

かった。この表面粗さの効果は上記温度範囲すべてにわたり同じように認められた。一方、1200°C以上でかなりの物質移動が期待されるアルミナでは、この温度あたりから表面粗さの効果が減少し、1400°Cではほぼなくなっていた。1500°Cでは破壊様式もそれ以下のぜい性的なものと異なり塑性を示し、粒界破壊となって、表面粗さの違いによる曲げ強度の差は認められなかった。

ぜい性破壊をする温度範囲について破壊力学的に求めたき裂の大きさと表面粗さ測定での最大高さを比較すると、平滑黒鉛試料では破壊が最大粒径の粒から生じており、表面粗さはこの大きさに比べて無視できよう。更に粗試料では表面粗さが最大粒径に比べて無視できず、表面加工によって入れられたき裂から破壊が生じたと考えたと計算と実測値とが一致した。一方平滑アルミナ試料では、最大粒よりも大きなものが破壊源となっており、SEM写真からこれは粒の集合体であろうと推定された。破壊力学的に求めたき裂の大きさは表面粗さよりも数倍大きいことが分った。

謝 辞 本研究の一部は昭和52年4月、日本原子力学会において口頭発表した。また本研究を遂行するにあたり、試料の調製に御助力いただいた日本化学陶業(株)並びに種々有益な討論をしてくださった東京工業大学工学部機械物理工学科助教、小林英男氏に厚く感謝いたします。

文 献

1) R.W. Rice, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 536-41 (1973).

- 2) R.E. Tressler, R.A. Langenisiepen and R.C. Bradt, *ibid.*, **57**, 226-27 (1974).
- 3) R.W. Rice, *ibid.*, **58**, 154 (1975).
- 4) R.E. Tressler and R.C. Bradt, *ibid.*, **58**, 155 (1975).
- 5) D.C. Cranmer, R.E. Tressler and R.C. Bradt, *ibid.*, **60**, 230-32 (1977).
- 6) D.J. Godfrey, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No. 25, 325-37 (1975).
- 7) 米屋勝利, 学振 124 委第 98 回会議資料, 1-9 (1977).
- 8) R.W. Rice, "Ceramics for High Performance Applications", ed. by J.J. Burke, A.E. Gorum and R.N. Katz, Brook Hill Pub. Co. (1974) p. 287-343.
- 9) A.H. Heuer and J.P. Roberts, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No. 6, 17-27 (1966).
- 10) L.M. Davies, *ibid.*, 29-35 (1966).
- 11) N.A. Weil, S.A. Bortz and R.F. Firestone, "Structure and Properties of Engineering Materials", Materials Science Research Vol. 1, ed. by H.H. Stadelmaier and W.W. Austin, Plenum Press, New York (1963) p. 291-313.
- 12) R.W. Rice, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No. 20, 329-63 (1972).
- 13) 野田稲吉, 稲垣道夫, 炭素, No. 29, 22-27 (1961).
- 14) H.E. Martens, L.D. Jaffe and J.O. Jepson, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **56**, 721-30 (1959).
- 15) F.W. Smith, A.F. Emery and A.S. Kobayashi, *J. Appl. Mech.*, **34**, 953-59 (1967).
- 16) J.J. Petrovic, L.A. Jacobson, P.K. Talty and A.K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 113-16 (1975).
- 17) 桑山則彦, 齒科理工学雑誌, **4**, 145-49 (1963).
- 18) 加瀬 薫, セラミックス, **8**, 833-42 (1973).

論文・Paper

シリコンテトラエトキシドからのシリカガラス 繊維及び透明シリカガラスの調製

神谷 寛一・作花 済夫・水谷 通利

(三重大学 工学部 工業化学科)

シリコンテトラエトキシド $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を種々の条件で加水分解し、溶液のえい糸性を調べ、シリカガラス繊維を得ること及びゲルを 1000°C まで加熱しシリカガラスを調製する可能性について検討した。

エチルアルコールを溶媒として $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ に H_2O 及び HCl をモル比で $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が 1~29, $[\text{HCl}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が 0.003~0.3 となるように加え、80°C に加熱して均質な混合溶液を調製した。溶液を 30°C に保って $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解、縮合を進行させ、得られたゲルを 1000°C まで加熱してシリカガラスとした。

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が 2 以下となるようにして調製した溶液は加水分解途上でゲル化直前に著しいえい糸性を示し、繊維を紡糸することができた。紡糸した繊維を加熱しシリカガラス繊維を得た。

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ が 15~29 の混合溶液の加水分解の結果得られるゲルからは適当な加熱ス

ケジュールで 1000°C まで加熱することによって 0.8mm×7mm×7mm の大きさで 2.20 g/cm³ の密度をもつ透明なシリカガラス片が得られた。
(1978 年 5 月 1 日受付)

Preparation of Silica Glass Fibers and Transparent Silica Glass from Silicon Tetraethoxide

Kan-ichi KAMIYA, Sumio SAKKA and Michitoshi MIZUTANI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu-shi 514)

Possibility of preparing silica glass fibers and pieces by hydrolyzing silicon tetraethoxide $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and heating at temperatures not higher than 1000°C has been examined. Mixtures of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, H_2O , HCl and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ with varying $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ratio from 1 to 29, $[\text{HCl}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ratio from 0.003 to 0.3 were digested into homogeneous solutions by heating at 80°C, hydrolyzed and polymerized to gel by keeping at 30°C, and converted to silica glass by heating up to 1000°C. The mixtures with the $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ratios less than about 2 exhibited a marked spinnability just before gelling in the course of hydrolysis, which made fiber drawing from the solution possible. The drawn fibers were converted to silica glass fibers by the subsequent heating. On the other hand, the mixtures with the larger $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ratios of 15~29 gave a piece of transparent silica glass of the size 0.8 mm×7 mm×7 mm, for example, with the density of 2.20 g/cm³ when, after gelling, they were heated up to 1000°C with the appropriate heating schedule.

