

氏名	山 本 徳 治 やま もと とく じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 372 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ガラスにたいする高圧の効果に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 代 仁 教 授 功 刀 雅 長 教 授 神 野 博

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、種々の組成の粉末状ガラスに、65 kbar までの圧力を加え、圧力を取り除いた後になお残存するガラス構造の変化、およびその変化に伴うガラスの性質の変化を研究した結果をまとめたもので、本文は5章よりなっている。

第1章では、まず simple squeezer 型加圧装置によって、ガラス粉末に室温または 300°C で 65kbar までの種々の圧力を加える方法について述べている。この方法によって、石英ガラスおよび珪酸ガラスを加圧し、圧力を取り除いた後に残存する体積収縮、およびその後の再加熱による残収縮の減少を、ガラスの屈折率変化から推定し、残収縮は加圧時間に影響を受けるが、加圧開始後数分以内で一定値に達すること、その値は一般に圧力が大きく温度が高いほど大きいこと、および加圧したガラスを再加熱する時に起こる残収縮の減少は、ガラスの転移温度より遙かに低い温度から始まり、ガラスの通常の徐冷現象とは異なることなどを見出している。

第2章、および第3章は、加圧によるガラス内部の局部的残収縮をガラス全体の平均残収縮と対比して調べた結果を述べたものである。

すなわち第2章では、コバルトイオンを含む着色ガラスを加圧し、加圧前後の光吸収スペクトルおよび屈折率を測定し、コバルトイオンによる吸収ピークの短波長側への移動からコバルトイオン附近の局部的収縮率を求め、この局部的収縮率は、珪酸塩ガラスでは網目全体の収縮率よりはるかに小さいが、硼酸塩ガラスでは網目全体の収縮率にほぼ近いことを見出している。また加圧により新しい吸収ピークが出現することから、ガラス中の四配位のコバルトイオンは、加圧により一部六配位に変化することを推定している。

第3章では、ガンマ線照射によって内部に着色中心を生成させた珪酸塩ガラスを加圧し、加圧前後の着色中心による光吸収スペクトル、屈折率および密度を測定し、着色中心の吸収ピークの短波長側への移動から求めた着色中心附近の局部的収縮率はガラス網目全体の収縮率より遙かに大きいことを認めている。

また着色中心の吸収ピークの移動とは別に、加圧によって紫外域を中心とし可視部に拡がる幅広い吸収帯が生成することを見出し、これは加圧によって生成したガラス網目の切れ目に電子または正孔が捕えられてできる構造欠陥によるものと推論している。

第4章では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の種々の組成のガラスを30kbarまでの種々の圧力の下で加熱し、その際に析出する結晶の種類、および加圧後大気圧下で再加熱する場合に起きる結晶の変化をX線解析によって究明し、大気圧下では二珪酸リチウム結晶、高圧下ではメタ珪酸リチウム結晶と石英またはコーサイトの混合物が安定なことを見出し、その理由を結晶の分子容の総和の大小から説明している。またガラス中のメタ珪酸リチウム結晶の析出は加圧によって促進されること、および高圧下で試料に水を添加すれば結晶の析出はさらに促進されることを確かめている。

第5章では、少量の金、銀、または銅などの金属イオンを含む珪酸塩ガラスを、室温で加圧した後ガラスの転移温度近くまで加熱する場合と、転移温度近くで加熱しながら加圧する場合について、ガラス中からこれらの金属コロイドが析出する現象を、ガラスの光吸収スペクトルの変化を測定することによって調べた結果を述べている。すなわちまず、上記のいずれの場合についても、加圧は金属コロイドの析出を促進する効果のあること、ただし高温で高圧を加えた場合は室温で高圧を加えた後に大気圧下で加熱した場合にくらべて析出金属コロイドの直径が小さいことを見出している。次に室温における加圧が金属コロイドの析出を促進する理由は、加圧によってガラス中に多数の構造欠陥が生成し、これがその後の加熱の際に金属コロイド結晶核の数を増加させるのに役立つためと説明している。また高温における加圧の効果は、高圧下の結晶化速度に関するUhlmanらの理論で説明できることを示している。

## 論文審査の結果の要旨

この論文はガラスの微細構造にたいする高圧の影響を究明するため、simple squeezer型高圧装置を使用し、ガラス粉末に65kbarまでの高圧を加え、加圧によるガラスの種々の性質変化を測定した結果をまとめたもので、その主な成果は次の通りである。

(1) ガラスを室温、または300°Cで加圧し、圧力を取り除いた後になお残存する体積収縮を屈折率変化から推定し、ガラスの種類、圧力、加圧時間および温度と残存収縮量の関係を明らかにした。また加圧したガラスを大気圧下で再加熱する場合の残存収縮の減少は、ガラスの転移温度より遥かに低い温度、たとえば石英ガラスについては300°C附近から始まり、転移温度附近の徐冷で起きるガラス構造の通常の緩和現象とは異なることを明らかにした。

(2) コバルトイオンを含む着色ガラスの加圧による光吸収スペクトルの変化を測定し、吸収ピークの移動からコバルトイオン附近の局所的な残存体積収縮率を求め、これをガラスの屈折率変化から求めたガラス網目全体の残存収縮率と比較し、局所的な残存収縮率は珪酸塩ガラスでは網目全体の収縮率よりはるかに小さいが、硼酸塩ガラスでは網目全体の収縮率にほぼ近いことを見出した。またコバルトイオンの酸素配位数は加圧により増加することを確認した。またガンマ線照射により着色中心を形成させたガラスを加圧し、その光吸収スペクトルの変化を測定することによって、着色中心附近の局所的な収縮率を求め、その収縮率はガラス網目全体の収縮率にくらべてはるかに大きいことを見出した。これらの結果はガラス

中の遷移金属イオンおよび着色中心附近の構造に関して既に提出されているモデルを支持するものである。

(3) 加熱によって結晶化の起り易い  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系のガラスを種々の圧力の下で加熱し、大気圧下では二珪酸リチウム結晶が析出し易いが、高圧下ではメタ珪酸リチウム結晶と石英、またはメタ珪酸リチウムとコーサイトの混合物が析出し易いことを見出し、その理由は析出結晶の分子容の総和が小さい方が安定なためであると説明した。なおメタ珪酸リチウム結晶の析出はガラス試料に水を添加することにより著しく促進されることを見出した。

(4) 少量の金、銀、銅などのイオンを含むガラスにあらかじめ高圧を加え、圧力を取り去った後にガラスの軟化温度付近まで加熱すると、加圧を行わない場合にくらべて、これらの金属コロイドの析出が促進されることを見出した。またその理由は、加圧によってガラス中に構造欠陥が生じ、これが後の再加熱の際に結晶核の形成を容易にするためと説明した。

以上、要するに、この論文は、種々の組成のガラス粉末に一定の方法で高圧を与え、ガラス網目の平均体積収縮、ガラス中の遷移金属イオンおよび着色中心附近の局部的体積収縮、およびガラス中の結晶析出などにたいする高圧の影響を系統的に明らかにし、ガラスの微細構造の解明に重要な資料を提供したものであり、学術上および工業上寄与するところが少なくない。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。