— 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (2), p. 216~226)

© 1989 The Chemical Society of Japan

固相反応によるバリウムフッ素雲母と
カリウムフッ素雲母間の固溶性の解明

(1988年7月6日受理)

平尾 穂*・島ノ上誠司**・酒井康司

バリウムフッ素雲母とカリウムフッ素雲母との2種類の系〔バリウムフッ素金雲母, $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Ba-Ph)—フッ素四ケイ素雲母, $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TSM); バリウムフッ素金雲母—フッ素金雲母, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (F-ph)] における固溶関係を単結晶, 多結晶および配合物試料を用いて固相反応により検討した。両系の単結晶および多結晶試料とも両雲母間でよい接合状態が認められ, 固相反応は通常の固相反応と同様に拡散律速で進行した。両系における固溶体は, 雲母の結晶構造における層間 ($\text{Ba}_{0.5} \rightleftharpoons \text{K}$), 八面体 [$(\text{Mg}_{3.0} \rightleftharpoons \text{Mg}_{2.5})$ または $(\text{Mg}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}_3)$] および四面体 [$(\text{Al} \cdot \text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Si}_4)$ または $(\text{Al} \cdot \text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Al} \cdot \text{Si}_3)$] の各位置の陽イオンの相互拡散により生成するものと考えられた。各試料における見かけの活性化エネルギーの値は, Ba-ph—TSM 系よりも Ba-ph—F-ph 系の方が, また, 両系とも単結晶よりも多結晶の方がそれぞれ大きく, また多結晶試料では, 粒径が小さくなるほどその値は小さくなる。配合物 (1:1 mol%) 試料については, 両系とも固相反応の完了時間の対数値と焼結温度との間にはよい直線関係が認められ, また反応の完了点では雲母の自形をもつ六角板状結晶が生成するのが観察された。

1 緒 言

雲母は電気絶縁材料として欠くことのできない工業材料の一つである。合成雲母 (フッ素雲母) は天然雲母より一層高度な性質¹⁾²⁾をもち, 同形置換によりきわめて多種類のものが合成されている³⁾⁴⁾。

著者らは, これらの置換フッ素雲母のうち, 溶融温度の異なるフッ素金雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) とフッ素四ケイ素雲母, ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) に着目し, これら2種類のフッ素雲母からなる成形品の製造に関して研究を行ない, その結果, 吸水率0%できわめて緻密な焼結体を作製するための最適条件を明らかにし⁵⁾, さらにこの焼結体の焼結性にこれらの雲母間における固溶性が重要な役割をはたしているものと考えられたため, 両雲母を端成分とする系の固溶関係を固相反応により検討した結果, 完全固溶系をなすこと⁶⁾, 固溶性が焼結体の機械的強度に影響をもたらすこと⁷⁾および固相反応は拡散律速で進行すること⁸⁾などの知

見を得た。また, 置換フッ素雲母の中から, バリウムフッ素金雲母とフッ素四ケイ素雲母との系を取り上げ⁹⁾, 固溶体の面間隔 (hkl), 比重, 屈折率および熱膨張を調べた結果から, この系における固溶関係を明らかにしている。なお, 北島¹⁰⁾はバリウムフッ素雲母—フッ素金雲母系における固溶体の熱膨張を調べたさい, この系の固溶性についても検討し, 完全固溶系をなすことを報告している。これらのバリウムフッ素雲母—カリウムフッ素雲母系における研究は, いずれも端成分間における固溶体を溶融体から合成し, 得られた生成物について検討を行なったものであり, 両雲母間の固相反応についてのものではない。

前に述べたフッ素雲母間の固相反応に関する従来の研究では, 雲母の結晶構造における層間陽イオンとして, 一価の K^+ イオンを含む雲母同士の系であるのに対し, 本研究では層間陽イオンとして二価の Ba^{2+} イオンと一価の K^+ イオンを含む雲母間の系であるのが特徴的であり, このような系の固相反応についての研究は現在のところ見あたらない。なお, このほか, 他物質の単結晶および多結晶間における固相反応に関する研究^{11)~16)}は多数報告

信州大学工学部工業化学科, 380 長野市若里

** 現在 株式会社ノリタケカンパニーリミテド開発本部, 470-02 愛知県西加茂郡三好町

- 1) 野田稲吉, 青木康一, 工化, 51, 7(1948).
- 2) 野田稲吉, 松下 徹, 工化, 51, 83(1948).
- 3) H. R. Shill, K. H. Ivey, "Fluorine Miccas", U. S. Bur. Mines Bull., No. 647, p. 110(1969).
- 4) 大門信利, 工化, 55, 696(1952).
- 5) 平尾 穂, 大門信利, 工化, 73, 829(1970).
- 6) 平尾 穂, 日化, 1972, 1381.
- 7) M. Hirao, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 788(1976).
- 8) 平尾 穂, 小林 孝, 日化, 1978, 1623.

