



技術解説

MgO, CaO および CaS の実用上の問題点

松井 博*

Some problems on practical use of MgO, CaO and CaS

Key words : MgO, CaO, CaS, ZnS, Hydrolysis

1. はじめに

II-VI 族化合物と言え、誰でもが硫化亜鉛や硫化カドミウムの IIb-VIb 族化合物を考えるであろう。ここで取り上げるのは IIa-VIb 族化合物のうち酸化マグネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO) および硫化カルシウム (CaS) である。MgO および CaO はこれまでの耐火物の概念から大きく変身し、窒化物、炭化物、ホウ化物と同様、ファイン化が進められている。しかしながら、この方面の用途はまだまだという状況にある。一方、筆者らが研究を進めてきた CaS は蛍光体の母体として有用であると認められているものの、いまだに実用化に至っていない。これら三つの物質は各々優れた特性を持ちながら共通の問題点を抱えている。これらは空気中の湿気 (水分) と炭酸ガス (二酸化炭素) と容易に反応する (加水分解および炭酸化)。物質の本質的な長所と欠点が同居しているわけである。したがって、加水分解性および炭酸化性がこれらの物質のファイン化を遅らせている要因である。

そこで、MgO, CaO および CaS の現状と問題点について個々に解説してゆく。



*Hiroshi MATSUI
1944年8月3日生
昭和43年神戸大学工学部工業化学科卒業
現在、兵庫県立工業技術センター企画情報部、主任研究員、工学博士、無機化学工業
TEL 078-731-4481 (勤務先)

2. 酸化マグネシウム

2.1 酸化マグネシウムの一般的製法

海水から食塩をイオン交換膜法によって透析精製され、分離した苦汗 (にがり) を原料とする。良質の石灰を乳化し、にがりと反応させスラリー状の水酸化マグネシウムを得、ろ過、水洗して不純物を除去する。これを乾燥させて水酸化マグネシウムを得る。これを、さらに高温下で焼成して酸化マグネシウムを得る。これが一般的製造方法である。焼成時間と温度の制御により、適度な活性を持つ、言い替えば、化学的に不安定である製品が得られる。このようにして得た酸化マグネシウム (マグネシア) は反応性に富み、耐火物原料、建材用原料、マグネシア砥石、酸中和剤、保温剤、樹脂添加剤、マグネシアフェライト原料として利用されている。

マグネシアは高融点を有し、塩基性スラグや熔融金属に強いことから、マグネシア耐火物、マグネシア/カーボン耐火物、マグネシウム/クロム耐火物あるいはドロマイト耐火物の原料として大量に使用されている。

さらに、優れた電気絶縁性、耐熱性および熱伝導性を持つため、原子力用ヒータから一般工業用ヒータの絶縁部品、焼成用敷板、金属熔融用つばに広く用いられている。

天然産のマグネサイトを比較的低温で焼成したマグネシアはマグネシアセメント、肥料、耐火物、鉄鋼、酸中和剤として使用されている。

2.2 電融マグネシア

酸化マグネシウムのファイン化の方向の一つ

として電融マグネシアを取り上げることができる。マグネシアクリンカー（良質の天然産マグネサイトを比較的低温で焼成したもの）をアーク炉で熔融し、破碎、選別、粉碎の工程を経て、電融マグネシアを得る。熔融の温度・時間を制御することによりさまざまな純度、粒度、結晶、粒径のものを製造することができる。昭和50年代以降、転炉製鋼法の変化により、鉄鋼産業向けマグネシア/カーボン耐火物用原料として大量に利用されている。

