い場合、焼結助剤としての酸化物添加率を高くする必要があり、高温強度 (1300°C) は室温強度より低下する、20~30% ウィスカー複合した系では、室温から 1300°C まで強度低下がほとんど見られない。

(4) ウィスカーの分散処理に用いるフィルターの開口径を小さくすると、 Si_3N_4 -FRC の強度は向上し、同時に、室温強度値に対するワイブル数も高くなった。試料数を 18 本にした場合に、ワイブル数 $m=25$ が得られた。フィルターによる大きさのほぼそろった欠陥の導入に起因すると推定される。

文 献

- 1) E. Fitzer, Proc. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics (1978) Japan p. 618-73.
- 2) 上野和夫, 樋端保夫, 窯協, **91**, 409-14 (1983).
- 3) R.R. Wills, S. Holmquist, J.M. Wimmer and J.A. Cunningham, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1305-09 (1976).
- 4) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matui, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2359-64 (1982).
- 5) E. Ryshkewitch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 65-68 (1953).
- 6) 速水諒三, 樋端保夫, 上野和夫, 材料科学, **19**, 335-40 (1983).
- 7) 川合 実, 阿部 弘, 旭硝子研究報告, **30**, 111-20(1980).

論 文・Paper

Ca_2SiO_4 の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に及ぼす熱履歴の影響

柴田 純夫・岸 和 博・浅賀喜与志・大門 正 機

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

高温相安定化剤等を含まない純粋な C_2S の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の詳細を明らかにするために、純薬合成した $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を 800~1500°C で 10 分間~48 時間加熱処理し、急冷した試料中の β 相と γ 相の生成比を求めた。更に顕微鏡観察を行い、考察した結果、以下のような知見を得た。

- (1) $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 比は加熱温度、加熱時間により複雑に変化する。
- (2) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を 1000°C 以下で加熱処理後、急冷すると $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は処理時間とともに増加し、加熱時の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移による α' 生成量に依存していることが分った。
- (3) 1000~1400°C に加熱処理した場合には $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は $\beta \rightarrow \gamma$ 転移の際の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の粒径に依存し、まず焼成温度、焼成時間が増すにつれて $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が減少し、更に高温かつ長時間になると再び $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の生成量が増える。

γ 相の核生成と生成した核が β 相中を結晶成長することにより $\beta \rightarrow \gamma$ 転移が起こり、 γ 相の核は $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 粒子の表面にのみ生成すると考えられる。粒径が数 μm のときに $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 生成量は最大となる。

- (4) 1500°C 熱処理した場合には、 α' 変態安定温度で処理した場合は異なり、焼成時間、粒径にかかわらず $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の生成量は少ない。

(1983 年 4 月 11 日受付)

Effect of Thermal History on $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation of Pure Ca_2SiO_4

Sumio SHIBATA, Kazuhiro KISHI, Kiyoshi ASAGA and Masaki DAIMON

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology
12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Synthesized $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ samples were heated at 800~1500°C for 10 min~48 h, and cooled rapidly, in order to study the effect of thermal history on $\beta \rightarrow \gamma$ transformation of pure C_2S . The results obtained were as follows:

- (1) $\beta\text{-C}_2\text{S}/\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ratio varies in a complicated way depending on the heating temperature and time.

(2) When samples are heated below 1000°C, β/r ratio increases with heating time. β/r ratio should depend on the amount of α' phase produced by $r \rightarrow \alpha'$ transformation.

(3) When temperatures are heated between 1000–1400°C, β/r ratio is supposed to be determined by the particle size of β -C₂S. The nucleation of r -C₂S must take place on the surface of β -C₂S, and the amount of r -C₂S is largest when particle diameter is about several micrometers. The particle growth causes the decrease in β/r ratio at first, and the increase later.

(4) High β/r ratios are obtained by heating at 1500°C. Heating time or particle size does not play an important role in this case.

[Received April 11, 1983]

Key-words : Ca₂SiO₄, Phase transformation, Thermal history

1. ま え が き

ポルトランドセメントクリンカーの主要構成鉱物の一つである Ca₂SiO₄ 固溶体は各種スラグ中にも含まれる。Ca₂SiO₄ (以後 C₂S と略記) には α , α'_H , α'_L , β , r の5種類の多形が確認されており、唯一の常温安定相である r 相は水和活性が低い。セメントとして利用するには水和活性に富む高温安定相が必要であり、その観点から $\beta \rightarrow r$ 転移は非常に重要な問題である。

