べ、730°C で最も析出粒子数の多い状態が得られることが分った。

(2) ZrO_2 が比較的微細に析出する 710°, 730°C で熱処理し、その析出量の少ない試料の DTA を 15°C/min で行くと、本系の安定相であるウィレマイトが高温で主相として直接析出した。これは、準安定 β -石英s.s. の核発生位置となる ZrO_2 結晶・ガラス界面が十分供給されず、 β -石英s.s. の核発生数が少ないまま準安定相の析出領域をこえ、高温に至り安定相が析出するためと考えられた。

(3) β -石英s.s. の析出処理中、析出量の少ない段階ではその粒子径は一定で、粒子数が増加するのが観察された。 β -石英s.s. の成長が、前処理で既に析出している ZrO_2 粒子により阻害されるため、粒子径が一定となると考えられた。したがって、 β -石英s.s. 結晶粒の微細化のためには、前処理での ZrO_2 の析出状態の制御が重要であると考えられた。 ZrO_2 析出処理の最適条件である 730°C で2日間の前処理を行い、更に 830°C で熱処理し β -石英s.s. を析出させた場合、粒子径は約 250 Å で

均一であった。また、結晶化度 40~50% 以下の時、試料は透明性を示した。更に結晶化度を増すと試料の透明性が失われたが、これは粒子の融合、成長により β -石英s.s. の粒子径が増大したためと考えられた。

(4) ガラス試料の結晶化の際、大きな変形はなく、ほぼ完全に β -石英s.s. を析出させた場合、約 6% の比容の増加が認められた。膨張係数はガラス試料で $3.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、ほぼ完全に結晶化させた試料で $1.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であり、主相析出による膨張係数の減少が認められた。これより、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスより析出する β -石英s.s. は低膨張性結晶であると考えられた。

文 献

- 1) 横石, 斎藤, 窯協, **86**, 308-16 (1978).
- 2) L. Červinka and J. Dusil, *J. Non-Crystalline Solids*, **21**, 125 (1976).
- 3) 吉本文平 “耐火物工学” 技報堂, p. 426.
- 4) G.H. Beal, B.R. Karstetter and H.L. Rittler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 181 (1967).
- 5) Z. Strnad, B. Špírková and J. Dusil, *Silikáty*, **20**, 225-40, 288(2)-88(5) (1976).

論文・Paper

高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量に対する 製造条件の影響

(高ケイ酸ガラスの製造と応用に関する研究, 第6報)

江口清久・栗田晴充*・加藤武敏**

(大阪工業技術試験所
* 塩谷硝子(株)
** 石塚硝子(株))

母体ガラスの組成、熱処理、酸処理とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係を検討するとともにケイ酸含有量を 98% 以上に高めることを目的として新しく水蒸気処理法を考案し、その処理条件を検討した。

500°~560°C の各温度とも母体ガラスの熱処理時間 (t) が増すにつれて、できた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が減少し、ケイ酸含有量と $\log t$ とは直線関係が成り立つ。そして平衡値に達する。ケイ酸含有量の平衡値は I, III-シリーズとも $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ 比が小さくなるにつれて減少する。

普通法で作った多孔性ガラスを 700°~900°C で水蒸気処理し、高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量を 99% 程度まで増大できることを見いだした。また、元の多孔性ガラスを作る時の母体ガラスの熱処理時間の短いものの方がケイ酸含有量が増大しやすい。

水蒸気処理によるケイ酸含有量の増大機構としては多孔性ガラスのケイ酸骨格中に残留している B_2O_3 と細孔を通して浸入した水蒸気とが反応して水和物となり、これが揮発すると考えた。したがって、元の多孔性ガラスを作るための熱処理時間の短いものの方が、ケイ酸骨格が発達していないので B_2O_3 が揮発しやすい。

(1979年3月15日受付)

Effect of Production Condition on Silica Content of High Silica Glass

(Studies on Production and Application of High Silica Glasses, Part 6)

Kiyohisa EGUCHI, Harumitsu KURITA, Taketoshi KATO**

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda-shi 563)
 * Shiotani Glass Co., Ltd., Osaka-shi 531
 ** Ishizuka Glass Co., Ltd., Nagoya-shi 466-91

Silica content of high silica glass produced of borosilicate glasses was investigated as functions of mother glass compositions, heat-treatment and acid treatment. Water vapour method was newly developed to raise the silica content higher than 98%.