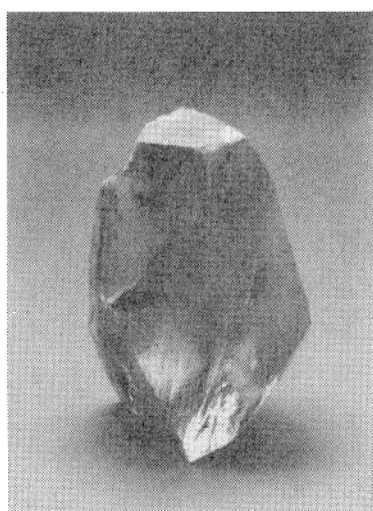


図1 大型単結晶の電融マグネシウム

さらに、図1に示すような大型単結晶をも製造できることから、エレクトロニクス関連としてエピタキシャル成長膜用基板として使用されている。この単結晶は{100}に完全へき開性を示すことから、へき開面に沿って板状あるいは棒状に加工することができる。必要に応じて仕上げ加工される。また単結晶板を800℃、70 kg/cm²の応力を繰り返し加えることにより、曲げ、ねじりが自在に変形加工した製品を得ることができる。成長基板として使用するには、内部応力および表面欠陥の評価ならびにその制御技術、表面加工精度を含む各種加工技術など確立しなければならない点が多い。これの用途として、超伝導薄膜形成用基板、焦電材料薄膜形成用基板、絶縁保護膜の蒸着材料、超高温用るつば、超高温炉の壁材、光学材料（窓）への用途展開が図られている。

2.3 高純度酸化マグネシウム

最近では、ファイン化を目指して、超高純度酸化マグネシウムも市販されている。その製造工程と化学成分表を図2および表1に示す。医薬用あるいは電子部品用への用途としてはすでに検討されているが、それ以上の用途展開が待たれている。

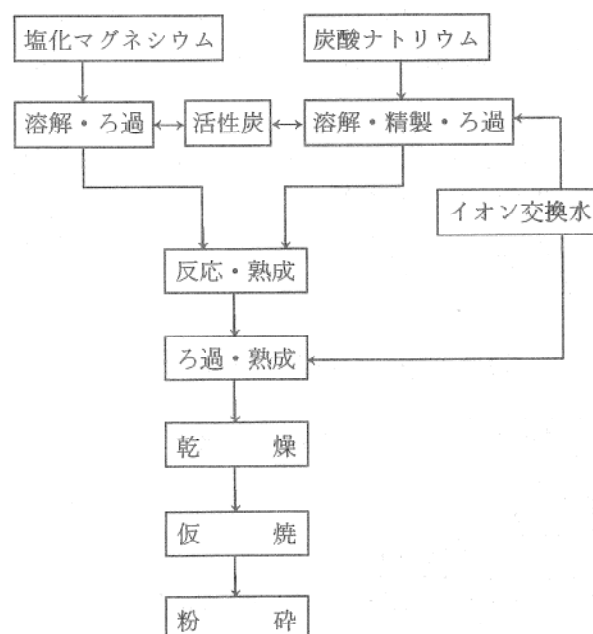


図2 高純度酸化マグネシウムの製造工程

表1 高純度酸化マグネシウムの化学成分

(mg/kg)							
Ca	Fe	Si	Al	Na	SO ₄	As	B
110	4.5	3	0.8	65	100	N.D	7
Sr	Pb	Ni	Zn	Cr	Mn	Cu	Ba
1	N.D	1.4	0.5	0.7	0.5	1	N.D

3. 酸化カルシウム

CaOの一般的製法は周知のことで、日本で豊富な資源の一つである炭酸カルシウムから製造される。CaOは、融点が約2,600℃と高く、解離酸素圧が低いという特徴を持つため、鉄鋼業をはじめとする冶金業界で、古くから塩基性耐火物としての利用が検討されてきた¹⁻³⁾。

3.1 高純度酸化カルシウム(99.9%)

純度99.9% (3N), 99.99% (4N) 以上を有し、アルカリ含有量が少なく、Fe, Mn, Cr

の含有量が1mg/kg以下である高純度炭酸カルシウムを原料にして、石灰のファイン化および高付加価値化をめざした開発が進められている。とくにCaとの分離が困難とされているSrの除去に成功している。高純度酸化カルシウムの原料となる高純度炭酸カルシウムの製造工程および化学成分を図3と表2に示す。高純度CaOはこれまでの用途以外に光学材料、電子材料などの先端分野に単体としてまたカルシウム化合物

