

氏名	丸山博 まる やま ひろし
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第592号
学位授与の日付	昭和54年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	チタン含有ケイ酸塩ガラスの構造と二、三の物性

(主査)  
論文調査委員 教授 功刀雅長 教授 神野博 教授 田代仁

### 論文内容の要旨

本論文は、チタンを含有する珪酸塩ガラスについて、ガラス中のチタンイオンの酸素配位数を決定するとともに、この種のガラスの密度、比熱、弾性定数、硬度などの物性に及ぼすチタンイオンの影響などについて究明したものであって、緒言、本文4章及び総括からなっている。

緒言では、研究の目的、意義及び研究内容の概要について述べている。

第1章では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系及び $\text{R}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ( $\text{R}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )系ガラスの密度を測定し、その結果を用い平均原子容を求めている。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラスについては、 $\text{Na}_2\text{O}$ の量を一定にして $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の比を減少させると、ガラスの密度は増加し、平均原子容は減少する。 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の比を一定にして $\text{Na}_2\text{O}$ の量を変化した場合については、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が大きい場合には平均原子容は $\text{Na}_2\text{O}$ の量の増加とともに減少するが、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の比が小さい場合には極小値が認められることを明らかにしている。なお、これらの結果を $\text{SiO}_2$ 網目構造中に存在する開孔構造が、酸素6配位をとるチタンイオンの導入によって減少するためと説明している。

第2章では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラス及び $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラスの状態分析を行い、 $\text{TiO}_2$ 網目と $\text{SiO}_2$ 網目との構造の相違について究明している。まず、X線マイクロアナライザーを用い、これらのガラスの $\text{TiK}\alpha$ 、 $\text{TiK}\beta$ の特性X線についてスペクトルのピーク位置を検討したが、それらに大きな差は認められないことを確かめている。次いで電子分光法(ESCA)を用い、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスについて内殻電子 $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{Si}_{2s}$ 、 $\text{Si}_{2p}$ 、 $\text{Ti}_{2s}$ 、 $\text{Ti}_{2p}$ の結合エネルギーを求めることによってチタンイオンを囲む酸素の配位数を究明できることを明らかにし、特に $\text{O}_{1s}$ の結合エネルギーに対するチタンイオン及びナトリウムイオンの影響から、チタンイオンは酸素6配位であることを結論している。また $\text{TiO}_2$ 網目では $\text{SiO}_2$ 網目に比べて自由体積は小さく、 $\text{TiO}_2$ の網目を歪ませることなく修飾イオンを導入できないことを見出している。なお、比較のために石英ガラス、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{TiO}_2$ 結晶などの電子分光スペクトルについても検討している。

第3章では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラスの極低温(4.2~25K)におけるガラスの比熱について究明して

いる。その結果、5 K 以下では比熱  $C_p$  と温度  $T(K)$  との関係は  $C_p = C_1 T + C_3 T^3$  ( $C_1, C_3$  は定数) で示されることを確かめ、次に 10 K 付近においては測定したすべてのガラスについて  $C_p/T^3$  が極大値を示すことを明らかにしている。さらにこの比熱の異常性に及ぼす  $TiO_2, Na_2O$  の影響を検討し、ガラス構造との関連性を追求し、ガラスに特徴的な低振動数の格子振動が、比熱の異常性の原因であろうと推論している。

第 4 章では、 $Na_2O-TiO_2-SiO_2$  系ガラスの弾性的性質及びビッカース硬度について検討している。その結果、ヤング率、剛性率は  $TiO_2$  の増加によって小さくなることを明らかにしている。この  $TiO_2$  の影響については、 $Ti-O$  結合力は  $Si-O$  は結合力に比較してわずかに小さいが、網目構造の充填度が  $TiO_2$  の方が大きいことに基因すると説明している。また体積弾性率は  $TiO_2$  の増加により大きくなるが、 $Na_2O$  の与える影響については、 $SiO_2$  の含有量の多いガラスでは、 $Na_2O$  の増加とともに体積弾性率は増加するが、 $TiO_2$  の多いガラスでは  $Na_2O$  の増加によって逆に減少することを明らかにしている。なお、ガラスのビッカース硬度の大小にはガラス中の  $Na_2O$  の含有量が大きく影響を及ぼすことを確かめている。

総括では、以上の結果をまとめている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、チタンを含有する珪酸塩ガラスについて、ガラス中のチタンイオンの酸素配位数を決定するとともに、この種のガラスの密度、比熱、弾性定数、硬度などの物性に及ぼすチタンイオンの影響などを明らかにしたものであって、その得られた主な成果は次の通りである。

1)  $Na_2O-TiO_2-SiO_2$  系ガラス、 $TiO_2-SiO_2$  系ガラスなどの密度を測定し、その結果を用いて平均原子容を算出し、 $Na_2O-TiO_2-SiO_2$  系ガラスにおいては  $Na_2O$  の量を一定にして  $SiO_2/TiO_2$  の比を減少させると平均原子容は減少すること、 $SiO_2/TiO_2$  の比を一定にして  $Na_2O$  の量を変えた場合については、 $SiO_2/TiO_2$  の比が大きい場合には平均原子容は  $Na_2O$  の量の増加とともに減少するが、 $SiO_2/TiO_2$  の比が小さい場合には極小値が認められることを明らかにしている。

2) これらのガラスについて電子分光法 (ESCA) によって状態分析を行い、チタンイオンがガラス構造中で酸素 6 配位をとることを確かめ、また  $TiO_2$  網目は  $SiO_2$  網目に比べて自由体積が小さいので、網目を歪ませることなくナトリウムイオンを導入することはできないことを明らかにしている。

3) この種のガラスの極低温 (4.2~25 K) における比熱を測定し、5 K 以下では比熱  $C_p$  と温度  $T(K)$  との関係は  $C_p = C_1 T + C_3 T^3$  ( $C_1, C_3$  は定数) で示されることを確かめ、次に 10 K 付近においては  $C_p/T^3$  が極大値を示すことを明らかにしている。さらに、この比熱の異常性に及ぼす  $TiO_2, Na_2O$  の影響を検討している。

4)  $Na_2O-TiO_2-SiO_2$  系ガラスの弾性的性質及びビッカース硬度について究明し、ヤング率、剛性率は  $Na_2O, TiO_2$  の増加により大きくなること、また  $Na_2O$  の増加によって小さくなることを見出している。さらに体積弾性率は  $TiO_2$  の増加により大きくなること及び  $SiO_2$  の含有量の多いガラスでは  $Na_2O$  の増加とともに体積弾性率は増加するが、 $TiO_2$  の多いガラスでは  $Na_2O$  の増加によって逆に減少することを明らかにしている。これらの結果を  $SiO_2$  の網目構造は  $TiO_2$  の網目構造に比べて開孔が多いことによって説明している。また、ガラスのビッカース硬度については  $Na_2O$  の含有量が大きな影響を及ぼすことを確かめ

ている。

以上要するに本論文は、チタンを含有する珪酸塩ガラスについて、ガラス中におけるチタンイオンの周りの酸素の配位数を決定するとともに、この種のガラスの密度、比熱、弾性定数、硬度に及ぼすチタンイオンの影響を明らかにし、ガラス構造の解析に有益な知見を得たものであって、学術上、實際上貢献するところが少なくない。

よって、本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。