

非晶質ガラス中の微量結晶相の分析技術の調査  
**Investigations of analytical technique of very small amount of crystal phase  
in non-crystalline glass**

酒井 千尋, 湊 淳一

Chihiro Sakai, Junichi Minato

日本板硝子テクノロジー株式会社

NSG Techno-Research Co.,Ltd.

SPring-8 の BL19B2 のビームラインにおいて、イメージングプレート（IP）検出器による粉末 X 線回折の測定によって、ガラス中の 0.1wt.% レベルの微量な結晶相の検出と同定のための調査を行った。その結果、ラボの X 線回折装置（出力：9.0kW）では検出が困難であった結晶相を同定できることがわかった。今後、一般的な分析も含めて、20 個程度の多くの粉末 X 線回折を行うことは、検出能力とコストパフォーマンスに対して大きなメリットがあると考えられる。

キーワード： 粉末 X 線回折、イメージングプレート、ガラス、結晶、失透、析出、石英、ルチル、ジルコン

**背景と研究目的：**

ガラス素材の開発や性能の試験において、ガラス中の結晶相の存在有無と結晶種の把握は、ガラスの物性値を大きく変える要因の明確化のために重要な試験分析の項目である。しかし、ガラス中に含まれる結晶相は、ガラス表面部分に析出したり、異組成の部分や泡などに付随したり、またガラス中で結晶化しても微小な結晶体であったりして、結晶相の同定だけでなく存在そのものを明確化することも困難な場合が多い。

しかしながら、ガラスの組成開発においては、ガラス中の微量な結晶相の種類や組成を明確にすることは、ガラス化の組成範囲の決定や失透相の成長速度の把握などに対して重要な情報となる場合が多く、従来からガラスに含まれる微量の結晶相の高感度の分析評価の技術の確立が求められていた。

今回、SPring-8（BL19B2 の粉末 X 線回折）で、短時間での高感度の測定技術を調査したので、以下に実験内容と結果を記載して報告する。今回の高感度の粉末 X 線回折の測定技術の応用性が確立することによって、SPring-8 での粉末 X 線回折は、ガラス製品開発を含めた技術開発に大きく貢献できる試験評価技術となると考える。

## 実験：

本研究において、BL19B2 のイメージングプレート (IP) 検出器による粉末 X 線回折の測定条件は以下の通りである。

測定温度：室温、検出器：イメージングプレート (IP)、X 線波長:0.5 Å

表 1. 測定されたサンプルの一覧

今回の調査で、測定したサンプルは表 1 に示される通りである。ガラス中の微量な結晶相の粉末 X 線回折では、ガラスの製造過程において一般的に失透するといわれる結晶相 (石英、ルチル、ネフェリン、クリストバライト、および珪灰石) をガラス中に一定量で混合させて標準的なガラスサンプルを作製して測定を行った。特に、一般的なガラス素材で結晶相の含有量と回折線の検出感度および結晶相の同定の可否を把握するために、ソーダ石灰ガラスと無アルカリガラスに既知の含有量で含まれるサンプルの測定を行った。

ID	No	crystal	amount wt%	glass	min
1	20	cristobalite	?	in glass	5.0
2	1	quartz	0.09	soda-lime-silicate	5.0
3	2	quartz	0.28	soda-lime-silicate	5.0
4	3	quartz	0.88	soda-lime-silicate	5.0
5	4	rutile	0.15	soda-lime-silicate	5.0
6	5	rutile	0.19	soda-lime-silicate	5.0
7	6	rutile	0.97	soda-lime-silicate	5.0
8	7	nepheline	0.17	soda-lime-silicate	5.0
9	8	nepheline	0.27	soda-lime-silicate	5.0
10	9	nepheline	0.58	soda-lime-silicate	5.0
11	19	cristobalite	?	in glass	5.0
12	18	quartz	0.94	non-alkaline-silicate	5.0
13	17	quartz	0.36	non-alkaline-silicate	5.0
14	16	quartz	0.14	non-alkaline-silicate	5.0
15	15	wollastonite	0.66	soda-lime-silicate	5.0
16	10	zircon	0.11	soda-lime-silicate	5.0
17	11	zircon	0.28	soda-lime-silicate	5.0
18	12	zircon	0.76	soda-lime-silicate	5.0
19	13	wollastonite	0.12	soda-lime-silicate	5.0
20	14	wollastonite	0.26	soda-lime-silicate	5.0
21	0	Ce2O3	100.00	standard	5.0
22	1	quartz	0.09	soda-lime-silicate	150
23	4	rutile	0.15	soda-lime-silicate	150
24	19	cristobalite	?	in glass	150

