

最近の窯業製品について

功 刀 雅 長

科學技術の目覺しい發展にともなつて、窯業製品の品質、性能についても飛躍的な進歩がなしとげられていることは言をまたない。物理化學的な基礎研究に立脚した新製品、製造方法の新工夫による改良品、あるいは異種物質の組合せにより、單位材料のみでは發揮し得なかつた特性を示す複合製品などがつぎつぎと現われている。

ガラス

工業的に製造されている普通のガラスは、ソーダ・石灰・珪酸系のガラスであり、その成分範囲は比較的狭く、すなわち珪酸65~79%、石灰 2~20%、残りがソーダという範囲に限られている。その理由としては、この組成範囲にあるものは、熔融および成形の際にそのガラスの粘度が適當であり、失透もせず、耐水性もあり、かつ充分實用性のあるものであるからである。最近アメリカでは、石灰を増加し、ソーダを減少する傾向にあり、ソーダの減少による難熔融性をおぎなうためには、少量の硼酸、弗化カルシウムなどを添加している¹⁾。

第1表に各種のガラスの組成の例を示す²⁾。

第1表 ガラスの組成(%)

種 類 組 成	板ガラス	壺ガラス	パイレックス	ガラス 織 維	輕フリント	クラウン	鉛クリ スタル	電 球	モリブデン 封 入 用
SiO ₂	72.1	72.1	80.5	54.0	67.4	72.2	52.4	71.7	64.7
B ₂ O ₃	-	-	11.8	10.0	-	5.9	-	-	11.0
Al ₂ O ₃	1.1	1.8	2.0	14.0	1.7	-	1.0	1.0	4.4
Fe ₂ O ₃	0.2	0.2	(As ₂ O ₃ 0.7)	-	(ZnO 3.9)	~	-	-	(ZnO 1.1)
CaO	10.2	5.6	0.3	17.5	0.4	2.1	-	9.3	0.5
MgO	2.6	4.2	0.1	4.5	-	0.1	-	0.4	0.1
PbO	-	-	-	-	10.7	-	35.2	-	-
K ₂ O	-	-	0.2	-	0.1	13.9	10.4	0.3	0.4
Na ₂ O	13.6	15.6	4.4	-	15.1	5.2	0.1	16.8	7.4

硼珪酸ガラスは、その耐水性、耐熱性が大きいので、化學工業の装置用として使用され、第1表に示してあるパイレックスはその代表的なガラスである。装置の配管、反應塔、熱交換器などに使用されている³⁾。また配管用のガラスには焼きを入れることが盛んに行われている⁴⁾。超パイレックスガラスともいふべきコーニングの耐熱ガラス Vycor は、第二次大戦中から實用化されはじめた。このガラスの製造方法の概略は次の通りである。SiO₂ 75, B₂O₃ 20, Na₂O 5% 附近の組成のガラスを熔融、成形した後、500~750°Cで長時間熱處理すると、ガラスはかすかに乳濁して2相に分れる。次いでこれを60~100°Cの濃鹽酸に浸漬すると、可溶性の相は溶出して、SiO₂ 96%の多孔質の骨組が残る。これをさらに約1000°Cに加熱して透明な耐熱ガラスをつくる。

このガラスは石英ガラスの代用品として廣く使用されている⁹⁾。なお、再加熱前の多孔質のガラス (Vycor-brand glass No. 79300) は吸濕材料として、また細菌の濾過材料として注目に値する⁹⁾。

ガラス繊維は戦前すでに實用化し、我國においても現在無アルカリガラスの長繊維が製造されている。この製品は電気絶縁材料、防火材、断熱材として、その需要が増大しはじめており⁷⁾、アメリカではガラス繊維を合成樹脂と組合せて、それぞれの單體の長所を充分に生かしたすばらしい新製品が現れてきた⁸⁾。半透明な自動車の車體もこの製品の一つである。また厚さ 0.02~0.0006 インチのガラスのリボンがコーニング社 (Corning Code No. 8871) によつて發表されており、この製品はその誘電體としての性質が優秀であり、雲母の代用として使用されている⁹⁾。

