

ゾル-ゲル法による ZrSiO_4 粉末の合成 (第1報)

——出発原料及び種子結晶添加の影響——

小林 秀彦・高野 俊行・森 利之*・山村 博*・三田村 孝

(埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市内大久保 255)
 (* 東ソー(株)新材料研究所, 252 綾瀬市早川 2743-1)

Preparation of ZrSiO_4 Powder Using Sol-Gel Process (Part 1)

——Influence of Starting Materials and Seeding——

Hidehiko KOBAYASHI, Toshiyuki TAKANO, Toshiyuki MORI*, Hiroshi YAMAMURA*
 and Takashi MITAMURA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338)
 (* Advanced Materials Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252)

The effect of temperature, heating rate and addition of ZrSiO_4 seed crystals on the preparation of ZrSiO_4 powders by the sol-gel process was studied using X-ray powder diffractometry. ZrSiO_4 powders have been prepared by different precursors in $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ - $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ - SiO_2 sol, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Si}(\text{OEt})_4$ and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - SiO_2 sol groups. The formation rate of ZrSiO_4 was higher in $\text{Si}(\text{OEt})_4$ than in SiO_2 sol. The formation rate was influenced by heating rate, and, in particular, increased remarkably below 2.5 K/min. When a small amount of commercial ZrSiO_4 was added to the powder of precursor composition as seed crystals, ZrSiO_4 powder with a purity of 94-96% was formed at 1600°-1650°C. It was found that the addition of seeds results in lowering of the formation temperature of ZrSiO_4 by about 100°C. On the other hand, a ZrSiO_4 powder of 94-96% purity was obtained by heating the powder of precursor composition at 1300°C for 1 h, followed by re-heating at 1600°C for 1 h. The results have suggested that the preparation of ZrSiO_4 powder of nearly single phase is possible using the sol-gel process by controlling the seedings and/or the two-stage heating.

[Received December 25, 1989; Accepted February 13, 1990]

Key-words : ZrSiO_4 powder, Sol-gel process, Two-stage heating, ZrSiO_4 seeding

1. 緒 言

ジルコン (ZrSiO_4) は、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) と同様に、熱膨張係数が小さく、熱衝撃抵抗性の優れた複合酸化物であることから、最近、ジルコンの構造材料としての可能性を検討するために、主に天然産ジルコンを使用した場合についての研究成果がまとめられた¹⁾。ジルコン本来の優れた諸特性を十分に引き出すためには、まず高純度の粉末を合成することが必要であると考えられる。しかし、高純度ジルコンの粉末合成に関する研究報告は少なく、Roy ら²⁾の総説にゾル-ゲル法、水熱合成法などによるジルコンの合成がほとんどまとめて記述されているほか、菅野らによるゾル-ゲル法を用いたジルコンの生成反応機構についての一連の報告³⁾⁻⁷⁾があるにすぎない。

本研究では、ゾル-ゲル法により高純度のジルコン粉末を合成することを目的とし、出発物質の組み合わせ、仮焼時の昇温速度及びジルコン種子結晶の添加の影響に

についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料調製

出発原料としては、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製, 特級), $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ (高純度化学研究所製, 99.99%), $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (高純度化学研究所製, 99.999%), シリカゾル (日産化学工業製, スノーテックス-O, SiO_2 含有量 20 wt%) をそれぞれ使用し、これらの出発原料を組み合わせることにより、次の4通りの方法で試料調製を行った。

(a) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ にエタノールを加え、40°-50°C 加温下でかくはんしながら溶解させたのち、これに ZrSiO_4 の等モル組成になる量の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を加え、1 h かくはんしてゾル化させた。この溶液を HCl で pH 2 に調整した2回蒸留水中へ滴下して加水分解を行い、ゲル化させた。この際の水の量は ZrOCl_2 の10モル倍とした。その後、エバポレーターにより溶媒を除去して、

200°C で乾燥させたのち、めのう乳鉢で粉碎した。更に、この乾燥ゲルを 300°C で脱水と脱塩素処理を行い、再びめのう乳鉢で粉碎して試料粉末 (以下試料 (a) とする) とした。

