論文・Paper

融液の一方方向凝固による配向性 β -スポジュメン多結晶体の製造

有岡雅行・小久保 正・田代 仁

(京都大学 化学研究所)

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 0.01 (\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$ 組成 (モル比) の融液を, 高周波誘導加熱方式による温度こう配付き徐冷炉により, $60^\circ \sim 140^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度こう配下で $0.7 \sim 17 \text{ mm/h}$ の速度で一方方向に凝固した. その結果, 直径 $410 \sim 750 \mu\text{m}$ の柱状の β -スポジュメン結晶が, その $\langle 110 \rangle$ 方向を試料底面に垂直にして析出した. 気孔率 $0.9 \sim 4.8\%$ の多結晶体が得られた. 柱状晶の径は, 凝固速度が大きいほど小さく, また, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の添加により小さくなった. 結晶の配向性は, 温度こう配と凝固速度の比が $10^\circ\text{C} \cdot \text{h}/\text{mm}^2$ 以上の場合には, ほとんど完全であったが, その比が $3.5^\circ\text{C} \cdot \text{h}/\text{mm}^2$ 以下の場合にはやや悪かった. 凝固試料の気孔率は凝固速度が 1.7 mm/h 以下の場合に低く, また, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の添加により低くなった.

得られた多結晶体は凝固進行方向では $-(23 \sim 25) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の, それに垂直な方向では $-(4 \sim 8) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ (いずれも $20^\circ \sim 500^\circ\text{C}$ の温度域において) の, 異方性の熱膨張係数を示した. 凝固進行方向の熱膨張係数は, 試料中の β -スポジュメン結晶の a 軸方向のそれにほぼ等しかった.

(1979 年 6 月 7 日受付)

Fabrication of Oriented β -Spodumene Ceramics by Unidirectional Solidification of Their Melts

Masayuki ARIOKA, Tadashi KOKUBO and Megumi TASHIRO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji-shi 611)

Melts of the compositions of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 0.01 (\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$ in mole ratio were unidirectionally solidified at rates of $0.7 \sim 17 \text{ mm/h}$ under thermal gradients of $60^\circ \sim 140^\circ\text{C}/\text{cm}$ in an induction furnace with a graphite susceptor. The ingots obtained were composed of columnar β -spodumene crystals $410 \sim 750 \mu\text{m}$ in diameter, which were oriented with their $\langle 110 \rangle$ direction parallel to the solidification direction. Highly oriented microstructures were obtained in the ingots when the ratio of the thermal gradient to the solidification rate was larger than $10^\circ\text{C} \cdot \text{h}/\text{mm}^2$. The diameter of the columnar crystals decreased with increasing solidification rate. It also decreased when the $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ was added. The porosities of the ingots were $0.9 \sim 4.8\%$. It was low when the solidification rate was lower than 1.7 mm/h and the $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ was added. The ingots obtained showed anisotropic thermal expansions; the thermal expansion coefficients in the directions parallel and perpendicular to their solidification directions were $-(23 \sim 25) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ and $-(4 \sim 8) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, respectively, in the range of $20^\circ \sim 500^\circ\text{C}$.

[Received June 7, 1979]

Key-words : β -Spodumene, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, Oriented ceramics, Unidirectional solidification, Thermal expansion, Thermal gradient furnace

1. 緒 言

著者らは, 先に粒度の高い一致溶融組成の融液から, 一方方向凝固法により, ち密な配向性酸化物多結晶体を製造する基礎的条件を明らかにすることを目的とし, 比較

的融点の低い (1033°C) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成について, 融液の凝固方法を検討し, 更に融液の凝固条件と, 凝固物の微細構造の関係, 及び凝固物の微細構造と熱的, 機械的性質の関係などを明らかにした^{1)~5)}.