ガラスといえば砂とソーダがなくては出来ないというのが常識であるが、最近 SiO_2 を含まない新しい特殊な光學ガラスが生れてきた⁹⁾。稀土類元素の化合物を使つたガラスがそれであり、この種のガラスはその屈折率が1.7以上で、しかも n -値が比較的小さいという特性をもつており、いわゆる明るいレンズが市場に現れてきた。

テレビジョン用のバルブをはじめとして管球ガラスの發見もみのがしてはならない¹⁾。大型のものでは製品のコストおよび重量を下げる點からも、鉛の入つていないガラスが問題になつてゐる。

珍しいガラスとしては、感光性ガラス¹¹⁾、磷酸鹽ガラス¹²⁾、電導性ガラス¹³⁾ などがある。少量の金、銅、銀などの化合物を含むガラスは急冷すると無色透明であるが、これに陰畫をかさねて紫外線を投射した後、軟化點附近で短時間加熱すると、あたつた紫外線の強度に應じて美しい色調の像がガラスに焼付けることが出来る。磷酸鹽ガラスは熱線吸収用、紫外線殺菌ランプ用、耐弗酸性ガラスである。

戦時中發達した泡入りガラスはアメリカで Foam glass の名で大量に生産されている¹⁴⁾。この製品は断熱材、保温材として有用である。ガラス製品ではないが、断熱材という點では耐火断熱煉瓦¹⁵⁾や空胞構築材料¹⁶⁾などは大いに活用されてよいものであろう。

耐火材料

最近、各種の耐火物の製造技術は、アメリカのそのの刺戟をうけて、大いに發達しつつある。たとえば、最密充填をねらつて、中間粒子のない不連續粒度配合 (Gap Grading) が現場で行われるようになり、氣孔率の小さい煉瓦が製造されはじめた。このような粒度配合を行うと、成形の際の素地の作業性 (Workability) が減少したり、粒度が分離しやすかつたりするので、高壓成形を必要としてくる。作業性や、製品の機械的強度を増加させたりするためには、原料調合物中の氣泡を脱氣 (de-airing) することも有効であり、眞空高壓成形法や眞空バルミルなどが使用されはじめてゐる¹⁷⁾。

鹽基性平爐の底や側壁には、マグネシアクリンカー、ドロマイトクリンカー、マグネシア煉瓦およびクロム煉瓦などが廣く使用される。マグネシア煉瓦は鹽基性煉瓦の代表として、クロム煉

瓦は中性煉瓦の代表として、何れも化学的抵抗性において優れているが、荷重軟化温度が低いことおよび急熱急冷の抵抗性が弱いという缺點がある。この點を改良する目的で、クロム鉄鍍にマグネシアクリンカーを配して製造するクロムマグネシア煉瓦が發達し、最近我國においても各社でこの種の煉瓦の製造を行つている¹⁷⁾。また海水マグネシアの耐火材料への利用も盛んになつてきた¹⁸⁾。

耐火材料の別の製造法として、原料を高温度で熔融し液體となつたものを、耐火性の鑄型に鑄込んで安定な結晶をつくる方法が最近とくに發達してきた。コルハルトやモノフラツクスなどは、從來からよく知られたこの種の製品である。

化学的耐久性を高度に向上させる目的で、最近ではなるべく純粹な酸化物を原料として、結晶と結晶との間をうづめているガラス質の部分を出來るだけ少なくすることが行われている。この種の製品としては、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、トリアなどの電鑄品がある¹⁹⁾。ジルコニア煉瓦やコルハルト・ザツクなどを使用したガラス・タンク窯の壽命は非常に長く30數ヶ月であると報告されている²⁰⁾。コルハルト・ザツクは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系の耐火物で、概略の組成を示すと SiO_2 13, Al_2O_3 54, ZrO_2 30%である²¹⁾。

