Fig. 5 に示すように (11) 式の第 1 項は直線 OC を、第 2 項は曲線 OD なる指数曲線を表わすから、求める strain x は OAB となり、OA なる曲線部分と AB なる直線部分とから成り、実験結果と同様である。図で mn で示される長さは $a\alpha_2^2/\varphi_2$ を、また直線 AB の tangent は $a(\alpha_1+\alpha_2)$ を表わし、 a は実験からただちに求められるから α_1 、 α_2 および φ_2 の間にある関係式が得られる。要するに Fig. 4 に示されるような stress-strain

Fig. 5 Theoretical illustration diagram for the stage of fig. 4.

曲線は前報告 Fig. 14 の模型で $\varphi_1=0$ と置くことで説明される。 $\varphi_1=0$ と置くことは φ_1 を有するピストンの要素を考慮しないことで、 α_1 を有するばねと、 α_2 と φ_2 から成る平行な部分とを組合わせた模型によって説明されるわけである。なお、水分の増加にしたがい、曲線 OA 部分の大になるという実験結果に対しては retardation time α_2/φ_2 の大になることで説明され、さらに水分が増大すると φ_1 は 0 でなくなり、直線 AB 部分はなくなってくる。

以上前報と本報で stress-strain 関係を説明するのに用いた模型で、これに使用した常数は粘土の場合、含水量によって次のように選定すればよい。

(i) 可塑性の状態にある粘土—水系に対しては、 α_1 、 α_2 、 φ_1 および φ_2 の常数を使用する。含水量が減少するにしたがい φ_1 の値は次第に小さくなる。

(ii) 可塑水量よりも含水量が少く、5~10% (も

ちろん粘土によって異なる) 以上のものでは $\varphi_1=0$ で、 α_1 、 α_2 および φ_2 の常数を使用する。さらに含水量が減少してゆくと $\log \alpha_2/\varphi_2$ が次第に減少する。

(iii) 5~10% 以下の含水量では $\alpha_2=0$ 、 $\varphi_2=0$ 、 $\varphi_1=0$ で、 α_1 のみを使用する。

なお (ii) の場合では $\varphi_1=0$ であるから理論的には可塑性変形は考えられないが、それは $t=\infty$ で消失するのであって、実験では残留歪が観察される。

結 論

ほとんど乾燥した状態の粘土の可塑性変形を研究し、同時に含水量を曲げ破壊強度および弾性率との関係を調べた。得られた結果から、結論として：

(1) 粘土は含水量 (φ) によって強度 (σ) および弾性率 (ϵ) が変化し、 $\log \varphi$ と $\log \sigma$ および $\log \epsilon$ とは直線的な関係になる。

(2) ほとんど乾燥した状態の粘土ではある含水量から可塑性流を示すようになり、その場合の降伏点は粘土によって異なり、可塑性原料では大体 10% 前後、非可塑性原料では大体 5% 前後である。

(3) 可塑性流を示すときの stress-strain 曲線は Burgers の模型で説明できる。

文 献

- 1) H. Thiemecke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 67~70 (1936)
- 2) R. Houwink, *Elasticity, Plasticity and Structure of Matter*, Cambridge (1937) p. 33, 102, 158
- 3) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, **221**, 163 (1921)

(2/15/55 受付)

クロム鉄鉱石とクロムスピネル粒の熱天秤による加熱変化 (速報)

山内俊吉・宗宮重行
(東京工業大学)

Studies on the Thermal Variation of Chrome Ores and Chrome Spinel Grains by means of Thermo-balance

By Toshiyoshi YAMAUCHI
and Shigeyuki SŌMIYA
(Tokyo Institute of Technology)

熱分析と熱天秤測定結果は既に昭和 27 年 10 月窯業協会秋季学術講演会で報告した。その後新に 10 種のクロム鉄鉱石を入手して、その諸性質を測定したが、ここに熱天秤の試験について興味ある結果を得たので報告する。

I. 実験試料 前述の 19 種クロム鉄鉱石とその中に含まれるクロムスピネル粒の熱天秤試験を行った。後者は前者より重液分離と融剤 [Na_2CO_3 , $\text{KOH} + \text{NaOH}$ (1:1), $\text{KOH} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (6:4:5:5)] で選択熔融により純化されたものである。試料の化学分析結果は Table 1 の通り。

