泥漿鑄込みの研究(第III報)

両性物質特にアルミナの鑄込みに就て(そのII)

素 木 洋 一

(東京工業大學)

STUDIES ON SLIP CASTING, (II)

Casting of Amphoteric Materials especially Aluminiumoxide (II)

by Yoichi Shiraki

結果を第12表に示し水頭 53.5cm (Viscous flow を示す) に於ける流出時間を第11圖に示す。

(II) 鹽類添加量と粘性との關係

共通イオンを泥漿に加える時は單獨イオンよりも粘度低下並に諸缺點の除去には効果的であることを利用してアルカリ鑄込みの場合に水ガラス + NaOH, NaCO₃ 等の解膠劑を用いることは古くから研究し、利用されている¹⁾。Al(OH)₃ ソルについては Chakrawasti 等²⁾ は HCl を加え更に KCl を添加して粘度を減少させ、Tartar 等³⁾ は HCl と AlCl₃ について比較研究している。

本實驗では第X節で推論した解離イオンのミセル表面に於ける状態を粘性と合せて考察するために、特に昭和電工アルミナ(40時間粉碎)に $\frac{1}{2}$ AlCl₃, $\frac{1}{2}$ MgCl₂, CaCl₂ 及び CaSO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O を加えてその量と粘度特性を調べた。これらは鑄化劑として有効であることは Beiljankin ⁴⁾ その他⁵⁾ の研究からも考えられることである。

使用泥漿の濃度はアルミナ：水=84.65g：115.35ccで、水和による粘性變化を除くために20日ねかした。添加物の含有量はアルミナに対する%で示した。測定

第 11 圖 添加物の量と粘度

第 12 表 鹽類添加量による粘性の變化

(1) 鹽化アルミニウム添加 (添加量は%)

添加量	0	0.295	0.59	0.885	1.18	1.475	1.77	2.065	2.36	2.95
pH	9.6	9.6	8.4	8.2	8.0	8.0	7.6	7.4	7.4	7.2
tan α	1.23	1.03	0.90	0.87	0.97	1.18	1.23	1.32	1.44	1.40
fl	0	12.1	26.6	27.3	24.2	14.0	1.0	0.2	0.2	0
fB	16.2	27.3	36.2	37.2	34.0	26.0	16.2	13.2	12.3	7.9

(2) 鹽化マグネシウム添加 (添加量は%)

添加量	0	0.295	0.59	0.885	1.18	1.475	1.77	2.065	2.36	2.95	3.54	4.13	4.72	7.08
pH	9.6	9.6	9.4	9.0	8.8	8.6	8.6	8.4	8.2	8.0	8.0	8.0	7.8	7.8
tan α	1.12	1.23	0.98	0.92	0.88	0.98	1.12	1.22	1.48	1.24	1.37	1.38	1.40	1.40
fl	0	10.0	19.2	21.0	23.4	19.4	18.0	18.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
fB	14.2	24.8	29.4	34.6	36.2	29.4	27.9	27.0	24.8	23.0	23.3	23.3	23.3	23.3

(3) 鹽化カルシウム添加

添加量(%)	0	0.295	0.59	0.885	1.18	1.475	1.77	2.065	2.36	2.95
pH	9.6	8.6	8.2	8.0	8.0	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8

tan α	1.47	1.32	1.27	1.27	1.32	1.35	1.39	1.42	1.48	1.48
fl	0	6.2	11.0	9.7	6.2	7.9	9.6	7.8	5.3	5.3
fB	17.8	19.0	21.0	19.0	19.0	21.1	20.8	20.6	20.6	

(4) 石膏添加

添加量(%)	0	0.295	0.59	0.885	1.18	1.475	1.77	2.065
pH	9.6	9.6	9.4	9.4	9.0	8.8	8.4	8.2
tan α	1.32	1.23	1.02	0.92	0.83	0.79	0.78	0.36
fl	2.5	17.6	24.8	27.1	30.5	33.0	33.8	35.8
fB	14.8	27.8	32.5	35.2	36.0	38.0	40.3	41.1

以上のように鹽化アルミニウムは約0.9%添加により粘度が最大となり、それ以上になつて初めて粘度は低下する。この點をpHと比較すると AlCl_3 は pH8.5 で、 MgCl_2 は8.8で、 CaCl_2 は8.2で粘度が最大となるが、この値は相対的なもので粘度を最少とし、fl及びfBを最少とするには解離度、従つて帶電量と和水量の大なるものがよいことになる。この場合のミセルの状態は AlCl_3 を例にとると次の形が推定される。