[Received May 1, 1978]

1. 緒 言

Dislich¹⁾は金属アルコキシドを加水分解し、得られるゲルを加熱することによって 550°~650°C 付近の比較的低い温度でホウケイ酸塩ガラスを製造したが、それ以来溶融法を用いることなくアルコキシドの加水分解と低温での加熱によって酸化物ガラスを調製する試みが多くなされている^{2)~7)}。著者らは、先に Si, Ti, Al 及び Zr のアルコキシドを原料として $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系ガラスを調製した^{2)~4)}。またアルコキシド溶液の加水分解の途上で溶液にえい糸性が発現することを利用して繊維を紡糸し、それを加熱することによって上記各系のガラス繊維を得た^{8)~10)}。

従来、アルコキシドから製造されるガラスは、粉末又は小粒状、フィルム状あるいは繊維状のものに限られており、大型のガラスを製造するにはホットプレス法を用いる必要があると考えられていたが、近年、特別な操作を用いることなく加水分解によってできるゲルを単に加熱するだけで比較的大型(数 cm に達する)の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及び $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスが得られている¹¹⁾。

ケイ酸塩ガラスの基本組成である SiO_2 ガラスについては、シリコンテトラエトキシドの加水分解によって得られる粉末状 SiO_2 を冷間プレスした後、焼結して大型の透明なガラスとする方法¹²⁾は報告されているが、加水分解の結果得られるゲルを単に加熱するだけで大型の透明シリカガラスを製造した例はない。またこのアルコキシドを原料としてシリカガラス繊維を得た例もない。

シリコンテトラエトキシドの加水分解過程の詳細は報告されていないが、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ の場合と同様、金属と結合している OR 基のすべてが水と同等に作用することはないと考えられる。すなわち、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ は加水分解と縮合によって完全に酸化物に変換されるのに必要な量より水の量が少ないと、2 個の OR 基だけが加水分解を受け、その結果 $-\text{Ti}(\text{OR})_2\text{-O-Ti}(\text{OR})_2\text{-O-}$ のような直鎖状高分子が生成し、また水の量がそれより多いと 3 次元高分子が生成することが報告されている^{13)~15)}。これと同様にシリコンテトラエトキシドも加える水の量によって繊維を紡糸するのに有利な直鎖状高分子にもまた大型シリカガラスを得るのに有利と考えられる 3 次元高分子にもなると期待される。

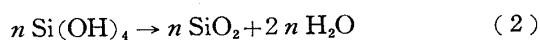
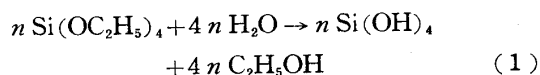
本実験はシリコンテトラエトキシドを原料とし、シリカガラス繊維あるいは一体もののシリカガラスを製造するための加水分解条件についての基礎的指針を得ることを目的として行った。そのため原料に対しモル比でおおよそ 1~29 倍の種々の量の水及び触媒として 0.003~0.3 倍の種々の量の HCl を加えて加水分解し、加水分解途上の溶液のえい糸性を調べた。また得られたゲルを種々の方法で乾燥し、1000°C まで加熱した。その結果、加えた水の量が原料に対しモル比で 2 倍以下のときには、加水分解の途上で溶液にえい糸性が見られ、紡糸した繊維を 1000°C まで加熱することによってシリカガラス繊維を作ることができ、15~29 倍の水を加えて加水分解したとき得られる寒天状ゲルを 1000°C まで加熱することにより厚さ 0.8 mm, 大きさ約 1 cm 角の透明シ

リカガラスを作ることができたので詳細を報告する。

2. 実験

2.1 シリコンテトラエトキシドの加水分解

原料には和光純薬製シリコンテトラエトキシドを用いた。加える水の量が原料に対しモル比で2倍以下であれば、エチルアルコールを溶媒として用いることにより、室温付近で互いに混じり合い均質な溶液となった。原料に対しモル比で2倍の水の量は次の(1)及び(2)式で示されるように、シリコンテトラエトキシドが加水分解、脱水縮合を繰り返し完全に SiO_2 となるのに必要な量にあたる。



この混合溶液は室内に数ヶ月放置しても、状態に全く変化が見られず、触媒として塩酸を添加しないと加水分解は進行しなかった。しかし、水の量がモル比で2倍以上となると、エチルアルコールを溶媒としても室温では混じり合わず、80°C に加熱し、塩酸を加えて初めて均質な溶液となった。

したがって、本実験ではすべて次のようにして、シリコンテトラエトキシド、水、塩酸及びアルコールからなる混合溶液をつくった。すなわち、原料 26 g とエチルアルコール 25~30 ml を還流冷却器及びかくはん棒をつけた四つ口フラスコに入れ、80°C に加熱した。そして表 1 に示すように、原料に対してモル比で水 (H_2O) が 1~29 倍、HCl が 0.003~0.3 倍となるように水及び塩酸(水と HCl から成る)を加え、5 分間かくはんした(以下水及び HCl の量はシリコンテトラエトキシドに対

Table 1. Amounts of water, HCl and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ added to 26 gram $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ for hydrolysis.

