

# 第3章 液相を介するセラミック針状結晶、板状結晶 および球状結晶粒の合成

## 第1節 はじめに

セラミックスにおいて、融液を介する結晶の成長法としてフラックス(融剤)法がある。フラックス法は、比較的低温でしかも純度の高い結晶を合成できるために、広く利用されている結晶合成法である<sup>1)</sup>。セラミックパウダーの合成においてフラックス法を用いた場合、気相を介する合成法にくらべ均質でかつ純度の高い結晶粒が得られるという利点があり注目される。しかしながらフラックス法は、チタン酸カリウムウイスカー<sup>2,3)</sup>、ホウ酸マグネシウムウイスカー<sup>4)</sup>あるいはホウ酸アルミネートウイスカー<sup>5)</sup>など、一部のウイスカーの合成に用いられているのみで、セラミックパウダーの合成法としてはそれほど一般的ではない。それは、目的結晶の合成のための最適なフラックスの選定において、手引となる参考文献<sup>6)</sup>も一部にはあるのだが、いまだ経験的な要素に大きく左右されているためである。

本研究では、融点が比較的低く、目的結晶を形成させた後、温水や温塩酸で容易にフラックス成分のみを溶出除去可能な硫酸塩( $K_2SO_4$ および $Na_2SO_4$ )をフラックスとして用い、はじめに板状アルミナ結晶粒の合成を試みた。 $K_2SO_4$ フラックスは、ホウ酸アルミネートウイスカー<sup>5)</sup>など一部のウイスカーの生成のために用いられている程度で、フラックスとして利用された実績も少なく未解明な点が多い。また、 $Na_2SO_4$ については結晶を合成するための主なフラックス成分として用いられたという報告はほとんどない。

次に、 $K_2SO_4$ フラックスを用い、 $Al_2(SO_4)_3$ と $SiO_2$ の混合粉末を加熱することで針状ムライト結晶粒を合成した。さらに、針状ムライト結晶粒を合成する場合と同じ原料を用い、しかしながら原料の混合比、加熱温度を変えることで、針状 $KAlSi_2O_6$ (リューサイト)結晶粒を合成することに成功した。リューサイトにおいては、球状を呈する粒からなる

パウダーの合成にも成功した。針状ムライト結晶粒は、主として高温構造材料の添加強化材としての用途が期待されている<sup>7)</sup>。針状および球状リュースイト結晶粒は、歯科用陶材、特に人工歯の添加強化材として注目されている。特に球状結晶粒の生成は結晶学的にも珍しく、添加強化材としての新たな利用、発展が期待される。

#### 文献

- 1) たとえば、日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会編，結晶成長ハンドブック，共立出版，1995.
- 2) 藤木良規ら，窯業協会誌，**85**，155 (1977).
- 3) 清水紀夫ら，窯業協会誌，**85**，567 (1977).
- 4) T. Kitamura et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 467 (1988).
- 5) H. Wada et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1076 (1991).
- 6) 結晶工学ハンドブック，結晶工学ハンドブック編集委員会編，1971，p.730.
- 7) Y. Hirata, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2414 (1990).

## 第2節 板状アルミナ結晶

### 2.1 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックスの使用

#### 2.1.1 緒言

板状アルミナ結晶は、ウイスキーと同様に他材料、たとえばZrO<sub>2</sub><sup>1,2)</sup>、ムライト<sup>3,4)</sup>、サイアロン<sup>5)</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>6)</sup>、ハイドロキシアパタイト<sup>7)</sup>、ガラス<sup>8)</sup>などのセラミックス材料、あるいはAl<sup>9)</sup>などの金属材料などに添加充てんされ、破壊強度や破壊靱性などの機械的特性が改善されたと報告されている。ウイスキーはそれを複合化させる製造過程、複合化させたものの使用、使用後品の処理などその取り扱いにおいて注意が必要であり、体内(肺)に取り込んだ場合の健康障害(肺がんの要因の一つと考えられている<sup>10)</sup>)が指摘されている。板状粒においてはそれら健康上の問題は低いとみられ、複合化プロセスにおける良好な分散性の利点が挙げられるなど、近年添加強化材料としての注目度が増してきている。

板状アルミナ結晶の合成方法としては、気相反応法<sup>11,12)</sup>、種結晶を用いた溶液法<sup>13)</sup>、水熱合成法<sup>14)</sup>やフラックス法<sup>15)</sup>などがある。本研究では、アルミナの原料として硫酸アルミニウム水和物(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14-18H<sub>2</sub>O)を用い、これを前処理加熱して無水塩としたものをK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックス中で加熱した場合に生成するα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形態について注目した。形成された板状アルミナ粒からなる凝集体の特性の一つとしてその比表面積を測定し、さらにK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックス量が板状アルミナ粒の形態に与える影響について調査した。最後にこの凝集体の形成機構について考察した。

#### 2.1.2 実験方法

硫酸アルミニウム水和物(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14-17H<sub>2</sub>O)、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の特級試薬を原料に用いた。硫酸アルミニウム水和物(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14-17H<sub>2</sub>O)は300℃で12時間以上保持し無水塩にして使用した。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1/1, 1/2, 1/3(モル%)となるよう秤量し、アルミナ

坩堝(径60mm, 高さ75mm)にそれぞれの混合粉末を入れ、蓋を被せて800-1500°Cで3時間加熱した。その場合昇降温速度は10°C/minとした。加熱後坩堝底に残った形成物に1モルの塩酸を注ぎ、温度を70-80°Cに保って0.5-1時間保持した。残留物を水でよく洗浄乾燥後に白色粉末を得た。XRDによりその白色粉末の構成相の同定を行い、SEMによりその微細組織を観察した。さらに窒素ガス吸着によるBET法によりその比表面積を測定した。板状結晶からなる凝集粉体の形成機構を考察するため、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1/2$ の出発混合粉末を800°Cまで加熱した場合の、DTAおよびTG試験を行った。

### 2.1.3 結果と考察

#### (i) 板状アルミナ凝集体の生成

図3-1に、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1/2$ の出発混合粉末を各温度で3時間加熱した場合に得

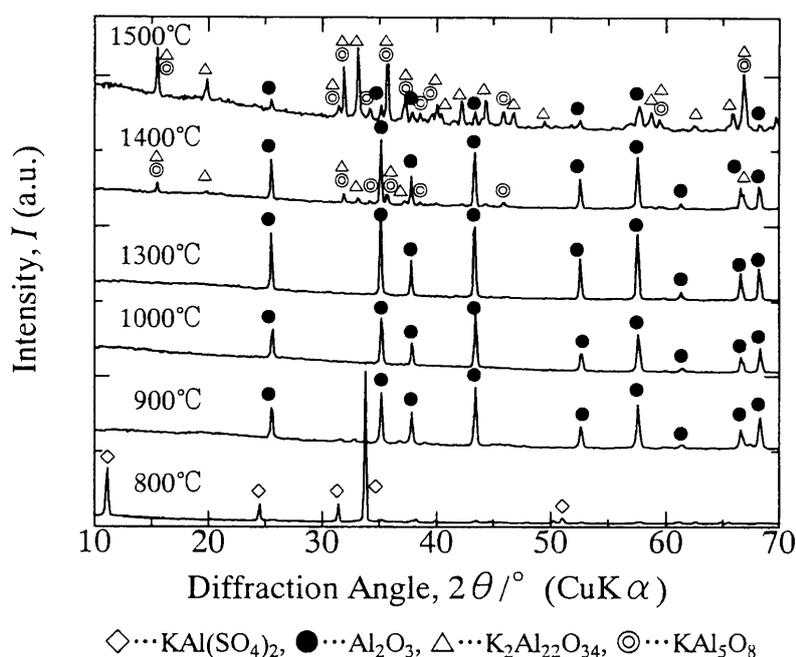


Figure 3-1 XRD patterns of the final powders after heating the powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1/2$  at various temperatures for 3 h and treating with hot hydrochloric acid.

られた試料の構成相を調べた結果を示す。 $\alpha$ -アルミナは、900-1300°Cの加熱温度範囲で得られた。800°Cで加熱した場合には $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ のみが同定された。1400°Cおよび1500°Cで加熱された場合には、 $\alpha$ -アルミナの他に $\beta$ -アルミナも( $\text{KAl}_5\text{O}_8$ および $\text{K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ )が同定された。図3-2から図3-4は、それぞれ900°C、1000°Cおよび1300°Cで加熱した場合に生成した $\alpha$ -アルミナのSEM観察結果である。900°Cで加熱された場合、 $\alpha$ -アルミナは全体としては不定形な形態を示すものがみられたが、5-10  $\mu\text{m}$ 程度の径を持つ球形粒も観察された。1000°Cの加熱では、10  $\mu\text{m}$ 程度の径を持つ球形粒がほとんどになった。さらにその粒は、小さな板状粒(長辺1-2  $\mu\text{m}$ 、短辺0.2-0.4  $\mu\text{m}$ )が凝集して形成されたものであった。1300°Cでの加熱になると、生成した $\alpha$ -アルミナは薔薇の花状になった。個々の板状粒は大きくなったが、凝集体の径は10  $\mu\text{m}$ 程度で変化はなかった。

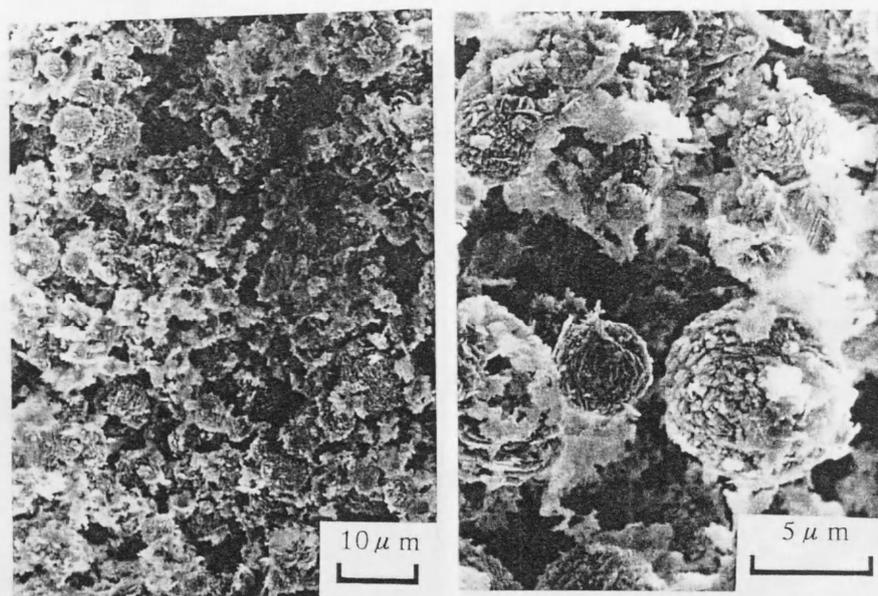


Figure 3-2 SEM photographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder obtained by heating the powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 / 2$  at 900°C for 3 h.

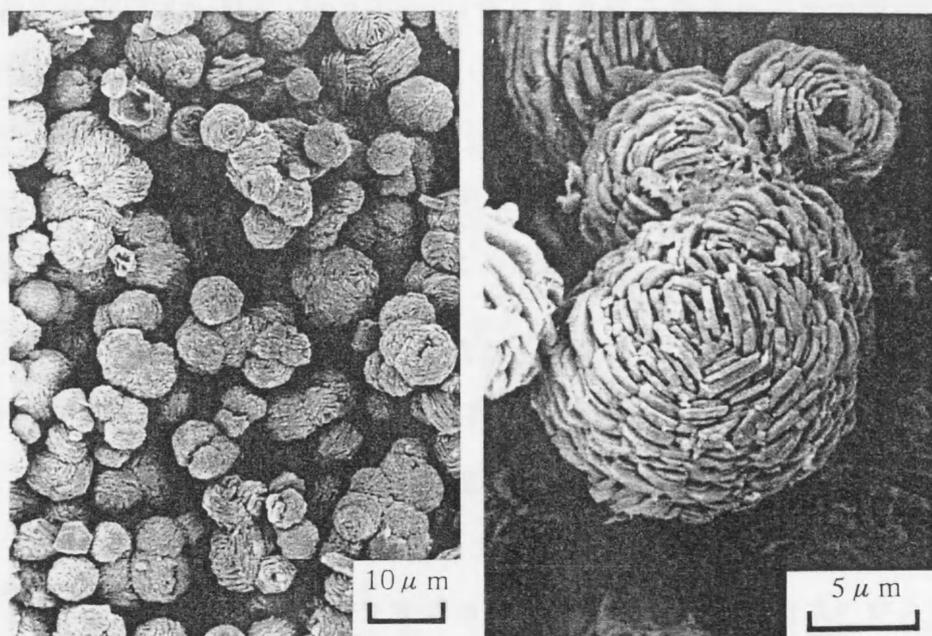


Figure 3-3 SEM photographs of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained by heating the powder mixture of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1 / 2 at 1000°C for 3 h.

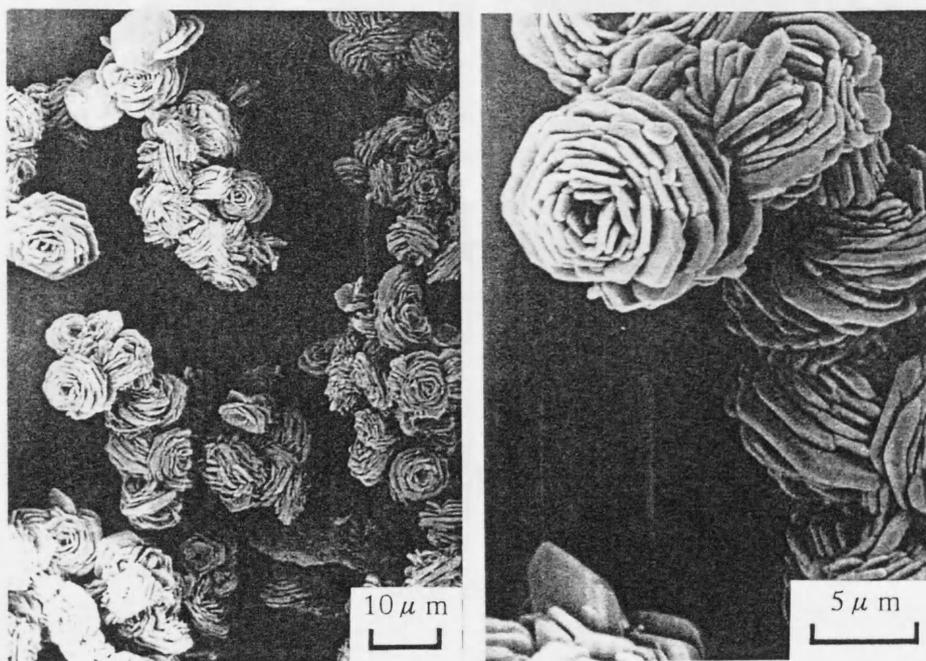


Figure 3-4 SEM photographs of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained by heating the powder mixture of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1 / 2 at 1300°C for 3 h.

図3-5に、 $\alpha$ -アルミナ板状粒の凝集体が形成された900°Cから1300°Cの温度範囲の試料の比表面積を示す。1000°Cで加熱した場合に最も比表面積は大きくなり、その値は5.2m<sup>2</sup>/gとなった。細かい板状粒からなるという多孔体の組織が比表面積の値を大きくしたものと考えられた。1100°Cで加熱された場合に比表面積は0.7m<sup>2</sup>/gまで低下し、その後1300°Cまでほぼその値が維持された。SEM観察の結果から、1100°C以降の試料の微細組織は1300°Cと同様な薔薇の花に似た組織を呈し、板状粒の数は減り、個々の粒の大きさ

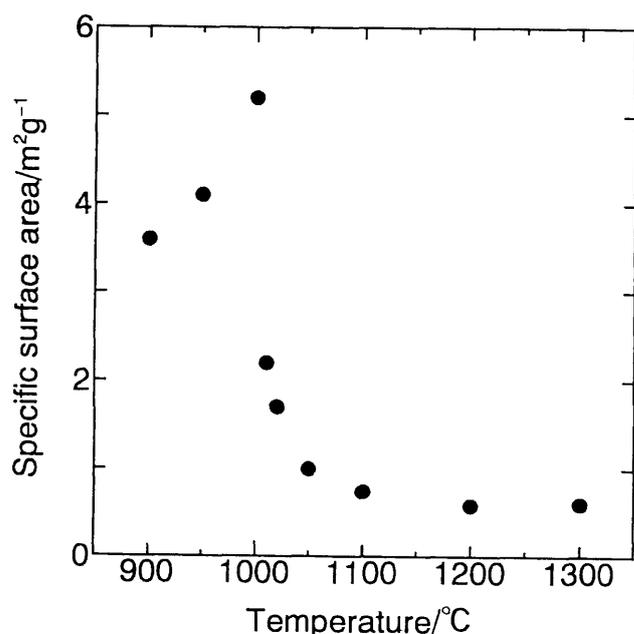


Figure 3-5 Specific surface area of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by heating the powder mixture of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1 / 2 at 900-1300°C for 3 h.

