くものであることを明らかにした。

また、クロム含有ガラスの着色は、徐冷温度範囲の熱処理によって、ほとんど変化しなかった。

なお、末尾にあたり、この研究の実験の一部を担当していただいた田畑勝弘、笠原修治および李相洙の諸氏に深く感謝の意を表します。

参 照 文 献

- 1) W.A. Weyl, "Coloured Glasses", p. 132 (1951, Sheffield)
- 2) R. Zsigmondy, *Ann. Physik*, **4**, 60 (1901)
- 3) 不破, 窯協, [368] 192 (1923)
- 4) W.A. Weyl and E. Thümen, *Sprechsaal*, **66**, 197 (1933)
- 5) F.J. Grove and J.P. Procter, IVth Congrès International du Verre (Paris), 213 (1956)
- 6) E.L. King and J.A. Neptune, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3186 (1955)
- 7) W.A. Weyl, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **55**, 507 (1951)
- 8) T. Bates and R.W. Douglas, *J. Soc. Glass Tech.*, **43**, 289 (1959)
- 9) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954)
- 10) W.A. Weyl, "Coloured Glasses", p. 136 (1951, Sheffield)
- 11) H. Hartmann u. H.L. Schläfer, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 760 (1951)
- 12) K. Han Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 277 (1947)
- 13) F. Drexler and W. Schütz, *Glastech. Ber.*, **17**, 205 (1939)
- 14) 宗像, 河村, 浅原, 岩本, 窯協, **67**, 74 (1959)
- 15) 境野, 森谷, 窯協, **69** [9] 313 (1961)

(6/3/61 受付)

リチアセラミックスの諸性質に及ぼすリチア含有ガラス添加の影響

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックスの研究 (第1報)

田 代 仁・牧 俊 夫

(京都大学化学研究所)

Effects of Addition of Lithia Containing Glasses on the Properties of Lithia Ceramics

Studies on the Thermal Shock Resisting Ceramics of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System, I

By

Megumi TASHIRO and Toshio MAKI

(Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki City, Japan)

Abstract

Powdered frits of lithia containing glasses were added as the binding agent in a total amount of 5~20% to finely divided natural petalite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_2$). The compositions of glasses were 4~18 Li_2O , 4~21 Al_2O_3 , 52~86 SiO_2 and 5~25% (wt) ($\text{MgO} + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$). The mixtures were ball-milled to a fineness smaller than 200 mesh, dry pressed under pressure of 900 kg/cm² with an addition of 0.05% PVA, formed into bars of 5×5×50 mm, and fired at a temperature 1080~1320°C until the mixture sintered to an apparent porosity of about zero.

The results showed that the addition of the glasses produces profound effects in (a) increasing the firing range or the interval between the sintering temperature and the sagging temperature, (b) increasing the modulus of rupture of the sintered bodies, and (c) improving their thermal shock resistance.

Among the glasses tested the one having the composition, 10.7 Li_2O , 8.9 MgO , 8.9 Al_2O_3 , 71.5% (wt) SiO_2 , showed the best results: The firing range was increased from -20°C for the body of 100% petalite ((-) means that the sagging temperature is lower than the sintering temperature and (+) the reversed case) to +40°C for the body containing 10 weight percent of the above glass. The strength of the sintered body was increased by 100%. The specimen of the above size withstood repeated quenchings from 1000°C into cold water without showing cracking or spalling.

In place of natural petalite, the other lithia containing minerals such as eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) and spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) were used as the principal raw materials to be added with the lithia containing glass but without obtaining good results in regard to firing range and thermal shock resistance.

I. 緒 言

膨脹係数が小さく、急熱急冷に耐える窯業材料は窯炉部品、熱交換器、タービン翼、捲線コイル、台所用品など広い用途がある。熔融石英ガラスは線膨脹係数が $5.0 \sim 8.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で低膨脹性をもつ代表的材料であるが $900^{\circ} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で長時間使用すると表面失透によって脆化しやすくなる。コージライト磁器は線膨脹係数の値は $25 \sim 30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で他の磁器に較べて低いが、その値は厳しい急熱急冷の条件に耐えるにはなお十分ではない。1950 年頃から研究発表が行われている $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系セラミックスは、主成分として膨脹係数がゼロに近いベータ・スポジュメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)、または膨脹係数が負のベータ・ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、またはそれらの固溶体を含有するために膨脹係数がゼロに近いものがあり、これは石英ガラスと異なり $1,000^{\circ} \sim 1,100^{\circ}\text{C}$ の長時間加熱でも性質の変化が少ないという長所をもっている。しかし一方、製造にさいし焼成温度範囲が短かいために焼成が困難なこと、および一般に機械的強度が小さいことなどの欠点をもっている。

リチアセラミックスは吉木¹⁾によればその製造方法の相違により複合無膨脹セラミックスと結晶相セラミックスに大別できる。前者は熱収縮性（熱膨脹係数負）のベータ・ユークリプタイトと、反対の熱膨脹性（熱膨脹係数正）の結晶物を粉末状態で、機械的に混合したものを焼結して得られる素地で、異種の混合粒子の収縮と膨脹が相殺して無膨脹性を示す。我が国では吉木、松本²⁾は早くからこの方法によるリチアセラミックスの研究を行っている。同氏などは合成ベータ・ユークリプタイト結晶と、直線的な正の熱膨脹を呈し、しかもベータ・ユークリプタイトと高温で反応し難い結晶、例えばフォステライト、灰長石、ジルコン、アルミナなどのいずれかを混合焼結して複合無膨脹セラミックスを製造する研究を行ない、正負膨脹の両材料の配合比、粒度配合、成形圧などセラミックスの焼結組織に及ぼす影響を究明しまた熱膨脹収縮のない窯業素地の製造に関する特許³⁾を得ている。

