したがってリン酸は低温で Mg, F と反応し、結合物質を形成するものと思われる。

3.2 配合物にリン酸を添加した場合

試料 B, C, D がこれである。代表として試料 C, すなわちフッ素金雲母、四ケイ素雲母各 50% 配合組成の焼成にともなう X 線回折図形の変化を図 3 に示した。また各配合組成の焼成によるフッ素金雲母の (001) 回折線およびマグネオトリプライトの回折線 [$2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 30.0^\circ$] 強度の変化を図 4 に示す。各配合組成とも 700°C 付近で 3・1 と同様のマグネオトリプライトないしはワグネライトが生成し、1250°C までは存在するが、1300°C では消

図 3 試料 C の X 線回折図形の変化

▼：マグネオトリプライト

図 4 配合組成を変えた場合の焼成にともなう回折線強度変化

○：試料 B, フッ素雲母(001), ●：試料 C, フッ素雲母(001), △：試料 D, フッ素雲母(001), ▲：マグネオトリプライト ($\times 2$, 試料 C の場合)

滅する。また雲母の回折線は 800°C 付近から減少しはじめ、とくに試料 B の場合が顕著であった。700～800°C 付近での減少はフッ素雲母とリン酸が反応し、マグネオトリプライトを生成するためと推察される。図 4 に示したマグネオトリプライトの回折線強度より推測すると、各配合組成とも 800～900°C 付近で変化がほとんど認められなくなったことから、添加した大部分のリン酸はこの温度付近で雲母と反応し終わったものと思われる。なお試料 A および E (3・3 参照) では反応の終わる温度は 1000～1100°C 付近であった。すなわち配合物にリン酸を添加した場合の方が単味にリン酸を添加した場合よりも低い温度で反応が終わっている。また温度の上昇にともない雲母の回折線強度は減少するが、これは上述のマグネオトリプライトの生成によるためのほかに、雲母の熱分解も原因になっていると考えられる (3・4・1 参照)。各試料の軟化点を図 5 に示す。軟化点は四ケイ素雲母の含有量が

2) ASTM カード, 8-140, 12-482.

3) V. L. Skitsky, *Amer. Min.*, 37, 359 (1952).

4) J. W. Meller, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. IV", Longman, London (1960) p. 387.

5) W. D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33, 242 (1950).

図 5 四ケイ素雲母の配合組成を変えた場合の軟化点の変化

B, C, D, G, H, I は試料番号, P: リン酸添加の場合

増すにしたがい低くなる。これは四ケイ素雲母の溶融温度が $1215 \pm 10^\circ\text{C}$ ⁶⁾ とフッ素金雲母の溶融温度 (1375°C)⁶⁾ より低いとみられる。また同じ配合組成でもリン酸を添加すると軟化点は低下する。軟化点以上で焼成した試料の雲母の回折線強度の減少は主としてガラス化によるものと思われる。すなわち雲母の回折線強度の減少はつぎのように考えられる。700~800°C までの徐々の減少はマグネオトリプライト等の生成のためであり、1000~1100°C からの急激な減少は雲母の熱分解によるためであり、軟化点以上の焼成では雲母結晶の溶融、ガラス化のためであろうと思われる。また図 4 よりわかるように、試料 C は 1200°C 付近まで雲母回折線強度が減少しないことから、この配合組成は最も分解の少ないものと推定される。

表 3 には試料 C の焼成にともなう鉱物組成の変化を示した。すなわち最適製造条件で得られた焼結体の鉱物組成はフッ素雲母およびマグネオトリプライトないしはワグネライトから成っていた。

表 3 試料 C の場合の焼成にともなう鉱物組成の変化

温度 (°C)	鉱物組成
700~1200	フッ素雲母+マグネオトリプライト
1250	フッ素雲母+マグネオトリプライト+ガラス(軟化)
1300	フッ素雲母(折出)+ガラス(溶融)

