

セメントペーストの初期水和の解析と
凝結・初期硬化体物性に関する研究

平成10年度

小川賢治

①

報告番号 第 5434

セメントペーストの初期水和の解析と
凝結・初期硬化体物性に関する研究

平成10年度

小川賢治

セメントペーストの初期水和の解析と凝結・
初期硬化体物性に関する研究

目 次

第1章 本研究の体系、対象領域及び目的	
1.1. 本研究の体系、対象領域	1
1.2. 本研究の目的	4
1.3. 本研究における化学式等の表現について	6
第2章 既往の文献	
2.1. 緒言	8
2.2. セメントの初期水和と混和剤	8
2.2.1. セメントの初期水和特性に及ぼす混和剤の影響	8
2.2.2. 混和剤のセメント粒子への吸着機構	12
2.3. セメントの初期水和のメカニズム	15
2.3.1. C_3S の初期水和における液相組成の変化	15
2.3.2. ポゾランセメントの初期水和における液相組成の変化	17
2.3.3. C_3S の induction period の解析	17
2.3.4. C_3S の初期水和のメカニズム	22
2.3.5. セメントの初期水和とスラリーの物性	26
2.3.6. ポゾランセメントの初期水和機構	26
2.4. 膨張セメントの水和プロセスの観察と水和機構の解明	30
2.4.1. カルシウムアルミネート系膨張セメントの分類と水和組織の観察	30
2.4.2. 膨張セメントの膨張メカニズム	31
2.5. カルシウムシリケート水和物の組成と構造	33
2.5.1. C-S-H のモルフォロジーの観察	33
2.5.2. 特徴ある水和物組織の観察	35
2.5.3. C-S-H の組成の決定	36
2.5.3.1. 間接法	36
2.5.3.2. 直接法 (EPMA 法)	36
2.5.3.3. 直接法 (分析電顕による分析)	37
2.6. 結言	39

第3章 セメントおよびフライアッシュに対する混和剤の吸着	
3.1. 緒言	40
3.2. セメントおよびフライアッシュに対する混和剤の吸着特性	40
3.2.1. はじめに	40
3.2.2. 実験に用いた試料	41
3.2.3. 実験方法	41
3.2.4. 結果および考察	43
3.2.5. まとめ	45
3.3. フライアッシュセメントに対する混和剤の吸着とレオロジー特性	52
3.3.1. はじめに	52
3.3.2. 実験に用いた試料	52
3.3.3. 実験方法	54
3.3.4. 結果および考察	56
3.3.5. まとめ	64
3.4. 結言	64
第4章 C_3S の induction period (誘導期) とセメントの凝結の関係	
4.1. 緒言	66
4.2. 実験に用いた試料	66
4.2.1. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験	66
4.2.2. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験	66
4.3. 実験方法	68
4.3.1. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験	68
4.3.2. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験	68
4.3.3. 凝結試験及びペーストの降伏値の経時変化	69
4.4. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験の結果と考察	69
4.4.1. C_3S の微量成分と結晶格子定数の水和に及ぼす影響	69
4.4.2. 間隙質の微量成分と結晶格子定数の水和に及ぼす影響	69
4.4.3. 液相中の $Ca(OH)_2$ 飽和比が水和に及ぼす影響	71
4.4.4. クリンカー中のアルカリの影響	75
4.5. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験の結果と考察	75
4.5.1. ライムの混合粉砕、添加による水和過程の変化	75
4.5.2. CaO 、 $Ca(OH)_2$ の添加と液相組成の変化に関する考察	79
4.5.3. C_3S の induction period の理論と CaO 、 $Ca(OH)_2$ の添加効果	79
4.5.4. C_3S の induction period の長さに影響を及ぼす不純物の固溶、及び間隙質共存の関係	80

4.6. C_3S の induction period とセメントの凝結の関係	81
4.7. 結言	87

第5章 ポゾランを添加した C_3S (セメント) の水和機構と硬化体の解析

5.1. 緒言	88
5.2. 実験に用いた試料	88
5.2.1. C_3S -ポゾラン系の水和機構、硬化体の解析	88
5.2.2. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散	89
5.3. 実験方法	89
5.3.1. C_3S -ポゾラン系の水和機構、硬化体の解析	89
5.3.2. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散	91
5.4. C_3S -ポゾラン系の水和機構及び硬化体の元素組成解析	93
5.4.1. C_3S -ポゾラン系の初期水和	93
5.4.2. ポゾラン反応の進行	94
5.4.3. 硬化ペーストの元素組成分析	94
5.4.4. ポゾラン粒子表面に析出する水和物に及ぼすアルカリの影響	97
5.4.5. C_3S -ポゾラン系の水和機構	103
5.5. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散	106
5.5.1. 硬化体のキャラクタリゼーション	106
5.5.2. 硬化体中の Na^+ イオンの拡散係数	106
5.5.3. 硬化体中の Na 濃度分布	109
5.5.4. 硬化体粉末の ζ 電位	112
5.5.5. 硬化体中のイオンの拡散に影響を及ぼす因子	112
5.6. 結言	112

第6章 $C_4A_3\bar{S}$ の水和、膨張機構の解析

6.1. 緒言	114
6.2. 実験に用いた試料	114
6.2.1. $C_4A_3\bar{S}$ についての先行研究	114
6.2.2. $C_4A_3\bar{S}$ の合成	115
6.2.3. 水和試料	115
6.2.4. $NaOH$ 、 $NaCl$ の添加効果確認のための水和試料	115
6.2.5. 溶液からの純粋なエトリンガイトの合成	117
6.3. 実験方法	117
6.3.1. $C_4A_3\bar{S}$ の反応率、硬化体線膨張率の測定	117

6.3.2. SEMによる水和膨張過程の観察	119
6.3.3. エトリンガイトの高温、高圧力下での安定性	119
6.4. $C_4A_3\bar{S}$ の水和反応率と硬化体膨張率との関係	120
6.4.1. X線回折による反応率の測定	120
6.4.2. 他の方法による反応率の測定	120
6.5. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の膨張機構の解析	122
6.5.1. エトリンガイトの morphology	122
6.5.2. 研磨試料による膨張過程の直接観察	122
6.5.3. 水和硬化体の組成解析	125
6.6. 共存する $Ca(OH)_2$, $NaOH$, $NaCl$ が水和、膨張過程に及ぼす影響	130
6.6.1. $Ca(OH)_2$ が存在しない場合の水和過程	130
6.6.2. アルカリの影響	130
6.6.3. $NaCl$ 、特に Cl^- イオンの影響	133
6.7. エトリンガイトの高温、高圧下での安定性	133
6.7.1. 現在までの研究	133
6.7.2. 蒸留水中でのエトリンガイトの安定性	138
6.7.3. 20% $NaCl$ 溶液中でのエトリンガイトの安定性	138
6.8. 結言	141
第7章 結論	
7.1. 有機混和剤のセメント鉱物への吸着、および水和に与える影響	142
7.2. C_3S の induction period の解釈と、セメントの「凝結」の決定因子	142
7.3. 初期水和過程の解析と、水和物・硬化体の組成と構造	143
7.4. $C_4A_3\bar{S}$ 系硬化体の膨張機構の解析とエトリンガイトの高温高圧安定性	143
7.5. 総括	143
引用文献	146
著者の文献リスト	153
謝辞	155

第1章 本研究の体系、対象領域及び目的

1.1. 本研究の体系、対象領域

セメントは日本においても100年以上の商品寿命を持ち、種々の土木、建築、建設素材が開発された現在においても、最も重要な材料に変わりはない。本研究ではセメントのいろいろなステージの現象の中で、図-1.1.に示すように材料としては混和剤、セメントのカルシウムシリケート系鉱物（及びカルシウムサルフォアルミネート系鉱物）及びそれとスラグ、フライアッシュのようなポゾランを添加した場合の、注水直後から中期材令前までの諸特性に焦点を絞った。

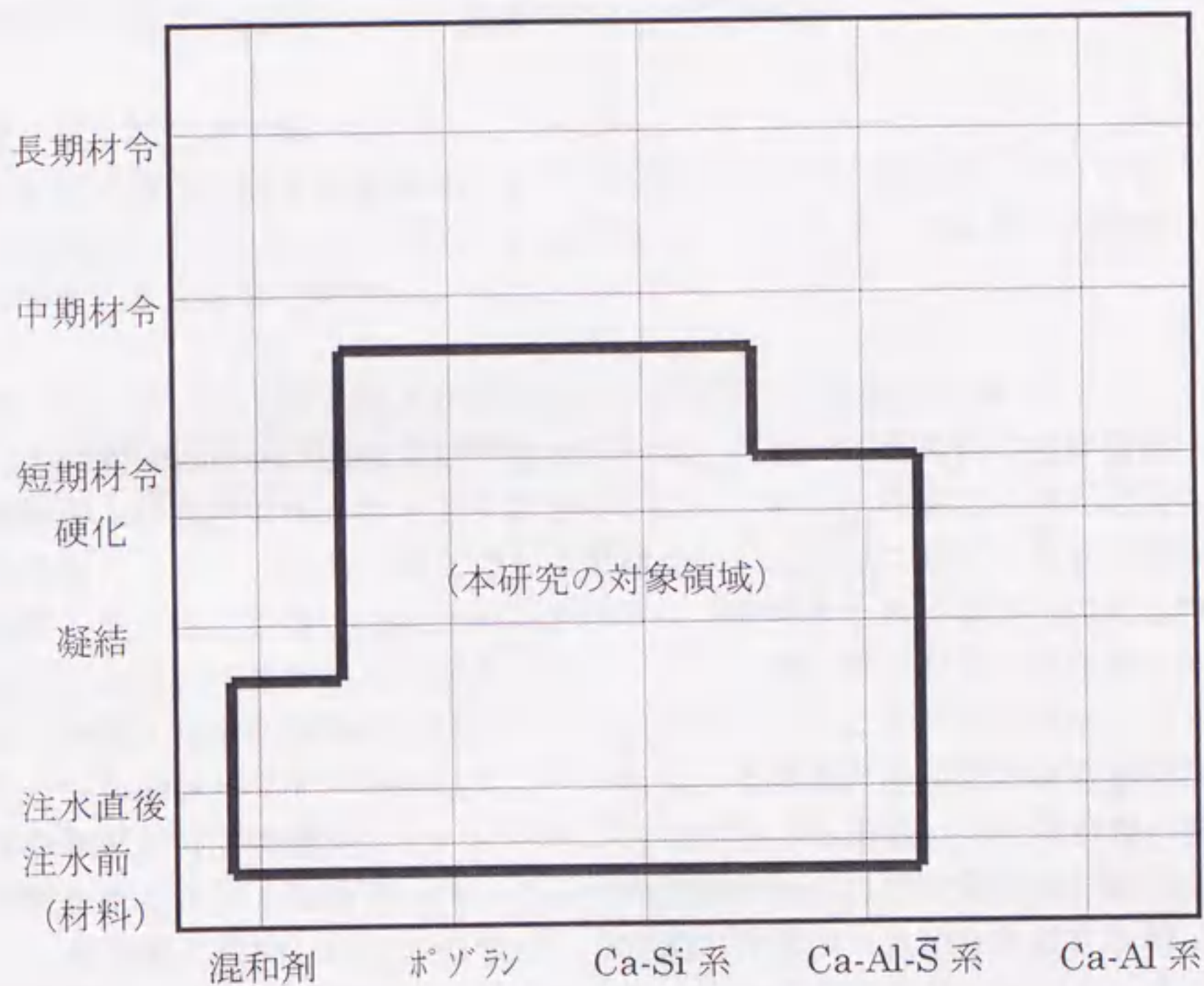


図-1.1. 本研究の対象領域

本研究は、次の7章からなる。

第1章 本研究の概要、対象領域及び目的

本研究における概要及び、対象とする研究領域を明らかにした。研究の対象領域は注水着後から凝結、初期硬化までのいわゆる初期水和過程であり、実用的に見ても、初期水和過程は、セメントスラリーのハンドリング、混和剤との

相性および型枠からの脱型といった物性に深い関係があり、セメント・コンクリートの最終特性である、強度および耐久性と並んで重要な領域である。材料的には主としてカルシウムシリケート系セメント鉱物を扱っているが、解析手法の紹介の中で第6章ではカルシウムサルフォアルミネート系を扱い、初期水和過程で重要な有機混和剤、及び無機系の水硬性物質（ポズラン）の添加効果も扱った。

本研究の目的の項では、長いセメント研究の中で未だに完全な解析のなされていない C_3S の induction period から凝結に至る物性の解明、初期水和過程の観察手法とその機構の解明の意義等について述べた。

第2章 既往の文献

本章ではこの研究対象領域に対して、活発な研究の行われた 1970 年代半ばから現在に至るまでの主要な研究を review し、その流れと本研究との関係について著者の意見をまとめた。

第3章 セメントおよびフライアッシュに対する混和剤の吸着

この章ではセメントおよびフライアッシュに対する混和剤の吸着特性・吸着形態および吸着に伴うセメントスラリーのレオロジー特性について言及した。混和剤についての開発は現在でも年を追うごとに活発になっており、適切な混和剤を使うことが良好な物性のコンクリートを得るための基本といえる時代になっている。一方それらの混和剤がセメントに対してどのように作用しているかの物理・化学的な解析には不十分な点があった。ここではセメント、フライアッシュのキャラクタリゼーションを行い、数種類の混和剤の吸着量測定および混和剤の分子構造から、セメント、フライアッシュ表面への吸着形態の推定・解析を行った。またセメントスラリーの流動特性に及ぼす混和剤の影響について、混和剤を添加したときのセメント初期水和過程（水和物生成と液相イオン濃度変化）および電位の経時変化から、混和剤の添加とセメントスラリーの流動特性の関係について多面的に解析を行った。

第4章 C_3S の induction period（誘導期）とセメントの凝結の解析

セメントの induction period から凝結に至る過程の解析は、本研究でも主要な課題の一つであり、種々の観点から精緻な解析・考察を行った。ここでは焼成度の異なるクリンカーのキャラクタリゼーションと注水後の液相組成変化を測定し、 C_3S の induction period とどのような関係があるかについて解析した。またもう一步考えを進めて、純粋な C_3S に CaO または $Ca(OH)_2$ を添加または

混合粉砕したときの induction period の変化を観察した。その結果 induction period が液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度変化と密接な関係のあることが見いだされた。一方同時に行ったスラリーの降伏値の変化から、セメントの凝結、特に終結に対しては C_3S の水和が決定因子となり、またそれ以前の偽凝結などの現象はエトリンサイト生成など C_3A の水和と深い関係のあることが、実験的に確かめられた。セメントの凝結時間は C_3S の活発な水和の開始時期、従って C_3S の induction period と強い相関のあることが実証された。

第5章 ポゾランを添加した C_3S (セメント) の水和機構と硬化体の解析

研磨面による拡大観察の手法を、 C_3S (セメント) - ポゾラン系の硬化体の解析に用いた。第4章で C_3S の induction period から凝結に至るまでの、反応過程を種々の方向から考察したが、induction period 後の急激な C_3S の反応 (加速期) によって生じる、水和生成物の組成と構造が、最終的なセメント・コンクリートの強度、耐久性を決定するものと考えられる。この章では電界放射型 SEM を用い、分析空間分解能を実験的に確かめる中で、 C_3S (セメント) - ポゾラン系の硬化体の構造と組成の解析を行った。 C_3S の周囲にははっきりと2~3層の水和物が識別され、 C_3S から離れるにつれ、組成を示す代表的な指数である CaO/SiO_2 比に明らかな傾斜が認められた。これらの知見からセメント-ポゾラン系の水和機構についてモデルを提唱した。さらにこの章では、硬化体中のアルカリイオンの拡散を扱った。硬化体中のイオンの移動については多くの研究があり、 Cl イオンの拡散による鉄筋の腐食、 CO_2 イオンの浸透による中性化現象、あるいは、最近ではセメント中に含まれる微量重金属の溶出などの問題に関係が深い。また、アルカリイオンの硬化体中の移動、拡散現象は硬化体表面に現れる白華現象や反応性骨材との間で引き起こされる、いわゆるアルカリ骨材反応と関係が深い。ここではアルカリ拡散実験を行った後の、硬化体中のアルカリイオン濃度分布を測定し、硬化体を構成する水和物のと電位およびポゾランを添加することによる C-S-H のアルカリ固定能について解析した。このことからポゾランの添加が、アルカリイオンの拡散、移動に及ぼす影響について考察を行った。

第6章 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ の水和、膨張機構の解析

初期水和機構の解析に当たっては、生成水和物をコントロールすると考えられる液相組成の変化、生成水和物の定量、生成に伴う発熱量の測定など種々の方法が考えられるが、その中でも拡大観察と組成分析の手法は視覚に訴えられる、最も説得力のある方法だと考えられる。この章ではカルシウムシリケート系の水和を離れ、より水和速度の大きいカルシウムサルフォアルミネート系の

水和過程を主として、拡大観察と組成分析の手法によって解析した。これによって特性として現れる膨張現象が、水和物のネットワーク形成と深い関係があることが解明された。また同時にこの系での主要な生成物であるエトリングイトの高温高圧下での安定領域を、精密な高温高圧発生装置を用いて求めた。エトリングイトの高温高圧下での安定領域を求めたのは、本研究が初めてである。コンクリートの放射性廃棄物貯蔵容器への適用など、現在ますますセメント水和物の長期安定性が議論されるようになっており、その意味からも十分にその意義が認められるものと考えている。

第7章 結論

図-1.1.に示した対象領域について最新の解析手法を用い、いくつかの新しい知見を得た。今後のセメント・コンクリートの諸現象の解析に役立てるべく、まとめを行った。

1.2. 本研究の目的

前項で述べたように、本研究はセメント鉱物の内、主としてカルシウムシリケートの初期水和過程および混和剤との相互作用を取り扱った。セメントの研究は非常に長い歴史があるが、セメントが本来種々の水硬性物質の混在する複雑な系であること、固相と液相が混在すること、特に最近混和剤が多用され、コンクリートがいわゆる有機、無機の複合物質であることが問題の解析をより困難にしている。

日本では、セメント・コンクリートが毎日数十万トンという膨大な量使用されているが、著者が短時間考えただけでも以下の現象は、本当に理解されているとは言い難い。

- (1) C_3S 、 C_2S の各多形の結晶構造
- (2) 混和剤のセメント鉱物表面への吸着形態
- (3) 混和剤の効果がセメントの種類（製造工場、製造時期）によって異なること（いわゆる相性問題）
- (4) セメントのこわばり（偽凝結）の原因
- (5) C_3S の induction period の原因
- (6) セメントの凝結に及ぼす諸因子
- (7) セメント水和物、特にカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の組成と構造
- (8) アルカリ骨材反応の真の原因
- (9) セメントの自己収縮の原因

(10)セメント硬化体中の金属イオンの固定、挙動

(11)セメント硬化体の強度発現の真の原因

等々であり、これらは決して枝葉末節なことではなく、セメント・コンクリート本来の特性にかかわる重要な問題ばかりである。セメント・コンクリートに関する研究活動は停滞しているわけではなく、すでに膨大な蓄積がある。一方最近セメントがコンクリートの主要構成原料であるという考え方が次第に薄れ、粗骨材、細骨材、有機混和剤、無機混合材と同様、コンクリート原料の単なる一原料であるという考え方が急速に広まってきている。この考え方は時代の流れとして当然のことであるが、そのためコンクリートユーザーの種々の要求に応えるため、今までにない混和剤、混合材とその新しい配合 (mix proportion) を取り入れたコンクリートが生まれつつある。従って今後、セメント・コンクリートに対する、化学・物理的な研究は益々重要性を帯びていくものと考えられる。

本研究では、これらまだ未解決な問題点の内、以下の点を明らかにし、セメント・コンクリートの実用上の諸問題を、理解、解釈するための手がかりを与えることを目的とした。

(1) 有機混和剤のセメント鉱物への吸着、および水和に与える影響

現在、すべてのコンクリートに何らかの混和剤が使用されていると言っても過言ではない。すでに膨大な数の混和剤が販売され、使用されているが多くの場合、それらがどのようにセメント鉱物に作用 (例えば表面吸着) し、その水和過程にどのように影響を与えているかは、経験に頼っている部分が多い。本来混和剤の、セメントに対する作用は物理・化学現象であるので、それらが科学的に解析され実用に供されれば何ら問題は生じないはずである。しかし余りに多くの混和剤が (ある場合は同時に) 使用されていることと、セメント、骨材などの無機物質も必ずしも同一でないため、時として注水後、ごく短時間にこわばりが生じたり (偽凝結)、所定の混和剤添加量で、期待した効果の得られないといった問題が生じる。今まで科学的に把握できないこれらの現象を、「相性問題」という曖昧な言語で表現して、それ以上深く解析することを避ける傾向があり、事実解析が困難なことが多かった。

本研究では、代表的な混和剤を取り上げ、セメントおよび代表的な混合材である、フライアッシュに対する吸着現象をいろいろな角度から検討し、「相性問題」に対し、できる限り科学的なメスが入られるような手法および考え方を提案することを目的とした。

(2) C_3S の induction period の解釈と、セメントの「凝結」の決定因子

本研究の中心課題の一つである。第4章でも詳細に述べるが、 C_3S は普通セメントの 60wt%程度を占め、コンクリートの強度発現を考えた場合、最も重要なセメント鉱物である。この C_3S は、注水後一定の速度で水和反応するのではなく、注水直後の水和の後、見かけ上しばらく反応の停止した時期がある。この時期を induction period (または dormant period : 誘導期) と呼んでいる。この現象の解釈と、セメントを実際扱う上で重要な「凝結」との関係を解析するのが本研究の重要な目的である。

凝結異常は、セメント・コンクリートの初期硬化過程におけるユーザークレームの多くを占める。それはセメントスラリーを扱う上でのハンドリングの問題、また特にセメント二次製品 (いわゆる現場打ちコンクリートではなく、工場で作り運搬するプレキャスト品) 工場での型枠の回転率の問題など、実用上の諸問題に「凝結」が深い影響を持っているからである。本研究の結果はそのような観点からも、大きな価値があると著者は考えている。

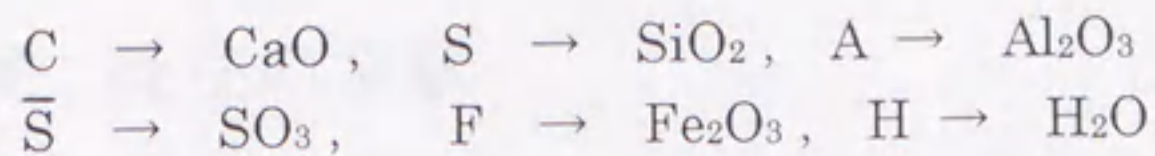
(3) 初期水和過程の解析と、水和物・硬化体の組成と構造

C_3S -ポゾラン系とカルシウム・サルフォアルミネート系の水和を取り上げ、主として水和硬化体の研磨試料の拡大観察手法による、初期水和過程の解析と硬化体の組成・構造の解析を行った。前者ではポゾランを含んだセメント硬化体の水和過程モデルの提案、および硬化体中のイオン移動現象を解明すること、後者では膨張現象の解明を目的とした。水和物・硬化体の組成と構造の解析には種々の手法が提案されている。本研究で用いた硬化体研磨面を用いる方法は注意深く試料作製を行い、適切な解析条件を把握すれば、現時点においても、最も信頼性が高く、簡便でしかも空間的な構造の把握が正しくなされる方法であると著者は考えている。

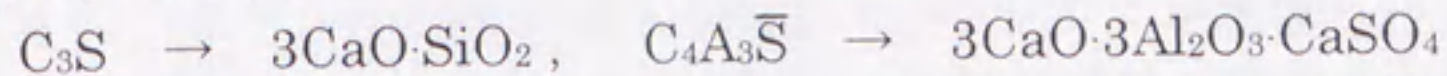
以上、これらの3つを本研究の目的と考えているが、これらは当然相互に関連があり、全く別々の目的で本研究を構成しているわけではない。本研究の結果を有機的に結びつけて考えることによって、現在セメント・コンクリートがかかえる多くの難問題に、重要な手掛かりを与えるものと信じている。

1.3. 本研究における化学式等の表現について

本研究における化学式の記述については、セメントの研究で通常用いられている方法に従った。すなわち、



などであり、例えば、



という表現になる。またセメントを構成するセメント鉱物は、通常不純物を含んでおり、純粋な C_3S の代わりにエーライト、 C_2S の代わりにビーライトという表現も一般には行われているが、本研究では混乱を避けるため、特別の場合を除き、エーライト、ビーライトという表現は避けた。

また、セメントに対する添加物については、種々の表現が行われているが、本研究では特にことわりのない限り、

混和剤 \rightarrow 流動化剤などの有機添加物

混合材 \rightarrow フライアッシュ、スラグなどの無機添加物

という表現に統一した。これは有機添加物が、セメントに対して「添加」するという感覚であるのに対し、無機添加物が「混合」という感覚から定めたもので、広く一般的に通用するものではない。

第2章 既往の文献

2.1. 緒言

6年ごとに、セメント化学に関する国際シンポジウムが開催される。その中で principal paper によって、過去6年間の主要な文献が整理されているが、本章では特に、Paris Symposium(1980年)から、ごく最近開かれた Gothenburg (Sweden) Symposium(1997年)までを参考にして、その中から必要な文献を選出した。そして本研究に関係の深い、約200の文献をあらためて精読し、その中の80編を本章でまとめた。

本章は、次の第3章以降の本研究の流れに沿って、セメントと混和剤の相互作用、セメント(C₃S)の初期水和機構、特にC₃Sの induction period と凝結に関して文献を整理した。さらに電顕観察によるセメント初期生成水和物及び硬化体の組成と構造に関する文献という順序にまとめた。

2.2. セメントの初期水和と混和剤

2.2.1. セメントの初期水和特性に及ぼす混和剤の影響

セメントは当然の事ながら、最終的に水および骨材とよく混合されてコンクリートとして利用されるが、現在一般的に打設されるコンクリートで、混和剤を用いない場合は無いといってよい。混和剤の種類も、(高性能)減水剤、AE剤、分離低減剤など多種多様であり、混和剤を上手に使うことによりセメントの種類を変える方法によるよりも、はるかに variety に富んだコンクリートが作り出されている。このように今や混和剤を用いた配合(mix design)がコンクリートを大きく発展させているが、一方、混和剤とセメントとの相性(compatibility)問題も大きくクローズアップされている。セメントの水和はかなり急激な反応であるため、個々のセメントと特定の混和剤の組み合わせによっては、混和剤の所定の効果が現れなかったり、偽凝結(false setting)などの予期できない現象が起こったりすることがある。このような相性問題を正確に理解するためにも、セメントと混和剤の間で何が起きているかを知ることは重要である。

1971年に Flatau^(2.2.1)は "pumped concrete" の中で、混和剤について言及している。コンクリートをポンプで圧送して打設する際、貧配合(コンクリート1m³中にセメント130kg程度)、富配合(300kg程度)、いずれのフレッシュコンクリートにおいても混和剤の働きは重要である。貧配合コンクリートにおいては、スラリー部分の流動性が良すぎ、スラリーが骨材間の空隙(aggregate void channel)を通過し、材料分離が起こる。セメントペーストの流動性(consistency)を適切なものにするために、酸化ポリエチレン、セルロース誘導体が使われている。また逆に pumping に支障をきたすような富配合のコンクリ

ートに対してはスラリーを高流動化するために、リグニンスルホン酸、あるいは hidrocarbon 系の混和剤を使っていると述べている。

Fletcher ら^(2.2-2)は、13 種類の市販の混和剤（促進剤、遅延剤、減水剤）の効果について検討を行った。

促進剤	chloride, aluminate, lignosulphonate + trimethanol amine
減水剤	lignosulphonate + chloride, lignosulphate + chloride, formate
減水遅延剤	lignosulphonate, hydroxy organic

上に示すような混和剤を用い、コンクリートの空気混入量、硬化時間、圧縮強度を測定した。促進剤のうち一つは凝結を早め強度を増進した。4つの減水剤は5%の減水効果を示し、強度も増進した。また他の6つの減水剤は、ある程度凝結を遅延させ、強度増進も減水効果のみによるものであったとしている。

セメントペーストの流動性に対する混和剤の添加効果として、Petrie^(2.2-3)はナフタレンスルホン酸縮合物を用い、セメントスラリーの挙動を従来のレオロジーの理論にあてはめている。結論として①セメントスラリーは通常の状態では、非ニュートン、チキソトロピック流動を示すが（図-2.1.）、十分な混和剤を添加することによりニュートン流体となる。②この時セメント粒子は凝集しない球状粒子として取り扱うことができるとしている。

セメントペーストの流動性と混和剤添加の関係については、この他にも多くの論文があるが、Baragano^(2.2-4)はセメント構成物質と混和剤の相互作用に注目した。3種類の混和剤（リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、及びメラミンスルホン酸）を用い、低 C₃A、高アルカリ、高粉末度（粒度細かい）の3種のセメントに対し、粘度計による流動特性の解析、強度、凝結時間の測定を行った。その結果、セメントの種類によって混和剤の添加効果が異なり、添加効果はセメント中の C₃A/CaSO₄ 比に依存し、この値が大きくなると流動性の改善効果は小さくなるとしている。

セッコウの種類と混和剤の効果については、Basile ら^(2.2-5)が検討している。C₃A/C₄AF 比、C₃S/C₂S 比の異なるセメントクリンカーにセッコウとして二水、半水セッコウを組み合わせ試製した4種類のセメントに対して、ナフタレンスルホン酸系の流動化剤を添加し、流動特性としてスランプ量の変化を見た。セメントへの混和剤の吸着量、と電位の変化にはほとんど差がなかったが、二水セッコウを含むセメントは、半水セッコウを含むものに対し、流動性の向上が著しかったとしている。

このように、混和剤の添加効果を考える場合、セメントの間隙質、特に C₃A

図-2.1.
回転粘度計による、チキソトロピー物質の流動曲線(2.2.3)

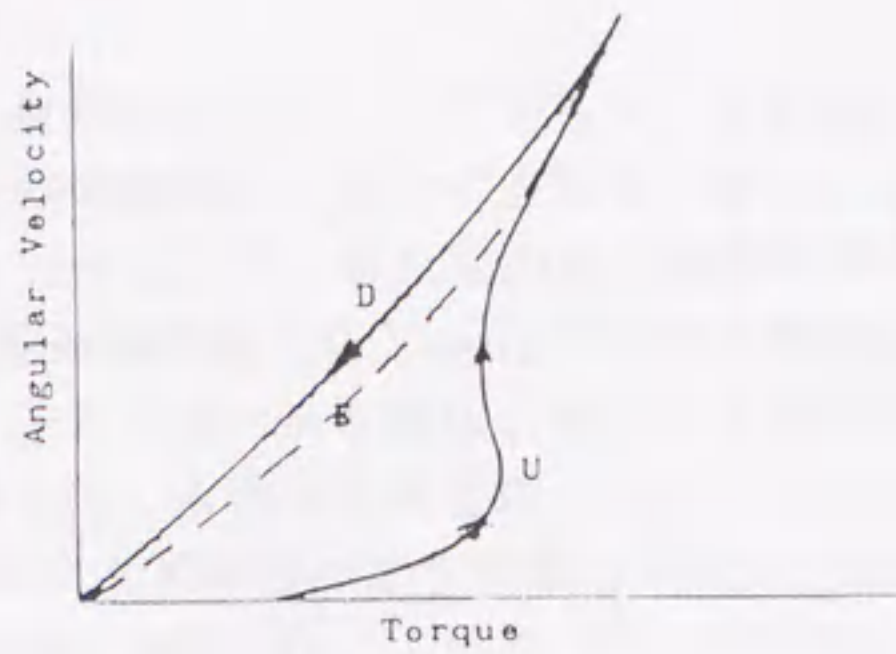


図-2.2.
アニオン性混和剤添加がセメント及び C_3S の水和に及ぼす影響(2.2.6)

(A-1: p-エチルベンゼンスルホン酸ナトリウム,
A-2: p-n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム,
A-3: β -ナフトリンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物
縦軸: C_3S の水和発熱ピーク時間)

