

.....
 原 著 論 文

Si(OC₂H₅)₄·ZrOCl₂·8H₂O を用いたゾル-ゲル法による ZrSiO₄ 生成反応の機構

菅 野 善 則・鈴 木 正*

山梨大学教育学部 〒400 甲府市武田 4-4-37

* 福島県福島工業試験場 〒960-21 福島市佐倉下附の川

(1987 年 12 月 10 日 受理)

Formation Mechanism of ZrSiO₄ from Si(OC₂H₅)₄·ZrOCl₂·8H₂O by Using Sol-Gel Method

Yoshinori KANNO and Tadashi SUZUKI*

Yamanashi University, Department of Chemistry Takeda 4-4-37, Kofu-shi

* Fukushima Prefectural Industrial Research Institute Tuenokawa, Saku-
rashimo, Fukushima-shi

(Received December 10, 1987)

The mechanism for the formation of ZrSiO₄ from a system of Si(OC₂H₅)₄·ZrOCl₂·8 H₂O-C₂H₅OH solution was investigated in relation to the T→M-transformation of ZrO₂. The heat-treated powders were mixtures of metastable fine T-ZrO₂ and amorphous SiO₂. The T-ZrO₂ aggregates were gradually transformed into M-ZrO₂ with an increase in temperature. This is due to the decrease of surface energy. The solid state reaction between ZrO₂ and SiO₂ is crystallographically assumed to have a large activation energy, and, therefore, the T→M-transformation is preferentially proceeded below ca. 1300°C without forming ZrSiO₄. Beyond the temperature, the interface reaction between T-ZrO₂ and SiO₂ took place and resulted in the formation of ZrSiO₄. With an increase in temperature, the formation reaction was accelerated due to the Hedvall effect, whence T-ZrO₂ was responsible only for the reaction not for the transformation. With decreasing amount of T-ZrO₂, the formation reaction terminated, but the addition of transition metal ions such as Ni²⁺ promoted the interface reaction between M-ZrO₂ and SiO₂. In order to increase the formation rate of ZrSiO₄, it was important to maintain the T-ZrO₂ powders metastable and fine by adding transition metal ions and by grinding the dried powders.

1. 緒 言

ジルコン (ZrSiO₄) はアルミナ、ジルコニア等の酸化物より熱膨張率が著しく小さく、優れた熱衝撃抵抗性を有している。しかし、高温においては ZrSiO₄ 特有の熱解離現象を伴い、十分に活用されていない耐熱性セラミックスの 1 つと言える。熱解離温度は明確になっているわけではなく、含有不純物が存在する場合、解離温度の低下¹⁻³⁾、および解離度の増大⁴⁻⁶⁾をまねくことが明らかにされ、生成反応の自由エネルギーおよび熱力学的解析により、その温度が 1600～1650°C と推定されているにす

ぎない^{7,8)}。一方で、ZrSiO₄ に関する研究があまり活発でない理由の 1 つに安価な天然産ジルコンサンドの輸入があげられる。しかし、不純物を多量に含む天然産とはちがった高純度な ZrSiO₄ の合成は、熱解離温度の上昇、解離度および熱膨張率の低減化に結びつく可能性があり、セラミックスにおいて弱点とされている熱衝撃抵抗性が著しく増した、また高温強度の大きい耐熱性セラミックスの開発に結びつく期待がある。

本報告では天然産よりも高温強度特性の優れたジルコンセラミックス開発の基礎研究として、Si(OC₂H₅)₄ および ZrOCl₂·8 H₂O を用いたゾル-ゲル法により合成し

た ZrSiO_4 の生成機構を明らかにする。そのため、従来より報告されている実験結果^{9,10)}を再整理し、ジルコニア (ZrO_2) の相転移との関係から ZrSiO_4 生成反応機構に関する新しい提案を試みる。

