大日本窯業協會雜誌

第 4 4 集 第 525 號

昭和 11 年 9 月

報 文

山形膨潤土の研究—I 膨潤土ゾルの比重, 屈折率及び表面張力

内 田 宗 義

NATURE AND CONSTITUTION OF YAMAGATA-BENTONITE. I.
SP. GR., REF. INDEX AND SURFACE TENSION OF THE BENTONITE SOLS.

M. Utida.

(a) The bentonite, sp. gr. of it was 2.674 (25°/4°). This value can be taken to represent the true value very closely.

(b) It was confirmed that there are good linear relations between conc. and sp. gr., sp. vol. or ref. index of hydrosols or hydrogels (25.0°)

$$d = 0.9971 + 0.00650 X$$

$$v = 1.0029 - 0.006503 x$$

$$n_D = 1.3324 + 0.0009594 X$$

here, X and x are the concs. expressed in g per 100 cc and g per 100g of sol respectively, and n_D is the ref. index of Na-light. Moreover, it has been found that the above mentioned three relations could be applied up to $X=31$ or $x=26$.

(c) Through the Du Nouy's pull ring method, statical surface tensions of hydrosols of the clay have been measured. It seems there is a slight, below 1%, surface tension drop. But the average values are practically constant independent of the sol concs.

緒 言

膨潤土は所謂ベントナイトの 1 種と考へられる。この粘土はそれ自體が甚だ興味の深い膠質學的特異性を示すのみならず、將來廣汎な耕作土合成の重要な鍵の一つとして、また低溫度側より一般珪酸鹽類の本質へ溯る適當な手がかりの一つとして、自然科學的と同時に技術學的に妙味の深い物質と考へられる。そうして敍上のやうな意味に於て、日本でも最近頃にベントナイトが注意せられて來つつある事は喜ばしい。著者は先に山形縣産の表題の粘土に就て二三豫備的實驗を試みたが(本誌, 昭 8, 41, 181; 昭 9, 42, 65; 昭 10, 43,

121; 工化, 昭 10, 38, 1171, 1174) 今回幸に日本學術振興會の援助を受ける光榮に浴したので, 更に研究の歩を進める事にした。

1. 試 料

山形膨潤土には大體 2 種類ある。その天産風乾物が僅かに緑色を帯びた灰黄色のものと, 僅かに桃色を帯びた灰白色のものとである。この緑色及び桃色は微量に存在するマンガンの 2 様の呈色によるものではないかと思はれる。黄色種は軍服色 (カーキ色) のヒドロゾルとなり, 灰白色の者は灰白のヒドロゾルを作る。そうしてゾルとしては黄色の方が一層安定度が大であるので, 山形標準膨土として黄色種を試料に用いた。

本報文の實驗に用いた試料は, 何れも同一の精製粉末を原試料とし, それを時と濃度とを異にして分散又は水和せしめ, 且つ長期間自然沈降又は放置して, 實際上膨潤が平衡に達してゐると考へてよい状態のものを使用した。例へばゾルは器中の上層液のみを用ひて沈底部分は常にこれを除き, 且つ上層液は特に稀釋せずにそのまま用いた。また精製粉末は, 自然沈降によつて精製した後湯煎乾燥を行ひ, 乾燥物を大氣中に放置して一旦吸濕平衡に達せしめた後粉碎して毎吋 100 目の篩を通したものであるが, その純度は正確には定める方法がない。天然原土乾燥物 (105°C) は沈降水簾によつて, 大體 50% 内外まで異相を分別し得るが, 殘餘の不純分は極めて少量の膠狀珪酸及び膠狀礬土である。この精製試料を用ひて稀薄ゾルとして, 充分長期間 (數ヶ月) 沈降せしめた上液は, 充分安定な, 實際上充分純粹な膨土と考へられる。但しその際精製試料を用ひるにも拘らず, 器底に膠狀泥質を生ずるが, それは主として膨土の凝結粒子である。膨土の安定なゾルの pH は約 9 であるから, 原土分散の際用ひる蒸溜水が酸として膨土の界面電位を引下げるのではないかと考へられる。

