

シラスの工業的利用に関する研究 (第4報)

シラスモルタルの強度におよぼすリン酸
アルミニウムの影響

島田欣二*, 久米国幹**, 福重安雄***

(受理 昭和41年11月30日)

STUDIES ON THE INDUSTRIAL APPLICATION OF "SHIRASU" (Report 4) Effects of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ on the Strength of SHIRASU Mortar Bodies

Kinji SHIMARA*, Kunimoto KUME**
and Yasuo FUKUSHIGE***

"SHIRASU" and slaked lime were mixed with dilute aluminium phosphate water solution and then poured into mold or press molded.

The mortar bodies were prepared as follow; mixing ratio of SHIRASU: slaked lime = 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, mixing water 75~148%, addition of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 0.5~2%.

Results are as follow; apparent density 2.18~2.39, bulk density 1.35~1.51, apparent porosity 34.1~40.9%, water absorption 66.0~74.3% and bending strength of 28 days curing in the atmosphere 45.2~80.0 kg/cm^2 .

The pressed molded mortar were prepared as follow; mixing ratio of SHIRASU: slaked lime = 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, mixing water 50~60, addition of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 0~5.0%, press-molding pressure 50 kg/cm^2 .

Results are as follow; apparent density 2.26~2.49, bulk density 1.44~1.65, apparent porosity 31.8~40.4%, water absorption 19.7~36.3% and compressive strength of 28 days curing in the atmosphere 39.9~88.2 kg/cm^2 .

1. 緒 言

日本建築美を代表する白壁はしづくいという材料であつて日本壁の長い伝統の主流となつている。しかし、耐水性のないという欠点のために外壁施工の場合は耐久性の乏しいものであつた。この欠点を改良するためポリビニールアルコールを消石灰に1~2%添加して水および砂で練つたモルタルなどが研究されている¹⁾。

著者らは未開発資源として南九州に広く賦存しているシラスを主原料とした石灰モルタルおよび常温硬化体について検討した。すなわち、シラスと消石灰をリン酸アルミニウム水溶液で混練したものはセメントモルタルと同様一種の養生効果が認められ、日数の経過

にともなつて強度が増進する。したがつて、このモルタルは外壁施工用モルタルとして従来のしづくいの脆弱な欠点を改良するばかりでなく、板、ブロックその他任意の形態に成形して壁材、床材、スラブ材その他の建築材としての用途も期待されるものである。

2. 原 料

シラスは鹿児島市郡元町唐湊地区のもので、富士アトマイザーで微粉碎したものを使用した。消石灰は市販品を用いた。シラスおよび石灰の物理的性質および化学成分を表1に示す。

結合剤として添加するリン酸アルミニウムは正リン酸(H_3PO_4)を水酸化アルミニウムで種々の程度に中和した混合物、すなわち正リン酸よりオルソリン酸アルミニウム(AlPO_4)までの範囲のものである。これらのリン酸アルミニウムのうち、常温における水溶性、安定性、養生強度などの点からモノリン酸アルミニウ

* 鹿児島大学工学部応用化学教室 教授

** 鹿児島大学工学部建築学教室 助教授

*** 鹿児島大学工学部応用化学教室 助手

表 1 原料の物理的, 化学的性質

原 料	比 重	比表面積 (cm^2/g)	化 学 成 分 (%)								
			Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	Total	
シ 消 ラ 石 ス 灰	2.14 2.24	2890 10150	3.56 25.53	71.44 0.60	13.42 tr.	3.15 tr.	1.60 71.96	0.40 tr.	5.62 —	99.19 98.09	

ム, Al (H₂PO₄)₃ が主として利用されている. 一般にモノリン酸アルミニウムは50%の水溶液として市販され, pH は 2.2~2.5 の弱酸性を示す比重 1.47~1.48 (20°C) の粘稠な液体である. 著者らが実験に供したのも米山化学 KK 製の50%リン酸アルミニウム水溶液である. モノリン酸アルミニウムの水溶液の粘度は温度によつて大きく変化するとともに濃度が50%を超えると急激に増加する²⁾. 50%モノリン酸アルミニウム水溶液の氷点は -22°C³⁾ といわれ, 長期間の貯蔵性にすぐれているが, 水で稀釈すると氷点が上昇するとともに水溶液の安定性が悪くなる. モノリン酸アルミニウムの人体の皮膚への影響は, 水ガラスによるアルカリの作用の場合と同程度であるといわれる⁴⁾.

