焼石膏の物理的性質に関する研究 (第1報)

永井彰一郎・關谷道雄・小泉定治郎

(東大第一工學部應用化學科及び綜合試驗所)

STUDIES ON PHYSICAL PROPERTIES OF CALCINED GYPSUM, I

By Shoichiro Nagai, Michio Sekiga and Teijiro Koizumi

(1) 前 が き

焼石膏の物理的性質に就ては Haddon,⁽¹⁾ Williams and Westendick,⁽²⁾ Johnson,⁽²⁾ 伊藤利夫,⁽⁴⁾ 利根川武⁽⁵⁾ など多く研究されて來たが、これらの研究試料は大氣壓下で煨焼、脱水した半水石膏で、現在普通に製造されるものである。しかもこの研究者の結果にも異つた結果を與えているし、又その後 α -Gypsum と稱するものも報告されて、焼石膏の物理的性質に就て再検討されねばならない段階に至つてゐる。既に本邦でも村上恵一⁽⁶⁾ 及び著者等⁽⁷⁾ が加壓水熱式に製出した特殊の焼石膏もこの種に屬するもので、その物理的性質の一部を既に發表した。その後奥田博⁽⁸⁾、三木正光⁽⁹⁾ 等もこの加壓水熱式の焼石膏又は α -Gypsum の硬化強度に就て試験結果を報告し、又 1947 年に Offutt and Lamb⁽¹⁰⁾ などによつて標準混水量、耐壓強度、硬化膨脹などに就て検討した結果を發表している。

他方焼石膏の物理的性質は單に耐伸強度或は耐壓強度だけで硬化程度の比較をすることは必ずしも焼石膏の用途から見て十分であるとはいへない。型用石膏および歯科用石膏に需要の大部分を占めている本邦に於ては、その使用に當つて成形した模型が伸張、壓縮などだけでなく、磨擦も亦大きな外的力として同時又は單獨に作用する場合が多く、更に膨脹性、氣泡、氣孔率などの諸性質も同時に考察されねばならない。本邦ではこの α -Gypsum に屬するものが工業製品として登場した今日の市販焼石膏製品の數種に對して日本工業規格 JES 窯業 1901 に最近規定された物理試験法に従つて比較検討し、さらに上記のような特殊の焼石膏の物理的性質の検討に對する諸要素を考慮して各種の試験研究を行つたので、第1報として先ず河島千尋および奥田進の考案の切削硬度試験法⁽¹¹⁾と著者等が既に採用報告した Brinell 硬度試験法⁽¹²⁾によつて表面硬度の測定方法を比較考察し、同時に耐伸、耐壓強度の測定方法を比較検討し、さらに同時にこの耐伸、耐壓強度による時効硬化と混水量の関係及び膨脹率と混水

量との關係に就ても検討した結果を報告する。

(2) 試験方法と試料

試験方法は日本工業規格 JES 窯業 1901 型用石膏規格に従つて行つたが、流し込み時間が4分以下のもの、標準水量以下の少量で混練、成形する場合は凝結時間が早くなるので投入後の静置時間を1分間、攪拌を1分間行つて直ちに型に注入した。その他規格にない試験項目は下記に示すように行つた。

(1) 硬化膨脹 歯科材料規格⁽¹³⁾第12號のインレ-鑄造用埋沒材に規定されている試験法に準じ、硫酸紙上の幅約20mm 厚さ約5mm の帶狀に、1分間で投入し、1分間静置後1分間攪拌した泥漿を擴延し約25mm の標點距離間隔で、投入時から6分間後に測定原長とした。硬化膨脹は室温、濕度に極めて影響されるので特にこの點に留意し、長時間の條件の一定保持が困難なので投入時から70分間室温を21~23°C、關係濕度を75~80% の範圍に調節しながら試験した

