蠟石質ルツボの硝子による侵蝕

森谷太郎・山田久夫・大河原晋・伊藤國彦

(東京工業大學)

On the Erosive Action of Melted Glass against Pyrophyllitic Crucible

By Taro MORIYA, Hisao YAMADA, Susumu OKAWARA, Kunihiro ITO.

(Tokyo Institute of Technology)

In order to explain the mechanism of the erosive action of melted glass against pyrophyllitic crucible, various experiments such as microscopic observations, X-ray analysis, chemical analysis etc, were taken held, with the results as follows.

- (1) The pyrophyllitic crucible used for the glass-melting is composed of three different units, that is whitish spot, yellowish ground, and blackish spot.
- (2) The whitish spot is very tight in texture, chiefly consisted of pyrophyllite-pseudomorphs, which are, upon heating up to 1200°-1300°, decomposed into mullite and cristobalite.
- (3) The yellowish ground is comparatively loose in texture, chiefly consisted of mullite and cristobalite throughout the worked temperature.
- (4) The blackish spot represents the part in which Fe, Ti, and Na are characteristically concentrated.
- (5) An eroded zone, 0.1-2.5 mm in width, is formed along the marginal part of the crucible where it comes in contact with the melted glass.
- (6) Among the component crystals of the crucible, cristobalite is easily corroded into melted-glass, whereas mullite is comparatively stable.
- (7) The whitish part of the crucible is easily susceptible the chemical corrosion, but comparatively resistant against mechanical disintegration, while reverse is the case of the yellowish ground.
- (8) The blackish spot forms the weakest part of the crucible, being easily susceptible both of the chemical corrosion and the mechanical disintegration.
- (9) The mechanism of the erosive action seems to be influenced by the composition of the charged glass, namely, in case of boro-silicate glass, it is sensibly affected by the composition of the crucible, while, in case of soda-lime glass, it rather depends upon the texture of the latter.

緒 言

硝子による蠟石質坩堝の侵蝕機構を解明する爲には使用坩堝素地の鑛物組成並びに微細組織を明確にした上で、熔觸硝子がこの坩堝組織を如何に侵蝕してゆくかを検討せねばならぬ。このような立場で、こゝ二、三年來東京工業大學硝子研究室で既に若干の研究^{1), 2)}が發表されてきたが、これらの研究は専ら硝子の熔融温度を一定に保ち、硝子 ($\text{Na}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系硝子) の化學組成を種々に變化させた場合における坩堝の侵蝕状態を比較検討したものであり、且つ坩堝素地自體の鑛物組成並びに微細組織の検討で未だ不十分な點が多かつた。従つて本研究ではまづ煨焼坩堝素地が硝子

熔融に必要な高温度にまで焼締められてゆく焼成過程を詳細に追究して焼締め坩堝素地の検討に及び、しかる後に一定の化學組成を有する硝子をこの中に熔融して、その熔融温度並びに熔融時間を變化させた場合の侵蝕状態を鏡檢、X線試験及び化學分析の結果から論議した。

坩堝及び硝子の作製

本研究に使用した蠟石質坩堝は倉田高級耐火物製造所のもので、次のような原料配合の調合物から出來ている。

三石礫石上 (30 目以下)	16 %
〃 並 (〃)	16 %
シャモット (同質坩堝片, 30 目以下)	39 %
猿投木節 (30 目以下)	25 %
蛙目粘土 (40 目以下)	4 %

この場合の煅焼坩堝 (900°) の大きさは内径 50mm, 厚さ 8mm, 高さ 100mm である。又熔融硝子の化学組成は次の 3 種類,

で原料としては石英, 炭酸曹達, 炭酸石灰及び硼酸を使用した。

硝子の熔融に當つては上記の坩堝数箇を豫めガス爐中に入れ, 1100~1200° まで爐内温度が上昇した時に硝子バッチを各坩堝にほぼ等量づつ投入し, 更にこの投入時の温度 800~900° 近邊より約 28°/10Min の割合で温度を上昇させてゆき, 900°, 1000°, 1100°, 1200°, 1300°, 1400° の各温度毎に, 又 1400° で 1 時間目, 2 時間目, 3 時間目及び 4 時間目の各時間ごとに爐内より 1 個づつ坩堝を取出して放冷する。更にほぼ同様の温度處理によつて空坩堝を 1000°, 1100°, 1200° 及び 1400° の各温度に焼成して置く。

