ベリット煉瓦に関する研究

高 田 成 夫

(大阪窯業セメント株式会社)

Studies on the Belit Brick

By Shigeo TAKATA

(Osaka Yogyo Cement Co. Ltd.)

まえおき

珪酸二石灰の化学と結晶構造に関する研究は単にセメント化学に関するのみでなく、スラグや耐火物、さらに天然の岩石の研究にまでその範囲が拡大され、最近 M. A. Bredig, Bogue, および Seil らによって関係文献が調査発表されている。1953 年第 3 回セメント化学国際会議における R. W. Nurse の報告によれば、珪酸二石灰の同質異象の加熱から冷却までの変化は $\tau \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \tau$ とされ、Fig. 1 に示す通りである。

さらに Nurse によれば、セメントクリンカー中の珪酸二石灰は β 態であることを確認している。

珪酸二石灰の安定については、一般に高温で生成されたものが安定であり、その水和速度はその中に含まれている安定剤の型と量によって変化

A: Heating curve starting with τ
B: Cooling Curve
C: Heating curve either β or re-heating before the β - τ inversion
Fig. 1 Thermal analysis of C_2S
(by R. W. Nurse)

し、転位温度は純粋系についてはおのおの特有なものではあるが、不純物が固溶体として結晶格子に含まれることによって変化し、したがって安定剤の選択が必要である。

なお、珪酸二石灰の光学的性質と比重を示せば Table 1 の通りである。

本研究では、純薬、石灰石と別府白土を用いて珪酸二石灰いわゆるベリットを合成し、種々の鉱化剤を加えることによってダステングの防止を行い、さらにこの結果によって大阪窯業耐火煉瓦社で煉瓦素地を造り、これを粉砕して粒度調整を行い、各種の結合剤を加え、珪酸二石灰を主体とした煉瓦を試作して、各種煉瓦と比較検討したのである。

I. ベリット素地の試製

予備実験として $CaCO_3$ と SiO_2 の純薬を用い、 C_2S の成分割合に配合し、これに各鉱化剤即ち磷酸石灰、過磷酸石灰、珪酸曹達、重硫酸加里、硫酸曹達、重硫酸曹達、ピロ硫酸加里、弗化曹達、硼酸などをそれぞれ加えて湿式混合を行い、4 cm 角に成形したものを $1450^\circ C$ にタンマン電気炉中で酸化性として加熱し、その後徐冷して C_2S を合成した。その結果各種鉱化剤のうち磷酸石灰、過磷酸石灰が効果いちじるしく、特に P_2O_5 として 1% 以上の添加が有効で、他のものも相当効果はあるが、 B_2O_3 1.0% ではいちぢるしい効果は得られなかった。

ついで、Table 2 に示すような工業原料を用い、各原料を 4900 孔/cm² 篩残渣 2% 以下に微粉にしたものを C_2S として 80~94% 含むように配合し、これらに各鉱化剤を加えて湿式混合を行い、前同様にダステング防止の効果を試験した。その結果、 C_2S として 80% 含むものについて各種鉱化剤の有効添加量の一例を示すと Table 3 のようである。磷酸二石灰を 2.39% 添加したものは耐火度 SK 37 番以上を示したが、他のものは SK 35~36 番程度であった。

Table 1 Optical Properties and Density of C_2S
(by W. C. Hansen)

Modification	Reference	Refractive indices			B	2V	Density
		α	β	τ			
α	nagelschmidtite	1.652	1.661	0.009	Small	3.035	—
	with $CaNaPO_4$	1.662	1.666	0.004	0°	—	—
	with Na_2O and Al_2O_3	1.702	1.712	0.010	Small	—	—
α'	from Scawt Hill	1.712	1.716	1.725	0.013	30°	—
	spiegeleisen slag	1.713	1.717	1.732	0.018	20-30°	3.40
	with $CaNaPO_4$	1.693	1.701	0.008	20°	—	—
β	$KC_{23}S_{12}$	1.695	1.703	0.008	0°	—	—
	from Scawt Hill	1.707	1.715	1.730	0.023	Moderate	—
	synthetic (many authors)	1.717	1.735	0.018	Large	3.28	—
τ	from blast furnace slag (many authors)	—	—	—	Small to Large	—	—
	synthetic, (many authors)	1.642	1.645	1.654	0.13	60°	2.97

