

原 著

歯科鑄造用埋没材に利用するベルリナイト耐火材の研究
1. ベルリナイト耐火材の合成

亀 水 秀 男 山 口 祐 亮 飯 島 まゆみ
若 松 宣 一 足 立 正 徳 土 井 豊

Studies on Berlinite Refractory for Casting Investment
1. Synthesis of Berlinite Refractory

KAMEMIZU HIDEO, YUSUKE YAMAGUCHI, IJIMA MAYUMI,
WAKAMATSU NOBUKAZU, ADACHI MASANORI and DOI YUTAKA

この研究の目的は、鑄造用埋没材に利用するベルリナイト耐火材の合成方法について詳細に検討することである。最も適切な反応時の条件を検討するために、各条件で得られたベルリナイトの生成量とその結晶子サイズについて粉末X線回折法で評価した。ベルリナイトは、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ - $Al(H_2PO_4)_3$ 反応系を利用した湿式合成により生成した非晶質 $AlPO_4$ の加熱処理(150~500°C)によって合成できた。しかしながら、ベルリナイトの生成量と結晶子サイズは、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ と $Al(H_2PO_4)_3$ との反応時の条件に依存していた。特に、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 種として $Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ (アルミナ5水和物)を使用した場合に最も多くのベルリナイトが生成した。また、ベルリナイトの生成量は、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ と $Al(H_2PO_4)_3$ との混合比によっても影響がみられ、等モル混合($Al_2O_3 \cdot nH_2O/Al(H_2PO_4)_3 = 1$)の場合で最大であった。さらに、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ と $Al(H_2PO_4)_3$ との反応で使用する練和水量が少ないほどベルリナイトの生成量は多くなった。ベルリナイトの結晶子サイズは、ベルリナイトの生成量と同様に $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 種またはアルミニウム原料種、混合比および練和水量によって影響した。これらの結果より、 $Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ - $Al(H_2PO_4)_3$ ($n = 5$)の反応によって得られた $AlPO_4$ の加熱処理法はベルリナイトの合成にとって非常に簡便であり、適切な反応条件下で効率良くベルリナイトが生成するのが示唆された。

キーワード：耐火材、ベルリナイト、合成、鑄造、埋没材

This study investigated the synthesis approach to berlinite refractory material for casting investment. The amount and the crystallite size of synthesized berlinite (quartz type) were evaluated from XRD analysis for the determination of the most appropriate reaction condition. Berlinite was easily obtained by heat-treatment (150-500°C) of amorphous $AlPO_4$ produced by the wet method with an $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ - $Al(H_2PO_4)_3$ reaction system. However, the amount and crystallite size of berlinite varied depending on the reaction condition of $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al(H_2PO_4)_3$. The amount of berlinite was greatest when $Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ ($n = 5$) was used as $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. The effect of the mixing ratio of $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al(H_2PO_4)_3$ on the amount of berlinite was shown, the amount of berlinite reached the maximum with a molar ratio of ($Al_2O_3 \cdot nH_2O/Al(H_2PO_4)_3$) = 1. Furthermore, the lower the volume of water used for mixing $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ and $Al(H_2PO_4)_3$, the greater the amount of berlinite increased. The crystallite size of berlinite was also influenced by the kind of $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ or aluminum compound, the mixing ratio and the volume of water as well as the amount of Berlinite. Thus, these findings suggest that the approach using heat-treatment of the amorphous $AlPO_4$ produced with $Al_2O_3 \cdot 5$

H₂O-Al (H₂PO₄)₃ reaction is very easy for berlinite synthesis and that berlinite can be efficiently synthesized under the appropriate condition.

Key words: Refractory, Berlinite, Synthesis, Casting, Investment

緒 言

従来、歯科鑄造用埋没材の耐火材として石英やクリストバライトが使用されてきた。鑄造収縮の大きい合金の鑄造では、埋没材の加熱膨張だけでは限界があり、不均一な硬化膨張も利用せざるを得ないのが現状である。さらに、急速加熱型埋没材では、加熱までの時間が20~30分と非常に短いため、硬化中に炉内に入れるため一定の安定した硬化膨張量を確保できない問題点もある¹⁻³⁾。そのため、硬化膨張に依存しない埋没材、安定で均一な加熱膨張が大きい埋没材の開発が望まれる。リン酸アルミニウム (AlPO₄) は、新しい耐火材としてシリカと同じ結晶構造と転移現象を有しており、鑄造用埋没材の耐火材としての利用性が非常に高い。我々は、このリン酸アルミニウムについて着目して研究した結果、リン酸アルミニウムのベルリナイト (石英型) が、 α - β 転移 (可逆的) により1~1.5%の膨脹を示すだけでなく、シリカ耐火材では見られない再組織相転移 (ベルリナイトからクリストバライト型への転移、不可逆的) による非常に大きい膨脹 (5~8%) を示すことがわかった⁴⁾。また、このベルリナイト耐火材を石膏系とリン酸塩系埋没材に利用して、その加熱膨脹量をコントロール (ベルリナイト配合量の調整) することで適合性の優れた鑄造体が得られている⁵⁻⁶⁾。

これまで、市販のリン酸アルミニウム (ベルリナイト) 粉末は結晶性が低いため、膨脹性が低く、埋没材の耐火材として利用できなかった。そこで、三井東圧社による有機溶媒法^{7,8)}によって合成したリン酸アルミニウム (ベルリナイト) 粉末を使用した。しかしながら、この有機溶媒法により合成したベルリナイト粉末は結晶性が高く、優れた膨脹性を有しているが、反面、合成コストが高く、有機溶媒が残存しているために、鑄造欠陥が生じたりした。そこで、有機溶媒を使用しないベルリナイトの新しい合成方法の開発が望まれる。