煅焼坩堝素地の組織及びその加熱變化

a. 煅焼坩堝素地の組織 煅焼坩堝素地を肉眼で觀察すると多くの場合着色を異にした三つの部分が認められる³⁾。即ち 0.1~1.0mm の白斑と 0.5mm 内外の黒斑とが淡黄褐色の焼結質中に散在して見える。このうち白斑は粒状をなして外見上素地全体の約 30% を占め, 白色に近いものとやや灰色を帯びたものがある。又淡黄褐色の部分は全体の 60~70% を占め, 黄色に富んだ部分と褐色がかつた部分とがある。この三つの部分は 1400° 附近まで温度を上昇させて坩堝を焼締めていっても最後まで明瞭に見分けられ, 特に黒斑はその数と大きさを増す。

煅焼坩堝素地中のこれら三つの部分は坩堝粉碎物の粉末中からビンセ

ットで拾い分けることが出来る⁴⁾。今拾い分けた白斑, 黄褐色部分及び全坩堝素地の X 線粉末寫眞の結果を第 1 圖に示す。即ち白斑内の結晶種はほとんどがパイロフィライトで, しかもその廻折線は天然産のものに比して位置が僅かではあるがズレており, 強度の變化も認められるから, 大部分が脱水途上にあるものと考えられる。この他僅かにムライトの廻折線も認められ

第 1 圖

る。これに對して淡黄褐色部分にはムライトとクリストバライトの廻折線のみが認められる (シャモット中のものであろう)。全坩堝素地中にはパイロフィライト, ムライト及びクリストバライトのそれぞれの廻折線が認められる。

煅焼坩堝素地を薄片にして鏡檢すると, パイロフィライト結晶集團, ダイアスポア假像及びシャモット塊はそれぞれ明瞭な輪廓をもつ粒子として存在し, それら粒子の間隙を木節, 蛙目粘土の加熱分解物が充填し

第 2 圖 (×55)

- a: パイロフィライト (白斑), b: 黒斑
c: 木節, 蛙目粘土の加熱分解物 } (黄褐色部分)
d: 粘土質シャモット
e: 石英
f: 氣孔

ている(第2圖参照)。パイロフィライトの結晶集團は徑 50~700 μ の橢圓形に近いものが多く、往々その内部にダイアスポアの假像を包裹している。このパイロフィライト結晶集團を、ピンセットで拾つた白斑粒子の薄片と比較して見ると兩者の組織はよく一致している。ダイアスポア假像の大きなものは單獨な粒子状になつていてその大きさは 50~600 μ に達し、放射状共生(radial intergrowth)を呈するものと粒状集團をなすものがある。又組織中にある 50~700 μ のシャモット塊にもそれぞれ粘土質、蠟石質あるいは礬土質に富んだものが認められるが、これらは何れも褐色味を帯びていて(蠟石質のものは周縁部に着色)極めて複屈折が低い(白斑あるいは淡黄褐色部分に着色の濃淡があるのはこのようなシャモット塊が混入していることによる)。粘土分解物は一般に粗雑な焼結質となり、可成り多量の石英がそのまま残存している。黒斑は概して粘土分解物の間隙あるいは白斑の圍周に層状をなして認められる。なお上記の白斑及び淡黄褐色部分の化學全分析結果を以下の第1表に示す。

第 1 表

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
白 斑 (900°)	59.40	35.81	0.25	0.24	1.25	0.14	0.52	tr.	2.76	100.31
淡黄褐色部分 (〃)	58.71	36.95	1.39	1.16	0.12	0.02	0.83	0.08	0.35	99.61

b. 煅焼坩堝素地組織の加熱變化 煅焼坩堝素地中の白斑及び淡黄褐色部分が坩堝の焼締め過程中に如何に變化してゆくかを検討する爲に、まづ種々の温度に焼成した空坩堝(前述)を粉碎して、その粉末中から拾ひ分けた白斑、淡黄褐色部分及び全空坩堝素地の各に對して撮影したX線粉末寫眞を以下の第3圖、第4圖及び第5圖に示す(なお黒斑は後述の化學全分析結果から明かなように相當の鐵分を含有している爲に

