

UDC 666.98 : 677.53 : 666.113 '623' 41' 284-31  
347.771

## 特許からみたセメント強化用耐アルカリ性ガラス繊維の研究動向

Trends in the research on alkali-resistant glass fibers for GRC in view of Japanese patents

山 崎 敏 子\*・長谷川 洋\*・安 井 至\*  
Toshiko YAMAZAKI, Hiroshi HASEGAWA and Itaru YASUI

ガラス繊維強化セメント (GRC) に関する最近の特許から GRC 用耐アルカリ性ガラス繊維についての調査をした結果を報告する。1973 年から 1981 年までの特許庁発行の特許公報を資料として用いた。

## 1. ま え が き

セメントが、建設、土木材料として重要な位置を占めていることは変わりがない。しかし、コンクリートなど砂、碎石などとの混合だけでは、引張強度やせん断強度が小さく、また衝撃に対して弱いため、鉄筋などで補強されるのが通例である。しかし、肉厚が薄いものや複雑な形状のものに対して鉄筋による補強はあまり向いていない。

高強度細繊維によりセメント補強をしようとする試みがいくつかなされている。たとえば金属繊維 (鋼繊維)、有機高分子繊維 (たとえばポリエチレン繊維) セラミックス繊維 (たとえばガラス繊維) によるもの等がある。その中でガラス繊維は、製造も容易で値段も安く耐アルカリ性もかなり大きいものができるようになったことから、現在最も広く使われているし、研究も盛んである。

本来ガラス繊維は、他の有機質、無機質の繊維に比べ、最も高い引張強度を有する繊維に属し、さらに低伸度、寸法安定性、不燃性のような特徴をもつことから強化プラスチック用繊維、つまり FRP として大量に使用されてきた。ガラス繊維はこのような利点に加えて、比重がセメントモルタルあるいは珪酸カルシウムマトリックスの比重と近似しているという特性があり、有機繊維や金属細線のようにセメントペースト中で繊維が上部や下部に集合して不均一な分散となる欠点を排除でき、また紡糸時にその繊維径を調節できることから、石綿繊維のように繊維径が小さすぎてセメントとの混合の際、繊維がかたまって不均一になる欠点からも免かれることもできる等の特徴ももつ。

筆者らも昭和 53 年頃から、産業廃棄物であるスラグを利用した GRC (Glass Fiber Reinforced Cement) 用ガラス繊維に取り組んできたが、その際、GRC に関する膨大な量の報告、特許などを前に、その研究の流れをつか

むのに困難を感じた。そこで、GRC 用ガラス繊維の研究の動向を日本の特許公報をもとにまとめて、研究の流れを整理してみた。GRC 関係者の参考の資になれば幸いである。

## 2. GRC 用ガラス繊維特許の歴史

筆者らが調べた GRC に関する特許庁発行の国内特許公報総数は、1973 年～81 年 (昭和 48～56 年) で 546 件であったが、CAS による特許および報文の数 (日本の特許を除く) は 1976 年～81 年 (昭和 51～56 年) で 152 報あり、だいたい特許と並行した研究内容であった。

1973 年～81 年 (昭和 48 年～56 年) までの前述の 546 件の特許公報の中からガラス繊維組成関係、ガラス繊維表面処理関係を取りあげ、それぞれの特許公報数の特許公開年による変化を図 1 に示す。GRC の特許公報総件数は 1973 年 (昭和 48 年) から上昇し、1977 年 (昭和 52 年) をピークにして下降している。ガラス組成関係もほぼ同様であるが、ガラス繊維の表面処理に関する件数のピークは少し遅れて 1979 年 (昭和 54 年) となっている。このピークのずれは、組成による繊維の改良の限界を表面処理で補おうとする形で研究が引き継がれていった結果と考えられる。

元来、セメントのガラス繊維による補強については、1950 年代から E ガラス繊維その他で試みられてきた。し

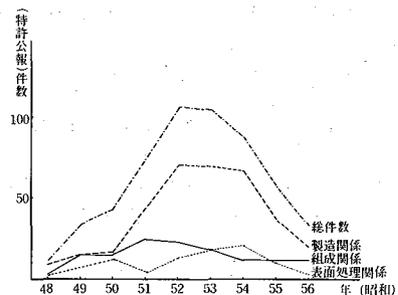


図 1 特許公開年による特許公報件数の変化

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

かし従来のガラス繊維ではセメントの抽出強アルカリ液 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) の存在により pH 12~13) により侵食され、強度が短期間に低下し補強の効果が得られず、実用化に至らなかった。