リン酸アルミニウム (AlPO₄) の合成法としては多くの方法があるが^{9,10)}、工業的にはアルミニウム原料 (Al₂O₃, Al(OH)₃) とリン酸との反応による加熱合成法 (乾式法) とアルミニウム塩とリン酸塩との水溶液反応 (複分解法) とが利用されている。

ただし、水溶液反応では、アルミニウムイオンが多

核錯体を形成するため、他のイオンとの反応が複雑であり、また各種イオンによって影響を受けやすく、多種多様な化合物ができやすい。また、リン酸イオンとの反応生成物は非晶質に成りやすく、結晶化しても結晶性の低いトリジマイト型やクリストバライト型が生成しやすいことが報告されている¹¹⁾。

以前からの我々の研究では、第一リン酸アルミニウム (Al(H₂PO₄)₃) とアルミナ原料 (アルミナの酸化物や水酸化物) との反応系を埋没材の結合材 (バインダー) に利用した場合、加熱によりリン酸アルミニウム (ベルリナイト、クリストバライト型) が生成した。また、高濃度で反応させた後、加熱するとベルリナイトの生成がみられた^{12,13)}。今回、この反応系を耐火材としてのベルリナイトの合成に利用することを考え、ベルリナイト生成のための詳細な合成条件と合成したベルリナイトの特性について検討した。

材料および方法

1 ベルリナイトの合成

1) 出発材料

ベルリナイトの合成は、第一リン酸アルミニウム (Al(H₂PO₄)₃) とアルミナ水和物との反応系を利用し、ベルリナイトが生成する高濃度下の湿式反応で行った。

原材料として使用する第一リン酸アルミニウムは市販 (多木) の粉末を使用し、アルミナ水和物原料は合成したアルミナ5水和物 (Al₂O₃·5H₂O, 非晶質)、市販のアルミナ半水和物 (Al₂O₃·1/2H₂O, 非晶質) ならびにアルミナ3水和物 (Al₂O₃·3H₂O, 結晶) または水酸化アルミニウムを使用した。比較として市販のアルミニウム化合物として硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩を使用した (表1)。なお、アルミナ5水和物は、20% 硫酸アルミニウム (2, 500ml) 溶液に沈殿剤として5%

表1. ベルリナイト合成で使用した各種アルミニウム化合物とコード

コード	アルミニウム化合物		
AL5	アルミナ5水和物	Al ₂ O ₃ ·5H ₂ O	(合成)
AL2	アルミナ半水和物	Al ₂ O ₃ ·1/2H ₂ O	(住友)
AL3	アルミナ3水和物	Al ₂ O ₃ ·5H ₂ O (Al(OH) ₃)	(キタ)
ALS	硫酸アルミニウム8水和物	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	(ナカラ)
ALC	酢酸アルミニウム4水和物	Al ₂ O(CH ₃ COO) ₄ ·4H ₂ O	(ナカラ)
ALO	シュウ酸アルミニウム水和物	Al ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·xH ₂ O	(三和)

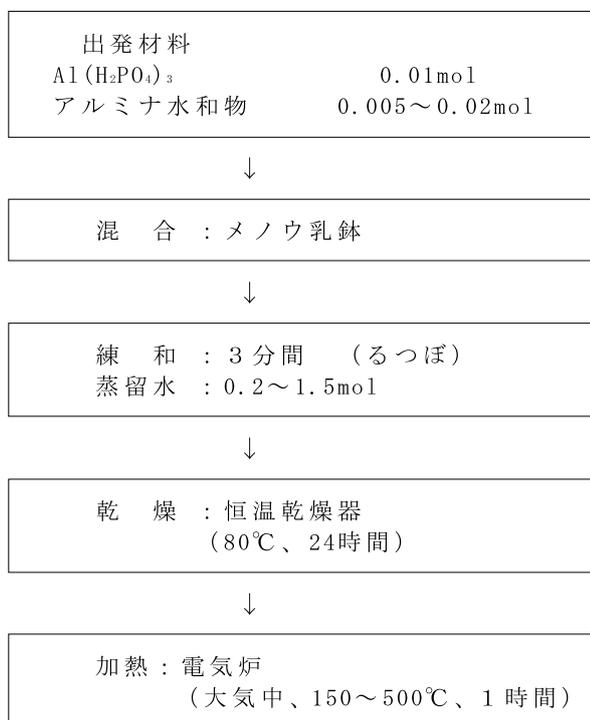


図1 合成プロセスのチャート図

アンモニア水溶液を滴下 (1.45ml/mm) し、pH 値7.5 に調整して合成した。得られた沈殿合成物 (ゲル状) を1週間乾燥固化させた後、粉碎して粉末とした。

2) ベルリナイトの合成方法

合成方法は、フローチャート (図1) で示したように第一リン酸アルミニウム粉末と各種アルミニウム化合物粉末とを各種モル比にてメノウ乳鉢で混合した後、アルミナ製るつぼ中に移しかえ、少量の蒸留水0.2～1.5モル (水(ml)/混合物(g) = 1～8) を加えて、3分間攪拌棒にて練和し反応させた。練和後、反応物を低温乾燥器に移し、乾燥 (80℃、24時間) 後、加熱脱水 (150, 300, 500℃) して固化させ、粉碎して粉末試料を得た。得られた試料は粉末X線回折法により同定を行った。粉末X線回折には、X線回折装置 XD-3A (島津) を使用した。また、加熱時の反応については、示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) により検討した。測定には熱分析装置サーモフレックス (リガク) を使用し、試料粉末10mg をアルミナパンに入れ、大気中にて昇温速度 2℃/min で150℃まで加熱して行った。

