成時間の小さいもの程溶解速度と溶解度が大のようである。第1報¹⁾に報告したように、熟成時間によつて硬化時間に違いがあり、上のように水和速度にも相違があるのであるから、当然水中への溶解速度と飽和度に差異が現われてくるものと思われるが、実際に焼石膏を使用する混水量 75% 位では測定が困難であつたので、焼石膏にくらべて水が非常に多い状態で測定した為に、焼石膏中に含まれている少量の異なる成分による性質が現われ難かつたのである。

bromoform-benzene の混合溶液によつて焼石膏を密度の異なるいくつかの部分に分けることはできたが、分れた各部の水分を正確に定量することが困難であつたので、如何なる形態のものであるかを定めることはできなかった。この実験法は更に検討し繰返すことが必要である。

4. 結 論

サイブラス島と各地産の石膏原石粉末の粒度分布と形状、示差熱分析とサイブラス島石膏よりの焼石膏の熟成時間の異なるものにつき、示差熱分析、水中への溶解速度と飽和度、重液分離、水和熱による示差熱分析等を行い、次の結論を得た。

(1) サイブラス島産石膏原石は粉末状態では、内地アフリカ産石膏原石にくらべて、脱水のされ方にほとんど異なることを認め難かつた。

(2) サイブラス島産石膏よりの焼石膏は空气中に放置しておいても水和の非常に早い不安定な化合物(可

溶性無水石膏と思われる)はなかなか安定な $\frac{1}{2}$ 水塩になりにくい。

(3) この不安定な化合物が存在する焼石膏を水中に投入した時、泥漿は直ちに粘稠となり、型に流し込むのが不可能である。

(4) 又よく熟成されたものは2水塩を含有するようになり、硬化時間は短く、硬化時の膨脹が大となつた。

(5) 以上のことから、この焼石膏は適当期間熟成させた時使用することの必要な理由をあきらかにすることができた。

終りに試料を贈与下され且ついろいろと助言を賜つた日本陶器株式会社岩橋保氏に深く感謝の意を表する。

本研究には文部省 科学試験研究費(型材石膏に関する研究)の一部の補助を受けた。(日本化学会第4年会(26.4.8.)講演会発表)

文 献

- (1) 小島林平・野田稲吉、窯協、昭 27, 60, 12
- (2) M.L. Dundon and E. Mack, JR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2479 による。
- (3) R. Simanovskaya, *C.A.* 1947, 41, 1138i.
- (4) J. C. Southard, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 442.
- (5) L.C. Hassevent, *C.A.* 1948, 42, 2077 g.
- (6) W. A. Hammond and J.R. Withrow, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 653.

(9/3/51 受附)

フォルステライト系耐火物の研究 (第8報)

添加剤として CaO を用いた場合のマトリックス部分について

池ノ上典・古海宏一・白水晴雄

(黒崎窯業株式会社技術部研究課)

Studies on Forsterite Refractories, (VIII)

Matrix Parts of Forsterite Refractories

By Tsukasa IKENOUE, Kōichi FURUMI and Haruo SHIROZU

(Kurosaki Fire-Brick Mfg. Co.,)

第6報では各種の添加剤の影響を荷重下の軟化性状より比較検討し、続いて第7報では同じく熱間における弾性率と電気抵抗を測定した結果より比較検討して添加剤として CaO を2%加えることが最も望ましいことを報告した。本報では CaO を添加したフォルステライト耐火物のマトリックス部分について検討を加

えた。フォルステライト耐火物の製造は既にたびたび言及した通り、フォルステライトに富んだオリビンより成るデュナイトを主原料とし、これにマグネシアを添加して焼成するのが通常の方法であるが、マグネシア原料の化学成分の相異によつて得られる耐火物のマトリックス部分もかなり影響をうけるわけであるが、

こゝには複雑をさけるためにデユナイトに CaO を加えた場合に生成される低熔融体についての考察を行った。

1. デユナイトを焼成した場合のマトリックス部分

使用したデユナイトを SK18 番に焼成すれば、その化学成分は次の Table 1 に示すように変化する。生デユナイトの灼減を除いた残りの各成分を合計 100% に換算すれば SiO_2 と MgO とはそれぞれ 41%, 51% となり SK 18 焼成デユナイトの SiO_2 と MgO

