耐火セメントモルタルの試験研究(第3報)
市販品の比較試験結果(其3)と水硬性耐火セメントの試製(其1)

永井彰一郎・片山淳造

STUDIES ON REFRACTORY CEMENTS AND MORTARS, III

By Shoichiro Nagai and Junzo Katayama

Abstract

The authors, in continuing the previous studies on refractory cementing materials (This Journal, 1936, 44, 441; 1937, 45, 219), communicate in the present report the results of further comparative tests of refractory cements on the market and some samples prepared in the laboratory. The following is the brief abstract from the original Japanese communication.

(1) The refractoriness of six samples of refractory cements on the market was determined by the Seger's cone method. The samples were classified in three groups, (a) Samples of high alumina content have high degree of refractoriness (1630-1700°C, SK 31-32), (b) Samples of high silica and low alumina contents have low refractoriness (1270-1390°C, SK 9-13), and (c) Samples of nearly equal amounts of silica and alumina have moderate refractoriness (1470-1540°C, SK 16-20).

(2) The slag corrosion actions of several samples of slags, ashes, glasses, etc. on refractory cements were tested as following. The sample of basic blast-furnace slag, copper refinery slag, coal ash and window glass were powdered and mixed with refractory cement in the proportion of 10:90, 20:80 and 30:70, and these mixed powders were put to test their refractoriness by the Seger's cone method as above adopted.

(3) All results of several testings already reported in these reports I, II and III were usefully adopted to the preparation of various kinds of test samples of new refractory cement. These refractory cements are composed from the following three elements. (I) The first element is the powder of refractory element of high alumina content prepared by crushing natural diaspore clay or electrically molten mass mainly composed from mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and corundum Al_2O_3 . (II) The second element is the powder of hydraulic element of high alumina content composed from calcium aluminate $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ or $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ specially synthesized from Al_2O_3 and CaO or CaCO_3 . (III) The third element is in the special case used as the plastic element, which is the fine powder of bentonite, talc, etc. These three elements were intimately mixed in proper proportion, I:II:III in weight proportion as 70:30:0~90:10:0 or 80:15:5~80:18:2. These newly prepared refractory cements have good hydraulic property or quick hardening property of large strength at the room temperature.

(4) These new refractory cements were prepared in two series of six samples, Series I: No. 1~No. 3 and Series II: No. 4~No. 6, were tested on various points for the purpose of comparison to the common samples on the market tested already in the previous reports. The detailed results of these testings were fully reported and discussed in the present report.

(5) The present authors are now further studying on various series of new refractory cements prepared under the same principle and using the same elements above explained. The results will be reported in the next communications.

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

I. は し が き

曩に第 1, 2 報で報告した市販の耐火セメントに就ての比較試験の繼續試験として本報では耐火セメントに對する諸種の熔滓が及ぼす耐火度の低下試験を行つた。熔滓としては高爐鑛滓の様な鹽基性のものから銅製鍊所銅鏝, 石炭灰の様な弱酸性から酸性のもの, 更に窓硝子の様な高珪酸 (珪酸約 71 %) ではあるが他面アルカリが多い (約 15%) ものに到る迄 4 種の試料を用ゐて是等が耐火セメントの耐火度に對する影響の試験は耐火物が高爐, 熔鑛爐, 瓦斯發生爐, 硝子槽窯などに耐火セメントを以つて接合築造されたとき其の内部で加, 熱燃焼, 熔融される石炭灰, 鑛滓, 銅鏝, 硝子などが半熔融乃至熔融状態の高溫で耐火物と直接する場合に其の接合部の耐火セメントのところでも著しく侵蝕されるものであるから此の點に就て是等各種の熔滓が耐火セメントに及ぼす侵蝕の程度を小型ゼーゲル錐に依る耐火度の低下の度合の比較試験で知らふとした。

以上第 1 報以後の多數の比較試験に依つて市販耐火セメントの何物であるかを略知ることを得たので茲には是等を基礎として 2, 3 の耐火セメントの試製を行つて其の比較試験を行ふことにした。試製耐火セメントの本旨は上記市販耐火セメントの試験から TI, KII の様に高礬土質のものが中性で耐火度も高い點は優れて居るが水と混捏した儘のものでは硬化が劣り強度が充分でなく 1400~1500°C 以上の高溫度に一度達せしめて初めて強度を出すといふ缺點を補はんがため主要部分の高礬土質粉末に少量の水硬性のあるものを配合して此の目的を達することにした。斯様に耐火セメントを高礬土質の耐火要素を第 1 要素とし、之に水硬性を持ち而も耐火度は餘り低くなく、更に同時に可塑性をも充分有するものとして高礬土質の礬土酸石灰酸を第 2 要素の硬化要素 (或は同時に可塑性要素) とし是等第 1 及び第 2 要素の 2, 3 種のものを調製し是等を種々に割合に配合した試製耐火セメント數種を調製して其の諸性質を第 1 報以後に報告した市販耐火セメントの結果と比較検討して居るので茲には其の試験の一部を報告して豫報とし次の第 4 報に繼がう。

II. 市販耐火セメントの耐火度

第 2 報迄の各種試験に供した市販耐火セメントの 6 種即ち PEII, PYII, KII, TI, TII, TIII の耐火度の試験を普通の耐火物の耐火度の試験に日本標準規格の第 10 號の耐火煉瓦の規格 (JES 10) の耐火度試験の項と同様に小型ゼーゲル三角錐を耐火セメントで製作し之をタンマン爐 (小松製作所製) (永井「耐火物の化學と試験法」, 昭和 11 年版, 173 頁, 第 55 圖) を用ゐて測定した結果を次の第 1 表に示す。之で見る様に

第 1 表 市販耐火セメントの耐火度

試料記號	PEII	PYII	KII	TI	TII	TIII
耐火度 { °C	1540	1270	1700	1690	1470	1390
耐火度 { SK	20~26	8~9	31~32	31	16~17	13~14

