Table 8. Treatment of the data of acid-resistance

Row No.	B ₂ O ₃	K ₂ O	PbO	TiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	—	—	Alkali	MgO	CaO	BaO
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\bar{Y}_1$	30	23	28	26	29	26	24	23	26	31	30	29	25
$\bar{Y}_2$	29	21	27	29	27	26	27	27	22	22	25	25	30
$\bar{Y}_3$	14	29	18	18	17	21	22	23	25	20	18	19	18

い。最適焼成温度があまり高くないようにして、しかも耐酸性を向上するためには、この例外を捉えてたとえば No.1 の組成において Na₂O の 2% を SiO₂ で置き換えればよいと思われる。組成に対する加成性の性質を取扱う場合は、上記のような置換処理をいくつか実行しても、期待通りの効果は得られないようである。すくなくとも No.1 ガラスよりは改善されると云える程度であろう。

最後にこれと関連して耐酸釉組成の経済性について言及しよう。熔融度が低くてしかも耐酸性のすぐれた釉組成を合理的耐酸釉組成または最経済的耐酸釉組成ということにすれば、その尺度は Tab. 6 に示した両性質の等級の積によって与えることができる。高度の耐酸性に重点を置くならば、V の列をもっと厳しく、たとえば 0.20% を超えるものをすべて 0 につけられよいし、最適焼成温度の低いことに重点を置くなら、III の列にもっと厳しく 0 を増せばよい。No. 1, 4, 5, 15 などが有能な組成であることがわかる。

総 括

(1) 耐酸珪瑯釉組成を対象とした多成分ガラスについて組成置換を行ない、各ガラスの 4,000 ポアズ附近の粘度を測定することによって、“最適焼成温度”の組成に関する加成係数を導いた。組成置換のやり方と

しては直交配列表 $L_{27}(3^{13})$ を利用し、バランスのとれた間引き置換を行なったが、加成性の認められる性質を扱う場合には十分妥当な結論を導きうることを示した。

(2) この結果を利用して、いわゆる耐火係数を導出した。これにより Danielson の耐火係数における不備な点、あるいは批判のあった点を全面的に改善することができた。

(3) 組成に関する加成性の期待できない耐酸性などの性質の直交表における取扱いについても考察し、耐酸釉組成の経済性について一つの尺度を与えた。

実験に協力された竹下友三君に謝意を表します。

文 献

- 1) R.R. Danielson and Tetrick. Presented at the Meeting of Am. Ceram. Soc., (1934)
- 2) 田代. 窯協, **57** [642] 167 (1949)
- 3) 永井・井本. 珪瑯工業, **1** [4] 3 (1948)
- 4) S. English. *J. Soc. Glass Technol.*, **9**, 83 (1925); **10**, 52 (1926)
- 5) 田口. 実験計画法上 p. 49 (丸善 1957)
- 6) A.I. Andrews. Enamels, (Twin City Printing Co., 1935)
- 7) 田代. 窯協, **57** [635] 30 (1949)
- 8) 井本・平尾. 窯協, **67** [767] 381 (1959)

(7/9/59 受付)

平炉に使用されたクロマグ煉瓦の X 線的研究

平炉に使用された耐火物に関する研究 (第 8 報)

尾 山 竹 滋

(大阪大学産業科学研究所)

Studies on the Refractories used in an Open-Hearth Furnace (VIII).

X-ray Studies on the Chrome-Magnesia Bricks used in an Open-Hearth Furnace.

By Takeji OYAMA

(Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.)

Abstract

Microscopical and chemical studies on the mechanism of corrosion of chrome-magnesia refractories used in an open-hearth furnace were reported in previous papers, and the present one contains the results of X-ray studies on the constitutional minerals (spinel periclase and matrix minerals) in every zones of the burned chrome-magnesia brick from the front wall and the unburned brick from the zebra roof of basic open-hearth furnace.