Table 1 Chemical analysis of Dunite

	Unfired	Calcined SK 18
Ig.loss	4.04	0.41
SiO_2	39.56	41.52
Al_2O_3	1.22	2.01
Fe_2O_3	1.07	1.98
FeO	4.63	2.03
CaO	0.55	1.15
MgO	49.32	51.21
Cr_2O_3	0.28	tr
Total	100.67	100.31

の量とよく一致する。しかし、化学分析値からはこのようによく一致するがその存在状態は非常に異つてくる。第3報と第5報の(篠協, 昭23, 56, [632] 87~84; 昭 24, 57, [641] 140~145) デユナイトの加熱に伴う組織の変化の項に述べたように、原石中に含まれる $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ は一部分分解されて遊離の SiO_2 が生じる。 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ は SK 18 (1500°C) 番程度までの加熱ではその固溶する $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ が分解される為に自体は清澄な $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ になる以外に変化を認められない。故にこゝで SK 18 焼成デユナイト中の各成分の存在状態を次のように考える。すなわち、Table 1 の分析値に現われた SiO_2 は $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ として存在する以外に Al_2O_3 , CaO 等と共に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の低熔融体として存在し、 Fe_2O_3 は加熱条件によつて第5報に述べたようにヘマタイトとして存在するか、ガラス質部分に入つてくる。 FeO は $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ として存在し MgO は $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ として存在する。このように仮定すると焼成資料中の

(1) 2.03% の FeO と結合して $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の形で存在する為の SiO_2 の量は 0.84% となり

(2) 51.21% の MgO と結合して $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の形で存在する為の SiO_2 の量は 38.12% ということになる。

故に、この両者の形で存在する SiO_2 の和 $0.84 + 38.12 = 38.96\%$ 以外の SiO_2 , すなわち $41.52 - 38.96 = 2.56\%$ だけの SiO_2 が $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 以外の形で存在することになる。この 2.56% の SiO_2 が CaO と Al_2O_3 と低熔融物を作ると仮定して見ると、焼成デユナイト中には Table 2 (A) に示すように全体量の 5.72% に相当する低熔融物質がマトリックスとして含まれていることになる。この三成分の

Table 2 Composition of low melting component of calcined Dunite

	Volume % (A) (assumed)	Calculated to 100% total (B)
SiO_2	2.56 %	44.8 %
Al_2O_3	2.01 "	35.1 "
CaO	1.15 "	20.1 "
Total	5.72 "	100.0 "

割合を 100% に換算すれば Table 2 (B) の割合となり、この成分割合を $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三成分

Fig. 1

系状態図の上に求めれば、Fig. 1 の0点となる。この0点の熔融点は図よりおよそ 1550°C 以下と判定する。すなわち、この0点の示す成分のものが、SK 36~37 のデユナイト単味耐火物中に少量存在して焼結効果を与えるものとするのである。この0点は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ であるが、この SiO_2 , Al_2O_3 比を一定にして、 CaO を増加せしめてゆけば Fig. 1 で0点と CaO 頂点を結ぶ線上を CaO 頂点の方へ低熔融

物の成分は移動していく。今、デユナイト全体に対してその 0.5% の CaO を添加した場合を考えて見ると、デユナイト中には 5.72% の低熔融物を含むから加えた CaO がこの低熔融物のみに影響を与えると仮定すれば、低熔融物に対しては $0.5/5.72 \times 100 = 8.7$ 、すなわち 8.7% だけ CaO を増加したことになる。低熔融物を 100% 合計にした成分割合は Fig. 2 (B) の通りであるから、それに、更に CaO 8.7% が加わるので総計 108.7% となる。すなわち Table 3 (1) となるわけである。これを再度 100% 合計に換算すれば、Table 3 (2) となる。すなわち、デユナイトに 0.5%

Table 3 Composition of low melting component when added 0.5% CaO to Dunite

	(1)	(2)
SiO ₂	44.8%	40.1
Al ₂ O ₃	35.1	32.2
CaO	20.1+8.7	27.7
Total	108.7	100.00

の CaO を加えて焼成した場合生成される低熔融物質の成分割合は Table 3 (2) で示され、その位置は Fig. 1 の 1 の点で示される。以上と全く同様にデユナイトはそれぞれその 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0% に相当する CaO を加えた場合、生成される低熔融物の成分割合はおおの Table 4 に示した通りで、又そ

Table 4 Composition of low melting component when CaO is added Dunite in several of percent.

