

P₂O₅-Na₂O 系および P₂O₅-Na₂O-Al₂O₃ 系 ガラスの化学的耐久性

矢田部俊一*・佐藤 努**・橋本 淳***

The Chemical Durability of P₂O₅-Na₂O System and P₂O₅-Na₂O-Al₂O₃ System Glasses

Shun-ichi YATABE, Tsutomu SATŌ and Jun HASHIMOTO

Abstract

The chemical durability of seven glasses i. e. (60+x) PO_{2.5}- (40-x) Na₂O system (x, 0, 5, 10, 15) and (70-x) PO_{2.5}- (25+x) Na₂O- 5 AlO_{1.5} system (x, 0, 5, 10) glasses were examined. The fused glasses were powdered into particles of 35—60 meshes and 2 g of them were immersed in 50cc water of 30, 50 and 70°C under constant agitation of 10, 20, 40 and 80 min. respectively. Then the amounts of P and Al dissolved into the water were measured by chelatometric titration. The conclusions are as following.

1) The relation between Log of the amounts P and Al dissolved into the water and square root of stirring time are linear by the theory, it is found that the theory is established approximately, though some results are not accord with it.

2) The relation between Log of the amounts of P and Al dissolved into the water and the reciprocal of their dissolute temperature (°K) are linear by the theory, it is found that the theory is not established.

3) Much amounts of P dissolve from PO_{2.5}-Na₂O-AlO_{1.5} system in the water PO_{2.5}-Na₂O system under same condition.

The chemical durabilities of P₂O₅-Na₂O system glass do not increased on the addition of a little amount of Al₂O₃.

1. 緒 言

メタリン酸ナトリウム (Na₃PO₄) は古くからリン塩球として使用され、そのガラスは金属酸化物をよくとかすので、イオンの呈色反応により金属の鑑別に使用された。1880年 Abbe および Schott は光学ガラスを系統的に研究し、リン酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスと同程度の分散度を持ち、かつ屈折率は高く、光学系において有用なガラスとなった。つづいてリン酸塩ガラスはフッ酸に侵されがたい性質や、紫外線透過率のすぐれている特性も発見されたが、化学的耐久性、とくに耐水性が悪いという欠点があるために、長い間使用されなかった。しかるに近年結晶ならびにガラスの構造の研究が大いにすすみ、リン酸塩ガラスも結晶

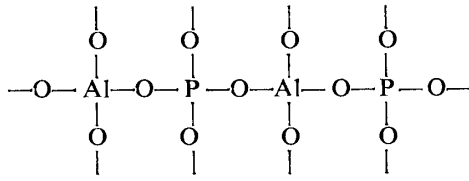
化学の見地から、Al³⁺P⁵⁺O₄ は結晶ならびにガラス状態において Si⁴⁺Si⁴⁺O₄ (2 SiO₂) と同様な特性を有し、ケイ酸塩ガラスに対抗しうる事が明らかになった。また最近フッ素化学の進歩にともない耐フッ素材料ガラスとしてリン酸塩ガラスが再注目されるようになった¹⁾。

リン酸 (P₂O₅) ガラスはケイ酸 (SiO₂) ガラスよりもはるかに開放的な網目構造をもっており、これに修飾酸化物が入れば、さらに多くの場所に非架橋酸素原子を生ずる、これがリン酸ガラスが一般的に化学的耐久性にとぼしい原因である。しかしリン酸ガラスにアルミナ (Al₂O₃) を入れると、化学的耐久性が増大することを、Kreidl および Weyl²⁾がのべている。すなわち Al³⁺は下記のような網目構造を作る。

* 山口大学工学部工業化学科

** 宇部興産KK

*** セントラル硝子KK



以上のべたように、 $P_2O_5-Na_2O$ 系および $P_2O_5-Na_2O-Al_2O_3$ 系ガラスは面白い性質をもっているガラス系であるから、これらの系のガラスの化学的耐久性、とくに一番基本的性質である耐水性について、下記により実験をおこない、二三の考察を試みた。

