

SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系ガラスの化学的耐久性 (第2報)

矢田部 俊 一*・井手 修 治**・寺 司 和 生***

The Chemical Durability of SiO₂-B₂O₃-Na₂O System Glasses (The 2nd Report)

Shun-ichi YATABE, Shuji IDE and Kazuo TERAJI

Abstract

This report is a further study of the previous report.

In its report, the chemical durability was studied on the system of SiO₂-B₂O₃-Na₂O glasses containing more than SiO₂ 50 mol %.

In this report, the durability is studied on the domain of less than SiO₂ 50 mol % in this system. The experimental method is same as the previous one.

The experimental data were tested by analysis variance

The conclusions are as follows.

- 1) log of dissolved amounts was linear function of log of dissolving time at constant dissolving temperature.
- 2) log of dissolved amounts was varied linearly with reciprocal of dissolving temperature at constant dissolving time and apparent energy of dissolution is $(1.39 \pm 0.49) \times 10^3 \text{K}$.
- 3) It cannot be emphasized enough that the formulas of alkali ion dissolved into the water as a function of dissolving time and temperature for this system of glasses has no connection with the existence of exsolution domain.
- 4) The relation between dissolved amounts and composition of glasses are very complex, that is there is no regularity between them.

1. 緒 言

硼珪酸ガラスには前報¹⁾に記したように、ある特定の組成範囲において分相という現象をしめす。分相をおこす代表的ガラス系である SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系ガラスの耐化学的性質を知るため前報¹⁾においては、SiO₂ 50 mol %以上のガラス範囲において、実験をおこなったが、本報においては SiO₂ 50 mol %以下で、分相をおこすガラス範囲を含むようにガラス組成をえらび、この範囲におけるガラスより水中へとけ出すアルカリ溶出量を測定し、結果の考察を下記の諸点について行なう。

1) アルカリ溶出式の検討

- a) 溶出温度一定のとき、ガラスより水中へとけ出すアルカリの溶出量と溶出時間との関係式。
- b) 溶出時間一定のとき、ガラスより水中へとけ

出すアルカリの溶出量と溶出温度との関係式。

- 2) アルカリ溶出量とガラス組成との関係。上記2点の考察において、分相範囲の存在がどのような影響を、溶出現象におよぼすかをとくに注目する。

2. 実験方法

- 1) 試料
前報¹⁾と同様
- 2) ガラスの組成
ガラスの組成を Table 1 に示す。Fig. 1 中に示した閉曲線の内部が分相をおこすと考えられる区域である。
- 3) ガラス原料の調査
前報¹⁾と同様
- 4) ガラスの溶融
既報のように行なった
- 5) 耐水性試験法
前報¹⁾のように行なった。

* 工業化学科
** 丸五ゴムKK
*** 大分工業大学

Table 1 Composition of Glasses (mol %)

Glass No.	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Glass No.	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃
31	10	45	45	49	5	25	70
32	20	45	35	50	5	35	60
33	20	35	45	51	10	30	60
34	20	25	55	52	20	30	50
35	25	40	35	53	25	35	40
36	10	35	55	54	15	35	50
37	10	25	65	55	15	25	60
38	25	45	30	56	5	20	75
39	25	30	45	57	15	20	65
40	15	40	45	58	25	20	55
41	15	30	55	59	30	30	40
42	5	40	55	60	30	40	30
43	5	30	65	61	10	20	70
44	15	45	40	62	20	20	60
45	25	25	50	63	30	20	50
46	5	45	50	64	30	35	35
47	20	40	40	65	30	45	25
48	10	40	50	66	30	25	45

