大日本窯業協會雜誌

第 4 4 集 第 523 號

昭和 11 年 7 月

報

文

耐火セメントモルタルの試験研究 (第 1 報) 市販品の比較試験結果 (其 1)

永井 彰一郎・片山 惇造

STUDIES OF REFRACTORY CEMENTS AND MORTARS, I.

By Shoichiro Nagai and Junzo Katayama

Abstract

There are very many reports of studies on refractory materials but are relatively few reports of systematic studies on refractory cements and mortars. Also, there are no definite methods of testing and standard specifications of refractory cements and mortars, without those of German engineering standards (Deutsche Ingenieure Normen, DIN). DIN 1095 and 1096 are still tentatives for refractory mortars and stamping materials of Siemens-Martins' furnace and cokes oven, and DIN 4080, 4081 and 4082 are still tentatives for testing methods, i. e., elutriating and sieving tests, melting test by prismatic piece and softening test under load of refractory mortars and stamping materials. The present authors intended to study on refractory cements and mortars, and started firstly to test systematically the refractory cements on the market. The following is the brief abstract from the Japanese communication of the preliminary study.

(1 9 samples of refractory cements were collected from the market. At first, they were analysed by the common method of total analysis and were obtained the following results.

Table I—Results of Analysis of Chemical Compositions of

Sign and No. of Sample	Loss on Ignition %	Refractory cement Samples				CaO %	MgO %	Total %
		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %				
PE I	6.08	52.75	37.85			0.58	0.41	97.61
PE II	7.15	47.50	39.30	3.29		0.33	0.65	98.22
PY I	4.43	52.43	40.30			0.35	0.32	97.83
PY II	8.38	39.10	47.14	1.82		0.80	0.33	97.57
K I	0.79	28.50	69.62			0.78	0.28	99.97
K II	1.04	32.12	62.25	1.21		0.89	0.27	97.78

T I	4.02	33.01	59.52	0.83	0.71	0.46	99.13
T II	5.80	62.81	26.49	1.73	1.05	1.32	99.18
T III	4.97	75.84	14.08	1.04	0.73	0.24	96.90

It can be clearly seen from these results, that (a) these 9 samples can be divided in three kinds, i. e., (1) high alumina (about 60-68%) and low silica (about 29-33%) containing samples as K I, K II and T I, (2) medium alumina (about 37-47%) and silica (about 40-53%) containing samples as PE I, PE II, PY I and PY II, and (3) low alumina (about 14-25%) and high silica (about 63-75%) containing samples as T II and T III, (b) both samples K I and K II contain very small amount of loss on ignition and quite different from T I and other kinds of 6 samples, and (c) samples containing large amounts of loss on ignition are generally to be the samples of containing smaller amount of total sum, which fact is to be observed of containing some plastic admixtures, as fire clay, water glass, etc.

(2) 6 samples were tested on their specific gravities and grain distributions by sieving method. The results are shown in the table 2.

Table 2—Results of Tests of Specific Gravity and Fineness of Refractory Cement Samples

		PE II	PY II	K II	T I	T II	T III
Specific Gravity		2.78	2.76	3.00	2.76	2.55	2.52
Fineness (Residue)	900 Meshes/cm ² , %	10.8	6.6	25.2	22.8	31.2	43.9
	900-2500 " %	38.4	15.6	21.4	27.0	20.2	13.4
	2500-4900 " %	14.6	20.6	10.6	13.4	8.6	5.6
	4900 " %	36.2	63.0	42.2	36.2	40.0	36.8

From these results, K II has the largest specific gravity, owing to the large content of alumina, and 2 samples of high silica type T II and T III have smallest values of specific gravity. The fineness or grain distribution is quite diverse, but there are generally larger amounts of coarse grain greater than 900 meshes/cm² and fine powder smaller than 4900 meshes/cm² and relatively small amount of medium grain between 900 and 4900 meshes/cm².

(3) These 6 samples of refractory cements were kneaded with amount of water to mould test pices of length:6 cm, breadth:3 cm and thickness: ca. 1 cm, and tested on their drying and burning shrinkages, as following:

Table 3—Results of Test on Drying and Burning Shrinkages of Refractory Cement Mortars

		PE II	PY II	K II	T I	T II	T III
Amount of Moulding Water, %		10.6	13.3	13.1	16.1	13.3	13.3
After 1 Day, %		1.7	3.3	8.6	7.1	4.5	2.7
Drying (Weight Decrease)	" 3 " %	3.0	5.0	10.5	12.7	10.2	6.4
	" 4 " %	3.2	5.7	10.6	13.5	11.0	7.3
	" 5 " %	3.4	6.1	10.6	13.7	11.5	—
	" 6 " %	3.9	6.6	10.6	13.9	11.7	8.5
	" 7 " %	4.0	6.8	10.7	13.9	11.8	9.1
	" 8 " %	4.2	7.0	10.7	14.0	11.8	9.4
	" 10 " %	4.7	7.5	const.	const.	const.	const.
	" 11 " %	4.9	7.8	—	—	—	—
	" 13 " %	const.	const.	—	—	—	—