各多形間の相転移については過去に数多くの研究がなされており、安定剤を加えた系、加えた系とも数多くの報告がある。しかしながら、安定剤を加えない系については系が複雑になり、安定化が安定剤の効果によるものか、あるいは他の要因によるものか分らない。そこで安定剤の効果を考える前に、まず純粋な C₂S について詳細に調べる必要がある。

山口ら¹⁾は β -C₂S の合成法として“ r 相再熱法”と“ α 相空冷法”の二つを示した。そして $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow r$ の相転移を考察した。しかし転移のメカニズムについて明らかにしていない。Korneev と Bygalina²⁾ は $\beta \rightarrow r$ 転移について研究し、C₂S と CaO 固溶体の生成が β -C₂S の安定化を促進すると述べている。Yannaquis と Guinier³⁾ は β 相粒子の大きさの相違より、 $\beta \rightarrow r$ 転移の程度の違いが生ずると報告している。Chromy⁴⁾ は $\beta \rightarrow r$ 転移の決定的要因は β 相の結晶粒度であること、 $\beta \rightarrow r$ 転移は高温からの冷却時の α - α' 転移温度を通過する速度と関連が深いことを報告した。Gawlicki⁵⁾ は $\beta \rightarrow r$ 転移を抑制する方法の一つは β -C₂S の結晶の成長を制限することであり、酸化物からの合成を 1150°C までの温度で行うか、よく粉砕した r -C₂S を 1400°C 以下の温度で短時間焼成するとき、 β -C₂S を安定化できるとした。

以上のように $\beta \rightarrow r$ の相転移については種々の研究があり、それぞれに考察がされているが一定した結論に至っていない。そこで本研究ではこれらの研究結果をふまえて、安定剤を加えない純粋の C₂S について試料の熱履歴が $\beta \rightarrow r$ 転移に及ぼす影響を明らかにするとともに、転移メカニズムに関する考察を行った。

2. 実験方法

試薬特級の CaCO₃ と無水ケイ酸をモル比で CaO/SiO₂ = 1.8, 2.0, 2.2, とし、全量が 2 g になるようにひょう量してエタノールを用い湿式混合し、乾燥後、蒸留水 0.2 cc を加え成形圧 100 kg/cm² で直径 15 mm, 厚さ 8 mm のペレットに成形した。110°C で一昼夜乾燥した後電気炉で 1200~1500°C の温度で 2 時間焼成し水中に投入して急冷した。得られた生成物について粉末 X 線回折法で同定を行い、 r 相と β 相の量比を検量線法で定量した。定量には β 相については (104), r 相については (130) の回折線を用いた。なお検量線作製には純合成した β -C₂S, r -C₂S を使用した。

また r -C₂S を出発試料として加熱処理実験も行った。出発試料にする r -C₂S は、1500°C で 30 分間焼成後放冷する作業を 3 回繰り返した。得られた試料は粉末 X 線回折では r -C₂S のみで β -C₂S のピークは認められないが偏光顕微鏡観察では、ごく少量 β -C₂S も含まれていることが分った。

この r -C₂S 0.5 g に蒸留水を 0.05 cc 加え、100 kg/cm² で直径 11 mm のペレットに加圧成形し、乾燥後電気炉で再加熱急冷した。処理温度は 800°C から 1500°C, 処理時間は 10 分から 48 時間である。得られた試料を粉末 X 線回折法により同定し、前述と同様に β 相, r 相の定量を行った。

これらの試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び偏光顕微鏡により粒子の大きさ、形態、粒子の成長の様子を観察した。

3. 実験結果

3.1 加熱条件による $\beta \rightarrow r$ 転移の変化

CaCO₃ と SiO₂ を出発原料とし各温度で 2 時間焼成し急冷した試料中に含まれる β -C₂S 及び r -C₂S の定量結果を図 1 に示した。1200~1500°C で焼成、急冷すれば β -C₂S を常温で得ることができることが分る。 β -C₂S/ r -C₂S の比は焼成温度が上昇するに従って減少していき、1400°C で最も小さくなり、1500°C で再び大きくなることが分る。C/S 比が 2.0 よりずれた場合にはいづれも 1400°C における β -C₂S/ r -C₂S 比の極小値が増大す

Fig. 1. Change in β -C₂S/ γ -C₂S ratio with heating temperature of CaCO₃-SiO₂ mixture.

Fig. 2. Change in β -C₂S/ γ -C₂S ratio with heating temperature and heating time of γ -C₂S.

