福井大学リポジトリ
UNIVERSITY OF FUKUI REPOSITORY

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: Japanese 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	http://hdl.handle.net/10098/00028717

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_2 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_2 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では，TEOS の電子衝突と酸化によって気相種が SiO_2 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_2O が生成されることから，SiO_2 表面には，雰囲気中に存在する H_2O 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

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 $T_c \approx 1000$℃ 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．

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，T_c 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，T_c よりも高い温度で失透抑制効果があることが示された．

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℃）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℃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_2 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℃以上では，石英とクリストバライトが観測され，900℃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℃で SiO_2 結晶は観測されておらず，SiO_2 の結晶化が 700℃もしくは更に低温で生じる可能性が示された．

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℃）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≡Si-OH 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_2 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_2O 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℃以上の高温で進行する．(vi) SiO_2 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^+ 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．

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．