断熱煉瓦の研究

山内 俊吉・杉浦 孝三

(東京工業大學)

STUDIES ON INSULATING BRICKS

By Toshiyoshi Yamauchi and Kozo Sugiura

結 言

窯爐における断熱煉瓦のもつ使命は大きい。燃料の節約、爐内温度の均一性保持、加熱時間の短縮等に伴う色々の利點があるし、又工場内の熱氣を去り工員の作業能率を増進する上にも役立つ。断熱煉瓦の断熱効果はその材質にもよるが、主としてその内部に包蔵する気泡の状態に左右せられるところが大きい。気泡が小さくしかも均一、更になるべく多く存在する程断熱効果は大きいのが常識である。従つて断熱効果の大きいものは一般に氣孔率が大きく嵩比重が小さいことになり、勢ひ機械的の強度が低下するものが普通である。又断熱効果は大きいが耐火度が低く高温に耐えない珪藻土系の煉瓦の様なものと、断熱効果はそれ程でないが耐火度が高く又機械的強度も割に強く高温の使用に耐えるものがある。前者を断熱煉瓦、後者を断熱耐火煉瓦（又は輕量耐火煉瓦）と呼んで區別している。我國では断熱煉瓦としてはイソライト工業株式會社製のイソライトが有名であり、断熱耐火煉瓦は品川白煉瓦會社のシリカベライト、シャモットベライトなどがある。これらのうち断熱耐火煉瓦は現在なお我

國としては研究中のものであるといつてよい。

そこで戦時中には優秀な獨乙製品が合成石油工業の水性ガス發生装置、カウパーストープ等の爐材用として輸入使用されていた。これらの中には寺西武雄氏（耐火物年鑑、昭和18年）や品川白煉瓦會社（未發表）その他で試験されたものもあるが、著者等もこれら煉瓦の極く小片を入手出来たので今後参考のためこれらの組織および性状等をしらべ相互を比較検討した。ここにその結果を報告する。

I 試料の化學成分、外觀および鑛物組成

實驗に用いた試料は前述の様に合成石油工業に用いた獨乙製断熱煉瓦および断熱耐火煉瓦等（第1表參照）であり、又参考のために著者試製の珪石質断熱耐火煉瓦および品川白煉瓦會社製シリカベライト、シャモットベライト等を同時に試験に供した。

これら試料の化學分析は出来なかつたが毛利定男氏の提供の結果を参考のために掲げた。第1表がそれである。

外觀及び鑛物組成は第2表に總括し、その顯微鏡寫眞は第1圖1~13に示した。

第1表 化學成分(%) (品川白煉瓦株式會社毛利定男氏提供)

番號	Ig.Loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Total
II	0.58	68.12	1.76	26.56	1.26	1.86						100.14
IV	0.48	62.38	2.40	32.73	1.34	0.12						99.95
VII	1.24	78.36	5.28	12.96	1.44	0.76						100.04
IX	0.34	70.68	1.57	24.07	0.44	0.33	0.01	1.15	1.04	0.31	0.05	99.99
XI	0.42	93.40	0.96	2.02	3.20	0.43						100.43
XII	0.31	80.92	1.04	15.69	0.39	0.17	0.01	1.29	0.54	0.20	0.04	100.00

番號説明 { II : Super dia IV : Porital VII : Fossilit
IX : HP3 XI : Porosif XII : Tongab

第2表 外 觀 お よ び 鑛 物 組 成

番號	試 料 名	外 觀	鑛 物 組 成
I	ダンケイ (著者の1人山内に依る 珪石質輕量耐火煉瓦試 作品)	粗鬆狀で、薄茶色、やや細か い氣泡からなる多孔質燒結物。	トリデイマイトが最も多く發達し、クリ ストベライトがこれに次ぐ。殘留石英は殆ど 認められない。その他凝結灰石、細かい含 鐵化合物らしいものが認められる。硝子質 も相當生じている。

