セメント混合材の研究 (第 1 報)

永井彰一郎・大塚淳・石井重夫

(東京大学工学部応用化学科研究室)

Studies on Pouzzolan Materials as Portland Cement Admixture, (I)

By Shoichiro NAGAI, Atsushi OTSUKA and Shigeo ISHI-I

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Japan)

There are many kinds of natural siliceous pouzzolan materials in Japan, some of them are now being used as admixture for these years to make Portland pouzzolan cement, which is called "Silica Cement", and standardized in the Japanese Industrial Standards as JIS R 5212.

In the present paper, the authors collected three kinds of natural siliceous pouzzolan materials, (a) Kayo-hakudo from Beppu, Oita Pref., which is one of the most famous and superior quality, (b) Keisan-hakudo from Matsuyama, Saitama Pref., and (c) scrap of Oya-ishi from Oya near Utsunomiya, Tochigi Pref. These samples were tested and compared on their several properties as cement admixture, e.g., chemical compositions, especially the important soluble compositions, physical tests of hardened strength of 1:2-plastic sand mortar, content of free lime amount in the hardened mortar cured for several weeks, the lime reaction in the lime-pouzzolan mortar, etc. These samples were confirmed to be of good quality tested by the "Chemical Test for Alkali Reactivity of Pouzzolans" of the U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation.

These pouzzolan samples are now further being studied by comparing with other samples of natural and artificial pouzzolans, which results will be reported in the near future as the continuing papers.

前 　　き

セメント混合材については古くから多数の研究があるが、その反応機構に関する定説は確立されていないようであり、またその価値を決定する満足の試験方法もなかなか見当らぬようである。著者の1人永井も余程前から高珪酸質の混合材と、これを使用した混合セメントについて多くの研究を行って来たが、最近アメリカのダム用セメントとして火山灰混合ポルトランドセメント (Portland pouzzolan cement) が重要視されて来ており、わが国で使用されている混合材は、一部の火山灰、石炭灰などを除いては一般に高珪酸質の優良なものである。良質の混合材とは可溶性珪酸を多く含むもので、セメントの水硬性化合物の水和により生成する遊離石灰と、混合材の珪酸分との化合により粘着力の高い珪酸石灰ゲル、これから結晶化により硬化力の大きいものにより硬化強度を出させようとするものである。混合材を含むセメントの強度構成の中で混合材-石灰結合によりもたらされる分を純粋に求めることは非常にむずかしい。本研究では珪酸質混合材3種と普通と早強の2種類のポルトランドセメントとを使用して、各セメントと混合材の種類による強度変化、石灰量の変化などを測定し、かつ各種セメントモ

ルタル硬化体中に存在する遊離水酸化石灰の定量を、トリブロムフェノール法で行って、単味セメントと混合材を用いた混合セメントの硬化による遊離石灰の変化量を調査試験した。また同時に混合材と消石灰との結合性についても実験を平行して行ったので、それらの結果をまとめて報告する。

I. 試料とその性質

混合材試料としては別府の可溶白土、宇都宮の大谷石膏、松山の珪酸白土の3種を使用した。これらの試料は4900目篩 (M/cm^2) を全通させるまで粉砕を行って実験に供した。その化学成分と可溶分析 (すなわち10% NaOH で2回水浴上で処理、水洗後5% HCl で2回水浴上で処理、水洗後また5% NaOH で1回水浴上で処理、水洗後2.5% HCl で1回処理、水洗、乾燥後秤量する方法により求めた) 結果をそれぞれ次の Table 1 と Table 2 とに表示した。また、次の Fig. 1 にはこれら3種混合材にアメリカ式アルカリ減少度試験方法¹⁾ を適用した結果を示した。この方法は容量250 ml のステンレス容器に混合材12.5 g と1 N-NaOH 25 ml を入れ、 $80 \pm 1^\circ C$ に24時間保ち、後濾過し、その濾液につきアルカリ減少度と珪酸溶出

Table 1 Chemical compositions of samples (%)

Puzzoan sample	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
(A) Kayo-hakudo	1.65	94.21	2.40	1.01	0.63	0.68	100.58
(B) Keisan-hakudo	7.12	71.02	13.13	2.67	1.27	1.26	96.47
(C) Oya-ishi	6.02	69.56	11.23	3.52	2.01	1.07	93.41

Table 2 Result of soluble analysis (%)

