

- 4) Antrim H. Jones, *Anal. Chem.* **37**, 1761 (1965).
 5) P.B. Adams, W.O. Passmore, *Anal. Chem.* **38**, 631

(1966).

(5/16/1975 受付)

論文・Papers

ガラス表面における珪酸マグネシウム水和物皮膜の生成

赤 木 三 郎

(大阪市立工業研究所)

Formation of the Magnesium Silicate Hydrate Film
on Glass Surface

By

Saburo AKAGI

(Osaka Municipal Technical Research Institute)

It has been known that Mg^{2+} has a marked tendency to form the lustrous flake (spicule) in the water stored in glass containers^{1),2)}. In order to elucidate the role of Mg^{2+} in the flake-formation, the reaction in the Mg^{2+} - SiO_2 - H_2O system in a glass container has been studied.

Slightly alkaline aqueous solutions, with or without SiO_2 , which contained Mg^{2+} less than 16 ppm and adjusted to pH range from 7.5 to 9.4, were heated in a silica glass flask at temperatures below 90°C, within 72 h. The measurement of changes of the Mg^{2+} - and SiO_2 -concentration and the observation of the flake-formation were carried out. The reaction products formed in the state of film on the glass surface were identified as magnesium silicate hydrates, which were similar in composition to sepiolite but had very low crystallinity, by means of chemical analysis, X-ray diffraction, DTA and IR absorption spectra.

The Mg^{2+} concentration decreased with heating time, and approached finally to almost zero in the solution at pH 9.0 as most of the Mg^{2+} were consumed for formation of the film on glass surface. The SiO_2 concentration increased in contrast to the Mg^{2+} concentration by dissolving of silica from the glass surface. The concentrations of Mg^{2+} and SiO_2 depended on both the pH value and temperature of the solution. No flake-formation was observed at pH below 8.0.

The role of Mg^{2+} in the flake-formation might be considered as follows;

1) The hydrated silica layer formed in gel-state on glass surface by the action of OH^- , is tightened due to the formation of magnesium silicate hydrate film and therefore the durability of the gel-layer to water increases.

2) OH^- and Mg^{2+} remaining in the water can enter into inner side of the film through small openings of the film, and the thickness of the film increases successively.

3) The break-down of the film is directly or indirectly caused by its own contractile force as a whole, with increasing of the thickness.

[Received June 9, 1975]

1. 緒 言

ガラス容器内の水中には偶発的にフレークと呼ばれているガラス細片状の異物が発生し、微細な場合、キラキラと輝きながら浮遊することがある。これらの異物は衛生上の安全性についてたびたび問題にされるが、その発生

過程の解析を目的とした報告^{1),2),3)}は少ない。一般にはガラス表面層の溶解過程に基づいて(1)ガラス表面層の可溶性成分の溶出後における高珪酸質残存皮膜の剝離⁴⁾、または(2)ガラス表面層中の著しい欠陥に起因する弱所部分の選択的溶解に伴う難溶性部分の剝落^{5),6)}、とみな

されている。また、ガラス容器内の水中に多価金属イオンが存在する場合には、これらがガラス表面で二次的に珪酸塩皮膜を形成することがあり、そのためフレークが発生しやすいとも言われている⁷⁾。

著者らは以前から、魔法壺内の熱水中に発生するフレークは、多くの場合、ガラス表面に生成した珪酸マグネシウム水和物皮膜の剝離物であると指摘^{8),9)}してきた。最近、Adams¹⁰⁾も、ガラス壺内で高温下か、あるいは常温下でも長期間保存された水中には saponite 構造の珪酸塩皮膜の剝離物であるフレークが発生しやすいことを強調している。Mg 塩—珪酸—水系反応は古くからボイラー用水の脱珪処理¹⁰⁾や含水珪酸マグネシウム鉱物の合成¹¹⁾などに応用され、反応条件と生成物の組成や性状との関係がかなり明らかにされているが、珪酸塩ガラス表面における珪酸塩水和物皮膜の生成の際の Mg イオンの挙動はガラス容器におけるフレーク発生を防止するために重要であるにもかかわらず、まだ十分研究されていない。

そこで本研究を行った。すなわち、組成の最も単純な石英ガラス製フラスコを用い、これに Mg イオンを含む水溶液を満たして加熱し、溶液中の Mg イオンと珪酸の濃度変化ならびに生成物の組成と性状を調べ、これより、珪酸塩ガラス容器内での Mg イオン—珪酸—水（以下、 $Mg^{2+}-SiO_2-H_2O$ とする）系反応とガラス表面における珪酸マグネシウム水和物皮膜の生成過程を考察した。

2. 実験方法

2.1 試験溶液の調製

測定に供した試験溶液は、pH 7.5~9.4 の範囲の Sørensen 緩衝溶液に 2000 ppm の $Ca^{2+}-Mg^{2+}-SiO_2$ 水溶液を適量加えて所要の濃度に調整したものである。これら水溶液は酸化カルシウムの塩酸溶液、硫酸マグネシウム ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)、無水珪酸の炭酸ナトリウム熔融物から調製した。溶液の調製に用いた薬品はすべて特級試薬で、水は蒸留水をイオン交換樹脂純水装置を通してポリエチレン壺に保存したものを使用した。

