

# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの化学的耐久性

矢田 部 俊 一\*・山 本 恒 夫\*\*

The Chemical Durability of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O System Glasses

Shun-ichi YATABE and Tsuneo YAMAMOTO

## Abstract

A dissolving phenomenon of alkali in glass for water has been studied in this paper.

Ten kinds of glasses in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O system and twenty kinds of glasses i. e. AlO<sub>1.5</sub> 5 mol or CaO 5 mol were added on the composition of these ten kinds of glasses respectively were fused in the electrical furnace.

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 80min respectively.

Then the quantity of dissolved into water was measured by 0.01NHCl. The results are as followings.

- 1) The experimental data is tested by analysis of variance and it is proved that the theory of Douglas<sup>1)</sup> is established exactly.
- 2) The effects of the addition of AlO<sub>1.5</sub> 5 mol, or CaO 5 mol, on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O system glasses are examined by the aid of the data.

Then it is found that the addition of AlO<sub>1.5</sub> or CaO are very effective, but their effect are different in all glasses.

## 1. 緒 言

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスの化学的耐久性、とくにそのもっとも基本的な性質である耐水性については、すでに多くの研究がなされているが、本報においては B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O 系ガラスより水へのアルカリ溶出量を理論づける Douglas<sup>1)</sup>のアルカリ溶出式が成立するか否かを分散分析法を用いて考察した。この分散分析の効果をあげるために、この3成分系ガラスに CaO, AlO<sub>1.5</sub> を添加物として加えた。そしてこの添加の効果をも考察した。

## 2. 実 験 方 法

### 1) 試 料

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 固体粉末 1級  
試薬

SiO<sub>2</sub> : 酸洗い光学ガラス用珪砂

### 2) ガラスの組成

ガラスの組成を表(1)に示す。

Table 1 Composition of glasses (mol)

Glass no.	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	15	30	55	1.5
2	15	35	50	1.5
3	15	40	45	1.5
4	10	30	60	1.5
5	10	35	55	1.5
6	10	40	50	1.5
7	10	45	45	1.5
8	5	30	65	1.5
9	5	35	60	1.5
10	5	40	55	1.5

上記の組成表からわかるように B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,

\* 山口大学工学部工業化学科

\*\* 日本漁網船具K.K.

Na<sub>2</sub>O合計100molにたいし、いずれの組成にも1.5 molの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた。これは使用する高アルミナルツボより、微量のアルミナがガラス中にとけてむかも知れないので、この影響を無視しうるようにするためである。

さらに溶出理論式の検討ならびに添加物の影響を知るために、表(1)にしめす各ガラス組成にそれぞれ AlO<sub>1.5</sub> 5 mol あるいは CaO 5 mol を加え、合計30種のガラスを作った。

### 3) ガラスの溶融

上記組成の試料を調合し、乳鉢でよくまぜ合せ SSA ルツボ (高アルミナ質ルツボ、日本化学陶業製) を用い、炭化珪素発熱体 (シリコニット発熱体) 使用の電気炉中で加熱溶融し、とけたガラスをステンレス板上に流し出して、ガラス試料を作った。

### 4) アルカリ溶出試験および定量

アルカリ溶出試験は JIS 3501—1953 にならい、試料ガラスを35—60mesh の粒度にふるい分け、このガラス粉末 2g を、フラスコ中に50ccの純水とともに入れ、このフラスコに気密攪拌装置をつけ、一定時間、すなわち10分、20分、40分および80分かきまぜながら、一定温度、すなわち 30°C、50°C および 70°C に保たれた恒温槽中に浸し溶液の温度を上記のように一定に保ち、この純水中へ溶出したアルカリを 0.01 N HCl で BTB を指示薬として中和滴定した。アルカリ溶出量はガラス試料 1g より 50cc の純水にとけだした値を Na<sub>2</sub>O の型に換算して Table 2 に示した。50cc の溶液より 10cc をとり 0.01N HCl で中和滴定し xml を要したとき、ガラス試料 1g より 50cc の純水にとけだした Na<sub>2</sub>O の量は 0.755 × xmg である。

Table 2 Dissolved amounts (mg) glass sample 1g / H<sub>2</sub>O 50 cc

Glass no.	Addition	Temp. (°C)\Time(min)	10	20	40	80
1	0	30	2.39	3.04	4.15	6.21
		50	6.77	8.22	12.45	21.96
		70	17.65	25.51	34.44	55.92
	5 Al	30	0.12	0.20	0.26	0.40
		50	0.56	0.68	0.95	1.42
		70	1.29	1.91	2.64	4.27
	5 Ca	30	1.18	1.82	2.43	3.43
		50	2.20	2.78	3.85	5.32
		70	2.86	3.88	5.36	7.46
2	0	30	4.79	6.48	9.10	14.37
		50	13.65	20.27	31.21	42.71
		70	27.54	38.32	67.61	96.35
	5 Al	30	3.19	4.47	6.71	9.18
		50	8.15	13.90	24.11	31.93
		70	22.87	32.85	55.88	80.62
	5 Ca	30	1.87	2.55	3.43	4.07
		50	3.20	3.91	4.79	6.07
		70	4.15	4.95	6.07	8.54
3	0	30	32.77	34.43	47.28	120.67
		50	56.81	93.31	188.71	343.02
		70	259.47	442.14	617.57	723.93
	5 Al	30	15.00	20.75	27.78	35.19
		50	29.27	43.71	62.98	92.61
		70	83.35	130.00	240.05	341.55