each composition + Al₂O₃ 1.5 mol

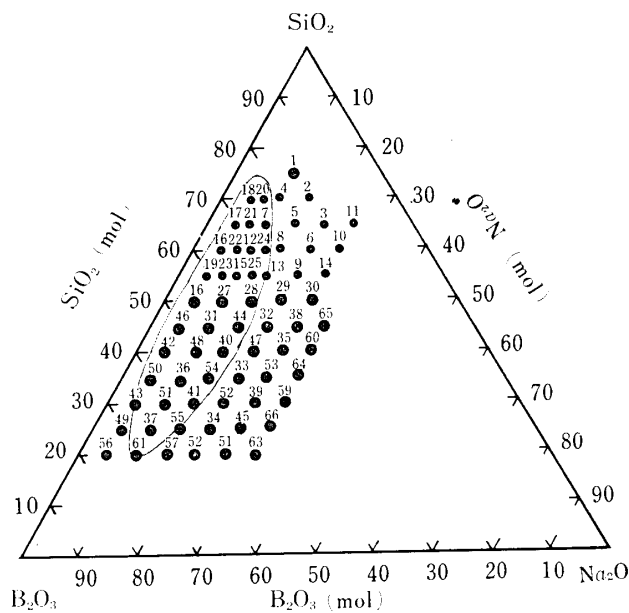


Fig. 1 Diagram of composition of glasses in SiO₂-B₂O₃-Na₂O system

3. 測定値

ガラス試料 1g より純水 50ml にとけ出した Na₂O の量 Q/mg を Table 2 に示す。

Table 2 Dissolved amount Q/mg/glass sample 1 g/H₂O 50ml

Glass No.	Time (min)	Temp (°C)	Dissolved amount Q/mg/glass			
			10	20	40	80
31	30		7.13	8.14	12.4	18.1
	50		12.4	20.9	34.1	50.8
	70		22.5	30.2	46.5	65.9
32	30		1.16	1.55	2.56	5.50
	50		4.26	6.20	10.3	15.5
	70		7.90	11.3	20.5	40.6
33	30		6.98	8.45	11.9	21.5
	50		11.9	19.0	32.4	53.9
	70		25.6	42.6	60.8	87.6
34	30		10.9	14.7	22.5	36.4
	50		25.6	36.8	49.2	67.0
	70		34.9	51.2	62.4	81.0
35	30		0.93	1.01	1.47	1.82
	50		1.63	2.25	2.56	3.72
	70		2.09	2.67	3.53	5.12
36	30		3.18	5.50	7.83	13.4
	50		7.75	10.1	13.6	19.3
	70		8.91	16.3	20.9	24.8
37	30		2.21	3.64	5.66	7.98
	50		4.26	7.98	12.7	15.3
	70		10.2	15.1	20.2	27.8
38	30		3.88	5.66	8.60	13.6
	50		8.53	11.8	21.3	33.7
	70		18.6	31.0	52.3	73.2
39	30		9.3	14.7	25.2	42.6
	50		20.2	28.7	44.2	70.5
	70		40.3	55.0	76.7	99.2
40	30		6.20	10.1	14.7	27.9
	50		18.6	26.7	40.9	66.7
	70		27.5	53.3	79.4	111.2
41	30		13.2	19.4	28.7	42.6
	50		28.7	41.1	62.8	79.1
	70		52.7	69.0	82.2	93.8
42	30		6.98	10.1	14.7	23.3
	50		12.4	17.4	22.1	25.6
	70		17.1	20.9	22.5	25.6
43	30		10.1	14.0	16.3	18.6
	50		13.2	15.1	17.8	20.9
	70		15.5	17.1	19.4	20.9

44	30	5.8	10.1	14.3	20.2	59	30	6.20	8.91	14.3	26.0
	50	17.4	23.3	35.7	53.1		50	12.4	18.6	25.2	34.9
	70	26.4	43.4	58.9	86.0		70	24.0	35.7	50.8	70.5
45	30	8.53	11.6	17.1	24.0	60	30	6.21	9.34	13.2	17.8
	50	17.8	24.0	38.0	59.3		50	13.6	19.0	26.4	37.6
	70	33.3	53.9	82.9	114.7		70	27.1	37.2	51.9	73.6
46	30	8.14	12.8	18.2	25.6	61	30	5.43	8.37	12.4	20.3
	50	15.5	19.4	24.0	27.1		50	11.6	16.3	23.6	34.1
	70	20.2	25.2	26.4	27.9		70	17.8	25.6	31.0	38.4
47	30	6.2	10.1	15.1	21.7	62	30	12.4	18.6	27.9	39.5
	50	12.4	20.2	32.6	48.1		50	31.4	41.1	54.3	70.5
	70	28.7	45.8	66.7	95.3		70	49.6	63.6	77.1	86.8
48	30	9.3	16.3	24.8	37.6	63	30	1.94	3.57	5.66	10.1
	50	22.9	33.3	45.0	54.3		50	10.9	14.0	20.2	25.6
	70	36.4	48.1	54.3	58.9		70	22.0	34.1	41.9	47.3
49	30	20.5	23.6	25.6	27.5	64	30	5.81	9.69	14.0	19.4
	50	24.0	27.9	27.9	28.3		50	13.2	20.2	30.2	44.2
	70	27.9	28.7	29.1	29.1		70	22.5	34.1	49.2	69.4
50	30	14.7	17.1	23.3	25.6	65	30	1.01	1.32	1.55	1.86
	50	19.4	22.1	24.8	27.1		50	1.16	1.47	1.55	1.94
	70	20.9	24.0	27.1	28.7		70	1.55	2.02	2.87	3.72
51	30	16.3	22.5	31.0	48.8	66	30	3.88	5.43	10.9	14.7
	50	27.5	38.0	46.9	52.7		50	10.9	17.1	24.8	32.6
	70	40.3	48.8	51.2	52.7		70	26.4	38.4	46.5	66.3
52	30	8.53	14.3	21.7	37.2	アルカリ溶出現象を考察するために、前報 ¹⁾ と同様に Reduced Value S/mg を求め、Table 3 に示す。					
	50	17.4	30.2	45.0	63.9						
	70	39.5	48.0	59.7	76.0						
53	30	5.81	10.5	15.9	27.1						
	50	11.6	18.2	26.7	42.6						
	70	25.2	36.0	55.0	75.6						
54	30	12.8	19.4	29.5	43.4						
	50	26.4	41.1	67.0	94.9						
	70	55.4	77.1	99.2	122.5						
55	30	22.1	32.6	51.2	79.8						
	50	39.1	62.0	90.7	96.9						
	70	76.7	91.8	99.2	103.9						
56	30	20.2	22.1	23.3	27.1						
	50	24.8	26.7	28.3	29.5						
	70	27.1	28.3	29.5	29.5						
57	30	22.9	33.7	50.4	72.1						
	50	42.6	58.1	78.3	82.9						
	70	46.5	62.0	89.1	98.4						
58	30	12.4	21.3	30.2	42.6						
	50	28.7	41.1	58.9	83.7						
	70	48.4	73.6	99.6	123.2						

