The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超急冷による新しいガラスの作製と特性評価
Author(s)	辰巳, 砂昌弘
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34809
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

【63】

氏名・（本籍）	辰巳砂　昌弘（たつみさご　まさひろ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　6652　号
学位授与の日付	昭和59年11月28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	超急冷による新しいガラスの作製と特性評価
論文審査委員	（主査）教授　田中　敏夫 教授　塩川　二朗　教授　岡原　光男　教授　野村　正勝 教授　永井　利一

論文内容の要旨

本論文は，従来の方法ではガラス化しない種々の興味ある酸化物系を，新しく開発した超急冷装置によりガラス化させ，得られたガラスの特性を明らかにすることを目的としており，内容は緒言と本文6章および結論とから成っている。

緒言では本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第1章では，集光加熱炉と双ローラーを組合せた新しい超急冷装置の概略と，これを用いたガラスの作製法を示している。臨界冷却速度が約$1\times10^{9}\,Ks^{-1}$のLi_4SiO_4組成をガラス化させることができ，この装置の冷却速度が非常に大きいことを明らかにしている。

第2章では，Li_3BO_3，Li_4SiO_4，Li_4GeO_4，Li_3PO_4，Li_2SO_4，Li_2WO_4 のオルトオキソ酸リチウムを2種ずつ組合せた15種類の擬2成分系について超急冷を試み，得られたガラスの性質を検討している。その結果，これらのガラスは，通常のガラスに成立するといわれているガラス転移温度に対する液相温度の比が2／3になるという法測を満足しないこと，ガラス構造が，従来のネットワーク構造をとらないこと，2種のオルトオキソ酸塩を混合すると，ある組成において導電率が極大を示すことなどを見出している。

第3章では，エレクトロクロミック物質として知られるWO_3を高濃度で含むR_2O-WO_3（R＝Li，Na，K）系を超急冷によりガラス化させ，顕著なエレクトロクロミック特性を示すガラスが得られることを見出している。

第4章では，酸化物でありながら金属伝導を示すナトリウムタングステンブロンズNa_xWO_3の超急冷を試み，非晶質状態のNa_xWO_3が得られることを示している。

第5章では，強誘電体である$LiNbO_3$に第3成分としてアルカリ土類酸化物を加えた$Li_2O-RO-Nb_2O_5$（R＝Ba，Ca，Mg）系について超急冷ガラスを作製し，その性質を検討している。その結果，この系のガラスは同一組成の結晶に比べて導電率が数桁大きいこと，古典的ガラス生成論とは対照的に，酸素6配位のNbO_6八面体を構造単位とすることなどを明らかにしている。

第6章では，$Li_2O-Al_2O_3-Nb_2O_5$系超急冷ガラスにおいて，$Li_2O/Nb_2O_5=1$の組成付近で，ガラス転移温度や導電率に急激な変化がみられることを見出すとともに，この挙動はガラス中のAl^{3+}イオンの酸素配位数の変化によることを明らかにしている。

結論は，本論文の総括で，以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

最近，$1\times10^5Ks^{-1}$以上の冷却速度を実現できる超急冷法の出現により，ガラス化する物質の組成範囲は大きく広がりつつあり，超急冷によって得られるガラスの諸特性や構造に多くの興味がもたれている。

本論文は，新しい超急冷装置の開発とこれを用いて得られた超急冷ガラスの性質をまとめたものであり，主要な結果を要約すると次の通りである。

(1) 集光加熱炉と双ローラーを組合せた超急冷装置を開発し，この裂置を用いることにより従来の方法ではガラス化が困難な多くの系でガラスが得られることを示している。特に，いわゆる「ガラス形成体」を含まないWO_3や$LiNbO_3$を中心とする系，さらにはタングステンブロンズなどがガラス化されることを見出している。

(2) 超急冷によって得られたオルトオキソ酸リチウム組成のガラスはネットワーク構造をとらず，孤立して存在するオルトオキソ酸アニオンとLi^+イオンからなる「イオンガラス」の構造をとることを明らかにしている。また2種類のオルトオキソ酸リチウムを混合すると，ガラスのイオン伝導度が増大することも見出している。

(3) WO_3を高濃度で含む超急冷ガラスが顕著なエレクトロクロミック現象を示し，着色が電子とプロトンの同時注入によるタングステンブロンズの生成によることを明らかにしている。

(4) 強誘電体である$LiNbO_3$にアルカリ土類酸化物や酸化アルミニウムを添加した系のガラスが高いイオン伝導性を示し，ガラス中のLi^+イオン濃度の増加にともなって導電率が指数関数的に増大することを見出している。またこれらが従来のガラスには見られない酸素6配位のNbO_6八面体を構造単位としており，ガラス構造がガラスの熱的，電気的性質に密接に関係していることを明らかにしている。

以上のように，本論文は機能性を有する新しい無機材料の作成法とその特性を示しており，無機材料化学に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。