耐アルカリ性 BaO-SiO₂-TiO₂ ガラス繊維の機械的性質

鷹 木 洋・小久保 正

(京都大学化学研究所, 611 宇治市五ヶ庄)

Mechanical Properties of Alkali-Resistant BaO-SiO₂-TiO₂ Glass Fibers

Hiroshi TAKAGI and Tadashi KOKUBO

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

Tensile strengths of newly developed alkali-resistant glass fibers based on SrO-BaO-SiO₂-TiO₂ were investigated as a function of exposure time to a Portland cement aqueous phase (PCAP) solution at 95°C, and compared with those of conventional alkali-resistant glass fibers based on Na₂O-SiO₂-ZrO₂. Glass fibers of the compositions 15 SrO, 15 BaO, 30 SiO₂, 40 TiO₂ in mol% (S 4-15 Sr) and 7 Na₂O, 5.75 CaO, 5.75 SrO, 11.5 BaO, 30 SiO₂, 33 TiO₂, 7 ZrO₂ in mol% (S 4-134) showed twice as high tensile strengths as those of the compositions 1 Li₂O, 11 Na₂O, 1 Al₂O₃, 71 SiO₂, 16 ZrO₂ in mol% (G 20) and 17.5 Na₂O, 6 CaO, 67 SiO₂, 9.5 ZrO₂ in mol% (68 EF 88) after exposure to the PCAP solution for 108 hours, as well as before exposure (Fig. 2). Fracture toughness K_{IC}'s of the former glasses, which were obtained by microindentation method, did not appreciably differ from those of the latter glasses (Table 2). Accordingly, higher strengths of the former glasses were attributed to smaller cracks caused at the surfaces (Fig. 7). The smaller size of cracks for the former glasses was interpreted in terms of formation of a dense and homogeneous layer (Fig. 6) rich in TiO₂ and CaO at the surfaces by chemical reaction with the cement solution (Table 3).

[Received May 11, 1988; Accepted June 24, 1988]

Key-words : Alkali-resistant glass, Tensile strength, SrO-BaO-SiO₂-TiO₂ glass, Portland cement, Glass fiber, Fracture toughness

1. 緒 言

著者らは先に、BaO-SiO₂-TiO₂を基本組成とするガラス繊維が、従来から耐アルカリ性ガラスとして知られているZrO₂含有ケイ酸ナトリウム系ガラス繊維よりNaOH水溶液中で小さい直径減少量しか示さないこと¹⁾、及びその組成を適当に選ぶと、優れた耐アルカリ性を示し、しかも機械的な方法で長繊維に成形できるガラスが得られること²⁾を明らかにした。更に同ガラスが優れた耐アルカリ性を示す機構について、アルカリ水溶液中で表面にTiO₂に富む層が形成され、それにSr²⁺やBa²⁺イオンが吸着するためであることを明らかにした³⁾。

本報では、上記BaO-SiO₂-TiO₂系の耐アルカリ性ガラス繊維をポルトランドセメント浸出液に種々の時間浸漬し、その引張り強度及びそのほかの力学的性質の変化を調べた結果を報告する。耐アルカリ性ガラスはポルトランドセメントの補強繊維として有用であり、この種の応用においてはポルトランドセメント浸出液に長期間さらされた後もガラス繊維が高い機械的強度を保つか否かが重要な問題となる。

2. 実験方法

2.1 ガラス繊維の調製

実験には、7 Na₂O・5.75 CaO・5.75 SrO・11.5 BaO・30

SiO₂・33 TiO₂・7 ZrO₂ mol% 組成 (S 4-134) のガラス繊維を使用した。この組成は、前報²⁾において融液から機械的に連続ガラス長繊維を得ることができることが見いだされたものである。比較のため、より単純な組成である15 SrO・15 BaO・30 SiO₂・40 TiO₂ (mol%) 組成 (S 4-15 Sr)、Na₂O-SiO₂-ZrO₂系の1 Li₂O・11 Na₂O・1 Al₂O₃・71 SiO₂・16 ZrO₂ (wt%) 組成 (G 20)⁴⁾及び17.5 Na₂O・6 CaO・67 SiO₂・9.5 ZrO₂ (mol%) 組成 (68 EF 88)⁵⁾のガラス繊維も使用した。

