論文・Paper

蒸気養生によるゼオライト-石灰系 硬化体の製造

吉 田 章・松 田 応 作
(九州工業技術試験所)

天然ゼオライト-石灰系蒸気養生硬化体の製造を目的とし、天然ゼオライトの石灰との反応性および一軸圧縮強度について検討した。

天然ゼオライトは数 Å の細孔を有する結晶質と 10~0.01 μm の範囲の細孔を多く含む多孔性のガラス質からなっており、この多孔性が低温度領域 (20~80°C) における石灰との反応を容易にしている。

24 時間の湿空養生と 20 時間の 80°C 蒸気養生で最大圧縮比強度 250 kg/cm²・g を得ることができ、3 か月の室温湿空養生では 160~170 kg/cm²・g の圧縮比強度を得た。

反応過程を化学分析、力学的破壊過程の検討、XMA による硬化体切断面の観察等から考察し、反応生成物の量が多くなりすぎると強度が低下するのは、ポゾランと反応生成物との間にき裂が生じるためであることを明らかにした。

(6/29/1976 受付)

Manufacture of Vapor-Hardened Bodies from Natural Zeolite and Lime

Akira YOSHIDA and Osaku MATUDA
(Mineral Resources Division, National Industrial
Research Institute of Kyushu, Tosu-shi, 841)

Uniaxial compressive strength of vapor-hardened bodies from natural zeolite and lime was studied. The zeolite occurs at Arita-machi, Nishimatsuura-gun, Saga, and contains about 34 wt% of mordenite crystal and about 11 vol% of small pore whose size is in the range from 0.01 μm to 10.0 μm. The chemical components of zeolite are: SiO₂=69%, Al₂O₃=13%, Fe₂O₃=0.8%, Na₂O=2.0%, K₂O=5.6% and ig. loss=9.2%. The hardened bodies made at 80°C were stronger than those from perlite-lime and quartz-lime. The chemical components of perlite are as same as those of zeolite, but the perlite contains only 3.6 vol% of small pore. In the preparation, alkaline ions were easily dissolved from the zeolite with calcium ions by ion exchange and it is known that the alkaline ions promote the dissolution of pozzolanas. Then, the vapor hardened bodies from perlite-lime with Na₂CO₃ solution were investigated. These strength were not so large as those of zeolite-lime. It seems that the high reactivity of zeolite depends on its porous structure. The maximum uniaxial compressive strength of vapor-hardened bodies from zeolite-lime was 250 kg/cm²・g in the range of zeolite/lime ratio from 4/1 to 2/3. Its curing conditions were at 20°C for 24 h and at 80°C for 20 h. The vapor cured bodies from zeolite-lime at 20°C for 3 months also had the compressive strength in the range from 160 kg/cm²・g to 170 kg/cm²・g.

With increase in reaction between zeolite and lime, the strength of zeolite-lime bodies decreased. By XMA of the cross section of zeolite-lime body, the cracks were found between pozzolanas and products. It seems that these cracks decreases the strength of body.

[Received June 29, 1976]

1. 緒 言

珪酸質原料と石灰またはセメントとを水熱反応させ、生成する珪酸カルシウム水和物をバインダーとして硬化させる建材の製造については、すでに多くの研究がなされている。

近藤ら^{1),2)}は珪酸質原料に石英、シリカガラス、珪藻土、パイロフィライト、ハロイサイト、高炉水砕スラグ、フライアッシュを選び、それぞれの反応性とアルミナおよびアルカリの反応に及ぼす影響について報告した。島田ら³⁾はシラスと奄美大島地方に産出する珊瑚石灰岩を用いて、オートクレーブ硬化体の研究を行い、井上ら⁴⁾は水淬に石膏と石灰を添加してカルシウム・サルホアルミネート水和物を生成し、軽量コンクリートの製造を試みた。黒岩ら⁵⁾は選別シラスを基材とするオートクレーブ硬化体の強度と原料の鉱物組成との関係を検討し、さらにインドネシア産火山灰(トラス)と石灰との反応性についても報告⁶⁾している。また、光田ら^{7),8)}は天然ゼオライトのクリノプチロライトの易反応性に着目し、石灰との反応性を詳細に報告している。