本研究では、上記と同じ目的で、比較的融点の高い $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成について融液の一方向凝固法を検討し、更に融液の凝固条件と凝固物の微細構造の関係、及び凝固物の微細構造と熱膨張の関係を追究した。相平衡図⁶⁾によれば $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成は 1430°C に融点を有し、これ以下の温度では 485°C まで β -スポジューメン結晶を安定相とし、 485°C 以下の温度では室温に至るまで、 α -スポジューメン結晶を安定相とする。このうち β -スポジューメン結晶は正方晶系に属し⁷⁾、 c 軸方向では正の、 a 軸方向では負の熱膨張係数を示す特徴を有する⁸⁾ので、この結晶を析出した配向性多結晶体も熱膨張の異方性を示すと期待される。

2. 実験

2.1 融液の一方向凝固

実験組成には、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (モル比) 組成、及びこの組成 100 モルに対し $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (モル比) を 1 モル添加した組成 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 0.01 (\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$) を選んだ。

まず融液の一方向凝固に用いる出発物質を次のようにして調製した。化学薬品の Li_2CO_3 、 Al_2O_3 及び SiO_2 を 1 : 1 : 4 のモル比で混合し、約 400 g のバッチを調製した。このバッチを容量 150 ml の Pt 10% Rh のつぼに入れ SiC 電気炉中で 1550°C で 3 時間熔融した後水中に投入して、いったん粒状のガラスにした。このガラス粒子を 100 メッシュ以下の粒度に粉碎した後、再び上記のつぼに入れ、 1200°C まで 300°C/h の速度で加熱し、 1200°C で 12 時間保持して、 β -スポジューメン結晶粉末に変えた。この粉末を更に 200 メッシュ以下の粒度に粉碎し、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成の融液の一方向凝固に用いる出発物質とした。

一方化学薬品の Li_2CO_3 と B_2O_3 を 1 : 2 のモル比で混合して約 100 g のバッチを調製し、これを上記と同じつぼに入れ SiC 電気炉中で 1100°C で 1 時間熔融した後、電流を切った炉の中で自然に冷却させ、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の集合体を作った。これを 200 メッシュ以下の粒度に粉碎して、上記の β -スポジューメン粉末に混ぜ、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 0.01 (\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$ 組成の融液の一方向凝固に用いる出発物質とした。

これらの出発物質を、図 1 の高周波誘導加熱式温度こう配付き徐冷炉に入れ、融液の一方向凝固を次のようにして行った。

図 1 の水冷銅箱の上にアルミナ磁器製の円板 (日本化学陶業製, SSA-M, 直径 60 mm, 厚さは 4.5~10 mm で、設定する温度こう配に応じて変えた) を置き、その上に別の高純度アルミナ磁器製の管 (日本化学陶業製, SSA-S, 内径 35 mm, 高さ 30 mm, 肉厚 3.5 mm) を立て、その中に上記の出発物質を詰め、同じアルミナ磁器

Fig. 1. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ melts.

a : Vacuum gauge, b : Vacuum pump, c : Iron end plate, d : Thermocouple, e : SiO_2 glass tube, f : Refractory, g : Graphite susceptor, h : Induction coil, i : Al_2O_3 tube, j : Sample, k : Al_2O_3 plate, l : Water-cooled copper jacket, m : N_2 gas.

製のふたをした。このように試料容器に、底面が平たんで、底板と側壁が離れるものを用いたのは、試料の水平面内の温度分布を均一にし、凝固後の試料を容器から取り出しやすくするためである。この試料容器の上に、発熱体となる黒鉛のつぼ (日本カーボン製 EG 36, 内径 47 mm, 深さ 45 mm, 側壁の肉厚 6 mm, 底 (使用時には天井になる) の肉厚 20 mm) を逆様にしてかぶせ、その周りを耐火断熱材 (側壁の肉厚 10 mm, 天井の肉厚 100 mm) で覆った。黒鉛のつぼ及び耐火断熱材の厚さは、上下方向に大きい温度こう配をつけるために、天井で特に大きくした。

