1.633 ± 0.003 , $\omega = 1.670 \pm 0.003$ である。従つて $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は一定の化学組成を有する Natrium Aluminat であつて若しも原料 Al_2O_3 が Na_2O frei であるならば $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は生成されない。換言すれば $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を以て $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と單變二形にある結晶性酸化アルミニウ

ムの一變態なりとする一部の人の説は當嵌らないと考へる。

本研究に對し絶えざる御援助を賜りたる王子製紙株式會社並に山田久夫、耕山菊郎、濱島政治の諸氏に對し深甚なる感謝の意を表すと共に室員各位の勞を謝す次第である。(東京工業大學黨業學科)

ガラスの高温耐酸性 (I)

鉛 ガ ラ ス

長 枝 春 平

Säurefestigkeit des Glases bei heißen Temperaturen (I) Bleigläser
von
Syunpei Nagaeda

1. 緒 言

ガラスの耐酸性は使用上に於ける重要な問題であるばかりで無く、ガラスの化学的性質より内部分子の結合組織を考究する上にも有力なる示唆を與へるものである。此處では後者を主眼として組成の異なる各種のガラスに就て、耐酸性を闡明せんとする。

故に常温より比較的高い温度、 100°C 近く或は 100°C 以上にも涉つて試験するのは、ガラスの使用条件の考慮以外に、強耐酸性ガラスの耐酸機作の究明上便宜が多いからである。先づ鉛ガラスに就て、酸の温度の影響、鉛含有量の變化による耐酸性の差異を調べ、若干の考察を加へてみる。

2. 試験方法

試料 一連の組成の異なる数種の鉛ガラスは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系のフリントガラス群である。アルカリの種類と他成分との量比は工業上適宜の数値を持つてゐるが、 PbO 含(有)量及び SiO_2 との量比は第 1 表に示す如きものである。各ガラスは約 $20 \times 20 \times 10$ mm の角片で一面のみ丁寧にベニガラピツチ磨きで仕上げる。此等面調製上の処理は全て同一条件とする。耐酸性試験は生成薄膜の干渉色を利用する光學的方法と、揃へられた粒子を酸液で処理し減量を秤する所謂粉末法を併用した(工化, 昭 18, 46, 6)。 100°C 近傍の實驗では液の蒸發が旺んでゐるから流動パラフィンを浮かし、蒸發による液の減量と蒸氣による視野の妨害を避ける様にした。

第 1 表			
ガラス記號	PbO (%)	PbO/SiO ₂ (重量比)	SiO ₂ /PbO (分子比)
NR 1	59	1.6 ₆	2.3 ₁
" 2	54 ₈	1.4 ₇	2.5 ₇
" 3	51	1.2 ₆	2.9 ₅
" 4	46 ₂	1.0 ₆	3.5 ₂
" 5	45 ₆	1.0 ₆	3.6 ₇
" 6	44 ₃	0.96	3.8 ₇
" 7	41 ₆	0.86	4.3 ₅

100°C 以上の試験装置 100°C 以上で表面觀測を行ふには水蒸氣の加壓下となるので特殊の装置を工夫考案した。第 1 圖に示すが、コンデンサー付の圓筒ガラス製容器中に、第 2 圖の如き小圓筒を挿入し、此の中には試料が酸に浸漬してゐる。外圓筒の底に適當な沸

第 1 圖 100°C 以上試験装置

第 2 圖 内筒部の詳細

點を有する液を入れ、加熱に依つて均一な蒸氣温度を得る。水醋酸及びキジロール等を用ひ、殊に後者は此の目的に適つた。試料の表面の變化は外部よりヒラメントの反射に依つて觀測するのである。

但し 100°C 以上では第 2 圖の容器に豫め納めて締具で堅く蓋を押へるから、加熱の時間が處理条件に加はるわけで、 100°C 以下の場合の如く、恒温の酸液に直かに浸漬する条件と些さか違つて来る。此の點に關しては未だ研究中であるから、斯る装置は豫備的に 100°C 以上の試験に使用可能である事を示すに止める。

試験條件 酸は 0.5 N 鹽酸の 50 cc を用ひ、濃度も酸の種類も一定とした。温度は $70 \sim 100^\circ\text{C}$ の範圍である。 100°C 以上は如上の装置でも最高 120°C 位迄上昇させ得る。干渉色は第 1 次の紫青色の發現點を探り、時間を記録する。反應時間 (t) と生成薄膜の厚さ (x) とは鉛の含量が甚しく多く無い限り $t = b \cdot x^2$ の拋物線の關係に在るから前述の如く x も一定とすれば b の代りに t を探る事は差支へ無

