て再び半水石膏（又は焼石膏）に戻つたものを、(2) 約 20% の硫酸アルミニウム液が適量でこの稀硫酸アルミニウム液に約 12~20% 位の上記故型石膏の前処理微粉末を加へて作用させ、(3) その作用条件は(a) 30~60 分位煮沸又は 50~75°C 位以上に加温すること約 60分（約1時間）位の後、よく水洗、乾燥して初めて原料結晶石膏を作り、(2) これを約 180°C、約 1 時間の常法による焼石膏製造法に附して耐伸強度、耐

圧強度共に純良石膏に劣らぬ優良なものが得られることを認め得たものである。更にこの処理法の残液には硫酸石灰分が溶け込んでいるのでこれを嶄新な操作によつて回收利用する問題につき検討中であるから後日第 3 報以下に報告するつもりである。

終にこの試験研究には文部省科學試験研究費に仰いだものであることを記して感謝の意を表したい。

(5/12/50 受附)

硝子熔融用ルツボの侵蝕について（第 1 報）

森谷 太郎・大河原 晋・橋田 多里
(東京工業大學)

ON A CORROSION OF GLASS MELTING CRUCIBLE, (I)

By Taro Moriya, Susumu Okawara, Kazunari Kitta

緒 言

硝子熔融用坩堝の侵蝕に関する問題は内外の文献に往々論じられているが、坩堝および硝子の化學成分組成、硝子の熔融温度条件等の多數の複雑な因子のために、侵蝕全般にわたつた系統的研究がなくその方法も區々である。一般に行われている方法を大別すれば、坩堝と同組成の耐火物を熔融硝子中に挿入して、その侵蝕される状態を體積又は重量減少によつて追究してゆくが如き方法と坩堝成分が溶出した熔融硝子の化學分析をなすか、その屈折率の變化を見るなどの方法がある。鏡檢ならびに X 線寫眞を用いてなされた研究も若干はあるがごく一部にとどまる。

坩堝の硝子による侵蝕機構を解明するためには、何よりもまづ坩堝の鑛物組成ならびに微細組織を明確にしなければならない。その上で、硝子の調合原料が温度の上昇に伴つて硝子化してゆく過程途上で、坩堝の焼成物組織を如何に侵蝕してゆくかを検討しなければならない。しかし、このためには調合原料の加熱變化を更に詳細に究めねばならなくなり、長期にわたる研究が必要となる。本研究は僅かにその一端に觸れたに過ぎない。即ち、第 1 報にては $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系硝子の化學組成を變化した場合の蠟石坩堝の侵蝕されかたについて、又第 2 報では坩堝成分が上記系統の熔融硝子中に溶出してゆく状態について、更に第 3 報では熔融硝子中に溶出した坩堝素地について、その各々を鏡

檢、X 線粉末寫眞あるいは化學分析等によつて検討した。

坩堝原料および坩堝

坩堝原料 三石蠟石の主成分をなすパイロフィライト（單結晶の大きさ 5~15 μ ）中にはダイアスポアが相當量（ほぼ 1 割内外）混入しており、何れも 500 μ 前後でその多くがラヂアルインターグロース (Radial intergrowth) をなしている。肉眼で見た場合、ダイアスポアは淡黄褐色の蠟石中に白斑をなして入つていて、この部分を削り取つて粉碎したものを熱天秤にか

第 1 圖

ければ 500°~700° の間に連続した 2 段の重量減少が認められ、パイロフィライトおよびダイアスポアの脱水が明瞭に判る。(第1圖参照。)蠟石中にはこの他ごく少量のルチルが認められたが、カオリンの存在は鏡検下において認知し得なかつた。

結合剤としての木節粘土(枝下木節)は微細なカオ

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
三石蠟石	57.81	34.79	0.46
枝下木節	51.35	34.08	1.69

(以上の分析表は岩城硝子株式會社の原料分析結果による。)

