— 論 文 —

(日本化学会誌, 1983, (4), p.501~506)

© 1983 The Chemical Society of Japan

ZnAl_2O_4 生成反応におよぼすフッ化リチウムの影響 ——微細構造の観察によるその作用機構の検討——

(1982 年 12 月 4 日 受 理)

橋 場 稔*・三 浦 英 二・塗 師 幸 夫・日 比 野 泰 三

ZnO と Al_2O_3 から ZnAl_2O_4 を生成する粉末固体反応に、 LiF を添加した場合について、化学分析, SEM および EDX により, その作用機構を調べた。反応の速度曲線を求めると, ZnAl_2O_4 の生成率は反応初期に急激に増大し, その後見かけ上停止する曲線を描く。微細構造の観察から, 反応は四つの段階を経て進行することを示した。すなわち, Al_2O_3 表面への LiF の作用の開始 (段階 I), Al_2O_3 粒子の周りで ZnAl_2O_4 が生成し, ZnAl_2O_4 相と Al_2O_3 相の間で LiF , Zn および Al を含む中間相が生成する (段階 II), 中間相は ZnAl_2O_4 層の Al_2O_3 側に LiAl_2O_3 を生成しつつ, Al_2O_3 粒子内部へと移動する (段階 III), 中間相は Al_2O_3 粒子の中心で動きを止める (段階 IV)。各段階が現われる範囲を加熱温度, 時間の関数として, また LiF を種々の濃度で添加した場合の速度曲線中に示した。速度曲線において, ZnAl_2O_4 の生成率が急激に増加するのは中間相を介して, Al_2O_3 の ZnO 側への移動が加速されることによっており (段階 I, II), その後生成した ZnAl_2O_4 相中の Zn , Al の拡散が遅いこと, LiAl_2O_3 相が生成することのいずれかにより, 反応が見かけ上停止するものと思われる。加熱温度の上昇および LiF の添加量の増加とともに, 中間相の生成量は増大し, これにより反応初期の生成率が急激に増大することが認められた。

1 緒 言

粉末固体反応において, 出発原料の調製履歴, 粒度およびその分布, 混合, 成型, 焼成およびその雰囲気, 添加物など多くの反応工程因子が存在し, 反応はそれらにより大きな影響を受ける¹⁾。

著者らは反応工程因子の研究の一環として, アルミン酸亜鉛生成反応における混合方法の影響²⁾, あるいは微粉原料を用いた場合の凝集体の影響³⁾についてすでに報告した。また反応工程の一因子である添加物の影響については MgO と Al_2O_3 ⁴⁾, BaCO_3 と TiO_2 ⁵⁾, ZrO_2 と SiO_2 ⁶⁾ の反応に対する各種フッ化物の効果について研究し報告した。

また島田ら⁷⁾は MgO と Al_2O_3 および MgO と Fe_2O_3 の反応に対する各種フッ化物の作用について, 土田ら⁸⁾は ZnO と Al_2O_3

の反応に対する塩素の影響について研究し, 報告している。

ここで固体反応における微細構造の観察は, その反応物あるいは生成物のキャラクタリゼーションや反応に対する工程因子の影響を調べる上で大変重要であり, 広範に研究されている⁹⁾。しかしながら, 粉末を用いた反応の場合, 試料が脆弱なため, 研磨が困難であり, 圧粉体表面や破断面についての観察が多く, 圧粉体内部についてその微細構造の観察を行なった報告は少ない。

そこで本研究においては ZnO と Al_2O_3 から ZnAl_2O_4 を生成する反応に対する LiF の影響を, 試料を含浸性の樹脂で固定し, 研磨を可能とし, その微細構造を観察することにより LiF の作用機構を検討した。

2 実 験 方 法

2.1 試薬および試料の調製

実験に用いた ZnO はキンダ製の試薬特級で純度 99%, 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のもの, Al_2O_3 は不二見研磨社製の電融アルミナで純度 98.5% 以上, 粒径 $60\mu\text{m}$ のものであり, 添加剤として用

