ノート

低熱膨張磁器及びガラスセラミックスの状態分析への 微小部 X 線回折計の応用

岩 附 正 明・古 川 正 仁・深 沢 一 夫

(山梨大学工学部化学生物工学科, 400 甲府市武田 4-3-11)

Application of an X-Ray Microdiffractometer to a State Analysis of Low-Thermal-Expansion Porcelain and Glass Ceramics

Masaaki IWATSUKI, Masahito FURUKAWA and Tsutomu FUKASAWA

(Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University,
4-3-11, Takeda, Kofu-shi 400)

Crystalline orientation and distribution in heat-resistant porcelain and glass ceramics containing some kinds of crystals with marked thermal anisotropy were studied with an X-ray microdiffractometer equipped with a curved position sensitive proportional counter. The surface of a porcelain plate for tableware contained predominantly crystallites of β -quartz solid solution with a little orientation. The quantity of β -quartz solid solution decreased rapidly with increasing distance from the surface, and the crystallites of indialite and enstatite with relatively even orientation increased to replace that of β -quartz solid solution. Crystallites of indialite and enstatite distributed uniformly in the interior more than 200 μm from the surface. It suggests a possibility of improvement in the capability against thermal shock by reducing the crystalline size and increasing the homogeneity of the crystallite distribution in the vicinity of the surface. Almost the same X-ray microdiffraction patterns of β -eucryptite were obtained from any position of a plate of transparent glass ceramics containing β -eucryptite solid solutions as its crystalline constituent. Almost the same patterns of β -spodumene were obtained regardless of the position analyzed in a plate of white glass ceramics containing β -spodumene solid solutions. These facts indicate random orientation and uniform distribution of their crystalline constituents, which explain their superior resistance against thermal shock.

[Received April 2, 1990; Accepted July 16, 1990]

Key-words : Low-thermal-expansion porcelain, Glass ceramics, X-ray microdiffractometer, State analysis

1. 緒 言

熱膨張係数の小さい結晶である β -石英固溶体, β -ユークリプタイト固溶体, β -スポジューメン固溶体などを析出させた耐熱磁器やガラスセラミックスが耐熱衝撃性が必要とするオープン用食器, 暖房器具, 炉窓材など種々の用途に用いられている。これらの低膨張性結晶は広い範囲の固溶体を作るので, これらの磁器材料中に含まれるその固溶体組成を知ることが重要である。このため, X線マイクロアナライザーによる元素分布の測定などが行われているが, 著者らは X 線回折法による固溶体組成の研究^{1)~4)}を行った。しかし, これらの材料中の固溶体微結晶は, いずれも a 軸方向には正の熱膨張係数を, c 軸方向には負の熱膨張係数をもち異方性が極めて大きく, それらの結晶の配向性や磁器材料内の分布もまた磁器の特性に大きく影響する。したがって, 固溶体組成のみならず, それらの配向や分布を知り, 制御することが, これらを含むセラミックスの性能維持と向上のために極

めて重要である。これに関連して光学顕微鏡や走査電子顕微鏡 (SEM) による組織の観察は行われているが, これらだけでは十分ではなく, 詳しい研究はこれまで困難なこともあり行われていない。X線回折法は上記のような微結晶組織を持つ物質中の結晶の配向を知るのに最適であるが, 通常型の X 線回折計では大きな回折表面を持った試料を要し, 微小部構造の研究には適さない。近年リング状受光スリット付き検出器を用いた微小部測定用の装置が開発され, 結石^{5), 6)}, 岩石⁷⁾などの微構造の解析に用いられている。しかし, この装置では低角側 ($2\theta = 5 \sim 60^\circ$) は透過法, 高角側 ($2\theta = 30 \sim 150^\circ$) は反射法で測定する必要があつて不便であるほか, 配向性の研究は行い難い。また, 微小焦点 X 線管と 4 軸ゴニオメーターを組み合わせた装置により合金中の樹枝状結晶の配向などを解析した報告⁸⁾もあるが, 測定に長時間を要する。一方, 最近湾曲形の位置敏感比例計数管 (以下 PSPC と呼ぶ) と 3 軸 (ω, χ, ϕ) 揺動機構付きゴニオ