モノフラツクスは高礬土質の電鑄耐火物で、モノフラツクスHは β アルミナの結晶を主成分としている。Hの改良品としてMHが知られており、組織は60% β アルミナ、38% α アルミナおよび2%のガラス質から成つている。モノフラツクスKはアルミナとクロマイトとを原料としてつくつたスピネル系の耐火物である²²⁾。

炭素煉瓦は高爐用の爐材として、とくに獨乙では以前から使用されており、その化学的耐久性がきわめて大きいことが特徴である²³⁾。

耐火物の組成としては、アルカリは有害成分とされているが、最近吉木氏等の研究²⁴⁾によつて、適量のアルカリは耐火物の結合材料として差支えないばかりでなく、むしろ重要な役目を演ずることが確認された。岩基(Matrix)のガラスを安定な組成、たとえば $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Nephelite)にすることによつて、耐火物のスポーリング抵抗および耐蝕性を改善することが出来る。

特殊耐熱材料

効率の良い、しかもコンパクトなジェット・エンジンに製造するためには、高熱に耐える材料が必要である。現在實用されているターボ・ジェット・エンジン各部の温度については、Norton²⁵⁾によれば

燃 燒 室 の 壁	200~ 650°C
燃燒室よりの排ガス	825~1100°C
タービン・ノズルおよび羽	540~ 980°C
タービン・パケツト	540~ 820°C
噴 流 管	260~ 540°C
噴 流 ガ ス	430~ 820°C

である。作動ガスの温度をさらに上昇させることが出来れば、エンジンの効率は向上するわけであるから、優秀な耐熱材料が切望されている。ジェット・エンジンの材料は高温のみでなく、酸化状態にもさらされるので、金属材料では役に立たなくなり、耐熱合金に代つて、サーメット (Cermet) が登場してきた²⁶⁾。

サーメットとは、セラミックスと金属との粉末を混合した後、常温或は熱間でプレス成形をなし、適当な雰囲気中で加熱し焼結させたものである。窯業製品と金属とのそれぞれの特性を兼ね備えた材料であり、1947年頃より各種のサーメットの研究が盛んに行われている。酸化物サーメットとしては、 Al_2O_3 、 BeO 、 ZrO_2 、 ThO_2 などの酸化物を Fe、Co、Ni、Cr などと組合せたものがある²⁷⁾。炭化物サーメットとしては、 TiC と Cr、Fe、Co、Ni などと組合せたもの²⁸⁾、 ZrC をニオブウムと組合せたもの、炭化硼素 B_4C を基礎とし結合剤の金属に Co、Ni などを使用したもの²⁹⁾ などがある。

サーメットの性質の1例を示すと、弾性率は常温で $3.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 、抗張強度は $1.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、線膨脹係数は 4.0×10^{-6} 程度であり、スポーリング抵抗も酸化抵抗も優れている。もつともサーメットのような複合材料の酸化や侵蝕の機構は複雑であり、多くの研究問題が今後に残されている。

耐熱材料としては、金属の表面を酸化や腐蝕から保護する目的の耐熱琺瑯も重要な材料である。この琺瑯の具備しなければならない条件として、(1) 高温において耐久性が大きいこと、(2) 素地に對する釉層の密着性が大きいこと、(3) 再沸 (Reboil) の起らないこと、(4) 釉層の厚さがうすいこと、(5) 熱衝撃および局部加熱に耐えることなどがあげられる。

