

B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラスの化学的耐久性

矢田部俊一*・斉藤 雄治**・三好 修平***

The Chemical Durability of B₂O₃-V₂O₅-CaO System Glasses

Shun-ichi YATABE, Yuji SAITO and Shuhei MIYOSHI

Abstract

The chemical durability of B₂O₃-V₂O₅-CaO system glasses was studied in this paper. The reason of choosing this system is that the glasses containing plenty of B₂O₃ and V₂O₅ have high electric conductivity, viz. O (10⁶) ohms (nearly 200°C).

The twenty kinds of the 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 vanadium dissolved into the water were measured by chelatometric titration. 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) Generally, in the domain of glasses containing more than CaO 35 mol, the dissolving phenomena were simple. That is, there was one minimum value of dissolved amounts at about VO_{2.5}/B₂O₃=0.7-1.0, but in the domain containing less than CaO 35 mol, the phenomena were very complex. Especially in CaO 20 mol, there were two maximum and one minimum value at the certain value of VO_{2.5}/B₂O₃.
- 3) The glass of 40 B₂O₃-20 VO_{2.5}-40 CaO (mol %) was the most durable one, and 20 B₂O₃-40 VO_{2.5}-40 CaO was weakest in this system, and roughly, the composition of good resistant glasses was in the center of this system.

1. 緒 言

V₂O₅, MoO₃, WO₃, UO₂を多量に含むガラスは高い電気伝導度¹⁾をもつことは、すでに早くから知られており、また B₂O₃-V₂O₅, B₂O₃-TiO₂, P₂O₅-CaO, B₂O₃-CoO, B₂O₃-CaO 2成分を多量に含有するもの、すなわち2成分の和を70mol%以上含むガラスは高い電気伝導度をもっていることも知られている²⁾。このような高い伝導度を有するガラスについては色々報告があるが³⁾。著者らはこのような性質をもつガラスに興味をもち、このような性質をもつガラス

系のあるものの化学的性質についてすでに発表⁴⁾したが、本報においては、B₂O₃-V₂O₅-CaO系ガラスの化学的耐久性、とくにそのうちの最も基本的な性質である耐水性について、下記の諸点を考察した。

- 1) バナジウム溶出理論式の検討
 - a) ガラスより水中へとけだすバナジウムの溶出量と溶出時間との関係
 - b) ガラスより水中へとけだすバナジウムの溶出量と溶解温度との関係
- 2) バナジウム溶出量と組成との関係

2. 実験方法

1) 試 料

* 山口大学工学部工業化学科

** セントラル硝子KK

*** 西部ガスKK

V₂O₅, CaCO₃, H₃BO₃ および Al₂O₃ いずれも固体粉末. 1級試薬

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.

Table 1 Composition of glasses in xVO_{2.5}-yB₂O₃-zCaO system (mol%)

Glass No	VO _{2.5}	B ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
1	20	40	40	1.5
2	35	45	20	1.5
3	45	35	20	1.5
4	50	30	20	1.5
5	30	50	20	1.5
7	30	40	30	1.5
8	20	50	30	1.5
9	40	30	30	1.5
10	30	30	40	1.5
11	40	40	20	1.5
12	20	60	20	1.5
15	10	40	50	1.5
16	20	30	50	1.5
17	10	30	60	1.5
19	10	60	30	1.5
20	10	50	40	1.5
21	50	20	30	1.5
23	40	20	40	1.5
24	30	20	50	1.5
25	20	20	60	1.5

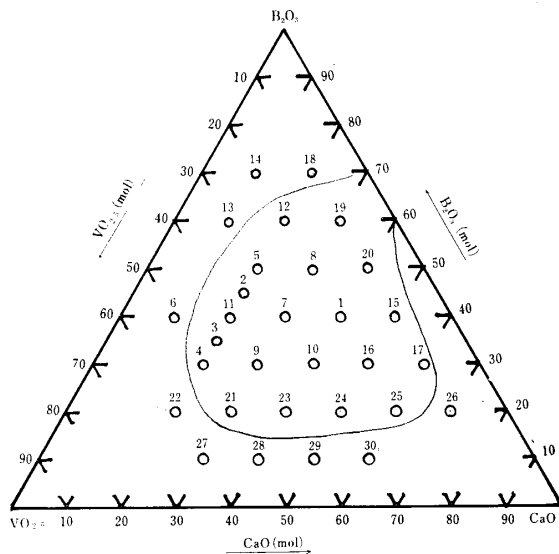


Fig. 1 Diagram of composition of glasses in B₂O₃-V₂O₅-CaO system

組成番号15, 16, 17, 20, 25の CaO の多いものは他のものに比べて色がうすく褐色で, 他は黒色である. また組成番号18, 14, 13, 6, 22, 27, 28, 29, 30, 26はガラス化しなかったもので, このことより3角図 Fig. 1 にしめした曲線の内部が大体のガラス化範囲と考えられる.

