酸化物組成より見た硼珪酸硝子の実用を 目的とした研究 (第2報)

山 本 準 之 助

Studies of Commerical Borosilicate Glasses from the View Point of their Oxide Compositions, (II)

By Junnosuke YAMAMOTO

緒 言

前報では硼珪酸硝子特に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Al_2O_3) のみよりなる場合についての、その酸化物組成の決定法について前諸報のデータを基として総括的な説明をした。今回は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分系に二価の修飾酸化物が入った場合の硼珪酸硝子について、その求められた諸性質に応じた酸化物組成を決定する場合の考え方を、データを基として説明する。つづいて前報の結果と併せて、わが国で現在製造されている硼珪酸硝子 (主として医療、理化学用) の酸化物組成について検討して見ることにする。

I. 二価の修飾酸化物の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 に及ぼす影響の総括とその酸化物組成

今、基礎硝子として SiO_2 80%, B_2O_3 15%, Na_2O 5% を選び、この中の SiO_2 を一例として8%の PbO , ZnO , BaO , CaO , MgO で置換した場合の諸性質の変化、すなわち熱膨脹曲線、粘度-温度曲線、電気抵抗-温度曲線の基礎硝子に対する変化の有様を Fig. 1, 2, 3 の順に示す。これによって大体の各修飾酸化物の影響が判るが、8% 以外の導入量の場合については前諸報¹⁾を参照されたい。

次に、各修飾酸化物についての基礎硝子に対する影響を定性的にまとめて見ると次のようになる。

PbO: 一般に粘度を下げる性質があり、特に低温域では著しい。したがって転移温度は PbO の導入により下る。 PbO の導入量に応じてその硝子の性質は階段的に変化し、飛躍することはない。化学的耐久性の向上には役立たない。

ZnO: 一般に粘度曲線を急峻にする。したがって高温域では急激に粘度を下げて熔融を助けるが、低温域では歪が入り易い。化学的耐久性は一般に向上すると考えられ勝ちであるが、それ程有効ではない。線膨脹係数を上げないのも特長である。

BaO: 粘度、電気抵抗共各温度域にわたって高める

性質がある。特に電気抵抗では CaO について著しい。線膨脹係数はかなり上げる。転移温度も高め、化学的耐久性には寄与しない。

CaO: 各修飾酸化物中、一番導入による乳白化傾向が著しい。粘度は各温度域で高めるが ZnO のように急峻ではない。電気抵抗を高める性質は強く、特に低温域では著しい。転移温度は非常に高める。

MgO: 粘度は BaO , CaO 以上に各温度域にわたって高めるが、その割に電気抵抗を高めないので特長である。転移温度は高めるが、転移温度以後の異常膨脹は著しくない。

次にこれらの修飾酸化物を実際に導入する場合についての方法を考えて見る。まず、これらのものが導入されない $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Al_2O_3) のみよりなる硼珪酸硝子で、できるだけ要求する性質に近いものを前報の方法で決定する。その場合にどうしても要求する性

Fig. 1 Thermal Expansion Curves of Glasses of the Composition 5% Na_2O , 15% B_2O_3 , 80% SiO_2 , Replacing SiO_2 by 8% RO (PbO , ZnO , BaO , CaO , MgO)

Fig. 2 Change in Log Viscosity, in Poises, with Temperature of Glasses of the Composition 5% Na_2O , 15% B_2O_3 , 80% SiO_2 Replacing SiO_2 by 8% RO (PbO , ZnO , BaO , CaO , MgO)

Fig. 3 Change in Electrical Resistivity with Temperature of Glasses of the Composition 5% Na_2O , 15% B_2O_3 , 80% SiO_2 , Replacing SiO_2 by 8% RO (PbO , ZnO , BaO , CaO , MgO)

質に対して、その硝子が十分な性質を持ち得ない場合に始めてこれらの修飾酸化物の導入を考える。その際に行う思考実験としては Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 中 Na_2O と B_2O_3 とを固定し、 SiO_2 と修飾酸化物との置換をして見る。そして、それは、Fig.1,2,3 や前諸報のデータを基礎に行うものである。このようなことを繰り

返し修飾酸化物を変更し、また導入量を変えて次第に要求する性質に近づけて行くのである。この方法は結果として Na_2O と B_2O_3 との関係は固定されたままになっている。これは、硼珪酸硝子では Na_2O (アルカリ) と B_2O_3 との量と比率は、その硝子の性質を左右する基礎である以上、始めに決定された合理的な値を変更してはならないからであり、修飾酸化物の導入以上にその性質に対し強い影響力を持っているからである。

なお、この場合修飾酸化物の導入は慎重に行うべきである。その理由は、導入によって特殊な性質は改善されるかも知れないが、他の Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 系特有の優れた性質が損われる場合があるからである。具体的にいえば、例えば化学的耐久性を向上させようとする場合は、ほとんど基礎硝子中のアルカリと B_2O_3 との量と比、および Al_2O_3 の量によってきまってしまう、修飾酸化物の導入はなんら向上に役立たぬばかりでなく、転移温度を上げたり粘土を高めたりするにすぎないからである。また、これらの修飾酸化物の影響は、硼珪酸硝子の場合はソーダライム系硝子の場合と比較して異なっているので、単にソーダライム系硝子におよぼす影響から硼珪酸硝子の場合を類推することは危険である。

