

木質石こうボードの製造試験 (4)

- 型半水石こうの凝結試験 -

高橋 利男 北沢 政幸
波岡 保夫

1 まえがき

型半水石こうを木質小片のバインダーとして用いる場合、その硬化が速いことから工程の時間幅に合わせて硬化時間を調整する必要がある。その際硬化体の強度をできるだけ低下させないことが条件となる。

半水石こうの凝結硬化に関する作業上の因子として、温水量、スラリーの攪拌時間、硬化遅延剤の種類及びその添加率、試験時の環境温度等があげられている¹⁾。ここではこれらの諸因子について一応フォローし、どの程度の効果として現れるのかを観察した。遅延剤については蛋白系のもの3種、それ以外のもの6種を選定した。更にこのうちから3種類の遅延剤を選定し、その凝結始発時間を30分と60分程度になるよう調整した時のボード材質への影響を観察した。

なお、本報告の一部は日本木材学会北海道支部第10回研究発表会で発表した²⁾。

2 試験方法

2.1 石こうの物理試験方法

JIS R 9112に準拠したのでこれを抜粋して第1表にあげる。表中にあるピカー針装置、引張供試体の金属型とは第1図のものである。一部変更した条件又は

いう。

内径約150mm、高さ約120mmの適宜の円筒形の容器を使用し、これに混水量の水を注入し、供試焼セッコウ800gを1分間に水面に均一に散布し、2分間放置後直径15mmの棒で1分間に100回速度で約2分間以上かきまわし、棒のあとがかすかに現われてもただちに消滅するような粘サとなるときまでの時間を流シ込ミ開始時間とする。

3. 凝結時間 凝結時間とは焼セッコウを混水量の水中に投入し始めてから凝結するまでの時間をいう。その測定にはピカー針装置凝結時間測定器を利用し、金属円筒型に2の流シ込ミ開始時間に達したペーストを流し込み、中央に温度計をそう入して、つぎの試験を行なう。
 - (1) 始発時間は測定器の標準針が供試体の底から1mmの深さに止まるようになるまでの時間をいう。
 - (2) 見掛の終結時間は測定器の標準針が供試体の表面から1mmの深さに止まるようになるまでの時間をいう。
 - (3) 終結時間は温度計が最高温度を示すようになるまでの時間をいう。

ピカー針装置凝結時間測定器の標準針は長さ45mm、直径2mmの金属針で、その頭を平らに切ったもので、これと共に降下するものの全重量は300 ± 1gである。

4. スレ引張強サ スレ引張強サを測定するにはミハエリス形引張強サ試験機を使用し、金属型をガラス板上に置き2の流シ込ミ開始時間に達したペーストを流し込み、表面を平滑にし約40分後に脱型し、大気中に放置し、投入開始2時間経過したのものについてスレ引張強サを測定する。

測定の結果は6個の平均値を小数2位まで求め、小数2位を四捨五入する。

第1表 陶磁器型材用セッコウの物理試験方法 (JIS R 9112より抜粋)

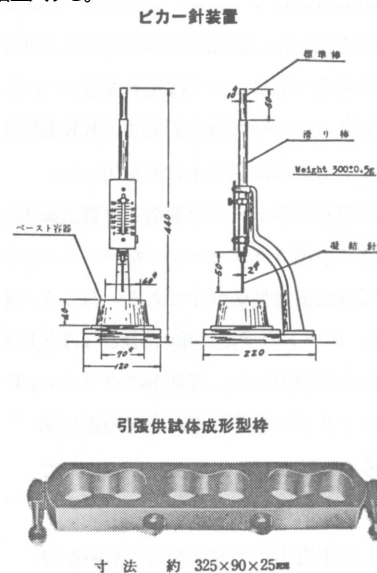
1. 混水量 混水量とは焼セッコウに用いる最適の水の量をいう。混水量を決定するには約300ccの乾燥したピカーに15~25°Cの水100ccを入れ、つぎに試料をピカー中に少量ずつ散布しながら水中に沈め、余剰の上澄水が全くなくなった時に投入した試料の重量をはかり、つぎの式により小数1位まで求め、小数1位を四捨五入し、混水量を定める。

$$\text{混水量}(\%) = \frac{100\text{g} (= \text{使用した水の重量})}{\text{使用した試料の重量}(\text{g})} \times 100$$