しかし 1960 年代前半から英国建築研究所の Majumdar らは  $\text{ZrO}_2$  の入ったガラスは耐アルカリ性が大きいことに着目し、GRC 用のガラス繊維を開発した。その後英国のガラスメーカー、ピルキントンプラザーズ社との共同研究により、工業的に生産可能なガラス繊維組成、製造法、またセメントとの複合による GRC の製造法、その長期的な強度の確認などを行って、セメント補強に対するガラス繊維の使用を確立した。その後、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  系ガラスが比較的耐アルカリ性が良好であることから、この二つの系が GRC 用ガラス繊維としては代表的なものとして取り扱われてきた。

一方、最近になって従来の  $\text{ZrO}_2$  系ガラス繊維よりも耐アルカリ性が大きい、 $\text{TiO}_2$  を多量に含む組成が発表されている。<sup>1)</sup>

また省資源の立場から、スラグはその主成分が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等であり、成分調整によって、スラグからのガラス繊維が製造可能であることから、スラグを用いた GRC 用ガラス繊維も取り上げられてきた。スラグを用いたガラス繊維は、スラグ中の酸化金属によって着色があり、また他に比べて強度的に特に優れているとは言えないが、安価な製鉄冶金工業廃棄物を主原料とするため原料費が一般のガラス繊維の 10% 程度にすぎず、また高炉などから排出されるスラグをそのまま冷却しないでガラス繊維の原料として用いることができれば、ガラス繊維のコストの大半を占める熱エネルギーを節約でき、経済的にも有利な方法となり得る。

### 3. GRC 用耐アルカリガラス繊維の製造

その製造条件として次のことが挙げられる。

- ① 耐アルカリ性であること
- ② 安定操作が可能な条件を備えること
- ③ コストが安いこと

①については、セメントはその水和過程および硬化後長期間にわたって強いアルカリ性を示し、ガラス繊維をその補強に用いるためには、当然耐アルカリ性でなければならないが、その程度はその組成によりかなりの差がある。

②については、一般に紡糸温度は、ガラス粘度が 1000 ポアズの時の温度とされている。この温度においてガラスの失透結晶化による繊維の切断が起こらないことが必要条件である。そのためにガラスの液相温度は紡糸温度より少なくとも  $40^\circ\text{C}$ 、通常は  $80^\circ\text{C}$  以上低いことが必要とされている。その場合ガラス繊維は結晶化温度域を急速に通過し、結晶化が妨げられる。

③については、バッチコスト (ガラス原料の価格) が安いことはもちろんであるが、重要なのは熱コストと耐火物とブッシングの消耗が少ないことである。ブッシングに十分な寿命を持たせるためには紡糸温度が  $1350^\circ\text{C}$  以下であることが必要とされているが、熱コストの点からも少しでも低い紡糸温度のものが望まれる。

### 4. 耐アルカリ性ガラス繊維の組成

耐アルカリ性ガラス繊維の組成を大別すると

1. ジルコニア系 (主成分  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$ , など)
2. アルミナ系 (主成分  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ , など)
3. その他の系

となる。ジルコニア系は前述の Majumdar らの研究の流れを汲むもので、調べた特許の中のほぼ 70% を占め、ジルコニア系のガラス組成が GRC 用ガラス繊維の主流であることは動かし難い。アルミナ系は比較的耐アルカリ性に優れているが、調べた特許では約 27% を占めている。その他の系としては結晶化ガラス、 $\text{TiO}_2$  を多量に含む系などがある。

それぞれの系について非常に多くの組成が発表されているが、wt% のままでは傾向がつかみにくいで、モル% に直し、第 2 表に示した。なお第 3 表は第 2 表のおおのがいずれの特許に該当するかを示したものである。この表をジルコニア系、アルミナ系についてグラフ化したのが図 2 および図 3 である。

