る。誘電率と TiO_2 含有量 (分子数) との関係は 2 群の直線に分たれ、H1, G1, J1, 素地は列記の順序に分子数の減少と共に誘電率を遞減し又 S1, T1, U1, W1, X1 素地も列記の順に従つて同様に減少してゐる。焼成温度が上昇すると誘電率は増加するが発泡點に於ける異常變化は $\tan \delta$ の場合の如く明らかでない。

$\tan \delta$ と ϵ との関係は極めて不明確ではあるが大體に於て $\tan \delta$ の大なる素地は ϵ も亦大きい。第 7 圖は各素地の $\tan \delta$ が吸水率に依つて如何に變化するかを追求したものであるが此圖から見ると TiO_2 分子数 1.0~2.1 の範圍が最も規則性に乏しい素地であり、其他の素地では凡て吸水率の小なるほど $\tan \delta$ は低小となり吸水率が零に於て最小値を示すものである。

本報の研究からステアタイト素地程度の $\tan \delta$ を求むると G1 1 種類のみに過ぎない。

綜 括

(1) TiO_2 分子数 0.449~3.475 に限定し、アルカリ成分を 0.007~0.039 分子、 SiO_2 分子数を 2.410~5.842 としたる素地 17 種類の焼成試験及電氣的性質を研究した。

(2) 此等の素地は殆んど凡て磁器化温度以上に於て發泡性の傾向を示した。焼成温度は SK1~SK12 の 7 種類である。

(3) アルカリ成分を長石質素地に近似せしめたる珪酸質チタニウム素地の TiO_2 含有量は焼成上からも充分の検討を要する。

(4) $\tan \delta$ と TiO_2 との関係は長石質チタニウム素地とは著しく異なり TiO_2 2.6 分子の點に最低値を示してゐる。尙 0.5~0.6 分子の附近もアルカリ量が増加してゐる時は最小値を與へる。

(5) 上記の現象は長石質チタニウム素地に比し、 TiO_2 の鹽基性化により效果の抹殺が起ることを示してゐるものと考へられる。

(6) $\tan \delta$ は發泡性を示さぬ限り焼成温度の上昇と共に減少する。

(7) 誘電率は $\tan \delta$ と類似の傾向を以て増減する。

(8) 吸水率が減少すると $\tan \delta$ も之に比例して遞減し吸水性が零となる時に極小となる。

(9) ステアタイト程度の素地としては素地 G1 1 種類に過ぎず、其の化學組成は R_2O 0.007, CaO 0.088, MgO 0.069, Al_2O_3 1.000, Fe_2O_3 0.007, SiO_2 2.731, TiO_2 2.612 であつて、焼成温度 SK10 に於て $\tan \delta$ 9.1×10^{-4} である。

(10) 高周波誘電體損失測定法に就ては周到なる注意を以て吟味を加へた。

終りに本研究を援助せられたる日本學術振興會並に東京工業大學創立二十五年記念獎學資金に感謝の意を表すると共に終始御懇切なる御指導を賜りたる恩師東京工業大學教授工學博士近藤清治先生、本研究所長理學博士加藤與五郎先生、助教授工學博士森田清氏の方々に満腔の謝意を捧ぐる者である。

Abstract

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN TITANVERBINDUNGEN (IV)

Von Shin-ichi Suzuki

Die Brenns-Versuche und elektrischen Charakter der japanischer Porzellan-Massen, den seiner alkali-oxyde Bestandteilen beschränkt auf das Gebiet von 0,007 zu 0,039 Moleküle, die enthält von 0,45 zu 3,48 Moleküle der TiO_2 , sind erfolgten.

Über den Messungs-Methoden für Verlustwinkeln wird diskutiert, ferner, den Messungs-Geräten und den Elektroden sorgfältig erforscht wird.

Die $\tan \delta$ wird am tiefsten Wert, wenn den Moleküle-Zahl der TiO_2 , 2,6 sei, hierauf zum der Staatit-Massen ähnelt. Die Dielektrizitätskonstant steigt oder nimmt mit dem $\tan \delta$ ab. Der Verfasser zeigt dass die Titan-haltigen-Maassen in der Brenns-Vorgange, vermeiden TiO_2 zu reagieren als basische oxyde von grosze Wichtigkeit ist.