Table 3 S/mg/glass sample 1g/H₂O 50ml

Glass No.	Con- version Coef- ficient ↓	Time				
		Temp	10	20	40	80
31	6.46	30	46.1	52.6	80.1	116.9
		50	80.1	135.0	220.3	328.2
		70	145.4	195.1	300.4	425.7
32	3.19	30	3.7	4.9	8.2	17.4
		50	13.6	19.8	32.9	95.4
		70	25.2	35.7	65.4	129.5
33	3.24	30	27.6	27.4	38.6	69.7
		50	38.6	61.6	105.0	174.6
		70	82.9	138.0	197.0	283.8
34	3.29	30	35.9	48.4	74.0	119.8
		50	84.2	121.1	161.9	120.4
		70	114.8	168.4	205.3	266.5

35	2.56	30	2.4	2.6	3.8	4.7	50	13.2	30	193.7	225.4	307.1	337.4
		50	4.2	5.8	6.6	9.5			50	255.7	291.3	326.9	357.2
		70	5.4	6.8	9.0	13.1			70	275.5	316.3	357.2	378.3
36	6.55	30	20.8	36.0	51.3	87.8	51	6.60	30	107.6	148.5	204.6	322.1
		50	50.8	66.2	89.1	126.4			50	181.5	250.8	309.5	347.8
		70	58.4	106.8	136.9	162.4			70	266.0	322.1	337.9	347.8
37	6.65	30	14.7	24.2	37.6	53.1	52	3.26	30	27.8	46.6	70.7	121.3
		50	28.3	53.1	84.5	101.7			50	56.7	98.5	146.7	208.3
		70	67.8	100.4	134.3	184.9			70	128.8	156.5	194.6	247.8
38	2.54	30	9.9	14.4	21.8	34.6	53	2.58	30	15.0	27.0	40.9	69.8
		50	21.7	30.0	54.1	85.6			50	29.9	46.9	68.8	109.7
		70	47.2	78.7	132.8	189.9			70	64.9	92.7	141.6	194.9
39	2.59	30	24.1	38.1	65.3	110.3	54	4.34	30	55.6	84.2	128.0	188.4
		50	52.3	74.3	114.5	182.9			50	114.6	178.4	290.8	411.9
		70	104.4	142.5	198.7	256.9			70	240.4	334.6	430.5	531.7
40	4.31	30	26.7	43.5	63.4	120.2	55	4.41	30	97.5	143.8	225.8	351.9
		50	80.2	115.1	176.3	287.5			50	172.4	273.4	400.0	427.3
		70	118.1	229.9	342.2	479.3			70	338.2	404.8	437.5	458.2
41	4.37	30	57.7	84.9	125.3	186.3	56	13.5	30	271.2	294.5	313.6	364.8
		50	125.5	179.8	247.7	346.0			50	333.8	359.4	380.7	397.1
		70	230.5	301.8	359.5	410.3			70	364.8	380.9	397.1	397.1
42	13.1	30	91.3	132.1	192.3	304.8	57	4.44	30	101.7	149.6	223.8	320.1
		50	162.2	227.6	289.1	334.8			50	189.1	258.0	347.7	368.1
		70	223.7	273.4	294.3	334.8			70	206.5	275.3	396.5	436.9
43	13.3	30	134.0	185.8	216.3	246.8	58	2.63	30	32.6	56.0	79.4	112.0
		50	175.2	200.4	236.2	277.3			50	75.5	108.1	154.9	220.1
		70	205.7	226.9	257.4	277.3			70	127.3	193.6	261.9	324.0
44	4.28	30	24.8	43.2	61.2	86.5	59	2.15	30	13.3	19.2	30.7	55.9
		50	74.5	99.7	152.8	227.3			50	26.7	40.0	54.2	75.0
		70	113.0	185.8	252.1	368.1			70	51.6	76.8	111.6	151.6
45	2.61	30	22.3	30.3	44.7	62.7	60	2.12	30	13.1	19.7	28.0	37.7
		50	46.5	62.7	99.3	155.0			50	28.8	40.3	56.6	79.7
		70	87.0	140.8	216.6	298.9			70	57.5	78.9	110.0	156.0
46	13.0	30	105.7	166.3	230.4	332.5	61	6.69	30	36.3	56.0	83.0	135.8
		50	201.3	252.0	311.8	352.0			50	77.6	109.0	157.9	228.1
		70	262.4	327.3	342.9	362.4			70	119.1	171.3	207.4	256.9
47	3.21	30	19.9	32.4	48.5	69.7	62	3.31	30	41.0	61.6	92.3	130.7
		50	39.8	64.8	104.6	154.4			50	103.9	136.0	79.7	233.4
		70	92.1	147.0	214.1	305.9			70	164.2	210.5	255.2	287.3
48	6.50	30	60.5	106.0	161.3	244.6	63	2.18	30	4.2	7.8	12.3	32.0
		50	148.9	216.6	292.7	352.3			50	23.8	30.5	34.9	55.8
		70	236.7	312.8	353.2	383.6			70	48.0	74.3	91.3	103.1
49	13.4	30	274.1	315.5	342.3	367.7	64	2.13	30	12.4	20.6	29.8	41.3
		50	320.9	373.0	373.0	378.0			50	28.1	43.0	64.3	94.1
		70	373.0	383.7	389.1	389.1			70	47.9	72.6	104.8	147.8

