

SiO₂-Na₂O 系 ガラス 生成 反応

(Na 源として NaOH を用いた場合)

矢 田 部 俊 一*・大 谷 稔**

Observation of SiO₂-Na₂O System Glass Forming Reaction

(NaOH as the Source of Na)

Shun-ichi YATABE and Minoru ŌTANI

Abstract

This paper is extension of previous papers^{1,2)}.

In previous papers, SiO₂-Na₂O system glass forming reactions were examined by mathematical statistics, i.e. Student test and relative decrease of volume.

In this experiment, NaOH was used as the source of Na instead of Na₂CO₃. Mixture of SiO₂ particles and NaOH was heated in electrical furnace in constant temperature and time, then the products were washed with conc. HCl to remove NaOH.

The diameters of SiO₂ particles and attacked SiO₂ particles were measured with microscope and statistical distribution of SiO₂ particle's diameters was obtained.

Ensemble of SiO₂ particles was assumed to be population and that of attacked SiO₂ particles to be sample, then mathematical statistics was applied to data.

The conclusions are as followings.

- 1) It is found that Student test and value of relative decrease of total volume are very convenient to observe SiO₂-Na₂O system glass forming reaction.
- 2) It is found that NaOH is more active than Na₂CO₃ in this reaction.

1) S. Yatabe ; J. Ceram. Soc. Japan, 58, 263 (1950)

2) S. Yatabe ; J. Ceram. Soc. Japan, 68, 92 (1960)

1. 緒 言

SiO₂-Na₂O 系はガラス生成反応におけるもっとも基本的な反応であるので多く研究されているが、シリカーソーダ系ガラスの製造において Na 源としてもっぱら Na₂CO₃ が用いられてきている。ゆえにこの系の研究においても Na 源として当然 Na₂CO₃ を用いて行なわれている。しかるに近年有機化学工業の発達にともない塩素の需要が増大し、この製造にさいし同時に NaOH が生じ、NaOH が過剰になってきたのでシリカーソーダ系ガラスの製造にさいし、Na 源として今迄当然のごとく用いられてきた Na₂CO₃ にかわり、この過剰の NaOH を Na 源として用いることが

考えられ、日本において日本硝子その他においてすでに NaOH を Na としてガラスの製造がおこなわれるようになった¹⁾。このような業界の試みにさいし、SiO₂-Na₂O 系ガラスの生成反応を既報の研究方法^{2,3)}、すなわち数理統計を用い、Na 源として NaOH を用いて実験を行ない、二三の考察を試みた。

2. 実 験 方 法

SiO₂ 粒子を20—88 mesh (Tyler) にふるい分け、これをSiO₂源とし、Na源としてNaOH (1級試薬)を用い、SiO₂ : Na₂O = 1 : 1, および 2 : 1のモル比で混合し白金ルツボにいれ、電気炉中で一定温度すなわち400°C, 600°C および 800°C に保ちながら、一

* 山口大学工学部工業化学科

** 大日本塗料KK

定時間すなわち4時間、6時間および8時間それぞれ反応させ、反応後濃塩酸で未反応のNaOHを除き、水洗乾燥させた後、60倍の顕微鏡で粒子の直径（以下粒子の直径とはたがいに直交する二方向の径の平均値

を意味する）を測定した。

3. 測定値

測定値を表(1)に示めす

Table 1 Frequency distribution of diameters of silica particles
 x : Diameter of silica particle 600(μ m)
 f : Number of silica particle having Diameter of x

