べて可塑性流の曲線が異なつてくることが分る。更にゲル物質の存在も物理的に見て重要な要素となつてくる。(つづく)

文 献

1) E.C.Bingham ; Fluidity and Plasticity, Mc-graw Hill Book Co. 1922, p.200
2) 野田稻吉：學振 92 小委報Ⅱ-6 (昭31)
3) モーア：熱帯土壤，國民社，昭 19, p.98
4) G. Keppeler u. H. Gotthardt: *Spr.*, **64**, 1931,883
5) W.K.Lewis & W.I.Thompson : *Trans.Amer.Inst.Min. & Met. Engrs.*, **114** 1935, 38
6) 赤松秀雄：薄膜の化學，一般物理化學Ⅲ，河出書房p.178
7) E.C.Bingham: loc.cit. p.230
8) E.C.Bingham: loc.cit. p.230
9) S. Oden: *Zeit.physik.Chem.*, **80**, 1912, 709
10) E.C.Bingham &T.C. Durham : *Amer.Chem.Jour.*, **45**, 1911, 278
11) R.K.Schofield & G.W. Scott Blair: *Jour.Phys.Chem.*,

34, 1930, 248
12) A.Peterlin: *Naturwiss.*, **26**, 1938, 168
13) 川村一水：土壤膠質化學，岩澤書店 p.87~91
14) F.H. Norton & T.B. Hodgton : *J.Amer.Ceram.Soc.*, **15**, 1932, 191
15) H.Salmang : *Koll.-Zeit.*, **48**, 1929,377
16) R.Houwink : Elasticity, Plasticity and Structure of Matter, Cambridge University Press, 1937, p.333
17) H.Mattson : *Soil Sci.*, **33**, 1932, 301
18) M.Wolarowitsch u.D. Tolstoi : *Koll-Zeitschr.*, **70**, 1935, 165
19) W. K. Lewis, L. Squires &W. I. Thompson : *Trans. Amer.Inst. Min. & Met. Eng.*, **118**, 1936, 1
20) C. E. Reed : Thesis Mass. Institute of Technology. 1937
21) K. Terzaghi: *Erdbaumechanik und bodenphysikalische Grundlage* 1924, s.42

合成石膏に関する研究(第3報)

永井彰一郎・濱本不二夫

STUDIES ON SYNTHESIS OF GYPSUM, (Ⅲ)

By Shoichiro Nagai and Fujio Hamamoto

(1) 前 が き

前2報(第1~2報)に引續き本(第3)報では濕式法に就て各種の比較試験を行つた。即ち硫酸と石灰分とからの合成にはこの石灰分を(1)石灰石即ち炭酸石灰 CaCO_3 の粉末, (2)生石灰即ち酸化石灰 CaO , (3)消石灰即ち水酸化石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の何れに依るかに従つてその製品なり, 得られた結晶石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 延いてはこれから得られる焼石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の各種性狀特に硬化強度等に著しい影響があるのでこの點を仔細に比較検討することにした。その結果は果して硫酸液を薄くしたもの即ち水量の多い状態が石灰石粉と硫酸液との作用に依つて得た結晶(二水)石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)から得られる焼(半水)石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の硬化強度は著しく低く十分なものを得られないのに對し, 水量を少く次第に濃厚な硫酸液で作用したものは強度の優れたものゝ得られ, この濕式から乾式となるにつれて焼石膏用の結晶石膏が優良になるのは主としてこの二水結晶石膏の結晶發達及びその結晶形にあるものと考え, 専らこの點に就て試験研究を進めている。

(2) 石灰石粉と硫酸液との作用條件

原料に使用した石灰石粉は東京都西多摩郡青梅産のもので所謂「炭カル」肥料用に微粉砕されたもの(米國タイラー第48番篩を全部通過し第150番篩通過分50%以上の甲種と第10番篩を全部通過し, 第100番篩通過分50%以上の乙種とがあるが茲に使用したものは甲種のものであつた)で化學成分は次表の通り「炭カル」肥料のアルカリ度(CaO)53%以上の規格に合致するものではあるが稍珪酸分が多く石膏用としては適當なものとは云へないかも知れぬものであつた。

次に硫酸は實驗室用濃硫酸を適宜薄めて使用したので不純物の問題はない。

表1第 供試石灰石粉の成分

SiO_2 3.04%	CaO 53.12%
Al_2O_3 0.64	MgO 0.76
Fe_2O_3 0.20	Igloss 41.67
total 99.43%	