(b) 窒素気流中、50°C 加温下でかくはんしながら、 $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ を *i*-BuOH (必要に応じて所定量のキレート剤 2-メチル-2,4-ペンタンジオールを添加したもの) に溶解させ、10 h 還流した。また HCl で pH 2 に調整した 2 回蒸留水とエタノールの混合溶液中に、 ZrSiO_4 と等モル組成になる量の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ をかくはんしながら加えて、これを $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の部分的加水分解溶液 ($\text{Si}(\text{OEt})_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 1 : 1 : 1$ (モル比)) とした。この溶液を $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ の *i*-BuOH 溶液にかくはんしながら加えゾル化させた。その後 HCl で pH 2 に調整した 2 回蒸留水とエタノールの混合溶液 ($\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ の 1 モルに対して、 H_2O を 8 モル、 EtOH を 1 モルとした組成溶液) で加水分解を行い、ゲル化させた。エバポレーターにより溶媒を除去し、めのう乳鉢で粉碎したのち、200°C で乾燥後、再びめのう乳鉢で粉碎して試料粉末 (以下試料 (b) とする) とした。なお、これらの加水分解溶液の組成は野上ら⁸⁾の Zr-O-Si 系アルコキシドの加水分解の実験条件を参考にした。

(c) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とシリカゾルを使用して、(a) の試料調製と同様な操作で試料粉末 (以下試料 (c) とする) を得た。

(d) (b) の試料調製に準じて、 $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ をエタノールに溶解させ、これを ZrSiO_4 の等モル組成になる量の SiO_2 を含むシリカゾル中へ滴下しゲル化させた。その後の操作手順は (b) の試料調製と同様にして試料粉末 (以下試料 (d) とする) を得た。

また、 ZrSiO_4 の種子結晶添加による ZrSiO_4 の生成反応の促進効果の有無を調べるため、市販の ZrSiO_4 粉末 (高純度化学研究所製、98%、不純物として Hf を 0.3%、Fe、Ti、Al を 0.06% 及び Y を 0.03% 含む) の 1~5 wt% を調製した試料粉末 (a) に加えたものも使用した。

2.2 仮焼及び ZrSiO_4 生成率の測定

仮焼は試料粉末をボックス型高温大気炉 (NECCO 社製、カンタルスーパー発熱体) により、900°C まで 20 K/min で昇温し、その後所定の昇温速度 (1.25~10 K/min) で加熱し、所定温度 (1200~1650°C) で 1 h 保持したのち、昇温速度と同一の降温速度で 900°C まで降温し、その後炉内放冷した。

ZrSiO_4 生成率の測定は、X線回折試験 (理学電機製 RAD-C) により次のように行った。1200~1650°C までの各温度で仮焼した粉末の X線回折パターン中の 2θ で 26°~32° に現れた $\text{ZrSiO}_4(200)$ 、 $\text{m-ZrO}_2(11\bar{1}, 111)$ と $\text{t-ZrO}_2(101)$ の 4 本のピーク面積から相対強度を求

めて、 ZrSiO_4 の生成率 α_{ZrSiO_4} を $\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = I_{\text{ZrSiO}_4(200)} / (I_{\text{ZrSiO}_4(200)} + I_{\text{m-ZrO}_2(11\bar{1})} + I_{\text{t-ZrO}_2(101)})$ として算出した^{3),9)}。ここで、Zr は ZrSiO_4 、M は m-ZrO_2 、T は t-ZrO_2 、括弧内は面指数である。

3. 実験結果及び考察

3.1 出発原料の組み合わせと ZrSiO_4 生成率との関係

出発原料にジルコニア成分として Zr のアルコキシドと ZrOCl_2 を、シリカ成分として Si のアルコキシドとシリカゾルを選び、これらを組み合わせたものを使用して ZrSiO_4 の前駆体組成の粉末調製を試みた。

この調製粉末中の Zr-O-Si 結合の有無と ZrSiO_4 の生成率の関係を調べるために、まず、市販 ZrSiO_4 粉末及び SiO_2 と ZrO_2 の等モル粉末の IR スペクトルを測定した。これによると、 ZrSiO_4 の前駆体組成を構成する Zr-O-Si 結合に帰属される可能性の高い吸収が 1000 cm^{-1} 付近に現れた。このような IR スペクトルによる Zr-O-Si 結合の帰属については、野上ら^{8),10)}は 1018 cm^{-1} の吸収ピークが可能性が高いとしている。一方、菅野ら⁵⁾はこの解釈に否定的であるが、1028 cm^{-1} の未同定ピークに可能性を残している。これらの事実に基づいて、試料 (a)~(d) の Zr-O-Si 結合の有無を検討したところ、試料 (c) と (d) の場合には Zr-O-Si 結合の可能性がみられず、 SiO_2 と ZrO_2 の混合粉末であった。試料 (a) では約 1000 cm^{-1} に吸収ピークの肩が見られ、試料 (b) では約 1000 cm^{-1} に吸収ピークがみられ、それぞれ Zr-O-Si 結合の存在を示唆した。しかしながら、厳密には Zr-O-Si 結合の形成の有無は評価できなかったが、本研究で調製した試料粉末は上述したように二つに大別されることがわかった。