II. 試験方法 原鉱石の熱天秤試験は約 0.5g を白金製容器に入れ、またクロムスピネル粒の場合には酸素を除去した窒素気流中で約 900°C に 30 分間保持した後冷却した試料を、鎖式熱天秤を使用して試験した。温度上昇率は 3°C/min であった。

まえがき 各地産クロム鉄鉱石 (9 種) の示差

Table 1 Chemical Compositions of Chrome Ores, together with Chrome Spinel Grains separated from the former by Clerici's Heavy Liquid and Flux

	No.	Locality	SiO ₂	CaO	TiO ₂	FeO*	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺
Chrome Ores	1	Hirose	4.72	0.07	1.26	12.36	17.82	25.22	34.03	0.19	0.25	1.80
	5	Inazumi	9.92	tra.	1.36	7.96	24.92	23.24	26.77	0.44	0.56	5.34
	7	Akaishi	8.82	tra.	0.84	14.31	17.48	12.00	44.25	0.51	0.40	4.10
Chrome Spinel Grains separated from Ores by Clerici's Heavy Liquid	1	Hirose	2.17			13.57	17.77	30.08	35.46			
	5	Inazumi	1.70			17.23	16.98	28.53	38.53			
	7	Akaishi	1.23			26.70	9.27	8.70	55.24			
Chrome Spinel Grains separated by Flux	1	Hirose	0.16			13.06	17.32	35.03	37.18			
	5	Inazumi	0.52			16.29	13.74	28.65	38.93			
	7	Akaishi	0.24			25.89	8.91	7.43	56.06			

*Total Iron as FeO.

III. 実験結果 (a) 著者らの集めた 19 種のクロム鉄鉱石の熱天秤試験結果は I 型, II 型の 2 種に類別出来る (Fig. 1). I 型は 500°C 以上で重量増加を示さないものであり, II 型は重量増加を示すものである. 前者には No. 1, No. 5 が, 後者には No. 7 が属する. 重量増加の原因は主としてクロムスピネル粒中の FeO が酸化されて Fe₂O₃ になる際の増量によるもので, この増量値がこれと並行しておこる蛇紋石その他夾雑物の分解による減量値より大きい場合に II 型の図形を示す. これらの研究試料についていえば FeO/MgO*, FeO/Al₂O₃ (モル比) の相乗積が 0.8 を越す場合に II 型になった. なお Fig. 1 における 300

Fig. 1 Thermo-balance Curves of the Chrome Ores

~400°C の減量は, 水滑石の脱水によるものであり, また 600°C 前後の減量は蛇紋石の脱水のためであり, 900°C 附近の減量は炭酸塩の分解によるものと考えられる. これらの結果は Fig.

Fig. 2 Differential Thermal Analysis Curves of the Chrome Ores

2 の示差熱分析結果とよく対応している.

(b) 重液分離により得られたクロムスピネル粒の

* 夾雑物を蛇紋石と仮定し SiO₂ 量に対応した MgO 量を差引いた値である.

熱天秤試験結果は Fig. 3 の通り三大別出来る. A 型: 酸化開始温度が 200°C 前後, 最大重量増加を示す温度が 700~800°C, 1000°C 附近で減量率が零になる (広瀬, 若松); B 型: 図形はほとんど A 型と同じであるが 1000°C 附近で減量率が零にならない (稲積, 手原, 日野上, マシンロック, キューバ); C 型: 酸化開始温度が 300°C 以上, 500°C 前後で増量率が零になり, 最大重量増加を示す温度が 1050°C 附近 (赤石, 八田, 八田八幡, 八田本山, 八田本山混合物, 日東, 富本糠平, 富本静内, 土谷幌加内, 比島産等). 温度が 200~300°C と上昇するにつれて Fe⁺⁺→Fe⁺⁺⁺ の変化が起るが, さらに 800~1100°C の高温になると一度酸化された Fe₂O₃ の酸素を放出して再び FeO になると考えられる. 最大増加量から FeO の値を求めると, A 型の No. 1 は 8.98%, B 型の No. 5 が 9.89%, C 型の No. 7 が 15.10% となる.

