- 7) 前川, 中川, 曾我. 鉄と鋼, **39** [5] 493 (1953)
- 8) 山口, 高田. 耐火物工業, **34/35**, 162 (1956)
- 9) 谷口, 小谷. 耐火物工業, **38**, 66 (1957); *ibid.*, **43**, 123 (1958)
- 10) 里井, 勝部, 永見. 耐火物工業, **37**, 61 (1961)
- 11) 永見. 耐火物工業, **43**, 118 (1958); *ibid.*, **55**, 97 (1960)
- 12) 相原, 渡辺. 耐火物工業, **47**, 49 (1959)
- 13) 宮武, 大庭. 耐火物工業, **48**, 94 (1959); *ibid.*, **55**, 101 (1960)
- 14) 大庭, 平櫛. 耐火物工業, **60**, 39 (1961)
- 15) 三宅. 耐火物工業, **48**, 99 (1959)
- 16) 丹羽, 松村. 耐火物工業, **48**, 100 (1959)
- 17) 石原. 耐火物工業, **51**, 275 (1959)
- 18) 錦織. 耐火物工業, **51**, 292 (1959); *ibid.*, **55**, 108 (1960); *ibid.*, **57**, 227 (1960)
- 19) 青木. 耐火物工業, **55**, 95 (1960)
- 20) 浅田. 耐火物工業, **59**, 290 (1961)
- 21) L.B. Lindemuth. *Iron Age*, **103**, 1427 (1919)
- 22) J.H. Dickenson. *J. Iron & Steel Inst.*, 177 (1926)
- 23) M.A. Scheil, M. Baeyertz, J.R. Villela. *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 479 (1939)
- 24) Benedicks. "Non-metallic inclusion in Iron & Steel" 1830 (1930)
- 25) W.A. Hare, G. Soler. *Met. & Alloys*, 169 (1937, Aug.)
- 26) D.L. McBride. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 86 (1939, March)
- 27) P.N. Iwanow, S.P. Samotajew. *Archiv f. Eisenhüttenwesen.*, **10**, 501 (1937)
- 28) M. Baeyertz. "Nonmetallic inclusions in steel" 1947 年版
- 29) C.P. Post, G.V. Luerssen. *Iron & Coal Trade Rev.*, **161**, 189 (1950)
- 30) T.D. Morgan, F. Rogers. *J. Iron & Steel Institute*, **96**, 209 (1917)
- 31) A. McCane. *Iron & Steel Inst. Special Report*, 22, 353 (1938)
- 32) J.R. Rait. *Iron & Steel*, **18** [14] 625 (1946)
- 33) T. Wahlberg, L. Fredholm. *Jernkontoret, Annual*, **137** [1] 1 (1953)
- 34) L. Halm. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54** [9] 507 (1955)
- 35) 水野, 福田. 日本鋼管技報, No. 3, 15 (1955, 10月)
- 36) 前川, 中川. 日本金属学会誌, **18**, 58 (1954)
- 37) 佐々木. 鉄と鋼, Special issue **39** [8] 767 (1953)
- 38) S. Kienow, K. Breitel, K. Heinemann. *Stahl u. Eisen*, **56** [22] 1416 (1956)
- 39) K.G. Speith, H.V. Ende, H. Seelisch. *Stahl u. Eisen*, **56** [22] 1426 (1956)
- 40) A.M. Fedock. *J. of Metals*, **6**, 1391 (1954); 里見, 永見, 岩田. 耐火物工業, **30/31**, 430 (1956); E.C. Kalinnikov, A.M. Samarin. *Brit. Ceram. Abst.*, 168 A (1956); Radioactive Tracer Research in the Russian Steel Industry, *Iron & Coal Trades Rev.*, **22**, 1041 (1956); M.I. Tsekhanskii. *Brit. Ceram. Abst.*, 147 A, (1958)
- 41) R.B. Snow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, [11] (1942)
- 42) 加藤, 今井. 製鉄研究, No. 200, 127 (1952)

(5/8/62 受付)

カロリメーターによる $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和に関する研究

セメントの凝結におよぼす薬剤の影響に関する研究 (第1報)

田中弘文・村上恵一・門奈 泉・唐木 正

(東北大学工学部)

Studies on the Hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ by Calorimetry

Influence of Chemicals on the Setting of Cement, I

By

Hirobumi TANAKA, Keiichi MURAKAMI, Izumi MONNA and Tadashi KARAKI

(Faculty of Engineering Tohoku University, Sendai)

Abstract

It is generally accepted that when portland cement is kneaded with water or the solutions of various chemicals the change in all stages, extending from setting, hardening, and finally to the development of the strength, will be observed, and that the change varies with the nature of the chemicals.

And there are already some long period studies of the hydration products and the mechanism of hydration by measuring the rate of heat evolution using ice- and other similar calorimeters.

These investigations, however, are limited to the chemicals familiar to the chemistry of cements, namely, gypsum and lime, and also there are only a few papers on the investigations on the initial stage of hydration with relatively large amount of water.

Concentrating to the attention to the initial stage of hydration the authors followed up continuously the changes by measuring the heat of hydration of cement past using an adiabatic calorimeter of own construction, and the approach was made to the mechanism of the reaction through the analysis of the kinetics of the reaction.

This paper concerns the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ whose rate could be represented by Jander's equation of diffusion in membrane, and which suggested that the rate determining step was the diffusion of the component ions of C_3A through the membrane. Under electron microscope the membrane was observed as the pile of hexagonal thin plates of $300\sim 500\text{ \AA}$ and $2\sim 10\text{ }\mu$ thick.