以上の全体をシリカガラス管 (内径 95 mm, 長さ 500 mm, 肉厚 4 mm) の中に入れ、内部を排気した後、1 気圧強の N_2 ガスで満たした。この後、黒鉛のつぼの上部約 4/5 を囲む位置で、シリカガラス管の外に巻いた高周波誘導コイル (内径 110 mm, 長さ 70 mm, 巻数 11)

に通電し、黒鉛のつぼを発熱させ、試料を加熱した。高周波発振器には周波数 300 kHz、出力 10 kW のもの（富士電波工業製、FRT-10 M 型）を用いた。試料の温度は、試料容器のふたの真上及び底板の表面の位置で、高純度アルミナ磁器（日本化学陶業製 SSA-S）の保護管に入れ、アースをつけた Pt 6 Rh-Pt 30 Rh 熱電対により測定した。上部の熱電対については、高温の還元性ふん囲気下における劣下を防ぐために、保護管を二重にした。加熱は、試料容器の底板の厚さが 10, 6 及び 4.5 mm の時、それに応じ、ふたの上の温度が、それぞれ 1540°, 1600° 及び 1660°C になるように行った。この加熱により、出発物質は、底に近い約 3 mm の部分だけを残し、それより上の部分は完全に溶融した。気泡のない均質な融液を得るために、このまま 10 時間保持し、その後、ふたの上の温度を上記の温度から 10° あるいは 100°C/h の速度で降下させ、下に残っていた出発物質を種子結晶として、融液を下から上に向け一方に凝固させた。

これらの凝固の際の融液の平均凝固速度及び融液中の平均温度こう配は次のように求めた。一例として、試料容器の底板の厚さを 6 mm とし、ふたの上の温度を 1600°C に上げた後 10°C/h の速度で降下させた場合について記す。

Fig. 2. Longitudinal sections of specimens taken out of the furnace in the middle of solidification.
a: When the temperature at the top of lid was lowered down to 1500°C from 1600°C.
b: When the temperature at the top of lid was lowered down to 1460°C from 1600°C.

Table 1. Composition, solidification condition and microstructure of ingots.

Specimen	Composition	Thick. of bottom plate, mm	Max. temp. at top of lid, °C	Cooling rate, °C/h	Solidification rate (R), mm/h	Temp. gradient (G), °C/cm	G/R, °C/mm ²	Diameter of crystal, µm	Total porosity, %
LAS-1	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂	10	1540	100	17	60	0.4	650	4.8
LAS-2	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂	10	1540	10	1.7	60	3.5	750	1.7
LAS-3	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂	6	1600	100	10	100	1	520	3.6
LAS-4	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂	6	1600	10	1.0	100	10	600	1.3
LAS-5	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂	4.5	1660	10	0.7	140	20	590	1.2
LAS-LB	Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·45SiO ₂ + 0.01(Li ₂ O·2B ₂ O ₃)	6	1600	10	1.0	100	10	410	0.9

まず、上記の融液凝固実験において、ふたの上の温度が 1600°C から 1500°C まで降下した時に、炉の電源を切り、試料を炉外に取り出した。次に同様の実験において今度はふたの上の温度が 1460°C まで降下した時に、試料を炉外に取り出した。これら両試料を底面に垂直に切断して、それぞれの試料について、上記の時点までに凝固した距離を調べた。両試料の切断面の写真を図 2 に示す。写真上で、試料底面の白い部分は溶融しなかった出発物質、中間の灰色の部分は、融液が上記の時点までに凝固した部分、上部の黒い部分は上記の時点までに凝固しなかった融液が急冷されてガラス化した部分である。これらの切断面の観察から、融液が上記の時点までに凝固した距離は、それぞれ 10 及び 14 mm であることが分った。ふたの上の温度が 1600°C から 1500°C 及び 1460°C まで降下するのに要した時間はそれぞれ 10 時間及び 14 時間である。そこで、上記それぞれの試料について、凝固距離を凝固に要した時間で除して、平均凝固速度を求めると、それらはともに 1 mm/h となった。両試料の平均凝固速度が一致したことは、融液の凝固速度が、試料の高さによってあまり変化しないことを示しているの、試料全体の平均凝固速度も 1 mm/h であると考えた。