備考 焼セッコウの投入に要する時間は2分間とし、その間内部をかきまわしたり、ピカーを振り動かさないようにする。

2. 流シ込ミ開始時間 流シ込ミ開始時間は焼セッコウを混水量の水中に投入し始めてから流シ込ミを開始するまでの時間を

〔林産誌月報 1979年8月〕



第1図 ピカー針装置と引張供試体成形型枠

方法について次に述べる。混水量の影響を観察する試験において第1表で定義された混水量を標準混水量と名付け、それ以下又はそれ以上のものも含めた。それ以外の試験の混水量とは第1表の定義のとおりである。攪拌時間については試験の種類により適宜変えた。終結時間を測定するための温度計はCC熱電対を用い記録させた。凝結試験については温度の影響を観察するものを除き20・65%R.H.の恒温恒湿室で行った。引張供試体については凝結試験で終結の観測されたのち脱型し、約30分後ぬれ引張試験を行った。なお、一部のものについては脱型後、45で24時間乾燥したのち乾燥引張試験を行った。引張試験については森試験機製作所製500kgオルゼン型試験機を用い、10mm/minの速度で最大荷重を求め、硬化体のくびれた部分の面積の実測値で除して引張強さとした。

使用した遅延剤については、あらかじめ所定濃度の水溶液としておき適宜秤量し混水量まで薄めて使用した。遅延剤は蛋白系のものとしてペプトン、ゼラチン、P-02(小野田セメントKK製)の3種、それ以外のものとしてくえん酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ほう砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、りん酸(二)ナトリウム($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、りん酸(一)ナトリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、りん酸(一)アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の試薬1級を用いた。添加率は対半水石こう重量比とし、結晶水をもつ塩についてはそれを除いて算出した。供試石こうについては吉野石こうKK製陶磁器型材用B級である。水は脱イオン水を用いた。

2.2 木質石こうボードの製造と材質試験方法

木質小片は小径カラマツチップをパールマンチップパーにかけて得た衝突型切削片である。石こう/木質重量比;3.0, ボードの予定比重0.8及び1.1とし水/石こう比をかえて製板した。遅延剤はゼラチン, P-02, くえん酸ナトリウムをそれぞれ所定の添加率となるよう水に溶かして用いた。供試石こう, 水は2.1と同様である。

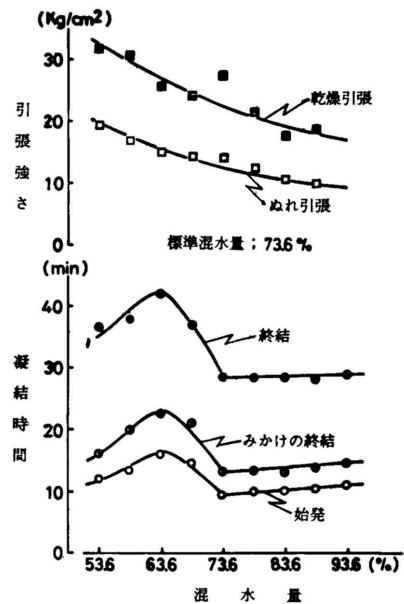
全乾にした木質小片に遅延剤の水溶液を浸透させ、そのあとで石こうをまぶすという

やり方をとった。成型圧縮し16~20時間後脱型し、40で24時間乾燥した。その後20, 65%R.H.で約1ヵ月間調湿して材質試験に供した。製板及び材質試験方法の詳細については既報³⁾のとおりである。

3 試験結果と考察

3.1 混水量及び攪拌時間の影響

凝結時間, 引張強さに対する混水量の影響を第2図に示す。JISの定義に基づいて求められた混水量は73.6%であり、これに対して5%づつの増減で試験を行った。因みに各混水量に対する攪拌時間は第2表のとおりであった。水が多くなると“棒のあとがかすかに現われてもただちに消滅するような粘さとなる時間”は長くなるわけである。標準混水量より10%多いところから石こう層と水が分離する“ブリージング”現象が観察された。また、標準混水量より10%以上少ないところでは攪拌が困難となる。水の多い領域では



第2図 物理試験における混水量の影響

第2表 混水量に対応する攪拌時間

標準混水量への増減 (%)	-20	-15	-10	-5	0	+5	+10	+15	+20
混水量 (%)	53.6	58.6	63.6	68.6	73.6	78.6	83.6	88.6	93.6
攪拌時間 (秒)	20	20	20	30	130	160	270	330	360

