

# ガラスの耐水性

## ——最近の研究から——

東京工業大学工学部 川副 博司

### Chemical durability of glass

Hiroshi Kawazoe

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

#### 1. はじめに

ガラスの耐水性及び耐候性は、古くて新しい問題です。古くはガラス製考古学的出土品の保存やステンドグラスの保繕、また最近では放射線廃棄物のガラス固化体の耐水性など長く研究対象とされて来た技術課題です。しかし現象が複雑であるため、また研究手法が限定されていたため、1970年代までには十分な理解は得られていませんでした。しかしここ10年程の間に、主として各種表面解析法の適用により、現象の本質がおぼろげながら浮かび上って来たように思えます。今号では、それを御紹介しましょう。とは云え、私自身は耐水性に関する研究を行なったことはなく、また永く勉強してきたわけでもありません。従って多々誤りがあるかも知れません。その点予めお詫びしておきます。是非、この道の権威である寺井良平氏の解説<sup>1,2)</sup>と併読して頂きたいと思います。

#### 2. アルカリ浸出速度の現象論

アルカリ浸出速度は、3通りの方法によって測定されています。古典的ではありますが、まず浸出液の化学分析の結果を調べます。Fig. 1は、

Ranaらの結果<sup>3)</sup>を寺井氏の解説<sup>2)</sup>から拝借したものです。ガラス組成、浸出液の温度、pH、溶液量/表面積比、攪拌などは重要なファクターですが、当面あらわには取扱いません。必要なときにその都度考えることにします。図から直ちにわかることは、アルカリの溶出(leaching)は初期には $t^{1/2}$ ( $t$ は時間)に比例して、後期には $t$ に比例して進行すること、及び高温でより早く進行すること、です。この図にはあらわれていませんが、後期過程には、表面に水和層が生成していることが観察されています。これらの事実から、以下の結論が得られました。①溶出初期反応は、拡散律速である。②後期反応は、水和層とバルクガラスの境界面での反応律速である。

アルカリ浸出過程は、pH スタット滴定によっても評価されています。これをFig. 2に示しました<sup>4)</sup>。たて軸は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ガラスから溶出したアルカリを中和し、溶液のpHを6.0に保つのに必要なHCl(or DCl)の量をあらわしています。溶媒が $\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{D}_2\text{O}$ であるかに依存せず、初期の勾配は0.5、後期には1になっています。即ち結論①および②が裏付けられています。このとき消費された $\text{H}^+$ (or  $\text{H}_3\text{O}^+$ )量が溶出したアルカリ

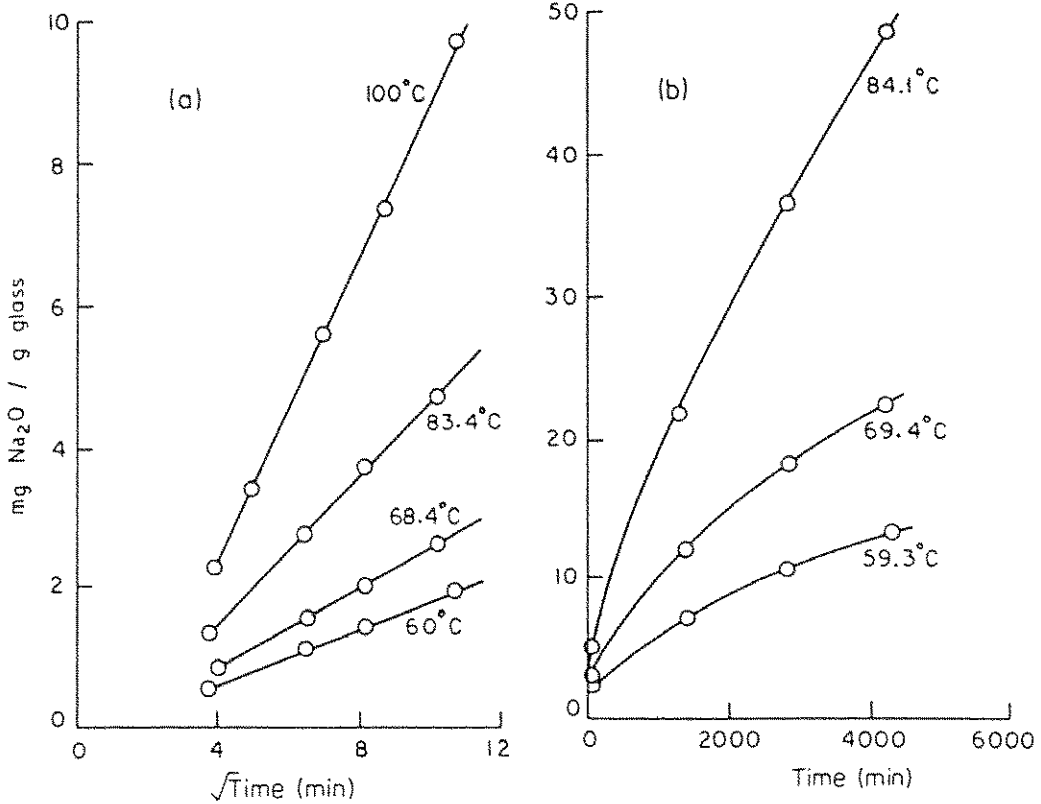


Fig. 1 15 Na<sub>2</sub>O-85 SiO<sub>2</sub> ガラスからの Na<sub>2</sub>O の浸出経過 : (a) short time, (b) long time.

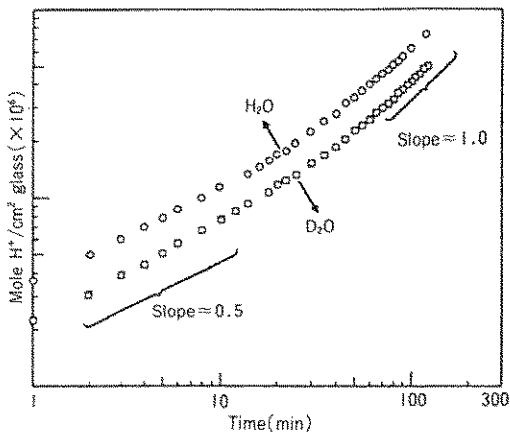


Fig. 2 pH スタット 滴定での H<sup>+</sup> 滴下量の時間依存性. 初期は  $t^{1/2}$  に, 後期は  $t^1$  に比例. H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の差は, 前後期とも一定.

量に等しいことは, 別に確認されています<sup>9)</sup>. そこで結論③溶出アルカリと等量の H<sup>+</sup> 種がガラス中に侵入している, が得られます. Fig. 2 からは, さらに興味深い知見が得られます. まず, 初期反応に対する活性化エネルギーは, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O 両者に対して 11 kcal/mole で同じであること, ついで, 溶出速度の比  $R_{D_2O}/R_{H_2O} \sim 0.7$  であり, 同位体効果が見られることです. そこで疑問①活性化エネルギーは等しく, 速度に対しては同位体効果  $\sim 0.7$  を与える拡散律速反応はどのようなものか, が意識されます.

