

EBSD 法によるシバリング破壊を起こした陶磁器素地中のクリストバライトと石英の判別

(長崎県窯業技術センター) ○武内浩一, (東北大学総合学術博物館) 長瀬敏郎

Discrimination between cristobalite and quartz in the shivering-fractured porcelain body by EBSD method / K. Takeuchi (Ceramic Research Center of Nagasaki), T. Nagase (Tohoku Univ.) / The EBSD(electron backscatter diffraction) method is the best technique to identify the crystallography of individual particle by the SEM observation. Shivering is fatal accident in manufacturing pottery ware. The cause for the incident is cristobalite formation in the body. EBSD method made able to differentiate cristobalite from quartz in the fractured body caused by shivering.

問合せ先:takeuchi@pref.nagasaki.lg.jp

【はじめに】 陶磁器坏土の調合でカオリンを配合することは一般的である。カオリンは焼成過程でムライトと非晶質シリカを生成し、シリカは同時に配合された長石などのアルカリ成分と反応して、安定したガラス質マトリックスを形成する。何らかの原因でアルカリとの反応が進まなかった場合、非晶質シリカからクリストバライトが晶出する。クリストバライトは約200℃で α - β 転移を生じるが、このときに著しい体積変化が発生して釉薬層との間で大きな応力が生じ、最悪の場合は器物の破壊におよぶ。この現象をシバリング(shivering)と言い、陶磁器製造業者にとっては最も深刻な欠点である。

焼成した素地の内部にクリストバライトが生成しているかどうかの確認は、粉末X線回折(XRD)で容易に判断可能である。しかし、クリストバライトの形状、サイズ、生成場所など具体的な微構造についてはこれまで報告されていない。その理由は微構造観察に用いる一般的なSEM/EDSでは、生成したクリストバライトと、配合されて溶け残った石英との判別ができないためである。

EBSD法はSEM観察下で個々の粒子の結晶構造を測定することができる方法で、本法を用いてシバリングで破壊した磁器素地を観察した結果、クリストバライトと石英を明瞭に判別することができた。

【試料と実験】 試料は市販の急須で、本焼き焼成で注口部分が割れ落ちて不合格となった。製品から任意の場所を切り出して釉薬を削り取り、素地だけのXRD測定でクリストバライトの存在を確認した。

EBSDの測定には表面が平滑な試料が必要である。また測定場所を決定するための偏光顕微鏡での透過光観察も必要となる。そのため通常の検鏡用薄片ではなく、カバーガラスを付けずに表面をダイヤモンドで鏡面研磨した試料(研磨薄片)を作製した。試料表面に導電性を与えるため、薄く炭素蒸着を行った。

EBSD分析にはショットキー電界放出型SEMに付属するEBSD検出器と、EBSD分析ソフトウェアを用いた。解析には石英(低温型/三方晶系)とクリストバライト(低温型/正方晶系)の結晶構造を用いた。

【結果と考察】 反射電子像(組成像)(Fig. 1)の輝度の差は、物質の平均原子番号と原子密度に比例する。XRDにより石英・クリストバライト・ムライトと、ガラス相が含まれていることが確認された。偏光顕微鏡観察から、灰色の粒子が石英あるいはクリストバライト、暗い部分はガラス相であると考えられる。バンドコントラスト像(Fig. 2)は反射電子の回折パターン強度を示している。ガラス相は回折しないので暗く表示され、逆に結晶度が高い石英粒子は明るく示される。結晶相像(Fig. 3)は回折パターンから結晶像を同定し、その分布を示した図である。赤色が石英、黄色がクリストバライトで、両者を明瞭に判別することができた。逆極点方位図(Fig. 4)では各結晶が向いている方位を定性的に知ることができる。両者を比較してみると、石英に比べてクリストバライトの結晶方位は不明瞭で、個々の結晶サイズは $1\mu\text{m}$ 以下であると思われる。

【考察】 EBSD結晶相像で各粒子の帰属を確認した上で、再度、偏光顕微鏡で観察したところ、レターゲーシンの違いなどから両者を区別することができた。EBSD法によるシリカ鉱物の判別は、たとえば珪石レンガで石英から相転移したシリカ鉱物の微構造観察など、耐火レンガの使用後解析にも効果的であると考えられる。

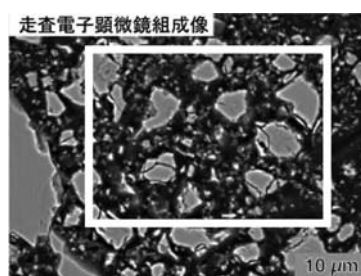


Fig. 1 Backscattering electron image

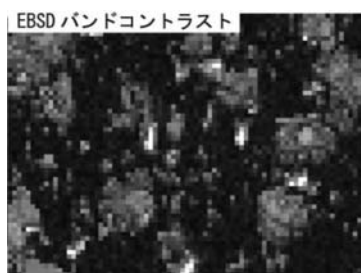


Fig. 2 Band contrast map

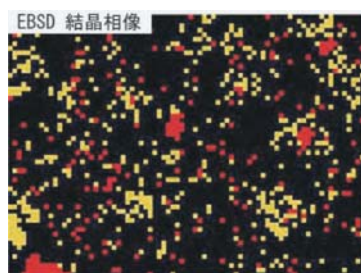


Fig. 3 Phase identification map

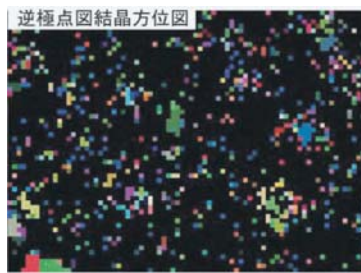


Fig. 4 Inverse pole figure map