第 3 圖

對陰極に銅を使用しているこのX線試験からは除外した)。即ち 1000° における白斑のX線粉末寫眞ではシャモットによるムライトの廻折線數本を除いてはほと

んどパイロフィライト(脱水物)の廻折線のみが認められるが、これらは 1000~1100° の間でムライトとクリストバライトの廻折線に變化している⁵⁾。更に1200° に至るとコランダムらしい微弱な廻折線($\alpha=2,04\text{\AA}$)

第 4 圖

が認められ、1100~1200° 間ではクリストバライトの最強線よりもムライトの最強線の方が強度が大きくなっている。しかるにクリストバライトは 1400° で逆に多くなり更に 1400° で3時間経過した白斑中では兩者の強度は若干減少している。

淡黄褐色部分では 1400° までの温度上昇の全期間及

び 1400°, 3時間の時間経過を通じてムライトとクリストバライトの廻折線のみが認められ、温度の上昇するに従つてムライトの強度が幾分増加する以外にはほとんど變化がない。

第 5 圖

全坩堝素地の場合でも 1000~1100° 間で起るパイロフィライトの分解及び 1200° 附近のコランダムらしい廻折線の出現はかろうじて認められるが、これらと共存するムライト及びクリストバライトの強い廻折線の爲に妨げられて不明瞭となり、又 1400°, 3時間経過の素地でもムライト、クリストバライト兩者の最強

線の強度は逆轉していない。

以上の焼締め過程を鏡検すると、白斑の部分は1000～1100° 間で複屈折が急激に減少して、パイロフィライト假像の状態となる。更に温度が上昇するに従つて白斑はその周縁からやゝ褐色を帯び初め、1400° で3時間経過のものはシャモットの蠟石質部分と全く同様に透過光線で褐色の、平滑な感じのする緻密質となる。又淡黄褐色の部分も温度の上昇と共に黄褐色となり、内部に細かいムライト結晶が群生し、石英の多くはその外形のままでクリストバライトに変化してくる。他方黒斑は温度の上昇に従つて数と大きさを増し空隙周縁あるいは粒子境界に沿つて蟻集する傾向があり、一般にほとんど複屈折はないが、その若干には内部にムライト結晶の大きな聚合が認められる。又大きな黒斑には、ほぼ中央部に氣泡の出來ているものが多い。第6圖に 1400°、3時間の坩堝素地組織を示す。又以下の第2表に 1400°、3時間における白斑、黄褐色部分、黒斑及び全坩堝素地の化學全分析結果を示す。

第 6 圖 (×55)

- a: パイロフィライト假像 } (白斑)
 b: 蠟石質シャモット }
 c: 粘土質シャモット } (黄褐色部分)
 d: 木節, 蛙目粘土の加熱分解物 }
 e: 黒斑

c. 實驗結果の考察 煅焼坩堝素地中の白斑が主としてパイロフィライト結晶集團であることはX線試験の結果によつて明瞭である。これに對し淡黄褐色の部分は鏡檢及び化學全分析結果から當然木節、蛙目粘土の加熱分解物と考えねばならぬ。しかして白斑の周縁に多少の着色が見られ、 Fe_2O_3 その他の微量成分が蠟石原料中のものより幾分多くなつてゐることは900° 近邊で白斑と淡黄褐色部分との間に既に多少の物質移動が行われていることを示している。

煅焼坩堝の焼成温度が1200° に達する時、白斑中に現れるコランダムらしい廻折線はダイアスポア假像や、パイロフィライトの分解生成物であるアルミナの各一部分がこの温度附近でコランダム化する爲であろう。これと併行してパイロフィライトのいま一つの分解生成物である無水珪酸が1200～1400° の間でクリストバライト化してゆく爲に、1400° ではクリストバライトの最強線はムライトのそれよりも強度が大きい。しかるに 1400°、3時間ではこのクリストバライトの強度は若干の減少を示す。この場合の白斑は周縁に顯著

