

Title	電子顕微鏡によるガラスの構造及び分相と結晶化の研究
Author(s)	板東, 義雄
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1653">https://hdl.handle.net/11094/1653</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【4】

氏名・(本籍)	板 東 義 雄
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 4 2 5 号
学位授与の日付	昭和 50 年 6 月 16 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	電子顕微鏡によるガラスの構造及び分相と結晶化の研究
論文審査委員	(主査) 桐山 良一 教授 (副査) 関 集三 教授 森 本 信 男 教授

### 論 文 内 容 の 要 旨

電子顕微鏡のガラス研究への応用という、見地から、主として次の 3 項目について精しく調べた。

- 1) シリカ及びシリケート系ガラスのミクロな不均質構造について。
- 2) 銀イオンを含む  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスの銀の核形成および銀粒子の成長について。
- 3) 電子線照射損傷について。

観察に適したガラス薄膜を粉砕法及びガラス吹き法により慎重に作成し、高分解能電子顕微鏡及び超高压電子顕微鏡により観察した。

シリカ及びシリケート系ガラスの構造は、従来考えられていた程均質でなく、数十Åのオーダーでミクロな不均質構造をもっている事を明らかにした。これらガラスの不均質性には組成による特徴が見られた。シリカガラスでは、原子配列の局所的な規則性(クリスタリット)の存在に帰せられるが、シリケート系ガラスでは分相による組成変動及び結晶核形成の前駆現象としての組成変動に起因する。

ガラスをガラス転移点以上で加熱すると、分相や結晶化が観測にかかる。分相の起こりやすい  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系ガラスでは、銀粒子の生成が分相したシリカ粒子の界面からのみ観察された。銀粒子の核形成がガラスの分相によって生ずることを認め、いわゆる核形成用添加物質の挙動を明らかにすることができた。次いで、銀粒子への成長過程が layer-by-layer 成長機構によっている事の直接観察に成功した。このように、ガラス中での銀粒子の核形成及び成長はガラス構造に支配される事がわかった。

ガラスを電子顕微鏡で観察する場合、電子線照射損傷が問題となっている。ガラスでの主な損傷として、1) イオン化に伴う気体分子や金属粒子の生成、2) 加熱に伴う分相の生成、が認められた。これらの効果は、加速電圧の増加につれて減少した。従って、損傷を少なくして観察するには超高压

電子顕微鏡が最適である事を確かめた。

以上の研究から、電子顕微鏡がガラス薄膜の構造研究の分野に非常に有効である事がわかった。その結果、ガラスの構造や分相と結晶化について新しい知見が得られた。

### 論文の審査結果の要旨

電子顕微鏡の発達に伴い、ガラスに対する応用研究も少なからず報告されている。しかし、ガラスの多くは電気絶縁体であるため、研究もレプリカ法によるものが多く、透過電子顕微鏡による研究は余り多くなく、その成果についてもまだ論議の多い段階である。

板東君はシリカおよびケイ酸塩ガラスの薄片試料を細心の注意を払って作成して透過法によって観察し、明瞭な微細構造を示す数多くの美しい写真を撮ることに成功した。それとともに、最新の高分解能電子顕微鏡によって得られた像とモデルによるコンピューターシミュレーションの結果を対比してこれらのガラスにおけるミクロな不均質構造のオーダーを確めた。次いで、加熱装置を用いて、加熱分相の過程の“その場観察”を行い、分相過程の進行状況を明らかにした。また、極微小領域制限視野回折電子顕微鏡を用いて、分相に伴う核形成、結晶粒子の成長過程を明らかにし、核形成機構の解明に役立てた。さらに超高压電子顕微鏡を用いて、電子線照射によるガラス試料の損傷を検討し、本研究における観察結果は損傷によるものでなく、内在的な組織、分相を観察したと判定されることを確めた。

これらの成果は、ガラスの研究に対して電子顕微鏡観察が極めて有用であることを明らかにしたばかりでなく、今後の利用の基準を示したものと云える。よって、本論文は理学博士の学位論文として十分価値あると認められる。