

Al₂O₃-SiO₂ 系れんがの通気率と気孔内
表面積値の測定法による差異

論文

横山 誠二*・鰐部 吉基*²・坂尾 弘*²Differences in Permeations and Surface Areas of Al₂O₃-SiO₂ Bricks by
Measuring Methods

Seiji YOKOYAMA, Yoshimoto WANIBE and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

The present work gives full details of the permeability and the surface area in refractory bricks among a series of studies necessary for the quantitative interpretation on metallurgical phenomena concerned with the pores. The former was investigated by the widely controlled pressure of various fluids and the latter by the Kr adsorption for the same brick specimens as used previously. The discussion has been ranged to the differences and the relations among the results previously obtained in the separate measurements. The main results are;

- (1) The pressure method results in the consistent permeability regardless of the kinds of the fluids.
- (2) Diffusion contributes to the gas flow through bricks due to the pores with the sizes less than 10 times the mean free path.
- (3) The porosimetry results in the surface area which is one and a half time as large as the Kr adsorption method in case of the bricks.

1. 緒 言

耐火れんがの気孔が関与する冶金現象を定量的に理解するためには、その気孔の性状に関してどの特性を選択してそれをどう定量するかという問題を解決しなければならない。そこで著者らはこの特性に関する定量を同一試料を用いた種々の方法で実施し、結果を測定原理に基づいて比較検討して、前報¹⁾²⁾までにアルミナ質と高アルミナ質の耐火れんがの開口気孔の量的な割合や気孔径とその分布について測定方法の検討を含めた成果を報告した。このほか気孔の性状を表するものとして、さらに、れんが内の気孔を流体が通過する程度を示す通気率と気孔の全表面積がある。前者は開口気孔に属する貫通気孔の性状に依存する特性であるが、JIS に規格化されていないので、その定量的な取扱いについては解決されなければならない。そこで本研究では、これまで試料としてきた耐火れんがを再び用いて、その通気率と気孔全表面積を種々の方法により測定し、方法や条件の違いで生ずる結果の差を考察することで、測定上の問題点を明らかにすると共に、それらの結果と前報までの知見を併せて

れんがの気孔に関する特性について検討した。

2. 測 定

2.1 通気率

耐火れんがの通気率は、ほとんどの場合流体として気体を用いる加圧法や減圧法で測定される³⁾。加圧法では圧力範囲を大きくとれる利点があるので、本研究では主として気体を流体とした加圧法を用い、比較検討のために一部減圧法と液体を流体に用いた方法⁴⁾を採用した。

気体の加圧法、減圧法および液体を流体に用いた場合の通気率測定装置はすべて自製したが、後述の説明に必要な液体を使用する装置だけを Fig. 1 に示す。実験装置で差圧を決める水銀柱の差と、Fig. 1 における液体の流量を示す水頭の変位はカセットメーターを用いて読み取られ、気体の流量は石鹼膜流量計で測定された。気体には N₂, He, CO₂ の3種類のうち主として N₂ を、また液体として蒸留水を用いた。試料には Table 1 に示すように前報¹⁾²⁾までと同一のアルミナ質、高アルミナ質耐火れんがと耐火断熱れんがを用い、気体用のものは直径 20 mm 高さ 10 mm、液体のそれは高さ 5 mm の円柱を切り

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)

Table 1. Chemical composition, apparent and bulk densities, D_a and D_b , apparent porosity P_a and mass base specific surface area S_w of the bricks used.

Sample	Chemical composition*1/wt%			Property			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	D_a *2/10 ³ kgm ⁻³	D_b *2/10 ³ kgm ⁻³	P_a *2/%	S_w *3/m ² kg ⁻¹
a	61-62	32-35	1.0-1.2	2.92	2.47	15.5	122
b	62-63	*4		3.13	2.45	21.8	74.5
c	92-93	5.5-6.5	0.1-0.2	3.66	3.20	12.6	84.4
d	91	*4		3.59	3.10	13.9	36.7
e	66	31		3.06	2.49	18.6	162
f	71	25		3.06	2.55	16.6	84.8
g	87	11		3.48	2.93	15.8	113
h	95	*4		3.61	1.53*5	57.6*6	—

*1: Catalogue, *2: Reference 1, *3: Reference 2, *4: Balance, *5: JIS R 2614, *6: $P_a = (1 - D_b/D_a) \times 100$

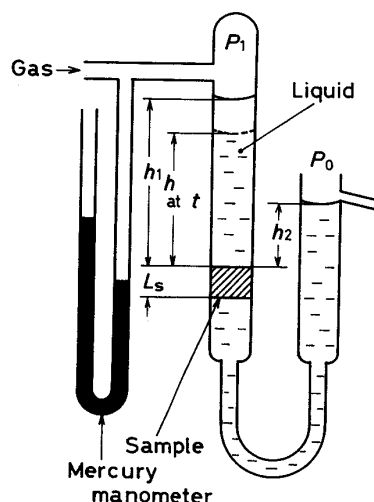


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the permeability of water.

