比較する拔山四郎氏の方法に據り平均温度 60~70°C に於て其熱傳導度を測定した。更に此結果から氣孔率零のときの熱傳導度を計算し、SK 8~14 燒成物の平均値と組成との關係を求めた。

2 SK 02a で燒成した素地の熱傳導度は殆ど同一であつた。

3 SK 8~14 燒成物に於てもカオリン、珪石に因る變化は殆んど認められなかつたが、長石の増加は熱傳導度を減少せしめることを知つた。

4 陶磁器素地の熱傳導度は各原料單味の熱傳導度の範圍内に在るやうに思ふ。

終りに本研究は財團法人旭化學工業獎勵會から補助を受けた「釉に因る素地の反曲に就て」の1實驗として報告するものであつて爰に著者は同會に對して謝意を表する次第である。

(東京工業大學窯業學科研究室) (昭和 10 年 4 月 11 日受理)

珪酸苦土質の耐火及び電氣材料ステアタイトの研究 (第 7 報)

永井彰一郎・井上義一

Studies on Magnesium Silicates, "Steatite", VII

By Shoichiro Nagai and Giichi Inoue

Abstract

The authors continued their previous studies (This Journal, 1934, **42**, 339, 471; 1935, **43**, 55, 133, 263, 343) on the fine refractory and electric insulating material "steatite", and reported the results of further comparative studies. The main points of the present communication are briefly abstracted from the original Japanese paper.

(1) Talc has the molecular formular $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$ (or $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$), and one molecule of silica is set free as $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ by heating at 700-800°C. This free silica has a bad effect of unstable expansion and disintegration of the burned steatite, when the sample is applied to the hydrothermal heating under steam pressure, as already in the foregoing reports. This defect was completely excluded by adding about 5-15% of alumina in the form of aluminium hydroxide to talc powder, mixed intimately, moulded under high pressure (600kg/cm²) without water, burned at 1300-1350°C for 2 hours. The following good results were obtained by this addition of alumina.

Table 1—Results of Comparative Tests of Steatite by adding 3-21%
Al₂O₃ in Form of Al (OH)₃ to Talc, moulded under Pressure
600kg/cm² without Water and burnt at
1300-1350°C for 2 hours

No. of Exp.	Mixing Proportion		Moulding Pressure	Burning Condition		Burning Shrink- age	Bending Stren- gth	Compres- sive Stregnth	Appa- rent Density	True Density	Porosity
	Talc %	Al ₂ O ₃ %		Temp. °C	Time hrs						
Al-3	79	21	600	1300	2	13	650	—	2.57	2.59	0.7
Al-4	"	"	"	1350	"	11	240	—	2.32	2.40	3.3
Al-6	85	15	"	1300	"	6.4	579	—	2.38	2.41	1.2
Al-7	90	10	"	"	"	5.8	565	—	2.40	2.45	2.0

Al-8	95	5	"	"	"	5.3	655	—	2.42	2.44	0.8
Al-9	97	3	"	"	"	4.9	630	—	2.51	2.53	0.7
Al-10	95	5	"	1400	"	—	—	2520	2.28	2.31	1.3
Al-11	97	3	"	1350	"	—	—	3040	2.39	2.41	0.8

This results show that the addition of about 3-15% alumina decreases the burning temperature and shrinkage, and considerably increases the bending and compressive strengths, by comparing to the results of many experiments of steatite samples moulded without alumina in the foregoing reports. These steatite samples were tested on their stabilities by the hydrothermal test in an autoclave under pressure of live steam (10kg/cm² pressure, about 180°C and 3 hours-heating), but the specimens were completely stable.

(2) Talc powder were mixed with 10-20% of Zettlitz kaolin in elutriated fine powder, dry moulded without water under pressure of 600kg/cm², burnt at 1350°C for 2 hours as before described, and then tested on various physical properties, which results are shown in the following table 2.

(3) Nextly, 5-10% of pure zinc oxide powder were mixed to talc powder, and the mixed batch powder was moulded under pressure of 600kg/cm² without water, and burnt at 1350-1400°C for 2 hours. The steatite specimens thus obtained were tested on their various properties, which are comparatively tabulated in the next table 2.

Table 2—Results of Comparative Tests of Steatite by adding 10-20%

Kaolin or 5-10% ZnO₂ to Talc, moulded under 600kg/cm² Pressure

without Water and burnt at 1350-1400°C for 2 hours

No. of Exp.	Mixing Proportion		Mould- ing Pressure kg/cm ²	Burning Condition		Burning Shrink- age %	Bending Strength kg/cm ²	Com- pressive Strength kg/cm ²	Appa- rent Density	True Density	Poro- sity
	Talc	Admi- xture % Kaolin		Temp. °C	Time hrs						
K- 1	80	20	600	1350	2	2.5	272	—	2.48	2.49	0.4
K- 2	80	20	"	"	"	—	—	2300	2.48	2.49	0.4
K- 3	90	10	"	"	"	—	—	2940	2.57	2.58	0.4
K- 4	90	10	"	"	"	—	—	2660	2.61	2.62	0.3
Zn-1	95	5	"	1375	"	2.8	200	—	2.76	2.84	0.8
Zn-2	95	ZnO 5	"	"	"	—	—	1100	2.77	2.85	2.8
Zn-3	95	5	"	1400	"	5.4	210	—	2.88	3.02	4.6
Zn-4	95	5	"	"	"	—	—	1382	2.88	3.00	4.0
Zn-5	90	10	"	1350	"	7.2	261	—	3.00	3.14	4.4
Zn-6	90	10	"	"	"	—	—	2074	2.98	3.05	2.3

It is clearly seen from these results that the addition of kaolin gave better results than those specimens obtained by mixing with zinc oxide. The steatite specimens obtained by adding 10-20% of kaolin have very large strength and very small porosity.