KII と TI とは最も耐火度が高く PYII と TIII とは最も低く, PEII と TII とは中間に位して居て概して礬土の多少に比例して居て KII と TI とは全く礬土分の多いためであるが PEII は稍例外的のものである。之を要するに原料上高礬土質のものを選べば耐火度は充分高いものが得られるが前節迄の諸試験の中水で混捏した儘の硬化強度は最も劣るので此の點はどうかして改良しなければならぬ。此の點が後節の試製品調製に於ける耐火要素に高礬土の物質を用ゐて耐火度を高く保ち, 特殊の硬化要素を配合して硬化強度を出させやうとした主旨は茲にあるわけである。

III. 各種の熔滓侵蝕試験

緒言でも述べた様に耐火物が各種の窯爐に耐火セメントモルタルを以て接合して築造され、其の中で高熱に加熱された各種熔融物の熔融状態のものが直接するとき耐火物の目地の耐火セメントモルタルが最も早く此の熔融物に侵されて来ることは上記第 1 表に示す通り耐火セメントの耐火度が SK 8~9 から 13~14, 16~17, 20~26 位が多く、SK 31~32 のものは最も高い位であるから普通の耐火物の耐火度が SK 32~33 位以上のものが多いのに比較すると耐火セメントの耐火度の低いところへ是等の熔滓自身耐火度の低いものが直接作用して更に耐火度の低いものを形成するため此の目地のところが最も早く侵されて来るものである。従つて耐火セメントに対する熔滓侵蝕試験は耐火セメントに對して最も重要な試験法となるものである。

茲に用ゐた熔滓としては鹽基性のものとして製鐵熔鐵爐の高爐の鹽基性熔滓、酸性の銅鋸、石炭灰、更に硝子の 4 種を用ゐた。是等の熔滓の粒、塊物を粉末にして略市販耐火セメントの粉末度の中稍細いものと同等位のものとした。此の 4 種の試料の耐火度、化學成分をも試験した。次の第 2 表には是等 4 種の熔滓試料の粉末度、化學成分、耐火度を表示しやう。

第 2 表 各種熔滓試料の粉末度、耐火度、化學成分

		BS:高爐鐵滓	CA:石炭灰	CS:銅 鋸	G:板硝子屑
粉末度	900 目 篩 殘 渣%	12.8	0.2	3.6	16.8
	2500 " "	32.1	7.5	16.8	30.6
	4900 " "	10.0	15.1	9.1	10.2
	同 通過分 %	44.8	76.8	70.3	42.4
耐火度	°C	1270	1260	1240	750
	SK	8~9	8~9	7~8	016
化學成分	灼 熱 減 量%	-2.23	12.30	-4.03	0
	珪 酸%	32.70	47.91	36.75	70.69
	礬 土%	14.84	21.88	6.60	2.08
	酸 化 鐵%	0.62	1.95	42.40	2.06
	石 灰%	47.16	7.65	6.49	9.05
	苦 土%	2.83	1.03	3.46	3.41
	酸 化 滿 俺%	1.80	—	—	—
アルカリ,其他(差)%		2.24	7.28	8.33	14.71

此の表で見るやうに耐火度は上述の耐火セメントと同様に粉末から小型ゼーゲル三角錐を作つて普通の耐火物の耐火度と同様に測定したものであるが窓硝子の様な珪酸 71%, アルカリ 14.7% もあるものは 750°C (SK 016) の低い耐火度に對し他の高爐鐵滓、銅鋸、石炭灰などは略相近似して 1240~1270°C (SK 7, 8, 9) の耐火度で第 1 表の PYII の耐火セメントの耐火度と大差がない。従つて PYII に對する是等熔滓の作用は左程著しくはないが KII, TI の様な耐火度の高いものの方に影響が大きいことが想像される。

次に是等 4 種の熔滓が耐火セメントに對する侵蝕性を試験するのに如何なる方法を取るかといふ點は恰も耐火物に對する熔滓の侵蝕作用を試験するのに種々の方法、即ち(1)ゼーゲル錐の耐火度の低下比較法、(2)坩堝法又は穿孔法、(3)撒布法、(4)押漬法などの方法がある(拙著「耐火物の化學と試験法」、昭和 11 年版、162)と同様に耐火セメントに就ても種々の方法が行ふ得るわけである。然し耐火セメントの粉末と熔滓の粉

末とを以つてするには (1)ゼーゲル錐の耐火度の低下試験法が最も容易に行得るものであるから茲には次の様に行つた。即ち 6 種の市販耐火セメントと 4 種の熔滓との粉末を (a) 90:10, (b) 80:20, (c) 70:30 の重量割合に配合したもので小型ゼーゲル錐を成形し之をタンマン式電気爐に依つて其の耐火度を前節同様に比較試験することにした。其の結果は次の第 3 表に示した通りである。尙此の表には 6 種の市販耐火セメント、4 種の熔滓の耐火度も同様に試験した結果を第 1, 第 2 表に既掲のものを重複を厭はず表に入れて是等の耐火セメントと熔滓とを種々の割合に配合したものの耐火度の低下振りを見るのは便利にした。

第 3 表 耐火セメントと熔滓との配合物の耐火度

熔 滓	熔滓の耐火度	配合割合	PEII 1540°C	PYII 1270°C	KII 1700°C	TI 1690°C	TII 1470°C	TIII 1390°C
高爐鐵滓 BS	1270°C	10	1380	1290	1490	1510	1340	1280
		20	1390	1350	1450	1490	1320	1230
		30	1380	1340	1410	1470	1250	1220
石 炭 灰 CA	1260°C	10	1350	1260	1470	1600	1490	1350
		20	1310	1240	1420	1570	1460	1330
		30	1270	1220	1350	1360	1380	1280
銅 鍍 CS	1240°C	10	1370	1240	1470	1490	1360	1320
		20	1360	1230	1330	1300	1280	1250
		30	1325	1265	1200	1220	1290	1260
硝 子 屑 G	750°C	10	1330	1240	1400	1440	1350	1340
		20	1280	1200	1310	1290	1280	1250
		30	1230	1190	1300	1200	1180	1170