3) ガラス原料の調合

Table 1 に示したガラス組成 x VO_{2.5}-y B₂O₃-z CaO (x+y+z=100mol) の原料 V₂O₅, H₃BO₃ および CaCO₃ の重量百分率を下式でもとめ調合する.

$$M_0 = x \times \frac{1}{2} V_2O_5 + y \times 2 H_3BO_3 + z \times CaCO_3$$

$$V_2O_5 = \frac{100x}{2} V_2O_5 / M_0, H_3BO_3$$

$$= 200y H_3BO_3 / M_0, CaCO_3 = 100z CaCO_3 / M_0$$

なお高アルミナ質ルツボを用いるので x+y+z=100mol に対して, いずれの調合原料にも 1.5mol の Al₂O₃ を加えた.

4) ガラスの熔融

既報⁹⁾のようにおこなった.

5) 耐水性試験法

既報⁹⁾のように JIS 3501-1953 にならい, この容器に気密攪拌装置をつけたものを用いておこなった.

6) 分析法

VO²⁺ の定量法

VO²⁺ イオンは既報⁹⁾のようにキレート滴定法⁵⁾により定量した.

3. 測定値

ガラス試料 1g より純水 50 ml 中にとけだしたバナジウムの量 Q/mg を Table 2 に示す.

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

Glass No.	Temp. (°C)	Time (min)			
		10	20	40	80
1	30	0.49	0.73	0.85	1.54
	50	1.86	2.43	3.37	3.77
	70	2.29	3.73	5.23	7.13
2	30	0.71	1.08	1.26	1.93
	50	1.93	2.96	4.47	7.05
	70	4.32	6.21	9.76	16.54
3	30	1.47	1.96	2.68	4.88
	50	4.35	8.14	13.89	20.12
	70	8.60	21.35	33.35	45.83

4	30	0.84	1.75	2.47	4.16
	50	2.83	5.69	9.35	13.52
	70	5.27	14.13	27.36	60.61
5	30	2.38	3.81	5.74	9.44
	50	4.83	7.46	10.74	16.68
	70	7.79	14.10	21.32	35.16
7	30	3.92	6.81	13.96	22.17
	50	5.52	16.11	25.44	39.79
	70	23.43	37.70	54.44	71.42
8	30	2.27	2.96	5.71	8.40
	50	4.24	7.27	15.01	18.77
	70	8.49	13.30	19.10	29.00
9	30	2.61	3.87	6.23	10.43
	50	7.29	13.92	23.24	37.63
	70	16.00	27.84	44.12	80.97
10	30	1.97	3.13	4.53	7.53
	50	5.91	8.40	11.55	15.83
	70	8.98	13.50	17.47	27.11
11	30	0.63	0.90	1.25	1.80
	50	1.65	2.57	3.58	5.23
	70	3.20	5.05	7.57	11.01
12	30	0.18	0.37	0.45	0.46
	50	0.63	1.08	1.30	1.64
	70	1.21	1.59	2.41	3.57
15	30	1.63	2.43	3.26	3.89
	50	3.31	4.30	5.32	6.40
	70	3.49	4.58	5.71	6.90
16	30	2.40	3.13	3.76	4.09
	50	3.60	5.29	5.61	6.38
	70	5.83	6.60	8.02	9.20
17	30	1.38	1.83	2.25	2.97
	50	3.25	4.08	4.39	4.76
	70	4.98	6.03	6.71	7.19
19	30	1.25	1.87	2.54	3.29
	50	3.24	4.52	5.35	6.73
	70	3.86	5.88	7.02	9.36
20	30	0.86	1.16	1.57	1.92
	50	2.38	3.32	3.77	4.47
	70	2.78	4.37	5.17	6.21
21	30	2.37	4.26	7.14	10.15
	50	6.05	10.12	15.54	20.99
	70	11.87	20.72	31.91	44.87
23	30	7.54	10.78	18.13	32.39
	50	18.08	31.54	44.73	73.18
	70	30.29	58.89	81.70	129.91
24	30	5.04	7.54	9.04	13.99
	50	10.57	12.85	15.28	18.15
	70	11.67	14.46	18.10	22.64
25	30	1.95	3.00	4.35	5.89
	50	3.37	5.16	6.74	7.81
	70	4.38	5.80	8.45	10.52

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 Douglas⁶⁾⁷⁾ が溶出理論式をあたえている。

ガラスより水中へとけだすバナジウムの溶出理論式について Douglas がアルカリにたいしてあたえた理論式よりの類推から、ガラス粉末より水中へとけだすバナジウムの溶出量 Q/mg は、溶解温度一定のとき、かきませ時間 t/min との間に下式が成立すると仮定する。

