

## ジルコン鉱石とバリウム塩とのメカノケミカル反応によるジルコニアの精製

芦田利文 今林秀和 久米厚司 金子純久

### Refinement of zirconia by mechanochemical reactions between zircon and barium salt

Toshifumi ASHIDA, Hidekazu IMABAYASHI, Atsuzi KUME, Yoshihisa KANEKO

#### Synopsis

Zircon ore flour was mechanically milled with barium salts up to 40 hour with a vibrating ball mill. The sample milled were investigated by X-ray diffractometry to confirm the process of mechanochemical reaction. Zirconium oxide was observed in milling with barium oxide and with barium hydroxide. No reaction was observed in milling with barium carbonate. The sample milled was leached for 3hr in 6M-HCl at 80°C. Zirconium oxide was refined from the filtrate by adding DL-mandelic acid. The yields of zirconium as zirconia reached 65% in milling with barium oxide, 15% in milling with barium hydroxide, and 22% in milling without barium salts, respectively. In each case, the yields remained unchanged in milling for more than 20 hours.

*Key words:* zircon, zirconia, mechanochemistry, refinement

#### 1. 緒言

耐熱性、耐久性に優れた特性を示すジルコニア( $ZrO_2$ )は、古くから耐火物として構造材料に利用されていたが、近年、電子材料、酸素センサー等の機能性材料、あるいは機能性セラミックスの原料として幅広く用いられている。ジルコニアは、主としてジルコン( $ZrSiO_4$ )鉱石を原料とし、アルカリに溶融した後に pH 調整を行ないオキシ塩化ジルコニウムとして回収する方法<sup>1)</sup>や、約 2400 °C でアーク炉でシリカ成分を分離した後に生成する炭化ジルコニウムを酸化する方法<sup>2)</sup>で精製されてきた。しかしながら、これらの方法は、多大なエネルギーを要し、高濃度のアルカリ処理を行なう必要があるなどの難点を持つ。また、ジルコンが 1600 °C 近辺でジルコニア結晶と溶融シリカに分離融解することを利用し、1600 °C 近辺でシリカを揮発させジルコニウムの濃度を高めた後、 $MgO, CaO, Y_2O_3$  等を添加し、

ジルコンから直接部分安定化ジルコニアを得る方法<sup>3)</sup>も提案されている。

ジルコニアを精製するためには、ジルコン中のシリカとジルコニウムの結合を切断する必要がある。そこで、結合を弱める方法として、鉱石の粉碎工程をメカノケミカル反応の場として利用することができれば、ジルコンから直接機能性材料を製造する新しいプロセスの開発につながる可能性がある。ジルコンのメカノケミカル反応については、らいかい機による摩砕により、粉末 X 線回折パターンがブロードに変化することが既に報告されており、ジルコンが非晶質化したことによると説明されている<sup>4)</sup>。また、最近では種々のアルカリ金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物とジルコンとのボールミルを用いたメカノケミカル反応により、非晶質化、あるいは金属ジルコネートの生成が報告されている<sup>5) 6) 7)</sup>。

これらの研究においては、メカノケミカル反応を利用してジルコンから機能性材料を合成する新しいプロセスの可能性を示唆しているが、定量的に乏しく、メカノケミカル反応そのものを評価することが困難である。今回、私達は、ジルコンとバリウム塩とのメカノケミカル反応と酸による溶解プロセスによりジルコニアを精製し、ジルコニウムの収率を求め、バリウム塩の種類とメカノケミカル反応との関係を検討した。

## 2. 実験方法

実験に用いたジルコン試料は、ジルコン鉱石を粉砕し粉末にしたジルコンフローと呼ばれる耐火レンガ用の原料である。この試料の蛍光X線による組成を Table 1 に示す。ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>の含有量は 66%以上、TiO<sub>2</sub>の含有量は 1%以下であることから、ジルコン原料鉱石としては特級の鉱石に相当する。また、粉末X線回折によってもジルコン以外の回折線は見られなかった。バリウム塩には試薬特級 BaO (BaO >90wt%)、水酸化バリウム 8 水和物 (Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O >98%)、炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub> >99.0%)を用いた。

Table 1 Chemical composition of zircon flour / wt%

ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	others
55.5	31.6	11.0	0.73	0.32	0.20	0.17	0.14	0.34