2. 実験方法

i) 試料

$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$: 固体粉末 (1級試薬)
 H_3PO_4 : 85%水溶液 (1級試薬)
 Al_2O_3 : 固体粉末 (クロマトグラフ用, 1級試薬)

ii) 調合

ガラス原料の調合計算は下記のようにおこない、重量百分率で示した。

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

$$x \text{ AlO}_{1.5} - y \text{ PO}_{2.5} - z \text{ Na}_2\text{O}$$

$$\text{AlO}_{1.5} = \frac{x \times \text{AlO}_{1.5}}{x \text{ AlO}_{1.5} + (y-z) \times \frac{100}{85} \times H_3PO_4 + z \times Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O} \times 100$$

$$\text{Na}_2HPO_4 \cdot 12 H_2O = \frac{z \times Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O}{x \text{ AlO}_{1.5} + (y-z) \times \frac{100}{85} \times H_3PO_4 + z \times Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O} \times 100$$

$$H_3PO_4 = \frac{(y-z) \times \frac{100}{85} \times H_3PO_4}{x \text{ AlO}_{1.5} + (y-z) \times \frac{100}{85} \times H_3PO_4 + z \times Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O} \times 100$$

なお高アルミナ質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非常に微量なアルミニウムイオンの影響を無視しうるために、 $x+y+z=100 \text{ mol}$ にたいし 1.5 mol の Al_2O_3 をすべての調合原料に加えた。

ここに $AlO_{1.5}$, H_3PO_4 , および $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$ はそれぞれ $AlO_{1.5}$, H_3PO_4 および $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$ の分子量を示す。

iii) ガラスの熔融

リン酸塩ガラスの熔融は、ソーダーシリカ系ガラスの熔融とことなり、リン酸と他の原料とが反応してなるべく H_3PO_4 の形でリン酸がのこらないように、また P_2O_5 の揮発を防ぐため下記の方法によった。

上記の計算法により、各原料の全重量が80g程度に

なるように、まず固体粉末である $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ と Al_2O_3 を秤量し、これをガラス乳鉢で十分混合粉碎したのち、高アルミナ質ルツボに入れる。一方85% H_3PO_4 水溶液を秤量し、上記の高アルミナ質ルツボに入れ、さらに水を加え十分かきまぜ混合し、ベンゼンパーナー上で蒸発乾固させる。

このルツボを $1,300^\circ\text{C}$ 程度に保った炭化ケイ素発熱体使用の電気炉にて約3時間加熱し、ガラスとなしこれをすみやかにステンレス板上に流してガラス試料を作った。

iv) ガラスの組成

$P_2O_5-Na_2O-Al_2O_3$ 3成分系ガラスのガラス化範囲は図1に示すABCの内部であるから、この範囲でかつガラス化しやすい、下記のようなガラス組成によりガラスを作った。

$$(60+x) PO_{2.5} - (40-x) Na_2O$$

$$x=0, 5, 10, 15$$

$$(70-x) PO_{2.5} - (25+x) Na_2O - 5AlO_{1.5}$$

$$x=0, 5, 10$$

上記のガラス組成を図2に示す。

v) 耐水性試験法

耐水性実験は、ガラス化学的耐久性試験法 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。

とかしたガラスを鉄乳鉢で粉碎し、標準ブルーイで35—60 mesh (Tyler) (420—250 μ) の粒度のガラス粉末にふるい分け、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入れ、純水を 30°C , 50°C お

よび 70°C にたもち、10分、20分、40分および80分間それぞれかきまぜながら、この時間中に純水に溶け出たPイオンおよびAlイオンを下記の分析法により測定した。

vi) 分析法

PおよびAlの分析法を下記にしめす。

a) PO_4^{3-} の定量³⁾

b) Al^{3+} の定量⁴⁾

試薬 0.01M EDTA 標準液

0.01M Zn 標準液 (酢酸亜鉛)

