

氏名	みやさか さとし 宮坂 聡史		
授与学位	博士(学術)		
学位記番号	学術(環)博第303号		
学位授与年月日	令和3年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程)先進社会環境学専攻		
学位論文題目	直流電界下における熔融ソーダライムシリケートガラス中のイオン移動現象の理解と板ガラスの機能化への応用に関する研究		
指導教員	東北大学教授 小俣 孝久		
論文審査委員	主査 東北大学教授 小俣 孝久	東北大学教授 川田 達也	
	東北大学教授 福山 博之	主任研究員 石山 智大	(産業総合技術研究所)

論文内容要旨

現在世の中に流通している板ガラスの多くが熔融スズ上に熔融ガラスを浮かべた状態で板状に成形するフロート法という方法で製造されている。本論文はフロート法で製造される板ガラスの品質向上や機能付与を実現する手法としてガラスの電気化学的表面改質法に着目し、フロート法のプロセス温度域における電界下のガラス中に生ずる現象の理解と、その現象を活かしてガラスに発現する機能を明らかにすることを目的としたもので、全編6章からなる。

第1章は緒言であり、フロート法で製造される板ガラスの高品質化、高機能化のための指針とそれを実現するための手法としてフロート法への電気化学的なイオン移動に基づく組成制御手法の導入を提案した。また、本手法の導入における利点と課題を整理し本研究の目的と方針について示した。

第2章では、フロート法の板ガラスの成形工程であるフロートバス内において、雰囲気から熔融スズに溶解した水素を電気化学的にソーダライムシリケートガラス($72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%))中に注入することで、フロート法で製造されるガラスの従来課題である「ガラス表層のOH濃度が低下した層の形成」を抑制する手法を研究した。本研究では温度、雰囲気、熔融ガラスと熔融スズとの接触などのフロートバス内の環境を模擬できるラボスケールの実験系(図1)を構築した。

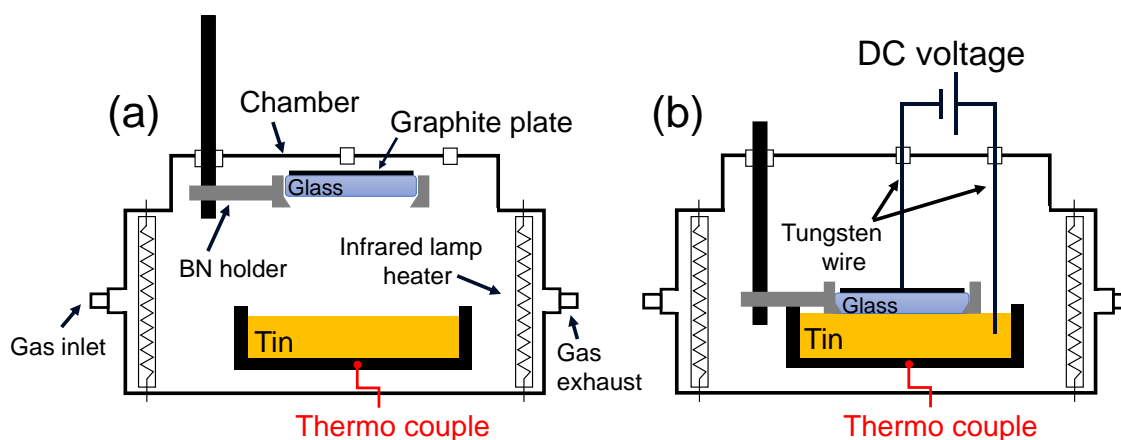


図1. フロート法の環境を模擬するラボ実験系 (a)実験開始前 (b)電圧印加中

溶融スズをアノード、溶融スズ上に浮くガラス融液上に置いたグラファイト板をカソードとし、1000°Cで~4 Vの直流電圧を印加したガラス表層のガラスの赤外吸収スペクトルから OH 濃度を、電子プローブマイクロアナリシ法(EPMA) および二次イオン質量分析法で主成分組成を定量した。実験後のガラスは印加電圧の増加に応じてスズ/ガラス界面近傍のガラス表層の OH 濃度が増加し、本研究の手法によってガラス表層の OH 濃度の制御が可能であることを明らかにした (図 2)。

