3) MgO-SiO_2 接触反応では反応物は主として SiO_2 側に生成される。従って接触反応では気相を介しての物質移動は大きな役目を果たしたとは考え難い。接触反応カップルで、反応後 MgO と反応生成物との間にクラックが見出されることがあるが、それは例えば試料冷却時に生じたものであって、反応進行中は両者の接触は完全に保たれていたと思われる。

4) MgO と SiO_2 とを隔離するために使用された白金線は、空隙を介しての物質移動については陰を作ると同時に、その表面は MgO の SiO_2 側への移動経路としての役割を演じていると考えられる。

文 献

1) G.W. Brindley, R. Hayami, *Phil. Mag.* 12 [117]

505-14 (1965).

2) 速水諒三, 小倉透, 窯協 75 [7] 215-20 (1967).

3) 速水諒三, 窯協 75 [11] 343-47 (1967).

4) W.L. De Keyser, *Science of Ceramics* Vol. 2, Academic Press, London (1965) pp. 243-57.

5) L. Navias, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 [9] 434-46 (1961).

6) H. Schmalzried, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 42 [1] 11-22 (1965).

7) H.G. Sockel, H. Schmalzried, *Mat. Sci. Res.* Vol. 3, Plenum Press, N.Y. (1966) pp. 61-73.

8) R.T. Greer, W.G. Staley, V. Vand, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 46 [9] 829-32 (1967), and private communication from W.G. Staley.

(1/6/1969 受付)

セメント硬化体の細孔構造と水和膨脹機構 に関する考察

近 藤 連 一*・中 川 晃 次**・磯 貝 純**

(*東京工業大学工業材料研究所, **電気化学工業株式会社)

Discussions on the Pore Structure of Hardened Cement Mortar and the Mechanism of Expansion due to its Hydration

By

Renichi KONDO*, Koji NAKAGAWA** and Jun ISOGAI**

(* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo.

** Denki Kagaku Kogyo Co. Ltd., Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo

The relationship between the pore structure and characteristics such as the expansion or drying shrinkage of calcium sulfoaluminate (CSA) cement mortar has been studied by means of Cranston-Inkley method using a digital computer and of X-ray diffraction analysis. In order to examine the pore structure of mortar specimens, the adsorption and desorption of N_2 gas were measured. In addition, the pore size distribution curves and specific surface areas of CSA cement mortar and portland cement mortar were calculated by means of Cranston-Inkley method. It was found that the hysteresis of the adsorption and desorption isotherms was more remarkable for the specimens cured in water than in air. The existence of hysteresis is related to the complexity of the pore structure. The pore size distribution curves and specific surface areas are much the same with CSA cement as with portland cement. The mechanical strength is not very affected with the addition of CSA up to about 10%. According to the X-ray diffraction patterns, the amount of trisulfate hydrate (TSH) increases with the addition of CSA in the specimens cured in water, but is not always related to the degree of expansion due to hydration of specimens.

[Received Jan. 9, 1969]

1. 緒 言

セメントの水和膨脹ならびに乾燥収縮の機構についてはある程度議論されてはいるが、いずれも仮説の域を脱

していない。またカルシウム・スルフォアルミネートを一成分とする膨脹セメントの膨脹機構についても対立する意見があり、余り明らかにされていない現状である。

膨脹セメントの水和機構に関しては、現象論的にかなり説明できる段階に達していると思われるが、これと膨脹機構とをどのように橋渡ししていくかが今後の課題として残されている。セメント硬化体の細孔構造は乾燥収縮特性にも密接に関係し重要であるので、本研究においては、まず膨脹セメントモルタルの比表面積と細孔径分布を求めて、それらの細孔構造を明らかにしようと試みた。

セメント硬化体など多孔体の比表面積と細孔径分布を求める方法には種々あるが、著者らは窒素吸着による吸着等温線を求め、これをもとにして Cranston-Inkley 法により直径 0~300 Å の細孔径分布を計算した。なお、この方法による細孔径分布の計算には、いくつかの仮定をもとにしてめんどろな計算を必要とするので、まずそれら一連の計算をデジタル・コンピューターにより行なわせるためのプログラムを作成した。