9) 平尾 穂, 島ノ上誠司, 日化, 印刷中.

10) 北島 啓夫, 工化, 74, 1792(1971).

11) F. S. Pettit, E. H. Randklev, E. J. Felten, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 199(1966).

12) 山口 悟郎, 白須賀公平, 宗片 睦夫, 窯協, 79, 64(1971).

13) 松尾重友, 堀田憲康, 大関英明, 窯協, 84, 604(1976).

14) K. Hirota, W. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 105(1977).15) B. Bergman, *ibid.*, 69, 608(1986).16) B. Fruendenberg, A. Mocellin, *ibid.*, 70, 33(1987).

されているが、へき開面においてきわめて平滑な面をもつ雲母はその面で接合が容易であることから、固相反応を研究する上で適した試料であると考えられるが、このような研究は上で述べたようにきわめて少ない。また、フッ素雲母間における固相反応の研究はマイカセラミックス焼結材料の焼結に関する基礎的知見が得られるばかりでなく、複雑な結晶構造をもつ雲母の内部構造を占める原子あるいはイオンの移動を追跡することでもあることから、結晶化学的にもきわめて興味深い課題でもある。

以上のことから、本報告ではバリウムフッ素雲母 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)—フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) およびバリウムフッ素雲母—フッ素雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) の2種類の系における焼結材料の焼結に関する基礎的資料を得るために、各系の両雲母間における固溶体の生成機構を固相反応により検討した。すなわち、両雲母間の単結晶 (へき開面とへき開面とを接合した場合) および多結晶 (圧粉体を加圧面に対して平行に重ね合わせた場合) 拡散対試料を用いて、両雲母間の生成物をX線マイクロアナライザー (EPMA) により調べ、さらに配合物試料を用いて、固溶体生成におよぼす粒径、処理温度および時間の影響を粉末X線回折 (XRD) から、また反応の進行にともなう雲母粒子の形状変化を走査型電子顕微鏡 (SEM) によりあわせて検討を行ったものである。

2 実験方法

2.1 雲母の合成

実験に用いたバリウムフッ素雲母 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$: Ba-ph)、フッ素四ケイ素雲母 ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$: TSM) およびフッ素雲母 ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$: F-ph) はそれぞれ以下のように合成した。すなわち、これらの各雲母の化学組成に合致するように、特級試薬 KF, BaF_2 , MgF_2 , MgO , Al_2O_3 および SiO_2 を所定の割合に調合し、十分混合した。この調合物約 70 g を白金つば ($50 \times 30 \text{ mm}\phi$) に充填した後つばを密封し、所定の温度 (Ba-ph: 1320°C , TSM: 1270°C , F-ph: 1410°C) で2時間溶融した。その後、 800°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却し、結晶を育成させた。このようにして合成した3種類の雲母の結晶塊から、まず大型の単結晶を多数はがし取り、これらの中からとくに良質なものを選別した。つぎに単結晶をはがし取った残分を150~200, 200~325 および >325 メッシュの各粒径に粉碎したのち、各粒径ごとに水篩を数回くり返し、ガラス質その他の不純物を十分除去した。このように調製した各雲母の結晶を以下の実験の試料として用いた。なお、各試料はXRDおよび偏光顕微鏡により調べたところ、所定の雲母相だけであることを確認した。なお、これらの各結晶の粉末試料の粒度分布をアンドレアゼンベット法¹⁷⁾および光学顕微鏡法¹⁸⁾により測定して、平均粒径を求めたところ表1に示すような値を得た。

2.2 試料の作製

2.2.1 単結晶拡散対試料: 単結晶試料はまず、2.1 で調製した雲母の単結晶をそれぞれ $4 \times 4 \times 0.05 \text{ mm}$ の大きさに切り、図1に示すように、雲母のへき開面同士が重なり合うように Ba-ph 単結晶を中心にして、TSM または F-ph 単結晶ではさみ合

Table 1 Mean particle size of fluoromicas

Particle size (mesh)	Ba-ph ^{a)} (μm)	TSM ^{b)} (μm)	F-ph ^{c)} (μm)
150~200	84.9	83.4	90.1
200~325	58.7	57.5	61.0
>325	30.8	33.0	29.6

a) Barium fluorophlogopite.

b) Fluorotetrasilicic mica.

c) Fluorophlogopite.