岐阜大学工学部工業化学科, 501-11 岐阜市柳戸

- 1) a) G. Y. Onoda, L. L. Hench Ed., "Ceramic Processing Before Firing", John Wiley (1978) p. 21.
b) 日比野泰三, 塗師幸夫, セラミックス, 12, 784(1977).
- 2) 中山鐘盛, 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 窯協, 88, 394(1980).
- 3) 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(1982).
- 4) M. Miyamoto, M. Hashiba, Y. Nurishi, T. Hibino, *Yogyo Kyokai Shi*, 83, 341(1975).
- 5) K. Yoshida, M. Hashiba, Y. Nurishi, T. Hibino, *ibid.*, 84, 90(1976).
- 6) 山本 伸, 吉村克己, 塗師幸夫, 日比野泰三, 日化, 1972, 556.

- 7) a) S. Shimada, R. Furuichi, T. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2026(1974).
b) S. Shimada, R. Furuichi, T. Ishii, *ibid.*, 47, 2031(1974).
c) S. Shimada, R. Furuichi, T. Ishii, *ibid.*, 49, 1289(1976).
- 8) T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii, *Chem. Litt.*, 1975, 1191.
- 9) R. M. Fulrath, J. A. Pask Ed., "Ceramic Microstructures '76", Westview Press (1977) p. 1.

いた LiF は半井化学薬品製の最純品で粒径 $2\mu\text{m}$ のものである。

試料は ZnO , Al_2O_3 が等モルで添加剤が 2, 5, 20 mol% になるよう加えふりまぜ法 (容器にガラス玉とともに入れふりまぜる) により混合した。混合物を成型器により 150 kg/cm^2 の圧力で圧粉体とした。

試料の加熱には炭化ケイ素電気抵抗炉を用い、温度は白金-白金ロジウム熱電対により測定した。

2.2 生成率の測定

生成率の測定は化学分析により行なった。すなわち試料 50mg を秤取し 2mol/l HCl で未反応の ZnO を溶出し、残留物を分別分離後、pH 10 で EBT を指示薬として $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EDTA 溶液で滴定することにより未反応の ZnO を定量し、反応率は計算により求めた。

また、 ZnO と LiF の混合物および加熱物について、上記と同様の滴定を行ないフッ化物イオンは滴定にほとんど影響を与えないことを確認した。

2.3 微細構造の観察および装置

加熱した試料の固定には Struers 社製の含浸性エポキシ樹脂中へ減圧下で試料を落下させ、大気圧により樹脂を含浸させ硬化し、研磨剤としてダイヤモンドを用い研磨した。

研磨面について光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (EDX) により観察分析した。SEM 付の EDX は堀場製作所製の EMAX 8000 S を用いた。

生成物の確認に用いた X 線回折装置 (XRD) は日本電子製 JDX-7E 型で、測定は $\text{CuK}\alpha$ 線によった。

3 結果および考察

3.1 LiF 添加の影響

ZnO , Al_2O_3 から ZnAl_2O_4 を生成する粉末固体反応に対する LiF の添加効果を調べるため、添加剤を 20 mol% 加え 700, 800, 900°C で種々の時間加熱した試料についてその反応率を測定し、時間に対しプロットした結果を図 1 に示す。

図からわかるように ZnAl_2O_4 は 700°C から生成し、また各加熱温度において、反応初期に急激に反応が進行し、その後見かけ上反応が停止する。反応率 (α)-時間 (t) 曲線が得られた。また 700°C から 800°C で加熱した場合、反応が見かけ上停止したときに示す ZnAl_2O_4 生成率の最大値 (α_{max}) は急激に上昇している。

一方、本実験に用いたのと同じ ZnO , Al_2O_3 を用い LiF 無添加で行なった反応の場合は¹⁰⁾、 ZnAl_2O_4 の生成は 1000°C から始まり、またその α - t 曲線は典型的な放物線を描く。したがって LiF 添加により ZnAl_2O_4 は 300°C ほど低温で生成しはじめ、また ZnAl_2O_4 生成率の変化はいちじるしく反応初期に加速され、やがて停止するというように LiF 無添加の系にくらべ ZnAl_2O_4 がより低温で生成し、かつ異なった反応機構により生成しているものと考えられる。