リン酸あるいはリン酸塩が結合剤として効果のあることは古くから知られ, Kingery²⁾ はその応用を (1) 酸性物質に直接リン酸を添加する方法, (2) リン酸と常温で反応する酸化物を添加する方法, (3) 酸性リン酸塩を直接添加する方の3つに分類している. リン酸そのものを結合剤として利用することと酸性リン酸塩を直接利用することは本質的には大きな相違はなく, ただ酸性リン酸塩を利用する場合は濃度の稀釈や長期養生によつて反応性のほとんどない骨材に対しても若干硬化, 110°C に乾燥すれば水素イオン結合により強力な結合が得られるという⁴⁾.

一般に両性的かあるいは塩基性イオン半径の小さい Al, Mg, Fe, Be などの酸化物はリン酸と反応して結合剤として効果が大きい. また, リン酸との反応性の小さい骨材の場合でも少量の促進剤を添加することによつて常温硬化を可能にすることができ, これらの促進剤として活性アルミニウム, 滑石, MgO, NH₄F, アルミナセメントなどが知られている³⁾.

3. リン酸アルミ石灰シラスモルタルの硬化と強さ

リン酸アルミ石灰シラスモルタルがセメントモルタルと同様な強度発現をするものかどうか, またこの種モルタルのシラスと石灰の配合比およびリン酸アルミ

ニウムの添加量がモルタルの強度におよぼす影響について検討した.

まず, リン酸アルミニウムの1%の水溶液を作成し, 消石灰:シラスの配合比(容積比)1:0.5, 1:1, 1:2 とした. 消石灰とシラスの混合物を空練り後, 1%リン酸アルミニウム水溶液で混練する. 供試体の乾燥収縮によるヒビ割れを防止するため, 5~10mm に寸断したすさを混合してふたたびねり合せる. 練り混ぜものの軟度は JIS A 6902 の軟度測定法による150g 針 ($\phi 19$) 10 \pm 1 mm の軟度に調整し, リン酸アルミニウムの量は石灰重量の0.5~2%を添加した.

練り上つたモルタルで供試体寸法 4 \times 4 \times 16 (cm) の曲げ試験体54本をつくり, はじめ湿空中 (20°C, 湿度 80%) で3日間養生して脱形する. 脱形後, 大気中に放置して養生し, 成形後7日, 28日に供試体の曲げの強さの試験と見掛け比重, カサ比重, 見掛気孔率および吸水率などの物理的性質の測定を行つた. 表2にモルタルの製造条件を, 表3にモルタルの強度と物理的性質を示す. 測定値はいずれも供試体3本の平均値である.

表3に示すように消石灰とシラスを主原料と, リン酸アルミニウム水溶液で混練したモルタルの曲げ強さはかなり大きく, 養生日数の経過とともにいちじるしく強度が増大し, ポルトランドセメントモルタルと類

表2 リン酸アルミ石灰シラスモルタルの製造条件

供試体	消石灰:シラス (容積比)	すき添加量 (対石灰重量) %	リン酸アルミ 水溶液添加量 (対石灰重量) %	リン酸アル ミ固形分 (対石灰重量) %
A-1 A-2 A-3	1:0.5	0.7 0.7 0.7	75 75 75	0.5 1.0 2.0
A-4 A-5 A-6	1:1	0.7 0.7 0.7	106 106 106	0.5 1.0 2.0
A-7 A-8 A-9	1:2	0.7 0.7 0.7	148 148 148	0.5 1.0 2.0