出して試料とした。なお、水を流体に用いた測定では前報¹⁾で気孔率を測定するために自製した装置を用いて試料を約 10 Pa に減圧し、あらかじめ気孔内の空気を水と置換して試料とした。

2.2 表面積

固体表面積の測定として、気体の物理吸着に基づく方法が比較的簡単に精度良く測定できるため広く用いられている。しかし、前報²⁾の水銀圧入法による気孔径の測定結果から推測できるように、耐火れんがの比表面積は小さく、通常用いられている窒素の物理吸着法では測定できない。したがって、本研究では吸着ガスにクリプトンを用いた定容法で測定系の死体積を最小に抑えた装置を自製して、れんがの表面積を測定した。液体窒素温度における Kr の飽和蒸気圧 P_{Kr} は約 400 Pa であるため、吸着平衡圧は小さく、またその測定には熱拡散の影響も考慮しなければならない。そこで、吸着平衡をピラニゲージで確かめ、その圧力を油マンノメーターより測定した。表面積測定においては、試料表面に吸着している

水分等が測定に誤差を与える。そこで表面積の測定前に 573 K, 0.1 Pa で 3 h の脱ガス処理をすべての試料に行った。

3. 実験結果

3.1 通気率

通気率は、気体が流体の場合にはモル流量を用いた通気率 K'

$$K' = (K/RT) \cdot \bar{P} = \eta(\dot{n}/\Delta P)(L_s/A_s) \dots \dots \dots (1)$$

液体の流体については初期条件下の積分式

$$\begin{aligned} \ln[D_w g(h - h_2 - L_s) + (P_1 - P_0)] \\ = -K(D_w g/\eta)(A_s/A_1 L_s)t \\ + \ln[D_w g(h_1 - h_2 - L_s) + (P_1 - P_0)] \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

を用いて結果を整理した。ここで K は通気率 [m²], R は気体定数 [JK⁻¹mol⁻¹], T は絶対温度 [K], $\bar{P}$ は試料の気体流入出端における平均圧 [Pa], η は粘性率 [Pa·s], $\dot{n}$ はモル流量 [mols⁻¹], ΔP は試料両端の圧力差 [Pa], L_s は試料の長さ [m], A_s はその横断面積 [m²] であり、 D_w は水の密度 [kgm⁻³], g は重力加速度 [ms⁻²], h , h_1 , h_2 は Fig. 1 に示されたようにそれぞれ時間 t , 0 における液柱高さおよび液柱 2 の高さ [m], P_1 は水頭にかかる圧力 [Pa], P_0 は大気圧 [Pa], A_1 は液柱の断面積である。なお、通気率の算出には粘性と密度の温度依存性を考慮した。

N₂ を用いた加圧法の測定結果を Fig. 2 に示す。測定は 7 回繰り返してその平均値を用いた。全試料において K' と $\bar{P}$ の間には良い直線関係が得られ、通気率 K は式 (1) に基づいてその直線の傾きより算出できる。通気率は耐火れんが試料 b の 7.71×10^{-14} m², 耐火れんが試料 g の 5.56×10^{-15} m² がそれぞれ最大、最小であった。この直線関係は以下に記述する Fig. 3 と 4 においても成立するが、原点を通らず正の切片をもつ。