釉薬が鋼に對して良好な密着性を示すためには、鋼そのものにも適当な組成がある³⁰⁾。第2表に良好な鋼の組成の例を示す。

第2表 鋼 の 組 成

素 地 金 属	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	融 點 (°F)	體膨脹 $\times 10^4$ (160~500°C)
Ingot Iron	0.029	0.023	0.007	0.034	—	—	—	0.03	2790	384
1010 Cold rolled steel	0.050	0.33	0.009	0.032	—	—	—	0.07	2750	370
Stainless steel 18-8 (type 302)	0.08	1.0	0.03	0.03	0.35	9.5	17.8	—	2550	523
Stainless 25-20 (type 310)	0.25	2.0	0.04	0.04	1.50	19~20	24~26	—	2550	498
Inconel	0.03	0.25	—	0.015	0.25	78.5	14.0	0.2	2550	426

軟鋼耐熱琺瑯はアメリカで1942年よりニッケル・クロム不銹鋼の代用品として研究が始められたもので³¹⁾、この釉では、普通の下釉フリットに近い硬軟2種の混合フリットに、さらに多量のアルミナをミル添加物として加える。これに使用するフリット No. 1, No. 11の組成を第3表に示す。

不銹鋼を素地とする場合には、焼成温度を上げることが出来るので、軟化温度の高い、従つて酸素の擴散を阻止する能力の大きな釉を鋼に施すことが出来る。ビューロー・オブ・スタンダー

第3表 フリットの組成

	No. 1	No. 11	No. 331	No. 402C
SiO ₂	40.9	49.2	38.0	73.3
Al ₂ O ₃	7.7	7.7	—	6.6
B ₂ O ₃	17.5	17.4	6.5	9.1
CaO	8.4	2.9	4.0	0.8
K ₂ O	4.5	4.5	—	0.7
Na ₂ O	15.3	15.2	—	6.7
F ₂	3.5	0.04	—	—
NiO	0.5	0.7	—	—
CoO	0.6	0.6	—	—
MnO ₂	1.2	1.4	—	—
BaO	—	—	44.0	2.1
ZnO	—	—	5.0	—
BeO	—	—	2.5	—
計	100.1	100.0	100.0	99.3

ドが不銹鋼として発表した耐熱釉は酸化バリウムを多量に含有するフリットにミル添加として酸化銅又は酸化クロムを加えた釉である。前述のフリット No. 11 も不銹鋼に適用出来る³²⁾。

第4表に各種の耐熱珐瑯のミル調合組成、施釉条件などを略述しておく³³⁾。

金属モリブデンの融點は2620°Cできわめて高いが、酸化され易い缺點があるので、

第4表 耐熱珐瑯の種類

	素地	釉 (ミル調合組成)	施釉・焼成	常用最高温度, 用途
軟鋼耐熱珐瑯	軟鋼板 1回掛ならば 普通軟鋼 2回掛ならば 炭素含有量 C < 0.1510	(N. B. S., A-19) フリット (No. 1) 50, フリット (No. 11) 50, アルミナ 25, 粘土10 酸化コバルト 1.0, 枸橼酸 0.05, 水 50	泥漿粒度は200 メッシュ残渣1% 施釉量, 1回掛1.3~1.5g/dm ² , 2回掛0.8~1.1g/dm ² , (焼成後の厚さ0.05~0.03mm) 焼成温度, 840~870°C, 4分間(18ゲージ軟鋼)。	650°C 排氣管
特殊鋼耐熱珐瑯	18~8ステンレス, 25~20ステンレス Hayness stellite, Inconel, Hastelloy	(N. B. S., A-19H) フリット (No. 1) 100, 酸化コバルト 1.0, アルミナ 25, 粘土 100, 枸橼酸 0.05	焼成温度 900°C 焼成後層厚0.05~0.03mm	870°C 排氣管, 燃焼室, タービン翼, (-酸化炭素等の還元ガス, 酸素, 沃化鉛の侵蝕に耐える)
CERAMAL 珐瑯	CERAMAL(K-138) (チタニウムカーバイド 80, 金属コバルト 20)	(N. B. S., A-479M) フリット (331) 20, 金属 クロム 80, カオリン 5, Na ₄ P ₂ O ₇ 飽和液 0.7, NaNO ₂ 飽和液 0.15	焼成温度 1200°C, 10分(水素中で焼成)	980°C タービン翼
モリブデン珐瑯	金属モリブデン (融點 2620°C)	下 釉 (N.B.S., M-37~M41) フリット (331) 0~30, 金属クロム (200メッシュ全通) 100~70, 粘土 5, NaNO ₂ 0.4	焼成温度 1300~1500°C (水素, アルゴン中で焼成) 焼成後層厚0.08~0.12mm	1540°C (7.5時間)

