

半熔融アルミナ製品の製造及其試験（第一報）

澤 井 郁 太 郎

三 橋 喜 三 郎

緒 言

半熔融アルミナ製品が或る程度まで白金坩堝の代用となる事は、已に Winzer 等が述べて居りますが、私等の研究室に於ても白金代用に適する半熔融アルミナ製品の製造を試み、果して白金坩堝の代用として使用出来るかどうかを試験して居りますので、その結果を簡単に御報告申上ます。

半熔融アルミナ製品は、 $1800^{\circ}\sim 1900^{\circ}\text{C}$ で焼成する事を有利とする事が、已に分つて居りますので、私等の研究室に於きましては酸化剤其他を加へずに出来る丈、純粋なアルミナを使つて、これを高温度に焼成する事を目標として研究を進めました。

第1圖は私等の研究室に於ける半熔融アルミナ製品の製造過程の概要を示したものでありまして、此の順序に従つて申し上げます。

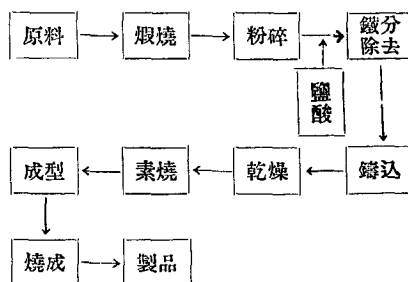
原料は浅田化学工業株式会社より供給された酸化アルミニウムでありまして、之を 1300°C に4時間煅焼して原料を α -アルミナとなし之より出發しました。完全に α -アルミナである事は、X線によつて確めました。

煅焼アルミナは鐵製ボールミルにて100時間粉碎致します。（鐵製ボールミル＝内徑8吋、長さ8吋半、鐵ボール個數60、回轉數毎分30回轉）

粉碎したアルミナ中には鐵分を混入しますので鹽酸にて加温溶解し酸洗ひ及水洗を繰返して出来る丈鐵分を除去し、微鹽酸酸性にて鑄込用泥漿となします。

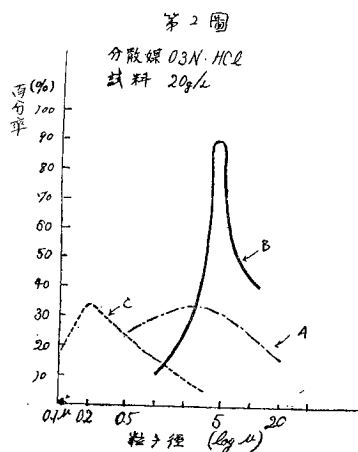
第2圖は Andreasen Pipette を使用して得た結果から圖式微分によつて求めた粒子度分布曲線でありまして、最後の水洗を終つた泥漿中のアルミナ粒子の分布状態は圖中 C- 曲線の如きものでありまして、A 及 B- 曲線は夫々原料及其れを 1300°C に煅焼したアルミナの粒子度分

第1圖 製造過程



布状態を示して居ります。

煨焼したアルミナの如く可塑性を有しない試料を成形するには、其の粒子度分布状態を知る事が必要な事でありまして、之は泥漿鑄造の難易とか、製品の多孔度、収縮率等に影響があり、其製品の使用方面に依つて最も適当な粒子分布状態を利用する事が大切なことであります。例へば 100 時間粉碎したアルミナを含む泥漿で、石膏型に鑄込みますと、乾燥収縮が少い爲に型から脱すことが稍困難であります。此の微粉アルミナの 30 % を B の如き粗粒に代



へた泥漿では、脱型が頗る容易であると云う利點があります。然し C の場合には鑄込みました坩堝の内面が非常に滑らかで密でありますが、30 % を粗粒に代へた坩堝の内面は滑かさを缺き、質が C の場合より多少多孔性となりまして實際に使用しました場合入れた液體が、坩堝の材質中に侵入する恐れがあります。従つて坩堝に使用する如き場合は C の如き微粉のものが好都合であるのは其一例であります。煨成収縮率は C では約 17 % ありますが、30 % 粗粒が入りますと約 26 % に増加します。

