ある。同様に 10 mol% を置換した $15 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{CaO} \cdot 75 \text{SiO}_2$ ガラスが図7であるがこの3種のガラスの水蒸気侵蝕時間と赤外線反射スペクトルの変化をみればわかるように、 Na_2O を CaO に置換するにしたがって耐侵蝕性が向上することがわかる。すなわち $25 \text{Na}_2\text{O} \cdot 75 \text{SiO}_2$ ガラスは5時間侵蝕でかなりスペクトルの変化があり、耐侵蝕性が小さいといえるが、 $20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 75 \text{SiO}_2$ ガラスは5時間25分侵蝕でもほとんど変化がなく耐侵蝕性が向上したことがわかる。さらに $15 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{CaO} \cdot 75 \text{SiO}_2$ ガラスになると、144時間侵蝕してもほとんどスペクトルの変化がみられない。このガラスは $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ 系ガラスで化学的耐久性が最も優れているといわれる組成に近い。このように実用ガラスの空気中における水蒸気侵蝕の状態が赤外線反射スペクトルによって検討することが可能といえる。

5. 結 言

いろいろな組成の珪酸塩ガラスが水蒸気によって侵蝕される状態を赤外線反射スペクトルによって検討し、ガラス組成と耐水蒸気侵蝕性との関係を明らかにした。その結果はつぎのようである。

(1) 珪酸塩ガラスの表面が水蒸気によって侵蝕されたときの赤外線反射スペクトルはピークシフトおよび波形の変化が起こる。この場合 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスでは Si-O-Si 結合による主ピークが低波数側にシフトし、ピ

ークがシャープになる。また Si-O^- による 960cm^{-1} のピークの相対波高が低下する。 $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスについては水蒸気侵蝕により主ピークが高波数側にシフトすることが、 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスと大きく異なる。この理由については $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスでは侵蝕が進むにつれて表面に珪酸にとむ層が生ずるため高波数側にシフトし、 $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスでは、侵蝕された表面の強いアルカリ性のため水和珪酸層が生じるためと考えられ、そのためピークは低波数側にシフトするものと考えられた。

(2) $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 系ガラスに CaO を導入すると化学的耐久性が向上するが、その効果を赤外線反射スペクトルの変化によって観察し、一般の実用ガラスについても赤外線反射スペクトルで大気中における表面の変質状態が検討できることを示した。

文 献

- 1) C.R. Das, R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 178 (1967).
- 2) 鈴木由郎, 旭硝子研究報告, **15**, 9 (1965).
- 3) D.M. Sanders, L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 373 (1973).
- 4) L.L. Hench, *J. Non-Crystalline Solids*, **19**, 27 (1975).
- 5) 高嶋廣夫, 斎藤 肇, 窯協, **83**, 233 (1975).
- 6) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 窯協, **79**, 11 (1971).

論文・Paper

脱アルカリ処理されたソーダ・石灰・珪酸 ガラス壘の化学的耐久性

赤 木 三 郎

(大阪市立工業研究所)

硫黄を含むガス (580°C)、または酸性やアルカリ性の水溶液 (90°C) で処理したソーダ・石灰・珪酸ガラス製壘の化学的耐久性ならびに表面層の状態について調べた。これら処理壘から pH 4.0 ~ 9.0 の試験溶液に溶出したガラス成分の定量、フレーク発生状況の観察、ならびにガラス表面層の赤外線反射スペクトルの測定を行って、次の結果を得た。

弱酸性ないし中性水溶液に対する処理ガラス壘の化学的耐久性は、脱アルカリ処理によってガラスから溶出したアルカリ酸化物と珪酸との比 (脱アルカリ率) に対応して向上した。しかし、弱アルカリ性水溶液に対する抵抗性の増加については、ガス処理壘の場合を除いて、脱アルカリ処理の効果はみられなかった。硫黄を含むガスで処理されたガラス壘における化学的耐久性の著しい改善は、ガラス表面層の Si-O 結合力の増大に関連しているのではないかと考えられる。

(9/1/1976 受付)

Chemical Durability of Dealkalized Soda-Lime-Silica Glass Bottles

Saburo AKAGI

(Osaka Municipal Technical Research)
(Institute, Osaka-shi, 530)

The chemical durability of dealkalized soda-lime-silica glass bottles was estimated by determining the components extracted from the surface into the aqueous solutions which were in the pH range from 4 to 9 and contain 15 ppm magnesium ion^{7),15)} and by observing the flake-formation in the solutions.

Dealkalization of the surface layer of the bottles was made by treating with sulfur compound gas at 580°C (referred to as "gas-treatment") or exposure to aqueous solutions such as 0.1 N HCl, pH 7 buffer solution and 0.01 N LiOH at 90°C. The durability tests of the treated bottles as described above were carried out at 88°C. IR-reflection spectra for surface layers of the dealkalized glass were recorded.

