アルミニウム溶解ナベの塗布剤に関する研究***

及 川 弘* 西 田 恵三* 幸 田 成康**

Study on lining materials for iron pot for melting aluminium

(UDC 669.043:669.71)

OIKAWA Hiroshi* NISHIDA Keizo* KODA Shigeyasu**

As a fundamental study on lining materials for iron pots for melting aluminium, commercial products such as silica (41%), alumina (40%) or magnesia (25%) powder were mixed with water glass (JIS No. 3) respectively, lined on steel plates, and then dried at 30°C in a constant temperature drying oven with 40~45% relative humidity. Decrease of both weight and thickness of the samples during drying were measured by means of needle penetration.

The effect of adding $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ or NaHCO_3 powder on the lining properties, were also studied and it was found that the lining of alumina mixed with 2% NaHCO_3 powder hardened most speedily among other samples.

Next, these pieces were dipped in molten aluminium at 800°C for 5 hours, and then their sections were observed microscopically. As a result, it was concluded that the lining mentioned above (alumina with 2% NaHCO_3) was the best in many points, the reason of which might be attributable to many pores produced in the alumina lining by adding NaHCO_3 powder.

(Received Aug. 9, 1957)

1. 緒 論

現今、アルミニウム溶解用のナベとしては普通鑄鉄または普通炭素鋼が用いられているが、使用しているうちにナベの材料とアルミニウムが反応してアルミニウムと鉄の合金が生成され、これがアルミニウム浴の中へ溶け込んで来る。その結果、ナベの厚さは次第に減少していき、遂には破損するに至る。このため、耐食性のある特殊鑄鉄または合金鋼が用いられたが、この場合でもアルミニウム浴の汚染とナベの溶食は避けえない上に相当高価でもある。よつて、ナベの内面に耐火物を塗布することが考えられ、現場的にも使用されている。ところが、この耐火物を附着性よく塗布するには当然接着剤を使用するが、この接着剤としては一般に水ガラスが最も適当なものとして広く用いられている。しかしただ単に水ガラスのみで接着すると、塗布剤の硬化が遅いほか硬化後にキレツを生じるなどの欠点がある。よつて、これらの性質改善の可能性について基礎的な実験を行い、耐火材料の比較、硬化速度は促進すべき添加剤の種類およびそ

の量などについて検討した。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

耐火材料を塗布すべき素地としては市販の黒皮付五厘鉄板を用いた。これをおおむね縦40mm、横25mm程度の大きさに切断し、その周縁をグラインダーでまくり上げて塗布材料が溢れないような形に作つた。

塗布した耐火材料はシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO) の三種で、最も手に入り易い市販の化学薬品を用いた。そのうち、シリカは鹿印普通級の天然シリカで、X線分析の結果はアルファ石英であつた。またアルミナは犬印一級でアルファアルミナ、マグネシアは鹿印一級品である。これらの粒度は325メツシユ以上のものがアルミナで78%、シリカで92%、マグネシアではそれ以上である。

用いた水ガラスは市販の工業規格3号品で、比較的シリカ分の多いモル比3.1のものである。

最初、予備実験によつて水ガラスに対する耐火材料の

*** 1957年6月 日本金属学会北海道支部講演会(室蘭)に発表

* 室蘭工業大学

** 北海道大学

*** Read at the Hokkaido Branch Meeting of Jap. Inst. of Metals, June, 1957.

* Muroran Institute of Technology

** Hokkaido University, Sapporo

均一混和可能限界を調べた結果、この限界では均一混和に長時間を要し、鋼板への塗布も困難であり、さらに乾燥によるキレツも大きかったので混和量をもつと低める必要を認め、またその他に薬品添加による硬化促進性と均一混和性についての予備実験を行い、これら両者の実験結果を総合して結局耐火材料の混和基準をシリカでは41%, アルミナでは40%, マグネシアでは25%と定めた。

