

遷移元素の酸化物を第3成分とするシリカ・ソーダ 系ガラスの化学的耐久性 (第2報)

—SiO₂-Na₂O-TiO₂ 系—

矢田部俊一*・川崎 孝博**・前岡 顕示***

The Chemical Durability of SiO₂-Na₂O-Oxide of Transition Element
System Glasses (2nd Report)

—SiO₂-Na₂O-TiO₂ System—

Shun-ichi YATABE, Takahiro KAWASAKI and Kenji MAEOKA

Abstract

The chemical durability of glasses, especially water resistant quality, was studied in this paper.

Fourteen kinds of glasses in SiO₂-Na₂O-TiO₂ system were fused in electric furnace.

The fused glasses were powdered into particles of 35—60meshes and 2 g of them were immersed in 50 cc water of 30, 50 and 70°C while being stirred during 10, 20, 40 and 80 minutes respectively.

Then the amounts of titanium dissolved into water were measured by chelatometric titration.

In this paper, author considered the behavior of dissolution in SiO₂-Na₂O-TiO₂ system glasses and compared the dissolving phenomena of SiO₂-Na₂O-V₂O₅ system with that of SiO₂-Na₂O-TiO₂ system.

The results are as follows.

1) The experimental data were tested by analysis of variance and it was proved that log of dissolved amounts was linear function of reciprocal of absolute temperature and had no linear relation to dissolving time as a whole, but there were linear relations between log of dissolving amounts and stirring time in the case of 20 and 80 minutes.

2) The dissolved amounts increased with increasing Na₂O mol in TiO₂ 10 and 30mol, and in TiO₂ 20mol there was minimum value of the dissolved amounts at certain composition.

In glasses of SiO₂ 60mol, the dissolved amounts decreased with increasing Na₂O mol.

3) The chemical durability of SiO₂-Na₂O-TiO₂ system glasses is very superior to that of SiO₂-Na₂O-V₂O₅ system.

4) The apparent energy of dissolution of SiO₂-Na₂O-TiO₂ system glasses is small in comparison with that of SiO₂-Na₂O-V₂O₅ system.

1. 緒 言

第1報において、シリカ・ソーダ系2成分系にV₂O₅を加えたV₂O₅-SiO₂-Na₂O系ガラスの化学的耐久性について報告したが、本報においてはTiO₂-Na₂O-SiO₂系ガラスの化学的耐久性、とくにその基

本的性質である耐水性について第1報と同様な見地より考察をおこない、さらにV₂O₅-SiO₂-Na₂O系ガラスとTiO₂-SiO₂-Na₂O系ガラスとの化学的耐久性の相違について考察をおこなった。

2. 実験方法

1) 試料

* 山口大学工学部工業化学科

** 日新塗料KK

*** 久光製薬KK

- Na₂CO₃ 固体粉末 (1級試薬)
- TiO₂ 固体粉末 (1級試薬)
- Al₂O₃ 固体粉末 (1級試薬)
- SiO₂ 酸洗い光学ガラス用珪砂

2) 調 合

SiO₂, Na₂O, TiO₂ 合計100 mol にたいしていずれの場合も, 1.5mol の Al₂O₃ を加える。

これは高アルミナ質ルツボ (日本化学陶業 SSA ルツボ) を用いてガラスを作るので, このルツボよりとけだすかもしれない微量のアルミナの影響を無視できるようにするためである。

3) ガラスの組成

ガラスの組成を Table 1, Fig. 1 に示す。

Table 1 Composition of glasses (mol)

Glass no	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
1	30	50	20	1.5
2	25	55	20	1.5
3	20	60	20	1.5
4	20	55	25	1.5
5	20	50	30	1.5
6	20	45	35	1.5
7	20	40	40	1.5
8	15	60	25	1.5
9	20	55	35	1.5
10	10	50	40	1.5
11	15	45	40	1.5
12	30	45	25	1.5
13	30	40	30	1.5
14	20	60	30	1.5

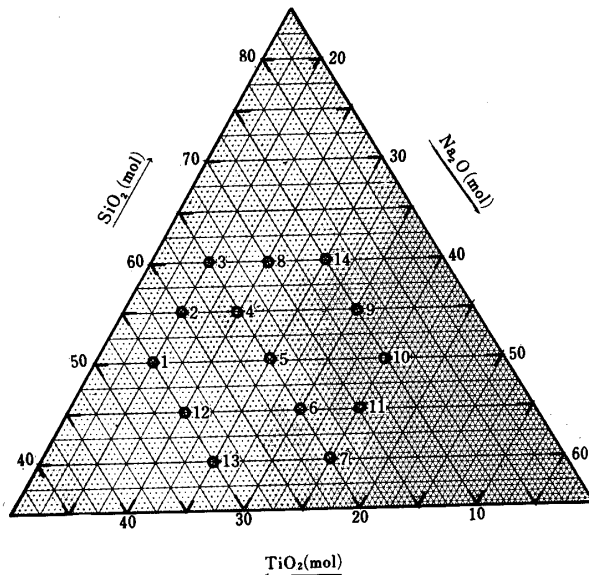


Fig. 1 Diagram of composition of glasses in SiO₂-Na₂O-TiO₂ system

4) ガラスの溶融

上記組成の試料を調合し, ガラス乳鉢でよくかきまぜ, 上記の高アルミナ質ルツボにいれ炭化珪素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。

