クロム煉瓦の焼成収縮

安 保 英 司

(群馬大学工学部)

On the Firing Shrinkage of Chrome Brick

By Eiji AMBO

(Faculty of Technology, University of Gumma)

緒 言

クロム煉瓦は焼成に際して、比較的低温で収縮するが、これについて次の報告がある。

Heindle¹⁾は世界各地産のクロム鉄鉱から製造したクロム煉瓦を試料として、還元気相中で 1800°C までの熱膨脹を測定した。その結果、予め 1400°C とオルトコンソーネ23番に焼成したものは、ほぼ 1100~1300°C で急激に収縮したことを認めた。更に測定後の試験片について、再び同様な測定を行つたところ、いずれの場合も第1回の測定より収縮開始の温度が高くなり、1300~1600°C となつた。しかし鉄鉱の種類によつて収縮開始温度の上昇の程度は異なり、150~350°C の差があつた。測定後の試験片は長さや重量が測定前よりも減少しており、その表面は鉄クロム合金と思われる粒状の物質でおおわれていた。又、鏡検結果によれば、マトリックスはガラス状物質と輝石族鉄物から作られていることが観察せられた。

Chesters と Parmelee²⁾によれば、キューバ産クロム鉄鉱で製造した未焼成クロム煉瓦から切り取つた試験片の熱膨脹を測定した結果、1300°C で急激に収縮し、1400°C に2時間保持したものは1.4%、1500°C では2.2%の収縮が認められた。測定後の試験片を鏡検したところ、マトリックスは褐色等方性の物質で、初めに存在した蛇紋石が消失していることが観察された。一方X線分析の結果、夾雑する不純物は検出し得なかつたが、焼成前後に格子常数にはほとんど変化が見られなかつたことを報告している。

かかる収縮はクロム鉄鉱粒を結合しているマトリックスが、低耐火性の物質であることに原因するが³⁾、このマトリックスは、クロム鉄鉱石中に夾雑する珪酸マグネシウム質の鉄物⁴⁾から生成せられたもので、高

温下で、酸化を受けて変質したクロム鉄鉱粒と反応して、マトリックス中の MgO はクロム鉄鉱粒中に移動し、低耐火性の物質に変化することが認められている^{5),6)}。

以上のように、焼成収縮の機構については、かなり複雑なものがあり、なお研究を要することが多いと考えられる。

本研究はクロム煉瓦の化学的、鉱物的並びに組織的構成に基づいて、焼成収縮の過程を追求することを目的としたもので、以下その予備的実験結果について報告する。

実験と測定結果

1. 試料と試験片の調製 鳥取県広瀬鉱山産クロム鉄鉱を鉄製ボールミルで粉碎し、孔眼寸法 0.088mm の日本標準規格篩を全通せしめた。粉碎時に混入した鉄粉は、磁石により大体除去した後、5% 塩酸、10% 苛性ソーダと蒸留水により洗滌した。このものを試料 I とした。別に粉碎物を 30% 塩酸と蒸留水で洗滌した後、水簸により粗粒部分と細粒部分とに分け、粗粒部分を試料 IIA とした。細粒部分は、更に 10% 苛性ソーダ溶液と蒸留水で洗滌し、これを試料 IIB とした。試料 IIA を粉碎し、5% 塩酸、10% 苛性ソーダ溶液と蒸留水で洗滌したものを試料 IIA-a とした。各試料は 110°C で乾燥した後、実験に供した。試料の化学分析結果を第1表に示す。

原鉄石中の SiO₂ は 5.59% であるが、洗滌中に珪酸質に富む微粒部分が流れ去り、表で見えるように、SiO₂ 含有量が減少したものであろう。試料 IIA-a は珪酸質物質の少い試料を得ることを目的として作られたものであり、Trostel⁷⁾も同様の目的をもつて、ク

Table 1. Chemical Analysis of the Sample. (%)

sample.	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	Ig. loss	Soluble SiO ₂ *
I	2.47	37.21	27.83	0.35	12.39	0.12	18.16	0.57	-0.75	0.16
IIA	1.57	38.39	27.66	0.38	13.33	0.11	18.01	0.14		0.71
IIA-a	0.64	39.57	27.95	0.44	13.84	0.10	17.40	0.09	+0.26	0.15
IIB	1.82	38.23	28.61	0.37	12.50	0.13	18.09	0.20	-0.14	0.11

*10% NaOH soluble SiO₂ in the sample.