The trend of the appearance of the hydration products of all agents, i.e. CaSO_4 , CaCl_2 , NaOH , sugar, and alcohol, single and mixture, was the same except the difference of minor importance, although some of them accelerate and the others retarded the hydration. As the reaction mechanism was shown to be the same through out all additional agents it follows that another physical factors should be taken into consideration in order to interpret the change of the consistency during the setting.

On the other hand, the coexistence of CaO , CaSO_4 , Na_2PO_4 , and Borax showed the linear rate of hydration, suggesting that the reaction proceeded at the liquid solid interface.

The authors assumed that these phenomena came from whether the reaction proceeded without the formation of membrane or the solution was coming in direct contact through the cracks in the membrane.

Moreover, in some cases of the addition of sugar and alcohol the hydration stopped completely after the period of violent reaction.

In short, the analysis showed that the chemicals gave the very complicated effects from the initial to the final stage of setting.

[Received May 15, 1962]

I. 緒 言

セメント鉱物のうちでも最も水和が速いと知られている C_3A は、セメント凝結初期に至る比較的水量の多い状態では変化が急激におこなわれる。それゆえ、セメントに凝結促進作用や遅延作用を行う添加物を加えると、添加物とセメント鉱物の間に反応が起こり、凝結状態のみならず、硬化にまで影響がおよぶ。これらの現象の詳細な究明にあたっては、セメントのような不均一系の複雑な集合体では一つの見掛の現象は、それに関連するいくつかの化合物の種々の変化を含んでいるために、その機構の解明は困難であり、数多くの研究手段によって究明されなければならない。本研究でも、セメントに添加物を加えて長時間にわたる測定を行うことは複雑で困難を招くのみであるために、セメント鉱物一つ一つについて、さらに水和過程も1時間に限定した。この範囲の時間では、水量も多く、反応も最も活潑であると共に、セメント-水系の流動性的変化に関連の深いところと考えられる。さて、水和反応過程の連続的な測定のためには、従来より熱的測定がよく用いられ、数多くの熱量計が試作されている。

著者らも実際のセメントモルタルに近い水和条件をもたせた断熱熱量計を試作し、種々の添加物が存在する場合の水和熱変化を追跡し、これを速度論的に解析して水和機構の検討を行った。もちろん本実験は熱測定であるから、添加物によってセメント鉱物のこわばりの程度が変化する点については説明が不充分となるが、この点は他の測定法によって検討するつもりである。

II. 実 験

1) 装 置

熱的測定法のうち、恒温法は一定温度に系内を保つように水和させるもので、Lerch¹⁾らの伝導熱量計やそのほか、氷熱量計²⁾などもあり、最近にも Stein³⁾が伝導熱量計によって、セメントに種々の薬剤を加えた場合の変化を長時間にわたって測定し、生成物の屈折率による判定と発熱速度より水和機構を推論している。伝導熱量計は温度上昇が極めて少なく、したがって反応速度に誤差が少ないが水和熱の定量値が得られない。また極めて水和初期の測定は困難である。一方、断熱熱量計³⁾は水和熱の定量や水和初期の測定は可能であるが、水和熱のために系の温度が上昇して反応速度に変化を生ずる欠点がある。また、水和生成物がことなった比熱をもつために誤差を生ずる恐れもある。

以上のことを考慮に入れて試作したのが、図-1に示す断熱熱量計である。ベークライト製水和セル(2)は、周壁と底に水和用水の浸入穴としての径4mmの穴を数十個をもち、魔法瓶との間隙は1mm内外になるように作られている。セルの内面は、試料がこぼれないように濾紙を1枚敷いた。試料(4)は C_3A 1gと添加物 0~2g、これに希釈剤として150~180メッシュのコランダム 21~23gを加え、よく混合したものである。この混合物を水和セルに充填する。希釈剤は水に対して不活性であると共に、水和の際、凝集し易い C_3A を分散させておくためと、断熱熱量計の欠点である温度の必要以上

Fig. 1. Cross-section through calorimeter.

の上昇を防止する、そして水和生成物の割合を全体に比して小にして比熱の変化を防ぐなどの利点がある。発生した水和熱は試料中に差しこまれてある5本の熱電対によって取り出され、精密級電位差計で零点法によって0.1 μV の精度で測定される。熱電対は銅-コンスタンタンで、径の比は1:3 (0.1 mm と 0.3 mm)⁴⁾ である。起電力は $25 \pm 5^\circ\text{C}$ で $0.2188 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ である。

調整の出来た熱量計は熱電対束、空気孔、水和水注入管を水面に出して、他の部分は $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽中に沈める。水和用の水、または添加物を溶液としたものは別のガラス容器(11)に入れて水中に沈める。水量は13.5 cc であるが、器壁に附着したり、希釈剤表面に附着する部分をのぞくと、 C_3A 1 g に対する水量は4 cc ぐらいとなり、混水量は400%に相当する。測定中に熱量計からの熱損失は冷却速度として補正項に入れられる。これらの値は表-1 に示すごとく、いずれも Nernst の速度式⁵⁾を満足する。また熱量計の熱容量は特級炭酸石灰を焼成した酸化石灰 0.4 g と 希釈剤 23.6 g を混合して水和せしめ、発熱状況を電圧上昇曲線として求め、これに冷却速度補正を加え、補正電圧上昇速度曲線を求め、曲線下の面積を区分求積して 134.5 cal/mV を得た。

Table 1. Natural cooling velocity of the calorimeter

W.T.($^\circ\text{C}$)	R.T.($^\circ\text{C}$)	
25	10	$-dE/dT[\mu\text{V}/\text{min}] = 13.31 E [\text{mV}] - 67.97$
25	17	" $= 11.62 E - 59.25$
25	23	" $= 10.16 E - 51.67$