つぎに α - t 曲線を求めた試料について XRD の測定を行なった結果、800, 900°C で加熱した試料について ZnAl_2O_4 とともに、ゼータ型のアルミン酸リチウム (LiAl_5O_8) の生成が認められた。

10) 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, 6 月号掲載予定 (1983)。

Fig.1 Rate curves of the ZnAl_2O_4 formation in the presence of 20 mol% LiF at various temperatures

また Al_2O_3 に LiF を添加した場合について DTA および XRD の測定を行ない、その反応を調べた。

まず DTA の結果、昇温過程において LiF の融点 (845°C) より低い 800°C 付近に、 Al_2O_3 と LiF の相互作用によるものと考えられる吸熱ピークが認められた。また Al_2O_3 , LiF 混合物を 900°C で 30 分間加熱した試料についての XRD の結果では $\text{Li}\cdot\text{Al}_5\text{O}_8$ とともにヘキサフルオロアルミン酸リチウム (Li_3AlF_6) の生成が認められた。Holm¹¹⁾ によると Li_3AlF_6 の融点は 790°C, また LiF と Li_3AlF_6 の共融点は 710°C であり、本実験における 700°C から 800°C にかけての α_{max} 値が急激に上昇するのは Li_3AlF_6 の生成と、それに引き続く LiF と Li_3AlF_6 との共融液相の生成により、反応が加速されたためと考えられる。

3.2 微細構造の観察

LiF 存在下での ZnAl_2O_4 の進行状態を観察するため、 α - t 曲線を求めた試料について、SEM により微細構造の観察を行なった。加熱温度、時間の変化にともなって起こる反応物、生成物および添加剤の形態変化を観察した結果、つぎの四つの段階にしたがって反応が進行していることが明らかになった。その結果を段階順に図 2 の (A) から (D) に示す。また比較のため無添加試料についての反応の進行にともなう微細構造変化の SEM 写真 (E) も併わせて示した。

図 2-(A) は本実験における反応のもっとも初期の段階を示しており、灰色の大きな塊は Al_2O_3 、そのまわりに線状に生成しているのが ZnAl_2O_4 、これらを取り囲むように存在する白い微粉が ZnO 、そして ZnO 中に点状に存在する灰色の小さな角ばったものが LiF である。

ここでは Al_2O_3 粒子のまわりに LiF の作用によるものと考えられる侵蝕が点状に現われているのが認められる。これを段階 I とする。

(B) は (A) より少し反応が進んだ段階を示し、 Al_2O_3 のまわ

11) J. L. Holm, "Thermodynamic Properties of Molten Cryolite and Other Fluoride Mixtures", Univ. of Trondheim, NTH Norway (1971) p. 151.

Fig. 2 Microstructures in the formation reaction of ZnAl_2O_4 in the presence of LiF (20 mol%) for the following heating conditions (bar=50 μm)

(A): 700°C, 0.25 h, (B): 700°C, 20 h,
(C): 800°C, 2 h, (D): 900°C, 10 h,
(E): 1200°C, 10 h (without additive)

りの ZnAl_2O_4 層は带状に成長し, Al_2O_3 と ZnAl_2O_4 の間に, 後で述べるように LiF を含む中間相がはっきりと現われる。これを段階Ⅱとする。生成した ZnAl_2O_4 層は Al_2O_3 を中心として外側へ成長しており, 中間相を通して Al^{3+} イオンが ZnO 側へすみやかに移動していると考えられる。

(C) は反応の中間段階を示し, Al_2O_3 粒子のまわりに生成した ZnAl_2O_4 層は隣接するそれと接着するように成長しており, 中間相は Al_2O_3 粒子の内部へと移動している。また中間相の外側に, ZnAl_2O_4 相に接着して, これよりわずかに灰色の濃い Al_2O_3 によく似た相が生成している。これを段階Ⅲとする。この新しい生成した相は後で示すように, 原料の Al_2O_3 相よりも Al の分析値が低いこと, また, この相の出現とともに XRD には LiAl_5O_8 が確認されることから, LiAl_5O_8 相であると推定した。この段階に達すると ZnAl_2O_4 層の成長は見かけ上ほぼ停止している。

