耐火石灰磁器の研究(第1報)

物理的性質

素木 洋一・宇田川重和

(東京工業大学)

Studies on Refractory Lime Porcelain (I)

Physical Properties

By Yoichi SHIRAKI and Shigekazu UDAGAWA

(Tokyo Institute of Technology)

緒言

特殊金属の研究用耐火坩堝として石灰が考えられたのはそう新しいことではなく、既に 1936 年に Hoke¹⁾ が白金熔融用に使用して好結果を与えている。石灰石は本邦には豊富な資源があり、安価で融点も極めて高いので(約2570°C)、この原料が有効に利用できれば入手困難な酸化物磁器の一部が石灰とおきかわり得ることも考えられる。しかし唯一の欠点は水や水蒸気にあつて消化することで、このために現在まで発表されている報告は焼成温度を度外視して専らこの水和を防止する方向に進んでいる。

Norton²⁾ によれば高温焼結石灰結晶は低温で焼結したものよりも安定であると結論し、高温焼成を明示し Pole, Beinlich および Gilbert³⁾ も石灰を 2100°C で加熱すれば完全に水和が防止できるまでには至らないが、減少することは可能であるといっている。また石灰に 3.5% の MgO, SiO₂, Cr₂O₃; 5% の Ca(PO₃)₂; 7% 以上の ZrO₂ を加え 2100°C で焼成し、水和に対して安定化したと報告している。Starostein⁴⁾ は石灰の低温焼成をねらい、石灰に鉄鉱石、塩基性および酸性鉱滓、粘土、長石、Al₂O₃, Cr₂O₃, P₂O₅, MnO₂, B₂O₃ を添加し 1550°C で焼成して水和防止をはかったが失敗したといっている。

Fisk⁵⁾ は CaO に TiO₂ 5% 添加しチタン酸カルシウムを生成させ、それによつて石灰粒を結合し被覆して、大気中で消化に比較的安定なしかもスポーリングに強い磁器をつくることができると報告している。CaO-TiO₂ 系で水和をしないものをつくる研究は Loshkarev⁶⁾ も行っている。さらに Cahoon と Johnson⁷⁾ もこの系を研究し、比較的低温で水和防止の可能であることを示している。これらはいずれも TiO₂ を数パーセント添加し、チタン酸カルシウムを結合剤とするところにある。

一方、Williams⁸⁾ は純石灰のみで水和の少ない石灰磁器製造を試み、成型方法によつてこれがかなり可能であることを示した。すなわち気孔率が 0 になるよ

うにすると、水和は結局その表面積に関係するものであるから、できるだけ比表面積を少くするように結晶を促進すればよいわけである。

本研究は先行研究者の報告をもととし、CaO-TiO₂ 系を再検討すると共に、比較的低温で焼結させ、しかも消化防止をねらい、さらに本邦の現状ではほとんど報告のみられない一般物理的性質をしらべ、石灰磁器の基本的性質、塩基性耐火物への応用とドロマイト耐火物の消化に対する防止方法等に関する基礎資料を得るために行つたものである。

I. 試料及び試料の調製

試料としては大越石灰石を用い、添加剤として使用した TiO₂, MgO, V₂O₅, WO₃, MoO₃ および Fe₂O₃ は化学薬品を用いた。

石灰石の化学分析値(川浪重年分析)は第1表に示すように SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ が不純物として割合に多いが、原鉄はほとんど純白色の美しい結晶を示している。

Table 1 Chemical Analysis of Oogoshi Lime Stone

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. Loss	Total
1.06	0.45	0.31	53.89	0.07	43.40	99.28

Fig. 1 Differential Thermal Analysis of Oogoshi Calcite.

Fig. 2 Particle Size Distribution of Ogoshi Calcite.