いと考へるから、次の温度の關係及び其他も時間を基準にして表した。

3. 温度の影響

時間の對數と絶対温度の關係は第 3 圖の結果となる。即ち圖で明瞭な如く、各ガラス共直線で表はれるから Arrhenius の式に従ふ。異數點の現出する 60°C 附近を含まない温度領域であるから當然であらう (工化, 前出)。Arrhenius の式を

$$\log_{10} t = \frac{A}{T} - B$$

とすると、第 3 圖より各ガラスに就き恒數 A を算出する事が出来る。 A の値と一定温度に於ける時間 t の對數との關係を求むる爲假に 98°C のそれを探つて圖示すると第 4 圖となる。即ち PbO 含量の高い NR 1 ガラスを除いて各ガラスの A と $\log t$ とは一定の關係に有る事が認められるから、逆に一定温度の t (98°C) を測る事に依つて圖より A を求め、式を導き、任意の温度の反應時間 (t) を算出し、耐酸性を速かに略見當付ける事が出来る。

4. 酸化鉛の含有量との關係

反應速度 薄膜の生成速度を測定するに、一定温度に於ける速度はガラスの組成、殊に酸化鉛の含(有)量に依つて状態を異にする様である。結果の數例を第 5 圖に示したが、NR 6 及び NR 7 の如き PbO 含量の小さいガラスは比較的滑かな反應速度を示すのに反

第 5 圖 反應速度

第 3 圖 反應時間と温度の關係

第 4 圖

し、NR 2, NR 3 の如くその反對に PbO の多いガラスは、速度も大きく且つ圖の如く原點を通らない稍不整の形状の 2 次式を現してゐる。光學ガラスのフリントと重フリントガラスでは前者は $t = b \cdot x^2$ の式に従ふに對し、後者では $t = bx^2 + ax$ の式が適用されるといふ事に徴しても明かである (Schott 會社, Liste der Eigenschaftswerte, 1937, 13~14)。

溶解熱 SiO_2 以外の組成成分たるアルカリ及び鉛イオンが酸に溶け出て来る現象を、分子相互の結合が破れて起る水素イオンとの置換の反應とすれば SiO_2 を中心とするガラスの内部組織よりアルカリ及び鉛イオンが引き離されるエネルギーは活性化熱と見做し得るし又斯かる取扱ひを爲してもいいのである (W. Geffcken u. E. Berger, *Glastechn. Ber.*, 1938, 16, 296)。然し今の場合 SiO_2 も溶けて来る事を考慮して此れを單に溶解熱と假稱して、先の温度との關係式より算出してみると

$$\log t = \frac{A}{T} - B \quad \text{として} \quad t = B \cdot e^{-Q/RT}$$

であるから $Q = 4.606 \times 10^{-3} \cdot A \text{ kcal}$ となる。計算結果は第 2 表に示した通りであるが、PbO/ SiO_2 (重量比) との關係を求めると第 6 圖となる。

ガラス記號	A (恒數)	Q kcal (溶解熱)	$\log t$ (98°C)
NR 1	22.0×10^3	10.0	1.31
" 2	35.3 "	16.3	1.82
" 3	38.7 "	17.8	0.20
" 4	42.0 "	19.3	0.70
" 5	44.0 "	20.2	1.04
" 6	45.3 "	20.9	1.32
" 7	46.7 "	21.7	1.66

第 6 圖 溶解熱と PbO/ SiO_2 比の關係

第 7 圖

組成と反應時間の關係 時間 (t) とガラスの組成の關係は前述の如く PbO の含量に依つて速度の様態が異なる以上、一律に表示する事には難點も有る。然し t は x の小さい範圍に於て採つた時間であるから此の關係を求めて見るに、第 1 表の PbO/ SiO_2 の値から圖を描き第 7 圖を得る。参考の爲に 78°C に於ける 2 次の紫青色發現點も附記してみた。

圖に就て觀るに、NR 1 と NR 2 との t の甚しい差異、換言すれば PbO の僅かの増加に因る耐酸性の激減は別として、各々一定温度に於て PbO 含量の變化との關係は直線に近い緩く弛んだ形状の

曲線を示してゐる。アルカリ含量の影響、実験の誤差を考慮に入れるならば斯る曲線の微細な變化を追求する事は出来ないが、 PbO/SiO_2 の比の 1.5 所に稍目立つ變化を認め得る。之は第 6 圖の溶解熱との關係圖に於て明瞭に表れる。

續つて PbO 含量の耐酸性に及ぼす既往の文獻を参照するに、溶出せる PbO の mg を粉末法で試験後秤量した H. Karmans の結果では、本實驗試料と類似せるアルカリ含有の $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスに就て、 $\text{PbO}/\text{SiO}_2 \div 0.6$ 及び 1.5 の所に mg 數の急増する目立つ變化點が認められる (*Sprechsaal*, 1926, 59, 725, 768) 0.6 の所は本實驗試料の PbO 含量範圍外であるから觸れ無いが 1.5 近傍の變化點の存在の一致は興味ありと思はれる。但し粉末法による試験とアルカリとして Na_2O 單獨なる組成成分を考へると、未だ検討の餘地が多い。此の他粉末法による鉛ガラスの耐酸性の文獻は多々有るが、他種ガラスと比較して酸に弱き事を示す定性的の試験に過ぎないものが多く参考出来ないのは残念である。(一例, W. C. Taylor and R. D. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1936, 19, 331)