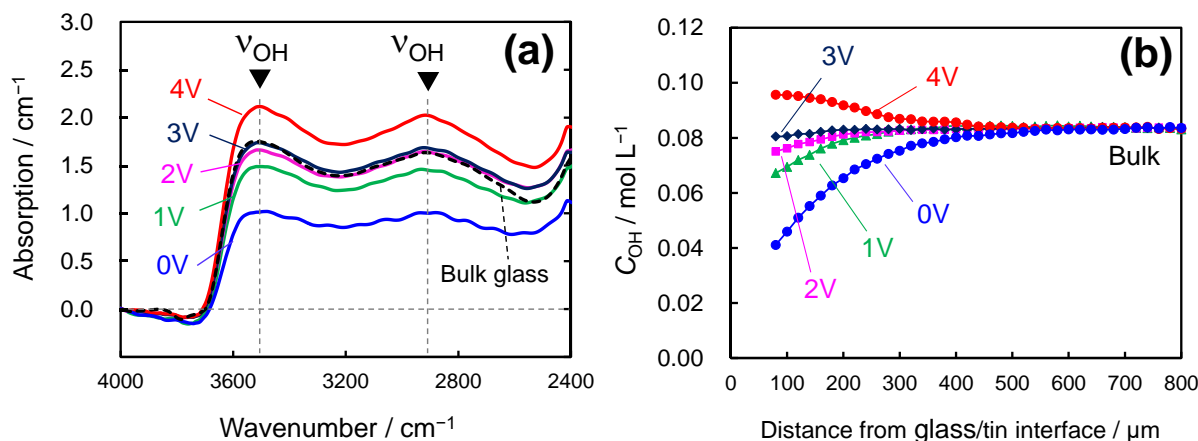


図 2. (a) 電圧印加後のガラスの赤外吸収スペクトルと (b) OH 濃度の深さ方向分布

実験後のガラス中の OH 濃度、Na 濃度、電圧印加時の通電量の関係から、1000°Cの高温ではスズ/ガラス間の活量差を駆動力にして競争的に起こる脱水縮合反応によって、電気化学的に注入したプロトンの多くがガラスから脱離することを明らかにした。このことは、高温場への電気化学的プロセスの導入において、目的とする電気化学反応だけでなく競争的に起こる反応への留意が必要であるというプロセス設計を行う上で重要な知見を示した。

第 3 章では、アノードであるスズを電気化学的にガラスに注入し、ガラス表層で起こる現象の解明とその現象に印加電圧、印加時間、温度のパラメータが与える影響を研究した。1000°Cで 10 Vの直流電圧を印加したガラスの表層の組成、相、微細構造、注入した Sn イオンの存在状態を EPMA、X 線回折法、SEM、TEM、メスバウアー分光法を用いてキャラクタリゼーションを行った。電圧印加後のガラス表層では Sn 濃度の増加とガラス中の Na、Ca、Mg の移動による組成の変化とともに、ガラス内部で SnO₂ (cassiterite) 結晶の生成や SiO₂ rich 相と (Ca、Mg)-O rich 相の 2 つの相へ分離する分相が生じ、それらから成る多層構造を形成することを明らかにした (図 3)。

