

© 1987 ISIJ

水銀圧入法による Al_2O_3 - SiO_2 系れんが における気孔径の測定とその分布

論文

横山 誠二*・鰐部 吉基*²・坂尾 弘*²

Measurement of Pore Sizes and the Distribution in Al_2O_3 - SiO_2 Bricks by the Mercury Penetration Method

Seiji YOKOYAMA, Yoshimoto WANIBE and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The present work aims at quantifying the sizes and the distribution of pores in bricks among a series of various investigations for the characterization and the suitable evaluation of the pore nature. The measurements were carried out for mercury-refractory contact angle by the break-through pressure method and for the pore sizes and the distribution by the mercury porosimetry. The discussion has been based on the hydraulic radius without any models assumed for the pore texture. The results are;

- (1) The contact angles of mercury-alumina and-mullite are 2.54 and 2.44 rad, respectively.
- (2) A good agreement is shown in the water absorption values measured by the mercury porosimetry and the water displacement in vacuum.
- (3) Among the representative radii for the pores in the bricks, the smallest is the mode one, the larger being the area mean, the median, the volume mean in this order, but the area mean radius is not always larger than the mode one. The cumulative volume at the volume mean pore radius is 2.2 times as large as that at the area mean one.
- (4) The composite weibull distribution can be well adapted to the accurate expression of the pore size distribution in the bricks.

1. 緒 言

耐火物は通常多孔質で、気孔の性状がその通気性・熱伝導性・圧縮強さに直接関係し、熔融金属やスラグによる浸透、溶解、変質などの耐食性、スポーリング抵抗性に影響を与えることが指摘されている¹⁾²⁾。従つて、このような関係や影響を定量的に把握したり、耐火物の気孔の性状が直接関与する現象についての基礎的成果を相互に比較して、耐火物の諸性質を十分理解するためには、まず気孔の性状に関する特性の選択とその定量化を必要とする。しかし、通常の耐火物のような焼成体の場合、気孔の性状が極めて複雑であることのみならず、その測定方法にも不明確な点があるので、その性状に関する特性の選択と定量的な取り扱いになお解決すべき問題がある。

そこで著者らは、工業用の耐火れんがを試料として、気孔の性状に関する気孔率、通気率、気孔径とその分布、

比表面積などの一連にわたる測定を行い、総合的に測定原理を考慮して結果を相互に比較したり、測定方法を含めた検討などを実施している。そのうちで、開口気孔の量的な割合（気孔率あるいは密度）は既にその測定方法に関する検討と共に報告した³⁾。本報告では、前と同一の試料を用い、水銀圧入法により気孔径とその分布に関する測定を行い、既報の成果との比較および分布の表現方法や代表径に関する検討結果について述べる。

多孔質体の気孔径とその分布の測定法には水銀圧入法のほかに、光学あるいは電子顕微鏡による直接観察法、毛管凝縮を利用するガス吸着法、X線小角散乱法、dynamic-air-water pressure 法、拡散を用いる方法などがある⁴⁾⁵⁾。本研究で用いた水銀圧入法は気孔径とその容積を簡便にしかも比較的精度良く測定できるため、一般に広く用いられている。ただし、この測定法には対象となる物体と水銀間の接触角が必要となり、通常 ROO-TARE ら⁶⁾による 2.27 rad あるいは RITTER ら⁷⁾の 2.44

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 2 月 4 日受付 (Received Feb. 4, 1986)

* 名古屋大学大学院 (現:豊橋技術科学大学) (Graduate School, Nagoya University, Now Toyohashi University of Technology)

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

rad が用いられることが多いが、この値は、測定結果を直接左右するため確認する必要がある。そこで本研究では、測定対象となる耐火レンガに組成に近い市販の耐火物細管を用いて、耐火物と水銀間の接触角の測定も行った。

2. 測定原理と方法

2.1 測定原理

水銀は固体を濡らさないで、自発的に気孔内へ侵入しないが、外部から圧力 P を加えることで水銀を気孔内に圧入できる。この時圧力のつり合いは、

$$P = \gamma \cdot |\cos \theta| \cdot L_p / A_p \cdots \cdots (1)$$

で示される。ここで γ は水銀の表面張力、 θ は水銀—固体の接触角、 A_p と L_p はそれぞれ気孔の断面積とその断面における周辺長さである。ここで特別な気孔モデルを仮定せず、水力半径 R_h ($R_h \equiv A_p / L_p$) を導入すると式(1)は、

$$P = \gamma \cdot |\cos \theta| / R_h \cdots \cdots (2)$$

となる。なおこの式で気孔を半径 R の円管と仮定すれば、水力半径は $R_h = R/2$ となつて WASHBURN 式⁸⁾が導かれる。

水銀圧入法は、圧力 P と気孔内に侵入した水銀量を測定し、式(2)あるいは WASHBURN 式を用いて圧力を気孔径に換算して気孔径と気孔容積を求める方法である。式(1)あるいは(2)から明らかなように、水銀の表面張力と接触角は測定結果を直接左右する物性値であつて、算出する気孔径を系統的に変化させる。