No.	Amounts of water*	Amounts of HCl*	Amounts of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)
1	1.0	0.0028	25
2	1.0	0.030	25
3	2.0	0.029	25
4	2.0	0.30	25
5	4.0	0.028	25
6	4.0	0.013	25
7	4.0	0.30	25
8	6.0	0.003	25
9	6.0	0.30	25
10	10.0	0.003	25
11	10.0	0.030	30
12	15.0	0.030	30
13	23.9	0.032	30
14	28.8	0.031	30
15	28.7	0.31	30

* Amounts of water and HCl are represented by their molar ratio to silicon tetraethoxide $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

するモル比で表す)。

混合溶液をポリプロピレン製ビーカーに移し容器をアルミはく(箔)でおおい、30°C の恒温槽中に放置して、加水分解を行わせた。加水分解が進行するに伴って脱水縮合が起こり溶液はゲル化した。使用するビーカーの大きさは溶液がゲル化した後の厚さが 1 cm 以上となるように選んだ。混合溶液を大気にさらして放置した場合と、密栓をして放置した場合とでゲル化までに要する時間を比較したが、特に大きな差は見られなかった。放置中特に溶液を入れたビーカーに密栓することはしなかった。また、ゲル化に要する日数が 1~6 日で短いことを考慮すると加えた水の量が少ない場合 (No. 1~No. 4) でも大気中から吸収するであろう水の量はあらかじめ加えた水の量に対して、ほとんど無視できるはずであり、やはり密栓をする必要はないと思われた。

表 1 中、No. 13 については他の溶液と同様ゲル化した後の厚さが 1 cm 以上になるようにした場合の実験のほか約 1 mm となるようにビーカー中の溶液の量を調整して放置する実験も行った。

2.2 繊維の紡糸

30°C で放置した溶液についてゲル化し固化するまでの種々の時点で、直径 6 mm のガラス棒を浸漬し、それを手で迅速に引き上げる方法でえい糸性の有無を調べた。えい糸性を示す溶液からは繊維を紡糸した。

2.3 ゲルの乾燥及び加熱

溶液を放置して得られたゲルを出発物質とし、大きくかつ透明なリカガラスを得るための乾燥及び加熱条件を検討した。ゲル中に含まれる水及びエチルアルコールの大部分は 150~200°C で放出されたが、これに伴ってゲル中にき裂が入り、小片状に割れることが多かった。この点を考慮して 200°C まで 20°C/day のゆっくりした速度で昇温し、またその後 150°C において減圧下で 10 日間加熱することによって水及びアルコールの放出を更に促進させた。ただし、ここまでの操作を次の 1000°C までの加熱と区別するため以下乾燥と呼ぶ。この乾燥の条件の影響を調べるため、以下、大気中で 200°C まで加熱して乾燥する方法を方法 1 とし、大気中で加熱乾燥した後減圧下で再び加熱して乾燥する方法を方法 2 とする。

200°C まで乾燥したゲルを大気中で 1000°C まで加熱した。加熱速度は 250°C/h, 200°C/day, 及び 100°C/day の 3 種とした。ただし、加熱速度を 200°C/day 及び 100°C/day とした場合には 200°C から 20°C/h 又は 10°C/h で 200°C 又は 100°C だけ昇温し、一夜その温度に保ち翌日再び 20°C/h 又は 10°C/h で 200°C 又は 100°C 昇温する方法で 1000°C まで加熱した。

2.4 赤外吸収, X 線回折, 密度の測定

ゲルを加熱したのち赤外吸収の測定及び X 線回折を行

った。赤外吸収スペクトルは日本分光工業製 IR-G 型赤外分光計を用い、KBr 錠剤法によって $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した。X 線回折は $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて 2θ が $3^\circ\sim 35^\circ$ の範囲の回折図形を測定し、空気による散乱を図上でさしひいた後、特に $2\theta=5^\circ$ 以下の小角における散乱の大きさを定性的に比較した。加熱物の密度は比重びんを用い、水を置換液として 27°C で測定した。

3. 実験結果

3.1 シリカガラス繊維の調製

表 2 に溶液のえい糸性の有無と、ゲル化までに要した日数を示す。表 2 から分るように、加えた水の量がシリコンテトラエトキシドに対して 2 倍以下（モル比、以下

Table 2. Possibility of fiber drawing for the mixed solutions of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-HCl-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 30°C .