此の表で見ると KII, TI の様に高礬土で高耐火度のものは熔滓の配合に依つても耐火度は最も高いが熔滓を加へることに依つて耐火度の低下が最も激しく殊に TI よりも KII の方が此の傾向が大きい。之に對して TII, PEII, TIII, PYII の順に耐火度の低いものに對し熔滓を加へたものゝ耐火度が低いが PYII の様に夫れ自身の耐火度が 1270°C で BS, CA 等の熔滓の耐火度 1270°C, 1260°C と大差ないものでは兩者の配合に依つても耐火度の低下が 20~40°C 位しか無いか或る場合には寧ろ高い様な結果も出て来る。次に今度は 4 種の熔滓の側から見ると BS, CA, CS の 3 種の耐火度が相接近 (1270°C, 1260°C, 1240°C) して居るものは G の硝子の耐火度の低い (750°C) ものよりも 6 種の耐火セメントに混合したものの耐火度の低下が比較的少いが強いて云へば BS の鹽基性のものの方が CA の酸性のものよりも耐火度の低下が著しく、CS の酸化鐵の多いものは兩者の間にある。之を要するに是等各種の熔滓を僅か 10 %位加へるだけで耐火セメントの耐火度の低下が著しく、殊に TI, KII の様な高耐火度のもの程其の影響が著しいことは耐火セメントは勿論、一般耐火物が種々の熔滓と直接して高温に加熱されるとき其の耐火度の低下が著しいことが窮はれる。尙此のことは次節以下に試製耐火セメントの調製に當つて耐火要素の高耐火度のものに硬化要素を配合するのに此の硬化要素はどうしても耐火度が低いものが多いので其の配合割合の如何で耐火度の低下が著しい恐れがあるから自然此の硬化要素の配合割合は出来るだけ少量に制限されるわけである。

IV. 試製耐火セメントの調製方針

以上の第 1 報以來の諸節に互つて市販耐火セメントの比較試験の結果是等の市販品に認めた長所としては

KII, TI の様に高礬土質のものは高耐火度性のものであることは認めるも他面此の種のものは常温での硬化性が殆んどなく、水で混捏しただけでは殆んど硬化しないから耐火物の接合力がなく一度 1300~1400°C の高熱にあてゝから初めて耐火度を現して来るに過ぎない。之に對し PEII, PYII, TIII などの低い耐火度のものは水と混捏しただけで常温でも幾分硬化し強度を出して来るばかりでなく 600~800°C 以上次第に相當に大きい強度を出して来るが 1200°C 以上は荷重耐壓強度がなくなつて来る位早く軟化降伏してしまふ。是等相反する性状を兼ね備へさせるのは可成困難なものゝ様であるが茲には其の調製方針として次の様に耐火セメントを 2 又は 3 要素から成立せしめた。(1) 耐火要素又は第 1 要素として耐火セメントの 80~90 分以上の大部分を占めて高耐火度の要素たらしめるために天然産又は人工の高礬土質のものとして D: 信州産ディアスボル, Co: 高礬土質粘土(滿洲復州特硬質, 硬質粘土等)を電氣熔融して人工高礬土質耐火物(旭硝子のコルハルト, 九州耐火のムレックス等)と同様に製造したものを何れも粉碎して米國第 50 番篩通過の程度(之は前節迄の市販耐火セメントの粉末度に殆んど近い程度)にしたもの, (2) 第 2 要素としては水硬性を有し且つ成るべく充分の強度を発揮させるため礬土酸石灰鹽を主に含むものを選んで硬化要素とした。此のために先づ第 1 に CE: 市販礬土セメントとして佛國製品(Ciment fondu), 第 2 には此の市販礬土セメントの主要水硬性化合物の礬土酸一石灰 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を C_1A_1 として炭酸石灰と礬土とから合成して用ゐた。是等 CE と C_1A_1 との中の CE の市販品は熔融點も低く(約 1400°C 前後), C_1A_1 は純粹のもので 1600°C であるが之をゼーゲル錐に依る耐火度で見れば更に低いのが普通であるから一層高礬土で高耐火度のものとして $\text{C}_3\text{A}_3:3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ を合成して使用することにした。然し此のものは非常に高い熔融點(1720°C)を有し石灰分 24.8% の少量であるから茲に調製したのも完全に化合したものとは保證出来なくて幾分 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生成し遊離礬土を含有して居るかも知れぬ。然し遊離礬土があつても既に上述の第 1 要素の D などにも多量の礬土を含み, Co はムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 其の他を含み之を 80~90% 以上, C_1A_3 を 10~20 % 以内配合するのであるから既に種々の混合物を更に配合し、而も遊離礬土は高耐火度の第 1 要素として主要素であるから幾分未化合状態で含まれて居ても差支へないものである。(3) 此の第 2 要素は水と混捏して用ゐるときは硬化性を發揮して上述の硬化要素であるのは勿論、此の水硬性反應で水酸化アルミニウム、礬土酸石灰鹽水和物を生じて充分可塑性を發揮して第 3 要素即ち可塑性要素となるものであるが更に特に可塑性要素として用ゐる必要がある場合のため B: 山形縣産又は新潟縣産ベントナイト(セメントの可塑性を増すためベントナイトをセメントに混用したものの可塑性試験に就ては既に著者の報告—永井及び中川「セメントにベントナイト混合の比較試験」, 本誌, 昭和 11 年, 44, 386—に使用したもの)を用ゐることにした。