SiO ₂		x	3.65	5.35	7.05	8.75	10.45	12.15	13.85	15.55	17.25	
		f	12	60	104	118	86	53	25	15	7	
SiO ₂ - Na ₂ O		Temp(°C)	Time(hr)									
400	4	x	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00
		f	6	28	54	73	45	43	18	10	15	8
	6	x	4.45	5.15	5.85	6.55	7.25	7.95	8.65	8.35	10.05	
		f	6	18	63	87	59	34	16	13	4	
	8	x	3.50	4.10	4.70	5.90	6.50	7.10	7.70			
		f	5	21	53	74	43	19	4			
600	4	x	4.60	5.40	6.20	7.00	7.80	8.60	9.40	10.20		
		f	3	29	75	97	58	24	9	5		
	6	x	4.00	4.70	5.40	6.10	6.80	7.50	8.20	8.90		
		f	6	20	47	99	71	31	21	4		
	8	x	3.70	4.20	4.70	5.20	5.70	6.22	6.70	7.20		
		f	11	44	75	67	56	32	8	7		
400	4	x	6.80	7.50	8.20	8.90	9.60	10.30	11.00	11.70		
		f	3	33	87	91	42	29	12	3		
	6	x	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00		
		f	5	23	103	89	50	20	7	3		
	8	x	4.10	4.60	5.10	5.60	6.10	6.60	7.10	7.60		
		f	2	24	68	105	63	27	7	4		
	600	4	x	4.80	5.60	6.40	7.20	8.00	8.80	9.60	10.40	
			f	6	23	61	100	72	23	9	6	
		6	x	4.50	5.20	5.90	6.60	7.30	8.00	8.70	9.40	
			f	4	16	80	110	57	24	7	2	
		8	x	3.75	4.15	4.55	4.95	5.35	5.75	6.15	6.50	
			f	2	9	35	76	100	46	23	9	
800	4	x	5.10	5.60	6.10	6.60	7.10	7.60	8.10	8.60		
		f	3	7	20	54	109	64	88	5		
	6	x	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50		
		f	3	13	63	134	53	24	3	2		

4. Student Test

SiO₂ と Na₂O との化学反応の進行程度を知るために Student Test を用いる。すなわち未反応の SiO₂ 粒子群を母集団と考える。この SiO₂ 粒子が NaOH と反応した後の、すなわち NaOH におかされた SiO₂ 粒子を見本と考える。そして母集団と考える SiO₂ の直径の分布はガウス正規分布にしたがうものと仮定する。

実測よりえた SiO₂ 直径の確率分布を図(1)に示す。

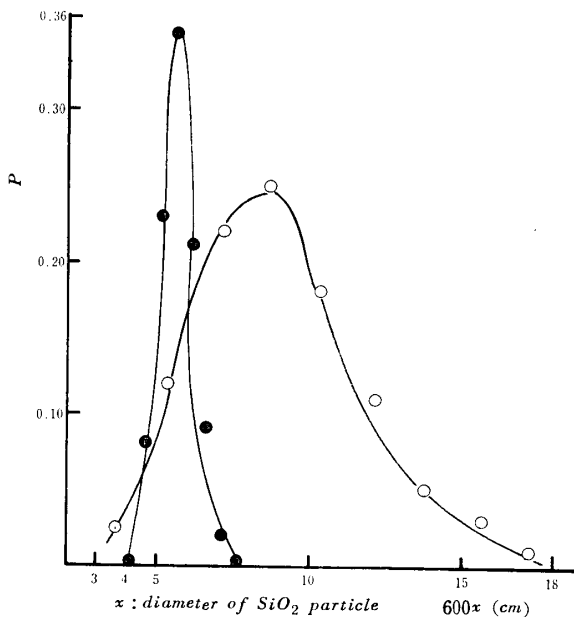


Fig.1 Probability distribution P of diameter of SiO₂ particles

- SiO₂ particles
- Attacked SiO₂ particles in SiO₂-Na₂O system 400°C 8 hr

このような直径の分布をもつ SiO₂ 粒子が NaOH と一定温度のもとで、一定時間反応した後の SiO₂ 粒子、すなわち NaOH におかされた SiO₂ 粒子の直径の分布を見本分布と考える。たとえば図(1)に 2SiO₂-Na₂O における 400°C において 8 時間反応した SiO₂ 粒子の直径の見本分布を示めた。

この見本分布は上のガウス正規分布にしたがう母集団よりえられたものとする。そしてこの見本分布の直径の標本平均値が母集団分布の直径の母平均値とどの程度異なるかによって、すなわちどの程度 NaOH におかされ直径が小になったかによって、化学反応の進行程度をしることを試みる。

母集団分布の母平均値を ξ 、母標準偏差を σ とすれば

$$\xi = \frac{\sum f_i x_i}{n}$$

$$n = \sum f_i$$

ここに f_i は直径が x_i ある母集団分布の度数

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{\sum f_i (x_i - \xi)^2}{n} \\ &= \frac{\sum f_i x_i^2}{n} - \xi^2 \end{aligned}$$