Table 2 Chemical Compositions of Raw Materials (%)
(Fineness <2% by 4900 holes/cm² sieve)

	Loss on Ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total
Beppu Earth	4.10	92.08	2.00	0.90	tr	0.11	tr	99.91
Yodogawa Sand	1.14	82.08	12.00	2.00	1.80	—	—	99.87
Suzaki Lime	42.00	1.80	0.75	0.25	52.30	0.80	tr	97.90
Hiro Lime	42.50	0.60	0.52	0.36	54.52	0.52	0.45	99.47

Table 3 Example of the Addition of Various Mineralizers for Beppu Earth and Hiro Lime (%)

Raw Materials		Amount of Mineralizers							
Beppu Earth	Hiro Lime	Water Glass	KHSO ₄	NaHSO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₇	NaF ₂	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	
21.35	73.95	4.70							
21.55	74.55		3.90						
21.55	74.55			3.90					
21.75	75.25				3.00				
21.50	74.60					3.90			
21.88	75.92						2.20		
21.94	75.67								2.39

以上の二つの予備実験結果から大量の C₂S 煉瓦素地の製造を試みた。別府白土、須崎石灰等の原料を 4900 孔/cm² 篩残渣 2% 以下の微粉とし、鉱化剤としては

(A) P₂O₅ として 1.2% 添加

(B) P₂O₅ として 1.5% 添加

の二通りとし、フレットで 15% 内外の水を加えて混捏し、よく養生した素地を並形煉瓦型に成形し、自然乾燥 6 日、乾燥 7 日後容量 120~130 t の角窯で 1430

~1440°C で焼成した。

焼成物の外観は鉛色をしており、切断面を見ると多少原料調合の不均一を示し、石灰石の分解と脱水によっていちぢるしく亀裂あるいは彎曲していたが、ダステングのために崩壊することなく、また熔融もしていなかった。耐火度は SK 37 以上で、硬度はショア 33~35、1 個の重量は 2.3~2.5 kg であった。B 品について行った化学分析結果を示すと Table 4 の通りである。

Table 4 Obtained Compositions of Belit added 1.5% P₂O₅ as Mineralizer and heated at 1435°C (Mineral Constituents calculated by Bogue Formula) (%)

Loss on Ignition	Insoluble Residue	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Total	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF
0.25	0.50	31.75	4.00	1.26	60.71	0.60	tr	2.00	100.77	82.34	—	8.50	3.82

II. ベリット煉瓦の試製

角窯で試製した C₂S 素地を粉碎して Table 5 に示す結合材を用い 700 kg/cm² の圧力で 4×4×4 cm 角に加圧成形し、これを試験重油炉で 1450°C で焼成した。

この際粒度調整は、粒度 0.2 mm 以下 45%、0.5~1.0 mm 10%、2~3 mm 45% とした。

かくして得られた C₂S 煉瓦はアルミナ質が多い程多孔質となり、純葉アルミナを加えたものは外観がいちぢるしく悪くなり、一部熔融さへ認められた。物理的性質は Table 5 に示すようで、結合材として良好なものはセメント、珪酸曹達、糖密、珪酸白土の順と

なった。すなわち、糊水のみで成形したものは比較的に耐火度は高いが、耐圧強度は低く、セメントまたは糖密を用いたものは耐圧強度が強く、水ガラス、珪酸白土を加えたものは、耐火度は低い。総じて吸水率は 8.0% 以下であり、気孔率はダイヤスポアを除いて 20% 以下で、見掛け比重は 3.00 に近い。

セメントクリンカーに含まれる C₂S、電気炉あるいは煉瓦窯で焼成した C₂S の顕微鏡写真を示すと次のようで、電気炉によるものは C₂S の結晶が極めてよく発達し (100~120 μ)、角窯のものは複雑な結晶状態を示している。

(A) By Electric Furnace C₂S: 115~120 μ × 300 (B) By Brick Burned Kiln C₂S: 45~60 μ × 300 (C) Portland Cement clinker C₂SMax 42 μ × 300 (D) Low Heat clinker C₂S: 15~45 μ × 300