Silica content of the obtained glass after heat treating between 500°~560°C decreases with increasing heat treatment period, t , of mother glass and reaches to some equilibrium value. Linear relation exists between silica content and $\log t$. Equilibrium silica content decreased with decreasing ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ of mother glass.

Silica content of porous glass prepared by usual method was successfully raised up to 99% by the water vapour treatment.

Porous glass prepared between 700°~900°C from mother glass heat treatment for shorter period was better to raise the silica content.

It is considered that residual B_2O_3 in silica skeleton of the porous glass reacts with water vapour penetrated through pore and vaporizes as hydride. Silica skeleton of mother glass heat treated for short period does not enough develop, then it is convenient to vaporize B_2O_3 .

[Received March 15, 1978]

Key-words : Silica content, High silica glass, Water vapour treatment

1. 緒 言

高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量は耐熱性、電気的性質などの品質に大きく関係するので、この含有率を高くする要因を明らかにする目的で、まず元のホウケイ酸ガラスの化学組成、処理条件とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係を調べた。更に、溶出に使用する酸の量とガラスの割合について検討を加えた。しかし、これらの条件をどんなに調整しても、普通の方法では 97% 以上のケイ酸含有量のものを安定に作ることは困難とされている。コーニング社では普通法で作った多孔性ガラスに再び熱処理と酸処理を施して、いわゆる 98% 高ケイ酸ガラスを作る方法を開発しているが¹⁾、著者らは高温の水蒸気処理によりケイ酸含有量を 99% 近くまで増大させる方法²⁾を考案したのでこれについても述べる。

の 1 N H_2SO_4 を用いて $98 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度で充分酸処理を施し、可溶成分を溶出させて多孔性ガラスとした。

3.2 節の実験では $98 \pm 1^\circ\text{C}$ の 1~4 N H_2SO_4 200 cc で 10~60 g のガラスを処理した。

Table 1. Composition of borosilicate glasses used.

Sample NO.	Batch composition (wt%)				$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ Mole ratio
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	
Al-3	62.50	27.28	7.22	3.0	-
I-B	62.50	27.50	10.00	-	0.41
I-D	62.50	28.25	9.25	-	0.37
I-E	62.50	29.00	8.50	-	0.33
I-F	62.50	30.00	7.50	-	0.28
III-D	70.00	22.00	8.00	-	0.41
III-G	70.00	24.00	6.00	-	0.28

2. 実験方法

2.1 ガラスの組成

用いた 7 種類のホウケイ酸ガラスの調合組成を wt% で示したのが表 1 である。これらのガラスを熔融し、直径 4.0~4.1 mm の棒に成形して、空气中に急冷した。

2.2 処理条件

ホウケイ酸ガラスの熱処理：表 2 のように実験の種類によって試料及び熱処理を変えた。

ホウケイ酸ガラスの酸処理：熱処理を施したガラス棒を長さ 40 mm に切断し、3 本 (約 3 g) ずつを 500 cc

Table 2. Heat-treatment condition of borosilicate glasses.

