



Title	アルカリホウ酸塩およびアルカリ土類ホウ酸塩ガラスの作製と構造
Author(s)	太田, 洋一郎
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32733
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	太田 洋一郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5183 号
学位授与の日付	昭和 56 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	アルカリホウ酸塩およびアルカリ土類ホウ酸塩ガラスの作製と構造
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 管 宏 教授 金丸 文一

論文内容の要旨

アルカリホウ酸塩ガラスでは、アルカリの量が15～20 mol%を越えると非架橋酸素が生成し、それが物性の変化にも影響を与えるとされて来た(ホウ酸異常)。しかしホウ素の核磁気共鳴の測定結果より判断すると、非架橋酸素の生成は上記の組成ではなく、より高アルカリ側(アルカリ含量約35mol%以上)で起ると考えられる。しかし、この事を支持する結果は今まで他に得られておらず、これはこの組成域でのガラスの作製が難しく種々の性質の測定が困難であるためと思われる。本研究では、ガラス融液の冷却速度を大きくすることにより、この組成域でリチウムホウ酸塩ガラスを作製し、非架橋酸素の生成を調べる目的で次のような研究を行った。

1) ガラス中に導入した銅イオンの光吸収と電子スピン共鳴の測定による銅-酸素結合の共有結合性の検討

2) ガラス中に導入した鉄イオンの Mössbauer 効果の測定による鉄イオンの周囲の状態の考察

3) ガラスと結晶のラマンスペクトルの比較による、ガラス中に存在する構造単位の推定

4) ガラスの諸物性(熱膨脹率、密度、屈折率など)の組成依存性の検討

5) 非架橋酸素を有しないと考えられる鉛ホウ酸塩ガラスとの諸物性の比較

以上の結果を総合して、リチウムホウ酸塩ガラスでは、 Li_2O を30～40 mol%以上含む組成域において非架橋酸素が生成することを明らかにした。

さらに研究対象をストロンチウムホウ酸塩ガラスにも拡張し、アルカリ土類ホウ酸塩ガラスにおいてもアルカリホウ酸塩ガラスの場合と同様の構造変化が、ほぼ同じ組成域で生じることを明らかにした。

次にアルカリメタホウ酸塩およびアルカリ土類メタホウ酸塩ガラスでは、その構造が同一組成の結晶の構造と大きく異なることが予想されるので、そのガラス構造の解明は興味ある課題である。そこで本研究では、リチウムメタホウ酸塩およびストロンチウムメタホウ酸塩を対象とし、これらのガラスと結晶の密度、赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトルやホウ素の配位数を比較検討し、これらのガラスを構成する構造単位を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

B_2O_3 を主要成分に含むガラスは、パイレックスやバイコールガラスとして知られており、その性質や構造が古くから研究されている。特にアルカリホウ酸塩ガラスでは、ホウ素の配位数変化やガラス構造の多様な変化が存在するとともに、非架橋酸素の生成する組成域がケイ酸塩ガラスの場合と異なることなど、ガラス物質として興味ある現象が見出されているにもかかわらず、アルカリおよびアルカリ土類酸化物を35モル%以上含むガラスを製造することが困難であったために、高アルカリあるいは高アルカリ土類ホウ酸塩ガラスに関する詳しい研究はほとんどなされていなかった。

太田洋一郎君は、高アルカリあるいは高アルカリ土類ホウ酸塩ガラスにおいて、非架橋酸素の生成する組成領域の決定、これらガラス中における構造単位の解明、および非架橋酸素の生成にともなうガラスの性質の変化を明らかにする目的で、まず冷却速度を速くして大きな試料を作成する合成方法を確認し、この方法で得られたガラス試料について、光吸収、ESR、メスバウワー、およびラマンスペクトルの測定を行ない、その結果から非架橋酸素の生成する組成領域は、アルカリあるいはアルカリ土類酸化物含有量が33モル%以上であることを見出した。また、33モル%以上の高アルカリおよび高アルカリ土類ホウ酸塩ガラス中での構造単位は、ダイホウ酸塩、高圧相ホウ酸塩、オルトホウ酸塩、ピロホウ酸塩グループにより構成され、アルカリあるいはアルカリ土類酸化物含有量の増加にともないダイホウ酸塩は減少し、その他のグループは増加することを定量的に明らかにした。

ついで、これらガラスの密度、熱膨脹率、屈折率などの測定を行ない、これらのガラス性質は、非架橋酸素の生成によって不連続に変化することを見出し、その原因はガラス中に非架橋酸素をもつオルトおよびピロホウ酸塩グループが存在することにより、ガラス構造がより解放的な構造になることによるものとして説明した。

以上、太田君の論文は、冷却速度を速めることにより、熱膨脹、メスバウワー効果などの測定が可能な大容量の高アルカリおよび高アルカリ土類ホウ酸塩ガラスを作成し、ガラス構造を決定する種々の測定方法を導入することにより、これらのガラス中における非架橋酸素生成とガラス構造を明らかにすると同時に、熱膨脹、密度などのガラスの性質と非架橋酸素生成との関連性についての新しい知見を得たものであって、理学博士の学位として十分価値あるものと認める。