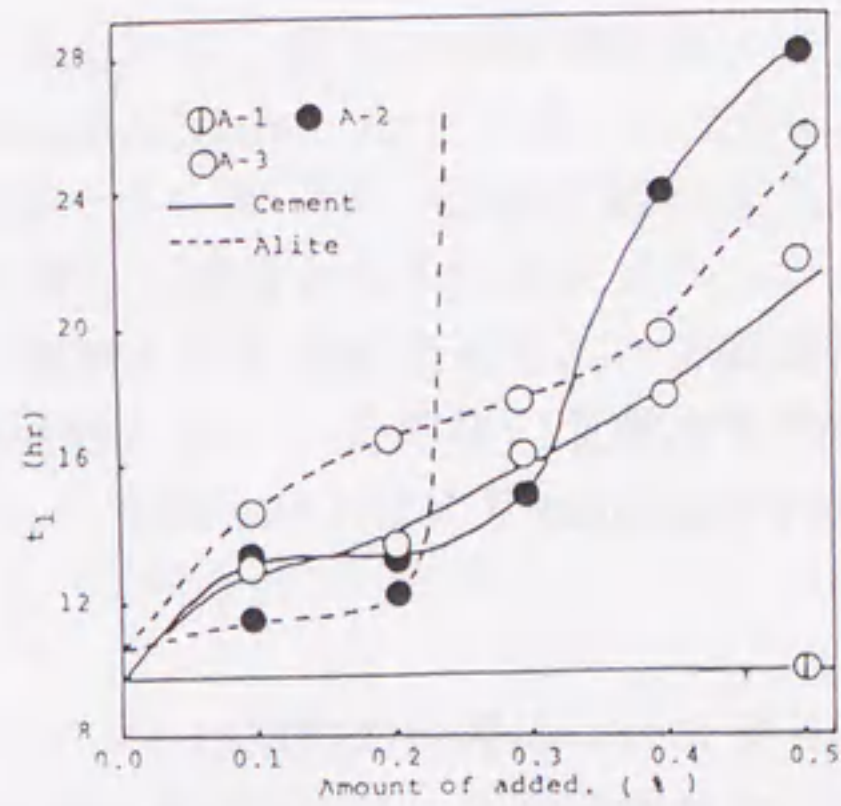
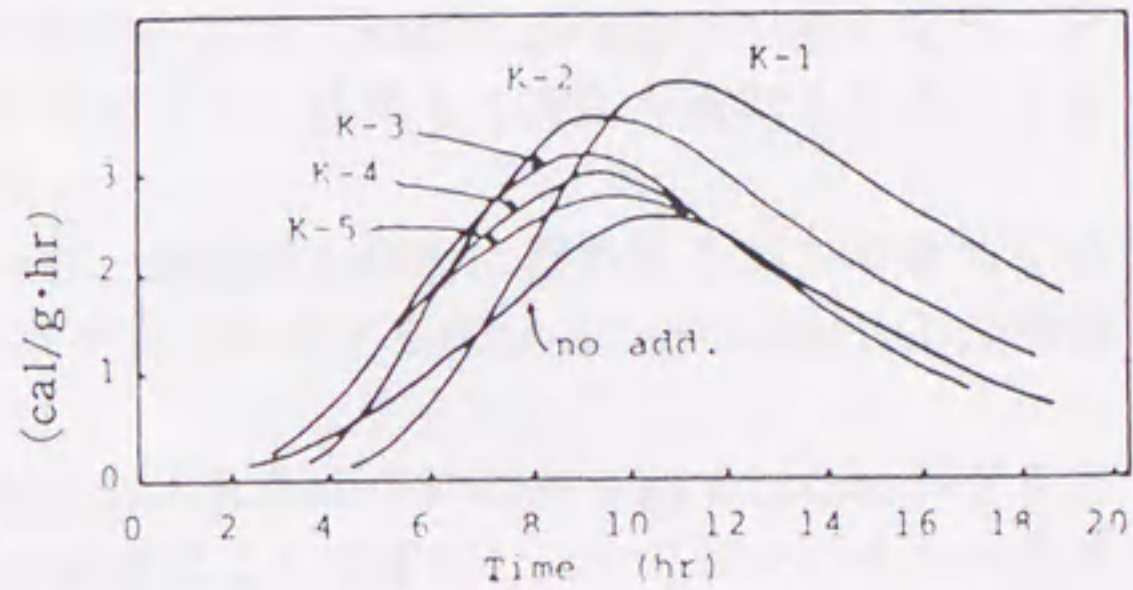


図-2.3.
カチオン性混和剤の C_3S 水和発速度に及ぼす影響(2.2.6)

(K-1: 塩化アンモニウム,
K-2: トリメチルアミン塩酸塩
K-3: 塩化テトラメチルアンモニウム
K-4: 塩化トリメチルフェニルアンモニウム
K-5: 塩化トリメチルトデシルアンモニウム)



と、その水和反応に最も関係の深い、セッコウとの相互作用が非常に大きな影響を持っている。

次にセメントの水和反応と、混和剤の関係についてであるが、混和剤によるセメント水和反応の阻害、異常な水和発熱反応に関係する報告が多い。近藤ら^(2.2-6)はアニオン系、カチオン系、ノニオン系の、疎水基の異なる数種類ずつの有機物をセメントに添加し、水和発熱曲線の変化を Young ら^(2.2-7)が整理した考え方を基に以下のように考察した。①アニオン系有機化合物は、不溶性カルシウム塩を形成し固体表面に沈着、疎水化し水和反応を遅延させる。またノニオン系有機物(PVA)はセメント粒子表面に水素結合により吸着し、やはり表面を疎水化させる。②一方、カチオン系有機化合物には、このような水和遅延を示す機構は見られないとしている(図-2.2.、2.3.)。

同様な考察は、Singh ら^(2.2-8)の報告にも見られる。彼らは高流動化剤のひとつ、メルメント(sulphonated melamine formaldehyde) をセメントに2.0%まで添加し、水和率、凝結時間、強度などを調べた。セメントが水と接触するとすぐに溶出される Ca^{2+} イオンが、表面に吸着し正電荷となるためにメルメントが吸着し、表面をブロックすることにより初期水和を遅延させる。一方表面を覆ったメルメントのコーティングは、ある時期に破れ、その後の急激な水和には大きな影響を及ぼさない(図-2.4.)。むしろ流動性向上により capillary pore が減少するため、中長期強度は増進するとしている。

Yilmaz ら^(2.2-9)は C_3A 水和に対するメルメント(SMF)の作用について着目した。SMF を 0.25wt%まで C_3A とセッコウの混合物に添加し、水和過程をコンダクションカロリメータ、熱分析、X線回折、電顕で解析した。72時間後にはすべての試料の生成相は同じになったが、それに至るまでの反応経路が異なる。セメントが水と接触した直後の発熱ピークが、SMF0.25%添加で低くなることから、 C_3A の水和に対して SMF が次のように作用して反応を遅延させることを示した。

① C_3A は水と接触した1~2分後、表面が水和物に覆われるが、できてくる水和物は非晶質である。このゲルはエトリンガイト($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)の前駆体であると考えられる。

②SMF は分子が大きすぎて、結晶質水和物の中には取り込まれないがゲルとの結合は起きる。ゲルは SMF との結合により安定化し、エトリンガイトへ成長するための核生成を遅らせる。

セメント水和とコンクリートの硬化過程の関係を考えると、スラリーの流動性は主として C_3A の水和に起因し、凝結以降の強度増進については C_2S 、 C_3S の

水和が決定因子となる。新しい混和剤が次々と開発されているが、混和剤本来の働きとともに、それぞれのセメント鉱物の水和に対する作用にも注意をしていく必要がある。

2.2.2. 混和剤のセメント粒子への吸着機構

ここでは 2.2.1. 後半に記載した、“セメントの水和特性に及ぼす混和剤の影響”とも重複するが、セメントを構成する各鉱物への吸着機構についてより詳しく既往の文献を見ていきたい。

混和剤の吸着機構に関する初期の報告として、Ramachandran^(2.2-10)は C_3S 、ボトルで水和した C_3S 、 $Ca(OH)_2$ に対し 0.015~1.0% のリグニンスルホン酸カルシウム (CLS) を水溶液、非水溶液で添加して吸着曲線を得た。そして C_3S に対しては 0.1% まで非可逆的に CLS が吸着するとしている。これは C_3S 自体に吸着するのではなく、 C_3S が正常に反応して、生成したカルシウムシリケート水和物に対し吸着が行われるからであると述べている。また C_3S 水和物への CLS の吸着は、水分子がよく水和物を分散し、CLS が水和物の interlayer に浸透するため、非水溶液よりも水溶液の方が吸着量は多いとしている。 C_3A に対しては CLS はよく吸着されるため C_3S に C_3A を加えておくと、かなり高濃度の CLS 添加でも C_3S の水和は停止しないとされている。

鈴木ら^(2.2-11)は、3種類のアニオン系、ノニオン系混和剤を C_3S の水和時に添加しその吸着機構について言及している。それぞれの混和剤の吸着機構は異なっているが、グルコン酸ナトリウム (アニオン系) の場合、0.1% の添加で C_3S の水和が抑制させられる。これは表面に疎水基が飽和吸着し、そのミセルに対し、すでに水溶液中に放出された Ca^{2+} イオンが吸着するため、 C_3S の水和を進める重要な因子である $Ca(OH)_2$ の生成が阻害されるためであるとしている (図-2.5.)。

Kondo ら^(2.2-12)は、構造と分子量の異なる数種類の混和剤を用い、セメントに対する混和剤の吸着曲線を求めた。 β -ナフタレンスルホン酸縮合物 (CNS) は、Langmuir 型、ポリスチレンスルホン酸 Na 塩 (NaPSS) は、High Affinity 型の吸着曲線を示した。これらの混和剤はある一定量以上添加されると、水和遅延を引き起こすが、CNS と NaPSS の吸着形態は大きく異なり、CNS は粒子表面に平らに、NaPSS はより立体的に吸着されるとしている (図-2.6.)。また NaPSS では濃度が高いとセメント粒子表面を覆うが、低濃度ではセメント粒子が NaPSS の架橋効果により集合体となることが報告されている。

Anderson ら^(2.2-13,14)はスルホン基を持ついくつかの superplasticizer (高流動

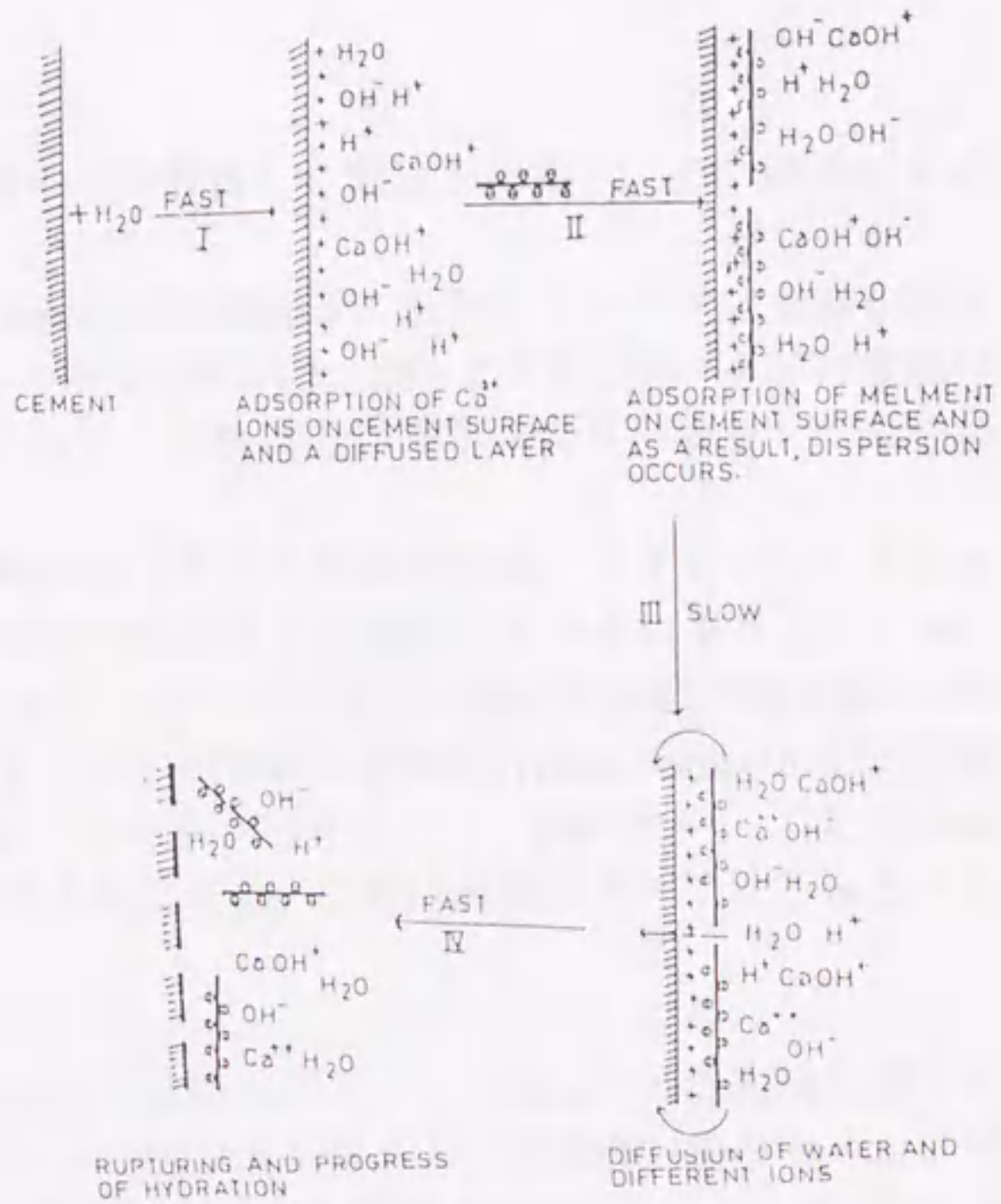


図-2.4.

混和剤（メルメント）を
添加した時のセメントの
水和メカニズム
(模式図) (2.2-8)

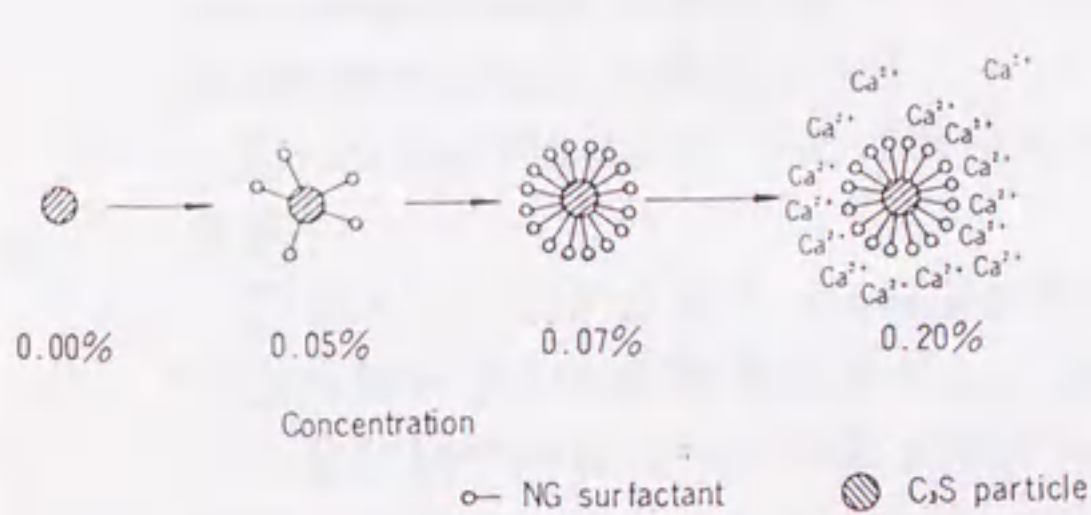


図-2.5.

グルコン酸ナトリウム溶液中での
C₃Sの水和メカニズム(2.2-11)

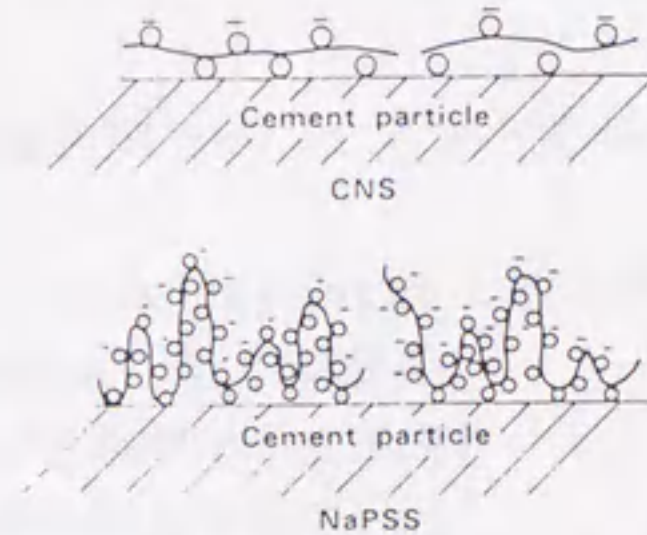
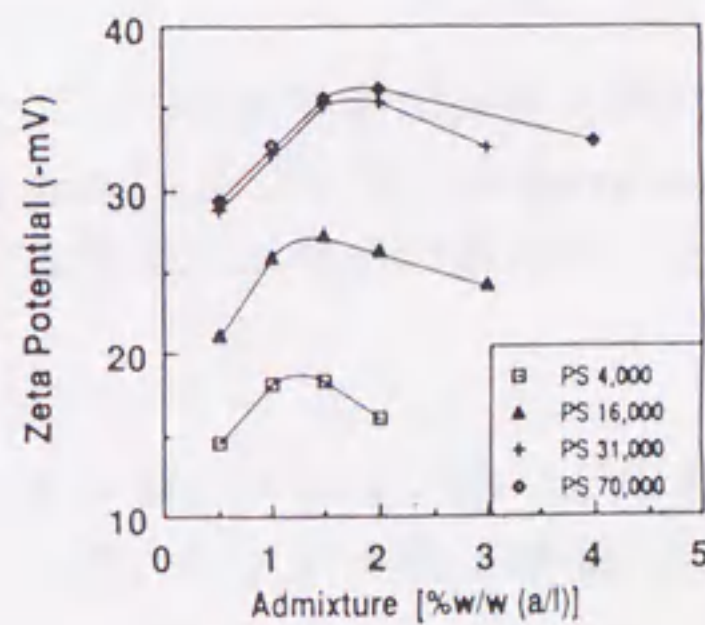


図-2.6.

有機混和剤の吸着形態(2.2-12)
(CNS; β -naphthalene sulfonate
NaPSS; polystyrene sulfonate)

図-2.7.

有機混和剤(polystyrene)
の添加量と電位の関係(2.2-14)



化剤) をセメントに添加した時の、吸着量と電位を測定し、その関係を求めた。

①セメント粒子の電位は、superplasticizer の添加によりすべて負値を示すがその絶対値は、ピークに達した後やや下がる(図-2.7.)。ピーク値は表面が混和剤単分子に覆われた状態であり、それ以上の添加により、吸着した分子が電気二重層を押し下げる。

②ポリスチレンスルホン酸縮合物(PS: 分子量 70,000) とナフタレンスルホン酸縮合物(A41: 分子量 15,000)の吸着量と電位の大きさに着目した。A41の方がPSの3倍の吸着量があるにもかかわらず、電位の負値の絶対値はPSの方が大きい。この理由として、A41は表面に連続的(train-formation)に吸着するので液相中の正イオンによって中和されやすいが、PSはループ状(loop-formation)に吸着するため中和されにくく、電位負値が大きくなると述べている。

Jolicoeurら^(2,2-15)は、最近のACI(米国コンクリート協会)の混和剤に関する国際会議で、異なる分子量を持つβ-ナフタレンスルホン酸(PNS)のセメントペーストに対する物理、化学的効果について発表を行っている。その中でsuperplasticizer(高流動化剤)とセメント粒子との相互作用及び、superplasticizerの効果として、

①van der Waals力、または静電力による混和剤分子のセメント粒子表面への吸着

②セメント粒子表面をchargingすることによるlong rangeの粒子間反発

③吸着分子の立体障害効果によるshort rangeの粒子間反発

④混和剤の吸着(特にC₃Aに対する)による初期水和の抑制

があるとしている。そして以下のような重要な知見を得ている。

(1)セメント以外の鉱物(quartz, Al₂O₃, TiO₂など)に対するPNSの吸着を調べたところ、吸着は鉱物表面の電位によって決まり、電位が0または正の時に吸着しやすく、負の時には吸着量が少ない。

(2)セメント粒子は、それ自身いろいろな電位を持っているためブロックを作りやすいが、superplasticizerの添加によってshort range, long rangeの反発力が生じ高流動化する。

(3)superplasticizerの添加時期によってその効果が大きく異なることがあるが、これはセメント鉱物の反応活性siteにどのようにsuperplasticizerが吸着するかによって、初期水和を抑制する作用の大きさが異なることに起因している。

以上をまとめると、混和剤はアニオン系、ノニオン系などの種類、分子量、分子構造(分子鎖)の状態などによって、セメント粒子表面への吸着形態が大

大きく異なってくる。それによってセメントスラリーの流動性に直接結びつく short range、long range の反発力が異なってくる。一方、過度の吸着によってセメント粒子の表面が疎水化され、水和反応が阻害されることがあるが、単に粒子表面の反応サイトが、混和剤の吸着によって覆われるかどうかということだけでなく、吸着と相前後して起こる粒子表面での急激な水和物の生成と、さらには液相中に放出される各種イオンが相まって、セメントと混和剤の相性問題をより複雑にしていると言える。

今後さらに色々な研究がなされていくと考えられるが、以上のことをきちんと整理し、時間的、空間的に正しい解析を行うことが、混和剤の正しい使用法の基礎となることは明らかである。

2.3. セメントの初期水和のメカニズム

C_3S は普通セメントクリンカーの 50%以上を占める、最も重要なセメント鉱物であり、セメントの凝結、強度発現など基本的な物性は C_3S に起因するところが多い。 C_3S についてはそのキャラクターと、水和活性、生成する水和物の物性との関係に関する、多くの研究があるが、特にその初期水和プロセスについての既往文献を整理した。

2.3.1. C_3S の初期水和における液相組成の変化

2.2.節で、水の中でのセメント粒子界面と混和剤分子との相互作用について、文献を整理したが、セメント粒子が水の中へ放出する各種イオン (Ca^{2+} 、 OH^- 、シリケートイオン、アルカリイオンなど) 濃度が、生成する水和物の種類及び、モルフォロジーをコントロールする最も大きな因子となる。従って、液相組成の時間変化を知ることは、特に初期水和を考える上での基礎データとなると考えられる。

Wu ら^(2.3.-1)は、 C_3S の初期水和過程を知るため、 C_3S に蒸留水及び数種類の無機塩を含む水溶液を添加して、液相中の Ca^{2+} 、 OH^- イオン濃度を原子吸光分析及び HCl による滴定によって求めた。 Ca^{2+} 、 OH^- イオン濃度は基本的には同様な時間変化を示し、Period A~D の 4 つのステージに分類された (図-2.8.)。それぞれのステージは、A:注水直後の急速な溶解、B:時間に比例した濃度上昇、C:ピーク値に達する、D:濃度低下、であり、ステージ B で $Ca(OH)_2$ が析出し始めるが、 C_3S の水和の方が速い。C に至って $Ca(OH)_2$ の析出が活発になり、それ以降 Ca^{2+} 、 OH^- イオン濃度は低下していくとしている。また、シリケートイオンによる $Ca(OH)_2$ 核形成の阻害効果についても言及している。

Young ら^(2.3.-2)は、 C_3S と接している液相のイオン濃度時間変化を測定し、

図-2.8.
 C_3S の水和液相中における
 Ca^{2+} 、 OH^- イオン濃度の
 経時変化(2.3.1)

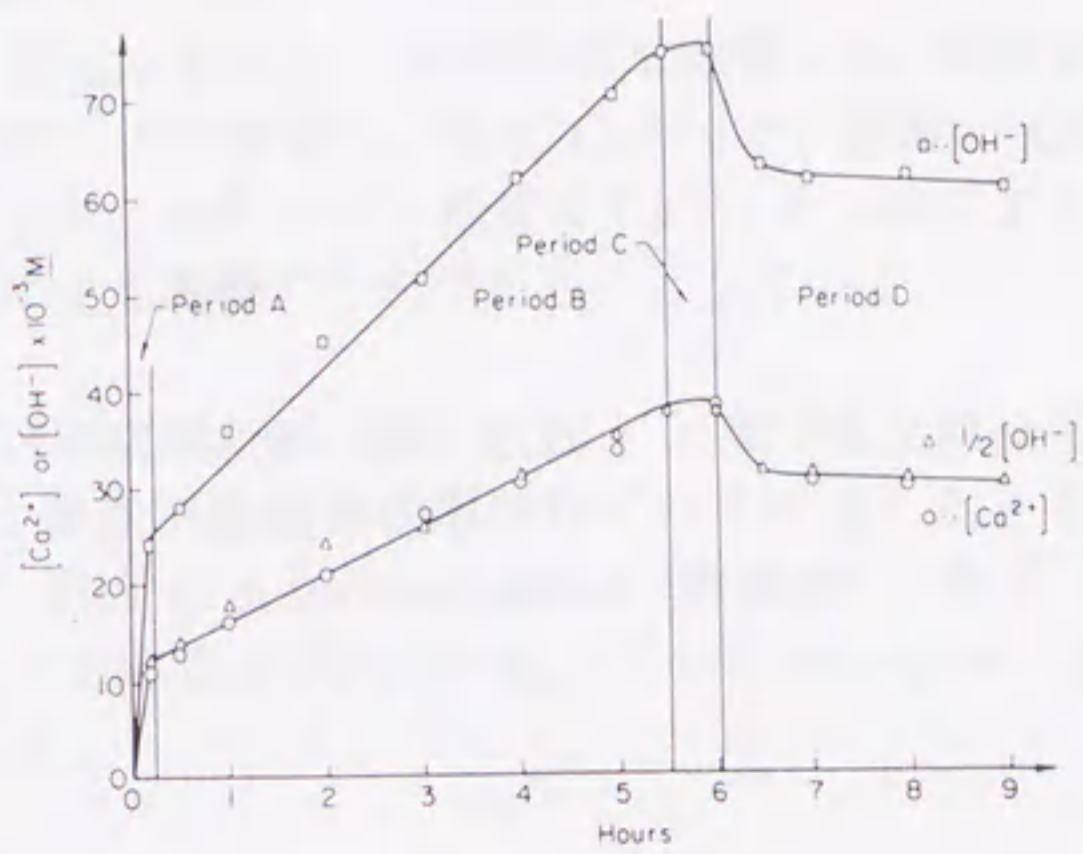


図-2.9.
 C_3S の水和液相中における
 $Ca(OH)_2$ イオン強度と OH^-
 イオン濃度の経時変化(2.3.2)

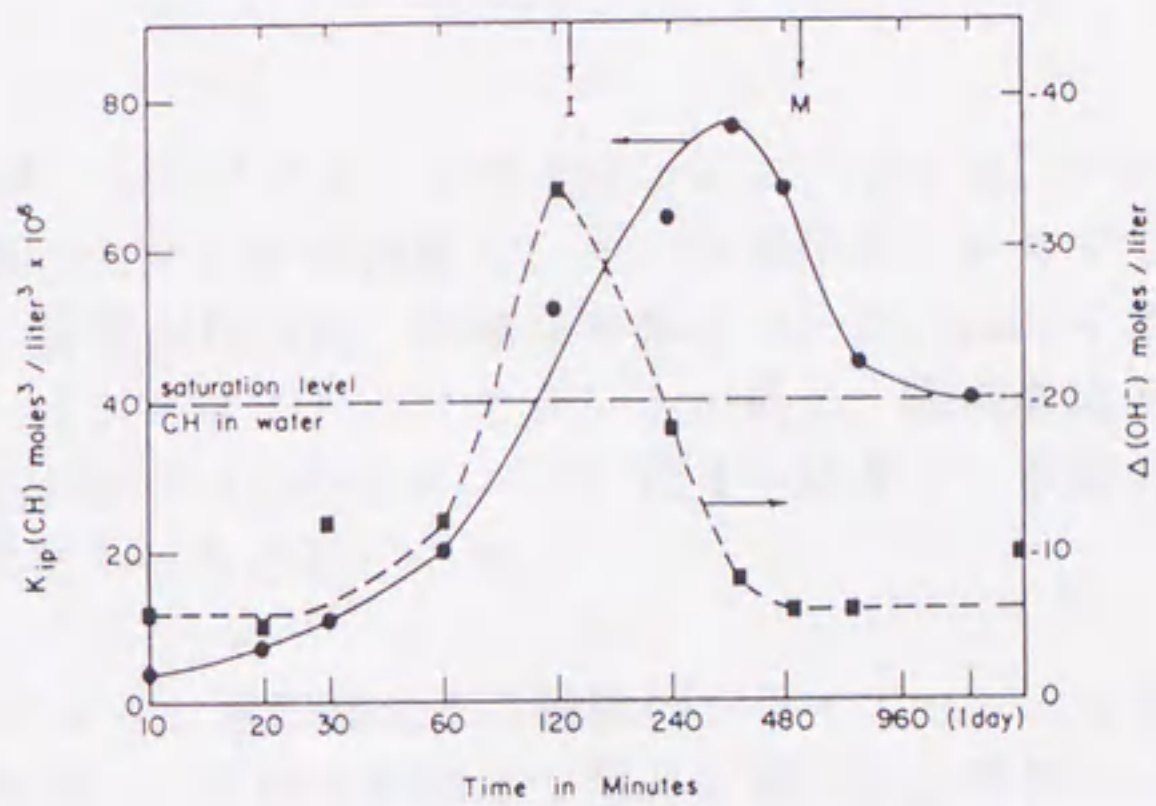
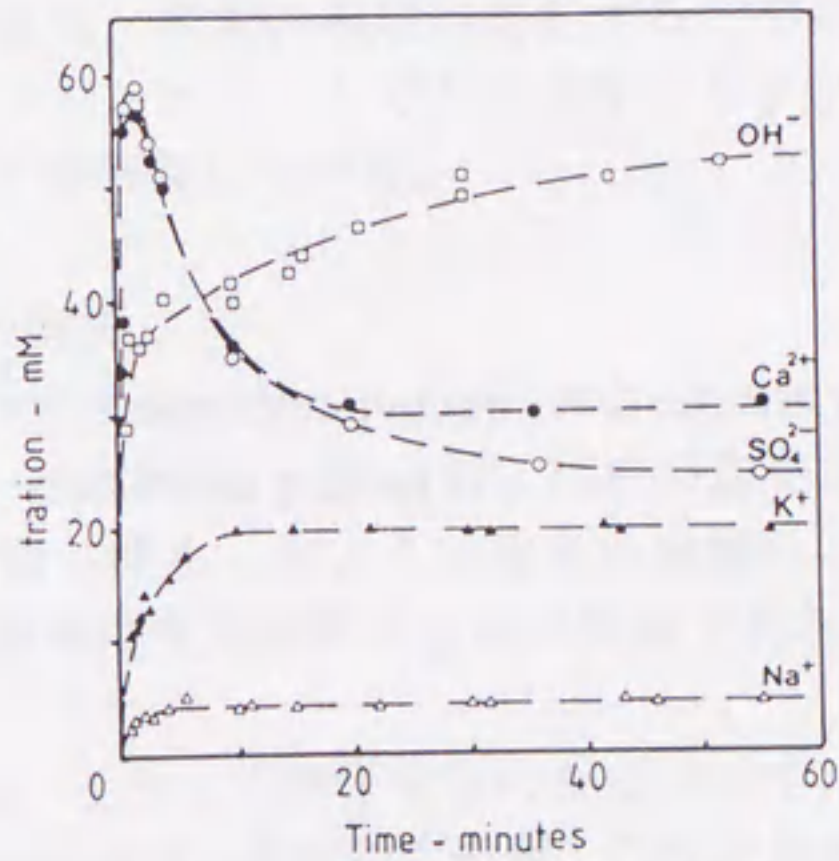


図-2.10.
 セメントペースト液相の
 各イオン濃度の経時変化(2.3.3)



Ca(OH)₂の核形成と C₃S の初期水和プロセスとの関係について述べている。液相中の Ca²⁺、OH⁻イオン濃度変化を見ると、水和開始2時間~24時間まで Ca(OH)₂のイオン強度は過飽和のレベルを保つ。また Ca²⁺イオン濃度と OH⁻イオン濃度は全く同じ変化を示さず、OH⁻イオン濃度は Ca²⁺イオン濃度より常に低い値を示す。これは炭酸化による影響のためであろうとしている。