また添加薬品としては、炭酸ソーダ水和物と重曹を用いた。これらはいずれも化学薬品一級粉末である。

2. 2 実験方法

上記の耐火材料を所定の水ガラスと混和して鋼板に塗布する。薬品を添加する場合には最初に耐火材料と薬品を混和しておく。塗布した耐火材混合物の厚さは予備実験の結果、本研究の場合は1.5mmが適当と認められたので、**Fig. 1**に示すようなダイヤル・ゲージによつて厚さが約1.5mmになるように調整しながら厚さを測定する。ついで耐火材混合物の重量は化学天秤で測定し、この試料を**Fig. 2**に示すような恒温乾燥器の中に装入放置する。この乾燥器にはサーモスタットと湿度計を取り付けてあり、温度は $30^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度は40~45%の範囲に保たれるようにしてある。

以上の準備的操作の後、時間の経過と共にその侵入度、重量減少、厚さ減少を測定する。侵入度の測定は**Fig. 1**のダイヤルゲージを使用する。このゲージの先端には直径2mmの球状錐をとり付け、さらに100gの荷重を乗せる。侵入度すなわち硬化の度合は荷重をかけてから10秒後の球の侵入した深さをその時の層の厚さで割つた値を%で表わす。厚さの減少もこのダイヤルゲージで測定し%で表わす。重量の減少は化学天秤で測定し%で表わす。溶食試験については後述する。

3. 実験結果

3. 1 侵入度

侵入度と経過時間との関係を両軸対数表現で示すと、

Fig. 1 Apparatus for measuring of penetration.

- (1) Self-registering hygrometer
- (2) Thermostat
- (3) Sample
- (4) Sample
- (5) Heating source

Fig. 2 Apparatus for drying of samples.

Fig. 3 (a), (b), (c)のごとくである。これらのカーブを見ると、侵入の度合は時間の経過と共に少くなるが、硬化の終り近くにおいて一時硬化の停滞が見られる。これは水ガラスの性質によるもので、本実験に使用したような SiO_2 の多い水ガラスでは特に「水ガラス中の含有水分が半分位に減少する時は一時弾性的性質を現わす」という事実から説明されると思われる。この図を見ると、アルミナの場合が一番早く硬化し、添加剤としてはいずれの場合も重曹が早く、その量としては2%の方が早いことがわかる。時間が長く経過すれば侵入度が無くなるに至ると考えられるが、實際上侵入度が10%程度に達すれば一応の固化をしたものと見てよいと思われる。それでこの10%を硬化の目安として、それまでに要した時間を各耐火材混合物について示すと**Fig. 4**のごとくである。値のバラツキの多いことは本研究のような実験においては避けられないものであるが、その傾向は充分識別でき

Fig. 3(a) Penetration-time curves for SiO_2 .

Fig. 3(b) Penetration-time curves for Al_2O_3 .

Fig. 3(c) Penetration-time curves for MgO .

Fig. 4 Effect of additional reagents on the hardening speed.

る。すなわちアルミナの場合が薬品添加の有無にかかわらず早く薬品については重曹が早く量としてはが早く硬化する。

3. 2 重量減少

重量の減少度 (β) と時間との関係を示すと Fig. 5 のごとくである。すなわち減少度は時間の対数に対して大体直線的に増加しており、いずれの材料も添加剤の有無にかかわらずその傾向に大差はない。しかしシリカグループの傾斜は最もゆるやかであり、アルミナ、マグネシアの順に僅かながら傾斜が大となる。後述するが、この重量の減少はすべて塗布材料中に含まれている水分の減少によるものと考えられる。そこで侵入度が10%および5%に達した時の残留水分を計算すると Table. 1 のごとくで、大体50%前後減少している。このことは前述の硬化の終時期に一時硬化の停滞が見られることと対応するものと考えられる。

3. 3 厚さ減少

厚さの減少度 (α) を時間の対数について示すと Fig. 6

Table 1 Residual water of hardened dressing materials.

Dressing materials	Added reagents	Residual water	
		At penetration 10%	At penetration 5%
Silica (41%)	O	52.0	49.4
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ { 1 2	52.0	46.5
		57.6	50.7
	NaHCO_3 { 1 2	56.7	51.1
		65.9	60.2
Alumina (40%)	O	64.9	54.1
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ { 1 2	48.7	39.3
		59.6	52.8
	NaHCO_3 { 1 2	65.2	57.5
		74.2	62.3
Magnesia (25%)	O	64.4	43.9
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ { 1 2	60.1	51.5
		60.1	55.8
	NaHCO_3 { 1 2	59.8	53.4
		57.9	53.5

Fig. 5 Decrement of weight-time curves of each refractory material.

