報 文

硝子の連続熔融並びに繰返し熔融に就て

不 破 橋 三

On the Continuous and the Repeated Melting of Glass.

By K. Fuwa.

Abstract.

(a) A soda-alumina-lime-magnesia glass was continuously melted for sixteen days. The proportions of batch and cullet were equal in weight.

(b) A soda-lime glass was continuously melted for twentytwo days. In this case no cullet was used.

(c) A soda-lime glass was repeatedly melted for thirtytwo times. At the first melting no cullet was used. From the second melting, the water cullet of the previous melting was dried and used.

In each melting, the amount of the total batch was 15 Kg at the beginning, and the capacity of the clay pot used was 20 kin. The specimen of glass which was taken out of each melting was chemically analysed, and its coefficient of thermal expansion and softening temperature were also determined.

From the result of chemical analysis it was found that the increase of the amount of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ was little at the beginning, but after a certain days or times of melting, it increased abruptly. When we calculate the result of analysis assuming that this increase of the amount of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ to be due to the pot corrosion and that the ratio of the quantity of SiO_2 and Al_2O_3 in the body material of the pot to be 1.4:1, only little variations in the composition of the glass seem to have been caused by the continuous or the repeated melting.

The coefficients of expansion which were determined by measurements, and those values obtained by calculation applying English and Turners' factor to the result of chemical analysis, were compared, and it was found that while the days or the times of melting were few they agreed with each other fairly well, but after a certain days or times of melting which correspond to the abrupt increase of the amount of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, remarkable differences were observed between them. This disagreement continued a little while and then vanished as the days or the times of melting increased still more. In this period of remarkable disagreement, the glass is thought to be inhomogeneous, and in the later period of agreement the glass is thought to become homogeneous again as the total amount of the glass became smaller.

The X-ray diffraction patterns of several glasses in the series (a) were photographed. There was no trace of crystallization, but two indistinct rings, which were found by Parmelee in feldspar glass, were found.

It was concluded that as the glass becomes ununiform owing to pot corrosion, its properties can not be determined exactly just as in the case of sillimanite pot which was studied by A. A. Childs, V. Dimbleby, H. W. Howes and W. E. E. Turner.

硝子製造工業に於て、硝子の調合を熔融して製品を製作する場合にカレット即ち屑硝子を或程度に原料の生

調合と混合して使用するのが普通である。硝子工業上カレットの利用は重要な使命を帯びて居るものであることはよく知られて居る。カレットの使用の主なる理由は經濟的の意味からと、硝子の熔融を補助する爲めとである。

カレットの使用の正確なる意義及び最良なる効果を現す割合に關しては一定した理論がない。殊に後者に關しては各自の工場の經驗によつて定めて居る様である。一般に稱へられて居るところによれば過剰の屑硝子の使用は製作せられたる製品が脆弱性を帯びると云はれて居る。

屑硝子は一方から見れば熔融、作業及び冷却を幾回となく行はれた硝子である。過剰なる屑硝子を使用した製品が脆弱性を帯びると云ふことは此屑硝子の繰返し熔融の際に何等かの變化を受けることによる爲めと考へられる。

私等の經驗によるに、此の繰返し熔融をなした硝子と同様なる意味に於て連續して長期間同一の硝子を熔融して居る場合に其の硝子から出來た製品は常に脆弱性を帯びて居ることを見た。例へばタンク爐を使用して硝子を製作する場合にタンク爐の火入れから仕上までに相當長期間同一硝子を加熱して居ることになる。斯くしてタンク爐が使用に適する様になり、新しき調合が添加されて熔融され清澄されて製品を製作した場合或る期間の製品は其期間後の製品に比して脆弱性があると云はれて居る。

此の問題は硝子製作者に又タンク爐の使用者にとつては重要なものである。嘗て A. A. Childs, V. Dimpleby, H. W. Howes 及び W. E. S. Turner* が、此の屑硝子を過剰に使用したときに其の製品が脆弱性を帯びることの原因を研究すべき一資料として、元來屑硝子は同一の硝子を繰返し熔融を行つたものであることの見解からして、硝子をシリマナイト坩堝或は耐火粘土製坩堝で繰返し熔融を行ひ化學成分の變化、作業性質の影響及び物理的性質の變化を研究せんとしたのである。其の結果は熔融したる硝子の成分にアルカリの損失を來したことを見たが、其の損失は恐らく開口坩堝を使用した爲めアルカリが爐中の氣流と共に氣散されたものとした。成分の變化の研究以外に關して同人等は坩堝の侵蝕著しき爲め其影響を受けて精密なる値を得られず、物理的性質の變化に就ては何等の記載もなかつた。

私は同様なる目的を以て實驗を行つたが、其結果は Turner 等の人々の結果と同じく坩堝の侵蝕によつて精密なる測定を得られなかつたが此の研究は主要目的以外に多少の效果を得たことを認めて居るので此處に其經過を記載したのである。

實 驗

(a) 爐並びに坩堝

爐は研究を目的とする小形のものを使用し、燃料は重油を使用した。爐の大きさは 20 斤坩堝が充分に加熱せられる様に構成したものである。溫度の測定はジャンクシオン、パイロメーターを使用し爐の天井の中央部分に挿入した。實驗熔融は大體に於て 1400°C を標準としたが壓搾空氣の壓力の時々低下する爲め此の溫度を保持することは困難であつた。

坩堝は東洋耐火煉瓦株式會社製の 20 斤坩堝を使用した。此の坩堝は工場使用の 600 封度横口坩堝又は 1200 封度横口坩堝と同一材料を以て製作したものである。20 斤坩堝は茶壺形なるを以て爐中に水平と約 45° の傾斜を以て挿入した。此の實驗で實際問題を解決せんとするには工場使用の坩堝と同一形狀、同一容量のものを

* J. Soc. Glass Tech. 13, T 296-303, 1929.