これらの組成の融液約50 gに相当するバッチを、光学ガラス用ケイ石粉及び特級試薬の酸化物又は炭酸塩を用いて調製し、容量50 cm³のPt 10% Rhのつぼに入れ、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。その後つぼを炉外に取り出し、冷却途中で融液に直径1.5 mmのPt棒の先をつけ、引き上げることによって直径15~35 μm、長さ約3 mの繊維を数本調製した。調製したガラス繊維はナイロン製手袋をつけた手で取り扱い、これを40 mmの長さに切断してシリカゲルのデシケーター中に保存した。

るつぼ中に残った溶液は、1500°Cで更に1時間溶融した後、ステンレス板上に流し出し、別のステンレス板で押えて厚さ1~10 mmの板状ガラスとした。この板状ガラスの一部は、電気炉中で徐冷し、残りはそのままWC製ミキサーミル (Spex Industries Inc., No. 8000) を用

いて粉碎し、ステンレス製の篩に通して 297~500 μm の粒度の粒状ガラスとした。これらの板状ガラス及び粒状ガラスは、共にシリカゲルのデシケーター中で保存した。

なお、ガラスを繊維に成形するのに機械的な方法ではなく、手引き法を用いたのは、試料の一つである S4-15 Sr 組成のガラス繊維を機械的な方法では得ることができないためである。

2.2 アルカリ性水溶液処理

長さ約 30 mm のガラス繊維 10 本を、外形 50×30×1 mm、幅 5 mm のポリプロピレン製の額縁状の枠に電熱ゴテを用いて溶着し、枠に Pt のおもりを付けて、ポリプロピレン製のびん（容量 500 cm³）に入れたボルトランドセメント浸出液 250 cm³中に浸漬した。ボルトランド浸出液は、Majumdar と Ryder⁴⁾にならい、蒸留水に特級試薬の NaOH、KOH 及び Ca(OH)₂ をそれぞれ 0.88, 3.45 及び 0.48 g 溶かして 1000 cm³ の溶液とすることによって調製した（以下セメント液と呼ぶ）。このセメント液の室温における pH は、12.9 であった。また、水溶液の体積に対するガラスの表面積の比を実際のガラス繊維強化ボルトランドセメント中のそれに近づけるため、ガラス繊維と同じ組成のガラス粒子 5 g をセメント液中にあらかじめ添加しておいた。ポリプロピレン製のびんを、95°C の油槽中に立て、毎分 120 ストローク（ストローク幅 30 mm）の速度で 3~108 時間の種々の時間振とうした。浸漬後ガラス繊維を蒸留水及びエチルアルコールで洗浄し、室温で乾燥した。

比較のため、セメント液の代わりにそれと同じ pH の NaOH 水溶液（溶液 1000 cm³ 当たり NaOH 3.34 g 溶解）、NaOH-KOH 水溶液（溶液 1000 cm³ 当たり NaOH 0.88 g 及び KOH 3.45 g 溶解）又は NaOH-Ca(OH)₂ 水溶液（溶液 1000 cm³ 当たり NaOH 3.34 g 及び Ca(OH)₂ 0.48 g 溶解）も使用した。また、セメント液に浸漬後、繊維をまず 0.1 N HCl 水溶液で洗浄し、その後蒸留水及びエチルアルコールで洗浄して乾燥することも試みた。

2.3 力学的性質の測定

2.3.1 引張り強度

ガラス繊維の両端を、5×5×0.2 mm の正方形の紙片 2 枚の間に狭み、酢酸ビニール系接着剤で固定した。この紙片をインストロン型強度試験機（島津製作所、オートグラフ DSS-500）の治具に狭み、繊維両端を 0.8 mm/mm・min の歪み速度で引張り、切断に要する荷重を測定した。ゲージ間隔は 25 mm とした。切断後、切断箇所の繊維の直径を光学顕微鏡下で測定し、切断に要した荷重と繊維の直径から引張り強度を算出した。1 種類の試料について 10 回測定を行い、得られた値の平均値を強度値として採用した。

