

## 水熱ホットプレス法による希土類リン酸塩成形体の作製と評価

(材料設計) 山崎 太朗

### 1. 緒言

現在リン酸塩は触媒、吸着材、顔料、食品添加物など様々な分野で開発されている材料である。一般的に触媒や吸着材としての利用では、形状制御のため高温かつ長時間の常圧焼結によって成形体の作製が求められる場合がある。しかし、リン酸塩は高温で加熱すると酸化物や縮合リン酸塩へ組成変化してしまう問題点がある。そこで本研究では組成変化を防ぐ手段として水熱ホットプレス法 (HHP) を提案する。水熱ホットプレス法は粉末試料に少量の溶媒を加え、低温での加温加圧により成形体を作製することが特徴である。またこの方法では加熱温度、圧力、溶媒量が成形体の充填率や強度に影響を与える因子とされている。よって本研究では様々な条件の水熱ホットプレスによりリン酸塩成形体を作製し、組成変化を防ぎながら密度や強度の向上を図ることを目的とした。

先行研究では湿式法で得たオルソリン酸ランタンを水熱ホットプレスすることで成形体の作製に成功している。そこで本研究では乾式法によるオルソリン酸ランタン  $\text{LaPO}_4$ 、ポリリン酸ランタン  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ 、オルソリン酸イットリウム  $\text{YPO}_4$ 、ポリリン酸イットリウム  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  をリン酸塩として選択し、成形体試料の作製と評価を行った。また水熱ホットプレス法で作製した成形体試料にマイクロ波加熱処理を施し、その効果についても検証した。

### 2. 実験方法

酸化ランタン  $\text{La}_2\text{O}_3$  および酸化イットリウム  $\text{Y}_2\text{O}_3$  をるつぼに入れ粉末を水で満たしたのち、化学量論比に従ってリン酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を攪拌しながら徐々に加えた。その後、電気炉にて空気雰囲気下で  $700^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱した。得られた粉末試料に温度、圧力、溶媒量を変えながら水熱ホットプレスを 1 時間行い、成形体試料を作製した。成形に用いた金型は直径 14 mm である。得られた成形体試料に対して強度の向上を目的としたマイクロ波加熱処理を行った。これは作製した成形体試料をるつぼに入れ、家庭用電子レンジで 30 秒から 180 秒加熱するものである。加えてマイクロ波加熱処理の効果の検証のために  $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  で 1 時間仮焼した試料も作製し比較した。得られた成形体試料について以下のような評価を行った。

- ・ XRD 評価：粉末 X 線回折装置を用いて、得られた粉末試料の組成評価および HHP、マイクロ波加熱処理、仮焼処理によって目的物の組成が変化していないかを確認した。
- ・ 充填率評価：ノギスにより成形体の直径と厚さを測定し、理論密度から計算によって求めた。
- ・ 加工性評価：木工用のドリルを用いて直径 14 mm の成形体試料に 4 mm から 0.5 mm ずつ順に穴を空けていった。そして成形体が割れなかった最大値を記録し加工性として評価した。
- ・ 耐水性評価：成形体試料を 300 秒間水中に静止させ、直径 16 mm の規格より崩れているか否かによって耐水性を評価した。
- ・ 振動強度評価：成形体試料を水中に静止させ超音波処理を行い、処理前後の重量減を算出し振動強度として評価した。

### 3 結果および考察

#### 3.1 組成評価

Fig.1 には  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  の XRD 測定結果を示した。乾式法によって作製した粉末試料は JCPDS カードとの比較により  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  であることが分かった。またその後の HHP、180 秒のマイクロ波加熱処理、300°C の仮焼処理でも組成変化していないことが分かり、本研究の最低条件を満たしていることが分かった。この結果は  $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{YPO}_4$ 、 $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  の試料についても同様であった。

