

シリカガラスの生成メカニズムおよび失透に及ぼす  
熱処理環境の研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-03-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 堀井, 直宏 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/00028717">http://hdl.handle.net/10098/00028717</a>

## 博士論文内容の要旨

氏名.....堀井 直宏.....

1 論文題目（英文の場合は、和訳を付記すること）

.....シリカガラスの生成メカニズムおよび失透に及ぼす熱処理環境の研究.....

2 要 旨（和文 2,000 字程度又は英文 800 語程度にまとめること。）

.....シリカガラスは、その工業的な特性上、高温環境で用いられることが多く、高温に曝されることで、構造的により安定な SiO<sub>2</sub> の結晶相に転移する傾向がある。この現象を結晶化という。結晶化によって透明性を失うことから失透とも呼ばれ、その発現によってシリカガラス製品の寿命を左右する。失透は、温度や不純物の量および種類、反応雰囲気等、発生する原因が多岐にわたることから、系統的な研究成果が少ない。本研究は、シリカガラスがアルカリ金属塩と接触した際の失透特性を明らかにすることを目的とした。失透の研究に先立ち、非晶質シリカの形成過程を調べた。失透に関する研究は、これまで 1300 °C 以上での研究が主であった。しかし、実際の応用では金属イオンを含む不純物が接触することで、より低温で失透することが問題となる。そこで、シリカガラスに食塩 (NaCl) や水酸化ナトリウム (NaOH) を接触させた際の失透特性を調べた。それをもとに、シリカガラスの失透メカニズムのモデルを提案した。

.....本論文は、これらの検討結果をまとめたものであり、7 章で構成されている。

.....第 1 章では、研究に用いるシリカガラスの基本知識を述べたあと、失透に関する先行研究を紹介し、本研究の背景と目的を述べた。

.....第 2 章では、低温で SiO<sub>2</sub> 膜やシリカガラスを製造する際の液体原料として用いられている TEOS (Tetraethoxysilane) の気相分解過程について調べた。反応過程の質量分析の結果から、十分な酸素が反応雰囲気中に存在する場合は、TEOS の電子衝突と酸化によって気相種が SiO<sub>2</sub> に近い形にまで分解されて膜堆積に至る過程を提案した。酸化プロセスでは容易に H<sub>2</sub>O が生成されることから、SiO<sub>2</sub> 表面には、雰囲気中に存在する H<sub>2</sub>O との反応によって活性な Si-OH 結合が生じる可能性が示された。

	氏名	堀井 直宏
<p>第3章では、NaCl結晶粒とシリカガラスを接触させ、各種シリカガラスの失透（結晶化）について調査を行った。本章では失透発生の起点となる実験的な成果を中心として述べた。シリカガラスとNaClの反応により、失透領域中心部の「失透深さ」が、特性温度<math>T_c \approx 1000^\circ\text{C}</math>で急激に増加することを示した。製造方法やOH含有量の異なるシリカガラスの種類による失透特性の差は見られなかった。</p>		
<p>第4章では、塩素（Cl：1000 ppm）を含むシリカガラスの失透特性を調べた。Cl含有シリカガラスの熱処理では、<math>T_c</math>を超えた温度域での失透深さが、他のシリカガラスに比べて約50%程度小さくなっていることが明らかになった。Cl含有シリカガラスは、<math>T_c</math>よりも高い温度で失透抑制効果があることが示された。</p>		
<p>第5章では、シリカガラスとNaOHを直接反応させることによって、これまでよりも低温領域（200~1000<math>^\circ\text{C}</math>）での失透について調べた。3章の先行研究の後に追加された実験結果より、シリカガラスの失透が、溶融したNaClとシリカガラス表面のSi-OH構造との反応で生じたNaOHによって促進される可能性が示されたことにもとづく、700<math>^\circ\text{C}</math>未満では、NaOHとシリカガラスとの反応によって生成された水ガラスを介して、内部にNaが取り込まれ、SiO<sub>2</sub>の結晶化過程の前駆体となるケイ酸ナトリウムの生成が確認された。700<math>^\circ\text{C}</math>以上では、石英とクリストバライトが観測され、900<math>^\circ\text{C}</math>以上の温度では、クリストバライトとトリディマイトのみが観測された。NaClとの反応では700<math>^\circ\text{C}</math>でSiO<sub>2</sub>結晶は観測されておらず、SiO<sub>2</sub>の結晶化が700<math>^\circ\text{C}</math>もしくは更に低温で生じる可能性が示された。</p>		
<p>第6章では、前章までの結果に新たな実験結果と考察を加え、シリカガラスとNaClが接触して反応した際の、失透メカニズムのモデルを提案した。シリカガラスとNaClのようなアルカリ金属塩との反応では、以下のようにシリカガラス内部への失透が進展すると推定される。(i) NaClの結晶粒は、NaClの融点（801<math>^\circ\text{C}</math>）よりも高い温度で溶融する。(ii) 表面のSi-OH構造と溶融したNaClとの反応により、表面から内部にソーダシリケートガラス層が形成される。(iii) 表面に<math>\equiv\text{Si-OH}</math>構造を有するシリカガラスは、溶融NaClと反応して、アルカリ性のNaOHを生成する。(iv) SiO<sub>2</sub>結晶は、表面の欠陥によって成長が促進され、円形のソーダシリケートガラス層（SSG層）が表面に成長する。(v) その直下では、溶融したNaCl、H<sub>2</sub>OとSSG層の間で反応が生じ、NaOHの生成を伴いながらSSG層が更に深さ方向に成長する。このプロセスは、主に約1000<math>^\circ\text{C}</math>以上の高温で進行する。(vi) SiO<sub>2</sub>結晶は表面結晶層とSSG層の界面から成長する。(vii) 大部分のNa<sup>+</sup>は、結晶化の際に結晶層からソーダシリケートガラス領域に押し出される形でシリカガラス内部へ導入されながら、深さ方向に失透が進行していく。</p>		
<p>第7章では、研究全体の総括として本研究の成果をまとめた。</p>		