2. 比 重

比重は凡て 25.0°C で測定した。測定法はゾルが稀薄で粘度の小さい間は沈子 (Sinkers) を用ひ, 粉末及び粘性の大きい濃厚ゾル, 實際上弾性ゲルとしての性質が相當著しい者は, 試料を小型圓筒容器に盛り, 必要によつては減壓脱泡した後, 容器全體を媒液中に懸吊して測定を行つた。併し粉末の眞比重は, それを測定するに用ひる媒液の異なる毎に, その媒液を不定の割合に膨潤するので, 本質上正確な値は求められない (R. M. Woodman, Jour. Soc. Chem. Ind., 1932, 51, 327T)。よつて膨潤量の最も多い且つ分子構造の簡単なベンゼンによつた値を眞比重として取る事にした (前出, 工化, 38, 1171)。この値は實際上充分眞に近い値と考へてよいと思ふ。(第 1 表)

第 1 表 粉末膨土乾燥物 (105°) の比重, D

媒 液	媒液比重 (25°/25°)	D 25°/25°	D 25°/4°	g/cc	cc/g
ベ ン ゼ ン	0.8762	2.682	2.674	2.674	0.3741
エチル・エーテル	0.7108	2.750	2.742	2.742	0.3648

なほ同じ乾燥粉末を 10cc 目盛圓筒に採り, その見掛容積よりベンゼン及びエーテルの膨潤を検して見ると第 2 表の如くなる。

此の第 2 表によれば, エーテルの場合は明に膨化増容のある事が認められるが, ベンゼンの場合は實際上その増容は測定誤差の範囲内である。つまり殆んど増容はないものと見なす事が出来やう。なほ比重として石英は 2.65, カオリナイトは 2.4~2.6, 酸性白土は 2.07~2.70 の如き値が知られてゐる。

第 2 表 粉末膨土の見掛増容 (25.0°C)

媒 液	ベンゼン	エーテル
a. 粉末の重量, g	2.5732	2.4845
b. 同上見掛容積 (そのまゝ), cc	3.18	3.12
c. 同上 (充分叩き詰めたもの) cc	2.38	2.30
d. (c/b)×100, 減容百分比, %	74.3	73.8
媒 液	ベンゼン	エーテル
e. (c/a), 粉末 1g の容積, cc	0.925	0.927
f. 媒液注加, 脱泡, 最密詰, cc	2.40	2.46
g. (f-e), 膨化増容, cc	0.02	0.16
h. (f) の空隙率 (比容より計算), %	60.3	—

次にヒドロゾルの比重と濃度との値は第3表の通りである。表中左端第1行目の記號は試料の記號であつて, L はゾルの記號, その左の B, C, D 等は群記號で, それぞれ全く同様な方法で作られたゾルを意味してゐる。順序は上より下へ濃度が減少してゐる。また濃度としてゾル 100g 中の粘土の g 數は實測値より求め, ゾル100cc 中の g 數は比容より計算したものである。

第 3 表 膨土ゾルの比重, 比容及び濃度

記 號	ゾル 100g 中の g 數	ゾル 100cc 中の g 數	D 25°/25°	D 25°/4°	1/D 25°/4°
BL ₆	5.059	5.213	1.0335	1.0305	0.97044
ML ₁	3.758	3.838	1.0244	1.0214	0.97904
CL ₁	2.453	2.485	1.0163	1.0133	0.98690
BL ₅	2.302	2.330	1.0152	1.0122	0.98794
LL ₃	0.9414	0.9445	1.0063	1.0034	0.99668
CL ₂	0.9198	0.9228	1.0062	1.0033	0.99676
CL ₃	0.7889	0.7909	1.0054	1.0025	0.99754
LL ₂	0.7596	0.7610	1.0049	1.0020	0.99800
LL ₁	0.6150	0.6158	1.0041	1.0011	0.99888
DL ₃	0.5991	0.599	1.0032	1.0003	0.99975
DL ₁	0.5368	0.537	1.0033	1.0004	0.99963
DL ₂	0.5146	0.515	1.0035	1.0006	0.99943
DL ₄	0.03225	0.03223	1.0004	0.9995	1.0005
H ₂ O	—	—	1.0000	0.99707	1.00294