XO 指示薬溶液

IM 硫酸アンモニウム

操作

試料溶液をとり、酢酸またはアンモニア水溶

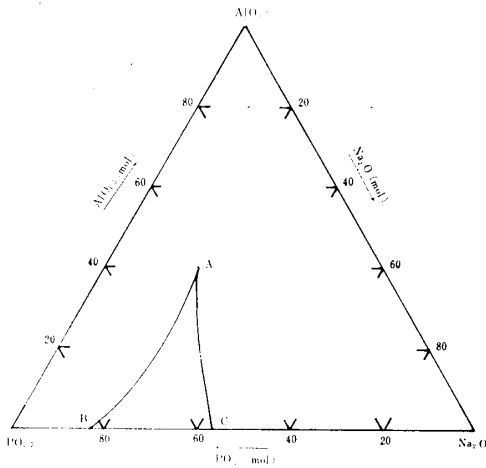


Fig. 1 Region of vitreous state in the system PO_{2.5}-Na₂O-AlO_{1.5}

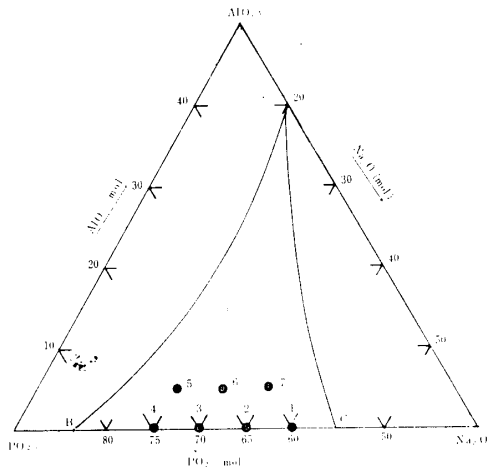


Fig. 2 Composition of glasses in the system PO_{2.5}-Na₂O-AlO_{1.5}

液を加え弱酸性 (pH 3) とし, Al³⁺ の含量にたいし過剰の EDTA 標準液を加えて沸とうするまで加熱して, キレート生成反応を完結させた後, 常温まで冷却し, IM 酢酸アンモニウムを加えて pH 5~6 に調整し, 過剰の EDTA を Zn 標準液で逆滴定する。

終点 黄→赤紫の変色がおこるが, 黄色にわずかに赤味のあらわれた点を終点とした。

計算法

初めに加えた EDTA 標準液および逆滴定に消費した Zn 標準液の量をそれぞれ A ml, B ml とすれば

$$Al = (A - B) \times 0.2693 \text{ mg}$$

3. 溶出理論

ガラス中より純水中への各種イオンの溶出量は下記の式に従うものと仮定する^{5,6)}

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

$$\frac{Q}{\sqrt{t}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{\frac{\sigma RT}{n_0 e^2}}$$

Q : イオンの溶出量

n₀ : ガラス中のイオンの初期濃度

D : 拡散係数

t : かきまぜ時間

σ : 電気伝導度

k : Boltzmann Const

T : 溶出温度 (絶対温度)

e : 電荷

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

また

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

と仮定すれば,

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

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

さらに

$$M_1 = 0.0x \text{ MPO}_{2.5} + 0.0y \text{ MNa}_2\text{O};$$

$$x + y = 100$$

$$M_2 = 0.0x \text{ MPO}_{2.5} + 0.0y \text{ MNa}_2\text{O}$$

$$+ 0.0z \text{ MAIO}_{1.5}; \quad x + y + z = 100$$

ここに MPO_{2.5}, MNa₂O および MAIO_{1.5} はそれぞれ PO_{2.5}, Na₂O および AlO_{1.5} の分子量を示す。

また

$$l_P = \frac{M_1}{x} \text{ or } \frac{M_2}{x}; \quad l_{Al} = \frac{M_2}{z}$$

とおきこれらをそれぞれ P および Al の換算係数と名付ける。

ガラス試料を, 一定温度 t°C にたもった純水中に t 分かきまぜながらひたしたとき, ガラス試料 1g より純水中 50cc 中に溶けだした P および Al の溶出量をそれぞれ Q_P および Q_{Al} とすれば,

$$S_P = Q_P \times 100 \times l_P, \quad S_{Al} = Q_{Al} \times 100 \times l_{Al}$$

は試料粒子の表面積の大小およびガラス中の PO_{2.5} および AlO_{1.5} の mol 数に無関係な量であるから⁷⁾, これらの値を, それぞれ P および Al の Reduced Value と名付け, これらの量を用いて P イオンおよび Al イオンのガラス中より純水中への溶出現象を考察する。

式(1), (2)より

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

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

ゆえに仮定した理論式が正しければ, $\log S$ と $\log t$ と

は1次関係にあり, かつこの直線の勾配 R の値は0.5
でなければならない, また $\log S$ と溶出温度(統計
温度)の逆数とはおなじく1次関係にあるはずであ
る.

Table 1 Dissolved amount P (mg) glass sample 1g/50cc H_2O

Glass no.	x	temp(°C)\time(min)	10	20	40	80
1	0	30	13.85	18.40	25.23	38.76
		50	42.04	14.65	47.93	49.84
		70	556.01	692.01		
2	5	30	15.26	23.40	201.43	44.74
		50	80.39	114.05	202.38	229.70
		70	664.37	771.90		
3	10	30	33.08	48.10	59.95	71.29
		50	197.78	216.84	254.79	265.50
4	15	30	231.48	233.61	238.45	265.86
		50	236.49	250.18	251.71	273.01
(70-x)PO _{2.5} -(25+x)Na ₂ O-5 AlO _{1.5}						
Glass no.	x					
5	0	30	135.83	184.65	189.83	328.63
		50	267.90	274.95	278.01	451.70
		70	560.85	662.75	718.15	
6	5	30	251.78	307.54	379.74	429.83
		50	345.54	362.20	399.78	521.90
		70	574.64	681.69	816.27	
7	10	30	87.65	123.93	140.65	415.80
		50	348.14	379.70	433.78	551.01
		70	604.50	684.74	736.09	