次にこの石灰石粉と硫酸液との配合反應割合と硫酸の濃度及び反應時に於ける反應熱に依る發熱溫度などに就て多數の比較

試験結果を次の第2表に纏めて表示した。即ち石灰石粉 100g を

第2表 石灰石粉と硫酸液との混合反應狀況

實驗 番 號	配 合 割 合				配合前の 溫 度	反應最高 溫 度	上昇 溫度	
	石灰石粉	濃 度	容 量	重 量				
Ⅰ	1a	g 100	ボ-メ度 40	cc 147.2	g 203.0	°C 20	°C 38	°C 18
	1b	"	"	"	"	30	48	18
	1c	"	"	"	"	40	55	15
	1b	"	"	"	"	50	61	11
	1e	"	"	"	"	60	65	5
	1f	"	"	"	"	70	71	1
Ⅱ	2a	"	42	136.0	191.8	20	41	21
	2b	"	"	"	"	30	52	22
	2c	"	"	"	"	40	58	18
	2d	"	"	"	"	50	64	14
	2e	"	"	"	"	60	69	9
	2f	"	"	"	"	70	73	3
Ⅲ	3a	"	44	126.3	181.8	20	45	25
	3b	"	"	"	"	30	56	26
	3c	"	"	"	"	40	63	23
	3d	"	"	"	"	50	68	18
	3e	"	"	"	"	60	73	13
	3f	"	"	"	"	70	78	8

Ⅳ	4a	"	46	117.5	172.3	20	48	28
	4b	"	"	"	"	30	61	31
	4c	"	"	"	"	40	68	28
	4d	"	"	"	"	50	73	23
	4e	"	"	"	"	60	79	19
	4f	"	"	"	"	70	83	13
Ⅴ	5a	"	48	109.2	164.1	20	50	30
	5b	"	"	"	"	30	68	38
	5c	"	"	"	"	40	74	34
	5d	"	"	"	"	50	79	29
	5e	"	"	"	"	60	82	22
	5f	"	"	"	"	70	87	17
Ⅵ	6a	"	50	102.4	159.4	20	54	34
	6b	"	"	"	"	30	71	41
	6c	"	"	"	"	40	82	42
	6d	"	"	"	"	50	87	37
	6e	"	"	"	"	60	88	28
	6f	"	"	"	"	70	92	22

第 1 圖 仕込硫酸液の温度と反應最高温度との關係

(Ⅵ)(6f) の 92°C、(Ⅴ)(6e) の 88°C、(Ⅳ)(6f) の 89°C などの様に約 90°C に達するものもあることは、嘗て今の日新化學の前身の住友化學株式會社新居濱工場で戦時中(昭和19年)過剰硫酸處理方法として石灰石末とボーメ 45~48 度硫酸液とを以つて過磷酸石灰製造装置を用いて仕込硫酸を(a) 35°C、(b) 50°C、(c) 70°C に加温したものを以て混合し竽で反應させて最高温度が (a) 76°C、(b) 85°C、(c) 90°C となり従つて上昇温度は (a) 41°C、(b) 35°C、(c) 20°C に、混合後(a) 9分、(d) 6分、(c) 2.5 分であつたと云われて居るが上昇温度は大體上掲第 2 表と同様であるが、大きい竽であつたから周囲への放散が少く稍高いことが知れる。上掲第 2 表の結果を圖示すると次の第 1~2 圖のようになる。

第 2 圖 仕込硫酸の温度と上昇温度との關係

より 30°C、40°C のところに移つて來て最高温度は、

(3) 燒石膏の試製と其の強度試験

(A) 豫備實驗 として前節第 2 表の實驗結果から考へて試料石灰石分をボールミルで粉碎を行つて粗粉を少くして米國タイラー式第 65 番篩を全通し、第 100 番篩を 50% 以上通過するようにしたものを用いてその炭酸石灰分を硫酸石灰にする當量の硫酸を B é 50 度、30°C 加温液で作用した後水で一度よく洗つて酸性をなくし、乾燥して得た結晶(二水)石膏を大型ビーカーに入れ油浴中で 120°C、130°C、140°C、150°C、160°C に於て燒石膏にしたものを 3 時間後 80% の混和水量で 1 分間十分混和し 2 分間後型に入れて耐伸強度試験片を成形し 7 日間放置後その張度試験を行つた結果は次の第 3 表の通りである。この燒石膏の強度試験は大體陶磁器型用燒石膏の規格として今度制定されるように