る傾向がある。

γ -C₂S を出発試料とし各条件で熱処理し、急冷した試料の定量結果を図2に示した。図1と類似した傾向を示しており、焼成時間が10分、1時間の場合には1000°C以上で焼成温度が上がるのに伴い β -C₂Sの生成量が減少し、1400°Cで最も少なくなり、1500°Cで再び増加している。800°~1000°Cで焼成した場合には焼成温度が高くなると、また焼成時間が長くなるに従って β -C₂Sの生成量が増加する。1000°~1400°Cでは、まず焼成温度、焼成時間が増すにつれて β -C₂Sの生成量が減少し、更に高温かつ長時間になると再び β -C₂Sの生成量が増加する。1500°Cで焼成した場合には焼成時間によらず β -C₂Sの生成量が多い。

3.2 偏光顕微鏡及びSEMによる観察

偏光顕微鏡による観察の結果、出発試料として用いた γ -C₂Sの粒子は平均径が約10 μ m、最大径が約40 μ mであった。加熱処理を受けると、まず熱ひずみあるいは $\gamma \rightarrow \alpha'$ 転移によるひずみなどのために粒子の破壊が起こり粒径は小さくなるが、更に加熱処理が進むと粒成長

が起こる。1000°C処理では48時間後もほとんど粒成長しておらず、平均径が約5 μ m、最大径が10~20 μ mであった。1200°C、48時間では、最大粒径は10~20 μ mとほとんど変化していないが、平均径は6~8 μ mであり、若干の粒成長が見られる。1300°Cになると粒成長がやや進んでおり、15時間、及び48時間処理の平均径はそれぞれ約10 μ m、10~15 μ mであった。1400°Cでは15時間後の平均粒径が約20 μ m、最大粒径が約45 μ mであり、48時間後にはそれぞれ約30 μ m、60~70 μ mに達し、粒成長が著しいことが分った。全体に処理時間が長く、処理温度の高くなるとともに粒成長が進んでいることが分る。

γ -C₂Sを1500°Cで1時間処理したときの粒子は、2~3 μ mの粒子が多く最大粒径も約10 μ mであり、1400°C、1時間の試料と比べてはるかに小さく、出発試料の γ -C₂Sよりもかなり小さい。1500°C、48時間試料中には、2 μ m程度の粒子が多く見られる一方、波状消光する40~50 μ mの粒子が見られ、10 μ m程度の粒子が集まった15~20 μ mの粒子も増え、1時間、15時間に比べると大きい粒子は増えてはいる。しかし1400°Cで同一処理時間のものに比べるとはるかに小さい。

SEMの観察結果を図3に示した。(1)は出発試料の γ -C₂S、(2)は(1)を1000°Cで1時間加熱処理し急冷したもの、(3)は(1)を1400°Cで1時間加熱処理し急冷したもの、(4)は(1)を1500°Cで15時間加熱処理し急冷したものである。これらを比較すると(2)は粒子の形状、大きさが出発試料の(1)より小さく、粒成長はほとんどしていない。(3)では(1)に比べ粒子がかなり成長しており、更に(4)は(3)よりも粒子が細かく、 α 相を経由した試料はそうでない試料とは異なり、細かい粒子が生成したものと思われる。

図4は1400°Cで48時間加熱処理急冷した試料の偏光顕微鏡写真である。屈折率1.718の浸液を用い、上の写真はオープンニコル観察、下の写真はクロスニコル観察したものである。 β -C₂S、 γ -C₂Sの屈折率はそれぞれ約1.72、約1.65であり、屈折率1.718の浸液を使用した場合、オープンニコルで明りように観察されるのは γ -C₂Sであり、クロスニコルで浮き出る部分が β -C₂Sである。写真の中央の大きな粒子に着目すると、元は一つの粒子であった β -C₂S粒子の両端が γ -C₂Sとなっている。一般的に β 相粒子中に成長した γ 相は図5(1)に示したような形状をしており、図5(2)のようなものは観察できなかった。1300°C、48時間処理した試料では15 μ mの粒子中に3~5 μ mの幅の γ 相が生成しており、1400°C処理1時間、15時間、48時間では同一粒子中に幅が1~6 μ m、最大幅8 μ mの γ 相の生成が見られる。 γ 相は β 相粒子の表面から核生成、結晶成長を起こしているように思われる。共軸関係は明らかにできない

(1) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

(2) 1000°C, 1h

(3) 1400°C, 1h

(4) 1500°C, 15h

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the samples. **Fig. 4.** Optical micrographs of the sample heated at 1400°C for 48 h. **Fig. 5.** Crystal growth of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ in a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ particle.

