フォスフェイト耐火物の製造に関する研究 (第 2 報)

苦土珪酸系配合焼成物の結合状態に就て

池 田 壽 夫

要 旨

曩に本誌 (昭 14, 47, [558]) に報告せる苦土珪酸系配合焼成物に對し未だ遊離の儘で存在せる苦土の抽出實驗を鹽化アムモニウムを使用して行ひ、化合物生成配合焼成物は原料の配合割合に依る苦土の量とは關係なく焼成温度の上昇に従ひ原料中の各成分の結合は進行し抽出苦土の量に變化を來す事を確めた。即ち抽出苦土の量的變化に依り如何なる條件に於て苦土珪酸系化合物の結合を進行せしめ得るか、又結合進行状態の簡單なる試験方法として利用せんと試みた。

豫 備 實 験

先ず實驗方法を決定する爲次の如き遊離苦土の抽出試験方法に依り如何なる正確さに於て實驗を行ひ得るやを確めて見た。試料としては 1250°C に焼成した $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ の配合組成の焼成物を充分粉末としたものを採り、其の 1g を精秤して小型瑪瑙乳鉢にて一定時間 (5 分間) 強く磨碎し試料を全部苦土と見做し、化學當量の 2 倍量の鹽化アムモニウム (5.3g) を秤り、内 1g を前小型瑪瑙乳鉢に入れて試料と充分混和 (3 分間) したる後 100cc の三角フラスコに移し、残りの鹽化アムモニウムは略三等分して前述の乳鉢に 3 回に分けて磨碎すれば乳鉢の壁に附着殘存せる苦土は完全に鹽化アムモニウムに附着せしめてフラスコに入れることが出来る。此混和物に 10% のアムモニア水 (30cc) を注加すれば粉末試料は全く凝集することなく鹽化アムモニウム溶液にて被はる。次に長さ 1m の細い硝子管の一端にゴム栓を取付けたものを冷却装置としてフラスコに連結し、煮沸せる電氣重湯煎の輪上に置き 1 分間隔きに強く 1 分間宛攪拌しつつ加温すること 15 分間の後フラスコを煮沸浴中に浸して同様の攪拌方法に依り 15 分間加熱し合計 30 分間の加熱處理後東洋濾紙 No.6 を使用して濾過し、殘渣は種々の洗滌液を使用して鹽素イオンの反應の消失する迄洗滌し乾燥後焼成して不溶解殘渣とした。濾液は洗滌液と合して常法に依り苦土を定量して溶解苦土とした。不溶解殘渣は前述の磨碎、鹽化アムモニウムとの混和等の操作を再び行ひ第 2 回目以後の抽出實驗に依り粉末度等より來る溶解速度の誤差を可及的に小ならしめた。實驗結果は第 1 表の通りである。

第 1 表 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 焼成物に對する抽出試験結果

試料符號	R_1	R_2	R_3	F_1	F_2	F_3	洗滌液
A	81.50%	81.25%	—	12.63%	0.23%	—	{1% NH_4Cl 3% NH_4NO_3
B	81.16%	80.64%	—	12.25%	0.24%	—	{1% NH_4Cl 1% NH_4OH
C	82.40%	81.97%	—	12.14%	0.24%	—	{5% NH_4OH
D	82.51%	82.07%	—	12.13%	0.25%	—	{5% NH_4OH
E	84.00%	83.76%	—	9.86%	0.27%	—	{1% NH_4Cl 3% NH_4NO_3
F	84.94%	84.42%	84.23%	9.63%	0.29%	0.88%	{1% NH_4NO_3 1% (Ammonia soln)

R 不溶解殘渣 (數字は溶解試験回数を示す。)

F 溶解苦土 (" " ")

第 1 表の實驗結果を見ると試料符號 E 及 F は何れも苦土の溶解率は著しく低いが、此れは抽出實驗の操作前に灼熱減量を測定したものを使用した爲であらう。A 及び B と C 及び D とは兩者とも E 及び F と同様に出来る丈實驗操作を等しいやうに行つた。此れ等の組の實驗結果は洗滌液の差及び其他の實驗誤差に依り溶解率に多少の差は生ずるが慎重に實驗を行ひ熟練によつて可成り正確に結果を求め得ることが認められる。且遊離苦土も只 1 回の抽出實驗で殆んど全部が溶解されることも確められた。

抽出時間に依る溶解率の變化

次に豫備實驗と同一試料を用ひて抽出時間を變化して溶解試験を行つた場合の溶解率の變化を求めた。此の場合の洗滌液は 3% の硝酸アムモニウムの 1% のアムモニア溶液を用ひた。實驗結果は第 2 表の通りである。輪上とあるのは電氣重湯煎の輪上のことで、浴中とあるのはその煮沸浴中のことである。