Experiment	Sample borosilicate glasses	Temperature of heat-treatment	Time of heat-treatment
3.1	Al-3	500, 540, 560°C	Various period
3.2	Al-3	540°C	16h
3.3	I, III-series	500°C	Various period
3.4	Al-3	540°C	5, 20, 80h
3.5	Al-3	540°C	5, 20, 80h

多孔性ガラスの水洗乾燥：充分酸処理して作った多孔性ガラスは $98 \pm 1^\circ\text{C}$ のイオン交換水で 24 時間洗浄し、デシケーター内で乾燥した。

多孔性ガラスの焼成：乾燥した多孔性ガラスを電気炉で毎分 3 l の乾燥酸素を流しながら、毎時 300°C で昇温し、試料によって $1050^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ の適当な温度で 30 分間保持して焼成した。このように、乾燥酸素を流したのは焼成中にガラス中の B_2O_3 がふん囲気中の水分と反応して H_3BO_3 となって揮発し³⁾、ケイ酸含有量が変化するのを防ぐためである。

2.3 SiO_2 含有量の分析

以上のような処理をして作製された高ケイ酸ガラスの SiO_2 含有量は蒸発乾固法⁴⁾によって分析した。

3. 実験結果

3.1 母体ホウケイ酸ガラスの熱処理温度、時間と高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係

まず、実用的な組成である Al-3 ガラスを 500°C 、 540°C 、 560°C の各温度で色々な時間熱処理した試料から高ケイ酸ガラスを作り、これらの熱処理時間とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係として図示したものがそれぞれ図 1、図 2、図 3 である。

図中に縦に線を引いて crack と書いた所より、熱処理時間が短い所では割れが生ずる。しかし、できたガラスのケイ酸含有量は高い。熱処理時間が進むにつれてケイ酸含有量は低くなる。そして、割れずに酸処理できるのはケイ酸含有量で 96% 付近である。市販されている高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が 96% 程度である⁵⁾こともこのような理由からであると考えられる。

3.2 ガラス、酸の使用割合と高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係

以上の 3.1 節の実験では少量のガラスを多量の酸によ

Fig. 1. Effect of the time of heat-treatment at 500°C of Al-3 glass on silica content.

Fig. 2. Effect of the time of heat-treatment at 540°C of Al-3 glass on silica content.

Fig. 3. Effect of the time of heat-treatment at 560°C of Al-3 glass on silica content.

って処理する理想的状態で行ったものであるが、ここではガラスの量が多くなるとどうなるかについて実験を行った。

処理ガラスの量と酸の濃度、量の関係が高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量にどのような影響を及ぼすかを図示したのが図 4 である。

100°C の $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 、200 cc でガラス 10、20、35、60 g を処理して作った高ケイ酸ガラス試料のケイ酸含有量を $\odot$ 印で示し、 $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ 、200 cc で 10、20、60 g を処理して作った高ケイ酸ガラス試料を $\triangle$ 印で示した。また、各点のわきに時間が記されているが、これは目視によって判定した酸処理終了までに要した時間である。このように酸に対してガラスの量を増していくと、できた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が減少し、酸処理に長時間を要した。また、 3N 、 4N の H_2SO_4 で 60 g のガラスを処理した場合はそれぞれ $\times$ 印、 $\square$ 印で示した。これらの濃度ではケイ酸含有量はほとんど低下していな

Fig. 4. Effect of the leaching condition on silica content. (Numbers : The leaching time at 100°C with 1 N H₂SO₄ or 2 N H₂SO₄)

い。図中 A, B 印をつけたものは 1 N H₂SO₄ で 60 g のガラスを処理した多孔性ガラスをそれぞれイオン交換水又は 1 N H₂SO₄, 1 l で 50 時間処理した後焼成したものである。この場合のように可溶成分が残ってケイ酸含有量の少ないものは水で洗浄したくらいではケイ酸含有量は増大しないが酸で洗えばケイ酸含有量が増大した。

3.3 母体ホウケイ酸ガラスの組成とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量

I-シリーズの各ガラスについて 500°C での熱処理時間とケイ酸含有量との関係を示したのが図 5 である。

各ガラスとも、熱処理時間が増すにつれて、ケイ酸含有量が減少し、平衡値に達する。また、ケイ酸含有量の平衡値は母体ホウケイ酸ガラスの Na₂O/B₂O₃ 比が大きいほど高い。

III-シリーズのガラスについて同様の実験を行いその結果を図 6 に示した。

III-シリーズにおいても I-シリーズと全く同じ傾向がある。要するに、母体ガラスの Na₂O/B₂O₃ 比が大きい

Fig. 5. Effect of the time of heat-treatment at 500°C and the composition of I-series glasses on silica content.