The results obtained in the present experiments are as follows;

(1) The chemical durability of the surface-treated glass bottles toward weakly acidic solution or water increases with an increase of the alkali oxide/silica ratio of the dissolved matter during dealkalizing.

(2) In the case of attack by slightly alkaline solution, the effect of the surface-treatments with aqueous solutions on the durability is not found.

(3) The effect of the surface-treatments on prevention of the flake-formation in slightly alkaline solution is recognizable in the gas-treated bottle only.

(4) IR-reflection spectra of the glass surface layers have suggested that the improved chemical durability might have been correlated with the strengthening of Si-O bonds in the surface layer.

[Received September 1, 1976]

1. 緒 言

ガラスを酸性の気体や水溶液に接触させると、表面層中のアルカリ成分が選択的に抽出除去され、その耐水性が向上する。このことは古くからよく知られており¹⁾、特に、徐冷温度でのガラスと硫黄化合物気体との反応は効果が著しく²⁾、ソーダ・石灰・珪酸ガラス製容器のアルカリ溶出量を極端に引き下げる方法として実用^{3),4)}されている。

さて、ガラス製品についての化学的耐久性の評価は、一般に、アルカリ溶出量で行われている。しかし、液状医薬品や飲料品用のガラス壺では、それらに弱酸性から弱アルカリ性の範囲の水溶液が充填されて、滅菌のための加熱や長期間にわたる貯蔵が行われたりする関係上、珪酸の溶出⁵⁾やフレークの発生^{6)~9)}なども、化学的耐久性評価の対象として取り扱われていることが多い¹⁰⁾。ガラス容器における珪酸の溶出やフレークの発生を支配する最も重要な因子は、ガラスからのアルカリ溶出量と考えられるが^{9),11)}、ガラス表面層の状態による影響も、また、極めて大きいのではないと思われる^{12)~14)}。脱アルカリ処理ガラス壺の表面層の性状は、表面処理の方法によってそれぞれ異なり、これらの壺における珪酸の溶出やフレークの発生に関する抵抗性は、必ずしもアルカリ

溶出量の低下に対応して増大しているとは言えないと思われる。例えば、脱アルカリ処理ガラスの表面層がポーラスな皮膜である場合には、内容液のpHによっては、むしろ、珪酸の溶出やフレーク発生の危険性が、原ガラスの場合より増大していることもあるのではないかと考えられる。しかし、この点については、従来、あまり研究されていない。

そこで、これらの問題について実験を行い、フレークの生成なども考慮に含めた、脱アルカリ処理ガラス壺の化学的耐久性について検討した。その結果、転移点以上の高温において、硫黄化合物気体で脱アルカリ処理されたガラス壺は、化学的耐久性のすべての点で向上していることが認められた。また、水溶液で処理された壺ではアルカリ溶出量がかなり低下しているにもかかわらず、かえって、フレークを発生しやすくなっている場合のあることもわかった。処理ガラス表面層の赤外線反射スペクトルの測定結果などから、これらの原因について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 脱アルカリ処理

実験に用いたガラス壺は、ISマシンで成形された容

Table 1. Chemical composition of the glass bottle.

Composition	Oxide	wt%	Mol ratio
	SiO ₂	72.4	1.000
	Al ₂ O ₃	1.93	0.015
	Fe ₂ O ₃	0.05	
	CaO	9.97	0.148
	MgO	0.02	
	Na ₂ O	13.1	0.175
	K ₂ O	1.52	0.013
Property of the glass			
	Alkalinity ^{a)}		0.43 mg as Na ₂ O
	Transformation point ^{b)}		526°C
	Deformation point ^{b)}		598°C

a) By JIS R 3502.

b) From thermal expansion curve.

Table 2. Effect of surface-treatment on durability of the glass bottle.

Sample No.	Surface-treatment		Durability range (ml of 0.02 N H ₂ SO ₄ /100 ml) ^{a)}
	Dealkalizing agent	Condition	
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ crystal	1.5 g, 580°C	0.04……0.06
2	0.1 N HCl solution	90°C, 120 h	0.19……0.21
3	pH 7.0 Li ₂ B ₄ O ₇ -HCl buffer solution	90°C, 70 h	0.40……0.43
4	0.01 N LiOH solution	90°C, 70 h	0.49……0.52
5	no treatment		1.42……1.51

a) By US PHARMACOPEIA XVIII, "water attack test of glass container type II".

