大日本窯業協會雜誌

第 4 5 集 第 530 號

昭和 12 年 2 月

報 文

窓硝子の自動引上製造法に適する硝子の化學成分に就て

第 2 回國際硝子會議に講演せる本會の代表論文

旭硝子株式會社試驗所 上 田 清・山 本 英 雄・松尾直治郎

谷 貝 英 雄・(演者) 太田廣太郎

THE CHEMICAL COMPOSITION OF GLASSES SUITABLE FOR THE MANUFACTURE OF WINDOW GLASS BY THE AUTOMATIC DRAWING PROCESS.

By K. Kamita, H. Yamamoto, N. Matsuo, H. Yagai, and H. Ota.

Abstract.

The authors have studied the effect on the rate of melting and refining, the chemical durability, the viscosity at high temperature, softening temperature and devitrification temperature, of making small substitutions in a general glass formula suitable for the manufacture of sheet glass by the automatic drawing process. In particular a study was made of the most suitable ratio of $\text{CaO}:\text{MgO}$ and the effect also of substituting, within the total range of 1.5%, Na_2O by Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , and ZnO respectively. The results are presented in a series of tables and curves.

緒 言

窓硝子素地の成分は曹達石灰硝子の代表的なるものとして殆ど一定せるものの如く考とられつつあり、往時手吹きに由り成形せられし時代に於ては成分の多少の差異に由る硝子の物理的性質の製造工程に及ぼす影響は職工の技術に由り之れをコントロールすることを得たるを以て成分は殆ど一定せるものの如き觀を呈せり、然れども今日の如く機械的製造法例へは Foulcault, Libby Owen 或は Pittsburgh 式等の如く自動的に板硝子を製造する時代に於ては僅かなる成分の變化に由る影響と雖も之を簡単にコントロールすることは全く不可能のことにして各 System の製造様式に適當せる素地成分を定むることを最も重大なる條件とするものなり。

現今機械的製板法に於て製作工程に關係する重要な要素と考へらるるものは次の四性質なり、即ち、

(1) 失透溫度並に軟化溫度	(2) 高溫度に於ける粘性
(3) 熔融速度	(4) 耐水性

なり、吾國の如く外國に比して關係濕度相當に高き土地に於ては特に硝子貯藏の際に於ける燒け防止問題に關係して耐水性は重きを置かるべき條件の一つなり、故に吾國に於ける窓硝子製造の研究は以上四條件と成分との關係を明かにして之れらの關係を適當に組合はすことに由り一部は解決せらるべきものと信ぜらるるものなり。

從來硝子成分と其の物理的或は化學的性質に關する研究は多くありて枚舉に遑なきものなり然れども之等の研究は其組成並に成分の變化範圍は硝子製造の見地より見て餘り廣く窓硝子成分素地の如く從來より實際の經驗に由り價值つけられたるものとの關係を見出すにはいささか不足せる所あるを免れざるものなり、此所に於て吾人は實際的硝子成分を基礎として上記の四性質に成分が如何なる影響を及ぼすものなるかを見出さんとして本實驗を行へるものなり。

實驗の部

(1) 實驗の方針

基本硝子としては今日窓硝子成分と

して既知なる、

SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 及

び Na_2O を含む曹達石灰硝子を選び

基本硝子組成としては從來より窓硝子

組成として知られたる、下記の二系列

(2 Series) 即ち

A. Series

$72\%\text{SiO}_2 + 1.5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 14\%\text{Na}_2\text{O}$

+ $12\%(\text{CaO} + \text{MgO})$

其他 0.5% は $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3)$ なり。

B. Series

$72\%\text{SiO}_2 + 1.5\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{Na}_2\text{O}$

+ $13\%(\text{CaO} + \text{MgO})$

に於て先づ CaO と MgO が及ぼす性質

を定むることとせり。次に以上の實驗に

依り CaO と MgO の適當なる値の見出

されたる條件例へば

$m\%\text{CaO} + n\%\text{MgO} \quad m+n=12$

なる時次の各系列に於て、個々成分が

上記の (1), (3) 及び (4) の諸性質に

及ぼす影響を見ることとせり。

C. Series

$72\%\text{SiO}_2 + m\%\text{CaO} + n\%\text{MgO} + (X\%\text{Al}_2\text{O}_3 + Y\%\text{Na}_2\text{O})$

