大きさなどを追求することは十分に可能性のあることと思われる。

ま と め

不完全混合体においても、その中の混合成分粒子から成る集団を混合単位とみなすならば、その混合体を完全混合として取扱うことができると仮定した。

不完全混合体の試料から得られる混合成分の含有量の分散 S^2 を、以上の仮定により、集団の大きさ z と関係づけた。

混合過程で、 z は時間に対して一次反応の形式で変化すると考え、 z を媒介として混合試料の分散 S^2 と時間 t との関係式をみちびいた。

混合度を、混合成分の集団の大きさ、 z を用いて定義した。

ガラスの均質化過程を混合過程とみなして取扱いうることを示した。

なお、全体を通じ、測定と分縮の誤差は除外した。

参 考 文 献

- 1) 宮城精吉, 窯協, **58** [643] 417 (1950)
- 2) D. Buslik, *Bull. Amer. Soc. Test. Mat.*, **66** [165] 92 T (1950)
- 3) G. Herdan, "Small Particle Statistics", 193, 338 (1950)
- 4) S.S. Weidenbaum & C.F. Bonilla, *Chem. Engg. Prog.*, **51** [1] 27 J (1955)

- 5) R. Blumberg & J.S. Maritz, *Chem. Engg. Sci.*, **2**, 240 (1953)
- 6) P.M.C. Lacey, *Trans. Instn. chem. Engrs.*, **21**, 53 (1943)
- 7) P.M.C. Lacey, *J. appl. Chem.*, **4**, 257 (1954)
- 8) A. Brothman, G.N. Wollan & S.M. Feldman, *Chem. & Met. Eng.*, **52**, 102 (1945)
- 9) N.K. Maitra & J.M. Coulson, *J. imp. Coll. chem. Engg. Soc.*, **4**, 135 (1948)
- 10) J.M. Coulson & N.K. Maitra, *Industr. Chem. Mfr.*, **26**, 55 (1950)
- 11) G. Herdan, "Small Particle Statistics", 338 (1950)
- 12) 大山義年, 綾木一夫, 化学工学, **20** [4] 148 (1956)
- 13) F.V. Tooley & R.L. Tiede, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **27** [2] 42 (1944)

(付記) この報文の骨子は、昭和 31 年 8 月、大阪における窯業協会のガラス部会で講演した。その後、1954 年に発表された P.M.C. Lacey の報文の一部、とくに H. Kramers から Lacey にあてた私信の中に、著者の考えと同一のものがあったことを見出したが Lacey の報文中では、これらのことが発展されていないので、ここに発表した。

また、本報に関しては、東京工業大学の森谷教授の御教示に負うところが多く、また同じく河嶋教授および同室の赤尾洋二氏にも種々教えていただいた。あわせて深く感謝する。(1/9/57 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 20

ドロマイト焼成物の耐消化性と電子顕微鏡によるその組織の研究

ドロマイトクリンカーに関する研究 (第 1 報)

田 賀 井 秀 夫

(東京工業大学)

On the Texture of Salking-Proof Dolomite Clinker Observed by Electronmicroscope

Studies on Dolomite Clinker, (I)

By Hideo TAGAI

(Tokyo Institute of Technology)

As the burned dolomite has property to slake into powder when exposed to the atomospheric moisture during storage, several attempts to keep out this defect have been taken in industry and discussed scientifically. Previously, some experiments were reported by the author (at the meeting of Ceramic Association of Japan, October, 1950, abstract page 17; June, 1955, abstract of *J. Cer. Ass. Japan*, **63** [709] 296 (1955)) and a new opinion on this question was presented that the burned dolomite clinker might be protected against slaking by having their grain surfaces coated with some reaction products which formed at burning temperature between dolomite and its added substances.

This paper deals with an electron-micrographic study to prove the author's view suggested formerly.

緒 言

ドロマイトを焼成してクリンカーを製造する際、添加物によって耐消化性を与えることが行われている。普通この耐消化性ドロマイトクリンカーは遊離石灰が極めて多く、それにもかかわらずよく耐消化性を発揮するが、この機構については従来添加物による不消化性化合物の生成に基づくものとされていた。著者は昭和 25 年 10 月 30~31 日の窯協講演会で（同講演要旨 17~18 頁記載）、添加物とドロマイトが高温で反応し、その生成物がクリンカー中の MgO CaO をとり囲んで、外部の湿分から遮断するという耐消化性についての新しい見解を述べた。

またそれら添加物とドロマイトとの反応の過程については、昭和 30 年 6 月 22~24 日の窯協講演会（窯協, 63 [709] 296 (1955)）で高温示差熱分析によって測定した結果を述べた。本報告では焼成ドロマイトとドロマイトクリンカーの消化を、主として電子顕微鏡によって調べた結果を報告する。

I. 実 験

a) 試料とその調製 実験に用いた試料は Table 1 のように調製した。

Table 1
Samples used in the experiments.