通気率は水置換法による密度と気孔率、水銀圧入法に

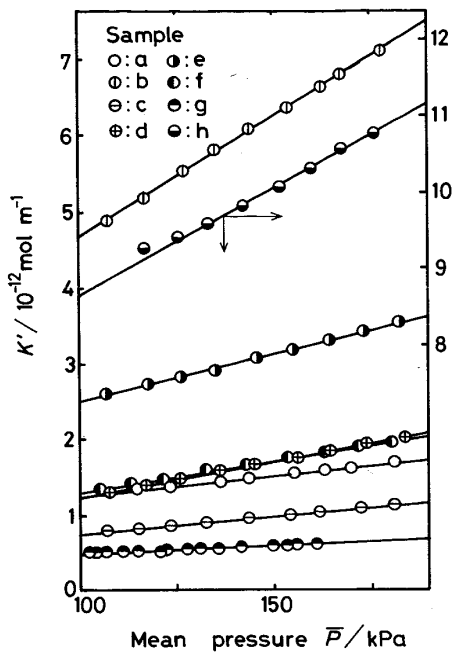
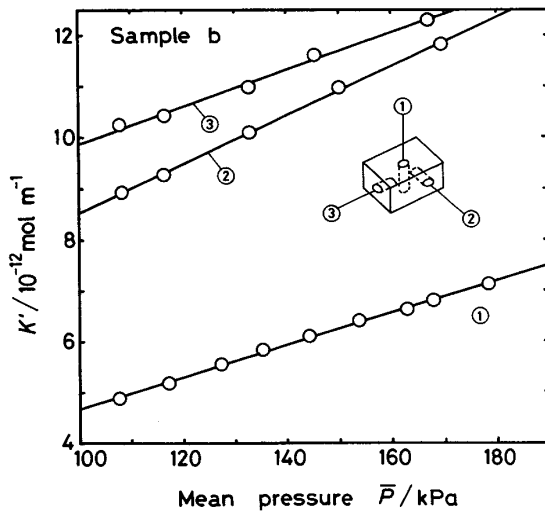
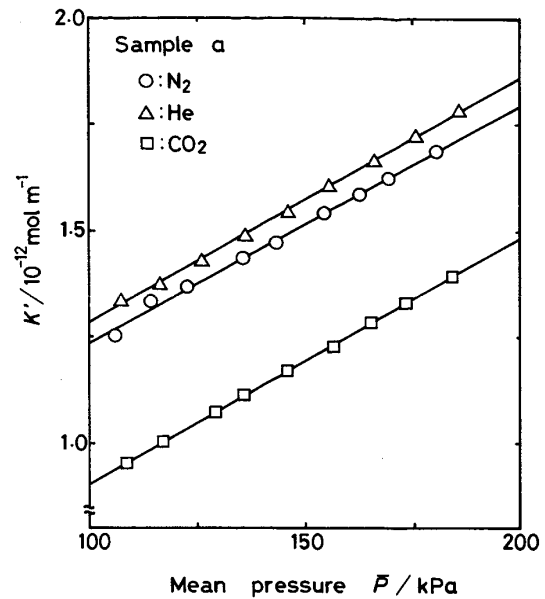


Fig. 2. Permeation of nitrogen through the bricks.

Fig. 3. Directional sensitivity of the specific flow rate K' .

よる気孔径や吸着法による表面積とは異なり、方向性をもった特性であり、気孔の構造に対して敏感である。試料採取方向の通気率に及ぼす影響を調べた例を Fig. 3 に示す。通気率 K は図の①、②、③方向それぞれについて $7.71 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ 、 $1.15 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 、 $8.68 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ となり、明らかな方向性を示している。通気率は①、③方向についてはほぼ等しいが、気孔内の流れとしては②、③方向が同程度の挙動を示し、れんが組織がほぼ等しいと考えられる。

N₂ を流体とした減圧法による測定結果は、後述の気

Fig. 4. Differences in the specific flow rate K' by the gas species used.Table 2. Permeability K and specific surface area S_w^a .

	Fluid	Sample							
		a	b	c	d	e	f	g	h
$\frac{K}{10^{-14} \text{ m}^2}$	N ₂	1.43	① 7.71 ② 11.5 ③ 8.68	1.17	2.37	3.09	2.12	0.556	6.84
	He	1.46	—	1.26	—	3.49	—	0.669	—
	CO ₂	1.46	—	1.14	—	2.92	—	0.602	—
	Water	1.21	—	0.911	—	3.36	—	0.548	—
$S_w^a / \text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$		82.4	58.4	46.0	28.6	110	48.4	73.5	191

体分子の平均自由行程に関連した考察のところで述べる。

同一試料の通気率に及ぼす透過気体の種類の影響を Fig. 4 に示す。通気率は直線の傾きより N₂, He, CO₂ について、それぞれ 1.43, 1.46, $1.46 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ となりほとんど一致するが、 K' の値そのものには差異が見られる。この点についてはさらに後述する。Table 2 に、気体について得られた通気率 K の値をまとめて示す。同一試料において、He を流体とした時の通気率の値は N₂, CO₂ を流体に用いた時のそれよりも大きくなるが、実験誤差を考慮すると用いた気体の種類による有意差はない。

水を流体に用いた場合の結果を Fig. 5 に示す。結果は良い直線関係を示し、通気率 K は直線の傾きより式 (2) に基づいて算出できる。得られた通気率の値を Table 2 に併せて示した。液体を用いる通気率の測定法は、吸着や荷電などの界面現象が無視できないために一