“しゃぶしゃぶ”の状態から次第に粘稠性を増していくのであるが、水の少ない領域では最初から“ドロドロ”で、あたかも粘稠性があるかのような状態である。そこで20秒で攪拌を中止し流し込んだ。

第2図の凝結時間であるが、標準混水量より多い領域では若干凝結が遅れる傾向を示しており、これは一般的な性状である¹⁾。標準混水量以下のところで先ず遅延作用を示すのは半水塩が溶出して、過飽和となり二水塩が析出するその速度が遅れるためであり、それ以下のところで再び凝結時間が短くなるのは流動性の極めて乏しい領域であることからみかけ上このように現れたものと考えることができる。引張強さについてはぬれ、乾燥共に混水量の増加と共に低下する。過剰の水は試験体内部の空隙形成に寄与し、水の多い程空隙部分が増加するためである。

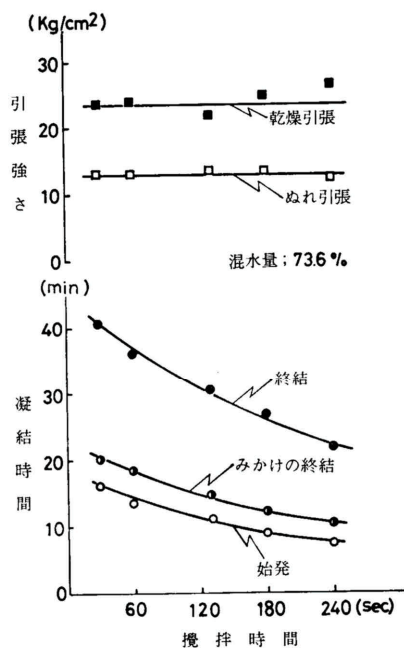
次に攪拌時間の影響であるが混水量についてはJISの定義に基づいた。その時の流し込み開始に至る攪拌時間は2分10秒であったので、その前後を含めて試験を行った。結果について第3図に示す。攪拌時間が長くなれば粘度が高まり、水和速度が早まって凝結硬化がすすむ⁴⁾とされているが、本試験結果においてもそ

のように現れている。引張強さについては1~5分間の攪拌において極大が現れるという報告があるが、その絶対値はおよそ11.5~13kg/cm²の範囲においてである⁵⁾本試験における精度ではそこまで求められず、攪拌時間の影響は明瞭なものではなかった。

3.2 試験時の環境温度の影響

本試験においては二つのやり方をとった。一つは供試される石こうはじめすべてを試験時の環境温度に1日以上放置し十分その温度にしておく。いま一つは石こうのみを20分に保ち、それ以外の水、型枠等は試験時の環境温度に保つというものである。いずれも石こうの吸湿を防ぐ注意をした。第3表に石こうの温度が環境温度と同じ場合について示す。

凝結時間については遅延剤の有無あるいは添加率にかかわらず、温度の上昇と共に単調に減少する傾向が認められる。一般に温度が高い程化学反応速度は大きくなるとされているが、この場合も水和速度が高まり凝結硬化がすすむということの説明されよう。次に引張り強度であるが、村上らは温度が低い程強度が大きいとしている。その理由として半水石こうは低温溶解度が大きく、濃度が大きくなり、しかも低温では反



第3図 物理試験における攪拌時間の影響

第3表 環境温度の影響 (石こうの温度が環境温度の場合)

遅延剤の種類	添加率 (%)	環境温度 (°C)	凝結時間 (分)			引張強さ (kg/cm ²)	
			始発	みかけの終結	終結	ぬれ	乾燥
くえん酸ナトリウム	0	2	18.7	23.3	46.8	14.2	15.5
		10	14.2	18.5	33.4	14.9	20.0
		20	11.3	14.7	30.6	13.5	22.0
		30	8.5	12.0	26.0	13.0	20.3
	0.03	2	34.3	43.5	65.6	13.8	17.1
		10	32.3	37.8	61.2	13.8	15.3
		20	25.9	30.4	46.9	12.7	21.0
		30	22.3	28.0	42.3	10.5	16.2
	0.06	2	66.7	79.4	95.8	14.1	18.4
		10	57.5	66.2	78.3	12.7	13.3
		20	46.1	51.8	66.8	13.4	19.1
		30	42.5	48.7	64.8	9.2	15.7
ゼラチン	0.03	2	23.5	29.7	57.8	13.0	19.6
		10	18.7	24.0	46.3	11.7	19.3
		20	15.4	20.5	36.9	13.3	22.2
		30	14.3	19.5	37.4	10.4	18.6
	0.06	2	39.6	51.3	70.7	13.1	22.5
		10	34.0	41.3	61.5	14.5	18.8
		20	30.0	36.0	53.0	13.4	24.3
		30	29.8	34.7	52.3	9.3	19.7