メーター（以下 MDG と呼ぶ）を用いた方式も使われ始めている。これは $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ 程度までの微小部のX線回折分析や配向状態の測定にも便利である。

そこで本研究では、従来のX線回折法では測定しにくかった耐熱磁器とガラスセラミックスの表面や内部の低膨張性結晶の配向状態を、このPSPC/MDG方式の微小部X線回折計を用いて詳しく知ることができ、更に回折強度を解析することにより、各種微結晶の深さ方向の量的変化すなわち分布も知ることができた。このような微小部X線回折計の低膨張セラミックスへの応用は見当たらず、他のファインセラミックスにも有用と考えられるので報告する。

2. 実験

2.1 試料

耐熱磁器試料として、六方晶系の β -石英と μ -コーディエライトとの固溶体（以下 β -石英固溶体と呼ぶ）やインド石（ α -コーディエライト）を含む食器皿（商品名：プログレーション；直径15 cm，厚さ4 mm）の底部を用いた。これの内部は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細組織中に $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒状結晶が分散した組織で、表面はガラス質の中に $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒状結晶をちりばめた組織であった。なお、JCPDSカードにある β -石英固溶体の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ (No. 25-511) と $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ (No. 27-716) 及び β -石英 (SiO_2 , No. 11-252) の (302), (220), (311) などの面間隔を用いて、この試料中の β -石英固溶体の組成を、これらの面間隔の測定値から概算したところ、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\sim 7\text{SiO}_2$ であった。また、ガラスセラミックス試料として、六方晶系の β -ユークリプタイト固溶体（格子定数法³⁾により求めた組成： $0.76\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.24\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.56\text{SiO}_2$ ）を含む透明な板（商品名：ネオセラム N-0； $5\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ ，厚さ3 mm）と、正方晶系のキータイト型の β -スボジューメン固溶体（格子定数法¹⁾により求めた組成： $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5.32\text{SiO}_2$ ）を含む白色板（商品名：ネオセラム N-11； $5\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ ，厚さ3 mm）を用いた。いずれも内部と表面の組織はほぼ同様で、前者は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細結晶がガラス質中に分散し、後者は $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微細組織であった。

これらの試料から、約 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ の部分をダイヤモンド・カッターで切り出し、切断面を#1500のサンドペーパーで研磨したのち、水を入れたビーカー中で超音波を照射し洗浄してX線回折測定に供した。また、比較のためこれらの粉末試料も調製した。

2.2 装置と測定条件

X線回折図形の測定には、湾曲形PSPC/MDG、160倍光学顕微鏡、マルチチャンネルアナライザー、データ処理装置を組み合わせた微小部X線回折計（理学電機

製）を用いた。X線源としては、回転対陰極型強力X線発生装置（理学電機製）に銅対陰極を取り付けて40 kV、150 mAで励起し、強度測定の容易さも考慮して、内径 $30\text{ }\mu\text{m}$ のコリメーターでX線ビームを絞った。

測定用試料片は装置付属のステンレス製円柱形試料ホルダーの一方の底面（ $8\text{ mm}\phi$ ）上に、切断面が磁器表面からの深さ方向に測定できるようにホルダーの底面にほぼ平行に瞬間接着剤で固定し、ゴニオメーターヘッドに取り付けた。X線の照射位置は、測定ごとに顕微鏡で見ながら試料切断面上を表面から $25\text{ }\mu\text{m}$ 又は $50\text{ }\mu\text{m}$ の間隔で内部に向かって移動させ測定した。その際測定すべき切断面が照射X線ビームに対し 20° になるように、ゴニオメーターの ω 軸（水平面でX線照射方向と直交する軸）の回転角を固定した。 ϕ 軸（測定表面に垂直方向の軸）は微結晶の配向を知るため、固定した場合と回転した場合を測定して比較した。また χ 軸（垂直面で ϕ 軸と直交する軸）は $-30^\circ\sim +30^\circ$ 間で揺動させた。PSPCのX線積算時間は600秒として、回折図形を測定した。更に、測定用試料片を表面が測定できる向きに付け直して試料表面を測定した。また、粉末試料は装置付属のくぼみ（ $6\text{ mm}\phi$ ，深さ2 mm）付き円柱形試料ホルダーに詰めて同様に測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 耐熱磁器

