- 6) R.W. Johnson and A.H. Daane, *J. Phys. Chem.*, **65**, 909 (1961).
- 7) B.J. Curtis, *Carbon*, **4**, 483 (1966).
- 8) J.A. Turnbull, M.S. Stagg and W.T. Eeles, *Carbon*, **3**, 387 (1966).
- 9) W.V. Kotlensky, *Carbon*, **5**, 409 (1967).
- 10) C.E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 142 (1967).
- 11) H.N. Murty, D.L. Biederman and E.A. Heintz, *Fuel*, **56**, 305 (1977).
- 12) A. Ōya, R. Yamashita and S. Ōtani, *Fuel*, **58**, 495 (1975).

論文・Paper

Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ ガラスの耐アルカリ性

鷹 木 洋・小久保 正・田 代 仁

(京都大学 化学研究所)

(0~30)Na₂O・(0~33)BaO・(8~23)Al₂O₃・(43~62)TiO₂(mol%) の組成の融液を板状ガラスに成形後粉碎し、得られたガラス粉末 (297~500 μmφ) 2 g を 95°C の 2 N NaOH 水溶液 100 ml に浸漬したところ、ガラスの重量減少率は、TiO₂ 及び BaO 含有量が増加するにつれて低下し、Na₂O を特に多量に含む場合を除いて G 20 ガラス (1 Li₂O・11 Na₂O・1 Al₂O₃・71 SiO₂・16 ZrO₂, wt%) のそれよりはるかに低かった。上記組成の TiO₂ の一部を ZrO₂ で置換すると、更に重量減少率が低下し、またその融液から繊維状ガラスを得ることができた。しかし、得られた繊維 (60~270 μmφ×5 mm) 5 本を 200 ml の上記液に浸漬した後の直径減少量は G 20 ガラスのそれより大きかった。

以上の結果より、この系のガラスは水溶液の体積 V に対するガラスの表面積 A の割合 A/V がある程度大きい時には侵食されにくい、 A/V が小さい時には侵食されやすいと考えられた。この系のガラスが A/V の大きい時に侵食されにくいのは、TiO₂ のアルカリ性水溶液中での溶解度が極めて低く、また Ba²⁺ イオンがガラス表面の TiO₂ に吸着しやすいためであると考えられた。

この系のガラス繊維を 95°C のポルトランドセメント浸出液 (NaOH 0.88 g, KOH 3.45 g 及び Ca(OH)₂ 0.48 g/l) に浸漬した場合は、192 時間後も直径減少が認められなかった。

(1980 年 10 月 23 日受付)

Alkaline Durability of Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ Glasses

Hiroshi TAKAGI, Tadashi KOKUBO and Megumi TASHIRO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
(Gokasho, Uji-shi 611)

Melts of the compositions in the Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ system and those modified by the addition of some other oxides were formed into plates (1~3 mm thick) and fibers (60~300 μmφ) by pressing between two steel plates and by drawing up with a tip of Pt rod, respectively. The compositions from which clear glass plates were obtained are shown in Fig. 2 and Table 1. Clear glass fibers were obtained only from the compositions containing ZrO₂ (Table 1).

2 g of grains (297~500 μmφ) converted from the plate glasses was immersed in a 100 ml of 2 N NaOH aqueous solution at 95°C for 18 h. The weight loss due to corrosion decreased with increasing TiO₂ and BaO contents of the glasses (Fig. 3) and also by the partial substitution of the ZrO₂ for the TiO₂ (Table 1). The weight loss of A-10 Zr glass (10Na₂O・20 BaO・20 Al₂O₃・40 TiO₂・10 ZrO₂, mol%) developed was 1/40 of that of G 20 glass (1 Li₂O・11 Na₂O・1 Al₂O₃・71 SiO₂・16 ZrO₂, wt%). The diameter reduction of fibers of A-10 Zr glass,

however, was 5 times of that of G 20 glass, when 5 pieces of them ($60\sim 270\ \mu\text{m}\phi\times 5\text{mm}$) were immersed in a 200 ml of 2N NaOH aqueous solution at 95°C for 18 h (Fig. 4). The diameter reduction of A-10 Zr glass fibers were suppressed effectively by the addition of a small amount of A-10 Zr glass grains or powdered chemicals of $\text{TiO}_2\cdot 1.5\ \text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to the solution (Table 3).

These results indicate that the alkaline durability of A-10 Zr glass is strongly affected by TiO_2 and BaO dissolved into the solution from the glass even when their amounts in the solution are extremely small: When the ratio of the glass surface area to the solution volume is high as in the case of the grain test, the amounts of TiO_2 and BaO dissolved from the glass into the solution will soon exceed certain limits of allowance, respectively, resulting in suppression of the corrosion of the glass. When this ratio is low as in the case of the fiber test, the amounts of these constituents will not reach the above limits until the end of the test. The strong effects of TiO_2 and BaO in suppressing the corrosion were ascribed to the low solubility of TiO_2 in the NaOH aqueous solution (Fig. 6) and high adsorption capacity of Ba^{2+} ions on the TiO_2 present at the glass surface.

No appreciable reduction in diameter was found with A-10 Zr and G 20 glass fibers after immersed in a Portland cement aqueous phase solution at 95°C for 192 h.