結晶相磁器はリチウム化合物（炭酸リチウム、ユークリプタイト、スポジュメン、ペタライトなど）、粘土またはフリントなどを原料とし、焼成によって相互を反応させて膨脹係数がゼロに近いベータ・スポジュメン固溶体を生成せしめたものである。現在アメリカで“Stupalith”の商品名で市販されているのはこの種のリチアセラミックスといわれる⁴⁾。前記複合無膨脹セラミックスは試料全体としては膨脹係数をゼロとすることができても、加熱冷却に際してセラミックス組織内の異種粒子間に亀裂が発生するおそれがあることが Hummel⁵⁾によって指摘されている。前記吉木の研究では粒度配合などを特に

注意することによってこの危険の防止をはかっているものと思われるが、現在一般にはこの結晶相セラミックス製造法が採用されている。この方法でリチアセラミックスをつくる場合の困難は前記のように、焼成温度範囲の短かいのが欠点といわれ、その対策として従来、種々の研究が行なわれている。例えば Smoke⁶⁾⁷⁾は、先ず Li_2O 12.0, Al_2O_3 8.0, SiO_2 80.0% の調合物を 1370°C に加熱してフリットとし、このフリット 61 にたいしカオリン 39 を加え、成形後加熱する方法によって焼成温度範囲を拡げることができることを報告している。そのほか膨脹係数が少し大きくなるがペタライト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) 粉末に 50% に達する粘土を多量加える方法もある⁸⁾。また R. Landron の最近の特許⁹⁾によればペタライト粉末に酸化物として 1~10% のアルカリ土類化合物粉末（酸化物、珪酸塩、または 1100°C 以下で酸化物、珪酸塩に分解するアルカリ土類化合物）を加えることによって焼成温度範囲が拡大され、またそれによって気孔のない耐熱衝撃性の大きいリチアセラミックスが得られるという。

本研究はベータ・ユークリプタイト（以後 LA 2 S と略記する。以下他も同様）、ベータ・スポジュメン (LA 4 S)、ペタライト (LA 8 S) 結晶および $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成を有する結晶 (LA 3 S) を主原料とし、各々に結合剤としてリチア (Li_2O) を 4~20% 含有するガラス粉末を 5~20% 混合することによって焼成温度範囲の拡大および製品の機械的強度と耐熱衝撃性の増大がどれだけ可能となるかを検討した結果を記したものである。

リチアを含有するガラスを添加剤として使用した理由は、このガラスは他のアルカリ酸化物を含むガラスに較べて結晶に変化し易いために、高温度で軟化流動し、骨格となる LAS 系結晶の結合剤としての役割を果たした後に、冷却に際し微細な結晶に変化し、それによってマトリックス部分の強度を増すのではないかと考えたこと、およびこのガラスは骨格となる LAS 系結晶と含有するアルカリが同種であるために、焼成中両者が反応してもそれによって特に LAS 系結晶の性質に悪い影響を与える成分は生じないと考えたことによる。

II. 実 験

(A) 骨材結晶 骨材結晶として使用した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の種類を表—1 に示す。LA 2 S, LA 3 S, および LA 4 S は炭酸リチウム、アルミナ（いずれもメルク製分析用、粒度はいずれも 200 メッシュ全通）、および光学ガラス製造用珪石粉（300 メッシュ全通）を原料として Hummel¹⁰⁾らの方法¹⁰⁾に準じて合成した。ただし本実験では迅速に合成することを目的としたので、加熱はやや速く ($300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)、加熱最高温度はや

Table 1. Syntheses of crystalline powders of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ compositions and the thermal expansion coefficient of the pressed powders after sintering.

	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$
Synthetic temp. and time	1310°C 3 hr	1330°C 3 hr	1350°C 3 hr	Natural mineral (petalite)
Mineral identified	β -Eucryptite	β -Spodumen Eucryptite	β -Spodumen	β -Spodumen S-#
*Firing shrinkage	-3.0% (shrinkage)	-0.6% (shrinkage)	+0.6% (expansion)	+0.6% (expansion)
**Expansion coefficient	-61×10^{-7}	-14×10^{-7}	4×10^{-7}	-0.2×10^{-7}
*** (20°~500°C)	(-80×10^{-7})	(-16×10^{-7})	(5×10^{-7})	(1×10^{-7})

*: of the pressed specimens prepared from the crystalline powders.