融液の温度が、上下方向に一定の温度こう配 G を保ったまま一定速度 c で降下する場合には、融点の位置が c/G で与えられる速度 R で上方へ移動するので、融液の凝固も R の速度で進行する。したがってこのような場合には、融液中の平均温度こう配 G は、 c/R で与えられる。上記の実験において、ふたの上の温度が 1600°C から 10°C/h の速度で降下した際、試料容器底板の表面の位置に設置した熱電対の温度は、850°C から、同じくほぼ 10°C/h の速度で降下した。したがって試料の温度は、上下方向に一定の温度こう配を保ったまま、ほぼ 10°C/h の一定の速度で降下したと推定される。そこで、この温度降下速度を、上記の平均凝固速度で除して、上記の実験の際の融液中の平均温度こう配を求めると、それは 100°C/cm となった。

本実験で用いた種々の実験条件のそれぞれの場合について、上記と同様にして求めた融液の平均凝固速度及び融液中の平均温度こう配を表 1 にまとめて示す。

2.2 凝固試料の微細構造の観察

上記の実験の結果、表 1 の実験条件下ではいずれの場合も、多数の柱状晶が底面に垂直に並んだ灰白色の凝固試料が得られた。凝固試料がやや黒みを帯びたのは、発熱体の黒鉛が何らか

の形で混入したためと考えられる。これらの凝固試料の微細構造を更に詳しく調べるために以下の実験を行った。

2.2.1 顕微鏡観察

各凝固試料を、底面の中心付近で底面に垂直に切断し、また種子結晶層表面から 8~10 mm の距離のところで底面に平行に切断しともに厚さ約 2 mm の板状試料を切り出し、これらを研削して厚さ約 0.5 mm の薄片とした後、その微細構造を偏光顕微鏡下で観察した。

凝固試料 LAS-3 及び LAS-4 の顕微鏡写真を図 3 に示す。柱状晶は、いずれの試料中においても、図 3(a) 及び (c) 上に見られるようにセルラーデンドライト状の構造を示し、その断面は図 3 (b) 及び (d) 上に見られるように不規則な外形を呈していた。

Fig. 3. Optical micrographs of LAS-3 and LAS-4 ingots.

a and b : Longitudinal and transverse sections of LAS-3.

c and d : Longitudinal and transverse sections of LAS-4.

→ : Direction of solidification.

底面に平行な薄片の写真上で、単位面積内に観察される柱状晶の数を調べ、それから柱状晶の平均直径を前報と同様にして算出した。その結果、柱状晶の径は、表 1 に示したように、試料によってやや異なるが、410~750 μm の範囲にあった。

図 3 (b) 上の黒い円は写真面に垂直に伸びた円柱状気孔の断面であり、これらの円柱状気孔は表 1 の試料の内、LAS-1 及び LAS-3 のみに見いだされた。

2.2.2 X線回折分析

各凝固試料の種子結晶層表面から 8~13 mm の距離の部分から 5×5×5 mm の大きさの立方体を切り出し、これを 200 メッシュ以下の粒度に粉砕して粉末 X 線回折分析を行い、析出結晶相を同定した。凝固試料 LAS-3 の粉末 X 線回折図を図 4 (a) に示す。他の凝固試料もこれと同様の粉末 X 線回折図を示した。観察された X 線回折ピークは、いずれも正方晶系の β -スポジューメン結晶によるものであり、他の結晶相はもちろん、ガラス相も検出されなかった。粉末回折図から求めた β -スポジューメン結晶の格子定数は $a=7.56 \text{ \AA}$, $c=9.16 \text{ \AA}$ であった。