疑問①について考える前に, 第3の評価法, アルカリ及び水素の濃度プロファイルについて触れておきましょう. Fig. 3 に, 市販ソーダ石灰ガラスを 90°C の純水中においた際, 表面から侵入した水素の濃度プロファイルを示します<sup>6)</sup>. 測定は, <sup>15</sup>N

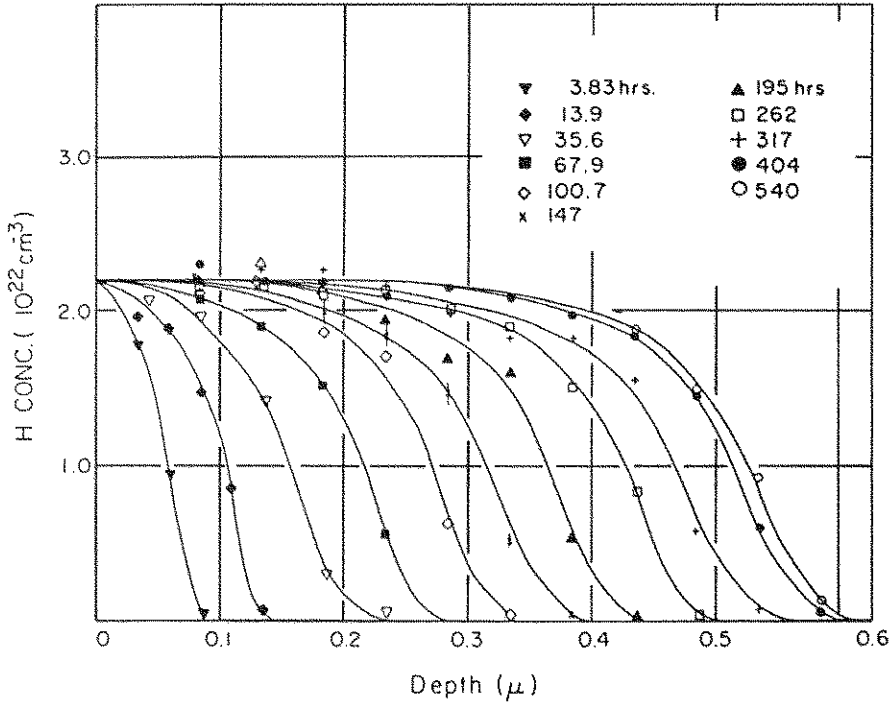


Fig. 3 90°Cの水の中で水和されたガラスの水素濃度プロファイル

との核反応,  $^{15}\text{N}(^1\text{H}, ^4\text{He})^{12}\text{C}$  を利用して行なわれています。この図から、各時間のプロファイルは良く似ていることが分ります。水素の侵入深さの時間依存性をみるためにこれを Fig. 4 のように書き直しました<sup>9)</sup>。横軸は  $\sqrt{t}$ 、縦軸は各プロファイルの 1/2 の高さの深さ  $x_{1/2}$  を示しています。この図から、水素の侵入深さは ~400 時間までは拡散律速に従って増大していること、およびそれ以降は一定になること、とがわかります。  $x_{1/2}$  が一定になる時間領域では溶出アルカリ量が時間に比例して増大していますから、仮の結論、仮結①後期過程では、水和層の表面の溶解速度とバルクガラスと水和層境界面の進展速度とが等しい、従って、みかけ上溶解は congruent である、が得られます。

Fig. 3 でみた水素の侵入は、結論③とどのような関係があるのでしょうか。Fig. 5 に、同時に測定された Na のプロファイルを示します<sup>6)</sup>。この測定も、同様な核反応,  $^1\text{H}(^{23}\text{Na}, \gamma)^{24}\text{Mg}$  によって射出

される  $\gamma$  線をモニターすることによって行なわれました。これから、Na の浸出深さと H の侵入深さがほぼ等しいこと、H 及び Na のプロファイルは相補的であるが、Na 浸出層中の水素濃度は、浸出された Na 濃度より大きいこと ( $\text{H}/\text{Na}$  比 ~2.9) がわかります。同様な測定を種々のガラス、溶解条件に対して行なうと、 $\text{H}/\text{Na} \geq 1.4$  が得られました。そのため種々の拡散モデルが提案されました。しかし Lanford, Doremus らの最近の測定<sup>7)</sup>によれば、浸出実験後直ちにサンプルを 77 K に冷却し、その温度でプロファイルを測定すれば、 $\text{H}/\text{Na} \sim 3$  が得られます。そこで結論④アルカリ浸出過程では、浸出されるアルカリ量と侵入する  $\text{H}_3\text{O}^+$  量に 1 対 1 の関係がある、が得られます。ここで、結論④は単に両者間の量比に関する表現で、メカニズムには触れていない点にご注意下さい。

### 3. 初期アルカリ溶出反応

2 では、ガラス中のアルカリの水への浸出現象

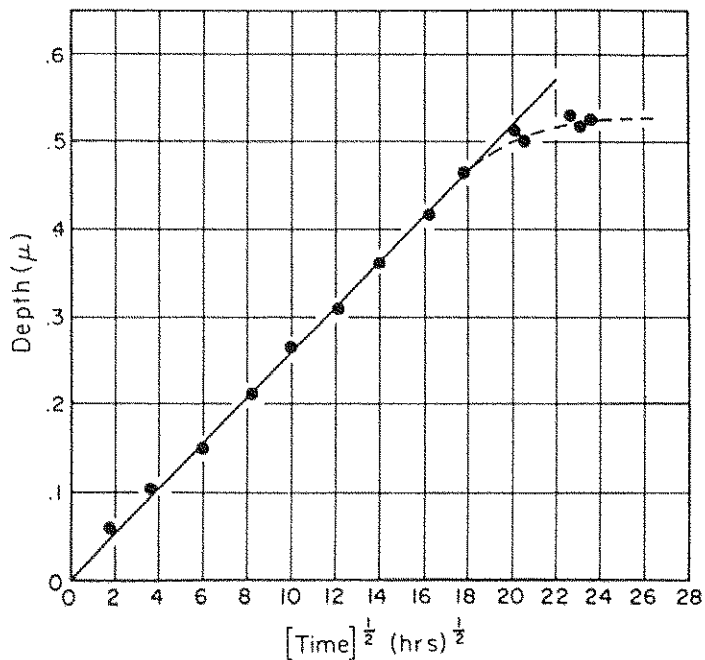


Fig. 4 水素濃度が1/2になる深さの時間依存性。  
 ~400 hまでは、 $t^{1/2}$  則に従う。それ以後は、  
 はほぼ一定。

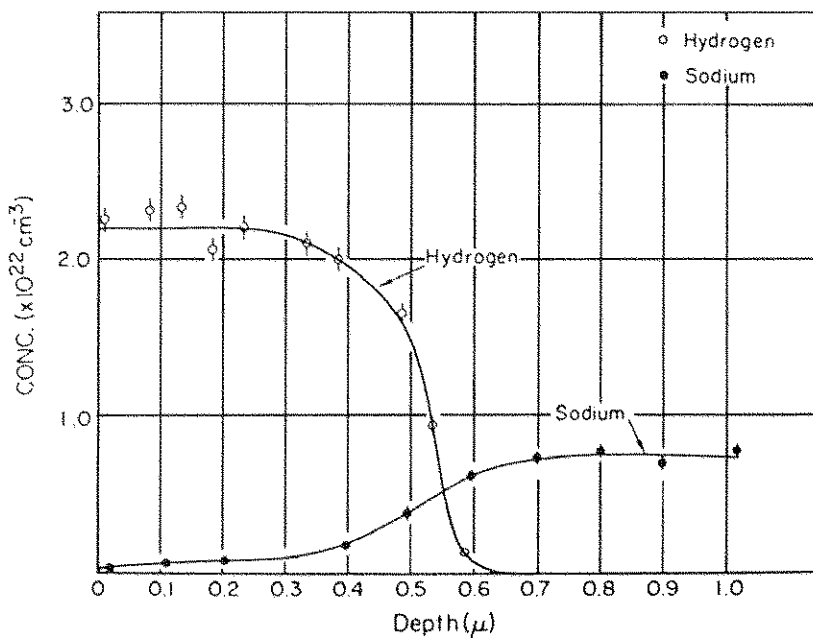


Fig. 5  $^1\text{H} (^{33}\text{Na}\gamma)^{24}\text{Mg}$  反応により測定された Na  
 の濃度プロファイル。H のそれも一緒に示した。