Fig. 1 Scheme for preparation of diffusion couple

(A): Single crystals, (B): Polycrystalline,

(a): Fluorotetrasilicic mica (TSM) or

Fluorophlogopite (F-ph),

(b): Barium fluorophlogopite,

(c): TSM powder or F-ph powder

わせたのち、所定の雲母粉末でおおった。つぎにこれを雲母の単結晶のへき開面が加圧面に対して平行に重なるように設置したのち、成形圧: 400 MPa, 成形時間: 60 分, 減圧: 0.7 Pa の条件で成形して $3 \times 13 \text{ mm}\phi$ の円板を作成した。なお、単結晶を重ね合わせるさい、各結晶軸は可能なかぎり同一のものが重なるようにした。また、結晶の表面を少量のエタノールで洗浄してからへき開面を重ね合わせ、その後このものを各雲母の粉末でおおった。なお、このとき、へき開面間に雲母粉末が入り込まないようにとくに注意した。

2.2.2 多結晶拡散対試料: 多結晶試料はまず 2.1 で調製した各雲母の3種類の粉末をそれぞれ成形圧: 400 MPa, 成形時間: 60 分, 減圧: 0.7 Pa の条件で成形して圧粉体を作製した。これら各雲母の圧粉体は図1に示すように Ba-ph 圧粉体を中心に、TSM または F-ph 圧粉体で加圧面に対して平行方向の面同士をそれぞれ重ね合わせた。これを所定の雲母粉末でおおったのち、成形圧: 400 MPa, 成形時間: 30 分, 減圧: 0.7 Pa の条件で再成形して、 $3 \times 13 \text{ mm}\phi$ の円板を作製した。なお、このさい、圧力解除には十分時間をかけ、拡散対試料に亀裂などが生じないように注意した。

2.2.3 配合物試料: 2.1 で調製した3種類の雲母の各粒径の粉末試料について、Ba-ph: TSM または Ba-ph: F-ph がモル比 1:1 となるように秤量、調合し、十分混合したのち、その 0.6 g を成形圧: 400 MPa, 成形時間: 10 分, 減圧: 0.7 Pa の条件で成形し、 $2 \times 13 \text{ mm}$ の円板を作製し、これを試料として用いた。

17) 窯業協会編, “窯業工学ハンドブック”, 技報堂 (1961) p. 396.

18) 浜野健也, “偏光顕微鏡の使い方”, 技報堂 (1960) p. 67.

Fig. 2 Secondary electron photomicrograph and MgK_{α} , AlK_{α} , KK_{α} and BaL_{α} image by EPMA in the specimen of single crystals heat-treated at 900°C for 4 h for the system barium-fluorophlogopite—fluorotetrasilic mica

(A) : Secondary electron photomicrograph,
(B) : BaL_{α} , (C) : KK_{α} , (D) : AlK_{α} , and (E) : MgK_{α} image
by EPMA

2.3 焼成

2.2 で作製した各試料は白金るつぼ中に詰め、るつぼを密封した。その後、あらかじめ所定の温度に保持した炉中の等温帯位置に挿入し、所定の時間処理したのち、ただちに炉外に取りだし放冷した。このようにして焼成した拡散対試料はエポキシ樹脂に埋め、固めたのち、加圧面に対して垂直方向に切断した。切断面をサンドペーパー、アルミナ粉末、ダイヤモンドペーストを用いて順次研磨した。なお、研磨面にはエイコーエンジニアリング製イオンコーターを用いて導体化コーティング (Au-蒸着) を施し、これを EPMA 測定用試料とした。また、焼成後の配合物試料は、XRD および SEM 観察に用いた。

2.4 測定

2.4.1 EPMA : 2.3 で焼成した単結晶および多結晶拡散対試料について、二次電子像および雲母の各成分元素の特性 X 線像を観察し、さらにこれらの元素の拡散方向における濃度分布を調べた。また、両雲母の境界面におけるこれらの元素の濃度勾配を補正するために、Cu-Ni 標準試料の線分析も同時に行なった。なお、EPMA 装置は島津製作所製 EMX-SM 型を用いた。

2.4.2 XRD : 2.3 で調製した配合物試料について、各系の両雲母間における焼成にともなう固溶関係を XRD により調べた。

なお、使用した装置は島津製作所製 VD-11 型を用いた。

2.4.3 SEM 観察 : 2.3 で調製した配合物試料の破断面の SEM 観察を行ない、固溶体の生成にともなう雲母粒子の形状変化を調べた。なお、装置は日本電子製 JSM-T 20 型を用いた。

3 結果および考察

3.1 拡散対試料の境界面における観察

3.1.1 単結晶拡散対試料について : 図 2 には 900°C で 4 時間処理した Ba-ph—TSM 系単結晶試料の、図 3 には 900°C で 16 時間処理した Ba-ph—F-ph 系単結晶試料の EPMA による二次電子像および雲母の各成分元素の特性 X 線像をそれぞれ示す。これらの各特性 X 線像において、いずれも信号の強弱は写真の濃淡として表わされており、写真の白い部分ほど信号は強くなっている。これらの図から、Ba-ph 成分中の Ba, Al および Si, TSM 成分中の K および Si および F-ph 成分中の K の分布状態をそれぞれ鮮明に認めることができる。さらにへき開面に対して垂直方向の断面は Ba-ph—TSM 系では TSM—Ba-ph—TSM, また Ba-ph—F-ph 系では F-ph—Ba-ph—F-ph の各三層からなり、しかも両雲母がへき開面できわめてよく接合しているのがわかる。