No.	Fiber drawing	Time required for gelation (day)
1	possible	6
2	possible	6
3	possible	4
4	possible	3
5	difficult	6
6	difficult	5
7	difficult	1
8	impossible	3
9	impossible	1
10	impossible	5
11	impossible	2
12	impossible	5
13	impossible	6
14	impossible	5
15	impossible	4

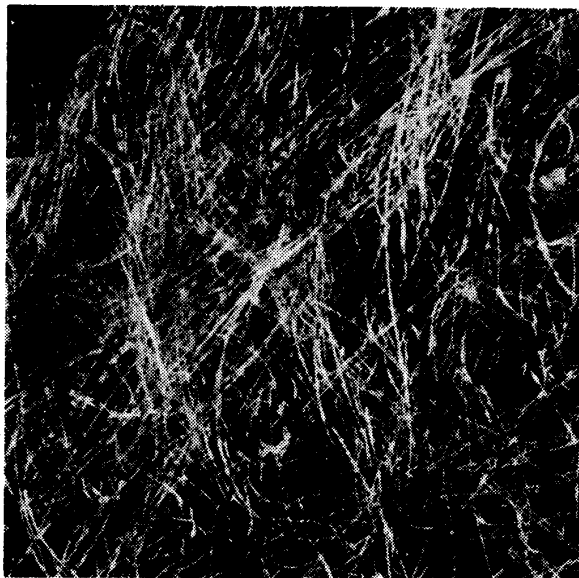


Fig. 1. Fibers drawn from the viscous liquid formed in the course of hydrolysis of the mixed solution No. 1.

同様) の場合 (No. 1~4), 30°C で溶液は 1~6 日後にゲル化した。ゲル化直前に溶液はえい糸性を示し、繊維を紡糸することができた。図 1 に紡糸した繊維を示す。紡糸の容易さは HCl の量によって、ほとんど影響を受けなかった。

水の量が増してシリコンテトラエトキシドの 4 倍になると (No. 5~7), 紡糸はやや困難になり、短い繊維しか得られなかった。更に水の量が増して、6 倍以上になると (No. 8~15) 溶液はすべてえい糸性を示すことなく寒天状に固化し、紡糸は不可能であった。

紡糸した繊維は 100°C/h の加熱速度で 1000°C まで加熱しても切れたり、粉々になったりすることはなく、もとの形及び強さを保っていた。加熱後繊維は多少黒くなった。

3.2 乾燥及び加熱によるゲルの変化

加水分解途上えい糸性を示した溶液が固化してできたゲル (No. 1~7) を室内に放置しておくとき常温で既に細かいき裂が多数入り、ゲルは小片の集りとなった。原料に対し 6~10 倍の水を加えて調製したゲル (No. 8~11) については、き裂の入り方は多少少くはなるが、No. 1~7 とほぼ同じ傾向を示した。これらのゲルは方法 1 あるいは方法 2 で 200°C まで乾燥すると更に細くなり、 1000°C まで加熱すれば粉末状となった。

15 倍の水を加えて調製したゲル (No. 12) は常温で室内に放置しておいても割れることはなかったが、方法 1 で乾燥すると 2~3 片に割れた。これを 250°C/h の速度で 1000°C まで加熱したら、あたかも発泡したかのようになり不透明な小球 (約 1 mm) の集りとなった。これはまず 700°C までの温度でゲルが多数の小片となり、次いで 800°C で発泡し、また無数のき裂を含むようになるため起こる現象と考えられた。乾燥後の加熱速度を遅くする (200°C/day) と 700°C 付近までは少なき裂が入る程度でゲルが細分化することはなかった。 800°C 付近でもゲルが更に細かく割れることはなかったが、ゲルは不透明で多少ふくらみをもっていた。その写真を図 2 に示す。

200°C/day の速度での加熱途上 300° , 700° 及び 800°C で炉よりこの試料の一部を取り出し、測定した赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。図には 1000°C (最高加熱温度) まで加熱した試料及び市販のシリカガラスの赤外吸収スペクトルも示してある。赤外吸収スペクトルの加熱温度による変化は、川野ら¹⁶⁾によって報告されているものとほぼ同じであった。すなわち、 300°C で加熱したのものには Si-OH の振動に帰属される 960 cm^{-1} 付近の吸収ピークが認められ、この試料がゲル構造をもっていることが分る。この吸収ピークは 700°C で加熱した試料にもわずかに認められるが、 800°C 以上で OH が非常に少ないことが分る。

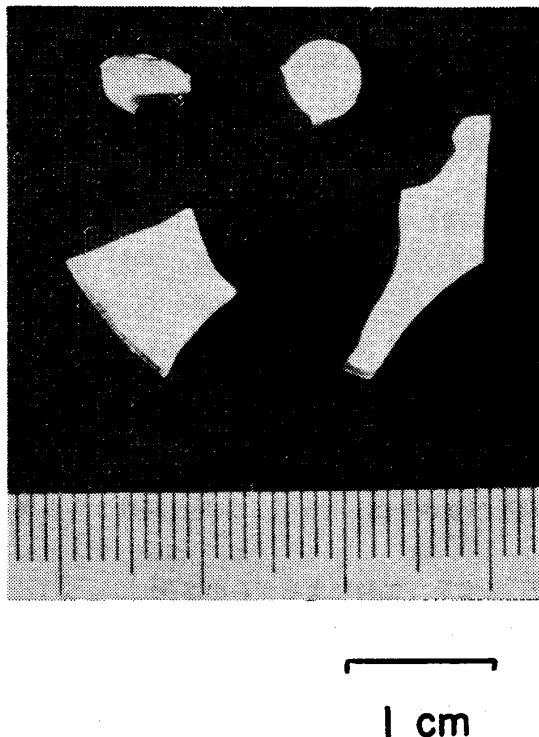


Fig. 2. Opaque silica glass obtained by heating the gel (No. 12) to 1000°C at a heating rate of 200°C/day. Note that it is swollen and has opaque feature due to very small innumerable fissures on the surface.

