1961 年度フランス窯業工学講演会論文要旨

フランス窯業協会から協会に來た Abstracts of Papers Presented at The Technical Ceramic Congress 1961 を翻訳してそのまま発表する。

乾式成形と成形機 J.W. Ludowici

第1部は大型粘土質煉瓦の成形における種々の操作を総覧し、特に粒子径分布が支配する条件に注目して型に含まれた物質に形成される“bridges”の破壊を意図する方法を強調した。

第2部は種々アメリカ、ドイツ、ロシアの乾式成形機の時間当りの能力を検討し、 m^3 の製品で ton/vol で表わされる成形機の重量比を計算して比較した。この値は 3~0.2 の間を変化する。

結論としてまえに計算した能力が1になるような成形機の構造が望ましいことを著者は指摘している。この成形機はトンネルキルンの台車が成形中に移動する点に特徴があり、成形機は炉の台車に直接煉瓦を積むようになっている。この場合焼成は環状回転炉で行なわれ、成形機は炉と同時にまたはその前面を移動し、煉瓦を炉の中心部に直接積みあげるようになる。

作業の制御に必要なプラストメーター A. Baudran and C. Bardin

可塑性の複雑性を簡単に概観して品質と数量の両面より窯業品の製造におけるこの概念の重要性にふれた後、この測定に設計された装置に厳密な検討を加えた。この検討から単一の項で可塑性を表わすのは意味がなく、この性質を変形に対する応力の比で求めることの必要性を強調した。

この種の装置は既に設計したが、原理は円筒形試験片に一定速度で振りを加え、その時の最大応力と破壊角度を測定することである。

示した装置では同一原理がとり入れられているが、工場で使用することも考慮して簡略化されている。

振動と加圧を同時に与えて成形する方法 A. Jourdain

シャモットを相当量含むものに高圧を加えて製造したり、特殊あるいは珪石煉瓦を製造するには充填をよくし最低の気孔率を得るためによく制御された振動が必要である。

振動と加圧が同時に作用する連続操業の可能な新しい装置が記載されている。さらに適切な粒子径、粘土泥漿の量及びパッチに加える水の量の計算方法が示されている。

製品に関する“注意事項” A. Baudran and M. Aveline

窯業研究者によく知られている製品“注意事項”の現象は一般に焼成中変形が起る前に品物が初めにもっていた形状への復元として説明されている。

今日までの研究によれば、この影響の大部分は成形のさえ圧を除去した直後に現われ、その後乾燥期間中に生ずる。

この研究の主要な特徴は論文に示すが、振りによる柱状試験片の変形に用いる装置及び種々の段階におけるそれら変形の測定に関する記載である。

製品の性質によっては乾燥後の復元性は初期変形の25~40%に達し、一方焼成中品物は回復の方向にではなく成形の間に生じた変形の方向に再び変形する。焼成中の変形は製品の磁器化の段階でのみ現われ、それ故気孔率の非常に低い製品とは殊に関係が大である。変形の度合は極めて小さく、初期変形の5%程度である。そこで製品の“注意事項”という概念は厳密には改められねばならない。復元方向への変形はかなり乾燥中に現われ、大きな歪或いは欠陥の原因となる。焼成中の変形は成形中の変形と同一方向に生じ直線的である。いずれの場合もこの異った型の変形を考慮するだけの理由が存在する。

微粒物質の比表面積及び形状の実験的決定 S. Maneschi

微粒物質の形状決定に関し文献に記載されている方法はほとんど顕微鏡下の観察に基いている。この方法の欠点は精度が十分でなく、個人的見解による点にある。

ここに記載する試験方法は通気率の測定と粒子径の解析を基本とし、実験的にそして再現性をもって平均粒子径及び粒子径分布の決定を可能としている。

衛生陶器用耐火粘土製品の性質に与えるシャモット粒子径分布の影響 L. Lecrivain

衛生陶器用耐火粘土製品の性質に与えるシャモットの粒子径分布の影響は3種の事項を相対的に変化させて検討した。

パッチは鑄込んで成形し、ゼーゲル錐9番で焼成した。次の性質を検討した。すなわち未焼成品及び焼成品の熱膨脹、焼成中の収縮、未焼成品及び焼成品の曲げ強さ、気孔率である。