次いで、試料 (a)~(d) を所定の温度 (1300~1650°C) で仮焼し、出発原料の組み合わせと ZrSiO_4 の生成率と

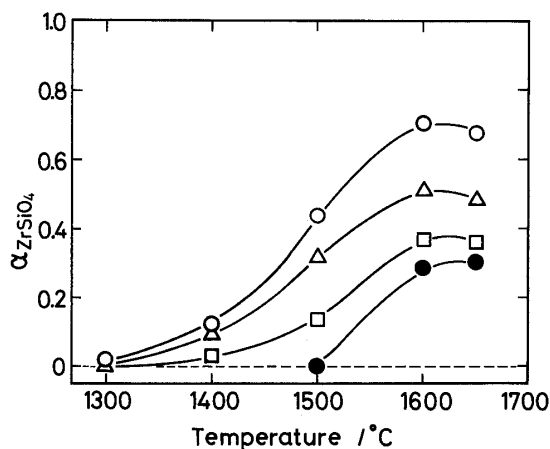


Fig. 1. Effect of starting materials on the preparation of zircon.

○ : $\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-ZrOCl}_2$, △ : $\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-Zr}(\text{OPr}^i)_4$,
□ : $\text{SiO}_2 \text{ sol-Zr}(\text{OPr}^i)_4$, ● : $\text{SiO}_2 \text{ sol-ZrOCl}_2$

の関係について調べた。図1に、各試料(a)~(d)に対する昇温速度10 K/min, 保持時間1 hで仮焼した場合の ZrSiO_4 の生成率と仮焼温度との関係を示す。出発原料に $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を使用した試料(a), (b)の場合には, ZrSiO_4 の生成率がシリカゾルを使用した試料(c), (d)の場合に比べて顕著に高くなった。また, ZrSiO_4 の生成開始温度も低温側へ移行する傾向がみられた。これは $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を使用することにより、非晶質から結晶質へのシリカの転移に伴う“Hedvall”効果によりシリカの反応性が増大したため^{4), 11)}か、あるいは比較的均一な混合が可能となり, ZrSiO_4 の前駆体組成の粉末が得られたためであると考えられる。いずれにしても、菅野ら⁴⁾が指摘しているように、試料粉末中の ZrO_2 と SiO_2 の均質性及び SiO_2 の界面状態が ZrSiO_4 の生成量を増加させるのに重要であり, ZrSiO_4 の合成ではゾル-ゲル法からの試料粉末(a)とアルコキシド法からの試料粉末(b)が有利であることがわかった。しかしながら、出発原料が有機物を含む試料では1650°Cの仮焼温度で様に ZrSiO_4 の生成率がわずかながら減少する傾向を示した。また、試料(a)の方が試料(b)の場合よりも高い ZrSiO_4 の生成率を示した。これは昇温速度を比較的大きな10 K/minとしたために、試料粉末中のZr-O-Si結合が所定の温度まで維持されなかったことから、アルコキシド法による試料調製の効果が現れなかったためと推察される。

3.2 金属アルコキシドへのジオールの添加効果

複数の金属アルコキシドを出発原料に使用して均質なゲルを調製する場合に、各金属アルコキシド間の加水分解速度の差が問題となる。この問題解決の一つに、加水分解速度の大きい金属アルコキシド溶液にジオール類を添加すると、加水分解速度が小さくなることが知られている¹²⁾。例えば、 $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ 溶液にキレート剤の2-メチル-2,4-ペンタンジオール(以下ジオールとする)を添加すると、混合モル比に相当したキレート化合物を生成する¹³⁾。またこのキレート化合物は、混合モル比をコントロールすることにより加水分解速度の制御も可能である。そこで、 $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ 溶液にジオールを所定の混合モル比で添加して加水分解速度をコントロールすることにより、均質な ZrSiO_4 の前駆体組成粉末を調製することを試み、 ZrSiO_4 の生成率に対するジオールの添加効果を調べた。