これを防ぐために、適當下釉および上釉が研究され³⁴⁾、第2表に示すフリット No. 331は下釉用、No. 402Cは上釉用である。

特殊耐酸材料

耐酸材料としては陶器や磁器もよく使用されているが、こゝではガラスライニング釉について略述することとする。

アメリカのガラスライニング釉の分析値を次の表に示す³⁵⁾。

第5表 ガラスライニング釉の分析値(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	BaO	CoO	MnO ₂
63.4	2.3	6.0	6.2	11.4	0.5	2.0	1.2	1.0	3.4	1.2

珐瑯釉薬の組成は釉の焼成温度、線膨脹係数などで大いに制限をうけるが、CoO、MnO₂などは耐酸性を下げることなく、焼成温度を下げ、かつ膨脹係数の許容下限を下げる作用をなすもので、有効な成分である。表からわかるように、この組成は化学用ガラスに相当類似しており、この種の釉は普通のチタニウム白釉のように施釉層中に再結晶したものを含んでいず、完全ガラス化の被覆層を形成している。

最近、神戸製鋼の珐瑯部においても“神鋼ガラスライニング”の名称で各種の化学工業用機器を製作している。第6表に成分組成を、第7表に耐酸試験の結果を示す³⁶⁾。

第6表 ガラスライニングの組成

成 分	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +TiO ₂	B ₂ O ₃ +アルカリ	特 殊 成 分	色
硝 子				
ライニング用硝子	73	23	4	紺 青
〃	67	25	8	白

第7表 耐 酸 試 験 結 果
(硝子の粒度 50~60 メッシュ, 100°C, 10% HCl)

試験時間	1	3	6	9
溶解減量%	0.040	0.075	0.12	0.17

耐酸材料としては、カーベイトも忘れてはならない。この材料は合成樹脂を炭素又は黒鉛に充填して、有孔度を實質的に零としたもので、耐蝕性と熱伝導率の良いことによつて、管、バルブ、ポンプ、熱交換器

などの材料として廣範な用途を見出している³⁶⁾。第8表にその性質を示す。

第8表 カ ー ベ イ ト の 特 性

物理的性質

	不 滲 透 炭 素 質	不 滲 透 黒 鉛 質
見 掛 比 重	1.76	1.87
抗 張 強 度 kg/cm ²	127	169
耐 壓 強 度 〃	740	700
抗 折 強 度 〃	310	340
弾 性 率 kg/mm ²	1960	1540
熱 膨 脹 係 数	5.42×10^{-6}	4.17×10^{-6}
熱 傳 導 率 kcal/m.h.°C	4.5	125

化學耐蝕性 (A: 安定, C: 不安定)

薬品名	濃度 %	温度 °C	耐蝕性
醋酸	全	沸騰	A
鹽酸	全	沸騰	A
硝酸	10~40	60	A
硫酸	75~96	80	A
〃	>96	—	C
苛性ソーダ	67~80	125	A
アンモニア水	全	沸騰	A
ベンゾール	100	〃	A
四氯化炭素	100	〃	A
モノクロルベンゾール	100	〃	A