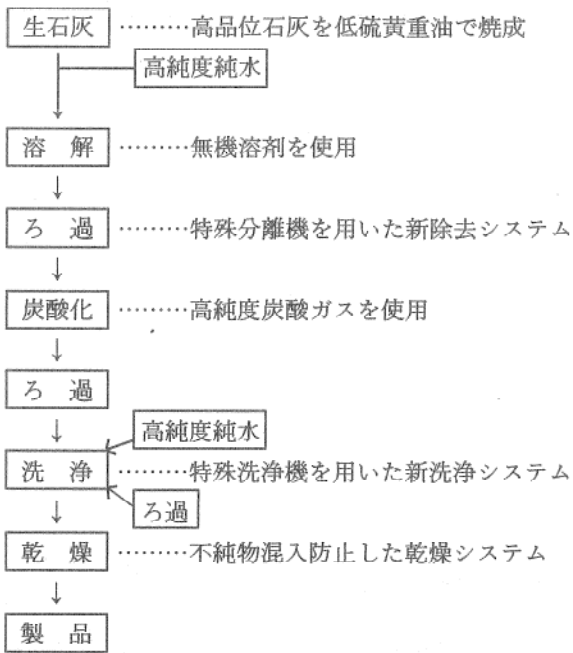


図3 高純度炭酸カルシウムの製造工程

表2 高純度炭酸カルシウムの化学成分

成分	(mg/Kg)	
	3 N	4 N
Mg	<10	< 5
Fe	< 2	< 1
Na	<10	< 5
K	< 5	< 1
Sr	<50	<10
Cl	<10	< 5
Mn	< 1	< 1
P	< 5	< 1
Pb	< 1	< 1
Al	< 1	< 1
Ba	< 1	< 1
As	< 1	< 1

物の原料として利用が考えられる。その一つの例として、るつぼとしての応用を紹介する。

3.2 カルシアるつぼ

金属材料はコバルト（融点：1,493℃）、クロム（融点：1,905℃）、モリブデン（融点：2,620℃）、ニオブ（融点：2,468℃）、チタン（1,668℃）は形状記憶合金、超電導材料、磁気あるいは光磁気記録材料など機能性金属材料に使われている。Tiのようにきわめて反応性の強いものが多いため、その溶解用るつぼ材料がなく、やむをえず水冷銅—るつぼ、または水冷銅—鋳型を使うのが普通である。しかし、これでは均質な合金の製造が困難で、所望の組織が得にくい。そこで、CaOるつぼが有力な材料として注目されている。金属酸化物との反応性が良いということを利用して、Tiなどの特殊金属の溶解るつぼとして考えられている⁴⁻⁶⁾。機械的強度は陶磁器と同程度である。すなわち、気孔率8%の良質の焼結カルシアは1,100 kg/cm² (800℃)の曲げ強さを持つ。1,200℃までは強度の極端な低下はない。カルシア成形体の製造工程の概要を図4に示す。



図4 カルシア成形体の製造工程

しかしながら、CaOは空気中の水分とでさえ容易に反応し水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)に変化する。いわゆる消化性があるため、製造後の保存が非常に困難であり、利用範囲も限定されている。

今後、ますます厳しい条件下での使用の増加が予測され、これからの用途発展が期待されるが、そのためにも、耐水和性に関する問題の早期解決が待たれる。

3.3 耐水和性の改善法

前述のように、CaOの最大欠点として水和性が挙げられる。これに関するさまざまな試みと努力が積み重ねられている。化学的に安定な焼結体を得ようと、ち密化による気孔の減少（原料のち密化、焼成、成形法による）、添加剤による結晶化促進（酸化物系添加剤、ハロゲン化物系添加剤）、膜成形による保護膜層による表面処理（気相吸着、液相吸着、固相吸着）が検討されている。粉体の消化抑制の方法として次の三種類の方法が検討されている。①ガラス層を形成する酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタンなどの各種酸化物粉体を添加して高温加熱する。②タールなどの有機物で表面コーティングする⁷⁾。③金属アルコキシドの加水分解を利用して粒子表面に酸化物被膜を形成させる⁸⁾。多くの努力がなされているにもかかわらず、本質的な解決にはまだ至っていない。

