

Title	結晶化ガラスの機械的強度と微細構造( Abstract_要旨 )
Author(s)	神原, 徹
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1970-11-24
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213494">http://hdl.handle.net/2433/213494</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	神原徹 かん ばら とおる
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第232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	結晶化ガラスの機械的強度と微細構造

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、結晶化ガラスの機械的強度と微細構造の関係を明らかにするために、組成の異なる数種の結晶化ガラスについて、表面と内部の微細構造を、電子顕微鏡、X線回折およびX線マイクロアナライザなどにより調べ、曲げ強度の測定結果と比較した結果を述べたもので、本文は4章よりなっている。

第1章は、 $ZrO_2$  および  $TiO_2$  を結晶核形成剤として含む  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系の低膨張性結晶化ガラスの強度が、少量のフッ素添加によって増大する原因を究明した結果を述べたものである。まず結晶化物の内部に析出する結晶の種類、量および結晶粒子の大きさはフッ素を添加しても殆んど変化しないが、結晶化物の表面に存在するガラス層の厚さはフッ素の添加により著しく減少すること、およびフッ素の添加量が多い場合には、結晶化物の表面附近に  $\beta$ -spodumene 固溶体とともに、それより熱膨張係数の小さい  $\beta$ -quartz 固溶体が析出することを見出し、それらの結果からフッ素添加により結晶化物の強度が増大するのは傷 (flaw) の生じ易いガラス層の厚さが減少すること、および  $\beta$ -quartz 固溶体の析出により表面に圧縮応力が発生することによると推察している。

なおフッ素無添加の結晶化物の表面に厚いガラス層 (肉厚約  $5\mu$ ) が生成するのは、結晶化のための熱処理の際に、ガラス中に始めから含まれる  $K^+$  および  $Na^+$  イオンなどが、試料表面に移行、濃縮され、その結果、表面附近では結晶化が起り難くなるためであり、またフッ素の添加により表面ガラス層の厚さが著しく減少するのは、濃縮したアルカリイオンがフッ素イオンと反応してフッ化物を形成し、表面から逃散するためであると推察している。

第2章は、上記  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系低膨張性結晶化ガラスの結晶化過程において、ガラス中に含まれる  $K^+$  イオンがガラス表面へ移行、濃縮される機構を詳しく調べた結果を述べたものである。すなわち  $K^+$  イオンは、ガラスの熱処理過程で析出した  $\beta$ -quartz 固溶体中に  $Li^+$  イオンを置換した状態で存在し、 $\beta$ -quartz 固溶体が  $\beta$ -spodumene 固溶体に転移する際に、 $\beta$ -quartz 固溶体からマトリックスガラス中に放出され、これが試料表面に移行、濃縮されることを明らかにしている。

第3章は、 $\text{SiO}_2$  2.5,  $\text{Li}_2\text{O}$  1 (モル)の基礎組成に白金を0~0.04% (重量)添加した5種のガラスを475°Cで2時間加熱、次に700°Cで1時間加熱して結晶化させた試料を対象として、その微細構造、特に表面附近の空孔と機械的強度の関係を調べた結果を述べたものである。先ず白金添加量の減少による試料の曲げ強度の低下は、試料内部に析出する lithium disilicate の結晶粒子の大きさおよび試料表面のその結晶の特定方向への配向とは関係がないことを示し、次に白金添加量を減少すると試料内部および表面附近に数多くの空孔が生成すること、表面附近の空孔が試料の破壊の際の応力集中源となり、強度を低下させることを明らかにしている。

第4章では、種々の熱膨張係数をもつ結晶化ガラスについて、それらの表面構造と結晶化物の曲げ強度の関係を調べている。先ず、 $\beta$ -quartz 固溶体を主結晶として析出させた  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の低膨張性透明結晶化物については、その試料表面に厚さ  $1\mu$  以下のガラス薄層が存在することを確かめ、この結晶化物の曲げ強度が小さいのは、ガラス薄層の熱膨張係数が試料内部より大きく、したがって薄層中に引張り応力が発生し、その薄層の厚さに等しい傷が生成し易いためと説明している。次に、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスから nepheline 結晶を析出させた不透明結晶化物については、その試料の表面に、内部に比べて熱膨張係数の小さい、したがって圧縮圧力が発生していると考えられるガラス層 (肉厚約  $10\mu$ ) が存在することを確かめ、この結晶化物の曲げ強度が大きいのはガラス層中に傷が入り難いためと説明している。上記の2種の結晶化物の中間の熱膨張係数を持つ不透明結晶化物、すなわち  $\beta$ -spodumene 固溶体と lithium disilicate 結晶を析出させた  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の結晶化物および lithium disilicate と  $\alpha$ -cristobalite 結晶を析出させた  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の結晶化物については、それらの結晶化は試料表面近くまで進行しており、曲げ強度に影響をおよぼすだけの応力の発生したガラス層は存在しないことを確かめ、したがってそれらの曲げ強度は上記2種の結晶化物の中間の値をとると説明している。なお  $\beta$ -spodumene 固溶体と lithium disilicate 結晶を析出させた結晶化物の表面近くの結晶の粒径 (約  $0.1\mu$ ) は、内部の結晶の粒径 (約  $0.4\mu$ ) より著しく小さいが、一方 lithium disilicate と  $\alpha$ -cristobalite 結晶を析出させた結晶化物の表面近くの結晶の粒径は内部のそれと殆んど等しい (約  $0.4\mu$ ) ことを確かめ、これより両者の曲げ強度の相違を説明している。