般にあまり利用されていないが、水による耐火物の通気率に関する本測定値は気体によるそれとかなり良い一致を示す。

3.2 比表面積

表面積の算出には、多分子層吸着に用いられる B. E. T. 式⁵⁾を書き換えた式

$$\frac{WP}{N(P_{Kr} - P)} = \frac{W}{N_m C} + \frac{W(C-1)}{N_m C} \frac{P}{P_{Kr}} \quad (3)$$

の左辺と、液体窒素温度におけるクリプトンの飽和蒸気圧 P_{Kr} に対する平衡圧 P の相対圧とをプロットし、その関係を示す直線の勾配と切片より単分子吸着量 N_m/W [mol/kg] を求める。ここで W は試料重量 [kg]、

N_m は吸着量 [mol]、 C は吸着点のエネルギーに関する定数 [-] である。比表面積 S_w [m²/kg] は、 A_{Kr} を Kr の吸着分子の断面積 [m²]⁶⁾、 N_A をアボガドロ数とすると、

$$S_w = A_{Kr}(N_m/W)N_A \quad (4)$$

と算出できる。Fig. 6 にれんが試料の測定結果の B. E. T. プロットを示す。直線関係は従来成立するとされている Kr の飽和蒸気圧に対する相対圧が 0.05~0.3 の領域で得られ、この直線の傾きと切片より式 (4) を用いて比表面積を算出した。得た値を Table 2 にまとめた。

4. 考 察

4.1 気孔径分布と通気率

Fig. 2, 3, 4 で K' vs. $\bar{P}$ は良い直線関係を示すが、層流以外の流れが通気率の測定に寄与するため、この直線は原点を通らず K' に関して正の切片をもつ。気体の流れで一般に、気孔径が気体の平均自由行程 λ の 10 倍以下になるとスリップ流の影響が表れ、さらに気孔径が平均自由行程よりも小さくなると流れは分子流 (クヌーセン流) であるといわれている⁷⁾。そこで Fig. 7 に前報²⁾ で求めた水銀圧入法による気孔径分布と通気率の測定に使用した気体の測定条件 (温度、大気圧) 下における平均自由行程 λ との関係を示す。水銀圧入法により等方的に測定された開口気孔径と通気率に関連する貫通気孔を単純に比較することは厳密にはできないが、明らかに平均自由行程の 10 倍以下の気孔径が存在していることが認められる。

CARMAN は、粉体層における層流とスリップ流、分子

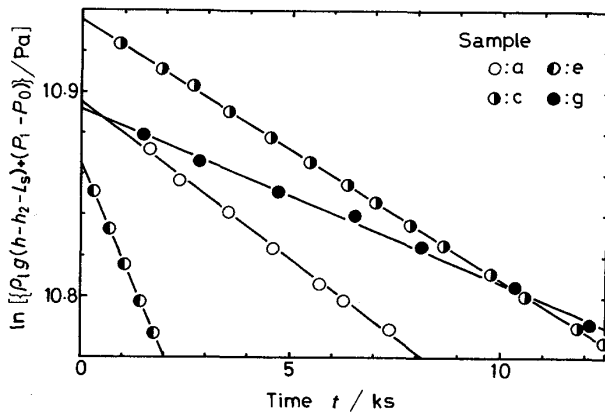


Fig. 5. Permeation of water through the bricks.

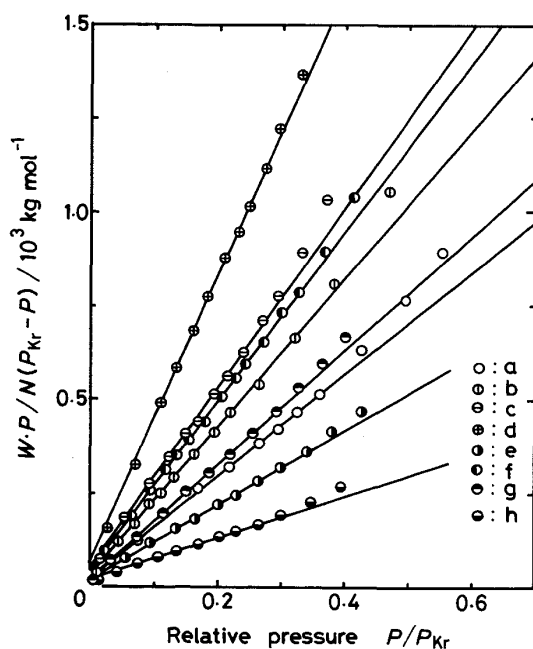


Fig. 6. B.E.T. plots of the Kr adsorption for the bricks.