II	Super-dia	粗鬆状態で、白色、粗い気泡からなる多孔質焼結物。	粘土質鑛物の脱水されたものおよび石英から成る。
III	Porös	粗鬆状態で、白黄色素地中に1~3mm位の同色の粗粒點在やや粗い気泡からなる多孔質焼結物。	殘留石英、トリデイマイト、クリストバライト、凝珪灰石および硝子より成る。粉末観察では、その他二次的生成物と思われる方解石も少量認められる。全體が硝子質に富む。
IV	Porital	粗鬆状態で、白色および薄茶色素地、その中に褐色斑點が多い。極めて粗い気泡からなる多孔質焼結物。	石基狀の部分、クリストバライトと脱水粘土鑛物とから成り、その中に殘留石英の比較的大きな粒子が斑品狀に點在する。
V	Zepp. 3P	粗鬆状態で、純白色、気泡は粗いが、人工物としては高度の均一な多孔質焼結物。	トリデイマイト、クリストバライト、殘留石英および少量の凝珪灰石から成る。硝子質に富む。
VI	シリカベライト (品川白煉瓦社製)	粗鬆状態で、灰色素地中に1~2mm位の白色粗粒點在、やや粗い気泡からなる多孔質焼結物。	クリストバライト、トリデイマイト、殘留石英、凝珪灰石および硝子質より成る。二次的生成物たる方解石も少量認められる。
VII	Fossilit	粗鬆状態で、薄い黄褐色、相當粗い気泡からなる多孔質物。	有孔蟲の細胞組織を示す無定形珪酸より成る。
VIII	ベライト (品川白煉瓦社製)	粗鬆状態で、非常に薄い茶色素地、その中に細い褐色斑點が多い。細い気泡からなる多孔質焼結物。	粘土質鑛物の脱水されたものおよび石英粒子から成る。
IX	HP3	粗鬆状態で、明褐色、極めて細い気泡からなる多孔質物。	殆どすべて有孔蟲の細胞組織で占められている。中に石英粒子が點在する。細胞組織にも、一部、石英化している様な部分がある。
X	Sterchamol	粗鬆状態で、やや赤みがかった褐色、粗い気泡からなる多孔質物。	有孔蟲の細胞で占められている。石英は極めて少い。
XI	Porosil	粗鬆状態で、薄い黒褐色素地中に1~6mm位の白色粗粒點在する。極めて粗い気泡からなる多孔質焼結物。	トリデイマイト、クリストバライト、凝珪灰石、二次的生成物である方解石等より成る。凝珪灰石は、この試料中に一番よく發達している。全體が非常に硝子質に富む。
XII	Tongab B4 (Koppers)	やや粗鬆状態で、非常に薄い茶色素地中に1~2mm位の黄色、褐色、黒色粗粒點在する。かなり密な焼結物。	トリデイマイト、クリストバライト、殘留石英、ムライト、殘留長石より成る。長石は斜長石に屬し、Andesineに近い成分のものである。ムライトは長石から生じたもので、地にはトリデイマイトが認められる。

第1圖 顯微鏡寫眞 (1~13)

×100

(1) ダンケイ直交ニコル

(2) Super-dia

(3) Porös ジリカ直交ニコル

(4) Porital

(5) Zepp, 3P直交ニコル

(6) シリカベライト
SS38直交ニコル

(7) Fossilite

(8) ベライト D91
直交ニコル

(9) HP3

(10) Sterchamol

(11) Porosil (β-Wollastonite
のよく発達せる部分) 直
交ニコル(12) Tongab B4
Sauer 直交ニコル

Ⅱ, Ⅵ, Ⅹ等に微粒子からなる多孔質の素地中に、相当大きな粗粒子が点在するが、この粗粒子の部分も、組成礦物は素地と全く同じである。ただし、Ⅹに於ては点在する粗粒子は長石およびその分解物、石英等である。

(13) Tongab B4 Sauer
ムライトのよく発達せる
部分直交ニコル

II. X線分析(粉末法)

X線粉末寫眞の例としてⅠ, Ⅵ, Ⅹの巖影結果を第2表に示した。

第2表 X線粉末寫眞 (Cu K α_1 半径約2.9cm)

I	Ⅵ	Ⅹ (長石完全分解物)
d_{hkl} (該當物質)	d_{hkl} (該當物質)	d_{hkl} (該當物質)
4.43 Å S (c+t)	4.43 Å S	4.33 Å S
4.18 VS (t)	4.20 VS	4.20 M-S
4.04 S (c+t)	4.05 S	4.00 M-S
3.77 M-S (t)	3.80 M-S	3.85 M-S
	3.25 W (β-ω)	3.36 VS (m)
2.98 M(c+t)	3.00 M	2.98 M
2.79 W	2.81 M	