### 論文審査の結果の要旨

結晶化ガラスの機械的強度と微細構造の関係については、析出結晶の種類、結晶粒径、析出結晶とマトリックスガラスの熱膨張係数の差などが強度におよぼす影響を検討した二、三の研究があるが、試料の表面と内部の微細構造の相異、およびそれが強度におよぼす影響についての検討が不十分なため、結論の適否の判断が困難な場合が多い。著者はこの点を考慮し、結晶化ガラスの表面と内部の微細構造を別々に、電子顕微鏡、X線回折およびX線マイクロアナライザーなどにより詳細に調べ、その結果を曲げ強度の測定結果と比較している。主な研究成果は次の通りである。

(1)  $\text{ZrO}_2$  および  $\text{TiO}_2$  を結晶核形成剤として含む  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスから  $\beta$ -quartz 固溶体または  $\beta$ -spodumene を析出させた透明または不透明低膨張性結晶化物の曲げ強度が一般に低い理由は、それらの表面に、内部より熱膨張係数が大きく、したがって引張り応力が発生したガラス層 (肉厚

1~5 $\mu$ )が存在し、その中に傷(flaw)が生じ易いためであることを明らかにした。結晶化物の表面に存在するガラス層がその強度を支配する場合のあることを指摘したのは著者が初めてである。

(2) 上記の系にフッ素を少量添加したガラスから得られる不透明結晶化物の強度が、フッ素無添加の結晶化物の強度より大きい理由は、フッ素添加により表面ガラス層が殆んど消失し、さらに表面附近に $\beta$ -quartz 固溶体が析出し、それによって表面に圧縮応力が発生するためであることを明らかにした。なおガラス層形成の原因は、ガラス中の $K^+$ および $Na^+$ イオンが、試料表面に移行、濃縮されるためであり、またフッ素の添加によりガラス層の厚さが減少するのは、濃縮されたアルカリイオンがフッ素イオンと反応してフッ化物を形成し、表面から逃散するためであると説明した。

(3) 結晶核形成剤を含む $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスから nepheline 結晶を析出させた不透明高膨張性結晶化物の強度が一般に高い理由は、内部より熱膨張係数が小さく、したがって圧縮応力が発生したガラス層(肉厚約10 $\mu$ )が表面に存在するためであることを明らかにした。

(4) 熱膨張係数が上記の低膨張性および高膨張性結晶化物の中間の値を持つ結晶化物、すなわち $\beta$ -spodumene 固溶体と lithium disilicate を析出させた $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系の結晶化物および lithium disilicate と  $\alpha$ -cristobalite 結晶を析出させた $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの結晶化物では、表面近くまで結晶化が進行し、表面にガラス層の形成は認められないことを確かめ、これらの結晶化物が上記の低および高膨張性結晶化物の中間の強度の値を示す理由を説明した。なおガラス層が表面に存在しないこれらの結晶化物では、表面附近の析出結晶の粒径が強度を支配することを明らかにした。

(5) 結晶核形成剤の不足な結晶化物では、その内部および表面附近に数多くの空孔が生成し、表面附近の空孔が、試料の破壊の際の応力集中源となることを、白金添加量の少ない $Li_2O-SiO_2$ 系ガラスについて明らかにした。従来、白金添加量の減少によって起こる結晶化ガラスの強度の低下は、析出結晶の粒子径の増大および試料表面の析出結晶粒子の特定方向への配向によると説明されていた。

以上要するに、本論文は結晶化ガラスの表面構造、特に表面に形成されるガラス薄層、表面附近の空隙または構成結晶の粒径などが、その曲げ強度を支配する要因となることを明らかにし、高強度結晶化物の製造上必要な知見を加えたものであり、学術上および工業上寄与するところが多い。

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。