使用すべきであるが便宜上小形坩堝を使用したのである、従つて工場用坩堝に比して熔融硝子と熔融坩堝の側壁との接觸面積の割合は著しく其兩者の間に差がある、坩堝の小形のもの程其の一定重量の硝子に對する坩堝の側壁の接觸面積は大きくなるのである。同一溫度、同一時間に同一成分の硝子を熔融する際に硝子中に入り来る坩堝からの不純物の量は小形坩堝を使用する程大きくなる、従つて直ちに此の不純物のパーセンテージを以て工場に適用することは出来ないが、一方から見ると其の適用は工場に於ける場合の長期間の後に起る影響を短期間の熔融で現はしたものと見ることが出来る。

(b) 試験硝子と其操作

熔融實驗は總で 3 種のシリーズのものをなした。第 1 シリーズは工場で或る製品を製作するに使用する割合と其の屑硝子とを重量割合で 50% 宛混合したものである。第 2 シリーズと第 3 シリーズとは同一の割合で次の割合のものをを使用した。

珪	砂	1000	智 利 硝 石	59
曹 達 灰		397	亞 砒 酸	5
炭酸カルシウム		231		

割合の全量を 15kg とし、第 1 シリーズと第 2 シリーズとは何れも熔融した硝子から或る量の試料を採取し、其残りの硝子は其儘加熱を持續し順次次の日の午前に試料を採取することにした。第 3 シリーズは先づ熔融硝子から試料を採取し、残り種は掻き出して水中に注ぎ入れフリットにして直ちに之を乾燥して其日の夕刻に前の坩堝に投入して翌朝までに熔融せしむる様にした。

試料の採取は休日及び日曜日は行はなかつた、此際第 1 シリーズと第 2 シリーズとの連續熔融のものは休日及び日曜日も加熱だけは持續した。第 3 シリーズの繰返し熔融のものは是等の日の前日の夕刻のフリットの投入は行はずして休日の夕刻に投入する様にした。

試料は徑 2—3mm. の棒状硝子の數メートルを製作し、其外觀を視察し、其の一部分は分析に他の部分は物理的性質の測定の爲めに使用した。物理的性質は安部俊夫(†)の方法によつて膨脹率及び軟化溫度を測定した。

試料の番號は最初に熔融したものを No. 1 とし、順次熔融日數又は回数に數字を以て示す様にした。

實 驗 結 果

(1) 試料の外觀及び分析。

第 1 シリーズ。

第 1 シリーズは製品を製作する割合を毎日連續して熔融したものである。是等の試料の状態を見ると No. 1 と No. 2 とには微細なるシード多數存在し居り、No. 3 以後のものには粗大なる 泡沫が散在して居つた。No. 7 に至り其の泡沫も極く稀れとなり、No. 11 にはシードも泡沫もなき全く清澄された硝子を得られた。

第 1 表

番 號	成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	AsO ₅	計
1		66.49	3.54	7.28	3.78	18.31	0.42	99.82
2		66.62	3.58	7.43	3.72	18.06	0.41	99.85
3		66.59	3.65	7.17	3.79	18.17	0.49	99.86
4		66.55	3.54	7.36	3.71	18.14	0.51	99.81
7		66.94	3.84	7.50	3.70	17.53	0.44	99.94
8		66.85	4.03	7.43	3.57	17.50	0.47	99.85

(†) マツダ研究時報 第五卷第二號 (昭和五年九月號)

9	66.89	3.88	7.41	3.75	17.43	0.41	99.77
10	66.76	3.90	7.38	3.77	17.51	0.39	99.69
11	66.77	3.78	7.21	3.79	17.63	0.41	99.54
12	66.53	3.78	7.44	3.72	17.72	0.43	99.62
14	66.79	4.16	7.12	3.76	17.40	0.41	99.63
16	66.76	4.29	7.18	3.73	17.37	0.39	99.72

此の分析表から見ると硝子の熔融が日を重ねるに従ひ硝子中の SiO_2 の量は少しく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は著しく増加して来る、是れと反對に Na_2O の量は著しく減少して来る。

第 2 セリース

第 2 セリースの硝子は前に掲げた曹達石灰硝子の調合を連日熔融したものである。此のセリースの試料の外観は第 1 セリースのものと大體に於て似た状態であつた。

第 2 表

番 號	成 分	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	Na_2O	As_2O_3	計
1		72.40	0.30	8.85	18.18	0.38	100.07
2		72.09	0.22	9.11	18.25	0.23	99.90
3		72.24	0.38	8.80	18.07	0.28	99.77
5		72.11	0.20	9.20	17.99	0.36	99.86
7		72.14	0.30	9.12	18.07	0.40	100.03
8		72.16	0.26	9.05	18.18	0.39	100.04
9		71.85	0.44	8.98	18.23	0.24	99.74
11		71.90	0.44	8.98	18.17	0.46	99.95
13		72.06	0.40	9.20	17.88	0.28	99.82
15		72.04	1.21	8.88	17.52	0.46	100.11
18		71.92	1.59	8.68	17.63	0.37	100.19
19		71.73	0.86	9.00	17.99	0.39	99.97
20		71.86	1.62	8.68	17.58	0.36	100.10
21		72.44	1.01	8.84	17.32	0.45	100.16