ロム鉄鉱の微粉砕物を等量の炭酸ソーダと共に1時間加熱し、 SiO_2 含有量 0.4~0.6% のものを得ているが、Trostel の方法では、酸化が起り、クロム鉄鉱の変質^{6), 8)} は避けられないであろう。

次に各試料について、アンドレアセン・ピペット法により粒度分布を測定した。その結果を第2表に示す。

Table 2 Particle Size Distribution of the Sample. (%)

Sample	Mean radius	~2	2~4	4~6	6~8	8~10	10~44
I	12.5	8.0	6.5	7.5	8.0	57.5	
IIA	—	—	0.5	1.0	3.5	95.0	
IIA-a	7.0	7.5	8.0	7.5	9.0	61.0	
IIB	9.0	5.0	6.0	13.5	44.5	22.0	

I と IIA-a の粒度分布は近似しており、IIA, IIB はほぼ 10μ を境として、それぞれ粗粒部分と細粒部分とを表すものと見る事ができるであろう。

試験片は次のようにして作成した。各試料に重量で約 5% の 6% 澱粉水溶液を加え、充分攪拌した後、内径 2 cm の円筒形金型により、 300 kg/cm^2 で加圧成形した。試験片は高さ 1 cm と 4 cm の 2 種を作り、後者は後に熱膨脹測定用に供した。

2. 焼成物の永久収縮 各試験片は小型ガス窯中で、各試料同時に焼成し、所定の温度に 3 時間保持した後そのまま放冷せしめた。焼成温度は 1260°C 、 1400°C および 1500°C である。 1400° 、 1540°C で焼成した試験片の断面は黒色でガラス様の光沢があり、 SiO_2 含有量の大きい試料程光沢が強く、試料 I が最強の光沢を示した。又焼成温度の高くなる程光沢が強くなっている。 1260°C 焼成物はいずれの試料についても光沢がなく、且つ粗粒部分が増加する程色調は黒色となり、細粒部分の多い程褐色を呈している。収縮量は試験片の直径をノギスで測って算出した。収縮量と焼成温度との関係を Fig. 1 に示す。

Fig 1.

Permanent linear shrinkage of test pieces ($\phi=2\text{ cm}$) after firing.

収縮量の増加は、何れの試料についても 1200°C 附近で急になり、 1400°C 以上では緩やかになつて、 1550°C 附近では各試料の収縮はほぼ最高値に達した。

焼成物の見掛気孔率、見掛比重、嵩比重等と焼成温

度との関係を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 によれば、いずれの測定値も $1260^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ 間の变化より、 $1400^\circ\sim 1540^\circ\text{C}$ 間の变化の方が大きく、Fig. 1 に示した収縮量の変化と逆の傾向を示している。

Fig 2.

Apparent porosity, app. density, and bulk density of fired test pieces.

3. 焼成物の X 線分析 試料 I と IIA を小型ガス窯中で、 1300° 、 1450°C に 3 時間焼成したものについて、クロム対陰極と半径 3 cm のカメラを使用し、粉末法により X 線像を撮影した。その結果、未焼成物と 1300° 、 1450°C 焼成物の間には、実験誤差内で変化は認められなかった。 440 面と 353 面の格子面間距離を Table 3 に示す。

Table 3 Lattice Spacing of the unburned and burned Sample, ($\text{\AA}$)

(h k l)	unburned		burned at 1300°C		burned at 1450°C	
	I	IIA	I	IIA	I	IIA
(4 4 0)	1.454	1.452	1.450	1.451	1.456	1.454
(3 5 3)	1.257	1.256	1.255	1.255	1.257	1.256

4. 焼成物の熱膨脹と荷重軟荷温度 試料の項に記載した高さ 4 cm の焼成試験片につき、酸化気相中で $1000^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ 間の熱膨脹を測定し、収縮の始まる温度を調べた。

焼成試験片は永久収縮の測定に供したものと同一物である。 1600°C で焼成されたムライト製丸棒の間に試験片をはさんで垂直に保持し、抵抗発熱体で加熱して、ダイヤルゲージをもつて直接に膨脹量を読みとつた。この際、試験片にかかる重量は 20.6 gr./cm^2 であり、温度上昇は $4^\circ/\text{min}$ である。別に同一条件でムライト製丸棒の線膨脹量を盲試験として測定し、この値を差引いて試験片の伸びを算出した。 25°C ごとの

伸びの変化が負値に転じた温度を収縮開始の温度として求め、Table 4 の結果を得た。

Table 4 The Temperature at which the Thermal Expansion of the Sample Decreased. (°C)

Sample	Firing Temp. of the Sample.		
	1260°C	1400°C	1540°C
I	1225°	1250°	1250°
IIA	1225°	1300°	>1400°
IIA-a	1175°	1300°	1350°
IIB	1225°	1350°	1350°

いずれの試料についても、試験片の焼成温度が高くなるにつれて収縮の始まる温度は上昇している。こうした傾向は、Heindle¹⁾ の報告でも認められた現象である。試料 I は変化が少く、IIA が最も変化が大であつて、その 1540°C 焼成物は 1400°C までに収縮が認められなかつた。IIA-a と IIB とは似かよつた傾向を示している。

次に熱膨張測定用に供した 1540°C 焼成試験片につき、酸化気相中で荷重軟化温度を測定し、Fig. 3 のような結果を得た。測定は素本考案の装置⁹⁾ によつて行つた。

Fig. 3.

