高ケイ酸ガラスの組成及び含水量に対する 酸処理の効果

田中博史・矢沢哲夫・江口清久・門田正胤

(大阪工業技術試験所)

(1985年4月8日受付)

Effect of Acid Treatment on Composition and Water Content of High Silica Glass

Hiroshi TANAKA, Tetsuo YAZAWA, Kiyohisa EGUCHI and Masatane KADOTA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
(8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

[Received April 8, 1985]

Key-words : High silica glass, Porous glass, Chemical composition, OH group, Acid treatment

1. 緒 言

分相ホウケイ酸ガラスを酸処理して多孔質ガラスとし、これを焼成し細孔を消失させて得られる高ケイ酸ガラスは2~4 wt%の酸化ホウ素、0.2~0.4 wt%の酸化アルミニウムと少量の酸化ナトリウム及び水(水酸基)を含んでいる。多孔質ガラスを作る際の酸処理の時間がこれらの成分の含有量に及ぼす効果を調べるため、酸処理時間を変えて高ケイ酸ガラスを作って組成を分析した。また、酸処理時間の変化に伴う組成変化が、焼成後の高ケイ酸ガラスの含水量に与える影響を明らかにする目的で、多孔質ガラスにホウ酸、硝酸アルミニウム及び硝酸ナトリウムを含浸させた後焼成し、水酸基の赤外吸収を比較した。

2. 実 験

SiO₂ 62.5 wt%, B₂O₃ 27.3 wt%, Al₂O₃ 3.0 wt%, Na₂O 7.2 wt%の組成のガラスを直径約4 mmの棒状に成形したものを試料とした。これを540°Cで48 h熱処理して分相させた後95°Cの0.5 mol/dm³硫酸を使い、時間を変えて酸処理し、多孔質ガラスとした。酸処理時間は、中心まで溶出が終わる43 hから、960 hまで変化させた。酸の使用量はガラス1 gにつき約500 cm³である。得られた多孔質ガラス棒を大気中で1100°C前後で焼成し、細孔を消失させて高ケイ酸ガラスを作った。このガラスの酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化ナトリウム、水酸基の含有量を次のようにして求めた。

ウム、水酸基の含有量を次のようにして求めた。

B₂O₃ : アルカリ熔融後水に溶解させて中和し、マンニットを加えて中和滴定した。

Al₂O₃ : 蛍光X線分析法により決定した。試料の量が少ないため、測定には特別の注意が必要であった¹⁾。

Na₂O : フッ化水素酸で分解し、炎光分析を行った。

OH基 : 厚さ約0.4 mmに研磨し、波数3650 cm⁻¹の赤外吸収ピークの吸光係数から求めた²⁾。水酸基2個を水1分子に換算し、wt%で表した。

次に、72 h酸処理して作った多孔質ガラス棒に、表1に示す水溶液を含浸させ、乾燥後シンタリングが完了する温度付近で焼成して高ケイ酸ガラスとした。得られた高ケイ酸ガラス中の添加成分濃度も表1に示す。このガラスを厚さ約0.4 mmに研磨して水酸基の赤外吸収を測定した。

3. 結 果

図1に、酸処理時間を変えて作った多孔質ガラスを焼成して得た高ケイ酸ガラスの酸化ホウ素、酸化アルミニウム及び水の含有量を示す。各成分とも酸処理時間が長いほど含有量が低下している。酸化ナトリウム含有量は、43 h酸処理して作った試料のものは0.065 wt%であったが、それ以上酸処理が長くなると約0.01 wt%で一定であった。

図2に、標準側にガラスSを、試料側にガラスB-1

Table 1. Impregnation of porous glass and concentration of doped oxides in resulting glasses.

