凝固過程におけるコーディエライトセラミックスの相変態

武部 博 倫* 森 永 健 次**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 5 (1990), pp. 556-561

Phase Transformation of Cordierite Ceramics in Solidification of the Melt

Hiromichi Takebe* and Kenji Morinaga**

The condition to get a cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ceramics by the solidification of the melt has been discussed. Cordierite was not crystallized but mullite, protoenstatite, etc, with the decomposition from its super-cooled liquid under the continuous cooling process. "Low"-cordierite and μ -cordierite, however, were identified in the process of the isothermal transformation at 1623~1673 K and 1223~1253 K, respectively. The μ -cordierite was transformed to the α -cordierite with increasing holding time of sample at 1223~1253 K. TTT diagram in the solidification of cordierite melt was measured. From the result of TEM, planar faults and dislocations were observed as the microstructure of α -cordierite, so that the transformation of μ -cordierite to α -cordierite was similar to the isothermal martensite transformation that occurred in the carbon steel.

(Received November 8, 1989)

Keywords: cordierite, phase transformation, solidification, microstructure, time-temperature-transformation diagram, isothermal martensite

I. 緒 言

低熱膨張⁽¹⁾, 低誘電率⁽²⁾などの特性を持つコーディエライトセラミックスは一般に焼結法⁽³⁾およびガラス結晶化法⁽⁴⁾により作製される。コーディエライトは約 1618 K (1345°C) で分解熔融するため⁽⁵⁾, これらの固相法によりコーディエライト単一相から成る緻密なセラミックスを得ることは難しい。

本研究では, コーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の融液を凝固・結晶化させる過程でコーディエライトセラミックスを得る条件について検討した。さらに, 凝固過程におけるコーディエライトセラミックスの相変態について晶出結晶相と組織に注目し考察した。

II. 実 験

原料は MgO , Al_2O_3 , SiO_2 (いずれも片山化学工業製, 特級試薬) を用いた。これらの粉末をコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$; mol%) になるように秤量し磁性乳鉢で十分混合した後に, 白金ルツボを用いて 1823 K で 1.8 ks 間熔融した。1 回の熔融試料量は 0.5 g とした。熔融試料の室温までの冷却過程における結晶化は, 連続冷却したときに起こる変態 (CCT: Continuous Cooling

Transformation) または過冷却液体状態まで速やかに冷却後所定温度で所定時間等温保持したときに起こる変態 (TTT: Time-Temperature-Transformation) によった。連続冷却による結晶化は炉冷あるいは空冷により行い, その冷却速度は 0.001~1.5 K/s とした。等温保持による結晶化は熔融試料を 1223~1673 K に保持した炉に速やかに移し換えることで行った。冷却後の試料については, X 線回折装置 ($\text{CuK}\alpha$, 35 mV, 15 mA, MJ210EX2, 理学電機製) を用いて結晶相を同定した。ガラス化した試料のガラス転移点 (T_g) は DTA (DTA30, セイコー電子工業製) により決定した。組織は光学顕微鏡 (Nikon オプチフォト XPUW-UNR-B, ニコン製) および透過型電子顕微鏡 (JEM-2000EX, 日本電子製) を用いて観察した。

III. 実 験 結 果

1. コーディエライト相を得るための冷却条件の決定

(1) 連続冷却による結晶化

Fig. 1 に 1823 K で熔融した後室温まで連続冷却した試料の X 線回折パターンを示す。1.5 K/s の冷却速度で連続冷却したときにはハローパターンを示し (Fig. 1(a)), 無色透明なガラスであった。0.1, 0.01 および 0.001 K/s の冷却速度では, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系平衡状態図⁽⁶⁾においてコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の初晶であ

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of products under the continuous cooling process from cordierite melt; cooling rate (a) 1.5 K/s, (b) 0.1 K/s, (c) 0.01 K/s and (d) 0.001 K/s.

