

# SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの化学的耐久性

矢田部俊一\*・伊達 寿文\*\*・原田 由夫\*\*\*

## The Chemical Durability of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O System Glasses

Shun-ichi YATABE Yasuhumi DATE and Yoshio HARADA

### Abstract

The chemical durability of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O system glasses was studied in this paper.

The thirty kinds of glasses in this system were fused in the electric furnace.

The fused glasses were powdered into the particles of 35-60 meshes (Tyler), and 2 g of them were immersed in 50 ml water of 30, 50 and 70°C, while being stirred during 10, 20, 40 and 80 minutes respectively.

Then the amounts of alkali dissolved into the water were measured by 0.01N HCl.

The results were as follows.

- (1) The experimental data were tested by analysis of variance, and it was found that log of dissolved amounts was linear function of log of dissolving time, and was linear function of reciprocal of absolute temperature of the water.
- (2) In the case of Na<sub>2</sub>O mol constant, the dissolving phenomena were very simple. That is, the dissolved amounts increased considerably with increasing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.
- (3) In the case of SiO<sub>2</sub> mol constant, the dissolving phenomena were very complex. Namely, there were maximum and minimum value of dissolved amounts.
- (4) Generally, the glasses in the outer domain of exsolution were more durable than the glasses in the inner domain.

### 1. 緒 言

硼珪酸ガラスにはある特定の組成範囲において、分相という現象が存在する<sup>1)</sup>。分相をおこす代表的ガラス系である、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの耐化学的性質、とくにその基本的性質である耐水性を下記の諸点について考察した。

#### 1) アルカリ溶出理論式の検討

a) ガラスより水中へとけだすアルカリの溶出量と溶出時間との関係

b) アルカリ溶出量と溶解温度との関係

#### 2) アルカリ溶出量と組成との関係

ガラス組成を分相をおこす範囲とおこさない範囲にまたがるようにえらび、両範囲における溶出現象の相

違

### 2. 実験方法

#### 1) 試 料

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, いずれも固体粉末。

#### 2) ガラスの組成

ガラスの組成を Table 1 および Fig. 1 にしめす。図中にしめした放物線の内部が分相をおこすと考えられる区域である。

#### 3) ガラス原料の調合

Table 1 にしめしたガラス組成  $x$  Na<sub>2</sub>O- $y$  SiO<sub>2</sub>- $z$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x+y+z=100$ mol) にたいして、1.5molの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた<sup>4)</sup>。

#### 4) ガラスの溶融

既報<sup>4)</sup> のようにおこなった。

\* 工業化学科

\*\* 大阪パッキングKK

\*\*\* 宇部サイコンKK

Table 1 Composition of glasses  
in  $x \text{ Na}_2\text{O}-y \text{ SiO}_2-z \text{ B}_2\text{O}_3$  system (mol %)

Glass no.	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Glass no.	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	10	75	15	16	5	60	35
2	15	70	15	17	5	65	30
3	20	65	15	18	5	70	25
4	10	70	20	19	5	55	40
5	15	65	20	20	7.5	70	22.5
6	20	60	20	21	7.5	65	27.5
7	10	65	25	22	7.5	60	32.5
8	15	60	25	23	7.5	55	37.5
9	20	55	25	24	12.5	60	27.5
10	25	60	15	25	12.5	55	32.5
11	25	65	10	26	5	50	45
12	10	60	30	27	10	50	40
13	15	55	30	28	15	50	35
14	25	55	20	29	20	50	30
15	10	55	35	30	25	50	25

Table 2 Dissolved amount Q/mg/ Glass  
sample 1 g/H<sub>2</sub>O 50 ml

Glass No.	Time (min)	Temp. (°C)	Dissolved amount Q/mg			
			10	20	40	80
1	30		0.02	0.03	0.03	0.04
	50		0.03	0.03	0.05	0.05
	70		0.03	0.03	0.05	0.06
2	30		0.03	0.03	0.06	0.06
	50		0.03	0.04	0.06	0.07
	70		0.03	0.05	0.07	0.08
3	30		0.06	0.06	0.07	0.09
	50		0.08	0.09	0.11	0.14
	70		0.11	0.15	0.17	0.29
4	30		0.04	0.05	0.06	0.14
	50		0.05	0.06	0.09	0.19
	70		0.05	0.07	0.10	0.22
5	30		0.04	0.05	0.08	0.09
	50		0.06	0.07	0.15	0.19
	70		0.07	0.13	0.21	0.33
6	30		0.06	0.06	0.11	0.23
	50		0.15	0.22	0.39	0.53
	70		0.32	0.52	0.91	1.28
7	30		0.03	0.06	0.15	0.26
	50		0.11	0.26	0.51	0.76
	70		0.19	0.36	1.21	1.92
8	30		0.09	0.12	0.19	0.27
	50		0.19	0.23	0.30	0.39
	70		0.38	0.49	0.66	0.86
9	30		0.15	0.21	0.35	0.62
	50		0.54	0.80	1.21	1.75
	70		0.99	1.91	3.10	4.31
10	30		0.14	0.18	0.27	0.33
	50		0.27	0.65	0.86	1.29
	70		0.68	1.34	1.98	2.54
11	30		0.09	0.10	0.14	0.19
	50		0.14	0.22	0.55	0.89
	70		0.22	0.36	1.59	2.41
12	30		0.12	0.15	0.19	0.23
	50		0.28	0.50	1.08	1.66
	70		0.45	0.99	1.62	2.39
13	30		0.15	0.19	0.23	0.25
	50		0.21	0.43	0.72	1.12
	70		0.54	0.82	1.21	1.78
14	30		0.21	0.31	0.53	0.77
	50		0.80	1.24	1.83	2.10
	70		0.98	1.92	3.72	4.86
15	30		0.22	0.36	0.67	0.90
	50		0.74	1.17	2.31	3.30
	70		1.66	2.69	4.81	8.92

