

## 水熱ホットプレス法を用いたリン酸ランタン成形体の作製とその性質

(材料設計) 吉田章紀

### 1. 緒言

リン酸塩は触媒、吸着剤、顔料などに用いられる興味深い材料である。材料として利用するには使用目的によって形状を制御しなければならない。形状制御は化合物の合成時に目的の形状を得るものもあれば、合成後に用途に応じた形状に変化させることも行われている。多くの無機材料では、無機化合物を高温で長時間加熱することによって目的の成形体を得ることができる。しかしリン酸塩では高温で加熱すると酸化物へ、また比較的低温で加熱すると縮合リン酸塩への組成変化を引き起こす場合がある。従ってこの組成変化を防ぐためには十分に低い温度で焼結する必要がある。そこで低温、短時間で焼結する水熱ホットプレス法を検討することにした。

水熱ホットプレス法とは、試料を少量の水と混合し金型成形器に投入し、圧力を加えて比較的低温で加熱することにより成形体を得る方法である。金型成形器のわずかな隙間から加熱により揮発する水が逃げるような構造となっており、試料粉末の界面が加熱された溶媒に局部的に溶解して粒子間の隙間を埋めていくとされている。この方法では試料と溶媒の混合割合、圧力、加熱温度などが成形体の密度や性質に影響を与える因子であるとされている。

本研究では調製したリン酸ランタン粉末を、未加熱試料及び 400℃加熱試料の 2 種類準備し、それぞれの試料の組成と粒子サイズを分析した。そしてそれらの試料を成形する際に温度、圧力、溶媒量を変化させて作製した成形試料の機械加工性などを分析した。

### 2. 実験

リン酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  と硝酸ランタン  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を混合し、沈殿物をろ過し乾燥させて得られたリン酸塩粉末を 2 つに分け、一方を 400℃で 1 時間加熱した。それぞれの試料の化学組成を粉末 X 線回折(XRD)、粒子サイズを粒度分布測定により評価した。この 2 種類の粉末試料に溶媒として少量の水を加え、それらを金型成形器に入れ、ホットプレス機により温度と圧力を設定して押し固めた。作製したこれらの成形試料の密度、機械加工性、耐フッ酸性、振動強度の評価を行った。機械加工性実験は、電動ドリルを用いて約 14mm の成形体が粉砕するまで中心に 4mm から 0.5mm ずつ穴を広げた。耐フッ酸実験では、試料 0.2g を 5%フッ酸溶液 100ml の中に投入し 24 時間静置後ろ過し、沈殿物の重量から回収率を求めた。また振動強度は試料 0.2g を 3.0ml の水が入ったセルに投入した後に 3 分間超音波を与えて、その分散を光透過率により評価した。

### 3. 結果と考察

Fig.1 の XRD 測定では、未加熱試料と 400℃で加熱した試料ともにラブドフェン型のリン酸ランタンのピークパターンであることがわかった。また、400℃加熱試料は未加熱試料よりもピーク強度が減少している。

粒度分布測定では、未加熱試料の粒子径は 1~10  $\mu\text{m}$  の細かい粒子で構成されていたのに対し

て、400°C加熱試料では 10~100  $\mu\text{m}$  の大きな粒子が増加していた。これは加熱によって粉体中の粒子が凝集した結果であると考えられる。

密度評価では、圧力の増加により上昇する傾向が見られた。一方、未加熱試料の方が 400°C加熱試料よりも全体的に密度が高かった。Fig.2 は温度を変化させた成形体の密度の変化を示している。このグラフから温度変化が密度の高低にほとんど影響していないことがわかった。また温度を変化させた成形体の充填率は約 60%から 62%の範囲を示した。

機械加工性は未加熱試料よりも 400°C加熱試料の方が大きい穴をあけることができた。また溶媒量 0ml の試料の方が、大きい穴をあけることができる傾向が見られた。密度の結果と対応させると、密度の低い成形体の方が大きな穴をあけることができる。密度が低い試料の方が空隙によって衝撃を吸収できるため、機械加工強度があると考えられる。

