

氏 名	み しま なお ふみ 三 嶋 尚 史
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 136 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	ガラス融液の構造と結晶化挙動に関する基礎的研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 大 田 陸 夫 教 授 中 村 雅 彦 教 授 林 國 郎 教 授 石 田 信 伍

論 文 内 容 の 要 旨

スラグを冷却すると冷却開始温度と冷却速度に応じてガラスが生成する。本研究はガラスが生成する下限温度（ガラス化温度）を決定する実験を行なった結果を説明するために提案された「液体モデル」を実験的に立証することを目的としている。融液の不均一構造に関するこの液体モデルは「融点あるいは液相温度より高い温度でも融液中には微小な結晶核が存在し、その濃度は温度の上昇と共に減少する」というものである。実験の対象としてアルカリ珪酸塩 ($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) を取り上げた。種々の温度で溶融した融液を冷却して、ガラス化した。熱処理によってガラス中に生成した結晶粒子の数を光学顕微鏡により測定することにより、融液中の微結晶の存在と数濃度を確認し、液体モデルの妥当性を実証した。

第 1 章ではスラグの冷却によるガラス化温度の決定に関する実験事実と液体モデルが導入された背景を考証した。液体モデルと従来の液体構造論を比較検討し、液体モデルの新規性と妥当性を検討した。

第 2 章では $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 化合物組成を対象として、液体モデルの実証を目指した。この組成の融液を融点 (1035°C) 以上の温度から 1300°C までの種々の温度に固定し 3 時間溶融保持した。これらの温度から水冷固化したガラスを 600°C で 20-60 分熱処理し、析出結晶の数および直径を光学顕微鏡で測定した。処理時間が短い場合、結晶粒子濃度 N も結晶の粒径も溶融温度が高いほど小さくなることを確認した。処理時間が長いと高温溶融ガラスほど N も粒径も増大する傾向が認められた。ガラス転移温度を溶融温度の関数として測定した。

第 3 章では上記の組成の溶融時間を 20 時間まで延長し、融液構造の平衡を確認した。熱処理温度を $580 \sim 620^\circ\text{C}$ の範囲で変え、熱処理温度が粒子濃度や粒径に与える影響を調べた。低温溶融のガラスで観察された大きい N の値と、高温溶融のガラスで観察された小さい N の値の差は処理温度を変えると変化した。このことは微結晶の大きさに分布があることを示唆するものと考えた。

第 4 章では $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成を対象とし、示差熱測定 (DTA) を行なった。バルクガラスの試料は昇温過程で溶融温度に応じて異なる温度 T_c に結晶化ピークが現われた。溶融温度が高いほど高温側に T_c がシフトした。粉末ガラスは表面結晶化のために溶融温度履歴は結晶化ピーク温度に反映されなかった。溶融温度の違いによる T_c のシフト量 ΔT_c と DTA の昇温速度の関係はガラス中の微結晶の分布を考慮すると説明できることを示した。

第 5 章では加熱速度と結晶化ピークシフトの関係を解析した。加熱速度が上昇すると結晶化温度 T_c は高温側に移動した。この結果を OZAWA タイプの結晶化速度式を適用して解析し、結晶化に対する見かけの活性化エネルギー E_a を算出した。 1035°C 溶融ガラスの E_a は 1300°C 溶融ガラスの E_a より大きい

こと、および熱処理時間が長いほど E_a は大きくなることが分かった。

第6章では $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系を対象とし、 Li_2O 濃度を31、33及び35モル%と変化した組成について、第2、3章のやり方により融液中の微結晶の濃度 N を推定した。熱処理温度は500℃（処理時間 t は20-60分）と600℃（ $t=10-30$ 分）の2段階とし、 $t-N$ 曲線から外挿により急冷ガラス中の微結晶の濃度 N_1 を推算した。結果は液体モデルと矛盾するものではなかった。 $t-N$ 曲線から求めた核生成速度 I の値は Li_2O 濃度の低下と共に増大することを確認した。同じ熔融温度で N の値を比較すると、31 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 69\text{SiO}_2$ 組成が最大、35 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 65\text{SiO}_2$ 組成が最小であった。これは前者が500℃および600℃で分相領域にあり、600℃で熱処理すると白濁したことから分相が生じたためと考えた。

第7章においては $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成（融点874℃）を対象とした。この組成のガラスは表面結晶化することが知られている。880～1300℃で熔融したガラスの表面から析出した結晶の量と粒径は熔融温度が高いほど少ない（小さい）ことが判明した。高温熔融のガラスからは高温型の $\gamma\text{-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶が析出した。このことから $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 融液の中にも微結晶に近い構造単位が存在し、その濃度は熔融温度とともに減少しているものと推測した。

本研究の結果は $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の融液中には微結晶またはそれに相当する構造単位が存在し、その濃度は熔融温度が上昇すると低下し、その粒径も熔融温度とともに減少することを示すものと考えた。従って実験結果は液体モデルと矛盾しないものであると結論した。

論文審査の結果の要旨

従来のガラスの結晶化理論では臨界核の存在を仮定しながらも、融液中に存在すると仮定すべき微結晶粒子の実験的確認を試みたものはなかった。本研究は融液中にも微結晶が多数存在することを精密な実験によって実際に示したわけで、学術的に意義がある研究といえる。さらにガラスの構造と相転移に関する研究の進展に寄与すると期待される。従って、本論文は学位論文の内容に値するものとみなした。本論文の内容は3編の学術論文誌（いずれも筆頭著者は審査申請者）に発表済みである。さらに2編が審査中である。その他に2編の国際会議論文がある。