

氏名	江口清久 えぐちきよひさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第479号
学位授与の日付	昭和47年1月24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	高ケイ酸ガラスの製造と応用に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 功刀雅長 教授 田代 仁 教授 神野 博

### 論文内容の要旨

この論文は高い酸ガラスの製造上重要と考えられる基礎的問題、すなわち、(1) ほうけい酸ガラスから  $B_2O_3-Na_2O$  ガラス相を溶出させて、多孔性ガラスをつくる場合の母体ガラスの組成、熱処理条件、酸処理による溶出速度およびそれに伴うガラスの伸縮、(2) 熱処理中のガラス表面の変化、(3) 製造条件と多孔性ガラスの性質、(4) 厚肉の高い酸ガラスをつくる上での問題点、(5) 高い酸ガラス中のけい酸含有量と処理条件との関係などを究明した結果をまとめたもので、4章からなっている。

第1章では、母体ガラスから多孔性ガラスをつくるまでの過程について究明している。第1節では、ほうけい酸ガラスの熱処理が硫酸処理中のガラスの割れにどのように影響するかを調べ、 $500\sim 580^\circ C$  の温度範囲で熱処理時間を長くすると、ガラスの割れは減少し、 $B_2O_3-Na_2O$  ガラス相の溶出速度は増大すること、硫酸の濃度を  $1/2 N$  から  $5 N$  まで変えて約  $100^\circ C$  で溶出速度を測定し、 $4 N$  の硫酸のときに最大の溶出速度を示すことを確かめている。さらに  $B_2O_3-Na_2O$  ガラス相の溶出機構については、 $B_2O_3$  および  $Na_2O$  は表面のけい酸膜を拡散して酸に溶解すると説明している。第2節では、母体ガラスの組成と熱処理および酸処理条件との関係を明らかにしている。すなわち、酸による最大溶出速度に達する最短熱処理時間および酸による可溶相の最大溶出速度は、ガラスの組成（その範囲は  $SiO_2$  62.5～80.0,  $B_2O_3$  14.6～30.0,  $Na_2O$  5.4～11.0 重量%）によって約10倍異なることを確かめ、また可溶相の溶出速度の対数とガラス中の  $Na_2O/B_2O_3$  比およびけい酸含有量とはほぼ直線的関係があることを見出している。第3節では、酸処理によるガラス試料の伸縮が、ガラスの組成、熱処理、酸処理条件によってどのように変わるかについて究明し、さらにそれらのガラスの割れに対する関連性をも検討し、母体ガラスの熱処理時間が短い場合は、酸処理中にガラスは収縮するが、熱処理時間が長くなると、その収縮量は次第に小さくなり、逆に膨脹することなどを確かめている。また、ガラスの組成の影響について、 $Na_2O/B_2O_3$  比が  $0.2\sim 0.4$  の間ではほぼ一定の膨脹を示すが、 $0.4$  以上では、急激に収縮し、割れが多くなるが、この現象については、 $Na_2O/B_2O_3$  比が  $0.4$  のところでガラス構造中の4配位のほう素が飽和するため、これ以上、 $Na_2O$  が

増加するとけい酸の網目がところどころ切れることになり、割れがおこるものと推定している。第4節では、前節の研究で認めたガラスの伸縮の原因を調べるために、酸処理中に溶出する  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  を分析し、これらの結果とガラスの伸縮との関係を検討し、酸の温度が低いときには、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の溶解度が小さいため、まず  $\text{Na}^+$  が選択的に溶出して  $\text{H}_3\text{O}^+$  との交換による膨潤がおこり、その後、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の溶出による、けい酸骨格の収縮がおこるといのように、膨脹と収縮とが分離しておこるために異常伸縮がおこると考えている。第5節では、母体ガラスの熱処理中に、ガラス表面に異常な層ができることがあり、これができる  $\text{B}_2\text{O}_3$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  の溶出が極端に遅くなり、表面に細かい割れが生じ、高けい酸ガラス製造上の欠点となるので、これらの原因を追求するために、偏光解析による表面層の研究を行なっている。その結果、上述の表面層の生成については、まず風化によって、ガラス表面が水と反応し、表面から熱処理中にほう素、ナトリウムが揮発して、石英ガラスに近い組成の層が  $1300 \text{ \AA}$  の厚さで生成すること、この層は酸処理時の抵抗層となり、割れの原因になることを明らかにしている。

第2章では、ほうけい酸ガラスの組成、熱処理、酸処理条件の相違によって、生成した多孔性ガラスの水蒸気吸着の吸着等温線が、いかに異なるかを調べるとともに、さらに細孔径分布を求め、これらの相互関係を検討し、またこれらの多孔性ガラスの新しい抵抗体としての利用法について述べている。第1節では、熱処理時間とガラスの分相構造との関係を検討している。すなわち、熱処理温度  $500^\circ\text{C}$  で処理時間を長くすると、細孔径分布のピークは、 $20 \text{ \AA}$  から  $50 \text{ \AA}$  まで次第に増大し、300時間で平衡に達することを認め、また300~350時間でガラスの分相は完結しており、溶出速度の増大も平衡に達すると推定している。第2節では、酸の量とガラス量との割合を変えて、吸着等温線、細孔径分布などを比較し、酸に対してガラス量が増えると、細孔径分布曲線の形は変わらないことなどを認めている。第3節では、まずけい酸含有量 62.5% および 70.0% について  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比を変えたガラスから生成した多孔性ガラスについて、水蒸気吸着の吸着等温線の形を求め、さらに細孔径の分布のピークは  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比が 0.41 から減少するにつれて増大し、0.28 で極大値を示し、それ以後は減少し、0.2 から再び増大することを確かめている。また母体ガラスの  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比を 0.41 とし、けい酸含有量を 62.5, 70.0, 75.0 および 80.0% と変えた組成のほうけい酸ガラスからつくった多孔性ガラスの吸着等温線の形は、いずれも上述の場合と同じであることなどを確かめている。第4節では、多孔性ガラスに、炭素を液相法または気相法によって導入した後、焼成し、無孔化して導電物質を高けい酸ガラスで保持した新しい抵抗体の製造法を検討し、温度および湿度に関して、使用範囲の広い抵抗体が開発できることを認めている。

