As₂S₃ ガラスにおける組成均質度に及ぼす 熔融条件の影響

大庭茂樹・上野精一・長谷川 泰
(科学技術庁, 無機材質研究所)

Effect of the Melting Conditions on the Uniformity of Chemical Composition in the As₂S₃ Glass

By

Shigeki Ooba, Seiichi Ueno and Yasushi Hasegawa
(National Institute for Researches in Inorganic Materials)

As₂S₃ glass rods were prepared by melting the raw materials in evacuated silica glass ampoules which had been placed horizontally in a rocking furnace, and cooled at vertical position.

The effect of the melting temperature ranging 600~900°C on the uniformity of the chemical composition of the glass rod was studied. Maximum difference of the arsenic content at the each fraction of the glass rod, ΔA_s , was employed as the evaluation of uniformity of the glass. To keep the ΔA_s value less than 0.5 wt%, melting time of 24 h was required for melting at 600°C, 6 h at 700°C, and 1 h at 800°C. While only by heating up to 900°C, the ΔA_s value went down to 0.3 wt% and less.

For the sample with poor uniformity, it was found that the arsenic contents in a lower half of glass rod (63~64 wt%) was higher than the average arsenic content (60.9 wt%).

[Received December 19, 1974]

1. 緒 言

カルコゲン化物ガラスは 1950 年代から急速に研究され始めた非酸化物ガラスで、多岐にわたる膨大な数の論文が現在までに公表され、多くの知見が得られている。しかしながら基本的事項については不明な点が多い。たとえば基本的な As-S 系ガラスを例にとっても、実験的な規模で作製されたガラス試料について、各部分における化学成分の濃度差がどの程度か、またそれらが熔融条件などどのような関係にあるかについての情報は少ない。

G.A. Nikandrova¹⁾ のミクロ的な不均一性についての研究は組成領域との関連を扱ったものであり、A. Vaško²⁾, A.R. Hilton³⁾ の報告は光学材料的見地からガラスの均質度について触れている。筆者らはカルコゲン化物ガラスに関する基礎研究の一環として、As₂S₃ ガラスの試料作製時における均質なガラス形成が少なくとも、500°C, 24 時間以上の加熱熔融を必要とすることを報告した⁴⁾。

本報告は As₂S₃ ガラス試料各部分の組成を化学分析することにより、試料作製時における熔融条件（熔融温

度と熔融時間）のガラス均質度に及ぼす影響をまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 試料作製

As₂S₃ ガラスの原料は純度がそれぞれ 99.9999% の砒素と、99.999% の硫黄を用いた。砒素は 5 mm 以下の、硫黄は 5~1 mm の小粒塊状で、ガラス化時の重量が 15 g になるよう所要重量を秤量し、内径 10 mm, 熔封時の長さが約 100 mm の透明シリカガラスアンプル内に硫黄を下部に、その上部に砒素を装入し、10⁻⁵ Torr の減圧下で熔封した。高純度砒素の粉碎、秤量、アンプルへの装入は窒素雰囲気中で行った。そしてアンプル内での原料間の再現性のある混合は極めて難しいために、混合度合の相違によるガラス均質度への影響を避けるため、アンプルに装入された砒素と硫黄の混合はあえて行わなかった。熔融は水平状態でアンブルの midpoint を中心に、上下に約 10 度、周期毎分 1 回の割合で揺動する均熱部分が約 200 mm, 長さ 500 mm の管状電気炉に上記アンブルを装着し、つぎに述べるようなスケジュールで

熔封加熱，冷却を行った。

常温から2時間で400℃まで昇温し，そのまま2時間予備加熱する。この操作は原料間の急激な反応を防ぐために行った。すなわち，直線的に急激な昇温を行うと原料間の反応で，ほぼ35 kcal/molの発熱を生じ，アンブルが破壊される恐れがある。つぎに400℃から，600℃，700℃，800℃および900℃の各温度まで2時間で昇温し，各温度でそれぞれ0，1，2，3，4，5，6，24時間加熱熔融した。これらの熔融条件，すなわち600℃～900℃の各温度と，各温度における保持時間のガラス均質度に及ぼす影響を，ガラス試料各部分の化学分析ならびに密度の測定により調べた。加熱時間が0時間の場合とは，所定温度に昇温した状態で，電気炉の揺動を止め，炉体を水平から垂直状態に固定することにより，炉内のアンブルを直立させ，直ちに冷却過程に移したことを示す。加熱時間が1時間の場合とは，所定温度で1時間保持した後，アンブルを直立させてから，冷却過程に移したことを示す。なおアンブルが水平におかれた場合と垂直に立てられた場合を比較するため，600℃と700℃でそれぞれ1時間加熱した場合の試料について，別個にアンブルを直立させないで，水平状態のままで冷却した試料を作製した。