るムライトが晶出している (Fig. 1(b), (c), (d)). ムライト以外にも, 0.01 K/s では β -石英固溶体とプロトエンスタタイトが, 0.001 K/s では α -石英, クリ스토バライトおよびプロトエンスタタイトが認められる. ガラス相は, 2θ が $15^\circ \sim 35^\circ$ 付近のベースラインの盛り上がりの有無により判断すると, 0.1および 0.01 K/s で冷却した場合には残存していると考えられる. また, Fig. 1(a)~(d) よりコーディエライト組成の融液を連続冷却しても目的のコーディエライト相を得られないことが明らかである. これは, コーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の融液を連続的に冷却する過程において過冷却液体を経てムライト, プロトエンスタタイト等の結晶相が晶出することにより, 結晶化残部の過冷却液体の組成がコーディエライト組成より大きくずれる分解反応がおこるためと考えられる.

(2) 等温保持による結晶化

Fig. 2 にコーディエライト組成の融液を結晶化させることなく過冷却液体状態に速やかに冷却後 (冷却速度約 3.3 K/s), 等温保持により結晶化させた試料の一例として, 1473 および 1223 K で保持した試料の X 線回折パターンを示す. 1473 K で等温保持した時には, 1.8 ks 後に初晶としてムライトが晶出した後に, 10.8 ks 後にプロトエンスタタイトが, さらに 86.4 ks 後にクリ스토バライトが晶出する. この温度域ではコーディエライト組成の過冷却液体は分解反応を伴い晶出するため, 目的のコーディエライト

ト相は晶出しない. 一方, 1223 K で等温保持した時には, 21.6 ks 後に過冷却液体中に初晶として μ -コーディエライトが晶出し, 保持時間の増加とともに μ -コーディエライトのピークは小さくなり次第に α -コーディエライトのピークが大きくなっている. これは, 準安定相の μ -コーディエライト⁽⁷⁾ が α -コーディエライトに変態することを意味している. さらに, 保持時間が長時間 (86.4 ks) になると, 微弱なムライトのピークも認められる. ここで, μ -コーディエライトは前述の β -石英固溶体のなかでコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のものである. μ -コーディエライトであるか否かは, Si 粉末を内部標準とする粉末 X 線回折法により求めた格子定数⁽⁴⁾ から判断できた.

次に Fig. 2 に一例として示した X 線回折パターンの結果より, Table 1 に等温結晶化させた試料の各保持温度における生成物を示した. 表からわかるように結晶相の晶出は 1473 K が最も速く, この温度付近が等温結晶化の際のノーズと考えられる. また, 目的のコーディエライト相として, 1673 および 1623 K において斜方晶系ペリル型構造の“Low”-コーディエライト⁽⁸⁾ が, 1253 および 1223 K において六方晶系 β -石英構造の μ -コーディエライトおよび六方晶系ペリル構造の α -コーディエライトが認められている.

以上のようにコーディエライト相は, コーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) の融液を結晶化させることなく過冷却液体状態へ速やかに冷却後, 等温保持により結晶化させたときに得られた. すなわち, ノーズ (1473 K 付近) より高温側の 1673 および 1623 K において初晶としてムライトが晶出した後に残部の過冷却液体より“Low”-コ

Table 1 Products in the process of the isothermal transformation at various temperatures.

Heat treatment		Products
Temperature (K)	Holding time (ks)	
1673	3.6	Glass
	172.8	“Low”-cordierite > Mullite
1623	1.8	Glass
	3.6	“Low”-cordierite > Mullite
1473	0.6	Glass
	1.8	Mullite
	10.8	Mullite > Protoenstatite
	86.4	Cristobarite > Mullite > Protoenstatite
1253	3.6	Glass
	10.8	μ -cordierite
	86.4	α -cordierite > μ -cordierite > Mullite
1223	172.8	α -cordierite > Mullite
	10.8	Glass
	21.6	μ -cordierite
	86.4	μ -cordierite > α -cordierite > Mullite
	172.8	α -cordierite > μ -cordierite > Mullite

ーディエライトが晶出する場合とノーズより低温側の 1253 および 1223 K において初晶として μ -コーディエライト

イトが晶出した後に μ から α -コーディエライトへ変態する場合である。

2. 組織観察

Ⅲ-1 節に記述したようにコーディエライト相は融液を過冷却液体状態に速やかに冷却した後、等温保持により結晶化させたときに得られた。そこで、次に等温保持により結晶化させたときの組織観察を行った。