(D) は本実験における反応の最終段階を示し, ZnAl_2O_4 層は緻密に成長している。中間相は粒子の中心に存在し, そのまわりはすべて LiAl_5O_8 が生成し, その中へ ZnO が線状に侵入し ZnAl_2O_4 が生成しているのが認められる。これを段階Ⅳとする。

(E) の無添加の場合には ZnAl_2O_4 は Al_2O_3 粒子表面から内部に向かって層状に緻密に生成していることがわかる。

また, これら四つの段階は加熱時間, 温度をパラメーターとしてみると図 3 のような領域において現われることがわかった。

以上の結果から, ZnO, Al_2O_3 から ZnAl_2O_4 を生成する反応において無添加の場合, ZnO が Al_2O_3 側へ拡散している¹²⁾と考えられるのに対し, LiF を添加した場合, まず Al_2O_3 粒子のまわりで LiF を含む中間相を生成し, これを介して Al_2O_3 が ZnO 側へと移動している。 α - t 曲線で ZnAl_2O_4 の生成率 α が急激に増加するのは, 主として段階Ⅱによっており, この場合中間相を通しての Al^{3+} イオンの ZnO 側への移動が容易であるので Zn・ Al_2O_4 生成反応が加速されると思われる。段階Ⅲはほぼ α - t 曲線において ZnAl_2O_4 生成率 α が最大値 α_{max} に達したころ現われ, ZnAl_2O_4 生成反応が停止する段階と一致している。したがって生成した ZnAl_2O_4 層の Al_2O_3 側に LiAl_5O_8 が析出することは ZnAl_2O_4 生成反応の停止の一原因と思われる。

つぎに ZnAl_2O_4 , LiAl_5O_8 あるいは中間相などの中の Zn, Al の存在状態および LiF の挙動を調べるため EDX を用い分析を行なった。ここで, LiF は EDX により検出できないため, 研摩

12) a) B. Bengtson, R. Jagitsch, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **24 A**, 1(1947).

b) R. Lindner, A. Akerstrom, *Z. Phys. Chem.*, [N.F.] **6**, 162(1956).

Fig. 3 Observed range of step I, II, III and IV as a function of heating temperature and time

Fig. 4 SEM and EDX analyses of ZnAl_2O_4 formation heated at 800°C for 2 h (bar= $10\mu\text{m}$)

(A): SE image

(B): X-ray line profiles of Zn and Al on the analysed line in (A)

(C): X-ray image of Ca

した試料表面を CaCl_2 溶液に浸漬し、表面反応により F^- イオンを Ca^{2+} イオンと反応させて、難溶性の CaF_2 を生成し、F にかわって Ca を検出することによりその挙動を調べた¹³⁾。

800°C で 2 時間加熱し反応が段階 II から III へ移行しつつある試料について、研磨面を CaCl_2 溶液に浸漬処理したのち EDX により分析を行なった。その結果を図 4 に示す。図において (A) は SEM 像、(B) は (A) の分析線上を Zn, Al について線分析、(C) は Ca について面分析した結果である。

SEM 像 (A) において中心の大きな塊は Al_2O_3 、そのまわりの黒い部分が中間相、その外側に部分的に LiAl_5O_8 、そして LiAl_5O_8 に接着して ZnAl_2O_4 が生成しており、それを取り囲むように存在する白い微粉が ZnO である。

図 4-(C) から、Ca はおもに中間相の中に存在し、したがって F^- イオンは中間相内に存在していることがわかる。また図 4-(B) から Al は中間相中で、ある一定の水準で存在し LiAl_5O_8 中では Al_2O_3 よりいくぶん低い一定の値を示し、 ZnAl_2O_4 中では大きな濃度勾配をもって分布していることがわかる。一方、Zn は ZnAl_2O_4 中の ZnO 側では緩やかな、また LiAl_5O_8 側では大きな勾配をもって分布している。 LiAl_5O_8 中ではきわめて勾配の小さい状態で、また中間相では LiAl_5O_8 中にくらべわずかに大きな勾配をもって分布していることがわかる。