2 各種条件がベルリナイトの生成量に及ぼす影響

1) 合成条件

最初に、ベルリナイトの生成に及ぼす各種アルミニウム化合物 (アルミナ水和物とアルミニウム塩) と第

一リン酸アルミニウムとの反応モル比の影響について、1/2, 1, 2/1の3条件で検討した。なお、練和水量は0.4モルで行った。次に、最適な反応モル比が決定された後、ベルリナイトの生成の及ぼす練和水量の影響について、0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 1.5モルの5条件で行った。

2) 合成ベルリナイトの生成量

合成条件の選択は、得られた試料粉末中の生成したベルリナイト量で評価決定した。なお、ベルリナイトの定量は粉末 X 線回折法より得られた回折線 (101) 面の26.4°の回折ピーク強度のカウントスケールから簡易的に求めた。生成量の平均値はN = 5により求め、また、各条件について、多重比較 (Tukey-Kramer 法) を行って、有意差を検定した。

3) 合成ベルリナイトの結晶子サイズ

ベルリナイトの結晶性 (結晶子サイズや結晶格子の不整) は、膨張性や耐熱性に関与する。今回、最適な反応モル比によって得られたベルリナイトについて、結晶子サイズに及ぼす各種アルミニウム原料ならびに練和水量の影響について検討した。結晶子サイズは、粉末 X 線回折から得られた回折線の半価幅 (β) を測定し、Scherrer の式 (1) により計算して求めた。

$$L = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

(K : Scherrer 定数 (0.9), λ : 1.5418Å, θ : 回折角, β : 結晶子の大きさによる回折線の拡がり)

なお、半価幅 (β) を測定するための X 線回折測定条件を表2に示す。結晶子サイズの平均値はN = 5により求め、また、各条件について多重比較 (Tukey-Kramer 法) を行って、有意差を検定した。

表2. 粉末X線回折の測定条件

X 線	Cu-K α	走査速度	1/8 °/min
電圧	30kV	チャート速度	20 mm/min
電流	30mA	発散スリット	1 °
スケール	1 kcps	拡散スリット	1 °
測定数	4 sec	検出スリット	0.1 mm

結 果

1 ベルリナイトの合成

図2 (硬化体, 80℃乾燥, 150℃, 300℃, 500℃, 1,000℃) に第一リン酸アルミニウムとアルミニウム化合物 (アルミナ水和物) との練和反応物 (AL5/Al (PO₃)₃ : 1/1) の乾燥前後と加熱処理後の典型的な粉末X線回折パターンを示す。X線回折パターンから練和物の乾燥後の硬化体は大部分非晶質であったが、乾燥 (80℃, 24時間) によって $2\theta = 26.4^\circ$ にベルリナイトのピークが出現した。また、150℃で加熱 (1時間) した試料では非晶質相が消失して、ベルリナイト

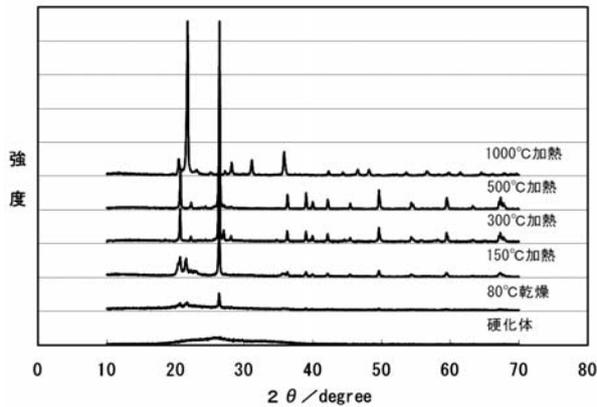


図2. 反応物の加熱処理後の粉末X線回折像

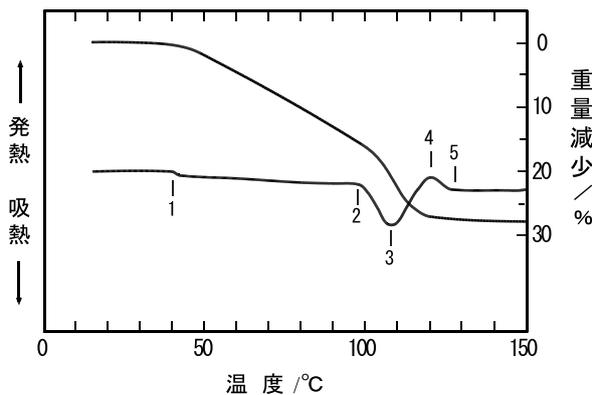


図3. 硬化反応物の熱分析(熱重量分析と示差熱分析)
 示差熱分析(1-2:吸着水の脱水 2-3:結晶水の脱水
 3:吸熱ピーク 3-4:結晶化開始 4:発熱ピーク
 5:結晶化終了)

