

氏 名	有 岡 雅 行 あり おか まさ ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 672 号
学位授与の日付	昭 和 55 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	融液の一方向凝固による配向性酸化物多結晶体の製造に関する基礎的研究

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、一方向凝固法により粘稠な一致熔融組成の融液から緻密な配向性多結晶体を製造するための基礎的条件、及び得られた配向性多結晶体の微細構造と物性の関係を究明した結果をまとめたもので、緒言、6章、総括よりなる。

緒言では、研究の目的と研究方針について述べている。

第1章では、融点が比較的低く、しかも融液及び結晶の物性がよく知られている $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の融液について、これをムライト質粘土坩堝中で $80^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配下で、 $0.7 \sim 13\text{mm}/\text{h}$ の速度で下から上に向け一方向に凝固し、得られる凝固物中の結晶の配向性と坩堝の底の材質との関係、及び結晶の径と凝固速度との関係を検討している。その結果、坩堝の底にC軸方向に配向した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 微結晶からなるガラスセラミック薄層をあらかじめ形成させておけば配向性の優れた凝固物が得られること、また凝固物上の柱状結晶の径は、凝固速度が $0.7\text{mm}/\text{h}$ から $13\text{mm}/\text{h}$ に増加するに従い、 $580\mu\text{m}$ から $340\mu\text{m}$ へ減少し、径 D と凝固速度 R の間には $D \propto R^{-1/6}$ の関係が成立することを述べている。

第2章では、第1章の方法で得られた凝固物について、その気孔率と凝固速度との関係を検討し、融液を $3.3\text{mm}/\text{h}$ 以上の速度で凝固する場合には、凝固の途中で気泡が発生し、それが浮上する途中で凝固物中に捕えられ、円柱状気孔となり、凝固物の気孔率は4%以上となること、 $1.3\text{mm}/\text{h}$ 以下の速度で凝固する場合には、円柱状気孔は形成されないが、凝固物の温度が凝固温度から室温まで降下する際に、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶のa軸とb軸方向の熱収縮差により、柱状晶間に亀裂が生じ、その結果、凝固物の気孔率を3%以下とすることは困難なことを述べている。

第3章では、一方向凝固を急速に行う場合に発生する気泡の成分及びその生成過程を検討し、その結果、気泡は融液中に溶解していた H_2O ガスが、凝固の際、結晶面に接した融液中に放出され形成されることを明らかにし、また結晶面に接した融液中の H_2O 濃度を、凝固速度、凝固開始後の時間、融液中の H_2O 溶解度、融液中の H_2O の拡散係数から求める式を導き、この式を用いて、結晶面に接した融液中に気泡

が生成する直前の融液中の H_2O 濃度を算出している。

第4章では $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 100 モルに対し R_2O_3 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 あるいは P_2O_5 を3モル添加した組成の融液を上記と同様の方法で一方向に凝固した場合に得られる凝固物の微細構造と組成の関係を検討し, Na_2O あるいは B_2O_3 の添加によって柱状晶間にガラス相が形成されるために, 凝固物を凝固温度から室温まで冷却する間に起り易い亀裂の発生が抑制され, 凝固物の気孔率を1~2%に低下させることができることを述べている。

第5章では, 凝固物の微細構造と熱膨脹係数, 音波(縦波)伝播速度及び圧縮強度などの性質との関係を検討し, これらの性質はいずれも, 融液の凝固方向については, 組成, 凝固速度によらず一定であるが, 融液の凝固方向に垂直な方向については, 組成, 凝固速度により大きな影響を受けることを見出し, その理由はこれらの因子の変化により柱状結晶間に残存する空隙及びガラス相の量などが著しく変化するためと説明している。