Fig. 6. Effect of the time of heat-treatment at 500°C and the composition of III-series glasses on silica content.

ほどケイ酸含有量の高い高ケイ酸ガラスを作りやすい。しかし、安定に高ケイ酸ガラスを作れる限界は 96% 程度であった。

3.4 コーニング法によるケイ酸含有量の増大法

高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量の増大法としては種々提案されているが、例えばコーニング社の特許では、通常の方法で作った多孔性ガラスを 750°~1050°C の温度で再熱処理後、更に再度酸で処理して、焼成すると 98% 以上のケイ酸含有量の高ケイ酸ガラスが得られることが記載されている。

Al-3 ガラスから表 2 の熱処理と酸処理を施して作った多孔性ガラスを 710°C, 880°C で 16 時間熱処理し、更に、1 N H₂SO₄ で再度処理し、焼成した。このガラスのケイ酸含有量の分析結果を表 3 に示した。

このように、適当な再熱処理、再酸処理とによってケイ酸含有量が 99% 以上になることが明らかとなった。しかも、母体ホウケイ酸ガラスの熱処理時間の短いものほどケイ酸含有量が增大することが分った。

3.5 水蒸気処理法によるケイ酸含有量の増大法

著者らは、水分の存在下でガラスの表面の B₂O₃ が H₃BO₃ となって揮発しやすくなることを発見したが⁹⁾この点に着眼して、普通の方法で作った多孔性ガラスを 700°~900°C の水蒸気中で処理し、ケイ酸骨格内に残っている B₂O₃ を水と反応させ、揮発させることにより、ケイ酸含有量を増大させる方法を考案した。

3.4 節と同様の多孔性ガラスを 710°C~880°C の各温度で 13 時間再熱処理し、同一温度で 100°C の飽和水蒸

Table 3. Examples of silica content increased by Corning process.

Heat treatment of mother glass	Heat-treatment of porous glass	Silica content of high silica glass
540°C · 80h	710°C · 16h	96.3 %
540°C · 5h	880°C · 16h	99.1 %
540°C · 80h	880°C · 16h	97.4 %

気を送りながら3時間処理し、その後、真空ポンプで吸引した後焼成する。これらのガラスのケイ酸含有量と処理温度の関係を図7に示した。この図で縦軸上の点は多孔性ガラスを普通に焼成して作った高ケイ酸ガラスで、 $\odot \times \triangle$ は元のホウケイ酸ガラスを 540°C でそれぞれ5時間、20時間、80時間熱処理したものから作った多孔性ガラスについて分析した結果である。

このように、 800°C 前後での適当な水蒸気処理によってケイ酸含有量が約2%程度増大している。この実験では水蒸気を送入する前にコーニング法にならって13時間も再加熱処理を行っているが、この水蒸気処理法においてもこの再熱処理操作が有効かどうかを調べるために多孔性ガラスを 810°C で0, 5, 10, 14, 17, 20時間それぞれ再熱処理してから3時間上記のように水蒸気処理した後、真空処理と焼成を行った。こうして作った試料のケイ酸含有量と再熱処理との関係を図8に示した。

この結果から、再熱処理時間の差異による影響はほとんどなく、水蒸気処理法では再熱処理の必要はないことが確認された。

次に、水蒸気処理時間はどのくらいが適当であるかを調べるために、多孔性ガラスを 810°C でそれぞれ1, 2, 3, 6時間水蒸気処理して真空処理及び焼成を行った。こうして作った試料のケイ酸含有量と水蒸気処理との関

Fig. 7. Effect of temperature at which porous glasses were treated with water vapour on silica content.

Fig. 8. Effect of the time of heat-treatment at 810°C of porous glass on silica content.