A 及 B-曲線の如き粗粒のものは鑄込型の内で既に龜裂を生じ、又乾燥強度も全く無く、取扱ひに不便であります。之等の結果は鈴木氏が最近の大日本窯業協會雑誌に紹介されたアメリカの Bureau of Standard の報告に之と全く同様な事が記載されて居りました。

現在鑄込型として石膏型を便宜上使用して居りますが、鑄込むものは石膏型から Ca が混入する事を免れないのであります。

第 1 表 石膏の混入量

鑄込回数	第 1 回目	第 2 回目	第 3 回目	第 4 回目
CaO(%)	0.02	0.04	0.04	0.04

第 2 表 泥漿中のアルミナの分析結果

SiO ₂ (%)	CaO(%)	MgO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0.72	痕跡 (0.04)	0.17	0.02	99.09

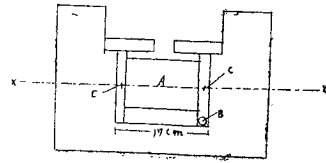
第 1 表は鑄込むものを石膏型に接してゐる部分を鋭利なナイフで削除して棄て内側のアルミナ中に混入した Ca の量を CaO として定量したものであります。乾燥したものゝ重量に對して 0.04 % 含まれて居りました。

第 2 表は泥漿中のアルミナの分析結果であります。此の中で CaO は殆ど痕跡の程度であります。石膏型鑄込操作中に 0.04 % 含まれて來る譯であります。又鐵分は原料アルミナ中には表の 1/10 位しか含まれて居りませんが、粉碎中に入つた鐵分がアルミナが微粉である爲に除き難く残つて居たのでありまして、製造過程に入らな純物の増加を考慮する必要があります。

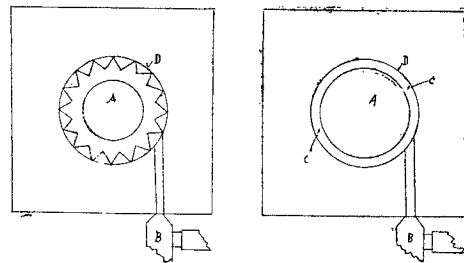
石膏型から脱したものは乾燥器中にて $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ に乾燥します。次ぎに之を $900\sim 1200^{\circ}$ に一度素焼します。 $900\sim 1200^{\circ}$ 素焼により約 $2\sim 5\%$ 収縮し多少強度を増加しますので、表面を磨くとが必要な部分に加工を施して、完全な成形をします。之が最後の焼成の工程に入る譯であります。此處で私等の研究室で試作しました焼成爐に就いて申上ます。從來都市ガスを使用して、 1800°C 以上の高温を得る場合は、高價な外國製の爐が使用されて來たのでありますが、其は高價な許りで無く、破損しても補ふ事が出来ないと云ふ不便があります。斯る状態では斯う云ふ高級耐火物の普及を圖る上に一つの障害になりますので私等は此の問題を解決する爲に十數回試作實驗を繰返したのでありますが、此處に其の代表的なもの二三に就いて申上ます。

先づ高温度に使用すべき耐火物が問題であります。材料が容易に入手出来ると云ふ關係から、鐵分を除いたアランダムに粉碎したアルミナを結合劑として加へ $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ に焼成した煉瓦を用ひて居ります。第3圖の上及向つて右下の圖は焼成爐の一つを略圖的に記したものでありますが、A は焼成すべきものを入れる匣で B はバーナーの位置、其れから Gas 及空氣はこの C で燃燒します。試驗當時の Gas 熱量は約 4000 Cal で、一次空氣の壓力は 17 lbs/D° でありましたが、此の型では時間を掛けましても温度は 1800°C 以上にはなりません。次に第3圖左下は、此の圓い爐壁の周圍に上下に稜を持つた幾つかの