65	2.10	30	2.1	2.8	3.3	3.9
		50	2.5	3.1	3.3	4.1
		70	9.3	4.2	6.0	7.8
66	2.16	30	8.4	11.7	23.5	31.8
		50	23.5	36.9	53.6	70.4
		70	57.0	82.9	100.4	143.2

4. 考 察

1) アルカリ溶出式の検討

溶出温度一定のとき、溶出量 S/mg と溶出時間 t/min との間に、前報¹⁾に記したように下式が成立する。

$$\log S = a_0 + 0.5 \log t \dots\dots\dots(1)$$

上式が成立するか否かを知るために、実測値より実験式を下式のごとく展開する。

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

式(1)が成立するか否かを検定するために、式(2)の何次の項まで有意で、何次以上より非有意であるかを検定する。

また溶出時間一定のとき、溶出量 S/mg と溶出温度 T/K との間に、前報¹⁾にのべたように下式が成立すると仮定する。

$$\log S = A_0 - \frac{B_0}{T} \dots\dots\dots(3)$$

上式が成立するか否かを知るために、測定値より実験式を下式のごとく展開する。

$$\log S = A - B/T + C/T^2 + \dots\dots\dots(4)$$

式(3)が成立するか否かを、式(1)の成否を検定したと同様な方法で検定する。

いま等間隔な点 $x_1, x_2 \dots x_i (x_i - x_{i-1} = h)$ で測定した実測値をそれぞれ $y_1, y_2 \dots y_i$ とする。変数 x にたいする実験値の母平均 y は x の多項式であらわされるものとする。

$$y = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + \dots\dots\dots(5)$$

上式の係数 $C_0, C_1, C_2 \dots$ は各々独立でないからこれらの値を推定したり、検定するのは非常に困難である。この困難をのぞくために上式を下式のように展開する。

$$y = b_0 + b_1(x - \bar{x}) + b_2 \left[(x - \bar{x})^2 - \frac{i^2 - 1}{12} h^2 \right] \dots(6)$$

上式の2次以上の項が有意であるか、非有意であるかを検定するために、平方和 $S = \sum_i (y_i - \bar{y})^2$ を下式のように分解する。

$$S = S_t + S_q + \dots\dots\dots$$

ここに $S_t : S$ の1次の項
 $S_q : S$ の2次の項
 \vdots

上式の右辺の各項の自由度はそれぞれ1であるから $S_t, S_q \dots$ はそれぞれ平均平方の1次の項, 2次の項に等しい。 $S_t, S_q \dots$ は直交分解⁵⁾により容易に求められ、もし $S_q/S_t \leq 0.05$ であれば、式(6)の2次の項は非有意であるとし、2次以上の項を無視し、式(6)は1次式となる。また式(6)の勾配は直交分解により簡単に求めることができる。

上記の手段により式(2), (4)を検定するために、溶出時間10分, 20分, 40分および80分: 溶出温度30°C, 50°C, および70°Cの S 値を S_{ij} と記す。

ここに $i : 10分, 20分, 40分, 80分$
 $j : 30°C, 50°C, 70°C$

とする。

溶出時間 t/min は、その対数 $\log t$ が等間隔であり、また溶出温度 T/K は、その逆数 K/T が、それぞれで $3.3 \times 10^{-3}K, 3.1 \times 10^{-3}K, 2.9 \times 10^{-3}K$ で等間隔であるから、 $\log t$ または $1/T$ を独立変数とし、 $\log S_{ij} = Y_{ij}$ とおくことにより、式(6)に相当する式を展開することができて、上記の方法で式(2), (4)を検定することができる。

a) 溶出温度一定のとき、溶出量と溶出時間との関係式

溶出量 S/mg と溶出時間 t/min との間には式(1)が成立する。よって実験値より、実験式を式(2)のように展開し、2次以上の項が非有意であるか否かを検定するために、平均平方の1次の項 S_t , 2次の項 S_q を求める。

$$Y_i = \sum_j Y_{ij}$$

とすれば、 Y_i より S_t, S_q を下式により求める。

$$S_t = \frac{(-3Y_{10} - Y_{20} + Y_{40} + 3Y_{80})^2}{20 \times 3}$$

$$S_q = \frac{(Y_{10} - Y_{20} - Y_{40} + Y_{80})^2}{4 \times 3}$$

そしてもし $S_q/S_t \leq 0.05$ であれば式(2)の2次以上の項が無視できるものとし、 $\log S$ と $\log t$ との間には1次関係が成立するものと見なすことができ、その勾配 b を下式により求める。

$$b = \frac{-3Y_{10} - Y_{20} + Y_{40} + 3Y_{80}}{10 \times 3 \times 0.301}$$

Table 4 に分散分析表、すなわち $S_t, S_q, S_q/S_t$ および b の値を示す。

Table 4 よりわかるように66種のガラス中、 $S_q/S_t > 0.05$ のものは4種のみで、 $\log S$ と $\log t$ との間に

非常によい1次関係が成立するといえることができる。
また勾配の標本平均値は0.55, 標本標準偏差は0.07
で, 理論値の0.5に一致すると見なすことができ, 式
(1)が成立する。