Fig. 2 Photomicrograph of Bond-parts, (Reflected light ×600)

Table 5 Effect of Content of the Binding Materials on the Properties of Belit Bricks

Body	Binding Materials			Physical Properties						
	Binder	Ratio	Water	Refractoriness (SK)	Absorption (%)	App. Density	Bulk Density	Porosity (%)	Compressive strength (kg/cm ²)	
100	Starch	Water	5	—	37+	8.1	3.03	2.43	19.7	554.4
"	Cement		3	5	36+	7.3	2.99	2.22	16.2	1212.5
"	Kibushi Clay		5	5	36+	6.2	2.95	2.95	18.2	762.5
"	Diaspore		3	5	36+	8.2	2.98	2.85	23.4	512.5
"	Molasses		5	—	36+	7.1	2.92	2.44	17.3	937.5
"	Soluble Silicate		3	5	35+	5.4	3.18	2.74	14.8	825.0
"	Water-glass		5	—	34+	6.4	2.95	2.34	15.0	750.0
"	Kibushi Clay		3	—	36+	5.2	2.88	2.52	13.1	1025.0
"	Molasses		3	—	36+	5.2	2.88	2.52	13.1	1025.0

III. C₂S 煉瓦と他種煉瓦の比較

前記と同様角窯で試製した C₂S 素地を用い、結合材としてはセメントを用い、特に型詰を加減して少しゆるく詰め（その結果気孔率は大きくなり、耐圧強度は低下す）、これをタンマン電気炉で1時間焼成して C₂S

煉瓦を試製し、これと 40% アルミナ質煉瓦、クロムマグネシア煉瓦、輸入ラグリード社製 70% アルミナ質煉瓦および Ritex 煉瓦等と比較試験を行った。

これらの化学分析の結果は Table 6 に、物理的性状は Table 7 と Fig. 3 に示した。

Table 6 Chemical Composition of Various Bricks (%)

Name	Loss on Ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Total
40% Alumina Brick	0.22	50.28	44.50	2.89	1.65	TiO ₂ 0.91	—	100.45
70% Alumina Brick	0.58	26.37	69.76	1.35	0.86	—	—	98.92
Ritex A.	2.93	8.62	10.12	8.08	0.30	60.58	8.74	99.37
Chro. Mag. Brick	1.34	11.44	14.97	11.03	1.56	32.93	MnO 3.84 23.35	100.46
Belit Brick	0.60	31.73	4.10	1.38	60.82	—	—	98.63

Table 7 Physical Properties of Various Bricks

	Refractoriness (SK)	Absorption (%)	App. Density	Bulk Density	Porosity (%)	Compressive Strength (kg/cm ²)	Spalling Test	
							Crack	Break down
40% Alumina Brick	34	13.5	2.75	2.00	27.2	209.0	15	20
70% Alumina Brick	37	11.9	3.15	2.28	27.4	254.0	No Cracking at 20 th	—
Ritex A.	37	3.14	3.21	2.91	9.19	530.2	1	2
Chro. Mag Brick	37	10.0	3.39	2.73	27.6	154.1	1	2
Belit Brick	36	11.4	3.04	2.29	26.0	410.0	2	4

Fig. 3 Curves obtained from observation of loadbearing test on various Bricks

1) スポーリング試験 各煉瓦を 4 cm 角に切断したものについて、1000°C に 30 分間加熱後冷水中に投入して亀裂崩壊の状態を観察したものであるが、70%アルミナ質煉瓦は最も強く 20 回でも亀裂を見な

い。40%アルミナ質煉瓦は 15 回で亀裂を生じたが、いずれにしてもアルミナ質系統のものは強いことを示した。しかし、クロ・マグ煉瓦は本試験では最も弱いことを示した。

C₂S 煉瓦はスポーリングに特に強いというわけではないが、Ritex 煉瓦のように水中に投入してもボロボロに崩れるということではなく、気孔率は大き（前記のように素地の詰方を加減してある）、吸水率と共に 70% アルミナ質煉瓦とクロ・マグ煉瓦に近い値を示した。さらに耐火度、耐圧強度も相当良好である。

