

氏 名	守 屋 喜 郎 もり や よし ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 382 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 11 月 24 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	ガラスの分相および結晶化過程に関する研究

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、アルカリ珪酸2成分系ガラスおよび Li_2O を含む実用上重要な珪酸塩多成分ガラスの分相および結晶化機構を研究した結果をまとめたもので、本文は8章よりなっている。

第1章では、まず、電子顕微鏡による直接観察に適する厚さのガラス薄膜を化学腐蝕法によって作製する著者の考案した方法について述べ、次に、その方法で作製した薄膜を直接観察した結果とガラス破断面をレプリカ法で観察した結果とを比較している。その結果、ガラス中の分離相が比較的大きい場合には、その形状の如何にかかわらず、両法で得られた結果に大差はないが、分離相が非常に微細な場合には、薄膜を用いる方が実体の解明が容易なことを確かめている。

第2章では、アルカリ珪酸2成分系ガラスの混和温度および分離した珪酸に富むガラス相の体積分率を測定し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の方が $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系より不混和領域は広く、また珪酸に富むガラス相の体積分率はアルカリ濃度の増加とともに減少することを確認している。また電子顕微鏡観察の結果から、珪酸に富むガラス相の形状は、アルカリ濃度の増加とともに連続した網目から粒子状に変化することを明らかにしている。さらに $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて、これを適当な混合単位からなる混合溶液と仮定して計算した不混合の境界線が実測値とよく一致することを確認している。

第3章では、アルカリ珪酸2成分系ガラスのアルカリイオンを異種のアルカリイオンで置換する場合の混和温度および転移温度の変化を測定し、置換するイオンの半径が大きいほどガラスの混和温度は低下すること、およびアルカリ置換量が少ない場合は転移温度の変化は混和温度の変化に比べて少なく、したがってアルカリイオンの置換による分相傾向の変化は主として混和温度の変化によって決められることを見出している。

第4章では、アルカリ珪酸2成分系ガラスの分相におよぼすアルカリイオン以外のイオン添加の影響を調べ、その結果と前章の結果を総合し、異種イオン添加による混和温度の変化と酸素イオンに対する添加イオンの電場強度の間に、次のような関係のあることを見出している。すなわち、添加イオンがガラス網

目修飾イオンまたは網目形成イオンの場合には、その各々について添加イオンの電場強度の小さいものほど混和温度は低下するが、中間イオンの場合にはイオンの電場強度と混和温度の関係は逆になる。

第5章では、からみ合った2相ガラスが生成する過程を電子顕微鏡で追究し、からみ合い構造は必ずしもすべて最初から生成するものでなく、最初高温でガラスの一相が球形粒子として分離し、その分布密度が高い場合、低温で合体して非球形となり、結果として2相のからみ合い構造に変化することも可能であることを確かめている。

第6章では、ガラス中で分散度が高く、孤立した状態のまま成長する珪酸に富むガラス相粒子の成長速度を測定し、粒子の直径は加熱時間の1/3乗に比例して増加することを確認し、したがってその成長を律速するのは拡散であると推察している。また分相傾向の大きいガラスには、いわゆる background 構造が発生し易いことを見出し、その発生は、温度の低下につれて球形粒子の周囲のマトリックス中の珪酸の溶解度が減少し、冷却中通過する温度域で珪酸が過飽和になることに基づくと考えた。

第7章、第8章は少量の P_2O_5 のみ、または少量の P_2O_5 、 TiO_2 および ZrO_2 を含む $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラス、および同種の結晶核型成剤を含み耐熱衝撃性結晶化ガラスを製造する上に重要な $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの分相と結晶化の機構を究明した結果を述べたものである。

第7章では、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの分相は、その系の Al_2O_3 含有量の多少にかかわらず熱処理過程で結晶化に先立って起こること、 Al_2O_3 含有量が少ないガラスでは分相粒子の析出は結晶核の生成に対して効果がないが、 Al_2O_3 添加量の多いガラスでは分相粒子の内部あるいは周辺附近から結晶核が析出し、それによってガラスの微結晶化が促進されることを確かめている。まだガラスの Al_2O_3 含有量が多いほど、あるいは加熱温度が低いほど、微細で分散度の高いガラス分離相粒子が生成するので、続いて析出する主結晶も小さくなることを見出している。

第8章では、 $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの分相は、その系を熔融状態から自然放冷した場合にもおこり、分相単位は約50Åの大きさであることを確かめ、また ZrO_2 あるいは ZrO_2 と TiO_2 の核形成剤としての挙動については、これが分離相の1つに濃縮され、 ZrO_2 あるいは $ZrTiO_4$ と考えられる微細な結晶となって析出し、次に多量に析出する主結晶β-石英固溶体の結晶核となることを見出している。