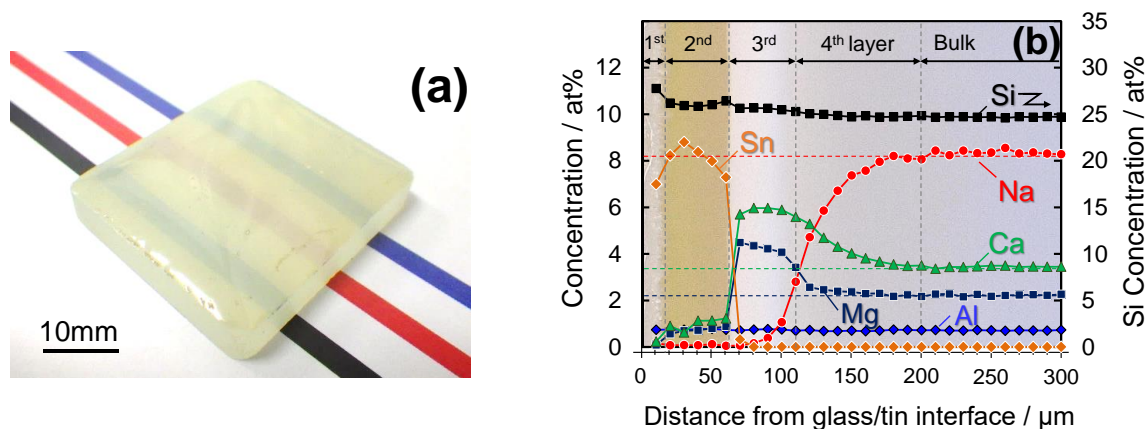


図 3. (a) 電気化学的な Sn イオン注入後のガラスの外観と (b) ガラス組成の深さ方向分布

この多層構造の形成は、直流電界下に置かれたガラス中で Na、Ca、Mg、Sn の各可動カチオンが移動度の序列に従って移動することに起因しており、イオンの移動度がこの現象を制御する上で重要なパラメータであることを明らかにした。ガラス中での結晶生成や分相などの相変化は、ガラス構造の再構成が起こりやすいガラス転移温度(530°C)以上の条件下で行うことで生じた特徴的な現象であり、高温場でのガラスへの電気化学的なイオン注入は、ガラス組成だけでなく相の変化を誘起する多様なバリエーションを有する表面改質手法であることを明らかにした。さらに、電気化学的な Sn イオンの注入によってガラス表面層に形成する多層構造（改質層）に対し、その形成挙動に印加電圧、印加時間、温度のパラメータが与える影響を明らかにした。特に 1000°Cにおける印加電圧および時間のパラメータが通電量、改質層厚さに及ぼす影響を定量的に把握することで、電気化学的に Sn イオンを注入した際に形成する改質層厚みの予測が可能となり、本研究の手法を工業プロセスとして導入するための重要な知見を示した。

第4章では、第3章で得られた電気化学的に Sn イオンを注入したガラスが発現する機能として、ガラスの破壊特性と密接な関係にある耐クラック特性をインデンテーション法を用いて研究した。電気化学的な Sn イオン注入による表面改質をしたガラスは未処理のガラスと比較して、耐クラック特性が約 70 倍、見かけの破壊靱性値が約 6 倍向上することを明らかにした。この耐クラック特性の向上は、電気化学的に Sn イオンを注入したガラス表面層ではバルク部分に比べて Na 濃度の低下や Sn 濃度が増加したことでガラス物性が変化（熱膨張係数の低下）し、ガラス表面層に圧縮応力層が形成したこと由来するものと結論した(図 4)。高温場における電気化学的なガラスの表面改質によってスズ/ガラス界面から数百 μm の深部に渡って形成する傾斜組成（多層構造）を活かすことでガラスが発現する機能の実例を示した。