試験溶液の pH 値は加熱試験の前後に、20°C で測定したが、両者の間の変動は ± 0.05 以内であった。

2.2 濃度変化の測定

実容量 420 ml の透明石英ガラス製三角フラスコ（以下、石英フラスコと記す）に試験溶液 350 ml を入れて加熱し、内溶液が所定の温度に達した後、ポリエチレンフィルムでフラスコの口部を密封して、所定の温度の湯浴中に浸漬した。適当な時間に石英フラスコを湯浴から取り出して、その内溶液 5 ml をピペットで採取し、汚紙 No. 5c を通して 10 ml のメスフラスコに移し、水でメークアップした後、島津製原子吸光分析装置 AA-610 S 型で Mg^{2+} および SiO_2 濃度を測定した。検液採取後石

英フラスコは再び密封して湯浴に浸漬し、加熱と検液の採取とを反復した。ただし、最終浸漬時における内溶液の量が 300 ml 以下にならないように、検液採取の回数と時間を濃度変化の状態に応じて適宜に調節した。比較のために、実容量約 300 ml のステンレスビーカーを用いる試験を行ったが、この場合、試験溶液の加熱や検液の採取は上記の方法に準じて行った。

なお、石英フラスコは、浸漬加熱試験を行う前に、0.5% HF を満たして室温で 24 時間放置し、純水で十分に洗滌することによって、試験溶液封入時の表面状態が一定になるようにした。検液採取時には石英フラスコ内の溶液をよく振とう混合した。また、フレークなどの固相の生成状態を肉眼で観察した。

2.3 ガラス表面生成物の分析

濃度変化の測定に供した試験溶液と同じ手順で調製した pH 9.0 の、濃度の異なる 2 種の $Mg^{2+}-SiO_2$ 溶液をそれぞれ石英フラスコ内で 90°C に加熱し、ガラス表面から溶液中に剝離した皮膜片を別々に、それらの母液と共に硬質ガラス製の大型フラスコに移し、この操作を繰り返して室温で皮膜片を蓄積した。これらの蓄積物は、まずデカンテーションで水洗し、特級アセトンで繰り返し洗滌した後白金皿に移し、60°C の湯浴上で十分に乾固してからデンケーター中で保存し、下記の分析に供した。これら試料の発光分光分析では、主成分としての Si と Mg および痕跡の Na, B, Cu 以外の元素は認められなかった。

2.3.1 化学分析 試料約 0.3 g を白金皿に秤取し、1000°C の電気炉で恒量となるまで加熱して ig. loss を測定し、弗硫酸処理で珪酸を除いた後、残渣を稀塩酸で溶解した。この溶液を水で稀釈してから 0.1 N 水酸化ナトリウムを加えて pH を 10.0 に調整し、0.01 M EDTA 滴定で Mg を定量した。ig. loss 定量後の試料重量から MgO 換算量を差し引いて SiO_2 重量とした。なお、ig. loss は H_2O とみなした。

2.3.2 X線回折 理学電機製、D3 C-SG7 型 X線回折装置 (Cu K α) で 2θ が 5~90° における回折図を求めた。

2.3.3 示差熱分析 理学電機製、マイクロ DTA 1500 型示差熱分析装置を用い、試料と標準の $\alpha-Al_2O_3$ 各 0.05 g について、昇温速度 20°C/min で示差熱分析曲線を求めた。

2.3.4 赤外線吸収スペクトル 島津製、IR-27G 型赤外分光光度計で、KBr 錠剤法により、波数 400~4000 cm^{-1} における IR スペクトルを測定した。

3. 実験結果

3.1 溶液の濃度変化と固相の生成

pH 9.0 の 23.5 ppm Ca^{2+} および 14.5 ppm Mg^{2+} の

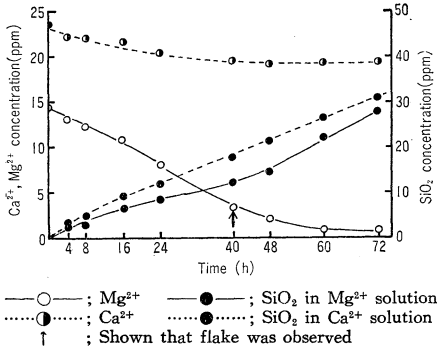


Fig. 1. Changes of Mg²⁺-, Ca²⁺- and SiO₂-concentrations in the Mg²⁺-or Ca²⁺-solution contained in the silica glass flask, at pH 9.0 and 90°C.

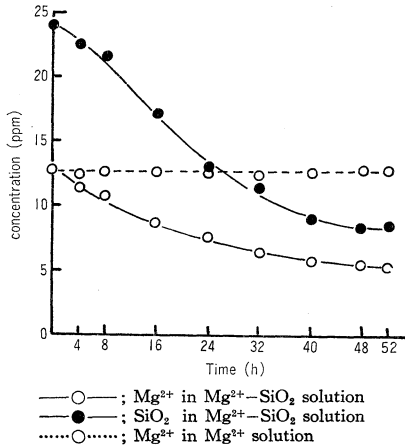


Fig. 2. Changes of Mg²⁺- and SiO₂-concentrations in the Mg²⁺ solution or Mg²⁺-SiO₂ solution contained in the stainless steel beaker, at pH 9.0 and 90°C.