以上の様な主旨の下に第 1, 第 2, 第 3 要素、即ち耐火、硬化及び可塑性の 3 要素を適當の割合に配合して耐火セメントを試製して其の性状を試験比較し、前報迄の市販耐火セメントの諸性状と比較しやうとしたことは第 1 報、第 2 報の研究を初めた昭和 10 年 4 月よりのことで上掲第 1, 第 2 報の市販耐火セメントの比較に伴つて調製方針を定めて研究し、其の大要は既に昭和 11 年 4 月 5 日の工業化學會第 39 年會の第 57 番講演(永井及び片山「耐火セメントに關する研究」, 工業化學雜誌, 昭和 11 年, 39, 82C)に於て發表し、其の結果を本報第 1 報以來逐次之を詳細に發表して居るもので著者の 1 人片山淳造の卒業研究論文(昭和 11 年度, 「耐火セメントと耐火モルタル」)を構成するものである。此の第 2 要素の硬化要素の高礬土質石灰鹽 C_1A_1 , C_3A_3 を主として使用する水硬性耐火セメントの研究は著者どもと殆んど時を同じくして近藤清治、山内俊吉、稻村泰 3 氏の研究(本誌, 昭和 12 年, 45, 227)が報告され、其の講演が昭和 11 年 6 月 13 日の

本會春季大會（本誌，昭和 11 年，44，529）に發表された様に全く相前後して發表されたことは殊に興味ある點である。

普者が上記の方針で本報の水硬性耐火セメントの調製に用ゐた第 1 要素 Co と D，第 2 要素 CE， C_1A_1 ， C_3A_5 ，第 3 要素 B の化學成分は次の第 4 表の通りで尙比重も亦之に併せ記した。

第 4 表 耐火セメント調製用の 3 要素の粉末度，比重と化學成分

化學成分，比重，粉末度		Co	D	CE	C_1A_1	C_3A_5	B
化學成分	灼熱減量%	-0.72	14.26	-0.29	0.11	—	18.5
	珪酸%	20.15	5.59	2.31	0.37	—	55.40
	礬土%	76.00	79.47	40.42	64.87	75.23	18.81
	酸化鐵%	4.01	0.65	17.25	0.27	—	1.40
	石灰%	0.74	0.34	37.40	34.41	24.77	2.07
	苦土%	0.50	0.10	0.80	0.24	—	2.68
比 重		3.33	3.32	3.27	2.94	—	2.14
粉末度	900 目篩殘渣%	3.6	7.5	0.8	0	0	1.8
	2500 " %	12.6	19.5	5.4	0	0	22.6
	4900 " %	7.2	8.8	6.4	0	0	9.8
	" 通過分%	76.6	64.0	87.4	100.0	100.0	65.4

此の結果を見ると第 1 要素の D:デアスボルは礬土約 79.5%，Co: 高礬土質粘土の電氣熔融物は礬土 76 % の様に非常に高礬土のものであるのは勿論，第 2 要素の C_3A_5 も礬土 75 % の高礬土質， C_1A_1 は 64.9 % で之に次ぐものである。従つて是等 D, Co と C_3A_5 ， C_1A_1 との配合に依れば充分高耐火度のものが得られやう。之に對して CE: 礬土セメントは相當に石灰が多く，礬土が少いから耐火度が低いものしか得られまいし，第 3 要素の B: ベントナイトも珪酸が多く，石灰，苦土などが多いからやはり耐火度が低いので CE と B とは第 1 要素に配合するには少量しか用ゐられないであらふ。次に粉末度は第 1 要素の Co と D とは耐火セメントの 80~90 % を占める主要な第 1 要素なる耐火要素であるから其の粉末度は稍粗粒をも適當に含んだものであるべきで略市販耐火セメントと同様の粒度にし，CE， C_1A_1 ， C_3A_5 の第 2 要素即ち硬化要素は水と混捏して充分加水分解を起すべきであるから粉末度は充分高く CE の市販礬土セメントの 4900 目篩殘渣 12.6 % は尙稍粗であるから C_1A_1 ， C_3A_5 の合成品は 4900 目篩全通の充分微粉にした。此の第 2 要素は更に可塑性要素でもあるので此の粉末度の高いことは可塑性發揮にも好都合である。B は専ら可塑性要素で之は非常に軽く（眞比重 2.14），微粉碎し難いもので此の表で示す通り充分ではないが此のベントナイトは水に依つて著しく膨潤して微粒となり易い性質を有するものであるから此の程度の粉末度でも充分であることは他の水に依つて變化の無いものと一率に考へることは出来ぬ。

次に是等の諸種の要素から耐火セメント調製の配合割合は第 1 要素（耐火要素）を 70，80，90 分とし第 2 要素（硬化要素）は少く 10，20，30 % とし第 3 要素（可塑性要素）は更に少く 5 % の割合に使用することを普通し，是等の配合割合は第 1（耐火）要素の耐火度と第 2（硬化）要素の硬化性の大小，第 2 及び第 3 要素の可塑性の大小も亦重要な關係を有し，特に第 2 硬化要素が石灰分の多寡に依つて耐火セメントの耐火度の低下如何に最も注意を要する問題である。次の諸節に於て各種配合割合の多數の耐火セメントを試製して其の比較試験を行ふことにした。

V. 各種の試製水硬性耐火セメントの試験(其 1)

前節に於て詳述した各種の要素である諸材料から水硬性耐火セメントを試製して其の諸性状を試験するに當つて先づ其の第 1 試験として茲には第 1 要素は Co とし之を 90, 80, 70 分とし第 2 要素は CE と C_1A_1 とを選び之を 10, 20, 30 分として配合して次の 6 種の試製の水硬性耐火セメントの各種の比較試験結果を逐次示さう。

(A) 水硬性耐火セメントの比重, 粉末度, 化學成分 第 1 (耐火) 要素 Co の粉末 90, 80, 70 分と第 2 (硬化) 要素の CE, C_1A_1 の粉末 10, 20, 30 分とを採り粉末状のまま均密に混合したもので此の第 2 (硬化) 要素が水で加水分解するとき充分の可塑性を出すから茲には先づ第 3 (可塑性) 要素の ベントナイト B を混用しないで試製してみた。次に上記の配合割合で得た 6 種の水硬性耐火セメント試製品の比重, 粉末度, 化學成分を第 5 表に示さう。