Drying Shrinkage after Complete Drying (10-13 Days)				%	1.2	3.6	0.1	0.7	1.0	1.3
At 600°C for 2 Hours, %					10.1	11.9	1.2	3.4	5.5	6.1
Burning Weight Decrease to Dried Test Piece	"	800	"	"	10.2	12.2	1.2	3.6	5.6	6.1
	"	1000	"	"	10.2	12.2	const.	3.8	5.7	const.
	"	1200	"	"	const.	const.	—	3.8	5.9	—
	"	1400	"	"	—	—	—	const.	const.	—
Burning Shrinkage at 1200-1400°C for 2 Hours				%	2.5	+6.0	1.5	0.8	0.3	2.1

(4) The authors are now further studying on various points, e. g., melting points, burning shrinkages and softening points under load $2\text{kg}/\text{cm}^2$, corrosion actions of slag, ash, glass, etc. at high temperatures, etc. By referring these results of comparative tests of these common refractory cements on the market, it will be purposed to prepare and test some special refractory cements, especially having hydraulic property at room temperature, or so-called hydraulic refractory cements and mortar. These results will be reported in the following communications.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Imperial University of Tokio, Japan)

(I) は し お き

最近の本邦耐火物工業は製鐵鋼工業を初め諸般の高熱窯爐使用工業の隆盛に伴はれて異常の發達隆興の域に達し年産約 60~70 萬吨を凌ぐ有様である。此の莫大な耐火物の製造と使用とは必ず随伴して、多い場合には 15~20% にも及ぶ耐火セメントが使用される。従つて耐火物の優良であることが必要とな様に之を接合する耐火セメントモルタルの良否が耐火物延いては耐火物を以つて製造された高熱窯爐作業を行ふ諸般の製造工業に重大な影響のあることは今更喋々を要しないことである。

然るに此の耐火セメント及びモルタルに関しては割合に等閑に附せられて居て組織的に研究試験されたものが多くはなくして、耐火物に關する試験研究報告の非常に多いのに比較すると雲泥の差がある。之は耐火物の約 80~90% を占めて居るシャモット質耐火物と珪石質耐火物には各々シャモット及び珪石質耐火物の粉碎物に少量の生耐火粘土の粉末を配合したものを耐火セメントモルタルとして使用して居て、何等特殊の耐火セメントモルタルを進んで使用しないといふ現状から來て居るのであらう。尙其の他の耐火物に於ても略之と同様に其の耐火物の屑などを碎いて同質の粉末に少量の可塑性附與の目的で耐火粘土其の他を配合したもので僅かに其の目的を達して居ることはアランダムセメント (Alundum Cement), デルコニアセメント (Zirconia Cement), カーボランダムセメント (Carborundum Cement) 其の他に見る通り (A. B. Searle: Refractory Materials; Their Manufacture and Uses, 1924, 589; 拙著: 「耐火材料及び其の試験法」, 共立社實験工學講座 II-10, 昭和 8 年 10 月, 75; 拙著: 「土木建築主要材料窯業品の化學, 製造及び試験法」, 昭和 10 年 5 月, 413; 拙著: 「耐火物の化學と試験法」, 昭和 11 年, 5 月, 87 等参照) である。

然るに此の最も普通に多く使用されるシャモット質及び珪石質の耐火セメントモルタルは其の耐火度が不充分であつたり、膨脹收縮が多かつたり、水と混捏して常溫で用ゐたものでは硬化接合が不充分で高熱に接合部分が加熱されて初めて接合熔着したり、珪石質耐火セメントは餘り酸性が強くて中性又は鹽基性のものに使用出来なかつたり、シャモット質耐火セメントに常溫硬化力を持たせるために水硝子 (珪酸曹達) を加へたものは常溫硬化はしてもアルカリのため耐火度が著しく低下したりする等種々の點で充分でないものが多い。之は

上述の様に耐火セメントモルタルの試験研究が行はれ報告されたものが少いことも其の一つの理由であらう。

更に耐火セメントモルタルは耐火物を接合するばかりでなく尙耐火物築造物の内面にモルタルとして内貼をしたり、搗固め材料 (Stamping material,) にしたりする種々の用途があるが、前述した様に普通の耐火セメントモルタルは多くは水で混捏したものは常温では硬化力が弱くて上述の様な内貼モルタル、搗固め材料などには不向きで僅かに水硝子 (珪酸曹達) を加へて此の常温硬化性を持たせるものがあるが此の爲めに耐火度を低下させ、高温に於て収縮の著しいもの等があつて充分優良なものが得られて居らぬ。従つて此の種の常温で硬化する耐火セメントを水硬性耐火セメントと稱するならば、其の水硬性要素としては普通のセメント即ちポルトランドセメント又は礬土セメントの水硬性要素と同じやうなものをを用ふべきものであつて最近此の方面には 2, 3 の試験報告 (W. Graf Czernin: "Ueber hydraulisch erhaertende feuerfeste Masse", Tonind.-Ztg., 1934, 48, 973, 987, 1022; C. E. Williams and J. D. Sullivan, U. S. P., 1594377 等) があるが前報告の 1 種のケストネルセメント (Kestner Cement) は主成分が礬土セメントであるから硬化物が結合水を多量に含んで居るから加熱の際脱水に依つて強度を害し収縮を起し又耐火度が充分でないし、尙之と類似の趣旨のセメント即ち礬土セメントを主體としたものは何れも常温の硬化強度は大であるが上述の各種の缺點がある (近藤清治氏: 「電氣化學の進歩, 耐火材料」, 昭和 10 年度電氣化學特別號, 昭和 11 年 3 月, 49; 同氏: 「工業窯爐, 耐火材料」, 工業化學會, 工業化學雜誌附録第 15 號, 昭和 10 年 11 月, 123) から未だ充分なものを得て居らぬ。従つて此の水硬性耐火セメントモルタルの試験研究は最も重要なもので本研究の主目的も自然茲にあるわけである。

