

カリ長石を用いたリュースイト結晶の合成

橋本 忍・山口明良・福田功一郎

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Synthesis of Leucite Crystals Using Potash Feldspar

Shinobu HASHIMOTO, Akira YAMAGUCHI and Koichiro FUKUDA

Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

Natural potash feldspar was used in an attempt to synthesize leucite crystals. The conditions necessary for synthesizing leucite crystals were examined and the crystal morphology were investigated. In addition, the formation mechanisms of leucite crystals were discussed. When a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Potash feldspar: $\text{K}_2\text{SO}_4 = 3:3:15$ was heated at 1100°C for 3 h, 50–60 μm diameter leucite crystals formed. Potash feldspar was stable up to 1000°C by this synthetic method, therefore a heating temperature of 1100°C was needed to form leucite crystals.

[Received December 4, 2003; Accepted January 23, 2004]

Key-words: Low temperature synthesis, Potash feldspar, Leucite, Formation mechanism

1. 緒 言

リュースイト (KAlSi_3O_8) は融点が $1693^\circ\text{C}^{1)}$ と高く、室温付近から約 600°C までの熱膨張係数が $1-3 \times 10^{-5}/\text{K}^{2)}$ とセラミックスとしては比較的大きいため、金属材料の表面コーティング、あるいは直接金属材料と複合化することも期待される材料である。現在までのところは、審美性に富み生体親和性に優れることから、リュースイト分散型ポーセレン歯材として用いられ、このリュースイト分散の主目的は、リュースイト自体の強さ及びマトリックスガラスとの熱膨張差によるプレストレスによる機械的強度の向上である³⁾。

一般にリュースイト結晶を得ようとする場合、原料をリュースイトの融点¹⁾以上の温度に加熱し、一度融解させてから徐冷して結晶化させるという手法をとる。以前に著者らは、 1000°C の低温で外径約 $100 \mu\text{m}$ のリュースイト結晶を合成する方法を見出し報告した⁴⁾。その場合に析出するリュースイト結晶の形態は、球状を呈するものであった。ただこのサイズでは直接ポーセレン歯材に用いるには大きすぎるので、大きさ制御の研究にも取り組み、球状を保持したまま外径を数 μm にまで微細化させることに成功した⁵⁾。この球状リュースイト結晶をポーセレン歯材の原料として用いた場合、その球状形態のため分散性に優れるのでポーセレン歯材の微細組織の制御がしやすくなり、その結果ポーセレン歯材の機械的特性をより自然歯のそれに近づけることができると考えられている。その他、この合成リュースイト結晶を微粉碎し、それを用いて新たに高熱膨張率を有するリュースイト焼結体を作製することや、合成リュースイト結晶を屈折率の近いシリカ系ガラスなどに原料として添加し、その添加量によりガラスの膨張係数を制御して金属のコーティング材料として用いるなど、リュースイト結晶の利用拡大が期待される。以前報告した球状リュースイト結晶の合成方法⁴⁾では、出発原料はいずれも特級試薬を用いた。ポーセレン歯材は、原料、加工費ともに高価で、低価格化が望まれている。この合成リュースイト結晶を実用化するためには、より安価な原料を採用することも重要な課題である。そこで、リュースイト結晶を合成するための原料を天然原料であるカリ長石(主成分: KAlSi_3O_8)に代替することで、ポーセレン歯材の低価格化を考えた。またカリ長石の組成は、構成する原子の化学

量論比が違うだけで、リュースイトのそれと同じであることも着目される。

本研究は、リュースイト結晶のより安価な低温合成を目的とし、出発原料に天然原料であるカリ長石を用いた場合に生成するリュースイト結晶について研究した。リュースイト結晶が形成される条件、生成機構、及びその結晶の微細形態について調べたので報告する。

2. 実験方法

特級試薬の硫酸アルミニウム水和物 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$)、 K_2SO_4 及び天然原料のカリ長石(新潟県産金丸長石; 平均粒径: $10 \mu\text{m}$)を用いた。このカリ長石の化学成分を表1に示す。硫酸アルミニウム水和物は事前に 300°C で12 h以上加熱し、無水硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)として用いた。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:カリ長石: $\text{K}_2\text{SO}_4 = 3:3:15$ (mass%)によく混合した出発試料をアルミナるつぼに入れ、それを電気炉にて加熱した。電気炉の昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 1000°C から 1200°C の各温度で0 hから3 hまで種々の時間加熱保持した。加熱後、炉の電源を切り、試料は電気炉内で自然放冷させた。冷却後、試料の入ったるつぼを電気炉内から取り出し、るつぼに3% HClを入