Dissolved amount Al (mg) glass sample 1g/50cc H_2O

Glass no.	x				
5	0	30	0.03	0.04	0.04
		50	0.06	0.06	0.05
		70	0.14	0.13	0.14
6	5	30	0.15	0.15	0.18
		50	0.20	0.23	0.23
		70	0.26	0.39	0.39
7	10	30	0.29	0.31	0.34
		50	0.40	0.45	0.56
		70	0.53	0.56	0.59

Table 2 Reduced value S_P , S_{Al} conversion coefficient l_P , l_{Al} and k

S_P (mg)								
(60+x) PO _{2.5} -(40-x) Na ₂ O								
Glass no.	x	l_P	temp(°C)\time(min)	10	20	40	80	k
1	0	1.12	{ 30	15.5	20.6	28.3	43.4	0.49
			{ 50	47.1	50.0	53.7	55.8	0.08 *
			{ 70	622.7	775.1			0.31
2	5	1.04	{ 30	15.9	24.3	30.6	46.5	0.52
			{ 50	83.6	118.6	210.5	238.9	0.51
			{ 70	691.3	787.3			0.19 *
3	10	0.98	{ 30	32.4	47.1	58.8	69.9	0.37
			{ 50	193.8	212.5	249.7	260.2	0.14 *
4	15	0.90	{ 30	208.3	210.2	214.6	239.2	0.03 *
			{ 50	212.3	225.9	226.5	245.7	0.07 *
(70-x) PO _{2.5} -(25+x) Na ₂ O-5 AlO _{1.5}								
Glass no.	x	P						k
5	0	0.97	{ 30	131.8	179.1	184.1	318.7	0.43
			{ 50	259.9	266.7	269.7	438.1	— **
			{ 70	544.0	642.9	696.6		0.17 *
6	5	1.04	{ 30	261.9	319.8	394.9	447.0	0.49
			{ 50	359.4	346.7	415.8	542.8	— **
			{ 70	597.6	708.9	849.1		0.40
7	10	1.14	{ 30	99.9	141.3	160.3	166.2	— **
			{ 50	396.9	432.9	494.5	628.2	— **
			{ 70	780.6	780.6	839.1		— **
S_{Al} (mg)								
(70-x) PO _{2.5} -(25+x) Na ₂ O-5 AlO _{1.5}								
Glass no.	x	l_{Al}		10	20	40	80	k
5	0	13.55	{ 30	0.41	0.54	0.54	0.68	0.46
			{ 50	0.81	0.81	0.81	1.08	— **
			{ 70	1.90	1.90	1.90	3.11	— **
6	5	13.46	{ 30	2.01	2.01	2.42	2.56	— **
			{ 50	2.69	3.01	3.10	3.23	— **
			{ 70	3.50	5.24	5.24	5.24	— **
7	10	13.36	{ 30	3.87	4.14	4.54	4.81	0.20 *
			{ 50	5.34	6.01	7.48	7.75	0.34 *
			{ 70	7.08	7.48	7.88	8.15	— **

註 * $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係は成立するが k が0.50とは認めがたいもの。

** $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立すると認めがたいもの。

4. 測定値

測定値はいずれもガラス試料1gより純水50cc中に溶けだしたPおよびAlのmgで表(1)に示した。

5. 考察

溶出理論でのべたように、Reduced value S を用いて溶出現象を考察する。P および Al の Reduced

value S_P , S_{Al} , P , Al の換算係数 l_P , l_{Al} , および K の値を表(2)に示す。

1) 溶出量と溶出時間との関係

上に述べた溶出理論によれば $\log S$ と $\log t$ の間には1次関係が成立し、かつこの直線の勾配 k は0.5に近い値をとるはずである。これらのことを知るために