4	5 Ca	{	30	27.38	32.36	36.38	41.66
			50	39.80	50.07	59.37	77.38
			70	64.21	78.82	108.26	145.08
	0	{	30	—	—	—	6.72
			50	—	—	—	11.15
			70	—	—	—	31.78
	5 Al	{	30	—	—	—	0.43
			50	—	—	—	1.78
			70	—	—	—	4.62
5 Ca	{	30	—	—	—	0.75	
		50	—	—	—	1.74	
		70	—	—	—	2.69	
5	0	{	30	—	—	—	9.63
			50	—	—	—	31.49
			70	—	—	—	71.87
	5 Al	{	30	—	—	—	3.70
			50	—	—	—	14.82
			70	—	—	—	37.42
	5 Ca	{	30	—	—	—	3.70
			50	—	—	—	5.55
			70	—	—	—	9.48
6	0	{	30	—	—	—	37.05
			50	—	—	—	99.28
			70	—	—	—	355.63
	5 Al	{	30	—	—	—	10.74
			50	—	—	—	37.01
			70	—	—	—	113.61
	5 Ca	{	30	—	—	—	4.45
			50	—	—	—	7.04
			70	—	—	—	11.11
7	0	{	30	46.31	67.79	110.13	219.17
			50	274.12	451.21	618.68	679.60
			70	634.24	731.99	760.20	763.14
	5 Al	{	30	22.80	33.34	49.12	60.76
			50	78.51	110.36	150.74	254.12
			70	368.20	533.43	727.57	740.90
	5 Ca	{	30	4.65	5.41	6.63	7.63
			50	9.10	10.68	12.69	18.69
			70	17.10	20.74	23.95	32.79
8	0	{	30	2.61	3.32	3.80	4.43
			50	4.78	5.93	7.11	9.09
			70	7.90	10.55	13.04	17.00
	5 Al	{	30	0.79	0.87	0.99	1.22
			50	1.23	1.58	1.74	2.65
			70	2.45	3.00	3.64	4.78

9	5 Ca	}	30	1.30	1.42	1.86	1.98	
			50	2.53	2.96	3.75	4.62	
			70	3.95	5.06	6.52	7.47	
	0	}	30	6.41	8.27	8.50	9.53	
			50	12.05	17.27	19.45	22.42	
			70	23.18	32.03	44.08	50.56	
	10	5 Al	}	30	2.36	3.32	3.58	4.80
				50	3.97	5.26	7.63	10.60
				70	7.78	11.63	17.39	22.54
5 Ca		}	30	2.59	3.43	4.16	5.03	
			50	5.49	7.09	8.24	10.37	
			70	8.96	10.87	13.57	17.04	
0		}	30	17.04	20.75	22.23	35.56	
			50	41.46	71.13	127.10	502.36	
			70	225.99	357.82	502.36	506.77	
5 Al	}	30	7.02	8.62	9.24	9.68		
		50	14.87	17.85	20.59	29.36		
		70	29.36	39.04	57.57	96.32		
5 Ca	}	30	7.63	8.92	10.90	13.11		
		50	17.05	17.39	21.73	26.31		
		70	22.50	28.60	37.67	51.71		

### 3. 溶出理論

ガラス中より純水中へのアルカリ溶出量は下記の式(3)にしたがうものと仮定する。

すなわち溶解温度  $T$  (°K) において、ガラス粉末を純水中で  $t$  時間かきまぜたとき、この純水中に溶出するアルカリの量を  $Q$  とすれば

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

$$\frac{Q}{\sqrt{T}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{\frac{\sigma k T}{n_c e^2}}$$

ここに

- $Q$  : 溶出したアルカリの量
- $n_0$  : ガラス中に存在したアルカリの初期濃度
- $D$  : 拡散係数
- $\sigma$  : ガラスの電気伝導度
- $T$  : 溶解温度 (°K)
- $e$  : 電荷
- $t$  : かきまぜ時間

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

$$\text{いま } M = 0.0xM_{Na_2O} + 0.0yM_{SiO_2} + 0.0zM_{B_2O_3}$$

$$x + y + z = 100$$

ここに  $M_{Na_2O}$ ,  $M_{SiO_2}$  および  $M_{B_2O_3}$  はそれぞれ  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  および  $B_2O_3$  の分子量を示す

$$S = S \times \frac{M}{0.0x} = S \times 100 \times \frac{M}{x}$$

Vol.20 No.1 (1969)

$$= S \times 100 \times l$$

ここに  $S$  は溶解温度  $T$  (°K) において、純水を一定時間かきまぜた時、1g のガラス試料より 50cc の純水に溶出したアルカリの溶出量を  $Na_2O$  に換算し mg 数であらわした値、すなわち表(2)に示した測定値である。