此の結果を見ると SiO_2 の量は最後の硝子即ち No. 21 を除けば最初のものから日数を経るに従ひ漸進的に減少の傾向を帶び Na_2O の量は No. 13 までは變化がないが、No. 15 より稍や減少の傾向が見える。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は No. 9 から稍や増加の傾向を表はし、No. 15 に至りて急激に増加して居る。

第 3 セリース。

第 3 セリースは第 2 セリースと同一調合を繰返し熔融したものである。

熔融したる硝子の試料の外観を見ると、大體の状態は第 1 セリースのものに似て居るが、第 3 セリースでは繰返し同一の硝子を熔融したもの故硝子中に絶えず多少のシードを残して居る。其シードの多少は熔融當日の温度の高低如何によつて變動がある。No. 22 即ち第 22 回目の熔融以後のものには製作した棒状試料は均一の太さを保持し得られずして棒状硝子は場所によつて太きところ又は細きところを生じて居つた。此の現象は最初の間は數メートルの長さの棒硝子に 2—3 個あつたが熔融回数度數が重なるに従ひ其數も増加して來た。殊に No. 27 以後のものからは其徑の太くなつた個所に白色のストン有するものが出來て來た。又同時に硬直したすじが棒状硝子の表面にまで現はれ來り、其の爲め溝状のすじのあるものが得られた。

第 3 表

番 號	成 分	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	Na_2O	計
1		72.56	0.22	10.01	17.05	99.84
3		72.84	0.24	9.86	17.02	99.96

5	73.46	0.24	10.06	17.03	99.80
8	72.71	0.26	9.85	16.98	99.73
10	70.86	1.56	9.82	17.53	99.92
14	70.36	1.80	9.79	18.07	99.68
16	71.37	1.67	9.77	16.87	99.92
19	72.02	2.03	9.36	16.51	99.92
21	71.98	2.50	8.90	16.42	99.80
24	71.86	3.05	8.99	15.74	99.64
28	71.36	4.47	9.12	15.04	99.99
30	71.39	4.73	8.52	15.08	99.73
32	70.92	5.86	8.82	14.45	100.25

此處では As_2O_5 の量は測定しなかつた、又 No. 1 から No. 8 に至る硝子では 其中の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は No. 1 よりも増加して居らなかつたが、No. 10 に至り急激なる増加を來して居る。又 No. 10 及び No. 14 は SiO_2 の量が急激に減少し却て Na_2O の量が増して居ることは分析上の何等かの誤差かと思はる。従つて此等の二つの硝子を除いたものに就て見ると、全體として SiO_2 及び Na_2O の量は熔融回数の進行と共に漸進的に減少し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は順次増加して居る。

以上の三つのシリーズの硝子を見るに、何れのシリーズにても熔融日數又は回数の増加すると共に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加は著しく、殊に一定日數又は或る回数のものからは格段的に増加を來して居る。 Na_2O の量は何れのシリーズでも減少を來して居るのに、 SiO_2 の量は第 1 シリーズのものは僅かながら増加の傾向を示し、第 2 シリーズ及び第 3 シリーズのものは此れと反對に減少傾向が見られる。第 1 シリーズと第 2 及び第 3 シリーズとの差異は硝子の成分の差以外になく、殊に第 1 シリーズと第 2 シリーズとは熔融方法も全く同一である、分析表から見た SiO_2 の増減に關する原因は何によるものであるかは明かでない。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加は坩堝の侵蝕の爲めによるものであることは明かである。

坩堝を構成して居る材料の精密なる成分は明かでないが其の坩堝の素地の主成分は SiO_2 と Al_2O_3 とである。其の割合は大體に於て $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ が 1.4:1 の比である。此處に使用した坩堝も亦此の割合の成分を保持するものとし、又硝子が坩堝を侵蝕する時に坩堝から硝子中に熔解される SiO_2 と Al_2O_3 との割合が上記の如くであり且つ侵蝕によつて混入する SiO_2 と Al_2O_3 とが硝子中に均一に分布されるものとする（實際は其處に或る種の疑問があるが）ものとし、又最初に熔融した硝子には侵蝕の影響を考へに入れずして、何れのシリーズでも其 No. 1 の硝子を基準として順次増加する $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量を全部坩堝の侵蝕から來るものとして又 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ の割合を 1.4:1 として前の分析表に挙げた各硝子の成分を計算によつて定めて見ると次の如くなる。又此處では基準硝子中の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量と他の硝子の分析で得た $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量との差が極く僅かの場合には殊更計算によらずして分析表の儘のものを挙げた。

第 4 表 第 1 シリーズ

番 號	成 分	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	Na_2O	As_2O_5	計
1		66.49	3.54	7.28	3.78	18.31	0.42	99.82
2		66.62	3.58	7.48	3.72	18.06	0.41	99.85
3		66.86	3.55	7.20	3.81	18.24	0.49	100.15
4		66.55	3.54	7.36	3.71	18.14	0.49	99.86
7		67.04	3.57	7.56	3.74	18.28	0.44	100.23
8		67.05	3.59	7.53	3.62	17.74	0.48	100.01
9		67.11	3.58	7.49	3.79	17.61	0.41	99.99