天然ゼオライトの産状は大きく三つに分けることができる^{9),10)}。一つは、変質した火成岩の空隙中に晶出するもの、一つはペグマタイト鉱脈に随伴して産出するもの、いま一つは火山ガラスが堆積したのち変質してゼオライト化したものである。火成岩中に晶出したものやペグマタイト鉱脈に随伴して産出するものは、ゼオライトの自形結晶を呈しているが、火山ガラスの変質によって生成したものは一般に自形を呈さず、ガラス中に微結晶として無数に生成している場合が多く、光田らの使用したクリノプチロライトもこのような産状になるものの一つである¹¹⁾。この第3の産状になるものは量的にも多く、また石灰と易反応性であるので、オートクレーブを使用しなくても、建築素材として十分な強度をもつ珪酸カルシウム板を作りうるものと思われる。そこで著者らは、佐賀県西松浦郡有田町の真珠岩層の一部がモルデナイト化しているのに着目し、それらを原料として蒸気養生により珪酸カルシウム硬化体をつくり、天然ゼオライトの易反応性と強度との関係を考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

表1に使用した天然モルデナイトおよび比較試料に用いた石英粉末と真珠岩、それに水酸化カルシウムの化学分析値と鉱物組成を示した。天然モルデナイトと真珠岩は塊状のものをディスク・クラッシャーで2mm以下に粗砕し、2kg用磁性ポットミルで粉砕して使用した。石英粉末は片山化学工業社製のものを使用した。それぞれの使用時におけるブレイン粒度は表1の末尾に付記した。天然モルデナイトについては粉砕時間を変化させ

Table 1. The chemical compositions, constitutions and specific surface area (Blaine) of starting materials.

	Mordenite ¹⁾	Perlite ²⁾	Quartz ³⁾	Calcium hydroxide ⁴⁾
SiO ₂	69.01	70.64	99.45	—
Al ₂ O ₃	13.06	13.31	—	—
Fe ₂ O ₃	0.82	0.78	—	—
Na ₂ O	2.00	4.37	Tr.	—
K ₂ O	5.60	5.61	Tr.	—
CaO	Tr.	0.01	—	70.97
MgO	0.32	0.03	—	—
MnO	0.01	0.04	—	—
TiO ₂	Tr.	Tr.	—	—
Ig. loss	9.15	4.82	0.48	29.03 (H ₂ O ⁻ =6.25)
Crystalline part	33.5*	0.0	98.5**	93.75
Vitreous part	66.5	100.0	1.5	—
Specific surface area (cm ² /g)	a) 1340 b) 2800 c) 4060 d) 4820 e) 7128	2260	2480	8250

* Synthetic mordenite used as an X-ray standard.

** Brazilian rock crystal used as an X-ray standard.

1), 2): Arita-machi, Nishimatsuura-gun, Saga; 3), 4): Katayama kagaku Co., Ltd.

て、比表面積の異なる5種類の試料を準備した。

2.2 成 形

珪酸質原料と石灰との配合割合は天然モルデナイト-石灰系では石灰の重量分率で5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 および 90% とし、真珠岩-石灰系と石英-石灰系では石灰の重量分率で20% とした。所定の重量比に配合した試料はビニール袋に入れ、空気をビニール袋に吹き込んでふくらませ、上下にふって混合した。十分に混合した固形物に対して重量比で15%の水を加え、手でもみほぐして混合し、さらに密封状態で30分間放置して水分の均一化をはかった。供試体の形状は19φ×19mmで、200kg/cm²の加圧成形を行った。

2.3 水蒸気養生

加圧成形した供試体は、底に水を入れたデシケーターの中で一昼夜室温で湿空養生し、水分の均一化をはかったのち、80℃で蒸気養生した。また、供試体の一部は3か月間室温で湿空養生したのち、80℃で蒸気養生した。

2.4 一軸圧縮強度

所定の時間、蒸気または湿空養生を行った供試体は、真空中に一昼夜放置して脱水したのち、オートグラフIS-10T型(島津製作所)に5トンのロードセルを装着し、0.5mm/分の一定変位速度でクロスヘッドを移動させ応力-ひずみ曲線を求めた。

2.5 反応率の定量

強度試験に用いた供試体の一部を乳鉢で粉砕し、反応率の定量を行った。未反応シリカはKondo¹²⁾の方法により定量した。反応前の珪酸質原料を用いてKondoの

方法で処理し、溶解および汙過による重量減少率を調べたところ、天然モルデナイトでは 5.6%、真珠岩では 3.2% であった。そこで、これらの減少率を補正して未反応シリカの量を算出した。