(3) These three sorts of steatite samples i e., (a) mixed by alumina (b) mixed by kaolin and (c) mixed by zinc oxide, were compared on their spalling properties by quick cooling or quenching in water. The method was modified by the present author (S. Nagai), carried out as following: small cylindrical (dia. 2cm and length 2.5cm) test pieces were heated at 800°C or 1000°C for 30 minutes in an electric furnace, cooled or quenched by quick dropping into large volume of cold water, dried, and then determined their densities and compressive strengths. This quick cooling or quenching was repeated 2 or 3 times and the degree of decrease of strength was compared, as shown in the following table 3.

Table 3—Results of Comparative Spalling Tests of Steatite
from Talc mixed with (a) Alumina, (b) Kaolin or
(c) Zinc Oxide

Type of Specimen	Repetition of Quenching Treatment					Compressive Strength	Index of Strength after Quenching	Apparent Density	True Density	Porosity
Al-11	Original Test Piece					3040kg/cm ²	100	2.39	2.41	0.8%
	After 1st Quenching from 800°C					2150	71	2.43	2.50	2.8
	"	2nd	"	"	"	1980	65	2.43	2.52	3.6
	"	3rd	"	"	"	1880	62	2.43	2.53	3.9
	"	1st	"	"	1000°C	2000	66	2.42	2.51	3.6
	"	2nd	"	"	"	1990	65	2.42	2.53	4.3
Al-8 (burnt at 1350°C)	Original Test Piece					2520	100	2.28	2.31	1.3
	After 1st Quenching from 800°C					2440	97	2.30	2.38	3.4
	"	2nd	"	"	"	2130	85	2.29	2.38	3.8
	"	3rd	"	"	"	1860	74	2.31	2.39	3.4
	"	1st	"	"	1000°C	2390	95	2.30	2.37	3.0
	"	2nd	"	"	"	2150	85	2.29	2.37	3.4
K-3	Original Test Piece					2800	100	2.57	2.58	0.4
	After 1st Quenching from 800°C					1750	63	2.56	2.57	0.4
	"	2nd	"	"	"	1250	45	2.56	2.59	1.0
	"	3rd	"	"	"	614	22	2.55	2.60	1.9
	"	1st	"	"	1000°C	1440	51	2.57	2.59	0.8
	"	2nd	"	"	"	(Disintegrated, could not be tested by)				
Zn-6	Original Test Piece					2074	100	2.98	3.05	2.3
	After 1st Quenching from 800°C					695	34	3.10	3.17	4.0
	"	2nd	"	"	"	(Disintegrated, could not be tested and)				

As seen from these results it is easily seen that the steatite from talc and alumina has the largest resistibility to quick cooling or quenching, that from talc and kaolin is of the second quality, and that from talc and zinc oxide decreases considerably its strength to one thirds of the original strength by one quenching.

(4) The stability test, by heating the steatite specimens in superheated live steam of high pressure (10 atmospheric pressures and about 180°C in an autoclave) for 3 hours, gave the clear result, that (a) steatite from talc and alumina as type Al-3~Al-11 was completely stable, (b) steatite from talc and kaolin as type K-1~K-4 was also stable, but (c) steatite from talc and zinc oxide as type Zn-1~Zn-6 was a little unstable and expanded in small degree, especially Zn-1~Zn-4 of small addition of zinc oxide. But these steatite samples are far better than that from talc without any added matter in the foregoing reports.

(5) The electric resisting properties were preliminary tested, (1) nichrome heating wire was heated by electric current in powder of several sorts of steatite and (2) specific electric resistance was compared by plate test pieces of various sorts of steatite obtained in the above experiments. From these results it is seen that the steatite of type Al-6~Al-11 from talc by adding 3-15% of alumina was of most superior quality.

(6) The authors are now further studying on various points of steatite as above obtained, and will report the results in the next reports.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,

Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University, Tokyo, Japan)

既に報告した第5及び第6報迄の試験研究に依つて滑石の様な單味のもので焼成したものは其の組織中に遊離状態に残存する恐れのあるクリストバリット質の珪酸のために空氣中の水分或は高壓高温の水蒸氣に依つて次第に膨脹し甚だしいのは龜裂に迄到る不安定な點が除かれ難い缺點であることを認めた。此の缺點を除くためには上述の滑石の分子式乃至示性式 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 又は $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$ から見られる遊離珪酸と結合し得るもので耐火度乃至は熔融點を餘り低下しない様なものとして礬土、クロム等の R_2O_3 酸化物又は酸化亜鉛、苦土等の RO 酸化物を添加する必要があることを説いて其の豫備實驗として第5、第6報には少量の礬土を添加した特質ステアタイトが強度が大きく、水熱式處理にも安全、氣孔率も小さい優良ものが得られることを豫報して置いた。

本報には是等の主旨に依つて各種の比較實驗を進め礬土の量を増減した苦土—礬土—珪酸3成分系の研究、滑石に磁土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の様な珪酸礬土鹽を添加した之も苦土—礬土—珪酸3成分系になつたものに就ても各種の比較試験を試みた。更に上述の様に RO 酸化物として苦土を加へたものは既に第3、第4、第5、第6報に滑石と苦土とから各種の配合 $3\text{MgO} : 2\text{SiO}_2$, $2\text{MgO} : \text{SiO}_2$ などに就て試験したから茲には酸化 ZnO 亜鉛を少量加へたものに就ても 2,3 の比較試験を行つた。

是等の結果から見ると礬土を 85~95% に之に滑石の少量を加へるやうな高礬土質のものは實驗室の焼成爐の都合で充分高温で焼成が出来て居らぬから速断は出来ないが礬土が多くなると電氣絶縁性に於て缺けるところがあるから此の方面のものは後日更に耐火度の方面に主目的を置いて研究をすることにし滑石 60~70% に礬土 30~40% を添加するものは苦土—礬土—珪酸3成分系圖で見ると 1300~1350°C の最低共熔融點に近いものであるから充分よく焼締つたものが得られ強度、氣孔性などに就ても優良のものが得られるが電氣絶縁性に就て滑石單味のものに劣る。礬土を更に少くして 3~5% 或は 10% 位迄添加したものに就ては此の電氣絶縁性の低下も少く 1300°C の焼成にて充分強度も高く、氣孔率も少く優良なものが得られ之を特質ステアタイトとし其の急冷試験にも優良な結果を得て居るもので向後此の方面に更に研究を進めるつもりである。其の外酸化クロム、酸化亜鉛を添加するものに就ても研究試験を押し廣めるつもりで本報には其の一部の酸化亜鉛を添加したものの豫備實驗の結果を報告する。