10	67.04	3.58	7.47	3.81	17.72	0.39	100.01
11	67.13	3.58	7.28	3.83	17.81	0.42	100.05
12	66.87	3.59	7.55	3.77	17.98	0.44	100.20
14	67.17	3.61	7.25	3.83	17.73	0.41	100.00
16	67.14	3.61	7.33	3.81	17.74	0.40	100.03

第 5 表 第 2 セリース

番 號	成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	As ₂ O ₅	計
1		72.40	0.30	8.85	18.18	0.34	100.07
2		72.09	0.22	9.11	18.25	0.23	99.90
3		72.24	0.38	8.80	18.07	0.28	99.77
5		72.11	0.20	9.20	17.99	0.36	99.86
7		72.14	0.30	9.12	18.07	0.40	100.03
8		72.16	0.26	9.05	18.18	0.39	100.04
9		72.29	0.30	9.03	18.34	0.24	100.20
11		71.99	0.31	9.01	18.24	0.46	100.01
13		72.23	0.30	9.23	18.00	0.28	100.07
15		72.26	0.31	9.06	17.89	0.46	99.98
18		72.20	0.31	8.94	18.16	0.38	99.94
19		71.93	0.30	9.12	18.24	0.40	99.99
20		72.22	0.31	8.96	18.13	0.36	99.98
21		72.64	0.30	9.00	17.61	0.46	100.01

此の表では No. 8 までは原分析中の Al₂O₃+Fe₂O₃ の量は No. 1 の其れと餘り差がなかつた爲めに殊更計算値を求めなかつた。

第 6 表 第 3 セリース

番 號	成 分	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	計
1		72.56	0.22	10.01	17.05	99.84
3		72.87	0.22	9.87	17.02	99.98
5		72.57	0.22	10.08	17.12	99.99
8		72.87	0.22	9.89	17.04	100.02
10		71.46	0.23	10.16	18.14	99.99
14		70.79	0.23	10.18	18.78	99.98
16		72.75	0.23	10.16	17.53	100.67
19		72.71	0.23	9.91	17.27	100.12
21		72.92	0.23	9.43	17.41	99.99
24		73.12	0.24	9.25	16.95	99.56
28		72.85	0.24	10.16	16.71	99.96
30		73.20	0.25	9.58	16.96	99.99
32		72.85	0.25	10.20	16.30	99.90

此の表に於て No. 1 を基準としたる計算値に於ても、原分析表に現はれて居る No. 10 と No. 14 とに不合理がある爲め此の計算値のものにも影響し来る爲めに Na₂O の量は原調査中の含有量よりも大なる値のものとなつた。

以上の第 4, 第 5 及び第 6 表を見ると、第 4 表に於ては SiO₂ は熔融日數の増加と共に増加し、第 5 表のものは熔融日數は増加しても SiO₂ の量は殆ど變化して居らない。第 6 表の繰返し熔融の結果は熔融回數の進行と共に SiO₂ の量は僅かに増し居るかと思はるゝ程度である。Na₂O に就て見ると、第 4 表のものは稍や減少し、第 5 表に就て見ると No. 21 の硝子以外のものでは増減は殆ど見られない。第 6 表では No.

21 の硝子に至るまでのものでは却て増加して居る様な傾向があるが、其後のものでは極く僅かの減少を來して居る。

前に記載した W. E. S. Turner 及び其同僚者の研究でシリマナイト製及び耐火粘土製坩堝を使用して繰返し熔融をなしたものでは其熔融回数の増加と共に SiO_2 の量は少しく増し、 Na_2O の量は減少して居る、而して此の Na_2O の減少は開口坩堝を使用した爲めに爐中の氣流の爲め氣發し去つたものであると云ふて居る。

V. Dimbleby, H. W. Howes, W. E. S. Turner 及び F. Winks * が白金坩堝を使用して曹達石灰硝子を繰返し 9 回の熔融を行つた實驗によると、各熔融ごとに採取した試料を分析して見たるに成分に何等の變化も認めなかつたことを述べて居る。

是等の實驗結果を綜合して見ると、耐火粘土製の坩堝を其口を爐の外部に出して、又硝子熔融中には蓋を閉ちて加熱し、試料の採取のときのみ蓋を除く程度の熔融に於ては、硝子中のアルカリの損失は實際的には無視してもよい程度のものであることが知られた。然し此處に注意すべきことは、硝子が連續熔融又は繰返し熔融をなす場合には坩堝から來る $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び SiO_2 の爲めに硝子自身の分析結果ではアルカリの量は減少したものと現はれて居ることは明かである。

物 理 的 性 質

各シリーズのものに就て硝子の膨脹率及び軟化溫度を測定した。同時に各シリーズの試料中分析を行つたものを基礎として其の成分に English 及び Turner の膨脹係數を適宜して計算によつて其等の硝子の膨脹率を求めて見た。

第 7 表 第 1 セリ－ス

硝子番號	溫度範圍(°C)	測定値($\alpha \times 10^7$)	計算値($\alpha \times 10^7$)	軟化溫度(°C)
1	20—230	91.7	96.5	565
2	" —190	94.3	96.5	555
3	" —210	93.9	95.7	565
4	" —210	94.0	95.9	560
7	" —210	91.3	93.5	575
8	" —210	89.3	93.0	570
9	" —210	90.0	93.0	580
10	" —210	93.6	93.3	570
11	" —320	97.3	94.0	565
12	" —190	90.2	94.2	570
14	" —190	92.7	92.4	575
16	" —200	91.3	92.4	570