2. 実験

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 30 g をエタノール中に投入し、加温下でかくはんしながら溶解させたのち、 ZrSiO_4 の等モル組成になる量の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加え、スターラーでかくはんし続けた。混合液は、かくはん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ーが静止するまで混合し続け固化させた。その後、自然放置し風乾させ、一方は乾燥ゲル体を軽く押して粉末化し、そのまま焼成実験に供した。他方はテフロン製のボールミルで2日間乾式粉砕処理し焼成実験に供した。

一方、比較のため ZrO_2 単体を次のように調製した。 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液から 10 ml/分取し、これに蒸留水 50 ml 加え、さらに NH_4OH を微量添加し加水分解させて ZrO_2 を得た。

焼成は粉末状のまま、シリコニット(株)製特超高温用 SiC 発熱体の環状炉により CO_2 , H_2O を除去した空気流通下で、昇温速度約 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で加熱し、所定の温度で2時間保持し、その後炉冷した。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、 $\text{CuK}\alpha$ 線により Ni フィルタを使用し、加速電圧 30 kV, 電流 15 mA, 時定数 2, ゴニオ走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$ にて行った。また、FT-IR (DIG LAB 社製) を用いて、 KBr 錠剤との混合を行わず、光音響法により乾燥粉の赤外線吸収スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3.1 乾燥粉の加熱処理による ZrSiO_4 合成

ゾル-ゲル法により調製された乾燥粉を、 $500\sim 1700^\circ\text{C}$ で熱処理した試料の XRD を測定し、得られた回折ピーク面積から相対強度を求めて、 $I_p/(I_{\text{ZR}(200)} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{T}(111)})$ の変化を熱処理温度に対して整理したのが Fig. 1 である。

ここで P は $\text{ZR}(200)$, $\text{M}(111) + \text{M}(111)$, $\text{T}(111)$ を示す。() 内は指数面, ZR は ZrSiO_4 , M は M-ZrO_2 , T は T-ZrO_2 を表わす。

ZrSiO_4 の生成は $1450\sim 1500^\circ\text{C}$ において開始し、 $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ までは際だった生成がなく、 $1650\sim 1700^\circ\text{C}$ において、その量が急増している。 M- , T-ZrO_2 両相の変化は 500°C から 900°C , あるいは 1000°C 付近まで $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相変態が進行しているのがわかる。しかし、そ

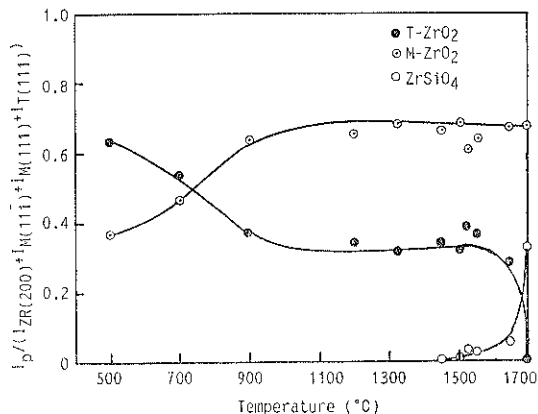


Fig. 1 Variation of $I_p/(I_{\text{ZR}(200)} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{T}(111)})$ of as-dried powders with heat-treatment temperature. $p = \text{ZR}(200)$, $\text{M}(111) + \text{M}(111)$ or $\text{T}(111)$

れ以上の温度域において $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相変態が進行せず、 ZrSiO_4 の生成反応が開始する 1450°C までは T- と M- は量的に平衡関係を保っている。また、この 900°C あるいは 1000°C は、非晶質 SiO_2 からのクリストバライト相の析出温度と一致していた¹⁰⁾。したがって、結晶析出により $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系マトリックス内において、準安定な微結晶 T-ZrO_2 の自由度、すなわち、動きが抑制されるものと考えられる。その結果、本来なら加熱過程で粒成長をなし、臨界粒子径を超えて、微結晶の安定化に寄与していた表面エネルギー効果が損なわれ、放冷中に M- 化していた過程が生じなくなることを意味している。

