上げることは滑石中の酸化鐵其の他の含有量に依り軟化、熔融の溫度に接近して充分安心を以つて加熱することを得ず。

(5) 朝鮮産の滑石塊から試験片を彫り抜いた刻成品と其の屑滑石を粉碎したるものより前節迄の條件にて加壓成形したるものとを焼成して比較試験したり。刻成品は 1000°C 焼成にても其の層狀組織に依り龜裂を生じ膨脹して到底優良なるものを得難し。従つて粉末を以つて加壓成形することに依りてのみ優良なる結果を得らるべし。

(6) 成形水量は 5%迄減少し其の結果焼成收縮を 4~5 %迄減少したり。更に目下試験中のものは全く水を加へず乾式成形に依り優良なる結果を得つゝあり。又天然産滑石、蛇紋岩に苦土、珪酸を増減して苦土と珪酸との分子比を異にせるもの或は其の他礬土、石灰等の各種の混合物の添加に依りて如何なる結果を得べきや目下各種の比較試験中なるを以つて次報以下に其の結果を報告すべし。

(7) ステアタイトの電氣的性質の測定に使用する試料を試製中なるも未だ満足なる結果を得ず。又電氣的性質の比較試験も豫備的試験の域を脱せず。是等は後日好適なる試験片の成形焼成に成功して之に着手せんとす。又ステアタイトの熱膨脹、耐火性、熱間荷重軟化等の主として熱的性質の比較試験も目下續行中なるを以つて後日の報告に譲る。

終に本研究費の 1 部は日本學術振興會の補助に依りたり。茲に記して深甚なる謝意を表す。(東京帝國大學工業部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)(昭和 9 年 7 月 24 日受理)

コルハート・ブロック (Corhart block) が硝子製品に及ぼしたる 或る現象に就て

不 破 橋 三

On certain phenomena produced by the Corhart
tank block upon the glass ware.

By K. Fuwa

Abstract.

In our factory the glass articles have heretofore been produced by melting the soda-lime-magnesia silica glass in a tank furnace built with the American-made refractory clay blocks. Lately, when repairing the said furnace those blocks on both side walls and the bottom in the melting end thereof were all replaced by the Corhart blocks whereat the articles being made by melting the glass as heretofore. When, however, the glass articles manufactured during a certain period since the said new furnace was being used for some duration have been frosted by using an etching solution mainly composed of hydrofluoric acid and ammonium acid fluoride, it has been found that the frosting effect thereon quite uneven, some members of them presented on their surfaces fine transparent cords uninfluenced by the frosting agent.

The said fine transparent cord uninfluenced by the action of the frosting solution have been such that they are unperceivable by naked eyes until the frosting is given thereto, in fact, they came to appear after have been frosted. In this connection an experiment has been made in order to see if the said fine cords are caused either by the Corhart blocks or by other refractory

clay blocks, and the following is the summary thereof.

(1) A number of the Corhart block pieces have been thrown into the soda-lime-magnesia-silica glass molten in a testing furnace by keeping its melting operation on. The glass sample has been taken out every day and tested by effecting thereon the frosting solution.

(2) In the samples taken out on the third day in the course of continuous melting an abrupt increase of Al_2O_3 has been noted and some transparent parts have appeared thereon when applied the frosting solution.

(3) Next, both the part of the sample which remains clear without being effected by the frosting medium, and the part thereof adjacent the aforesaid part and effected by the frosting solution have been microphotographed. It has been known that the part remaining transparent has been very slightly etched but considerably differing from that of the part adjacent thereto. On the other hand, the X-ray patterns have been taken of these two parts and examined and a marked difference has not been found between them. At the same time a refractive index of each of the two has been measured but found no difference between the two.

(4) Three blocks of a given size, that is, Corhart block, refractory clay blocks (manufactured by A and B Co.), have been taken and put into respective molten glasses of same composition and melted them continuously for fourteen days. Samples have been taken out every day from each lot and given the test as to their frosting conditions and the analysis has also been made of each sample taken every other day.

(5) The increasing rates of Al_2O_3 in the test pieces obtained from the continuously melted furnaces have been studied. It has been found that the rate of increase of Al_2O_3 in the glass added thereto the Corhart block is of rather intermittent character while that of the glasses with clay block are of continuous.

(6) In the test glass in which Al_2O_3 has been molten intermittingly from the Corhart block there has been seen some clear cords formed. The frosting effect on this glass at the time has been tested and there have been found some transparent parts. On the other hand, by supplying a good deal of Al_2O_3 from the clay block to the melting glass, and there have been seen likewise cords therein but when frosted there is seen no difference.

