ガラスによる蠟石坩堝の侵蝕について の顕微鏡的研究

大河原 晋・大牟礼 勝・森谷 太郎

(東京工業大学)

Microscopic Studies on the Mechanism of Corrosion of Molten Glass against Pyrophyllitic Crucible

Susumu ŌKAWARA, Masaru ŌMURE and Tarō MORIYA

(Tokyo Institute of Technology)

The writers have studied the mechanism of the corrosion of molten glass against pyrophyllitic crucible mainly by means of polarization microscope.

The crucible used for this experiment were prepared by firing at 1400° the mixes chiefly consisting of Roseki* and its chamotte with some clayey materials as binder. Two kinds of glass cullet, one being soda-lime glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$) and the other soda-lead variety ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$), were also previously prepared by melting the batches of the corresponding composition. Thence, the glass cullets were melted in the crucibles at 1200° and 1400°, each for 0 hrs,** 2 hrs, 3 hrs and 4 hrs respectively. After cooled down to the room temperature, the boundary parts between the crucible and the glass were microscopically observed, with the results as follows.

In the specimens kept at 1200°, it was observed from the beginning that a "reaction layer" had been formed along the clayey parts and the kaolinitic Rosekis of the crucible where they came into contact with the glass. At the earliest stage, the reaction layer was about 5 μ in thickness, chiefly consisting of carnegieite crystals with small amount of nepheline. With the elapsing of time, the reaction layer along the clayey parts diminished, while the reaction layer along the kaolinitic Roseki developed by degrees. On the other hand, in the specimens kept at 1400°, the reaction layer, chiefly consisting of nepheline crystals with small amount of carnegieite, was found merely along the diaspore pseudomorphs from the earliest stage. With the elapsing of time, the reaction layer had diminished by degrees, until it entirely disappeared when kept at 1400° for 3 hrs. Along with the formation of the reaction layer, the marginal part of the crucible had been gradually invaded by molten glass, until it developed into a "corroded layer" of special appearance. Thus it is obvious that materials were exchanged between the crucible and the molten glass during the existence of the reaction layer. After the elimination of the reaction layer, the corrosion proceeded merely through the corroded layer, whose front surface moved gradually towards the interior of the crucible, while the rear surface dissolved down into the molten glass by degrees. The soda-lead glass is apparently more active against the crucible than soda-lime glass, though the sequence of their corrosion process seems to be almost similar.

* Roseki is a kind of rock of hydrothermal origin, chiefly composed of pyrophyllite with small amount of kaolin and diaspore. It is widely distributed in south-eastern Japan.

**The crucibles were taken out as soon as they attained up to 1200° or 1400°.

緒 言

近時、本邦における蠟石原料の品質低下は、その供給の大部分を仰いでいた三石蠟石鉱床の貧鉱化と共に漸く顕著となり、このためにいわゆるカオリン質の蠟石が広く業界に出廻るにょんで、坩割れその他の事故が続出している現状である。われわれはこの際研究面でも、パイロフィライトを主体とする蠟石と、カオリン主体の蠟石とをそれぞれ主要原料として焼成した坩堝が、ガラスによる侵蝕機構を異にするや否やの研究

を併進せしめる必要を感じてこれに着手した。

ガラスの熔融による坩堝の侵蝕を二つの段階、すなわちバッチがガラス状態になるまでの侵蝕段階と、ガラス状態になってからの侵蝕段階とに大別することが出来るが、前者の段階では、500°~600°C のかなり低温度で低熔融点を有するアルカリに富んだガラスが形成されているものと考えられるから¹⁾、この場合は既に後者の段階が、混入した一層複雑な問題となっている。したがって、今回はまずガラス状態となったカレ

ットを使用してその純粋な侵蝕状態を考察し、この結果を基礎にして他日改めてバッチからガラス状態になるまでの侵蝕を追求することとした。また、本研究で対象としたガラスは、工業的に大きな需用を持つ2種類のガラス、すなわち板ガラスや壺ガラス等の組成に共通なソーダ石灰ガラスと、光学ガラスや工芸用ガラス等の組成に共通なソーダ鉛ガラスのうちの最も単純な各三成分系を選んだ。

