報 文
ORIGINAL PAPER
No. 20

粘土類の微細度, 吸湿量, 表面係数, コロイド含有量, 総表面積と それらの関聯性

粘土-水系の研究 (III-1)

素 木 洋 一

(東京工業大学)

Particle Size Distributions, Hygroscopicities, Surface Factors, Colloid Contents, and Total Surface Areas of Ceramic Raw Materials and the Relations among Them

Studies on Clay-Water System, (III-1)

By Y. SHIRAKI

(Tokyo Institute of Technology)

Among fundamental properties of ceramic raw materials, particle size distribution, hygroscopicity, colloid, content, etc. were measured directly; surface factor and total surface area were calculated from these data, and discussed the relations among them.

The effects of treating methods of clays, e.g. water-washing hydrogen peroxide treatment, ageing in water, etc. upon dispersion of clays were also studied and discussed.

緒 言

粘土類の微細度は構成鉱物と同様に基本的なものである。同一組成の粘土でも、粒度分布状態が焼成までのあらゆる過程を支配する要素であることは多くの研究が明きらかにしている。したがって、これと密接な関係をもっと考えられる吸湿性や粒子の表面積等との関係を知ることは、原料を取扱う場合には重要なことではあるが明瞭にされていないので、第II編までの研究に使用した原料以外のものも研究の対象とした。

I. 実験方法

A. 微細度 粘土類の微細度, すなわち粒度分布を測定する方法は多種多様¹⁾であるが, 比較的簡単でしかも誤差の少ないアンドレアゼンピペット法によった。試料の調製方法は先行研究者の操作²⁾を参照して次の方法をとった。すなわち, 泥漿 (80 メッシュ通過) を数回水洗して可溶性塩類を除去し, 攪拌器で3時間攪拌 (80~100 r.p.m.), 1日放置しこれを広口壺に入れて蒸溜水を加え, さらに17時間放置後解膠剤を加えてさらに1時間攪拌して得られた懸濁液を試料とする。この時の濃度は1%, 解膠剤は焦性磷酸ソーダ0.002モルとした。しかし, この方法で完全に分散するかどうかは疑問がある³⁾。また, 石膏含有粘土に対する操作⁴⁾, Na-粘土や NH₄-粘土として分散さす

方法⁵⁾, 腐植を2%以上含む粘土に対する操作⁶⁾, 含鉄鉱物粘土類に対する操作⁷⁾等が組織的に研究され, それぞれの方法が提案されており, 解膠剤についても多くの報告が見られる⁸⁾が, 本研究では一律に焦性磷酸ソーダを用いしかもその量も一定とした。石灰の多い粘土ではこの量を多くしなければならないと云われている⁹⁾が一応考慮外とした。鉄化合物の多い粘土については問題がないようである¹⁰⁾。なお特殊な原料については別に次の操作を行って比較検討した。また二次粒子の測定等も行なって考察したが, 測定結果は除外した。陶石などの粉砕物は明記したものの外はすべて同一の条件で粉砕したものである。

a) 水洗処理: 沈降の極めて早い試料を用いて, これに約10倍量の蒸溜水 (pH 6.6) を加えて30分間攪拌し, 沈降をまって上澄液を除去し, さらに蒸溜水を10倍量加えて30分間攪拌して上澄液を除く。さらに, これに蒸溜水を10倍量加えて20日間放置する。この間1日1回30分間攪拌を行う。最後に上澄液を除去してこれを試料とする。

b) ねかし: ねかしによって粘度や可塑性が変化する。これは分散度にも影響することが考えられる。すなわち濃度30%の泥漿を2年間室温でねかし, 測定前に適当量の蒸溜水を加え, 30分間攪拌してさらに蒸溜水を加えて10g/lとしたものである。解膠剤とし

てアンモニア水も使用したが Rieke らの研究¹¹⁾ や Bauer の提案¹²⁾ を参照して Robinson¹³⁾ の示した 1:3,000 を用いた。

c) 過酸化水素水処理: 粘土中の有機的の挙動については別に報告するが、この量が少いといには保護コロイドとなり多くなると粒子の結合剤として働く¹⁴⁾。粒度分析では有機物を除去することは必要である点も多いので、過酸化水素で処理するが濃度は 6% が適当であるとされている¹⁵⁾。Loughry 氏¹⁴⁾ は過酸化水素中で試料を煮沸し蒸発乾固し、試料 10 g に対し 150 cc の蒸留水を加えて 12 時間放置し、15 分間攪拌を行いこれを測定用試料としている。しかし、煮沸はコロイド部分の凝固をおこす可能性がある¹⁶⁾。

本実験ではこれらを参照し、まず一定濃度の過酸化水素水を粘土 10 g に対し 30 cc 加え、湯壺上で 3 時間煮沸する。30% H_2O_2 を用いるときは反応が急激におこり突沸するので注意する。冷却後蒸留水を加え 1 日間放置してからよく攪拌する。上溶液を除き、粘土の分散が認められるまで数回水洗し、さらに数回つけて水洗してアランダム製濾過器で濾過し、水洗後試料とする。

測定上の注意事項は文献¹⁶⁾¹⁷⁾ によった。

B. 真比重 粘土類は組成の異なる鉱物が入っていることがあり、また膨潤層に付着した水が性質を異にするために、使用する媒液によって真比重が変化する¹⁸⁾。また有機物が多い粘土では気泡の付着が多く、真空ポンプで排気し急激に空気を入れ¹⁹⁾ても除去できない。本研究では媒液を蒸留水とし次の順序で測定した。すなわち 50 cc の比重瓶に 110°C 乾燥試料約 5 g を入れ、秤量後水を静かに壁を伝わらせて注入する。粘土によっては水を伝わって微粒子が上昇してくるので、この時は中央に落す。急激に落すと飛散する怖れがある。完全に水が試料内に 滲み 込んだら内容の約 1/4 まで水を加え、煮沸し時折振盪して気泡を表面に集める。約 2 時間煮沸し、次に真空ポンプで充分脱気する。次に水を表面近くまで注入し、壁に付着している微細な気泡は指でかくたいて比重瓶の口に集める。この上に水の表面張力を低下さす液体、例えばエーテルを 1 滴落す。こうすると気泡は直ちに消滅し、しかも気泡に付着しているコロイド部分が凝集して沈降する。その後は常法にしたがって測定し 3 個の平均値を求める。

C. 吸湿速度と最大吸湿量 吸湿水は粘土の表面をおおって皮膜状に存在する水分で、空気中の湿気が粒子に凝縮してでき、皮膜として存在すると同時にその一部は粒子の引力により、また同時に水分子の分子引力によって固着されている。このために分子引力の影響が強く現われる距離内にある水分はその自由性が

失われ、固体の状態として存在することが考えられる。すなわち、逆に粘土を 110°C に乾燥しても吸湿水がどの程度まで除かれるかは判明しない。米国土性局の方法¹⁹⁾ では 110°C 18 時間で除かれる水分を吸着水としているので、本実験では 110°C で 3 日乾燥した試料 3 g を内径 35 mm の秤量瓶に軽く同じ深さに入れ、これを 10% 硫酸溶液を入れた大型デシケータ (内径約 40 cm) 上におき、一定時間ごとの吸湿量を測定した。吸湿速度は蒸気圧、空気との接触面積等に影響する²⁰⁾ので、温度 $20^\circ \pm 2^\circ C$ とし、接触面積は出来るだけ広い方がよいわけであるが、測定上の制限のため 4~5 mm の厚さとした。