Fig. 3 Secondary electron photomicrograph and KK_{α} and BaL_{α} image by EMPA in the specimen of single crystals heat-treated at 900°C for 16 h for the system barium-fluorophlogopite—fluorophlogopite

(A) : Secondary electron photomicrograph,
(B) : BaL_{α} and (C) : KK_{α} image by EPMA

Fig. 4 Secondary electron photomicrograph and AlK_{α} , KK_{α} and BaL_{α} image by EPMA in the specimen of polycrystalline (−325 mesh) heat-treated at 900°C for 2 h for the system barium-fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica

(A) : Secondary electron photomicrograph,
(B) : BaL_{α} , (C) : KK_{α} and (D) : AlK_{α} image by EPMA

3.1.2 多結晶拡散対試料について: 図4には 900°C で2時間処理した Ba-ph—TSM 系多結晶試料(粒径: −325 メッシュ)の, また, 図5には 1000°C で4時間処理した Ba-ph—F-ph 系多結晶試料(粒径: 200~325 メッシュ)の EPMA による二次電子像および雲母各成分元素の特性X線像を示す。これらの図から明らかなように, 多結晶試料においても前に述べた単結晶拡散対

試料と同様に, 両雲母の圧粉体の接合面で両雲母がきわめてよく接合しているのがわかる。なお, 多結晶試料では両雲母間において, 亀裂はく離現象がしばしば観察された。また, この現象は粒径の大きい試料ほど顕著であった。このことは両雲母間の熱膨張率⁹⁾¹⁰⁾¹⁰⁾, あるいは焼結性の差⁷⁾に起因するのではないと思われる

Fig. 5 Secondary electron photomicrograph and KK_{α} and BaL_{α} image by EPMA in the specimen of polycrystalline (200~325 mesh) heat-treated at 1000°C for 4 h for the system barium-fluorophlogopite—fluorophlogopite

(A): Secondary electron photomicrograph,
(B): BaL_{α} and (C): KK_{α} image by EPMA

Fig. 6 Concentration distribution of BaL_{α} , KK_{α} , MgK_{α} , AlK_{α} and SiK_{α} in the specimens of single crystals [A] in the system barium fluorophlogopite—fluoro-tetrasilic mica heat-treated at 900°C for 8 h and [B] in the system barium fluorophlogopite—fluorophlogopite heat-treated at 1000°C for 4 h

(a) Barium fluorophlogopite, (b) Reaction layer,
(c) Fluorotetrasilic mica, (d) Fluorophlogopite

る。

3.2 反応生成層の検討

図6には、各系の単結晶試料の、EPMAによる線分析の結果を示す。なお、図中の[A]は900°Cにおいて8時間処理したBa-ph—TSM系試料、[B]は1000°Cにおいて4時間処理したBa-ph—F-ph系試料である。同図から、各系の両雲母間におい

て雲母成分(K, Ba, Mg, Al, Si)の明瞭な濃度勾配が認められ、その勾配は処理時間が増すにつれて徐々にゆるやかになる傾向を示す。この勾配をCu-Ni標準試料で補正したのち、反応生成層を算出すると、[A]では10.2μm、[B]では7.8μmの値を得た。同図から明らかなように、Ba-ph—TSM系試料の反応生成層における雲母成分元素の濃度勾配には、Ba, AlおよびMgの減少にともないKおよびSiの増加が認められる。このことから同系における反応生成物はBa-phの結晶構造の層間位置における Ba^{2+} イオンが、層間域における電荷の中性をたもつようにTSMの同位置の K^{+} イオンと、また、四面体位置における Al^{3+} がTSMの同位置の Si^{4+} の一部と拡散によって相互に置換し、さらに Al^{3+} と Si^{4+} の電荷の差を埋めるために、Ba-phの八面体位置における Mg^{2+} の一部がTSMの八面体における空孔へ拡散によって侵入することにより生成するものと考えられる。また、Ba-ph—F-ph系試料の反応生成層における雲母成分の濃度勾配は、Baの減少にともないKの増加が認められるだけで、その他の元素(Mg, Al, Si)についてはほとんど認められないことから、この系における反応生成物は、雲母成分元素の各位置における相互拡散(層間位置: $Ba^{2+} \rightleftharpoons K^{+}$, 八面体位置: $Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}$, 四面体位置: $Al^{3+}, Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}, Si^{4+}$)によって生成するものと考えられる。