**: of the pressed specimens after firing; firing temperature and time were 1250°C and 30 min respectively.

***: The figures in the parentheses represent the values measured by F. Hummel.¹⁰⁾

#: solid solution

や高く (各々の融解温度¹¹⁾より 80°C 下の温度), 最高温度で3時間保持した. X線分析によりもし目的とする結晶以外の結晶, たとえば LA 2S を調製しようとする場合に少量のメタ珪酸リチウムまたは石英が残存する場合には試料を再度粉砕し, それらが消失するまで上記最高温度で長時間保持した. 表-1 中 LA 8S はかなり純粋な天然原料が入手出来たのでそれを使用した. その分析組成を表-2 に示す. 表-1 の熱膨脹係数の値はこれらの合成結晶粉末 (粒度 200 メッシュ全通) のみ (但し成形のためポリビニルアルコール水溶液を10%添加) を 900 kg/cm² で加圧成形し, 1250°C で30分焼成した試料についての結果

である. この膨脹係数の値は後述するゼロ膨脹の試料の調製の際に知っておく必要があるので求めた. 表中, 括

Table 2 Chemical composition of Petalite.

	wt%*	theoretical value
Li_2O	4.3	4.8
Na_2O	0.1	
K_2O	0.4	
SiO_2	77.0	78.5
Al_2O_3	17.5	16.7
Fe_2O_3	0.06	
	99.36	100.0

*From Foote Mineral Co. product list, (1959).

Table 3. Chemical composition of Li_2O -containing glasses and properties of their sintered powders (for 30 min. near adhesion temperature).

	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$		$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$		$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$			$\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$
No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Li_2O	17.6	14.2	12.0	12.5	10.8	10.7	3.8	10.5
K_2O	—	—	—	2.5	—	—	—	8.2
Al_2O_3	—	—	8.0	4.0	20.5	8.9	18.3	11.4
SiO_2	82.4	85.8	80.0	81.0	55.3	71.5	58.6	52.8
MgO	—	—	—	—	13.4	8.9	19.3	5.7
ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	8.2
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	11.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Adhesion temp. (°C)	980	950	970	950	1200	920	1250	1000
Softening temp. (°C)	900	900	900	900	1100	850	1150	900
Minerals crystallized out in glass	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	β -Spod. $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	β -Eucryp.	β -Spod. $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	β -Spod.	β -Spod. Zircon Forsterite
Expansion coefficient ($\times 10^{-7}$) (20°~500°C)	61×10^{-7}	60×10^{-7}	42×10^{-7}	85×10^{-7}	23×10^{-7}	65×10^{-7}	41×10^{-7}	35×10^{-7}
Bending strength (kg/cm ²)	550	500	600	600	1000	800	500	600

Fig. 1. Bending strength of fired bodies of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system.

弧内の値は Hummel の測定値¹⁰⁾で比較のために記した. 図-1 は同じくこれらの結晶粉末の焼結物の抗折強度の測定結果を示したものである. 抗折強度は, 熱膨脹係数の場合と同様に表-1 の結晶粉末に結合剤としてポリビニルアルコールを添加し, 5×5×50 mm の寸法に加圧成形した後, 図に示す種々の温度で各々 30 分焼成を行ない, 炉中で放冷したものを試料とし, 2 点支持, 中央荷重型抗折強度試験機 (スパンの長さ 30 mm) で曲折試験を行なって求めた. ただし試料のプレス面は予め焼成後研磨し試料の厚さを 4.0~4.5 mm に揃えた. また測定は同一種類の試料について3回行なった. 表-1 中の焼成収縮率とは強度試験と同一寸法の乾燥試料が 1250°C 30 分焼成した後にどれだけ収縮したかを各試料の長さ, 幅, 厚さの変化率の平均値で示したものである. LA 4S, LA 8S はわずかであるが焼成によってかえって膨脹を示した.

(B) リチア含有ガラス 結合剤として使用したり, チア含有ガラスの組成を表-3 に示す. 組成のもっとも簡単な $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2 成分系ガラスについては, Li_2O と SiO_2 の比が表に示した以外の組成のものも調製したがそれについての実験結果は表中のものと大差ないので記載は省略した. ガラス (No. 3) は Smoke⁶⁾ がリチアセラミックスの製造の際に粘土と混合するガラスとして使用した試料である (緒言参照). ガラス (No. 4) は No.

3 より Al_2O_3 が少なく、また少量の K_2O を含有するもので Stookey の写真ガラスの基礎組成¹²⁾に相当する。ガラス (No. 5), (No. 6), (No. 7) は MgO を含む 4 成分ガラスで著者の 1 人が結晶化ガラスとして研究したものである¹³⁾。これらは Al_2O_3 および Li_2O の含有量がたがいに異なる。ガラス (No. 8) は上記 4 成分系ガラスにさらに結晶核形成剤として ZrO_2 および P_2O_5 を添加した結晶化ガラスである¹⁴⁾。これらのガラスの調製方法の詳細は他に報告するのでここには省略する。ガラスの熔融はいずれも $1370^\circ\sim 1400^\circ\text{C}$ で行なった。表—3 下方はこれらのガラスを粉砕して 200 メッシュ全通とし、ポリビニルアルコールを加え加圧成形したものを $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、試料の融着温度 (Adhesion temperature) (融着温度の定義は後述)、および焼成物の熱膨脹係数、抗折強度などの測定結果を記したものである。熱膨脹係数および抗折強度測定は融着温度近くで 30 分焼成した試料について行なった。LMAS (No. 5) を除くすべての試料は融着温度まで焼成しないとよく焼結しなかった (LMAS (No. 5) のみは例外でその粉末成形物は融着温度より 50°C 低い温度でも緻密に焼結した)。これらのガラス粉末焼結試料について X 線分析を行なった結果その中に多量の結晶が析出していることが判明した。その主要結晶を量の多い結晶を先にして同表に示した。