第6章では, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ より組成が複雑で融点が高い $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 及びこれに少量の $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した組成の融液について, これらをアルミナ坩堝中で $60 \sim 140^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配下で, $0.7 \sim 17\text{mm}/\text{h}$ の速度で一方向に凝固し, 得られる凝固物の微細構造と凝固条件の関係, 及び凝固物の熱膨脹係数と微細構造の関係を検討している。その結果, この方法により, 多数の β -スポジュメン柱状結晶が, その $\langle 110 \rangle$ 方向を, 融液の凝固方向と同じ方向に配向した凝固物が得られること, 温度勾配と凝固速度の比が $10^\circ\text{C} \cdot \text{h}/\text{mm}^3$ 以下の場合には結晶の配向度がやや低下すること, 柱状晶の径は $410 \sim 750\mu\text{m}$ で, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の場合と同様に凝固速度が大きくなるにつれて減少すること, 凝固物の熱膨脹係数は, 融液の凝固方向については, $-(23 \sim 25) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ で, β スポジュメン単結晶の a 軸方向のそれにほぼ一致し, 融液の凝固方向に垂直な方向については, $-(4 \sim 8) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ で β スポジュメン単結晶の a 軸と c 軸方向の熱膨脹係数の間の値となることを述べている。

論文審査の結果の要旨

融液を一方向に凝固することによって, 緻密な配向性多結晶体を製造する方法の研究は, 粘度の低い共晶組成の融液については, 数多く行われているが, 珪酸塩融液のように粘度の高い融液及びその一致熔融組成の融液についての研究は少ない。本論文は, 粘稠な一致熔融組成の珪酸塩融液として, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成の融液を選び, これらの融液を入れた坩堝を温度勾配を有する炉中に置き下から上に向け一方向に凝固させ, 緻密な配向性多結晶体を製造する方法について研究した結果をまとめたもので, その主な成果は次の通りである。

(1) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の融液が坩堝中で, $80^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配下で, $0.7 \sim 13\text{mm}/\text{h}$ の速度で下から上に向け一方向に凝固する場合には, c 軸方向に伸長した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 柱状晶のみからなる多結晶体得られること, 柱状結晶の配向性を向上させるには坩堝の底に, c 軸方向に伸長した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 微結晶からなるガラスセラミック薄層を, あらかじめ形成させて置くことが有効なこと, 及び柱状結晶の径は $340 \sim 580\mu\text{m}$ であり, 径 D と凝固速度 R の間には $D \propto R^{-1/6}$ の関係が成立することを見出した。

(2) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の融液を上記の方法で凝固する際に, 凝固速度が $3.3\text{mm}/\text{h}$ 以上の場合には, 融液中

に溶解していた H_2O ガスが、結晶面に接した融液中に放出され、それが浮上する途中で凝固物中に捕えられ、円柱状気孔となり、凝固物は4%以上の気孔率を示すこと、一方凝固速度を 1.3mm/h 以下とすれば、気孔の生成は抑止できるが、凝固物の温度が凝固温度から室温まで降下する間に、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶の a 軸と b 軸方向の熱収縮差により、柱状晶間に亀裂が生じ、そのため凝固物は約3%の気孔率を示すこと、気孔率をこの値以下とするには、原料中に少量の Na_2O あるいは B_2O_3 を添加することによって柱状晶間にガラス相を形成させ、亀裂の発生を抑制することが効果のあることなどを見出した。

(3) 上記の方法で得られた凝固物の微細構造と熱膨脹係数、音波（縦波）伝播速度及び圧縮強度などの性質との関係を詳細に調べ、これらの性質は、融液の凝固方向については、凝固速度、添加した第3成分の種類に殆んど影響を受けないが、凝固方向に垂直な方向については、これらの因子により著しく変化することを見出し、その理由を柱状晶の間に残留する空隙、及び、ガラス相の量の変化などから説明した。

(4) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 組成に微量の $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ を添加した融液を一方向に凝固することによって、 $\langle 110 \rangle$ 方向が凝固方向に平行な多数の β -スポジュメン柱状晶からなる緻密な凝固物を製造する条件を見出し、またこの凝固物は、方向によって特異な負の熱膨脹係数を示すことを明らかにした。

以上要するに、本論文は粘稠な、一致熔融組成の珪酸塩融液から、一方向凝固法により緻密な配向性多結晶を製造するための基礎的条件、及び得られた多結晶体の微細構造と物性の関係を研究し、多くの有益な知見を得たもので、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。