を巨視的に調べ、結論①～④、仮結①、疑問①を得ました。ここでは、溶出量が $t^{1/2}$ に比例する拡散律速の初期過程の反応の詳細を調べましょう。

初期過程は、結論①から拡散律速反応であると考えられました。また結論④を考慮すれば、 $H_3O^+$ と $R^+$ の相互拡散のように見えます。Doremus<sup>9)</sup>は相互拡散係数 $\tilde{D}$ を

$$\tilde{D} = [D_A D_B / (D_A N_A + D_B N_B)] \cdot (d \ln \alpha_A / d \ln N_A) \quad (1)$$

で定義し、これを用いて拡散プロファイルを計算しました。ここで $D_A$ 、 $D_B$ はA、B両イオンの自己拡散係数、 $N_A$ 、 $N_B$ はそれぞれのイオンモル分率をあらわしています。この表現は、もし $D_A \gg D_B$ を仮定しますと、 $\tilde{D}$ は遅い拡散種Bの $D_B$ で決まってしまうことを示唆しています。(1)式をつかって実際にfittingした結果をFig. 6に示します<sup>9)</sup>。横軸は、プロファイルの時間依存性を消去するため深さを $t^{1/2}$ で割り、規格化して表現されています。計算プロファイルと、各時間での実測プロファイルとは良く一致しています。計算に用いられた $D_H$ 、 $N_{Na}$ は、それぞれ $1.48 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $1.4^8 \times$

$10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $D_{Na}/D_H = 10^2$ )です。ところでこのガラス中の $Na^+$ の自己拡散係数の実測値 $D_{Na}^0$ は、 $1.53 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ です。従って水和反応での値より2ケタ小さい値です。また水のバルクガラス中での拡散係数の実測値 $D_{H_2O}^0$ も、プロファイルのfittingから得られた $D_H$ より2～3桁小さい値となっています<sup>10)</sup>。従って初期拡散過程に対し、結論⑤初期拡散律速反応のマトリックスは、バルクガラスとは考えられない、また相互拡散係数は、遅い拡散種である $H^+$ 種によって決められている、が得られます。Doremusは、この易拡散層をtransformed layerと名づけています。

易拡散層の実体はどのようなものでしょうか。これを考えるにあたり、以下の3つの事実を述べておくべきでしょう。観察A. 寺井<sup>2)</sup>が指摘しているように、水和ガラス中の水の自己拡散係数は、水和の進行とともに著しく増大する(Fig. 7<sup>2)</sup>)。図には、残念ながら $100^\circ\text{C}$ 以下のデータは示されてはいませんが、高温状態と同様の傾向を仮定しても良さそうに思います。ここで結論④を考慮すると、水和層内の水の濃度は約 $\sim 10 \text{ wt} \%$ となりま

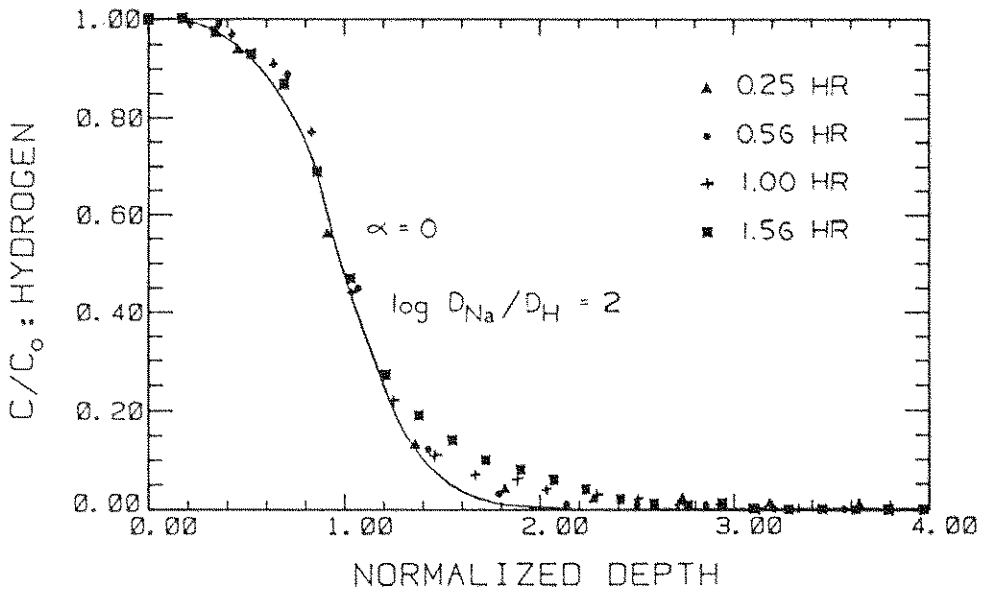


Fig. 6 水素濃度プロファイルのフィッティング。異なる時間のプロファイルを同一軸にのせるため、横軸の深さを規格化した。実線は計算曲線、 $D_{Na}/D_H=100$ と仮定した。

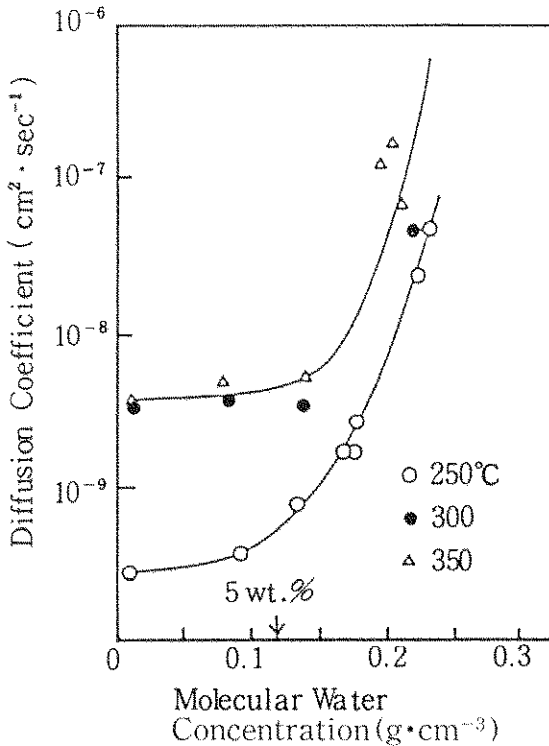


Fig. 7 水和ガラスにおける水の拡散係数と含水量の関係

す。従って、易拡散層に対して見積られた  $D_{H_2O}$  が  $D_{D_2^{18}O}$  より 2~3 ケタ大きかった事実は、水和層の形成によるものと想像されます。

観察 B. ソーダ石灰ガラスの標識水  $D_2^{18}O$  を用いた浸出実験<sup>11)</sup> によると (Fig. 8), 初期過程および後期過程の全体にわたり、水和層内ではガラス中の  $Si-^{16}O-Si$  ネットワーク上の酸素と、侵入した  $D_2^{18}O$  中の  $^{18}O$  との交換がおきている。この論文のデータには、 $^{18}O/D$  比や初期反応の短かさなど疑問の点がいくつかありますが、 $^{18}O$  のとりこみ自体は信じて良さそうです。

観察 C. 2 で pH スタット滴定の結果 (Fig. 2) を説明した際、 $H^+$  種の消費量が  $t^{1/2}$  に比例する初期過程と、 $t$  に比例する後期過程とが存在することを述べました。けれどもアルカリ溶出過程はこのふたつのプロセスだけではありません。Fig. 9<sup>9)</sup> に示すように、ガラス組成及び溶出条件により時間依存性は  $t^{1/2} \sim t$  の範囲で変ります。いわゆる溶解しやすいガラスは、短時間のうちに  $t$  依存性をもつようになります。