I. 実験の方法と結果

まず最初に上述の各種蠟石が混合していると思われる三石蠟石とそのシャモット（蠟石32%，同質シャモット40%）を主体とし、これに猿投木節粘土24%と珪目粘土4%を結合剤として加え、これらを混合、加水して内径7.5 cm、内高9.0 cm、肉厚0.8 cm、全高10.0 cmの実験用小型坩堝に成形後、1450°C、1時間で焼成したものを試験体とした。これに2種類のガラスすなわちソーダ石灰ガラス $G_1(Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2)$ とソーダ鉛ガラス $G_2(Na_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2)$ をあらかじめカレットとしてほぼ一定量投入し、1200°と1400°の温度に達した直後に取出して急冷したもの、および2, 3, 4時間熔融して急冷したものにつき、これらのガラスが坩堝素地を侵蝕する状態を鏡検した。この場合の1200°と1400°の熔融温度は、これらの組成を有するガラスカレットが、比較的高い粘性の液状に熔融し始める温度と、十分熔融するために必要な温度とを選定した。以下に鏡検結果を述べる。

ガラス $G_1(Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2)$ で1200°に達した

直後の熔融物は、ガラスと接触した坩堝表面全般にわたって、大体均一な5μ前後の薄い結晶析出層が認められるが、この層は時間の経過と共に組織表面の各部分で不均等となり、2時間後で比較的に厚く析出している部分は、ガラス質に富んだ特殊な蠟石煅焼部分とそのシャモットの部分である。この部分の組織は一面に屈折率の極めて低い1μ前後の微粒群がガラス質と緻密に焼結し、この他に繊維状の細かいダイアスポア仮像や長く伸びたムライト結晶が認められた（この部分は次報の化学分析結果によっても、明きらかなように、相当量のカオリンを含有しており、また上述の焼成組織は本山木節のそれに酷似している。したがって、以後この部分をカオリン質蠟石と呼ぶ）。結晶の析出はこの外にもなお粘土煅焼部分の周辺や、ガラスに接触した表面に近い、坩堝組織内の一部にも認められるが、上記のカオリン質蠟石周辺が最も顕著で、その析出層の厚さは全体として5~20μにおよび、時に30~40μに達するものがある。この際にもまだ塊状のダイアスポア仮像（コランダム）、パイロフィライト質の蠟石煅焼部分およびそのシャモット周辺には結晶の析出が全く認められない。この状態は3時間目から4時間目に至るもそのまま続き、時間の経過と共にますますカオリン質蠟石周辺にのみ結晶が析出発達し、その析出層の厚さは遂に40μ内外となる（第1図）。おうおうこの析出層内には、そこの坩堝素地がやや崩れ込んだような粒状あるいは毛状の夾雑物が混入している場合がある。

しかるに、このガラスの1400°直後の熔融物では、僅

open nicols, ×45

crossed nicols, ×45

Fig. 1 Crystal layer of carnegieite with small amount of nepheline deposited along the kaolinitic Roseki where it came into contact with glass.

Glass: $Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$, Melting condition: 1200°C, 4 hrs.

open nicols, $\times 45$ crossed nicols, $\times 45$

Fig. 2 Crystal layer of nepheline with small amount of carnegieite deposited along the diaspore pseudomorph where it came into contact with glass.
Glass : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Melting condition : 1400°C , 0 hr.

open nicols, $\times 180$ crossed nicols, $\times 180$

Fig. 3 Crystal layer of nepheline with small amount of carnegieite deposited along the diaspore pseudomorph where it came into contact with glass.
Glass : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Melting condition : 1400°C , 3 hrs.