Pouzzolan sample	Insoluble Part	Soluble part					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Sum
(A) Kayo-hakudo	9.67	87.60	1.15	0.96	0.51	0.30	90.46
(B) Keisan-hakudo	46.98	35.75	6.81	1.81	0.79	0.67	45.82
(C) Oya-ishi	12.18	62.06	10.31	2.38	1.67	0.38	76.80

量を求める方法である。図において直線 ($R+2/3S=630$, R はアルカリ, S は珪酸) の右上方にあるものは混合材として効果があるものとされている。この結果を見るとこれら3種の混合材はいずれもこの直線の右上方にあるので、本試験に使用する混合材はいずれも十分効果のあるものとの判定を得たわけである。

II. 強度試験

日本工業規格 JIS R 5201 セメントの物理試験方法

Fig. 1 Alkali Reactivity of Pouzzolans

Table 3 Chemical compositions of cement samples (%)

Portland cement	Insoluble residue	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	Free CaO
Normal Portland cement	0.42	0.83	21.64	5.95	3.58	63.91	1.54	1.62	99.49	1.45
High early strength Portland cement	0.46	1.05	20.23	5.38	3.08	65.94	0.95	1.99	99.08	1.60

Table 4 Phase compositions of cement samples (%)

Portland cement	3 CaO·SiO ₂	2 CaO·SiO ₂	3 CaO·Al ₂ O ₃	4 CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Normal Portland cement	45.8	27.6	9.7	10.9
High early strength Portland cement	66.7	8.0	9.1	9.4

単味のものの強度を100とした各種混合セメントの強度指数を求めて比較検討した。

その結果から見ると(1)可溶性珪酸が多く、アルミナ、酸化鉄の少ない可溶白土が高い強度を示し、早強、普通の両セメント共に各曲げおよび圧縮強さとも大きい値を示し、長期強度の増進が十分予期される。(2)大谷石屑は大体可溶白土と同様な強度曲線を示すが、28日になると可溶白土より強度は低下する。しかし3日、7日では可溶白土より優っているのは可溶アル

の軟練モルタル法によった。

a) 供試セメント 使用したセメントは普通および早強ポルトランドセメントの各1種ずつで、次のTable 3にそれらの化学分析結果を示す。この遊離石灰はトリブромフェノール法で測定したものである。次にBogueの式によるこれらセメント試料の鉱物組成を算出したものは次のTable 4の通りである。このうち早強セメントは普通セメントに比し約20%も多く3CaO·SiO₂を含んでいて、これが早く水合して短期高強度を出す原因となるものである。

b) 強度試験供試体の作製 セメント単味の場合と、セメントに各混合材を20%混合した混合セメントにつき日本工業規格(JIS R 5201)による軟練モルタル試験法により1:2-モルタルの強度試験用供試体を作り、曲げ強さと圧縮強さ試験を行った。標準砂はもちろん規格に規定の豊浦砂を用い、フロー値は普通ポルトランドセメントでは230、早強ポルトランドセメントでは215であった。混合材20%を混合した混合セメントの強度試験結果を普通と早強セメント

ミナが大谷石屑の方に多いためと考えられる。(3)珪酸白土はいずれの場合も、前二者に比し低い強度を示すが、これら3種の混合材混合の混合セメントは28日硬化強度まででは顕著な混合材反応の効果は十分には起っていないと考えられるので、この28日試験までの結果では混合材の優劣ははっきりつけ難く、さらに長期にわたった強度試験を続行する必要がある。

III. セメント硬化物中に生成する遊離石灰

セメント焼塊鉱物中の主な水硬性化合物は3CaO·

$\text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とされている。このうち珪酸石灰塩は次のように水和して遊離石灰を放出すると考えられる。か

ようにして生じた $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はさらに $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に移行し、さらに水和反応が完了した後は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と多量の遊離石灰が生ずると考えられるが、この最終水和生成物は $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ であるとの説もある²⁾。 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は水和して $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ となり、もし水酸化石灰が共存すれば $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ともなるが $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ はセメント中約 9~10% の少量 (Table 4 参照) であるから、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (セメント中約 70% の合計量) から多量の遊離石灰が出ることになる。この遊離石灰はセメントの硬化に役立つことはもちろんであるが、そのままでは水に溶出してセメント硬化体の強度を減じ、耐水性が劣って来て危険である。混合材が可溶性珪酸とアルミナを含んでいるので、混合セメントでは次式のようにこの可溶性珪酸、アルミナと上記の遊離水酸化石灰との間に珪酸石灰塩水和物、アルミ酸石灰塩水和物を生成する。かよ