Table 1. Chemical Composition of Potash Feldspar (mass%)

SiO_2	68.0
Al_2O_3	18.0
Fe_2O_3	0.11
TiO_2	0.02
CaO	0.12
MgO	0.31
K_2O	13.0
Na_2O	1.20
Rb_2O	0.11
Ir_2O_3	0.02
PbO	0.01
SO_3	0.01
Cl	0.02
Total	100.93

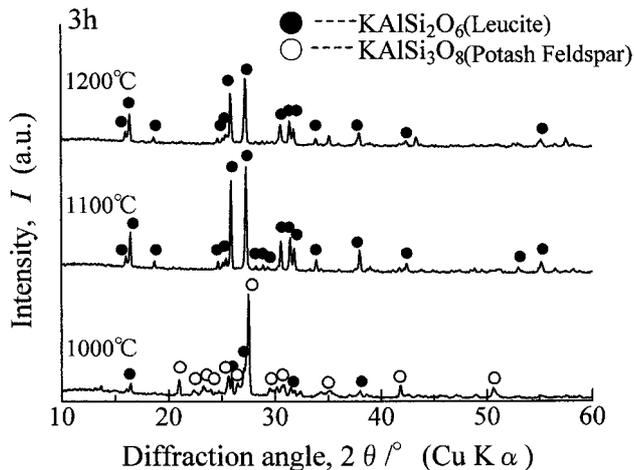


Fig. 1. XRD patterns of samples obtained by heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:potash feldspar: $\text{K}_2\text{SO}_4=3:3:15$ at 1000, 1100 and 1200°C for 3 h.

れ、温度を70~80°Cに保つてときどきかくはんしながら1~2 h保持した。続いて純水により、よく試料を洗浄した。乾燥後88 μm のメッシュに試料を通し、生成物を取り出した。走査型電子顕微鏡(SEM)により得られた生成物の微細形態を観察した。更にそれを粉碎し、粉末X線回折(XRD)分析により結晶相の同定を行った。リューサイト結晶の生成機構を解明するために、出発試料の加熱及び保持時間に伴う結晶相変化をXRD分析により調べた。

3. 結果

3.1 リューサイト結晶の生成

図1に、出発試料を1000°C、1100°C及び1200°Cで3 h加熱した場合に得られた試料の、粉末X線回折図形を示す。図2はそれら各試料のSEM観察写真である。図1から、1000°Cで加熱した場合には正方晶リューサイトもわずかに検出されたが、出発原料に含まれる主な結晶相である KAlSi_3O_8 がそのまま主相として同定された。図2より、1000°Cで加熱された試料は、最大では約20 μm の大きさの粒も観察されたが、平均約10 μm の粒で、出発原料のカリ長石から大きな変化は見られなかった。1100°C及び1200°Cで加熱した試料からは、正方晶リューサイトのみが同定された。1100°Cで加熱した試料は、10~20 μm 程度の粒が凝集した外径50~60 μm の多結晶体となっていた。一方1200°Cで加熱した試料は、数 μm から20~30 μm 以下の細かい粒が多く観察され、形態及びその粒径に大きな特徴はなかった。最後に、出発試料を1100°Cで加熱した場合の保持時間が、リューサイト結晶の生成とその形態に与える影響について調べた。図3に、出発試料を1100°Cまで加熱し、その温度で0 h及び1 h保持した試料の粉末X線回折図形、及びそれらの試料のSEM観察写真を同時に示す。0 h保持の場合には、既に正方晶リューサイトは検出されているが、未反応のカリ長石が多量に残っていた。そのSEM観察写真からも、外径20~30 μm の粒が多量に観察され、リューサイト結晶と原料のカリ長石の区別までははっきりしなかった。1 h保持後の結晶相としては正方晶リューサイトのみが検出され、生成結晶は既に図2で示された1100°C、3 h保持の場合とほぼ同様の形態を呈していた。1 h保持した試料の粒は外径30~50 μm のものが主であったが、3 h保持の試料は外径50~60 μm のものが主となり、時

