

低アルカリ硝子と其特性

澤井郁太郎

緒 言

硝子と一口に言つても其種類は甚だ多いもので瓶類の硝子、窓硝子、装飾用硝子或は光學用硝子等と其用途に従つて各、其組成を異にし性質に差異がある。是等の硝子の種類を數へ挙げれば其數が1000を凌駕することは決して困難ではないであらう。而して最近硝子熔融用耐火物の進歩、高溫度を得る方法の發達及び硝子の組成と性質との關係に關する學術的研究の發展に伴つて益々其種類を増加しつつある。此處に此等の内からアルカリ含有量の低い硝子の一群を考へ、假りに低アルカリ硝子と名づけそれが如何なる特性を持つてゐるかに就て述べて見たいと思ふ。

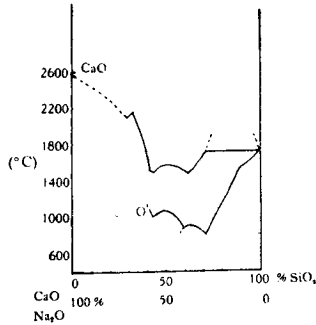
1. 硝子中に於けるアルカリの作用 第1表は紀元前1400年のものと考へられる埃及の古代

第1表 古代硝子と近代硝子との組成の比較

組 成	Tell el Amdrnd にありし西紀前 1400年の硝子 (透明無色)	曹達石灰硝子	兩者の差違
SiO ₂	63.22	71.40	+ 8.18
CaO	9.13	8.08	- 1.05
MgO	5.20	微 量	- 5.20
Al ₂ O ₃	1.04	3.06	+ 1.48
Fe ₂ O ₃	0.54		
K ₂ O	0.41	16.98	- 4.06
Na ₂ O	20.63		

硝子と現在我々が實驗室で使つてゐる硝子との分析結果を比較したものである。此表で見ると珪酸に於て約8%、アルカリに於て4%の差異があるけれ共昔は硝子熔融の火度が著しく低かつた事を考へ合はせるとこの古代硝子も今の硝子も組成に於て大差がないと云ふ事が出来る。又現在製産されてゐる硝子の大部分はアルカリを少くとも10%以上含んで居る。即ちアルカリを含まない硝子は從來廣く實用に供せられなかつたと云つても過言ではないと思ふ。この様にアルカリは太古以來硝子に缺く可らざる成分であつたのである。

然らば何故に斯くアルカリが重要であるか。其理由に就て少しく説明を試みやう。第1圖は珪酸-石灰及び珪酸曹達系の狀態圖を一つの圖に組み合わせたものであるが横軸に組成を縦軸に溫度を取り曲線は夫々の組成の熔融物の固化する溫度を示したものである。圖に示す如く珪酸



第 1 圖

石灰系の最低共融點は 1430° であるに反し珪酸曹達系の共融點は 770° で此の間に 660° の開きがある。普通の硝子に使はれる珪酸-石灰-曹達 3 元系では最低共融點の温度は更に低く 725° である。勿論珪酸-石灰系でも第 3 の成分例へば礬土を添加すると共融點の温度は低下するが最低のものが 1165° で矢張り 400° 以上の開きがある。即ちアルカリは硝子を低火度で熔融せしむる作用を有する。これがアルカリの重要な役割の一つである。

次に熔融した硝子は加工成形しなければならぬ。而して硝子の加工はこれが一定範囲の粘度を有するときにのみ可能であるから作業の可能的粘度を有する温度の範囲が廣ければ廣い程都合がよい譯で、所謂長い硝子は短い硝子に比して作業が著しく容易である。アルカリを調合に入れると長い硝子を作り易い。例へばアルカリ含有量 2~3% の減少によつて硝子が著しく短くなることは我々の数々遭遇する處でアルカリを加へると長い硝子を容易に作り得ると云ふのがアルカリの第 2 の重要な役割である。

珪酸とアルカリのみより成る硝子は水硝子でアルカリ含有量の多い水硝子は容易に水溶液となる。然し相當量珪酸を含有してゐるものに石灰を加へると耐久性を増加し普通の用途には差支へない様になるので珪酸、石灰及びアルカリを適當の割合に調合したものは熔融の容易な長い硝子を得て而も化學的耐久性及び機械的性質等が充分實用に堪へるものが出來ると云ふことが太古より現在までこの系統の硝子が最も廣く用ひられてゐる所以であると思ふ。

