多孔質ガラスにおける含浸成分の分布と コロイド状シリカの不均一性

田中博史・矢沢哲夫・若林 肇・中道 弘・江口清久

(大阪工業技術試験所)

Distribution of Impregnated Component and Nonuniformity of Colloidal Silica in Porous Glass

Hiroshi TANAKA, Tetsuo YAZAWA, Hajimu WAKABAYASHI, Hiroshi NAKAMICHI and Kiyohisa EGUCHI

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

Porous glass prepared by acid leaching of phase separated glass contains colloidal silica, resulting in the nonuniformity in the porous glass. Porous glass rods were impregnated with aluminum nitrate solutions, and some of them were treated subsequently with ammonia to precipitate aluminum hydroxide. Then the porous glasses were sintered to form nonporous glasses. The concentration profile of aluminum in the sintered glasses was studied with reference to the nonuniformity. The aluminum concentration in the impregnated and ammonia-treated specimens was high at the surface region and decreased toward the center. This fact coincides with the distribution of porosity which is high at the surface region. The concentration difference between the as-impregnated and impregnated and ammonia-treated specimens was large at the center and decreased toward the surface, in good correlation with the distribution of the surface area which is high at the center. A narrow gap with a low aluminum concentration was observed at the center of the impregnated specimen and was ascribed to the very densely deposited colloidal silica.

[Received May 21, 1986]

Key-words : Porous glass, Colloidal silica, Nonuniformity, Porosity, Surface area, Impregnation

1. 緒 言

ナトリウムホウケイ酸ガラスを熱処理して分相させ、可溶性のホウ酸塩相を酸で溶出することによって高ケイ酸多孔質ガラスが作られる¹⁾。このとき、ホウ酸塩相に含まれていたシリカがコロイド状になって多孔構造中に析出する^{1)~5)}。このコロイド状シリカは多孔質ガラスの表面特性に著しい影響を与えるが、多孔質ガラス内における分布が一樣でないため、多孔質ガラスに不均一性をもたらす。このような不均一性としては、コロイドの析出量が試料表面から中心に向かって増加すること^{4), 6)}によるもの、酸処理中にコロイド状シリカ粒子が成長すること⁷⁾によるもの、酸溶出の最終段階で溶出された部分にコロイド状シリカの高密度な集積が生じること⁸⁾によるものが考えられるが、その全体像は解明されていない。

ところで、この多孔質ガラスに添加成分の塩を含浸させた後、乾燥、焼成すると添加成分を含む無孔質高ケイ酸ガラスが得られる。多孔質ガラス中における添加成分の濃度分布を制御し、無孔化後のガラスに適当な屈折率分布を持たせるという方法で、高ケイ酸ガラスからなるマイクロレンズ、光学繊維等を作ることができる^{9)~11)}。このとき、コロイド状シリカの状態が添加成分の濃度分布に影響するので、マイクロレンズなどの屈折率分布を

制御するためには、あらかじめ多孔質ガラス中のコロイド状シリカを除去することが必要とされる⁹⁾。他方、コロイド状シリカを含む多孔質ガラスについて、添加成分の分布を測定すれば、コロイド状シリカの分布状態を調べることができると考えられる。

本研究では、このような考えに基づいて、多孔質ガラスのコロイド状シリカに起因する不均一性を検討した。すなわち、棒状の多孔質ガラス試料に硝酸アルミニウムを含浸させたもの、それをアンモニアで処理して水酸化アルミニウムを沈殿させたもの、更にこの沈殿を硝酸で溶解したもの、などを焼成して、酸化アルミニウムを添加した無孔質ガラス棒を作り、棒の断面のアルミニウム濃度分布を調べて、コロイド状シリカに起因する多孔質ガラスの不均一性との関連を検討した。

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、540°C で 48 h 熱処理して分相させた。次いでガラス 1 g につき 500 cm³ の 500 mol/m³ 硫酸を用い、95°C で 50 h 溶出して多孔質ガラス棒とした後水洗、乾燥した。

多孔質ガラスから酸化アルミニウム添加無孔質ガラスを作製する手順を図1及び表1に示す。試料aは無含浸の対照試料である。そのほかのシリーズの試料は、表1に○印で示した処理を行い、全試料とも焼成して無孔化した。

bシリーズ及びeシリーズ試料について含浸液濃度の効果を調べた。含浸液の濃度を表2に示す。そのほかのシリーズの試料は16.2%の溶液を含浸させた。含浸は室温で24 h行った。