(Versuchsanstalt für Baumaterial, Tokio Technische Hochschule)

マグネシア耐火物の弾性率に就て (第 12 報)

微粉の量並に成形壓が熱撃衝に對する抵抗に及ぼす影響

近 藤 清 治・吉 田 博

緒 言

既報の如く微粉の少い粉粒體は成形壓を相當大きくしなければ成形することが出来ない。又成形壓を減じハンド・プレスを用ふるが如き場合には微粉の量を多くしなければ形状を保ち難い。斯の如く微粉の量と成形壓とは互に關聯したものである。本報では此の兩者の影響を纏めて報告することにした。

1. 焼塊 GM_4 を用ゐる実験

イ) 1,000°C 焼成品の耐壓強 本實驗に於ては比較的品位の高い焼塊 GM_4 を使用した。その化學組成並に微粉の粉末度は第 8 報に記載した。粗粒は 3~2mm, 2~1mm, 1~0.34 (400 孔/cm²) mm の等量混合物である。

成形壓は 2~1000 kg/cm² で、2 kg はハンド・プレス、夫れ以上はオイル・プレスに依つた。成形には凡て MgSO_4 溶液を使用した。

第 13 報に述ぶるが如くマグネシア煉瓦は 1000°C 附近で熱間強度

第 1 表 1000°C 煅燒品の耐壓強

成 形 微 粉	10%	30%	50%	100%
2 kg/cm ² (ハンド・プレス)	0	7.0	24.8	24.8
50 kg/cm ² (オイル・プレス)	—	—	—	36.6
150	4.5	25.2	47.8	48.4
300	16.6	51.6	83.4	—
500	33.4	82.8	—	82.8
700	47.8	108.2	128.0	124.0
1000	79.6	136.2	—	—

が最低となる。依て試験片を 1000°C に焼いて耐壓強を測定した。

上表の如く微粉 10% では 300 kg 以上, 30% では 150 kg 以上, 50% 以上の場合にはハンド・プレスでも相當の強度が出る。

(但し本實驗では MgSO_4 溶液を用いたから従来のデキストリン又は MgCl_2 溶液に依る時はこの 1/5 程度の強さを示すであらう)。尙ほ此結果によれば成形壓を一定した場合には微粉 50% で略ほ最高強度に達し夫れ以上増しても効果はない。

第 2 表 R_1 及 R_2 の値

微粉	成形壓	成形液量	E	M	R_1	R_2
20	2	14.0	479	6.02	125.5	68.2
50	2	16.0	1839	37.27	202.7	95.7
100	2	14.0	2315	86.00	371.3	190.7
Curve から						
20	300	10.0	2472	33.40	175位	—
50	300	11.25	3390	66.58	201.9	86.0
100	300	11.25	8130	267.50	328.7	130.0