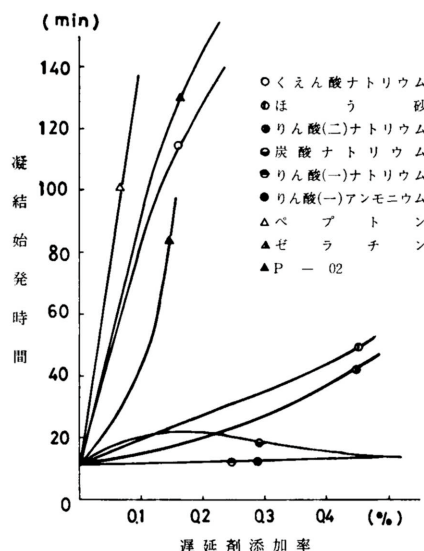
応速度も小で微細な結晶が生成するためだと言っている⁶⁾。本試験結果においては、その傾向はやや認められるもののバラツキが大きいと言わざるをえない。以上の事柄については石こうの温度を20 に保った場合でもその傾向また絶対値において同じであった。

3.3 硬化遅延剤の影響

本試験においては石こうの使用量が多量であるため袋ごと2~3個をサンプリングし混水量を求め、その混水量に統一して試験した。したがって袋が変われば混水量も変わるわけである。攪拌時間については2分10秒に統一した。遅延剤の種類、添加率によっては、粘度が高まらないため長時間の攪拌が必要となり、人手では無理だからである。

本試験で用いた石こうを袋ごとに測定した物理的性質の平均値及び最大、最小値を第4表にあげる。これは20kg詰めめの袋約10袋の試験値である。

規格値内に納まっているものの相当のバラツキを示している。遅延剤の種類・添加率と凝結始発時間の関係を示したものが第4図である。この図を作成するに当り0%の水準における第4表でみられたバラツキをどう処理するかが問題となる。ここでは0%の水準を第4表の平均値に統一し、それよりはずれたものはy軸上の平行移動で平均値に合わせた。この図によれば蛋白系、くえん酸ナトリウムは少量の添加で急激な遅延効果をもつが、それ以外の無機系のものは緩慢で



第4図 遅延剤添加率と凝結始発時間の関係

ある。ここではペプトンの効果がもっとも大きい。これは蛋白質の腐敗等による分解生成物といわれ悪臭がひどく作業環境としても好ましいものではなかった。5~10分の比較的短時間のところで調整したい場合は、添加の際のバラツキ等を考慮するとあまり急激な効き方をするものは使いにくいであろう。一方30分、1時間のオーダーで長時間側に安全限界をもたせたいような場合は急激な効き方をするものの方が使いやすいように思われる。

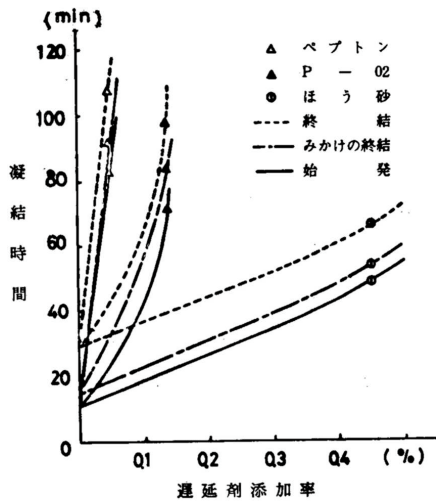
なお、これらの遅延剤の作用機構は複雑で塩の種類によってそれぞれ異なるようである。例えば、ペプトンは半水石こう及び二水石こうの結晶表面で吸着し、それらの溶出、成長を妨げる⁷⁾。くえん酸ナトリウム液中においては石こうの過飽和状態が長くつづき二水塩の析出を妨げる⁸⁾。また、りん酸(二)ナトリウムの場合は半水塩のまわりにりん酸カルシウムの被膜を生成し、その被膜の透水性が小であるため半水塩の溶出が遅れる⁹⁾。りん酸(一)ナトリウムはある添加量で遅延作用は最大となり、その後低下するが、それはこの塩の加水分解によって生ずるりん酸又は水酸化ナトリウムの硬化促進作用による³⁾などと説明されている。