反応の進行にともなって変化するモルデナイトの量は X 線回折法により定量した。標準物には合成モルデナイト(ノートン社製)が結晶質を 100% 含むものとして使用した。また、内部標準物は石英(片山化学社製)をもちいた。モルデナイトの(150)回折線と石英の(100)回折線の強度比から含有率を求めた。回折強度は回折線を含む $2\theta=1^\circ$ の範囲を $1^\circ/\text{分}$ の走査速度で測定した積分強度から、測定領域の両端を静止状態で測定した 1 分間の積分強度の平均値を引いて求めた。使用した装置は D-1 型(理学電機社製)である。

未反応消石灰および炭酸化率は熱天秤法により求め

た。未反応消石灰は 580°C における脱水減量から、炭酸化率は $800\sim 825^\circ\text{C}$ での脱炭酸ガスによる減量からそれぞれ算出した。使用した装置は TG-DSC 標準型(理学電機社製)である。

2.6 走査型電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーによる観察

天然ゼオライトおよび真珠岩の微細構造を走査型電子顕微鏡 MINI-SEM(日立明石社製)で観察した。また、蒸気または湿空養生した供試体をダイヤモンドカッターで二つに切断し、切断面を研磨して真空乾燥したのち、X 線マイクロアナライザーで反応の進行状態を観察した。使用した装置は JSM-U3 型(日本電子社製)である。

2.7 細孔分布の測定

天然ゼオライトおよび真珠岩の細孔分布はポロシメーター(American Instrument 社製)で測定した。試料の粒度は 36~100 メッシュとし、0~15,000 p.s.i. の範囲で加圧した。

3. 実験結果と考察

3.1 天然ゼオライトの微細構造

火山ガラス源の堆積岩が変質して生成したゼオライトの反応性は、その微細な構造と深い関係があるように思われるので、走査型電子顕微鏡による観察と、ポロシメーターによる細孔分布の測定を行った。

図 1 は天然ゼオライトと真珠岩の研磨した切断面の写真である。天然ゼオライトでは大小の孔がみられ、大きな孔の内部には例外なくモルデナイトの針状結晶が認められた。写真 1(a-1)の中央の孔は直径が $80\sim 82\mu\text{m}$ のもので、1(a-2)、1(a-3)はその拡大図である。写真 1(a-1)の右上および左中央の孔にも同様の針状結晶が認められた。モルデナイト結晶が、ゼオライト岩に占める割合は、ノートン社の合成ゼオライトを基準にすると 34% になる。針状結晶として観察される部分が占める割合はそれほど大きくないから、モルデナイト化している部分は針状結晶だけでなく、孔の周辺部や、または、走査型電子顕微鏡では観察されない形で、より小さな集団として分布しているものと思われる。写真 2(a-1)はゼオライト岩にみられる直径 $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ の細孔で、写真 2(b-2)は真

Fig. 1. SEM of the cross sections of natural zeolite and perlite. 1(a-1): natural mordenite, 1(a-2), 1(a-3): needles of mordenite in large pore, 2(a-1): small pore of natural mordenite, 2(b-1): perlite, 2(b-2): small pore of perlite

Fig. 2. Pore size distribution of natural zeolite and perlite.

1: natural zeolite, 2: perlite

珠岩にみられる細孔である。このように、ゼオライト岩も真珠岩も、無数の細孔を内包しており、ゼオライト岩では、さらにその 34% がゼオライト化して、数 Å の細孔を有する結晶質に変化しているものと思われる。

図 2 は 10~0.01 μm の範囲の細孔分布である。10 μm 以上の孔を水銀圧入法で求めると、粉体の充填によって生じる間隙の一部が加算されることが多く、実際の細孔容積の算出が困難である。また、原料岩を粉砕する過程で、10 μm 以上の細孔は大半が消滅するものと思われるので、この範囲の細孔は無視した。15,000 p.s.i. まで加圧した時に水銀で置換される量は、ゼオライト岩では細孔を含む体積の約 11.4% であり、真珠岩では 3.6% であった。細孔の分布状態には大差がないが、ゼオライト岩では結晶質部分の数 Å の細孔以外に、真珠岩の 3 倍の空隙を内包していることになる。