5) 耐水性試験法

既報<sup>4)</sup>のように JIS 3501-1953 にならっておこなった。

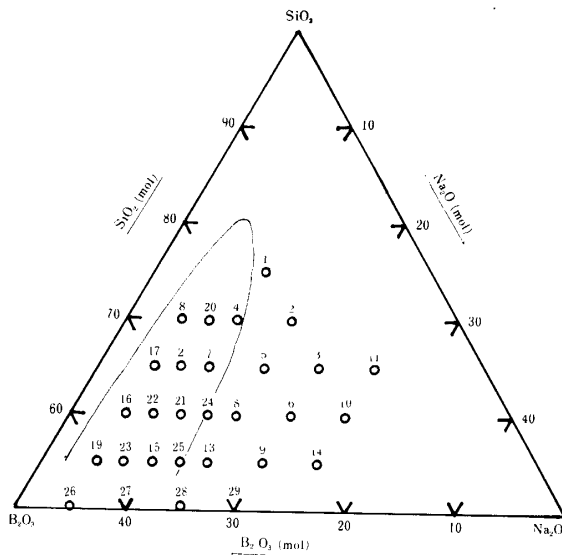


Fig. 1 Diagram of composition of glasses in SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O system

3. 測定値

ガラス試料 1 g より 純水 50 ml 中にとけだした Na<sub>2</sub>O の量 Q/mg を Table 2 に示す。

16	30	0.36	0.62	0.85	1.33
	50	0.94	1.60	2.45	3.48
	70	2.07	3.12	5.30	7.78
17	30	0.06	0.08	0.11	0.13
	50	0.22	0.28	0.47	0.56
	70	0.63	0.77	1.04	1.32
18	30	0.05	0.06	0.07	0.08
	50	0.08	0.14	0.18	0.25
	70	0.17	0.23	0.28	0.41
19	30	0.62	1.07	1.81	3.09
	50	0.75	1.26	2.11	3.63
	70	0.99	1.69	2.86	4.53
20	30	0.02	0.03	0.04	0.06
	50	0.08	0.09	0.11	0.13
	70	0.09	0.14	0.26	0.51
21	30	0.05	0.06	0.19	0.29
	50	0.11	0.23	0.64	0.89
	70	0.18	0.48	1.46	2.72
22	30	0.32	0.42	0.68	1.19
	50	0.86	1.52	2.60	4.09
	70	1.84	3.82	6.21	9.72
23	30	0.57	0.98	1.83	3.73
	50	1.60	3.08	5.37	9.61
	70	4.21	6.99	12.06	19.25
24	30	0.04	0.05	0.08	0.12
	50	0.07	0.15	0.26	0.37
	70	0.17	0.30	0.55	0.99
25	30	0.13	0.16	0.23	0.32
	50	0.24	0.45	0.78	1.44
	70	0.57	1.13	2.35	3.78
26	30	1.13	1.30	2.30	4.39
	50	2.75	4.22	7.05	9.96
	70	6.15	9.27	12.59	16.42
27	30	0.50	0.85	1.11	2.62
	50	1.16	2.57	4.88	9.16
	70	1.34	3.86	11.05	20.93
28	30	0.28	0.34	0.50	0.77
	50	0.53	0.94	2.05	3.55
	70	0.64	1.01	2.91	5.47
29	30	0.40	0.51	0.59	1.03
	50	1.12	1.84	3.24	5.19
	70	2.21	3.71	6.44	11.94
30	30	0.60	0.87	1.25	2.03
	50	1.71	3.10	5.07	8.32
	70	4.35	6.97	11.63	17.34

たえている。Douglas によれば、ガラス粉末より水中へとけだすアルカリの溶出量  $Q/\text{mg}$  は、溶解温度一定のとき、かきませ時間  $t/\text{min}$  との間に下式が成立する。

