

京都大学	博士（工学）	氏名	濱田 裕也
論文題目	Studies on structural relaxation of silicate glasses below glass transition temperature (ガラス転移点以下におけるシリケートガラスの構造緩和に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本研究は、シリケートガラスのガラス転移点以下における微視的な構造緩和メカニズムに関するものであり、序章および全四章から成っている。</p> <p>序章では、ガラスが広範囲の産業で使用される素材であること、ガラス製品の製造には多量のエネルギーが必要であり、高性能なガラス製品を効率よく製造できるプロセスは、環境問題に対しても少なからず貢献できることに触れると共に、高効率プロセスの開発において、実験的に情報を得ることが困難なガラスの微視的構造変化を計算的手法により明らかにすることの重要性について概説している。さらに、ガラスはガラス転移点以下でもその平衡状態に向かって構造が変化する構造緩和現象を起こすこと、ガラスはその熱履歴により同じ組成でも異なった構造を取りうるためガラスの特性は組成だけでは定まらず、特定の用途に特化されたプロセス開発やガラス材料の高効率化においては、単なる組成開発ではなく、その微視的構造状態の動的挙動を把握する必要があることを示している。加えて、これまでに研究されてきたガラス材料の構造緩和現象を説明するための理論や、微視的構造を実験的ないし計算的に評価する手法について纏め、実験的に評価することが困難なガラスの微視的構造情報があること、計算的手法でも取り扱う時間スケールの違いから、構造緩和に伴う微視的構造変化が十分に解明されていないことを明らかにし、本研究の学術的な意義を説明している。</p> <p>第一章では、ガラスの構造緩和による体積変化(熱収縮)に伴う微視的な構造変化を検討するために、$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$系ガラスにおいて大規模な分子動力学(MD)シミュレーションを用いた構造緩和に関する内容が述べられている。162180個のイオンを用い、ガラス転移点以下における最長 2.0 μs のアニーリングを MD シミュレーション上で実施した。ガラスにおける巨視的な体積緩和現象と相関する可能性のある、局所的な原子体積の指標として考えられているボロノイ体積解析を採用し、熱収縮とガラスの微視的構造との関係について議論している。さらに、シミュレーションにより得られた緩和前後のガラス構造の比較から、Na^+イオンと Ca^{2+}イオンが特に緩和による影響を受けていると考えられたことから、シリケートリング構造における Si をまたいで隣り合う酸素三体間角度に着目した解析についても検討している。</p> <p>第二章では、第一章で検討した構造緩和に伴う微視的な構造変化を実験的に検証するために、$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$系ガラスについて分光干渉レーザー変位計を用いた体積緩和挙動の評価、Raman 分光法による構造解析および電気抵抗測定を組み合わせることで微視的な構造に関する考察を試みている。ここでは、温度の影響を受けないようにするために、ガラス転移点を揃えた $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$系ガラス組成の設計・作製を行っている。シリケートガラスの Q^n (n は SiO_4 四面体構造で Si と結合している架橋酸素数)構造が Raman スペクトルにおける特定のピークに反映されることから、体積緩和に伴う Q^n 構造の変化を Raman 分光法により調査するとともに、$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$系ガラスでは Na^+イオンの自己拡散係数が最も大きく、電気伝導率には Na^+の自己拡散の程度が反映されると考えられることから、熱処理前後の電気抵抗率を評価することで Na^+イオン周囲の環境変化の</p>			

京都大学

博士 (工学)

氏名

濱田 裕也

考察を試みている。

第三章では、第二章と同様に、ガラス転移点を揃えることで温度の影響を受けない条件下で、非架橋酸素の割合が異なる $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスを対象に、実験的手法、計算的手法および熱力学的手法を組み合わせることにより、体積緩和時間を表現する式を提案し、体積緩和における非架橋酸素の役割を考察している。比熱測定および粘性測定により算出したガラス転移点における配置比熱と配置エントロピーを用い、体積緩和で原子が再配置する際の活性化エネルギーの存在を仮定した Adam-Gibbs 型の体積緩和時間を記述する式を提案している。

第四章では、 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系と $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスを熱力学的観点から比較し、両組成系の構造緩和傾向の違いを調べるとともに、構造緩和に伴う微視的な構造変化についてより詳細な検討を行っている。粘性、比熱および体積緩和評価を行い、第三章で提案した Adam-Gibbs 型の熱力学的表現が $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系にも矛盾なく適用可能であることを確認するとともに、粘性流動および体積緩和の活性化エネルギーとカウツマン温度との関係を調べることにより、 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系と $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの体積緩和についても比較検討している。

氏名

濱田 裕也

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、シリケートガラスのガラス転移点以下における微視的な構造緩和メカニズムについて行った研究の成果についてまとめたものであり、本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

(1) MD シミュレーションにより得られた結果を矛盾なく説明する構造緩和の微視的なガラス構造モデルとして、ガラス転移点以下における緩和に伴い、 Na^+ イオンがシリケートリング内に侵入し、かつエネルギー的に不安定である鋭角な酸素三体間角度が広がる方向に変化することで、安定化していることを明らかにした。

(2) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて、分光干渉レーザー変位計を用いた体積緩和評価、Raman 分光による構造解析および電気抵抗測定を組み合わせ、 Q^3 に帰属される Raman スペクトルのピーク面積および電気抵抗率が緩和に伴い増加することを明らかにして、 Na^+ イオンがシリケートネットワーク領域に取り込まれる機構と矛盾しないことを示した。

(3) 比熱測定および粘性測定により算出したガラス転移点における配置比熱および配置エントロピーを用い、体積緩和で原子が再配置する際の活性化エネルギーの存在を仮定した Adam-Gibbs 型の体積緩和時間を記述する式を提案し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいてこの式が妥当であることを実験的に示した。さらに、MD 計算により、シリケートリング構造の平面性からのずれを定量的に示した立体度の増加が体積緩和に寄与していることを明らかにした。

(4) 第三章で提案された緩和時間の式が、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいても妥当であることを示した。さらに、体積緩和の活性化エネルギーが Q^n 構造の均化反応および Na^+ イオン拡散の活性化エネルギーと比較的一致しており、第一章での緩和に伴う構造変化の機構と矛盾しないことを示すとともに、新たに提案した式に基づいて、 Al_2O_3 の添加によって $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスの体積緩和が抑制されることも明らかにした。

以上、本論文は、シリケートガラスのガラス転移点以下における微視的な構造緩和メカニズムの解明に成功したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年8月7日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。