The lattice constants of original chromite spinel separated from the lowest temperature (unaltered) zone, magnetite spinel in the working face of the burned brick and that embedded in a silicious glass matrix in the unburned brick from zebra roof were 8.21, 8.35 and 8.40 Å respectively. This expansion of the spinel due to the variation of its chemical composition is connected with the bursting phenomenon of the brick.

Augite is a predominant constitutional mineral of matrix in the hottest face, and forsterite and monticellite are principal matrix minerals in the middle zone of the brick.

緒 言

製鋼用平炉に使用されたクロマグ系耐火物の侵蝕機構についての鉱物学および化学的研究結果についてはすでに報告した¹⁻⁴⁾。本報ではこのようなクロマグ系耐火物について行なったX線による研究結果を報告する。すなわち平炉の前壁に用いられた焼成型煉瓦と、ゼブラ式天井に用いられた不焼成型煉瓦とについて広義のスピンル鉱物とペリクレスとマトリックス鉱物とに分けてX線回折計数装置により回折図形を作製し、その格子定数を求め、あるいはマトリックス鉱物についての同定結果について以下に詳述する。

I. 試 料 煉 瓦

焼成型クロマグ煉瓦は 40 トン塩基性平炉の前壁に 114 回使用後のもので、その断面の色の变化により高温端から A,B,C,D の 4 層に分けた。その顕微鏡観察と化学組成の変化とについては、平炉耐火物に関する第 3 報¹⁾および第 4 報²⁾に詳述したところである。

不焼成型煉瓦は、いわゆるゼブラ式天井で珪石煉瓦と隣接して 402 回使用後のもので高温端から A,B,C,D,E,F の 6 層に分け、隣接珪石煉瓦から珪酸質ガラスの侵入している部分を G 層と名付けた。その詳細は同前第 6 報³⁾に述べたから重複をさけ省略する。

II. スピネル部について

a) 焼成型クロマグ煉瓦 重液法によって分離したスピネル部 (比重 3.50 以上の部分) についてX線粉末回折図形を作りその格子定数を求めた。条件はノレルコX線回折装置を使用しコバルト対陰極を用い 25 kV, 10 mA, Scale factor 4, Multiplier 1, Time constant 4 秒, Scanning speed 毎分 1° で行なった。回折線の位置は低温部 (D 層) から高温部 (A 層) へ行くに従って回折角の小さい方へ移動している。Table 1 に回折線の位置, 相対強度, 指数, 格子定数の実測値, 計算値を示す。計算値はこれらの化学組成³⁾(Table 2) から求めた鉱物組成計算値³⁾から Vegard の法則⁵⁾によって算出したもので Table 3 にスピネル (狭義) とマグネタイトとのモル百分率を示す。計算に用いたスピネル端分子の格子定数は Verwey ら⁶⁾によった。その他の文献値と共に Table 4 に示す。計算値が実測値より常に少し小さくなっているのは鉱物組成の計算の仮定³⁾の不備によるものであろう。測定値か

Table 1. X-ray powder data of spinel solid solution in the burned chrome-magnesia brick used in the front wall of an open hearth furnace. (Co. K_{α} , 25 kV, 10 mA, 4-1-4, 1°/min.)

θ	I	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	hki	$a(\text{\AA})$
A-zone(Hottest surface)					
10.70	0.27	4.818	0.1856	111	8.345
17.65	0.50	2.950	0.3032	220	8.344
20.85	1.00	2.513	0.3559	311	8.334
25.35	0.26	2.082	0.4282	400	8.356
31.75	0.15	1.714	0.5262	422	8.398
33.95	0.25	1.602	0.5585	511,333	8.324
37.40	0.38	1.473	0.6074	440	8.332
				mean	8.347
				calc.	8.32
B-zone					
10.85	0.78	4.752	0.1882	111	8.231
17.95	0.36	2.902	0.3082	220	8.208
21.15	1.00	2.479	0.3608	311	8.222
25.80	0.67	2.055	0.4352	400	8.220
34.43	0.45	1.582	0.5654	511,333	8.220
38.00	0.67	1.453	0.6156	440	8.222
				mean	8.220
				calc.	8.20
D-zone (Cold end)					
10.90	0.68	4.730	0.1891	111	8.193
17.88	0.35	2.913	0.3071	220	8.239
21.20	1.00	2.473	0.3616	311	8.202
25.85	0.36	2.051	0.4360	400	8.206
34.45	0.36	1.581	0.5657	511,333	8.215
38.00	0.49	1.453	0.6156	400	8.218
				mean	8.212
				calc.	8.20