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{Dt}$$

ここに

$n_0$  : ガラス中のアルカリの初期濃度

$D$  : アルカリの拡散係数

$$\therefore \log Q = a + 0.5 \log t \quad (1)$$

また拡散係数と溶解温度  $T/^\circ\text{K}$  との間に下式が成立すると仮定する。

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

ゆえにかきませ時間一定のとき

$$Q = Q_0 e^{-\frac{E}{2RT}}$$

$$\therefore \log Q = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

さらにガラスの密度を  $d/\text{g cm}^{-3}$  とすれば、

$$Q' = Q \times d$$

はガラス試料の密度の相違に無関係な同一体積よりの溶出量である。

いま  $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{SiO}_2}$  および  $M_{\text{B}_2\text{O}_3}$  をそれぞれ  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  の分子量とすれば

$$M = 0.01xM_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.01yM_{\text{SiO}_2} + 0.01zM_{\text{B}_2\text{O}_3}$$

$$x + y + z = 100$$

はみかけのガラスの分子量であるから、ガラス 1 g 中の  $\text{Na}_2\text{O}$  の g 数  $G$  は  $0.01xM_{\text{Na}_2\text{O}}/M$  である。よってガラス 1 g 中の  $\text{Na}_2\text{O}$  の mol 数は

$$G/M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.01x/M$$

だから、ガラス  $1 \text{ cm}^3$  中の  $\text{Na}_2\text{O}$  の mol 数は

$$(0.01x/M) \times d \text{ となる。したがってガラス試料}$$

$1 \text{ cm}^3$  あたり、かつその中の  $\text{Na}_2\text{O}$  1 mol あたりの溶出量  $Q_0$  は下式であたえられる。

$$Q_0 = Q' / \left( \frac{0.01x}{M} \times d \right)$$

$$= (Q \times d) / \left( \frac{0.01x}{M} \times d \right)$$

$$= Q \times \frac{M}{0.01x}$$

$$= 100 \times Q \times \frac{M}{x}$$

$$= 100 \times Q \times l$$

アルカリ溶出量はガラスの表面積により主として定まると考えられるので、 $Q_0$  の値を  $1 \text{ cm}^2$  あたりの値に換算しなければならないが、 $1 \text{ cm}^3$  あたりの値を  $1 \text{ cm}^2$  あたりの値に近似的に等しいとみなせば、 $Q_0$

#### 4. 溶出理論

アルカリを含むガラスより純水中へとけだすアルカリの溶出量に関して、Douglas<sup>23)</sup> が溶出理論式をあ

はガラスの試料の表面積の大小および Na<sub>2</sub>O の mol 数に無関係な値となる。l=M/x は大体 0~10 であるから、Q<sub>0</sub> はあまり大きな値となるので、Q<sub>0</sub> の 1/100 を S とすれば

$$S = Q \times \frac{M}{x} = Q \times l$$

上式の S を Reduced value, l を換算係数<sup>4)</sup>と名付ける。このように定義された S はガラス試料の表面積および Na<sub>2</sub>O の mol 数に無関係な値であるから、この値を用いて溶出現象を考察する。S を用いれば式(1), (2)はそれぞれ下式のようなになる。

$$\log S = a_0 + 0.5 \log t \quad (3)$$

$$\log S = A_0 - \frac{B_0}{T} \quad (4)$$

5. 考 察

アルカリ溶出現象の考察をおこなうために、Reduced value S/mg を Table 3 にしめす。

1) アルカリ溶出式の検討

a) 溶出量と溶出時間との関係

溶出量と溶出時間との間には下式が成立する。

$$\log S = a_0 + 0.5 \log t \quad (3)$$

上式が成立するか否かを知るために実験値より実験式を下式のごとく展開する。

$$\log S = a + b \log t + c(\log t)^2 + \dots \dots \dots (5)$$

式(3)が成立するか否かを検定するために、式(5)の何次の項まで有意であるかを検定する。すなわち 2 次以上の項が有意であるか、非有意であるかを分散分析法を用いて検定<sup>5)</sup>し、2 次以上が非有意であれば、log S と log t とが 1 次関係にあるということができ、式(3)が成立することを検証できる。下に分散分析表 4 をしめす。

上記の表より溶解温度 50°C の場合、log S と log t との間に 1 次関係が最もよく成立するが、他の温度の場合にも log S と log t との間に 1 次関係が成立するとみとめることができる。

理論式(3)によれば b の値は 0.5 である。実験値よりもとめた b の値は 0.5 を中心として、大体 0.2~1.3 の間をばらついており、特別の規則性は存在しない。