(II) 耐火セメントモルタルの試験方法

上述の様に耐火セメントモルタルの優秀なものが必要なことは明かであるが、然らば此の耐火セメントの良否を比較判定して前述の様に各方面に於て優良な性質の耐火セメントを得、之を比較試験し判定するのに信用を置ける確實な試験方法の一定したものがないのは誠に残念なことである。

耐火セメントモルタルに就ての從來の試験報告を見ても其の試験方法は極めて不確實、不統一至極なものが多く準據し得るものがない。獨逸の工業規格 (DIN) に就ても未だ此の耐火セメントモルタルに就ては未だ規格として制定されたものがなく漸く草案として發表し一般の批判審議を乞ふやうになつたものがある (DIN: Die Deutschen Baunormen—Übersicht, Abgeschlossen am 1. Juni 1935, 8) 位である。次に其の表題を挙げよう。

(1) DIN 1095(草案) シーメンス・マルチン爐用耐火セメントモルタルの品質規定

(2) DIN 1096(草案) コークス窯用耐火セメントモルタルの品質規定

(3) DIN 4680(草案) 耐火セメントモルタル及び搗固め材料の節別及び水籤試験法 (Tonind.-Ztg., 1934, 58, 920) 之は (1) 水籤試験と (2) 節別試験の 2 部分から成つて居る。水籤試験で耐火セメント及び搗固め材料を構成して居るシヤモット、珪石粉などの粒分と粘土質の可塑性附與分の割合を定め、次の節別試験は此の粒分を各種の節で分けて粒子の分布を定めるのが目的である。其の方法は次の通りである。

先づ水籤試験には 110°C で乾燥した試料 100g をビーカー中で 400°C の蒸溜水と混じ度々攪拌しながら煮沸しつゝ傾瀉して行く。之を反覆して煮沸水が最早少しも濁らない様になれば全部の水籤傾瀉水を集め蒸發乾燥し 110°C に乾燥し其の量を以つて粘土質の可塑性附與の百分率を求め、ビーカーに残つた粒分も乾燥、秤量

すること上の様にして其の百分率を定める。

次に此の粒分は DIN 1171 に規定してある篩即ち獨逸篩に依つて次の様な粒度に篩分して其の百分率を求め横軸に次の粒度、縦軸に其の百分率を用ゐて示す。

粒度 >5mm, 5~4mm, 4~3mm, 3~2mm, 2~1mm, 1~0.5mm, 0.5~0.3mm, 0.3~0.2mm, 0.2~0.09mm, 0.09~0.06mm, <0.06mm

(4) DIN 4081(草案) 耐火セメントモルタル及び搗固め材料の角柱試験片に依る熔融試験法 (Tonind-Ztg., 1934, 58, 920)。次に其の方法を述べよう。

耐火セメントの角柱試験片の高温度に於ける變化の試験法は DIN 1063 のゼーゲル錐耐火度試験法 (永井:「獨逸に於ける窯業製品の工業規格に就て」, (其 2), 本誌, 昭和 6 年, 39, 451; 拙著:「窯業品の化學, 製造及び試験法」, 昭和 10 年版, 451, 474; 拙著:「耐火材料及び其の試験法」, 共立社實驗工學講座, II-10, 昭和 8 年, 113, 137; 拙著:「耐火物の化學及び試験法」, 昭和 11 年版, 140, 173 等参照) に倣ふものである。

先づ試験片は 30mm×30mm×100mm の角柱狀で耐火セメントに 5~10% の水を加へ分解し得る鐵型で 100kg/cm², 1 分間の押壓成形をし, 乾燥した後電氣爐で耐火物製の臺の上に立てて加熱する。

加熱法は 1000°C 迄は 1 分間 15°C の速度で上げ, 之れ以上は 1 分 8°C の速度で上昇させる。温度は熱電對式高温計のジャンクションを角柱試験片に添ふて上から吊し試験片の上下の中央にあるやうにし, 勿論保護管の尖端迄パイロメーターのジャンクションが届いて居るやうに注意する。

角柱試験片が傾斜し初める温度を測定し其の軟化始發點とし, 冷却後の著しい收縮, 龜裂, 膨脹, 所々熔融して居る模様などを調べる。

(5) DIN 4082(草案) 耐火煉瓦と接合した耐火セメントモルタルの熱間荷重軟化試験法 (Tonnid-Ztg., 1934, 58, 920)之は獨逸の耐火物の熱間荷重軟化試験法の規格 (DIN 1064) (拙著:「耐火物の化學及び試験法」, 昭和 11 年版, 154; 拙著:「窯業品の化學, 製造及び試験法」, 昭和 10 年版, 459; 拙著:「耐火材料及其の試験法」, 共立社實驗工學講座, II-10, 昭和 8 年, 121 等参照) に準じて荷重の下に高温加熱の場合の軟化状態を試験するので其の方法は次の通りである。

