TiO₂ を多量に含む BaO-SiO₂-TiO₂ 系 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)

標題の系の融液は Na₂O-BaO-Al₂O₃-TiO₂ 系の融液に比べて繊維状ガラスに成形しやすく, BaO の一部を Na₂O, CaO 及び SrO で, TiO₂ の一部を ZrO₂ で置換した組成の融液は, これを白金ノズルから連続的に引き出す方法によっても繊維状ガラスに成形することができた。

標題の系のガラス粉末 2 g を 2 N NaOH 水溶液 100 ml に浸漬した時の重量減少率は, ガラス中の TiO₂/SiO₂ モル比が増大するにつれ低下し, TiO₂/SiO₂ > 0.75 以上の組成のガラスの重量減少率は Na₂O-SiO₂-ZrO₂ 系の G 20 ガラスのそれよりはるかに小さかった。しかし, その繊維 5 本を同じ液に浸漬した時の直径減少量は G 20 ガラスのそれよりかなり大きかった。BaO の一部を CaO または SrO で置換すると直径減少量が減少し, G 20 ガラスのそれより低いガラスも得られた。BaO-SrO-SiO₂-TiO₂ 系のガラスの侵食速度は浸漬時間が長くなるにつれ低下した。また侵食速度は, NaOH 水溶液にあらかじめ少量の同組成のガラス粉末, あるいは SrO, BaO または TiO₂ の水和物を添加しておくことで著しく低下した。NaOH 処理後の同ガラスの表面には TiO₂ に富んだ層が認められた。これらの結果に基づき, この系のガラスのアルカリ侵食機構を推察した。

(1981 年 8 月 28 日受付)

Alkaline Durability of TiO₂-rich BaO-SiO₂-TiO₂ Glasses

Hiroshi TAKAGI, Tadashi KOKUBO and Megumi TASHIRO

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

(1) TiO₂-rich melts in the BaO-SiO₂-TiO₂ system were formed into plates (1~3 mm thick) and fibers (60~300 μmφ) by pressing between two steel plates and by drawing up with the tip of a Pt rod, respectively. The compositional region from which clear glass plates and fibers were obtained are shown in Fig. 2. Automatic drawing of fibers through a Pt orifice was difficult for the above compositions, but became feasible by substituting Na₂O, CaO and SrO for BaO and ZrO₂ for TiO₂, partially (Fig. 1).

(2) 2 g of grains (297~500 μmφ) converted from the plate glasses of the BaO-SiO₂-TiO₂ system was immersed in a 100 ml of 2 N NaOH aqueous solution at 95°C for 18 h. The weight losses due to corrosion of the glasses having TiO₂/SiO₂ mole ratio higher than 0.75 were less than that of G 20 glass (1 Li₂O·11 Na₂O·1 Al₂O₃·71 SiO₂·16 ZrO₂, wt%). On the contrary, however, diameter reduction of the fibers of the same compositions, were much larger than that of G 20 glass, when 5 pieces of them (250~300 μmφ×5 mm) were immersed in the same solution (Fig. 3).

(3) The diameter reduction of the fibers of the BaO-SiO₂-TiO₂ system was decreased by partial substitutions of CaO or SrO for BaO (Figs. 4 and 5). The diameter reduction of fibers of S 4-15 Sr glass (15 SrO·15 BaO·30 SiO₂·40 TiO₂, mol%) could be further suppressed by addition of a small amount of S 4-15 Sr glass grains or powdered chemicals of Sr(OH)₂·8H₂O, Ba(OH)₂·8H₂O and/or TiO₂·1.5H₂O to the solution (Fig. 6, Table 3). Presence of a TiO₂-rich thin layer on the surface of S 4-15 Sr glass fibers was confirmed by electron probe microanalysis after the fibers were immersed in the NaOH solution (Table 4).

(4) On the basis of the above results, alkali corrosion process of the TiO₂-rich BaO-SiO₂-TiO₂ glasses was suggested as follows: The NaOH solution near the surface of the glasses

would firstly be saturated with TiO_2 dissolved from the glasses because of its extremely low solubility, leading to formation of a thin TiO_2 -rich layer on the glass surface. Ba^{2+} ions dissolved from the glasses would be adsorbed by the TiO_2 -rich layer because of their high affinity to TiO_2 . The TiO_2 -rich layer thus formed would suppress further dissolution of BaO and SiO_2 from the interior of the glasses.