#### 3.2 充填率評価

Fig.2 には温度変化に対する  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  の結果を示した。充填率は温度に比例して増加することが分かった。また溶媒の添加によっても充填率は増加することが分かった。これは加熱された溶媒が粉末試料の界面を局部的に融解し、加圧と共に粒子間を埋めていくという水熱ホットプレス法の特徴によるものと思われる。しかし加えられる溶媒量には操作上限界があり、 $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  の場合、粉末試料に対して 25 wt% 以上になると再現性の低い結果になることも分かった。

#### 3.3 加工性評価

Fig.3 には  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  成形体試料に対する加工性評価の結果を示した。成形体試料の加工性に関して温度および充填率との相関関係は見られなかった。加工性は成形体の強度だけでなく衝撃に対する吸収力も関係しているので一概に相関関係が見られなかったと思われる。またマイクロ波加熱処理後および仮焼処理後にも加工性評価を行ったが、マイクロ波加熱処理による加工性の向上は見られなかった。

#### 3.4 耐水性試験

水熱ホットプレス後の成形体試料には耐水性がないが、マイクロ波加熱処理によって耐水性が付加された。しかしマイクロ波加熱処理は試料の組成と水熱ホットプレスの条件によっては、加熱途中で内部から破裂することが分かった。特に加える溶媒の有無に影響され、溶媒を加えないと破裂も防げるがマイクロ波加熱処理による耐水性も向上しなかった。これらのことから、マイクロ波加熱処理は水熱ホットプレス法の特徴である溶媒の添加を生かした加熱方法であることが示唆される。

#### 3.5 振動強度評価

振動強度はマイクロ波加熱時間を長くすることで向上することが分かった。また仮焼処理を行った成形体試料と比較してみても、短時間のマイクロ波加熱が振動強度強化の方法として有用な手段の一つであることが分かった。

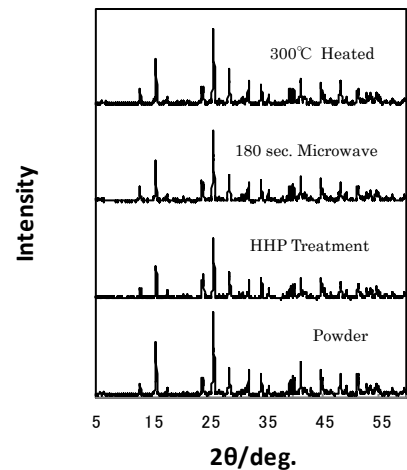


Fig.1 XRD patterns of lanthanum polyphosphate.

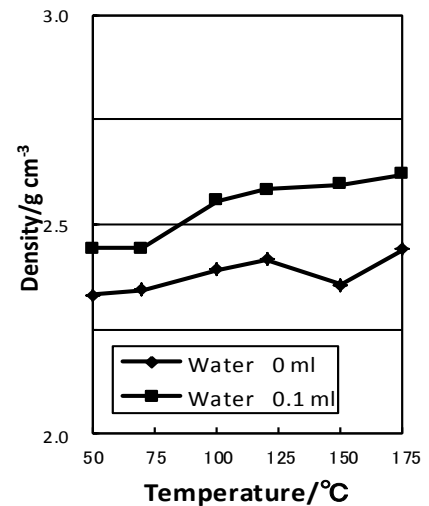


Fig.2 Density of lanthanum polyphosphate.

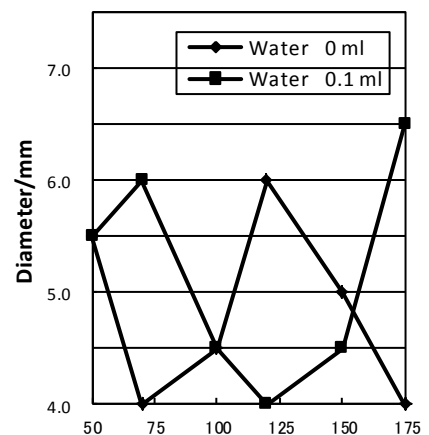


Fig.3 Machinable strength of lanthanum polyphosphate