3.3 四ケイ素雲母にリン酸を添加した場合

試料 E がこれである。図 6 に示したように、700°C で前述のマグネオトリプライトが生成し、1200°C まで存在するが、それが 1250°C で消滅する。図 7 に示したマグネオトリプライトの回折線強度から推測すると、添加した大部分のリン酸は 1000°C 付近で雲母と反応し終わったものと思われる。また 1100~1400°C ではトリジマイト (SiO_2)⁷⁾ と思われる回折線 $\{2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 20.4^\circ, 21.8^\circ, 23.3^\circ\}$ が出現する。トリジマイトは四ケイ素雲母中の Mg, F とリン酸が反応した結果、残りのケイ酸の一部から生成したものと思われる。試料 E の軟化点は 1200°C で、1250°C 以上では溶融するため、図 7 に示したように雲母の回折線強度は急激に減少した。

なお図 3 と 6 からわかるように、試料を溶融させると、冷却してもマグネオトリプライトはもはや結晶しなくなるが、これはガラス相に溶けこむためと思われる。

図 6 試料 E の X 線回折図形の変化

▼: マグネオトリプライト, ⊗: トリジマイト

図 7 試料 E の焼成にともなう回折線強度の変化

○: 四ケイ素雲母 (001), ▲: マグネオトリプライト $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 30.0^\circ]$, ×2, ⊗: トリジマイト $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 20.4^\circ]$, ×2

3.4 リン酸無添加の場合

著者らの焼結体はすべてリン酸を結合剤としているが、焼成にともなう鉱物組成の変化およびリン酸添加の影響を詳細に知るために、リン酸無添加の場合について検討した。

3.4.1 フッ素金雲母のみの加熱変化 フッ素金雲母のみの加熱変化については従来多数の報告がある^{8~10)}。一般に 1100°C 付近から分解が始まり、主として SiF_4 が、また 1200°C 付近から KF が揮発するといわれている。本報告の場合の加熱変化は図 8 に示した。室温のものに比べて 1200°C 付近まではさほど変化は認められない。1300°C ではフォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) の

8) 野田稲吉, 松下 徹, 工化, 51, 83 (1948).

9) W. Eitel, R. A. Hatch, M. D. Denny, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 341, 384 (1953).

10) 大門信利, 塚本保夫, 平尾 穂, 工化, 64, 1903 (1961).

6) 中重治, 野田稲吉, 工化, 63, 232 (1962).

7) ASTM カード, 1-0378.

図 8 試料 F の X 線回折図形の変化

○：フォスフェライト

特徴的な回折線が明瞭に認められる。また 1400°C のものは熔融 (mp 1375°C)⁶⁾ した。フッ素金雲母の最強線 (001) $\{2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 8.880^\circ\}$ ¹¹⁾ の回折線強度が 1200°C 付近から急激に減少していることは従来の研究とほぼ一致する。1300°C 以上では分解生成物としてフォスフェライトが生成する。Al の挙動は不明であるが、1400°C ではおそらく生成したガラス中に含まれるものと思われる。1400°C に昇温、熔融して冷却したものにフッ素金雲母とフォスフェライトの回折線が認められたが、これらの結晶は冷却の際、析出したものであろう。

3・4・2 配合物のみの加熱変化 図 9 に配合物のみの場合の回折線強度の変化を示す。図のように 1100°C 付近までは各配合組成ともほとんど変化は認められない。1200°C では試料 G, I に強度の減少がみられ、とくに試料 I の場合が顕著であった。この

図 9 配合組成を変えた場合の焼成にともなう回折線強度変化

○：試料 G の雲母 (001), ●：試料 H の雲母 (001), △：試料 I の雲母 (001), □：フォスフェライト $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 22.9^\circ] \times 2$

試料は四ケイ素雲母を 70% も含み、軟化点は 1200°C であることから (図 5 参照), ガラス化により回折線強度が低下したものと考えられる。また試料 G, H では 1250°C で雲母の回折線強度は減少するが、3・4・1 で述べたようにフォスフェライトが生成することを考えれば雲母が分解したことによる強度低下も寄与しているものと考えられる。

図 10 に代表として試料 H の場合の X 線回折図形の変化を示した。1200°C 付近までは異種鉱物の生成は認められないが、1250°C でフォスフェライトが出現する。試料 F (フッ素金雲母のみ) の場合は 1300°C でフォスフェライトが認められたが、この系では 1250°C で現われる。3・4・3 で述べるように、四ケイ素雲母のみを加熱した場合はフォスフェライトは生成しなかった。したがって図 10 の場合のフォスフェライトは一部のフッ素金雲母が分解して生成したものと考えられる。なおフォスフェライトの生成は試料 G, H に認められるが、試料 I では認められなかった。焼成にともなう鉱物組成の変化を表 4 に示した。