第 2 表 抽出時間に依る溶解率の變化

試料符號	R	F	輪 上	浴 中
G	82.44%	12.23%	30 分間	30 分間
H	82.22%	12.30%	10 "	10 "

第 2 表に示す如く $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 配合焼成物は未反應の $\text{MgO}\cdot\text{SiO}$ 苦土が存在する場合は極めて容易に溶解されて煮沸浴中 30 分間等の長時間を必要としないことが明かとなつた。結局輪上 15 分間浴中分間が最も實驗上都合良き爲此の時間を使用することとした。

抽出試験回数に依る溶解率の變化

遊離苦土は溶解試験を 1 回行ふのみで殆んど大部分を抽出し得ることが明らかとなつたが $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ の配合組成以外の $\text{MgO}\cdot\text{SiO}$ の配合焼成物を採り此の兩者に對し抽出回数に依る溶解苦土の變化を調べた。其結果は第 3 表に示してある。試料は何れも 1250°C に焼成したものである。

第 3 表 抽出回数に依る溶解率の變化

抽出回数	不溶解殘渣		溶解苦土	
	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$
1 回	74.42%	81.02%	17.04%	12.70%
2 回	71.02%	79.56%	1.54%	0.75%
3 回	69.37%	78.43%	0.91%	0.43%
4 回	67.42%	76.94%	1.02%	0.36%
5 回	65.55%	76.35%	0.76%	0.22%

即ち本抽出方法に依り化合物生成配合體は未反應の遊離苦土の大部分を第 1 回目の抽出試験にて溶解せられることを確めることが出来た。 $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 配合體は $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 配合體よりも苦土の含有量が大であるに拘らず抽出苦土の量が低い値を示してゐるのは 1250°C に焼成した場合は、フォスフェイトの生成がクリノエンスタタイ

トの生成よりも容易であることを示してゐると考へられる。且何れの場合に於ても 1 回の抽出實驗に於て未反應の遊離苦土は殆んど完全に近く抽出し得ることが明かとなつた。

本 實 驗

以上の實驗結果に依り實驗方法も定まり著しき誤差も認められないので、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 配合體、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 配合體及び滑石を夫々 1250°C 及び 1450°C に焼成した試料を採り前述の試験方法に従つて遊離苦土の抽出定量實驗を行つた。實驗結果は第 4 表に示す。

第 4 表 成分差に依る溶解率の變化

試料符號	不溶解殘渣	溶解苦土
$\left\{ \begin{array}{l} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{array} \right.$	75.67 % 97.65 % 98.63 %	16.70 % 1.63 % 0.69 %
$\left\{ \begin{array}{l} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{array} \right.$	82.24 % 94.30 % 96.40 %	12.23 % 4.75 % 2.49 %
$\left\{ \begin{array}{l} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{array} \right.$	99.01 % 98.97 % 98.72 %	0.26 % 0.36 % 0.45 %

A: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, B: $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ T: 滑石

(1, 2, 3 は夫々 1250°C , 1350°C , 1450°C の溫度を示す。)

此の實驗結果に依れば滑石には殆んど抽出される遊離苦土は存在しないことがわかる。此の滑石に苦土を添加して焼成した $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の配合焼成物は 1250°C では何れも成分の結合は不充分である。前者は 16.70 %, 後者は 12.23 % の溶解苦土を示してゐる。 1350°C に焼成した場合は苦土の溶解率は夫々 1.63 % と 4.75 % とを示し成分の結合は著しく進行し、 1450°C になると $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 配合體は殆んど完全に結合し溶解苦土は 0.69 % で、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 配合體も 2.49 % の遊離苦土を定量し得たのみで反應は殆んど完結してゐると考へられる。此の遊離苦土も $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 配合體は 2.40 % の過剰の苦土を含有してゐることから考へると結合が充分であるばかりでなく過剰苦土が完全に抽出されることもわかる。

以上の實驗結果より考察すれば滑石並に苦土より苦土珪酸系化合物の合成の際、本抽出方法を採用し遊離苦土を定量する事に依り、其化合物状態の判定方法たらしめ得ることを確め得た。

過剰苦土の影響

次にフオルステライト組成中に過剰苦土の存在する場合の抽出苦土の變化を $\text{MgO} : \text{SiO}_2$ が 3 : 1, 4 : 1 及び 5 : 1 の配合焼成物に關して實驗を行つた。本實驗は苦土が過剰に存在する關係上抽出實驗を反復 3 回繰返して苦土の溶解の完全を期した。實驗結果は第 5 表に示す。