一方、比較のために行った ZrO_2 単体の熱処理では、 400°C 以下のときは T-ZrO_2 単相であり、温度上昇に伴い、 M-ZrO_2 が析出しはじめ、徐々に M-ZrO_2 相の量が増し、 1500°C のときに M-ZrO_2 単相となった。この予備実験との関係で考察すれば、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のゾル-ゲル法より調製された $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 粉の場合、 SiO_2 マトリックス効果により、 T-ZrO_2 の結晶成長が 900°C あるいは 1000°C 付近で停止し、準安定正方晶から単斜晶への相転移反応が抑制され、結果的に平衡に達することがわかる。またゾル-ゲル法により SiO_2 マトリックスと微細な ZrO_2 粒子が均一に良く分散された構造体ができ上がっていることを示している。なお、Garvie は ZrO_2 に関する熱力学的計算から過剰表面エネルギーは 6.7 kcal/mol にもなり、 T-ZrO_2 の臨界粒子径は 30 nm であり、それ以上では T-ZrO_2 は存在しないと報告している¹¹⁾。

Fig. 1 では $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相転移は 1700°C まで加熱しても新たな微細準安定正方晶の凝集は起こらず、 M- はその

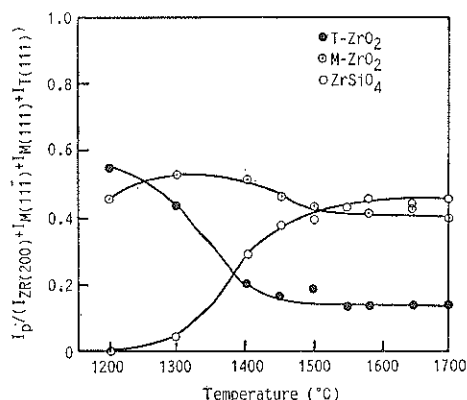


Fig. 2 Variation of $I_p / (I_{ZR(200)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ of ground powders with heat-treatment temperature. $p = ZR(200)$, $M(11\bar{1}) + M(111)$ or $T(111)$

まま M-を保持し、T-ZrO₂ のみが、1550°C 付近より SiO₂ と反応して ZrSiO₄ 生成に寄与し、1700°C において T-相は消失して全部 SiO₂ との反応に費やされたことが分る。T-の方が M-よりも SiO₂ との反応に強く関わっていたのは微細な準安定 T-ZrO₂ の過剰表面エネルギーが SiO₂ との界面反応に寄与したのも 1 つの要因であると推察される。

3.2 乾燥粉の粉碎による ZrSiO₄ 生成量の増加

乾燥粉をそのまま熱処理しても ZrSiO₄ の生成反応は進行しにくいことが判明したので、予め、乾燥粉を粉碎し、ZrSiO₄ 生成反応に及ぼす効果を調べた。Fig. 2 に 1200~1700°C で熱処理した試料の XRD から 3.1 節と同様に求めた、T-, M-ZrO₂, ZrSiO₄ の相対量の変化を示す。

ZrSiO₄ の生成反応は 1200°C 強の温度付近で開始し、末粉碎粉よりもその開始温度が 250~300°C 低下していた。ZrSiO₄ 生成が起こってない 1200°C における T-, M-ZrO₂ 両相の割合は末粉碎粉に比べて、M-ZrO₂ 相の相対量が少なく、ゲル体時に弱く結合してネットワークが形成されている SiO₂ マトリックスとともに ZrO₂ が粉碎されて細くなり、加熱で付与されたエネルギーの一部は粉碎 T-ZrO₂ の再凝集・結合に使われ、結果的に M-相の低下につながっているものと考えられる。1200~1300°C においては、まだ ZrSiO₄ の生成反応もおおそく、T→M-ZrO₂ 相転移反応も若干進行し、M-相の微増がみられる。しかし前報¹⁰⁾で示した通り、1300~1400°C 付近において観測される SiO₂ の結晶化により生じた Hedvall 効果により ZrSiO₄ の生成反応が加速度的に進行する温度域に達すると、放冷過程において生ずる T-