- (a) BL₆, 膨潤餘力を残す濃厚液作製後約 6 ヶ月間, その間時及混合, 均一。BL₅ も同様。
 (b) CL₁~CL₃, 充分澄明な輝黃色, 極めて安定なゾル。約 6 ヶ月経過。透過光には輝橙色乳光。
 (c) LL₁~LL₃, 5l フラスコ中に作りし 5l のゾル, 約 3 ヶ月経過, その上, 中, 下3層より取りし安定ゾル。
 (d) DL₁~DL₃, 硝子ビンの先端に付したる粘土球を水中に吊るし, 100cc 目盛圓錐内にて自由落分散せし液。
 (e) DL₄, DL₁~DL₃ と同様の方法にて分散せしめしもの, 但し最も稀薄な自由落分散液。
 (f) ML₁, 粘土球を (d) と同様にて数時水中に吊したる後, 器底に沈ませて一晝夜放置膨潤せしもの。
 (g) (d)~(f) は蒸溜水中にて短時間に分散せしめたものなる故, 僅少の凝結を起し乳濁である。

但しこの乳濁液を充分長く放置, 又は攪拌すれば或程度迄液の透明度を恢復する。界面反應の平衡によるものならんか。即ち甚だ徐々に鹽基置換の平衡に達するものならんか。

- (h) $DL_1 \sim DL_3$, 液量小なりしたため 5cc ピペットにて測容, それより比重を求む。但し流出時間純水と同様。

3. 比重と濃度の関係

膨潤土は可溶性鹽類を含んでゐて, そのヒドロゾルの分散媒中には溶出してゐる可能性がない事はない。併しその量は 2.3 の試験によると甚しく僅少であつて, 大體 10% 以下のゾル又はゲルでは分散媒中の鹽類の量はこれを見せし, 分散媒は純水と見なしても比重の測定には差支ないと考へられる。また膨潤土の常温に於ける最大膨潤の平衡濃度はゾル 100g 中 3.6g の附近にあるので, それ以下の濃度のゾルでは, 濃度の如何にかかはらず分散相の膨潤度は何れも最大で一定と考へてよい。そこで今 4°C の水を基準として,

分散媒の比重 (25°/4°)	d_w	ゾルの比重 (25°/4°)	d
分散相の比重 (")	d_p	ゾル 100cc 中の粘土の g 数 (25°)	X

とすると, ゾル 100cc に就て比重, 質量及び容積は次の通りになる (鮫島實三郎, 膠質學, 上, 279)

	分 散 媒	分 散 相	ゾ ル
比 重	d_w	d_p	d
質 量	$(100 \cdot d - X) (g)$	$X (g)$	$100 \cdot d (g)$
容 積	$\frac{100 \cdot d - X}{d_w} cc$	$\frac{X}{d_p} cc$	100cc

そうして膨土ゾルの場合も, 硫化砒素やアルブミンや珪酸等の場合と同様に (前出, 鮫島, p. 281), ゾルの容積は分散媒の容積と分散相の容積との和に等しいと假定するならば次の式が成立する筈である。但し膨土の膨潤もゼラチン等に就て知られてゐるやうに, 膨潤に伴つて媒液の壓縮に相當する現象が起るかも知れないが, 斯様な事はないものと假定するのである。

$$100 = \frac{100d - X}{d_w} + \frac{X}{d_p} \quad \therefore d = d_w + \frac{1}{100} \left(1 - \frac{d_w}{d_p} \right) X$$

$$\therefore d = k_1 + k_2 X \dots \dots \dots (1)$$

但し

$$k_2 = \frac{1}{100} \left(1 - \frac{d_w}{d_p} \right) \dots \dots \dots (2)$$

即ち, d と X とは直線關係にある筈である。そこで第 3 表の實測値にも (1) 式の關係が成立するか否かを檢して見ると, 第 4 表の如く實驗誤差範圍内で實測値と計算値とが一致する。但し計算は

$$d_{calc.} = 0.9971 + 0.00650 X \dots \dots \dots (3)$$

により, また常數 k_1 は表から, $k_2 = 0.00650$ は表中 * 印を付した信頼度の充分大きい 8 個の値から求めた。そうして敍上のやうに, (3) 式が成立する以上, 最初の假定が正しく, 即ち, 測定範圍内の濃度では, 分散方法の如何に關らず膨土ゾルの分散粒子の比重は不變であり, また分散媒の濃度も不變で實際上純水と考へて差支ない事が判る。