[Received October 23, 1980]

Key-words: $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ glass, Titanate glass, Aluminate glass, Fiber glass, Alkali-resistant glass, Alkaline durability, Chemical corrosion

1. 緒 言

ポルトランドセメント補強用のガラス繊維は、耐アルカリ性に優れていることが要求される¹⁾。耐アルカリ性に優れたガラスとしては、これまでに ZrO_2 含有ケイ酸ナトリウムガラスなど²⁾ が知られているが、これらのガラスも、長時間アルカリ性水溶液に浸漬されると次第に侵食され、その機械的強度が低下する³⁾。その原因は、主にこれらのガラスが SiO_2 を主成分とし、その SiO_2 が H_2SiO_3 , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} などとしてアルカリ性水溶液中に溶解しやすい⁴⁾ ためと考えられる。これに対し、 TiO_2 は後述するように、その水和物の生成自由エネルギーなどから、アルカリ性水溶液中に溶解しにくいと推定されるので、この成分を主成分とするガラスは優れた耐アルカリ性を示すのではないかと考えられる。

SiO_2 を含まず TiO_2 を主成分とするガラスで、普通のるつぼ溶融法で得られるものとしては、これまでに $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系⁵⁾, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系⁶⁾ 及び $(1\text{Na}_2\text{O}+1\text{BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系⁷⁾ のガラスが知られている。そこで本研究では、これらの系を含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の種々の組成及びこの系の組成に種々の成分を添加した組成のガラスについて、その耐アルカリ性を調べることにした。以下にその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

まず、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の種々の組成及びこの系の組成の一部を他の成分で置換したり、あるいはこの系の組成に他の成分を添加した組成の融液のガラス形成能を調べ、その結果得られたガラスについて耐アルカリ性を調べることにした。

試料の組成としては、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の $(0\sim 30)\text{Na}_2\text{O}\cdot(0\sim 33)\text{BaO}\cdot(8\sim 25)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(42\sim 62)\text{TiO}_2$ (mol%) 組成, $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{BaO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 50\text{TiO}_2$ (mol%) 組成 (A と呼ぶ。以下同様) の TiO_2 の $5\sim 12\text{mol}\%$ を ZrO_2 で置換した組成、その中の一つの $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 20\text{BaO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 40\text{TiO}_2\cdot 10\text{ZrO}_2$ (mol%) 組成 (A-10 Zr) の Na_2O の $2.5\text{mol}\%$ を Li_2O 又は K_2O で、BaO の $5\text{mol}\%$ を CaO 又は SrO で、 Al_2O_3 の $5\text{mol}\%$ を Fe_2O_3 で置換した組成、及び A-10 Zr 組成 100 mol に対し 5 mol の ZnO , CdO , SnO , PbO , MnO , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TeO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 あるいは MoO_3 を添加した組成を選んだ。

これらの組成の融液のガラス形成能は次のようにして調べた。上記の組成のバッチ $30\sim 60\text{g}$ を化学薬品の酸化物、炭酸塩又は水酸化物を用いて調製し、容積 50 ml の Pt 10% Rh るつぼに入れ、Pt のふたをし、SiC 発熱体電気炉中で 1500°C で 1 時間溶融した。その後るつぼを炉外に取り出し、自然に冷却し、その途中で融液を直径 1.5 mm の Pt 棒の先につけて引き上げ、繊維状に成形できるものについては、それを直径 $60\sim 300\ \mu\text{m}$ の繊維に成形した。その後るつぼを再び上記電気炉中に入れ、 1500°C で 1 時間保持した後、融液をステンレス板上に流し出し、別のステンレス板で押さえ、厚さ $1\sim 3\text{mm}$ の板に成形した。これらの方法により得られた繊維状及び板状ガラスについて以下の実験を行った。

比較のため、先に Majumder ら⁸⁾ が耐アルカリ性に優れたガラスとして報告した ZrO_2 含有ケイ酸ナトリウムガラス G 20 ($1\text{Li}_2\text{O}\cdot 11\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 71\text{SiO}_2\cdot 16\text{ZrO}_2$, wt%) も同様の方法で調製した。

2.2 耐アルカリ性の測定

2.2.1 粉末法

先の実験で得られた板状ガラスの一部を WC 製のミキサーミル (Spex Industries, Inc. No. 8000) により粉砕し、ステンレス製のふるいを通して $-32+48$ メッシュ ($297\sim 500\ \mu\text{m}$) の粒度の粉末を採取した。これを 2 N NaOH 水溶液 (25°C における pH 14.3) 100 ml とともにポリプロピレン製の三角フラスコ (容量 250 ml) に入れ、シリコンゴム製の栓をして、 95°C の油槽中に置き、毎分 120 ストローク (ストローク長 30 mm) の速度で 18 時間振とうした。この後、フラスコ内の固形物を平均孔径 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ のテフロン製濾紙を用いて濾別し、蒸留水、0.1 N HCl 水溶液及びエチルアルコールで洗浄した後、 125°C で約 15 時間乾燥し、その固形物をひょう量して NaOH 処理によるガラス粉末の重量減少率を求めた。この実験を一つの組成のガラスについて試料をかえて 3~5 回行い、それらの重量減少率の平均値をその組成のガラスの耐アルカリ性を示す一つの指標とした。