5) 耐水性実験法

耐水性実験は, アルカリ溶出試験法 J I S R3501—1953にならないこの容器に気密攪拌装置をつけたものを用いた。

とかけたガラスを鉄乳鉢で粉碎し, 標準フルイで35—60mesh (Tyler) (420—250μ) 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 2 g を純水 50 ml とともに測定容器にいれ, 水を 30°C, 50°C および 70°C にたもち, 水溶液をかきまぜながら 10分, 20分, 40分 および 80分 の間に水にとけ出したチタンイオンを下記の分析方法で定量した。

6) 分 析 法

試 薬

- 0.05M EDTA 標準液
- 0.05M ZnCl₂ 標準液
- BT 指示薬
- ピリジン (特級試薬)

操 作

試料 10 ml をピペットで正確にとり, さらに 0.05 M EDTA 標準液 20 ml をピペットで正確にとる。BT 指示薬を数滴加え, 緩衝液ピリジンを加え pH 7~8 に調整する。未反応液は濃青色である。これを ZnCl₂ 標準液で逆滴定する。

終点の変化は青→紫

初に加えた EDTA 標準液, 逆滴定に用いた ZnCl₂ 標準液の量をそれぞれ A ml, B ml とすれば

$$Ti = (A - B) \times 2.3950 \text{ mg}$$

3. 測 定 値

ガラス試料 1 g より純水 50 ml にとけ出した Ti (mg) を Table 2 に示す。

4. 溶 出 理 論

第 1 報と同様にガラス中のチタンが純水中にとけ出す現象にたいして下記の式が成立すると仮定する。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 (min) かき混ぜた時, この純水中にとけ出すチタンの量を Q (mg) とすれば

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

Table 2 Dissolved amounts Q (mg)/ glass sample 1 g/H₂O 50 ml

Glass no.	Time(min)	Temp.(°C)			
		10	20	40	80
1	70	1.20	1.44	1.56	1.74
	30	1.08	1.38	1.38	1.38
2	50	1.38	1.38	1.38	1.56
	70	1.38	1.50	1.56	1.68
3	30	0.78	—	0.96	1.38
	50	1.40	1.50	1.98	1.98
	70	1.56	2.28	2.58	2.58
4	50	0.60	0.78	1.02	1.02
5	30	—	1.20	1.32	1.61
	70	1.50	1.62	1.74	1.80
6	70	1.38	1.74	1.78	1.78
7	30	1.50	—	1.67	1.78
	50	1.98	2.10	2.10	2.16
	70	2.28	—	2.40	2.70
8	70	—	1.38	1.38	1.56
9	30	1.68	1.86	1.98	1.98
	50	1.68	1.86	1.98	2.00
	70	1.86	1.98	1.98	2.01
10	30	1.20	1.38	1.68	1.98
	50	1.38	1.98	1.98	1.98
11	30	1.38	1.56	1.58	1.56
	70	1.56	1.56	1.68	1.80
12	50	1.38	1.62	1.86	2.16
	70	—	1.98	2.16	2.16
13	30	1.74	1.86	2.34	2.34
	70	2.56	2.58	2.64	2.64
14	30	2.16	2.28	2.34	2.40
	50	—	2.40	2.46	2.52
	70	2.34	2.46	2.52	2.58

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

いま

$$M = 0.01x M_{TiO_2} + 0.01y M_{SiO_2} + 0.01z M_{Na_2O}$$

$$x + y + z = 100$$

ここに M_{TiO_2} , M_{SiO_2} および M_{Na_2O} はそれぞれ TiO_2 , SiO_2 および Na_2O の分子量を示す。

$$S = Q \times \frac{M}{0.01x} = Q \times 100 \times \frac{M}{x} = Q \times 100 \times l$$

とおき S を Reduced Value, l を換算係数と名付ける。

このように定義された Reduced Value S は既報¹⁾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 TiO_2 の mol 数に無関係な値であるから, この値を用いてチタンの溶出現象を考察する。