No.	Name	calcination Temp.
1	Dolomite	
2	"	burned up to 750° and suddenly cooled
3	"	850 "
4	"	1100 "
5	"	1450 "
6	"	coated with 2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and SiO_2 (mixed ratio 1:1) and burned at 1500°C
7	"	Coated with 5 % of Fe_2O_3 and burned at 1500°C
8	"	Dolomite clinker coated with 3% of iron ore (Goa), and burned at 1600°C in rotary kiln.
⊗	Samples from No. 2 to No. 7 were burned in Pt-Rh furnace.

Fig. 1-a Photomicrograph of Dolomite (×100)

Fig. 1-b Electronmicrograph of Dolomite (×10500)

b) 電子顕微鏡写真の撮影 電子顕微鏡写真は東京工業大学電子顕微鏡室で撮影したもので、レプリカ法によった。それらは Fig. 1-11 に示した。普通の鉱物顕微鏡によるものは Fig. 1-a である。

II. 実験の結果と考察

Fig. 1-a このドロマイト原石の薄片を鉱物顕微鏡で観測すると、ドロマイト粒子は約 0.03~0.1 mm 位の大きさで、形状は種々あるが粒子はそろっている。光学的性質は Winchel らの書籍に記載されている通り光学的負性、屈折率 ω はバルサムより高く ϵ は低い。特に複屈折が著しく高い。不純物としては石灰石が lamellar twining をして縞状または塊状に入っている。結晶粒子間の不純物は微細でよくわからない。ドロマイトには粒子が大きく発達したもの（いわゆる顕晶質）もあるが、石灰石が不純物として入ってくる様子は同様である。結晶面には微細な点状のものも存

Fig. 2 Electronmicrograph of Dolomite burned at 750°C (×10500)

Fig. 3 Electronmicrograph of Dolomite burned at 850°C (×10500)

在するし、不純物もあるが、細かな結晶でオリエンテーションが少し異なって集っているものもある。

Fig. 1-b 電子顕微鏡によれば原石ドロマイトは粗面の結晶集合体で、ドロマイト結晶の自形を示さず、ところどころに稜を表わした部分や、 $1\mu\sim 5\mu$ 位団塊状に集っている部分も存在し、団塊間は溝状に区画され孔、凹部がある。結晶はしわ状の褶曲も見られる。

Fig. 2 750°C に焼成した試料は極めて凹凸、気孔が多くなり、一部未変化のような部分もある。しかし団塊はやはり $1\mu\sim 5\mu$ 位である。

Fig. 3 850°C に焼成したものは凹凸は極めて甚しく、気孔も大きくなって、団塊の区画が明瞭となってくる。しかし未だ未変化と思われる部分もある。

Fig. 4 1100°C に焼成した試料では気孔のある部分が集合して気孔が大きくなり、面が平滑になり、その平滑部に丸みを帯びた細かな ($0.05\sim 0.5\mu$) 結晶のようなものが集合発達してくる。これらはあるいは亀甲

Fig. 4 Electronmicrograph of Dolomite burned at 1100°C (×10500)

Fig. 5 Electronmicrograph of Dolomite burned at 1450°C (×10500)

状を呈して団塊の表面に浮いて見える。

Fig. 5 1450°C に焼成した試料ではこれらの結晶は形をととのえて大きくまとまって褶状を帯びて階段状の結晶に発達した様子がみえる。気孔は小さくなる。

以上焼成ドロマイトは添加物を加えなくとも結晶が発達する傾向がある。しかしこれらは湿分によって容易に消化する (別報)。したがって写真に現われた部分は CaO, MgO の混合部分であって、この場合 CaO と MgO とはそれぞれ別な集落に分れているかどうか写真だけでは不明である。しかし 1500°C 程度の温度では、これらが別々に分れないのではないかと推定される。これらから焼成ドロマイトの焼結が起る過程の一部をうかがい得た。

添加物を用いたドロマイト焼成の場合では、鉤物顕

Fig. 6 Electronmicrograph of Dolomite coated with 5% of $(2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ (ratio 1:1) and burned at 1500°C (×10500)

微鏡下では結晶が微細で詳細がわからない。したがって添加物がどのように作用して耐消化性になるか不明であったが、著者は前述のように鉱物顕微鏡下の観測から生成物によるマトリックスが $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ を囲むためであろうと推定した。しかし以下に示すように、電子顕微鏡写真で明らかにこれを解明することが出来た。すなわち Fig. 6 はドロマイトに $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と SiO_2 を 1:1 に混合し、重量にして 5% を被覆して焼成したもので、これはクリンカーにして添加物が約 10% に当り、実際にくらべて過剰である。このためドロマイト粒は添加物によって全く被覆され、表面に $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ と思われる団塊、または結晶の頂部をのぞかせている。