が生成した。また、150°C加熱より、300°C、500°C加熱の方がより回折強度(101面)が増大し、ベリリナイトの生成が増加していた。また、1000°C加熱ではベリリナイト(石英型)からクリストバライト型に添加していた。図3に熱分析(熱重量分析、熱示差熱分析)の結果を示す。DTA曲線より練和反応物は加熱初期から100°Cまでは吸湿水や吸着水の脱水によるなだらかな吸熱ピーク(図3、1-2)が見られ、TG曲線より、15.0wt%の重量減少が伴っていた。108°C付近で結晶水の脱水が起こる吸熱ピーク(図3、2-3-4)がみられ、27.3wt%の減量が起こっていた。118°Cでリン酸アルミニウムの結晶化による発熱ピーク(図3、4-5)がみられた。最終的に28.2wt%の減量を示した。その後、150°Cまでは、吸熱、発熱ピークならびに重量変化はみられなかった。

2 各種条件がベリリナイトの生成量に及ぼす影響
 1) アルミニウム化合物と第一リン酸アルミニウムとの混合モル比

表3に各種アルミナ水和物(AL5, AL2, AL3)とアルミニウム塩(ALC, ALS, ALO)を使用したときの第一リン酸アルミニウムとの混合モル比における加熱処理後の生成物を示した。AL5を使用した場合では、各モル比(AL5/Al(H₂PO₄)₃ = 1/2, 1/1, 2/1)ともベリリナイトとトリジマイト型が生成していた(混合相)。モル比1/1(等モル)では、ベリリナイトが最も多く生成したが、モル比1/2と2/1では、ベリリナイト、トリジマイト型とも生成量が少なかった。AL2を使用した場合では、AL5の場合と同様にベリリナイトは生成していたが、その生成量は少なかった。練和後の反応では、AL5の場合と比べても硬化が遅く、発熱が少なかった。また、AL5では見られなかったメタリン酸アルミニウム(Al(PO₃)₃)が生成していた。モル比1/1の場合では、ベリリナイトが最も多く、モル比2/1と1/2の場合では、ベリリナイト、Al(PO₃)₃とも減少し、また、モル比1/2の場合では、Al(PO₃)₃の方がベリリナイトよりも多く生成していた。

AL3を使用した場合、生成相の種類は、AL2の場合と同様の傾向を示した。しかしながら、各相の生成量はAL2に比べて少なかった。ALCを使用した場合は、AL5の場合と同様の傾向を示し、ベリリナイトとトリジマイト型が生成した。モル比1/1のとき、最もベリリナイトの生成量が多くなった。ただし、AL5の場合に比較するとその生成量は少なかった。ALSを使用した場合、ベリリナイトはわずかしか生成しなかった。その代わりトリジマイト型と硫酸アルミニウムの脱水塩が生成していた。モル比1/1と2/1では、硫酸アルミニウム無水塩の生成量が多く、トリジマイト型とベリリナイトの生成量は少なかった。モル比1/2では、モル比1/1、2/1より無水硫酸アルミニウムの生成量が少なく、トリジマイト型が多く生成していた。ALOの場合、ベリリナイトの生成は見

表3. 各種混合モル比の生成物

コード	モル比 (アルミニウム化合物/第一リン酸アルミニウム)		
	1/1	2/1	1/2
AL5	Ber. + Tri.	Ber. + Tri.	Ber. + Tri.
AL2	Ber. + Met.	Ber. + Met.	Met. + Ber.
AL3	Ber. + Met.	Ber. + Met.	Met. + Ber.
ALC	Ber. + Tri.	Ber. + Tri.	Ber. + Tri.
ALS	Deh. + Tri. + Ber.	Deh. + Tri. + Ber.	Tri. + Ber. + Deh.
ALO	Tri. + Amor.	Tri. + Amor.	Tri. + Amor.

Ber.:ベリリナイト, Tri.:トリジマイト, Met.:Al(PO₃)₃, Amor.:非晶質
 Deh.:無水硫酸アルミニウム

られず、代わりに結晶性の低いトリジマイト型が生成していた。モル比の違いによるトリジマイトの生成量への影響は少なかった。また、結晶質相は少なく非晶質相が多かった。

リン酸アルミニウムの生成種に及ぼすアルミニウム原料 (AL5, AL2, AL3, ALC) と混合モル比の影響について、モル比 1/1 の場合でベルリナイトの生成が最大になり、一方 ALS, ALO の場合では、ベルリナイトの生成はみられなかった。ベルリナイトの生成の有無とその生成量は、アルミニウム原料種と第一リン酸アルミニウムとのモル比とが密接に関係していた。

2) 練和水量

ベルリナイトの合成に及ぼす練和水の影響について、第一リン酸アルミニウム/アルミナ水和物の反応モル比を 1/1 の条件で設定して行った。表 4 にアルミナ水和物 3 種類とアルミニウム塩 1 種類について練和水量と生成リン酸アルミニウム種との関係ならびに生成ベルリナイト量 (X線回折強度) との関係を示した。アルミナ 5 水和物 (ALP5) の場合では、練和水を 0.2 モルにすると練和途中で粘性が高くなり、練和が困難であったが、約 10 分で硬化した。このとき、かなりの発熱も伴った。その後の加熱処理による生成物がほとんどベルリナイトであり、その生成量も最大であった。わずかであるがトリジマイト型も生成していた。練和水量を 0.4 モル以上にするると練和後、完全に硬化せずに少し粘性のある状態を示した。この粘性物を加熱処理すると練和水量が 0.2 モルの場合と同様にベルリナイト-トリジマイト型の 2 相になったが、ベルリナイトの生成量は減少した。練和水量が 0.8 モルの場合も同様な傾向を示したが、ベルリナイトの生成

