

V₂O₅-P₂O₅ 系および V₂O₅-P₂O₅-BaO系 ガラスの化学的耐久性

矢田部俊一*・岡田 俊夫**・杉本 公人***・森 正美*

The Chemical Durability of V₂O₅-P₂O₅ System and V₂O₅-P₂O₅-BaO System Glasses

Shun-ichi YATABE, Toshio OKADA, Kōjin SUGIMOTO and Masami MORI

Abstract

The chemical durability for water of ten kinds glasses, i. e.

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO system and 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-xBaO system glasses (x=0, 5, 15, 25, 35) was examined, because of their interesting electrical properties, i. e. their low specific electrical resistances, former have 10⁷-10⁸ ohm. cm, latter 10⁵-10⁶ ohm. cm.

The fused glasses were powdered into particles of 35-60 meshes and 2g of them were immersed in 50 cc water of 30°C, 50°C and 70°C under constant agitation of 10 min., 20 min., 40 min., 80 min. and 160 min. respectively.

Then the amounts of V, P and Ba dissolved in water were measured by chelatometric titration. The conclusions were as following.

1.) The relations between Log of the amounts of V, P and Ba dissolved in water and the reciprocal of absolute temperature of water were linear by theory, it was found that the theory was established approximately, though some results were not accord with it.

2.) The amounts of V were decreased rapidly on the addition of BaO mol, but the amounts of P were not decreased as V.

1. 緒 言

V₂O₅, MoO₃, WO₃またはUO₂を多量に含有するガラスが高い電気伝導度を有することは、すでに早くから知られていた。このうちV₂O₅系については良く研究され、その電気的性質は P. L. Baynton¹⁾らがくわしく報告している。

彼等の報告によれば、V₂O₅-P₂O₅系ガラスおよびV₂O₅-B₂O₃-BaO系ガラスは比電気伝導が10⁻³~10⁻⁷ Ω⁻¹×cm⁻¹(室温)で活性化エネルギー0.3~0.4eVのn-型半導体であるらしい。さらに半導体ガラスの電気的性質については、J. D. Mackenzieのくわしい報告²⁾がある。これらの半導体ガラスの電気的性質の研究は、学問上、実用上重要であるが、一方これらのガラスの化学的性質を知ることも興味あることなので、化学的耐久性のうち最も基本的なものであ

る耐水性について実験を行なった。

2. 実験方法

i) 試 料

V₂O₅ : 固体粉末 (1級試薬)

BaCO₃ : 固体粉末 (1級試薬)

H₃PO₄ : 85%水溶液 (1級試薬)

Al₂O₃ : 固体粉末 (1級試薬)

ii) 調 合

ガラス原料の調合計算は下記の如く定め、重量百分率によつた。

$x \text{ VO}_{2.5} - y \text{ PO}_{2.5} - z \text{ BaO}$

$x + y + z = 100 \text{ mol}$

$$\text{VO}_{2.5} = \frac{x \times \text{VO}_{2.5}}{x \times \text{VO}_{2.5} + y \times \frac{100}{85} \text{H}_3\text{PO}_4 + z \times \text{BaCO}_3}$$

×100

* 工業化学教室

** 三新化学工業KK

*** 稲畑産業KK

$$P_2O_5 = \frac{y \times \frac{100}{85} H_3PO_4}{x \times VO_{2.5} + y \times \frac{100}{85} H_3PO_4 + z \times BaCO_3} \times 100$$

$$BaO = \frac{z \times BaCO_3}{x \times VO_{2.5} + y \times \frac{100}{85} H_3PO_4 + z \times BaCO_3} \times 100$$

なお高アルミナルツボを用いてガラスを作るので、このルツボよりとけ出るかも知れないごく微量の Al_2O_3 の影響を無視しうるために、 $x+y+z=100$ にたいし $1.5mol$ の Al_2O_3 をいずれの原料にも加えた。

ここに $VO_{2.5}$, H_3PO_4 , および $BaCO_3$ はそれぞれ $VO_{2.5}$, H_3PO_4 および $BaCO_3$ の分子量を示す。

iii) ガラスの熔融

P_2O_5 を含むガラスの熔融は、ソーダーシリカ系ガラスとことなり、 P_2O_5 が揮発性のため下記の方法による³⁴⁾。

上記の計算法にもとづき原料約90gを調合し、この調合原料をガラス乳鉢中にて十分混合したのち、高アルミナルツボに入れ、さらに水を加え十分かきまぜ混合し、ブンゼンバーナー上にて蒸発乾固した。これを $500^\circ C$ にたもつた電気炉中に30分入れ、焼結状態とし、つぎに約 $1,200^\circ C$ にたもつた電気炉（炭化珪素発熱体使用）に約50分入れとかし、これをすみやかにステンレス板上に流しだし試料ガラスをつくつた。

このように2段階に分けてガラスを作るのは、リン酸と他の原料とを反応させ、なるべく H_3PO_4 の形でリン酸が残らぬようにし、リン酸原料の揮発を防ぐためである。できたガラスの色はほとんど茶褐色であつた。

iv) ガラスの組成

$$60VO_{2.5} - (40-x)PO_{2.5} - xBaO$$

$$x = 0, 5, 15, 25, 35$$

$$40VO_{2.5} - (60-x)PO_{2.5} - xBaO$$

$$x = 0, 5, 15, 25, 35$$

v) 耐水性実験法

耐水性実験は、ガラス化学的耐久試験法 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た。

とがしたガラスを鉄乳鉢で粉碎し標準フルイで35—60mesh (Tyler) ($420-250\mu$) の粒度のガラス粉末にフルイ分け、これを測定試料とした。この試料2gを純水50ccとともに測定容器にいれ、水を $30^\circ C$, $50^\circ C$ および $70^\circ C$ にたもち、かきまぜながら10分、20分、40分、80分および160分間中に水にとけ出た各種イオ

ンを下記の分析法で測定した。測定値はいずれも1gのガラス試料より50ccの水にとけ出たイオンのmg数で示した。

vi) 分析法

各種イオンの分析法を下記にしめす⁵⁾。

a) VO^{2+} の定量

VO^{2+} イオンはキレート滴定法により定量できた。EDTAとのキレート化合物は $[(VO)_Y]^{2-}$ であり、Cu-PAN を指示薬として直接滴定をおこなつた。

試薬

0.01M EDTA 標準液

Cu-PAN 指示薬

50%酢酸および酢酸ナトリウム水溶液

アスコルビン酸 (結晶)

滴定条件

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝剤を加え $4.5 > pH > 3.5$ にし、また $100^\circ C$ 位の温度でおこなつた。

操作

Vを含む試料溶液に酢酸および酢酸ナトリウム溶液を加えて $pH 3.5 \sim 4.5$ に調整した。これにアスコルビン酸を加えると溶液は青色になるので加熱沸とうさせた。アスコルビン酸の添加量が十分な場合はいつたん青色になつた溶液は加熱とともに色があせて、しだいに濃青緑色になる。もし加熱してこの変色がみとめられない場合はさらにアスコルビン酸を加えてバナジウムを十分還元した。最後に Cu-PAN 1mlを加え、加熱しながら EDTA 標準液で滴定した。終点の変色は赤紫→緑