[Received August 28, 1981]

Key-words : $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass, Titanate 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。この種の繊維には、従来 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系のガラスが用いられているが、このガラスも長時間アルカリ性水溶液にさらされると次第に侵食され、その機械的強度が低下することが報告されている¹⁾。著者ら²⁾は先に、 $\text{Na}_2\text{O-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系ガラスの中に優れた耐アルカリ性を示すものがあることを見いだしたが、それらのガラスは、浸漬するアルカリ性水溶液の体積に対するガラス表面積の割合が著しく小さい場合には低い耐アルカリ性を示した。またこれらのガラスの融液は、実験室で融液をるつぼ中から手引きで上方に引き出す方法では長繊維に成形することは可能でも、従来の工業的なガラス繊維製造方法、すなわちガラス融液を白金ノズルの先から機械的に連続的に下方に引き出す方法によっては長繊維に成形することは困難であった。

本研究では、アルカリ性水溶液の体積に対するガラスの表面積の割合が著しく小さい場合にも優れた耐アルカリ性を示し、更に長繊維を機械的に連続して引くことのできるガラスを得ることを目的として、 $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系及びこの系に種々の酸化物を添加した組成のガラスについて、その耐アルカリ性と長繊維への成形性を調べた。

2. 実験方法

2.1 ガラスの調製

ガラス試料としては、 $(20\sim35)\text{BaO}\cdot(10\sim50)\text{SiO}_2\cdot(20\sim60)\text{TiO}_2(\text{mol}\%)$ の組成、その中の $30\text{BaO}\cdot30\text{SiO}_2\cdot40\text{TiO}_2(\text{mol}\%)$ 組成 (S4) を基礎組成としてその BaO の $5\sim20\text{mol}\%$ を Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO 及び SrO で、また TiO_2 の $5\sim10\text{mol}\%$ を ZrO_2 で置換した組成、及び S4 組成 100 mol に対し 5 mol の種々の酸化物を添加した組成のものを選んだ。

これらの組成の融液約 60 g が得られるように、光学ガラス製造用ケイ石粉及び特級または 1 級試薬の酸化物、炭酸塩または水酸化物を用いてバッチを調製し、容量 50 ml の Pt 10% Rh るつぼに入れ、白金のふたをし、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て放冷し、その途中融液

を直径 1.5 mm の白金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これを直径 $60\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 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、残りの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 $1\sim3\text{ mm}$ の板状に成形した。

上記の手引きによる方法で容易に繊維状ガラスに成形できた融液については、これを次のような方法で連続的に長繊維に成形することを試みた。まず約 30 g のガラス塊 (直径 $5\sim20\text{ mm}$) を、図 1 に示す電気炉の上段の Pt 10% Rh るつぼ (c)、(容量 50 ml) 中で 1400°C で 1 時間溶融し、その後白金線 (a) を引くことによりるつぼ (c) を傾け、融液を白金板 (g) 上に流した。この白金板上で融液は冷却されながら下段の Pt るつぼ (h)、(容量 30 ml) に流れ込む。るつぼ (h) にたまった融液を、底部のノズル (孔径 1.5 mm) を通じ、炉の下に設置したドラム (m) で $250\sim900\text{ m/s}$ の速度で繊維状に引き延ばし、ドラムの周囲に巻き取った。この際下段のるつぼ (h) は 1000°C に、ノズル出口は 930°C に保った。融液をるつぼ (c) からるつぼ (h) に移す操作を加えたの

Fig. 1. Apparatus for fiber drawing; (a) Pt wire, (b) Thermocouple, (c) Pt-10Rh crucible, (d) Pt heating element, (e) Transparent glass-ceramic window, (f) SiC heating element, (g) Pt plate, (h) Pt crucible with nozzle, (i) Glass melt, (j) Refractory, (k) Motor, (l) Glass fiber and (m) Winding drum.

は、融液を繊維状に成形できる粘度になるまで急速に冷却し、融液から結晶が析出（失透）するのを防ぐことを目的としたためである。

2.2 耐アルカリ性の測定

2.1 節の実験で得られたガラスの耐アルカリ性を、先の $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系のガラスの場合²⁾と同様に次の二つの方法で調べた。

2.2.1 粉末法

板状ガラスの一部を WC 製のミキサーミル (Spex Industries, Inc. No. 8000) で粉砕し、ステンレス製のふるいを通して $-32 \sim +48$ メッシュ ($297 \sim 500 \mu\text{m}$) の粒度の粉末を採取した。これをエチルアルコールで洗浄した後 125°C で約 30 分間乾燥し、その 2 g をはかり取り、それを 2 N NaOH 水溶液 100 ml とともにポリプロピレン製の三角フラスコに入れ、そのフラスコを 95°C の油そう中に置き、毎分 120 ストローク (ストローク幅 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テフロン製濾紙 (平均目開き $2 \sim 5 \mu\text{m}$) 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、 125°C で約 15 時間乾燥した。この乾燥試料をひょう量し、NaOH 処理によるガラス粉末の重量減少率を求めた。一つの組成のガラスについてこの実験を 3 回行い、その平均値をそのガラスの耐アルカリ性を示す一つの尺度とした。