然し一方アルカリの存在は 1)硝子の熱膨脹を大ならしめ 2)化學的耐久性を小ならしめ且つ 3)電氣抵抗を小ならしむる等の缺點を伴ふ。

熱膨脹の大なる硝子は熱の急變に耐へない。従つて加熱する必要のある器物等には肉厚のものを作ることが出來ない。又アルカリは硝子の風化の有力な原因となり或は硝子の電氣傳導は殆んどアルカリに依つて行はれると云はれてゐる程電氣抵抗の大小に影響する。要するにアルカリは硝子の重要な成分であると同時にその用途に大きな制限を加へるものであると云ふことが出来る。

2. 低アルカリ硝子の發達。アルカリを含んだ硝子も他の成分を種々變化することによつて其性質を改善することが出来る。例へば化學器具用硝子として有名なエナ硝子 20 番はアルカリとして約 8% を含んでゐるがその化學的抵抗性は非常に優秀である。然しアルカリ含有量が更に少ない硝子で商品として最も成功してゐるものはパイレックス硝子である。この硝子は珪酸約 80%、礬酸 12%、アルカリ 4.6% を含有してゐる。最も大きな特徴は熱膨脹の小さいことで従つて加熱せらるゝ肉厚の器物或は他の硝子では作れない様な大きな器物を作ることが出来る。

る。パイレックス硝子の他の特徴は電気抵抗の大なること誘電損失の特に小さいことで誘電損失は磁器の約 1/6 である。故に高周波廻路に於ける絶縁體としては最も適當な性質をそなへてゐる。この様な特徴は珪酸を特に多量含んでゐる處より來るのであらう。パイレックス系統の硝子はアルカリには餘り強くないが耐水性、耐酸性共に大である。

此様に優秀な性質を有してゐるパイレックス硝子が何故に從來のものを驅逐してしまはない

第 2 表

硝子番號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	50	50	51.5	51	51	53	51	53	40.9	29.3	39.4	51
Al ₂ O ₃	20	20	20	20	20	22	21	20	19.7	21.1	24.2	12
CaO	14	14	10	12	13.25	14.2	14.4	15.4	21.3	25.4	18.2	15
MgO	8.25	8.25	10	8	8	—	—	—	—	5.2	—	9.25
B ₂ O ₃	5	5	5	5	5	6.5	6.3	8.2	10.1	1.8	10.7	10
BaO	0.5	0.5	0.5	1	0.5	2.8	3.4	3.2	—	4.9	—	0.5
Na ₂ O	1.5	0.75	2	2	1.5	1.0	0.7	—	—	—	—	0.75
K ₂ O	0.75	1.5	1	1	0.75	0.5	—	—	—	—	—	1.5
ZnO	—	—	—	—	—	—	3.7	—	8.3	5.2	8.3	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.1	—	—
軟化點 °C	905	900	860	885	900	910	915	920	815	810	825	830
線膨脹係數×10 ⁶	—	—	5.8	5.4	4.6	4.9	4.8	4.7	6.2	7.3	5.1	5.6
比抵抗ノ對數300°	11.1	11.5	10.6	10.7	11.7	12.3	12.3	12.5	12.3	12.0	12.4	11.3
“ 400°	9.6	10.0	9.0	9.1	10.0	10.4	10.4	11.0	11.1	10.6	11.1	9.8
“ 500°	8.4	8.7	7.8	8.0	8.6	8.9	8.9	9.6	9.8	9.4	9.9	8.5
“ 600°	7.4	7.7	6.9	7.1	7.6	7.9	7.8	8.6	8.7	8.2	8.6	7.6
“ 700°	6.6	6.8	6.0	6.3	6.4	7.1	7.0	7.8	7.5	7.3	7.5	6.5