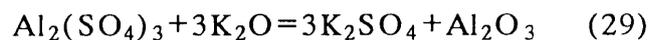
が大きくなったため、非表面積は小さくなったとみられる。

#### (ii) 形成機構

図3-6はAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1 / 2の出発混合粉末を800°Cまで加熱した場合のTGおよびDTA試験結果である。580°C(a)、660°C(c)の吸熱ピークおよび620°Cの発熱ピークが観察された。まず580°Cの吸熱ピークは、ピーク(b)直前の600°Cまで加熱し急冷した試料の構成相は出発時のそれと同じであったことから、580°Cの吸熱ピークはK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の低温相(

$\beta$ 相)から高温相( $\alpha$ 相)への転移であろうと考えられる。ピーク(b)後の640°Cまで加熱し冷却した試料は出発原料と同じ粉末状の形態に差はなかったが、構成相に変化が現れた。わずかに $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が同定されたものの、主たる構成相は $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ であった。これより発熱ピーク(b)は $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 結晶が生成したためであると考えられる。その後800°Cで加熱した試料からは、図3-1で示されたように、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3$ が同定された。800°Cで加熱後の試料の表面にはところどころに光沢が観察され、このことから吸熱ピーク(c)は融液生成によると考えられる。図3-6のTG試験にみられるように、640°C付近で融液生成後に $\text{SO}_3(\text{g})$ の蒸発により原料内の組成が変わり、800°Cで加熱した場合に同定された $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3$ は冷却過程にこの融液から析出してきたものと考えられる。1000°Cで3時間保持後、急冷した試料からも10°C/minで冷却した試料同様にアルミナ板状粒凝集体が形成されたことから、加熱保持中にアルミナ板状粒凝集体は形成されたと考えられる。

827°C(1100K)の次式におけるGibbsの自由エネルギー変化を計算してみると、



-1442.114KJmol<sup>-1</sup>となり融液中アルミナが析出できる環境にあることがわかる。温度が高まると、 $\text{SO}_3(\text{g})$ の蒸発によりアルミナの析出反応が促進される。図3-7にアルミナ板状結晶の凝集体の形成機構について概略図を示した。アルミナの核形成後、その核を中心としてアルミナの多核形成が生じ、それが成長することによってアルミナ板状粒凝集多孔体が形成されたものと考えられる。

最後にフラックス量がアルミナ板状粒凝集体の形態に与える影響について調べた。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 / 1$ および $1 / 3$ の出発混合粉末を1300°Cで3時間加熱した場合に生成したアルミナ板状粒凝集体の形態を観察した結果を図3-8および図3-9に示す。1 / 1のフラックス量が少ない場合には、個々のアルミナ板状粒は小さくなり、凝集多孔体自身も球

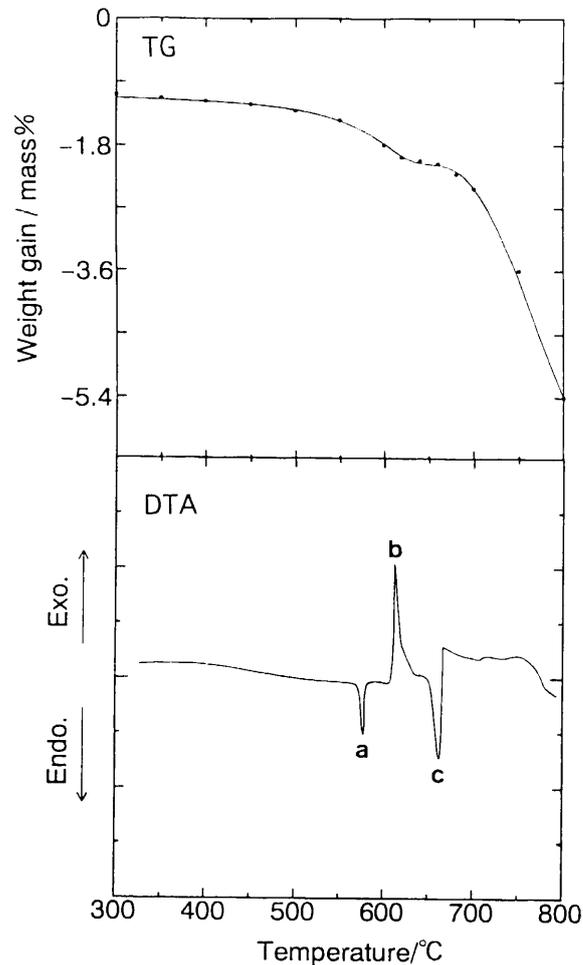


Figure 3-6 TG and DTA curves for the starting powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 / 2$  up to 800 °C.

状に近い形態をとることが分かった。一方、1/3のフラックス量が多い場合には、個々のアルミナ粒が大きく成長し、その凝集体の形態も薔薇の花状には見えなくなった。

著者らは以前板状粒凝集体の作製の一例として、板状 $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 粒から成る多孔質シートを作製した<sup>16)</sup>。そのものの場合、個々の粒にまで分離できないため、そのバルク多孔体を直接熔融Al金属の濾過フィルターや気体濾過フィルターとして利用することを考えている。本板状アルミナ粒凝集体の場合には、凝集体同士を結合させて新たな多孔体を作製して利用する、反対に個々の粒に分離して板状粒子添加強化材として利用する、あるいはそのまま他材料に添加することで新たな機能（ZnOテトラポット材料のように優れた振動吸収特性が期待され、吸音材あるいは特殊スピーカーなどへの応用<sup>17)</sup>）を引き出すなど、広い用途が期待される。

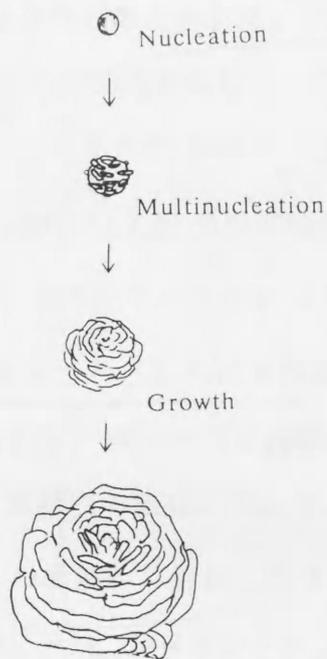


Figure 3-7 Schematic drawing for the formation process of the porous aggregations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets.

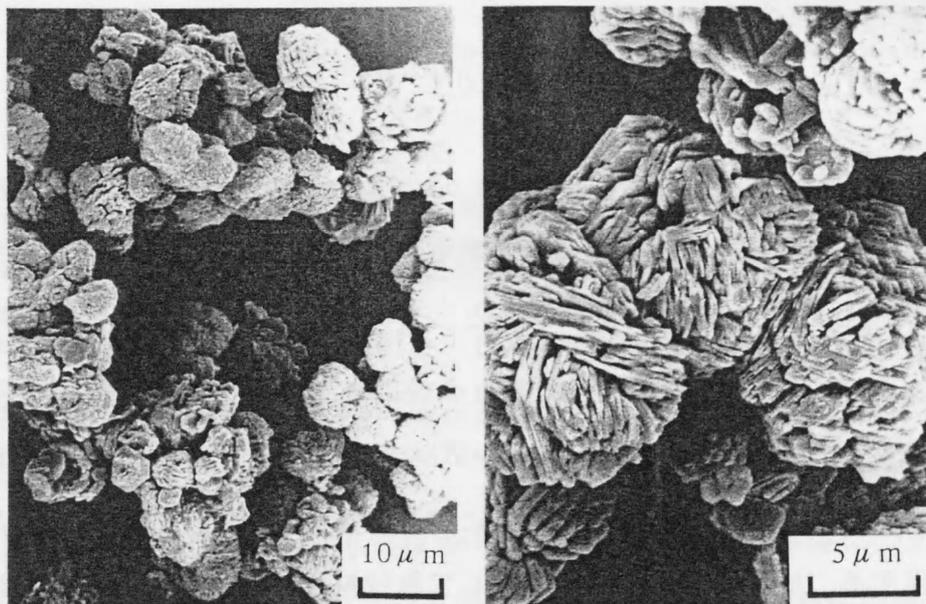


Figure 3-8 SEM photographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder obtained by heating the powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 / 1$  at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h.

#### 2.1.4 まとめ

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1/2$ の混合出発原料粉末を $1000^\circ\text{C}$ から $1300^\circ\text{C}$ で加熱することで、 $\alpha$ -アルミナ板状粒からなる径約 $10\ \mu\text{m}$ の凝集多孔体が得られる。温度の上昇と共に凝集多孔体を形成する個々のアルミナ板状粒の大きさは大きくなり、またその数は減った。 $1000^\circ\text{C}$ におけるアルミナ板状粒凝集多孔体の比表面積は $5.2\text{m}^2/\text{g}$ であったが、 $1100^\circ\text{C}$ で $0.7\text{m}^2/\text{g}$ まで減少し、その後 $1300^\circ\text{C}$ までその値は保持された。また、出発原料粉末中におけるフラックス量が増すと、個々のアルミナ板状粒の大きさは大きくなる傾向を示した。

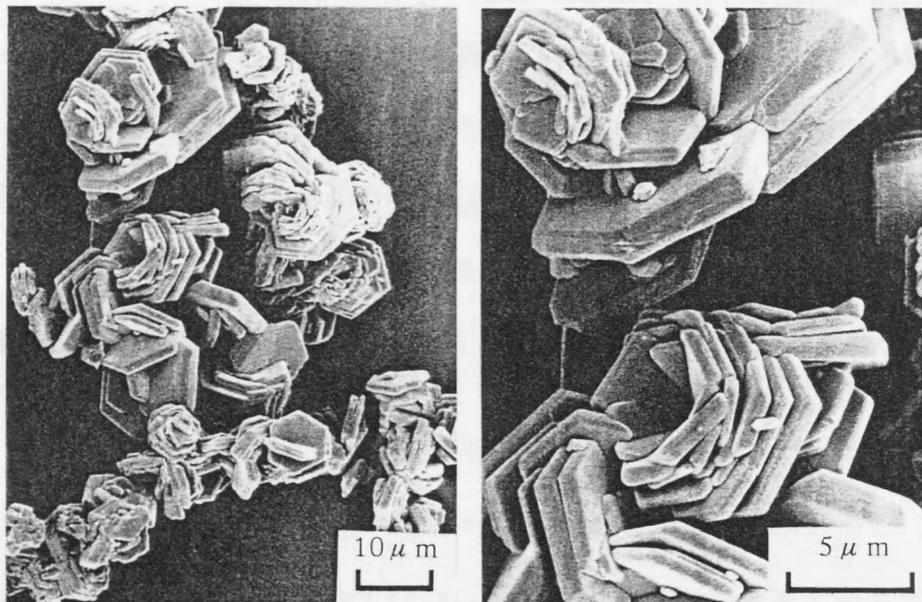


Figure 3-9 SEM photographs of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder obtained by heating the powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 / 3$  at  $1300^\circ\text{C}$  for 3 h.

#### 文献

- 1) K-H. Heussner et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 193 (1989).
- 2) P. S. Form et al., *Mater. Sci. Eng.* **A197**, 231 (1995).

- 3) Y. Zhou et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1089 (1994).
- 4) Y. Yang et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 185 (1996).
- 5) Y. Zhou et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 297 (1995).
- 6) M. C. Fredel et al., *J. Mater. Sci.*, **31**, 4375 (1996).
- 7) E. Champion et al., *J. Mater. Sci. - Mater. M.*, **7**, 125 (1996).
- 8) A. R. Boccassini et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 60 (1996).
- 9) V. Massardier et al., *Mater. Sci. Eng.* **A203**, 105 (1995).
- 10) 藤木良規ら, ウィスカー, 産業図書, p.167 (1993).
- 11) K. Daimon et al., *J. Cryst. Growth*, **75**, 348 (1986).
- 12) C. H. Shaklee et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2977 (1994).
- 13) N. S. Bell et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1411 (1998).
- 14) S. Ono et al., *J. Ceram. Soc. Jpn*, **76**, 207 (1968).
- 15) A. B. Chase et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 343 (1970).
- 16) S. Hashimoto et al., *J. Mater. Sci.*, **32**, 5703 (1997).
- 17) 日本学術振興会第124委員会編, 先進セラミックス-基礎と応用, 日刊工業新聞社,  
p.301.

## 2.2 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックスの使用

### 2.2.1 緒言

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14-18H<sub>2</sub>Oを仮焼して無水硫酸塩のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>としたものをアルミナ原料とし、それをK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックス中で加熱した場合には、板状アルミナ粒の凝集粉体が形成された<sup>1)</sup>。他材料へ分散充てんする強化材として板状粒を利用することを考える場合には、板状粒はできるだけ個々分散した状態<sup>2,3)</sup>であることが望ましい。そこで、新たに無水硫酸アルミニウムを加熱処理して活性の高いγ-アルミナとしたもの、およびさらに高温で加熱処理してα-アルミナとしたものの両者をアルミナ原料として加え、それらをK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックスではなく、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックス中で加熱した場合に生成するアルミナ粒の形態について調査することを行った。本報告は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックスの板状アルミナ結晶粒形成への有効性も合わせて調査するものである。本フラックス法における板状アルミナ粒の形成機構について、出発原料の加熱変化に基づいて考察した。

### 2.2.2 実験方法

アルミナの原料として、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・14-18H<sub>2</sub>Oを300℃で12時間以上加熱した無水塩のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、それをさらに900℃で3時間加熱して得たγ-アルミナ、および1100℃で3時間加熱して得たα-アルミナの3種類用意した。各アルミナとNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を1:2モル比で混合した粉末を出発原料粉末とした。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>およびγ-アルミナをアルミナ原料に用いた場合には、フラックス量のアルミナ粒の形態に与える影響を調べるためNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックス量を変えた出発原料粉末も準備した。出発原料粉末約10gを幅50mm、高さ70mmのアルミナ坩堝に入れ、蓋を被せて電気炉で所定温度、所定時間加熱した。加熱後、坩堝底に残った形成物に対する処理はK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>フラックスを用いた場合と同様である。ただし、アルミナ板状粒形成機構の調査のためにAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>およびγ-アルミナをアルミナ原料に用いた場合について、1100℃までのTGおよびDTA試験を行った。

### 2.2.3 結果

#### (i) 板状アルミナ結晶粉体の形成

図3-10、-11、-12にそれぞれのアルミナ原料および(各アルミナ原料+ $2\text{Na}_2\text{SO}_4$ )の出発原料粉末を加熱処理して形成された $\alpha$ -アルミナのSEM観察写真を示す。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を原料として用いた場合、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ フラックスを用いた場合と同様にアルミナ板状粒の凝集体が形成された。個々の板状アルミナ凝の大きさも $5\mu\text{m}$ と同程度の大きさであった。 $\gamma$ -アルミナを用いた場合には、個々粒が独立した平均径が $3.7\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.3\mu\text{m}$ の六角板状粒が形成された。一方、 $\alpha$ -アルミナを $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスと加熱した場合、加熱前の球状粒子の微細組織と大きく変わりはなく、 $1100^\circ\text{C}$ の加熱では $\alpha$ -アルミナは比較的安定であることが分かった。

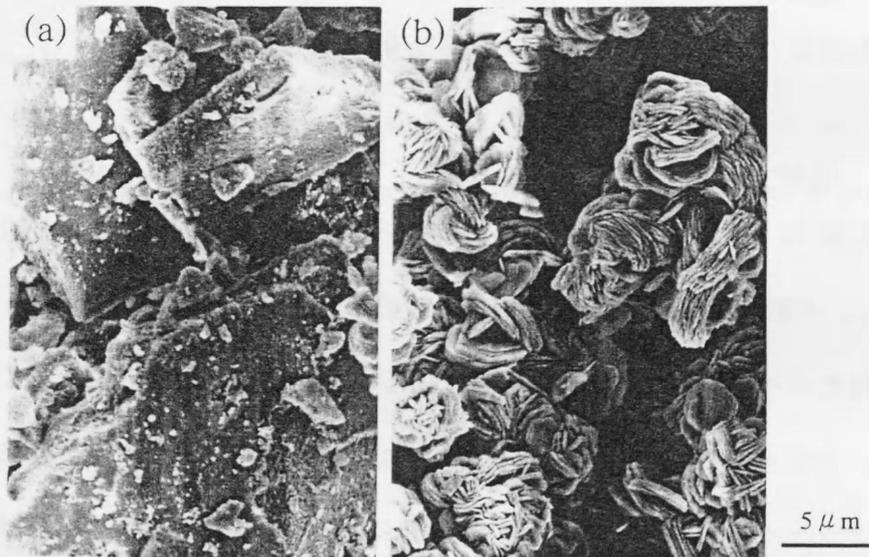


Figure 3-10 SEM photographs of (a) the starting materials of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formed by heating the powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h.

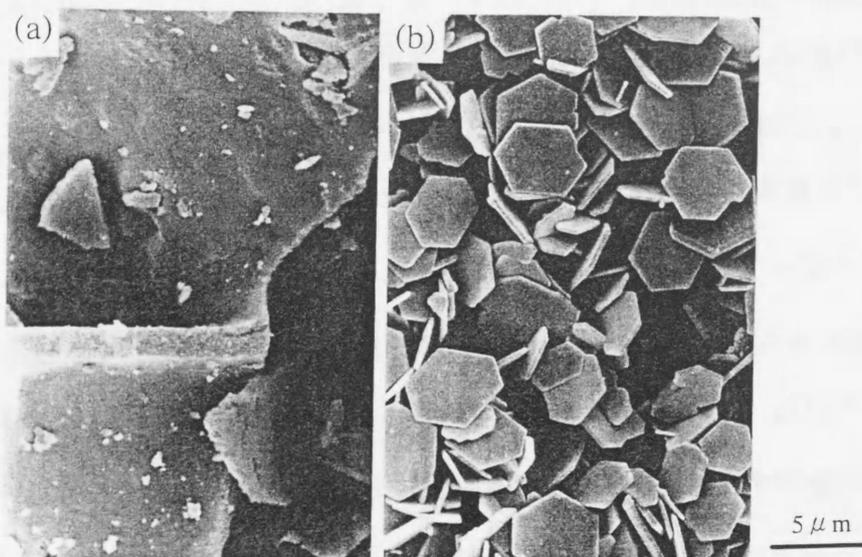


Figure 3-11 SEM photographs of (a) the starting materials of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formed by heating the powder mixture of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h.

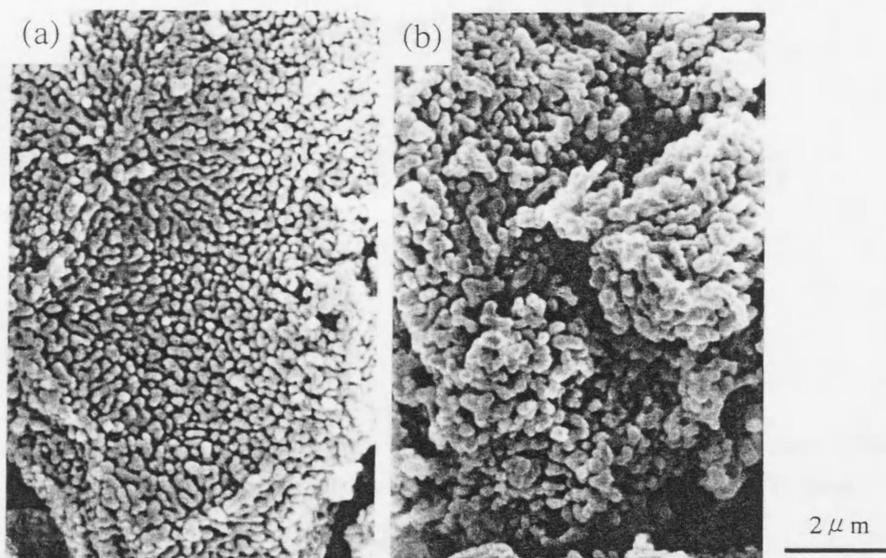


Figure 3-12 SEM photographs of (a) the starting materials of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formed by heating the powder mixture of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h.