この他、C₃Sの水和と、その液相組成変化(図-2.10.)に関する文献は多く出されており(2.3.3~5)、Ca(OH)₂濃度が過飽和状態からピークに達したときに Ca(OH)₂の析出が活発に行われ、C₃Sの induction period (誘導期)の終了、加速期への進行というプロセスとの対応がなされている。このことについては、さらに2.3.3.で詳細に review したい。

2.3.2. ポゾランセメントの初期水和における液相組成の変化

スラグ、フライアッシュなどの混合材の添加が液相組成におよぼす影響について、若干の文献を整理した。

Andersson ら(2.3.6)は普通セメントとスラグ、フライアッシュ、シリカ、ハイアルミナセメントなど、7種類のセメントを試製し、その供試体をプレスすることによって液相を絞り出し、分析を行った。詳細な考察はないが、Ca²⁺イオン濃度はフライアッシュセメント、ハイアルミナセメントが低く、耐硫酸塩セメントが最も高かった。また pH はすべてのセメントで 12.4~13.5 で、液相の Ca²⁺イオン濃度と明確な関係は無かったとしている。

Luke ら(2.3.7)は、スラグと、アルカリ量の異なる2種類のフライアッシュを添加したセメントの液相組成を解析し、生成水和物との関連を調べた。液相のイオン濃度は、セメントと混合材からのイオンの溶出と、生成した水和物への吸着のバランスによって決定される。また、液相の組成が安定するためには、予想よりも長い時間を要し、フライアッシュセメントで1~2年、スラグセメントでは、それ以上の時間を要することを報告している。

2.3.3. C₃S の induction period の解析

C₃Sの初期水和の研究の大半は、その induction period (=dormant period : 誘導期)に関するものといつてよい。induction period は、C₃Sが活発な水和を開始する直前の数時間の間、一見水和が停止したように見える期間のことで、セメント・コンクリートの凝結、短期強度を支配する重要な現象である。

この induction period がなぜ生じ、どうして終了するのかについては、結論から言って定説はない。induction period は、過冷却の金属、C₃S以外のセメン

ト鉱物の水和など、多くの他の反応でも見られる^(2.3.8)が、Odler ら^(2.3.9)は、その原因についてそれまでの考え方を整理し、以下のようにまとめている。

①C₃S 初期の水和層が、C₃S と水との接触を止めるが、水和層が浸透圧によって割れ、水との接触が再び始まる時が induction period の終了時である。

②最初にできた水和層が、非透水性のものから透水性のものへと変化する。(二次生成物の自己触媒作用)

③Ca(OH)₂ の核生成が、C₃S から放出される Ca²⁺イオンの sink となり、Ca(OH)₂ の結晶化が induction period の終了、加速期の開始の引き金になる。

④初期に C₃S の不完全な格子上に生成したカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) が、ある大きさ以上に成長すると、他の部分まで水和が広がる。

彼らはこの中でどの理論が妥当かを調べるために、液相組成の分析、C-S-H または Ca(OH)₂ の添加による induction period の変化を調べた (図-2.11.、2.12.)。C₃S の水和をコントロールするのは、液相中の Ca²⁺イオン濃度であり、Ca²⁺イオンが低濃度である限り C₃S の水和は進み、一定の濃度に達すると水和は停止する。一方、初期水和で生じた一次生成水和物とは、組成の異なる二次生成水和物の核が一定の大きさに達すると、急速に水和が進む。この時期が induction period の終了時点であるとした。そして、induction period の終了時に Ca(OH)₂ が析出するのは結果であり、Ca(OH)₂ が析出するので induction period が終了するのではないと結論している。

それに対し Young ら^(2.3.2)は、液相の Ca²⁺、OH⁻イオン濃度を測定し、それに対する種々の無機塩の添加効果から、induction period の終了と、Ca(OH)₂ の析出開始時期が一致し、Ca(OH)₂ の核形成が induction period をコントロールしているとして、Odler らの考え方と違った見解を示している。

Tadros ら^(2.3.10)は、液相中の Ca²⁺、シリケートイオン濃度、と電位の時間変化を測定し、induction period 終了時までの C₃S の水和メカニズムを以下のように表現した。

①C₃S が水と接触すると、表面の Ca²⁺イオンが盛んに溶出する。シリケートも H₂SiO₄²⁻イオンとして溶出するが、液相の [Ca²⁺] / [silicate ion] >> 3 であり、C₃S 表面に Si-rich 領域ができる。

②溶出した Ca²⁺イオンは、表面の O⁻イオンに吸着し、表面のと電位は+にチャージされる。また表面の Ca²⁺イオン rich 層により、それ以上の Ca の溶出は抑制される。(=induction period)

③液相の Ca²⁺イオン濃度は、シリケートイオンによる Ca(OH)₂ 核生成の抑制効果のために、長く過飽和状態が維持されるが、一度 Ca(OH)₂ が析出し始めると、Ca²⁺イオンの sink として働き、また C-S-H の生成核ともなるので、C₃S の水和は再加速され induction period は終了する (図-2.13.)。

図-2.11.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したときの
 C_3S の水和速度の変化(2.3.9)

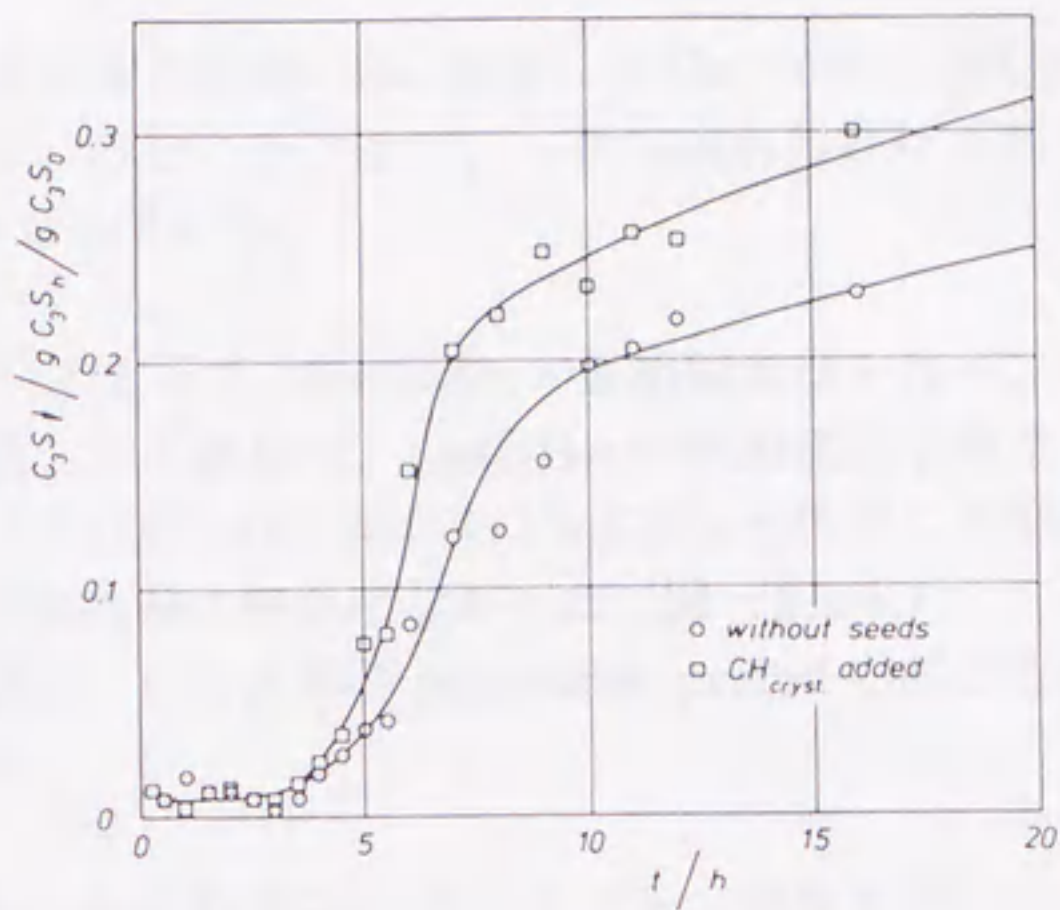


図-2.12.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したときの
 C_3S 水和液相中の Ca^{2+} イオン
 濃度の経時変化(2.3.9)

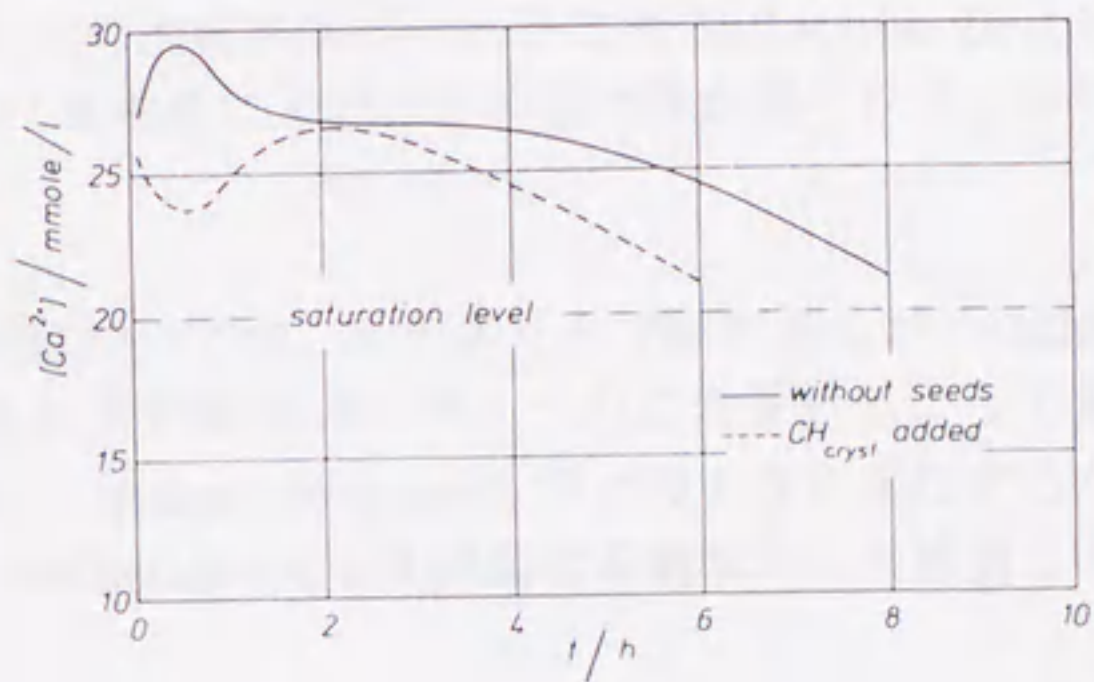
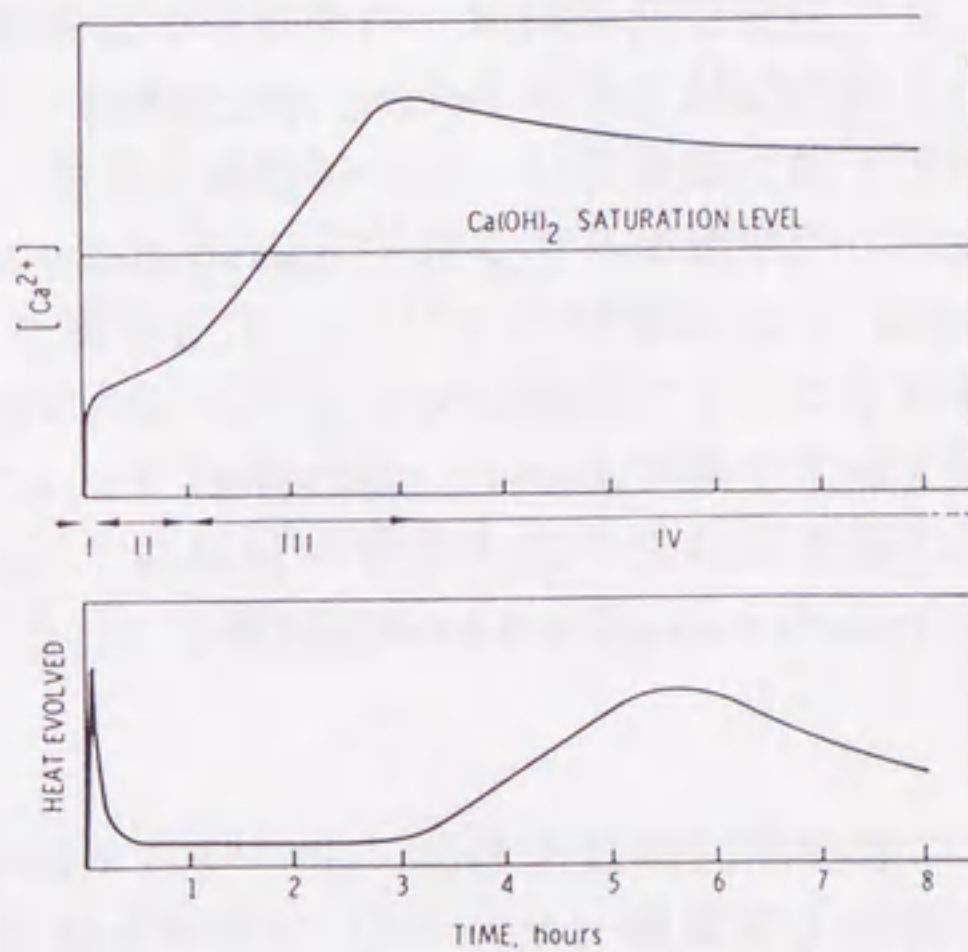


図-2.13.
 C_3S の水和発熱速度曲線と
 Ca^{2+} イオン濃度の関係(2.3.10)



この考え方は Young ら^(2.3-2)の考え方に近いが、吸着した Ca^{2+} イオンが C_3S からの Ca^{2+} イオン溶出を押さえているということで、一次生成水和物による C_3S 水和の抑制という考え方とも異なっている。

Brown ら^(2.3-11)は、 C_3S の水和によって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過飽和溶液を作り、その中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H を種結晶として添加し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出速度を測定したところ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出は加速されたが、はじめから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した溶液中で C_3S を水和させても、水和発熱曲線に変化はなかった (図-2.14.)。このことから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出それ自体は、 C_3S 水和の induction period の終了を決める本質的な要因ではないとした。

Stadeimann ら^(2.3-12)は、 C_3S の水和を ESCA とクリプトン吸着を用いて解析した。 C_3S 表面に生成する水和物の組成と、透水性から induction period の原因を考察した。その結果、水和初期にできる水和物の CaO/SiO_2 比は 2.0 以上と高く、構造が緻密であり、それ以上の水和が妨げられるため induction period が生じる。その後 CaO/SiO_2 比が 1.6 程度に下がるため透水性が高くなり、水和が加速されるとしている。

C_3S の induction period の解釈については、まだ多くの文献があるが、Odler が整理した理論のいずれか、またはその組み合わせたものに含まれるようである。一方 C_3S に色々な処理を加え、induction period がどのように変化するかを研究した報告がいくつかあり、induction period の異なる側面からの検討と言えるであろう。

Odler ら^(2.3-13)は、合成 C_3S の焼成後の冷却条件、粉碎条件を変化させ、あるいは長期保存を行った場合、 C_3S の induction period の長さがどのように変化するかを検討した (図-2.15.)。急冷、過粉碎など、 C_3S 表面に格子欠陥を起こさせるような処理を行うと、induction period が短くなり加速期の水和速度も大きく伸びる。また長期保存した場合、アニーリング効果により induction period が逆に伸びることが確認された。このことから最初にできた水和層が破壊する、あるいは変化することによって induction period が終了するという説 (protective layer theory) ではなく、C-S-H の核が生成する C_3S 表面の活性サイトが induction period を支配するという説 (delayed nucleation theory) に結果が一致したと報告している。

Fierens ら^(2.3-14)、および Chatterji ら^(2.3-15)も、 C_3S 合成時に熱処理の方法を変えた 5 種類の試料について、初期水和時の Ca^{2+} イオン濃度変化を測定し、

図-2.14.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中と、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 固相が存在する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液
 中での C_3S の水和発熱速度曲線(2.3-11)
 (全く差がない)

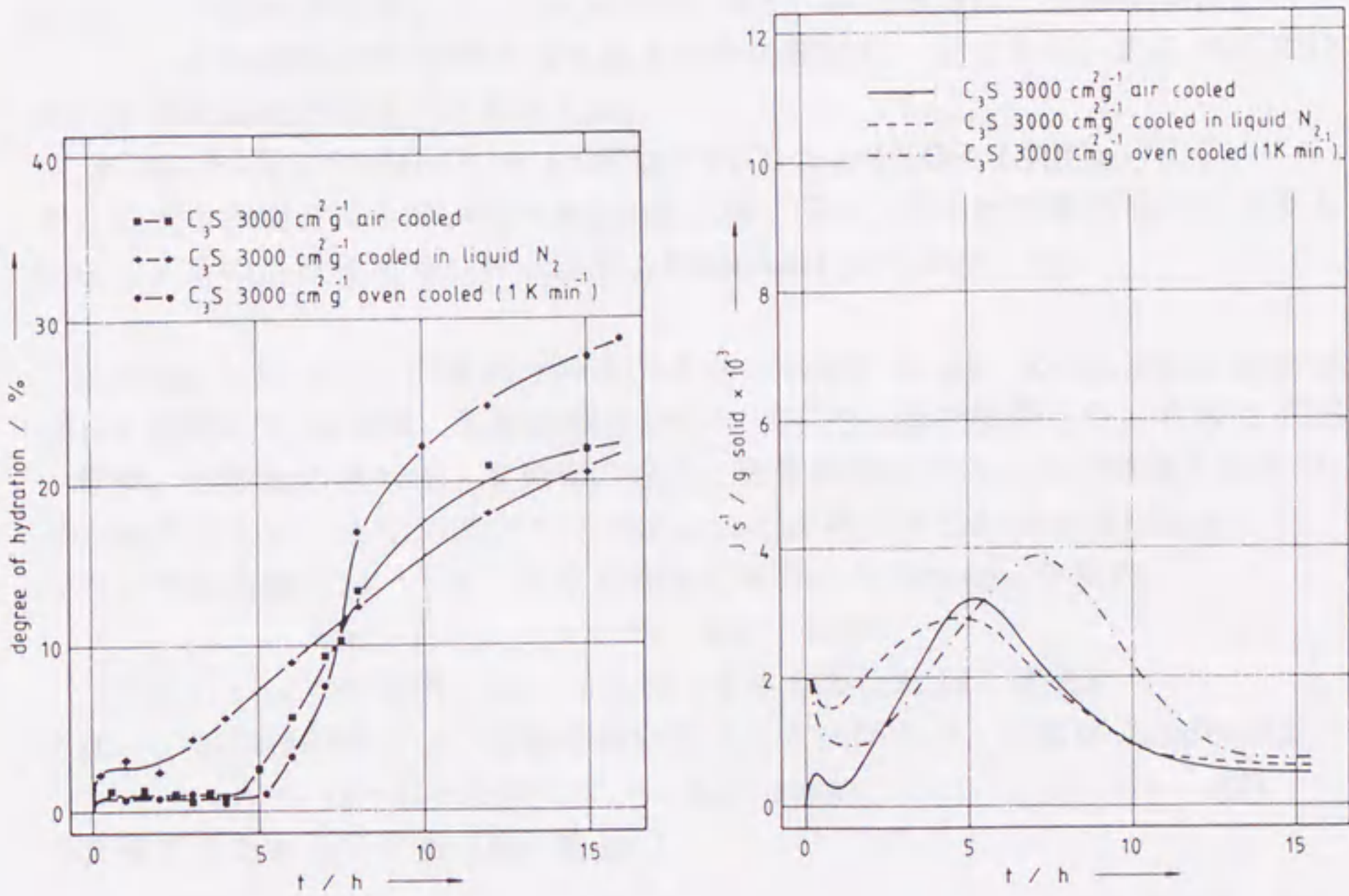
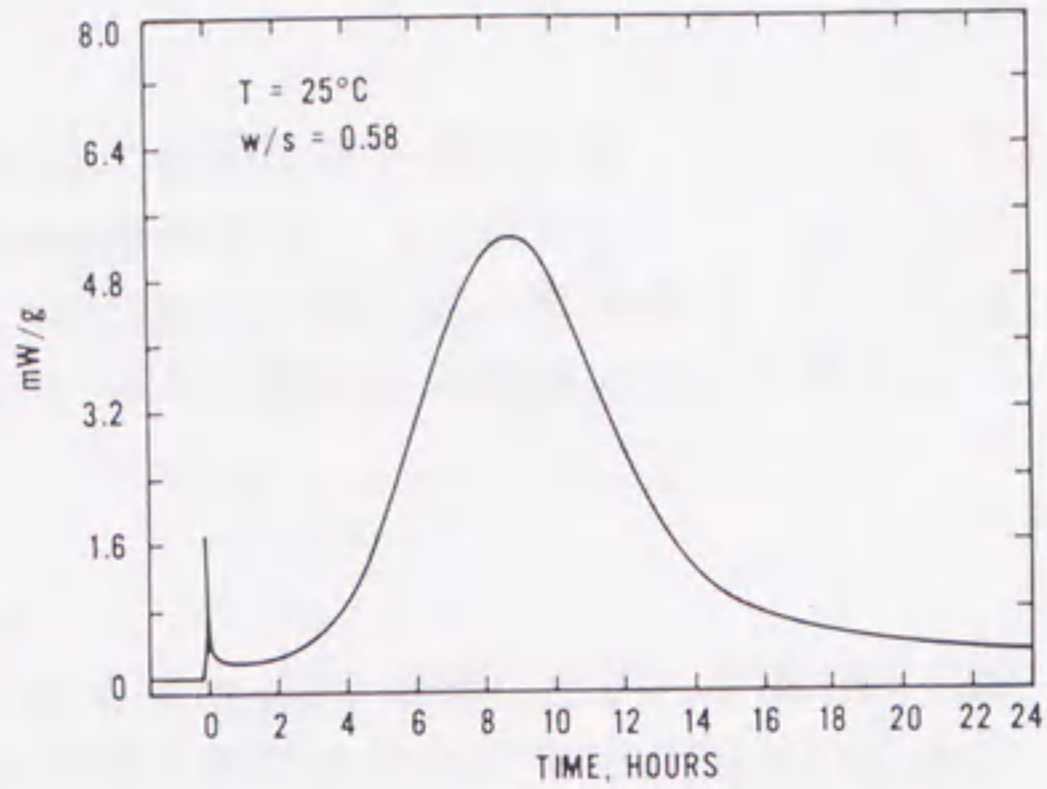


図-2.15. 合成 C_3S の焼成後の冷却条件を変化させた時の、
 C_3S の水和率 (左) と水和発熱速度曲線 (右) (2.3-13)

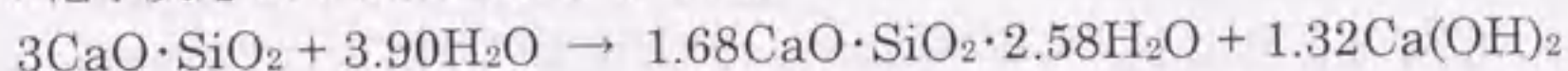
induction period に代表されるセメントの活性度、生成水和物などが熱処理の方法によって、大きく異なることを見いだした。

以上のように C_3S の induction period の成因には、未だ定説というものはないが冒頭に述べたように、induction period はセメント・コンクリートの初期水和特性を決定する大きな要因のひとつである。本論文、第4章で induction period の原因に対する深い考察を行い、さらに凝結との関係について明らかにしていく。

2.3.4. C_3S の初期水和のメカニズム

前項では induction period に焦点をあてて review を行ったが、本項では C_3S が注水直後から、数日経過するまでの初期水和プロセスの中で液相とのイオンのやりとり、生成する水和物の同定、初期水和硬化体のキャラクタリゼーション、さらには初期水和プロセスと凝結との関係について、文献を整理した。

Fujii ら^(2.3-16)は、 C_3S の水和を反応速度論から検討した。5°Cから40°Cの温度範囲で C_3S を水和させ、生じる $Ca(OH)_2$ 量と、結合水量は、直線関係にあることから、水和時間 100 時間まで生成水和物の組成は一定であり、 C_3S の水和は次の化学反応式で表現できるとした。



また生成水和層の厚みが、0.4~0.5 μm に達すると、反応は拡散律速に従うようになり、その活性化エネルギーは約 5.0kcal/mol であるとした。

Ludwig ら^(2.3-17)は、 C_3S の水和を①水との接触(~5分)、②induction period (~6時間)、③加速期、④減速期に分けて反応速度論を展開した。水和は C_3S の溶解、水和物の核形成、水和物の成長、物質移動などによって制御されるが、どの時点においても1つのプロセスによって表現できるわけではないとした。その上で加速期においては、核形成速度に依存する Abrami 方程式

$$-\ln \{1 - (\alpha - \alpha_0)\} = k_1(t - t_0)^M \quad \text{-----(1)}$$

(ただし、 α : 水和率、 α_0 : t_0 における水和率、 k_1, M : 定数)

に従い、水和層が厚くなり拡散律速に従うようになると、水和は Jander 式、

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = k_2t - \text{const.} \quad \text{-----(2)}$$

で表現できるとしている (図-2.16.)。

Fujii らの報告のうち、水和物組成が水和後 100 時間まで一定であるということとは、現在では誤りであると考えられるが、 C_3S 水和のキャラクタリゼーションの基本的な理論として評価され、その後の研究に大きな影響を与えている。

次に初期水和生成物の同定についてであるが、Dent Glasser ら^(2.3-18)が、Lents、Tamas らによって開発された、trimethyl sililation 法(TMS 法)を活用して研究を行っている。TMS 法は現在の所、化学的にシリケートの高分子化プロセスを知る唯一の方法であり、材令1日から15ヶ月までのC₃Sの水和に適用した。モノマーシリケート量が未反応C₃S量とよく一致することから、ほとんどすべてのモノマーはC₃Sによるものである。生成する水和物は材令数日までは、完全にダイマーであり、長期材令になるとダイマーとポリマーが混在するようになるとしている。また内部水和物、外部水和物(inner-, outer-hydrate)と未反応C₃Sについて概念的モデルを示した(図-2.17., 2.18.)。

一方Rodger ら^(2.3-19)は、cross-polarization NMRを用いて水和物を解析し、induction periodにおいてモノマーからダイマーへの質的变化が起こり、加速期に至ることを示し、Dent Glasser らの考えとは異なった報告をしている。

C₃S周囲に生成するカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の組成と構造については、2.5節で整理を行うが、特にC-S-Hの分類と初期水和メカニズムの関係についての記述を以下にまとめた。

ごく水和初期のC₃S表面の水和物生成について、Menetrier ら^(2.3-20)は、ESCAと高分解能SEMを用いて観察を行い、水和30秒後にすでにC₃S表面にleachingの跡が見られ、1分後には水和物生成を確認し、そして20分後にはType II水和物(C-S-Hの形状によるDiamondの分類^(2.3-21))に覆われるとしている。

C₃Sの注水直後の水和は予想以上に速く進行するが、同様な報告がRegourd^(2.3-22)らからされている。彼らはXPSを用いた解析によって、水和直後にはC₃S表面からcongruent dissolution (C₃Sの組成での溶解)が起こるが、5秒後にはCaO/SiO₂比の低い水和物が表面に析出し、その後よりCaO/SiO₂比の高い水和物が生成するとしている(図-2.19.)。

C-S-Hの結晶性と組成から、C-S-H(I)、C-S-H(II)という分類がTaylor^(2.3-23)によってなされているが、それとは別の観点で、生成する水和物の位置関係から、内部水和物、外部水和物という表現があることはすでに述べた。

Jennings ら^(2.3-24)は、電子顕微鏡の背面反射像を用いてC₃Sの微構造、組成について検討している。1日材令でC₃S粒子の周囲に薄いC-S-Hの層が見られ、3日にかけてそのC-S-H層が厚くなる。10日材令では初期のC-S-Hとは異なる水和層が認められるようになり、28日になると2種類のC-S-Hの識別が容易になるとしている。C₃Sに近い部分は不規則形状のType I、遠い部分には繊維

図-2.16.
 C_3S の水和率の Jandar 式
 への対応(2.3-17)

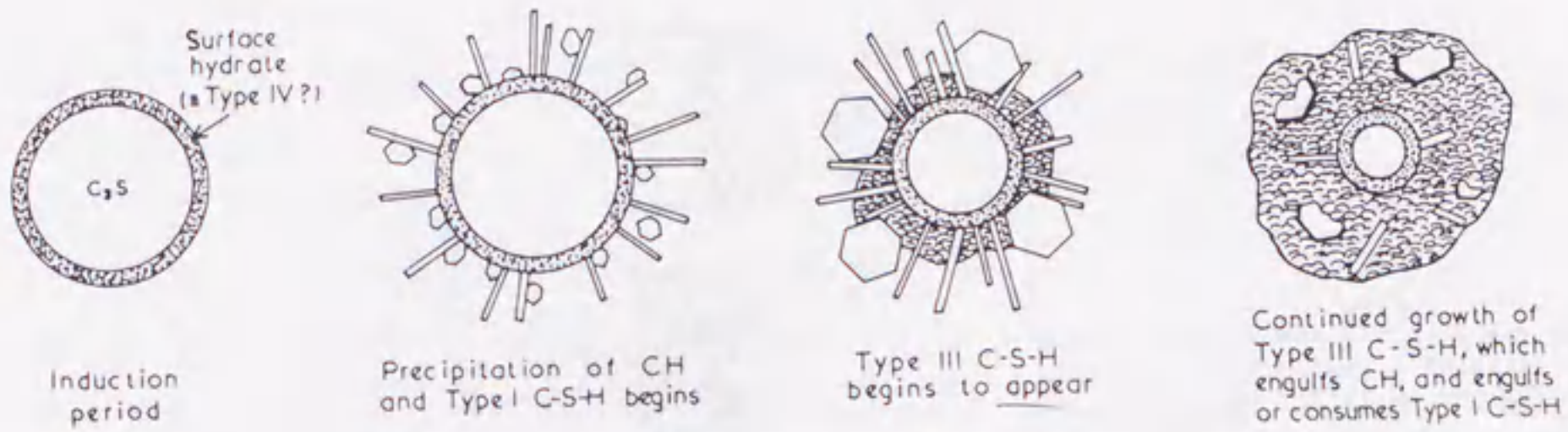
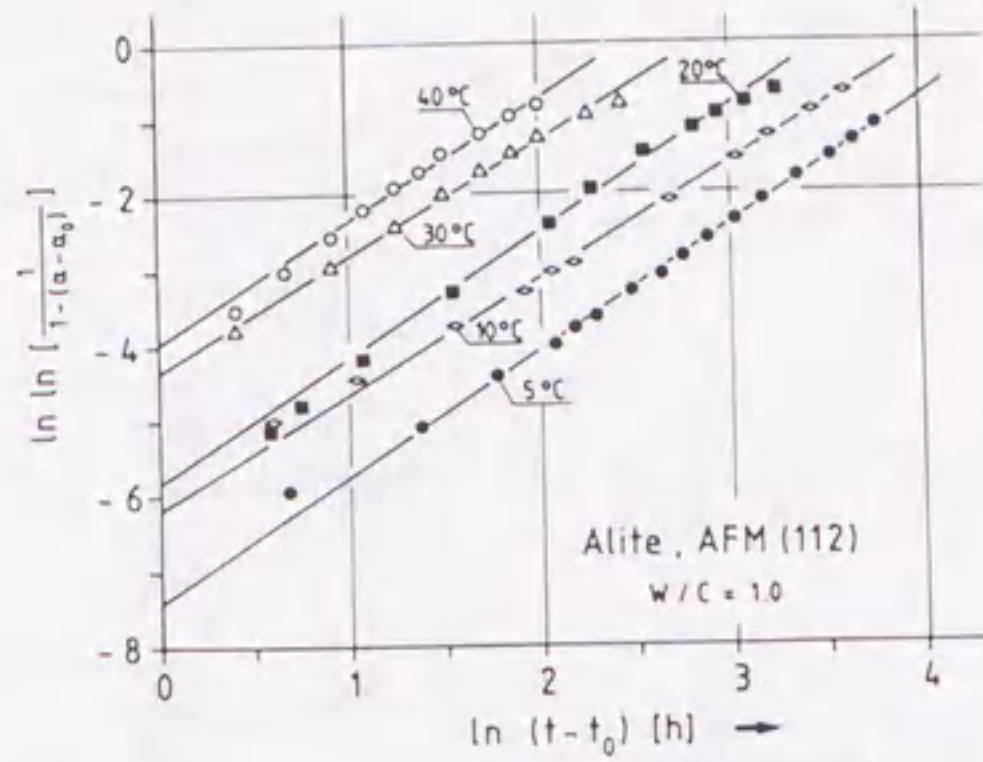