さらに  $S$  を Reduced Value,  $l$  を換算係数と名付ける。

このようにして定義された Reduced Value  $S$  は既報<sup>1)</sup>に示したようにガラス試料の表面積の大小、およびガラス中の  $Na_2O$  の mol 数に無関係な値であるからこの値を用いてアルカリ溶出現象を考察する。

この Reduced Value  $S$  は式(1)より下記の式に従う。

$$\log S = A + 0.5 \log t \quad (2)$$

さらに  $D = D_0 e^{-E/RT}$  と仮定すれば

$$Q = Q_0 e^{-E/RT}$$

$$\log Q = a - \frac{b}{T}$$

同様に Reduced Value  $S$  を用いれば

$$\log S = A' - \frac{B}{T} \quad (3)$$

### 4. 考察

考察をおこなうために Reduced Value  $S$  Table 3 に示す。

Table 3 Reduced value S(mg) glass sample 1g/H<sub>2</sub>O 50cc

Glass no.	Conversion Coefficient	Addition	Temp.(°C)\Time(min)	10	20	40	80		
1	2.17	0	{ 30	5.18	6.60	9.01	13.5		
			{ 50	14.7	17.8	27.0	47.7		
			{ 70	38.3	55.4	74.7	121.3		
		5 Al	{ 30	0.26	0.43	0.56	0.87		
			{ 50	1.22	1.48	2.06	3.08		
			{ 70	2.80	4.14	5.72	9.27		
		5 Ca	{ 30	2.56	3.95	5.27	7.44		
			{ 50	4.77	6.03	8.35	11.5		
			{ 70	6.21	8.42	11.6	16.2		
		2	1.78	0	{ 30	8.53	11.5	16.2	25.6
					{ 50	24.3	36.1	55.6	76.0
					{ 70	49.0	68.2	120.3	171.5
5 Al	{ 30			5.68	7.96	11.9	16.3		
	{ 50			14.5	24.7	42.9	56.8		
	{ 70			40.7	58.5	99.5	143.5		
5 Ca	{ 30			3.33	4.54	6.11	7.24		
	{ 50			5.70	6.96	8.53	10.8		
	{ 70			7.39	8.81	10.8	15.2		
3	1.48			0	{ 30	48.5	51.0	70.0	178.6
					{ 50	84.1	138.1	279.3	507.7
					{ 70	384.1	654.4	914.0	1071.4
		5 Al	{ 30	22.2	30.7	41.1	52.1		
			{ 50	43.3	64.7	93.2	137.1		
			{ 70	123.4	192.4	355.3	505.5		
		5 Ca	{ 30	40.5	47.9	55.3	61.6		
			{ 50	5.9	74.1	87.9	114.5		
			{ 70	95.0	116.7	160.2	214.7		
		4	2.05	0	{ 30	—	—	—	13.8
					{ 50	—	—	—	22.9
					{ 70	—	—	—	65.1
5 Al	{ 30			—	—	—	0.88		
	{ 50			—	—	—	3.65		
	{ 70			—	—	—	9.47		
5 Ca	{ 30			—	—	—	1.54		
	{ 50			—	—	—	3.57		
	{ 70			—	—	—	5.51		
5	1.76			0	{ 30	—	—	—	16.9
					{ 50	—	—	—	55.4
					{ 70	—	—	—	126.5
		5 Al	{ 30	—	—	—	6.51		
			{ 50	—	—	—	26.1		
			{ 70	—	—	—	65.9		

6	1.54	5 Ca	{	30	—	—	—	6.51
			50	—	—	—	9.77	
			70	—	—	—	16.7	
		0	{	30	—	—	—	57.1
			50	—	—	—	152.9	
			70	—	—	—	547.7	
		5 Al	{	30	—	—	—	16.5
			50	—	—	—	57.0	
			70	—	—	—	175.0	
5 Ca	{	30	—	—	—	6.85		
	50	—	—	—	10.8			
	70	—	—	—	17.1			
7	1.38	0	{	30	63.9	93.6	152.0	302.4
			50	378.3	622.7	853.8	937.8	
			70	875.3	1010.1	1049.1	1053.1	
		5 Al	{	30	31.5	46.0	67.8	83.8
			50	108.3	152.3	208.0	350.7	
			70	508.1	736.2	1004.0	1022.4	
		5 Ca	{	30	6.42	7.47	9.16	9.29
			50	12.6	14.7	17.5	25.8	
			70	23.6	28.6	33.1	45.3	
8	2.04	0	{	30	5.32	6.77	7.75	9.04
			50	9.75	12.1	14.5	18.5	
			70	16.1	21.5	26.6	34.7	
		5 Al	{	30	1.61	1.78	2.02	2.49
			50	2.51	3.22	3.51	5.41	
			70	5.00	6.12	7.43	9.75	
		5 Ca	{	30	2.65	2.90	3.80	4.04
			50	5.16	6.03	7.65	9.42	
			70	8.06	10.3	13.3	15.2	
9	1.75	0	{	30	11.2	14.5	14.9	16.7
			50	21.1	30.2	34.0	39.2	
			70	40.6	56.1	77.1	83.5	
		5 Al	{	30	4.13	5.81	6.27	8.40
			50	6.95	9.21	13.4	18.6	
			70	13.6	20.4	30.4	39.5	
		5 Ca	{	30	4.53	6.00	7.28	8.80
			50	9.61	12.4	14.4	18.1	
			70	15.7	19.0	23.7	29.8	
10	1.46	0	{	30	24.9	30.3	32.5	51.9
			50	60.5	103.8	185.6	391.7	
			70	329.9	522.4	733.4	739.9	
		5 Al	{	30	10.2	12.6	13.5	14.1
			50	21.7	26.1	30.1	42.9	
			70	42.9	57.0	84.1	140.6	
		5 Ca	{	30	11.1	13.0	15.9	19.1
			50	17.6	25.4	31.7	38.4	
			70	32.9	41.8	55.0	75.5	