第3章では、厚肉の高けい酸ガラスの製造法について究明している。第1節では、母体ガラスの厚みと熱処理時間との関係を可溶成分の溶出速度から検討し、最大溶出速度になる母体ガラスの熱処理時間がガラスの厚みに比例して長くなることを見出し、厚肉のガラスの場合にはガラスの少しの伸縮によっても割れるので、酸処理中にガラスが伸縮しない適当な組成のガラスを選べば、厚み 30 mm 以上の高けい酸ガラスをつくることのできることを確かめている。しかし、今まで述べた方法では厚み 30 mm の高けい酸ガラスをつくるには、酸処理時間1カ月を必要とするので、第2節では、短時間で厚肉高けい酸ガラスをつくる方法を検討し、粒状の多孔性ガラスをホットプレス成形して焼成を同時に行ない、透明度のよい厚肉高けい酸ガラスを短時間で製造できることを確かめている。

第4章では、高けい酸ガラスのけい酸含有量を増大させる方法について究明している。第1節および第2節では、今まで述べた方法では97%程度以上の高けい酸含有量のガラスをつくることは極めて困難であることを認めている。第3節では、著者が考案した98%以上の高けい酸ガラスの製造法として、普通法でつくった多孔性ガラスを710~900°Cで水蒸気処理し、残存している数パーセントの $B_2O_3$  および  $Na_2O$  を除去することにより、けい酸含有量が99%に近い高けい酸ガラスをつくる方法を開発している。このけい酸含有量の増大の理由は、多孔性ガラスの中に残存する  $B_2O_3$  および  $Na_2O$  が水蒸気と反応して、揮発し易くなり除去されるためと述べている。

### 論文審査の結果の要旨

この論文は高けい酸ガラスの製造上重要と考えられる基礎的問題、すなわち、(1) ほうけい酸ガラスから  $B_2O_3$ - $Na_2O$  ガラス相を溶出させて、多孔性ガラスをつくる場合の母体ガラスの組成、熱処理条件、酸処理による溶出速度およびそれに伴うガラスの伸縮、(2) 熱処理中のガラス表面の変化、(3) 製造条件と多孔性ガラスの性質、(4) 厚肉の高けい酸ガラスをつくる上での条件、(5) 高けい酸ガラス中のけい酸含有量と処理条件との関係などを明らかにしたもので、その主な成果はつぎの通りである。

(1) 母体ガラスであるほうけい酸ガラスを500~580°Cの温度範囲で熱処理する場合、処理時間を長くすると、処理後の酸処理中におこるガラスの割れは減少し、また  $B_2O_3$ - $Na_2O$  ガラス相の溶出速度は増大することおよび約100°Cの4N硫酸処理のときに最大の溶出速度を示すことを確かめている。

(2) 母体ガラスの組成と熱処理および酸処理条件との関係について溶出速度が最大となる最短熱処理時間および酸による可溶相の最大溶出速度は、ガラスの組成( $SiO_2$  62.5~80.0,  $B_2O_3$  14.6~30.0,  $Na_2O$  5.4~11.0%)によって約10倍異なることを認めている。

(3) 酸処理によるガラスの伸縮について、母体ガラスの熱処理時間が長くなるとその収縮量は次第に小さくなり、逆に膨脹することなどを確かめ、またガラスの組成の影響については、 $Na_2O/B_2O_3$  比が0.2~0.4の間ではほぼ一定の膨脹を示すが、0.4以上では急激に収縮して、ガラスの割れが多くなることを明らかにし、その機構をガラスの構造から推論している。

(4) 多孔性ガラスの水蒸気吸着について、その吸着等温線を求め、さらに細孔径分布について、はじめの熱処理時間の増大とともに、細孔径分布のピークは20 Å から50 Å まで次第に増加し、300時間で平衡に達することを確認、また各種組成の母体ガラスからつくった多孔性ガラスについて、その水蒸気吸着の吸着等温線の形を吟味し、いずれも同じ型式の曲線を示すことを認めている。

(5) 厚肉の高けい酸ガラスの製造法について究明し、可溶相の溶出速度が最大になる母体ガラスの熱処理時間は、ガラスの厚みに比例して長くなること、ガラスのわずかな伸縮によっても厚肉ガラスの割れは生じ易いこと、普通の方法で厚さ30 mmの高けい酸ガラスをつくるには、酸処理時間は1カ月を要することを明らかにし、短時間で厚肉高けい酸ガラスをつくる方法として、粒状の多孔性ガラスをホットプレスして成形、焼成することが有効であることを確かめている。

(6) 98%以上のけい酸を含有するガラスの製造法として、普通法でつくった多孔性ガラスを710~900°Cで水蒸気処理し、残存している  $B_2O_3$  および  $Na_2O$  を除去することにより、99%に近いけい酸含有量の

ガラスをつくる方法を開発し、またこの場合の機構についても考察している。

これを要するに、本論文は高けい酸ガラスを製造するための基礎的諸問題を究明し、新しい知見を得たものであって、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。