比較のため、一部のガラスについては、ガラス粉末の量を $0.5\sim 2\ \text{g}$ の範囲で変化させ、また NaOH 水溶液の量を $100\sim 1800\ \text{ml}$ の範囲で変化させることにより、水溶液の体積 V に対するガラス重量 W の割合 W/V を $1/50\sim 1/3600\ (\text{g/ml})$ の範囲で変化させて同様の実験を行った。ただし、水溶液の量が $1800\ \text{ml}$ の場合だけは、これだけの量の水溶液を 1 度に三角フラスコに入れ

ることができないので、200 ml の水溶液を 2 時間ごとに 9 回入れ替えて実験を行った。

2.2.2 繊維法

先の実験で得られた直径 $60\sim 270\ \mu\text{m}$ の繊維状ガラスから長さ約 15 mm の試料を切り取り、直径のそろったもの 5 本ずつを図 1(A) に示すように電熱コテによりポリプロピレン製の枠 ($20\times 15\ \text{mm}$, 厚さ 1 mm) に溶着し、それらの直径を光学顕微鏡下で $\pm 1\ \mu\text{m}$ の精度で測定した。これらのガラス繊維を蒸留水及びエチルアルコールで洗浄し、自然乾燥した後、図 1(A) に示すようにポリプロピレン製の枠に Pt 線の重りをつけ、2 N NaOH 水溶液 200 ml とともにポリプロピレン製の三角フラスコ (容量 250 ml) に入れ、シリコンゴム製の栓をし、粉末法の場合と同様に 95°C の油槽中で 18 時間振とうした。この場合に粉末法の場合に 100 ml であった水溶液の量を 200 ml にしたのは、ポリプロピレン製の枠を完全に水溶液中に浸すためである。上記の浸漬後、ガラス繊維を枠につけたまま三角フラスコから取り出し、蒸留水、0.1 N HCl 水溶液及びエチルアルコールで洗浄し、自然乾燥した後再びそれらの直径を光学顕微鏡下で測定し、その NaOH 処理による減少量を求めた。ただし、ガラス繊維の表面に内部と屈折率の異なる薄層が観察される場合には、それをピンセットでかき落してからその直径を測定した。5 本のガラス繊維について求めた直径減少量の平均値を、その組成のガラスの耐アルカリ性を示す別の一つの指標とした。

比較のため、上記の 2 N NaOH 水溶液の代わりにポルトランドセメントから浸出する成分を含む水溶液 (液 11 当り NaOH 0.88 g, KOH 3.45 g 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.48 g を含み、 25°C における pH 12.9, Majumder ら¹⁾ による。以後ポルトランドセメントしん出液と記す) を用い、侵食時間を 18 時間から 192 時間に変えて上記と同様の実験を行った。また、直径 $250\sim 300\ \mu\text{m}$ の比較的大い繊維状ガラス 5 本を図 1(B) に示すように、1 本ずつポリプロピレンの薄片に溶着し、2.2.1 項に記したのと同様の方法により調製した同じ組成のガラス粉末 2 g とともに、100 ml の 2 N NaOH 水溶液中に浸漬し、上記と同様に 18 時間処理してそれらの繊維の直径減少量を調べることも行った。この時、繊維状ガラスを 1 本ずつばらばらにしたのは、これらがガラス粉末とよくまざるようにするためであり、比較的大い繊維状ガラスを用いたのは、これらがガラス粉末に触れた時に折れないようにするためである。また、繊維状ガラスの 1 本ずつにポリプロピレンの薄片を溶着したのは、これを繊維の直径を測定する位置を定める基準点とするためである。一方、酸化物に換算して 2 mg に相当する量の NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{TiO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{ZrO}_2\cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ の粉末 (粒径 $74\ \mu\text{m}$ 以下) をあらかじめ単独

Fig. 1. Procedure for alkaline treatment of glass fibers, (A) $60\sim 270\ \mu\text{m}$ and (B) $250\sim 300\ \mu\text{m}$ in diameter; (a) Silicone rubber stopper, (b) Polypropylene flask, (c) Aqueous solution used for leaching glasses, (d) Polypropylene frame, (e) Pt ring, (f) Oil bath kept at 95°C , (g₍₁₎) glass fiber $60\sim 270\ \mu\text{m}$ in diameter, (g₍₂₎) glass fiber $250\sim 300\ \mu\text{m}$ in diameter, (h) Polypropylene fragment and (i) Glass grains $297\sim 500\ \mu\text{m}$ in diameter.

又は組み合わせて添加しておいた 100 ml の 2 N NaOH 水溶液中に、上記と同じ太い繊維状ガラス 5 本を浸漬し、同様に 18 時間処理してそれらの繊維の直径減少量を調べることも行った。