(a), (b), (c) のごとくである。厚さの変化については、試料表面の平滑度から考えて誤差の入ることは避けられないのであるが、しかし図に見られるようにおのおの場合について相当の開きがあるので、その傾向としては充分に知ることができる。まずシリカの場合は、単味の減少度が大きく、薬品添加の場合の減少度は小さい。この薬品添加の場合の短時間において厚さが逆に増加している。これは硬化が試片の周縁から進行するので中央部が盛り上がるためで、この点を考慮すれば単味の場合との差

Fig. 6(a) Decrement of thickness-time curves for SiO_2 .

Fig. 6(b) Decrement of thickness-time curves for Al_2O_3 .

Fig. 6(c) Decrement of thickness-time curves for MgO .

はこれ程開かれないものと考えられる。次にアルミナの場合は、単味の場合に硬化の終時期において厚さが逆に増加するという異常な現象が見られ、このことは炭酸ソーダの場合にも幾分見られた。

マグネシアの場合は、いずれもおおむね大差のない傾向を示し特に変わった現象はない。

3.4 見かけ密度の変化

重量減少度 (β) と厚さ減少度 (α) を用いて塗料材料の見かけ密度の変化を時間について計算した。

今、塗布材料の重量 = W 、見かけの密度 = ρ とすると W は次式によってその容積と見かけ密度を乗じたものである。すなわち、

$$W = A \cdot D \cdot \rho \quad A = \text{面積}, D = \text{厚さ}$$

しかして、 A は一定で時間に無関係であるから

$$\Delta W = A \cdot D \cdot \Delta \rho + A \cdot \rho \cdot \Delta D$$

$$\therefore \Delta W / W = - \Delta \rho / \rho - \Delta D / D$$

$$\therefore \Delta \rho / \rho = (- \Delta D / D) - (\Delta W / W)$$

ここで、 $-(\Delta D / D) \times 100 = \text{厚さの減少割合} (= \alpha \%)$,

$-(\Delta W / W) \times 100 = \text{重量減少割合} (= \beta \%)$

$$\therefore (\Delta \rho / \rho) \times 100 = \alpha - \beta$$

すなわち、見かけ密度の変化 (増加) はこの場合 $\alpha - \beta$ で表わされるから、各耐火材混合物についてこれを示せば **Fig. 7** (a), (b), (c) のごとくである。これらの図について、縦軸のマイナスの符号は見かけ密度の減少を意味する。これらの図を見ると、各耐火材混合物ごとに **Fig. 5** および **6** に見られない特有の変化を示していることがわかる。シリカの場合、単味においては先の厚さ変化 (**Fig. 6. a**) と対応して密度が増加し、薬品添加の場合は減少している。アルミナの場合、重量添加の場合は密度の減少を示すのに対して、炭酸ソーダの場合は反対に増加する。マグネシアの場合は、重曹の場合が最も密度が増加する。

3.5 侵入度、厚さ減少、重量減少相互における関係

侵入度 (P)、厚さ減少 (α)、重量減少 (β) 間の関係を図示すると **Fig. 8, 9, 10** のごとくである。各図の (a), (b) を見ると、厚さ減少、重量減少いずれの場合も最初は硬

Fig. 7(a) Apparent density-time curves for SiO_2 .

Fig. 7(b) Apparent density-time curves for Al_2O_3 .

Fig. 7(c) Apparent density-time curves for MgO .

Fig. 8(a) Penetration-decrement of thickness curves for SiO_2 .

Fig. 8(b) Penetration-decrement of weight curves for SiO_2 .

Fig. 8(c) Decrement of weight-decrement of thickness for SiO_2 .

Fig. 9(a) Penetration-decrement of thickness curves for Al_2O_3 .

Fig. 9(b) Penetration-decrement of weight curves for Al_2O_3 .