か一、二ヶ所の例外を除いては、カオリン質蠟石の周辺にこの結晶の析出層は認められず、却ってダイアスポア仮像周辺にはほぼ同じような結晶の析出層が $2 \sim 10 \mu$ の厚さで認められ (第2図)、2時間目から3時間目では $20 \sim 120 \mu$ におよぶ (20μ 附近のものが最も多い、第3図)。また、この周辺に六角の細長い短冊形で周囲のガラスよりも屈折率が高く、おうおうその長い周縁に沿ってムライトの針状結晶が密着しているものがあり、又パイロフィライト質の蠟石煅焼部分とそのシャモットのあるものは、この温度で僅かに溶解現象

を呈し始める結果、その周辺に極めて薄い熔出帯が認められる。ある熔出帯の厚さは3時間目で時に $40 \sim 90 \mu$ にもおよぶ。この外粘土煅焼部分の所々にムライトの針状結晶がやや長く発達し、表面のある部分には気泡の著しい群生がある。さらに、熔融時間が4時間の長きに至ると、坩堝周辺のガラス中に 40μ 程度に大きく発達したムライト以外になんらの結晶析出層が認められず、一般に全表面にわたって組織がガラス中に崩れ込んでいる部分が目立つ。ダイアスポア仮像の多くはその周縁が複屈折を消失してガラス質に近くなっ

open nicols, ×45

crossed nicols, ×45

Fig. 4 Crystal layer of carnegieite with small amount of nepheline deposited along the kaolinitic Roseki and clay whers it came into contact with glass. Glass : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2$. Melting condition : 1200°C 0 hr.

open nicols, ×45

crossed nicols, ×45

Fig. 5 Crystal layer of carnegieite with small amount of nepheline deposited along the kaolinitic Roseki where it came into contact with glass. Glass : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2$. Melting condition : 1200°C , 3 hrs.

ている。

さて、 1260° ではカオリン質燭石の煅焼部分周辺に、また 1400° ではダイアスポア仮像（コランダム）周辺に析出している結晶は、いずれも屈折率が周囲のガラスよりもやや低く、大部分が針状、極めて僅かに斜消

光があるいは直消光で伸長方向が負のものであって、これに混って極く少量ではあるが、斜消光で二軸性負（光軸角の開き約 50° ）のものも認められ、これは概して大きく、時に双晶をなしている場合がある²⁾。前者の針状結晶はその光学的性質や、次報における X 線

写真の結果からも明きならかように、ネフェリンとカーネギエイトの混合物であって、カオリン質蠟石の煨焼部分周辺のものはやや斜消光のカーネギエイトが、またダイアスポア仮像周辺のものは、直消光のネフェリンが大部分を占めている。

なお 1200° に達した直後に、坩堝素地がガラス中に熔け出して出来た溶解層が既に素地表面の周辺に形成されており、これが時間の経過と共にその厚さを増し

てゆくことは下表の通りである。

hr	0 hr	2 hrs	3 hrs	4 hrs
temp				
1200°	30 μ	200 μ	290 μ	330 μ
1400°	280 μ	580 μ	780 μ	870 μ

ついでガラス $G_2(Na_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2)$ における 1200° 熔融物を鏡検すると、この温度に達した直後に、粘土とカオリン質蠟石の各煨焼部分周辺に結晶の析出層が認められ、層の厚さはやや不均一で 5~20 μ にわた

open nicols, $\times 180$

crossed nicols, $\times 180$

Fig. 6 Crystal layer of carnegieite with small amount of nepheline deposited along the kaolinitic Roseki where it came into contact with glass.

Glass : $Na_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2$, Melting condition : 1200°C, 4 hrs.

open nicols, $\times 180$

crossed nicols, $\times 180$

Fig. 7 Crystal layer of nepheline with small amount of carnegieite deposited along the diaspore pseudomorph where it came into contact with glass.

Glass : $Na_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2$, Melting condition : 1400°C, 0 hr.

open nicols, $\times 180$ crossed nicols, $\times 180$

Fig. 8 Crystal layer of nepheline with small amount of carnegieite deposited along the diaspore pseudomorph where it came into contact with glass.
Glass: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$, Melting condition: 1400°C , 3 hrs.