Table 2. Chemical composition of the spinels separated from the burned chrome-magnesia brick used in an open-hearth furnace. (Wt.%)

Zone	A	B	D
Al_2O_3	3.46	27.79	26.85
Cr_2O_3	29.85	31.52	33.45
Fe_2O_3	44.26	15.37	13.05
FeO	9.19	2.24	1.42
MnO	0.95	0.17	0.22
MgO	12.29	22.91	25.01
Total	100.00	100.00	100.00

Table 3. Spinel : Magnetite ratio in the spinel solid solution of the burned chrome-magnesia brick (Mol.%).

Zone	A	B	D
Spinel (Mg,Fe,Mn)(Al,Cr) $_3$ O $_4$	51	83	86
Magnetite (Mg,Fe,Mn)Fe $_2$ O $_4$	49	17	14

ら各層のスピネル固溶体の容積比を求めると、D層のものを標準とすればB層では 0.3%, A層では 5% の膨脹となる。このような膨脹は格子の大きいマグネタイトを多量に固溶したことによるものである。

回折線の形はD層のものはシャープであるがB層か

Fig. 1. X-ray diffraction powder patterns of 311 reflection of the spinels removed from each zone in the burned chrome-magnesia brick, showing the shifts of peaks and broadening of the lines. (Co. $K\alpha$, 25 kV, 10 mA, 4-1-4, $1^\circ/4/\text{min.}$)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the spinels in each zone of the unburned chrome-magnesia brick from a zebra roof. Mg.Sp. : Magnetite spinel, Cr.Sp. : Chrome spinel, P. : Peric. : Peric. (Co. $K\alpha$, 25 kV, 10 mA, 4-1-4, Scanning speed $1^\circ/2/\text{min.}$)

らA層へと高温になるに従ってブロードになり、その先端も乱れる傾向を有することが知られたので各回折線について、他の条件はそのまま Scanning speed のみを毎分 $1/4^\circ$ に落して曲線を描かした。指数 311 の一例を Fig. 1 に示す。このような回折線の乱れについては第一に本試料では分離が不完全で少量のマトリックス珪酸塩鉱物を共存していてそれらの回折線との重なりであると考えられる。Fig. 1 で見られるようにD層の曲線の $d=2.478, 2.488 \text{ \AA}$ のもの、およびB層の $2.486 \text{ \AA}$ ものはいずれもフォーステライトのそれではないかと思われ、またA層の 2.521 と $2.527 \text{ \AA}$ のものは輝石の回折線に相当するものがあることは後述する各該当層の分離マトリックスの図形 (Fig. 3, 4)

Fig. 3. X-ray diffraction powder pattern of the matrix minerals taken from A-zone (Hot-test surface) in the burned chrome-magnesia brick. S : Spinel remained, A : Augite, F : Forsterite. (Cu. $K\alpha$, 30 kV, 15 mA, Time const. 10 sec. Scanning speed $1^\circ/4/\text{min.}$)

Fig. 4 X-ray diffraction powder pattern of the matrix minerals taken from B-zone in the burned chrome-magnesia brick. S : Spinel remained, F : Forsterite, M : Monticellite. (Cu. $K\alpha$, 30 kV, 15 mA, Time const. 10 sec. Scanning-speed $1^\circ/2/\text{min.}$)