Fig. 9(c) Decrement of weight-decrement of thickness for Al_2O_3 .

Fig. 10(a) Penetration-decrement of thickness for MgO .

Fig. 10(b) Penetration-decrement of weight for MgO .

Fig. 10(c) Decrement of weight-decrement of thickness for MgO .

化が少く、次第に硬化が進み、やがて侵入度の変化が少い割合に重量と厚さ減少が目立つて来る。また各図の(c)によつて α と β の関係を見ると、シリカ、マグネシアの場合は α と β との間に大体直線関係が成立しているが、アルミナの場合は先にも述べたように異常な関係が示されており、Fig. 7(b)に見られた関係がここでもいい得る。

4. 固化した試料表面の観察

前述の各種の測定を行つた試料の表面について、その光沢の度合、平滑さ、キレツの有無などを観察した結果を一括して示せば Table 2 のごとくである。

Table 2 Macro-observation on the surface of hardened samples.

Dressing materials	Observation	0%	1%Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	2%Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	1%NaHCO ₃	2%NaHCO ₃
Silica (41%)	Colour of surface	dark gray	dark gray	gray	greyish white	greyish white
	Lustre of surface	mild lustre	mild lustre	mild lustre	mild lustre	none
	Flatness of surface	flat	flat	flat	flat generally	coarse a little
	Crack of surface	none	none	none	a little	a little
Alumina (40%)	Colour of surface	white	white	white	white	white
	Lustre of surface	none	none	none	none	none
	Flatness of surface	flat	flat	flat	coarse a little	coarse a little
	Crack of surface	none	a little	none	none	a little
Magnesia (25%)	Colour of surface	white	white	white	white	white
	Lustre of surface	lustrous a little	lustrous a little	lustrous a little	none	none
	Flatness of surface	flat generally	flat generally	flat generally	flat generally	flat generally
	Crack of surface	none	a little	none	none	a little

Table 3 Results of immersion test.

Dressing materials	Properties	0%	1%Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	2%Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	10%NaHCO ₃	2%NaHCO ₃
Silica (41%)	Thickness of layer	decrease	decrease	decrease	decrease a little	decrease
	Penetration of molten aluminium	penetrate into layer	penetrate into boundary	penetrate into boundary	not penetrate	penetrate into boundary
	Adhesive property	bad	good a little	bad	bad	bad
	Compactness	good a little	good a little	good a little	good a little	good a little
Alumina (40%)	Thickness of layer	decrease a little	decrease a little	original thickness generally	original thickness, very stable	original thickness, very stable
	Penetration of molten aluminium	not penetrate	penetrate into boundary	not penetrate	not penetrate	not penetrate
	Adhesive property	good a little	bad	good a little	very good	very good
	Compactness	good a little	good	good	very good	very good
Magnesia (25%)	Thickness of layer	increase	increase	increase	increase	increase a little
	Penetration of molten aluminium	not penetrate	not penetrate	penetrate into boundary	not penetrate	not penetrate
	Adhesive property	bad	bad	bad a little	bad	bad
	Compactness	bad	bad	bad	bad	bad a little

5. 溶融アルミニウム中浸漬試験結果

浸漬試験は、実際にはナベのような容器に塗布して、その中でアルミニウムを溶かし、長時間保持した場合について試験しなければ真の結果は得られないのであるが、まずその目安として前述の各試験を 800°C±10°C に保った溶融アルミニウム中に5時間浸漬し、それらの断面について肉眼および顕微鏡によりその耐溶食性、接着性、チ密性を観察比較し、またX線により溶食後の耐火材混合物の分析を行った。ここで、耐溶食性とは溶融

アルミニウムと接触した耐火材層が変色または層中へのアルミニウムの侵入などに耐え得る性質をいう。接着性とは塗布した耐火材混合物の層と鋼板が溶食試験後もなお充分相互に密着している能力をいう。またチ密性とは浸漬後の耐火材混合物層の粗密の程度を表わす。

5. 1 肉眼観察

肉眼観察の結果を一括して示すと **Table 3** のごとくである。また断面の写真を **Photo. 1~6** に示す。これらによれば、シリカ群では、厚さは各試料とも薄くなり、層と鋼板との間にアルミニウムの侵入が見られ、層の色