しかし、粘土は 100°C 内外に乾燥するとコロイド性が不可逆的となり、脱水による粒子の凝集、粒子表面の変化がおこり、脱湿と吸湿との履歴現象を示す²¹⁾。いま粘土を飽和水蒸気圧の下に置くと直ちに吸湿は不規則を示し吸着体の毛細管空隙は蒸気圧を低下し、そのために飽和蒸気圧以下で水分が沈積する²²⁾。したがって、粘土の最大吸湿量の決定には Mitcherlich の方法²³⁾を参照し、風乾試料約 5 g を入れた広口秤量瓶を 10% 硫酸溶液 1 l を入れた内径 45 cm のデシケータ内におき、20°C の室内に 4 週間放置したときの吸湿量を最大吸湿量とした。ただしベントナイトは 5 週間とした。なお、このときの温度は 9~35°C の間ではほとんど差異がないといわれている²¹⁾。

II. 粒子の吸湿量と表面係数との関係

および吸湿量から求めた膠質物量と総表面積

以上の諸実験から求めた数値から次に述べる値をそれぞれ計算で求め、それらの間の関連性をしらべた。

A. 粒子の表面係数 粘土粒子は形態的にみるともちろん種々雑多である²⁴⁾。それで粒子を球状とみなして計算することに対して中条²⁵⁾は反対しているが、Roller²⁶⁾によるとストークスの式は粒が微細であれば形態にはよらずに適合することを明きらかにしている。したがって、Keppeler²⁷⁾が採用した Purdy の式²⁸⁾から計算した。すなわち

$$\text{Total Surface } T_s = 6/s(w_1/d_1 + w_2/d_2 + w_3/d_3 + \dots) \dots \dots (1)$$

ここに d_1, d_2, d_3 等はあの粒子群の平均直径、 w_1, w_2, w_3 等は平均重量で全粒子の総表面積が T_s である。試料 1 g の場合は表面係数を SSF (Standard surface Factor) (E. Sharratt は Total specific surface とよんでいる——Brit. Pottery Assoc., No. 123, 1946) とすれば $\Sigma w = 1$ とすればよい。 s は真比重である。

なお、 d, d_s をある範囲内における最大粒子直径、および最小粒子径とすると平均直径 d_m は

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{d^4 - d_s^4}{4(d - d_s)}} \dots\dots\dots (2)$$

すなわち (1) 式の $d, d_s \dots$ の値に (2) 式から求めた d_m を代入すればよい。この際、一定の高さから粘土を水中にをして沈降容積を測定し、この量が 50 % になったとき、落下時間からストークスの式で直径を求めてこれを平均直径とする方法²⁹⁾ もとられている。

B. 膠質物の量 Anderson ら³⁰⁾ は多数の粘土や土壌について 1~50 μ の粒子径の吸湿を測定し、1 μ 以上の粒子の吸湿量は全体の 5 % 以下にすぎないことを見出し、Gile ら³¹⁾ は膠質物 (<1 μ) の量と吸着量 (色素、アンモニア、水蒸気) との間には一定の関係があり、特に水蒸気の吸着が最も正確な値を示すことを明らかにし、32 種類の土壌については膠質部分の 1 g は平均 0.3 g 吸湿することを見た。さらに Davis³²⁾ は粒度を機械的に分析して膠質物量を決定するよりも、吸湿量から計算することの方がよい結果を与えることを 34 種類の土壌について確認し、結局 3.3% 硫酸溶液中で 1 g の膠質物が吸湿する量は 0.3 g であり、これから 1 g の粘土の吸湿量を 0.3 で割れば膠質物の含有量が計算できることを示した。すなわち

膠質物量 (%)

$$= \frac{\text{原土一定量の吸湿量}}{\text{原土から分離した膠質物一定量の吸湿量}} \times 100^{31)}$$

の式から

$$\text{膠質物量 (\%)} = \frac{\text{原土 1 g の吸湿量}}{0.3} \dots (3)$$

Mattson³³⁾, Gile³⁴⁾, Pate³⁵⁾ らは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 値の異なる粘土膠質物について吸着量と潤熱を測定し、例えば Pate の実験によるとこの値が 1.20 から 3.16 の間で吸湿量が 28.70% から 33.5% に増加することを見出し、Anderson³⁶⁾ によれば水蒸気の吸着

は置換塩基によって異なり $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{H} > \text{K}$ の順になることを示している。すなわち (3) 式から膠質物含有量を計算することは膠質物の大きさを如何に規定するかという問題の外に酸化鉄の含有量、置換塩基の種類、腐植の量 (大体 1 μ 以下)、と鉱物組成が関係してくるので明確な決定は困難である。窯業原料としての粘土も土壌と同じく粒径によって化学成分、鉱物組成が変化する³⁷⁾。しかし、坩器粘土を除けば酸化鉄の量は比較的少いので (土壌膠質物中の酸化鉄量は世界各国の分析値を平均してみると Al_2O_3 や SiO_2 と比較して変動が大きく 10% 内外が普通である)。この他のものが問題になる。原料の諸性質は特に膠質物の量と性質に支配されるものであるから、こうして求めた値と粒度分析から求めた値との間になんらかの関係が見出されれば粘土の性質が極めて有効に推定されるわけである。

C. 単位重量のもつ総表面積 Ehrenberg³⁸⁾ によれば、吸湿水は粒子表面に 10 分子の厚さで付着していて、その厚さは約 2.5 μ である。すなわち 100 g の乾燥粘土の吸湿水量を w_{mg} とすれば粘土 1 g のもつ総表面積 F は次式から計算できる。

$$F = \frac{W}{100} \cdot \frac{1}{0.00000025} \text{ cm}^2 = W \times 4 \text{ m}^2 \dots (4)$$

III. 実験結果

A. 微細度 第 1 表に結果を示す。なお、5 μ 程度の粒径の粘土は塩基交換をほとんど行わず、2 μ 以下で著しいことから <5 μ / <2 μ の比で分散の程度を決定する Loughry らの研究¹⁴⁾ を利用して解膠剤を用いたり、単に蒸溜水のみで分散したものすなわち二次粒子などについて測定を行った結果からこの量比を求めたが、粘土-水系の諸性質を判断する上には別に特別な意義を見出すことが出来なかったので、数値その他についての記載は行わないことにした。

Table 1 Particle Size Distribution, True Specific Gravity, Hygroscopicity, and Standard Surface Factor (Total Specific Surface) of Raw Materials.

