焼石膏ドロマイトプラスターに関する研究 (第1報)

永井 彰一郎・福 森 康

(東京大学工学部応用化学科研究室)

Studies on Gypsum-Dolomite Plasters, (I)

By Shoichiro NAGAI and Yasushi FUKUMORI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo)

Two kinds of common dolomite plasters, obtained from the market and one of gypsum plaster were mixed in several proportions, and these mixed special gypsum-dolomite plasters were tested on their various properties, i.e., (a) bending and compressive strengths, (b) shrinkage cracks, (c) hardness, (d) fineness, etc., which results were proved to be clearly superior than those of common simple dolomite plaster.

Nextly, samples of special mixed gypsum-dolomite plaster were obtained by adding dilute sulphuric acid solution to calcined dolomite powder. By this reaction of dilute sulphuric acid to calcined dolomite, the common dolomite plaster was obtained on the one side, and gypsum crystal was obtained simultaneously on the other side, which changed to hemi-hydrated gypsum plaster by the slaking temperature of calcined dolomite with dilute sulphuric acid solution above mentioned. These special mixed gypsum-dolomite plasters were proved to be of superior quality by the comparative testings of common dolomite plaster. These studies are now being continued to prepare these special mixed gypsum-dolomite plasters from several dolomite samples obtained and collected from various places, i.e., Kuzuu, Nogami and Nabeyama in Tochigi Prefecture, Ibuki in Gifu Prefecture, Irino in Okayama Prefecture, etc., which results will be reported in the next papers.

前 が き

ドロマイトは低温(約750°Cまで)焼成と高温(約950~1000°C)焼成したものを水で消化してドロマイトプラスターとなし、建築塗装材料として用いられるが、高温焼成の方が多く一般的であるが両者にはそれぞれ長短優劣がある。しかし、このドロマイト・プラスターだけではその硬化物の硬化が遅く、強度もまた小さく、その上龜裂を生じ易いので、その改良が望まれている。この目的のために焼石膏を少量添加することによつてドロマイト・プラスター単味における不安定性を改良することが出来、その上硬化も早く強度も優れ龜裂の起らない優良な焼石膏含有ドロマイト・プラスターの安定性を増す意味においてドロマイト・プラスターを製造する場合に直接焼石膏を添加して製品として使用することが普通であるが、別に焼石膏を作つて混用する場合は価格の点で相当に高価となるので特殊の方法として、ドロマイトを焼成してこれを消化する場合にその消化熱が非常に発生するので、この消化熱を利用して濃度1~5%の稀硫酸液で消化すれば、焼成ドロマイト中の石灰分と反応して石膏を生成し、その時の消化熱のために結晶石膏が焼石膏となるとの考えの下に焼石膏含有ドロマイト・プラスターを

試製し、これと普通のドロマイト・プラスターとの比較試験を行つた。こゝにはこれらの結果をまとめてこの種の焼石膏ドロマイト・プラスターに関する試験研究の第1報として報告する次第である。

I. 試料の種類と化学成分

ドロマイトは栃木県葛生産のものと、岡山県入野産のものとを用い、ドロマイト・プラスターの製品として市販されている日本プラスターのドロマイト・プラスターと常盤鉱業のマルコ・プラスターとを用い、さらに岡山県入野産ドロマイト試料を用いて、普通の方法で得られるドロマイト・プラスターと本報主題の特殊の焼石膏ドロマイト・プラスターを試製して、これら各種のドロマイト・プラスターの比較試験に供した。また、さらに焼石膏は向島工業所のものを用い、これをドロマイト・プラスターと混合した焼石膏ドロマイト・プラスターをもこの比較試験に加えた。実験室で試製した各種ドロマイト・プラスターの試料は試験後すぐに化学分析を行つたので炭酸ガス含有量の点でいくらか市販品とは異つた結果を示している。次にこれらの各種の試料の化学成分分析結果をまとめて第1表に示そう。