アンモニア処理は、含浸後表面の溶液をふき取った試料を活栓付きデシケータ内で試薬特級のアンモニア水(28%)の蒸気にさらすことにより行った。fシリーズの試料について、表3に示すように時間をえてアンモニア処理し、その効果を調べた。他のシリーズの試料のアンモニア処理時間は1 hとした。

アンモニア処理試料の一部を1000 mol/m³硝酸で処理した(gシリーズ試料)。硝酸処理時間を表4に示す。

各試料は表1に示す処理が終わった後乾燥し、

Fig. 1. Preparation process of nonporous high silica glass with Al₂O₃ addition. *Omitted in some specimens : see Table 1.

Table 1. Treatment of porous glasses.

○ : treated, — : not treated.

Series of specimens	Al(NO ₃) ₃ -impregnation	NH ₃ -treatment	HNO ₃ -treatment	Washing
a	—	—	—	—
b	○	—	—	—
c	○	—	—	○
d	○	○	—	○
e, f	○	○	—	○
g	○	○	○	○

Table 2. Concentration of impregnated Al(NO₃)₃ solutions.

Specimen	Concentration / wt%
b1, e1	9.5
b2, e2	16.2
b3, e3	25.2
b4, e4	34.9

Table 3. NH₃-treatment time of f-series specimens.

Specimen	NH ₃ -treatment time
f1	10 min
f2	20 min
f3	1 h
f4	5 h
f5	24 h

Table 4. HNO₃-treatment time of g-series specimens.

Specimen	HNO ₃ -treatment time / h
g1	1
g2	5
g3	24

1070°Cで2 h焼成して無孔化した。含浸液濃度の高いb4及びe4試料の焼成温度は1000°Cとした。得られた無孔質ガラス棒を樹脂中に埋め込み、横断面を研磨した。研磨面の直径にそったアルミニウム濃度分布をX線マイクロアナライザー(島津製作所EMX SM-7)を用いて線分析した。分析条件は加速電圧20 kV, 電流0.05 μA, 試料の送り速度500 μm/minである。

3. 結果

3.1 濃度分布に対する各種処理の効果

表1に示す処理を行った試料を乾燥、焼成する際に生じるアルミニウムの移動はわずかで、焼成後の無孔質ガラスのアルミニウム濃度分布は未焼成の多孔質ガラスのものとは一致した。

図2に、各シリーズ試料の断面のアルミニウム濃度分布を示す。アルミニウムの濃度はAlKα線の信号強度で表した(以下同じ)。未処理のa試料では、表面付近の濃度が高く、内部は平坦である。これに硝酸アルミニウムを含浸させた後乾燥、焼成したb試料では、中心に近い部分の濃度が著しく高くなるが、中心には幅の狭い低濃度部分が生じている。含浸試料を水洗すると、大部分のアルミニウムが洗い流されて、未処理のa試料に似た分布に戻る。しかし、未処理試料に比べると全体に濃度は高い(試料c)。

含浸試料をアンモニア処理し、細孔内のアルミニウムイオンを水酸化アルミニウムとして沈殿させると、濃度

Fig. 2. Concentration profiles of Al. The notations on the curves indicate the series and the numbers of the specimens. The circles show the profile of specimen d.

分布は大きく変化した。図2には、アンモニア処理後水洗して作ったeシリーズ及びfシリーズ試料のうち、同一の濃度分布曲線を示した試料e2, f3~f5の分布を示す。周辺から中心に向かってアルミニウム濃度が減少し、中心の濃度は含浸後水洗した試料cと等しくなっている。また、これらのシリーズの試料では表面層が生成し、その部分のアルミニウム濃度が著しく高くなっている。アンモニア処理後水洗しないでそのまま乾燥させて作ったd試料も、e2及びf3~f5試料と同一の濃度分布を示している。

3.2 含浸液濃度の効果

含浸液濃度がbシリーズ試料のアルミニウム濃度分布に与える効果を図3に示す。含浸液濃度が高くなると、分布曲線の形はほぼ一定に保たれたまま全体の濃度が上

Fig. 3. Effect of concentration of impregnated solution on the Al concentration profile of b-series specimens.

Fig. 4. Effect of concentration of impregnated solution on the Al concentration profile of e-series specimens.

