フラックス法によるウォラストナイトの結晶成長

瀬戸口正広・坂本千秋

(大阪工業技術試験所)

39. Crystal Growth of Wollastonite from NaCl Flux

By

Masahiro SETOGUCHI and Chiaki SAKAMOTO

(Government Industrial Research Institute, Osaka)

Studies on crystal growth of wollastonite (β - CaSiO_3) were attempted by slow cooling from NaCl flux.

The solubility of CaSiO_3 in NaCl was very low with 0.09 wt% at 1010°C and 0.42 wt% at 1190°C. The mixtures consisting of the 2~3 wt% of synthetic wollastonite in NaCl of 20~45 g, in excess to its solubility, in the Pt crucible were soaked for 0~24 hours at 1080~1200°C and then cooled to about 800°C with a rate of 5°C per hour.

On crystal growth from above 1125°C, both crystals of pseudowollastonite (α - CaSiO_3) and wollastonite were obtained, the former was stable above 1125°C and the latter was stable below 1125°C.

The wollastonite crystals grown by a soaking at 1200°C for 24 hours were large in size and small by number, for they would have grown from only a few spontaneous nuclei on the upper wall of the crucible. For the soaking at 1150°C, it was found that they were small in size and large by number. These seemed to be formed from much nuclei from the unsolved residues which were excess to its solubility in the bottom of the crucible.

The wollastonite crystals, needle-shaped as large as 6 mm in length and 0.3 mm in diameter, were grown along b -axis and they took usually single crystal and sometimes twinned crystal.

[Received May 24, 1967]

1. 結 言

ウォラストナイト (β - CaSiO_3) の多結晶体は、誘電体損失が小さいので高周波絶縁材料¹⁾、あるいは活性化物質を添加して蛍・燐光体材料²⁾などの製造に関する研究が行なわれている。この場合、単結晶をえることができれば、これらの詳しい物理測定および結晶構造の解析などを行なうことができる。

ウォラストナイトは天然では接触変成岩中に、人工ではスラグやソーダ石灰ガラス中に長さ数 mm の単結晶として産する。しかし、これらは不純物を含有し、また、その分離が容易でないので、純粋な結晶をえるため、または結晶に必要な不純物を含有させるためには、人工的に育成しなければならない。

いっぽう、 CaSiO_3 の融点は 1540°C であるが、ウォラストナイトに変態があり 1125°C 以上では擬ウォラストナイト (α - CaSiO_3) が安定である。したがって、この転移点以下で安定なウォラストナイトの結晶は 1125°C 以下で成長させなければならない。さらに、一般に珪酸塩の熔融体は粘性が大であり、純粋組成の熔融体からは大きい単結晶をえることが困難である。したがって、ウォラストナイトの結晶成長を行なうには、フラックス法

が有利である。W.H. Grodkiewicz³⁾ らはフラックスとして PbO を使用しウォラストナイトの結晶成長を行ない、その結晶について簡単に報告している。この方法では目的の結晶であるウォラストナイトが酸溶解性であるため、フラックスと結晶の分離が難かしいと考えられる。

著者らは、NaCl などのアルカリおよびアルカリ土類の塩化物をフラックスとし、徐冷法によってウォラストナイトの結晶成長を計った。これらのフラックスは水溶性であるので、目的の成長した結晶との分離が容易である。実験の結果、直径 0.3 mm、長さ 6 mm に達する針状の単結晶を成長させることができたので、以下その成長法について報告する。

2. 実験方法

フラックス法によって結晶を成長させるには、まず、溶剤となる塩類を熔融し、これに目的とする結晶の成分、すなわち、出発原料を飽和するまで溶解させる。つぎに全体を徐冷して、目的の結晶を晶出させるのであるから、出発原料はもとよりフラックスの適性および温度の設定などが大切である。