(1) 初晶の組織

初晶として、Table 1 に示したように X 線回折によればノーズ付近(1473 K)およびノーズより高温側の 1673 および 1623 K でムライトが、またノーズより低温側の 1253 および 1223 K で μ -コーディエライトが確認された。

Fig. 3 に光学顕微鏡による初晶ムライトおよび μ -コーディエライトの組織を示す。1473 K で 1.8 ks 間等温保持したときの初晶ムライトの組織はデンドライト状である(**Fig. 3(a)**)。一方、1223 K で 28.8 ks 間等温保持したときの初晶の μ -コーディエライトはデンドライト状でなく、約 100~200 μm の薄片状結晶である(**Fig. 3(b)**)。 μ -コーディエライトの薄片状結晶をさらに拡大して観察したところ、**Fig. 4** に示すようにこの薄片状結晶は 50~100 μm

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of products in the process of the isothermal transformation at (a) 1473 K and (b) 1223 K.

Fig. 3 Optical micrographs of primary products in the process of the isothermal transformation (a) at 1473 K for 1.8 ks and (b) at 1223 K for 28.8 ks: (a) mullite and (b) μ -cordierite.

Fig. 4 Optical micrograph of the μ -cordierite shown in Fig. 3(b). The arrows show the grain boundary.

のセル状結晶から成っていることがわかる (Fig. 4 中矢印)。

(2) μ から α -コーディエライトへの変態における組織
 μ から α -コーディエライトへの変態における組織について詳細に調べるために, Fig. 3(b) の薄片状結晶が見られた試料からイオン衝撃法により透過型電子顕微鏡用試料を作製した。この試料には電子線回折から μ -コーディエライトの部分と μ -コーディエライトが既に α -コーディエライトに変態している部分とが共存していた。Fig. 5 に μ から α -コーディエライトへの相変態の初期過程の明視野像とその回折パターンを示した。試料には未結晶化部分のガラス部, μ -コーディエライトおよび μ を経て α 化したコーディエライトの像と回折パターンが観察された。

Fig. 5(a) は μ -コーディエライトとガラス部分との界面の組織である。回折パターン(A) は μ -コーディエライトの (111) 面入射の回折パターンを示しており, Fig. 5(a) 中の (A) の部分のものである。また, 同じ回折パターン内に μ -コーディエライトのリングパターンも認められている。これは, 電子ビームによる試料の損傷が激しく, 組織観察時に μ -コーディエライトが非晶質化していったためである。ガラスを示すハローパターン(B) は図中の (B) の部分に対応している。 μ -コーディエライトとガラス相の組織の違いは明確ではないが, μ -コーディエライトのみには Fig. 4 に示したセル状結晶の粒界と思われる部分が存在している (Fig. 5(a) 中の矢印(1))。

Fig. 5(b) および (c) は (021) 入射の α -コーディエライトの組織である。Fig. 5(b) の矢印 (1) で示す部分には面欠陥特有のフリンジ⁽⁹⁾が認められる。面欠陥の両側には必ず矢印(2)で示した線状のシャープなコントラストが見られる。これは面欠陥の端が転位をつくることによって閉じていることを示唆している。さらに, フリンジコントラストが見えなくなるような回折条件でも線状のコントラストは存在することが確認された。このようなフリッジコントラストと線状のコントラストの見え方は金属合金中に見られ

Fig. 5 Transmission electron micrographs of the products shown in Fig. 3(b).

(a) Bright field image of μ -cordierite (region (A)) and glass (region (B)) and the diffraction patterns. The arrow of (1) shows the grain boundary.

(b), (c) Bright field image of α -cordierite and the (021) pattern. The arrows of (1) and (2) in Fig. 5(b) show the planar fault and the dislocation, respectively.

