硝子の水溶性と化學成分 (第9報)

珪酸の一部をジルコニアで置換した硝子の耐水性

永井彰一郎・井上恒彦

(東京大學第一工學部應用化學科)

Studies on Chemical Compositions and Water Solubilities of Glasses, (IX)

By Shoichiro Nagai and Tsunehiko Inoue

(Department of Applied Chemistry, First Faculty of Engineering, Tokyo University)

The sample glass of common soda-lime-silica glass type was prepared from soda ash, calcium carbonate and pure silica, having the main compositions of Na_2O 15%, CaO 13% and SiO_2 72% (about $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5.2\text{SiO}_2$), and five special glass samples containing zirconia were prepared by displacing silica with 2, 4, 6, 8 or 10% of zirconia. These six glass samples were compared the water resisting property by the amount of dissolved alkali in water under the atmospheric pressure or the live steam pressure 8 kg/cm² (about 172°C), 17kg/cm² (about 205°C), 25 kg/cm² (about 225°C) or 40 kg/cm² (about 251°C). From this alkali solubility test, the glass containing 8 or 10% of zirconia was confirmed to be the most stable form to the high pressure live steam, which will be suitable to the boiler gauge glass.

1. 前 が き

曹達石灰硝子の珪酸、石灰などを他の諸成分で置換した各種の硝子を試製して、その粉末法による耐水性を比較試験報告した既報第1～8報(永井及三上良臣, 加藤慶男, 高橋健太郎, 長枝春平, 増田正治の諸報告 窯協, 昭和9年, 42, 400; 昭和10年, 43, 719; 昭和11年, 44, 143, 307; 昭和12年, 45, 299, 523 69; 昭和13年, 45, 525 等)に引き続き, 更に各種の成分を導入した硝子に就て比較試験を行つて來たが, しばらく報告を怠つて居た。それらの中終戦前後稀有金屬及びその酸化物の製出, 研究試験に關連して酸化ジルコニウム及び珪酸ジルコニウムが多量に得ら

れ, その用途の一つとして硝子への應用に就て試験研究したものに就て纏めて報告する。本第9報は基本の曹達石灰硝子(Na_2O 15%, 石灰 13%, 珪酸 72%, 約 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5.2\text{SiO}_2$)の珪酸を2, 4, 6, 8, 10%ジルコニア(ZrO_2)で置換した第1型珪酸置換型ジルコニア含有曹達石灰硝子の粉末法耐水試験結果を報告する。

2. 原料の化學成分

本研究に使用した原料は天然珪砂(朝鮮九味浦産)ジルコン(珪酸ジルコニウム, ZrSiO_4 , 馬來産水鏡物)と炭酸石灰, 炭酸曹達(何れも工業藥品)の4種でその化學成分分析結果は次の第1表の通りであつてこの

第1表 原料の化學分析結果(%)

原料名	強熱減量	珪酸	アルミナ	酸化鐵	石灰	マグネシア	曹達	酸化ジルコニウム (ジルコニア)	酸化チタニウム
珪砂	0.32	97.50	0.40	0.24	0.66	—	0.29	—	0.21
ジルコン	0.79	36.46	3.58	2.37	3.72	—	—	50.94	2.20
炭酸石灰	44.63	0.67	0.28	—	55.22	—	—	—	—
炭酸曹達	(煅焼不十分のもので Na_2CO_3 : 74.0%, NaHCO_3 26.0% のもの)								

ジルコン(珪酸ジルコニウム, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 又は ZrSiO_4)からジルコニア(酸化ジルコニウム ZrO_2)製造原料とされるもので比較的よく水鏡選鉱されたものである。

3. 硝子試料の調製とその成分

第1報以來の諸實驗に於て基本硝子としては曹達石灰硝子の最も普通の成分(曹達分 14~16%, 石灰分 13~15%, 珪酸 70~73%の代表成分)の曹達 15%, 石

灰 13%, 珪酸 72%で略 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5.2 \text{SiO}_2$ のものを基準とし, この曹達と石灰とを出来るだけ不變一定とし珪酸だけをジルコニアで2%宛増加して次の第2表の豫定成分に對して實際に調製した硝子試料はジルコン及び珪砂に酸化鐵, アルミナ, 酸化ジルコニウムなどの不純物が相當含まれて居るのが影響し, 更に熔融に於て最高 1450~1500°C の高温のため, 曹達分の揮散が相當あつたこと, 又シャモット質坩堝が侵蝕さ

第2表 硝子試料の化学成分(%)

