

## ガラスセラミックス結晶過程の観察

武 藤 五 生\*

### 1 緒 言

関税定率法別表第 70.13 号のガラス製品は、細分によりガラスセラミックス製のものとその他のものに分類され、それぞれ税率が大きく異なる。

従来ガラスセラミックス製品の製造に供する素材ガラス製品は、普通ガラス製品に分類されていたが、昭和 54 年 4 月 1 日より「ガラスセラミックス製のものの製造の用に供するもの」は、ガラスセラミックス製のものと同じ税率を適用されることになり、他のガラス製品と鑑別する必要が生じた。

筆者は、走査電子顕微鏡による観察及び X 線回折試験を中心に税関分析において簡単に鑑別できる方法を検討したので報告する。

### 2 実 験

ガラスセラミックス製造の用に供する素材ガラスは、国内の製造会社が少なく試料の入手が困難であり、下記の試料による実験に終わった。

#### 2・1 標準試料

鳴海製陶（株）の試料を用いた。

ネオセラム - 0 （800～900 加熱処理）

ネオセラム - 15 （900～1,000 加熱処理）

ネオセラム - 11 （1,000～1,200 加熱処理）

#### 2・2 実験試料

素材ガラス 鳴海製陶（株）

素材ガラス コーニング社（米国）

クックマスター、パイロセラム } 市販製品

乳白ガラス製品

以後、鳴海製陶（株）を N 社、コーニング社を C 社と呼ぶ。

#### 2・3 試料の調製

素材ガラスをガラス切りで実験の目的により適当な大きさに切断する。重ならない様にアルミナるつぼに試料を並べ、室温に近い電気炉に入れて毎分 3 の速度で一定温度（600～1,200 の間 50 刻み）に昇温後、2 時間同じ温度（ $\pm 1$ ）で保持する。炉内で室温近く（約 15 時間放置）になるまで放冷する。

この様にして加熱処理した試料を、各温度における結晶変化の測定に用いた。

### 3 結果と考察

#### 3・1 発光分光分析

島津製作所、平面回折格子分光写真機 GE340 型により次の条件で測定した。

DCA 5 アンペア、露光時間 30 秒、スリット巾 13 ミクロン、回折格子 600 本/mm、乾板 コダック SA - 1

ガラスセラミックス製造用の素材ガラスは Si、Al の他に Li、Ti、Zr、P を検出する。乳白ガラスは Si、Na の他に Al、Ca が検出される。これらの少量成分は並ガラス（ソーダ石灰ガラス）、耐熱ガラス（硼けい酸ガラス、アルミノシリケートガラス）等と異なる。

#### 3・2 示差熱分析

理学電機（株）、TG - DTA 高温型により次の条件で測定した。

白金 - 白金 13% ロジウム熱電対、試料重量 25～30mg、標準試料 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度 10 /min、雰囲気 空気 20ml/min、感度  $\pm 25 \mu\text{v}$ 。

素材ガラスの微粉末にした試料を室温から 1,300

\* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

まで測定したところ、N社は 850、C社は 900 に結晶化による転移点がみられ、いずれも 1,250 付近から軟化状態が観察される。この間、熱天秤による重量変化はほとんどみられない。

### 3・3 加熱処理による変化

高温型電気炉 (Max. 1,450) により毎分 3 の昇温速度で加熱処理をした。

N社の素材ガラスは 850 付近から淡い乳白色に着色し始め、昇温と共に徐々に白色度が増加して 1,100 で純白色となる。

C社の素材ガラスは 700 付近から淡黒色に着色し始め、800~900 で灰色となる。その後は昇温と共に徐々に白色度が増加し 1,100 で純白色となる。

いずれの試料も 1,200 以上の加熱処理によって表から徐々に軟化し始める。

### 3・4 ビッカース硬度

明石製作所、微少硬度計 MVK-D 型により荷重 300g、保持時間 20 秒で測定した。

測定結果を Table 1 に示す。

Table 1 Vickers hardness number

Temp. (°C)	V. H. N (kg/mm <sup>2</sup> )	Narumi	Corning
Green Glass		441	635
600		441	644
700		441	644
750		441	671
800		543	736
850		639	770
900		710	792
950		720	810
1,000		792	823
1,100		823	856
1,200		1,261	1,250