磁器表面と表面から $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上の内部のX線回折図形の間には極めて明瞭な違いが表れたので、まずこれに

Fig.1. X-ray microdiffraction (XRMD) patterns obtained from the interior, powder, and surface of heat-resistant porcelain, Progression. A : Indialite (α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ; B : Enstatite (MgSiO_3) ; C : β -quartz solid solution ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\sim 7\text{SiO}_2$).

ついて述べる. 図1に耐熱磁器(プログレーション)食器皿の(a)内部(表面から300 μm の深さ), (b)粉末及び(c)表面のX線回折図形を示す. 表面から約

Fig. 2. XRD patterns obtained at 25 μm depth from the surface of Progression.
A, B, C: See Fig. 1.

200 μm 以上の内部ではどこでも, また ϕ 軸を回転しても固定しても, (a) とほとんど同じ回折図形を示し, これらは粉末の(b)ともほとんど同じであった. 内部の主成分結晶はインド石であり, 他に β -石英固溶体と低膨張性結晶ではないエンスタイト (MgSiO_3) を含むことが分かった. 以上のことは, 内部は粉末と同様にこれらの結晶が特別な配向をすることもなく均一に分散していることを示している. 一方, 表面の回折図形(c)からは, 主に β -石英固溶体が認められ, その相対強度は測定場所によって多少異なっていた. この相対強度の変化は β -石英固溶体が場所によって配向性が多少異なったり, 幾分不均質であることを示している.

磁器の表面から25 μm 程度の表層部の回折図形は β -石英固溶体のピークが強く, 外にインド石, エンスタイトなどのピークからなっていたが, 測定方向や場所により相対強度の変動が大きかった. 例として図2に表面から深さ25 μm の同一点で ϕ 軸を回転した場合(a)と固定した場合(b)の回折図形を, 深さ25 μm の他の場所での回折図形(c)と比較して示す. これらの図形は測定場所により, また ϕ 軸を回転するか固定するかにより大きく変化しているが, 最強ピークはいずれも β -石英固溶体の(101)又は(112)回折線であった. このようなことは表面から深さ25 μm の他の測定点でも同様であった.

図3は一つの場所における200 μm までの深さ方向の回折図形の変化の一例を示す. 図3とは別の場所の表面から50 μm 程度までの点の回折図形は, 図3とは相対

Fig. 3. A comparison of XRD patterns obtained at different depths from the surface (point U) of Progression.
A, B, C: See Fig. 1.

Fig. 4. Relationships between sum of X-ray intensity and depth from the surface (point U+V+W) of Progression.

—○—: Indialite (211)+(212); --□--: Enstatite (610)+(131)+(060)+(1031); ...△...: β -quartz s.s. (100)+(101)+(200)+(201)+(112)+(211); †: Standard deviation ($n=3$).

強度が大きく異なるピークが見られた。この表面から50 μm 程度までの領域では、 β -石英固溶体の各ピークの強度及びそれらの相対強度が大きく変化した。一方、インド石とエンスタタイトのピークは表面付近でやや弱く、内部でやや強くなる傾向があったが、それらの相対強度には大きな変化はなかった。以上、図2と図3から、表面から25~50 μm の部分は β -石英固溶体の回折ピークが最強であるものの、測定場所、測定条件によりばらつきが大きく、その配向や分布が不均一であることを示すように思われる。

次に、各結晶の深さ方向の量的変化の様子を知るため、それらの回折強度と深さとの関係を求めて図4に示した。測定対象の各結晶の選択配向の影響を小さくするため、結晶種ごとに図の説明〔括弧内は回折面〕に示す比

Fig. 5. XRMD patterns obtained from a plate of transparent glass ceramics, Neoceram N-O.