これと同一観点から次の事項を検討した。すなわちシャモットの焼成温度、粘土結合材の性質（磁器化等）、シャモットを構成する粘土の性質（磁器化等）である。

これらの試験から、焼成品及び未焼成品の膨脹はシャモットの粒子径分布にほとんど影響されず、他方他の性質殊に気孔率と機械的強度は粒度調整を要因として非常に変化する。最良の性質を示す組成は微粒シャモットの多いものである。しかし微粒シャモットの多い鑄込み用泥漿は高粘性並びに高チクソトロピーを示すのでこの方向における衛生陶器用耐火粘土の改良にも実際上限度がある。

鑄込み成形用石膏の性質に関する研究 P. Draignaud and P. Lachen

石膏の調整中及びその凝結後の性質を概観した後、著者は種々の要因の函数として、原理的には水-石膏比及び混合中の攪拌速度の函数としてこれら性質の変化を検討した。攪拌速度が同一の時には吸収係数（Jouenne-ENSCI 法にしたがって石膏-泥漿系で決定する）は石膏-水比と共に増加するが、気孔率と大多数の気孔の直径は減少し、機械強度は相当増加する。勿

論凝結時間、鑄込み性及び造型性は減少する。攪拌速度が混合中増加すればこれらの変化も生じてくる。

最も重要な性質である高吸収係数を得るには石膏の消耗を増加させない限り攪拌速度を増加し、平均した石膏-水比を維持するのが望ましい。その他（同一バットで 82 回連続作業を行った）養生試験の間吸収係数はほとんど変化しなかった。各決定の後バットは調整された乾燥器で乾燥したが、このように型の寿命を永く保つためには乾燥条件は注意深く管理されなくてはならない。

薄板の鑄込み：セラミックコンデンサー用誘電体製造における利用 G. Dumoulin

誘電体が厚さ 0.1 mm 前後のセラミックコンデンサーを得ることは種々の理由から必要である。この厚さは薄板に鑄込むことによってのみ可能である。

この目的に調整した泥漿は水平に、平らに磨いた表面（例えばガラス）に鑄込む。紙の製造に用いる方法を利用すれば一定の厚さのものを得ることができる。技術的な問題はナイフの下の板に堆積する泥漿を作ること、このナイフの端は板に平行している。薄板の厚さはナイフの下の空間、板とナイフの間の移動相対速度及び泥漿の粘性に依存する。

乾燥の後、鑄込み板から取りはずした薄板には穴、厚さの増減、塵埃があつてはいけない。これらの要求は鑄込み台が清潔であり、泥漿は空気を含まず、鑄込み表面が泥漿で既に湿分を保っているなら達成されよう。

チタン酸バリウムを基本としたコンデンサーの電気的性質は焼成温度と共に非常に変化する。鑄込み成形品とプレス成形品の焼成温度にはかなりの違いがあるので、プレス成形品はしばしば特性の悪いコンデンサーを与える。これはセラミックコンデンサーでよく注意しなければならない事項である。

塩基性煉瓦の脱水 J. Wins and P. Angenot

塩基性煉瓦の脱水に対する感受性を決定する種々の方法が文献には記載されている。ガラス工業に用いるのに適した方法を検討した。

この目的から湿分の多い雰囲気中で種々の形の煉瓦について試験を行った。即ちオートクレーブ中に種々の加圧下、種々の期間保持したもの、大気圧下種々の温度に保持したもの、沸騰水中長期間保存したものである。

比較した煉瓦の種類は次のようである。焼成及び未焼成マグネサイト、マグネサイトクロム、クロムマグネサイト及びフォルステライトである。気孔率、比重、通気率、冷間圧縮強度及び連続繰り返し試験間の乾燥重量の増加など性質の変化を検討した。

これらの性質はいずれも塩基性煉瓦の湿分に対する感受性に適切な指示を与えるとは思えない。もし数種の異った水和試験が同様な分類を与えたとすれば、それらの一つはガラス工業にいつそう適したものと見るべきである。この研究を通じての観察はカルシウムの局部的集中という悪影響について行った。

ガラス工業における正規の使用条件下で多くの塩基性煉瓦が水和に対し適当な抵抗性のあることを著者は認めた。この抵抗性は例えば水を攪く液体中に浸漬する等適切な処理によって人