図-2.17. C_3S の水和メカニズム (induction period 後) (2.3-18)

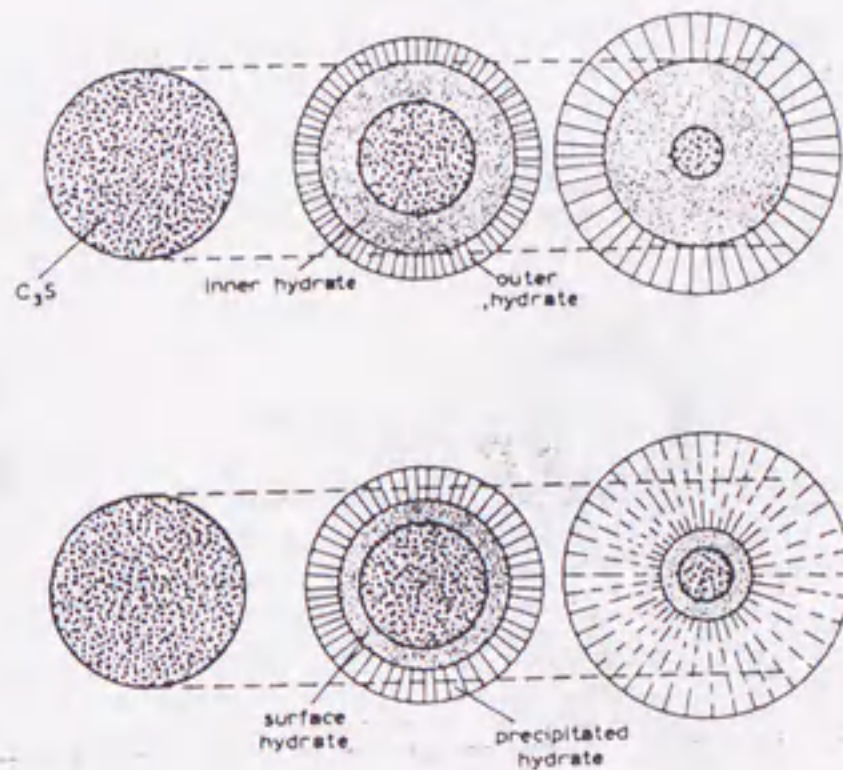


図-2.18. C_3S の水和メカニズム
 (C_3S の粒界面と内部、外部水和物の関係) (2.3-18)

図-2.19.
注水後4時間までの C_3S
の水和メカニズム(2.3.22)

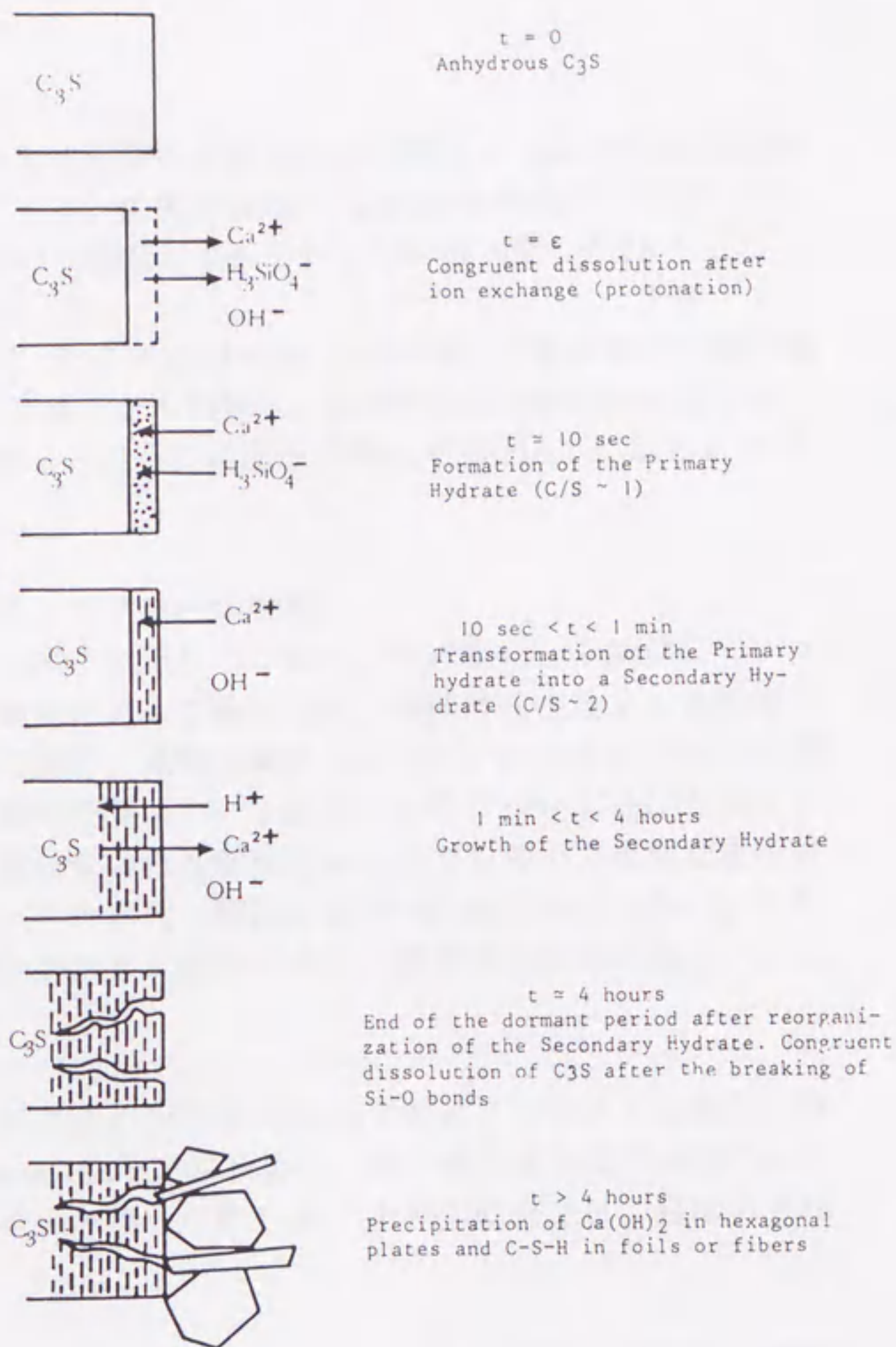
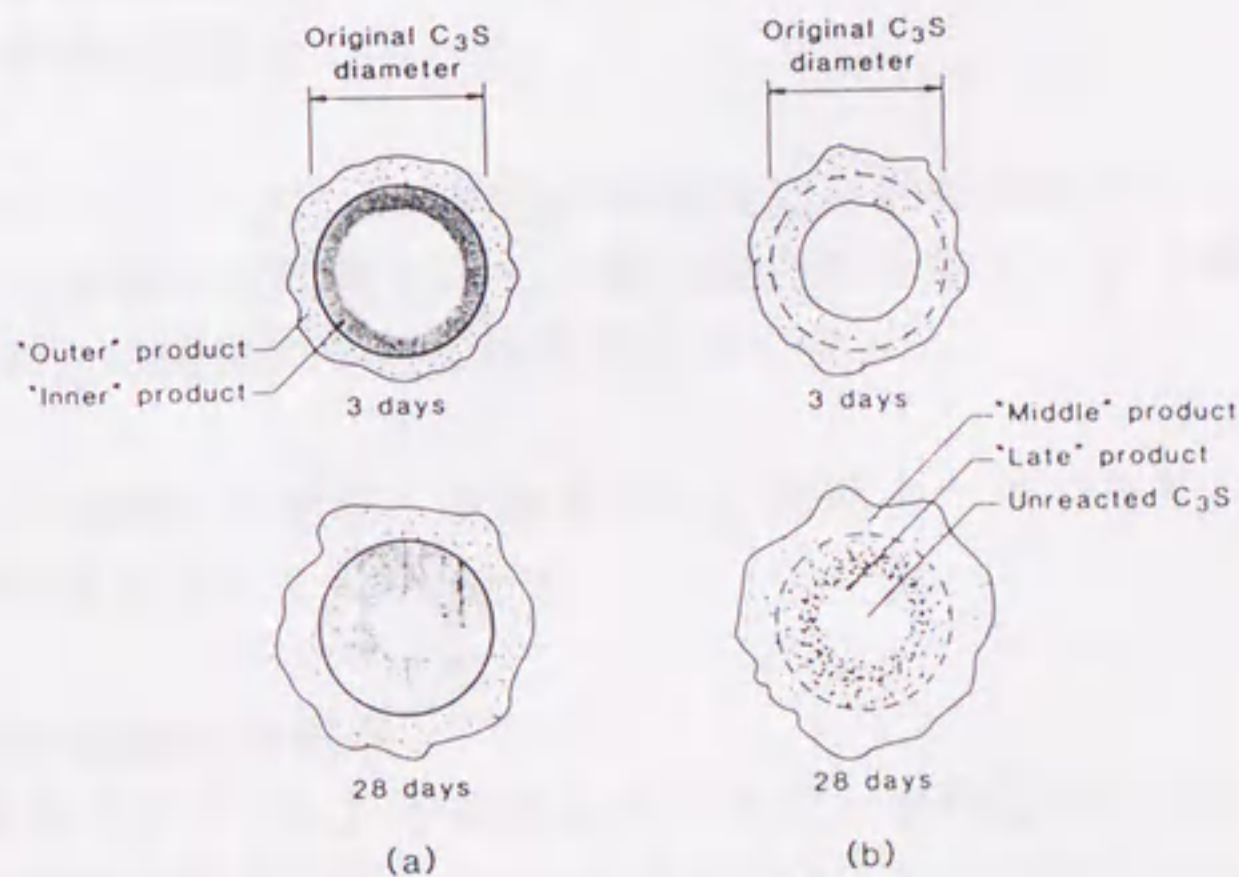


図-2.20.
未反応 C_3S 、内部、
外部水和物の位置
関係(2.3.24)



状の Type III が生成し、Type I 水和物は次第に厚みを増して C_3S の元の表面の位置がはつきりしなくなってくる。従来の inner-、outer-水和物という言い方の他に middle-、late-水和物という表現もできるとしている (図-2.20.)。

同様な報告は他にもあるが、その中で Melzer ら^(2.3-25)は、TEM 観察と電子線回折によって C_3S 表面から生成した水和物を、①針状(needle-like)と②シート状(sheet-like)の2種類に分類し、さらに結晶性の高い C-S-H に α -から δ -の4タイプがあるとしている。

2.3.5. セメントの初期水和とスラリーの物性

ここでは、セメント初期水和とスラリーの物性、特に凝結との関係についての記述をまとめてみたい。条件によって異なるが、凝結は注水後2~6時間後に起こる硬化現象の一つの尺度で、通常の試験としてはプロクター(針)の貫入抵抗によって決定する。凝結時間はフレッシュコンクリートおよびモルタルの可使時間を決め、さらに凝結後の強度発現を知る上でも極めて重要な実用的指標の一つであるが、セメントの水和と凝結を結びつける報告は少ない。これは2つの物理現象の意味合いが大きく離れており、直接的な検証が難しいからであると考えられる。

Skalny ら^(2.3-26)は、セッコウによる C_3A の水和の遅延メカニズムを研究する中で、 C_3A がセッコウと topochemical に反応し、微小結晶またはゲル状のエトリンガイトを生成し、 C_3A 表面を覆うため C_3A の水和が阻害され、凝結が遅れるとしている。

Locher^(2.3-27)は、セメントの水和を C_3S と C_3A の水和に分離して研究し、凝結から硬化過程について、 C_3A の水和によって骨格が作られ、 C_3S の水和物がその空隙を埋めていって強度発現に至るとしている。

また Otubo ら^(2.3-28)は、セメントペーストの粘性の時間変化を回転粘度計によって調べ、せん断速度と応力曲線の時間変化から、混和剤の添加効果などを議論しているが、セメント水和との関係については言及していない。

セメント水和と、凝結との関係の解明は、本論文の中心課題の一つであり、第4章に筆者の詳しい解析結果を示していきたい。

2.3.6. ポゾランセメントの初期水和機構

セメントに反応性珪物粉末(ポゾラン)を添加したときの、水和過程についての研究は、セメント化学国際会議で詳細な review がなされている^(2.3-29,30)が、

ここでは代表的ないくつかの論文を紹介する。

川田ら^(2.3.31)は、ポルトランドセメントに外割り、内割りでフライアッシュ、石灰石粉末を添加し、水和発熱曲線の変化からセメントの初期水和に及ぼす影響について考察した。フライアッシュにおいても、また短期的には不活性と考えられる石灰石粉末の添加においても、セメント単位量当たりの発熱量は増加する。この原因として、フライアッシュを含めた鉱物微粉末をセメントに添加すると、微粉末がセメント粒子のフロックの中に入り込み、セメント粒子周辺における水和生成物の析出空間を拡げることにより、セメントの初期水和量を増大させると結論している。

Beedle ら^(2.3.32)は、 C_3S の水和に及ぼす鉱物粉末（ポゾラン反応を示さないものも含めて）を添加し、水和発熱速度の変化及び生成する水和物の構造を NMR によって調べた。添加したものは、それぞれ粒径の異なる非晶質シリカ、粘土、アルミナ粒子であり、添加により著しい水和促進効果のあったのは、非晶質シリカであった。図-2.21., 2.22. に示すように粒度によっても促進効果は異なり、また反応の進行に伴って生成する水和物のチェーンは長くなるとしている。

Dobson ら^(2.3.33)は、 C_3S 水和に対する微小シリカ粒子の添加効果を水和発熱曲線、TG、電顕観察及び ^{29}Si NMR によって解析した。これらの結果から、微小シリカが C_3S 水和を加速することが確かめられたが、この加速効果は C_3S の induction period に対しては影響がないとしている。Young らは C_3S 水和の加速と induction period の短縮は相関があるとしており、また水和物中にはモノマーは存在しないとしているが、この報告の結果は Young らのいずれの結論とも一致していない。そして水和促進の理由として、シリカの添加が、 C_3S の水和を遅延させる原因となる C-S-H 及び $Ca(OH)_2$ の生成に対し、その析出空間を拡げるためであるとしている。

Gutteridge ら^(2.3.34, 35)は、2つの論文でポルトランドセメントに対してポゾラン活性のある物質と、ない物質を添加してその効果を見た。ルチルのようなポゾラン活性のない物質でも、注水後7時間以降のセメント水和を促進した。(図-2.23.) これは C_3S 周囲に水和物が生成して、水和が拡散律速になる迄の時間が鉱物の添加によって緩和されるからであるとしている。また、フライアッシュ、スラグのようなポゾラン活性のある物質の添加では、初期材令では水和を遅延させるが、ある材令以降では促進に転じる。いずれにしても、二次物質の添加によって水和物の析出空間が拡大され、水和が促進されると結論している。また induction period に関しては、 $Ca(OH)_2$ の核生成 site の数を増やし、結果として critical size に達するまでの時間を延ばすため、induction period の時間

図-2.21.
 粒度の異なる非晶質シリカを
 20%添加したときの C_3S の
 水和発熱速度曲線の変化(2.3-32)

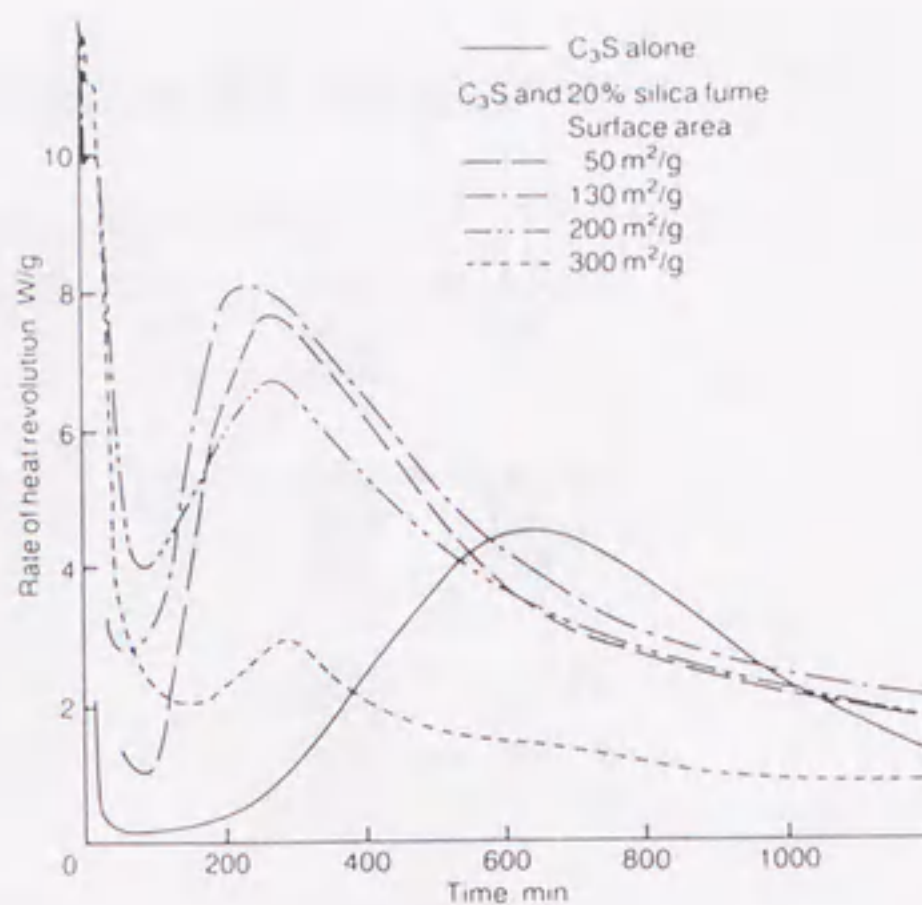


図-2.22.
 粒度の異なる非晶質シリカを
 20%添加したときの C_3S ペー
 スト中の $Ca(OH)_2$ 量(2.3-32)

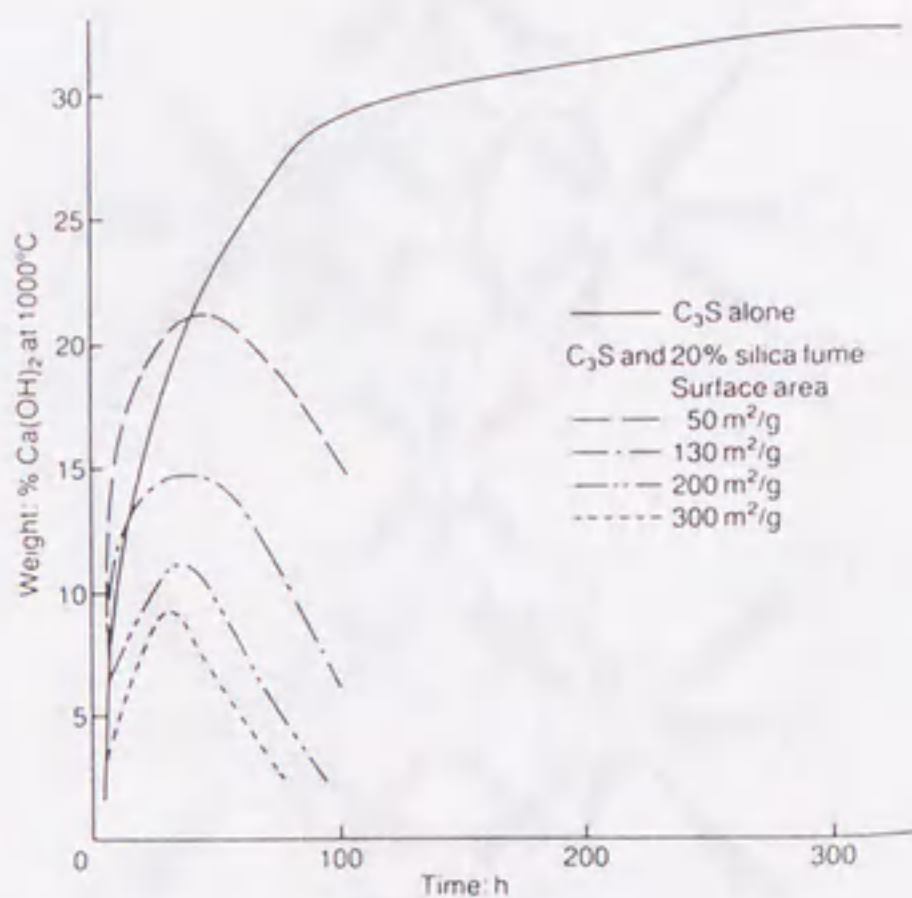


図-2.23.
 ルチル粉末を添加したときの
 水和率から求めた、ルチルの
 セメント等量係数 (1.0でセメ
 ントと同一の機能があることを
 示す。) (2.3-34)

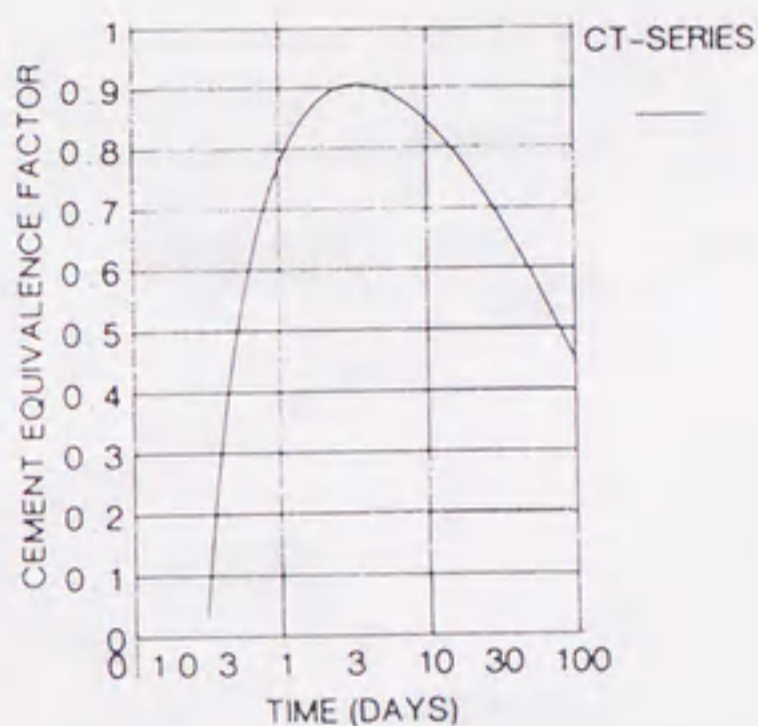


表-2.1. 膨張セメントの分類と主要な水和反応(2.4.1)

Type K cement					
Reaction (1)	$C_4A_3\bar{S}$	+ 8CSH ₂	+ 6C	+ 80H	→ 3C ₆ A ₂ S ₃ H ₃₂
Weight (%)	16.2	36.6	8.9	38.3	100
Molar vol (cm ³)	235	594	101	1440	2175
Type M cement					
Reaction (2)	CA	+ 3CSH ₂	+ 2C	+ 26H	→ C ₆ A ₂ S ₃ H ₃₂
Weight (%)	12.6	41.1	8.9	37.4	100
Molar vol (cm ³)	53	223	34	468	725
Type S cement					
Reaction (3)	C ₃ A	+ 3CSH ₂		+ 26H	→ C ₆ A ₂ S ₃ H ₃₂
Weight (%)	21.5	41.1		37.4	100
Molar vol (cm ³)	89	223		468	725

図-2.24.

エトリンガイトの(11 $\bar{2}$ 0)から見た結晶構造(2.4.2)

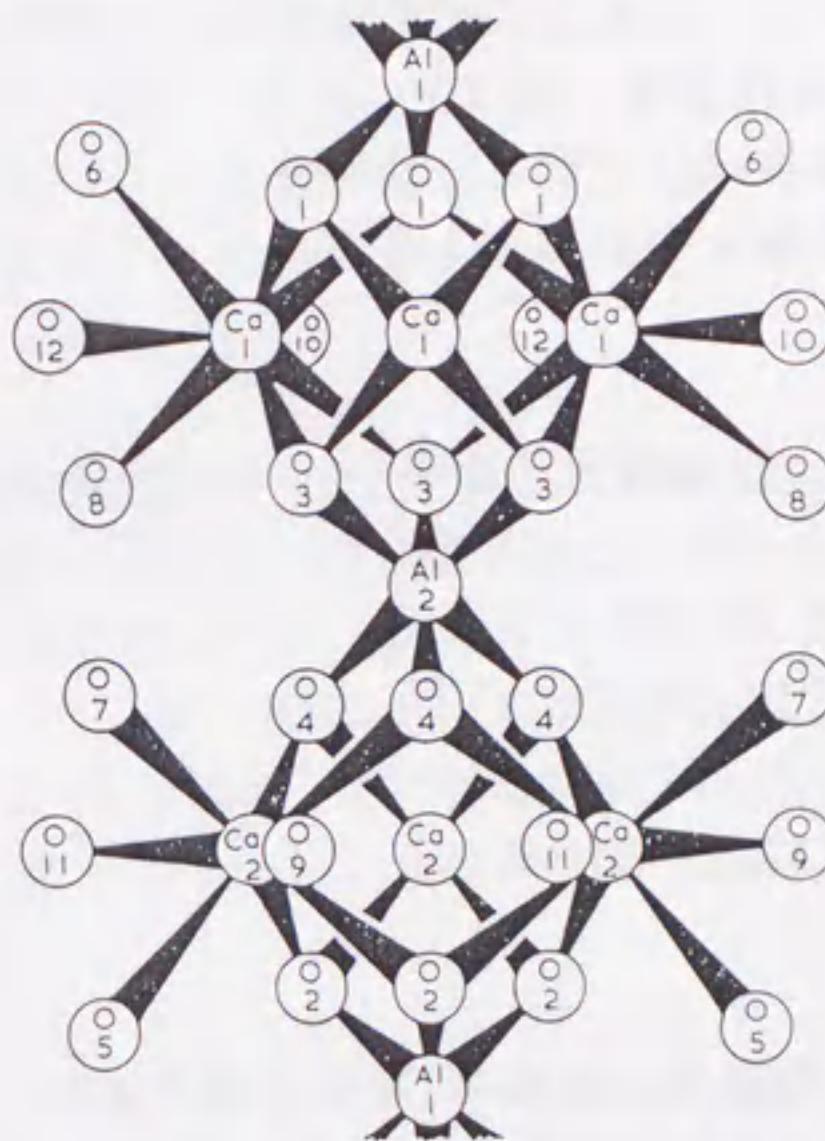
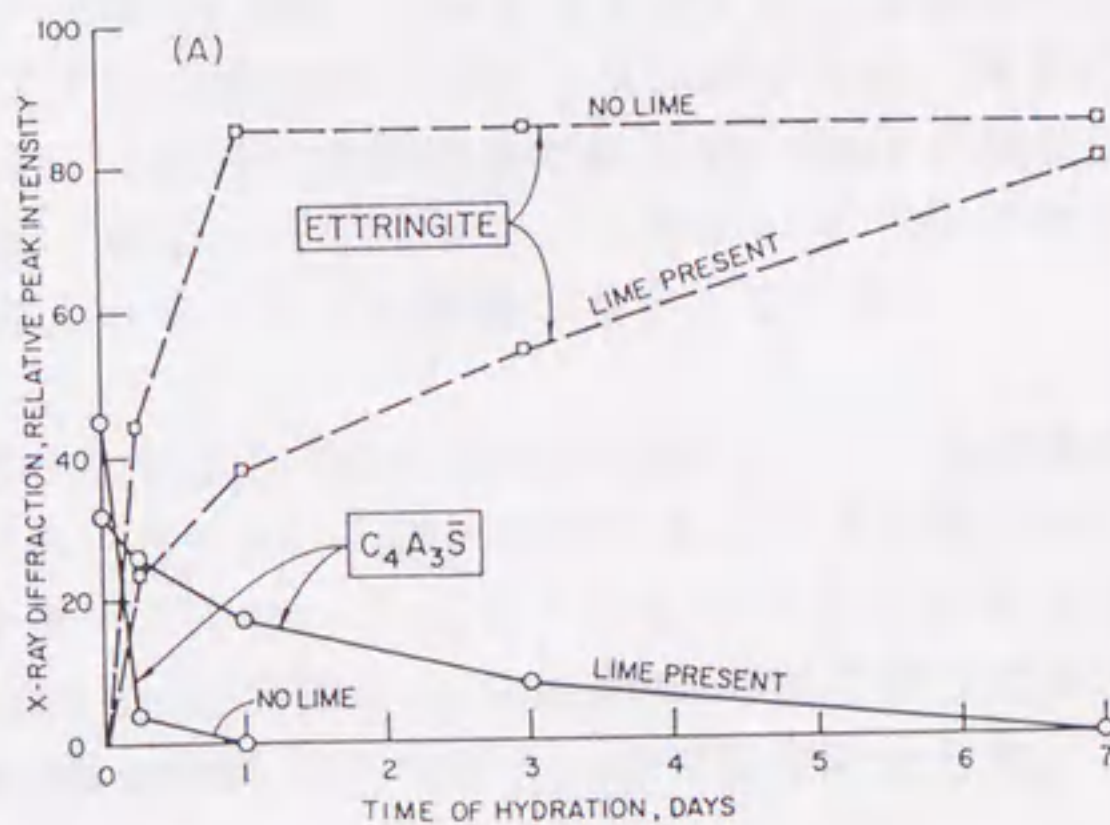


図-2.25.