添加すべき量にも勿論限度があり、多量に加えるとアルカリ鑄込みの場合と同様に二次的凝固がおこり、その内部に保持される自由水が多くなつて鑄込み物の乾燥が弱くなるし脱形にも時間がかかるようになる。石膏の場合はこの水和性と關聯して添加量が増大するに従つて粘度は急激に増加する。それで石膏が入つた返り材を使用する場合はそのままでは HCl 添加による鑄込み成形には氣泡の發生もおこつて不適當となる。もし硫酸塩のみであれば Ba 鹽で不溶性の BaSO_4 として粘土素地の場合と同様に利用できるが石膏自體が入りこむとむずかしくなる。1例を第12圖に示す。實驗には石膏を2%添加して3日ねかした泥漿に鹽化バリウムを0.59%、1.2%及び2.0%添加し10分間激しく振盪して粘性を測定したものである。この結果を見

第 12 圖

石膏混入泥漿に BaCl_2 を添加した時の粘性

ると BaCl_2 添加量を増すに従つて却つて粘性は悪くなる。即ち若し石膏が混入したアルミナを使用する場合には HCl の熱処理を用いなければ良結果は得られないと思われる。なお Ruff 等⁶⁾によれば硝酸、鹽酸は良好な解膠劑であるが、硫酸は脱型に困難であると言つてゐる。この點を確かめるために昭和電工アルミナを1250°に煅焼し150時間粉碎したもの(泥漿濃度57.1%)について粘性を研究した。實驗結果を第13圖に示す。

第 13 圖
各種酸による粘性の變化

即ち HCl、 HNO_3 及び H_2O_2 について測定した結果によると同一 pH に於ける粘性低下率は $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ の順となり、特に HCl と HNO_3 と比較すると前者は pH 4 以下で幾分良好となるが、降伏値及び易動度が小さくなるので結局 HNO_3 の方が適しているように思われる。 H_2SO_4 はすべての點で不良であり、粘性曲線から判断すると鑄込み用泥漿としては不適當のよう

であり、Ruff 等の示したように脱型困難が豫想される。なお比較のために NaOH の結果をも示した。本實驗には特にアンチモン電極を用い、泥漿自體の pH を測定した。従つて活性酸のみならず潜性酸をも含めた水素イオン濃度を測定したわけである。また鹽化鐵は鑄化劑として效有であると言われているが、筆者の實驗によれば鑄込み容易になる程度に加えると乾燥

中に表面に移動し、焼成すると爪飛びの現象がおこり使用困難であることを知った。また酸化バリウムは鹽化カルシウムと殆んど同様な結果を示した。

(XII) 熱鹽酸處理によるアルミナの粘性について

Turner⁷⁾はアルミナ泥漿を鑄込むのに熱鹽酸を用いて處理すると良結果が得られることを見ている。種々實驗を行つた結果によると熱鹽酸處理では酸の濃度、處理時間ならびにその方法等によつて泥漿としては非常に粘稠のものが出来るために所謂“のた”として用いるのには好都合であるが、鑄込みには却つて肉付きが悪くなつたり脱型に長時間がかつたりするので使用困難となる場合が多い。これらの點を粘性及び粘度の面からも研究した。

本實驗にはアルカリを除去する意味をも含めて特に昭和電工アルミナを 1250° に焼成しトロンメルで 150 時間粉碎したもの（粉碎方法並に粉碎機の諸元は第 1 報に示した通り）を試料とした。熱鹽酸處理方法としては 6 N HCl をアルミナに對して容積比で 2 倍量加え 4 時間煮沸した。處理前後の粘度の變化を第 14 圖に、また兩者の粘性を第 15 圖に示す。なお比較のために 150 時間粉碎した日東アルミナ及びこの熱處理物の粘度をも圖示した。

第 14 圖 熱鹽酸處理による粒度の變化

第 15 圖は煅焼しない場合 (33.9%) と、煅焼した場合 (55.6%) との兩者を示したが、何れも熱鹽酸處理の方が降伏値も易動度も小さくなる。測定の際泥漿の pH を等しくすることは勿論である。このことは結局流動性は悪くなるが脱型時を無視すれば鑄込んだ製品

第 15 圖
熱鹽酸處理によるアルミナの粘性變化

の生強度が強くなることを暗示し、更にかかなり粗粒を含むものと混合して容易に鑄込みが出来る泥漿が得られることを示している。また發處理はアルミナの真比重を幾分低下させ、微細粒子を増加する。本試料のアルカリ含有量は煅焼のためにかなり揮發して減少している。即ち末燒成物の 1.43 % に對して 1250° 煅焼物は 0.92 % となる。