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

ここに

n_0 : ガラス中のバナジウムの初期濃度

D : バナジウムの拡散係数

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

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 $M_{V_{0.5}}$, $M_{B_2O_3}$ および M_{CaO} をそれぞれ $\frac{1}{2} V_2O_5$, B_2O_3 および CaO の分子量とすれば

$$M = 0.01x M_{V_{0.5}} + 0.01y M_{B_2O_3} + 0.01z M_{CaO}$$

$$x + y + z = 100$$

はみかけのガラスの分子量であるから、ガラス 1g 中 V の g 数 G は $0.01xM_V/M$ である。ここに M_V は V の原子量である。よってガラス 1g 中の V の mol 数は

$$G/M_V = 0.01x/M$$

だから、ガラス 1 cm³ の中の mol 数は $(0.01x/M) \times d$ となる。したがってガラス試料 1 cm³ あたり、かつその中の V 1 mol あたりのバナジウム溶出量 Q_0 は下式であたえられる。

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

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

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

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

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

バナジウム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 cm^2 あたりの値に換算しなければならないが、 1 cm^3 あたりの値を 1 cm^2 あたりの値に近似的に等しいとみなせば、 Q_0 はガラス試料の表面積の大小および $\text{VO}_{2.5}$ のmol数に無関係な値となる。 $l=M/x$ は大体 $0\sim 10$ であるから Q_0 はあまり大きな値となるので、 Q_0 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⁴⁾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の大小および $\text{VO}_{2.5}$ 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)、式(2)はそれぞれ下式ようになる。

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

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

5. 考 察

バナジウム溶出現象の考察をおこなうために Reduced value S/mg を Table 3 に示す。

Table 3 Reduced value S/mg / glass sample 1 g/ H_2O 50 ml

Glass No.	conversion coefficient l	Time (min)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)			
			10	20	40	80
1	3.42	30	1.7	2.5	2.9	5.3
		50	6.4	8.3	11.6	12.9
		70	7.8	12.8	17.9	24.4
2	2.13	30	1.5	2.3	2.7	4.1
		50	4.1	6.3	9.5	14.9
		70	9.2	13.2	20.7	30.9
3	1.70	30	2.5	3.3	4.6	8.3
		50	7.4	13.8	23.6	34.2
		70	14.6	36.3	56.7	77.2
4	1.55	30	1.5	2.7	3.8	6.5
		50	4.4	8.8	14.5	20.9
		70	9.4	21.9	42.5	94.1
5	2.44	30	5.8	9.3	14.3	23.1
		50	11.8	18.2	26.2	40.7
		70	19.0	34.4	52.1	85.8

7	2.39	30	9.4	16.3	33.5	53.2
		50	22.8	38.5	60.8	95.1
		70	56.0	90.1	130.1	170.7
8	3.49	30	7.9	10.3	19.9	29.3
		50	14.8	25.4	52.4	65.5
		70	29.7	46.4	66.7	101.2
9	1.85	30	4.8	7.2	11.5	19.3
		50	13.5	25.8	43.1	69.7
		70	29.6	51.5	81.7	149.8
10	2.35	30	4.6	7.4	10.7	17.7
		50	13.9	19.8	27.2	37.2
		70	21.1	31.8	41.1	63.7
11	1.89	30	1.2	1.7	2.4	3.4
		50	3.1	4.9	6.7	9.9
		70	6.0	9.5	14.3	20.8
12	3.56	30	0.7	1.3	1.6	1.6
		50	2.2	3.8	4.6	5.8
		70	4.3	5.6	8.6	12.7
15	7.20	30	11.7	17.5	23.4	28.0
		50	23.8	30.9	38.3	46.1
		70	25.2	33.0	41.1	49.7
16	3.36	30	8.0	10.5	12.6	13.7
		50	12.1	17.8	18.8	21.4
		70	19.6	22.1	26.9	30.9
17	6.36	30	8.8	11.6	14.3	18.9
		50	20.7	26.0	27.9	30.3
		70	31.7	38.4	42.7	45.7
19	6.77	30	8.5	12.7	17.2	22.3
		50	21.9	30.6	36.2	45.6
		70	26.2	39.8	47.5	63.4
20	6.64	30	5.7	7.7	10.4	12.7
		50	15.8	22.0	25.0	29.7
		70	22.5	29.0	35.3	41.2
21	1.52	30	3.6	6.5	10.9	15.5
		50	9.2	15.4	23.7	31.9
		70	18.1	31.6	48.2	68.2
23	1.82	30	13.7	20.0	32.9	58.9
		50	32.9	57.4	81.4	133.1
		70	55.1	99.9	148.6	236.2
24	2.31	30	11.6	17.4	20.9	32.3
		50	24.4	29.7	35.3	41.9
		70	27.0	33.4	41.8	52.3
25	3.29	30	6.4	9.2	14.3	19.4
		50	11.1	16.9	22.2	25.7
		70	14.4	19.1	27.8	34.6