2.2 測定方法

2.2.1 接触角の測定

式(2)は水銀圧入法で圧力 P より気孔径を求める基本式であるが、逆に気孔径が既知の試料を用いれば、接触角の測定に使用できる。この測定方法は break-through pressure 法とも呼ばれ、任意の気孔径を調整するために、ドリルで穴をあけたり⁹⁾ 粉末を圧粉する方法¹⁰⁾があるが、ここでは市販の耐火物毛細管を用いた。測定の原理上、細管の断面積と濡れ周辺長さが結果の精

度を直接左右する。そこで細管断面を顕微鏡を用いて写真撮影し、読み取り顕微鏡によりネガフィルム上における細管内径の形状を座標点として求め、周期型スプライン関数を用い、倍率を考慮して断面積、周辺長さを数値計算した。必要な読み取り座標点の数と数値計算の精度を確かめるために、円 ($x^2 + y^2 = 1$) や隋円 ($x^2/4 + y^2 = 1$) の等角度分割座標点を用いて面積と周辺長さを計算した。数値計算と解析解との比およびその読み取り座標数との関係を基準とし、座標読み取りの精度を考慮すると必要な座標数は 18 点で十分であるが、ここでは 30 点を読み取り座標点数とした。Table 1 に測定に用いた耐火物とガラスの細管の化学組成、断面積と周辺長さをまとめて示す。

Fig. 1 に接触角の測定装置の概略を示す。耐火物の細管を試料ホルダーに固定した後、測定系内を真空ポンプで 1.3 kPa にまで排気してヘリウム (99.9%) で置換する。次に水銀溜めを一定速度で上昇させ、細管上端からの水銀高さの経時変化を測定しつつ、水銀が細管中を落下し始める時刻を求める。細管上端における圧力は水銀の重量と水銀の表面張力との和で生じ、水銀の落下

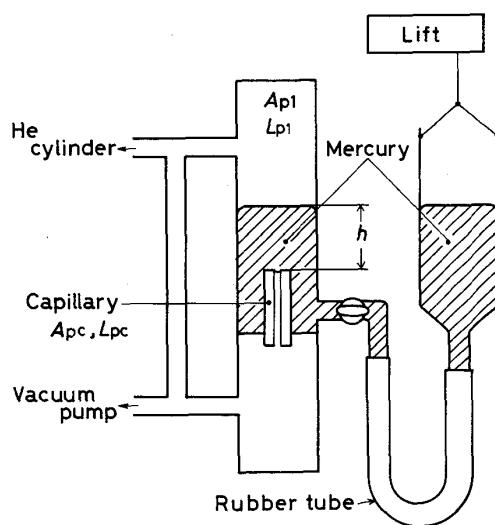


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for the contact angle measurement by the break-through pressure method.

Table 1. Chemical composition and dimension of the capillaries used.

Capillary	Chemical composition* wt%					Cross section	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Area/mm ²	Perimeter/mm
Alumina	99.5	0.1	—	0.05	—	0.57439	2.6879
Glas	2.3	80.9	—	4.0	12.7	0.44559	2.3688
Mullite	55	41	0.6	0.4	—	0.58503	2.8087

*: Catalogue

Table 2. Chemical composition, water absorption A_w , and apparent and bulk densities, D_a and D_b , of the refractory bricks used.

Sample	Chemical composition*1/wt%			Property*2		
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	$A_w/\%$	$D_a/10^3\text{kgm}^{-3}$	$D_b/10^3\text{kgm}^{-3}$
a	61-62	32-35	1.0-1.2	6.3	2.92	2.47
b	62-63	*3		8.9	3.13	2.45
c	92-93	5.5-6.5	0.1-0.2	3.9	3.66	3.20
d	91	*3		4.5	3.59	3.10
e	66	31		7.5	3.06	2.49
f	71	25		6.5	3.06	2.55
g	87	11		5.4	3.48	2.93
h	95	*3		37.7*6	3.61	1.53*5

*1: Catalogue

*2: Reference 3

*3: Balance

*4: $A_w = (1/D_b - 1/D_a) \times D_w \times 100$

*5: JIS R 2614

開始時には式(1)を変形した次式が成立する。

$$\rho gh + \frac{L_{p1} \cdot \gamma \cdot |\cos \theta_1|}{A_{p1}} = \frac{L_{pc} \cdot \gamma \cdot |\cos \theta_c|}{A_{pc}} \quad (3)$$

ここで ρ は水銀の密度, g は重力加速度, h は毛細管上端からの水銀高さであり, 下つきの 1 は試料管, c は毛細管を表す。試料室の管壁と同じ材質の細管 ($\theta_1 = \theta_c$) を用意して, あらかじめその管壁と水銀との接触角 θ_1 を式(3)で決定すれば, 水銀の表面張力に文献値¹¹⁾に基づく内挿法で温度補正を加えた値を用いて, 水銀-耐火物間の接触角 θ_c は式(3)で算出できる。