標準試料の測定結果を次に示す。

ネオセラム - 0 736 (840)

ネオセラム - 15 890 (900)

ネオセラム - 11 966 (950)

( ) 内はメーカーの測定値 (荷重 200g) による。

### 3・5 X線回折試験

理学電機 (株)、X線回折装置 D-9C 型により次の条件で測定した。

管球 Cu-K, フィルター ニッケル, 管電圧 35KV, 管電流 20mA, 時定数 1sec, 計数フルスケール 10,000cps, ダイバージェンススリット 1°, レシービングスリット 0.15mm, 走査速度 ¼°/min. (定性分析は 4°/min.), チャートスピード 10mm/min., 検出器 シンチレーションカウンター

#### 3・5・1 定性分析

素材ガラスは非晶質特有の回折図を示すが、N社の素材ガラスには SiO<sub>2</sub> 及び TiO<sub>2</sub> による小さな回折線が認められる。

試料を加熱処理すると N社は 800、C社は 750 付近から結晶化が始まる。

加熱処理により調製した試料は N社 1,000、C社 1,100 で -Spodumen (Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4SiO<sub>2</sub>) の回折強度が最高となり、1,200 でいずれも回折強度が弱くなる。

加熱処理後微粉碎した粉末試料は、いずれも 1,100 で回折強度が最高となり 1,200 で僅かに弱くなる。

#### 3・5・2 結晶状態の比較

加熱処理による結晶の成長状態を知るため -Spodumen の最強の回折線 d 値 3.49 (2θ 25.5°) を利用して半値巾法により H/W (H: 高さ, W: 半値巾) の値を求めた。

加熱処理により調製した試料及び加熱処理後微粉碎した粉末試料の測定結果を Table 2, 3 に示す。

### 3・6 走査電子顕微鏡による観察

日本電子 (株)、走査電子顕微鏡 JSM-35 型により加速電圧 25KV で測定した。

試料を 5mm 角程度に破碎したち加熱処理する。明りょうな観察像を得る<sup>1)2)3)</sup>ために 2%HF 溶液で 60 秒間エッチングしたあと水洗、乾燥したものを真空蒸着装置により約 100 Å 金蒸着する。

観察像を Photo. 1 ~ 16 に示す。

素材ガラスは分相しているが結晶化していないため

**Table 2 Results of X - ray diffractometry**  
(Nonpulverized sample)

Temp. (°C) \ H / W	Narumi	Corning
700	0	0
750	0	1.5
800	9.3	15.1
850	12.0	15.5
900	15.1	16.0
950	16.3	17.0
1,000	17.4	18.0
1,100	16.8	25.0
1,200	13.8	2.3
NEOCERAM-0		13.5
NEOCERAM-11		19.3
NEOCERAM-15		27.2

**Table 3 Results of X - ray diffractometry**  
(Micronized sample)

Temp. (°C) \ H / W	Narumi	Corning
700	0	0
750	0	2.2
800	7.7	18.6
850	15.3	21.9
900	17.8	23.0
950	21.2	23.8
1,000	22.4	24.3
1,100	22.8	24.4
1,200	20.6	24.5
NEOCERAM-0		14.5
NEOCERAM-11		28.3
NEOCERAM-15		20.0

に 10,000 倍ではほとんど何も観察されないが 50,000 倍では微結晶状態が観察される。加熱処理すると 800 付近から結晶化が始まり、900 では一つの結晶が大きく成長しているのがわかる。1,200 の加熱処理により成長した結晶の一部が軟化～溶融しているのが観察される。しかし、表面が溶融状態であっても破砕