2) 熱間荷重試験 試験の結果は前掲 Fig. 3 に示す通りである。すなわち、軟化開始温度については C₂S 煉瓦が最高で、40%、70% アルミナ質煉瓦や Ritex 煉瓦より約 150~110°C 高く、クロ・マグ煉瓦よりも 65°C 高い。

荷重に対する降伏終点温度については塩基性のクロ・マグ煉瓦、Ritex 煉瓦および C₂S は同様に高く大体近い値を示している。

荷重に対する腰の強さは T₃-T₁ (図示) の温度差で見ると Ritex 煉瓦が最も強く、つぎに 40% アルミナ質、クロ・マグ煉瓦が最大で 70% アルミナ質、C₂S

煉瓦の順となっている。

なお、70%アルミナ質煉瓦は軟化開始点と2%圧縮に至る温度は40%アルミナ質煉瓦より高いが、降伏終点はあまり変わらない。

3) 熱膨張試験 C_2S 煉瓦と Ritex 煉瓦について行った結果は Fig. 4 に示す通りである。 C_2S 煉瓦は1100~1200°CでRitexの約2倍の膨脹を示した。

Fig. 4 Thermal Expansion Curves

Belit brick+Clinker no reaction

70% Al_2O_3 brick+Clinker erosion square of average 170 mm²

40% Al_2O_3 brick+Clinker erosion square of average 1280 mm²

Chro. Mag brick+Clinker no reaction

Ritex A brick+Clinker no reaction

Fig. 5 Vertical Section Photographs of Slagging Test-results of Various Bricks with Cement Clinkers

4) 焼塊に対する侵蝕試験 結果を示すと Fig. 5 と Table 8 の通りである。

Table 8 Slagging Test by Cement Clinker

	40% Alumina Brick	70% Alumina Brick	Chro. Mag. Brick	Ritex A.	Belit Brick
Tempertaure (°C)	1450	1500~1550	1500~1550	1500~1550	1500~1550
Corrosion Time (hr)	1/2	3	3	3	3
Corrosion Area (mm ²)	1280	170	—	—	—

以上の物理化学試験結果を観察するに、供試 C_2S 煉瓦はスポーリングに対しては Ritex、クロ・マグ煉瓦よりは強いがアルミナ質煉瓦よりはいさゝか劣り、軟化温度はいずれの煉瓦よりも高いが、高温での膨脹と軟化速度の速いこと、すなわち腰の弱い欠点があるが、他方侵蝕に対する抵抗性は優れている。しかし、本試験に用いた C_2S 煉瓦は C_2S 含量約80%の電気炉製品であり、 C_2S の含量、粒度調整、結合剤の影響、さらに焼成後の急冷、徐冷の影響もあるわけで、目下研究続行中である。

む す び

わが国に豊富に存在する石灰質原料を主体とした特殊煉瓦の研究は興味あるものであるが、過去においてその研究が少ないように思われるので、まだ基礎的な試験研究の範囲を脱していないが敢えて報告した。本研究結果を要約すると次のようである。

1) 純堯合成ならびに工業原料による C_2S 素地の

ダスティング現象は、磷酸二石灰、過磷酸石灰（以上は P_2O_5 源として）、珪酸曹達、重硫酸加里、重硫酸曹達、ピロ硫酸加里、弗化曹達によって防止することができた。

2) 別府白土と須崎石灰を用い、磷酸二石灰を鋳化剤として角礫で焼成した素地は C_2S 80% 以上を含み、ショアー硬度 33~35 を示し、質固く銚色を呈し、耐火度 SK 37 以上を示した。

3) C_2S 素地を粉碎して粒度調整を行い、各種の結合剤を加えて加圧成形し、試験窯で C_2S 煉瓦を試製したが、結合剤としては、アルミナ質のものよりもセメント、糖蜜が良好であった。

4) セメントを結合材として加圧成形して、電気炉で焼成した試製 C_2S 煉瓦と他種煉瓦との比較試験結果は、Ritex、クロ・マグ煉瓦のような塩基性煉瓦と同様な性状を呈し、焼塊にほとんど侵蝕されず、スポーリングに対してはこれらよりも強いし、また熱間荷重温度高く、軟化開始温度は最高である。アルミナ質煉