2) 試料

C_3A は特級炭酸石灰とアルミナを湿式調合し、ガス炉で $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ に数回焼成して得た。その他 C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$ は調合物に酸化クロムを少量添加して電気炉で $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ に焼成後、急冷して得た。表-2 に試料の化学分析を示す。添加物は石膏(硫酸と炭酸石灰より合成)、消石灰、苛性ソーダ、塩化カルシウム、硼砂、燐

Table 2. Chemical composition of a few cement mineral

	Loss on Ig.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Total	free CaO	Sp. gr.
C_3S	0.11	26.39	0.32	0.21	73.45	Trace	100.48	0.00	3.15
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	0.08	34.91	0.32	0.27	65.23	Trace	100.81	0.00	3.26
C_3A	—	0.18	37.73	0.23	61.60	Trace	99.74	0.26	3.01

酸ソーダ、エチレングリコール、グリセリン、サッカロース、*d*-キシロース、*d*-マニトール、*d*-グルコース等である。これらはいずれも試薬特級または一級を用いた。添加物中、易溶性塩類は溶解の際に吸熱または発熱の大きいものがあるため溶液として用いた。

3) 水和熱測定

表-3 は各系の調合と水和1時間後の C_3A の水和率、水和後1時間までの発生水和熱量、 C_3A 1 g の完全水和熱量、X線回折で同定されたものまたは推定された水和物を示している。熱解析において水和速度を求める際には、各試料が水和した時の水和生成物の量を知る必要がある。しかし、これら水和生成物はX線回折によっても不明瞭なものが多いので、未水和 C_3A をX線内部標準法⁶⁾によって定量し、 C_3A の水和率を求めた。水和率測定のための試料は、別に調整した試料を用い、400%混水量で水和せしめ、1時間後に無水アルコールで洗滌して 35°C の真空乾燥器中で乾燥し、300 メッシュ以上に微粉砕し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準にしてX線定量を行った。定量に使用した回折線は $\text{C}_3\text{A}[440]$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[104]$ である。検量線はあらかじめ各試料の完全水和物を作り、これを希釈剤として使用して求めておいた。ただ、別試料と熱測定試料との間の水和の進行が一致するかどうか疑問が残るが、後述するように、 C_3A の純水中の水和について5~6回の繰返し実験を行って得られた値が従来の文献値¹⁾によく一致し、またバラツキも少なかったので各試料についてもこの方法を採用して水和率を求めることにした。

4) 電子顕微鏡観察

試料は酸素-プロパン焰で C_3A を熔融して、円板となし、 1350°C で数回焼成して遊離石灰を0.4%まで減

Fig. 2. Analysis of heat liberation curve in $\text{C}_3\text{A-H}_2\text{O}$ hydration.

少させたものである。各試料は種々の添加物の懸濁液または溶液に5分ないし2時間浸した後、アルコール洗滌と乾燥をする。そして蒸着装置で炭素を

Table 3. Results on the hydration of all preparations.