徑 50mm, 厚み 20mm で珪石煉瓦から切り取つた圓壱を 10mm の厚さに耐火セメントで接合した後 70°C で乾燥し DIN 1064 の試験法に附す。

軟化始發點 (ta) 及び軟化降伏點 (te) は何れも DIN 1064 の通りに獨逸式熱間荷重軟化試験機の曲線から定める。但し後者の te 即ち軟化降伏點は試験片の長さ 20+10+20=50mm が 8mm 壓縮されたときの温度である。尙試験終了, 冷却後の試験片に就て膨脹, 半熔融, 熔けて流れて居る有様, 珪石煉瓦片への熔着侵蝕の模様等を調べる。

以上 5 種の中初めの (1) と (2) とは單に品質規定で本試験研究には關係がなく, 後の (3), (4), (5) が本研究と最も密接な關係にあるもので, 之を要するに (3) 粒度試験, 耐火粘土分試験, (4) 軟化試験, 又は耐火度試験, (5) 荷重軟化試験となるので未だ決定した規格ではなくて草案として廣く意見を聞いて居るものである。而も上節以來屢々述べた様に此の獨逸規格草案もシャモット又は珪石粉末に耐火粘土を配合したものを主眼として居て, 常溫で硬化する水硬性耐火セメントモルタルに就ては考慮して居ない爲めか常溫の硬化強度の試験がないし, 膨脹收縮等を定量的に試験することなく唯 (4), (5) で定性的に觀察するのに止めて居る。其

他耐火物を接合して高温度に加熱したとき耐火物と耐火セメントとの侵蝕率なども上記で定性的に見る以外に、熔滓侵蝕試験又は耐火物の粉末との混合物の耐火度の低下等に依る定量的試験法がないのは未だ充分とは云へない。然し耐火セメントモルタルに就ての試験法としては此の獨逸の耐火セメントモルタル草案が最も尖端に立つて此の方面の要求に添はんとして居るものであることは間違なく、本報研究にも相當に参考になり又各方面に於て此の耐火セメントモルタルの研究試験者の参考にもならうと思つて上述の様に詳細説明して來た次第である。

(III) 市販耐火セメントの化學成分と比重及び粉末度

本報の耐火セメントモルタルの試験研究の第一歩として先づ現在市販品として本邦市場に於て得られるものを其の製造會社から直接に又は之を使用して居る工場から間接に蒐集した。即ち遠藤合資會社のパーマタイト 2 種、和氣耐火工業會社のパイロセメント 2 種、九州耐火煉瓦會社の K. T. R. 耐火セメント 2 種、神奈川電氣會社の帝精耐火セメント 3 種の合計 9 種であつた。是等の 9 種の試料は其の量が少いものもあつたので化學成分は全部分析したが比重、粉末度は不幸 6 種に就て行つた。次に其の大體を述べて比較しよう。

(A) 化 學 成 分

耐火セメントの化學成分は一般窯業品の化學成分の分析法に準じて熔融合劑に依る熔融法（拙著：「珪酸鹽工業要覽」，昭和 9 年版，338；工業化學會編：「實用化學便覽」，昭和 5 年版及び昭和 10 年版，第 2 篇，274 等參照）に依つたこと勿論で別に茲に詳細を述べる必要もないから省略して次の第 1 表に其の結果を表示しよう。

第 1 表 市販耐火セメント試料の化學成分

記 號 成 分	PE I	PE II	PY I	PY II	K I	K II	T I	T II	T III
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
灼熱減量	6.08	7.15	4.43	8.38	0.79	1.04	4.02	5.80	4.97
珪酸	52.75	47.50	52.43	39.10	28.50	32.12	33.01	62.81	75.84
礬土	37.85	39.30	40.30	47.14	69.62	62.25	59.52	26.49	14.08
酸化鐵		3.29		1.82		1.21	0.83	1.73	1.04
石灰	0.58	0.33	0.35	0.80	0.78	0.89	0.71	1.03	0.73
苦土	0.41	0.65	0.32	0.33	0.28	0.27	0.46	1.32	0.24
合計	97.61	98.22	97.83	97.57	99.97	99.78	99.13	99.18	96.90

此の表で見えるやうに KI と KII とは灼熱減量が最も少く、礬土が非常に多く珪酸が少い高礬土質のもので他のものとは餘程異つて居る。之に次ぐものは TI が相當に高礬土質であるが他は PYII, PYI, PEII, PEI の順で礬土が減少し TII, TIII は著しく珪酸の多いものである。従つて KI, KII の特殊のものを除いて他は殆んどシャモット質から珪石シャモット質のものに至る迄あつて、何れも之に生の耐火粘土などを加へてあるらしく灼熱減量が少いもので 4%，多いもので 6~7% もあるのは之から來たものらしく思はれる。此の生耐火粘土の割合其の他は前節の獨逸耐火セメントモルタルの工業規格草案 (DIN 4080) を參考として後日一層正確な方法に依つて試験した結果を示さう。尙合計が多くは 97~98% のものが多いのは少量の可塑性附與の目的に水硝子其の他が入れてあるらしく次の第 2 表の可塑性の大小などから見ても知られ、可塑性の大きいのは概して上掲の全分析合計が少く 97% 近くの TIII, PYII, PEII 等にあることが上述の想像を逞しうさせる。此の水硝子の有無に就ては後日更に詳細に比較試験した結果を掲げる迄保留して置くことにする。