この Reduced Value S は式(1)より下式にしたがう。

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

さらに $D = D_0 e^{-E/RT}$ と仮定すれば

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

同様に Reduced Value S を用いれば

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

をうる。

5. 考 察

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

Table 3 Reduced value S (mg)/glass sample 1g/H₂O 50 ml

Glass no.	Conversion Coefficient l	Time (min)	Temp.(°C)			
			10	20	40	80
1	2.16	70	2.59	3.11	3.37	3.76
		30	2.76	3.53	3.53	3.53
2	2.53	50	3.53	3.53	3.53	4.00
		70	3.53	3.84	4.00	4.30
		30	2.45	—	3.02	4.35
3	3.15	50	4.41	4.73	6.24	6.24
		70	4.91	7.18	8.13	8.13
		50	1.88	2.45	3.20	3.20
4	3.14	50	1.88	2.45	3.20	3.20
5	3.13	30	—	3.76	4.13	5.04
		70	4.70	5.07	5.45	5.63
6	3.11	70	4.29	5.41	5.54	5.54
7	3.10	30	4.65	—	5.18	5.52
		50	6.14	6.51	6.51	6.70
		70	7.07	—	7.44	8.37
8	4.11	70	—	5.67	5.67	6.41
9	6.03	30	10.10	11.21	11.94	11.94
		50	10.10	11.21	11.94	12.06
		70	11.22	11.82	11.82	12.12
10	6.00	30	7.20	8.28	10.08	11.88
		50	8.28	11.88	11.88	11.88
11	4.07	30	5.62	6.35	6.35	6.35
		70	6.35	6.35	6.84	7.33
12	2.16	50	2.98	3.50	4.02	4.67
		70	—	4.28	4.67	4.67
13	2.15	30	3.74	4.00	5.23	5.03
		70	5.50	5.55	5.68	5.68
14	6.05	30	13.02	13.79	14.16	14.52
		50	—	14.52	14.88	15.25
		70	14.16	14.88	15.25	15.61

1) チタン溶出式の検討

上記に示したように, チタンの溶出量は下記の式にしたがうものと仮定する。

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

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

上の2式はそれぞれ溶出量と溶出時間, 溶出量と溶解温度との関係を示す式であるから, これらの式を別々に検討する。

a) 溶出量と溶出時間との関係式

チタン溶出量と溶出時間との間には下式が成立するものとする。

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

上式が成立するか否かを知るために、 $\log S$ と $\log t$ との関係を図2～4に示す。これらの図より、全溶

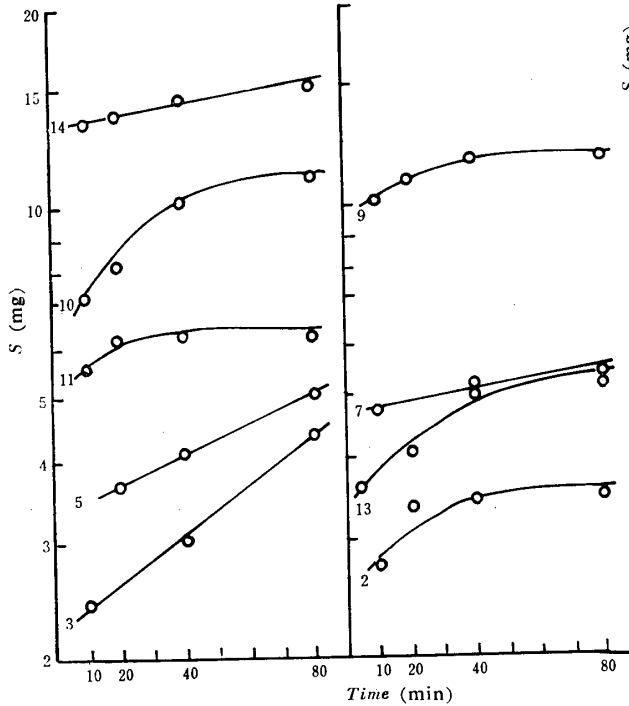


Fig. 2 Relation between reduced value and time (30°C)

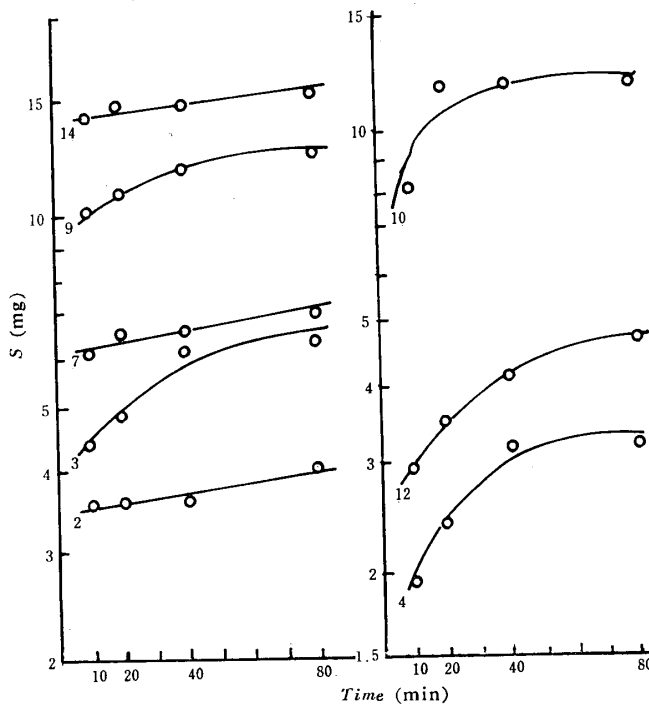


Fig. 3 Relation between reduced value S and time (50°C)