(ii) 出発原料の加熱挙動

図3-13に  $\{Al_2(O_4)_3+2Na_2SO_4\}$  の出発混合粉末のDTA曲線および、その粉末を620℃および645℃まで加熱した試料のXRD分析結果を示す。635℃に発熱ピークおよび675℃に吸熱ピークが観察される。645℃で急冷した試料の主な構成相は $Na_3Al(SO_4)_3$ であったので、645℃のピークは $Na_3Al(SO_4)_3$ の結晶化と考えられる。 $Na_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$ の2成分系相平衡状態図から、675℃の吸熱ピークは融液の生成のためと考えられる。

図3-14に $\gamma-Al_2O_3$ 、 $Na_2SO_4$ 、および $\{Al_2(O_4)_3+2Na_2SO_4\}$ の各粉末の1100℃までのDTA試験結果を示す。 $Na_2SO_4$ のDTA曲線における880℃付近の吸熱ピークは $Na_2SO_4$ の融点(884℃)である。 $\{Al_2(O_4)_3+2Na_2SO_4\}$ の出発混合粉末のDTA曲線には、880℃付近の $Na_2SO_4$ の融点の吸熱ピーク前に、不明瞭なピークも観察された。

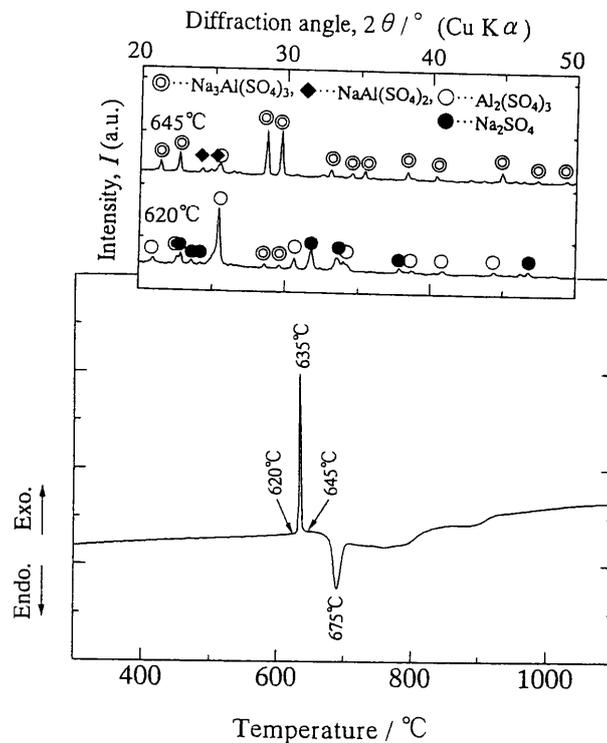


Figure 3-13 DTA curve of the powder mixture of  $\{Al_2(SO_4)_3+2Na_2SO_4\}$  heated to 1100℃ at the rate of 10℃/min and XRD patterns of the powder mixture heated to 620℃ and 645℃ and then rapidly cooled to room temperature.

図3-15には  $\{\text{Al}_2(\text{O}_4)_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  および  $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  の混合粉末を1100℃まで加熱し、さらにその温度で1時間保持したTG試験結果を示した。 $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  の場合、試験後の重量減少率は4mass%であった。

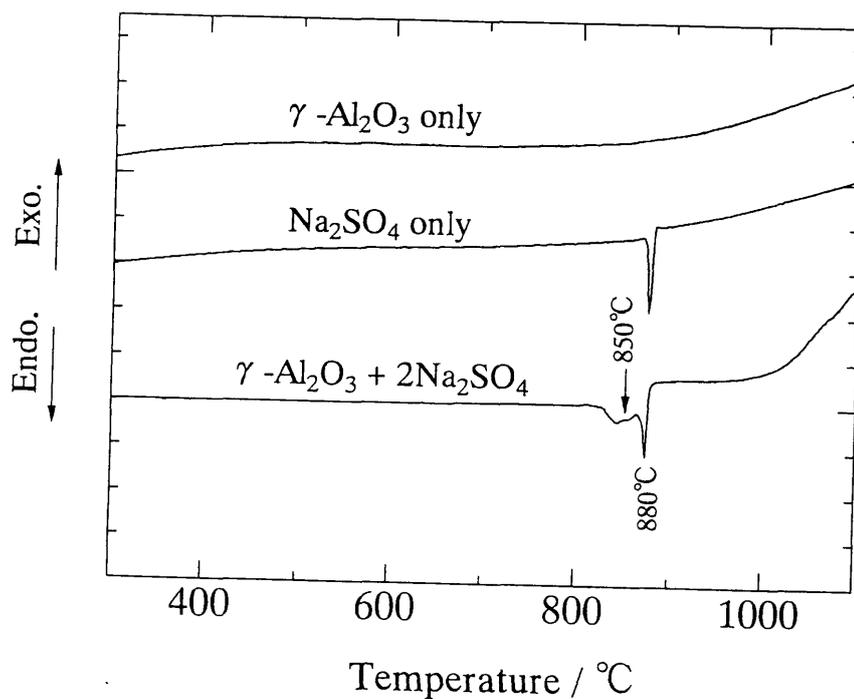


Figure 3-14 DTA curve of the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the powder mixture of  $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  heated to 1100 °C at the rate of 10 °C/min.

一方、 $\{\text{Al}_2(\text{O}_4)_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  の場合には、900℃で重量減少は起こりはじめ、1100℃で1時間保持後には約40mass%重量が減少した。その値は、出発減量中の $\text{Al}_2(\text{O}_4)_3$ から放出される $\text{SO}_3(\text{g})$ の重量割合38.4mass%と一致した。

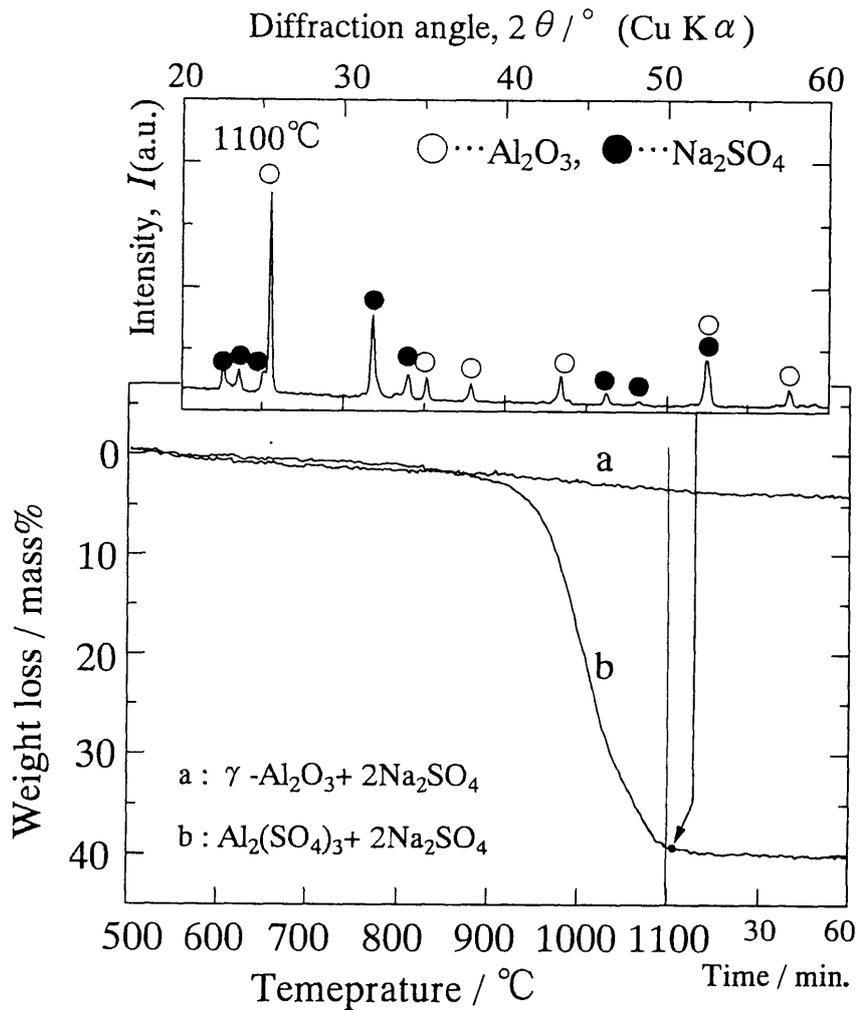


Figure 3-15 TG curve of the powder mixtures of  $\{Al_2(SO_4)_3 + 2Na_2SO_4\}$  and  $\{\gamma-Al_2O_3 + 2Na_2SO_4\}$  heated to 1100 °C at the rate of 10 °C/min and then maintained for 1 h and the XRD patterns of the powder mixture of  $\{Al_2(SO_4)_3 + 2Na_2SO_4\}$  heated to 1100°C and then rapidly cooled to room temperature.

### (iii) $Na_2SO_4$ フラックス量の影響

図3-16には、 $Al_2(SO_4)_3$ と混合する $Na_2SO_4$ のモル比を1 : 4および1 : 6とし、1100°Cで1時間加熱した場合のアルミナ板状凝集体の形態変化を示した。フラックス量の増加と共にアルミナ板状粒およびその凝集体共に大きく成長し、1 : 6の場合には、平均凝集体径が80  $\mu m$ 、最大のものは120  $\mu m$ の大きさに達した。図3-17には、 $\gamma$ -アルミナと混合する

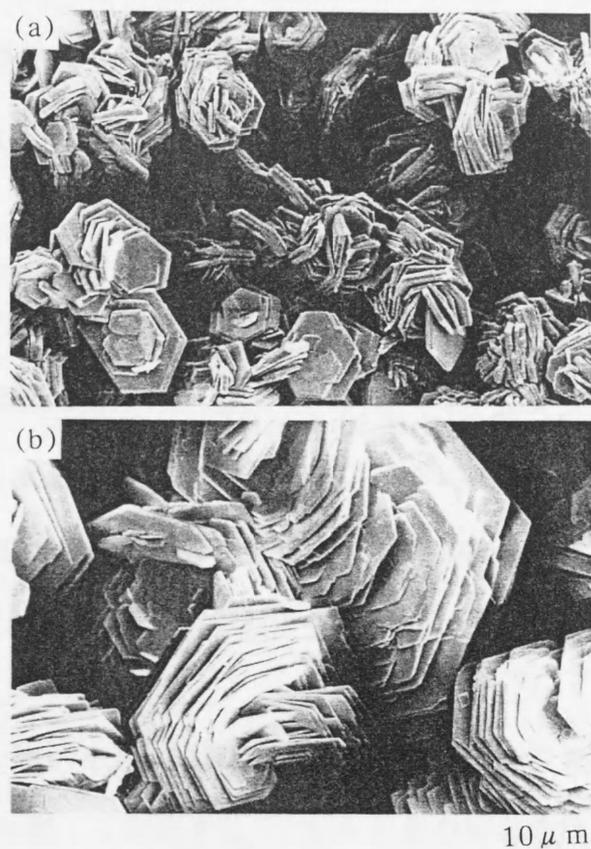


Figure 3-16 SEM photographs of aggregations of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets formed by heating the powder mixture of (a)  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  and (b)  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックス量を変化させた場合の、六角板状アルミナ粒の平均の径の変化を示した。同様にフラックス量の増加と共に平均径は増加し、 $\gamma$ -アルミナ： $\text{Na}_2\text{SO}_4=1:6$ の場合に $5\mu\text{m}$ まで成長した。

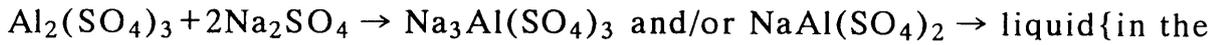
#### 2.2.4 考察

##### (i) 板状アルミナ凝集体の形成

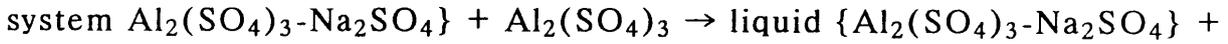
図3-14と-15のに示された  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  混合粉末のDTA、XRD およびTG試験の結果から、加熱中  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$  混合粉末は次に示す(30)式のように変化すると考えられる。約 $635^\circ\text{C}$ で $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と反応し $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ あるいは

~635°C

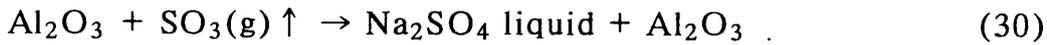
675°C



900°C



1100°C



NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を形成する。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系相平衡状態図によれば、675°Cで分解溶融しAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系融液を生成する。900°C以上の温度では、図3-15に

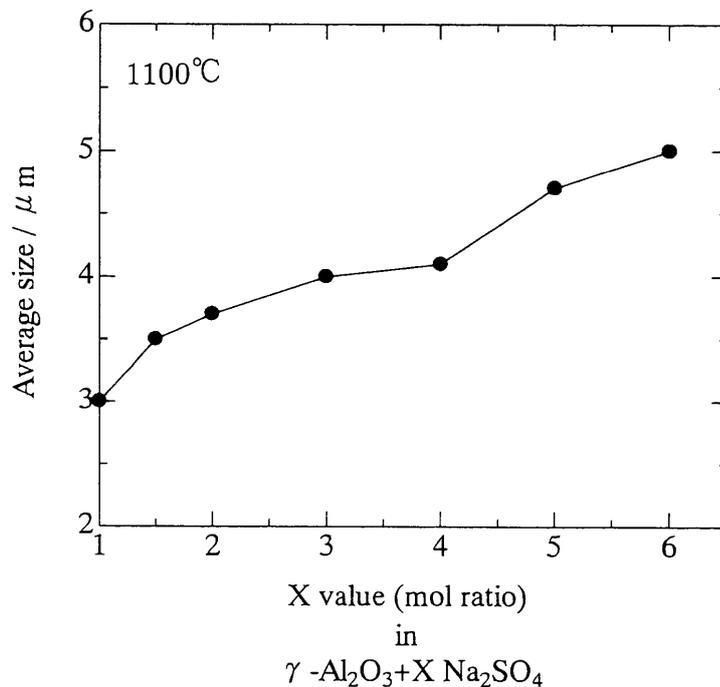


Figure 3-17 Average size of the hexagonal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets obtained by heating the powder mixtures of {  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + XNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (X=1-6) } at 1100 °C for 1 h.

示されたように、再析出した $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の熱分解反応が起こりはじめ、その時 $\alpha$ -アルミナの多核形成が起こったと考えられる。その後さらなる $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の熱分解反応が起こりその $\alpha$ -アルミナの結晶成長が起こってアルミナ板状粒の凝集体が形成されたと考えられる。

#### (ii) 六角板状 $\alpha$ -アルミナ粒の形成

図3-15中で、 $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末を $1100^\circ\text{C}$ で1時間加熱後の重量減少率は約4 mass%であった。図3-14の $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末のDTA曲線中にみられた約 $850^\circ\text{C}$ の不明瞭な吸熱ピークは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の相互反応によるもので、それはアルミナの $\gamma$ 相から $\alpha$ 相への転移を促進させるものであると考えられる。結果として $\alpha$ -アルミナの結晶成長は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 融液を介する溶解-析出反応によりおこり、結果として六角板状に成長した。

#### (iii) 板状 $\alpha$ -アルミナ粒の形成におよぼす $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の役割

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を空气中で加熱して生成する $\gamma$ -アルミナの結晶性は低く、非晶質に近いといえる。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を混合して加熱した場合にも最初に形成されるのはその非晶質に近い $\gamma$ -アルミナと考えられる。その非晶質に近い $\gamma$ -アルミナの反応性は大変高く、とくに $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 融液中では不安定と考えられる。そのため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 融液を介する溶解-析出機構により $\alpha$ -アルミナの成長は促進され、 $\alpha$ -アルミナの自形を呈する六角板状に成長したものと考えられる。

#### (iv) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスの量の影響

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ および $\gamma$ -アルミナと混合する $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の量を増やした場合、いずれも $\alpha$ -アルミナ板状粒は大きく成長した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を混合する場合、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系相平衡状態図から、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックス量が増えると加熱中再析出してくる $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 量は減る。それ故 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ から分解して生成する $\alpha$ -アルミナの核の数が減り、結果的に個々の $\alpha$ -アルミナ粒に析出する量が増え、結果として六角板状の $\alpha$ -アルミ

ナ凝集粉体が生成したと考えられる。一方、 $\gamma$ -アルミナを用い $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックス量が増えた場合には、融液量の増加により溶解-析出反応が促進されることで六角板状 $\alpha$ -アルミナ粒は大きく成長したと考えられる。

### 2.2.5 まとめ

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスを使った $\alpha$ -アルミナ板状粒の合成について調査した。アルミナ原料として $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、それを $900^\circ\text{C}$ で熱処理し $\gamma$ -アルミナとしたものおよび $1100^\circ\text{C}$ で熱処理し $\alpha$ -アルミナとしたものの3種類用いた。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスは、 $\alpha$ -アルミナ板状粒の合成に有効であることがわかった。主要な知見は以下の通りである。

(1)  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末を $1100^\circ\text{C}$ で1時間加熱した場合には、約 $5\ \mu\text{m}$ の $\alpha$ -アルミナ板状粒の凝集体が形成された。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスの増加に伴いアルミナ板状粒は大きくなり、 $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末を加熱した場合の凝集体の大きさは $120\ \mu\text{m}$ に達した。

(2)  $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末を $1100^\circ\text{C}$ で1時間加熱した場合には、平均径 $3.7\ \mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ の六角板状 $\alpha$ -アルミナ粒が生成した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスの増加に伴いアルミナ板状粒は大きくなり、 $\{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ の混合粉末を加熱した場合に大きさは $5\ \mu\text{m}$ になった。

(3)  $\alpha$ -アルミナを $\text{Na}_2\text{SO}_4$ フラックスとともに加熱しても $\alpha$ -アルミナ板状粒は生成しなかった。 $\alpha$ -アルミナは $1100^\circ\text{C}$ の熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ に対しては比較的安定とみられた。

### 文献

- 1) S. Hashimoto et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 335 (1999).
- 2) C. H. Shaklee et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2977 (1994).
- 3) N. S. Bell et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1411 (1998).