に於て $X+Y=15.5\%$ とし Na_2O を Al_2O_3 にて置換せる場合、

第 1 表 使用原料分析表

	珪砂	長石	苦灰石	石灰石
Moist.	0.07	0.17	0.09	0.18
HCl insol.			0.39	0.24
Ig. loss.	0.40	0.62	43.50	43.77
SiO_2	98.48	67.82	—	—
Al_2O_3	0.51	17.90	0.09	0.19
Fe_2O_3	0.11	0.22	0.14	0.12
CaO	0.18	0.42	35.28	53.33
MgO	0.08	0.06	17.24	2.35
K_2O	—	11.11	—	—
Na_2O	—	1.94	—	—
	99.85	100.26	99.73	100.18
	曹達灰	芒硝		
Moist.	1.43	0.52		
H_2O insol.	0.082	0.12		
Al_2O_3	0.066	0.08		
Fe_2O_3	trace	0.14		
CaO	0.042	0.23		
MgO	0.032	0.34		
NaCl	0.58	0.17		
NaHCO_3	trace	—		
Na_2O	57.40	—		
Na_2CO_3	98.14	—		
SO_3	trace	0.25		
Total SO_3	—	55.71		
Na_2SO_4	—	98.40		
	100.372	100.25		

D. Series

に於て $X+Y=86\%$ とし SiO_2 を Na_2O にて置換せる場合.

E. Series

に於て $X+Y=14\%$ として Na_2O を B_2O_3 にて置換せる場合,

F. Series

に於て $X+Y=14\%$ とし Na_2O を ZnO にて置換せる場合,

G. Series

に於て $X+Y+Z=26\%$ とし且つ

$\text{CaO}/\text{MgO}=X/Y=\text{const}$ として Na_2O を CaO 及び MgO の兩者にて同時に置換せる場合。

(2) 原料並に熔融法

SiO_2 の原料としては珪砂を, Al_2O_3 としては長石を MgO としては苦灰石を, CaO としては石灰石を, Na_2O としては曹達灰並に芒硝を, B_2O_3 としては純硼酸を ZnO としては純酸化亜鉛を使用せり。

使用原料の分析結果は第1表の如し。

硝子成分は調合比より各原料の分析を基礎として之を算出せるものにしてアルカリ分中 Al_2O_3 の原料として使用せる長石より来る $1.0\sim 0.8\%$ に及ぶ K_2O は之を Na_2O を以て表はすこととせり, SO_3 は從來の経験より $0.27\sim 0.30\%$ 残留するものとして計算せり。硝子熔融に際しては坩堝よりの影響を出來得る限り避くると共に成分の變化を免かるるものとして徑 6cm, 深さ 7cm の白金製坩堝を使用し原料を投入せる坩堝は之を更に粘土製坩堝にて二重に包みて瓦斯爐中に置き温度 $1400^\circ\sim 1450^\circ\text{C}$ に於て 3 時間保ちて熔融せしめたるものにして毎回約 200g の試料を造ることを得たり。

(3) 試験方法

i) 耐久性

硝子試料を粉碎して圓形孔を有する篩を使用して $0.5\sim 1.0\text{mm}$ の範圍内に止まりしものを取り附着せる微粉末を數回無水酒精を以て洗淨したる後之を 105°C に於て乾燥したるものの内より 5g を秤量してサンプルとせり。

該サンプルは上部に銀製冷却器を有する銀製ビーカー中に水 200cc と共に入れ 100°C に於て沸騰せしめつつ 2 時間の後之を濾過し濾液につき methyred を indicator として $N/50\text{H}_2\text{SO}_4$ にて滴定し硫酸の滴定數の大小に由り耐久性を示すものとせり。

ii) 失透温度

當試験所にて從來より施行せる方法に由れるものにして即ち所定温度に保てる電氣爐中に大き約 (2~3 mm 平方 0.3~0.5g) の試料を白金板上にのせたるものを挿入し温度一定になりし時より 1 時間の後取

出して 100 倍の顕微鏡にて検鏡して硝子状を保つ可き最低温度又結晶を析出ずべき最高温度を測定せるものなり。

iii) 軟化温度

は J. T. Littleton (Jour. Amer. Cer. Soc. 10「4」259, 1927) の方法に由り測定せり即ち直径約 0.65 mm, 長さ 22.9cm の太さ一様なる硝子糸を特定の小型電気爐中に懸垂し夫れ自身の重量に由り毎分 1mm の速さにて伸びる時の温度を以て軟化温度とせり, 爐の温度は毎分 $10-5^{\circ}\text{C}$ の割にし上昇せしめ曲線に就き 45° の射角を有する切線に切する切點の温度は所要の温度となるものなり, 尙軟化温度に於ける硝子の粘度は 10^7 C. G. S. 程度なり。