此處に得た測定値を計算値とは最初の硝子を除き No. 2 から No. 7 までは或る範圍内に於て兩方の數字が接近して居る、然るに No. 8 の硝子に至り相互の間に著しき差異が出來た。其れから No. 14 に至り再び接近した値を得て居る。

第 8 表 第 2 セリ－ス

硝子番號	溫度範圍(°C)	測定値($\alpha \times 10^7$)	計算値($\alpha \times 10^7$)	軟化溫度(°C)
1	20—210	95.9	96.6	565
2	" —200	97.1	97.3	575
3	" —200	96.0	96.4	560
4	" —200	96.7	—	555
5	" —210	96.8	96.3	565

* J. Soc. Glass Tech. 13, T 304-314, 1929.

6	" —210	97.1	—	560
7	" —200	98.2	96.5	560
8	" —200	94.1	96.9	560
9	" —200	93.3	97.0	575
11	" —200	95.9	96.3	575
12	" —200	95.6	—	570
13	" —200	93.0	95.9	575
14	" —200	95.0	—	575
15	" —200	96.7	93.9	580
16	" —200	93.0	—	570
18	" —200	91.7	94.1	575
19	" —210	94.7	95.4	565
20	" —190	93.9	93.9	570
21	" —210	97.5	93.0	565

是等の數字から見ると、測定値はデツクザツグ状をなして居るも大體の傾向は連續熔融の進行に従ひ膨脹率は降下して居る。同時に分析を基礎としたものも其傾向は同様である。

是等の測定値と計算値とを比較して見ると、熔融初期のものは双方の數字が僅かの差を示すに過ぎないが、大體 No. 8 の硝子から此の一致が缺け、或る時は著しく離れ或るときはよく一致した値を得て居る。

第 9 表 第 3 セリース

硝子番號	溫度範圍(°C)	測定値($\alpha \times 10^7$)	計算値($\alpha \times 10^7$)	軟化溫度(°C)
1	20—200	96.7	93.6	580
2	" —200	93.2	—	580
3	" —200	91.9	93.2	578
5	" —200	94.4	93.8	580
7	" —220	100.9	—	583
8	" —200	80.4	93.0	610
9	" —200	89.3	—	585
10	" —200	88.4	95.5	590
11	" —210	92.6	—	585
14	" —200	89.4	97.9	588
15	" —200	91.9	—	595
16	" —200	92.1	92.6	588
17	" —220	89.6	—	590
18	" —200	82.5	—	618
19	" —210	86.5	90.4	588
20	" —200	87.5	—	590
21	" —200	88.7	89.3	594
22	" —210	88.7	—	590
23	" —200	89.3	—	595
24	" —200	85.8	86.6	597
25	" —210	88.5	—	595
26	" —190	89.6	—	595
27	" —200	87.9	—	590
28	" —210	84.0	82.7	600
29	" —200	79.4	—	610
30	" —200	82.3	81.9	605
31	" —210	86.3	—	605
32	" —210	84.4	81.1	610

是等の數字から、測定値に於ける著しき變動が No. 8, No. 18 及び No. 29 に起つて居ることである。是等

第 1 圖

測定値の傾向を見ると大體に於て熔融回数の進行に従ひ膨脹率は降下して居る、又分析を基礎とした計算値は一層よく其の傾向を示して居る。次に測定値と計算値との變化度を見ると、初期熔融のものは比較的小さい範圍の差があるが、No. 5 の硝子から以下のものは兩方の値の差異が急激に著しくたつて來る、然るに No. 16 以後に至つて再び接近して來た。

今以上の實驗で得たる 3 つのシリーズの硝子の膨脹率及び軟化溫度の實測した値を圖表すると第 1 圖の如くなる。

第 1 圖を見ると各シリーズとも其等の膨脹率及び軟化溫度は同一の硝子を連續又は繰返し熔融をしたものとも思はれざる程其等の結果は平滑なる曲線を表はして居らず恰も他種の硝子を測定したるが如き觀がある。此の狀態は恐らく坩堝の侵蝕の影響を受けた硝子が均一に混合して居らないことを示すのである。

Turner 及び Howes 其他同僚の研究したシリマナイト坩堝及び耐火粘土製坩堝に於ける繰返し熔融をなした其等の硝子の物理的記録を擧げずして、坩堝の侵蝕激しき爲め物理的性質を測定しなかつたことを單に述べて居る。私の以上の實驗に於ても統一的數字が得られなかつた原因も此等硝子が均一性を缺ひた爲めと思はれる。

實驗結果の吟味

以上の實驗の結果を吟味して見ると、先づ硝子の成分に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加を考へるに、3 つのシリーズの連續又は繰返し熔融の結果を比較する爲め、各シリーズの最初の熔融硝子中に含まれて居る $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量を基準として分析した試料ごとの變化を表とすると次の如くなる。