3. 結 果

3.1 融液のガラス化傾向

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の融液を厚さ 0.5~2 mm の板状に成形した場合の融液のガラス化傾向に関しては、先に小久保ら⁴⁾が $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系及び $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系について、また Bayer ら⁵⁾が $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 1 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系について報告している。(1 $\text{Na}_2\text{O} + 2 \text{ BaO}$)- $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の融液のガラス化傾向について本研究で得られた結果を図 2 に示す。図 2 には参考のため、先に報告された $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系及び $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 1 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の融液のガラス化傾向も示してある。図 2 の実線又は点線で囲まれた組成域内においては、いずれの系においても肉眼でほとんど又は全く失透生成物の認められない板状ガラスが得られる。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の融液を 2.1 節の方法により繊維状に成形した場合には、上記の $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 1 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 及び $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 2 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ のいずれの系においてもガラスはほとんど得られなかった。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の 10 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ BaO} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ TiO}_2$ (mol%) 組成 (A) の TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換すると、表 1 に示すように、板状ガラスだけでなく繊維状のガラスも得られるようになった。更に、10 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ BaO} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 40 \text{ TiO}_2 \cdot 10 \text{ ZrO}_2$ (mol%) 組成 (A-10 Zr) の一部を他の成分で置換するか、若しくはこれに他の成分を添加すると、表 1 に示すように、 BaO の一部を SrO で置換した場合、及び PbO 、 CdO 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 あるいは GeO_2 を添加した場合に特に繊維状ガラスが得られやすくなった。2.1 節の方法により、繊維状ガラスにすることのできたこれら融液は、いずれも通常の短繊維製造法の一つである、蒸気吹き付け法⁶⁾によっても容易に繊維状ガラスにすることができた。しかしこれらは、その融液を白金ノズルから連続的に引き出す通常の長繊維製造法では、繊維状ガラスにすることが容易でな

Fig. 2. Glass-forming tendency of melts in the $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 2 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system, when they are formed into a plate 1~3 mm thick; (O) clear glass, (●) almost clear glass, (○) partially devitrified glass and (x) fully devitrified glass or imperfect melt. The region enclosed by solid line is glass-forming region in the (a) $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 2 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system, and the regions enclosed by dashed lines are those in the (b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ⁴⁾, (c) $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ⁴⁾ and (d) $(1 \text{ Na}_2\text{O} + 1 \text{ BaO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ⁵⁾ systems.

Table 1. Glass-forming tendency of 10 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ BaO} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ TiO}_2$ melts modified with some components and weight loss of their glass grains after immersed in 2 N NaOH aqueous solution at 95°C for 18 h.

Sample	Composition (mole ratio)										Glass-forming tendency		Weight loss (%)
	Na_2O	R_2O	BaO	$\text{R}'\text{O}$	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	ZrO_2	MnO		Plate*	Fiber†	
A	10.0		20.0		20.0		50.0				AA	C	0.21
A-5Zr	10.0		20.0		20.0		45.0	5.0			AA	B	0.16
A-7Zr	10.0		20.0		20.0		43.0	7.0			AA	B	0.16
A-10Zr	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0			AA	A	0.05
A-12Zr	10.0		20.0		20.0		38.0	12.0			C	A	-----
A-10ZrLi	7.5	$\text{Li}_2\text{O} 2.5$	20.0		20.0		40.0	10.0			A	A	0.13
A-10ZrK	7.5	$\text{K}_2\text{O} 2.5$	20.0		20.0		40.0	10.0			A	C	0.23
A-10ZrMg	10.0		15.0	$\text{MgO} 5.0$	20.0		40.0	10.0			C	C	-----
A-10ZrCa	10.0		15.0	$\text{CaO} 5.0$	20.0		40.0	10.0			A	B	0.08
A-10ZrSr	10.0		15.0	$\text{SrO} 5.0$	20.0		40.0	10.0			AA	AA	0.12
A-10ZrFe	10.0		20.0		15.0	5.0	40.0	10.0			AA	B	0.14
A-10Zr+Zn	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{ZnO} 5.0$		A	C	0.24
A-10Zr+Cd	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{CdO} 5.0$		AA	AA	0.11
A-10Zr+Sb	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{Sb}_2\text{O}_3 5.0$		AA	C	0.17
A-10Zr+Pb	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{PbO} 5.0$		AA	AA	0.26
A-10Zr+Mn	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{MnO} 5.0$		A	A	0.12
A-10Zr+B	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{B}_2\text{O}_3 5.0$		AA	AA	0.35
A-10Zr+Bi	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{Bi}_2\text{O}_3 5.0$		A	A	0.10
A-10Zr+Si	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{SiO}_2 5.0$		B	B	-----
A-10Zr+Ge	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{GeO}_2 5.0$		AA	A	0.14
A-10Zr+Te	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{TeO}_2 5.0$		A	B	0.22
A-10Zr+P	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{P}_2\text{O}_5 5.0$		A	C	0.25
A-10Zr+V	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{V}_2\text{O}_5 5.0$		C	C	-----
A-10Zr+Nb	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{Nb}_2\text{O}_5 5.0$		AA	B	0.14
A-10Zr+Ta	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{Ta}_2\text{O}_5 5.0$		AA	AA	0.13
A-10Zr+Mo	10.0		20.0		20.0		40.0	10.0	$\text{MoO}_3 5.0$		††	C	-----

* AA: Clear glass, A: Almost clear glass, B: Partially devitrified glass, C: Fully devitrified glass or imperfect melt.

† AA: Clear and long glass fibers can be drawn, A: Clear glass fibers can be drawn, B: Partially devitrified glass fibers can be drawn, C: Glass fibers can not be drawn.

** Not examined because the clear glasses could not be obtained.

†† Two-liquid separation.