表 4. 各種練和水量での生成物ならびにベルリナイトの生成量

コード	練和水量 (モル)	生成物	X線回折強度 (kcps)
AL5	0.2	Ber. + Tri.	3.02
	0.4	Ber. + Tri.	2.74
	0.8	Ber. + Tri.	1.47
	1.0	Tri. + Ber.	0.40
	1.5	Tri. + Ber. + Cri.	0.91
AL2	0.2	Ber. + Al(PO ₃) ₃	1.77
	0.4	Ber. + Al(PO ₃) ₃	1.43
	0.8	Ber. + Al(PO ₃) ₃	0.73
	1.0	Tri. + Ber. + Al(PO ₃) ₃	0.23
	1.5	Tri. + Al(PO ₃) ₃	-
AL3	0.2	Ber. + Al(PO ₃) ₃	1.50
	0.4	Ber. + Al(PO ₃) ₃	0.91
	0.8	Ber. + Al(PO ₃) ₃	0.50
	1.0	Tri. + Ber. + Al(PO ₃) ₃	0.18
	1.5	Tri. + Al(PO ₃) ₃	-
ALC	0.2	Ber. + Tri.	1.95
	0.4	Ber. + Tri.	1.45
	0.8	Ber. + amorph.	0.27
	1.0	Ber. + amorph.	0.23
	1.5	Ber. + amorph.	0.14

量は 0.2 モルの場合の約半分に減少した。練和水量を 1.0 モルと 1.5 モルでは懸濁状態になるため、しばらく攪拌し反応させた。練和水量が 1.0 モルの場合はトリジマイト型-ベルリナイトの 2 相、練和水量が 1.5 モルの場合はトリジマイト型-ベルリナイト相-クリストバライト型の 3 相になった。両者ともベルリナイトの生成量は少なかった。

アルミナ半水和物 (ALP2) と水酸化アルミニウム (ALP3) の場合では、練和水が 0.2~0.8 モルではベルリナイトと Al(PO₃)₃ の 2 相が生成し、トリジマイトは生成しなかった。練和水量が減少すると、ベルリナイトの生成量が増加し、練和水量が多くなると Al(PO₃)₃ が増加した。さらに、練和水が 1.0 モルの場合、トリジマイト-ベルリナイト-Al(PO₃)₃ の 3 相が生成し、練和水が 1.5 モルの場合では、ベルリナイトは生成せず、トリジマイト型と Al(PO₃)₃ の 2 相が生成した。

ALC の場合、練和水量が 0.2 と 0.4 モルの場合では、ベルリナイト-トリジマイト型の 2 相が生成し、0.2 モルの場合の方がベルリナイトの生成量は多かった。さらに、練和水量を多くするとベルリナイトの生成量は減少し、非晶質のリン酸アルミニウムの生成量が増加した。

図 4 に 0.2 モルの練和水で湿式反応させた場合の合成ベルリナイトの X線回折強度 (生成量) と結晶子サイズを示す。AL5 が最も回折強度が大きく、生成量が多かった。また、結晶子サイズも最も大きく、結晶性が良かったことがわかった。一方、AL2, AL3 は AL5 に比べ回折強度は約 1/2 であった。また、結晶子サイズは AL5 より小さかった。ALC は AL2, AL3 に比べ、ベルリナイト生成量、結晶子サイズとも、有意差

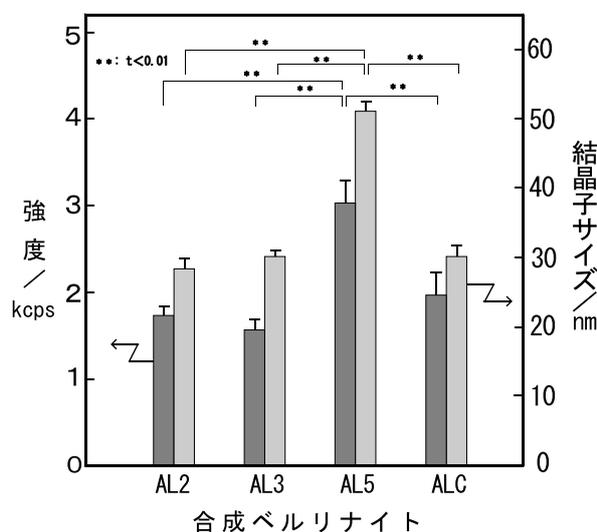


図 4. 各種合成ベルリナイトの生成量と結晶子サイズ

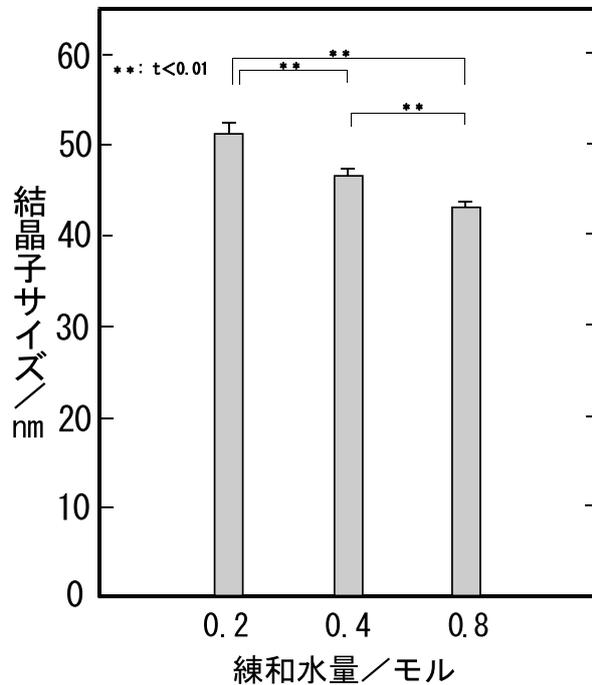


図5. 練和水量と結晶子サイズとの関係

がなく同程度であることがわかった。

図5に合成のアルミナ5水和物を使用した場合の反応時の練和水量と生成するベリリナイトの結晶子サイズとの関係を示した。練和水量が少ない程、結晶子サイズが大きくなった。