した試料内部には、軟化～溶融状態は観察されない。

試料を加熱処理後 5 mm 角程度に破砕する。HF 溶液による処理をせず、真空蒸着装置により約 100 金蒸着をする。

素材ガラスは、前記と同じ様に 50,000 倍の高倍率で微結晶状態が僅かに観察される。加熱処理すると、600 付近から結晶核となる  $\text{ZrO}_2$  および  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  などの結晶が析出し、加熱温度が高くなると共に結晶核の囲りにベータ石英型の結晶が成長する<sup>4)5)6)</sup>様子が観察される。

850 に加熱処理するとベータ石英は消え、ベータ・スポジューメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) の結晶が析出する。

これらの観察像を Photo . 17～23 に示す。

900 以上加熱処理した試料は Photo . 4～8, 11～13 と同じ状態が観察される。

外観がガラスセラミックスに類似している乳白ガラス Photo . 24 は、ふっ化カルシウムの粒子が散在し、ガラスセラミックスの観察像と比較すると全く異にした状態が観察される。

Photo . 1	N 社	750	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 2	N 社	800	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 3	N 社	850	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 4	N 社	900	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 5	N 社	1,000	加熱処理	( × 1,000)
Photo . 6	N 社	1,000	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 7	N 社	1,100	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 8	N 社	1,200	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 9	C 社	750	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 10	C 社	800	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 11	C 社	900	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 12	C 社	1,000	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 13	C 社	1,200	加熱処理	( × 10,000)
Photo . 14	標準試料ネオセラム - 0			( × 10,000)
Photo . 15	標準試料ネオセラム - 15			( × 10,000)
Photo . 16	標準試料ネオセラム - 11			( × 10,000)
Photo . 17	600	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 18	650	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 19	700	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 20	750	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 21	800	加熱処理後破砕		( × 1,000)
Photo . 22	800	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 23	850	加熱処理後破砕		( × 10,000)
Photo . 24	乳白ガラス			( × 10,000)

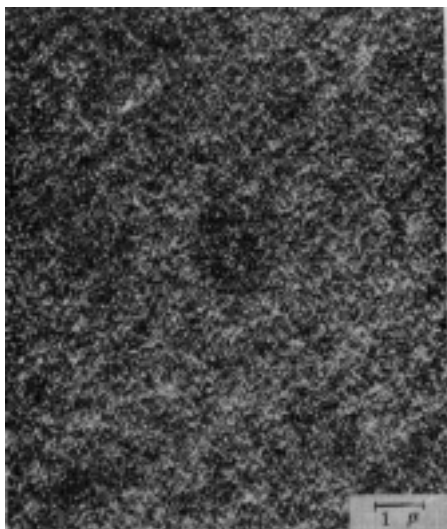


Photo. 1 Narumi  $\times 10,000$   
(Heated at 750 °)

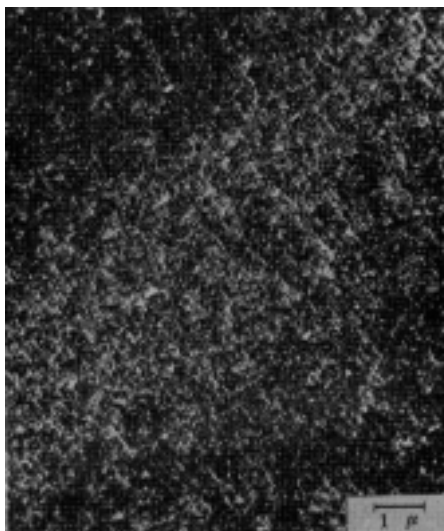


Photo. 2 Narumi  $\times 10,000$   
(Heated at 800 °)