第 5 表 過剰苦土の存在に依る抽出苦土の變化

	R_1	R_2	R_3	F_1	F_2	F_3	F の合計
C_1	69.05%	68.40%	67.64%	25.69%	0.51%	0.13%	26.33%
C_2	76.42%	75.43%	75.24%	21.07%	0.77%	0.16%	22.00%
C_3	79.15%	76.53%	75.90%	19.15%	2.51%	0.53%	22.19%
$(\text{MgO} : 3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \times 100 = 22.27\% (24.24\%)$							
D_1	57.02%	55.56%	55.16%	35.78%	1.46%	0.22%	37.46%
D_2	62.94%	61.46%	61.16%	34.33%	1.50%	0.26%	36.09%
D_3	72.55%	66.91%	64.22%	27.52%	5.88%	2.63%	36.03%
$(2\text{MgO} : 4\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \times 100 = 36.42\% (37.85\%)$							
E_1	49.95%	47.17%	46.68%	44.92%	2.81%	0.29%	48.02%
E_2	57.13%	51.58%	51.02%	38.70%	5.38%	0.46%	44.54%
E_3	71.76%	63.31%	58.23%	28.67%	8.85%	5.02%	42.54%
$(3\text{MgO} : 5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \times 100 = 46.23\% (47.45\%)$							

C : $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ D : $4\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ E : $5\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

(數字は夫々 1250°C , 1350°C 及 1450°C の溫度を示す)

(括弧内の數字は過剰苦土と全成分との實際比を示す)

此實驗結果より過剰に存在する苦土は焼成溫度の上昇と苦土が過剰に存在するに従つて完全抽出は困難となる事が明らかである。即僅かに過剰に存在せる苦土は低溫度にて生成せるフオルステライトの結晶の爲に妨げられて苦土自身の結晶は互に小なる儘分散せられて鹽化アモニウムに依り容易に溶解せられ、苦土の量がより過剰に存在するに従つてペリクレーズの結晶の成長は他の結晶の爲に著しく妨害さるゝ事なく進行し、鹽化アモニウムに依る溶解抽出が漸次困難となる様である。即フオルステライトの結晶に遮られながらも苦土自身の結晶がその量に依つて成長するのである。此事實はフオルステライトの結晶の發達に對し過剰の苦土の存在は影響を及ぼす事は當然である。

次に抽出殘渣の化學分析を行ひ苦土と珪酸の比を求むると第 6 表の通りである。

第 6 表 抽出殘渣の苦土珪酸比

	SiO_2	MgO	MgO/SiO_2
C_1	44.35%	56.60%	1.276
C_2	41.56%	58.90%	1.418
C_3	41.60%	59.60%	1.433
D_1	40.20%	56.61%	1.408
D_2	39.91%	58.60%	1.468
D_3	37.78%	59.50%	1.575
E_1	42.66%	55.04%	1.292
E_2	39.31%	56.88%	1.448
E_3	38.20%	57.80%	1.513
Forsterite	42.7%	57.3%	1.342

上記の苦土及び珪酸の量は抽出殘渣を 100 として計算したものである。此の結果より抽出殘渣中の苦土の量が焼成溫度の上昇と過剰に苦土が存在せる場合に高い値を示して居るのは、不純物として原料中に共存せる鐵及アルミナ等と結合せるものと、ペリクレーズの結晶の成長著しき爲に抽出未了のものとの爲であつて、此等を考慮に入れるとフオルステライトの組成に近くなつて居る。

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の合成に關する研究としては眞田義彰氏 (工化, 40, [11] 856) が此等の合成物に對し醋酸の 5 % メチルアルコール溶液にて可溶性分を溶出して苦土を定量し化合物の生成状態を論じて居られる。 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 焼成物に關しては大體の傾向は等しいが、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 焼成物に關しては 1200°C の焼成物の遊離苦土の量が異つてゐる。此れに關しては原料等の問題もあり後日更に研究を進めて明らかに致し度いと考へてゐる。

本抽出方法は L. G. Trostel (J. Am. Ceram. Soc., 22, 2, 46, 1939) の報告中の Low's Reagent (NH_4Cl 200 g, NH_4OH (S.G. 0.9) 500 cc H_2O 750 cc) に依る遊離苦土の抽出試験方法を著者が改良考案して最も簡単に應用し得る様に研究したものである。而して極めて容易に且可成の正確さを以つて活用し得ることを確めることが出來た。

總 括

1. 鹽化アモニウムと稀アモニヤ水とを使用して苦土-珪酸系合成化合物中の未反應の苦土の抽出實驗を行ひ本試験方法の利用の可否を決定した。

2. 苦土-珪酸系化合物中の遊離苦土を本抽出試験方法に依り極めて容易に且正確に短時間に溶解定量し得ることを知つた。

3. 遊離苦土の定量結果より本製造方法に依りクリノエンスタタ

イトは 1350°C 附近に於て、フォルステライトは 1450°C 以上の温度に於て焼成することに依り完全に近く夫々の結晶を生成せることを量的に知ることが出来た。

4. 焼成せる滑石の中の苦土は遊離状態には存在せぬことを溶解率より確めることが出来た。

5. フォルステライト製造の際苦土が過剰に存在する場合は互に結晶成長の妨害をなす故出来る丈過剰としない様に注意することが肝要である。

附記 本研究に際し終始御懇篤なる御助言を賜った吉村倫之助課長に深甚の謝意を表すものである。(昭 17.4.20 受附)

Studies on Manufacture of Forsterite Refractories, II.