計算

$$0.01M EDTA \quad 1 ml = 0.5095 mg V$$

b) PO_4^{3-} イオンの定量

PO_4^{3-} は $Mg NH_4 PO_4$ の形にして、キレート滴定法により定量した。

試薬

0.05M EDTA 標準液

0.05M $MgSO_4$ 標準液

BT 指示薬

NH_3-NH_4Cl 緩衝液 (PH10)

いんべい剤 約 2 M EDTA (Na塩) 水溶液

沈澱試薬 約 1 M $MgSO_4$ 溶液

1 N HCl, 1 N NaOH, 濃 NH_3 水

操作

200mg以下の PO_4^{3-} を含む酸性試料溶液中に共存金属イオンをいんべいするに十分な量の 2 M

EDTA溶液を加え、つぎに過剰の 1 M MgSO₄ 溶液を加え溶液を沸とうするまで加熱し、濃 NH₃ 水をゆつくり滴下してゆくと沈澱が生成し始める。沈澱の量が増えてなくなつてからさらに過剰の NH₃ を加え、数時間放置する。生成した沈澱は濾紙で濾過し、1 N NH₃ でよくあらい沈澱は別のピカーにうつし、濾紙上の沈澱とともに約10mlの 1 N HClにとかし、純水で50mlにした。少過剰のEDTA標準液を正確に測り加え、1 N NaOHで中和後、緩衝液 (PH10) 2~4 ml BT 指示薬を加え Mg 標準液で逆滴定した。終点の変色は青→赤

計算

EDTA標準液および逆滴定に要した MgSO₄ 標準液の値をそれぞれ A, B ml とすれば

$$(A-B) \text{ ml} = 1.549 \text{ mg P}$$

c) Ba²⁺ イオンの定量

Ba²⁺ は EDTA とのキレート生成定数が小さいため、滴定できる PH 区域は PH10 以上に限られている。本実験では P.C 指示薬による直接滴定法を用いた。

試薬

0.01 M EDTA 標準液

PC 指示薬

緩衝液 濃 NH₃ 水

メタノール

操作

試料溶液中の Ba²⁺ の濃度は 100 ml 中 0.5~10 mg を含むのを限度とし、試料溶液は必要なとき NaOH で中和し、100 ml につき濃 NH₃ 水 5~10 ml P.C 指示薬数滴を加えると溶液は赤紫色を示すので、直ちに EDTA 標準液で滴定するが、終点近くでメタノール 100 ml を加えると終点に近づくに従つて溶液の赤色が薄くなり、終点で急に脱色してほとんど無色になつた。

計算

$$0.01 \text{ M EDTA } 1 \text{ ml} = 1.3736 \text{ mg Ba}$$

d) 溶出した酸性イオンの定量

ガラス試料より溶出した各種酸性イオンのため溶液は酸性を示す。しかしガラスよりとけだした酸性イオンの形は明白でないので、0.1 N NaOH を用い、ブロムチモールブルーを指示薬として中和滴定をおこない、純水 50 cc 中にガラス試料 1 g よりとけ出した酸性イオンの量を便宜上 H 原子の mg 数で示した。

3. 溶出理論

ガラス中より水への各種イオン溶出量は下記の式に従うものと仮定する⁶⁾⁷⁾⁸⁾

$$y = at + b(1 - e^{-at})$$

y : 溶出量

t : 試料が一定温度の水に浸されている時間

ここに

$$a = K'n_2 e^{-\epsilon_0/kT}$$

$$b = \frac{K'n_1}{a} e^{-\epsilon_0/kT}$$

k : Boltzmann Const

T : 水の絶対温度

ϵ_0 : ガラス固体表面にある各種イオンが水中にとけ出するために持たなければならない最小のエネルギー、これを溶出エネルギーと名付ける。

$$\therefore y = f(t) e^{-\epsilon_0/kT}$$

いま時間 t を一定にすれば、

$$y = A e^{-\epsilon_0/kT}$$

A : 常数

$$\therefore \log y = \text{Const} - \frac{\text{Const}}{T}$$

さらにガラスの組成が VO_{2.5} x mol, PO_{2.5} y mol および BaO z mol (ただし x+y+z=100) であるとき、このガラスの密度を d(cc) とし、一定時間、一定温度の水にかきまぜながら浸された一定重量のガラス試料より水中への V 溶出量を y_V, P 溶出量を y_P, および Ba 溶出量を y_{Ba} とすれば、

$$y_V \times d = y'_V, y_P \times d = y'_P, y_{Ba} \times d = y'_{Ba}$$

はそれぞれガラス試料の同一体積よりの V, P および Ba の溶出量である。さらに M_{VO_{2.5}}, M_{PO_{2.5}} および M_{BaO} をそれぞれ VO_{2.5}, PO_{2.5}, および BaO の分子量とすれば

$$M = 0.0x M_{VO_{2.5}} + 0.0y M_{PO_{2.5}} + 0.0z M_{BaO}$$

はみかけのガラス 1 ml の分子量であるから、ガラス 1 g 中の V, P および Ba の g 数、R_V, R_P および R_{Ba} はそれぞれ 0.0xM_V/M, 0.0yM_P/M および 0.0zM_{Ba}/M である。ここに M_V, M_P および M_{Ba} はそれぞれ V, P, Ba の原子量である。よつてガラス 1 g 中の V, P および Ba の mol 数はそれぞれ

$$R_V/M_V = 0.0x/M, R_P/M_P = 0.0y/M \text{ および}$$

R_{Ba}/M_{Ba} = 0.0z/M である。さらにガラス 1 cc 中の V, P および Ba の mol 数は (0.0x/M) × d, (0.0y/M) × d および (0.0z/M) × d となる。

従つてガラス試料 1 cc あたり、かつその中の V, P

および Ba 1 mol あたりのそれぞれの溶出量 Y_V , Y_P および Y_{Ba} は

$$Y_V = Y'_V / \left(\frac{0.0x}{M} \times d \right)$$

$$= (y_V \times d) / \left(\frac{0.0x}{M} \times d \right)$$

$$= y_V \times (M/0.0x)$$

$$Y_P = y_P \times (M/0.0y)$$

$$Y_{Ba} = y_{Ba} \times (M/0.0z)$$

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 Y_V , Y_P および Y_{Ba} の値をそれぞれ 1 cm^2 の値に換算する必要があるが, 1 cc 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す.

$$l_V = M/x, l_P = M/y, l_{Ba} = M/z$$

をそれぞれ V, P および Ba の換算係数と名付ける. よつて

$$Y_V = 100 l_V y_V$$

$$Y_P = 100 l_P y_P$$

$$Y_{Ba} = 100 l_{Ba} y_{Ba}$$

を用いると試料表面積の大小, および $\text{VO}_{2.5}$, $\text{PO}_{2.5}$, BaO の mol 数に無関係に各種イオンの溶出現象を考察できる. さらに $t=160$ 分の Y_V , Y_P および Y_{Ba} の値のそれぞれ $1/100$ を S_V , S_P および S_{Ba} としこれを Reduced Value と名付け, これらの値を用いて各種イオンの溶出現象を考察する.

ただちに

$$\log S = A - \frac{E}{T}$$

をえる.

$$E = \text{Const} \times \epsilon_0$$

この E をみかけの溶出エネルギーと名付ければ, E_V および E_P はそれぞれ V および P のみかけの溶出エネルギーである.