b) 溶出時間一定のとき, 溶出量と溶出温度との
関係式

溶出量 S /mg と溶出温度 T /K との間には式(3)が
成立する。よって実験値より実験式を, 式(4)のように
展開し, 2次以上の項が非有意であるか否かを検定す
るために, 平均平方の1次の項 S_l , 2次の項 S_q を求
める。

$$Y_j = \sum_i Y_{ij}$$

とすれば, Y_j より S_l , S_q を下式により求める。

$$S_l = \frac{(-Y_{30} + Y_{70})^2}{2 \times 4}$$

$$S_q = \frac{(Y_{30} - 2Y_{50} + Y_{70})^2}{6 \times 4}$$

そしてもし $S_q/S_l \leq 0.05$ であれば, 式(4)の2次以
上の項が無視できるものとし, $\log S$ と $1/T$ との間
には1次関係が成立すると見なすことができ, その勾配
 B/K を下式により求める。

$$\frac{B}{K} = \frac{-Y_{30} + Y_{70}}{2 \times 4 \times 0.2 \times 10^{-3}}$$

Table 4 Table of analysis of variance and b

Glass No.	S_l	S_q	S_q/S_l	b	Glass No.	S_l	S_q	S_q/S_l	b
1	0.1367	0.0045	0.0328	0.32	34	0.3105	0.0000	0.0000	0.48
2	0.2258	0.0051	0.0225	0.41	35	0.1987	0.0015	0.0076	0.38
3	0.0118	0.0034	0.0292	0.29	36	0.3355	0.0173	0.0515 Δ	0.50
4	0.5879	0.0428	0.0729 Δ	0.66	37	0.4449	0.0071	0.0159	0.57
5	0.4882	0.0006	0.0011	0.60	38	0.5751	0.0000	0.0000	0.65
6	0.5808	0.0023	0.0039	0.65	39	0.4772	0.0003	0.0005	0.59
7	1.5064	0.0117	0.0078	1.05	40	0.5932	0.0000	0.0001	0.66
8	0.2531	0.0000	0.0002	0.43	41	0.2646	0.0004	0.0014	0.44
9	0.6723	0.0034	0.0051	0.70	42	0.1858	0.0005	0.0025	0.37
10	0.4751	0.0158	0.0332	0.59	43	0.0650	0.0006	0.0090	0.22
11	1.0680	1.0109	0.9465 Δ	0.89	44	0.4316	0.0008	0.0018	0.56
12	0.6115	0.0016	0.0026	0.67	45	0.4299	0.0000	0.0000	0.56
13	0.4122	0.0023	0.0055	0.55	46	0.1409	0.0023	0.0164	0.32
14	0.5491	0.0078	0.0142	0.64	47	0.5059	0.0017	0.0034	0.61
15	0.7788	0.0006	0.0007	0.77	48	0.2718	0.0014	0.0052	0.45
16	0.5382	0.0014	0.0026	0.63	49	0.0080	0.0009	0.1069 Δ	0.08
17	0.2255	0.0001	0.0005	0.41	50	0.05475	0.0005	0.0094	0.20
18	0.2257	0.0005	0.0024	0.41	51	0.1379	0.0009	0.0064	0.32
19	0.7727	0.0001	0.0001	0.75	52	0.4028	0.0003	0.0007	0.54
20	0.3666	0.0006	0.0015	0.52	53	0.5328	0.0001	0.0002	0.63
21	0.6603	0.0059	0.0035	1.05	54	0.3813	0.0010	0.0026	0.53
22	0.7150	0.0000	0.0001	0.73	55	0.2139	0.0059	0.0274	0.40
23	0.9420	0.0000	0.0000	0.33	56	0.0104	0.0000	0.0004	0.09
24	0.7511	0.0026	0.0035	0.74	57	0.2407	0.0035	0.0144	0.42
25	0.7386	0.0000	0.0000	0.74	58	0.3617	0.0027	0.0074	0.52
26	0.4733	0.0013	0.0027	0.59	59	0.4367	0.0001	0.0001	0.57
27	0.4350	0.0011	0.0007	1.03	60	0.3294	0.0001	0.0002	0.49
28	0.9601	0.0023	0.0024	0.84	61	0.3436	0.0001	0.0002	0.50
29	0.5974	0.0023	0.0038	0.66	62	0.2243	0.0006	0.0027	0.41
30	0.6111	0.0001	0.0001	0.67	63	0.3352	0.0005	0.0016	0.50
31	0.4220	0.0005	0.0012	0.56	64	0.4343	0.0014	0.0032	0.57
32	0.7128	0.0110	0.0155	0.72	65	0.1362	0.0001	0.0008	0.32
33	0.5174	0.0014	0.0026	0.62	66	0.4026	0.0008	0.0020	0.54