る積層欠陥と部分転位あるいは逆位相境界と超格子転位のそれと全く同じである。しかも Fig. 5(c) の像コントラストは炭素鋼におけるラス状マルテンサイトのもの⁽¹⁰⁾と極めて類似している。これらの点より μ から α -コーディエライトへの変態の際には面欠陥や転位が生じると考えられる。

次章では以上の結果をもとに凝固過程におけるコーディエライトセラミックスの相変態についても考察する。

IV. 考 察

Fig. 6 に約 1823 K に液相線温度(T_L)を持つコーディエライト組成($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)の融液からの凝固過程における TTT 図を示す。ここでは TTT 図として X 線回折の結果より求めた結晶化開始曲線(**Fig. 6** 中 Cry. s)のみを示し、補足のために晶出結晶相を付記する。

コーディエライト組成の融液を過冷却液体を経て結晶化させることなく室温まで凍結したときには、ガラス転移点(T_g)を 1073 K に持つ均一なガラスが得られる。

過冷却液体を経てガラス転移点より高温側の温度で等温保持したときには種々の結晶が晶出する。このとき結晶開始曲線は 1473 K 付近にノーズをもつ 1 つの C 曲線として描かれた。ノーズ(1473 K)より高温側およびノーズ付近では初晶としてムライトが晶出した後プロトエンスタタイト、クリストパライトおよび“Low”-コーディエライトといった結晶相が晶出する。**Fig. 3(a)** に示したように初晶ムライトの組織はデンドライト状であった。したがってこれらの結晶は液/固界面での熱的な過冷却状態より核生成・成長機構によって晶出すると考えられる。一方、ノーズより低温側の 1253 および 1223 K では初晶として μ -コーディエライトが認められる。初晶 μ -コーディエライトの組織は **Fig. 3(b)** および 4 に示したようにセル状結晶の集合からなる薄片状結晶であった。コーディエライト組成の過冷却液体と μ -コーディエライトとは組成が同じであるため、 μ -コーディエライトの晶出に際には物質拡散はほとんど必要でない。また、過冷却液体の構造を室温まで凍結したコーディエライトガラスと μ -コーディエライトの赤外線吸収スペクトルは極めて類似している⁽⁸⁾。したがって、 μ -コーディエライトは過冷却液体が凍結された状態から短

範囲での規則化により晶出したと考えられる。なお、初晶のムライトと μ -コーディエライトが異なった機構により晶出するにも関わらず、結晶化開始曲線が単一の C 曲線となる理由は現時点では明らかでない。

過冷却液体から晶出した μ -コーディエライトは等温保持の時間の増加とともに α -コーディエライトへ変態する。 μ から α -コーディエライトへの変態において、組成は $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ のままで変化しておらず、結晶構造は六方晶系 β -石英型⁽¹¹⁾より六方晶系ペリル型⁽¹²⁾へ変化している。 μ -コーディエライトおよび α -コーディエライトの真密度は、それぞれ 2.60 および 2.49 Mg/m^3 である⁽³⁾。したがって、 μ から α -コーディエライトへの変態の際には密度が減少するため、換言すれば体積膨張を伴うため、大きな歪エネルギーが発生すると考えられる。

Fig. 5(b), (c) に示したように α -コーディエライトの組織として面欠陥や転位が観察された。鋼におけるマルテンサイト変態⁽¹³⁾やジルコニアにおけるマルテンサイト変態類似の正方晶→単斜晶変態⁽¹⁴⁾の組織でも、変態の際に発生する歪エネルギー緩和のために生じた転位、積層欠陥や双晶などが観察されている。本研究での μ から α -コーディエライトへの相変態においても同様の理由により面欠陥や転位が生じたと考えられる。

すなわち、 μ から α -コーディエライトへの変態は等温マルテンサイト変態類似のせん断型の変態と考えられる。

もちろん、母相オーステナイトおよびマルテンサイト鋼の間に成立するような結晶方位関係⁽¹³⁾が μ および α -コーディエライトについても成立するか今後検討しなければならない。

この μ および α -コーディエライト間の結晶方位関係についてそれぞれの結晶構造より考察を加える。 μ -コーディエライトは六方晶系 β -石英固溶体構造をとり、その結晶構造において (SiO_4) 四面体は $[001]$ 方向の 3 回らせん軸にそって配列する⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。**Fig. 7(a)** に示すように $[111]$ 方

Fig. 6 TTT diagram in the solidification of cordierite melt.

