

氏名	やわくんぱったな ぱにとつとびちや YAOWAKULPATTANA PANITPICHA
学位(専攻分野)	博士(学術)
学位記番号	博甲第756号
学位授与の日付	平成27年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Effect of additives on the crystallization behavior of ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glasses (ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ガラスの結晶化挙動に対する添加剤の影響)
審査委員	(主査)教授 若杉 隆 教授 角野広平 教授 小林久芳 准教授 塩野剛司

論文内容の要旨

結晶化ガラスは様々な分野で用いられる材料であるが、なかでも透明結晶化ガラスはガラスの持つ高い成形性と結晶の持つ優れた光学特性を併せ持つことから、光学材料としての応用が期待されている。通常、結晶化により失透してしまう結晶化ガラスに透明性を保持させるためには、結晶粒界における光の散乱を抑制するために、可視光の波長よりも小さな粒径を持つ微細な結晶を析出させる必要がある。そのため、結晶化ガラスの母材として、ガラス内部に多数の結晶核を生成する体積結晶化を示し、かつ単一の結晶相のみが析出するガラスが適している。体積結晶化により Gahnite の析出を示す ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスは、このような要求を満たすガラス系の一つであるが、熔融するために 1550°C 以上の高温を必要とするために作製が困難である。そこで、ガラスの熔融温度の低下が求められる。本研究は効率的なガラス作製プロセスの探求を目的として、熔融温度を下げるために添加した各種成分が結晶化挙動に及ぼす影響の解明を行っており、以下の 6 章からなる。

序論となる第 1 章では、結晶化ガラスの現状及びその作成方法について述べるとともに、結晶化機構や核生成剤の役割について概説している。

ガラス形成酸化物の添加の影響として、第 2 章では B₂O₃ の、第 3 章では GeO₂ の添加が結晶化挙動に及ぼす影響を調査しており、同じガラス形成酸化物でも核生成と結晶成長に及ぼす影響が大きく異なり、B₂O₃ の添加では核生成速度が低下する一方で結晶成長速度が増加するために透明結晶化ガラスが得られないのに対し、GeO₂ の添加ではそのような影響が少ないために透明結晶化ガラスが得られることを明らかにした。

第 4 章では核生成剤として一般的に用いられる TiO₂ や ZrO₂ と同族の HfO₂ の添加の影響を調査し、HfO₂ を添加した場合は ZrO₂ と同じように最初に HfO₂ が析出し、それが核となり Gahnite が析出することを明らかにした。これらが核生成剤として働く際に、ガラス内での拡散速度の違いにより核生成挙動が異なることを示した。

第 5 章ではアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の添加によるガラス形成能と結晶化挙動への影響を調査した。Na₂O または K₂O の添加はガラスの粘性を大きく低下させることにより Gahnite の結晶成長速度が速くなるためにガラスを形成しなくなるが、Li₂O を添加した場合は Gahnite とリチウムアルミノシリケートの析出が競合することにより結晶成長速度が遅くなるためにガラス化を示し、Li₂O の添加がガラスの結晶化挙動を大きく変化させることを明らかにした。一方でアルカリ土類金属酸化物の添加はガラス形成能を低下させることはなく、ガラスの安定性を増加させることを明らかにした。

第 6 章では、アルカリ土類酸化物を添加した際の結晶化挙動を詳細に調査し、アルカリ土類酸化

物の添加により新たな結晶相の析出がみられるが、核生成剤として TiO_2 を添加することによりこれらの相の析出を抑制することが可能であり、 Li_2O のような結晶化挙動の大きな変化は示さないことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

結晶質の光学材料は光の散乱を抑制して透明性を得るために単結晶として用いられるが、透明結晶化ガラスはガラス中に微細な結晶を析出させることにより、単結晶よりも容易に製造できる材料である。透明結晶化ガラスを作成するための母材ガラスには種々の特性が求められるためそのような $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスは透明結晶化ガラスの母材として期待されるが、高い熔融温度を必要とする点と結晶化挙動に未解明な部分が多い点から応用研究が進んでいない。

本論文は、この母材ガラスを低温で熔融して透明結晶化ガラスを作製することを目的とするものであり、そのために様々な成分を添加した際の結晶化挙動を詳細に調査している。透明結晶化ガラスの作製という観点からは GeO_2 の添加がもっとも効果的であることを示す一方で、同時に明らかにされた他の添加剤が結晶化に及ぼす効果は、結晶化ガラス全般の作成において非常に重要となる知見である。また、透明結晶化ガラス作成において重要な鍵となる核生成剤が核生成に及ぼすメカニズムに関する知見も示されており、学術的にも非常に価値の高い論文である。

本論文は、審査制度の確立した学術情報誌に掲載された以下の3編の論文を基礎としたものであり、申請者はうち2編の筆頭著者である。

[公表論文]

1. Panitpicha YAOWAKULPATTANA, Shinya KONDO, Kohei KADONO, and Takashi WAKASUGI, "Effect of B_2O_3 on crystallization behavior of $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ glasses", Journal of Ceramic Society of Japan, 123[2], 96-99(2015)
2. Masato ITO, Panitpicha YAOWAKULPATTANA, Shinya KONDO, Takashi YUMURA, Kohei KADONO, and Takashi WAKASUGI, "Effect of HfO_2 addition on nucleation in $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ glass", Journal of the Society of Materials Science, Japan, 64[6], 447-450(2015)
3. Panitpicha YAOWAKULPATTANA, Takashi WAKASUGI, Shinya KONDO, and Kohei KADONO, "Effect of alkaline and alkaline-earth metal oxides addition on the glass formation and crystallization of $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ glasses", ENGINEERING JOURNAL, 19[3], 21-34(2015)

以上から、本論文には十分な新規性と独創性ならびに高い学術的価値があると認められ、学位論文として十分な価値と内容を備えるものと判定した。