試料の記 號番號	珪酸	アルミナ及 酸化チタン	酸化鐵	デルコ ニア	石 灰	マグネ シア	曹 達	其 他	備 考
SCN-0	72	—	—	—	13	—	15	—	基本硝子
SZCN-2	70	—	—	2	13	—	15	—	珪酸置換型デルコ ニア含有硝子
SZCN-4	63	—	—	4	13	—	15	—	
SZCN-6	66	—	—	6	13	—	15	—	
SZCN-8	64	—	—	8	13	—	15	—	
SZCN-10	62	—	—	10	13	—	15	—	
試 製 品	SCN-0	72.01	0.61	0.35	0	13.02	—	14.11	基本硝子
	SZCN-2	70.08	0.78	0.25	1.99	13.06	0.01	13.66	珪酸置換型デ ルコニア含有硝子
	SZCN-4	67.81	0.77	0.31	3.98	13.14	0.02	13.97	
	SZCN-6	66.10	0.52	0.22	6.07	12.98	0.03	14.08	
	SZCN-8	64.07	0.49	0.59	8.02	13.07	0.01	13.66	
	SZCN-10	61.88	0.59	0.54	9.97	13.05	0.02	13.95	
参 考 品	テレックス	79.24	0.94	—	0.53	0.28	6.55	10.66	特殊耐熱 耐水性
	ヂーヅ管	65.36	4.28	—	12.34	0.91	2.47	14.71	珪酸硝子

幾分アルミナ、珪酸、酸化鐵などが少量ながら入つて来ることなどにより、特に曹達分が豫定成分より約1%少く、アルミナ、酸化鐵、酸化チタン、マグネシア等の合計が約1%となり、珪酸、石灰、デルコニアは割合に豫定成分に近いものとなつた。

次にこれらの硝子試料の調整には前第8報までと同様に行つたもので第1表の原料から第2表の豫定成分になる様に調製したバッチを磁製ルツボに入れガス爐を用い、1450~1500°C に完全に熔融、泡切れを行つて清澄種硝子となつたものをニッケル皿に流し出して冷却したものを18-8 不銹鋼製乳鉢で64目篩(獨逸DIN規格篩)を通過し144目篩に止るものを試料として水溶性(或は耐水性)試験を行い、更にこの144目篩通過、225目篩に止るものを以つて比重測定、化学分析等の試料とし、この化学成分分析結果は上掲第2表の下半に表示して上半の豫定成分との多少の差異は上述した様に原料の不純物酸化鐵、アルミナ、マグネシア及び1500°C に到る最高熔融温度のためソーダ分の揮散などによるくるいによるものである。

4. 耐水性(水溶性)試験

上記の方法で得た64~144目篩の硝子粒子を用いてその耐水性の試験は上掲第8報迄に常に採用して來た方法に依つて比較試験した。先づ(Ⅰ)常壓加温法と(Ⅱ)加壓水熱法とに分けて行つた。

(Ⅰ) 常壓加温法 既報告と同様に500cc入り銀製ビーカーに試料硝子粒(64~144目篩、0.75~0.49mm)5gを精秤して100目篩銀製網かごに入れて吊し、水200ccを加へ湯浴上で2時間加温して溶出を行つた。

溶出液はN/50硫酸液を以つてメチルレッド指示薬を用いて滴定して硝子5gに對する滴定容量(cc)及びアルカリ溶出率(Na_2O)としての溶出量を算出)を求め、別に銀製網かごと硝子試料粒とを110°Cに乾燥して最初の秤取量に對する重量減少率を求め、更にこのアルカリ溶出率と重量減少率との百分率などを求めて比較したものは次の第3表の通りである。

第3表 硝子試料の常壓加温法による水溶性試験

硝子試 料記號	(1) N/50硫 酸液滴定量 (硝子5g)	(2) アル カリ溶出 率(A)	(3) 重量 減少(WD) (A)/(WD)×100	(4) アルカリ 溶出率/重量 減少率×100 (A)/(WD)×100
SCN-0	0.94cc	0.012%	0.032%	37.5%
SZCN-2	0.48	0.006	0.020	30.0
SZCN-4	0.38	0.005	0.020	25.0
SZCN-6	0.32	0.004	0.021	19.0
SZCN-8	0.24	0.003	0.022	13.6
SZCN-10	0.18	0.002	0.018	11.1
テレックス	0.002	0	0.001	0