2・2・2 水銀圧入法

測定には圧力 100 kPa から 200 kPa までの圧力領域については Carlo Erba 社製ポロシメーター 2000 型を, 10 kPa から 100 kPa の領域についてはアムコ社製のマクロポア測定ユニットを用いた。試料は Table 2 に示した市販の耐火れんがより約 $8 \times 8 \times 15$ mm, 耐火断熱れんがについては気孔量が大いため約 $8 \times 8 \times 6$ mm の試片を切り出して測定用試料とした。

3. 結 果

3・1 接触角

Fig. 2 に測定時の水銀の上昇速度と得られた接触角との関係を示す。測定はおおの3回行い, 図示したように測定値のばらつきは最大で平均値 ± 0.017 rad である。接触角は上昇速度に関係せずほぼ一定となり, 用いた条件下では動的な挙動は認められない。そこで, 全測定点の平均値を接触角とした。接触角は, アルミナ質, ムライト質とガラス毛細管でそれぞれ 2.54, 2.44, 2.49 rad である。

3・2 水銀圧入法

ポロシメーター 2000 型による測定例を Fig. 3 に示す。加圧過程とその後の減圧過程における水銀の侵入量 V と圧力 P との関係にヒステリシスが現れ, 減圧過程

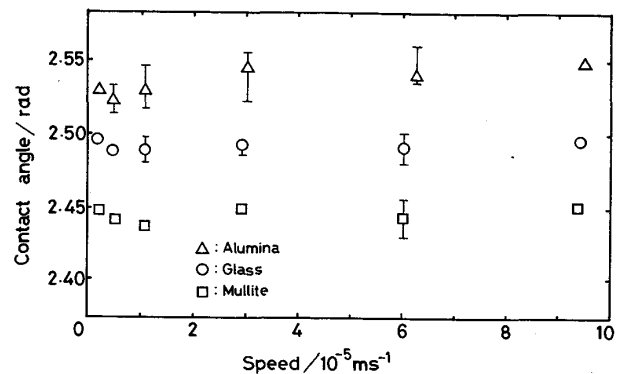


Fig. 2. Verification of the dynamic effect on the contact angle.

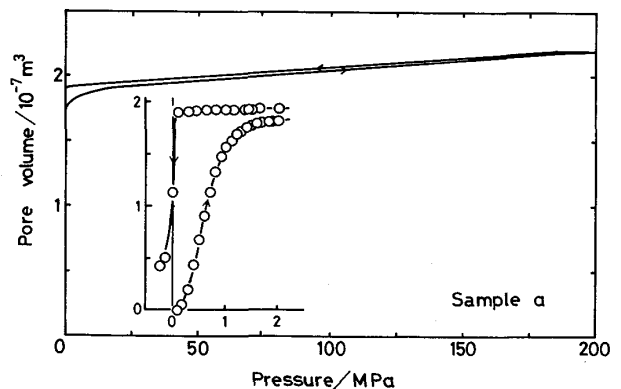


Fig. 3. Representative intrusion and extrusion curves obtained by the mercury porosimeter for mesopores.

における最終圧力は図に示されたように負の値となる。このヒステリシスループは閉じることなく, 圧力解除後もかなりの水銀が耐火れんがが試料中に残留している。それゆえ, 耐火れんがにおいてはボトルネック状の気孔も存在することが推測できる。また, 最終圧力が負の値となることはブランクテストにおいても生じ, この原因としてデイルトメーターの水銀メニスカス部における高圧オイルの巻込みなどが考えられるが, この負の圧力を補正する手段が現時点ではない。それゆえ, 以後情報量も

多くて通常使用されている加圧過程における挙動で結果をまとめることにした。

Fig. 3 における水銀の侵入量は、耐火れんが気孔へ侵入した水銀量と全水銀の圧縮量、ディラトメーターと試料の圧縮変形量の総和であり、また圧力としてはディラトメーターの毛細管中の水銀柱高さが試料に加わる。前者は高圧領域で、後者は低圧領域において特に補正を必要とする。水銀侵入量の補正は、約 50 MPa 以上の領域における直線を外挿して行い、圧力の補正はディラトメーターの毛細管中の水銀柱変動高さとして見積つた。後者は 1 MPa で 1% 程度の寄与で、それ以上の圧力では事実上無視できる。

上記補正を行つた結果、8 MPa 以上では水銀侵入量は一定の値となるため、この値より水銀の最大累積侵入量 V_{max} (m^3/kg) を算出して Table 3 にまとめると共に、ポロシメーターとマクロポアユニットによる全測定結果を併せて Fig. 4 に示す。横軸の値は式 (2) を用いて圧力から水力半径 R_h に換算されたもので、気孔形状を円筒と仮定すると気孔半径は図の横軸の値の 2 倍となる。なお、気孔が存在するために直接測定できないれん