2.3.2 ヤング率

徐冷ガラス板から 8×8×10 mm の大きさの角柱状試料

を切り出し、その表面を #2000 の Al₂O₃ 粉末で研磨した。8×8 mm の互に向いあった面上に水晶発振子をはりつけ、パルススーパーポジション法⁹⁾によりガラス中を伝ばする 12 MHz の超音波の縦波と横波の速度 v_l 及び v_t を測定した。ガラスの密度 ρ はアルキメデス法により浸液として蒸留水を用いて測定した。これらの v_l , v_t 及び ρ から、次式⁷⁾によりヤング率 E を算出した。

$$E = \rho v_l^2 (3 v_l^2 - 4 v_t^2) / (v_l^2 - v_t^2) \quad (1)$$

2.3.3 破壊靱性

破壊靱性は微小硬度計による方法で求めた。このためヤング率の測定に用いた角柱状ガラス試料の 1 面を、CeO₂ 粉末で光学研磨し、その面に微小硬度計（E. Leitz, GMBH Wetzlar）のピッカースダイヤモンド圧子を室温、空气中で 10 秒間押しつけた。荷重は 500 g とした。これによって生じた圧痕及びき裂の顕微鏡写真の一例を図 1 に示す。これらの圧痕の対角線方向の長さ $2a$ 、及び対角線の延長線上に伸びたき裂の長さ $2c$ より、Lawn⁸⁾ によって与えられた次式を用いて破壊靱性 K_{Ic} を求めた。

$$K_{Ic} = 0.028 (c_0/a)^{3/2} (H/E)^{-1/2} (H_a^{1/2}) \quad (2)$$

ここで、 c_0 は圧子を取り除いた直後の c 、 E はヤング率、 H はピッカース硬度である。室温、空气中ではき裂の長さ $2c$ は、圧子を取り除いてからの経過時間 t とともに大きくなるが、Gupta⁹⁾ によれば c と t との間には次の関係が成立する。

$$c^{(3N+2)/2} - c_0^{(3N+2)/2} = A t \quad (3)$$

ここで、 A は試料と圧子の形状及び荷重により決まる定数、 N は試料及びその置かれた環境により決まる定数で、応力下でのき裂の成長しやすさを示す因子であると考えられる⁹⁾。ガラスのようにき裂の伸長速度が大きい場合には、(3) 式は次式で近似できる⁹⁾。

Fig. 1. Optical micrograph of an indent and surface crack on S4-15 Sr glass.

$$\ln c = \frac{2}{3N+2} \ln t + A' \quad (4)$$

ここで、 A' は試料と圧子の形状及び荷重により決まる定数である。そこで本実験では、圧子を取り除いてから 90 秒～45 分の種々の時間経過後の $2c$ を測定し、(4) 式の関係から N を求め、これを (3) 式に代入して外挿することにより、圧子を取り除いた直後 ($t=0$) のき裂の長さ c_0 を求めた。ビッカース硬度 H は、上記試料面に 100 g の荷重のダイヤモンド圧子を 10 秒間押しつけて測定した。(2) 式から求めた K_{Ic} の値は、Lawn[®]らの結果によれば、ガラスの場合 c_0/a 比が 2～4 のときに DCB 法又は DT 法等の他の方法から求めた K_{Ic} の値と良く一致する。本実験で測定した c_0/a 比は 2.8～3.3 であった。

2.4 表面分析

2.4.1 走査電子顕微鏡観察

アルカリ性水溶液に種々の時間浸漬した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、その表面に Pt 薄膜をイオンコーティングした。これらのガラス繊維表面の構造を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所, S-450) により観察した。

2.4.2 X線マイクロアナリシス

アルカリ性水溶液浸漬前及び浸漬後、蒸留水とエチルアルコールで洗浄して乾燥したガラス繊維表面の組成を X 線マイクロアナライザー (島津製作所, ARL EMX-SM) により調べた。電荷がたまのを防ぐため、繊維表面に炭素薄膜を蒸着した。電子加速電圧は 15 kV、試料電流は 0.01 μ A、電子ビームの直径は約 10 μ m とした。各測定点での特性 X 線の強度測定は、各元素について 10 秒間の測定を 5 回繰り返し、その平均値を強度の値とした。