4. 測定値

測定値はいずれもガラス試料 1 g より 50 cc の水にとけだした V, P, Ba および H の mg 数で表(1)~(4)に示す.

Table 1 Dissolved V weight (mg)/50cc H_2O ,
1 g glass sample
 $40\text{VO}_{2.5} - (60-x)\text{PO}_{2.5} - x\text{BaO}_x$

| x | Time(min) | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|------|------|------|-------|-------|
| | Temp °C | | | | | |
| 0 | 30 | 0.50 | 0.83 | 0.92 | 1.21 | 2.17 |
| | 50 | 0.96 | 1.27 | 1.91 | 5.02 | 7.34 |
| | 70 | 2.11 | 5.02 | 7.62 | 11.34 | 19.56 |
| 5 | 30 | 0.17 | 0.23 | 0.25 | 0.52 | 0.99 |
| | 50 | 0.37 | 0.52 | 0.61 | 0.75 | 1.12 |
| | 70 | 0.74 | 1.02 | 1.17 | 1.32 | 1.72 |
| 15 | 30 | 0.06 | 0.20 | 0.25 | 0.36 | 0.51 |
| | 50 | 0.14 | 0.29 | 0.32 | 0.57 | 0.69 |
| | 70 | 0.25 | 0.52 | 1.02 | 1.43 | 1.60 |
| 25 | 30 | 0.05 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.17 |
| | 50 | 0.13 | 0.13 | 0.19 | 0.31 | 0.36 |
| | 70 | 0.25 | 0.33 | 0.45 | 0.55 | 0.93 |
| 35 | 30 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| | 50 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.09 |
| | 70 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 |

$60\text{VO}_{2.5} - (40-x)\text{PO}_{2.5} - x \text{BaO}$

| x | Time(min) | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|------|------|------|------|------|
| | Temp °C | | | | | |
| 0 | 30 | 3.3 | 12.0 | 13.8 | 15.8 | 23.3 |
| | 50 | 13.8 | 16.7 | 18.1 | 26.5 | 37.4 |
| | 70 | 18.6 | 23.9 | 33.6 | 38.8 | 43.6 |
| 5 | 30 | 0.32 | 0.50 | 0.61 | 1.82 | 2.55 |
| | 50 | 0.96 | 1.45 | 2.42 | 7.13 | 14.2 |
| | 70 | 0.99 | 2.59 | 7.41 | 19.7 | 25.4 |
| 15 | 30 | 0.06 | 0.10 | 0.13 | 0.43 | 0.78 |
| | 50 | 0.22 | 0.45 | 0.57 | 1.55 | 3.43 |
| | 70 | 0.45 | 0.76 | 2.42 | 5.35 | 6.62 |
| 25 | 30 | 0.06 | 0.13 | 0.19 | 0.28 | 0.28 |
| | 50 | 0.14 | 0.23 | 0.28 | 0.43 | 0.52 |
| | 70 | 0.38 | 0.48 | 0.56 | 0.96 | 1.45 |
| 35 | 30 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| | 50 | 0.10 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| | 70 | 0.14 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.19 |

Table 2 P

$40\text{VO}_{2.5} - (60-x)\text{PO}_{2.5} - x \text{BaO}$

| x | Time(min) | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|------|------|------|------|------|
| | Temp °C | | | | | |
| 0 | 30 | 2.64 | 3.83 | 6.04 | 7.59 | 10.6 |
| | 50 | 4.30 | 7.32 | 8.13 | 11.6 | 23.3 |
| | 70 | 12.6 | 17.5 | 21.7 | 40.4 | 50.7 |
| 5 | 30 | 2.28 | 2.28 | 7.28 | 7.41 | 8.87 |
| | 50 | 2.75 | 3.48 | 7.75 | 10.8 | 13.6 |
| | 70 | 7.90 | 10.4 | 11.0 | 11.9 | 17.9 |
| 15 | 30 | 3.95 | 5.50 | 5.96 | 6.62 | 7.28 |
| | 50 | 6.58 | 7.05 | 7.36 | 8.44 | 9.84 |
| | 70 | 7.51 | 9.10 | 12.0 | 13.9 | 16.7 |
| 25 | 30 | 0.81 | 3.37 | 4.07 | 4.88 | 6.47 |
| | 50 | 2.44 | 4.18 | 5.23 | 5.54 | 7.47 |
| | 70 | 3.64 | 4.72 | 6.12 | 7.28 | 9.99 |
| 35 | 30 | — | — | — | — | — |
| | 50 | — | — | — | — | — |
| | 70 | 1.55 | 3.29 | 4.65 | 7.20 | 9.02 |

60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO

| x | Time(min) | | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|--|------|------|-------|-------|-------|
| | Temp °C | | | | | | |
| 0 | 30 | | 19.8 | 48.8 | 79.0 | 127.0 | 135.9 |
| | 50 | | 34.2 | 53.8 | 94.9 | 137.9 | 185.9 |
| | 70 | | 48.4 | 76.7 | 116.9 | 163.8 | 209.9 |
| 5 | 30 | | 5.46 | 6.31 | 7.24 | 11.7 | 18.8 |
| | 50 | | 5.11 | 9.99 | 14.7 | 20.1 | 34.1 |
| | 70 | | 11.2 | 18.1 | 36.1 | 44.5 | 55.9 |
| 15 | 30 | | 3.95 | 4.65 | 5.22 | 10.0 | 12.2 |
| | 50 | | 5.34 | 5.89 | 7.51 | 8.29 | 18.0 |
| | 70 | | 6.58 | — | 7.94 | 15.2 | 26.3 |
| 25 | 30 | | 2.79 | 4.33 | 5.11 | 6.51 | 7.05 |
| | 50 | | 4.41 | 6.04 | 7.13 | 7.98 | 11.4 |
| | 70 | | 6.82 | 7.24 | 9.06 | 9.37 | 15.5 |
| 35 | 30 | | 1.31 | 2.01 | 2.71 | 3.41 | 4.30 |
| | 50 | | 3.18 | 3.64 | 4.18 | 4.53 | 4.96 |
| | 70 | | 4.65 | 4.92 | 5.11 | 5.89 | 6.39 |

Table 3 Ba

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO

| x | Time(min) | | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|--|------|------|------|------|------|
| | Temp °C | | | | | | |
| 5 | 30 | | — | — | — | — | — |
| | 50 | | — | — | — | — | — |
| | 70 | | — | — | — | — | — |
| 15 | 30 | | 0.17 | 0.38 | 0.38 | 1.03 | 1.03 |
| | 50 | | 0.34 | 0.38 | 0.38 | 1.20 | 1.20 |
| | 70 | | 0.51 | 0.62 | 0.62 | 1.51 | 3.31 |
| 25 | 30 | | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.52 | 0.62 |
| | 50 | | 0.17 | 0.35 | 0.35 | 0.89 | 1.44 |
| | 70 | | 0.34 | 0.52 | 0.62 | 1.10 | 1.85 |
| 35 | 30 | | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.34 | 0.35 |
| | 50 | | 0.17 | 0.17 | 0.21 | 0.36 | 0.69 |
| | 70 | | 0.17 | 0.17 | 0.27 | 0.69 | 0.75 |