Material	<0.5 μ	0.5 ~ 1 μ	1~2 μ	2~3 μ	3~5 μ	5~8 μ	8~25 μ	>25 μ	True Specific Gravity	Hygroscopicity (%)	Standard Surface Factor (cm ² /g)	Total surface Area cal. from Moisture Absorption (m ² /g)
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
Kaolin												
朝鮮カオリン	8.8	5.4	7.7	6.4	10.7	11.6	26.2	23.2	2.571	9.01	12,174	36.0
朝鮮河東 "	15.5	6.2	10.2	7.7	11.7	13.3	33.1	2.3	2.558	12.35	17,144	49.4
朝鮮桃色 "	8.0	7.3	10.4	7.2	9.6	9.0	29.9	18.6	2.570	14.22	12,028	56.9
同 20 時間粉碎	14.0	12.2	16.4	12.3	15.9	12.5	11.7	1.8	2.617	N.D.	20,173	N.D.
香港 "	22.9	10.0	11.8	7.3	9.6	9.0	20.6	7.8	2.596	13.28	23,920	53.1
蔵手 "	8.0	8.4	19.7	10.8	10.4	8.3	13.0	21.4	2.625	5.85	13,551	23.4
Zettlitz "	48.2	9.7	10.7	7.6	8.2	6.6	5.5	3.5	2.631	7.95	40,602	31.8
関白 "	20.0	6.1	7.6	4.2	4.4	4.5	18.1	35.1	2.647	9.12	18,455	36.5
馬瀬 "	5.0	5.6	13.0	14.1	19.8	11.0	12.6	18.9	2.622	4.22	9,230	14.1
苗木 "	29.0	10.0	11.9	6.3	8.8	7.0	16.3	10.7	2.593	14.10	27,835	61.3
苗木白粘土	12.4	9.6	13.0	8.3	10.0	6.4	12.3	28.0	2.504	17.29	13,792	69.2
松本白粘土	12.4	11.8	18.9	9.5	9.7	7.1	17.8	12.8	2.552	18.08	17,825	72.3
美濃白絵土	26.1	11.6	14.0	7.8	8.8	7.6	11.4	12.7	2.585	5.66	26,404	22.6
対州カオリン	3.8	3.7	5.3	3.7	5.2	11.1	37.1	30.1	2.637	4.96	6,007.0	19.8

Allophane

七戸粘土(白)	25.3	7.6	6.5	3.3	5.0	5.6	22.8	23.9	2,639	12.61	22,577	50.4
同 (灰)	3.4	3.0	4.9	4.6	7.5	9.8	27.1	29.7	2,453	16.91	5,906.5	56.3

Plastic clay

土岐口畦目粘土	41.8	11.8	10.4	6.0	7.3	5.9	8.9	7.9	2,593	7.62	38,417	30.5
赤津 "	57.2	9.1	8.1	5.2	6.8	5.4	5.3	2.9	2,590	10.25	47,095	41.0
原 "	65.0	11.8	8.0	4.9	5.2	2.0	3.1	0	2,585	9.81	53,396	39.2
五位塚 "	40.0	11.7	8.9	6.0	8.8	7.2	17.4	0	2,618	6.17	34,651	24.7
御作 "	23.9	7.3	7.9	6.0	10.2	12.1	30.0	2.6	2,600	5.04	22,904	20.2
生気嶺 "	37.1	11.0	10.2	6.3	8.7	9.0	17.7	0	2,584	7.03	38,768	28.2
本山水節水廢物	60.2	14.1	9.6	4.4	4.8	3.0	2.2	1.7	2,509	12.11	56,669	48.4
本山水節粘土	25.3	6.4	7.3	5.8	8.0	8.5	24.2	14.5	2,585	6.81	23,229	27.2
赤津 "	16.0	4.3	5.1	2.5	3.4	6.7	28.1	33.9	2,561	10.37	47,095	41.5
大畑 "	67.0	9.9	7.3	4.0	4.2	3.8	3.8	0	2,638	11.71	52,908	46.8
品野 "	56.8	7.9	6.5	4.1	5.9	4.2	8.2	6.4	2,628	10.68	45,338	42.7
生田 " (I)	47.5	12.7	10.4	7.0	9.0	6.8	6.3	0.3	2,656	8.23	39,968	32.9
同上 " (II)	51.9	9.3	8.2	5.4	9.3	7.4	8.3	1.2	2,703	9.30	50,551	37.2
八草 "	58.1	6.4	7.0	4.4	6.1	5.4	5.9	6.7	2,610	10.55	46,272	42.2
伊賀島ヶ原(白)	42.0	10.8	8.2	4.9	6.9	6.0	12.7	8.5	2,633	6.80	36,074	27.2
同 上 (黒)	22.0	8.4	9.0	5.8	7.4	8.2	23.6	14.7	2,439	8.97	23,695	35.9
同 上 (鉛)	26.0	8.6	11.0	6.8	9.3	9.5	22.3	6.5	2,540	7.23	31,416	28.9
尾 張 "	39.0	11.0	8.6	4.3	5.7	5.8	8.0	17.6	2,584	6.25	34,423	25.0
細 野 "	61.0	6.0	6.4	4.4	5.6	5.1	7.0	4.5	2,411	22.69	52,248	90.8
猿投白 "	23.3	5.3	5.5	3.6	6.3	7.2	25.0	23.8	2,577	11.24	34,455	45.0
披下 " (鉛)	90.0	3.3	2.7	1.1	0.9	0.2	1.5	0.3	2,595	12.63	67,544	50.5
同上(白樺2級)	83.2	4.8	3.4	1.4	1.8	1.4	4.0	0	2,570	13.35	63,612	53.4
同上 (樺3級)	70.1	7.9	5.3	3.4	4.5	3.3	4.0	1.5	2,655	11.24	54,117	45.0
久慈粘土(上層)	43.2	9.1	9.7	5.4	8.0	6.0	11.1	7.5	2,644	16.81	36,458	67.2
同 上 (下層)	43.2	14.3	13.5	6.5	7.8	5.9	7.9	0.9	2,480	12.02	41,196	48.1
岩手 " (みそ)	58.0	9.0	8.1	4.8	6.9	5.8	7.4	0	2,577	9.06	47,478	36.2
同上 " (あめ)	46.2	11.1	9.3	4.8	6.2	5.4	12.0	5.0	2,546	9.87	45,428	39.5
同上 " (黒)	28.0	8.4	8.6	5.4	7.6	6.5	17.9	17.6	2,441	18.37	29,609	73.5
磐 城 "	22.0	5.0	5.2	3.1	4.6	4.3	19.1	36.7	2,387	11.17	21,008	44.7
復州硬質 "	53.0	8.9	6.7	3.9	5.4	5.0	8.9	8.2	2,600	18.55	43,492	74.2

