

新規耐熱性アルミナ繊維の放射光 XRD による評価 SR-XRD analysis of novel thermo-resistant alumina fibers

山下 雅^a, 矢口 正親^a, 大坂 恵一^c, 伊村 宏之^b, 手塚 真^b
Masashi Yamashita^a, Masachika Yaguchi^a, Keiichi Osaka^c, Hiroyuki Imura^b, Makoto Tezuka^b

^a三菱樹脂株式会社, ^b株式会社三菱化学科学技術研究センター,

^c財団法人高輝度光科学研究センター

^aMITSUBISHI PLASTICS, INC.,

^bMITSUBISHI CHEMICAL GROUP SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH CENTER, INC.,

^cJAPAN SYNCHROTRON RADIATION RESEARCH INSTITUTE

アルミナ繊維製品（マット）の放射光による X 線回折測定を実施して、マットの高温圧縮疲労試験前後のサンプルを比較することにより、該耐久性試験前後における微細な結晶構造の違いの有無を検討した。その結果、該疲労試験前後で、X 線回折ピークの変化は認められなかった。一方、製品の種類によって、微細なムライト結晶の回折ピークの半価幅や、低角側(<5°)の回折ピークの強度に差がみられるものがあった。

キーワード： 無機材料、アルミナ繊維、耐熱性、X 線回折、結晶性

背景と研究目的：

耐熱性アルミナ繊維は、自動車産業や、鉄鋼業において高性能な断熱材として用いられている。自動車分野においては、アルミナ繊維をマット状に織り込んだ形状の製品が、排気ガスを浄化処理する触媒を担持したハニカムの断熱性クッション材として用いられている。近年の排気ガスの規制強化に伴い、ハニカムのクッション材に求められる性能は、より高温下で高い弾力性を長期間に渡って維持できるものへと高まっている。

アルミナ繊維マットの高温下での弾力性の経時劣化の原因のひとつに、アルミナ相およびムライト相の結晶組織変化が考えられる。しかしながら、実験室での X 線回折では、高温弾力性耐久評価試験の前後における結晶構造や組織の変化を裏付けるまでのデータを得ることができない。そこで、より高強度で発散の少ない放射光を用いた X 線（ビームライン BL19B2）の粉末 X 線回折装置を用いて、アルミナ繊維の高温弾力性評価試験前後の結晶構造・組織のわずかな変化を解析して、より高性能な製品開発に役立てることを目的とした。

実験：

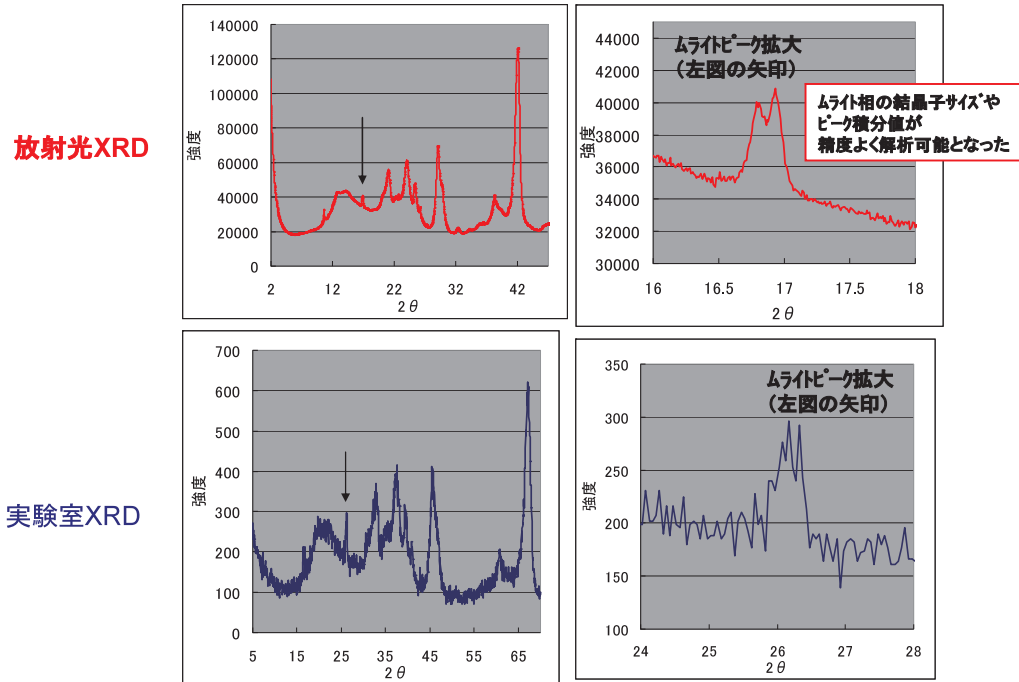
様々なグレードのアルミナ繊維製品マットについて、それぞれ高温圧縮疲労試験前のサンプル、並びに、試験後のサンプルを粉砕して粉末資料とした。各試料をキャピラリーに詰め、放射光による X 線回折測定を実施した(ビームライン BL19B2)。X 線波長は 0.100nm、キャピラリーは直径 0.5mm のリンデンマンガラス製を用いた。