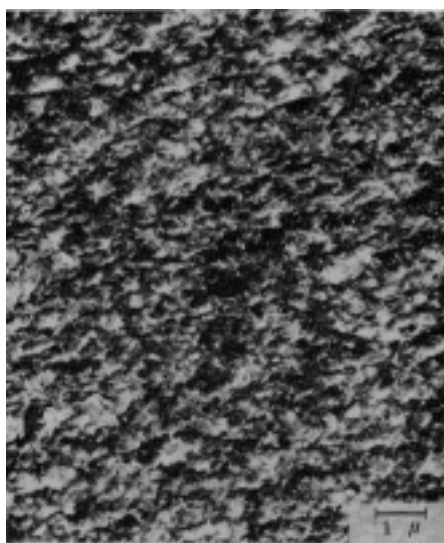


Photo. 3 Narumi  $\times 10,000$   
(Heated at 850 °)

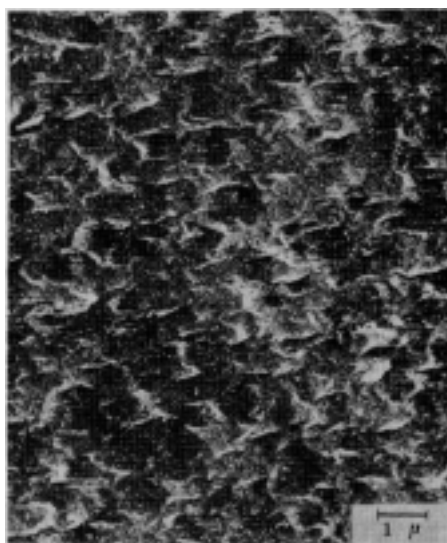


Photo. 4 Narumi  $\times 10,000$   
(Heated at 900 °)

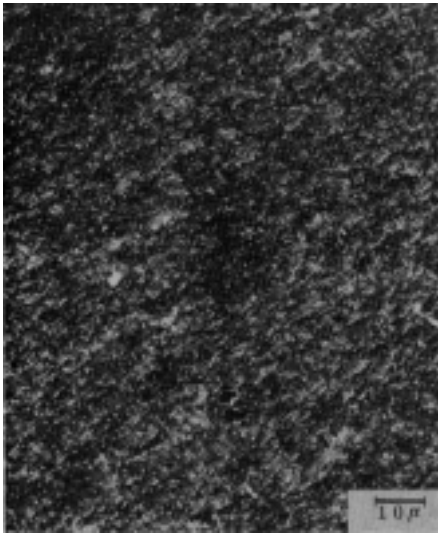


Photo. 5 Narumi × 1,000  
(Heated at 1,000 °C)

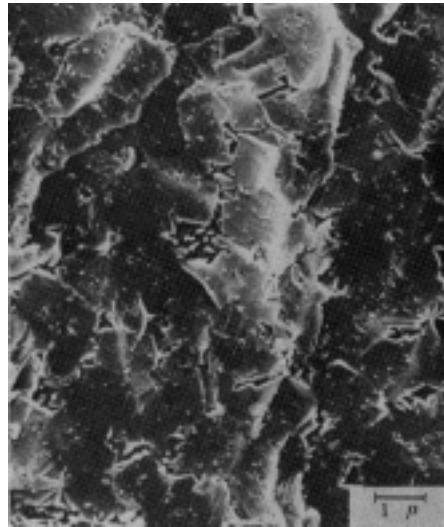


Photo. 6 Narumi × 10,000  
(Heated at 1,000 °C)

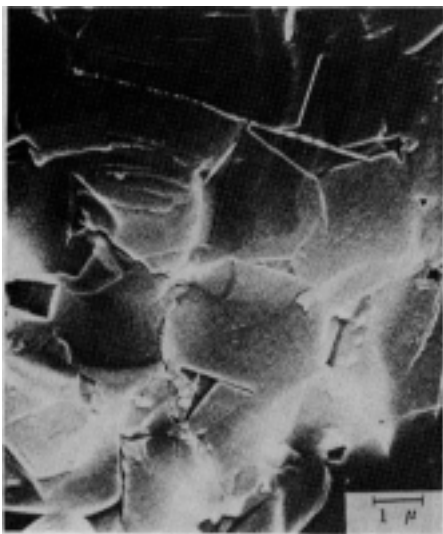


Photo. 7 Narumi × 10,000  
(Heated at 1,100 °C)

