を熱心に援助された近藤教授研究助手小西幸平君に對し衷心の謝意を捧ぐる次第である。

(東京工業大學窯業學科セメント研究室)

(昭 12・2・19 受理)

硝子の水溶性と化學成分 (第 5 報)

曹達石灰硝子の耐水性に對する加里の影響と熱處理の効果

永井 彰一郎・長 枝 春 平

STUDIES ON CHEMICAL COMPOSITIONS AND WATER SOLUBILITIES OF GLASSES, V.

By Shoichiro Nagai and Shumpei Nagaeda.

Abstract.

On continuing the previous studies (This Journal, 1934, **42**, 399; 1935, **43**, 719; 1936, **44**, 143, 307), the present authors report the results of further studies on the relation between water solubility or resistibility, chemical compositions and heat treatment of glasses. The following is the brief abstract from the original Japanese paper.

(1) As the standard soda-lime glass, the glass sample (1) Containing Na_2O :15%, CaO :13% and SiO_2 :72% (nearly $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$) was prepared and signed $\text{SCN}_4\text{-K}_0$. The amount of soda was changed by kali in the degree of $1/4$ molecule and obtained (2) $\text{SCN}_3\text{-K}_1$, (3) $\text{SCN}_2\text{-K}_2$, (4) $\text{SCN}_1\text{-K}_3$ and (5) $\text{SCN}_0\text{-K}_4$. These five samples (1)-(5) were ground to granules of the definite size: dia.: 0.49-0.75mm., and put to the water solubility test by the ordinary method, already adopted by the present authors in the foregoing reports. The minimum points of solubility were obtained at the glass (2) $\text{SCN}_2\text{-K}_2$ containing equimolecular amounts of Na_2O and K_2O . This minimum points of solubility was not changed by the pressure, by boiling at the atmospheric pressure (1 atm.), or 5 atms. and 10 atms. of steam pressures in autoclave, but was displaced to the glass (3) $\text{SCN}_1\text{-K}_3$ containing large amount of K_2O , by the heat treatment heating at 200°C for 8 hours.

(2) Three kinds of chemical glasses, i. e., (1) beaker glass, (2) chemical reagent bottle glass and (3) combustion tube glass, were ground to granules of the definite size (dia.: 0.49-0.75mm.), and signed as sample (I). These granules were put in the special heat treatments and obtained two kinds of samples, (II) Heated at 550°C for 45 minutes and then cooled slowly by the speed of $20^\circ\text{C}/\text{hour}$, and (III) Heated and cooled to 300°C as the sample (II) above described and then cooled quickly by quenching in water of 80°C . These three kinds of granular glass samples were tested their water solubilities by the granule method as adopted in the foregoing section, at the atmospheric pressure (1 atm.) or 5 atms. and 10 atms. in autoclave of steam pressures, and observed the following points, (i) Beaker glass was most unstable, especially under high steam pressure, (ii) Heat treatment as (II) increased the water resistibility, especially to beaker glass and reagent bottle glass, (iii) Combustion tube glass had special chemical compositions for the heat resisting use, and also good water resisting property even at high

steam pressure, (iv) The specific gravity increased by the heat treatment from (I) to (II) or (III), especially considerable effect in the case of beaker and reagent bottle glasses of high alkali content, etc.

(3) Three kinds of polished plate glasses F, A and V (French, Japanese and Czecho-Slovakian origins), and their safety glasses FY, AY and VY, obtained by quenching these F, A and V in cold air, were tested on their water solubilities, by grinding to granules (dia.: 0.49-0.75mm.) and testing by the granule method at 1, 5 and 10 atms. of steam pressure. The clear differences were observed between these three kinds of glasses, between quenched glasses and raw plate glasses, and also the heat treatments made more clear the specialities of these safety glasses of "Hartglas" type.

(4) The authors are now further studying on the present point of relations between chemical compositions, heat treatments and water resistibilities or solubilities of various glasses. The results will be also reported in the next reports.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Imperial University of Tokyo, Japan)

1. 緒 言

曩に第1〜第4報に於て曹達石灰硝子の各成分、殊に石灰と曹達との一部分を苦土、礬土を初め各種の成分を以て置き換えた數十種の硝子を試製して其の水溶性乃至は耐水性に關し粒子法に依つて比較試験した結果を報告したが本報に於ては其の延長、繼續試験として此の種試験研究に供した基本の曹達石灰硝子 ($\text{Na}_2\text{O}:15\%$, $\text{CaO}:13\%$, $\text{SiO}_2:72\%$) の曹達の一部を加里を以て置き換えた曹達加里石灰硝子に於て粒子法に依る水溶性を比較試験して、曹達と加里とが等分子割合に含まれて居る硝子に於て最も耐水性の優れたものが得られることはペッドル氏 (C. J. Peddle, Journ. Soc. Glass Techn., 1920, 4, 80) 等の論ずるところに一致して居る。更に此の試験研究に於て供試した曹達と加里とを種々の割合に含む數種の硝子試料に就てジョイシェネル氏の硝子の化學成分式と安定度乃至は水溶性とに關する検討を行つた。

次には近來自動車、電車、汽車其の他各種の高速交通機關の窓硝子、其の他に撓入安全硝子の使用の増加を見るに至つたが此の撓入法の様な熱處理が硝子の水溶性に及ぼす影響如何を検討せんと欲して厚板磨硝子の如く普通の曹達石灰硝子の同一試料に就てセキュリット、強化硝子、ステールグラス等と同一の熱處理を行つた所謂 Hartglas の試料數種に就て其の水溶性を比較試験し、更に此の種撓入硝子の緩冷を行つて撓入を除き水溶性に及ぼす影響などを各方面から比較試験した結果は普通の曹達石灰硝子に就ては其の水溶性に及ぼす撓入の熱處理が殆んど著しい變化を及ぼすものでないことを認めた。