4. 硫化カルシウム蛍光体

硫化カルシウムを述べる前に、現在、大量に使用されている硫化亜鉛蛍光体について紹介しておこう。

4.1 硫化亜鉛蛍光体

硫化亜鉛蛍光体は、現在、主としてCRT（ブラウン管）に多く用いられている。緑色用としてZnS:Cu・Al, ZnS:Cu・Au・Alが、青色用としてZnS:Agがある。この用途においては、蛍光体は数ミクロンから数十ミクロンの厚さの膜状としてガラス面に塗布されているので、その粉体特性の適否が、CRTの性能と経済性を左右する大きな因子となっている。CRT以外の用途としては、VFL, EL, 蓄光塗料などがある⁹⁾。

4.2 表面処理の目的

硫化亜鉛蛍光体の焼成品は主に次のような四つの問題点を持っている。①焼成工程で用いる融剤などが製品に残存する。②結晶内にドーブされなかった付活剤の余剰物質。③焼結などによる結晶粒子の凝集体が存在する。④ZnS焼成品固有の疎水性。

膜形成のための塗布性能、CRTとしてのライフ、発光特性などに悪影響を及ぼすので、そ

のままでは使用することはできない。したがって、蛍光体の表面処理の目的はこれらの問題点を解決することにより、CRTの性能および経済性の改善に貢献することである。

4.3 表面処理方法

表面処理でもっとも重要なのは蛍光体粒子の表面被覆である。これは前記問題点の③と④に対処するものであり、CRT蛍光面の仕上がりや密接に関係する。水洗あるいは薬剤処理は、主として前記①と②に対処するもので、洗浄が目的である。表面被覆に比べて、比較的影響力は少ない。したがって、以下に表面コーティングについて述べる。

カラーCRTには、①塗布面の均一性、②ドットまたはストライプの寸法精度、形状、ち密度、③ガラス面への接着力（UV露光部分）およびガラス面からのはなれ易さ（UV未露光部分）、④混色（緑色、青色および赤色の蛍光体が相互に汚染）しないことが求められている。そのために、スラリー法（スラリーにはPVA、界面活性剤および重クロム酸塩などの水溶液に蛍光体を懸濁させたものが用いられ、親水性、分散性、起泡性を制御する）が採用されている。

モノクロームCRTには、①湿着力（ガラス面への沈澱付着力）、②乾着力（乾燥状態でのガラスへの付着力）が求められている。そのために沈澱法（懸濁はカリ水ガラスの溶液に蛍光体を懸濁させたものが用いられる。クッションと呼ばれるアルカリ土類塩水溶液中へ注入されることにより沈澱する）が用いられている。

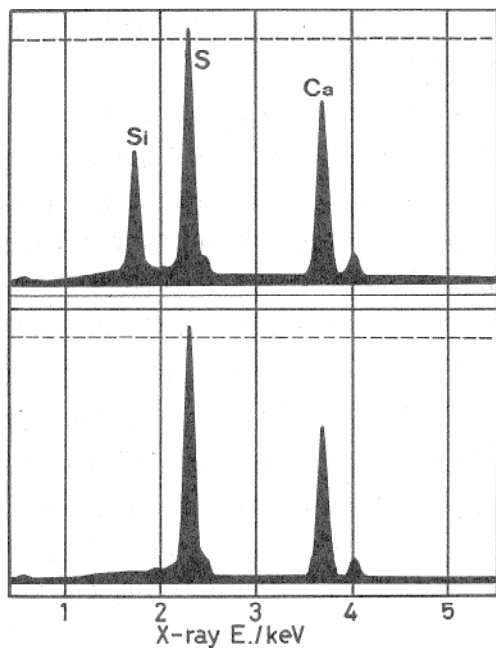
次に表面被覆剤およびその方法について述べる。分散性および親水性を付与する無機材料としては、主にSiO₂が用いられる。SiO₂源としては、カリ水ガラスの加水分解で生じるSiO₂、四塩化ケイ素燃焼法などで得られる粒状性のSiO₂、あるいはコロイダルシリカなどから選ばれることが多い。最近では、有機材料が用いられる場合が多くなっている。ゼラチン、アルギン酸、アクリルポリマー、PVAなどが目的に応じて採用される。これらの材料は、単独では蛍光体に付着し難いので、通常はZn, Al, Ca, Mgなどの塩類を併用し、水溶液のpHを調整することにより、SiO₂と共沈させて蛍光

