論 文

溶出処理中の多孔質ガラスの割れ

森 本 繁 樹・J. D. Mackenzie*

(セントラル硝子(株)テクニカルセンター, 515 松阪市大口町 1510
*Department of Materials Science and Engineering, University of California
at Los Angeles, Los Angeles, CA 90024, U. S. A.)

Cracking of Porous Glass during Leaching

Shigeki MORIMOTO and J. D. MACKENZIE*

(Technical Center, Central Glass Co., Ltd., 1510, Ooguchi-cho, Matsusaka-shi, Mie 515
*Department of Materials Science and Engineering, University of California at Los Angeles,
Los Angeles, CA 90024, U. S. A.)

Factors affecting cracking of porous glasses during leaching have been confirmed experimentally for two different composition glasses under leaching condition in which only leached or unleached layer shows cracking. When a glass exhibits swelling during leaching, cracks are developed in the unleached layer due to the generation of tensile stress in it. In contrast, when a glass shows shrinkage, the tensile stress generated in leached layer leads to cracking of this layer. To reduce this tensile stress, it is assumed to be very important that Na₂O in the SiO₂-rich phase is not be extracted and that SiO₂-gels in pores are removed. Experimental results showed that H₂O-leaching satisfies these requirements even for glasses which showed cracking due to swelling or shrinkage during typical acid leaching. In fact, a large amount of SiO₂-gels did not stay in pores and Na₂O was not extracted by H₂O leaching. It was noticed, however, that in further leaching with acid solution sometimes cracks developed in leached layer, depending on the glass compositions and heating conditions.

[Received February 28, 1990; Accepted May 24, 1990]

Key-words : Porous glass, Acid leaching, Cracking, Leached layer, Unleached layer, Stress

1. 緒 言

多孔質ガラスは、通常、分相したアルカリホウケイ酸ガラスを酸溶出することによって得られる¹⁾。しかしながら、基礎ガラス組成、熱処理条件あるいは酸溶出条件によっては、ガラスは溶出過程でしばしば伸縮を示し²⁾、その結果生じるひずみが多孔質ガラスの割れの原因となっている。

従来より、多孔質ガラスの割れの原因及びそれを防ぐ方法については、種々検討されている^{3)~6)}。Corning社の Hood ら³⁾は、割れの生じない最適組成域を見だし、この組成域内では伸縮が生じず、したがって割れも発生しないと報告している。また、適当量の Al₂O₃ は、割れを防ぐのに効果的であるとしている。最近、江口ら²⁾は、酸溶出中のガラスの伸縮を直接測定し、ガラス組成と伸縮の関係を明らかにした。それによれば、酸溶出時の伸縮を決定するのは、熱処理条件はもちろんであるが、ガラス中の Na₂O/Na₂O+B₂O₃ 比であり、この比が 0.167~0.286 の領域では、ほぼ一定の膨張量を示すが、比が 0.286 を越えると急激に収縮に転じ、極めて割れやすくなるとしている。更に、約 3.5 wt% の Al₂O₃ を導入することにより、ガラスは伸縮を示さなくなり、割れなく

なると報告している。

一方、Volf³⁾ 及び Takamori ら⁴⁾は、このような伸縮の生じる原因を検討し、膨張は多孔質ガラスの細孔中に残留している SiO₂ ゲルの水和によって生じ、残留 SiO₂ ゲルの量によって膨張量が変化することを報告している。また、収縮については、Drexhage ら^{5), 6)}は、SiO₂ リッチ相中から Na₂O が抽出されることにより収縮が生じ、江口⁷⁾も、Na₂O/Na₂O+B₂O₃ 比が 0.286 以上で急激に収縮に転じるのは、この組成域で SiO₂ リッチ相中に多量の Na₂O が含まれるようになり、この Na₂O が抽出されるためであろうと結論している。

以上の文献に示された実験結果から、著者らは溶出時の割れについて次のような仮説を得た。すなわち、SiO₂ リッチ相からの Na₂O の抽出がなく、かつ SiO₂ ゲルが残留しないように溶出することによって、割れのない多孔質ガラスが得られると考えた。本実験では、典型的な酸溶出では割れが発生するようなガラス組成と熱処理条件を選び、これらに割れが発生しない溶出条件を検討し、上記の仮説が成立することを証明し、更に、従来提出されている伸縮の原因を検証することを目的とした。

No.1 Glass

No.2 Glass

Fig. 1. Cracking of porous glasses during acid leaching.
No.1 glass; Cracks in unleached layer.
No.2 glass; Cracks in leached layer.

Table 1. Analyzed glass compositions (wt %) studied.