2.2.2 繊維法

手引き法で成形した直径 $250 \sim 300 \mu\text{m}$ 、長さ約 5 mm のガラス繊維を 5 本取り、それぞれの一端に、直径を測定するための基準点としてポリプロピレンの薄片を電熱コテにより溶着した。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乾燥した後、それらの直径を光学顕微鏡下で測定した。この後それらを 2 N NaOH 水溶液 100 ml とともにポリプロピレン製の三角フラスコに入れ、そのフラスコを 95°C の油そう中に置き、粉末法の場合と同様に毎分 120 ストロークの速度で 18 時間振とうした。その後ガラス繊維を蒸留水及びエチルアルコールで洗浄した後乾燥し、再びそれらの直径を光学顕微鏡下で測定し、NaOH 処理による直径減少量を求めた。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できるだけかき落してからその直径を測定した。5 本の繊維の直径減少量の平均値をそのガラスの耐アルカリ性を示す別の一つの尺度とした。なお、一部の組成のガラスについては、処理時間を 9~108 時間の範囲で種々変化した。

また、一部の組成のガラスについては、2 N NaOH 水溶液 100 ml にあらかじめガラス繊維と同じ組成のガラス粉末 2 g (粒径 $297 \sim 500 \mu\text{m}$) を添加し、 95°C で 1 時間振とうしておき、その中に上記ガラス繊維 5 本を浸漬

し、同様に 18~108 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。この際用いたガラス粉末は、2.2.1 項に記したのと同様の方法で調製した。更に酸化物に換算して 3 mg の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (粒径 $74 \mu\text{m}$ 以下) の各々、及びこれら水和物の混合物 (酸化物換算総量 12 mg) をあらかじめ 2 N NaOH 水溶液 100 ml に添加し、 95°C で 1 時間振とうしておき、それぞれの液の中に上記のガラス繊維 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。

2.3 X線マイクロアナリシス

2.2.2 項に記した方法により NaOH 水溶液に浸漬したガラス繊維及び浸漬前のガラス繊維を蒸留水及びエチルアルコールで洗浄し乾燥した後、その表面に導電膜として炭素薄膜を蒸着した。これらを X 線マイクロアナライザー (島津製作所製、ARL EMX-SM 型) の試料室に入れ、電子ビームを試料上の二、三の点に照射し、そこから放射されるガラス構成成分の特性 X 線の強度を 10 秒間計数した。電子加速電圧は 15 KV、試料電流は $0.01 \mu\text{A}$ 、電子ビームの直径は約 $5 \mu\text{m}$ とした。10 秒間の計数を同一箇所について 5 回行い、その平均値をその箇所の X 線強度とした。これらの X 線強度より NaOH 処理によるガラス表面組成の変化を推定した。

3. 結 果

3.1 融液のガラス化傾向

$\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系の融液を 2.1 節前半に記した方法により板状及び繊維状に成形したときの、融液のガラス化傾向とガラスの得られた組成域を図 2 に示す。この系のガラス化組成域は、先に今岡ら³⁾によっても報告されているので、その結果も参考のため図 2 に示した。今岡らのガラス化組成域は、約 1 g の融液を Pt 20% Rh のつぼに入れたまま、炉外で自然に冷却する方法により求められたものである。図 2 から明らかなように、本研究で求めたガラス化組成域は、今岡らのものとはかなり異なっているが、それは主にガラスの調製条件 (溶解量及び溶解温度) が異なるためであると考えられる。図 2 から分るように、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系においては、これら 3 成分以外の成分を含まなくても、 TiO_2 及び BaO を比較的多量に含む組成の融液も繊維状ガラスに成形することができた。これは先に報告²⁾した $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系において、 Na_2O 及び ZrO_2 を含まない場合には繊維状ガラスを得ることができなかったのと対照的である。

$\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系の S4 組成の BaO の 10 mol% を Na_2O で、10~15 mol% を CaO あるいは SrO で、 TiO_2 の 5~10 mol% を ZrO_2 で置換すると、いずれの場合

Fig. 2. Glass-forming tendency of melts in the BaO-SiO₂-TiO₂ system; (○) both clear plate and fiber glasses are obtained, (⊙) only clear plate glass is obtained and (●) neither clear plate nor fiber glass is obtained. The region enclosed by solid line is the one where fiber glass is obtained, the region enclosed by dashed line is the one where plate glass is obtained and the region enclosed by dotted line is the glass-forming region determined by Imaoka et al.³⁾

