解説

ポルトランドセメント硬化体の微細構造と最近の研究

田中弘文*, 山田清承**

1. ま え が き

コンクリートは改めていうまでもなくセメント系複合材料のうちで古くから身近にある典型であり、最近の新しいセメント系複合材料に較べて信用度のうえでも、蓄積されたデータ量のうえでも優位にある。

セメント化学の専門からみると、コンクリートにはいつも2通りの見方がある。一つには、コンクリートは構造体として使用されることから、構造力学的取扱いがたいへん重要である。ただこの分野では、コンクリートの諸物性の大部分がセメントペースト部分から源を発しているにもかかわらず、あまりセメント化学とは関係なく取扱いがなされている。もう一つは、コンクリートやセメント系複合材料の化学的性状に関するものである。これは「耐久性」という数多くの因子からなる漠然とした性質に係わるもので、これを因子に分解すると、乾燥収縮や中性化や耐薬品性などが含まれるし、そればかりでなく、セメントの生成からコンクリートの老朽化に至るすべての段階の材料化学がセメント化学に係わりを持っている。

筆者のみるところによると、本誌ではいままでどちらかといえば、材料に関して構造力学的、材料力学的な取扱いが多くなされてきたようである。それで、よい機会でもあるので、本稿ではセメント系複合材料の物性の出発点として、ポルトランドセメント硬化体の化学的な解釈について述べ、理解を深めていただきたいと思うのである。

2. ポルトランドセメントの水和とペースト硬化体

ポルトランドセメントの水和は、セメント粒子に水が接した瞬間から始まる。セメントと水が練り混ざったものをペーストといい、水和の種々な過程を経てペースト硬化体となる。表1¹⁾には、市販の6種のポルトランドセメントの鉱物組成と標準的な化学式を示したが、これら鉱物は天然には存在せず、それぞれ特徴ある水和活性

を持っている。それゆえセメントの水和過程も複雑なものとなっている。しかし、ミクロ的な視野においては、水和速度や強度発現状態は異なるが、水和過程での外見的な性状において共通したものがある。この章ではこれらの性状について若干触れておく。

2.1 新鮮ペーストの性状

ポルトランドセメント（以後セメントと記す）の平均粒子比重は約 3.13 ± 0.05 、比表面積は空気透過法で測って約 $3,400 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。セメントが水と接触して混練りされている間は比較的急速な化学反応がおこり、5分以内に反応速度はきわめて低下し静まる。以後2時間くらいの誘導期間 (dormant period)^{2,3)} が続く。この間、ペーストは、水セメント比が $0.25 \sim 0.35$ のときは濃いクリームとブディの中間くらい、水セメント比 0.7 以上ではビンガム体の挙動を示し、いずれも塑性流動の状態にある。このような状態にあるペーストを新鮮ペーストと称し、水和量は1%強で、水和物はセメント粒子表面に付着し、大きさはあまり変わらない。液相の pH は 13 で、 Ca^{++} 、 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} などが溶存している。誘導期間の新鮮ペーストは一つの単一なブロックで、その構造は均一でメカニカルに連続した網目構造をもつ。間隙は毛細管と考えられ、その中の水は毛細管水といえよう。ペースト中の水の透過係数は大略 10^{-4} cm/s である。

2.2 凝結ペーストの性状

誘導期間の終期には約3時間くらいにわたって比較的高速な化学反応の期間がある。ここでペーストは塑性を失って固化状態に移ってゆく。この状態を凝結ペーストと称し、表1に示した Alite、および Belite の珪酸石灰鉱物が水和してできる固体生成物（セメントゲル）が新鮮ペーストの毛細管空隙を満たし、水和の進行に伴いセメントの未水和粒子が少なくなるにつれ構造上重要な物質となる。水は化学的な同一性を失い、新しい固相の成分となる。残りは自由水であるが、一部は表面力でゲルと結合している。

2.3 硬化セメントペーストの性状

2.3.1 evaporable water と nonevaporable water⁴⁾

セメントゲルは、きわめて結晶性に乏しく、特徴ある

* Hirobumi TANAKA, ** Kiyotsugu YAMADA:
住友セメント㈱中央研究所 (274 船橋市豊富町
585)