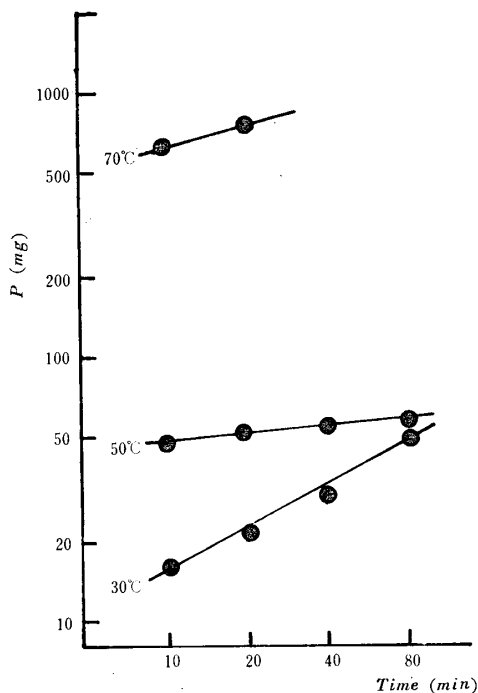


Fig. 3 Relation between dissolved P and time in $60PO_{2.5}-40Na_2O$ system

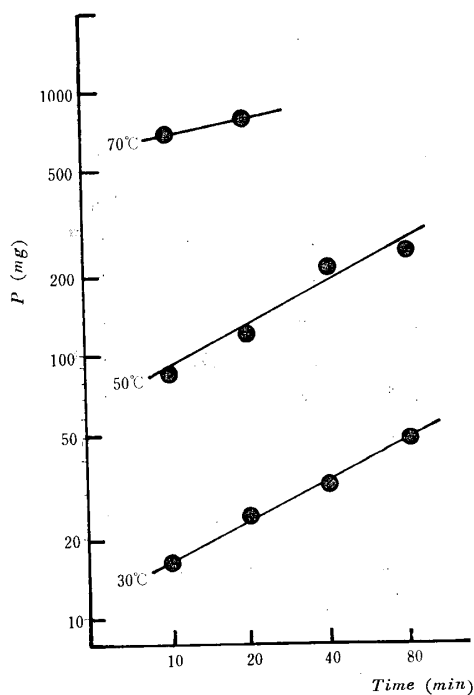


Fig. 4 Relation between dissolved P and time in $65PO_{2.5}-35Na_2O$ system

$\log S$ と $\log t$ との関係図を図(3)~(12)に示す。以上の図および1次回帰分析により求めた k の値より下記のことから分る。

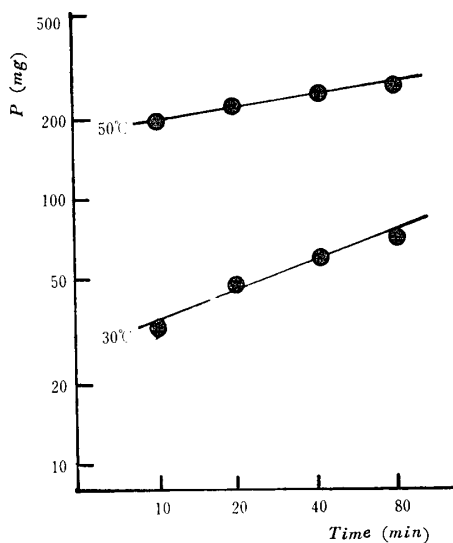


Fig. 5 Relation between dissolved P and time in $70PO_{2.5}-30Na_2O$ system

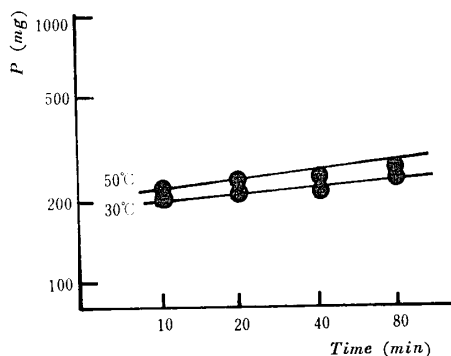


Fig. 6 Relation between dissolved P and time in $75PO_{2.5}-25Na_2O$ system

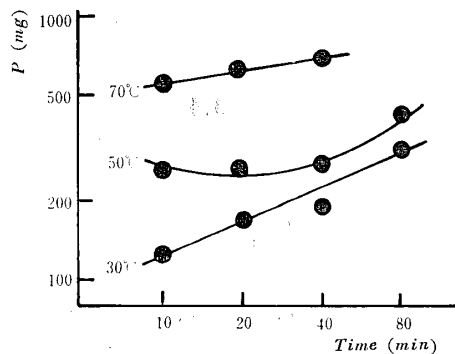


Fig. 7 Relation between dissolved P and time in $70PO_{2.5}-25Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