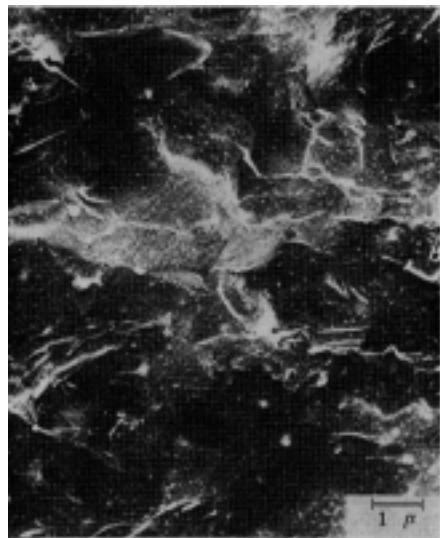


Photo. 8 Narumi × 10,000  
(Heated at 1,200 °C)

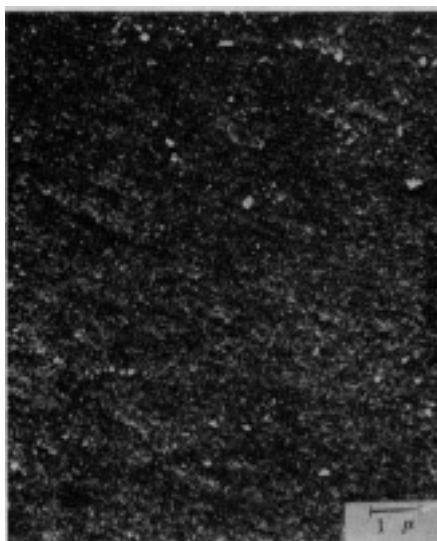


Photo. 9 Corning  $\times 10,000$   
(Heated at 750 °C)

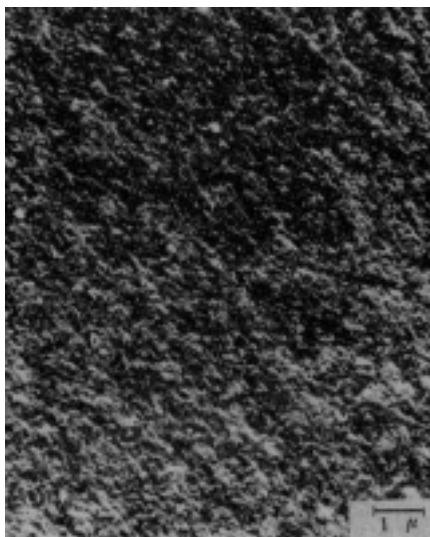


Photo. 10 Corning  $\times 10,000$   
(Heated at 800 °C)

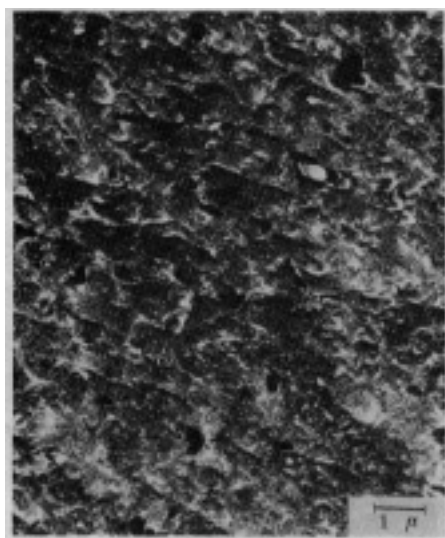


Photo.11 Corning  $\times 10,000$   
(Heated at 900 °C)