(7) The said Corhart block and other two clay blocks made by A and B manufacturers have been thrown into respective molten glasses after measuring them by weight and melted continuously for fourteen days. Residuals from these glasses have been tested. The Corhart block weighing 1020 grms has become one weighing 720 grms, its form being found relatively perfect. The B-made clay block weighing first 1260 grms has been found something like a bee-hive on the surface when taken out of the furnace. The A-made clay block has been disintegrated in the course of melting, rendering it entirely impossible to measure the residual thereof.

(8) Considering from the composition, the substance that melts down from the Corhart block is mainly of Al_2O_3 and that melts from the clay block is of aluminium silicate. In consequence thereof the former is hard to be homogeneous glass by mixing with glass, while the latter become readily a homogeneous glass by mixing with glass.

(9) Parts melted out of the Corhart block gradually mix into the glass composition as time goes on.

Summing the above, it is now made apparent that the articles presenting transparent cords, uninfluenced by the frosting solution, are those made from glass taken out from the furnace be-

fore the parts melted down from the Corhart block are not yet sufficiently mixed into the glass composition.

緒 言

硝子工場に於て従来は米國製の耐火粘土製のタンク・ブロックで構成されたタンク・ファーンネスを使用して曹達石灰苦土珪酸硝子を熔融して製品を製作して居つたのである、其後爐の修理を要する時期が來た爲め其機會にタンク・ファーンネスの熔融部の側壁と底部とを悉く本邦製のコルハート・ブロックに置換へて前と全く同様な方法で同一成分の硝子を熔融し製品も前と同様なものを製作して居つた、然るに此新タンク爐を使用し初めてから或る時期を経た後の製品を一定成分の艶消溶液を以て艶消作業を行ひたるに從來の艶消製品に見られなかつた或る現象が現はれた。

此艶消作業は從來とも毎日約 100,000 個の製品に就て行つて居つたものであつて何等の變つたものでない、然るに前に述べた如く新タンク爐を使用初めてから或る期間後の製品を艶消したるに、製品 1 個に對し 1 本の非常に微細なるすぢが艶消されずに透明に残つて居ることを見出した。

斯る現象は製品の全部にはあらざるも或る時は相當數量に嵩つた、又此現象は相當日數の間現はれたが其後は停止した。

此製品に出現した艶消液の作用を受けないで透明に残るすぢは其製品を艶消液にて作用せしめない前には肉眼では他の部分との間に何等の劃然たる區別をすることが出来ない程度のものであつた。

斯る現象はコルハート・ブロックを使用した爲めに生じたるものであるか、他の耐火粘土製のブロックを使用しても生ずるものであるかを確め又同時にコルハート・ブロックと耐火粘土製ブロックとの硝子に對する侵蝕度を試験して此現象を説明せんと次の實驗を行つた。

實 驗

實驗は大體 2 種の工程によつて行つた(A)コルハート、ブロックの小破片を多數熔融硝子中に投入して出來た、硝子を艶消液で處理して其現象を觀察した、(B)コルハート、ブロックの他に本邦製及び米國製の耐火粘土製のタンク・ブロックの小塊を別々に同一成分の、熔融硝子中に投入して其硝子の成分の變化と其等の硝子を艶消液で處理した状態とを見て相互を比較した。

此實驗は研究用爐を用ひたもので、此爐は燃料として石炭或は重油を使用し得るものである、爐には 20 斤坩堝を挿入し是れに工場で製品を製作して居る硝子に近い成分の硝子を工場使用の原料で調合したものを熔融したのである。

(A) 熔融硝子中にコルハート・ブロックの破片の多數を加へた場合

先づ工場で使用して居る硝子と同様な硝子を試験坩堝中に熔融し此硝子からバルブ數個を製作して基準硝子(C-0)とした。

次に此熔融硝子を全部掻き出し、カレットを製作し、前と同様な調合と此カレットとを等量に混合したものは約 15kg と共にコルハート・ブロックの破片の 150 g 程度のもの約 5kg を混じて前の坩堝に投入して熔融を行つた。

次の日から此處で熔融した硝子から毎日若干個のバルブを製作して試料とした、此實驗は毎日の試料の採取量が少かつた爲め第 5 日目の試料を採取した後は残りの硝子の量が餘り僅少となつた爲め停止した。

此實驗で採取したバルブ及び其バルブを艶消液で處理したものの状態は次の様であつた。

第 1 表

硝子番號	バルブの外観	艶消の状態
C-0	泡, すぢのない良好なる製品となつた。	艶消均等
C-1	微細なるシード散亂し居り, 硝子は稍や緑色を帯びて來た。	艶消に異狀なし。
C-2	硝子にコードを發生し來り, 緑色は一層濃さを増した。	艶消の状態は大部分均一であつたが, 或るバルブは艶消液の作用を受けない透明の部分ですぢ狀に生じた, 工場製品の艶消異狀と同一の現象で然も一層著しく發生した。
C-3	硝子とコルハート。ブロックとの間の作用が著しく進行したものと見え, バルブに著しき泡沫を生じ色は益々緑色を増した。	艶消狀況は此處に又一變して前者の如き部分的の透明部を生ぜず, バルブ全體が艶消液に作用され難いものとなりバルブ全部が淡く艶消された又同時に艶消液を噴出せしめた流れに沿ふて線狀に稍や濃い艶消を受けて居つた。
C-4	バルブの全體は大なる泡沫で満たされた。	艶消狀況は再び變化してバルブ全體が普通のものよりも稍や淡い程度に艶消された。
C-5	バルブにある泡沫は以前として存在して居る, 又此硝子は著しく脆弱性でバルブの製作が困難であつた。	艶消の狀況は前日のものと變りはなかつたが, バルブの脆弱性の爲め艶消作業中全部の試料が破壊した。