かった。

3.2 ガラスの耐アルカリ性

3.2.1 粉末法

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系で $\text{BaO}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び TiO_2/BaO のモル比を系統的に変化させた組成のガラスについて、 NaOH 処理による粉末の重量減少率を調べた結果を図 3(A)~(D) に示す。図中の○印は、5回の測定の平均値である。図 3(A) には比較のため、同様に調べた G20 ガラスについての測定結果も示してある。図 3 より、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系のガラス粉末の NaOH 処理による重量減少率は、ガラス中の TiO_2/BaO のモル比によっては余り変化しないが、 $\text{BaO}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が増大するにつれ、すなわちガラス中の TiO_2 及び BaO 含有量が大きくなるにつれ著しく低下すること、及びそれらの重量減少率は Na_2O 含有量の特に多い場合を除き、G20 ガラスのそれより著しく低いことが分る。本研究で得られた $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系のガラス中で TiO_2 及び BaO 含有量の最大のものは、30 BaO ・

8 Al_2O_3 ・62 TiO_2 (mol%) 組成のガラスであり、その粉末の重量減少率は 0.04% で、G20 ガラスのその約 1/50 であった。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系の A 組成の TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換した組成のガラス粉末についての、 NaOH 処理による重量減少率の測定結果を表 1 右欄に記す。これらの値は、3回測定値を平均したものである。表 1 から、A 組成の TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換すると重量減少率が低下することが分る。その結果、A-10 Zr 組成のガラスは BaO 及び TiO_2 を特に多量に含むものでないにもかかわらず、その重量減少率は 0.05% で G20 ガラスのその約 1/40 であった。この A-10 Zr 組成の一部を他の成分で置換し、またこれに他の成分を添加しても、そのガラス粉末の重量減少率はこれ以上に減少しなかった。

A-10 Zr ガラスについて、 NaOH 水溶液の体積 V に対するガラス粉末の重量 W の割合 W/V を 1/50~1/3600 (g/ml) の範囲で変化させて、 NaOH 処理による粉末の重量減少率を測定した結果を表 2 に示す。表 2 には比較のため、同様に測定した G20 ガラスについての結果も示した。表 2 から、A-10 Zr ガラスの重量減少率は、 W/V が減少するにつれてかなり増加することが分る。同様の傾向は、G20 ガラスの場合にも認められるが、その増加の割合は A-10 Zr ガラスの場合より小さい。そのために W/V が 1/3600 (g/ml) の場合には、A-10 Zr ガラスの重量減少率は G20 ガラスのそれにかかなり近づくが、それでもなお後者の約 1/4 であった。

3.2.2 繊維法

2.1 節の方法で繊維状に成形でき、しかも粉末法で比較的低い重量減少率を示した A-10 Zr ガラスについて、その繊維の NaOH 処理による直径減少量を調べた結果を図 4 に示す。測定は 60~270 μm の種々の直径の繊維について行った。図 4 には比較のため、同様に調べた G20 ガラスの測定結果も示す。A-10 Zr ガラスの場合には、図 5(A) に示すように、 NaOH 処理後にその表面に内部と屈折率の異なり、一部は、はく離の始まった薄層が認められたので、この薄層をできるだけかき落

Fig. 3. Weight loss of $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ glass grains (2 g) after immersed in 2N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h; (—) measured value and (○) mean value. (A) $w \text{ Na}_2\text{O} \cdot (30-w) \text{ BaO} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ TiO}_2$, (B) $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ BaO} \cdot (42.5-x) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 47.5 \text{ TiO}_2$, (C) $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ BaO} \cdot y \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (70-y) \text{ TiO}_2$ and (D) $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot z \text{ BaO} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (75-z) \text{ TiO}_2$ glasses. G20 is the glass of composition 1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 71 \text{ SiO}_2 \cdot 16 \text{ ZrO}_2$ (wt%).

Table 2. Weight loss of A-10 Zr and G20 glass grains after immersed in 2N NaOH aqueous solution at 95°C for 18 h in various glass weight/solution volume (W/V) ratio.

Sample	Weight loss (%)					
	Glass weight, W (g)	2	1	1	0.5	0.5
	Solution volume, V (ml)	100	100	200	200	200×9
	W/V (g/ml)	1/50	1/100	1/200	1/400	1/3600
A-10Zr		0.05	0.30	0.38	0.42	0.73
G20		1.93	2.10	2.54	2.29	3.06

としてから直径を測定した。一方 G20 ガラスの場合は、図 5(B) に示すように、そのような薄層が認められなかったの、そのまま直径を測定した。図 4 より、A-10 Zr ガラスの繊維はいずれの直径の場合にも、NaOH 処理により G20 ガラスの繊維の約 5 倍の直径減少量を示し、後者よりかなり侵食されやすいことが分る。この結果は粉末法の場合と逆である。

同じ A-10 Zr ガラスの直径 250~300 μm の繊維を、それと同組成のガラス粉末 2 g とともに 100 ml の 2 N NaOH 水溶液中に浸漬し、直径減少量を測定した結

Fig. 4. Diameter reduction of A-10 Zr glass fibers (15 mm in length, 5 pieces) with various diameter after immersed in 2 N NaOH aqueous solutions (200 ml) at 95°C for 18 h; (○) mean value and (I) 95% confidence limits.

Before immersed

After immersed

(A)

Before immersed

After immersed

(B)

Fig. 5. Optical micrographs of (A) A-10 Zr and (B) G20 glass fibers (60~80 $\mu\text{m}\phi \times 15$ mm, 5 pieces) before and after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (200 ml) at 95°C for 18 h.

