

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	高橋 尚志
審査委員	主査 武部 博倫 副査 田中 寿郎 副査 青野 宏通

論文名 アルミノケイ酸塩ガラスの特性と構造に及ぼす  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響

### 審査結果の要旨

カルシウムアルミノケイ酸塩ガラス(Calcium aluminosilicate glass, 以下 CAS ガラスと略記)は、酸化物ガラスにおいて熱的特性としての  $800\text{ }^\circ\text{C}$  前後の高いガラス転移温度及び  $3\text{--}6 (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$  の低い線膨張係数と、機械的特性としての  $100\text{ GPa}$  前後の高いヤング率を有している。これらの優れた特性を活かした、CAS 系を基本とする多成分系酸化物ガラスの最近の代表的用途には、液晶基板ガラスや iPhone 及びスマートフォンのカバーガラスが挙げられる。CAS ガラスの特性は、主要な構成成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CaO}$  の含有量に依存している。特に CAS ガラスの構成成分の中で両性酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラス組成に依存して Al 周囲の酸素配位数が  $4\text{--}6$  に変化し、この  $\text{AlO}_x$  ( $x=4, 5, 6$ ) の微視的形態が特性に大きく影響を及ぼす。

本研究の目的は、CAS ガラスについて、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$  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 CAS ガラスの熱的特性、密度及び耐アルカリ性とガラス構造の相関性を評価することで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の役割を明らかにすることである。本論文の主な結果は次のとおりである。

1. 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、 $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$  系における均一融体形成温度を評価している。その結果を基に、熔融急冷法によりバルク状 CAS ガラス試料が作製可能な化学組成領域を実験的に決定している。
2. 系統的な組成系列を有する CAS ガラスバルク試料を作製し、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  $\alpha$  を評価している。 $T_g$  が  $R \leq 1$  の領域では単調に増大した後、 $R > 1$  の領域で緩やかに増加し一定値( $880\text{--}890^\circ\text{C}$ )に近づく傾向にあるのに対し、 $\alpha$  が R と  $\text{SiO}_2$  含有量の増大とともに単調に減少し、 $R > 1$  で概ね一定値( $4.5\text{--}5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )を示すことを明らかにしている。また  $\alpha$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が多い CAS ガラスでは、 $\text{AlO}_4$  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ている。
3. CAS ガラスについて、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  $V_p$  を算出している。 $V_p$  が  $R \leq 1$  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、 $R > 1$  の領域で再び増加することを見出している。CAS ガラスの 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が網目形成酸化物 (Network former) として作用することを指摘している。 $R > 0.6$  では  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  混合アニオン構造に加えて  $\text{SiO}_4$  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指摘している。また過去の研究で  $^{27}\text{Al}$  NMR から推定された  $\text{AlO}_x$  ( $x=4, 5, 6$ ) 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、 $\text{AlO}_5$  に関連する赤外吸収帯の有無について検討している。典型例として、50 mol% の  $\text{SiO}_2$  を含み、 $R > 4.0$  にて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の 20% が  $\text{AlO}_5$  の形態で存在する CAS ガラスにおいて、 $\text{AlO}_5$  の赤外吸収帯が  $660 \text{ cm}^{-1}$  付近に存在することを実験的に初めて見出している。さらに、比較的多くの  $\text{AlO}_5$  が存在するガラス組成領域での  $\alpha$  及び  $V_p$  とガラス構造との相関性から、 $\text{AlO}_5$  が修飾酸化物 (Network modifier) ではなく、 $\text{SiO}_4$  のネットワークに隣接する網状酸化物 (Reticulator) であることを新たに提案している。

4. 耐アルカリ性試験後の CAS ガラス試料表面に形成された白色の変質層について、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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が欠乏し  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  を主に含むことを明らかにしている。 $R$  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、特に  $R \geq 0.8$  の組成領域では、これらの値が顕著に増加するとともに、アルミナトバモライトが主な反応生成相として XRD より認められている。本結果は 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分がアルカリ水溶液中に溶出するとともに  $\text{H}_2\text{O}$  がガラス側へ侵入し、アルミナトバモライトを形成したためと結論付けられている。

本論文の公聴会は平成 27 年 2 月 6 日に工学部本館大会議室において行われた。審査委員並びに出席者から (1) AS ガラスの熱膨張係数を決定する微視的因子とガラス構造の関係、(2) AS ガラスの耐アルカリ性とガラス構造との関係、(3) 同ガラスのアルカリ溶液中での溶出挙動、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答がなされ質問者の理解が得られた。審査の結果、本論文は CAS ガラスの熱的特性、密度及び耐アルカリ性とガラス構造の関係性についての組成依存性を検討し、特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の役割を明らかにしたものであり、材料物性学並びに材料構造解析学上価値ある業績と認められる。従って、審査委員は本論文が博士 (工学) の学位を授与するに十分であるものと判断した。