本試料は一般石灰石と同じく熱分解は740°Cに始まり、930°Cで終了する(第1図参照)。また、ポットミルで瑪瑙球を用い25時間湿式粉碎を行つた粉碎物を試験体調製用原料とした。この粒度分析結果を第2図に示す。即ち粉碎物は28 μ 以下で1 μ 以下は極少量である。

試験体の調製 試験体の配合割合を第2表に示す。即ち、添加剤は石灰に対して少量であるために、混合には充分注意しなければならない。従つてこれら添加剤の混合方法として、まず添加剤の量と同量の石灰を混合し、次にこの混合物と同量の石灰を混和し、順次石灰の量を増加していく。この混合物をさらにポットミルを用いて湿式で5時間混合し、脱水乾燥後さらに篩を用いながら混和した。

Table 2 Batch Composition (By Weight Per Cent.)

Oxide added%	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	MoO ₃	V ₂ O ₅	WO ₃
T ₃	97	3					
T ₅	95	5					
T ₁₀	80	10					
T ₁₅	85	15					
T ₅ F ₁	94	5	1				
T ₅ F ₃	92	5	3				
T ₅ F ₅	90	5	5				
T ₅ Mg ₃	92	5		1			
T ₅ Mg ₅	90	5		3			
T ₅ Mo ₀	94	5			1		
T ₅ Mo ₃	92	5			3		
T ₅ V ₁	94	5				1	
T ₅ V _{0.3}	94.7	5				1.3	
T ₅ W ₁	94	5					1
T ₅ W _{0.3}	94.7	5					0.5

上記混合物をポリヴィニルアルコール5%水溶液で湿らせ、700 kg/cm²の成型圧を用いて成型し、3日自然乾燥を行い、さらに110°Cで完全に乾燥した。

焼成 石灰は塩基性が強いので、焼成に用いるサヤは問題である。本研究ではこのことに留意し、特にスピネルを合成し、これをサヤに用いた。スピネルは試験の結果少くとも1600°Cまでは石灰との反応は認められなかつた。試験体をつめたサヤは同質の石灰

で密封した。

焼成にはガス炉を用い、T₃~T₁₅系のTiO₂のみを添加した試験体だけは1600°Cで、その他は1550°Cに焼成し、最高温度に2時間保持した。第1図に見られる吸熱反応を起す温度は急激に収縮を起すので、この範囲はゆつくり温度上昇を行つた。

II. 実験結果

1) 焼成物の外観 T₃~T₁₅系：ほとんど同様で紫褐色であるが、TiO₂の添加量が増加するほど紫色が強くなる。破面の粒子群は金属光沢を呈し、結合部分は光沢がなく、粒子の結合状態は極めて良好である。

T₅F₁~T₅F₅：黒褐色の外観を呈し、Fe₂O₃含有量が増加するほど濃色となる。TiO₂添加物ほどは金属光沢を示さないが、破面粒子は金属光沢を有す。粒子とマトリックスとの結合状態は極めて良好である。

T₅Mg₃~T₅Mg₅：微緑色を帯びた黄白色の外観を呈し、粒子とマトリックスとの結合状態は極めて良好である。

T₅Mo₁~T₅Mo₃：外観は黄白色でMoO₃添加量の多いほど色は濃くなる。粒子とマトリックスとの結合状態は良好とはいえない。

T₅W_{0.3}~T₅W₁：わずかに淡緑色を帯びた黄白色の外観を呈し、表面は蠟様光沢を有す。粒子とマトリックス部分の結合状態は良好である。

T₅V_{0.3}~T₅V₁：淡黄白色の外観を呈し、粒子とマトリックス部分との結合状態は良好である。

2) 焼成収縮 各試料の焼成収縮を乾燥物を基準として成型方向、すなわち高さや成型方向に対し直角方向、すなわち直径との線収縮率から求めた。各10個の平均値を第3表に示す。

Table 3 Firing Shrinkage

Symbol of Sample	T ₃	T ₅	T ₁₀	T ₁₅	T ₅ F ₁	T ₅ F ₃	T ₅ F ₅
Per Cent. // to Press.	31.7	31.6	29.8	29.1	32.2	31.2	29.6
Shrinkage 1 to Press.	32.8	32.2	30.3	29.9	31.3	30.4	29.5
T ₅ Mg ₃ T ₅ Mg ₅ T ₅ Mo ₁ T ₅ Mo ₃ T ₅ W _{0.3} T ₅ W ₁ T ₅ V _{0.3} T ₅ V ₁	31.0	30.6	28.7	28.0	29.3	29.4	28.7
	30.2	29.9	28.0	26.9	28.6	29.3	28.4