この表中の(1)のN/50硫酸滴定による(2)アルカリ溶出(A)は全部ソーダ(Na_2O)と見(3)重量減少(WD)は重にソーダと珪酸(Na_2O と SiO_2)とであるから(4)アルカリ溶出(A)と重量減少(WD)との百分率(A)/(WD)×100は(Na_2O)/($\text{Na}_2\text{O}+\text{SiO}_2$)の百分率で既掲第8報までで認めた様に約33~38%位となつた基本硝子SCN-0では溶出アルカリを Na_2O 、重量減少を $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ とすると $\frac{62}{62+60 \times 2} = \frac{62}{182}$ の百分率34%と略一致するのであるがSCN-0の珪酸を ZnO_2 で2,4,6,8,10%置換すると(1)N/50硫酸滴定量、(2)アルカリ溶出率、(3)重量減少率の何れも減少低下するが(4)アルカリ溶出率と重量減

少率との百分率 ($A/WD \times 100$) が特に著しく減少してゐるのはソーダの溶出が少くなり耐水性の向上 (水溶性の低減) に特に効果があるものと見える。尙 SON-0 に對し ZrO_2 2% だけ珪酸に置換した SZCN-2 では、N/50 硫酸滴定量が急に半減し、以後 ZrO_2 4, 6, 8, 10 % へと 2% 宛増すにつれ N/50 硫酸滴定量は漸減して居る。テレックス硝子はさすがに耐水性優良で殆んど水溶量、重量減少を認めない。

(B) 加壓水熱法 前項 (A) の常壓加温法の水溶性を一層激しく水の作用を行はせるため加壓水蒸氣壓の下にその飽和水蒸氣壓に相當する温度 (1) 8 氣壓で約 172°C, (2) 17 氣壓で約 205°C, (3) 25 氣壓で約

225°C, 40 氣壓で約 251°C) で作用させる方法は既掲第 1 ~ 第 8 報で採用したと同様に 64 ~ 144 目篩 (0.75 ~ 0.40mm) の硝子試料粒の 5g を銀製ルツボに 40cc の蒸溜水を入れた中に 100 目篩の銀製網かごに入れて吊したものを銅壺に入れて水を底に入れたオートクレブの底上に置き底をガス加熱により所定の壓力と温度 (上記の (1) ~ (4) の條件) に達してから 2 時間保つて後、ガス加熱をやめて自然放冷 1 日後に開放し銀製ビーカー中の水溶液とガラス試料粒入りの銀かごとを分け前項 (A) と同様水溶液から (1) N/50 硫酸液による硝子試料粒 5g に對するアルカリ滴定量 (cc), (2) 溶出アルカリを算出したアルカリ溶出率 (A, %) を得

第 4 表 硝子試料の加壓水熱法による水溶性試験

(1) 8 氣壓: 約 172°C の場合				
硝子試料記號	(1) N/50 硫酸液 滴定量(硝子50)	(2) アルカリ 溶出率(A)	(3) 重量減少 率(WD)	$\frac{\text{アルカリ溶出率} \times 100}{\text{重量減少率}} \times 100$ (A)/(WD) × 100
SON-0	16.38cc	0.208%	0.410%	49.5%
SZCN-2	8.11	0.101	0.189	53.5
SZCN-4	6.35	0.080	0.135	59.3
SnCN-6	4.34	0.054	0.106	51.0
SZCN-8	3.53	0.045	0.091	49.5
SZCN10	1.92	0.024	0.040	60.0
テレックス	0.38	0.005	0.200	2.5
ゲージ管	1.20	0.015	0.220	6.8
(2) 17 氣壓: 約 205°C の場合				
SON-0	32.19	0.499	0.862	57.1
SZCN-2	13.90	0.172	0.294	58.1
SZCN-4	11.09	0.138	0.241	57.3
SZCN-6	7.73	0.096	0.158	60.2
SZCN-8	5.95	0.074	0.118	62.7
SZCN-10	2.62	0.032	0.050	64.0
テレックス	0.82	0.010	0.380	2.6
ゲージ管	2.31	0.029	0.459	6.3
(3) 25 氣壓: 約 225°C の場合				
SON-0	65.01	0.808	1.890	42.8
SZCN-2	21.21	0.265	0.270	94.7
SZCN-4	17.75	0.222	0.237	93.3
SZCN-6	10.02	0.124	0.217	52.3
SZCN-8	8.53	0.106	0.113	93.1
SZCN-10	3.46	0.045	0.078	57.7
テレックス	1.10	0.014	0.449	3.1
ゲージ管	3.33	0.042	0.624	6.7
(4) 40 氣壓: 約 251°C の場合				
SON-0	—	—	—	—
SZCN-2	38.15	0.473	0.934	50.7
SZCN-4	28.95	0.399	0.631	64.6
SZCN-6	16.56	0.205	0.222	63.7
SZCN-8	10.92	0.136	0.211	64.7
SZCN-10	4.57	0.056	0.100	56.0
テレックス	1.51	0.019	0.522	3.7
ゲージ管	5.15	0.064	—	—