第 10 表

硝子 番號	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量の増加(%)			硝子 番號	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量の増加(%)		
	第 1 シリーズ	第 2 シリーズ	第 3 シリーズ		第 1 シリーズ	第 2 シリーズ	第 3 シリーズ
1	—	—	—	17	—	—	—
2	0.04	-0.08	—	18	—	1.29	—
3	0.11	0.08	0.02	19	—	—	1.81
4	0.00	—	—	20	—	1.32	—
5	—	-0.10(?)	0.02	21	—	—	2.28
6	—	—	—	22	—	—	—
7	0.30	0.00	—	23	—	—	—
8	0.49	-0.04	0.04	24	—	—	2.83
9	0.39	+0.10	—	25	—	—	—
10	0.36	—	1.34	26	—	—	—
11	0.24	0.14	—	27	—	—	—
12	0.24	—	—	28	—	—	4.25
13	—	0.14	—	29	—	—	—
14	0.64	—	1.58	30	—	—	4.51
15	—	0.91	—	31	—	—	—
16	0.75	—	1.43	32	—	—	5.64

是等から見ると硝子の連續又は繰返し熔融に於ける硝子中の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量の増加は分析上の誤差と思はれるものは考慮せずして、第 1 シリーズでは No. 4 と No. 7 との間に第 2 シリーズでは No. 8 と No. 9 との間に、又第 3 シリーズでは No. 8 と No. 10 との間に大きな變動が見られる。

此の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量の急激なる増加は恐らく其熔融當日に於ける坩堝の急激なる侵蝕に歸すべきものと考へられる、而して此の坩堝が或る期間を経て急激に斯く侵蝕を受けることは坩堝の内側即ち熔融硝子と接觸

して居る面が一度硝子に侵蝕を受けると其壁の内部の侵蝕は順次進行するものである、これは前の分析表に於ける $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の急激なる増加後の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加の割合は漸進的に進行して居ることが見られる。

此の現象は Turner 及び Howes 其他の人の繰返し熔融の研究に際し得た硝子の分析表に挙げられて居る分析結果を見るに私の観察と一致して居る點がある。即ち其の研究に於てシリマナイト坩堝を使用した11回熔融及び 6 回熔融並びに粘土製坩堝を使用した 9 回熔融の分析表から其れ夫れのシリーズの第1回熔融の硝子中の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量を標準として其等の他の硝子の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加を見ると次の如くなつて居る。

第 11 表

熔融 回数	シリマナイト製坩堝		耐火粘土製坩堝 9 回熔融	熔融 回数	シリマナイト製坩堝		耐火粘土製坩堝 9 回熔融
	11回熔融	6 回熔融			1 回熔融	6 回熔融	
1	—	—	—	7	0.91		2.17
2	—	0.06	0.23	8	1.31		2.38
3	0.12	0.08	0.39	9	1.51		3.36
4	0.15	0.30	1.24	10	1.69		
5	—	0.61	1.44	11	2.23		
6	0.59	0.70	2.16				

是等の結果から見ると、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の急激なる増加は、シリマナイト坩堝を使用して 11 回の熔融をなしたシリーズでは第 5 回と第 6 回との間に、又 6 回の熔融をなしたシリーズでは第 3 回と第 4 回との間に、耐火粘土製坩堝を使用した 9 回の繰返し熔融のシリーズのものでは第 3 回と第 4 回との間にある。而して其れから後のものは何れのシリーズも漸進的に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加を來して居るに過ぎない。Turner 等は此の問題に關しては殊に論じて居らない。

此の急激なる $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加は坩堝の侵蝕が急激に行はれたことを示すもので、此の現象は最初の熔融の際には餘り見られないで却て第5回以後に著しいことは其の時に坩堝の内側の仕上面が剥脱されて内部素地が直接硝子に曝露される爲め急激に侵蝕が進行し初めるものと思はれる。

次に私の實驗と Turner 等の實驗とを比較すると、爐の温度の差の影響は勿論大きな係数であるが、私の實驗では第 7—8 回の熔融後に初めて侵蝕の大なる變化を見たのに、Turner 等のなした實驗では第 3—4 回に於て此の變化を見て居る、是等は別の研究を要するものであるが坩堝製作原料の差異と坩堝内側の仕上の相違も其處に影響を來すものと思はれる。

Turner 等の繰返し熔融の研究に當り初め生成された硝子の物理的性質を測定する豫定と思はれたるも其の結論に於て坩堝の侵蝕著しき爲め物理的性質の測定を行はなかつたことを述べて居る。私の研究に於ては物理的性質に就ての測定數字を挙げて居るが、其處に特殊の傾向を見るべき何物をも得ることが出来なかつた。單に成分中のアルカリ分の減少と共に膨脹率は小さくなると云ふ普通の傾向以外何等の得るところがなかつた、又此處に數字的結果を挙げなかつたが電氣傳導度の測定も行つたが一層其處に何等の傾向がなかつた、唯雜然たる結果のみが得られた。私は此の研究の各シリーズで出來た硝子試料を測定した膨脹率と試料を分析した各成分の%を基礎として English 及び Turner の係数を使用して計算したる膨脹率とを比率して見ると、何れのシリーズに於ても最初の間の試料に就ては是等二つの數字は比較的近いものを得て居るが熔融度數又は回數が進むに従ひ其等の間の數字の差異が著しく大きくなり其處に何等の關係を認めることが出来なくなつた。然るに熔融の進行と共に其處に得た數字の差が再び近寄つて來たことを見た。