(C) 混合試料 表—1 の骨材結晶と表—3 のガラスを 200 メッシュ全通の粉末とし、表—4 に示すようにガラスの含有率が 5, 10, 20% となるように両者を混合し、前と同様の条件で $5\times 5\times 50\text{ mm}$ の加圧成形試料を調製し、続いて焼成を行なった。焼成は電気炉中で室温から $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し、軟化開始温度で 30 分

保ち炉中で放冷した。軟化開始温度 (Softening temperature) は次のように求めた。すなわち、あらかじめ加圧成形試料の 1 つを 30 mm 間隔の耐火物製の平行エッジ上にのせ、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱したとき試料が軟化して中央部が 1, 2, および 10 mm 降下するときの温度を記録し、この温度と降下距離の関係 (deformation curve) (図—2~5) をあらわす曲線を求め、これが温度軸と交わる点を求め、これを軟化開始温度とした。中央部の降下距離が 10 mm となる温度では試料の稜がやや丸くなり、もし試料を直接耐火物の敷台にのせる場合にはこれに融着をはじめるのが普通であった。そこでこの温度を融着温度と名づけ、軟化開始温度とともに表—4 に記した。つぎに試料の吸水率がゼロとなる温度を求めるために、軟化開始温度附近の温度で 20°C おきに 30 分間焼成した試料の吸水率を求め、温度にたいする吸水率の変化曲線を求めた (図—2~5)。表—4 の磁器化温度 (Vitrification temperature) とはこの曲線が温度軸と交わる温度である。吸水率がゼロの磁器を得るには、この磁器化温度と上記の軟化開始温度の間で焼成を行なうことが必要でこの温度範囲を焼成温度範囲 (Firing temperature range) と名づけた。表—4 には各混合試料についてその値を記してある。表—4 の熱膨脹係数および曲げ強度は前記のように軟化開始温度で 30 分焼成した試料についての測定値である。曲げ強度の値は同種類の試料 3 本についての平均値である。熱膨脹係数の項の括弧内の数値は骨材およびガラス単独の熱膨脹係数の測定値 (表—1 および表—3) から熱膨脹係数の加成性が成立すると仮定して算出した値である。

表—4 からわかるように、焼成温度範囲は LA 4 S,

Table 4. Firing properties of pressed mixtures composed of various $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ crystals and glasses (*after firing).

Crystal	Glass	Mixing ratio	Softening temp. ($^\circ\text{C}$) (A)	Adhesion temp. ($^\circ\text{C}$)	Temp. of vitrification ($^\circ\text{C}$) (B)	Firing temp. range (A-B) ($^\circ\text{C}$)	Expansion* co- efficient ($\times 10^{-7}$) $20^\circ\sim 500^\circ\text{C}$	Bending* strength (kg/cm^2)
LA 8 S	LS (1)	90 : 10	1200	1240	1180	20	+0.5 (+6.1)	600
LA 8 S	LS (1)	90 : 20	1100	1130	1080	20	+3.6 (+12)	500
LA 8 S	LS (2)	90 : 10	1270	1310	1250	20	-3.5 (+6.0)	530
LA 8 S	LAS (3)	90 : 5	1310	1340	1300	10	-1.5 (+2.1)	500
LA 8 S	LAS (3)	90 : 10	1290	1320	1270	20	+2.2 (+4.2)	600
LA 8 S	LAS (4)	90 : 5	1320	1350	1310	10	-2.8 (+4.2)	500
LA 8 S	LAS (4)	90 : 10	1220	1250	1200	20	+1.4 (+8.5)	600
LA 8 S	LAS (4)	90 : 10	1110	1140	1090	20	+2.0 (+8.5)	600
LA 8 S	LMAS (5)	90 : 5	1330	1370	1320	10	+1.0 (+1.1)	580
LA 8 S	LMAS (5)	90 : 10	1320	1360	1300	20	-5.6 (+2.3)	500
LA 8 S	LMAS (6)	90 : 10	1290	1330	1250	40	-2.6 (+6.5)	650
LA 8 S	LMAS (7)	90 : 10	1300	1330	1250	20	-1.9 (+4.1)	550
LA 8 S	Zr-P (8)	90 : 10	1280	1310	1270	10	+1.1 (+3.5)	580
LA 8 S	Zr-P (8)	90 : 20	1210	1240	1200	10	-1.4 (+7.0)	570
LA 4 S	LS (1)	90 : 10	1280	1310	1270	10	-4.0 (+9.7)	500
LA 4 S	LMAS (5)	90 : 10	1360	1390	1360	0	-3.3 (+5)	450
LA 4 S	Zr-P (8)	90 : 10	1320	1350	1320	0	+0.4 (+7.1)	470
LA 3 S	LS (1)	90 : 10	1400	1410	1400	0	-3.6 (-6.5)	400
LA 3 S	LMAS (5)	90 : 10	1400	1400	1400	0	-25.0 (-10.3)	400
LA 3 S	Zr-P (8)	90 : 10	1330	1360	1330	0	-3.0 (-9.1)	400
LA 2 S	LS (1)	90 : 10	1300	1330	1300	0	-57.6 (-48.8)	400
LA 2 S	LMAS (5)	90 : 10	1310	1340	1310	10	-63.0 (-52.6)	500
LA 2 S	Zr-P (8)	90 : 10	1280	1310	1280	0	-50.0 (-53.4)	400

Fig. 2. Firing temperature range of a pressed specimen composed of only petalite powder, and its bending strength after firing.

