

(85) ジルコンの解離, 解離ジルコンの再結合およびジルコンの合成速度

70085

鉄鋼短期大学

尾山竹滋 小林弘旺

1. 結言 ジルコンは1540°C以上の高温では熱解離がおこり, ジルコニアとシリカに解離する。そして解離したジルコニアとシリカは高温に再加熱されると再結合をおこす。またジルコニアとシリカを1316°C以上の高温に加熱するとジルコンが合成されることが認められている。しかしながら, これらの解離, 再結合および合成の速度は充分に言及されていない。そこで本実験は速度論的な立場からそれらについて研究をおこなったものである。

2. 実験方法 ジルコンはオーストラリア産の微粉(44μ以下)を熱濃硫酸および希酸で処理したものをを用いた。これを1t/cm²で10φ×5mmに成形し, アルゴンガス雰囲気中で所定温度に所定時間保持し, 実験後はできるだけすみやかに冷却し, 44μ以下に粉砕してX線回折法によりジルコンの解離率を算出した。次に解離ジルコンは前記ジルコンを1800°Cで3hr加熱後急冷して完全に解離したものをを用い, 同様にしてジルコンの再結合率を算出した。ジルコンの合成に関しては, ジルコニアは特級試薬を, シリカとしてはα-石英, クリストバライト, トリゲマイトおよび非晶質シリカの4種類を使用した。これらを等モル比に混合して実験をおこない, ジルコンの合成率を求めた。

3. 実験結果 (A) ジルコンの解離速度----- 図1に各加熱温度におけるジルコンの解離率と時間との関係を示す。1650°C以下の温度では小さいが, 1700°C以上では著しく促進され, 特に1800°Cでは15min. 加熱でも50%以上解離する。ジルコンは1675°C以上では一部液相が生成するが, 出発原料のジルコンは固体であることに着目して固体反応の速度式への適応を試みた。

(B) 解離ジルコンの再結合速度----- 図2に再結合率と加熱温度, 時間との関係を示す。ジルコンの解離生成物である珪酸ガラスは短時間の焼成でクリストバライトに変り, それが遊離のジルコニアと反応して再結合がおこる。この再結合速度は固体反応の速度式によく適合しなかった。そこでジルコニアの減少から 図3のように再結合の反応速度を求めるとJanderの式に適合し, 初期の反応機構にもとづく活性化エネルギーは118.6 Kcal/moleであった。

(C) ジルコニアとシリカからのジルコンの合成速度----- 図4に一例としてジルコニアとα-石英混合物からのジルコンの合成速度曲線を示す。これらは1300°C以下でもジルコンが合成され, その合成反応は(B)の再結合よりも容易におこる。ジルコニアとクリストバライト混合物およびジルコニアとトリゲマイト混合物からの合成速度は(B)と同程度であった。ジルコニアと非晶質シリカ混合物からの合成は初期においては小さいが, 長時間では大きく合成された。

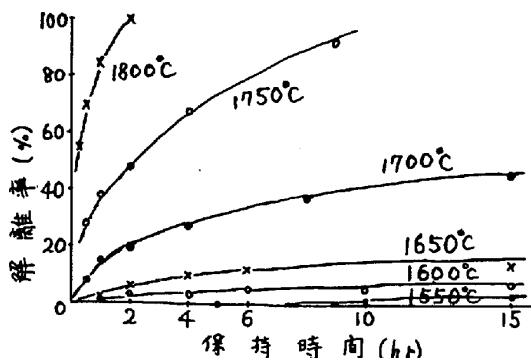


図1 ジルコンの解離と保持時間との関係

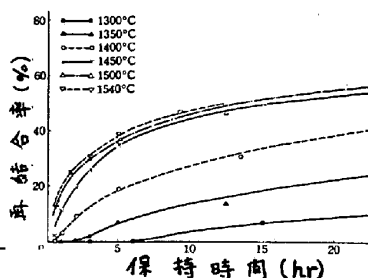


図2 解離ジルコンの再結合と保持時間との関係

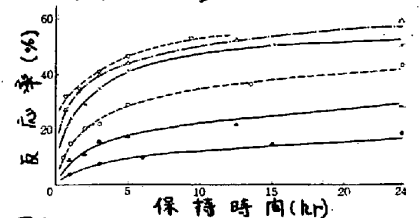


図3 解離ジルコンの反応量と保持時間との関係

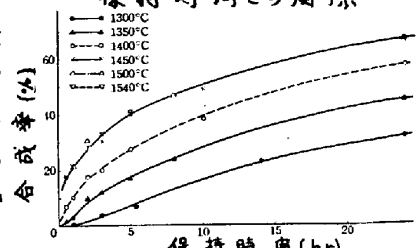


図4. ジルコニアとα-石英からのジルコンの合成量と保持時間との関係