1. 滑石に礬土を配合した特質ステアタイトに就て

既に第5報で豫報し又第6報の加壓水熱式試験で見る様に滑石に少量の礬土を配合し無水、高壓成形をした後 1300°C で焼成したものが各種の性状に於て非常に優良な成績を得たから之を特質ステアタイトと稱し茲に稍詳細な試験を行つて將來更に研究を進める第一歩としやう。

茲に使用した礬土は水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ で滑石と共に其の煅焼に依る灼熱減量を考慮し無水の礬土としての添加量を求めて添加した。此の水酸化物を使用する理由は滑石と混合して無水成形に好都合なためで礬土が次に述べる様に 85~95% の様に多いもの、30~40% のものでも無水成形には此の水酸化物である必要があるが少量で 5~10% の様なときは無水の礬土でも大部分の滑石のたも無水成形には差支はないが上述礬土分量多量の場合と同様に水酸化物にした。此の水酸化物は約 1100~1200°C で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となるから此の形でステアタイトの中に残つて居つても加壓水熱式處理に依つて元の $\text{Al}(\text{OH})_3$ に戻るやうなことがないから少しも心配は無いが此の點を前報のステアタイトの水分の安定度試験と同様に加壓水熱式處理に附して其の安定性を見るため試みに $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 1300°C に 2 時間煅焼して完全に無水物にしたものを取つて前述の加壓水熱式處理と同様に約 10 氣壓、約 180°C に 3 時間加壓罐の中で水蒸氣の存在の下に所謂加壓水熱處理を行つて見たが

其の重量にも、其の酸・アルカリに対する可溶性に於ても何等の變化が認められなかつた。従つて上述の様に水酸化アルミニウムは一度高温で煅焼したものは水熱処理でも全く變化がない。即ち斯様に高温煅焼礬土は加圧水熱処理に依つても全く安定であることは次に述べるやうに滑石に礬土を配合して焼成したものの中に假に礬土が多量に過ぎて遊離状態で残つて居つてコランダムの形であつても水分に依つて不安定である恐れがないから試験比較に支障を來さない。

次に滑石は曩に第6報第3號に詳論した様に $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$ で示されるやうに遊離の珪酸を含有するものと見ると此の遊離珪酸を礬土と結合させるために加へる礬土は礬土と珪酸との結合を $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の何れと見るか或は斯様に確實な化合物の生成を考慮するを要せずに苦土—礬土—珪酸3成分系の次の第1圖に見ゆる最低共熔融物の生成を主眼に研究するのち一方法であらう。茲には是等兩方の意味を加味して數個の實驗を行つた結果を述べやう。

試料は滑石 (E) と水酸化アルミニウムとの微粉末を充分均密に混合したものであるから何れの配合割合のものでも 600kg/cm^2 の強壓なれば充分無水成形し得るを以て 1300 , 1400 , 1450°C 等の温度に何れも2時間焼成した試料に就て各種の比較試験を行つた。滑石と $\text{Al}(\text{OH})_3$ との配合割合は (I) 礬土が極端に多い 95% 及び 85% のもの、(II) 礬土を滑石煅焼物中の $3\text{MgO} : 4\text{SiO}_2$ の1分子の遊離珪酸と結合して $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ シリマナイトを形作るべき量即ち水酸化アルミニウムとして礬土を 21% 混和するもの、(III) 礬土を極く少量の 3% から次第に 5% , 10% , 15% 配合したものの3種の配合物に就て同様に混合、成形、焼成したものの比較試験

第1表 滑石と礬土配合物の焼成試料の比較試験結果

試料番號	配合割合		成形條件		焼成條件		焼成 收縮 %	破壊係數又は耐壓強度 kg/cm ²	見掛比重	眞比重	氣孔率 %	
	滑石 分	礬土 分	壓力 kg/cm ²	水量 %	溫度 °C	時間 時間						
(I)	Al-1	5	95	600	0	1450	2	12.7	—	2.59	3.17	18.3
	Al-2	15	85	〃	〃	〃	〃	28.1	破壊係數 97	2.73	3.13	12.8
(II)	Al-3	79	21	〃	〃	1300	〃	13	650	2.57	2.59	0.7
	Al-4	〃	〃	〃	〃	1350	〃	11	240	2.32	2.40	3.3
	Al-5	〃	〃	〃	〃	1400	1	(全く熔融して流れ測定不可能)				
(III)	Al-6	85	15	〃	〃	1300	2	6.4	579	2.38	2.41	1.2
	Al-7	90	10	〃	〃	〃	〃	5.8	565	2.40	2.45	2.0
	Al-8	95	5	〃	〃	〃	〃	5.3	655	2.42	2.44	0.8
	Al-9	97	3	〃	〃	〃	〃	4.9	630	2.51	2.53	0.7
(IV)	Al-10	95	5	〃	〃	1400	〃	—	耐壓強度 2520	2.28	2.31	1.3
	Al-11	97	3	〃	〃	1350	〃	—	3040	2.39	2.41	0.8

(試料 (10) と (11) とは徑 2.0cm, 高さ 2.5cm の圓筒試験片で焼成收縮を測つても正確な數値でなかつたから省略した)

結果は上の第1表に表示する様に礬土が多い間は焼成收縮が極めて多く、氣孔率の大きいのは $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用ゐて居つて礬土の配合の無い間は焼成溫度 1450°C では低過ぎるから焼き締つて居らない爲めである。之に次いで (II) の場合は $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ で熔融するものであるから 1350°C 焼成の (II) の (4) は1部半熔融し (II) の (3) の 1300°C 焼成物より強度も低く氣孔率も大きくて不良であつた。従つて此の (II) の配合でも 1300°C 焼成が適度である。更に此の (II) の (4) を 10 氣壓 約 180°C の加圧水熱処理を3時間行つたものに就て見ると次の第2表の通り少しも變質して居らぬ事實は前に推定した様に滑石の過剰珪酸が完全に礬土と結合して