1) アルカリ溶出式の検討

上記に示したようにアルカリ溶出量は下記の溶出理論式に従うものと仮定する. すなわち

$$\log S = A + 0.5 \log t \quad (2)$$

$$\log S = A' - \frac{B}{T} \quad (3)$$

式(2)が成立するか否かを知るために, いくつかの実験値より  $\log S$  と  $\log t$  との関係を図(1)~(7)にプロットして大体式(3)が成立すること知ることができた.

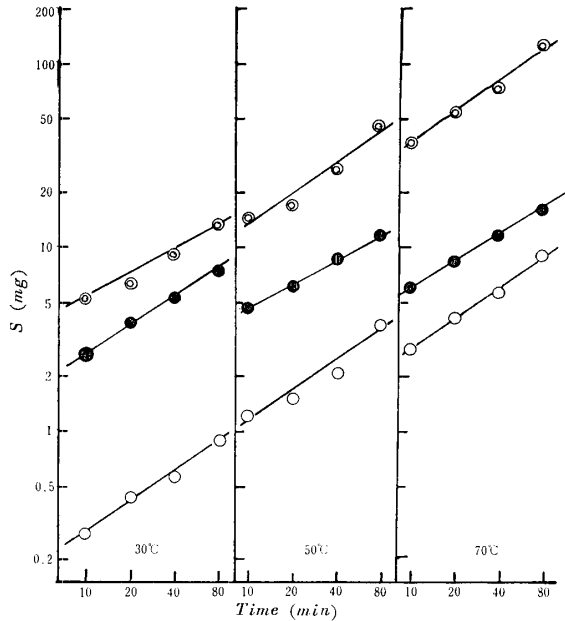


Fig. 1 Relation between reduced value  $S$  and time in system 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 Na<sub>2</sub>O-55 SiO<sub>2</sub>

⊙ No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5CaO Addition

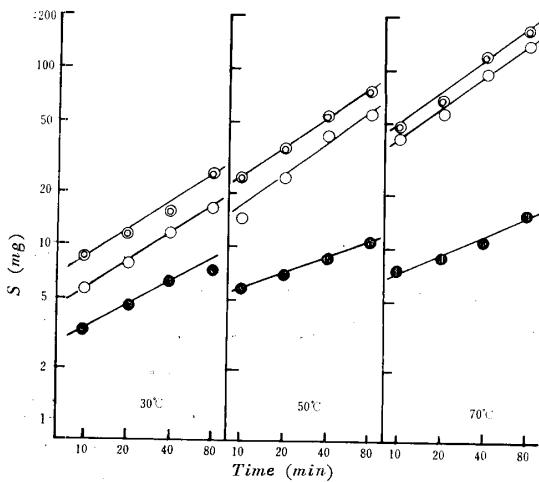


Fig. 2 Relation between reduced value  $S$  and time in system 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35 Na<sub>2</sub>O-50 SiO<sub>2</sub>

⊙ No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5CaO Addition

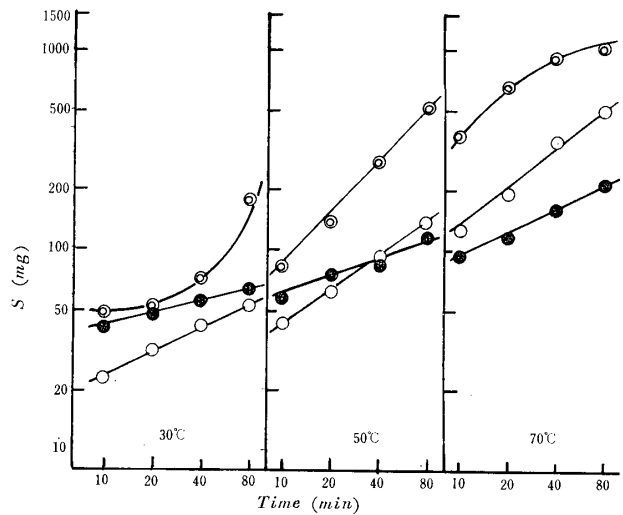


Fig. 3 Relation between reduced value  $S$  and time in system 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 Na<sub>2</sub>O-45 SiO<sub>2</sub>