なお、多結晶拡散対試料における雲母の各構成成分の濃度分布についても検討を行なったが、両系とも単結晶試料の場合と同様な傾向の濃度勾配が認められた。この場合の固溶体生成反応は、前に述べた単結晶のそれとまったく同じであると考えられる。

3.3 反応速度

図7~10には、各系の単結晶および多結晶試料における固溶体の生成過程について検討した結果を示す。これらの図から明らかに、単結晶および多結晶試料とも反応層は処理時間の増加

Fig. 7 Width of reaction products vs. square root of firing time in the specimens of single crystals

(A) Barium fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica,
(B) Barium fluorophlogopite—fluorophlogopite
(a): 800°C, (b): 900°C and (c): 1000°C

Fig. 8 Width of reaction products vs. square root of firing time in the specimens of polycrystalline (150~200 mesh)

(A) Barium fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica,
(B) Barium fluorophlogopite—fluorophlogopite
(a): 800°C, (b): 900°C, (c): 1000°C and (d): 1100°C

Fig. 9 Width of reaction products vs. square root of firing time in the specimens of polycrystalline (200~325 mesh)

(A) Barium fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica,
(B) Barium fluorophlogopite—fluorophlogopite
(a): 800°C, (b): 900°C and (c): 1000°C

Fig. 10 Width of reaction products vs. square root of firing time in the specimens of polycrystalline (<325 mesh)

(A) Barium fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica,
(B) Barium fluorophlogopite—fluorophlogopite
(a): 700°C, (b): 800°C, (c): 900°C and (d): 1000°C

にともない連続的に増加し、さらに各処理温度について反応生成層幅 (X) と反応時間 (t) との間には直線関係が成り立つことがわかる。このことから、固相反応は各系とも通常の固相反応と同様に拡散律速で進行するものと思われる。さらに、この直線の傾きから $X^2 = 6Dt^{20)}$ (X : 拡散距離, D : 拡散係数, t : 反応時間) に基づいて各処理温度別に拡散係数 D を算出した結果、表 2 に示す値を得た。同表から明らかなように、処理条件が同じ場合には、単結晶試料より多結晶試料の方が大きな値となること、各粒径の多結晶試料では粒径の小さい試料ほど大きな値となること、また Ba-ph—TSM 系試料の方が Ba-ph—F-ph 系試料より大きな値となること、さらに同一試料では、処理温度が高く、かつ処理時間が長いほど大きな値となることとわかる。この D の対

数値と絶対温度の逆数の関係を Ba-ph—TSM 系試料については図 11 に、Ba-ph—F-ph 系については図 12 にそれぞれ示す。この直線の傾きを基に Arrhenius 式から拡散のための見かけの活性化エネルギーを算出し、その値を表 3 に示す。

表 3 から、本研究によって得られた拡散のための見かけの活性化エネルギーを各系の単結晶試料について比較検討すると、Ba-ph—TSM 系では 80 ± 5 kJ/mol に対し、Ba-ph—F-ph 系では 100 ± 5 kJ/mol の値が得られ、前者にくらべて後者の方が大きい値を得た。この値の差はおもに TSM と F-ph の結晶構造の違いに起因し、以下のように説明することができる。すなわち、両雲母の結晶構造を比較すると、どちらも単斜晶系で、層間に K^+ を含む類似した構造である²¹⁾²²⁾。しかし、TSM では F-ph のケイ

21) H. Toraya, S. Iwai, F. Marumo, M. Daimon, R. Kondo, *Zeit. Crist.*, 144, 42(1976).

22) J. W. McCauley, R. E. Newnham, G. V. Gibbs, *Am. Mineral.*, 58, 249(1973).

20) P. G. Sheman, "Diffusion in Solid" McGraw Hill Book Company, Inc, New York (1963).

Table 2-1 Diffusion coefficients in the system Ba-ph^{a)}—TSM^{b)}

Specimen	Firing temp (°C)	D (cm ² /s)
Single crystals	800	2.9×10^{-12}
	900	6.5×10^{-12}
	1000	1.2×10^{-11}
Polycrystalline 150~200 mesh	800	2.8×10^{-11}
	900	3.7×10^{-10}
	1000	3.0×10^{-9}
200~325 mesh	800	6.9×10^{-11}
	900	7.7×10^{-10}
	1000	5.3×10^{-9}
-325 mesh	700	1.6×10^{-11}
	800	1.4×10^{-10}
	900	1.7×10^{-9}

a) Barium fluorophlogopite.

b) Fluorotetrasilicic mica.

Table 2-2 Diffusion coefficients in the system Ba-ph—F-ph^{a)}

Specimen	Firing temp (°C)	D (cm ² /s)
Single crystals	800	1.1×10^{-12}
	900	2.9×10^{-12}
	1000	6.0×10^{-12}
Polycrystalline 150~200 mesh	900	6.8×10^{-11}
	1000	1.7×10^{-9}
	1100	3.0×10^{-8}
200~325 mesh	800	7.8×10^{-12}
	900	2.9×10^{-10}
	1000	4.5×10^{-9}
-325 mesh	800	2.2×10^{-11}
	900	7.0×10^{-10}
	1000	5.5×10^{-9}

a) Fluorophlogopite.