Fig. 3. Firing temperature range of a specimen composed of 90% petalite and 10% glass [LA 8 S+LS(1)], and its bending strength after firing at various temperatures.

LA 3 S, LA 2 S を骨材とする混合物が 10°C 以下で狭いのに対し, LA 8 S を骨材とする混合物は 20°C のものが多く, 中には 40°C に達するものもある. 図-2 はガラスを添加せずベタライトのみの試料についての測定結果であるが, 軟化開始温度は磁器化温度よりはるかに低い. すなわちベタライトのみの試料では変形をおこせず, しかも試料の吸水率をゼロとするように焼成することは難しい. 図-3 および図-4 はベタライトにガラス LS (No. 1), および LMAS (No. 6) を添加して焼成した結果で, ガラスの添加によって軟化開始温度は磁器化温度より 20°C および 40°C 高くなっている.

Fig. 4. Firing temperature range of a specimen composed of 90% petalite and 10% glass [LA 8 S+LMAS(6)], and its bending strength after firing at various temperatures.

Fig. 5. Firing temperature range of specimens of petalite (LA 8 S) added with 5 and 10% glass [LMAS(5)].

焼成温度範囲をもっとも長くするガラスは LMAS (No. 6) であった. 図-5 はガラス添加量を増加する場合に焼成温度範囲が広がる様子を示したものである. 焼成温度範囲の拡張にはガラス添加量の増加が望ましいが, 添加量が多すぎると軟化開始温度が降下しすぎるのでは 10% の添加が適当と思われる.

曲げ強度は表-4 からわかるようにベタライトを骨材

Fig. 6. Thermal expansion curves of the fired bodies of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ crystalline-glass mixtures.

とする混合物が他の骨材の混合物よりも平均して高い。ガラスを添加しないベタライトのみの抗折強度は図-2に示したように約 300 kg/cm^2 (1300°C ~ 1350°C 焼結物の場合)であるが、ガラスの添加によって $500\sim 600 \text{ kg/cm}^2$ に増大している。図-3 からわかるようにガラス添加混合物の曲げ強度が一定値に達するのは試料の吸水率がゼロに近づく温度以上である。

膨脹係数の測定値は表-4 からわかるように、ガラス LMAS (No. 5) を結合剤とするものを除いてはすべて $\pm 5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以内である。その値は加成性を仮定して計算した値 (括弧内) よりは一般に少しく小さくなった。

Table 5. Quenching test.

Sample	Expansion coefficient ($\times 10^{-7}$) $20^\circ\sim 500^\circ\text{C}$	Heating temp. $^\circ\text{C}$	Cycles of quenching	Bending strength (kg/cm^2)		Change* (%)
				before	after	
LA 8 S+LS (1) 10	+0.5	1000	10	550	800	+45
LA 8 S+LAS (4) 10	+2.2	1000	10	600	750	+25
LA 8 S+LMAS (5) 10	-5.6	1000	10	500	500	0
LA 8 S+LMAS (6) 10	-2.6	1000	10	650	750	+15
LA 8 S+Zr-P (8) 10	+1.1	1000	10	580	580	0
LA 4 S+LS (1) 10	-4.0	500	10	500	350	-30
LA 4 S+Zr-P (8) 10	+0.4	500	5	470	300	-35
LA 3 S+LS (1) 10	-3.6	700	5	500	300	-40
LA 3 S+Zr-P (8) 10	-3.0	600	5	500	350	-30
LA 8 S+Plate glass 10	+4.1	700	10	470	300	-35
LA 8 S+CaB ₂ O ₇ glass 10	+9.5	500	5	450	200	-45

* in bending strength after quenching (+: increase, -: decrease)

図-6 は表-4 の代表的試料の熱膨脹曲線で比較のために石英ガラスの熱膨脹曲線も示した。

(D) 急冷試験 焼結試料の耐熱衝撃性を調べるために、表-4 の混合焼成試料のうち代表的な試料を選びそれらを高温から室温の水中に投入し急冷前後の曲げ強度の変化を調べた。これらの結果を表-5 に示す。表中には参考のために LA 8 S に含有率が 10% となるように並板ガラス (Soda-lime glass), 及びカルシウム硼酸塩ガラス ($\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$) を添加した混合物の焼結物についての測定結果を示した。急冷処理は原則として同種の試料 3 個を 1000°C の炉中に 10 分間保持した後に炉中から急速に水中に投下することを 10 回繰返し、これらの試料の急冷前後の曲げ強度変化を調べた。LA 4 S および LA 3 S を骨材とするもの、および LA 8 S を骨材とし並板ガラスまたは $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ガラスを結合剤とするものは、 1000°C の加熱処理で曲げ強度が著しく低下したので、これらの試料については加熱温度を下げ、表に示すように $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ で加熱を行なった。この表からベタライトを骨材とする混合物は、 1000°C から室温の水中に急冷しても強度の減少はなく、むしろ強度の増加する場合があること、