は黒褐色に変わり、相当の変質が予想される。アルミナ群では、重曹添加のものがいずれもすべての点について良好に見え、炭酸ソーダ2%添加のものもおおむね良好である。マグネシア群では、耐溶食性については良好であるが、いずれも相当の膨潤を示し、原厚の3倍位に達する。層は極めて多孔性で材質はゼイ弱である。

これらの中で、重曹2%添加のものは膨潤の程度が原厚の1倍半位に留っており、接着性も良好で、アルミニウムの侵入も見られないのが目立つ。しかし、一般に僅かのショックによつてもハクリすることから危険であると考えられる。

5. 2 顕微鏡観察

試料断面の顕微鏡観察によれば、シリカの場合は、いずれの試料も全く変質し、もとの状態を保持した部分はほとんど見られなかった。とくに褐色の

Note: Surrounding of sample is polystyrene resin.
P: Steel plate
L: Coating materials
Al: Aluminium.

Table. 4 General conclusion on the results of immersion test.

Properties	Added reagents		0%	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O		NaHCO ₃	
	Dressing materials			1%	2%	1%	2%
Resistance to erosion	Silica	41%	bad	bad	bad	bad	bad
	Alumina	40%	moderate	moderate	moderate	moderate	moderate
	Magnesia	25%	good	good	good	good	good
Adhesive property	Silica	41%	moderate	moderate	moderate	moderate	moderate
	Alumina	40%	good	good	good	good	good
	Magnesia	25%	bad	bad	bad	bad	bad
Compactness	Silica	41%	moderate	moderate	moderate	moderate	moderate
	Alumina	40%	good	good	good	good	good
	Magnesia	25%	bad	bad	bad	bad	bad

部分が所々に見られ、酸化鉄と反応したらしい生成物が見られた。アルミナの場合は、熔融アルミニウムとの接触部分は一部淡紅色に変っており、所々にアルミニウムの侵入が見られる。これはアルミナの多孔性であることを示すものと考えられる。マグネシアの場合は、熔融アルミニウムとの接触部分には何らの変化も見られないが、その内部には一面に気泡のあとがあり、そこにはほとんどアルミニウムの侵入が見られないので、外界との遮断は効果的に行われているものと考えられる。

以上の浸漬結果から、各試料についてその耐溶食性、接着性、チ密性について一括して示すと **Table 4** のごとくである。これによれば、総合してアルミナが最も良好である。

5. 3 X線分析結果

これらの溶食試料について、その耐火材層の部分の組成をX線により分析した結果、シリカはガラス化し無定形のシリカとなっており、*アルミナはそのままの形で残っており、マグネシアは大部分そのまま残るが、一部はケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4) の形に変化していることがわかった。

6. 結果に対する考察

6. 1 硬化について

硬化の根本的な現象は耐火物の粉末が水ガラス結合剤によつて接着され硬化することであるが、その原因についてはいろいろの研究結果が発表²⁾されているものの、その真の理由は未だはつきりとはわからないようである。

近年、鋳物砂の固型剤として水ガラスが使用され、さらにその固化を促進させるために炭酸ガスが用いられるようになり、これに関連してその固化の理論もいろいろと発表³⁾されている。これによれば、炭酸ガスによつて水ガラス中のケイ酸がゲル化し、これが鋳物砂の固化を行うことが主な原因であると説明されているが、一方そればかりでなく水ガラス中に含まれている水分の蒸発による硬化の方が大きな原因であるという説⁴⁾もでてきている。今回の研究結果から見れば、外界の湿気によつてその硬化速度が左右されることは明らかであり、また先の化学反応機構に関連して相反する性質を示すような添加剤によつても硬化が促進されることからそのことが知られる。しかしまた一方、その重量変化から見て、硬化は重量の減少度に対して直線的には行われておらず、残留水分の比較的多い重曹の方が炭酸ソーダまたは単味の場合よりも一層硬化が早く行われることを見れば、水