2.48 S (c+t)	2.49 S	2.51 S
2.325 W	2.33 W	2.32 W
		2.20 W (m)
2.080 W	2.10 W	2.11 W
1.935 W	1.93 W	
1.858 W	1.86 VW	
		1.828 VW
1.790 VW	1.790 VW	
1.688 M(c+t)	1.695 M	1.695 M-S
1.605 M(c+t)	1.610 M	1.605 M
1.525 M(c+t)	1.535 M	1.525 M-S
		1.455 VW (m)
1.415 W	1.415 W	1.390 VW (m)
1.345 VW	1.348 VW	
1.285 VW	1.290 W	
1.260 VW	1.245 VW	
		1.195 VW (m)
1.158 VW	1.155 VW	
1.100 W	1.105 VW	1.110 VW
	(β-ω以外はc, t 或はc+t)	(m以外はc, t, c+t 又はc+t+m)

(符 號 説 明)

d ; 格子面間距離 c ; クリソバライト特性線
I ; 線強度 t ; トリデイマイト特性線

VS; 最強	β -w; 凝結灰石特性線
S; 強	m; ムライト特性線
M-S; 稍強	
M; 中	
W; 弱	
VW; 最弱	

III. 物理的性質

気孔率, 吸水率, 見掛比重, 嵩比重等は $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ の試験片につき乾燥重量, 水中重量, 飽水重量等を測定しそれ等から算出した。結果は第3表の様である。

第3表 気孔率, 吸水率および比重

	気孔率(%)	吸水率(%)	見掛比重	嵩比重
I	57.09	56.30	2.36	1.01
II	62.85	65.25	2.59	0.96
III	41.55	30.22	2.35	1.38
IV	58.01	55.96	2.49	1.04
V	72.88	111.88	2.40	0.65
VI	45.03	34.24	2.39	1.32
VII	80.04	180.27	2.22	0.44
VIII	69.59	87.95	2.60	0.79
IX	68.04	92.49	2.30	0.74
X	78.81	169.72	2.19	0.46
XI	37.62	25.54	2.36	1.47
XII	24.74	13.25	2.48	1.87

耐圧強度は $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ の試験片につき測定, 抗折力および弾性率は巾 2cm, 厚さ 1cm の試験片につきスパン 8cm として測定した。それらの結果は第4表の様である。

第4表 機械的強度

	耐圧強度 (kg/cm^2)	抗折力 (kg/cm^2)	弾性率 (kg/cm^2)
I	35.55	12.37	105×10^2
II	18.14	10.64	185
III	30.44		
IV	28.28	18.15	674
V	8.28	5.09	32
VI	62.93	25.07	150
VII	5.40	4.32	20
VIII	18.40	11.74	157
IX	40.02	7.19	105
X	10.66	6.54	51
XI	22.32	8.19	288

IV. 再熱収縮

再熱収縮は同一試験片につき 800°C , 2時時; 1000°C , 1時間; 1200°C , 1時間; 1300°C , 1時間等に加熱を行い, そのたびに収縮を測定した。結果は第5表の如くである。

第5表 再熱収縮 (+; 膨張, -; 収縮)

	第1回加熱後 (800°C , 2時間)	第2回加熱後 (1000°C , 1時間)	第3回加熱後 (1200°C , 1時間)	第4回加熱後 (1300°C , 1時間)
I	変化なし	左に同じ	左に同じ	-0.5%
II	変化なし	左に同じ	左に同じ	-2.0%
III	変化なし	左に同じ	-0.5%	左に同じ
IV	変化なし	左に同じ	左に同じ	-0.5%
V	変化なし	+0.7%	左に同じ	+1.4
VI	変化なし	左に同じ	左に同じ	左に同じ
VII	-1.2%	-7.6	-11.3	-22.9
VIII	-0.5%	左に同じ	左に同じ	-1.3
IX	-0.5%	-9.3(龜裂)	-17.1	殆ど熔融
X	-0.5%	-10.2	-11.5	-20.7
XI	変化なし	-13.2%	-14.8	左に同じ