2. 従来の研究と問題点

2.1 水和膨脹

まずカルシウム・スルフォアルミネートを一成分として含有するいわゆる膨脹セメントの水和膨脹機構についての最近の研究を整理し、問題点を指摘する。

S. Chatterji と J.W. Jeffery¹⁾ は「硫酸塩膨脹は、液相における CaO 濃度が高い場合に、 C_4AH_{13} (C: CaO, A: Al_2O_3 , $\bar{S}$: $\bar{SO}_3$, H: H_2O を意味する) の溶解度が低下するために C_4AH_{13} の固相と高硫酸塩 (trisulfate hydrate, 以下 TSH と略す) から拡散してくる硫酸塩イオンとの間の固相反応により次式で示すように低硫酸塩 (monosulfate hydrate 以下 MSH と略す) を生ずる際に起こるものである」という新しい仮説を提出している。

これに対して、P.K. Mehta と A. Klein²⁾ は $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ -C-H 系に関する研究においてこの仮説を否定し、さらに、P.K. Mehta³⁾ は次の 3 つの系列について検討を行なっている。

第 1 系列:

第 2 系列:

第 3 系列: $C_4A_3\bar{S}$ - $\bar{C}\bar{S}$ -C 系の配合

未水和物の混合系内の化学組成が MSH に相当する場合、つまり $C_3A_{1.25}\bar{S}$ のときには膨脹しない。
未水和物の混合系内の化学組成が TSH に相当す

る場合、つまり $C_4A_3\bar{S}$ のときには膨脹する。

その結果、拘束状態においては、膨脹はやはり TSH の生成に起因するとして前述の仮説を否定している。

この TSH に関する研究として、H.E. Schwiete ら⁴⁾ は C_3A - $\bar{C}\bar{S}$ -C-H 系において、TSH の生成には次の二つの反応が考えられるとしている。一つは固相水和反応により C_3A の表面に直接 TSH を生ずる場合で、これは膨脹の発現につながるが、強度の発現には寄与せずむしろ逆効果を呈する。他の一つは C_3A と SO_4^{--} との液相反応により TSH を生成する場合で、空洞中に形成されるため、膨脹の発現にはつながらないが、部分的に強度の発現に寄与する。

一方、 $C_4A_3\bar{S}$ の水和膨脹に関しては、近藤、中川⁵⁾によれば、次のような機構で起こることが指摘されている。液相の CaO 濃度の高い場合には、水和物の溶解度が低下し、 $C_4A_3\bar{S}$ の粒子は水和物で取り囲まれ、水はその細孔中を浸透し、 $C_4A_3\bar{S}$ の内面に結晶度の低い $C_3A \cdot \bar{C}\bar{S}H_{12}$ またはその固溶体を生ずる。これが液相から拡散してくる SO_4^{--} と作用し、微細な TSH を二次的に生成する際に膨脹すると述べている。

なお、 C_3A に関しては S. Chatterji と J.W. Jeffery¹⁾ らと同様な見方をしている。つまり、普通ポルトランド・セメント中に含まれる C_3A は一定の $CaSO_4$ と反応するとまず結晶性の TSH を生じ、これに CaO 溶液が続いて作用すると生成物の layer 中に微細な MSH を生じ膨脹するとしている。

膨脹セメントの水和膨脹を考える場合に、TSH や MSH による以外に CaO による膨脹も考えられるが、焼結 CaO の水和に伴う膨脹に関しては、S. Chatterji および J.W. Jeffery による研究⁶⁾がある。それによると、水和の初期にはセメント・マトリックス間の空隙に微細なコロイド状 $Ca(OH)_2$ を生成し、ついでその一部が長大な異方性の六角板状結晶となる際に膨脹が生ずるとしている。この反応は粒間の表面に吸着された水の分子膜を通じ、イオンの移動によって行なわれるので、水和により CaO が全く消失しても結晶成長は続き、膨脹が起こるとしている。

以上の諸研究から、主として TSH の生成が膨脹の発現に関与していることは疑いないようである。しかしながら、本研究においても明らかにされたが、TSH の生成量と膨脹量との間には必ずしも相関があるとは言えない。膨脹のメカニズムを明らかにするにはその他の要因も当然考慮する必要がある。これらの点を詳細に検討した論文は見受けられない。膨脹セメントの膨脹機構

Table 1. Chemical compositions of portland cement and CSA.