Stoneware clay

神 明 粘 土	51.0	10.0	7.7	3.0	5.0	11.1	8.8	3.4	2,661	8.09	41,557	32.4
内 海 黒 土	17.0	6.0	7.5	5.9	8.8	8.9	22.7	23.2	2,581	15.99	17,272	64.0
信 楽 灰 器 粘 土	25.6	6.5	7.2	5.0	7.3	7.9	17.4	23.1	2,612	6.29	23,002	25.2
黄 瀬 土	23.0	8.4	8.9	6.0	8.0	7.8	8.2	29.7	2,641	7.67	21,830	30.7
御 興 休 土	12.9	8.0	8.8	6.0	8.2	7.9	26.5	21.7	2,642	7.38	14,775	29.5
干 寄 土	20.8	8.5	8.6	5.3	7.9	8.5	22.4	18.0	2,628	5.20	20,606	20.8
常 滑 畑 土	39.0	6.8	7.3	5.0	7.0	6.7	17.8	10.4	2,638	8.80	32,485	35.2
同上 赤 土	16.0	11.5	15.0	9.0	11.8	9.3	23.3	4.1	2,765	9.06	18,711	36.2
同上 青 土	39.9	6.3	7.3	4.8	6.8	6.9	17.8	10.2	2,640	8.96	33,084	35.8
黄 土 (瀬戸)	31.8	12.4	10.2	5.8	7.6	7.1	19.4	5.7	2,690	12.32	28,552	49.3
益子北郷谷青土	14.2	8.7	9.3	3.2	2.0	4.2	19.0	39.4	2,661	4.82	15,140	19.3
同上 赤 土	5.9	4.4	4.6	3.2	8.7	8.9	33.2	31.1	2,661	3.60	8,062.1	14.4
万 古 下 土	39.8	10.0	10.4	5.9	6.6	5.9	16.6	4.8	2,601	10.06	35,631	40.2
百 町 土	19.9	10.3	11.2	7.5	10.0	10.8	24.7	5.6	2,672	8.79	21,116	35.2
朱 泥 土	23.9	12.5	11.1	6.0	8.7	7.9	29.9	0	2,700	9.50	23,803	38.0
高 田 土	8.8	6.7	9.2	6.3	8.1	7.0	29.1	24.8	2,721	7.05	11,311	28.2
小 野 田 白 土	13.8	9.9	13.4	9.3	13.9	11.6	21.1	7.0	2,658	3.95	17,102	15.8
同 上 青 土	16.0	8.6	10.1	6.4	10.0	9.1	19.9	19.9	2,667	3.78	17,114	15.1
同 上 赤 土	5.0	4.0	5.8	3.8	5.0	5.7	27.2	43.5	2,686	3.60	6,840	14.4

Sericite

振 草 白 土	12.8	10.8	17.4	14.0	16.8	10.9	17.3	0	2,802	3.36	17,222	13.4
村 上 粘 土	26.0	13.0	13.0	8.2	10.9	9.4	15.7	3.8	2,658	7.22	26,221	28.9

Pottery stone

泉山陶石(水簾)	6.9	6.0	8.6	8.0	13.0	14.3	41.0	2.2	2,605	3.80	10,877	15.2
同上 (A) 花粉	9.0	9.2	14.2	11.2	13.7	11.3	27.0	4.4	2,745	4.74	12,918	19.0
同上 (B)	6.8	6.4	13.5	10.8	15.6	12.6	29.4	4.9	2,680	3.01	11,323	12.0
天草陶石(水簾)	8.3	7.0	12.3	11.0	14.9	13.5	30.5	2.5	2,672	2.89	12,473	11.6
同上(上田鉾区)	12.0	7.3	9.5	6.4	8.9	9.0	40.6	6.3	2,697	7.58	13,915	30.3
同上(木山 ")	13.0	10.4	8.2	5.3	8.2	9.0	33.1	12.7	2,692	4.30	15,213	17.2
同上(兼松 ")	11.2	5.8	7.2	6.2	8.0	8.9	34.7	18.0	2,671	3.44	12,513	13.8
同上(三 等)	8.0	5.3	7.4	6.2	10.0	9.6	26.0	27.5	2,685	4.35	10,001	17.4
服部 "	20.0	3.4	4.4	3.5	5.9	8.2	32.1	22.5	2,698	7.34	17,105	29.4
出石 "	8.9	4.0	3.3	2.8	5.9	8.4	32.0	34.7	2,701	4.60	9,337	18.4
波草 "	14.0	5.3	7.0	5.9	8.4	10.4	35.5	12.5	2,697	4.30	14,631	17.2
鳳来寺(特等)	12.0	5.1	6.7	4.4	6.4	7.0	23.8	34.6	2,607	2.39	12,047	9.56
同 上 (一等)	14.1	3.0	3.2	3.6	6.5	5.4	31.2	33.0	2,611	3.67	12,472	14.7
胄 土	7.0	5.0	5.8	4.2	6.0	8.8	35.4	27.8	2,547	4.05	8,907.0	16.2
花 坂 石	14.8	9.3	11.2	6.8	8.0	8.4	22.0	19.5	2,702	6.75	16,626	27.0

Pyrophyllite

大 崎 白 土	5.1	5.5	10.8	8.4	11.7	17.4	24.5	16.6	2.646	3.02	28,401	12.1
志 賀 蠟 石	7.0	5.8	11.7	10.7	17.1	17.2	29.4	0.7	2.909	N.D.	10,669	N.D.
村 上 "	19.2	13.9	20.0	12.4	14.0	7.0	10.2	4.0	2.818	N.D.	23,481	N.D.

Bentonite

山形ベントナイト	50.1	10.6	7.4	5.3	4.0	3.3	11.8	9.3	2.566	27.32	42,032	109
青森 "	53.0	21.8	11.9	4.4	4.0	1.9	2.3	0.7	2.580	33.64	47,490	135
新潟 "	55.3	10.2	8.4	4.5	4.3	4.5	12.8	0	2.587	28.50	46,790	114
日光 "	3.0	2.3	5.1	5.3	11.1	13.3	44.1	15.8	2.576	N.D.	6,367.5	N.D.
糸魚川酸性白土	35.8	6.8	7.8	5.0	6.9	6.0	9.7	22.0	2.537	25.66	31,541	103

Miscellaneous

シリマナイト	25.0	11.0	13.3	7.4	7.5	6.6	29.2	0	3.226	N.D.	22,124	N.D.
三 石 目 玉	10.0	9.0	15.8	13.3	19.0	13.8	19.1	0	2.753	N.D.	15,609	N.D.
五島ダイヤス	13.0	4.8	6.8	5.7	7.6	8.6	27.8	25.7	3.174	N.D.	12,152	N.D.
大 嶺 滑 石	4.2	5.3	15.8	17.5	25.0	18.0	11.8	2.4	2.775	0.26	10,994	1.06
川 俣 珪 石	0.4	1.1	3.2	4.3	15.0	22.4	47.8	5.8	2.623	0.09	3,938.8	0.30
川 俣 長 石	3.6	4.0	6.7	6.2	10.2	11.3	46.0	12.0	2.579	0.12	7,526.0	0.40

水洗処理、ねかし、過酸化水素水処理等による分散度の変化とその場合の解膠剤の影響については結果を第1図に示す。水洗処理やねかしによる分散度の変化は泥漿を利用する粘土工業では特に重要な問題であり現場ではしばしば混乱を起している問題でもある。

B. 真比重 第1表に示す。

C. 吸湿速度と最大吸湿量 時間と吸湿量との関係の一部を第2図に、最大吸湿量を第1表に示す。

D. 粒子の比表面係数、総表面積、膠質物量とその間の関係 これらの間の関係を第3図に示す。

IV. 実験結果の考案

粘土類の真比重はカリオリナイトを主成物とするものは大きく、ハロイサイトを含むものは小さく、また木節粘土のように有機物の多いものはさらに小さくなる。すなわち、カオリナイト系では 2.62~2.65、ハ

ロイサイト系では 2.45~2.57、木節粘土のうち有機物の少ないものが 2.5~2.6、多いもので 2.39~2.48 程度である。珪石粘土類は異種鉱物を含有するため一般に大きく 2.61~2.76 の間にあり、陶石類は 2.61~2.76 で、これは絹雲母と石英との含有量の差による。