ジルコンとそれぞれのバリウム塩をモル比で 1:1 で混合し、振動ミル(平工製作所 T-100型)を用いて1~40時間まで粉砕した。粉砕容器は内容積 150 cm<sup>3</sup>の円筒形のステンレス製で、粉砕媒体として 40 φ x50 mm の円筒状のロッドを使用した。回転速度 1800rpm で容器を振動させ、容器内の空隙に対して試料体積が 3%となるように試料を充填し粉砕した。また、粉砕中の大気によるバリウム塩の水酸化、炭酸化を低減するために容器内に高純度窒素ガスを充填した。さらに、粉砕時の発熱の影響を軽減するため、2時間ごとに粉砕を停止し容器を冷却した。

粉砕後の試料をスラリー濃度 0.5% で 6M-HCl に投入し、80℃で 3 時間攪拌しながら溶解させた。溶解後、不溶成分であるジルコンを濾過して取り除き、ろ液にジルコニウムの特異試薬である DL-マンデル酸溶液を過剰に加え、80℃で 20 分保った後、ジルコニウムをマンデル酸ジルコニウム(Zr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)として沈殿させた。この沈殿したマンデル酸ジルコニウムを、ろ過後 1000℃で 1 時間焼成しジルコニアとしてジルコニウムを分離し、ジルコニウムの収率を求めた。さらに、バリウム塩の添加効果を確認するため、ジルコンのみに対しても同様に粉砕後、酸により溶解し、反応過程およびジルコニウムの収率を比較検討した。

粉砕後の試料および焼成後の試料の組成を、粉末 X 線回折法により同定した。粉末X線回折装置は、(株)リガク社製 RINT2000、対陰極には Cu Kα (35 kV 50 mA)を用いた。

以下、記載を簡単にするため、BaO を混合し粉砕した試料を BaO 混合試料、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O を混合し粉砕した試料を Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料、BaCO<sub>3</sub> を混合し粉砕した試料を BaCO<sub>3</sub> 混合試料、ジルコンのみを粉砕した試料を単独粉砕試料と表記する。

## 3. 実験結果

### 3.1 BaO 混合試料

Fig.1 に BaO 混合試料の粉砕直後の粉末 X 線回折図を示す。粉砕1時間後の試料において、BaO に対応する回折線は小さくなり判別できなくなった。一方、2θ=31° 附近に巾の広い新たな回折線が現れた。この回折線は、結晶性の悪いジルコニアでよく見られる、正方晶、あるいは立方晶ジルコニアの最強線と考えられる。なお、今回の実験で観測されたジルコニアは、結晶性が悪く粉末X線回折法によっては正方晶と立方晶の区別ができなかった。

粉砕 10 時間後には、31° の回折線がより大きくなった。また、2θ=29° 附近を中心に巾の広いハローが大きくなった。20 時間後には、ハローはさらに大きくなったが、ジルコニアの回折線は逆に小さくなった。ハローは 40 時間後まで成長する一方、ジルコンの回折線は小さくなった。しかし、ジルコンの回折線が完全に消失することはなく、40 時間後には、ハローと小さなジルコンの回折線だけになった。また、バリウムジルコネート(BaZrO<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>ZrO<sub>4</sub>)の回折線、それに関連した物質の回折線は、観測されなかった。

以上のことから、粉砕後1時間でメカノケミカル反応は始まっており、ジルコンと BaO との反応によりジルコニアが生成していると考えられる。また、粉砕時間が 10 時間以上になるとジルコンが非晶質化し始め、40 時間後には試料の大部分が非晶質化していると考えられる。

### 3.2 Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料

Fig.2 に Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料の粉砕直後の粉末X線回

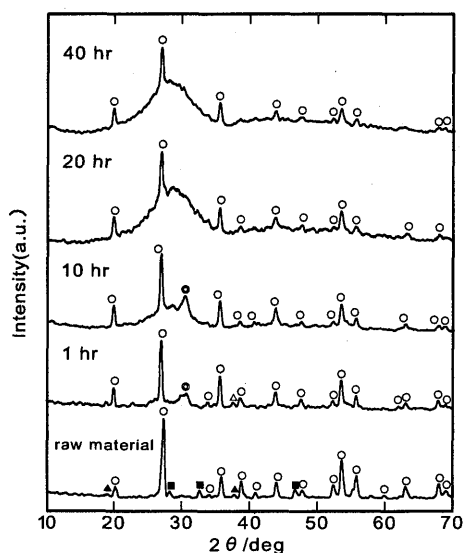


Fig. 1 XRD diagrams of the mixtures of zircon flour and barium oxide after grinding for 1 to 40 hours. Each mark indicates as follows; ○ :ZrSiO<sub>4</sub>, ■ :BaO, ▲ :Ba(OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O, and ○ :t,c-ZrO<sub>2</sub>.