(2) 容積比重 重裝比重だけを測定した⁽¹²⁾

(3) 耐壓強度 幅2.25cm 厚さ2.25cm 長さ10cm の角柱試験片を2本直交し5cm² の面積の耐壓試験を行つた。

(4) 切削硬度 河島および奥田⁽¹¹⁾の考案の試験器で刃先の角度120°, 荷重1.1kg で行つた。

(5) 壓縮硬度 徑16mm, 荷重26kg の Brinell 硬度試験法によつた⁽¹²⁾。

試料は市販焼石膏中優良と認められる焼石膏4種と本邦で初めて製出され歯科模型材料用に調製された著者等の方法による加壓水熱焼成石膏(Hydrogips)又は α -Gypsum 1種との合計5種に就て上記の種々の比較試験を行つた。これらの試料の基本的性質は第1表に示すように、G-1~G-4 は平釜焼成の普通製品、S-1 は加壓水熱焼成品である。この S-1 の α -Gypsum も化學的には普通製品と全く異なるところなく、半水石膏として同一に考えられるべきもので $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の結晶水分、水と水分の計算値はそれぞれ6.21%,

第1表 試料焼石膏の化学成分(%)

記號	自由水分	結晶水分	水和水分	重裝比重	眞比重
G-1	1.01	5.04	15.13	1.04	2.66
G-2	1.51	4.73	15.62	1.04	2.63
G-3	1.24	4.58	15.41	1.11	2.66
G-4	1.38	5.33	15.86	1.17	2.67
S-1	0.62	5.55	17.70	1.35	2.75

18.62% でその比率は 1:3 となる。この表の G-1~G-4 は結晶水分、水和水分に於て計算値より低い値を示しているが、これは原料結晶石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の純度によつて影響されるので、この點から焼成の過不足を見ることは不可能であるが、その比が 1:3 に保たれていない G-2, G-3 は幾分水和水分が結晶水分に對して多いことから過度の焼成脱水が行われ不安定形の無水硫酸石灰 (CaSO_4) 生成混入が豫想される。これに對し S-1 は G-1~G-4 に比較して遙かに計算値に近い値を示して、水和水分から焼石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) を算出すると G-1~G-4 の普通焼石膏は 81~85% の範圍に止まるのに對して、S-1 は 95% となり、焼成法に就て既に十分優れていることを示している。この外なお重裝比重、眞比重からも十分推察出来ることで焼石膏の眞比重 2.5 が S-1 だけがこれと同一の値を示している。

日本工業規格 JES 窯業 1901 の規格試験法による各種試料の標準の物理的性質は次の第2表に示す通りである。第1表と第2表とから容積比重、眞比重の大

第2表 規格物理試験結果

記號	室温	混水水温	流量	流込時間	凝結時間				上昇温度	3時間後耐伸強度
					始發表	硬終	結	結		
	°C	°C	%	分	分	分	分	°C	kg/cm ²	
G-1	21.4	20.1	73	5 ³ / ₄	10 ¹ / ₄	14	22 ³ / ₄	16.5	13.6	
G-2	20.3	18.9	77	3 ¹ / ₂	9	14	25 ¹ / ₄	17.3	12.1	
G-3	21.4	19.7	68	4 ³ / ₄	6 ¹ / ₄	9 ¹ / ₄	19 ¹ / ₂	16.5	12.4	
G-4	22.5	20.0	63	4 ¹ / ₄	6	8	17 ¹ / ₄	18.2	14.5	
S-1	22.5	19.5	51	7 ³ / ₄	16	17	27 ¹ / ₂	18.0	21.2	

きい S-1 の焼石膏になるほど混水量が少く、その標準混水時に於ける耐伸強度も大きいことがわかる。一般に大氣壓下の平釜焼成の焼石膏は約 70~80% の標準混水量を示すもので G-3, G-4 はこの點から優良品であるが、S-1 は 50% のように少い混水量を示すのは、加壓水熱焼成法によつて得られる α -Gypsum の特異な物理性質の一つと考えられる。次に上掲の基本性状を持つ各種の焼石膏製品に就て順を追つて種々の見地から比較試験検討を行つた結果を示そう。