すなわち、焼成収縮はTiO₂系、T₅F系、T₅Mg系、T₅W系、T₅V系、T₅Mo系の順に大きくなり、T₅W系とT₅V系とを除いて石灰への添加量が少ないほど収縮が大きい。これは原料の石灰石が焼成により分解してCaOとなり、このCaOが一部反応を起してカルシウム塩をつくる。この間の容積変化が相当大きいので石灰石への添加量が少ないほど、すなわち石灰石の量が多いほど焼成収縮が大きいのである。T₅W系とT₅V系では添加量が多いほど焼成収縮が大きい、この場合、各系の石灰石の量には大差がないので、WO₃や

V_2O_5 は焼結を促進すると見てよい。また後述の消化との関係を見ると、 TiO_2 系を除き焼成収縮率の大きいものほど消化に強いので、この放縮率は一方消化の程度を判断する目安ともなり得るし、焼成が進むに従って消化に強くなるということも言えるわけである。

3) 冷間耐圧強度 焼成物の強度を耐圧強度で示した。一般に耐圧強度は偏差が大きいため測定には10個を用いたが、そのうち大きすぎる値と小さすぎる値とを除き6個の平均値を求めた。試験体の径は大体1.4 cm, 高さは1.6 cm 位である。第4表に測定結果を示す。なお、最大値と最小値は10個の測定値の範囲を示したものである。

Table 4 Compressive Strength

Symbol of Sample	T ₃	T ₅	T ₁₀	T ₁₅	T ₅ F ₁	T ₅ F ₃	T ₅ F ₅	T ₅ Mg ₃
Strength (kg/cm ²)	726	1578	1736	2259	2940	3200	2100	473
Maximum Value	2000	1726	1970	2355	3420	3660	3050	490
Minimum Value	658	1055	896	1290	2640	1740	1670	198

T ₅ Mo ₁	T ₅ Mo ₃	T ₅ W _{0.3}	T ₅ W ₁	T ₅ V _{0.3}	T ₅ V ₁
437	1462	2090	1738	3020	2500
718	2250	3030	2000	3400	3300
320	1235	1960	738	1940	1770

すなわち、耐圧強度は一般の酸化物磁器と同じく非常に大きい。各系で、強度の順からいえば T_5F 系、 TiO_2 系、 T_5V 系、 T_5W 系、 T_5Mg 系、 T_5Mo 系で、 T_5F 系では T_5F_3 が最も強く、 T_5F_5 になると非常に弱くなり、 TiO_2 系ではこの含有量が増加するほど強くなっている。 T_5Mg 系では MgO の含有量が多い程、強度が大きくなるが、3%と5%との差異は著しい。 T_5V 系、 T_5W 系は共に V_2O_5 、 WO_3 の量が多いほど強度は低下する。 T_5Mo 系は強度が最も小さいが、 MoO_3 が多くなるとこれが増加するようである。

4) 熱膨脹 各試験体の熱膨脹率を $1000^\circ C$ まで測定した。 $1000^\circ C$ における熱膨脹率を第5表に示し、各測定値を第3図に示す。

Table 5 Percentage of Thermal Expansion at $1000^\circ C$

Symbol of Sample	T ₃	T ₅	T ₁₀	T ₁₅	T ₅ F ₁	T ₅ F ₃	T ₅ F ₅	T ₅ Mg ₃
Per Cent. of Exp. at $1000^\circ C$	1.200	1.305	1.320	1.430	1.502	1.431	1.462	1.389

Fig.3 Thermal Expansion of Bodies Tested.