果を表 3 に示す。表 3 には比較のため、同様に求めて G20 ガラスの繊維についての測定結果も示す。また表 3 には、参考のため NaOH 処理後のガラス繊維の表面状態も示す。表 3 より明らかなように、ガラス粉末を共存させた場合には、A-10 Zr ガラスの繊維の NaOH 処理による直径減少量はほとんど 0 μm で、同じ条件の

Table 3. Diameter reduction of fiber of A-10 Zr and G20 glasses (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5$ mm, 5 pieces), and their appearance of surface after immersed in 2 N NaOH aqueous solutions (100 ml) at 95°C for 18 h together with some additives.

Sample	Additive material	Diameter reduction (μm)	Appearance of fiber surface
A-10Zr	None	18	cloudy
	A-10Zr glass grains* 2g	0	clear
	NaOH 2.6mg	17	cloudy
	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O 4.1mg	6	almost clear
	Al(OH) ₃ 3.1mg	16	cloudy
	TiO ₂ ·1.5H ₂ O 2.7mg	3	cloudy
	ZrO ₂ ·2.7H ₂ O 2.8mg	13	cloudy
G20	Mixture of above hydrates	3	almost clear
	None	4	clear
	G20 glass grains* 2g	4	clear

* 297-500 μm in diameter.

下で処理した G 20 ガラスの繊維の直径減少量 $4\ \mu\text{m}$ より小さかった。この場合には、A-10 Zr ガラスの繊維の表面にも、G 20 ガラスの繊維の表面と同様に薄層が認められなかった。

あらかじめ A-10 Zr ガラスの種々の構成酸化物 2 mg を、水酸化物若しくは水和物の形で単独又は組み合わせて添加しておいた 100 ml の 2 N NaOH 水溶液中に、同ガラスの繊維を浸漬した場合の直径減少量も表 3 に示す。表 3 から、A-10 Zr ガラスの繊維の NaOH 処理による直径減少量は、水溶液中に $\text{TiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉末が添加されていると著しく減少することが分る。

A-10 Zr ガラス及び G 20 ガラスの直径 $60 \sim 80\ \mu\text{m}$ の繊維を、2.2.2 項に記した方法によりポルトランドセメント浸出液に浸漬した場合には、192 時間浸漬後にもいずれのガラスについてもほとんど直径減少が認められなかった。

4. 考 察

先の実験より、A-10 Zr ガラスはガラス粉末 2 g を 100 ml の NaOH 水溶液に浸漬する粉末法においては、G 20 ガラスより侵食されにくいのに、ガラス繊維 5 本だけを 200 ml の NaOH 水溶液に浸漬する繊維法では、G 20 ガラスよりかえって侵食されやすいことが明らかになった。このように試験法によって異なった結果の得られた原因は、G 20 ガラスの侵食速度は、水溶液の体積 V に対するガラスの表面積 A の割合 A/V によってほとんど変化しないのに対し、A-10 Zr ガラスのそれは、その割合によって大きく変化するためであると考えられる。ガラスの侵食速度と A/V の間にこのような関係が存在することは、表 3 の実験結果より明らかである。すなわち、同実験において、ガラス繊維とともにガラス粉末 2 g を NaOH 水溶液に浸漬した場合、G 20 ガラスの侵食量は、ガラス粉末を添加しない場合とほとんど変わらなかったのに対し、A-10 Zr ガラスのそれは、ガラス粉末を添加しない場合より著しく低下した。

このように、G 20 ガラスの侵食速度は、 A/V によってほとんど変化しないのに、A-10 Zr ガラスのそれは、 A/V によって大きく変化し、 A/V が小さい場合には侵食速度が大きく、 A/V がある値を越えると侵食速度が著しく低下する理由は、G 20 ガラスについてはガラスから水溶液中に溶出した成分がそれ以後のガラスの侵食を抑制する効果をほとんど示さないのに対し、A-10 Zr ガラスについてはその効果が顕著であるためと考えられる。

表 3 によれば、A-10 Zr ガラスの繊維の侵食量は、NaOH 水溶液にあらかじめ $\text{TiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉末を添加しておいた場合に著しく低

下する。このことは、A-10 Zr ガラスから溶出した成分の中で、それ以後の同ガラスの侵食を抑制するのに顕著な効果をもつ成分は、 TiO_2 及び BaO であることを示していると考えられる。表 2 によれば、A-10 Zr ガラス粉末は、NaOH 水溶液の体積 V に対するガラス重量 W の割合 W/V が $1/3600\ (\text{g/ml})$ と小さい場合でも G 20 ガラスより侵食されにくい。この場合の同ガラスの 18 時間浸漬後の重量減少率は 0.73% であり、これは 3.65 mg の重量減少に相当する。この全量がすべて TiO_2 あるいは BaO の形でガラスから NaOH 水溶液へ溶出したとしても、それらの濃度は $0.002\ \text{mg/ml}$ にすぎない。表 2 の結果は、この程度に低濃度の TiO_2 や BaO でも A-10 Zr ガラスの侵食を抑制するのに有効であることを示している。このようにガラスから溶出した微量の TiO_2 又は BaO がガラスの侵食を著しく抑制する原因は次のように考えられる。