Fig. 9. Effect of the time of water vapour treatment at 810°C of porous glass on silica content.
●: Porous glass (Al-3 glass heated at 540°C for 5h)

係を図9に示した。

水蒸気処理としては3~6時間が適当であった。

4. 考 察

4.1 熱処理とケイ酸含有量との関係

図1, 図2, 図3の関係を各熱処理温度においてケイ酸含有量と熱処理時間の対数との関係になおしたものが図10である。

熱処理時間の対数 ($\log t$) とケイ酸含有量との間には、直線関係が成立し、時間とともにケイ酸含有量が減少する。

この図よりケイ酸含有量が95%になるために必要な熱処理時間 (t_4) を求めた。 t_4 の対数と熱処理温度の逆数とは直線関係が成立する。この関係から見掛けの活性化エネルギーを求めると 62 kcal/mol となる。この値は酸処理時の溶出速度が最大になるために必要な熱処理時間、酸処理時の試料の伸びが平衡値に達するために必要

Fig. 10. Dependence of silica content upon $\log t$ at various temperatures.

な熱処理時間などから求めた値と同じ⁶⁾で酸素の拡散のエネルギーに相当するものと思われる。このように熱処理時間が増すと分相が進み、ケイ酸骨格が発達し、その中に取り込まれた B_2O_3 , Na_2O は溶出しにくく、したがってケイ酸含有量が減少するものと推察される。

4.2 ガラスと酸の使用割合とケイ酸含有量との関係

図4のように酸に対してガラス量が増すにつれて必要な酸処理時間が増大し、製品のケイ酸含有量が減少する。1N H_2SO_4 では 200 cc に対してガラス量 20~30 g, 2N H_2SO_4 では 60 g が適当と思われる。また、酸に対してガラスの処理量が多く、ケイ酸含有量が低いものは水洗では増大しないが再酸処理すれば増大する。

4.3 母体ガラスの組成と高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量

図5、図6の各ガラスのケイ酸含有量の平衡値とこれら母体ガラスの Na_2O/B_2O_3 との関係を一括して示したものが図11である。

この図から、元のホウケイ酸ガラスの Na_2O/B_2O_3 比が増大するにつれて、得られる高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が増大することが分る。このことは次のよ

うに説明することができる。元のガラスのケイ酸含有量を一定にすれば Na_2O/B_2O_3 比を変化させても B_2O_3 と Na_2O の含有量の割合は一定である。 Na_2O/B_2O_3 比が 0.28 (I-F, III-G), 0.33 (I-E), 0.37 (I-D), 0.41 (I-B, III-D) と増大すると細孔径分布のピークが 80 Å から 25 Å と細孔径が小さい側に偏る⁷⁾。すなわち、 $Na_2O-B_2O_3$ 相の大きさが小さくなり、小さい $Na_2O-B_2O_3$ 相が数多く生ずることになる。このためケイ酸骨格に閉じ込められる B_2O_3 , Na_2O の量が少なくなり溶出する量が増大する。したがって、ケイ酸含有量が増大する。

Fig. 11. Effect of the Na_2O/B_2O_3 mole ratio of mother glass on silica content.

Table 4. Various production processes of high silica glass.

Table 5. Examples of silica content increased by water vapour treatment process.

Heat-treatment of mother glass (Al-3 glass)	Silica content of porous glass	Best condition of water vapour treatment (3h)	Silica content of the high silica glass
540°C · 5h	97.5%	810 · 820°C	99.3%
540°C · 20h	97.2%	790 · 800°C	98.0%
540°C · 80h	95.5%	770 · 780°C	97.0%

4.4 ケイ酸含有量の増大方法

表4は高ケイ酸ガラス製造法の大略を説明したものであるが、左列は普通法、中列はコーニング社のケイ酸含有量増大法、右列は著者らの水蒸気処理法である。このように、コーニング社のケイ酸含有量増大法は普通法に比べて、工程は増えるがケイ酸含有量は99.5%近くまで期待できる。著者らの水蒸気処理法は再度の熱処理、酸処理を必要とせず、工程が比較的簡単でしかも実験室には99%程度のものが得られる。