り、 10μ 前後の部分が多い。この析出層は概してカオリン質蠟石周辺よりも粘土周辺にやや多く析出している傾向がある（第4図）。この状態は2時間目に至るも継続し、またこのあたりからダイアスポア仮像周辺に、針状のコランダム結晶（ $5\sim 20\mu$ ）層が認められる。パイロフィライト質の蠟石周辺にはなんらの結晶層も認められないが、ただこの中のガラス質に相当富んでいるものの周辺に非常に細かい針状結晶の薄層（ 5μ 以下）があり、また粘土とカオリン質蠟石煅焼部分の周辺における結晶析出層の厚さは $15\sim 90\mu$ （ $20\sim 40\mu$ 最多）に達している。なお、全般にガラスが坩堝組織内に相当浸透している感がある。しかるに熔融時間3時間目に至るとカオリン質蠟石と粘土の各煅焼部分周辺のそれぞれの結晶層の状態が多少相違を呈するに至る。すなわち、粘土煅焼部分は2時間の状態と大差ないが、若干のカオリン質蠟石の煅焼部分周辺の結晶析出層では、従来の結晶層の内側にさらに一つの層が明瞭になり、この層は 4μ 前後で全く複屈折がなく、その屈折率は外側の結晶層より高く、内側のカオリン質蠟石の煅焼部分よりも低くなっており、この2層を合わせた厚さは、ほぼ $20\sim 40\mu$ にわたっている（第5図）。4時間目に至ると粘土煅焼部分周辺の結晶層はその輪郭が漸く不明瞭となり、主としてカオリン質蠟石の煅焼部分周辺にのみ結晶層が顕著となって、おうおうこの層が明瞭な3層になっている（第6図）。すなわち、3時間目における2層のさらに外側にコランダム層が形成される場合が起り易く、これは4時間目付近でガラス中に落ち込んだダイアスポア仮像塊の組織が徐々に

崩れ始め、内部の細かい針状のコランダム微晶が周囲のガラスに溶解しながら拡散し、その結果出来る極めてアルミナ分に富んだガラス流がカオリン質蠟石周辺に移動して来てカーネギーイト・ネフェリン層外側にコランダム層となって付着したものである。この場合外側のコランダム層、中間のカーネギーイト・ネフェリン層および内側の等方質層の各厚さはそれぞれ $15\sim 30\mu$ 、 $5\sim 70\mu$ （ $10\sim 20\mu$ 最多）および $4\sim 15\mu$ （大部分が 4μ 前後）で、析出層全体の厚さはほぼ $12\sim 70\mu$ におよんでいる。

このガラスの 1400° における熔融物では、ダイアスポア仮像周辺にのみ、カーネギーイトが少量混入したネフェリンとガラス中に長く伸びたコランダムが互に領域を異にして集まっている結晶混合層が認められ、その厚さは $5\sim 20\mu$ 、まれに 40μ におよぶ（第7図）。カオリン質蠟石と粘土煅焼部分の周辺には、以前の結晶層の一部が大きくガラス中に剝離しているような状態のものを若干認め得る以外には結晶の新しい析出層が認められず（第8図）、これらの煅焼部分がガラスと接触している表面は、その侵蝕による複屈折の極めて低い $20\sim 40\mu$ の薄層（侵蝕層）が形成され、まれにこの部分に 30μ 前後の大きなムライト結晶の成長が認められる。なお、この場合カオリン質蠟石内部の微粒群は、蠟石粒子表面から内部の方に向かって凝集する傾向がある。また、パイロフィライト質の蠟石煅焼部分の周辺にはなんら特別な変化が認められないが、ガラスと接触する坩堝表面の石英の若干には、既に複屈折を消失しているものも認められる。2時間目附近から

