Fig. 5. Particle size distribution of clays.
Shidare kibushi clay (I), Mikawa kaolin (II), Kentucky flint clay (III).

た Kentucky soft clay の粒度分析結果と同じ試料を同条件でアンドリアゼンピペット法によって分析した結果とを比較したものであるが、その結果は非常によく一致している。

図—4 は 3 つのガラス製横杆を用いて同じ大村白土試料の粒度分析を同時に 3 組行った結果とアンドリアゼンピペット法によって同条件で同じ試料を分析した結果とを比較したものであるが、その結果は何れもかなりよく一致している。

図—5 は 3 種の粘土すなわち枝下木節粘土、三河カオリン、Kentucky flint clay の 3 種について同時に粒度分析を行った結果である。

このように本装置によれば同時に 3 つの同じ試料や 3 種の異った試料の粒度分析が可能であり、また本装置に

よる測定結果の信頼性も確認される。

V. 結 論

以上のように本自記沈降粒度分析装置はきわめて簡単な装置なので操作しやすく、かつ同時に 3 種の原料の粒度分析を行うことができる能率的な装置である。記録された曲線の解析も簡単で、その測定値の信頼性はアンドリアゼンピペット法と比較して十分信頼できるものであることが実証された。また、上述の硬質ガラス製横杆は感度もよくその換算曲線はきわめてよい直線性を示し、かつ復元性が良好なので繰り返し長く使用することができる。以上の理由から特に本装置を工場の実験室あるいは研究室に備えれば容易にかつ能率よく粒度分析を行い得るので、粘土類その他の品質判定と改善にきわめて有効に役立つものと考える（窯業協会通常総会で講演、昭和 34 年 4 月 17 日）。

終りに、本研究に文部省より 科学研究費の助成を受けた。ここで深く謝意を表します。

文 献

- 1) J.G. Rabatin, R.H. Gale. *Anal. Chem.*, **28**, 1314-1316 (1956)
- 2) 水渡, 荒川. 京都大学化学研究所報告, **22**, 7 (1950)
- 3) T. Svedberg, Rinde. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 943 (1923)
- 4) S. Odén. *Soil Science*, **19**, 19 (1925)
- 5) Johnson. *Soil Science*, **19**, 20 (1925)
- 6) Bishop. *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **12**, 173 (1934)
- 7) Muller, Garman. *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 436 (1936)
- 8) 笠井, 滝井. 大阪工業試験所報告, 第 11 回 17 号 (1931)
- 9) L.A. Mannilob, Ch. I. Kliukovskii, A.A. Gezvurt. *Laboratornyi Praktikum po Tekhnologii Silikatov*, p. 160-162
- 10) 広田, 北風, 関. 窯協, **69** [4] 79-84 (1961)
- 11) 水渡, 荒川, 馬場. 工化, **59**, 303-306 (1956)

(8/2/61 受付)

実 験 報 告

ソーカー内で発生するガラス壺の亀裂現象

小林 保・田中弘光・岩田節子

(麒麟麦酒株式会社研究所)

Cracks Appearing on the Surface of Glass Bottles Steeped in Soakers

By

Tamotsu KOBAYASHI, Hiromitsu TANAKA and Setsuko IWATA

(Research Laboratory, Kirin Brewery Co., Ltd., Yokohama)

Abstract

In the process of cleansing there appeared minute cracks on the surface of bottles after they were steeped in soakers; the phenomenon which is likely to occur after many hours

of steeping.

The experiments concerning this matter gave following results:

(1) As it was expected, the cracks occur generally in the soakers containing the solution of alumium compounds.

(2) The trend was found that the cracks appear more frequently on carbon-sulpher amber than mangan brown bottles.

(3) Comparing the difference in the composition between the carbon amber and mangan brown bottles it was found that, in general, the former was rich in SiO_2 and contained a small amount of SO_3 , while the latter was rich in Fe_2O_3 , MnO and Al_2O_3 .

(4) In the powder test of durability against acid and alkali the mangan brown bottles gave the better results than those of carbon amber.