2.1 出発原料の調製

出発原料は4種類使用したが、これらはつぎのように調製した。

① SiO_2 (石英) と CaCO_3 の等モル混合物

② $\alpha\text{-CaSiO}_3$

②については、①を白金坩堝中 1580°C で熔融した後、水中へ投入して急冷させ、その中から結晶質の部分のみをピンセットで選別したものである。

③ $\beta\text{-CaSiO}_3$

③は、まず、結晶質の $\alpha\text{-CaSiO}_3$ と同時に生成したガラス質部分 (CaSiO_3 からなる) との混合物を粉碎する。つぎに、これを 1050°C で24時間熱処理して転移させたものである。

④ 天然ウォラストナイト ($\beta\text{-CaSiO}_3$)

以上①から④までの出発原料は、いずれも瑪瑙乳鉢で充分粉碎混合した後使用した。これらの原料について、あらかじめX線回折によって調べた結果を図-1に示す。図から明らかなように、上記③の $\beta\text{-CaSiO}_3$ 中には未転移の $\alpha\text{-CaSiO}_3$ が少量含まれていた。

(1) $\alpha\text{-CaSiO}_3$, (2) Synthetic $\beta\text{-CaSiO}_3$, (3) Natural $\beta\text{-CaSiO}_3$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the starting materials for crystal growth of wollastonite.

2.2 フラックスとしての適性

フラックスは、出発原料と反応せず、これをよく溶解するが一方では成長した目的の結晶体との分離が容易で

なければならない。以上の適性を調べるために、アルカリおよびアルカリ土類の塩化物、すなわち、 NaCl , KCl , LiCl および CaCl_2 について、2.4項の結晶成長方法により検討した。

2.3 溶解度の測定方法

結晶成長を行なうには、まずフラックス中における目的の結晶成分の溶解度を知る必要がある。そこで、 NaCl のフラックス中でその溶解度を測定した。すなわち、50 cc の白金坩堝を使用し、45 g の NaCl に対し $\beta\text{-CaSiO}_3$ を約 1 g の割合で混合後、所定温度で5時間熔融を行なう。この操作によって溶質は充分溶解するが、溶解度以上の過剰の成分は坩堝の底に沈着する。ここで生じた上澄液の約 10 g を迅速に他の白金坩堝へ移した後、このものについて分析を行なった。すなわち、キレート滴定によって試料中の Ca のみを定量した後、これを CaSiO_3 に換算して溶解した溶質の量とした。なお、以上の操作は、横型環状電気炉を使用し、測定の温度誤差は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保った。

2.4 結晶の成長方法

後述する3.1項の結果から、20 g または 45 g の NaCl をフラックスとし、これに対して出発原料を2~3% (以下すべて重量%とする) 混合する。これらを30 cc または 50 cc の蓋付白金坩堝中へ投入し、空気流中で加熱した。試料は、まず $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ における所定の最高温度*まで、4~6時間かけて加熱された。つぎに、その温度で0~48時間の範囲の所要時間を一定温度に保った後、 5°C/hr の降温速度で約 800°C まで徐冷する。以上の操作によって結晶成長が行なわれた。なお、この間の炉温の温度変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ であった。最後に炉内の試料は約 800°C から放冷を行ない、温水によって試料中のフラックスを溶解し、分離された目的の結晶について、偏光顕微鏡観察およびX線回折実験に供した。

3. 結果

3.1 フラックスとしての適性および溶解度

フラックスとして実験に使用したアルカリおよびアルカリ土類塩化物中、 NaCl からは比較的大きな $\beta\text{-CaSiO}_3$ の結晶が成長した。 KCl については、その溶解度が小さいため成長した結晶は微晶である。 LiCl は次の式に示す反応が起り目的結晶はえられなかった。

* この場合の最高温度とは、右図のような温度プログラムにおける T_{max} として表明するように、試料を加熱して所定温度に達してから徐冷開始までの一定温度を指す。今後、しばしばこの言葉が使用されるので*印を付して最高温度*で表明することとする。

すなわち、

また、 CaCl_2 では $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が成長し、フラックスとして適当でない。

以上の結果からフラックスとして最も適当な NaCl を使用し、前記 2.3 項の溶解度測定方法によって CaSiO_3 の溶解度を求めた。図-2 にその溶解度曲線を示す。図から明らかなように、 1010°C では 0.09%、 1190°C では 0.42% となる。

Fig. 2. Solubility curve of CaSiO_3 in NaCl .