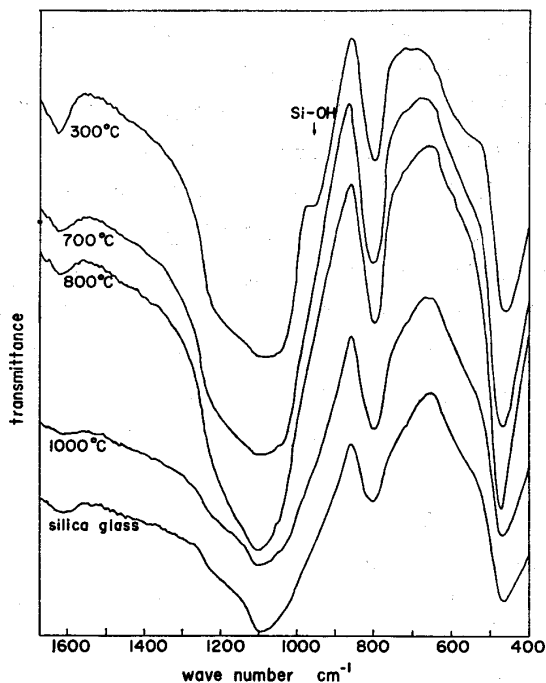


Fig. 3. IR absorption spectra of the gel (No. 12) heated at various temperatures.

図4に、赤外吸収スペクトルの測定に使用したのと同じ試料のX線回折図を示す。加熱温度が300°C又は700°Cの試料では、 $2\theta=5^\circ$ 以下のところに比較的大きな散乱(小角散乱)が見られるが、加熱温度が800°C以上の場合には小角散乱は著しく小さい。

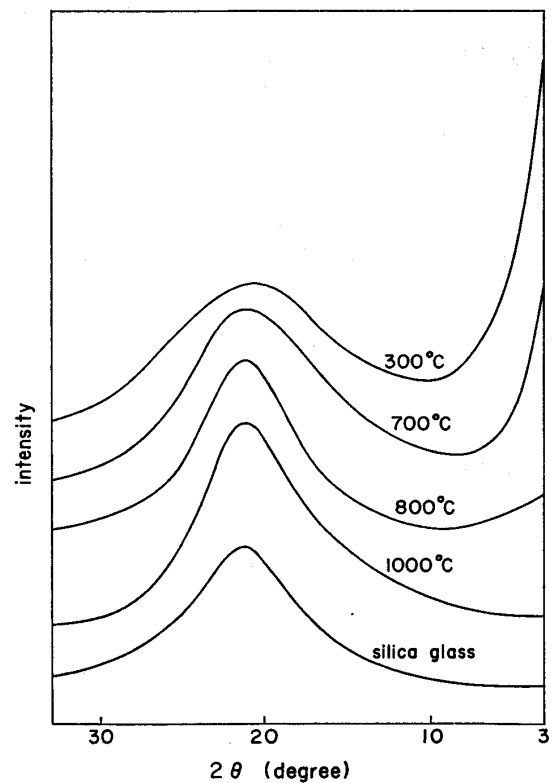


Fig. 4. Change of X-ray diffraction pattern of the gel (No. 12) with heating temperature.

赤外吸収スペクトルの変化は、800°C付近でゲルからガラスへの構造変化が起こることを示している。この変化に伴いガラスの気孔率も小さくなっていることがX線回折図より分る。先に、800°C付近でゲルの“発泡”が起こることを記したが、これはゲルからガラスへの構造変化、すなわち-OH基が除去されることに対応すると考えられる。

No. 12のゲルを方法1で乾燥し、その後の1000°Cまでの加熱速度を更に小さくして100°C/dayとすると、800°C付近での“発泡”を多少抑えて透明なガラスを得ることができた。ガラスは大きさが1mm以下の小片状となった。同じゲル(No. 12)を方法2で乾燥した場合、外見上は方法1で乾燥したゲルと変わることはなく、この操作により2~3片に割れたが、これを100°C/dayの速度で1000°Cまで加熱すると、方法1で乾燥し、同じ速度で1000°Cまで加熱した場合に比べ、より大きな、すなわち、破片が2mm内外の大きさの透明なシリカガラスが得られた。このガラスの密度は2.20 g/cm³であり、市販のシリカガラスのそれとほぼ同じ値であった。