## 第3節 針状ムライト結晶

### 3.1 緒言

ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系の2成分系において大気圧中では唯一安定な相であり、融点( $1890 \pm 10^\circ\text{C}$ )<sup>1)</sup>が高く、クリープ抵抗性に優れ<sup>2)</sup>、低い熱膨張係数を有し<sup>3,4)</sup>、 $1300^\circ\text{C}$ 付近の高温まで曲げ強度が低下しない<sup>5)</sup>などの特性を有するため、高温構造材料として有望視されている材料である。ムライトファイバーおよびムライトウイस्カーは、ムライトウイस्カー・ムライト複合体の例のように<sup>6)</sup>、金属や他のセラミックス材料と複合化された場合、その機械および熱的特性は改善されると報告されている。ムライトファイバーおよびムライトウイस्カーの合成については、現在までにいくつかの報告がなされている<sup>7-11)</sup>が、それほど多くはない。ムライトファイバーやムライトウイस्カー同様、その厳密な区別は難しいが、針状ムライト結晶も高温構造材料の添加強化材料として注目される。

近年、セラミックウイस्カーや針状結晶を得るための方法としてフラックス法が注目されている。比較的低温で、純度の高い目的結晶が得られるためである。本研究では、ホウ酸アルミニウムウイस्カーを得るために用いられた実績のある $\text{K}_2\text{SO}_4$ フラックス<sup>12)</sup>を用い、針状ムライト結晶を得るための新たな方法の開発を試みたものである。針状ムライト結晶の合成条件を確立すると同時に、その形成機構について考察した。

### 3.2 実験方法

出発原料は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ および $\text{K}_2\text{SO}_4$ のいずれも特級試薬を用いた。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ は $300^\circ\text{C}$ で12時間以上加熱し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ とした。 $\text{SiO}_2$ は、反応性に富む平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ のフレーク状粒子を用いた。さまざまな比に混合した試料粉末約7gを、高さ70mm、径50mmのアルミナ坩堝に入れ、蓋を被せて電気炉に入れ、 $700-1200^\circ\text{C}$ で3時間加熱した。その加熱保持後、試料は電気炉の電源を切って炉内で自然冷却させた。冷却後の坩堝底に残った形成物に3%のHClを注ぎ、温度を $70-80^\circ\text{C}$ に保って0.5-

1時間保持して $K_2SO_4$ フラックス分を溶出させる。よく水洗後に乾燥して得られた白色粉末はXRDにより構成相の同定を行い、SEMにより微細組織の観察を行った。1200°Cまで加熱する出発原料に対するDTAおよびTGを行い、針状ムライト結晶の形成機構について考察を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 針状ムライト結晶の合成

$Al_2(SO_4)_3 : K_2SO_4 = 1 : 1.96$  (mol%) に混合した粉末に対して $SiO_2$ をさまざまな割合で混合した出発試料粉末を準備した。図3-18に、出発原料粉末を1000°Cで3時間加熱した場合の、出発原料粉末中に含まれる $SiO_2$ の割合に対する構成相の変化を示した。27.5mol%まではムライトの他にアルミナが同定された。27.5mol%以上の場合、ムライトのみが同定された。しかしながら $SiO_2$ の割合が増加するのに伴いムライトの回折線強度は小さくなり、一方で $SiO_2$ の非晶質相のハローピークが検出されるようになった。27.5mol%添加の場合のように、ハローなピークが検出されていない条件でも $SiO_2$ の非晶質相が含まれている可能性は十分ある。しかしながら、回折線強度の相対比の高さからムライト結晶の最適析出条件は、 $SiO_2$ を27.5mol%添加した場合、すなわち $Al_2(SO_4)_3$ が24.5mol%、 $K_2SO_4$ が48mol%、および $SiO_2$ が27.5mol%の組成であると判断した。これより以後の実験では、この組成を出発試料粉末と称し、主として用いた。

図3-19は、その出発試料粉末を用い、加熱温度を変えた場合に形成される構成相の変化を調べた結果である。700°Cで加熱した場合には、 $KAl(SO_4)_2$ のみが同定された。1200°Cでは、ムライトの他にリュースイト( $KAlSi_2O_6$ )が検出された。800°Cから1100°Cで加熱した場合、試料はムライトの単相となった。図3-20に、その800°Cから1200°Cまで加熱した場合の、ムライトの微細組織をSEMで観察した結果を示した。800°Cで加熱した場合、一部ムライトの粒子が針状を呈しはじめていた。900°Cでは長さ2-3 $\mu m$ 、径0.5-1 $\mu m$ の粒

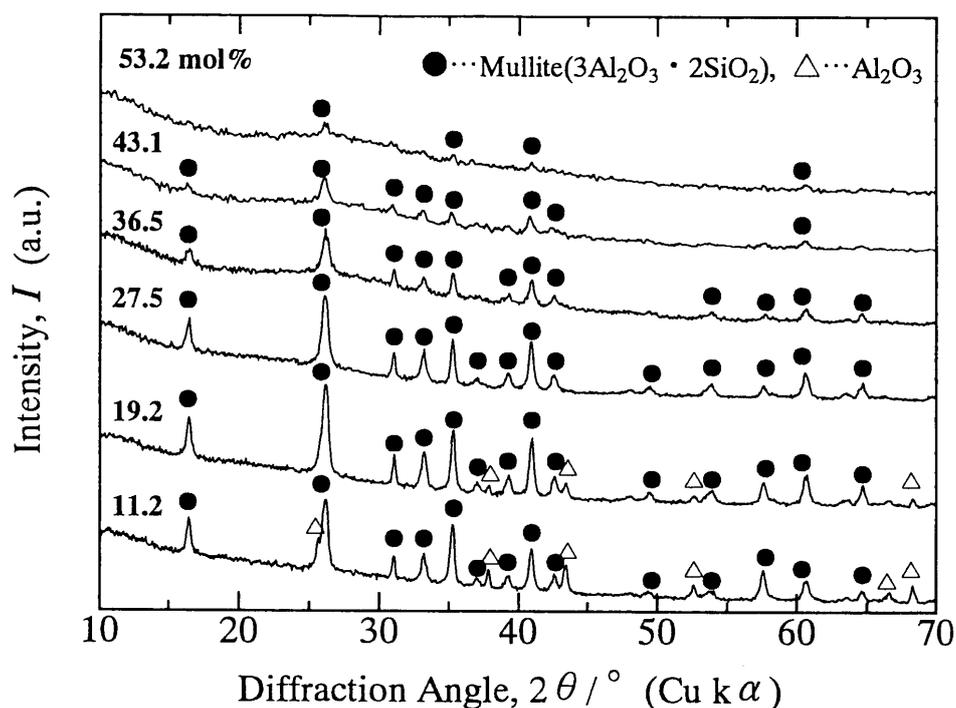


Figure 3-18 XRD patterns of the samples obtained by heating powder mixtures consisting of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{K}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2 = 1 : 1.96 : X$  (mol%) at  $1000^\circ\text{C}$  for 3 h and then treating with hot 1 mol HCl.

子であった。1000°Cでは、最大の長さは4  $\mu\text{m}$ であった。1100°Cでの加熱になると、長さは2-5  $\mu\text{m}$ 、径は0.2-0.5  $\mu\text{m}$ となった。粒の先端では小さな粒に枝別れしていた。1200°Cになると、針状粒は互いに結合するなどはっきりしなくなり、凝集体化した。この凝集体の形成には、リューサイト結晶の析出が影響しているものと考えられる。最もアスペクト比の大きい針状ムライト結晶は、1100°Cで加熱した場合に得られることが分かった。

### 3.3.2 針状ムライト結晶の形成過程

図3-21に、出発試料を1200°Cまで加熱したDTAおよびTG試験の結果を示す。4つの吸熱ピーク(a: 570°C, b: 600°C, d: 660°C, e: 1030°C)および1つの発熱ピーク(c: 620°C)が検出された。吸熱ピーク:aは $\text{K}_2\text{SO}_4$ の低温相( $\beta$ )から高温相( $\alpha$ )への転移<sup>13,14</sup>と考えられる。吸熱ピーク:bは明らかでない。この主要なピークである600°C、620°C、660°Cおよび

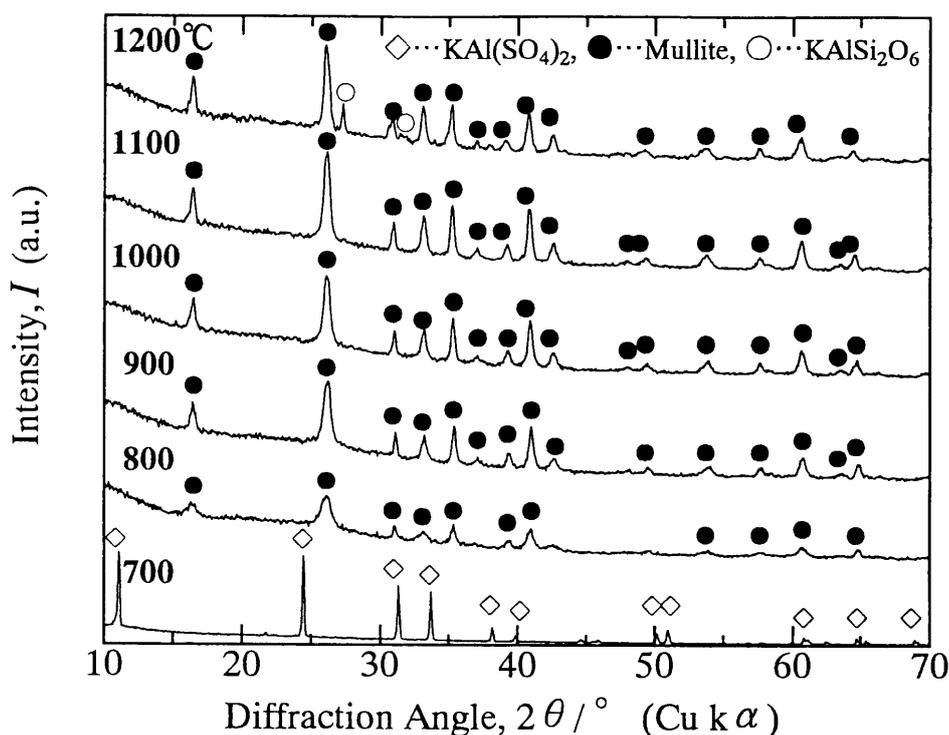


Figure 3-19 XRD patterns of the samples obtained by heating the starting powder mixture containing 27.5 mol% of SiO<sub>2</sub> at 700-1200 °C for 3 h and then treating with hot 1 mol HCl.

1100°Cまで加熱後冷却した各試料の、XRDによる構成相の変化も同時に示してある。620°Cまで加熱した試料のXRD結果から、出発試料粉末の各原料成分の他にK<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が同定された。これより620°Cの発熱ピークはK<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶の反応析出によるものであると考えられる。この化合物の融点は690°C<sup>15)</sup>と報告されている。660°Cの吸熱ピーク(d)については、冷却後の試料体は収縮し、結晶構成相としてK<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は減り、KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が新たに同定されるようになったことから、その温度での融液の生成が原因であり、KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>は冷却過程にその融液から析出したものと推定される。しかしながらKAl(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶は、727°Cまで安定<sup>16)</sup>ということ以外明らかにされていない。さらに800°Cまで加熱されると、図3-19からも明らかなように、ムライトが生成するようにな

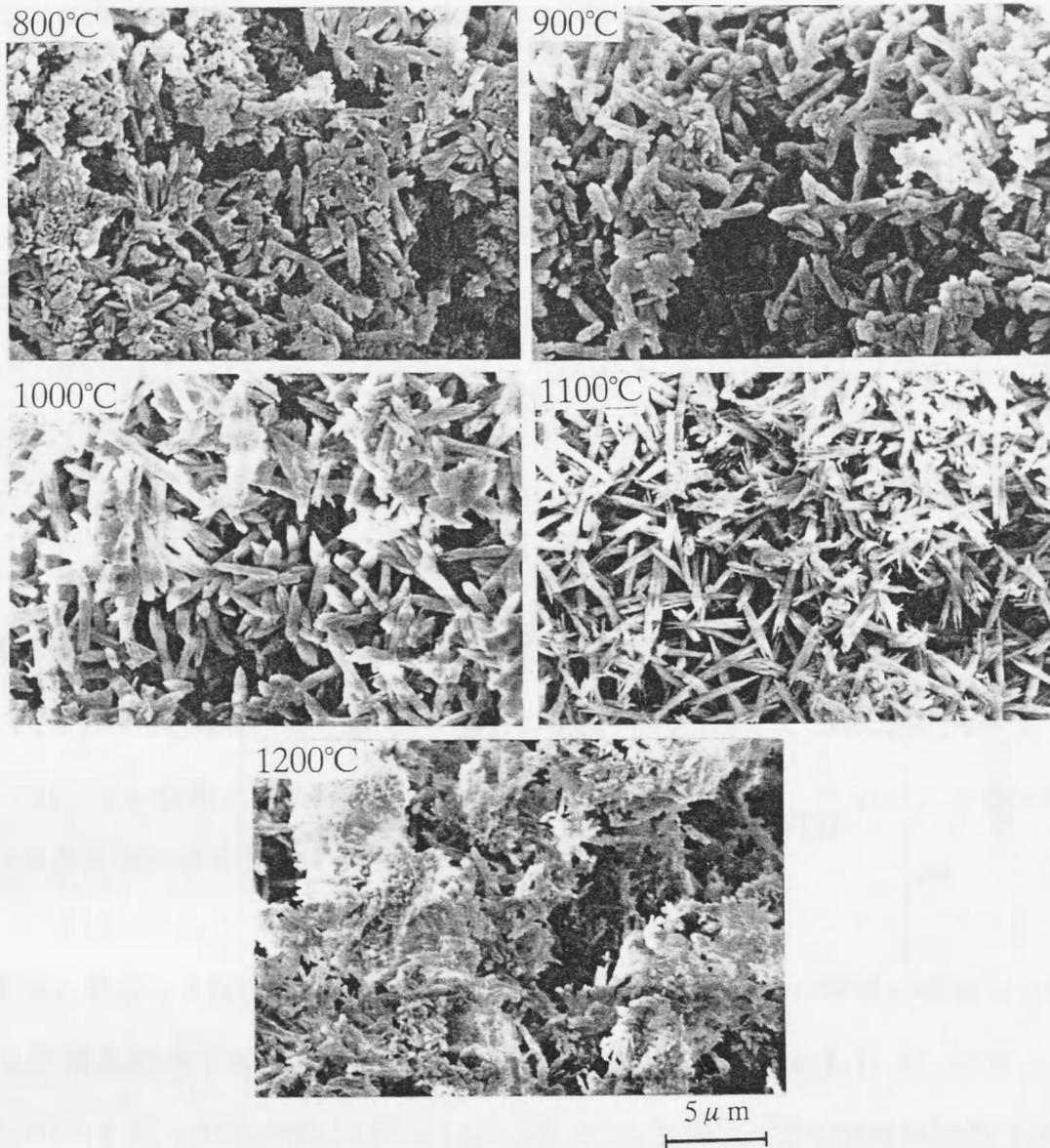


Figure 3- 20 SEM photographs of the samples obtained by heating the starting powder mixture containing 27.5 mol% of  $\text{SiO}_2$  heated to 1200 °C at a rate of 10 °C/min.

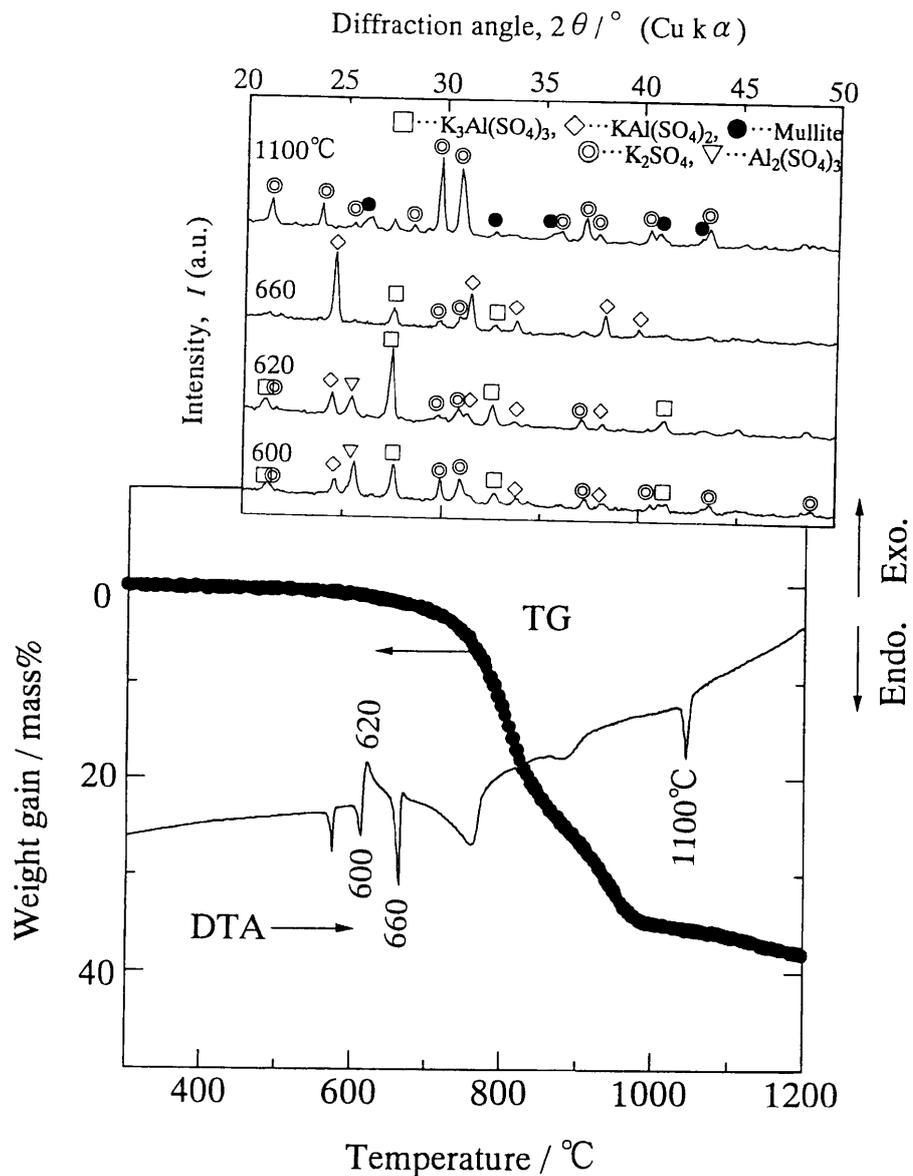


Figure 3-21 DTA and TG curves of the starting powder mixture containing 27.5 mol% of  $SiO_2$  heated to 1200 °C at a rate of 10 °C/min.

