内に放置してから乾燥する。此の操作を 5 回反復した後常温度の弾性率 E_2 を測る。剥裂傾向 (spalling tendency) は $100(E_1 - E_2)/E_1$ で示すのである。

(2) この試験法は鋭敏である。且同一試験片で測るため試験片に因る誤差が無い。

(3) 市販品の中では Radex が特に優れてゐる。

(4) 微粉の量を一定した場合には粗粒の細かさが耐熱性に及ぼす影響は些細である。

終りに本研究は日本學術振興會の援助に依つた。茲に同會に對して厚い謝意を表する。(東京工業大學窯業學科耐火材料研究室)

Abstract

ON THE MODULUS OF ELASTICITY OF MAGNESITE REFRACTORIES. X.

A New Method of Testing Spalling Resistance.

By Seiji Kondo & Hiroshi Yoshida

The resistance of refractories to spalling is better compared by direct methods than by formulae based on theories, since the formers are more reliable than the latters. The present authors have proposed a new method of testing the resistance. Several magnesite bricks on market and experimental magnesite bricks have been tested by the method.

(1) Spalling test. Small test pieces are heated at about 1000°C to decompose basic carbonates. After cooling, modulus of elasticity at room temperature (E_1) is determined. Then they are suddenly put in a furnace 900°C hot, are heated at the temperature for 10 min., are cooled on a fun for 6 min., are left in room for 15 min., and are dried. After repeating 4 more cycles of these proceeedures, moduluo of elasticity at room temperature (E_2) is determined. Spalling tendency (S) is expressed by the formula, $S=100(E_1 - E_2)/E_1$.

(2) The test is delicate and is free from errors due to the inequality of the test pieces, since each test piece is examined for both E_1 and E_2 .

(3) Among magnesite bricks on market Radex is particularly excellent.

(4) If the proportion of the fine powder is kept constant, the effect of the difference in the fineness of the coarse grains on the resistance of the refractories to thermal shock is slight.

(Dept. of Ceramic Engineering, Tokio University of Engineering)

マグネシア耐火物の弾性率に就て(第 II 報)

焼成温度が熱撃衝に對する抵抗に及ぼす影響

近 藤 清 治・吉 田 博

本報は焼成温度が温度急變に對する抵抗に及ぼす影響に就て論じたものである。一方に於てマグネシア耐火物は適當な温度に焼成された場合でも、使用中に鑛滓其他の侵蝕作用で熔固されることは普通に知らるる所である。以下の實驗は此のやうな場合に該抵抗が如何に變るかをを知る目的を兼ねて行つたものである。

1. 實 驗

1) 原 料

既報鞍山製クリンカー GM₄ は品位が高く本學工場の窯では到底熔固させることが出来ないで熔融成分に富める DF₂ を使用した。其化學組成を再録する。

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Ig.loss	計
5.50	1.26	9.20	—	83.79	0.18	0.00	99.93

2) 粒 度

素地原料の粒度は、試験片 S₁ は 3~2mm 粗粒 80% と微粉 20%, S₂ は微粉だけである。この微粉の細かさは既報のものとは異なり次のやうである。

篩の孔眼 (毎 cm ²)	900 以上	900~ 2500	2500~ 4900	4900~ 10000	10000 以上
%	0.66	12.01	29.30	25.89	32.18

3) 成 形 壓

他の目的でクリンカー GM₄ の粗粒と微粉との割合並に成形壓を變化させて、焼成中に最低の強度を示す温度乃ち 1000°C に焼いた後耐壓強を測定して見た(第 12 報参照)。この温度で 45 kg/cm² 程度の耐壓強を生ぜしめるやうな成形壓を採用した。即ち

試験片	3~2mm粗粒	微 粒	成形壓
S ₁	80	20	480kg/cm ²
S ₂	0	100	130 "

4) 焼 成

焼成温度は SK12~28 で温度を均等に上昇せしめ且焼成條件を一様にするため 10 分毎に一定の割合で瓦斯活栓を開いた。尙ほ瓦斯に對する空氣の量が多過ぐれば温度が不均等となり少ければ焼成品の外観は殆ど變らぬが内部は黑變する。爐内の氣流が還元性にならぬ範圍内で成るべく空氣を少くすることが必要で此間の關係は極め

