は同一重量百分比のアルミナ添加より大である。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費による。

耐水性は酸化クロム添加により改善され、その効果

(8/5/51 受附)

は添加量重量百分比で3%以上で著しい。

珐瑯釉の熔融における弗素の逃散

永井彰一郎・井本文夫・山添重治

(東京大学工学部應用化学科)

Escape of Fluorine during Smelting of Porcelain Enamel Frit.

By Shoichiro NAGAI, Fumio IMOTO and Shigeharu YAMAZOE

Considering the trend of the frit composition of today towards softer, selected three ground glasses (Fig. 1) and added tenth of sodium fluoride and sodium silicofluoride respectively. By means of the heat balance, it was known the carbonic acid gas exhausting reaction in fluorine containing batches begins at about 120°C lower and ends at about 80°C lower temperature than that of fluorineless batches. The difference of effect was scarcely found between two fluorides.

100g batch of each was smelted in platinum basin, weight loss measured, chemically analysed from which escaping forms were deduced as just melted down and melted on as long as three hours. While in the former fluorine loss was attributed to NaF and F₂ (conveniently represents fluorine loss which accompanies no cation) for the most, SiF₄ for only one case, in the latter in no case to SiF₄.

In smelting of moderne type of titanium frit on plant scale, fluorine loss amounts to 15~20% and its increase with smelting period was relatively small reversely to the above mentioned results.

I. 緒 言

珐瑯釉の調合には通例5~12%の弗素化合物が用いられ、従つてガラス化成分中には3~8%の弗素が含まれている。このものは熔剤として並びに基礎乳白剤としての効果を有する他、workabilityの附與に缺くことの出来ないものとされている。古來ガラス類の熔融における弗素分の揮散については次に述べるようにいくつかの報告が見られるが、最近では釉組成がかなり變化しており、かような組成に對してその逃散狀況が充分明かではないので、弗素ガラス類を取扱うに當つてまづ弗素の揮散についての正確な概念を得ておくことが必要である。

II. 概 往 の 文 献

Blau⁽¹⁾ は SiO₂ 74.3, Na₂O 15.2, CaO 10.5% なる組成のガラス 100 に對し、弗素を F として 7.1~12.6 を添加した場合に何れもほぼ 70% の弗素が失われることを認めた。分析結果によればこの中 15% が

SiF₄ の形で約 5% は Ca および Na に伴われて、しかして残部は何らか別の形で失われたと考えられる。但し弗素源として弗化ナトリウムと螢石 (CaF₂) とを用い、調合においてそれぞれ當量のソーダ灰と白堊とを減ずることは勿論である。Bock⁽²⁾, Vogt⁽³⁾ 等は更に弗損の大きいことを報じているが、熔融條件は何れも異なる。

Agde, Krause⁽⁴⁾ は SiO₂ 52.59, Na₂O 41.83, F 9.64% なる組成のガラスで 17.4% の弗損を認めた。その中の約半量は SiF₄ として、他のほとんどすべては恐らく Na に伴われて逃げると考えられ、それ以外の形の逃散は考える必要がない。何となればアルカリ減の弗素當量が充分大きいからである。彼らはこの他 Al₂O₃ と B₂O₃ との一方、又は兩方を含む多數の釉で 14~34% の弗損値を得、組成との間に何等か定量的な關係を見出そうとしたが確からしい關係が得られなかつた。

E. Mushiol⁽⁵⁾ によれば SiO₂ 56.3, B₂O₃ 9.1, Al₂O

11.3, CaO 0.3, MgO 0.6, Na₂O 19.5, F 10.4% なる硬タイプのガラスでは熔融の初期にもかなりの弗損(最終値の約 1/3)があるが、後期にもなお著しい減少が見られるのに反し、SiO₂ 45.5, B₂O₃ 10.3, Al₂O₃ 11.7, CaO 3.7, MgO 0.9, Na₂O 21.3, F 11.8% なる軟タイプのガラスでは初期に特に多く(最終値の 2/3)失われる。しかし何れも 24 時間後にはほぼ 70% に収斂することが報ぜられている。

Meyer, Havas⁽⁶⁾ は普通の珪酸釉の上下 3 種類づつについて 12~24% の弗損を認め、その実験範囲では酸性成分對鹽基性分のモル比と弗損との関係がほぼ比例していることを述べた。

