- 377 (1916)
 b) A. A. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **3** [12] 978 (1920)
 19) M. A. Tuttle & P. L. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** [9] 279 (1949)
 20 a) A. S. Watts, *Trans. Am. Ceram. Soc.*, **15** 144 (1913)
 b) C. R. Amberg & J. L. Gallup, *J. Am. Ceram. Soc.*, **14** [10] 733 (1931)
 c) C. W. Parmelee & T. N. McVay, *Univ. Ill. Expt. Stat. Bull.*, No. 233 (1931)

- 21 a) J. W. Mellor, *J. Soc. Chem. Ind.*, **26**, 375 (1907)
 b) R. C. Purdy, *Trans. Am. Ceram. Soc.*, **13** 479 (1911)
 c) H. H. Hanna, *Trans. Am. Ceram. Soc.*, **17** 672 (1915)
 d) M. H. Waldschmidt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **16** [4] 199 (1933)
 22) M. Simonies, *Sprech.*, **40** [29] 390 ; [30] 403, (1907)

(6/19/56 受付)

報 文
 ORIGINAL PAPER
 No. 34

北海道産蠟石の基礎的性質

北海道産蠟石利用の研究 (第1報)

上 井 勲・福井雅男・諏訪博俊

(京都工芸繊維大学工芸学部窯業教室)

Fundamental Properties of some HOKKAIDO Rōseki

By Isao UEI, Masao HUKUI and Hirotosi SUWA

(Department of Ceramics, Faculty of Industrial Arts,
 Kyoto University of Industrial Arts
 and Textile Fibers)

Three kinds of undeveloped Rōseki from Hokkaido were studied on their fundamental properties.

Chemical analysis, X-ray analysis, microscopic observation, thermal analysis, thermal expansion and contraction tests were made. Their refractoriness were determined to be 31⁺, 32⁺ and 35⁺ of the Seger cone respectively.

They seem to be promising resources as refractory materials.

緒 言

北海道洞爺湖岸は火成岩地帯で、主として石英粗面岩と安山岩とよりなり処々に蠟石が発見されている。久保内蠟石、幡溪蠟石等一部開発利用されているものもあるが僻地のため調査研究が不充分で報告も少く、未利用のものが多い。筆者らは洞爺湖東北岸と東岸に露頭するもの3ヶ所より採取した蠟石について基礎的性質をしらべた結果、これらは耐火物原料として充分価値があると認めたのでここに報告する。

I. 試 料

Table 1 に採取した試料の産地、鉱床、外観などをまとめて記載した。Fig. 1 に産地の位置を示す。試料 A と B は約2 km 離れて露頭があり、Cは

Aの4~5 km 北西部に露頭している。

II. 化 学 分 析

Table 2 に著者らの行った化学分析値を示す。

III. 顕 微 鏡 観 察

Fig. 2 にそれぞれの試料の偏光顕微鏡写真と電子顕微鏡写真の一部分を示した。

Table 1 北海道産蠟石の採掘地、産状、外観、推定埋蔵量

試 料	採 掘 地	産 状 と 鉱 床	外 観	推定埋蔵量
A (第一洞爺)	北海道胆振国 有珠郡壮瞥村 字仲洞爺村	表土1m, その下一帯 が塊状の交代鉱床。 石質やや不均一。 深部鉄分混入大。	硬質, 蠟状脂肪感あり。 灰鼠色, 淡黄色および褐色部混在	十数万屯
B (第二洞爺)	同 上	表土1m以上, 塊状交代鉱床。 石質均一で硬い。 深部灰白色。	上のものより更に硬質, 脂肪感あり。 灰鼠色, 淡黄色を主体とし 赤白色の部分点状在する。	数 万 屯
C (財 田)	同 胆振国 虻田郡洞爺村 字財田村	厚さ2.5~10 m 中 30~50 m 水平脈状, 表土3~5m 鉱質ほぼ均一	軟質, 脂肪感あり 白色, 粉碎し易い	数 万 屯