表1 市販ポルトランドセメントの鉱物組成と鉱物の標準的化学式

	Alite	Belite	Aluminate	Ferrite
超早強セメント	68.0	5.2	9.0	8.2
早強セメント	65.7	10.7	8.2	8.5
普通セメント	52.7	23.9	8.2	9.7
中熱セメント	41.2	35.1	5.3	13.6
白色セメント	33.5	43.0	13.1	1.7

Alite	$\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4}\text{K}_{1/4}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{144})$
Belite	$\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2})(\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{180})$
Aluminate	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca}_{78}\text{Mg}_4(\text{Al}_4\text{Fe}_6\text{Si}_5\text{O}_{180})$
Ferrite	$\text{Ca}_{66}\text{Mg}_4(\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{Fe})(\text{Al}_{40}\text{Fe}_{22}\text{Si}_5\text{Mg}_5\text{O}_{180})$

空隙を持ち、密度の高い物質で、コロイド物質のような比表面積を持つ。これはペースト中の大部分の空隙を満たし、残りは毛細管空隙、未反応セメント粒子である。ペースト中の全空隙は、毛細管空隙とこれより小さいゲル中の超顕微鏡的空隙（ゲル空隙）とから成る。両者は径 $25\sim 30\text{ \AA}$ くらいのところで区別され、これらの量の差が硬化体の性質に影響を及ぼす。

硬化セメントペースト中の水は性質の異なる2種の水に区別される。区別的手段として最も標準的な乾燥法⁵⁾，“P-drying”または“D-drying”が用いられる。前者は $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (23°C) 上、後者はドライアイス (-78°C) 上の乾燥であって、それぞれ平衡水蒸気圧は $8\text{ }\mu\text{Hg}$ と $0.5\text{ }\mu\text{Hg}$ である。後者で離れる水は吸着水、毛細管水、ゲル水でこれらを evaporable water と称し、残りは水和物に対して化学的に強固に結合している nonevaporable water である。evaporable water が物理吸着と毛細管力によって保持されているという仮定のもとに、ガス吸着法がセメント硬化体の微細構造の解明に有力な手段となっている。図1は微細構造解明となるデータの一つで、セメントゲルと水セメント比の異なる2種のペースト硬化体の水蒸気吸着等温線⁶⁾を示す。径 $26\text{ \AA}$ 以下のゲル空隙しかもない場合のセメントゲルの吸着等温線を「ゲル吸着等温線」と称し、 $P/P_s=1.0$ における吸着量はセメントの化学組成にかかわらず、一定の $3V_m$ を示す。図1の不完全水和の他の二つのペースト硬化体試料では $P/P_s > 0.45$ (Kelvin 半径 $13\text{ \AA}$) で多量に存在する毛細管空隙に凝縮をおこし、吸着量ははるかに大きくなる。また脱着過程では著しいヒステリシス⁷⁻⁹⁾を示す。

図1 セメントペーストの水蒸気吸着等温線 (25°C)

2.3.2 硬化セメントペーストにおける諸性質

表1に示すようなセメント6種については、Alite と Belite の含量が $70\sim 75\%$ とほぼ同じで、これらの水和物がセメント硬化体の物性を支配しているため、以下の諸数値はほぼ共通した値になることが知られている。

完全水和のために必要な水セメント比	38%
完全水和したセメントペースト中の nonevaporable water	22.7%
完全水和したセメントペーストの比表面積 (水蒸気吸着) ¹⁰⁾	$190\sim 220\text{ m}^2/\text{g}$
(消石灰補正)	$240\sim 260\text{ m}^2/\text{g}$
セメントゲル空隙中の水の比体積	$0.9\text{ cm}^3/\text{g}$
セメントゲルの比体積	$0.696\text{ cm}^3/\text{g}$ セメント
	$2.2\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ セメント
セメントゲルの空隙率 (evaporable water の容量と同じで $3V_m$)	28%
セメントゲル部分の比表面積	$530\text{ m}^2/\text{cm}^3$
ゲル空隙の内比表面積	$1,360\text{ m}^2/\text{cm}^3$
ゲル粒子間距離	$15\sim 30\text{ \AA}$
ゲル粒子の大きさ (平板状と仮定、厚さは $3\sim 4$ 分子層)	約 $30\text{ \AA} \times 300\text{ \AA} \times 10,000\text{ \AA}$