工的に増加させることができる。水和に対する感受性という観点から煉瓦の品質を判断することは意図する用途の説明に常にとり入れられなくてはならない。

耐火物の分析。キレート滴定によるアルミニウム、カルシウム及びマグネシウムの直接定量、並びに蛍光X線による粘土の分析に関する研究の総括 I. Voinovitch, Z. Zalesky and J. Louvrier

1. E.D.T.A. による珪酸塩中の Al_2O_3 の容量法的定量：アルミニウム、鉄及びチタニウムは EDTA の一定量と反応する。チタニウムはそこで酒石酸及び磷酸アンモニウムでもって緩衝し、鉄は EDTA でキレート化する。こうして遊離した EDTA（この試薬の過剰も同様）は亜鉛の溶液で定量する。

アルミニウムはそこで弗化ナトリウムと EDTA を形成してキレートを破壊し、遊離した EDTA の量は弗化ナトリウムと反応したアルミニウムの量に対応する。デチゾン存在させて亜鉛の溶液で滴定すると Al_2O_3 量が得られる。この定量は珪酸を不溶化した後アルカリ溶剤で融解するか、分解溶液から残渣を溶液にとり入れてこの試験に必要な容積の迅速濾別の後処理に急を要する場合に可能である。

2. Al_2O_3 の存在する時 EDTA によるカルシウムとマグネシウムの直接定量：EDTA の 2 塩化ナトリウムは 2 或いは 3 価の金属とキレートを形成する。Al, Fe 及び Ti の塩は酒石酸、グリセロール、3-エタノールアミンでおおひ、このようにして Ca と Mg のみが EDTA とキレートを形成する。

この反応の終結は Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンが溶液から消失すると同時に色を変化する適当な指示薬（カルセインとブルーメチールコンプレクソン）で示される。この定量は試料を H_2SO_4 -HF 溶液で処理して後行うことができる。

3. 蛍光X線による珪酸塩及び粘土の分析：同一性質の標準を使用できれば蛍光X線によって粘土中の SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O を定量的に決定することができる。種々の対陰極と結晶を用いて、蛍光X線とその解析に最良の条件が得られれば各元素の定量を行うことができる。

ここに得られる値は例外なく化学分析で得られるものに十分近似し、 SiO_2 と Al_2O_3 では誤差範囲が分光分析の場合より小さい。標準の粘土に関連して性質が未知の珪酸塩の分析ではほぼ定量的な結果が得られる。

この場合対陰極として使用する試料に直接照射して得られる可能性も検討した。この方法で行った元素の定量は蛍光X線より感度が大で、得られる値は元素の原子番号と逆比の関係で変化する。

粒子径を異にする部分の熱膨脹計的及び化学的検討から耐火粘土の鉱物学的組成の推定 S. Pampuchowa and Z. Szmal

Jaroszow と Opoczno 鉱床から得る Polish clay は本質的構成要素-カオリナイトの構造を異にして堆積する。Jaroszow 粘土は fire clay に類似し、Opoczno のそれは結晶化の進んだカオリナイトを含んでいる。これら異った 2 種の粘土を厳密に粒子径にしたがって分類し（ 63μ まで $>0.1\mu$ ）、雲母質鉱物の存在を明確にした。この鉱物は最も微細な部分に多く、膨脹曲線の変化及び他の補正試験の結果より判断すればイライト

と見做すことができる。

更に化学分析の結果は粒子径を異にすれば種々元素の含有量、分布及び存在比に不均一性を示し、例えば最も微細な部分における $\text{MgO} : \text{K}_2\text{O}$ 比のほぼ一定値及びこれら 2 種酸化物の増加を示す。

この結果の詳細な検討によると或る種の不純物はイライトの構造に原因し、カオリナイトは格子の結晶度によらず比較的純粋であるという結論に達した。イライトのイオン式を推定し、検討した粘土の定量的鉱物学的分析に適用した。

この研究の実際上への考察も論議されている。

衝撃強度の測定 A. Dinsdale

制限のない試験片を使って衝撃強度を測定する新しい方法を記載した。この方法を使った結果によると衝撃強度は静的強度と非常に関連性がある。陶磁器に関する試験も検討し、形状の重要性を示唆した。或る種のデータは使用中の陶磁器の耐久性を示している。最後に技術的仕様の問題に関して若干の意見が述べられている。

窯業製品に対する放射線写真法の利用 A. Bertrand, C. Legrand and P. Farges

X線や γ 線を用いる放射線写真法は工業的に金属片やその他はんだづけした鋼板や鋳込み製品に広く利用されてきた。この方法によると像是試験中の金属片或いは内部欠陥の影を現わしている。