第 5 表 水硬性耐火セメントの比重, 粉末度, 化學成分

試験項目	種別, 番號, 記號	第 1 種			第 2 種		
		No. 1 Co9.CE1	No. 2 Co8.CE2	No. 3 Co7.CE7	No. 4 Co9.C ₁ A ₁ 1	No. 5 Co8.C ₁ A ₁ 2	No. 6 Co7.C ₁ A ₁ 3
比 重		3.32	3.32	3.31	3.29	3.25	3.22
粉 末 度	900 目 篩 残 渣%	3.3	3.0	2.8	3.2	2.9	2.5
	2500 " " %	11.9	11.2	10.4	11.3	10.1	8.8
	4900 " " %	7.1	7.0	7.0	6.5	5.8	5.0
	" 通 過 分%	77.7	78.8	79.8	78.9	81.3	83.6
化 學 成 分	灼 熱 減 量%	-0.68	-0.63	-0.59	-0.64	-0.55	-0.47
	珪 酸%	18.37	16.58	14.80	18.17	16.19	14.21
	礬 土%	72.44	68.88	65.33	74.89	73.77	72.63
	酸 化 鐵%	5.33	6.66	7.98	3.65	3.27	2.90
	石 灰%	4.40	8.07	11.73	4.10	7.47	10.84
	苦 土%	0.53	0.56	0.59	0.47	0.45	0.42

此の結果から見ると前記第 4 表の Co, CE, C_1A_1 の比重が 3.33, 3.27, 2.94 と相接近して居るから第 1 種は 3.32~3.31, 第 2 種は稍小さいが 3.29~3.22 となつて, 高礬土質の特徴とする大きい比重である。又粉末度は第 2 要素の CE, C_1A_1 の粉末度が高いから此の第 1, 第 2 種の耐火セメントの粉末度も充分高く, 特に C_1A_1 が微粉末であるから第 2 種の方が粉末度が高い。化學成分も礬土が最少 65 %, 最高 75 % の間の高礬土含有を特徴とし, 其の他の成分では珪酸が 14~18 %, 酸化鐵が最多 8 %, 石灰は稍多く 4~12 % の間にある。此の石灰と酸化鐵とのため耐火度は稍低くなるかも知れぬが高礬土含有のため左程でもないかも知れぬが是等は後項に於て述べやう。之を要するに第 2 要素の CE と C_1A_1 とが高礬土ではあるが石灰, 酸化鐵を CE は夫々 37.4 %, 17.3 %, C_1A_1 は石灰 34.4 % を含んで居るため是等 6 種の水硬性耐火セメントは此の CE, C_1A_1 の 10~30 % の配合割合に應じて次第に礬土及び珪酸の量を減じ, 酸化鐵及び石灰の量を増加し, 耐火度の低下を來すものと考えられる。

(B) 混水成形と乾燥減量及び收縮 上掲第 1 及び第 2 種の 6 種の水硬性耐火セメントの水に依る硬化, 乾燥の模様を知らんがために第 1 報以來採用して來た徑 20mm, 高さ 30mm (又は徑 15mm, 高さ 30mm) の

圓嚮形試験型に耐火セメントを水で混捏し最も成形に好都合な可塑性の水量を用いたものを一定方法で充填し或るものは直ちに硬化して 4 時間後に脱型し、他のものは 1 日後脱型し脱型直後の重量、寸法を測定し置き空氣中に静置し毎日其の重量、寸法を測定して變化が無くなる迄の日數を以つて乾燥の早さを比較した結果は次の第 6 表に示す通り何れも 3, 4 日以内に完全に乾燥硬化することは第 1 報市販耐火セメントの 7~8

第 6 表 水硬性耐火セメントの硬化乾燥試験

試験項目	脱型法, 記號	成形 1 日後脱型				成形 4 時間後脱型	
		No. 1 Co9.CE1	No. 3 Co7.CE3	No. 4 Co9·C ₁ A ₁ 1	No. 6 Co7·C ₁ A ₁ 3	No. 2 Co8.CE2	No. 5 Co8·C ₁ A ₁ 2
成形 水 量 %		19.4	19.3	17.5	19.7	21.5	23.2
重 量	成形 4 時間後の重量 g	—	—	—	—	23.0	22.0
	" 1 日後 g	30.1	32.5	31.4	21.5	—	—
	" 2 " g	29.5	31.8	29.7	21.3	22.8	21.5
	" 3 " g	29.4	31.6	29.6	21.3	22.8	19.9
	" 4 " g	29.4	31.5	29.5	—	—	19.8
	" 5 " g	—	31.5	29.5	—	—	19.8
乾 燥 日 數 日		3	4	4	2	2	4
乾 燥 收 縮		何れも殆んど收縮せず					

日から 13 日の長い日數を要したのに對し極めて迅速に乾燥して 2~4 日以内に硬化乾燥したのは此の種の耐火セメントは第 2 要素の硬化要素のためである。尙成形水量が市販耐火セメントの場合は少いものは 11~13 % 多いものでも 16 % であつたのに對し此の試製品が約 20 % 前後の多量を要したのも全く第 2 要素の硬化要素が硬化に必要な水量を見る必要があるからと考へられる。次に乾燥收縮が殆んど無いのは第 1 報市販耐火セメントの中の高礬土質の KII が乾燥收縮が殆んどなく、TI が 0.6~0.7 % の様に少いのとよく一致して居る。之も亦高礬土質のためと更に第 2 要素の硬化性要素が水を取つて硬化結晶化するものがあるためと考へられる