表3 リン酸アルミ石灰シラスモルタルの強度と物理的性質

供試体	曲げ強さ (kg/cm ²)		物理的性質 (材令 28日)			
	7日	28日	見掛け比重	かさ比重	見掛け気孔率 %	吸水率 %
A-1	39.8	53.4	2.27	1.35	40.7	74.3
A-2	39.3	56.8	2.18	1.35	40.9	73.9
A-3	38.6	56.2	2.28	1.35	40.5	74.0
A-4	49.1	75.7	2.31	1.45	37.0	68.8
A-5	49.8	80.0	2.31	1.45	37.1	68.0
A-6	49.5	71.7	2.39	1.49	37.1	68.0
A-7	49.4	59.2	2.30	1.50	34.3	67.2
A-8	46.2	50.5	2.25	1.50	34.1	66.7
A-9	43.5	45.2	2.27	1.51	34.1	66.0

似した性質を示すと同時に、その曲げ強さも同程度である。また、表3の物理的性質は材令28日のリン酸アルミニウム石灰シラスモルタルの供試体の性質を示すものであるが、かさ比重1.35~1.51で軽量であつて、シラス配合量が増大するにしたがつて比重が大きくなる。しかし、吸水率、気孔率は減少する。

これらの結果からリン酸アルミニウム-石灰-シラス系モルタルは消石灰：シラス=1：1、リン酸アルミニウム1%、水/石灰比約100%の場合最強の曲げ強さが得られ、かさ比重も比較的小さい。しかし、このモルタルは吸水率、気孔率がかなり大きいのが欠点である。消石灰：シラスの配合比が1：2以上になると比重が大きくなり、またリン酸アルミニウムの添加量が2%以上になると強度が低下するので好ましくなく、0.5~2%が適当である。

4. リン酸アルミ石灰シラスモルタル 加圧成形体の強度と物理的性質

壁板材、間仕切材、天井材など板材として使用する場合を考慮して、セメント瓦製造程度の圧縮成形を目的として、50 kg/cm²で加圧成形を行つたリン酸アルミ石灰モルタルの強度と物理的性質を測定した。

まず、リン酸アルミニウムの1%水溶液を調製し、消石灰：シラスの配合比(容積比)1：0.5, 1：1, 1：2 2 から合せた材料をリン酸アルミニウム水溶液を用いて水/石灰比(対消石灰重量)50~60%で硬練りし、このモルタルをステンレス製円筒形成形器に打ちこみ、50 kg/cm²で加圧成形を行う。リン酸アルミニウム固形分としての添加量は消石灰重量に対し、0, 0.5, 1, 2および5%とした。5φ×5(cm)の寸法の円筒形供試体を135本作成し、各種実験に供した。

供試体は成形後ただちに脱形して湿度80%、温度20°Cの恒温湿の部屋に大気中で養生し、3日、7日、28日毎に供試体の圧縮強度の試験を行うとともに材令28日の供試体について見掛け比重、かさ比重、見掛け気孔率および吸水率などの物理的性質の測定を行った。

表4にリン酸アルミ石灰シラスモルタルの製造条件を、表5にその圧縮強度と物理的性質を示す。表中の数値はいずれも供試体3本の測定値の平均である。

表4 圧縮成形リン酸アルミ石灰シラスモルタルの製造条件

試料	消石灰：シラス (容積比)	成形圧力 (kg/cm ²)	リン酸アルミ	リン酸アルミ
			水溶液添加量 (対石灰重量)	固形分添加量 (対石灰重量)
B-1	1：0.5	50	50	0
B-2		50	0.5	
B-3		50	1.0	
B-4		50	2.0	
B-5		50	5.0	
B-6	1：1	50	55	0
B-7		50	0.5	
B-8		50	1.0	
B-9		50	2.0	
B-10		50	5.0	
B-11	1：2	50	60	0
B-12		50	0.5	
B-13		50	1.0	
B-14		50	2.0	
B-15		50	5.0	