てデリケートである。本実験に於ては爐の特性を充分知悉した 後に行つたのである。焼成時間は 5~8 時間である。

5) 焼成温度と焼成収縮, 氣孔率等

(a) 第 1 表 試験片 S_1 (粗粒 80+微粉 20)

焼成温度	焼成線収縮	氣孔率	吸水率	見掛比重	嵩比重
SK12	0.33%	26.12%	10.36%	3.415	2.521
14	0.42	25.01	9.65	3.456	2.592
16	0.83	17.76	6.22	3.457	2.860
20	1.66	18.23	6.54	3.412	2.790
28	2.24	18.13	6.51	3.404	2.788

(b) 第 2 表 試験片 S_2 (微粉 100)

焼成温度	焼成線収縮	氣孔率	吸水率	見掛比重	嵩比重
SK12	0.84%	28.88%	11.98	3.389	2.409
14	2.76	24.80	9.55	3.450	2.595
16	6.93	16.17	5.53	3.490	2.926
18	8.44	14.80	4.97	3.495	2.978
20	9.28	9.32	2.97	3.460	3.140
28	10.03	7.43	2.36	3.400	3.148

6) 直接法に依る剝裂傾向

第 10 報の方法で直接に剝裂傾向 (spalling tendency) を測定した結果は次表の通りである。但し表中 d は試験片の厚さ(cm), b は幅 (cm), r_1 r_2 は 0.5kg の荷重に依て生じた尺度の動き (mm), E_1 E_2 は弾性率 (kg/mm²), S は剝裂傾向(%)である。

(a) 第 3 表 試験片 S_1

	d	b	r_1	E_1	r_2	E_2	S
SK12	1.205	2.015	11.910	600	25.48	280	53.25
16	1.125	2.000	3.946	2239	6.055	1327	40.73
20	1.150	1.985	3.063	2721	5.700	1462	46.30
28	1.140	1.980	1.970	4354	3.847	2229	48.82

(b) 第 4 表 試験片 S_2

	d	b	r_1	E_1	r_2	E_2	S
SK12	0.980	1.980	4.634	2813	7.313	1893	37.71
14	1.030	1.945	1.956	6053	2.232	5305	12.36
16	0.920	1.875	1.323	13720	1.493	11530	11.44
18	1.005	1.825	0.908	14950	2.948	4607	69.20
20a	0.925	1.805	0.936	18810	急冷3回で折れた	100.00	
b	0.940	1.810	0.913	18330	急冷4回で折れた	100.00	
28a	0.910	1.790	0.866	21540	10.100	1847	91.35
b	0.905	1.790	0.873	21720	6.690	2837	86.90

この結果に據れば焼成温度が SK12 から昇れば剝裂傾向 S は減少し SK14~16 位で最小値に達し, 更に温度が上昇すれば S は増加する。此等變化の程度は粗粒の多い S_1 では小さく, 微粉の多い S_2 では大きい。

S_2 に於ては 20 番焼成品に急冷 3 回で折れ S は 100% であつたが, SK28 では S は 91.35 % だつた。即ち SK20~28 の間で S が減少したのである。之は實驗誤差に因るかも知れないと考へ反復

實驗して b の結果を得た。両者は良く一致してゐる。熔融マグネシアは劈開に富み温度變化に耐へる (Stabl u. Eisen, p. 759, 1932) と云はれてゐるが之と關聯したものかも知れない。

孰れにしても微粉の多い試験片は焼成温度が適當であれば S は小さいが熔固すれば急に S を増加することを知つた。この變化は極めて鋭敏であるから焼成温度の決定, 熔固程度の檢定等に應用し得るであらう。尙ほ粒度, 成形壓, 化學組成を變化された場合に焼成温度が如何に影響するかに就ては次報以下に詳報する積りである。

7) R 即ち M/E の測定値

(a) 第 5 表 試験片 S_1

	d	b	r	E	M	M/E
SK12	1.215	2.030	10.82	639	11.2	157.7
16	1.130	2.005	4.266	2039	39.5	193.8
20	1.155	1.980	2.882	3182	65.3	205.3
28	1.145	1.980	2.048	4133	87.4	211.5