がの接触角としては、前節で得たアルミナ質、ムライト質細管のそれらを各耐火れんが組成のアルミナ量で按分した値を用いた。このために生じる気孔径の誤差は最大でも 8% 程度である。

4. 考 察

4.1 接触角に関する文献値との比較

RITTER ら⁷⁾は多種の固体を用いた静滴法の実測値 2.36~2.48 rad の平均値として水銀と固体間の接触角を 2.44 rad とし、一方 ROOTARE ら⁶⁾は水銀圧入法による表面積と吸着法によるそれとの比較から接触角を 2.27 rad とした。本測定結果は、アルミナ質、ムライト質耐火物毛細管とガラス細管の直接測定で、それぞれ 2.54, 2.44, 2.49 rad となり、RITTER らの用いた値に近い。仮に ROOTARE らの値を用いると気孔径は約 20% 小さくなる。

4.2 水銀圧入法および水置換法による吸水率の比較

水銀圧入法において最大の水銀侵入量 V_{max} に水の密

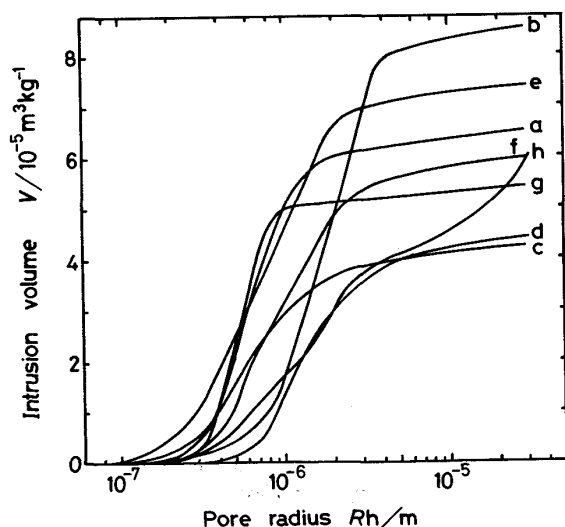


Fig. 4. Cumulative pore size distributions of the bricks.

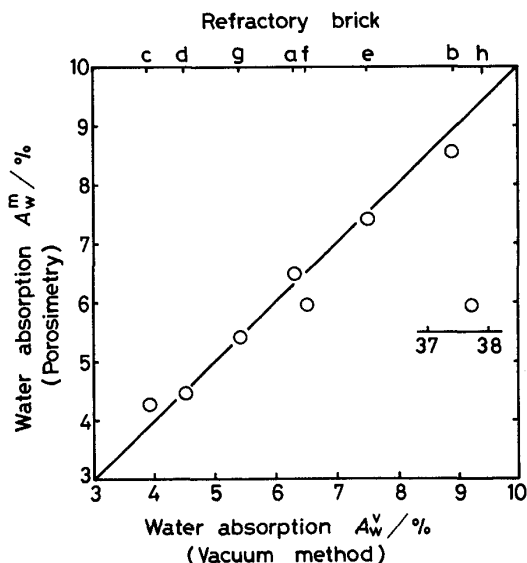


Fig. 5. Comparison between the water absorptions obtained by the porosimetry and the water displacement method³⁾.

Table 3. Maximum intrusion volume V_{max} , representative hydraulic radii, mass base specific surface area S_w and cumulative volume fraction at mean pore radii; R_{hmo} is the mode radius; R_{ha} the area base mean one; R_{hme} the median one; R_{hv} the volume base mean one.

Sample	$V_{max}/10^{-5}\text{m}^3\text{kg}^{-1}$	$R_{hmo}/\mu\text{m}$	$R_{ha}/\mu\text{m}$	$R_{hme}/\mu\text{m}$	$R_{hv}/\mu\text{m}$	$S_w/\text{m}^2\text{kg}^{-1}$	V/V_{max} at R_{ha} at R_{hv}	
a	6.48	0.507	0.533	0.635	1.12	122	40	85
b	8.53	1.20	1.15	1.93	2.43	4.5	26	64
c	4.28	0.546	0.509	0.667	1.81	84.4	37	84
d	4.47	0.855	1.22	1.40	2.44	36.7	42	75
e	7.41	0.246	0.457	0.773	1.38	162	30	77
f	5.96	0.397	0.708	0.916	1.72	84.8	38	76
g	5.41	0.425	0.448	0.521	1.07	113	40	93
h	5.96	—	—	—	—	—	—	—