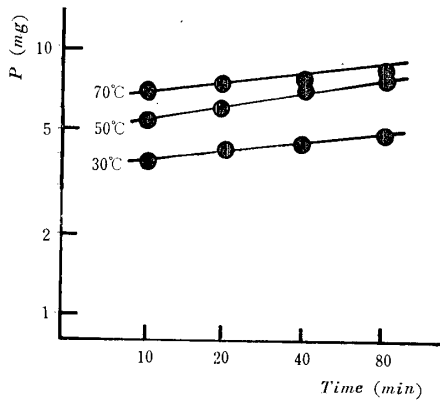


Fig. 8 Relation between dissolved P and time in $65PO_{2.5}-30Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

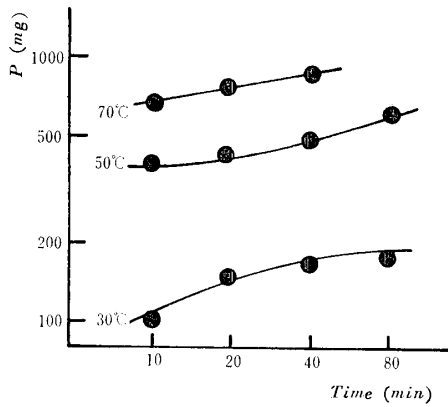


Fig. 9 Relation between dissolved P and time in $60PO_{2.5}-35Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

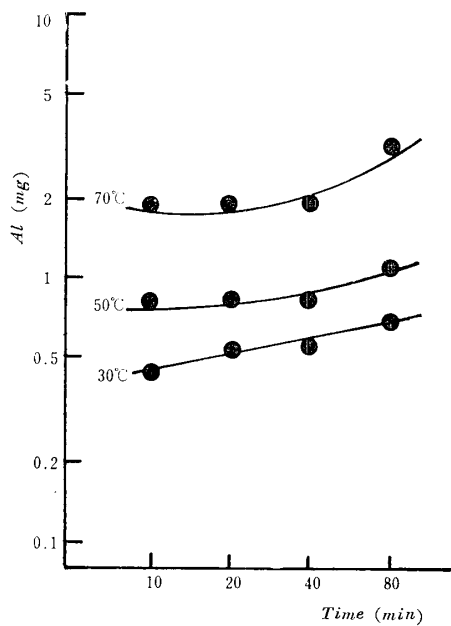


Fig. 10 Relation between dissolved Al and time in $70PO_{2.5}-25Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

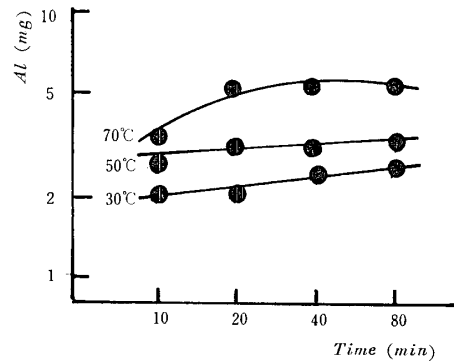


Fig. 11 Relation between dissolved Al and time in $65PO_{2.5}-30Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

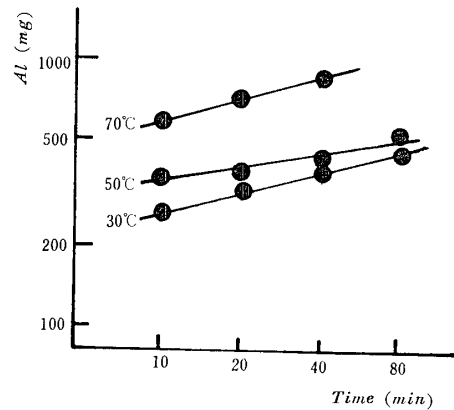


Fig. 12 Relation between dissolved Al and time in $60PO_{2.5}-35Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

$(60+x)PO_{2.5}-(40-x)Na_2O$ 系ガラスより純水への P の溶出量の対数と溶出時間の対数とは図(3)~(6)より分るように直線関係にあり、その勾配も大約 0.5 に近いものが多い、この系の P の溶出現象は理論式によく合うと考えることができる。

$(70-x)PO_{2.5}-(25+x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ 系ガラスにおいては図(7)~(9)より分るように、理論式に従うものは少なく、とくに Na_2O の含有量の多いもの、すなわち $PO_{2.5}$ 含有量の少ないものは全く理論式にしたがわないことが分る。

