

## 1-2 シラスガラスの結晶化に関する研究

### 第4報 $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ 系ガラス繊維について

国 生 徹 郎, 中 重 朗, 蘭 田 徳 幸, 野 元 堅 一 郎

#### 1 まえがき

第3報において $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ 系ガラスが耐薬品性にすぐれていることを報告したが、今回はこの系のガラスを繊維化しその諸性質について知見を得たので報告する。

#### 2 粘度の測定

ガラスの高温粘性と紡糸条件には密接な関係があるが、長計量器製作所製の白金球引上式高温粘度測定装置を用い、各組成の温度による粘度変化を測定した。図1にその測定例を示す。なお図中、破線で示した部分は結晶成長のため測定困難なところである。

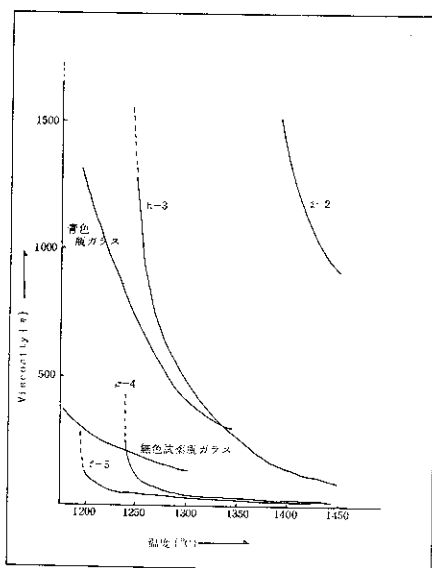


図1 粘性曲線

#### 3 紡糸試験

吹製による短繊維の場合、繊維の1本1本を

試験の対象にしようとする目的にそぐわない恐れがあるため巻取法による長繊維の紡糸方法を採用した。

図2に実験装置の略図を、図3にその写真を示す。

ロー石質シャモットルツボPの底に紡糸孔(3~4mm)1個を設け、カレットを入れて4.5kWシリコン電炉内にて昇温する。自重により落下する熔融ガラスをドラムDに巻き取る。ドラムの直径は300mmで1馬力モーターで連絡し、約640m/min~2400m/minに連続的に変化させることができる。

温度測定には、白金-白金ロジウム熱電対を使用し、熔融ガラスの表面温度 $T_1$ を上部よりルツボ内に挿入した熱電対で、炉内温度及び温度制御用としての温度 $T_2$ をルツボ側部に位置した熱電対で測定した。

紡糸孔付近の温度 $T_3$ はルツボ底部紡糸孔付近にその先端を設置した熱電対で測定した。

図1の粘性曲線を参考にし、その紡糸可能粘性部分を比較的広く有するh-3組成ガラスを試料ガラスとした。

$T_1$  : 1250 ~ 1400℃

$T_2$  : 1300 ~ 1450℃

$T_3$  : 1000 ~ 1250℃

の条件下で紡糸した。 $T_3$ の温度は、紡糸条件として重要であるが、ここにあげた $T_3$ は紡糸口出口のガラスの温度を正確に表わしているものではなく紡糸孔出口付近の雰囲気温度を表わしたものである。