Fig. 1 Position of deposits of Hokkaido Rōseki near Lake Tōya.
A...Nakatōya deposit No. 1
B...Nakatōya deposit No. 2
C...Takarada deposit

Table 2 Chemical analysis and refractoriness data of Hokkaido Rōseki

Sample mark	A	B	C
Ig. loss	9.13	16.02	10.59
SiO ₂	61.77	40.24	54.47
Al ₂ O ₃	25.45	40.65	31.46
Fe ₂ O ₃	1.06	1.49	0.67
CaO	0.76	0.14	0.55
MgO	0.39	0.05	0.24
TiO ₂	0.74	—	—
K ₂ O, Na ₂ O	0.74	—	—
S.K.	31+	35+	32+

試料A：微細な粘土質物質が主要部分を占め、直交ニコル下では一面に視野が暗く干渉色も判らない。この中に遊離石英が脈状または集合状に分布している。写真(A-1)は特に遊離石英の多い部分を示したものである。石英粒子は50 μ 前後のものが多く、大きいものは150~250 μ に達する。石英の多い部分には黄褐色の鉄質物質もかなり存在する。電子顕微鏡(A-2)で見ると大体が不定形粒子で、よく分散された部分では粒子の大きさは1 μ 前後であり、六角板状のカオリナイトの破片らしいものも処々に見える。

試料B：全く微細な粒子の集合体で、直交ニコル下では着色の多い部分が暗く見えるだけである。不純物は均一に分布し、全体に淡褐色に汚染されている。写真(B-1)は開きニコルで不純物の多い部分を示したものである。電子

顕微鏡(B-2)では形状不定の微細粒子が集って、約1 μ の凝集体となっているが、カオリナイト結晶の破片と思われるものも認められる。

試料C：A、Bと全く異り、結晶質で鮮明な消光を示した。干渉色は第二次、第三次の青色でパイロフィライトの結晶の集合体であろうと判断された。電子顕微鏡(C-2)では5~7 μ の貝殻状破片を持つ不定形粒よりなり、その間に2~3 μ の薄片形の板状結晶が介在する。前者はパイロフィライト²⁾、後者はカオリナイトらしく思われる。

IV. X線分析

上の3種の試料についてX線スペクトロメーターを用いて記録したものをFig. 3に示す。

記録条件は下記のようなものである。

anode	Cu
opening of diverging slit	1.5 mm
distance between specimen and div. slit	90 mm
opening of receiving slit	1.0 mm
distance between specimen and rec. slit	170 mm
range select	500 c.p.s.
time const.	2 sec
scan. speed	0.5°/min

特徴線の数値は久保、加藤の表¹⁾を参照し、またこの装置でカオリナイト、パイロフィライト、石英など実際に測定して確認した。

B試料はカオリナイトを組成鉱物とすることは明瞭であり、Cはパイロフィライトを主体とし少量のカオ

Thin Section $\times 50$

A-1

B-1

C-1

Fine powder $\times 3000$

A-2

B-2

C-2

Fig. 2. Microscopic observation of Hokkaido Rōseki

Fig. 3 X-ray diffractometer pattern of Hokkaido Rōseki

リナイトと石英とが混在したものである。

A試料には石英の線は強く出ているが他は比較的弱くカオリナイトの他の鉱物はX線図では判別し難い。

V. 示差熱分析

白金電気炉を用い、温度上昇速度 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、検流計感度 $1.4\times 10^{-8}\text{A}$ で測定した。Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Differential thermal analysis curves of Hokkaido Rōseki

A: 535°C に吸熱ピーク, 975°C に発熱ピークの兆候を示し、途中の曲線は緩慢な反応状態を示している。吸熱は 300°C 付近ではじまり、 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の間にも若干の変動がある。

B: 典型的な、カオリナイトの特性曲線を示している。

C: 500°C ではじまり 650°C で終る緩慢な吸熱ピークがあり、 1000°C 付近に僅少の発熱ピークが認められる。これはパイロフィライト^{6),7)}の場合と、完全には一致しないが、かなり近似しているように思われる。

VI. 加熱減量

微粉砕試料約 3g を白金坩堝に取り、電気炉中で $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の間隔で 2 hrs ずつ加熱して得た減量を百分率で示した。熱天秤を使用したものに比べて曲線に多少のずれがある。Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Weight loss of Hokkaido Rōseki during heating.

