

日本大学理工学部 (正会員) 浅川 美利
 興多摩工業 (株) (正会員) 万波 一朗
 興多摩工業 (株) (正会員) ○ 吳 羽正三

1. はじめに 土・石灰混合系における一連のボゾラン反応に関して従来より種々の研究が行なわれ、多くの研究成果により反応過程や反応生成物について一応の解明がなされてきた。しかし、ボゾラン反応の対象となる「土」が粒度、化学成分、構成鉱物、履歴等において種々の異なる特性を有するため統一的に説明することは難しいとされている。本研究では土と石灰の化学反応について単純系から調査を始め、順次複合系へ発展させたうえ、一連の説明を与えることを目指した。前報ではカオリン-消石灰系における初期反応について報告したので、今回は6ヶ月から1年に亘る長期反応について報告する。高アルカリ雰囲気中での粘土単粒子の形状変化と反応状況および締固めた集合系における反応生成物と強度増進について主として検討した。

2. 試験方法

2-1 試料

表-1に示す物性のカオリン粘土および消石灰を試料として使用した。いずれも品質調査を種々の方法により十分に調査した結果、品質的に十分信頼できるものであった。

2-2 試験方法

試験は表-2に示す条件に従って行なった。第一段階として消石灰飽和溶液中にカオリン粘土を分散し、ボゾラン反応進行状況を化学分析、電子顕微鏡観察、X線回折、示差熱分析ならびに液中成分(CaO , Al_2O_3 , SiO_2)分析を行なって検討した。次に第2段階として締固めた集合体について、第一段階で観察した反応過程が同様に進行しているかを一軸圧縮強度を測定すると共に検討した。実験中の試料は炭酸ガスの影響を避け、アセトンによる脱水、 30°C -3日の低温乾燥処理等を実施して試料条件を一定にすべく努めた。

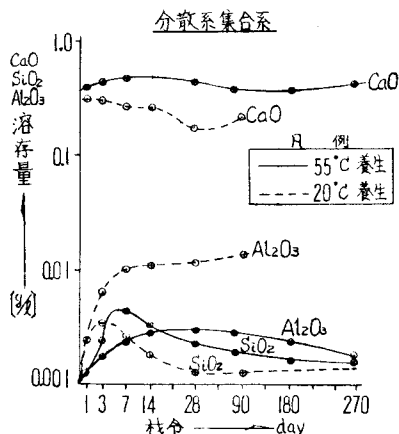


表-1 試料の物性表

No	項 目	カオリン粘土	消石灰
1	名 称	ASP-100	特 号
2	産 地	Neweroca(USA)	興多摩工業(KK)
3	形 状	六角板状晶	不定形
4	平均粒径(μ)	0.32	10~20
5	比表面積(cm^2/g)	29.713	7200
6	単位容積重量(g/cm^3)	0.21	0.45
7	PH	4.60	12.60
8	水 分	0.02	0.01
化 学 成 分	I_2 loss	14.68	23.72
	Insol.M	3.05	0.62
	SiO_2	44.41	—
	Al_2O_3	39.25	0.11
	Fe_2O_3	0.06	0.25
	CaO	0.28	74.35
	MgO	0.20	0.35
	R_2O	0.21	—

表-2 試験条件

項 目	液中分散系供試体	締固め供試体
配 合	カオリン粘土 10.00g	10.0g
	消石灰 ー	$4 \pm 8 \pm 15 \pm 20 \pm$
	蒸留水 21g	ー
	含水比 ー	35%
	寸 法 ー	50% $\pm$ 100%RH
		1.1 2.5cm
養 生	温 度 20°C 55°C	20°C 55°C
	湿 度 ー	98%
測 定	期 間 20 $^\circ\text{C}$ 7 28 56 84 120 270	7 28 56 84 180 270
	(day) 55 $^\circ\text{C}$ 3 7 14 28 56 90	1 3 7 14 28 30 60 90
	液中溶存成分 液低体X線回折 液低体示差熱分析	電顕観察
	一軸圧縮 X線回折 示差熱分析 電顕観察	

3. 試験結果

3-1 カオリン粘土単粒子の形状変化とボゾラン反応状況

カオリン粘土単粒子は7~14日養生で稜線の侵食および六角板状晶の上下両面に付着したゲル状反応物による膨潤状態が観察され、28~60日でベットの形成が観察された。さらに90~180日に至っては写真-2に示すように結晶が殆んど不明瞭な粒粒子間結合が進展しており、ベット表面に $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [CSH]の被膜が認められた。図-1の溶液

