要 旨

アメリカ製ジルコニア質耐火煉瓦, ジルコニア質耐火断熱煉瓦の二, 三の性質についてしらべた. その結果の要旨は下記の通りであった.

1) ジルコニアの変態に基づく異常膨脹収縮は, 加熱時に認められず, 冷却時に僅か認められる程度であり, X線粉末法による解析および偏光顕微鏡による観察によって等軸晶系ジルコニア約 70% と単斜晶系ジルコニア約 30% の混合物であることがわかった.

2) ジルコニアは SiO_2 等の酸性物質に強く, MgO 等の塩基性物質に弱いことが確かめられた.

3) 緻密質と多孔質の 800°C におけるジルコニア質耐火物の熱伝導率はそれぞれ $0.00281, 0.00138$ ($\text{cal. sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) で他の耐火物と比較して小さい.

4) 酸化鉄と安定化ジルコニアとの反応はさらに研究を要するも, 酸化鉄とクロム鉄鉱との間のバースチング現象に類似している気孔の発生, 成長が認められた.

付記: この発表を行うに当たり, 種々と御助力を頂いた研究室の鈴木弘茂氏, 桑山則彦氏, 顕微鏡観察に御援助を頂いた山田久夫助教授を始め, 地学研究室の方々, X線廻折計数装置の使用に便宜を与えられた東京大学伊藤貞市教授, 飯高洋一氏等に深く感謝の意を表する.

文 献

- 1) 山内俊吉・宗宮重行, 窯協, 64 [722] 73-82 (1956)
- 2) 宗宮重行・山内俊吉・鈴木弘茂, 窯協, 65 [738]

- 144-47 (1957)
- 3) C.E. Curtis, L.M. Doney and J.R. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [10] 458-65 (1954)
- 4) P.D. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [5] 168-71 (1950)
- 5) C.D. Curtis and D. Laurie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [6] 198-201 (1950)
- 6) W.H. Davenport, S.S. Kistler, W.M. Weildon and O.J. Whitmore, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [11] 333-40 (1950)
- 7) 上井勲・中沢泰朗・植月徹, 窯協, 64 [724] 139-43 (1956)
- 8) O.J. Whitmore, Jr. and D.W. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [4] 85-89, (1952)
- 9) R.F. Geller and Paul J. Yavorsky, *J. Res. Natl. Bure. Stand.*, **35** July 87-110 (1945) RP 1662
- [10] Carl Curtis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** [6] 180-90 (1947)
- 11) P. Duwez, F. Odell and F.H. Brower, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [5] 107-13 (1952)
- 12) Pol Duwez and Francis Odell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33** [9] 274-83 (1950)
- 13) Frank H. Brown, Jr. and Pol Duwez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [3] 95-101 (1955)
- 14) Robert S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** [5] 196 (1956)
- 15) B.C. Weber, H.J. Garrett, F.A. Mauer and M.A. Schwartz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** [6] 197-207 (1956)
- 16) 早川宗八郎, 機械の研究, **7** [7] 739-42 (1955)
- 17) 鈴木弘茂・桑山則彦・山内俊吉, 窯協 64 [726] 161-66 (1956)
- 18) 山内俊吉・鈴木弘茂, 窯協 64 [721] 53-60 (1956) (1/23/57 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 23

ガラス繊維の強度におよぼす再加熱の影響

作 花 清 夫

(京都大学化学研究所沢井研究室)

Effect of Reheating on the Strength of Glass Fibers

By Sumio SAKKA

(Institute for Chemical Research University of Kyoto)

Glass fibers of 12 and 22μ in diameter were drawn from the glass melt, the temperature of which were kept at 1170°C during the fiber forming process. The composition of the glass used was as follows: SiO_2 67, B_2O_3 12, BaO 2, K_2O 9, Na_2O 9.5, Al_2O_3 0.5% (in weight).

The glass fibers were reheated at different temperatures between the room temperature and the softening temperature of the glass, and then were etched with hydrofluoric acid. The tensile strength of the reheated fibers was measured before and after the etching.