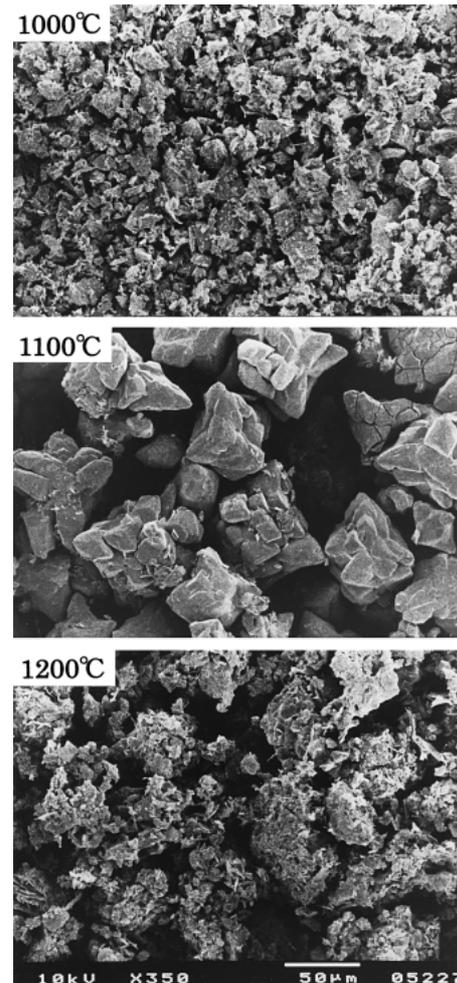


Fig. 2. SEM photographs of samples obtained by heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:potash feldspar: $\text{K}_2\text{SO}_4=3:3:15$ at 1000, 1100 and 1200°C for 3 h.

間経過とともにリューサイト結晶は成長しているとみられた。

3.2 出発試料の加熱変化

加熱保持時間に対する出発試料の構成結晶相変化について調べた。図4に、出発試料を1100°Cで0 h及び3 h保持し、その後急冷した未塩酸処理試料の粉末X線回折図形を示す。1100°Cでの0 h保持試料からは、 K_2SO_4 と $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ が同定された。3 h保持の試料からは、 K_2SO_4 が同定されたほかは $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ の回折線強度が小さくなり、変わって正方晶リューサイトが検出されるようになった。

4. 考察

図1, 2より、出発試料を1000°Cで3 h加熱した場合には、正方晶リューサイトはわずかに検出されたものの、主相は原料のカリ長石のままであった。また20 μm 以下の微細な粒が観察され、原料のカリ長石から大きな変化はなかった。1100°Cで3 h加熱した場合、結晶相は正方晶リューサイトのみとなり、結晶形態も外径50~60 μm とそろった多結晶体であった。カリ長石を用いるリューサイト結晶の生成には、1100°Cの加熱で十分である。図3から、出発試料を1100°Cで0 h保持した試料には、原料のカリ長石のほかに正方晶リューサイトも検出され、外径20~30 μm の粒も観察された。1100°Cで1 h保持後には、図2の1100°Cで3 h保持した場合にみられた形態と同様のリューサイ

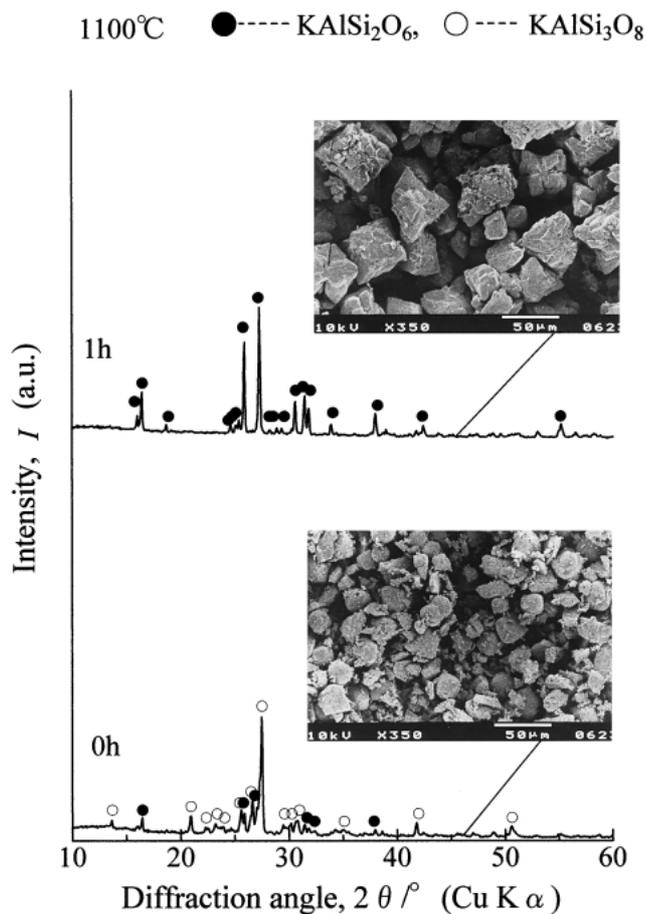


Fig. 3. XRD patterns and SEM photographs of samples obtained by heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:potash feldspar: $\text{K}_2\text{SO}_4=3:3:15$ at 1100°C for 0 and 1 h.

