る。また、試料の化学分析に御好意を寄せられた日本電興 K.K. 研究所の今井琢也、林瑛、金子美道の諸氏に厚く謝意を表する。この研究は一部文部省科学研究所成補助金の援助を受けた。最後に X 線試料の作製と本稿の製図に御助力下さった本研究室浅井弘恵さんに感謝する。

文 献

- 1) 神津俣祐・益田峰一: *Sci. Rep. Tohoku Imper. Univ.*, **3**, 33 (1926)
- 2) 山田俊吉・近藤連一・下平高次郎: *窯協*, **60** [670] 134 (1952)
- 3) R.E. Grim and W.F. Bradley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23** [8] 242 (1940)
- 4) P.F. Kerr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23** [3] 65 (1940)
- 5) R. Roy., *J. Am. Ceram. Soc.*, **32** [6] 202

- (1949)
- 6) A. Zwetsch, *Ber. deut. Keram. Ges.*, **15** [1] 2 (1934)
- 7) R.E. Grim, R.P. Bray and W.F. Bradley, *Am. Miner.*, **22**, 813 (1937)
- 8) 中平光興, *科研報告*: **29** [5,6] 446 (1953)
- 9) W.W. Jackson and I. West, *Zeit. f. Krist.*, **76**, 211 (1930)
- 10) W.W. Jackson and I. West, *ibid.*, **85**, 162 (1933)
- 11) W.F. Bradley and R.E. Grim, *Am. Miner.*, **36**, 182 (1951)
- 12) W.L. Bragg, *Atomic structure of Minerals*. Cornell Univ. Press, Ithaca P. 166 (1937)
- 13) W.H. Taylor, *Zeit. Krist.*, **68** [6] 503 (1928)
- 14) H.P. Rooksby and T.H. Partridge, *J. Soc. Glass Tech.*, **23**, 338 (1939)

(2/12/55 受付)

セメント混合材と石灰との反応

セメント混合材の研究 (第2報)

永井 彰 一 郎・大 塚 淳

(東京大学工学部応用化学科研究室)

Studies on Pozzolan Materials as Portland Cement Admixtures, (II)

By Shoichiro NAGAI and Atsushi OTSUKA

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

The authors, in continuing their previous report (This Journal, **62** [696] 403-406 (1954)), report in the present paper the results of further studies on the reaction between lime and various siliceous pozzolan materials as Portland cement admixture. Three siliceous admixtures, i.e., (1) Beppu-hakudo from Oita Pref., (2) Matsuyama-hakudo from Saitama Pref., and (3) Oya-ishi from Tochigi Pref., are most famous in Japan, and were collected and analysed by the total analysis and the special soluble analysis. Nextly, these samples were analysed to confirm the amounts of soluble silica, alumina and Fe_2O_3 by heating with dilute HCl ($d=1.12$) solution at 20°C or 50°C —the so-called “Florentin” method. The amount of free lime in the hardened test piece of lime (50 parts) with one of the above siliceous admixtures (50 parts), was determined by the tribromophenol method or the glycerine-alcohol solution method (ASTM). And then, the hydrated reaction products between lime and siliceous admixture were calculated by using the results obtained in the above mentioned “Florentin” method and free lime determination method. The hydrated product of calcium silicate hydrate $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ in the cases of (2) and (3) siliceous admixtures of common amount of silica (about 69-70%) content was determined to be $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ having molecular ratio of CaO to SiO_2 (c/s) nearly 1.0, but in the case of the specially high silica (about 94%) content of (1) admixture it was obtained the ratio (c/s)=1.0-2.0, which shows the product of calcium silicate hydrate to be the mixture of $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. On the other side, it is doubtful whether the determination of soluble SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 by the “Florentin” method is suitable or not, owing to the fact of colloidal silica separates in the course of treatment with dilute HCl ($d=1.12$) solution.