すなわち SiO₂ 粒子は上のような母平均値 ξ 、母標準偏差 σ をもち、

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x_i - \xi)^2}{2\sigma^2}}$$

$$f_i = np_i$$

なる確率密度(確率分布)をもつ、ガウス正規分布にしたがうものと仮定する。ここに

$$\xi = 9.10 \times 600^{-1} \text{ cm} \quad \sigma = 0.13 \times 600^{-1} \text{ cm}$$

このような母集団分布をもつ SiO₂ 粒子が NaOH と一定温度のもとで、一定時間反応した後の SiO₂ 粒子の直径の測定値より、下記のような標本平均値 \bar{x} 、標本平方和 S 、標本標準偏差 s を定義する。

$$\bar{x} = \frac{\sum f_i x_i}{n}$$

$$n = \sum f_i$$

$$\begin{aligned} S^2 &= \sum f_i (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \sum f_i x_i^2 - n(\bar{x})^2 \end{aligned}$$

$$s = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

しかるとき

$$t = \frac{\bar{x} - \xi}{\sqrt{\frac{S^2}{n(n-1)}}}$$

は Student 分布をする⁵⁾。

$$t = \frac{\bar{x} - \xi}{\sqrt{\frac{S^2}{n(n-1)}}} \div \frac{\bar{x} - \xi}{n} = \frac{\bar{x} - \xi}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

そして $|t_1| > |t_2|$ のとき

$$p(|t| = |t_1|) < p(|t| = |t_2|)$$

であるから、 t の値が大きいほど見本の標本平均値は母集団の母平均値より大きく偏差しており、この偏差の大小で、化学反応の進行程度をしることができる。標本平均値、標本標準偏差および t の値を表(2)に示す。

5. 体積減少

SiO₂ 粒子が NaOH と一定温度のもとで、一定時間反応した結果、SiO₂ が NaOH におかされ、標本

平均値が小になることを反応進行程度の尺度とするために、上記のように Student Test を用いたが、一方明かに SiO₂ 粒子の標本平均値が小になる、すなわち SiO₂ 粒子の体積が小になるので、この体積減少をもとめ、これより反応の進行程度をすることができる。SiO₂ 粒子を球と仮定し、かつ見本もガウス正規分布にしたがうものとする。

$$V = \sum f_i \times \frac{4}{3} \pi x_i^3$$

$$n = \sum f_i$$

$$V = n \sum \frac{f_i}{n} \times \frac{4}{3} \pi x_i^3$$

$$= n \sum p_i \times \frac{4}{3} \pi x_i^3$$

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x_i - \xi)^2}{2\sigma^2}}$$

$$V = n \cdot \frac{4}{3} \pi \sum x_i^3 \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x_i - \xi)^2}{2\sigma^2}}$$

$$= cn \int_{\xi}^{\infty} x^3 \frac{1}{\sigma} e^{-\frac{(x - \xi)^2}{2\sigma^2}} dx$$

$$\frac{x - \xi}{\sigma} = y \text{ とおく}$$

$$V = cn \int_0^{\infty} (\sigma y + \xi)^3 \frac{1}{\sigma} e^{-\frac{y^2}{2}} dy$$

$$= cn \int_0^{\infty} (\sigma^3 y^3 + 3\sigma^2 y^2 \xi + 3\sigma y \xi^2 + \xi^3) e^{-\frac{y^2}{2}} dy$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$(2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)\dots\dots\dots 1$$

$$V = cn \left[\sigma^3 \frac{1}{2 \left(\frac{1}{2}\right)^2} + 3\sigma^2 \xi \frac{1}{2^2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{1}{2}\right)^3}} \right. \\ \left. + 3\sigma \xi^2 \frac{1}{2 \left(\frac{1}{2}\right)} + \xi^3 \frac{\sqrt{\pi}}{2 \left(\frac{1}{2}\right)^2} \right]$$

$$= cn \left[2\sigma^3 + 3\sigma^2 \xi \sqrt{\frac{\pi}{2}} + 3\sigma \xi^2 + \xi^3 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right]$$

$$= cn \left[2\sigma^3 + 3.759\sigma^2 \xi + 3\sigma \xi^2 + 1.253 \xi^3 \right]$$

母平均値 ξ 、母標準偏差 σ をもつ母集団の粒子の全体積を $V_0(\xi, \sigma)$ とし、NaOH と反応し NaOH におかされた SiO₂ の見本もガラスの正規分布にしたがうものと仮定、その標本平均値 \bar{x} 、標本標準偏差 s をもつ粒子の全体積を $V_1(\bar{x}, s)$ とすれば