b) 溶出量と溶解温度との関係

溶出量と溶解温度との間に下式が成立すると仮定する。

$$\log S = A_0 - \frac{B_0}{T} \quad (4)$$

上式が成立するか否かを知るために実験値より実験式を下式のごとく展開する。

Table 3 Reduced value S/mg / glass sample 1g/H<sub>2</sub>O 50 ml

Glass No.	Conversion coefficient l	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)			
				10	20	40	80
1	6.17	30		0.13	0.19	0.21	0.26
		50		0.16	0.21	0.28	0.28
		70		0.18	0.21	0.33	0.35
2	4.12	30		0.12	0.12	0.23	0.23
		50		0.14	0.16	0.26	0.30
		70		0.12	0.22	0.28	0.33
3	3.09	30		0.18	0.20	0.22	0.27
		50		0.26	0.28	0.33	0.43
		70		0.33	0.47	0.53	0.90
4	6.22	30		0.23	0.28	0.35	0.90
		50		0.28	0.37	0.56	1.17
		70		0.33	0.45	0.65	1.38
5	4.15	30		0.16	0.19	0.34	0.39
		50		0.24	0.31	0.63	0.78
		70		0.31	0.53	0.89	1.36
6	3.12	30		0.19	0.20	0.35	0.71
		50		0.46	0.70	1.23	1.64
		70		1.00	1.62	2.84	3.98
7	6.26	30		0.19	0.40	0.96	1.63
		50		0.70	1.63	3.17	4.75
		70		1.18	2.27	7.55	11.99
8	4.18	30		0.36	0.50	0.79	1.11
		50		0.79	0.98	1.26	1.61
		70		1.58	2.04	2.76	3.60
9	3.14	30		0.47	0.66	1.09	1.95
		50		1.71	2.51	3.80	5.48
		70		2.18	6.01	9.73	13.54
10	2.48	30		0.35	0.44	0.66	0.83
		50		0.66	1.60	2.14	3.20
		70		1.68	3.32	4.92	6.30
11	2.46	30		0.22	0.24	0.35	0.46
		50		0.34	0.53	1.36	2.18
		70		0.55	0.88	3.92	5.93
12	6.31	30		0.74	0.93	1.19	1.48
		50		1.76	3.12	6.82	10.49
		70		2.86	6.25	10.20	15.08
13	4.21	30		0.63	0.78	0.95	1.12
		50		0.88	1.83	3.02	4.71
		70		2.26	3.47	5.09	7.50
14	2.49	30		0.52	0.76	1.31	1.92
		50		1.98	3.09	4.55	5.24
		70		2.45	4.79	9.26	12.09
15	6.36	30		1.37	2.26	4.29	5.72
		50		4.68	7.45	14.70	21.01
		70		10.57	17.12	30.60	56.70

16	12.70	30	4.55	7.87	10.74	16.88
		50	12.00	20.37	31.17	44.24
		70	26.34	39.66	67.34	98.86
17	12.60	30	0.76	0.99	1.33	1.66
		50	2.76	3.57	5.89	7.05
		70	7.95	9.76	13.11	16.66
18	12.51	30	0.57	0.71	0.85	1.03
		50	1.03	1.70	2.31	3.11
		70	2.08	2.93	3.49	5.15
19	12.80	30	7.93	13.70	23.14	39.61
		50	9.60	16.19	26.96	46.42
		70	12.70	21.59	36.64	57.92
20	8.31	30	0.19	0.28	0.37	0.50
		50	0.63	0.72	0.88	1.09
		70	0.75	1.19	2.17	4.20
21	8.38	30	0.39	0.54	1.58	2.47
		50	0.96	1.96	5.40	7.42
		70	1.53	4.00	12.21	22.79
22	8.44	30	2.72	3.57	5.74	10.06
		50	7.27	12.79	21.94	34.51
		70	15.55	32.23	52.45	82.01
23	8.50	30	4.83	8.31	15.55	31.68
		50	13.60	26.15	45.62	81.67
		70	35.82	59.38	102.48	163.60
24	5.03	30	0.18	0.26	0.38	0.58
		50	0.34	0.76	1.29	1.84
		70	0.83	1.52	2.76	4.99
25	5.07	30	0.67	0.83	1.17	1.61
		50	1.20	2.30	3.93	7.29
		70	2.89	5.73	11.92	19.14
26	12.89	30	14.60	16.79	29.62	56.63
		50	35.47	54.35	90.90	128.42
		70	79.27	119.47	162.23	211.62
27	6.41	30	3.20	5.45	7.13	16.80
		50	7.43	16.50	31.31	58.66
		70	8.62	24.74	70.82	134.13
28	4.25	30	1.17	1.43	2.14	3.28
		50	2.26	3.99	8.70	15.08
		70	2.71	4.28	12.38	23.24
29	3.17	30	1.26	1.62	1.87	3.26
		50	3.56	5.82	10.26	16.45
		70	6.99	11.75	20.42	37.84
30	2.52	30	1.50	2.19	3.14	5.12
		50	4.30	7.81	12.78	20.97
		70	10.96	17.57	29.30	43.69

$$\log S = A - B/T + C/T^2 + \dots \quad (6)$$

式(4)が成立するか否かを(a)の場合と同様に検定するために、つぎに Table 5 をしめす。

Table 4 Table of analysis of variance

Temp. (°C)		30	50	70	mean
Factor	S <sub>t</sub>	4.4463	5.7177	7.7700	7.6996
	S <sub>q</sub>	0.0237	0.0020	0.0169	0.0001
M.S.	S <sub>q</sub> /S <sub>t</sub>	0.0053	0.0003	0.0021	0.0000

Table 5 Table of analysis of variance

Time(min)		10	20	40	80	mean
Temp.	S <sub>t</sub>	4.9066	6.8871	8.1136	8.1563	27.7929
	S <sub>q</sub>	0.1159	0.1204	0.1262	0.0720	0.4289
M.S.	S <sub>q</sub> /S <sub>t</sub>	0.0236	0.0174	0.0155	0.0088	0.0154