結晶の發達した黒鉛では、炭素の原子價電子4個のうち3個は、六角形の環を構成しており、残りの1個は自由電子となつて、金屬的な性質を示している。

陶磁器

陶磁器は電氣材料、耐熱材料および耐酸材料としても、その用途は廣い。第9表に特殊磁器の性質を擧げておく¹⁷⁾。

第9表 特殊磁器の性質

	磁器	ジンテル コルンド	コーデイ ライト	ステアタイト	チタン磁器
比重	2.3~2.5	3.9	2.0~2.2	米 2.5~2.6 米 450 獨 550~950	3.6~3.9
壓縮強度 kg/cm ²	240~500	550	260~400	米 4500~5500 獨 8500~10000	300~600
抗折強度 kg/cm ²	4000~5500	5110~6200	2800~5000	米 6.3~7.2 獨 7.0~8.0	3000~6600 6000~12000
彈性率 10 ⁻⁶ kg/cm ²	0.7~0.8	2.3	0.9	0.9~1.2	0.9~1.3
線膨脹係數 10 ⁻⁶ (20~100°C)	3.0~3.5	5.1~8.0	1.1~2.5	米 6.3~7.2 獨 7.0~8.0	6~8
熱傳導率 0~100°C kcal/m.h.°C	1.5~1.9	16.8	0.8~1.2	1.2~2.4	0.8~1.1
絶縁抵抗 (メガオーム 400~600°C)	200~300	700	300~500	—	—
tan δ 10 ⁻⁴ (50c/s)	170~250	—	200	25~30	100
ε (50c/s)	—	4.5~3.4	5.0~5.5	5.5~6.5	8~9

耐熱材料としてはコーデイライト磁器 (Cordierite, 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) があり、熱膨脹も小さく、優秀な耐熱材料であるが、焼成範圍が狭いと云う缺點があり、多量生産が難しい。

炆器には、昔から耐酸材料として知られたものが多い、最近その性質が昔のものより遙かにすぐれ、例えば抗張強度 533 kg/cm²、壓縮強度 8160 kg/cm²、熱傳導率 3.9 kcal/m.R.°C、線膨脹係數 0.15×10⁻⁶、氣孔率 1.5%などである³⁷⁾。

合成鑛物

水熱合成法 (Hydrothermal synthesis) その他の方法によつて天然鑛物を合成法によつて製造することが試められている。例えば野田教授は弗化物法によつて雲母を合成しており、合成

雲母は天然品にまさる性質をもっている³⁸⁾。

セメント

ポルトランドセメントがセメントの代表であることは、現在においても同じであり、日本においても、品質の良いポルトランドセメントが多量に生産されている。

鐵の副産物である高爐水滓をセメントとして利用することは、決して新しいことではないが、戦時中ドイツをはじめ各國で盛んに研究が行われ、各種の水滓セメントが出現した。第10表に水

第10表 水 滓 系 セ メ ン ト の 性 質

配 合 セ メ ン ト			粉末度 %	凝 結		強 さ (kg/cm ²)			
水 滓	P. C. (ポルトランドセメント) D (ドロマイト)	石 膏		始	終	抗 折 強 度		壓 縮 強 度	
						7 日	28日	7 日	28日
A. 95	P. C. 5	—	2.5	2.10	8.30	13.8	29.9	44.8	78.6
A. 80	P. C. 20	—	3.0	2.25	7.45	19.8	42.9	65.1	146.9
—	P. C.	—	3.0	1.00	4.44	44.0	58.1	203.7	335.0
A. 85	D 5	10	2.0	3.05	6.20	57.0	70.0	235	403
B. 85	//	//	1.9	2.35	7.53	31.6	54.5	153	305
B. 85	P. C. 5	//	0.6	—	—	—	—	315	550
80	P. C. 5	15	0.3	1.05	3.43	82	95	416	539
Sealithor			0.3	—	—	92	104	450	583
Gipsschlackenzement			0.4	—	—	74	92	428	561