此表には試料たるバルブに存在するコードの狀態に就て殊更に記載しなかつたが, C-2 以後のバルブには常に太い強いすぢが存在して居つた, 此すぢは熔融の進行と共に益々著しくなつたが此すぢと艶消狀態とは直接の關係が見られなかつた。

次に示す寫眞は C-0, C-2, C-3 及び C-4 の試験品たるバルブ其等を艶消液を以て處理したる後の狀態とを示すものである。

次に各試料たる硝子の成分の變化を見る爲め、バルブの各 1 個を粉碎して其一部分を採つて其中の SiO_2 と $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ との量を測定して見た。

第 2 表

硝子番號	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
C-0	65.53%	5.53%
C-1	64.45	5.68
C-2	64.12	7.55
C-3	59.38	15.69
C-4	57.79	19.34
C-5	55.79	23.64

斯く熔融の進行と共に硝子中の SiO_2 の量は減じ、 Al_2O_3 等の量は著しく増加して居る。

此分析結果と艶消處理によつて生じた變化との關係を見ると、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ の量が其前日の試料中の其等と比して急激な増加率を來たして居るときに艶消に異狀が見られて居る、即ちバルブの艶消に異狀が認められた時の硝子の成分は前のバルブ硝子の成分とは急激な變化があつたものである。換言すればコルハート・ブロックから溶解されて來た成分が原硝子素地と全部よく混和しない中に採取された硝子に此艶消の不均等を來たしたもので、殊に其れが甚しいものには透明のすぢとなつて現はれた。

此處に得られた透明に見えるすぢの部分と顯微鏡で見ると、肉眼で透明に見える部分も實際は艶消液の作用を受けて居るが其程度が少ない爲め艶消が極く淡いものであることが見られた而して此透明に見えるすぢと艶消された部分との境界線は明瞭に見られる。

次の寫眞の(1)は C-2 の試料の透明のすぢと其に接觸し居る場所とを 20 倍に擴大したもので、(2) 及び(3) は其等の各を 125 倍に擴大して見たものである。此(2)は普通に艶消されて居るが(3)は艶消液の作用は受けて居るが(2)と比較して全く異つた狀況を示す。

次に普通狀態に艶消を受けた部分と透明に残つたすぢとを出来るだけ分離して試料をつくり×し一試験を行つたが著しい差違が認められなかつた又其等の部分の各の光の屈折率を測定して見たが何れも 1.52 附近の値を得て差がなかつた。

(3)

是等から見ると透明に残つたすぢは艶消處理前に肉眼で明らかに見られないこと、又Xレー試験で區別が出来なかつたこと及び屈折率の測定によつても差がないことは、艶消を受けないすぢは非常に小さいもの即ち甚だ細い然もバルブの肉厚に比較して非常に薄く生じて居るものと考へられる、従つて其すぢだけを硝子素地から分離することが出来ない爲めすぢ其ものゝ本體を充分研究することが出来なかつた。

(B) コルハート・ブロックと本邦並びに米國製耐火粘土製ブロックとの硝子に対する溶解度と硝子に及ぼす影響

コルハート・ブロック及び本邦並びに米國製の耐火粘土製のタンク・ブロックの塊を熔融硝子中に投入し之れを連續して 14 日間熔融し其間に生じた硝子の成分の變化、其等の硝子を艶消液を以て處理した場合の艶消狀態の變化並びに各ブロックの溶解狀態とを實驗したものである。

實驗は總て前記の方法と殆ど同一であるが、此處では先づ曹達石灰苦土珪酸硝子の調合 18.5kg を熔融し其れから基準硝子を探り次で試験せんとするブロックの一定大さのものを投入し翌日から毎日試料としてバルブ 3 個を製作し其等を艶消工場に送つて日々の製品の間に狹んで艶消を行つた。

(1) コルハート・ブロック

硝子調合 18.5kg を熔融し是れから基準硝子 (C'-0) を採取した後にコルハート・ブロックの約 1020 g の大體に於て角形をなしたものを豫め加熱し置き熔融硝子中に投入した。コルハート・ブロックは熔融硝子に比して比重大なるを以て投入後直ちに坩堝の底部に沈下した。