T ₅ Mg ₃	T ₅ Mo ₁	T ₅ Mo ₃	T ₅ W _{0.3}	T ₅ W ₁	T ₅ V _{0.3}	T ₅ V ₁
1.393	1.365	1.402	1.350	1.339	1.470	1.440

以上の結果から明かなように、石灰の熱膨脹率は大きく、 $1000^\circ C$ まではほとんど直線的に増加する。また、 T_5F 系、 T_5V 系、 T_5Mg 系、 T_5Mo 系、 T_5W 系、 TiO_2 系の順に熱膨脹率は大きくなり、 TiO_2 系、 T_5Mg 系および T_5Mo 系は添加剤の量が多くなるほどこれが大きくなり、 T_5W 系と T_5V 系では添加量が多くなると熱膨脹率は小さくなる。 T_5F 系では T_5F_1 最大となり、 T_5F_3 が最小で、 T_5F_5 が中間の値を示す、一般に焼成収縮との相互関係を見ると、焼成収縮の大きいものほど熱膨脹率は小さくなるが $T_{51}F_1$ のみは例外である。

5) 気孔率、吸水率、見掛比重および嵩比重 石灰は消化性であるため、これらの測定にはキシロールを媒液として用いた。まず、試料を入れたガラス容器をデシケーター内に置き、真空ポンプでデシケーター内の真空度を約5 mmHg として30分間おき、次に試料を入れたガラス容器内に外部からキシロールを落してゆき、試料が完全にキシロールでおおわれてからさらに30分間デシケーター内を5 mmHg に保ち、完全に開孔気孔内の空気を除きとり、十分にキシロールで飽和させて常法に従って測定し、これを水を用いた値に換算した。

本実験では各3個の値を測定して平均値を求めた。結果を第6表に示す。

Table 6 Porosity, Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density

Symbol of Sample	Porosity	Absorption	Apparent Specific Gravity	Bulk Density
T ₃	0	0	3.32	3.32
T ₅	0	0	3.35	3.35
T ₁₀	0	0	3.37	3.37
T ₁₅	0	0	3.39	3.39
T ₅ F ₁	0	0	3.37	3.37
T ₅ F ₃	0	0	3.40	3.40
T ₅ F ₅	0	0	3.56	3.56
T ₅ Mg ₃	0.3	0.1	3.16	3.15
T ₅ Mo ₁	0.4	0.1	3.12	3.11
T ₅ Mo ₃	10.3	3.6	3.21	2.88
T ₅ W _{0.3}	12.0	4.2	3.22	2.82
T ₅ W ₁	0.3	0.1	3.17	3.15
T ₅ V _{0.3}	0.7	0.2	3.14	3.11
T ₅ V ₁	6.6	2.2	3.19	2.94
T ₅ V ₁	4.7	1.6	3.16	3.06

すなわち、 TiO_2 系と TiF 系とは殆んど完全に焼結し、気孔率は 0 で比重も大きい。これらの値は収縮率の大きさと大体において逆比例しているが、耐圧強度とはあまり明瞭な関係がない。また、気孔率の大きいものほど消化性が大きいことは Williams⁸⁾ の示した通りである。それ故、気孔率の 0 になるような添加剤を用いることや、あるいはその温度まで焼成すれば消化に対しては一応良好な石灰磁器が得られるわけで、嵩比重 3.4~3.56 は石灰単味では 1750°~1800°C で焼成したものと同一の値である⁷⁾。

む す び

本報では、耐火石灰磁器の研究史の概要と、焼成試料の一般物理的性質を述べた。

(604 頁からつづく)

たは Al, アルカリである。特に地すべり地内に現出する不動池はこの傾向がはなはだしい。これら陸水の組成の間には $\text{Mg}/\text{SO}_4 - (1 - \frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{SO}_4})$ 間に共通した関係があり、Ca/Mg または (Ca+Mg)/ SO_4 等に関してもそれぞれ規則的な関係がある。特に地表水と地下水の間には Mg と R (=Al, Fe, Na) との交換がみられ、同時に僅かであるが Ca と R との間にも交換が行われる。これはこの地帯に亜炭に基づくフミン酸またはベントナイトのようなイオン交換能の高い物質が存在することと関連する。地すべり地区の地表に現出する水はいずれも酸性であるが、地下ではアルカリ性である。