度を乗ずると吸水率が得られる。Fig. 5 に水銀圧入法の吸水率 A_w^m と既報の真空法による水置換で得た吸水率 A_w^v を比較して示す。ただし、断熱れんがである試料 h の吸水率だけは、JIS R 2614 に準じてノギスで得た試料の外形寸法から換算した外形容積に基づくかさ密度 D_b と、真空法による見掛け密度 D_a の測定値より次式で算出した。

$$A_w = (1/D_b - 1/D_a) \times D_w \times 100 \quad (4)$$

ここで D_w は 4°C における水の密度である。図より断熱れんが試料 h を除く他のすべての試料で、両方法による測定値は良く一致することがわかる。Fig. 4 の気孔半径 $10\mu\text{m}$ 以上の累積分布挙動からも確認できるように、断熱れんが試料 h では、ディラトメーターに水銀を注入した時すでに大きな気孔に水銀が侵入し、最大の水銀侵入量 V_{max} の値がその分だけ少なくなつたため、吸水率の値に大きな差が生じたと考えられる。

4.3 気孔径分布とその代表径

気孔径分布の代表例を Fig. 6 に示す。気孔径分布は統計の確率密度分布に対応するように差分表示を用いた。分布は滑らかでなく、かなりの変動を伴いながら一つの山を形成する。一般に気孔径分布は一つの山とその前後で長いすそを引く形になる。

代表径には、個数、長さ、面積や体積基準の平均径、モード径、メディアン径など種々なものが考えられる。複雑な形状をもつ耐火れんがの気孔径を、すべての現象に有効な特性としてある一つの代表径に集約することは極めて困難で、通常は解析目的に沿った物理的に意味のある代表径を適宜選択する。水銀圧入法では気孔径とその容積は求まるが、その気孔径を直接得ることはできな

い。しかし、気孔モデルを仮定しない水力半径の平均として体積基準や面積基準の半径（以後それらを体積平均半径 R_{hv} 、面積平均半径 R_{ha} と記述する）は、それぞれ

$$R_{hv} \equiv \sum_i \Delta V_i \cdot R_{hi} / V_{max} \quad (5)$$

$$R_{ha} \equiv \sum_i \Delta S_{wi} \cdot R_{hi} / S_w \quad (6)$$

で容易に算出できる。ここで S_w は重量基準比表面積 (m^2/kg)、 ΔV_i と ΔS_{wi} は気孔半径 R_{hi} での水銀侵入量 (m^3/kg) と比表面積 (m^2/kg) である。水力半径はその定義より

$$R_{hi} = \Delta V_i / \Delta S_{wi} \quad (7)$$

とも表示でき、比表面積と面積平均半径としてそれぞれ

$$S_w = \sum_i \Delta V_i / R_{hi} \quad (8)$$

$$R_{ha} = V_{max} / S_w \quad (9)$$

が得られる。さらに

$$F(R_h) \equiv V(R_h) / V_{max} \quad (10)$$

で定義される累積分布関数 $F(R_h)$ を導入すると、体積平均半径、比表面積はそれぞれ

$$R_{hv} = \int_{R_{hmin}}^{R_{hmax}} R_h \cdot \frac{d}{dR_h} F(R_h) \cdot dR_h \quad (11)$$

$$S_w = V_{max} \int_{R_{hmin}}^{R_{hmax}} \frac{1}{R_h} \cdot \frac{d}{dR_h} F(R_h) \cdot dR_h \quad (12)$$

に変形できる。

そこで本研究では、体積と面積平均半径を式(5)、(8)、(9)を用いて算出し、さらにそのモード半径及びメディアン半径をそれぞれ気孔径分布、累積分布より求めた。Fig. 6 に結果の各代表径の一例を分布と共に示し、Table 3 に各試料の代表径と比表面積をまとめて記す。すべての試料において各代表径の大小関係は次のようになる。

モード半径 R_{hmo} 、面積平均半径 $R_{ha} <$ メディアン半径 $R_{hme} <$ 体積平均半径 R_{hv}

ただし、面積平均半径はモード半径より大きい場合が多いが、試料 b, c では逆に小さくなっている。また、Table 3 に示したように、体積平均半径の累積気孔量は面積平均半径のその約 2.2 倍となる。

4.4 気孔径分布の表示

耐火れんがの気孔径は、それを構成する粒子径や形状とその配列状態に関係するため、気孔径分布がある特定の分布に従う物理的な根拠はない。しかし、耐火れんがの気孔径をある統計分布関数で近似できれば、その関数特有の母数を用いてそれを明確に表現でき、分布を相互に比較することも容易である。そこで統計関数式が複雑でなく、市販の確率紙が完備してプロットも容易である

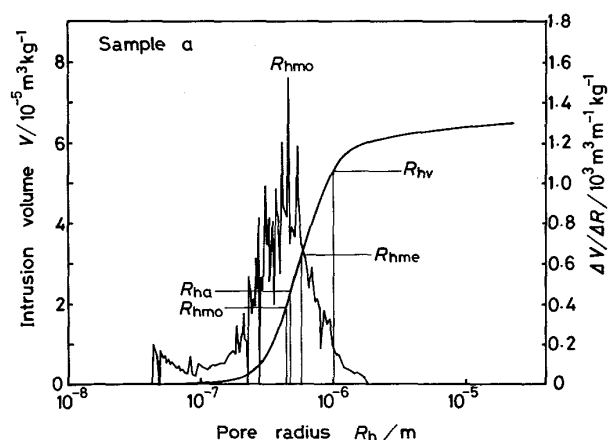


Fig. 6. Pore size distribution and representative pore radii; R_{ha} is the area base mean radius; R_{hme} the median one; R_{hmo} the mode one and R_{hv} the volume base mean one.