さらにかきまぜ時間 80分, 溶解温度 70°C の $\log S$ を Fig. 1-a に示す。

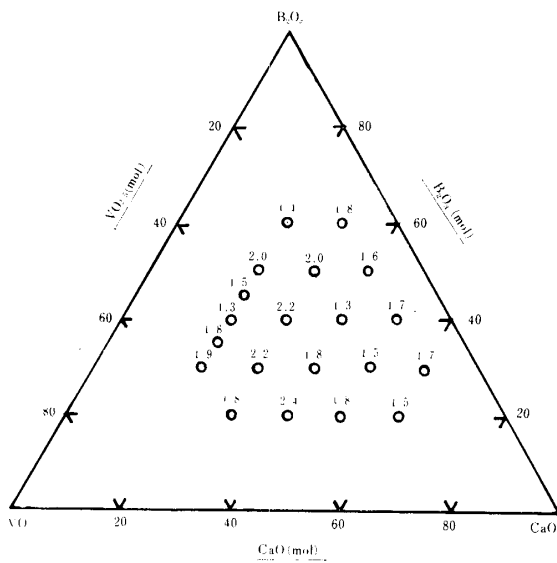


Fig. 1-a log S (70°C, 80min)

1) バナジウム溶出式の検討

a) 溶出量と溶出時間との関係

バナジウムの溶出量と溶出時間との間に下式が成立すると仮定する。

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

上式が成立するか否かを知るために log S と log t との関係を Fig. 2 に示す。

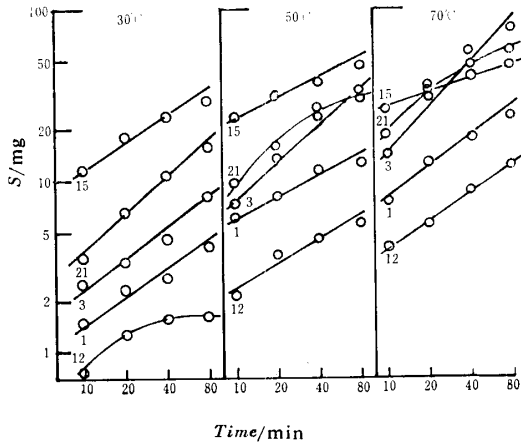


Fig. 2 Relation between reduced value S and time

この図より大略 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ので、実験値より実験式を下式のごとく仮定する。

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

式(3)が成立するか否かを検定するため、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⁸⁾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)を示す。

Table 4 Table of analysis of variance

Temp. (°C) Factor	30	50	70	mean	
Time M. S.	S_t	2.6959	2.2935	2.7758	7.7521
	S_q	0.0010	0.0210	0.1380	0.0292
	S_q/S_t	0.0003	0.0091	0.0049	0.0037

上記の表より溶解温度のひくい場合、log S と log t との間に 1 次関係が非常によく成立することがわかる。このことは SiO₂-V₂O₅-Na₂O 系ガラス⁹⁾のバナジウム溶出現象と同様で、とくに溶解温度 30°C の場合は完全に log S と log t との間に 1 次関係が成立するといえることができる。

上記のことより log S と log t との間に 1 次関係が成立するとみなしうるので、式(5)は 1 次式となり、その勾配 b を Fig. 1-1 に示す。

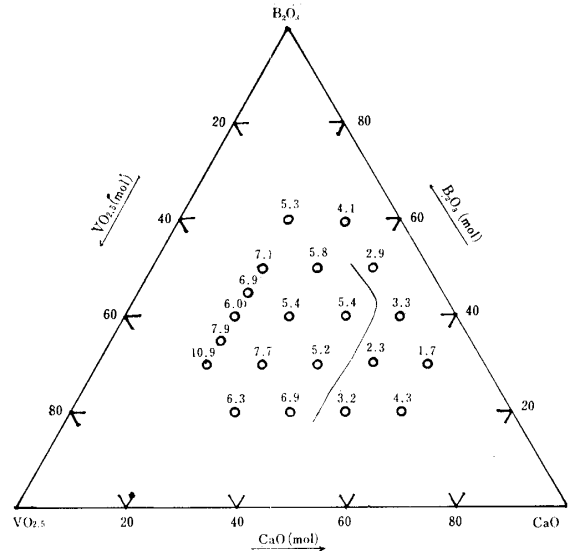


Fig. 1-1 Diagram of b x 10 (70°C)

理論式(3)によれば b の値は 0.5 である。実験値より求めた b の値は大略 0.5 の値を示し、理論値とかなりよい一致を示す。b の値はガラス組成 CaO 45mol 以上、VO_{2.5} の 15 mol 以下、すなわち CaO の mol 数が多く VO_{2.5} の mol 数が少ない範囲においては 0.5 より小で、それ以外の範囲では 0.5 より大で、あきらかにガラス範囲の区別が存在する。すなわち前者の範

囲のガラスのバナジウム溶出量の時間とともに増加する割合が、後者の範囲のガラスのそれより小さい。また $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス⁹⁾ のバナジウム溶出量の場合のように b の値がほとんど 0 に近い値を示すものではなく、溶出量と溶出時間との関係が組成によりあまり影響されない点、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系ガラスと $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系との相違である。