なおこの他に、同じ蠟石増塙の使用後のものをシャモットとして加えるが、鏡検によるとこのものゝ内部には一面に 5~10μ のムライトの針狀結晶が發達していた。

以上の原料を三石蠟石 40%, 枝下木節 30%およびシャモット 30% の割合に混合してポットミルで粉碎した場合、各原料の粒度は次の如くなる。

三石蠟石 50~250μ, 特に 50~150μ のものが多く、稀に 600μ 附近のものも見受けられる。

枝下木節 50~300μ, 特に 100~200μ のものが多く、稀には 500μ 附近のものもある。

シャモット 50~250μ, 特に 100~250μ のものが多く、稀には 700μ に達するものもある。

即ち各原料の粒度はほぼ揃っていることが判る。

増 塙 上記の 3 種類の原料を混合し、内径 100 mm, 厚さ 8mm, 高さ 100mm の増塙形に成形して水分 5~6% に乾燥し、900° 程度に焼成した増塙(焼締め前の増塙)の薄片を鏡検すれば、パイロフィライト(粉碎物の灼減を實測して 1.94% もあることは、後述の X 線粉末寫眞の結果と考え併せて明瞭に未分解のパイロフィライトの残存を示している。)(が、粒狀の凹凸感のある等方性の部分中に相當量(外見上約 3~4 割)散在し、又屈折率が周囲の等方性の部分よりも可成りに高いダイアスポアシュードモルフ(Diaspore pseudomorph)らしい結晶集團やカオリンシュードモルフも處々に見受けられ、ダイアスポアもごく少量は残存しているようである。従つてこの等方性の部分はパイロフィライトおよび木節粘土の各加熱分解物が微晶の状態で細かく混り合つて出來たマトリックスであることが判る、この他、極めて少量の小さな針狀結晶(5~10μ, 屈折率は周囲より相當高く、直消光 伸長方向正)がマトリックス中に點在し、シャモット粒子は全く變化を受けていない。この増塙粉碎物の X 線粉末

リン族の礦物が主成分となつていて、それに少量の石英(50~100μ)およびごく少量のバイオタイトが混じており、有機物の吸藏のために粘土粒塊全體が淡褐色を呈している。今蠟石および枝下木節の全分析結果をあげれば次の如くである。

CaO	MgO	Alkali	Ig.loss	Total
0.09	0.04	0.18	7.22	100.59
0.12	0.20	1.10	12.3	100.84

寫眞の結果は第 1 表の如くである。但し、vs は最強、s は強、m は中間、w は弱、vw は微弱の強度を表はす。即ち大部分がパイロフィライトの線であり、そ

第 1 表

d(Å)	I	d(Å)	I
4.55	s	1.83	vw
4.09	vs	1.66	vw
3.46	s	1.59	vw
3.12	m	1.54	m
2.89	vw	1.47	w
2.52	w	1.42	w
2.34	vw	1.38	vw
2.22	w	1.33	vw
2.10	w	1.26	vw
1.91	vw	1.22	vw

(CuKα, 31KV, 20mA, 4.5hrs.)
カメラ半径 2.92cm

の他に數本のムライトらしい線も見られるが、(シャモット中のムライトであろう)、α-Al₂O₃ の存在は、鏡検、X 線粉末寫眞の何れにおいても明瞭には確認されなかつた。

この増塙を硝子熔融窯内において 1450°~1500° で 3~5 間焼成して焼締めたものを、薄片にして鏡検すればムライト、クリストバライト(原料中の石英が變化したもので、その細かい結晶群がなお、石英の外形をもっている)および石英(原料中のもの)が明瞭に認められる。増塙素地の組織は部分的に可成りの不均一性もあるが、その大部分が殆んど複屈折のない 1μ 前後の微細な粒子の集塊と、5μ 前後の細かいムライトの針狀結晶が緻密に混交した焼結體である(局部的には稀にこのムライトが 20~30μ の程度に發達、交錯している部分がある)。なおこの焼結體の處々にやゝ褐色を帯びていて平滑な感じのする領域(100~300μ 程度でほぼ橢圓形に近い)が認められる。この各領域の内部はさまざまに異つており、殆んど内部に複屈折

が認められない等方質のものや、内部にほぼ周囲と等しい屈折率を持つた細かい針状の結晶(直消光, 伸長方向正)が散在するものもあり, あるいはそれらの針状結晶よりも外見上高い屈折率をもつた結晶の集團(棒状内至は形不定)が包裹されていて, そのある部分はラヂアルインターグローブの形状を保持しているものもある。前述のパイロフィライト中のダイアスポアに富んだ白斑の部分か, 脱水後は淡褐色を帯びて可成りに高い複屈折(波状消光の部分もある)を示すことや, 焼締め前の坩堝組織中にダイアスポアシュードモルフが存在すること等を上記の事実と併せ考察して, このほぼ楕圓形をした平滑な領域は坩堝焼成に當つてパイロフィライトと木節粘土の各加熱分解物と, ダイアスポアシュードモルフとが相互に種々の割合で半融(sinter)されて出来た Al_2O_3 質に富む領域であろうと推定した。なお焼締め坩堝粉碎物のX線粉末寫眞の結果を第2表に示す。