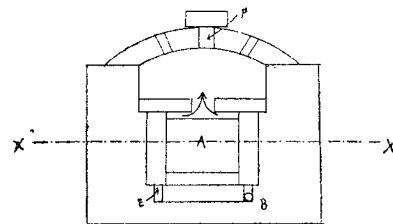
第3圖



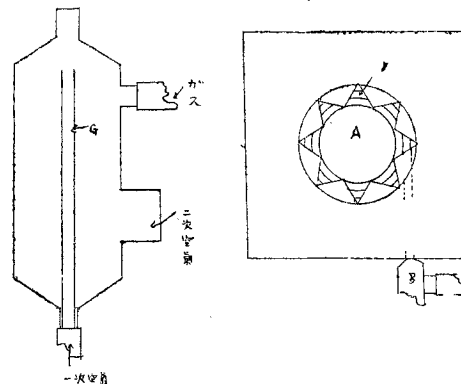
X-X' 断面



第4圖

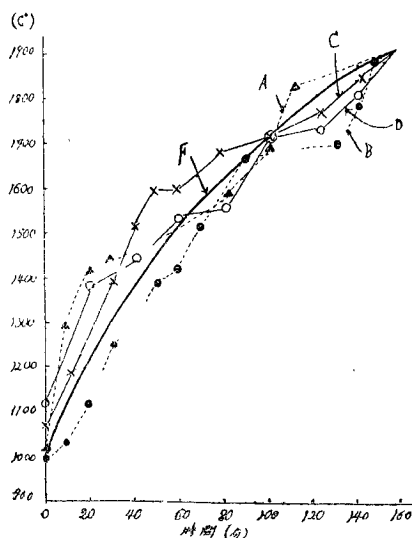


X-X' 断面



羽根を取付けたものでありまして、此の場合には、温度上昇が非常に速かであつて、1 1/2 時間～2 時間 × 1800～1900°C に達します。しかし何れもバーナーから直接火焰のあたる D の部分が局部的に高温度となり D の一部は熔けるまでなりますが、恰度其れと對稱の位置では温度上昇が遅れまして、爐内に温度の不平均が起り焼成物を破損することが多いのであります。其れで今度は羽根に直接火焰の當る事を避けてバーナーを羽根の下に設けて見ましたのが第 4 圖の上及右下の圖であります。稍深い溝 E に Gas 及空氣を導き溝の中を一巡させて羽根の部分で一様に燃燒させようとしてしました。結果は前者に比し可なり(爐内の)温度の不平均を避け得ますが未だ満足とは申せないであります。更にバーナーの位置を換へて爐の下に置きました。それから此の部分に適當な圓錐體を作りまして、Gas 及空氣の混合物を眞直に其の圓錐體の頂點に當てゝ均等に分ち、同時に爐内に吹き込む様にした。此場合には爐内の温度分布は前者よりも遙かに均一であり、前者の缺點を完全に除く事が出来ました。又此處で使用しましたバーナーは特殊構造のもので、第 4 圖左下が其れであります。〔G〕からコンプレッサーによつて壓縮された一次空氣が押し出されますと、バーナーの内部は Injector として働きまして、二次空氣の入口に設けた弁の開閉によつても Gas 及空氣の混合比を調節出来る様になつて居ります。第 5 圖は温度上昇状態の一例を示したものであります。温度の測定は爐の上部の開口

第 5 圖



〔F〕より匣〔A〕の上部の温度を反射鏡により標準ランプで検定せる光學高温度計を用ひて測定しました。第 5 圖の曲線は何れも 1600°C まで迄は 100°C 上昇しますに 5～10 分を要して居ります。其の中で A 及 B 曲線は 1600°C 以上に於いても同様の速度で上昇して居りまして、此の場合は必ず焼成物に龜裂を生ずるのであります。然し CBD 曲線では高温部に於ける上昇が 100°C に就いて、20～40 分を要して居りまして、此の場合には焼成物を破損することがないのであります。焼成しました坩堝の厚みは 2 mm 以下であります。斯様なものゝ焼成には太線〔F〕の如き曲線に沿つて、温度を上昇させる事が

安全であることを認めました。特に 1600～1850° 間の温度上昇に注意しなければならない事があります。焼成時間は 1850°C に達してから 4 時間あります。斯くの如く焼成した坩堝に就いて行つた侵蝕試験の一部を第 3 表に示しました。灰中減量と申しすのは試薬の一定量を加