量 180 ml の広口の食品壺で、いずれも製造直後の同じロット内のものであるから、ガラス組成や熱履歴はほぼ一定とみなされる。その化学分析値、粉末法 (JIS R 3502) によるアルカリ溶出量、転移ならびに屈伏温度を表 1 に示す。上記ガラス壺に表 2 に示す表面処理を行い、無処理のものと併せて試料とした。試料 No. 1 は、電気炉内で 580°C に加熱されている壺に 10 分間隔で (NH₄)₂SO₄ 粉末を 0.5 g ずつ 3 回投入した後、2°C/min で 450°C まで徐冷してから炉内で放冷したものである。No. 2 ないし No. 4 は、それぞれの処理溶液 170 ml を壺に満たし、その口部にポリエチレンフィルムをかぶせ、その上から付属の金属キャップで密封して湯浴内に浸漬し、加温したものである。上記の各表面処理を、以下では便宜上、No. 1 をガス処理、No. 2 を酸液処理、No. 3 を中性液処理、No. 4 をアルカリ液処理といい、また、No. 2 ないし No. 4 を総括して水溶液処理とする。これらの処理による脱アルカリ効果を確認するため、各試料について米国薬局方の規定によるオートクレープ試験 (121°C, 60 分) を行い、表面アルカリ溶出量を測定した。その結果を、内容液 100 ml の中和に要した 0.02 N H₂SO₄ の量でもって表 2 に付記した。

2.2 溶出成分の定量と添加 Mg²⁺ 濃度変化の測定

上記の各試料壺の化学的耐久性を調べるために用いた試験溶液は 0.0001 N H₂SO₄ (pH 4.0)、極微量の 0.001 N Cs(OH) の添加で pH 値を 7.5 に高めたイオン交換水、および pH 9.0 の Sørensen 緩衝溶液である。前報

(10),(15)で報告したように、ガラス壺内の水溶液中に Mg²⁺ が溶存している場合にはフレークが生成しやすいので、本実験においてもフレークの発生を促進させるために各試験溶液には 15 ppm の Mg²⁺ (MgSO₄·7 H₂O) を添加した。

これらの試験溶液 170 ml を各試料壺に入れて密封し、88°C の湯浴内に浸漬した。適当な時間に試料壺を湯浴から取り出してフレークの発生状態を目視で検査した後、内容液 10 ml を濾紙 No. 5c を通してポリエチレン壺に採取した。これらを検液として、試料壺から溶出した Na, K, Ca, Si と添加 Mg²⁺ の濃度を島津製原子吸光分析装置 AA-610 S で測定した。Na, K, Ca, Mg については空気-アセチレンフレーム、Si については亜酸化窒素-アセチレンフレームを用い、イオン相互間の干渉を考慮して標準添加法により定量した。精度の点で問題となるのは Ca, Mg に対する Si の干渉であるが、本標準添加法では最大約 10% の定量誤差で、議論を進める上では差支えない程度であった。ガラスからの溶出成分はすべて酸化物の量に換算した。また、ガラス壺の処理や試験溶液の調製には特級試薬とイオン交換水を用い、pH 値の測定は 20°C において行った。

2.3 赤外線反射スペクトルの測定

ガラス壺の表面は平面でないから、その反射スペクトルを直接測定することができなかった。そこで、組成が前記ガラス壺と類似している板ガラス (分析値: SiO₂ 71.7, Al₂O₃ 2.21, CaO 9.18, MgO 1.85, Na₂O 14.1, K₂O 0.65 wt%) でもって代用した。すなわち、1 枚の板ガラスから 2×12 cm の多数の試料片を切り取って石油ベンジンに一昼夜浸漬した後、石鹼水を含ませたスポンジで両面を充分にこすり、流水 (水道水) で 1 分間洗滌した。イオン交換水で仕上洗いの後、メチルアルコールを流して水切りを行い、105°C の電気乾燥器中で 1 時間乾燥してからデシケーター中に移した。上記のように、板ガラス片の清浄には、表面の変質を避けるために酸やアルカリ薬品は使用しなかった。清浄後の板ガラス片は、ガラス壺の脱アルカリ処理の際に壺内に 1 枚ずつたてかけて、壺の脱アルカリ処理と同時に、全く同じ条件の表面処理を行った。これらの板ガラス試料について島津製、赤外分光光度計 IR-430 を用い、入射角 12° で 330~5000 cm⁻¹ の範囲の赤外線反射スペクトルを測定した。

3. 実験結果

3.1 表面処理による抽出除去成分

表 2 に示した処理により、各試料壺の表面層から抽出除去された成分の測定値とそのモル比を表 3 に示す。試料 No. 1 については、ガス処理後に 50°C の 0.1 N HCl 170 ml を満たして 5 分間放置し、試料の内表面に

Table 3. Amount and mol ratio of oxide extracted from surface layer of the glass bottle in process of dealcalization.