な着色があり、その化學全分析結果の示すところによつても周囲の黄褐色部分から白斑の部分にアルカリ、 TiO_2 及び Fe_2O_3 等の移動していることが認められるから、このような廻折線強度の変化は恐らく仲井、深見兩氏の報文⁵⁾ に論議されているように、移動したアルカリが白斑中のクリストバライトの一部と結合する爲であろう(これに對し 1400°、3時間の全坩堝素地でこの変化が無いのは、クリストバライトが白斑中では減少し黄褐色部分では増加する結果兩者の効果が相殺される爲である)。しかしてこれらの白斑の多くは内部に包裹されているダイアスポア假像の爲にパイロフィライトの理論量以上にアルミナ成分に富んでおり、アルカリその他の微量成分が外部から移動して出來たその平滑な緻

第 2 表

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Ig. loss	Total
白 斑 (1400°, 3hrs)	60.71	36.48	0.27	0.34	0.18	0.17	1.12	0.29	—	99.56
黄褐色部分 (")	59.05	37.17	1.35	1.19	0.13	tr.	0.63	0.02	—	99.74
黒 斑 (")	52.28	28.76	0.94	15.07	0.33	0.99	1.45	0.04	—	99.89
全坩堝素地 (")	60.04	36.83	0.83	0.67	0.50	0.27	0.65	0.39	—	100.18

密質は明かに硝子相の發達を示している⁶⁾。

又黒斑が燒成温度の上昇と共にその數と大きさを増し、他の部分と比較して TiO_2 , MgO , CaO 及びアルカリ等の微量成分に富んでいることは、この部分で物質移動が特に顯著であることを物語っている。

坩堝の侵蝕層及びその隣接素地

a. 侵蝕層 坩堝と硝子との接觸部分を肉眼で觀察すれば、この部分の坩堝素地は硝子の滲透を受けて白色の侵蝕層に變化している。この侵蝕層附近の硝子中に認められる多數の黒色球形のもの ($50\sim 100\mu$ 中央部が空洞のものもある) は黒斑が侵蝕を受けて熔融硝子中に移動したものであろうか。今 1400° , 3 時間の侵蝕層を森谷, 大河原, 橋田の報文⁷⁾中に記載された方法によつて取出し, X線粉末寫眞に撮影すれば第7圖のようになる。但し侵蝕層を更に、硝子へ最も近接している部分(第1層), 侵蝕層中央部(第2層)及び坩堝素地へ近接している部分(第3層)の三つの層に分け3種類の熔融硝子 G.1 G.2 及び G.3 に應じて第1, 第2及び第3層を採つた。

即ち何れの場合でもムライトの廻折線は認められるがクリストバライトの廻折線は認められない⁷⁾

白色の侵蝕層を薄片にして鏡檢すれば、パイロフィライト假像の部分是最も多量に且つ均一に侵され、他方黄褐色部分が量的にはこれに次ぐが侵され方が不均一で、内部にまで硝子融液が滲透し、往々この部分にかなり大きく發達したムライト結晶が認められる。ダイアスポア假像の部分は最も侵され方が小さいが、時にブロックのまゝで硝子中に落ち込む傾向がある。なおこの兩者に相當するシャモットの部分もそれぞれこれらとほぼ同様な侵され方をする。この場合黒斑の侵され方がまだ不明であるが熔融硝子中への擴散速度は

第 7 圖

第 8 圖 ($\times 55$)

a: パイロフィライト假像 (白斑)
b: 木節, 粘目粘土の加熱分解物 (黄褐色部分)