2.4 ゲル構造の生成と体積一定性

前述したようにセメントゲルの比表面積はセメント粒子に較べかなり大きな値を示している。このことはセメントペーストの硬化過程において外部体積の増大、すなわち大きな膨張を示さねばならない。しかし、実際はセメントペースト硬化過程ではその外部体積はほぼ一定である。これについて以下に示すような説明がなされている。

セメントゲルは未水和粒子の外側の空隙にあらゆる方向から成長し、同時に未水和粒子の境界面の後退によりその方向へも成長する。これはルシャテリエの溶解、析出に近いものであるかもしれないが、生成したゲル内を通してのイオン拡散をも考えねばならない。また未水和粒子とゲルの間には遷移帯があり、たぶん溶液状態に近いものと考えられる。セメントゲルは水が流れる道がないほど密で均質な構造である。このような構造の発達のためには、未水和粒子外側のゲル成長は、成長可能な最も近い空隙に向かい、イオンは拡散によりゲル空隙を通して移動し、成長領域にあるゲル粒子の端に成長する。これらは空隙を満たす以前に成長限界に達し、空隙中の溶液は核生成しうるほどの濃度となる。ここで再び核生成し、ゲルはまた生成する。この過程を通じゲルは密なものとなり、また新鮮ペーストの構造に依存する。それゆえ、硬化セメントペーストの構造は、水セメント比や熟成度の影響を受け、硬化セメントペーストの物理的性質をも左右するものである。

3. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和と水和生成物について

前章では市販セメントについて述べたが、このような組成の複雑な試料を用いた研究には限度がある。この章では高度の詳細な検討のために単純化された純粋なセメント鉱物について行なわれた研究について述べる。

3.1 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和過程

市販セメントにおける Alite は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、Belite は $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ で代表される。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の初期水和過程は、 SiO_2 に対して過剰に含まれる CaO が水溶液中に放出される加水分解反応と見なされる。図 2¹¹⁾ の上段は CaO の放出される過程を示し、下段は水和発熱速度曲線を示す。発熱過程は注水直後の発熱ピークに続き、発熱の低調な期間が 2 時間ほど続く。これは前章の誘導期間と一致する。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和過程は四つの期間に区別することができ、その区別に必ずしも対応してはいないが、生成する水和物の電

図 2 消石灰の放出経過と水和発熱速度曲線

図 3 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ペースト水和で得られる CSH 中の C/S モル比の変化についての研究者間の差 ($\text{C/S} = \text{CaO/SiO}_2$)

子顕微鏡による形態観察によって、Type I, II, III, IV に区別されている^{12,13)}。これらはいずれも CSH ゲルと称されるもので、構造および CaO/SiO_2 モル比等が異なり、それぞれのタイプに分類される。

注水後数時間の誘導期間において、活発な水和反応を示す $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の初期水和機構についていくつかの仮説が提案されている。

一つは「保護膜説」¹⁴⁻¹⁶⁾であり、水和の各段階で生成する CSH ゲルが未水和粒子表面に保護膜を作り、これが水和反応を制御し、保護膜が破れたときに誘導期間が終わり、水和反応は急速になるとしている。他は「遅延核形成説」¹⁷⁻¹⁹⁾といわれるものである。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が水と接触して、 H^+ が酸素とシリケートに反応し、 Ca が溶解し、そこに CaO/SiO_2 のモル比の小さい層ができ、

図4 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の原子配列の一部

プラスの界面電位を生じる。この状態は限られた条件下では安定で、 Ca^{++} と水分子は膜の中を遅いけれども移動しうる。こうして $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が液相中で過飽和に達し、CSH ゲルと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の核生成がおこり、反応は急速になり誘導期間は終わる。