成分変化は消石灰飽和溶液中での SiO_2 と Al_2O_3 の溶存傾向を示すものであるが、常温では SiO_2 が初期に Al_2O_3 に先行して溶存量の極大を示している現象は CaO 飽和の雰囲気中で $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応が優先して進んでいることを示す。55℃養生では Al_2O_3 の溶出量が常温に比して極めて大きく、且つ継続しているため $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応が優先したものと推定される。X線回折によれば図-3に見られるようにカオリン粘土の特性ピークが著しく変化が認められ、結晶構造の変化が推察される。また、X線回折および示差熱分析の結果で一部に $[\text{CSHn(I)}]$ の生成が知られ、270日の長期経時締固め試料では $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (C_2ASHn) および 9 Å トバモライトが認められた。従って反応プロセスは常温で①石灰による SiO_2 の溶出、②構造破壊に伴う Al_2O_3 の溶出、③ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応、④ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応、⑤ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の反応の順序であることが推定できた。高温では Al_2O_3 の反応が優先していることより①②が極めて迅速反応となり④-③-⑤の順になることが予想された。また、図-2の強度増進の傾向と高温における Al_2O_3 の反応傾向によれば初期強度の増進には Al_2O_3 の影響が大きいことが知られた。一般にセメントフリッカー鉱物である $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は短期強度に影響し $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が長期強度に影響することが知られておりカオリン粘土-消石灰系でも長期に亘ってはこれらの反応理論が適応できることを示している。石灰過飽和の雰囲気で行なわれるボゾラン反応は CSHn あるいは Al(OH)_3 が関与する反応系でゲル状物質の生成とこれらの結晶化が徐々に進展するところに特徴があり、反応を複雑にしていると考えられる。

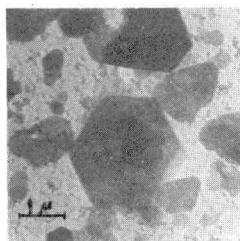


写真-1
原試料

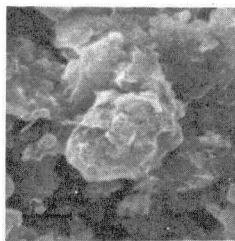


写真-2
ベッドの形成状況

4. まとめ

以上の試験結果および考察よりカオリン消石灰系のボゾラン反応は常温時は始めに消石灰による SiO_2 の溶出、部分的な結晶構造破壊に伴う Al_2O_3 の溶出によりゲル状物質 (CSHn , Al(OH)_3) が生成した後、これらの結晶化合物 [CSHn(I) , トバモライト], $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 (C_2ASHn) の新規反応物が成長するプロセスが仮定できた。また、高温時は Al_2O_3 系の反応が優先し強度も大きかった。消石灰飽和雰囲気中でのカオリン粒子の形状変化は稜線部より侵食が始まり、ゲル状反応物を生成すると共に次第に粒子間が結合され1~3ヶ月経時で大きなベッドを形成していた。これは締固め集合体の強度増進傾向とも一致し長期的には全体が一つのマトリックスを形成することが予想された。さらに初期反応生成物としては CSHn が主として確認され、6ヶ月以上の長期に亘っては CSHn の増量と共にトバモライトおよび C_2ASHn の如き結晶化の進んだ反応生成物が知られた。

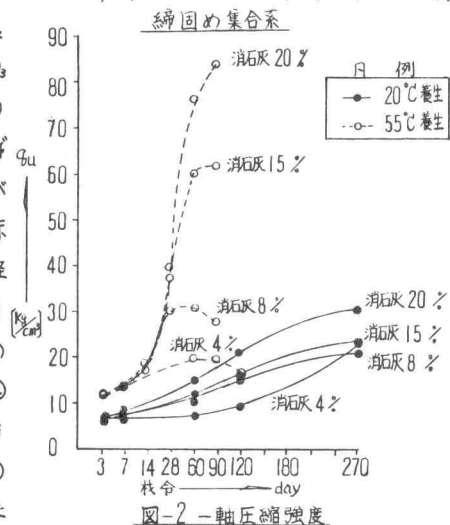
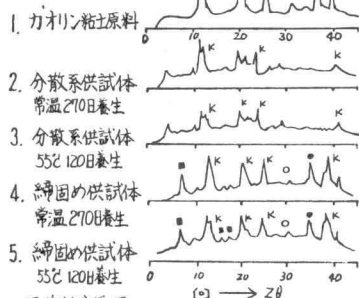


図-2 軸圧縮強度

K	カオリナイト
●	消石灰
○	C_2ASHn
■	CSHn

X線回折図



示差熱分析図

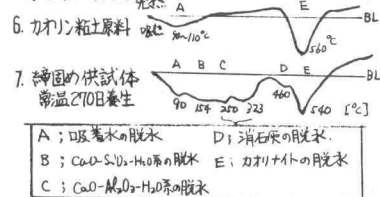


図-3 X線回折および示差熱分析例