化學實驗用の硝子器具の中からピーカー硝子、試薬壺硝子、燃焼管硝子の3種の試料を選出して其の化學成分と水溶性との比較試験を行つた結果ピーカー硝子の様に常に水、其の他各種の水溶液を入れ加熱、其の他の化學操作を最も多く行ふところの硝子器具の硝子が最も耐水性が劣り、著しく多く溶出することは最も注目すべき點で其の成形其の他の容易さばかりに重點を置き化學成分上から耐水性の優れたものを製造することを注意しないのは最も注意改正すべき點である。之に對し試薬壺硝子は稍耐水性がよく、燃焼管硝子は其の耐熱性を増すため硼酸、酸化亜鉛を多くし、アルカリを減少された硝子であるから自然其の耐水性は良好であることを認めた。次に節項を分けて是等各方面から硝子の化學成分、熱處理と其の水溶性とに關する各種の比較試験結果を順次報告する。

2. 曹達加里石灰硝子の水溶性

普通の曹達石灰硝子の曹達を加里に依つて置き換えた硝子の水溶性に就ての研究報告としてはペッドル氏 (C. J. Peddle, Journ. Soc., Glass Techn., 1920, 4, 3~107) が曹達, 加里の等分子数のときに耐水性が最も優れて居ることを報告して居る。ナップ氏 (O. Knapp, Sprechsaal, 1924, 57, 512; 1925, 38, 110, 424), 田端氏 (田端耕造, 工業化學雜誌, 昭 3, 31, 1004) 等は鉛硝子中の曹達を加里で置換した硝子の水溶性を吟味して上記ペッドル氏の結果と同様, 極小點を指摘して居る。ビショウスキー氏 (F. R. v. Bischofsky, Journ. Amer. Ceram. Soc., 1920, 3, 296), ホドキン及びターナー氏 (F. W. Hodkin & W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., 1920, 4, 120) 等の報告も亦之に類する報告をしてゐるがケルネル氏 (Körner, Sprechsaal, 1915, 48, 332) は此の極小點を認めないで加里の置換數を増す程耐水性を増すと報告して居るのは頗る疑はしい點である。

茲には本報第 1~4 報に採用したと同様に標準基本にした曹達石灰硝子 ($\text{Na}_2\text{O}: 15\%$, $\text{CaO}: 13\%$, $\text{SiO}_2: 72\%$) の曹達を 4 等分して $3/4$, $2/4$, $1/4$ Na_2O , とし代りに $1/4$ K_2O , $2/4$ K_2O , $3/4$ K_2O , K_2O へと加里を増して合計 5 種の硝子試料を試製して其の水溶性を試験し, 更に是等の硝子試料を後日の各種試験に供した。

先づ是等の硝子試料の調製に供した原料は珪砂は佛領印度カムラン灣珪砂, 長石は福島縣石河郡産長石の外の炭酸石灰, 炭酸曹達は純藥品を用ゐた。次に第 1 表で其の化學成分を示さう。珪砂には貝殻による石灰が稍

第 1 表 原料の化學成分

原料名	水分 %	灼熱減量 %	不溶解残渣 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	曹達 %	加量 %
珪砂	0.08	0.15	—	98.89	0.33	0.17	0.74	0.11	—	—
炭酸石灰	0.02	43.99	(0.64)	—	—	—	56.01	—	—	—
炭酸曹達	0.28	0.03	0.35	—	—	—	—	—	(Na_2CO_3)	—
苦灰石	—	46.95	—	0.27	0.50	—	35.02	17.34	99.56	—
長石	—	0.64	—	66.60	19.47	0.17	0.34	0.33	2.72	9.73

多く, 酸化鐵も尙稍多いのは残念であつた。是等の試料から微粉末狀で $(1-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2$ の $\text{CaO}: 13\%$, $\text{SiO}_2: 72\%$ に出来るだけ保ち x を $1/4$, $2/4$, $3/4$, 1 になる様に配合したものをシャモット製坩堝, 瓦斯爐に依つて 1400°C 以上, 約 8 時間の操作で熔融し, ニッケル板製皿に急に扁平に投じて冷却し硝子試料を作り其の化學成分の分析結果は次の第 2 表に示し且つ比重をも測定添附した。此の結果で見える通り礬土,

第 2 表 5 種の硝子試料の化學成分と比重

硝子試料記號	化 學 成 分							比 重
	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	曹達 %	加里 %	
$\text{SCN}_4\text{-K}_0$	71.74	0.30	0.15	12.63	0.30	14.88	—	2.497
$\text{SCN}_3\text{-K}_1$	72.23	0.63	0.16	13.39	0.33	8.79	4.44	2.488
$\text{SCN}_2\text{-K}_2$	72.41	0.41	0.18	12.57	0.31	4.59	8.50	2.488
$\text{SCN}_1\text{-K}_3$	72.17	0.35	0.12	12.87	0.28	2.55	11.66	2.478
$\text{SCN}_0\text{-K}_4$	72.09	0.90	0.07	12.97	0.28	—	14.29	2.466