60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO

| x | Time(min) | | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|--|------|------|------|------|------|
| | Temp °C | | | | | | |
| 5 | 30 | | — | — | — | — | — |
| | 50 | | — | — | — | — | — |
| | 70 | | — | — | — | — | — |
| 15 | 30 | | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.62 | 1.95 |
| | 50 | | 0.17 | 0.17 | 0.34 | 1.03 | 2.95 |
| | 70 | | 0.17 | 0.41 | 1.37 | 4.74 | 6.87 |
| 25 | 30 | | 0.17 | 0.17 | 0.34 | 0.34 | 0.34 |
| | 50 | | 0.34 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 |
| | 70 | | 0.51 | 0.69 | 1.44 | 1.44 | 1.55 |
| 35 | 30 | | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.34 | 0.52 |
| | 50 | | 0.17 | 0.34 | 0.34 | 0.48 | 0.62 |
| | 70 | | 0.24 | 0.34 | 0.41 | 0.69 | 0.69 |

Table 4 H×10³

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO

| x | Time(min) | | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Temp °C | | | | | | |
| 0 | 30 | | 0.11 | 0.20 | 0.25 | 0.31 | 0.83 |
| | 50 | | 0.25 | 0.40 | 0.78 | 1.28 | 2.34 |
| | 70 | | 0.80 | 1.44 | 2.20 | 2.43 | 7.13 |
| 5 | 30 | | 0.05 | 0.09 | 0.10 | 0.24 | 0.29 |
| | 50 | | 0.16 | 0.22 | 0.44 | 0.66 | 1.27 |
| | 70 | | 0.40 | 0.46 | 0.93 | 1.61 | 2.65 |
| 15 | 30 | | 0.03 | 0.05 | 0.10 | 0.22 | 0.22 |
| | 50 | | 0.04 | 0.08 | 0.17 | 0.31 | 0.49 |
| | 70 | | 0.13 | 0.13 | 0.34 | 0.35 | 1.35 |
| 25 | 30 | | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.07 | 0.07 |
| | 50 | | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.11 |
| | 70 | | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.17 | 0.53 |
| 35 | 30 | | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.018 | 0.018 |
| | 50 | | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.020 | 0.025 |
| | 70 | | 0.013 | 0.013 | 0.025 | 0.040 | 0.060 |

60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO

| x | Time(min) | | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 |
|----|-----------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Temp °C | | | | | | |
| 0 | 30 | | 3.05 | 5.00 | 7.30 | 1.50 | 11.25 |
| | 50 | | 5.45 | 5.78 | 10.13 | 12.60 | 15.05 |
| | 70 | | 6.70 | 7.05 | 11.63 | 14.83 | 16.25 |
| 5 | 30 | | 0.030 | 0.068 | 0.145 | 0.340 | 0.550 |
| | 50 | | 0.040 | 0.050 | 0.055 | 1.625 | 3.900 |
| | 70 | | 0.300 | 0.750 | 1.850 | 4.500 | 8.250 |
| 15 | 30 | | 0.013 | 0.025 | 0.028 | 0.113 | 0.115 |
| | 50 | | 0.048 | 0.055 | 0.105 | 0.500 | 0.780 |
| | 70 | | 0.088 | 0.120 | 0.380 | 1.250 | 1.350 |
| 25 | 30 | | 0.020 | 0.020 | 0.025 | 0.038 | 0.045 |
| | 50 | | 0.025 | 0.035 | 0.050 | 0.050 | 0.068 |
| | 70 | | 0.060 | 0.070 | 0.095 | 0.100 | 0.190 |
| 35 | 30 | | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.025 | 0.025 |
| | 50 | | 0.013 | 0.015 | 0.020 | 0.025 | 0.030 |
| | 70 | | 0.025 | 0.030 | 0.040 | 0.050 | 0.063 |

5. 考 察

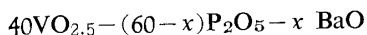
上記の理論で述べたように Reduced Value S を用いて溶出現象を考察するので、換算係数、t=160分における V, P および Ba の Reduced Value S_V, S_P および S_{Ba} を表(5)にしめす。

さらにこの表にみかけの溶出エネルギーをも示す。

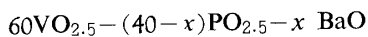
Table 5

Reduced Value S_V , S_P and S_{Ba} (mg) at 160 min,

Energy E_V and E_P ; Conversion Coefficient I_V , I_P and I_{Ba}



| x | S_V | | | | E_V | S_P | | | | E_P | S_{Ba} | | | |
|----|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|------|------|-------|
| | I_V | 30°C | 50°C | 70°C | | I_P | 30°C | 50°C | 70°C | | I_{Ba} | 30°C | 50°C | 70°C |
| 0 | 1.37 | 2.97 | 10.06 | 26.80 | 2.4 | 0.92 | 9.75 | 21.43 | 46.64 | 1.7 | 1.21 | — | — | — |
| 5 | 1.53 | 1.51 | 1.71 | 2.63 | 0.6 | 1.11 | 9.85 | 15.10 | 19.87 | 0.8 | 4.89 | 5.04 | 5.87 | 10.42 |
| 15 | 1.83 | 0.93 | 1.26 | 2.93 | 1.2 | 1.63 | 11.87 | 16.04 | 27.22 | 0.9 | 3.42 | 2.12 | 4.92 | 6.33 |
| 25 | 2.14 | 0.36 | 0.77 | 1.99 | 2.1 | 2.44 | 15.79 | 18.23 | 24.38 | 0.5 | 2.79 | 0.95 | 1.93 | 2.09 |
| 35 | 2.45 | 0.15 | 0.22 | 0.32 | 0.8 | 3.91 | — | — | 35.19 | — | — | — | — | — |



| x | S_V | | | | E_V | S_P | | | | E_P | S_{Ba} | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | I_V | 30°C | 50°C | 70°C | | I_P | 30°C | 50°C | 70°C | | I_{Ba} | 30°C | 50°C | 70°C |
| 0 | 1.11 | 25.86 | 41.51 | 48.40 | 0.7 | 1.67 | 226.9 | 310.5 | 35.05 | 0.5 | 1.46 | — | — | — |
| 5 | 1.22 | 3.11 | 17.32 | 30.98 | 2.5 | 2.09 | 39.3 | 71.3 | 118.9 | 1.2 | 5.69 | 11.10 | 16.79 | 39.09 |
| 15 | 1.42 | 1.11 | 4.87 | 9.40 | 2.3 | 3.41 | 41.6 | 61.4 | 89.7 | 0.8 | 3.90 | 1.33 | 1.99 | 6.05 |
| 25 | 1.63 | 0.46 | 0.85 | 2.36 | 1.8 | 6.50 | 45.8 | 74.1 | 100.8 | 0.8 | 3.14 | 1.63 | 1.95 | 2.17 |
| 35 | 1.83 | 0.17 | 0.26 | 0.33 | 0.8 | 22.0 | 94.6 | 109.2 | 140.6 | 0.4 | — | — | — | — |

1) 溶出量と温度との関係

上に述べた理論によれば, $\log S$ と $1/T$ とは直線関係を示すはずである. これを知るために V, P および

Ba それぞれに分けて $\log S$ と $1/T$ との関係図を図(1)~(7)に示した. さらに $\log H$ と $1/T$ との関係図を図(8), (9)に示した.