#### 4.1 ジルコニア系 ( $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$ 系)

$\text{ZrO}_2$  は、化学耐久性、特に  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  などのアルカリ類、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  の酸類に対する抵抗性を向上させるために有効であるが、ガラス組成中の  $\text{ZrO}_2$  は 20 wt% 以上になると、ガラスを失透させ易く、ガラス繊維の強度は著しく低下する。また 7 wt% 以下では、化学耐久性に対する効果があまり現れない。したがって 7~19 wt% の含有量が適当と報告されている。<sup>②\*</sup> しかしこの組成範囲でも  $\text{ZrO}_2$  は液相温度、紡糸温度を上昇、かつ接近させ、紡糸時の操作性を悪くする。そのため、第 1 表に示したように多くの融剤、添加物が加えられる。

図 2 によると、主成分である  $\text{SiO}_2$  は 40~70 モル% とガラス組成の約半分を占め、耐アルカリ性向上のための  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) は約 10 モル% を中心に 5~15 モル% の広がりを持つが、しばしば  $\text{TiO}_2$  と共に用いられる。融剤で粘度調節の役割をもつ  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) は 10 モル% を中心に 2~20 モル% の範囲で用いられている。融剤である  $\text{MgO}$  ( $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$ ) は、1~40 モル% とその組成域が広い。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 5 モル% 以下のことが多いが 25 モル% まで報告例がある。融剤の  $\text{B}_2\text{O}_3$  は分相を起こすという制限もあり、5 モル% 以下で用いられ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は耐アル