も融液を繊維状ガラスに成形することが更に容易になった。しかし、S4 組成の BaO の 10 mol% を Li₂O, K₂O あるいは MgO で置換するとそれが困難になった。S4 組成 100 mol に対し種々の酸化物 5 mol を添加した場合には、表 1 に示すように、多くの場合 S4 組成の場合と同様手引きにより比較的容易に繊維状ガラスを得ることができた。

ただし、これらの組成の融液もなお図 1 の装置では連続的な長繊維に成形することが困難であった。そこで S4 組成の BaO と TiO₂ の両者を種々の成分で置換した組成の融液について図 1 の装置を使用する方法を適用した結果、連続的な長繊維に成形することが可能である組成の一つとして、7 Na₂O·5.75 CaO·5.75 SrO·11.5 BaO·30 SiO₂·33 TiO₂·7 ZrO₂ (mol%) 組成 (S4-M) を見いだした。

3.2 ガラスの耐アルカリ性

3.2.1 BaO-SiO₂-TiO₂ 系ガラスの耐アルカリ性

BaO-SiO₂-TiO₂ 系の TiO₂/SiO₂ 及び BaO/(SiO₂ + TiO₂) のモル比を系統的に変化させた組成のガラスについて、それらの粉末及び繊維の NaOH 処理による重量減少率及び直径減少量を調べた結果を図 3 (A) 及び (B) に示す。図 3 (B) において、BaO 35 mol% の組成のガラス繊維の測定点が欠けているのは、繊維状ガラスが得られなかつ

たためである。図 3 には比較のため、同様に処理した G20 ガラスの粉末の重量減少率及び繊維の直径減少量も示してある。図 3 より、この系のガラス粉末の NaOH 処理による重量減少率は、ガラス中の TiO₂/SiO₂ モル

Fig. 3. Weight loss of glass grains (297~500 $\mu\text{m}\phi$, 2 g) and diameter reduction of glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5 \text{ mm}$, 5 pieces) after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h. (A) 30 BaO·(70-x)SiO₂·xTiO₂ (mol%) glasses and (B) yBaO·(100-y)(0.43 SiO₂+0.57 TiO₂) glasses; the composition of G20 glass is 1 Li₂O·11 Na₂O·1 Al₂O₃·71 SiO₂·16 ZrO₂ (wt%)¹⁾; (● or ○) mean value and (I) maximum and minimum of measured values.

Table 1. Glass-forming tendency of 30 BaO·30 SiO₂·40 TiO₂·5 M_mO_n melts and diameter reduction of their glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5 \text{ mm}$, 5 pieces) after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h.

Sample	Composition (mole ratio)				Glass-forming tendency*		Diameter reduction [†] of glass fiber (μm)
	BaO	SiO ₂	TiO ₂	MnO _n	Plate	Fiber	
S4	30.0	30.0	40.0		A	A	8
S4-SMn	30.0	30.0	40.0	MnO 5.0	B	A	7
S4-SZn	30.0	30.0	40.0	ZnO 5.0	B	A	12
S4-SCd	30.0	30.0	40.0	CdO 5.0	B	A	9
S4-SSn	30.0	30.0	40.0	SnO 5.0	A	B	15
S4-SPb	30.0	30.0	40.0	PbO 5.0	B	B	9
S4-SB	30.0	30.0	40.0	B ₂ O ₃ 5.0	A	A	12
S4-SAl	30.0	30.0	40.0	Al ₂ O ₃ 5.0	A	A	20
S4-SFe	30.0	30.0	40.0	Fe ₂ O ₃ 5.0	A	B	6
S4-SBi	30.0	30.0	40.0	Bi ₂ O ₃ 5.0	B	B	7
S4-SGe	30.0	30.0	40.0	GeO ₂ 5.0	B	A	6
S4-STE	30.0	30.0	40.0	TeO ₂ 5.0	A	B	5
S4-SP	30.0	30.0	40.0	P ₂ O ₅ 5.0	A	A	21
S4-SV	30.0	30.0	40.0	V ₂ O ₅ 5.0	A	A	22
S4-SNb	30.0	30.0	40.0	Nb ₂ O ₅ 5.0	A	A	10
S4-STa	30.0	30.0	40.0	Ta ₂ O ₅ 5.0	A	A	4

* A; Clear glass, B; Partially devitrified glass.

† Average for 5 pieces.