→M-相転移反応は抑制され、以後、1700°C まで加熱しても T→M-相転移反応は停止していることが分る。結果的には、M-ZrO₂ が一定量を示すことになる。

T-ZrO₂ は 1300°C 付近までは放冷過程における T→M-転移と ZrSiO₄ の生成、両反応に関与し、1300°C 以上においては ZrSiO₄ 生成反応にのみ寄与し、ZrSiO₄ 生成が進行するにつれ対照的に相対量の減少をみている。1600~1700°C 付近では、ZrSiO₄ の生成反応も、T-ZrO₂ の減少傾向も止まってくる。これは ZrSiO₄ の生成が ZrO₂ と SiO₂ 間の固体間反応、すなわち topochemical 反応であることに関係している。

1700°C における T-ZrO₂ の量について比較すると、Fig. 1 では、T-ZrO₂ は全部 ZrSiO₄ に転化しており、Fig. 2 では T-ZrO₂ が存在するにもかかわらず、ZrSiO₄ の生成には結びつかない。これは距離的に離れ過ぎた状態で未反応 T-ZrO₂ と SiO₂ 両相が存在していることを示しており、さらに ZrSiO₄ の生成量を向上させるためには仮焼粉を再度粉碎して高分散にする必要がある。すなわち、ZrSiO₄ の合成は最近傍にある SiO₂ と表面過剰エネルギーをもつ T-ZrO₂ との反応により進行し、幾何学的に離れた状態にある T-ZrO₂ と SiO₂ との反応は困難であることを示している。

ここで ZrSiO₄ の生成に関して結晶学的議論を補足する。熱処理により準安定微結晶 T-ZrO₂ が集合し、表面エネルギーの低下をきたし、M-ZrO₂ に転移する。この反応は結晶格子の変形により進行する無拡散転移、いわゆるマルテンサイト変態であり、原子の拡散を伴う必要性がなく、相変態の活性化エネルギーが著しく小さく、わずかの加熱により集合化し、放冷過程中に T→M-相転移を生ずるのであろう。しかし、ZrSiO₄ 結晶は、SiO₄ 4 面体と ZrO₆ 6 面体とが稜を共有し、SiO₄ 4 面体が相互に酸素を共有せず島状に分布している構造をしている。したがって、ZrSiO₄ 生成は、なかば強制的に ZrO₆ 6 面体上に SiO₄ 4 面体が 1 辺を共有しつつ結合する過程であり、活性化エネルギーの大きな反応であることが推察される。これが ZrSiO₄ 結晶の析出が高温において観測されることにつながってくる。

一方、Fig. 2 において、1700°C の加熱処理にもかかわらず、ZrSiO₄ の分解は起こっておらず、ゾル-ゲル法により得られた ZrSiO₄ の分解開始温度は従来より報告されている値 (1540°C³⁾, 1676±7°C⁵⁾) よりさらに上昇する可能性がある。

3.3 粉碎効果の原因

粉碎効果として、①ZrSiO₄ 生成の開始温度の低減化、②1700°C 加熱における ZrSiO₄ 生成量の増加、③準安定 T→M-ZrO₂ への相転移の抑制があげられる。②は