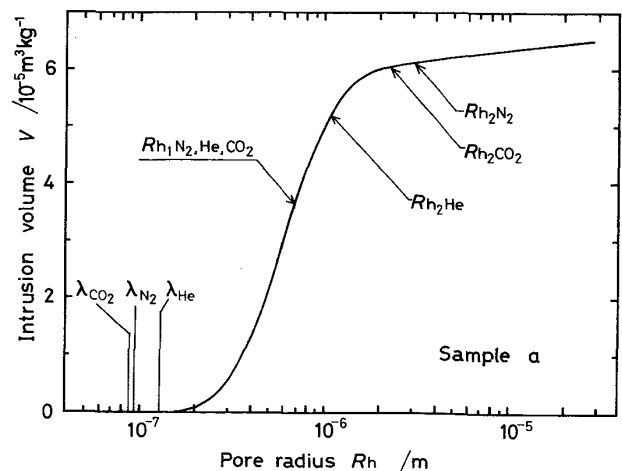


Fig. 7. Pore size distribution obtained by the mercury porosimetry, mean free path and pore hydraulic radii; R_{h1} and R_{h2} calculated from the viscous and diffusion terms of the permeation.

流を含む流れに対して式 (1) に拡散流れを考慮した

$$\eta(\dot{n}/\Delta P)(L_s/A_s) = (\epsilon/k_z)R_{h1}^2(\bar{P}/RT) + (4/3)(\delta/k')(\epsilon R_{h2}\bar{v}/RT)\eta \dots \dots \dots (5)$$

を導出した⁸⁾。ここで ϵ は気孔率であり、 k_z は KOZENY 定数と呼ばれる気孔を管の集合体とした時の管の形状に依存する定数で

$$k_z = k_0 \tau^2 \dots \dots \dots (6)$$

のように管の断面形状に関する定数 k_0 [—] と屈曲度と呼ばれる管の曲がりの程度を示す定数 τ [—] を含み、 R_{h1} と R_{h2} は水力半径 [m]、 δ は気体分子と気孔壁との衝突に関する定数 [—]、 k' は気孔形状に関する定数 [—]、 $\bar{v}$ は平均分子速度 [ms⁻¹] である。式 (5) は粒体層に対する式で、耐火物のような圧密体の気孔へ直接そのまま適用できないが、気孔の性状を考察するための手がかりとしては適切で⁸⁾、右辺第1項が層流、第2項がスリップ流および、あるいは分子流を表している。それゆえ、 K' vs. $\bar{P}$ の正の切片は CARMAN による式の右辺第2項の拡散流れを意味するので、Fig. 4 においては気体の種類により切片の値が異なると解釈できる。そこで式 (5) を用いて層流および拡散項の水力半径 (R_{h1} および R_{h2}) を算出し、Fig. 7 に例を示すとともに、Table 3 にまとめた。計算には CARMAN が粉体層に対して推奨している値、すなわち $k_z=5$ 、 $\delta/k'=0.4$ と、 ϵ には前報¹⁾ で実測した見かけ気孔率 P_a を用いた。ただし、耐火断熱れんが試料 h の見かけ気孔率 P_a だけは、JIS R 2614 に準じて測定したかさ密度 D_b ²⁾ と前報¹⁾ で実測した見かけ密度 D_a を組み合わせて

$$P_a = (1 - D_b/D_a) \times 100 \dots \dots \dots (7)$$

で算出した値を使用した。拡散項の水力半径 R_{h2} は層流項の水力半径 R_{h1} よりもやや大きく、また He のそれは N₂、CO₂ のそれらよりも小さい。気体の種類によって拡散項の水力半径に差が生じることは、耐火れんがの気孔構造や気体の特性に基づくものと考えられるの

で、気体の平均自由行程の影響がより顕著になる減圧法の結果と併せ、その特性や流れの形態に関して以下に考察してみた。

平均自由行程と圧力には $\lambda \propto P^{-1}$ の関係があり、圧力により平均自由行程は異なる。そこで、N₂ を流体とした減圧法による通気率の測定結果の例を加圧法のそれと併せて Fig. 8 に示す。前述のように、平均自由行程が気孔径よりも十分に大きくなると気体流れは分子流となり、式 (5) の右辺第2項が気体流れを支配するようになる。平均自由行程は平均圧 $\bar{P}$ が 20 kPa で約 0.5 μ m、180 kPa で約 0.05 μ m となるが、気体流れは約 90 kPa で平均自由行程の影響を受け始め、加圧法からの偏倚が認められる。通気率の測定では、減圧および加圧両法において気体の流出側の圧力が常に小さいため、平均自由行程は大きくなり、気体流出側の気孔径が流れを規制していると考えられる。したがって、Table 3 に示した層流項と拡散項より算出した水力半径の差異は、平