(5) The outbreak of cracks can be prevented effectively when the bottles are turned out from alehr in which they are kept in contact with the current of CO_2 and SO_2 .

(6) By scraping test it was observed that there existed a trend of producing cracks as far as 0.1-0.2mm from glass surface, which, however, decreased toward the middle.

(7) The presence of Be, Zn, and Al ions in the soaker solution was found to prevent the reduction of bottle weight, but to promote the outbreak of cracks.

I. 緒 言

ビール工場においてビール壺詰作業前、壺をソーカー(洗滌液は 4% NaOH 重量% を使用し、3 槽に分れており温度は 1 槽は $50^\circ\sim 55^\circ\text{C}$ 、2 槽は $65^\circ\sim 70^\circ\text{C}$ 、3 槽は $45^\circ\sim 50^\circ\text{C}$) により洗滌しているが、最近長時間ソーカー内に加温浸漬されていたビール壺の肩及び胴の下方部に細かい亀裂の発生が目立って多くなって来た。また、この亀裂は比較的浅く、孤立したものにして、壺の外観を損ないかつ耐熱、耐圧強度を低下せしめて使用上の大きな欠陥となるものである。

この亀裂現象は従来ほとんど見られなかったもので、その発生原因について種々考察したが、最近ラベルにアルミ箔を使用する傾向があり、そのため、ソーカー液と反応しアルミン酸ソーダを生成するために、ソーカー液のアルミニウム含有量は使用中漸増し、廃棄直前には、平均 0.07~0.08%、最高 0.12% に達することもあるので、これが直接の原因であると推察される。また、この亀裂は数社の製品について実験を行ったが、マンガン着色の壺には比較的少なく、カーボン着色の壺に概して多く発生する傾向を有するので、これら壺ガラスの組成、

耐久性、徐冷方法、歪の有無、表面の傷等について比較及び実験を行い亀裂発生の原因を探求することとした。

試料採取方法 下記実験に当り MIL STD 105 A に基づき入荷の 1 貨車またはトラック 2 台(800~1000 束または箱積、1 束は 22 本、1 箱は 24 本)を荷降しの際、等間隔に 110 束または箱を抜き取り、次に各束または箱より約 3 本ずつ 300 本を取

Fig. 1 (a). Cracks occurred on the surface of glass bottle steeped in soaker.

Fig. 1 (b). Enlarged a part of cracks occurred on the glass bottle surface. ($\times 140$)

り出し、その内より各実験に6本ずつを用いた。従って実験結果は6本の平均値である。

II. 実 験

(1) 壺ガラスの分析試験

Table 1. Compositions of bottle glasses.

	Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Total
Mangan colored glass	A	62.9	7.8	1.1	7.5	1.1	2.1	11.9	5.0	99.4
	B	64.2	7.3	1.5	6.9	0.6	1.7	11.7	5.7	99.6
	C	69.6	4.9	0.2	9.3	1.6	2.0	11.6	0.7	99.9
Carbon-sulphur colored glass	D	71.9	4.4	0.2	7.3	0.4	1.5	13.2	0.2	99.1
	E	69.8	4.5	0.2	7.6	1.2	2.0	11.7	0.7	97.7

表-1の結果に示されるように5種の壺ガラスの組成についてR₂Oとしては大差ないがSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnOには明らかな相違が認められる。

すなわちA, BはSiO₂が少なくAl₂O₃, MnOが多い。しかるにC, D, EはSiO₂が多い。

耐アルカリ性に関してはAl₂O₃の含有量が多いガラスはAluminateを作るため強く侵蝕されることが報告されている¹⁾。

(2) 粉末法によるガラスの化学的耐久性試験 壺ガラスを破砕し、タイラー篩30メッシュ通過、50メッシュ残留のものを試料として下記の実験を行った。

(a) 酸に対するアルカリ溶出量測定：— 0.02 N H₂SO₄ 100 cc 中に粉末試料 10 g を硬質ポリエチレン製容器に入れ 65°±0.5°C, 18 時間加熱後指示薬としてフェノルフタレンを使用し、0.02 N NaOH で滴定した。このH₂SO₄の消費量の6回の平均値は表-2に示すようになった。

Table 2.