⊙ No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5CaO Addition

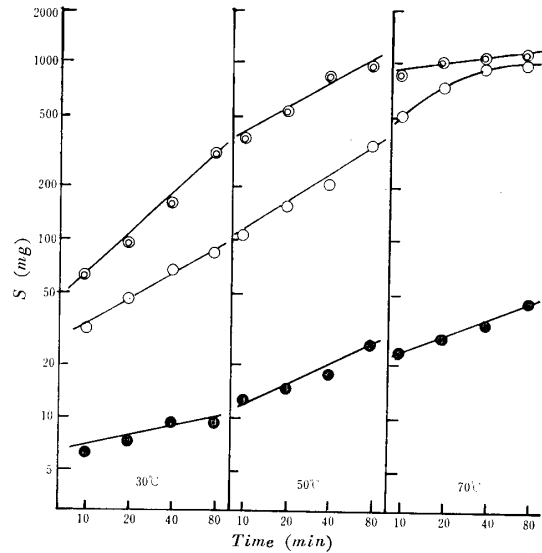


Fig. 4 Relation between reduced value  $S$  and time in system 10 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45 Na<sub>2</sub>O-45 SiO<sub>2</sub>

⊙ No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5CaO Addition

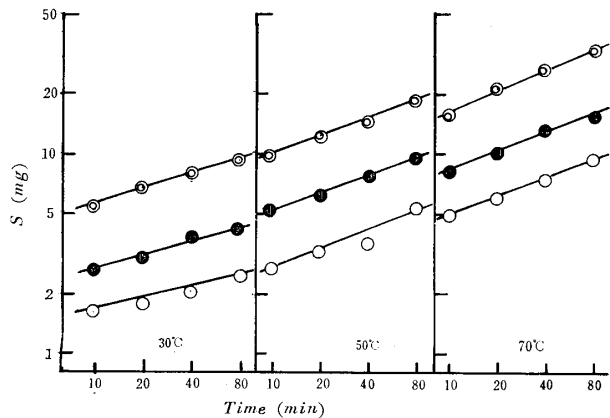


Fig. 5 Relation between reduced value  $S$  and time in system 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 Na<sub>2</sub>O-65 SiO<sub>2</sub>

⊙ No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5CaO Addition

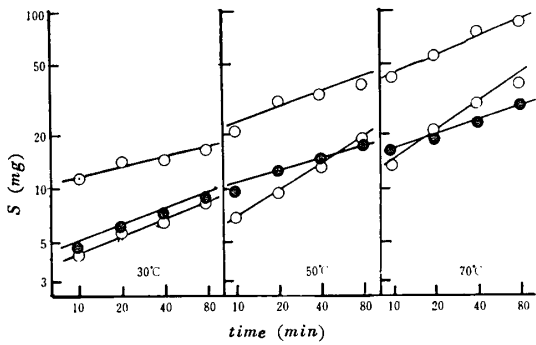


Fig. 6 Relation between reduced value  $S$  and time in system  $5 B_2O_3-35 Na_2O-60 SiO_2$   
 ◎ No Addition ○  $5AlO_{1.5}$  Addition  
 ●  $5CaO$  Addition

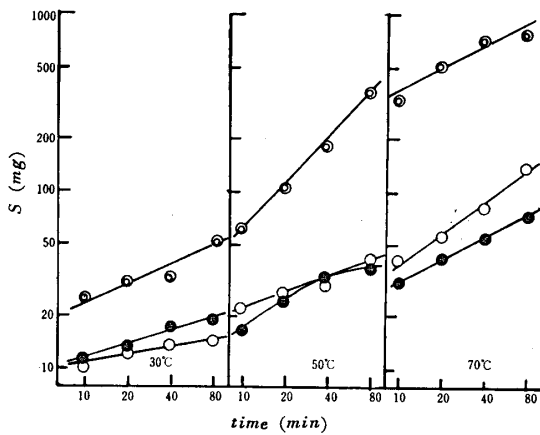


Fig. 7 Relation between reduced value  $S$  and time in system  $5 B_2O_3-40 Na_2O-55 SiO_2$   
 ◎ No Addition ○  $5AlO_{1.5}$  Addition  
 ●  $5CaO$  Addition

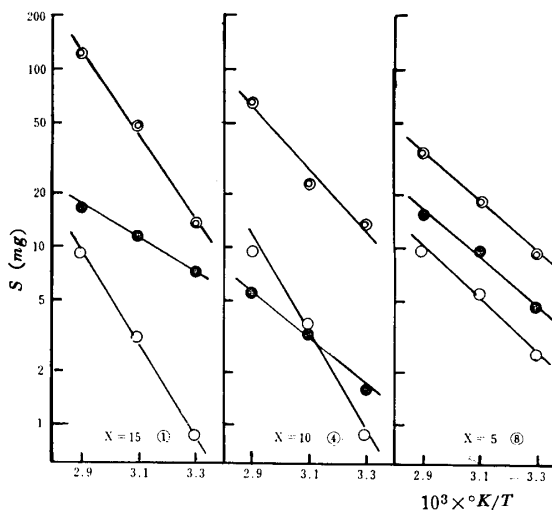


Fig. 8 Relation between reduced value  $S$  and temp. (80min.)  $\times B_2O_3-30 Na_2O-(70-x) SiO_2$  system  
 ◎ No Addition ○  $5AlO_{1.5}$  Addition  
 ●  $5CaO$  Addition