Fig. 7 はドロマイトに対し Fe_2O_3 の 5% を被覆付着させて焼成したもので、焼成ドロマイトの団塊ま

Fig. 7 Electronmicrograph of Dolomite coated with 5% of Fe_2O_3 and burned at 1500°C ($\times 10500$)

Fig. 8 Electronmicrograph of Dolomite coated with 3% iron ore, and burned at 1600°C ($\times 10500$)

たは結晶をよく生成物が被覆し、それより階段状に結晶がよく発達している。これらの結晶は、マトリックスと思われる充填物から、波紋状に結晶が発達して行く。

Fig. 8 は鉄鉱石をドロマイトに対し 3% を被覆して焼成したもので、焼成ドロマイトの団塊結晶 ($5 \sim 10 \mu$) が生成物によって均一に被覆され、団塊結晶の間隙は約 0.2μ 位のマトリックスによって囲まれている様子がわかる。この団塊表面はやはりマトリックスから波のように結晶の生長が伝わっている。これらの表面の結晶発達の状態はいわゆる step crystallization をしている。

Fig. 9 は上記の鉄鉱石被覆のクリンカーを数日室

Fig. 9 Electronmicrograph of Dolomite coated with iron ore, burned at 1600°C and exposed to room atmosphere for several days ($\times 10500$)

Fig. 10 Electronmicrograph of Dolomite coated with iron ore, burned at 1600°C and exposed to room atmosphere for about fortnight ($\times 10500$)

内に放置したもので、被覆の一部が破れて粒子が現われていて、消化の第一歩はこのようなところから出発するものと思われる。

Fig. 10 はさらにクリンカーを室内に十数日放置したもので、粒子が多くむき出しになってくる。これらの粒子の周辺部には被覆物が殻状に付着していて、他の部分はまだよく被覆されている。これらのクリンカーは十数日間でも粉化することはないが、一部消化を起して、粒子が粗鬆に、えぐり取られている感がある。

Fig. 11 はドロマイトクリンカーを切断した断面

Fig. 11 Electronmicrograph of freshly cut section of dolomite coated with iron ore and burned at 1600°C ($\times 10500$)

を示したもので、粒子がよく被覆されているものと、凸部は被覆がとれて粒子が露出している。一般にクリンカーが焼かれたままのものは耐消化性が強いが、一度砕くと、消化が著しく迅速である。その理由は粒子の被覆がこの図のように露出するためであることがよく推定される。

総 括

さきに、講演会で述べたように高温焼成によってドロマイトと添加物から易熔性物質が生成され、焼成ドロマイト粒子を被覆するためにその耐消化性が発揮されるという見解は、鉋物顕微鏡では明瞭でなかったが、ここに電子顕微鏡によって実証し得た。また単にドロマイトを焼成することにより、CaO, MgO 等の微細な結晶が生成されて次第に大きく発達することも見られた。この焼成ドロマイトは焼結には至らないが緻密質となる。添加物によって焼結するのは易熔性生成物がドロマイト粒子を被覆し、これにより結合するものであろうということが明瞭になった。

この研究は恩師東京工業大学教授山内俊吉氏の始終変らぬ御教示、御指導によって行われた。ここに深謝した研究費を御援助いただいた日本ドロマイト工業KK専務取締役多田久三郎氏の御厚情に御礼申上げる。

また電子顕微鏡写真について御教示、御助言を賜った東京工業大学久保輝一郎教授に厚く謝意を表する。
(1/11/57 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 21

テルルによる珪酸塩ガラス着色の研究

長谷川 泰・柳 正光・川久保正一郎

(東京工業大学)

Study on the Silicate Glasses Coloured by Tellurium

By Y. HASEGAWA, M. YANAGI and S. KAWAKUBO

(Tokyo Institute of Technology)

The colouration of silicate glasses by tellurium is obtained by melting in reducing conditions and their colours are various corresponding to the degree of reduction. They are yellowish green, pink, purple pink, and red purple and are shown in the C.I.E. chromaticity diagram. These colouration are deepened by reheating. The purple pink and red purple can be obtained with the potassium containing glass. Sodium containing glass is only able to become orange pink to pink.

The authors calculate the index of the reducing capacity for various reducing agents and then calculate the ratio of reducing agents to unit weight of tellurium for the reduction of tellurium to alkali-telluride in glass. Using these values the authors investigate the influence of glass composition on the effectiveness of various reducing agents. The necessary amount of reducing agent to produce red colouration is affected by the glass components and must be increased when glass contains such component as calcium oxide, zinc oxide, barium oxide, lead oxide, especially boric oxide.