使用する弗化物原料による逃散の難易については Vielhaber⁽⁷⁾ と Havas⁽⁸⁾ との結果がほぼ一致しているので、その傾向は一應信頼するに足ると考えられる。即ち前者では $AlF_3 > SiF_4 > CaF_2 > Na_3AlF_6 > NaF$ 、後者では $AlF_3 > CaF_2 > \text{水晶石 (Cryolite)} \approx NaF$ であつて弗化ナトリウムが最も安定である。

この他詳細については引照文献 (10) を見られたい。

III. 原料および調合

調合には珪石の他は化學藥品を用い、炭酸ナトリウムの純分はその都度決定した。珪石の高品位のものを鹽酸で長時間煮沸處理、水洗乾燥してシリカ原料とした。即ち 99.65% SiO₂, 0.35% Al₂O₃ その他の組成を持つ。

基礎ガラスの選定に當つては、從來の文献にある下釉組成を多數参照し、便宜上 $[Al_2O_3 \text{ を } SiO_2 \text{ に、熔融劑をすべて } Na_2O \text{ に含有せしめて } Na_2O-SiO_2-B_2O_3 \text{ 三成分系圖上 (第 1 圖) に求めると斜線部の範圍に収まるが、その中心を A (Na}_2\text{O 20, SiO}_2 \text{ 65, B}_2\text{O}_3$

15%) とする。上釉では Na₂O 含量がこれよりやや高く、下釉でも實用品は比較的軟かくなつてゐる。又最近の再結晶乳白珪瑯では B₂O₃ 含量が著しく高くなつたことは周知の通りである。よつてそれらの極端なものとして B (Na₂O 35, SiO₂ 55, B₂O₃ 10%) および C (Na₂O 30, SiO₂ 45, B₂O₃ 25%) を選んだ。各原料を精密に調合して充分混合し、それぞれを三等分して無弗素バッチ A, B, C と各に弗化トリウムおよび

第 1 圖 代表的釉組成

珪弗化ナトリウムをガラス化重量の 100 に對してそれぞれ 10 を加えたバッチ A+F, B+F, C+F および A+S, B+S, C+S を得る (第 1 表参照)。

IV. 豫備實驗

基礎釉のガラス化重量の 1g に相當するだけ各調合物より採り、白金ルツボで熱天秤を用いて重量減を追究して第 2 圖の曲線を得た (温度上昇は 5°C/min)。

第 1 表 調合組成と熔融における重量減

	調 合					熔 融 後 重 量 (計算値)	實測重量(歩止り)	
	珪石	硼砂	ソーダ灰	弗化物	計		ガラス化直後	同 3 時間後
A	65.00	41.00	24.60	—	130.60	99.61	99.26	98.90
B	55.00	27.30	58.40	—	140.70	99.79	99.94	99.19
C	45.00	68.30	36.10	—	149.40	100.08	99.83	98.91
弗化ナトリウム								
A+N	65.00	41.00	24.60	10.00	140.60	109.61	109.19	107.46
B+N	55.00	27.30	58.40	10.00	150.70	109.99	109.88	108.60
C+N	45.00	68.80	36.10	10.00	159.40	110.08	109.69	107.91
珪弗化ナトリウム								
A+S	65.13	41.34	23.93	10.00	140.38	109.75	109.26	106.73
B+S	55.13	27.55	54.92	10.00	147.58	108.95	108.74	105.99
C+S	45.07	68.87	33.89	10.00	157.83	109.94	109.39	106.08

V. 本實驗操作および實驗結果

ガラス化重量の 100g に相當するバッチを白金皿に採り炭化珪素發熱體電氣爐を用いて 1150°C で熔融する。ガラス化直後およびガラス化後 3 時間における重量減を冷後の秤量によつて決定し、他方

各ガラスを全分析に附する。弗素は弗化カルシウム法により、アルカリは Laurence Smith 氏法により、

第2圖 熱天秤による減量曲線

又硼酸は Jorgense 氏法によりそれぞれ分析した。第1表には重量減即ち熔融における歩止りを、第2表には分析値と計算組成とを比較して弗素の逃散率とその逃散形式とを求める計算例を示す。