このことは CaO が Na_2O よりバナジウム溶出現象に対して安定な作用をするためと考えられる。

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。

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

実験値より S と $1/T$ との関係を知るために $\log S$ と $1/T$ との関係を図 3 に示す。

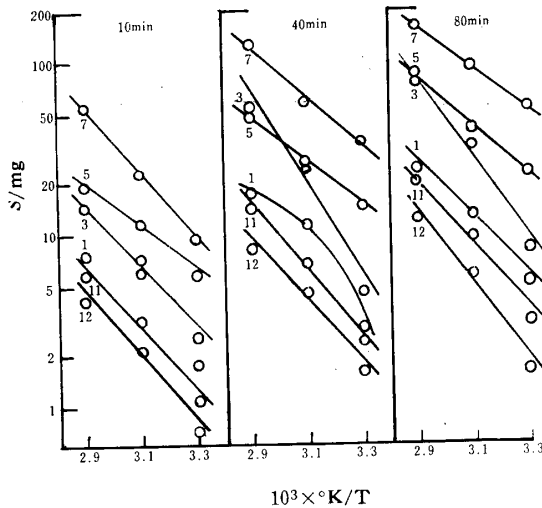


Fig. 3 Relation between reduced value S and temp.

この図より大略 $\log S$ と $1/T$ との間に 1 次関係が成立することが分るので、実験値より実験式を下式のように仮定する。

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

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、下に分散分析表(5)を示す。

上記の表より式(6)の 2 次以上の項を大略無視できる。とくに溶出時間が 80 分の場合に $\log S$ と $1/T$ との間に非常によい 1 次関係が成立することが分る。溶出時間が 10 分、20 分および 40 分の場合には、 $\log S$ と $1/T$ との間にそれぞれ同程度のよい 1 次関係が成立すると考えられる。しかし $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス⁹⁾ の 10

Table 5 Table of analysis of variance

Time (min) Factor	10	20	40	80	mean	
Temp.	S_t	3.5450	3.8626	3.8050	3.6602	14.8687
	S_q	0.1145	0.1123	0.0889	0.0327	0.3322
M. S.	S_q/S_t	0.0322	0.0290	0.0233	0.0089	0.0223

分、20 分の場合のように、 $\log S$ と $1/T$ との間に完全な 1 次関係が成立するとみなしうるような場合は存在しないが、よい近似で $\log S$ 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) をもとも Fig. 1-2 に示す。

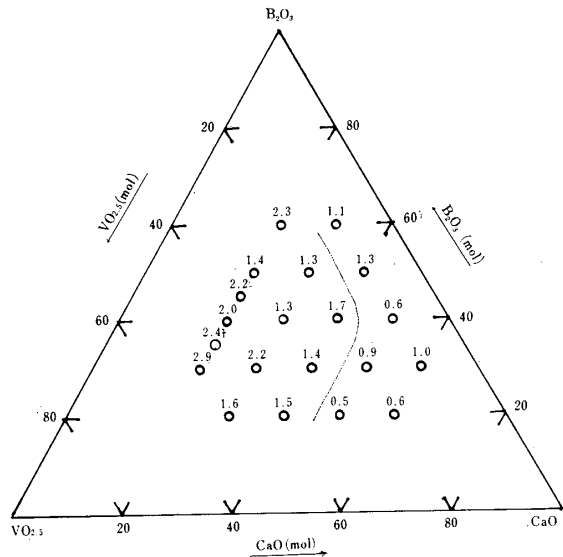


Fig. 1-2 Diagram of $B \times 10^{-3}/^\circ\text{K}$ (80min)

B の値は $0.6 \times 10^3 \sim 2.9 \times 10^3 (^\circ\text{K})$ の間をばらつき、組成によりあまり変化がない。 B は溶出量が溶解温度によりどのように影響されるかを示す値であるから、この系のガラスでは溶解温度の溶出量への影響は組成によりあまり相違がなく、溶出量と溶出時間との関係が組成によりあまりかわらないのと同様のことがみられる。しかしくわしくみれば、ガラス番号 17 を除き、 CaO 45mol 以上、 $\text{VO}_{2.5}$ 15mol 以下のガラス範囲における B の値が、その他の範囲のものより小で、このことも b の値と同じ傾向を示している。

2) バナジウム溶出量と組成との関係

バナジウム溶出量と組成との関係を知るために、溶出時間 80min、溶解温度 70°C における $\log S$ を Fig 1-a に示す。

この図より、 $40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{VO}_{2.5}\text{-}40\text{CaO}$ 組成のガラスが最も耐水性がよく、 $20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}40\text{VO}_{2.5}\text{-}40\text{CaO}$ 組