System	No.	Preparation	Percentage of hydrated C ₃ A after 1 hour	Heat of hydration in cell until 1 hour	Heat of hydration per C ₃ A 1g	Hydrated productt
		C ₃ A+H ₂ O	61.9%	116.1 cal	187.7 cal/g	C ₃ AH ₆ , C ₃ AH ₈₋₁₂
A	1	C ₃ A+G(0.4)+H ₂ O	62.5	138.8	222.1	C ₃ AH ₆ , C ₃ AH ₈₋₁₂
	2	" " (0.75) "	64.1	113.1	176.4	C ₃ A ₃ CaSO ₄ ·31 H ₂ O
	3	" " (1.5) "	67.6	106.5	157.5	(C ₃ A·CaSO ₄ ·12 H ₂ O)*
B	1	C ₃ A+K(0.3)+H ₂ O	64.3	119.0	185.3	C ₃ AH ₆
	2	" " (0.5) "	61.2	99.0	161.8	C ₃ AH ₈₋₁₂
	3	" " (1.0) "	59.8	96.6	162.1	C ₃ ACa(OH) ₂ ·12 H ₂ O
C	1	C ₃ A+G(0)+K(S)	62.6	110.8	177.0	C ₃ AH ₆ , C ₃ AH ₈₋₁₂
	2	" " (0.1) "	64.4	78.0	121.2	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O, C ₃ ACa(OH) ₂ ·12 H ₂ O
	3	" " (0.3) "	61.7	57.6	93.4	(C ₃ ACaSO ₄ ·12 H ₂ O)*
D	1	C ₃ A+K(S)+G(S)	63.4	107.4	168.3	"
	2	" " (0.05) "	69.6	72.2	103.8	
	3	" " (0.1) "	60.6	64.6	106.6	
E	1	C ₃ A+K(0.03)+G(0.03)+H ₂ O	71.5	117.4	164.3	"
	2	" " (0.06) " (0.06) "	55.8	31.9	57.2	
	3	" " (0.1) " (0.1) "	45.0	22.4	49.8	
	4	" " (0.5) " (0.5) "	35.4	17.0	47.8	
F	1	C ₃ A+C ₂ S(0.5)+H ₂ O		102.0		"
	2	" + " (0.2)+G(0.2)+H ₂ O		31.0		
	3	" " (0.5) " (0.5) "		18.3		
	4	" +β C ₂ S(0.5) " (0.5) "		51.1		
	5	" " (1.0) " (0.5) "		40.7		
G	1	C ₃ A+Ca ₃ (PO ₄) ₂ (0.5)+H ₂ O	64.2	110.2	171.6	C ₃ AH ₆ C ₃ AH ₈₋₁₂ (calcium phosphate)*
	2	" +CaHPO ₄ (0.1) "	71.4	86.8	121.6	
	3	" +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (0.1) "	76.4	26.4	34.5	
	4	" " (0.5) "	43.7	19.2	44.0	
	5	" +Na ₃ PO ₄ (5%)	33.7	21.6	64.1	
	6	" +Na ₂ HPO ₄ "	42.5	11.5	28.4	
	7	" +NaH ₂ PO ₄ "	40.6	14.0	33.0	
H _{G1}	1	C ₃ A+d-Glucose(0.1%)	41.9	53.5	127.9	C ₃ AH ₆
	2	" " (1")	70.3	49.0	69.6	gel like hydrate
	3	" " (5")	70.6	58.1	82.3	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in H _{G1} 4
	4	" " (2%) +K(0.3)+G(0.3)	12.6	21.8	173.0	
H _{8a}	1	C ₃ A+Saccharose(1%)	74.2	62.8	84.6	C ₃ AH ₆
	2	" " (5%)	77.9	90.1	115.6	gel like hydrate
	3	" " (2%)+G(0.5)+K(0.5)	25.4	17.6	69.1	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in H _{8a} 3
H _{X1}	1	C ₃ A+d-Xylose(2%)	29.5	74.9	254.0	C ₃ AH ₆
	2	" " (5%)	56.0	87.6	156.3	gel like hydrate
	3	" " (2%)+G(0.3)+K(0.3)	17.6	30.0	170.4	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in H _{X1} 3
I _{Eg}	1	C ₃ A+Ethylenglycohol(2%)	50.1	88.1	175.9	C ₃ AH ₆
	2	" " (5%)	82.1	107.0	130.3	gel like hydrate
	3	" " (2%)+G(0.3)+K(0.3)	11.7	13.5	115.4	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in I _{Eg} 3
I _{Gy}	1	C ₃ A+Glycerin (2%)	47.2	73.2	155.0	C ₃ AH ₆
	2	" " (5%)	84.9	143.1	168.5	gel like hydrate
	3	" " (2%)+G(0.3)+K(0.3)	6.7	4.7	70.1	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·61 H ₂ O in I _{Gy} 3
I _{Ma}	1	C ₃ A+d-Mannitol(2%)	44.2	113.8	257.4	C ₃ AH ₆
	2	" " (5%)	45.0	82.3	182.9	gel like hydrate
	3	" " (2%)+G(0.3)+K(0.3)	28.8	71.2	247.3	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in I _{Ma} 3
J	1	C ₃ A+CaCl ₂ (1%)	46.6	49.1	105.3	C ₃ A·CaCl ₂ ·10 H ₂ O, C ₃ AH ₆
	2	" " (10%)	67.3	58.0	86.3	C ₃ AH ₈₋₁₂
K	1	C ₃ A+Na ₂ B ₄ O ₇ (2%)	21.9	10.7	49.0	
L	1	C ₃ A+NaOH(2%)	45.8	48.0	104.9	C ₃ AH ₆ , C ₃ AH ₈₋₁₂
	2	" " (2%)+G(0.5)	22.9	16.7	72.6	C ₃ A·3 CaSO ₄ ·31 H ₂ O in L 2

G: CaSO₄·2 H₂O, K: Ca(OH)₂, C₃A weight is 1g in all preparations. (%): % solution of additives

(S): Saturated solution of additives (): Gramme weight of powder additives

()*: Supposed products, it could not be confirmed by X-ray analysis.

蒸着させ、そのレプリカを鏡した。後の各結果のところでは写真を参照するが、水和させた C₃A 表面は電子顕微鏡の狭い視野の単位では必ずしも均一なものではなく、局部的には全く水和していない部分もあるため水和時間の記入をしなかった。写真は同一試料について撮影した数十枚の中から選んだものである。

5) 結果とその考察

図-2 は C₃A の純水中の水和を示す。C₃A の水中で

の急激な発熱と凝集はよく知られているところである。曲線 (I) は電位差計で測定される電圧上昇で水和直後は急激に上昇し、だんだん傾斜がゆるくなって1時間後には水平になる。電圧上昇曲線を 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 分の各点で接線を求め、その勾配 dE/dt に冷却速度 dE'/dt の補正を加えて点綴すると補正電圧上昇速度曲線 (II) が得られる。この曲線下の面積を1時間まで区分求積したものに熱容量を乗ると1時間まで

のセル中の水和熱量が得られる。そして、X線定量より求めた C_3A の水和率を各時間ごとの水和熱で割ると、各時間ごとの水和率が求められ、その経過は水和率曲線(Ⅲ)に示される。この計算法は水和反応生成物の生成量と水和熱量の関係が常に一定であると仮定しているが、実際には添加物の種類によっては、途中で水和生成物の種類や生成割合が変化してくるので、1時間以内でも生成量と水量との間には一定の関係は保てない。しかし、既述のように種々の場合の水和生成物の種類やその熱的性質についての詳細なデータがないので、このような仮定も致し方ないところと考えられる。逆に、生成物に異常が生じた場合には水和率曲線にも変化が現われ、変化を知ることが出来る利点もある。さて、 C_3A の純水中の水和を考察すると、水が添加されれば、粒子表面より直ちにカルシウムイオンやアルミン酸イオンが溶出し、それぞれイオンが水和して相互に反応を行いアルミン酸石灰水和物が生成する。この反応はイオン反応であるから極めてすみやかであろう。生成するアルミン酸石灰水和物は溶解度も小さく、ペーストでは水量も少量であるから粒子の表面や近辺に密に沈積するであろう。それゆえに水和の進行を支配するものは、溶出イオン間の反応よりも粒子表面からの溶出にあると考えられる。これは金属の腐蝕反応と同様であって、反応生成物が粒子表面に被膜を作り、反応の律速段階が被膜中の拡散にあるとみなすことが出来る。もち論、被膜の性質によっては、速度形式も種々考えられるが、一応被膜生成や被膜中の拡散を対象にして、従来よく知られている Nernst の溶解速度式⁷⁾と Jander の反応速度式⁷⁾によって種々の場合の反応機構を検討してみた。