(b) 第 6 表 試験片 S_2

	d	b	r	E	m	M/E
SK12	0.980	1.980	3.716	3633	—	—
16	0.945	1.880	1.413	11220	275.4	245.5
20	0.940	1.810	0.913	18330	—	—
28	0.905	1.790	0.873	21720	593.5以上	273.2以上

S_1 S_2 共に焼成温度の上るに従て M/E が増してゐる。耐熱性は略ぼ $M/(E \cdot \alpha)$ に正比すと云はれてゐて, α は測定しなかつたが α は凡そ嵩比重に正比すると假定すれば, 前項直接法の 剝裂傾向とは全く矛盾してゐる。第 10 報にも述べたが如く 間接法にのみ依ることの危険性を示したものである。

尙ほ既記の如くマグネシア耐火物は使用中侵蝕されて 熔固するものであるから, 本實驗は熔固と耐熱性との關係をも示すものである。

2. 要 旨

1 種のマグネシア・クリンカーを用ゐて 2 種の粒度の試験片を作り, 之を SK12~28 に焼成し焼成収縮氣孔率見掛比重嵩比重等の物理性を測定した後, 第 10 報所載の直接法で剝裂傾向を測定し並に M/E の値を比較した。

(1) 直接法で測定した剝裂傾向は焼成温度 SK14~16 を最低とし夫れ以上の温度では熔固の爲に急増した。

(2) 溶固に伴ふ剝裂傾向の増加は粗粒の多いものは緩慢で, 微粉の多い試験片は急激であつた。

(3) マグネシア耐火物は適當に焼成されたものでも, 使用中に鑛滓其他の作用で熔固して剝裂傾向を増すかも知れない。

(4) 間接法で計算した耐熱性は焼成温度が昇るほど増す。

終りに本研究は日本學術振興會の援助に依つた。爰に感謝の意を表示する。(東京工業大學窯業學科耐火材料研究室)

Abstract

ON THE MODULUS OF ELASTICITY OF MAGNESITE REFRACTORIES. XI.

Influence of Firing Temperature Upon the Resistance to Thermal Shock.

By Seiji Kondo & Hiroshi Yoshida

Test pieces were formed of a coarse body and of a fine one, both prepared of a Manchurian magnesite clinker, and were then fired to temperatures varying from cone 12 to 28. Their physical properties such as fire-shrinkage, absorption, porosity, apparent sp. gr., and bulk sp. gr. have been examined. Then their spalling tendencies have been determined by the method described in Part X and also the numerical values of the ratio of modulus of rupture to modulus of elasticity have been computed.

(1) The spalling tendencies determined directly have been lowest for the firing temperatures of cones 14 to 16 and have risen abruptly with increasing vitrification at higher temperatures.

(2) The rise of the spalling tendencies due to vitrification have been gradual for the coarse body and sudden for the fine body.

(3) Even magnesite refractories fired adequately may lose their spalling resistance in service by vitrification caused by the action of slag, flame, etc.

(4) On the contrary, the calculated resistance to thermal shock is increased with increasing firing temperatures.

(Dept. of Ceramic Engineering, Tokio University of Engineering)

酸化コバルトを含むガラス (第 1 報)

不 破 橘 三

緒 言

酸化コバルトはガラス工業に於ては脱色剤として採用されて居る他に、著色剤として青色ガラス製作に使用される。

酸化コバルトが脱色剤として使用されるのは、酸化鐵の著ける黄色に對して補色をなすところの青色を配する爲めで、黄色に富んで居るガラスの透過率をコバルトの青色によつて黄色の吸収をなさしめ其結果中和されることが目的であつて、純然たる物理的脱色法によるものである。

酸化コバルトは極少量の添加によつてガラスに濃き色を著けるため、脱色剤としての使用には充分注意を要す。酸化コバルトの特長はガラスが酸性たると鹽基性たるとに拘らず、又其調合中に酸化剤があつても少量の還元剤があつても、又は少量の亜硫酸の存在も其著色には餘り影響がなく、安定なる色を與へることである。これがため脱色剤としても、又著色剤として自由に使用し得るものである。