フランス窯業協会のX線研究室は非破壊的なこの方法を窯業の分野の種々の製品に適用して来た。この報文では短波長放射線の物質による吸収に関する一般的観察を概観した後、放射線で見えてくる欠陥の写真を示している。

(軽量質或いはその他の) アルミノ珪酸塩耐火煉瓦、塩基性耐火煉瓦、磁器磚子、押し出して成形した粘土の小片、大型ジルコン質煉瓦等すべてのタイプの製品を検討した。

内部直径の調整による幾何学的に正確な熔化石英管 (Vitreous Silica tubes) の製作試験 L. Alfille

原子炉構造材料として熔化石英を用いることの可能性を簡単に述べて後、著者は近代工業における磁器石英管の主な幾何学的偏異を解析した。核工学への応用例を目的として厳密な幾何学的寸法の必要性を示した。

この観点から多量生産における分類とか、ダイヤモンド研磨による機械加工等種々古典的な方法を考察し、その欠点を検討した。管に“オリブ”を通し金属管の内部直径の塑性変形を利用した冷間加工の技術と似ているが、試験は直径 30 mm の熔化石英管について行った。使用した原理は金型の塑性帯における局部変形のそれである。

実験室用試験装置は酸素アセチレン焰、電弧或いは高周波誘導炉等の局部加熱法と併せ記載した。

金型にはまった管の均質な動きは錘りを動かし、塑性帯の温度でもって保証するようにする。調整速度は 2~5 mm/sec 程度である。

この実験で用いた加圧成形は周期的な不安定性を示し、急に容器を動かしたり引っ張り力を与えたりして動きを適当に少な

くすることを提案した。

試験結果によると垂直性の欠陥ははるかに少なくなり、内径の誤差は ± 0.01 mm である。

調整管と金型で試験の後、直径の相対値を比較してここに包含される粘弾性的機構を簡単に解析した。

試験後磁器化の度合の変化をX線を使って検討したが、無視できる程度である。

最後に同様な結果を与える種々の技術について記載している。

高温度熔射によるセラミックコーティング R. Linguet, G. Rodier and J. Roger

耐浸蝕性、熱遮弊、電気絶縁性の改良を目的としたコーティング工程のうち、熔融した窯業材料の熔射は最近著しい発達をとげている。

異った形式の焰-熔射装置を記載した。熔射される材料を次の形式で概説し、即ち棒、重力によって移動する粉末、空気或いは気体の流れで移動する粉末、機械的に移動する粉末である。同様にコーティングに対応する技術を金属板或いは鋼、黒鉛、耐火製品、強化プラスチックの形式で説明した。

コーティングを異にした若干の物理的性質も示されている。

主な工業的利用はピストン或いはシリンダーのヘッド及びモーターの弁、ガスタービンの案内翼及び送風管、ミサイル及び燃焼室の一部、坩堝及び鋳込み用容器、熔融合金用プランジングピストン、ローラー用シリンダー等である。

原子炉の制御に用いる稀土類を基本としたサーメットの数値 P. Mathelot

炉の制御に用いる吸収性元素の中にはカドミウムやハフニウム等極く少数が熱中性子或いは熱外中性子の捕獲に有効な大きな断面積をもっている。

黒色制御棒の組成は使用に際して厚さの大であることを必要とし、このことは軽水型原子炉のような網目構造の極めて狭いものには欠点となる。

Ag-In-Cd 合金は優れた可能性を示すが、耐蝕性の点で欠点がある。

稀土類の利用に関して研究した。これらは熱中性子の捕獲に有効な極めて高い断面積を有し、ユーロビウムやディスプロシウムのようなこのうちの或る種の元素は(γ, n)の関係をもっていて、これが寿命をかなり高くしている。最後にエビサーマルフィールドにおける多数の共鳴(例えばユーロビウム)はまた有効性を増加する。

制御棒を作る実際上の問題に入る前にサーメットの形で効率と疲労の2観点からこれらもっている利点を定性的、定量的に検討することが必要である。

計算によれば効率は他の大多数の吸収性元素より極めて優れ、厚さの薄い時或いは(ユーロビウムのような)特定の場合でも疲労は実際上無視できた。

この結果は実験で確認され、かかる棒の製造は既に始められている。

(木村 脩七)