成のガラスが最も耐水性が悪い。しかし全体として耐水性の強弱の差は大きくなく、2価金属の酸化物を含むソーダ-シリカ系ガラスと非常に相違している。なおガラス化範囲の中央部に耐水性のよいガラスがあることがこの系の特長である。

a) CaO mol 数を一定にした場合

バナジウム溶出量は大体 VO_{2.5} mol 数の増加とともに増加し、B₂O₃ mol 数の減少とともに減少する。このことについて B₂O₃-V₂O₅-CaO 系ガラスと SiO₂-CaO-Na₂O 系ガラスとをくらべると、前者は B₂O₃ が後者は SiO₂ がガラス形成酸化物であり、CaO を同様に含む3成分系ガラスである。そして後者のガラスではアルカリ溶出量が SiO₂ mol 数の増加とともに減少するのと同様に、前者のガラス系では B₂O₃ mol 数の増加とともに減少し、ガラス形成酸化物の溶出現象に対する作用が同じであるが、SiO₂ mol 数の増加は著しく耐水性を増加させるが、B₂O₃ は非常に弱い影響しかあたえない点が大変こととなっている。これは V₂O₅ がガラス化する酸化物であるためと考えられる。上に記したように、溶出量は VO_{2.5} mol 数の増加とともに増加し、B₂O₃ mol 数の増加とともに減少するので溶出量と、VO_{2.5}/B₂O₃との関係をFig. 4~Fig. 7に示す。CaO の mol 数を一定にした場合のバナジウムの溶出量は、これらの図より、CaO mol 数が37.5より大きい範囲と小さい範囲においてあきらかな相違を示している。すでにのべた溶出現象の考察においてもCaO mol 数が45mol 以上の範囲とそれ以下の範囲において、溶出現象に相違のあることを記したが、ここにもこれと同じような傾向をみる事ができる。CaO 40mol, 50mol の場合いずれも VO_{2.5}/B₂O₃ 0.7附近