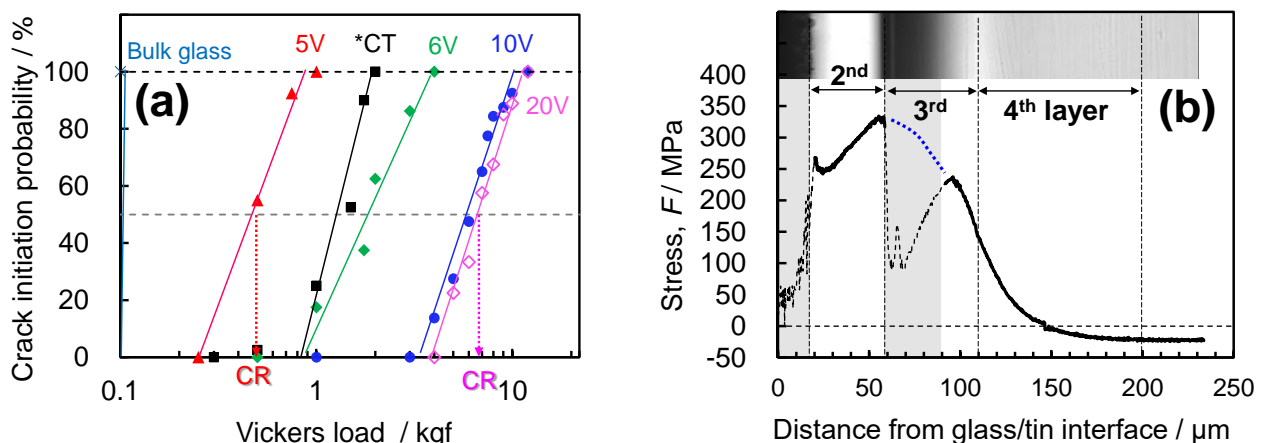


図 4. (a) 電気化学的な Sn イオン注入したガラスのクラック耐性と (b) ガラス表面層の応力の深さ方向分布

第5章では、本研究の手法で作成できるガラスの機能や応用の拡大を目指し、熔融スズ中に銅や銀を添加したスズベース合金をアノードに用いることによるガラスへの Cu、Ag イオンの注入と、Cu、Ag イオンの注入によってガラスが発現する機能として耐クラック特性を研究した。スズ-銅、スズ-銀合金をアノードとして 1000°Cで 2V の直流電圧を印加することで、合金中に含まれる Cu や Ag を選択的にガラス中に注入でき、注入された Cu、Ag イオンの一部はガラス中で直径 200 nm 程度の金属微粒子を形成することを明らかにした(図 5)。金属微粒子はガラス表面から約 20 μm までの深さの Sn イオンと共存する領域で観察されることから $2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{4+}$ の反応式で示される酸化還元反応の進行によって生成したものと結論した。このことから、電気化学的に注入したイオンのガラス中での存在状態の制御に、共存イオンとの酸化還元電位の序列が重要なパラメータであることを示した。

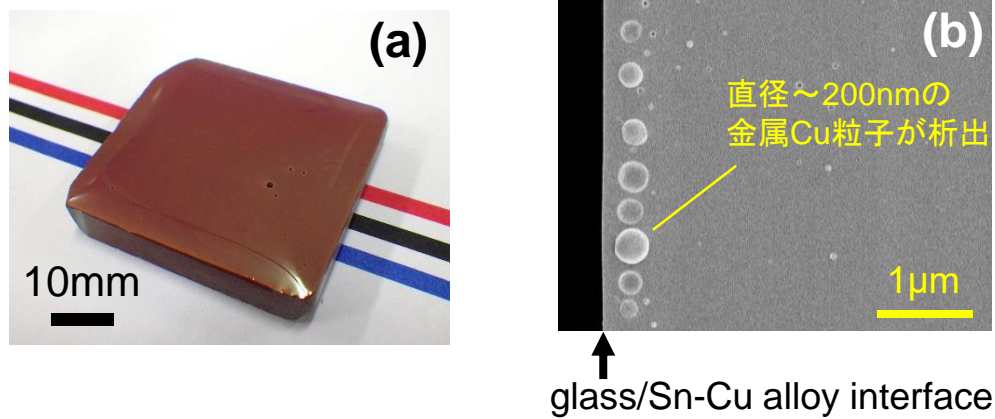


図 5. (a)電気化学的な Cu イオン注入後のガラスの外観と(b)表層の断面 SEM 像

本手法によって表層に金属 Cu 粒子が析出したガラスは、未処理のガラスに対して耐クラック性が 10 倍向上することをインデンテーション法で明らかにした。耐クラック特性の向上メカニズムは、ガラス中に析出した金属 Cu 粒子が圧子から受ける応力を広い範囲に分散する効果をもたらすためであることをインデンテーション試験時の応力分布の *in-situ* 観察およびガラス中に金属 Cu 粒子が析出したモデルを用いた分子動力学計算およびペリダイナミクス計算のシミュレーション手法を用いて明らかにした。

第 6 章は総括であり、フロート法の成形温度域のような高温場における電気化学的なカチオン注入によるガラスの表面改質において、本研究で得られた研究成果と今後の展開について述べ、本論文を総括した。

論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	宮坂 聡史
論文題目	直流電界下における熔融ソーダ石灰シリケートガラス中のイオン移動現象の理解と板ガラスの機能化への応用に関する研究
論文審査担当者	主査 教授 小俣 孝久 教授 川田 達也 主任研究員 石山 智大 (産業技術総合研究所) 教授 福山 博之