かった。

3.3 粒径を変えた $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ からの合成

試料の粒径を変えた $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 試料を用いて、加熱処理実験を行った。実験に使った4種類の試料、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, 粉碎した $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 粉碎した $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の光透過式粒度分布測定により求めた粒度分布、及び Kr 吸着装置による比表面積の測定結果を図6に示した。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ は2章に述べた方法で合成した $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を 1500°C, 1 時間焼成し急冷して得た純度約 97% の $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 試料である。振動ミルによる粉碎を約 3 分間行った試料は表面積が未粉碎試料のそれぞれ約 2 倍であり 5 μm 以下の粒子が大幅に増加している。

以上のような試料を加熱処理、急冷したときの γ 相, β 相の生成比を図7に示す。1000°C 以下で熱処理した場合には、出発試料が $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ か $\beta\text{-C}_2\text{S}$ かにより $\beta\text{-C}_2\text{S}$ /

Fig. 6. Particle size distribution and specific surface area of r - C_2S and β - C_2S .

r - C_2S 比に大きな変化が生じる。一般に言われているように $r \rightarrow \alpha'$ 転移の転移速度が $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移速度より遅いことによるものと考えられる。すなわち $800^\circ \sim 1000^\circ C$ で r - C_2S を出発試料とした場合、 $r \rightarrow \alpha'$ 転移が進行中であり、試料は完全には高温変態の α' - C_2S となっていない。一方 β - C_2S を出発試料とした場合には、この温度では $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移が完了しており、試料は完全に α' - C_2S になっている。更に、 $1000^\circ C$ 以上に加熱されると r 相、 β 相のいずれから出発しても完全に α' - C_2S に転移してしまうので、出発試料の相の違いによって起こる β - C_2S 生成量の差異が見られなくなる。

粉碎した r - C_2S 、 β - C_2S は、未粉碎の r - C_2S 、 β - C_2S に比べるとはるかに細かくなっている。これらの試料を $1000^\circ C$ で 1 時間処理しても粒径はほとんど変わらず、ともに平均径 $1 \sim 2 \mu m$ 、最大径約 $10 \mu m$ であり、 $1400^\circ C$ 、1 時間処理のものは、ともに平均径約 $10 \mu m$ 、最大径 $20 \sim 25 \mu m$ であり、 $1000^\circ C$ に比べてかなり粒成長している。しかし未粉碎の r - C_2S 、 β - C_2S を $1400^\circ C$ 、1 時間処理したものに比べると全体に小さい。また図 7 に示されているように細かく粉碎した試料を加熱冷却した場合にはいずれも β - C_2S/r - C_2S 生成比がかなり大きくなる。これらのことから、 $1000^\circ C$ 以上で処理したときの β - C_2S の残存量は α' - C_2S の粒径に大きく依存していることが明らかである。

4. 考 察

以上述べたように r - C_2S を加熱、急冷して得た試料中

Fig. 7. Change in β - C_2S/r - C_2S ratio with heating temperature and heating time of ground and unground C_2S samples.

の β - C_2S/r - C_2S の生成比は $r \rightarrow \alpha'$ 転移による α' の生成量と粒子の大きさに支配されている。図 2 に示した β/r 比の変化を $r \rightarrow \alpha'$ 転移と粒径に関連づけてまとめると、

① $800^\circ \sim 1000^\circ C$ では r - C_2S の $r \rightarrow \alpha'$ 転移の進行に従って β - C_2S の生成量が増加する。

② $1000^\circ \sim 1400^\circ C$ では α' - C_2S の粒成長が進むに従って β - C_2S の生成量が減り、更に粒成長が進み、粒子がある大きさを超えると再び β - C_2S の生成量が増加する。

③ $1500^\circ C$ では、SEM、偏光顕微鏡観察より明らかに、 α' 相安定温度域で処理した場合と異なり、焼成時間、粒径にかかわらず β - C_2S の生成量が多い。

粒径と β - C_2S/r - C_2S 生成比とのこのような関係はどのように説明できるであろうか。 $1000^\circ \sim 1400^\circ C$ 加熱に限って考察を進めよう。冷却に伴い $\alpha' \rightarrow \beta \rightarrow r$ の順に転移するが、このうち $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移は α' - C_2S 粒子がそのまま β - C_2S 粒子になるであろう。その粒径によって β - C_2S 中における r - C_2S の結晶核生成並びに結晶成長の様子に変化が生じると考えられる。次のような仮説に基づけば、粒径と $\beta \rightarrow r$ 転移の関係を数式化することができる。

① r - C_2S の結晶核が β - C_2S 粒子の表面に生成する。

② 冷却条件が一定であれば r - C_2S の結晶核は単位表面積当たり一定の数で生成する。

③ ある粒径 R_c 以下の粒子に r - C_2S の結晶核が生成した場合、粒子はすべて r - C_2S となる。

④ ある粒径 R_c 以上の粒子に r - C_2S の結晶核が生成した場合、粒子中で $V_c (= 4\pi R_c^3/3)$ だけが r - C_2S となる。

均一な粒径 (R) の β - C_2S 粒子の $\beta \rightarrow r$ 転移率、すなわち r - C_2S 生成率 (x_r) は、粒子数 (n)、表面積 (S)

Fig. 8. Relation between particle size and the amount of γ -C₂S produced by $\beta \rightarrow \gamma$ transformation.