(XIII) 泥漿の濃度及び pH と鑄込物の生強度との關係

既に粘性の研究で判明した様にアルミナは酸並にアルカリで解膠し鑄込み可能であることが明瞭となつたが、鑄込みの状態並に鑄込み物の生強度が問題となる。

使用原料は日東アルミナ 150 時間粉碎物で、80 mesh を通つたものを用いた。pH 調製のため種々の濃度の NaOH 及び HCl 溶液をつくり、これを更に一定の割合で蒸溜し、これとアルミナとを混合する。混合方法は磁製乳鉢で行い、溶液を徐々に加えてよく混和しながら泥漿をつくる。溶液の加え方が急激だと氣泡が抜けにくい。こうして一定濃度の泥漿を作つてから廣口壺に移し 1 日ねかす。使用石膏型は内徑 18mm 長さ 60mm の圓筒である。實驗に用いた泥漿濃度は 50%, 55%, 60% 及び 65% で

相當大きい。鑄込みは pH 6 以下が良好で 8 迄は極めて困難、8.8 以上がやや可能であつた。また、含水量 35% (泥漿濃度 65%) を除き他はいずれも水量がやや多く脱型までの時間が增加する。酸性鑄込みは脱型容易であるばかりでなく肌も極めて美しいが、アルカリ鑄込みでは脱型に困難をきたすのみでなく肌がざつき特に pH 8 以下では鑄込み物に龜裂を生じ脱型は不可能な場合が多い。また pH 2 及びそれ以下の場合では発生する気泡が多く脱型に長時間を要し更に石膏型の消耗も著しくなるので使用できない。

鑄込み物について見掛比重及び曲げ破壊強度を測定した。測定には少くとも 7~10 個の平均をとるようにした。結果を第 16 表に示す。

以上の結果でわかるようにアルミナは酸性になる程鑄込みの諸条件が急激に良好となるが、pH 3 以下では逆に幾分悪くなる傾向が見られる。またアルカリ側では pH 7~8 の間では鑄込み物に龜裂が入り石膏面に附着して脱型ができない。pH 8 以上ではどうやら鑄込みは可能となるが結果は悪く強度は低下する。特に 9.2 附近からは急激に強度の低下をきたす。強度及び見掛け比重は泥漿の濃度と一定の関係がないようである。また兩者の間にも判然とした比例的関係は認め難い。

第 16 圖
泥漿の pH と鑄込み物の強度

(XIV) 熱鹽酸處理方法が鑄込み 條件に及ぼす影響

熱鹽酸處理は前記のように粘性の點からみて諸性質の改良に役立つようである。本試験では最も良好な處理方法をきめるために處理すべき酸の濃度及び處理時間と鑄込みの状態を研究した。試料は昭和電工アルミナ¹ 1250° 煅焼物で前記のものである。實驗は (i) 單に煮沸した場合と (ii) 蒸發乾固した場合とで、兩者とも使用する鹽酸の濃度と變化させた。 (i) の場合はアル

ミナ1に對し各濃度の鹽酸 1 を加えて 50 分間煮沸し、冷却後水を添加して適當な稠度として鑄込みを行つた。結果を第 13 表に示す。

第 13 表(a) 熱鹽酸處理による鑄込み物の性質
(i) の場合

HCl の濃度 (%)	成型時に添加した水量 (cc) アルミナ 1kg に對する量	pH	見掛比重	曲げ破壊強度 (g/cm ²)
10	190	2.4	1.63	828
30	300	2.0	1.68	920
50	330	>1.2	1.88	1037
70	410	"	1.89	1002
90	500	"	1.76	433

(6) (ii) の場合

HCl の濃度 (%)	成型時に添加した水量のアルミナ 1kg に對する水量 (cc)	pH	見掛比重	曲げ破壊強度 g/cm ²
10	640	4.2	1.715	700
30	640	3.8	1.72	871
50	450	3.4	1.89	1156
70	380	3.4	1.86	1149
90	500	2.8	1.69	766

以上の結果を比較すると、(i) の場合は pH 値何れも低く、脱型時間は 5 時間を要するが脱型は容易である。即ち微細粒子が増加し二次的凝固が行われていることが暗示される。強度は 50% HCl に於て最大となり、90% で著しく低下する。このものの破砕面は粒子の流れが見られ結局つまり方が一樣にいつていないわけで、これも恐らく二次的凝固が原因しているものと思われる。(ii) の場合では脱型が 10 分以内で可能となる。また一定の稠度を得るに要する水量は表示の如く HCl の濃度が 70% 迄は低下し 90% になれば再び増加し、鑄込みに困難をきたす。兩者を比較すると 50% 濃度が最も良好で、pH も 3.4 附近がよいことになる。即ち蒸發乾固する方が成型は容易となり強度も強いものが得られる。