上記の表より式(6)の2次以上の項を大略無視できる。とくに溶出時間80分の場合、log S と 1/T との間に1次関係が最もよく成立することが分る。全体として log S と 1/T との間に1次関係が成立すると考えてよい。そしてその勾配 B (見掛けの溶出エネルギー) は 0.2×10<sup>3</sup>~2.5×10<sup>3</sup>(°K)の間をばらつき、特別の規則性をしめさない。b および B のいずれもばらつき、また分相範囲の内部および外部とで特別の相違をしめさない。

2) アルカリ溶出量と組成との関係

Fig. 1 にしめした放物線の内部のガラスは普通に冷却しただけで、特別に熱処理をおこなわなくても高珪酸質ガラスと可溶性の硼珪酸ガラスとに分離<sup>3)</sup>する。すなわち分相をおこす。ゆえにアルカリ溶出現象が分相をおこす範囲とおこさない範囲とでどのように相違するかという見地より、溶出現象と組成との関係を考察する。

一般に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol 数が多いほど溶出量が多く、SiO<sub>2</sub> mol 数が多いほど溶出量が少ない。さらに Na<sub>2</sub>O 30mol までの本実験範囲では、Na<sub>2</sub>O の mol 数が多いほど溶出量が少ない。本実験範囲では、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O が溶出量を減少させる作用をもち、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶出量を増加させるように作用する、大略分相内のガラスよりの溶出量は分相外のガラスよりのそれより多い。

a) SiO<sub>2</sub> mol 数を一定にした場合

アルカリ溶出量は大体 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol 数の増加とともに増加し、Na<sub>2</sub>O の mol 数の増加とともに減少するから、溶出量と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O との関係を図. 2 ~ Fig. 6 にしめす。

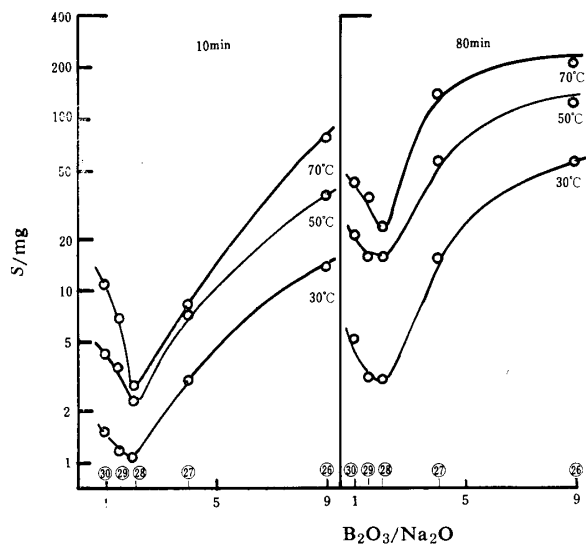


Fig. 2 Relation between reduced value *S* and composition in SiO<sub>2</sub> 50 mol

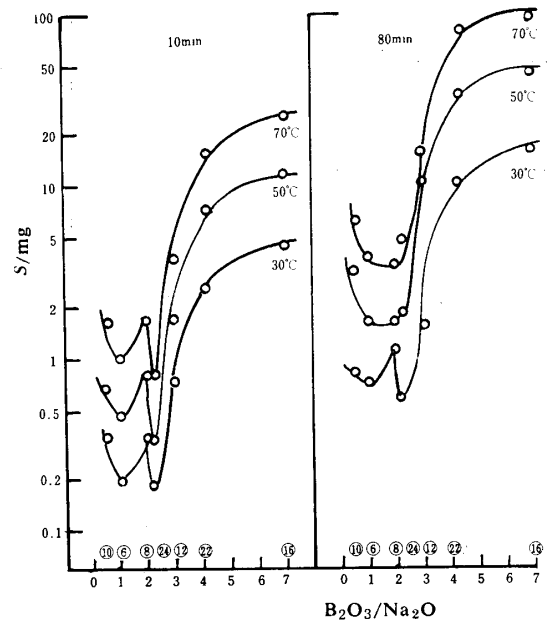


Fig. 4 Relation between reduced value *S* and composition in SiO<sub>2</sub> 60 mol

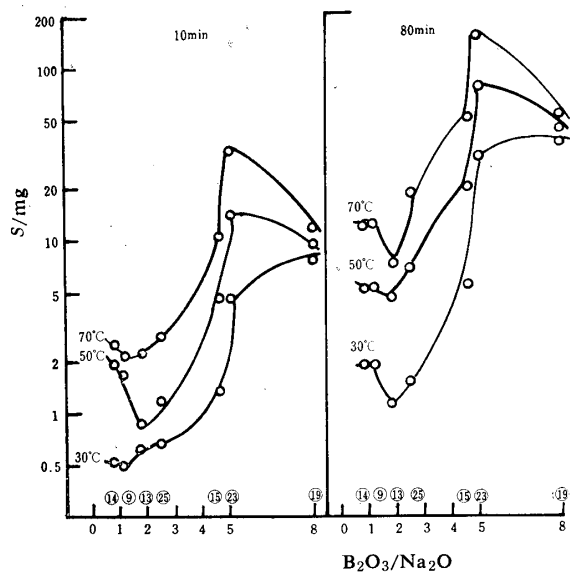


Fig. 3 Relation between reduced value *S* and composition in SiO<sub>2</sub> 55 mol