図2に、試料(b)の粉末(ジオール添加量0, 1, 2, 3 mol/ $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ に対して (b_0) , (b_1) , (b_2) , (b_3) とする)を1400~1650°Cで仮焼した場合の各試料 (b_0) ~ (b_3) に対する ZrSiO_4 の生成率と仮焼温度との関係を示す。この際の仮焼条件は、昇降温速度10 K/min, 保持時間1 hで行った。1600°Cにおける ZrSiO_4 の生成率は (b_1) で56%と最も高く、次いで (b_2) で52%, (b_0)

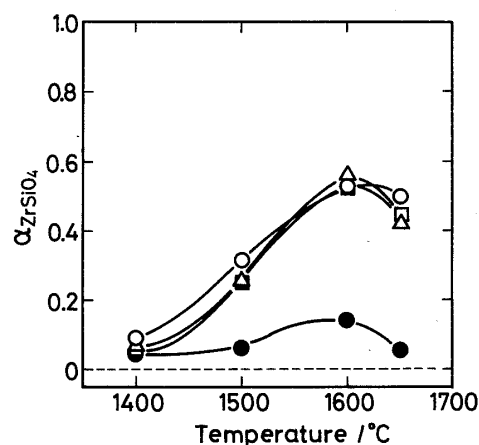


Fig. 2. Effect of diol addition on the preparation of zircon.

○ : (b_0) , △ : (b_1) , □ : (b_2) , ● : (b_3)

で51%の順序となった。これに対して、 (b_3) では14%と極端に低い値を示した。このことから、ジオールを $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ に対して3モル以上添加すると、ジオールと $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ の錯体構造からZrの6配位位置はすべてジオールの配位子で占有されてしまうため、逆に ZrSiO_4 の生成を妨げるということがわかった。一方、1650°Cでは、試料 (b_0) ~ (b_3) において ZrSiO_4 の生成と生成した ZrSiO_4 の熱解離が共存するために、 ZrSiO_4 の生成率は減少した。特に、ジオールの添加量の増加とともに ZrSiO_4 の熱解離は促進される傾向を示している。これは、ジオール中の炭素成分が試料中に不純物として残り、 ZrSiO_4 の熱解離を促進したためと推察される。したがって、ジオールの添加は ZrSiO_4 の生成を促進させるよりは、むしろ生成した ZrSiO_4 中に不純物を残存させ、 ZrSiO_4 の熱解離を促進する原因となりえることがわかった。

3.3 ZrSiO_4 生成率に及ぼす仮焼時の昇温速度の影響

一般に、固相反応における核生成は昇温速度の影響を顕著に受けることが知られている。そこで昇温速度を1.25~10 K/minの範囲で変化させた場合の ZrSiO_4 の

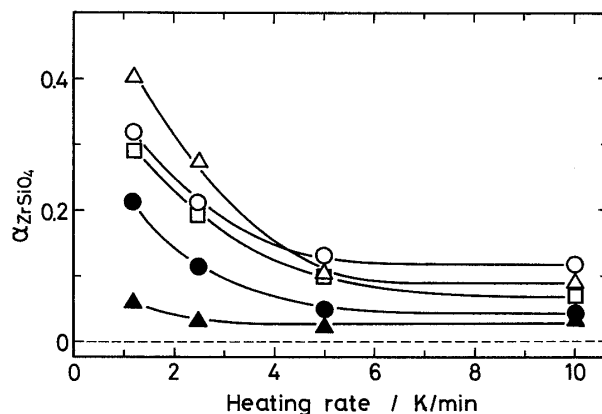


Fig. 3. Effect of heating rate on the preparation of zircon.

○ : $\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-ZrOCl}_2$, △ : (b_0) , □ : (b_1) , ● : (b_2) , ▲ : (b_3)

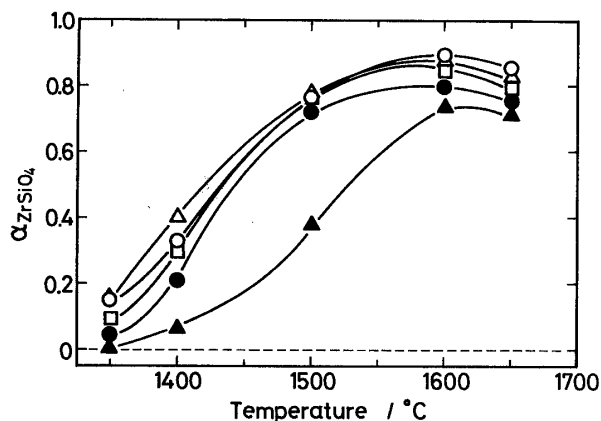


Fig. 4. Effect of heat-treatment temperature on the preparation of zircon.