LA 8 S 以外の骨材からなる混合物は、膨脹係数の値は LA 8 S の混合物と同じように小さくても耐熱衝撃性ははるかにおとり、 $500^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ からの急冷で強度は 30% 以上減少していることがわかる。骨材は LA 8 S でも、リチアを含まない並板ガラス、カルシウム硼酸塩ガラスを結合剤とする焼結物の耐熱衝撃性は悪い。

(E) 鏡検分析 表-4 の混合試料の焼結物を偏光顕微鏡を用いて調べた結果、LA 2 S, LA 3 S, および LA 4 S を骨材とする焼成物は、図-7 左方に示した LA 4 S の場合のようにはじめに原料として混合した骨材結晶粒子と同じ大きさ (約 30μ) の結晶が焼成後もほとんど大きさを変えずに残

存し、互いに結合していることが認められた。これにたいし、LA 8 S を骨材とする焼結物では図-7 右方に示したように原料として加えたベタライト粒子と同じ大きさの粒子は認められず、 $1\sim 5 \mu$ の微結晶が集合しているのが認められた。この微粒子は後述の X 線廻

90% LA 4 S+10% Zr-P (8)

90% LA 8 S+10% Zr-P (8)

($\times 150$) $\overline{50\mu}$

Crossed nicol

($\times 150$) $\overline{50\mu}$

Crossed nicol

($\times 150$) $\overline{50\mu}$

Open nicol

($\times 150$) $\overline{50\mu}$

Open nicol

Fig. 7. Optical micrographs for the two fired bodies; a mixture of spodumen and glass, and a mixture of petalite and glass.

折によりベータ・スポジューメン固溶体であることが確かめられた。

ペタライトにリチア含有ガラスを5~10%添加した場合に、それが結晶またはガラスとなって残存するかどうかは顕微鏡下では判定困難であったが、ガラスを20%含有する試料を焼成したもの（焼成後炉中で放冷）ではリチア含有ガラスのみを加熱した場合にその中から析出する結晶（たとえばLS(1)ガラスではL2S）と同じ結晶が顕微鏡下で骨材間隙に認められた。これはX線分析によっても後記するように確かめることが出来た。

(F) X線分析 自記X線廻折装置（島津製）を使用して前述の焼結試料に含まれる鉱物成分の同定を行なった。その結果LA2S, LA3S, LA4Sを骨材とする混合焼結物については原料骨材鉱物と同じ廻折線（それぞれ、ベータ・ユークリプタイト、ベータ・スポジューメンとベータ・ユークリプタイトの混合物およびベータ・スポジューメンの廻折線）が得られた。LA8Sを骨材とする混合焼結物については、図-8(c)のように骨材原料であるペタライトの廻折線（図-8(a)）は認められず、ペタライトのみを約680°C以上で焼成する場合にできるベータ・スポジューメンと珪酸の固溶体の廻折線（図-8(b)）と同じ廻折線が認められた。

骨材結晶以外に、少量添加（含有量として10%）したガラス、あるいはガラスと骨材との反応生成物から析出

したと思われる結晶の廻折線も僅かに検出された。たとえばLMASガラス(5), (7)およびZr-PガラスなどのガラスをLA8S, LA4Sなどの骨材に添加した試料（表-4参照）については、ガラスのみを加熱した場合に析出する結晶（表-3参照）と同じ種類の結晶（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ など）が析出するが、LSガラス(1), (2), およびLASガラス(3)などのガラスをLA8S, LA4Sなどの骨材に添加した試料については、ガラスのみを加熱場合には認められなかった結晶（恐らく骨材との反応により生じたものと考えられる。例えば $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ などの析出が認められた。なおペタライトを骨材とする試料のうちで、表-5に示したように1000°Cからの急冷によって強度が増大する試料については、これを徐冷した場合の試料にはいずれも $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の小さい廻折線が現われるが、急冷した場合の試料にはこの結晶の廻折線は認められなかった。

III. 考 察

(A) 焼成過程 使用したリチア含有ガラスはこれを加熱して行くと、600°~900°Cの間でその中から表-3に示した種類の結晶が析出し、そのためガラスは硬化する。しかしさらに温度を上昇させると結晶化したガラスは再び900°~1250°Cの間で軟化（表-3 Softening temperature 参照）しはじめる。この現象はリチア含有ガラスを $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系骨材結晶に添加する場合、すなわちガラスが骨材結晶粒子の間にある場合にも起るはずである。骨材結晶にガラスを添加した試料の焼成温度は表-4に示すように1130°~1370°Cであるから、この焼成によって一度結晶化したガラスは再び熔融しはじめて骨材粒子間隙を埋め、そのために試料の気孔率はガラスを添加しない場合に比べてより低温で減少すると考えられる。

この焼成温度でガラスが骨材結晶と接触し、両者がどの程度反応するかについては詳しい実験結果は得られなかったが、ある程度反応が起っていることは、前述のようにガラスのみを加熱する場合には析出する結晶が、そのガラスを骨材に添加する場合には析出せず、他の種類の結晶が析出する実験例があることなどから推察される。

ペタライト以外の骨材結晶およびこれにリチア含有ガラスを混合して成形加熱したものは、焼成後の顕微鏡下の結晶粒子の大きさおよび形ははじめの原料粒子のそれとほぼ等しいが、ペタライトのみを焼結させた試料およびそれにガラスを添加して焼成した試料では原料として使用したペタライトの大粒は消失し、スポジューメン固溶体結晶の微粒子が生成していることは前述した。この理由は次のように説明される。すなわち、Roy, Osborn¹¹⁾

(a): petalite (natural)
(b): petalite fired over 680°C
(c): 90% petalite+10%LMAS(6) mixture fired at 1250°C
Fig. 8. X-ray diffraction diagrams.