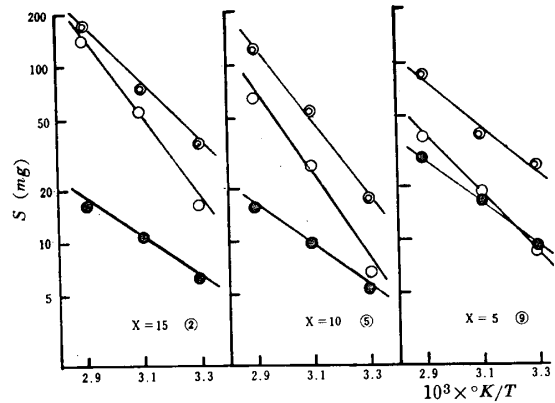


Fig. 9 Relation between reduced value  $S$  and temp. (80 min.)  $\times B_2O_3-35 Na_2O-(65-x) SiO_2$  system  
 ◎ No Addition ○  $5AlO_{1.5}$  Addition  
 ●  $5CaO$  Addition

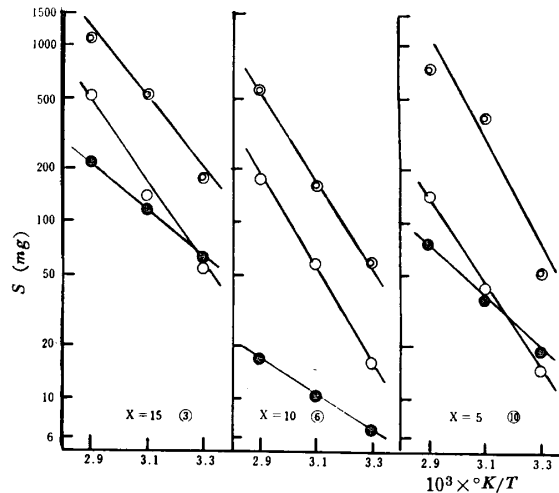


Fig. 10 Relation between reduced value  $S$  and temp. (80 min.)  $\times B_2O_3-40 Na_2O-(60-x) SiO_2$  system  
 ◎ No Addition ○  $AlO_{1.5}$  Addition  
 ●  $5CaO$  Addition

また式(4)の成立を検討するために  $\log S$  と  $1/T$  との関係をいくつかの実験値より Fig. 8~10 にプロットして大体式(4)の成立することを知ることができる。しかしさらにより正確に式(2), (3)の検討をおこなうために実験値より  $\log S$  を  $\log t$  の関数として展開すると

$$\log S = A + b_1 \log t + b_2 (\log t)^2 + \dots \quad (4)$$

となり、また  $\log S$  を  $1/T$  の関数として展開すると

$$\log S = A' + B/T + C(1/T)^2 + \dots \quad (5)$$

となるので、溶解温度を1次因子、添加物を2次因子、(添加物なし,  $AlO_{1.5}$  5 ml 添加および  $CaO$  5 ml



添加) かきませ時間を3次因子とする三元配置による分散分析を各ガラス組成について行なった. そして式(2), (3)の成立を検討するために式(4), (5)の展開が何次まで有意であるかを検定した. 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し, もし2次以上が非有意であれば, 式(2), (3)が成立すると考えられ, 仮定した溶出理論が正しいことが証明できる. この三元配置による分散分析で本実験において重要なことは, 式(2), (3)が成立するか否かの検定であって, 添加物因子が有意であることは実験値,あるいはFig.1~11より明かであるからこの検定の必要はない. また交互作用も興味がないので検定の必要はない. なお式(2)において2次以上が非有意でも  $b_l$  が 0.5 に等しいか否かがさらに重要なことである. 以上のことを考えて, 分散分析の計算を時間, 温度因子のみに限り, 時間に関しては自由度が3である

から, 1次, 2次およびそれ以上に, 温度に関しては自由度が2であるから, 1次および2次以上の項に直交分解<sup>5,6,7,8)</sup>をおこなった. すなわち時間因子および温度因子の平方和SSを前者は1次, 2次および3次以上の  $S_l, S_q$  および  $S_c$  に, 後者は1次および2次以上の  $S_l$  および  $S_q$  に分解し, 各項とも, いずれも自由度が1であるから, 平方和SSから直ちに平方平均(不偏分散) M.S. が求まる.

本実験においては式(2), (3)が成立するか否かを定性的に知れば十分であるから誤差を求めることなく, 時間因子に関しては  $S_l, S_q$  および  $S_c$  の大小より, 温度因子に関しては  $S_l$  および  $S_q$  の大小より, 1次の項のみ有意であるか, あるいは2次以上の項まで有意であるかを検定することが近似的にできる. 分散分析表をTable 4に示す.