第 9 圖 ($\times 55$)

a: ダイアスポア假像 } (白斑)
b: パイロフィラト假像 }
c: 木節, 蛙目粘土の加熱分解物 (黄褐色部分)
d: 氣孔 e: 黒斑 f: 氣泡

非常に大きいように思われる。第 8 圖及び第 9 圖はこれらの侵蝕層の状態を示す。

侵蝕層の幅は熔融温度及び時間によつて變化する。第 10 圖にその關係を示す。但し幅の値は侵蝕層の長さ約 1.5cm の部分を任意に 20 箇所測定した平均値である。なおこれと平行して 1400° で坩堝素地から

第 10 圖

第 11 圖

G.1 及び G.2 硝子中に溶解した $Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3$ 量の、時間に対する變化を第 11 圖に示す。

b. 隣接坩堝素地侵蝕層に密着して

隣接した坩堝素地は肉眼的には隣接していない素地と變らないが、例えば G.1 硝子を 1400° で 3 時間熔融した場合に、前述の方法¹⁾によつて隣接した素地層を取出してこの部分の白斑、黄褐色部分及び隣接素地全體の各 X 線粉末寫眞を撮影すれば第 12 圖のようになる。

第 12 圖

即ち黄褐色部分では、クリストバライトのムライトに対する最強廻折線の強度關係が隣接していない素地中のそれと異つていて、クリストバライトの減少を示しているが、白斑にはこの事實がない。

c. 實驗結果の考察 X 線試験の結果から明かなように、侵蝕層中では熔融硝子の爲にクリストバライトが選擇的に溶解されている。これは珪酸分に富むパイロフィラト假像の方が黄褐色部分あるいはダイアスポア假像に比べて侵され方が激しい前述の鏡檢結果

に対応している。又侵蝕層に隣接した黄褐色部分中のクリストバライト量が、隣接していない素地のクリストバライト量よりも減少していることは、侵蝕層を透して更に坩堝素地の内部に若干の硝子成分が滲透していることを示している。これを要するにパイロフィラト假像の部分は組織が比較的密な爲、内部に硝子融液が滲透することが出來ず、従つて機械的破碎作用には強いが、他方珪酸分が多い爲に化學的侵蝕には弱い。又黄褐色部分は割合に化學的侵蝕には強いが、組織が粗である爲、内部に硝子融液が自由に滲透し得るので機械的破碎作用には弱いことになる。

1400° 以後の時間経過に對する侵蝕層の幅は G.2 硝子よりも G.1 硝子の方が大きい、硝子中への坩堝素地の溶解量は第 10 圖に示すように G.2 硝子の方が大きい。これは硝子の種類によつて坩堝侵蝕の機構が異なることを示しており G.1 硝子に對しては坩堝素地の不均一な溶解が（従つて坩堝素地組織が）、又 G.2 硝子に對しては坩堝素地の均一な溶解が（従つて坩堝素地成分が）侵蝕防止に際して考慮すべき問題となることを暗示している。

要 約

煅燒蠟石質坩堝 (900° 燒成) の素地組織及びその燒締め過程を X 線試験、鏡檢及び化學分析によつて精査し、更に同様の方法を用いて $1.0Na_2O \cdot 1.0CaO \cdot 5.0SiO_2$, $1.0Na_2O \cdot 1.0B_2O_3 \cdot 5.0SiO_2$ 及び $1.0Na_2O \cdot 0.5CaO \cdot 0.5B_2O_3 \cdot 5.0SiO_2$ の各硝子をこの坩堝で熔融した際における坩堝素地の、温度あるいは時間變化による侵蝕狀態を追究して、これらの硝子を熔融する際における坩堝の侵蝕機構に論及した。以下にその要約を記す。

1) 煅燒蠟石質坩堝の燒締め過程を通じて、坩堝素地は白斑、黄褐色部分及び黒斑の三つの部分から成つており、白斑はパイロフィラトあるいはダイアスポアの各假像、黄褐色部分はシャモットと粘土加熱分解物との混合した部分、しかして黒斑は Fe_2O_3 , TiO_2 及びアルカリに富む硝子質の部分である。