第2表 滑石と礬土との配合物の焼成品の加圧水熱試験

試料番號	加圧水熱 處理の 前後	焼成前のものに對し		破壊係數 kg/cm ²	見掛比重	眞比重	氣孔率 %	長さ cm
		長さの變化 (焼成收縮)%	重量の減少 %					
(II)-(4)a	處理前	11	13.12	240	2.32	2.40	3.3	5.41
(II)-(4)b	處理後	11	13.12	220	2.32	2.40	3.3	5.41

注意 (破壊係數を試験したから別の試料であるから強度の差は低下を意味するものでない)

居て滑石單味のものが加圧水熱處理の場合に現れる様な不安定性は完全に除かれて居る。更に (III) の礬土の配合量の少い場合は略相似た結果を與へ殊に礬土が 3~5% の様に少い場合の方が強度も大きく、氣孔率も小さく、又加圧水熱處理に於ても既報の第6報第3節の Al60-5 の試料 (上掲の (III) の (8) と同様) の様に完全に安定である。而も之等は何れも 1300°C の低温に 2 時間の短い焼成で充分であることも亦注目すべき點である。

之を要するに滑石單味のものに對して之に適量の礬土を配合し強壓で無水成形し 1300°C の比較的低温に 2 時間の短い焼成で得られるものは其の各種の性狀に於て滑石單味のものより遙かに優良な結果を與へるもので茲には特質ステアタイトと稱して第5報の豫報に次いで稍詳細な試験をした結果一層明確に此の特質ステアタイトの性狀を知ることが出來た。更に後日此の苦土-礬土-珪酸 3 成分系のステアタイト質に就ては試験研究を重ねて報告するつもりで目下研究を續けて居る。

第1圖 苦土-礬土-珪酸の3成分系圖

の熔融點を低くして居るものである。又 (III) の礬土 3%, 5%, 10% あたりのものでも同様に 1300~1350°C でよく焼け締るのは全く此の爲めと考へられる。

2. 滑石に礬土を配合したステアタイトに就て

滑石に礬土の少量を配合してステアタイト製品を作ることは既に報告 (Keramos, 1928, 7, 495; Anon,

尙此の第1報に掲げた滑石と礬土との配合物の割合を滑石を苦土と珪酸の外石灰、酸化鐵、礬土など含まず、水酸化アルミニウムも全く純粹なものと假定して苦土-礬土-珪酸 3 成分系の上に示すと第1圖の様になり (II) 即ち礬土 21% を加へたものは苦土-礬土-珪酸 3 成分系の最低熔融點 (c) 1358°C よりは稍離れて居るにも [拘らず第1表の通り約 1400°C 少し下で熔融することは滑石が第4報に掲げるやうに決して純粹ではなくて礬土、酸化鐵、石灰、アルカリ等約 3.5% 位を含有し殊に石灰 1.2%, アルカリ 1.8% 等が此

Ceramic Ind., 1928, 10, 152; W. Funk, "Rohstoffe der Feinkeramik, ihre Aufbereitung und Verarbeitung zu Massen und Glasuren", 1933, 313; R. Niederleuthner, "Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen," 1928, 456 等参照) されて居るもので、滑石の苦土と珪酸との 2 成分系に磁土の礬土と珪酸との 2 成分系のもを加へる苦土—礬土—珪酸の 3 成分系になることは前節の滑石に礬土を加へた苦土—礬土—珪酸の 3 成分系のもとの等しいけれども自ら其の領域に差がある。即ち滑石に礬土を加へたものは苦土と珪酸との割合は一定で之に礬土が加はるだけであるから前節にも述べた様に滑石の $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (又は $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の灼熱物中のメタ珪酸苦土と餘りの珪酸 (クリストバライトとして遊離) とになる $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (又は $4\text{MgSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$) と考へられ此の過剰遊離の珪酸を礬土で以つて結合させて遊離の珪酸に依る水熱式の不安定性を除く特質ステアタイトなるに對し、茲に述べる滑石に磁土を加へる場合は磁土が礬土と珪酸とより成るために磁土の添加量に依つて苦土—礬土—珪酸 3 成分系中の苦土と珪酸との割合は絶えず變化するものである。従つて今試みに第 1 圖の苦土—礬土—珪酸 3 成分系圖中の最低熔融點 (a), (b), (c), (d), (e) の 5 點の成分、熔融點、構成化合物等を表示すると次の第 3 表の通りである (H. E. Boeke & W. Eitel, "Grundlagen der physikalisch chemischen Petrographie," 1923, II Auf., 216) 尙是等 5 點を構成する結晶の種類は平衡状態で固結したものである。

第 3 表 苦土—礬土—珪酸 3 成分系中の最低熔融點の成分

		最低熔融點の 5 個所				
		(a)(E)	(b)	(c)	(d)	(e)(E)
成分	苦土%	20.3	10.0	16.1	25.7	25.0
	礬土%	18.3	23.5	34.8	22.8	21.0
	珪酸%	61.4	66.5	49.1	51.5	54.0
熔融點°C		1345±5	1425±5	1460±5	1370±5	1360±5
結晶の種類		斜頑火石 クリストバライト 堇青石	クリストバライト シリマナイト 堇青石	堇青石 シリマナイト スピネル	スピネル 堇青石 苦土橄欖石	苦土橄欖石 斜頑火石 堇青石

注意 クリストバライト Cristobalite, SiO_2 ; スピネル Spinel, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

シリマナイト, 珪線石 Sillimanite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$;

堇青石 Cordierite, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$);

斜頑火石 Clinocstatite, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$;