比が増加するにつれて著しく低下することが分る。この傾向は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系のガラス粉末の NaOH 処理による重量減少率がガラス中の $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が増加するにつれて低下した²⁾のと類似している。また図3より、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のガラス粉末の重量減少率は、 TiO_2 含有量が 20 mol% と特に低い場合を除き、G 20 ガラスのそれより小さく、30 $\text{BaO} \cdot 20 \text{SiO}_2 \cdot 50 \text{TiO}_2$ (mol%) 組成のガラス粉末の重量減少率は G 20 ガラスのその約 1/30 であることが分る。

図3から明らかなように、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラス繊維の NaOH 処理による直径減少量も、ガラス中の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ モル比が増加するにつれ低下した。しかしその直径減少量は、いずれの組成の場合にも G 20 ガラスのそれより大きかった。このように、ガラスが NaOH 処理の際粉末状であれば G 20 ガラスより小さい重量減少率を示すのに、繊維状であれば G 20 ガラスより大きい直径減少量を示すことは、先に報告した $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系ガラスの場合にも同様に認められた²⁾。

3.2.2 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系ガラスの耐アルカリ性及びほす他成分の置換及び添加の影響

S4 組成の BaO の一部を Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO あるいは SrO で置換した組成、及び TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換した組成の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 (A)~(C) に示す。図4 (B) において、 MgO の 15 mol% 以上の組成のガラスの測定点が欠けているのは、繊維状ガラスが得られなかったためである。図4から明らかなように、S4 組成の BaO の一部を Na_2O や K_2O で置換し、また TiO_2 の一部を ZrO_2 で置換すると直径減少量が増加したが、 BaO の一部を CaO または SrO で置換すると直径減少量が減少し、10 $\text{BaO} \cdot 20 \text{SrO} \cdot 30 \text{SiO}_2 \cdot 40 \text{TiO}_2$ (mol%) 組成のガラス繊維の直径減少量は、G 20 ガラスのその約 1/4 までになった。なお、これ以上 SrO 置換量を増すと、ガラスが失透した。

S4 組成に種々の酸化物を添加した組成のガラス繊維を同様に NaOH 処理した時の直径減少量を表1に示す。表1から、S4 組成に MnO , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 または Ta_2O_5 を添加すると、直径減少量がいくらか減少することが分る。

図1の装置を使用する方法で長繊維に成形した S4-M ガラスを、同様に NaOH 処理した時の直径減少量は $19 \mu\text{m}$ で、S4 組成のガラス (減少量 $8 \mu\text{m}$) や G 20 ガラス (減少量 $4 \mu\text{m}$) のそれらより大きかった。ただし、このガラスの粉末を 2.2.1 項に記した方法により NaOH 処理した時の重量減少率の値は 0.16 wt% で、S4 組成のガラスのそれにほぼ等しく、G 20 ガラスのそれよりはるかに小さかつ

Fig. 4. Diameter reduction of glass fibers ($250 \sim 300 \mu\text{m} \phi \times 5 \text{ mm}$, 5 pieces) after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h. (A) $p\text{R}_2\text{O} \cdot (30-p)\text{BaO} \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 40\text{TiO}_2$ (mol%) glasses, (B) $q\text{R}'\text{O} \cdot (30-q)\text{BaO} \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 40\text{TiO}_2$ glasses and (C) $30\text{BaO} \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot (40-r)\text{TiO}_2 \cdot r\text{ZrO}_2$ glasses.

た。

3.2.3 $(\text{BaO} + \text{R}_m\text{O}_n) - \text{SiO}_2 - (\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ ガラスと $(\text{BaO} + \text{R}_m\text{O}_n) - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ ガラスの耐アルカリ性の比較

8.16 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.08 \text{SrO} \cdot 12.25 \text{BaO} \cdot 36.73 \text{SiO}_2 \cdot 38.78 \text{TiO}_2$ (mol%) 組成、この組成の TiO_2 の 6.12 mol% を ZrO_2 で置換した組成及びこれら二者の SiO_2 のすべてを $\text{AlO}_{1.5}$ で置換した組成の4種類の組成のガラスについて、その繊維の NaOH 処理による直径減少量を調べた結果を表2に示す。表2から、 SiO_2 を含む系のガラス繊維の直径減少量は、 ZrO_2 を含まない場合には Al_2O_3 を含む系のガラスのそれとほぼ同程度であるが、 ZrO_2

Table 2. Diameter reduction of $(\text{BaO} + \text{R}_m\text{O}_n) - (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ or } \text{SiO}_2) - (\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ glass fibers ($250 \sim 300 \mu\text{m} \phi \times 5 \text{ mm}$, 5 pieces) after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h.

Sample	Composition (mol%)						Diameter reduction of glass fiber (μm)
	BaO	RmOn	$\text{AlO}_{1.5}$	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	
S5-10Na5Sr	12.25	$\text{Na}_2\text{O} 8.16 \text{ SrO} 4.08$		36.73	38.78		11
S5-10Na5Sr7.5Zr	12.25	$\text{Na}_2\text{O} 8.16 \text{ SrO} 4.08$		36.73	32.66	6.12	15
A5-10Na5Sr	12.25	$\text{Na}_2\text{O} 8.16 \text{ SrO} 4.08$	36.73		38.78		14
A5-10Na5Sr7.5Zr	12.25	$\text{Na}_2\text{O} 8.16 \text{ SrO} 4.08$	36.73		32.66	6.12	25

Fig. 5. Effect of immersion time in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C on diameter reduction of S4-15Sr and G20 glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5$ mm, 5 pieces).

