

氏名	中川賢司 なかがわけんし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1364号
学位授与の日付	昭和56年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	リチア-シリカ系ガラスの結晶化の研究

論文調査委員 (主査) 教授 田代 仁 教授 神野 博 教授 曾我直弘

### 論文内容の要旨

本論文は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  2成分系及び  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  3成分系ガラス、及びこれらの系に結晶核形成剤として  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{ZrO}_2$  を添加したガラスについて、加熱の際に起るガラスの結晶化機構を究明した結果をまとめたもので、6章26節よりなっている。

第1章では、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$  組成のガラスを加熱する際に初めに起る組成の異なる2相のガラスへの分離と、次に起るガラスの結晶化の関係を究明した結果を述べている。このガラスを徐々に加熱すると、先ず、ガラスの分相により  $\text{SiO}_2$  濃度の大きい粒状ガラス相と  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度の大きいマトリックスガラス相が生成し、次にマトリックスガラス相から2ケイ酸リチウム結晶が析出することを見出し、粒状ガラス及び結晶のそれぞれについて、核生成速度及び成長速度が最大となる温度を決定している。次に、ガラスの分相が十分に起るように熱処理したガラスと、分相が認められない急冷ガラスを2ケイ酸リチウム結晶の成長速度が最大となる温度で熱処理し、両者のガラスからはほぼ同数の2ケイ酸リチウム結晶が析出することを見出し、この結果から、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$  組成のガラス中では、ガラスの分相は、以後に起る結晶の核生成の速度に影響を与えず、したがってガラスの結晶化を促進しないことを明らかにしている。

第2章では、 $\text{TiO}_2$  を添加した  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$  組成のガラスの分相と結晶化の関係を調べ、 $\text{TiO}_2$  含有量が6重量%以下のガラスでは、前章で述べた  $\text{TiO}_2$  を含有しない  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$  ガラスの場合と同様に、ガラスの分相は次に起る2ケイ酸リチウム結晶の核生成速度に影響を与えぬが、 $\text{TiO}_2$  含有量が大きいガラス、たとえば  $\text{TiO}_2$  を22.5重量%含有するガラスでは、加熱の初期に分相によって生成した粒状ガラスとマトリックスガラスの界面に先ず多数の微細なチタン酸リチウム結晶が析出し、この結晶が次に析出する2ケイ酸リチウム結晶の異種核となるためにガラスの結晶化が促進されることを明らかにしている。

第3章及び第4章では、 $\text{Li}_2\text{O}$  4.5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.5,  $\text{SiO}_2$  75.0 重量%の基本組成に、 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{ZrO}_2$  をそれぞれの含有量が2又は4重量%となるように添加したガラスについて、ガラスの分相と結晶化の関係を調べ、 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{ZrO}_2$  を2重量%含有するガラス中では、分相は次に起る $\beta$ -石英型固溶体結晶( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ )の析出を促進しないが、 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{ZrO}_2$  を4重量%含有するガラス中では、分相は先ず

直径が $50\sim 70\text{\AA}$ のパイロクロア型 $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶, 又はパイロクロア型 $\text{Al}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 結晶の析出を促進し, これが次に析出する主結晶である $\beta$ -石英型固溶体結晶の異種核となるために, ガラスの結晶化が促進されることを明らかにしている。

第5章では, 前章に述べた基本組成に $\text{TiO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の含有量が共にそれぞれ2重量%となるように添加した組成のガラスについて分相と結晶化の関係を調べ, このガラスの中では分相により先ず微細なパイロクロア型 $\text{Al}_2(\text{Ti}_m\text{Zr}_n)_2\cdot\text{O}_7$ 固溶体が析出し, これが $\beta$ -石英型固溶体の異種核となることを明らかにしている。

第6章では,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3成分系ガラスの中で $\text{SiO}_2$ 濃度の異なる $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}\cdot 1.34\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスを基本組成とし, これに $\text{ZrO}_2$ と $\text{TiO}_2$ をそれぞれ2重量%添加した種々のガラスについて, 加熱により析出する $\beta$ -石英型固溶体結晶( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ )の格子定数を測定し, この格子定数と $\text{SiO}_2$ 濃度及び熱処理温度の関係から, この系のガラスの不混和領域を決定している。又ガラスの分相により $\text{SiO}_2$ 濃度の大きい粒状ガラス相と $\text{SiO}_2$ 濃度の小さいマトリックスガラス相が生成すること, パイロクロア型結晶はこのマトリックス相から析出すること, この結晶を異種核として生成する $\beta$ -石英型固溶体結晶が成長する際に, この固溶体結晶の中に, 分相により生成した粒状ガラス相中の $\text{SiO}_2$ 成分が移行し, その結果, 粒状ガラス相が減量することを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