論文審査結果の要旨

現在流通している板ガラスの多くは、熔融スズ上に熔融ガラスを浮かべて板状に成形するフロート法で製造されている。本論文は、フロート法で製造される板ガラスの高機能化の手法として期待できる、ガラスの電気化学的な表面改質法に着目し、高温で直流電圧を印加した際にガラス中で生じる現象の理解と、それにより発現するガラスの機能を明らかにすることを目的としたもので、全編6章からなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、熔融スズ中に溶解する水素をプロトンとしてソーダ石灰シリケートガラス($72\text{SiO}_2-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{CaO}-6\text{MgO}-1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%))中に電気化学的に注入することで、フロート法で製造されるガラスの課題となっている、ガラス表層でのOH濃度の低下を抑制する手法を研究している。熔融スズをアノード、熔融スズ上のガラス融液上に設置したグラファイト板をカソードとし、 1000°C で1~4Vの直流電圧を印加すると、印加電圧の増加とともにスズ/ガラス界面近傍のガラス中のOH濃度が増加することを見出し、本研究の手法によってガラス表層のOH濃度の制御が可能であることを明らかにしている。一方で、電気化学的に注入したプロトンの多くが脱水縮合反応によってガラスから脱離することを明らかにし、高温場への電気化学的なプロセスの導入において、目的とする電気化学反応だけでなく競争的に起こる反応への留意が必要であるというプロセス設計に対して重要な知見を得ている。

第3章では、アノードとして使用しているスズを電気化学的にガラスに注入し、ガラス表層で生じる現象とその支配因子を研究している。 1000°C で10Vの直流電圧を印加してスズを注入したガラスの表層には、Snが注入された層だけでなく、 SnO_2 結晶を含み結晶化ガラス層や SiO_2 rich相と(Ca, Mg)-O rich相の2相からなる分相ガラス層などから成る多層構造が形成されることを見出している。この多層構造は、熔融ガラス中でのNa, Ca, Mg, Snの各カチオンの移動度が異なることに起因して形成され、イオンの移動度がガラスの組成や相を制御する上で鍵となる重要なパラメータであることを明らかにしている。ガラス中で生じた結晶化や分相などの相変化は、ガラス構造の再構成が容易なガラス転移温度以上での処理だから生じる特徴的な現象で、高温場でのガラスへの電気化学的なイオン注入は、ガラス組成だけでなく相の変化をも誘起する多様なバリエーションを有する表面改質手法であることを明らかにしている。

第4章では、第3章で得られた電気化学的にSnイオンを注入したガラスが発現する機能として、ガラスの破壊特性に強く影響する耐クラック特性を研究している。電気化学的なSnイオン注入によって表面改質したガラスは、組成の変化に応じて熱膨張係数が低下し、ガラス表層に圧縮応力層が形成されることで、耐クラック特性が未処理のガラスに比べて70倍以上向上することを見出し、高温場での電気化学的な表面改質によってスズ/ガラス界面から数百 μm の深部に渡って形成された多層構造により、ガラスの高機能化に成功している。

第5章では、熔融スズ中にCuやAgを添加した溶融合金をアノードとすることで、ガラス中にCu, Agイオンを注入し、得られたガラスの耐クラック特性について研究している。 1000°C で2Vの直流電圧を印加することで、合金中のCu, Agを選択的にガラス中に注入できること、ガラス中に注入されたCu, Agイオンの一部は共存するSnイオンとの酸化還元反応によってガラス内部で金属ナノ粒子を形成することを見出し、パラメータとして共存イオンとの酸化還元電位の序列が、注入されたカチオンがガラス中でどのような状態で存在するかを決定する重要なパラメータであることを明らかにしている。さらに、ガラス中に析出した金属Cuナノ粒子は、ガラスが受ける応力を広い範囲に分散する効果を有し、ガラスのクラック耐性を向上することを明らかにしている。

第6章は総括であり、本論文を総括している。

以上要するに、本論文は、フロートガラスのプロセス環境での電気化学的な各種のカチオン注入により生じる現象について重要な基礎的知見を与え、フロートプロセスと一体化が可能な板ガラスの高機能化技術の提供に資するものであり、これらの科学および技術は板ガラス製造プロセスにかかるエネルギー削減に貢献するとともに、環境科学分野の学術の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。