3.2 CSH ゲルの内部構造

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和過程では、前述のように四つの段階があり、CSH ゲルの内部構造の指標として CaO/SiO_2 モル比が重要である。とくに水和の初期では CSH ゲルの変化は激しく、またきわめて結晶性に乏しいので、 CaO や SiO_2 の抽出定量は繊細なテクニックを要する。図 3^{20,21)} は水和率によるゲル粒子内部の CaO/SiO_2 モル比を示したものである。水和率 20% 以後はほぼ 1.6 近辺の一定値となるが、これに対し水和率 20% 以前の水和初期においては各研究者間の差は大きなものとなっている。

CSH ゲル粒子の内部構造の解析において、最近顕著な成果をあげている方法に次のものがある²²⁻²⁶⁾。すなわち、CSH ゲル中のシリケートアニオンをトリメチルシリル誘導体 ($\text{Si}-\text{O}^- \rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) に変換して分離し、ガス液クロマトグラフィー (GLC) やゲル浸透クロマトグラフィーを用いて定性的、定量的にシリケートアニオンの重合度を求めるものである。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ や $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造は図 4、5²⁷⁾

図5 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の原子配列の一部

図6 ポルトランドセメントペースト中の種々のスベシースの材齢別の状況

に示すように開放的で不安定であり、 SiO_2 四面体は monomeric として存在する。したがって図 6 に示すように水和初期の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ペースト中には多量の SiO_4 モノマーが存在する。材齢で約 50 日、水和率 20% くらいまでは 2 量体 (Si_2O_7) が増加し、その後は線状 3 量体 (Si_3O_{10})、環状 3 量体 (Si_3O_9)、4 量体 (Si_4O_{12})、さらに環状 5 量体 (Si_5O_{15})、線状 4 量体 (Si_4O_{13}) などが生成する。材齢 1.8~6.3 年のセメントペーストでは単量体 9~11%、2 量体 22~30%、3 量体 1~2%、多量

図 7 $\text{Si}_8\text{O}_{23}^{14-}$ イオンの異性体 (酸素を省略) (立体的重合珪酸)

体 44~51% が含まれると報告されている。多量体としては図 7 に示すような 8 量体程度で、高くとも重合度は 50~1,000 くらいのものであると推定されている。

CSH ゲル粒子の内部構造において、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ベーストとセメントペーストとは当然異なる²²⁻²⁶⁾。セメントペーストの場合、共存する多種類の不純物がゲル構造中に荷電バランスや同形置換などのメカニズムで含まれる。たとえば、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 などである。また、完全水和した $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ベーストではまったくみられない SiO_4^{4-} の単量体がセメントペーストでは多量にみられる。これは SiO_4^{4-} が SiAlO_7 や SiFeO_7 の単位で含まれるからであろう。

従来、CSH ゲルは、天然に得られる結晶性珪酸石灰水和物や人工的に加圧水熱反応で得られる準結晶性の珪酸石灰水和物に比べ、 CaO/SiO_2 モル比が類似していること、X線回折パターンがわずかに一致していることなどから、図 8²⁸⁾ に示すようなトパーモライトあるいは図 9²⁹⁾ に示すようなジェナイトによく似たきわめて結晶性に乏しいゲルと見なされてきた。しかし現在の考え方では、Type III の CSH ゲルは図 10^{12,13)} に示すように、Ca 原子が 10 個くらい集まった大きさの Ca-O 層が互いに平行でない形態で存在し、これに Si_2O_7 (2 量体) が接しており、Ca-O 層片の間の空間には緻密な重合珪酸アニオンや Ca や水分子を含んでいるとしている。このようなモデルは粒状の形態 (equant grain) で密度約 2.36、窒素ガス吸着による比表面積約 60 m^2/g 、水蒸気吸着による比表面積約 240 m^2/g などの結果とは矛盾しない。最近では、X線小角散乱によって約 950 m^2/g の比表面積が得られている。

3.3 CSH ゲル内部構造と乾燥収縮

コンクリートの乾燥収縮はコンクリートの長い歴史を一貫して今なおきわめて重要な問題である。これも CSH ゲル粒子の微細構造における変化にその源を発している。図 11³⁰⁾ は 2 種のセメントペーストをいくつかの相

図 8 11.3 Å 結晶性トパーモライトの結晶構造 (線状重合珪酸が存在する)