瓦と比較すると、スポーリングははるかに劣るが、侵蝕に対してはいちぢるしく優っており、荷重軟化温度は高い。しかし、熱膨張が大きい欠点がある。

5) セメント焼成上から見て C_2S 煉瓦は Ritex 煉瓦、クロ・マグ煉瓦と同様優秀な性状をもっている。

終りに本研究ならびに発表を許可された松島社長に敬意を表し、研究に当り御協力を賜った井上義一君

と大阪窯業耐火煉瓦社の関係各位に深甚な謝意を述べ、併せて本研究の担当者である研究所長野蘭蔵君、花城清文君等の労をねぎらう次第である。

文 献

- 1) R.W. Nurse, 第3回国際セメント会議記録 (1952)
- 2) 吉木文平, 鉱物学雑誌, 1 [3] (9/7/53 受付)

窯業の生産・在庫概況

昭和29年3月

一 般 概 況

生産指数によると3月の窯業製品の生産は180.9となり、2月の165.4を9.4%も上廻る大巾上昇を示し、戦後最高水準を記録した。これは珐瑯鉄器を除く各業種の増産によることはもちろんであるが、なかでもセメントの飛躍的増産やガラス製品の増産が大きく響いたためである。

業 種 別 概 況

◎セメント 春明けとともに土建工事、電源開発関係の活発化に加えて、近畿地方の災害復旧工事も本格化の段階に入り需要はとみに増加しつつある。このため、荷動きもかなりよく市況は活発で、工場出荷は生産を上廻る好調さを示した。また生産は産業セメントの後藤寺工場が1基増設を完了し、操業を開始した関係もあって2月を15%方上廻ったが、月を追って大巾増産が予想される。さらに市中在庫は品薄傾向にあるため、工場在庫は2月比18%減となり好調裡に推移した。

◎板ガラス 季節的に需要期を外れており、さらに金融引締による金詰りから市況はさえず、買気低調で市中在庫は荷もたれ気味となっている。このため生産は微増に止まり、工場出荷は生産を10%も下廻る状

況で、工場在庫は2月を30%方上廻った。

◎ガラス製品 2月に引続き生産、出荷とも好調を維持し、出荷は生産を9%も上廻る状況であるが、昨年3月に比較すると、さらにその伸びは大きく、生産は前年比26%,出荷では41%の大巾上昇を示している。これは需要家側の発注が例年よりやや早目に行われたことも一因であるが、ビールの増産や物品税の値下げなどによる清涼飲料関係の増産なども大きく響いている。品目別に見ると生産、出荷ともビール壺を始め、清涼飲料壺、牛乳壺などの大巾増が目立つが、旅行シーズンを迎えて魔法瓶の増産も注目される。また食器、コップ類の生産は輸出が振わず2月を6%方下廻っている。

◎赤煉瓦 1~3月は北海道をはじめとする寒冷地区の操業不能がたたって生産は振わないが、昨年にくらべ今年は比較的春明けが早く暖かかった関係で生産は予想外に伸びた。すなわち昨年1~3月の生産は35,328千個であったが、今年は43,529千個で、23%の増産となった。特に2月の暖冬異変による増産は目立っており、昨年3月比34%の大巾上昇を示した。一方出荷は生産に比べ大きな伸びを示さなかったが、需要は建築、農家、下水工事関係に伸びつつあり、季節をひかえて大巾増産が予想される。

◎珐瑯鉄器 例年1月を底として生産は漸増するのが常であるが、昨年以來酒造タンクを始めとする内需の減少に加えて、輸出の大宗である厨房用品の輸出減が大きく業界に響き、過剰生産と金融引締がたたって伸び悩みの状況にある。このため業界では目下新需要の開拓策としてアルミ珐瑯、鋳物珐瑯、建築用壁材などの方面に新製品の進出を企図し、行詰りの打開に懸命である。

◎光学ガラス 昨年に引つづき今年も増産傾向を示しており、3月生産は2月を10%上廻っている。

(くわしくは通産省官房調査統計部編 雑貨統計月報 [通商産業調査会発行 頒価150円]を見よ)