つぎに 900°C で 20 時間加熱し、ほぼ段階 IV の状態にある試料について、研磨面を CaCl_2 溶液で処理し EDX により分析を行なった。その結果を図 5 に示す。

図 5-(A) の SEM 像において粒子の周囲に ZnAl_2O_4 層、その内側に LiAl_5O_8 層が厚く成長している。そして図 5-(C) に示したように中心部には Ca が多く検出され、したがって F を含む中間相が存在することがわかる。また図 5-(B) の Al, Zn の分布曲線から、Zn は LiAl_5O_8 中で ZnAl_2O_4 に近い部分で勾配が大きく、徐々にそれが小さくなる型で拡散しており、中間相中では Al, Zn ともある一定の水準で存在することが明らかとなった。

以上の結果から、 ZnAl_2O_4 生成反応に LiF を添加することにより、 Al_2O_3 粒子のまわりで、 LiF は Al, Zn を含んだ中間相を生成する。 α - t 曲線における反応初期の急激な反応は、この中間相を介して Al_2O_3 が容易に ZnO 側へ移動することにより急速に ZnAl_2O_4 を生じる。その後、 Al_2O_3 のまわりに緻密な ZnAl_2O_4 層が形成されると ZnAl_2O_4 相中の Al^{3+} の移動がほとんど起こらないため、逆に Al_2O_3 側への Zn^{2+} のゆっくりとした拡散が ZnAl_2O_4 生成を支配するため、反応曲線において見かけ上反応が停止する型の曲線が描かれるものと思われる。また LiF を含む中間相は生成した ZnAl_2O_4 層により ZnAl_2O_4 - Al_2O_3 間に閉じ込められる。ここで ZnAl_2O_4 中の Zn, Al の拡散がきわめて遅いため、中間相を移動してきた Al_2O_3 が一方的に ZnAl_2O_4 層の内側に LiAl_5O_8 として成長、蓄積することがわかった。

3.3 LiF の添加濃度の影響

LiF の添加濃度を変化させることにより、 α - t 曲線、 α_{max} 、微細構造あるいは中間相の挙動などにどのような影響を与えるかを調べるため、2 および 5 mol% 添加した系について実験を行ない 20 mol% 添加の場合と併せて検討した。

13) 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 投稿準備中。

Fig. 5 SEM and EDX analyses of ZnAl_2O_4 formation heated at 900°C for 20 h (bar = $10\ \mu\text{m}$)

- (A): SE image
(B): X-ray line profiles of Zn and Al on the analysed line in (A)
(C): X-ray image of Ca

加熱試料について、 α - t 曲線を求めた結果、前述の 20 mol% 添加した場合と同様、初期において急激に反応が進行し、その後見かけ上反応が停止する曲線が得られた。そこで ZnAl_2O_4 の最大生成率 α_{max} を LiF の濃度をパラメーターとして、加熱温度に対しプロットした結果を図 6 に示す。

図から α_{max} 値は加熱温度が 700°C の場合、LiF の添加濃度によらずほとんど同じ値を示しているが、温度の上昇にともない、添加濃度が低い場合わずかつ、高い場合には急激に α_{max} 値は増大していることがわかる。

また図 6 には各添加濃度、各温度で 30 時間加熱したさいの ZnAl_2O_4 層の厚さを SEM による観察から求め併せて示した。図からわかるように、生成相の厚さは α_{max} の変化によく対応し変化しており、 ZnAl_2O_4 生成率 α の反応初期における急激な増加は、 Al_2O_3 粒子のまわりの ZnAl_2O_4 生成層の厚さの急激な成長と一致し、これらは添加剤 LiF の添加量の増大によりいじりしく増し、加熱温度 800°C 以上で、液相生成により加速され

Fig. 6 Maximum value of fraction of formation and thickness of product layer vs. heating temperature as a function of the LiF concentration

Fig. 7 Rate curves of ZnAl_2O_4 formation in the presence of various concentration of LiF at various temperatures

Dashed lines represent the boundary of observed range of each step and symbols are as follows ;