ライム添加の C₄A₃ \bar{S} 水和率への影響(2.4.1)



はのびるという見解を示した。

これらのように、セメントに対して鉱物粉末を添加した場合の効果として、ポズラン反応の開始前後は分けて考える必要がある。ポズラン反応開始前は、水和物の析出 site の拡大により水和を加速するが、一方 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が critical size に達するまでの時間を延ばすので induction period が長くなるという考えには同意できるものがある。ポズラン反応開始後は、その物質の持っている活性度と液相組成によって反応は進むが、これについては本論文で詳しく述べる。

2.4. 膨張セメントの水和プロセスの観察と水和機構の解明

C_3S の水和から離れ、アルミネート相を含む膨張セメントの水和、膨張機構の review を行う。第5章では、電子顕微鏡による解析手法の応用として C_3S -ポズラン系の初期水和のキャラクタリゼーションを行っている。また第6章では、その手法を用いて膨張セメントの膨張プロセスを解析し、新しい知見を得ている。本節では膨張セメントの水和・膨張プロセスに関する既往の文献を整理した。

2.4.1. カルシウムアルミネート系膨張セメントの分類と水和組織の観察

カルシウムアルミネート系膨張セメントは3つに分類される(表-2.1.)^(2.4.1)。水和によって生成する代表的な水和物は、エトリンガイトであり、Mooreら^(2.4.2)によって構造が明らかにされた。化学式は $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ とされ、経験的な組成の単位, $[\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6\cdot12\text{H}_2\text{O}]]^{3+}$ が C 軸に対して平行に配置され、それらの間に sulfate ion と水分子が存在している(図-2.24.)。空間群は P31c である。

Mehta^(2.4.1)は、3つの膨張セメントの水和物を CaO を添加した場合としない場合について、詳細に観察した。 CaO が存在すると、いずれのカルシウムアルミネートも水和は抑制されるが(図-2.25.)、エトリンガイトのモルフォロジーは大きく変化する。通常、セメント硬化体中のエトリンガイトは、断面が六角形をした数 μm から 10 数 μm の長さの棒状結晶であるが、 CaO の添加によって、より小さい、コロイド状の結晶へと変化する。このコロイド状のエトリンガイトが水を吸収することによりセメントが膨張するとしている。

さらに Mehta^(2.4.3)は、いろいろな反応で生じたエトリンガイトの生成条件を SEM で観察し、カルシウムアルミネートから離れた所にもプリズム状のエトリンガイトが生成しているのを見いだした。このことからエトリンガイトは、through-solution によって生成するものであり、Schwiete の言うようにカルシウムアルミネート表面に、topochemical に生成するものではないとした。この

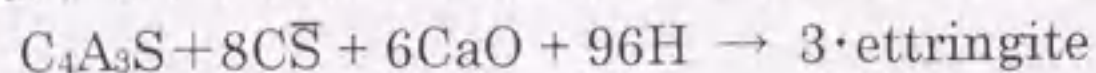
ことから膨張が、カルシウムアルミネート表面への、エトリンガイトの topochemical formation によって引き起こされるという説を否定した。

2.4.2. 膨張セメントの膨張メカニズム

膨張メカニズムに関しては、Mehta らによるエトリンガイトの水吸収に起因するという考え方と、それ以外の原因を指摘するものに分かれる。

Mehta^(2.4.4)は、 C_3A -セッコウ系、 $C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}-CaO$ 系などの水和を研究し、Chatterji ら^(2.4.5)が主張した、膨張が C_4AH_{13} からモノサルフェート水和物へ変化する際に起こるという考え方を否定し、エトリンガイト水和物のみが生成する系で、むしろ十分な水和が起こることを報告した。

さらに Mehta^(2.4.6)らは、膨張がエトリンガイトの生成そのものによるのではなく、 $Ca(OH)_2$ の存在下でエトリンガイトがコロイド状の微小結晶となり、これが水を吸収することによって膨張が起こるとした。彼らは、



という反応で純粋なエトリンガイトを合成し、1 in × 1/4 in のロッドを作製、異なる湿度で水の吸収とそれに伴う膨張量を測定した。湿度 90% まではあまり大きな吸収量は示さないが、95% になると急に吸収量が大きくなり、それに対応した膨張が観測されたと報告している (図-2.26.)。

Chen ら^(2.4.7)、Mehta ら^(2.4.8)、Negro ら^(2.4.9)は同様な実験で水の吸収が膨張の主因であることを明らかにしており、それは一般の粘土鉱物が水を吸収して膨張 (swelling) することと類似しているとした。

一方 Bentur ら^(2.4.10)は、タイプ K 膨張セメントにおいて $C_4A_3\bar{S}$ 周囲にポーラスなエトリンガイトが生成し、それを取り巻く $C_4A_3\bar{S}$ と接触して圧力を生じることが膨張の原因になるとして、隣接する $C_4A_3\bar{S}$ とエトリンガイトを球モデルとして、膨張現象を解析した (図-2.27.)。温度によってエトリンガイトの空隙率が増加する項目を入れると、膨張量、硬化体の細孔径分布もうまく説明できるとしている。

Bentur らの考え方は、Mehta らの考え方に対し、エトリンガイト結晶の生成自体が、膨張に大きな影響を持っていることを示すものであるが、Cohen ら^(2.4.11)は、普通セメントと、粒度の異なる膨張セメントクリンカーを混合し、自由膨張させた。粒度の細かい膨張セメントクリンカーを用いた場合、エトリンガイトの生成は速く、膨張量も大きい、最終的な膨張量は小さい。普通セメントにより、硬化体の骨格ができた後、エトリンガイトが生成すると大きな膨張を

図-2.26.
 いろいろな湿度下における
 エトリンガイトに対する水
 の吸着曲線(2.4.6)

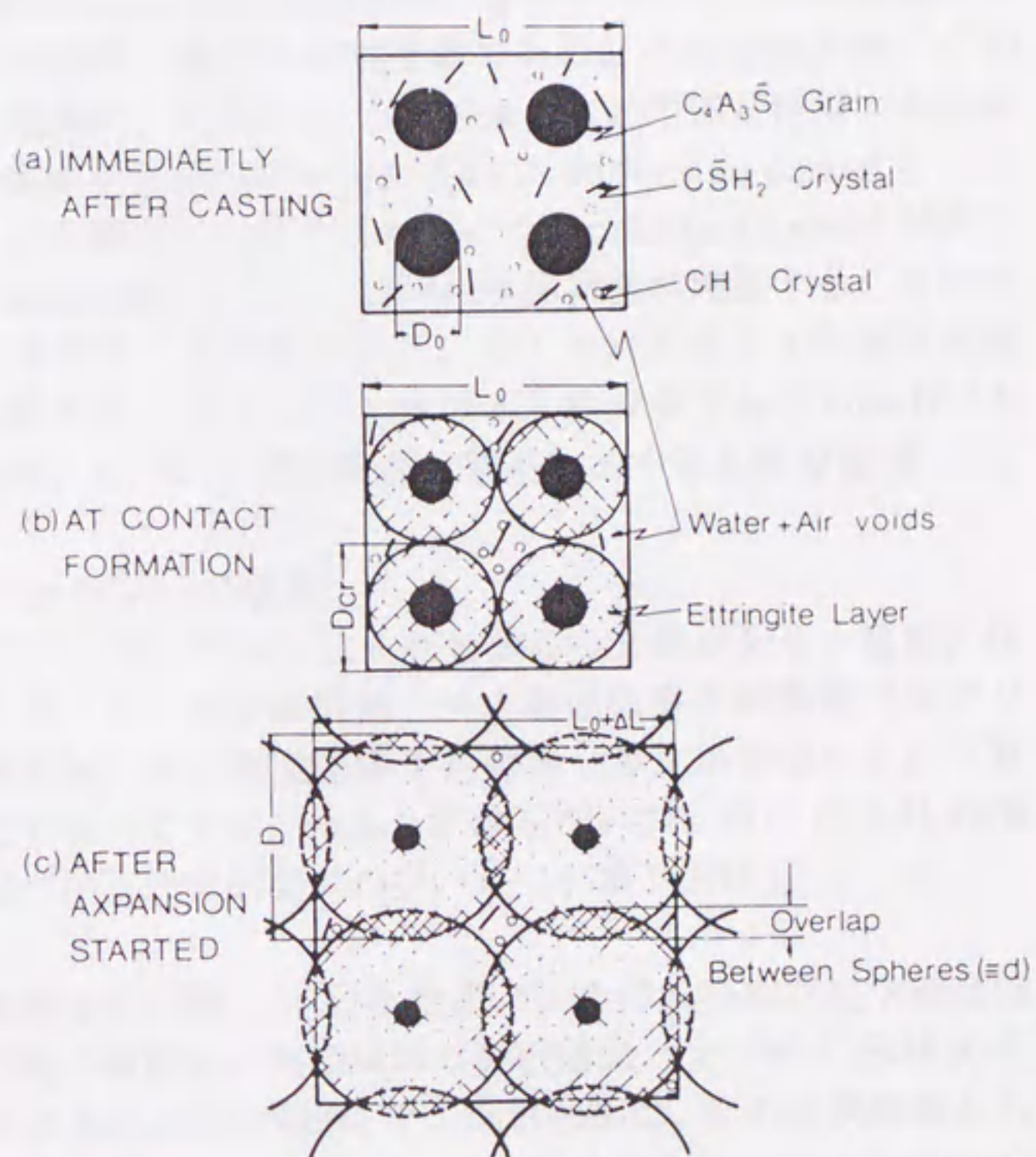
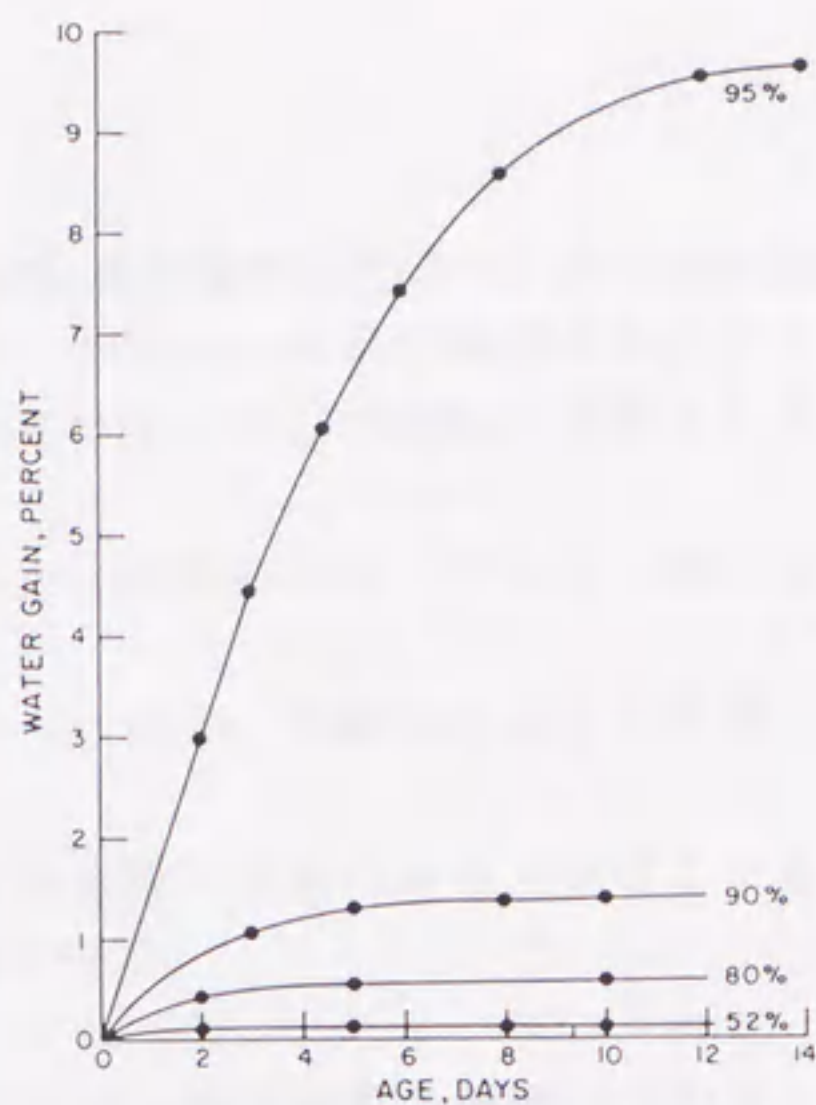


図-2.27.
 膨張セメントの膨張
 機構 (模式図) (2.4.10)

示すとしている。

Rosetti ら^(2.4.12)は、 $C_4A\bar{S}H_{12}-2C\bar{S}$ 混合物を水和させ、非拘束の状態では膨張量を測定した。その中でエトリンガイトが水の吸着で膨張するかどうかの実験を行い、膨張量は非常に小さいとしている。そして膨張の原因としてと電位の寄与を上げている。

①膨張セメントが水と接触すると、体積の大きいエトリンガイトが生成し、膨張が開始される。

②結晶化圧力、内部ポロシティの増加、外部からの水の吸着に加え、と電位による反発が膨張の原因となる。

③ライムが存在すれば、より比表面積の大きいエトリンガイトと、それに伴うと電位により膨張はさらに大きくなる。

膨張機構については、本論文で詳細な解析結果と機構についての考察を示した。

2.5. カルシウムシリケート水和物の組成と構造

2.3.で review した C_3S の induction period は、セメントスラリーの流動性と、それに続く凝結を考える上で最も重要な物理現象である。そこでは水和ごく初期に、 C_3S の周囲で起こる変化、すなわち C_3S 界面と水との相互作用、液相組成の変化および水和物の生成が複雑に組み合わされて、induction period という現象に至ることがいろいろな観点から研究されている。induction period が終了し、加速期(acceleration period)になると、急速に水和物量が増加する。この時期に硬化体の骨格ができ上がり、その後のセメント・コンクリートの強度発現につながっていく。この節では、主として C_3S の水和生成物である C-S-H (カルシウムシリケート水和物) についてその組成と構造に関する文献を整理した。

2.5.1. C-S-H のモルフォロジーの観察

C-S-H のモルフォロジーについては、古くから多くの文献があり、観察に使用した機器は大ざっぱに言って、光学顕微鏡 → 透過型電子顕微鏡 (レプリカ法) → 走査型電子顕微鏡 → 透過型電子顕微鏡 (薄片処理法) という推移をたどっている。ここですべてをまとめることはしないが、特に C-S-H の機能および生成機構と関連づけた代表的なものをいくつか取り上げる。

Daimon ら^(2.5.1)は、粒度分布の揃った C_3S を用い、その水和物を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、液相組成の分析結果と合わせ C-S-H の生成機構について言及している。 C_3S の周囲にできる水和物は、その生成場所から Powers^(2.5.2)によって、内部水和物(inner-hydrate)、外部水和物(outer-hydrate)

と呼ばれ、現在でもこの名称は使われている。Daimon らは光学顕微鏡による C_3S の薄片観察で、 C_3S 粒子表面その場所で内部水和物が生成することを見だし、内部水和物は C_3S 表面から Ca^{2+} イオンが溶出し、シリカのスケルトンと Ca^{2+} イオンが反応を起こした、いわゆる topochemical 反応で生成すると報告した。それに対し外部水和物は through solution 反応で生成するとしている。また完全に C_3S が水和した試料では内部水和物内に2つの相が見られ、より内側の部分は外側の部分に比べ複屈折が大きいとしている。さらに外部水和物には針状結晶が認められ、互いに絡み合っ強度発現に寄与するとしている。

Ciach ら^(2.5.3)は、 C_3S 水和物のレプリカ像を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、C-S-H のモルフォロジーと硬化体の構造について述べている。 C_3S から生成する水和物は非晶質であり、決まった組成を持っていない。また C-S-H と $Ca(OH)_2$ は固溶体を作る。平板状の水和物は必ずしも $Ca(OH)_2$ ではなく、C-S-H の最終的な形もプレート状であり、このプレートは中に繊維状の水和物を含んだスケルトン構造であり、この繊維は pseudo-hexagonal の配列をしている。硬化体の構造は繊維状のネットワークが、非晶質マトリックスに埋め込まれた形をしたコンポジットであり、これが非常によい機械的特性を生み出しているとしている。このように C_3S の水和による C-S-H に関しては内部、外部水和物の区別、モルフォロジーについての知見が蓄積されている。比較的最近になって ion thinning の技術が発達し、電子顕微鏡の特性向上とも相まって、TEM による薄片試料の観察が可能になってきている。

Groves^(2.5.4)は、 C_3S の初期、長期水和試料を TEM によって観察した。初期材令については、 C_3S の周囲が薄い水和膜に覆われ、induction period の終わりに浸透圧によって破裂している様子が見られたとしている。(残念ながらそれを示す明確な写真は掲載されていない。) 長期材令試料は、米国セメント協会で 26 年間養生されたもので、内部、外部水和物が明瞭に観察された。特に内部、外部水和物の境界面は明瞭に識別でき、SEM による観察よりも微細構造の解明には、この方法の方が有効であると考えられる。 $Ca(OH)_2$ は、外部水和物を埋めるように存在しており、コンクリートにとって害というより、強度増進に寄与していると考えられる。また $Ca(OH)_2$ が、内部水和物と緊密に接触している写真も見られ、これは $Ca(OH)_2$ の核形成が初期の段階で行われていることを示しているものとしている。

Groves ら^(2.5.5)は、 C_3S の1年材令試料を ion thinning 処理したものを TEM で観察した。未反応の C_3S の周りを非晶質ゲルが取り巻き、また外部水和物が繊維状をなし、内部水和物との境界もはっきり識別されたとしている。また炭酸化によって生じた calcite が through solution 反応によって生じたものである

ことが確認できたとしている。

拡大観察に使用される顕微鏡にはそれぞれ特徴があり、どの方法が最も優れているとは言えない。たとえば ion thinning したサンプルを用いる TEM 観察では、界面などの微構造を知る上で、高い倍率が有効に使われているが、硬化体を立体的に観察する SEM のデータが組み合わされてはじめて、硬化体の具体的な組織が明らかになってくると考えられる。また SEM に関しても最近では電界放射型のものや、試料室が適当な気圧、湿度に保たれる環境対応型のものも開発されてきており、今までの観察結果と相当に異なる拡大像が得られてきている。現実のコンクリート中での水和物の組織と構造が、そのまま手軽に観察できる日も近いであろう。

2.5.2. 特徴ある水和物組織の観察

この項では、前項に引き続いて、水和硬化体の観察について既往の文献の中で、2, 3 の特徴ある C-S-H 組織の記述に関してまとめた。

Barnes ら^(2.5-6)は、セメントペーストを SEM で詳細に観察し、Hadley grain と呼ばれる空洞の殻(hollow-shell)が、しばしば見られることを報告している。空洞の中に入っている粒子は、 C_3S であることもあり、また例えばカルシウムシリケート水和物であることもあった。実際のセメント硬化体中にも Hadley grain はかなりの確率で存在し、以前の観察では見過ごされてきたとしている。

Diamond ら^(2.5-7)は、硬化体中の二重フィルム(duplex film)について述べている。duplex film は骨材、砂など不活性な配合材料の表面にできる。 $Ca(OH)_2$ 層とその外側に生じる C-S-H からなっている。これは厚さ $1\ \mu m$ くらいのもので、材令とともに、エトリングイトや他の水和物の析出により硬化体を形成していく。この論文では、フライアッシュを添加した硬化体の、フライアッシュ表面の duplex film のことについても報告している。

Rodger ら^(2.5-8)は、 C_3S にフライアッシュを添加した硬化体を ion thinning し、TEM 観察を行っている。フライアッシュの添加により C_3S 水和物のモルフォロジーに大きな変化はなかったが、フライアッシュ粒子の周りに繊維状の C-S-H と、途中に空隙を持つ C-S-H 構造が観察された。また非常に特徴的な写真として、フライアッシュを取り巻くように、C-S-H の密度の高い領域が3重に見られる部分が紹介された。これは rhythmic precipitation effects と呼ばれるもので、フライアッシュ周囲に過飽和状態のゲルができ、水和物が外側に析出して、いったん過飽和度が下がり、再び内側に過飽和状態が出現するという現象が繰り返されたものであるとしている。

2.5.3. C-S-H の組成の決定

セメントの水和によって生成する C-S-H は、セメント・コンクリート硬化体中のかなりの体積を占め、セメントの凝結、強度発現に関して最も重要な物質であると言える。C-S-H 以外の多くの水和物、たとえばカルシウムアルミネート系水和物、カルシウムフェライト系水和物、もちろん $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も含め結晶質の物質であり、微量の固溶物はあるものの決まった化学量論組成を持っている。ところが常温で生成する C-S-H は結晶質ではないため、その構造と組成を決定するために多くの労力が払われている。本論文では、セメントの初期水和現象の解明が主題であるが、それを考える上で C-S-H の組成、特に空間的な組成の分布を知ることは非常に重要だと考えている。本項では、過去からの C-S-H の組成の決定に関する文献を整理し、手法について考察を加えた。

2.5.3.1. 間接法

C_3S は水和に伴って液相中に Ca^{2+} イオンとシリケートイオンを放出し、水和物として C-S-H と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する。2.3.4. で記したように、Fujii らは、遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と結合水量から C-S-H の組成を決めたが、Odler ら^(2.5.9) は、 20°C で水和させた C_3S の水和を所定材令で停止させ、未水和 C_3S 量を X 線回折法、結合水量を 950°C の強熱減量、生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を X 線回折法、TG 法、および抽出・滴定法によって測定し、マスバランスによって C-S-H の組成を間接的に求めた (図-2.28.)。彼らは生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が測定する方法によって異なることに触れている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の一部は非晶質であり、X 線回折による方法は最も誤差が大きく信頼性がないとしている。抽出法が最も正しいとする意見もあるが、一方抽出法では C-S-H の一部が溶け出すことも考えられるとして、C-S-H の化学量論は、抽出法と、TG 法両方法で決定した。

$$\text{抽出法から求めた C-S-H 組成} = \text{C}_{1.60}\text{S H}_{1.32}$$

$$\text{TG 法から求めた C-S-H 組成} = \text{C}_{1.99}\text{S H}_{1.71}$$

水和初期に非晶質の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成するということは、他の文献にも述べられており興味深い。抽出法、TG 法双方で求められた C-S-H の組成にはかなりの開きがあるのも事実である。

Chatterji^(2.5.10) は、長期材令の C_3S ペースト水和物の CaO/SiO_2 比を電顕法と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の抽出法の 2 つの方法で検討し、よく一致したとしている。アセト酢酸によって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が C-S-H よりはるかに速く溶解する性質を用いる抽出法が紹介されている。抽出法で求められた C_3S 水和による C-S-H の CaO/SiO_2 比は、1.68 であり、電顕による分析値とよく一致しているとしている。

2.5.3.2. 直接法(EPMA 法)

EPMA による分析手法は 1970 年ころから発達し、現在では広い視野を、多元素同時分析し、カラーマッピングできる装置も使用されるようになってきた。EPMA による方法は、間接法に比べて位置と組成を加味したデータが容易に得られるが、一方で C-S-H に長時間電子ビームを照射すると、組成が変化したり、また電子線が試料内部まで入り込むために、C-S-H 以外の物質のデータが混在してくることもある。さらに破断面からのデータは、本来の分析データの他、凹凸による吸収の効果などもあるため、正しいデータを得るためには周到な試料処理と高度な分析技術が必要であり、そのことは本論文の第 6 章で詳細に述べる。この手法を用いた初期の頃の報告としては、Diamond^(2.5.11)の論文がある。彼は、セメントの初期から中期材令の硬化体の破断面を、SEM+EDS (エネルギー分散型元素分析装置) を用いて分析した。CaO/SiO₂ 比を決定する標準物質として、トバモライト、β-C₂S、ウラストナイト、C₃S を用いた。いくつかの C-S-H を調べたところ CaO/SiO₂ 比は、2.0 と 3.0 の間にあったとしている。

Rayment^(2.5.12)は、8 日～5 年材令の普通セメントペースト中の C-S-H の組成を調べ、内部、外部水和物と組成との関係について述べている。分析した値は非常にばらつくため、ピークから 3σ を採って分析値とした (図-2.29.)。内部水和物と外部水和物は明瞭に区別され、若材令では内部水和物の方が Si 量が多いことが確認されたが、長期材令では内部、外部水和物で組成の差はないとしている。この実験の中で、長時間電子線を照射していると、Ca/Si 比が高くなることが報告されている。これは C-S-H が熱により albeit に変化するためだろうとしている。また加速電圧が高くなると、やはり Ca/Si 比が高くなる傾向があるので、できるだけ加速電圧を下げる必要があるとしている。

Taylor ら^(2.5.13)は C₃S、β-C₂S の長期材令硬化体を EPMA を用いて分析した。400 点以上の点分析の結果、内部水和物と外部水和物の間に組成の差は認められなかったとしている (図-2.30.)。また C-S-H の CaO/SiO₂ 比は、平均して 1.5 であることが報告されている。

Uchikawa ら^(2.5.14)は EPMA による、超高速広領域多重分析法を用い、混合セメントペーストの元素分析を行った。スラグ (添加量: 40%)、フライアッシュ (40%)、シリカフェーム (10%) をそれぞれセメントに加え、60 日材令の硬化体断面を研磨し、分析値を ZAF 法で求めた。その中で C₃S 周囲の C-S-H について内部、外部水和物が明瞭に識別され、CaO/SiO₂ 比は C₃S から離れるに従って小さくなること、また混合材を添加することにより CaO/SiO₂ 比は小さくなること報告されている。

2.5.3.3. 直接法 (分析電顕による分析)

図-2.28.
Ca(OH)₂ 量の3つの測定方法による比較(2.5.9)

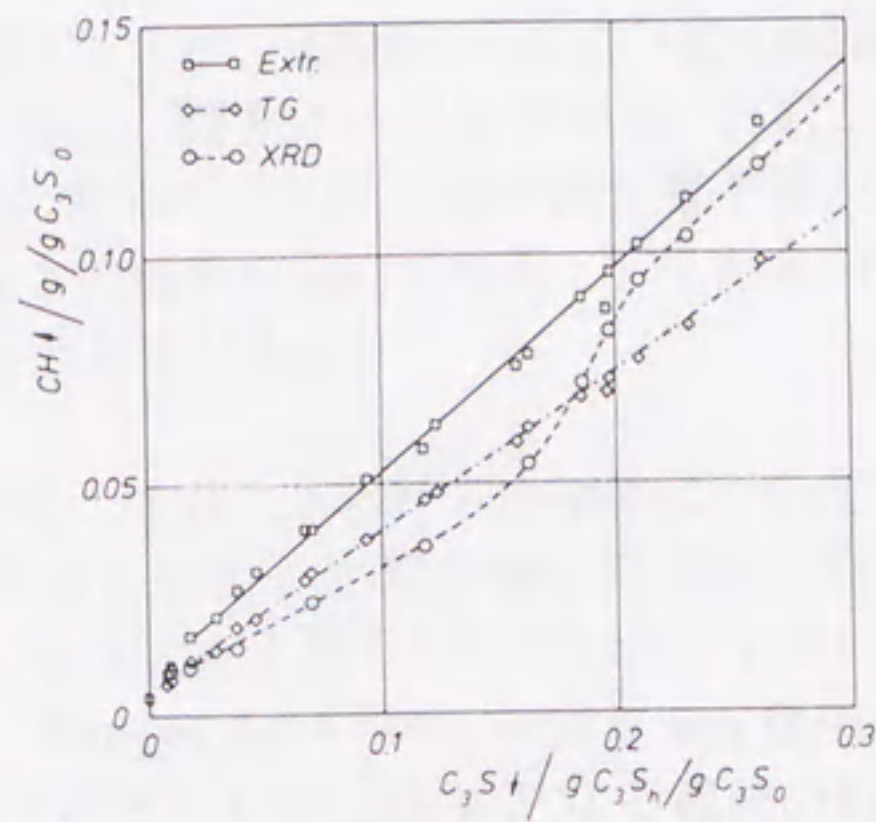


図-2.29.
5年材令のセメント硬化体の
内部水和物のCa/Si比のEPMA
による分析(2.5.12)

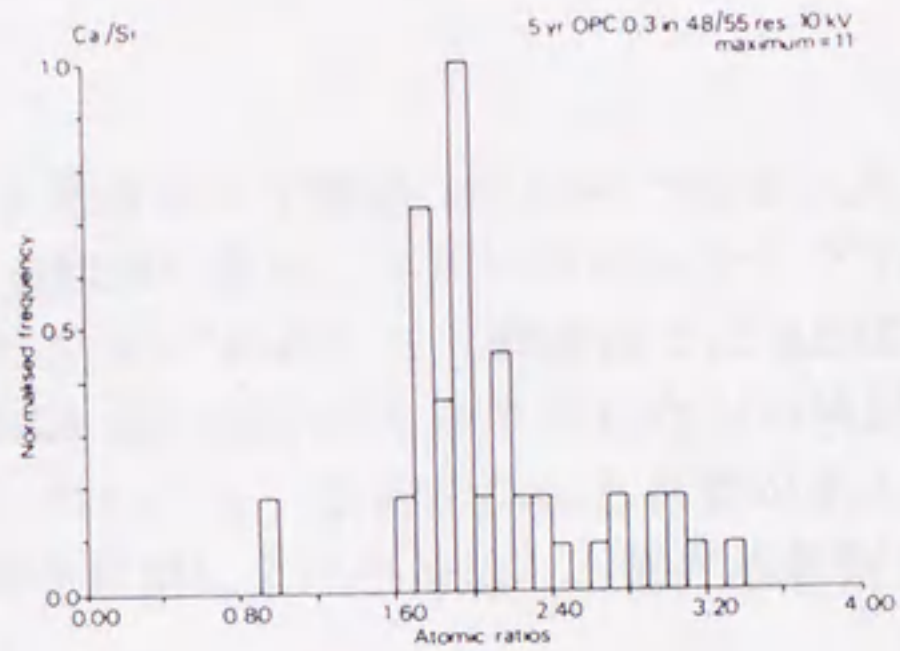
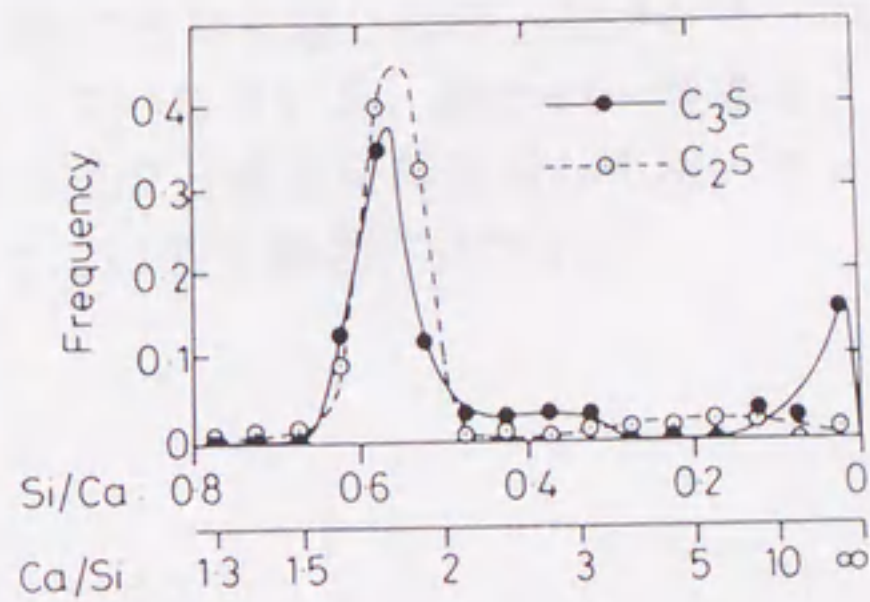


FIG. 1

図-2.30.
C₃S、C₂S 水和物のEPMAに
よる分析のCa/Si比の分布(2.5.13)



直接的に C-S-H の組成を知る手法としては、EPMA の他に AEM(analytical microscope : 分析電顕)による方法がある。EPMA による方法が、目的とする物質以外の情報を拾う可能性があるのに対して、この方法では、電子線が透過するような薄い試料を ion thinning などの技術を用いて作製し、それを分析するので EPMA 分析のような心配がないとしている。

Lachowski ら^(2.5-15)は普通セメントの、1 日、3 年材令硬化体について、AEM による分析を行った。同じ場所を何度も分析した際の値の再現性は高いが、CaO/SiO₂比は場所によって 0.89~2.71 と大きくばらついていた。すでに取り上げた、Groves ら^(2.5-5)、Groves^(2.5-4)、Rodger ら^(2.5-8)は、やはり ion thinning で C-S-H の薄片を作り、微構造を観察するとともに、AEM による組成分析を行っている。その中で CaO/SiO₂比の値として、C-S-H の内部水和物 : 1.66、外部水和物 : 1.72、それに対して、フライアッシュを添加した硬化体においては 1.56 であったとしている。このように混合材の添加により、C-S-H の CaO/SiO₂比が低下したと報告している。

これらの報告で得られた個々の値を見ると、予想以上にばらつきが大きい。この理由として、ion thinning による組成の変化、あるいはエッチング効果による表面の荒れの影響などが考えられる。いずれにしても直接法では AEM による分析が決定的な方法ではなく、EPMA 法の良い点も取り入れながら検討することが大切である。また試料処理法についても、改善をはかる必要があるように思われる。本論文では、硬化体表面を研磨により平滑にし、電界放射型 SEM を用いた分析法について詳述している。

2.6. 結言

緒言で述べたように、本章では 1960 年代後半から、ごく最近までの既往の文献を整理した。本研究に関係の深い重要な文献は、1975 年から 1990 年に集中している。1990 年以降から最新の文献にも目を通したが、セメント・コンクリート系が最近、より多様化、複雑化しているせいか、細かい一現象をとらえたものが多い。水和過程、水和生成物の組成と構造を真正面から扱っている文献が少なく感じられるのは、著者にとっては若干懸念材料である。

第3章 セメントおよびフライアッシュに対する混和剤の吸着

3.1. 緒言

セメントを砂、砂利等と混合しモルタル、コンクリートとして使用する場合、様々な混和剤が使用されている。代表的なものでは、スラリーの流動性の向上、従って水/セメント比を下げ、高強度化と施工作業の高能率化を図るための高流動化剤(superplasticizer)と、混練り中にスラリー中に細かい気泡を導入し、凍結によるコンクリートの破壊を防ぐためのAE剤(air entrained agent)がある。

その他にも、用途に従って凝結遅延(促進)剤、収縮低減剤などいろいろな混和剤があるが、これらの混和剤の使用は、セメントの水和反応を阻害しないことが基本である。しかし時として異常凝結や強度低下などの問題を起こすことがある。さらに現在普通セメントでは、水硬性のある混合材(スラグ、フライアッシュ、石灰石など)を5%まで添加できることがJISで決められている。また、フライアッシュセメント、スラグセメントなどの混合セメントでは添加量が数十%まで増えるが、混和剤が混合材に吸着されて、本来の効果が低下するという問題も生じている。