\* 第 2 表、第 3 表の No. を示し、いずれの特許公報に該当するかを示す。

表1 添 加 物 リ ス ト

R <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>●R<sub>2</sub>OはLi<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oのアルカリ金属酸化物を示し、熔融温度の低下、紡糸性の向上に有効であるが、耐アルカリ性を低下させ8wt%が望ましい。主体はNa<sub>2</sub>Oであるが、その一部を他のアルカリ金属酸化物で置換可能⑳*</li> <li>●Na<sub>2</sub>Oは12wt%以下で溶解性低下、18wt%以上で耐アルカリ性低下、Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oも必要に応じて2wt%程度添加㉑</li> <li>●Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oの一種あるいはいくつかを組み合わせて、合計で12~20wt%の範囲、Li<sub>2</sub>O 0~2wt%, Na<sub>2</sub>O 0~20wt%, K<sub>2</sub>O 0~10wt%が好ましい。Li<sub>2</sub>Oが2wt%以上で失透し易く、Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 20wt%以上で耐水性悪くなる㉒</li> </ul>
RO	<ul style="list-style-type: none"> <li>●ROはMgO, CaO, SrO, BaOのアルカリ土類酸化物を示し、熔融温度低下に有効。CaOを用いた場合、またはCaOの一部をMgOに置換したとき最もコスト的に安価、耐アルカリ性にすぐれたガラスが得られる。ROとして19wt%以下で溶解し難くなり44wt%以上で失透し易くなる㉓</li> <li>●単独あるいは複合で1~15wt%含有。RO 1wt%以下で耐水性悪くなり15wt%以上で失透し易くなる㉔</li> </ul>
CaO	<ul style="list-style-type: none"> <li>●粘度調整剤、耐アルカリ性改良し、価格を下げる。5wt%以下で耐アルカリ耐久性が低下、9wt%以上で液相温度上昇㉕</li> <li>●配合量を増すと熔融温度低下させ、また耐苛性アルカリ性を向上させるが、耐セメント抽出アルカリ性を低下させるため、両アルカリに対する耐アルカリ性の高いCaO配合割合は8~26wt%㉖</li> <li>●添加量は10wt%未満㉗</li> </ul>
BaO	<ul style="list-style-type: none"> <li>●ROとしては、耐アルカリ性若干劣る㉘</li> <li>●粘度を下げるが5wt%以上で耐アルカリ性低下させる㉙</li> <li>●CaOを多量に含むガラスの失透防止。BaO/CaO 0.1~0.5が最適 (特公43-7123)</li> </ul>
MgO	<ul style="list-style-type: none"> <li>●粘度維持、価格を下げる。4wt%以上で液相温度上昇㉚</li> <li>●耐食性向上させるとともに粘度調整剤として作用。電気炉熔融の場合、融体の電気伝導度を増加させ溶解性を改良㉛、㉜</li> <li>●15~25wt%が適正な粘度を与える㉝</li> </ul>
SrO	●2wt%程度で化学耐久性、溶解性向上㉞
SnO <sub>2</sub> +CaF <sub>2</sub>	●均質なガラス化助長、耐アルカリ性向上。SnO <sub>2</sub> およびCaF <sub>2</sub> がそれぞれ0.5mol% (SnO <sub>2</sub> 1wt%, CaF <sub>2</sub> 0.5wt%)以上で泡切りの効果をもつ。SnO <sub>2</sub> が6mol% (12wt%)以上では均質なガラス化はできない。SnO <sub>2</sub> 0.5~6mol% (1.0~1.2wt%)かつSnO <sub>2</sub> +CaF <sub>2</sub> が1~8mol% (1~13wt%)が望ましい㉟
SnO <sub>2</sub>	●2wt%程度で耐アルカリ、溶解性向上㊱
CaF <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●スピナー法またはブローイング法による大量生産による熔融、紡糸において融体の適正な粘度と紡糸温度を改善。0.2~2wt%㊲</li> <li>●他に㊳、㊴、㊵</li> </ul>
F <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●少量添加で粘度低下させ熔融を促進。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解にも有効㊶</li> <li>●1wt%添加㊷</li> <li>●0~1.5wt%添加㊸</li> <li>●0.5~2.5mol% (0.2~1wt%)の添加が適当。0.5mol% (0.2wt%)以下で液相温度および紡糸温度はほとんど低下せず、2.5mol%以上でガラスが乳濁化し、相の不均質によりガラス繊維強度の低下、紡糸性能低下、繊維が脆くなる㊹</li> <li>●清澄促進剤。多量になると炉材を侵す㊺</li> </ul>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●少量添加で耐アルカリ性向上。1.5wt%以上で溶解性低下㊻</li> <li>●ほかに㊼、㊽</li> </ul>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●耐食性向上させると共に粘度調整剤として働く。電気炉熔融では融体の電気伝導度を増加させ溶解性を改良㊾</li> <li>●45wt%以上で熔融温度上昇㊿</li> <li>●4wt%以下で、低SiO<sub>2</sub>、低ZrO<sub>2</sub>域で失透し易くなる。19wt%以上で、高ZrO<sub>2</sub>域で溶解しにくくなる㉑</li> <li>●失透防止。化学耐久性向上のため加えられ、0.5wt%以下で失透し易く、10wt%以上で難溶、紡糸性悪化。2~7wt%が望ましい㉒</li> <li>●5~15wt%が適正な配合量㉓</li> <li>●12~14wt%が特に失透少く、7wt%以下または15wt%以上で失透傾向大となる㉔</li> </ul>
ZnO	<ul style="list-style-type: none"> <li>●2wt%以上でガラスを十分な流動状態とする㉕</li> <li>●セメントの硬化を遅らせ、セメント表面に反応生成物を形成しガラスの腐食を保護する㉖</li> </ul>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	●ガラスの液相温度を紡糸温度より大きく引下げ、紡糸時の失透等によるトラブルをなくし操業性を改善し耐アルカリ性にすぐれた均一な繊維をつくる。4~12wt% (1~3mol%)で適用㉗
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	●融剤、5wt%以上で耐アルカリ性低下㉘

\* 第2表、第3表のNo.を示し、いずれの特許公報に概当するかを示す。

BeO	● 2 wt% 添加で溶解性, 耐アルカリ性向上⑥
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	● 均一性, 接着性をよくする. 2~6 wt% (1.5~3.5 mol%) で使用⑩ ● 液相温度を低下させ, ガラスの溶解性をよくするので, 低温, 短時間にガラス化できる利点をもつ. 0~5 wt% (0~3 mol%) の範囲内⑨ ● B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> との併用で ZrO <sub>2</sub> 19~22 wt% (12~15 mol%) まで安定に使用でき, 紡糸性もよく, ガラスの耐アルカリ性は ZrO <sub>2</sub> 含有量とともによくなるため, すぐれた耐アルカリ性をもつ. ● ⑤, ⑩, ⑬, ⑲, ⑳, ㉑にも記載.
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	● 炉材耐火物の侵食防止. 失透の低減. 溶解性, 均質化を向上. 2~28 wt% (0.5~8 mol%) の範囲で添加⑳
MnO	● 粘度を下げ, 溶解, 清澄を助ける. 液相温度は変らない. 8 wt% 以上で耐アルカリ性低下⑥
CuO	● 耐アルカリ性を向上. 1~10 wt% の Cu <sub>2</sub> O (または Cu(OH) <sub>2</sub> ), CuO (または Cu(OH) <sub>2</sub> ) を添加⑤⑥ ● 0~10 wt% の添加⑤⑥
TiO <sub>2</sub>	● ZrO <sub>2</sub> と一部置換してガラスの溶解性を良好にする⑦, ⑬ ● 耐アルカリ性向上⑫ ● 2 wt% 以上で失透傾向低下させ, 耐久性を向上⑤⑥
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	● 融剤. 5 wt% (6 mol%) 以上で分相を起し, 均質なガラス繊維ができなくなり, 耐アルカリ性も下がる㉑ ● ほかに⑮ ● P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> との併用については P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の欄に示す.

a) SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>系組成 (mol%)

表 2

No.	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SrO	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
1	71	11								13					2	3
2	76		15							1					8	
3	49		5	2	12					20				3	9	
4	62		16			5				2	2			3	8	2
5	61		20			2								3	14	
6	61		17		2	8		1		1	1	6			3	
7	62		15	2		5									10	6
7*	68		16	1		5									5	5
8	49				20					24					7	
9	69		13			12				1					5	
10	63		17			2								4	14	
11	54				23	17									6	
12	69		18							1				1	4	7
13	68									7	10	4			11	
14	43		2		36					8				4	7	
15	63		15		6	4				3				2	5	2
16	56				9					20					9	6
17	48		2		8	22				3	9				7	1
18	65		18											3	14	
19	64		17						2					4	13	
20	48		5	2	12					21				3	9	
21	63		18			2								4	13	
22	69		14			5				1	1			1	7	2
23	65		19											2	14	
24	44				27	24									5	

24'	63		23			1				1				12	
24''	65		18		5									12	
25	62		19			6				1				12	
26	40		3		36	3				10			2	6	
27	47		4		22	16				6				5	
28	54		5			21				7		9		4	
29	57		13	4						2			13	11	
30	69		15	1		5								5	5
31	77	2	12						1					8	
32	70		6	4	1	14								5	
33	68		16	1		5								5	5
34			8					22		15				13	42
35	57		11		14	10								8	
36	65		9	1		6	3	6		1			1	8	
36'	66		9	1		6	1	6		1			1	9	
37	52		21		5	4				1			6	10	1
38	34				42					16			4	1	3
39	50		5		9	28				6	1			1	
40	42								20	26				5	7
41	68		17							2				7	6

b) SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系組成 (mol%)

42	44		2		41	2				6	4				1
43	67	24			3					4		2			
44	69	23			3	2				3					
45	50		9	19	17			5							
46	57				8	24				7		4			
47	37				10	44				9					
48	67		7		4	16				2			4		
49	56				6	19				10			9		
50	41				10	5		5		6	1		25		7
51	55				24	20				1					
52	54				22	16				8					
53	42		9		7	30				7			3		2
54	52		11	1	5	18				4	1	2	4		2
55	71		17			12									
56	65		16	1	3	8				1		2	4		
57	56				16	16				12					
58	48				31	6				6	2	7			

その他の系 (mol%)