Fig. 1-1

Fig. 1-2

Fig. 1-3

(A)

(B)

(A)

(B)

(A)

(B)

(A)

(B)

Fig. 1-4

Fig. 1-5

Fig. 1-6

Fig. 1-7

- A...Dispersed in dist. water, no deflocculant.
 A...Aged two years in dist. water.
 B...Dispersed with sodium hexametaphosphate.
 C...Aged two years in dist. water, then dispersed with sodium hexametaphosphate.
 C...Dispersed with ammonium hydroxide
 C...Aged two years in dist. water, then dispersed with ammonium hydroxide.
 D...Washed with dist. water during one month.
 E...Decomposed organic substances with 3% hydrogen

- peroxide, washed with dist. water. during one month.
 No deflocculant.
 F...Decomposed organic substances with 30% hydrogen peroxide, washed with dist. water during one month.
 No deflocculant.
 G...Decomposed organic substances with 30% hydrogen peroxide, washed with dist. water during one month, then dispersed with sodium hexametaphosphate.
 H...Treated with 0.1N hydrochloric acid, washed with dist. water during one month.

Fig. 1 Particle size distribution curves for clays with various treatments

1. Zettlitz kaolin	2. Chōsen kaolin
3. Chōsen pink kaolin	4. Kanpaku kaolin
5. Naegi kaolin	6. Matsumoto white clay
7. Mitsukuri Gaerome clay	8. Akatzu Gaerome clay
9. Tokiguchi Gaerome clay	10. Hara Gaerome clay
11. Honyama Kibushi clay	12. Iga Kibushi clay (white)
13. Akatzu Kibushi clay	14. Yagusa Kibushi clay
15. Sanage Kibushi clay	16. Iwate clay (Ame)
17. Kuji clay	18. Fukushu clay
19. Iwaki clay	20. Mikoshiyasumi clay
21. Shigaraki clay	22. Izushi pottery stone
24. Horaiji pottery stone	24. Izumiyama pottery stone
25. Murakami clay	26. Amakusa pottery stone
27. Yamagata bentonite	28. Fukushima bentonite
29. Niigata bentonite	30. Aomori bentonite

Fig. 2 Moisture absorption/time curves for clays

絹雲母は 2.77~2.80 で白雲母 (2.76~3.0)³⁹⁾ と一致する。蠟石類はパイロフィライト含有量の多いものは小さく、ダイアスポアを含むものは大きい (パイロフィライト 2.66~2.9; ダイアスポア 3.4³⁹⁾)。長石や珪石はいずれも通常の値を示しているが、粉碎時間によって変化する可能性が大きい⁴⁰⁾。ベントナイトは水を媒液とした場合には水和性のために真比重は低下することは古くから知られている⁴¹⁾が、いわゆる加水ハロイサイトも恐らくこのような現象があると思われる。なお、原土と水簾物とでいくらか異なった値を得ているものがあるのは Salminen⁴²⁾ も報告しているよ

うに腐植や吸湿水の存在の程度によるものであろう。

粒度分析結果をみると、朝鮮カオリンは産地によってかなり異なり、河東カオリンとして輸入されたものはかなり微粒子が多く、粘度もしたがって大きい。朝鮮カオリンを2年間ねかしたものは二次粒子 (凝集したままのもの) がかなり分散し、一次粒子も多くなる。同種の桃色カオリン (酸化鉄の多いもので耐火物原料) は蒸溜水のみでかなり分散する。粉碎によって相当に分散が良好となる。桃色カオリンは朝鮮カオリンと粒度に大した差異はないが泥漿の粘土は著しく大きい。ツェットリツカオリンは解膠剤の影響が少い。馬瀬カオリンも同様である。苗木白粘土も蒸溜水のみでかなりよく分散する。香港カオリン、苗木カオリンは水簾物なので二次粒子と一次粒子との関係は明きらかでない。美濃白絵土は水洗によって分散は極めて良好となり、またアンモニアによる解膠度も著しくなる。七戸粘土 (アロフェン系) は解膠剤の影響が少い。

蛙目粘土は水簾物を使用したので二次粒子の状態は使用した沈降剤の種類や量によって変化するが、土岐口蛙目粘土ではアンモニアの解膠力が強く、2年間ねかしたときは 10μ 以下の分散が良好となり、解膠剤の作用が大きくなる。御作は原や赤津の蛙目と異なり分散には解膠剤を必要としない。生気嶺はアンモニアの影響が大きい。

本山木節粘土水簾物は二次粒子が粗大であるが一次粒子は極めて小さい。この原土は微粒子が少く、水洗すると分散度は大きくなり吸着塩類の多いことを示している。また 3% H_2O_2 で処理するとさらに分散度は増加する。赤津は粗粒が多いが可塑性は大きい。生田木節は上層 (I) と下層 (II) とでは微細度は同じである。これを2年間ねかしたものでは分散度が極めて良好となり粒子は微細になり、さらに解膠剤の作用が弱くなる。八草とはほぼ同様である。伊賀島ケ原白木節は電解質を多量に含んでいるが、黒木節はこれに反し分散度は良好である。これを 3% および 30% H_2O_2 で処理すると分散度は良好となり一次粒子も増加する。2年間ねかしたものは処理物よりもさらに分散度は増加し、一次粒子も微細となる。解膠剤に対する作用も減少することは他の粘土類と同様である。鈴木節は白木節よりも分散はやや良好である。尾張黒木節はアンモニアの影響がほとんど認められないが、2年間ねかすところの作用が強くなる。ねかしによる微細化の程度は少い。細野、猿投白、枝下木節は二次粒子と一次粒子の関係は同じであるが、猿投では鉛級、白樺2級、樺3級の順に粒子は粗になる。久慈粘土では上層部の方が分散は良好で解膠剤の影響は少い。岩手粘土は3者とも類似する。磐城は粗粒が多いが微粒子も多い。

KAOLIN 1. Zettlitz kaolin, 2. Mino Shiraetsuchi, 3. Naegi kaolin, 4. Hongkong kaolin, 5. Matsumoto white-clay, 6. Shichinohe clay (white), 7. Iwate kaolin, 8. Naegi white-clay, 9. Kanpaku kaolin, 10. Chōsen Kato kaolin, 11. Chōsen Pink kaolin, 12. Maze kaolin, 13. Chōsen kaolin, 14. Shichinohe clay (gray)

PLASTIC CLAY 15. Sanage Kibushi clay (Ame), 16. Sanage Kibushi clay (Shirakaba 2nd class), 17. Hara Gaerome clay, 18. Ohata Kibushi clay, 19. Sanage Kibushi clay (Koba), 20. Iwate clay (Miso), 21. Akatzu Gaerome clay, 22. Hosono Kibushi clay, 23. Yagusa Kibushi clay, 24. Shinano Kibushi clay, 25. Kuji clay (under), 26. Ikuta Kibushi clay, 27. Fukushū clay, 28. Iwate clay (Ame), 29. Tokiguchi Gaerome clay, 30. Kuji clay (upper), 31. Iga Kibushi clay (white), 32. Goizuka Gaerome clay, 33. Owari Kibushi clay, 34. Iga Kibushi clay (Ame), 35. Iwate clay (black), 36. Iga Kibushi clay (black), 37. Mizukuri Gaerome clay, 39. Iwaki clay, 40. Akatzu Kibushi clay