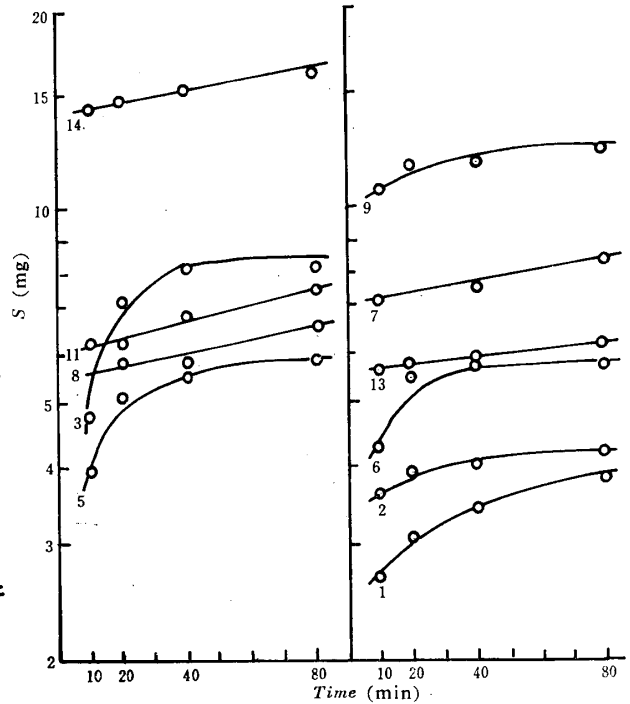


Fig. 4 Relation between reduced value S and time (70°C)

出時間にわたり、 $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立するとは考えられないものと、成立するとみとめることのできるものがある。しかし $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係の成立しない場合でも20分未満の初期溶出現象をのぞき、20分～30分間の溶出現象に対しては、 $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立すると思われるので、20分、40分および80分の実験値より初期の溶出現象を除いた長時間の溶出現象に対して溶出量の実験式を下式のごとく展開する。

$$\log S = A + b \log t + c(\log t)^2 + \dots \quad (4)$$

式(2)が成立するか否かを検討するために式(4)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し、もし2次以上の項が非有意であれば $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立するといえる。分散分析表(4)を下に示す。

Table 4 Table of analysis of variance (20~30min)

Temp. (°C)	30	50	70
Factor			
Time M.S.			
S_1	0.0277	0.0147	0.0110
S_{11}	0.0000	0.0003	0.0000
S_{11}/S_1	0.0000	0.0000	0.0000

前頁の表より20分~30分間の長期の溶出現象に対して、いずれの溶解温度においても $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立することが分る。 $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係は成立すると考えてよいが、 b の値が理論値では0.5であるので、実験値より各々の場合の b の値を求め、それらを Fig. 6, 7にしめす。これらの値のなかに、0.05より小さく、ほとんど0とみなすべきものがあり、 b の最大値は0.34で理論値の0.5よりかなり小で、 b の値が理論値0.5に一致するとみなしうる場合は一つもない。さらに b の値は各々の場合、0.00~0.34の間をばらつき特別の規則性を示さない。大略溶出量の多いもの、すなわち耐水性の

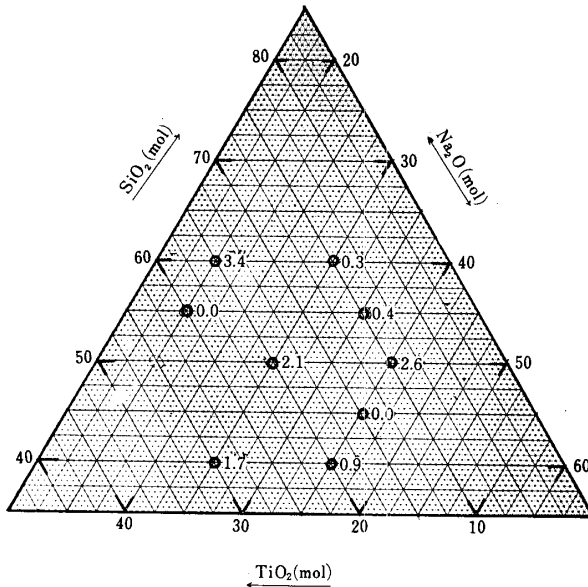


Fig. 5 Diagram of $b \times 10$ (30°C)

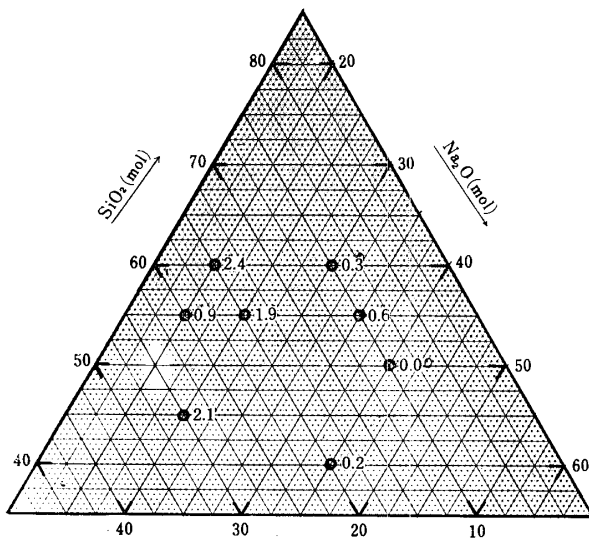


Fig. 6 Diagram of $b \times 10$ (50°C)