銀かごと硝子粒との重量減少率 (3) (WD) を得これら (2) と (3) から $(A)/(WD) \times 100$ の百分率を算出し前節の第3表と同様に行った結果を各加圧水熱條件(1)8気壓、(2)17気壓、(3)25気壓、(5)40気壓毎に纏めたものは前頁の第4表の(1)~(4)の通りである。

この多数の比較試験結果を總括して見ると (a) 基本硝子 (SCN-0) に對し ZrO_2 を僅か 2% SiO_2 に置換するだけの SZCN-2 の硝子の水溶性は急に少く半分以上に減少し、以下 ZrO_2 を 4~10%迄 2% 増しに SiO_2 を多く置換すると水溶性を減じ、従つてアルカリ水溶率も同様に ZrO_2 を多く入れると有効な耐水性を得て居ることは ZrO_2 を 5~8% 位 SiO_2 に置換すると耐水性が著しくよくなることが明らから既掲の著者の研究結果 (永井及加藤慶男, 大日本窯業協會雑誌, 昭和10 (1935) 年, 43, No.515, 723~729) を再確認するものである。(c) $\frac{\text{アルカリ溶出率}(A)}{\text{重量減少率}(WD)} \times 100$ はこれら

の ZrO_2 を SiO_2 に置換した (2, 4, 6, 8, 10%の量) ものは著しく大きくなつてアルカリの溶出は多いが重量の減少即ち硝子の溶出量は少なくなつて來て、ソーダ分の溶出し易いことを示して居る。(d) パイレックス硝子、ゲージ管硝子の様にアルカリが少く硼酸の多い硝子の方が SZCN-10, SZCN-3, SZCN-6 の様に、 ZrO_2 が 10, 8, 6% SiO_2 に置換した硝子よりも重量減少率即ち硝子そのものの溶出が著しいのは硼酸分がソーダ鹽として溶出するのが珪酸ソーダよりも著しく、

第1圖 耐水性試験(その1)
ジルコニア含有量とN/50硫酸液滴定量との關係

第2圖 耐水性試験(その2)
ジルコニア含有量と重量減少率との關係

第3圖 耐水性試験(その3)
試験壓力とN/50硫酸液滴定量との關係

この珪酸が ZrO_2 で 6~10%も置換されたものは著しく溶出量が少く、耐水性が優良であることを示して居る。殊にゲージ管硝子の 40 気壓試験では著しく侵蝕され糊状に膨れて重量減少率が測定出来ない位であつたから高壓蒸氣ボイラーには使用出来なくて SZCN-10, SZCN-8, SZCN-6 位の ZrO_2 が 6~10% SiO_2 に置換したものの方が遙かに耐水性が優良でゲージ管硝子として好適のものと考えられる。

次に第1, 第2圖にこの加圧水熱法に於ける ZrO_2 含有量を横軸に、硫酸 (N/50) 液滴定量 (cc) 又は重量減少率 (WD) を縦軸にとつて各試験氣壓の曲線圖を示した様に ZrO_2 が 6, 8, 10% 代入すると著しく耐水性が良好となることを明瞭にして居る。更に第3圖には横軸に試験壓力 (常壓, 8, 17, 25, 40気壓) と縦軸に N/50 硫酸液滴定量 (cc) との關係を、SCN-0 から SZCN-2~SZCN-10 の6種の硝子に就て圖示すると明らかに ZrO_2 6, 8, 10% に置換したものが急に耐水性が良好になることを明示して居る。

(C) アルカリ溶出量と試験温度との關係上掲第3圖の關係を試験壓力をその飽和蒸氣の温度 ($^{\circ}C$), これを更に絶対温度 ($T^{\circ}C$) を以つてし、これら試験温度 (絶対温度 $T^{\circ}C$) の逆數 ($1/T \times 10^4$) を横軸にとり N/50 硫酸液定量 (cc) の對數値を縦軸にとつて圖示すると第4圖の様になつて殆んど直線的ではあるが ZrO_2 6% 含有の SZCN-6 を境として ZrO_2 の 2, 4% の少いもの SZCN-2, SZCN-4 は上向に曲り、餘り壓力が高いと