最後に 70 斤つぽを用い、工場規模で熔融したチタニウム釉について弗素減を分析した結果を第4表に示す。この釉組成は Friedberg 等⁽⁹⁾の Y-12 をいくらか改良したもので、珪石、硼砂、チタニア、チリ硝石、硝石および珪弗化ナトリウムを用いて調合した。筆等

第3表 弗素の可能な逃散形式と弗損率

		逃散形式	沸損率 (%)
A+N	ガラス化直後	NaF	5.3
	同 3 時間後	(NaF), BF ₃ , F ₂	49.9
B+N	直後	NaF (F ₂)	21.2
	3 時間後	(NaF), (BF ₃), F ₂	25.6
C+N	直後	NaF (F ₂)	26.7
	3 時間後	NaF, (BF ₃)	34.7
A+S	直後	SiF ₄ , F ₂	22.0
	3 時間後	(NaF), F ₂	35.6
B+S	直後	(NaF), (F ₂)	8.4
	3 時間後	(NaF), (SiF ₄)	33.0
C+S	直後	F ₂ (NaF), (F ₂)	9.8
	3 時間後	NaF, (BF ₃), F ₂	41.4

第4表 チタニウム釉の弗素減 (附 Y-12)

熔融時間 (hr)	4	5	6	7
分析値 (%)	4.26	4.20	4.10	4.08
減率 (%)	14.8	16.0	19.6	18.4
Y-12 (Na ₂ O 10.5, K ₂ O 3.5, SiO ₂ 45.0, TiO ₂ 18.0, F 5.0)				

等の精密な補正計算によれば計算弗素量は 5.1% である。

考 察

まづ第2圖を見ると、第一段の硼砂の脱水がほぼ完了した後 500°C 附近に始まり 700°C 附近に終る炭酸ガス放出の段階がある。無弗素釉ではこの第二段の方は比較的鋭い階段状をしているが、この反応は弗化物を加えることによつて前者に比して約 120°C だけ低温部に始まり、約 80°C だけ低温部で完結してい

第2表 各成分の選散情況 (一例) 1

(C+S)	計算組成	ガラス化直後			同 3 時間後			全差沸素當量	可能な選散形式
		分析組成	同補正值	増 減	分析組成	同補正值	増 減		
Na ₂ O	32.94	29.82	32.60	-0.34	28.52	30.42	-2.18	-1.55	NaF
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	48.27	44.30	48.44	+0.17	46.62	49.65	+1.21		
B ₂ O ₃	25.23	23.03	25.20	-0.03	23.48	25.02	-0.18	-0.17	
F	6.04	4.98	5.45	-0.59	2.77	2.95	-2.50	-3.09	F ₂
O	2.54	2.10	2.30		1.17	1.24			
計	109.94	100.03	109.39	0.8%損失	100.25	106.80	41.4%損失	51.2%損失	
歩止り		109.39			106.80				

第2表 各成分の逃散情況 (一例) 2

(C)	計算組成	ガラス化直後			減同 3 時間後		
		分析組成	同補正值	増 減	分析組成	同補正值	増 減
Na ₂ O	30.03	29.16	29.29	-0.78	28.40	28.29	-1.00
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	45.00	45.03	45.23	+0.23	46.17	45.98	+0.75
B ₂ O ₃	25.05	25.20	25.31	+0.26	24.73	24.64	-0.97
計	100.08	99.39	99.83		99.27	98.91	
歩止り		99.83			98.91		

る。これは恐らく連鎖反應的に生成する両性の弗化物によつて硼珪酸ナトリウムガラスの生成が促進されるためであろう。その場合曲線の屈曲部が至極緩慢になつてゐるのは當然豫想されることである。興味あるのは弗化ナトリウムと珪弗化ナトリウムの反應促進作用にはほとんど差異が認められないことで、たゞシリカに富むガラスAにおいては僅かに後者の方が減量絶対値を増しており、高温でも漸次その傾向が認められるに過ぎない。(A+S 類の調査における炭酸ソーダの純度の相違は補正してある)。従つてO. Kerstan⁽⁷⁾の報告のように珪弗化ナトリウム釉では約半量の弗素が逃散し、それはこの複鹽中の SiF_4 分の揮散によると簡単に考えるのは誤りである。上に述べたような弗化物の性質は、固相で炭酸ガスを放出せしめるのに役立つので、バッチ溢出の防止に効果がある。