この章では混和剤とセメント、混合材の相互作用に関連して以下のことを検討し、考察を加えた。

①セメントおよび混合材(特にフライアッシュ)に対する混和剤の吸着現象の解明

②セメントスラリーの流動特性に及ぼす混和剤の影響

3.2. セメント及びフライアッシュに対する混和剤の吸着特性

3.2.1. はじめに

近年、省資源、省エネルギーの立場からセメント・コンクリート用混合材としてフライアッシュは盛んに利用されてきた。フライアッシュの混合は流動性の改善、長期強度の増進、耐久性の向上等に効果のあることはよく知られているが、一方最近のNO_x規制の強化により、フライアッシュ中の未燃カーボン量は増加する傾向にあり、混和剤が吸着されることによる効果の低減が問題となっている。フライアッシュによる、混和剤の吸着量を知る最も簡便な方法としてメチレンブルーによる方法^(3.2.1)があるが、この方法だけで複雑な吸着現象を理解することは困難である。IR(赤外線分光分析法)、ガスクロマトグラフィー法、高速液体クロマトグラフィー法も定量には使用される。著者らはすでに、セメント、フライアッシュに対する混和剤の吸着についての報告を行っている

(3.2.2.3.4). (11)ここではUV(紫外線吸収分析法)を用いて、セメント、フライアッシュを含む無機微粉末への混和剤の吸着特性を明らかにした。

3.2.2. 実験に用いた試料

(1) セメント、フライアッシュおよびその構成組成物

普通セメントおよび比較的キャラクターの異なる5種類のフライアッシュを用いた。その化学組成を表-3.1.に示す。この中でA、B、およびDは同一発電所より得られたものである。フライアッシュを構成している組成物に対する吸着特性を調べるために、表-3.2.に示すような無機粉体を調整した。この中でglass phase (A)、(B)はフライアッシュAのガラス相の組成を持つもので、粉末度の異なる2種類のものを用意した。その他比較用として、各々のフライアッシュ中の未燃カーボンを燃焼除去したものを用意した。

(2) 混和剤

用いた混和剤は高性能減水剤2種、およびAE剤2種類である。高性能減水剤としてはMighty FD-2(β -naphthalene sulfonate 縮合物: β -NS)と、Melment F-10(monomelane sulfonate 縮合物: Mel)で、両者とも分子鎖の中間に親水基としてスルホン基を持つ、陰イオン系界面活性剤である。AE剤としてはVinsol(変性 abietic 酸)と比較試料としてZ(poly-oxyethylene 系)を用いた。Vinsolは陰イオン系、Zは非イオン系AE剤である。

3.2.3. 実験方法

(1) フライアッシュのキャラクタリゼーション

混和剤の吸着に関係の深いと考えられる、比表面積、溶出成分、含有未燃カーボン等について詳細なキャラクタリゼーションを行った。比表面積はブレン法とBET法で測定し、またルシャテリエ比重計を用いて比重を測定した。この値と振動ミルで十分に粉砕したあとの比重差より、気孔率を測定した。含まれる結晶質成分の大部分を占める石英とムライト量は、粉末X線回折法により定量した。粒子の形態観察は、SEMの二次電子像と背面反射像を用いて行い、個々の粒子の組成分析には、EPMAを用いた。未燃カーボン量はガス分析により定量し、形態観察をTEMにより行った。フライアッシュからの溶出成分は、液相中の Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Si^{4+} イオン濃度を測定した。

(2) 測定溶液の調整

混和剤の吸着曲線を求めるために、4~5種類の異なった濃度の混和剤溶液を準備した。この濃度は混和剤が一般的に用いられる基準をベースにした(0.1%

表-3.1. 使用したフライアッシュの化学組成⁽¹⁰⁾

(%)

	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	total
ordinary portland cement	0.5	21.6	5.1	3.0	63.9	1.7	3.1	0.3	0.5	99.7
fly ash A	1.5	59.3	25.0	4.3	2.8	1.6	0.1	1.7	0.5	96.8
fly ash B	1.6	58.3	24.1	4.6	3.5	1.5	0.1	1.7	0.5	95.9
fly ash D	1.7	58.8	25.8	4.1	2.7	1.4	0.2	1.8	0.5	97.6
fly ash J	0.6	60.1	28.6	2.9	4.2	1.3	0.2	1.9	0.7	99.9
fly ash T	4.6	49.1	24.4	4.2	6.2	1.8	0.8	2.2	1.3	94.6

表-3.2.
無機粉体の調整⁽¹⁰⁾
(フライアッシュの
構成組成物を模した)

Sample	Specific surface area		Specific gravity
	Blain (cm ² /g)	BET (m ² /g)	
quartz	3150	0.598	2.65
mullite	3160	1.76	3.11
glass phase(A)	3050	0.273	2.73
glass phase(B)	6160	1.68	"
carbon black	-	101.2	-
graphite	-	6.21	-
OPC	3340	0.61	3.15

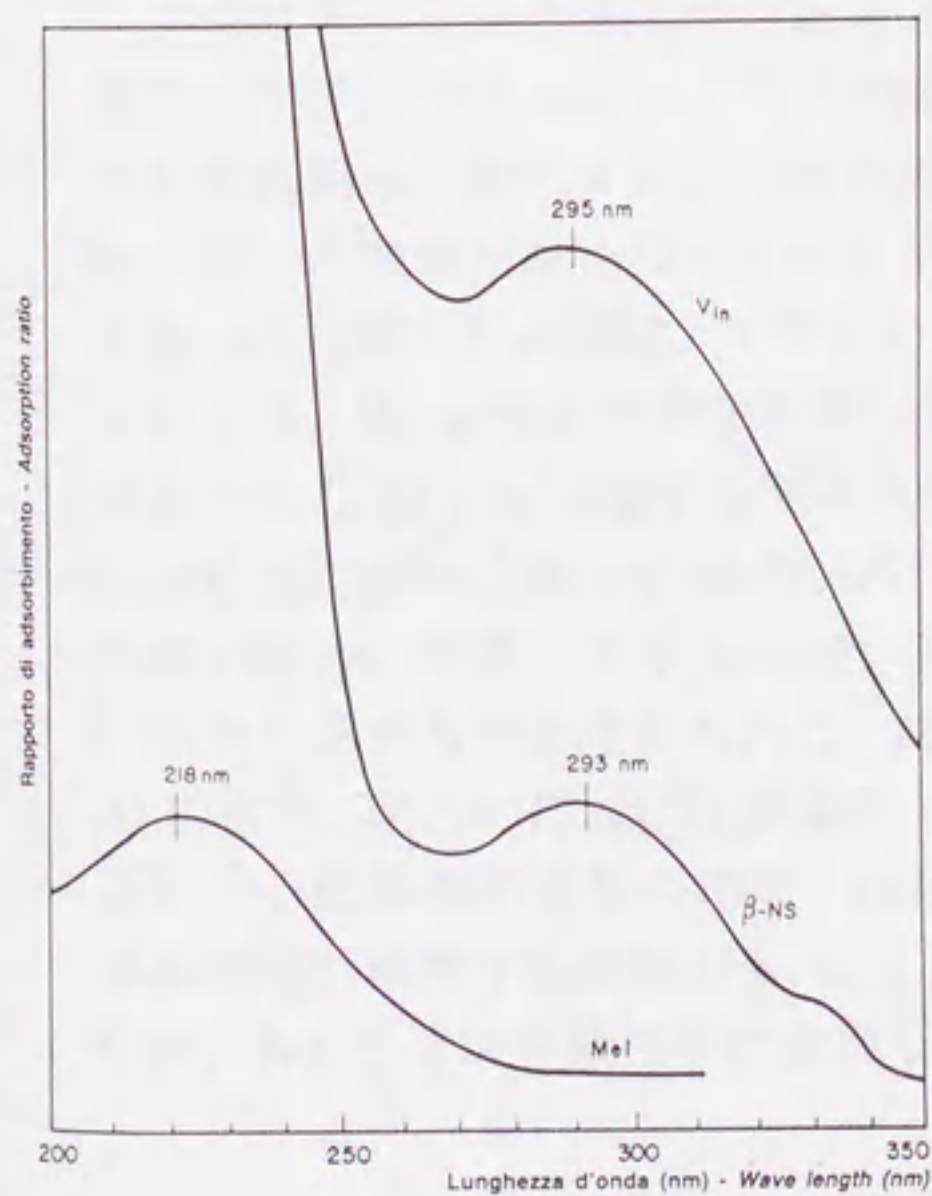


図-3.1.
β-スルホン酸ナトリウム、
メルメント、ベンゾールの
紫外線吸収曲線⁽⁷⁾

~0.5%)。乾燥したフラスコに 10g の無機粉体と、あらかじめ調整した濃度の混和剤溶液を入れ、10 分以上振とうし、混和剤の吸着を行わせた。なお、吸着量の多いカーボンブラックについては試料量を 1g とした。

無機粉体と混和剤溶液の分離は、減圧ろ過、または遠心分離機によって行った。セメント、ガラス相などは減圧ろ過に従った方が分離効率が良いが、未燃カーボンを含むフライアッシュでは、遠心分離機を用いないと十分な分離が行われなかった。分離した混和剤溶液は一定の割合で希釈し、KOH で pH を 12 に調整した。

(3) UV による吸着量の測定

測定装置としては、スキヤニングタイプの 220 型ダブルビーム分光光度計(日立製作所製)を用いた。 β -NS、Mel、Vin それぞれの紫外吸収曲線を図-3.1. に示す。5 種類の標準溶液を調整し、それぞれの吸収曲線のピーク値における、濃度とピーク強度を測定し検量線とした(図-3.2.)。図からわかるように、この濃度の範囲では、ほぼ原点を通る直線となることがわかる。有機混和剤の吸着量は、検量線を用い、無機粉体への吸着前後の有機混和剤濃度を測定し、濃度差から吸着量を求めた(図-3.3.)。

3.2.4. 結果および考察

(1) フライアッシュのキャラクターの相違

フライアッシュのキャラクター化の結果を表-3.3. に示す。用いた 5 種類のフライアッシュは、粒子の形状、粉末度、気孔率などが大きく異なり、また鉱物組成、溶出成分及び含まれる未燃カーボンにも相違が見られた。A、B、D は同一の発電所から得られたものであるが、比表面積は $A < B < D$ の順に大きくなった。図-3.4. には、フライアッシュ研磨面の背面反射像を示す。フライアッシュ A、B、J 中に存在する径の大きな粒子は不定形をなすものが多く、球形であっても $20 \mu\text{m}$ に達する気孔を持つ。それに対してフライアッシュ D、T 中には粒径の揃った細かい粒子が多い。背面反射像の明るさが不均一なのは、平均原子番号の相違によるもので、ガラス相中に組成の異なる結晶相が存在しているのを示すものと考えられる。図-3.5. に示す元素分析では、暗い部分は Si、Al に富み、明るい部分には多量の Fe が含まれていることがわかる。粉末 X 線回折による鉱物相の定量の結果、粒径の大きなフライアッシュを含むほど、結晶質鉱物相が増加する傾向があった。溶出成分量の比較では、T が短時間に多量の Ca^{2+} 、 Na^{+} イオンを液相中に放出した。

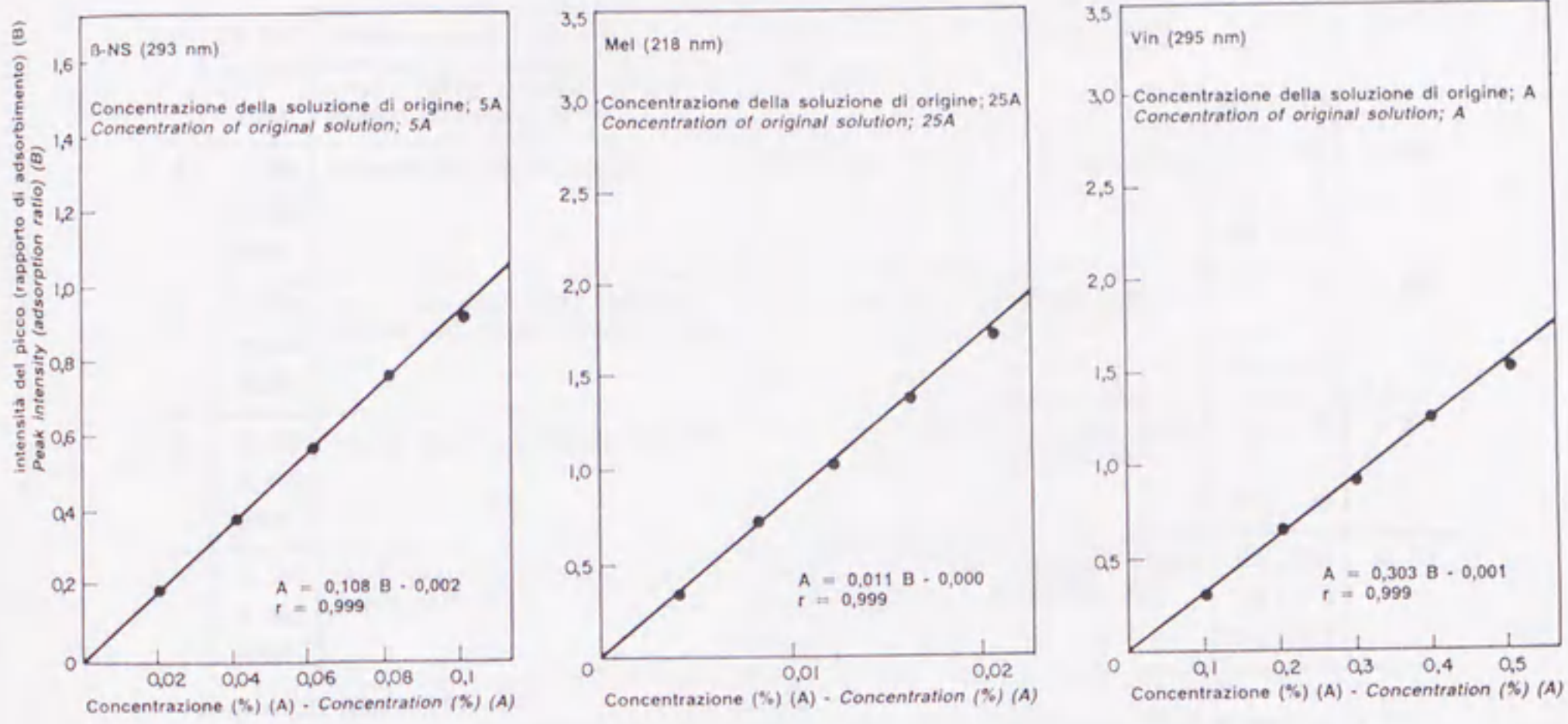


図-3.2. 各混和剤の標準溶液による検量線 (7)

図-3.3.

混和剤の吸着量測定(7)
 吸着前(1)、後(2)のピーク
 強度から濃度差(3)を定量

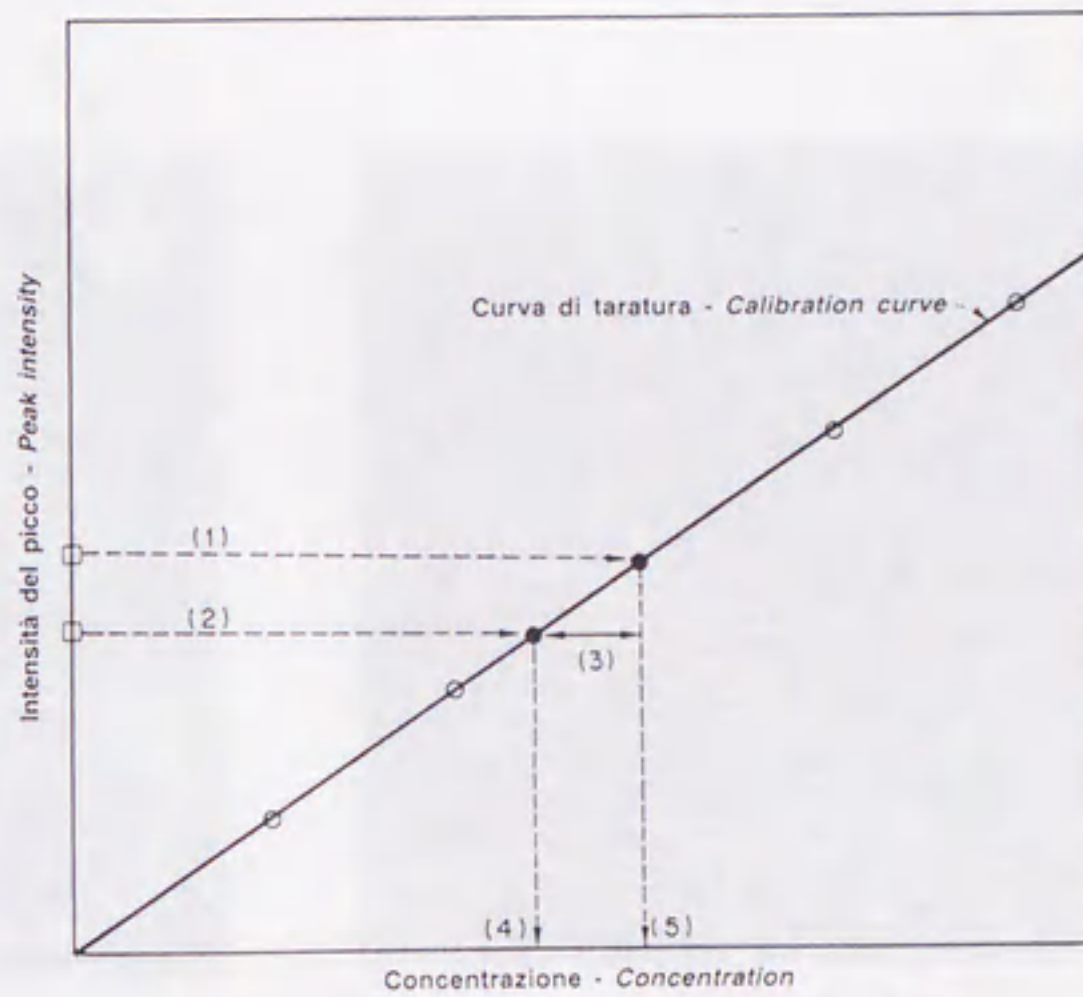
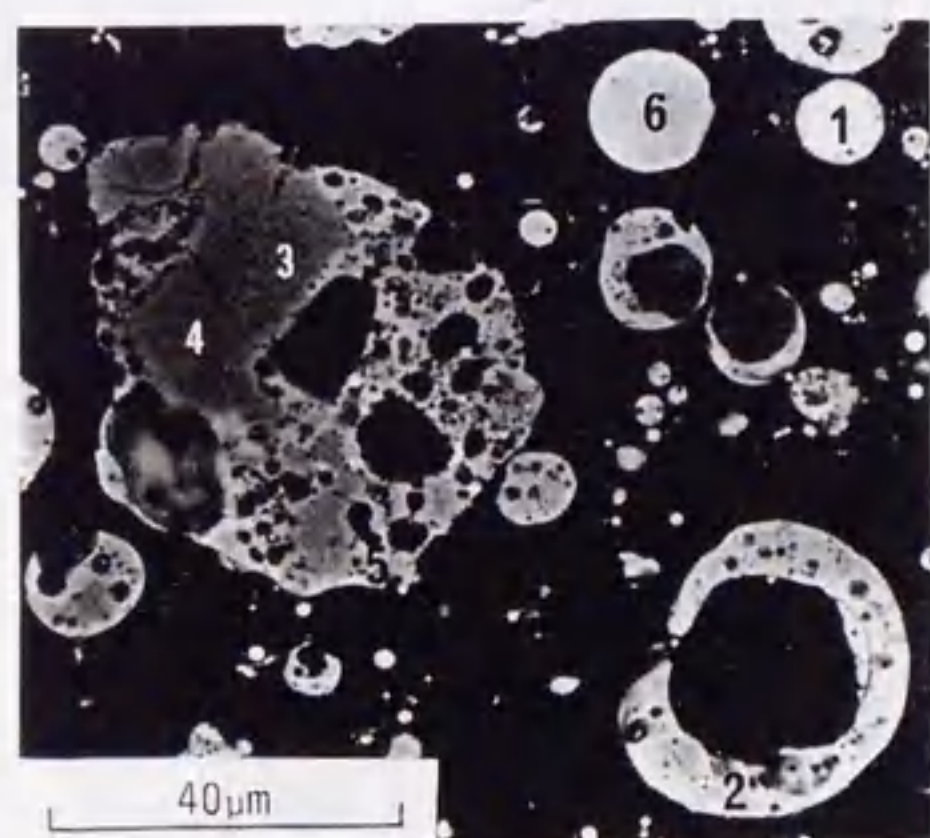


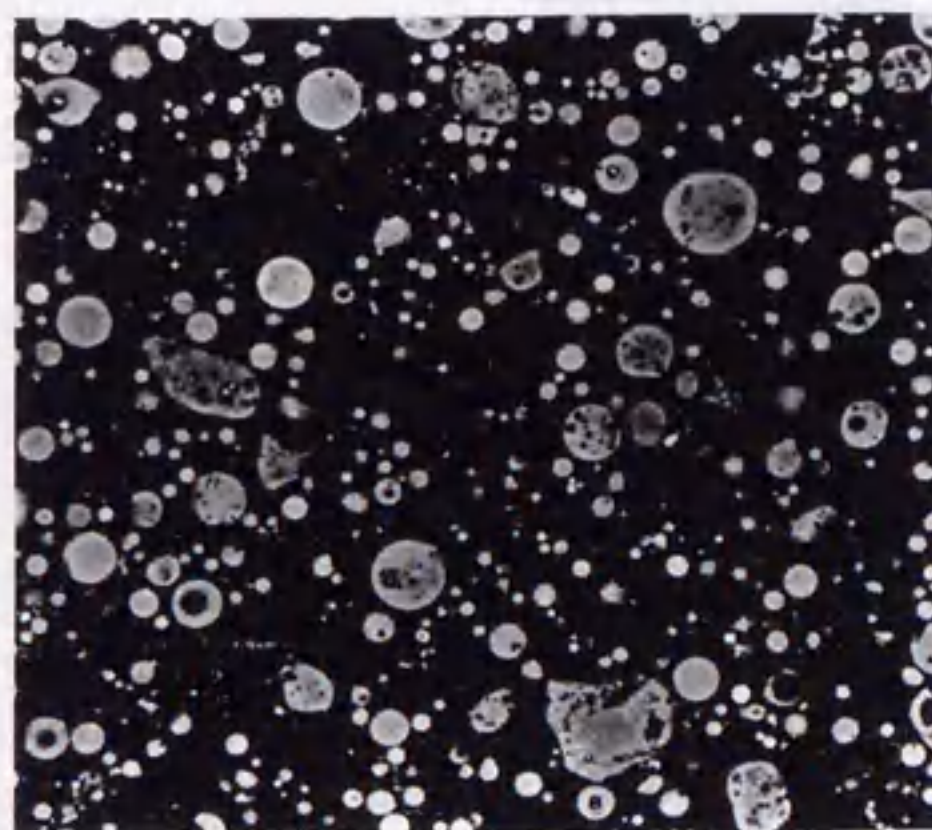
表-3.3. フライアッシュのキャラクターゼーション (10)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
A	0.844 0.393 3190	coarse particle ($10\mu\text{m}<$), spherical and irregular particle, empty sphere, crystalline phase deposit in surface grain	2.07 2.46 15.9	16.5 19.4	1.41 32	spherical shape $0.1-0.2\mu\text{m}$	Ca: 132 Si: 5 Na: 20	0.619
B	1.380 0.436 3840	between fly ash A and D	2.19 2.51 12.7	14.1 15.8	1.54 61	spherical shape $0.1\mu\text{m}$	Ca: 165 Si: 9 Na: 27	0.623
D	2.730 0.654 5550	small spherical shape particle ($1-10\mu\text{m}$), dense spherical shape	2.33 2.44 4.5	8.6 11.2	1.63 128	spherical shape $0.1-0.2\mu\text{m}$	Ca: 76 Si: 8 Na: 35	0.698
J	0.490 0.470 2990	coarse particle, irregular particle	2.07 2.50 17.2	6.8 13.7	0.53 4	irregular shape several μm	Ca: 72 Si: 1 Na: 23	0.561
T	1.520 1.280 5850	small particle, spherical particle, dense particle	2.42 2.51 4.8	10.6 14.2	4.85 6	irregular shape several μm	Ca: 750 Si: 4 Na: 125	0.708

column (1): kind of fly ash
 (2): BET specific surface area (m^2/g) before and after burning and Blaine specific surface area (cm^2/g) of fly ash
 (3): SEM and XMA observation
 (4): specific gravity before and after grinding and porosity (%)
 (5): mineralogical composition (quartz and mullite (%))
 (6): amount (%) and BET specific surface area (m^2/g) of carbon in fly ash
 (7): morphology (TEM observation) of carbon in fly ash
 (8): ion concentration in aqueous solution separated from the suspension of fly ash-water (ppm) (water/sample ratio=10, concentration after 30 min.)
 (9): porosity of fly ash powder packed (It differs from the porosity of fly ash itself)



fly ash A



fly ash D

図-3.4. 使用したフライアッシュの SEM による背面反射像⁽¹⁰⁾

図-3.5.

フライアッシュ粒子内部の
組成分析⁽¹⁰⁾

(加速電圧：15kV、
プローブ径：0.5 μm、
番号は図-3.4に対応する。)

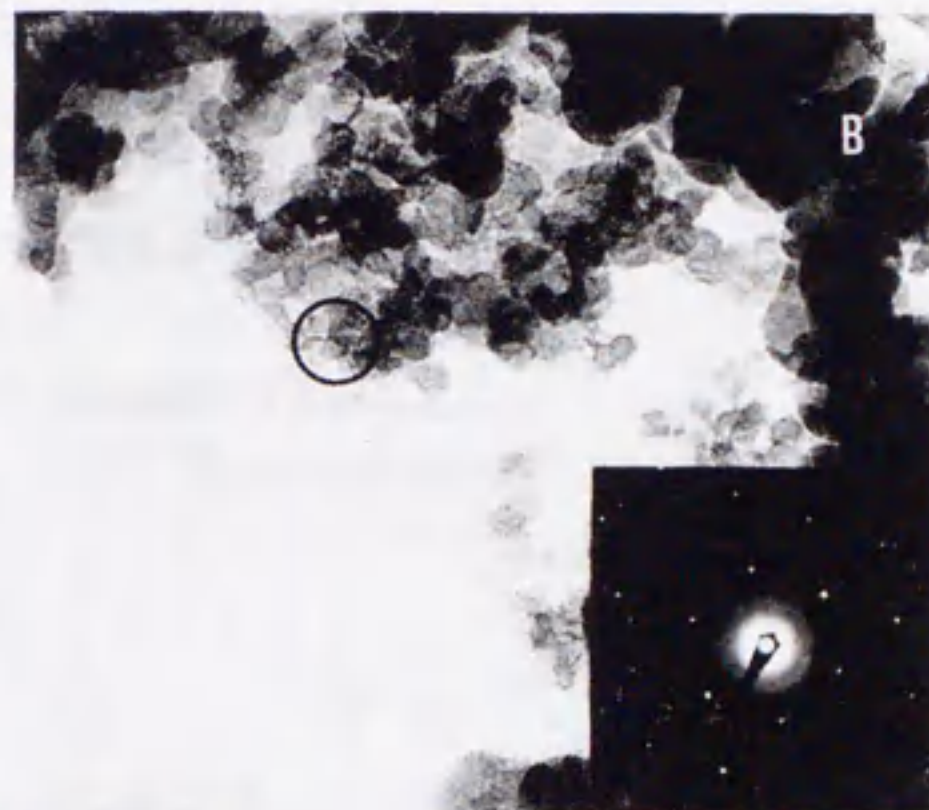
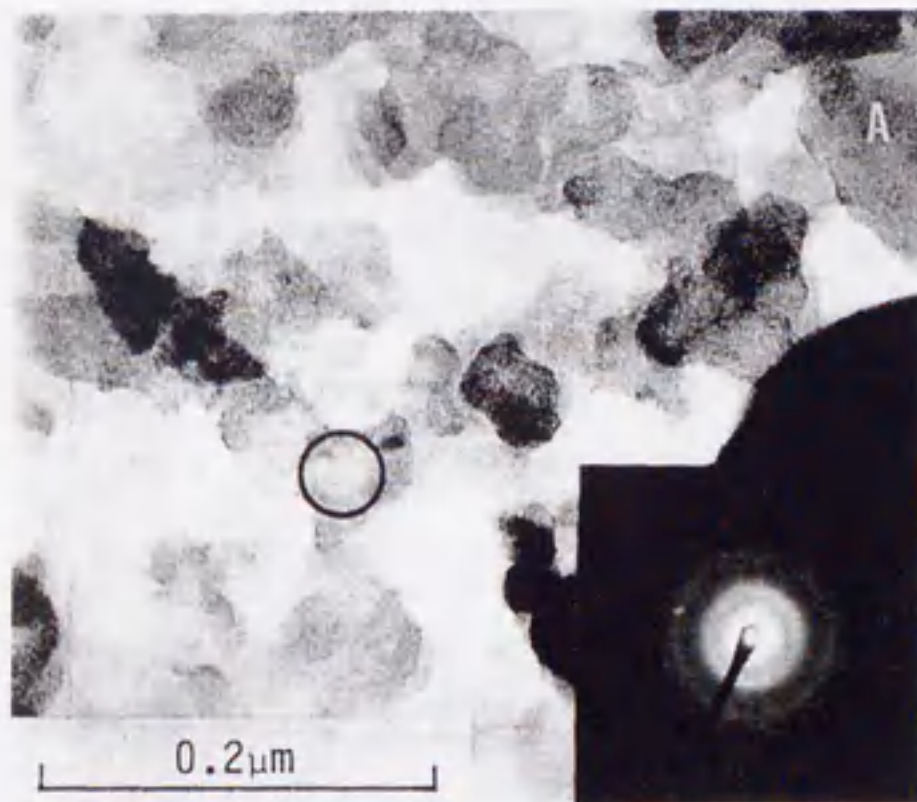
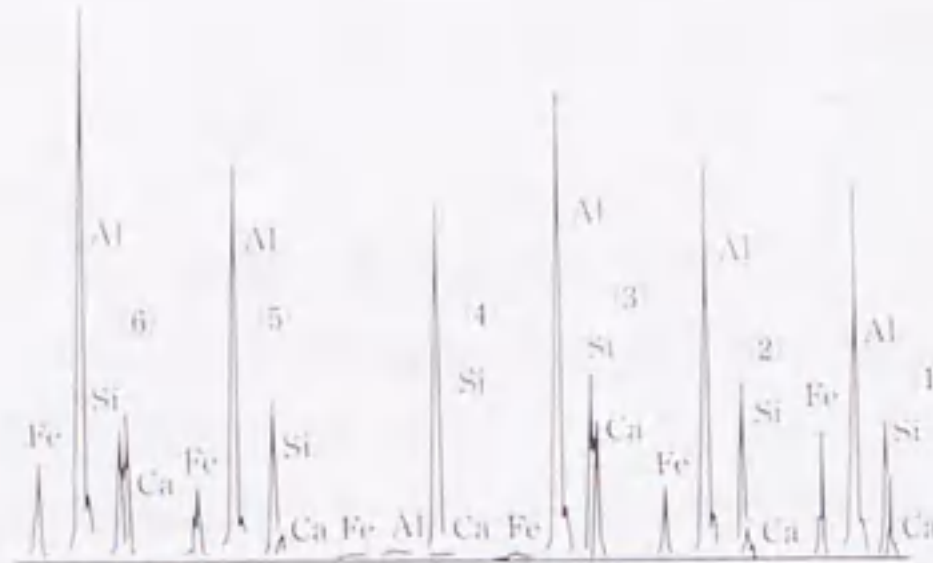
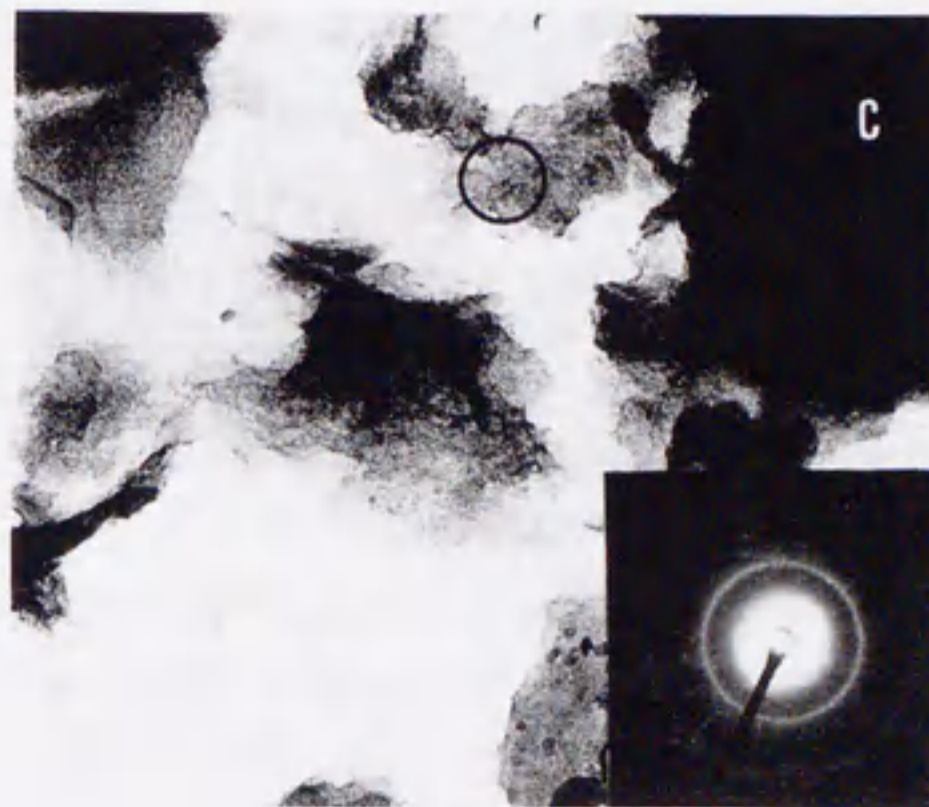


図-3.6.