考 察

1 ベリリナイトの合成

第一リン酸アルミニウム粉末とアルミニウム原料（アルミナ水和物）との練和反応後の固化物は非晶質であったが、乾燥や加熱により脱水させると結晶化が起こり、容易に結晶性のリン酸アルミニウム（オルソリン酸塩）に転化することがわかった。熱分析（TG-DTA）により、108℃までに非晶質化合物の水和物の脱水が終わり、118℃でリン酸アルミニウムの結晶化が起こることから、加熱はこの温度以上で行えばベリリナイトの生成が可能であることがわかる。また、加熱温度や加熱時間によりベリリナイトの結晶化速度やベリリナイトの生成量が異なるために、実際には少し高温で1時間の加熱処理で、ベリリナイトが得られやすい。

リン酸アルミニウムには多種多様な化合物（オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩など）やそれらの水和物が存在するが¹¹⁾、今回の条件下では、生成物を決定する大きい要素として、原材料の種類や反応モル比（合成時のアルミニウム原料とリン原料との混合比）が挙げられる。多種多様な

リン酸アルミニウム化合物の中で、いくつか鉱物としても発見されており、ベリリナイト（Berlinite）もその一つである。ベリリナイト鉱物は、高温、高圧下の条件下で生成し、成長したものであるため、通常の合成では生成しにくい。ベリリナイト以外のリン酸アルミニウム（ $AlPO_4$ ）には、トリジマイト型、クリストバライト型の多形体が存在し¹⁴⁾、またそれらの水和物が非常に多く存在しており¹⁵⁾、通常の湿式反応（溶液反応）では、安定なトリジマイト型やクリストバライト型の方が生成しやすい。今回利用した第一リン酸アルミニウム-アルミナ水和物の反応系では容易にベリリナイトが生成したが、この理由は、濃度が高い溶液下反応で結晶化せずに非晶質の水和物が生成したからだと考える。この生成物はリン酸アルミニウム（ $AlPO_4$ ）の水和によって非晶質構造を取りながら、ベリリナイト構造（石英型）に近い状態で存在していると考えられる。そして、低温での加熱により、 $AlPO_4$ のリン原子とアルミニウム原子との結合角度や距離などは、あまり変化せずに水和物の脱水が起こり、ベリリナイト構造として結晶化したものと考えられる。

リン酸アルミニウムの合成方法は、一般に湿式法（液相反応）、乾式法（固相反応）、および加熱合成などがあり、目的によってスプレー法、有機溶媒法および水熱合成法などを利用する。今回の合成は、一般的な湿式法と加熱合成を併用した方法であり、特殊な装置や加圧装置など要らず、比較的簡単に合成できるのが利点であるといえる。

2 各種条件がベリリナイトの生成量に及ぼす影響

1) 合成アルミナ水和物の反応性

第一リン酸アルミニウム-アルミナ水和物の反応系を利用して、ベリリナイトを合成する上で、反応材として利用しているアルミナ水和物は、ベリリナイト生成の有無や生成量に関わる重要な要素である。市販のアルミナは、反応性が低く、ベリリナイトの生成量やその収率が低いため、合成収率を上げるためにアルミナ水和物が必要となる。また、アルミナ水和物の活性度や反応性を左右する合成法や調整法はベリリナイト合成にとっても重要である。今回、アルミナ水和物の合成で得られた知見を以下に述べる。まず、合成時のpH値が7.5では活性度の高いアルミナ5水和物が生成するが、pH値が8.0以上になるとアルミナ水和物の水和量が減少し、結晶性のアルミナ水和物（ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、水酸化アルミニウム）が生成する。ただ、結晶性のアルミナ水和物（AL3）を使用した場合でもベリリナイトが生成する。次に、出発材料の硫酸アルミニウムの水溶液濃度により、生成したアルミナ水和物

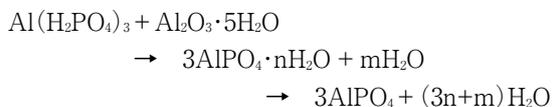
の結晶質または非晶質を決定させた。水溶液濃度が10～20%ではすべて非晶質になり、30%濃度の場合では非晶質と結晶質リン酸アルミニウム（水酸化アルミニウム）からなっていた。

アルミナ水和物の合成において、高い濃度の硫酸アルミニウム溶液を使用した場合、硫酸イオンによる沈殿が低いpH領域で起こり、生成したアルミナ水和物粒子が凝集を起こしやすいと言われている¹⁶⁾。実際に、濃度の高い硫酸アルミニウム水溶液を使用した場合、沈殿物から乾燥して得られたアルミナ水和物粉体は、かさ密度が高く、その反応性が低い（緩慢な硬化反応）のものであった。一方、濃度の低い硫酸アルミニウム水溶液を使用した場合、得られたアルミナ水和物粉体はかさ密度が小さく、練和水量を多くしないと練和が困難で、練和水を多くしても非常に硬化が速かった。さらに、アルミナ水和物の合成温度が高いほど水和量が減少する傾向が見られる。この水和量の少ないアルミナ水和物を反応材として使用した場合、合成ベルリナイトの結晶子サイズの低下が見られるが、ベルリナイト生成量にはあまり影響がないことがわかる。以上より硫酸アルミニウム水溶液の濃度、合成時のpH、合成温度の3条件は、合成アルミナ水和物の水和量や結晶性に影響をおよぼし、第一リン酸アルミニウムとの反応性（活性度）が異なることがわかる。