- (2) 地下水が移動中にイオン交換を行って地すべり地帯の陸水の組成を変動させることは明瞭である。
- (3) 茶臼山地帯の土壤が一般に硫酸塩を多くふくむことはこの地帯陸水の水質と密接な関係がある。南峯近くに硫酸鉄、硫酸アルミニウムを多量に含有する土壤の存在することは地下水が偶然地表に現出した不動池に硫酸アルミニウム、硫酸鉄の多いことと関連して考えられ、両者は同一水系に属すると見てよい。
- (4) 地すべり地区や排水トンネルのある地点の地下水は Ca, Mg, R の相互量は異なるが、大体同一水系に属すると見られる。
- (5) 中尾山附近の風化石英粗面岩が約 0.04% 程度の可溶性硫酸イオンを含有することはこの石英粗面岩中に黄鉄鉱を含有することに関連し、調査を要する。もし、地すべり地帯の硫酸塩がこの地区にリモナイトの存在する等のことと関連して黄鉄鉱の酸化にのみ基因すると考えればこの地帯の特異

文 献

- 1) C. M. Hoke, *Metal Ind.*, **34** [12] 468-70 (1936); *Ceram. Abst.*, **16** [3] 91 (1937)
- 2) F. H. Norton, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **8** [12] 799-815 (1925)
- 3) G. R. Pole, A. W. Beinlich, Jr., and N. Gilbert, *ibid.*, **29** [8] 208-222 (1946)
- 4) F. D. Starostin, *Ogneuporui*, **8** [8~9] 426-68 (1940); *Ceram. Abst.*, **20** [10] 239 (1941)
- 5) H. G. Fisk, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **34** [1] 9-13 (1951)
- 6) B. A. Loshkarev, *Ogneuporui*, **7** 310 (1950); *Brit. Ceram. Abst.*, **50** [3] 137 A (1951)
- 7) H. P. Cahoon and P. D. Johnson, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **34** [8] 20-35 (1951)
- 8) A. E. Williams, *Trans. Ceram. Soc.*, **50** [5] 215-224 (1951)

水質の説明がつく。

- (6) 茶臼山地帯には塩素含有量の高い水が多数存在する。またこの地帯の土壤の浸出水は概して塩素が多い。

4) 石膏、マグネシア、ドロマイト 3 成分によるプラスチック (学振 76 委報 56—4)

焼石膏、軽焼マグネシア、軽焼ドロマイト 3 成分によるプラスチックの強度試験結果、龜裂試験結果を述べる。次回にプリント配布の予定。

復興建設材料第 76 委員会

第 57 回会議は 7 月 8 日 (水) 午後 1 時半より建設省建築研究所で開催、会議に先だつて同研究所を見学し、また、たまたま同研究所に到着した東京コンクリート社のトラックミックスナーについて同社の加藤文治氏から説明をきいた。会議は青木委員長が司会し下記の研究が発表された (常山)。

1) アルミナセメント “Ciment Fondu” の試験成績 (学振 76 委報—57—1, 17 頁., 表 7, 図 2, 写真 3)

鉄道技術研究所

三浦一郎

結論は次の通りである。(1)アルミナセメントは早期強度特に材齢 1 日強度は極めて高い。しかし発熱量が極めて大きいから、ねりまぜ後 24 時間までは完全にぬらして養生しないと、ひびわれを生じる傾向がある。(2)材齢 7 日以後の強度増進は期待できない。(3)アルミナセメント粒子は分散性があるから、等量の水を用いたポルトランドセメントコンクリートよりコンシステンシイは大きい。換言するとあるコンシステンシイを得るために必要な水量はアルミナセメントではポルトランドセメントより少なくてよい。(4)耐酸性がポルトランドセメントよりまさるとは断言できない。(5)本

(620 頁へつづく)