

氏名	遠藤 淳
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第10439号
学位授与年月日	令和4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査学術院	理工情報生命学術院
学位論文題目	

Anisotropic structures and mechanical properties of
mixed alkali metaphosphate glasses
(混合アルカリメタリン酸塩ガラスの異方構造および力学的性質)

主査	筑波大学准教授	博士(工学) 鈴木 義和
副査	筑波大学教授	工学博士 松石 清人
副査	筑波大学教授	工学博士 金 熙榮
副査	物質・材料研究機構 主幹研究員	博士(工学) 瀬川 浩代

論 文 の 要 旨

【論文の要旨】

審査対象の論文は、酸化物ガラスにおける異方性構造の形成に関するものである。第1章では、本論文の研究背景について説明している。通常、ガラスは等方体であり、三次元ネットワーク構造が形成されるため、外力が加えられたとして異方性構造を形成することは通常は困難である。しかし、本論文の著者らが研究対象とする $16.7\text{Li}_2\text{O}-16.7\text{Na}_2\text{O}-16.7\text{K}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%, (Li, Na, K) PO₃) および $12.5\text{Li}_2\text{O}-12.5\text{Na}_2\text{O}-12.5\text{K}_2\text{O}-12.5\text{Cs}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%, (Li, Na, K, Cs) PO₃) の組成を有する混合アルカリメタリン酸ガラスは、Q₂ ユニットによって形成された-P-O-P-鎖で構成されており、高度に配向した-P-結合の形成により、ガラス転移点 T_g を超えるガラスに一軸引張応力が加えられたときに有意な異方性を示すことが最近発見されているものである。そして、本論文の目的は、有意な異方性を形成する新しい特性を備えた異方性酸化物ガラスの開発のため、アルカリメタリン酸ガラスの微構造や機械的特性に対する異方性構造の影響を明らかにすることであると設定している。

第2章では、(Li, Na, K) PO₃ ガラスに有意な異方性構造を形成する構造的特徴を、³¹P-MAS NMR、ラマン、および FTIR スペクトルを分析することによって調査している。 T_g 以上での (Li, Na, K) PO₃ ガラスの複屈折は、 T_g 以上での $50\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%, NaPO₃) ガラスの複屈折よりもはるかに大きいことを見出している。アルカリ単成分の NaPO₃ ガラスと比較し、混合アルカリガラスである (Li, Na, K) PO₃ ガラスの平均の力の定数 F_{M-O} は同程度であり、イオンの混合効果が存在することを指摘している。このため、(Li, Na, K) PO₃ ガラスの FM-O と柔軟性の高いチェーンの分布は、 T_g を超える一軸引

張応力下でのガラスの変形中に大きな異方性を形成するための重要な要素であると指摘している。

第 3 章では、室温から T_g を超える範囲での異方性 (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの緩和メカニズムを、弾性率と損失係数を評価し、ラマンスペクトルを分析することによって調査している。異方性 (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの緩和メカニズムが、 T_g 以下での配向鎖間の架橋の部分的な喪失と、 T_g 以上の配向鎖の無秩序化であることを示している。 F_{M-O} がしきい値よりも小さい局所構造と F_{M-O} がしきい値よりも大きい局所構造の共存は、異方性 (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの独特の緩和に重要な役割を果たすことを解明しており、ここで得られた結果は、先行研究である、稲葉らによって提案された T_g を超える異方性 (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの配向鎖の緩和モデルの妥当性を裏付けることを示している。

第 4 章では、 T_g を超える圧縮応力下での (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの変形挙動を調査している。(Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスは、 T_g を超えて一軸圧縮された後、室温まで急速に冷却されることで、 T_g を超える再加熱中に長さが大幅に回復する現象を確認している。ここでの (Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの粘弾性-塑性挙動は、インデンテーション法によって解析を進めている。(Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスは、 T_g を超える除荷中に侵入深さの大きな回復を示し、粘性-弾性-プラスチックモデルを使用して P-h 曲線を分析することにより、(Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラスの異常に大きな回復は、それぞれ粘性と弾性の寄与が小さいか大きいためであることを明らかにしている。

第 5 章では、(Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラス繊維の異方性構造が破壊強度とヤング率に及ぼす影響を、ガラス繊維の応力-ひずみ曲線を 3 点曲げ法で測定することによって評価しており、(Li, Na, K, Cs) PO₃ ガラス繊維の破壊強度とヤング率が複屈折の増加とともに増加することを示している。ヤング率の増加は、繊維の長さ方向に平行な方向の P-O-P 鎖の配向度の増加によって引き起こされることを示し、破壊強度の増加は、ヤング率の増加に起因すると結論付けている。ここでの結果は、酸化物ガラスにおける異方性構造の形成が、酸化物ガラスの破壊強度とヤング率を改善するための新しい方法になることを示している。

最後に、第6章では、2から5章で得られた結果と考察を総括し、異方性ガラスの展望について述べている。

審 査 の 要 旨

[批評]

ガラスは基本的には立方体であり、三次元的に均質であるのがこれまでの常識であったが、最近、ガラス中の結合ネットワークを制御することにより、異方性を付与することができるが見出されている。本論文では、アルカリメタリン酸塩ガラス中の結合構造を三次元ネットワーク中心から、2次元鎖が中心となるように組成制御を行い、ガラス転移温度付近での加工処理を行うことで、異方性をもつガラスの作製に成功している。これまで、先行研究では、異方性構造がどのように実現されるかを混合アルカリ効果を用いて説明することが提唱されてきたが、理論的な考察が従来は不十分であり、その真偽も定まっていなかった。本論文では、NMR やラマン・赤外スペクトルといった振動スペクトルを駆使することによって、アルカリメタリン酸塩ガラス中に含まれるリン酸の結合状態を定量化しただけではなく、アルカリイオンの組み合わせ条件を変化させることで、力の定数により整理できることを見出している。さらに、実際にここで得られた異方性を力学的特性改善につなげる方法論も具体的に提唱していることは高く評価できる。

〔最終試験結果〕

令和4年2月21日、理工情報生命学術院学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。