酸化鐵, 苦土等の不純物があることと, 調合上の誤差, シャモット製坩堝に依る熔融などのために $\text{SiO}_2: 72\%$, $\text{CaO}: 13\%$ に保つことに稍くるゐるを生じて $\text{SCN}_4\text{-K}_0$ は SiO_2 , CaO 共に稍少く, $\text{SCN}_3\text{-K}_1$ は SiO_2 , CaO 共に

第 3 表 5 種の硝子試料の常圧及び加圧の水溶性試験

壓力 氣 壓	硝子試料 記 號	N/50 H ₂ SO ₄ 滴 定 量	アルカリ溶出率 (算出)	重量減少率	アルカリ溶出率 重量減少率 × 100
1	SCN ₄ -K ₀	1.43cc	0.018%	0.084%	21.1%
	SCN ₃ -K ₁	0.59	0.010	0.081	11.8
	SCN ₂ -K ₂	0.62	0.008	0.076	9.9
	SCN ₁ -K ₃	0.61	0.010	0.125	8.2
	SCN ₀ -K ₄	1.13	0.021	0.122	17.1
5	SCN ₄ -K ₀	9.93	0.123	0.371	33.2
	SCN ₃ -K ₁	4.72	0.066	0.267	40.4
	SCN ₂ -K ₂	3.88	0.060	0.312	19.2
	SCN ₁ -K ₃	4.21	0.071	0.314	22.7
	SCN ₀ -K ₄	5.14	0.095	0.361	26.2
10	SCN ₄ -K ₀	18.11	0.225	0.592	38.0
	SCN ₃ -K ₁	7.97	0.101	0.425	26.1
	SCN ₂ -K ₂	5.75	0.089	0.376	23.6
	SCN ₁ -K ₃	6.20	0.105	0.436	24.0
	SCN ₀ -K ₄	7.23	0.133	0.501	26.6

第 1 圖 曹達加里石灰硝子の水溶性の比較

稍多く他の3種は何れも SiO₂ 稍多く, CaO 稍少なくなつて居ることと曹達と加里との割合が理想通りに行かないことは残念であるが或る程度迄は止むを得ない。比重は加里が多くなるに従つて小さくなつて來て居る。

次に是等5種の硝子試料を注意して粉碎し64目篩(0.75mmの網目の篩)を通過し144目篩(0.49mmの網目の篩)に留る粒子即ち0.49—0.75mmのそろつた粒を作り第1~4報に採用して居る粒子法に依つて常圧(1氣壓)と5及び10氣壓に於ける水溶性を N/50 H₂SO₄ で滴定して其の cc 數, 更に之からアルカリ溶出率を算出し, 別に此の粒子の重量減少率を測定し, 此のアルカリ溶出率と重量減少率と比率等を求めて比較したものは次の第3表の通りである。

此の結果を見て明らかな様に N/50 H₂SO₄ の滴定量, 之をアルカリに換算した量, 或は重量減少率から見ても, 更にアルカリ溶出率と重量減少率との比から見ても略 SCN₂-K₂ の Na₂O と K₂O とが等しい分子比にある硝子が水溶性が最も小さく, 即ち耐水性が優れて居て此の點に極小があつて之より Na₂O が多い Na₂O 3/4, K₂O: 1/4 分子のものも逆に Na₂O: 1/4, K₂O: 3/4 分子のものも水溶性が増し更に Na₂O ばかり, K₂O ばかりのものが水溶性

を増して来る。但し Na_2O ばかりのもの $\text{SCN}_4\text{-K}_0$ より K_2O ばかりの $\text{SCN}_0\text{-K}_4$ の方が溶け難いことが知れる。第 1 圖に依つて此の點が明瞭にされる。

次に是等の 5 種の硝子の中 $\text{SCN}_4\text{-K}_0$ を除く他の 4 種の硝子、即ち加里を 1/4, 2/4, 3/4, 1 分子割合に含む硝子試料の 0.49~0.75 mm の粒子を白金坩堝に入れ、之を更に白金皿と磁製皿とを重ねたものに入れ石綿を以つて埴め電気爐で 1 時間かゝつて 200°C に上げ 8 時間此の溫度に保つた後自然冷却させて取り出した試料に就て前掲第 3 表と同様に 1 氣壓, 5 氣壓 (約 156°C), 10 氣壓 (約 181°C) の蒸氣壓の下に水中に没して其の水溶性を試験したものは次の第 4 表の通りである。

第 4 表 200°C 加熱に依る 4 種の硝子試料の常壓及び加壓の水溶性試験

壓力 氣 壓	硝子試料 記號	$\frac{N}{50} \text{H}_2\text{SO}_4$ 滴定量	アルカリ 溶出率 (算出)	重量減少率	$\frac{\text{アルカリ溶出率}}{\text{重量減少率}} \times 100$
1	$\text{SCN}_3\text{-K}_1$	0.52cc	0.007%	0.084%	8.6%
	$\text{SCN}_2\text{-K}_2$	0.49	0.008	0.076	10.0
	$\text{SCN}_1\text{-K}_3$	0.72	0.017	0.135	12.5
	$\text{SCN}_0\text{-K}_4$	0.85	0.016	0.132	11.9
5	$\text{SCN}_3\text{-K}_1$	3.50	0.049	0.222	21.9
	$\text{SCN}_2\text{-K}_2$	2.87	0.044	0.212	20.9
	$\text{SCN}_1\text{-K}_3$	2.78	0.047	0.198	23.8
	$\text{SCN}_0\text{-K}_4$	3.17	0.058	0.264	22.1
10	$\text{SCN}_3\text{-K}_1$	5.68	0.079	0.454	17.4
	$\text{SCN}_2\text{-K}_2$	4.79	0.074	0.371	19.9
	$\text{SCN}_1\text{-K}_3$	4.57	0.077	0.399	19.4
	$\text{SCN}_0\text{-K}_4$	4.96	0.091	0.405	22.6