両溶液 (いずれも 0.6 mM 溶液) をそれぞれ石英フラスコ内で 90°C, 72 時間加熱した場合における, SiO₂, Ca²⁺ および Mg²⁺ の濃度変化を図-1 に示す。容器からの珪酸の溶出によって, 両溶液の SiO₂ 濃度は次第に増大した。Ca²⁺ 溶液では Ca²⁺ の濃度変化はほとんどなく, また外観的な変化も全く認められなかった。一方, Mg²⁺ 溶液では, 時間の経過につれて Mg²⁺ 濃度は次第に低下して, 最後には零に近くなった。この間, 40 時間後に皮膜状の剝離片が認められ (皮膜剝離片が最初に認められた検液採取時間は Mg²⁺ 濃度のプロットに矢印を付して図示した), 加熱終了時には数 cm の大きさの皮膜も剝離していた。大きな剝離片は溶液を振り動かすと容易に碎けて, いわゆるフレークスの状態になった。

ステンレスビーカーに 13 ppm Mg²⁺ 溶液, 13 ppm Mg²⁺-24 ppm SiO₂ 溶液 (いずれも pH 9.0) を入れて 90°C に加熱した場合の Mg²⁺ と SiO₂ の濃度変化を図-2 に示す。Mg²⁺ 溶液では何らの変化も生じなかった。Mg²⁺ と SiO₂ とが共存した溶液では, 約 40 時間まではそれらの濃度が共に減少して溶液はやや白濁し, 器底に

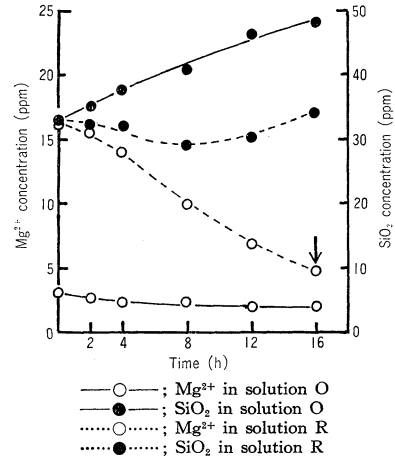


Fig. 3. Changes of Mg²⁺- and SiO₂-concentrations in the Mg²⁺-SiO₂ solutions (O and R) contained in the silica glass flask, at pH 9.0 and 90°C, after formation of the flake. Mg²⁺ was added again into the solution R only after removal of the flake.

は白い小さな凝集物が沈積した。しかし皮膜剝離片状の生成物は認められなかった。

2 組の石英フラスコ内で pH 9.0 の 15 ppm Mg²⁺ 溶液を 90°C, 56 時間加熱してまず皮膜剝離物を生成させ, 汙過でこれらの生成物を除いた後, 両方の溶液を混合した。混合後の溶液の Mg²⁺ 濃度は 3.0 ppm, SiO₂ 濃度は 33.5 ppm であった。この溶液を再び二分して, その一方にのみ Mg²⁺ を追加してその濃度を 16.5 ppm とし, 両溶液を洗滌しない石英フラスコにもどして加熱を継続した。その後における両溶液の濃度変化を図-3 に示す。Mg²⁺ の追加を行わなかった溶液(solution O)では SiO₂ 濃度の増加以外には著しい変化はなかった。Mg²⁺ を追加した溶液 (solution R) では, SiO₂ 濃度は増加しないが Mg²⁺ 濃度は減少して, 初めはステンレスビーカーでの加熱において見られたような微細な固相が生成したが最後には皮膜剝離物も発生した。

石英ガラス容器内での弱アルカリ性 Mg²⁺ 水溶液の Mg²⁺ 濃度の変化に及ぼす温度の影響を図-4 a) に示す。

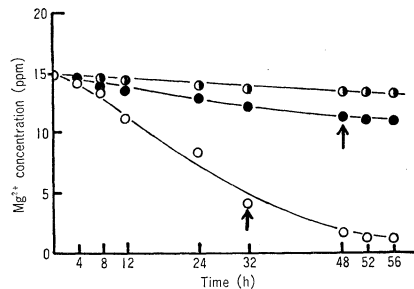


Fig. 4 (a). Changes of Mg²⁺ concentration in the Mg²⁺ solution contained in the silica glass flask at pH 9.0, at various temperatures.