これらのことから、シリコンテトラエトキシドを原料とし、塊状のシリカガラスを得るためには、少なくとも15倍以上の水を加えて加水分解して得たゲルを用い、200°C付近までに起こる第1段階の脱水及び脱アルコールを十分に行い、また800°C付近で起こる第2段階の脱-OH基に伴う“発泡”をさけるため、1000°Cまでゆ

っくりと加熱することが必要であることが分った。

3.3 透明シリカガラスの調製：シリカガラス片の大きさに与える水及び HCl の添加量の影響

3.2 節で加水分解の結果得られるゲルを加熱して塊状の透明シリカガラスを得るためには、15 倍の水を添加する必要のあることが分った。HCl の添加量は、No. 12 と同じ程度とし、水の量をより多く、すなわち原料に対し約 24 及び 29 倍として調製したゲル (No. 13 及び No. 14) を方法 2 の乾燥を適用し、100°C/day の速度で 1000°C まで加熱した。その結果、密度が 2.20 g/cm³ で No. 12 の場合と同じかあるいはそれより大きい (数 mm 内外) 透明なシリカガラスが得られた。しかし添加する水の量の影響は、それが 15~29 倍の範囲内では顕著には見られなかった。

水の添加量を原料に対し No. 14 と同じ約 29 倍とし、HCl の添加量をより多く約 0.3 倍となるようにして調製したゲル (No. 15) を方法 2 で乾燥し、100°C/day の速度で 1000°C まで加熱した。乾燥中ゲルは数片に割れはしたが、その後の加熱によっては、更に細かく割れることはなく収縮するだけであった。1000°C までの加熱物は多少不透明であった。この加熱物の赤外吸収スペクトル及び X 線回折図を 図 5 a) 及び b) に示す。赤外吸収スペクトルでは 960 cm⁻¹ 付近に Si-OH 振動によるピークが見られ、この試料は 1000°C でもなおゲル構造をもっていると考えられる。密度は 1.73 g/cm³ であり、多孔質であることを反映して X 線回折図で $2\theta=5^\circ$ 以下の小角散乱も大きくなっている。このことからシリコンテトラエトキシドから、市販のシリカガラスに匹敵する密度をもつガラスを作るには、HCl を多く添加して

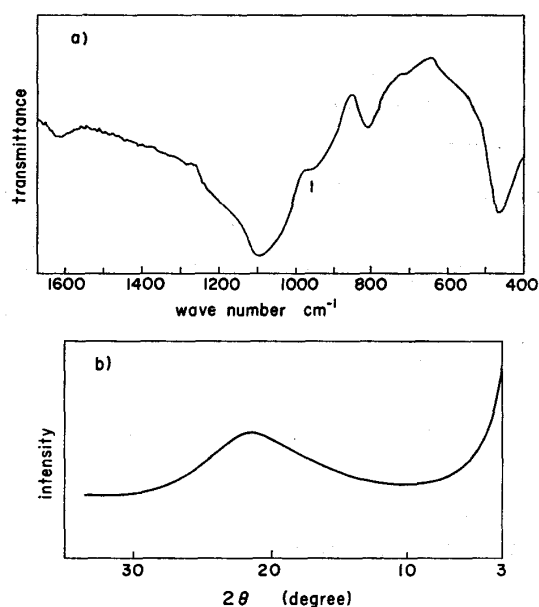


Fig. 5. (a) IR spectrum and (b) X-ray diffraction pattern of the sample No. 15 obtained by heating to 1000°C at the rate of 100°C/day.

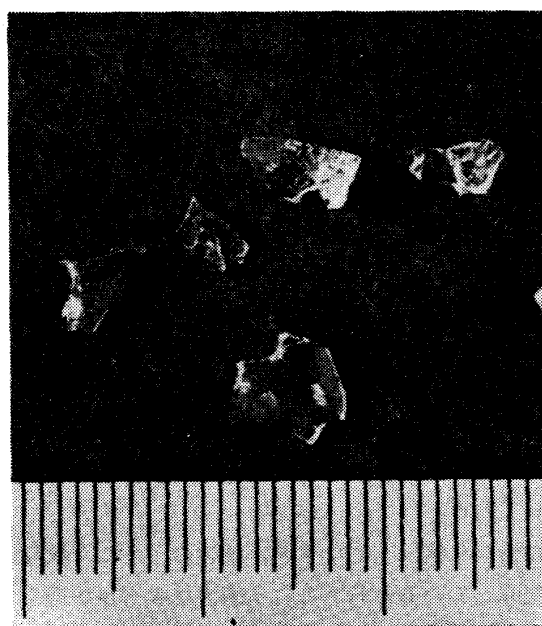


Fig. 6. Transparent silica glass obtained by heating the gel (No. 13) to 1000°C with a heating rate of 100°C/day after drying at 150°C under reduced pressure.