● : Ca, △ : SiO_4^{4-}

図 9 ジェナイトの構造 (推定図)

— : Si_2O_7 が付着する Ca-O シート
* : 緻密な重合珪酸アニオンや Ca, H_2O が含まれる空隙

図 10 Type III CSH の構造概念図

対湿度 (RH) の下においたときの重量減少と収縮の関係を示したものである。最初の部分 (>RH 85%) は、硬化ペースト中の比較的大きい空隙中の水の脱離で、水と

図 11 ペースト硬化体の各種湿度下での減量と収縮の関係

図 12 おおのの CSH ゲル粒子の概念図 (この図はシート状トベモライトゲルの考え方があ

図 13 水和率が高い場合と低い場合の硬化セメントペースト構造の概念図

固体表面との相互作用は弱いから収縮にあまり関係しない。第2の部分 (RH 85%~40%) は毛細管空隙中の凝縮水の脱離で引張り応力による収縮が顕著に現われる。第3の部分 (RH 40%~20%) は、すでに毛細管空隙中の凝縮水のメニスカスはなく、毛細管空隙の壁に強く吸着された水の脱離によるもので収縮にはほとんど関係がない。

図 14 C_3S ペースト硬化体 (48% 水和) の水蒸気脱着等温線

図 15 C_3S ペースト硬化体 (48% 水和) の窒素ガス吸着等温線

CSH ゲルの内部構造を図 12³¹⁾ のような微細構造として描くことができる。この図ではシート状のトパーモライトゲルを考えているが Ca-O 層とポリシリケート層からなる層状構造とするのが妥当であろう。

セメントゲルの水蒸気比表面積と窒素ガス比表面積の著しい相違は、ゲル粒子の層構造の狭い層間に水蒸気が拡散侵入できても窒素ガスが侵入できないことを示している。従来は、この理由として、層間はきわめて親水性表面に富み、窒素ガス分子は疎水性であるためとされた。しかし、このような狭い間隙にガス分子が拡散吸着するためには活性化拡散が必要である。このため、現在では次のような説明がなされている。

水蒸気吸着は吸着温度が常温で十分な賦活エネルギーが与えられるのに対し、窒素ガス吸着の場合は、液体窒素の温度 (-196°C) では十分な活性化拡散のためのエネルギーが与えられず、径 $26 \text{ \AA}$ 以下の狭い層間 (ミクロポア) に吸着するには数日以上を要する。したがって、水蒸気吸着では径 $26 \text{ \AA}$ 以下のゲル空隙を含め、すべての空隙に吸着し、また凝縮するが、窒素ガス吸着では径 $26 \text{ \AA}$ 以上のメソポア、マクロポアなどの空隙にのみ吸着し、また凝縮する。このような両ガス分子の相違がペースト硬化体の物性の解明に有力な手段となる。

通常、コンクリートは乾燥条件下では収縮がおり、ある大きさ以上の荷重が加えられつづけるとクリープがおこることがよく知られている。そしてこれらはコンク

リート中のペースト部分での変化として現われるはずである。これについて興味ある研究結果が報告されており、その内容は次のようなものである。

ペースト硬化体を以下の 4 種の条件下に置き、内部構造の変化を調べている³²⁻³⁵⁾。

- i) 荷重なしで RH (相対湿度) 100% で保持 (CT)
- ii) 終局圧縮強度の 10% の荷重をかけ、RH 100% で保持 (BC)
- iii) RH 53% で保持 (SH)
- iv) 終局圧縮強度の 10% の荷重をかけ、RH 53% で保持 (LD)

さらに、ペースト硬化体の構造を以下の四つの部分に分けている。

- a) CSH 成分：CSH ゲル粒子と直径 $26 \text{ \AA}$ 以下のゲル空隙 (ミクロポア)
- b) 空隙成分：直径 $26 \text{ \AA}$ 以上のメソポアとマクロポアのすべてを含む
- c) 消石灰成分：消石灰の部分
- d) 未水和セメント粒子成分

これらの部分のうち、ペースト硬化体の物性に著しく影響をもつものは a), b) の二つの成分であり、もちろん水セメント比や熟成度 (水和率の大小) により異なる。