昇する。b1試料では、中心部の低濃度部分が観察されなかったが、これは線分析した部分がわずかに中心を外れていたためであろう。図4は、eシリーズ試料の濃度分布に対する含浸液濃度の効果を示す。この場合も、分布曲線の形はほぼ一定で、含浸液濃度の増加とともに全体のアルミニウム濃度が高くなる。しかし、中心部のアルミニウム濃度は含浸液濃度が変化しても変わらない。

bシリーズ試料について中心部の最高濃度、eシリーズ試料について周辺に近い平坦部分の濃度を含浸液の濃度に対してプロットした結果を図5に示す。図から、両シリーズ試料ともアルミニウム濃度は含浸液濃度に対して直線関係にあることが分かる。含浸後水洗して作ったc試料の中心部のアルミニウム濃度を図の左端（縦軸上）に示すが、b試料の直線はこの点を通っている。

3.3 アンモニア処理時間及び硝酸処理時間の効果

含浸後時間を変えてアンモニア処理し、水洗して作ったfシリーズ試料の濃度分布を図6に示す。アンモニア処理が1h以上になると、分布曲線は処理時間には影響されず、f3~f5試料のように同一曲線になる。したがって、この曲線は飽和曲線と考えられる。アンモニア処理時間の短いf1, f2試料では、周辺部からアンモニアとの反応が進んでおり、反応が終わった部分では分布は飽和曲線と重なることが分かる。中心部はアンモニアとの反応が起っていないため、続く水洗によってアルミニウム濃度はc試料の値まで低下する。反応部分と未反応

Fig. 5. Relation between concentration of impregnated solution and Al concentration of sintered galss. Line b shows the concentration of b-series specimens near the center where the concentration is highest and line e shows the concentration of e-series specimens at the surface region where the concentration profile is flat.

部分との境界には、幅の狭い高アルミニウム域が観察される。この高アルミニウム域のピークは、10 min アンモニア処理した f1 試料では、反応部分、未反応部分に比べて著しく高いが、アンモニア処理時間が 20 min になると著しく低下している (f2)。なお、最外部の高アルミニウム層のピークの高さや形は一定していない。図 6 に示したこの部分のピークは平均的なピークを模式的に示している。

アンモニア処理の後硝酸で処理した試料のアルミニウムの分布を図 7 に示す。1 h 処理した g1 試料では、アンモニア処理の場合と同様反応部と未反応部との境界が明瞭で、その部分にやはりアルミニウム濃度の高い部分がある。しかし、硝酸処理時間が長くなるとこの境界及び高アルミニウム域は消失し、アルミニウムが拡散して溶出していくことを推測させる分布曲線が得られる。反応はアンモニア処理の場合に比べて遅く、1 h の処理ではごく表面層だけしか反応していない (g1 試

Fig. 6. Effect of NH_3 -treatment time of the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -impregnated specimens on the concentration profile of Al.

Fig. 7. Effect of HNO_3 -treatment time of the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -impregnated and NH_3 -treated specimens on the concentration profiles of Al.

料). 24 h 処理した g3 試料でもアルミニウムは完全には溶出しないことが分かる。

4. 考 察

4.1 コロイド状シリカに起因する多孔質ガラスの不均一性

分相ガラスを酸溶出する際生成するコロイド状シリカは、多孔質ガラスの比表面積、細孔分布などの特性に大きい影響を与えるが、析出状態が一樣でないため、以下に述べるような 3 種類の不均一性をもたらす。

第 1 は、コロイド状シリカの析出量の不均一性によるものである^{4), 6)}。表面付近では、溶出時に可溶相中のシリカが酸浴中に拡散しやすく、コロイドになる量が少ないのに対し、表面から遠い部分では逆にコロイドになる量が多くなる。このため、周辺から中心に向かってコロイド状シリカの析出量が増加し、細孔容積は減少すると推論される。

第 2 は、コロイド状シリカの粒子が酸処理によって成長し、それにつれて比表面積が減少する現象⁷⁾から生じる不均一性である。試料表面に近い部分は初期に溶出し、その後溶出終了まで酸に触れているので、末期に溶出される中心部に比べると酸の作用を受ける時間が長くなる。したがって、周辺部ほどコロイド粒子の成長が進み、このため表面積の不均一性が生じる。

第 3 は、多孔質ガラスの中心におけるコロイド状シリカの高密度の集積に起因する不均一性である。溶出の最終段階でコロイド状シリカの著しく高密度の集積が生じ、不均質部分を形成する⁸⁾。

4.2 アルミニウムの濃度分布と不均一性

図 8 は、図 2 に示された各試料のアルミニウム濃度分布曲線を模式化したものである。まず、硝酸アルミニウ

Fig. 8. Schematic illustration of concentration profiles of Al. A : strongly adsorbed Al, B : reversibly adsorbed Al, C : precipitated Al after NH_3 -treatment, and D : reversibly adsorbed Al.