図 10 試料 H の X 線回折図形の変化

○：フォスフェライト

表 4 試料 H の場合の焼成にともなう鉱物組成の変化

温度 (°C)	鉱物組成
1250	フッ素雲母 + フォスフェライト
1300	フッ素雲母 + フォスフェライト + ガラス (軟化)
1350	フッ素雲母 (析出) + フォスフェライト + ガラス (熔融)

3・4・3 四ケイ素雲母のみの加熱変化 図 11 に加熱変化を示す。各焼成温度とも異種鉱物の生成は認められなかった。1100°C 付近までは雲母の回折線強度の変化は認められないが、1200°C で急激に減少する。この温度は四ケイ素雲母の熔融温度 $1215 \pm 10^\circ\text{C}$ とほぼ一致する。1250°C 以上では熔融し、大部分ガラスとなり、析出した雲母が若干存在するにすぎない。

3・5 フッ素金雲母と四ケイ素雲母の固溶体の検討

前述したように、フッ素金雲母回折線と四ケイ素雲母の回折線はほとんど重なり合う。しかし回折角 $2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.03^\circ$ {フッ素金雲母 (201, $13\bar{2}$)} ならびに $2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.45^\circ$ (四ケイ素雲母) に両者が分離した唯一の回折線が認められる。図 12 には試

図 11 試料 J の X 線回折図形の変化

料 C の場合の上記二つの回折線の焼成にともなう X 線回折図形の変化を示した。すなわち室温のものに比べて 900°C 付近まではさほど変化は認められない。1100°C 以上で二つの回折線は一つとなり、またその回折角は二つの回折角ほぼ中間の値 $\{2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.25^\circ\}$ を示した。このことからフッ素金雲母、四ケイ素雲母各 50% 配合組成では両者は固溶関係にあると思われる。したがって最適条件で得られる焼結体中の両雲母は 1100°C 以上で固溶体を生成するものと考えられる。なお試料 H の場合も上記の結果と同様であった。

以上の結果を要約するとつぎのようである。

(1) 最適製造条件で得られる焼結体はフッ素金雲母（フッ素金雲母と四ケイ素雲母の X 線回折線はほとんど重なり合うので両者合せたものをここではフッ素金雲母という）およびマグネシオトリブライナイトないしはワグネライトから成っていた。

(2) フッ素金雲母の (001) 回折強度はリン酸添加の場合の方が

図 12 フッ素金雲母と四ケイ素雲母の固溶体の生成を示す X 線回折図形（試料 C の場合）

○：フッ素金雲母 $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.05^\circ]$
 △：四ケイ素雲母 $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.45^\circ]$
 □：フッ素金雲母と四ケイ素雲母の固溶体 $[2\theta(\text{CuK}\alpha) \approx 37.25^\circ]$

ライトが生成する。

(6) 最適条件で得られる焼結体は 1100°C 以上でフッ素金雲母と四ケイ素雲母の固溶体をつくる。

本研究に際して信州大学工学部大門信利教授の御指導にあづかり深謝する次第である。また群馬大学工学部住吉義博教授には原稿の校閲に多くの時間をさいていただくとともに有益な御討論、御助言を受け重ねて深謝の意を表する。

添加しない場合よりも低温度で減少し、また前者は後者よりも低温度で軟化、熔融した。このことからリン酸の添加は反応を促進させる効果を与えた。

(3) 本実験の焼結体は 1250°C で軟化現象を示し、フッ素金雲母の (001) 回折線が急激に減少することから、1200°C 程度が最適焼成温度と考えられる。

(4) フッ素金雲母ならびに四ケイ素雲母はリン酸と反応し、700°C 付近でマグネシオトリブライナイトないしはワグネライトを生成する。また四ケイ素雲母はリン酸と反応した結果、ケイ酸の一部が析出し、1100°C 以上でトリジマイトを生成する。

(5) フッ素金雲母は高温になるにしたがい、分解→分解生成物→溶解（析出）の過程をとり、1300°C 以上では分解生成物としてフォルステ