Sample No.	Na ₂ O		K ₂ O		CaO		SiO ₂	
	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio
1	27.	53.5	1.9	2.43	0.2	0.43	~0.5	1.00
2	9.2	2.97	0.2	0.04	0.7	0.25	3.0	1.00
3	8.9	0.51	0.8	0.03	2.2	0.14	17.	1.00
4	23.	0.18	2.4	0.01	2.5	0.02	120.	1.00

付着しているブルームなどの抽出成分を溶解させて、その濃度を測定したものである。その他の処理試料壺については、処理後の内容液 (170 ml) におけるガラス溶出成分の濃度を直接定量したものである。

(ガラスに対する水溶液の作用は、pH 以外に陽イオンの種類によっても異なるといわれている。本実験においては、ガラスから溶出する Na の定量のため、処理溶液の調製には Li 塩を用いたが、Si および Ca の定量値は、Na 塩水溶液を用いての結果と比較して有意差がなかった。また、井上ら¹⁶⁾も、同じ pH 値の LiOH と NaOH によるガラスの侵蝕は同じ程度と報告している。したがって、本実験の場合のように、pH 値がかなり離れている水溶液とガラスとの反応においては、pH 値の影響を考慮するだけで差支えないと考えられる。)

ガス処理では珪酸の除去はなかったとみなされるが、水溶液処理では酸液→中性液→アルカリ液の順に珪酸の溶出量は増加し、溶出珪酸に対する溶出アルカリのモル比 (以下、脱アルカリ率と呼ぶ) は低下した。すなわち、ガス処理では、ガラス表面層中のアルカリ成分だけが選択的に抽出除去され、一方、アルカリ液処理では、表面層全体がほぼ均一に溶解された状態に近いとみなされよう。

3.2 処理試料壺の化学的耐久性

各試料壺から pH 4 の試験溶液中に溶出した成分の測定値と試験溶液の pH 値の変化を表 4 に示す。また、この加熱試験の間における試験溶液中の添加 Mg²⁺ の濃度変化とフレークの発生状況を 図 1 に示す。No. 1~No. 4 の各処理試料壺では、図中に破線で示されているように、いずれも Mg²⁺ 濃度の変化は全くみられなかった。また、図中、フレークの発生量は、多量の場合には

Table 4. Amount and mol ratio of oxide extracted into the 0.0001 N H₂SO₄ solution (pH=4) containing 15 ppm Mg²⁺ by heating at 88°C, for 110 h.

Sample No.	Na ₂ O		CaO		SiO ₂		pH of solution	
	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio	initial	final
1	0.2	0.39	0.1	0.21	0.5	1.00	4.02	4.16
2	3.4	1.94	0.2	0.13	1.7	1.00	4.02	5.78
3	3.6	1.84	0.3	0.17	1.9	1.00	4.02	6.18
4	3.8	1.08	0.4	0.13	3.4	1.00	4.02	6.30
5	18.	0.34	8.4	0.17	52.	1.00	4.02	8.69

Fig. 1. Change of the Mg²⁺ concentration and appearance of the flake-formation in the 0.0001 N H₂SO₄ solution.

Sample:

1: treated by (NH₄)₂SO₄, 2: treated by 0.1 N HCl, 3: treated by pH 7 buffer solution, 4: treated by 0.01 N LiOH, 5: untreated.

Amount of the flake formed:

●: large, ○: small, ○: none.

●, 少量の場合には○, 発生しなかった場合には○でもって Mg²⁺ 濃度をプロットしたが、無処理壺 (No. 5) 以外にフレークの発生はなかった。

試料 No. 1 では、アルカリ成分の溶出が極めて微量であるため、試験溶液の pH 変化はほとんど生じなかった。他の処理試料壺では、アルカリ成分の溶出量に対応して試験溶液の pH 値はそれぞれ高くなったが、しかし、pH 値が 7 を越えたものはなかった。これら処理壺に対して、無処理壺では、試験溶液の pH 値は約 8.7 まで上昇して、試験終了時には多量のフレークが生成していた。また、無処理壺における珪酸の溶出は、試験溶液の pH がアルカリ側に移行してから急速に増大したものであることが、表 4 における pH の変化と図 1 に示した Mg²⁺ の濃度曲線の変化とを対照することによって容易に推察できる¹⁵⁾。

上記の場合と同様に、pH 7.5 の水で試験した結果を表 5 および 図 2 に示す。試験溶液の pH 値が 9.0 付近まで高くなった試料壺 (No. 3~5) では、いずれもフレークが生成した。しかし、脱アルカリ率の高い処理が行われた試料壺 (No. 1 および 2) においては、試験溶液の pH 値は 8.3 より高くならず、フレークの発生も見られなかった。

そこで、各試料壺に最初から pH 値が 9.0 の試験溶

Table 5. Amount and mol ratio of oxide extracted into the water (pH=7.5) containing 15 ppm Mg^{2+} by heating at 88°C, for 110 h.