	Ig. loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Portland cement	0.3	0.4	22.3	4.8	3.2	64.6	1.4	1.7	0.1	0.37	0.61	99.8
CSA	0.5	1.6	1.4	13.2	0.7	50.4	0.2	31.9	0.4	0	0	100.3

を論ずる場合、その driving force として浸透圧、膨潤あるいは結晶圧などが考えられるが、これらがどのように膨脹にきくかを今後解明していく必要がある。

2.2 乾燥収縮

セメント硬化体は乾燥すると収縮しモルタルやコンクリートのヒビ割れの原因となる。R.G. L'Hermite⁷⁾、近藤実⁸⁾らの研究によると、収縮応力は

$$F=[(-RT/MV_f)\ln P/P_s]\times(\text{残留揮発性水分量})$$

となり、大気の水蒸気圧 P に対応して張力が働く。収縮量と弾性変形量の比を C 、弾性係数を E とすれば、収縮 $S=FC/E$ の関係が得られる。

張力は水蒸気の圧力の低下と共に増大する。水和反応を高い温度、特にオートクレーブ中で行なわせると細かい毛管を減じ、従って残留揮発性水分は減少するので乾燥収縮量は減ずる。この乾燥収縮は半径 $7\sim 50\text{ \AA}$ の毛管の多い場合に著しい。

しかし、このような毛管張力だけでは乾燥収縮を十分説明できないので、ジェルの結晶化あるいはトバモライトやアルミネートのゼオライト水の放出による格子の縮小なども重要視されている。特にポルトランド・セメントで $3\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和によって生ずる $4\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{ H}_2\text{O}$ はきわめて不安定で、湿度 85% においてすでに結合水は $13\text{ H}_2\text{O}$ に低下し c 軸方向に収縮することが M.H. Roberts⁹⁾ その他によって明らかにされている。

添加される石膏の量を増すと最終的に $3\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ あるいはこれと $4\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{ H}_2\text{O}$ との固溶体を生成し、乾燥収縮が低下する。さらに加熱養生するとアルミネート水和物は安定な $3\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ に変わり乾燥収縮は減少する。

セメント硬化体のクリープについては内部細孔への体積移動を伴い、負荷の方向に伸縮し、これと直角方向の伸縮は無視でき、またジェルの構造に関係して弾性余効が認められている⁷⁾。クリープは乾燥収縮その他によるヒズミを緩和してヒビ割れの傾向を減ずるが、PS コンクリートでは導入した応力の一部を失うことになる。

ポルトランド・セメントでは $3\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $4\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量の高いものはクリープが小さく、石膏や水砕スラグの添加によってもクリープの減少することが知られている。これらの条件は水和によって固定される水分を増す点に共通性があるらしい。以上のようにセメント硬化体の乾燥収縮についても種々議論されているが、これらをモデル化し、定量的に扱っていくことが今後の課題と考えられる。

3. 実験の方法、装置および解析

3.1 セメント試料とモルタル供試体

実験に用いたセメントは普通ポルトランド・セメントとカルシウム・スルフォアルミネート (CSA と略称) を混合した膨脹セメントで、CSA の組成は $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4=4:1:3$ (mol)、粉末度は 88μ 、残分が 60% であった。

CSA 配合量は 0, 7, 11 および 15% とし、モルタルの配合量は JIS R 5201 に従い、豊浦標準砂を用い、セメント砂比 1:2、水セメント比 0.65 とした。供試体の寸法は $4\times 4\times 16\text{ cm}$ で、脱型後 20°C で水中養生または R.H. 50% の室内で気乾養生させた。表-1 に普通ポルトランド・セメントおよび CSA の化学組成を、また表-2 にセメント試料の組成とモルタルの養生条件に対応する記号を与えた。

Table 2. Symbols of specimens.