図7の実験結果の中で元のホウケイ酸ガラスの分相時間、元の多孔性ガラスのケイ酸含有量、最適水蒸気処理温度、最高ケイ酸含有量を一括して示したのが表5である。

このように、母体ガラスの分相処理時間が長いほど、多孔性ガラスのケイ酸含有量が減じ、最適水蒸気処理温度も下がったと解釈できる。また、分相処理時間が短いほど最高ケイ酸含有量が高いのは、ケイ酸骨格が未発達のために、骨格中に残留している B_2O_3 が水と反応しやすく、したがって揮発しやすいためである。

4.5 水蒸気処理によるケイ酸含有量の増大機構

図7及び表4のように多孔性ガラスの水蒸気処理によって2%も高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量が増大する。この理由は普通法で作った多孔性ガラスのケイ酸骨格内に残留している B_2O_3 が高温の水蒸気と反応して、例えば H_3BO_3 などの化合物となって揮発するためと考えられる。これはガラス表面の B_2O_3 が水と反応して H_3BO_3 などになって熱処理時に揮発するのと同様である。また、水蒸気処理温度とケイ酸含有量との間に最大値があるのは水蒸気処理の温度が高いほど B_2O_3 がよく揮発するが、一方温度が高くなると細孔が小さくなって揮発をおさえるので、これが相殺して最大値ができるものと考えられる。

5. 総 括

母体ガラスの組成、熱処理、酸処理とできた高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量との関係を検討するとともに、ケイ酸含有量を98%以上に高めることを目的として、新しく水蒸気処理法を考案し、その処理条件とケイ酸含有量との関係を調べて次の結果を得た。

(1) 500°C, 540°C, 560°Cとも熱処理時間の増大とともにケイ酸含有量は減少し、熱処理時間の対数とケイ酸含有量とは直線関係が成り立つ。

(2) 酸に対してガラスの量を増大していくと製品のケイ酸含有量は減少し、所要酸処理時間は長くなる。硫酸200ccに対して1Nでは30g, 2Nでは60g程度のガラスを処理するのが適当と考えられる。

(3) 高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量の平衡値はI, III-シリーズとも Na_2O/B_2O_3 比が小さくなるにつれて減少する。すなわち、 Na_2O/B_2O_3 比が大きい所ではケイ酸含有量の高い高ケイ酸ガラスが得られる。しかし、97%以上のものは安定して作ることはできない。

(4) 普通法で作った多孔性ガラスを700°~900°Cで水蒸気処理し、高ケイ酸ガラスのケイ酸含有量を99%程度まで増大できることを見いだした。また、元の多孔性ガラスを作る熱処理時間の短いものの方がケイ酸含有量は増大しやすい。

(5) 水蒸気処理によるケイ酸含有量の増大機構としては多孔性ガラスのケイ酸骨格中に残留している B_2O_3 と細孔を通して浸入した水蒸気とが反応して水和物となり、これが揮発すると考えた。したがって、元の多孔性ガラスを作るための熱処理時間の短いものの方がケイ酸骨格が発達していないので B_2O_3 が揮発しやすい。

文 献

- 1) トーマス, ヘルムート, エルマー, 日本特許 439151 (昭和39年)。
- 2) 江口清久, 日本特許 677900 (昭和48年2月13日)。
- 3) 江口清久, 田畑三郎, 垂水修二, 窯協, 78, 371-81 (1970). D.F. Barlow, VIth International Congress on Glass, Bruxelles, Report No. 19 (1965).
- 4) ソーダ石灰ガラスの分析法, JIS R 3101-1965. 梅村武雄, “珪酸塩工業分析”, 共立出版 (1957) p. 8-15.
- 5) パイコアガラスカタログ, コーニング社。
- 6) 江口清久, 田坂賢次, 垂水修二, 窯協, 77, 303-09 (1969). 江口清久, 植月倫夫, 垂水修二, 窯協, 87, 558-64 (1979).
- 7) 江口清久, 京都大学学位論文, 昭和47年。