Heating rate : 1.25 K/min, Holding time : 1 h,
 \circ : $\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-ZrOCl}_2$, \triangle : (b_0), \square : (b_1), \bullet : (b_2),
 \blacktriangle : (b_3)

生成率について調べた。

図3に、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と ZrOCl_2 又は $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ との組み合わせ及び試料 (b_1) ~ (b_3) について、1400°Cにおける昇温速度と ZrSiO_4 の生成率との関係を示す。昇温速度5~10 K/minの範囲では、 ZrSiO_4 の生成率は各試料粉末とも昇温速度の相違による影響をほとんど受けなかったが、5 K/minより昇温速度を小さくすると、 ZrSiO_4 の生成率は昇温速度の低下とともに顕著に増加する傾向を示した。試料 (b_0) のアルコキシド法の場合に ZrSiO_4 の生成率は最も増加し、10 K/minの場合と比較すると1.25 K/minでは31%の増加となった。昇温速度に対する ZrSiO_4 の生成率曲線は、実験範囲内の仮焼温度では同様な傾向を示したが、仮焼温度が高くなると ZrSiO_4 の生成に及ぼす昇温速度の影響は小さくなった。

図4に、昇温速度1.25 K/minの場合の ZrSiO_4 の生成率と仮焼温度との関係の一例を示す。なお、各仮焼温度での保持時間は1 hとした。仮焼温度に対する ZrSiO_4 の生成率曲線は、試料 (b_3) を除くと、同様な傾向を示し、 ZrSiO_4 の生成率は1600°Cで最大となった。また、 ZrSiO_4 の生成がより低温 (1350°C) 側で認められるようになった。更に、前駆体組成の粉末の調製 (試料 (a), (b_0) ~ (b_3)) の相違による ZrSiO_4 の生成率への影響は、1300~1400°Cの ZrSiO_4 の生成初期の範囲で、しかも昇温速度の小さい場合に明確に現れた。

これらのことから、昇温速度を小さくすることで ZrSiO_4 の生成率を増加させることができ、特に2.5 K/min以下の昇温速度では ZrSiO_4 の生成に対する効果が大きく、 ZrSiO_4 の生成においてその核生成過程が重要であることがわかった。

3.4 ZrSiO_4 種子結晶添加の影響

3.3節に既述したように、固相反応による ZrSiO_4 の

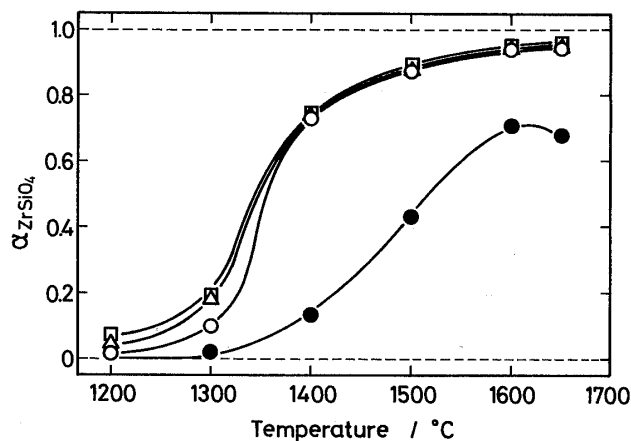


Fig. 5. Effect of heat-treatment temperature on the preparation of zircon in case of the addition of commercial zircon powder.