Auger²⁷⁾ によれば、10 wt% (約 2.5 N) NaOH 水溶液中における TiO_2 の溶解度は $0.02 \sim 0.025\ \text{g/l}$ ($0.02 \sim 0.025\ \text{mg/ml}$) である。この溶解度の測定温度は報告されていないので不明であるが、仮に室温での値であるとする、Spraner ら²⁸⁾ により測定された 25°C の 8.68 wt% Na_2O (約 3.7 N NaOH) 水溶液中における SiO_2 の溶解度 2.97 wt% (約 33.6 mg/ml) に比べ極めて低い。一方、Pourbaix²⁹⁾ の著書によれば、 TiO_2 (ルチル) (cryst.), $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (cryst.), HTiO_3^- (aq.), TiO^{3+} (aq.), H_2O 及び OH^- (aq.) の標準生成自由エネルギーはそれぞれ -212.330 , -252.990 , -228.460 , -138.000 ,

Fig. 6. Stability of (A) TiO_2 (rutile), calculated by the authors and (B) SiO_2 (vitreous), after Paul³⁰⁾, in aqueous solutions at different pH at 25°C .

-56.690 及び -37.595 (kcal/mol) であり、これらの値を用い Paul⁹⁾ の方法によって 25°C の種々の pH の水溶液中における TiO_2 の水和物及びその解離イオンの活動度を求めると、図 6(A) の結果が得られる。図 6(B) は、Paul⁹⁾ が報告した 25°C の種々の pH の水溶液中における SiO_2 の水和物及びその解離イオンの活動度である。図 6 から、 TiO_2 のアルカリ性水溶液中における溶解度は、 SiO_2 のそれに比べ極めて小さいことが分る。 TiO_2 の溶解度がこのように小さいと、ガラスの侵食の初期段階でごく少量の TiO_2 が溶出しただけで、水溶液中の TiO_2 濃度はその飽和濃度に近づくと考えられる。ガラス表面付近においては、特にその傾向が大きいためであろう。したがって、A-10 Zr ガラスから溶出した微量の TiO_2 がそれ以後のガラスの侵食を抑制するのは、その微量の TiO_2 だけでガラス表面付近の TiO_2 濃度が飽和濃度に近づき、それ以後の TiO_2 の溶出が著しく抑制されるためと考えられる。

一方、Scholder ら¹⁰⁾ によれば、20°C の 1.8 N NaOH 水溶液中における BaO の溶解度は 0.549 g/100 cc sat. soln. (5.49 mg/ml) であり、 TiO_2 の溶解度ほど小さくない。したがって、水溶液中に溶出した微量の BaO がそれ以後のガラスの侵食を抑制する原因は、 TiO_2 の場合のように溶解度だけでは説明できない。それにもかかわらず、先にも記したように、ごく少量の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ をあらかじめ NaOH 水溶液に添加 (BaO 0.02 mg/ml に相当) しておくと、A-10 Zr ガラスの繊維の侵食量は低下する。この原因は、水溶液中の BaO の平均濃度がその飽和濃度よりかなり低い場合でも、ガラス表面付近の BaO 濃度は吸着により飽和濃度に近づき、その結果ガラスからの BaO の溶出が抑制されるためであると考えられる。上記のように、ガラスの侵食の初期段階で TiO_2 の溶出が抑制されると、結果としてガラスの表面付近に相対的に TiO_2 に富む層が形成される。 TiO_2 は一般にアルカリ性水溶液中で種々の陽イオンを吸着しやすい¹¹⁾ ので、ガラス表面の TiO_2 も Ba^{2+} イオンを特に強く吸着し、ガラス表面付近の BaO 濃度を高めるものと考えられる。したがって、A-10 Zr ガラスから溶出した微量の BaO も同様の機構によってそれ以後の BaO の溶出を抑制するであろうと考えられる。

このように、ガラスの主成分である TiO_2 と BaO の溶出が上記のような機構で抑制されると、結果としてガラス表面付近に相対的に TiO_2 と BaO に富む層が形成され、その層厚が次第に大きくなるであろう。その層厚が大きくなると、その層により Na_2O や Al_2O_3 のガラス内部から表面への拡散が阻害され、これらの成分の溶出も抑制されることになると考えられる。

ガラスの侵食が以上のような機構により抑制されるとすると、 Na_2O -BaO- Al_2O_3 - TiO_2 系のガラス粉末の侵食

が、ガラス中の TiO_2 及び BaO 含有量が大きくなるにつれ進みにくくなった実験結果 (図 3) もよく理解できる。

表 1 の実験結果によれば、ガラス粉末の侵食は Na_2O -BaO- Al_2O_3 - TiO_2 系組成の TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換すると更に進みにくくなる。これは、 ZrO_2 のアルカリ水溶液中における溶解度⁹⁾ が、 TiO_2 のそれより更に低いためであると考えられる。すなわち、 TiO_2 の一部がより溶解度の低い ZrO_2 で置換されていると、アルカリ侵食のより早い段階でガラス表面に難溶性の BaO, TiO_2 及び ZrO_2 に富む層が形成され、それによりそれ以後のガラスの侵食が抑制されると考えられる。