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V_1}{V_0}$$

Table 2

Sample mean, sample standard deviation of particle diameters, student t and relative decrease of total volume

SiO₂ - Na₂O

Temp. (°C)	Time(hr)	600 \bar{x} (cm)	600s(cm)	t	$\Delta V/V_0$
400	4	8.73	0.107	34.7	0.36
	6	6.85	0.065	34.5	0.72
	8	5.55	0.049	71.7	0.86
600	4	7.03	0.062	33.0	0.71
	6	6.35	0.057	48.2	0.78
	8	5.18	0.036	107.7	0.89

2SiO₂ - Na₂O

400	4	8.87	0.055	4.2	0.49
	6	6.93	0.038	57.9	0.77
	8	5.66	0.033	105.0	0.87
600	4	7.32	0.061	29.1	0.69
	6	6.62	0.050	49.9	0.77
	8	5.27	0.029	130.8	0.90
800	4	7.15	0.038	51.6	0.75
	6	6.52	0.031	83.7	0.83

$$= 1 - \frac{(2s^3 + 3.759 s^2 \bar{x} + 3s \bar{x}^2 + 1.253 \bar{x}^3)}{2\sigma^3 + 3.759 \sigma^2 \bar{\xi} + 3\sigma \bar{\xi}^2 + 1.253 \bar{\xi}^3}$$

測定値よりえた相対体積減少 $\Delta V/V_0$ を表(2)に示す。

6. 考 察

1) Student Test

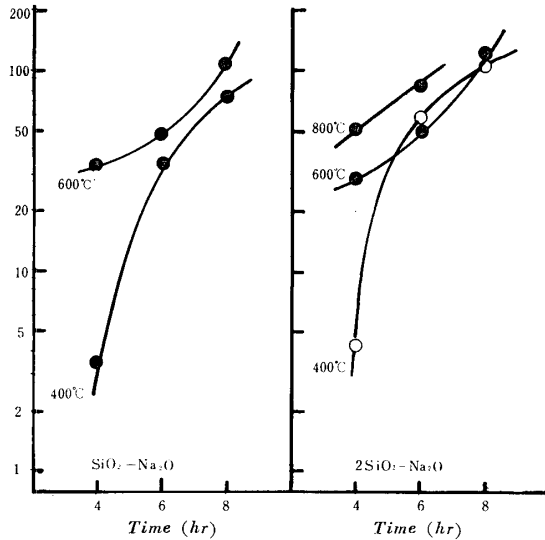


Fig.2 Relation between t and time

Fig.2より分るように、 t の値は反応温度の高い方が大きく、また反応時間の長いほど大きい、明かに反応の進行程度を示めしている。同じ条件においてはSiO₂-Na₂Oの方が2SiO₂-Na₂Oよりやや t の値が大きく、SiO₂-Na₂Oの方が2SiO₂-Na₂Oより反応の進行程度の大なることを示している。とくにSiO₂-Na₂Oの場合、800°Cの反応温度では反応が非常に進み顕微鏡による測定はできなかった。2SiO₂-Na₂Oにおいては800°Cの反応温度においては、反応時間8時間の場合には同様に反応が非常に進み測定できなかった。

既報⁵⁾の t の値を用いて、Na源がNa₂CO₃の場合

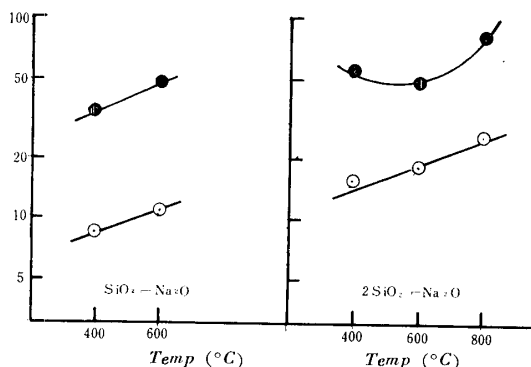


Fig.3 Relation between t and temperature of glass forming reaction in SiO₂-Na₂O system (6 hr)

- NaOH as the source of Na
- Na₂CO₃ as the source of Na

合とNaOHの場合を比較するために図(3)に両者の t の値を示した。この図よりSiO₂-Na₂O, 2SiO₂-Na₂Oいずれの場合もNa源としてNaOHを用いた方があきらかに t の値が大きく、反応が非常に進行していることが分る。