フライアッシュ中の未燃カーボンの
TEM像⁽¹⁰⁾

A, B: fly ash D
C: fly ash T



含まれる未燃カーボン量は、A、B、D ではほぼ等しく、T 中にはその3倍、J 中には0.2%と非常に少なかった。カーボンの形態は図-3.6.に示すように2種類に分けられた。A、B、D 中のカーボンは、非常に微細な粒子で比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ にも達し、ほとんど非晶質であるがグラファイトもわずかに含まれていた。一方J、T中のカーボンは数 μm の比較的大きな不規則粒子で、比表面積も数 m^2/g であった。

(2) フライアッシュ及び構成組成物に対する高性能減水剤の吸着

図-3.7(a)、(b)に、各フライアッシュおよび構成組成物に対する2種類の高性能減水剤の吸着曲線を示す。 β -NSとMelではフライアッシュに対し、類似した吸着曲線を示した。すなわち比表面積の大きいB、D及び未燃カーボン量の多いTで吸着量が大きく、比表面積、カーボン量の少ないJが最も小さな値を示す。またフライアッシュ中の未燃カーボンを、燃焼除去したものへの吸着量は、燃焼前の1/2から1/3程度になり、0.2%~4.0%の未燃カーボンによる吸着量が、全体の半分以上を占めていることがわかる。

構成組成物への吸着曲線を見ると、やはりカーボンブラックが大きな吸着量を示し、しかもこの濃度範囲で2段階の吸着を示す。グラファイトへの吸着量はカーボンブラックへの吸着量の1/10程度であるが、Shropshire^(3.2.5)に従って比表面積を考慮に入れると、吸着断面積は同程度である。カーボンブラック、グラファイト以外では、ムライト、石英など、他の構成組成物には高性能減水剤はほとんど吸着しないが、比表面積を大きくしたガラス相(B)がMelを約 1mg/g 吸着し、ガラス相(A)の吸着量と比較して考えると、ガラス相における比表面積と吸着量は比例することがわかる。普通セメントに対する吸着量は、フライアッシュの構成組成物と比較して、はるかに大きな吸着量を示し、内川ら^(3.2.6)の報告にあるように、その値はフライアッシュ自体よりも大きい。

この現象を解析するために、 β -NSの通常の溶液と、 Na^+ イオン125ppm及び、 Ca^{2+} イオン500ppmに調整した β -NS溶液を用い、ガラス相(B)に対する吸着曲線を求めた。また純水と3種類の β -NS溶液中における、ガラス相の ζ 電位を流動電位差法(島津製作所製: ZP-10B)を用いて測定した。この結果を図-3.8及び表-3.4に示す。これからわかるように、 Ca^{2+} イオンが溶液中に存在することにより、ガラス相に対する β -NSの吸着量は大きく増加した。また ζ 電位も β -NSのみの溶液、あるいは Na^+ イオンを加えた溶液に比べ、 Ca^{2+} イオンを加えることにより負値が大きくなった。

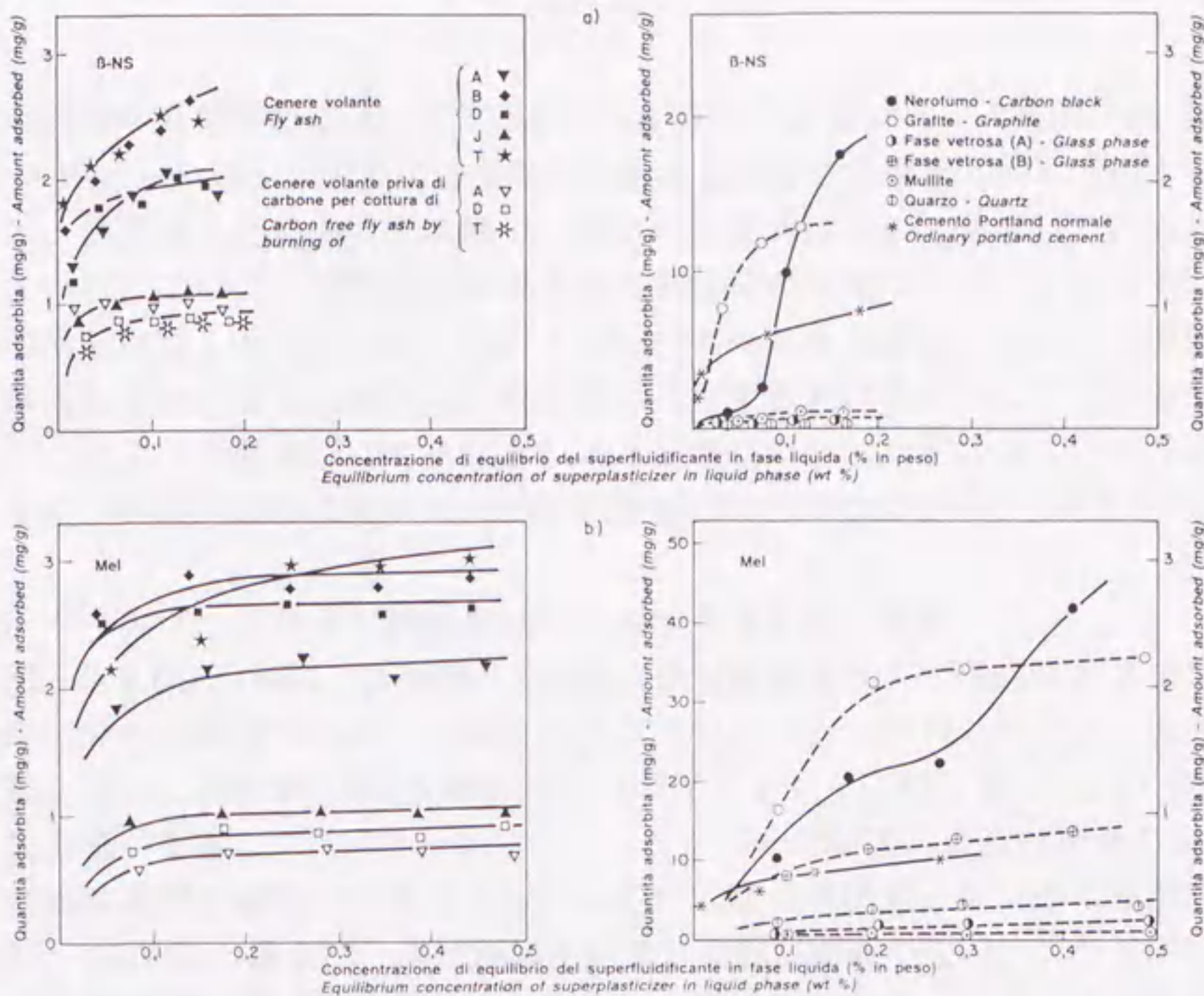


図-3.7. 各フライアッシュ及び構成組成物に対する高性能減水剤 β -NS 及び Mel の吸着曲線⁽¹⁰⁾ (左軸は実線、右軸は点線に対応。)

図-3.8. Na^+ イオン、 Ca^{2+} イオンを添加した時のガラス相(B)に対する β -NS の吸着曲線の変化⁽¹⁰⁾

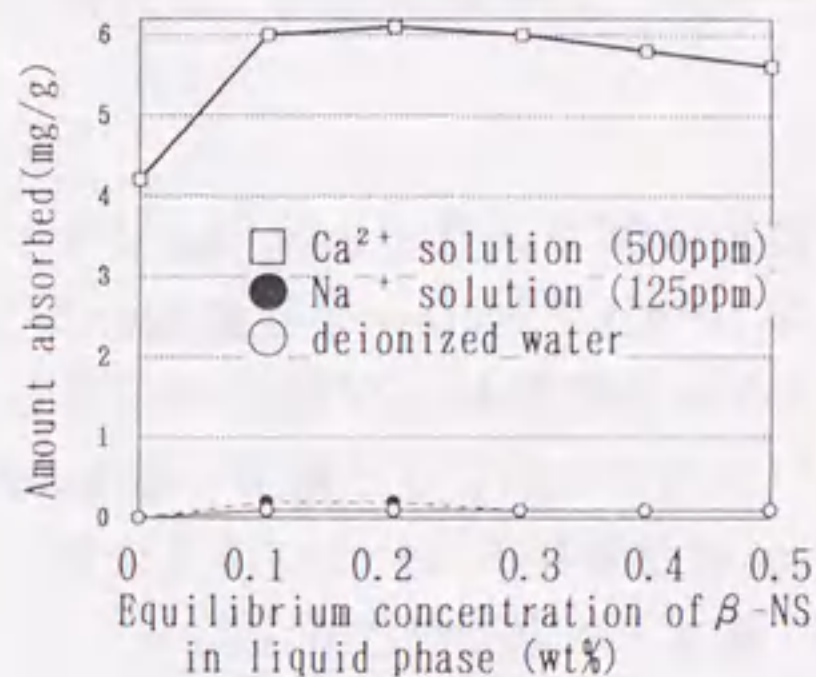


表-3.4. 種々の溶液中におけるガラス相(B)の ζ 電位⁽¹⁰⁾

solid	solution	ζ potential (mV)
glass phase(B)	deionized water	-2
"	β -NS 0.3 wt%,	-4.1
"	β -NS 0.3 wt% Na^+ 125ppm	-5.6
"	β -NS 0.3 wt% Ca^{2+} 500ppm	-14.2

混和剤の吸着形態には、まだ不明な点が多いが、坂井ら^(3.2.7)あるいは Kondo ら^(2.2.12)は、 β -NS のように分子鎖中に親水基を持つ芳香族スルホン酸ナトリウムは、親水基を外に向けた状態で、固体粒子表面に平らに吸着していると報告している。このような状態では親水基の負電荷の反発により、それ以上の混和剤の吸着は起こりにくいが、 Ca^{2+} イオンが共存すると表面に現れた負電荷の一部が緩和され、さらに混和剤の吸着量が増加するというメカニズムが考えられる。このような効果が、セメント粒子及び未燃カーボンを除去したフライアッシュが、構成組成物に比べ大きな吸着量を示す一因ではないかと考えられる。

(3) フライアッシュ及び構成組成物に対する AE 剤の吸着

図-3.9.(a)、(b)に、2種類の AE 剤の吸着曲線を示す。Vinsol と Z では吸着特性に大きな相違がある。Vinsol は各フライアッシュに対して非常に大きな吸着量を示し、未燃カーボンを除去したフライアッシュに対しても、その 1/2 程度の吸着量がある。フライアッシュのキャラクターの相違による吸着量の変化は、高性能減水剤の場合、フライアッシュの粉末度、未燃カーボン量に相関があったが、Vinsol の場合は、高性能減水剤ほど関係が顕著でない。フライアッシュの構成組成物に対する吸着曲線を見ると、やはりカーボンブラック、グラファイトに対する吸着量が大きいが、それ以外の構成組成物に対する吸着量は極めて小さく、これからだけではフライアッシュに対する大きな吸着量は説明できない。また普通セメントに対する吸着量は、低混和剤濃度ではカーボンブラックよりも大きな値を示した。

β -NS の時に行ったように Ca^{2+} イオン 500ppm を含んだ Vinsol 溶液を調整すると、大量の褐色の沈殿を生じた。Vinsol 濃度 1~4%まで Ca^{2+} イオンを含んだ溶液を作り、生じた沈殿を分離し、液相中の平衡 Vinsol 濃度を求めた。図-3.10 に示すように溶液中の大部分の Vinsol が、沈殿として除去されていることがわかる。坂井ら^(3.2.7)は、ブチルスルホン酸などのいくつかの界面活性剤は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中で沈殿を生じ、赤外吸収スペクトルによりこの沈殿が Ca 塩であることを報告している。Vinsol の場合も Ca^{2+} イオンにより不溶性の化合物を形成するものと思われる。このようにフライアッシュに対する真の吸着は、ほとんど未燃カーボンによるもので、 Ca^{2+} イオンによる不溶性塩の生成により、吸着量が見かけ上増加していることがわかった。

Z は Vinsol と比較して吸着量の絶対値が小さく、吸着量はフライアッシュ中の未燃カーボン量にほぼ比例しており、カーボンを除去すると全く吸着は見られなくなる。カーボンに対する界面活性剤の吸着量は、活性剤のミセル形成濃

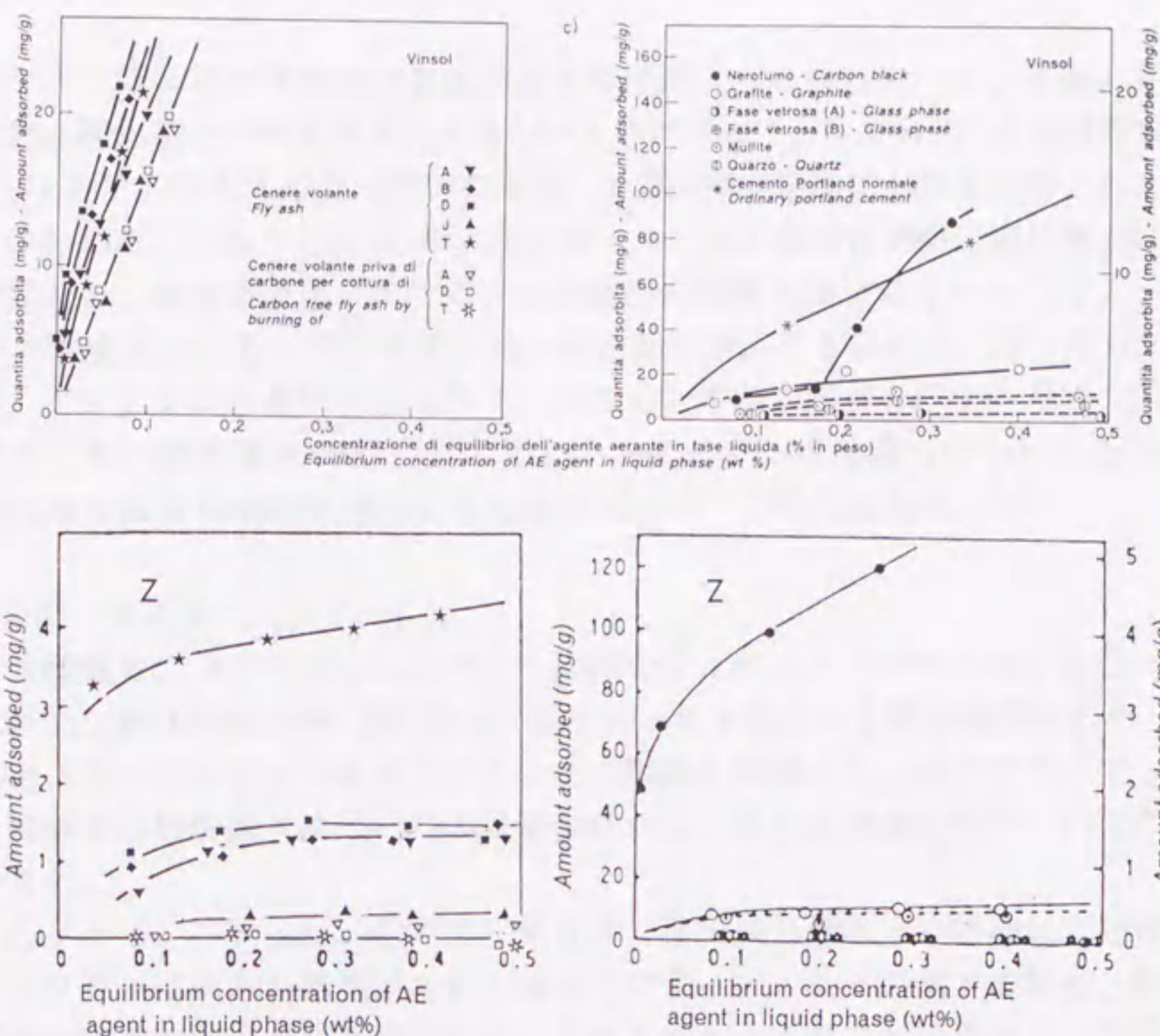
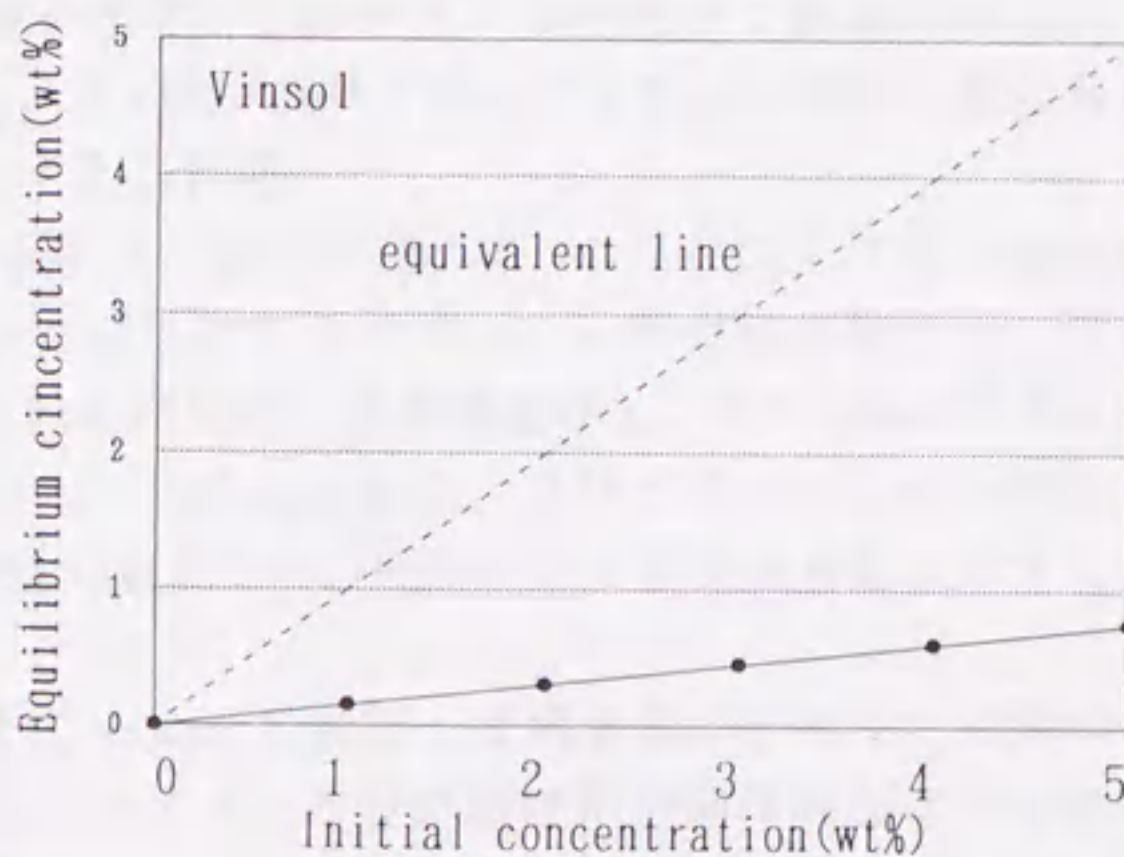


図-3.9. フライアッシュ及び構成組成物に対す
AE 剤 Vinsol 及び Z の吸着曲線⁽¹⁰⁾

(記号の意味は、図-3.7.と同じ。左軸は実線、右軸は点線に対応。)

図-3.10.
Vinsol の初期濃度と Ca^{2+}
イオンの添加により沈殿が
生じた時の液相中の平衡濃
度の関係⁽¹⁰⁾



度^(3.2.8)、活性剤の構造及び立体的な吸着形態、すなわちカーボン表面と界面活性剤の疎水基との相互作用による^(3.2.9)とされている。Zの場合、その吸着量はA、B、DとTの含有未燃カーボンの形態、比表面積の相違にあまり左右されないことがわかる。このことはZのような非イオン系界面活性剤が、固体表面に平らに吸着し、吸着断面積が大きく、表面構造の影響を受けにくいという、一般則^(3.2.10)にあてはまる。フライアッシュ構成組成物による吸着も、カーボンブラック、グラファイトを除き、ムライトがごくわずかの吸着を示すのみで、石英、ガラス相には吸着されず、またセメントに対する吸着量も少ないことから、VinsolのようなCa²⁺イオンによる固定化はないと考えられる。

3.2.5. まとめ

5種類のフライアッシュについて詳細なキャラクターゼーションを行った。代表的な高性能減水剤、AE剤のフライアッシュに対する吸着曲線を求め、それらとフライアッシュのキャラクターとの関係を解析した。またフライアッシュを構成する物質個々についての吸着曲線から、さらに考察を行い、以下の結論を得た。

①フライアッシュは、粉末度、気孔率、溶出分量などの物理的、化学的キャラクターに大きな相違がある。従ってフライアッシュの個々の物性、特に混和剤の吸着特性を考える場合には、これらのキャラクターの相違と、混和剤の分子構造の関係を充分考慮に入れる必要がある。

②用いた2種類の高性能減水剤、β-NSとMelの吸着特性はよく類似しており、比表面積が大きく含有未燃カーボン量の多いフライアッシュに対する吸着量が多い。各構成組成物への吸着曲線をみると、カーボンブラックへの吸着量が多く、二段階の吸着曲線を示す。Ca²⁺イオンの存在下では粉末度の大きいガラス相への吸着量が多く、これはCa²⁺イオンによる混和剤親水基の負電荷の緩和が、その一因であると考えられる。

③2種類のAE剤のうちVinsolは、どのフライアッシュに対しても大きな吸着量を示した。カーボンブラック以外のフライアッシュ構成組成物には、ほとんど吸着されず、一方セメント粒子には高い吸着量を示し、またCa²⁺イオンを溶液に添加すると、沈殿を生じた。このことから、フライアッシュから溶出するCa²⁺イオンがVinsolと不溶性の塩を作り、見かけ上大きな吸着量を示すことがわかった。

④非イオン系AE減水剤のZはVinsolに比較して吸着量が少なく、未燃カーボン量に比例する。このことは、非イオン系界面活性剤が固体表面に平らに吸着し、表面微細構造の影響を受けにくいという一般則にあてはまる。

3.3. フライアッシュセメントに対する混和剤の吸着とレオロジー特性

3.3.1. はじめに

前節でフライアッシュ及びセメントへの、有機混和剤の吸着特性について解析を行い、フライアッシュ中の未燃カーボンが大きな吸着能を持つこと、混和剤の種類によって吸着形態が異なること、また、混和剤によっては液相中へ放出される Ca^{2+} イオンと化合物を作り、固定化されるものがあることを述べた。この節では、特に凝結に至るまでのフライアッシュセメントの水和過程、 ζ 電位の変化を解析し、フライアッシュセメントスラリーのレオロジー特性に対する混和剤の吸着の影響を総合的に考察した。

3.3.2. 実験に用いた試料

(1) セメント及びフライアッシュ

使用した普通セメント及び3種類のフライアッシュの化学組成を表-3.5.に示す。フライアッシュ A 及び C は日本の代表的な組成を持つが、フライアッシュ CA は米国産のもので、ASTM の分類でいわゆる class C に相当し CaO に富んでいる。

セメント及びフライアッシュのキャラクターのまとめを表-3.6.に示す。A、C は同一の発電所より得られたものであるが、比表面積、粒子形状が大きく異なり、A 中には不定形で $100\ \mu\text{m}$ を越す大粒子が見られ、大粒子は大きな気孔、ガラス以外の鉱物を有していることが多い。CA 中には球に近い粒形をしている粒子が多く、しかもほとんどが密実粒子であるため、大きな比重を示す。第5欄には粒子を球と仮定し、粒度分布から計算した比表面積と、ブレン値の比が示してある。これは一種の形状因子であり、この値が小さくなるほど粒子形状が球形から離れることを示している。第6欄は一定圧でフライアッシュを詰めた時のポロシティを表している。

(2) 混和剤

混和剤として3種類の減水剤を用いた。それらは、Mighty FD-2(β -naphthalene sulfonate 縮合物: β -NS)、Melment F-10(monomelane sulfonate 縮合物: Mel)及び Pozzolith 5L(sodium lignosulfonate: Poz) であり、3種類とも陰イオン系の減水剤である。混練水への添加量は β -NS、Mel が 1.67% (水/セメント比 0.3 として、セメントに対し、0.5wt%)、Poz が 0.83% (同 0.25wt%) とした。ゲル浸透クロマトグラフィー^(3.3.1)による分子量分布、及びそれぞれの分子構造を図-3.11.、3.12.に示す。

表-3.5. 使用した普通セメントとフライアッシュの化学組成(%) (11)

	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	total
ordinary portland cement	0.9	21.3	5.5	3.1	63.6	2.0	2.0	0.3	0.5	99.2
fly ash A	1.5	59.3	25.0	4.3	2.8	1.6	0.1	1.7	0.5	96.8
fly ash C	2.0	59.2	24.8	4.3	4.4	0.9	—	1.2	2.5	99.3
fly ash CA	1.3	33.6	22.0	6.4	27.1	4.5	—	1.6	0.5	97.0

表-3.6. フライアッシュのキャラクタリゼーション (11)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
fly ash A	0.844 3190	coarse particle, spherical and irregular particle having empty sphere and crystalline phase	2.07 2.46 15.9	quartz mullite	0.45	0.619
fly ash C	2.094 3520	spherical particle, large particle size distribution	2.12 2.50 15.3	quartz mullite	0.70	0.602
fly ash CA	0.597 3730	spherical and dense particle large particle size distribution	2.61 2.83 7.8	quartz C ₃ A CaO	0.76	0.561

- (1): specific surface area, BET (m²/g) and Blaine (cm²/g)
 (2): SEM and XMA observation
 (3): specific gravity before and after grinding, porosity (%)
 (4): crystalline phase
 (5): particle shape factor, the ratio of specific surface area calculated from particle size distribution supposing all the particles are sphere to Blaine specific surface area
 (6): porosity of fly ash powder when it is packed under determined pressure

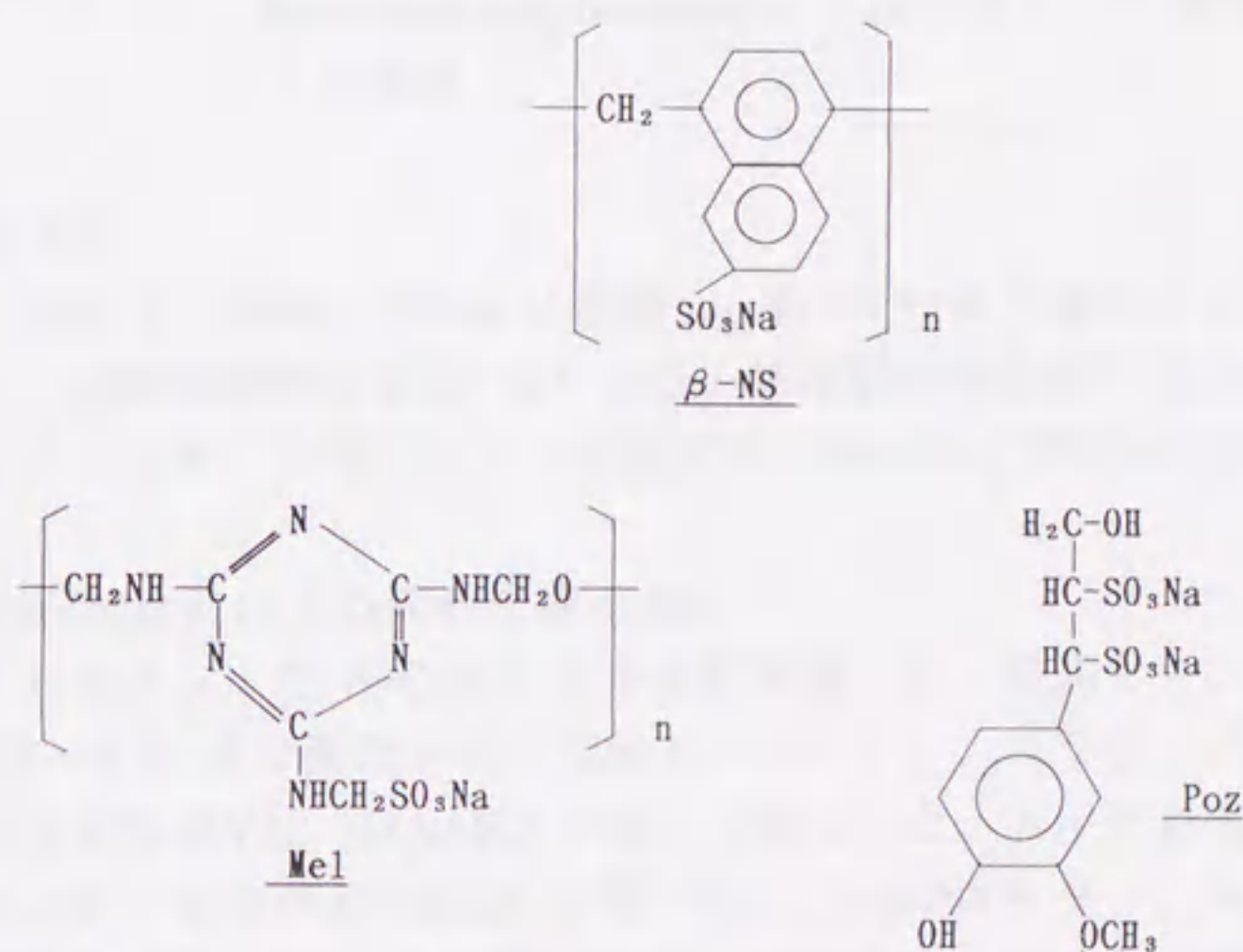


図-3.11. 使用した混和剤の分子構造(14)

3.3.3. 実験方法

(1) フライアッシュセメントの調整

普通セメントにフライアッシュを重量比で 20%及び 40%添加し、フライアッシュの種類と量より A20、A40、C20、C40、CA20、CA40 の 6 種類のフライアッシュセメントを調整した。

(2) ペーストの比表面積及び生成水和物の定量

各セメントを 20°C (以下の実験は、すべて 20°Cで行った。)、W/C (水/セメント比) = 0.3 で混練し、所定材令後アセトンで水和を停止して、D 乾燥 (ドライアイス温度での水蒸気圧による乾燥) したものを BET 窒素吸着法で比表面積を測定した。また相対湿度 45%で乾燥 (NaNO₃ 飽和溶液を用いた。) したもののについて DSC (示差熱量測定) によって生成したエトリンガイトと Ca(OH)₂ を測定した。相対湿度 45%で乾燥させるのは、より強い乾燥条件によるエトリンガイトの分解を防ぐためである。

(3) 液相イオン濃度変化

W/C=0.4 で混練して所定材令後ろ過し、液相中の Ca²⁺、OH⁻、Na⁺、K⁺、SO₄²⁻の各イオン濃度を以下の方法で測定した。

- Ca²⁺ : 原子吸光分析
- OH⁻ : phenolphthalein を指示薬とした HCl による滴定
- Na⁺、K⁺ : 炎光分析
- SO₄²⁻ : dimethyl sulphonazo III を指示薬として標準 Ba 溶液による滴定