第 3 表

試 薬(g)	作用時間	減 量(g)
Na ₂ CO ₃ 2}	2 時間	0.0006
K ₂ CO ₃ 2} 熔融		
NaOH 4} 熔融	2 時間	0.0217
密硝子粉 1}	5 分間	0.0030
Na ₂ CO ₃ 3}		
K ₂ CO ₃ 3}		
硼珪酸硝子粉 1}	5 分間	0.0053
Na ₂ CO ₃ 3}		
K ₂ CO ₃ 3}		
濃硫酸 14 cc 7 4 cc = 蒸發	約 2 時間	0.0151
弗化水素酸 7 cc}	約 2 時間	0.0025
濃硫酸 5 cc} 蒸發		

第 4 表

熔 融 物	温 度	侵 蝕 度
銅 (O ₂ 中)	1200°C	全ク侵サヌ
アルミニウム (H ₂ 中)	1000	全ク侵サヌ
鐵 (O ₂ 中)	1600	破壊的 = 侵ス
鐵 (H ₂ 中)	1700	全ク侵サヌ
マグネシウム (H ₂ 中)	800	殆ンド侵サヌ
三酸化アンチモン	850	全ク侵サヌ
酸 化 鉛	900	非常 = 強ク侵ス
鹽化ナトリウム	900	全ク侵サヌ
弗化ナトリウム	1200	破壊的 = 侵ス
珪酸ナトリウム	1300	全ク侵サヌ
鹽化バリウム	1100	全ク侵サヌ
硫酸加里	500	全ク侵サヌ
硝酸曹達	400	全ク侵サヌ
容 器 硝 子	1300	全ク侵サヌ

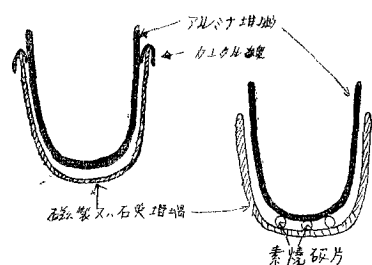
(R.Winzer) 時間 = 15 分

へまして一定時間熔融又は蒸發した後、坩堝を煮沸水にて洗滌し、試験前後の坩堝の重量差を示したものであります。又第 4 表は R. Winzer の行つた試験結果の一部を御参考の爲に掲げて見ました。Winzer は熔融物として 10 立方糎を有する試薬量を加へて作用させた後、熔融物を流し出し其中のアルミナ量を定量し其多少によつて其の化合物の侵蝕度を表の様な言葉で表はして居ります。3, 4 表

に見らるゝ如く白金の優れた化學的抵抗性には劣りますが、又此の種の坩堝としては他に見られぬ抵抗性を示して居ります。又種々の試験によりますと白金坩堝の代用として使用する如き場合は純粹なアルミナを使用しなければならぬ事が解つて來ました、若し 99.9% 以上のアルミナ製品であれば多少の減量がありまして其れはアルミナとして分析結果を補正出来る筈であります。現在私等の坩堝の大きな缺點は急熱急冷に對して龜裂を生ずることであつて、之を免れるために暫定的な方法として、第 6 圖の如く此の坩堝より一廻り大なる磁製坩堝又は石英坩堝も中に納めまし

て、バーナーの火焰と此の坩堝の間に僅かな空氣間隙を作る工夫をして居ります。之によつて可成り安全に使用する事が出來ます。又赤熱された坩堝を坩堝挟みで挟みます際は、坩堝挟みの先も同時に熱してから挟み局部的な急冷を避ける必要があります。此耐熱性の問題は現在種々解決の爲努力して居りまして速かに解決したいと思つて居ります。更に製造過程中に受けるアルミナ純度の低下をも如何にして最小限度に止め得るか等も考へ度いと思つてゐます。目下實際にガラスの

第 6 圖



分析に使用して實驗を進めて居りまして後日、未解決の問題と共に發表する機會があると思ひます。

終りに臨みまして此の研究に熱心に御協力下さつた玉城國造、寺田政之の兩氏に深く感謝致します。

文 獻

- 1) I. G. Thonson, M. W. Mallet: Journ. of Res. of the Nat. Bur. of Stand. 1939 [23] (1) 319~327.
- 2) R. Winzer: Z. angew. chem. 1939 [45] 429.