次に β -スポジューメン結晶の配向性を調べるために、各凝固試料を種子結晶層表面から 10 mm の距離のところで底面に平行に切断し、その切断面の X 線回折分析を行った。凝固試料 LAS-3 及び LAS-4 の X 線回折図を図 4 (b) 及び (c) に示す。凝固試料 LAS-1 及び LAS-2 の回折図は LAS-3 のそれ (図 4 (b)) と同様で、これらはいずれも β -スポジューメン結晶の回折ピークを数本示した。これに対し、凝固試料、LAS-5 及び LAS-LB の回折図は LAS-4 のそれ (図 4 (c)) と同様で、

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of powdered LAS-3 ingot (a) and transverse sections of LAS-3 (b) and LAS-4 (c) ingots. All peaks are attributed to β -spodumene.

これらはいずれも β -スポジューメン結晶の (110) 及び (220) 回折ピークのみを示した。

2.3 凝固試料の気孔率の測定

各凝固試料の種子結晶層表面から 6~14 mm の距離の部分から $10 \times 10 \times 8$ mm の大きさの試料を切り出し、アルキメデス法により、そのかさ密度を測定した。その後、この試料を 200 メッシュ以下の粒度に粉碎し、比重びん法により真密度を測定した。浸漬液には、いずれの場合も化学試薬特級のトルエンを用い、その密度は上記実験の前後に浮きばかり比重計により測定した。こうして得られたかさ密度と真密度より、各凝固試料の真気孔率を算出した。その結果を表 1 の右端欄に示す。真気孔率は試料により異なり 0.9~4.8% であった。

2.4 凝固試料の熱膨張の測定

各凝固試料の種子結晶層表面から 6~14 mm の距離の部分から、底面に平行な方向、及びそれに垂直な方向に長い $5 \times 5 \times 8$ mm の棒状試料を切り出し、それぞれの長い方向について、室温から 950°C までの温度域の熱膨張を押棒式熱膨張計 (島津製作所製 DT-30) により 5°C/min の昇温速度で測定した。

比較のため、無秩序な結晶粒子からなる β -スポジューメン結晶焼結体についても、その熱膨張を上記と同様の方法で測定した。無秩序な結晶粒子からなる β -スポジューメン結晶焼結体は、2.1 節に記した β -スポジューメン結晶粉末を 50 kg/cm² の圧力下で直径 20 mm、厚さ 10 mm の円板状に成形し、これを室温から 1200°C まで 300°C/h の速度で加熱し、1200°C で 24 時間保持する

Fig. 5. Thermal expansion of LAS-2(a), (b), LAS-4 (c), (d) and LAS-LB (e), (f) ingots, sintered β -spodumene polycrystals (g) and β -spodumene single crystal (h), (i).

a, c and e: Perpendicular to bottom (Parallel to solidification direction).

b, d and f: Parallel to bottom (Perpendicular to solidification direction).

h: a-axis, i: c-axis.

ことにより調製し、熱膨張の測定には、これから切り出した $5 \times 5 \times 8$ mm の大きさの棒状試料を用いた。

一方、凝固試料中の β -スポジューメン結晶自身の各結晶学的軸方向の熱膨張を、凝固試料 LAS-3 の粉末を試料とし、室温から 950°C の温度域で高温 X 線回折法により測定した。

凝固試料 LAS-2, LAS-4 及び LAS-LB, β -スポジューメン結晶焼結体及び β -スポジューメン単結晶の熱膨張測定結果を図 5 に示す。図 5 より明らかなように、凝固試料の熱膨張は、試料底面に平行な方向と、それに垂直な方向の間でかなり異なっていた。

3. 考 察

上記の実験結果より、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ を主成分とする融液を、表 1 の条件下で一方凝固すると、いずれの場合も、配向した β -スポジューメン柱状晶からなる密な多結晶体が得られ、その多結晶体は熱膨張の異方性を示すことが明らかになった。次に融液の凝固条件と凝固試料の微細構造の関係、及び凝固試料の微細構造と熱膨張の関係を考察する。