また, (2) 式から判るやうに, k_2 の値は粒子の比重 d_p が大きくなる程大になり, d_p が小さく水の値に接近する程小になる。そうして例へば, 硫化砒素では 0.00676 (20°C), アルブミンでは 0.00312 (15°C) が與へられてゐる (前出, 鮫島, p. 281, Wintgen, Kolloid-Beihefte, 1915, 7, 251)。つまり膨土は多量の水中では硫化砒素に近い比重の状態にあるらしい事が察せられる。

第 4 表 膨土ゾルの比重と濃度

記 號	X (濃度)	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{calc.}} - d_{\text{obs.}}$
BL ₆ *	5.059	1.0305	1.0310	0.0005
ML ₁	3.758	1.0214	1.0220	- 0.0006
CL ₁ *	2.453	1.0133	1.0132	- 0.0001
BL ₆ *	2.302	1.0122	1.0122	0.0000
LL ₃ *	0.9414	1.0034	1.0032	- 0.0002
CL ₂ *	0.9198	1.0033	1.0031	- 0.0002
CL ₃ *	0.7889	1.0025	1.0022	- 0.0003
LL ₂ *	0.7596	1.0020	1.0020	0.0000
LL ₁ *	0.6150	1.0011	1.0011	0.0000
DL ₃	0.5991	1.0003	1.0010	0.0007
DL ₁	0.5368	1.0004	1.0006	0.0002
DL ₂	0.5146	1.0006	1.0004	- 0.0002
DL ₄	0.03225	0.9995	0.9973	- 0.0022

4. 比容と濃度の関係

比重と濃度との関係が前第 3 節の通りならば、比容 v と濃度 x とに就ても次の関係が成立する筈である。但し濃度はゾル 100 g 中の粘土の g 数である。

	分散媒	分散相	ゾル
比 重	d_w	d_p	d
質 量	$(100-x)g$	xg	100 g
容 積	$\frac{100-x}{d_w} \text{ cc}$	$\frac{x}{d_p} \text{ cc}$	$\frac{100}{d} \text{ cc}$

$$\therefore \frac{100}{d} = \frac{100-x}{d_w} + \frac{x}{d_p}$$

$$\therefore v = \frac{1}{d} = \frac{1}{100} \left(\frac{100-x}{d_w} + \frac{x}{d_p} \right) = \frac{1}{d_w} + \frac{1}{100} \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_w} \right) x$$

$$\therefore v = k_3 + k_4 x \dots \dots \dots (4)$$

但し $k_4 = \frac{1}{100} \cdot \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_w} \right) \dots \dots \dots (5)$

そこで前第 3 節と同様、第 4 表中 * 印を付したゾルの實測値から k_4 を求めて見ると、(4) 式は次の通りになる。また第 5 表は實測値と計算値との比較である。

$$v_{\text{calc.}} = 1.0029 - 0.006503 x \dots \dots \dots (6)$$

第 5 表 膨土ゾルの比容と濃度

記 號	x (濃度)	$v_{\text{obs.}}$	$v_{\text{calc.}}$	$v_{\text{calc.}} - v_{\text{obs.}}$
BL ₆	5.059	0.9704	0.9700	- 0.0004
CL ₁	2.453	0.9869	0.9869	0.0000
BL ₆	2.302	0.9879	0.9879	0.0000
LL ₃	0.9414	0.9967	0.9968	0.0001
CL ₂	0.9198	0.9968	0.9969	0.0001
CL ₃	0.7889	0.9975	0.9978	0.0003
LL ₂	0.7596	0.9980	0.9980	0.0000
LL ₁	0.6150	0.9989	0.9989	0.0000

なほ比容 v の濃度に對する勾配 k_4 の値は、 d_p が充分小さく水の値に接近する程小になる。そして、例へば硫化砒素 (25°C) では 0.006927 が、珪酸 (25°C) では 0.0057106 が與へられてゐる (鮫島, 前出, p. 282)。つまり膨潤土は d_p が硫化砒素と珪酸との中間であるやうな状態にある事になる。