5. 粉末法による試験

粉末法は先に表面法に適用したとほぼ類似の條件で施行した。即ち 0.5 N 鹽酸を用ひ、40~80 メッシュの清洗調製されたガラス粒 3 cc を採り、70°C, 100°C, 130°C の各温度に 30 分處理後濾紙上の殘渣を 105°C, 2 時間乾燥後秤量し、減量 % を算出するのである。但し 70°C 以外 100°C 及び 130°C の試験は裝置と操作の都合上、止むを得ず條件が稍異なる。即ち 100°C は長岡氏耐水試験器 (M. Nagaoaka, *Glastechn. Ber.*, 1939, 17, 327), 130°C はオートクレーズを用ひた爲處理温度迄の上昇、下降の時間が加はる。前者は十數分に過なくともオートクレーズは冷却のみでも 2 時間を要するからそれだけ浸漬時間が永くなり餘分に侵されるわけであるが、ガラス相互の比較は爲し得る。結果は第 3 表に示す。

ガラス 記 號	採取量 (g)	減 量 (%)		
		70°C	100°C	130°C
NR 4	11.0	0.11 ₂	0.54 ₁	1.86 ₃
" 5	10.8	0.082 ₅	0.41 ₃	1.79 ₃
" 6	10.0	0.084	0.35 ₃	1.75 ₁
" 7	10.0	0.031	0.14 ₃	1.67 ₀

PbO 含量に基く耐酸性の差は 130°C は殊に小さく温度が低くなる程著大となる傾向は表面法でも認められた所である (第 3 圖参照)。

6. 100°C 以上の表面觀察

NR 5 或は NR 6 の如く PbO/SiO_2 の比が 1 以下の組成に至ると耐酸性も異常に大きくなり、譬へ 100°C 近くの高温度でも薄膜生成の時間が可成り永くなる事は今迄の實驗結果にも見られる通りである (第 3 圖参照)。從つて時間を短縮するには温度を上げる事が

必要となる。反應時間が Arrhenius の式に基いて遞減するから温度の效果は著しい。此の目的で作製した第 1 圖の裝置に依り、耐酸性の大きな NR 5~7 のガラスを供試實驗した。締具は鋼製であつた爲、恒沸點液に侵される場合も起り、氷醋酸 (沸點 118°C) はその例である。キシロール (沸點 137~138°C) は好成績であつた。然し最高約 110°C に保たれたのみで、之も加熱の経過時間が加はるから、常壓のものと比較は出来難い。大體 20 分位で所期の温度に上昇し得た。結果は第 4 表に示す。

處理蒸氣浴	加熱温度, 時間	紫青色發現所要時間(上昇後分)		
		NR 5	NR 6	NR 7
水	20~25 分で 100°C	9	15	31
"	直かに浸す場合, 98°C	11	21	45
キシロール	25 分 112°C 恒温	7	12	18

水と比較してキシロールの場合は温度高き故、時間短縮の效果が認められ、殊に PbO 含量の低いガラス程顯著である。但し NR 7 の如く低 PbO 含量組成となると發現する干渉色の對照度が弱くなる。之は組成に基く對酸性の行爲の變化で、強耐酸性ガラスには屢々見られる現象である。斯る組成では珪酸と酸化鉛 (或はアルカリ) の結合強く離れ難くなり、珪酸鹽として溶出するに因るものと考えへる。此の事は別の機會に確めてみる筈である。

紫青色の發現を利用して酸によるガラス表面の減反射操作が行はれてゐるが、斯る裝置で 100°C 以上に於て行へば處理時間の永いものを短縮する上にも效能が大きい。

7. 要 約

酸化鉛を相當量含む鉛ガラスの一群に就て、0.5 N 鹽酸を用ひて 100°C 前後の耐酸性を干渉色利用の表面法と粉末法を併用して調べた。温度の影響は著しく、70~100°C で Arrhenius の式によく従ふ。この式の恒數を各ガラスに就て算出し、一定温度に於る耐酸性との一定の關係を認め、之より任意の温度の耐酸性を誘導推察し得る事を示した。

次に組成との關聯に於て、恒數より溶解熱 (Q kcal) を算出し主として PbO/SiO_2 (比重比) の値との關係を調べるに、此の値 1.5 の所で Q が急に減少する。且つ反應時間との關係に於ても此の變化點が現れる事を確めた。又 PbO 含量が大きくなり $\text{PbO}/\text{SiO}_2 \div 1.2$ 以上の組成となると反應速度式がそれ以下の組成ガラスが示す簡単な拋物線式で無くなる。

粉末法を併用して試験するに、處理温度が高くなる程酸に溶かされる量が増大するが PbO 含量の差の影響が小さくなる傾向は表面法でも認められる所と一致する。

100°C 以上の表面試験法として、キシロール蒸氣浴を利用して觀測する裝置を工夫し、高温で酸の作用が著しく増し、 PbO 含量の低い比較的酸に強いガラスの試験に供し得て好適であつた。(18-7-1)

(昭 18.7.3 受付)