Fig. 3 Thermo-balance Curves of the Chrome Spinel Grains separated from Chrome Ores by Clerici's Heavy Liquid.

(c) 融剤分離により得られたクロムスピネル粒は, 分離操作中に融剤により作用を受けるため, その熱天秤曲線は Fig. 4 に示してあるようにいろいろの形のものが得られる. そのうち KOH+NaOH+Na₂CO₃+K₂CO₃ 融剤により分離されたクロムスピネル粒の熱天秤図と前項の重液分離により得られた試料の図とがよく似ており, また両者の化学分析結果もほとんど一致することが解った (Table 1 参照).

(d) クロムスピネル粒の化学成分から R. E. Stevens¹⁾ の方法により 固溶体成分を求めると, Table

Table 2 Solid-Solution Compositions of the Chrome Spinel Grains separated from Chrome Ores (Wt. %)

No.	Locality	MgO·Al ₂ O ₃	MgO·Cr ₂ O ₃	FeO·Cr ₂ O ₃	FeO·Fe ₂ O ₃
1	Hirose	46.4	24.5	23.7	5.4
5	Inazumi	38.5	23.9	27.5	10.1
7	Akaishi	10.0	34.8	38.6	16.6

2の通り。この結果と Fig. 3 とから、MgO·Al₂O₃成分が減少するか、あるいはFeO·Cr₂O₃+FeO·Fe₂O₃成分が増加するにつれて、クロムスピネル粒の熱天秤曲線はA型からB、C型へと変化して行くことが解った。パースチングについては目下研究中であるが、C型クロムスピネル粒の膨脹がもっとも大きいようである。

あとがき クロム鉄鉱石、クロムスピネル粒の加熱変化を熱天秤で調べた。今後この結果を利用してさらにパースチング現象等について研究を進める予定

速報寄稿者に告ぐ！ 寄稿規約（第63集第712号55頁参照）Iの（2）では原稿用紙9枚以内と制限されているが、これは活字で組んだ場合1頁を予定しているものである。本稿は編集のミスで計算違いの結果規約を超過してしまった。記してお詫び申し上げます。なお今後も速報寄稿がある見込みにつき9月12日の編集委員会で協議の上対策を10月号会告欄で発表の予定につき速報の寄稿を1ヶ月間中止願います。（托）

陶業界の巨星

大倉和親氏逝く

本会相談役、日本碍子、日本陶器、東洋陶器、伊奈製陶初代社長、現大倉陶園園主大倉和親氏は去る7月1日午後4時心臓ぜん息のため死去、享年79才。

氏は大倉孫兵衛氏の長男として明治8年生れた。同

Fig. 4 Thermo-balance Curves of the Chrome Spinel Grains separated from the Chrome Ore, No. 7 (Akaishi) by Various Fluxes

である。

文 献

- 1) R.E. Stevens, *Am. Mineralogist*, **29**, 1-44. (1944) (6/20/55 受付)

27年慶応義塾卒業後イーストマン商業大学に留学、ニューヨークの森村ブラザーズに入社し帰国後、日本陶器合名会社に入り本邦最初の洋式製陶工場の建設に力を注ぎ、同社が大正6年株式組織となるに際し初代社長に就任、ディナーセット輸出の緒を開いた。また大正6年小倉に東洋陶器株式会社を設立して衛生陶器の製造、同8年には日本碍子株式会社を設立し高圧碍子を完遂し世界的にも最優秀品となった。その他大連の大華窯業公司、常滑の伊奈製陶等を設立、大正8年には東京蒲田に大倉陶園を設立し高火磁器洋食器の製造を始め、その優秀性も広く認められるに至った。昭和3年には数多い功勞によって緑綬褒章を授与された。

これは氏が高邁なる人格者であるとともに常に進歩的であり、達識であり、しかも事を始むるに至っては十分熟慮の上断行したことによるものであるが、また部下に対しては理解があり、部下を信頼して十分その能力を発揮せしめたことに負うところが多い。79才の生涯を閉じるまで陶磁器に対する熱情はその胸中を去らず、わが陶磁器業が今日の隆盛を見るに至ったのは実に氏の貢献に負うところが多い。