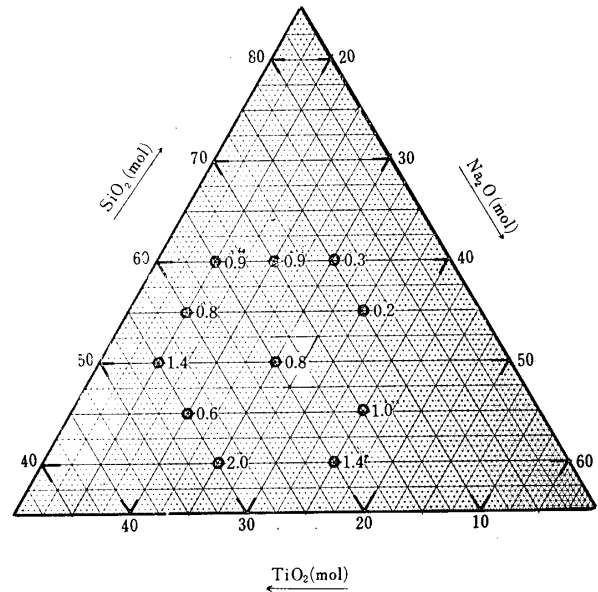


Fig. 7 Diagram of $b \times 10$ (70°C)

悪いものほど b の値が小で、溶解温度の高いほど b の値が0に近いものが多い。一般にチタン溶出量は小で、耐水性は非常に良いが、その中で比較的弱いもので、溶解温度が高い場合が初期にチタンをほとんど溶出して、その後はチタンを溶出しない。

b) 溶出量と溶解温度との関係式

溶出量と溶解温度との間に下式が成立するものとする。

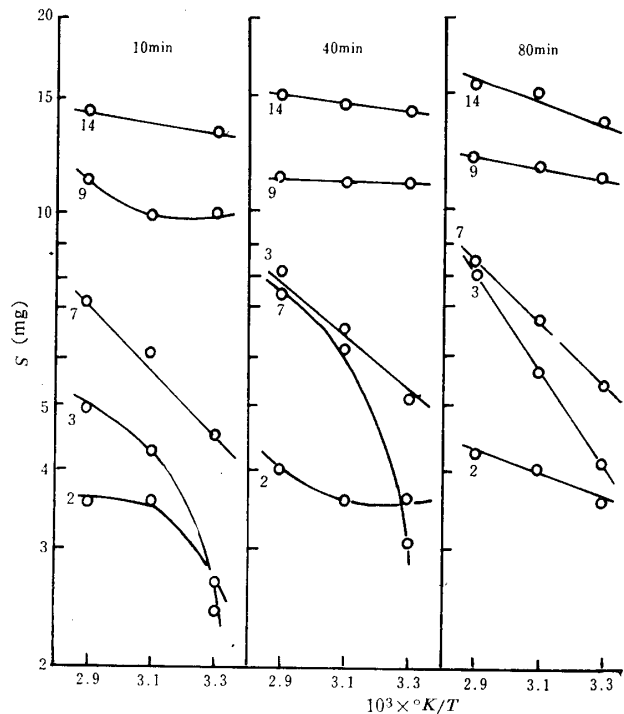


Fig. 8 Relation between reduced value S and temp.

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

実験値より $\log S$ と $1/T$ との関係を知るために $\log S$ と $1/T$ との関係をFig. 8に示す.

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かるが、詳しく検討するために実験値より実験式として $\log S$ を $1/T$ の関数として下式のように展開する.

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

式(3)が成立するか否かを検定するために式(5)の何次の項まで有意であるかを分散分析法を用いて検定する. 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検定し、もし2次以上の項が非有意であれば式(3)が成立するということができる. 分散分析 Table 5 を下に示す. Table 5 より

Table 5 Table of analysis of variance

Time (min)	10	20	40	80	mean	
Factor						
Temp. M.S.	S_1	0.0617	0.0440	0.0250	0.0174	0.1400
	S_q	0.0076	0.0002	0.0000	0.0018	0.0028
	S_q/S_1	0.1231	0.0045	0.0000	0.1034	0.0200