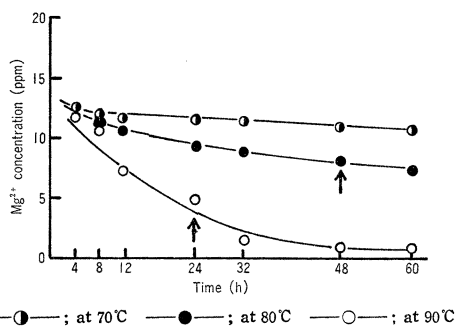


Fig. 4(b). Changes of Mg^{2+} concentration in the Mg^{2+} - SiO_2 solution contained in the silica glass flask at pH 9.0, at various temperatures.

pH 9.0 の 15 ppm Mg^{2+} 溶液では、70°C では生成物を認められず 80°C 以上の温度で皮膜剝離片が見られた。図-4b) は、pH 9.0 の 13 ppm Mg^{2+} -20 ppm SiO_2 溶液における Mg^{2+} の濃度変化である。この場合、70°C では固相は生成せず、80°C では 48 時間以内に皮膜剝離片が生じ、90°C では皮膜剝離物のほかに懸濁状微粒の固相も生成した。

14 ppm Mg^{2+} -20 ppm SiO_2 溶液 (90°C) における pH 値と Mg^{2+} 濃度の変化との関係を図-5 a) に、同じく SiO_2 濃度の変化との関係を 図-5 b) に示す。pH 8.0 以下の溶液では Mg^{2+} , SiO_2 両者とも濃度の変化はほとんど見られず、また固相の生成もおこらなかった。pH 8.5 では 40 時間後に微量の皮膜片が見られ、pH 9.0 の場合には皮膜片の剝離と溶液の白濁がおこった。また、図-5 c) に示すように、pH 値が 9.4 の溶液では、70°C においても石英フラスコ表面層の分解が促進されて SiO_2 溶出量は増大し、72 時間後にはフレークの発生が見られた。

3.2 生成皮膜の組成と状態

2.3 に記した 2 種類の皮膜剝離物の化学分析値を表-1 に示す。生成物-A と記した皮膜片は溶液中では透明であった。しかし、生成物-B としたものは微細な固相が付着するため白くにごり、また、デカンテーションで皮膜片と溶液中に生成したと思われる微細な固相とを完全に分離することができなかった。したがって、生成物-B とした試料は皮膜片に溶液中に生成した微粒の固相が幾分混入したものである。両皮膜剝離物の分析値の相違は上記の理由によるものでないかと思われる。

生成物-A, talc (朝鮮産), asbestos (カナダ産), 水酸化マグネシウム, 珪酸沈澱物, 石英ガラスなどについての X 線回折図を 図-6 に、DTA 曲線を 図-7 に、IR スペクトルの一部を 図-8 に示す。ここで、水酸化マグネシウムとしたものは硫酸マグネシウム結晶の水溶液に水酸化ナトリウムを加えて得た沈澱, 珪酸沈澱物としたものは、前記 2000 ppm の SiO_2 原液に塩酸を加えて pH 約

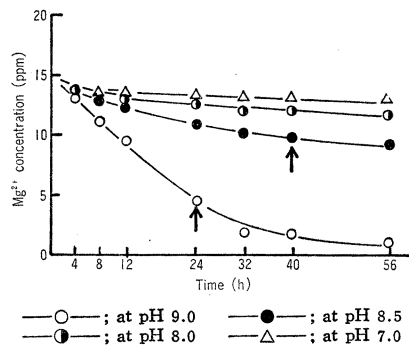


Fig. 5(a). Changes of Mg^{2+} concentration in the Mg^{2+} - SiO_2 solution contained in the silica glass flask at 90°C, at various pH values.

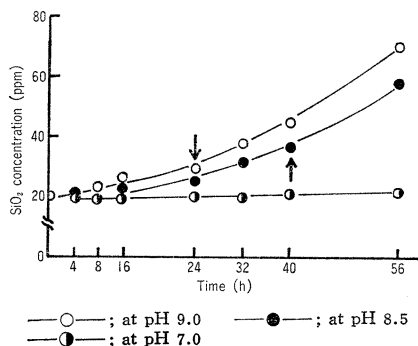


Fig. 5(b). Changes of SiO_2 concentration in the Mg^{2+} - SiO_2 solution contained in the silica glass flask at 90°C, at various pH values.

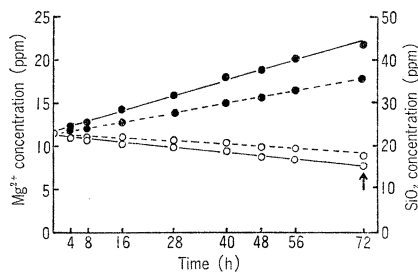
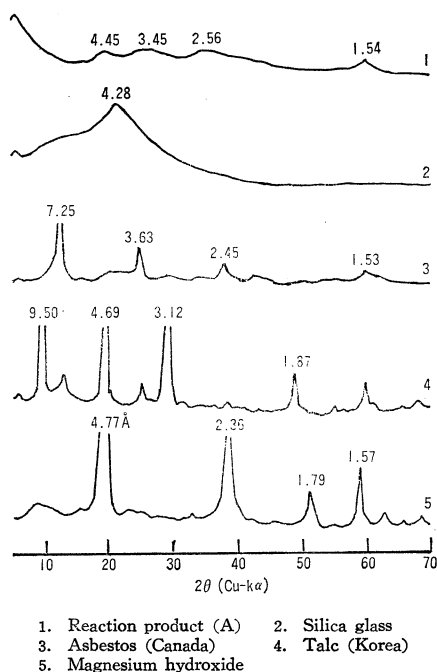


Fig. 5(c). Changes of Mg^{2+} - and SiO_2 -concentrations in the Mg^{2+} - SiO_2 solution contained in the silica glass flask at 70°C, at different pH values.