3.2 結晶の成長

すでに判明したように、この実験では溶解度が非常に小であるため、フラックスに溶解飽和されている溶質量のみでは有効な結晶の晶出は期待できない。したがって、溶解度より過剰であるが、フラックスに対して 2~3% の出発原料を使用して実験を行なった。えられた結果は表-1 に総括する。以下実験結果を説明する。

3.2.1 最高温度*の影響 試料を 1125°C 以下の最高温度*から徐冷すれば $\beta\text{-CaSiO}_3$ のみ成長し、 1125°C 以上の場合は、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ と $\beta\text{-CaSiO}_3$ の結晶が同時に成長する。すなわち、 1150°C からは $\beta\text{-CaSiO}_3$ の結晶が多数成長し、 1200°C からは、少数であるが大きい

結晶がえられた。これらえられた結晶組成を詳しく知るため X 線回折により調べた。結果は図-3 に示す。 1125°C 以上では、最高温度*の増加につれて $\beta\text{-CaSiO}_3$ が減少し、 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ が増加する。最高温度* 1200°C 、24 時間の保持では X 線的には $\beta\text{-CaSiO}_3$ は見られない。しかし 1300°C の最高温度*では、 $\beta\text{-CaSiO}_3$ の回折図のみえられた。このえられたものを顕微鏡観察に供した結果、球状を呈した $\beta\text{-CaSiO}_3$ の微結晶の集合体が認められた。また、微結晶の間にはガラス相が観察され

Diffraction angle (2θ , $\text{CuK}\alpha$)
α: pseudowollastonite, β: wollastonite

(1) Exp. 6. (2) Exp. 8. (3) Exp. 10. (4) Exp. 11.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products in the bottom of the crucible.

Table 1. Summary of Crystal Growth of Wollastonite in the System $\text{NaCl}\text{-CaSiO}_3$.

Exp. No.	Composition		Soaking		Cooling rate ($^\circ\text{C/hr}$)	Quenching temp. ($^\circ\text{C}$)	Result*		Crystal size**	
	CaSiO_3	(g)	NaCl (g)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)		α-CS	β-CS	Length (mm)	Diameter (mm)
1	$\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$	0.5	20	1000	24	5	—	—	—	—
2		0.5	20	1200	24	5	+++	+	1.4	0.05
3		0.6	20	1230	1	5	—	—	—	—
4	$\alpha\text{-CaSiO}_3$	0.8	45	1150	2	5	++	+++	5.4	0.3
5	Synthetic	0.8	40	1090	24	5	—	+++	6.0	0.15
6		0.8	45	1150	2	5	+	++++	4.4	0.2
7	Natural	1.0	45	1080	48	5	—	++	5.0	0.15
8		0.4	20	1200	0	5	+++	++	5.0	0.2
9		0.4	20	1200	24	5	++++	+	6.0	0.3
10		1.0	45	1200	24	5	++++	+	5.5	0.3
11	$\beta\text{-CaSiO}_3$	0.4	20	1300	2	5	—	—	—	—
12		0.4	20	1100°C constant temp. (110 hrs)			—	+	0.2	0.03

* Relative proportions of wollastonite (β-CS) and pseudowollastonite (α-CS) crystals in the products.

