実験・技術・調査報告・Report

セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量

浅賀喜与志・大沢栄也・上西義介・太田京一郎・大門正機

(東京工業大学 無機材料工学科)

石灰-石英, セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量法としては, 従来より塩酸及び炭酸ナトリウムを用いる濾過法が使用されてきたが, 著者らは濾過法に替えて遠心分離法を試み, 東京工業大学無機材料工学科の学生実験として, セメント-石英系水熱反応試料を用いて両法を統計的に比較, 検討した結果, 遠心分離法では濾過法に比べて測定が簡単で, 短時間に測定でき, しかも測定の標準偏差が0.5%以下と精度も良いことが分った。更に, 塩酸のみで処理する方法や, 未反応石英の定量に関する基礎実験を行い, 検討を加えた。その結果, 塩酸のみで処理した場合, コロイド状シリカが残存するため未反応石英量は正確に測定できず, 定量法としては不適当であることが判明した。また, 粉碎した石英を5%炭酸ナトリウム溶液処理しても粉碎によって生じた無定形シリカ以外の石英はこの実験条件ではほとんど溶けないことが分った。シリカゲルは5%炭酸ナトリウム溶液 30 ml で 195~280 mg 溶解することが分り, 上記実験条件では塩酸処理で生ずるコロイド状シリカはすべて溶解していると考えられた。

(1981年10月20日受付)

Determination of Uncombined Quartz in Hydrothermal Reaction of Quartz and Portland Cement

Kiyoshi ASAGA, Shigenari OHSAWA, Gisuke UWANISHI,
Kyoichiro OHTA and Masaki DAIMON(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Filtration method has been used for the quantitative determination of uncombined quartz in hydrothermal reaction system. Modifying this method, the authors tried a centrifugal method, and compared both methods in the student experiment in Tokyo Institute of Technology. The centrifugal method was found to be easier, and it was possible to measure in a short time. The standard deviation was within 0.5%, that was smaller than that of filtration method.

Several dissolution experiments were also carried out in order to obtain the basic informations related to this technique. The results of the treatment with 2N HCl only, showed bigger values because of the remaining of colloidal silica. When the ground quartz was treated with 5% Na_2CO_3 solution, only the amorphous silica, which was formed by grinding, was dissolved. And the amount of dissolution was constant even the time of treatment and the concentration of Na_2CO_3 solution were varied. It was clear that 195~280 mg of absolute amount of silica gel could be dissolved in 30 ml of 5% Na_2CO_3 solution in the condition of the given method of uncombined quartz determination.

[Received October 20, 1981]

Key-words : Cement, Quartz, Quantitative analysis, Hydrothermal reaction

1. 緒 言

ポルトランドセメントを水熱養生すると強度の低下が起こり, シリカを添加するとこの強度低下を防止できることは古くから知られている。ALCの強度は生成する

C-S-H や 11Å トバモライトの量とともに未反応石英の量に依存するため未反応石英の正確かつ簡便な分析方法が必要である。また石灰-石英, セメント-石英系等の水熱反応の研究においても未反応石英の量を正確に知る

ことは不可欠である。

未反応石英の定量法としてはX線回折、化学分析等が行われている。X線回折法は簡単に短時間で測定できるので広く利用されているが測定精度が悪い。このため著者らは化学分析法を用いてきた^{1)~3)}。この方法は試料に塩酸を加えてセメント及び生成物を溶解して濾過した後、残分に含まれるコロイド状シリカを炭酸ナトリウム溶液で溶解して再び濾過し、濾紙ごとろつぽに入れて加熱して質量を測定し残分を未反応石英とするものである。この方法は測定精度は良いが、濾過に時間がかかり、しかも測定にある程度の熟練を要する欠点がある。この欠点を改良する方法として、濾過の過程を遠心分離法に変え、遠心沈殿管を110°Cで乾燥して質量を測定することが指摘された⁴⁾。著者らはこの方法を東京工業大学無機材料工学科3年次学生19名とともに学生実験として検討した結果、従来の濾過法に比べて短時間で簡単に測定でき、測定結果も良かったので報告する。更に炭酸ナトリウム溶液による石英及びシリカゲルの溶解量についても検討を加え、未反応石英の定量に関する考察も行った。