iv) 高温に於ける粘性

當試験所にて改良考案せる粘度測定器を使用せり, 同器は電気爐中に於て白金坩堝中に熔融せる硝子中に尖端に白金製同心圓筒を有する粘土棒を挿入し坩堝を一定速度にて白金製同心圓筒の垂直軸の周りに廻轉せしめたる時同心圓筒の受くる抵抗を測定して決定せるものにして該器の常数は豫め粘度已知にして且つ高温に於ける硝子と同様の粘度を有するグルコース溶液を使用して定めたるものなり。

v) 熔融速度

1400°C の恒温を保てる電気爐中に硝子 3gr を得べき調合を白金坩堝内にて 2 回に charge を行ひ最後の charge より 1~5 時間の間數回坩堝を取出し熔融硝子内の砂の粒及び泡の数を擴大鏡 (3~4 倍) を用ひて數へ batchfree 並に泡切れの状態を知り熔融速度の比較を行へり。

(3) 實驗結果並に其考察

A 及び B 二系列の結果は第 2 表, 第 3 表, 及び第 4 表の如き結果を示せり, 本系列に於て $\text{CaO}-\text{MgO}$ を變化せしむる時は MgO 3.5% 附近に於て耐久性最大にして硝子化及び泡切れ共に最も早く軟化温度最低なる點を見出せり, 高温粘性に於ては MgO が 11% より 0% まで變化するに従ひ各温度に於て減少し曲線には最大又は最小を示さず, 失透温度に於ては MgO 3.5% なるもの最低温度にはならざりしも最低温度に最も近い値を有することを知れり, 故に窓硝子素地成分に近き組成を有する本實驗の組成に於て $\%\text{CaO} + \%\text{MgO} = \text{const}$ にして CaO/MgO の比一定なる時物理的並に化學的性質に共通なる點の存在を見ることは甚だ興味深きものと考へらるるものなり。

第 2 表 Series A. $\text{CaO}-\text{MgO}$ 置換 ($\text{CaO} + \text{MgO} = 12\%$)

	硝子成分 (計算)							耐久性	軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	失透温度($^{\circ}\text{C}$)		熔融速度	
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SO_3			硝子	結晶	2時間後 の砂粒數	3時間後 の泡數
A ₁	71.99	1.02	11.09	1.50	14.00	0.10	0.30	2.0	757	1042	1035	3	8
A ₂	72.00	4.02	8.08	1.51	14.00	0.10	0.29	1.8	728	1060	1055	2	10
A ₃	72.01	6.02	6.06	1.51	14.00	0.11	0.29	1.7	721	1030	1025	0	7
A ₄	72.01	7.00	5.08	1.51	14.00	0.11	0.29	1.6	718	1000	995	0	1
A ₅	72.06	8.07	3.67	1.51	14.00	0.12	0.27	1.6	715	982	975	1	3
A ₆	72.07	8.50	3.51	1.51	14.00	0.12	0.29	1.5	713	989	985	0	0
A ₇	72.05	9.02	3.03	1.51	14.00	0.12	0.27	1.5	714	1000	995	3	7
A ₈	72.05	10.04	2.02	1.52	14.00	0.12	0.25	1.6	717	1005	1000	2	5
A ₉	72.04	11.03	1.02	1.52	14.00	0.12	0.27	1.6	720	1020	1012	3	6
A ₁₀	12.00	12.02	0.08	1.50	14.00	0.10	0.30	1.6	724	1050	1042	3	11

第 3 表 Series B. CaO—MgO の置換 (CaO+MgO=13%)

	硝子成分 (計算)							耐久性	軟化温度 (C°)	失透温度(C°)		熔 融 速 度	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃			硝子	結晶	2 時間後 の砂粒数	3 時間後 の泡数
B ₁	72.04	6.01	7.02	1.51	13.00	0.12	0.30	1.3	735	1085	1080	4	15
B ₂	72.06	8.01	5.01	1.51	13.00	0.12	0.29	1.3	729	1030	1025	2	9
B ₃	72.07	9.01	4.01	1.51	13.00	0.13	0.27	1.3	724	1012	1005	1	7
B ₄	72.06	9.51	3.51	1.51	13.00	0.13	0.28	1.2	726	1042	1035	1	5
B ₅	72.06	10.02	3.02	1.51	13.00	0.13	0.26	1.3	724	1050	1042	4	8
B ₆	72.05	10.54	2.51	1.52	13.00	0.12	0.26	1.3	—	1050	1045	5	6
B ₇	72.04	11.03	2.01	1.52	13.00	0.12	0.28	1.4	728	1055	1050	10	13
B ₈	72.04	12.01	1.02	1.52	13.00	0.12	0.29	1.4	734	1075	1072	13	18