Table 4 Table of analysis of variance

Glass no.	Factor	①		②		③		⑦					
		M.S.	$b_l$	M.S.	$b_l$	M.S.	$b_l$	M.S.	$b_l$				
Time	$S_l$	1,0363	0.649	1.03786	0.504	1.0457	0.507	1.0064	0.497				
	$S_q$									0.0044	0.00006	0.0012	0.0020
	$S_c$									0.00001	0.000001	0.005	0.0090
Temp.	$S_l$	3,4197		2.68268		3.46560		3.84800					
	$S_q$									0.0414	0.02326	0.02242	0.05610
		⑧		⑨		⑩							
		M.S.	$b_l$	M.S.	$b_l$	M.S.	$b_l$						
		0.34388	0.290	0.47842	0.342	0.6844	0.410						
								0.00032	0.0031	0.00018			
								0.003001	0.00001	0.0012			
		1.72914		2.09392		4.2084							
								0.001	0.0014	0.0092			

この表よりいずれのガラスにおいても, 時間因子, および温度因子いずれも1次の項のみ有意で, 2次以上の項は高度に非有意で  $\log S$  は  $\log t$  あるいは  $1/T$  の1次式であらわすことができると結論する. しかし  $b_l$  の値はすべて0.5に近い値をとるとは云えないが, ガラス番号8, 9以外は  $b_l$  の値は大略0.5に近いとみなしうる. これらのことより溶出理論式(2), (3)は非常に実験値と一致することが分る.

2) 添加物の効果

アルミナとライムを B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NaO<sub>2</sub> 系ガラス組成に添加してガラスを作ると, 耐水性が増加することは既に十分知られているが, これをよりくわしく知る

ためにガラス組成表(1)に示した10種のガラスにいずれも, 5mol の AlO<sub>1.5</sub>あるいはCaOを加え, 添加物の効果をしらべた. 測定結果のいくつかは Fig.1~6におけるアルカリ溶出量と時間との関係図および Fig.7~10におけるアルカリ溶出量と溶出温度との関係図より容易にわかるように AlO<sub>1.5</sub>あるいはCaO添加の耐水性にたいする効果は非常に著るしいことが分るが, AlO<sub>1.5</sub>あるいはCaOとの効果は全体のガラスにおいて同様でなく AlO<sub>1.5</sub>の方がCaOより効果の大きい場合も, あるいはその逆の場合もあり規則性がない.

3) 等溶出量図

アルカリ溶出量がガラスの組成によりどのように変

化するかを知るために、いくつかの実験値を三角図(12)~(14)にプロットした。いずれの場合もとくに明白な規則性を示さず、アルカリ溶出量と組成の間にあらひ近似でも加成性の成立することを予想したが、このような結果はえられなかった。とくに三角図(14)においては、すなわち CaO 5 mol 加えた場合非常に特異な挙動を示した。

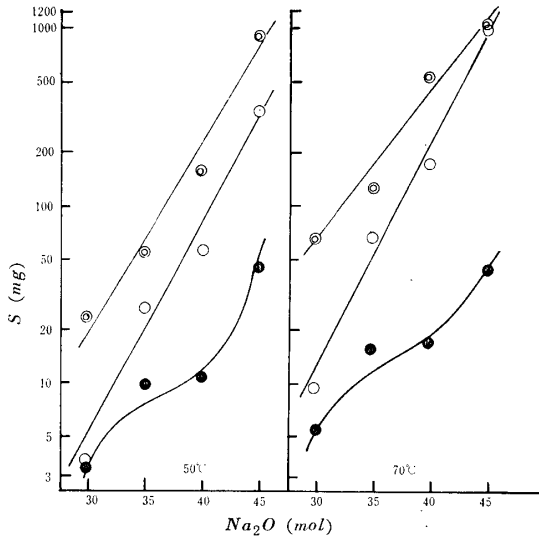


Fig.11 Relation between reduced value S and Na<sub>2</sub>O Mol (80 min)  
10 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x Na<sub>2</sub>O-(90-x) SiO<sub>2</sub> system  
● No Addition ○ 5AlO<sub>1.5</sub> Addition  
● 5 CaO Addition

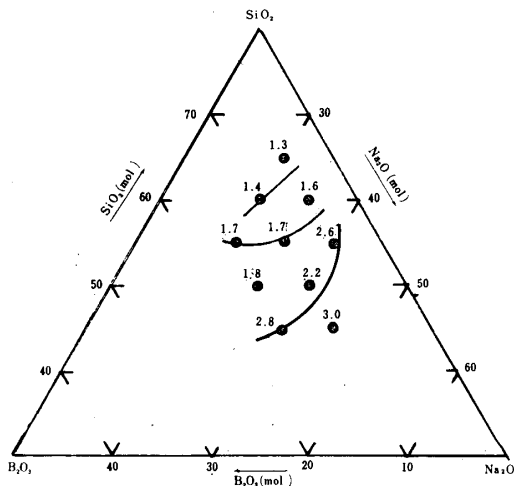


Fig.12 Diagram of log S (S: Reduced Value) (50°C, 80 min) No Addition

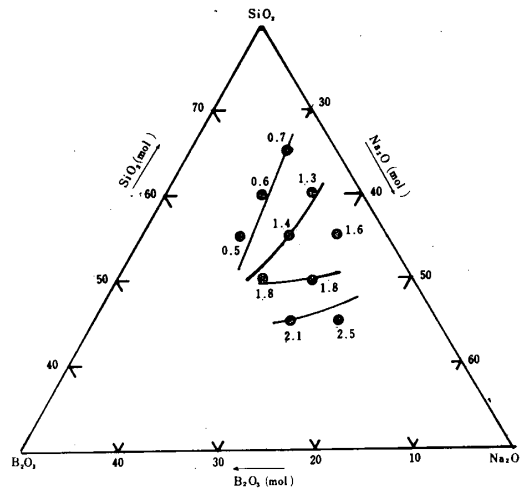


Fig.13 Diagram of log S (S: reduced value) (50°C, 80 min) 5 AlO<sub>1.5</sub> Addition

