

日本大学理工学部 (正会員) 浅川美利
 奥多摩工業 (株) (正会員) 万波一朗
 奥多摩工業 (株) (正会員) ○ 異羽正三

1. はじめ

土・石灰混合系における一連の化学反応のうちポズラン反応を問題とし、その反応機構、反応生成物の同定とそれの成長過程などについて調べた。ポズラン反応の機構は複雑で、それを統一的に説明することはできないとされているが、多くの研究成果によって、反応過程や反応生成物について一応の解明はなされている。

以前にくらべ、観察方法や定量の手段が発達したいま、それらの方法をできるだけ多く取り入れ、再度ポズラン反応の機構を調べ直してみることも無駄ではなかうと考へ、この研究にとりかかった。

今回は、高アルカリ雰囲気中で粘土の単一粒はどんな侵蝕を受け、どんな反応生成物を土粒子周囲で形成し、それがどのように成長していくかを追跡してみた。また、締固めた粘土の集合系についても反応生成物の確認とそれの成長過程をしらべ、強度発現との関連をつけるべく努めた。

2. 試験方法および装置

2-1 試料 表-1に示す物性を有するカオリン

粘土および消石灰を試料として使用した。ジョージアカオリンは国産品にくらべて純度、および形状の安定性に優れている。また、消石灰は品質の安定した特号消石灰の新鮮なものを用いた。(カオリン粘土の形状は写真-1を参照)

2-2 消石灰飽和溶液中でのカオリン単体の形状変化と反応生成物

カオリン単体を飽和消石灰溶液中で養生し、六角板状晶の変化ならびに反応生成物を電子顕微鏡で観察した。同時に反応生成物は、X線回折により同定した。養生は図-1に示す装置により行い、消石灰液は常時上部浮遊消石灰より濾布を通して補充した。試料は、経時に従って、 CO_2 の影響を避けて採取し、濾過服水、アセトン処理後真空乾燥を行い各種試験に供した。また溶液中の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を分析し反応状況を調査した。また反応促進のため55℃における高温養生を行ない常温における場合と比較した。

2-3 カオリン-消石灰混合材料における強度増進と反応生成物 表-3に示す条件で40%×100%の一軸圧縮強度用供試体を締固め成形し、各種養生後強度試験を実施した。その後試料を2-2におけると同様に処理した後、反応状況を電子顕微鏡により観察した。さらにX線回折による反応生成物の同定、および未反応消石灰の定量

表-1 試料の物性

項目	カオリン粘土	消石灰	備考
名称	ASP-100	指板灰特等	
産地	New Jersey (USA)	奥多摩工業 (株)	
形状	六角板状晶	不定形	
平均粒径 (μ)	0.32	10~20	水濁法
比表面積 (cm^2/g)	28.713	2200	ブレンデ
単位容積重 (g/cc)	0.21	0.25	
PH 値	4.6	12.6	
水分	0.02	0.01	測定値が分析値と異なる
SiO_2	14.68	55.72	投部相当
Al_2O_3	0.09	0.62	
Fe_2O_3	44.41	0.11	
CaO	39.58	0.25	
MgO	0.05	0.05	
R_2O	0.212	-	

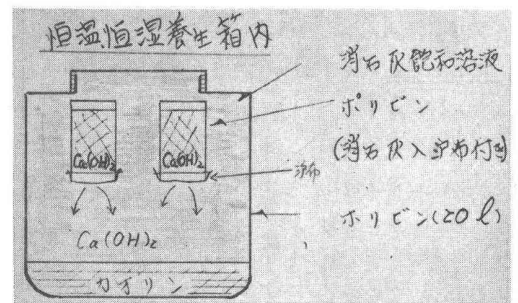


図-1 養生装置

表-2 試験条件

項目	条件
溶液	2.1
カオリン	2.1
養生温度	20℃, 55℃
養生期間	20℃: 2, 8, 55, 80 55℃: 1, 2, 2.5, 5, 8, 55
測定項目	水中成分分析 電子顕微鏡観察 X線回折