結晶化ガラスの製造に広く用いられるリチア-シリカ系ガラスには, その液相温度以下に不混和領域が存在するために, 室温から徐々に加熱すると, ガラスの結晶化が始まる前に, 組成の異なる2相のガラスに分離するものが多い。このガラスの分相が続いて起る結晶の析出にどのような影響を与えるかについては未だ不明の点が多く, その解明はガラスの結晶化機構を理解する上に重要である。

本論文は, 結晶化ガラスの中で組成の簡単な $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2成分系と, 低膨張性結晶化ガラスの基本系である $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3成分系, 及びこれらの系に代表的な結晶核形成剤として $\text{TiO}_2$ 又は $\text{ZrO}_2$ を添加したガラスについて, 加熱の際に起る結晶化の機構を実験的に究明したもので, 得られた主な成果は次の通りである。

(1)  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.5\text{SiO}_2$ 組成のガラスを室温から徐々に加熱すると, 結晶が析出する前にガラスの分相が始まり,  $\text{SiO}_2$ 濃度が大きく直径が $10\sim 100\text{ nm}$ の多数の粒状ガラスと $\text{Li}_2\text{O}$ 濃度の大きいガラスマトリックスが生成することを透過法による電子顕微鏡観察, 赤外線スペクトル測定などから明らかにした。同組成のガラスについて, 熔融温度から急冷した試料と, ガラスの分相が十分発達するように熱処理した試料の各々について, 2ケイ酸リチウム結晶核の生成速度を比較し, この組成のガラスについては, ガラスの分相は2ケイ酸リチウム結晶の核生成速度に影響を与えず, したがってガラスの結晶化も促進しないことを明らかにした。

(2)  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.5\text{SiO}_2$ 組成に $\text{TiO}_2$ を多量添加したガラスでは, ガラスの分相によって生成した粒状ガラスとマトリックスガラスの界面に先ずチタン酸リチウム結晶が析出し, これが次に析出する主結晶である2ケイ酸リチウム結晶の異種結晶核として働くために, ガラスの結晶化が促進されることを明らかにした。

(3) 低膨張性結晶化ガラスの組成に近い  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  3成分系ガラス、たとえば  $\text{SiO}_2$  75.0,  $\text{Li}_2\text{O}$  4.5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.5 (重量%) のガラスについても、上述の  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5 \text{SiO}_2$  ガラスの場合と同様に、 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{ZrO}_2$  の添加量が多い場合にはガラスの分相が結晶化を促進することを見出した。 $\text{TiO}_2$  又は  $\text{ZrO}_2$  の添加量が多い場合、ガラスの分相によって析出が可能となる結晶は、直径が  $20 \sim 70 \text{\AA}$  のパイロクロア型  $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  結晶、又はパイロクロア型  $\text{Al}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  結晶であり、これらの微細な多数の結晶が、続いて析出する  $\beta$ -石英型固溶体結晶 ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ) の異種結晶核として働くために、ガラスの結晶化が促進されることを明らかにした。又  $\beta$ -石英型固溶体結晶はその成長の際に、粒状ガラス相中から  $\text{SiO}_2$  成分を取り入れ、その結果、粒状ガラス相は減量することを明らかにした。

(4) 熱処理の際にガラスの分相により生成する粒状ガラス相と続いて析出する結晶粒子の識別が電子顕微鏡観察のみでは困難な上述の  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  3成分系ガラスについて、分相後に析出する  $\beta$ -石英型固溶体結晶の格子定数とガラスの  $\text{SiO}_2$  濃度及び熱処理温度との関係を求め、この関係からこの系のガラスの不混和領域を求める方法を提案した。

以上本論文は種々の組成のリチア-シリカ系ガラスを加熱する際に起るガラスの結晶化機構を詳細に究明し、結晶化ガラスの製造上有用な知見を与えたもので、学術上、工業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。