る。1100°Cまで加熱した試料体からはムライトおよび $K_2SO_4$ が同定され、 $K_3Al(SO_4)_3$ および $KAl(SO_4)_3$ は同定されなくなった。

以上の結果に基づいて、針状ムライト粒の形成機構を考察する。式(31)で示されたように、620°C以下でまず $K_3Al(SO_4)_3$ 結晶が析出する。約660°Cになると式(32)で示されたよ

うに、この $K_3Al(SO_4)_3$ が $Al_2(SO_4)_3$ と反応し $KAl(SO_4)_3$ を形成する。660°Cまで加熱後冷却した試料体は大きく収縮し、丸みのある表面組織を呈したことから、この温度で融液が生成し、冷却過程にその融液から $KAl(SO_4)_3$ が析出したと考えられる。800°C以降で、ムライトは式(33)に基づいて形成されたと考えられる。 $KAl(SO_4)_2$ の析出は、ムライト形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

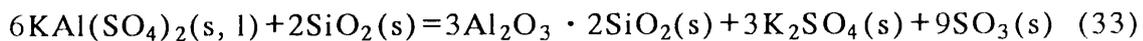
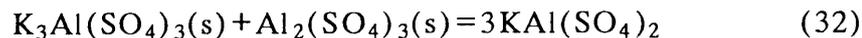
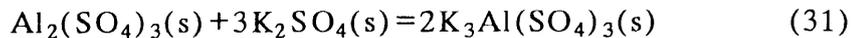


図3-21のTG曲線上700°Cから1000°Cでみられた急激な重量減少は、出発混合試料中の $Al_2(SO_4)_3$ からの $SO_3(g)$ の重量分(約32%)とほぼ等しい値を示したことから、式(32)で示された $SO_3(g)$ の蒸発によるものと考えられる。1000°C以上で続く緩やかな重量減少は、 $K_2SO_4$ の蒸発によるものと考えられる。図3-21中の1100°Cの吸熱ピークは、 $K_2SO_4$ の融点：1069°Cとほぼ一致しており、この温度付近で残存 $K_2SO_4$ が融解したとみられる。1100°Cでの加熱が針状ムライト粒の形成において最適化したのは、この融液がさらに針状ムライトの成長を促進させたからと考えられる。

### 3.3.3 $K_2SO_4$ フラックス量の影響

最後に、針状ムライト結晶の形態におよぼす $K_2SO_4$ フラックス量の影響について調べた。出発混合粉末中 $K_2SO_4$ フラックス量を変えた、すなわち $[(Al_2(SO_4)_3 : SiO_2 : K_2SO_4 = 1 : 1.12 : X(\text{mol}\%), (X=1.18, 1.96, 2.75, 3.93)]$ の混合試料粉末を1000°Cで3時間加熱した場合、 $X=1.18 \sim 2.75$ の範囲でムライトのみが検出された。X線回折強度は $X=1.96$ の場合に最も大きくなり、結晶性はこの場合に最も高いとみられた。 $X=3.93$ になると、結晶相としてムライトの他にリューサイト( $KAlSi_2O_6$ )も検出された。フラックス量が増加すると、ムライト結晶は形成されにくくなり、替わってリューサイト結晶が形成されるようになった。針状ムライト結晶形成のための最適な条件であった $X=1.96$ の場合

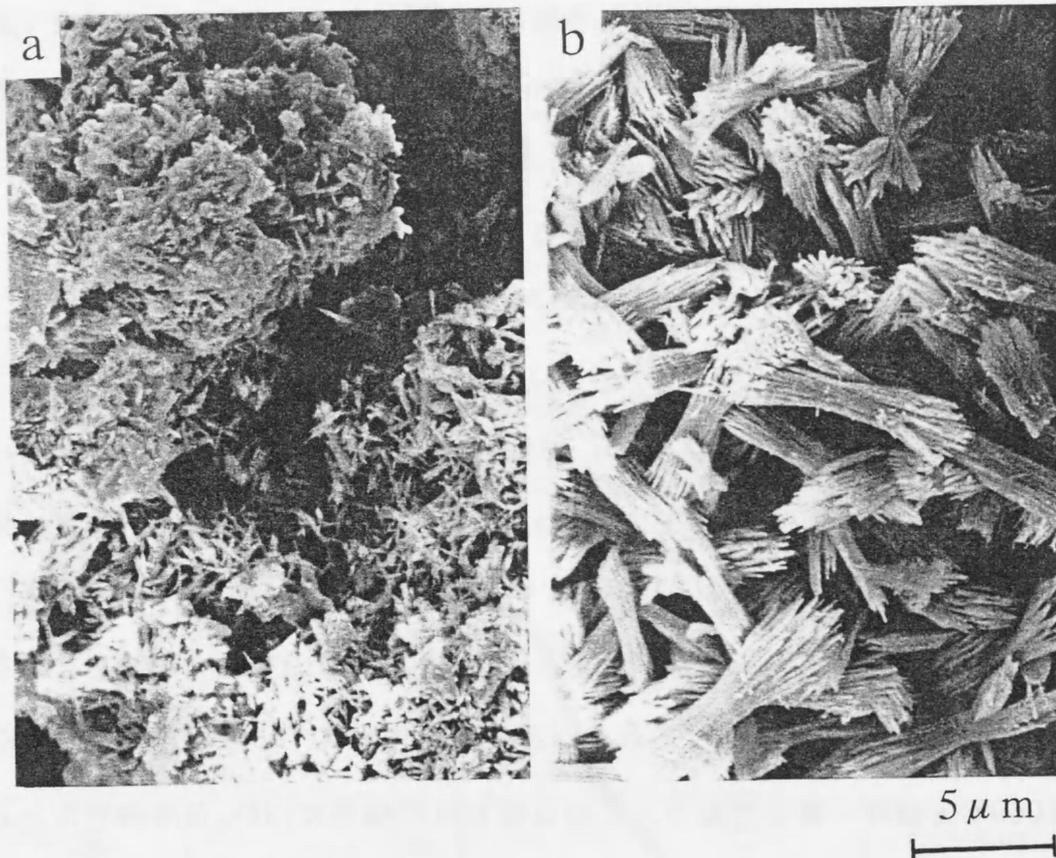


Figure 3-22 SEM photographs of the samples obtained by heating the powder mixtures of  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1 : 1.12 : X \text{ (mol\%)}]$ , (a):  $X=1.18$  and (b):  $X=2.75$  at  $1000^\circ\text{C}$  for 3 h and then treating with hot HCl.

以外、即ち $X=1.18$ および $2.75$ の試料のSEM観察結果を図3-22に示す。 $X=1.18$ の場合、約 $1\mu\text{m}$ の長さの針状粒子が観察されたが、針状を呈さない粒の凝集体が多く観察された。一方、 $X=3.93$ の場合、粒の長さは最大 $8\mu\text{m}$ に達したが、径は $1-2\mu\text{m}$ であった。粒子の両端では、無数の細かい針状粒に枝分かれしていた。

以上の結果より、針状ムライト結晶粒子を形成させるための最適な条件は、 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 : \text{K}_2\text{SO}_4 : \text{SiO}_2 = 24.5 : 48.0 : 27.5 \text{ (mol\%)}$ の比に混合された試料粉末を、 $1100^\circ\text{C}$ で加熱することである。

### 3.4 まとめ

Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびSiO<sub>2</sub>の混合粉末を、蓋を被せたアルミナ坩堝中で加熱することにより、針状ムライト結晶粒子が形成される。Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : SiO<sub>2</sub> = 24.5 : 48.0 : 27.5(mol%)の混合粉末を1100°Cで加熱すると、長さ2-5 μm、径0.2-0.5 μmの針状ムライト結晶粒子が成長する。

### 文献

- 1) F. J. Klug et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 750 (1987).
- 2) A. P. Hynes et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2469 (1991).
- 3) M. H. Leipold et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 147 (1991).
- 4) H. Schneider et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2073 (1990).
- 5) M. G. M. U. Ismail et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 7 (1990).
- 6) Y. Hirata, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2414 (1990).
- 7) M. G. M. U. Ismail et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2736 (1990).
- 8) K. Okada et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2414 (1991).
- 9) J. R. Moyer et al., *J. Am. CERam. Soc.*, **77**, 1083 (1994).
- 10) L. Chen et al., *J. Am. CERam. Soc.*, **79**, 1494 (1996).
- 11) K. Li et al., *J. Am. CERam. Soc.*, **106**, 47 (1998).
- 12) H. Wada et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1076 (1991).
- 13) I. Brain, *Thermochemical Data of Pure Substances, Part II, La-Zr*, 2nd ed. VCH, Weinheim, Germany, 1993, p. 923.
- 14) G. Pannetier et al., *Bull. Soc. Chim. France*, 188 (1996).
- 15) JCPDS card, No. 27-1337.
- 16) I. Brain, *Thermochemical Data of Pure Substances, Part II, La-Zr*, 2nd ed. VCH, Weinheim, Germany, 1993, p. 738.

## 第4節 針状リユーサイト結晶

### 4.1 緒言

リユーサイト( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ )は、生体親和性を有することおよびその審美性から、歯冠をはじめとする歯科用磁器材料および歯科用結晶化ガラス材料として利用されている<sup>1,2)</sup>。融点は $1693^\circ\text{C}$ <sup>3)</sup>と高く、熱膨張係数は $(3.1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C})$ <sup>2,4-6)</sup>と大きいため、AlあるいはCuなどの金属のコーティング材料あるいはそれら金属の添加充てん強化材料としても期待される。しかしながらリユーサイトには、他の添加強化材料の一般的な形態であるウイスカーや板状粒など、特定の結晶学的方向に成長させた粒子の合成報告はない。

本研究は、歯科用磁器材料・歯科用ガラス材料あるいは金属材料への添加充てん強化材として利用することを目的とした、針状リユーサイト結晶の合成を試みたものである。出発原料には $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、および $\text{K}_2\text{SO}_4$ を用い、それらの混合比、混合粉末の加熱温度と保持時間が生成リユーサイト結晶の形態に与える影響について調査し、針状結晶の生成条件を明らかにした。さらに出発混合粉末の加熱に伴う変化を基に針状リユーサイト結晶粒の形成機構について考察した。

### 4.2 実験方法

出発原料として、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ の特級試薬を用いた。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ はあらかじめ $300^\circ\text{C}$ で12時間以上加熱し、無水塩の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ として用いた。 $\text{SiO}_2$ は反応性に富む平均径 $10 \mu\text{m}$ のフレーク状非晶質粒子を用いた。さまざまな出発原料比をもつ混合粉末試料約 $20 \text{g}$ をアルミナ坩堝(高さ $75 \text{mm}$ 、内径 $60 \text{mm}$ )に入れ、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で所定温度まで加熱し、その温度で所定時間保持後に炉の電源を切り、炉中で自然冷却させた。冷却後、坩堝底の残留物に $3\% \text{HCl}$ を注ぎ、温度を $70-80^\circ\text{C}$ に保って溶解物を除去し、水洗、乾燥後に白色の反応生成物を得た。その生成物は、XRD分析により構成相を同定すると同時に、SEMにより微細組織観察を行った。加熱に伴う挙動を明らかにするために、出発混合粉末を $1200^\circ\text{C}$ までTGおよびDTA試験した。加えて、微細

組織観察を行い、針状リュウサイト結晶の形成機構について考察した。

### 4.3 結果

#### 4.3.1 針状リュウサイト結晶の生成

図3-23に、1200℃で3時間加熱した場合に得られた試料の、出発原料比に対する構成相をXRDにより調べた結果を示した。図中●は、リュウサイトのみが同定された組成比を示す。△は、リュウサイトのほかにムライトが同定された組成である。□は、反応形成物がHCl処理しても試料が固形のまま残り、粉末が得られなかった組成である。リュウサイトのみが同定された組成の代表として、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1.0 : 2.8 : 1.9$  (図中a)から得られた試料をSEMによって観察した結果を図3-24に示す。試料は、10-40 $\mu\text{m}$ の粒から構成されていた。さらに個々の粒を詳しく観察したところ、長さ1-2 $\mu\text{m}$ 、径0.1-0.3 $\mu\text{m}$ の多量の微細な針状粒子が凝集したものであることがわかった。ほぼすべての粒がこのような微細な針状粒子から構成されていた。これより、針状粒子はリュウサイト結晶であるとみられる。この針状粒子の凝集体は容易に粉砕することができた。図3-22中bに示す $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1.0 : 2.8 : 1.4$ の組成比から得られた試料からも同様な微細な針状リュウサイト結晶の凝集体粒が形成されたが、リュウサイトのみが同定されたその他の試料からは、針状粒は比較的観察されなくなった。これより以後の実験では、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 1.0 : 2.8 : 1.9$ の組成を持つ出発混合粉末を利用した。

#### 4.3.2 加熱温度の影響

図3-25は、出発混合粉末を1000℃から1300℃までの所定温度で3時間加熱した場合に得られた試料のX線回折図形を示した。1000℃での加熱では、結晶相としてはムライトのみが生成した。1100℃では、ムライトの他にリュウサイトが同定された。しかしながら1000℃および1100℃で得られた試料のXRD回折線の強度は小さくその半値幅は大きかったので、ムライトおよびリュウサイトの結晶は小さいものであろうと推定された。1150℃の加熱になると、試料の結晶相はほぼムライトのみとなり、1200℃および1300℃の場合においても同様にリュウサイトのみが同定された。1150℃以上の加熱におけるリュウ

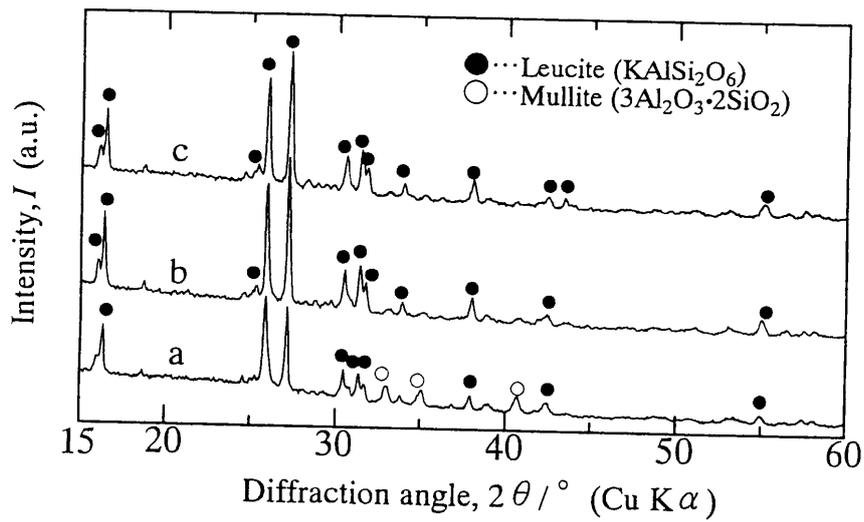
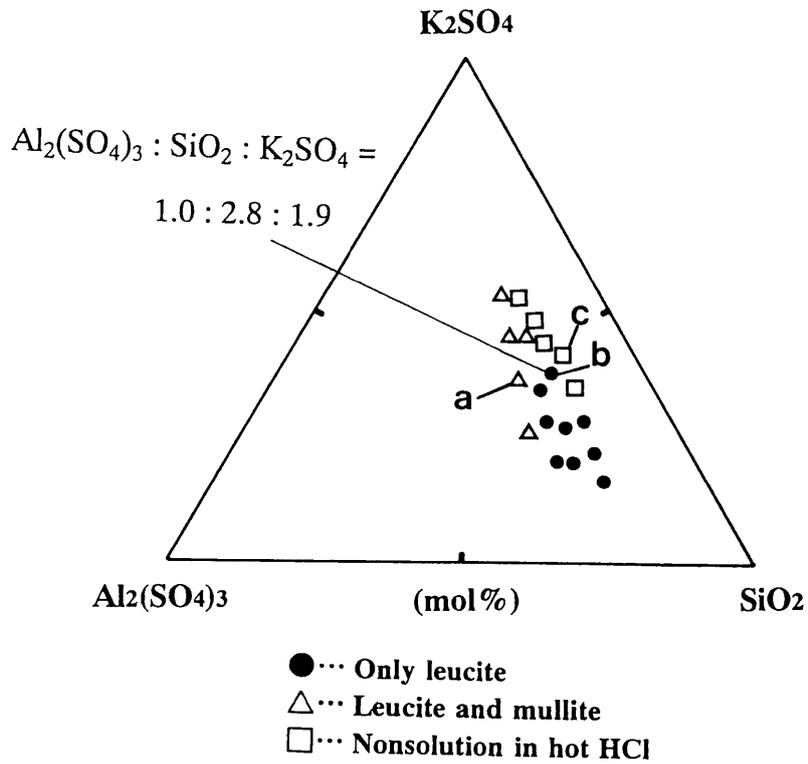


Figure 3-23 State of the samples after heating the starting powder mixtures with various compositions at 1200°C for 3 h and then treating with hot HCl and XRD patterns of the selected samples (indicated as a, b, c in composition triangle).

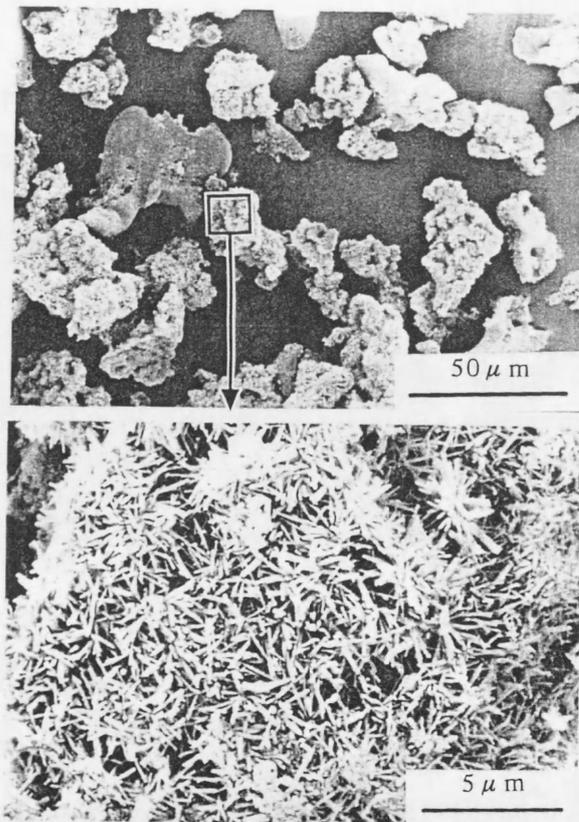


Figure 3-24 SEM photographs of needlelike leucite crystals formed by heating the starting powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 5.9 : 1.0 : 1.1$  at  $1200^\circ\text{C}$  for 3 h.

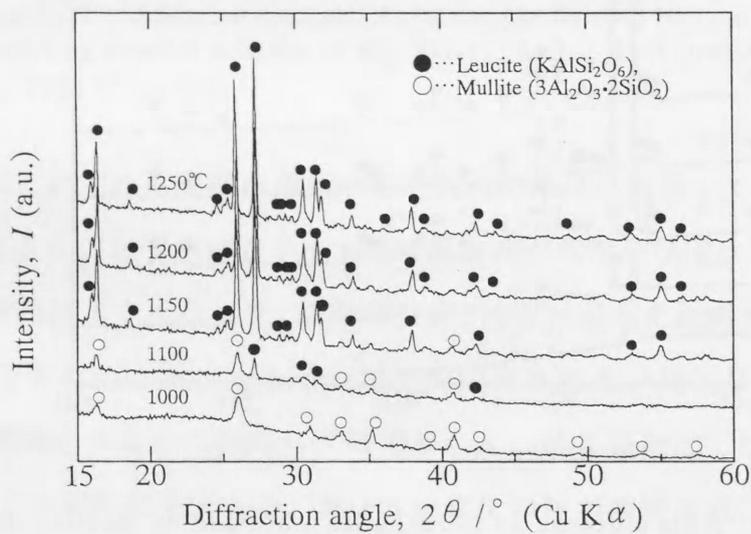


Figure 3-25 XRD patterns of the samples obtained by heating the starting powder mixture at  $1000 - 1250^\circ\text{C}$  for 3 h which were then treated with hot HCl.