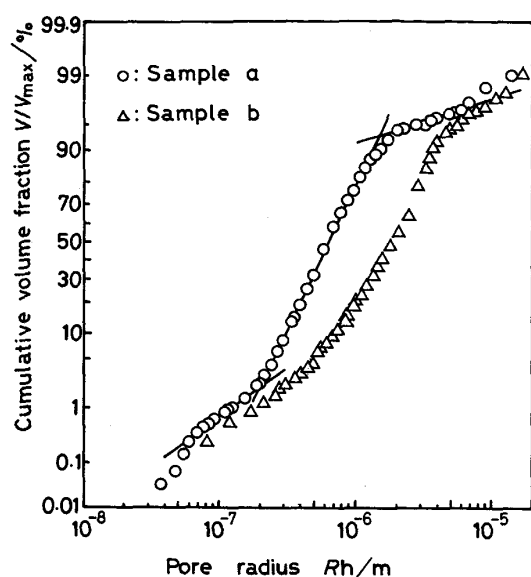


Fig. 7. Adaptability of the log-normal distributions to the pore size distributions.

正規分布, 対数正規分布, ワイブル分布の適用を考えてみた. このうち正規分布では, モード半径 R_{hmo} = メディアン半径 R_{hme} = 体積平均半径 R_{hv} の関係が常に成立するが, 前節で述べたように耐火れんがの気孔がこの関係を満足しない. 従つて, 対数正規分布, ワイブル分布の妥当性を検討した.

Fig. 7 と 8 に対数正規とワイブル分布への適用例をそれぞれ示す. 測定結果がこれらの分布に従うならば, 測定点は各確率紙上において直線関係を示すはずであるが, 図のように直線関係は成立しない. Fig. 7 の対数正規確率紙上の試料 a や Fig. 8 のワイブル確率紙上の試料 b には, 気孔径分布に変曲点が二つあり, 三つの直線をそれぞれにあてはめることができる. このことは, 吉野ら¹²⁾が耐火物の気孔を骨材の気孔とマトリックスの気孔, 骨材とマトリックス間の気孔とに定性的に分類したことに対応し, 混合分布として考えることができる. また, MAYER ら¹³⁾や FREVEL ら¹⁴⁾は, 球の充てん体を

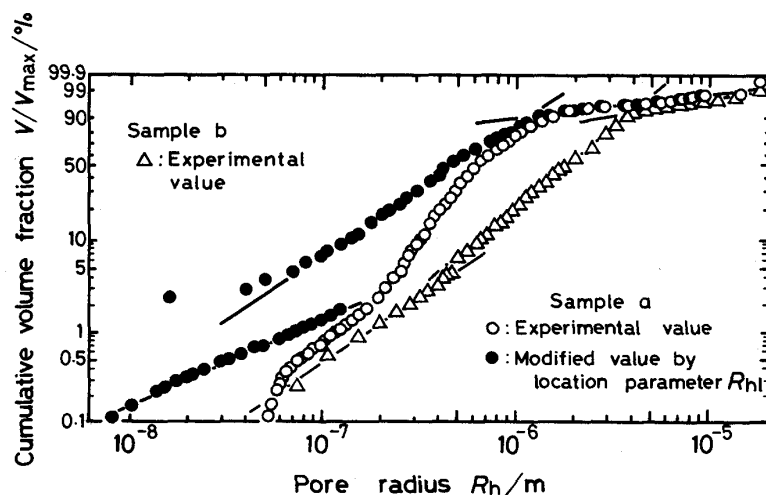


Fig. 8. Application of the weibull distribution and a composite one with the location parameter to the pore size distribution in the brick.

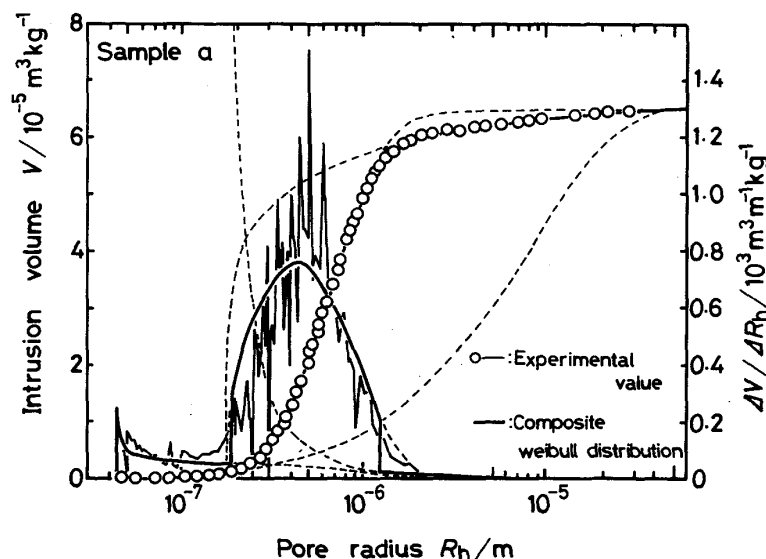


Fig. 9. Comparison of the pore size distribution observed and calculated by the composite weibull distribution.