2. 実験方法

2.1 試料

セメントは普通ポルトランドセメントを、石英は宇久須ケイ石を用いた。セメントとケイ石を1:2の割合で混合し水・固体比0.3で2×2×8cmのモルタルを作製し、室温及びオートクレーブ養生した。この他に3種のALCと宇久須ケイ石も試料として用いた。各試料の処理条件及び加熱減量を表1に示した。

2.2 分析法

従来の濾過及び遠心分離法をそれぞれ測定して比較した。

(A) 濾過法 110°Cで乾燥した粉末試料約1gを正しく計りとり、100mlのビーカーに入れて2N塩酸30mlを加えて、60°Cに加熱して、時々ガラス棒でかくはんしながら約15分間保持した後、5種Bの濾紙をつけた足長ロートを用いて濾過し熱水で十分洗う。残分を濾

紙ごと100mlのビーカーに入れ、5%炭酸ナトリウム溶液30mlを加えて80°Cに加熱し、ガラス棒で濾紙をほぐしながら20分間保持した後、5種Bの濾紙をつけた足長ロートで濾過し、300ml以上の熱水で十分洗う。残分を濾紙ごと、あらかじめ恒量にした磁器のつぽに入れ乾燥した後、1000°Cで加熱し、冷却後質量を測定する。

(B) 遠心分離法 110°Cで乾燥し、冷却後質量を測定してある内容積50mlのパイレックスガラス製遠心沈殿管に粉末試料約1gを入れ、正しく計った後、2N塩酸30mlを入れ、60°Cに加熱して、時々ガラス棒でかくはんしながら、約15分間保持した後、3000~4000rpm(1469G~2612G)で30秒間遠心分離法を行う。上澄み液を捨てた後、熱水で更に3回遠心分離を行う。次に5%炭酸ナトリウム溶液を30ml加え80°Cでかくはんしながら約20分間保持した後、4000rpmで1分間遠心分離を行い、熱水で更に3回遠心分離を行ってアルカリを洗い流す。110°C乾燥後質量を測定する。

これらの測定結果と比較するため数種の試料で、炭酸ナトリウム溶液を使用せず塩酸のみで処理する方法も検討した。更に未反応石英の定量に関する基礎実験として、石英及びシリカゲルの炭酸ナトリウム溶液中での溶解量を測定した。

3. 実験結果

測定に要した時間は遠心分離法では試料によらず一定で、試料を遠心管に入れてから乾燥器に入れるまで約2時間であった。濾過法は塩酸処理後の濾過に要する時間が試料により大きく異なり、試料Aでは30分~1時間であるのに対して市販のALC及び試料E、Fでは2時間以上を要した。炭酸ナトリウム溶液処理後の濾過は試料にはよらず30分~1時間であった。このため濾過法は試料をビーカーに入れてからろつぽに入れるまで4~6時間を要した。

測定の結果を表2に示した。各試料とも14~18回測定した。測定結果への個人差は認められなかった。表中で測定数と統計数に差がある試料は、その差が測定に失敗した回数を示す。測定の失敗は濾過法で14回、遠心

分離法で11回であり、それぞれ測定数の13%、8%であった。濾過法による失敗はオートクレーブ処理した試料で濾過に時間がかかる試料であり、特に市販のALCでは多かった。これらの試料では、濾過試料の洗浄が十分にできなかったためと考えられる。遠心分離法での失敗は遠心沈殿管が破損して測定不能の場合が10回で、データが他と著しく異なった結果はわずかに1測定だけであった。遠心沈殿管の破損は使用回数の多い遠心沈殿管に多く、これは遠

Table 1. Samples for the determination of uncombined quartz.

Sample	Cement:SiO ₂	W/S	Curing Condition	Ig. loss (%)
A	1 : 2	0.3	3 d in water	5.99
B	1 : 2	0.3	1 d in water + 2 h at 180°C, 10 atm.	5.45
C	1 : 2	0.3	1 d in water + 4 h at 180°C, 10 atm.	5.26
D	1 : 2	0.3	1 d in water + 8 h at 180°C, 10 atm.	6.38
E	ALC (E Co.)	—	—	11.99
F	ALC (F Co.)	—	—	11.23
G	ALC (G Co.)	—	—	9.45
H	Silica sand (Ukusu) (Blaine: 3500cm ²)	—	—	0.93

Table 2. Results of the determination of uncombined quartz.