Nernst の溶解速度式

溶質濃度 C 、液量 V 、拡散定数 D 、粒子表面積 S 、拡散層厚さ δ として

$$\begin{aligned} dm/dt &= DS(C_0 - C)/\delta & C &= m/V \\ dC/dt &= DS(C_0 - C)/V\delta \\ DS/V\delta &= k_1 \text{ とおけば} \\ dC/dt &= k_1(C_0 - C) & \therefore C_0 - C &= C_0 e^{-k_1 t} \\ \therefore dC/dt &= k_1 C_0 e^{-k_1 t} \end{aligned}$$

これは形式的には1次反応速度式となる。これに熱解析の基本式⁵⁾を代入して

$$dT/dt - dT'/dt = \frac{Q}{W} \frac{dC}{dt} \quad Q/W = K$$

温度は電圧として測定されるために

$$\begin{aligned} dE/dt - dE'/dt &= K dC/dt \\ \therefore \log(dE/dt - dE'/dt) &= \log K - kt/2.303 \end{aligned}$$

となり、左辺と時間を片対数紙に点綴すれば、直線となる。この式は生成物の被膜の厚さが水和の進行と共に増加するにもかかわらず一定とおくため、図-3にみられるように10~40分間においてのみ一致するが、完全な

一致はみられない。むしろ、膜の厚さの変化を生成物量の変化で示した Jander の式の方が妥当と考えられる。

Fig. 3. Application of Nernst's equation on C_3A hydration.

Jander の式

今拡散の基本式 $dm/dt = kS(C_0 - C)$ によって C_3A と水の系で、一方の成分のみ移動すると仮定する、膜の両側の濃度は一定で膜の厚さのみふえるから、生成速度は生成量に反比例する。

$$dm/dt = k/m$$

$$t=0, m=0 \text{ のとき } m^2 = k_1 t + k_2$$

k_2 は造膜以前の純粹反応による生成量で無視してもよい。

$$\therefore m^2 = k_1 t$$

これは放物線法則である。この式を粉末混合物に適用するため、粒子径 r 、時間 t における生成物厚さ y 、生成量の割合 x とすると、反応が球状物質の表面から内部に進行するとして、

$$\frac{4}{3}\pi(r-y)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3(1-x)$$

$$y = (1 - \sqrt[3]{1-x})r \quad \text{ここで } y = k_2 m$$

$$\therefore y^2 = k_1 t \quad \therefore (1 - \sqrt[3]{1-x})^2 = k_1 t$$

左辺と t の関係は直線となる。図-13 点線に示すように C_3A の純水水和の速度形式は最初よりよく適合し、明らかに被膜の生成がうかがわれる。 C_3A の純水中の水生成物が数種類の混合物であるにもかかわらず、このように発熱経過に Jander の式がよく一致することは極めて興味あるところと考えられる。生成物の状態は写真-1, 2 にもみられるように、 C_3A の表面に厚さ 300~500 Å、大きさ 2~10 μ 位の六角板状または無定形の薄い生成物が重なっており、被膜の生成が推察される。水和生成物は C_3AH_6 と C_3AH_{8-12} と同定されたが、写真にみられるのは C_3AH_{8-12} かまたはそれより結晶度の低い生成物とも考えられる。X線定量用の試料は 35°C の真空乾燥を行ったもので、 C_3AH_{8-12} などが現れる $2\theta = 12^\circ$ 以下の回折図は、それらしい回折線を示しつつ基線が急激な山となって上昇するため、明確に判定がしかねる状態となる。だから乾燥温度を 50°C まであげて始めて同定し得たものであるため、実際の表面生成物はもっと不安定で非晶質に近いものか、あるいは、

Photo 1. $\times 2,500$ Photo 2. $\times 4,000$

Photo 1 and Photo 2. Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in H_2O .

$2\theta=12^\circ$ 以下に Bragg の反射条件を満足する d をもつ生成物が極めて多量に、連続的に存在すると思われられない。この現象は、以下に考察する A, B, C, D, E 系のすべてに共通する現象でもある。表-3 に示した C_3A 純水水和の C_3A 1g 当りの水和熱 187.7 cal は従来の値¹⁾ Thoraldson 214, Steinour 200, Lerch 207 に比してやや少ないが、それほど大きな差でもなく、また水和条件によっても異なるため、一応この数値で解析が行いうると考えられる。図-4 は A, B, E 系の電圧上

Fig. 4. Influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$ on C_3A hydration.

昇曲線を示す。Aは石膏のみを粉末で添加した場合である。水添加後、数分にして急速な発熱が停止し、その後再び上昇がみられる。この停止作用は急速に溶解してくる C_3A が同時に溶解してきた石膏と反応して高硫酸塩パチルスを生成するためであろう。しかし、その後は石膏の溶解速度が C_3A の溶出速度におよばないために低硫酸塩パチルスや C_3A の純水中の水和物が生成して、発熱が大きくなりまた Jander の式に適合し、 C_3A-H_2O の状態と一致する。前半の異常は、石膏による抑制作用とみてよいであろう。石膏の添加量がふえるにつれて、抑制作用はやや強くなるが、ある限度以上は頭打ちとなり完全な抑制はみられない。写真-3, 4, 5, 6 では高硫酸塩パチルスの針状結晶及び C_3AH_{8-12} または低硫酸塩