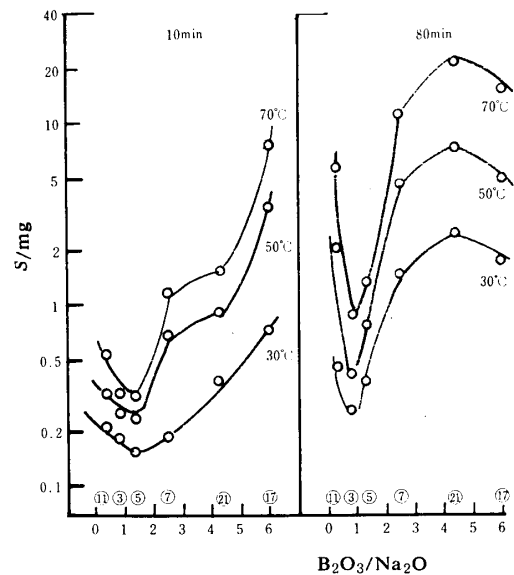


Fig. 5 Relation between reduced value *S* and composition in SiO<sub>2</sub> 65 mol

SiO<sub>2</sub> 50mol の線は分相をおこさないと考えられる範囲で、この場合の溶出量はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2 附近に極小値が存在する単純な下方に凸な溶出曲線を示す。SiO<sub>2</sub> 55mol 附近より、分相がおこる範囲で、溶出現象も非常に複雑になっており B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O = 1 附近に極小値、5 附近に極大値があらわれる。すなわち分相内に極大値があり、分相外に極小値がある。SiO<sub>2</sub> 65mol の場合はさらに溶出現象が複雑となり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O = 1, 2 附近に極大値があり、分相外において極大値と極小値が存在し、分相内には極値がなく、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O の増加とともに溶出量が急激に増加する。

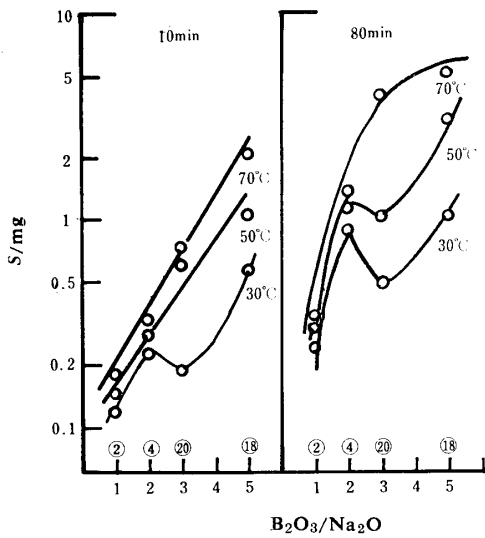


Fig. 6 Relation between reduced value *S* and composition in SiO<sub>2</sub> 70 mol

SiO<sub>2</sub> 65 mol の場合, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O=0.8 附近に極小値, 4.5 附近に極大値があり, SiO<sub>2</sub> 55mol の場合と同様に分相内に極大値, 分相外に極小値が存在する. SiO<sub>2</sub> 70 mol の場合 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O=2 附近に極大値, 3.5 附近に極小値がある. すなわち分相外に極大値, 分相内に極小値があり, 溶解温度が高くなると極小値がなくなり, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O の増加とともに溶出量が増加する.

以上のべたことより, 分相線を界として分相内外でまったくことなった溶出挙動をしめす. 大体分相内に溶出量の極大値があり, 分相外に極小値がある. さらに分相範囲の中央部が一番複雑な溶出現象をしめす.

b) Na<sub>2</sub>O mol 数を一定にした場合

アルカリ溶出量は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の mol 数の増加とともに増加し, SiO<sub>2</sub> の mol 数の増加とともに減少するから, 溶出量と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> との関係を Fig. 7~Fig. 12 にしめす.

Na<sub>2</sub>O 5 mol の場合, すなわち分相範囲の最も左側とみなされるところでは, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O =0.8 附近, すなわち中央附近に極大値がある. Na<sub>2</sub>O 7.5 mol の場合溶出量は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> の増加とともに急激に増加する. Na<sub>2</sub>O 10 mol の場合, すなわち分相範囲の最も右側とみなされるところでは, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> の増加とともに溶出量が急激に増加する. Na<sub>2</sub>O 15 mol の場合, すなわち完全に分相の外側では極値はなく, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> の増加とともに溶出量が急激に増加する.

Na<sub>2</sub>O 20 mol の場合も Na<sub>2</sub>O 15 mol の場合とほとんど同じような挙動をしめす.