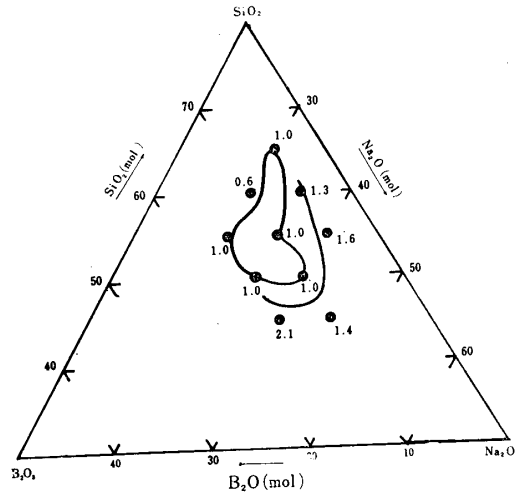


Fig.14 Diagram of log S (S: Reduced Value) (50°C, 80 min) 5 CaO Addition

4) 見掛けの溶出エネルギー

見掛けの溶出エネルギーは分散分析で実験値を検定するとき式(3)の直交分解の係数より容易にもとめることができ、これをTable 5に示す。

これらの見掛けの溶出エネルギーとガラス組成との関係を知るために溶出エネルギーを三角図(15)にプロットした。アルカリ溶出量はガラスの組成により非常に変化するのに反して、見掛けの溶出エネルギーは大略1.5~3.0程度の中に入りその変化は小さい。これがアルカリ溶出量と見掛けの溶出エネルギーとの著しい相違である。既報<sup>9)</sup>の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系および V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaO系ガラスの場合も同様な結果がえられている。

Table 5

## Apparent energy of dissolution

Glass no.	<i>E</i>
1	2.0
2	1.7
3	1.9
4	1.8
5	2.0
6	2.8
7	2.0
8	1.4
9	1.5
10	2.1

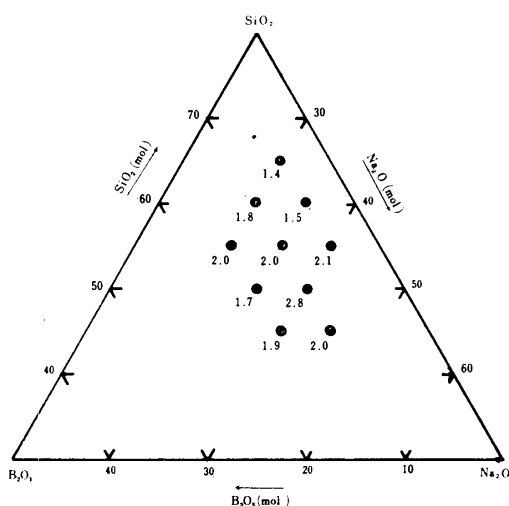


Fig.15 Diagram of apparent energy of dissolution

## 5. 結 言

ガラスの水にたいするアルカリ溶出現象<sup>11)</sup>を考察するために10種の  $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$  系ガラスおよびこれらのガラス組成にアルミナあるいはライムを加えると溶出量がどのように変化するかを知るために、この10種のガラスに  $AlO_{1.5}$ あるいは  $CaO$  5 molを加え、20種ガラス、合計30種のガラスを作り、アルカリ溶出量が Douglas<sup>10)</sup>の理論式にしたがうか否かを分散分析法で検定し、非常によく理論式が成立することを確かめた。またアルミナあるいはライムの効果をも知ることができたが、この効果にとくに規則性を見いだすことはできなかった。さらに見掛けの溶出エネルギーを計算し、この値はガラス組成が変化してもほとんど変わらないことが分った。

## 参 考 文 献

- 1) Douglas, R. W. and Isard, J. O. : J. Soc. Glass Tech, **33**, 289 (1954)
- 2) Rana, M and Douglas, R. W. : Physics and Chemistry of Glasses, **2**, 191 (1961)
- 3) 前出 (1), (2)
- 4) 矢田部俊一, 岡田俊夫, 杉本公人, 森 正美 : 山工工学部研究報告, **19**, 11 (1968).
- 5) 田口玄一, 実験計画法下, 丸善
- 6) 森谷太郎, 矢田部俊一 : 窯協, **69**, 112 (1961)
- 7) 矢田部俊一, 高見進 : 山工工学部学報, **12**, 39 (1961)
- 8) 矢田部俊一, 岡本和雄 : 山工工学部学報, **13**, 23 (1963)
- 9) 前出 (4)
- 10) 前出(1) (2)
- 11) Das C. R. and Douglas R. W. : Physics and Chemistry of Glasses, **8**, 178 (1967).

(昭和44年4月16日受理)