第5図にペプトン、P-02、ほう砂の始発時間に対するみかけ終結、終結時間の関係を示した。他の遅延

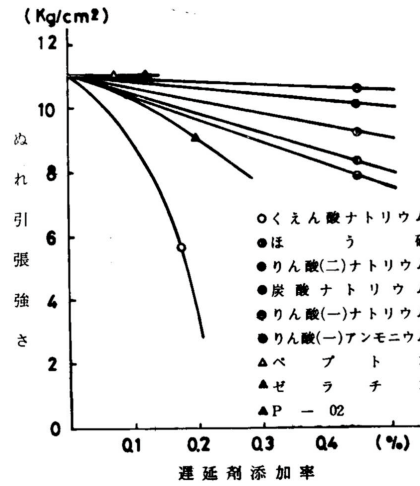
第4表 凝結試験供試石こうの物理的性質

物理的性質		規格値 ^{*1}	供試石こう ^{*2}
混水量 (%)		82以下	+ 3.1 - 1.1
凝結時間	始発 (min)	8以上	+ 3.5 - 1.2
	みかけの終結 (min)	—	+ 4.1 - 2.0
	終結 (min)	35以下	+ 5.0 - 3.9
ぬれ引張強さ (kg/cm ²)		7.5以上	+ 2.6 - 1.5

*1 JIS R 9111 陶磁器型材用石こう
*2 吉野石こうKK製陶磁器型材用B級



第5図 遅延剤添加率と凝結時間との関係



第6図 遅延剤添加率とぬれ引張強さの関係

剤についても同様の傾向であり、図を煩雑にしないため除いてある。これによればみかけ終結時間も、終結時間も、始発時間のカーブをy軸上で単純に平行移動させた挙動としてあらわれている。即ち硬化遅延剤の効果は始発時間に対しては影響が大きい、みかけ終結、終結までの時間に対してはあまり関係していないと考えることができる。

硬化時間を遅延することと、強度低下を招かないということが統一的に捕えられる必要のあることは既に述べた。遅延剤の種類・添加率とぬれ引張強さの関係を示したものが第6図である。この添加率の範囲でペプトン、P-02を用いた場合の強度低下は殆んどないが、それ以外のものでは低下する。くえん酸ナトリウムの低下は特に大きい。遅延剤を選定するに際しては単純に強度低下が大きいから使えないということにはならないであろう。第4図で目的とする始発時間を与えるそれぞれの塩の添加率を求め、第6図でその添加率を指定した時の強度低下はどの程度かということで判断する必要がある。したがってくえん酸ナトリウムのように強度低下の大きいものでも使用できる条件はあるわけである。

3.4 硬化時間調整のボード材質への影響

半水石こうの硬化時間の調整をどこに設定するかという問題は、目的とする製品をどのような工程によ

て、どの程度の時間管理で製造するかということと密接に関連する。本試験は木質石こうボードの製造にかかわる一連の試験の中で行われたものである。木材小片・水・石こうを混練しマットに成型して圧縮するというやり方は、既存の木毛セメント板工業、木片セメント板工業のそれと類似する。そこでこれらについて木質・水・セメントの混合開始から圧縮までの時間がどの程度かを調査した。その結果フォーミングの失敗でもう一度戻してやり直す時間を考慮に入れたとしても30分程度みておけばよいことが分かった。

原料の混練後プレスするまでは石こうの硬化が始まってはいいけないわけである。そこで凝結始発時間の設定を30分程度とその2倍の60分程度とすることにした第4図で立ち上りの急激なものから、ゼラチン、くえん酸ナトリウム、P-02を選定し、上記の時間に調整

第5表 調整された石こうの物理的性質

物理的性質	混水(%)	凝結時間			ぬれ引張強さ(kg/cm ²)	
		始発時間(min)	みかけの終結時間(min)	終結時間(min)		
—	0%	74.0	11.4	13.6	29.9	13.1
ゼラチン	0.03	"	30.2	33.5	50.5	13.2
	0.06	"	55.0	61.3	73.8	11.8
くえん酸ナトリウム	0.03	"	19.7	23.0	39.2	12.7
	0.06	"	37.3	43.3	53.0	11.5
P-02	0.06	"	25.3	29.3	41.3	14.2
	0.12	"	65.2	72.3	88.5	15.7