59	67		17	1		6			4						5
60	31						13	15							41

\* , " : 同一特許番号に含まれる異なった組成のもの

a)  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZrO}_2$  系

表 3

No.	特 許 番 号	出 題 年	出 題 人
1	公*1)48- 24411	45	鐘紡
2	開*2)48- 54118	47	ピルキントン・ブラザーズ
3	開49-17813	47	日本アスベスト
4	公49- 40126	45	ピルキントン・ブラザーズ
5	開49- 47624	47	鐘紡
6	開49- 53208	47	日東紡績
7	開49- 63712	48	オーエンス・コーニング・ファイバークラス (同番号で2件)
8	開49- 86637	47	日本アスベスト
9	開49- 92328	47	河井京助
10	開49- 98424	48	鐘紡
11	開49- 99311	48	ピルキントン・ブラザーズ
12	開49-113805	49	TBA インダストリアル・プロダクト
13	開50-229827	48	日本アスベスト
14	公50- 30170	48	日本アスベスト
15	開50- 59528	48	旭ガラス
16	開50- 63225	48	日本アスベスト
17	開50-118029	49	日本アスベスト
18	開50-123929	49	鐘紡
19	開50-123930	49	鐘紡
20	公51- 27245	47	日本アスベスト
21	公51- 29725	47	鐘紡
22	公51- 29726	47	ピルキントン・ブラザーズ
23	開51- 40434	49	鐘紡
24	開51- 43429	49	電気化学工業
25	開51- 55309	49	セントラルガラス (同番号で3件)
26	公52- 3963	48	日本アスベスト
27	開52- 4520	50	富士ファイバー・ガラス
28	開52- 26516	50	工業技術院
29	開52- 35206	50	鐘紡
30	公53- 18042	48	オーエンス・コーニング・ファイバークラス
31	公54- 16528	43	ナショナル・リサーチ・デベロップメント
32	公54- 36603	47	日本無機材料
33	開55- 10450	53	日本板ガラス
34	開55-20217	53	京大学長
35	開55-140735	55	ピルキントン・ブラザーズ
36	開55-162444	54	日本板ガラス (同番号で2件)
37	公56- 36133	53	池袋法郷工業
38	開56- 37250	55	イゾ・ヴェール・サン・ゴバン

\*1) 公：特許公報 } いずれも (昭和) を省く  
 \*2) 開：公開特許公報 }

39	公56- 40090	53	日本バルカー工業
40	開56-129632	55	科学技術庁
41	開56-134534	56	ピルキントン・ブラザーズ

b) SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系

42	開47- 35324	—	昭和電工
43	公48- 42814	45	日本板ガラス
44	公49- 418	45	日本板ガラス
45	開49- 27620	47	金丸三郎
46	開49-109409	48	九州工業技術試験所
47	開50- 35434	48	日本アスベスト
48	開50- 35435	48	鐘紡
49	開50- 90719	48	日本無機材料
50	開50-117817	50	イエナ・グラス・ヴェルグ・ショットウント・ゲッセンシャフト
51	開51- 49923	49	電気化学工業
52	開52- 4519	50	富士ファイバーグラス
53	開55- 27866	53	日本板ガラス
54	開55- 47246	54	オサケユフチオ・バルテック・フィチボラグ
55	開55- 75940	53	日本プロセス・エンジニアリング
56	開56- 14450	55	オイ・パーテック・アクチェボラーグ
57	開56- 54252	54	科学技術庁
58	開56-129643	55	日東紡績

## c) その他の系

59	開49-112910	48	オーエンズ・コーニング・ファイバーグラス
60	開60- 9244	54	京大学長
61	開50- 90797	48	日本無機材料
62	開50- 12400	48	〃
63	開50- 90797	48	〃
64	開50- 90798	48	〃
65	開49-112916	48	〃
66	開51- 92395	51	ピルキントン・ブラザーズ・リミテッド
67	開50- 12336	48	〃
68	公58- 42259	48	〃
69	公50- 30170	48	日本アスベスト
70	開50- 35433	48	〃
71	開50- 35434	48	〃
72	開48- 61800	46	鐘紡
73	公48- 24411	45	鐘紡
74	公48- 42814	45	日本板ガラス
75	公49- 418	45	日本板ガラス

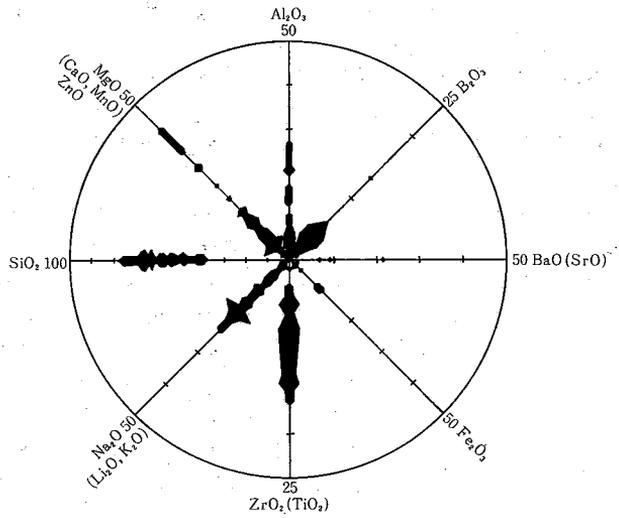


図2 特許に現れる  $\text{SiO}_2\text{-CaO-ZrO}_2$  系(ジルコニア系)ガラス繊維の組成(モル%)