(C) 燒成に依る減量と收縮 上項の通りにして成形、硬化した圓嚮形試験片を 600, 800, 1000, 1200, 1300 1400°C に各 2 時間宛燒成した後冷却して其の重量と寸法とを測定して燒成減量率、燒成收縮率等を算出して比較したものは次の第 7 表の通りである。

此の結果を見ると第 2 要素 CE, C₁A₁ を 20 %, 30 % へと多く配合する程既に 600°C の減量が大きくなつて來るのは此の第 2 硬化要素中の主要な水硬性化合物の礬土酸石灰鹽の CaO·Al₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃, 3CaO·5Al₂O₃ などが水を取つて加水分解し、硬化した $n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の結合水が 600°C 以下で脱出して減量するからであらふ。尙 1300°C 迄の各温度の燒成收縮率は何れも非常に小さく約 1 % 以下であることは第 1 報の市販の耐火セメントより優れて居るが 1400°C の燒成減量率も收縮率も共に急に増大することこは此の種の耐火セメントに於て最も注意を要することこ之は一つには礬土が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になつて比重が大きく從つて收縮するためと二つには第 2 要素の石灰が多いため此の温度附近で礬土酸石灰鹽の CaO·Al₂O₃ 又は之と 3CaO·5Al₂O₃ 又は 5CaO·3Al₂O₃ との共融物が此の 1400°C 附近で熔融し初めて第 1 要素の高礬土質の粒子の間を熔着せしめ收縮に導くものではないかと思ふ。此の點は後日更に第 3, 第 4 種以下の各種水硬性耐火セメントを調製して其の性狀試験に於て此の點を一層明らかにしたいと思ふ。

(D) 燒成物の耐壓強度 前項の各試験に供した 600°C 以上各温度に燒成した小型圓嚮形試験片の耐壓強度試験をした結果は次の第 8 表の通りである。之には尙比較のために水と混捏、成形して常温で硬化させたまゝ

第 7 表 水硬性耐火セメント硬化物の焼成試験

種別記號 試験項目		第 1 種						第 2 種					
		No. 1 Co9・CE1		No. 2 Co8・CE2		No. 3 Co7・CE3		No. 4 Co9・C ₁ A ₁ 1		No. 5 Co8・C ₁ A ₁ 2		No. 6 Co7・C ₁ A ₁ 3	
		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%
焼 成 減 量 (g)	焼 成 前	29.4	—	22.8	—	31.5	—	29.5	—	20.8	—	21.1	—
	600°C 焼成後	28.3	3.7	21.9	4.0	28.6	9.2	28.2	4.4	19.3	7.2	20.1	4.7
	800 "	28.2	4.1	21.9	"	28.3	10.2	28.2	"	19.3	"	20.0	5.3
	1000 "	28.1	4.4	21.7	4.9	28.1	10.8	28.1	4.8	19.3	"	19.9	5.7
	1200 "	28.1	"	21.7	"	28.1	"	28.1	"	19.3	"	19.9	"
	1300 "	28.1	"	21.7	"	28.1	"	25.1	"	19.3	"	19.9	"
	1400 "	—	—	—	—	27.3	13.3	27.1	8.1	—	—	—	—
焼 成 収 縮 率 (%)	600°C 焼成後	0.7%		0.7%		0.3%		0.7%		0.7%		0.7%	
	800 "	"		"		0.2		0.8		"		"	
	1000 "	"		"		0.2		0.7		"		"	
	1200 "	"		"		0.3		0.8		"		"	
	1300 "	"		0		—		1.3		"		1.0	
	1400 "	10.6		10.5		9.2		9.9		10.2		6.3	

の焼成前の強度をも附記して比較に供した。之に依つて見ると第 1, 第 2 種共に常溫硬化した儘のものの強

第 8 表 水硬性耐火セメント硬化物及焼成物の耐壓強度

種別, 記號		第 1 種			第 2 種		
		No. 1 Co9・CE1	No. 2 Co8・CE2	No. 3 Co7・CE3	No. 4 Co9・C ₁ A ₁ 2	No. 5 Co8・C ₁ A ₁ 2	No. 6 Co7・C ₁ A ₁ 3
常 溫 硬 化 物 kg/cm ²		75	102	368	87	157	183
耐 壓 強 度 kg/cm ²	600°C 焼成物	60	127	154	106	69	98
	800 "	56	132	126	80	85	127
	1000 "	83	133	107	144	73	64
	1200 "	229	361	257	430	108	68
	1300 "	(212)	(213)	(298)	—	330	131
	1400 "	—	—	—	—	871	—
	1500 "	716	軟化	軟化	741	軟化	軟化

注意: ( ) 内のは後項の荷重軟化試験を行つたものに就て耐壓強度を見たものであるから不自然な結果を與へて居る。

度は第 2 要素の CE, C₁A₁ が 10, 20, 30 % へと配合割合が多い程強度が高い。然し之を 600°C に加熱すると多くは強度が低下し, 殊に CE, C₁A₁ の配合割合が多いもの程加熱に依る低下が激しいのは此の第 2 要素中の水硬性化合物の礬土酸石灰鹽が水で硬化した $n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が 600°C 迄の加熱で分解して強度を低下したもので 800°C, 1000°C 加熱物迄其の儘の低下した強度を示して居る。然し 1200°C で CE を加へた第 1 種が急に強度が高くなつて來たのは此の比較的低い耐火度の CE が幾分半熔融して第 1 要素の耐火要素を融着して耐壓力に耐えるやうになりかけたことを示し, 1300°C は別の試験材料, 1400°C は試験しなかつたが 1500°C 焼成物の No. 1 の Co9・CE1 は 716kg/cm² の様な強大な耐壓強度になり, No. 2 の Co8・CE2, No. 3 の Co7・CE3 は軟化し形が變つて耐壓試験を行ふことが出来なかつたことは此の低耐火度の CE の割合が 20