\circ : 1 wt%, \triangle : 2.5 wt%, \square : 5 wt%,
 \bullet : no added (a)

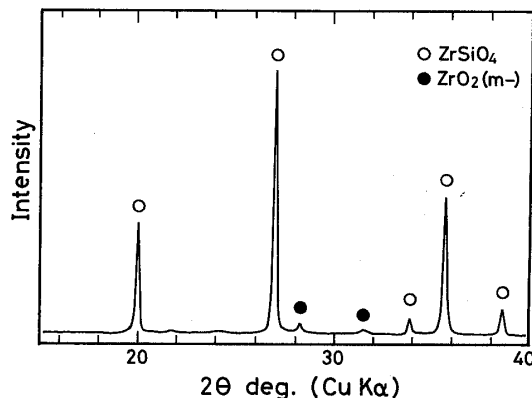


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the sample (a) powder in case of the addition of 1 wt% commercial zircon powder.

Heated at 1650°C for 1 h, heating rate at 10 K/min.

合成において ZrSiO_4 の核生成過程が重要であることがわかったので、一つの試みとして市販の ZrSiO_4 粉末を前駆体組成の ZrSiO_4 粉末に添加し、 ZrSiO_4 の生成率とその添加量の影響について調べた。市販の ZrSiO_4 粉末の添加量を1, 2.5, 5 wt%として、試料 (a) に添加して昇温速度を10 K/minとし1200~1650°C, 1 hで仮焼した。

図5に、各 ZrSiO_4 粉末の添加量における各仮焼温度に対する ZrSiO_4 の生成率を示す。また比較のために ZrSiO_4 無添加の試料 (a) についても示した。市販の ZrSiO_4 粉末を添加した場合、 ZrSiO_4 の生成は1200°Cから既に始まっており、 ZrSiO_4 の生成開始温度は ZrSiO_4 種子結晶の添加により、少なくとも100°Cほど低温側に移行したことになる。1600~1650°Cでは、 ZrSiO_4 種子結晶の添加によりほぼ単相 (ZrSiO_4 : 94~96%) となった。この仮焼温度条件で得られた ZrSiO_4 粉末のX線回折パターンの一例を図6に示す。このように、 ZrSiO_4 の生成量は市販の ZrSiO_4 粉末を添加した

試料の方が無添加の試料よりも明らかに増加している。特に 1200°C から 1500°C の範囲では ZrSiO_4 粉末の添加効果が明確に現れており、 ZrSiO_4 の生成量もかなり増加することがわかった。また、 ZrSiO_4 の合成における市販の ZrSiO_4 粉末の種子結晶の効果としては、1200°C ~ 1300°C では添加量に影響され、1400°C 以上では添加量にほとんど影響されないという二つの現象がみられた。更に、 ZrSiO_4 粉末の過剰添加効果はほとんどみられず、少量の ZrSiO_4 粉末の添加により、 ZrSiO_4 の生成は 1200°C から始まり 1600°C 程度でほぼ単相になることがわかった。言い換えれば、前駆体組成の粉末中に 1 wt% 程度の ZrSiO_4 の核が存在していれば、それを仮焼することによりほぼ単相の ZrSiO_4 が得られることになる。

3.5 二段仮焼の効果

ZrSiO_4 の合成に市販の ZrSiO_4 粉末を種子結晶として少量添加することが効果的であることが明かとなったが、市販の ZrSiO_4 粉末にはわずかに不純物が含まれており、これらの不純物が ZrSiO_4 の熱解離温度を低下させる原因となる^{14), 15)}ことが知られている。そこで、調製した試料を一度仮焼して ZrSiO_4 の核を生成させ、これをめのう乳鉢で十分に粉碎、混合し、再び仮焼するという二段仮焼実験を試みた。まず、最初の仮焼条件としては、昇温速度 1.25 K/min, 仮焼温度 1350°C, 保持時間 1 h とした。この実験条件は、昇温速度を抑え、かつ低温で仮焼することにより、できるだけ均一に分散した微小な ZrSiO_4 の核を生成させることを考慮したものである。次に、昇温速度 1.25 K/min, 仮焼温度 1600°C, 保持時間 1 h の条件で再仮焼を行った。

表 1 に、二段仮焼による試料 (a), (b_0) ~ (b_3) における ZrSiO_4 の生成率をまとめて示す。この二段仮焼実験では、3.4 節に既述した市販の ZrSiO_4 粉末を添加した場合と同様な効果がみられ、 ZrSiO_4 の生成率 94 ~ 96% のほぼ単相が得られた。また、 ZrSiO_4 生成量は一段目の仮焼で生成する ZrSiO_4 の生成量にほとんど影響を受けていないこともわかった。これは、市販の ZrSiO_4 粉末を種子結晶として添加した場合に、過剰添加効果がみられなかったことと一致している。