Mark	CaO % to Dunite	Composition of assumed component		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
0	0%	44.8%	35.1%	20.1%
1	0.5%	40.1%	32.2%	27.7%
2	1.0%	38.0%	30.2%	31.8%
3	1.5%	35.4%	27.8%	36.8%
4	2.0%	33.3%	26.1%	40.6%
5	2.5%	31.2%	24.5%	44.3%
6	3.0%	29.5%	23.0%	47.5%

Table 5 Low melting component obtained when CaO is added to Dunite.

Mark	Composition (analysis)			After melting 1450°C, 2 hrs.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	
0'	49.6%	35.8%	13.1%	incomplete melting
1'				incomplete devitrified
2'	47.9	31.3	20.8	completely melted, brown glass
3'	44.2	31.2	24.6	same as No. 1'
4'	48.8	32.7	18.5	completely melted dark brown glass
5'	44.5	31.2	24.3	same as No. 1'
6'	41.8	28.9	29.3	same as No. 1'

これらの成分の位置は Fig. 1 の 2, 3, 4, 5, 6 の点を占めることになる。

最純化学試薬の SiO₂, Al₂O₃, CaO を用いて、Table 4 と Fig. 1 に示したこれら 7 種の割合の調合物を作り、これを蠟石質坩堝に入れてクリプトル炉中で 1450°C に 2 時間加熱した。2 時間加熱後炉中にそのまま放冷した。その結果得られた試料の成分と熔融状況を見ると次の Table 5 に示した通りである。熔融後の試料は符号の数字の右肩に ' をつけて熔融前のものと区別した。この Table 5 の成分値は加熱熔融試料の化学分析値の中の SiO₂, Al₂O₃, CaO のみを 100% 合計に直した値である。試料 2, すなわち、CaO 1.0% 添加の場合と 4, すなわち CaO 2.0% 添加の場合は完全にガラスとなつたが、他の試料 0, 1, 3, 5, 6 は熔融不完全かあるいは熔融しても冷却中に結晶が析出してガラス化不完全であつた。熔融にガラス溶解用の蠟石坩堝を使用した為に、坩堝壁が侵されて、Table 4 に示した割合割合が、熔融後には Table 5 に示すように原成分と違つてきた。Table 4 の割合を決定する時は、CaO のみを変動させ、SiO₂/Al₂O₃ の比を一定に保つた。すなわち、0 点と CaO 頂点を結ぶ線に変化させたが、熔融した後の成分は Fig. 1 に×印で示したようにこの直線上からはなれた。これは前述の通り蠟石坩堝壁が若干熔融された為の影響と考えられる。すなわち、坩堝原料として用いた岡山県三石産蠟石の化学成分は SiO₂ と Al₂O₃ 以外の成分を無視して、SiO₂ と Al₂O₃ を 100% 合計に直せば SiO₂ 63.5%, Al₂O₃ 36.5% のものであつたので、三成分系状態図 (Fig. 1) の SiO₂-Al₂O₃ 線上の Al₂O₃ 36.5% の点 P と 0-CaO 線上の 1, 2, 3, 4, 5, 6 の各点とを結ぶ線に熔融後の各試料の成分が移動して各×印の点を示す結果となつたものである。2' と 4' が最も遠くへ移動したが、これは Table 5 に示したように熔融結果を見ても、共に完全なガラス状態を呈し、その為に坩堝壁の熔融もはなはだし

かつた為であり、次に 3', 5', 6' について見ても 3' より 5' が遠くへ移動しているが、5' は坩堝壁に沿つてやゝガラス化した部分が肉眼的にも認められ、坩堝壁の浸蝕が大きかつた為であろう。

2. 顕微鏡観察結果

各の熔融試料を顕微鏡的に観察して次の結果を得た。

試料 0' : 反応不充分でアノルサイトの存在がはつきりしない。低屈折率のガラスを

含む。

試料 2' : 淡黄色透明なガラス, 屈折率 1.57。

試料 3' : 大部分アノルサイトより成る ($\alpha=1.575$, $\gamma=1.587$ 聚片双晶をなし, 異状干渉色を示す) HCl によりゼラチン化する。少量のガラス (屈折率 1.62) を含む。