サイトを示すX線回折線強度はいずれも大きかったのでその結晶性は良いとみられた。リューサイトのみが同定された1150°Cおよび1300°Cで加熱された試料のSEM観察結果によると、長さ1 $\mu$ m程度の針状粒子がところどころに観察されるだけで、両方とも図3-23で示された大きさの針状粒子は観察されず、一部緻密な粒もみられたが全体としては微細な粒子の集合体であった。これより、針状リューサイト結晶を得るためには加熱温度が重要であり、1200°Cでの加熱が最適であることがわかった。

#### 4.3.3 保持時間の影響

出発混合粉末を1200°Cで加熱した場合の、保持時間に対する試料の構成相変化を調べた。図3-26は、保持時間に対する試料のX線回折線図形である。1200°Cまで加熱した直後に冷却した試料からは結晶相としてムライトのみを示す回折線が検出されたが、回折線強度は低くその半値幅は大きかったので、ムライトの結晶量は少なくかつ非常に小さなものが生成していたとみられる。0.5時間保持した試料からは、ムライトの他にリューサイト

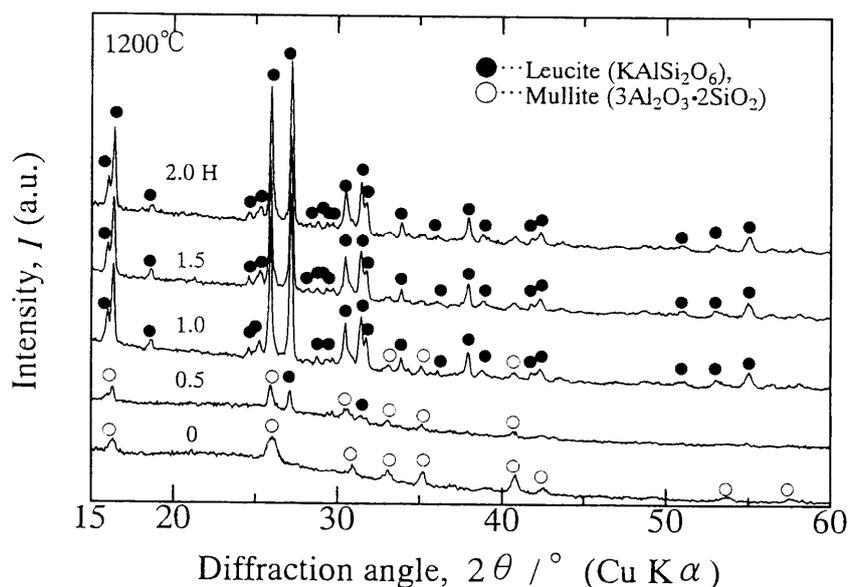


Figure 3-26 XRD patterns of the samples obtained by heating the starting powder mixture at 1200°C for various times which were then treated with hot HCl.

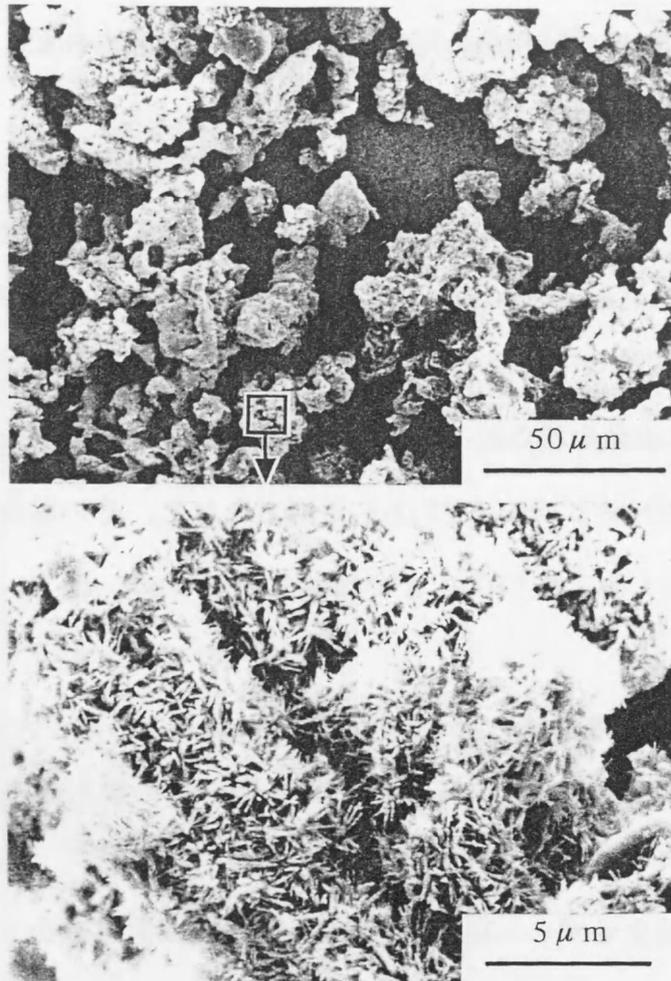


Figure 3-27 SEM photographs of the sample formed by heating the starting powder mixture of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{SO}_4 = 5.9 : 1.0 : 1.1$  at  $1200^\circ\text{C}$  for 0 h.

も同定されたが、いずれも同様な理由からそれらの結晶は発達していないとみられた。1時間の保持になると、わずかにムライトの結晶もみられたがほぼリュースイトのみが同定され、その回折線は大きくなった。1時間以降3時間保持した試料まで、同様に回折線強度が大きく結晶性の良いリュースイトのみが同定された。図3-27は、出発混合粉末を $1200^\circ\text{C}$ まで加熱後その温度で保持せずに冷却した、結晶相としてはムライトのみが同定された試料のSEM観察結果である。数十 $\mu\text{m}$ 単位の粒が観察され、その粒をさらに詳しく観察すると、図3-24に示されたような針状粒子と同様な微細な針状粒から構成されていることがわかった。その針状結晶の大きさはほぼ針状リュースイトと同じであった。

1200°Cで加熱保持したすべての試料から同様の針状結晶が観察された。

#### 4.3.4 出発混合粉末の加熱性状

図3-28に、出発混合粉末を1200°Cまで加熱した場合のDTAおよびTG曲線、図3-29に600°C、820°C、1000°Cおよび1100°Cまで加熱後急冷した、未塩酸処理試料のX線回折線図形を示した。DTA曲線から、590°C、790°Cおよび1070°Cの大きく3つの吸熱ピークが検出された。600°Cまで加熱した試料からは、わずかに $KAl(SO_4)_2$ を示す回折線がみとめられたものの、主として出発原料の $K_2SO_4$ および $Al_2(SO_4)_3$ が同定された。820°Cまで加熱した試料からは、 $K_2SO_4$ および $K_3Al(SO_4)_3$ が同定された。その場合には $Al_2(SO_4)_3$ は検出されなかった。1000°Cおよび1100°Cまで加熱した試料からは、 $K_2SO_4$ のみが検出された。

TG曲線結果から、試料の重量は約700°Cから急激に減りはじめ、大きく約1000°Cまで減少し、その場合の重量減少率は約30mass%に達した。その後も緩やかな重量減少を続け、1200°Cで3時間保持後に重量減少率は約37.3%に達した。一方、 $K_2SO_4$ を加熱した場合には重量はほとんど減少せず、1200°Cで3時間保持後の重量減少率は約2.5%であった。

### 4.4 考察

#### 4.4.1 出発混合粉末の加熱性状

図3-28のDTA曲線状における590°Cのピークは、その前後において構成相に大きな変化がなかったため、 $K_2SO_4$ の低温型 $\beta$ 相から高温型 $\alpha$ 相への転移である。790°Cをピークとする反応であるが、820°Cまで加熱した試料のXRD分析から、融点が690°Cと報告されている $K_3Al(SO_4)_3$ が主に検出された。加熱中、 $Al_2(SO_4)_3$ - $SiO_2$ - $K_2SO_4$ 系の共融反応がおこって融液が生成し、またその反応は約700°Cから起こりはじめ、800°C付近まで続いたものとみられる。820°Cまで加熱後冷却した試料から同定された $K_3Al(SO_4)_3$ は、冷却過程にその生成融液から析出したものであると考えられる。1070°Cの吸熱ピークは、

$K_2SO_4$ の融点が $1069^\circ C$ であることから、未反応で残留していた $K_2SO_4$ が融解したため

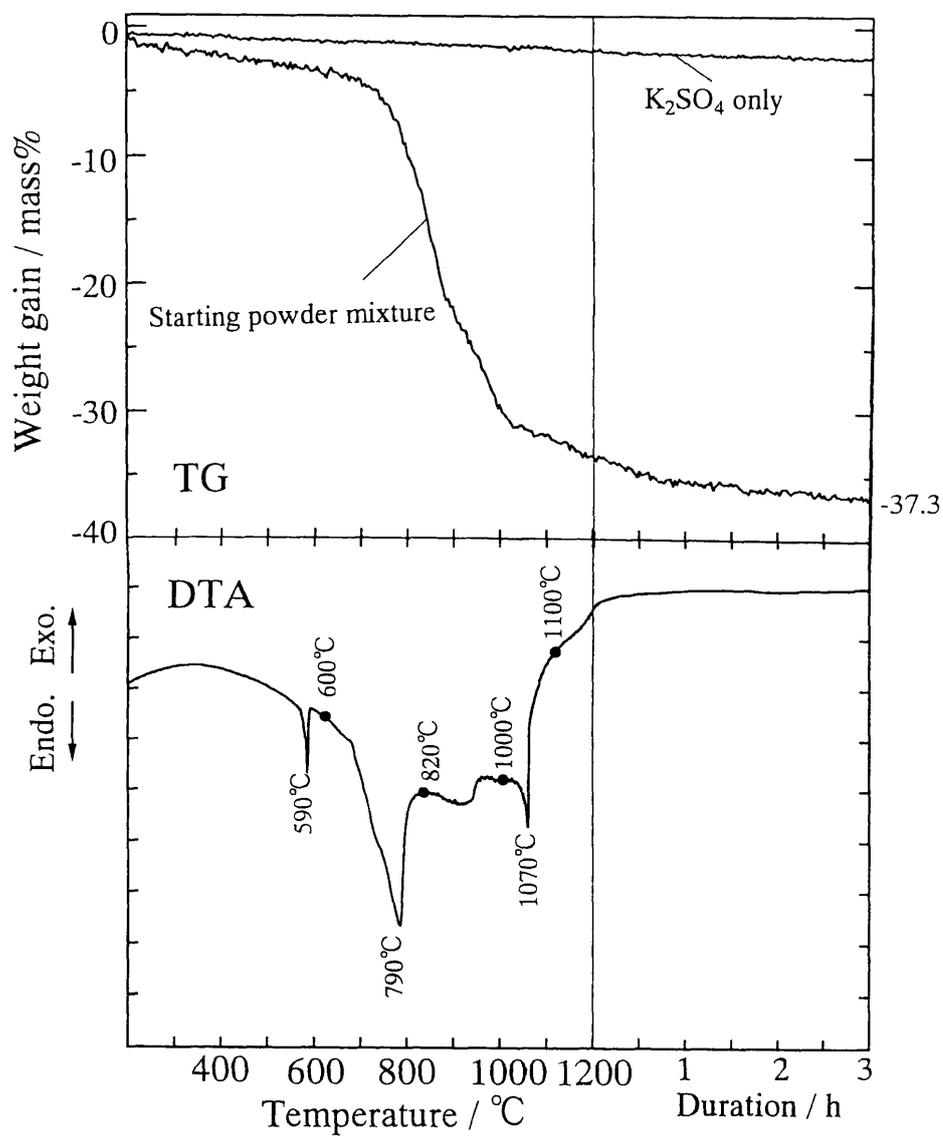


Figure 3-28 DTA and TG curve of the starting powder mixture.

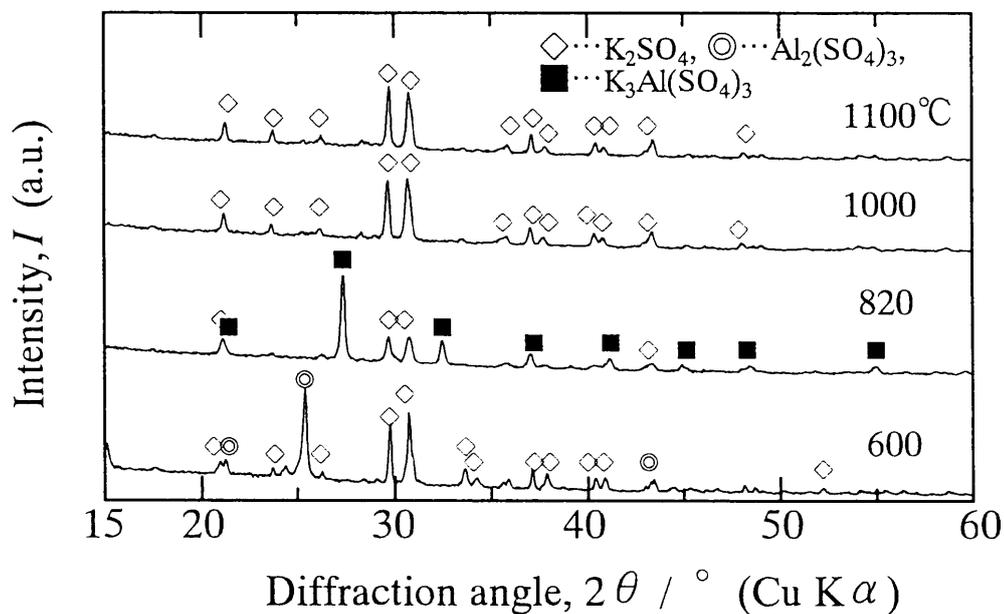


Figure 3-29 XRD patterns of the sample that was heated the starting powder mixture to 600, 820, 1000 and 1100°C and then cooled to room temperature rapidly.

ある。

次に図3-28の出発原料粉末の加熱に伴う重量変化について考える。約700°Cから1000°Cまで続いた急激な重量減少は(約30mass%)は、出発試料中の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が以下の式(34)に示されるように分解して生成する $\text{SO}_3(\text{g})$ の、出発混合粉末全体の重量に対する割合: 29mass%とほぼ同じであった。これより急激な重量減少は、試料融液中の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の分解反応に相当すると考えられる。

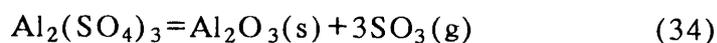


図3-29中に示されたXRD分析から、1000°Cまで加熱後冷却した試料の結晶相としては

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のみが検出された。よって、式(34)式により生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSiO<sub>2</sub>成分と速やかに反応してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の非晶質相を形成したものと考えられる。図3-25で1000°Cで3時間保持した試料からムライトが同定されたのは、その非晶質相が保持時間の経過と共に結晶化したものと考えられる。

#### 4.4.2 針状リュースイト結晶の形成機構

図3-27に示された、1200°Cまで加熱後冷却した試料から観察された針状粒子について考える。図3-26から混合粉末を1200°Cまで加熱した直後には、量は少なくしかも非常に小さなムライト結晶が生成していたとみられる。冷却過程に融液からあるいは融液中に浮遊する非晶質に近いリュースイトがこのムライト結晶を核として析出し、その場合に針状化したものとみられる。1200°Cで0.5時間保持した試料中からリュースイト結晶は生成しはじめ、1時間保持後に試料の結晶相はほぼリュースイトのみとなった。この1時間保持試料からも針状粒子は観察された。以上の結果から針状リュースイト結晶の析出機構は次のように考えられる。出発混合粉末の温度が1200°Cに達すると、はじめに非常に小さなムライト結晶が形成される。次にそのムライトを核として、融液中のK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびSiO<sub>2</sub>が次式(35)の反応を起こし、針状リュースイト結晶が析出すると考えられる。

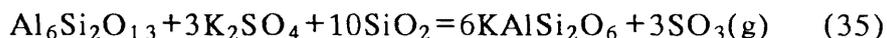


図3-28中、1200°Cで出発混合試料を保持し続けた場合に試料重量が緩やかに減り続けたのは、式(35)によるリュースイト結晶の形成にともなうSO<sub>3</sub>(g)の放出によるものと考えられる。

#### 4.5 まとめ

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>およびK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の混合粉末を加熱すると針状リュースイト結晶が得られる。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1.0 : 2.8 : 1.9(mass%)の混合粉末を1200°Cで3時間加熱した場合には、長さ1-2 μm、径0.1-0.3 μmの多量の微細な針状リュースイト結晶が得られる。針状リュースイト結晶は、加熱中先に形成される小さなムライト結晶を核として

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびSiO<sub>2</sub>成分が反応してリユーサイトが結晶化し、それがフラックス融液中で成長することで針状リユーサイト結晶が形成されたものであろう。

#### 文献

- 1) P. W. Piche et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 603 (1994).
- 2) M. Y. Shareef et al., *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **5**, 113 (1994).
- 3) E. M. Levin et al., Fig. **407** in *Phase Diagram for Ceramists*, Ed. by M. K. Reser. Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1964.
- 4) J. Fisher et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 221 (1992).
- 5) T-S. Sheu et al., *J. Mater. Sci.*, **29**, 125 (1994).
- 6) T. Ota et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2379 (1993).