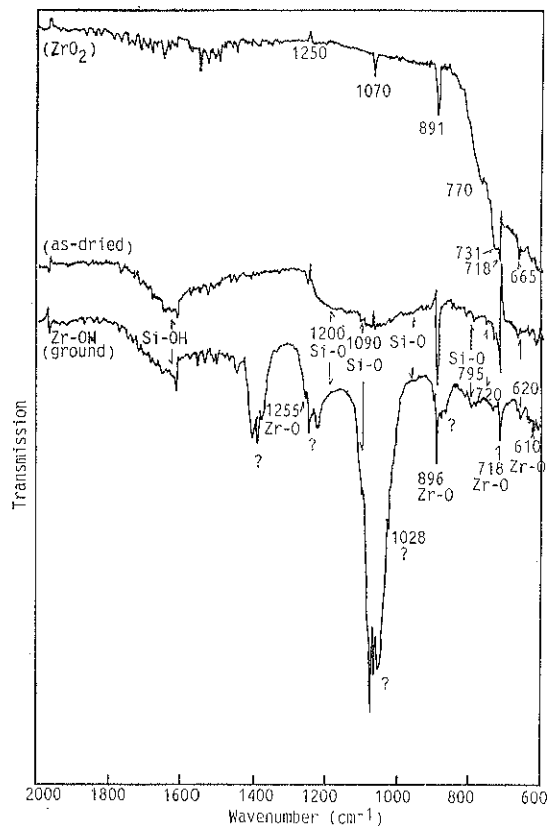


Fig. 3 Infrared spectra of ZrO_2 , as-dried and ground powders without heat treatment.

動力学的にみると粉碎による反応サイト数の増加, すなわち, topochemical 反応の促進が考えられる。③は乾燥体の SiO_2 ネットワーク構造が破壊され, 同時に微粒状 T-ZrO_2 も解砕され, 加熱による粗大結晶化が進みやすく, M-化を抑制したのであろう。①としては, 粉碎による乾燥粉の Si-O , Zr-O 等の bond 特性の変化が考えられる。それを知る手がかりとして乾燥粉の IR 吸収スペクトルを測定し, 標準 ZrO_2 粉 (タテホ化学) のスペクトルと共に Fig. 3 に示す。

粉碎した試料は吸収強度が著しく増大し, 新たなスペクトルがみられる。両試料とも, ZrO_2 由来のスペクトル ($1255, 1075, 896, 718 \text{ cm}^{-1}$) は比較的シャープであるが, SiO_2 由来のスペクトル¹²⁾ ($1200, 1090, 795 \text{ cm}^{-1}$) はブロードであった。 ZrO_2 , SiO_2 由来のスペクトル強度は粉碎によっても, 大きな変化を示さず, 新たに未同定のスペクトルが 1400 cm^{-1} 付近 (3本), 1230 cm^{-1} 付近 (2本), 1070 cm^{-1} 付近 (3本), さらに $1028, 880 \text{ cm}^{-1}$ 付近に見出される。 880 cm^{-1} 付近には, しばしば $[\text{SiO}_4]^{4-}$ に特有なスペクトルが見られるが, 断定はでき

ない。

野上ら¹³⁾はエチルシリケート 40 $\{\text{Si}_2\text{O}_5\cdot n(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2n+2} (n=5)\}$ と $\text{Zr}\cdot n$ プロポキシドを用いた金属アルコキシドによるゾル-ゲル法から酸化物非晶質膜を調製し, 混合金属アルコレート溶液の IR 吸収スペクトルより, Si-O-Zr 結合に帰属できる可能性の高い 1018 cm^{-1} のピークが出現すると述べている。本研究では, 1028 cm^{-1} に未同定ピークが観測され, 10 cm^{-1} の隔たりがある。この差をシフトと考えるか, 他の species によるものかは定かではない。粉碎により Si-O-Zr 結合が形成し, ZrSiO_4 の生成反応に寄与したとも考えられるが, 更に検討すべきである。しかし, 無機塩の $\text{ZrOCl}_2\cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ を用いたゾル-ゲル法により調製した乾燥粉では $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解・縮合過程において Si-O-Zr 結合を形成することが困難であり, 両方とも金属アルコキシドを用いて, メタロシロキサン結合を形成させた上で加熱した方が ZrSiO_4 の生成には有利であると思われる。あくまでも $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の縮合により形成されたシロキサンポリマーは加熱により Zr-O 結合との反応よりも微細な非晶質 SiO_2 体に変化する傾向が強いものと考えられる。

一方, 粉碎が SiO_2 の結晶化に及ぼす効果に関して前報¹⁰⁾で明らかにした。XRD より得られた知見について触れてみる。 SiO_2 は, 末粉碎粉では 700°C で非晶質, 900°C で結晶析出, 粉碎粉では 1400°C で微量の結晶が析出していた。