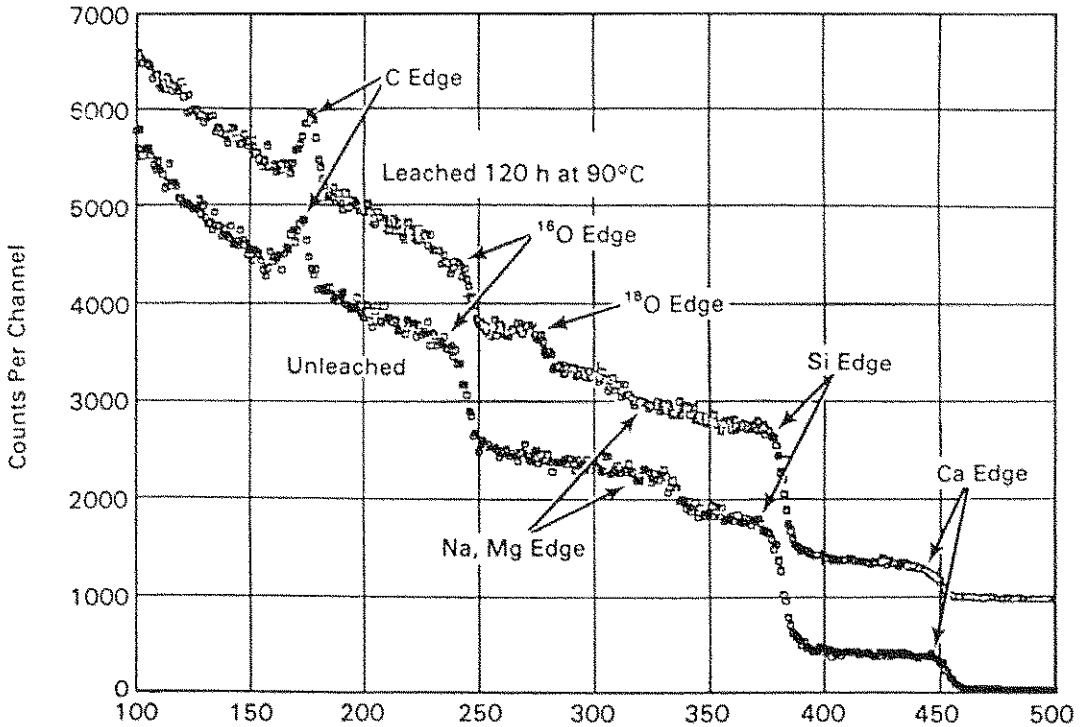


Fig. 8 90°C の  $D_2^{18}O$  中で 120 h leach されたガラスの RBS スペクトル、leach 前のガラスと比較すると、 $^{18}O$  による  $^{16}O$  の置換がみえる。

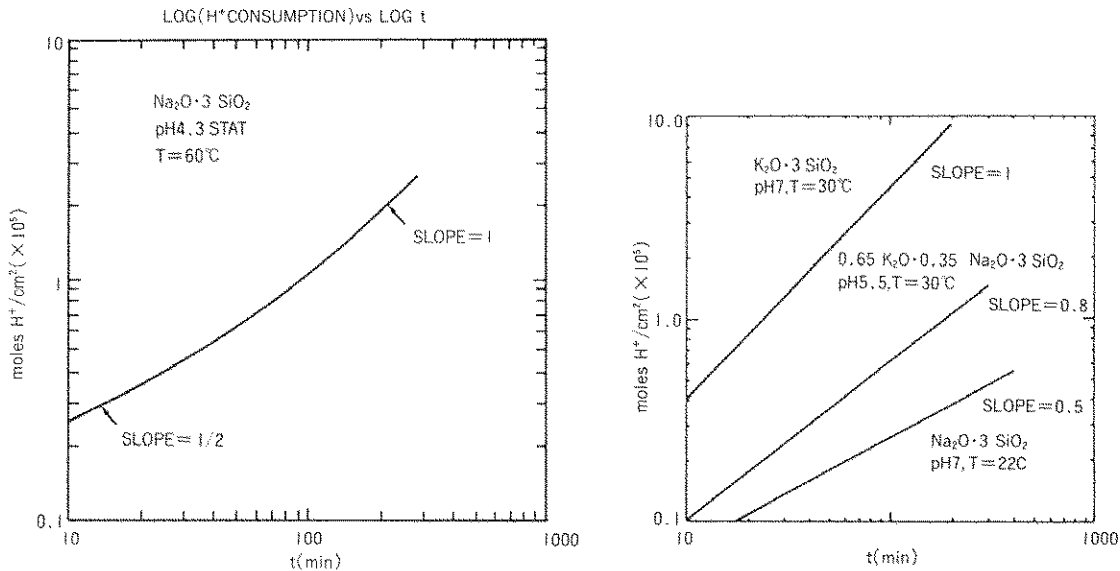


Fig. 9 pH スタット滴定量の時間変化。  
 a) 2段階( $t^{1/2}$  or  $t$ )溶出, b) 1段階溶出( $\sim t^{0.6}$ )

これらの事実を考慮すると、初期浸出反応に対しては Fig. 10 のような想像が成立つように思えます。まずガラスを水溶液中に浸漬すると、その最表面付近の  $\text{Na}^+\text{O}-\text{Si}\equiv$  サイトの  $\text{Na}^+$  が  $\text{H}_3\text{O}^+$  と反応し、シラノール、水、 $\text{Na}^+$  を生成します (①)。このことは、結論④からの帰結です。表面の各所で反応①が進行しているその段階で、水溶液中の  $\text{H}_3\text{O}^+$  から①で生成した水へプロトン移動 (②) がおきます。②は、実質的には溶液からガラス内への  $\text{H}_3\text{O}^+$  の拡散です(ただし $\sim 5 \text{ \AA}$ 程度)。ここで拡散  $\text{H}_3\text{O}^+$  は第2層の  $\text{Na}^+$  と出会い、反応①を繰返します(③)。反応③はガラス内部でおきますから、近傍には  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ネットワークが存在します。この条件下でさらに表面からプロトンが供給されると局所 pH が低下し、反応④によりネットワークの加水分解がおきます。同時に遊離  $\text{Na}^+$  は水溶液側に拡散(⑤)します。これまでの過程で、ガラス中には不完全ながら  $\text{H}_2\text{O}$  分子の連鎖が表面から $\sim 10$ 原子層の深さまで生じたこととなります。 $\text{H}_2\text{O}$  bridge の生成を考えれば結論⑤はほぼ自動的に説明されます。また疑問①も、次のように考えることができるでしょう。Pederson<sup>4)</sup>によれば、D置換による拡散種ごとの同位体効果は

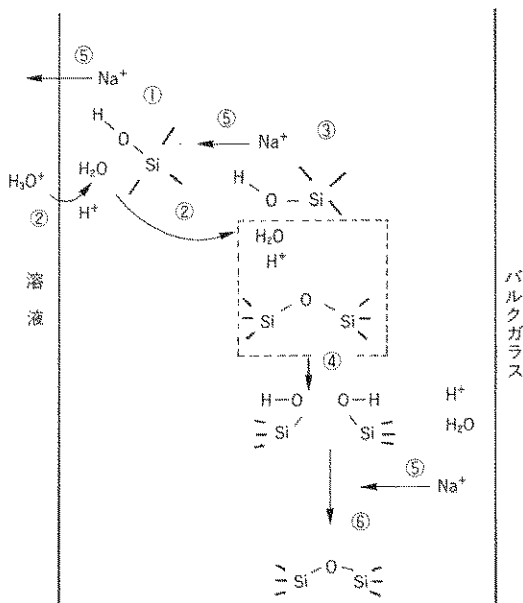


Fig. 10 ガラスの初期水和過程のモデル

Table 1 のようになります。実測値は 0.70 です。これまで暗黙のうちに仮定してきた  $\text{H}_3\text{O}^+$  あるいは  $\text{H}_2\text{O}$  の拡散では、実測の効果を説明できません。合うのは裸のプロトンです。しかし裸のプロトンの安定性には疑問があり、同位体効果を説明できるからという理由だけでプロトン拡散説を主張することもできません。Pederson<sup>4)</sup> は、OH 振動の同位体効果が同じく 0.7 であることに注目し、Fig. 11 に示す活性仕状態を経由する反応を提案しました。これによると、反応は O-H (O-D) 伸縮振動数に比例しますので、浸出速度の同位体効果が説明されます。また活性化エネルギーはどちらの場合でも同じになります。このモデルと浸出速度の  $t$  依存性とは、特定の関係をもちません。 $t$  依存性自体は、他の因子によって決められているものと思われます。