	Analytical method	Sample							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Number of measurement	Centrifugal	18	14	16	16	16	16	16	14
	Filtration	16	16	16	16	10	12	14	12
Statistics	Centrifugal	16	10	14	14	16	16	15	14
	Filtration	16	14	15	14	8	8	13	11
Mean value (%)	Centrifugal	62.06	53.70	52.39	48.76	17.64	24.27	32.59	97.63
	Filtration	61.50	53.23	51.17	48.46	17.94	24.67	32.12	96.61
Standard deviation	Centrifugal	0.364	0.469	0.431	0.728	0.221	0.298	0.271	0.338
	Filtration	0.753	0.432	0.753	0.345	0.705	0.525	0.329	0.530

心沈殿管を洗う際に残存した石英が遠心沈殿管を傷つけることが原因と考えられた。

すべての試料で未反応石英量の平均値は沕過法、遠心分離法とも同様の値を示したが、わずかではあるが遠心分離法が大きな値を示している傾向が認められた。標準偏差は遠心分離法がわずかに小さく、この方法によれば未反応石英量の多少にかかわらず0.5%以下の標準偏差で測定できることが分った。

以上の結果から遠心分離法は沕過法に比べて測定が簡単で、短時間に測定でき、しかも測定精度は良いことが分った。なお、遠心沈殿管の破損は古くなった遠心沈殿管をなるべく使用せず、また遠心速度を少し少なめにして時間を長くすれば測定に影響なく防げる。

次に、2N 塩酸のみの処理による未反応石英の定量を試みた結果を図1に示す。通常の2N 塩酸及び5%炭酸ナトリウム溶液を用いる条件で、遠心分離法、沕過法両法による定量結果も併せて図示したが、それらの結果はほぼ一致していることが分る。2N 塩酸のみの処理ではこれらの値より大きな値が得られたが、これは塩酸処理によって生じたコロイド状シリカが残存するためと考えられ、したがって2N 塩酸のみの処理によって未反応石英の定量を行うことは不適当であると考えられる。

炭酸ナトリウム溶液による石英の溶解量の測定結果を表3に示す。測定に使用した石英は石英砂を振動ミルでプレーン比表面積4000 cm²/gに粉砕した試料である。炭酸ナトリウム溶液処理時間は20分間であるが、処理時間を1時間にしても同様の結果が得られた。粉砕後の石英では約2%の溶解量が認められたが、一度5%炭酸ナトリウム溶液で20分間処理した石英では、炭酸ナトリウム溶液の濃度によらず0.4%の溶解量であった。この溶解量の差は粉砕後の石英粒子表面に存在する無定形シリカ⁶⁾が炭酸ナトリウム溶液に溶解し、無定形シリカが溶け去ったあとの石英はほとんど溶けないことに起因すると考えられる。この結果から、水熱反応で残存した未反応石英は5%炭酸ナトリウム溶液ではほとんど溶解し

ないと考えられる。

次に塩酸処理で生じるコロイド状シリカの炭酸ナトリウム溶液への溶解量をコロイド状シリカの代わりに乾燥用シリカゲルを粉砕した試料を用いて測定した。その結果を表4に示す。使用した炭酸ナトリウム溶液量は30 mlで処理時間は20分である。溶解量はシリカゲルの

Fig. 1. Comparison of uncombined quartz by both methods, and by treatment with 2N HCl only.

Table 3. Dissolution of quartz in Na₂CO₃ solution.

Sample	Concentration of Na ₂ CO ₃ solution (%)	Amount dissolved (%)
Quartz (Blaine 4000 cm ² /g)	5.0	2.0
Quartz (pre-treated with 5% Na ₂ CO ₃ solution)	5.0	0.4
	2.5	0.4
	1.0	0.4

Table 4. Dissolution of silica gel in Na₂CO₃ solution.