Softing temperature under load (2 kg/cm²)

いずれの試料についても、軟化始発点は 1175°~1200°C の間にあり、Fig. 1 に示した焼成収縮量の増大し始める温度にはほぼ一致している。

考 察

Table 3 に示すように、本研究に使用したクロム鉄鈷の未焼成物と 1450°C までの焼成物との格子面間距離は実験誤差内で変化はなく、従つて Fig. 1 と Table 4 に示すような焼成による収縮は、クロム鉄鈷結晶の収縮によるものでないと考えられる。一方 Fig. 3 と Table 4 によれば、無荷重の場合に収縮の始まる温度は、試料によりかなり大きな差が認められるけれども、荷重下における軟化点は、各試料共ほぼ同一の温度である。又 Fig. 1 から、永久収縮の急増し始める焼成温度は 1200°C 附近であつて、荷重下の軟化点と

大体一致している。これらの事実を総合すれば、収縮はマトリックスの溶融が直接の原因であると言えよう。このようにマトリックスの溶融により収縮が起るとすれば Fig. 1~2 に示された焼成温度の上昇に伴う収縮の変化と焼成物の物理的性質の変化は次のように説明することができるであろう。

すなわち、1400°C 附近までは、クロム鉄鈷粒が生成した融液に引き寄せられて集合し、粒子は次第に密に接触するようになる。その結果、極めて接近した粒子により形成せられている空隙が融液により孤立化し、1400°C 以上で焼成したものは、見掛け比重の減少、気孔率の低下と嵩比重の増加等の変化が大きくなる。一方、収縮量は粒子が密に接触するにつれて変化が緩やかになる。以上のように説明せられるが、各試料間の収縮量の相違は融液量のみによつては説明できないのであつて、試料中の SiO₂ 含有量が融液量と比例するものと仮定した場合、各試料の SiO₂ 量と収縮量との間には平行的関係は見出されない。むしろ Table 2 に示す粒度分布において、10 μ 以上の粗粒部分が多い程収縮量が少いと言えるように思われる。IIB の収縮量が特に大きいのは、その嵩比重と見掛け比重より見て、成形した試験片の粒体の充填性が悪いことによると考えられる。

以上の推定から、収縮の過程は融液の量並びにクロム鉄鈷粒の粒度分布に関連を持つものとして取扱われるべきものであろう。又 Table 4 に示したような焼成温度の上昇に伴う収縮開始温度の上昇は、高温下で融液を含む粒体の集合物の構造とも関連があるものであろう。

他方、Rigby⁵⁾, Lovell¹⁰⁾ 等の報告によれば、高温下で、マトリックスがクロム鉄鈷粒と反応して、低耐火性物質に変化し、且つこの変化は可逆的であると言われる。このような反応を考慮すれば、融液の量のみでなく、その化学的鈷物的構成の変化についても検討しなければならないと考えられる。

以上の考察の結果として、クロム煉瓦の焼成収縮は、マトリックスの化学的鈷物的構成と融液の物理化学的性質を追求すると共に、融液を含む粒体の集合物の構造について検討されなければならないものと考えられる。

本研究は東京工業大学教授 山内俊吉氏の御懇切な御指導と御援助の下に行われたものであつて、こゝに厚くお礼を申し上げます。また同学地質礦物学教室並びに窯業関係各研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R.A. Heindle, *Bur. Stand. Jour. Res.*, 1933, 10, 715

- 2) J. H. Chesters and C. W. Parmelee, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1935, **18**, 94.
- 3) R. E. Birch, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1941, **24**, 271.
- 4) 鈴木醇, 岩礦, 昭 17. **27**, 115.
- 5) G. R. Rigby, G. H. B. Lovell, and A. T. Green, *Iron and Steel Inst. Special Report No. 32*, 1946, 43; G. R. Rigby, *Trans. Inter. Ceram. Cong.*, 1948, 376; *Ceram. Abs.*, 1951, **34**, 105 h.
- 6) J. R. Rait, *Iron and Steel Inst. Special Report*, No. 32, 1946, 175.
- 7) L. J. Trostel, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1939, **22**, 46.
- 8) K. Konopiky u. F. Caeser, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1939, **20**, 367.
- 9) 素木洋一, 松本三則, 窯協, 1951, **59**, 443.
- 10) G. H. B. Lovell, G. R. Rigby, and A. T. Green, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1947, **46**, 20; *C.A.*, 1947, **41**, 6852 i.