Sample No.	Na ₂ O		K ₂ O		CaO		SiO ₂		pH of solution	
	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio	initial	final
1	0.4	0.06	0.3	0.02	0.3	0.04	8.6	1.00	7.52	7.98
2	3.4	0.14	0.5	0.01	0.5	0.02	23.	1.00	7.52	8.30
3	5.3	0.13	0.8	0.01	1.4	0.04	41.	1.00	7.52	8.95
4	11.	0.18	1.6	0.02	2.0	0.04	60.	1.00	7.52	9.05
5	20.	0.27	2.2	0.02	2.6	0.04	72.	1.00	7.52	9.12

Fig. 2. Change of the Mg^{2+} concentration and appearance of the flake-formation in the water.

Sample:

1: treated by $(NH_4)_2SO_4$, 2: treated by 0.1N HCl, 3: treated by pH 7 buffer solution, 4: treated by 0.01N LiOH, 5: untreated.

Amount of the flake formed:

●: large, ○: small, ○: none

Table 6. Amount and mol ratio of oxide extracted into the pH 9.0 buffer solution containing 15 ppm Mg^{2+} by heating at 88°C, for 40 h.

Sample No.	K ₂ O		CaO		SiO ₂		pH of solution	
	ppm	ratio	ppm	ratio	ppm	ratio	initial	final
1	1.4	0.05	2.4	0.14	19.	1.00	9.00	9.00
2	1.9	0.04	3.9	0.13	33.	1.00	9.00	8.98
3	1.9	0.04	3.9	0.14	29.	1.00	9.00	8.98
4	2.1	0.05	3.8	0.14	29.	1.00	9.00	9.02
5	1.9	0.06	4.1	0.14	31.	1.00	9.00	8.98

Used buffer solution: $Na_2B_4O_7$ -HCl aqueous solution.

液を満たして加熱した結果を表 6 および 図 3 に示す。表 6 におけるものは 40 時間試験後のものであるが、フレークの発生状況を明らかにするため、図 3 には 50 時間後の結果まで記した。上記試験溶液は pH 緩衝液であるか

Fig. 3. Change of the Mg^{2+} concentration and appearance of the flake-formation in the pH 9.0 buffer solution.

Sample:

1: treated by $(NH_4)_2SO_4$, 2: treated by 0.1N HCl, 3: treated by pH 7 buffer solution, 4: treated by 0.01N LiOH, 5: untreated.

Amount of the flake formed:

●: large, ○: small, ○: none.

ら、試験による pH の変化は、いずれの塩についても生じなかった。試料塩 No. 2~5 についての試験結果はほぼ同じとみなされるが、ガス処理塩 (No. 1) は、弱アルカリ性水溶液に対しても他のものより高い抵抗性を示し、またフレークも発生し難いことが認められた。

3.3 表面層の赤外線反射スペクトル

前記板ガラス試料について測定した赤外線反射スペクトルを図 4 に示す。脱アルカリ処理までの各板ガラス

Fig. 4. Infra-red reflection spectra of the surface layers of sheet glass.

A: untreated.

B: treated by 0.1N HCl solution at 90°C.

C: treated by $(NH_4)_2SO_4$ at 580°C.

片の履歴は同じとみなされるので、以下に記す反射スペクトルの相違は、処理によって生じた板ガラス表面層の相違によるものと思われる。

無処理(原)ガラスで 1060 cm^{-1} においてみられる反射ピークは、ガス処理ガラスでは 1090 cm^{-1} までシフトした。しかし、酸液処理ガラスでは、このような変化はみられなかった。また、中性液処理ガラスの反射スペクトルも無処理ガラスのものと変わらず、これらは原ガラスの KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルの結果と一致した。アルカリ液処理ガラスの表面については、乱反射があり、明瞭な測定結果が得られなかったので、中性液処理ガラスのものと共に、図示は省略した。