Table 3 Apparent activation energy for diffusion

Specimen	Ba-ph ^{a)} —TSM ^{b)} system (kJ/mol)	Ba-ph—F-ph ^{c)} system (kJ/mol)
Single crystals	80±5	100±5
Polycrystalline		
150~200 mesh	270±7	410±10
200~325 mesh	250±7	360±10
-325 mesh	220±7	320±10

a) Barium fluorophlogopite.

b) Fluorotetrasilicic mica.

c) Fluorophlogopite.

酸四面体の Al が Si で置換されており、結果として電荷の中性を保持するために八面体位置に空孔が存在する。したがって、Ba-ph—TSM 系においては、八面体位置に比較的低エネルギーで起こる空孔を通してのイオンの移動 ($Mg_2 \rightarrow Mg_{2s}$)、つまり、空孔機構による拡散が含まれており、このことが上に述べたような活性化エネルギーに差をもたらしたのではないかと考えられる。また、多結晶試料において、粒径が同一の場合の活性化エネルギーの値を Ba-ph—TSM 系と Ba-ph—F-ph 系とについて

Fig. 11 Logarithmic plot of D against $1/T$ in the system barium fluorophlogopite—fluorotetrasilicic mica

●: Single crystals, ○: Polycrystalline (150~200 mesh), △: Polycrystalline (200~325 mesh), □: Polycrystalline (-325 mesh)

Fig. 12 Logarithmic plot of D against $1/T$ in the system barium fluorophlogopite—fluorophlogopite

●: Single crystals, ○: Polycrystalline (150~200 mesh), △: Polycrystalline (200~325 mesh), □: Polycrystalline (-325 mesh)

比較すると、前者は後者よりも小さい値となっている。このことは単結晶試料の場合とまったく同様な理由によるものと思われる。

単結晶と多結晶試料の拡散のための見かけの活性化エネルギーの値を比較すると、両系とも単結晶試料の方が小さく、予期した結果は得られなかった。このことを実証するために、単結晶試料について TSM (または F-ph) の a (または b) 軸方向の edge が TSM (または F-ph) のへき開面に対してそれぞれ垂直な場合と Ba-ph と TSM (または F-ph) の a (または b) 軸方向の

edge 間における固相反応についても実験を試みたが、いずれの場合も両雲母間での接合がよい試料を得ることが困難で、へき開面とへき開面との接合の場合だけが実験的に可能であった。本研究の単結晶試料は両雲母のへき開面とへき開面とを接合（両結晶の a または b 軸は可能な限り一致させた）させたものであり、これらの間の固相反応はおもにへき開面に対して垂直方向への拡散により進行するものと思われる。一方、多結晶試料は、両雲母の圧粉成型体を加圧面に対して平行に重ね合せたものである。高アスペクト比の板状結晶である雲母粉末を加圧成形するさい、雲母粒子は当然加圧面に対してへき開面が平行に配列しながら充填していくが、単結晶試料とは異なり、無秩序に配向する粒子も存在する。この成形のさいに各粒子の edge がへき開面とよく接合するか、あるいは各粒子の edge 間の接合が十分であるならば、予期した結果、つまり、見かけの活性化エネルギーは単結晶試料よりも多結晶試料の方が大きな値が得られるのではないかと推定される。また、圧粉体中に存在する気孔および雲母粒子間の接触面積も、このエネルギーの差異に影響を与えることも予想される。なお、単結晶試料の方が反応速度が小さいのは、多結晶

Table 4 Porosity of compacts for the powdered fluoromicas (forming pressure: 400 MPa, forming time: 10 min at 0.7 Pa)

Specimen (mesh)	Ba-ph ^{a)} (%)	TSM ^{b)} (%)	F-ph ^{c)} (%)
150~200	31.5	32.7	33.1
200~325	29.2	31.5	32.7
>325	28.4	25.4	27.7

a) Barium fluorophlogopite.

b) Fluorotetrasilicic mica.

c) Fluorophlogopite.