第6表 設定した水/石こう比と曲げ強さの関係 (kg/cm²)

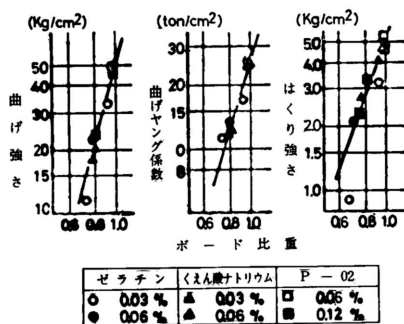
遅延剤の種類	くえん酸ナトリウム		ゼラチン		P-02		
	遅延剤の添加率 (%)		0.06		0.12		
ボードの設計比重	0.8	1.1	0.8	1.1	0.8	1.1	
	水/石こう比	0.35	—	25.5	—	33.2	—
0.40		—	39.8	—	44.0	16.3	36.7
0.45		19.5	47.6	23.0	36.2	22.7	47.1
0.50		20.0	42.7	23.6	49.8	22.3	43.9
0.55		20.1	40.2	22.1	46.4	23.5	43.8
0.60		18.0	36.1	22.5	38.3	21.0	35.1
0.65		16.2	34.9	19.0	31.3	21.4	39.5
0.70		17.3	33.2	19.4	34.0	16.1	37.6
0.75		16.7	—	16.6	37.8	18.4	—
0.80		15.6	—	17.0	—	12.7	—

する添加率をそれぞれ設定した。第5表はその際の物理的性質を表わしたものである。くえん酸ナトリウムについては低目となったが、その他のものは概ね目標達している。

第6表は第5表の長時間側で調整して製造されたボードの曲げ強さを示したものである。

これをみると条件にかかわらず、予定比重0.8で0.55, 1.1で0.45の水/石こう比の付近に曲げ強さのピークが認められる。この曲げ強さのピークを与える水/石こう比で製造されたボードの機械的性質を実際に測定されたボード比重に対してプロットしたものが第7図である。

これによれば一部を除きおおむね1本の直線上にのっていると考えることができる。この範囲で選定した遅延剤の種類やその添加率がボード材質を左右するまでに至っていない。したがってこの程度の作業時間を設定しても問題はないと結論づけることができよう。



第7図 ボードの機械的性質に対する遅延剤の影響

4 まとめ

本試験結果を総括すると次のように結論される。

(1) 混水量について、標準混水量より大きいところでは凝結が遅れる傾向として現われ、また、小さいところでは極大を示す現象が認められる。引張強さは混水量の増加と共に単調に減少する。

(2) 石こうスラリーの攪拌時間の増加と共に凝結時間は早まる。引張強さに対する影響は明瞭ではない。

(3) 遅延剤添加の有無にかかわらず環境温度の上昇と共に凍結時間は早まる。引張強さに対して、温度の上昇と共に低下する傾向は認められるもののバラツキが大きい。

(4) 凝結遅延効果としてくえん酸ナトリウムを除けば蛋白系のものの方が効き方が大きい。

(5) 遅延剤は始発時間に影響を与えるが、その後におけるみかけの終結、終結までの時間に対してはあまり関与しないようである。

(6) ペプトン、P-02を除けば添加率の増加と共にぬれ引張強さは低下し、その程度は遅延剤の種類によって異なる。

(7) ゼラチン、くえん酸ナトリウム、P-02を用いて石こうの硬化時間を調整しても、ボード材質には影響を与えない。

文献

- 1) 石膏石灰ハンドブック, 石膏石灰学会編, 技報堂, p. p. 108~114
- 2) 高橋ら: 日本木材学会北海道支部講演集, 第10号, p. p. 13~16 (昭和53年11日)
- 3) 高橋ら: 本誌, 10月号, p. p. 11~16 (1977)
- 4) 村上ら: 石膏と石灰, No.22, p. p. 21~25 (1956)
- 5) 平木ら: " , No.26, p. p. 21~25 (1956)
- 6) 村上ら: " , No.14, p. p. 4~9 (1954)
- 7) 山田: " , No.91, p. p. 13~18 (1967)
- 8) 中原ら: " , No. 5, p. p. 32~34 (1952)
- 9) 笠井ら: " , No. 2, p. p. 37~42 (1951)

- 木材部 改良木材料 -
(原稿受理 昭和54.7.9)