坩堝侵蝕面は概して凹凸を増し、ダイアスポア仮像とカオリン質蠟石または粘土煅焼部分周辺の侵蝕層の厚さはそれぞれ 80~270 μ および 15~40 μ である。全般的に見てこれらの各層（結晶層と侵蝕層）は、熔融時間が3時間目（第8図）から4時間目におよぶにしたがってそれぞれに特有の消長を辿り、結晶層の厚さが 20~130 μ から 5~90 μ に減少してゆくのに対し、侵蝕層の厚さは 15~40 μ から 20~60 μ と増加してゆく。4時間目で坩堝表面から周辺のガラス中に落ち込んだダイアスポア仮像塊のうち、表面近傍のものには結晶層が無く、表面から約 90 μ を距てた附近のもの数個の周辺に明瞭な結晶の析出層が認められることは注目に値する。この外、複屈折の全くない六角形の短冊状物質が、2時間目附近から 15 μ 前後でカオリン質蠟石の煅焼部分近傍のガラス中に認められ、3時間以降では 20 μ 前後の大きさになっている。

最後に坩堝素地がガラス中に溶解して出来る素地周辺の溶解層の厚さが、時間の経過にしたがって変化してゆく状態は第1表のようである。

Table 1 The thickness of the dissolved layer of crucible materials in the glass.

hr temp	0 hr*	2 hrs	3 hrs	4 hrs
1200°	60 μ	100 μ	200 μ	140 μ
1400°	240 μ	290 μ	380 μ	290 μ

* それぞれの温度に達した直後の意

なお、坩堝素地から 0.5 mm 以内の周辺にあって、結晶の析出が認められるガラスの屈折率範囲を、ガラスと温度別に測定した結果は、第2表(第4,5図参照)のようである。

Table 2 The refractive index of glass which dissolved the crucible material.

Glass Composition	Melting Condition	Refractive Index of Glass in the Interfacial Layer (0.5 mm in thickness) between the Crucible Surface and the Melted Glass.
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1200°, for 4 hrs	1.510 $\pm$ ~ 1.536 $\pm$ (medium 1.525 $\pm$)
"	1400°, "	1.491 $\pm$ ~ 1.519 $\pm$ (" 1.515 $\pm$)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1200°, "	1.572 $\pm$ ~ 1.664 $\pm$ (" 1.618 $\pm$)
"	1400°, for 2 hrs	1.580 $\pm$ ~ 1.655 $\pm$ (" 1.617 $\pm$)

II. 実験結果の考察

ソーダ石灰ガラスとソーダ鉛ガラスのいずれの場合でも、1200° と 1400° で、坩堝素地周辺のガラス中にカーネギエイト結晶やネフェリン結晶の析出が認められるが、その晶出個所は熔融温度や時間によってさまざまに異なっている。すなわち 1200° に達した直後では、いずれのガラスも、坩堝素地の粘土煅焼部分周辺にまだネフェリンの少量を混入したカーネギエイト層

の析出が認められるが、時間の経過するにしたがってこの部分の結晶は消失していった、カオリン質蠟石の煅焼部分周辺のみに結晶の析出が認められるようになる。粘土煅焼部分の周辺における結晶が 1200° 直後で既に溶解していることは、この段階で素地周辺に 60 μ 前後の溶解領域が存在していることによっても判る³⁾。したがって、この場合、粘土煅焼部分の周辺には部分的に既にガラスの侵入が起っていることが想像される。しかしてソーダ石灰ガラスよりもソーダ鉛ガラスの方が、全般的にカーネギエイトおよびネフェリンの晶出度合が大きい。しかるに 1400° の熔融温度では、いずれのガラスでも、粘土とカオリン質蠟石の煅焼部分周辺のカーネギエイト・ネフェリン層は既に消失していて、ダイアスポア仮像周辺のみに少量のカーネギエイトを混入したネフェリン結晶層が認められるが⁴⁾、この結晶も時間の経過と共に溶解・消失してゆき、これに伴って、坩堝素地表面からガラスが侵入して出来る侵蝕層や、坩堝素地がガラス中に溶解して出来る素地周辺の溶解層がますます発達して来る。この傾向はソーダ鉛ガラスの場合の方が著しい。この場合カーネギエイト・ネフェリン結晶層は侵蝕層の発達を妨げていたものとも考えることが出来る。ソーダ石灰ガラスやソーダ鉛ガラスのいずれにもアルミナ成分は含有されていないから、上記のカーネギエイト・ネフェリン結晶の形成には、坩堝素地からガラス中に溶出したアルミナ成分が関与していることは明白である。しかし各ガラスごとに、それぞれの熔融温度と熔融時間段階で、坩堝素地の異なった部分に結晶の析出が顕著に認められていることは、素地中の粘土、カオリン質蠟石およびダイアスポア各焼成物中のアルミナ成分が、ガラスに対してそれぞれの溶解状態を異にしているものと考えざるを得ない。これに対し、パイロフィライトを主体とした蠟石煅焼部分は、これらの温度の長時間の段階でも僅かに周縁がガラスに溶出する傾向を示す以外には周辺のガラス中に、カーネギエイトおよびネフェリンの結晶を析出せず、またその組織を崩さない。もってそのガラスに対する耐蝕性の大なるを知るべきである。