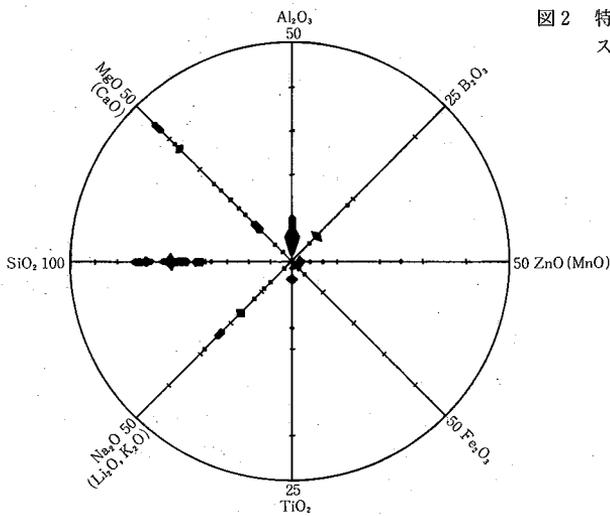


図3 特許に現れる  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  系(アルミナ系)ガラス繊維の組成(モル%)

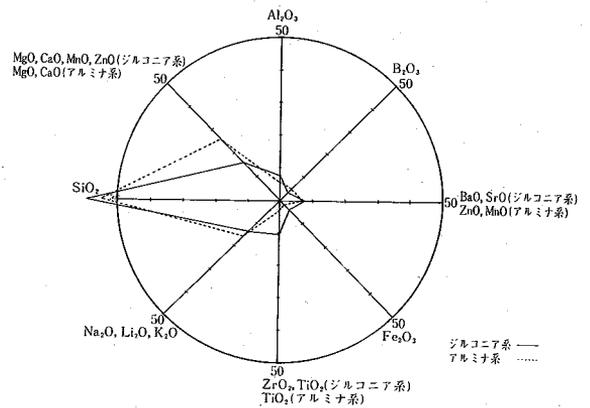


図4 特許に現れるジルコニア系とアルミナ系のガラス繊維の平均組成の比較

かり性向上の効果もあり10モル%以下の含量で用いられることがある。

1974年TBA Indust. Limit.<sup>⑧</sup>は、ソーダ珪酸塩ガラスに、全体として15wt%以内でTiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の組み合わせ添加をするとガラスの耐アルカリ性は両者の単独添加によるものより増大するとしている。

1978年の米国・オーエンスコーニング・ファイバークラス社<sup>⑨</sup>の報告によると、自社のガラス組成(ZrO<sub>2</sub>10~11wt%, TiO<sub>2</sub>5.5~8wt%添加)は、1974年のピルキントンプラザーズ社の組成<sup>⑩</sup>(ZrO<sub>2</sub>12~19wt%, TiO<sub>2</sub>0~4wt%添加)に類似しており、共に1200~1300°Cの紡糸温度をもつが、この少しの組成のずれにより液相温度は後者の1250°C付近に対し、前者は820°C以下と非常に低い。液相温度と紡糸温度の差の開いていることは、紡糸時の失透または結晶化を無視でき、非常に操業しやすくなる。その他ZrO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との組み合わせ添加の例は他に16例みられる。

#### 4.2 アルミナ系(SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系)

一方、ZrO<sub>2</sub>を用いずに、耐アルカリ性ガラスを作れないかという研究がある。これはPilkinton Brothersの特許の制約からも逃れることができる。その考え方の1つはZrO<sub>2</sub>の代わりにTiO<sub>2</sub>を用いるものであり、他は2価の酸化物およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを比較的多量に用いて耐アルカリ性の向上をはかるものである。

この系の中には、岩石<sup>⑪</sup>、スラグ(フェロマンガンスラグ、シリコンマンガンスラグ、高炉スラグ等)<sup>⑫</sup>、シラス<sup>⑬</sup>などがその主成分をSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOとすることから、それらにさらにSiO<sub>2</sub>その他を添加して成分を調整し繊維化する報告がみられる。