図 10 に戻ります。④によって生じたシラノールに  $\text{Na}^+$  が近づきますと脱水縮合反応が生じます⑥。これは、 $\text{SiO}_2$  ガラスをゾルーゲル反応で合成する際、塩基性触媒を用いたと同様な条件だと思

われるからです。ここで、ふたつのシラノール間の脱水縮合反応は、 $\text{H}_3\text{O}^+$  からの酸素のとりこみ (O の置換：観察 C) を説明し得ることにご注意下さい。またふたつのシラノール間の縮合は、もともとひとつの Si-O-Si 結合を形成していた Si 間でおきる必要もありませんから、水和層内での構造変化の原因になります。

最後に、水和ガラス中の OH (D) 種 (Si-OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) が、いかに環境中の  $\text{H}_2\text{O}$  からの置換をうけやすいかを示すデータを御紹介しておきます (Fig. 12)<sup>12)</sup>。

#### 4. 水和層の構造変化と後期溶出(解)反応

つぎに後期過程について調べましょう。まず 2. で述べた仮結①の当否を調べましょう。Fig. 13 は、 $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 35 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$  ガラスの溶出液の分析結果を示しています<sup>13)</sup>。図から明らかなように、このガラスは実験時間の範囲内で  $t^1$  に比例するアルカリ溶出を示しています。しかし溶出液中の各カチオン成分の濃度比は、ガラス組成から計算された値  $\text{Na}/\text{B}=1/7$ ,  $\text{Na}/\text{Si}=1/6$ ,  $\text{B}/\text{Si}=7/6$  と一致しません ( $\text{Na}/\text{B}$  比は  $\sim 1/6$ )。即ちアルカリ溶出が  $t^1$  に比例する場合にも、溶解が必ずしも congruent ではない場合があります。この実験で用いられたガラスの組成は borosilicate の分相組成域に近いので、アルカリの溶出が単にアルカリと

Table 1 重水素置換による拡散の同位体効果の拡散種による違い

実 測	プロトン	水分子	ヒドロニウム
$0.70 \pm 0.07$	0.71	0.95	0.93

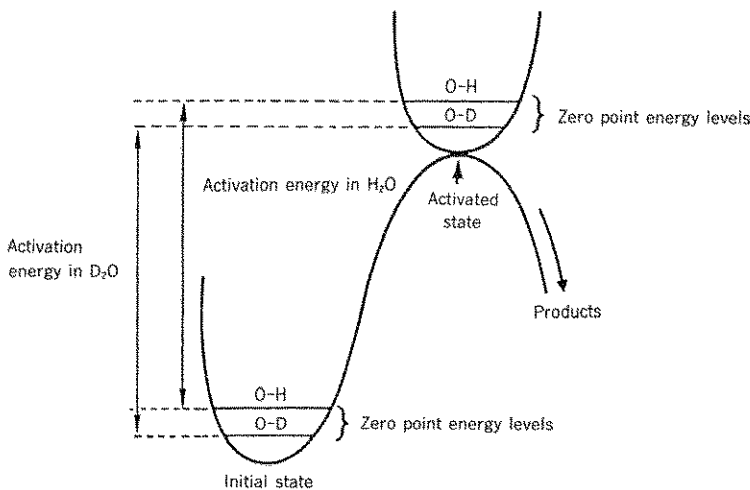


Fig. 11 O-H 結合の解裂に対するポテンシャルエネルギー曲線



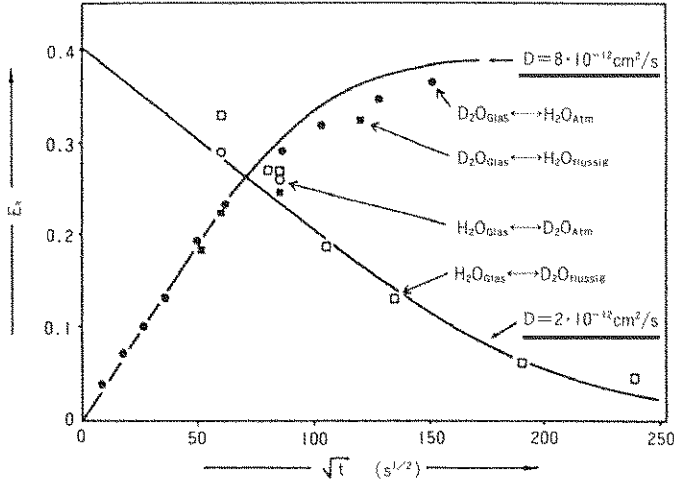


Fig. 12 20 Na<sub>2</sub>O·6 CaO·74 SiO<sub>2</sub> ガラス 薄膜を leach 後 H<sub>2</sub>O あるいは D<sub>2</sub>O で置換した結果、赤外吸収の 3 μm 帯で測定した。

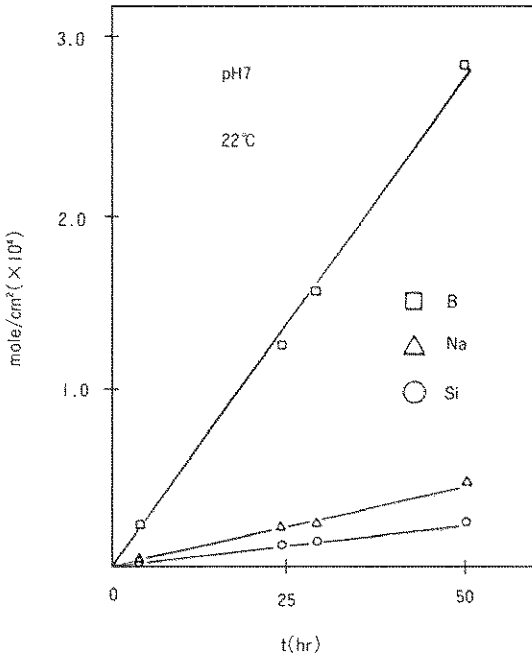


Fig. 13 5 Na<sub>2</sub>O·35 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·60 SiO<sub>2</sub> ガラスの pH=7, 22°C での溶出液の ICP 分析結果

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> との置換によっておきたのではなく、アルカリホウ酸相自体の選択的溶解(pH が小さいときに見られる)によってひきおこされたからです。ガラス組成によって巨視的溶解現象が異なる場

合をもう 1 例紹介しましょう。Fig. 14 は、市販ソーダ石灰ガラス(Kimble R 6; SiO<sub>2</sub> 72 %, Na<sub>2</sub>O 13 %, CaO 5 %, MgO 4 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 %, BaO 1 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 % (モル))を 80°C の蒸留水中におき、その水素濃度プロファイルからもとめた水素の侵入深さを示しています<sup>14)</sup>。この条件下では、約 100 hr までは拡散律速初期反応で、それ以後は侵入深さの飽和、後期過程による leaching がみられます。市販ソーダ石灰ガラスのように durable なガラスでは、侵入した水分の挙動が less durable なガラスとはかなり異なっています。即ち後者では、侵入した水分は Fig. 15<sup>7)</sup> に示したように大気下におかれると、その数十%が逃散してしまいます。しかし durable な市販ソーダ石灰ガラスでは、水素プロファイルに全く変化がみられません。即ち水和層内の水分の熱力学的状態は、ガラス組成によって有意に変化することがわかります。これらの結果を総合すると、アルカリ浸出が  $t^{1/2}$  からはずれることは、浸出反応が水和層内の拡散律速過程から反応律速に移りはじめたことのみを意味し、溶解が congruent か否かに関する情報は含んでいない、とうけとるべきでしょう。