坩堝素地の各煅焼部分中のアルミナ成分が、ガラスの熔融温度と時間によって、ガラスに対する溶解状態を異にしているのは何故であろうか。これはなお詳細な研究を要する問題であるから、今のところ速断の限りではないが、とにかくこの相違が、各煅焼部分中のアルミナ含有量の如何のみに関係しているとは限らないことは、ダイアスポア仮像のアルミナ溶解が、粘土あるいはカオリン質蠟石煅焼部分のそれよりもはるかに困難な事実を考えても判る。おそらくそれは各煅焼部分中でアルミナがとっている状態——結晶質か、潜

晶質かあるいはガラス質か、また結晶ならばその聚合状態如何——に大きく関係しているであろう。この場合アルミナの源泉が、ガラス中に溶解したムライト結晶にあるとも一応は考え得るが、侵蝕層の形成に次のような推定が許されるとすれば、最初にカーネギーイト・ネフェリン結晶層を形成するアルミナの源泉は、むしろ主として坩堝素地中のムライト成分以外のアルミナ質の部分に求むべきであろう（もちろんこの場合、少量のムライト溶解も、平行して起っているから、これが結晶層の形成にぜんぜん寄与しないとは言えない）。

坩堝素地周辺に一たん形成されたカーネギーイト・ネフェリン結晶層が、高温度や長時間の段階で消失していった素地表面に侵蝕層を形成してゆく過程は、鏡検結果の示すところによれば、一応次のような推定が可能である。すなわち、アルミナ成分がガラス中へ溶出することによって、坩堝の各煅焼部分の表面には、時間の経過と共に素地成分よりもアルミナ分に乏しい薄層が形成され、さらにカーネギーイト・ネフェリンを溶解した周辺のガラスがこの薄層内に侵入していった、極めてガラス質に富んだ侵蝕層となってゆく⁵⁾。この場合アルミナ成分の溶出をムライトの溶解に先行するものと考えなければ、X線写真でムライトとクリストバライトのみが確認され（次報参照）、鏡検によってガラスが外側から多量に侵入していることが認められる侵蝕層の形成を説明することは容易でない。またダイアスポア仮像周辺のネフェリン晶出も、ムライトの溶解のみでは満足に説明出来ない。もちろん、先行して溶出するものは、単独なアルミナではなく、アルミナ成分に富んだマトリックス部分かあるいはガラス質かも知れない。カーネギーイト・ネフェリン結晶中にクリストバライトが認められる事実はこのことを証拠づけるものであろうか。いずれにしろ、坩堝素地成分のガラス中への溶出に続いて、坩堝表面の周辺におけるガラスの、素地内への侵入が起っており、熔融ガラス成分（主にアルカリ）が素地内に浸透してゆく現象とは別に、素地とその周辺のガラスとの間に若干の成分交換が行われているようである。おうおう肉眼によって、坩堝素地とガラスとの境界に明瞭な白色層が認められるのは、この侵蝕層の存在によるものである。この侵蝕層は時間の経過と共に絶えずその一面をガラス中に溶かし込みながら、坩堝素地の内部に移ってゆく。すなわち、侵蝕層が一度形成されると、以後は坩堝素地のガラス中への溶解が、常にこの侵蝕層を通してのみ行われるようになって、侵蝕機構がこの層の形成される以前と自ら異なってくる。