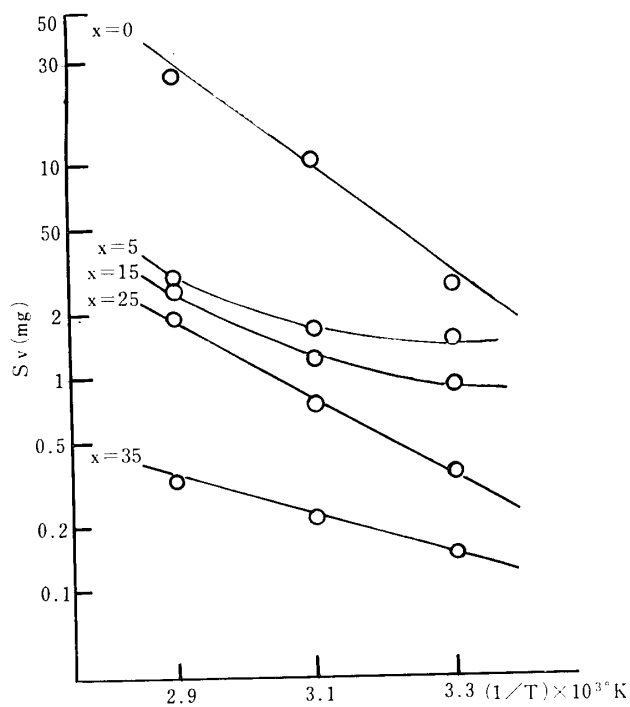


Fig.1 Relation between S_V and $1/T$ for $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO$ System

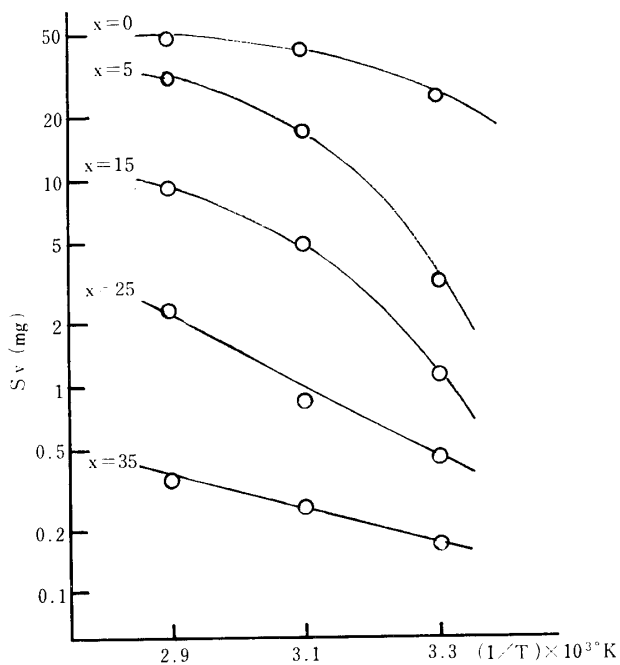


Fig.2 Relation between S_V and $1/T$ for $60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO$ System

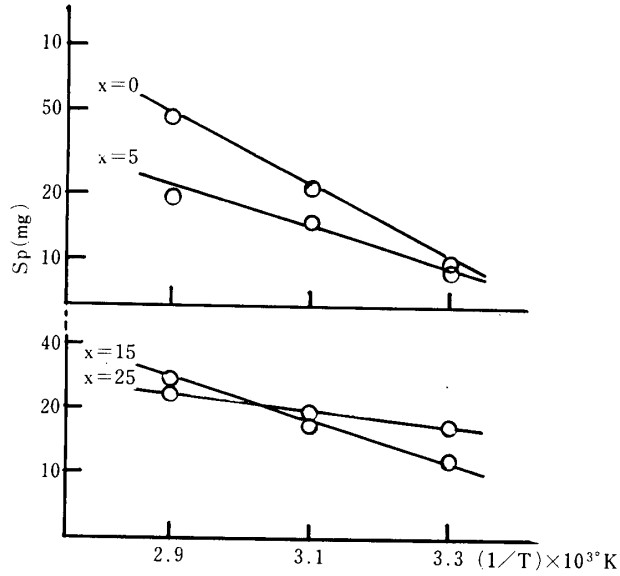


Fig. 3 Relation between S_P and $1/T$ for $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5-x} BaO$ System

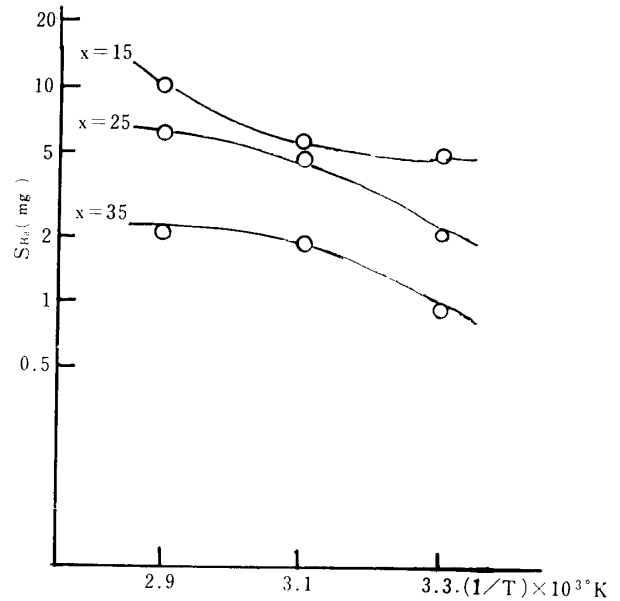


Fig. 6 Relation between S_{Ba} and $1/T$ for $40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5-x} BaO$ System

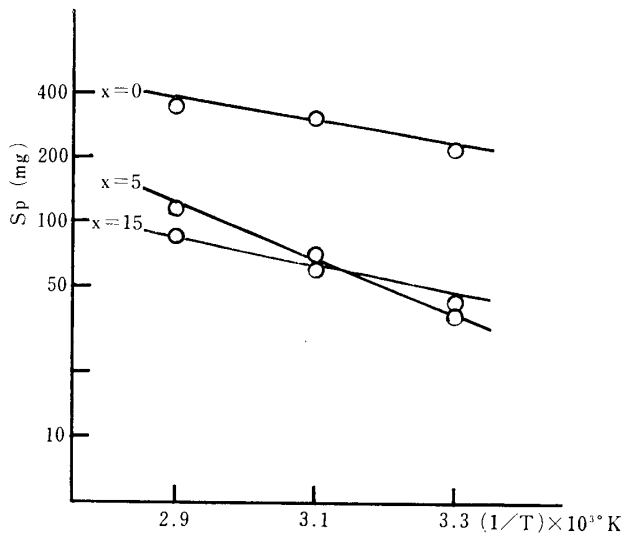


Fig. 4 Relation between S_P and $1/T$ for $60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5-x} BaO$ System