2) 白斑中のパイロフィラトは 1000~1100° 間でムライト及びクリストバライトに分解する。しかし燒締め温度の上昇するに従つて上記の黄褐色部分から白斑の方へ Fe_2O_3 , TiO_2 アルカリ等の微量成分の移動があり、白斑中のクリストバライトの量はこれらの成分と結合する爲に減少する。又黒斑は脈狀に發達し

てその数と大きさを増す。

3) 坩堝が熔融硝子と接触する部分には 0.1~2.5 mm の侵蝕層が出来ている。しかして侵蝕層内のクリストバライトは熔融硝子によって選擇的に溶解され、この状態は侵蝕層に隣接した坩堝素地でも認められる。

4) 侵蝕層におけるパイロフィライト假像は、化学的侵蝕には弱い、機械的破碎作用には強い。一方黄褐色部分はその逆である。又ダイアスポア假像は化学的侵蝕及び機械的破碎作用には強いが、往々ブロックのまゝで溶解硝子中に脱落する。

5) 曹達石灰硝子の熔融に対しては坩堝の素地組織を、又硼珪酸硝子の熔融に対しては坩堝の素地成分を侵蝕防止の際の問題に採り上げねばならぬ。

終りに臨み 本研究に必要な蛭石質坩堝の製作に協力して下さった 倉田高級耐火物製造所の御好意を感謝致します。又硝子の熔融及び顕微鏡寫眞の作製に當つて下さった田邊昌之氏及び小坂丈才氏に謝意を表します。

す。

文献及び補註

- 1) 森谷・大河原・橋田: 窯協, 1950, 58, 340
- 2) " " " " 1951, 59, 56
- 3) 素地全體が白色を呈していて肉眼では三つの部分として認められない蛭石質坩堝もある。
- 4) ピンセットで拾い分けた坩堝粉末を仔細に観察すると三つの部分の丁度中間に當る外見を持っている粉末粒子も相當に多い。
- 5) この結果は、仲井・深見兩氏(工化, 1933, 36, 1456)の實驗結果ともよく一致している。
- 6) 文献 1) で焼締め坩堝素地中の「やゝ褐色を帯びて平滑な感じのする領域」で「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ユードモルフとが相互に種々の割合で半融されて出來た Al_2O_3 質に富む領域と推定」されたものは明かにこの場合の白斑に相當する。
- 7) 文献 1) ではこの部分にムライト及びクリストバライトの廻折線を認めているが、このクリストバライトは侵蝕層を採り出す際にこれと隣接した坩堝素地の少量が混入した爲ではあるまいか。(8/5/51 受附)

硼珪酸硝子の諸性質の基礎研究

山 本 準 之 助・岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社)

A Study on the Physical and Chemical Properties of Borosilicate Glasses

By Junnosuke YAMAMOTO and Tooru KISHII

For Borosilicate glasses B_2O_3 anomalies are often seen. The author made an experiment of transformation point, softening point and chemical durability in the ternary system of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ and expressed them in ternary diagrams.

As the result, it was found that in the transformation points and chemical durabilities B_2O_3 anomaly appeared at the same position, but no anomaly was seen in softening points.

Also he pointed out that in the composition of borosilicate glasses the way of utilization of anomaly differ from each other and hence the composition should be changed naturally in the case of aiming the sealing glasses such as electric bulb glasses or chemical resisting glasses.

緒 言

Ⅰ 硼珪酸硝子とは曹達石灰硝子の石灰を硼酸で置換したと考えるよりは B_2O_3 を Glass former の一つの Component として取り入れた硝子と考える方が適當であろう。硼珪酸硝子が一般に硬質硝子と呼ばれる所以のものは、その低膨脹性に基く耐熱性及び熔融が一般に曹達石灰硝子よりも 50~100°C 高温であるこ

と、及び化学的耐久性が勝れている爲であつて、硝子自體の硬度の爲でないことは明かである。現在實用にされている硼珪酸硝子はアルカリ量が一般曹達石灰硝子よりも少い。即ち曹達石灰系硝子では特殊なものを除き、そのアルカリ量が 10~22% であるに對し硼珪酸硝子では 4~10% 程度である。しかし硼珪酸硝子はこの様な低アルカリに比して熔融が容易なことも事