パチルスと思われる六角板状様水和物がみられる。いずれも重なり合って被膜の存在を示すようである。Bは消石灰粉末を添加した場合である。水和開始より 10~15 分位までは著しく発熱が少ない。これは過飽和の消石灰の存在が C_3A の溶出を抑制すると考えられる。この間にゆっくりと消石灰を消費した C_3A は 15~20 分頃より激しく発熱を始め、消石灰の溶出速度が C_3A の溶出速度におよばないためと考えられ、発熱経過は Jander の式に適合する。用いた添加量の範囲では消石灰の多いほど、抑制作用が強い。写真-7, 8, 9 においても C_3AH_{8-12} , C_4AH_{13} の六角板状様生成物が重なり存在し、被膜の生成が充分考えられる。Eは石膏、石灰を同時に添加した場合である。添加量が少ないと多少は

Photo 3. $\times 3,000$ Photo 4. $\times 4,000$ Photo 5. $\times 4,000$ Photo 6. $\times 3,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in $CaSO_4 \cdot 2H_2O-H_2O$ suspension.

始めに抑制作用がみられるが、E1 のように途中から上昇して Jander の式に適合する。しかし、0.1, 0.5 g 添加すると発熱が抑制されて水和率変化は直線的となる。これは被膜生成のない時、または被膜に裂目を生ずる場合にみられる単なる界面反応に相当する。すなわち最も生成量の多いと思われる高硫酸塩パチルスの短柱状結晶が表面より脱落するか、または被膜とならないことを示している。図-12 に水和率変化が直線的となるもの、

Photo 7. $\times 4,000$ Photo 8. $\times 4,000$ Photo 9. $\times 4,000$ Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in $Ca(OH)_2-H_2O$ suspension.

極めて隙間を多くもったために、被膜生成とならないようにも考えられる。A, B のように途中からの発熱傾向が純水中水と同様の機作で説明ができ、また生成物にも共通の形態が観察されることは、凝結の様子が同様であると解釈される。したがって、石膏や消石灰の単独添加は水和凝結の抑制作用をもたないという従来の説を示すようである。また、A, B では途中よりの反応の進行速度は純水中水和の時よりも急速であることがわかる。図—5 は石膏、消石灰のいずれか一方を飽和溶液として、他方を粉末とした場合である。粉末添加量を多くすると

Photo 10. $\times 4,000$ Photo 11. $\times 3,000$ Photo 12. $\times 4,000$ Photo 13. $\times 2,500$ Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Ca(OH)_2 - H_2O$ suspension.

図—13 に Jander の式に適合する場合を示した。E の電子顕微鏡写真は写真—10, 11, 12, 13 に示した。時間は記さなかったが、水和初期には高硫酸塩バチルスが多数生成し、途中から $C_3A \cdot H_6$, C_3AH_{8-12} , 低硫酸塩バチルス等が生成してくるようである。高硫酸塩バチルスの短柱状結晶が

Fig. 5. Influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$ on C_3A hydration.

途中まで抑制作用がみられるが、後半にはいずれも発熱大となって抑制作用はなくなり、Jander の式に適合する。図—6 は C_3A に消石灰の代りに C_3S , βC_2S を加えた場合である。 C_3S は 1 時間以内では水和が遅く、消

Fig. 6. Influence of C_3S , βC_2S , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ on C_3A hydration.

石灰の溶出量も少ないために、石膏が存在する場合でも発熱は E の場合よりも一般に大きい、しかしある程度の抑制作用がみられる。これは溶出する消石灰の量が少なくても連続的に供給されるためと思われる。 βC_2S の場合はしたがって C_3S の時よりも発熱は大きいが抑制作用は存在する。 C_3S や βC_2S の場合は、水和状態の定量値が得られていないので速度解析は行わなかった。

Fig. 7. Influence of phosphate on C_3A hydration.

図-7 は不溶性、可溶性磷酸塩を加えた場合である。従来、磷酸塩はセメントの凝結を遅緩し、強度を低下せしめる毒物とされている。だからこれらの混入は好ましいことではない。磷酸塩は消石灰のような強アルカリ性溶液中では不溶性の磷酸石灰を作って沈澱すると考えられる。G1 では難溶性の磷酸三石灰を添加した場合であって、 C_3A の純水中中和と同様の傾向をもち、磷酸三石灰の存在にはあまり関係がないようである。しかし、磷酸二石灰、磷酸一石灰のように溶解性が増してくると、発熱が低下してくる。このことは水和量の減少にもよるが、他方、磷酸塩と石灰の反応生成熱が正か負にも関係してくる。磷酸塩と石灰より生成する磷酸石灰は、この場合不溶性であるが必ずしも磷酸三石灰とはいえない。文献⁽⁸⁾によればこのような時に生成するものは hydroxylapatite 族であって、この中に磷酸三石灰も含まれるが、本報では確認したわけではない。それがために単に磷酸石灰が生成すると記したのみで、反応熱自体も検討するに至っていないが、 C_3A の 1g 当りの水和熱も少ないので反応熱も少ないと思われる。とくに、磷酸ソーダの添加では水和率の変化が直線的となり、磷酸石灰が被膜生成をしないようである。したがって、水和初期の C_3A に対する遅緩作用は、磷酸根が石灰を固定し、アルミン酸イオンが安定に液中に存在することによ

って、凝結を示す流動性の減少をもたらす生成物が生じないと解釈することができるかもしれない。しかし、この説明はまだ液中に磷酸根がのこっている場合のみである。写真-14, 15 は磷酸ソーダ 5% 溶液の場合の C_3A 表面を示している。表-3 の水和率に示されるほどの水和の進行はみられず、ところどころに磷酸石灰らしき無定形の微粒と C_3A の水和物らしきものがみられるのみである。図-8 は糖類のうち、サッカロース、 d -グルコース、 d -キシロースを加えた場合である。磷酸と同様に、またそれ以上にセメントの毒物⁽⁹⁾として知られているものである。磷酸塩の場合にも、X 線的に反応生成物は確認しえなかったが、糖類の場合も糖の種類や構造が複雑で、セメントに加えられた時には、石灰と反応して

Fig. 8. Influence of Saccharose, d -Glucose, d -Xylose, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $Ca(OH)_2$ on C_3A hydration.