試料として次の日から毎日徑 60mm のバルブ 3 個宛を製作し、其中の 2 個を艶消をなして其状態を見た。

第 3 表

硝子番號	バルブの外観	艶消の状態
C'-0	泡、すぢのない良好なるバルブ	艶消均等
C'-1	微細なるシードを發生して居る	同 上
C'-2	シード稍や減じコード少し生ず	同 上
C'-3	シード及びコード少しく減少す	同 上
C'-4	泡沫を發生し來りたるも其數著しからず	同 上
C'-5	すぢ著しく増加し殊にすぢは厚くなつて爲めにバルブの厚さ均一とならず	殊に著しきすぢの部分は艶消液の作用を受けずして透明に残つた。
C'-6	すぢは益々増加しバルブの肉廻り均一とならず硝子は脆弱性のものとなつた	硝子のすぢのない場所にも透明なる細き線狀の平行したるものを生じ又他の部分にも極く輕微なる透明なるすぢを 1 本生じた。

C'-7	すぢの状態稍や緩和されたるも硝子は以前として脆弱性を有す	比較的均一の艶消バルブを得た。
C'-8	すぢは一層減少し來た	同 上
C'-9	バルブに再びすぢを發生して來た	艶消には何等の異狀を來たさなかつた。
C'-10	すぢは消失したが小數の泡沫を發生して來た	同 上
C'-11	細小なコードを生じ來た	同 上
C'-12	硝子に著しきすぢを再發し太きものと細きものとが互に交錯し發生し不均一なるものとなつた	艶消は均等を缺きバルブの一部分に太い(幅約5mm)透明のすぢを生じ之れと平行して更に透明の細いすぢ1本を生じた、其等の兩者間は艶消は殊に淡い。
C'-13	前者と大差なきもすぢ幾分緩和された。	バルブは全體として艶消を受けたが部分的に艶消の淡いところが出來た。
C'-14	バルブは太いすぢを有する爲め肉厚に不均等のものとなつた	同上、肉厚は異なるも艶消液の作用には其すぢは何等の障害とならなかつた。

次に此處に採取した 15 個のバルブから其隔日の試料に就て成分の變化を見る爲め分析を行つて見た。

第 4 表

硝子番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
C'-0	67.86%	3.43%	7.13%	3.87%	17.41%
C'-2	67.85	3.45	7.12	3.88	17.70
C'-4	67.85	3.69	7.06	3.86	17.54
C'-6	67.90	4.60	7.13	3.84	16.53
C'-8	67.95	4.72	7.10	3.82	16.41
C'-10	67.99	5.04	7.17	3.86	15.94
C'-12	67.87	5.70	7.09	3.89	15.45
C'-14	67.68	6.28	6.40	3.74	15.82

但し此中 C'-0 と C'-14 との Na₂O は直接分析から得たもので、其他のものは 100 からの差で求めた。

今以上の第 3 表と第 4 表とを對比して見ると、Al₂O₃+Fe₂O₃ の急激なる増加は C'-6、C'-12 及び C'-14 の 3 つの硝子に認められた是等の中で最も著しき變化を來して居るものは C'-6 の硝子である。

試料たるバルブ及び其等の艶消をなしたのを見ると、其處に艶消に異狀を來たして居るものは C'-5 C-6 及び C'-12 とであつた、分析には C'-5 は擧げて居らないが恐らく此處にも Al₂O₃+Fe₂O₃ の量に著顯なる變化があつたものと思はれる、分析表から見ると、C'-6 から以後 C'-12 に至るまでは Al₂O₃+Fe₂O₃ の増加の割合は漸進的である、又バルブ及び其等の艶消をなしたるものに就て見るも其等の間には殊に異狀がなかつたことを見ると、Al₂O₃+Fe₂O₃ の激變とバルブの艶消異狀との間に或る關係が存することが考へらる、而して C'-12 に於ける Al₂O₃+Fe₂O₃ の急激なる増加も亦艶消異狀と一致して居る。

最初熔融硝子中に投入したコルハート・ブロックの塊は 1020gr であつた、14 日間連續熔融後の硝子から殘留物を取り出して其れに附着して居る硝子を出來得るだけ取り除いたものを測量したるに約 720g であつた即ち約 300g が硝子中に熔融したことになる、此コルハート・ブロックが硝子中に溶解する割合は最初の硝子中の Al₂O₃+Fe₂O₃ の量と坩堝から來る其等の量並びに試料中の其等の量から溶解度が推定される、(實際は採取したる硝子は坩堝の比較的表面に近い中央部であ爲るめ全硝子の成分を代表するかどうかは疑はしい) 従つてコルハート・ブロックの溶解割合は正確なる數字を以て漸進的であるか又は間歇的であるかは斷定出来ないが、此處で艶消作業を行つたものに艶消液の作用を受けずして透明のすぢを生じたる試料の成分と其前日の

