

Sillimanite の mullite 化の放射光その場 X 線回折実験と 微細組織

Synchrotron powder X-ray diffraction experiment and microtexture for mullitization of sillimanite

伊神洋平¹・大井修吾²・高谷真樹¹・兒玉 優¹・三宅 亮¹

1 京大・理、2 京大・人環

Al_2SiO_5 の多形の一つである sillimanite(Al_2SiO_5)の高温での振る舞いに関しては、現在までに様々な研究がなされており、高温で sillimanite は mullite [$\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$]に相変化するとされている。しかし、sillimanite から mullite への相変化温度や、その振る舞いについては明らかになっていない。そこで本研究では、加熱した sillimanite について、まず高い角度分解能を有する放射光 X 線回折実験を行い、そのピークの変化を観察し、mullite が出現する温度をより詳細に決定した。さらに、sillimanite の組織の有無を明らかにすることにより高温での振る舞いを明らかにした。

高温その場 X 線回折実験は、放射光施設 PF の BL-4B2 に設置されている高分解能多連装粉末回折計と 1500°Cまで昇温可能な電気炉を用いて行った。1188–1380°C で 24 時間等温保持しながら高温その場 X 線回折実験を行い、1000–1500°C で 10–1751 時間保持した試料については冷却した後に室温にて X 線回折実験を行った。さらに、1000–1500°C で 10–1751 時間等温保持した試料を急冷し、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察および分析を行った。TEM 観察は HITACHI H-8000 および JEOL JEM-2010 を用い、加速電圧 200kV で行った。初期試料は南極 Rundvågshetta 産の sillimanite 結晶を用いた。この試料からは mullite のピークが見られないことを確認している。

高温 X 線回折実験の結果、いくつかの試料に sillimanite のピークに加えて mullite や SiO_2 ガラスのピークを示すものがあった。これは Tomba et al. (1999) と同様の結果であり、sillimanite が mullite 化したことを表している。また、それぞれの試料の sillimanite と mullite のピーク強度比から mullite 分解率 ζ を推定し、 $\zeta=3\%$ を基準として TTT(Time Temperature Transformation)ダイアグラムを作成することで sillimanite の mullite への分解温度は約 1120°C と外挿できた。1470°C・1150 時間保持した試料の TEM 観察・分析により、sillimanite に特徴的な反射(l =奇数反射)が出現する領域に加え、この反射の出現しない mullite 相が存在する領域が観察できた。この領域ではさらに SiO_2 -rich な析出物が観察され、電子線回折からこの析出物はガラスであることが分かった。以上から、ある温度以上の高温で、「sillimanite→mullite + SiO_2 -rich メルト/amorphous silica」の反応が起こることが明らかになった。