さらに $(70-x)PO_{2.5}-(25+x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ 系ガラスより純水への Al の溶出量の対数と溶出時間の対数との間には図(10)~(12)で分るように、大体直線関係は成立せず、また直線関係が成立するものでも、その勾配は 0.5 と非常に異り理論式は成立しないことが分る。

2) 溶出量と溶出温度との関係

上にのべた理論によれば、溶出量の対数と溶出温度(絶対温度)の逆数との間には 1 次関係が成立するはずである。このことを知るために $\log S$ と $1/T$ との関係を図(13)~(15)に示した。これらの図より $\log S$ と $1/T$

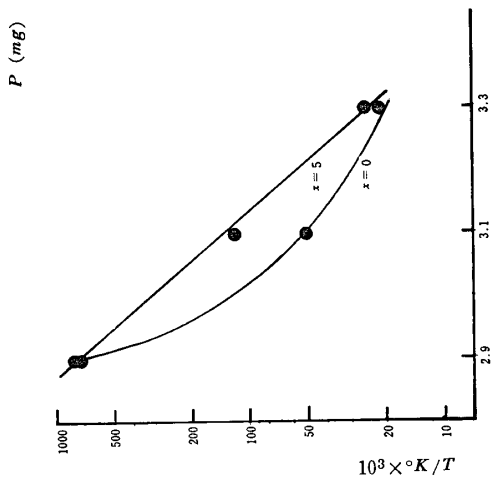


Fig.13 Relation dissolved P and dissolute temperature (20 min) in $(60+x)PO_{2.5}-(40-x)Na_2O$ system

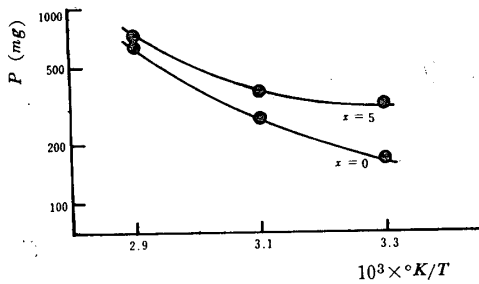


Fig.14 Relation between dissolved P and dissolute temperature (20 min) in $(70-x)PO_{2.5}-(25+x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

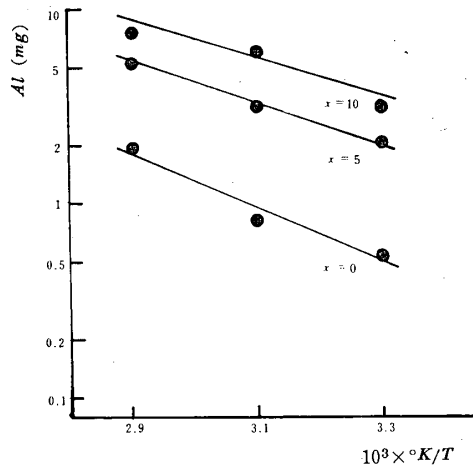


Fig.15 Relation between dissolved Al and dissolute temperature (20 min) in $(70-x)PO_{2.5}-(25+x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

との間には、二、三の例外を除いては1次関係は成立しないことが分る。すなわちPおよびAlの溶出現象

に関しては理論式(4)は成立しない。

3) Pの溶出量とAlおよびNa₂OあるいはP₂O₅含有量との関係

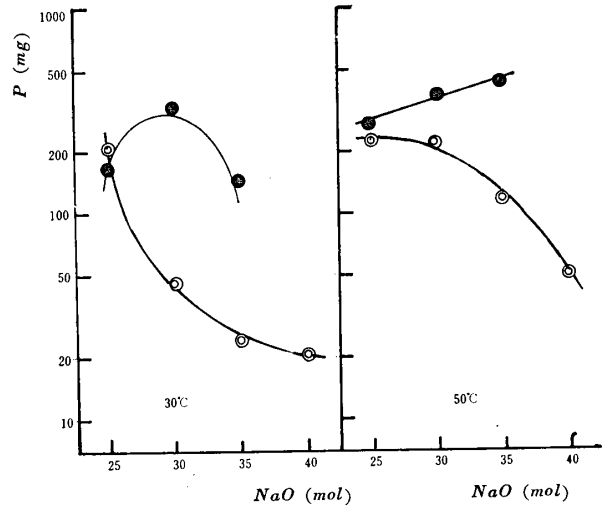


Fig.16 Relation between dissolved P and Na₂O mol. (20 min)