3.1 凝固条件と微細構造

2.2.1 項の顕微鏡観察によれば、表 1 の凝固条件下では、いずれの場合も β -スポジューメン結晶がセルラードロイト状で成長したことが明らかである。このことは、表 1 の温度こう配 G と、凝固速度 R の下では、その比 G/R が小さすぎ、凝固の過程で結晶前面の融液中に過冷却が生じたことを示すものである⁹⁾。

一方、2.2.2 項の X 線回折分析の結果によれば、凝固試料中の β -スポジューメン結晶の配向性は G/R により変化することが分る。すなわち同結果は、 G/R が 10°C·h/mm² 以上の凝固試料 LAS-4, LAS-5 及び LAS-LB 中においては β -スポジューメン結晶が、その $\langle 110 \rangle$ 方向を試料底面にほとんど垂直にして並んでいるが、 G/R が 3.5°C·h/mm² 以下のその他の凝固試料中においては同結晶がそれほどよく配向していないことを示している。このように結晶の配向性が G/R により変化した原因は、上記の凝固過程に基づくと、次のように説明できる。

一般に結晶はその結晶特有の成長しやすい方向 (優先方向) を持っている。種子結晶が多数存在する場合には、種子結晶から成長した結晶の内、優先方向を温度こう配方向と別の方向に向けた結晶は間もなく隣の結晶にぶつかって成長を止め、優先方向を温度こう配方向に向けた結晶だけが成長を続ける¹⁰⁾。 G/R が大きい場合には、種子結晶前面の融液中に過冷却が生じて、その程度があまり大きくないので、そこに新しい結晶核が生じることがない。したがって、種子結晶から優先方向を温度こう配方向に向けて成長してきた結晶は、別の結晶に妨げられることなく成長を続け、配向度の高い多結晶体

が得られる。しかし G/R が小さい場合には、結晶前面に生じる過冷却の程度が大きいので、そこに新しい結晶核が生じ¹¹⁾、それから成長した結晶が、種子結晶から成長してきた結晶の成長を妨害する。その結果、得られる多結晶体の配向度は低下する。

これらの凝固試料中の β -スポジュメン柱状晶の径は、表1に示すように、組成が同じで、温度こう配が一定の場合には、凝固速度が大きいほど小さく、また温度こう配、凝固速度とも一定の場合には、第3成分添加により小さくなった。この傾向は、先に報告した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の場合^{11,12)}と同じであるが、その原因の詳細は現在のところ明らかでない。

凝固試料の気孔率は、表1に示すように、凝固速度が 10 mm/h 以上で大きい場合には 3% 以上で大きく、凝固速度が 1.7 mm/h 以下で小さい場合には、1~2% で小さかった。凝固速度が 10 mm/h 以上の凝固試料 LAS-1 及び LAS-3 中には、2.2.1 項に記したように、円柱状気孔が観察されたので、その存在がこれらの試料の気孔率を大きくした原因であると考えられる。そして、これらの円柱状気孔は、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の凝固速度の大きい場合²⁾と同様に、凝固の途中で発生した気泡が凝固物中に捕そくされて形成されたものと考えられる。