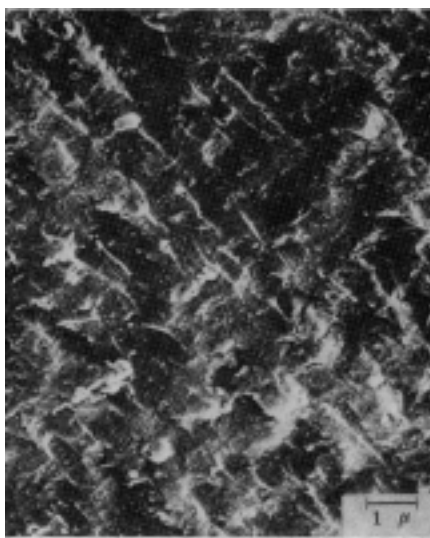


Photo.12 Corning  $\times 10,000$   
(Heated at 1,000 °C)

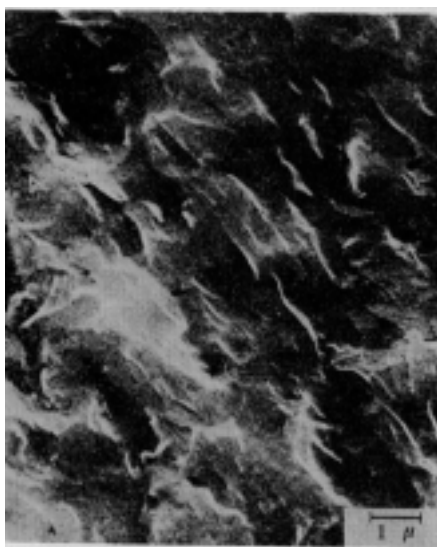


Photo. 13 Corning  $\times 10,000$   
(Heated at 1,200 )