13	14	15	16	17	18	19	20	21
45.4	54.5	44.7	51.1	50.3	50.2	52.5	49.8	49.7
19.8	21.0	20.7	23.2	18.1	21.7	23.2	24.3	26.3
13.1	15.2	14.8	11.6	10.8	8.5	8.3	7.2	7.0
2.9	—	—	—	—	—	4.2	—	2.7
12.3	7.5	10.6	6.7	6.5	11.5	4.1	5.6	5.0
4.2	0.8	—	3.6	3.8	—	—	—	—
—	1.3	—	—	1.0	—	—	—	—
—	—	—	—	0.9	—	—	—	—
0.8	—	9.3	4.7	8.6	8.3	8.2	8.2	6.8
—	—	—	—	—	—	—	5.5	3.3
760	885	825	936	890	880	930	940	940
4.9	5.1	5.15	4.4	5.0	3.9	4.2	3.4	3.8
11.9	10.7	12.9	12	12.3	12.3	11.6	10.6	11.5
11.1	9.0	11.1	10.3	10.0	10.5	10.4	9.0	10.0
9.7	7.8	9.7	9.1	8.7	9.0	9.0	7.8	8.7
8.5	6.9	8.5	8.1	7.8	7.9	8.0	6.9	7.6
7.3	6.2	7.3	7.3	7.1	7.0	7.2	6.1	6.8

かと云ふに、此硝子の熔融温度が高いと云ふことがその大きな原因の一つであらう。硝子の製産費の 3 割近くを燃料費が占める事は決して珍しくない。又熔融温度が高いと耐火物の生命が著しく短縮される。従つてどうしても製品の値段が高くついて一般の用途には不向となるのである。パイレックス系統の硝子は特殊硝子としては大きな前途をもつてゐるが少くとも現在の生産量では未だ特殊製品たることをまぬがれない。

3 英國に於ける研究結果 最近更

にアルカリ含有量の少ないアルカリ 2.5 %以下の硝子に関する研究結果が英國で發表された。試験された硝子の種類は約 200 その内の優良なもの 21 種に就て中間試験が行はれた。是等の硝子の組成とその性質とを第 2 表に示す。

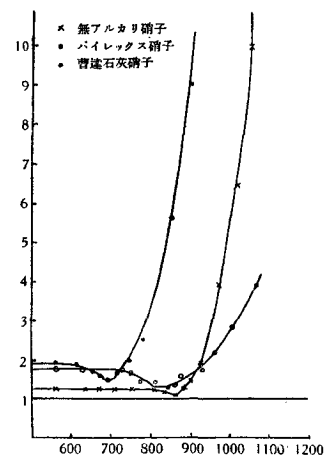
この硝子の組成はパイレックス硝子のそれと甚だ異り珪酸 29.3~54.5 %, 礬土 12~26.3 % アルカリの最高量は 3 %である。珪酸含有量を此の様に減少せしむれば熔融は容易であるが高温度に於ける粘度が餘り小となりすぎ坩堝が強く犯される。故に硝子の調合中に礬土を多量に入れてこの缺點を補つてある。表中の數字から此硝子は 1) 軟化温度が高く 2) 熱膨脹系数はパイレックス硝子より大で 3) 高温度の電氣抵抗の特に大なることが認められる。

一般に此種類の組成を有する硝子は短い。最も細工に都合がよいとせらるゝ 14~15 番の硝子 (第 2 表) でもパイレックス硝子に比して粘度曲線の傾が大である。然し作業は可能で管を吹くことが出来る。パイレックスに比して劣る所は熱膨脹の大きな點で例へば此硝子で作つた長さ 25 mm 直径 3~4 mm の棒を 185°~192° に熱し 20° の水中に落下せしむると破砕するがパイレックス硝子のものは 300° に熱しないと破れない。即ち此硝子の特長は軟化點の高いこと及び高温度に於ける電氣抵抗の大なる點にあるので自動車道路照明用の高壓水銀燈に使用するに適しこの目的を以て作られたものである。

パイレックス硝子と同様この硝子の熔融にも高温度を要する。それで普通の坩堝では間に合はず特に高温度に耐へる坩堝の製造が研究せられてゐる程である。

4. 無アルカリ硝子と其特性 演者等の行つてゐる低アルカリ硝子は已に昭和 7 年の講演會に於てその一部を發表した様に珪酸、礬土、石灰系の 3 元共融點の内で珪酸約 60 %のものを基礎としたのでこの混合物の凝固温度は 1165°であるから容易に熔融することが出来る。然し純粹な原料を用ひたものでは少しく冷えると急に固化して硝子として實用にならぬ。熔鑄爐の鑄滓に珪酸を加へると略、これに近い組成のものを得ることが出来るがこれを以て鑄込成形することが出来る。故にこの 3 成分に適當な他の成分を加へれば相當實用にたへる硝子を作ることが出来而もそれは他の硝子とは變つた性質をもつてゐるであらうと考へたので普通の設備で熔融することが出来、而も加工が比較的容易な無アルカリ硝子を作る目的で研究を進めた。