苦土橄欖石 Forsterite, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

此の中最も低い熔融點の (a) は滑石 57 分と磁土 42.6 分 (僅か 0.4 分の珪酸) とから成立する共融物である

是等の點を考慮し茲には滑石 (E) にツェットリック磁土を微粉状態で配合し均密に混合したもので無水成形をなし前節迄と同様に焼成し試験した。唯滑石と磁土との配合割合は先づ 2 様に試みた。即ち (I) 滑石 80 分に磁土 20 分のもとの (II) 滑石 90 分に磁土 10 分のものである。勿論是等は成形に水を用ゐない無水成形に好都合な範圍であるから上掲第 1 圖又は第 3 表の (a) 點の様に滑石:磁土の配合が約 57:43 の様に等量を加へたものではない。後日機會を得て磁土を多く 30 分, 40 分位のものも試験するつもりではあるが茲には先づ上述の理由で (I) 磁土 20%, (II) 磁土 10% の場合だけに就て行つた結果を報告しやう。何れの配合の場合も無水で 600kg/cm^2 の加壓の下に成形し次に 1350°C , 2 時間の焼成條件で徑 2.0cm, 高さ 25cm の圓壩形試験片と幅 3.0cm, 長さ 6.0cm, 厚さ約 0.5cm の板狀試験片とで前者では耐壓強度を試験し又後節の様に急冷試験を行ふ得るが寸法が小さくて焼成收縮を測りにくいのに對して後者の板狀試験片で此の焼成收縮を測り、破

壊強度を知ることが出来る。次の第4表では等磁土 20 分, 10 分混合のステアタイト試料に就て試験した結果を表示しやう。

第4表 滑石に磁土を配合したステアタイト試料の試験結果

番 號	磁土の配 合割合 %	成形壓力 kg/cm ²	焼成條件		焼成 收縮 %	破壊 係數	耐壓 強度 kg/cm ²	見掛 比重	眞比重	氣孔率 %
			溫 度 °C	時 間						
K-1	20	600	1350	2	2.5	272	—	2.48	2.49	0.4
K-2	20	"	"	"	—	—	2300	2.48	2.49	0.4
K-3	10	"	"	"	—	—	2940	2.57	2.58	0.4
K-4	10	"	"	"	—	—	2660	2.61	2.62	0.3

即ち此の結果から見られるやうに磁土 10% 又は 20% を混和したものは磁土の量が多くなると比重は約 0.1 位小さくなり, 強度は磁土 10% の少ないものの方が強大である。何れも 1350°C の焼成で非常によく焼けてしまつて殆んど磁器, 硝子の様によく焼けてしまつて居るが次節に見るやうに急冷試験には 800°C でも第3回目, 1000°C で第2目目に破壊してしまふ點から見て 1350°C よりは稍低い方が適當の様に思はれる。

3. 滑石に礬土を配合した特殊ステアタイトの急冷試験結果

曩に第5報で豫報し又前記第1節で試験して非常に優良な結果を得た滑石に礬土 3% 及び 5% を水酸化アルミニウムで加へたものを 600 kg/cm² の無水成形を行つて 1300~1400°C に 2 時間焼成する方法で徑 2cm, 高さ 2.5cm の圓壩形試験片で調製したものを前報第6報 (本誌, 昭和 10 年, 43, 343) 又は第2報 (本誌, 昭和 8 年, 42, 477) に於いて行つたと同様に 800°C 及び 1000°C に 30 分間加熱し急に水中に投じて急冷した試験片に就て耐壓強度の低下, 比重及び氣孔率の變化などを比較試験する方法を以つて比較した。尙此の急冷試験を 1 回に限らず 2 回, 3 回と反覆した結果も併せて示さう。次に第5表で此の結果を示さう。

第5表 滑石と礬土配合物の焼成試料の急冷試験結果

(A) Al₂O₃ 3% 混合, 600 kg/cm² 成形, 1400°C, 2 時間焼成試料

原試料	800°C より急冷			1000°C より急冷			
	第 1 回	第 2 回	第 3 回	第 1 回	第 2 回	第 3 回	
耐 壓 強 度(kg/cm ²)	3040	2150	1980	1880	2000	1990	1800
強 度 指 數	100	71	65	62	66	65	59
見 掛 比 重	2.39	2.43	2.43	2.43	2.42	2.42	2.43
眞 比 重	2.41	2.50	2.52	2.53	2.51	2.53	2.54
氣 孔 率(%)	8.8	2.8	3.6	3.9	3.6	4.3	4.2

(B) Al₂O₃ 5% 混合, 650 kg/cm² 成形, 1350°C, 2 時間焼成試料

原試料	800°Cより急冷			1000°Cより急冷			
	第1回	第2回	第3回	第1回	第2回	第3回	
耐壓強度(kg/cm ²)	2520	2440	2130	1860	2390	2150	1700
強度指數	100	97	85	74	95	85	67
見掛比重	2.28	2.30	2.29	2.31	2.30	2.29	2.29
眞比重	2.31	2.38	2.38	2.39	2.37	2.37	2.37
氣孔率(%)	1.3	3.4	3.8	3.4	3.0	3.4	3.4

即ち是等 (A) 及び (B) の結果で見ると Al₂O₃ 5% を加へたものは前掲の第1表の様に焼成したものの強度は稍低いが反覆加熱急冷試験で強度の低下率が非常に少く 50% 以上の強度の低下は反覆 4~5 回を要するであらうから滑石単味, 鹽化苦土, 苦土などを加へたもの, 軸礬石などから焼成した第6報の結果よりも非常に優良である。(A) の Al₂O₃ 3% のものは稍劣るけれども之も亦今迄の他の何れの場合よりも優良である。

此の原因は礬土を少量添加のため前述した様に滑石の珪酸1分子の遊離が礬土に依つて結合を起して來て第1節に見ると同様に種々の點に改良が見られるもので礬土3~5%の添加に依る特質ステアタイトと見られる。他の電氣的性質、其の他に就ては後節に述べやう。更に礬土を10%、20%等混合したものの急冷試験などは後日詳細に試験するつもりである。