一方凝固速度が 1.7 mm/h 以下で小さい凝固試料 LAS-2, LAS-4, LAS-5 及び LAS-LB 中には円柱状気孔が観察されなかった。これらの試料の気孔率が小さい原因は理解できる。しかし、それでもなおこれらの凝固試料は 1~2% の気孔率を示した。その原因は次に記すように $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の凝固速度の小さい場合²⁾と同様に、柱状晶間に微小なき裂が存在するためと考えられる。先にも記したように、これらの凝固試料中では多くの β -スポジュメン結晶がその $\langle 110 \rangle$ 方向を試料底面に垂直にして並んでいる。したがって試料底面に水平な面内には、同結晶の $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向が無秩序に存在していると考えられる。 $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向の熱膨張は、それぞれ同結晶の c 軸及び a 軸方向の熱膨張に等しく、それらは図5より明らかなように、互いに著しく異なるので、凝固試料が凝固温度から冷却される際には、柱状晶境界に大きい熱応力が生じ、き裂が発生しやすいと考えられる。ただし、上記の試料中 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成に少量の $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した凝固試料 LAS-LB の気孔率は、0.9% で、その他の凝固試料の気孔率に比べ低かった。これは、この場合には、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成に B_2O_3 を添加した場合¹²⁾と同様に、柱状晶間にガラス相が形成され、それが粘性流動により熱応力を緩和し、き裂の発生を抑制したことによると考えられる。ガラス相の存在は、2.2.2 項の粉末X線回折分析によっては確認されなかったが、図5の凝固試料 LAS-LB の底面に平行な方向の熱膨張曲線の上には、

900°C 付近に、ガラス相の存在によると考えられる軟化変形が認められる。

3.2 微細構造と熱膨張

上記の実験で得られた凝固試料及び β -スポジュメン焼結体の熱膨張は、図5より明らかなように、低温域と高温域でやや異なる。そこで、これらの試料の平均熱膨張係数を、室温から 500°C までと 500°C から 900°C までの二つの温度域に分けて求めると表2のようになった。凝固試料中に析出した β -スポジュメン結晶自身の熱膨張については、低温域と高温域の間で差があるかどうかははっきりしないので、室温から 900°C までの平均熱膨張係数を求めた。これらの値も表2に示す。

図5及び表2より、凝固試料の底面に垂直な方向（凝固進行方向）の低温域の熱膨張係数は $-(23 \sim 25) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ で凝固試料中の β -スポジュメン結晶自身の a 軸方向の熱膨張係数 $-25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ にほぼ一致することが分る。これは、これらの凝固試料中では、 β -スポジュメン結晶がその $\langle 110 \rangle$ 方向を底面に垂直にして並び、その方向の熱膨張係数が同結晶の a 軸方向のそれに等しいことから生じるものと考えられる。図5に示した凝固試料中、LAS-2 の底面に垂直な方向の熱膨張係数だけが β -スポジュメン結晶自身の a 軸方向のそれよりややずれるのは、これらの試料中、LAS-2 の β -スポジュメン結晶の配向度だけがやや低いことに対応している。

凝固試料の底面に平行な方向（凝固進行方向に垂直な方向）の低温域の熱膨張係数は図5及び表2より明らかなように、 $-(4 \sim 8) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ で、凝固試料中に析出した β -スポジュメン結晶自身の a 軸方向の熱膨張係数と c 軸方向のその中間の値になる。このことは、凝固試料の底面に平行な面内には、 β -スポジュメン結晶の $\langle 110 \rangle$

Table 2. Thermal expansion coefficient, α , of LAS-2, LAS-4, LAS-LB ingots, sintered β -spodumene polycrystal and β -spodumene single crystal.

Specimen		$\alpha \times 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	
		room temp. - 500°C	500°C - 900°C
LAS-2 ingot	$\perp$	-23	-12
	//	-8	+8
LAS-4 ingot	$\perp$	-25	-18
	//	-4	+10
LAS-LB ingot	$\perp$	-24	-17
	//	-4	+11
Sintered β -spodumene polycrystal		-11	0
β -spodumene single crystal			
	a-axis	-25	
	c-axis	+35	

//: Parallel to bottom (Perpendicular to solidification direction).

$\perp$: Perpendicular to bottom (Parallel to solidification direction).