Table 1. Chemical compositions of the reaction products formed on the glass surface.

Reaction product	Composition (wt %)		
	Ig. loss	MgO	SiO_2
A	28.6	20.4	51.0
B	27.6	23.9	48.5



1. Reaction product (A) 2. Silica glass
3. Asbestos (Canada) 4. Talc (Korea)
5. Magnesium hydroxide

Fig. 6. X-ray diffraction patterns.

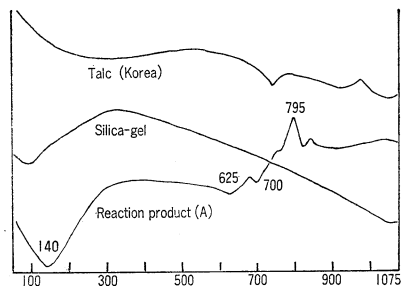


Fig. 7. DTA curves.

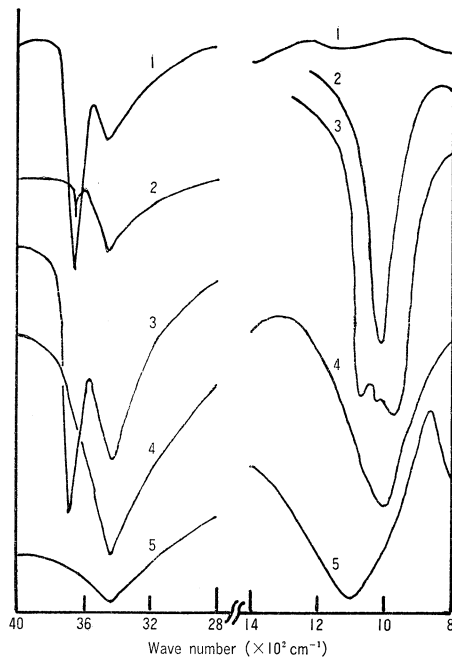
7とした溶液を煮沸して得たものである。また、石英ガラスと記したものは、本実験で使用したフラスコの破砕物である。なお、生成物-B についての上記測定結果は、生成物-A について得られた結果と変らなかったで図示しなかった。

これら皮膜剝離物の特徴としては、X線回折における 2θ が約 60° におけるピーク、DTA曲線における 140° 、 625° 、 700°C の吸熱と 795°C の発熱ピーク、およびIRスペクトルにおける 1000 cm^{-1} の吸収などがあげられる。

以上に記した分析結果から、石英フラスコの表面に生成した皮膜は、結晶性の極めて低い珪酸マグネシウム水和物と同定されよう。

4. 考 察

4.1 生成物の組成



1. Magnesium hydroxide 2. Talc (Korea)
3. Asbestos (Canada) 4. Reaction product (A)
5. Silica-gel

Fig. 8. Infra-red spectra.

ボイラー用水の脱珪に関して行われた Betz¹²⁾ らの研究によれば、 $\text{Mg}^{2+}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系反応の生成物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と SiO_2 の complex で、その組成は水中の Mg^{2+} と SiO_2 の初期濃度によって異なるといわれている。赤羽ら^{13), 14)} が行ったステンレス製容器内での $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-NaOH}$ 系水溶液反応 (200°C) の実験では、用いた溶液の組成によって chrysotile, talc, sepiolite 型の、結晶度の極めて低い珪酸マグネシウム水和物 (以下、 Mg-silicate-hyd. と略記する) の生成したことが認められている。他方、含水珪酸マグネシウム鉱物の熱水合成に関する Kalousek¹⁵⁾ らの研究によると、 MgO と SiO_2 のモル比 (以下、 M/S とする) が $0.5\sim 2.0$ の範囲の水溶液 ($75\sim 350^\circ\text{C}$) から生成する Mg-silicate-hyd. の M/S 値は 0.75 (talc 型) から 1.5 (chrysotile 型) まで、溶液の初期の M/S 値に対応して変ると報告されている。さらに、弱アルカリ性の Mg^{2+} 水溶液に silica の微粉を分散させると、室温付近の温度においても sepiolite ($\text{M/S}=0.66$) が生成する¹⁶⁾ といわれている。さて、本実験では採取が困難なために溶液中に生成した微細な固相の分析は行わなかったが、ステンレスビーカーを用いた実験の結果と Mg-silicate-hyd. の生成に関する上記の報告などから、やはり Mg-silicate-hyd. と推定される。

図-2 に示したステンレスビーカー内での反応は、約 5 ppm の Mg^{2+} と約 8 ppm の SiO_2 とが液相中に残留

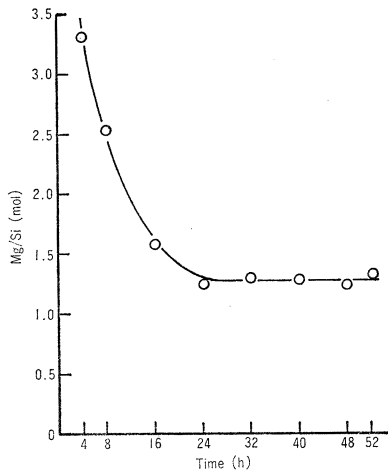


Fig. 9. Change of mole ratio of Mg to Si in the reaction products formed in the solution contained in the stainless steel beaker, at pH 9.0 and 90°C.