Symbols of specimens		Fraction of CSA (wt%)	Curing time (day)
Cured in water (20°C)	Cured in air (20°C , R.H. 50%)		
W-5	A-5	0	3
W-6	A-6	7	3
W-7	A-7	11	3
W-8	A-8	15	3
W-9	A-9	0	7
W-10	A-10	7	7
W-11	A-11	11	7
W-12	A-12	15	7
W-13	A-13	0	14
W-14	A-14	7	14
W-15	A-15	11	14
W-16	A-16	15	14
W-17	A-17	0	28
W-18	A-18	7	28
W-19	A-19	11	28
W-20	A-20	15	28

3.2 実験供試体の前処理

供試体モルタルを 2, 3 mm、あるいはこれ以下の径の大きさに粉砕し、乾燥はいわゆる D-dry 法により、ドライ・アイスの温度における水蒸気の平衡圧下でロータリー・ポンプで吸引しながら 1 日以上行なった。以上の前処理を行なった試料は直ちに $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ デシケーター中に入れ、24 時間以内に吸着実験に供した。

3.3 BET 方式による吸着実験

3.3.1 実験装置 比表面積と直径 $300\text{ \AA}$ 以下の細孔径分布の測定に用いた吸着実験装置は図-1 に示すように BET 方式のものである。

3.3.2 吸着実験の方法 吸着管に一定量のすでに

Fig. 1. Installation for adsorption experiments.

前処理済みの乾燥試料を秤取し、室温に保ちつつ、ロータリー・ポンプで 10 分間、続いて拡散ポンプで 60 分

間脱気した。次に He ガスを使用して吸着実験装置の死容積を測定後、液体窒素温度における窒素の吸着、脱離実験を行ない、吸着および脱離等温線を作成した。

3.3.3 吸着実験結果の解析方法 吸着実験結果の解析方法については、R.W. Cranston と F.A. Inkley¹⁰⁾ によって述べられており、しばしば引用^{11), 12)} されている。また細孔径分布の測定とその装置についての総説が近藤¹³⁾ によって述べられている。

Cranston-Inkley 法によれば、多孔体の細孔を中空円筒と仮定し、毛管凝縮による吸着量変化と多層吸着による吸着量変化とに分けて考えた場合、圧が P_1 から P_2 に変化する吸着ステップを考えると次のように表わされる。

$$v_{12} = \int_{r_1}^{r_2} v_r \cdot dr = \int_{r_1}^{r_2} \{(r-t_1)^2/r^2\} \cdot V_r \cdot dr + (t_2-t_1) \int_{r_2}^{\infty} \{V_r(2r-t_1-t_2)/r^2\} dr \quad \dots\dots\dots(1)$$

Table 3. Program for calculation of micropore diameter by Cranston-Inkley's method.

C	CALCULATION OF MICROPORE DIAMETER BY CRANSTON INKLEY METHOD
C	JUN ISOGAI, KONDOO LABORATORY, RESEARCH LABORATORY OF ENGINEERING
C	MATERIAL, TIT, 1967-5-25
	DIMENSION RK12(36), R12(36), C(36, 13), D12(36), VS12(36), VR12(36)
	WRITE(6, 100)
100	FORMAT(1H1, 5X, 59H) CALCULATION OF MICROPORE DIAMETER BY CRANSTON-IN
	1LEY-METHOD(//)
	READ(5, 101) RK12, R12, C, D12
101	FORMAT(6F12, 6)
	WRITE(6, 102) RK12, R12, C, D12
102	FORMAT(1H0, 6F12, 6)
2	READ(5, 101) VS12
	IF(VS12(1).EQ.0.0) GO TO 3
	WRITE(6, 102) VS12
	WRITE(6, 103)
103	FORMAT(1H0, 5X, 4HVS12, 12X, 2HCC, 12X, 5HSIGMA, 12X, 1HA, 14X, 1HB, 12X, 4HVR
	112, 12X, 3HSS12, 12X, 4HSS12(//)
	SIGMA=0.0
	SS12=0.0
	K=1
	DO 10 N=1, 36
	IF(C(N, K).GE.0.0) GO TO 1
	K=K+1
	SIGMA=0.0
	DO 20 J=1, N-1
	CC=VR12(J)*C(J, K)*0.01
	SIGMA=SIGMA+CC
20	CONTINUE
1	A=RK12(N)*SIGMA
	B=VS12(N)-A
	VR12(N)=R12(N)*B
	S12=40000.0*VR12(N)*0.001584/D12(N)
	SS12=SS12+S12
	CC=VR12(N)*C(N, K)*0.01
	WRITE(6, 104) VS12(N), CC, SIGMA, A, B, VR12(N), S12, SS12
104	FORMAT(1H, 8E15, 7)
	SIGMA=SIGMA+CC
	IF(B.LT.0.0) GO TO 2
10	CONTINUE
3	STOP
	END