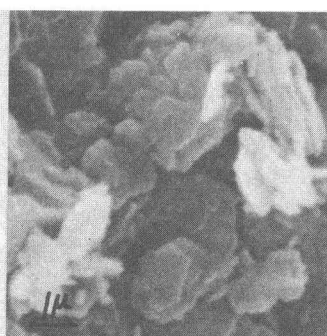
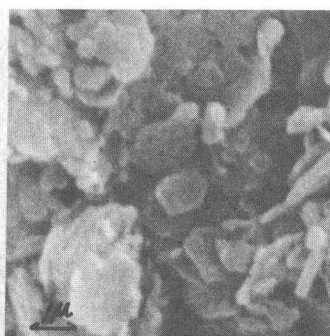
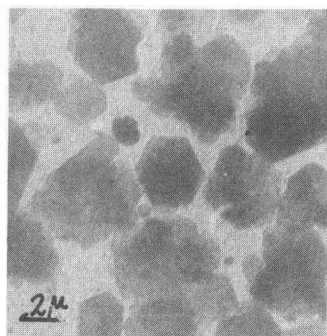
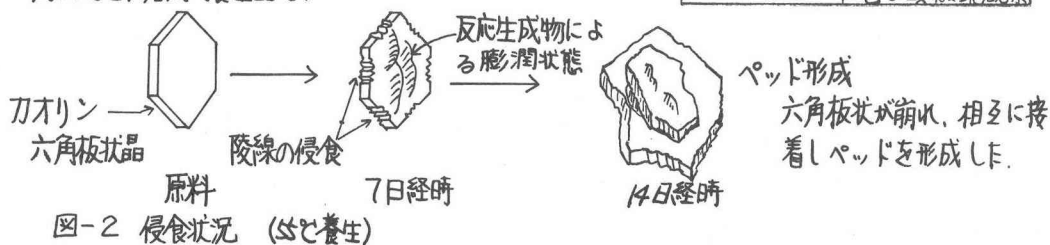
を示差熱分析で行なった。

3. 試験結果および考察

3-1 消石灰飽和溶液中でのカオリン単体の形状変化と反応生成物

カオリンの形状変化は、55℃養生で7日経時から稜線の侵食および上下板面の付着反応物による膨潤が観察された。また全体に積層状態が著しく、一部ペッドを形成していた。写真1〜3および図-2に観察結果を示す。

消石灰飽和溶液(養生55℃)



また、図-3の溶液成分の変化は消石灰溶液中で Al_2O_3 の溶出量が継続して増加し、 SiO_2 が7日経時で減少を示していることより、 $CaO-SiO_2-H_2O$ 系の反応物が生成しやすいことが知られた。さらに、X線回折によれば、図-4から知られるようにカオリンの特性ピークが著しく減衰し、 $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O(x)$ の生成が弱い特性ピークにより認められるので、カオリンと消石灰の反応の進行が知られる。

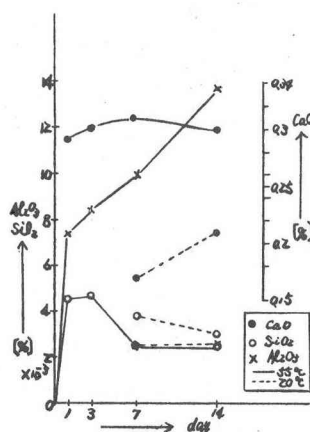


図-2 溶液中の成分変化
(消石灰飽和溶液中のカオリンからの溶出成分変化)

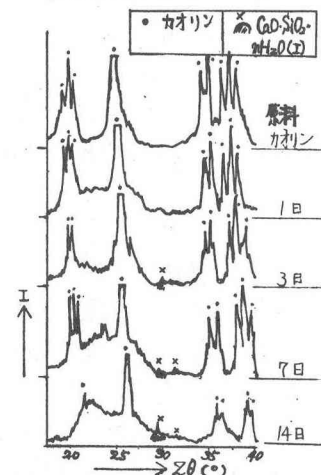


図-3 X線回折
(消石灰飽和溶液中養生カオリンの変化・養生温度55℃)

表-3 試験条件

項目	条件
カオリン	100
消石灰	4.8.5.20 (%)
溶媒比	0.5 (%)
乾燥温度	1000 (°C)
養生温度	20℃, 55℃ (98%)
養生期間	20℃: 2.8.5.8. (day) 55℃: 2.7.14.28.56.
測定項目	一軸圧縮強度 X線回折 示差熱分析 電子顕微鏡観察