Table 2. Conditions of the solutions prepared and characters of the reaction products.

	Reaction product		
	A	B	C
Condition of solution			
Container	silica glass	silica glass	stainless steel
Mg ²⁺ concentration (ppm)	15	15	13
SiO ₂ concentration (ppm)	10	40	24
Ratio of Mg to Si (mol)	3.17	0.93	1.33
pH value	9.0	9.0	9.0
Temperature (°C)	90	90	90
Character of reaction product			
Appearance	thin film transparence	thin film translucence	fine particle opacity
Composition (mol)	1.00 MgO 1.67 SiO ₂ (3.13 H ₂ O)	1.00 MgO 1.36 SiO ₂ (2.58 H ₂ O)	1.00 MgO 0.80 SiO ₂ (X H ₂ O)
Analogic mineral (type) ?	sepiolite talc		serpentine chrysotile

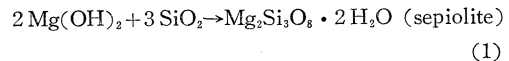
してほぼ平衡に達したものとみなされる。そこで、この反応の過程における生成物の M/S 値の変化を求めると図-9 に示すようになる。この溶液中での微細な固相(生成物-C)と、前述の分析に供した皮膜剝離物とについて、それらの生成条件と組成ならびに性状などの関係を一括して表-2 に示す。

ステンレス容器内で M/S=1.33 の溶液から得られた生成物-C の M/S 値は約 1.25 で、Kalousek らの報告に述べられているように、溶液の初期の M/S 値にほぼ対応しているように考えられる。したがって、石英フラスコ内の Mg²⁺-SiO₂ 溶液中に生成する微粒の固相の組成も、また、溶液の M/S 値に応じて、それぞれ異なってくるのではないかと考えられる。しかし、ガラス表面に生成する皮膜の組成については、それらの生成に用いられた溶液の M/S 値はあまり関係していないようで

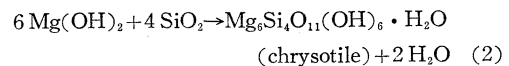
ある。すなわち、A および B 皮膜の生成に用いられた溶液の M/S 値は非常に相違しているが、両皮膜の M/S 値は sepiolite または talc のそれらに近く、最終的にはほぼ同じ組成とみなすことができるのではないかと考えられる。皮膜-A の X 線回折図が、赤羽ら¹⁴⁾ が sepiolite 型と報告しているゲル状の Mg-silicate-hyd. のものに一致していることや、皮膜-B の分析試料には talc の M/S 値より大きい M/S 値をもつと思われる微細な固相がかなり混入していることなどからみて、石英フラスコの表面に生成した皮膜は、結晶度の極めて低い、sepiolite 型の Mg-silicate-hyd. とみなすのが妥当ではないかと思われる。

4.2 珪酸マグネシウム水和物の生成反応

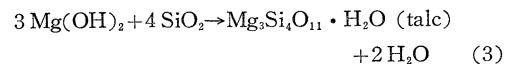
石英フラスコ内での Mg²⁺-SiO₂-H₂O 系反応は、上記、生成物の組成や性状からみて



で代表されるガラス表面でのゲル状皮膜の生成と



ないし



で与えられる溶液中での固相の生成とに分けられる。ここで、式(1)の反応は、溶液中の OH⁻ によってガラス表面層が分解されて生成した水和珪酸ゲル、例えば H₃SiO₄ や >Si-OH¹⁷⁾ と Mg²⁺ との反応と考えられる。また、式(2)ないし(3)の反応は、溶液中の珪酸イオン、例えば H₃SiO₄⁴⁻¹⁸⁾ と Mg²⁺ との反応と思われる。図-1 および 図-2 に示したように、式(1)の反応は、溶液中の SiO₂ 濃度が小さくて式(2)ないし(3)の反応がおこらない場合でも、溶液中の Mg²⁺ がほとんどなくなるまで進行した。これらの場合は、ガラス表面層のゲル化が十分に進行していて、式(1)における SiO₂ 濃度が無限大とみなされるので、式(1)の反応が溶液中での他の反応に優先したものと考えられる。