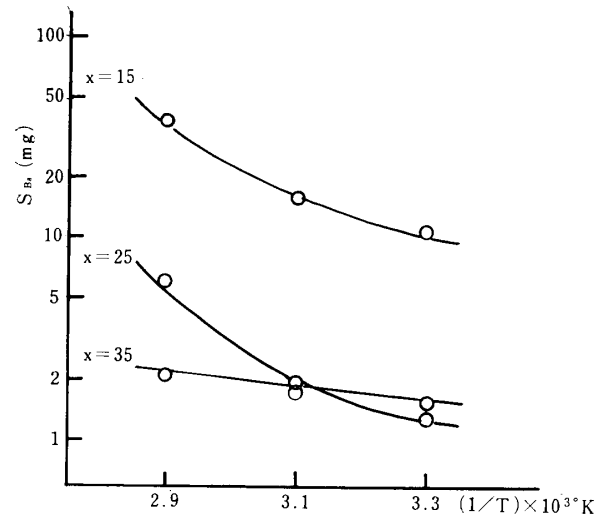


Fig. 7 Relation between S_{Ba} and $1/T$ for $60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5-x} Bao$ System

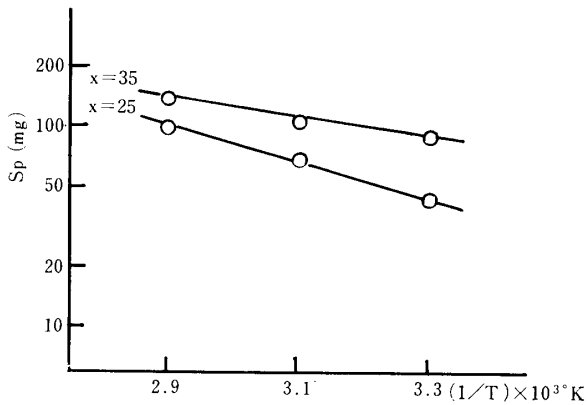


Fig. 5 Relation between S_P and $1/T$ for $60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5-x} BaO$ System

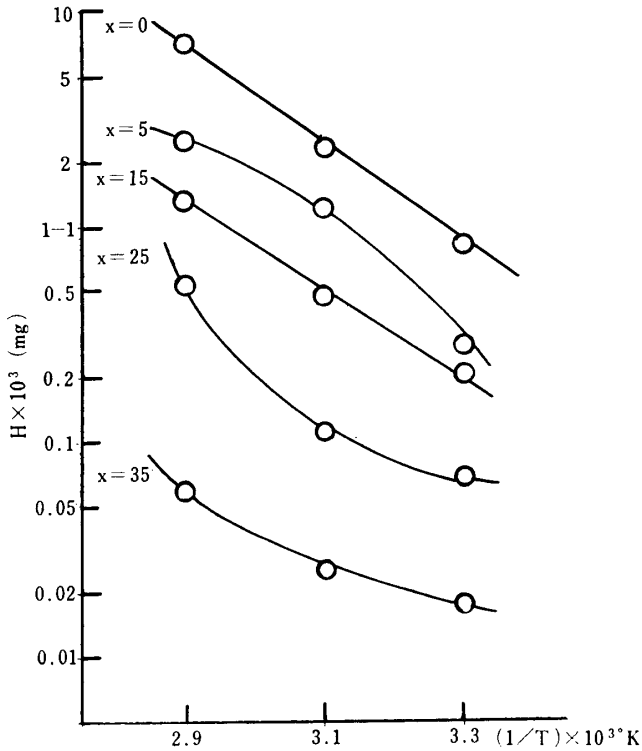


Fig. 8 Relation between H and $1/T$
for $40\text{VO}_{2.5}-(60-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ System

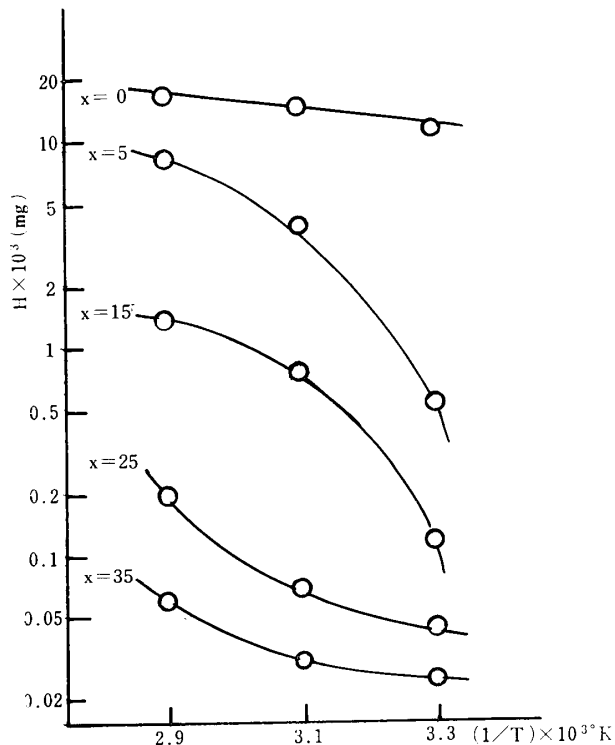


Fig. 9 Relation between H and $1/T$
for $60\text{VO}_{2.5}-(40-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ System

Vに関しては直線関係より幾分はずれるものがあるが、Pについては大体直線関係が成立すると考えられる。Baにおいては直線関係は成立しない。これらより一般に $\log S$ と $1/T$ とは正確に直線関係にあると結論できない。直線関係の成立しない場合、いずれの場合も水の温度上昇とともに溶出量は増加するが、多くの場合上方に凸な曲線を示し下方に凸な曲線となることが少ないから、一般に 70°C のような高温において溶出量が著しく増加するという他の多くのガラスの溶出現象にみられる傾向を示さない。

Ba の溶出量は V, P にくらべると非常に少なく、 $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系ガラスにおける CaO と同様な挙動を示すと考えられる。

また $\log H$ と $1/T$ との関係も直線関係を示すものは少ない。

以上より、溶出量の対数と $1/T$ とが直線関係にあるという理論を確認するだけ十分な実験結果はえられなかつたが、分析上の困難等を考えてこれらの実験結果より近似的に理論が成立するものと考えても差支えないと思われる。

2) 溶出量と BaO mol 数との関係

$\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは化学的耐久性が非常に悪いので、これに BaO を加えて化学的耐久性がどのように良くなるかを系統的に調べた。

溶出するのは V, P および Ba イオンであるが、Ba は非常に少量であるので考察の対象から除くことにする。また溶液が酸性を示すのは溶出した V, P が酸性イオンを作るためと考えられるが、この酸性イオンの型は明確にしがたいので、一応 NaOH 0.1N で中和滴定をおこない溶液の規定度を知り、これより 50cc 中に H が何 mg あるかを計算し、便宜上この値を溶出現象の考察に用いた。

i) V について

図(10)~(12)より分るように $40\text{VO}_{2.5}-(60-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ 系の方が $60\text{VO}_{2.5}-(40-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ 系より少ない。そしてその差は BaO を全然加えない場合か、5 ml 程度加えた場合が最も大きく、BaO mol 数増加とともにだんだん差が小になる。