試料 4' : 帯黒黄色のガラス, 屈折率 1.574 黒色味を帯びるのは炭素質物による。

試料 5' : 約 $\frac{2}{3}$ 量はアノルサイト (性質は試料 3' と同じ), 約 $\frac{1}{3}$ 量は屈折率 1.62 のガラスより成る。

試料 6' : 約 $\frac{1}{2}$ 量はアノルサイト (性質は試料 3' と同じ), 約 $\frac{1}{2}$ 量は屈折率 1.625 のガラスより成る。ガラスは HCl に溶解する。

次に文献より得た Table 6 のような $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系, CaO-SiO_2 系, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの成分と屈折率との関係を基礎として $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの成分と屈折率との関係図を作図して次の Fig. 2 を得た。完全にガラス化した試料 2' についてその屈折率を Fig. 2 より考察して見ると, 2' の原成分 2 はそのまゝの位置でガラス化したとすれば, 屈折率は 1.59~1.60 の間を示す筈であるが, 2' の屈折率の実測値は前述のように 1.57 となる。一方このガラスの

Table 6 Composition and index of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass

CaO	Al_2O_3	SiO_2	n_D	
	99.90	1.4585		
37.34	62.50	1.5905		
42.89	57.11	1.612		
48.26	51.74	1.6295		
51.20	48.80	1.635		
55.83	44.17	1.6455		
	20.0	80.0	1.490	
	25.0	75.0	1.496	
20.1	36.7	43.2	1.5755	
42.9	26.2	30.9	1.638	

G. W. Morey :
Properties of Glass
(1938) P. 384~386

ibid, p. 393

ibid, p. 392 (アノルサイトガラス)

A. N. Winchell :
Microscopic characters
of Optical Minerals
(1931.) p. 317

Index of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass
Fig. 2

分析結果は Table 5 に示す通り原成分より CaO が減じ SiO_2 と Al_2O_3 が増して、これをプロットした点 2' の屈折率とよく一致する。次にも一つの完全にガラス化した試料 4' について見ると, その原成分の位置 4 を Fig. 2 から見れば, 屈折率 1.62 程度を示すべきであるが, その実測値は前述のように, 1.574 でかなり低くなっている。この場合も試料 2' と同様に原成分より成分割合が変動したためで, その分析結果からプロットした点 4' の位置は実測した屈折率とよく一致する。その他の点 3', 5', 6' ではガラスの生成量が少いので詳細は不明であるが, いずれも前述のように, アノルサイトが一部晶出したために, 試料 2', 4' の場合のように全体が完全にガラス化したものに比べて, ガラス質部分の組成は CaO が多くなり, 屈折率が高くなっている。

3. 要 旨

第 6 報でフォルステライト耐火物製造の際の添加剤として, CaO が最も好ましい添加剤であることを述べたが, 本報では, CaO を添加した場合のマトリックス部分の性質を検討する一手段として, 主原料デュナイトを焼成した場合のマトリックス部分についての考察を行つた。その結果は, 添加した CaO とデュナイト中の Al_2O_3 , CaO 並びに $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が分解して遊離の状態となる SiO_2 の三成分から, CaO の添加量の相異により $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の低溶融体が生成されることを仮定した。しかるに, 実際にはフォルステライト耐火物製造に際しては, 20~30% のマグネシアを配合するのが普通であり, このマグネシア中に含まれる CaO , Al_2O_3 , SiO_2 も当然影響をおよぼすべきであるし, 又大量に共存するフォルステライトと $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の分解生成物なる酸化鉄等との反応も当然考慮すべきであるが, デュナイトを 1600°C 以上の高温に焼成した場合 (この項に関しては別に報告の予定である) は, フォルステライト結晶は徐々に周辺の融体と反応して, 結晶の形状が丸味を帯びて熔融の傾向を示してくるが, 通常の耐火物の焼成温度範囲, すなわち 1500°C 以下では第 5 報に詳細報告したようにデュナイト中の鉄分はフォルステライトに固溶されて $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の形で含有されていたものが分解して, 酸化鉄が遊離し, フォルステライトの結晶周辺に析出する。したがってフォルステライトは鉄分の浸出の為にその晶粒が極めて清澄なものとなる以外に変化が認められない。分解した SiO_2 は他の成分と作用してフォルステライトの晶結の間隙にガラス状で存在する。又 R.E. Birch¹⁾ もマグネシア耐火物中の不純物 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 が $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体を生成し, その性質によつてマグネシア耐火物の性質が左