体表面に付着させる。被覆量はおよそ重量比で、0.05%から1%以内程度で行われている。

蛍光体に要求される諸特性は、どれか一つ欠けても実用化されないので、表面被覆は、その種類と量について、試行錯誤の繰り返しによって設計されているのが実態である。

4.4 硫化カルシウム蛍光体

アルカリ土類がZnSに代わる用途を考えると、その加水分解性として、1ヵ月浸漬して実質的に分解（硫化水素の発生、重量変化、



上段：SiO₂ 処理，下段：未処理



図5 表面処理した硫化カルシウム蛍光体のSEM写真とEDXによる分析

pH変化) しなければ実用に値するものである。しかしながら、蛍光体の母体としてアルカリ土類金属の硫化物を使用するさい、水分と二酸化炭素の作用で硫化水素を発生して加水分解し易いことは前述のとおりである。

加水分解の速度を制御する方法の一つとして、蛍光体表面に加水分解を抑制し、しかも紫外から可視光まで透過する酸化物被膜を形成させる方法について検討した¹⁰⁾。そこで、作製した多結晶硫化カルシウム蛍光体表面にシリカ(SiO₂)膜あるいは酸化スズ(SnO₂)膜を形成させた。SiO₂膜は、テトラメトキシシリコン(TMOS)ーメチルアルコールー水系の溶液中に蛍光体を分散させ、TMOSを加水分解させることにより得た。SiO₂膜は、水で所定濃度に希釈したスズゾルに蛍光体を加えることによって得た。乾燥させた後、空气中、300℃、2時間加熱した。SiO₂膜により表面処理した蛍光体表面の走査型電子顕微鏡写真とその分析値を図5に示す。蛍光体粒子表面に小さな酸化物らしい表面処理剤が付着しているのが観察される。分析値からも、SiO₂が表面に付着していることを支持している。表面処理した蛍光体の発光強度は未処理と較べると、SiO₂膜で5~10%、SnO₂膜で約20%減少した。蛍光体としてはまだまだ検討の余地が残されている。これらの加水分解速度を測定したところ、SnO₂膜は効果はなく、SiO₂膜は若干よくなったものの、前述の実用化条件からはほど遠いものであった。

5. おわりに

MgO, CaOおよびCaSの現状と加水分解について概説した。本解説が読者に少しでもお役にたてれば、また、貴重な意見を頂ければ幸いです。なお、日亜化学工業(株)、(株)カルシード、タテホ化学工業(株)および赤穂化成(株)より貴重な資料の提供を頂きましたこと厚く感謝いたします。

参考文献

- 1) 出川 通, 三井造船技報, No.130, 9(1987).
- 2) 出川 通, 耐火物, 40, 83 (1988).
- 3) W. A. Fisher, M. Seeger and V.

- Shan, Keramishe Zeitschrift, No.9, 497(1974).
- 4) 出川 通, 日本金属学会会報, 27, 466(1988).
 - 5) 中川雅直, 恵藤 泰, 金属, 57, 69 (1987).
 - 6) 若松, 竹内ら, 材料, 39, 306 (1990).
 - 7) 浜野健也, 石膏と石灰, No.157, 123(1978).
 - 8) 上野 覚, 亀山研郎, 吉松英之, 川崎仁士, Chemical Express, 5, 157 (1990).
 - 9) 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック, オーム社 (1987), 山下信彦, 応用物理, 56, 176 (1987), 小林洋志, 田中省作, 応用物理, 55, 131 (1986).
 - 10) 松井 博, 橋詰源蔵, 足立吟也, 第7回希土類討論会講演要旨集, 2B03 (1989).