図 13 は水和率が高い場合と低い場合のペースト硬化体の概念図を示す。

図 14 は i) ~ iv) の四つの条件下においた低水和ペー

図 16 (BC), (SH), (LD) の各条件下においた $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の高水和率、低水和率ペーストの水蒸気比表面積と窒素ガス比表面積

図 17 クリープや乾燥収縮がおこったとき、CSH 成分内にみられる変化の概念図 (CSH ゲル構造は Brunauer のインクボトルモデルや Feldmann の層状粒子モデルとみなす)

スト硬化体に対する水蒸気吸脱着等温線を示す。四つの条件がペースト硬化体の水蒸気吸着には何の影響も及ぼさないことを示している。しかし、図 15 に示す窒素ガス吸着等温線では、相対湿度の低い (SH), (LD) の条件下におかれたペースト硬化体では収縮がおきており、毛細管空隙の圧縮による窒素ガス吸着量の著しい減少がおこっている。図 16 は水和率 42, 85% の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ペーストについて影響をみたものである。低水和率ペーストでは未だ多量の毛細管空隙が残っており、(SH), (LD) によって収縮がおこり、窒素ガス吸着量が著しく低下する。高水和率ペーストでは $26 \text{ \AA}$ 以下のミクロポアが多量に存在するため収縮がおこらず、窒素ガス吸着量には変化がみられない。逆に (BC) によってクリープがおこり、窒素ガスが侵入できなかったミクロポアを含む構造にマイクロシェアリングがおこり、窒素ガス吸着を可能にしたと考えられ、吸着量が増加している。図 17 は CSH ゲルの微細構造における変化を概念的に描いたものである。

実際のコンクリート施工においては密実なコンクリー

トを作ることにより、強度のいっそうの向上と収縮の低減、耐久性の向上を図ることが必要とされている。そのためできるだけ単位水量を低減するのに高性能減水剤が賞用されている。単位水量を低減し、十分な熟成をコンクリートに与えることは径 $26 \text{ \AA}$ 以上の毛細管空隙を減らしてミクロポアを増加させる有力な手段であり、これにより乾燥収縮を減らしうることは明らかである。

参 考 文 献

- 1) G. Yamaguchi: V-ISCO Principal Papers, Part 1, Session 3 (1968), pp. 1-71.
- 2) J. Skalny, I. Jawed & H.F.W. Taylor: World Cement Technology, Sept. (1978), 183-195.
- 3) H. Tanaka: *Ind. Chim. Belgium*, 39 (1974), 455-466.
- 4) J.C. Powers: *J. Am. Concr. Inst.*, 43 (1947), 670.
- 5) S. Brunauer, D.L. Kantro & L.E. Copeland: *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), 761.
- 6) J.C. Powers & T.L. Brownyard: *Proc. Am. Concr. Inst.*, 43 (1947), 469.
- 7) J.C. Powers: Proceedings of the 4th International Symposium of Chemistry of Cement, Washington (1960), pp. 595-598.
- 8) R.H. Mills: Highway Research Board, Spec. Rep. 90 (1970), pp. 84-97.
- 9) R.S. Mikkail, L.E. Copeland & S. Brunauer: *Can. J. Chem.*, 42 (1964), 426-437.
- 10) S. Brunauer, D.L. Kantro & L.E. Copeland: *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), 761.
- 11) M.E. Tadros, J. Skalny & R.S. Kalyonccc: *ibid.*, 59 (1976), 344-347.
- 12) S. Diamond: *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Cement and Concrete Assoc., Slough, U.K. (1976), pp. 2-30.
- 13) M. Daimon, A.-E.-Enein, S.A. Hosaka, G. Goto & R. Kondo: *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1977), 110-114.
- 14) J.C. Powers: *J. Portland Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.*, 3 (1961), 47-56.
- 15) D.D. Double, A. Hellawell & S. Perry: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 359 (1978), 435-451.
- 16) J.D. Birchall, A.J. Howard & J.E. Bailey: *ibid.*, 360 (1978), 445-453.
- 17) P. Fierens & J.P. Verhaegen: *Cem. Concr. Res.*, 6 (1976), 287-292.
- 18) J.F. Young: *ibid.*, 2 (1972), 415-433.
- 19) J.F. Young, H.S. Tong & R.L. Berger: *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1977), 193-198.
- 20) D.L. Kantro, S. Brunauer & C.H. Weise: *J. Phys. Chem.*, 66 (1962), 1804-1809.
- 21) L.S.D. Glasser, E.E. Lachowski, K. Mohan &