** Crystal size of wollastonite.

た。なお、以上述べた結果の理由については、4 の考察の項で述べる。

3.2.2 出発原料の影響 前記 2.1 項で出発原料の調製法について説明したが、実験の結果 ①～④ の出発原料中で、③および④の β -CaSiO₃ は β -CaSiO₃ の結晶の成長が最もよく、また①の SiO₂ と CaCO₃ の等モル混合物および④では α -CaSiO₃ の結晶が多数成長する傾向にある。

3.2.3 白金坩堝中における結晶の晶出状況 結晶の晶出状況は、図-4 の模型図からわかるように、坩堝の上部の壁に β -CaSiO₃ の大きい結晶が成長する。これは自然発生的にできた核から成長したものと考えられる。また、坩堝の底部には未溶解の粉末、または α -CaSiO₃ および β -CaSiO₃ などの比較的小さい結晶からなる集合体が沈澱する。

A—large needle-shaped wollastonite crystals.
B—small wollastonite and pseudowollastonite crystals.
S—NaCl+CaSiO₃ solution.

Fig. 4. Schematic arrangement of grown CaSiO₃ crystals in the crucible.

3.3 成長した結晶の観察

3.3.1 β -CaSiO₃ 結晶 えられた β -CaSiO₃ の結晶を図-5に示す。図からわかるように、結晶の表面は伸長方向に粗雑な条線を有し、針状を呈する。この結晶について、X線振動写真(図-6)をとって調べた結果、成長方向は *b* 軸方向であることがわかった。その他格子常数は、三斜晶系の β -CaSiO₃ の従来のデータと一致した⁴⁾。図-7に示すように、双晶もまれに成長する。

Fig. 5. Single crystal of wollastonite grown from NaCl flux by slow cooling at a rate of 5°C/hr after soaking at 1200°C for 24 hours.

成長した多数の結晶の中から比較的大きいものを、5～6個えらび、直径と長さを実測して平均の大きさを求め最高温度*との関係を図-8にあらわした。この図および図-9～10から明らかなように、長さについては最

高温度*の高低に関係なく 5～6 mm とほぼ一定している。しかし直径については、1080°C で約 0.1 mm、1200°C では約 0.3 mm と順次大きくなる傾向にある。

Fig. 6. X-ray oscillation photograph pattern of wollastonite.

Fig. 7. Twinned wollastonite crystal.

Fig. 8. Crystal size of wollastonite vs. soaking temperature.

Fig. 9. Single crystal of wollastonite grown from NaCl flux by slow cooling at a rate of 5°C/hr after soaking at 1080°C for 48 hours.

Fig. 10. Single crystal of wollastonite grown from NaCl flux by slow cooling at a rate of 5°C/hr after soaking at 1200°C for 24 hours.

3.3.2 α -CaSiO₃ 結晶 α -CaSiO₃ 結晶は、図—11 から明らかなように六角板状を示す。大きさについては、最高温度*が 1150°C で直径 0.1 mm, 1200°C では 0.2 mm であった。

Fig. 11. Pseudowollastonite crystal grown from NaCl flux by slow cooling at a rate of 5°C/hr after soaking at 1200°C for 24 hours.

4. 考 察

最高温度*が 1125°C 以上の結晶成長の場合、徐冷中通過しなければならない $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の転移点 1125°C における CaSiO₃ の溶解度は 0.24% で、これは最高温度*のちがいはあっても、等しいはずである。したがって、 β -CaSiO₃ の結晶成長に関しては、最高温度*による差は少ないと考えられる。しかし、実際には最高温度*のちがいは結晶の収量、大きさなどに相当影響を及ぼしている。この原因を結晶核発生の多少によるものと推定して、出発原料を β -CaSiO₃ として、つぎのように考察した。すなわち、