It was found that, although the tensile strength of fibers decreased by reheating, it regained its original value when its thin surface layer was removed by hydrofluoric acid.

緒 言

W.H. Otto および F.W. Preston¹⁾, R.T. Brannan²⁾, I. Peychès³⁾ らはガラス繊維の物理的性質を広い範囲に研究しているが、これらの研究結果によると、ガラス繊維はその形成の際にはなほだしい急冷を受けるため、室温における平衡原子配列から著しくかけ離れた特殊の構造を持っており、しかもこの急冷状態は繊維製造条件によって異なる。最近 W.H. Otto⁴⁾ はさらに繊維の強度はその直径によって定まるのではなく、繊維が造られるガラスの温度によって著しい影響を受け、ガラスの温度が高いほど繊維の強度が増すことを実験的に確めた。同様な実験結果はほとんど同時に G.M. Bartenev や A.V. Bovkunenko⁵⁾ によっても得られた。かれらはまた、繊維の表面層を弗酸処理によって取り除いた後にも、高温のガラスから引張られた繊維の強度は高いことを見出した。

著者は急冷ガラスの内部構造に関する知見を得るために、特に繊維の強度におよぼす再加熱の影響を究明した。既に多数の研究者^{6), 7)} によって報告されているように、再加熱により繊維の強度は低下する。本研究では一度再加熱した繊維も弗酸処理によって、その表面層を除去すると、熱処理をしないで弗酸処理したときの強度値をとり戻すことを見出した。以下実験結果を報告する。

実 験

重量百分率で SiO_2 67, B_2O_3 12, BaO 2, K_2O 9, Na_2O 9.5, Al_2O_3 0.5 の組成のガラス繊維を製造するために珪石粉、アルミナ、硼酸、炭酸バリウム、炭酸カリウム、炭酸ソーダ（珪石粉は塩酸酸洗済、他は化学薬品（試薬特級）を使用）を原料としたバッチを白金坩堝で 1500°C で熔融した。このようにして製造

Fig. 1 Schematic representation of fiber drawing apparatus

したガラスを、Fig. 1 に示すような直径 4 mm の単一孔をもつ白金容器に移して繊維を引いた。容器の大きさは直径 30 mm, 高さ 30 mm でこれを炭化珪素発熱体電気炉で加熱した。温度の測定は先端を熔融ガラス中に浸した白金熱電対と、ノズルにくっつけた白金熱電対によって行い、これを繊維製造過程中 1170°C に保った。白金坩堝の底の孔から出るガラスを、それぞれ 500 および 150 m/min で引いて直径 12μ と 22μ の繊維を得た。ガラス繊維の強度の測定には孔とドラム間の部分の繊維（virgin fiber）を使用した。これは繊維表面の損傷による影響を避けるためである。

このようにして造った繊維を次の 2 法で処理した。

方法 I：室温と軟化温度の間の温度で再加熱。再加熱は繊維を白金板にのせて、あらかじめ所定温度まで温度をあげておいたニクロム線電気炉に 1 時間入れて行い、この後炉から取り出して室温まで放冷した。

方法 II：方法 I と同様に加熱した後、さらに弗酸で腐蝕。表面腐蝕は 10% 弗酸を使用し、3 分間浸漬することによって行った。浸漬時間を 3 分間に定めたのはそれ以上浸漬しても繊維の強度は変化しないからである。弗酸処理の後繊維は蒸留水で洗浄し、 70°C で 10 分間乾燥した。

引張り強度の測定はマッケンジー型の引張り強度測定装置を使用して行った。繊維の両端は装置の試料把持部にビセインではりつけた。引張り際に繊維が屈曲しないように張りつけることが必要である。固定端の間の繊維試料の長さは 20 mm 荷重速度は 2 g/sec とした。荷重速度による強度の変化は認められなかった。

結果と考察

測定結果を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。縦軸は繊維

Fig. 2 Relation between tensile strength and reheating temperature of the fiber 12μ in diameter.