(B) 比重及び粉末度

耐火セメントの粉末の少量を小さい比重壺に入れ液中の浮力に依る方法で測定した。又粉末度は獨逸式篩でセメントの粉末度測定などによく用ゐる獨逸工業規格中の篩の規格 (DIN 1171) (拙著:「セメント概論」, 昭和 9 年改版, 32) に依る 900 目篩, 2500 目篩, 4900 目篩の 3 種に依つた。次に第 2 表で其の結果を表示しよう。

第 2 表 市販耐火セメント試料の比重と粉末度

記 號		PEII	PYII	KII	TI	TII	TIII
粉(殘 末渣 度率)	> 900 目篩, %	10.8	6.6	25.2	22.8	31.2	43.9
	900~2500 〃, %	38.4	15.6	21.4	27.0	20.2	13.4
	2500~4900 〃, %	14.6	20.6	10.6	13.4	8.6	5.6
	< 4900 〃, %	36.2	63.0	42.2	36.2	40.0	36.8
比 重		2.78	2.76	3.00	2.76	2.55	2.52
色 合		赤褐色	暗褐色	黒青色	淡黄色	黄褐色	褐色
可 粘 性		極めて強し	極めて強し	強 し	殆んど無し	弱 し	極めて強し

此の結果で見ると比重はやはり KII が特に大きいが PEII, PYII, TI は殆んど相等しい 2.76~2.78, TII と TIII とは小さく 2.52~2.55 である。即ち礬土の最も多いもの比重も最大、次いで礬土が少くなるにつれて比重も小さくなってシャモット質から珪石シャモット質の礬土の少ないものは比重も最も小になつて来ることは當然である。水と混捏してねばり氣があるものを可塑性といつてよいか可粘性と云つてよいか之を其の混捏の時の心持ちで定性的に見ると前の第 1 表に見た灼熱減量が多く、全分析の合計が 97% 位の少ない 100% との差の多いもの程ねばり氣が強いのは PEII, PYII, TIII 等に於て一致してゐて何か水硝子の様な可塑性附與材が加へてあるらしく TI の殆んど可塑性のないざくざくのものは多分高礬土質材料を一度或る程度に煅焼して粉碎したものに極少量の生耐火粘土が加へてある位のものであらう。次に粉末度を見ると PYII が最も微粉末が多く PEII, TI は割合に廣く分布され、KII, TII, TIII は >900 目篩の粗粒と <4900 目篩の微粉末とが多く中間のものが割合に少い。此の粉末度を適當のところに分布状態を保つことも或る重要性があるものらしい。前節の獨逸工業規格の耐火セメントモルタルの規格草案 (DIN 4080) に見た程細く分ける必要があるかどうか後日更に試験を行ふつもりである。色は各々特徴があるが多くの黄褐色で色の濃いものは第 1 表の酸化鐵が多いが KII と KI とは此の點でも別種のもので黒青色がかつたもので酸化鐵ばかりに負ふものでなく電氣熔融に依つたムライト (Mullite , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 質のものであらう。

(IV) 市販耐火セメントモルタルの乾燥及び焼成に依る減量及び收縮

普通の窯業用粘土類の乾燥減量及び收縮の測定試験に用ゐられる方法 (拙著:「珪酸鹽工業要覽」, 昭和 9 年版, 357; 拙著:「珪酸鹽工業」, 昭和 10 年改訂版, 36; 工業化學會編纂:「實用化學便覽」, 昭和 5 年及び昭和 10 年版, 第 2 篇, 270 等参照の粘土の抱水率, 乾燥及び焼成收縮試験法) に依つた。

(A) 成形水量及び乾燥減量

前節試験の各種の市販耐火セメントを水で以つて混捏してモルタルとなし眞鍮製の型で長さ 6cm, 幅 3cm, 厚さ約 1cm に手指で充分均一に押し詰め込んで試験片を形成した。此の成形水量は前々節の獨逸の耐火セメントモルタルの工業規格草案 (DIN 4081) の角柱狀試験片の成形には $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の押壓成形をするのにも 5~10% の水量として居る様に水量は相手の耐火セメントに依つて決して一様ではなく又本實驗では手指で均一に押し込むのに好都合な可塑性を持たしめるので自然稍多いもので 10% を越えて居ることは次の第 3 表の通りであ

第 1 圖 市販耐火セメントモルタルの乾燥曲線 (其 1)

第 2 圖 市販耐火セメントモルタルの乾燥曲線 (其 2)

第 3 表 市販耐火セメントモルタルの成形水量

	PEII	PYII	KII	TI	TII	TIII
成形水量, %	10.6	13.3	13.1	16.1	13.3	13.3
乾燥日数(日)	13	13	4	6	7	8