Specimen	A	B	C	D	E
CC of 0.02 N H ₂ SO ₄ required for titration $\bar{x}$	3.25	2.02	6.78	4.61	5.10
" S	0.003	0.004	0.006	0.003	0.005

この結果酸に対するアルカリ溶出量はA, BはC, D, Eより少なかった。

(b) アルカリ液による重量減少測定：— 粉末試料 10 g を4% NaOH 液に入れ 65°±0.5°C, 18 時間加熱後稀 HCl, 水で洗滌、乾燥後その重量減少を測定した6回の平均値の結果は表-3に示す通りである。

Table 3.

Specimen	A	B	C	D	E
Weight loss % $\bar{x}$	0.35	0.38	0.22	0.22	0.21
" S	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002

この測定値によるとA, BはC, D, Eに比して明らかに重量減少の多いことを示している。すなわち粉末法による酸に対するアルカリ溶出量及びアルカリ液による重量減少の測定結果はA, BはC, D, Eより化学的性質に差異があることが認められる。

(3) 壺の徐冷方法、着色方法及び歪測定 各製壺場における壺の徐冷方法、着色方法を調査し、また壺の歪を測定し、その結果を表-4に示した。

これより考察すると徐冷方法においてA, Bの壺は高温において直接燃焼ガスに触れたためガラス表面がSO₂, CO₂ガスにより化学的耐久性が増大されていることが考えられる。このことはG. Keppeler²⁾の報文により証明されている。また、熱処理に関してはG. Keppeler³⁾の報文によると徐冷しないガラスは

徐冷したガラスより化学的耐久性に劣ることが証明されている。この2点よりA, Bの方が化学的耐久性に関しC, D, Eと相違のあることが推察されるので、

下記実験を行ってみた。

Table 4. Manufacturing process and strain

Specimen	Annealing process	Annealing hour	Coloring material	Strain $\bar{x}$
A	open lehr	5~6	mangan	15.5 mμ
B	muffle lehr burning light oil at entrance	5.5~7	"	24.5 "
C	semi muffle lehr	1.5~2	carbon-sulphur	60.0 "
D	muffle lehr	1.66	"	42.0 "
E	"	1.5	"	22.5 "

注：歪の測定はRotating phase shift type polarimeter による壺の胴部の最高部分値を示す。

なおBはmuffle lehr であるが特に壺挿入口で軽油を燃焼し壺に燃焼ガスに触れさせている。

(a) SO₂, CO₂ガスによる影響：— カーボン着色による試料中の壺Dを選び市中ガスによる炉に入れ、温度500°Cで硫黄末を少量ずつ添加しSO₂を発生せしめ10分間加熱後、徐冷した壺と未処理の壺とを4% NaOHに70°±0.5°C, 24時間浸漬してその亀裂の程度を比較観察し、表-5に示す。

Table 5. Out break of Cracks.

Specimen	1	2	3	4	5	6	Total
original bottle	+	+	+	+	+	+	11
gas treated bottle	+	±	+	+	+	±	5

注：亀裂の度合は(+)は3, (±)は2, (+)は1, (±)は0.5, (—)は亀裂の無い場合を示す。

この結果ガス処理を行ったものは亀裂が減少する傾向にあることが認められた。

(b) 熱処理の影響による亀裂発生数の測定：— 徐冷の影響について試料Dを電気炉に入れて温度500°Cまで加熱し割れない程度に急冷したものと未処理の試料を4% NaOH, 及び4% NaOHに0.1% Alを添加した液に浸漬し70°±0.5°C, 26時間加熱して亀裂を観察した。その結果は表-6に示すようになった。

Table 6.

(1) Outbreak of cracks for annealed bottles.