試料における拡散はおもに粒界拡散および表面拡散により支配されるためと思われる。また表3から、多結晶試料において、粒径が微細なものほど拡散のための見かけの活性化エネルギーが低いのは、おもに粉砕による結晶粒子の格子ひずみや表面における格子欠陥などのようなメカノケミカル効果に起因するものと考えられる。なお、各雲母の圧粉体の気孔率の測定値を表4に示す。

Fig. 13 Variations of X-ray diffraction peaks (005) and of particle morphology with formation of solid solution in the system barium-fluorophlogopite-fluorotetrasilicic mica

Treatment conditions:

Particle size: >325 mesh

Firing temp: 1150°C

Firing times: (A): 0 h, (B): 1 h, (C): 5 h

Fig. 14 Variations of X-ray diffraction peaks (005) and of particle morphology with formation of solid solution in the system barium-fluorophlogopite-fluorophlogopite

Treatment conditions :

Particle size ; -325 mesh

Firing temp ; 1250°C

Firing times ; (A) : 0 h, (B) : 1 h, (C) : 4 h

3.4 配合物試料における固溶体の生成におよぼす焼成温度と時間の関係

2.3 で得られた両系の各粒径の試料を XRD により調べ、処理温度に対する固溶体の生成時間を検討した。その結果から、両系とも低角度側では、両雲母の回折線はほとんど重なり合うが、高角度側では両雲母間に分離する回折線が認められる。とくに Ba-ph の (005) 回折線 $\{2\theta (\text{CuK}\alpha)=45.91^\circ\}$ と TSM の (005) 回折線 $\{2\theta (\text{CuK}\alpha)=45.35^\circ\}$ 、Ba-ph- の (005) 回折線と F-ph の (005) 回折線 $\{2\theta (\text{CuK}\alpha)=45.45^\circ\}$ はよく分離しており、両系の固溶関係を X 線的に検討する上できわめて好都合な回折線であることがわかった。図 13 には処理温度 1150°C の Ba-ph-TSM 系試料 (粒径 : -325 メッシュ) の、図 14 には処理温度 1250°C の Ba-ph-F-ph 系試料 (粒径 : -325 メッシュ) の処理時間の増加にともなう (005) 回折線図形の変化を示す。これらの図から明らかなように、室温で完全に分離している両雲母の (005) 回折線の間には、焼成時間の進行にともない両雲母間で生成する固溶体の (005) 回折線に対応するピークが認められ、Ba-ph-TSM 系の試料では 5 時間、Ba-ph-F-ph 系の試料では 4 時間でそれぞれ固溶体の回折線だけとなり、それ以上の時間処理

しても回折線図形になら変化は認められなかった。このことから両系の配合物試料 (粒径 : -325 メッシュ) における固相反応の完了時間は、Ba-ph-TSM 系では 5 時間、Ba-ph-F-ph 系では 4 時間とした。なお、固溶体の (005) 回折線の回折角は Ba-ph-TSM 系では $2\theta (\text{CuK}\alpha)=45.55^\circ$ 、Ba-ph-F-ph 系では $2\theta (\text{CuK}\alpha)=45.74^\circ$ であった。

また、図 15 および 16 には両系の各粒径の配合物試料における処理温度と固相反応の完了時間の関係を示す。これらの図から、処理温度の逆数と完了時間の対数値との間には、よい直線関係が成り立つことがわかる。さらに Ba-ph-TSM 系の固相反応は Ba-ph-F-ph 系のそれよりも速く進行し、かつ粒径の微細な試料ほど反応は速く進行することが明らかとなった。これらのことは、前に述べたように拡散のための見かけの活性化エネルギー、粒子の充填度、反応面積および表面エネルギーなどの差異によるものと思われる。また、図 15 および 16 における直線の傾きは、拡散のための見かけの活性化エネルギーを表わしており、図 11 および 12 に示した傾向とよく一致する。なお、各配合物試料における気孔率の値を表 5 に示す。

Fig. 15 Relation of firing time ($\log t$) and temperature ($1/T$) for the formation of solid solutions in the system barium fluorophlogopite-fluorophlogopite

Particle size:

- : 150~200 mesh, △: 200~325 mesh,
□: -325 mesh

Fig. 16 Relation of firing time ($\log t$) and temperature ($1/T$) for the formation of solid solutions in the system barium fluorophlogopite-fluorotetrasilicic mica

Particle size:

- : 150~200 mesh, △: 200~325 mesh,
□: -325 mesh

3.5 焼成にともなう雲母粒子の形状変化

図 15 および 16 には, 3.4 で述べた試料の加圧面に対して平行方向の破断面の SEM 写真を示す。なお, 比較のために各試料に対応する (005) 回折線図形も併示した。両図とも未焼成の試料では, 微細な粒子が散乱し, 各粒子が原形をとどめている。処理時間が 1 時間の場合では, 固相反応の進行にともなう粒子の形状

Table 5 Porosity of compacts for the mixed powder specimen

Specimen (mesh)	Ba-ph ^{a)} -TSM ^{b)} system (%)	Ba-ph-F-ph ^{c)} system (%)
150~200	25.8	28.2
200~325	24.9	27.7
-325	23.7	24.8

a) Barium fluorophlogopite.

b) Fluorotetrasilicic mica.

c) Fluorophlogopite.

Treatment conditions:

Mixing ratio; 1:1 mol, Forming pressure; 400 MPa, Forming time; 10 min at 0.7 Pa.