2) 相対体積減少

相対体積減少が反応時間によりどのような値をとるかを知らるために、図4に $\Delta V/V_0$ と反応時間との関係を示した。SiO₂-Na₂Oの場合反応時間が4時間の場合では、反応温度が400°Cと600°Cのときの $\Delta V/V_0$ の値はかなり異なるが、それ以上の反応時間ではSiO₂-Na₂O, 2SiO₂-Na₂Oいずれの場合も反応温度、

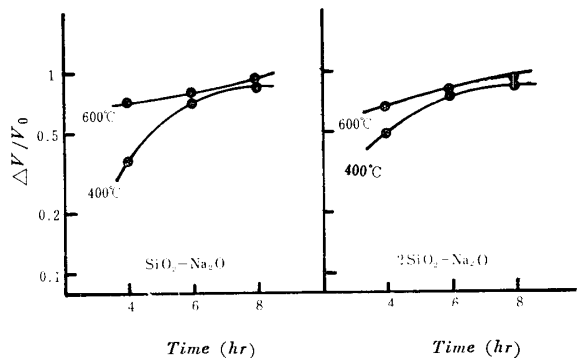


Fig.4 Relation between $\Delta V/V_0$ and time

反応時間に無関係に $\Delta V/V_0$ の値はほとんど等しく、SiO₂粒子がNaOHにより400°C程度の低温においても著しくNaOHにおかされることが分る。また既報⁷⁾の $\Delta V/V_0$ の値を用い、Na源がNa₂CO₃の場合と、NaOHの場合とを比較するためにFig.5に $\Delta V/V_0$ の値を示した。Fig.3と同様にNaOHの方がNa₂CO₃よりはるかにSiO₂を同じ条件のもとでおかすことが分る。

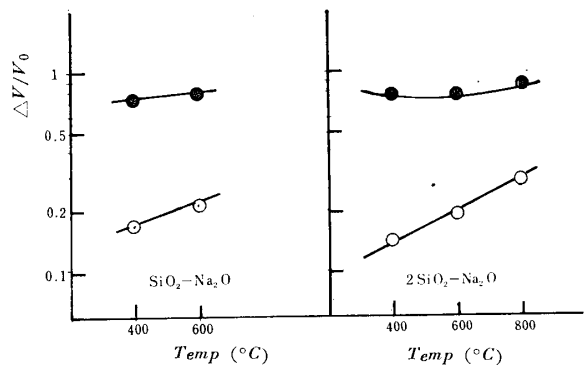


Fig.5 Relation between relative decrease of total volume of SiO₂ particles and temperature of glass forming reaction in SiO₂-Na₂O system

- NaOH as the source of Na
- Na₂CO₃ as the source of Na

以上 t および $\Delta V/V_0$ の値より反応が反応温度が高いほど、反応時間が長いほど進行することを定量的に知ることができる。また SiO_2 にたいする NaOH と Na_2CO_3 の活性の差を定量的に知ることができる。

7. 総 括

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス生成反応はガラス生成反応において、もっとも基本的なものであるから、古くよりよく研究されているが、この生成反応の研究に Student Test を用いることは Na_2CO_3 を Na 源とする場合はすでに行なった。しかるに近年 NaOH があまってきたので Na 源として NaOH が業界において着目され、 NaOH と SiO_2 とのガラス化反応の研究⁸⁾ も行なわれるようになった。本研究においては Na 源として NaOH を用い既報と同様な方法で、実験ならびに考察を行ない、Student Test および相対体積減少が、反応温度、および反応時間による反応進行程度を

定量づけるのに非常によい方法であることが明らかになったと同時に、 NaOH が Na_2CO_3 より著るしく SiO_2 にたいして活性であることが分った。

おわりに珪砂をご提供下さいました佐々木硝子KKに厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 山本準之助：第41回窯業協会研究発表講演要旨集, 9
- 2) 矢田部俊一：窯協, 58, 263 (1950)
- 3) 矢田部俊一：窯協, 68, 92 (1960)
- 4) 前出 (2), (3)
- 5) 佐藤良一郎：数理統計学, 培風館
- 6) 前出 (3)
- 7) 前出 (2)
- 8) 中村 春也：窯協第5回ガラス部会討論会講演要旨集, 1 (1969)

(昭和44年4月1日受理)