を含む場合には Al_2O_3 を含む系のそれよりかなり小さいことが分る。

3.2.4 (BaO+SrO)- SiO_2 - TiO_2 ガラスの侵食速度

S4 組成の BaO の 15 mol% を SrO で置換した 15 SrO·15 BaO·30 SiO_2 ·40 TiO_2 (mol%) 組成 (S4-15Sr) のガラスについて、その繊維を NaOH 水溶液に 18~108 時間の種々の時間浸漬し、その直径減少量を調べた結果を図 5 に示す。図 5 から、S4-15Sr 組成のガラス繊維の侵食速度は浸漬時間 36 時間までは G20 ガラスのそれとほぼ同程度であるが、浸漬時間がそれ以上になると G20 ガラスのそれよりかなり小さくなることが分る。

3.2.5 (BaO+SrO)- SiO_2 - TiO_2 ガラスの侵食速度に及ぼす水溶液への添加物の影響

S4-15Sr 組成のガラス繊維を、あらかじめ同組成のガラス粉末 2 g を添加しておいた NaOH 水溶液に 18~108 時間浸漬し、その直径減少量を調べた結果を図 6 に示す。図 6 には同様に処理した G20 ガラスの繊維についての結果も示してある。図 5 及び図 6 から、これらのガラス繊維の侵食速度はともにガラス粉末の添加により低下するが、特に S4-15Sr 組成のガラスの場合にその低下が著しいことが分る。

S4-15Sr 組成の構成成分の水和物を添加しておいた NaOH 水溶液に S4-15Sr 組成のガラス繊維を 18 時間

Fig. 6. Effect of immersion time in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C on diameter reduction of S4-15Sr and G20 glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5$ mm, 5 pieces) in the case when glass grains (297~500 $\mu\text{m}\phi$, 2 g) of the same compositions as those of the fiber specimens were immersed in the NaOH aqueous solution together with the fiber specimens.

Table 3. Diameter reduction of S4-15Sr glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5$ mm, 5 pieces) after immersed in 2 N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 18 h together with some additives.

Additive materials		Diameter reduction of glass fiber (μm)
None		4
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30.9mg	0
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	24.6mg	0
$\text{SiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$	14.4mg	13
$\text{TiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	16.2mg	2
Mixture of above hydrates	86.1mg	0

浸漬し、その直径減少量を調べた結果を表 3 に示す。表 3 より、同ガラス繊維の侵食速度は、 $\text{SiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ の添加により増加するが、 $\text{TiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ またはこれら 4 種類の水和物の混合物の添加により著しく低下することが分る。

3.3 NaOH 水溶液処理によるガラス表面の組成変化

NaOH 水溶液に 72 時間浸漬した後の S4-15Sr 組成のガラス繊維の表面の 2 次電子像を図 7 (A) に示す。図 7 (B) は同ガラス繊維の断面の模式図である。図 7 の b 及び a の部分、すなわち NaOH 処理により形成された薄層の表面及びそれがはげ落ちた部分について Ti K α 線の強度に対する Sr L α 、Ba L α 及び Si K α 線の強度の比を求めた結果を表 4 に示す。表 4 には比較のため、

Fig. 7. (A) Secondary electron micrograph of surface of S4-15Sr glass fiber after immersed in 2 N NaOH aqueous solution at 95°C for 72 h and (B) its schematic cross section; (a) and (b) denote its measured spots.

Table 4. Intensity ratios of $\text{SrLa}/\text{TiK}_\alpha$, $\text{BaLa}/\text{TiK}_\alpha$ or $\text{SiK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$ obtained by EPMA for S4-15Sr glass fibers (250~300 $\mu\text{m}\phi \times 5\text{mm}$, 5 pieces) before and after immersed in 2N NaOH aqueous solution (100 ml) at 95°C for 72 h.

	Intensity ratio		
	$\text{SrLa}/\text{TiK}_\alpha$	$\text{BaLa}/\text{TiK}_\alpha$	$\text{SiK}_\alpha/\text{TiK}_\alpha$
Before immersed	0.37	0.15	0.81
After immersed (a)*	0.21	0.07	0.52
(b)*	0.08	0.04	0.08

* Intensity ratios at (a) and (b) points in Fig. 7.

