

【研究成果の要約】 継続中

氏名	堀井直宏
1. 研究題目	塩害によって生じる耐熱材料の失透劣化抑制機構の解明
2. 研究内容	
<p>研究目的</p> <p>本研究では、塩の付着がシリカガラス（石英ガラス）に与える失透（結晶化）劣化の影響について調査し、塩害によって生じる失透劣化の抑制機構を明らかにすることを目的とする。塩（NaCl）のような不純物の付着に起因するガラスの失透現象は、SiO₂を含む耐熱材料の寿命を決定づける。申請者は、塩によるガラスの失透劣化の内部への進行が、塩素：Cl を含むシリカガラスで約50%程度まで抑制できることを実験的に見出した。その成果を失透の抑制により耐塩害性を有する機能性シリカガラス材料として特許化したが、その抑制メカニズムは未だ不明である。</p> <p>本研究による知見は、学術的効果だけでなく耐塩害性セラミックス耐熱材料創製への寄与が可能であり、応用面での波及効果が大きい。</p> <p>シリカガラス（石英ガラス）は純粋な SiO₂ で構成されたガラスであり、耐熱材料として優れた性能を有している。他にも、紫外線透過特性や高い電気絶縁性など、工業材料として多くの優秀な特性を有している。しかし、塩分が付着しやすい環境では、塩害によってその性能がシリカ成分の結晶化による失透劣化によって損なわれ、製品寿命に致命的な悪影響を及ぼすことが知られている。申請者は、塩付着による失透劣化に焦点を絞り、シリカガラスとアルカリ金属化合物（NaCl、NaOH 等）を反応させた際に生じる失透（結晶化）特性について調べた。その結果、アルカリ金属塩との接触による SiO₂ の結晶化が、表面の Si-OH と Na の反応によって促進されることを示した。さらに、塩素（Cl）を含有したシリカガラスでは NaCl との反応において内部への失透進行を約 50%抑制できることを見出し、耐塩害特性を有する機能性シリカガラスとして特許化を行ったが、その反応メカニズムは不明である。</p> <p>塩素含有シリカガラスの失透抑制メカニズムについて、塩素（Cl）による表面から内部への Na イオン侵入の抑制機構を、結晶性評価とアルカリ金属不純物の濃度分布のデータを合わせて分析・考察することで、失透の進行および抑制過程の反応モデルを提案した。</p>	

3. 研究成果

これまで、明らかにされていなかった塩素による失透抑制効果のメカニズムのモデルを示し、実験的な裏付けを得ることができた。図 1 に、塩素含有シリカガラスの失透過程のモデルを示す。NaCl がシリカガラス表面で融解し、表面の Si-OH と反応することで NaOH が生成され、ガラスとの界面付近で Na を多く含んだソーダシリケートガラス層 (SSG 層) を形成する。この SSG 層はガラスの粘度を低下させて結晶化の前駆体の役割を果たす。一方、塩素を含むシリカガラスでは、Si-Cl と雰囲気中の H₂O との反応により表面で HCl が生成され、中和によってガラス内部の NaOH 生成量が減少するため、失透が抑制されるものと推測される。