一般に、Mg²⁺-SiO₂-H₂O 系反応における Mg-silicate-hyd. の生成は pH がアルカリ側の溶液でおこり、その極大¹⁹⁾ は pH 10~11 の間にある。これは、pH 値が極大に対応する値より低いと Mg²⁺ の解離度が、高い場合には珪酸の溶解度が増大して Mg-silicate の生成が困難になるためとみられる。したがって、石英フラスコ内での式(1)~(3)の反応は、強アルカリ性水溶液ではおこらないと思われるが、本実験で用いた pH 9.4 以下の溶液では、Mg-silicate-hyd. の生成は pH 値に依存した。特に式(1)の反応に関する pH 依存性は、Mg²⁺ の解離度だけの問題でなく、図-10 に示すように、石英フラスコからの SiO₂ 溶出速度、すなわちガラス表面層の加

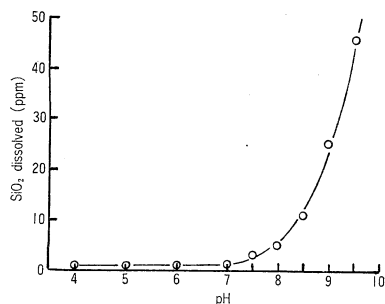


Fig. 10. Amount of silica dissolved from the inner-surface of silica glass flask(200 mL) into water at 90°C for 24 h, at different pH values.

水分解(ゲル化)速度にも関係している。

一方、本実験での式(1)の反応に関する温度依存性は、主として、ガラス表面層の加水分解速度に対する温度の影響として取り扱うことができると思われる。すなわち図-5a)に示されているように、温度が90°Cと高くてもpHが8以下の溶液ではMg-silicate-hyd.は生成しなかったが、図-5c)に見られるように、温度が70°Cと低い場合でもpHが十分高ければ、ガラス表面層のゲル化がおこるので長時間の後にはMg-silicate-hyd.皮膜が生成した。

なお、図-1には、Ca²⁺のモル濃度はMg²⁺の濃度と同じであるが、Ca²⁺水溶液ではsilicate-hyd.の生成反応のおこらなかったことが示されている。これは、弱アルカリ性水溶液におけるCa²⁺の解離がMg²⁺よりは大いいためであると考えられる^{14),18),19)}。

4.3 ガラス表面における皮膜の形成と剝離

石英ガラスの表面はOH⁻によって加水分解され、水和膨潤した珪酸ゲルとなり、さらに溶液中へ分散溶解する。したがって、ゲル層は一定の厚さ²⁰⁾以上にはならない。この場合、溶液中にMg²⁺が存在すると、式(1)の反応でガラス表面には難溶性のMg-silicate-hyd.が生成し、ゲル層は引き締められて、その分散は抑制される。しかし、ここに生成したMg-silicate-hyd.のゲル層はイオンの通過を阻止できるほど緻密ではないから、溶液中のOH⁻やMg²⁺はゲル層の間隙を通して内部へと侵入し、引き続いて、ガラスのゲル化とMg-silicate-hyd.の生成に関与し、ゲル状皮膜の形成は溶液中のMg²⁺がほとんどなくなるまで進行して、その厚さは増加する。なお、この場合における溶液中のSiO₂量の増加については、皮膜の表面側(溶液中)とその反対側(ガラス)とにおける珪酸の濃度の差によるもの、として取り扱えよう。また、溶液中で生成したMg-silicate-hyd.の微細な固相は、直接的には皮膜の構成とは関係ないが、ガラス表面に形成された上記皮膜に吸着されたり、沈積したりして膜厚の増大には関与し、その剝離を速め

ることが、図-4a)と4b)の比較から考えられる。

ガラス表面に生成するMg-silicate-hyd.がかなりの厚さまで、一様な厚さの皮膜として発達するのは、多くの含水珪酸マグネシウム鉱物に見られるように、Mgの水和珪酸塩はもともと層状構造を形成しやすいことと、比較的低温におけるMg²⁺-SiO₂-H₂O系反応生成物の結晶性のよくないことが影響しているのではないかと考えられる。すなわち、ガラス表面に生成する水和珪酸ゲル層にMg²⁺が加わっても、その反応生成物は層状のゲル状皮膜として発達していくにすぎないと思われる。

しかし、このゲル状皮膜もその厚さが増大するに伴って、皮膜全体の収縮力が増加し、亀裂が発生するようになる。また時間的に早く生成したゲル層表面(溶液に接している側)の収縮力は、後から生成されてMg²⁺との反応が十分に進行していない裏側の層(ガラスと接する側)における収縮力よりは大きいので、皮膜には表面を内にして湾曲しようとする力が増大して、やがて剝離に至るものと思われる。天然のserpentine類に見られる湾曲²¹⁾は、Mg(OH)₂層とSiO₂層の格子の重なりの不整によるが、ガラス表面上に形成される皮膜の結晶性は極めて低いものであるから、この皮膜の湾曲力については上記の説は適用できないと思われる。しかし、本実験で生成した皮膜剝離物には管状に捲かれているものが見られることから、皮膜の表裏の収縮力の差が、直接的あるいは間接的に、皮膜の剝離の大きな原因になっていると考えられる。