ZrO_2 が Na_2O -BaO- Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 系ガラスの侵食を抑制する効果は、NaOH 水溶液中に $\text{ZrO}_2 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ の粉末を少量添加しておいた場合にもわずかながら認められる (表 3)。その抑制機構は TiO_2 のそれと同様であろうと推定される。それにもかかわらず、その抑制効果が TiO_2 のそれほど大きくないのは、ガラス中の ZrO_2 含有量が TiO_2 含有量よりかなり低いためであると考えられる。

ガラス中の ZrO_2 がガラスの侵食を抑制する効果は、G 20 ガラスのような Na_2O - SiO_2 - ZrO_2 系ガラスの場合にも認められる¹²⁾。それにもかかわらず、 Na_2O -BaO- Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2 系のガラス粉末が、G 20 ガラス粉末より NaOH 水溶液にはるかに侵食されにくい結果を示したのは、主に前者のガラスがアルカリ水溶液中でガラスの侵食を抑制する BaO 及び TiO_2 を多量に含むためであると考えられる。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (昭和 53 年度一般研究 (B) 347061) の援助を受けて行った。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A.J. Majumder and J.E. Ryder, *Glass Technol.*, **9**, 78-84 (1968).
- 2) 久米 真, セラミックス, **14**, 227-30 (1979).
- 3) A. Paul, *J. Mater. Science*, **12**, 2246-68 (1977).
- 4) T. Kokubo and M. Tashiro, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **52**, 633-40 (1974).
- 5) G. Bayer, O.W. Flörke and G. Tümkler, *Glastechn. Ber.*, **50**, 137-43 (1977).
- 6) 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明編 “ガラスハンドブック” 朝倉書店 (1975) p. 226.
- 7) V. Auger, *Compt. Rend.*, **177**, 1320 (1923); W.F. Linke, “Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds”, Vol. 2, 4th ed., Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1965) p. 1554.
- 8) J.W. Spraner and D.W. Pearce, *J. Phys. Chem.*, **44**, 909 (1940). 上記 “Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds”, Vol. 2, p. 1165 所載.
- 9) M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press, London (1966)

- p. 214.
- 10) R. Scholder and R. Pättsch, *Z. Anorg. Chem.*, **222**, 135-44 (1935). 上記 "Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds", Vol. 1, p. 378-79 所載.
- 11) C. Heitner-Wirguin and A. Albu-Yaron, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2379-84 (1966).
- 12) 鷹木 洋, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **89**, 243-51 (1981).

論文・Paper

熱分解炭素粉末の電気抵抗の温度及びふん囲気依存性

加藤悦朗・村瀬嘉夫*・立松康政

(名古屋工業大学 無機材料工学科)
(* 名古屋工業技術試験所)

炭素セラミック系複合抵抗体の温度及びふん囲気安定性の基礎研究として、熱分解炭素を用い、炭素層平面に垂直及び平行方向の接触抵抗をそれぞれ反映するようにセットされた薄片積層 [F] 及び自由堆積状態粉末 [P] の、室温～300°C でのふん囲気変化による抵抗変化を測定した。

抵抗の対数と絶対温度の逆数の関係は [P] では湾曲するが [F] では傾斜小のほぼ直線である。[P]、[F] とともに導電の見掛けの活性化エネルギーは炭素の熱処理温度 (HTT) が高いほど小さくなり、2500°C 程度以上の HTT で熱分解黒鉛の体積抵抗のそれにおおよそ等しくなる。

[P] の抵抗に対する 200°～300°C での空气中酸素の効果は炭素の HTT によって異なり、面間隔が乱層構造のそれに等しくなる温度より HTT が低いか高いかによって抵抗を増大又は減少させる。[F] の抵抗は酸素によって HTT に関係なくすべて減少する。炭酸ガス、水蒸気、ベンゼン蒸気、プロパン、都市ガス等は [P] と [F] に対しそれぞれ特徴ある抵抗変化挙動を示す。これらの変化は酸素の場合と異なり、炭素の HTT には関係がなく、いずれも [P] か [F] かで異なる。

200°～300°C での抵抗に及ぼす空气中酸素の特異な効果は、層平面末端炭素やそれらを接合する末組織炭素に対しては障壁を高め正孔の移動度を低下させ、層構造炭素に対しては吸着酸素への電子の移行によって正孔濃度を増大させるとして説明することができる。

(1980 年 10 月 29 日受付)

Temperature- and Atmosphere-dependence of Electric Resistance of Pyrolytic Carbon Powders

Etsuro KATO, Yoshio MURASE* and Yasumasa TATEMATSU

(Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology)
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466
* Government Industrial Research Institute, Nagoya

Effects of atmosphere on the electric resistances of the flakes and powders of pyrolytic carbon at temperatures up to 300°C were studied to obtain basic informations on the stability of carbon ceramic composite resistors. The changes in the resistances were measured for the flakes in piled state [F] or the freely heaped powders [P], which were set to represent mainly contact resistance respectively perpendicular or parallel to the basal plane of carbon structure.

The relations between logarithmic resistance and reciprocal absolute temperature were significantly curved in [P] and nearly straight with lower slope in [F]. The apparent activation energies of electric conduction for both [P] and [F] were lowered with raising the previous heat-treatment temperature (HTT), and approximated to those in bulk of pyrolytic graphite blocks at HTT s above about 2500°C.

The electric resistance of [P] was increased or decreased with air at 200°～300°C according