変化が観察される。すなわち, 各粒子は丸味を帯び始め, なめらかな表面となることがわかる。さらに反応が進み, 固相反応の完了点では, 両系とも粒子はさらに丸味を帯びるとともに表面が一層なめらかとなり, しかも写真から観察されるような雲母の自形をもつ六角板状結晶が明瞭に認められる。なお, 固相反応の完了点においては, $\text{Ba}_{0.25}\text{K}_{0.5}\text{Mg}_{2.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Ba-ph-TSM 系) および $\text{Ba}_{0.25}\text{K}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Ba-ph-F-ph 系) の化学組成をもつ固溶体雲母がそれぞれ生成するものと考えられる。

4 結 言

バリウムフッ素雲母とカリウムフッ素雲母との 2 種類の系 [バリウムフッ素金雲母, $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Ba-ph)-フッ素四ケイ素雲母, $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (TSM); バリウムフッ素金雲母-フッ素金雲母, $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ (F-ph)] における固溶関係を単結晶, 多結晶および配合物試料について固相反応により検討した。なお, 反応生成物を解析するために X 線マイクロアナライザー, 粉末 X 線回折および走査型電子顕微鏡を用いた。結果を以下に要約する。

(1) 両系の単結晶および多結晶試料はともに両雲母の境界面でよい接合状態が観察され, 固相反応はその領域から通常の固相反応と同様に拡散律速で進行した。

(2) 両系の固溶体は雲母の結晶構造における層間 ($\text{Ba}_{0.5} \leftrightarrow \text{K}$), 八面体 ($\{\text{Mg}_{3.0} \leftrightarrow \text{Mg}_{2.5}\}$ または $\{\text{Mg}_3 \leftrightarrow \text{Mg}_2\}$) および四面体 ($\{\text{Al} \cdot \text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Si}_4\}$ または $\{\text{Al} \cdot \text{Si}_2 \leftrightarrow \text{Al} \cdot \text{Si}_3\}$) の各位置における陽イオンの相互拡散により生成した。

(3) 見かけの活性化エネルギーは Ba-ph-TSM 系よりも Ba-ph-F-ph 系の方が (たとえば単結晶では, Ba-ph-TSM 系: 80 ± 5 kJ/mol, Ba-ph-F-ph 系: 100 ± 5 kJ/mol) であった, また, 両系とも単結晶よりも多結晶の方がそれぞれ大きな値が得られ, さらに多結晶では粒径の小さいものほどその値は小さくなる。

(4) 配合物 (1:1 mol) 試料については両系とも固相反応の完了時間の対数値と焼成温度との間にはよい直線関係が認められ, また, 反応の完了点では雲母の自形をもつ六角板状結晶が多数生成するのが観察された。

(1987 年 10 月, 第 18 回中部化学関係学会支部連合秋季大会 (一部) 発表)

Solid Solubility in Barium Fluoromica-Potassium Fluoromica System by Solid State Reaction

Minoru HIRAO*, Seiji SHIMANOKAMI** and Yasushi SAKAI

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University;
Wakasato, Nagano-shi 380 Japan*

*** Research and Development Department, Noritake Co., Limited; Miyoshi,
Nishikamo-gun, Aichi 470-02 Japan*

The solid solubility in the two barium fluoromica—potassium fluoromica systems, [barium fluorophlogopite ($\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$; Ba-ph)—fluorotetrasilicic mica ($\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$; TSM), and Ba-ph—fluorophlogopite ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$; F-ph)], was investigated by solid state reaction by using their single crystals and polycrystalline and mixed powder specimens. Electron probe X-ray microanalysis, X-ray diffraction measurement and scanning electron microscopy were used to analyze the reaction products.

The specimens of single crystals and polycrystals in each system showed good adhesion between the two micas; the reaction process in each system was diffusion-controlled. The value of the apparent activation energy in the Ba-ph—F-ph system was larger than that of the Ba-ph—TSM system; for polycrystalline specimen the values increased as the grain size decreased. The solid solutions in each system were formed through the counter diffusion of the two cations at the interlayer site ($\text{Ba}_{0.5} \leftrightarrow \text{K}$), the octahedral site [$\text{Mg}_3 \leftrightarrow \text{Mg}_{2.5}$] or [$\text{Mg}_3 \leftrightarrow \text{Mg}_3$] and the tetrahedral site [$\text{Al} \cdot \text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Si}_4$] or [$\text{Al} \cdot \text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Al} \cdot \text{Si}_3$] in the crystal structure of mica. For the mixed powder specimens (1:1 mol) in each system, a plot of logarithmic values of reaction period up to the end of solid state reaction vs. reciprocal absolute temperature of firing gave a straight line, and hexagonal plate crystals which were grains of micas were clearly observed at the end of the solid state reaction.