此の結果を上掲の第 3 表と對比し、更に第 1 圖に入れて示して見ると此の 200°C 加熱の處理に依つて水溶性が減少し 5 氣壓, 10 氣壓と高壓水熱處理のもの程溶出率が少く、而も 4 種の硝子の加里含有率の差に基づく變化が少く、即ち第 1 圖の曲線の凹狀が緩かになつて來ることゝ、最低値が $\text{SCN}_2\text{-K}_2$ よりも $\text{SCN}_1\text{-K}_3$ へと寧ろ加里の稍多いものの方へ移動して居ることは特に注目すべきものである。其の理由の説明は今疾かにし難く後日各方面の研究試験に待たう。

尙アルカリ溶出率と重量減少率との比が常壓のときは最も小さく、5 氣壓, 10 氣壓と増して居るが 5 氣壓と 10 氣壓とは大體同じであるが之もやはり硝子中の Na_2O , K_2O の量に依つて異つて Na_2O : 1/2, K_2O : 1/2 の等分子比のときに最小であること、尙 Na_2O ばかりのときの方が K_2O ばかりの時よりも大きいことは後にも述べる様に溶出する $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{zSiO}_2$ の方が $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{zSiO}_2$ よりも溶出量が多く且つアルカリの遊離程度が著しいことを示すものであらう。此の溶出物に就ての考察は後節に譲るが其の数値が最大 35~40%, 普通 30~35%位であることは注目すべき點である。

3. 市販の化學實驗用硝子に関する試験

既に第 1~4 報に於てもピーカー、フラスコ、其の他の化學實驗用硝子を試験に供したが茲には是等の化學實驗用硝子の化學成分のみならず其の熱處理と水溶性との關係をも検討するため茲に此の試験を繰り返したも

のである。試料に供したのはビーカー、試薬壘及び燃焼管の 3 種でビーカーの場合は壁の薄いものでは粒子にした場合に破碎の新しい面が少く、ビーカーとしての既成の面の部分が多くなるのを恐れ 17 以上の容量の大きい従つて出来るだけ肉厚のものを試料に供した。是等の 3 種の硝子を前節迄の各試料同様に破碎し 0.49~0.75mm の粒子(64 目篩と 144 目篩の間のもの)をそろへ無水アルコールで充分洗滌して試料にした。次の第 5 表に先づ是等 3 種の硝子試料の化学成分と比重とを擧げて比較しやう。

第 5 表 化学實驗用硝子の化学成分と比重

試料品名	化 学 成 分								比重
	珪酸 _%	礬土 _%	酸化鐵 _%	石灰 _%	苦土 _%	曹達 _%	加里 _%	硼酸 _% 酸化亞鉛 _%	
ビーカー	74.25	0.32	0.07	6.52	0.19	3.20	14.02	— 0.43	2.468
殘 藥 壘	72.27	0.60	0.12	8.16	0.35	16.93		— 1.54	2.425
燃 燒 管	70.57	1.06	0.32	12.46	1.31	3.80		9.86 3.25	2.587

此のビーカー硝子は第 1 報(本誌, 昭和 9 年, 42, 403), 第 2 報(本誌, 昭和 10 年, 43, 724)に於て同じく試験に供したビーカーが何れも珪酸 70 %位のものであつたのに對し 74 %以上の多量であるが礬土とか酸化亜鉛, 硼酸などの耐水性附與の成分が少く, アルカリ分が徒らに多いため次の水溶性試験結果で見やうに著しく耐水性の劣つたものであることは化学實驗に最も多く水, 水溶液の煮沸などに使用するビーカーとして斯かる耐水性と化学成分を無視したものが製造, 市販されて居ることは誠に残念至極で充分注意すべきことである。次の試薬壘硝子にしても尙此の耐水性成分の點に就て遺憾の點がある。燃焼管硝子はその用途が耐熱性を主とするために硼酸, 酸化亜鉛等を多く含ませてアルカリを特別に少くしたものである。比重を見ると試薬壘硝子が最も小さく, ビーカー硝子之より大ではあるが普通の曹達石灰硝子としての數値を採り, 燃焼管硝子は特殊硝子だけに比重も大きい。

次に是等の硝子試料の粒子法に依る水溶性の比較試験を行ふのに次の様に熱處理に依る試験も同時に行ふことにした。即ち普通に行ふ是等 3 種の硝子試料を 0.49~0.75mm の粒子にしたものを其の儘 1 氣壓, 約 100°C 5 氣壓(約 156°C), 10 氣壓(約 181°C)の水溶性を試験するもの〔之を原試料 (I)〕の外此の粒子を白金坩堝に入れ其の外を磁製皿と白金皿とに二重にして入れ石棉を填め之を電氣爐に入れ 550°C 迄 2 時間かゝつて上昇させ, 此の溫度に 45 分間保ち然る後 20°C/1 時間の速度で 100°C 迄徐冷したものを (II) とし, 尙此の徐冷の途中 300°C に於て急に 80°C の水中に投じて冷却したものを (III) とし是等の 3 種に分けて熱處理した粒子を 1 氣壓, 5 氣壓及び 10 氣壓の場合の水溶性を詳細に比較試験したがため次の第 6 表の様に繁雜な多數の結果になつた。