Fig. 3 Relation between tensile strength and reheating temperature of fiber 22 μ in diameter.

の引張り強度、横軸は再加熱温度である。方法I (Method 1) および方法2 (Method 2) と記した曲線は、それぞれ先に述べた方法で処理した繊維についての値を示す。黒丸で示した点の中で、室温に対応するものはなら処理を施さない繊維についての値であり、三角形で示した点の室温に対応するものは特に熱処理を行わず、弗酸処理のみを行った繊維についての値である。各点は同じ処理を受けた繊維についての5回の測定結果の平均値である。Fig. 2 と Fig. 3 から繊維の強度は再加熱によって減少する(方法1)が再加熱してから弗酸で処理すると(方法2)再加熱温度が 660°C 以上の場合を除いて、強度は再加熱温度とは無関係にすべて一定の値をとることがわかる。顕微鏡で調べると、660°C 以上で加熱した繊維の表面は弗酸によって不規則に腐蝕されており、これはこのような高温で長時間加熱すると、ガラス表面がアルカリの揮発等により不規則に酸で侵蝕され易い構造をとるためと考えられる。660°C 以下で再加熱した繊維は、弗酸処理によっても表面は滑らかなままであった。660°C 以上で加熱した繊維についての測定値を除いて、Fig. 2 と Fig. 3 の結果を考えると、繊維の強度は再加熱により減少するが、弗酸で薄い表面層を取り去ると再加熱を行わず、弗酸処理のみを施した値に戻ると結論出来る。今繊維の強度が表面と内部の強度からなると考えると、このことは再加熱は表面強度に影響するが、内部強度には影響しないということにな

る。一般には急冷ガラスの諸性質は、少くともその軟化温度付近まで加熱すると変化する。実際本研究に使用した繊維と同じ組成の急冷ガラス塊を転移温度域で加熱し、加熱前後の密度の差を重液法で測定したところ、0.002~0.02 g/cm³ 変化することがわかった。このように転移点付近での再加熱により密度のような性質は変化するのに、上記のようにガラス繊維の内部の機械的強度は、軟化点付近まで加熱しても変化しないことは注目すべきことと考えられる。このことはガラスの構造の中でもガラスの機械的強度を支配する部分は、密度のような普通の性質を支配する部分とは別で、この部分は、ガラスの軟化温度付近で再加熱しても変化しないことを意味するように思われるが、さらに研究を要する問題であろう。

総 括

組成が重量百分率で SiO₂ 67, B₂O₃ 12, BaO 2, K₂O 9, Na₂O 9.5, Al₂O₃ 0.5 のガラス繊維を、室温と軟化温度の間の温度で再加熱したもの、および再加熱後さらに弗酸で腐蝕したものを試料として、引張り強度を測定した。

その結果繊維の引張り強度は再加熱により減少するが、弗酸処理によって表面層を取り除くと再加熱前の値に戻ることがわかった。

本研究に対して終始熱心に御指導、御討論下さった沢井郁太郎先生ならびに田代仁先生に感謝する。

参 考 文 献

- 1) W.H. Otto and F.W. Preston, *J. Soc. Glass Tech.*, **34**, 63 T (1950)
- 2) R.T. Brannan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 230 (1953)
- 3) I. Psychès, *J. Soc. Glass Tech.*, **36**, 164 (1952)
- 4) W.H. Otto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [3] 122 (1955)
- 5) G.M. B. [redacted] and A.V. Bovkunenko, *Zh. Fiz. Khim.*, **29**, 508. (1955); *Glass Ind.*, 476 (1955)
- 6) J.B. Murgatroyd, *J. Soc. Glass Tech.*, **28** 368 T (1944)
- 7) 宗像元介・河村勘, 電気試験所彙報, **15** [7] 398 (1951); 同, **18** [2] 116 (1954)

(2/6/57受付)