Abbreviation

RK 12	k_{12}	VS 12	v_{12}	B	$v_{12}-A$
R 12	R_{12}	CC	$V_{12}(d-2t)/d^2$	VR 12	$V_{12}(=R_{12} \times B)$
C	$(d-2t)/d^2$	SIGMA	$\sum CC(=\sum V_{12}(d-2t)/d^2)$	S 12	$S_{12}(=40000 \times V_{12} \times 0.001584/d_{12})$
D 12	$d_{12}(=(d_1+d_2)/2)$	A	$k_{12} \sum V_{12}(d-2t)/d^2$	SS 12	$\sum S_{12}$

ここに、 r_1 , r_2 は任意の細孔半径、 t_1 , t_2 は吸着層の厚さを表わし、 V_r は半径 r の細孔の全細孔容積を示す。前式において右辺第1項が毛管凝縮による吸着量増加を表わしており、右辺第2項が多層吸着による吸着量増加を表わしている。(1)式において、 r_1 と r_2 との差が十分小さければ V_r は一定と見なせるから次のように変形できる。

$$v_{12} = \{V_{12}/(r_2 - r_1)\} \int_{r_1}^{r_2} \{(r - t_1)^2/r^2\} \cdot dr \\ + (t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \{V_r(2r - t_1 - t_2)/r^2\} \cdot dr \\ \dots\dots\dots(2)$$

ここに、 V_{12} は r_1 と r_2 との間の半径を持つ細孔の全容積である。この(2)式をもととし、著者らは電子計算機により細孔径分布を計算するためのプログラムを作成した。今後、吸着による細孔径分布の解析は各処で盛んに行なわれるようになると思われるので、参考のために本研究において作成した細孔径分布計算のための FORTRAN IV によるプログラムを表-3に示す。

実験によって求めた吸着等温線から、各相対圧 ($x = P/P_0$ 、ここに P は室温における窒素ガスの圧力、 P_0 は液体窒素の沸点における蒸気圧) に対応する窒素吸着量 v_{12} を読み取り、この値を電子計算機プログラムの入力データとして与えてやれば良い。

3.4 X線回折

X線回折には理学電機社製ディフラクトメーターを用い、測定条件は次の通りである。Slit; 1° – 1° – 0.2° , Scale factor; 8, Multiplier; 1, Time constant; 4, Scanning speed; $2^\circ/\text{min.}$, Chart speed; $2\text{ cm}/\text{min.}$, 30 kV, 10 mA, $\text{CuK}\alpha$.

4. 実験結果

4.1 強度、水和膨脹および重量変化についての測定結果

各供試体について JIS による強度試験結果と 20°C 、相対湿度 50% の恒温室内で 24 時間養生した直後の脱型時を基長とし、以後水中養生 (20°C) した場合の自由膨脹量ならびに重量変化率を求め、表-4に示す。

4.2 吸着実験結果

吸着実験の結果得られた吸着等温線を図-2, 3に示し、これから得られた比表面積を図-4、また細孔径分布を図-5, 6に示した。

4.2.1 吸着等温線 吸着等温線は図-2, 3から明らかなように、典型的な Frenkel-Halsey 型となっている。材令が進むにつれて吸着量は増加していくが、おもに $100\text{ \AA}$ 以下の細孔が増加するためか吸着等温線の傾斜は急になっていく。CSA 配合率の影響は、7% 程度まではほとんどないが、配合率を 15% 程度に増しても顕著な影響は認められない。この程度に CSA を添加し

Table 4. Results of physical tests for mortar $C/S=0.5$, $W/C=0.65$, cured in water at 20°C .