前 が き

セメント用の混合材の使用は、セメントの加水分解の結果生成する遊離石灰を捕えることがその一つの主

要目的であると考えられている。従来多くの研究がこの石灰と混合材との間の反応について行われている。著者らは既(第1)報で混合材—消石灰モルタルを作

り、これを一定温度の下に養生硬化させたものについて、その遊離石灰の変化の比較試験研究の結果をまとめて報告した。

この石灰と混合材との間の反応には2種あるものと見られている。その第1は混合材の塩基交換性に基く反応であり、他の第2は石灰と混合材とが直接反応し結合するものである。まず第1の場合において遊離石灰を捕えることは納得出来るが、しかし長期にわたっての強度の増進の事実をこの第1の理由だけで説明することは出来ない。故に第2の石灰と混合材とが直接反応する事実を認め、これによって長期強度増進を説明することになる。

本第2報の研究はさきの第1報に引き続き石灰—混合材モルタルを作り、20°C の水中と 50°C の空気浴中で養生したものによってその遊離石灰の変化に合わせて、フロレンチン法によって一定材齢のものについて、塩酸処理を行い、その可溶性成分を求め、反応の生成物を究明しようとしたものである。

I. 試料とその化学成分

試料に供した混合材は第1報と同様に別府白土、松山白土、大谷石屑の3種である。その全分析、可溶分析の結果は次の第1、第2表の通りである。石灰混合材モルタルの作成は重量比に石灰と混合材とを1:1に採り、これをガラス壺に入れ、振盪してよく混合しこの全重量の75%に相当する水を加えて練り、これを径1cm、長さ10cmのガラス管に入れ、上下をゴム栓で密封し、さらに試験管中に入れ、ゴム栓で閉じ20°C の水中と 50°C の空気浴中で養生硬化させた。

II. フロレンチン (Florentin) 法とその結果

混合材中の SiO_2 、 Al_2O_3 は比重 ($d=1.12$) の HCl 液には不溶であるが、石灰と反応の後には可溶となることを利用した方法である。この方法については Steopoe²⁾、Ferret³⁾、あるいは Sestini and Santarelli⁴⁾ などにより検討されている。著者らもこの混合材の反応機構の究明にこの方法を適用することにした。前述

のようにして作製、硬化した試験片の一定硬化材齢のものを2g精秤し、次に微粉碎して三角フラスコに移し、 $d=1.12$ の冷塩酸液 100 cc を加え、10 分間攪拌した。この処理後吸引濾過し、後さらに数回熱湯で洗い、同濾洗液から SiO_2 、 Al_2O_3 などを常法により、 Fe_2O_3 を比色により定量した。この結果を次のグラフで示した。

まず SiO_2 について見ると第2表の可溶分析の結果は試料(A)、(C)、(B)の順となるが、このフロレンチン法では、(C)が殊に 20°C 養生硬化の場合 (A)、

Fig. 1 Soluble Constituents (%) by "Florentin" Method at 20°C

Table 1 Chemical Compositions of Samples (%)

Name of Admixture	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Total
(A) Beppu-hakudo	1.65	94.21	2.40	1.01	0.63	0.68	100.58
(B) Matsuyama-hakudo	7.12	71.02	13.13	2.67	1.27	1.26	96.47
(C) Oya-ishi	6.02	69.52	11.23	3.52	2.01	1.07	93.41

Table 2 Results of Soluble Analysis (%)

Admixture	Insoluble part	Soluble part					Soluble part, Total
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
(A) Beppu-hakudo	9.67	87.60	1.15	0.96	0.51	0.30	90.46
(B) Matsuyama-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

(B)を引き離している。(B)は7週までのいずれの場合も最下位であるが、20°Cで7週までの範囲では相当な傾斜で増加を示している。次に Al_2O_3 は(A)はほとんどなく、(C)は初期から相当量溶け、可溶分析の結果とよく一致する。(B)は(A)と(C)との間で増加を示している。Steopoeが指摘しているが可溶珪酸、可