論文審査の結果の要旨

ガラスの分相および結晶化機構については最近種々の理論が提出されているが、いずれも未だ実験的根拠に乏しい。この論文はアルカリ珪酸2成分系ガラスおよび Li_2O を含む耐熱衝撃性の優れた結晶化ガラスを製造する上に重要な珪酸塩多成分系ガラスを対象として不混和領域を決定し、また熱処理過程における微細構造の変化を電子顕微鏡観察、電子線またはX線回折解析によって追跡することにより、分相および続いて起こる初期の結晶化機構を究明した結果をまとめたものである。主な成果は次の通りである。

(1) 電子顕微鏡による直接透過観察に適する 2000Å 以下の厚さのガラス薄膜を弗酸を使用する化学腐蝕法によって作製する簡便な方法を考案し、その方法で作製した薄膜を観察した結果とガラス破断面をレプリカ法で観察した結果とを比較し、分離ガラス相または析出した結晶が著しく微細な場合には、薄膜を用いる方が実体の解明が遥かに容易なことを確かめた。特に薄膜試料の使用は微細な分離ガラス相中ま

たは境界の結晶核の発生およびその成長の模様を追跡するのに有効であることを示した。なお薄膜の透過法による観察から決定した結晶の大きさは粉末X線解析における回折ピークの半価幅の拡がりを基にして計算した値と大差ないことを確かめた。

(2) 種々の温度で所定の時間加熱したガラスを急冷し、乳濁の起こる最高加熱湿度を求める方法によってアルカリ珪酸2成分系ガラスの不混和領域を従来より幅広い組成範囲について詳しく調べ、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの分相の上部臨界温度を決定した。また不混和領域内のガラスの分相構造を電子顕微鏡で観察し、その結果から分離ガラス相の体積分率を算出し、また分離相の体積分率およびそのとりやすい形状とガラスの組成およびその保持温度との関係を実験的に明らかにした。特に不混和領域の中で分離したガラスの1相が周囲の他のガラス相の中で独立した多くの球形粒子となる領域と2つのガラス相が互いにからみ合って連続した網目構造をつくる領域があることを明らかにしたことは、ガラスの分相もスピノーダル分解による場合のあることを積極的に示唆するものとして特筆に値する。なおガラス2相のからみ合い構造は、分相の初期から濃度ゆらぎが助長されたような経過をたどって生成すること、また一旦準安定領域内で析出したガラス中の1つの相の独立粒子が合体して生成することも可能であることを示した。

(3) 分相したガラスの中で、珪酸に富む球状の粒子の成長速度を測定し、分散する粒子の体積分率が一定となった後には、粒子の直径、は加熱時間の1/3乗に比例して増加することを確認、これよりその成長は珪酸の拡散により律速されると推察した。

(4) 分相し易いガラスには二重の分相が起こり、粗い分相構造の背景に微細な分相構造が出来易いことを見出し、その発生は温度の低下につれてアルカリに富むマトリックスガラス中のシリカ溶解度が減少し、冷却中通過する温度域で珪酸が過飽和になるためと説明した。

(5) アルカリ珪酸2成分系ガラスの分相におよぼす他成分添加の影響を調べ、添加イオンがガラス網目修飾イオンまたは網目形成イオンの場合には、添加イオンの電場強度が小さいものほど混和温度は低下するが、中間イオンの場合にはその電場強度と混和温度の関係は逆になることを見出した。

(6) P_2O_5 のみ、または P_2O_5 、および ZrO_2 を結晶核形成剤として含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化におよぼす分相の影響を調べ、 Al_2O_3 含有量の少ないガラスでは分相粒子の析出は結晶核の生成に対して効果がないが、 Al_2O_3 含有量の多いガラスでは分相粒子の内部あるいは周辺附近から結晶核が析出し、それによってガラスの微結晶化が促進されることを明らかにした。また ZrO_2 あるいは ZrO_2 と TiO_2 の核形成剤としての作用はガラスの熱処理中にこれが分離ガラス相の1つに濃縮され、 ZrO_2 あるいは ZrTiO_4 と考えられる微細な結晶となって析出し、これが次に多量に析出する主結晶の結晶核となることを見出した。

要するに、本論文はアルカリ珪酸2成分系ガラスおよび Li_2O を含み実用上重要な珪酸塩多成分系ガラスを対象とし、それらの熱処理過程における分相および初期の結晶化機構を明らかにする上に重要な資料を提出したものであり、学術上および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。