平均として $\log S$ と $1/T$ との間に1次関係が成立するとみなすことができる. とくに20分と40分の場合

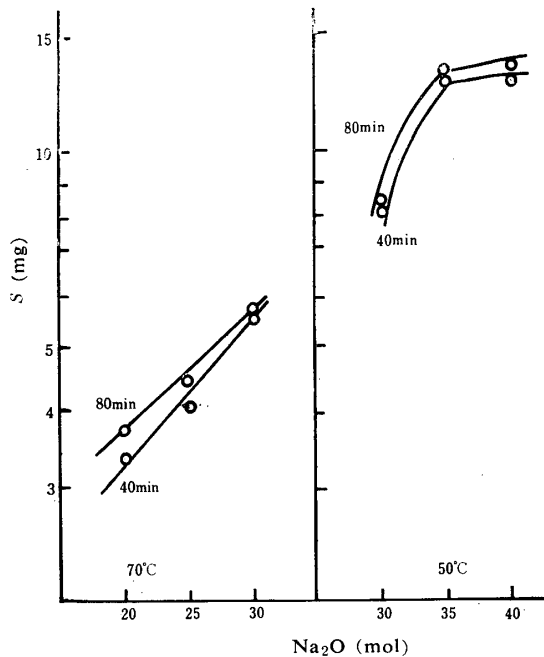


Fig. 9 Relation between reduced value S and composition in TiO_2 30mol and 10mol respectively

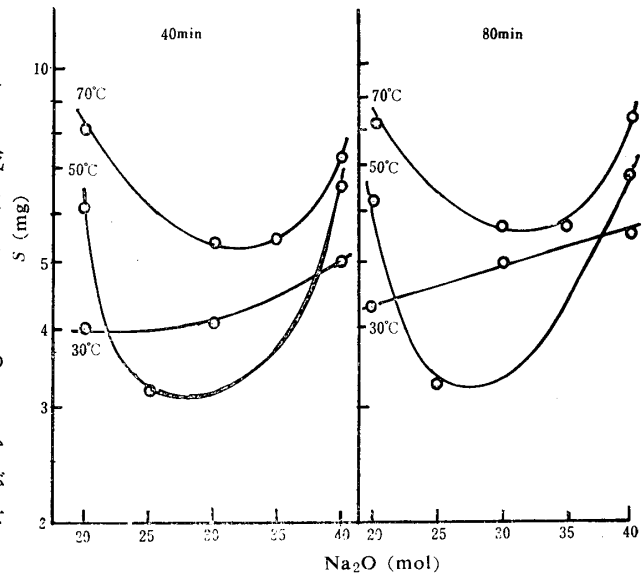


Fig. 10 Relation between reduced value S and composition in TOi_2 20 mol

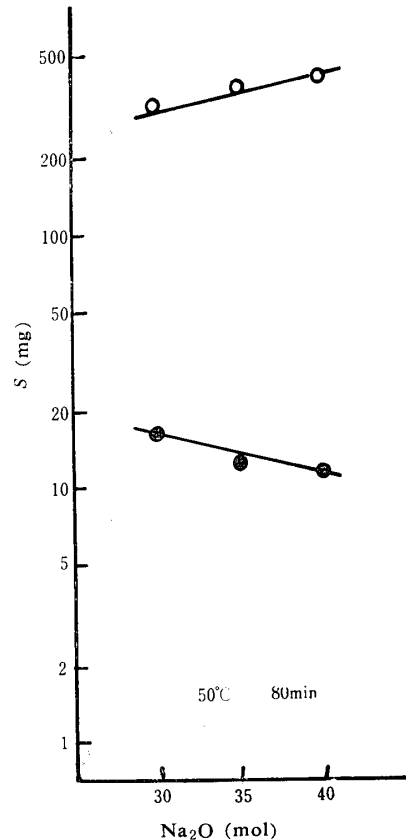


Fig. 11 relation between reduced value S and composition in SiO_2 60 mol

○ $V_2O_5-SiO_2-Na_2O$ system,
● $TiO_2-SiO_2-Na_2O$ system

$\log S$ と $1/T$ との間には非常によい1次関係が成立するとみとめることができる. かくして式(3)が成立する

ものと考えてよい。

2) 溶出量と組成との関係

溶出量と組成との関係を知るために、 $\log S$ と Na_2O mol との関係を図. 9~11に示す。

これらの図より TiO_2 が10mol, 30mol の場合、溶出量は Na_2O mol 数の増加とともに急に増加する、一方 TiO_2 20mol の場合溶出量が溶解温度 30°C の場合をのぞき、 Na_2O のある特定の値で極小値を示す。 30°C の場合、この現象を示さないのは、溶解温度がひくいため溶出量が微量で実験誤差と考えられる。このように TiO_2 の mol 数が10mol, 30mol の両端において溶出量が極小値を示さず、その中間の20mol の場合極小値を示すのは特異な現象である。