Table 1. Results of Chemical Analysis of Various Samples

Samples	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CO ₂
(1) Dolomite(Kuzuu)	45.78%	0.16%	0.31%	0.34%	35.15%	18.28%	— %	—
(2) " (Iriuo)	45.82	1.48	0.43	0.67	30.86	21.08	—	—
(3) Calcined (2) at 950~1000°C for 2~3hrs and slaked by water: Common dolomite plaster	24.78	1.36	0.38	0.52	48.26	24.77	—	2.62
(4) Special dolomite plaster of calcined dolomite slaked with 1% H ₂ SO ₄ solution	29.32	1.44	0.48	0.56	42.64	23.52	3.13	2.17
(5) " " " " (4) with 2% H ₂ SO ₄ solution	29.60	1.44	0.46	0.54	42.32	22.07	5.16	2.08
(6) " " " " (4) with 3% H ₂ SO ₄ solution	29.86	1.46	0.43	0.52	41.58	20.58	6.49	2.08
(7) " " " " (4) with 4% H ₂ SO ₄ solution	29.88	1.46	0.43	0.52	41.39	20.02	7.86	2.11
(8) " " " " (4) with 5% H ₂ SO ₄ solution	29.84	1.42	0.46	0.54	40.08	20.02	9.02	2.16
(9) Gypsum plaster	4.87	1.21	0.21		37.67	0.28	55.58	—
(10) Common dolomite plaster (N)	24.85	0.24	0.24	0.11	50.45	25.14	—	6.84
(11) " " " (J)	21.27	1.62	0.36	0.14	52.15	24.94	—	7.47

これらの化学成分分析結果から見て、市販のドロマイト・プラスター (N,J) と試製した (岡山県入野産ドロマイトより) ものとはほぼ同じような成分を示しているが CO₂ の点において、これらドロマイト・プラスターを保存する日数およびその容器の気密度によつてある程度の差異が認められる。

II. 試料の粉末度、硬化物の強度、

安定度などの試験

この第1表に示した試料により、まず粉末度試験を行つて比較したが、粉末度の点では粒子の細かいものは混水量および膨脹収縮などの影響が大きいため、大体一定した粒度のもので試験する必要があるため、試製品はその点について十分に注意して行つた。その結果としてはほとんど差異がないものを得た。又この粉末度試験の方法としては日本標準規格の標準網篩の0.60 (150×60) と 0.088 (150×60) (これはほぼタイラー篩の 30 番と 170 番又はドイツ式の 100 メッシュと 4,900 メッシュの篩に相当) を用い、試料を 100 g 採取して篩に入れ清浄な水で洗ひながら流し、その水が完全に透明となるまで行つて後篩の中に残つたものを篩と共に 110°C で乾燥して秤量し残量とした。又硬

化強度は 2×2×8 cm の小形の角柱形試験片を以つてし、成形の混水量は硬度、亀裂、強度などの諸試験に共通にし、亀裂試験は 8×8 cm 鉄板の上に厚さ 5~10 mm に塗装し、プラスター単味の場合と、川砂を重量比で 5 倍加えた場合とを比較して行つたが、砂を加えた場合はほとんど差異がないので、この場合はプラスター単味のものについて比較試験検討したのである。硬度試験も試料の一部について行つたのはマルテンス型引張硬度計を用いた。以上の各種方法によつて市販のドロマイト・プラスター (N. と J.) と試作した岡山県入野産ドロマイトよりのドロマイト・プラスターの 3 種ドロマイト・プラスターの単味の場合と、このものに向島石膏工業所製の焼石膏を 3, 5, 10, 15, 20% の割合でドロマイト・プラスターに配合した焼石膏ドロマイト・プラスター、さらにドロマイト煅焼物に稀硫酸液を作用させる本報独特の合成法による焼石膏ドロマイト・プラスター等の数種の試料について比較試験した。なおこの中の試製品は、いずれもボールミルで粉碎してその粉末度を市販品とほぼ同様のものにしたことはもちろんである。次にこれらの比較試験結果を次の第2表にまとめて示そう。

Table 2. Results of Physical (Fineness, Strength, Hardness and Cracks of Hardened Dolomite Plasters) Tests.

Dolomite Plaster part	Calcined Gypsum part	Fineness (Residue, %)		Amount of Water %	Compressive Strength(kg/cm ²)		Hardness (Load 50 g)		Soundness (Cracks)
		100M/cm ²	4,900 M/cm ²		3 Days	7 Days	3 Days	7 Days	
Common dolomite plaster (N) 100	—	0.89	2.17	56	1.6	4.2	1.6	2.1	Cracks