Table 4. Parameters of the composite weibull distribution; R_{hl} is the location parameter; R_{hs} the scale parameter; δ_1 and δ_2 the pore hydraulic radii R_h of the lower and upper limits, respectively.

Sample	Region 1					Region 2					Region 3				
	$\frac{R_{hl}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hs}}{\mu\text{m}}$	m	$\frac{\delta_1}{\mu\text{m}}$	$\frac{\delta_2}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hl}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hs}}{\mu\text{m}}$	m	$\frac{\delta_1}{\mu\text{m}}$	$\frac{\delta_2}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hl}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hs}}{\mu\text{m}}$	m	$\frac{\delta_1}{\mu\text{m}}$	$\frac{\delta_2}{\mu\text{m}}$
a	0.045	8.2	0.93	0.0467	0.181	0.18	0.62	1.41	0.181	1.10	0.18	0.037	0.25	1.10	28.5
b	0.00	3.7	1.58	0.0568	0.510	0.00	2.3	1.89	0.510	3.85	0.00	0.37	0.40	3.85	29.1
c	0.040	1.7	1.31	0.0518	0.220	0.20	0.64	1.12	0.220	1.10	0.20	0.11	0.23	1.10	30.4
d	0.15	21	1.00	0.151	0.410	0.40	1.4	1.36	0.410	2.20	0.00	1.4	0.65	2.20	30.4
e	0.020	1.8	1.22	0.0274	0.150	0.10	0.95	1.18	0.150	2.20	0.00	0.095	0.30	2.20	29.1
f	0.010	0.51	3.90	0.0560	0.300	0.25	1.0	1.03	0.300	2.85	0.00	0.51	0.47	2.85	29.7
g	0.15	0.67	1.98	0.162	0.300	0.20	0.41	2.20	0.300	0.840	0.50	0.0032	0.18	0.840	29.7

Table 5. Representative pore radii R_h and mass base specific surface area S_w calculated on the basis of the composite weibull distribution.

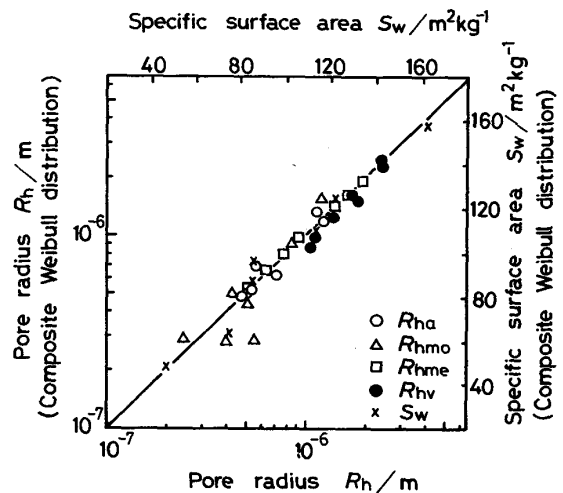
Sample	$\frac{R_{hmo}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{ha}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hme}}{\mu\text{m}}$	$\frac{R_{hv}}{\mu\text{m}}$	$\frac{S_w}{\text{m}^2\text{kg}^{-1}}$
a	0.438	0.519	0.662	0.983	125
b	1.56	1.34	1.92	2.49	63.6
c	0.287	0.493	0.668	1.51	86.8
d	0.908	1.17	1.43	2.32	38.1
e	0.293	0.470	0.808	1.26	158
f	0.284	0.625	0.984	1.65	95.4
g	0.511	0.494	0.537	0.859	109

用いて水銀圧入法を考察し、水銀はある圧力で3個以上の粒子によつて構成される空隙にまず入り、以後の圧力増加とともに粒子と粒子の空隙部分へ圧入されるとする。このモデルによれば、その気孔径分布を製品の質や安全性の保障に関するデータ解析に利用される切替え冗長系の信頼度関数と同様に考えることもできる。しかし、これらはいずれも定性的な説明で、耐火物のような焼結体内の気孔径分布に混合分布関数や切替え冗長系の信頼度関数を適用するために必要とされる定量的な手がかりやその根拠は、現在のところ皆無である。