以上要するに、多価金属イオンのなかでMg²⁺が特にフレークの発生に大きく影響するのは、

- 1) ガラス表面層のゲル化が急速に進行し始めるpH 8~9の範囲の水溶液中でも、水酸化物などとして液相から分離し難い、
- 2) 弱アルカリ性水溶液におけるMg-silicate-hyd.の溶解度が非常に小さい、
- 3) Mg-silicate-hyd.の結晶性は非常に低いので、ガラス表面上でゲル状の皮膜として発達しやすいため、と思われる。

また、上記のMg²⁺の稀薄水溶液と石英ガラスとの反応は、一般の珪酸塩ガラスにおける可溶性成分溶出後の高珪酸質表面層^{22),23)}とMg²⁺との反応についても適用できるものと考えられる。

5. 総括

石英フラスコに弱アルカリ性のMg²⁺稀薄水溶液(pH 9.4以下)を入れて90°C以下の温度で加熱した場合、フラスコ内表面に生成する水和膨潤した珪酸ゲルとMgイオンとの反応で、結晶度の極めて低い珪酸マグネシウム水和物の皮膜が形成され、これが剝離してフレークを生じた。溶液の条件によっては溶液中のMg²⁺濃度が零

に近くなるまで低下し、皮膜の生成反応は進行した。しかし、 SiO_2 濃度はガラスからの珪酸の溶出によって増大した。また、溶液中の Mg^{2+} と SiO_2 の両濃度が比較的高い場合にはガラス表面における皮膜の生成と同時に、溶液中においても珪酸マグネシウム水和物の微細な固相が生成して、溶液は懸濁した。

ガラス表面における珪酸マグネシウム水和物皮膜の生成は、実験の範囲 (pH 7.5~9.4, 温度 70~90°C) では、ガラス表面のゲル化速度、すなわち pH と温度とに依存したが、pH 8.0 以下ではフレークの生成は見られなかった。また、上記皮膜の Mg/Si (モル比) は 0.75 より小さく、その構成は sepiolite 型であって、溶液中に生成した微細な固相とは生成反応ならび組成が異なるものと思われる。

文 献

- 1) P. Dremond, *Glass. Ind.* **39** [11] 624-28 (1948).
- 2) A. Peter, *Schott Forschungsberichte* [1971-72], 275-87.
- 3) P.B. Adams, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **52** [3] 250-54 (1973).
- 4) 田村嘉行, 窯協 **65** [4] C127-31 (1957).
- 5) F. Fu-Yen Wang, F.V. Tooley, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [12] 521-24 (1958).
- 6) 田村嘉行, 大工試報告 [299] 57 (1953).
- 7) 田村嘉行, 「ガラス工学ハンドブック」朝倉書店, p. 895 (1963).
- 8) 赤木三郎, 星川武, 窯協大阪・京都・中国四国支部講演要旨集, p. 38 (1961).
- 9) 赤木三郎, 窯協 1972年年会講演要旨集, p. 20.
- 10) 例えば赤羽政亮, 工化 **56** [10] 746-48 (1953).
- 11) 例えば W. Eitel, "Silicate Science [4]", Academic Press, p. 185-96 (1966).
- 12) L. D. Betz, C. A. Noll, J. J. Maguire, *Ind. Eng. Chem.* **32** [10] 1323-29 (1940).
- 13) 赤羽政亮, 矢野弘子, 工化 **62** [3] 366-69 (1959).
- 14) 赤羽政亮, 矢野弘子, 工化 **62** [12] 1819-22 (1959).
- 15) G. L. Kalousek, D. Mui, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** [2] 38-41 (1954).
- 16) B. Siffert, R. Wey, *Compt. Rend.* **254**, 1460-62 (1962).
- 17) T. M. El-Shany, J. Lewis, R. W. Douglas, *Glass Tech.* **13** [3] 81-87 (1972).
- 18) 赤羽政亮, 黒沢章, 工化 **61** [3] 303-07 (1958).
- 19) P. S. Roller, G. Ervin, *J. Am. Chem. Soc.* **62** [9] 422-27 (1940).
- 20) C. R. Das, *Glass Ind.* **62** [9] 422-27 (1969).
- 21) 吉木文平, 「鋳物工学」技報堂, p. 475 (1959).
- 22) 土橋正二, 「ガラスの表面化学」南江堂 p. 94 (1959).
- 23) C. R. Das, R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses.* **8**, 178-84 (1967).

(6/9/1975 受付)

論文・Papers

アルカリ硼酸塩系における硼素イオンの配位数 とエネルギーの関係について*

吉尾 哲夫・高橋 克明

(岡山大学 工学部 工業化学科)

Energy Relations and Boron Co-ordination Number in Alkali Borates

By

Tetsuo YOSHIO and Katsuaki TAKAHASHI

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University)

The investigation on the relation between the heat of solution of alkali borate glasses and crystals in the system $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) and the co-ordination change of boron with composition was carried out.

The results are summarized as follows;

1) The heat of solution per mole B_2O_3 was expressed as a function of molar ratio $\text{R}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. The composition dependences for the glasses were shown by curves with concave curvature and that for crystals were well represented by segments of straight lines, in which the break points were observed, one in each system of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ and two in $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system. The break point compositions correspond to those of the congruent melting