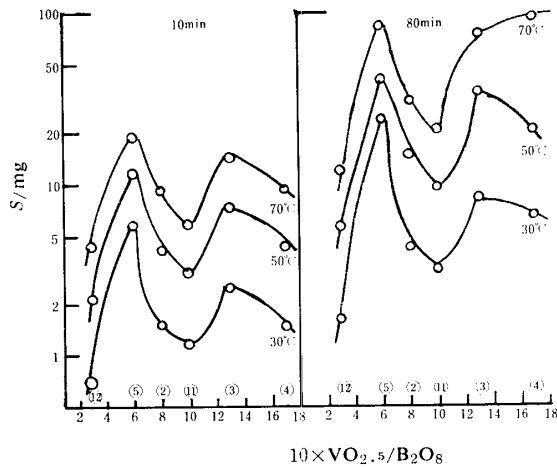


Fig. 4 Relation between reduced value S and composition in CaO 20 mol

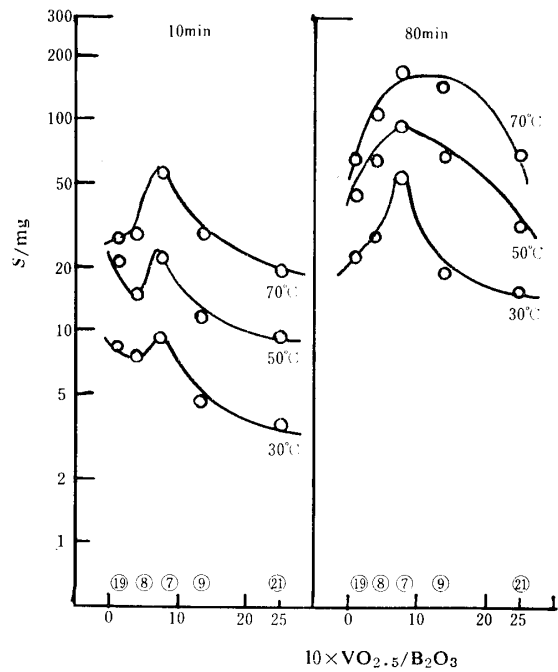


Fig. 5 Relation between reduced value S and composition in CaO 30 mol

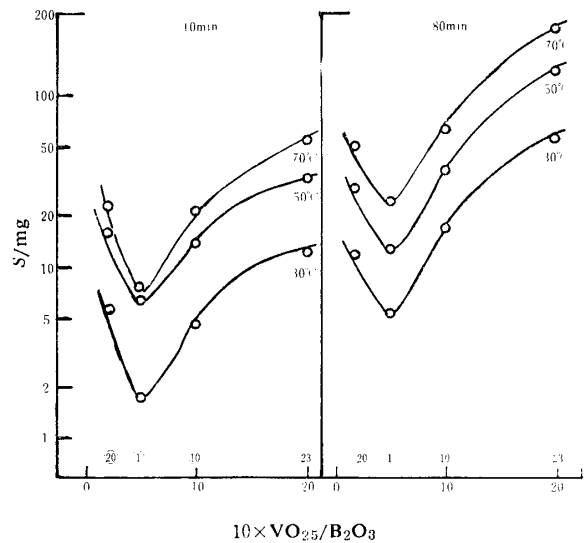


Fig. 6 Relation between reduced value S and composition in CaO 40 mol

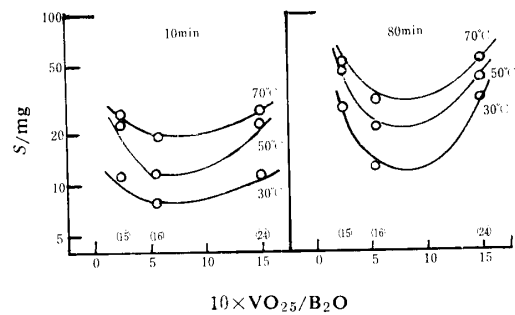


Fig. 7 Relation between reduced value S and composition in CaO 50 mol

に極小値がある。しかも CaO mol 数の多い方が極小値もあさく、VO_{2.5}/B₂O₃ の変化に対して、溶出量の変化がゆるやかである。CaO 30 mol の場合は、VO_{2.5}/B₂O₃ 0.7 附近に逆に極大値が存在する。CaO mol 数がさらに減少し、CaO 10 mol の場合 VO_{2.5}/B₂O₃ 0.6, 1.3 附近に2個の極大値、VO_{2.5}/B₂O₃ 1.0 附近に極小値が存在し、さらに溶出量が VO_{2.5}/B₂O₃ の変化とともにげい変化を示し、CaO 50 mol の場合と全く対称的な溶出現象を示す。CaO mol 数が多いほど溶出現象が単純で変化がゆるやかであり、CaO mol 数が少ない場合、溶出現象が複雑で変化がげい。このことは CaO が耐化学的性質に有用な作用をする、そして CaO mol 数が少なくなり、したがって VO_{2.5} mol 数が多くなると、V₂O₅ がガラス化する酸化物であるため、ガラス形成酸化物である B₂O₃ と複雑な相互作用をし、CaO 20 mol の場合のような特異な溶出挙動を示すと考えられる。

b) VO_{2.5} mol 数を一定にした場合

VO_{2.5} の mol 数を一定にした場合のパナジウム の溶出量は CaO mol 数の増加とともに増加し、B₂O₃ mol 数の増加とともに減少する。上に記したことより溶出量と CaO/B₂O₃ との関係をFig. 8 ~Fig.11に示す。

これらの図より VO_{2.5} 40 mol の場合、すなわち VO_{2.5} の mol 数の多い場合には非常に単純な溶出挙動をしめし、CaO/B₂O₃ の増加とともに上方に凸な曲線を示して溶出量が増加する。VO_{2.5} mol 数が 30, 20, 10と減少するにしたがい、溶出量の極小値があらわれ、極小点がそれぞれ CaO/B₂O₃ 1.3, 1.0, 0.8と変化する。さらに VO_{2.5}含有量の少ないガラス、すなわち VO_{2.5} 10, 20 mol の場合には、それぞれ CaO/B₂O₃, 1.3, 0.5 附近に極大値が存在する。