うにして混合セメントでは水酸化石灰が珪酸石灰塩水和物となって溶出を防ぎ、この生成物自らも硬化にあずかるから混合材を加えることが長期における強度を増進させる原因となる。

セメントとその硬化物中の遊離石灰の定量法としてはいろいろあるが、本実験ではトリブロムフェノール法によって行った。その概要はトリブロムフェノールを溶出剤として、グリセリンを溶出助剤として遊離石灰をカルシウム・トリブロムフェノレートで溶出し、これを 0.1 N-HCl 溶液で滴定する。溶出には絶対無水アルコール中で行う。

1) 実験操作 前節の強度試験に用いたセメントや混合材 3 種を用いて実験を行った。まず、豊浦標準砂を 1:2 塩酸で 1 時間洗滌し、遊離アルカリを除いてよく水洗、乾燥したものをを用いた。1:2 軟練モルタルは (a) セメント 10+標準砂 20+水 6.5 および (b) セメント 8+混合材 2+標準砂 20+水 6.5 の割合でモルタル試料を作る。まず 2 分間空練り (セメント、混合材、標準砂) して水を加え 3 分間よく練り 1 cm の径、10 cm の長さの円筒硝子管に鑄込み、両端を閉じて空気的作用を絶ち、さらにこれを大形試験管に入れて密栓し

20°C の恒温槽に入れて養生して一定期間経過後、硬化体の適量を採取し、含有セメント量として 250 mg 位になるように試料を精秤し、小豆粒大に砕き、無水磷酸 (P_2O_5) 入りのデシケーター中で一夜静置乾燥した。この試料をメノール鉢に入れ沸点 150~250°C の精製石油 2~3 cc を加え、泥漿状で約 5 分間十分磨砕し三角フラスコを用い 100cc 中の三角フラスコ中に絶対無水アルコールを用いて流し込み、グリセリン 1.0cc およびトリブロムフェノール 1.5 g を加え、水浴上で 80~90°C に加温し、時々振盪する。アルコールの蒸発を防ぐため、逆流コンデンサーの代りに細長い硝子管を用いた。1.5 時間加温後濾過し、10 cc のアルコールを用いて洗い、濾洗液をブロムフェノールブルーを指示薬として 0.1 N-HCl (予め CaO で同指示薬を使用し標定したもの) で滴定した。この操作ではトリブロムフェノールの純度が相当響くので十分合成精製して純粋にして用いた。合成法は純粋なフェノール 100 g を水 2 l に溶解し、これにブロム 500 g を分液ロートから滴下し、冷却、攪拌しながらブロムの色がつく点を終点とする。かようにして生成したトリブロムフェノールの沈澱は十分水洗後エチルアルコールに溶かし再結晶し、デシケーター中で 1 週間放置して完全に脱水を行う。

2) 実験結果 (a) 混合材 3 種につき遊離石灰の量を測定したが痕跡以下であった。(b) セメント (単味および混合) 硬化体中に存在する全遊離石灰量は Fig. 2 に示す通りである。指数は原セメントの水和物の遊離石灰量を 100 として指数の変化で硬化材齢について示し、横軸日数は Log-scale である。

3) 考察 常温における珪酸石灰塩水和物の系として、Bessey³⁾ は二つの明瞭な相として $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq} - 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ の固溶体と共に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ の存在を示したが、Beitlich および X 線にもとづき Cirilli は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ の存在を否定し、Roller および Ervin⁴⁾ はその系において CaO の吸着平衡があることを示し、かつ高石灰領域では $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ 以外の吸着媒体は存在しないことを報告した。最近にまた Taylor は X 線により $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ と

N.P.C. (80%) + Pouzzlan (20%) H.E.S.P.C. (80%) + Pouzzlan (20%)

Fig. 2 Change of free lime in hardened cement mortar

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ との間に平衡があるのではないかと述べている。彼はまた $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ の組成附近に第二の相が存在する可能性を報告している。この事実から高石灰型の珪酸石灰塩水和物には吸着された形の石灰の存在することが一応考えられる。本実験のトリブロムフェノール法提唱の藤井⁵⁾は珪酸石灰塩水和物ゲルは $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ が吸着媒体となり、これに CaO が吸着されているので、トリブロムフェノール 1.5 g, グリセリン 1.0 cc, 無水アルコール 25 cc 溶液によるセメント水和物中の検出石灰量は吸着及び遊離石灰の全量であって、吸着媒体である $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ には作用し難いことを報告している。故に本実験で検出された CaO は吸着遊離石灰の全量であると考えられる。