加水分解することは必ずしも良い条件ではないように思われる。

以上のことを総合的に考慮し、添加する水の量をシリコンテトラエトキシドに対して 23.9 倍、HCl の量を 0.032 倍とし、乾燥及び 800°C 付近での脱アルコール及び脱水の容易さを考え、厚さが約 1 mm となるように調製した No. 13 ゲルを、乾燥方法 2、加熱速度 100°C/day を適用して 1000°C まで加熱した。その結果、破片として 図 6 に示すように厚さ約 0.8 mm、大きさが 7 × 7 mm² の比較的大きな透明シリカガラスが得られた。このガラスの密度は 2.20 g/cm³ であった。

4. 考 察

Aelion ら¹⁷⁾は、シリコンテトラエトキシドにモル比で約 7 倍の水と 0.0076~0.33 倍の HCl を加えて加水分解した結果、シリカに似た 3 次元高分子が生成したと報告している。本実験において、水の量を 6 倍以上としたときには HCl の量を 0.003~0.3 倍の間で変えてもシリコンテトラエトキシド-水-エチルアルコールの混合溶液は加水分解によって寒天状に固化した。このことは 3 次元高分子が生成したと考えれば説明がつくわけで、多量の水と少量の HCl の添加は 3 次元構造をつくる働きがあると考えてよいことを示している。これに対し、水の量をシリコンテトラエトキシドの 4 倍以下とすると

加水分解の途上で溶液にえい糸性が現れるようになり、特に2倍以下の場合には紡糸が著しく容易であった。モル比で2倍量の水は、シリコンテトラエトキシドの加水分解及び脱水縮合が完結し、 SiO_2 となるのに必要な水の量である。このことからシリコンテトラエトキシドも、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ と同様^{13)~15)}、少ない量の水を加えて加水分解を行わせれば、1次元あるいは直鎖状の高分子を生成していると考えられることができる。この点に関し、最近野上及び守屋¹⁶⁾は、シリコンテトラエトキシドにモル比で0.5倍の水及びHClを $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ となるように加えて、これを加水分解し生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、鎖状高分子が生成していることを報告している。

水の量が6倍以上になると、前述のように3次元高分子が生成していると考えられる寒天状のゲルが得られるが、水の量が6~10倍のときには、ゲルは常温あるいは200°Cまでの乾燥で多数の小片に割れ、これを大きな透明シリカガラスのプリカーサーとして用いることは不適當である。水の量を15~29倍として調製したゲルは乾燥の操作でせいぜい2~3片に割れる程度であり、より強固な3次元構造が生成したと考えられ、シリカガラス体のプリカーサーとしての第1の条件は満たしているといえよう。

大きいゲル体を得ることに對しては、添加する水の量は原料に對して15~29倍の範囲ではあまり影響を与えず、また添加するHClの量も0.003~0.3倍の範囲内ではやはり影響しないようであった。

HClの添加量が多いと、反応(1)及び(2)のうち(2)の脱水過程が遅くなりかさ高のゲルが生成することが知られている¹⁷⁾。この反映と考えられるが1000°Cまで加熱したNo. 14とNo. 15を比較すると、HClの添加量の多いNo. 15の方が多孔質であった。このことから市販のシリカガラスに匹敵する密度をもつシリカガラスをシリコンテトラエトキシドの加水分解を通して作る際には、HClの添加量は大きくない方がよいように思われる。

本実験で調製した、No. 15以外のゲルは既に他の研究者¹⁶⁾によって報告されているように、800°C付近で-OH基が除去されて気孔率の小さいガラスに変化することが赤外吸収分析及びX線回折図の加熱温度に伴う変化から分った。800°C付近でゲルに無数のき裂が入りあたたかも発泡したかのようにふくれ上がる現象はOH基が除去されることと密接な関係があるろう。この現象が起こることはシリコンテトラエトキシドを原料とし、焼結やホットプレス法等の特別の操作を用いることなく単にゲルを加熱するだけで大型のシリカガラスを得ようとするときの大きな障害となり、大きなゲルを作ることについて解決されねばならない問題である。

本実験では、水をモル比で15~29倍加えて得たゲルから、大部分のアルコール及び水が除去される200°C付近までの加熱をゆっくり、かつ減圧下で行い、その後1000°Cまでの加熱を例えば100°C/dayの遅い速度で行うことにより、800°C付近での“発泡”を抑制し、小片ではあるが透明なシリカガラスを作ることができた。特に脱水、脱アルコールを容易にしたと考えられる厚さ約1mmのゲルからは、厚さ約0.8mm、大きさ7mm×7mmのシリカガラス片が得られた。

ゲルの形状を維持したままこれをシリカガラス体に変えるには、乾燥条件、加熱条件等を更に種々検討しなければならないが、本研究で得た、ゲルの調製法(加水分解条件)、200°Cまでの乾燥条件及び加熱条件についての結果はそのための一つの示唆を与えるものとする。

5. 総括

エチルアルコールを溶媒としてシリコンテトラエトキシド $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ にモル比で1~29倍量の水及びモル比で0.003~0.3倍のHClを加え、80°Cで加熱して均質とした溶液を加水分解した、加水分解の途上で溶液のえい糸性を観察してシリカガラス繊維を得る可能性を調べ、またゲルを加熱してシリカガラス片を調製する可能性を調べ、以下の結果を得た。

(1) 加えた水の量が、原料に對して2倍以下であるとき溶液は良好なえい糸性を示し、長い繊維を紡糸することができた。これを1000°Cまで加熱するとシリカガラス繊維となった。しかし、水の量が4倍となると紡糸が困難となり、短い繊維しか得られなかった。