5. 水中に於ける膨潤土の比重

前第 4 節に於ける (6) 式が膨土と水との系に對して如何なる高濃度にまで適用し得るかは疑問であり、而もこの疑問は甚だ正當であるらしいが、今假りに同式に $x=100$ と置く時は、 $v=0.3526$ cc, $d=1/v=2.836$ となる。これを第 2 節に記した値と比較して見ると、

	比 容	比 重
水中, 計算による外挿値 (眞値)	0.3526	2.836
ベンゼン中, 乾燥粉末, 實測 (眞値)	0.3741	2.674
エチル・エーテル中, " "	0.3648	2.742
空中, 乾燥粉末, 實測, 最密 (見掛)	0.925	1.08
粘度より求めた比容積 ⁽¹⁾	32.5	—

即ち、上表の如く膨潤土の眞比重 2.674 を基準とすれば、水中に於ては膨土自體が約 94.2% に壓縮されるか、普通考へてゐられるやうに、膨潤水が壓縮されてゐなければならぬ。而もこの壓縮は少くもゾル 100 g 中 5 g 以下の濃度のゾル中では最早皆無に等しい事は明である。即ち最大膨潤に達する以前に於て行はれるべきものと考へられる。

6. 光の屈折率と濃度

硫化砒素, 水酸化鐵, 硫化アンチモン, モリブデン酸, 珪酸, ゼラチン及びタンニン等のヒドロゾルに就て既に證明せられてゐるやうに、濃度と比重及び比容に就て前述の如き關係の成立する事が認められてゐるこれ等のゾルに於ては、その濃度が數パーセントまでの範圍の稀薄ゾルの間は、濃度と屈折率との間にも次のやうな簡単な直線關係の成り立つ事が明にされてゐる。即ち、

$$n_D = K_1 + K_2 X \cdots \cdots \cdots (7)$$

こゝに n_D は Na の D 線に對するゾルの屈折率, X はゾル 100 cc 中の分散相の g 數, また K_1 は分散媒の屈折率で、溫度が一定ならば一定の値である。更に K_2 は比例の常數である (鮫島, 前出, p. 266)。そこで斯様な關係が膨土ゾルに就ても亦成立し得るかどうか、それを檢して見ると第 6 表のやうな結果になる。但し試料液は前節の實驗に用ひた者であり、溫度は 25.0°C, 光線はマツダ・ナトリウム・ランプによる黄色光, また測定器は Pulfrich 氏屈折計である。同じ條件で測つた純水の n_D の値は 1.33241 であつた。またゾル CL_3 , CL_2 等は視野に表はれる明暗の界線が純水と同様に明確であるが, CL_1 の邊より粒子による光の散亂が濃度増大と共に次第に著しくなり、視野は一樣に明るさを増し、Lex (BL_6 と CL_2 とを混合, 約 2 時間經過) では辛うじて界線の影を認め、 BL_6 に於ては既に界線を認め得なくなつた。後に記す Abbe の屈折計の場合にも同様な現象が認められた。なほ $n_{D,calc}$ は次式によつて計算したものである。

$$n_D = 1.33241 + 0.0009594 X \cdots \cdots \cdots (8)$$

第6表 光の屈折率, n_D と濃度 (I)

(Pulfrich 氏屈折計使用)

記 號	ゾル 100 cc 中の g 數	$n_{D, \text{obs.}}$	$n_{D, \text{calc.}}$	$n_{D, \text{calc.}} - n_{D, \text{obs.}}$
LL ₂	0.7610	1.33311	1.33314	0.00003
CL ₃	0.7909	1.33319	1.33317	- 0.00002
CL ₂	0.9228	1.33335	1.33330	- 0.00005
LL ₃	0.9445	1.33335	1.33332	- 0.00003
BL ₅	2.330	1.33460	1.33465	0.00005
CL ₁	2.485	1.33476	1.33479	0.00003
LEX.	(3.693) ⁽¹⁾	1.33595		
H ₂ O	0.000	1.33241		