このように, SiO_2 の結晶化温度もおおよそ 500°C , 粉碎により上昇し, 高温まで非晶質を保っていた。これはとりまなおさず, エネルギーレベルの高い非晶質 SiO_2 が T-ZrO_2 との反応性を増し, ZrSiO_4 生成に寄与したことになる。加熱して得られた粉末の XRD の知見と乾燥粉の IR スペクトルとの整合性をここで明白にできないが, ゲル乾燥体の粉碎により新たに出現する未同定ピークが ZrSiO_4 の生成開始温度を低減化することに係わっている可能性は高い。

3.4 ZrSiO_4 の生成機構

門側ら⁹⁾は SiO_2 と ZrO_2 のモル比が 1:1 になるよう調製した $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{ZrOCl}_2\cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ 水溶液に, 遷移金属元素を含む水溶液を少量添加した混合溶液を用い, ゾル-ゲル法により ZrSiO_4 を低温で合成した。その結果, ある種の遷移金属の添加は ZrSiO_4 の生成に効果があり, なかでも $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ は最も効果的であることを示した。

少量の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を添加し作製した乾燥ゲルを $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ で 30 分間熱処理して, メノウ乳鉢で粉碎して測定した XRD パターンから, 3.1 節と同様に整理してプロットした図を報文⁹⁾より引用して Fig. 4 に示す。

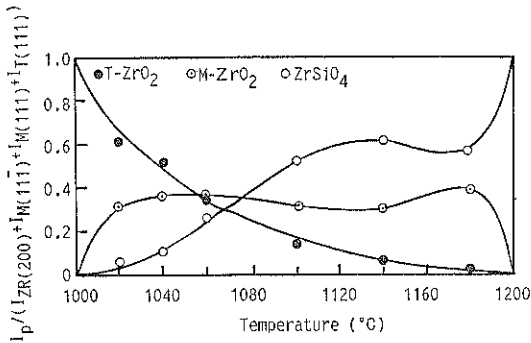


Fig. 4⁹⁾ Variation of $I_p / (I_{ZR(200)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ of powders catalyzed by $Ni(NO_3)_2$ with heat-treatment temperature. $p = ZR(200)$, $M(11\bar{1}) + M(111)$ or $T(111)$

Fig. 4 の相対強度の変化も Fig. 1, 2 と同様に説明される。1000~1060°C 付近までは準安定 T-ZrO₂ の凝集により、放冷過程における T→M-相転移反応と、SiO₂ との固相反応による ZrSiO₄ 生成反応が並発的に進行する。ZrSiO₄ の生成量が増し、固体間反応でしばしば観測される S 字型の急勾配の温度、約 1060°C 以上において T→M-相転移反応は抑制され、T-ZrO₂ と SiO₂ との反応により ZrSiO₄ を生成する反応にのみ費やされる。やがて、T-ZrO₂ の相対量の減少とともに徐々に 1140°C 位で T-ZrO₂ による ZrSiO₄ の生成が飽和に達し、T-ZrO₂ からの ZrSiO₄ 生成反応が停止する。1180°C 付近において、次に M-ZrO₂ と SiO₂ との固相反応により、急激に ZrSiO₄ の生成反応が進行し、1200°C において ZrSiO₄ のみからなる結晶体に変化して行くものと推察される。

Fig. 2 との比較から言えば、ZrSiO₄ の生成反応の開始温度は $Ni(NO_3)_2$ の添加により約 200°C 低減化され、また、遷移金属を添加していない系では不可能と思われる M-ZrO₂ と SiO₂ との反応により 100% ZrSiO₄ の結晶体にすることが可能となっている。

ここで、さらに遷移金属イオンの役割について門側ら⁹⁾ の実験結果を基にして議論を展開する。報文より、①1000°C, 30 分加熱, ②1200°C, 30 分加熱の場合につき整理すると、ZrSiO₄ の生成量の序列は以下のようになる。