(2) 水の量が4倍以下の溶液のえい糸性は、酸の量が0.003~0.3倍の範囲内では酸の量には影響されなかった。

(3) 原料に對して、モル比で6~29倍の水を加えた場合、溶液は加水分解の途上でえい糸性を示すことなくすべて寒天状のゲルとなった。

(4) 15~29倍の水を加えて調製した寒天状ゲルを200°Cまで20°C/dayの速度で加熱して乾燥し、更に減圧下で150°Cで加熱乾燥し、その後100°C/dayの速度で1000°Cまで加熱することにより透明なシリカガラス片が得られた。この方法で例えば、厚さ0.8mm、大きさ7mm×7mmの透明なシリカガラス片が得られた。このガラスの密度は2.20 g/cm³であった。

謝 辞 本研究の一部は、昭和52年度文部省科学研究費(総合A、代表齋藤 肇教授)によって行った。感謝します。

文 献

- 1) H. Dislich, *Angew. Chem.*, **83**, 428 (1971).
- 2) K. Kamiya, S. Sakka and I. Yamanaka, *Proc. 10th Intern. Conf. Glass*, **13**, 44 (1974).

- 3) 作花濟夫, 神谷寛一, 材料科学, **11**, 292 (1974).
- 4) K. Kamiya and S. Sakka, *Res. Rep. Fac. Eng., Mie Univ.*, **2**, 73 (1977).
- 5) 境野照雄, 山根正之, セラミックス, **9**, 497 (1974).
- 6) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 59 (1977).
- 7) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 448 (1977).
- 8) 神谷寛一, 作花濟夫, 田代憲子, 窯協, **84**, 614 (1976).
- 9) K. Kamiya and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 308 (1977).
- 10) 神谷寛一, 作花濟夫, 伊藤 敏, 窯協, **85**, 599 (1977).
- 11) B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1203 (1977).
- 12) 石堂善彦, 藤井欽二郎, 窯協, **73**, 13 (1965).
- 13) T. Boyd, *J. Polymer Sci.*, **7**, 591 (1951).
- 14) 南 晋一, 秋山禎造, 石野俊夫, 工化誌, **58**, 32 (1955).
- 15) 南 晋一, 石野俊夫, 工化誌, **58**, 36 (1955).
- 16) 川野哲朗, 小林俊一, 吉田哲郎, 第16回窯業基礎討論会要旨集, (1978) p. 27.
- 17) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
- 18) 野上正行, 守屋喜郎, 日本化学会第37春季年会要旨集(第I分冊), (1978) p. 86.

実験・技術・調査報告・Report

無機系産業廃棄物を原料とする結晶化ガラス

田 中 義 身・加 藤 孝 司

(愛知県工業指導所)

無機系産業廃棄物のみを原料とする結晶化ガラス製造の可能性を検討した。高炉鉱さい(滓), 珪瑯廃釉, アルミニウムスラッジ, 廃陶土及び廃ケイ砂を原料として結晶化のための加熱処理を目的としたガラスを調製した。得られたガラスの化学組成は SiO_2 29.2~47.6, Al_2O_3 18.6~26.7, CaO 21.6~29.2, MgO 4.2~6.1 及びその他の成分 (Na_2O , TiO_2 , B_2O_3 , MnO_2 , SO_3 , その他) 7.6~12.8 (wt%) の範囲にあった。加熱処理したガラス中には, 常に少量の diopside を伴って, melilite か anorthite あるいはこれらの両者が同定された。しかし, 1000 kg/cm^2 以上の曲げ強度を有する結晶化ガラスとなったのは, 主結晶相として melilite を析出するガラスだけであった。Cd, Cr 及び Pb の塩酸溶液に対する溶出量は, もとのガラスよりも結晶化ガラスの方が小さいことが見出された。

(1978年3月14日受付)

Crystallized Glasses from Inorganic Waste Materials

Yoshimi TANAKA and Takashi KATO

(Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government, Nagoya-shi 464)

The possibility of producing glass-ceramics from the inorganic waste materials with no additives was examined. Blast furnace slag, waste enamel, aluminum slugde, waste clay and waste silica sand were used as raw materials to prepare the glasses which were subjected to the heat treatment for crystallization. Chemical composition of the glasses was located in the range SiO_2 29.2~47.6, Al_2O_3 18.6~26.7, CaO 21.6~29.2, MgO 4.2~6.1 and total of others (Na_2O , TiO_2 , B_2O_3 , MnO_2 , SO_3 , etc.) 7.6~12.8 (wt%). Melilite and/or anorthite, always with small amount of diopside, were identified in the heat treated glasses. However only the glasses that precipitated melilite as a major crystalline phase were converted into glass-ceramics, of which bending strength was over 1000 kg/cm^2 . It was found that the amount of Cd, Cr and Pb leached out in HCl solution was lower in the glass-ceramics than in the original glass.

[Received March 14, 1978]

1. 緒 言

高炉鉱さいなどの無機系産業廃棄物を結晶化ガラス原料の一つとして使用することは, 我が国¹⁾を含め各国で

検討されている²⁾。特にソ連では, 高炉鉱さいを50%程度使用したスラグシタールと呼ばれる結晶化ガラス建材の連続生産技術が, 既に完成したと報告されている³⁾。