

氏名	平尾一之
	<small>ひら お かず ゆき</small>
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第714号
学位授与の日付	昭和56年5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	THERMAL PROPERTIES OF SILICATE GLASSES (ケイ酸塩ガラスの熱的性質)

論文調査委員 (主査) 教授 曾我直弘 教授 田代 仁 教授 神野 博

論文内容の要旨

本論文は、アルカリケイ酸塩ガラス及びアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの比熱、熱膨張係数を極低温より室温に至る温度域で調べ、これらの性質とガラス構造との関連を格子力学を用いて究明した結果をまとめたもので、6章20節及び総括からなっている。

第1章では、ガラスの熱的性質に関する従来の研究の推移を述べ、本研究の位置づけを行っている。

第2章では、ケイ酸塩ガラスの比熱、熱膨張係数などの熱力学量の温度依存性を説明するために、極低温域と低・中温域に分け、それぞれについて、格子力学の理論を適用できるガラス構造モデルを提案している。まず、格子振動の数が極めて少ない極低温域では、ガラス構成原子の配列の不規則性が支配的な役割を果たすことを示し、この不規則性に基づく原子間力の分布のために振動数と波数との間に周期性のない分散関係が現われ、これが過剰比熱や負の熱膨張係数などの異常性と関係していることを明らかにしている。次に、ガラス構成原子の種類および結合の仕方が強く影響する低・中温域では力の定数がガラス組成に依存して変るため従来のデバイ理論が適用できないことを指摘し、ガラス網目構造内の原子間相互作用、網目構造間の相互作用、及び網目修飾イオンと網目構造との相互作用を考慮した三種類の特性温度を含むガラス構造を提案し、これをもとに3バンド理論を確立している。

第3章では、熱測定に用いた装置の概略と原理、及び測定方法が述べられている。断熱条件を達成するための配慮と標準物質を用いて信頼性を検討した結果が示されている。

第4章では、極低温域における石英ガラス及びアルカリケイ酸塩ガラスの熱的特性について測定した結果と、実験と理論の対比を行った結果を述べている。過剰比熱が組成によらず約10K付近に現われることを見出し、網目構造の屈曲振動よりも第2章で取扱ったように原子配列の不規則性が過剰比熱の原因であることを示している。また、石英ガラスにみられる負の熱膨張係数の異常性は網目修飾イオンの増加とともに減少し、その効果はアルカリイオン半径が大きいものほど顕著であることを見出し、これらの結果が

第2章の理論的取扱いの結果と一致することを示している。

第5章では、低・中温域における種々のアルカリケイ酸塩ガラスの熱特性について述べている。まず、この温度域の比熱が3バンド理論の特性温度の組合せで精度良く表わせることを示し、石英ガラスの網目構造内及び構造間の相互作用に基づく特性温度がそれぞれ 1500K と 150K となること、アルカリを添加すると前者は低下し、後者は上昇するが、二種類のアルカリを混合すると加成則から予想されるよりも正の偏差を示すことを明らかにした。一方、アルカリと網目の相互作用はアインシュタイン温度と同じ特性温度で表わせるが、この特性温度には混合アルカリ効果が現われないことを明らかにしている。また、熱膨張係数の値がアルカリイオン半径およびその含有量と共に増加するが、混合アルカリの場合の温度依存性が単一アルカリの場合と大きく異なっていることを見出し、3バンド理論の適合性の検討を行っている。

第6章では、中温域におけるアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの熱特性と3バンド理論の応用について述べている。アルミニウムイオンは網目構造に基づく特性温度をわずかに低下させるが、アルカリイオンの関与する特性温度には影響を与えないこと、熱膨張係数はアルカリ含有量とともに増大するが、非架橋酸素が少ないため網目構造の切断が起らず、従ってアルカリケイ酸塩ガラスに比べ熱膨張係数の異常性が減少し難いことを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

実用に供されている大部分のガラスはケイ酸塩を基礎としたものであるが、その物性と構造の関連は、新規ガラスの開発に重要であるにもかかわらず、実験的にも理論的にも充分解明されていない。本論は、ガラス中での原子の振動を反映する低温域における熱的性質について、アルカリケイ酸塩およびアルカリアルミノケイ酸塩ガラスを対象とし測定を行うとともに、ガラス構造モデルに格子力学の理論を適用し、ガラスに特有な熱的挙動を究明することを試みたもので、得られた主な成果は次の通りである。

(1) 極低温域に於て温度の一次関数として表わすことのできる過剰比熱が、石英ガラスのみならずアルカリケイ酸塩ガラスにも存在し、組成によらずほぼ同一の温度に現われることを見出した。この異常性はガラス中における原子配列の不規則性を考慮した格子振動の分散関係から導いた理論的取扱いと良く一致することを明らかにした。

(2) 極低温域に於て熱膨張係数が負になるという石英ガラスの異常性は網目修飾イオン添加とともに減少し、添加の効果はアルカリイオン半径が大きいものほど顕著であり、ガラス構造の不規則性と関係することを見出した。

(3) 低温から室温に至るアルカリケイ酸塩ガラスの比熱は従来のデバイの理論に従わないことを示し、ガラス網目構造内の原子の相互作用、網目構造間の相互作用、及び修飾イオンと網目構造間相互作用を考慮した三種類の特性温度を用いた3バンド理論が必要であることを明らかにした。また、混合アルカリ効果は網目構造が関与する相互作用を強くするように働くことを見出した。

(4) ケイ酸塩ガラスの熱膨張係数は、アルカリイオン半径及びアルカリ添加量の増加とともに増大すること、混合アルカリの場合には加成則が成立せず、組成及び温度に依存して複雑に変るが、これは異種アルカリイオン間に働く相互作用が熱膨張係数の温度依存性に強く反映するためであることを明らかにした。

(5) アルカリ対アルミニウムの比を1に保ったアルカリアルミノケイ酸塩ガラスでは、アルミニウムが網目構造内に取り込まれるとともに、電気的中性を保つためアルカリイオンを引きつける結果、アルカリ量を変えても比熱や熱膨張係数にアルカリケイ酸塩ガラスほど顕著にその影響が現われないことを見出した。

以上要するに、本論文は種々の組成のアルカリケイ酸塩ガラス及びアルカリアルミノケイ酸塩ガラスの熱的性質を広範囲の温度域にわたって詳細に研究し、ケイ酸塩ガラスの構造と物性について有用な知見を得たもので、学術上、工業上寄与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。