3.2 一軸圧縮強度に影響を与える諸要因

一軸圧縮強度に影響を与える諸要因について検討した。まず、プレーン比表面積と一軸圧縮強度および嵩密度の関係を調べた。

図 3 はモルデナイトと石灰を重量比で 4 対 1 の割合で混合し、成形後、24 時間室温で湿空養生したのち、80°C で 20 時間蒸気養生した結果である。一軸圧縮比強度はプレーン比表面積 2000~4000 cm²/g の場合に最大となった。ゼオライトの比表面積が増加すると、嵩密度の減少に伴って空隙率が増加し、同時にゼオライトの反応率も増加する。空隙率の増加は強度を減少させ、反応率の増加は強度を増加させる。したがって、二つの要因の相乗作用が、最もよく強度に貢献する条件で、比強度が最大となるものと思われる。

図 4 は蒸気養生後の供試体の吸水率と一軸圧縮比強度

Fig. 3. Effect of specific surface area of natural zeolite on the compressive strength/unit weight and bulk density for products.

curing conditions: room temperature under saturated water vapor for 24 h and 80°C for 20 h, natural mordenite/Ca(OH)₂=4/1.

Fig. 4. Effect of the absorbed H₂O on the compressive strength/unit weight.

curing conditions: water vapor curing at 20°C for 24 h and at 80°C for 20 h, natural mordenite/Ca(OH)₂=4/1.

との関係を示す。この場合のゼオライトと石灰の混合比と養生条件は図 3 のそれらと同様である。吸水率は養生後、一昼夜真空乾燥したものを 0 とし、真空乾燥後湿空中に放置して吸水させ、重量変化を計量し、重量増加分を絶乾重量で除したものをを用いた。吸水率が約 1% の時に一軸圧縮比強度は最大となり、1% を超えると強度は徐々に低下し、4% を超えると絶乾状態の強度より低くなる。1% 程度の水分を吸収した状態が反応生成物の

接着性に最も良い結果をもたらすものと思われる。しかし、すべての供試体の吸水率を 1% 前後に調整することは技術的に困難であるので、比強度は絶乾状態で測定することとした。

図 5 は石灰とゼオライトの混合比をかえた場合の一軸圧縮比強度を示す。この場合の養生条件も、図 3 のそれと同様である。石灰の混合率が 20% から 60% の間で成形体の強度は最大となった。黒岩ら⁵⁾はシラス-消石灰系オートクレーブ硬化体の圧縮強度を測定し、シラスと消石灰の混合比が 4 対 1 のものと 2 対 1 のものの圧縮強度はほとんど差がないことを認めた。しかし、松田ら¹³⁾は珪石と石灰のオートクレーブ硬化体では、珪石と消石灰の混合比が 4 対 1 のものよりも 2 対 1 のものの方が圧縮強度が大であると報告している。これはシラスの方が珪石より易反応性であるので、石灰の混合比が低い条件でも十分硬化しうるものと考えられる。同様に、ゼオライト-石灰系硬化体でも、ゼオライトが極めて反応しやすいので、石灰の低い混合比でしかも 100°C 以下の条件で建材に必要な圧縮強度を出しうるものと思われる。

つぎに、養生時間と一軸圧縮強度との関係を調べてみた。比較試料として真珠岩と石英粉末を用いた。ゼオライトが他のポゾランと比較して反応性にすぐれているのは、イオン交換能によりゼオライト中のアルカリ金属イオンが消石灰の Ca^{2+} イオンと交換し、液相中の pH が高くなり、ゼオライト中のシリカやアルミナの溶出が促進されるためなのか、それとも立体構造が多孔性であるからなのかはまだ明確にされていない。そこで著者らは天然モルデナイト-消石灰-水スラリーおよび真珠岩-消石灰-水スラリーの液相に溶出するアルカリ金属イオン濃度が、80°C で水の量によってどのように変化するかを調べ、成形体が 15% の水分を含んだ状態の時にアルカリ金属イオン濃度がどれくらいになるかをグラフの外挿から求めた。天然モルデナイトでは Na^+ イオン濃度は $11.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ 、 K^+ イオン濃度は $4.5 \times 10^{-3} \text{ N}$ であり、真珠岩では Na^+ イオン濃度は $7.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ 、 K^+ イオン濃度は $3.2 \times 10^{-3} \text{ N}$ となった。したがって、アルカリ濃度の両者の差は $5 \times 10^{-3} \text{ N}$ となる。そこで、 $5 \times 10^{-3} \text{ N}$ の炭酸ナトリウム溶液を水のかわりに用いた時の真珠岩-消石灰系の成形体の養生時間と強度の関係を求め、図 6 に結果を示した。図中の 1 は天然モルデナイト-石灰系の成形体を 3 か月室温で湿空養生後、さらに 80°C で所定の時間蒸気養生したものであり、養生時間が 15 時間をこえると強度が減少している。図中の 2 は天然モルデナイト-石灰系の成形体を一昼夜湿空養生したのち、80°C で蒸気養生したものであるが、この場合も、30 時間後のものは 20~25 時間後のものに比べて強度の低下がみられる。図中の 3 は、アルカリ濃度を天然モルデナイト-消石灰系と同じ状態にした場合の真珠