## 第5節 球状リュースイト結晶

### 5.1 緒言

$K_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ および $SiO_2$ の混合粉末試料をアルミナ坩堝中で加熱することにより、針状リュースイト結晶粒を合成することができた<sup>1)</sup>。加熱中、はじめに小さなムライト結晶が生成し、それと融液の主成分である $K_2SO_4$ と $SiO_2$ とが反応してリュースイトが結晶化し、さらにその融液中でリュースイトが針状に結晶成長したと考えられた。ここでは、出発原料としては同じ $K_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ および $SiO_2$ を用いるが、それらの混合比および混合粉末の加熱温度を変化させることにより、球状という結晶学的には準安定な形態を呈するリュースイト結晶が得られたので報告する。

一般に添加強化材として利用されているものの形態としては、針状粒子、ウィスカー、ファイバーや板状粒である。添加強化材として利用することを目的とした球状粒の合成はほとんど例をみない。球状粒子添加強化材は、製造過程中マトリックス材料に対する良好な分散性が期待される一方、その強化機構の理論的解析は遅れている<sup>2)</sup>。材料強度学の立場からも球状の添加強化材を合成することの意義は大きい。

リュースイトは、前節の針状リュースイト結晶の合成でも述べたように、一般には歯科用磁器材料<sup>3)</sup>、歯科用ガラス材料への直接添加、あるいは結晶析出強化材料<sup>4)</sup>として注目されている。歯科用陶材、即ち人工歯への強化材として球状リュースイト結晶が添加された場合、その形状から接触する対向自然歯を傷つけにくいとみられ、耐磨耗性という点で長期使用の効果が期待される。さらにリュースイトのもつ高い融点(1693℃<sup>5)</sup>)と、高い熱膨張係数<sup>6)</sup>を生かした金属材料への添加強化材としての応用も考えられている。

本研究は、球状リュースイト結晶の生成におよぼす出発原料の混合比、加熱温度およびその保持時間の影響について調べた。さらに、出発試料のD TA,TG試験を行うことで球状リュースイト結晶の形成機構について考察を行った。

### 5.2 実験方法

針状ムライト結晶および針状リユーサイト結晶の合成のための実験方法と同じである。前節、前々節を参照されたい。出発試料中の原料比、加熱温度の違いのみにより、生成結晶が変化し、さらにその形態まで変化する。

### 5.3 結果

#### 5.3.1 球状リユーサイト結晶の形成

図3-30に、1000℃で3時間加熱した場合に得られた試料の、出発試料組成に対する構成相変化をXRDにより調べた結果を示した。大きい黒丸はリユーサイト結晶のみが、小さい黒丸はリユーサイト結晶に加え、ムライトあるいは出発原料の非晶質シリカのハローピークが検出された組成である。さらにシリカ量の多い組成を用いた場合、回折線強度の小さい結晶性の低いムライトおよび非晶質シリカのみとなった。リユーサイト結晶のみが検出された組成の代表として、 $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3:SiO_2 = 5.9:1.0:1.1$ の混合粉末を加熱した場合に生成したリユーサイト結晶の微細組織を観察した結果を図3-31に示す。多くの粒が70-110 $\mu m$ の径を持ち、その平均径は84 $\mu m$ である球状粒が形成されていた。図3-31(c)は、破壊した粒の断面を示している。球状リユーサイト結晶は内部まで緻密な組織を呈することがわかった。その他のリユーサイトのみが形成された場合のそのリユーサイトの微細組織を観察したところ、図3-31で示された球状粒と同様な球状粒が観察された。以後の実験において、代表出発混合試料組成として $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3:SiO_2 = 5.9:1.0:1.1$ を用いることとした。

#### 5.3.2 加熱温度の影響

出発混合粉末を900℃および1100℃で加熱した場合に得られた試料の構成相を図3-32に示す。900℃で加熱された場合、リユーサイト結晶の回折線ピークは観察されたものの、その回折線強度は比較的小さい。一方、1100℃で加熱した場合、リユーサイトの他にわずかだがムライトも同定された。図3-33は、その900℃および1100℃で加熱した場合の試料をSEMで観察した結果である。900℃および1100℃で加熱された場合、双方とも微細な粒子およびその凝集体が観察された。ところどころに緻密な粒もみられたが、それはいずれも図3-31にみられるような球状には成長していなかった。以上のことから、球状粒の形

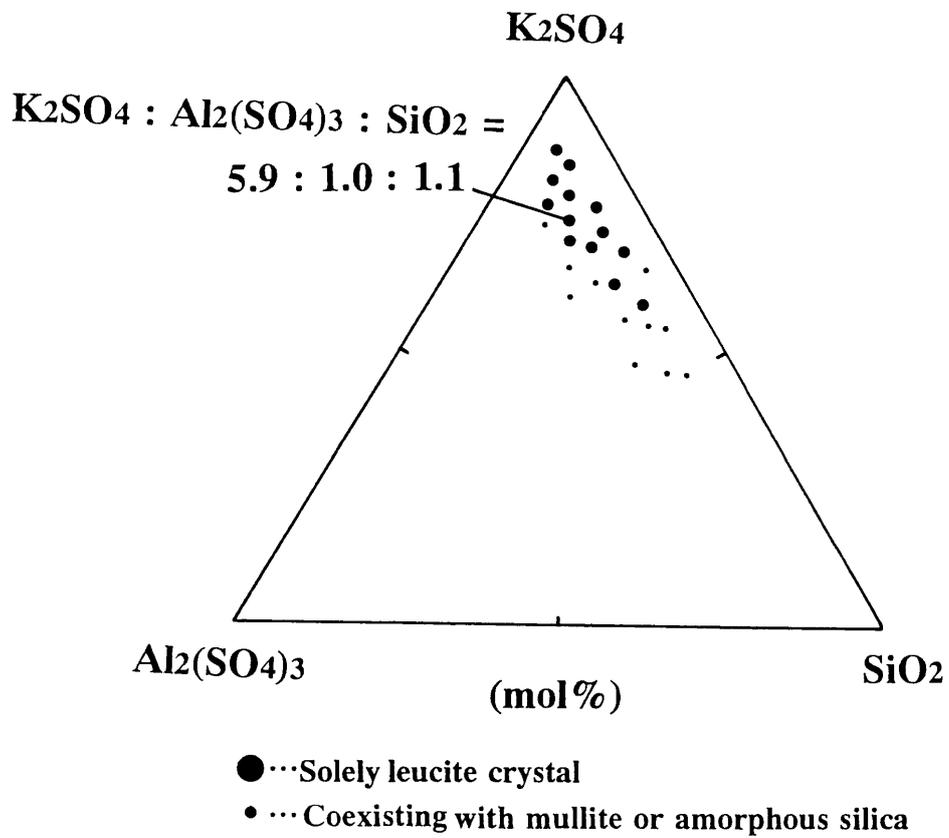


Figure 3-30 Compositional ratios of the raw materials that formed leucite crystal after they were heated at 1000°C for 3 h and then treated with hot HCl.

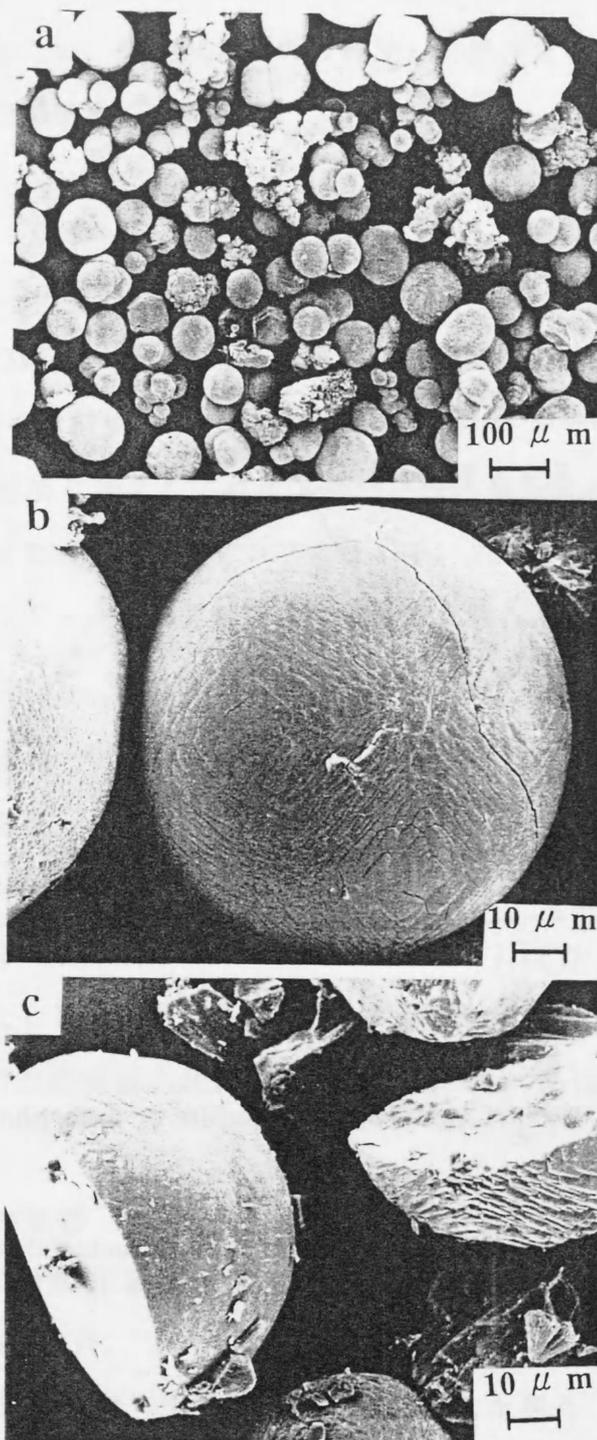


Figure 3-31 SEM photographs of leucite particles formed by heating the starting powder mixture of  $K_2SO_4 : Al_2(SO_4)_3 : SiO_2 = 5.9 : 1.0 : 1.1$  at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  for 3 h (a,b) and the fractured surface of the leucite particle (c).

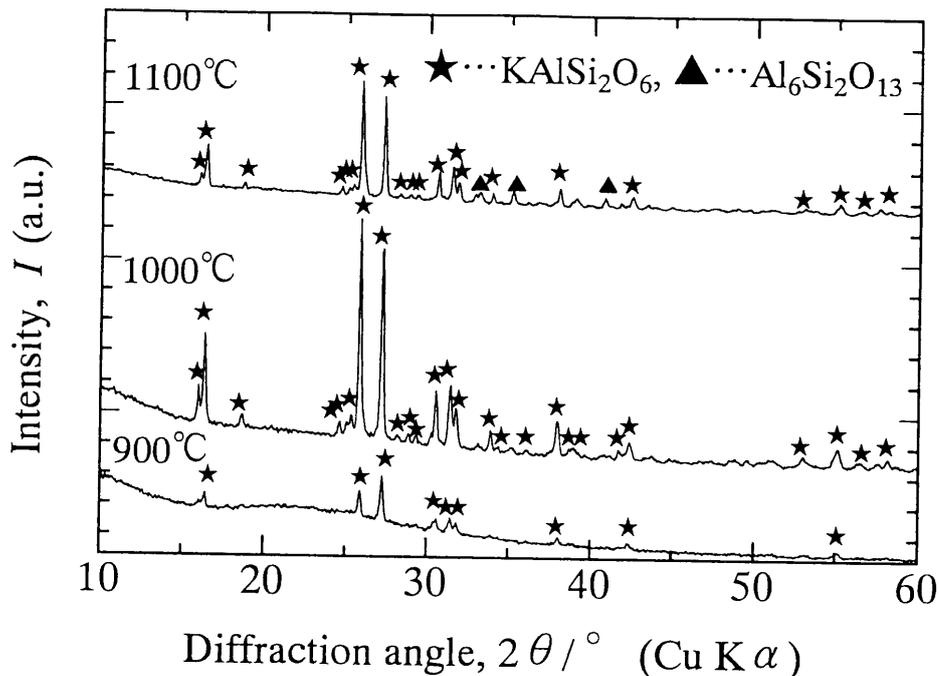


Figure 3-32 XRD patterns of the samples obtained by heating the starting powder mixture at 900, 1000 and 1100°C for 3 h which were then treated with hot HCl.

成のためには加熱温度が重要であり、1000°Cでの加熱が最適であることがわかった。

### 5.3.3 保持時間の影響

球状リューサイト結晶が形成される1000°Cでの加熱において、保持時間がリューサイトの結晶形態に与える影響について調査した。図3-33は、出発混合粉末を1000°Cで加熱した場合の、保持時間に対する試料の微細形態をSEMによって観察した結果である。図3-35は、出発混合粉末を1000°Cで加熱した場合の、保持時間に対する試料の構成相をXRD分析によって同定した結果である。1000°Cでの保持時間が0時間、即ち1000°Cまで加熱後直ちに冷却した試料からは球状粒は観察されず、またその場合の試料に結晶相は検出されず、非晶質とみられるハローなピークのみが検出された。1時間保持すると、試料内には球状粒がところどころに観察されるようになり、その場合にはピークとしては小さいもののリューサイトが検出された。2時間および12時間保持の試料には、リューサイト結晶のみが同定され、多数の球状粒が観察された。2時間保持の試料と12時保持の試料の

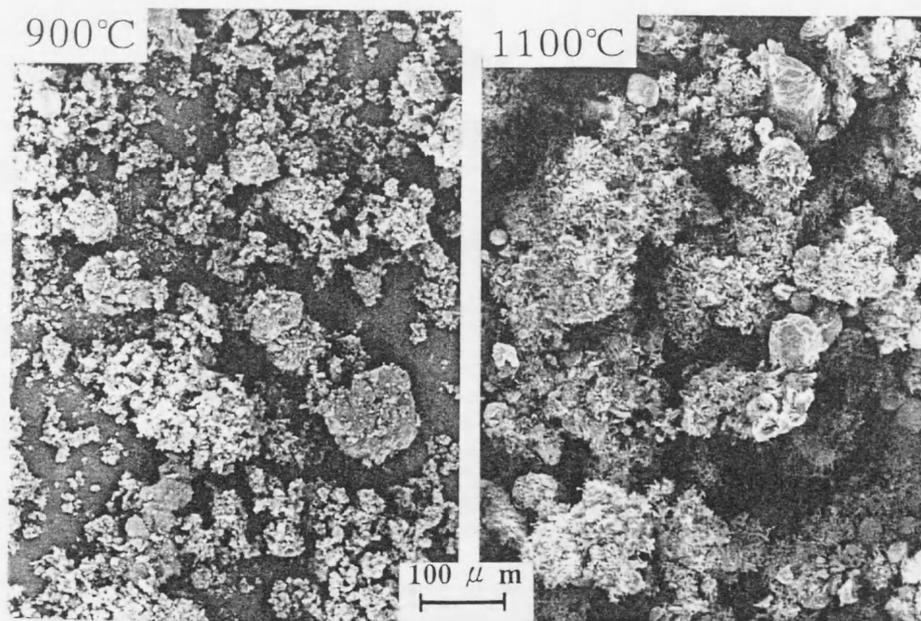


Figure 3-33 SEM photographs of the samples obtained by heating the starting powder mixture at 900, and 1100°C for 3 h which were then treated with hot HCl.

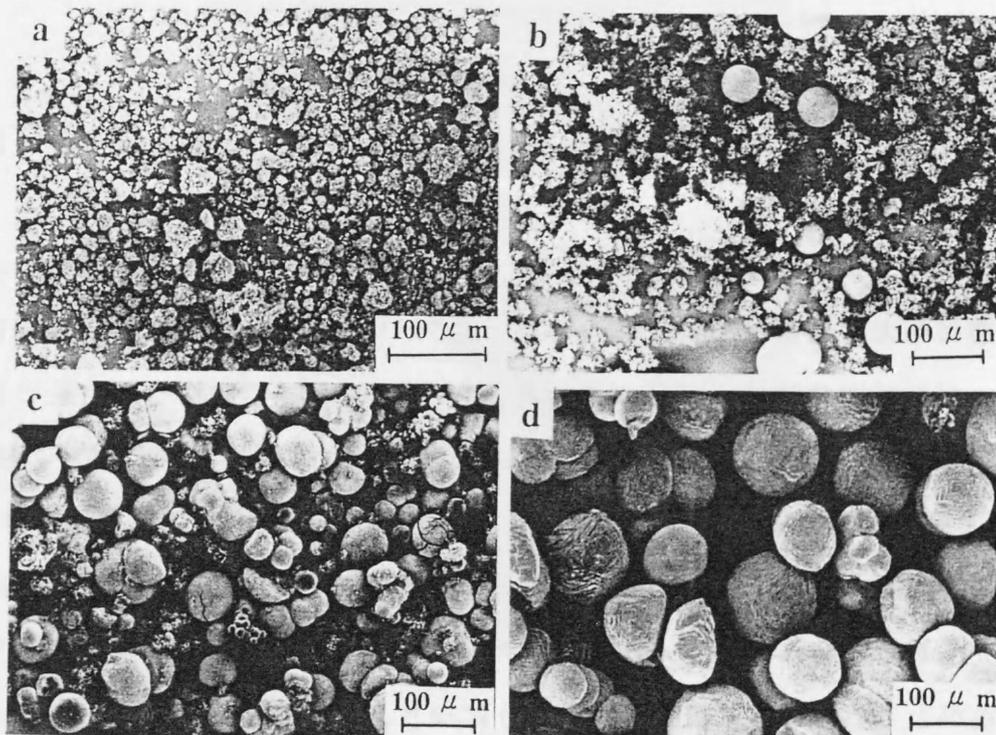


Figure 3-34 SEM photographs of the samples obtained by heating the starting powder mixture at 1000°C for (a) 0, (b) 1, (c) 2 and (d) 12 h which were then treated with hot HCl.

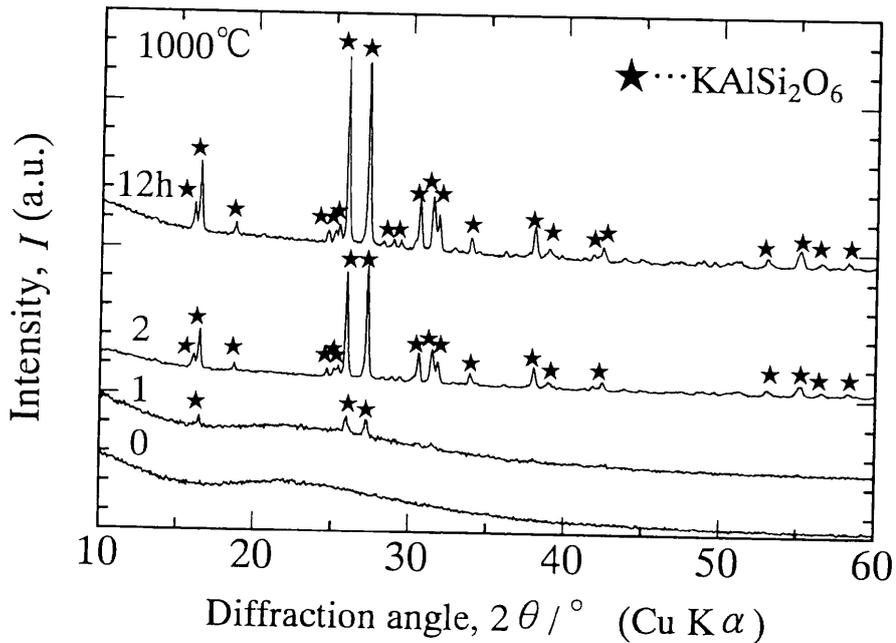


Figure 3-35 XRD patterns of the samples obtained by heating the starting powder mixture at 1000°C for 0, 1, 2 and 12 h which were then treated with hot HCl.