(20/3/52 受附)

新 刊 紹 介

奥田 進 著 やきものの話

本書を通読してまず感ずることは、文化の進展と対比させてやきものの発達を密接に関連づけ、それを極めて平易に、しかもわかりやすく多数の図版(大部分著者の麗筆に成る)と共に記載していることである。これは、やきもののように広くわれわれの身近にあり、ほとんど四六時中手にしているものでは特に困難なことである。殊に人類の発展と共に呼吸してそだつた「もの」では、やゝもするとかた苦しい理窟をつけたがるのが人情である。必要以上にむづかしい問題だけを取上げることは、著者のようにすぐれた研究者ではやゝもするとおち入りやすいことであるが、これをよく少年たちの知識に心して書きまとめた手腕は高く評価さるべきである。少年少女たちに理解させることは、とりもおおさずおとな達にも納得させることである。

日本にはやきものに関する研究書又は趣味の本といった種類のすぐれた著書はいくらでも見られるが、本書のように誰にでも納得がゆき、それでいて考えさせる多くの問題を知らず知らずのうちに植え込んでいくような本は今まで見られなかつた。そういう意味で本書は子を持つ親のみならず研究者にも一読をすすめた本である。

如何なる著書でも所々不用意に筆を進めた跡がみられるものであるが、本書にも二、三の気になる箇所がないでもない。例えば 70 頁の終り頃にある「エナメル」という語や「よい粘土と悪い粘土」の吟味、又は 107 頁に見られる「有田の泉山に出るまつ白い粘土」などは一応考慮した方がよいだろう。

なお、希望を述べれば、現代発達しつつある磁器についても昔ながらの「やきもの」と同じ程度の内容で、その発達史の文化的意義を解いてもらいたかつた。原料や形態についてもいろいろ科学的な問題を提出してもよいのではなからうか。

いづれにしてもやきものように内容的に複雑なものを見事に書きこなしたことは大いに意義のあることである。あえて広く一読をすすめる次第である。

(発行所: あかね書房)

Ernst Gramss 著 Das Porzellan

本書は、著者も緒言に述べているように、普通磁器の製作にたずさわっている工員、一般技術者、職工長、その他磁器の取引を行つている商売人に、磁器の製造方法を興味深く言葉と内容とで知らせるために記されたものである。従つて約 25 頁の図版を含めて 79 頁の磁器の歴史、ドイツ磁器の時代的変遷、経営草案、管理と機械設備、原料、成形方法、素地仕上、焼成、品質の分け、装飾、経営管理、磁器工業の経済聯盟および営業に対する参考事項の 12 項目を実に要領よくまとめたもので、不可欠な事項以外はすべてはぶかれている。従つて研究者にとつては文献や学問的な要素が全く欠けているのでものたらなさを感じるだらうし、工員にはドイツ語をよまなければならないというつらさがあり、学生にとつてはあまりに概念的にすぎるので、神髄をくみとるのに不利がある。しかしわれわれが今まで見て来た本とは大分様子がちがつていて、特に製造を経営とをむすびつける方法などは、磁器が工業とむすびついている以上研究者には是非頭にいられておかねばならないことである。図版の大部分は製造工程であり、しかも美しいので、これだけで大体の工程は理解できる。しかし写真は一連の工場で写したものではないので成形工場、乾燥工場又はトンネル窯などの割合が不均等なので販売業者には理解に苦しむと思われる。

特に本書の特徴をあげれば、文献などというわずらわしさがなく、磁器の調合例が沢山記載されていること、品質管理や経営上の問題を多くとりあげていることなどである。またわれわれのうらやましく思うことは、ドイツにおける戦後の優良カオリン不足を電気脈動法で精製したカオリンでおきかえ、これをふんだんに使用していることである。また、世界の磁器工業における日本の立場も、ところどころに散見する言葉で暗示している。

ただ 1 頁当り 10 円ではいさゝか高価すぎるが、なんらかの機会には一読したい書籍である。(定価 800 円 送料 50 円。発行所 Sprechsaal Müller und Schmidt, Coburg, Deutschland)

(素木 洋一)