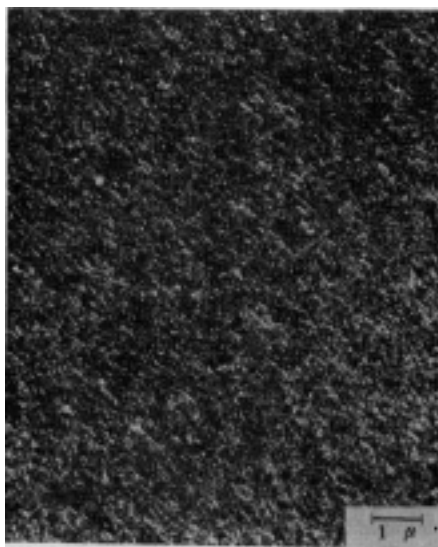


Photo. 14 NEOCERAM - 0  $\times 10,000$

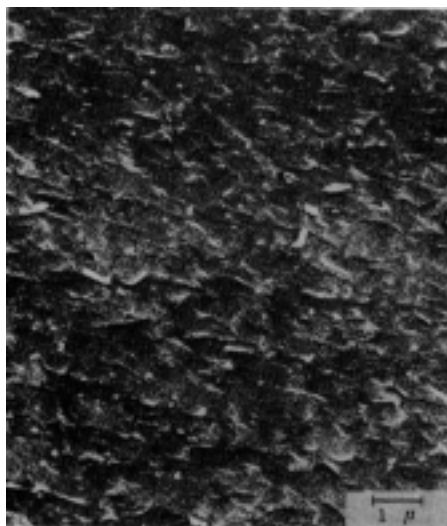


Photo. 15 NEOCERAM - 15  $\times 10,000$

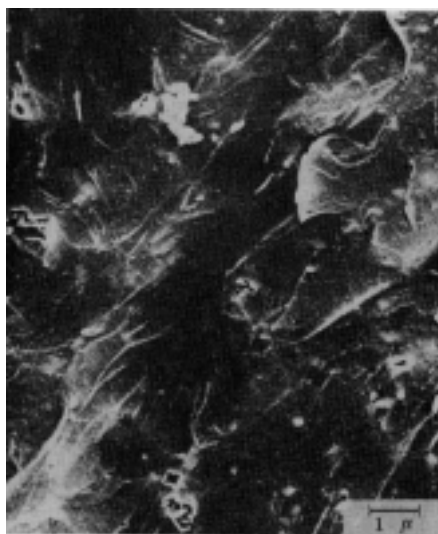


Photo. 16 NEOCERAM - 11  $\times 10,000$

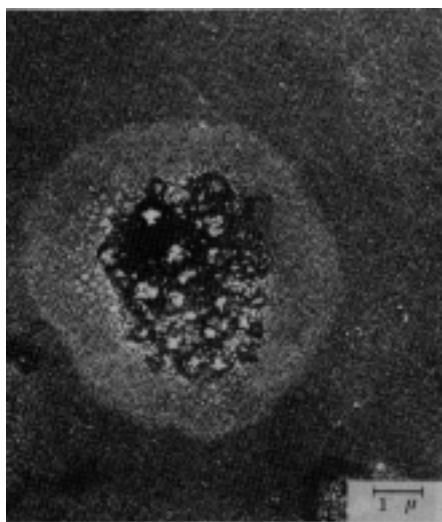


Photo. 17                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 600 °C)

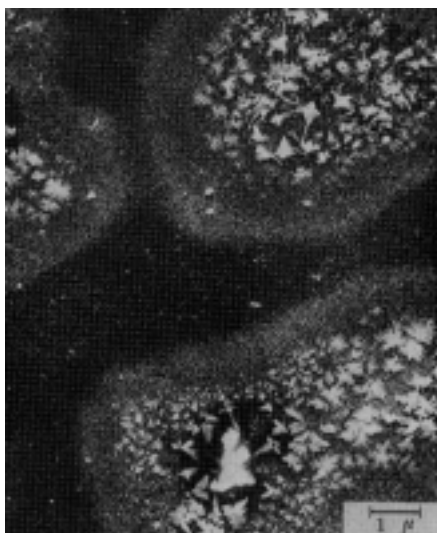


Photo. 18                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 650 °C)

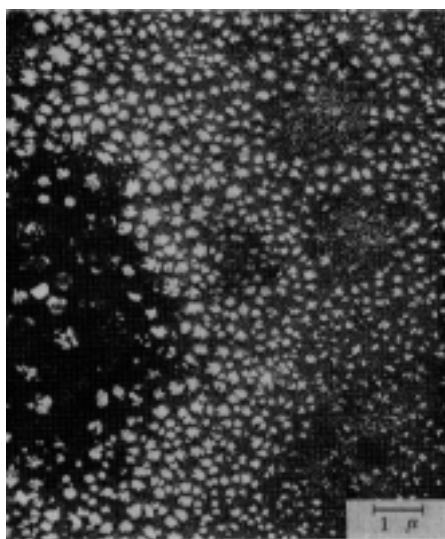


Photo. 19                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 700 °C)

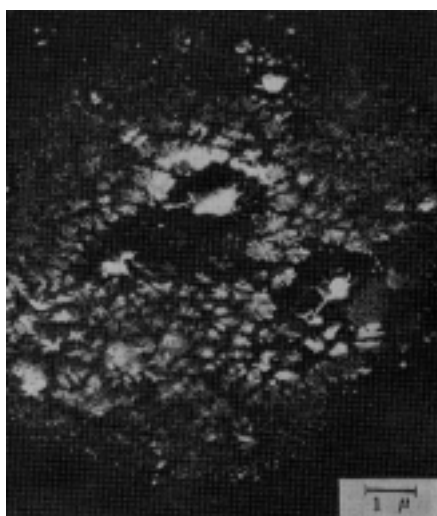


Photo. 20                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 750 °C)





Photo. 21                     $\times 1,000$   
(Crushed after heated at 800 °C)



Photo. 22                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 800 °C)