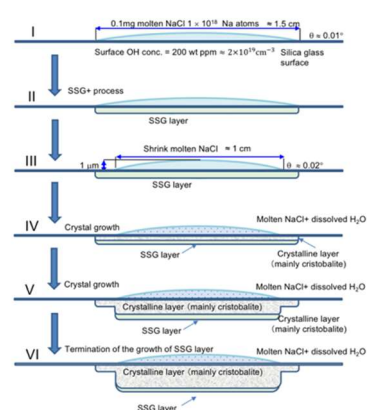


図 1 塩素を含んだシリカガラスの結晶化メカニズムの模式図

【研究成果の概要】 継続中

氏 名

堀井直宏

1. 研究題目

塩害によって生じる耐熱材料の失透劣化抑制機構の解明

【はじめに】

シリカガラスの失透 (結晶化)は、熱処理装置の炉心管などの製品寿命の低下に繋がる。著者等は、OH 基や Cl 含有量の異なるシリカガラスと NaCl 粒を反応させた際の失透実験と評価を行い、塩素を含有 (約 1000 ppm) するシリカガラスが、深さ方向への失透の進行を抑制する効果を有することを報告してきた¹⁾。さらに、シリカガラスの失透が反応雰囲気に含まれる水蒸気によってガラス表面に生成される Si-OH 基の影響を強く受けることを報告している²⁾。本報では、塩素を含有するシリカガラスの失透抑制効果のメカニズムに及ぼす水蒸気の影響に注目して考察し、筆者等が提案したモデル²⁾に基づき、塩素含有による失透抑制機構を考察した。

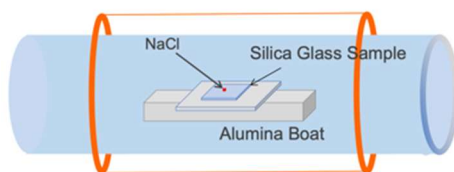
【実験結果と考察】

表面を光学研磨したシリカガラス基板上に秤量した NaCl 結晶粒 (約 0.1 mg) を一粒置き、電気炉を用いて 800~1100°C の条件で熱処理を行った。サンプルとして、製法 (VAD 法) が同じで塩素含有量が異なる合成シリカガラス基板 (東ソー製, ED-C: 塩素 1000ppm 含有, ED-B: 塩素無, 20×20×1 mm) を用いた。

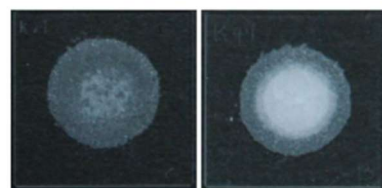
Figure 1 に、実験の模式図と失透したシリカガラスの表面写真を示す。シリカガラスと NaCl 粒を反応させた場合、中心部分と外周部分に分かれた二重円構造が観察される。塩素を含んだ ED-C では、塩素を含まないシリカガラス (ED-B) に比べて、中心部分の白い領域が不明確である。色が白い部分は深さ方向への失透が進んでいる。塩素の有無による失透深さの差を比較すると、塩素を約 1000 ppm 含む ED-C は、含まない ED-B に比べて失透深さが約 50%抑制されることを以前報告した¹⁾。

Electric Furnace

- Atmospheric condition : Asahi Rika, ARF-80K
- In Vacuum · O₂ · N₂ : Fulltec FT-200X



Sample	OH conc.		Cl conc.	
	wt ppm	cm ⁻³	wt ppm	cm ⁻³
ED-C	< 1	< 1 × 10 ⁻¹⁶	1000	2 × 10 ⁻¹⁹
ED-B	< 1	< 1 × 10 ⁻¹⁶	n.d.	n.d.

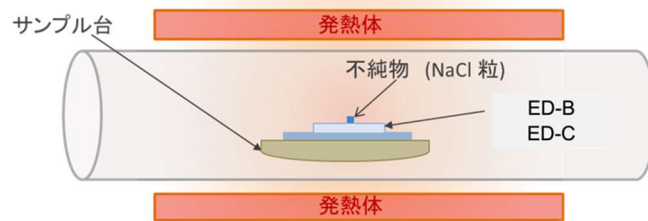


ED-C

ED-B

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus and photograph of the devitrified area of ED-C and ED-B heat-treated at 1100 °C for 8 h

熱処理条件を空气中と真空中に分けることによって、熱処理中の水蒸気(H₂O)の有無が Cl の失透抑制効果に与える影響を調べた。また、塩素含有シリカガラス(ED-C)が持つ失透抑制効果を評価するために、種類の異なるシリカガラス (東ソー製: ED-B, ED-C) の基板を用いてサンプル作製を行った。反応不純物として、質量 0.13±0.01mg の NaCl 粒を基板の中心に乗せ、電気炉内に設置し、800°Cで1時間熱処理を行った。その後、炉を電気炉と真空炉に分け 900, 1000, 1100°Cで熱処理を1時間ずつ行なった。実験概略図を Fig.2 に示す。



Start sample : Initial devitrification at 800 °C, 1 hour
 ED-B and ED-C, NaCl 0.13mg
 Only cristobalite crystals exist on the silica glass surface.