ト結晶が観察された。ただし大きさは若干小さく、外径 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ であった。また図4より、出発試料を 1100°C まで加熱し、0 h 保持して急冷した未塩酸処理試料の主たる結晶成分は K_2SO_4 と $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ であった。 $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ の融点は約 690°C ⁷⁾と低く、 K_2SO_4 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 系 2 成分状態図は明らかにされていないが、加熱中試料は K_2SO_4 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 系融液に比較的低温から満たされていたとみなすことができる。この 1100°C まで加熱し、0 h 保持して急冷した未塩酸処理試料からは、原料のカリ長石は同定されなかった。これより 1100°C での加熱中、カリ長石はこの K_2SO_4 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 系融液に溶解し、その融液中の SiO_2 成分に K_2O 及び Al_2O_3 が反応してリューサイト結晶を析出したと考えられる。 K_2O と Al_2O_3 は双方共に長石由来のものと、 K_2SO_4 と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の脱硫により生成したものの両方が反応に関与したものとみられる。はじめに図3の0 h 保持試料にみられたような外径 $20\ \mu\text{m}$ 前後のリューサイト結晶を析出し、その後リューサイト結晶表面からも新たなリューサイト結晶の析出反応を

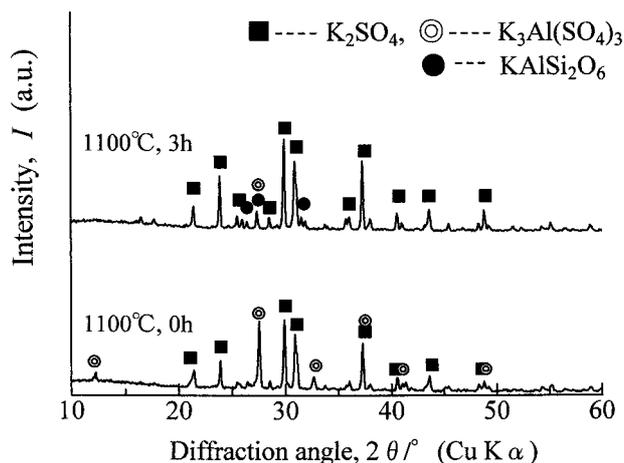


Fig. 4. XRD patterns of no-HCl treating samples obtained by heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:potash feldspar: $\text{K}_2\text{SO}_4=3:3:15$ at 1100°C for 0 and 3 h.

伴って多結晶が成長し、最終的には 3 h 保持後に外径 $50\sim 60\ \mu\text{m}$ まで達した。以前の試薬を用いて合成したリューサイト結晶の場合⁴⁾と比べて球状結晶とならなかったのは、 1100°C の条件では核の生成量が少なく、またその後の核の成長速度が速いためと考えられる。

5. まとめ

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 K_2SO_4 及び天然原料であるカリ長石を用いた正方晶リューサイトの生成条件について検討した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:カリ長石: $\text{K}_2\text{SO}_4=3:3:15$ の試料を 1000°C で 3 h 加熱した場合には、正方晶リューサイトはほとんど生成せず、 1100°C で 3 h 加熱した場合には、外径 $50\sim 60\ \mu\text{m}$ のリューサイト多結晶が生成した。

References

- 1) Levin, E. M., Robin, C. R. and McMudie, H. F., "Phase Diagram for Ceramists," Ed. by Reser, M. K., Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA (1964) Fig. 407.
- 2) Ban, S., Matuo, K., Mizutani, N., Kaikawa, K. and Hasegawa, J., *J. Japan Soc. Dent. Mater. Dev.*, Vol. 19, pp. 318-325 (2000) [in Japanese].
- 3) Ban, S., Matsuo, K., Mizutani, N., Iwase, H. and Hasegawa, J., *Dent. Mater. J.*, Vol. 17, pp. 264-274 (1998).
- 4) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 108, pp. 40-44 (2000).
- 5) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 108, pp. 710-713 (2000).
- 6) Hashimoto, S. and Yamaguchi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 27-31 (2002) [in Japanese].
- 7) JCPDS card, No. 27-1337.