4. 考 察

4.1 化学的耐久性と表面状態

表4および表5に示したように、弱酸性または中性の試験溶液に対する処理ガラスの抵抗性は、それぞれの処理による脱アルカリ率(表3)、すなわち、処理ガラスの表面層に残留する SiO_2 の量に対応して増大した。これら処理場のうち、ガス処理場(No. 1)では、脱アルカリ量は多いが、珪酸の除去はほとんどなかったとみなされるから、その脱アルカリ率は非常に高く、上記試験溶液に対する抵抗性の増大は特に顕著であった。また、表6に見られるように、ガス処理場では、弱アルカリ性試験溶液に対しても抵抗性が増大していた。この場合、試験に用いた弱アルカリ性水溶液は pH 9.0 の緩衝溶液で、試験中にガラスから溶出した成分による pH 値の変化はなかったものとみなされる。このような試験溶液に対して、水溶液処理場(No. 2~4)では、脱アルカリ率の高低に関係なく、いずれも抵抗性の増大は認められなかった。以上のように、ガス処理場が水溶液処理場に比べて、特に優れた化学的耐久性を有しているのは、その表面層の状態が水溶液処理場と構造的に相違していることによるのではないと思われる。このことは、図4に示されたガス処理ガラス表面層の赤外線反射スペクトルにおいて、Si-O 伸縮振動に基づくと考えられる 1090 cm^{-1} 付近のピークが無処理ガラスのもの(約 1060 cm^{-1})より高波数側へシフトし、また、酸液および中性液処理ガラスではこのようなピークのシフトがみられなかったことから推察される。すなわち、ガス処理ガラスと水溶液処理ガラスの表面層において、前者の Si-O 結合の強さが、後述するように、後者のものより大きいことを示しているものと考えられる。この場合、測定に用いた板ガラス試料は約 1.9 wt% の MgO を含有するものであるが、その組成は全体的に塩ガラス試料のものに近似しているので、上記板ガラス試料についての実験で得られた結果における傾向は、また、塩ガラス試料についても適用し得るものと思われる。そこで、ガ

ス処理ガラスと水溶液処理ガラスの表面状態について考察する。

転移点以上の高温における SO_2 ガスによるガラスの脱アルカリについて、Williams ら¹⁷⁾は、アルカリイオンそのものでなく、アルカリ酸化物として抽出されるとしており、他方、Douglas ら¹⁸⁾はアルカリイオンと雰囲気中の H イオンとの交換によるものであると報告している。本実験で脱アルカリ剤として用いた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、 490°C ¹⁹⁾の温度では $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ ガスとして、 SO_2 と同じように、ガラス表面層中のアルカリ成分を抽出除去するものと考えられている²⁾。

したがって、転移点以上の温度で、ガラス構造中の修飾成分が抽出されたガス処理ガラスの表面層では、Si-O-Si 網目構造の破壊はなかったと考えられよう。むしろ、Si-O-Si 結合は、アルカリ成分が除去されることで、1) 網目構造中の O イオンに対する陽イオンの静電効果の減少、2) アルカリイオンによる網目構造の押し広げ効果の減少などによって²⁰⁾、Si-O 結合の強さが原ガラスにおける場合よりは増大したのでないかと考えられる^{20), 21)}。この結合の強さの強化に対応して、Si-O 伸縮振動に対応するピークの高波数側へのシフトが生じたものと思われる。

そこで、上記の推定が妥当なものとするれば、 SO_2 処理ガラスの強度が大きいのは、脱アルカリによって生じた表面層が圧縮状態であるからという^{22), 23)}以外に、Si-O 結合の強さの増大も寄与しているのではないかと考えられる。事実、 SO_2 や $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で処理されたガラス場にキズがつき難い(硬度の増加)ことは、多くのガラス製造技術者が認めているところである。

一方、水溶液とガラスとの反応については

で示される脱アルカリと

で表わされる Si-O-Si 網目構造の加水分解とが考えられる。酸性水溶液の場合には、式(2)の反応速度が非常に小さいのでガラスの表面層は水和珪酸の皮膜になっていくが、その厚さの増大とともに式(1)の速度が低下して両式の反応は平衡に達し、水和珪酸層の厚さはほぼ一定の大きさが保たれるようになるであろう²⁴⁾。中性水溶液の場合には式(2)の速度が酸性水溶液の場合より大き

いので、ガラス表面に生成する水和珪酸皮膜の厚さは酸性水溶液の場合より小さいと考えられる。

さらに、アルカリ性水溶液では珪酸の溶解度が大きく、ガラスとの反応は式(2)が優勢となるので、ガラス表面層全体がほぼ均等に溶解する形となり、水和珪酸皮膜の厚さはきわめて小さいものと思われる。そして、酸性や中性の試験溶液に対する水溶液処理ガラスの抵抗性は、表面処理の過程でガラスの表面に生成した上記水和珪酸皮膜の厚さ、すなわち、脱アルカリ率に対応して増大したものと考えられる。

以上、要するに、ガス処理ガラスの表面層は Si-O 結合の強さが増した高珪酸ガラスであり、水溶液処理ガラスの表面は、処理溶液の pH 値によって厚さは異なるが、ポーラスな水和珪酸層と考えて差支えなからう。