STONEWARE CLAY 41. Shinmei clay, 42. Banko under-clay, 43. Seto [Loess], 44. Tokoname blue clay, 45. Tokoname soil clay, 46. Shūde-clay, 47. Tokoname red clay, 48. Hyakumachi clay, 49. Kinose clay, 50. Shigaraki clay, 51. Hiyose clay, 52. Onoda white clay, 53. Onoda blue clay, 54. Mashiko blue clay, 55. Utsumi black clay, 56. Mikoshiyasumi clay, 57. Kōda clay, 58. Mashiko red clay

SERICITE & POTTERY STONE (P. S.) 59. Murakami clay, 60. Furikusa white clay, 61. Hanasaka P. S. 62. Izumiyama P. S. (air floated), 63. Amakusa P. S. (Kiyama), 64. Hattori P. S. 65. Sibukusa P. S. 66. Izumiyama P. S. (B class), 67. Amakusa P. S. (Kanematsu), 68. Hōraizi P. S. (Special class), 69. Izumiyama P. S. (elutriated), 70. Ōtoge white clay 71. Amakusa P. S. (3rd class), 72. Hōraiji P. S. (Aclass), 73. Kabuto clay, 74. Izushi P. S.

BENTONITE 75. Aomori bentonite, 76. Niigata bentonite, 77. Yamagata bentonite, 78. Itoigawa acid clay

Fig. 3. Colloid contents/hygroscopicities/surface areas/surface factors relations for ceramic raw materials

復州は微細部分が極めて多い。神明粘土では $3\sim 5\mu$ の粒子がほとんど存在しない。内海黒土は可塑性が大きいのに微粒子は少く、アンモニアの解膠力は弱い。

信楽器粘土はアンモニアで 4μ 以下が逆に凝集するが、2年間ねかしたのに対してはこの作用が強く微細度も増加する。黄瀬、御興休、干寄、百町、万古下土は類似する。常滑細土、赤土、黄土は蒸溜水による分散度が極めて悪いが益子の土は良好である。その他の器粘土は性質が類似する。一般に器粘土は鉄化合物が多く、石灰も含まれているので、これが二次粒子を特に強固にしていると考えられる。

振草絹雲母は $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ で処理すると分散度は良好となる。陶石や蠟石が蒸溜水のみで極めてよく分散す

るのは、粉碎によって塩類が除去されるためと考えてよい。天草陶石粉碎物を2年間ねかしても分散度の変化はほとんどないが、可塑性は増加する。志賀蠟石はポットミルで150時間粉碎したものであるが 2μ 以下は極めて少い。このことは、かかる粉碎方法では 2μ 以下は粉碎できないことを示している⁴³⁾。三石蠟石目玉 (SK 14 煅焼, ポットミル粉碎) は 2μ 以下が 30% 以上もあるが可塑性はほとんどない。五島ダイアスポアは11時間粉碎で 2μ 以下が 29% にもなるが 20μ 以上も 30% 存在する。シリマナイトではアンモニアも焦性磷酸ソーダも解膠の程度は同じである。なお、ここに使用した粉碎物その他の原料は粘度や可塑性、その他続報で示す項目の実験に使用したものである。

ペントナイトはいずれも蒸溜水による解膠度が大きい。これは、もちろん液がアルカリ性であることも原因している。したがって、酸性白土は分散が悪いわけである。大嶺滑石も蒸溜水による分散は極めてよく、解膠剤の差異はほとんど認められない。川俣珪石と長石は蒸溜水が最も分散度良好で、焦性磷酸ソーダは逆に凝膠剤として働く。

以上の測定では解膠剤の量は一定としたが、有機物の多い粘土や石灰、鉄等の複合体として存在するものが含まれている粘土に対して果して高度の一次粒子となるかどうかは疑問であり、したがって解膠剤の量のえらび方は重要なことになる。しかし、鉄の多い粘土にも焦性磷酸ソーダ 0.002 モルが最も良好であり¹⁰⁾、現在ではほとんど解膠剤はこれになっている。また、有機物を分解することは粘土鉱物自体の粒度分布状態を知る上には必要な処理である。ここで解膠剤として別にアンモニアを試験したのは Bauer¹²⁾ の結論が必ずしもあてはまらないこと、さらに近時電気用磁器の鋳込みに Na- や K- 塩が使用できないことからアンモニアを用いることが研究されているので、アンモニアの解膠が粘土の状態によっては有効であることを示したものである。

粘土 $<5\mu$ /粘土 $<2\mu$ の比を取ってみると、一般的に云えることは蒸溜水のみによる分散割合は小さく、焦性磷酸ソーダは大きく、アンモニアは中位であるが、この場合も例外が認められる。すなわち、解膠剤を加えて全体的に分散度が増加するのは粗粒に付着している微細粒子が分離するためであり、この比が加えて増加するのは解膠剤の量がその原料に対しては不適當であり、微細粒子が逆にいくらか凝固したことを示すものである。ねかしによって分散度が良好になるということは粒子自体が微細化するのではなく、粒子間の結合が極めて強固で本実験で採用した（すなわち、一般的に認められている）分散方法が不充分であることを示している。また、過酸化水素処理や水洗処理は分散度を増加させ解膠剤の作用も強めることは、腐植酸と粘土との複合体が分解されて腐植酸のセメンテーションがほどこれるためであり、また同時に凝膠剤として存在している可溶性電解質が流出することによるものである。

吸湿速度は粘土の種類によって著しく異なる。吸湿速度が大きくて短時間に平衡に達するものや、これが比較的徐々に行われるものなどである。カオリン系では大体 8 時間位で一定となる。蛙目粘土や木節粘土類でも吸湿速度は粒子の大きさや有機物の含有量にも関係がない。陶石類は最大吸湿量に対する時間が短い。Stark²⁹⁾ は飽和水蒸気の下で時間による吸湿量の変化を 7 種類の粘土について測定し、結局この大きさは粘

土の比表面積に比例し、また可塑性に比例することを示したが、これは明きらかに妥当性を欠く。例えば、可塑性の大きなツェットリッツカオリンと可塑性の小さな苗木カオリンとを見ても明きらかである。ペントナイトは吸湿によって表面に膨潤膜が生成されるために平衡に達する時間は非常に長い。