(From Market)	"	97	3	0.89	2.17	56	2.1	4.8	—	—	(Cracks)
	"	95	5	"	"	60	1.9	4.6	—	—	Five cracks
	"	90	10	"	"	"	1.9	4.6	1.6	2.4	Sound (no cracks)
	"	85	15	"	"	"	2.5	5.7	—	—	"
	"	80	20	"	"	"	2.5	5.7	—	—	"
(")	" (J)	100	—	0.95	1.80	56	1.5	4.1	1.3	1.9	Cracks
	"	97	3	"	"	"	1.8	4.4	—	—	"
	"	95	5	"	"	60	1.9	4.4	—	—	"
	"	90	10	"	"	"	1.9	4.9	1.6	2.2	Sound
	"	85	15	"	"	"	2.4	5.5	—	—	"
	"	80	20	"	"	"	2.4	5.6	—	—	"
<hr/>											
Common dolomite plaster 100		—	1.45	4.05	56	2.2	4.6	1.8	2.4	Cracks	
Prepared: Dolomite calcined at 950°C and slaked by water	"	97	3	1.43	"	"	2.0	4.6	—	—	"
	"	95	5	"	"	60	2.2	4.6	—	—	Sound
	"	90	10	1.36	4.00	"	2.7	4.9	2.2	3.6	"
	"	85	15	1.30	3.90	"	3.1	6.0	—	—	"
	"	80	20	1.26	3.85	"	3.0	6.0	—	—	"
<hr/>											
Special dolomite plaster(a)(1%)		CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O 5.3	2.00	5.65	60	3.1	4.6	2.6	3.0	Sound	
Dolomite calcined at 950°C and slaked by dilute H ₂ SO ₄ 1~5% solution	(b)(2%)	8.9	1.90	5.80	"	3.4	5.7	2.8	3.4	"	
	(c)(3%)	11.0	1.92	5.56	"	5.1	6.2	3.2	3.6	"	
	(d)(4%)	13.4	1.86	5.24	"	5.2	8.4	—	—	"	
	(e)(5%)	15.2	1.84	5.31	"	5.0	8.0	—	—	"	

この第2表の結果から認められるように、普通のドロマイト・プラスター(NとJ)と岡山県入野産ドロマイトより試製した普通ドロマイト・プラスター(ドロマイトを950°C煨焼し水で消化して得た)の試験品の3種についての試験結果はほとんど同じような結果を得ている通り、普通のドロマイト・プラスター単味ではその硬化強度は著しく小さくほとんど優劣がなく、又塗装試験鉄板による亀裂試験はほとんど例外なく亀裂を生じ、この亀裂は大体硬化開始時に生ずるようである。しかるに、これらの普通ドロマイト・プラスターに焼石膏を3%から5, 10, 15, 20%へと次第に増加して添加した焼石膏ドロマイト・プラスターになると、その焼石膏の量が増すにつれて亀裂を生じなくなり、強度も増加し、また硬化面の硬度や光沢を著しく増して来ることを確認した。このように焼石膏を添加することによつて普通ドロマイト・プラスターの種々の欠点を改良することが出来、特に焼石膏を10%以上15~20%の添加によつて顕著な改善が確認されたので、さらに進んで、このドロマイト煨焼物を水和してドロマイト・プラスターにする時の消化の条件を考えて、この消化用水を稀硫酸液を用い特殊な方法で焼石膏含有ドロマイト・プラスターを試製して比較試験に供した。その方法として考案したのは原料ドロマイトを950°~1000°Cに2~3時間焼成し、これを1~5%の硫酸液を水の代りに使用して消化することによりドロマイト煨成物中の石灰分の一部が硫酸石灰水和

物となり、同時に石灰の消化熱によつてこの結晶石膏を丁度半水石膏の焼石膏となる程度の温度(約90°~92°C)に保つことにより、巧みに焼石膏含有ドロマイト・プラスターとなるもので、この特殊焼石膏ドロマイト・プラスターは硬化時間も普通のドロマイト・プラスターに焼石膏を加えたものよりも早く硬化し、その硬化の硬度も強度も共に優れており、焼石膏の生成含有量も10~15%位が最適であることも顕著に認められる。また安定度も優れ、硬化面は非常に滑かで合成樹脂塗料を塗つたように光沢が出て、耐水性も優れたものが得られることを明かにした。しかし、この場合この合成石膏がドロマイト・プラスターの中に出て来ることは明らかでも、その石膏が結晶石膏か、焼石膏か、無水の石膏になつているかが問題であるので、その点については目下検討中であるが、大体において消化熱による温度上昇の程度を寒暖計を挿入して測定して見たところでは92°Cを示していたので、大部分は焼石膏となつているものと考えられるが、この消化温度をこれより高くした方がよいか、さらにどの程度の温度にするのがよいか(消化熱の保持又は放散によつてどの程度の温度に保つことも可能)についてはなお検討を要する。しかし、焼石膏を普通ドロマイト・プラスターに3, 5, 10, 15, 20%加えた場合にも10~15%位のところで急に良好な結果を得、しかもこの焼石膏を加えた場合よりも焼石膏を合成含有させたものの方が良好な結果を得ていることから大体

焼石膏として均一になつているもので最も合理的な焼石膏ドロマイト・プラスターの特種な製造法と考えられる。これらの硫酸液による消化熱の調節により完全な合成焼石膏ドロマイト・プラスターの諸条件について一層詳しい試験研究については、さらに検討して後