第 4 表 高温度に於ける粘度 (C. G. S. 単位)

Temp. °C	A ₁	A ₂	A ₄	A ₆	A ₁₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₈
1350	2.4.10 ²	1.9.10 ²	1.5.10 ²	1.2.10 ²	0.9.10 ²	1.5.10 ²	1.5.10 ²	1.1.10 ²	1.1.10 ²
1300	3.8.10 ²	3.0.10 ²	2.3.10 ²	1.9.10 ²	1.5.10 ²	2.9.10 ²	2.4.10 ²	1.9.10 ²	1.7.10 ²
1250	6.6.10 ²	4.0.10 ²	3.7.10 ²	3.2.10 ²	2.5.10 ²	4.6.10 ²	4.2.10 ²	3.2.10 ²	2.8.10 ²
1200	1.2.10 ³	8.8.10 ²	6.5.10 ²	5.5.10 ²	4.4.10 ²	7.7.10 ²	7.1.10 ²	5.6.10 ²	4.7.10 ²
1150	2.3.10 ³	1.6.10 ³	1.2.10 ³	1.0.10 ³	8.1.10 ²	1.4.10 ³	1.3.10 ³	1.0.10 ³	8.8.10 ²
1100	5.8.10 ³	3.3.10 ³	2.4.10 ³	1.9.10 ³	1.6.10 ³	2.8.10 ³	2.4.10 ³	2.9.10 ³	1.7.10 ³
1050	1.0.10 ⁴	7.0.10 ³	4.8.10 ³	3.8.10 ³	3.3.10 ³	6.4.10 ³	4.9.10 ³	4.1.10 ³	3.9.10 ³
1000	2.4.10 ⁴	1.5.10 ⁴	1.1.10 ⁴	8.5.10 ³	7.4.10 ³	1.6.10 ⁴	1.2.10 ⁴	9.2.10 ³	8.9.10 ³
950	6.4.10 ⁴	3.8.10 ⁴	2.8.10 ⁴	2.2.10 ⁴	1.8.10 ⁴	4.5.10 ⁴	3.1.10 ⁴	2.6.10 ⁴	2.3.10 ⁴
900	2.4.10 ⁵	1.3.10 ⁵	8.8.10 ⁴	6.4.10 ⁴	5.3.10 ⁴	1.5.10 ⁵	1.0.10 ⁵	8.4.10 ⁴	6.9.10 ⁴
850	—	—	3.1.10 ⁵	1.9.10 ⁵	2.8.10 ⁵	—	—	3.0.10 ⁵	2.6.10 ⁵

第 5 表 Series C. Na₂O—Al₂O₃ 置換

	硝子成分 (計算)							耐久性	軟化温度 (C°)	失透温度(C°)		熔 融 速 度	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃			硝子	結晶	1 時間後 の砂粒数	3 時間後 の泡数
C ₁	72.06	8.50	3.52	1.02	14.50	0.12	0.28	2.0	707	985	978	4	0
C ₂ =A ₆	72.07	8.50	3.51	1.51	14.00	0.12	0.29	1.5	713	989	985	11	0
C ₃	72.02	8.52	3.51	2.02	13.50	0.13	0.30	1.3	724	1005	999	13	2
C ₄	72.02	8.52	3.51	2.51	13.00	0.13	0.30	1.0	734	1012	1005	17	7

以上の結果を圖示せるものは第 1 圖の如きものなり。

C. D. E. F. and G. Series に於ける實驗結果

基本硝子の石灰、苦土の含有率に於て適當なる條件を見出せるを以て此の最適條件に於ける石灰、苦土を含む硝子即ち A Series 中の A₆

72%SiO₂+8.5%CaO+3.5%MgO+1.5%Al₂O₃+14%Na₂O.

