

ソーダ石灰珪酸系ガラスの比重の測定

井 上 周 吉

ガラスの比重は工業上重要な意義を有すると共にガラスの本質とも密接なる関係にあるものと認められてゐる物理的性質の一つであつて、其の組成の差異に依つて變化があるばかりでなく熱的経過の差異に依つても變化のあることは既に知られた所である。

CaO-Na₂O-SiO₂ の三成分系ガラスの常温に於ける比重は既に G. W. Morey & H. E. Merwin (J. Opt. Soc. Am., 1932, 22, 632; Littleton & Morey, The Electrical Properties of Glass 1933) 兩氏に依つて詳細に研究され比重と組成との間には或範圍に於て加算性のあることが報告されてゐる。又最近 G. Heidt kamp u. K. Endell (Glastech. Ber. 1936, 14, 89, Chem. Absts. 1936, 30, 3693) 兩氏は Na₂O-SiO₂ 系のガラスに就て高温度に於ける比重と組成との関係を研究した。

然るにガラスの熱的経過の差異と比重との関係又は高温度に於ける組成と比重との関係に就ては未だ不明の點が多々ある。

著者は工業的見地から CaO-Na₂O-SiO₂ 系のガラスに就て廣温度範圍に亘る比重を測定した

實 験 の 部

供 試 ガ ラ ス

調合原料：Na₂O の原料としては片山製保證付炭酸ソーダを使用し、CaO の原料としてはテマリ印沈降性炭酸石灰を用ひ、又 SiO₂ の原料としては水晶の粉末を熱濃鹽酸にて處理して可溶性分を除去したる後酸性反應なきに至るまで充分水洗し乾燥したるものを使用した。この精製水晶粉末は弗化水素法に依つて分析を行つた結果 SiO₂ として 99.98 % である。

上記の化學的純粹調合原料を計算量採りこれをよく混合したる後其の一部を白金坩堝中に入れ更にこれを磁製の坩堝中に安置せしめ、これに磁製の蓋を軽くしてガス爐に依つて初めは弱く加熱し徐々に温度を上昇せしめ最後に 1400°C に達せしめた。

其の間調合原料を數回補給して最後に 1400°C に 2 時間加熱して泡を消失せしめた熔融ガラスを冷却せる白金皿中に注入急冷して取出し瑪瑙乳鉢にて適當の大きさに破碎し共栓瓶中に保存しこれを實驗試料とした。

分析の結果は SiO₂ 65.53 %, CaO 19.71 %, Al₂O₃+Fe₂O₃ 0.61 %, Na₂O 14.15 % (差より)

である。

比重の測定及装置

比重の測定は W. Hänlein (Glastech. Ber 1932, 10, 126; J. Soc. Glass Tech. 1932, 16, 246 A) の方法に従つて行つた。この方法は比重既知の熔融鹽中にて供試ガラスの見掛の比重を測定しこれより眞の比重を換算する方法であつて實驗結果に依つて判明する如く避け得られない誤差が可なり大であるけれども廣い溫度範圍に互つて連續的な變化を知る爲には甚だ便利な方法である。此れがこの誤差の多い方法を敢て用ひた所以である。

この測定法に於て最も注意を要することは泡のない試料を用ひることである。

著者は小形の白金カップ中に供試ガラスの小塊を數回に補給熔融せしめて泡を認めざる試料を作つた。

この供試ガラスを入れた白金カップを 0.1 mm の白金線にて所要溫度の熔融鹽中に釣下げ見掛の比重を測定した。

こゝに用ふる熔融鹽は化學的純粹なる藥品を使用して豫め最低共融點を測定し其の最低共融點の割合に混合した鹽類 (2. 3. 4), 純食鹽 (5) 及ステアリン酸 (1) の 5 種類を用ひた。

| | 溫度範圍 |
|-----------------|------------|
| 1. ステアリン酸 | 100—200°C |
| 2. 硝酸ソーダ+硝酸カリ | 280—500°C |
| 3. 鹽化リチウム+鹽化カリ | 500—800°C |
| 4. 鹽化ナトリウム+鹽化カリ | 800—1000°C |
| 5. 鹽化ナトリウム | 1000° 以上 |

先づ上記の 5 種類に就て白金球 (直徑約 6 mm) を用ひ熱天秤を使用して各溫度に於ける比重を測定した。

この測定結果より比重 (d) と溫度 (t) との関係直線の式を求めると次に示す通りである。この式は實測値とよく一致する故にこの直線を用ひて供試ガラスの比重の計算を行つた。