ム含浸後、アンモニア処理と水洗を行って作った e シリーズ試料のアルミニウム分布について考える。アンモニア処理により、細孔中の含浸液に含まれるアルミニウムが水酸化アルミニウムとして細孔中に沈殿するため、この試料のアルミニウム分布は細孔容積によって決定され、細孔容積が大きい部分ほど高くなるはずである。得られたアルミニウム濃度の分布は、予測どおり、コロイド状シリカの析出が少なく、細孔容積が大きいと考えられる周辺部で高く、細孔容積が小さい中心で小さくなっている。すなわち、第 1 のタイプの不均一性による細孔容積の分布が、アルミニウム濃度の分布に反映している。

硝酸アルミニウムを含浸した後乾燥、焼成した b シリーズの試料では、中心部のアルミニウム濃度が高く、周辺部の濃度が低くなる。このアルミニウム濃度は、細孔表面に吸着したアルミニウムと、細孔内に溶液として含まれるアルミニウムとの和である。したがって、b シリーズ試料の濃度から、細孔内に溶液として含まれていたアルミニウムの量に対応する、e シリーズ試料のアルミニウム濃度を差し引いた量（図 8 の D で表されている量）が、表面に吸着していたアルミニウムの量に対応する。ところで、硝酸アルミニウムの代わりに硝酸ナトリウムを含浸させた場合にも、ナトリウムがシリーズ b の試料のアルミニウム濃度分布と同様の濃度分布を示す¹²⁾。その場合、分相ガラスを溶出して多孔質ガラスを作る際の酸処理時間が長くなるにつれて、中心の濃度が低下し、分布が平坦になる。そして、試料中心のナトリウム濃度の減少が、4.1 節で述べた酸処理による表面積の減少と一致していることから、ナトリウム吸着量は表面積によって決定されたと考えられる。アルミニウムの場合にも、吸着量が表面積によって決定されたと考えると、図 8 の D の大きさが試料内の表面積の分布を表していることになる。D に相当する濃度の分布を図 9 に示す。ここに見られる、中心が高く、周辺が低い表面積分布は、第 1 のタイプの不均一性、すなわち、中心部ほどコロイド状シリカの析出量が多いこと、及び第 2 のタイプの不均一性、すなわち、周辺部のコロイド状シリカが粒子成長を起こして比表面積が小さくなっていることが重なり合って生じたものと考えられる。

Fig. 9. Concentration profile of reversibly adsorbed Al.

b シリーズ試料の中心に見られる、幅の狭い低アルミニウム部分は、次のように第 3 のタイプの不均一性、すなわちコロイド状シリカの高密度集積で説明できる。コロイド状シリカの高密度の集積が半透膜としての性格を持ち^{13)~15)}、含浸液中のアルミニウムイオンの浸透を阻止するので、その結果中心部のアルミニウム濃度が低くなるものと考えられる。

4.3 アルミニウムの濃度分布に影響するそのほかの因子

図 2 から明らかになように、含浸処理だけを行った b シリーズ試料に比べて、更にアンモニア処理を行った e シリーズ試料の方がアルミニウム濃度が低い。このことは、過剰量に相当する部分（図 8 の D）がアンモニア処理に伴って試料外に出て行くことを示している。アンモニア処理後水洗せずに焼成した d 試料の濃度分布が e シリーズのものと同じである（図 2）ことから、過剰のアルミニウムは水洗によって除かれるのではなく、アンモニア処理時又はその後の乾燥の際に試料外に移動すると思われる。e 試料表面のアルミニウム濃度の高い層は、試料内から移動して来たアルミニウムが集積して生じたものであろう。図 6、図 7 に示されているように、アンモニア処理、あるいはそれに続く硝酸処理の際、反応が終わった領域と未反応の領域との間にアルミニウム濃度の高い部分が生じるが、これもアルミニウムの移動に関連する現象であろう。しかし、このようなアルミニウムの移動については不明点が多く、その解明には更に検討が必要であると思われる。