2.4.3 X線回折

アルカリ性水溶液浸漬前後のガラスについて X 線回折を行った。このため、ガラス繊維 10 本を試料ホルダーにはりつけたものを試料とした。回折には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

3. 結 果

3.1 引張り強度

S 4-15 Sr, S 4-134, G 20 及び 68 EF 88 ガラス繊維の引張り強度の測定結果を図 2 に示す。図から、S 4-15 Sr 及び S 4-134 ガラス繊維はセメント液浸漬前に既に G 20 及び 68 EF 88 ガラス繊維の約 2 倍の引張り強度を示すこと、セメント液浸漬時間が長くなるにつれガラス繊維の引張り強度は次第に低下するが、S 4-15 Sr 及び S 4-134 ガラス繊維は、108 時間浸漬後にもなお G 20 及び 68 EF 88 ガラス繊維の約 2 倍の引張り強度を示すことがわかる。

以上の結果は、セメント液に浸漬した後に蒸留水及び

エチルアルコールで洗っただけのガラス繊維についての結果であるが、セメント液に 108 時間浸漬した後、0.1 N HCl 水溶液で洗浄し、蒸留水及びエチルアルコールで洗ったガラス繊維の引張り強度の測定結果を図 3 に示す。図から、S 4-15 Sr 及び S 4-134 ガラス繊維の引張り

Fig. 2. Tensile strengths of glass fibers after immersed in a Portland cement aqueous phase (PCAP) solution at 95°C.

Fig. 3. Dependence of tensile strength of glass fibers on treatment after immersion in PCAP solution at 95°C for 108 h.

Fig. 4. Dependence of tensile strength of glass fibers upon the kind of immersion solution. Temperature and pH of the solutions were maintained at 95°C and 12.9, respectively.

強度は、HCl 水溶液で洗浄しても洗浄しない場合とほとんど変わらないが、G 20 及び 68 EF 88 ガラス繊維のそれは、HCl 水溶液で洗浄すると洗浄しない場合よりかなり増大することがわかる。

セメント液及びこれと同じ pH の NaOH、NaOH-KOH 又は NaOH-Ca(OH)₂ 水溶液中に 108 時間浸漬した後のガラス繊維の引張り強度の測定結果を図 4 に示す。図から S 4-15 Sr 及び S 4-134 ガラス繊維は、Ca²⁺ イオンを含む水溶液（セメント液及び NaOH-Ca(OH)₂ 水溶液）に浸漬した場合はこれを含まない水溶液（NaOH 水溶液及び NaOH-KOH 水溶液）に浸漬した場合より大きい強度を示すが、G 20 及び 68 EF 88 ガラス繊維は、これとは逆の傾向を示すことがわかる。

3.2 そのほかの力学的性質

S 4-15 Sr, S 4-134, G 20 及び 68 EF 88 組成の徐冷ガラスについて、超音波の縦波及び横波伝ば速度 v_l , v_t , 密度 ρ を測定した結果、及びこれらの値から算出したヤング率 E を表 1 に示す。表から、S 4-15 Sr 及び S 4-134 ガラスのヤング率は、G 20 及び 68 EF 88 ガラスのヤング率に比べて約 20% 高いことがわかる。

上記のそれぞれのガラスについて、ピッカース圧子を押しつけたときに生じるき裂の長さ $2c$ が、圧子を取り

Fig. 5. Change in crack size with the time after indentation was removed.

Table 1. Sound velocity, density and Young's modulus of glasses.

Sample	Sound velocity(km/s)		Density ρ (kg/m ³)	Young's modulus E (GPa)
	Longitudinal v_l	Transverse v_t		
S4-15Sr	5.754	3.152	4039	103.2
S4-134	5.966	3.311	3809	106.7
G 20	5.958	3.641	2572	81.97
68 EF 88	5.917	3.510	2746	83.12

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surfaces of glass fibers after immersed in PCAP solution at 95°C for 108 h.

Table 2. Vickers hardness, fracture toughness and N value of glasses.