の発表した平衡状態図によれば、LA8S 組成をもつペタライトの結晶粒子は約 680°C でベータ・スポジュメン固溶体結晶に転移し、約 1360°C で液相があらわれ分解熔融をはじめ、この温度になるとペタライトから転移したスポジュメン固溶体の大粒の内部にある種々の欠陥が原因となって融液が大粒の内部に生成し、その結果大粒は微細結晶にわかれるものと考えられる。ペタライトにガラスを添加した場合には、両者の反応によって分解熔融の温度が下り、より低温で上記焼結過程が行なわれるものと思われる。

(B) 焼成温度範囲 ペタライトにリチア含有ガラスを添加した場合にその混合物の焼成温度範囲が広がるのは次の 2 つの理由によるものと思われる。その 1 つは前述のように一度結晶化したガラスが軟化して骨材粒子の間隙をみたすため低温でもある程度の焼結が行なわれること、他の 1 つは Osborn の状態図¹¹⁾からわかるようにペタライト自体がスポジュメン或いはユークリプタイトのように一定温度で熔融するのと異なり、固液相共存の温度範囲が長く、また生成する液相も高珪酸質で粘度が大きいために試料の変形を起すことなく粒子相互の焼結が十分に行なわれやすいことである。

(C) 機械的強度 ペタライトにリチア含有ガラスを添加した場合、その焼結物の機械的強度がペタライトのみの焼成物のそれより増大する理由には次の 2 つの事柄が考えられる。その 1 つは他の骨材結晶の場合も同じであるが、結晶化したガラスが試料の焼成温度で軟化して骨材粒子の間に入るため気孔率が減少し、また骨材粒子相互がガラス（一部は冷却の際に結晶化することもある）によって強固に結合されるためである。この場合ガラスはリチアを含有するために、骨材結晶と類似性があり、そのためリチアを含まないガラスを使用する場合と異なり、結晶とガラスの結合の強度が弱められることはないと考えられる。他の 1 つはペタライトのみの場合は高温でないと前述の微細結晶化がおこらないが、ペタライトにガラスを添加焼成した場合は成形物が変形せずに低温焼成でも微細結晶化がおこることである。セラミックスの構成結晶粒子の大きさが小さくなるとセラミックスの機械的強度が増大することは Griffith の法則 $[\sigma \propto 1/\sqrt{d}]$ 、ただし σ : 機械的強度、 d : 結晶粒径 から予想される¹⁵⁾¹⁶⁾。

(D) 耐熱衝撃性 窯業製品を水中に投入して急冷する場合、その耐熱衝撃性は次式で表わされる¹⁷⁾。本研究では E と μ は実測

$$R = \frac{S(1-\mu)}{E\alpha} \quad \left\{ \begin{array}{l} R: \text{熱衝撃抵抗 (最大温度差)} \\ \alpha: \text{熱膨脹係数} \\ S: \text{機械的強度} \\ E: \text{弾性常数} \\ \mu: \text{ポアソン比} \end{array} \right.$$

を行っていないので不明であるが、これらはいずれの試料についても大差ないとし、 α と S について考えるとペタライトにリチア含有ガラスを混合したものの焼結物は α はほぼ $\pm 5 \times 10^{-7}$ (20°~500°C) の範囲で極めて小さく (表-4)、 S も大きいので、耐熱衝撃性のすぐれていることは一応納得できる。しかしスポジュメンおよび LA3S 組成結晶粉末にガラスを加えた焼結物も熱膨脹係数は $\pm 5 \times 10^{-7}$ で小さく、機械的強度も大きいのにその耐熱衝撃性がペタライトを骨材とする場合に比べてはるかにおとる (表-5) 理由を説明するには、上記の耐熱性の式が示す以外の因子を考える必要がある。ペタライト以外の骨材とガラスを混合成形した試料は、前述のように焼結後も骨材結晶粒子は大きく、また顕微鏡では認め難いが結晶粒子間隙にはガラス（一部は結晶化している場合もある）が存在すると思われる。骨材結晶はガラスより膨脹係数は小さいためにこのような焼結物を加熱あるいは急冷した場合、試料全体としての膨脹、収縮はなくても焼結物内ではミクロな歪みが生成し、その局在する歪みは構成する結晶粒子が大きいほど大きくなるはずである。ペタライトを骨材とするものの耐熱衝撃性が優れているのはこのためではないかと考えられる。なお、このように構成結晶粒子が小さいということ以外に、(C) の機械的強度の項でも述べたようにペタライトを骨材とするものの焼結物では、ペタライトから転移したスポジュメン固溶体結晶が液相が生成する温度で分解熔融するが、添加したガラスはリチアを含むため生成する液相と性質が類似するので容易に反応混和し、比較的均質な構造をつくることも優れた耐熱性を示す原因と考えられる。すなわち、均質な構造をもつものほどミクロの歪の生成も少ないと考えられる。