Fraction of CSA (%)	Rate of free expansion (%)			
	3 days	7 days	14 days	28 days
0	0.003	0.003	0.004	0.004
5	0.023	0.038	0.039	0.053
7	0.028	0.045	0.050	0.055
9	0.039	0.065	0.071	0.079
11	0.409	0.500	0.504	0.505

Fraction of CSA (%)	Bending strength (kg/cm^2)			Compressive strength (kg/cm^2)		
	3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
0	36.2	53.6	63.2	110	210	380
5	37.3	52.1	68.5	128	238	392
7	34.3	48.0	62.1	121	209	300
9	33.7	48.0	61.8	114	205	283
11	33.1	46.4	59.8	109	196	271

Fraction of CSA (%)	Rate of weight increase (%)			
	3 days	7 days	14 days	28 days
0	0.93	1.36	1.42	1.42
5	1.38	1.75	1.87	1.87
7	1.46	1.77	1.84	2.01
9	1.57	1.82	2.01	2.07
11	1.55	1.87	2.30	2.35

てもモルタル供試体の細孔構造は変化しないであろうと推察される。なお、本報では詳細は省略するが、水中養生の場合と気乾養生の場合との間で吸着等温線には著しい差が認められた。すなわち、水中養生の方が各相対圧に対応する吸着量ははるかに大きく、脱離曲線を作成してみると、水中養生の場合にはヒステリシスが認められるが、気乾養生の場合には認められない。これは水中養生の場合には水和速度が大きいので $300\text{ \AA}$ 以下の細孔

Fig. 2. Isothermal curves of adsorption.

Fig. 3. Isothermal curves of adsorption.

が急激に増加し細孔が複雑になっていくことを示している。

4.2.2 比表面積 モルタル供試体の比表面積は図-4 に見られるように、気乾養生の場合 $3\sim 4\text{ m}^2/\text{g}$ で材

Fig. 4. Specific surface area.

令 14 日までほとんど変化が認められない。本報では詳細は省略するが、材令 1 年半の供試体でも大体この程度の比表面積しか示さなかった。これは気乾養生では水和は、初期を除けば、徐々にしか進まないことを示している。従って CSA 配合率の影響は余りないと見なして良い。

一方、水中養生の場合には、材令 3 日で $6\sim 7\text{ m}^2/\text{g}$ 、材令 14 日で $10\sim 11\text{ m}^2/\text{g}$ の値を示しており、水和反応が進むにつれて比表面積は増加していくのがわかる。CSA を 15% 配合した場合、材令が進むにつれて強度低下が起こるが材令と共に細孔が増すため比表面積も増加しており、細孔構造は次第に脆くなっていく。なお、図-4 において点線で示してあるのは、細孔を中空円筒

Fig. 5. Pore size distribution curves calculated by Cranston-Inkley method.

Fig. 6. Pore size distribution curves calculated by Cranston-Inkley method.

と仮定して比表面積をデジタル・コンピューターにより計算させたものである。水和初期においては、比較的粗い細孔が多いためか実測値との間にそれ程大きな開きはない。

4.2.3 細孔径分布

細孔径分布は図-5, 6 に示さ

れるように 20~30 Å 付近にピークが現われ、水和が進むにつれて直径 150 Å 以下の細孔の割合が次第に増加していくのが認められる。

CSA 配合率 15% まで、その影響はほとんど認められないが、この事実は普通ポルトランド・セメントとの

Fig. 7. X-ray diffraction patterns with $\text{CuK}\alpha$ radiation.

間に目立った構造上の差異がないことを示している。

4.2.4 X 線回折 普通ポルトランド・セメントならびに CSA セメントは 図-7 から明らかなように、共に水和 3 時間で CaO が減少し始め、逆に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成し始める。 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ および CaSO_4 のピークは未水和物の場合とほとんど変わらないので、余り溶解は行なわれていないのであろう。MSH、TSH のピークは全然現われていない。また C_2S 、 C_3S のピークも未水和物とほとんど同じで水和は始まっていない。

水和 8 時間では、 CaO の水和は一段と進み、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは増す。 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 、 CaSO_4 、 C_3S ならびに C_2S のピークも減少し始め、水和反応が活発に起こりつつあることを示している。この頃から TSH が徐々に生成し始めているが、普通ポルトランド・セメント単味の場合にも TSH が一部生成している模様である。

水和 24 時間で、 CaO のピークはほぼ消滅しかけており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークはますます増大しつつある。 CaSO_4 のピークの減少に比例して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークが現われている。

材令 24 時間で脱型以後水中養生させた場合、図-8 に示されるように、材令 3 日で CaO 、 CaSO_4 はほとんど消滅する。一方 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のピークについては目立った変化は認められないが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークは材令 3 日以後しばらく増大を続け、以後は余り変化はない。

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ については、材令 3~14 日頃までの間においても、少量残存しているようであるが、材令 28 日では消滅する。一方 TSH の生成量については材令 1 日から 28 日まで余り変化は見られない。MSH は材令 28 日まで生成していないようである。

Fig. 8. X-ray diffraction patterns with $\text{CuK}\alpha$ radiation.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns with CuK α radiation.