Sample	N	Vickers hardness	Fracture toughness
		H (GPa)	K_{IC} ($MN/m^{3/2}$)
S4-15Sr	34.4	6.97	0.63
S4-134	36.4	6.98	0.56
G20	41.0	7.10	0.70
68EF88	38.5	6.94	0.52

除いてからの経過時間 t とともに変化する様子を調べた結果を図 5 に示す。図からわかるように、 $\ln c$ と $\ln t$ の間には直線関係が成立する。この傾きから求めたそれぞれのガラスの N の値を表 2 に示す。表から、 N の値はいずれのガラスも比較的近い、大きな値を示すが、S4-15Sr 及び S4-134 ガラスの N の値は、G20 及び 68EF88 ガラスのそれよりやや小さいことがわかる。表 2 には、ガラスのビッカース硬度 H 及び破壊靱性 K_{IC} も示してある。表より、 H 及び K_{IC} とも、S4-15Sr 及び S4-134 ガラスと、G20 及び 68EF88 ガラスの間には、大きな差が認められないことがわかる。

3.3 ガラス繊維表面の構造と組成

セメント液に 108 時間浸漬した S4-15Sr, S4-134, G20 及び 68EF88 ガラス繊維の表面の走査型電子顕微鏡写真を図 6 に示す。図から、S4-15Sr 及び S4-134 ガラス繊維は G20 及び 68EF88 ガラス繊維より滑らかな表面構造を示すことがわかる。

セメント液に浸漬する前及び 108 時間浸漬した後のガラス繊維について、繊維表面における種々の元素の特性 X 線の強度を調べた結果を表 3 に示す。それぞれの X 線の強度はすべて、SiK α 線の強度を基準とする比で表した。表からわかるように、セメント液浸漬後の S4-15Sr 及び S4-134 ガラス繊維表面では浸漬前より、CaO 及び TiO₂ 成分が増加している。一方、セメント液浸漬後の G20 及び 68EF88 ガラス表面では、浸漬前より CaO 及び ZrO₂ 成分が増加している。

セメント液に 108 時間浸漬した後のガラス繊維表面について、X 線回折によって調べたところ、いずれのガラ

ス繊維の場合も結晶相を検出することはできなかった。

4. 考 察

本研究で調べた TiO₂ を多量に含む SrO-BaO-SiO₂-TiO₂ 系のガラス繊維は、セメント液浸漬前に、Na₂O-SiO₂-ZrO₂ 系のガラス繊維の約 2 倍の引張り強度を示し、セメント液に 108 時間浸漬した後にもなお後者の約 2 倍の引張り強度を保っていることが明らかになった。以下に上記の 2 種のガラス繊維の間にこのような引張り強度の差が認められた原因について考察する。なお、本研究で測定されたセメント液浸漬前の G20 ガラス繊維の引張り強度は、Majumdar ら¹⁰⁾により報告されている値、約 2.2 GP よりかなり低い、これは本研究で用いたガラス繊維の直径及びゲージ間隔が、報告されているガラス繊維の直径約 9 μ m 及びゲージ間隔 5 mm よりはるかに大きいと考えられる。

一般に静的疲労が生じない条件下、すなわちガラスに存在するき裂が破壊応力より小さい応力の下で徐々に成長しないような条件下では、ガラスの引張り強度 σ_t と破壊靱性 K_{IC} の間には次のような関係が成立する。

$$\sigma_t = K_{IC} / \sqrt{YL} \quad (5)$$

ここで Y は試料とき裂の形状に関する因子で、 L は応力をかける前のき裂の最大深さである。本研究で求めたガラス繊維の引張り強度は、静的疲労が生じやすいとされている室温、空気中で測定したものである。一方、表 2 によれば N の値は実験に用いたいずれのガラスについてもほぼ等しい。この N の値については、図 5 に示したように $\ln c$ と $\ln t$ の間に直線関係が成立することから、室温、空気中でのき裂の成長しやすさを示す尺度と考えてよいであろう。このことから、実験に用いたいずれのガラスも、室温、空気中でのき裂の成長しやすさは同程度であると考えられる。したがって、静的疲労が生じない条件下で成立する (5) 式の σ_t に室温、空気中で測定したガラス繊維の引張り強度を代入し、 K_{IC} に表 2 の値を代入して得られる YL の値は、それぞれのガラス繊維表面に存在するき裂の相対的な深さを示すものと考えられ

Table 3. Characteristic X-ray intensities of the surfaces of glasses before and after immersion in PCAP solution at 95°C for 108 h.