Fig. 5. Effect of weight ratio of Ca(OH)_2 to the mixture of Ca(OH)_2 and natural zeolite on the compressive strength/unit weight. curing conditions: water vapor curing at 20°C for 24 h and at 80°C for 20 h.

Fig. 6. Correlation between reaction time and uniaxial compressive strength/unit weight.

1: natural mordenite after curing at 20°C for 3 months under relative humidity over 80%.

2: mordenite

3: perlite with 0.005 N of Na_2CO_3 solution

4: perlite

5: quartz

curing conditions: pozzolanas/ $\text{Ca(OH)}_2 = 4/1$, 80°C.

岩-消石灰系であるが、アルカリ添加による効果はきわめて小さいことがわかる。このことは、ゼオライトの易反応性は、イオン交換能よりも構造の多孔性に、より多く依存していることを示唆している。図中の 5 は石英-消石灰系の強度変化で、80°C の低温ではほとんど反応が進行していないのがわかる。

3.3 破壊過程からみた一軸圧縮強度

反応の進行とともに反応生成物が増えて、成形体の強度が増すのは容易に理解出来る。しかし、反応がすすみ

すぎると強度が低下するのは何故であろうか。この現象を正しく把握するために、成形体がどのような破壊過程をたどるかを調べてみた。

福島ら¹⁴⁾は岩石の一軸圧縮強度の取り扱いにおいて一次元連続破壊モデルを提案している。岩石は一般的に多種多様の鉱物から構成されているので、強度や破壊時の限界ひずみ量の異なる無数の要素の集合体として考える必要があり、それらがある確率密度分布を有していると考えられる。珪酸カルシウム硬化体においても基本的にはこの考え方で処理できるものであると考えられる。ただ、珪酸カルシウム硬化体の場合には強度に全く貢献しない空隙を有していることと、水和生成物と未反応の石灰、ボゾランがそれぞれ異なったヤング係数を持っていることが、岩石の場合と異なっており、これを考慮する必要があるだろう。図7は任意の応力レベルで除荷-再荷を繰り返した場合の一軸圧縮における応力-ひずみ曲線で、点線で示された経路は再荷過程での弾性変形領域である。全ひずみ量 ϵ は弾性ひずみ量 ϵ_e および永久ひずみ量 ϵ_p の和として与えられる。すなわち

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$$

しかし、応力 σ はヤング係数 $E(\epsilon)$ と弾性ひずみ量 ϵ_e の積で与えられるから、一軸圧縮強度は次式であらわされる。すなわち、

$$\sigma_{\max} = E(\epsilon) \cdot \epsilon_{e \max}$$

ひずみの累積分布関数を

$$F(\epsilon) = \frac{\epsilon_p}{\epsilon}$$

とすると、

$$\sigma_{\max} = E(\epsilon) \cdot \epsilon \{1 - F(\epsilon)\}_{\max}$$

となる。

福島ら¹⁴⁾はこの $F(\epsilon)$ に言及し、岩石ではWeibullの密度分布関数で近似できるとして、論をすすめているが、ここでは主として原料岩との比較による定性的な判

Fig. 7. Stress strain curve of specimen in repeat compression.