第 3 表 實 驗 結 果

微分	成形壓	焼成収率	氣孔率	吸水率	見掛比重	嵩比重	d	b	r	E	M	R_1
10	150	3.332	29.29	18.26	3.542	2.151	1.120	1.940	11.560	799	11.46	143.3
	300	3.417	35.12	15.36	3.525	2.289	0.995	1.935	5.995	2202	51.27	232.9
	500	3.541	32.25	13.51	3.525	2.386	0.960	1.925	4.406	3352	49.49	*188.9
	700	3.708	32.05	13.38	3.525	2.395	0.935	1.940	3.252	4880	65.15	133.5
	1000	3.541	28.25	11.15	3.529	2.532	0.900	1.935	3.761	4740	—	—
30	2	3.000	35.88	15.74	3.569	2.280	0.935	1.805	1.010	1705	35.53	208.4
	150	4.042	33.56	14.18	3.564	2.368	0.965	1.925	3.663	3970	80.40	*256.5
	300	3.832	24.09	8.96	3.544	2.690	0.930	1.925	4.430	3666	—	—
	500	3.960	30.03	12.11	3.548	2.482	0.880	1.935	3.419	5582	100.6	*223.4
	1000	3.916	26.32	10.13	3.530	2.600	0.840	1.930	2.523	8713	141.5	162.4
50	2	3.418	30.46	12.30	3.561	2.476	0.890	1.790	3.264	6105	135.1	221.2
	150	4.832	40.60	19.36	3.535	2.099	0.910	1.900	2.587	6790	177.4	261.2
	300	4.670	26.87	10.34	3.552	2.599	0.865	1.910	2.578	7893	149.7	*210.4
	700	4.582	25.51	9.68	3.539	2.637	0.830	1.915	2.574	8920	130.2	145.9
	1000	4.042	32.30	13.45	2.549	2.301	0.915	1.780	2.507	7360	180.6	*271.4
100	50	7.835	29.23	11.59	3.562	2.521	0.945	1.845	1.810	8930	295.4	330.6
	150	7.170	28.58	11.23	3.562	2.545	0.870	1.850	2.014	10250	293.4	286.3
	300	7.042	23.99	8.88	3.558	2.602	0.885	1.860	1.662	11090	227.8	*212.7
	700	6.540	20.58	7.38	3.519	2.789	0.820	1.870	1.810	13475	—	—

上表に據れば R は微粉と共に増す。微粉を一定した場合には R は或壓で最高値に達する。即ち微粉 10% では 300 kg 内外, 30%, 50% では 150 kg 位, 100% では 50 kg 程度を最高とし其前後で減少する。この傾向は第 2 表にも現はれてゐる。

而して間接法に依る傾向は次記直接法の S の數値とは聊か趣を異にしてゐる。

次に第 1 表に示せるが如く微粉 10% 程度に於ては成形壓 300 kg 以内, 30% では 150 kg 以内では焼成中の耐壓強が不充分である。微粉 50% 以上ではハンド・プレスでも相當の強度を生ずる。併し上記 2 kg の場合は突つき込み法であつてオイル・プレスに依る方法とは少しく成形條件を異にする。故にかかる點を考慮すれば、成形可能の範圍内に在りては成形壓の増加は R を減少すと云ひ得る。(第 4 表)

第 4 表 微粉量及成形壓對 R 一覽表

微粉の量	10%	30%	50%	100%
成形壓				
2	—	208.4	221.2	271.4
50	—	—	—	330.6
150	143.3	256.5	261.2	286.3
300	232.9	—	210.4	212.7
500	188.9	223.4	—	—
700	133.5	—	145.9	—
1000	—	162.4	—	—

ロ) 曲げ破壊係數對彈性率比 ($M/E \cdot 10^4 = R$) 先づ第 9 報に於ける適當水量の試験片の結果を表にして見た。(第 2 表)

この實驗は焼成が不充分だつたが大體次のやうな傾向を認める。

(1) 成形壓の大小に關せず微粉が増すほど R が増す。

(2) 微粉 20% 位の粗粒に富めるものは成形壓 2 kg より 300 kg の方が良く、微粉のみのものは 300 kg よりも 2 kg の方が R が大きい。微粉 50% は大體この中間を取る。

次にクリンカー GM_4 に就て微粉の量及成形壓を細かく變化せしめて R を測定した。表中*印を附けたものは 700°C から急冷して M を測り、急冷に因る E の低下率から還元して求めた M である。但し試験片不足のため止むを得ずこんな方法を取つたのである。

試験片は最初鶴見で SK 17 程度に焼いて貰つたが不充分だつたので更に本學工場で SK 28 位に焼いた。氣孔率, 吸水率, 彈性率等から觀て略ほ適當に焼成されたものと思ふ。