Glass	Impregnated solutions			Concentration of doped oxides / wt%
	Component	Concentration	Temperature	
S	Not impregnated			
B - 1	H ₃ BO ₃	Saturated	100°C	
Al - 1	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	10g/100cm ³ H ₂ O	Room temperature	Al ₂ O ₃ 0.43
Al - 2	"	40g/100cm ³ H ₂ O	"	" 0.93
Na - 1	NaNO ₃	18.7g/100cm ³ soln.	"	Na ₂ O 1.49
Na - 2	"	56.0g/100cm ³ soln.	"	" 3.75

Fig. 1. Dependence of B₂O₃, Al₂O₃, and H₂O content of high silica glass on acid treatment time.

Fig. 2. IR transmittance curve of glass B-1 measured with glass S as a standard.

Fig. 3. IR absorption curves of glass S, glass Al-1 and glass Al-2.

Fig. 4. IR absorption curves of glass S, glass Na-1 and glass Na-2.

を入れて赤外透過率を測定した結果を示す。3630 cm^{-1} 付近に水酸基による吸収²⁾⁻⁴⁾が現れており、ホウ酸の含浸により得られる高ケイ酸ガラスの水酸基濃度が増加することが分る。図3はガラス Al-1, Al-2 の水酸基による赤外吸収をガラス S と比較したもので、含浸によりガラスの水酸基濃度が減少することが分る。ガラス Na-1, Na-2 の同様な測定結果を図4に示す。ガラス S の吸収スペクトルが図3に示したものと少し異なっているのは試料作製時のばらつきによるものである。酸化ナトリウムの導入により吸収ピークの高さが減少し、低波数側のすそが広がる。しかし、積分吸収係数は、ガラス S を1としたときガラス Na-1 で 1.03, Na-2 で 1.01 と一定であった。

4. 考 察

分相ガラスの可溶性ホウ酸ナトリウム相の溶出が終わり多孔質ガラスとなったものを更に続けて酸処理すると、図1から分るように、シリカ以外の成分が減少していく。これは多孔質ガラスのシリカ骨格に少量含まれる成分が溶出するためと考えられる。960 h の酸処理で酸化ホウ素、酸化アルミニウムとも最初の約 1/2 に減少した。酸化アルミニウムの含有量が長時間の酸処理で一定値に近づく傾向を示すのに対し、酸化ホウ素の含有量が一定速度で減少を続けることが注目される。

焼成後の高ケイ酸ガラスの水の含有量も酸化アルミニウムと似た減少曲線を示しているが、この減少は酸化ホウ素や酸化アルミニウムの酸による溶出とは別の現象である。これについて、含水量が焼成前の多孔質ガラスの

比表面積にはほぼ比例することから、酸処理による比表面積の減少と関連付けて考えてきた⁵⁾。しかし、それに加えて、ガラスの組成も含水量に影響し、酸化ホウ素の添加は含水量を増加させることが明らかになった(図2)。表面の BOH 基が焼成時に SiOH 基に比べて高温まで消失しにくく、また焼成の途中で脱水縮合した後水蒸気を吸着させると SiOH 基より優先的に再生する^{5), 6)}ことから、BOH 基は焼成時に脱水しにくく、ガラスの含水量を増加させると考えられる。それゆえ、酸処理による含水量の減少には、酸化ホウ素含有量の減少も寄与していると推論される。図3から分るように、酸処理による酸化アルミニウムの減少は逆に含水量を増やす傾向がある。酸化ナトリウムを添加すると、水酸基の赤外吸収ピークは低波数側へ広がるが、積分吸収係数は変化しない(図4)。したがって、酸化ナトリウムによって水酸基の状態は影響を受けるが、水酸基の量は影響されないと考えられる。

謝 辞 ガラスの酸化ホウ素及び酸化ナトリウムを分析して頂いた大阪工業技術試験所・原 重雄技官に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 門田正胤, 大工試季報, 投稿中.
- 2) J. P. Williams et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 524-27 (1976).
- 3) H. Scholze, *Glastech. Ber.*, **32**, 142-52 (1959).
- 4) R. V. Adams, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 39-49 (1961).
- 5) 田中博史, 矢沢哲夫, 江口清久, 大工試季報, **34**, 272-80 (1983).
- 6) M. J. D. Low and N. Ramasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3077-81 (1967).