最大吸湿量の測定結果から明きらかにされたことは、吸湿量は粒子の表面積によらず鉱物組成によって異なり、蛙目粘土類が小さい値を示すこと、有機物の多い粘土と酸化鉄含量の多い粘土は異常に大きいことなどである。蛙目粘土では水簸操作に帰因する置換塩基によるのであろう。すなわち Kühn⁴⁴⁾ や Remy⁴⁵⁾ によると吸湿量は粒子に吸着されているカチオンの加水性が粒子表面積と同時に密接な関係があることを明きらかにしているからである。尾張黒木節粘土は過酸化水素で有機物を分解すると逆に吸湿量が多くなるのは分散度の増加に原因するものであろう。七戸粘土は明きらかにアロフェンの影響によるものである。珪器粘土類は粗粒が多いので吸湿量が小さいわけであるが、黄土が大きい値をとるのは酸化鉄の影響と思われる。Ammon⁴⁶⁾ によると、土壌成分のうち最大吸湿量を示すものは酸化鉄で 19.76%、腐植 15.96%、カオリン 0.47%、石灰石粉末 0.29%、石英粉末 0.70% で、Dobeneck⁴⁷⁾ の測定と大体類似する。したがって多くの粘土を対象にすると、鉱物成分のみならず不純物にも著く影響されるわけである。なお Keppeler²²⁾ がドイツ産原料 43 種について測定した結果では 19.6% から 1.1% の間にあり、カオリンは一般に小さく 5.9~6.1%、耐火粘土 6~10%、可塑性の大きな粘土では 10~19.6% となつて、個々の粘土についてみれば例外はあるが大体において表面係数と可塑性に比例すると結論している。

次に、粒度分析結果から求めた 2μ 以下の含有量あるいは 0.5μ 以下の含有量と、吸湿量から計算で求めた膠質物量との間には第 3 図からも明きらかなようにかなりの開きがみられる。カオリン系のもので吸湿量が大体 10% 以上を示すものはハロイサイトや加水ハロイサイトを主成分とするもので、このような原料を除けば大体において 2μ 以下の量と吸湿量との間には一定の関係が認められ、測定値の $\frac{2}{3}$ が吸湿量から求めた値となる。しかし 2μ 以下を考えるよりもむしろ比表面係数とを比較した方が確実性は大きい。すなわち、粘土類の吸湿が膠質物粒子の表面にのみよるとみるよりも、むしろ全表面積によるとみた方がよいようである。木節粘土や蛙目粘土も主構成鉱物がカオリンであるので、この場合は腐植酸の多いものが吸湿度が大きいことになる。陶石類で吸湿性の大きなものは絹雲母の性質と含有量とによるもので、このような陶石

は可塑性も大きい。

以上の諸結果を総合してみると、約 80 種の粘土について実験したことから云えることは、膠質物とみなした 2μ 以下の含有量と吸湿量との間に著しい偏差があるのは (a) ハロイサイトまたはアロフェン、(b) 腐植、(c) 酸化鉄で、ベントナイトはミセル内吸着を行うため異常に大きい吸湿量を示す。吸湿量と可塑性との関係をみると、可塑性には (b) が最も大きな影響を与える。これを粘度と比較すると膠質物量が最も大きな影響を与える。しかし、前にも述べたように潤熱あるいは水蒸気吸着は同一粘土でも吸着イオンによって $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{H} > \text{K}$ の順となり、膨潤その他は $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{H}$ の順となり、両者の間には順位の逆転がみられるので³⁰⁾、可塑性その他の性質にも逆転があることは当然考えられることである。また、比表面係数との間にも異常が認められるが、これは置換塩基や不純物の影響ばかりでなく結晶破砕面の大小や新旧によっても影響を受けると考えてよい。このことは粒子表面積と潤熱との間に一定の関係が認められないという結果⁴⁸⁾からも推定される。吸湿は色素吸着または塩基交換と比例的であるが、例外もあることは認められており³¹⁾、Kuron⁴⁹⁾ は先の Anderson の示した順位と別に $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{H} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Li}$ の順位を示しており、本実験でも異常を示す原料は色素吸着でも異常を示すことが既に研究されており⁵⁰⁾、潤熱の測定値⁵¹⁾からも認められることである。

結 論

約 90 種の粘土質原料について、二次粒子や一次粒子としての分散度、数種の原料については特に水洗、過酸化水素処理、ねかしの影響をしらべ、また吸湿速度や最大吸湿量からも表面係数、総表面積、コロイド含有量を求め、これらの相関関係を研究して次の事項を明きらかにした。

- 1) 粘土は一般に二次粒子として存在しているが、この程度は原料によって著しい差が認められる。
- 2) 長石、珪石粉砕物や滑石は蒸溜水のみでほとんど完全に分散する。
- 3) カオリンと陶石粉砕物はねかしによる分散度の変化が小さい。特に後者はほとんどこれが認められない。
- 4) 木節粘土や蛙目粘土のように可塑性の大きな粘土ではねかしによる粒子の分散化が認められる。
- 5) ねかすと粘土の分散におよぼす解膠剤の影響は著しい。
- 6) 過酸化水素処理は粘土の分散度を良好にし、解膠剤の作用を強める。
- 7) 水洗は粘土の分散度を増加する。

8) 粘土を構成する膠質部分の含有量と、同種類の粘土の示す諸性質の間には充分な比例的関係は認められない。

9) 比表面係数と吸湿量とは大体において比例する。

10) 粘土の吸湿量に大きな影響を与える不純物は腐植と酸化鉄で、粘土鉱物のうちではモンモリロナイトと加水ハロイサイトが大きい。

11) 最大吸湿量から計算で求めた膠質物含有量と粒度分析結果から得られる 2μ 以下の粒子の割合は、(10) の場合を除外すれば大体比例的である。

12) 粘土の可塑性は微細粒子の量が少くても腐植による吸湿の大なるものが大体大きい。

13) 粘土類の真比重は構成鉱物や不純物の混在によって異なるが、主なるものではカオリナイト系 2.62~2.65、ハロイサイト系 2.45~2.57、木節粘土 2.4~2.6、珪器粘土 2.61~2.76、陶石 2.61~2.76、絹雲母 2.77~2.80、ベントナイト 2.57~2.59、蠟石 2.66~3.10 である。

文 献

- 1) R.S. Ramar, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **31**, 283-88 (1952)
- 2) A.F. Joseph and O.W. Snow, *Jour. Agric. Sci.*, **19**, 106-20 (1929)
V. Novák, *Second Int. Congr. Soil Sci.*, 14-39 (1932)
E. Winters and M.B. Marland, *Jour. Am. Soc. Agron.*, **22**, 771-9 (1930)
R. Rieke and W. John, *Ber. D.K.G.*, **12**, 203-46 (1931)
G. Keppeler und H. Gotthardt, *Spr.*, **64**, 909-10 (1931)
F.G. Loughry and G.W. Conrey, *Comptes Rendus de la Conférence de la Première Commission*, 29-40 (1934)
G.A. Loomis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 393-99 (1938)
E.H. Vinther und M.L. Lasson, *Ber. D.K.G.*, **14**, 259-79 (1933)
- 3) W.G. Kelly, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 928 (1924)
G.J. Bouyoucos, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **14**, 259-62 (1935)
- 4) R. Ganssen, D.J. Hissink, V. Novák, E. Ramann, G. W. Robinson und A.A.J. de Sigmond, *Actes de la IV^e Conférence Internationale de Pedologie*, Rome, Vol. II, 11-38 (1924)
- 5) *Proc. IInd Int. Congr. Soil Sci.*, Leningrad, Moscow, Vol. I, 262-304 (1930)
- 6) G.W. Robinson, *Jour. Agric. Sci.*, **12**, 287-91 (1922)
- 7) L.B. Olmstead, U.S. Dept. Agr. Tech. Bulletin, No. 170 (1930)
- 8) 特殊なものとしては: E. Troell, *Jour. Agric. Sci.*, **21**, 476-83 (1931)
- 9) G. Keppeler und H. Gotthardt, *Spr.*, **64**, 908-15 (1931)
- 10) 磯松嶺造, 陶試報, **11**, 1-11 (1933)
- 11) R. Rieke und W. John, 前出 (2)
- 12) E.P. Bauer, *Ber. D.K.G.*, **4**, 5 (1924)
- 13) W.I. Robinson and R.S. Holmes, U.S. Dept. Agric. Bull., (1924)
- 14) F.G. Loughry and G.W. Conrey, 前出 (2)
- 15) G.W. Robinson, *Jour. Agric. Sci.*, **12**, 287-91 (1922)
- 16) 仙波猛, 電気試験所調査報告, 第 74 号 (1930)
- 17) 藤井光蔵・中条金兵衛, 窯協, **42**, 82-96 (1934)
立花太郎, 日化誌, **63**, 516 (1942)
A.H.M. Andreasen, *Assoc. Int. Essai Mat. Congr.*, Zürich, 439 (1931); *Ber. D.K.G.*, **11**, 675-87 (1930)
R. Lorenz, *Ber. D.K.G.*, **13**, 124-39, 356-62, 568-79 (1932)
- 18) V.L. Bosazza, *S. Afr. Jour. Sci.*, **36**, 155 (1939)—*Brit.*