第 3 表 豫備試驗結果			格として今度制定されるように
實驗番號	燒成温度 °C	耐伸強度 Kg/Cm ²	なつた JES 窯業 1901 に準じて行つたが濕式法合成石膏からの燒石膏の強度は弱くて 3 時間目の強度は小さいので便宜的に 7 日目の強度を試験して比較しなければならなかつたのは規格試験法と異つてゐるが止むを得
No. 1	120	5.30	
" 2	130	7.85	
" 3	140	9.12	
" 4	150	9.35	
" 5	160	9.28	

なかつた。

この結果は 140~160°C の燒成では耐伸強後に差異がないことが見られたから次にはこの中央を取つて 150°C が適當と考へて次の詳細な比較試験が専らこの燒成温度 150°C に依つて行つた。

(B) 比較試験 として前掲第 2 表と第 3 表 NO. 4 の實驗とを組み合せて多數の比較試験をした結果は次の第 4 表の通りである。

第 4 表 燒石膏の強度試験結果

實驗記號番號		硫酸		耐伸強度(kg/cm ²)		
		温度	温度	100: 95	100: 100	100: 105
(I)	No. 1a	ボーメ度 40	20 °C	—	7.36	—
	1b	" 30	—	—	7.51	—
	1c	" 40	—	—	6.39	—
	1d	" 50	—	6.13	7.25	7.51
	1e	" 60	—	—	7.68	—
	1f	" 70	—	—	8.33	—
(II)	2a	42	20	—	6.59	—
	2b	" 30	—	—	7.38	—
	2c	" 40	—	—	7.54	—
	2d	" 50	—	6.26	6.93	6.90
	2e	" 60	—	—	8.18	—
	2f	" 70	—	—	8.20	—
(III)	3a	44	20	—	7.69	—
	3b	" 30	—	—	7.77	—
	3c	" 40	—	—	7.33	—
	3d	" 50	—	6.39	8.70	9.10
	3e	" 60	—	—	8.93	—
	3f	" 70	—	—	9.13	—
(IV)	4a	46	20	—	6.72	—
	4b	" 30	—	—	7.54	—
	4c	" 40	—	—	8.86	—
	4d	" 50	—	7.00	9.03	9.35
	4e	" 60	—	—	9.21	—
	4f	" 70	—	—	9.20	—
(V)	5a	48	20	—	7.62	—
	5b	" 30	—	—	8.77	—
	5c	" 40	—	—	9.31	—
	5d	" 50	—	6.95	8.97	8.90
	5e	" 60	—	—	9.30	—
	5f	" 70	—	—	10.03	—

(Ⅵ)	6a	50	20	—	8.64	—
	6b	—	30	—	9.35	—
	6c	—	40	—	9.21	—
	6d	—	50	7.17	9.32	9.49
	6e	—	60	—	9.98	—
	6f	—	70	—	10.11	—

この結果を見ると (Ⅰ)~(Ⅵ) 系列の各々に就て仕込硫酸の温度が高く 60°C, 70°C のものの方が出来た焼石膏の強度が高くなる。更に硫酸の濃度が高く (Ⅴ), (Ⅵ) 系列になるほど耐伸強度が大きくなって来て 10Kg/Cm² 以上に大きくなって来る事が知れる。従つてやはり硫酸はボーメ 48~50 度位のものを用いなければならぬ。

更に石灰石と硫酸との配合割合を次の (i)100: 95 硫酸不足 3 条件で行つたものを見ると (i) 硫酸不足の (100: 95) のものは著しく強度が小さく (ii) 硫酸当量の (100: 100) のものは著しく強度が大である。このことは前記準備実験に見るように石灰石粉に当量より稍過剰 (5% 位) の硫酸を用いて作用させ十分結晶を發達させた後一度水でよく洗つて過剰硫酸を完全に除いた後よく乾燥したものを 150°C 焼成を行うことになる。