要は硼珪酸硝子の持っているゆるやかな粘度曲線、低転移温度、低膨脹性、といった特長を損じないことで、実際的には電気的性質の改善、硼酸の節約、熔融温度を下げるといった場合に、一応この導入の問題は検討して見る価値のあるものである。

II. わが国現用の医療、理化学器具用 硼珪酸硝子の酸化物組成

医療用、理化学用硝子製品として考えられるものはシャーレ、注射器、特殊薬品壺、アンプル、実験室用ビーカー、フラスコ、水面計といった種類のものであって筆者の調査した試料について述べることにする。これらのものの酸化物組成範囲としては SiO_2 74~80%、 B_2O_3 10~16%、アルカリ 5.3~8.2%、 Al_2O_3 1.2~4.0% である。修飾酸化物としては ZnO , CaO が約 1% 入っているものが数種ある。これらのうち 10 種についての熱膨脹曲線は Fig.4~5 に示す。その線膨脹係数は $42\sim56\times10^{-7}$ で、平均 47.5×10^{-7} である。例外としては 36×10^{-7} 程度の Pyrex に近いものもある。転移温度は管球用硼珪酸硝子のそれに比して一般に高く、平均 533°C となっている。次にアルカリと B_2O_3 との関係を見ると、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}$ の値は 2.3~1.25 となっていて、これもまた管球用硼珪酸硝子の 5.4~3.5 程度に比較して大となっている。このアルカリと B_2O_3 との関係については既に報告²⁾ してある。次に化

Fig. 4 Thermal Expansion Curves of Some Commercial Borosilicate Glasses in Japan.

Fig. 5 Thermal Expansion Curves of Some Commercial Borosilicate Glasses in Japan.

学的耐久性の良好なものは 0.3~0.8mg (アルカリ溶出量) であって、ほとんど Pyrex と同じ程度の値を示していることは注目すべきことである。そして、その種の硝子組成は B_2O_3 12~13%, アルカリ 6~8%, Al_2O_3 3~4% 附近の値を示している。これらの硝子の酸化物組成の考え方の傾向というものは、なるべく

Pyrex に近づけようと努力しているものの、そのままではなかなか坩堝では熔け難いので、 B_2O_3 はそのままにして、アルカリを増加して熔け易さをはかっているものと思われる。したがって、Pyrex よりは当然の結果としては熱膨脹係数は大となり、また転移温度も高くなっている。しかし、こういった酸化物組成の考え方は、わが国の硼珪酸硬質硝子界の現状では止むを得ないことであり、また正しい方向にあるといえる。その理由は筆者も前報でしばしば指摘したように、この附近の酸化物組成では、 SiO_2 一定の場合 B_2O_3 /アルカリの値を約 1.4 位まで下げる方が、かえって化学的耐久性が向上するからである。したがって前述のようにあるものは Pyrex に類似の化学的耐久性を有しているのはこのためである。その代りに、Pyrex より熱衝撃に弱いという欠点は止むを得ないことであろう。なお、これらの硝子がすべてこういった傾向を示しているわけではなく、無意味に B_2O_3 の量を高めて性質を悪化させているものもある。

次に Al_2O_3 の量であるが、はなはだまちまちである。これは Al_2O_3 に対する基礎データの認識の不足から来ているものと思われるが、2.5~4% 位があらゆる条件から考えて適当であろうと考えられる。少くとも Al_2O_3 が 2.0% 以下になるように努力することはかえって害がある。

次に、欧州系の硼珪酸硬質の酸化物組成³⁾ についてであるが、わが国に較べて B_2O_3 の量はさらに低く 7~10% 程度、アルカリ 10% 前後、 Al_2O_3 の量も多い。そしてしばしば ZnO , BaO , ZnO の修飾酸化物も活用している。そして、その特性として耐アルカリ性あるいは耐熱水性が、Pyrex 等の比較的高硼珪酸硝子よりも大であるのが特長である。

結 言

硼珪酸硬質硝子の特長とするところは、その低熱膨脹性と同時に化学的耐久性が大きいことである。この二者は、いずれも B_2O_3 とアルカリの量や比率によって著しく左右される。そして、その硝子の使用目的に応じてかなりの調節は可能であるが、ただ耐アルカリ性だけはなかなか勝れたものが得難いのが欠点である。本文では諸性質と酸化物組成との関係を総括し、それを基にして市販の理化学器具用硼珪酸硝子の組成を検討した。

文 献

- 1) 山本準之助, 窯協, **61** [684] 257 (1953); **61** [688] 491 (1953); **61** [688] 495 (1953)
- 2) 山本準之助・岸 井 貴, 窯協, **59** [664] 468 (1951)
- 3) 主として Hermann Thiene "Glas" に詳しい,
(3/18/53 受付)