4. 滑石に礬土を配合したステアタイトの急冷試験結果

前節に見るやうに礬土10%を加へ600 kg/cm²の加壓で無水成形したものを1350°C、2時間の焼成で充分硝子化した優良なものが得られたから之を以つて前節の礬土を3~5%加へたものの急冷試験と同様に800°C又は1000°Cに30分間加熱して急に水中に投ずる急冷試験に依つて強度、比重等に如何様な變化があるかを比較試験したものは次の第6表に示す様な結果を得た。

第6表 滑石と礬土配合物よりのステアタイトの急冷試験結果
礬土10%混合、600 kg/cm² 無水成形、1350°C、2時間焼成試料

原試料	800°Cより急冷			1000°Cより急冷	
	第1回	第2回	第3回	第1回	第2回
耐壓強度 (kg/cm ²)	2800	1750	1250	614	1440
強度指數	100	63	45	22	51
見掛比重	2.57	2.56	2.56	2.55	2.57
眞比重	2.58	2.57	2.59	2.60	2.59
氣孔率(%)	0.4	0.4	1.0	1.9	0.8

即ち此の結果は前節第5表の滑石に礬土だけを3~5%加へたものよりも急冷に依る強度の低下率が激しく800°Cより急冷のものは第2回で50%以上低下し、1000°Cより急冷のものは1回で50%になつてしまふ。之は前にも一寸述べた様に1350°Cが稍高温に過ぎたため殆んど硝子狀に焼成されたためであらう。其のことは氣孔率や比重が急冷の回数を重ねても少しも増大しないで硝子が水に投げ急冷した時のやうに數個に破壊してしまふのと等しくなるためであらふ。

5 滑石に酸化亜鉛を配合した特質ステアタイトに就て

前述した様に滑石の高温焼成物中に遊離状態で残る珪酸を安定な形に結び附かせる鹽基性酸化物として曩に實驗した苦土、礬土、石灰等の中では礬土に依るものが最も有效な結果を得た。茲には更に酸化亜鉛を此の目的で混用した實驗を行ふことにした。やはり無水成形が主要點であるから餘り多量に使用出來ぬから試みに酸化亜鉛5%の場合と10%の場合とに於て今迄の諸實驗と同様に混合物を無水の儘600 kg/cm²の加壓の下に圓壩形試験片又は板狀試験片を成形して1350~1400°Cの焼成温度で2時間焼成したものに就て試験した結果は次の第7表の通り相當な結果を得て居る。

第7表 滑石に酸化亜鉛配合の特質ステアタイト試料の試験結果

番 號	酸化亜鉛混合量 %	成形壓力 kg/cm ²	焼成條件		焼成收縮	破壊係數	耐壓強度 kg/cm ²	見掛比重	眞比重	氣孔率 %
			溫度 °C	時間						
Zn-1	5	600	1375	2	2.8	200	—	2.76	2.84	2.8
Zn-2	5	"	"	"	—	—	1100	2.77	2.85	2.8
Zn-3	5	"	1400	"	5.4	210	—	2.88	3.02	4.6
Zn-4	5	"	"	"	—	—	1882	2.88	3.00	4.0
Zn-5	10	"	1350	"	7.2	261	—	3.00	3.14	4.4
Zn-6	10	"	"	"	—	—	2074	2.98	3.05	2.3

即ち是等の結果から見ると 1400°C 焼成は稍高過ぎる様で破壊係数は高温度焼成のものが小さく脆いことを示して居る。珪酸と酸化亜鉛の 2 成分系の熔融圖を見ても $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=1:1$ の比の共融物が 1432°C である點から考へても不純物のある滑石に酸化亜鉛を少くとも加へたものは略 1400°C では熔け易い點に近いから上述の様な結果になることは當然で寧ろ 1350°C 附近の方が好適であらう。尙次の第 8 表で前節の磁土 20% 添加のものと上掲の酸化亜鉛 5, 10% 添加のものの急冷試験及び加壓水熱試験の結果とを集めて表示しやう。

第 8 表 滑石に磁土、酸化亜鉛添加のステアタイトの急冷試験及び加壓水熱試験結果

800°C, 30 分よりの (a) 急 冷 試 験	試料種別	耐壓強度 kg/cm ²	強度比率	見掛熱重	眞 比 重	氣 孔 率 %
	酸化亜鉛 10% 添加の原試料	2074	100	2.98	3.05	2.3
	同 急 冷 後	695	34	3.10	3.17	4.0

(b) 加壓水熱試験

試 料	重 量			長 さ			幅		
	處理前	處理後	増 減	處理前	處理後	増 減	處理前	處理後	増 減
	g	g	g	mm	mm	mm	mm	mm	mm
磁土 20% 添加物	13.9150	13.9147	-0.0003	59.3	59.3	0	26.9	26.9	0
酸化亜鉛 5% "	12.3923	12.4277	+0.0355	57.3	58.1	+0.8	26.2	26.5	+0.2
" 10% "	13.4920	13.5136	+0.0216	57.1	57.3	+0.2	25.7	25.8	+0.1

即ち 800°C, 30 分加熱から水中投入を 1 回行ふだけで強度は 1/3 になり氣孔率も大きくなつて相當に龜裂を生じて來て居ることは前表の礬土や磁土を加へたものよりも成績が悪い様である。

又(b)の結果で知れる通り 10 氣壓、約 180°C の加壓水蒸氣に 3 時間水熱處理することは其の前後の重量、寸法などに於て磁土 20% を加へたものでは何等の變化なく、酸化亜鉛を 5%, 10% 添加したものでは稍變化があつて而も 5% のものの變化が多く、10% で一層輕微になるのは尙 20% 以上多くすることの良好なことを示して居る。

6 ステアタイト試料の電氣抵抗性試験

ステアタイト製品は其の熔融點が純度にもよるが約 1480~1500°C 即ち約 SK 17~18 の耐火度であるから到底其の耐火度だけでは他の優良な耐火材料と伍して行けない。従つて耐火度以外の諸種の點で夫れ獨特の用途を持つべきである。焼成收縮が小さく繊細な形狀のものの成形に適する點を充分にするために前節迄に主として採用した無水成形を充分高い加壓で行ふ必要がある。各種内燃機關の發火栓などにする場合の傳熱性、各種高周波、高壓の電氣器具用とする場合の電氣傳導性なども重大な問題である。前節迄の各實驗で礬土又は磁土を混和したものは其の強度、氣孔率、焼成收縮、急冷試験などで極めて優良な結果を得たが傳熱性、電氣抵抗性などに就ては果して如何。是等の點を知らんがために先づ豫備的に次の様な 2 種の實驗を行つた。