Isochronal annealing of devitrified silica glass at temperature of
 900, 1000, 1100°C for 1 hour (in Air or Vacuum)

Fig.2 Isochronal annealing of devitrified silica glass

塩素添加シリカガラスの失透抑制効果を空気中と真空中に分けて調べた。その結果、空気中で作成したサンプルの失透深さを真空中で熱処理をおこなった場合と比較したところ、最大 46.9%の失透抑制効果を確認することができた。真空中で作成したサンプルの場合は、塩素の有無による失透抑制効果の差は観測されなかった。また、水蒸気の有無による失透深さの変化は塩素を含まない ED-B の場合、真空中と空気中では最大 75%の差が生まれ、塩素を含む ED-C の場合で最大 56.6%の差が生じた。これは塩素による失透抑制効果が、反応雰囲気中に存在する水蒸気に起因する失透を抑制していることを示唆している。

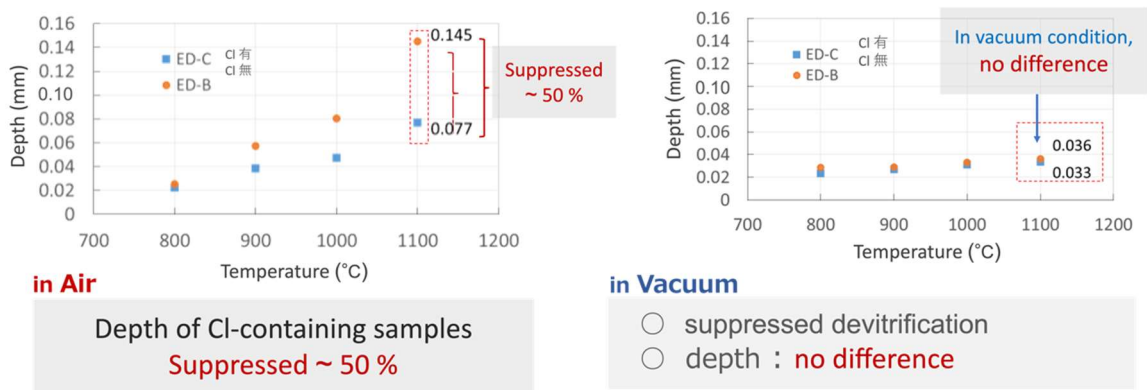


Fig.3 Comparison of effect for suppression of devitrification (in Air and vacuum condition).

Figure 4 に、塩素含有シリカガラスの失透過程のモデルを示す。NaCl がシリカガラス表面で融解し、表面の Si-OH と反応することで NaOH が生成され、ガラスとの界面付近で Na を多く含んだソーダシリケートガラス層 (SSG 層) を形成する (Fig.2 II)。この SSG 層はガラスの粘度を低下させて結晶化の前駆体の役割を果たす²⁾。一方、塩素を含むシリカガラスでは、Si-C 1 と雰囲気中の H₂O との反応により表面で HC 1 が生成され、中和によって NaOH 生成量が減少するため、失透が抑制されるものと推測される。