(a) 最高温度*が 1150°C の場合

1150°C では α -CaSiO₃ が安定なはずである。しかし、① 1125°C における $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移は遅い転移に属する⁵⁾。また② 1150°C では転移点 1125°C との差は $\Delta T_1 = 1150 - 1125 = 25^\circ\text{C}$ で小さい。以上 ①、② の理由から $\beta \rightarrow \alpha$ の転移は充分でない。しかも、ここで転移した部分も結晶子が小さいため転移点以下では容易に β へ戻る。結局、過剰成分である沈澱物は 1125°C 以下では大部分 β -CaSiO₃ として存在するので、これが多数の核となって結晶が多数成長する。したがって、えられた個々の結晶粒は比較的小さいものとなる。

(b) 最高温度*が 1200°C の場合

この場合は、転移点との差は $\Delta T_2 = 1200 - 1125 = 75^\circ\text{C}$ で大きいので、 $\beta \rightarrow \alpha$ の転移も充分に行なわれ、また、徐冷に際しても 1125°C までの間に α -CaSiO₃ の結晶成長が進み、安定になるため、 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移はおこらず、室温まで持ちこされる。したがって、この場合は沈澱物中には β -CaSiO₃ の結晶核は存在しない。事実、実験においても、沈澱物中には β -CaSiO₃ の結晶は成

長しなくて、坩堝上部の壁へ自然発生的に生じた少数の核から成長したと思われる少数の大きい結晶だけがえられた。また上記考察の裏付けとして、つぎの事実とも一致する。すなわち、実験でえられた α -CaSiO₃ は β -CaSiO₃ はそれぞれ独立した個々の結晶粒として存在していた。また出発原料として α -CaSiO₃ を使用し最高温度*が 1150°C の場合と、 β -CaSiO₃ を使用し最高温度*が 1200°C の場合とではほぼ同様の結果がえられている。

(c) 最高温度*が 1300°C の場合

高温のため CaSiO₃ は一部分が NaCl と反応してガラスとなる。これが α -CaSiO₃ の結晶成長を妨げ、微結晶のみであるので、徐冷によって β -CaSiO₃ に転移したものと考えられる。この反応は 1230°C 以上でいじめるしい。

5. 結 論

アルカリおよびアルカリ土類の塩化物をフラックスとして、徐冷法によりウォラストナイトの結晶成長を試みたところ、つぎのような結果がえられた。

(1) ウォラストナイトの単結晶を成長させるには、①フラックスとしては、アルカリ-アルカリ土類の塩化物中で NaCl が適当であり、②出発原料には合成した β -CaSiO₃ の使用が最適である。また、③フラックスとして NaCl を使用した場合には、1080°~1200°C の範囲における最高温度*から徐冷する必要があった。

(2) NaCl のフラックス中における CaSiO₃ の溶解度は、1010°C で 0.09%、1190°C で 0.42% と極めて小さい。したがって、溶解度よりも過剰であるが、フラックスにたいして 2~3% の出発原料を使用して実験を行なう必要があった。

(3) 1200°C の最高温度*から徐冷すれば、自然発生的に生じた核から大型結晶が、また、1150°C からの徐冷では過剰の成分である沈澱物を核として多数の結晶が成長した。

(4) 成長したウォラストナイトは、 b 軸方向に成長し、針状を呈した単結晶で、まれには双晶も成長する。また、結晶の長さについては最高温度*の高低に関係なく 5~6 mm と一定であるが、直径は 1080°C で約 0.1 mm, 1200°C で約 0.3 mm と最高温度*が高くなるにつれて大きくなる。

文 献

- 1) 上井, 福井, 西村, 第3回窯業基礎討論会講演集 p. 30 (1965); 吉木文平, 鉱物工学, 技報堂 p. 496 (1959).
- 2) H.C. Froelich, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 101 (1948).
- 3) W.H. Grodkiewicz, L.G. Van Viter, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 356 (1963).
- 4) 高橋, 渡辺, 第14回応用物理学関係連合講演会合同講演予稿集 p. 276 (1967).
- 5) 桐山, 無機構造化学 (III), 共立全書 p. 137 (1963).

(5/24/1967 受付)