砂糖石灰⁽¹⁰⁾ができると推測されているのみでまだ不明の点が多い。しかし、アルミナセメントや油井コンクリート⁽¹¹⁾の凝結遅緩剤として利用される場合もあり、検討されなければならない問題でもある。またある場合には砂糖の添加量が多くなると急結を示すけれども、養生日数をへても強度の増進はみられないといわれている⁽⁹⁾。3種の糖は、サッカロースが非還元性2糖類、他は還元性単糖類であって、 C_3A との反応生成物は非晶質であると思われる。発熱経過も糖の種類と添加量でさまざまであり、ただ水和の進行が Jander の式に部分的に適合することが共通している。すなわち、サッカロースは2段の発熱経過を示し、水和量も多く、2段の発熱がいずれも Jander の式に適合している。写真-16 にみられるように、非晶性ゲルらしき生成物が表面をおおっている。写真にみられる割れ目は水を多く含んだゲルが試料乾燥の際に収縮してわれたものと考えられる。 d -グルコースにおいても、同様の2段の発熱を示し、いずれも Jander の式を満足する。しかし d -キシロースでは、他の2つの場合より発熱が大きく、特に $H_{x1} 2$ では初めに急激な発熱がある。そのあとに、水和が停止する状態がみられ、その後は k の値は小であるが Jander の式に適合して、やはり造膜反応なることを示している。図-9 に糖類添加の場合の水和率変化を示した。しかし、

Photo 14. $\times 4,000$ Photo 15. $\times 2,500$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in Na_3PO_4 5% aq.

Photo 16. $\times 2,500$ Photo 17. $\times 4,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in 2% Saccharose aq.

Photo 18. $\times 4,000$ Photo 19. $\times 4,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in 2% d -Glucose, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $Ca(OH)_2$ suspension.

Fig. 9. Percentage of hydrated C_3A in H-system.

糖類と同時に石膏、消石灰を加えると発熱は少なくなり、直線性を示す。したがって水和率変化は直線性を示し、単なる界面反応であることを示すようである。このことは反応によって、先に生成するものが E の場合のように高硫酸塩バチルスであって、糖による反応生成物がそのあとにできるものとみられ、1時間以内では被膜生成が認められないことを示している。ゆえにセメント中では C_3A との反応よりも C_3S , βC_2S 等への影響が大きいと考えられる。写真-17 においても高硫酸塩バチルスの短柱状結晶がゲル状生成物の下や中に埋れている様子がみられる。この傾向は、他の2つの糖においても同様である。写真-18, 19 は d -グルコース、石膏、消石灰添加の場合を示す。図-10 はアルコール類、すなわち2価のエチレングリコール、3価のグリセリン、6価の d -マニトールを添加した場合である。石灰と反応が予想される水酸基が第1級、第2級の2種があり、それらの数や配位も異なるため、アルコールの性質が違ってくる。したがって、反応の状況も種類と量によって著しく異なる。エチレングリコールの発熱状況は純水中水和とよくにているが、5%溶液では水和率が大きい。グリセリンになると初期の発熱が著しく大きく、水和率も初期には大きい、その後は水和が停止するようである。 d -マニトール2%溶液では、発熱経過がサッカロ-

Fig. 10. Influence of Ethylenglycohol, Glycerin, d -Mannitol on C_3A hydration.

スににているが、5%になると d -キシロースやグリセリンに類似し、添加量で発熱の様子が異なる。しかし、いずれも Jander の式に適合し被膜生成を示している。石膏と消石灰の共存では、エチレングリコール、グリセリンは糖類と同様であるが、 d -マニトールでは発熱は抑制されないで大きくあらわれ、水和経過も Jander の式に適合する。これは高硫酸塩バチルスの生成反応が C_3A と d -マニトールの反応と同時に、またはおくれることを示しているようである。写真-20 は2% マニトール溶液中の水和で表面にゲル状生成物が全面にみられる。サッカロースの場合とよくにている。写真-21 は2% d -マニトールに石膏、消石灰を共存させた場合で、ゲル状生成物の上に浮いたように高硫酸塩バチルスの短柱状結晶がみられる。図-11 に促進剤としての塩化カルシウム、妨害剤としての硼砂、他に苛性ソーダの添加した場合を示す。塩化カルシウムは促進剤であるにもかかわらず発熱は大きくない。また水和量も概して多くない。水和率の変化は、図-13 にみられるように Jander の式に適合するため、造膜反応と考えられる。発熱量の少ないことは、 C_3A と塩化カルシウムによって生成される $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10 H_2O$ の生成熱が少ないためと考えら

Photo 20. $\times 2,500$ Photo 21. $\times 4,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in 2% *d*-mannitol aq. and in 2% mannitol, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $Ca(OH)_2$ suspension.

Fig. 11. Influence of $CaCl_2$, $Na_2B_4O_7$, $NaOH$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ on C_3A hydration.

れよう。そして写真—22 にみられるように、 C_3A の純水水和の時と同様に、六角板状様生成物の重なりがあり、水和の極めて初期からその生成が観察されている。

Photo 22. $\times 4,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in 2% $CaCl_2$ aq.