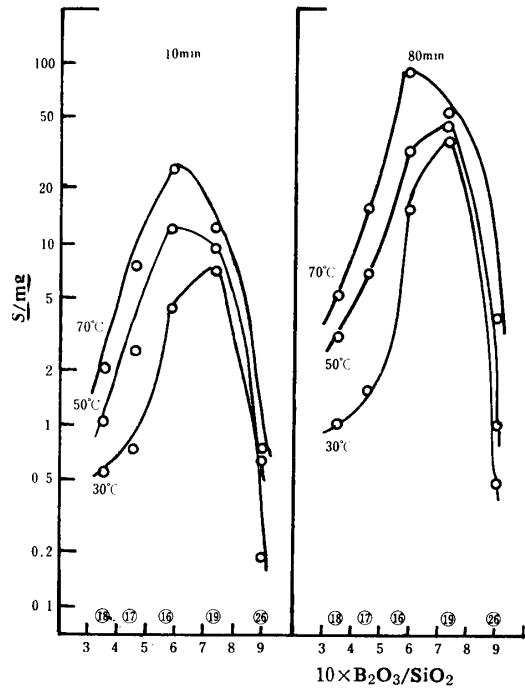


Fig. 7 Relation between reduced value *S* and composition in Na<sub>2</sub>O 5 mol

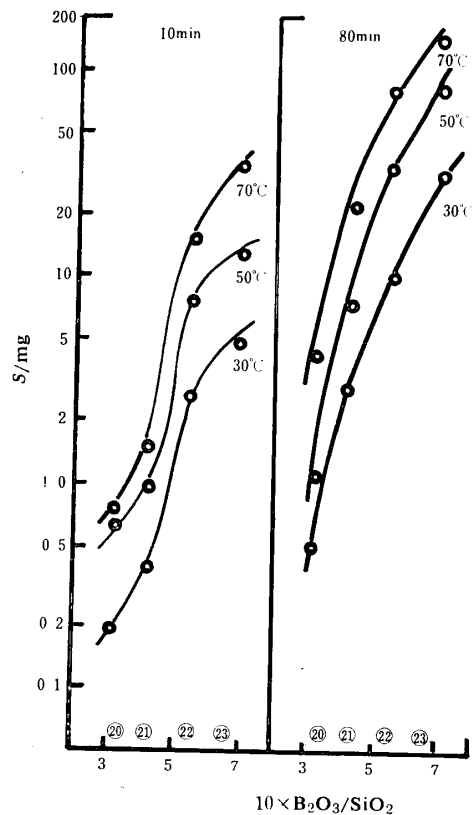


Fig. 8 Relation between reduced value *S* and composition in Na<sub>2</sub>O 7.5 mol

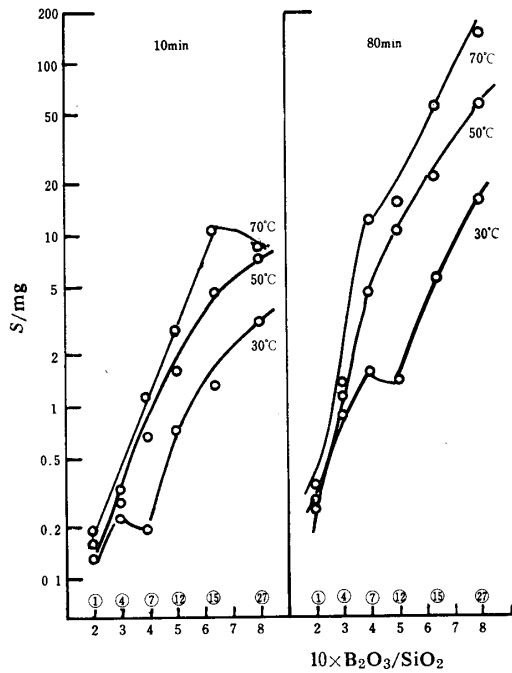


Fig. 9 Relation between reduced value  $S$  and composition in  $\text{Na}_2\text{O}$  10 mol

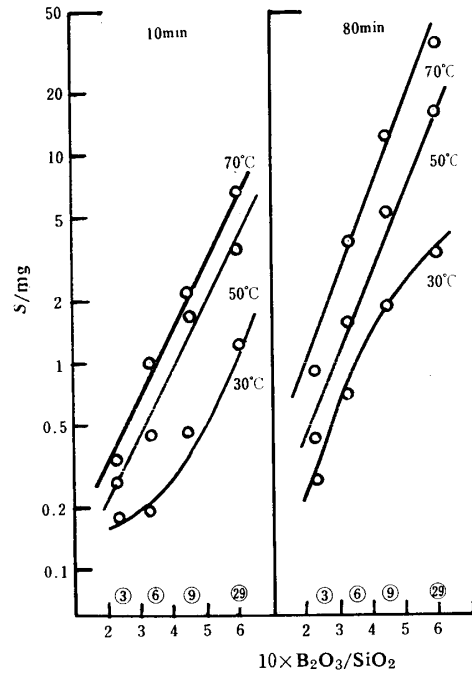


Fig. 11 Relation between reduced value  $S$  and composition  $\text{Na}_2\text{O}$  20 mol