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	N*
1	45.1	1.64	43.6	9.61	0.182
2	44.2	3.21	43.3	9.38	0.162

$$N^* = (Na_2O - Al_2O_3) / (Na_2O - Al_2O_3 + B_2O_3)$$

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の調製

使用したガラスの分析組成を表1に示す。これらのガラスは、B₂O₃及びNa₂O量が一定でSiO₂の一部をそれぞれ1及び2 mol %のAl₂O₃で置換したものであり、熱水による溶出が可能である⁸⁾。

100 gのガラスに相当する原料混合物を50 ccの白金るつばに入れ、電気炉中で1250°Cで3時間熔融し、鉄板上に流し出した。これより小片を切り出し、いずれのガラスも520°Cで24時間熱処理して分相させた。炉から取り出して空气中で放冷した後、約0.3×2×3 cmの大きさに仕上げ、溶出実験に供した。

2.2 溶出実験

3種類の溶出条件を以下に示す。なお、(c)条件は、熱水溶出後更に酸溶出するものである。

(a) 0.25 N-H₂SO₄, Acid (cc)/Glass (g) = 200, 95°C-24 h.

(b) H₂O, H₂O (cc)/Glass (g) = 200, 95°C-24 h.

(c) H₂O, H₂O (cc)/Glass (g) = 200, 95°C-24 h followed by 2 N-H₂SO₄, Acid (cc)/Glass (g) = 40, 95°C-24 h.

各条件下で溶出中あるいは溶出後の試料の外観を観察した。完全に溶出終了後、純水で十分洗浄し、約120°Cで一晩乾燥した。その後、特性測定と組成分析を行った。

2.3 表面積、細孔容積測定

調製した多孔質ガラスの表面積 S (m²/g) はN₂吸着

Fig. 2. Schematic representation of cracking of porous glasses under various leaching conditions.

によるBET一点法で測定した。また細孔容積 V_p (cc/g) は水中に浸漬した試料の乾燥前後の重量を測定することによって求めた。

3. 結果

3.1 割れの発生

No.1およびNo.2ガラスの(a)条件における溶出過程の外観を図1に、また、3種類の条件下での溶出状態を模式的に図2に示す。(a)条件で溶出した場合、No.1ガラスでは溶出の後期に未溶出層に、No.2ガラスでは溶出のごく初期から溶出層に割れが生じた。ところが、(b)条件の熱水溶出では、両ガラスとも割れは生じなかった。熱水溶出後、再び(c)条件の酸溶出を行うと、No.1ガラスでは(b)条件と同様に割れは生

Table 2. Properties and chemical compositions(wt%) of porous glasses.

Glass No.	Leaching condition	Vp (cc/g)	S (m ² /g)	Chemical compositions(wt%)			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O
1	a	0.634	290	95.1	0.20	4.53	0.14
	b	0.505	210	88.9	3.52	4.66	2.90
	c	0.694	200	96.3	0.28	3.39	0.04
2	a	0.674	334	95.6	0.22	4.12	0.06
	b	0.566	226	86.3	6.76	2.25	4.68
	c	0.727	206	97.9	0.17	1.80	0.07

じないが、No.2ガラスでは、再び溶出がはじまったかのような溶出境界線が現れ、溶出層に割れが生じた。

3.2 多孔質ガラスの特性と組成

得られた多孔質ガラスの表面積、細孔容積及び分析組成を表2に示す。これより、表面積、細孔容積については、溶出条件が同じであれば、両ガラス間に大きな差はない。(b)条件の熱水溶出の場合、(a)条件の溶出に比較して、細孔容積が約0.1 cc/g、表面積が約100 m²/g 小さい。熱水溶出後、再び(c)条件の酸溶出を行うと、(a)条件の場合より、表面積が約110 m²/g 小さく、細孔容積は約0.05 cc/g 大きい。また、熱水溶出の場合と比較すると、表面積の差は小さいが、細孔容積は約0.15~0.20 cc/g 大きい。

一方、溶出後の各試料の組成は、溶出条件によって異なり、特に熱水溶出したものには、Al₂O₃とNa₂Oが多量に残留していた。No.1ガラスでは、B₂O₃の方がNa₂Oより多く残っているのに対し、No.2ガラスではその逆である。しかし、熱水溶出後再び酸溶出すると、残留していたAl₂O₃とNa₂Oはほとんど溶出された。

4. 考 察

4.1 割れとひずみについて

酸溶出を行った試料に観察された2種類の典型的な割れについて、試料の伸縮に伴うひずみ発生観点から考察する。ガラス試料が基本的に引っ張り応力に弱く、更に多孔質ガラス層(溶出層)が元のガラス層(未溶出層)より弱いことから、割れが発生した層には引っ張り応力が働いていたものと考えられる。このような引っ張り応力が働くのは、溶出時にガラス試料が伸縮するためであり²⁾、溶出されていないガラス層は伸縮しないと考えるとよいから、結局、溶出層(多孔質ガラス層)が膨張あるいは収縮していることになる。この様子を模式的に図3に示す。

本実験での酸溶出では、No.1ガラスの場合、図3(A)のように溶出層が膨張して未溶出層に引っ張り応力が発生し、No.2ガラスの場合、図3(B)のように溶出層が収縮して溶出層に引っ張り応力が発生したと考えられる。特に、溶出層は強度が小さく、小さな引っ張り応力

Fig. 3. Schematic representation of stress built-up and cracking of porous glasses during leaching. Large arrow; Swelling or shrinkage. Small arrow; Compressive or tensile stress.