を見れば明らかである。しかしまた第二にこれらの回折線が高温部のもの程ブロードになっていることをも併せ考えれば必ずしも他の鉱物との重なりのみとは考えられない。この点については例えば Winchell⁹⁾ はスピネル (狭義) はマグネタイトのほぼ 15% 以上を固溶することは出来ないから、岩漿が冷却すればスピネルとマグネタイトとは別々に晶出すると結論していることは、ちょうどそのままこの現象に適用することが出来るであろう。すなわち、本試料は Table 3 で明らかなように高温端では多量の酸化鉄を含有している。平炉で使用中の高温端では幾つかのスピネル端分

Table 4. Lattice constants of pure spinels. (Å)

Spinel	1	2	3
MgO·Al ₂ O ₃	8.07	8.086	8.086
FeO·Al ₂ O ₃	8.12	8.119	
MnO·Al ₂ O ₃	8.26	8.271	
MgO·Cr ₂ O ₃	8.31	8.305	8.308
FeO·Cr ₂ O ₃	8.34	8.344	
MnO·Cr ₂ O ₃	8.49	8.436	
MgO·Fe ₂ O ₃	8.36	8.366	8.366
FeO·Fe ₂ O ₃	8.39	8.374	8.374
MnO·Fe ₂ O ₃	8.55	8.457	
Reference	6	7	8

Table 5. X-ray powder data of spinel solid solution of the unburned chrome-magnesia brick used in the zebra roof of an open-hearth furnace. (Co. $K\alpha$, 25 kV, 10 mA, 4-1-4, 1°/2/min.)

θ	I	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	hkl	$a(\text{\AA})$
G-zone (Hottest surface with glass matrix)					
10.63	0.29	4.8489	0.1845	111	8.398
17.54	0.39	2.9679	0.3013	220	8.394
20.67	1.00	2.5340	0.3529	311	8.404
25.21	0.36	2.1000	0.4258	400	8.400
31.47	0.11	1.7133	0.5220	422	8.393
33.60	0.26	1.6163	0.5534	511,333	8.398
37.05	0.39	1.4845	0.6025	440	8.397
				mean	8.398
				calc.	8.38
A-zone(Hottest surface)					
10.70	0.14	4.8175	0.1856	111	8.344
17.64	0.57	2.9516	0.3029	220	8.348
20.81	1.00	2.5177	0.3551	311	8.350
25.40	0.52	2.0853	0.4289	400	8.341
31.68	0.09	1.7031	0.5252	422	8.343
33.82	0.31	1.6070	0.5565	511,333	8.350
				mean	8.346
				calc.	8.33
B-zone					
10.80	0.42	4.7734	0.1874	111	8.267
17.85	0.28	2.9180	0.3065	220	8.253
21.10	0.76	2.4946	0.3600	311	8.273
25.72	1.00	2.0611	0.4339	400	8.244
				mean	8.258
				calc.	8.25
F-zone(Cold end)					
10.88	0.47	4.7387	0.1888	111	8.207
17.93	0.24	2.9054	0.3079	220	8.217
21.16	0.87	2.4779	0.3611	311	8.218
25.80	1.00	2.0551	0.4352	400	8.220
32.22	0.13	1.6776	0.5331	422	8.218
34.44	0.31	1.5816	0.5654	511,333	8.218
38.05	0.40	1.4512	0.6163	440	8.209
				mean	8.215
				calc.	8.25

子組成は完全に固溶し、温度の降下と共に分離析出しようとしたが煉瓦の表面層は比較的急速に温度が降下したとすれば当然分離は不完全となり、このような結晶中には多くの格子不整が生ずるであろう。従って本試料のA層中のスピネル鉱物の回折線のピークの乱れ、および幅の拡がりは分離析出初期の格子不整によると考えられる。