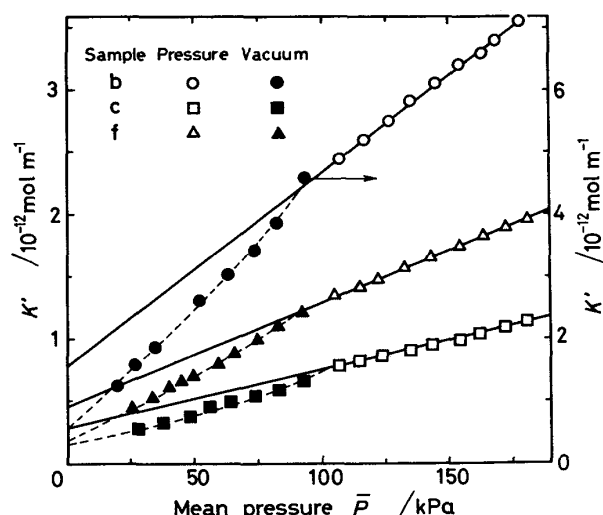


Fig. 8. Relation between the specific flow rate K' and the mean pressure throughout the controlled pressure.

Table 3. Hydraulic radius R_h , KOZENY constant k_z and tortuosity factor τ ; subscript 1 is based on the viscous term and 2 on the diffusion term.

Fluid	$R_h/\mu\text{m}$	a	b	c	d	e	f	g	h
N ₂	R_{h1}	0.688	①1.35	0.868	0.936	0.911	0.811	0.723	0.772
	R_{h2}	3.11	④4.00	1.17	1.08	2.27	1.58	3.02	5.63
He	R_{h1}	0.695		0.899		0.969		0.793	
	R_{h2}	1.11		0.668		1.45		1.38	
CO ₂	R_{h1}	0.695		0.856		0.886		0.756	
	R_{h2}	2.32		1.52		3.37		3.04	
k_z		6.3	①6.6 ②4.4 ③5.9	7.9	14.5	2.8	14.2	15.3	32.5
τ		1.6	①1.6 ②1.3 ③1.5	1.8	2.4	1.1	2.4	2.5	3.6

均自由行程と水銀圧入法によつて測定された気孔径分布を参照すれば、加圧法においては気孔径のほぼ全領域で流れが層流で、ごく一部の径の小さい気孔でしか拡散流れが関与していないために生じたものと考えることができる。また、平均自由行程の大きい He を流体に用いると拡散が関与する気孔径分布の領域が増加することも推定できる。しかし、耐火れんがのような圧密体中の流体の透過現象を定量的に取り扱うためには、その現象を厳密に記述する方法をさらに発展させることを必要とするし、層流項については 4・4 節に後述する貫通気孔の気孔率 ϵ やコゼニー定数 k_z 、拡散項については拡散が関与する気孔径の領域における気孔の量的割合 ϵ 、気孔形状に関する定数 k' や気体分子の衝突に関する定数 δ などの検討を要する。

4・2 通気率測定上の問題点

気体を流体とした通気率の測定においても、差圧 ΔP が 100 mm H₂O 以下では $\bar{P}/P \approx 1$ と近似できるため、液体に適用される次式

$$Q = (K/\eta)(A_s/L_s)\Delta P \dots\dots\dots (8)$$

を援用して通気率を算出することが多い。ここで P は流量測定時の圧力 [Pa]、 Q は流量 [m³/s] である。これは ISO TC 33 に提出されている PRE R-16 1972 でも採用されている。この推奨規格は通気率 5×10^{-15} m² 以上、平均気孔径 0.1 μ m 以上に相当するものに対して適用されるが、この平均気孔径では標準状態における空気平均自由行程に等しく、前項で述べたとおり層流以外に拡散の流れを考慮しなければ誤差を生じる。式

(8) を用いて通気率を求めることは、たとえば Fig. 4 において大気圧 (101.3 kPa) における K' の値を $RT/1.013 \times 10^5$ 倍することになり、得られる通気率の値は He, N₂, CO₂ でそれぞれ 3.21×10^{-14} m², 3.06×10^{-14} m², 2.24×10^{-14} m² となる。 K' vs. $\bar{P}$ が原点を通る直線であれば式 (8) を用いて算出した通気率と直線の傾きより算出した通気率 K は等しいが、本実験結果の K' vs. $\bar{P}$ 直線は拡散の影響があり原点を通らないため前者の方が後者よりも大きい。したがって通気率測定においては拡散流れを除いた式 (5) を用いて通気率を算出することが望ましく、もし式 (8) を用いるのであれば透過気体の平均自由行程と気孔径分布の関係をあらかじめ検討しておく必要がある。