日改めて報告する。

次に硬化物の白き明るさについては Photovolt 製の三色フィルター式色度計を用いてその明暗の程度を比較試験した結果は次の第3表に示した。

Table 3. Luminosity (Y) of Various Dolomite Plasters

Samples	Luminosity (Y) %	Samples	Luminosity (Y) %	Samples	Luminosity (Y) %
Common dolomite plaster (N)	83.5	Common dolomite plaster (J) + Gypsum plaster (10%)	81.4	Special dolomite plaster (by 1% H ₂ SO ₄ slaked)	85.0
" " + Gypsum plaster (5%)	83.3	" " + " " (20%)	81.4	" (2% ")	85.0
" " + " " (10%)	83.0	Common dolomite plaster (Iri-no Dolomite)	84.5	" (3% ")	84.6
" " + " " (20%)	82.5	" " + Gypsum plaster (5%)	84.0	" (4% ")	84.1
Common dolomite plaster (J)	81.6	" " + " " (10%)	83.6	" (5% ")	83.4
" " + Gypsum plaster (5%)	81.4	" " + " " (20%)	83.0	Gypsum plaster	81.2

この結果に示す通り、色度計による各種ドロマイト・プラスターの明暗度はほとんど全部が 80% 以上で、焼石膏の 81.2% より高く、またこの明暗度の高いもの程光沢があることが認められ、よく平行していることが知れる。

後 が き

これらの結果を纏めて見ると普通のドロマイト・プラスター単味では一般に不安定で、亀裂を生じ易く、硬化強度も小さいが、これに焼石膏を少量 (約 10~15 %位) 添加すれば、ドロマイト・プラスター単味の欠点をよく除くことが出来ることを認めた。従つて、この考えから著者らの特別の考案による特殊焼石膏ドロマイト・プラスターを試製し、比較試験を行つた結果は普通のドロマイト・プラスターより著しく優良なもので、その製造操作も普通ドロマイト・プラスターと大差なく、稀硫酸を用いるだけで消化熱による温度を適当に保つて、合成結晶石膏を同時にこの消化熱で焼石膏に転化させてドロマイト・プラスター中に均一に約 10~15% 含ませる方法で、しかもこの硫酸液は極く稀薄な約 4~5% 溶液で十分であるから他工業の廃硫酸を利用し、しかも製造装置なども水による消化法と大差がない。ただこの消化熱による温度の問題はどの程度を適当とするかはさらに十分検討中であるから、後日次報をもつて報告するつもりである。

(昭和28年6月23日受付)

書 評

吉木文平著

耐火物工学 (改訂版)

本書の内容については今さら云々するまでもなく、版を重ね年を経るに従つてますます高く評価されてくると言うことは、著者の耐火物全般にわたる知識が深く基礎知識に根を下し、高温工業に限りなき熱情あるいは愛情を持ち、根本問題を鋭く把握していることに起因しているからである。

世に耐火物関係の書籍は多いが、耐火物関係者や地質、鉱物研究家のみならず、冶金、製鉄、製鋼、ガラス、セメント、陶磁器等高温工業に携わる技術者研究者が長く座右の参考書としている事実は本書によせる無言の信頼性を如実に示しているものである。しかし、再版が世に出て 10 年、ここに新たに改訂版として第3版が出版されたことは誠に喜ばしいことである。この 10 年間の進歩は正に驚くべきことで、本書にも随所に引用され、例えば JIS の説明、真空鋳込法、

P.C.E. の詳説、硝子の構造と性質との関係、固相平衡の説明、海水マグネシアクリンカ、明礬石、石棉、ZrO₂-SiO₂ 系についての Geller および Yavorsky 氏の研究、炭化物、本邦硝子ルツボの性質、熱伝導率、バースチング問題、ドロマイト安定化の問題、ラルナイト耐火物、ジルコニア質鋳造耐火物、サーメット、可塑性耐火物、砂嘴の原因、コルハート ZAC、V₂O₅ による鉄滓化の問題、接触耐火煉瓦間的高温反応など目新しい進歩が明かにされている。その他随所に最近の報文紹介がなされているが、やや疑問の部分もないではない。例えば我国のフリントクレーとして岩手粘土の紹介が新しく入っているが、復州粘土の採掘近況が昭和 14 年であつたり、冀東粘土の採掘が現今でも華北礬土礦業株式会社であるかどうかということ等、注意して読めば幾多訂正を加えねばならぬ個所が散見されるが、それらのことによつて本書が傷付けられるものではない。第4版発行に当つては是非共訂正されんことを願つて已まない。関係方面必読の書としてお奨めする。(S.Y.)