Dobbins ら¹⁰⁾は酸化雰囲気ではクロマイトからヘマタイトの分離を報告しているが、本試験ではその痕跡は認められるが強度が弱く十分に確認できなかった。

b) 不焼成型クロマグ煉瓦 前述したゼブラ天井で珪石煉瓦と隣接して使用された試料煉瓦についてノレルコ X 線回折装置によって得られたデータを Table 5 に示す。本試料のA層のスピネル鉱物の格子定数の実測値は前述した焼成型のA層のものと同程度で元のクロマイトに比して約 5% の容積増加を示しているが、G層のものはなお一層膨大となり約 7% の膨脹を示している。これはその化学分析値³⁾ (Table 6) とそれからの鉱物組成の計算値³⁾ (Table 7) から知られるようにGおよびA層ではマグネタイトが激増し、特にG層ではアルミナ、マグネシアが減少しているため、このような耐火物の主成分であるスピネル鉱物の結晶格子の膨脹は煉瓦を崩壊へ導くであろう。

Table 6. Chemical composition of the spinels separated from the unburned chrome-magnesia brick used in a zebra roof. (Wt.%)

Zone	G	A	B	F
Al ₂ O ₃	0	5.5	16.4	18.5
Cr ₂ O ₃	39.2	11.4	28.3	41.0
Fe ₂ O ₃	45.0	58.1	18.3	13.6
FeO	11.4	13.1	3.9	5.4
MgO	4.2	11.8	31.8	19.7
MnO	0.2	0.1	1.3	1.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 7. Spinel : Magnetite ratio in the spinel solid solutions of the unburned chrome-magnesia brick (Mol.%).

Zone	G	A	B	F
Spinel(Mg,Fe,Mn)(Al,Cr) ₂ O ₄	35	27	78	88
Magnetite(Mg,Fe,Mn)Fe ₂ O ₄	65	73	22	12

回折線の形状については Fig. 2 に示すように焼成型におけるとは少しく異なり、中間層で一度ブロードになり高温端でシャープになっている。特にA層では図に明らかなように $d=2.085, 2.518 \text{ \AA}$ の強いピークはマグネタイト質スピネルの回折線であるが、いずれもそれより少し回折角の大きい方に ($d=2.06, 2.46$ または $2.49 \text{ \AA}$) 弱いピークが見られる。これはB,F層のクロマイトの指数 400, 311 の線にほぼ一致する。これらのことを前述した焼成型試料と比較検討するに Table 3, 7 で知られるようにスピネル間の固溶に関連するものと思われる。すなわちアルミナスピネルとクロムスピネル間、またはマグネタイトスピネル相互間ではいずれもそれぞれの端分子は完全固溶体を作る

が、前者と後者との間では固溶限が存在し、従って徐冷によって分離晶出するが急冷すれば分離は不完全となり、格子不整の多いブロードな回折線を与えるであろう。それ故に G, A 層では多量のマグネタイトに少量のクロムスピネルまたはアルミナスピネルが溶解し、B, F 層ではクロムスピネルが主成分で少量のマグネタイトを固溶している状態であり、特に B 層ではマグネタイトの固溶限界附近であったので冷却により分離の傾向を示しブロードな回折線となったと考えられる。

III. ペリクレスについて

焼成型試料の A 層では顕微鏡下では不明であったが X 線試験では検出された。得られた結果を Table 8 に示す。格子定数は文献値¹¹⁾ (4.203 Å) とほぼ一致するが中間層で少し大きくなる傾向が認められる。

Table 8. X-ray powder data of periclase in the burned chrome-magnesia brick. (Co. K α , 25 kV, 10 mA, 4-1-4, 1°/min.)