もので均等艶消を受けた硝子の成分とを比較して見ると確かに $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の急激なる増加を認めることが出来るのである、而して以上から考へると急激なる $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加はコルハート・ブロックから主として来るもので其溶解されたものが未だ充分に硝子と混和しないときに採取されたバルブに艶消異状が認められ同一の $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ を含んで居ても其が硝子と混和されたものは艶消異状を示さないのであることが考へられる、又試料分析結果から見ても $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の増加割合は時々急激に見られることからコルハート・ブロックの硝子に対する溶解は漸進的でなく間歇的に来る様に見える。

(2) 本邦A會社製耐火粘土タンク・ブロック

前のコルハート・ブロックを熔融硝子中に入れて熔融したときの試料に見られる如き艶消異状が耐火粘土ブロックに於ても見られるかを試験する爲め先づA會社製の耐火粘土ブロックに就て行つて見た。

實驗はコルハート・ブロックの場合と全く同一の方法を以て先づ基準硝子を熔融し置き之れに前以て加熱したる試料の 1140g のものを投入した、耐火粘土製ブロックの塊は比重硝子に比して殆ど同一であつたが此塊は熔融硝子の表面近くに浮いて居つた。

試料の採取も亦前のものと同一にした。

第 5 表

硝子番號	バルブの外観	艶消状態
A-0	泡コードなき良質のバルブを得た	艶消良好
A-1	ブロックから多數の泡沫を發生したる爲めバルブは泡及びコードの多いものとなつた	コードは相當に著しいが艶消には餘り影響がなかつた僅かに濃淡を生じた。
A-2	泡コード消失したるもシードの少量を有す	艶消均等
A-3	シードの少量を有す	同 上
A-4	太きすぢと細小なるシードを有す	同 上
A-5	—	—
A-6	コード著しく増加した	バルブの頸部に肉厚の均一ならざる部分ありたる爲め其部分は多少艶消に濃淡が出来た。
A-7	コード稍や減少す	艶消均等
A-8	太きすぢ少しく現出した	太きすぢは艶消に影響なし。
A-9	同 上	艶消均等
A-10	同 上	同 上
A-11	バルブの厚さに不同を生じた	同 上
A-12	すぢは強く現はれたが太さは著しくない	強力なすぢの部分の艶消は他の部分に比して幾分淡い。
A-13	同 上	同 上
A-14	すぢは少しく減少して來た泡沫は稍増加の傾向を有す	輕度の艶消濃淡を生じたが概して均一のものと思へる。差支へなし。

上の表でも見られる如く、試料たるバルブに強いすぢのあるものは艶消によつて其部分は概して他の部分よりも淡い艶消が得られた、然し此實驗を通じて透明に残つたすぢはなかつた、此處にバルブに現はれた強いすぢは恐らくタンク・ブロックから溶解されて來た部分が未だ硝子に充分溶解され混和されずに居つたものと思はる、而して其部分は他の主なる硝子よりも艶消液に対する抵抗力が大きい爲め其結果主體の硝子よりも幾分

淡い艶消が得られたのである。

以上の試料の隔日のものに就て分析を行つた。

第 6 表

硝子番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
A-0	67.87%	3.15%	7.37%	4.03%	17.85%
A-2	67.79	3.36	7.39	3.90	17.56
A-4	68.39	3.62	7.41	3.89	16.69
A-6	68.34	3.78	7.48	3.81	16.59
A-8	68.04	4.34	7.20	3.74	16.68
A-10	67.77	5.28	7.12	3.78	16.05
A-12	67.70	5.91	7.10	3.64	15.65
A-14	67.60	6.60	7.18	3.57	15.01

但し此の Na₂O は他の成分を求めて 100 から減少したものを以て Na₂O の量とした。

此分析表から見ると Al₂O₃+Fe₂O₃ の量は最初の試料から 6 日目までは徐々に増加して居るが、第 8 日のものには稍や急激なる増加の割合が見られる、此稍や急激なる増加率を來たしたる A-6 と A-8 との間の試料たるバルブを見ると其バルブには太いすぢが現はれてタンク・ブロックの溶解を想像さすが此バルブの艶消には大なる影響がなかつた、而して此實驗を通じて透明のすぢの現出を見なかつたことは前のコルハート・ブロックの場合と異つて居る、又熔融硝子中に浮遊して居つたタンク・ブロックの状態を見ると A-7 の試料を採取する際にブロックは 2 つに破壊されて居つた、A-8 の試料を採取する時には此 2 つの破壊された各片の周圍が熔融硝子の爲めに侵蝕されて居つた、A-10 の試料採取の際に見ると 2 個の破片は約半分位の大きさとなり、其各の周圍に小さい崩れた小塊が多數に浮遊して居つた、A-10 以後は其状態が益々進行して A-14 の最終日に於ては残つたブロックを取り出すことが出来なかつた。