アンモニア処理に伴うアルミニウムの移動と、図 6 に見られる高アルミニウム部分の形成は、処理後の試料のアルミニウム濃度分布に影響する可能性がある。しかし、アンモニア処理後細孔内に沈殿した水酸化アルミニウムの量（図 8 の C）は、図 5 の直線 e から明らかになように、含浸液濃度に対し直線関係にあり、比例関係からのずれも小さい。また、図 6 から分かるように、アンモニア処理時間が長くなるにつれて高アルミニウム部分の濃度は急速に低下している。これらのことから、アンモニア処理時のアルミニウムの移動が最終的な濃度分布に与える影響はあまり大きくない。

上記のほかに、アルミニウム濃度分布について、次のような点が指摘できる。

未含浸試料 a の濃度分布で、周辺部のアルミニウムが中心より高濃度になっているのは、出発ガラスの表面部のアルミニウム濃度が高いため¹⁶⁾と考えられる。

図 8 の A、すなわち a 試料と c 試料の濃度差は、水洗によって除去できない、強く吸着したアルミニウムの存在を示している。

含浸後アンモニア処理した e シリーズの試料の濃度分布曲線は、濃度が最小になる中心点で c 試料の曲線と重

なっている (図2)。図4から分かるように、この点の濃度は含浸液の濃度を変えても変化しない。これらのことから、e シリーズ試料においてもc 試料と同量の強く吸着したアルミニウムが存在すること、これら両試料の差、すなわち図8のCで示した量が細孔内に沈殿したアルミニウムの量を表すこと、試料中心では細孔容積がごく小さく、水酸化アルミニウムの沈殿はほとんど生じないことが分かる。

5. 総 括

多孔質ガラス棒に硝酸アルミニウム水溶液を含浸させ、アンモニアで処理し、焼成してアルミニウム添加無孔質ガラスとした後、断面の直径上のアルミニウム濃度分布を求めたところ、含浸後アンモニア処理せずに作った試料では、中心の濃度が高く、周辺に向かって低下する濃度分布が生じ、含浸後アンモニア処理すると、中心部が低濃度で、周辺部に向かって増加する分布が得られることが分かった。

得られた濃度分布と、多孔質ガラス中のコロイド状シリカに起因する不均一性との関連を検討した。アンモニア処理して作った試料のアルミニウムの分布は、多孔質ガラス内の細孔容積の分布と関連づけられること、すなわち、中心部でコロイド状シリカの析出量が多く、細孔容積が小さい状態と対応することが分かった。また、含浸だけ行った試料の濃度から、アンモニア処理した試料の濃度を減じたものは、多孔質ガラス内の表面積の分布に対比し、この表面積の分布は、コロイド状シリカの析出量の分布及びコロイド状シリカの比表面積の酸処理に

よる変化から生じたものと考えることができた。含浸だけ行った試料の中心に、幅の狭い低濃度部分が観察されるが、これは多孔質ガラスを作る際の酸溶出の最終段階で生成する、コロイド状シリカの高密度の集積によるものと解釈した。

文 献

- 1) 江口清久ほか, “ガラスの事典”, 作花済夫編, 朝倉書店 (1985) p. 214-15.
- 2) S. P. Zhdanov, “The Structure of Glass”, Consultants Bureau (1958) p. 125-34.
- 3) T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier and E. J. Korda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 171-75 (1970).
- 4) T. Takamori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 434-38 (1978).
- 5) H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda and T. Einishi, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301-09 (1984).
- 6) 田中博史, 矢沢哲夫, 江口清久, 山黒隆夫, 窯協, **92**, 492-97 (1984).
- 7) 田中博史, 窯協, **85**, 587-90 (1977).
- 8) H. Tanaka, T. Yazawa and K. Eguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 384-86 (1983).
- 9) P. B. Macedo and T. A. Litovitz, U. S. Pat. 3938974 (1976).
- 10) J. H. Simmons, R. K. Mohr, D. C. Tran, P. B. Macedo and T. A. Litovitz, *Appl. Opt.*, **18**, 2732-33 (1979).
- 11) Y. Asahara, H. Sakai, S. Shingaki, S. Ohmi, S. Nakayama, K. Nakagawa and T. Izumitani, *Appl. Opt.*, **24**, 4312-15 (1985).
- 12) 田中博史, 大工試季報, **28**, 107-12 (1977).
- 13) E. V. Ballou, M. I. Leban and T. Wydeven, *Nature*, **229**, 123-24 (1971).
- 14) T. H. Elmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1051-53, 1060 (1978).
- 15) 矢沢哲夫, 田中博史, 江口清久, 山黒隆夫, 日化, **1985**, 866-70.
- 16) M. Tomozawa and T. Takamori, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 370-73 (1979).