ベルリナイト生成量から評価した最適な反応材は、アルミナ5水和物である。アルミナ5水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）は、最も活性度が高く、また第一リン酸アルミニウムとの反応性が優れていることを示している。また、第一リン酸アルミニウムとの反応時の練和水量（0.2～1.5モル）によってベルリナイト生成量も異なったが、これは高濃度の方（練和水0.2モル）がベルリナイトの生成条件に適していることがわかる。アルミナ半水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）と3水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、水酸化アルミニウム）では、半水和物の方がベルリナイト生成量が多かったことから、結晶質アルミナ水和より非晶質水和物の方がベルリナイト合成に適していることがわかる。アルミナ水和物は、それぞれ合成条件が異なっているので、粒子の大きさや性状も変化しており^{16,17)}、活性度や反応性にも影響を及ぼしていると考えられる。

2) 第一リン酸アルミニウム／アルミナ水和物の反応モル比

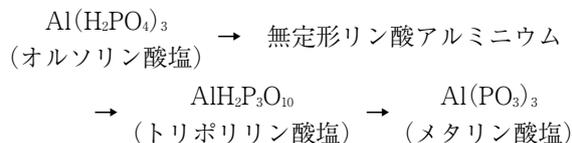
第一リン酸アルミニウムとアルミナ水和物（AL5）との反応は、両者の混合モル比が1/1の場合、最も多くのベルリナイトが生成していた。また、反応生成物の粉末X線回折と熱分析により、次式で起こっていると推測できる。（ただし、 $3n+m=8$ ）



反応後、3モルの非晶質のリン酸アルミニウム水和物が生成し、mモルの水が遊離しているとする。加熱後、まず遊離水mモルが脱水し、次に水和水3nモルが脱水すると考える。熱重量分析の結果から最初の脱水で15.0%の減量が起こっていたので、 $m \div 5$ となり、また、結晶化時に13.2%減量していることから、これを水和物の脱水と考えると $n \div 1$ となるのがわかる。反応モル比が2/1の場合、反応に関与しない余剰な第一リン酸アルミニウムがあるため、加熱により他のリン酸アルミニウム化合物の生成を予想したが、ベルリナイトとトリジマイト型しか生成しなかった。また、反応モル比が1/2の場合では、反応に関与しない余剰なアルミナ水和物が残り、リン酸アルミニウム以外にアルミナの生成がみられることが予想されたが、粉末X線回折では確認できなかった。

アルミナ半水和物（AL2）やアルミナ3水和物（AL3）との反応系では、ベルリナイト以外に $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ の生成も見られた。これはアルミナ水和物の反応性が低いため、反応に関与しなかった第一リン酸アルミニウムからの加熱生成と考えられる。両者ともモル比が1/2の場合が、反応に関与しない第一リン酸アルミニウムが多いため、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ の生成が一番多くなっている。

第一リン酸アルミニウムの加熱変化は、次式のように一度非晶質化し、その後トリポリリン酸塩を経て、メタリン塩を生成する¹⁸⁾。



酢酸アルミニウム4水和物（ALC）の場合、アルミナ5水和物（AL5）と同様な傾向を示したのは、塩基性が強かったためでないかと考える。リン酸アルミニウム水和物の非晶質相が、加熱によりベルリナイトを生成したと思われる。

硫酸アルミニウム8水和物（ALS）の場合、モル比1/1、2/1ではベルリナイトの生成は少なく、トリジマイト型と無水硫酸アルミニウムが生成していたのは、反応に関与しなかった硫酸アルミニウム水和物が多く残っていたためと考える。

シュウ酸アルミニウムの場合、ベルリナイトは生成

せず、トリジマイト型が生成し、また非晶質相が多かったのは、遊離したシュウ酸が有機酸としてアルミニウムと錯体化合物を形成したためではないかと考える。

今回、室温で反応生成した非晶質リン酸アルミニウムは水和物が1分子結合した化合物で $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 組成に近いものと考えられる。その化合物の脱水によりベルリナイトを生成するためには、熱分析の結果より約120℃以上の加熱処理が必要であることがわかる。結晶化する温度は加熱条件によっても影響されるが、特に昇温速度を遅くすれば少し低温側にシフトすると思われる。また、処理温度によりX線の回折ピークの半価幅、すなわち結晶子サイズが変化することもわかった。例えば、300℃加熱では150℃加熱に比べて半価幅が尖鋭になっており、結晶子が大きくなることがわかる。

以上のことから、反応モル比（混合モル比）は、ベルリナイト生成の有無、ベルリナイトの生成量およびその結晶子の大きさから検討した結果、等モル比が最も合成条件に適していることがわかる。