Sample		Characteristic X-ray intensity ratio						
		$\frac{I_{NaK\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{K K\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{CaK\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{SrL\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{BaL\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{TiK\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$	$\frac{I_{ZrK\alpha}}{I_{SiK\alpha}}$
S4-15Sr	B	—	—	—	0.88	0.42	1.1	—
	A	0	0	0.24	0.82	0.39	1.2	—
S4-134	B	1.1	—	1.2	0.28	0.14	0.53	0.42
	A	1.2	0	1.4	0.26	0.12	0.54	0.37
G20	B	0.65	—	—	—	—	—	0.20
	A	0.28	0	0.02	—	—	—	0.21
68EF88	B	1.2	—	0.42	—	—	—	0.14
	A	0.69	0	2.0	—	—	—	0.15

B; Before immersion, A; After immersion.

Fig. 7. Values of Y_L of glasses before and after immersion in PCAP solution at 95°C for 108 h.

る。なお、表 2 の K_{Ic} は徐冷ガラスについて求めたものである。急冷されたガラス繊維の K_{Ic} はこれといくら異なる可能性がある。しかし K_{Ic} は、 E をヤング率 γ を破壊面の表面エネルギーとすると $\sqrt{2E\gamma}$ に等しく¹¹⁾、このうち E は内部歪だけで急冷ガラスの方が大きく¹²⁾、逆に γ は内部歪に応じて小さくなると考えられるので、徐冷ガラスと急冷ガラスの間で K_{Ic} の値に大きな差はないと考えられる。S4-15 Sr, S4-134, G20 及び 68 EF 88 ガラス繊維について、(5) 式より Y_L の値を求めた結果を図 7 に示す。図から、TiO₂ を多量に含む SrO-BaO-SiO₂-TiO₂ 系ガラス繊維がセメント液浸漬前でも後でも Na₂O-SiO₂-ZrO₂ 系ガラス繊維よりかなり大きい引張り強度を示したのは、前者の繊維の表面は後者の繊維表面に比べ、深く鋭いき裂が生じにくいからであると結論できる。

次にセメント液中で前者のガラス繊維表面に、後者のガラス繊維表面ほど深く鋭いき裂が生じにくい原因について考察する。表 3 の X 線マイクロアナリシスの結果によれば、S4-15 Sr, S4-134, G20 及び 68 EF 88 のいずれのガラス繊維の場合も、セメント液に浸漬されると、その表面に Ca に富む層が形成される。したがって、この表面層がガラス表面のき裂生成に大きな影響を与えていると予想される。G20 及び 68 EF 88 ガラス繊維の場合には、(1) セメント液浸漬後に凹凸の激しい表面を示したこと (図 6)、(2) セメント液浸漬後のガラス表面を HCl 水溶液で洗浄し表面層を溶解し去ると、洗浄しない場合より大きい強度を示したこと (図 3) 及び (3) Ca²⁺ イオンを含まないアルカリ性水溶液中に浸漬した場合には、Ca²⁺ イオンを含む水溶液中に浸漬した場合より大きい強度を示したこと (図 4) などから、Ca²⁺ イオンはセメント液中でガラス表面に深く鋭いき裂を生じさせるような歪を与える化合物を形成するのではないかと推察される。ただし X 線回折によっては、結晶性の化合物を検出することはできなかった。

