OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on the Redox State of Metal Ions in Glass and the Basic Properties of Glass Melts
Author(s)	Yamashita, Masaru
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/140
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	山下（やました） 勝（まさる）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　２２４９２　号
学位授与年月日	平成20年９月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Studies on the Redox State of Metal Ions in Glass and the Basic Properties of Glass Melts **（ガラス中の金属イオンの酸化還元状態およびガラス融液の基本的性質に関する研究）**
論文審査委員	（主査） 教　授　松村　道雄 （副査） 教　授　宮坂　　博　　教　授　平井　隆之

論文内容の要旨

ガラスの機能をより高度に活用するためには、その融液状態の基本物性を知ることが重要である。本研究では、一般に広く使用されているケイ酸塩ガラスを主な研究対象として、研究例の少ない融液中の酸素活量、レドックス元素の状態、酸素の拡散係数、および融液の表面張力を計測することにより、その基本物性を明らかにした。また、ホウケイ酸ガラス系でのルテニウムの溶解度について実験的検討をおこなった。

ガラス融液の酸素活量の電気化学的分析手法として、安定化ジルコニアと白金の電極を用いた起電力測定による酸素活量測定の原理を示し実験条件を検討した。具体的応用として、ガラス融液中に清澄剤として加えた多価イオンによる影響、酸素活量値の温度による変化および雰囲気の影響を明らかにした。また、原料粉末からのガラス溶融の際の昇温過程の違いによる酸素活量の経時変化を測定した。鉄とスズを含有する組成でガラス原料を溶解し酸素活量変化を測定した結果、原料の昇温速度の違いによって酸素活量値が異なることを見出した。さらに作製されたガラスの鉄とスズのレドックス状態を測定し、溶解中の酸素との反応について考察し、原料溶解前の酸素との反応及び酸素の吸収・放出によって酸素活量が異なることを明らかにした。

また、雰囲気変化時の酸素活量変化を測定することにより、酸素の拡散係数を見積もった。電気化学的手法で測定された拡散係数の報告値は他の手法の値と比べてかなり大きく、信頼性は低かったが、その原因が実験方法にあることがわかり、良好な結果を得るための実験法を確立した。そのようにして得られた実験結果を数値計算法によって解析し、信頼度の高い拡散係数を決定することに成功した。なお、融液中に多価イオンが含まれている場合には酸素活量変化時にバッファの働きをして、酸素を吸収したり放出したりする。この反応を考慮した拡散式を新たに導出し、実験値と比較した。

他のガラス融液物性として、表面張力について、最大泡圧法を用いた高精度な測定を試み、泡生成速度を変化させたときの圧力値の変化について詳細に検討した。これによって、最大泡圧法の欠点である粘性による圧力値のずれを補正することが可能であり、高粘度のガラス融液においても最大泡圧法によって表面張力を精度良く測定できることを示した。また表面張力は密度や熱膨張係数などとともに組成の加成性の成り立つ物性とされているが、種々のガラス融液を測定することによって組成パラメータの妥当性、その適用の限界とずれについて検討した。その結果、ホウ酸やアルミナと酸化ナトリウムや酸化カルシウムなどの比によってずれが生じることを示した。

高レベル放射性廃液のガラス固化に重要であるホウケイ酸ガラス系でのルテニウムの溶解度についても実験的検討をおこなった。ルテニウムの添加形態、温度、雰囲気の効果を調べ、析出形態を検討した。ルテニウムの溶解度

は温度依存性が大きく、1400℃で250mg/kgであった。ほとんどのルテニウムは酸化ルテニウムとしてそのまま沈殿し、一部イオンとして溶解したものが針状結晶として析出した。

これら検討された物性は実際のガラス製造において有用であるだけでなく、最近重要になってきたガラス溶融プロセスの計算機シミュレーションのためにも必要な特性である。

論文審査の結果の要旨

ガラスの機能をより高度に活用するためには、その融液状態の基本物性を知ることが重要である。本論文では、一般に広く使用されているケイ酸塩ガラスを主な対象として行われた、以下の研究成果をまとめたものである。

ガラス融液の酸素活量の電気化学的分析手法として、安定化ジルコニアと白金の電極を用いた起電力測定による酸素活量測定の原理を示し実験条件を検討した。具体的応用として、ガラス融液中に清澄剤として加えた多価イオンによる影響、酸素活量値の温度による変化および雰囲気の影響を明らかにした。また、原料粉末からのガラス溶融の際の昇温過程の違いによる酸素活量の経時変化を測定した。鉄とスズを含有する組成でガラス原料を溶解し酸素活量変化を測定した結果、原料の昇温速度の違いによって酸素活量値が異なることを見出した。さらに作製されたガラスの鉄とスズのレドックス状態を測定し、溶解中の酸素との反応について考察し、原料溶解前の酸素との反応及び酸素の吸収・放出によって酸素活量が異なることを明らかにした。

雰囲気変化時の酸素活量変化測定から、酸素の拡散係数を見積もった。従来、電気化学的手法で測定された拡散係数の値が他の手法で求めた値と比べてかなり大きくなる原因が実験上の問題にあることを見いだし、良好な結果を得るための実験法を確立した。また、実験結果を数値計算法によって解析し、より信頼度の高い拡散係数を決定した。

その他のガラス融液物性として、表面張力を簡易な最大泡圧法を用いて高精度な測定を試み、高粘度のガラス融液においても本方法によって精度良く測定できることを示した。種々のガラス融液を測定し表面張力値における組成の加成性について検討し、ホウ酸やアルミナと酸化ナトリウムや酸化カルシウムなどの比によってずれが生じることを示した。

さらに、高レベル放射性廃液のガラス固化に重要であるホウケイ酸ガラス系でのルテニウムの挙動について、添加形態、温度、雰囲気の効果を調べ、析出形態を検討した。その結果より、ほとんどのルテニウムは酸化ルテニウムとしてそのまま沈殿し、一部イオンとして溶解したものが針状結晶として析出することを明らかにした。

このように、本論文はガラス融液の基本物性についての研究をまとめたものである。その成果は、ガラスに関する基礎研究として重要であるだけでなく、ガラス製造や、最近重要になってきたガラス溶融プロセスの計算機シミュレーションにも有用であり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。