(I) 殆んど定性的の試験ではあるがニクロム線をコイル狀に巻いたものを (a) 滑石單味ステアタイト、(b) 滑石に礬土 5% 添加の特質ステアタイト、(c) 滑石に磁土 20% 添加のステアタイトを各々 3600 目篩全通位の微粉末にしたものの中に埋めてシリーズに繼ぎ之に 3 アムペアの交流を通じてニクロム線が加熱とステアタイトの高熱に於ける侵蝕作用とで切斷して電流が通らなくなる迄の時間を見ると次の様な結果を得た。

(a) 滑石單味のステアタイト粉末中のニクロム線は 60 分で切斷

(b) 滑石に礬土 5% 添加のステアタイト粉末中のニクロム線は 200 分でも切斷しない

(c) 滑石に磁土 20% 添加のステアタイト粉末中のニクロム線は 200 分で切斷

即ち是等の結果を見ると明らかに等3種のステアタイトの性状が知れる。(a) 滑石単味の場合は前に屢々述べた様に滑石加熱物中の $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の形の遊離珪酸の爲めニクロム線が高温で直接して居る間に侵蝕され線の表面が珪酸鹽になつて熔融し切斷して居るのがよく見られ又事實 60 分間で切斷して電氣が通らなくなつた。之に對し (c) 滑石に磁土 20% を加へたものは 200 分間迄切斷しなかつたのみでなく此の切斷箇所を見ても上記 (a) の様に著しい侵蝕熔融は受けて居なかつた。次に (b) 滑石に礬土 5% を添加したものは此の滑石加熱物中の遊離珪酸が礬土と結合されるため上述 (a) の場合の様な侵蝕作用は無くなつて居る爲めに 200 分間を経過しても切斷もされないし又其の加熱部分が侵蝕された様子は殆んど見當らない。之は前掲第 3 表又は第 1 圖の (d), (e) の様なものに近いものが出来、遊離珪酸は殆んど皆無に近くなつたために茲に得た様な好結果を得たのであらう。然し (b) と (c) とは礬土分が加はつたが爲め電氣傳導性は増して居るかも知れぬ。之は次の項の實驗に譲る。之を要するに是等の實驗は極く粗雑で定性的實驗での域を脱しないものはあるが前述した滑石単味の場合の不良性と之を礬土、磁土の添加に依つて著しく改善されることが明らかになつた。此の礬土、酸化亜鉛、磁土の添加量を變更し、此の方法を今少し定量的に行へば一層有效であらう。

(II) 電氣比抵抗の測定 此の方法は未だ全く豫備的實驗の範圍であるが此の方面の研究の第一歩として行つたものである。試験試料は次の第 9 表に示す様な條件の下に成形、焼成して夫々の強度、比重、氣孔率等を有する前節迄の各實驗で得た各種のステアタイト試料で何れも圓板狀(徑 3.5 cm, 厚さ約 1.0 cm) 試料を用ゐて常溫から 800°C 迄の各溫度の電氣抵抗性を試験したものである。

第 9 表 電氣抵抗性試験に供した各種ステアタイト試料の成形、焼成條件と性状

記號 番號	配 合 割 合	成形壓 力 kg/cm ²	燒成條件		破壊係 數	耐壓強 度 kg/cm ²	見掛比 重	眞比重	氣孔率 %
			溫 度 °C	時 間 時間					
E-2	滑 石 (A) 單 味	300	1400	24	153	538	2.66	2.72	2.2
EO-3	滑石 (A) と 礬土配合 (2MgO, SiO ₂)	300	〃	6	246	993	2.66	2.82	5.6
EP-3	滑石 (A) と 礬土配合 (3MgO, 2SiO ₂)	300	〃	6	292	835	2.64	2.72	3.0
1	滑 石 (E) 單 味	600	〃	2	495	1490	2.73	2.83	4.5
2	滑石 (E), 礬土 3% 配合	600	〃	2	630	3040	2.39	2.41	0.8
3	滑石 (E), 礬土 5% 配合	600	1350	2	655	2520	2.28	2.31	1.3
4	滑石 (E), 磁土 20% 配合	600	〃	2	272	2300	2.48	2.49	0.4

第 10 表 各種ステアタイト試料の比抵抗測定結果

溫 度 °C	ST 1: 滑石單味の もの メガオーム	ST 4: 滑石に礬土 3% 添加のもの メガオーム	ST 2: 滑石に礬土 5% 添加のもの メガオーム	ST 3: 滑石に磁土 20% 添加のもの メガオーム
300	無限大	無限大	無限大	無限大
400	〃	〃	>212	〃
450	>222	—	169	191.8
500	177.6	84.13	31.76	63.93
600	28.86	12.62	6.35	12.79
700	6.66	3.37	2.33	3.62
800	2.22	1.68	1.06	1.49

是等 7 種のステアタイト試料は最初の 3 種と後の 4 種とは滑石が異り、成形壓力が非常に異り、焼成時間も異り、滑石加熱物中の遊離珪酸を礬土で結附けやうとする前者と、礬土又は磁土を加へて此の目的を達しやうとする後者などで餘程條件が異つても居るし、尙其の試験片の形状や試験方法などにも差があるから一律に

比較することは困難であるが次の第2圖で横軸に温度、縦軸に比抵抗(メガオーム)の對數とを取つた曲線を示さう。尙是等の比抵抗を各温度で測定した結果は次の第10表の通りである。