表5 圧縮成形リン酸アルミ石灰シラスモルタルの強度と物理的性質

試料	圧縮強度 (kg/cm ²)			物理的性質 (材令 28日)			
	3日	7日	28日	見掛け比重	かさ比重	見掛け気孔率 %	吸水率 %
B-1	13.9	38.6	67.8	2.36	1.52	35.4	23.3
B-2	12.2	50.5	82.2	2.40	1.62	32.6	20.2
B-3	16.6	55.5	74.9	2.40	1.63	32.0	19.7
B-4	17.8	46.7	69.0	2.36	1.52	34.5	22.3
B-5	10.7	29.0	46.7	2.34	1.39	40.4	26.5
B-6	18.3	32.3	52.3	2.26	1.44	36.0	36.3
B-7	24.5	58.8	88.2	2.38	1.64	30.0	18.2
B-8	27.3	41.1	70.9	2.37	1.57	33.5	22.1
B-9	35.3	46.4	62.3	2.37	1.58	33.5	22.2
B-10	33.0	41.0	61.3	2.38	1.56	34.5	22.1
B-11	12.7	31.3	43.5	2.29	1.47	36.0	24.4
B-12	29.5	47.6	78.2	2.39	1.54	33.5	21.4
B-13	22.3	45.4	69.3	2.49	1.65	33.5	20.2
B-14	19.4	43.3	54.1	2.33	1.57	31.8	20.3
B-15	14.8	35.8	39.9	2.28	1.44	36.8	25.5

表5に示すとおり、加圧成形リン酸アルミ石灰シラスモルタルは同じ条件でつくつた消石灰-シラスだけ

のモルタルに比較して、いずれの場合も圧縮強度がいちじるしく大きい。また、リン酸アルミ石灰シラスモルタルはポルトランドセメントモルタルと同様に、養生日数の経過とともに強度が増進する。これらのことから、石灰単味による結合力のほかにリン酸アルミニウムと石灰あるいはシラスとの間に化学的結合力が生ずるため強度が大きくなるものと考えられる。

リン酸アルミニウムの添加量が増大するにしたがつて、圧縮強度も大きくなるが3~5~以上加えるとかえつて低下してくる。したがって、リン酸アルミニウムの添加量は0.5~2%が適当である。

かさ比重は1.39~1.64%で比較的軽量であり、吸水率も20%程度である。

5. 結 語

以上の結果より対石灰重量比1%程度のリン酸アルミニウムを混合したリン酸アルミ石灰シラスモルタルは石灰あるいはシラスとリン酸アルミニウムの化学的結合などにより相当高い強度をもち、しかも軽量な硬化物が得られる。これを一種のセメントと考えるならば、軽量にして比軽的強度のあるしかも外観もすぐれたセメント製品の製造の可能性がある。また、これを塗壁材料として見ると壁材として十分な強さをもち、従来のしつくい欠点を補うものと期待される。塗壁材料として大切な耐水性、附着性、伸びなどについて

さらに検討を行う予定である。

また、加圧成形リン酸アルミ石灰シラスモルタルは強度が大きく、セメントモルタル製品に匹敵する強度を有している。すなわち、消石灰：シラスの配合比1：1、リン酸アルミニウム添加量0.5~1%、50 kg/cm²で加圧成形して常温で硬化させたものは最大88 kg/cm²の耐圧強度を4週間後に発現した。

この種の建材は極めて低廉な材料を原料とし、加熱とかオートクレーブ養生などの操作を必要とせずにかなり大きな強度が得られ、また高級な技術も必要としないので製造価格は極めて低廉となる。

本研究費の一部は鹿児島県未開発資源企業化対策協議会の援助によるものである。研究の一部を担当された木田忠臣君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中村・大沢：ポリビニールアルコールを添加した水硬性石灰モルタルについて。セメント技術年報（昭和38年），200頁。
- 2) W. D. Kingrey：Phosphate bonding in refractories, *J. Am. Ceramic Soc.*, **38**[8], 239—50 (1950).
- 3) H. Bechtel, G. Ploss：*Deut. Keram. Ges.*, **37**[8], 362—50 (1960).
- 4) 谷口：磷酸アルミニウムの結合不定形耐火物。セラミックス，1巻，2号，66頁（1966）。