方向と〈001〉方向が無秩序に存在し、これらの方向の熱膨張係数が、それぞれ同結晶の a 軸方向及び c 軸方向の熱膨張係数に等しいことから理解できる。

凝固試料の熱膨張係数が、低温域から高温域にかけてやや増加する原因の詳細は不明であるが、一つの原因は、 β -スポジュメン結晶自身の熱膨張係数がそのように変化するためであると考えられる。Ostertag ら⁸⁾が、先に、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ 組成 ($4 \leq n \leq 9$) の β -スポジュメン結晶の熱膨張を詳しく調べた結果によれば、これらの組成の結晶の a 軸方向の熱膨張係数は温度が上がるにつれやや増加する。本研究の凝固試料に析出した β -スポジュメン結晶の格子定数及び熱膨張係数はともに次に示すように Ostertag ら⁸⁾が報告した上記結晶の値と異なっている。前者は後者といくらか異なる組成を有するであろうが、前者の熱膨張係数が、後者のそれとよく似た温度依存性を示すことはあり得るであろう。すなわち、凝固試料中の β -スポジュメン結晶の場合には、室温における格子定数が $a=7.56 \text{ \AA}$, $c=9.16 \text{ \AA}$, 熱膨張係数が a 軸方向において $-25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, c 軸方向において $+35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であるのに対し、Ostertag ら⁸⁾が調べた結晶の場合には、室温における格子定数が $a=7.50 \sim 7.54 \text{ \AA}$, $c=9.04 \sim 9.16 \text{ \AA}$, 熱膨張係数が a 軸方向において $-(21 \sim 33) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, c 軸方向において $+(57 \sim 65) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である。このように、凝固試料中の β -ス

ポジュメン結晶の格子定数と熱膨張係数が Ostertag ら⁸⁾の値と異なったのは、本研究の実験の場合には融液の凝固の際に、 Al_2O_3 が試料容器から融液中に溶け込みそれが β -スポジュメン結晶中に固溶し、結晶の組成が $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ SiO}_2$ 組成からややずれたためと考えられる。

謝 辞 温度こう配付き徐冷炉の製作及び運転の際には、京都大学化学研究所の玉城国造氏の援助を受けた。本研究の一部は文部省科学研究費補助金（昭和52年度試験研究（2）185176）の援助を受けて行った。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **85**, 501 (1977).
- 2) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **86**, 368 (1978).
- 3) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **86**, 512 (1978).
- 4) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 日化, **1978**, 1357.
- 5) 有岡雅行, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **87**, 182 (1979).
- 6) R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 152 (1950).
- 7) B.J. Skinner and H.T. Evans, Jr., *Am. J. Sci.*, **258 A**, 312 (1960).
- 8) W. Ostertag, G.R. Fischer and J.P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 651 (1968).
- 9) M.C. Flemings, "Solidification Processing", McGraw-Hill, New York (1974) p. 58.
- 10) B. Chalmers, "Principle of Solidification", John Wiley & Sons, New York (1964) p. 260.
- 11) B. Chalmers, *ibid.*, p. 122.

論文・Paper

炭化ケイ素微粉末の透過電子顕微鏡観察

長谷 貞三・富 塚 功*・鈴木 弘 茂

(東京工業大学 原子炉工学研究所
* 科学技術庁 金属材料技術研究所)

カーボンブラックと Si, SiO あるいは SiO_2 の反応から調製した β -SiC 微粉末について透過電子顕微鏡観察を行い、これら粉末粒子の大きさ、形状及び凝結の程度について論じ、更に未反応残留炭素についても粉末粒子における所在位置及びケイ素源によって影響されたと考えられる様相を格子像からとらえた。また、フッ化水素酸と硝酸の混酸で処理した粉末について、 β -SiC 粒子の腐食の様相を観察し、格子像の観察結果とあわせて微粒子の化学的活性の原因を考察した。

(1979年6月11日受付)

Observation of Submicron β -SiC Powder by Transmission Electron Microscopy

Teizo HASE, Isao TOMIZUKA* and Hiroshige SUZUKI

(Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152)
(* National Research Institute for Metals, Meguro-ku 153)