る。尙此の表中乾燥日数とあるのは上述の様に成形直後型を脱却してから室内で自然乾燥を進め毎日試験片を各面均一に乾く様に引つ繰り返して乾燥が充分になつて爪でも大體傷がつかぬ位に固くなつた日数である。従つて KII は最も早く TI, TII 等は之に次いで居るが TIII, PEII, PYII が次第に長く乾かぬことは前節の化学分析等からも想像した様に可塑性附與の目的に生耐火粘土の添加が多いか、水硝子の様なものが添加されて居るからであらう。

次に此の試験片を成形及び脱型直後の重量約 55~65g (耐火セメントの比重の大小、粉末度の如何、成形時の試験片の厚みの僅少な差などで最小は 54.7g の TIII の比重の最小のものから最大は 64.9g の KII の比重の最大のもの迄約 10g の差がある) を測定して置いて毎日同じ時刻に其の重量を測定し更に之を元の成形、脱型直後の重量に對する百分率で乾燥減量及び乾燥率を求めて表示及び圖示すると次の第 3 表及び第 1 圖及び第 2 圖の通りである。

第 4 表 市販耐火セメントモルタルの乾燥減量及び乾燥率

記 號	PE II		PY II		K II		T I		T II		T III	
	重量	乾燥率	重量	乾燥率	重量	乾燥率	重量	乾燥率	重量	乾燥率	重量	乾燥率
成形脱型直後	60.9 ^g	0 [%]	61.2 ^g	0 [%]	64.9 ^g	0 [%]	58.6 ^g	0 [%]	56.2 ^g	0 [%]	54.7 ^g	0 [%]
1 日	59.8	1.7	59.1	3.3	59.3	8.6	54.3	7.1	53.1	4.5	53.2	2.7
2 日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 日	59.1	3.0	58.1	5.0	58.1	10.5	51.1	12.7	50.4	10.2	51.2	6.4
4 日	58.9	3.2	57.7	5.7	58.0	10.6	50.7	13.5	50.0	11.0	50.7	7.3
5 日	58.8	3.4	57.4	6.1	58.0	10.6	50.5	13.7	49.7	11.5	—	—
6 日	58.5	3.9	57.1	6.6	58.0	10.6	50.4	13.9	49.5	11.7	50.0	8.5
7 日	58.4	4.0	57.0	6.8	57.9	10.7	50.4	13.9	49.4	11.8	49.7	9.1
8 日	58.3	4.2	56.8	7.0	57.9	10.7	50.3	14.0	49.4	11.8	49.5	9.4
9 日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 日	58.1	4.7	56.5	7.5	57.9	10.7	50.3	14.0	49.4	11.8	49.5	9.4
11 日	57.9	4.9	56.3	7.8	—	—	—	—	—	—	—	—
12 日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13 日	57.9	4.9	56.3	7.8	—	—	—	—	—	—	—	—

是等の結果を見ると KII は最初 3 日間の乾燥は極めて急激であるが 4 日以後は殆んど恒量になつて來て而も此の乾燥減量 10.7% と第 3 表の成形水量 13.1% との差は僅か 2.4% であるのに對し他の 5 種の乾燥は遅く殊に PEII, PYII, TII, TIII 等は 8~10 日迄は次第に減少して居る。TI は KII と共に成形水量 (16.1%) と乾燥減量 (14.0%) との差 (2.1%) が少いが他の PEII の 5.7(10.6-4.9)%, PYII の 5.5(13.3-7.8)%, TIII の 3.9(13.3-9.4)% が大きく是等の 3 種は前節以來他の性質から見ても可塑性附與のため生耐火粘土又は水硝子などが加へてあるらしく其の附與物が水を吸着するため此の成形水量と乾燥減量との差が大きい。即ち常溫乾燥では多くの水が吸着されて來るのは可塑性附與のために加へられたものに依るのである耐

火セメントとしてはよいことではなからふ。

(B) 乾燥収縮率

前項に述べた様に市販耐火セメントモルタルの成形試験片の成形、脱型直後のものは軟かいので其の長さは便宜上成型の内法で長さ(約 6cm)を正確にキャリパーで測つて置いて上述の乾燥中毎日同じ時刻に其の長さを測定して行つた。尤も前項第 3 表の乾燥日数の長いものは 2 日、3 日でも尚軟かいものがあつたからキャリパーを當てるのに餘程注意して試験片を傷つけない様にしたために幾分乾燥収縮が小さく出て居る嫌はあるけれども次の第 3 圖に示して居るやうに PEII, PYII, TIII の 3 種が前節來何れの點でも知れる共通點は何か生耐火粘土、水硝子様のもののため混捏水を多く吸著し、乾燥収縮も大きいのに對し TII は稍小さく、TI は更に小さく、KII は全く乾燥収縮がないといふ位に他のものとは特別に懸け離れた性質を示すことは前節の比重、化學成分、前項の乾燥率其の他に於て見られる事實とよく一致して居る。従つて以上 6 種の

第 3 圖 市販耐火セメントモルタルの乾燥収縮率

市販耐火セメント試料の性状は大體 KII, TI, TII, TIII, PEII, PYII の順又は此の逆順に色々の性質がならび更にもう一層分けると (1)KII, (2)TI が KII に近く又 (3)TII にも稍近く, (4)TIII は PEII, PYII と近く時には TII に近く, (5)PEII と PYII しは常に類似して居る。