4・3 通気率法, Kr 吸着法と水銀圧入法による比表面積の比較

粉体充填層においては、通気率より

$$K = (\epsilon/k_z)R_h^2 \dots\dots\dots (9)$$

で求まる水力半径を用いて

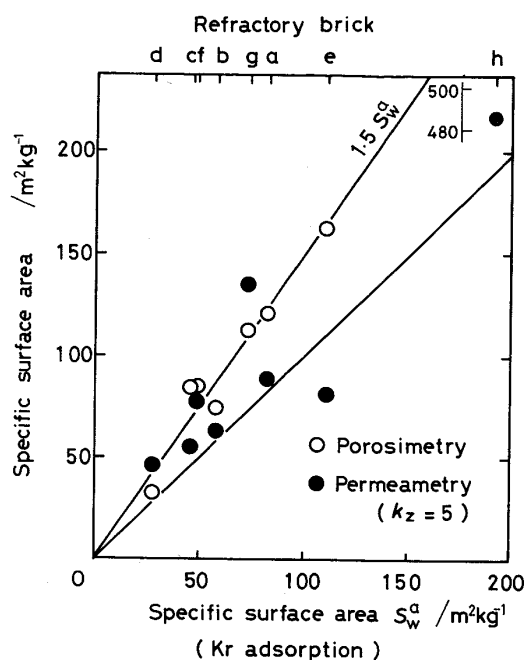


Fig. 9. Comparison among the surface areas obtained by the B.E.T. method, the porosimetry and the permeametry.

$$S_w = \epsilon/(D_b R_h) \dots\dots\dots (10)$$

で表面積を算出することが、測定が迅速かつ簡便であるため広く利用されている。ここで S_w は重量基準の比表面積 [m²/kg]、 D_b はかさ密度 [kg/m³] である。そこでこの手法に従つて、気孔率とかかさ密度に前報¹⁾で述べた減圧による水置換法で実測した値を用い、CARMAN が粉体層に対して推奨する KOZENY 定数 $k_z=5$ で、耐火物の気孔における表面積をその通気率より算出してみた。ただし、耐火断熱れんが試料 h については、前述のように JIS R 2614 によるかさ密度 D_b の測定値と式 (7) による見かけ気孔率の計算値を用いた。

結果を水銀圧入法による比表面積と共に Kr 吸着法によるそれと対比して Fig. 9 に示す。水銀圧入法と通気率法で得た比表面積は試料 e の通気率法の値を除けば Kr 吸着法よりも大きくなり、とくに水銀圧入法による比表面積 S_w^a は、吸着法によるそれ S_w^a の約 1.5 倍となる。ただし、耐火断熱れんが試料 h の水銀圧入法による比表面積は、前報²⁾で述べたとおりディラトメーターに水銀を注入した時点でディラトメーター毛細管中の水銀の自重により水銀がすでに大きな気孔に圧入されているため考慮から除外した。

通気率法と吸着あるいは水銀圧入法による比表面積の値が異なるのは、測定に関与する気孔の種類やその形状に起因する。吸着法や水銀圧入法に關係する気孔は表面に入口をもつ開口気孔であるが、通気率に關係する気孔

はそのうちで貫通した気孔だけである。また耐火れんがの気孔は径とその分布に関する前報²⁾で述べたようにボトルネック形であるため、水銀圧入法においてはネック部の気孔径における容積を実際よりも大きく見積りやすく、一方通気率においては、ネック部により流れが支配されやすい。式(10)から明らかなように、比表面積は水力半径が小さいほど大きくなるため、通気率法と水銀圧入法による比表面積は吸着法のそれよりも大きくなる傾向を示す。ただし、通気率法より比表面積を算出する時に用いた気孔率 ϵ は貫通気孔のそれを用いなければならず、KOZENY 定数の値として粉体層で定められた $k_z = 5$ を耐火れんがのような Consolidated media へ適用することにも問題があるため、通気率から算出した比表面積にはかなりの誤差があると考えられる。