Concentration of Na ₂ CO ₃ solution (%)	Amount of silica gel								
	1000 mg			400 mg			200 mg		
	Amount dissolved		Na/Si	Amount dissolved		Na/Si	Amount dissolved		Na/Si
	%	mg		%	mg		%	mg	
1.0	-	-	-	17.5	70	4.9	45.5	90	3.8
2.5	-	-	-	34.8	140	6.1	80.4	160	5.3
5.0	28.0	280	6.1	66.3	265	6.4	97.6	195	8.7

量及び炭酸ナトリウム溶液濃度に依存するが、5% 炭酸ナトリウム溶液 30 ml は 195~280 mg のシリカゲルを溶解できることが分った。測定したオートクレープ処理試料では塩酸処理で生成するコロイド状シリカの量は最大値でも 100~200 mg と考えられるので、これらより生成したコロイド状シリカはすべて溶解していると考えられる。

4. 総 括

石灰-石英、セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量法としては、従来より塩酸及び炭酸ナトリウム溶液を用いる汙過法が使用されてきたが、著者らは汉過法に替えて遠心分離法を試み、学生実験として、セメント-石英系水熱反応試料を用いて両法を統計的に比較、検討した結果、遠心分離法では汉過法に比べて測定が簡単で、短時間に測定でき、しかも測定の標準偏差が0.5%以下と精度も良いことが分った。更に、塩酸のみで処理

する方法や、未反応石英の定量に関する基礎実験を行い、検討を加えた。その結果、塩酸のみで処理した場合、コロイド状シリカが残存するため未反応石英量は正確に測定できず、定量法としては不適当であることが判明した。また、粉碎した石英を5% 炭酸ナトリウム溶液で処理しても粉碎によって生じた無定形シリカ以外の石英はこの実験条件ではほとんど溶けないことが分った。シリカゲルは5% 炭酸ナトリウム溶液 30 ml で 195~280 mg 溶解することが分り、上記実験条件では塩酸処理で生ずるコロイド状シリカはすべて溶解していると考えられた。

文 献

- 1) R. Kondo, Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicates Bldg. Prod. (London, 1965), 92-100 (1967).
- 2) 近藤連一, 李 卿喜, 大門正機, 窯協, **84**, 573-78 (1976).
- 3) 原田道昭, 萩原義一, 浅賀喜与志, グエン・ホアン・バン, 大門正機, 窯協, **90**, 123-29 (1982).
- 4) Private communication by R. D. Hooton
- 5) 東 保男, 末廣達介, 窯協, **87**, 597-602 (1979).

実験・技術・調査報告・Report

数種のアルカリ金属酸化物を含む3元系ケイ酸塩 ガラスに認められた ESCA及び IRA スペクトルのシフト特性

川口 将徳・佐々木豊重*・金子 泰成**・杉之原章夫***

旭硝子(株) セラミックス部
* 日本タングステン(株) 技術研究所
** 大光炉材(株) 技術研究所
*** 九州工業大学 金属工学科

ESCA と IRA スペクトルを用いて、 Li_2O を含む数種の混合アルカリガラス及び 10.7 mol% Na_2O -16.4 mol% CaO -72.9 mol% SiO_2 ガラスを測定した。

混合アルカリガラスの ESCA スペクトルでは $\text{O} 1s$ 及び $\text{Si} 2p$ 結合エネルギーが同一 SiO_2 組成の2元系ガラスよりも低結合エネルギー側へ移動し、その割合は $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成付近で最大となった。 $\text{O}^- 1s$ 結合エネルギーも $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成に向かって低エネルギー側へ移動する傾向が認められたが、 $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成においてもその値は、より原子番号の大きな陽イオンを含む2元系ガラスのそれに接近した。それに対して IRA スペクトルにおいては、ESCA スペクトルに認められたような異常性は認められなかった。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系についても $\text{O} 1s$, $\text{Si} 2p$ 結合エネルギーは混合アルカリ効果と同様の変化が認められた。しかしながらこの系では、 $\text{O}^- 1s$ 結合エネルギーは2元系のそれよりも低結合エネルギー側へ移動した。また、IRA スペクトルは2元系ガラスのスペクトルと異なった形状を示した。

(1981年9月4日受付)