第 2 表

d(Å)	I	d(Å)	I
4.85	w	2.11	w
4.15	vs	2.02	vw
3.76	w	1.76	vw
3.44	s	1.69	m
2.69	vw	1.59	m
2.80	vw	1.52	m
2.67	vw	1.44	w
2.52	m	1.40	vw
2.31	w	1.32	w
2.19	m	1.27	vw

(CuK α , 30KV, 20mA, 4hrs.)
カメラ半径 2.92cm

即ち明瞭にムライトとクリストバライトの廻折線が見られる。

熔 融 硝 子

炭酸曹達, 亜鉛華および石粉を原料として Na_2O - ZnO - SiO_2 3成分系の硝子 29 種類を熔融した。熔融は原料投入後3時間で 1400° に達せしめ, 更に $1400^\circ \sim 1450^\circ$ で1時間熔融し続けた後, 爐外に坩堝を取り出した。なお原料調合物の化學組成を第2圖の如き三角圖表で表した。(數字は試料番號, 點線で圍まれた番號のものは失透した)

これを重量%に換算すると第3表の如くなる。

次に熔融した試料の肉眼觀察事項を略述すれば, 各

第 2 圖

試料の硝子と坩堝との接觸部分には何れも白色の境界層があり, 層の厚さは No.20~73 にわたつてほぼ $0.1 \sim 0.5$ mm 程度であつた。又, No.20, 21, 23, 24, 34, 35, 46 および 60 は何れも失透していた。氣泡はNo.

第 3 表

No.	20	21	22	23	24	31	32	33	34
Na ₂ O	14.6	12.2	10.6	9.4	8.3	16.0	14.4	12.9	10.8
ZnO	0.0	15.8	27.9	36.6	43.4	15.0	25.6	33.1	41.2
SiO ₂	85.4	72.0	61.5	54.0	48.3	69.0	60.0	54.0	48.0
No.	35	41	42	43	44	45	46	50	
Na ₂ O	10.4	20.2	17.6	15.5	14.3	13.2	11.9	25.5	
ZnO	45.6	10.3	23.0	31.0	37.4	42.6	47.2	0.0	
SiO ₂	44.0	69.5	59.4	53.5	48.3	44.2	40.9	74.5	
No.	51	52	53	54	55	60	61	62	63
Na ₂ O	22.6	20.5	18.2	16.6	15.2	28.0	24.8	22.5	20.4
ZnO	11.8	21.5	28.6	34.8	40.1	0.0	10.8	19.5	26.7
SiO ₂	65.6	58.0	52.9	48.4	44.7	72.0	64.4	58.0	52.9
No.	64	72	73						
Na ₂ O	18.3	24.5	22.3						
ZnO	32.7	18.2	25.2						
SiO ₂	49.0	57.3	52.5						

20~73 に至る熔融硝子の全部にわたって存在し、硝子組成によつて多少大きさおよび数を異にする。又硝子全般にわたり冷却時の龜裂が非常に多く、特に境界層附近の硝子には細かい龜裂が著しかった。

坩堝と硝子との接觸部

硝子と坩堝との接觸部分にある白色の境界層を鏡檢すれば、熔融硝子に接觸する坩堝表面の組織が、硝子の浸透を受けて出来た一種の蝕蝕層であることが判る。この部分には一般に多くの龜裂が入っており、直接に硝子と接觸している蝕蝕層の表面の如きは微細なムライトの緊密な組織が緩み、相互に離れ合つた小さな集團となつて硝子中に崩れ込んでいる(第3圖参照)。