$\Delta : S_q/S_l \geq 0.05$

Table 5 Table of analysis of variance and B

Glass No.	S_t	S_q	S_q/S_t	$10^{-3}B/K$	Glass No.	S_t	S_q	S_q/S_t	$10^{-3}B/K$
1	0.03251	0.0002	0.0063	0.32	34	0.4218	0.0345	0.0817△	1.15
2	0.0319	0.0019	0.0604△	0.32	35	0.3214	0.0188	0.0586△	1.00
3	0.2965	0.0012	0.0040	0.96	36	0.3256	0.0099	0.0303	1.01
4	0.0836	0.0022	0.0264	0.51	37	0.7060	0.0009	0.0012	1.49
5	0.3579	0.0020	0.0056	1.06	38	1.0753	0.0000	0.0000	1.08
6	1.3514	0.0063	0.0046	2.06	39	0.5305	0.0011	0.0011	1.29
7	1.2090	0.0425	0.0352	1.94	40	0.9128	0.0252	0.0252	1.69
8	0.6659	0.0041	0.0001	1.44	41	0.4764	0.0000	0.0000	1.22
9	1.4595	0.0300	0.0206	2.14	42	0.1179	0.0359	0.0359	0.61
10	1.3695	0.0128	0.0093	2.07	43	0.0199	0.0125	0.0125	0.25
11	1.1416	0.0139	0.0122	1.89	44	0.8038	0.0315	0.0315	1.58
12	1.4078	0.1156	0.082 △	2.10	45	0.8361	0.0007	0.0009	1.64
13	0.7839	0.0116	0.0148	1.57	46	0.0986	0.0043	0.0440	0.55
14	1.2168	0.0612	0.0503△	1.95	47	0.8512	0.0001	0.0001	1.63
15	1.6335	0.0196	0.0120	2.26	48	0.3190	0.0081	0.0255	1.00
16	1.1469	0.0067	0.0058	1.89	49	0.0112	0.0003	0.0256	0.19
17	2.0080	0.0250	0.0124	2.51	50	0.0216	0.0010	0.0451	0.26
18	0.7750	0.0155	0.0200	1.56	51	0.1202	0.0053	0.0437	0.61
19	0.0737	0.0014	0.0187	0.48	52	0.4714	0.0080	0.0169	1.21
20	1.0651	0.0057	0.0054	1.82	53	0.5814	0.0023	0.0039	1.35
21	1.3753	0.0153	0.0111	2.07	54	0.6122	0.0088	0.0144	1.38
22	1.6056	0.0156	0.0097	2.24	55	0.2645	0.0028	0.0107	0.91
23	1.3252	0.0067	0.0050	2.04	56	0.0176	0.0019	0.1058△	0.23
24	1.3025	0.0044	0.0034	2.02	57	0.1152	0.0089	0.0770△	0.60
25	0.5815	0.0017	0.0028	2.22	58	0.5565	0.0053	0.0095	1.32
26	1.0498	0.0140	0.0134	1.81	59	0.2731	0.0015	0.0057	1.37
27	1.1153	0.0489	0.0438	1.87	60	0.7553	0.0004	0.0006	1.54
28	0.7522	0.1008	0.1339△	1.54	61	0.3512	0.0136	0.0387	1.05
29	1.7187	0.0588	0.0342	2.32	62	0.4608	0.0180	0.0392	1.20
30	1.6836	0.0264	0.0157	2.29	63	1.5988	0.0569	0.0356	2.35
31	0.6070	0.0315	0.0519△	1.38	64	0.6238	0.0104	0.0167	1.39
32	1.5007	0.0403	0.0269	2.17	65	0.1103	0.0207	0.1880△	0.59
33	0.8348	0.0026	0.0031	0.62	66	1.0998	0.0046	0.0042	1.85

△ : $S_q/S_t \geq 0.05$

Table 5 に分散分析表すなわち S_t , S_q , S_q/S_t および B/K を示す。

Table 5 より分るように、66種のガラス中 $S_q/S_t > 0.05$ のものは10種で、約1割強が判定条件 $S_q/S_t \leq 0.05$ を満足しないが、大略 $\log S$ と $1/T$ との間に1次関係が成立するということができる。そして1次関係が成立すると見なすことができる56種のガラスより均配を求め、その標本平均値は $1.39 \times 10^3 K$ 、標本標準偏差は $0.48 \times 10^3 K$ で、見かけの溶出エネルギーとして、 $(1.39 \pm 0.48) \times 10^3 K$ をうる。

以上のことより分相範囲の内外において $\log S$ と

$\log t$ との間に非常によい1次関係が成立し、 $\log S$ と $1/T$ との間によい1次関係が成立することが検証でき、さらに溶出式(1)、(3)が、分相範囲の存在に全然影響されないという注目すべき結論がえられた。

2) アルカリ溶出量と組成との関係

考察1)において、アルカリ溶出式が分相の存在に無関であることがわかったが、アルカリ溶出量と組成との関係がどのような様子を示すか、とくに分相範囲の内外においてどのような相違を示すかを注目する。

a) SiO₂ mol を一定にした場合

アルカリ溶出量と Na_2O mol との関係を図 2, 3 に示した。溶出現象は複雑で明確な規則性を示さないが、大略 Na_2O mol の少ないところでは溶出量が多く、 SiO_2 55~65 mol の場合、 Na_2O 15~75 mol の間で溶出量が極小となる。この極小点は分相範囲を丁度はずれた付近である。一方 SiO_2 30~45 mol の場合アルカリ溶出量と Na_2O mol との関係は非常に複雑で大略分相内に極小値が、分相を丁度はずれたところに極大値がある。全体として Na_2O mol 一定の場合 SiO_2 mol の増加とともに溶出量は減少し、 SiO_2 mol 一定の場合 Na_2O mol が 5~30 に増加すると、アルカリ溶出量は 1/10~1/50 程度減少し、 SiO_2 - Na_2O -RO (R: 2 価金属) 系ガラスのアルカリ溶出量に対する Na_2O の作用と全く逆である。