結果および考察：

放射光による X 線回折測定により、実験室の X 線回折測定よりも S/N 比が飛躍的に向上した。これによって、実験室ではほとんど解析できなかった微細なムライト結晶の情報（ピーク強度、ピーク幅）についても詳細に解析できるようになった(図 1 参照)。

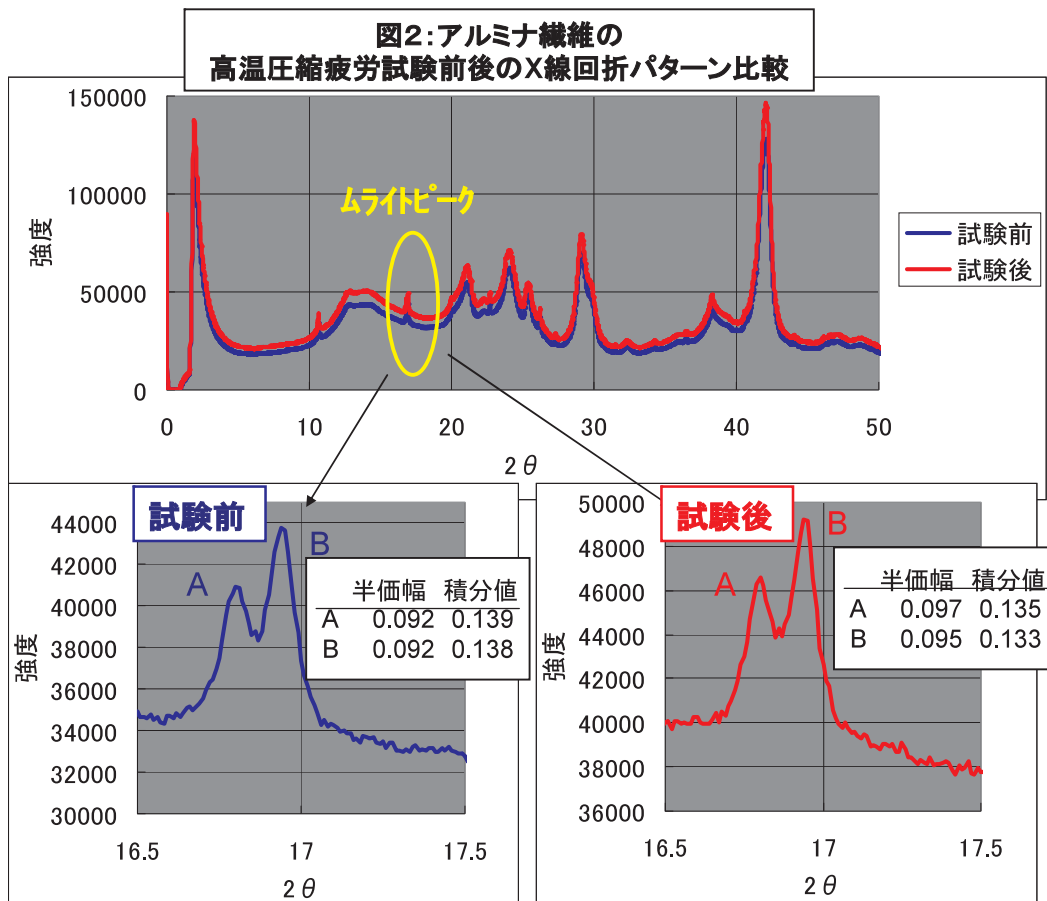
図 1 において、X 線回折データの横軸の数値が、実験室 XRD/放射光 XRD で異なるが、これは励起 X 線の波長が異なるためである(実験室：0.154nm、放射光：0.100nm)。図 1 の実験室 XRD チャートの 2θ の範囲は、放射線 XRD における 2θ の範囲と同じ領域を示している。

図1: アルミナ繊維のX線回折パターン比較(実験室/放射光)



様々なグレードのアルミナ繊維の製品について、高温圧縮疲労試験前後のサンプルの X 線回折測定結果を詳細に比較したが、アルミナ相から微細なムライト相に至るまで、耐久試験前後で結晶構造に差は認められなかった。長時間(50 分)の露光による、より精密な測定も実施したが、試験前後の有意差は認められなかった(図 2 参照)。今回分析した製品の中には、高温弾力性耐久性の異なるものも含まれていたが、耐久性試験の結果に係らず、試験前後で X 線回折測定結果の差はみられなかった。本結果より、アルミナ繊維マットの高温弾力性の低下は、X 線回折では表れない要因(例えばマットを形成する繊維の折損等)によるもの大きいと考えられる。

図2: アルミナ繊維の高温圧縮疲労試験前後のX線回折パターン比較



なお、図2におけるムライト回折ピークの半価幅は、回折ピークトップの位置からベースラインまでの高さの1/2の位置におけるピーク幅(単位: 2θ と同じ「°」)であり、回折プロファイル解析ソフト(MDI社製 JADE5.0)によって算出した。回折プロファイル解析は、 $2\theta = 16.5^\circ \sim 17.5^\circ$ の範囲で実施した。この際、バックグラウンドの差し引きや、装置に関する固有の補正は行っており、あくまで相対比較のための解析とした。