Steeped solution	Specimen						Total
	1	2	3	4	5	6	
4% NaOH	+	+	+	±	+	±	11
" +0.1% Al	+	+	+	+	+	±	13.5

(2) Outbreak of cracks for rapid cooled bottles.

Steeped solution	Specimen						Total
	1	2	3	4	5	6	
4% NaOH	+	+	+	+	+	+	7
" +0.1% Al	+	+	±	+	+	±	11.5

これによると急冷した場合はむしろ亀裂の発生は少ない傾向が見られた。

(4) ガラス面を削った場合の亀裂発生状態 壺の亀裂は主として外面に発生し、内面にはほとんど発生が見られず総体的に外面の肩及び胴の下方部に多く発生する。このような観点より表面の擦り傷が大いに影響しているのではないかと考えられるので、試料Dの肩の部分で切断し、表面より 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mm を削り取った後 #300 のカーボラダム粉で表面を一様に磨き微細な擦り傷を付したものととし、 $70^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 4%NaOH に 30 時間浸漬して、その亀裂の発生を観察した。それは表—7 に示すようになった。

Table 7. Outbreak of cracks for scraping test.

Depth from the glass surface	Outbreak of cracks						Total
	1	2	3	4	5	6	
0.1 mm	卅	卅	卅	卅	卅	卅	18
0.2 "	卅	卅	卅	卅	卅	卅	14
0.5 "	+	+	卅	卅	+	+	8
1.0 "	-	-	-	-	-	-	0

この結果比較的浅く削った場合には亀裂は多く発生し、削った深さがガラスの中心面に近づくとも亀裂発生は、減少する傾向を示した。

(5) アルカリ液中に Be, Zn, Al の存在する場合の亀裂発生状態 種々の文献によるとガラスの化学浸蝕に対する抑制剤としてアルカリ洗滌液に Be, Zn, Al 化合物の添加が効果があることが記載されている⁴⁾⁵⁾。これらの化合物は亀裂発生に対して如何なる影響を及ぼすかを実験した。

(a) 試験方法は恒温槽の水温を $70^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に調整し、硬質ガラス製の 1 l ビーカーにそれぞれの浸漬液を満たした後試料 A, B, C, D, E の肩の部分で 6 cm^2 に切断したものを浸漬してビーカーの上部をビニール布で覆

い(水分の減量を防ぐため) 30 時間同一条件で加熱した結果は表—8, 表—9 に示すようになった。

この結果アルカリ液中に Be, Zn, Al イオンの存在する場合には重量減少は抑制し得られるも、亀裂の発生はかえって増大する傾向が認められた。

(b) 4% NaOH 液に Al イオンの添加剤として NaAlO₂ の添加量を種々変えた場合における重量減少及び亀裂発生傾向：— 浸漬液はこの場合 4% NaOH 液に単に金属アルミニウムを添加することは Caustic action が

Fig. 2.

Table 8. Weight loss % of beer bottle glasses steeped in 4% NaOH solution in case of adding Be, Zn and Al compound.

Steeped solution	A		B		C		D		E	
	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S	$\bar{X}$	S
4%NaOH	0.420	0.0012	0.390	0.0005	0.325	0.0014	0.320	0.0006	0.322	0.0009
" +0.08% Al	0.300	0.0010	0.275	0.0013	0.215	0.0012	0.210	0.0009	0.203	0.0012
" +Be ²⁺ +10 mg-atoms	0.087	0.0015	0.075	0.0011	0.026	0.0014	0.040	0.0015	0.030	0.0008
" +0.08% Al	0.117	0.0011	0.119	0.0009	0.044	0.0007	0.071	0.0020	0.060	0.0013
" +Zn ²⁺ +10 mg-atoms	0.110	0.0012	0.211	0.0011	0.152	0.0013	0.176	0.0007	0.163	0.0010
" +0.08% Al	0.101	0.0008	0.103	0.0008	0.096	0.0010	0.085	0.0014	0.067	0.0021

注 試料はおのおの6個に対するものを示す。

Table 9. Outbreak of cracks of beer bottle glasses steeped in 4% NaOH solution in case of adding Be, Zn and Al compound.