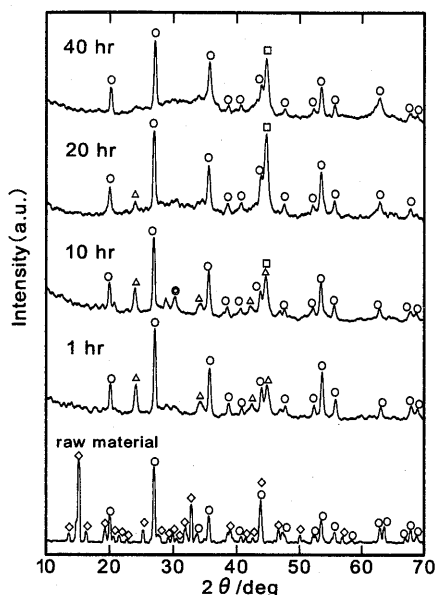


Fig. 2 XRD diagrams of the mixtures of zircon flour and barium hydroxide after grinding for 1 to 40 hours. Each mark indicates as follows;  $\circ$ :ZrSiO<sub>4</sub>,  $\diamond$ :Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O,  $\triangle$ :BaCO<sub>3</sub>,  $\square$ :Fe and  $\odot$ :t,c-ZrO<sub>2</sub>

折図を示す。粉碎1時間後の試料において、Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oの回折線が消失し、BaCO<sub>3</sub>の回折線が観測された。反応容器内には窒素ガスを封入しているため、未反応のBa(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oが粉末X線回折測定準備中あるいは測定中に炭酸化されたものと考えられる。BaO混合試料に比べて炭酸化が進行しているのは、未反応のBa(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>Oが多かったためと考えられる。

粉碎10時間後の試料には、BaOと同じく正方晶あるいは立方晶ジルコニアの回折線が見られた。しかし、粉碎時間が長くなると、この回折線は消失した。これはBaO混合試料と同様に、ジルコンの巾の広いハローが増加したためと考えられる。粉碎20時間以後の試料では、 $2\theta=29^\circ$ 付近を中心とした巾の広いハローがみられ、時間とともに大きくなったが、BaO混合試料ほどは支配的にならなかった。一方、ジルコンの回折線もBaO混合試料と比較すると、40時間後まではっきりと残っていた。

また、10時間以上の粉碎では、粉碎容器の材質であるFeが試料中に検出された。これは、結晶水の脱水により試料体積が減少し、容器とロッドが直接接するようになったためと考えられる。

### 3.3 BaCO<sub>3</sub>混合試料

Fig.3にBaCO<sub>3</sub>混合試料の粉碎直後の粉末X線回折図を示す。粉碎40時間後の試料においても、粉碎前の試料と比べ回折図はほとんど変化しなかった。したがって、BaCO<sub>3</sub>を混合し粉碎した場合には、メカノケミカル反応が誘起されていないと考えられた。さらに、酸溶解処理によってもジルコニウムの精製が確認できなかったため、BaCO<sub>3</sub>混合試料については収率等の検討を行なわなかった。

### 3.4 単独粉碎試料

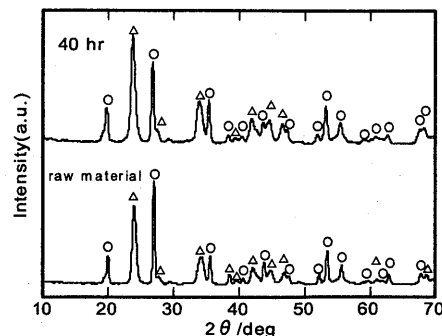


Fig. 3 XRD diagrams of the mixtures of zircon flour and barium carbonate after grinding for 40 hours. Each mark indicates as follows;  $\circ$ :ZrSiO<sub>4</sub>, and  $\triangle$ :BaCO<sub>3</sub>.