次に、脱型後気乾養生した場合、水和が余り進行していないためか、 $C_4A_3\bar{S}$ のピークは材令 3～28 日の間でほとんど変化はない。 $Ca(OH)_2$ のピークも材令 24 時間以後 28 日まで大きな変化は見られない。TSH のピークは材令 3 日後に幾分低下し、以後材令 28 日までほとんど変わらない。MSH の小さなピークも認められるが TSH の一部が MSH に変化したとは考えにくい。TSH のピークの低下は TSH の一部が結合水の一部を失って非結晶性の $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 10H_2O$ になるためではないかと推察される。

CSA 配合率の影響は水中養生の場合と同様認めにくい。したがって CSA セメント・モルタルの細孔構造ないし諸物性は普通ポルトランド・セメントと大差ないものと推定される。

5. 考 察

著者らは、はじめ CSA セメントの細孔構造と膨脹あるいは機械的強度などの間には密接な関連があるものと考えて、種々の実験を試みた。それらの実験結果によれば、養生条件により CSA 配合モルタル供試体の膨脹の程度、強度などに大きな差が現われ、それに伴ない細孔構造にも著しい差が認められることがわかった。また TSH の生成量と膨脹量との間には、材令のごく初期には相関関係があるようにも思われるが、その後膨脹が継続しているにもかかわらず TSH の生成量には余り増減が見られず、MSH の存在もはっきり認められなかった。CSA 配合セメントのモルタルあるいはコンクリートの膨脹は TSH の生成によるものとする従来の考え方だけでは、これらの実験事実を完全に説明することはできない。

H.E. Schwiete ら⁴⁾が指摘しているように、TSH は生成時の条件により、セメントモルタルの膨脹に関与する場合と関与しない場合があり、液相反応により TSH が生成する場合には膨脹には関与せず、拡散距離数 μ 以下の固相反応の場合には膨脹に関与していると考えるのが適当である。これらのうち、いずれの反応が支配的になるかは、養生条件により大きく左右されるものと思われる。

水中養生の場合には、比較的初期の段階では TSH は液相反応で生成し、ついで固相反応で徐々に生成する。

液相反応で生じた微細な TSH は空隙を充填するために、乾燥に伴う収縮も少なく強度もポルトランド・セメントに比べてそれほど低下しないものと考えられる。この液相反応で生じた TSH は膨脹の発現には寄与しないが、強度の発現には寄与するわけである。

一方、気乾養生の場合には、TSH は液相反応ではほとんど生成せず、主として上述の意味での固相反応で生成する。水中養生の場合よりさらに反応速度は小さいであろう。そのために、膨脹量が乾燥に伴う収縮を補償できず、強度も増進しにくい原因となっている。

次に、CSA 配合率、養生方法、ならびに材令が異なった場合の膨脹量と X 線回折結果よりみた TSH の生成量との間に明らかな関係は認められない。X 線回折チャートによれば、材令 8 時間で $C_4A_3\bar{S}$ 、 $CaSO_4$ は明らかに減少するので、スルフォアルミネート水和物が生成しているはずであるが、TSH の存在は X 線的にははっきり認められない。したがって、水和のごく初期には P.K. Mehta と A. Klein²⁾が指摘しているように、X 線回折ではほとんど検知されない非晶質の TSH が生成しているとも考えられる。また近藤と中川⁵⁾が指摘しているように、2 段階の反応で $C_4A_3\bar{S}$ の水和が進むと考えることもできる。