が発生しても割れやすいために、溶出のごく初期に溶出層に割れが生じる可能性が高い。一方、未溶出層に引っ張り応力が生じる場合には、応力の程度にもよるが前記のものほど簡単には割れず、また、割れる場合も溶出の後期におこるものと考えられる。

4.2 伸縮の原因について

既に提出されている伸縮の原因となる因子^{3)~7)}は、分相後の2相の組成に深く関係しており、ここでは、溶出時の試料の伸縮とガラス組成との関係について考える。

一般に、SiO₂-B₂O₃-Na₂O系ガラスにAl₂O₃を導入すると、分相温度が低下し分相領域が狭くなることが知られている⁹⁾。このことは、SiO₂リッチ相がより多くのNa₂OやB₂O₃を含むようになり、一方、Na₂O-B₂O₃リッチ相もより多くのSiO₂を含むようになることを意味している。Al₂O₃の導入量が増せば、この傾向も増す。このようなガラスを酸溶出した場合、細孔中のSiO₂ゲルの残留量が増して水和による膨張量が大きくなるが⁴⁾、SiO₂リッチ相からのNa₂Oの抽出による収縮量も増加し、全体として、Al₂O₃を含まないものより膨張量は小さくなる²⁾。

本研究において、2種類のガラスを酸溶出すると、No.1ガラスは膨張し、No.2ガラスは収縮することが、割れの発生状態から明らかである。このことは、No.1ガラスにおいてSiO₂ゲルの水和という因子が支配的であり、No.2ガラスではSiO₂リッチ相からのNa₂Oの抽出という因子が支配的であったことを示すものである。ところが、熱水溶出するといずれのガラスも割れが生じなかった。熱水溶出後の試料と酸溶出後のそれを比較すると、前者の表面積と細孔容積は後者より小さい。これは、細孔中に残留しているSiO₂ゲルが少ないことを示していると考えられる。また、熱水溶出後の試料には相当量のNa₂Oが残留し(表2)、特にNo.2ガラスには約4.7%ものNa₂Oが残留していた。このことはSiO₂リッチ相からのNa₂Oの抽出量が少なかったことを示している。したがって、熱水溶出では膨張の原因となるSiO₂ゲルの残留量が少なく、SiO₂リッチ相からのNa₂Oの抽出量も少ないために割れなかったのであり、当初の仮定が正しいと判断できる。

さて、熱水溶出すれば伸縮に寄与する因子が相当抑制され、いずれのガラスにも割れが生じなかったが、これらのガラスを再び酸溶出すると、No.1 ガラスは割れが生じなかったが、No.2 ガラスでは再び溶出層に割れが観察された。これは、No.2 ガラスでは、収縮因子が先の熱水溶出で完全に除去されていないためである。すなわち、No.2 ガラスは熱水溶出後に残留する Na_2O 量が多く、これが、酸溶出によって抽出されるとき、溶出層の収縮がおこるためと考えられる。事実、表2に示すように、多量の Na_2O がこの段階で抽出されている。

5. 結 論

多孔質ガラスの溶出中の割れに関して、酸処理過程で未溶出層のみあるいは溶出層のみに割れが発生するようなガラス組成、熱処理条件及び溶出条件を選び、割れの原因となる因子を検証した。

酸処理中の割れは、試料が伸縮する際、溶出層と未溶出層の境界にひずみが発生し、引っ張り応力がいずれかの層に働くためと考えられた。このような引っ張り応力を減少あるいは消失させるためには、 SiO_2 リッチ相からの Na_2O の抽出がなく、かつ細孔中に SiO_2 ゲルが残留しないように溶出することが重要であり、熱水溶出は

このような条件を満たすことが明らかになった。しかし、熱水溶出により収縮の原因となる SiO_2 リッチ相中の Na_2O が抽出されていないガラスでは、引き続き酸溶出すると Na_2O が溶出し、溶出層に再び割れが生じることが分かった。

謝 辞 本研究は、一部、Grant No. AFOSR-80-0059 of the U. S. Air Force の援助で行われた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. P. Hood and M. E. Nordberg, U. S. Patents 2,215,039 (1940).
- 2) 江口清久, 植月倫夫, 垂水修二, 窯協, **87**, 558-64 (1979).
- 3) M. B. Volf, "Technical Glasses", Pitman & Sons Ltd., London (1961) pp. 176-209.
- 4) T. Takamori and M. Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C 127-28 (1982).
- 5) M. G. Drexhage and P. K. Gupta, *ibid.*, **63**, 196-201 (1980).
- 6) G. W. Scherer and M. G. Drexhage, *ibid.*, **68**, 419-26 (1985).
- 7) 江口清久, 大阪工業技術試験所報告, No. 355 (1980) pp. 25-26.
- 8) J. J. Hammel and T. Allersma, U. S. Patents 3,843,341 (1974).
- 9) K. Nakagawa and T. Izumitani, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 85-90 (1972).