第4圖 耐水性試験(その4)
試験温度(絶対温度の逆数)とN/50硫酸液
滴定量の對数值との關係

き、 ZrO_2 の少ないものは不自然に溶出が多いが ZrO_2 の多いのは、8,10%のFZCN-8, SZCN-10は何等その傾向がなく安定な硝子である。尙基本硝子で、 ZrO_2 を含まないSCN-0は滴定量が大きく、その對数值も大きいのでこの圖には記入し得ないので省いてあるのは勿論である。

斯様に硫酸滴定量の對数值と絶対温度の逆数との間の比例關係はネルンストの蒸氣壓の近似式から蒸氣壓の對数值と絶対温度の逆数との間に比例關係を求め得るのを一歩進めて蒸氣壓の代りに硫酸滴定量を採つたもので近年これに関しては諸方面で研究し發表(長枝春平, 工業化學雜誌, 昭和18(1943)年, 46, 6; 森谷太郎, 工業化學雜誌, 昭和15(1940)年, 43, 886; 土橋完造, 物理化學の進歩, 昭和18(1943)年, 105等)されたものと一致して居るが、これ等3氏の實驗は何れも常溫から100°Cまでの常壓での實驗であるが、こゝでは8氣壓(172°Cで絶対温度445°C), 17氣壓(205°CでTでは478°C), 25氣壓(225°CでTでは498°C) 40氣壓(251°CでTでは524°C)の高壓、高温のところまで行つたものであるが、 ZrO_2 を含んで耐水性優良な硝子では斯様な高壓、高温に於てもほぼこの硫酸滴定量を硝子に対する水の反應速度を現はす尺度と見做すと硝子の溶解に對して反應速度式が成り立つのは ZrO_2 含有により耐水性の優良な硝子が得

られることを示すもので、必ずしもターナー(Turner, Journ. Soc. Glass Tech., 1922, 16, 38)硫酸滴定量(又はアルカリ溶出率)と絶対温度とは比例しないと述べて居る耐水性の弱い普通硝子の粒子法耐水試験の不規則なことは認められなかつた。これで見ても、 ZrO_2 含有の特殊硝子は耐水性が優良で、特に ZrO_2 6~10%位含有硝子は高壓ボイラー等のゲージ硝子として十分立派に役立つものであらうと信ずる。

5. 結 び

硝子の耐水性と化學成分との關係に就ての著者等の既報第1~第8報の研究に於てはまた第2報で珪酸の5%をゼルコニアで置換したものが非常に耐水性良好であつたがその當時はゼルコニアがそう容易に得られなかつたものが戰時中稀有元素關係の工業化に伴はれてゼルコニアが相當量に製出され、その最も有効な利用法として珪酸釉への應用と共に硝子への應用も攻究する必要が痛感される。

これ等の理由で既報研究の基本硝子のソーダ石灰硝子(ソーダ、 Na_2O :15%, 石灰 CaO :13%, 珪酸 SiO_2 72%)の珪酸 2, 4, 6, 8, 10% だけゼルコニアで置換したゼルコニア含有特殊硝子を試製し、これに市販の硼珪酸硝子で耐水性の優良なテレックス、ゲージ管硝子の2種を參考資料とした合計8種の硝子試料を粉末法により常壓加溫法、加壓水熱法(8, 17, 25, 40氣壓)に依つてアルカリ溶出率、N/50硫酸液滴定量、重量減少率、アルカリ溶出率と重量減少率との比などから各種の比較試驗檢討を行つた結果を表圖を以つて報告した。その結果特に注目すべき點は珪酸約72%のソーダ石灰硝子の珪酸を6, 8, 10%位ゼルコニア ZrO_2 で置換したゼルコニア含有特殊硝子は常壓加溫粉末法は勿論、8氣壓から17, 25氣壓、40氣壓の加壓水熱式粉末法で非常に優秀な耐水性を示し、テレックス、ゲージ管硝子などの硼酸硝子よりも遙かにアルカリ溶出率特に重量減少率の小さいものが得られることを認めた。

次報には、この基本ソーダ石灰硝子の石灰を減少しゼルコニアを加へた硝子試料の耐水性試験、ゼルコニア含有硝子の失透に就ての試験等に就て報告し、本報と比較してゼルコニアの珪酸、石灰の置換對象の差による耐水性の比較檢討を行つた結果を報告するつもりである。

終にこの研究には文部省科學研究費に負ふところが多い。ここに明記して謝意を表したい(昭和25年6月5日)