



Title	ホウケイ酸ナトリウムガラスの表面結晶化
Author(s)	中嶋, 弘
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30712
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[3]

氏 名・(本籍)	中 嶋 弘
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 6 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 6 月 10 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	ホウケイ酸ナトリウムガラスの表面結晶化
論文審査委員	(主査) 教 授 桐 山 良 一 (副査) 教 授 関 集 三 教 授 音 在 清 輝

論 文 内 容 の 要 旨

酸化物ガラスを過冷却液体状態に保持するとガラス表面から結晶化する。この結晶化速度に関する研究はこれまでもかなり知られているが、結晶成長機構については余り明らかでない。それゆえに、著者は工業上も重要であるホウケイ酸ナトリウムガラスの表面結晶化を種々の条件で試み、観察ならびに定量的測定を行って、その機構の解明を現象論的に試みた。

基準ガラスとして、 $70\text{SiO}_2 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ の組成のガラスについて調べた。ガラス転移点と液相温度との間の各温度に設定した恒温炉で熱処理を行い、表面結晶化の様相を観察した。初期生成結晶は平たい円錐の中心頂部にくぼみが生じる。円の直径と熱処理時間との間には直線関係が成立する。見かけの活性化エネルギーは最大成長速度を示す温度以下で 75kcal/mole である。表面結晶化により生じた結晶はクリストバライトであり、優越方位関係を保つ。結晶成長は雰囲気によって影響を受け、特に湿気が多いと成長が促進される。結晶成長の反応速度論的考察から、表面結晶化は見かけ樹枝状晶であるが、拡散過程が律速段階でなく、物質移動はクリストバライトの円錐形樹枝状晶の表面の液層クリーピングであると推論された。そこでこの現象を立証する実験を行いクリーピングを確認した。これに基づいて、最高成長速度を示す温度以下でのホウケイ酸ナトリウムガラスの表面結晶化の生成機構のモデルを提案し、それを証明する実験を試みた。

ガラス転移点以上の温度に保持すると、ホウケイ酸ナトリウムガラスは母体ガラスよりもわずかに多い水分を含む低融点の薄い表面層に分相する。核形成は揮発成分の突沸現象によって行われる。この部分が円錐形樹枝状晶の中心頂部になる。樹枝状晶の先端において、表面張力の差によりクリーピングによって流れ出たホウケイ酸ナトリウム液体からホウ酸ナトリウム分が揮発する。この結果、主成分であるシリカが樹枝状晶の先端をさらに伸ばすように成長する。物質移動はクリーピングによるが反応律速はホウ酸ナトリウムの揮発に支配される。この点、両者の活性化エネルギーはよく一致す

る。

本研究において注目すべき観察事実はこの熱処理温度においてはシリカの不安定相であるクリストバライトの結晶相が長時間の結晶成長にもかかわらず準安定相として成長しつづける事実である。この理由も著者によって提案された生成機構のモデルにより一応説明できる。

基準ガラスと組成を異にするホウケイ酸ナトリウムガラスについても定量的な成長速度の測定を行った。さらに、 Al_2O_3 あるいは Fe_2O_3 を少量母体ガラスに添加したガラスについても調べ、特にそれらの成長抑制効果を調べた。これらの実験結果はいずれも、著者の提案した結晶化機構のモデルを証明するものである。

論文の審査結果の要旨

中嶋弘君のホウケイ酸ナトリウムガラスの表面結晶化と題する論文は工業材料として重要なパイレックス系ガラスの基準組成のガラスについての失透現象を解明した論文である。

$70\text{SiO}_2 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Na}_2\text{O}$ の組成のガラスを基準として、その表面における結晶化を過冷却液体の温度領域において、生成する結晶相の同定、形態観察、結晶相と母体ガラスの間の化学組成の変動を精しく調べた。その結果、樹枝状結晶の成長が時間との間に直線関係を示すことを認め定量的に議論し得る端緒を得ることに成功した。さらに、表面における結晶化の速度が雰囲気によってかなり変化することを認め、大気中における水蒸気の影響を著しく蒙ることを確めた。

以上の実験事実を根拠として表面形成クリストバライト樹枝状晶の成長機構は拡散律速によるものでなく、表面クリーピングによって流出した過冷却液体が先端部において揮発成分が一部放散するためにおこる折出過程であって、この揮発放散が律速段階となる機構を提出した。

この成長機構のモデルを実証するために、基準組成のガラスの組成を中心として種々組成の異なるガラス試料を作成し、それらについて表面結晶化の定量的実験を行った。また、別に、鉄およびアルミニウムの酸化物を不純物として予め母体ガラスに溶解した試料についても成長の定量的実験を精力的に行った。その結果、既往のガラスの構造ならびに物性に関する知識と矛盾する現象を認めることなく、新たに提出した機構モデルの妥当性を証明することに成功した。

以上の成果は従来、ガラスの結晶化の機構に対して、ガラス構造と結晶構造の類似性を強調する立場から原子の配列替のモデルが多くの場合に支持されていたのに対しては別の見方を提出したことになる。しかし、固体内部の現象とは異なり、ガラス表面においては表面の特異性に基づく現象があるはずである。この方面の研究が比較的乏しかったとはいえ、中嶋君の研究により表面結晶化は液相における結晶成長過程であることを明らかにされたことはすぐれた新しい知見といえる。

よって、中嶋君の論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。