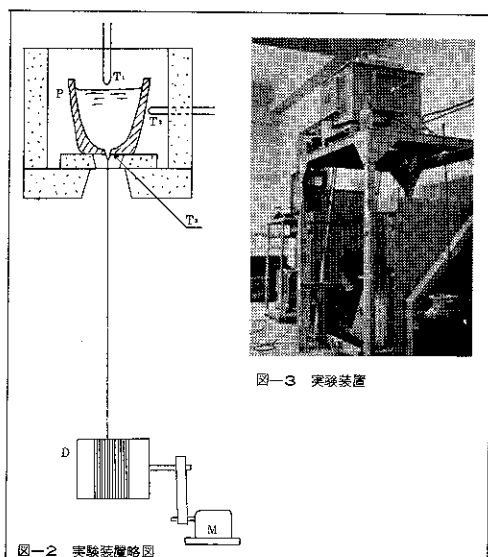


図-3 実験装置

図-2 実験装置略図

#### 4 繊維直径と引張強度の関係

h-3 組成ガラス繊維について、その直径と引張強度の関係を図4に示した。なお、後述する試験には、径の違いによる強度変化の影響の少な

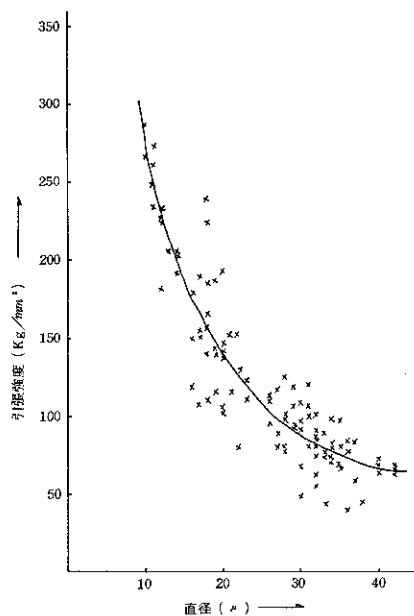


図-4 h-3 組成ガラス繊維  
(真比重 2.61) の直径と  
引張強度の関係

い 30 μ 前後径の繊維を使用した。

引張試験には、島津製作所製、島津オートグラフ、IM-100形を使用し、Span 30mm Crosshead Speed 5mm/min にて測定した。

以下に述べるアルカリ等に対する繊維の強度低下試験についても同様である。

#### 5 繊維の耐アルカリ性

先に紡糸したガラス長繊維を以下の耐アルカリ性試験に供した。

##### 5-1 80℃セメント溶出組成水溶液による耐アルカリ性試験

h-3 組成ガラス繊維を 80℃セメント溶出組成水溶液に 24 時間、48 時間、72 時間、96 時間浸漬しその引張強度を測定した結果、その平均強度は未処理で  $106.4 \text{ Kg/mm}^2$ 、以下  $78.0 \text{ Kg/mm}^2$ 、 $74.3 \text{ Kg/mm}^2$ 、 $73.1 \text{ Kg/mm}^2$ 、 $69.8 \text{ Kg/mm}^2$  と変化した減少率を図5に示す。

なお、この水溶液より繊維を取り出した時繊維には白色の結晶(理学電気KK製 D-3 F 型 X 線回折装置により、 $\text{CaCO}_3$  が主成分であることを確認)が付着していたが、水洗後 (1+10) HCl 溶液にて除去し、水洗、乾燥後引張試験に供した。

セメント溶出組成水溶液は、Majumdar and Ryder の方法 1) により NaOH, 0.88 g/l KOH, 3.45 g/l  $\text{Ca(OH)}_2$ , 0.48 g/l, (PH=12.5) 組成に調製したものである。

処理後の引張り強度測定に際し浸液の浸蝕による繊維径の細りが大であれば繊維表面の変質層と心部のガラス層との間のすべり等実用上の問題があり、単に〔測定値/処理後の径〕による強度表示には疑問があるが h-3 については図 6~8 に一例を示すように処理後の平均径にはほとんど差を認めなかった。