4.2 フレーク発生防止に関する効果

各試験場に弱酸性 (pH 4.0) または中性 (pH 7.5) の、 Mg^{2+} を含む試験溶液を入れて加熱した結果、図1および図2に示したように、ガラスからのアルカリ溶出によって内容液の pH 値が 8.5 より高くなった場 (表4, 表5) にはフレークの発生が見られた。しかし、pH 値がそれより高くならなかった場合にはフレークが生成しなかった。また、pH 値が7より高くならなかった場合には、内容液の Mg^{2+} 濃度は変らなかった。以上のことから、場内の水溶液の pH 値が酸性側にあるかぎりには、ガラス表面に生成する水和珪酸と Mg^{2+} との反応は起こらないので、この種のフレーク (珪酸マグネシウム水和物皮膜の剝離片¹³⁾) の発生は生じないと考えてよからう。したがって、ガラス場内の内容液が稀薄な酸性水溶液や pH 値の低い水である場合に、フレークの発生を支配する因子は場からのアルカリ溶出量といえる。このような意味から、上記のような水溶液の貯蔵を目的とするガラス場については、脱アルカリ率の高いガス処理や酸液処理は、フレークの発生防止に関して著しい効果のあることが認められた。

ガラス場内の水溶液が弱アルカリ性の場合には、図3に示したように、フレークの発生が抑制されたのはガス処理場だけであった。酸性ないし中性の水溶液に対して効果の認められた酸液処理場も、他の水溶液処理場 (No. 3, No. 4) と同じように、弱アルカリ性水溶液に対してはフレークの発生を抑制することができなかった。むしろ、図3における Mg^{2+} の濃度曲線をみれば、酸液処理場ではフレークの発生が促進されたと考えられる。この理由については、前記、処理ガラス場の表面状態から、次のように説明できるのではないと思われる。

無処理ガラス場の表面では、弱アルカリ性水溶液によって Si-O-Si 結合が加水分解され、その結果生成した水和珪酸に Mg^{2+} が反応して不溶性の珪酸マグネシウム水和物が生成するという過程が繰り返されながら、ゲル

状皮膜の厚さが増大して剝離に至る¹³⁾とみられる。これに対して酸液処理ガラス場では、前述のように、 Mg^{2+} を含む弱アルカリ性水溶液が充填された時点ですでに、ある大きさの厚さをもった水和珪酸の皮膜が存在しているので、剝離するに必要な厚さの珪酸マグネシウム水和物皮膜の成長に要する時間が短縮されて、フレークの発生が速くなるのであろう。また、ガス処理場の表面層における Si-O 結合は無処理のものより強化されていて、弱アルカリ性水溶液に対する抵抗性が増大しているので、水和珪酸の生成速度が小さく、したがってフレークの発生も抑制されたと考えられる。

製造直後の空場を長期間ストックしておく、湿気によってガラス表面層が風化されるので、このような場を使用するとフレークが発生しやすいと報告⁹⁾されている。

そこで、製造工程で脱アルカリ率の高いガス処理を行っておくと、化学的耐久性が著しく改善 (表2) されて、貯蔵中における風化が起こり難いのでフレークの発生も非常に抑制されるものと期待される。

5. 総 括

580°C で $(NH_4)_2SO_4$ 、90°C で酸性ないしアルカリ性水溶液で処理されたソーダ・石灰・珪酸ガラス場の化学的耐久性を、ガラス表面から抽出除去された成分の定量値とフレーク生成の難易の点から検討して、次の結論を得た。

(1) ガラスの転移点より高い温度において $(NH_4)_2SO_4$ で処理されたガラス場の脱アルカリ率 (抽出 $Na_2O + K_2O$ / 抽出 SiO_2 , モル比) は非常に高く、pH 4~9 の範囲の試験溶液に対して高い抵抗性を示した。

(2) a) 酸性水溶液で処理された場の脱アルカリ率も高く、pH 4~7.5 の試験溶液に対する抵抗性は高かった。b) 中性またはアルカリ性水溶液で処理された場の脱アルカリ率は高くはないが、pH 4~7.5 の試験溶液に対する抵抗性の向上は認められる。

(3) pH 9 の水溶液 (緩衝溶液) に対する処理ガラス場の抵抗性の増大は、 $(NH_4)_2SO_4$ で処理されたもの (ガス処理場) 以外には認められなかった。

(4) 弱酸性水溶液や水を満たしたガラス場におけるフレークの発生は、内容液の pH 上昇、すなわち、ガラス場からのアルカリ溶出量に支配された。したがって、脱アルカリ率の高い処理が行われたガラス場では、弱酸性ないし中性水溶液におけるフレークの発生は抑制された。