(C) 焼成減量と焼成収縮率

前項の様に 10~13 日で略乾燥を終へたものに就て 600, 800, 1000, 1200, 1400°C に 2 時間宛加熱した。尤も此の場合同一試験片で 600°C, 2 時間加熱後數日冷却して減量及び収縮率を測り次の 800°C, 2 時間加熱して行く様にしたもので別々の試料で別々の温度に加熱したものではないことと加熱の爐が 600, 800°C あたりの比較的低温, 1000, 1100°C あたり, 1200, 1300, 1400°C の高温は別々のニクロム線, 白金線, シリット棒又は瓦斯加熱の爐などに使ひ分けを行つたので加熱速度は成るべく一定にすることに務めたが完全に加熱條件が同様であつたとは云へない。次の第 5 表には室温乾燥重量と 600~1400°C の各加熱後の重量及び焼成減量率, 第 1 表の化學成分分析表中の灼熱減量等を表示して比較しやう。此の結果で見ると既に多くのものは 800~1000°C で恒量となり減量率も變らなくなる。此の減量率から見ても KII が最小で懸け離れ, TI 之に次ぎ TII, TIII 之に次ぎ, PEII と PYII とは最も大きい。又試みに化學分析の灼熱減量と此の減量率とを比較して其の差から見ると PYII が最大, PEII 之に次ぎ, TIII, TII, KII, TI の順に少なくなつて來て此の差

第 5 表 市販耐火セメントモルタルの焼成減量率

	乾燥物	PE II		PY II		K II		T I		T II		T III	
		重量 g	減量率 %	重量 g	減量率 %	重量 g	減量率 %	重量 g	減量率 %	重量 g	減量率 %	重量 g	減量率 %
		57.9	—	56.3	—	57.9	—	50.3	—	49.4	—	49.5	—
600°C	2 時間 焼成物	52.1	10.1	49.6	11.9	57.2	1.2	48.6	3.4	46.7	5.5	46.5	6.1
800°C		52.0	10.2	49.4	12.2	57.2	1.2	48.5	3.6	46.7	5.5	46.5	6.1
1000°C		52.0	10.2	49.4	12.2	57.2	1.2	48.4	3.8	46.6	5.7	46.5	6.1
1200°C		52.0	10.2	—	—	57.2	1.2	48.4	3.8	46.5	5.9	46.5	6.1
1400°C		52.0	10.2	—	—	57.2	1.2	—	—	—	—	—	—
乾燥減量と灼熱減量との差(%)		—	3.0	—	7.8	—	0.2	—	-0.2	—	0.1	—	1.1
化学分析中の灼熱減量		—	7.15	—	4.43	—	1.04	—	4.02	—	5.80	—	4.97

の大きいものは水で混捏することに依つて乾燥だけでは水が除かれなくて 800~1000°C 加熱に依つて漸く除かれる水が多いことは可塑性附員の目的で加へられるものが水を取ることを示し、此の差が大きいものは程は等の添加物が多いことが知れる。T I は此の差が逆になつて居るが K II, T II と共に其の差が少いのは水を吸着して 800~1000°C に加熱しなければ取れない様なものになるものが少い即ち添加物がないことを示すものと云へやう。

次に最等の各温度に加熱した際の収縮即ち焼成収縮率を前項の乾燥物の長さを基準にして測定した結果を次の第 4 圖に示して見ると多くのものは収縮するのに対し PY II は著しく膨張して居る。尤も 600°C, 800°C に於ては僅かに膨張し PE II など 600~1000°C では 1% 位膨張して居て 1200°C で急に収縮して来るものもあつたり T III の初めから収縮が大きい様に PY II, PE II, T III の異常が前節以來度々述べた様に何かの添加

第 4 圖 市販耐火セメントモルタルの焼成収縮率

物に起因して見られる性状で之に對し TII, TI, KII は夫れ程著しい變化がない。尙 PYII と PEII とは 600°C に加熱したものは肉眼で見える程度にふくれて居ることが認められ、之は上述の様に明かに混捏した水と附加物とが結合して單に乾燥だけでは除かれなくて 600°C に加熱する途中熱に依つて分れ而も外部が密に硬化して居たため水蒸氣になつてふくれて來たものであらう。尤も此の水が化學的に結合したものでなく強く吸着され又外部が密に硬くなつて抜け出なく中心に密封されて居たものかも知れぬ。之は第 2 表に水で混捏したものの可粘性を示した中の最も強い可塑性又は可粘性のあつたものに此の現象が多く THII も夫れ程ではないが幾分ふくれて居た。此の現象が添加物に少くとも或る關係があらふことは此の PEII, PYII, THII の 600°C 加熱でふくれたものが前節以來各種の試験に於て認めた各種の異常ともよく一致して居ることからも想像が出来る。最等の點は更に後日の研究試験結果に待たう。