混合材を加えた場合の検出石灰量は、初期は単味セメントよりも多く検出されている。これはセメント粒子と水との加水分解反応により水溶液中の石灰濃度が減少する。このため、さらにセメントの水和が促進され易くなり、セメント単味の場合より混合セメントの方がより多く加水分解しており、混合材の表面には石灰が吸着されているのが、トリブロムフェノール法ではこのような石灰をも十分検出されるので、検出全石灰量は多くなるものと思われる。

混合材の表面に吸着されている石灰は、時の経過と共に漸次含水珪酸石灰塩などの結晶格子を生成して行くため、吸着石灰は結合石灰の形態に変化するのである。Fig. 2 で見ると、3 日では混合セメントの方が検出石灰量が多いが、7 日ではほとんど差がなくなり、28 日に至っては逆に減少を始め、70 日を経過すると比較的顕著に減少を示している。70 日では既に加水分解により生じた水酸化石灰の一部が混合材と十分に結合している。

IV. 混合材と石灰との反応

セメント硬化物中に生成存在する遊離石灰と混合材との反応状況を研究する一補助手段として、この方法は有効であると思われる。このため混合材と石灰との 1:1 モルタルを作り、20°C と 50°C に養生して実験した。この実験に用いた消石灰は CaO として 94.1% の微粉末である。水比は 75% で前述のトリブロムフェノール法で残存（未反応）石灰の量を測定した。実験の結果を Fig. 3 に示す。縦軸は石灰混合材モルタル中に含まれる遊離石灰を%で示したもので、温度の

影響が相当にあることが左右の図を比較してよく知れる。経過 24 時間までで、50°C 養生の場合は相当反応が進んでいると思われる。(B) 混合材すなわち珪酸白土はいずれも石灰結合力が低く出ているが、7 週からさらに長期の結果を見て判断することがなお必要であると思われる。大谷石が初期で可溶白土より多くの石灰と結合しているのは、可溶性アルミナなどが多いので石灰と早く結合し、これが珪酸と石灰と結合する以前に行われるためと思われる。しかし、いずれの場合にも時間が経過すれば、可溶性珪酸の多い可溶白土の方がより多くの石灰と反応していることが見える。さらに、これから石灰が混合材の珪酸とどんな形で結合するものであるかを詳細に研究して見たい。これは次の第 2 報以下に報告するつもりである。

結 び

混合ポルトランドセメント用に有効な高珪酸質混合材として別府可溶白土、松山珪酸白土、大谷石屑の 3 種の混合材を試料として、その化学成分、特に可溶分析、普通および早強ポルトランドセメントに 20% 混用した混合セメントの 1:2-軟練モルタルの強度、アメリカ式アルカリ減少度試験法により優良な混合材である実証、混合セメントの 1:2-軟練モルタル硬化体中の遊離石灰の減少状態、石灰と混合材との 1:1-モルタルの 20°C、50°C 養生による石灰の結合状況などをトリブロムフェノール法によって比較試験し、セメント硬化体中に生成する珪酸石灰塩水和物 $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ の変化、特に $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ および混合材に遊離石灰の吸着、結合などに就て従来報告され議論されている珪酸石灰塩水和物の行為についての検討を進め、研究を続行中であるから次の第 2 報以下に報告したい。

終にこの研究には山口悟郎助教授、大学院真鍋敏雄東京工業試験所藤井欣二郎技官に負うところが多いことを明記して感謝の意を表したい。

引用文献

- 1) U. S. Dept. of the Interior Bureau of Reclamation : Chemical Test for Alkali Reactivity of Pozzolans.
- 2) 永井, 「セメント概論」, 第 5 版, 160~175 頁
- 3) Bessey, Symposium (1938), 178
- 4) Roller and Ervin, J.A.C.S., 62 461 (1940)
- 5) 藤井, セメント技術年報, 6, 167 (1952)

その他 R.H. Bogue : The Chemistry of Portland Cement ; R. M. Lea and C. H.

Desch : The Chemistry of Cement and Concrete ; 浅岡勝彦 : 理論セメント化学, 等 (8/11/53 受付)

Fig. 3 Free lime in lime-pouzzolan Mortars