また Fig.11よりわかるように SiO_2 60mol の場合溶出量が Na_2O mol 数の増加とともに直線的に減少する。

3) 見掛の溶出エネルギー

見掛の溶出エネルギーを溶出量と溶解温度との関係式の勾配より求め、Fig.12に示す。

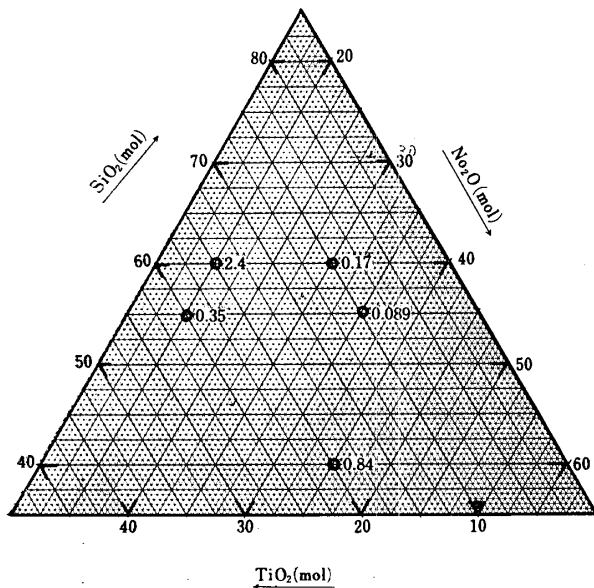


Fig. 12 Diagram of apparent energy of dissolution

測定値が十分ないため明白な結論をえがたいが、大略 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合に比べて非常に小で、またその値が非常にばらついていてある特別な規則性は存在しない。以上1)~3)の考察の結果ガラス番号3のものがいずれの値も大きく特異な挙動を示す。

4) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスとの比較。

チタンとバナジウム元素はともに非常によく似た元

素である。それ故この両元素の酸化物を加えたシリカ・ソーダ系ガラスの性質を比較することは非常に興味のあることである。

まず $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ²⁾ 系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ³⁾ 系ガラスのガラス化範囲を図.13に示す。

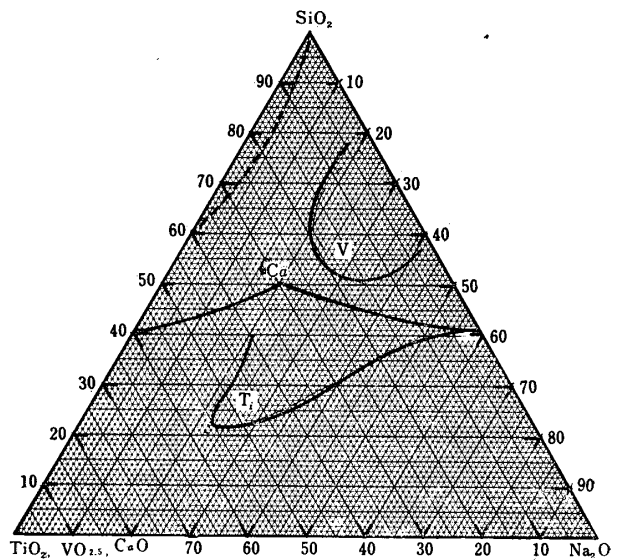


Fig. 13 Domain of glass in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-MO}$ system
MO : $\text{TiO}_2, \text{VO}_{2.5}$

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのガラス化範囲は著者の推定したもので、もう少し大きいと考えられる。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラス化範囲は $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのガラス化範囲を縮小したような範囲をもっている。

このように $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスのガラス化範囲が異なっているので、両者の耐化学的性質を完全に重ね合せて比較することはできないが、1部重ね合せることのできる範囲があるので、大略のこゝを知ることができる。

両系の耐化学的性質を比較するためFig.14にチタンの、Fig.15, 16にバナジウムのそれぞれの溶出量の対数をプロットした。

これらの図より、両系の全ガラスにおいて $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの耐化学的性質は $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの耐化学的性質に比べて非常に悪く、前者の場合バナジウム溶出量は最大450mg近くになるが、後者の最大は20mgに及ばず、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの耐化学的性質は非常によい。

両系のガラスの溶出量と溶解温度との関係は前者の対数と後者の逆数が1次関係を満足し、ともに理論式が成立する。両系のガラスの溶出量と溶出時間との関

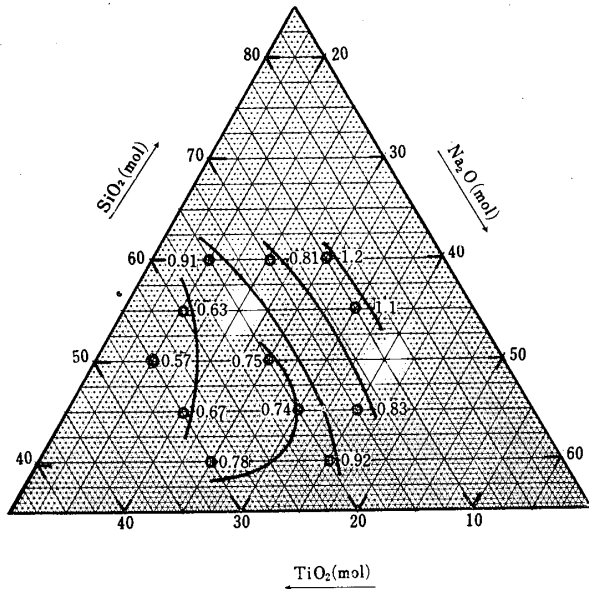


Fig. 14 Diagram of log S (S: Reduced value) (70°C, 80 min.)