Fig.4に単独粉碎試料の粉碎直後の粉末X線回折図を示す。粉碎1時間後の試料にはほとんど変化が見られないが、粉碎10時間後の試料から、 $2\theta=29^\circ$ を中心とした巾の広いハローが見られた。このハローは40時間まで次第に大きくなり、ジルコンを単独で粉碎した場合にも試料の非晶質化が進行していることが確認された。

粉碎によるジルコンの非晶質化については、らいかい機による粉碎<sup>4)</sup>、ボールミルによる粉碎<sup>7)</sup>などが報告されている。非晶質化が進行し粉末X線回折図に変化が見られなくなるまでに要する時間は、らいかい機による場合、40時間程度と報告されており、今回の結果と一致している。一方、ボールミルによる場合、14日以上時間を要しており、振動ミルによる粉碎効率はいらいかい機によるそれと同程度であることが推察される。

### 3.5 ろ紙上の残滓物質

塩酸による溶解処理後のろ紙上の残滓物質を粉末X線回折により同定した。なお、残滓物質には非晶質成分も含まれたため、試料を1000°Cで1時間焼成した上で測定し

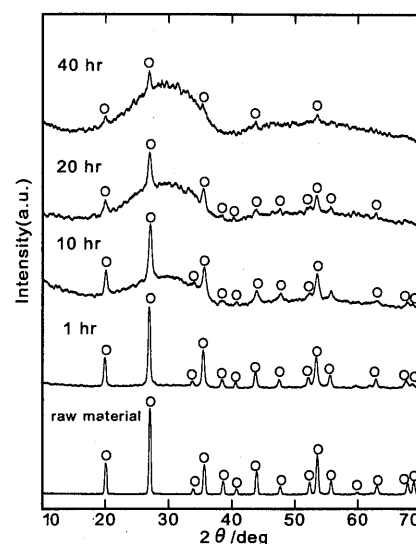


Fig.4 XRD diagrams of zircon flour after grinding for 1 to 40 hours. Open circles indicate ZrSiO<sub>4</sub>

た. Fig.5 に 20 時間粉碎した場合の残滓物質の粉末X線回折図を示す. BaO 混合試料あるいは Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料には, ジルコニアはほとんど観測されず, 粉碎により非晶質化した部分, あるいはメカノケミカル反応が誘起された部分は, ほぼ完全に酸に溶解していた.

一方, 単独粉碎試料には, ジルコニアの回折線が観測され, 非晶質化した部分が完全には酸に溶解していないことが分かった. バリウム塩を混合した場合, 非晶質化したジルコンの結晶構造中にもバリウム原子が入り込み酸への溶解を容易にしているのではないかと考えられる.

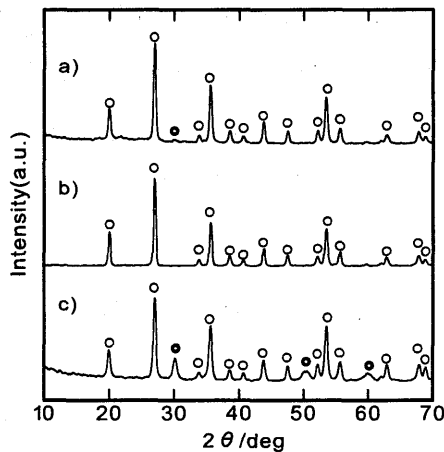


Fig.5 XRD diagrams of insoluble component. Each sample was annealed at 1000°C for 1 hr. a):mixture of BaO and zircon flour, b):mixture of Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O and zircon flour, and c):zircon without additive. Open circles and double circles indicate ZrSiO<sub>4</sub> and t,c-ZrO<sub>2</sub>, respectively.

### 3.5 ジルコニアの収率

Table 2 に, ジルコニアの収率と反応率を示す. ここで収率とは, 粉碎機に投入したジルコン鉱石からジルコニアとして回収されたジルコニウムの割合を表わしている. 一方, 反応率とは, 粉碎後回収した試料中の全ジルコニウムのうち, ジルコニアとして回収されたジルコニウムの割合を表している. すなわち, 収率には粉碎操作時の試料の損失が影響するが, 反応率には粉碎時の損失は影響しない. なお, 反応率の計算においては, 粉碎後回収した試料中

のメカノケミカル反応を起こした部分が全て酸に溶解することを前提としているが, 単独粉碎試料には一部のジルコニアが不溶部として残っていたため反応率は求めている.

Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料において粉碎時間が長くなると反応率に対して収率が大きく低下しているのは, 結晶水の脱離, 蒸発により試料重量が低下したためと考えられる. 一方, BaO 混合試料において収率の反応率からの低下量が 5%以内であることより, 今回の粉碎, 溶解, 沈殿プロセスにおける試料の損失は, 5%以内と考えられる.

Fig.6 に粉碎時間と収率との関係を示す. BaO 混合試料では, 粉碎時間 20 時間までは収率が時間とともに増加し 65%に達しているが, それ以後は 40 時間の粉碎によっても収率は増加しなかった. Ba(OH)<sub>2</sub> 混合系, 単独粉碎系では収率は 10-20%と低く, 粉碎時間を長くしても収率に大きな増加は見られなかった. どの試料についても, 粉碎時間 20 時間と 40 時間後の収率には大きな差は見られず, メカノケミカル反応は 20 時間でほぼ終了していると考え

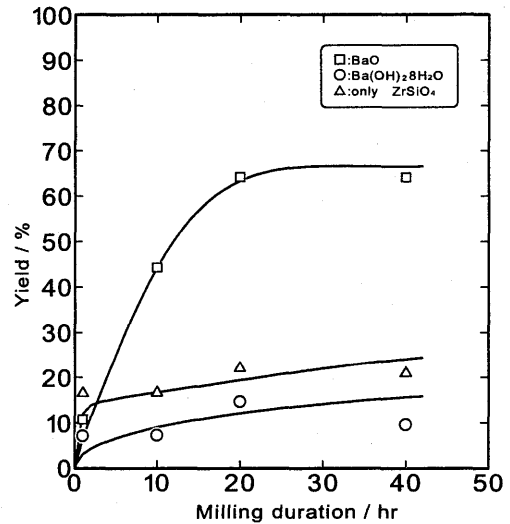


Fig.6 Yield of ZrO<sub>2</sub> from zircon by mechanochemical processing. □:mixture of BaO and zircon, ○:mixture of Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, △:zircon without additive.

Table 2 Yield of zirconium from zircon flour by mechanochemical process

		Milling duration / hr			
		1	10	20	40
ZrSiO <sub>4</sub> with BaO	Yield / %	11(2)	44(4)	64(4)	65(8)
	Reaction Ratio / %	15(2)	49(2)	68(3)	65(3)
ZrSiO <sub>4</sub> with Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Yield / %	7(3)	9(5)	15(1)	10(1)
	Reaction Ratio / %	9(3)	12(5)	22(1)	18(2)
ZrSiO <sub>4</sub>	Reaction Ratio / %	16(1)	17(1)	22(2)	20(1)

The numbers in the parenthesis indicate standard deviations of the values.

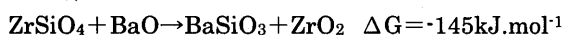
えられる。

#### 4. 考察

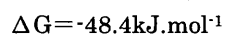
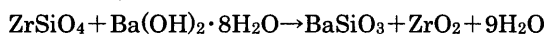
今回の精製プロセスでは、ジルコニウムの収率とは粉碎処理を行なったジルコンの酸への溶解度に相当する。ジルコンの酸への溶解度は、メカノケミカル反応によりジルコンの結晶構造が乱れ、ジルコニウムとケイ酸との結合が弱まりジルコンが非晶質化すること、あるいはさらに完全に結合が切断されジルコニアが生成することにより、増加すると考えられる。

粉碎によるメカノケミカル反応が、粉碎によって生じた新鮮な界面で平衡状態の下で進行すると仮定すると、ギブスエネルギー変化により反応の進行方向および駆動力の大きさを予想できる。ジルコンとバリウム塩との典型的な反応にともなう標準ギブスエネルギーの変化を以下に示す<sup>8)</sup>。

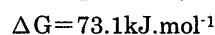
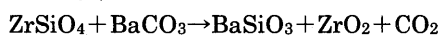
BaO 系