%, 30 %へと増したからである。之に對して第 2 種の C_1A_1 を第 1 要素に用いたものでは No. 4 の $Co_9 \cdot C_1A_1$ は 1200°C 焼成で既に強度を出し, No. 5 の $Co_8 \cdot C_1A_1 \cdot 2$ は 1300°C 焼成で強度を出し, 是等 No. 4, No. 5 は 1400°C, 1500°C 焼成で 741~871 kg/cm² の強度の著大になるのは此の温度で C_1A_1 が半熔融しかけて Co の第 1 耐火要素を密着しかけて來ること, No. 5 の $Co_8 \cdot C_1A_1 \cdot 2$ は 1500°C 熔融變形し, No. 6 の $Co_7 \cdot C_1A_1 \cdot 3$ は 1300°C 焼成でも未だ強度を出さないことなどは CE の場合とは趣を異にして居る。之を要するに是等第 1 及び第 2 種の高礬土質の水硬性耐火セメントの常溫硬化物の強度は市販品の高礬土質の KII, TII など第 1, 第 2 報に報告したものの常溫硬化物の強度より充分高く, 1200°C 以上の焼成物の強度が増大すること KII とよく一致することは共にムレックス, コルハルト型の高礬土質粘土の電氣熔融物の粉碎物を主要素として居る點から見て蓋し當然のことである。

(B) 熱間荷重軟化試験 市販耐火セメントに就ての第 2 報の試験(本誌, 昭和 12 年, 45, 224)と同様に前項の小型圓壩形試験片の常溫硬化物を特殊の熱間荷重軟化試験機で著者が既に 2, 3 の試験研究に用いたもの(永井及萬波「シヤモット質耐火物の研究, 本誌, 昭和 5 年, 38, 788, 永井及深井「珪酸苦土質の耐火及び電氣材料ステアタイトの研究」, 本誌, 昭和 9 年, 42, 477, 永井及片山「耐火セメントモルタルの試験研究」第 2 報, 前出, 等参照)と同様に 2kg/cm² の荷重の下に一定温度で加熱しながら 1300°C 迄の熱間荷重膨脹收縮を試験して次の第 1 及び第 2 圖を得, 更に加熱の前後の圓壩の徑と高さとの寸法の變化に依つて熱間荷重變形試験の結果を第 9 表に表示した。

第 9 表 水硬性耐火セメントの熱間荷重變形試験
(1300°C 迄加熱, 2kg/cm² の荷重)

種別, 記號		第 1 種			第 2 種		
		No. 1 Co ₉ ·CE1	No. 2 Co ₈ ·CE2	No. 3 Co ₇ ·CE3	No. 4 Co ₉ ·C ₁ A ₁ 1	No. 5 Co ₈ ·C ₁ A ₁ 2	No. 6 Co ₇ ·C ₁ A ₁ 3
高 寸	試驗 前(<i>l</i>), cm	3.00	3.05	3.00	2.93	3.05	3.03
	試驗 後(<i>l'</i>), cm	3.00	3.03	2.99	2.91	3.00	2.99
	變形 率 <i>L</i>), %	0	0.7	0.3	0.7	1.7	1.3
經 緯	試驗 前(<i>d</i>), cm	2.03	2.01	2.05	2.02	2.03	2.02
	試驗 後(<i>d'</i>), cm	2.06	2.05	2.10	2.03	2.03	2.03
	變形 率 <i>D</i>), %	1.5	2.0	2.5	2.5	0	0.5

此の結果を市販の夫等と比較すると PEII, PYII, TIII などとは異り變形率が (*L*) も (*D*) 共に小さく殊

第 1 圖

第 2 圖

に 1300°C 迄は殆んど膨脹一方であつて市販品の高礬土質の KII, TI より一層軟化、崩壊等が少く焼成温度が 1300°C 迄は殆んど膨脹一方であることは圖上でよく知れる。即ち此の第 1, 第 2 圖に示す様に 1300°C 迄は 0.9~1.4mm の膨脹ばかりで寧ろ 1400°C, 1500°C, 或は夫れ以上の高温度で初めて収縮しかける耐火度のものであらふと考へられる。是等の點は後日更に詳しく試験し得る機會を得たい。

VI. 結 び

本報に於ては第 1, 第 2 報に引き續き市販耐火セメントの比較試験を續けた結果を報告し、是等第 1 報以來多方面の試験の結果其の長所及び短所を見定め、茲に試製耐火セメントの調製をもくろみ、其の第 1 歩として第 1, 第 2 種合計 6 種の水硬性耐火セメントを得て其の各種性狀の比較試験結果の一部を報告したもので其の要旨を摘録すると

(1) 市販耐火セメント 6 種の耐火度を小型ゼーゲル三角錐を以つて試験し高礬土質の KII, TI は 1690~1700°C (SK 31~32) の最も高い耐火度であるのに對し、礬土が少く珪酸が多くなるにつれて耐火度は低下し最低 1270°C (SK 8~9) の PYII のもの迄あつた。

(2) 耐火物の目地に耐火セメントを使用したときは等と直接する各種の熔滓の侵蝕性を試験するため高爐鑛滓、銅鏝、石炭灰、硝子屑の 4 種を選び其の粉碎物を耐火セメントと略同等の粉末度にし耐火セメントを 90, 80, 70 分、是等熔滓を 10, 20, 30 % 配合したものから小型ゼーゲル三角錐を作り其の耐火度の低下如何を比較して KII, TI の様な高礬土質の高耐火度のものには熔滓 10 % の添加でも著しく耐火度を低下するが耐火度の低い PYII などは之と化學成分、耐火度などの大差ない石炭灰などを 30 % の多量加へても左程耐火度の低下のないこと、各種熔滓の化學成分に依つて各耐火セメントへの作用に差異があること等を詳述した。