(5) Mg^{2+} が溶存する弱アルカリ性水溶液におけるフレークの発生については、a) $(NH_4)_2SO_4$ 処理場では抑制効果が認められたが、b) 酸性の処理液で脱アルカリされた場では、かえって促進された。

(6) $(NH_4)_2SO_4$ で脱アルカリされたガラスにおけ

る化学的耐久性の向上は、表面層の赤外線反射スペクトルの測定結果から、Si-O 結合の強さが増大した高珪酸質ガラス層の生成によるためと思われる。

(7) ガラス壘の製造工程における、SO₂ や (NH₄)₂SO₄ による脱アルカリ処理は、フレーク発生防止の立場からも極めて有効な手段であると考えられる。

謝 辞 本報告を行うに当たり、種々御教示を頂いた大阪市立工業研究所研究主幹 清水一宏博士、赤外線スペクトルの測定に協力して頂いた(株)島津製作所分析センター、ガラス壘を御提供くださったユニオン硝子工業(株)の御厚意に対し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば、土橋正二 “ガラスの表面化学” 南江堂 (1959) p. 82-139.
- 2) H.R. Persson, *Glass Technol.*, **3**, 17-35 (1962).
- 3) U.S. PHARMACOPEIA, XVIII, 923-25.
- 4) 日本薬局方改正, 厚生省告示第 44 号 (1976).
- 5) F.R. Bacon, F.C. Raggon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 199-205 (1959).
- 6) 田村嘉行 “ガラス工学ハンドブック” 朝倉書店, (1963) p. 895.
- 7) P.B. Adams, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 250-54 (1973).
- 8) T.B. Койеткова, Е.А. Ланцна, *Стекло N Керамика* [3] 30-32 (1972).
- 9) F.R. Bacon, O.G. Burch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 147-51 (1940).
- 10) 赤木三郎, 窯協, **84**, 245-51 (1976).
- 11) P. Dremond, *Glass Ind.*, **29**, 624-28 (1948).
- 12) 田村嘉行, 窯協, **65**, C 127-31 (1957).
- 13) 田村嘉行, 大工試報告, [299] p. 57 (1953).
- 14) A. Peter 「Schott Forschungsberichte」 [1971-72] p. 275-87.
- 15) 赤木三郎, 窯協, **84**, 55-62 (1976).
- 16) 井上雅善, 土橋正二, 窯協, **75**, 264-70 (1967).
- 17) H.S. Williams, W.A. Weyl, *Glass Ind.*, **26** 275-92 (1945).
- 18) R.W. Douglas, J.O. Isard, *J. Soc. Glass Technol.*, **33**, 289-335 (1949).
- 19) 日本化学会 “化学便覧・基礎編” 丸善 (1975) p. 129, 131.
- 20) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 窯協, **79**, 1-8 (1971).
- 21) 高嶋廣夫, 加藤悦三, 斎藤肇, 窯協, **79**, 39-42 (1971).
- 22) 土橋正二, “ガラスの表面化学” 南江堂 (1959) p. 29.
- 23) J.E. Bow, W.S. Turner, *J. Soc. Glass Technol.*, **22**, 357 (1938).
- 24) C.R. Das, *Glass Ind.*, **50**, 422-27 (1969).

論文・Paper

2000°C までの電子顕微鏡用高温載物台と その CaO-SiO₂ 系固相反応への応用

高 木 茂 栄・木 村 力*

(東京大学 工学部 工業化学科)
*(株)日立製作所 那珂工場)

高温における固相同志の反応のキャラクター推移を明確に記載することにより固相反応の機構を明らかにする目的で、超高電圧電子顕微鏡に組込める高温炉の試作をもくろみ、この応用のもとで CaO-SiO₂ 系高温固相反応を in situ に観測、記録することにより今まで報告された例のない新しい知見が得られた。

高温炉はタンタル線をヒーターとした二条巻きとし、絶縁ならびに接ぎ目は BN で、反射板にモリブデン薄板を用いた傍熱方式で常用 2000°C に耐え、超高電圧電子顕微鏡に組込んだ状態では観測倍率 10000 倍で室温から 1500°C までの繰返し昇温実験の結果、像の移動は 1 μm 以内、ゆらぎは皆無であった。

CaO-SiO₂ 系の固相反応で得られた知見は 1300°C 近傍までは緩慢に、1500°C に至ると急激に CaO 側から SiO₂ 側に侵蝕が進む。とくに in situ 観測で明らかにされた興味ある事実は物質移動に先駆現象が先行することであって、先駆層の成長と反応生成相の成層とが互に induction period を伴いながら pinching game を繰返して進行することである。これは固相反応機構を説明する上に極めて重要な知見となった。

(10/13/1976 受付)