NaOH 処理前の同ガラス繊維表面についての測定結果も示してある。表4から、S4-15Sr組成のガラスの表面組成は、NaOH 処理により SrO, BaO 及び SiO_2 に乏しく、 TiO_2 に著しく富んだ組成に変化することが分る。

4. 考 察

上記の実験結果は、S4-15Sr 組成のガラス繊維が NaOH 水溶液により侵食される速度は、浸漬時間 36 時間までは G20 ガラス繊維のそれと同程度であるが、浸漬時間がそれ以上の場合には G20 ガラス繊維のそれよりかなり低くなること(図5)、及び NaOH 水溶液にあらかじめ同組成のガラス粉末(図6)か、もしくは SrO, BaO あるいは TiO_2 の水和物が少量添加されている場合(表3)には、浸漬時間が 36 時間以下の場合でも G20 ガラス繊維のそれよりはるかに低くなることを示している。これらの結果及び同ガラス繊維表面の NaOH 処理前後の X線マイクロアナリシスの結果(表4)より、このガラスのアルカリ侵食機構は次のように考えられる。

このガラスを NaOH 水溶液に浸漬すると、まずガラスから SrO, BaO, SiO_2 及び TiO_2 が、 $\text{SiO}_2 \gg \text{SrO} \approx \text{BaO} \gg \text{TiO}_2$ の順に大きい速度で溶出することが表4の X線マイクロアナリシスの結果より推察される。これらの溶出速度は侵食が進むにつれ次第に低下することが図5の侵食量と浸漬時間の関係より明らかである。その理由としては、ガラスから水溶液中へ溶出した成分のいずれかがそれ以後のガラス構成成分の溶出を抑制するため、及びこれらの成分が水溶液中に溶出することによってガラス表面に形成された内部と組成の異なる層が以後のガラス構成成分の内部からの拡散を抑えるためなどが考えられる。このうち前者に関しては、図6の侵食速度に及ぼす水溶液中へのガラス粉末添加の影響より実際にそのような効果が存在することが明らかである。そして、そのような効果を示す主要な成分は、表3の侵食速度に及ぼす水溶液中への添加成分の影響より、SrO, BaO 及び TiO_2 と推定される。このようにして、このガラスの主成分である SrO, BaO 及び TiO_2 の溶出が抑制されると、ガラスの表面付近には SiO_2 に極めて乏しい層

が形成されるので、それによってそれ以後のガラス内部からの SiO_2 の溶出が妨げられると考えられる。図7で観察されたガラス繊維表面の薄層は、そのようにして形成されたものであろう。したがって、この薄層が以後のガラス構成成分の内部からの拡散を抑え、それによってそれら成分の水溶液への溶出が減じるという、先に記した後者の理由も実際に十分考えられる。

水溶液中に溶出した SrO, BaO 及び TiO_2 がそれ以後のガラス構成成分の溶出を抑制するのはどのような機構によるものであろうか。これは次のように説明できる。これらの成分の中、 TiO_2 は前報²⁾でも記したように、 SiO_2 など他のガラス構成成分に比べ、NaOH 水溶液に対し極めて低い溶解度しか示さない。したがって、この成分がガラスから微量溶出しても、ガラス表面付近の TiO_2 濃度は急速に飽和濃度に近づき、それ以後の TiO_2 の溶出が抑制されると考えられる。これに対して BaO の NaOH 水溶液中における溶解度は前報²⁾にも記したようにかなり大きい。SrO については、NaOH 水溶液中における溶解度が報告されていないが、25°C の 0.5N アンモニア水溶液(pH 11.5)中における $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の溶解度は 9.55 g/l であると報告⁴⁾されているので、NaOH 水溶液中における SrO の溶解度もかなり大きいと推察される。それにもかかわらず、表3の実験において、ごく微量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を NaOH 水溶液に添加しておくこと、S4-15Sr 組成のガラス繊維の侵食速度が著しく低下したのは、SrO や BaO がなんらかの形でガラス表面に強く吸着される傾向があり、したがってガラス表面付近のこれらの成分の濃度は溶解度近くまで高められ、それ以後のこれらの成分のガラスからの溶出が抑制されるためと考えられる。 TiO_2 はアルカリ性水溶液中では負に帯電しており⁵⁾、種々の陽イオンを吸着しやすいことが知られていて、ガラス表面に形成された薄層中の TiO_2 が SrO や BaO の Sr^{2+} や Ba^{2+} の形で強く吸着することは、十分考えられることである。