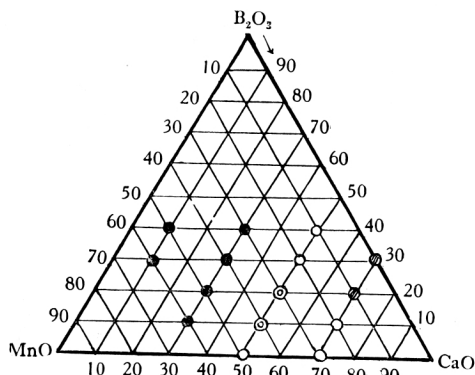
或る調査が硝子として適當であるか何如かをきめるには熔融の難易の外に温度と粘度との關係、失透の範圍等を知ることが必要である。然し從來の方法では測定に長時間を要し多種類の硝子に就て概括的に性質を比較するには不便である。



第 2 圖

そこで硝子棒を一定の温度勾配の中で一定時間加熱して試料が各温度に相當して流れる状態を高き及び巾の變化によつて測定する様にした。第2圖は加熱によつて硝子棒の巾と高さとの比が變化して行く状態を示したもので硝子の流れが大となれば比の値が大となる。圖より軟化は曹達-石灰硝子、パイレックス硝子、無アルカリ硝子の順序で起ること、珪酸分の多いパイレックス硝子は軟化が徐々に起ること及び無アルカリ硝子と曹達石灰硝子とは流れの傾向が殆んど同一であつて只無アルカリ硝子の曲線が高温度の方へづれてゐると云ふ事を知る事が出来る。尙此外に熔融した硝子より棒を引いて加工が可能なるや否やを判斷した。

組成としては前に述べた珪酸-石灰-礬土の3元系の共融點の組織を基礎とし石灰及び珪酸の一部をマンガン及び硼酸で置きかへて見た。而して礬土は假りに15%ときめ、珪酸を60%, 58%, 55%, 53%と變化せしめ残りの25%, 27%, 30%, 32%を占める硼酸、石灰及びマン

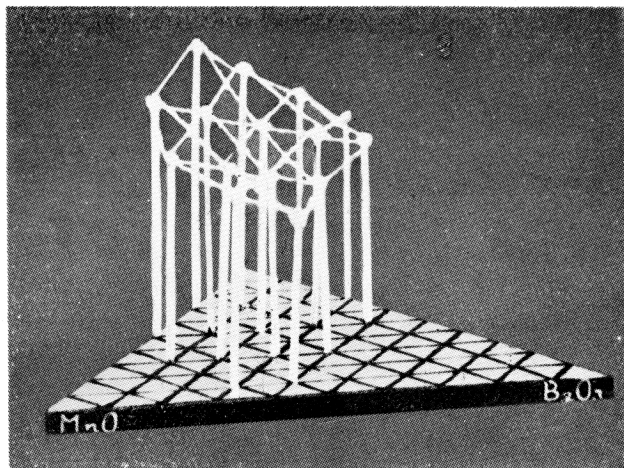


第3圖

なつた。これは珪酸53%礬土15%の場合であるがこの圖から硼酸の量が増加すれば熱膨脹係数が低下すること、石灰はマンガンよりも熱膨脹係数の増加に大なる影響を與へることが知れる。何れにしても此の硝子の熱膨脹係数はパイレックス硝子に比して大である。

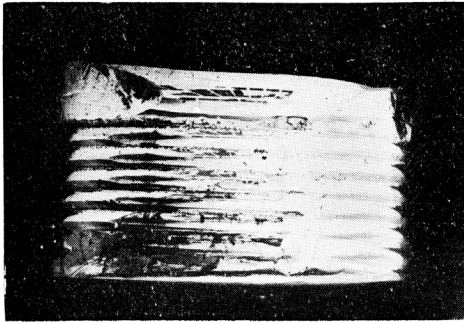
軟化點は約 $800^{\circ} \sim 900^{\circ}$ で同様の條件で測定したパイレックス硝子の 700° 、曹達石灰硝子の 545° に比して甚だ高い。軟化點に關し