ガラス中の水分の減少のみによつて硬化を説明することも無理であると思われる。しかして、今回使用した耐火材料の粒度が幾分異つており、また水ガラスの混和量も同一でないから厳密な比較は困難ではあるが、まず水ガラスと耐火材料との化学反応は一応考慮する必要がないと思われ、薬品の添加によりケイ酸の結合状態が変化するため水ガラスの粘性が急速に上昇⁵⁾して硬化を促進するとともに、耐火材粒度の分布、平均粒度の大小によつて水ガラスの均一被覆性や表面からの水分の蒸発速度が多分に左右されるものと思われる。また重曹を用いたものの硬化速度が特に早いことは、その表面の顕微鏡観察からして多分細孔が他の耐火材の場合よりも多いことによるものと考えられる。

6. 2 浸漬試験

本浸漬試験においては、耐火材混合物を接着した鋼板もともに浸漬されるため、その両者の接着部分の侵食が特に強調される結果となっており、当然その方法を改めなければならないが、この試験結果においてシリカの場合が特に不良であることは、使用水ガラスのモル比が3.1であり、また $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ 系状態図⁶⁾によれば800°C附近においてこの組成が共晶熔融することが示されており、この組成の無水水ガラスの溶融物がさらにシリカ耐火材をも溶食する結果によるものと考えられる。したがつてこの場合の内張りには不適当であると思われる。

またアルミナに重曹を添加した場合が特に良好であることは、先にも述べたように、その層中に無数の細孔のあることがえつて熱膨張その他の物理的変化に都合よくできているためと考えられる。このことはアルミニウムが耐火材層中に点々と侵入している事実からも認められる。一方マグネシアが膨潤することは、使用水ガラスが多量であることによるのはもちろんであるが、たといその水分の減少度が他の場合と同一であつても最初の使用量が多量であるため残留水分も他の耐火材混合物にくらべて多く残留することになると思われ、さらに無水水ガラスも多量であることと相まつて、その水蒸気ほどの包含により浸漬の際異常に膨張するものと考えられる。以上これまでに得られた結果から、アルミナ中に少量のマグネシアを混和する方がさらに良い結果を得ることが推定される。

7. 要 約

アルミニウム溶解ナベの塗布剤の固着に関する基礎研究を行い、化学試薬のシリカ41%, アルミナ40%, マグネシア25%を水ガラスと混和して鋼板に塗布し、さらにこれに添加剤として炭酸ソーダ、重曹(各2%まで)を使用した場合について、その侵入度、重量減少、厚さ減

* その他アルミナ(α)の線が明瞭に見られる。これは熔融アルミニウムが酸化物となつて混入していることを示すものであるが、これについては結論を得ていない。

(P47より)

少を時間の経過とともに減少した結果、アルミナに重曹2%を添加した場合が他のいずれの場合よりも早く硬化した。また、これらを $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ の溶融アルミニウム中に5時間浸漬した後その断面を検査した結果は、各種の点でアルミナに重曹を2%添加したものがやはり最も良い成績を示した。また、これらの原因について考察し、その原因は重曹の使用によつてアルミナ混合物の層中に多数の細孔が存在することによるものであると推定した。

以上得られた結果は、未だ基本的な研究の結果に過ぎず、現場的实际面に適用するに際してはもちろんいろいろさらに研究すべきことが生ずると思うが、一応報告して参考に供したい。

なお、本研究はアルミニウム被覆銅製法に関する文部

省科学試験研究費によるものであることを附記して感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) H. Mayer (奥田進訳); 水ガラス (1952). 28.
- 2) 同上, p. 89.
- 3) A. Tipper; Foundry, (1955). June の抄訳, 金属, Vol. 24, No. 10 (1955). 741.
小林; 金属, Vol. 24, No. 10, (1955). 723.
鹿取; 同上, 726.
- 4) D. A. Atterton; B.C.I.R.A (1956). Aug. の抄訳、精密鑄造 Vol. 1, No. 4, (1956). 251.
鹿取; 精密鑄造創刊号 (1956). 22.
- 5) 中岡; 精密鑄造 Vol. 1, No. 2 (1956). 88.
- 6) H. Mayer (奥田進訳); 水ガラス (1952). 22.