上記の $(\text{BaO} + \text{SrO}) - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラスのアルカリ侵食機構は、前報で考察した $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系ガラスのそれに類似している。したがって、SrO を含まない $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラスのアルカリ侵食機構も $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系ガラスのそれに類似していると推定される。その場合には、(1) $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラスの 18 時間 NaOH 処理による粉末の重量減少率がガラス中の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ モル比が増加するにつれて低下したこと(図3)、及び(2)それらの粉末の 18 時間 NaOH 処理による重量減少率が G20 ガラスのそれよりはるかに小さいにもかかわらず、それらの繊維の直径減少量が G20 ガラスのそれより大きかったこと(図3)も、 $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系のガラスの場合と同様に

説明できる。すなわち、(1)の結果は、アルカリ性水溶液中で SiO_2 より低い溶解度を示す TiO_2 を多量に含むガラスの場合には、ガラス表面付近の水溶液中の TiO_2 濃度が飽和濃度に近づきやすく、その結果それ以後の TiO_2 の溶出が抑制され、更にガラスの表面付近に生じる TiO_2 に富む密な層によりガラス内部からの TiO_2 以外の成分の溶出が抑制されるために起こると説明できる。また (2) の結果は、繊維法の場合には水溶液の体積に対するガラスの表面積の割合が粉末法の場合に比べて小さいので、ガラス表面付近の水溶液の BaO 及び TiO_2 の濃度が飽和濃度に近づくまでにガラス自体がかなりの厚さ侵食されなければならないために起こると説明できる。

表2の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のガラス繊維の直径減少量が、この組成の SiO_2 を $\text{AlO}_{1.5}$ で置換した組成のガラス繊維のそれとほとんど等しかったのも、両者のガラスのアルカリ侵食機構が類似しているためであろう。以上のように、本研究で扱った $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ を基本とする系のガラス侵食機構は、先に報告した²⁾ $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ を基本とする系のガラスのそれと基本的には同じであると考えられるが、両者の融液のガラス繊維への成形性にはかなりの差がある。すなわち、後者の系の融液は、 ZrO_2 を導入しないかぎりガラス繊維に成形することが極めて困難であるのに対し、前者の系の融液は、 ZrO_2 を導入しなくてもガラス繊維に

成形することが容易であり、更に ZrO_2 を導入することにより機械的な方法で連続的な長繊維に成形することも可能になる。ただし、このようにこれらの系のガラスに ZrO_2 を導入すると、表2から明らかなように、ガラス繊維の直径減少量が増加し、その増加量は前者の系におけるよりも後者の系において著しい。したがって、繊維に成形しやすく優れた耐アルカリ性を示すガラスは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ を基本とする系よりも、 $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ を基本とする系の方が得られやすいと結論できる。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金(昭和54年度一般研究(B)347061)の援助を受けて行った。また、X線マイクロアナリシスに当たっては、京都大学工学部工業化学科・花田禎一氏に御助力いただいた。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A.J. Majumdar and J.E. Ryder, *Glass Technol.*, **9**, 78 (1968).
- 2) 鷹木 洋, 小久保 正, 田代 仁, 窯協, **89**, 418 (1981).
- 3) 今岡 稔, 山崎敏子, 東京大学生産技術研究所報告, **18** [4], 1 (1968).
- 4) V. Rothmund, *Z. Physik. Chem.*, **69**, 523 (1910).
W.F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds", Vol. 2, 4th ed., *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C. (1965) p. 1515 所載.
- 5) G.D. Parfitt, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, **11**, 181 (1976).
- 6) C. Heitner-Wirguin and A. Aibu-Yaron, *J. inorg. nucl. Chem.*, **28**, 2379 (1966).

論 文・Paper

凍結乾燥物から合成した Mg-Al スピネル の性質と焼結性

中川善兵衛・浜野 健也・阪口美喜夫*・神崎 修三**

(東京工業大学 工業材料研究所
* 現在: 播磨耐火煉瓦(株) 技術研究所
** 現在: 名古屋工業技術試験所)

硫酸塩混合水溶液を凍結乾燥し、熱分解して得たスピネル粉末の性質とその焼結性を検討した。

凍結乾燥物は樹枝状組織が放射状に配列した多孔質の球状粒子で、X線的には非晶質であり、水和複合硫酸塩の結晶水が一部脱水した $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 8 \sim 9 \text{H}_2\text{O}$ に相当すると考えられた。これは 1000°C で加熱すると直接スピネル単一相に変化した。

$1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 仮焼で合成したスピネルは、格子定数が $8.082\text{\AA}$ と完全結晶に近い値であるが、見掛けのクリスタリットの大きさは $600\text{\AA}$ 前後で小さく、 $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積をもつ活性な粉末であった。

1300°C で合成したスピネル粉末の初期焼結は、体積拡散機構に支配され、見掛けの活性化エネルギーとして 127 kcal/mol の値が得られた。 1500°C , 2時間の焼成実験の結果、合成したスピネ