融液から冷却する場合に As_2S_3 が結晶し難いことはW.P.A. Jonker^ら⁹⁾やS.S. Flaschen^ら⁹⁾により良く知られているが， As_2S_3 ガラスを水熱条件下で結晶化させた例⁷⁾はある。一般的な冷却条件下では As_2S_3 の結晶は生じない。このような事情から冷却は電気炉の放冷による。転移温度近くまでの冷却速度は約4℃/分である。 As_2S_3 ガラスの転移温度(180℃)付近の冷却速度は，実用酸化ガラスの徐冷にならない⁹⁾，1℃/分とした。その結果冷却固化後，アンブルから取り出した直径約10mm，長さ約60mmの As_2S_3 ガラス試料は切断，研磨加工に際し，破損を生じることにはなかった。

棒状試料は冷却時の状態で底部7mmを除いて，5mm間隔で切断し底部から上部に対して，順次No. 1～11までの番号をつけ，測定結果の表示をわかり易くした。(図-2 参照)

2.2 密度測定

作製条件による試料ガラス各部分の組成変化と密度との関係を知るため，蒸留水を用いたアルキメデス法により室温(25℃±1℃)で試料ガラスの密度測定を行った。精度は±0.003 g/cm³である。また比較のため充分な徐冷を行った砒素含有量が29.2～66.2 wt%のAs—S系ガラス7種類の密度も併せて測定し，それらの結果をまとめて図-1に示した。なおM. Tanaka^ら⁹⁾とR.L. Myuller¹⁰⁾による報告の結果も参考にした。

図-1中に示す As_2S_3 結晶の密度は水熱合成したもの⁷⁾と天然産のもの¹¹⁾について，また As_4S_6 結晶は天然産

Fig. 1. Density of As_2S_3 glass.

のもの¹¹⁾についての値である。

2.3 化学分析

切断して番号をつけた直径10mmの円板試料を更に上下面を含む3×3×5mm(重量約100mg)の大きさに切断し，硫黄と砒素の組成をつぎに述べる化学定量分析法で求めた。

試料を水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素水の混合液に溶解した後で，硫黄は硫酸バリウムとして重量分析で，砒素は砒酸銀の沈澱をつくり，銀をVolhard法で滴定によりそれぞれ求めた¹²⁾。

分析結果によるAs+Sの含量は99.9～100.3%であった。以下述べるガラス組成は砒素含有量で示した。

3. 結果と考察

それぞれの熔融条件で得られた棒状ガラス試料の各部分における組成の分布を図-2a)～d)に示した。いずれも縦軸にガラス試料位置を，横軸に砒素の重量百分率をとり，加熱温度別にa)～d)，加熱時間をパラメーターにとって示した。また各試料ガラスにおける砒素分析値の最大値と最小値の差(ΔA_s)を表-1に示した。

Table 1. Maximum difference value of arsenic constant (ΔA_s in wt%) in the As_2S_3 glass prepared by different melting conditions.

Melting temperature ℃	Holding time in h					
	0	1	2	3	6	24
600	12.2	5.7	4.2	3.7	2.4	0.5
700	7.9	3.3	2.6	1.6	0.6	0.3
800	4.4	0.5	0.2	0.1		
900	0.3	0.1				

図-3に揺動を止めた後アンブルを水平状態(僅かに傾けた状態)で冷却させて得た試料ガラスの断面図と，各位置における砒素含有量の分析値を記入して示した。図-3a)は600℃，1時間，図-3b)は700℃，1時間揺動しながら加熱した試料である。

図-3a)の点線で区切られた下層部分はアンブルより取り出した際，上部と分離した明らかに色の異なるガラ

Fig. 2. Effect of holding time on the arsenic content vs. fraction of the sample at different temperature.

Fig. 3. Sketch of the glass sample cooled at horizontal position.

ス部分であった。

これらの結果をまとめるとつぎの通りである。

1) 高純度の砒素と硫黄をシリカガラスアンプルに封入し、揺動電気炉内で一定時間加熱熔融し、原料間の反応や融液の均質化をはかった後に、融液をアンプル内で冷却固化させて得られた棒状の As_2S_3 ガラス試料各部分の組成の均質度は、熔融温度と熔融時間に顕著に影響された。実験範囲内では、加熱温度が 900°C の場合最高に良く、単に 900°C まで昇温させるだけで、砒素の各部分における差は 0.3% 以下になっていた。均質度最低は 600°C に昇温させて、すぐ冷却に移った熔融時間 0 時間の場合で、砒素の差は 12.2% であった。熔融温度が 600°C の場合でも 24 時間加熱すると各部分の砒素の差は 0.5% になる。これと同等の均質質度を得るためには、熔融温度が 700°C の場合で 6 時間、 800°C の場合 1 時間でよかった。

2) 予熱段階ともいえる 400°C 、2 時間の加熱過程から 2 時間で各々の所定温度に昇温させた場合の均質度への影響は各熔融温度における熔融時間 0 時間の場合におけ

る試料各部分の砒素の差から明瞭に示され、 600°C 、 700°C 、 800°C の順に高温になる程、均質度は良くなり、 900°C になると飛躍的に良くなる。 800°C から 900°C の間で砒素の差 (ΔA_s) は 10 分の 1 以下になり、この温度領域で As_2S_3 融液の均質性に寄与する因子 (例えば粘度) に大きな変化のあることが推定された。