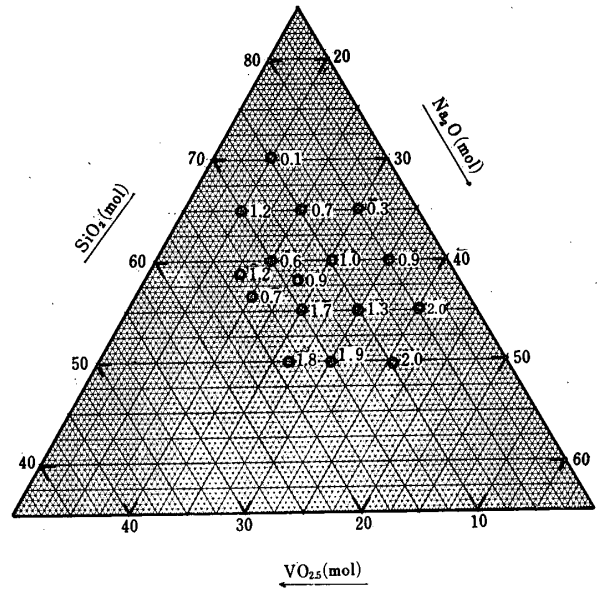


Fig. 15 Diagram of log S (S: Reduced value) (30°C, 10 min.)

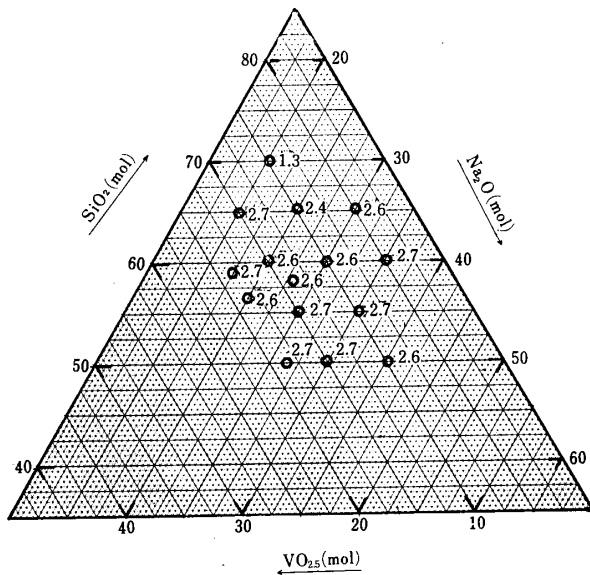


Fig. 16 Diagram of log S (S: Reduced value) (70°C, 80 min.)

係は V_2O_5 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスにおいては $\log S$ と $\log t$ とが1次関係を満し、かつその係数が理論値 0.5に大略一致し、理論式の成立を認めることができる。

一方 TiO_2 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスにおいては、全溶出時間に関しては $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立しないで、20分~80分間の長期の溶出時間に対して $\log S$ と $\log t$ との間に1次関係が成立するが、その勾配は非常に小で理論値 0.5と全く異なる値を示す。

5. 結 言

1) TiO_2 - SiO_2 - Na_2O ガラスのチタン溶出現象

a) 溶出量の対数と溶出時間の対数との間には20分~30分の長期の溶出現象に対して1次関係が成立するが、その勾配は理論値 0.5と全く異なり 0に近いものが多い。

b) 溶出量の対数と溶解温度の逆数との間には1次関係がよく成立する。

c) 溶出量と組成との間には TiO_2 10mol, 30mol の場合 Na_2O の増加とともに溶出量が増加するが、 TiO_2 20mol の場合 Na_2O mol 数のある特定の値に対して極小値が存在し、また SiO_2 60mol の場合、溶出量は Na_2O mol 数の増加とともに減少する。

d) 溶出エネルギーは一般に非常に小である。

2) V_2O_5 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスと TiO_2 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスとの比較

a) 全般にわたり V_2O_5 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスの耐化学的性質は非常に悪く、 TiO_2 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスのそれは非常によい。

b) 溶出量と溶出時間、溶解温度との関係は V_2O_5 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスは理論式にしたがうが、 TiO_2 - SiO_2 - Na_2O 系ガラスの場合、全溶出時間にわたり理論式が成立せず20分~80分間の長期の溶出現象に対してのみ理論式を満足する。

c) SiO_2 60mol の場合 V_2O_5 - SiO_2 - Na_2O 系ガラ

スでは Fig.11 よりわかるように Na_2O mol 数の増加とともに溶出量が増加するが、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの場合 Na_2O mol の増加とともに溶出量が減少する。

d) $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの溶出エネルギーを比較すると、前者は後者に比べて大きく、その値もあまりばらつかないが、後者は小さくまた値のばらつきが大きい。

以上よりチタン元素とバナジウム元素は非常に似ているが、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスと $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-$

Na_2O 系ガラスの耐化学的性質は非常にことなっている。似ている点は溶出量の計数と溶出温度の逆数とが1次関係を満足することである。

参 考 文 献

- 1) 矢田部俊一：山口大学工学部研究報告，19，11 (1968)
- 2) 森谷太郎：ガラス工業ハンドブック，朝倉書店
- 3) 前出(2)

(昭和45年4月2日受理)