4.4 KOZENY 定数と屈曲度

CARMAN が KOZENY 定数として推奨している値 $k_z = 5$ は、前述のように粉体充填層について得られたものであり、粒子径や粒子形との関係は不明な点が多い。特に耐火れんがのような Consolidated media については、KOZENY 定数を直接測定した例はない。また、Consolidated media における屈曲度には 1.5~6、大きいもので 30~50 の値が従来報告されている^{9)~12)}。屈曲度の決定に対しては拡散や電気伝導度により求める方法が示されているが、貫通気孔の気孔率などを必要とするため、精度は保証されない。そこで、本研究の吸着による表面積と見かけ気孔率の測定値を用いて式(9)より KOZENY 定数を逆に推算し、その結果を Table 3 に示す。同表にはさらに、断面形状に関する定数 k_0 に CARMAN の推奨値 $k_0 = 2.5$ を用い、式(6)より算出した屈曲度 τ を併せて表示した。KOZENY 定数は 2.8~35、CARMAN が $\sqrt{2}$ とした屈曲度は 1.1~3.6 の値となる。屈曲度が 1.1 である試料 e は、気孔の曲がりりはほとんどないまっすぐな形状であるということになる。しかし、見かけ気孔率、表面積は開口気孔を等方的に測定したものであり、これらの値をそのまま用いることには問題がある。また、算出された KOZENY 定数や屈曲度は開口気孔と貫通気孔にかかわる補正因子も含むと考えられる。

4.5 水銀-耐火れんがの接触角

ROOTARE ら¹³⁾ は水銀圧入法と吸着法による表面積が等しくなるように接触角を 2.27 rad とした。そこで彼らの方法に従って Kr 吸着法の表面積を接触角 θ の算出の基準として試算してみたが、前述のように耐火れんがでは気孔の形状が複雑であることと測定値に係わる気

孔に差があることにより $\cos \theta > 1$ となり、接触角の推算は不可能であつた。

5. 結 言

耐火れんがの気孔が関与する冶金現象を定量的に解析する際には、気孔の性状に関する特性とその定量を測定方法を含めて検討する必要がある。そのため本研究では、Al₂O₃-SiO₂ 系の耐火れんがを用いて通気率と気孔全表面積を種々な方法により測定し、方法や条件の違いで生じる結果の差異を考察すると共に、同一れんがを用いた既報の成果を併せて耐火れんがにおける気孔の性状に関する特性について総合的に検討した。得た結果と結論をまとめて以下に記す。

(1) れんがの通気率を気孔の特性として選択する場合には、特にその方向依存性に留意しなければならない。

(2) れんがの通気率は、加圧法を用いた場合流体の種類によらずほぼ等しい値を得る。He でやや大きめの値となるが実験誤差範囲内である。

(3) れんがには気体の平均自由行程の 10 倍以下の径をもつ気孔が存在するため、気体の流れには層流の他にスリップ流や分子流の拡散が関与する。減圧法を用いた場合には後者の影響は無視できないが、加圧法では後者の寄与は小さい。また、CARMAN 式に基づいて拡散項で算出した水力半径は、層流項を用いたそれよりも大きい。

(4) 水銀圧入法の結果より算出される比表面積は、吸着法による測定値の約 1.5 倍となる。また、通気率で簡便に得ることができる比表面積は一般に吸着法のそれよりも大きい。両者に高い相関は認められない。

(5) 吸着法による比表面積と水置換法による見かけ気孔率を用いて算出した KOZENY 定数は 2.8~32.5、屈曲度は 1.1~3.6 となり、れんがにおいて統一的な値は得られない。

耐火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 年度科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) 横山誠二, 山田恭裕, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 窯業協会誌, **93** (1985), p. 655
- 2) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 297
- 3) JRS 2115-84
- 4) P. C. CARMAN: Flow of Gases through Porous Media (1956), p. 86 (Butterworths Scientific Pub. London)
- 5) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT and E. TELLER: J. Am. Chem. Soc., **60** (1938), p. 309

-
- 6) 慶伊富長: 吸着 (1981), p. 97 [共立全書]
 - 7) 粉体 理論と応用 (久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎 編) (1979), p. 531 [丸善]
 - 8) P. C. CARMAN: Flow of Gases through Porous Media (1956), p. 76 [Butterworths Scientific Pub. London]
 - 9) C. WANG and J. M. SMITH: AIChE J., **29** (1983), p. 132
 - 10) H. W. HAYNES and L. F. BROWN: AIChE J., **17** (1971), p. 491
 - 11) C. N. SATTERFIELD and P. J. CADLE: Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop., **7** (1968), p. 256
 - 12) L. F. BROWN, H. W. HAYNES and W. H. MANOGUE: J. Catalysis, **14** (1969), p. 220
 - 13) H. M. ROOTARE and C. F. PRENZLOW: J. Phys. Chem., **71** (1967), p. 2733
-