X 線回折の結果からも明らかなように、TSH の生成量と膨脹量との間にははっきりとした相関は認められないから、膨脹セメントの水和膨脹の原因を TSH の生成にとらわれずに他の原因についても考慮する必要がある。その場合に、CaO に起因するピークは水和 24 時間（つまり脱型時）には完全に消失してしまっているが、 $Ca(OH)_2$ のピークは材令 14 日頃まで増加を続けており、ちょうど膨脹の起こっている時間と一致していることがわかる。この事実から、S. Chatterji ら⁶⁾が指摘しているような現象、つまり微細なコロイド状の $Ca(OH)_2$ が長大な異方性六角板状結晶に成長する際に膨脹が起こるとの説も否定はしにくい。

膨脹セメントの膨脹の主因と考えられている TSH の構造¹⁴⁾¹⁵⁾、生成の機構さらには物性なども今後解明していく必要がある。

本研究では主として短期材令セメント・モルタル供試

体について検討した結果のみを述べたが、長期材令のものについても検討を行なった結果、同様な結論に達したが、詳細は別報で報告する。

6. 総 括

本研究では、膨脹セメントと普通ポルトランド・セメントの水和反応と硬化体細孔構造について比較検討し、初期水和膨脹の機構についても考察を試み次の結果を得た。

1) まず、吸着等温線から細孔径分布を算出する目的で、電子計算機のためのプログラムを作成し、この方法を用いて、各種の試料について細孔径分布を求めた。

2) CSA 配合セメント・モルタルでは膨脹が起こっているのにもかかわらず、その細孔構造は CSA 配合率が約 10% 程度までは、普通ポルトランド・セメント・モルタルとほとんど差は認められず、したがって機械的強度も同程度の値を示した。この理由は膨脹の程度と生成する TSH による空隙の充填とが互いに補償し合うために細孔構造と強度が余り変化しないと考えられ、両者の均衡が破れるような場合にはそれに応じて細孔構造が変化するはずである。

3) 従来、カルシウム・スルフォアルミナス・セメントの膨脹は TSH の生成に起因するとされているのにもかかわらず、著者らの X 線回折の結果からは、TSH の生成量と膨脹量との間にははっきりした相関は認められなかった。これまでの見解通り、膨脹が TSH の生成によるものとするれば、Mehta らの主張する無定形 TSH の存在、ないしは近藤、中川の提出した TSH の生成機構が有力となる。

4) TSH の生成に固執せずに膨脹機構を論ずるならば、Chatterji と Jeffery の主張する CaO の水和膨脹も考慮する必要がある。著者らの実験結果では、CaO の水和により生成する $Ca(OH)_2$ の六角板状結晶への成長が膨脹と時期的に一致することを示している。

本研究の実施に当り、終始ご鞭撻を頂いた電気化学工業株式会社佐藤利男常務取締役、同社中央研究所所長北川長次郎取締役

文 献

- 1) S. Chatterji and J.W. Jeffery, *Magazine of Concrete Research* **15** [44] 83-86 (1963).
- 2) P.K. Mehta and A. Klein, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, 328-52 (1966).
- 3) P.K. Mehta, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** [4] 204-208 (1967).
- 4) H.E. Schwiete, U. Ludwig and P. Jäger, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete Highway Research Board, 353-67 (1966).
- 5) R. Kondo and K. Nakagawa, *J. Am. Ceram. Soc.* (To be published).
- 6) S. Chatterji and J.W. Jeffery, *Magazine of Concrete Research* **18** [55] 65-68 (1966).

- 7) R.G. L'Hermite, Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, 1960, *NBS Monograph* **43**, 659-94 (1962).
 - 8) 近藤実, 学位論文 (東京工業大学) (1960).
 - 9) M.H. Roberts, *J. Appl. Chem.* **7** [10] 543-46 (1957).
 - 10) R.W. Cranston and F.A. Inkley, *Advance in Catalysis* **9**, 143-54 (1957).
 - 11) 慶伊富長, “吸着” 共立出版 (1965) pp. 95-131.
 - 12) 牧島亮男, 境野照雄, 窯協 **76**, 245-46 (1968).
 - 13) 近藤連一, 工業と製品, No. 40, 51-56 (1967).
 - 14) 竹本国博, 才木義夫, セメント技術年報 **18**, 37-42 (1964).
 - 15) 坂内秀雄, 中川晃次, 石膏と石灰, No. 97, 253-59 (1968).
(1/9/1969 受付)
-