- H.F.W. Taylor : *Cem. Concr. Res.*, 8 (1978), 733-739.
- 22) C.W. Lentz : Symp. Struct. Portland Cement Paste and Concrete, Spec. Rep. 90, Highway Research Board, Washington (1966), pp. 269-283.
- 23) F. Tamás, A.K. Sarkar & D.M. Roy : *Portland Cement Pastes : Their Structure and Properties*, Cement and Concrete Assoc., Slough, U.K. (1976), pp. 55-72.
- 24) F. Tamás & L. Amrich : *Ital. Cem.*, 75(1978), 357-362.
- 25) A.K. Sarkar & D.M. Roy : *Cem. Concr. Res.*, 9 (1979), 343-352.
- 26) E.E. Lachowski : *ibid.*, 9 (1979), 337-342.
- 27) H.F.W. Taylor : *The Chemistry of Cements*, Vol. 1, Academic Press (1964), p. 148.
- 28) H.F.W. Taylor (ed. by J.E. Burke) : *Progress in Ceramic Science*, Pergamon Press, Oxford (1961), p. 89.
- 29) H.F.W. Taylor : Proc. of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Part II, Vol. II, Tokyo (1968), pp. 1-26.
- 30) H. Roper : Highway Research Board, Spec. Rep. 90 (1970), pp. 74-83.
- 31) R.F. Feldmann : *Natl. Res. Council. Can., Div. Build. Res., Res. Pap.*, No. 438; Proc. of the 5th International Symposium of Chemistry of Cement, Part III, Vol. III, Tokyo (1968), pp. 53-66.
- 32) S. Mindess, J.F. Young & F.V. Lawrence : *Cem. Concr. Res.*, 8 (1978), 591-600.
- 33) A. Bentur, N.B. Milestone & J.F. Young : *ibid.*, 8 (1978), 721-732.
- 34) A. Bentur, R.L. Berger, F.L. Lawrence, N.B. Milestone, S. Mindess & J.F. Young : *ibid.*, 9 (1979), 83-96.
- 35) A. Bentur, N.B. Milestone, J.F. Young & S. Mindess : *ibid.*, 9 (1979), 161-170.

書 評

噴射分散強化合金：長谷川正義著／日刊工業新聞社，1980／A5判・160頁，2,800円

近年繊維強化型複合材料が脚光を浴びるようになるにつれて，金属系複合材料という立場からあらためて粒子分散強化型の複合材料がとくに耐熱材料の分野で見直され，精力的な研究が行なわれつつある今日，本書が刊行されたことは非常に時宜を得たものと思われる。

本書の著者は粒子分散強化法によって鋼を強くする努力を過去10数年にわたってなされ，とくにその製造法について噴射法という立場から追求された研究成果を主体にしてまとめられたものである。したがって本書は表題に示されるように粒子強化に関する基礎から実用材料に至るまで詳しく記述され，しかも多くの実

験データが載せられているので，この方面の研究にたづさわっている研究者にとっては非常に有益な著書である。また現在この分野に関心や興味をお持ちの研究者あるいは将来に備えてこの分野の基礎知識を修得するとともに現状を把握しておこうとする研究者の方々に大いに役立つ著書である。

本書の内容は三つの大きな項目に別けられ，それぞれについて，さらに細分化して詳述されている。三つの大きな項目としては，Ⅰ．粒子分散強化についての基礎と噴射分散法の概説，Ⅱ．噴射分散法による合金の製造法とその基礎的諸問題，Ⅲ．鋼を中心にした各種実用材料の噴射分散合金の諸性質について述べられている。なお分散粒子としては酸化物，炭化物のほかCaSのような硫化物分散についても記述されている。

(金属材料技術研究所 渡辺 治)