マンガンの割合を種々に變化して硝子の性質が如何に變るかを研究した。便宜上此等の3成分を3角座標に表はせば第3圖の様になる。圖の2重丸の組成は最も優良な硝子と與へ丸の處はこれに次ぎ斜線をほどこした組成のものは固化が急に過ぐるとか失透が起るとかの缺點があり、黒丸のものは更にこの缺點の甚しいものである。この結果より優良な硝子を得る範圍は甚だ狭いことが知られる。熱膨脹係数は $4.0 \sim 6.9 \cdot 10^{-6}$ で熱膨脹係数と組成との關係は第4圖に示す様に



第4圖

ては硼酸、石灰、マンガンの影響は殆んど表はれなかつたが珪酸の増加により高温度に於ける粘度が大となることが知られた。然し一般にこの硝子は流れ易く鑄込には甚だ適當してゐる。



第 5 圖

第 5 圖はこの硝子を螺子型に鑄込んだものであるが圖の様に型の微細部をよく表はしてゐる。

又此の硝子は普通の硝子工場で熔融成形することが可能である。第 6 圖は無アルカリ硝子の試製品を示す。

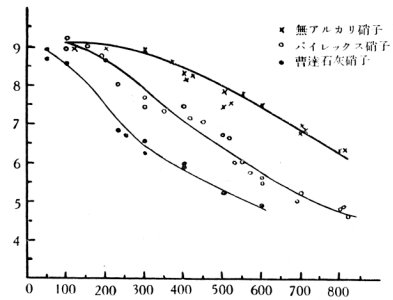
又この硝子の機械的強度も相當大で彎曲強度は $17 \sim 20 \text{ kg/mm}^2$ である。次に電氣傳導度測定結果の 1 例を第 7 圖に示す。

圖より分る様に無アルカリ硝子の電氣抵抗はパイレックス硝子及曹達石灰硝子より常に大

第 6 圖



第 7 圖

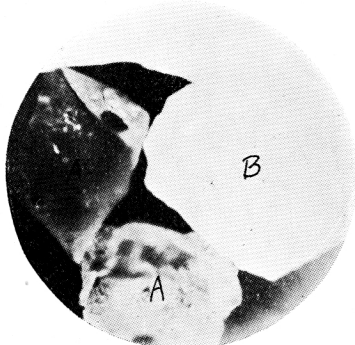


で高温度の抵抗度の抵抗が特に高い。

無アルカリ硝子の化學的抵抗性は大

である。第 8 圖 250 氣壓で 1 時間優秀な硬質硝子と耐水性の比較試験を行つた結果であるが硬質硝子 (B) は犯されて全然白色不透明となるけれども無アルカリ硝子 (A) は表面が僅に犯さ

第 8 圖



第 3 表

硝子ノ種別		耐酸性	耐アルカリ性
		試料 1g ニツキ減量 mg	
無硝 アル カリ 子	SiO ₂ 53 %	3.2	35.2
	55	1.4	31.4
	58	0.8	26.8
	60	0.4	22.4
パイレックス硝子		1.1	48.2
曹達石灰硝子		12.8	26.0

れるに止り圖の如く透明性を失はない。又化學的耐久性は珪酸の増加すると共に大となる。第

3表は耐酸性、耐アルカリ性の比較試験結果であるが、無アルカリ硝子の珪酸58~60%のものは優秀な結果を示してゐる。

此の研究は目下繼續中のものであるが現在までの結果では 1) 普通の火度を以て熔融することが出来、成形の可能な無アルカリ硝子を作り得ること 2) この硝子は軟化點高く、電氣抵抗大で且つ化學的耐久性も大なること及び 3) 熱膨脹係數はパイレックス硝子よりも大であると云ふことが明かとなつた。此等の諸點に就ては英國の低アルカリ硝子によく類似してゐる。

此の研究は喜多研究室に於て喜多教授の御援助のもとに行はれてゐるものである。謹で感謝の意を表する。尙熱心に實驗に従事された飯田、竹越兩氏に深く感謝する。