

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 高橋 尚志

論文名: アルミノケイ酸塩ガラスの特性と構造に及ぼす Al_2O_3 の影響
(Dissertation Title)

アルミノケイ酸塩ガラス(Aluminosilicate glass, 以下 AS ガラスと略記)は、酸化物ガラスの中で熱的特性としての $800\text{ }^\circ\text{C}$ 前後の高いガラス転移温度と $3\text{--}6 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ の低い線膨張係数を有し、機械的特性としての 100 GPa 前後の高いヤング率を有している。これらの特性を活かした、AS ガラスの最近の用途には、代表例として液晶及びプラズマディスプレイの基板ガラスや iPhone 及びスマートフォンのカバーガラスが挙げられる。また、鉄鋼石の製鉄プロセスで排出される高炉スラグ、石炭火力発電や石炭ガス化複合発電プロセスで排出される石炭スラグ及び都市ごみの焼却スラグは、AS ガラスと類似した成分で構成された非晶質固体である。これらのスラグは主に道路やセメント及びコンクリート骨材などの土木建築用材料として有効利用されている。

AS ガラスの特性は、主要な構成成分である SiO_2 , Al_2O_3 , R_2O 及び $\text{R}'\text{O}$ の含有量に依存している。ここで R はアルカリ金属, R' はアルカリ土類金属である。特に両性酸化物である Al_2O_3 については、ガラス組成に依存して Al 周囲の酸素配位数が 4~6 に変化し、この AlO_x ($x=4, 5, 6$) の微視的形態が特性に影響を及ぼすことが知られている。従って、特性最適化のためには、AS ガラスについて特性と構造の組成依存性を調べる必要がある。

ここで Al_2O_3 成分が SiO_2 と同様の網目形成酸化物 (Network former) として作用し、 AlO_4 四面体同士や AlO_4 と SiO_4 四面体が頂点の酸素を共有し相互に連結するためには、アルカリ及びアルカリ土類イオンなどの電荷補償陽イオンの存在が不可欠である。従って、ガラス組成の変化に伴う Al_2O_3 の役割を理解するためには、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}]$ モル比を組成パラメータに用いることが有用である。しかしながら、この組成パラメータを考慮し、系統的な化学組成を有する AS ガラスに対して、特性と構造との相関性について検討した研究報告例は殆どないのが現状である。

以上の背景から本研究では、特性と構造との相関性を調べることを目的として、前述の基板及びカバーガラスや各種スラグの主要な構成成分から成る $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス(以下 CAS ガラスと略記)に着目した。本研究は、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比(以下 R と略記する。)を組成パラメータに

設定し、Rを変化させたときのASガラスの特性と構造を評価することで Al_2O_3 の役割を明らかにしたものである。本論文は以下の6章より構成されている。

第1章では、研究背景としてASガラスの特徴と応用に加えて、特性と構造に対する Al_2O_3 の影響について従来の研究例を記述するとともに、本研究の目的と構成を述べた。

本研究で熱的特性、密度及び耐アルカリ性を評価するための試料としては、直方体としての各辺の長さが10–20mmのガラス試料を作製する必要があった。第2章では、ホットサーモカップル法により、実体顕微鏡を用いてPt/Pt-13%Rh熱電対上に担持した試料の熔融状態を直接観察することで、均一融体形成温度を実験的に決定し、Pt及びPt-Rh製るつぼを用いて熔融急冷法によりバルク状CASガラス試料を作製可能な化学組成を決定した。

第3章では、作製したCASガラスについて、熱機械分析装置を用い、ガラス転移温度 T_g 及び線膨張係数 α を評価した。 T_g は、 $R \leq 1$ の領域では単調に増大し、 $R > 1$ の領域では緩やかに増大し、一定値(880–890°C)に近づく傾向にあった。 α は、Rと SiO_2 含有量の増大とともに単調に減少し、 $R > 1$ では概ね一定値($4.5\text{--}5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)を示した。 α については、陽イオン-酸化物イオン間のクーロン力と加成則を基に、化学組成から計算する組成パラメータで整理を行い、 Al_2O_3 の含有量が多いCASガラスでは、 AlO_4 四面体を含むネットワーク構造が低熱膨張化へ寄与している可能性を指摘した。

第4章では、CASガラスについて、外部刺激を伴わない静的な物性である密度をアルキメデス法により測定し、ガラスの構成イオンを剛体球と仮定して、密度の実測値と分子容からイオン充填率 V_p を算出した。 V_p は $R \leq 1$ の領域ではRの増大とともに減少し、 $R = 1$ 付近で極小値を示した後、 $R > 1$ の領域で再び増大することを見出した。FT-IRを用い、拡散反射法によりCASガラスのIRスペクトルを測定した。IRスペクトルから $R \leq 1$ の領域ではRの増大とともにケイ酸塩陰イオン構造に加えて、 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 混合アニオン構造が形成されており、 Al_2O_3 がNetwork formerとして作用することを指摘した。 $0.6 < R \leq 1$ では $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 混合アニオン構造に加えて SiO_4 四面体による三次元網目構造が形成されていることから、微視的には不均質なガラス構造を有していることを明らかにした。また過去の研究にて ^{27}Al NMRから推定された AlO_x ($x=4, 5, 6$)の割合についての結果と、本研究でのアンダルサイトを含む鉱物試料とCASガラスについてのIRスペクトルの結果を組み合わせることで、 AlO_5 に関連する赤外吸収帯の有無について検討した。50 mol%の SiO_2 を含み、 $R > 4.0$ にて $> 20\%$ の Al_2O_3 成分が AlO_5 化学種であるCASガラスにおいて、 AlO_5 の赤外吸収帯が 660 cm^{-1} 付近に存在することを実験的に初めて見出した。さらに比較的多くの AlO_5 が存在するガラス組成領域での α 及び V_p とガラス構造との相関性から、 AlO_5 が修飾酸化物(Network modifier)ではなく、 SiO_4 のネットワークに隣接する網状酸化物(Reticulator)であることを提案した。

第5章では、化学プラント部材応用のための特性評価として、CASガラスの耐アルカリ性に及ぼす Al_2O_3 の影響を調べた。耐アルカリ性試験後には、実験に供したすべてのCASガラス試料においてその表面に白色の変質層が形成されており、SEM-EDXによる微細構造の観察とFT-IRによる構造解析から、この変質層ではCASガラス組成と比較して Al_2O_3 が欠乏し CaO 、 SiO_2 及び H_2O を主に含むことがわかった。Rの増大とともにガラス試料の重量減少量と変質層の厚みが増大しており、特に $R \geq 0.8$ の組成領域ではこれらの値が顕著に増加していた。この組成条件では、XRDの結果よりアルミナトバモライトが主な結晶相として確認されており、CASガラスのネットワークの一部を形成する $(\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2-}$ (n は整数)の環状構造がトバモライトの原子構造に部分的に類似していることから、耐アルカリ試験で Al_2O_3 成分がアルカリ水溶液に溶出するとともに H_2O がガラス側へ侵入し、アルミナトバモライトを形成するものと考察した。

第6章では、本研究を総括し、結論を要約するとともに、ASガラスの特性と構造に関する今後の研究の方向性と課題について言及した。