- ① $CoCl_2 > MnCl_2 > Fe(NO_3)_3, Ni(NO_3)_2, CuCl_2$
(ZR 結晶発達)(ZR 微量) (ZR 生成せず)
- ② $Ni(NO_3)_2 > CuCl_2 > MnCl_2 > Fe(NO_3)_3 > CoCl_2$
(ZR 100%)

遷移金属イオンを添加した場合も、ZrSiO₄ は T-ZrO₂ と非晶質 SiO₂ との反応によって生成し、 $Ni(NO_3)_2$ 添

加では M-ZrO₂ と SiO₂ との反応により 100% ZrSiO₄ の生成に結びついている。少量含まれている遷移金属イオンの効果として、総合的には ZrO₂ あるいは SiO₂ を不安定化させ、それらの界面付近に偏析し、界面エネルギーの緩和をまねき、時には一部界面構造をメタミクト状態に保つことによって 1000°C 付近で、本来活性化エネルギーの高い反応と考えられる ZrO₂ と SiO₂ からの ZrSiO₄ 生成を可能ならしめたものと推察される。

次に 1000~1200°C の範囲内における生成した ZrSiO₄ 量の増加分 ΔW の大小関係は、1000°C における残存 T-, M-ZrO₂ 量も併記すると以下ようになる。

$$Ni(NO_3)_2 > CuCl_2 > Fe(NO_3)_3 > MnCl_2 > CoCl_2^*$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{T-のみ} \\ \text{半価幅：大} \\ \text{微結晶} \end{array} \right) (M-: \alpha) (M-: 2\alpha) (M-: 3\alpha) (ZR \text{ 析出})$$

(α は少量を表す。)

この増加分 ΔW の序列と遷移金属イオンの物性との関係を導き出すことは不可能であった。しかし、 $CoCl_2$ 以外の 1000°C までに ZrSiO₄ が析出していない、あるいは微量だけ析出している $Ni(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Fe(NO_3)_3$, $MnCl_2$ では ZrSiO₄ 生成前の 1000°C の段階における T-ZrO₂ 量の多い試料において、1200°C で ZrSiO₄ が多量析出していることが分かる。結局、遷移金属イオンは T→M-相転移に強く関係し、結果として準安定微結晶 T-ZrO₂ の残存量の多少に係わり、ZrSiO₄ 生成量の差として表われた可能性が高い。遷移金属イオンの電子論的要因も ZrO₂ と SiO₂ 界面における結合形成のしやすさに関係していることは否定できないが、総括的には準安定微結晶 T-ZrO₂ が非晶質 SiO₂ の近傍にどの程度配位しているかによるのであろう。なお、1000°C において既に相当量の ZrSiO₄ が析出している、 $CoCl_2$ においては別の要因が潜んでいるものと考えられる。

村瀬ら¹⁰⁾ は 100 nm 以下の M-ZrO₂ 超微粒子を ZrO₂-Cl₂ 水溶液より調製し、安定化剤を添加、加熱処理し、M-ZrO₂ 超微粒子の低温における安定化剤固溶による M→T-転移の挙動について検討し、Y イオンは添加効果が最も大きく、Mg, Ca の硝酸塩・塩化物も添加効果を示すことを明らかにした。この低温で M→T-ZrO₂ に転移する場合も、表面エネルギー効果、安定化剤の固溶による化学自由エネルギー変化の相乗作用によるものと考えられる。したがって、遷移金属添加 ZrO₂-SiO₂ 混合粉が熱処理後の放冷過程において、T→M-相転移を起こす際、遷移金属イオンが及ぼす化学自由エネルギー変化が残存 T-ZrO₂ 量に係わってくるものと推察される。

* 1000°C までにおける ZrSiO₄ 生成反応に対するみかけの活性化エネルギーは最小。

4. 結 言

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いたゾル-ゲル法により ZrSiO_4 の合成を試み、その反応機構に関する洞察を ZrO_2 の $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相転移との関係で行い、以下の事柄が推察された。