フッ酸は弱酸であるが、酸や塩基にも簡単には溶解しないガラスを腐食する性質を持っている。そこでフッ酸溶液に腐食されない成形体が求められている。この耐フッ酸実験では、温度、圧力、溶媒量を変化させた成形体の回収率の変化はほとんど見られなかった。Fig.3 には温度に対する変化を示している。全ての試料で 75%以上の回収率を示した。参考データの酸化ランタンと二酸化ケイ素の回収率はそれぞれ 85%と 0%であった。これらのデータと比較して、リン酸ランタンの成形体は十分な耐フッ酸強度があることが確認できた。

振動強度のある成形体として、超音波を与えることで粉碎されないような成形体が好ましい。振動強度実験では、温度、圧力を変化させた成形体の透過率の規則性は見られなかった。400°Cと未加熱試料の溶媒量の変化において溶媒量 0.2ml 以上の試料では低い透過率を示し、振動強度が低い結果となった。

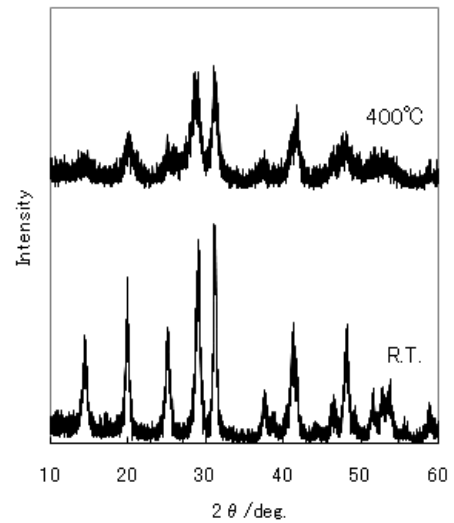


Fig1 XRD patterns of lanthanum phosphate.

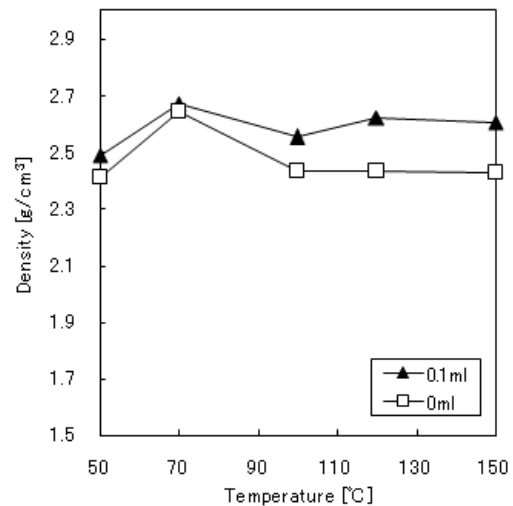


Fig2 Density of lanthanum phosphate pellets.

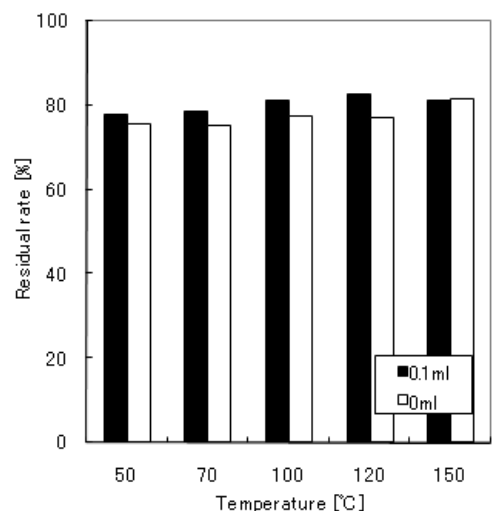


Fig3 Hydrofluoric acid resistance of lanthanum phosphate pellets.