次に重量減を問題にする場合には第1表にあげたガラス化重量並びに熔融における歩止りが組成の合計になるように各成分を比例配分しなければならぬ。第2表にはその補正計算の一部を示したわけである。金属をすべてその酸化物として表し、弗素を單獨にFとして表す方法はガラスのように弗素が特定のイオンのみに制約されない場合に好都合であるが、その場合の合計は弗素と當量の酸素量だけ過剰になつてゐるわけである。表中Oの行はこれに當り、合計の際にその値は負になることに注意を要する。従つて第4表に示したY-12のような組成の表現は實用的なもので嚴密には正しくない。第6欄の全差弗素當量の列を見るにNaとBとの減少が全部Fを伴つて逃散したとしてもその弗素當量は1.72であつて、なお全弗損3.09の約半量に過ぎない。まして同表下部の無弗素釉Cにおけるアルカリ減もかなり大きいので、含弗釉において實際Fを伴うNaはもつと少いと考えねばならない。従つて半分以上の弗素損は金属カナオンを伴わないHF, F_2 , FO_2 , Fなどの形が考えられるが、検定の手段がないので便宜上單獨逃散として次の第3表には單に F_2 と記述した。太字は大量に期待される逃散形式であり括弧を附したのは極く微量がその逃散に歸せられる場合である。ガラス化以前即ち主として固相反應に際してはほとんどの場合NaFと單獨の逃散とがあり、僅かにシリカ量が多く、弗素源として珪弗化ナトリウムを用いたA+Sの場合だけNaFの代りに SiF_4 が考えられる。これに對してガラス化後にはやはりNaFの逃散がある他、單獨逃散がより支配的となる。弗損率は概してガラス化の前に少く後に多く、又何れ

も40~60%の大量に達しているが、これは實驗條件が特殊であること、即ちバッチが少量であり、熱傳導の良い白金皿を用いており、上面が廣く開いてゐるため極端に揮散を容易にした結果になつてゐることを考慮せねばならぬ。實際の場合は原料が固態あるいは半固態で存在する期間が非常に長く、密閉した肉厚のろつぽを用いるので水蒸氣の攪拌作用などが著しく、従つてガラス化前の逃散が大きいと考えられる。

第4表によれば市販チタニウム釉は最適熔融條件ではその弗素減が15~20%で、ガラス化後の時間経過による弗損率の増加は比較的小さいことが分る。

結 語

普通の珪瑯釉組成に近い3種のガラスを Na_2O - SiO_2 - B_2O_3 三成分系圖上に選び、熔融條件は普通珪瑯のそれに、又逃散條件をより苛酷にして、ガラス化前後弗素逃散狀況を検討し、 SiF_4 , BF_3 などの形で逃散することは少く、NaFの形と、金属カチオンを伴わない形による逃散が大部分で、特にガラス化後に第三の形式が多いことを認めた。

往年の珪瑯組成とかなり異つてゐる現今のチタニウム釉を工場規模で熔融した場合にはやはりこれまでのものと同様15~20%の弗素逃散率があり、ガラス化後の逃散はこの場合には比較的少い。

文献回顧において概往の報文をまとめて弗素逃散に關する概念の把握に資した。

本研究において資料、原料等につき株式會社清洲商店並びに保土ヶ谷化學工業株式會社より便宜を受けたことを附記して謝意を表します。

引 照 文 献

- (1) H. H. Blau: *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, (10), 1060~62
- (2) B. Bock: *Sprechsaal*, 1908, **41**, (40), 552
- (3) G. Vogt: 7th International Congr. of Inorg. Chem., London, 1909
- (4) G. Agde and H. F. Krause: *Z. Angew. Chem.*, 1927, **40**, 826
- (5) E. Mushiol: *Keram. Rund.*, 1926, **34**, 53
- (6) M. Meyer and B. Havas: *Sprechsaal*, 1909, **42**, (31), 460; 1911, **44**, (1), 6
- (7) L. Vielhaber: *Eimalwaren Ind.*, 1938, **15**, (37), 247
- (8) B. Havas: *Diss.*, T. H. Karlsrube, 1910
- (9) A. L. Friedberg and F. A. Petersen: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, **33**, (1), 17; *Finish*, 1949, June, 44.
- (10) 永井, 井本: 珪瑯工業, 昭25, **3**, (9), 1~7