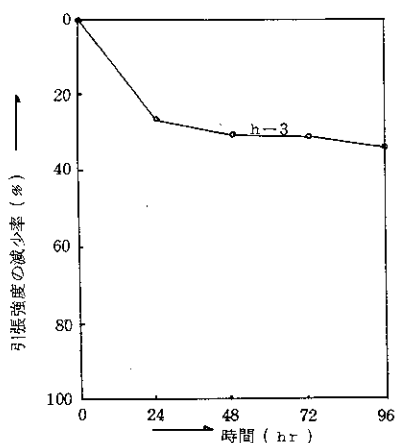


図 5 時間による繊維引張強度の変化 試料数 40

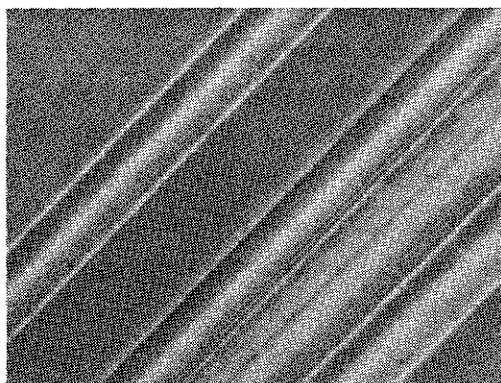


図 6 h-3 未処理ガラス繊維

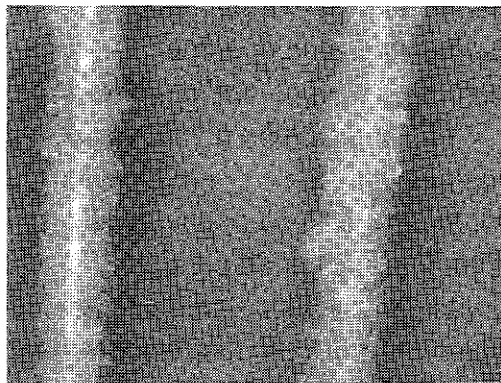


図 7 h-3 80℃セメント溶出組成水溶液による72時間処理後の状況

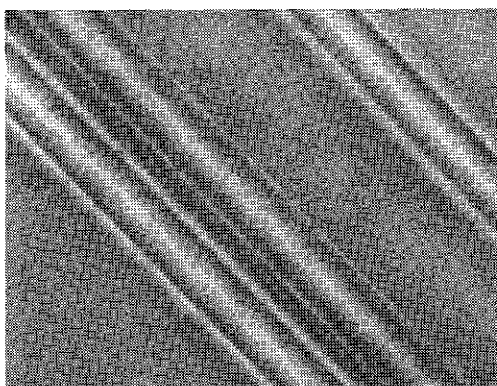


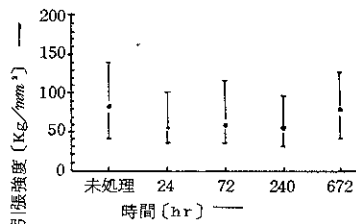
図 8 h-3 80℃セメント溶出組成水溶液により72時間処理したものの酸、水洗後の状況

#### 5-2 常温での耐水、耐アルカリ性試験

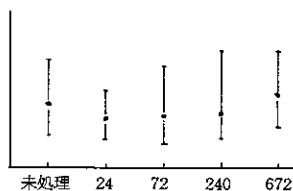
水、1N-NaOH 水溶液、セメント溶出組成水溶液に、常温で24時間、72時間、240時間、672時間にわたり浸漬し（ただしセメント溶出組成水溶液に関しては6カ月間浸漬）その引張強度の変化を測定した。

h-3 組成ガラス繊維について図9～11にその試験結果を示す。

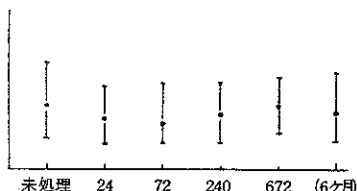
図10～11に見るようにアルカリ液に浸漬した際初期に比較的大きな強度低下が見られ、240時間からは逆に強度が増進している。このことはh-3ガラスの本質的な性質によるものか、繊維製造時の諸因による繊維性質のバラツキによるものかは明らかでないが耐アルカリ性は長期にわたって比較的安定していることを示している。なおh-3組成ガラス繊維について引張強度のバラツキが大きいのはガラスそのものの組成によると思われるが、最低値のバラツキが少ないことで実用上は問題ないと思われる。



図—9  $H_2O$  に対する時間  
による引張強度の変化  
(h—3)  
(試料数 50)



図—10 1N-NaOH 水  
溶液に対する時間  
による引張強度の変化  
(h—3) (試料数 50)



図—11 セメント溶出組成水溶液  
に対する時間による引張  
強度の変化 (h—3)  
(試料数 50)

## 6 むすび

無機複合材料の主体であるセメントや珪酸カルシウム材料は製造工程又は、硬化後において  $Ca(OH)_2$  の溶出により強アルカリ性を示すことが知られている。

第3報において、シラスに  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$  を添加した。 $CaO-MgO-SiO_2$  系ガラスのうちh系は耐アルカリ、耐酸的にすぐれていることを報告したが、今回はその繊維について、耐アルカリ性を検討した結果、実用性が確認された。

なお、今回工業化のため中間規模で日本バルカ

ーKKと共同で本山商会協製、硝子繊維吹製装置を使用し吹き付け法により、 $10 \sim 15 \mu$  の短繊維を吹製した。これを利用したセメント複合体については現在検討中である。

### 引用文献

- 1) A. J. Majumdar and J. F. Ryder  
: Glass Technology  
9〔3〕 78~84 (1968)
- 2) 中重, 園田, 野元: 鹿工試報 14号 (昭42)
- 3) 国生, 中重, 園田, 野元  
: 鹿工試報 19号 (昭47)