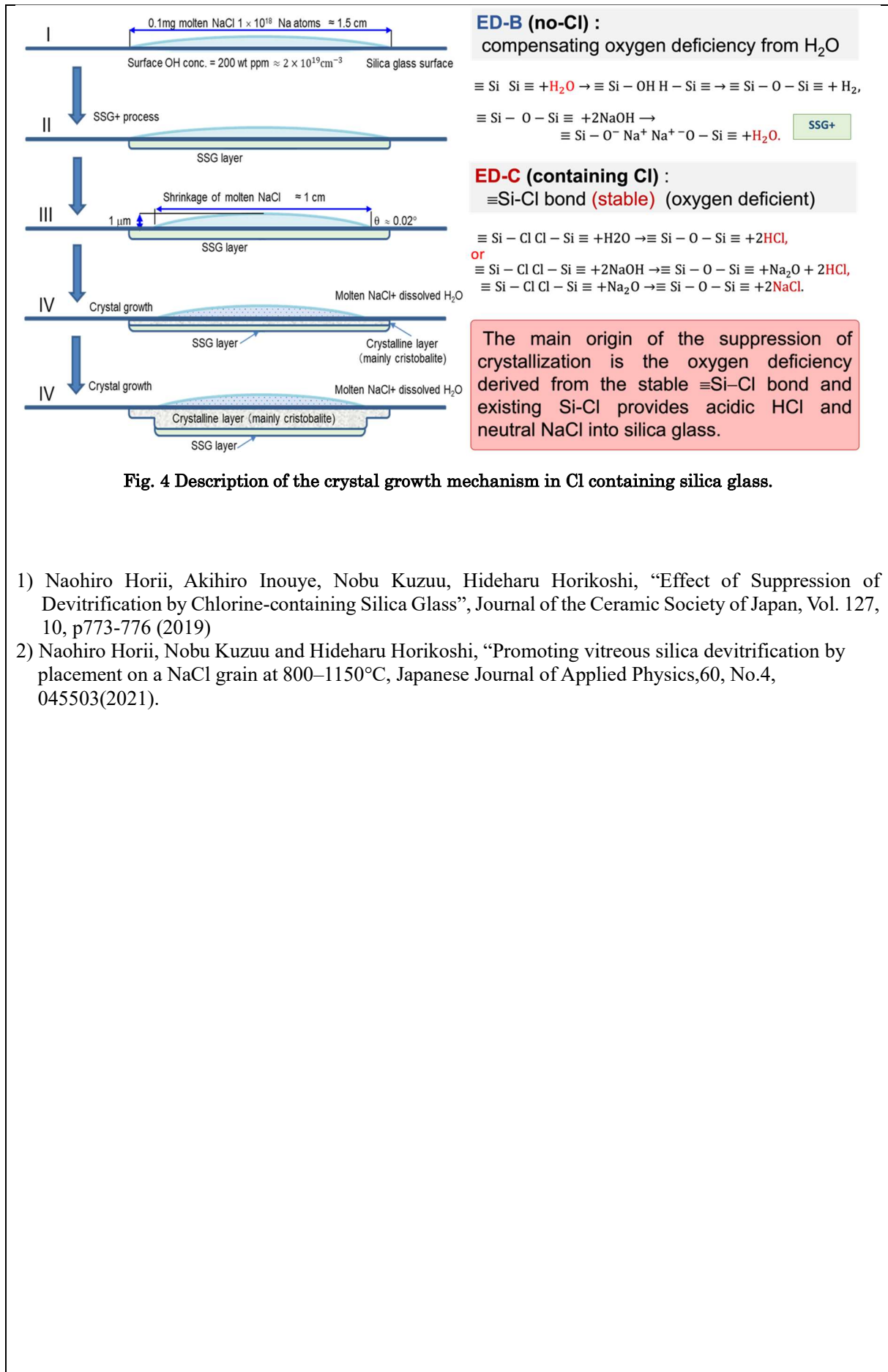


Fig. 4 Description of the crystal growth mechanism in Cl containing silica glass.

- 1) Naohiro Horii, Akihiro Inouye, Nobu Kuzuu, Hideharu Horikoshi, "Effect of Suppression of Devitrification by Chlorine-containing Silica Glass", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 127, 10, p773-776 (2019)
- 2) Naohiro Horii, Nobu Kuzuu and Hideharu Horikoshi, "Promoting vitreous silica devitrification by placement on a NaCl grain at 800–1150°C, Japanese Journal of Applied Physics, 60, No.4, 045503(2021).