LiF	700°C	800°C	900°C
20 mol%	□	○	△
5 mol%	■	●	▲
2 mol%	①	②	③

ることがわかった。

つぎに微細構造の観察を行なった結果、ここでも 3.2 で示した結果と同様 I から IV の段階を経て、反応が進行していることがわかった。添加剤のモル数をパラメーターとし α - t 曲線と比較して、微細構造に現われる反応の進行段階 I から IV を図 7 に示した。

中間相は 700°C で加熱した場合、LiF の添加濃度によらず、ほとんど同じ厚さを示しているが、加熱温度が 800°C 、 900°C と液

相を生成する温度まで上昇するとともに、急激にその厚さは増大し、また LiAl_5O_8 の成長も顕著に認められるようになった。

以上の結果から、 LiF の添加濃度を变化させた場合、温度の上昇および添加剤濃度の増加にともない、液相の中間相の生成量が増大し、これが反応初期における ZnAl_2O_4 生成量の急速な増大をもたらしていると考えられる。

4 結 論

ZnO と Al_2O_3 から ZnAl_2O_4 を生成する反応に対し、 LiF を添加した場合、その反応の速度曲線を求めると、 ZnAl_2O_4 の生成率は反応初期に急激に増大し、その後見かけ上反応が停止した

曲線を描く。また微細構造の観察から、 LiF は Zn , Al を含む中間相を生成し、 ZnAl_2O_4 相は Al_2O_3 粒子の周りで中間相を挟んで ZnO 相側で生成する。その後 ZnAl_2O_4 相と Al_2O_3 相の間にある中間相は Al_2O_3 相と反応し、 ZnAl_2O_4 層の Al_2O_3 側に $\text{Li} \cdot \text{Al}_5\text{O}_8$ を生成しつつ Al_2O_3 粒子の内部へと移動し、 Al_2O_3 粒子の中心でその動きを止める。

速度曲線において、反応初期に ZnAl_2O_4 の生成率が急激に増大するのは、中間相を介して、 Al_2O_3 相の ZnO 相側への移動が加速されることによる。その後、生成した ZnAl_2O_4 相中の Zn , Al の拡散が遅いこと、 LiAl_5O_8 相が生成することのいずれかにより、反応が見かけ上停止するものと思われる。

Effect of LiF on the Formation of ZnAl_2O_4 —Observation of the Behavior of LiF in the Microstructural Changes of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ - LiF System—

Minoru HASHIBA*, Eiji MIURA, Yukio NURISHI and Taizo HIBINO

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Gifu University; Yanagido, Gifu-shi 501-11 Japan*

The formation fraction of ZnAl_2O_4 was measured by the chemical analysis, and microstructural observations were carried out by means of SEM and EDX for the specimens heated at 700, 800 and 900°C for various duration. The increase in the fraction of ZnAl_2O_4 was apparently interrupted in the presence of LiF after abrupt increase in the initial stage of reaction at each temperature (Fig. 1).

Fig. 2 shows that ZnAl_2O_4 was formed *via* four steps in the microstructures as follows; Step I : Initiation of the action of LiF on the surface of Al_2O_3 particle. Step II : Formation of ZnAl_2O_4 layer around Al_2O_3 particle and intermediate phase containing LiF , Zn and Al (Figs. 4 and 5) between ZnAl_2O_4 and Al_2O_3 phases. Step III : Formation of ζ -lithium aluminate layer between ZnAl_2O_4 and intermediate phases. Step IV : Existence of intermediate phase at the center of Al_2O_3 particle.

Figs. 3 and 7 show the observed range of each step as a function of heating temperature and time, and their ranges in the rate curves of ZnAl_2O_4 formation with various concentration of LiF , respectively. ZnAl_2O_4 formation was accelerated by the rapid migration from Al_2O_3 to ZnO phases through the intermediate phase in the initial stage of the reactions (Step I and II) and interrupted apparently by the slow diffusion of Al^{3+} and Zn^{2+} ions through the ZnAl_2O_4 layer and ζ -lithium aluminate phase formed inside of ZnAl_2O_4 layer in the latter stage of the reactions (Step III and IV). The elevation of heating temperature and the increase in the amount of LiF increase the quantity of intermediate phase and promote the ZnAl_2O_4 formation in the initial stage of the reactions (Figs. 6 and 7).