Fig. 2 Soluble Constituents (%) by 'Florentin' Method at 50°C

溶アルミナは材齢がたつにしたがって増加を示すが、しかし酸化鉄ではほとんど増加を見ない。これは酸化鉄が主成分の SiO_2 、 Al_2O_3 と異なり、いわば副成分として不均一に少量ずつ分布しているものと思われる。

III. 遊離石灰の定量

前(第1)報で、トリブromフェノール法により遊離石灰の定量を行ったが、本報では米国材料試験協会 (ASTM) 代替法によって同様に遊離石灰を定量した。前者はフェノールに臭素化を行い精製したトリブromフェノールを抽出剤、グリセリンを抽出助剤として、無水アルコール中で湯浴上で加温しながら抽出を行い、0.1-HCl 液で適定するのに対し、後者はグリセリン1容量に無水アルコール5容量を加えたものを抽出剤とし、 BaCl_2 を抽出促進剤として一定量加え、フェノールフタレンを指示薬とし、0.1-N NH_4Ac (醋酸アンモニウム) のアルコール溶液で適定する。所要時間は抽出の緩やかと思われる後の方が、前者に比し長びくようである。トリブromフェノールが強い抽出剤であり、吸着されている CaO も抽出されるので、ASTM 代替法で得た値の約1%上廻る値を示し

ている。

この結果から遊離石灰以外の石灰をモルタル中で混合材と反応した石灰すなわち結合石灰と見なし、上記の2方法により求められ遊離石灰の量から計算によって求めた。これを次の第3図のグラフで示そう。当然のことではあるが、遊離石灰を多く示したトリブromフェノール法が結合石灰は少いわけであるので図の破

Fig. 3 Combined CaO (%)

線はこれを示すもので、実線は ASTM 代替法によって求められたものである。なお縦軸はモルタル中の全石灰に対する結合石灰の重量比を百分率で示したものである。

IV. 反応生成物の推定

前の II 節の Florentin 法によって求めた可溶珪酸は一応石灰と結合したものと思われる。また III 節の結果から混合材と結合したと思われる結合石灰の量が求められた。そこで Florentin 法によって求められた Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の石灰との水和生成物のアルミ酸石灰塩水和物を $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、鉄酸石灰塩水和物を一応 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と仮定し、可溶珪酸と石灰との結合のモル比を検討した。松山白土、大谷石では結合石灰のモル数から可溶アルミナおよび酸化鉄と反応して出来た $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に相当する CaO のモル数を減じ、残りの CaO モル数に対する可溶珪酸のモル数との比 CaO/SiO_2 (または略して C/S) を求めて見ると、各材齢のものについて大体 1.0 に近い数値を取るのを、分析の結果から見ると出来ている珪酸石灰塩水和物はほぼ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と見られる。

しかし、これに対し混合材として最も優秀なものと考へられている別府白土では、上述のようにして求めた C/S の値は 1.0~1.5~2.0 の間にばらつきを見せて生成水和物が $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \sim 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ のいずれか推定を下し難く見えるが、後に述べる種々の理由からこの事実が実証される。

上に採用した Florentin 法は短い時間に (大体 10~15 分間)、冷塩酸で、しかもその時間中にシリカゲルの沈殿を生じないというのがこの方法の有効な条件になるのである⁹⁾。しかし一応反応時間を 10 分の外に 3, 5, 7 分および 20, 30 分と変えて溶出量を測定して見た。松山白土と大谷石は一応一定の値を 5 分位で示し、以後一定の値を示しているが、別府白土は 3 分, 5 分では一応一定の値を示すが、以後長くなるにつれて次第に減少を示した。しかしこの短時間の溶出量から計算する C/S はどうしても一定の値を示さない嫌いがある。