E: β -eucryptite solid solution ($0.76\text{-Li}_2\text{O} \cdot 0.24\text{-MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.56\text{-SiO}_2$).

較的強い2~6本のピークの強度の和を採用し、更に3か所で測定してその平均値と標準偏差を示した。 β -石英固溶体では各測定点における強度のばらつきは極めて大きい、平均値は一定の傾向があり、表面で強度が高く、内部にいくに従って急激に減少し、深さ150 μm では25 μm のときの1割近くにまでなることを示している。一方、インド石とエンスタタイトの強度のばらつきは比較的小さく、深さ150 μm 位までは内部にいくに従って強度がそれぞれ1.5倍又は2倍程度まで増大した。

以上から、この耐熱食器は内部ではインド石とエンスタタイトの比較的微細な結晶が均一に、選択配向も少なく分布しており、インド石の正と負の熱膨張係数が補償しあって比較的低膨張になり、耐熱性を良くしている。これに対し、表面近くでは β -石英固溶体の比較的粗い結晶が、(101), (112) 回折線などが強く測定されるような種々の配向で、表面に近いほど多く、しかも不均一に分布していることが分かった。

3.2 ガラスセラミックス

透明ガラスセラミックス板の深さ300 μm と25 μm の回折図形を図5に示す。両者の図形はほとんど同じであり、いずれも β -ユークリプタイト固溶体によるピークである。他の場所でも、どの深さでも、また ϕ 軸を回転しても固定してもほとんど同じで、比較的微細な結晶が均一に無秩序に配向して分布していることを示している。また、白色ガラスセラミックス板の深さ300 μm と25 μm の回折図形を図6に示す。同様に場所・深さ及び ϕ 軸回転によらず、いずれも β -スポジューメン固溶体による回折図形であった。したがって、これらのガラスセラミックスでは異方性の大きい結晶を析出させ

Fig. 6. XRD patterns obtained from a plate of white glass ceramics, Neoceram N-11.

S: β -spodumene solid solution ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.32 \text{SiO}_2$).

てはいるが、比較的微細な結晶が特定の方向に配向せず均一に分布しているため、結晶軸方向によって大きく異なっている熱膨張係数が完全に平均化され、見掛け上小さい値になることにより優れた耐熱衝撃性を得ているこ

とが分かる。

4. 総 括

β -石英固溶体、 β -ユークリプタイト固溶体、 β -スポジューメン固溶体などの低熱膨張性微結晶を析出させた磁器及びガラスセラミックスの表面や内部の微結晶の配向を、湾曲PSPC型微小部X線回折計を用いて測定し、また強度を解析してその分布状態を知ることができた。これによって、その材質の評価ができた。

(本研究経費の一部は文部省科学研究費補助金(一般研究C)によった)

文 献

- 1) 深沢 力, 岩附正明, 山口健二, 分析化学, 22, 745-51 (1973).
- 2) 岩附正明, 田中正夫, 深沢 力, 日化, 1974, 505-10.
- 3) M. Iwatsuki, N. Tsukada and T. Fukasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 1217-21 (1975).
- 4) 岩附正明, 深沢 力, 日化, 1976, 1569-74.
- 5) P.-T. Chang, K. P. H. Pritzker, J. Tausch, A. Pittaway and J. Millard, *Scanning Electron Microsc.*, 1981, 163-68.
- 6) H. Yamamoto, T. Sakae, M. Takagi and S. Otake, *Acta Pathol. Jpn.*, 34, 47-53 (1984).
- 7) J. Lehmann, K.-D. Phan and M. Thiry, *Bull. Mineral.*, 108, 233-44 (1985).
- 8) M. Rappaz and E. Blank, *J. Mater. Sci.*, 22, 896-906 (1987).