On the State of Magnesia in Silicate Series.

By Toshio Ikeda

The free magnesia in the series of $MgO-SiO_2$ systems, previously reported in this journal, has been investigated by using ammonium chloride and an ammoniacal solution. In the stoichiometric mixtures, corresponding to such compounds as forsterite and clinoenstatite, the free magnesia is found not proportional to its content in the original mixtures. In the systems, however, in which the magnesia content exceeds that of forsterite, the free magnesia is found to be proportional to the original magnesia content, and the resulting compounds are found to be forsterite and periclase.

From these investigations the author has recognized that forsterite is more easily prepared than clinoenstatite at lower temperatures, but its crystal growth completes at 1450°C while that of clinoenstatite at 1350°C

In the manufacture of forsterite, free magnesia prevents the growth of the crystal, so it is necessary to avoid the existence of too excessive content of free magnesia.

各種珪石の耐火度比較測定結果

田 所 芳 秋 ・ 須 賀 音 吉

比較測定の場合

1. 試料 大連珪石, 岡崎珪石, 赤白珪石, 和歌山珪石, 4 種
2. 測定者 第 2 窯業課試験掛 (責任者 田口技師, 測定者 市丸技手補)

検定課分析検定 (責任者 中山技師, 測定者 原田伍長)

研究所田所研究室 (責任者 須賀技手, 測定者 矢頭技手補)

3. 試料の取扱方法 研究所に於て外觀均一性を有する人頭大のものを撰擇し之を大割に三分す。

其の 1/3 は研究所に於て鐵製乳鉢及乳棒に依り粉碎し 400 孔/cm² の篩を通しマグネットに依り充分鐵分を除き之を三分して一部を研究所に於て供試し他を第 2 窯業課検定課に送附

其の 1/3 は塊状のまま第 2 窯業課へ送附

同所に於ては鐵製スタンプにて 3 mm 以下に粉碎し 400 孔/cm² の篩を通過せしめマグネットに依り鐵分を除去す。而して研究所と同じく三分して一部を同所に於て供試し他を検定課及研究所に送附

其の 1/3 は塊状のまま検定課へ送附

同所に於ては厚鐵板上に於てハンマーに依り粉碎し之を縮分してマグネットに依り鐵分を除去し 400 孔/cm² の篩を通過せしめ再び瑪瑙乳鉢にて粉碎す。

而して之を 3 分して夫々其の一部を第 2 窯業課及び研究所へ送附

4. 糊料及用爐

(糊 料) (用 爐)

第 2 窯業課 アラビヤゴム液約 4% デビル爐

検 定 課 デキストリン液約 10% デビル爐

研 究 所 デキストリン可及的少量の液 炭素管電氣爐

5. 加熱速度

第 2 窯業課 SK 28 までは 10°C/min 以上は 1°C/min 又はそれ以下

検 定 課 嚴重なる規定なきも平均 26°C/min となる。

研 究 所 測定値の約 200°C 前まで 10°C/min, 200°C 前より 4°C/min

6. 標準ゼーゲル錐

分析倉庫へ同時に購入せる東京工業試験所製ゼーゲル錐 SK 32, SK 33, SK 34, SK 35 各 45 本研究所に於て請求し 15 本宛第 2 窯業課, 検定課, 研究所に分つ。

各測定所製作の粉末を研究所方法に依り三角錐を製作し且つ研究所加熱速度にて同試料につき豫備試験をなす。

(1) 大連, 岡崎, 赤白, 和歌山の 4 種珪石に就き種類別に高低の順位を決定する目的にて 4 種類の錐を同時に立て比較試験をなす。

第 2 窯業試験掛粉末 検定課粉末 研究所粉末

(1 回目) 大>岡>赤>和 大≒岡>赤>和 大>岡>赤>和

(2 回目) 大≒岡>赤>和 大≒岡>和>赤 大>岡>赤>和

即ち (1) の結果に依れば第 2 窯業試験掛, 検定課, 研究所製各々の粉末に就きて耐火度の順位は大連, 岡崎, 赤白, 和歌山となるを知る。

(2) 第 2 窯業試験掛, 検定課, 研究所にて粉末にせる大連, 岡崎