第 6 表 市販化学實驗用硝子の各種熱處理に依る水溶性試験

壓力 氣 壓	硝子試料種別	熱處理方法別	$\frac{N}{50}$ H ₂ SO ₄ 滴定量	アルカリ 溶出率 (算出)	重 量 減 少 率	アルカリ溶出率 重量減少率 $\times 100$
1	ビーカー硝子	(I) 原 試 料	4.67cc	0.058%	0.232%	25.0%
	"	(II) 緩 冷	2.52	0.032	0.126	25.4
	"	(III) 300°C 水中に急投	2.65	0.033	0.073	43.3
	試薬壘硝子	(I)	1.77	0.022	0.097	22.2
	"	(II)	1.54	0.019	0.097	19.6
	燃焼管硝子	(I)	0.14	0.002	0.036	5.6
	"	(II)	0.18	0.002	0.039	5.1
	"	(III)	0.15	0.002	0.012	15.5

5	ビーカー硝子	(I)	51.6	0.640	1.001	64.0
		(II)	40.6	0.503	1.351	37.3
		(III)	37.9	0.469	0.703	66.7
	試薬壘硝子	(I)	26.0	0.321	0.716	44.8
		(II)	25.4	0.316	0.539	58.6
	燃焼管硝子	(I)	1.64	0.020	0.032	6.2
		(II)	1.07	0.013	0.103	12.6
		(III)	0.76	0.009	0.082	10.7
10	ビーカー硝子	(I)	149.1	1.848	—	—
		(II)	85.8	1.063	—	—
		(III)	90.4	1.120	2.519	47.7
	試薬壘硝子	(I)	50.1	0.619	1.083	57.2
		(II)	47.6	0.589	1.089	54.0
	燃焼管硝子	(I)	2.01	0.025	0.087	28.7
		(II)	1.89	0.023	0.091	25.3
		(III)	1.31	0.016	0.124	12.9

是等の結果から明らかに認められることはビーカー硝子が著しく耐水性が悪く 5 氣壓, 10 氣壓となると急に溶解する量が多く, 試薬壘硝子は之に次いで水溶性が高く 5 氣壓, 10 氣壓になるにつれ之も急に増大するが燃焼管硝子はさすがに耐水性もよく 5 氣壓, 10 氣壓になつても耐水性がよい。次に何れの硝子も (I) の原試料, (II) 550°C から徐冷したもの, (III) 其の途中 300°C で水に急投する熱処理をしたものになるにつれて依つて耐水性がよくなつて來ることは次の第 2 圖の示す通りである。即ち此の第 2 圖で點線が (I), 實線が (II) の徐冷を行つたもので明らかに此の點を明らかにして居る。

第 2 圖 化學實驗用硝子の常壓及び加壓の水溶性

次に第 7 表で是等各種の熱処理が硝子粒子に依る比重の測定値にどんな影響があるかを示したもので (I) の原試料に對し (II) 550°C からの徐冷試料が最も高くなり, 而もビーカー硝子が其の増大最も甚だしく, 試薬壘硝子之に次ぎ, 燃焼管硝子の様なものは最も増加が少い。尙 (III) の 550°C~300°C 徐冷, 300°C から水に急投冷却したものの比重は (II) の徐冷物より 稍比重が小さくなつて來て居る。是等の徐冷, 其の途中 300°C から水に急投冷却などの熱処理に依つて水溶性を減じて來ること及び比重が増大して來ることは徐冷の前に

第 7 表 化學實驗用硝子の熱處理に依る比重の變化

硝子試料の種別	熱處理の種別	比 重	比重の増加[(I)に對し]
ピーカー硝子	(I) 原 試 料	2.468	—
"	(II) 550°C から徐冷	2.571	0.103
"	(III) 550°C から徐冷 300°C 水に急投	2.536	0.068
試薬壘硝子	(I)	2.425	—
"	(II)	2.517	0.092
燃焼管硝子	(I)	2.587	—
"	(II)	2.596	0.099
"	(III)	2.596	0.009

550°C にしたことがピーカー硝子、試薬壘硝子の様なアルカリの多い曹達石灰硝子には稍温度が高過ぎてアルカリの發散が無いまでも或は失透温度に近付き過ぎて居るためからかも知れぬと思はれるので後日 530°C 又は 500°C を最高温度として徐冷した場合を行つたがやはり此の水溶性減少、比重増加の傾向が依然としてゐるのは硝子試料中に微量に含まれて居る瓦斯が此の 500~550°C の加熱に依つて幾分でも發散する爲めに起るのかとも考へられる。此の點より燃焼管硝子になると比重の増加も水溶性減少も少なくなつて來るのは上述の考察を立證するものかとも思はれる。是等の點は後日各種の硝子試料に就て更に研究を重ねやう。

4. 焼入磨板硝子の水溶性試験

前節の各種の化學實驗用硝子の熱處理に依つて水溶性及び比重に變化があることを認めたので之に何等かの參考試料を得るために近年磨板硝子の物理的強度を増す爲めに磨板硝子を 600°C 附近から急冷して特殊の歪を起させ強度を強めた一種の安全硝子が製造使用されて居つて佛國サンゴバン會社のセキュリット (Securit, 拙著「窯業製品の化學, 製造及び試験法」, 昭和 10 年版, 内田老鶴圃, 582) などは其の代表的のもので獨逸で Hartglas と稱し (H. G. Bodenbender 「Sicherheitglas」, 1933) 又は邦語の焼入硝子, 焼入強化硝子, 強化硝子 (荒木鶴雄「強化硝子の研究」, 工業化學雜誌, 昭和 8 年, 36, 1621 等) などと稱するものが次第に多く製造使用されるやうになつた。茲には此のセキュリット, 強化硝子等から次の第 8 表に示すやうに 6 種の試料を得た。(A, AY, V, VY 試料は名古屋愛知時計電機株式會社の荒木鶴雄氏の好意に依つたものであることを茲に銘記して感謝したい)。