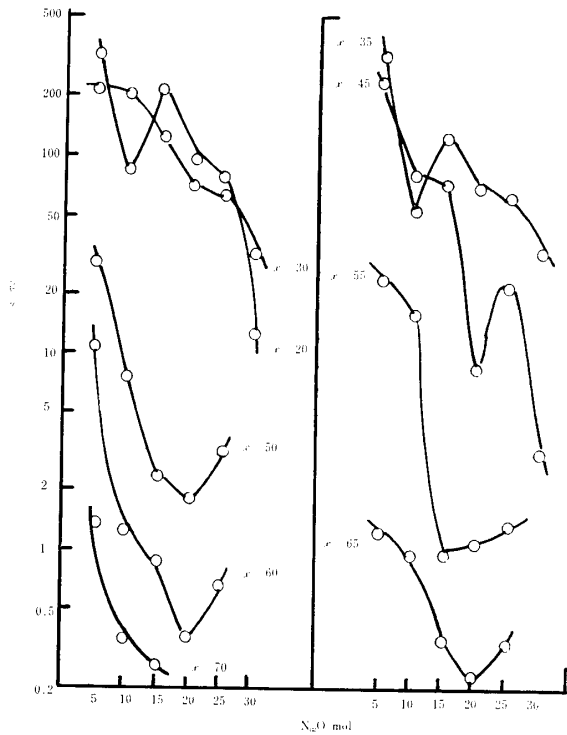


Fig. 2 Relation between S and mol of Na_2O on SiO_2 x mol, in 40 min., 30°C

b) Na_2O mol を一定にした場合

アルカリ溶出量と B_2O_3 mol との関係を Fig. 4~7 に示す。溶出量と B_2O_3 mol との関係は複雑であるが、大略 B_2O_3 mol の増加とともに溶出量が急激に増加する。 Na_2O 5, 10 mol が丁度分相内で、この範囲における溶出量と B_2O_3 mol との関係はとくに複雑である。

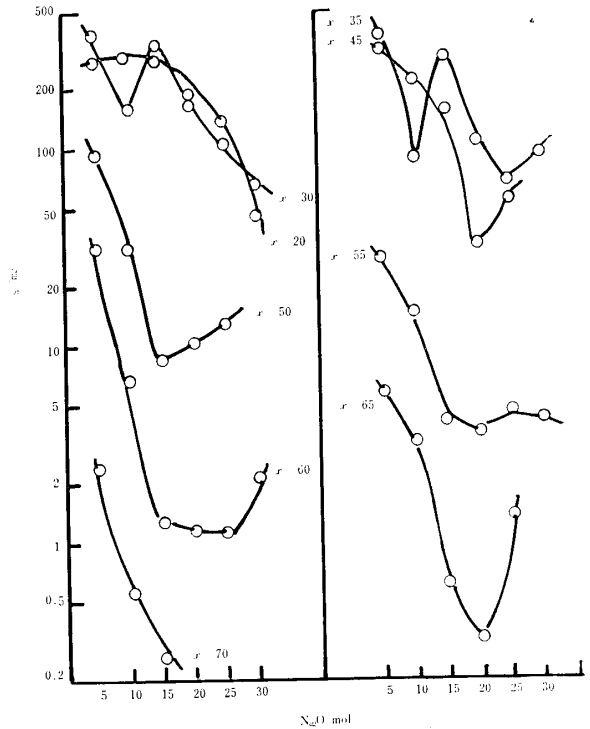


Fig. 3 Relation between S and mol of Na_2O on SiO_2 x mol, in 40 min., 50°C .

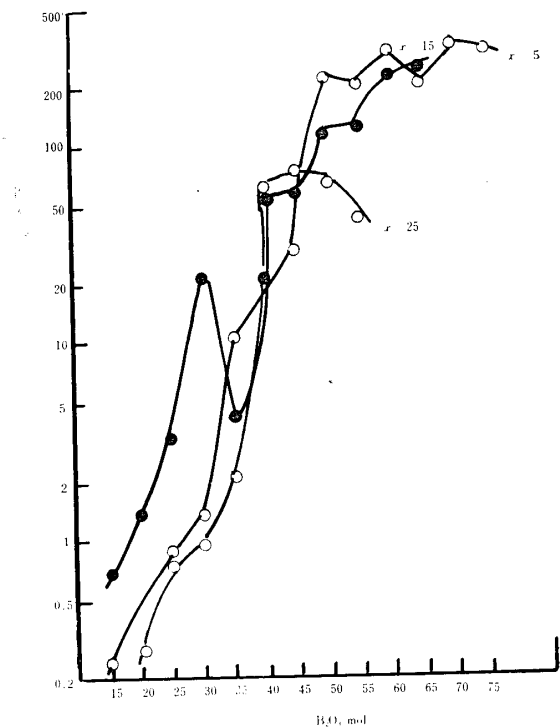


Fig. 4 Relation between S and mol of B_2O_3 on SiO_2 x mol, in 40 min., 30°C .