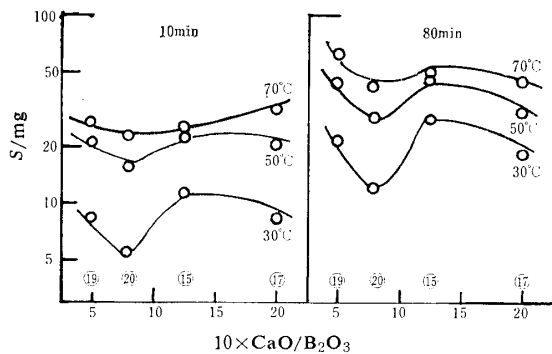


Fig. 8 Relation between reduced value S and composition in VO_{2.5} 10 mol

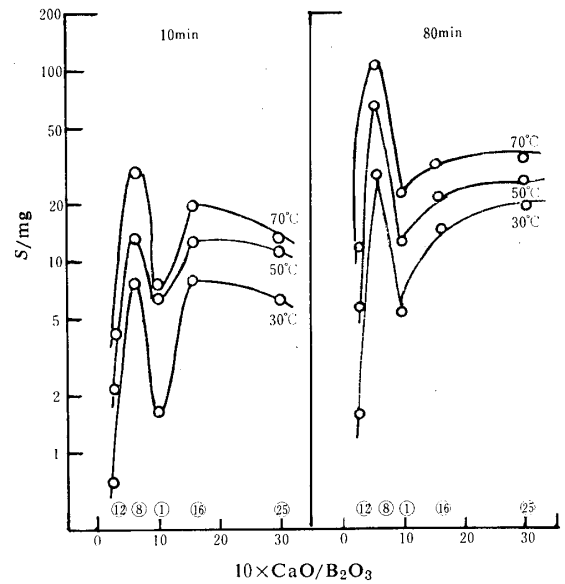


Fig. 9 Relation between reduced value S and composition in VO_{2.5} 20 mol

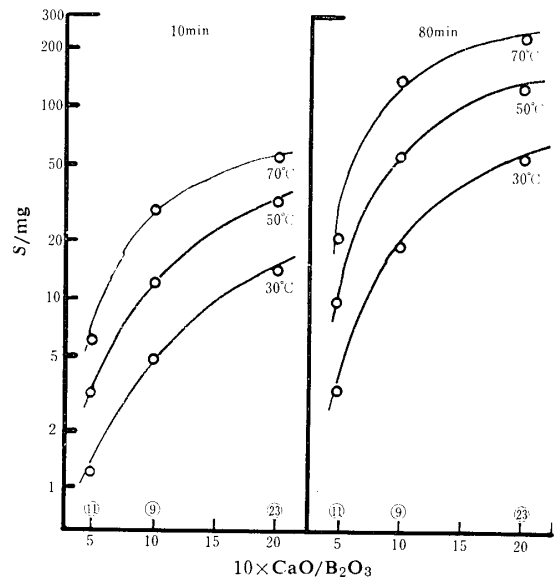


Fig. 10 Relation between reduced value S and composition in VO_{2.5} 30 mol

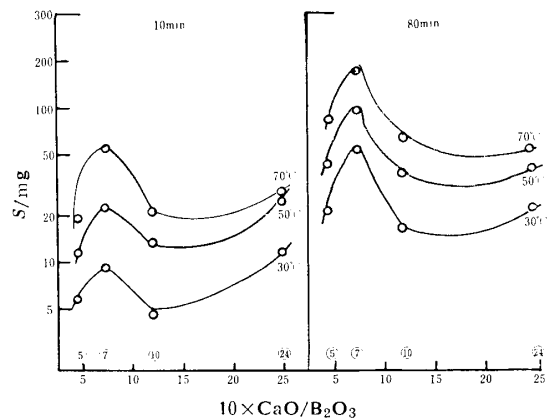


Fig. 11 Relation between reduced value S and composition in VO_{2.5} 40 mol

以上のべたように、この系のガラスのパナジウム溶出現象は SiO₂-V₂O₅-NaO 系ガラスのそれにくらべてはるかに複雑である。

6. 結 言

B₂O₃, V₂O₅ を多量に含むガラス系は、電気伝導度が大きいのでとくべつ興味あるガラスである。よってこの系のガラスの耐化学的性質を研究するため、B₂O₃-V₂O₅-CaO系ガラス20種を作り、この系のガラスより水中へとけだすパナジウムの溶出量をキレート滴定法により定量し、下記の結果をえた。

1) 溶出量の対数は、溶解温度が一定のとき溶出時間の対数と1次関係にあり、また溶出時間が一定のとき溶解温度の逆数と1次関係にある。

2) 溶出量と組成との関係については CaO 35mol を界とし、CaO の mol 数の多い範囲と、少ない範囲とでは、溶出現象にあきらかな相違があり、CaO の mol 数の多い範囲では単純な溶出挙動を示し、少ない範囲では複雑な現象を示す。とくに CaO 20 mol の場合、溶出量に2つの極大点と1つの極小点がある。

3) 全体のガラス中最も耐水性の悪いものは 20 B₂O₃-40VO_{2.5}-40CaO (mol %) で最も良いものは 40B₂O₃-20VO_{2.5}-40CaO (mol %) で、大略ガラス化範囲の中央に耐水性の良いガラスがあることがこの系のガラスの特長である。

4) 溶出量は組成により非常に相違するのに対し

て、溶出量と溶出時間との関係を示す b の値および溶出量と溶解温度との関係を示す B の値は、いずれも組成によりあまり異ならない。そして b の値および B の値はいずれも CaO 45 mol 以上、VO_{2.5} 15 mol 以下のガラス範囲とそれ以外の範囲とでは明白にことなり、前者の範囲の値は後者の範囲の値より小で、ガラス範囲にあきらかな区別がある。このことと溶出量の最小のガラスがガラス範囲の中央部にあることが、著しい特性である。

文 献

- 1) P. L. Baynton. Am. Electrochem. Soc., 104, 24 (1967)
- 2) J. D. Mackenzie. J. Am. Ceram. Soc., 47, 211 (1964)
- 3) J. D. Mackenzie. Modern Aspects of Vitreous State 3, Butterworths, London, (1964)
- 4) 矢田部俊一, 岡田俊夫, 杉本公人, 森正美: 山口大学工学部学報 13, 23 (1963)
- 5) 上野景平: キレート滴定法, 南江堂 (1965) p. 322
- 6) R. W. Douglas: J. Soc. Glass, Tech, 33, 283 (1954)
- 7) R. W. Douglas: Physics and Chemistry of Glasses 2, 106 (1961)
- 8) 田口玄一: 実験計画法, 丸善 (1960) p. 586
- 9) 矢田部俊一, 美馬敏晃, 今城康臣: 山工工学部学報 21, 1 (1970)

(昭和46年4月8日受理)