

氏名	松 下 和 正 まつ した かず まさ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 337 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	ガラスの結晶化過程の速度論的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 代 仁 教 授 功 刀 雅 長 教 授 神 野 博

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、ガラスの結晶化速度と組成の関係を明らかにするため、アルカリ-けい酸2成分系ガラスおよびそれに少量の第3成分を添加した組成のガラスについて、ガラスから析出する結晶の核生成速度および成長速度を測定し、これらの速度を決定する主な因子、すなわちガラスの粘度、結晶とガラスの自由エネルギー差および結晶とガラスの界面エネルギーに及ぼすガラス組成の影響を研究した結果をまとめたもので、緒言、本文4章および総括からなっている。

緒言では、微細な結晶粒子からなる結晶化ガラスを製造する上の問題点を指摘するとともに、本研究の目的と方針について述べている。

第1章では、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の結晶核生成速度およびこれらのガラスの粘度を測定し、核生成速度を決定する諸因子とガラス組成の関係を明らかにしている。すなわち、まず $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の結晶核生成速度は 460°C で最大値 $800\text{ cm}^{-3}\text{ sec}^{-1}$ に達するが、他のガラス中の核生成速度は最大値でも上記の値の 10^{-5} 倍以下であることを見出し、次に核生成速度と粘度の測定値および他の研究者によりすでに求められたガラスと結晶の自由エネルギー差の測定値を用い、これらのガラス中に生成する結晶核とガラスの界面エネルギーを均一核生成理論に基づいて推定し、その結果、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の核生成速度が他のガラス中のそれより著しく大きいことの主な理由は、このガラス中に析出する結晶とガラスの自由エネルギー差が大きく、またガラスの粘度が低いためであること、および自由エネルギー差の寄与は特に大きいことなどを明らかにしている。

第2章では、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスに種々の第3成分 (RO_n) を加えた $33.3\text{ Li}_2\text{O}\cdot 66.7\text{ SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ 組成のガラスを一定の昇温速度で加熱し、単位体積のガラス中に析出した結晶の粒子数および粒子半径を測定し、またこれらのガラスの粘度をも測定して、結晶核生成速度および結晶成長速度を決定する諸因子と添加成分の種類との関係を検討している。その結果、結晶とガラスの自由エネルギー差および結晶とガラスの界面エネルギーは、数例を除き、添加成分の種類に関係なく一定で粘度のみが添加成分の種類により異なる

こと、したがって各ガラス中の結晶核生成速度および結晶成長速度の相違は主としてガラスの粘度の相違に基づくことを明らかにしている。

第3章では、2相ガラス分離の起りやすい $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスに第3成分を加えた $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ 組成のガラスを一定の昇温速度で加熱し、析出した結晶粒子数と前章で述べた $33.3\text{Li}_2\text{O}\cdot 66.7\text{SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ ガラス中に析出した結晶粒子数の比および両者のガラス中の結晶成長速度の比を求め、これらの比と前者のガラスの分相温度の関係を検討している。その結果、分相温度の高い $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ ガラスほど、分相によって生じる1相の組成は $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ に近く、したがって分相後に起る $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の核生成速度および結晶成長速度は大きいことを明らかにしている。また結晶粒子数の比と結晶成長速度の比を比較し、 $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ ガラス中の結晶成長速度は $33.3\text{Li}_2\text{O}\cdot 66.7\text{SiO}_2\cdot 3\text{RO}_n$ ガラス中のそれに比較し一般に著しく小さいにもかかわらず、結晶粒子数はそれほど小さくないことから、分相により結晶に近い組成のガラス相が生成する以外に、2相ガラスの界面の生成が結晶核の生成を助けると推察している。

第4章では、ガラス試料の温度を急速に変化させることのできる小型加熱炉を設計し、これを使用して、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ およびこれに少量の他のアルカリ酸化物を第3成分として添加した組成のガラスから、液相温度付近で析出する結晶の成長速度を高温顕微鏡で測定し、また析出した結晶の同定を行った結果を述べている。すなわち $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスから析出する結晶は $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶のみであることを確かめ、その換算成長速度と過冷却度の関係から、この結晶はらせん転位機構によって成長すると推察している。また第3成分として Li_2O 以外のアルカリ酸加物を添加した $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスからは $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の他に $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ 結晶が析出すること、全析出結晶量に対する $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ 結晶の割合は添加アルカリイオンの半径が大きいほど大きくなることを見出している。

総括では、以上の各章の成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

微細な結晶粒子からなる結晶化ガラスを製造するには、ガラスのアルカリ成分として Li_2O を使用することが有効であるが、その理由は未だ明らかでない。本研究はその解明を目的とし、組成の簡単なアルカリ-けい酸2成分系ガラスおよびそれに少量の第3成分を添加したガラスについて、ガラス中の結晶核生成速度および成長速度を測定し、これらの速度を決定する種々の因子を検討したもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1) $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の結晶核生成速度およびこれらのガラスの粘度を測定し、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の結晶核生成速度の最大値は、他のガラス中のその 10^5 倍以上であることを認め、上記の測定値およびこれらのガラスについてすでに他の研究者により求められているガラスと結晶の自由エネルギー差の値を用い、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の核生成速度が著しく大きいことの主な理由は、このガラスの粘度が低く、またガラスと結晶の自由エネルギー差が大きいためであり、特に後者の寄与は大きいことを明らかにした。

2) 2相ガラス分離の起らない $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスに種々の第3成分を少量添加した組成のガラスにつ

いて、その中の結晶核生成速度およびガラスの粘度を測定し、第3成分添加によるガラスと析出結晶の自由エネルギー差の変化およびガラスと結晶の界面エネルギーの変化は第3成分の種類に関係なく一般に一定であり、粘度のみが第3成分の種類によって異なって変化すること、したがって各ガラス中の核生成速度の相違は主としてガラスの粘度の相違によることを明らかにした。また各ガラス中の結晶成長速度を測定し、その相違も同様に主としてガラスの粘度の相違によることを明らかにした。

3) 2相ガラス分離の起り易い $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスに種々の第3成分を少量添加した組成のガラスについて、その中の結晶核生成速度および結晶成長速度を測定し、その結果を分相の起らない $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスに第3成分を添加した組成のガラスについての結果と比較し、分相によって結晶核生成速度および結晶成長速度が増大する主な理由は、分相によって析出結晶の組成に近いガラス相が生成するためであることを明らかにした。

4) $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ およびこれに少量の他のアルカリ酸化物を第3成分として添加した組成のガラス中の結晶の成長速度は、液相温度附近で著しく大きくなるが、その測定に適する装置を開発し、測定結果から $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス中の $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の析出はらせん転位機構によると説明し、また第3成分を添加したガラス中には $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の他に、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ 結晶が析出すること、全析出結晶量に対する $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ 結晶の割合は添加アルカリイオンの半径が大きいほど大きくなることを見出した。

以上要するに、この論文は Li_2O を含むガラス中の結晶核生成速度および結晶成長速度の系統的な研究により、従来明確でなかったガラスの結晶化機構に及ぼす Li_2O の影響に関して新しい知見を与えたものであって、工業上、学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。