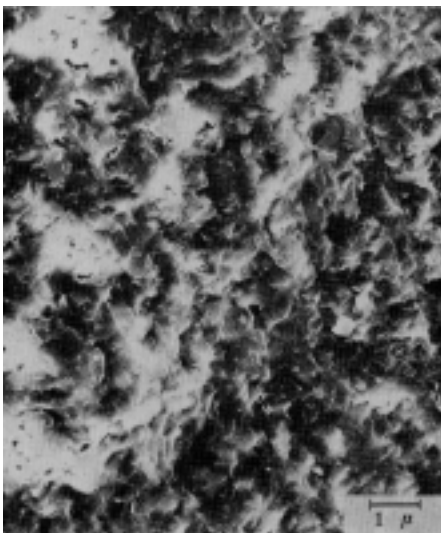


Photo. 23                     $\times 10,000$   
(Crushed after heated at 850 °C)

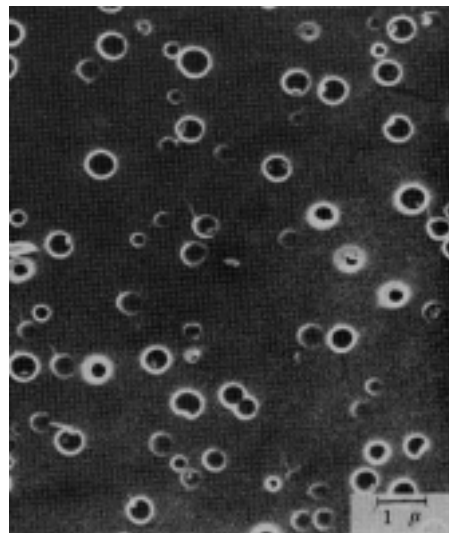


Photo. 24 Milky glass     $\times 10,000$

## 4 ま と め

走査電子顕微鏡による結晶成長過程の観察結果は、X線回折試験による - Spodumen の生成、色、硬度等の測定結果と一致する。

結晶化ガラス製造の用に供する素材ガラスは、1,000 ~ 1,200 の加熱処理によって簡単に結晶化する。また、中間製品を含むガラスセラミックスの結晶化はX線回折試験による - Spodumen 回折線強度の測定、ビッカース硬度の測定、走査電子顕微鏡による観察のいずれによっても鑑別することができる。

それぞれの温度で加熱処理して得られた試料は、ガラスセラミックス製造工程に近い処理条件になる様に努力したが、標準試料ネオセラム - 0 ~ 15 の測定結果と比較すると、必ずしも結晶状態が同じであったとは言えない。

しかしこれらの測定結果は、税関分析における普通ガラス、乳白ガラス、ガラスセラミックス製造の用に供する素材ガラス、ガラスセラミックスの鑑別に十分利用できる。

終りに試料、文献の提供及び指導していただいた鳴海製陶(株)一江氏、日本電気硝子(株)に感謝致します。

## 文 献

- 1) 山本徳治：“表面”，10，174（1972）。
- 2) 小久保正：“表面”，12，189（1974）。
- 3) 日本電子顕微鏡学会編：“電子顕微鏡試料技術集”，誠文堂新光社（1970）
- 4) 日本電気硝子 PR 誌：“P&P”，No. 1（1970）。
- 5) 森谷太郎他：“ガラス工学ハンドブック”朝倉書店，775（1963）。
- 6) 窯業協会編：“窯業工学ハンドブック”技報堂，1864（1967）。

## Transformation of Green Glass into Ceramic Glass by Heat Treatment

Itsuo MUTO\*

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,  
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Keeping a green glass in electric oven at 800 ~ 1,100 for 2 hours, - spodumen is developed in a green glass, and transparent green glass changes into an opaque ceramic glass.

So far, the identification of green glass, milky glass and ceramic glass has been carried out by detection of - spodumen within a specified temperature range. Formation of - spodumen was investigated by X - ray diffractometer, electron scanning microscope, differential thermal analysis and etcetras.

Consequently, it was found that the X - ray diffractometry was useful for detection of - spodumen.

- Received Sept, 19, 1979 -