(3) 硬化膨脹と凝結時間

次の第1圖は規格にある標準混水時に於ける普通焼石膏の 70 分間の硬化膨脹の變化を膨脹率で示した

第1圖 普通焼石膏の線膨脹率

のである。半水石膏である焼石膏は化學式から得る理論的の約 7% の體收縮が硬化中に起る筈であるが實際には圖の示すように 0.15~0.4% の線膨脹のあることは Skinner 等¹⁴⁾ も認めている。その原因は今日なお明瞭な解答は見られないが、析出する結晶石膏の針狀結晶の交錯が起る時に突合う現象に基づくものと考えられる。この圖に示された G-2 の 0.244%, G-4 の 0.397 の最小、最大値の間に入つており、最初の 60 分間以内にこの最小最大値となり 70 分以後は收縮し初める。

次に S-1 の加壓水熱焼成の特殊焼石膏試料で種々の混水量に依る線膨脹率の測定結果を第2圖に示した

第2圖 特殊焼石膏 (α -Gypsum) の線膨脹率

混水量を減少するにつれて線膨脹率は大きく、普通焼石膏並みの標準混水量 70~80% S₇₀, S₈₀ では 50 分間目の 0.106~0.133 のごく小さい線膨脹率から 51~60% の水量で次第に大きい膨脹が遅れて出て来て居り、水量 45% の少い S₄₅ では 70 分でも最大値が出てこない。

第1圖から硬化強度の大きい程線膨脹が大となる傾向を示したが、又實際大氣壓下の普通焼成法による焼石膏ではおむねこの傾向を示すが、第2圖で見ると加壓水熱焼成の特殊焼石膏 (α -Gypsum) では標準混水量では硬化膨脹が強度の割に比較的小さい數値を示している。

焼石膏の物理的性質に於て基本的に最重要なものは混水量、ついで凝結時間である。この凝結時間を左右

する条件としては (1) 製造法, (2) 攪拌条件, (3) 混水量, (4) 温度, (5) 凝結調節剤, (6) その他を挙げることが出来る。なお (1) の製造法には焼成条件となる (a) 焼成温度, (b) 時間, (c) 製造装置, (d) 粉末度, (e) 原料石膏の種類 (天然, 化学, 故型など), (f) その配合割合なども大きい条件であるが, 大気圧下の平釜焼成によるこれらの製造法の諸条件と凝結時間などについては既に著者等も多くの研究試験報告¹⁵⁾をしたが, ここではこの普通焼石膏と加圧水熱焼成の特殊焼石膏 (α -Gypsum) との相異点を詳細に検討するつもりである。しかし本報に於ては混水量以下の二次的な諸条件について主に検討することにし, 温度および攪拌条件である攪拌回数と時間の因子に就ては出来るだけ同一条件の下に行つて混水量の變化の影響を検討した結果を第3表に示す。

加圧水熱焼成の特殊焼石膏は極めて急結性であることは著者等が既に報告したところで, 従つて實際使用には困難であるから S-1 はこの急結性を調節するために特殊の遅緩剤が混入してゐる。この調節された特殊焼石膏 (α -Gypsum) はこの第3表でわかるように流し込み時間と凝結始発時間との間隔が他の G-1~G