断にとどめておきたい。表2に繰り返し除荷-再荷による応力-ひずみ曲線から得た成形体および原料岩の物性値を示した。 $E(\epsilon)_{ap}$ というのは供試体の見掛けのヤング係数である。低応力レベルにおける供試体のひずみと応力の関係を直線で近似した場合にえられる値で、 $E(\epsilon)_{ap}$ の値が大きいものほど低応力レベルでの破壊がすくなく、圧縮強度が大である。供試体のヤング係数 $E(\epsilon)$ はそれぞれの原料岩のそれと大差ない。各応力レベルでの永久ひずみ（破壊された要素の量）を比較すると、原料岩に比較して供試体のそれは1桁大きな値になっている。これは供試体では空隙を含んでいるからだ

Table 2. Uniaxial compressive strength of specimens and natural rocks.

	$E(\epsilon)_{ap}$	$E(\epsilon)$	$(\epsilon_p) \times 10^{-2}$			$\epsilon_{\max}$	$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{\max}$
	$\times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$\times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	$\sigma = 50 \text{ kg/cm}^2$	$\sigma = 100 \text{ kg/cm}^2$	$\sigma = 150 \text{ kg/cm}^2$	$\times 10^{-2}$	$\text{kg/cm}^2 \cdot \text{g}$
Natural rock							
mordenite	—	7.20	0.02	0.05	0.14	3.76	382.2
perlite	—	8.46	0.003	0.01	0.04	6.15	786.0
mordenite-Ca(OH) ₂							
5 h	3.43	7.01	0.31	0.57	0.68	2.67	159.0
10 h	3.67	7.12	0.24	0.49	0.62	2.50	235.2
15 h	4.06	7.18	0.22	0.43	0.60	2.73	243.0
20 h	4.16	7.16	0.21	0.44	0.59	2.76	250.7
25 h	4.14	7.19	0.22	0.43	0.61	2.74	245.1
30 h	4.13	7.18	0.20	0.45	0.60	2.69	238.0
perlite-Ca(OH) ₂							
10 h	2.80	8.23	0.41	0.78	1.03	2.35	181.3
20 h	3.05	8.39	0.40	0.73	0.98	2.20	197.2
30 h	3.24	8.36	0.38	0.72	0.96	2.23	200.1

思われる。空隙が存在すると、空隙周辺のポゾラン粒子は最密充填されたものに比べて一方向の外力に対して極端に弱い配置をとる可能性があり、反応生成物の層厚は同じでも力学的には極めて弱くなる。反応時間の短いものほどその確率は高くなる。原料岩と供試体について最大ひずみ量と一軸圧縮比強度を比較すると、いずれも原料岩のほうがはるかに大きい。破壊の原因については、現在いくつかの説がたてられている¹⁵⁾。そのうちの主要なものは、破壊は一定のひずみが生じた時に起こるといふ説と、一定の応力レベルに達した時に起こるといふ説である。このいずれの場合においても、供試体の破壊はポゾラン粒子内の破壊ではなく、ポゾランと生成物の界面か、もしくは未反応消石灰を含めた生成物層内にて起こるものと思われる。

3.4 反応過程からみた一軸圧縮強度

C-S-H ゲルの生成量および C/S モル比の変化を調べ、C-S-H ゲルの生成反応過程と一軸圧縮強度との関係について考察した。図 8 は反応生成物の量で図中 1 は 3 か月湿空養生後に蒸気養生したモルデナイト-石灰系で、湿空養生中に養生箱の炭酸ガスを吸収し一部が炭酸化している。

3 か月湿空養生したものでは蒸気養生以前に大半の消石灰が C-S-H ゲルとなるか、もしくは炭酸化しており、3~4% の未反応消石灰が残っているにすぎない。モルデナイト-消石灰系および真珠岩-消石灰系の反応生成物量は、反応時間が 5 時間をすぎると反応時間の平方根とよい直線関係を示すが、その直線は原点を通らない。近藤ら¹⁾は 100°C 以下の温度ではポゾランと石灰の反応は拡散律速であると報告した。また、Moorehead ら¹⁶⁾は石英の単結晶を飽和消石灰溶液中につるして石英の表面に生成する珪酸カルシウム水和物について速度論的に検討した。その結果、235°C および 335°C の反応は拡散律速であると述べている。そして、Moorehead らの実験でも生成物量と時間の平方根とはよい直線性を示すが、その直線は原点を通らない。この点については、拡散律速は生成物が一定の層厚をもつことが必要であり、それ以前の反応は拡散律速でないためであろうと推論している。モルデナイト-消石灰および真珠岩-消石灰系でも、反応時間が 5 時間をすぎると生成物層が完成して、反応は拡散律速となるものと思われる。