Fig. 7 Structural models of (a) μ -cordierite projected on the (111) plane and (b) α -cordierite projected on the (001) plane for showing the μ to α -cordierite transformation.

向に投影したときに(SiO_4)四面体間の適当な場所(例えば, Mg^{2+} に隣接する場所)における結合が切れ(Fig. 7(a) 中×印), 矢印で示したように再結合したとすれば, Fig. 7(b)に示すような α -コーディエライトの(001)面⁽¹⁷⁾に対応した(SiO_4)四面体の六員環が形成される. このとき μ および α -コーディエライト間に式(1)に示した結晶方位関係が成立する.

$$(111)_{\mu\text{-cordierite}} // (001)_{\alpha\text{-cordierite}} \quad (1)$$

以上, 融液からの凝固過程におけるコーディエライトセラミックスの相変態について考察した. コーディエライト組成の融液を凝固・結晶化させる過程においてコーディエライト単一相からなるセラミックスは得られなかった. しかし, コーディエライトといったガラス形成系における組織制御のためには温度および時間を規定した冷却条件により融液を凝固・結晶化させる方法が有効と考えられる.

V. 結 言

コーディエライト組成($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)の融液を凝固結晶化させる過程でコーディエライトセラミックスを得る条件について検討した. さらに凝固過程におけるコーディエライトの相変態について考察した.

コーディエライト組成の融液を連続冷却してもコーディエライト相は晶出しない.

コーディエライト相は, 融液を結晶化させることなく所定の温度に速やかに冷却後, 等温保持により結晶化させたときに晶出した. すなわち, 1673および1623 Kにおいて初晶として μ ライトが晶出した後に“Low”-コーディエライトが, また1253および1223 Kにおいて初晶として μ -コーディエライトが晶出した後に μ から α -コーディエライトへの変態が認められた.

晶出結晶相とその組織および組織より推定した変態機構からコーディエライト組成の融液の冷却過程におけるTTT図を測定した.

TEMの観察結果から α -コーディエライトの組織として面欠陥や転位が認められたことにより, μ -コーディエライトから α -コーディエライトへの変態は, 鋼の等温マルテンサイト変態と類似していると考えられる.

本研究において透過型電子顕微鏡による組織の解釈について貴重な御助言を下された九大超高圧電顕室 友清芳二助教授に深く感謝の意を表します.

文 献

- (1) 宇田川重和, 井川博行: セラミックス, **14**(1979), 967.
- (2) 一ノ瀬 昇: FC Report, **7**(1989), 103.
- (3) 上井 勲, 井上圭吉, 福井雅男: 窯業協会誌, **74**(1966), 325.
- (4) T. L. Barry, J. M. Cox and R. Morrell: J. Mater. Sci., **13**(1978), 594.
- (5) キンガリー, ボウエン, ウールマン: セラミックス材料科学入門基礎編, 内田老鶴圃, (1980), p. 297.
- (6) Phase diagram for Ceramists, vol. 1, Ed. by Amer. Ceram. Soc., (1964), p. 246.
- (7) M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel: J. Amer. Ceram. Soc., **36**(1953), 389.
- (8) K. Langer and W. Schreyer: Am. Miner., **54**(1969), 1442.
- (9) P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS, Robert E. Publishing Co., Inc., (1965), p. 222.
- (10) G. Krauss and A. R. Marder: Metall. Trans., (1971), 2343.
- (11) A. S. T. M. Card: No. 14-249.
- (12) G. V. Gibbs: Am. Miner., **51**(1969), 1068.
- (13) 日本金属学会編: 改訂4版金属便覧, 丸善, p. 398.
- (14) A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 689.
- (15) 桐山良一, 桐山秀子, 構造無機化学 I : 共立全書, (1979), p. 118.
- (16) G. H. Beall, B. R. Karstetter and H. L. Rittler: J. Amer. Ceram. Soc., **69**(1967), 181.
- (17) H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai, M. Suzuki, K. Urabe and S. Udagawa: J. Amer. Ceram. Soc., **69**(1986), 492.