○ $(60-x)PO_{2.5}-(40-x)Na_2O$ system
● $(70-x)PO_{2.5}-(25-x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

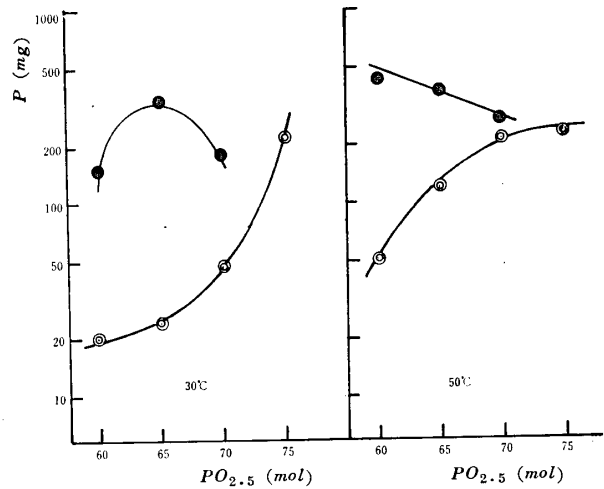


Fig.17 Relation between dissolved p and PO_{2.5} mol. (20 min)

○ $(60+x)PO_{2.5}-(40-x)Na_2O$ system
● $(70-x)PO_{2.5}-(25+x)Na_2O-5AlO_{1.5}$ system

P₂O₅-Na₂O系ガラスにおいては、SiO₂-Na₂O系ガラスと異なり、Al₂O₃が入った方が図16, 17より分るように耐水性が悪くなる。すなわち少量のAl₂O₃を加えてもP₂O₅-Na₂O系ガラスの耐水性を良くすることはできない。また溶出温度が30°Cのように低い

場合においては Al₂O₃を含むガラスの P 溶出量は Na₂O 含有量 30mol (すなわち PO_{2.5}65mol) 附近に極大値があるが, Al₂O₃ を含まない P₂O₅-Na₂O 系 ガラス においては P 溶出量は PO_{2.5}含有量の増加とともに増加する. すなわち Na₂O 含有量の減少とともに増加し, SiO₂-Na₂O 系ガラスの耐水性現象 と全く反対の挙動を示す.

溶出温度が 50°C の場合は, Al₂O₃ を含むガラス系も含まないガラス系もともに溶出量の極値を有しないが, Al₂O₃ を含むガラス系では Na₂O 含有量の増加とともに P 溶出量が直線的に増加するが, Al₂O₃ を含まないガラス系では全くこれと逆の現象を示す. また溶出温度 30°C, 50°C の両者において, Al₂O₃ を含まないガラス種は大略同じ溶出現象を示すが, Al₂O₃ を含むガラス系は全くことなる挙動を示すのが特異な現象である.

5. 結 言

P₂O₅-Na₂O 系および P₂O₅-Na₂O-Al₂O₃ 系 ガラスには色々の特長のあることは緒言でのべた通りである. このような特異なガラスの耐化学的性質を知ることとは興味のあることなので, 耐水性実験をおこない下記のような結論をえた.

1) ガラス中のイオンの溶出量と溶出時間との関係

を示す理論式(1)はかなりよく成立することが分った.

2) ガラス中のイオンの溶出量と溶出温度との関係を示す理論式(2)は, 2, 3の例外を除いてシリカーソーダ系ガラス, また V₂O₅-P₂O₅ 系および V₂O₅-P₂O₅-BaO 系⁸⁾ガラスとことなり成立しないことが分った.

3) P の溶出量は同じ条件において PO_{2.5}-Na₂O-AlO_{1.5}系ガラスの方が, PO_{2.5}-Na₂O 系ガラスより多いことが分った. すなわち少量の Al₂O₃ の添加はシリカーソーダ系ガラスの場合と異なり, ガラスの耐水性を良くしない.

参 考 文 献

- 1) 吉本文平: 鋳物化学, 技報堂
- 2) Kreidl, N. J. and Weyl, W. A.: J. Amer. Ceram. Soc. 24, 372 (1942).
- 3) 矢田部俊一: 山大工学部研究報告, 19, 11 (1968).
- 4) 上野 景平: キレート滴定法, 南江堂
- 5) Douglas, R. W.: J. Soc. Glass Tech., 33, 289 (1954)
- 6) Douglas, R. W.: Physics and Chemistry of Glasses 2, 196 (1961).
- 7) 前出 3)
- 8) 前出 3)

(昭和44年4月1日受理)