θ	I	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	hkl	$a(\text{\AA})$
A-zone(Hottestsurface)					
25.28	0.7	2.095	0.4268	200	4.189
37.12	1.0	1.482	0.6034	220	4.192
47.58	0.5	1.212	0.7383	222	4.197
				mean	4.193
B-zone					
25.20	—	2.101	0.4258	200	4.201
D-zone(Cold end)					
21.68	0.3	2.421	0.3695	111	4.194
25.25	1.0	2.097	0.4266	200	4.194
37.07	0.5	1.484	0.6027	220	4.197
				mean	4.195

不焼成型試料では G 層および A 層では認められず、B 層では指数 200 のものが明瞭に認められたが Fig. 2 で見られるようにその尖端は乱れている。これは MgO・FeO または MgO・Fe₂O₃ を含むためと考えられ、F 層のものは純粋に近いために回折線も強くシャープである。得られた結果は Table 9 に示す。格子定数の 4.21 Å は文献値とほとんど一致した。

Table 9. X-ray powder data of periclase in the unburned chrome-magnesia brick. (Co. K α , 25 kV, 10 mA, 4-1-4, 1°/2/min.)

θ	I	$d(\text{\AA})$	$\sin \theta$	hkl	$a(\text{\AA})$
G-zone(Hottest surface with glass matrix)					
None					
A-zone(Hottest surface)					
None					
B-zone					
25.12	—	2.1070	0.4244	200	4.214
F-zone(Cold end)					
21.42	0.17	2.4492	0.3651	111	4.242
25.15	1.00	2.1046	0.4250	200	4.209
36.92	0.27	1.4890	0.6006	220	4.211

IV. マトリックス鉱物の同定

焼成型試料について重液分離物 (比重 3.50 以下の部分) について銅対陰極を用いて X 線回折図形を作製

した。A 層のものを Fig. 3 に示す。回折線の位置と相対強度とから多量の輝石と少量のカンラン石とから成ることを知った。輝石とカンラン石の同定はそれぞれ Kuno¹²⁾および Hanawalt¹³⁾によった。

B 層のマトリックス鉱物については Fig. 4 に示すようにカンラン石とモンチセライトとが主成分であることを知った。モンチセライトの同定は Rait⁸⁾によった。回折線が非常にシャープであることから良好な結晶であることが知られるが、これは煉瓦の内部であったために徐冷されたことによるのであろう。

なお二、三の同定することが出来なかった回折線の未知鉱物については今後の研究を進めたい。

総 括

平炉に用いられたクロマグ煉瓦の X 線試験の結果の要点を列記すれば次のようである。

クロマイトは煉瓦の稼働表面では多量の酸化鉄を溶解してマグネタイト化し、その結果結晶格子は約 5% 増大する。特にゼブラ天井に用いられて隣接した珪石煉瓦から侵入した珪酸質マトリックス中にあったものはそのスピネル組成中からアルミナスピネルが選択的に溶解抽出される結果、格子はなお一層大きくなり初めのクロマイトに比し約 7% の膨脹を示していた。

回折線の形状については各スピネル鉱物間の溶解限と冷却速度とに関連するものと考えられ、なお純粋の端分子に関して今後の研究を必要とする。

各層のスピネル鉱物およびペリクレスの格子定数はそれぞれ Table 1, 5, 8, 9 に与えた。

マトリックス鉱物については高温端では輝石が、低温部ではカンラン石とモンチセライトとが主成分であることを知った。

後記、本研究用試料を恵与された大阪製鋼株式会社高石社長ならびに研究に御指導御助言を賜った青研究室主任教授、本学理学部仁田、渡辺教授、桐山助教授に心からの深謝の意を表す。

文 献

- 1) 青, 尾山. 窯協, **63** [716] 629-33 (1955)
- 2) 青, 尾山. 窯協, **64** [732] 282-87 (1956)
- 3) 青, 尾山. 窯協, **66** [756] 286-94 (1958)
- 4) T. Oyama. *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.*, **16**, 161-73 (1959)
- 5) L. Vegard. *Zeit. Phys.*, **5**, 393 (1921); K.R. Van Horn, A.S.T.M., Symposium on Radiography and X-ray Diffraction (1936); J.R. Rait. *Basic Refractories*, p.86 (1950)
- 6) E.J.W. Verwey, E.L. Heilman. *J. Chem. Phys.*, **15**, 174-80 (1947); 吉木文平. 鉱物工学 (技報堂) p.508 (1959)
- 7) G.L. Clark, A. Alley, A.E. Badeger. *Amer. J. Soc.*, **22** [5] 539-46 (1931); 吉木文平. 鉱物工学 (技報堂) p.512 (1959)