第3表 混水量と凝結時間との關係

試料	混水量 %	流込時間 分	凝結時間			上昇温度 °C
			始発 分	表硬 分	終結 分	
S-1	45	3 ³ / ₄	16 ³ / ₄	17 ³ / ₄	29 ¹ / ₂	18
"	60	7 ³ / ₄	15 ¹ / ₄	16 ¹ / ₂	25 ³ / ₄	17.5
"	70	10 ¹ / ₂	16	17	24 ³ / ₄	16
"	80	14	17	18	24	14.2
"	90	15 ³ / ₄	17 ¹ / ₂	18 ³ / ₄	24	13.4
"	100	16 ¹ / ₂	18 ¹ / ₄	19 ¹ / ₄	24	12.4
G-1	65	3 ¹ / ₂	6	9	20 ¹ / ₄	17
"	80	4 ¹ / ₄	6 ¹ / ₂	10	17 ³ / ₄	15.4
"	90	4 ³ / ₄	7	11 ¹ / ₄	16 ¹ / ₂	14
"	100	4 ¹ / ₄	7 ¹ / ₄	12	16 ¹ / ₄	12.3
G-2	65	3 ¹ / ₂	8 ¹ / ₂	12 ³ / ₄	28	17.5
"	80	4 ¹ / ₄	8 ³ / ₄	13 ¹ / ₄	24	17.3
"	90	5 ¹ / ₂	9	13 ³ / ₄	21	17
"	100	6	9 ¹ / ₄	14 ³ / ₄	18 ¹ / ₄	16.8
G-3	65	4 ¹ / ₄	8 ³ / ₄	13 ¹ / ₄	25	17
"	80	6 ¹ / ₂	9 ¹ / ₂	14 ¹ / ₂	21 ¹ / ₄	15.9
"	90	6 ³ / ₄	9 ¹ / ₂	15	20	15
"	100	6 ³ / ₄	10	15 ¹ / ₄	20 ³ / ₄	14

(水温: 18.5~20.5°C, 室温: 20~23°C)

-3 の普通焼石膏にくらべて非常に長く, 泥漿状態を示し初めてから鑄込可能な時間が数分間におよんでい

る。即ち S-1 では標準混水量時に第2表からわかるように約8分餘で混水量の減少に伴つて更に長くなつてゐることがわかる。一般に混水量の増加によつて始発時間は遅くなり, 表面硬化の見掛けの終結時間がそれに従つて遅れるようであるが, 終結時間が早くなつてゐる。これは前2者の測定法に機械的な操作によるものに對し, 後者は化学反應熱を基礎に置いた測定法であるため, 従つて上昇温度も終結時間の變化に伴つて降下する。

(4) 耐伸及び耐壓強度

次の第4表は3時間, 1日, 28日後に試験した耐伸強度と混水量との關係を示したもので, 3時間と1日経過したものはおよむね大差なく S-1 に於て幾分1日経過したものが3時間後より強いようである。現在の本邦の結晶石膏原料の事情で, 第2表の結果からもわ

第4表 耐伸強度 (kg/cm²)

試料	混水量 %	耐伸強度		
		3時間	1日	28日
S-1	45	24.2	24.3	40.4
"	60	16.6	18.4	28.3
"	70	15.2	13.9	25.1
"	80	12.3	11.5	21.4
"	90	10.4	9.5	17.4
"	100	7.9	7.8	14.9
G-1	65	16.8	16.0	23.6
"	80	10.9	10.9	18.1
"	90	8.0	9.3	15.4
"	100	6.8	7.7	9.6
G-2	65	16.7	15.9	25.5
"	80	10.4	11.0	20.5
"	90	8.6	9.3	17.5
"	100	7.6	7.8	15.4
G-3	65	15.0	14.5	26.1
"	80	10.5	11.0	20.8
"	90	8.7	9.0	16.3
"	100	7.1	7.1	13.2

かるように G-1~G-3 の普通焼石膏は耐伸強度の點から, 平釜焼成法の製品として優良なものである。標準混水量では, S-1 は更に強く, G1~G-3 が3時間で 12~14kg/cm² に對し, S-1 では 21.2kg/cm² である。第4表の結果から同じ混水量では S-1 と G-1~G-3

第5表 耐壓強度 (kg/cm²)