図 9 は生成物の $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ モル比の反応時間による変化を示している。反応生成物量が増えると $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ モル比の値は小さくなっている。これは C-S-H 層を拡散してポゾラン表面に供給される Ca^{2+} イオンの量が、層厚が増すに従って減少するためであると思われる。3 か月湿空養生したものではすでに大半の消石灰が反応しており、蒸気養生による $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ モル比の変化はあまりみられない。しか

Fig. 8. Correlation between $\sqrt{t}$ and amount of reaction products.

- 1: water vapor curing and carbonation at 20°C for 3 months and water vapor curing at 80°C, natural mordenite/ $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$.
- 2: water vapor curing at 20°C for 3 months and water vapor curing at 80°C, natural mordenite/ $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$.
- 3: water vapor curing at 80°C, natural mordenite $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$.
- 4: water vapor curing at 80°C, perlite/ $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$, with 0.005 N Na_2CO_3 solution.
- 5: water vapor curing at 80°C, perlite/ $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$.

Fig. 9. Correlation between $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ molar ratio and reaction time.

- 1: perlite,
- 2: perlite with Na_2O_3 solution,
- 3: mordenite,
- 4: mordenite after curing at 20°C under relative humidity over 80% for 3 months. curing conditions: pozzolanas/ $\text{Ca}(\text{OH})_2=4/1$, 80°C.

Fig. 10. (1-a) Ca distribution of the section of vapor cured zeolite- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ body at 20°C for 3 months under relative humidity over 80% for 3 months.

(1-b) Scanning electron micrograph of the same section as (1-a).

(2-a) Cadis tribution of the section of vapor hardened zeolite- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ body at 80°C for 20h after curing at 20°C under relative humidity over 80% for 3 months.

(2-b) Scanning electron micrograph of the same section as (2-a).

し、3か月湿空養生後に蒸気養生したものでは、蒸気養生しないものに比べて真空乾燥によって除去される水分が多い。また、一度真空乾燥したものを湿空中に放置すると再度吸湿するが、その吸湿量も蒸気養生したもののほうが多い。このことは、蒸気養生によって生成物が可逆的に出入りしうる構造水をもつゲルに変化したことを示している。

生成物のX線回折結果から、生成物には結晶性のC-S-Hは含まれていないことが判明した。また、モルデナイト結晶の減少率は一昼夜湿空養生後、80°Cで20時間蒸気養生したものでは、反応によるポゾランの減少率と大差がない。すなわち、反応はゼオライト岩のガラス質とゼオライト結晶との両方で同じように進行するものと思われる。一方、3か月湿空養生したものでは、ポゾランの減少率が25%前後でモルデナイトのそれは33%であった。このことは、室温での反応ではゼオライト結

晶の方がより易反応性であることを示している。しかし、いずれの場合にもガラス質と結晶質とで大きな差が認められないのは、3.1で述べたように結晶質が針状結晶として単体分離している比率が小さいことにもよるものと思われる。

最後に、供試体の切断面をXMAにより観察した。図10の(1-a)および(1-b)は3か月湿空養生したものの切断面で、面を研磨し乾燥する過程でひびわれが生じている。それは主として未反応消石灰層で発生している。一方、(2-a)、(2-b)は3か月湿空養生物をさらに80°Cで20時間蒸気養生したものであるが、ひびわれは主としてポゾランと生成物の界面にそって生じている。ポゾランの界面からの剥離は反応率が大きくなった時点で、かつ80°Cで養生した場合に生じている。以上のことから、80°Cで養生する場合には、約5時間で拡散律速に移行しうる層厚をうることができるが、反応が進行しすぎると、ポゾラン界面からの生成物の剥離が進行して、強度に対する負要因となることがわかる。

4. 総括

天然モルデナイト-消石灰系硬化体の強度発現および減衰について検討した結果、次のような結論を得た。

- 1) 天然モルデナイト-消石灰系硬化体は80°C蒸気養生で、建材として必要な圧縮強度をだしうる。
- 2) 天然モルデナイトの反応性が高いのは、主として、その構造が多孔性であることに起因している。
- 3) 圧縮による破壊はC-S-Hゲル層内か、またはC-S-Hゲルとポゾランとの界面で進行するものと思われる。
- 4) 反応の進行とともに強度が低下するのは、破壊がC-S-H層内破壊から、ポゾラン界面での破壊へと移行することに起因するものと思われる。