第 8 表 焼入安全硝子試料の化學成分

試料記號	製造國名	品 種 別	化 學 分 成						
			珪 酸	礬 土	酸化鐵	石 灰	苦土	アルカリ (R ₂ O)	硫酸根
F	佛 國	磨板, 原板	71.97%	0.89%	0.15%	13.85%	0.43%	12.71%	—%
F.Y	"	" 焼入板	71.54	0.32	0.10	13.74	0.24	13.96	—
A	日 本	磨板, 原板	72.44	0.54	0.10	11.53	1.21	13.83	0.25
A.Y	"	" 焼入板							
V	チエッコ國	磨板, 原板	71.61	0.22	0.11	9.63	3.38	14.62	0.33
V.Y	"	" 焼入板							

是等の中 F, F.Y は著者永井が佛國コンピエーヌ在のサンゴバン會社で親しく見學, 試料として求め得たものであるが F と F.Y とは同一硝子片から一方を焼入したものではないので別々に分析して幾分差がある

が略同一と見てよい。之に對し A と A.Y, V と V.Y とは夫々同一磨板片の一方を其儘, 他方を焼入したもので厚み 10 mm, 直徑 115 mm の圓板に試作したものであるから化學成分は夫々原板と焼入板とは同一物と見て一回だけ行つた此の結果を見ると F, A, V の順に石灰が少くなり逆に苦土が多く V の如き 3.4% も含まれ, アルカリも増加して居る。珪酸は A が 72.4% で最も多いが礬土は何れも少い。斯く石灰, 苦土, アルカリの多少は是等 3 種磨板の製造國及び代表的製造會社の製品として興味がある。

次に F.Y は既に破碎試験をして數年になる (著者「安全硝子」, 科學畫報, 昭和 8 年 1 月號, 53; 拙著「窯業製品の化學, 製造及び試験法」, 昭和 10 年版, 586) が A, A.Y, V, V.Y の 4 種は次の第 3.4 圖左右の様に A.V が普通硝子板同様容易に破碎され破片が長く小刀狀になるに對し A.Y と V.Y とは仲々破碎し難く, 強く打つて漸く金屬的の音を發し破碎され 4~5 m 四方に飛散し第 3.4 圖左右の様に此の種の焼入安全硝子獨特の多數の龜裂のある豆大の粒になつた。尙此の A.Y と V.Y との破片を稍擴大して寫したものは

第 3 圖 磨板硝子と其の焼入安全硝子の破碎物 (其 1)

A. 磨板硝子

A.Y 焼入安全硝子

第 5 圖の様で何れも明らかに兩面の稍透明な部分と中心の白色になつて居るところとの 3 層になつて居ることと, 打撃破碎の中心からの放射線狀の破碎線に直角の螺旋狀の破れ目が規則正しく入つて居る。

先づ是等の F と F.Y, A と A.Y, V と V.Y の 6 種 3 組の中, 中の 2 種即ち A. と A.Y とを取り之に前 2 節の試料にした $\text{SCN}_4\text{-K}$ との 3 種の曹達石灰硝子の 0.49~0.75 mm の粒子 2~3 g を白金坩堝に入れ, 20% HCl 又は 20% NaOH の溶液の各 5 cc を入れ湯浴上に 5 時間, 時々攪拌しながら充分作用させた後液を傾斜し, 水でよく洗つて乾燥し重量減少率を測定し, 更に同一試料を同様に 20% HCl 又は NaOH 液の 5 cc を白金坩堝で 5 時間作用させることを上記第 1 回同様に反覆すること 4~5 回に及んだ結果を集めて次の第 9 表に示さう。

第4圖 磨板硝子と其の焼入安全硝子の破砕物(其2)

V. 磨板硝子

V.Y. 焼入安全硝子

第5圖 焼入安全硝子の破砕物(其3)

A.Y. 日本硝子

V.Y. チェッコ硝子

第 9 表 曹達石灰硝子の耐酸耐アルカリ試験

浸漬反復 回数, 時間	20% HCl に依る重量減少率			20% NaOH に依る重量減少率		
	A	A.Y	SCN ₄ -K ₀	A	A.Y	SCN ₄ -K ₀
5 時間 (1) 回	0.143 [%]	0.050 [%]	0.165 [%]	4.14 [%]	5.05 [%]	5.93 [%]
10 (2)	0.175	0.106	0.232	9.46	11.04	11.02
15 (3)	0.208	0.156	0.353	14.24	15.83	15.17
20 (4)	0.219	0.174	—	19.07	21.03	19.77
25 (5)	—	0.180	—	—	25.77	—