に於てアルカリを Al₂O₃, Si O₂, B₂O₃, Zn O 及び CaO/MgO の比一定にせる場合 CaO+MgO にて置換せるものなり、結果はあけて第 5 表より第 9 表に示せるが如く之等の結果より下記の事實を知ることを得たり即ち、

第 1 圖

第 2 圖

a) 耐久性

Na_2O の減少するに従ひ耐水性は増加しその増加の割合は SiO_2 , B_2O_3 及び ZnO の場合には略同程度にして Al_2O_3 の場合に最大なり。

b) 熔融速度

Na_2O の減少するに従つて熔融速度は減ず而して原料硝子化の後れる程度は Al_2O_3 及び SiO_2 の場合には殆ど同様にして B_2O_3 の場合は前二者に比し一層後れる傾向を示せり、泡切れの難易い SiO_2 , Al_2O_3 の場合には同程度にして ZnO は之等の場合より甚しく之に反し B_2O_3 の場合は最も良好なる結果を示せり。

c) 軟化温度

Na_2O の減少に従ひ軟化温度は上昇せり上昇率は Al_2O_3 , B_2O_3 , 及び ZnO の場合は略同様なりしも SiO_2 の場合は最大なり。

第 6 表 Series D. Na_2O - SiO_2 置換

	硝子成分(計算)							耐久性	軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	失透温度($^{\circ}\text{C}$)		熔融速度	
	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SO_3			硝子	結晶	1時間後の 砂粒数	3時間後の 泡数
$\text{D}_1 = \text{A}_0$	72.07	8.50	3.51	1.52	14.00	0.12	0.20	1.5	713	789	985	11	0
D_2	72.55	8.51	3.51	1.52	13.50	0.13	0.28	1.3	734	1012	1005	15	2
D_3	73.06	8.51	3.51	1.51	13.00	0.13	0.28	1.2	739	1070	1065	19	4
D_4	73.55	8.51	3.51	1.52	12.50	0.13	0.28	1.1	738	1060	1055	35	13

第 7 表 $E_2O_3-Na_2O$ 置換

	硝子成分(計算)								耐久性	軟化温度 ($^{\circ}C$)	失透温度($^{\circ}C$)		熔 融 速 度	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃			硝子	結 晶	1時間後 の砂粒数	3時間後 の泡数
E ₁ =A ₈	72.07	8.50	3.51	1.51	14.00	0.00	0.12	0.29	1.5	713	989	985	11	0
E ₂	72.06	8.51	3.51	1.51	13.50	0.50	0.12	0.29	1.4	722	1000	995	13	2
E ₃	72.05	8.51	3.51	1.51	13.00	1.00	0.12	0.30	1.3	724	1030	1025	25	3
E ₄	72.05	8.51	3.51	1.51	12.50	1.50	0.12	0.30	1.1	730	1075	1070	40	4

第 8 表 Series F. Na_2O-ZnO 置換

	硝子成分(計算)								耐久性	軟化温度 ($^{\circ}C$)	失透温度($^{\circ}C$)		熔 融 速 度	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃			硝子	結 晶	1時間後 の砂粒数	3時間後 の泡数
F ₁ =A ₈	72.07	8.50	3.51	1.51	14.00	0.00	0.12	0.29	1.5	713	989	985	11	0
F ₂	72.06	8.51	3.51	1.51	13.50	0.50	0.12	0.29	1.3	722	1005	1000	35	9
F ₃	72.05	8.51	3.51	1.51	13.00	1.00	0.12	0.30	1.2	729	1030	1025	50	12
F ₄	72.05	8.51	3.51	1.51	12.50	1.50	0.12	0.30	1.1	735	1035	1030	65	16

第 9 表 Series G. $Na_2O-(CaO+MgO)$ 置換

	硝 子 成 分 (計 算)							耐久性	軟化温度 (C°)	失透温度(C°)		熔 融 速 度	
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃			硝 子	結 晶	1時間後 の砂粒数	3時間後 の泡数
G ₁	72.05	7.53	2.52	1.51	16.00	0.12	0.27	2.5	690	955	950	0	0
G ₂	72.05	8.26	2.77	1.51	15.00	0.12	0.29	1.9	708	970	965	2	0
A ₇	72.05	9.02	3.03	1.51	14.00	0.12	0.27	1.5	714	1000	995	33	7
G ₃	72.06	9.77	3.27	1.51	13.00	0.12	0.27	1.2	726	1050	1042	無数	14
G ₄	72.07	10.49	3.51	1.52	12.00	0.13	0.28	1.0	744	1080	1075	〃	22
G ₅	72.07	11.25	3.76	1.52	11.00	0.13	0.27	0.9	748	1108	1100	〃	29

$$\frac{\% \text{ of CaO}}{\% \text{ of MgO}} = 2.99$$

總 括

- 1) 實際的見地より窓硝子成分素地に於て個々成分の硝子の性質に及ぼす影響を實驗せり。
 $\%CaO + \%MgO$ 一定にして且つ CaO/MgO の比一定なる時に特異性質を與ふるものなることを知れり。
- 2) アルカリ分の一部を他の成分にて置換せる場合に於ける性質の變化に於ては從來の考を以て想像し得る結果を示せることを知れり。