第 3 圖 (No. 54) ×500

第 4 圖 (No. 21) ×500

第 5 圖 (No. 20) ×500

又局部的に大きなブロックの腕結體が、そのまま硝子中に落ち込んでいるところもある(第4圖参照)。しかしして蝕蝕層の微細組織が部分的に異なっているのに應じて、これに隣接する硝子にも部分的な組成の不均一性が生じている。例えば、蝕蝕層中のクリストバライトが溶出している附近の硝子部分にはクリストバライトの失透が見られ(第5圖参照)、又、蝕蝕層内の Al_2O_3 質に富んだ部分が ZnO 成分の多量な硝子中に溶出している附近には、往々1.7以上の屈折率をもつ等方性の8面體結晶(5~40 μ , 20 μ 附近のものが多い)が析出している(第6圖参照)。蝕蝕層内のムライトは一般に坩堝素地中のものよりもやや發達し(7~10 μ)、特に蝕蝕層に隣接している熔融硝子の部分には往々20~30 μ におよぶムライトが見受けられる。又しばしばこの大きく針狀に發達したムライトの附近に明瞭な六角板狀で複屈折の殆んどない礦物が認められるが(第7圖参照)、周圍のムライトと大きさおよび屈折率が餘り異つておらず、その中のあるものは六角形の一部の周縁に明瞭な針狀のムライトが密着している場合がある(なお、この六角板狀のものが $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ である疑いも一應考えられるが、後述の、この部分のX線粉末寫眞にもムライト、クリストバライトの外には明瞭な $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の線が認められず、同じ

第 6 圖 (No. 45) ×500

第 7 圖 (No. 20) $\times 500$

試料を粉末にして鏡検しても明確な結晶形を取り出せなかつたので、今暫くこのものを六角板状結晶と呼んで置く。

硝子による坩堝の侵蝕層およびこれに隣接した硝子中に見出される結晶は大體上述の如きものであるが、今これらの侵蝕層および侵蝕層に隣接した硝子の薄層を取出すために次のような操作を行つた。まづ侵蝕層の場合を例にとれば、カーボランダム粉末を用いてその部分の坩堝碎片を坩堝側の方から白色の侵蝕層が現れてくるところ迄研磨しこの研磨面をそのままバルサムを以て薄片用硝子に固着し、次に反対の硝子側の方を侵蝕層迄研磨していつて、薄片用硝子板上に完全な侵蝕層だけを残す。同様の操作によつて侵蝕層に隣接した硝子の薄層も得られるが、たゞこの場合には硝子部分が龜裂によつて細かく割れているから、初めに硝子部分の方をある程度平滑に研磨したならばあらかじめこの部分をバルサムで硝子板に貼りつけ、坩堝部分を侵蝕層の表面迄磨り落して残つた部分を一度ベンゼンで硝子板から離し、改めて新しい研磨面を薄片用硝子板に固着させ、マイクロメーターで硝子板ごと厚さを測つて置き、徐々に反対側の硝子面を研磨していつて所定の厚さの部分を残す。兩者何れもこれをベンゼン中に浸して硝子板から放せば適当な試料となる。このような方法を以て No. 43 試料の侵蝕層、No. 45 試料の侵蝕層およびこれに隣接した約 0.3mm の硝子層を取出し、粉碎してX線粉末寫眞で撮つた結果を第4～6表に示す(多量の硝子が混合しているため、何れも廻折線は極めて不明瞭であつて、フィルムの感光が多少ムラのある部分に出ている線或は擴散する傾向ある

線は、相當の強さのものでも計測不可能であつた)。

第 4 表
(No. 43 侵蝕層)

d(Å)	I	d(Å)	I
4.26	m	1.81	w
3.92	w	1.51	m
3.69	m	1.43	m
3.39	s	1.24	vs
2.64	m	1.19	s
2.48	m		
2.16	m	(CuK α , 30KV, 20mA, 4.5hrs.)	
1.98	vw	カメラ半径 3.01cm	

第 5 表
(No. 45 侵蝕層)

d(Å)	I	d(Å)	I
4.26	w	1.50	w
3.88	w	1.43	m
3.76	m	1.35	vs
3.34	s	1.23	m
3.00	m	1.19	m
2.08	vw		
1.84	vw	(CuK α , 30KV, 20mA, 35hrs.)	
1.65	vw	カメラ半径 3.01cm	

第 6 表
(No. 45 隣接硝子層)

d(Å)	I	d(Å)	I
3.66	w	1.13	m
2.85	s	1.07	m
2.43	vs	1.04	m
1.92	vw		
1.64	m		
1.53	w		
1.41	m	(CuK α , 30KV, 20mA, 25hrs.)	
1.19	w	カメラ半径 3.0 cm	

即ち、No. 43 および No. 45 の各侵蝕層中には燒締め坩堝と同様なムライト及びクリストバライトが、又 No. 45 の侵蝕層に隣接した硝子層(厚さ 0.3mm 以内)中には明瞭な Zn-スピネル結晶が認められる。(鏡検下における 8 面體の形を持つた等方性の結晶がこれであらう)。