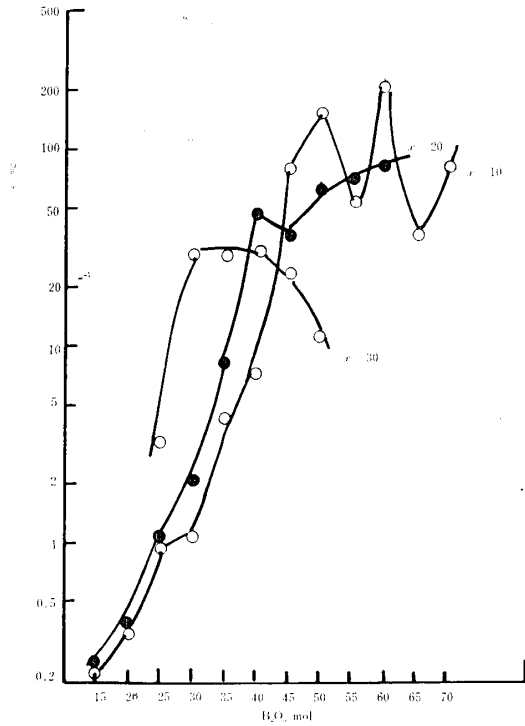


Fig. 5 Relation between S and mol of B₂O₃ on Na₂O x mol, in 40min., 30°C.

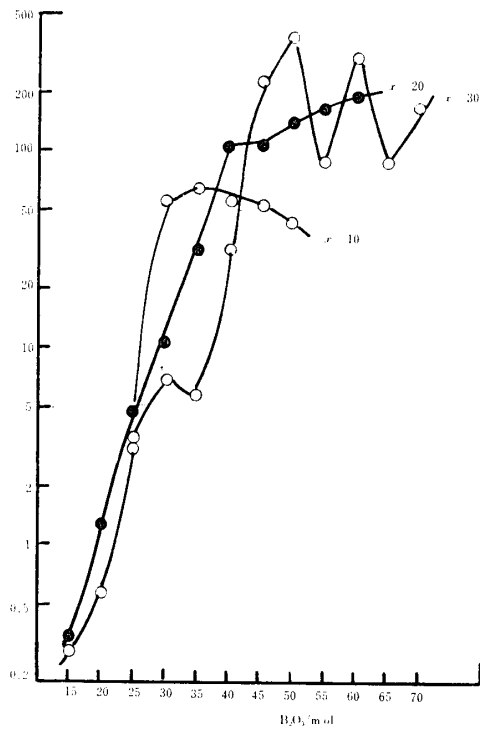


Fig. 7 Relation between S and mol of B₂O₃ on Na₂O x mol, in 40min., 50°C.

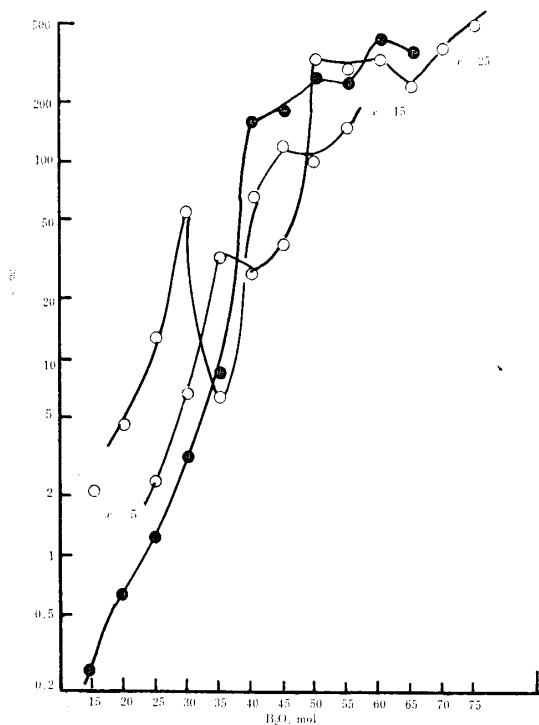


Fig. 6 Relation between S and mol of B₂O₃ on Na₂O x mol, in 40min., 50°C.

5. 結 論

SiO₂-B₂O₃-Na₂O 系ガラスには熱処理を行なわなくても分相を起す範囲があり、この範囲をふくむガラスを前実験¹⁾において30種、実験において36種合計66種作り、このガラスより水中へとけだす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) アルカリ溶出量の対数は、溶解温度一定のとき、溶出時間の対数と1次関係にあり、溶出実験式として溶出温度一定のとき、 $Sat^{\frac{1}{2}}$ がえられ、分相の存在に全然無関係である。
- 2) アルカリ溶出量の対数は、溶出時間一定のとき、溶出温度の逆数と1次関係にあり、分相の存在に左右されない、そして見かけの溶出エネルギーとして $(1.39 \pm 0.49) \times 10^8 K$ がえられる。溶出式が分相の存在に全く影響されないのは特記すべきことである。
- 3) アルカリ溶出量と組成との関係は分相の存在のため非常に複雑であり、SiO₂ の mol の増加は溶出量を減少させ、B₂O₃ の mol の増加は溶出量を増加させ、Na₂O は大略 15~25mol % において溶出量を極小にする。

参 考 文 献

- 1) 矢田部俊一, 伊達寿文, 原田由夫: 山口大学工学部学報 **22**,
121 (1971)

(昭和47年 8 月24日受理)