Steeped solution	A	Total	B	Total	C	Total	D	Total	E	Total
4% NaOH	{ - - - }	0	{ - - - }	0.5	{ + + + }	5	{ ± ± ± }	5.5	{ + + + }	6
" +0.08% Al	{ - - + }	2	{ - + - }	2	{ + + + }	12	{ + + + }	11	{ + + + }	12
" +Be ²⁺ +10 mg-atoms	{ - + + }	2	{ + - + }	2	{ + + + }	14	{ + + + }	15	{ + + + }	13
" +0.08% Al	{ - + + }	3	{ + - - }	3	{ + + + }	14	{ + + + }	17	{ + + + }	15
" +Zn ²⁺ +10 mg-atoms	{ - + - }	2	{ + - - }	2	{ + + + }	16	{ + + + }	16	{ + + + }	15
" +0.08% Al	{ - + + }	3	{ - ± - }	1.5	{ + + + }	17	{ + + + }	17	{ + + + }	15

減殺されるため特にアルミン酸ソーダを添加することとした。

試料 A, B, C, D, E を用いて $70^{\circ}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 30 時間加熱した結果の 6 個ずつの平均値は図-2 に示すようになった。

すなわち Al の増加に伴い重量減少は阻止せられるが、亀裂の発生はかえって増大する傾向が認められる。しかし、A, B は C, D, E に比し重量減少は大きい(ガラス面に Al 沈澱状の如きもの 附着する) 亀裂発生は少なかった。

III. 総 括

ソーカー液 (4% NaOH 重量 %) 中に浸漬されているガラス壺に対し亀裂発生に関する実験結果を総合概説すると

(1) マンガン着色とカーボン着色の壺ガラスにおい

てはマンガン着色ガラスの方が、亀裂の発生は少なかった。

(2) 粉末法による化学的耐久性についてはマンガン着色ガラスとカーボン着色ガラスは多少相違が認められた。

(3) ソーカー液に Be, Zn, Al イオンを存在せしめることは重量減少の抑制に役立つが亀裂発生を増大せしめる傾向が認められた。

文 献

- 1) 土橋正二. ガラスの表面化学, 132 (1956)
- 2) *Glastech. Ber.*, **8**, 398 (1930)
- 3) *Sprechsaal*, **61**, 300 (1928)
- 4) *A.S.B.C.*, 101 (1950)
- 5) *Glass Ind.*, 389 (1958)
- 6) *J. Soc. Glass Techn.*, 171 (1935)
- 7) *Glass Ind.* 17, 74, 126 (1946)

(7/22/61 受付)

交換の海外雑誌

- ① Journal of the American Ceramic Society
- ② The American Ceramic Society Bulletin
- ③ Sprechsaal für Keramik-Glas-Email
- ④ Glastechnische Berichte
- ⑤ Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft
- ⑥ Building Research Station Digests
- ⑦ Bulletin de la Société Française de Céramique
- ⑧ Keramische Zeitschrift
- ⑨ Transactions of the British Ceramic Society
- ⑩ Central Glass and Ceramic Research Institute Bulletin, India
- ⑪ Steklo i Keramika (Soviet)
- ⑫ Australian Journal of Applied Science
- ⑬ Indian Ceramics
- ⑭ Tecnica Vetraria
- ⑮ Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau
- ⑯ Czechoslovak Glass Review

GLASTECHNISCHE BERICHTE

Die führende deutsche technisch-wissenschaftliche Zeitschrift auf dem Gebiete der Glas-technologie.

Hervorragendes Insertionsorgan.

Erscheint monatlich.

Jahresbezugspreis DM 75,60.

Im gleichen Verlag sind erschienen:

JEBSEN-MARWEDEL

Die Glasschmelze mikroskopisch gesehen.

DM 10,—

GUENTHER

Glasschmelz-Wanneöfen

DM 21,

VERLAG DER DETSCHEN
GLASTECHNISCHEN GESELLSCHAFT
Frankfurt (Main) Untermainkai 12