右されることを述べている。これらの諸点を併せ考慮すれば、実際にフォルステライト耐火物中に生成されるマトリックス部分は、本報に考慮した融体とは異つた、より複雑なる組織のものであろうが、その主体は耐火物に最も多量配合されるデュナイト中に生成される融体に左右されるものと考えられる。すなわち、添加した CaO がまず第一段階として、反応の容易な $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の融体を生成し、ついでより高温にさらされる間に、それらの融体が侵蝕性液体 (Corrosive liquid) として働いて多量に存在するフォルステライト、ペリクレース等と反応していくと考えらるべきであるが、これらの詳細に関しては別に報告

の予定である。

終りに臨み本研究に有益なる御助言を賜つた東京工業大学山内俊吉先生に感謝の意を表し、又本研究は嶺正男氏の「ジスターコロール質製品の焼結現象に関する研究」(粉体及び粉末冶金, 第1巻, 第1号, 10~19頁 (昭和22年9月)) に負うところ多いことを明記して謝意を表す次第である。

参考文献

- 1) R.E. Birch, *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 1941, 24, [9] 271

(10/31/51 受附)

新刊紹介

Glass and W. E. S. Turner.

1951年11月22日はターナー教授生きた70年記念日に当るので、イギリスの Society of Glass Tech. ではその記念祭を行つた。本書はその当日、ターナー教授へ記念のために贈呈されたもので、その編集は Glass Technology の委員でターナー門下生である E.J. Gooding と Edward Meigh の手になる。

上述の記念祭にはイギリスは元より、ドイツ、フランス、イタリー、ベルギー、インドその他の各国からの関連学会から祝詞が送られているが、わが窯業協会からのものがないのは、敗戦によるイギリス学会との交際が復旧できなかった為とはいいいながら一抹の淋しさを覚える。本年7月国際硝子会議に出席される方に依頼して、遅ればせながら祝詞を贈呈するつもりである。

さて、本書の内容は次の通りである。

Foreword

- I. The Development of Glass Technology
- II. The Scientific Foundation of Glass Manufacture
- III. The Exploration of The Composition of Glass
- IV. The Improvement of The Melting Process
- V. The Evolution of Refractories for Glass Making
- VI. The Process of Production
- VII. The Encouragement of Art and Design
- VIII. The Growth of The British Glass Industry
- IX. International Scientific Co-operation

ターナー教授はシェップフィールド大学の物理化学の教授であつた。1914年第一次大戦の勃発で必要軍需

品の多くが輸入杜絶に会い、大学はその緊急なる解決に一応の援助を求められた。そして教授に求められたものはガラスに関係するものであつたので、直ちに同教授の下にガラス工学科がシェップフィールド大学に開かれて、各種のガラス工学上の問題の解決を迫られた。

本書の内容は1915年、大学のガラス工学科が開かれてから昨年までの同教授の主唱の下に行われたガラス業界の改良・進歩・発展・革命が如何に行われたかを明確に・直截に・流暢に前記各章に述べられている。

前世紀末に行われたドイツのアップ教授によつて打ち建てられたガラスの科学は、その後アメリカや欧米大陸に華が開いて板硝子・製びん・硝子器具類の機械化となつて、業界の産業革命もターナー教授がガラス工学界に入られた直後にはほぼ完了の期に入つていた。

しかし、教授の非凡な天稟の才とその熱烈な努力はシェップフィールド大学のガラス工学科をして学界・業界のメッカとし、同教授は教祖の地位を得た。即ち、同教授の主催する Journal of Society of Glass Technology は学界の最高文献であり、同教授の下には世界各国からの新人が指導を乞いに集まり、同教授の研究の進むにつれて、業界の疑問は次ぎ次ぎに解決せられて、業界の革新は進行した。イギリスの業界では、教授の出現と共に初期の門下生が family company の重役になり又 large company では lawyer や financier で幹部が占められていたものがその graduate で代つたと書いてあるのはその一片を表すものである。

上述の IX 章何れのところを開いてもガラス界にあるものにとつては珠玉の文章で、しみじみと含蓄の深さを感じるもので、学界業界人の見逃すことのできない古今の好文献である。

(宮崎)