別府白土ではその主要部分のシリカが非常に活性度の高いものであり、塩酸のうすい溶液で処理中ごく短時間でも既にシリカゲルが生成し、その生成物が不溶解部分に入り、可溶部分すなわち溶出部分が減少するので C/S の S の数が小さくなり、したがって C/S の数値が大きくなり 1.0 より 1.5~2.0 の方になるのではないかと考へられる。遊離石灰の減少の曲線は大谷石と大体同様変化を示し、寧ろ大谷石を凌ぐにもかかわらず溶出シリカの量が相当少いのはこの辺の関係ではないかと思へる (Fig. 1~3 参照)。

また逆に大谷石の溶出珪酸の多いのは、全分析の結果からも推察し得るが、相当のアルカリを含んでいるように思われ、そのアルカリが触媒的に働き、シリカの溶出を促進するのではあるまいか。さらに別府白土よりも活性度の高いシリカゲルを一応のモデルとして、シリカゲル-消石灰ペーストを作成 (この場合 75% の水比ではペーストが出来ないので 175% の水比で作成) し、その遊離石灰を III 節の方法で定量し、また II 節の Florentin 法で溶出シリカの量を見、IV 節の方法で C/S を求めて見ると、別府白土と同様 C/S のモル比は 1.0~2.0 の値をばらつき、反応生成物はこの方法ではやはり、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O} \sim 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の間にあることの外確定的な推定は出来ない。しかし別府白土の場合より大きい遊離石灰の減少率を示している。また大谷石および松山白土と消石灰とのペーストは別府白土の場合と同じく、材齢が進むと相当大きい強度を示すけれども、シリカの場合強度は全く発現しない。また大谷石、松山白土の場合、II 節の Florentin 法で最後に温水で処理する際、異常

な状態になり、濾紙を通過することが認められた。この際は温水の洗滌は止めて、少量のアンモニアを加えたアルカリ性冷水、あるいは 2% 位の NH_4NO_3 , NH_4Cl 液などで洗滌するのがよい。

別府白土および標準物質として使用したシリカゲルの場合に、溶出シリカの量が少いように思われる。これは可溶性珪酸溶出に $d=1.12$ すなわち (2:1) 塩酸を用いたので、塩酸の濃度と湯浴上の加温とで、溶出したシリカの一部が不溶性になったものと思われる。Florentin 法ではアルカリ処理ではないが、溶出残渣を 3% NaOH と Na_2CO_3 液でそれぞれ湯浴上で数分間作用させた。その結果は自然の状態でもかなりアルカリに溶解する別府白土およびシリカゲルでは、その増加した成分をそのまま石灰と反応した部分とは見なすことは出来ない。

この点は別府白土がイタリア産のポズラン、ギリシア産のサンドリンアース、ドイツのトラスに比較する時、一応別格のように思われる。松山白土と大谷石の方が成分的にも、これらの結合材と類似していると見なければならぬ。

前述のように可溶成分からは珪酸石灰塩水和物 $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及びアルミ酸石灰塩水和物 $x\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ が反応の結果出来、それが塩酸に可溶のため抽出されたものであり、これらが混合セメントの長期強度の発現に寄与するものと思われる。この溶出量の増加と混合セメントの強度の発現とが平行関係にあることは興味あることである⁷⁾。

混合材が実用的現地から或程度の Al_2O_3 , Fe_2O_3 を含む方が活性度の高いシリカだけよりなるものよりも好まれるのは、初期強度に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot F'\text{H}_2\text{O}$ が寄与するためと思われる。遊離石灰の減少に於ても、 Al_2O_3 をより多く含む大谷石が、別府白土より大きい減少度を示している。さらに研究を進め石灰と混合材の反応を検討したいものである。アメリカにおける NaOH 処理による可溶珪酸なるものと、ドイツの HCl に溶解せしめる “Reaktionsfähige Silikate” なるものとの関係、さらに進んで合理的な混合材の評価法が導かれると思う。