試料	混水量 %	耐 壓 強 度				
		3時間	1日	3日	7日	28日
S-1	45	116.2	128.2	135.4	162.3	248.5
"	51	85.2	94.3	109.4	130.3	214.5
"	60	66.5	69.2	74.3	97.9	159.2
"	70	54.5	55.0	64.2	72.4	112.0
"	90	38.3	32.3	41.3	44.2	75.4
"	100	21.6	18.9	26.4	35.2	62.4
G-1	65	59.6	61.8	59.7	84.5	146.7
"	73	48.2	50.1	53.4	61.7	112.5
"	90	29.2	32.4	41.2	50.2	85.2
"	100	21.0	26.5	23.1	24.6	65.4
G-2	65	52.3	58.9	62.1	83.7	132.5
"	77	31.2	40.2	44.3	61.5	92.3
"	90	27.3	32.6	35.3	45.3	62.7
"	100	22.4	27.9	23.5	24.8	55.3
G-3	65	58.3	60.1	63.4	86.8	144.7
"	68	52.4	55.2	58.1	79.8	126.5
"	90	26.5	30.7	34.2	42.0	73.0
"	100	22.6	26.9	25.1	35.2	60.2

との間には大差がないようで、100%、3時間後では共に 7~8kg/cm² を示している。混水量の増減に対する変化は各試料共ほぼ直線的な影響を示すようである。

次に耐壓強度についてこの混水量、硬化時間と強度との関係を次の第5表と第3圖とで示した。この場合も第4表耐伸強度のときと同様に混水量の増加と共に硬化材齢の影響が少なくなつて、100% 混水量で3時間後と7日後の強度の差は S-1 及び G-3 で約 13kg/cm² G-1, G-2 では殆んど差異がない。又 28 日後の殆んど恒量に達したものとの差も少い。しかるに標準混水

第3圖 耐壓強度と硬化材齢との関係

量以下の水量で混練したものは材齢の効果が顯著であることが知れる。普通焼石膏の平釜焼成製品の標準混水量は 70~80% で 65% 以下では第3表のように急結性で成形不可能である。S-1 の加圧水熱焼成製品の特殊焼石膏 (α -Gypsum) の特性はこの標準混水量が僅少で 50% 或はそれ以下であることに基因するもので第5表、第3圖で見ると3時間の G-1~G-3 の耐壓強度が 65% 水量で 52~60kg/cm² であるのに対し S-1 の 45% 水量で 116kg/cm² と約2倍となり、又恒量に達した 28 日の強度を比較すると G-1~G-3 では 133~147kg/cm² に対し S-1 では 249kg/cm² 各々の標準混水量での強度もほぼこれに類し S-1 では G-1~G-3 の約倍に近い高強度を示していることがこの α -Gypsum の特性であることが知れる。特に第3圖によつて明らかにわかり、又三木正光⁹⁾ の報告によると α -Gypsum の混水量を増加すると普通焼石膏より強度が低下するとのことであるが混水量 100% は第5表、第3圖に見る通り大差がない。

(5) 硬 度 試 験

次に S-1, G-1~G-3 の各試料を種々の混水量で混練して3時間と 28 日材齢の切削硬度および壓縮硬度 (Brinell) を第2節 (4) と (5) に記載した方法で測定した結果を第6表と第4圖で示した。これで見ると

第6表 切削及び壓縮硬度(mm)

試料	混水量 %	切 削 硬 度		壓 縮 硬 度	
		3時間	28日	3時間	28日
S-1	45	1.70	1.25	3.24	1.91
"	51	1.90	1.54	3.57	2.23
"	60	3.04	2.14	4.58	2.54
"	70	3.71	3.73	5.26	3.42
"	80	5.01	5.42	6.53	4.01
"	90	6.71	7.62	7.25	4.35
"	100	9.21	10.32	8.07	5.10
G-2	65	3.72	4.65	5.53	4.10
"	77	5.51	7.07	6.23	4.82
"	80	5.94	7.42	6.62	5.20
"	90	5.94	"	7.24	5.51
"	100	6.62	"	7.90	6.10
G-1	65	4.82	3.62	6.15	4.01
"	73	6.51	6.25	7.04	4.78
"	80	7.04	8.41	7.89	5.40
"	90	9.02	10.70	8.51	6.01
"	100	9.75	11.81	9.14	6.48
G-3	65	4.25	3.99	6.01	4.23
"	68	5.48	5.48	6.50	4.63
"	80	8.06	8.29	7.94	5.46
"	90	9.97	10.26	9.18	6.16
"	100	11.87	"	10.03	6.93