アルカリ浸出が  $t^1$  に比例する後期過程では表面水和層に巨視的变化がおきることが指摘されています<sup>5,14)</sup>。ここでは、Bunker らの結果<sup>5)</sup>を引用し

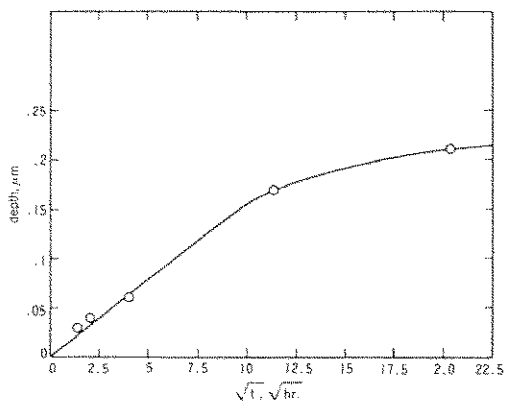


Fig. 14 市販ソーダ石灰ガラスの水和深さの時間依存性(80°C)

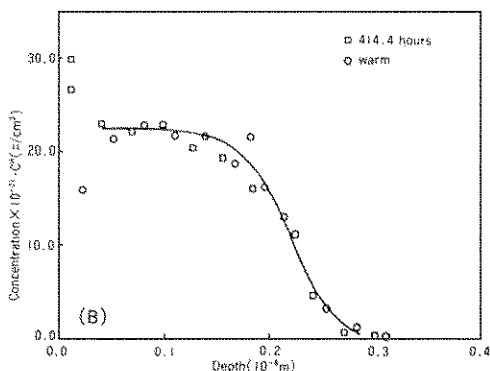
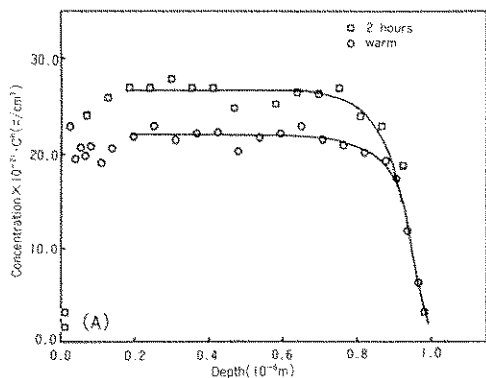


Fig. 15 水和直後(□)及び水和後25°Cの空气中に1wさらしたとき(O)の水素濃度プロファイル。(A)ガラス電極用ガラス, 2h 80°C, (B)市販ソーダ石灰ガラス, 414.4h, 80°C

ましよう。Fig. 16は、アルカリ浸出が $t^{1/2}$ 則に従っている時のガラス表面と(a)、 $t$ 則に従っている場合の表面(b)のSEM写真です。表面に白くみえるのは、溶液の乾燥による析出物です。(b)では、水和層に明瞭なクラックがみえるのに対し、(a)では何も見えません。Bunkerらの観察<sup>5)</sup>によれば、 $t^{1/2}$ 依存性から $t$ 依存性に変化すると、必ずこのような表面のクラックか、ゲル状表面水和層の生成が見られました。クラック or ゲル相の生成は、3で述べた観察B(18Oのとりこみ)と、Fig. 10で説明したSi-O-Siネットワークの加水分解と縮重合に関係づけられることは言うまでもありません。従って、アルカリ浸出量の $t$ 依存性は、水和後の構造変化相(これを改めてtransformed layerと名づけても良いかも知れません)の生成により、易拡散層が生成したことによる、と云えましよう。

ここで、 $t^{1/2}$ 則を与える水和層とtransformed layerのちがいについてひとこと触れておきたいと思います。各layerの構造に関する直接的測定が揃っていないので明確な区別は出来ませんが、前者の特徴は①含水量が相対的に低い、②構造再編成が十分には進行せずガラスネットワークの基本構造が保存されている、③従ってH<sub>2</sub>O種の拡散は、バルクガラスよりは容易だがゲル状態よりは遅い、などです。後者では、逆の特徴がみられ、溶解反応は水和ゲル層とバルクガラス界面での反応律速となります。

## 5. ガラス組成の影響

最後に、これまであらわにはとりあつかわなかったガラスの耐水性に対するガラス組成の影響を考えましよう。たとえばNaO-SiO<sub>2</sub>系にCaOを導入すれば、又これに更に数%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えれば、ガラスの耐水性が著しく向上します。このことは、私のようにハズレたガラス屋でも知っていることです。Bunkerらは、広い組成範囲のNa<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの溶解挙動を幅広く研究しました<sup>5,13,15)</sup>。Fig. 17は、ガラス中の各種サイトのアルカリのH<sup>+</sup>による置換のpH依存性を示しています。具体的に考えている反応は図の上部に示したものです。これより、①ケイ酸塩非架橋酸素

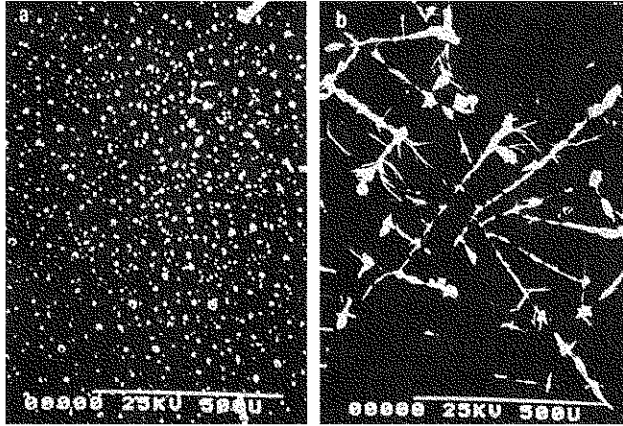


Fig. 16 水和ガラスのSEM写真。表面の白い部分は、溶液乾燥によって析出した固体。a) pH=7 スタット, T=20°C, t=3 h, Na<sub>2</sub>O·3 SiO<sub>2</sub> ガラス, アルカリ溶出は t<sup>1/2</sup> 則に従っている。表面クラックなし。b) pH=7 スタット, T=20°C, t=1/2 h, K<sub>2</sub>O·3 SiO<sub>2</sub> ガラス, アルカリ溶出は, t<sup>1/2</sup> 則に従っている。表面にクラック発生。

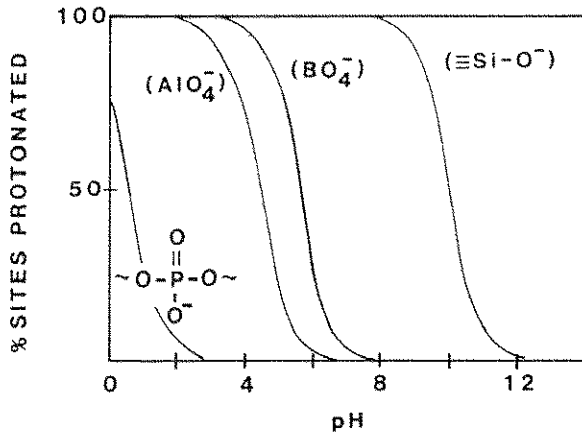
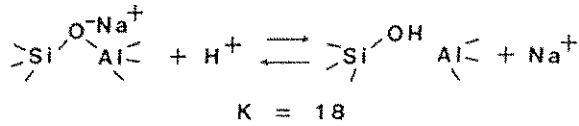