V については BaO mol 数増加とともに溶出量が減少する。その減少の様子は $60\text{VO}_{2.5}-(40-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ 系においては H_2O の各温度において直線的に減少するとみなして良い。さらに BaO を加えない場合 $40\text{VO}_{2.5}-(60-x)\text{PO}_{2.5-x}\text{BaO}$ 系と $60\text{VO}_{2.5-x}\text{BaO}$ 系との溶出量の差は大であるが、BaO 15mol 以上においては溶出量にほとんど差がなくなり、しかもその値が 1 mg 以下になり V に関して非常に化学的に安定

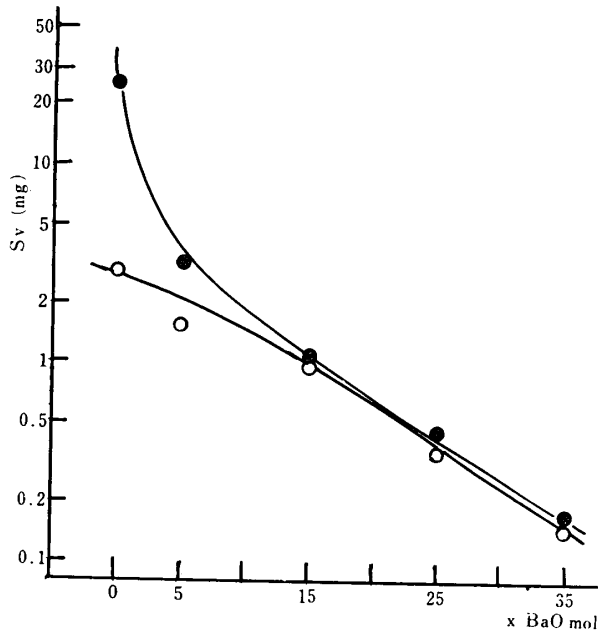


Fig. 10 Relation between Sv and BaO mol at 30°C

- 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System
- 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO System

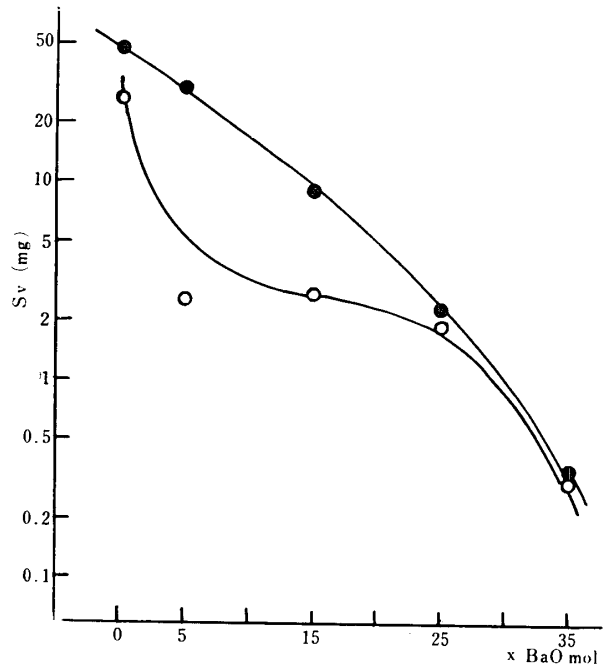


Fig. 12 Relation between Sv and BaO mol at 70°C

- 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System
- 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO System

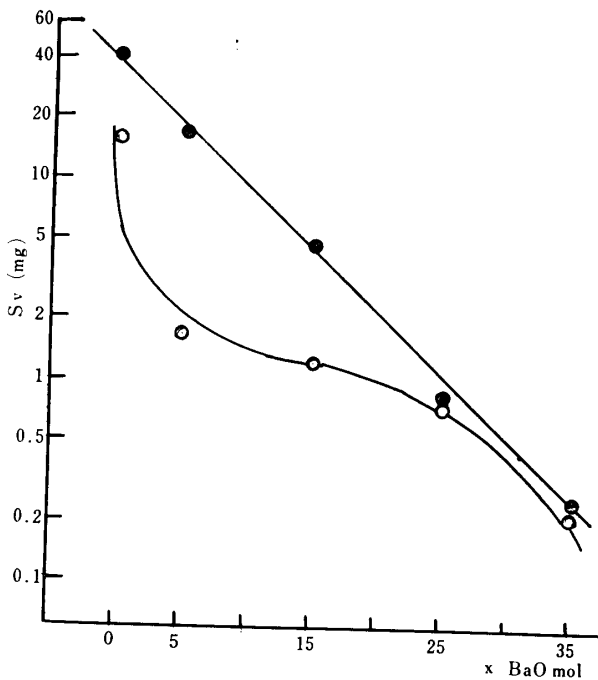


Fig. 11 Relation between Sv and BaO mol at 50°C

- 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System
- 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO System

となる。これは次に述べる P と著しく異なる点である。

ii) Pについて

図13で示されるように P 溶出量も V 溶出量と同様、

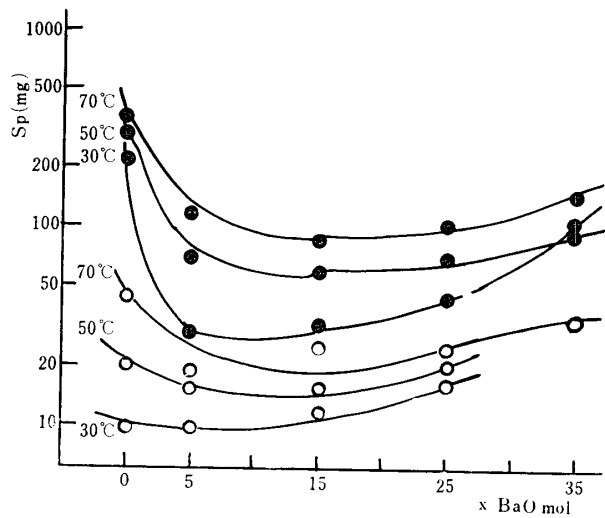


Fig. 13 Relation between Sp and BaO mol

- 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System
- 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO System

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO 系の方が 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-xBaO系より少である。そして V と異なり BaO mol が増加しても両系の溶出量の差はあまり変化せず、また溶出量そのものも BaO 5 mol~15mol附近で極少を示し、BaO 35 mol加えてもVのように溶出量が激減せずかなりPが溶出し、化学的耐久性が良くならない。この点がVとPとの著しい相異で

ある。

iii) Hについて

図(14), (15)で判るように, Hについても

40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO 系の方が 60VO_{2.5}-

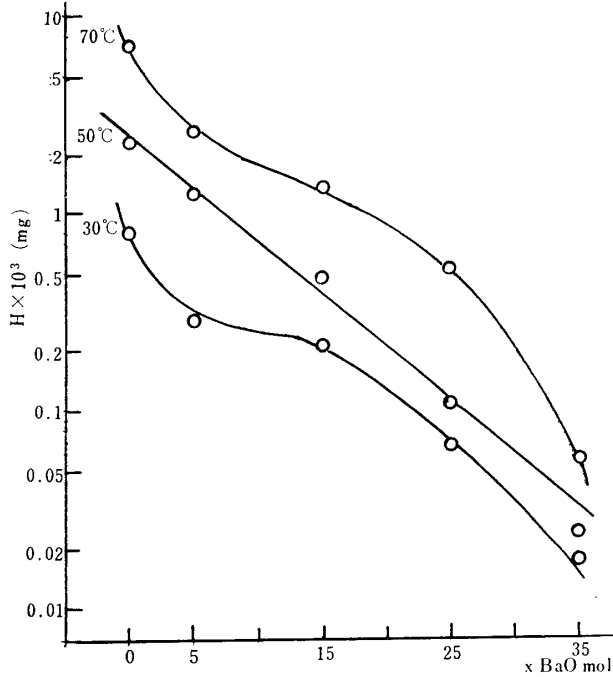


Fig. 14 Relation between H and BaO mol for 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System