(iii) アルミナの差異による變化を見るために日東アルミナを 50% HCl で蒸發乾固した試料について測定した結果は見掛比重 1.98、曲げ破壊強度 1191g/cm² となり前者よりも良好であつた。これはアルミナの煅燒温度の差異によるのか粒度分布の差異によるのかは不明である。

(iv) 熱鹽酸處理アルミナに非處理アルミナを混合した場合の強度

熱鹽酸處理アルミナは以上の如く單味では單に pH

をかえた場合と鑄込み物の強度にはあまり差異がないわけである。しかし粘性の点から考えると結合剤としての使用が容易に考えられる。即ち一般陶磁器原料にたとえればベントナイトの如き性質をもつものと云える。それで鹽酸処理アルミナと非処理アルミナとの混合割合を変えて鑄込みを行つた。實驗結果を第14表に示す。なお強度は6個の平均値である。(試料: 日東アルミナ)

第14表 混合物の強度

混合割合(%)		pH	見掛比重	曲げ破壊強度* gr/cm ²
非処理物	處理物			
100	0	2.8~3.0	1.59	1870
95	5	"	1.60	2780
90	10	"	1.53	4890
80	20	"	1.63	5100
70	30	"	1.65	8130
60	40	"	1.64	8500
20	80	"	1.58	7320

本實驗には特に蒸發乾固を完全に行わず鹽酸の蒸氣が未だ完全にとばない内に加熱を止めた日東アルミナ

を使用した。それでpHはやや低く、全部2.7とした。實驗の結果は豫期したように、蒸鹽酸處理物は結合剤として極めて良好で、特に6:4の割合の調合物が最も強く、可塑性の大きな陶石と同じ程度である。しかし5%添加物でも強度の増加は1.5倍にも上るので、實際に製造する場合にはこの程度でよいものと思われる。

(XV) 鑄込み成型物の安定性について

アルミナは一般窯業原料と同じく揺變性を有し、一面ダイラタンシーの性質をもっている。即ち素地内に多量の水を吸蔵していると、脱型後振動によつて不安定となり形が崩れる。この性質を見るための一手段としてセメントのフロー試験機を使用してその安定性を調べた。即ち鑄込み物の性質として表面のみ固化状態を示しているものでも脱型後形態が崩れてくるものも多く見られるものである。試験にあつて比較すべき試料の含水量を常に一定とすることは實際上不可能な

第17圖 鑄込み物の安定性

ので第一に pH を變化させた泥漿について多くの試験體を鑄込みでつくり、含水量の大體同じもので比較した。第17圖(a)に示すように、鑄込み物の安定性は pH 3~5 の間にあり特に 4.2 附近が最も良好な結果を示した。これは鑄込みの諸性狀と一致している。なお pH 3.8~4.0 の泥漿について鑄込み物の含水量と 100 回転後の擴がり率とを見ると、17圖(b)から解るように、y を擴がり率、x を含水量とすると、

$$y = a(x - \alpha)^b$$

で示される曲線が得られる。

要 旨

鑄込み用泥漿としての特性を詳細に知るために更に

實驗を行い、また熱鹽酸處理によるアルミナの性質の變化や鑄込み物の強度等を調べ、最適な條件を決定した。また、鑄込み物の安定性を求める一手段を考えた。

文 献

- 1) a) K. Piefferkorn: *Ber. D.K.G.*, **16**, 1935, 26 b) C. Rancke: *Keram. Rdsh.*, **44**, 1936, 161 c) H.W. Webb: *Trans. Ceram. Soc.*, **33**, 1933, 129 d) A.L. Johnson & F.H. Norton: *J.A.C.S.*, **25**, 1942, 336
- 2) D.N. Chakrawasti u. N.R. Dhar: *koll-Ztschr.*, **42**, 1927, 124
- 3) H.V. Tartar & V.R. Damerell: *Jour. Phys Chem.*, **36**, 1932, 1057
- 4) D.S. Beiljekin i N.J. Eilonenko: *Compt.*

Rend. Acad. Sci. USSR, **2**, 1935, 146—*Ref. Spr.*, **69**, 1936, 764

- 5) a) V.H. Stott : *Trans. Ceram. Soc.*, **37**, 1938, 346
 b) 仲井俊雄, 深見芳雄 : *工化*, **39**, 1936, 421
 c) 野田稻吉, 石原義博 : *工化* **41**, 1938, 74 ; **42**, 1939, 265 ; **43**, 1940, 166, etc.