Fig. 17 各構造単位中のアルカリの H<sup>+</sup> による置換。

に隣接した  $\text{Na}^+$  は、 $\text{pH} > 12$  では leaching されないこと、また  $\text{pH} < 8$  ではほぼ完全に  $\text{SiOH}$  に置換されること、②  $\text{BO}_3^-$  や  $\text{AlO}_4^-$  構造の電荷補償サイトの  $\text{Na}^+$  は、より低い  $\text{pH}$  まで leach されない、などのことがわかります。ところでアルカリの溶出は4の Fig. 13 で示したように leaching (イオン交換) のみによっておきるものではありません。従って、この図との関連で見れば、silicate, borate, aluminate 自体の水溶性という観点が必要となります。これに関しては、Fig. 18 のような熱力学的且つ平衡論的アプローチが有効でしょう。

ガラスの水溶性に関する研究は数多くありますが、溶解現象の in situ 測定は極く僅かしかありません。Bunker ら<sup>15)</sup> の研究は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスについて溶解過程での微視的構造変化を

Raman 散乱、 $^{29}\text{Si}$  NMR、 $^{11}\text{B}$  NMR、 $^{17}\text{O}$  NMR、 $^{23}\text{Na}$  NMR、TEM を用いて直接調べたもので、溶解現象の研究に新機軸を与えるものと云えます。たとえばラマン散乱による結果はなかなか示唆的です。Fig. 19 は、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系で、異なる組成をもつガラスのスペクトルです。Na, B, Si 濃度の変化に応じ、スペクトルが系統的に変化しています。 $\text{SiO}_2$  ガラスにみられる  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークは、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  3 次元巨視的ネットワークの集団的 bending mode です。これが  $\text{Q}_4$  ( $\text{SiO}_4$  構造を Q であらわし、4 個の配位子酸素のうちの架橋酸素数を下つきであらわす) で形成されている場合は  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Q}_3$  で形成されている場合には  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  がピークとなります。 $\text{SiO}_2$  ガラス中の  $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$  の鋭いピークは、 $\text{SiO}_4$  4 面

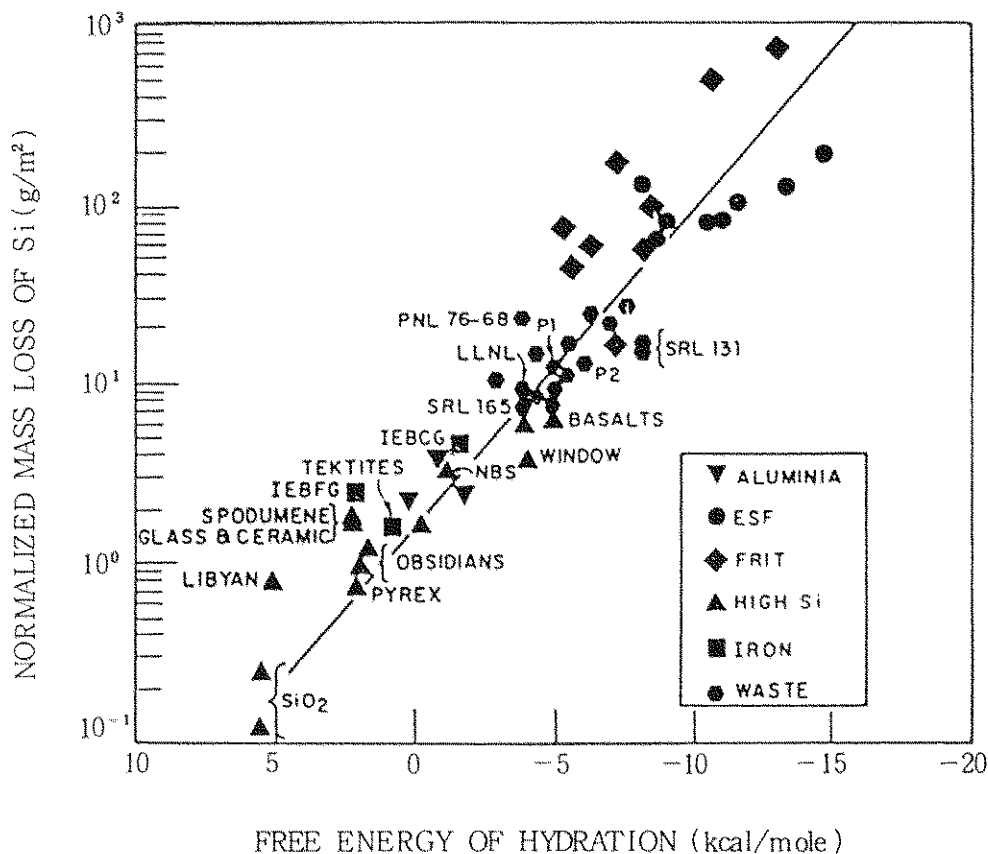


Fig. 18 各種ガラスのケイ素浸出率とそのガラス全成分の水和の自由エネルギー総和との関係

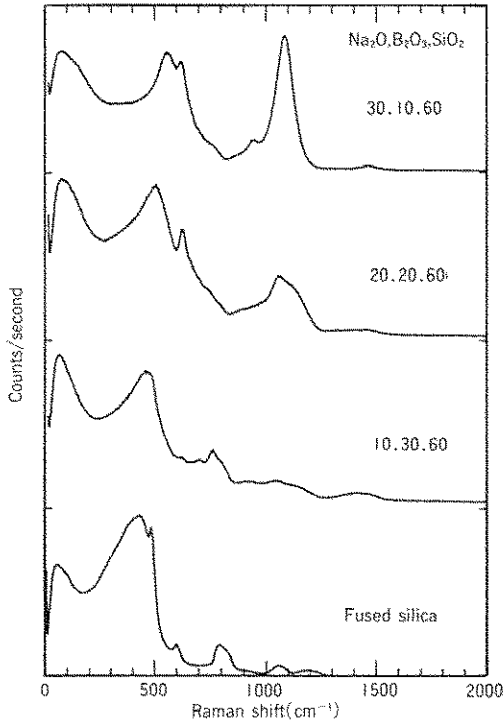


Fig. 19 ホウケイ酸ガラスのラマンスペクトル

体4個からなるリング構造に基づくピークです。  
 $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ の散乱ピークは、同じく  $\text{SiO}_4$  四面体  
 3個からなる環状構造に起因するピークです。  
 $\sim 950 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、非架橋酸素に局在  
 した伸縮振動のピークです。

これらのガラスを  $\text{pH} \sim 1$ の酸性条件下で leaching  
 すると、Fig. 20のラマンスペクトルが得られ  
 ます<sup>16)</sup>。即ち水和ガラスのスペクトルは、ガラス  
 組成によらずほぼ一定です。これらのスペクトル  
 をゾルゲル法  $\text{SiO}_2$  作製過程のそれ (Fig. 21)<sup>16)</sup>  
 と比較するとドライゲル ( $\sim 100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ) 状態の  
 それとは、1点を除いて大変良く一致している  
 ことがわかります。唯一の相違点は Fig. 20の leached  
 glass では  $606 \text{ cm}^{-1}$ の散乱ピークが殆ど見えてな  
 いのに対し、ゾルゲル法による  $\text{SiO}_2$  ドライゲル  
 ではこれが明瞭に認められることです。 $606 \text{ cm}^{-1}$   
 の散乱ピークの帰属に関しては長い議論があり  
 ましたが、現在では、 $\text{SiO}_4$  四面体3個からなるリ  
 ング構造の全対称伸縮振動による散乱ピークと考  
 えられています (本誌3巻3号 p. 11 参照)、即ち