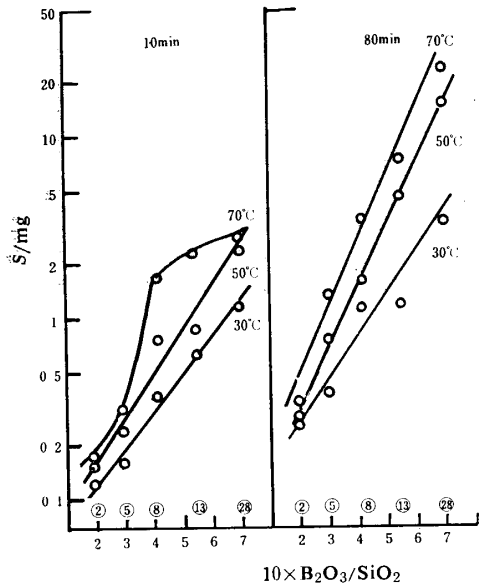


Fig. 10 Relation between reduced value  $S$  and composition in  $\text{Na}_2\text{O}$  15 ml

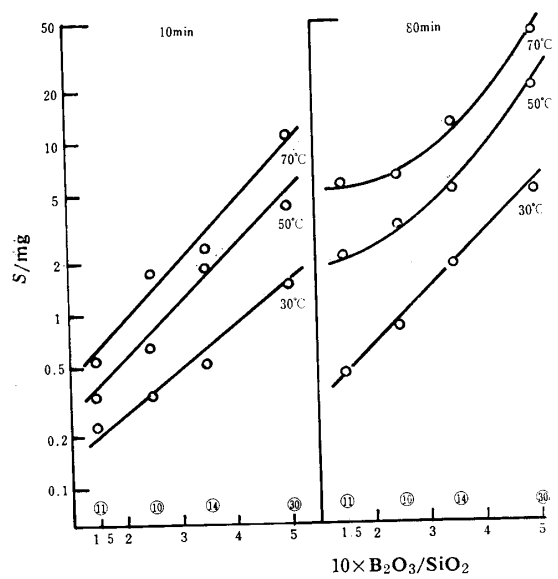


Fig. 12 Relation between reduced value  $S$  and composition in  $\text{Na}_2\text{O}$  25 mol

$\text{Na}_2\text{O}$  25mol の場合は、溶出量は  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  の値とともに直線的に増加し、非常に単純な溶出挙動をします。

全体として  $\text{Na}_2\text{O}$  mol 数一定の場合の溶出現象は単純で、極値のあらわれることはほとんどなく、分相内外ともに、溶出量は  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  の増加とともに急激に増加する。

溶出現象と組成とに関して以上のべたことより、

$\text{Na}_2\text{O}$  の mol 数を一定にした場合は、分相内外の溶出現象は大体同じで、溶出量は  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  の単調増加関数であるが、 $\text{SiO}_2$  の mol 数を一定にした場合は、溶出現象は分相内外で非常にことなりかつ複雑である。すなわち溶出現象が  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  の値に複雑に影響される、一方  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  の値に影響されるが単純である。

この2つのことになった影響のしかたは、 $\text{Na}_2\text{O}$  と



B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が相互に複雑に作用し、一方、SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はともにガラス形成酸化物であるため、あまり影響しあわないことをしめしている。

## 6. 結 言

SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスには熱処理をおこなわなくても分相をおこす範囲があり、この範囲をふくむ30種のガラスを作り、このガラスより水中へとけだしたアルカリの量を中和滴定により定量し、下記の結論をえた。

- 1) ガラスより水中へとけだしたアルカリの溶出量の対数は、溶解温度一定のとき溶出時間の対数と1次関係にあり、また溶出時間一定のときは溶解温度の逆数と1次関係にある。
- 2) Na<sub>2</sub>O の mol 数を一定にした場合、溶出量は分相範囲の内外ともに、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> とともに単調に増加する。
- 3) SiO<sub>2</sub> の mol 数を一定にした場合、溶出量と

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O との関係は複雑で、極大値、極小値が存在する。

- 4) 大略分相範囲内のガラスはその外のガラスよりも耐水性が悪い。
- 5) 溶出量は組成により非常に相違するのにたいして、溶出量と溶出時間との関係をしめす  $b$  の値および溶出量と溶解温度との関係をしめす  $B$  の値は、いずれも組成によりあまり異ならない、また分相内外においても特別な規則性を示さない。

## 参 考 文 献

- 1) 成瀬 省：ガラス工学，共立出版（1969）p. 358
- 2) R. W. Douglas : J. Soc. Glass. Tech, 33, 283 (1954)
- 3) R. W. Douglas : Physics and Chemistry of Glasses 2, 196 (1961)
- 4) 矢田部俊一，岡田俊夫，杉本公人，森正美：山口大工学部学報 13, 23 (1963)
- 5) 田口玄一：実験計画法 下 丸善 (1960) p. 586
- 6) A. Q. Tool : J. Am. Ceram. Soc, 31, 177 (1948)

(昭和46年4月8日受理)