ハ) 直接法に依る剥裂傾向 第 3 表の試験片の一部につき 700°C から急冷して剥裂傾向を測定した。但し 700°C から急冷したのは此實驗だけである。

第 5 表 剥 裂 傾 向

微粉 (%)	成形壓 (kg/cm ²)	d (cm)	b (cm)	r_1 (mm)	E_1 (kg/cm ²)	r_2 (mm)	E_2 (kg/mm ²)	S (%)
10	500	0.960	1.925	4.406	3352	5.635	262.1	21.83
	1000	0.900	1.935	3.761	4740	4.546	382.2	19.37
30	150	0.965	1.925	3.663	3970	4.641	313.4	20.91
	500	0.880	1.935	3.419	5582	4.238	450.4	19.31
50	2	0.825	1.795	4.247	5875	4.844	515.5	12.26
	300	0.865	1.910	2.578	7893	2.862	711.2	9.895
100	2	0.915	1.780	2.507	7360	2.771	665.8	9.535
	300	0.885	1.860	1.664	11090	1.726	1071.0	3.424

この結果を觀るに S は R のやうに變調なく極めて規則正しく變化してゐる。微粉の増加に従て S の減ずることは R と全く同様であるが壓の影響は上記 R とは傾向が全く反對である。(第 6 表)

第 6 表 微粉量及成形壓對 S 一覽表

微粉量	10%	30%	50%	100%
成形壓				
2	—	—	12.26	9.535
150	—	20.91	—	—
300	—	—	9.895	2.424
500	21.83	19.31	—	—
1000	19.37	—	—	—

以上の実験には焼塊 GM₄ を使用したが焼成は適度か又は不充分であつて、熔固した時の変化を知りたいと思ふたが、焼塊が高品位で本學工場の瓦斯爐では熔固困難であつた。依て不純物の多い焼塊 DF₂ に就て次の実験を試みた。

2. 焼塊 DF₂ を用ゐた実験

第 7 表 適當の焼成 SK 16 の結果

微粉	成形壓	焼成收縮	氣孔率	吸水率	見掛比重	嵩比重	d	b	r_1	E_1	r_2	E_2	S
10	300	0.16	33.28	14.42	3.46	2.32	1.025	2.025	15.09	765	36.63	315	58.85
	700	0.39	24.99	9.56	3.48	2.61	1.000	2.010	7.665	1633	12.51	1001	38.72
	1000	0.36	30.32	12.41	3.50	2.43	—	—	—	—	—	—	—
35	50	1.10	29.51	11.96	3.50	2.47	—	—	—	—	—	—	—
	300	1.05	22.71	8.43	3.49	2.70	0.935	2.000	4.095	3756	6.647	2313	38.42
	700	1.14	20.20	7.23	3.50	2.79	0.925	2.000	2.998	5301	4.330	3668	30.80
100	1000	1.22	19.43	6.87	3.51	2.83	0.905	2.005	2.759	6135	3.759	4503	26.61
	50	7.02	20.57	7.37	3.52	2.80	1.015	1.860	1.356	9535	1.533	8432	11.57
	300	6.14	17.61	6.08	3.52	2.90	0.955	1.880	1.318	11650	1.572	9770	16.13
	700	5.48	16.52	5.34	3.51	2.93	0.945	1.900	1.282	12230	1.404	11170	8.67

乃ち GM₄ を使用せる結果 (第 5 表) と大體同様である。即ち微粉を増せば S が減少する。之は R と一致する。成形壓を増せば S が減少することは R と反對である。(第 8 表)

然るにマグネシア耐火物は主として平爐等製鋼用に供せられ、使用中鏝滓、熔鐵等の作用で熔固するらしい。従て次表 SK 28 焼成の結果を一層重視すべきである。(第 9 表)

第 8 表 微粉量及成形壓對 S 一覽表

微 粉	10 %	35 %	100 %
成 形 壓			
50	—	—	11.57
300	55.85	38.42	16.13
700	38.72	30.80	8.68
1000	—	26.61	—