X線回折ピークの半価幅と、その結晶子のサイズは反比例の関係にあるという理論式(シェラーの式)があり、ピークの半価幅を比較することで、ムライトの結晶子のサイズを比較できるものとした。

一方で、微細なムライト結晶の回折ピークを詳細に解析した結果、製品のグレードによって、ムライトピークの半価幅、すなわちムライト結晶子のサイズの異なるものがあることがわかった(図3参照)。

さらに、X線回折測定では解析が困難な領域である低角側($2\theta < 5^\circ$)の散乱強度についても、製品間で有意差があると推定される結果が得られた(図4参照)。低角側の散乱強度の違いは、繊維内部の欠陥や隙間などに由来する微細な空隙構造の違いの存在を示唆するものである。

これらは、繊維性能や製品の製造条件との相関も含めてさらに詳細に解析を進める予定である。

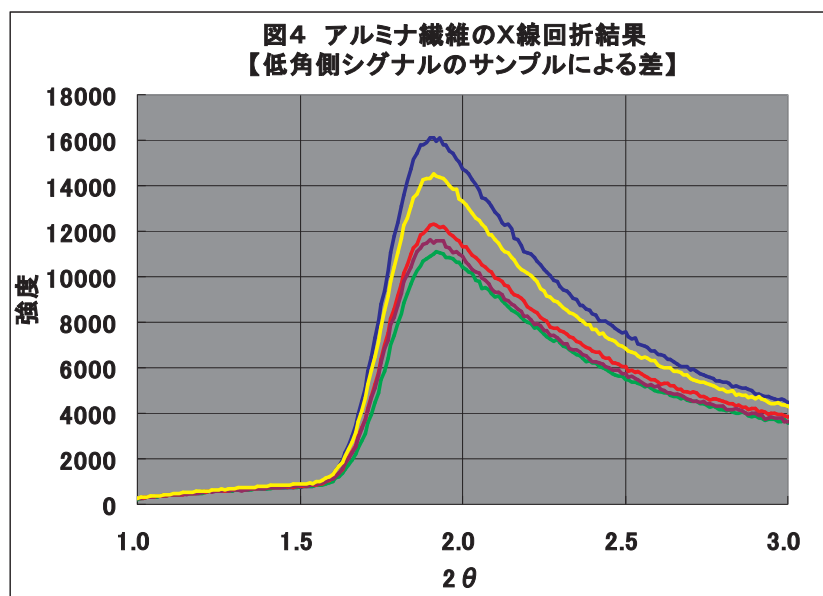
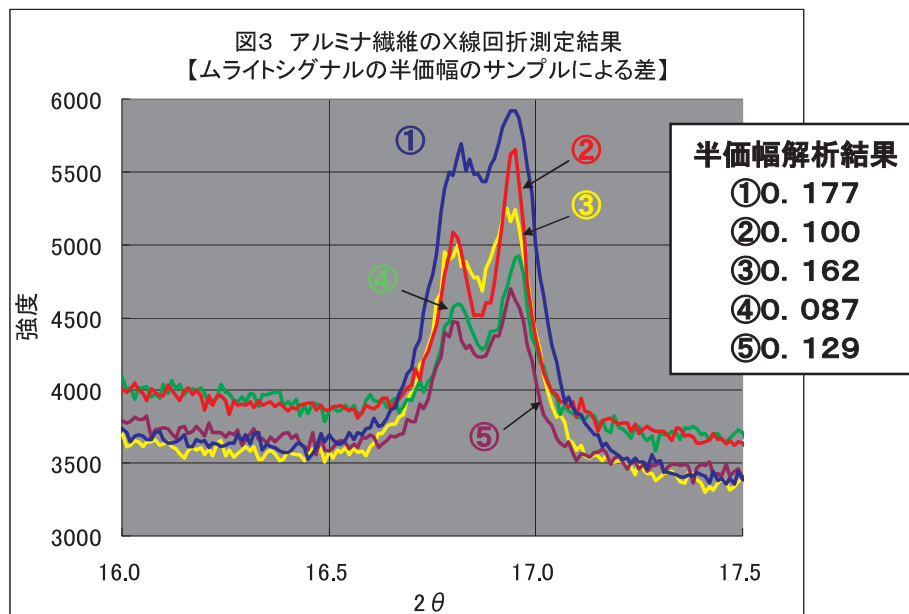


図3におけるムライト回折ピークの半価幅の算出も、図2における解析と同様に実施した。

今後の課題：

今回の放射光 X 線回折測定によって判明した、低角側($<5^\circ$)の散乱強度分布をさらに詳細に解析するために、X 線小角散乱測定を実施したいと考えている。これにより、繊維内部の欠陥や隙間などに由来する微細な空隙構造の差がどのように形成されるのか、また繊維マットの性能（高温圧縮疲労試験）とどのような相関があるのか、明らかにしたいと考えている。