以上の結果を観察して見ると硝子の膨脹率が實測値と計算値との間に著しき距離を生じ来り初めた其の熔融日數又は回数に相當するものは坩堝の侵蝕が急激に著しくなつて來た時期とよく一致して居る。是等から見ると膨脹率を測定した試料と分析に供した硝子とは同一形状のものであるが、膨脹率の測定には棒状硝子の一小部分を使用するに、分析に供した部分は相當多量のことを粉碎したものなる爲め前者よりも平均の硝子を得たことによる即ち硝子は坩堝侵蝕の著しき爲め部分的に不均一性のものとなつて居ることが考へられる、而して再び膨脹率の實測値と分析を基礎とした計算値との接近して來るのは坩堝の急激なる侵蝕後の侵蝕は漸進的である爲め此の不均一性が順次改善されて來る爲めと硝子の坩堝に残る量も漸次少なくなつて來るに従ひ硝子試料中の不均一性の影響が減少して來る爲めと思はる。

前の Turner 其他の人々の繰返し熔融の研究に當り此の硝子の不均一性の爲め各種の物理的性質の測定が出來なかつたものと思はる。次で V. Dimbeby, H. W. Howes, W. E. S. Turner 及び F. Winks.^④ は白金坩堝を使用して行つた實驗にも此の硝子の不均一性に著しく注意を拂つたことを記載して居る、而して其研究に於て、硝子を繰返し熔融を行ふも硝子の成分、物理的性質殊にアンニリング溫度、密度及び膨脹率等に何等の變化を見ることがなかつたことを述べて居る。

W. E. S. Turner[†] は此の繰返し熔融による硝子の性質の變化を見る爲めX-線による試験を行つて居るが其れによりて檢するも其處に何等の變化も認めなかつたと云ふて居る。

※ 私等は此の實驗の第 1 セリースのもの即ち連續熔融 16 日に及んだものに就てX-線試験を行つて見た。試料として第 1 セリースの No. 2, 4, 8, 10, 12 及び 16 の 6 種の硝子を試料とした。其等のX-Ray pattern からの強さの分布状態を見たのである。其のX線の寫眞をとつて見ると中央から約 7mm. のところ及び約 11mm. の附近に強度の極大のところがある。是等の點から Lattice constant d を求めて見た而して此處に使用したX-線としては銅の $K\lambda$ ($1.543\text{\AA}$) のものを使用したのである。

第 12 表

硝子番號	輪の半徑(γ_1)	θ_1	d_1	輪の半徑(γ_2)	θ_2	d_2
16	7	$10^\circ.39'$	4.25	11	$15^\circ.43'$	2.85
12	7.6	$12^\circ.29'$	3.57	—	—	—
10	7	$10^\circ.39'$	4.25	11	$15^\circ.43'$	2.85
8	6.5	$9^\circ.56'$	4.18	11	$15^\circ.43'$	2.85
4	6	$9^\circ.12'$	4.8	11	$15^\circ.43'$	2.85
2	7	$10^\circ.30'$	4.25	—	—	—
熔融石英	6.7	$10^\circ.12'$	4.33	—	—	—

以上の γ_1 は概して正確に決定したものであるが、 γ_2 は漠然として居つた。No. 10 及び No. 16 は稍や明瞭であつた。表中の熔融石英は比較の爲めに行つたもので其の結果は J. T. Randall[‡] の測定した $4.33\text{\AA}$ とよく一致して居る。又 G. L. Clark 及び C. R. Amberg.[§] は長石硝子の研究に 2 個の d を與へて居る、私等の No. 16 及び No. 10 に不明瞭ながら 2 個の d を認めたことは是等の硝子には相當量の Al_2O_3 を含み性質上長石硝子と類似して來る爲めと思はる而して此際に於ける d_2 の値は $2.85\text{\AA}$ で珪酸鹽に於ける酸素素の Spacing $2.7\text{\AA}$ に近いものである。

是等の X-線による實驗に於ても連續熔融で硝子の質的變化を認めることが出來なかつた。

④ J. Soc. Glass Tech. 13, T 304-314, 1929.

† J. Soc. Glass Tech. 14, T 351, 1930

※ 不破及び伊藤 應用物理, 第一卷, 第四號 昭和七年十月號

‡ J. Soc. Glass Tech. 14, 1930

§ J. Soc. Glass Tech. 13, T 290 1929

總 括

(1) 曹達アルミナ石灰苦土硝子の生調合と屑硝子とを重量割合で 50% づゝを加へたもの及び曹達石灰硝子の生調合のみのものを何れも 20 斤坩堝を使用して各調合 15kg. を連続して前者は 16 日間、後者は 21 日間熔融したものと又曹達石灰硝子の生調合のみのものを繰返し 32 回熔融したものとから各日々試料を採取して其等の硝子の成分の變化を見る爲め其中の或る種に就て分析を行ひ又は等の大部分のものに就て物理的性質の變化を見る爲め膨脹率を測定した。又第 1 セリースのものには其の中の或る種のものに就て X-線試験を行った。

(2) 各セリースの硝子の試料の或る部分又は大部分を分析した、其結果、第 1 セリースのものは第 7 日目のものから、第 2 セリースのものは第 9 日目のものから又第 3 セリースのものは第 10 回目のものから其硝子中に含まれて居る $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量が急激に増加して居るのを見た。其の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加の割合は第 3 セリースのものは他の二つのセリースのものに比して著しいことを見た。此の原因は第 1 セリース及び第 2 セリースでは熔融した硝子と坩堝の周壁との接觸して居る近くの硝子は常に坩堝の侵蝕により溶解して来る成分を飽和の状態に保持して居るのに、第 3 セリースでは其硝子の大部分を日々掻き出す爲め、次の日の坩堝の周壁に接觸する硝子は坩堝から溶解して来るものに就て飽和して居らない爲めに其處に更に侵蝕が発生することになる、此の爲め全體として硝子中の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は他のセリースのものよりも増加して来るのである。