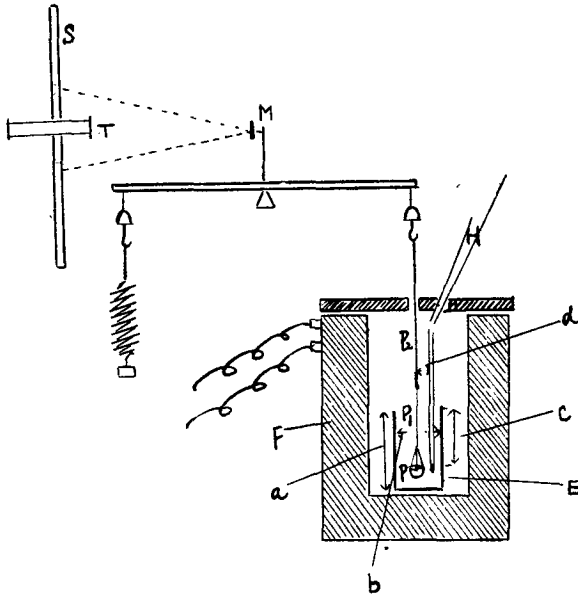
| 熔 融 鹽 | 直 線 の 式 |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 1. ステアリン酸 | $d=0.7434+0.00073(250-t)$ |
| 2. 硝酸ソーダ 45.0 % 硝酸カリ 55.0 % | $d=0.1.7770+0.00049(550-t)$ |
| 3. 鹽化リチウム 53.5 % 鹽化カリ 46.5 % | $d=1.4839+0.00046(850-t)$ |
| 4. 鹽化ナトリウム 45.0 % 鹽化カリ 55.0 % | $d=1.5052+0.00046(1000-t)$ |
| 5. 鹽化ナトリウム | $d=1.4906+0.00057(1000-t)$ |

測定装置は次の圖に示す如く本多式熱天秤を使用して螺旋の調節と分銅の加減を行つて天秤

の杆が成るべく水平の位置にある様にして測定を行つた。

目盛板は鏡の前方 1 m の所に固定して熱天秤の感度を豫め測定してその目盛に相當する重量を測定毎に決定する様にした。又電氣爐の溫度は 10°C を上下するのに 15 分間以上要する様に調節した。

測 定 装 置



- S : 目 盛 板
- T : 望 遠 鏡
- M : 鏡
- H : 白金・白金ロヂウム熱電對
- F : 電 氣 爐
- E : 熔融鹽を入れた磁製のビーカー
- P : 口徑 15 mm 深き 15 mm の白金カップ
- P₁ : 0.1 mm の白金線
- P₂ : 0.2 mm の白金線
- a : 65 mm
- b : 35 mm
- c : 40 mm
- d : 10 mm

測 定 の 結 果

600°C より徐冷した試料と徐冷しない試料とに就て夫々常溫より溫度を上

昇しつゝ測定せる場合と高溫度より溫度を降下しつゝ測定せる場合の比重の平均値を求めた。

次の圖は兩試料の平均比重と溫度との關係を示すものである。

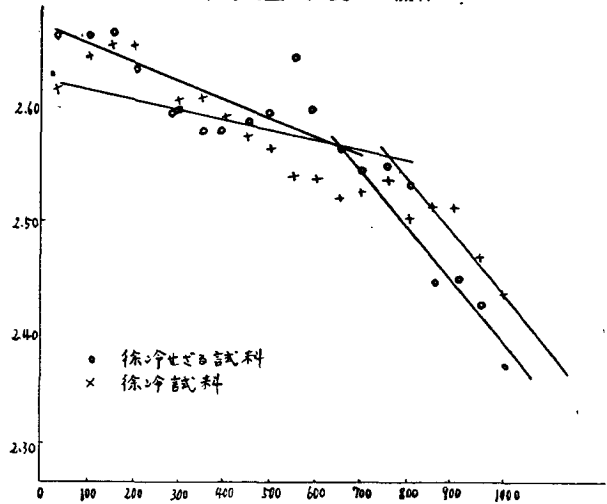
總 括

$\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のガラスを試料として Hänlein の方法に依つて廣溫度範圍の比重を測定し次の事實を認めた、

(1) 供試ガラスの比重と溫度との關係は一つの直線を以つて示されないことを認めた。

(2) 常溫より溫度を上昇しつゝ測定せる比重は高溫度より溫度を降下しつゝ測定せる場合の比重に比較し

平均比重と溫度との關係



て概して大である。これは熱的経過の差異に依つてガラス状態の變化に差異のあることも考へられるがこの測定の結果は誤差が可なり大である故にこの方法はガラス状態の變化を窺ふには不適當と考へる。

(3) 温度を上昇しつゝ測定せる場合には徐冷した試料も徐冷せざる試料も共に 300—400° C に於て比重が一定値を與へる迄に多少の時間を要するが 600°C 以上に於ては比重は直に恆數となることを認めた。特に徐冷せざる試料は 450—600° 間に於て比重が一定値を與へる迄には多くの時間を要するものであるがこれを 800° 以上迄温度を上昇しこれより逆に温度を降下しつゝ測定せる場合には殆んど時間を要せずして恆數となることを認めた。故にこの現象は殆んど試料の歪に原因するものと推察する。

(4) 比重の測定に使用した熔融鹽は高温度に於て一部分解又は揮散する爲に實驗の誤差を大ならしめるものであるから試料を釣下げた白金線に成るべく附着しない様にし、又使用温度範圍以上に温度を上げ過ない様に注意したが揮發物が白金線に全く附着しない様にすることは不可能である。尙鹽化リチウムは試料の表面から浸入し試料の容積を變化せしめるものであつてこれらの事實は本測定法の誤差の多い原因であることを認めた。

(5) 低温度より引いた比重曲線と高温から引いた比重曲線を夫々直線にて表はし得るものと考へればその交點は本實驗の結果に於ては軟化點より稍々高温度の所にある。

本實驗は喜多研究室に於て喜多教授の御援助と澤井教授の御指導の下に行つたものである。又本實驗に對し旭化學工業獎勵會より補助を與へられた。此處に謹んで感謝の意を表する。

(實驗の詳細は工業化學雜誌 昭和 12. 40. 426. に發表した。)

(昭和12年9月30日)