(1) ゾル 100 g 中の g 數, 比重測定せずよつて計算より除外す。

上表の通り n_D の實測値と計算値とがよく一致する事は、
この場合も (6) 式の導かれた假定が正しい事を意味する。
即ちゾルの屈折率は、分散媒の n_D の値と分散相の n_D の値
との和に等しい事が判る。

次に、(8) 式の關係がどの程度の高濃度のゾルにまで適合
するものかは不明であるが、今第7表の LEX. 及び G₁~G₄
の如き濃厚な ゾルを作り、その 100 g 中の膨土の重量を實
測し、その實測値を (6) 式に入れて比容を求め、更にゾル
100 cc 中の g 數で表はした濃度を計算すると第7表の相當
欄の値を得る。そうして斯くして得られた濃度と、Abbe 氏
屈折計を用ひて實測した n_D の値とを兩軸にとつて作圖す
ると第1圖の如き直線を得る。

第 1 圖

第7表 光の屈折率, n_D と濃度 (II)

Abbe 氏屈折計, 25.0°C.

記 號	100 g 中の g 數	100 cc 中の g 數	$n_{D, \text{obs.}}$	$n_{D, \text{calc.}}$	$n_{D, \text{calc.}} - n_{D, \text{obs.}}$
H ₂ O	0.000	0.000	1.3324	—	—
CL ₁ *	2.453	2.485	1.3348	1.3348	0.0000
LEX*	3.693	3.773	1.3360	1.3360	0.0000
G ₁	5.182	5.347	1.3377	1.3375	- 0.0002
G ₂	6.315	6.564	1.3389	1.3387	- 0.0002
G ₃	13.23	14.43	1.3464	1.3463	- 0.0001
G ₄	25.89	31.01	1.3635	1.3613	- 0.0022

* 印の n_D の値は、Pulfrich 屈折計の値とよく一致してゐる。G₁~G₄ は皿の上に盛つたプデングの如く著しい弾性を示す。

上表のやうに、この場合も濃度 13.23 g per 100 g までは計算値と實測値とがよく一致する。併し 25.89 g per 100 g では明に計算より實測値の方が大きい。これ等の事實は、膨土ゾルに於ては、濃度 25% (重量) 以下では (1), (4) 及び (7) の關係が成立する事を意味し、且つ 25% 以上ではこれ等の式を偏れて、濃度の増大

と共に屈折率は急に増し、比重も亦急増するやうに考へられる。そして尙ほ、ゾルとゲルとの兩域に涉つて (1), (4) 及び (7) 式の成立する事は、膨土のゾルよりゲルへの状態變化が漸變的であつて明瞭な境界の存在が認め難い事を推察せしめる。

7. 表 面 張 力

ゾルの表面張力 (空氣中, 靜的) は、それが疎媒性である場合には媒液の値と殆んど同様であり、硫化砒素、水酸化鐵、アルミナ珪酸、錫酸、澱粉等のゾルがその例である。これに對して親水ゾルの場合には、その表面張力は濃度と共に相當著しく變化する者がある (Alexander, Colloid. Chem., Du Nouy, I, p. 267) 例へばゼラチン、蛋白質、ゴム及び血漿の類は純水の表面張力を可なり引下げる事が知られてゐる。

Du Nouy の Ring method で膨潤土ゾルの空氣に對する界面張力を測つて見ると、第 8 表の如くで純水の値と殆んど同様である。表中のゾルは既述の實驗に用ひたと同一の者である。また測定値は左方より右方へ逐次測定を行つて行つた順序になつてゐる。また割弧内は平均値。

第 8 表 膨潤土ゾルの表面張力

Du Nouy 張力計, 24°C, 單位は目盛數

記 號	濃度, g/100g ゾル	表 面 張 力
H ₂ O	0.0000	46.1, 45.5, 46.3, 46.4, 46.5, 46.5 (46.5)
LL ₁	0.6150	45.5, 46.0, 46.5, 45.9, 46.1 (46.0)
LL ₂	0.7596	46.1, 46.5, 46.2 (46.3)
LL ₃	0.9414	44.5, 46.0, 46.0 (45.5)
BL ₅	2.302	46.5, 46.2, 46.2, 46.0 (46.2)
CL ₁	2.453	46.2, 46.2, 46.3 (46.2)
BL ₆	5.059	58 (不能)