球状粒を比較すると、12時間保持試料の方が大きく成長し、平均径は $1.15 \mu\text{m}$ に達した。図3-34(d)中の粒にみられるように、保持時間の経過に伴い、互いに粒が結合し合うことでより大きくなる成長機構も存在するものと考えられる。

#### 5.3.4 加熱中の混合粉末の性状

図3-36に、出発混合粉末の1000°CまでのDTA曲線および、出発混合粉末を610°Cと650°Cまで加熱後冷却した試料のX線回折線図形を示した。DTA曲線中、590°Cと640°Cの2箇所吸熱ピークが検出された。610°Cまで加熱後冷却した試料の構成相は出発混合粉末と同じであった。一方、650°Cまで加熱し冷却した試料からは、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ の他に $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ が検出された。その場合の試料は収縮し、さらに丸みをおび、その表面には光沢がみられた。

図3-37は、出発混合粉末、および比較のため単味の $\text{K}_2\text{SO}_4$ および単味の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を1000°Cまで加熱し、さらにその温度で3時間加熱したTG試験を行った結果を示す。出発混合粉末の重量減少は900°C以上で急激に起こり始め、1000°Cで1時間保持後にほぼ一定

となり、3時間保持後までに重量減少率は17.0mass%に達した。1000°Cで3時間保持後のHCl未処理の試料の構成相は、わずかの $K_3Al(SO_4)_3$ が検出されたものの、ほぼ $K_2SO_4$ とリューサイトとなった。

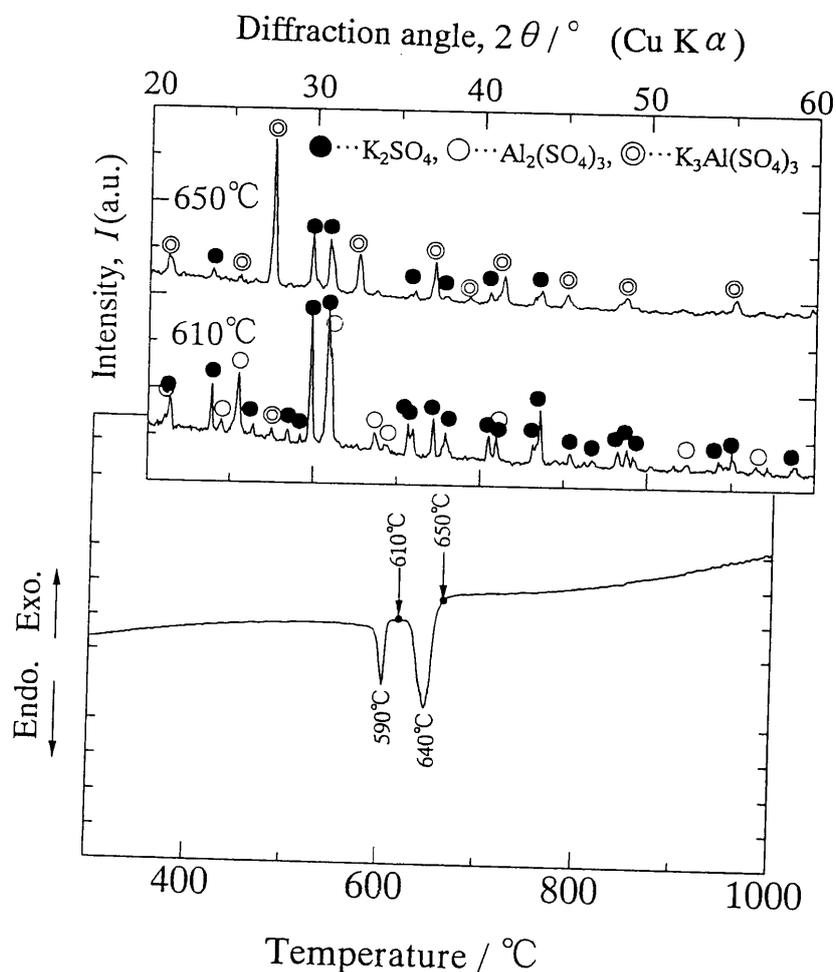


Figure 3-36 DTA curve of the starting powder mixture heated up to 1000°C at the rate of 10°C/min and the XRD patterns of the powder mixture that was heated to 610 and 650°C and then rapidly cooled to room temperature.

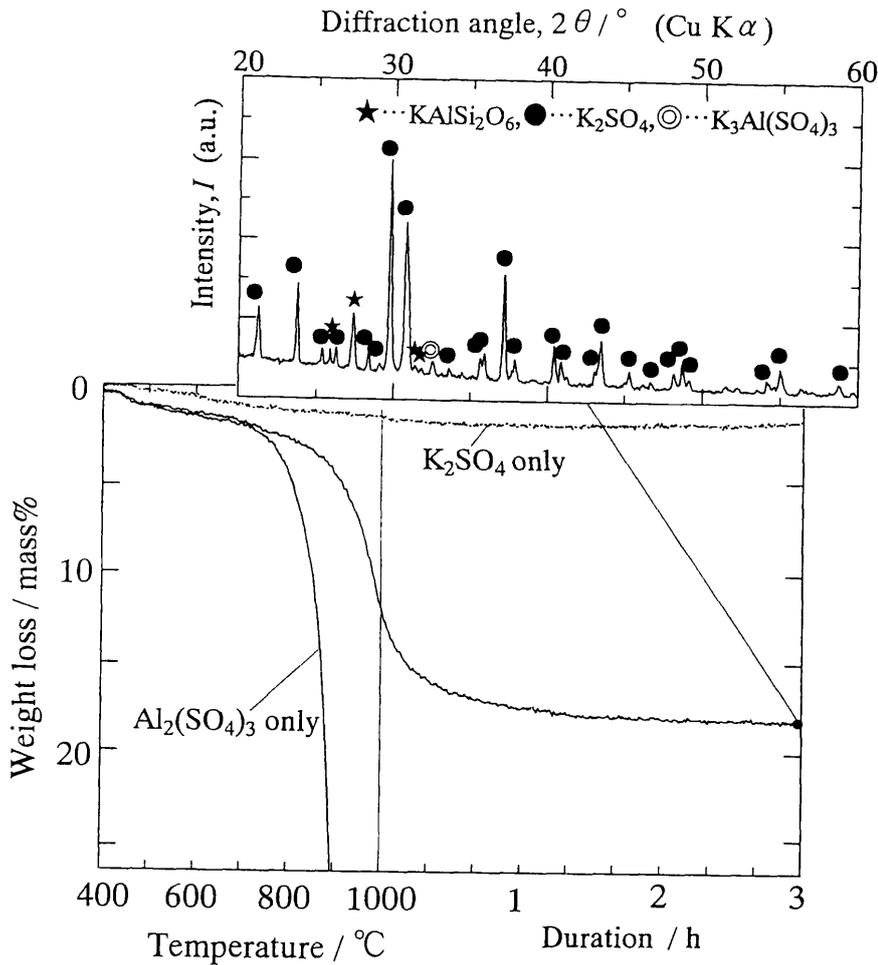


Figure 3-37 TG curve of  $K_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , and the starting powder mixture that were heated to  $1000^\circ C$  and then maintained for 3 h and the XRD pattern of the starting powder mixture that was heated at  $1000^\circ C$  for 3 h.

## 5.4 考察

### 5.4.1 リューサイト結晶の形成

図3-37に示されたTG曲線中の $590^\circ C$ および $640^\circ C$ の吸熱ピークについて考える。 $610^\circ C$ まで加熱した試料の構成相が出発混合粉末の組成と変化無かったことから、 $590^\circ C$ の吸熱ピークは出発混合粉末中の $K_2SO_4$ の低温相( $\beta$ )から高温相( $\alpha$ )への結晶転移と考えられる。一方、 $640^\circ C$ の吸熱ピークについてであるが、 $650^\circ C$ まで加熱した試料から、出発混合組成の他に $K_3Al(SO_4)_3$ が検出された。さらにその場合には試料が収縮し、表面で丸みを帯びた組織を呈したことから、 $640^\circ C$ の吸熱ピークは融液が形成されたためと考えられ

る。 $K_2SO_4$ と $Al_2(SO_4)_3$ の2成分系には、640℃付近に共融点が存在する可能性がある。 $K_3Al(SO_4)_3$ の融点は690℃と報告されているが、形成された融液中から冷却中に析出したものと考えられる。

図3-37のTG曲線において、1000℃で3時間保持後に17.0%に達した重量減少率は、出発混合粉末中における $Al_2(SO_4)_3$ の以下の反応式(34)に示された熱分解反応により生成する $SO_3(g)$ の、混合試料全体に対する重量割合(16.7%)にほぼ等しいことから、 $SO_3(g)$ の放出によるものであろうと考えられる。図3-34と-35のSEM観察、およびXRD分析の結果から、1000℃に到達直後に観察された非晶質の微細な粉末は、式(34)で生成したアルミナと出発原料のシリカが反応して形成された非晶質相であらうと推定される。その非晶相は、 $K_2SO_4$ を主成分とする融液中に均一に分散して浮遊していたと考えられる。

#### 5.4.2 球状リューサイト結晶の形成機構

出発混合粉末を加熱し1000℃で1時間保持後には、融液中に浮遊する $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 系非晶質相と融液の主成分である $K_2SO_4$ が反応しリューサイトの結晶核を形成しはじめると考えられる。さらに浮遊物と融液が反応し、リューサイト結晶核を中心に新しいリューサイト結晶の析出がおこる。この新しいリューサイト結晶が析出する極わずかな時間にリューサイト結晶は浮遊物の少ない融液に取り囲まれた状態になると考えられる。リューサイト結晶とこの融液との間の表面自由エネルギーは大きいことが予想され、そのために析出リューサイト結晶は球状を呈するものと考えられる。以上の結晶形成機構の概略図を図3-38に示す。図3-34の(d)で示されたように、さらなる球状リューサイト結晶の成長には、リューサイト粒間での結合も大きく寄与しているものとみられる。

#### 5.5 まとめ

$Al_2(SO_4)_3$ ,  $SiO_2$ および $K_2SO_4$ の混合粉末を1000℃で加熱することにより、緻密な球状リューサイト結晶を合成できる。 $K_2SO_4 : Al_2(SO_4)_3 : SiO_2 = 5.9 : 1.0 : 1.1$ (mol%)を1100℃で3時間加熱した場合には、径が70-110  $\mu m$ 、その平均径が84  $\mu m$ の球状リューサ

イト結晶が得られる。保持時間の経過と共に平均径は大きくなり、12時間保持後のその値は115  $\mu\text{m}$ に達する。

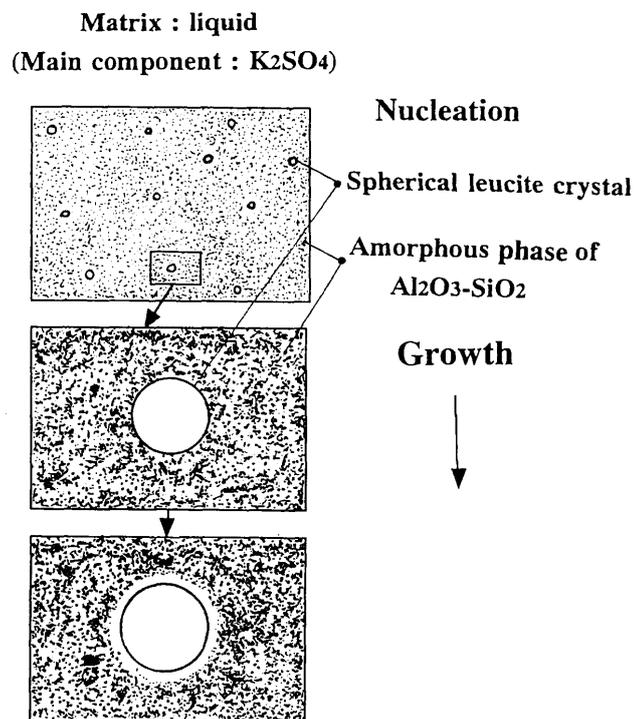


Figure 3-38 Schematic drawing of the growth process of the spherical leucite crystals.

## 文献

- 1) S. Hashimoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn*, **108** [8], 710 (2000).
- 2) 材料技術研究協会編, 複合材料と界面, 総合技術出版, p.89.
- 3) P. W. Piche et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 603 (1994).
- 4) M. Y. Shareef et al., *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **5**, 113 (1994).
- 5) E. M. Levin et al., Fig.407 in *Phase Diagram for Ceramists*, Ed. by M. K. Reser. Am. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1964.
- 6) T. Ota et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2379 (1993).

## 第4章 総括

各種セラミックパウダーの粒形態を、気相および液相(フラックス)を介する方法により制御する研究を行った。そして以下のような知見を得た。

### 4.1 気相を介した合成法

CO(g)とCO<sub>2</sub>(g)を用いてO<sub>2</sub>(g)の分圧を変化させ、試料から生成する気相種の蒸気圧を変化させることでMgOウイスキー、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>ウイスキー、およびMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ウイスキーを作製することに成功した。まず、大気圧(0.1MPa)に保ったCO(g)雰囲気中で試料粉末を加熱し、蒸気圧の高い気相種であるMg(g)、SiO(g)あるいはAl(g)(またはAl<sub>2</sub>O(g))を生成させた。例えば、1527°C(1700K)で炭素が共存し、 $p_{CO}=0.1\text{MPa}$ としてそれらの平衡蒸気圧値を計算すると、 $p_{Mg}=1.4\times 10^{-1}$ 、 $p_{SiO}=6.8\times 10^{-4}$ 、および $p_{Al}=1.8\times 10^{-5}$  MPaである。CO<sub>2</sub>(g)を混入して酸素分圧( $p_{O_2}$ )をあげ、 $p_{O_2}=8.0\times 10^{-13}\sim 3.2\times 10^{-12}$  MPaに保つと、生成気相種が再酸化してウイスキー状に凝縮した。逆に、気相からウイスキー状に凝縮させるための最適な $p_{O_2}$ 値を明らかにすることができた。MgOという単一酸化物のみならず、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>やMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>といった複合酸化物のウイスキーを合成できたことから、さらに出発試料を工夫することで複数の気相種を意図的に発生させ、それらを同時に酸化させることで任意の複合酸化物ウイスキーを合成することも可能と考えられる。

炭素と混合した試料を加熱することでもウイスキーを合成することができる。この生成反応を簡便に行わせるためにアルミナ坩堝を用いた。ウイスキーが成長する1000°Cを越える高温では、炭素が残存する限り坩堝内の雰囲気は $p_{CO}\cong 0.1\text{MPa}$ に保たれる。この環境で試料から発生する高い平衡蒸気圧をもつ気相種を利用する。生成気相種を再び大気中の酸素と反応させたり、坩堝内における酸素分圧の変化を利用してウイスキーや針状結晶として凝縮させる。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他、 $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、中空Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>多結晶、 $\beta$ -

CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の各ウィスカーおよび針状結晶を合成することに成功した。特に、平衡分圧値が低いCa(g)( $5.0 \times 10^{-8}$  MPa、ただし1527°Cにおいて)から針状β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>結晶を合成することに成功した意義は大きい。これとは反対に、針状ZnO結晶を多量に含む中空ZnO多結晶を形成させる場合、合成温度である1200°CでのZnOと炭素が共存する坩堝内( $p_{CO} \doteq 0.1$  MPa)の $p_{Zn}$ 値は、 $p_{Zn} \doteq 8.1$  MPa(大気圧の約80倍)と非常に高い。これを直接大気に触れさせると急激に酸化凝縮するが、その場合にも主に針状結晶粒を形成しながら凝縮した。

#### 4.2 液相を介した合成法

液相を介する合成方法として、フラックスによるセラミックパウダーの合成研究を試みた。高温構造材料として注目されるムライト、および歯科用人工歯の陶材への添加強化材として期待されるリューサイトの針状結晶粒を合成することに成功した。さらにリューサイト結晶の場合、現在までに他材料においても合成報告がほとんどない球状粒の合成に成功した。この球状形態は結晶学的にも珍しく、準安定な環境において形成されたとみられる。さらに、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、およびそれを仮焼してγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたものをアルミナ原材料として用い、硫酸塩フラックス中で結晶成長させることで、径5 μm程度、アスペクト比10-15と一般のウィスカー材料と同程度の大きさのアルミナ板状結晶粒を多量に形成させることに成功した。さらにその凝集体も得ることができた。

この液相を介するセラミックパウダーの形態制御において、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の硫酸塩フラックスが重要な役割を果たした。硫酸塩フラックスは未解明な点が多く、今後の発展が大いに注目される。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始多大なるご助言並びにご指導を賜りました名古屋工業大学材料工学科 山口明良教授には、心より厚くお礼申し上げます。さらに、伊藤祐敏助教授ならびに福田功一郎助教授には、実験装置のご提供などひとかどならぬご助力を頂き、研究を円滑に進行することができました。深く感謝致します。平岩清子技官には、実験遂行上惜しみないご協力を頂きましたので、ここに辞して敬意を表します。

本論文は、名古屋工業大学大学院工学研究科博士前期課程物質工学専攻在籍中、および同修了後名古屋工業大学材料工学科に助手として勤務し、研究を続けさせて頂いた結果をとりまとめたものです。その間、高温構造材料研究室に所属した学部および大学院生諸氏、並びに在学生諸氏には多大なるご協力を頂きました。改めてここ記し、謝意を表する次第です。

2001年1月 橋本 忍

## 学位申請に用いた発表論文リストおよび本論における所在

- 1) A. Yamaguchi and S. Hashimoto, "Growth of Magnesia Whiskers," *Ceram. Int.*, 18, 301-305 (1992). (第2章第2節)
- 2) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of  $MgAl_2O_4$  Whiskers by an Oxidation-Reduction Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [2] 491-494 (1996). (第2章第2節)
- 3) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of  $Mg_2SiO_4$  Whiskers by an Oxidation-Reduction Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [7] 1989-1991 (1995). (第2章第2節)
- 4) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Growth of  $Cr_2O_3$  whiskers by the Vapour-Liquid-Solid Mechanism," *J. Mater. Sci.*, 31, 317-322 (1996). (第2章第3節)
- 5) S. Hashimoto A. Yamaguchi, and S. Oya "Formation of Needle-like  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$  Crystals by Vapor Phase Reaction," *J. Cryst. Growth* 169, 376-379 (1996). (第2章第4節)
- 6) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Growth of Hollow  $Cr_3C_2$  Polycrystals with  $Cr_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [7] 1985-88 (1995). (第2章第5節)
- 7) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Growth of  $MgCr_2O_4$  Whiskers," *J. Cryst. Growth* 154, 329-333 (1995). (第2章第5節)
- 8) S. Hashimoto A. Yamaguchi and Y. Takahashi, "Growth and Characterization of Needle-like  $\beta$ - $CaCr_2O_4$  Crystals" *Mater. Res. Bull.*, 32 [11] 1593-602 (1997). (第2章第6節)
- 9) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Growth Morphology and Mechanism of a Hollow  $ZnO$  Polycrystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [4] 1121-23 (1996). (第2章第7節)
- 10) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Formation of Porous Aggregations Composed of  $Al_2O_3$  Platelets Using Potassium Sulfate Flux," *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 335-339 (1999). (第3章第2節)
- 11) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Platelets Using Sodium Sulfate Flux," *J. Mater. Res.* 14, 4667-4672 (1999). (第3章第2節)
- 12) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of Needlelike Mullite Particles Using Potassium Sulfate Flux," *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 397-402 (2000). (第3章第3節)
- 13) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of Spherical Leucite Crystals," *J. Ceram. Soc. Japan.*, 108, 40-44 (2000). (第3章第4節)

- 14) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of Needlelike Leucite Crystals," *J. Ceram. Soc. Japan.*, 108, 710-713 (2000). (第3章第5節)

### その他参考論文と本論における所在関連

- 15) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Preparation of Porous  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  grains with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [9] 2503-505 (1996). (第2章第5節)
- 16) S. Hashimoto, A. Yamaguchi and T. Kamiya, "Preparation and Characterization of Ceramic Porous Sheet Composed of Platelet  $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$  crystals," *J. Mater. Sci.*, 32 5703-5708 (1997). (第3章第2節)
- 17) S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Fabrication and properties of novel composites in the system Al-Zr-C," *J. Mater. Sci.*, 33, 4835-4842 (1998). (第1章序論)