結 び

混合ポルトランドセメント製造に有効な高珪酸質混合材としての別府白土、松山白土および大谷石の 3 種を試料として、消石灰と重量比で 1:1 の割合に混ぜ、水比 75% でペーストを作り、その反応の進行状況を遊離石灰の定量をトリブロムフェノール液及び ASTM 法で行い、可溶珪酸とアルミナ、酸化鉄の定量をフロレンチン法で行った結果によって消石灰と混合材の反応生成物を究明しようとして、各種の試験か

ら、松山白土、大谷石等の場合には $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の生成していることを確かめたが、別府白土の場合には C/S の分子比の値が 1.0~2.0 の間にバラツキを見せて、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \sim 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の判定がつけ難い。これらの点は今後第3報以下に報告したい。

終にこの実験には大学院真鍋敏雄氏、東京工業試験所藤井欣二郎技官など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。(昭和30年2月14日)

引用文献

- 1) 永井・大塚・石井重夫、*窯協*, **62** [696] 403—406 (1954)
- 2) A. Steopoe, *Tonind. = Ztg.*, **52**, 1609 (1928); *Zement*, **24**, 791 (1935)

- 3) Feret, *La Revue des Materieu et de Construction Travaux Publics*, **281**, 41; **282**, 8 (1933)
- 4) Q. Sestini and L. Santarelli, *Ann. Chim. Appl.*, **26**, 532 (1936)
- 5) A. Steopoe, *Tonind. = Ztg.*, **52**, 1609 (1928)
- 6) F.M. Lea, *Synposium on the Chemistry of Cement*, Stockholm, p. 429
- 7) 永井・真鍋敏雄, *窯協*, **62** [693] 204—207 (1954)
- 8) R.E. Davis, "Synposium on the Use of Pozzolan Materials in Mortar and Concrete, p. 4 (1949)

(2/15/55 受付)

ほとんど乾燥状態における粘土の可塑性変形；及び 含水量と曲げ強度ならびに弾性率との関係

粘土—水系の研究 (II—4)

素 木 洋 一・福 浦 雄 飛

(東京工業大学)

Studies on Clay-Water System, (II-4)

Plastic deformation of nearly dry clay, and relations between water content and modulus of rupture and relations between water content and modulus of rupture and modulus of elasticity.

By Y. SHIRAKI and Y. Fukuura

(Tokyo Institute of Technology)

A method for determining the strength and elasticity of clay bar is given, and determined the moisture content at which a plastic body becomes elastic. Not only strength but also elasticity of nearly dry clay are important for handling the clay body under working conditions. The theoretical consideration is also discussed for the flow property of a nearly dry clay body.

緒 言

乾燥途上で成形物を取扱う際、例えば孔を穿けたり、割ったりする場合に季節によって破損率がいちぢるしく異なることや、乾燥不十分な成形物を焼くと亀裂や歪が多く出ることをよく聞く。これらは大部分が吸湿水分または残留水分に原因することが想像されるが、本質的に研究された報告は少い¹⁾。すなわち Thiemecke は珪素素地を用いて乾燥途上で素地に圧縮を与え、その時の Stress-Strain 関係を調べ、ある含水量 (12.8%) になると可塑性流 (plastic flow) を示すに至ることを見出し、このことが焼成中に生ずる変形の一原因であることを確定した。しかし穿孔の際に起る

破損は可塑性流よりもむしろ素地の弾性が問題になるし、同時に強度も考慮しなければならない。

本報では含水量の差異による素地の粘弾性的性質の変化、強度と弾性率が如何に変化するかを数種の原料で研究し、合わせてその理論的考察を行った。

I. 実験装置と測定方法

使用した装置の概要を Fig. 1 に示す。S は厚さ d 、幅 b なる試験体、 K_1 , K_2 , K_3 はナイフ・エッジで K_2 — K_3 の距離はスパンの長さで、これを l とする。G は 1/100 mm のダイヤルゲージ；L はシリンダー、P は支点、H はゴム管で F は容器である。