此の結果を詳細に検討して見ると酸とアルカリとに依つて差がある。即ち 20% HCl に依る減量率即ち溶出量は或程度に達すると増加率が次第に低下して餘り増加しない様になつて來るのに對し 20% NaOH に依る減量率は時間と共に直線的に増大して居て 20% HCl の場合とは著しく異つて居る。之は酸で表面或は之に近い部分のアルカリを中和溶出するのであるからあとに珪酸などが残つて其の微細粒子の皮膜に依つて硝子質の内部へ侵入し難いためである。之に反して 20% NaOH は此の硝子の珪酸分と結合して水硝子となつて水に溶け、従つて此の珪酸粒子の溶出のため新しい面が出て又 20% NaOH に溶けて行くことを反覆するもので耐アルカリ性又はアルカリ溶出、減少率は殆んど直線的に進むものであることを明瞭に示すものである。尙 A と其の焼入した A.Y とが同一原試料硝子から得たもの、同一化學成分でありながら 20% HCl 液への耐酸性は A.Y が A より良好であるのに對し 20% NaOH への耐アルカリ性は反對に極く微少ながら A より A.Y の方が溶け易いことを示すものである。又此の方法で參考に試験した SCN₄-K₀ が等しく曹達石灰硝子でありながら 20% HCl 液への耐水性によく差が明瞭に指摘されるが 20% NaOH 液には餘り差異のある水溶性を示さない。斯様の差異があることは向後各種硝子の耐水性以外に耐酸、耐アルカリ性をも試験して批判すべきことを示すものである。

次に是等 F. と F.Y, A. と A.Y, V. と V.Y の 6 種を破碎し 0.49~0.75 mm の粒子を調製し (1) とし, (2) は之を 55°C 迄加熱し鐵板上に急投させたもの, (3) 此の 550°C から 60°C/hr の速度で稍早く冷却させたものを (3) とし, 此の (2) と (3) とが 3 組の硝子試料 6 種に就て顯著な結果として認められる。次の第 10 表に依つて前節迄に行つたと同様の方法で 1 氣壓, 5 氣壓と 10 氣壓の加壓の下に溶出試験をした結果を示し 2, 3 の批判材料を得た。

第 10 表 普通及び焼入安全硝子の水溶性試験

硝子試料 記號別	壓力 氣壓	熱方 處法	理 別	$\frac{N}{50}$ H ₂ SO ₄ 滴定量	アルカリ 溶出率	重 量 減少率	$\frac{\text{アルカリ溶出率}}{\text{重量減少率}} \times 100$
F	1	(1)	原 試 料	0.55cc	0.007%	0.054%	12.6%
		(2)	550°C から急冷	0.59	0.007	0.048	15.3
		(3)	550°C から緩冷	0.78	0.010	0.069	14.0
	5	(1)		5.44	0.068	0.272	24.8
		(2)		5.73	0.071	0.320	22.2
		(3)		3.79	0.047	0.184	25.5

		(1)	9.28	0.115	0.525	21.9
		(2)	9.14	0.113	0.535	21.2
		(3)	7.36	0.091	0.505	18.1
<hr/>						
F.Y	1	(1)	0.74	0.009	0.094	9.8
		(2)	0.84	0.010	0.127	8.2
		(3)	0.79	0.010	0.124	7.9
	5	(1)	6.48	0.080	0.277	29.0
		(2)	6.36	0.079	0.304	25.9
		(3)	5.05	0.063	0.257	24.4
	10	(1)	11.42	0.142	0.497	28.5
		(2)	10.62	0.132	0.507	26.0
		(3)	9.93	0.123	0.481	18.1
<hr/>						
A	1	(1)	0.39	0.005	0.059	8.2
		(1)	0.70	0.009	0.058	15.0
		(3)	0.52	0.006	0.067	9.6
	5	(1)	6.44	0.080	0.299	26.7
		(2)	6.49	0.080	0.282	28.5
		(3)	5.28	0.066	0.371	17.7
	10	(1)	11.48	0.142	0.574	24.8
		(2)	13.61	0.169	0.677	24.9
		(3)	9.53	0.118	0.616	19.2
<hr/>						
A.Y	1	(1)	0.51	0.006	0.041	15.4
		(2)	0.51	0.006	0.039	16.2
		(3)	0.70	0.009	0.043	20.2
	5	(1)	7.05	0.087	0.297	29.4
		(2)	6.17	0.077	0.281	27.2
		(3)	5.45	0.068	0.334	20.2
	10	(1)	13.89	0.172	0.579	29.8
		(2)	11.73	0.146	0.543	26.8
		(3)	9.91	0.123	0.635	19.3
<hr/>						
V.	1	(1)	1.17	0.014	0.074	19.6
		(2)	1.13	0.014	0.106	13.3
		(3)	1.15	0.014	0.062	23.0
	5	(1)	11.78	0.146	0.494	29.7
		(2)	12.07	0.150	0.479	31.4
		(3)	8.32	0.103	0.371	22.8
	10	(1)	20.85	0.259	0.894	28.9
		(2)	19.70	0.244	0.832	29.4
		(3)	14.16	0.176	0.721	24.4

V.Y.	1	(I)	1.13	0.014	0.092	15.2
		(2)	1.47	0.018	0.084	21.7
		(3)	1.86	0.023	0.152	15.2
	5	(I)	11.70	0.145	0.520	27.9
		(2)	10.85	0.135	0.470	28.6
		(3)	8.79	0.109	0.389	28.0
	10	(I)	20.70	0.257	0.842	30.5
		(2)	19.15	0.238	0.860	27.9
		(3)	15.70	0.195	0.650	30.0

是等多數の結果から認められる主な點は (i) A と A.Y, V と V.Y の様な同一成分の硝子では焼入したものの方が常に稍水溶性が多く耐水性が劣る (第6圖参照) が其の差は僅少である。然し V と V.Y の様に苦