(3) 各セリースの硝子では熔融日數又は回數の増加により坩堝から溶解して来る $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量は増す、此の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ は坩堝から来るものである爲め此れと同時に坩堝から其の成分たる SiO_2 も亦硝子中に溶解し來り硝子中に混入する筈である。此の坩堝から来る $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ と SiO_2 との割合が坩堝の素地の其等と同一のものとして、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加を基礎として分析表に表はれた各成分の % を計算すると各試料の成分は最初に熔融した硝子の成分と殆ど變化を來たして居らない。第 1 セリースでは SiO_2 に極く僅かの増加を見、第 2 セリースは大體に變化なく、第 3 セリースでは SiO_2 に極く僅かの増加ある、 Na_2O はセリースの途中まで少の増加の傾向を見たが見れば分析上から來た誤差の範圍であつた。

(4) 物理的性質として膨脹率と軟化溫度とを測定したが、各セリースの各試料の結果は區々で一定の傾向が見られなかつた、唯大體の傾向は熔融日數又は回數の増加と共に膨脹率は小さくなつて居るが其の膨脹率の數字を各試料に就て順次にプロットすると平滑なる曲線は得られなかつた。

(5) 硝子の膨脹率と硝子の分析結果との關係を見るため、分析を基礎として English 及び Turner の係數を使用して計算による値と實測による値とを比較して見たるに、熔融日數の少なきもの及び熔融回數の少なきものに於ては其兩者の値に著しき差異がなかつたが熔融日數が或る時期或は熔融回數が或る回數に達したものは其等の値に著しき距離を生じ其期間を過ぎたるものは再び其等の値が接近して來た。此の計算値と實測値との間の大きくなつた時の硝子の成分を見ると其處に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の急激なる増加が現はれて居る時で其の時の硝子は著しき不均一のものであつたことが考へられる。而して其後の硝子で其等兩方の値が接近して來たのは硝子の不均一が回復せられた爲めで之れは恐らく其一部分は坩堝の中の硝子の量が減少した爲めと見ることが出来る。

(6) 是等の實驗によつて得た硝子の分析結果及び Turner 其他の研究のなした實驗の分析表とを見ると、何れの結果を見ても硝子の最初頃のものには坩堝の侵蝕は餘りなく、一定の日數又は回數を経た時に急激なる

變動を與へ次で其後の侵蝕は漸進的であることを見た。是等の結果は硝子の熔融温度の高低及び其の硝子の成分如何によるものであるが、坩堝の内側の仕上の状態が大に影響し此の内側の仕上げ面は内部の素地よりも比較的侵蝕を受け難いのであつて、最初の間の硝子に $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の量の増加の少ないのは硝子の量の多い爲めよりも寧ろ仕上面の侵蝕の少ない爲めと思はる而して此の仕上の面が除かれた時に急激に侵蝕は進行し其後は漸進的に侵蝕を受けて居ることは分析で明かである。勿論此際に試料採取の爲め硝子の量は漸次減少すると反對に坩堝と硝子との接觸面は同一量の硝子に對して甚しく増大されることも考慮すべきである。

(7) 第1シリーズの試料の一部を X-Ray によつて熔融日數の長期に渡る硝子中に或る結晶質の物質を生ぜざるやとの考へを以て試験したるに、其等の硝子の何れにも結晶核を生じ居らずして其等の硝子には長石硝子に於ける如く Lattice constant d の二個のものを不明瞭ながら見られて居つた。

(8) 以上の研究を通じて得た結論は Turner 其他の人々のなした研究の結論と同じく、最初の目的を達するには一層大なる規模の熔融をなし、坩堝の侵蝕の影響が試料に及ぼさるゝが如き方法を講ずることが必要とするものである。

此の研究に當り同僚安部俊夫氏並びに 新海重行氏の甚大なる助力を深謝す。(東京電氣株式會社研究所硝子研究室)(昭和9年1月受理)

ポルトランドセメント製造に及ぼす螢石の影響 (第3報)

螢石を調合原料に對し 0.5% 添加せるものに就て (1)

眞 田 義 彰

The Influence of Fluorspar on Portland Cement Manufacture 3

The Addition of 0.5% Fluorspar to the Raw Mixture (1)

By Yoshiaki Sanada

Abstract

In continuing the previous study, the author reports in present paper on the influence of 0.5% fluorspar in various raw mixture of H. M. below 2.10. Results are: (1) In general, the consumption of the heavy oil decreased 10 per cent and out-put of the clinker increased 10 per cent. (2) The setting time of the cement was retarded as reported in parts 1 & 2. (3) The strength of the cement was not especially increased by adding 0.5% fluorspar. (Laboratory of Iwaki Cement Co., Ltd.)

I 緒 言

曩に第2報に於ては螢石の添加量に就き實驗をなしその結果として調合原料に對して螢石 0.4~0.6% 使用してその目的を達し得るゝ事を報告せり。本報に於ては螢石の添加量 0.5% にて諸種の原料を使用しセメントの水硬率は 2.10 以下になる様に調合原料を造り焼成の際に於ける燃料の使用量、クリンカーの焼出高及び製品の比較研究をなせるものを報告せん。

II 原料の配合及び粉碎

原料の石灰石は結晶質と非結晶質の二種、粘土としては普通粘土、頁岩、凝灰岩、片麻岩の四種、酸化鐵質