(3) 市販耐火セメントの各種比較試験に依つて高礬土質のものの長所と其の短所の硬化性の劣るのを改正し水硬性にして且つ中性の耐火セメントを試製した。其の主旨は第 1 要素に高礬土質粘土の電氣熔融に依つて主としてムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 質にしたもの、天然産ディアスポル等の適當な粉碎物を用ゐる之を耐火要素とし、第 2 要素に高礬土質の礬土セメント又は其の主要物の礬土酸石灰鹽 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を調製して之を硬化要素とし、第 3 要素にはベントナイトの様な可塑性の強いものを用ゐ、或は上記第 2 硬化要素も水を加へ可塑性を呈する目的にもなるときはわざわざ第 3 要素を用ゐないこともある。是等第 1, 第 2 第 3 要素を適當に配合して中性、水硬性耐火セメントを構成させることにした。

(4) 其の豫備的試製品として第 1 種 (No. 1~No. 3) は高礬土質粘土の電氣熔融に依るムライト質を主とするものの粉碎物 Co を第 1 要素とし、高礬土セメント CE を第 2 要素とし Co:CE を 90:10, 80:20, 70:30 の 3 配合物を作り、第 2 種 (No. 4~No. 6) は Co に第 2 要素を礬土酸一石灰 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を合成し C_1A_1 とし Co: C_1A_1 を 90:10, 80:20, 70:30 の 3 配合物を作り是等 6 種の中性水硬性耐火セメントを試製した。

(5) 是等 6 種の試料の比重は 3.3~3.3 で大きく、化學成分な礬土 65~75 % 以上を主成分とし、珪酸約 15~18 %, 酸化鐵 3~8 %, 石灰約 4~11 % を含むもので、粉末度は 4900 目篩通過分約 75~80 % で稍多いが之は第 2 要素硬化要素の微粉末の爲めである。

(6) 是等の水硬性耐火セメントを約 20 % の適量の水で混捏し徑 15~20mm 高さ 30mm の圓壱形試験

片を成形し其の乾燥に依る減量、収縮、日數等を試験し市販耐火セメントより優秀であること、此の乾燥硬化物の 600, 800, 1000, 1100, 1300, 1400°C 2 時間の焼成物の減量、収縮等を試験し之も亦市販品より優れて居るが唯 1400°C 以上で収縮の多いのは第 2 要素（硬化要素）の礬土酸石灰鹽の半熔融、熔融が起りかけることに起因するやうである。

（7）此の乾燥硬化した圓筒形試験片の耐壓強度が充分大きく殊に第 2 要素（硬化要素）を 20~30 % の多いもの程強く、600, 800, 1000, 1200, 1300, 1400, 1500°C 2 時間焼成物の耐壓強度の試験で 1000°C 迄の焼成物が一時耐壓強度の低下を來すのは此の第 2（硬化）要素の水に依る硬化物の礬土酸石灰鹽水和物が 200~300°C あたり迄に熱分解して硬化を害する爲めであるが 1200°C 以上急に強度を増し 1400~1500°C 焼成物が 700~800kg/cm² の強度を出し、或るものは半熔融軟化變形するものも此の第 2 硬化要素の礬土酸石灰鹽が此の温度あたりで半熔融又は熔融しかけるのに依るものである。

（8）是等の乾燥硬化した小型圓筒形試験片で特殊の小型熱間荷重軟化試験機で荷重 2 kg/cm² の下に 1300°C 迄の加熱中の膨脹収縮を試験したが何れも 1300°C 迄は膨脹性で 1300°C を越えて収縮し初め第 2 要素の多いものは 1400°C 附近、少いものは 1500°C 以上にならぬと著しい収縮はないらしく、之は市販品の中の普通品の収縮の激しいものから見ると著しい長所と見てよい。

（9）以上の様な中性、水硬性の耐火セメントの第 1, 第 2 要素試験の豫備試験を基礎にして目下各種の試料を調製し其の諸性狀に就て比較試験中であるから後日第 4 報以下に詳報する筈である。

終に此の研究には帝國學士院よりの學術研究費の補助と九州耐火煉瓦株式會社よりの援助とを受け、又助手田邊俊雄君の終始熱心な實驗助力に依る點が多いことを茲に銘記して厚く感謝の意を表したい。（昭和 12 年 4 月 20 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）（昭 12, 4, 26 受附）

製陶工場労働者の珪肺問題 最近、工場労働者の保健衛生に關聯して、我國に於ても粉塵による珪肺とか肺塵とかが問題化されてゐるが、アメリカに於ても陶磁器工場に於ける塵芥問題が提唱され珪肺の醫學的觀察として、珪肺とは何か、これの労働者に及ぼす影響如何、工場經營者はこれによる諸種の事態に對する處理如何。または法律上の見解。塵芥病に對する労働者保障法。塵芥豫防と排除につき論議され塵芥の排除は殆んど完全となる可能性ありとしてをり、更にチャールス・エス・ピヤース氏は「工場労働狀態の改善による珪肺の豫防」と題し、如何なる潜在的塵芥の恐威も、労働狀態に對する本質的の施設と、これが改善とによりて統制し得るし、かくして能率的にも經濟的にも工場の成績を増大せしむると、云つてゐる。

かゝる折柄、ビツバーグのアメリカ空氣衛生財團發表の「製陶業經營者の心得るべき保健要綱」を見ると次の如くである。

1. 將來性ある雇人にして肺に異狀の虞ある者は直接に珪石に觸れない様にする。
2. 珪肺患者を見付けたならば、よつて來る危險の根絶を期するために、危險なる仕事の發見に努むること。
3. 他の雇人と接觸する活動的にして且つ公然の肺結核患者の發見に努め、殊に感染し易き若年職工を保護すること。
4. 特に若年職工を保護する様に、非活動性肺結核患者の定時健康診斷を行ひ、これが反應の發見に努め、併せて感染せる各人に對しては治療上の適當なる機會を與へること。
5. 益々過度に發生すべき塵芥に對する補助的防禦のために定期健康診斷により珪肺の初期患者の發見に努めること。
6. 定期身體検査により塵芥取締計畫に關する效果的決定。（海外陶片録に依る）