それゆえに C_3A の場合における塩化カルシウムの水和促進という言葉は水和量の増加よりも、むしろ生成した $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ の表面の性質によるところが大きいのではないだろうか。セメントに対しては、勿論塩化カルシウムが C_3S , βC_2S にも効果的に働くため、ここではセメント全体について推察することは出来ない。苛性ソーダの場合の発熱も塩化カルシウムによく似ている。水和率の変化も Jander の式を満足する。写真—23 に示されるように薄い板状生成物が数多く生成してい

る。苛性ソーダに石膏を共存させると、発熱も水和量も低くなるが水和率の変化は直線とならない。これは消石灰と異なった現象であって、高硫酸塩バチルス生成と同時に造膜物質が生成するためと思われる。硼砂の場合は、水和量も発熱量もとくに低い、硼酸石灰の生成が予想されるが、X線回折でも電子顕微鏡観察でも生成物は明瞭でなかった。溶液の性質によっては C_3A の加水分解が極めて抑制される場合もありうると思われる。

Photo 23. $\times 4,000$

Electronmicrograph on the surface of hydrated C_3A in 2% $NaOH$ aq.

Fig. 12. Linear relation between hydrated C_3A and time.

以上に示した熱解析を行う場合、水和時の温度を変化させて速度定数の変化より活性化エネルギーを求めれば、反応状態の詳細な機構を知ることが出来る。しかし、本実験で行った一定温度の水和結果からでも速度定数 k の値を比較してみると、糖やアルコールの存在下では、一部の例外を除いて一般に石膏や消石灰の添加された場合に比して k の値は少ない。また塩化カルシウムや苛性ソーダの添加の場合も同様である。これは水和生成物の生成状態が水和の進行をさまたげるように働くことを示すものと考えられる。だから糖類のような遅延剤または妨害剤と考えられるものと、塩化カルシウムのような促進剤となるものが同じ機作として解析されることは、凝結作用の機構が水和の進行だけではなく、水和生成物自体の凝集力ともいふべき表面の性質や液相の性質に関連の深いことを意味していると思われる。

Fig. 13. Application of Jander's equation on C_3A hydration.

III. 結 論

セメント鉍物をペースト状で水和させうるセルを含む断熱熱量計を試作し、これとX線定量によって C_3A の水和量を求め、両者より C_3A の水和におよぼす添加物の影響を発熱速度を中心に解析を行い、水和初期のまだ水量の多い期間にこれらの系の水和がいかなる形式に進むかを検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) C_3A の純水水和の発熱経過は Jander の拡散速度式に最初より適合し、粒子表面に水和生成物の被膜を生ずる造膜形式をとること。その被膜は不安定なアルミン酸石灰水和物と考えられ、薄い六角板状様結晶の重なりである。

(2) C_3A に石灰や石膏の単独添加は水和直後に少しの発熱抑制がみられるが、後半はいずれも発熱大きく、造膜形式をとり、遅緩作用のないことがうかがわれる。両者が充分共存する時は発熱抑制と共に水和率変化は直線的となり、単なる界面反応と考えられた。

(3) 磷酸塩は難溶性のものは影響はないが、溶解度の高い塩類ほど発熱、水和率共に少なくなり、その経過は

直線性を示すが生成物は判然とせず、電子顕微鏡観察によっても変化が少い。

(4) 糖類、アルコール類は C_3A に対して極めて異常に作用し、複雑であるが大体の共通性として生成物がゲル状で Jander の式に発熱経過が適合するため造膜反応なることがわかる。石膏、石灰が共存する場合は C_3A は糖類よりも高硫酸塩バチルスを作る反応が優先するために水和率、発熱共に低く、水和率は直線的に変化する。

(5) セメントの凝結促進剤である塩化カルシウムの添加では発熱は割合に少なく、造膜反応を示す。

(6) 本実験で解析された水和速度形式が同じ造膜反応となるものでも急結現象と凝結妨害現象の相反する結果となるものがあることは、凝結現象が水和生成物自体の形態や表面の性質に関連の深いことを示している。

(7) セメント鉍物のように高いエネルギーをもち、短時間内で平衡の得られない水和現象では、添加物の量の大小の間に同じ効果が比例して強まったり弱まったりすることが少なく、添加量の大小に応じて数種類の反応のうちいずれかが消失したり現われたりするために複雑となり、それぞれの添加量において詳細に検討する必要がある。

(8) 表-3 に示した C_3A 1g 当りの水和熱量のうち一部のものについては反応の詳細が不明であるため、数値について説明づけることが出来なかった。また水和速度形式についても上記2種に分類出来ないものもあったが、これらは今後の検討にまらしたい。

引用文献

- 1) R.H. Bogue. The Chemistry of portland Cement, 2nd Ed. (1955); 福島, 有泉. 土本研究報告 No. 83-5 (昭 27)
- 2) H.N. Stein. *J. Applied Chem.*, **11**, 474-92 (1961)
- 3) Hirst, W. Kerridge M. *J. Sci. Instr.*, **27**, 161 (1950)
- 4) 日本化学会, 実験化学講座(熱測定)(丸善)(昭 36)
- 5) 化学実験学, 第1部物理化学II(河出書房)(昭 25)
- 6) Klug, Alexander. X-Ray Diffraction Procedures (1954); 山口, 竹本, 内川, 高木, 小野田研究集報, **11**, [41] 155 (昭 34)
- 7) 広田鋼蔵. 反応速度, (共立全書 127)(昭 33)
- 8) J.R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds, Vol. I. 530-538 (1958)
- 9) 鈴木, 西. セメント技術年報, **13**, (1959)
- 10) J.E. Mackenzie. *J. Chem. Soc.*, 951 (1929)
- 11) W.C. Hansen. Proc. 3rd. Internat. Symp. Chem. Cement 598-632 (1952) London; 小出重明. 窯協, **69**, C43 (1961)

(5/15/62 受付)