3-2 カオリン-消石灰混合材料の反応生成物と強度増進

反応生成物および結合状態は電子顕微鏡観察によれば、消石灰無添加時(写真-4)にくらべて、55℃で14日養生品(写真-5)は形状が変化し、粒子相互間の結合が密となり大きなペッドを形成していた。また、X線回折(図-5)の消石灰及びカオリンの特性ピークの減衰により、反応の進行が顕著に知られ単体と同様に、55℃養生では7日経時より $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ が認められた。さらに示差熱分析によって、消石灰の460~480℃における脱水量より未反応量を測定し、その結果を図-6に示す。添加消石灰の30~50%が3日経時までに反応し、14日に至っては80%に達する例があった。55℃養生で添加量15%の場合が反応の進行状態も良く、図-7の強度増進傾向と一致した。強度増進は、20℃養生における場合は、極めて緩慢であり消石灰添加量による影響も小さい。55℃養生では経時と消石灰添加量による強度増進の差は大きく、消石灰の最適添加量は15%程度であることが知られ、14日強度は40%を示した。

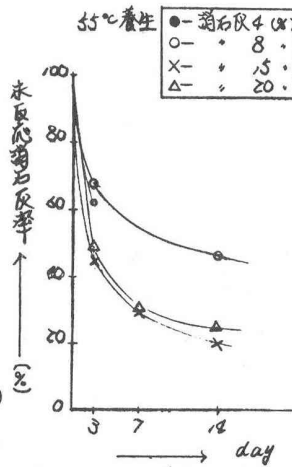


図-4 未反応消石灰量と経時(養生55℃)

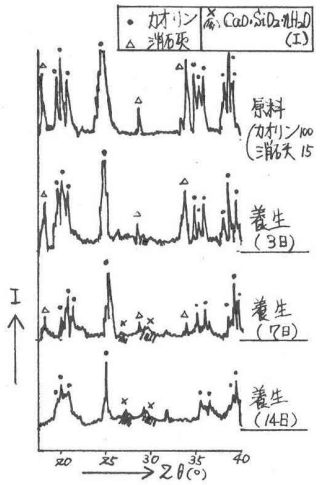


図-5 X線回折(養生55℃)

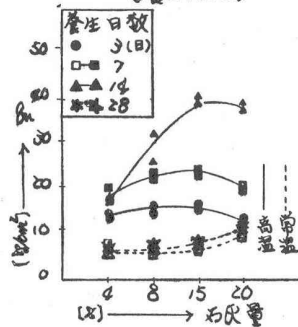


図-7 強度増進と消石灰添加量

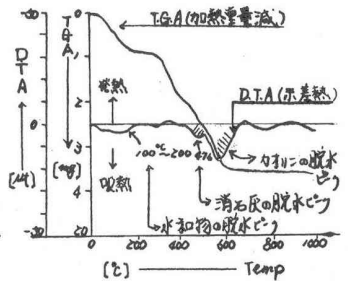
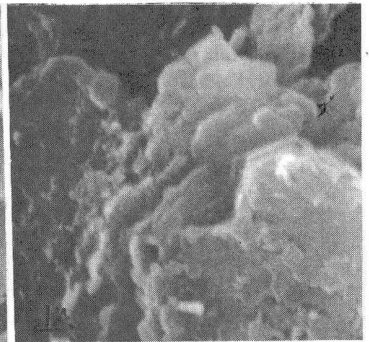
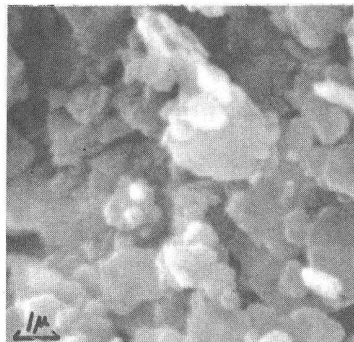


図-6 示差熱分析(消石灰15%)



3-3 むすび

(1) カオリンと消石灰の反応

は、 Al_2O_3 、 SiO_2 の溶出傾向および機器分析の結果より

(走査型×10000) 写真-4 原料カオリン(圧密成形)

(走査型×10000) 写真-5 養生55℃-14日消石灰15%

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系の水和物である $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ が先行して生成することが知れた。従って、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系の反応は遅れで進行するものと推定される。

(2) カオリン-消石灰混合品の強度増進は初期的には、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ のゲル生成による影響が大きく、高温(55℃)において極めて促進されることが知られた。さらに、消石灰、カオリンおよび反応物は、経時とともに、次第に大きなペッドを形成していた。