そこでここでは、気孔径分布を取り扱いが簡単な複合分布とみなし、しかも3母数のワイブル分布が2母数の対数正規分布もほぼうまく表示できることを考慮して、相互の比較が容易なように使用する分布関数をワイブル分布で統一した。その式は、

$$V/V_{\max} = 1 - \exp[-\{(R_h/R_{hl}) - (R_{hl}/R_{hs})^m\}] \quad (13)$$

と表現され、式中の R_{hl} は位置のパラメーター、 R_{hs} は尺度のパラメーター、 m は形状パラメーターである。位置パラメーターを用いて各領域をワイブル分布へ当てはめた例を Fig. 8 と 9 で示す。複合分布として取り扱うために分布の境界は不連続であるが、気孔径の差分および累積分布を良く表している。Table 4 に複合ワイブル分布の母数とその境界（分離パラメーター） δ をまとめ、Table 5 には複合ワイブル分布とした時の体積平均半径と面積平均半径を式(8)、(10)、(11)より算出し、

Fig. 10. Comparison of the representative pore radii R_h and the specific surface area S_w calculated on the basis of the measured data and the composite Weibull distribution.

モード半径などを併せてまとめた。各代表径の大小関係は、試料 c, g におけるモード半径と面積平均半径の大小が異なる例を除き、前節で述べた関係を示している。Fig. 10 には、複合ワイブル分布とした場合の各代表径と比表面積を、Table 3 に示した水銀圧入法の結果より直接算出したそれらと比較して示す。モード半径においてややばらつきが見られるが、面積平均半径、体積平均半径、メディアン半径や比表面積においては両者は良く一致しており、水銀圧入法の測定結果を複合ワイブル分布として取扱えることを示している。

5. 結 言

耐火物の諸性質を定量的に把握して十分理解するためには、その気孔の性状に関する特性の選択とその定量化を必要とする。そのためには個々の特性を個別に研究するよりも、同一試料に基づいて種々の測定原理を踏まえた総合的な研究がなされなければならない。この目的に沿って実施された一連の研究の一環として、本研究では耐火れんがの気孔径とその分布に関する定量特性を調査

するため、break-through pressure 法を用いて水銀—耐火物の接触角を決定した後、水銀圧入法を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系れんがの気孔径を測定して考察した。さらに既報の吸水率の測定結果との比較や気孔の代表径と分布の表示法などを検討して、次の結果と結論を得た。

(1) 水銀-アルミナ質及びムライト質耐火物間の接触角はそれぞれ 2.54, 2.44 rad である。

(2) 減圧による水置換法で得た吸水率の測定値と水銀圧入法によるそれは良く一致する。

(3) 測定した耐火れんがにおける各代表気孔径には
モード半径 < 面積平均半径 < メディアン
半径 < 体積平均半径

の大小関係がある。ただし、面積平均半径はモード半径より常に大きいとは限らない。また、体積平均半径における小気孔径側からの累積気孔量は、面積平均半径におけるその約 2.2 倍である。

(4) 耐火れんが内の気孔径分布は一つの山と長いすそを持つ形で、複合ワイブル分布として取り扱うことができる。

なお、本研究における計算は名古屋大学大型計算機センターの FACOM-M-382 を使用して行った。

終わりに、試料用れんがを提供して下された東京窯業株式会社と播磨耐火煉瓦株式会社に深く感謝すると共

に、本研究の一部は昭和 59, 60 年度科学研究費によることを付記して謝意を表します。

文 献

- 1) 大庭 宏: 多孔材料 (近藤連一編) (1973), p. 243 [技報堂出版]
- 2) 吉本文平: 耐火物工学 (1962) [技報堂出版]
- 3) 横山誠二, 山田恭裕, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 窯業協会誌, **93** (1985), p. 655
- 4) 例えば, 耐火物技術協会: 耐火物とその応用 (1979), p. 117 [耐火物技術協会]
- 5) 例えば, 後藤誠史, 大門正機, 近藤連一: 多孔材料 (近藤連一編) (1973), p. 45, p. 248 [技報堂出版]
- 6) H. M. ROOTARE and C. F. PRENZLOW: J. Phys. Chem., **71** (1967), p. 2733
- 7) H. L. RITTER and L. C. DRAKE: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17** (1945), p. 782
- 8) E. W. WASHBURN: Proc. Nat. Acad. Sci. USA., **7** (1921), p. 115
- 9) D. N. WINSLOW and S. DIAMOND: J. Mater., **5** (1970), p. 564
- 10) S. LOWELL and J. E. SHIELDS: Powder Surface Area and Porosity (1984), p. 213 [Chapman and Hall]
- 11) 化学便覧 基礎編 (日本化学会編) (1984), p. II-81 [丸善]
- 12) 吉野成雄, 市川健治, 岩藤一司, 松本敏宏: 耐火物, **33** (1981), p. 636
- 13) R. P. MAYER and R. A. STOWE: J. Colloid. Sci., **20** (1965), p. 893
- 14) L. K. FREVEL and L. J. KRESSLEY: Anal. Chem., **35** (1963), p. 1492