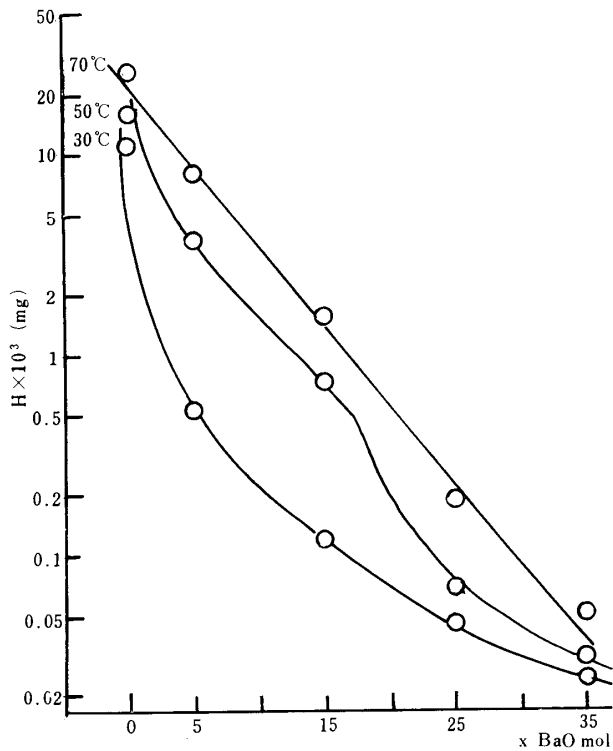


Fig. 15 Relation between H and BaO mol for 60VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System

(40-x)PO_{2.5}-xBaO 系より溶出量が少ない。そしてVと同様 BaO mol 数増加とともに著しくHの量が減少する。そしてその減少のしかたも直線的に減少する場合もある。また BaO 35 molにおいてはHの量が非常に少でほとんど中性に近くなる。BaO 35 molにおいてはVもほとんど溶出しなない。しかしPはかなり溶出するので、酸性を示す酸性イオンはVに関するものであることが推測できる。

以上 V, P および H の溶出量より 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-xBaO 系の方が 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-xBaO 系より化学的に安定であることが判る。この原因が V と P とのみの差によるものか, VO_{2.5}/PO_{2.5} の mol 比によるものであるかは不明である。

3) みかけの溶出エネルギー

log S と 1/T とはすべての場合直線性を示さないのので、みかけの溶出エネルギーを求めることは全部についてできないが、大略の近似を求め、これらの値が BaO mol とどのような関係にあるかを知るため図(16)を描いた。

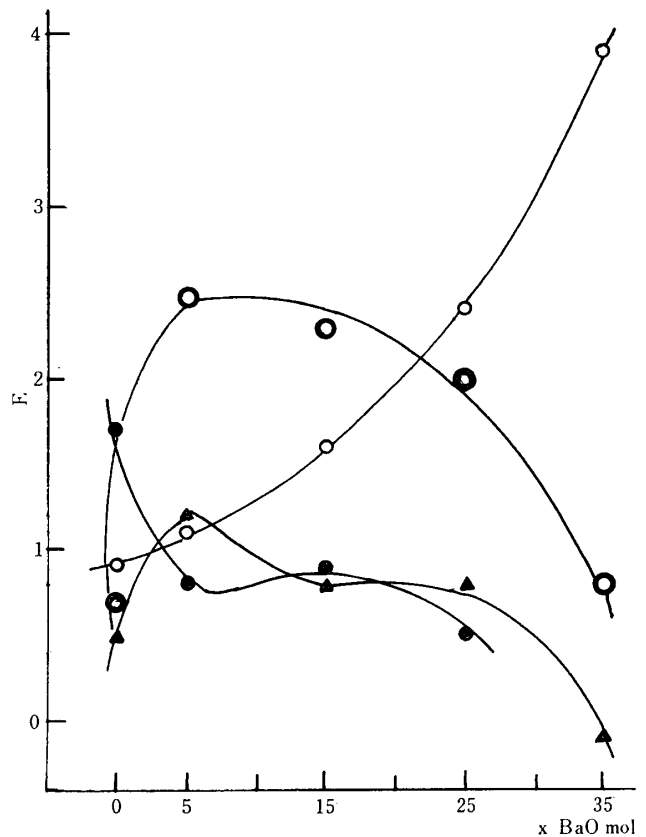


Fig. 16 Relation between Energy and BaO mol
 ○● E_V, E_P respectively for 40VO_{2.5}-(60-x)PO_{2.5}-x BaO System
 ○▲ E_V, E_P respectively for 60VO_{2.5}-(40-x)PO_{2.5}-x BaO System

これより溶出エネルギーに関しては特別の規則性は存在しない。しかし BaO mol 数の増加により V, P および H の値が著しく減少してゆくのに反し、溶出エネルギーは余り変化せず、V, P および H の著しい変化に比べると溶出エネルギーはほとんど一定とさえいえる。

5. 結 言

V₂O₅-P₂O₅ 系, および V₂O₅-P₂O₅-BaO 系ガラスの比電気抵抗が 40V₂O₅-(60-x)P₂O₅-xBaO 系, 60V₂O₅-(40-x)P₂O₅-xBaO 系において前者が $10^7 \sim 10^8 \Omega \times \text{cm}$, 後者が $10^5 \sim 10^6 \Omega \times \text{cm}^9$ であることは電氣的に興味のあることであるから, この系のガラスの化学的耐久性, その中で最も一般的な耐水性について系統的な実験を行なった。そしてつぎの結論をえた。

i) ガラス中より水中への各種イオンの溶出量の対数は $1/T$ と直線関係にあるという理論に完全に一致しなかつたが, 大略この関係を満足することが判つた。

ii) BaO mol 数の増加により V 溶出量, H 溶出量は著しく減少し耐水性が非常に良くなるように考えられるが, P の溶出量が十分減少せずこの点が実用上特に問題となることがわかつた, BaO 溶出量は予想できるように非常にわずかであつた。

参 考 文 献

- 1) P. L. Baynton; Trans. Am. Electrochem. Soc. **104**, 243 (1957).
- 2) J. D. Mackenzie; Modern Aspects of the Vitreous State **3**, London, Butterworths (1964).
- 3) 宗像元介: 窯協, **67**, 344 (1959).
- 4) 成瀬省: 窯協, **76**, 29 (1968).
- 5) 上野景平: キレート滴定法, 東京, 南江堂 (1965).
- 6) 森谷太郎: 工化, **513**, 884 (1940).
- 7) 森谷太郎: 粒で系の性質とその応用, 東京, 窯業協会
- 8) 森谷太郎: 窯業の研究 II, ガラスの構造とその性質, 東京, 技報堂
- 9) 前出 (3)

(昭和43年4月10日受理)