これらの侵蝕層は、カレット熔融の場合のみならず、バッチ熔融の場合にも例外なく全く同様な状態で

坩堝素地内面に存在しているから⁶⁾、後者もまた前者と似通った侵蝕過程を辿るであろうという推測をわれわれに抱かしめる。ただ、バッチ熔融ではかなり低温（1000°以下）で既にアルカリに富んだガラスが形成されているから、アルミナ成分が坩堝素地からガラス中に溶出して、カーネギーイトやネフェリンが析出するか、あるいは析出せずに、アルミナ成分だけがガラス中に溶出する過程があったとしても、これはカレット熔融の場合よりもはるか早期に起るのであろう。

要 約

三石蠟石 32%, 同質シャモット 40% に、猿投木節と蛙目粘土をそれぞれ 24% および 4% ずつ結合剤として加え、加水、成形後、これを 1400°, 1 時間焼成して製作した実験用小型坩堝を用いて、2 種のガラス、すなわちソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$) とソーダ鉛ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2$) の予めカレットとしたものを、1200° と 1400° に熔融し、この温度に達した直後のもの、2, 3, 4 時間後のものを、炉内から取出して空冷した際に、各ガラスがそれぞれの坩堝を侵蝕している状態を鏡検してその機構を考察した。

その結果によれば、いずれのガラスでもほぼ同様な侵蝕過程が認められ、坩堝素地のアルミナ成分の溶解がムライトの溶解にやや先行する結果、1200° では坩堝素地中の粘土とカオリン質蠟石の各煅焼部分周辺のガラス中に少量のネフェリンを混入したカーネギーイト結晶層が析出しており、時間の経過と共にこれらの結晶は粘土煅焼部分の周辺から消失し、カオリン質蠟石の煅焼部分周辺に顕著な増加を示す。しかるに、1400° ではいずれのガラスでも、最初ダイアスポア仮像周辺のみカーネギーイトを少量混入したネフェリン結晶の析出が認められ、時間の経過するにつれて、結晶は徐々に消失していった、逆にガラスが坩堝素地内部に侵入し、外観が白色の極めて薄い侵蝕層を形成するに至る。すなわち、坩堝素地の表面で若干の成分交換が行われ、それ以後はガラス中への坩堝素地の溶解が、常に侵蝕層を間にして進んでゆき、時間が経過するにつれて侵蝕層は少しずつ素地内部に後退してゆく。全般的に見て、ソーダ石灰ガラスよりもソーダ鉛ガラスの方が侵蝕の度合いが強い。

参考文献と補註

- 1) 森谷・大河原・橋田、窯協, **59** [660] 236 (1951) ; [661] 294 (1951)
- 2) カーネギーイト・ネフェリン結晶層中に共存している、斜消光で 2 軸性負の結晶中のあるものが、50° 前後の光軸角を示していることは、その屈折率が周囲のガラスのそれ ($n=1.53$) と非常に近い事実と考え併わせて、部分的に長石が形成されている疑いもあるが、まだ確認するに至っていない。

- 3) 吉木文平著「耐火物工学」(昭 17 年版), 第 5 章, 第 5 節 (i) (P. 536) 中の, 小山頼彦氏の分析結果によれば, 粘土質耐火物周辺のソーダ石灰ガラスは, 比較的珪酸分が減少し, 著しくアルミナ分の増加している事実が挙げられている。
- 4) 1200° におけるカオリン質蠟石煅焼部分の周辺の結晶層が カーネギーイトを主体とし, 1400° におけるダイアスポア仮像周辺の結晶層がネフェリンを主体としているのは, 煅焼部分の相違によるものではなくて, むしろ温度の高低によるものであろう。