著色ガラスとして酸化コバルトを含むガラスに関する研究は餘り數多くない。著者は嘗て(窯協、大正 11, 30 集, 334 號)酸化コバルトを含むガラスの定性的著色に就て、又(マツダ研時報昭 6, 6, 1)酸化コバルトで著色したガラスの成分と透過曲線に就て發表した。M. F. Schmidt, G. Gehlhoff und M. Thomas (Z. Tech. Physik, 1930, 11, 8)も亦酸化コバルト含有ガラスの透過曲線に就て發表して居る。

此處に發表するものは、酸化コバルトを含むガラスの色と透過曲線、又ガラスの物理的及び化學的性質に就ての種々なる項目に關するものである。

ガラス試料の熔融

ガラス試料の熔融は、既に發表した酸化鐵を含むガラスの著色の研究を行つた時と全く同一の方法を採用した。

熔融操作は耐火粘土製の 20 斤坩堝を使用し、1 回の熔融にはガラスとして 10kg が得られるが如き割合の調合を製作熔融した。

ガラス原料の主なる珪砂は福島産珪石を粉碎したものを、石灰は沈降性炭酸カルシウムを、ソーダ及びカリは總て内地製造の純粋なる炭酸鹽を選び、酸化リチウムは化學用炭酸リチウムを使用した著色剤たる酸化コバルトは極純粋なる化學藥品として取扱はれて居るところの黑色酸化コバルトを使用した。

熔融温度は 1,450~1,500°C を標準とし、熔融並に清澄には 14~

16 時間を要した。酸化リチウムガラスは既に酸化鐵を含むガラスの研究に於て記載した如く、普通の耐火粘土製坩堝を使用して多量に熔融することが出来なかつた爲め、グローバー電氣爐を使用し、1 回のガラスの量を 200g として、熔融温度は 1,400~1,450°C の間で、約 2 時間を要して試料が得られる様にした。

標準ガラスの成分は、SiO₂ 72%, CaO 12, R'₂O 16% なる百分率を有するものとし、R'₂O は Na₂O, K₂O 又は Li₂O を表はす、而して此の CaO を CoC を以て、0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 及び 12 % と順次置換したシリーズに就て實驗を行ひたり。

熔融したガラスから製作した管及び棒狀ガラスは分析、物理的及び化學的試験の試料とし、圓板は之れを磨いて透過曲線を求むる爲めの試料とした。

試料の分析

試料は全分析を行ひたり、而して、ソーダをアルカリの成分とせるものを CoAN, カリをアルカリの成分とせるものを CoAK 又リチアをアルカリの成分とせるものを CoAL シリーズとした。

第 1 表

ガラス番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	CaO	Na ₂ O	計
CoAN-1	73.23	0.27	0.09	0.019	11.94	14.58	100.13
CoAN-2	72.82	0.19	0.09	0.066	12.14	14.74	100.05
CoAN-3	72.86	0.24	0.12	0.17	11.93	14.77	100.09
CoAN-4	72.70	0.27	0.10	0.52	9.83	16.49	99.91
CoAN-5	72.15	0.23	0.10	1.19	10.70	15.73	100.10
CoAN-6	71.38	0.41	0.12	2.28	8.67	17.10	99.96
CoAN-7	72.23	0.41	0.14	4.48	8.01	14.70	69.97
CoAN-8	72.00	0.31	0.11	6.10	4.53	16.98	100.03
CoAN-9	71.61	0.42	0.10	8.30	3.84	15.66	99.92
CoAN-10	71.77	0.51	0.10	10.13	2.11	15.38	100.00
CoAN-11	71.66	0.40	0.14	11.95	0.12	15.75	100.02
ガラス番號	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	CaO	K ₂ O	計
CoAK-1	70.91	0.32	0.06	0.02	10.75	17.83	99.89
CoAK-2	70.65	0.24	0.06	0.078	12.59	16.43	100.05
CoAK-3	70.95	0.19	0.06	0.16	11.58	17.15	100.09
CoAK-4	70.88	0.24	0.06	0.53	11.37	16.89	99.97
CoAK-5	71.94	0.33	0.03	0.72	10.31	16.58	99.94
CoAK-6	71.11	0.24	0.06	1.77	9.85	16.87	99.90
CoAK-7	71.17	0.36	0.05	3.78	7.71	16.75	99.82
CoAK-8	71.36	0.29	0.06	5.45	5.95	16.77	99.88