滓系のセメントの性質を示す¹⁷⁾。わが國においても山内教授¹⁷⁾、小野田セメントの田中氏等の研究がある³⁹⁾。

以上、簡単ではあるが、窯業製品の最近の進歩について、その一端を紹介した。

引 用 文 献

- 1) H. Moore & A. K. Lyle: Glass Ind., 23, 563 (1947)
- 2) F. H. Norton: Elements of Ceramics, 153 (1952)
- 3) 窯業工学ハンドブック, 797 (1952)
- 4) J. R. Blizard: Ind Eng. Chem., 39, 1215 (1947)
- 5) T. J. Thompson: Bull. Am. Ceram. Soc., 31, 289 (1952), W. C. Taylor: ibid., 30, 328 (1951)
- 6) M. E. Nordberg: U. S. P. 2215039, Glass Ind., 21, 482 (1940), J. Am. Ceram. Soc., 27, 299 (1944), 30, 174 (1947)
- 7) 宮崎: 化学と工業, 6, 90 (1953)
- 8) W. C. Taylor; Bull. Am. Ceram. Soc., 30, 328 (1951)
- 9) K. H. Sun. Glass Ind., 23, 468, 633 (1947), 29, 83 (1948), 30, 278, 396 (1949)
- 10) 安部: 窯協, 60, 281 (1952)
- 11) J. Soc. Glass Tech., 36, Abs. 102 (1952)
- 12) 窯業工業ハンドブック, 880 (1952)
- 13) 同 上, 885 (1952)
- 14) Glass Ind., 27, 351 (1946)

- 15) 齋藤: 断熱材料研究會テキスト (1951)
- 16) C. M. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., **36**, 121 (1953)
- 17) 山内: 材料試験, **2**, 2 (1953)
- 18) 永井: 窯協, **61**, 159 (1953)
- 19) J. H. Koenig: Ind. Eng. Chem., **42**, 1961 (1950)
- 20) H. W. Baque: Bull. Am. Ceram. Soc., **29**, 10 (1950)
- 21) 宮坂: 昭和28年窯協總會講演會
- 22) J. C. McMullen: Bull. Am. Ceram. Soc., **27**, 14 (1950)
- 23) L. C. Werking: Bull. Am. Ceram. Soc. **32**, 40 (1953)
- 24) 吉木, 松元: 旭硝子研報, **2**, 97 (1952)
- 25) F. H. Norton: Refractories, 657 (1949)
- 26) 吉木: 窯協, **61**, 162 (1953), R. A. Jones: Bull. Am. Ceram. Soc., **32**, 107 (1953)
- 27) A. R. Blackburn, T. S. Shevlin: J. Am. Ceram. Soc., **32**, 81 (1949)
- 28) C. C. McBride, T. S. Shevlin, *ibid.*, **35**, 28 (1952)
- 29) W. G. Lidman: *ibid.*, **35**, 236 (1952)
- 30) 澤井, 田代: 琺瑯工業, **4** (12), 1 (1951)
- 31) W. N. Harrison, N. B. S., **38**, 293 (1947)
- 32) D. G. Moore: National Advisory Committee for Aeronautics, Tech. Note, June (1950), Dec. (1951)
- 33) 田代: 琺瑯工業, **6** (1), 1 (1953)
- 34) D. G. Moore: National Advisory Committee for Aeronautics, Tech. Note, July (1951)
- 35) 福井, 猪飼: 神戸製鋼, **1** (3) 25 & (952), **2** (4) 13 (1952)
- 36) 井上: 炭素, **2**, 59 (1951), 化學工業, **3**, (12), (1952), C. E. Ford: Ind. Eng. Chem., **39**, 1262 (1947), **41**, 2079 (1949)
- 37) F. Singer: Ind. Eng. Chem., **44**, 2296 (1952)
- 38) 野田: 工業物理化學. 第1輯, 第2輯 (1948), 窯業の研究, 19 (1953). R. Roy: Synthetic Mica, Critical Examination of the Literature (1952)
- 39) 田中: 小野田研究彙報, **1**, 6, 114 (1949), **2**, 222, 303 (1950), **3**, 10, 221, 226, 324, 334 (1951), **4**, 8 (1952)