6) O. Ruff u. W. Goebel : *Zeit. f. anorg. u. allgem. chem.*, **133**, 1924, 220

7) D. Turner : *Trans. Ceram. Soc.*, **33**, 1934, 2

8) F. Ernst u. H.V. Wartenbeg : *Ztschr. angew. Mineral.*, **1**, 1938, 115

(6/17/49 受附)

陶磁器釉薬の研究(第7報)

瀬戸焼その1

小 泉 瑛 一

(広島高等師範学校)

STUDIES ON PORCELAIN GLAZE, (VII)

by E. Koizumi

往昔の瀬戸釉に椿灰の使用を聞く、現代に於ても瀬戸市の水野壽山氏等はその作品に椿灰を使用せるが故に、まず椿灰につきてその詳細を知り、これが瀬戸釉の特徴にいかなる関係を有するかを研究せんとす。

試 料

1) 瀬戸椿灰 昭和22年夏に瀬戸市水野壽美三氏より得たるものにして、水野氏は伊豆の大島より購入せるものにて、椿の種子より油を搾取したる残滓を灰化せしものという。著者はこの灰を蚊帳製の篩にてふるい充分に水篩して、これを磁製坩堝に入れ均一に灰化せる後更に強灼して灼熱減量(17.2%)を測定せる後これを化学分析に供せり。

2) 椿の幹の灰 広島縣安佐郡伴村の山中に自生せる椿木を昭和22年3月伐採し、乾燥後幹の部分のみを箸の大きさに割り大型磁製蒸發皿中にて灰化し、充分水篩したる後その一部を磁製坩堝中にて約750°Cに再灰化均一ならしめ、後約900°Cに焼灼せるものを分析の試料とせり。

3) 椿の葉の灰 上記の椿の葉のみを幹と同一操作により灰化、水篩、焼灼をへたるものを試料とせり。

4) 椿の種子の灰 昭和23年晩秋、前記伴村地方にて採集せる椿の種子をそのまま椿幹と同一操作により灰化、水篩、焼灼をへたるものを試料とせり。これら製灰の大要を第1表に示す。

5) 瀬戸長石 昭和22年夏瀬戸市栗木義三夫氏より得たるものにして、結晶形明かなれども龜裂の條は多少風化する。瀬戸地方産普通のものなりという。

第1表
椿の灰製造と椿灰の灼熱減量

灰の種類	椿種子の灰	椿幹の灰	椿葉の灰
比較條項			
乾燥せる試料	445.2 g	735 g	420 g
得たる灰	6.55 "	9.6 "	17.7 "
灰の百分比	1.49%	1.32%	4.21%
焼灼試料	5.4595g	2.0378g	4.063 g
焼灼後の重量	2.9400"	1.3788"	3.276 "
焼灼減量	2.5190"	0.6590"	0.787 "
灼熱減量百分比	53.85%	32.33%	19.37 %

實驗及び實驗結果

前記5種の試料につき概ね前報²⁾と等しき操作によりて化学分析を行いたり。敗戦後純粹薬品の入手困難なるため使用薬品の精製に多くの勞を要せり。化学分析の結果はこれを第2表に示す。

第2表 水篩せる椿灰と長石の分析表

物質名 成分	瀬戸椿灰	椿の種子の灰	椿幹の灰	椿葉の灰	瀬戸長石
	%	%	%	%	%
K ₂ O	8.36	13.39	0.72	0.25	4.17
Na ₂ O	0.99	5.01	0.53	0.27	1.90
CaO	19.69	18.33	64.23	40.37	1.68
MgO	8.19	13.32	8.80	12.65	0.42
第2屬	0.29	0.38	0.39	0.33	痕跡
Fe ₂ O ₃	5.88	0.58	0.47	0.51	0.27
Mn ₂ O ₄	0.40	0.87	4.12	4.42	痕跡
Al ₂ O ₃	16.22	7.74	13.77	29.19	19.17
SiO ₂	35.72	0.75	2.39	6.46	70.10
P ₂ O ₅	2.35	36.30	3.62	4.98	(TiO ₂)
SO ₃	2.05	4.02	1.25	0.79	灼減1.03 0.56
合計	100.12	100.69	100.29	100.22	99.30