- 8) J.R. Rait. Basic Refractories, London (1950)
 - 9) A.N. Winchell. *Amer. Mineral.*, **26**, 422 (1941)
 - 10) N.E. Dobbins, W.J. Rees. *Iron Steel Inst. Spec.Rep.*, **32**, 211 (1946)
 - 11) R.W.G. Wyckoff. *Amer. J. Sci.*, **210**, 107 (1925); A.N. Winchell, H. Winchell. *Elements of Opt. Micro.* II, p.58 (1951)
 - 12) H. Kuno. *Amer. Mine.*, **40**, 70-93 (1955)
 - 13) J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 457 (1938)
- (7/9/59 受付)

射出成形窯業品の焼成結果に及ぼす加熱処理の影響

射出成形方法による窯業品の製造に関する研究 (第2報)

茂 木 朝 雄

(日立製作所多賀工場窯業課)

A Study on Various Factors in the Heating Treatment of the Injection Molded Ceramic Articles Studies on the Injection Molding of Ceramics, II.

By Asao MOTEKI

(Hitachi Seisakusho, Ltd.)

Abstract

The effects of several additions and heating velocities on the firing characteristics of the injection molding of ceramics were studied.

Stearic acid and D.E.P. added to polystyrene as the lubricant or the plastitizer gave favorable results for improving the plasticity of the mix. Particularly, D.E.P. showed the best heating properties which mainly come from its low volatilization temperature.

Taking into consideration the effect of stearic acid on the heating properties of molded ceramics it was confirmed that the amount should be kept less than 4%.

As the heating velocity has remarkable influence on the heating properties the heating schedule should be determined by taking into consideration of the kind of agents, and the thickness of the article.

The molded articles of 6 mm thick (Al_2O_3 -styrene-stearic acid-D.E.P. system) must be heated with the velocities less than about 7°C per hour.

緒 言

窯業品の射出成形においては原料の成形性(加熱流動性)と成形品の焼成性状がもっとも重要である。従って成形性を良好にするために使用する樹脂, その他の添加剤の種類と量は, 焼火性状に及ぼす影響を充分考慮して決定しなければならない。先に第1報(窯協 67 [12] 450 (1959))において Al_2O_3 素地に対するポリスチレン, ステアリン酸, D.E.P. の成形性について検討した結果, ポリスチレン 14~16% ステアリン酸 2~4%, D.E.P. 0~2%の範囲内で良好な成形性を有する射出窯業原料を見出したことを報告した。

一般に射出成形窯業品の焼成中に生ずる変形, 発泡, 亀裂, 崩壊などの現象は焼成の初期(ポリスチレンの分解温度以下)における成形品の熱軟化性の回復と各有機成分の急分解等起因するものと考えられ, これを防止して完全な焼結体を得るためには, 有機物の分解をゆるやかに行なうための長時間低温加熱処理

のほか①有機成分の添加量を極力減少する。②分解温度の異なる成分の使用により段階的に熱分解させる。③使用する樹脂の一部または全部を焼成工程で熱硬化性に変える。④有機成分の分解消失を容易にするために原料粒度を考慮する。⑤減圧加熱, 強制加熱など特殊な加熱処理方法による。などの手段が考えられる。この報告では特に各有機成分の熱分解特性について検討し, その最良条件の配合組成による成形品の, 加熱速度による諸影響について実験を行なった結果について述べる。

I. 射出成形窯業品を焼成した場合の 有機成分の影響に関する考察

窯業原料に熱可塑性樹脂その他を混合した場合, 添加量の増加に伴って熱流動性が増し成形性は向上する。しかし成形品は本質的に熱軟化性を有するため, これを焼固して窯業製品にする加熱工程中, 含有され