次に次の第 3 圖は上掲第 4 表の強度と、第 2 表の反應最高温度とを縦横軸に取つて關係を示したもので大體高温のものほど高强度を呈することがよく知れる。なお石灰石粉と硫酸との割合を (i) 硫酸不足、(ii) 硫酸当量、(iii) 硫酸過剰の 3 種の結晶二水石膏の合成品に就て化學分析を行つた結果は次の第 5 表に示す通りで (i) 硫酸不足のものは炭酸石灰分 (CaCO₃) が幾分残っているの

第 3 圖 耐伸強度と反應最高温度との關係

第 5 表 合成結晶 (二水) 石膏の化學成分

種 別	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	CaSO ₄ ·2H ₂ O
(i) 硫酸不足 (5%) のもの	%	%	%	%	%	%	%
(ii) 硫酸當量 のもの	1.80	0.49	32.42	0.40	43.31	21.80	97.53
(iii) 硫酸過剰 (5%) のもの	1.79	0.49	31.60	0.39	45.00	21.41	98.01
	1.78	0.48	31.93	0.39	45.03	21.14	98.10

で灼熱減量が多く、SO₃ が少く、CaSO₄·2H₂O が少くなつており、(iii) 硫酸過剰なものは水洗してあるのでこの過剰硫酸もなく最も純粹な結果を示していることが見られる。

(4) 結 び

結晶 (二水) 石膏から焼 (半水) 石膏を作り陶磁器用の純良なものを得るために石灰と硫酸とから合成化學石膏を得ることは既に一般に行われている。その合成に當つて石灰分を石灰石のような炭酸石灰の中性物に依るか、生石灰又は消石灰のような鹽基性物に依るか、更に石灰分と硫酸液との作用に於て硫酸液を温め且反應中にも相當の温度に保持するか、硫酸液の濃度をどの位に保つか、石灰分と硫酸分との配合割合をどの位にするかに依つて出来る結晶石膏、延いては焼石膏の性状に幾多の差異を生ずるものである。

既 (第 1~2) 報では専ら生石灰又は消石灰に依る試験研究をしたので、本 (第 3) 報では石灰石粉を使用して硫酸液も B₆40~50°, 20~70°C に加温液を石灰石粉に對し當量並に 5% 位過剰及び不足の種々の割合に配合作用させて行つた結果は、B₆48~50° の濃い、60~70°C の濃硫酸液を 5% 位當量より過剰に使用して作用し約 90°C 位の高温度に保つて熟成し結晶を十分發達させた後、水で過剰遊離硫酸を洗つて除き、乾燥したものを 150~160°C 焼成で耐伸強度の大きい優良なものが得られる結果を得た。然しなおこの濕式合成法では強度が不足でこれはどうしても乾式に一層濃い硫酸 (B₆50° 以上) で稍高い温度 (90°C 以上) でなお一層十分な熟成を行つて結晶發達を行わせる點に就て引き続き試験研究を行つてゐるので、次報に於てその結果を報告するつもりである。(東京大學・第一工學部・應用化學科) (昭和 24 年 4 月 7 日) (昭 24. 4. 14 受附)

半熔アルミナ磁器の泥漿鑄込について

山内俊吉・近藤連一

緒 言

半熔アルミナ磁器の成形法はアルミナが非可塑性であるためロクロ又は押出成形等行うには粘土類その他可塑性材料の相當量を加えねば成形出来ないのて純度をとおす。又プレス成形法では可塑性をさほど必要としないので粘土その他を加えなくても成形出来るが、大量生産に困難性がある。泥漿鑄込法は設備が簡單で品質の揃つたものを多量製造するに適するが、普通の磁器の場合と泥漿の性質が非常に違い又高價なアルミナの返り材利用等が問題になる。

別に著表は田賀井秀夫氏等と共に工業的製造研究を行い鑄込成形によつて大體満足する製造方式を確立した。その際製造上難點であ

る原料中のアルカリ除去、返り材の回收、粉碎時のボットミル及ボールの磨耗、PH 値と粉碎能力、粉碎時間と鑄込水量及び焼成收縮率との關係、及び AlCl₃ の添加と鑄込等について系統的に調べたが本報告は紙數の關係からこまかい數字は他日にゆずり、本報では前述の難點を解決し得た研究結果の概要を記述することにする。

I 従 來 の 諸 研 究

1) 泥漿鑄込: — アルミナ泥漿の鑄込について初めて詳細な研究を行つたのは E. Podszus (Koll. Ztschr. 1917, 20, 65) でアルミナゾルやゲルの添加又は酸アルカリ處理で可能なことを示し、O.