(3) 米國 B 會社製耐火粘土タンク・ブロック

從來工場に於て使用して居つた米國 B 會社製の耐火粘土タンク・ブロックから長方形の試料を切り取り前と同じく連續熔融を行つて見た。

此處に試料としたブロックの重量は 1260g のものであつた、ブロックを投入しない基準硝子を B-0 として連續熔融の試料の状態を次の表に示す。

硝子番號	バルブの外観	艶消の状態
B-0	消澄された良好硝子	艶消均一
B-1	非常に微細なるコードを生じて居つた	同 上
B-2	同 上	同 上
B-3	バルブに幅の廣いが弱いすぢが出来て居つた	バルブのすぢの中で 1 本が稍や艶消の淡いものとなつた。
B-4	バルブのすぢで幾分増加して來た	すぢの部分は他の部分よりも淡く艶消されたが透明のものはなかつた。
B-5	すぢの状態は前のものと同様幅の廣いものであつたが數量は少しく減少した	同 上
B-6	弱いすぢが前日のもの同様に存在した	同 上
B-7	すぢ相當に存在する	バルブに艶消の淡い短かいものが 1 本現はれた。
B-8	すぢ以外に微細なコードが出来た	艶消は大體均一であつた。

B-9	—	—
B-10	強いすぢが著しく生じ所謂コデイ・バルブとなつた	すぢは強いものであつたが艶消したものに著しき濃淡を生じなかつた。
B-11	すぢ著しく多く又強いものであつた爲めバルブの肉厚に不同を來たした	すぢ多きにも係らず艶消仕上は均一のものとなつた。
B-12	すぢ少しく減少し又同時に細くなつたが或るものは溝狀に深いものもあつた	深い溝狀のすぢのあるにも係らず艶消は均一であつた。
B-13	すぢの數は再び増加して來た	艶消仕上は比較的均一。
B-14	すぢ少しく減じた	同 上

此實驗から見るとB會社製ブロックを熔融硝子中に投入して出來たバルブの上に生じたすぢは相當著しいものであつた而して其すぢの状態は前のA會社製のものと實驗で得たものよりも強いものであつた、然し艶消状態はすぢの部分だけが稍々淡くなつて居る程度であつた、B-14のバルブの艶消には其バルブの頸部に透明な幅の廣い部分が生じたが、其部分を觀察すると透明部の一部に黑色の異物が附着して居つた影跡がある、此透明に残つた部分は其異物が附着して居つた爲め艶消液の接觸を防いだ爲めであることが考へられ前のコルハート・ブロックの場合と全く状態を異にして居るのである。

以上の試料の隔日のものを分析した。

第 8 表

硝子番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
B-0	67.85%	3.46%	6.82%	3.92%	17.95%
B-2	68.12	3.41	6.77	3.95	17.75
B-4	68.18	3.96	6.92	3.93	17.01
B-6	68.23	4.18	6.75	3.87	16.97
B-8	68.37	4.45	6.84	3.96	16.38
B-10	68.18	5.01	6.84	3.88	16.09
B-12	68.04	5.41	6.60	3.82	16.13
B-14	68.03	6.33	6.35	3.72	15.57

此處で Na₂O の量は他の成分の量の和を 100 から減じたもので求めた。

以上の隔日の試料の分析結果から見ると、Al₂O₃+Fe₂O₃の増加率は漸進的で急激でないが、B-8とB-10及びB-12とB-14との間には比較的變化が著しく同時にバルブのすぢも強く現はれて居るが艶消には其影響が著しくなかつた。

斯く 14 日間の連續熔融の最初投入したブロックは硝子の爲めに著しく侵蝕され其縁の方は崩壊に近かつたがA會社製の其れの如く分解されて居らなかつた、實驗後に残つた部分を取り出して見るに蜂の巢の如く侵蝕を受けて居つた、此残留ブロックに附着して居つた硝子を出来るだけ除去したものに重量を測定したるに約 500g が残つて居つた、最初硝子に投入したブロックは 1260g であつた故に 760g が硝子中に溶解したことになる。

(4) 3 種のタンク・ブロックの硝子中の連續熔融の結果に就て

以上の 3 種のタンク・ブロックを同一成分の硝子中で 14 日間連續熔融を行つた結果を相互に比較して見ると、是等の中でコルハート・ブロックは比重が大きい爲め熔融硝子の底部に沈下し、他の 2 種のものは表面に近き部分に浮游して居つた、又同時に是等の試料たるブロックの表面積も其れ夫れ異なる爲め、たとへ熔融硝

子の成分及び温度並びに熔融方法等が同一であるとしても直接に是等の3種のブロックの硝子に對する抵抗力を精密に比較することは出来ないが、此處で得た結果だけを比較して見たいと思ふ。