第4圖 切削硬度・壓縮硬度 (鎖線: 切削硬度) (實線: 壓縮硬度)

最も顯著に現われるのは切削および壓縮硬度が混水量と材齢との影響を受けて変化することで、壓縮硬度はどんな混水量でも3時間より28日の方が堅硬で、第5表、第3圖までの耐伸および耐壓強度の場合と同様であるが切削強度ではG-2、G-3では或る混水量以上では変化が無くなる。又材齢による変化は壓縮硬度は概ね直線的であるが切削硬度はやゝ不均一で混水量の増加によつて急激な変化をきたすことが知れる。壓縮硬度によつて示された数値によるとS-1はG-1~G-3よりもどんな混水量に於ても3時間、28日ともに硬度が優れており、又混水量の減少に伴つて3時間と28日の硬度の開きが次第に狭くなつていく。

(6) 結 び

普通焼石膏(常壓釜焼成)と特殊焼石膏(加壓水熱焼成)との硬化膨脹、硬化強度および表面強度とを各種の混水量、材齢について詳細に比較試験研究して普通焼石膏の全部が必ずしも均一な半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)になつていないで相當の結晶石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、無水石膏(CaSO_4)が混在しているのに對し特殊焼石膏(α -Gypsum)はその特殊な加壓水熱焼成法によつて均一な半水石膏から成つておつて標準混水量は普通焼石膏の約75~85%の約半分の45~50%であることがこれ等諸種の物理性の差異の主要な原因

である。この特殊製品は既に村上恵一⁶⁾及び著者等⁷⁾が研究報告したところで Skinner氏¹⁴⁾、Offutt and Lambe¹⁰⁾等の報告したものと一致するもので更に幾多検討を要するもので更に試験研究を後日報告する。

終りにこの試験研究には 文部省科學研究費、陸化學工業及び松風陶齒製造兩會社からの援助補助と道澤昭久、坂口鈴雄兩助手の終始熱心な實驗・研究補佐に負うところが多いことを記して深謝の意したい。(昭和24年10月21日 窯業協會秋季講演會發表)

引用文献:

- (1) C.L.Haddon: *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1921, 40, 122.
- (2) F.J.Williams & F.C.Westendick: *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1929, 12, 377.
- (3) R.N.Johnson: *Trans. Cer. Soc.*, 1933, 32, 284.
- (4) 伊藤利夫: 京工研, 1927, 2, 1~71; 1934, 16, 1~30.
- (5) 利根川武: 大工試, 1924, 15, (6), 1~56.
- (6) 村上恵一: 東工試, 1940, 32, (7), 62.
- (7) 永井彰一郎・關谷道雄: 本誌, 1948, 56, (631), 43; 1949, 56, (631), 43; 1946, 57, (635), 6.
- (8) 奥田博: 陶試報, 1948, 2, (1), 4; 2, (2), 46.
- (9) 三木正光・窯業協會講演會講演, 昭和24年6月25日
- (10) J.S.Offutt & C.M.Lambe: *Bull. Amer. Cer. Soc.*, 1947, 26, 2.
- (11) 河島千尋・奥田進: 窯業協會講演, 昭和23年3月24日および昭和24年6月25日
- (12) 永井彰一郎・關谷道雄: 本誌, 1949, 57, (641), 133
- (13) 日本齒科材料協會編: 齒科材料規格報告書 1938 第12號, 55.
- (14) Skinner: *The Science of Dental Materials*, 1947.
- (15) 永井彰一郎・關谷道雄: 本誌, 1948, 56, (633), 103; 56, (634), 123.

(12/10/49受附)

お断り 抄録欄は都合により休載

アメリカン セラミック ソサイティーと目下交渉中につき暫らくお待ち下さい。なおドイツエケラミッシェ ゲゼルシャフト報告を抄録, 8月號から掲載の豫定であることをお知らせ致します。