

【236】

氏名	竹内昌三 たけうちしやうぞう
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第250号
学位授与の日付	昭和44年1月23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	硼酸塩ガラスの二三の基礎的性質

論文調査委員 (主査) 教授 功刀雅長 教授 田代 仁 教授 田村幹雄

論文内容の要旨

本論文は、硼酸塩ガラスの密度、粘度および屈折など物理的性質を測定し、性質とガラスの構造との関係を究明した結果をまとめたもので7章からなっている。

第1章は緒論であって、ガラス構造論に関する従来の研究を総括し、本研究の目的ならびに意義を明らかにしている。

第2章では、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二成分系ガラス融液および $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ などの三成分系ガラス融液の密度を測定した結果を記述している。その測定結果から分子容を算出し、1) B_2O_3 ガラスにアルカリ酸化物を導入すると硼素および酸素で構成する網目構造の収縮がおこり、 B_2O_3 のみのガラスより分子容が小さくなることがあり、アルカリイオンによる網目構造の収縮に及ぼす効果は、小さいイオン半径をもつアルカリイオンほど大きいこと、2) 分子容—組成曲線には変曲点は認められないこと、3) 網目形成酸化物である B_2O_3 の量を一定にして修飾酸化物の置換を行なった三成分系ガラスでは分子容と組成との関係は直線的に変化し、加成性が成立することなどを明らかにしている。

第3章では、アルカリ硼酸塩ガラスについて500ないし1000°Cの粘度および常温ないし400°Cの熱膨脹を測定した結果について述べている。これらの温度範囲においてのアルカリ硼酸塩ガラスの粘度—組成曲線および熱膨脹—組成曲線には極小値が存在することおよびアルカリ酸化物の種類によってこの極小値を示す組成値が相違することなどを認め、その特異性は硼素の配位数の変化だけからでは説明し難いことなどを論じている。

第4章では、二成分系のアルカリ硼酸塩ガラスおよび三成分系のアルカリ、アルカリ土類硼酸塩ガラスなどの固体の密度を測定した結果を述べている。すなわち、1) ガラス融液の場合と同様にアルカリの導入により B_2O_3 の網目構造が収縮すること、2) 修飾イオンの置換の際の加成性が成立すること、3) 分子容—組成曲線では約20モルパーセントの組成のところに変曲点が認められることなどを明らかにして

いる。さらに変曲点が現われる理由を説明するために、ガラスの網目構造の構成単位として $X_2 Y_6$ (ただし Xは BO_3 , Yは BO_4 を表わす。) を考え、硼酸塩ガラス中のアルカリ酸化物の量が増加すると、20 モルパーセントまでは $X_2 Y_6$ が増加するが、さらにアルカリ酸化物を添加すれば $X_2 Y_6$ は解離するのであると推論している。

第5章では、前章に述べた固体ガラスの分子容と組成との関係を表わす実験式について検討した結果を記述している。とくにアルカリイオンおよびアルカリ土類イオンのイオン半径を導入した実験式の誘導について、新しい試みを提案している。

第6章では、アルカリ硼酸塩ガラスおよびアルカリ土類硼酸塩ガラスの屈折率の測定およびモル屈折を算出した結果について述べている。すなわち、1) 屈折率—組成曲線には変曲点は認められないが、モル屈折では20モルパーセントにおいて変曲点が認められること、2) 網目形成酸化物である $B_2 O_3$ の量を一定して修飾酸化物の置換を行なった三成分系ガラスでは分子容の場合と同様にモル屈折においても加成性が成立することなどを明らかにし、モル屈折—組成曲線のこのような変化はガラスの体積従って第4章で述べたようなガラス網目構造内の構成単位の変化に基因することなどを推論している。

第7章は総括であって、以上の結果をまとめて記述し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、硼酸塩ガラスの密度、粘度および屈折率などの物理的性質を測定し、性質とガラスの構造との関係を究明した結果をまとめたものであって、次の成果をえている。

1) 二成分系アルカリ硼酸塩ガラス融液、三成分系アルカリ・アルカリ土類硼酸塩ガラス融液の密度の測定結果から分子容を算出し、イ) $B_2 O_3$ ガラスにアルカリ酸化物が導入されると網目構造の収縮がおこり、アルカリイオンによる網目構造の収縮におよぼす効果はイオン半径の小さいアルカリイオンほど大きいこと、ロ) 分子容—組成曲線には変曲点は存在しないことなどを明らかにしている。

2) アルカリ硼酸塩ガラスについては、 $500^{\circ} \sim 1000^{\circ} C$ の温度範囲の組成—粘度曲線、常温ないし約 $400^{\circ} C$ の温度範囲の組成—熱膨脹曲線には極小値が存在することおよびアルカリ酸化物の種類によってこの極小値を示す組成値が相違することなどを認めている。

3) 各種の硼酸塩ガラスの固体の密度について、イ) ガラス融液の場合と同様にアルカリ酸化物の導入によって網目構造が収縮すること、修飾イオンの置換の際の加成性が成立すること、ロ) 分子容—組成曲線では約20モルパーセントの組成で変曲点が認められることなどを明らかにし、さらにガラスの網目構造の構成単位として $X_2 Y_6$ (ただし、Xは BO_3 , Yは BO_4) を考え、分子容—組成曲線の特異性とガラスの構造との関係を説明している。

4) 固体ガラスの分子容と組成との関係を表わす実験式を誘導し、とくにアルカリイオンおよびアルカリ土類イオンのイオン半径を導入した実験式の誘導について、新しい試みを提案している。

5) アルカリ硼酸塩ガラスの屈折率およびモル屈折について、イ) モル屈折—組成曲線には変曲点が存在すること、ロ) 三成分系ガラスのモル屈折では修飾イオンの置換の際の加成性が成立することなどを認め、変曲点の存在は分子容—組成曲線と同様であり、ガラス網目構造内の構成単位の変化に基因するとし

て説明できることを明らかにしている。

要するに本論文は、各種の硼酸塩ガラスの密度、粘度および屈折率などの物理的性質とガラスの構造との関係を究明し、新しい知見をえたものであり、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。