(V) 摘 要

耐火物の製造需要が製鐵鋼工業を初め諸般の重工業の隆盛につれて盛んになつて來て之に伴つて研究試験も多くなつて來た。然し此の耐火物接合の目地、内貼などに相當大きい重要と必要のある耐火セメントモルタルに就ての詳細な試験研究が割合少く、従つて現今製造、使用されて居るものの品質は勿論、如何なる品質の改善が必要であるか等に就ても参考し得る點が充分でない。茲に此の耐火セメントモルタルの試験研究を初め、茲に先づ第一着手として本邦市販品に就て比較試験を初めたわけで、次に本報に報告の概要を摘録しやう。

(1) 耐火セメントモルタルの試験研究が割合少いので信用し得る組織的方法で準據し得るものが少い。唯獨逸工業規格 (DIN) の中に最近耐火セメントモルタル及び搗固め材料に就て 5 種の規格が草案として發表された。其中 3 種 DIN 4080~4082 は試験規定であるので其の大要を紹介して今後の参考に供した。

(2) 先づ本研究の第一着手として本邦市場から 9 種の耐火セメント試料を蒐集し其の化學成分を求め比較試験したのに礬土 60~69% のものが最高礬土質のもので次に礬土約 38~45%, 珪酸約 40~52% の所謂シャモット質のもの、更に珪酸約 63~76%, 礬土少く約 14~26% の半珪石シャモット質のものの大體 3 種別にし得、而も中には生耐火粘土、水硝子などの可塑性乃至は可粘性附與材を含むと認められるものがある。

(3) 其の中主要なもの 6 種に於て比重、粉末度、色合、水と混捏した可粘性などを見ると高礬土質のもの程比重が大で 3.0、珪酸の多いもの程比重が小で 2.5 の間に並んで居る。粉末度は 900 目篩上の粗粒の多いものから 2500 目篩上の中粒は少く、4900 目篩の細粒は稍多く、4900 目篩を通る微粉末が何れも多い。水と混捏して可塑性乃至は可粘性の強いものと弱くて殆んど無いものと迄あるが概して此の可塑性の多いものは上述の様な可粘性附與材を含むと認められるものである。

(4) 6 種の市販耐火セメントを水で混捏して長さ 6cm, 幅 3cm, 厚さ約 1cm の試験片を成形するときのモルタルの成形用水量、乾燥固結日数なども可粘性附與材の添加されたと思はれるものは乾燥が遅い。

(5) 更に此の試験片で乾燥減量を比較すると明らかに此の可粘性附與材の有無に依つて確實な差が起つて來る。又乾燥收縮率に就ても同様に附與材のあるものは收縮が大きい。

(6) 同じ試験片で 600°C から 1400°C 迄の各温度 2 時間焼成したときの焼成減量、焼成收縮等を比較すると添加物のあるもの乃至は密に硬化して前述の混捏水を多く吸着するものは 600~800°C で膨脹氣味で 1200~1400°C で著しく膨脹又は收縮して來る嫌がある。高礬土質で添加物が少いか加へてないものは總べて上述の各種の試験には割合優良な結果を示して來るが唯水と混捏して粘性が弱く、常温での硬化が不充分である。

(7) 以上は市販耐火セメントに就ての單に豫備的の試験に過ぎないが目下進んで耐火度、各種熔滓に依る侵蝕試験、硬化強度、熱間荷重の耐壓強度及び軟化の模様、其の他各種の比較試験を組織的に行つて居るから後日第 2 報に之を報じ、更に是等を基礎として優良な耐火セメントモルタル、殊に最初に述べた水硬性耐火セメントモルタルの試製研究に及ぶつもりである。

終に此の試験研究には帝國學士院學術研究費の補助及び九州耐火煉瓦株式會社よりの援助を受けた點が多い。茲に銘記して深く感謝の意を表したい(昭和 11 年 3 月 25 日)

(東京帝國大學工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)

炭素或は炭素含有化合物による硝子の著色

不 破 橘 三

COLOURING GLASSES BY CARBON, PRELIMINARY EXPERIMENTS.

By K. Furwa

Abstract.

The following paper deals with the preliminary experiments on the coloration of glasses by carbon, which will be studied further on.

The glasses which conform to the general molecular formula $1.3R_2'O$, $R''O$, $6SiO_2$ and $1.3R_2'O$, B_2O_3 , $6SiO_2$, have been selected and the following two series of experiments have been carried out, the amount of the total batch being about 3.5 kg.

a) The glasses have been produced by melting the batch mixtures in which the ordinary graphite content lies between 0.1% and 0.5%.

b) The glasses have been prepared from the raw batch mixtures into which 1% graphite and 1% oxidizing or reducing agents have been added respectively.

The general conclusions which have been obtained from the results of the experiments stated just above are as follows.

(1) When the component $R''O$ in the glass is metallic oxide, the glass thus produced shows no colour, or even if coloured, it is very thin and weak.

The glasses of the other composition showed the colouration varying from yellow to brown according to the amount of graphite added into the batch.

(2) When the amount of graphite is too excess, the glass can not be coloured, the carbon being floated upon the molten glass or suspended in it rendering the glass greyish.

(3) It has been found that the oxidizing power of nitre is not so effective, but that of arsenic is so powerful that the yellowish or brown colour of the glass which should be rendered by graphite has thoroughly faded away.

The reducing action of the sugar is not so remarkable, but it has been seen that the sugar makes the glass colour somewhat deeper.

(The glass research laboratory of Tokyo Electric Co.)