第 9 表 SK 28 焼 成 品

微分	成形壓	焼成收縮	氣孔率	見掛比重	嵩比重	吸水率	d	b	r_1	E_1	r_2	E_2	S
10	300	2.06	27.80	3.44	2.48	11.20	0.915	1.985	5.169	3200	13.98	1183	63.05
	700	2.77	20.68	3.46	2.74	7.54	1.000	1.970	1.940	6580	5.420	2355	64.20
	1000	2.48	24.68	3.44	2.59	9.52	—	—	—	—	—	—	—
35	50	3.34	23.76	3.45	2.63	9.04	1.020	1.935	4.833	2537	13.98	877	65.40
	300	3.18	17.27	3.46	2.86	6.06	0.920	1.965	1.887	8710	4.405	3732	57.15
	700	3.38	13.95	3.45	2.97	4.70	0.895	1.935	1.717	10560	3.490	5190	50.87
100	1000	3.47	12.46	3.45	3.02	4.13	0.885	1.940	1.735	10780	3.490	4994	53.68
	50	10.70	7.78	3.47	3.20	2.44	0.970	1.755	0.9535	16470	3.745	8465	48.60
	300	10.06	3.79	3.40	3.28	1.16	0.905	1.780	0.942	20240	急冷 3 回で折れた	100	
100	700	9.52	0.72	3.35	3.32	0.22	0.885	1.810	0.9085	22060	急冷 1 回で折れた	100	
	2 (参考 p ₁)						0.780	1.780	2.305	12980	3.210	9330	28.12
100	(第 11 報第 4 表参照. 28 a 及 b)												86.90
	130												91.35

熔固すれば耐熱性の傾向が全然反對になる。

第 10 表 微粉量及成形壓對 S 一覽表

粉	10 %	35 %	100 %
成 形 壓			
2	—	—	28.12
50	—	65.40	48.60
130	—	—	86.90, 91.35
300	63.05	57.15	100.00
700	64.20	50.87	100.00
1000	—	53.68	—

(1) 成形壓 300 kg 以上では、成形壓一定の場合には微粉の少ない方がよい。併し餘りに少い場合即ち 10% 位では剥裂傾向が再び増加する。

(2) 微粉の少い場合には成形壓の影響は緩慢である。

(3) 微粉のみの試験片では成形壓を減ずれば S は急減する。ラデックスのやうに微粉を減ずることも S を減少せしめる一方法であるが、微粉だけを用ゐる成形壓を減少することも有効な方法であつて寧ろ後者の方が好いやうである。ラデックスは氣孔率吸水率が甚だ小さい。之は粒子の配合及構造に特殊の方法を取つてゐるやうにも見えるが、本実験の結果から觀るとラデックスの氣孔の少いのは熔固した爲らしく、上表微粉 35% 程度でもラデックスよりも氣孔率

第 11 報に於て焼塊 DF₂ は SK 14~16 程度の焼成を適度とし SK 20 以上では熔固 (vitrefy) することを述べた。依て DF₂ の微粉及成形壓を變化して 10 種の試験片を作り之を適當温度 SK 16 並に熔固の影響を見る爲に SK 28 の 2 温度に焼成して剥裂傾向を測定した。

の小さいものもある。ラデックスの特性はかかる物理性に因るのではなくて後述の如く化學特性に基因するやうに思はれる。

3. 要 旨

比較的熔融成分の少い焼塊と多い焼塊と各 1 種を用ゐ、粒度を一定した粗粒 90~0% と微粉 10~100% との配合物を作り、MgSO₄ 溶液を加へ 2~1000 kg/cm² の壓で成形し、適度又は不十分な温度及熔固温度に焼成して試験片を造り、その M/E 比及剥裂傾向を吟味した。

(1) マグネシアが耐火物は熔固せざる場合と粒子が熔着せる場合とでスポーリングの傾向が全く違ふ。マグネシア煉瓦は一般に使用中に熔固するが故に熔固せる場合の試験結果が重要である。

(2) 未熔固の場合には、微粉量が増すに従て S (剥裂傾向) は減少し、 R (曲げ破壊係數對彈性率比) も増加する。成形壓を増せば S は減少するが、 R も反對に減少する。

(3) 熔固すれば S が増す。この増加の割合は微粉の少いほど且成形壓の小さいほど小さく、微粉及成形壓の増加するに従て急増する。

(4) 微粉の量及成形壓の影響は未熔固の時と熔固の時とで傾向が反對になる。

(5) 熔固品では微粉少く粗粒の多いものは成形壓の影響は小さいが、微粉の多い場合には壓の増加で S が急減する。

(6) S を減少するには Radex の如く成形壓を相當に増して微粉を減ずる方法と微粉を主として成形壓を著しく減少する方法との 2

がある。本實驗の結果では寧ろ後者の方が好いやうである。

本研究は日本學術振興會、黒崎窯業株式會社及鶴見窯業株式會社の援助に依る。爰に厚い謝意を表示する。(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. XII.