ゾル-ゲル法により調製された乾燥粉は加熱することにより、準安定微結晶 T-ZrO_2 と非晶質 SiO_2 に変化し、徐々に微結晶 T-ZrO_2 が凝集し結晶成長をなし、臨界粒子径を超えて結晶の安定化に対する表面エネルギーの寄与分が減少し、放冷過程中に $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相転移が生じる。その際 SiO_2 から離れた位置にある T-ZrO_2 が凝集して、 M-ZrO_2 に転移し易く、 SiO_2 と T-ZrO_2 の界面は、界面の歪エネルギーのため、 T-ZrO_2 のまま保存され易い。しかし、元来 ZrO_2 と SiO_2 間の固体間反応は結晶学的にみて、活性化エネルギーの大きな反応と考えられ、高温まで生じない。その間は、 T-ZrO_2 と非晶質 SiO_2 との界面反応よりも T-ZrO_2 微結晶の集合化が優先し、 $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -化だけが進行する。しかし、ある限界の温度を過ぎると、 T-ZrO_2 と SiO_2 の界面反応が進行し、 ZrSiO_4 の析出をみる。この時、 SiO_2 の結晶化に伴なう Hedvall 効果により加速度的に ZrSiO_4 の生成が界面付近で進行する。その際、 T-ZrO_2 は ZrSiO_4 の生成反応にのみ費やされ、放冷過程における $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -相変態が停止する。さらに熱エネルギーの付与により T-ZrO_2 と SiO_2 との反応が進行し、 T-ZrO_2 が枯渇してくると、ある種の遷移金属をドーブした場合には、 M-ZrO_2 と SiO_2 との反応により ZrSiO_4 の生成が可能となる。

したがって、 ZrSiO_4 の生成率を向上させるためには、熱処理後の放冷過程で生ずる $\text{T} \rightarrow \text{M}$ -化を抑制し、微結

晶 T-ZrO_2 のまま存在させ、非晶質 SiO_2 との界面反応に貢献させるかがポイントになると考えられる。そのため遷移金属イオンを添加するのも1つの手法である。あるいは乾燥粉を粉碎して SiO_2 の結晶化を遅らせ、同時に高い T-ZrO_2 残留率を保つことも重要であろう。

謝 辞 FT-IR 測定に御協力いただいた、名古屋工業技術試験所 柘植 明氏に謝意を表する。

文 献

- 1) A. Hilliard and V. H. Stott: Trans. Brit. Ceram. Soc. **48**, 43 (1949).
- 2) V. H. Stott and A. Hilliard: Mineral. Mag. **27**, 198 (1946).
- 3) C. E. Curtis and H. G. Sowman: J. Am. Ceram. Soc. **36**, 190 (1953).
- 4) 宗宮重行, 菅井幹夫, 内藤隆一: 耐火物 **23**, 106 (1971).
- 5) W. C. Buterman and W. R. Foster: Am. Mineral. **52**, 880 (1967).
- 6) 菅井幹夫, 内藤隆一, 平野真一, 宗宮重行: 耐火物 **23**, 503 (1971).
- 7) G. M. Matwejew, A. S. Agarkow and F. Kerbe: Silikattechnik **20**, 86 (1969).
- 8) E. Rosen and A. Muan: J. Am. Ceram. Soc. **48**, 603 (1965).
- 9) 門側幸宏, 山手 有: 窯業協会誌 **93**, 338 (1985).
- 10) 菅野善則, 鈴木 正: 材料 **37**, No. 415 (1988).
- 11) R. C. Garvie: J. Phys. Chem. **69**, 1238 (1965).
- 12) R. A. Nyquist and R. O. Kagel: "Infrared spectra of Inorganic Compounds" (Academic Press, 1971).
- 13) 野上正行, 守屋喜郎: 窯業協会誌 **85**, 59 (1977).
- 14) 村瀬嘉夫, 西川文茂, 大間啓志, 加藤悦郎: 窯業協会誌 **95**, 423 (1987).