更にこの二段仮焼実験から、添加剤を使用せずに高純

度の ZrSiO_4 を合成することがゾル-ゲル法で可能であることがわかった。しかしながら、 ZrSiO_4 の生成率が 100% に到達しなかったのは、試料調製の際の化学量論のわずかなずれか、あるいは ZrSiO_4 単相の合成条件、特に前駆体組成の粉末の均質性^{4), 5)}がまだ不十分であるのかということについては、現在検討中である。

4. 結 言

高純度の ZrSiO_4 粉末を合成するために、出発原料の組み合わせを変え、ゾル-ゲル法により前駆体組成の粉末を 4 種類調製して、 ZrSiO_4 の生成率に及ぼす仮焼温度、昇温速度及び ZrSiO_4 粉末の種子結晶添加の影響について検討し、次のような知見を得た。

(1) シリカ成分の出発原料として $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を使用すると、シリカゾルで調製したものよりも ZrSiO_4 の生成率が高い値を示した。また、出発原料に金属アルコキシドの組み合わせを使用し、キレート剤のジオールを添加した場合には、 $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ にモル比で 3 以上のジオールを添加すると、 ZrSiO_4 の生成を妨げることがわかった。更に、ジオールの添加により生成した ZrSiO_4 粉末中に炭素成分が残存し、これが ZrSiO_4 中で不純物として働く可能性があり、1650°C では ZrSiO_4 の熱解離を引き起こした。

(2) ZrSiO_4 の生成率は昇温速度の影響を受け、昇温速度が小さくなるにつれて ZrSiO_4 の生成率は増加した。特に、昇温速度 2.5 K/min 以下で、 ZrSiO_4 の生成率の増加が顕著であった。また、昇温速度及び仮焼温度が低い場合には、金属アルコキシドから調製した前駆体組成の粉末の ZrSiO_4 生成率は大きくなった。

(3) 調製した前駆体組成の粉末に市販の ZrSiO_4 粉末を少量 (1 wt%) 添加することにより、1600°C ~ 1650°C の仮焼温度でほぼ単相の ZrSiO_4 粉末を得ることができた。このように、単相の ZrSiO_4 粉末を得る一つの方法として、 ZrSiO_4 の核を粉末中に存在させることが効果的であった。

(4) 二段仮焼することにより、1600°C の仮焼温度でほぼ単相の ZrSiO_4 粉末を得た。これにより、添加剤を使用せずに、高純度の ZrSiO_4 粉末を合成することがゾル-ゲル法で可能となった。

(1989 年 10 月 日本セラミックス協会第 2 回秋季シンポジウム発表)

謝 辞 本研究の遂行に御協力頂いた当時埼玉大学工学部学生・高田美香氏 (現在：東芝 (株)) に深く感謝の意を表します。また、シリカゾルを提供して下さいた日産化学工業 (株) に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 宗宮重行編, “ジルコン——科学と技術”, 内田老鶴圃 (1989) pp. 25-313.

Table 1. Preparation rate of zircon by two-stage heating.

Sample	Relative preparation rate	
	1st stage	2nd stage
(a)	0.16	0.96
(b_0)	0.14	0.96
(b_1)	0.09	0.95
(b_2)	0.05	0.96
(b_3)	0.01	0.94

- 2) S. Komarneni and R. Roy, 文献1) 中の pp.289-98.
 - 3) 鈴木 正, 菅野善則, 窯協, 95, 1018-22 (1987).
 - 4) 菅野善則, 鈴木 正, 材料, 37, 378-84 (1988).
 - 5) 菅野善則, 鈴木 正, 表面科学, 9, 207-12 (1988).
 - 6) Y. Kanno and T. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 41-43 (1989).
 - 7) Y. Kanno, *J. Mater. Sci.*, 24, 2415-20 (1989).
 - 8) 野上正行, 長坂克巳, セラミックス論文誌, 96, 925-29 (1988).
 - 9) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, 93, 338-40 (1985).
 - 10) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, 85, 59-65 (1977).
 - 11) 功刀雅長, 小西昭夫, 真鍋征一郎, 材料, 15, 615-20 (1966).
 - 12) Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 1141-44 (1987).
 - 13) A. Yamamoto and S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2663-67 (1959).
 - 14) 植月 徹, 文献1) 中の pp.115-41.
 - 15) 菅野善則, 文献1) 中の pp.143-48.
-