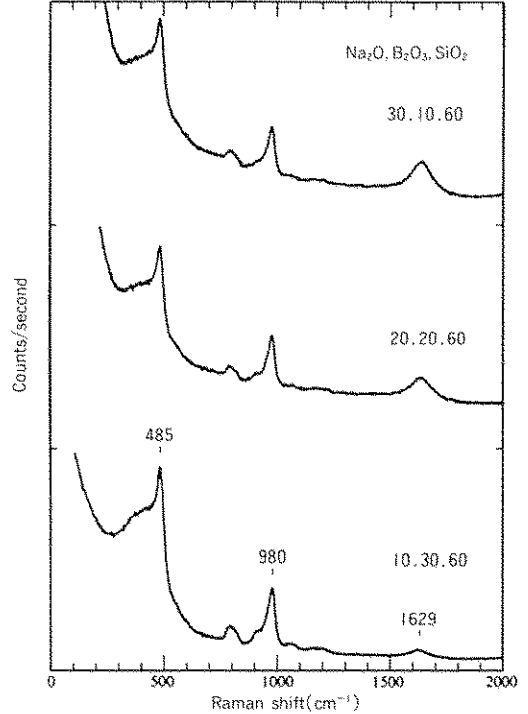


Fig. 20  $\text{pH}=1$ 水溶液中で leach 中のホウケイ酸塩  
 ガラスのラマンスペクトル

leached borosilicate glass の残留ガラス相の主成  
 分が、水和シリカゲルであること、ただし ener-  
 getic に不安定な3員環は水和相中には存在しな  
 いこと、がわかります。

ほんとうの最後に、いわゆるソーダ石灰ガラス  
 ( $75.0 \text{ SiO}_2$ ,  $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $11.2 \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $3.5 \text{ MgO}$ ,  $0.13$   
 $\text{K}_2\text{O}$ ,  $9.0 \text{ CaO}$ wt%) の leaching data を示して  
 おきたいと思います。Fig. 22 は新たに溶融され  
 たガラスが空気中におかれたときの H および Na の  
 濃度プロファイルを示しています<sup>17)</sup>。驚くべきこ  
 とに、あるいは当然のことに、極表面層で Na の  
 depletion と H の侵入とが起きています。これが  
 ガラス材料のいわゆる“やけ”と関係しているこ  
 とは当然です。

## 6. おわりに

「アー疲れちゃったな」というのが実感です。  
 4, 5は、もう少し力をいれて書きたかったの  
 ですが、メ切をはるかに過ぎ、種々の原稿に追いま

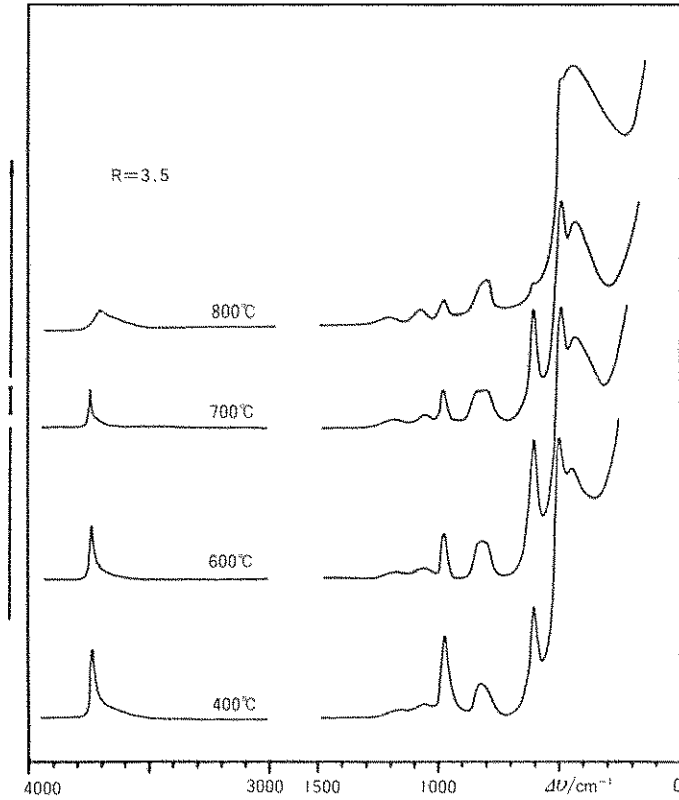


Fig. 21 ゼルゲル法 SiO<sub>2</sub> ドライゲルのラマンスペクトル, R=H<sub>2</sub>O/TEOS

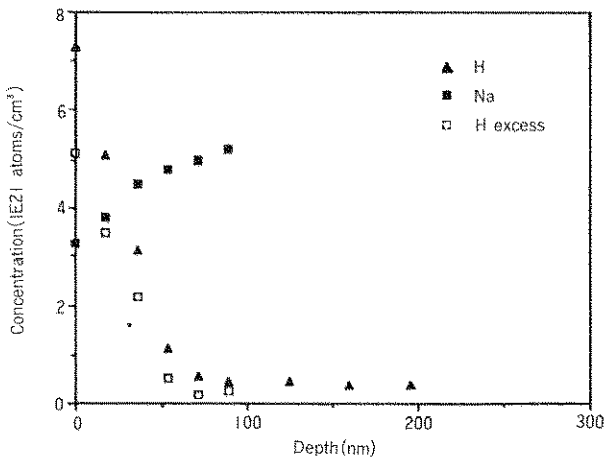


Fig. 22 ソーダ石灰ガラスの大気による表面水相

くられ、ついに思うにまかせませんでした。

しかしとに角、電子構造ばかり気にして来た私のような人間が、“泥くさいガラスの溶解現象”の勉強をしてみても驚く程の進歩があった、と感じたのが本稿の出発点です。多くの研究者の努力により、複雑な現象も次第に明らかにされつつあります。最後の項で御紹介した Bunker らの研究は、その意味でひとつの pioneering work と申せましょう。今後に期待するところ大というところです。

寺井先生の著述には多くを依存しました。記して謝意をあらわします。

#### 参考文献

- 1) 寺井良平, New Glass 4(1)12(1989)
- 2) 寺井良平, ニューガラスフォーラム講習会テキスト, 1989, p. 123
- 3) M. A. Rana and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glasses 2, 21(1985)

- 4) L. R. Pederson, Phys. Chem. Glasses 28, 17(1987)
- 5) B. C. Bunker, G. W. Arnold, E. K. Beauchamp and D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids 58, 295(1983)
- 6) W. A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau and R. H. Doremus, J. Non-Cryst. Solids 33, 249(1979)
- 7) K. H. Schnatter, R. H. Doremus and W. A. Lanford, J. Non-Cryst. Solids 102, 11(1988)
- 8) R. H. Doremus, J. Non-Cryst. Solids 19, 137(1975)
- 9) C. A. Houser, J. S. Herman, I. S. T. Tsong, W. B. White and W. A. Lanford, J. Non-Cryst. Solids 41, 89(1980)
- 10) G. J. Roberts and J. P. Roberts, Phys. Chem. Glasses 7, 82(1966)
- 11) L. R. Pederson, D. R. Baer, G. L. McVay and M. H. Engelhard, J. Non-Cryst. Solids 86, 369(1986)
- 12) H. Scholze, J. Non-Cryst. Solids 102, 1(1988)
- 13) B. C. Bunker, G. W. Arnold, D. E. Day and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solids 87, 226(1986)
- 14) F. M. Ernsberger, Proc. XIV Intl. Congr. Glass, 1986, p. 319
- 15) B. C. Bunker, D. R. Tallant, T. J. Headley, G. L. Turner and R. J. Kirkpatrick, Phys. Chem. Glasses 29, 106(1988)
- 16) V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M. A. Morelli, J. Non-Cryst. Solids 65, 71(1984)
- 17) J. -C. Dran, G. Della Mea, A. Paccagnella, J. -C. Petit and L. Trotignon, Phys. Chem. Glasses 29, 249(1988)

〔筆者紹介〕



川副 博司 (かわぞえ ひろし)  
 昭和 41 年 東京都立大学工業化学  
 学科卒業, 同年同助手  
 昭和 59 年 東京工業大学無機材  
 科学科助教授  
 昭和 57 年 窯業協会学術賞受賞,  
 工学博士