$=4\pi R^2 n$), 体積 ($V=4\pi R^3 n/3$) 及び表面積当たりの結晶核生成数 (k) などを用いて次のように求めることができる。

$R < R_c$ のとき, γ 転移した粒子数を n_γ とすれば,

$$x_\gamma = n_\gamma / n = kS/n$$

したがって,

$$x_\gamma = 4\pi k R^2 \quad (1)$$

$R > R_c$ のとき, γ 転移した体積を V_γ とすれば

$$x_\gamma = V_\gamma / V = kSV_c / V$$

したがって

$$x_\gamma = 4\pi k R^3 / R \quad (2)$$

k と R_c を測定できれば, (1) 式, (2) 式によって, x_γ を R の関数として決めることができる。 R_c は 3.2 節に述べた顕微鏡観察によりある程度知ることができるが, k を測定することは非常に難しい。図 8 で x_γ と R の関係の実測結果と, (1) 式, (2) 式による計算結果を比

較した。 R_c は $8\mu\text{m}$ とし, k は 1×10^{-4} , $2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$ の二つの値を使っている。

図 8 に見られるように, x_γ - R の関係は実測結果と (1) 式, (2) 式の計算結果とはその傾向が良く一致している。両式を導出するとき, かなり大胆な仮説を使っているが, これらの仮説は基本的には正しいと考えられる。すなわち γ -C₂S 試料を 1000°C ~ 1400°C の温度範囲に加熱後冷却したときの $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は, γ 相結晶核が β 相粒子表面に生成し, 更に β 相中を結晶成長することにより起こる。

(1) 式, (2) 式導出のために使った四つの仮説は非常に単純化したものである。実際には, 元の粒子は球形ではないし, γ 相の結晶成長も β 相中を同心球状に進むのではなく, 図 5 (1) のような形状に成長する。また R_c , k が, 本実験の範囲内において, 加熱条件にかかわらず一定値をとっているか否かも明確ではない。したがって $k=1.5 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$, $R_c=7\mu\text{m}$ とすれば (1) 式, (2) 式は実測値によく一致するが, これらの値が β 相中の γ 相結晶の核生成及び成長を正しく表していると結論することは難しい。今後更に詳しい実験, 考察が必要である。

文 献

- 1) 山口悟郎, 鈴木一孝, 宮部久子, セメント技術年報, 11, 28-31 (1957).
- 2) V.I. Korneev and E.B. Bygalina, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cement, Tokyo, Vol. I, 285-88 (1969).
- 3) N. Yannaquis, A. Guinier, Bull. Soc. franc. miner. et crist., 82, 126-36 (1959).
- 4) S. Chromý, Zement-Kalk-Gips, 23, 382-89 (1970).
- 5) M. Gawlicki, Proc. 7th Int'l Congress Chem. Cement, Paris, Vol. II, 161-65 (1980).

論 文・Paper

化学気相析出法による炭化ケイ素の合成

平井敏雄・後藤 孝・梶 利彦*

(東北大学 金属材料研究所)
(* 東洋炭素 (株))

化学気相析出法により, SiCl_4 , C_2H_6 及び H_2 ガスを原料として板状の β -SiC の合成を試みた。合成温度 (T_{dep}) 1300°C ~ 1800°C , 炉内ガス全圧力 (P_{tot}) $30\sim 760$ Torr とし, C_2H_6 ガスの流量 [$\text{FR}(\text{C}_2\text{H}_6)$] を $10\sim 90 \text{ cm}^3/\text{min}$ の範囲で変化させて, 析出物の炭素濃度, 密度, 結晶構造, 表面組織, 生成速度に及ぼす $\text{FR}(\text{C}_2\text{H}_6)$ の影響を調べた。

本実験で用いた T_{dep} , P_{tot} では, 板状の β -SiC は $\text{FR}(\text{C}_2\text{H}_6)=10\sim 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ の範囲でのみ得られた。 β -SiC 板の密度は約 3.2 g/cm^3 , 炭素濃度は約 30 wt% であり, これらの値は, β -SiC のそれぞれの理論値と一致した。 β -SiC 板の表面組織は, 低 P_{tot} でファセットの発達したピラミ