これに対し、S4-15 Sr 及び S4-134 ガラス繊維の場合には、(1) セメント液浸漬後にも滑らかな表面を示し

たこと (図 6)、(2) セメント液浸漬後のガラス繊維表面を HCl 水溶液で洗浄して表面層を溶解し去っても、洗浄しない場合とほとんど変わらない強度を示したこと (図 3)、及び (3) Ca²⁺ イオンを含むアルカリ性水溶液中に浸漬した場合には、Ca²⁺ イオンを含まない水溶液中に浸漬した場合より大きい強度を示したこと (図 4) などから、Ca²⁺ イオンはセメント液中でガラス表面にき裂を生じさせるような化合物を作らず、むしろ吸着等により密な層を形成するものと推察される。先に報告¹¹⁾した BaO-SiO₂-TiO₂ 系ガラスの 2 N NaOH 水溶液中における侵食過程の研究結果を参考とすると、S4-15 Sr 及び S4-134 ガラス繊維は、水溶液中で TiO₂ に富む層を形成すると考えられる。このことより、セメント液中においても、同ガラス繊維には TiO₂ に富む層が形成されると推測される。このような TiO₂ に富む層は、アルカリ性水溶液中では負に帯電するので¹³⁾、その面に Ca²⁺ イオンを吸着しやすい。Ca²⁺ イオンが実際にアルカリ性水溶液中で TiO₂ 表面に吸着することは、前報³⁾の実験において、2 N NaOH 水溶液に分散させた TiO₂ 微粒子に CaCl₂ 水溶液を添加すると、少量の添加で TiO₂ 微粒子が凝集したことから明らかである。TiO₂ に富む表面層に Ca²⁺ イオンが吸着すると、その層内の TiO₂ 微粒子表面の負電荷が中和され、粒子間の反発力が弱められるために、粒子同士が凝集し、ガラス表面に深く鋭いき裂の生じにくい、密な層が形成されると考えられる。

5. 総 括

BaO-SiO₂-TiO₂ を基本とする系の TiO₂ を多量に含む 2 種類の組成のガラス繊維を、95°C のボルトランドセメント浸出液中に 108 時間までの種々の時間浸漬し、洗浄・乾燥した後、それらの引張り強度を測定した。Na₂O-SiO₂-ZrO₂ 系の 2 種類の組成のガラス繊維についても同様の測定を行い、前者についての測定と比較した。

その結果、TiO₂ を多量に含むガラス繊維は、セメント液に浸漬する前も、108 時間セメント液に浸漬した後も、Na₂O-SiO₂-ZrO₂ 系のガラス繊維の約 2 倍の引張り強度を示すことがわかった。前者のヤング率は後者の値より約 20% 高かった。破壊靱性には両者の間に大きな差は認められなかった。これらのことから、両者の間に上記のような引張り強度の差がみられたのは、前者のガラス表面には、後者のガラス表面ほど深く鋭いき裂が生じにくいからと考えた。

セメント液中で、前者のガラスの表面にき裂が生じにくいのは、TiO₂ に富む表面層にセメント液中の Ca²⁺ イオンが吸着して密な表面層を作るためであり、後者のガラスの表面にき裂が生じやすいのは、ガラス表面の成分とセメント液中の Ca²⁺ イオンが反応して化合物を作り、これがガラス表面に歪を与えるためであると推定し

た.

謝 辞 本研究をまとめるに当たっては、京都大学化学研究所・田代 仁名誉教授及び作花済夫教授の有益な助言を頂いた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鷹木 洋, 小久保 正, 田代 仁, 窯 協, **90**, 305-12 (1982).
- 2) 鷹木 洋, 新垣誠一, 小久保 正, セラミックス論文誌, **96**, 789-94 (1988).
- 3) 鷹木 洋, 小久保 正, 窯協, **92**, 444-47 (1984).
- 4) A. J. Majumdar and J. F. Ryder, *Glass Technol.*, **9**, 78 (1968).
- 5) British Patent Specification 1290528, Pilkington Brothers Ltd..
- 6) N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3382 (1969).
- 7) E. Schreifer, O. L. Anderson and N. Soga, "Elastic Constant and Their Measurement", McGraw-Hill, New York (1973) p. 68.
- 8) B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 574 (1980).
- 9) P. K. Gupta and N. J. Jubb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C 112 (1981).
- 10) A. J. Majumdar, J. M. West and L. J. Larner, *J. Mater. Sci.*, **12**, 927 (1977).
- 11) R. W. Davidge, "Mechanical Behaviour of Ceramics", Cambridge University Press, Cambridge (1979) p. 38.
- 12) R. Viswanathan, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **3**, 147 (1965).
- 13) G. D. Parfitt, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, **11**, 181 (1976).