3種のタンク・ブロックの試験に就て得たるデーターを挙げると次の如きものであつた。

第 9 表

試料名	コルハート	A 會社ブロック	B 會社ブロック
試料最初の重量	1020g	1140g	1260g
形状及び大きさ	稍や不規則長方形	7.5×11.5×6.5cm	7.5×12×6cm
表面積(約)	290 cm ²	420 cm ²	414 cm ²
實驗後の重量	約 720g	分解測定不能	約 500g
比重	3.2	2.58	2.6
氣孔率	0.5	28.3	26.5
成 分			
SiO ₂	15.74%	65.65%	65.30%
Al ₂ O ₃	78.07	30.04	31.17
Fe ₂ O ₃	1.02	2.49	3.15
TiO ₂	4.94	—	—
CaO	0.33	1.12	0.23
MgO	0.07	0.13	0.30

以上の各ブロックの分析表から見るとコルハート・ブロックは他の2つの耐火粘土製のものに比して著しく多量のアルミナ分を含み2つの耐火粘土製のタンク・ブロックの成分は大體に於て似て居る。

以上の3種のタンク・ブロックを同一種の熔融硝子中に投入して連續熔融した場合に硝子中に溶解して來たアルミナ分の量によつて硝子に對する抵抗力を比較することが出来るべきであるが此處に注意すべきことはコルハート・ブロックと他の2種のブロックとは其アルミナの含有量が著しく異なる爲め、假令へ硝子中に同一重量百分率のアルミナの増加があつてブロックの侵蝕された度は著しく異なるものである。

私は硝子の連續及び繰返し熔融の研究(大日本窯業協會雜誌第42集496號)に於て此處に使用したと同一形状の坩堝を用ひ同一種類の硝子に就て其熔融状態は少々異なるも其實験で坩堝から硝子に溶解して來るアルミナの量を見て其量が連續14日間程度のものでは著しくないものであることを見て居る。従つて前の各種のタンク・ブロックを熔融硝子中に投入して硝子中に來るアルミナの増加の割合は大部分其等のブロックから來るものとして其れ夫れの場合の硝子中に増加するアルミナ分の割合と熔融日數を比較すると次の如きものである。

第 10 表

最初の硝子中の } Al ₂ O ₃ の % }	3.43%	3.15%	3.46%
熔融日數/試料名	コルハート	A 會社製	B 會社製
2	0.02	0.21	—
4	0.26	0.47	0.50
6	1.17	0.63	0.72
8	1.29	1.19	0.99
10	1.61	2.13	1.55
12	2.27	2.76	1.95
14	2.85	3.45	2.87

是等の3種のタンク・ブロックの試料から硝子中に溶解して來たアルミナの増加の割合を相互に比較して見

ると、コルハートからは第 4 日目と第 6 日目との間に大きい変化がある其後は漸進的の増加であるが第 10 日目と第 12 日目との間にも相當大きな急激増加率があつた。A 會社製のものはアルミナの増加率は最初から連續的であるが第 10 日目のものに急激なる増加を來して居る。B 會社製のものは最初から連續的の増加であるが A 會社製のものと同じく第 10 日目のものに急激なる変化が見られて居る。

是等の 3 種のタンク・ブロックを硝子中で連續熔融した其等の最終たる第 14 日目の硝子中に増加して居る Al_2O_3 の量を見るとコルハート・ブロックと B 會社製耐火粘土タンク・ブロックから來たものとは殆ど同一であつた、A 會社製耐火粘土タンク・ブロックからのものは前の 2 つのものよりも著しく大きかつた、此結果は A 會社タンク・ブロックは B 會社製の同じものよりも硝子に對する抵抗力が弱いことを表はして居る、又次に連續熔融後に殘留したるブロックから見ても其抵抗力の弱いことは明かであつた。

既に記載した如くコルハート・ブロックと他の 2 種の耐火粘土製ブロックとの成分は著しく異なり、前者に含まれる Al_2O_3 の量は後者のものに 2.5 倍以上である、従つて硝子中に来る Al_2O_3 の量が同一とするも前者は後者に比して 2.5 倍近くの抵抗力があることである。此實驗で最初に投入したるタンク・ブロックの試料の重量と殘留した其等の重量から見てもコルハート・ブロックは約 300g を溶解されて居るのに B 會社製のブロックは約 680g が溶解されたことになつて居る。