2) 第一リン酸アルミニウム/アルミナ水和物の反応系における練和水量

合成したアルミナ水和物との反応生成物は、主にベルリナイトであったが、練和水量が多いとトリジマイトも生成した。これは、反応時、低濃度の反応条件では、トリジマイトの方が生成しやすいと考えられる。実際に、第一リン酸アルミニウム ($(\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3)$ 粉末タイプ) を低濃度の水溶液 (10%以下) に調整して反応させると、アルミニウム原料の種類にかかわらずトリジマイト型しか沈殿してこなかった。また、第一リン酸アルミニウム粉末とアルミナ水和物やアルミニウム化合物とを反応時に練和水5モル以上で反応させると、すべてトリジマイト型になった。

以上のことから、第一リン酸アルミニウム-アルミナ反応系において、反応時における第一リン酸アルミニウムの状態（粉体）や水量（練和水量）は、ベルリナイトの生成に大きく関係している。ベルリナイト合成時においては、第一リン酸アルミニウムは粉体を使用し、その生成量や収率を高めるには、練和水量を少なくすることが必要であることがわかる。

結 論

1. アルミニウム原料としてアルミナとしてアルミナ水和物種と酢酸アルミニウムを使用した場合、ベルリナイトの生成がみられた。アルミナ水和物物では水和量の多い、5水和物 (ALP5) の場合が特に生成量が多かった。
2. アルミナ水和物原料と第一リン酸アルミニウムと

の混合モル比によってベルリナイト生成量に差異が見られ、等モル混合のとき、最もベルリナイト生成量が多かった。

3. 反応時の練和水量は少ないほどベルリナイト生成量が多くなった。練和水量を多くするとトリジマイト型の生成がみられ、ベルリナイトの生成量は減少した。

4. ベルリナイトの結晶サイズはアルミニウム原料種と練和水量によって影響し、アルミナ5水和物を使用したとき、また練和水量が0.2モルのときに最大であった。

参考文献

- 1) 高橋英和, 中村英雄, 岩崎直彦, 土生夏史, 石綿 勝, 西村文夫. 急速加熱型石膏系埋没材の特性. 歯科材料・器械. 1993; 12: 714-723.
- 2) 土生夏史, 高橋英和, 燕 敏, 本村一朗, 中村英雄, 西村文夫. 急速加熱型リン酸塩系埋没材の特性. 歯科材料・器械. 1995; 14: 681-690.
- 3) 高橋英和, 中村英雄, 土生夏史, 大谷 徹, 岩崎直彦, 矢作光昭, 西村文夫. 急速加熱型石膏系埋没材20分型の特性. 歯科材料・器械. 2000; 19: 77-83.
- 4) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林 憲司, 水口大幸, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 生内良男, 久保文信. リン酸アルミニウムを利用した新しい歯科用埋没材の研究 第1報 リン酸アルミニウムの熱的特性. 歯科材料・器械. 1987; 6: 241-248.
- 5) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林 憲司, 水口大幸, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 生内良男, 久保文信. リン酸アルミニウムを利用した新しい歯科用埋没材の研究 第2報 埋没材用耐火材としての応用. 歯科材料・器械. 1987; 6: 249-254.
- 6) 亀水秀男, 行徳智義, 竹沢保政, 柴田俊一, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 生内良男, 久保文信. リン酸アルミニウムを利用した新しい歯科用埋没材の研究 第2報 埋没材用耐火材としての応用. 歯科材料・器械. 1988; 7: 302-310.
- 7) 坂本清子, 津波古充朝, 村上雅彦, 田中和男. 有機溶媒を用いるオルトリン酸アルミニウムの合成と生成物の諸性質. 日化. 1995; 9: 681-688.
- 8) A Tada, N Okazaki, Y Murakami, K Sakamoto, and M Tshuhako. Catalytic Properties of Aluminum Phosphates Prepared in Organic Solvents. *Phosphorous Res Bull.* 1996; 6: 197-200.
- 9) 多田旭男, 吉田正敏. 種々のアルミニウム塩からのリン酸アルミニウム触媒の調製. 日化. 1973; 856-858.
- 10) H Itoh, N Okazaki, Y Imizu, and A Tada. Physical and Catalytic Properties of Aluminum Phosphates Pre-

- pared by Different Methods. *Phosphorous Res Bull.* 1994; 4: 19-24.
- 11) 津波古充朝. リン酸アルミニウム. 化学の領域. 1974; 28: 31-61.
 - 12) 亀水秀男, 行徳智義, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正徳, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 久保文信, 生内良男. リン酸アルミニウム結合材の研究 第1報 アルミナ水和物との反応. 歯科材料・器械. 1991; 10: 644-652.
 - 13) 亀水秀男, 行徳智義, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正徳, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 久保文信, 生内良男. リン酸アルミニウム結合材の研究 第2報 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 系の加熱特性. 歯科材料・器械. 1991; 10: 754-762.
 - 14) 吉本文平. 鋳物工学. 技報堂; 1949: 148-149.
 - 15) 小林種雄. 燐酸アルミニウムについて—含水塩—. 窯協誌. 1963; 71: 115-120.
 - 16) 永井秀明, 牟田玲子, 永島聡子, 加藤昭夫. 硫酸イオン存在下でのアルミニウム塩水溶液からのアルミナ水和物の析出挙動と粒子の合体. 日化. 1993; 2: 170-176.
 - 17) 矢田光徳, 永井秀明, 加藤昭夫. 硫酸イオン存在下でのアルミニウム塩水溶液からの水酸化アルミニウムの初期析出挙動. 日化. 1993; 9: 1091-1095.
 - 18) 谷口泰造. 燐酸アルミニウムの結合不定形耐火材. セラミック. 1966; 1: 30-35.
-