また、検出感度の標準サンプルとしてコーディネータの方で準備された酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) を除く表 1 に示した全てのサンプルは、ラボの X 線回折装置での測定も行っており、SPring-8 での測定結果との対比ができるようにした。測定サンプルは全てリンデマンガラス製のキャピラリー ( $\phi 0.3\text{mm}$ ) に挿入された。

## 結果および考察

図 1 は、ソーダ石灰組成のガラス中に混合された石英 ( $\text{SiO}_2$ ) の測定結果を示す。5 分間の測定時間では、最強線の回折線 ( $\alpha$ -quartz の  $3.3435 \text{ \AA}$  の (101) 結晶面) のみが確認されているが (図の青線で示したグラフ)、150 分間の測定では他の回折線も検出できるようになった (図の赤線で示したグラフ)。したがって、ガラス中に含まれる石英は  $0.1\text{wt.}\%$  以下の含有量でも結晶相の同定が可能である。

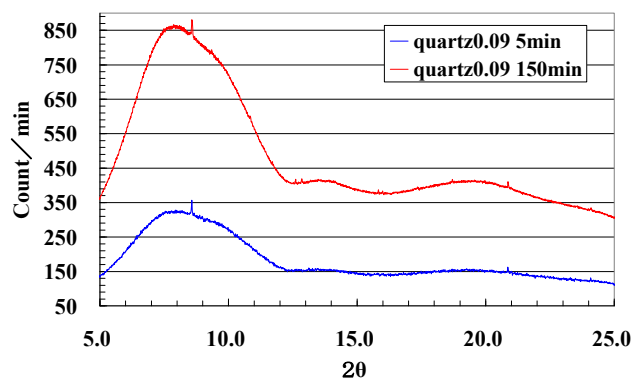


図 1. ガラス中の石英 (0.09wt.%) の測定結果の比較

図2にはソーダ石灰組成のガラス中のルチル( $\text{TiO}_2$ )の測定結果を示す。ラボのX線回折装置では、ルチルは石英と異なりバックグラウンドが高くなるために、0.1wt.%の低濃度では回折線を検出することが非常に難しくなるが、SPring-8では150分間の測定時間で複数の回折線を明瞭に検出できた。

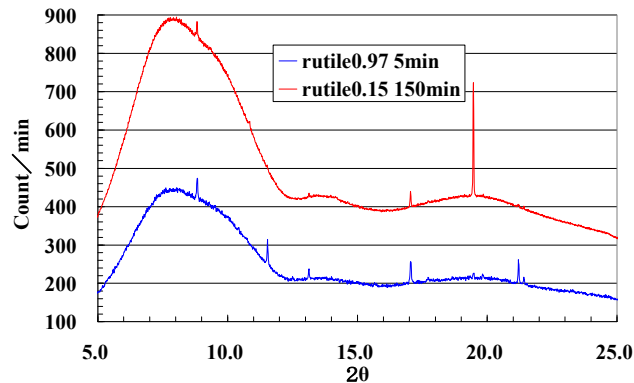


図2. ガラス中のルチルの測定結果の比較

その他、非常に濃度の低い（ガラス表面部分に失透相として析出したもの）クリストバライトの結晶を含むガラスのサンプルでは、バルク状態にサンプリングされた粉末サンプルに対しては、SPring-8での測定でもクリストバライト結晶の回折線に対しては、最強線の1本しか確認できなかった。したがって、ガラス表面部分に失透するような状態で得られるサンプルの結晶相の同定に対しては、今後、粉末の状態での測定ではなく、例えば「X線のすれすれ入射」による最表面部分のみの測定も併用することなどが必要であると思われる。

#### 今後の課題：

今回のSPring-8 (BL19B2)での粉末X線回折によるガラス中の微量結晶相の測定技術の調査に対しては、0.1wt.%の含有量であれば150分間の測定時間で結晶相の同定までが可能であることがわかった。今後、SPring-8での粉末X線回折技術をルーチン試験技術の一環として利用する場合には、多試料を短時間に測定するコストパフォーマンスを考慮した効率的な作業と、微量の結晶相の同定も含めた長時間測定による精密測定とを区別しながら行うことが望ましいと考える。