次に是等のブロックの其れ夫れの硝子に對する溶解進行狀態の前に記載した隔日の試料中の Al_2O_3 の増加割合から見るとコルハート・ブロックは其溶解量は小さくとも兎に角間歇的であり又耐火粘土製ブロックは連續的であつた。此結果と其等の試料たるバルブを艶消液で處理して得た艶消狀態とを對比して見ると、コルハート・ブロックで急激なる Al_2O_3 の増加率を示したときのバルブに工場製品に現はれたと同一の透明たるすぢが現はれて居り、耐火粘土製のブロックで Al_2O_3 の量が著しく増加したときのバルブでは艶消に多少の濃淡はあつたが透明に見えるすぢはなかつた。是等の事實からコルハート・ブロックから硝子に溶解して來た物質は原硝子と混和し難いもので、粘土製ブロックから來たものは混和しやすいものであることが考へられる。即ち前者から來る主なるものはアルミナ質で後者から來るものは珪酸アルミニウムであることから是等の物質が硝子中に混じ原硝子と混和する速度の差が此艶消製品に現はれたものと思はる。而してコルハート・ブロックから來たものも時間の経過と共に漸次硝子中に溶解されるものであることは明かである。

以上から工場に於てコルハート・ブロックを使用した初期に於ける硝子製品の艶消に透明なるすぢを生じたことは此コルハート・ブロックが硝子に溶解されて來たものが未だ充分硝子と混和されない中にすぢ狀になつて作業爐に來た其硝子から製品が製作されたものなることが考へられる。而して是等の現象を從來の耐火粘土製タンク・ブロックを使用したときに見られなかつたことも以上の實驗で説明することが出來た。

總 括

以上の實驗を總括すると次の如くである。

(1) コルハート・タンク・ブロックを使用した新爐にて熔融した硝子を以て製品を製作し、其等を弗酸と弗化アンモニウムとを主成分とする艶消液で處理したるに、新爐を使用し初めてから或る時期を経たときに製作した製品に艶消液の作用を受けない透明のすぢの現出を見たことの原因に就て研究した。

(2) コルハート・ブロックの小塊數十個を熔融硝子中に投入して連續加熱し其硝子から試料としてバルブを製作して其等を艶消液で處理したるに第 3 日目のものに艶消に透明なるすぢを生じたるものが出來た、同時に其硝子の成分にも大なる變化を見た。此透明に見えるすぢの部分を顯微鏡寫眞で見ると透明に見える部分も淡

く艶消されて居るが他の部分と著しく状況を異にして居つた、Xレー試験及び屈折率の試験では其等の間に差異がなかつた。

(3) コルハート・ブロック、A 會社製及びB 會社製の耐火粘土タンク・ブロックの大きさ及び重量を測定したものを同一種の熔融硝子中に其れ夫れ 14 日間連続加熱し、毎日の試料を艶消液で處理して其状態を見又試料の隔日のものに主成分を分析によつて變化を求めた。

(4) 連續熔融から得た試料中の Al_2O_3 の増加率から見ると、コルハート・ブロックを加へた硝子にありては間歇的に Al_2O_3 の増加率の大きいものがあつたが他の 2 種の耐火粘土製のものには増加率は漸進的であつた而して前者の間歇的に Al_2O_3 の量を増して居るときの試料には強いすぢを生じ其時の硝子艶消には透明のすぢが現はれて居つた、又後者に於ても Al_2O_3 の著しく増加を來たして居るときがあつて試料に強いすぢを生じたものもあつたが其等の艶消には幾分の濃淡はあつたが透明になつたものはなかつた。實驗後に最初投入したる各種のブロックの状態を見たるコルハート・ブロックは最も形状完全で次でB 會社製のものでA 會社製のものは崩壊して居つた。

(5) コルハート・ブロックから溶解して來たものは其成分からと硝子の分析からも見られる如くアルミナ分を主なるものとするものでシルマナイトであるかムライトであるか明かでないがアルミナを主成分とするものである、耐火粘土製ブロックから溶解して來たものは珪酸とアルミナ質とである従つて前者は硝子と混和しがたく、後者は前者より比較的混和されやすい其結果として前者には艶消液の作用を受け難い部分を生じ、後者ではすぢは強く現はれても同液に作用され易いものとなつた。

(6) コルハート・ブロックから硝子中に溶解されて來た部分も加熱を持續し置くときは漸次硝子成分中に混和して來る。

結 論

以上の實驗から工場に於て製作されたる硝子製品で艶消作用に當り、其表面に透明なるすぢ状を呈したものはコルハート・ブロックが熔融硝子の爲めに溶解された部分が未だ硝子成分と充分混和しない前に採取された硝子からの製品であることが明かとなつた。

附言 此研究に當り鈴木不二雄氏及び伊藤集悌氏の盡大なる助力を感謝す、(東京電氣株式會社研究所硝子研究室)(昭和 9 年 11 月 27 日受理)

ポルトランド・セメントのマグネシア含有量に就て (第 2 報)

真 田 義 彰 ・ 西 軍 吉

On the MgO content in Portland cement (No. 2)

By Yoshiaki Sanada and Gunkichi Nishi

Abstract

In continuing the previous study, the authors report in this paper the results of the expansion tests of neat cements and 1:3 cement sand mortars, and the tensile and compressive strengths of 1:3 cement sand mortars, cured in the fresh and sea water for long time. The results are as