第2圖 各種ステアタイト試料電気抵抗性試験

即ち此の第2圖、第10表を見て明らかな様に電気抵抗性は ST1 の滑石單味のものゝ最も大きく、礬土を 3 %, 更に 5 % 添加することに依つて次第に抵抗性を減少して行き、礬土 20 %を加へたものは礬土 3 %添加のものに近い結果を與へて居ることが知れる。従つて此の第2圖の曲線は次の式の様に温度と電気抵抗との關係式で表

$$\log R = \frac{a}{T} + b$$

はされる。此の式の中 T は温度、 a と b とは恒數、 R は比抵抗である。

尙斯様な電氣的性質及び熱的性質などは上述の豫備的實驗から進んで更に試験を進め後日報告しやう。

7 結 び

珪酸苦土質のステアタイトに關する第1報から試験研究の繼續として本報では疊に第5、第6報で一部豫報して置いた様に滑石單味の加熱物の中に生成遊離する珪酸に起因する缺陷を弱鹽基性を有し、耐火度を

低下しない礬土、酸化亜鐵等或は礬土の少量を添加することに依つて得られる特質ステアタイトの試験結果を報告したもので其の要點を摘録すると次の様になる。

(1) 礬土 3 %, 5 % を水酸化物の型で滑石に加へ無水成形 (600kg/cm² の壓力), 1300~1400°C 焼成物は氣孔率小、強度大の良結果を得たが礬土を多くするにつれ氣孔率が大きくなり餘り良結果を與へないのみならず電気抵抗性などで劣るであらう。加壓水熱試験にも礬土添加物は完全に安定である。

(2) 滑石に礬土を 10 %, 20 %を加へたもので無水成形 (600kg/cm² の壓力), 1350°C 焼成物も氣孔率小、耐度大の良結果を得、800°C, 1000°C 等の急冷試験にも優良な結果を得たが礬土を一層多くすると大切な無水成形が出来難い。加壓水熱試験に完全に安定であつた。

(3) 滑石に酸化亜鉛 5 %, 10 %を加へたものは稍上記礬土、礬土を加へたものより氣孔率も大、強度も小であるが急冷試験、加壓水熱試験に安全であつた。

(4) 是等の特質ステアタイトの電氣的性質の豫備試験として粉末中にニクロム線を埋めて電流と高温とに依るステアタイト粉末がニクロム加熱線に對する侵蝕性を比較して滑石單味のものが最も強く侵蝕し、礬土を加へたものが侵蝕作用少く、礬土を加へたものが最も侵蝕作用が少なく、前述の滑石加熱物中の遊離珪酸の害と

之を礬土、磁土等に依る結合に依つて除去が達せられることを明らかにした。

(5) 是等のステアタイト試料の圓筒圓板形試験片で 300~800°C の各温度の電気抵抗性を比較試験した結果は滑石単味のものが礬土、磁土の添加に依つて抵抗性は次第に低下し、殊に礬土に依る低下が多い。従つて前述(1)に依つて礬土添加の効果と此の抵抗性低下とを考慮に入れ滑石に礬土添加量は 3~5 %位がよくて 10 %以上にするのは過多であらう。

(6) 斯様に滑石単味のステアタイトは滑石単味加熱物中に生成遊離する珪酸に依る水分に對する不安定性の大きい缺陷が礬土、酸化亜鉛などの少量の添加で著しく改善される點を見出したのは本研究の最も重要な點で特殊ステアタイトとして注目すべきもので尙種々の詳細な研究を續けて居るから後日次第に報告することが出来るやう。

終に此の研究には日本學術振興會、九州耐火煉瓦株式會社よりの補助費に負ふところが多く、電氣的性質の試験には日本光學工業株式會社深井吉之助君の援助を受けたから茲に謹んで感謝の意を表したい(東京帝國大學工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室にて) (昭和 10 年 4 月 10 日受理)

熱河に水銀、タングステン、螢石、黒鉛を發見

滿洲國熱河省首腦部では同省資源開發の先驅をなす爲め滿洲國政府の經濟政治に呼應用極力省内の有用資源發見と調査に努力しつつあるが、今回迄に同省の調査隊によつて發見せられたものゝうち化學工業に原料として目下我が國斯業者が垂涎措く能はないタングステン、水銀が青龍、凌南縣下に埋藏されてゐることを發見、更に油母頁岩、礬土頁岩、耐火煉土、螢石、重晶石、黒鉛の埋藏も又豊富であることが判明するに至つた。

タングステン水銀は現在我が國では殆どその大部分を輸入に俟つ現状であり油母頁岩、礬土頁岩、礬土頁岩、耐火煉土は滿洲國一帶に無盡に包藏せられてゐるが螢石、重晶石、黒鉛に至つては朝鮮に一部採掘せられてゐるのみといふ現状で、若しこれ等の有力資源が適正な手段で開發されるに至らば、我國斯業に裨益する處は蓋し少からざるのみか、ひいては斯業の隆盛を促進するものとして熱河省の資源開發調査は大きな期待をかけられてゐる。

マグネシヤクリンカー前途期待さる

近年工業界に於ける重工業及び熱工業の躍進的發達に即して耐火材質の研究が擡頭、これに附隨して朝鮮、滿洲に産するマグネサイトからマグネシヤクリンカーを製造し耐火材料として種々應用される事實が先づ耐火煉瓦をはじめとして各種材料用として普及しつつあつて、このマグネシヤクリンカー製造工業、將來性は非常に期待される問題となつてゐる。同時に對照して興味ある問題は同じく耐火材料として從來相當使用されてゐたドロマイト應用がマグネシヤクリンカー應用の範圍擴大に蠶食されて、漸次耐火材料としての用途を減退しつつあることで、この兩材質の需要盛衰は頗る注目される問題となつてゐる。

これと共に注目すべきはドロマイトが耐火材質としての應用から轉じて最近陶器の生地に更生する研究のあることで、この點京都陶業試験所が、いはゆる 都焼きの生地に應用して頗る好成績を收め、今後漸次同方面の消費を喚起しようとしていることは陶磁器工業の原料探究が重要視されてゐる近來の事情上又ドロマイトの應用將來はマグネシヤクリンカーとの消息盛衰と共に注目されることであらう。