上表の如く表面張力は純水より多少小さい傾向があるが、大體 1% 以下であり、またゾルの濃度にも無關係と考へてよい。この事實は既に推定したやうに、分散媒は純水と見なし得られ、且つ膨潤平衡にある粒子の最外側も純水と殆んど同様の状態にある事を推定せしめる。

總 括

(1) 山形膨潤土の標準物として黃色種を撰び、その精製乾燥物 (105°C) の比重として $D_{25}^{25}/4 = 2.674$, 比容として 0.3741 (25°) を認めた。

(2) 分散方法及び老成時間を異にしたヒドロゾルに就て、ゾルの比重と濃度との間には次の如き直線的關係のある事を確めた、

$$d = 0.9971 + 0.00650 X \quad \dots\dots\dots (1)$$

但し、 d は (25°/4°) の比重、 X はゾル 100cc 中の g 數で表はした濃度である。またゾル 100g 中の g 數で表はした濃度を x , 25°C の比容を v とすると、兩者の間には次の關係が成立する事を認めた、

$$v = 1.0029 - 0.006503 x \quad \dots\dots\dots (2)$$

(3) 式 (2) に $X=100$ を外挿して膨土の水中に於ける比重として 2.836 を求め、ベンゼンを媒液として得た値、2.674 との相違は膨潤水の壓縮に似た現象によるものと推定した。

(4) ゴル及びゲルに對する光の屈折率 n_D を測定し、これとゴル 100cc 中の g 數で表はした濃度 X との間には次の如き直線關係の成立する事を確めた (25°C)

$$n_D = 1.33241 + 0.0009594 X \dots\dots\dots (3)$$

そして、上記 (1)~(3) の關係は $X=31$ ($x=26$) の如き濃厚ゴルにまで適用し得る事を認めた。なほ $X=31$ に於ては、そのゴルは既に明に彈性ゲルの特性を示す所から、膨土ゴルのゲルへの移行には何等不連續的境界の存在しない事を推定した。

(5) ゴルの靜的表面張力(空氣中)は純水の値より僅かに小であるが、その差は1%以下であつて、實際上濃度の如何に關らず常に水の値と殆んど變らないと考へてよい事を認めた。

(昭 11, 6, 23 受理)

マグネシア耐火物の弾性率に就て(第1報)

弾性率の重要性と其測定法

近藤 清治・吉田 博

ON MODULUS OF ELASTICITY OF MAGNESITE REFRACTORIES. I. IMPORTANCE OF MODULUS OF ELASTICITY OF REFRACTORIES AND AN APPARATUS FOR ITS MEASUREMENT.

By Seiji Kondo & Hiroshi Yoshida.

Abstract

The purpose of the study is to find out the influence of differences in raw materials and manufacturing method of magnesite refractories upon their modulus of elasticity and also the relation between the modulus and their spalling tendency, and thereby to obtain the refractories low in the modulus and rich in thermal endurance. In this first report, descriptions and discussions are given on the formulae on the relation between the resistance of refractories to spalling and their other physical properties given by Winkelmann and Schott, F. H. Norton, F. W. Preston, H. White, and R. A. Heindl as well as on theories on the mechanism of spalling. Thereafter, an authors' apparatus for accurate measurement of the modulus of elasticity is described.

(Department of Ceramic Engineering, Tokio University of Engineering)

1. 緒 言

マグネシア耐火物は耐火度高く、能く鹽基性の鑛滓及化學藥品の侵蝕に耐ゆる爲に多年種々の高温工業に用ゐられた。然るに温度の急變に鋭敏であること即ちスポール (spall) し易いことは其缺點である。之が爲に先年電熔マグネシア煉瓦の出現を見、著しく此缺陷を補つたが高價のために廣く用ゐるゝに至らない。數年前 Oesterreichisch-Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, Kärnten は多年の研究に依り温度の急變に耐え價格も比較的低廉だと稱するラデックス煉瓦 (Radexstein) を發賣して少からず斯界の耳目を