 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2021/11/10
課題番号(Project No.) 2020PM4002 実験課題名(Title of experiment) 人材育成事業 実践コース (セラミックス) 実験責任者名(Name of principal investigator) 石垣 徹 所属(Affiliation) 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA: BL20 実施日(Date of Experiment) 2021/2/28	

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>Li₂O-Al₂O₃-nSiO₂ 系ガラスセラミックスは、その SiO₂ の化学組成比に依存して様々な構造を持つ。中でも β-spodumene (LiAlSi₂O₆)は極めて低い低熱膨張を示す材料で特に注目されているガラスセラミックスである。我々の現在の仕事として、直火陶器用笠間焼の釉薬に β-spodumene を用いることで加熱/冷却によるストレスフリーな作品を目指している。β-spodumene 結晶相の熱膨張特性も広い温度域で調査する必要がある。正確に結晶構造の温度変化を見積もるためには、格子定数のみならず各原子座標の精密化が必須である。そのため、高温粉末中性子回折(NPD)により、β-spodumene の格子定数及び体積膨張変化を調査する。</p>
2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s))
<p>量非晶質含有 β-spodumene 釉薬合成技術は、三重県科学技術報告書より参照した。合成後試料は、粉末状態に粉碎した。</p>
2.2 実験方法(Experimental procedure)
<p>NPDを用いた β-spodumene 結晶の格子定数温度変化は、J-PARC の BL20: iMATERIA で実施した。合成された β-spodumene 粉末試料(1.15 g)をバナジウムセルに封入して、高温用バナジウム(V)炉へセットした。25.5-600°Cの温度領域を9点測定した。恒温保持時間は10分で測定時間は30分 or 1時間であった。昇温速度は、10 °C/minである。温度は試料位置に取り付けた熱電対で計測した。結晶構造は Rietveld 解析(Z-Rietveld, ver.1.1.0.1627)を用いた。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に β -spodumeneのNPD温度変化パターンを示す。回折パターンから、非晶質由来のバックグラウンドの寄与が少なく、試料中には非晶質相が極めて少ないことが分かる。結晶相の回折ピークは、温度上昇と共に面指数に依存して異なるd-spacing方向へ変位している:102は高d-spacingへ、201は低d-spacingへ動いている。この傾向は、a軸方向では収縮しており、c軸方向は膨張している異方的な振舞いである。一例として、25.5°Cと600.0°Cのスポジューメン結晶相の解析結果からそれらの格子定数はそれぞれ、(25.5°C) $a = 7.49909(1) \text{ \AA}$, $c = 9.06507(3) \text{ \AA}$, (600.0°C) $a = 7.48661(1) \text{ \AA}$, $c = 9.09664(3) \text{ \AA}$ であった。600°Cのデータは、a軸で格子収縮、c軸では格子膨張している。また、体積膨張を見てみると、その膨張率は $-0.052 \sim +0.016\%$ であり、ほぼゼロ熱膨張といえる。しかしながら、その温度に依存した体積変化は、350°Cまでは収縮し、それ以上で膨張する傾向にある。各格子定数の温度変化の結果から、350°Cまではab面における格子収縮が影響し、350°C以上ではc軸方向の格子膨張がab面方向の格子収縮よりも大きく寄与していると考えられる。この異方的な格子膨張/収縮のメカニズムは未だに不明であるが、 β -spodumene結晶相の熱膨張のふるまいから、笠間焼用 β -spodumene結晶相はほぼゼロ熱膨張釉薬であることが分かった。

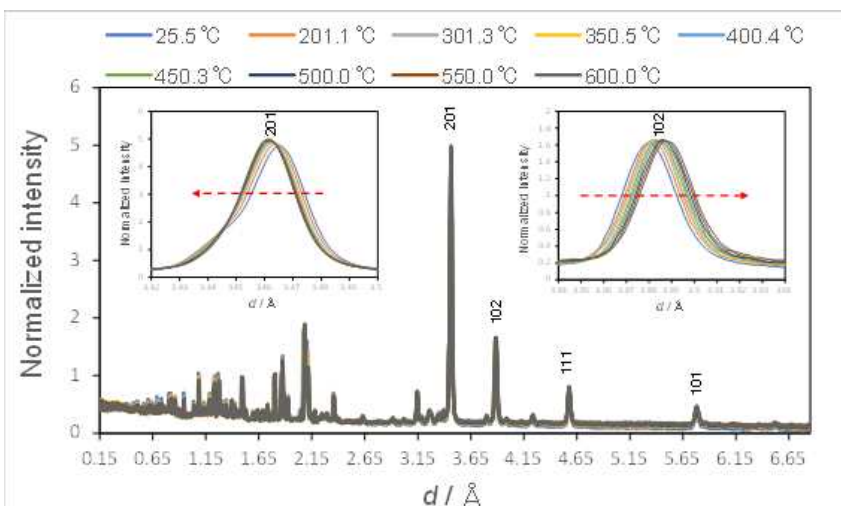


図1 β -spodumeneのNPD温度変化パターン:挿入図; 左)201の回折ピーク, 右)102の回折ピーク

4. 結論(Conclusions)

BL20:iMATERIAを用いて、笠間焼用 β -spodumeneの結晶相の各熱膨張特性をNPD実験により調査した。NPDを用いた β -spodumeneの格子熱膨張評価より、その体積膨張率は $-0.052 \sim +0.016\%$ であり、ほぼゼロ熱膨張であることが分かった。温度増加と共に、結晶格子のa軸方向では収縮しており、c軸方向は膨張している異方的な振舞いである。この異方的な格子膨張/収縮のメカニズムは未だに不明であるため、今後詳細な考察や他の実験が必要である。