著者などは急冷実験のさい、焼結物のあるものが水中に急冷することによってその機械的強度が急冷前よりも著しく増加する現象 (表-5) を見出した。その理由は現在はおも明らかでないが、徐冷によってガラス質部分から結晶が析出し、これが試料の強度を弱めるのではないかと考えられる。すなわち、著者などは前述のようにペタライトにガラスを添加して成形焼成した試料は、X 線結果によれば、徐冷する場合には $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶が析出するが急冷する場合には析出しないことを見出した。そこでこの $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の析出がスポジュメン固溶体結晶粒子相互の結合力を低下させるのではないかと考えられるが、詳しくは今後の研究にまたなければならぬ。

IV. 要 約

種々の $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶原料、すなわち $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ベータ・ユークリプタイト)、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (ベータ・スポジュメン)

および $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (ペタライト) の組成の結晶粉末を骨材とし、その各々に Li_2O を含む種々の珪酸塩ガラスを、その含有率が5, 10, 20% となるように混合し、プレス成形した後に、それらの試料を種々の温度で加熱して、先ず変形度を調べ、ついでこれら焼成試料の吸水率、曲げ強度の測定、急熱急冷試験、組織の顕微鏡観察、X線分析などを行なった。その結果、

1. ペタライトを骨材とする場合は、リチア含有ガラスの添加により試料の焼成温度範囲は最大 40°C となり、焼成試料の曲げ強度は最大 650 kg/cm^2 となった (ペタライトのみの場合は約 300 kg/cm^2)。またリチア含有ガラスを10% 含有させて焼成した試料 (形状寸法 $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$) は 1000°C から室温の水中に急冷を繰返しても強度の低下はなかった。他の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶原料を使用したものはガラス添加の効果は小さかった。
2. ペタライトに混合するのに適当なガラスの組成は、 Li_2O 含量 4~20%, SiO_2 含量 50~90% であり、混合量は5~20% が適当であることを認めた。
3. ペタライトとリチア含有ガラスとの混合試料の焼成過程、磁器化範囲が広がる理由、機械的強度および

耐熱衝撃抵抗性の向上の理由などについて考察を加えた。

文 献

- 1) 吉本文平. “鉱物工学” 616 (1958)
 - 2) 吉木・松本. 旭硝子研究報告, **5**, 37 (1955)
 - 3) 吉木. 特許公報, 昭 29-8034
 - 4) R. Stark & B. Dilks. *Materials & Method*, **35**, 98 (1952)
 - 5) F. Hummel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 235 (1951)
 - 6) E. Smoke. *Ceram. Age*, **6**, 13 (1953)
 - 7) E. Smoke & J. Koenig. “Thermal properties of Ceramics”, Rutgers, The State Univ. (1958)
 - 8) Foote Mineral Co., *Tech. Data Bull.*, 301 May (1957)
 - 9) R. Landron. U.S. Patent, 2919995, (1960)
 - 10) F. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 64 (1952)
 - 11) R. Roy & E. Osborn. *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 152 (1950)
 - 12) S. Stookey. 特許公報 昭 32-5080
 - 13) 田代・作花・和田. 窯協, **68**, 223 (1960)
 - 14) 田代・和田・玉城・昭 35 窯協學術講演会発表
 - 15) 田代. 科学, **29**, 580 (1959)
 - 16) W. Kingery. “Introduction to ceramics” (1959)
 - 17) W. Kingery. *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 3 (1955)
- (7/7/61 受付)

蛍光 X 線分析法によるセメントの定量分析

内 川 浩・猪 股 吉 三

(小野田セメント株式会社中央研究所)

Fluorescent X-ray Spectrometric Determination of the Six Major Components in Portland Cement

By

Hiroshi UCHIKAWA and Yoshizo INOMATA

(Central Research Laboratory, Onoda Cement Co., Ltd., Tokyo)

Abstract

The fluorescent X-ray analysis was successfully applied to determine the six major components in portland cement.

The measurements were carried on to determine the contents of Fe_2O_3 , CaO , SO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 and MgO , by a X-ray spectrograph with specially designed sample chamber, using ammonium dihydrogen phosphate ($d=5.324 \text{ a.u.}$) as an analysing crystal, and in an atomosphere of hydrogen by means of gas-flow proportional counter and pulse height analyser.

Calibration curves were prepared from the commercial cements containing various amounts of above oxides.

In order to avoid the error caused by un uniformity of packing powder samples were pressed to the plates of the size $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ under the pressure of 300 kg/cm^2 .

The determination of the components were made by comparing the intensities of $\text{FeK}_\alpha\text{I}$, $\text{CaK}_\alpha\text{II}$, SK_αI , $\text{SiK}_\alpha\text{I}$, $\text{AlK}_\alpha\text{I}$, and $\text{MgK}_\alpha\text{I}$ of unknown to those of standard samples which were polished piece of Basalt, Calcite, Sulphur, and the plate of metallic magnesium.

The correction of the absorption effect of incident fluorescent X-ray was made taking