3) 800°C 以下の熔融時間の比較的短い場合の試料では、下部における砒素が程度の差こそあれ、上半部より多く、その量は $63\sim 64\text{ wt}\%$ の領域であった。

図-3 に示したようにアンプルを水平状態のまま、冷却固化させた場合にも下層部分の砒素含有量は上記領域にあるので、アンプルを直立させた場合、砒素の多い部分は密度が大きく、アンプル下部に移動すると思われる。したがって熔融条件の不十分なガラス棒状試料は、冷却固化させた時の上下位置により組成差を生じた。すなわち下の部分は砒素が多い。

4. 総 括

As_2S_3 ガラス原料をシリカガラスアンプル内で熔封して、揺動電気炉内で熔融し、組成の均一化をはかる場合における熔融温度と時間の影響は著しい。 400°C で 2 時間予備熔融をした後に、2 時間で $600\sim 800^\circ\text{C}$ に昇温し、熔融することにより得られる棒状ガラス試料各部分における砒素の含有量差を 0.5% 以下にするためには、 600°C で 24 時間、 700°C で 6 時間、 800°C で 1 時間加熱熔融する必要がある。熔融が不十分の場合、棒状試料下半部の砒素含有量が $63\sim 64\%$ になる。

また 900°C に昇温するだけで組成均質度が飛躍的に良くなることから、 800°C から 900°C の間に組成均質度に及ぼす因子に大きな変化のあることが推測された。

終りに本報告で言及できなかったシリカガラスアンプルの寸法、さらには電気炉の揺動周期などの影響について研究中であることを付記する。

謝辞 本研究を実施するにあたり、研究の端緒を与えられるとともに研究遂行に適切なる助言と激励をたまわった無機材質研究所山内前所長ならびに田賀井所長に深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- 1) G.A. Nikandrova and G.M. Orlova, *J. Appl. USSR* **44**, 1897-99 (1971).
- 2) A. Vaško, "Optical Properties of Amorphous and Liquid Selenium in" W. Charles(ed.), "The physics of selenium and tellurium" Pergamon Press, Oxford (1969). p. 241-54.
- 3) A.R. Hilton, *J. Non-Crystalline Solids* **2**, 28-39 (1970).
- 4) S. Ueno, S. Ooba, and Y. Hasegawa, Tenth Intern. Congress on Glass, July 1974, Kyoto. Report No. 13, p. 74-78.
- 5) W.P.A. Jonker, *Z. anorg. Chemie* **62**, 89-107 (1909).
- 6) S.S. Flaschen et al, *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 274-78 (1960).
- 7) Y. Fujiki and Y. Hasegawa, *Mineral. J.* **7**, 542 (1975).
- 8) E.B. Shand, "Glass Engineering Handbook", 2nd ed. McGraw Hill Book Co., New York (1958). p. 106-09. See Table 4-1.
- 9) M. Tanaka and T. Minami, *J. Appl. Phys.* **4**, 939 (1965).
- 10) R.L. Myuller et al, "Investigation of the Electric Conductivity of the Arsenic-Sulfur System in the Vitrious State" in R.L. Myuller, "Solid State Chemistry", Consultant Bureau, New York (1966). p. 168-79.
- 11) C. Palache and C. Frondel (ed.), "The System of Mineralogy" 7th ed. Vol. 1 (1963) John Wiley and Sons, Inc., New York. p. 257 (As_4S_4) and p. 267 (As_4S_6).
- 12) 大庭茂樹, 上野精一, 分析化学, **21**, 1084-87 (1972). (12/19/1974 受付)

ノート・Note

Note・ノート

Heats of Immersion of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses in *n*-Butylamine-Cyclohexane Solution

By

Makoto HATTORI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの *n*-ブチルアミン-シクロヘキサン溶液への浸漬熱

服 部 信

(広島大学 工学部 応用化学科)

It is well known that some physical properties of alkali borate glasses, such as thermal expansion and viscosity, show a peculiar dependence on the content of alkali oxide. This anomaly, which is known as "boric oxide anomaly", has been explained by many authors in terms of the change of the co-ordination number of boron atom to oxygen atoms. B_2O_3 glass is considered to be mainly composed of triangular BO_3 groups which share their oxygen vertices to give a disordered three-dimensional network. When alkali oxide is added to B_2O_3 glass, some of the three-co-ordinated borons (3B), or BO_3 groups, are converted to four-co-ordinated borons (4B), or tetrahedral BO_4 groups.

In a BO_3 unit, where the trivalency of boron results from the sp^2 hybridization, one vacant p-

orbital is left on boron atom. Thus the boron atoms in BO_3 groups on the glass surface are expected to act as acid sites to electron-pair donors. In BO_4 units the oxygen atoms are bonded by tetrahedrally directed bonds which result from the sp^3 hybridization. Thus no vacant p-orbital is left on each boron atom in BO_4 groups. The purpose of the present work is to study the contribution of acid-base interaction to the heat of immersion of borate glasses in organic base.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses were prepared from Na_2CO_3 and H_3BO_3 . The organic base used was *n*-butylamine, which was of reagent grade and was purified by distillation before use. The specific surface area of glass sample was determined by BET method. Heat of immersion, H_i , was measured with a twin-