以下、Na₂O-ZnO-SiO₂ 系硝子 29種類のうち適當に 15 種類を選び、それ等の組成變化に伴う坩堝侵蝕層の鏡検による概観および侵蝕層附近に析出している結晶の種類を挙げれば第7表の如くなる。

即ち上記の No. 20, 21, 31, 41, 60 および 61 等の如き、ZnO 成分の含有量が少ない硝子の熔融においては、坩堝侵蝕層の厚さは比較的薄く、龜裂も少なくかつ細かく、硝子中の氣泡小さくして、侵蝕層附近に析出する結晶もおもむねムライトおよび六角板状の

く、硝子中の気泡も大きくて、侵蝕層附近の結晶も少量のムライトの他は殆んど Zn-スピネルのみである。殊にこの場合には侵蝕面が大きな凹凸を以て極めて不規則に侵されており、かつ侵蝕層中のダイアスポアシュードモルフ周縁にとくに Zn-スピネルが蝟集している。従つて侵蝕層中の Al_2O_3 質に富んだ部分が ZnO 含有量の多い硝子のために選擇的に侵されていることが判る。なお、これらと關聯ある今一つの事實は、第7表にも明かなようにスピネルが晶出している侵蝕層附近には殆んど六角板狀の結晶が認められず六角板狀の結晶が著しく發達している侵蝕層附近には、殆んど Zn-スピネルが晶出していない。

要 旨

Na_2O -ZnO- SiO_2 系硝子熔融の際における 蠟石坩堝の侵蝕状態ならびに侵蝕機構を明かにするために熱天秤、顯微鏡および X線寫眞を使用して、まづ蠟石坩堝の微細組織を原料の検討から始めて、焼締め前の坩堝、焼締めた坩堝の順序に追究していった。その結果、焼締め前の坩堝組織は主としてパイロフィライト

と木節粘土の各加熱分解物を微晶として含むマトリックスと残存のパイロフィライトおよびシャモット塊から成つており、焼締めた坩堝では組織の大部分が上記のマトリックスと微細なムライトとの緻密な焼結體であつて、その處々にクリストバライトおよび Al_2O_3 質に富んだ領域（往々内部にムライト或はダイアスポアシュードモルフを含む）が出來ていることを確かめた。このような蠟石坩堝は Na_2O -ZnO- SiO_2 系硝子の熔融に際して、何れも硝子との接觸部分に硝子の浸透による侵蝕層を生じ、これに隣接した硝子中にムライト、Zn-スピネルあるいは六角板狀の結晶（未確定）を析出するが、後の二者は一般に共存しておらず、又 ZnO 成分を多量に含有した硝子によつて、侵蝕層内の Al_2O_3 質に富んだ領域は選擇的に侵されている。

本研究に對し終始有力な御助言を與えて下さつた本學助教山田久夫氏に厚く感謝致します。又、試料製作に當つて種々御盡力下さつた 岩城硝子株式會社の佐藤實氏及び旭硝子株式會社の宇野達路氏に對し心から御禮申し上げます。

(5/31/50 受附)

ガラス調合計算に對する行列算の應用（第2報）

宮 城 精 吉

（日立製作所茂原工場）

APPLICATION OF MATRICES TO THE CALCULATION FOR GLASS-BATCHES, (II)

By Seikichi Miyagi (Hitachi, Ltd.)

IV. 調合計算の逆算表およびその應用

n 次元の直線座標の逆變換は係數行列の逆行列を算出することによつて求め得ることは周知であるが、實用上の計算としては一般にはそう簡單でない。しかしながらガラスの調合計算においては行列の非對角元素は多くの場合 0 となるか、あるいは 0 元素を多く含む故、逆行列の計算は著しく單純化されるのが普通である。

また通常の工業用ガラスにおいては原料の種類は大體定まつておつて逆行列を實用的な表として擧げることが可能である。

いま行列の要素として次のごとき正方小行列(左側)

と、その逆行列(右側)をとり上げることが出来る。表中 M は原料名、S は酸化物名を示す。

ガラスの調合計算においては大多數の成分行列は上記のごとき行列の類型に歸し得るのである。

われわれは各原料、各成分について上記のごとき基本的逆行列をあらかじめ計算して表化しておくことが出来る。表の最も單純なる要素は酸化物含有比率の逆算表である。

第6表は原料酸化物成分の含有量および、その逆數を表にしたものである。また2種以上の原料についての成分の行列およびその逆行列は第7表以下第11表までに示した。