第6圖 焼入完全硝子の水溶性試験

土含有率の多い (3.3%) 硝子では特に差が少い。(ii) F と A と V との3種の硝子を見ると常壓ではAが最も耐水性がよいが5気圧, 10気圧ではFに劣る。Vが最も劣ることは第8表化学成分から見てVが珪酸最も少く, 曹達最も多いことから見ても當然である。(iii) F, A, Vの様な其の儘のものと, F.Y, A.Y, V.Yの様な焼入をしたものとを問はず之を今一回 500°C から急冷 (2), 550°C から 60°C/hr の緩冷 (3) 等の熱処理をしたものの水溶性を見ると (3) が最も耐水性がよく, (第6圖参照) (2) が之に次ぎ, (I) 原試料が

最も劣ることは5気圧, 10気圧の高圧試験では最も明瞭であるが1気圧のところでは之に反する場合が多い。従つて此の熱処理はゲージ硝子の様に高圧蒸氣に接するやうな用途のものには考慮すべき點かと考へる。尙是等の硝子の比重を測定すると (3) 緩冷したものが最も大きく, (2) 之に次ぎ, (I) が最も小さい結果を與へることは前節に示したと同様であること, 3種の硝子 F, A, Vの比重は此の順に大小があること, FとF.Y, AとA.Y, VとV.Yの焼入の有無に依る比重の差異は極めて小である。

5. 要 旨

第1報以來の繼續研究として普通の曹達石灰硝子を中心にして硝子の化学成分と其の水溶性乃至は耐水性を粉末法に依つて研究して來たもので本第5報には更に之に熱処理の如何が耐水性にどんなに影響するかを検討しやうとして初めたものの一部を報告したものである。其の要點を摘録すると

(1) 曹達石灰硝子の基本硝子として Na_2O 15%, CaO 13%, SiO_2 72% の硝子 (略々 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$)

を $\text{SCN}_4\text{-K}_0$ とし此の Na_2O 1 分子の $\frac{1}{4}$ 宛を K_2O で置換した $\text{SCN}_3\text{-K}_1$, $\text{SCN}_2\text{-K}_2$, $\text{SCN}_1\text{-K}_3$, $\text{SCN}_0\text{-K}_4$ と合計 5 種の硝子を珪砂、炭酸石灰、炭酸曹達、長石から試製し其の 0.49~0.75mm の粒子で常圧(1気圧) 5 気圧(約 156°C), 10 気圧(約 181°C) の加圧水蒸気の下に其の水溶性を試験し Na_2O と K_2O との等分子比のもの即ち $\text{SCN}_2\text{-K}_2$ のものが最も耐水性が優れ、又各試料を 200°C, 8 時間加温すると稍 K_2O の多い $\text{SCN}_1\text{-K}_3$ の方へ耐水性の優れた點が移動することを認めた。

(2) 市販の化學實驗用硝子としてピーカー硝子、試薬壘硝子、燃焼管硝子の各 1 種宛を試料に供し其の 0.49~0.75mm の粉末で (I) 其儘、(II) 550°C に熱すること 45 分間の後 20°C/hr の速度で徐冷し、(III) 此の徐冷の途中 300°C から 80°C の水に急投冷却した 3 種の試料で比重を見ると概して (II) が最大、(III) 之に次ぎ (I) 最小、而もピーカー硝子に特に大小の差が著しいのはアルカリ分の多いため及び吸蔵瓦斯の多いためであらふ。尙是等の各試料を粒子法で常圧、5 気圧、10 気圧の水溶性を試験し、(II) 又は (III) の熱処理したものが (I) の原試料より耐水性がよいことは前節の結果と一致し、殊にピーカー硝子の様なアルカリの多い硝子に著しいことは斯様な硝子に熱処理を充分に行ふことの必要なことを示し、特にピーカー硝子が水、各種水溶液を取扱ふのに斯く耐水性不良の硝子の多いことは注目すべき點である。

(3) 磨板硝子と其の焼入安全硝子とは佛、日、チェッコの 3 個國の製品を得て其の化學成分を比較しチェッコ品に苦土の多い特性を見、夫等焼入品の破砕情況を見、20% HCl と 20% NaOH 溶液に依る溶解性が酸とアルカリとで特徴のある差を示し、0.49~0.75mm の粒子で (I) 原試料、(2) 550°C から急冷、(3) 550°C から 60°C/hr の速度で緩冷の試料で常圧、5 気圧、10 気圧の水溶性を比較検討して焼入の如何は耐水性に大差がないが幾分耐水性がよくなること、(I) 原試料よりも (2) 急冷、(3) 緩冷で水溶性が著しく減じ、佛、日、チェッコの各製品に依つて水溶性に相當の差があるが之は主に化學成分に關係し珪酸が少く従つてアルカリが多いものは自然水溶性が大きい。

是等各種の硝子系列に就ての化學成分と水溶性、殊に本報には之に更に熱處理の如何を加へた各種の比較試験に依りつて化學成分の外尙熱處理の如何が重大な關係のあることを認め殊に曹達石灰硝子に於て石灰又はアルカリの一部を苦土、礬土で置換してアルカリの中の曹達を加里にすることと熱處理とは最も密接な關係があることを認めたので次の第 6 報には此の點を一層深く研究試験した結果を報告するつもりである。

終に此の研究には文部省自然科學研究獎勵補助費に負ふところが多いことを茲に明記して深く感謝の意を表したい。
(昭和 12 年 3 月 25 日) (東京帝國大學工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)