- Chem. Abs.*, A.1., 397 (1940)
- 19) M. Whitney, Bogue, *Colloidal Behavior*, 2, 466 (1924)
- 20) A. Demolon, *La Dynamique du Sol*, 207-10 (1938)
- 21) A. Archromeiko, *Zeit. f. Pflanz. Düng.*, 11A, 65-89 (1928)
- H.G. Coles and C.G.T. Morison, *Soil Sci.*, 29, 59-70 (1930)
- 鴨下寛, 日本土肥誌, 343-8 (1937)
- J.L. Steenkamp, *Soil Sci.*, 25, 163-82, 239-51 (1928)
- F. Hardy, *Jour. Agr. Sci.*, 13, 243-61 (1923)
- A.F. Gustafson, *Soil Sci.*, 13, 173-213 (1912)
- 鳥居崙, 熱帯農学会誌, 9, 318-29 (1937)
- A. Simon und W. Vetter, *Ber. D.K.G.*, 9, 220 (1928)
- 22) G. Keppeler und H. Gotthardt, *Spr.*, 64, 929-32 (1931)
- 23) H.G. Coles and C.G.T. Morison, 前出 (21)
- 24) 河島千尋, 只野文哉, 窯協, 56, 135-39 (1948)
- 25) 中条金兵衛, 窯協, 47, 403-9 (1939)
- 26) P.S. Roller, *J. Am. Ceram. Soc.*, 20, 167-74 (1937)
- 27) G. Keppeler und W.W. Krieger, *Spr.*, 435-38 (1939)
- 28) J.W. Mellor, *Trans. Ceram. Soc.*, 9, 94-107 (1910)
- 29) J. Stark, "Die Physikalische-Technische Untersuchung keramischer Kaoline, 32-35 (1922)
- 30) M.S. Anderson, W.H. Fry, P.L. Gile, H.E. Middleton, and W.O. Robinson, *U.S. Dept. Agric., Bull.*, 1122, 1-20 (1922)
- 31) P.L. Gile, H.E. Middleton, W.O. Robinson, W.H. Fry, and M.S. Anderson, *U.S. Dept. Agric. Bull.*, 1193, 1-41 (1924)
- 32) R.O.E. Davis, *Jour. Amer. Soc. Agron.*, 17, 275-7 (1925)
- 33) M.S. Anderson and S. Mattson, *Science*, 62, 114-15 (1925)
- 34) P.L. Gile, *Jour. Amer. Soc. Agron.*, 15, 305-12 (1923)
- 35) N.W. Pate, *Soil Sci.*, 20, 329 (1929)
- 36) M.S. Anderson, *Jour. Agric. Res.*, 38, 565 (1929)
- 37) R. Rieke und W. John, *Ber. D.K.G.*, 12, 203-46 (1931)
- H.J. Harkort, *Spr.*, 72, 233-38, 249-54, 265-69, 281-83, 295-98, 310-15, 321-28, 338-41 (1939)
- 38) P. Ehrenberg, *Die Bodenkolloide*, 44 (1918)
- 39) A.N. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy*, Pt. II, (1933)
- 40) O. Krause, *Spr.*, 50, 612 (1937)
- G. Tamman und G. Moritz, *Zeit. anorg. allgem. Chem.*, 218, 267 (1934)
- 41) R.M. Woodman, *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 51, 327 (1932)
- 42) A. Salminen, *Suomen Kemistilehti*, 10, 3-7 (1937); *Ceram. Abs.*, 18, 165 (1939)
- 43) 素木洋一・川浪重年, 窯協, 60 [676] 412-16 (1953)
- 44) Kühn, *Zeit. Pflanzenernähr.*, 26, 357 (1932)
- 45) Remy, *Fortschr. Chem.*, 19, 73 (1927)
- 46) Ammon, *Forsch. a.d. geb. Agr. Physik*, Bd. II (1879)
- 47) Dobeneck, *ibid.*, Bd. 4, s. 162 (1892)
- 48) C.G. Harman and F. Fraulini, *J. Am. Ceram. Soc.*, 23, 252-59 (1940)
- 49) H. Kuro, *Kolloidchem. Beih.*, 26, 178 (1932)
- 50) 近藤清治, 工化, 12, 1315-46 (1924)
- 51) 清浦雷作・伊藤善高, 窯協, 57, 14-6 (1949)

(2/21/56 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 21

高熱伝導性硬質窯業品の 熱伝導率測定装置

鈴木 弘茂・桑山 則彦・山内 俊吉

(東京工業大学)

An Improved Apparatus for Measuring Thermal Conductivity of Hard, High-Conductivity Ceramics

By Hiroshige SUZUKI, Norihiko KUWAYAMA and Toshiyoshi YAMAUCHI
(Tokyo Institute of Technology)

An apparatus for determining thermal conductivity by an absolute (calorimetric) method of steady-state heat flow through small cylindrical (20 or 30 mm ϕ) or prismatic (22 mm square) samples is described (Fig.1). Some estimate of the accuracy and precision obtained is evidenced by comparing the values with that calculated from a comparative method experiment which the apparatus can also afford to perform with the aid of long silver rod beneath the sample. The results of the study are as follows;

(1) It has been shown that if proper precautions are taken, linear heat flow and low heat loss can be so easily attained by the absolute method using a water flow calorimeter as to obtain reliable values on the high-conductivity materials.

(2) An experimental results (Fig.2) has shown that, unless the specimen is not soldered, interfacial temperature drop will grow so high that it can not be neglected in determining the thermal conductivity of these high-conductivity materials.

(3) Measurements on electrolytic lead (>99.997%) have given data in good agreement with previous values reported for melting-point lead in literatures. Reproducibility obtained by using lead samples of various size and shape has also proved to be satisfactory (Table 1 and Fig.4).

(4) Two series of experiments were conducted in which the temperature of guard ring was made too high or too low relative to that of the sample, and the effect of