謝 辞 本研究をすすめるにあたり、岩尾磁器工業(株)技術部より試料を提供していただいたことを記し、謝意にかえます。

文 献

- 1) 近藤連一、大沢栄也、松丸裕、北村勝、加藤高明、セメント技術年報、XXI, 92-100 (1967)。
- 2) 近藤連一、小松原将、石膏と石灰、90, 199-209 (1967)。

- 3) 島田欣二, 久米国幹, 窯協, **74**, 40-45 (1966).
- 4) 井上憲弘, 原尚道, 岡山友正, 才田定男, 九州工業技術試験所報告, [8] 468-73 (1972).
- 5) 黒岩忠春, 松田応作, 原尚道, 井上憲弘, 案納美代子, 九州工業技術試験所報告, [1] 45-52 (1969).
- 6) 黒岩忠春, 松田応作, 原尚道, 陣内和彦, 山田英夫, 井上憲弘, *Zulkarnaen Aksa*, セメント技術年報, **XXIX**, 462-65 (1975).
- 7) 光田武, 村知幹夫, セメント技術年報, **XXIV**, 82-87 (1970).
- 8) T. Mitsuda and H.F. Taylor, *Cement and Concrete Research*, **5**, 203-10 (1975).
- 9) D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley-Interscience Publication (1973) p. 186-204.
- 10) ゼオライトとその利用編集委員会, 「ゼオライトとその利用」技報堂 (1967) p. 57-58.
- 11) 湊秀雄, 高野幸雄, 粘土科学, **6**, 20-28 (1967).
- 12) R. Kondo, Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London, 1965, 92-97 (1967).
- 13) 松田応作, 原尚道, 井上憲弘, 案納美代子, セメント技術年報, **XXII**, 485-89 (1968).
- 14) 福島 篤, 木下重教, 材料, **24**, 741-46 (1975).
- 15) 岡田 清, 小柳 治, 材料, **20**, 2-12 (1971).
- 16) D.R. Moorehead and E.R. McCartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 565-69 (1965).

論文・Paper

ボーンチャイナ素地の焼成過程における 石英添加の影響

市 古 忠 利・磯 野 起 夫・望 月 敬 一
(鳴海製陶株式会社)

骨燐を用いたボーンチャイナの焼成過程における石英粒子添加の影響について検討した。

骨燐, 石灰石, 粘土, 長石, 石英から構成される素地について熱膨脹収縮曲線を検討し, 焼成素地について微構造的にX線回折法と偏光顕微鏡および走査電子顕微鏡で検討した。嵩比重と抗折強度および弾性率を測定し, 素地の原料の粒度分布の影響も検討した。

石英粒子は焼成によって生じた素地熔融物中に溶解した。石英の溶解は素地の磁硝化を促進し, 焼成火度を下げた。10% 以下の石英の添加は 1250°C までに素地熔融物中に完全に溶解した。この石英の添加によって素地の強度はあまり影響を受けず, 素地焼成時の焼成幅は拡大した。強度は素地の粒度分布の影響を受け, 抗折強度は粒度分布が小さくなると向上した。

(8/25/1976 受付)

Effects of Quartz Addition on Firing Process of Bone China Body

Tadatoshi ICHIKO, Takeo ISONO and Keiichi MOCHIZUKI
(Narumi China Corporation, Nagoya-shi, 458)

This investigation represented the effects of addition of quartz on firing process of bone china prepared by use of bone phosphate.

Thermal expansion and shrinkage curves of green bodies consisting of bone phosphate, limestone, clays, feldspar, and quartz were discussed. Microstructure of the fired bodies were investigated by X-ray diffraction method and observation with a polarization microscope and scanning electron microscope. Bulk density, transverse strength, and modulus of elasticity of fired bodies were measured, and furthermore, they were discussed with effect of grain size distribution of raw materials on these firing process and properties of bodies.

During firing, quartz grains dissolved into the melt formed in the bodies. The dissolution promoted the vitrification and lowered the vitrification temperature of the bodies. Below 1250°C, about 10% quartz were completely dissolved into the melt. Addition of quartz did not