- 5) カーネギーイトやネフェリンを熔解したガラスが, この薄層を通して坩堝素地内に浸透する時の浸透速度には, 素地の組織と構成々分や, その不純物等が, 種々に影響するであろう。例えば, G.W. Morey, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 202 (1935) 参照。

- 6) 森谷・大河原・橘田, 窯協, **58**, 340 (1950)
森谷・大河原・橘田, 伊藤, 窯協, **59**, 462 (1950)

本研究の鏡検観察に直接の御指導を賜った東京工科大学教室の山田久夫助教授に対し, 深甚の謝意を表すものである。
(11/16/55 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 10

ジルコニアの安定化に関する研究

山 内 俊 吉・宗 宮 重 行

(東京工業大学)

A Study on the Stabilization of Zirconia

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

The oxides such as CaO, MgO, BaO, SrO, CdO, ZnO, NiO, CeO₂, Co₃O₄, PbO, Ag₂O, SnO, Cu₂O, CuO, MnO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, CrO₃, TiO₂, (Nd,Pr)₂O₃, As₂O₃, Na₂O, K₂O, ThO₂, UO₂, SiO₂, Fe₂O₃ and B₂O₃ were added to zirconia and the heating effects of these additional reagents were observed by the difference of thermal expansion curves.

Four types were distinguished in the zirconia thermal expansion-contraction curves under our experimental conditions. CdO, ZnO, SnO, Ag₂O, Al₂O₃, As₂O₃, Na₂O, and K₂O mixtures were found to belong to Type I; SrO, BaO, NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃, and CrO₃ mixtures to Type II; CaO and MgO mixtures to Type III; and CeO₂, ThO₂, MnO₂, UO₂, TiO₂, (Nd,Pr)₂O₃, Cu₂O and CuO mixtures to Type IV.

Arranged in order of their efficiency for the stabilization of zirconia, Type III comes first, Type IV second, Type II third and Type I fourth.

TiO₂, MnO₂, CeO₂, and CaO were the effective mineralizers for sintering of zirconia. These sintered zirconia had high compressive strength: for example, TiO₂ had 3551 kg/cm², CeO₂, 2653 and MnO₂, 2570.

MnO₂ was the most effective reagent for crystal growth of zirconia and TiO₂ the least effective.

The minimum amount of CaO required for the complete stabilization of ZrO₂ was as follows: about 3% at 1740°C firing, 2.5-5.0% at 1700°C, 5.0-7.5% at 1600°C and 5.0-7.5% at 1500°C. In the case of MgO, 3-4% at 1740°C, less than 5% at about 1700-1600°C and 5-10% at 1500°C.

ZrO₂ stabilized with CaO showed better results than MgO-stabilized zirconia in their chemical, physical and mechanical properties.

In the CaO 5% and ZrO₂ 95% mixtures, added CaO as salt combined with various anions, the heating effects due to anion were different from one another.

The order of these effects on the properties of the fired products were as follows: Crystal growth: CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > PO₄³⁻, firing shrinkage: F⁻ > SO₄²⁻ > OH⁻ > PO₄³⁻ > CO₃²⁻ and compressive strength: F⁻ (4967 kg/cm²) > SO₄²⁻ (3934 kg/cm²) > OH⁻ (3340 kg/cm²) > CO₃²⁻ > (3106 kg/cm²) > PO₄³⁻ (2160 kg/cm²).

緒 言

ジルコニアの安定化については最近いろいろの報告があり, なかんづく CaO あるいは MgO の添加が有効であるといわれている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾.

著者らの研究は優秀なジルコニア耐火物, あるいはジルコニアサーメットの製造を目的としているが, それには, まずジルコニアの加熱冷却の際約 1000°C 付近でおこる単斜晶系→正方晶系の変態に基づく異常膨