試料Bの曲線はカオリナイトのそれに全く一致している。試料Cはパイロフィライトの曲線に類似し、試料Aはむしろ陶石に近い曲線を示している。

VII. 熱膨脹収縮

石英ガラス押棒式を使用し、温度上昇速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。Fig. 6 に示す。

Bはカオリナイトの膨脹収縮曲線の特徴を明らかに示し、Cはパイロフィライトの曲線に一致している。AはBとCの間に入るが、収縮の少い点が注目値

する。

Fig. 6 Thermal expansion and contraction curves of Hokkaido Rōseki.

考 察

試料A（第一仲洞爺露頭）：遊離石英を含む微晶質耐火粘土であってX線図には石英の特徴線は明瞭に、カオリナイトの線は比較的弱く現われているが他は明きらからでない。示差熱分析曲線は三石蠟石とよく一致し、加熱減量もパイロフィライトの曲線とよく似ている。熱膨脹収縮の極めて少い点も興味をひく。ただ耐火度 31+ は普通級蠟石程度で余り良好とは云えない。顕微鏡下で観察するに組織の不均一が目立つ。適当な選鉱によって品質を向上し得ればさらに有望な原

料となり得よう。

試料B（第二仲洞爺露頭）：化学分析値から見るとカオリナイトより礬土と水がやや多いがダイアスポアが混在するとしても僅少である。X線図にはダイアスポアの線も遊離石英の特徴線^{1), 9), 10), 11)} もぜんぜん出ていない。耐火度 35+ は純度の高いカオリンのそれに一致する。示差熱分析曲線、熱膨脹収縮曲線などカオリナイトの典型的な形状^{1), 2), 4), 8)} を示している。本試料は硬質カオリンであり優秀な耐火原料であるということが出来る。

試料C（財田露頭）：X線図はパイロフィライトと少量の石英の混在を示す。この特徴線の強度と顕微鏡観察よりパイロフィライトの粗晶を主体としカオリン鉱物と少量の石英が混合しているものと判断出来る。示差熱分析曲線、熱膨脹曲線は三石蠟石^{1), 2), 4), 8)} とよく一致し、加熱減量曲線も同じ⁴⁾ 傾向を示す。耐火度 32+ も三石蠟石、五島蠟石と同様である。

本研究の試料採集に当っては北海道工業KK、虻田製鋼所長榎谷氏の御協力を得た。ここに深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 窯業原料, 第2集, 172 (昭 24)
- 2) 青木・三宅, 耐火物工業, 13, 8, 11 (昭 27)
- 3) 青, 耐火物工業, 6, 12, 20 (昭 25)
- 4) 吉木, 耐火物工学 (昭 28)
- 5) 窯業の研究, 1 (昭 28)
- 6) Grims, R.E., *Am. Min.*, 127, 12, 801 (1942)
- 7) 河島, 窯協, 55, 138 (昭 23)
- 8) 須藤, 粘土鉱物 (昭 28)
- 9) 窯業工学ハンドブック (昭 30)
- 10) 武司, 窯協, 56 [633] 111 (昭 24)
- 11) 久保・加藤, X線廻折による化学分析 (昭 30) (6/27/56 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 35

重液分離による使用クロマグ煉瓦の 鉱物組成の研究

平炉に使用された耐火物に関する研究 (第4報)

青 武 雄・尾 山 竹 滋

(大阪大学産業科学研究所)

Studies on Refractory from Open-Hearth Furnace, (IV)

On Mineralogical Constitution of Used Chrome-Magnesite
Brick by Heavy-Liquid Separation Method.

By Takeo AO and Takeji OYAMA

(Institutes of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ.)