図3によるとSiO<sub>2</sub>含量は35~70モル%(ジルコニア系と同様)、Na<sub>2</sub>O含量は2~25モル%くらいにわたって一様に分布している(ジルコニア系では15モル%付近が多い)、MgOは2~53モル%に広がっており、ジルコニア系に比べその組成域が広い。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はだいたい10モル%以下である。なお製鉄スラグガラスにおけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含量は0.2モル%である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はジルコニア系と同じ5モル%以下が多い。なお図4にジルコニア系とアルミナ系の平均組成を同一グラフ上に示した。だいたいよく似た傾向を示すが、ジルコニア系は当然ながらZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の含有量が多く、一方アルミナ系はMgOまたはCaOの含有量が多いことが分かる。

#### 4.3 その他の系

この系としてはジルコニア系、アルミナ系以外の組成で耐アルカリ性を与えたガラス繊維や、結晶化ガラス繊維が含まれる。

前者については、1974年のオーエンス・コーニングファイバークラス社の報告<sup>⑭</sup>によると、ZrO<sub>2</sub>の代りにTiO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またはCeO<sub>2</sub>を含む耐アルカリ性ガラス

繊維が発表されている。このガラスのある種のものは800°C以下という低い液相温度を示し、熔融中のガラスの失透は無視できることが明らかにされている。1975年特許公報のSchott社<sup>⑮</sup>のZnO5~70wt%含有の無アルカリガラスは、ZnOが繊維表面に反応生成物を形成し腐食から保護されると報告されている。1980年京大化学研究所の田代らは従来のガラスと異なり、SiO<sub>2</sub>を含まずアルカリ溶液に溶解しにくいTiO<sub>2</sub>を主成分とする、きわめて優れた耐アルカリ性をもつガラスについての報告をしている<sup>⑯</sup>。TiO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の合計が44~65モル%(36~60wt%)でその中ZrO<sub>2</sub>は0~13モル%(0~15wt%)である。このガラスの優れた耐アルカリ性のメカニズムとしてアルカリ水溶液中でガラス表面にTiO<sub>2</sub>に富む層が形成され、そこへいったん溶解したBa<sup>2+</sup>イオンが吸着し、その層がアルカリイオンなどのガラス内部からの表面への拡散を阻むことが考えられている。またTiO<sub>2</sub>の一部をZrO<sub>2</sub>で置換するとガラスの侵食はさらに進みにくくなると報告されている。<sup>2)</sup>1981年やはり田代らにより<sup>⑰</sup>SrO、BaO、TiO<sub>2</sub>を多量に含み、かつ適量のSiO<sub>2</sub>を含むことにより紡糸し易い組成が報告されているがこれも同様にすぐれた耐アルカリ性を示す。

なお第2表の中で特徴的な組成をもつものについて一部言及する。

これらにはアルカリ土類金属酸化物を多量に含むとか、アルカリ金属酸化物を含まないなどの特徴をもつものがある。

アルカリ土類酸化物を多量に含むものについては<sup>⑱</sup>CaO、MgOは耐アルカリ性を付与する反面、液相温度を上昇させるのでそれに適量の添加物を加えるもの<sup>⑲</sup>特に融剤添加することなく成分調整で溶融できるものがある。

<sup>⑳</sup>には2例ほどあり<sup>㉑</sup>ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は12wt%以上で耐アルカリ性を低下させるのでSO<sub>3</sub>成分を少量加えることによりそれを押えている(0.05~0.5wt%)。液相温度は1200°C前後で紡糸性もよい(MgO3~10, CaO20~30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7~12wt%)。㉒では(MgO24~40wt%。ただし2MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が70wt%またはそれ以上)とZrO<sub>2</sub>(1~5wt%)の組み合わせ(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>)に合計量20%以下の(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>)を添加している。

<sup>㉓</sup>には<sup>㉔</sup>のアルミノ珪酸塩ガラスでアルカリ金属酸化物はもちろんB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>なしで易溶融化できるもの(1400~1470°C)があり、RO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、それぞれの間に特定の組成範囲を持つことを特徴としている。<sup>㉕</sup>は溶融フェロニッケルスラグに生石灰と珪石を融和させたもので、多量のCaO、MgOと極く少量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むが耐アルカリ性の大きい範囲が広く、溶融温度は通常のガラス繊維並みに低い。