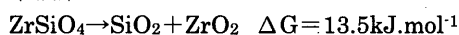
Ba(OH)<sub>2</sub> 系



BaCO<sub>3</sub> 系



単独系



以上の反応式より、BaO 混合試料、Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料のみが、反応にともなうギブスエネルギーが負の値を取ることが分かる。したがって、Fig.1, Fig.2 において、10 時間以下の粉碎時間で観察されたジルコニアは、このような界面反応により生成したものと考えられる。逆に BaCO<sub>3</sub> 混合試料、単独粉碎試料では界面における反応は期待できないことが分かる。

一方、単独粉碎試料においてもジルコンの酸への溶解度が粉碎により向上し、Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料よりも収率が大きくなったことは、ギブスエネルギー変化だけでは説明できない。40 時間粉碎した後のジルコンの非晶質化の程度を、Fig.1, Fig.2 および Fig.4 のジルコンの 27° 附近の最強線のピーク高さから判断すると、単独粉碎の場合が最も非晶質化しており、BaO 混合試料はそれに続き、Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料ではあまり大きく非晶質化していないと推察される。これは、バリウム塩を添加したことにより効率的に結晶構造を破壊できなくなったためと考えられる。さらに、Ba(OH)<sub>2</sub> 混合試料では、脱水に伴う試料体積の減少により、粉碎時間が長くなるとロットと試料容器が直接接触し一層粉碎効率が低下したと考えられる。つまり、単独粉碎においてもジルコンが非晶質化することにより、ジルコンの溶解度が向上し収率が大きくなったと考えられる。

さらに、Fig.5 に見られるように単独粉碎では、非晶質化したジルコンの一部が溶け残っていること、および BaO 混合試料のジルコニウムの収率が、単独粉碎した試料に

比べてはるかに大きいことから、BaO を添加して粉碎することによって非晶質化したジルコンの溶解度が大きくなっていると考えられる。すなわち、BaO を添加した場合、界面におけるメカノケミカル反応により、ジルコンを分解し直接ジルコニアとして溶解を促進する効果と、非晶質化したジルコンの溶解を促進する効果との相乗作用により、ジルコニウムの収率が向上したと考えられる。

#### 5. 結言

ジルコンとバリウム塩を混合粉碎しメカノケミカル反応により室温でジルコニアを精製するプロセスを検討した。その結果、

- 1) BaO を添加して粉碎した場合、20 時間の粉碎により 65% の収率でジルコニウムをジルコニアとして回収することができた。また、20 時間以上粉碎を行なっても、収率は向上しなかった。
- 2) Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O を添加して粉碎した場合、収率は 15% に留まった。これは、BaO を添加した場合に比べて、ギブスエネルギー変化が小さく、反応の駆動力が小さい上に、粉碎効率が低下するためと考えられる。
- 3) BaCO<sub>3</sub> を添加して粉碎した場合、メカノケミカル反応は全く進行しなかった。これはギブスエネルギー変化が、正であるためと考えられる。
- 4) ジルコンを単独で粉碎した場合、ジルコンの非晶質化が進行するため、20 時間の粉碎により 20% の収率でジルコニアとして回収することができた。非晶質化したジルコンの一部は酸に溶解しなかった。
- 5) BaO を添加する効果は、熱力学的に反応の駆動力を大きくすること、単独粉碎に比べて添加物による粉碎効率の低下が小さいこと、非晶質相の酸への溶解を容易にすることと推察される。

#### 参考文献

- 1) 吉田國夫「鉱産物の知識と取引—工業用鉱物編—」(改訂新版) pp.367-387, 財団法人 通商産業調査会, 1992.
- 2) F.Farnworth, S.L.Jones, and I.McAlpine, in Speciality Inorganic Chemicals, Special Publication 40, R.Thompson, ed., Royal Society of Chemistry, London, 1981, pp.248-284.
- 3) S.De Souza and B.S.Terry, J. Mater. Sci., 1994, vol.29, pp.3329-3336.
- 4) 元井操一郎, 窯業協会誌, 1978, 86(2), 92-95.
- 5) T.Puclin, W.A.Kaczmarek, and B.W.Ninham, Mater. Chem. Phys., 1995, vol.40, pp.73-81.
- 6) T.Puclin and W.A.Kaczmarek, Mater. Sci. Forum Vols. 235-238, 1997, pp.427-432.
- 7) N.J.Welham, Metallur. Mater. Trans. B, 1998, vol.29B, pp.603-610.
- 8) 日本熱測定学会編,「熱力学データベース MALT」, 1987.