V. 温度の傳導

試料の量が僅少であるため, もとより熱傳導度あるいは温度傳導度の正確な値は到底望むことは出来ないが, 大體の比較値でも知ることが出来ればと思い第2圖の様な装置を手製した。圖に示すAの温度を一定に保ち, 試料上の銅箱中にパラフィンによつて立てられている針の倒れる時間を比較した。これらの時間は大きな程温度傳導度の比較値は小さいわけである。その結果は第3圖に示す。なお, 試料の大きさは $2 \times 2 \times 1$ (厚さ) cm^3 , 用いたパラフィンの融點は 56.6°C であつた。

第2圖 温度傳導測定法

VI. 結果の考察

人造石油原料瓦斯調製装置用の断熱煉瓦は, 我が國における仕様書案によると仕様場所により, a. 普通断熱煉瓦 b. 硬質断熱煉瓦 c. 特殊断熱煉瓦に區別されている。ここに試験に供した煉瓦の中VII, IX, Xは普通断熱煉瓦であるがI, II, III, IV, V, VI, VIII, XIIは何れも特殊断熱煉瓦即ち輕量耐火煉瓦として使用され, 又XIIは機械的強度に相當重點を置いた硬質断熱

第3圖 温度傳導の比較表

煉瓦に属するものであろう。

多孔質で、ある程度温度傳導に対する抵抗が大きくなることは勿論想像され、又實際その傾向を示した。VII, IX, Xの普通斷熱煉瓦は前述の様に珪藻土煉瓦であるが、これらは温度傳導に対する抵抗は殊に大きい。しかし、一方多孔質である程どうしても機械的強度は小さくなり、弾性率も小さくなる傾向は免れない。

再熱收縮は、普通斷熱煉瓦である珪藻土煉瓦は1000°Cで既に7~10%の收縮をきたし、1300°Cでは

殆んど熔融したものさえある。その他の煉瓦で收縮の大きかつたのはⅪのみで、他は大きな變化は無く輕量耐火煉瓦であることを示している。この再熱收縮試験はそれから使用安全温度や耐火性を知るばかりでなくそれら煉瓦製造の際の焼成温度をおよそ推測させるものである。

組成礦物は珪酸質礦物から成るか、あるいはそれを主成分とするものであつた。試料の中最も多くを占めるトリデイマイト、クリストバライト質煉瓦は、それらの結晶が極めてよく發達しているものが多く、又點在する大きな粒子部分も、細粒子から成る多孔質の部分もその組成礦物は全く同じものである。結晶のよく發達していることからこれら煉瓦は相當高温で焼成されたものであろう。

要 旨

人造石油工業における水素瓦斯發生裝置あるいはメタン分解裝置に用いられている斷熱煉瓦12種（主としてドイツ製）につき、諸性状および組成礦物の研究を行いそれらの正體を明かにした。

本報告を終るに當り、貴重な化學分析結果を提供せられた品川白煉瓦株式会社技師長 毛利定男氏並びに礦物組成の研究に御援助をいただいた東京工業大學山田久夫助教授に對し、又研究費の一部を援助された日本學術振興會第103小委員會等に對し心から感謝の意を表する次第である。

(3/4/50受付)

ガラス生成反應における數理統計的考察（第1報）

矢 田 部 俊 一
(山 口 大 學 工 學 部)

MATHEMATICAL STATISTICAL OBSERVATION OF FORMATION OF REACTION IN GLASS, I

By Shunichi Yatabe

I wanted to observe the formation of reaction in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass system by the method of mathematical Statistics. I heated the SiO_2 and Na_2CO_3 in electrical furnace in const. temp. and const. time, then washed the product by INHCl and removed Na_2CO_3 . I measured the diameter of that SiO_2 particles by microscope and obtained the Statistical distributions of diameter of reacted SiO_2 particles, then compared the Statistical distribution of non reacted SiO_2 particles. From the distribution of diameter, I calculated Student Test so I can know the rate of reaction in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass system

1. 緒 言

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のガラス生成反應を定量的に考察する方法として化學的方法以外に數理統計的方法を用いる

爲に次の實驗を行いそれに數理統計學における分布と Student Test を用いた。