Influence of the Amount of Fine Powder And Forming Pressure on the Resistance to Thermal Shock.

By Seiji Kondo & Hiroshi Yoshida

Two series of magnesite refractories, one fired adequately or insufficiently and another vitrified, have been examined for the ratio of modulus of rupture to modulus of elasticity (R) as well as for spalling tendency (S). A comparatively pure magnesite clinker and an easily vitrifiable one were used. Test pieces were made of bodies of 90 to 0% of coarse grain and 10 to 100% of fine powder. Both coarse grain and fine powder were prepared to have each constant fineness. The batches were wetted with an aqueous solution of magnesium sulphate and were pressed with pressures varying from 2 to 1000 kg. per sq. cm.

The following conclusions may be justified by the results of the experiments:

(1) The resistance of magnesite refractories to thermal shock changes quickly on vitrification. Properties of the vitrified refractories are more important than those of unvitified ones, since the refractories are usually vitrified in service.

(2) If the refractories are not vitrified, the more the amount of the fine powder the more the numerical value of S ; S and R decrease with an increase of the forming pressure.

(3) S increases on vitrification. The smaller the amount of the fine powder and the forming pressure the smaller the rate of the increase. The increase is rapid as the amount of the fine powder and the forming pressure increase.

(4) The effects of the amount of the fine powder and the forming pressure for nonvitified refractories are quite reverse to those for vitrified ones.

(5) With vitrified refractories, the effect of the forming pressure is slight for coarsely grained specimens while spalling tendency of fine grained ones is rapidly reduced by an increase of the forming pressure.

(6) S can be reduced by an adequate increase of the forming pressure and by a decrease of the fine powder or better by pressing weakly batches mainly composed of the fine powder.

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

マグネシア耐火物の弾性率に就て (第 13 報)

不焼成マグネシア耐火物の常温度及焼成中の機械的強度を増加する方法

近 藤 清 治・吉 田 博

緒 言

マグネシア耐火物が他種耐火物に比較して剥裂 (Spall) し易い原因の一部は常温度及焼成中に於ける機械的強度が低い點に在ると思ふ。一般に耐火物は成形から焼成に至る迄に至り震動、壓等の爲に微細な龜裂を生じ易い。かかる龜裂は外觀では認め得ぬやうなものでも剥裂の原因になるであらう。

故に温度の急變に耐へる耐火物を得るには焼成前の強度及焼成中の最低強度を増すことを研究せねばならぬ。更に第 12 報に記せるが如くマグネシア耐火物の剥裂傾向 S を減少せしむるには微粉の量を減ずるか或は成形壓を減ずるかの 2 方法が考へられる。何れの方法でも S を減少する反面に焼成前の強度及焼成中の最低強度を減少する作用を伴ふ。この點から觀ても強度の増加を計ることが必要で

ある。

著者等は不焼成マグネシア耐火物の製造法に就て研究し、第 7 報以來報告して來たが本報に於ては強度増加方法に關する其後の研究を記録せんとするものである。

1. 實 驗

既報實驗の結果に據れば、不焼成マグネシア耐火物の製造に於て耐火物が自身強度を發揮するに到る温度即ち 1100°C 附近までの強度を保持するには、成形壓を増し且 MgSO_4 液の濃度を増して急速に増強せしむることが得策である。

然るに以上の實驗は粗粒を主とせるものに就て行つたものである。之は粗粒の多いものの方が良からうと云ふ假定の下に實驗を進めたからである。所が既報の如く其後添加物の効果は微粉の増加に