(4) 〇 電位測定

セメント 50g を、蒸留水 250cc に懸濁し、約 10 分後ろ過して〇電位測定用の液相とした。流動電位測定装置 (ZP-10B: 島津製作所社製) を用いて試料及び液相をセットした後、2 時間までの所定材令において〇電位を測定した。

(5) 精密回転粘度計による流動曲線の測定

それぞれのセメントを W/C=0.3 で 5 分間混練した (普通セメントについては W/C を 0.26~0.32 まで変化させた実験も行った。)。スラリーの流動曲線を二重円筒回転粘度計 RV12 (HAAKE 社製) で測定した。トルクを発生させる回転部分にはセンサーシステム MVIP を用いた。これはローター、カップ部に回転軸に平行に溝を持ち、センサー表面におけるセメントスラリーのスリップを防止させる工夫をこらしたもので、その詳細を図-3.13.に示す。スラリーをロー

図-3.12.
有機混和剤の分子量分布(14)

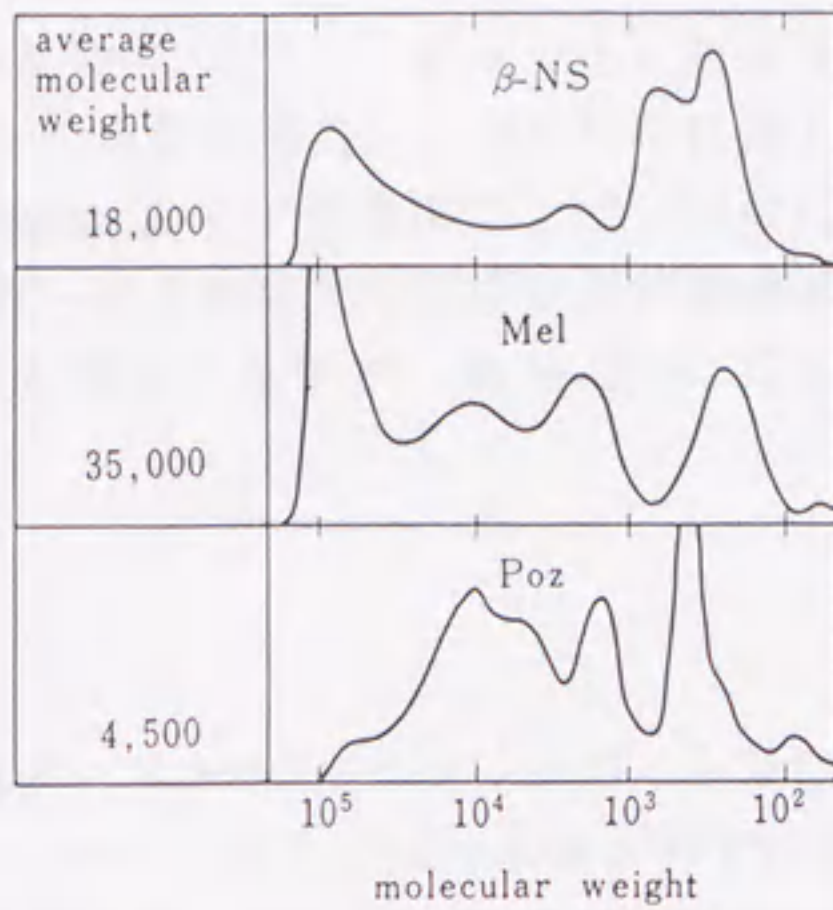
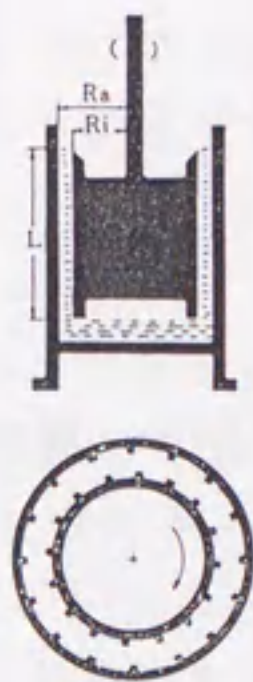


図-3.13.
精密回転粘度計の
センサー部分の詳細 (11)



SENSOR SYSTEM		MVIP
Rotor (BOB)		
radius Ri (mm)		20.04
height L (mm)		60
STATOR (CUP)		
radius Ra (mm)		21
RADIO RATIO Ra/Ri		1.05
SAMPLE VOLUME V (cm ³)		40
TEMPERATURE: max. (°C)		150
min. (°C)		-30
CALCULATION FACTORS		
A (Pa/scale grad.)		3.22
M (min/s)		2.0
G (mPa·s/scale grad.·min)		1610

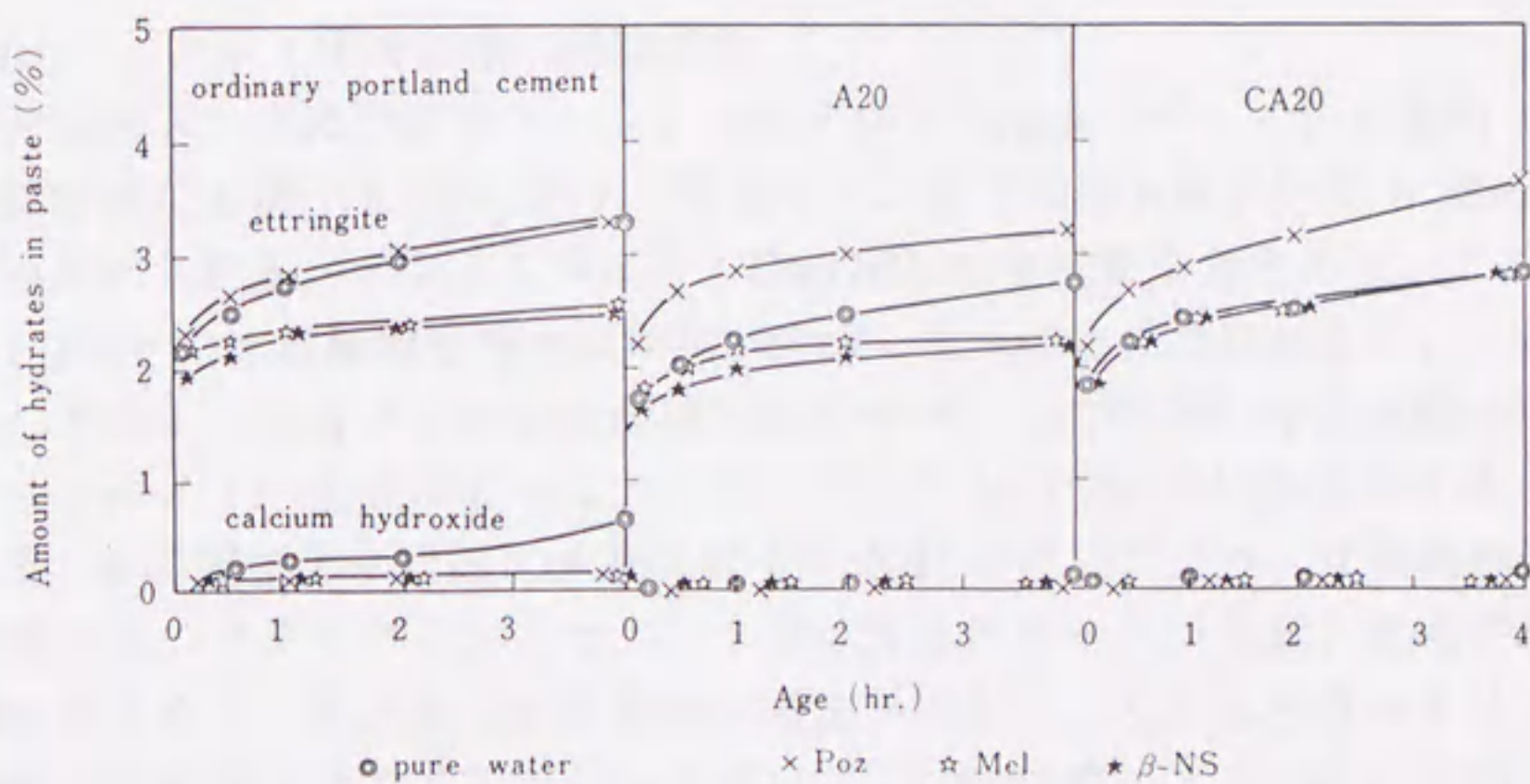


図-3.14. 各種ペースト中の、エトリンタイトおよび
Ca(OH)₂の生成量の経時変化(11),(12)

ター、カップ部に均一に分散させるために、スラリーをセットした後 512rpm で 30 秒間回転させた（混練後 8.5 分から 9 分に相当）。所定材令に達した後、3 分間かけて回転速度を 0 から 512rpm まで一定速度で上げ、同様に 3 分間で 0rpm まで下げ、この時のせん断速度—せん断応力の関係から流動曲線を求めた。測定はセメントの凝結によりノイズが発生するまで、30 分ごとに行った。

3.3.4. 実験結果および考察

(1) 初期水和過程の解析

(a) 水和生成物量の経時変化

図-3.14.にDSCで測定した各種ペースト中の、エトリンガイト及び Ca(OH)_2 生成量の経時変化を示す。普通セメントペーストでは注水後5分で約2%のエトリンガイトが生成し、4時間まで漸増する。注水直後の Ca(OH)_2 の生成は、セメントクリンカー中の遊離 CaO に由来するもので、2時間以降の増加は C_3S の水和によるものと考えられる。フライアッシュセメントでは、含まれるセメント量を考慮すると、エトリンガイトの生成量が多いが、 Ca(OH)_2 生成量は少ない。

混和剤の添加効果としては、フライアッシュセメントに Poz を添加することにより、エトリンガイトの生成量が著しく増加する。フライアッシュの種類の影響としては、フライアッシュ CA を含むセメントで2時間以降のエトリンガイトの生成量が多い。これは CA がカルシウムアルミネートを多く含み、これが水和してエトリンガイトを生成させるためであると考えられる。

(b) ペースト比表面積の経時変化

普通セメント及びフライアッシュセメント(A20)ペーストのBET比表面積の経時変化を図-3.15.に示す。普通セメントでは注水後5分で $0.35\text{m}^2/\text{g}$ の増加が認められる。エトリンガイト、 Ca(OH)_2 の生成量を考えると、この時期 $15\sim 17\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ水和物が生成したものと見なされるが、この値は試製したエトリンガイトの比表面積に近く^(0.3.2)、この時期の比表面積の増加がエトリンガイトの生成によって、もたらされたものではないかと考えることができる。2時間後より C_3S の水和に伴う C-S-H の生成により、比表面積は大きく増加する。フライアッシュセメントでは含まれるセメント量、生成する水和物量を考えると、注水後の比表面積の増加が大きい。これは生成エトリンガイトの形状の相違（フライアッシュセメントでは針状のエトリンガイトが多い。）によるものと考えられる。混和剤の添加の影響は、普通セメントの場合より顕著に現れる。

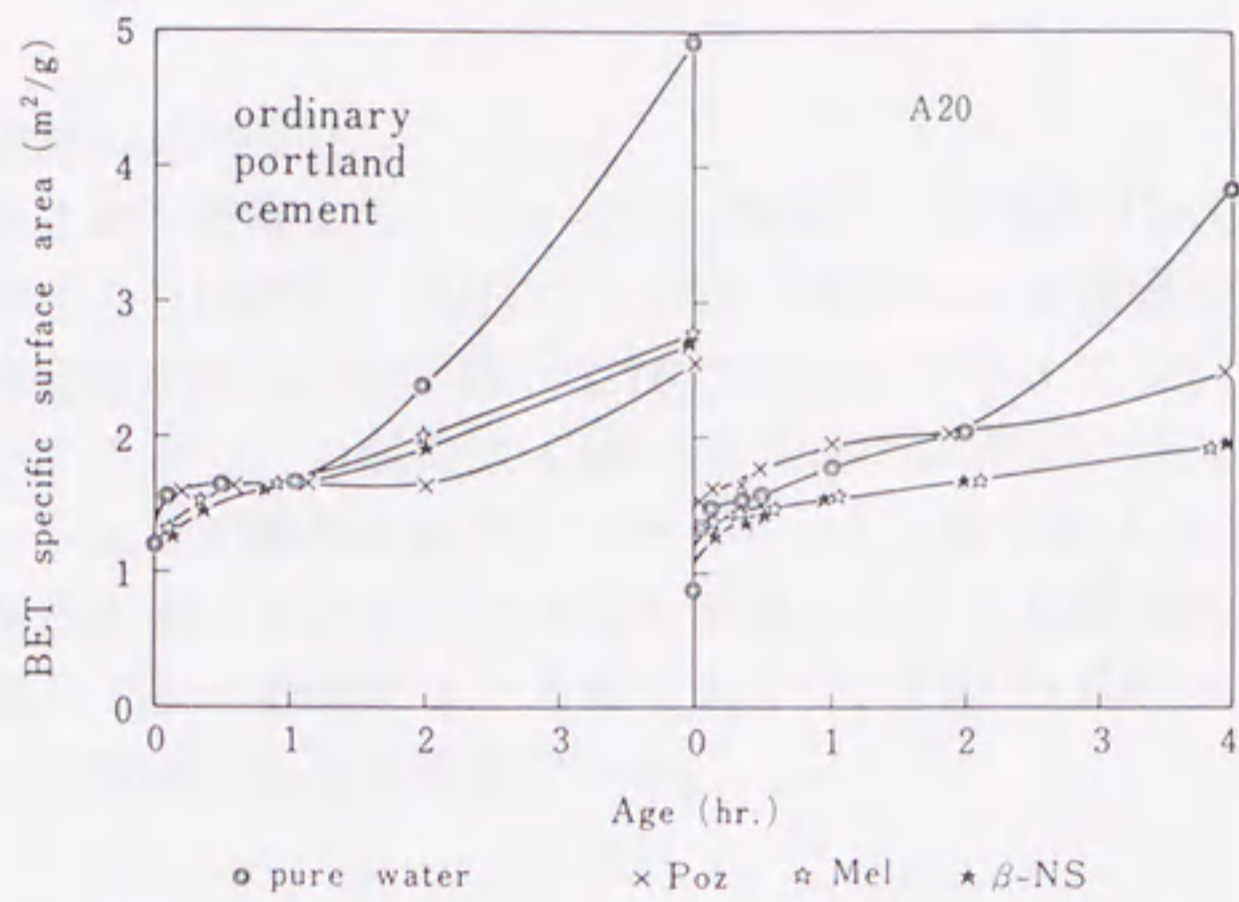


図-3.15. 普通セメントおよびA20セメントペーストの BET 比表面積の経時変化 (11),(12)

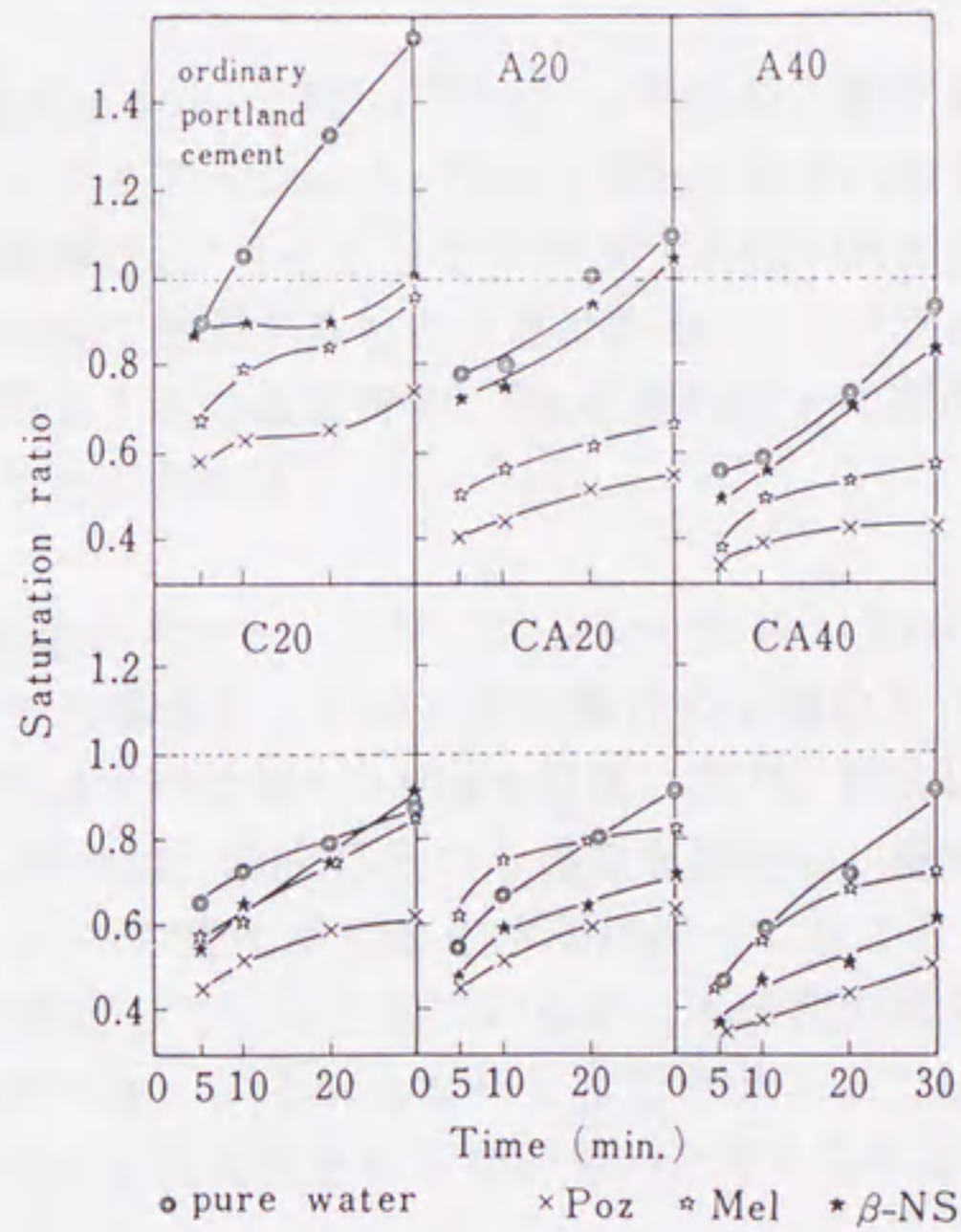


図-3.16. 各ペースト液相の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ 飽和比の経時変化 (11),(12)

(c) 液相組成の経時変化

得られた各イオン濃度より、同一イオン強度下での飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度積とペースト液相中の $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ の比（飽和比）を近藤ら^(3.3-3)の方法で求め、その経時変化を示したのが図-3.16.である。フライアッシュの添加により飽和比は低下するが、この傾向は Ca^{2+} イオン、アルカリイオンの溶出量の少ないフライアッシュほど顕著であり、フライアッシュ粒子による Ca^{2+} イオンの吸着が原因であると考えられる。混和剤の添加によっても飽和比は著しく低下する。その効果は Poz の添加によって最も大きく、Poz が Ca^{2+} イオンと不溶性の塩を作ることが原因であると考えている。

(2) ζ電位の経時変化

流動電位法で測定したζ電位は、Heimholtz - Smoluchowski により、次式で表される。

$$\zeta = 4\pi\eta\lambda E / \epsilon P \quad \text{-----(1)}$$

(ここでη；液相の粘性、λ；液相の導電率、E；電場、ε；液相の誘電率、P；圧力)

図-3.17.に普通セメント、フライアッシュ単味のζ電位を示す。普通セメントは+5mv程度、フライアッシュA、Cは-10mv程度の値を示した。この相違はセメント中の結晶相と、フライアッシュ中ガラス相の表面状態の相違、及び Ca^{2+} イオンの溶出量の差に起因するものと思われる。一方フライアッシュCAのみは普通セメントと同じく正の値を持ち、Caに富む粒子の表面状態が他のフライアッシュと異なることがわかる。

図-3.18.に普通セメント、フライアッシュセメント(40%混合のみを示す。)の混和剤を添加した場合と、添加しない場合のζ電位を示す。混和剤を添加しない場合、ζ電位はすべて0~+10mvの間にあり、材令によって大きな変化はない。Suzukiら^(3.3-4)は、合成 C_3S のζ電位を測定し、電位が正と負で1時間程度の周期で変動し、この変化が C_3S の水和に伴って起こる Ca^{2+} イオンの吸着と、C-S-Hの生成に対応しているとしているが、本研究の結果ではそのような経時変化は示されなかった。いろいろな相を含むセメントでは、互いにキャンセルしあって、はっきりした変化を示さないものと考えられる。

β-NSを添加した系では、注水直後に-30mv程度の値を示し、材令とともに絶対値は小さくなり、2時間後にはほとんど0に近い値になる。この現象は注水直後、速やかに粒子表面にβ-NS分子が吸着し、負のζ電位を示すが、主とし

図-3.17.
普通セメント、フライアッシュ
粒子の ζ 電位(11),(12)

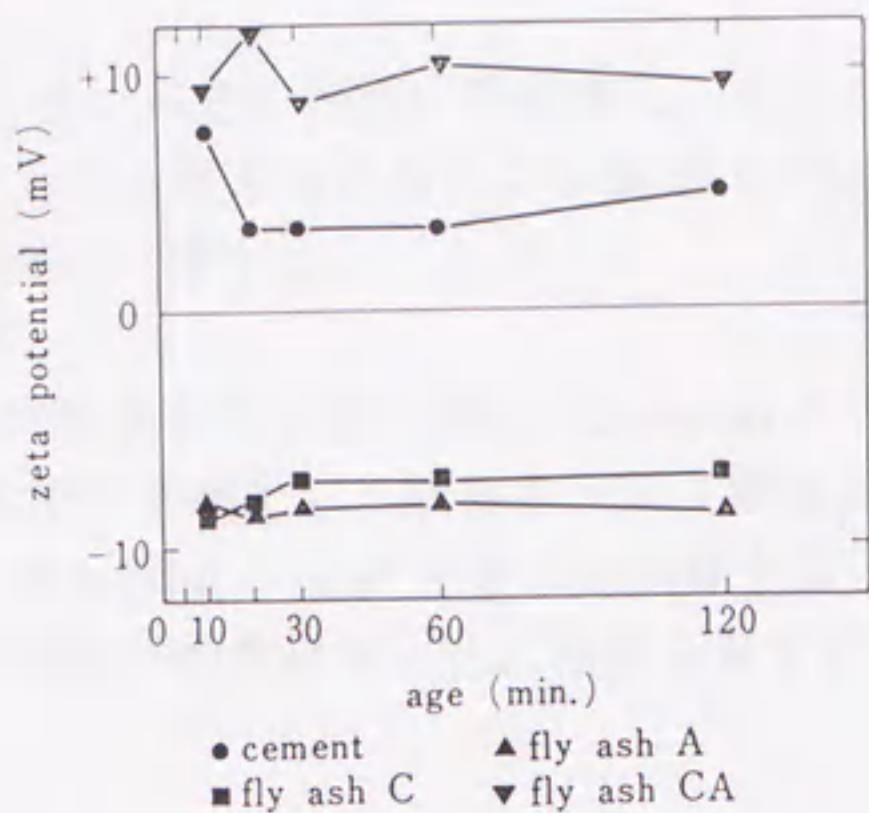


図-3.18.
普通セメント、フライ
アッシュセメントの
混和剤無添加、添加時の
 ζ 電位の経時変化(11)

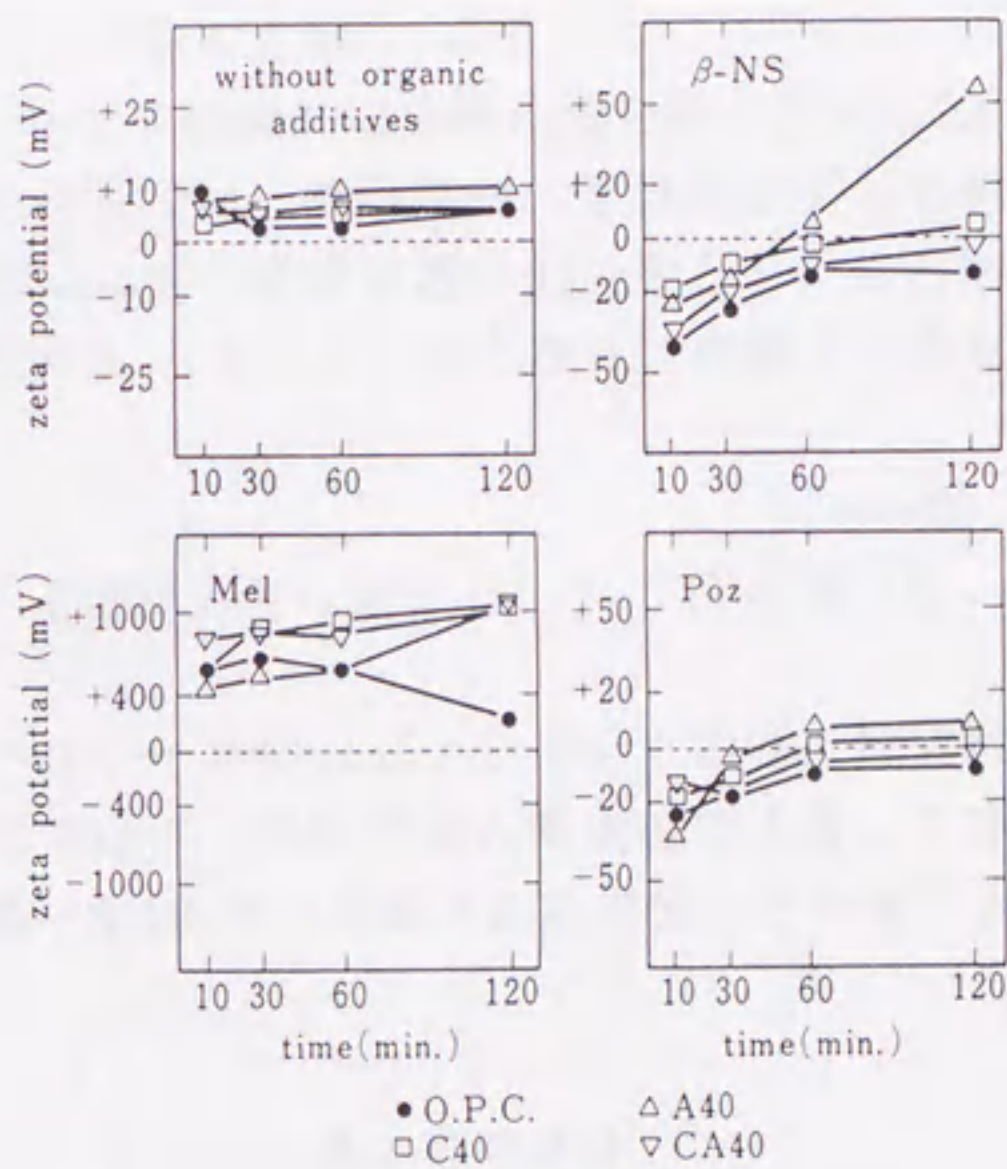


表-3.7. 混練水を変えたときの、 ζ 電位の経時変化(11)

solid phase	liquid phase	zeta potential (mV)
quartz powder	pure water	-74
quartz powder	Mel (1.67%) in pure water	-182
quartz powder	Mel (1.67%) + Ca ²⁺ (500 ppm)	+1209

てセメント粒子から溶出した Ca^{2+} イオンがその周囲に再吸着し、電荷が中和されることにより絶対値が 0 に近づくものと考えられる。この傾向は Poz 添加でも同様であり、Daimon ら^(3.3.5)の結果に一致する。

Mel 添加のみは、注水直後から非常に大きな正值を示し、Daimon ら^(3.3.5)の結果と符合しない。この系について固相を単純化し、液相を代えて測定を行った結果を表-3.7.に示す。これで見ると Mel と Ca^{2+} イオンが共存するときに大きな正值を示すことがわかる。この現象の解釈にはさらに検討を要する。

(3) ペーストの流動性

(a) 降伏値、粘性、チキソトロピー量の定義

回転粘度計によるセメントペーストの代表的な流動曲線を図-3.19.に示す。セメントペーストのような擬塑性物質では、流動特性の定義が必ずしも明確ではない。本報告では上昇曲線の開始付近の直線に近い部分を取り、せん断応力軸へ外挿した切片をペーストの降伏値 τ_0 とした。また次式で曲線上の各点の見かけ粘性を定義した。

$$\eta = (\tau - \tau_0) / D \quad \text{-----}(2)$$

(ここで η ; 見かけ粘性、 τ ; その点のせん断応力、 τ_0 ; 降伏値、 D ; その点でのせん断速度)

チキソトロピー特性、及びレオペキシー特性 (ダイラタント特性) は実験が難しく、明瞭な定義がないが、ここでは同一条件でせん断速度の上昇、下降を行った場合の両曲線の履歴面積 (図-3.19.で \times で表される部分) をチキソトロピー量とした。

(b) 降伏値、見かけ粘性、チキソトロピー量の経時変化

普通セメント、CA20、CA40 フライアッシュセメントペーストの降伏値の経時変化を図-3.20.に、混和剤無添加での見かけ粘性、チキソトロピー量の経時変化を図-3.21.に示す。図-3.20.において、混和剤を添加しない系では、普通セメントペーストの粘性は時間とともに上昇して、1.5 時間で 120Pa となり、それ以上の増大は見られない。CA20、CA40 ではさらに早期に一定値に達する。 β -NS 添加系では注水後 3 時間まで、値はほとんど変化せず、それ以降上昇する。Mel、Poz 添加系では、降伏値は材令とともに上昇するが、特に Poz 添加系では上昇量が大きく、CA40 では測定不能 (偽凝結が生じた。) となった。

混和剤無添加系では、 ζ 電位の値からもわかるように、粒子の凝集が速やかに行われ、その組織の破壊は一定の応力により起こると考えられることから、

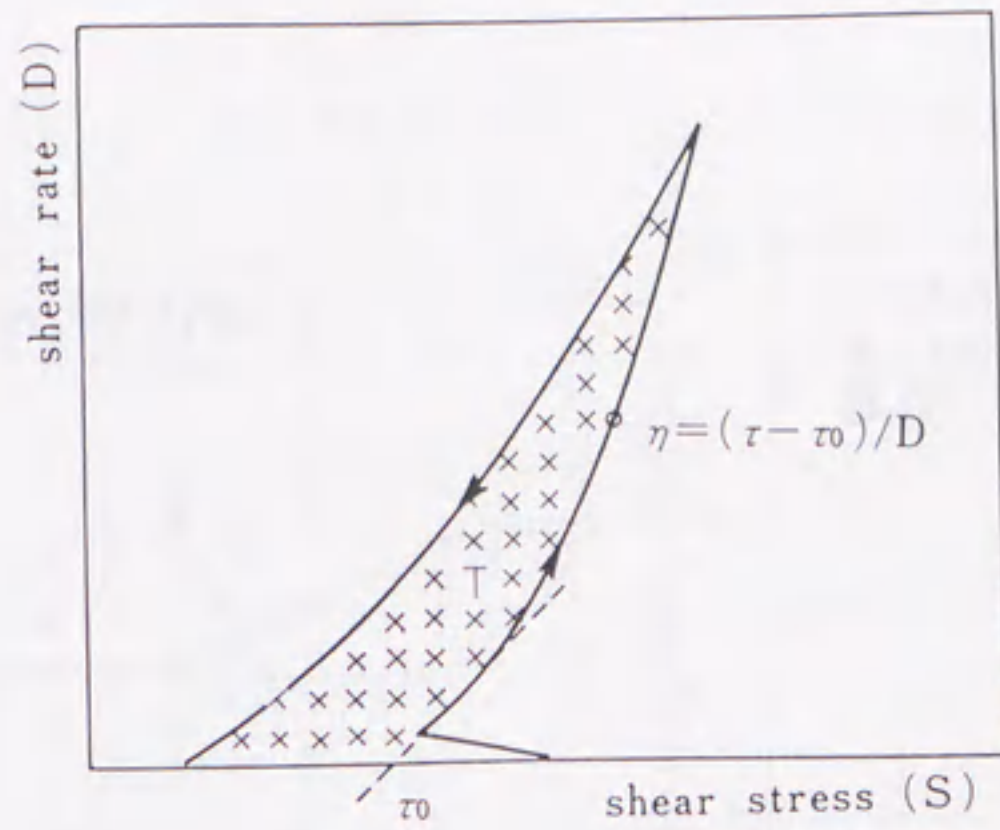


図-3.19. 典型的なセメントペーストの流動曲線(11)

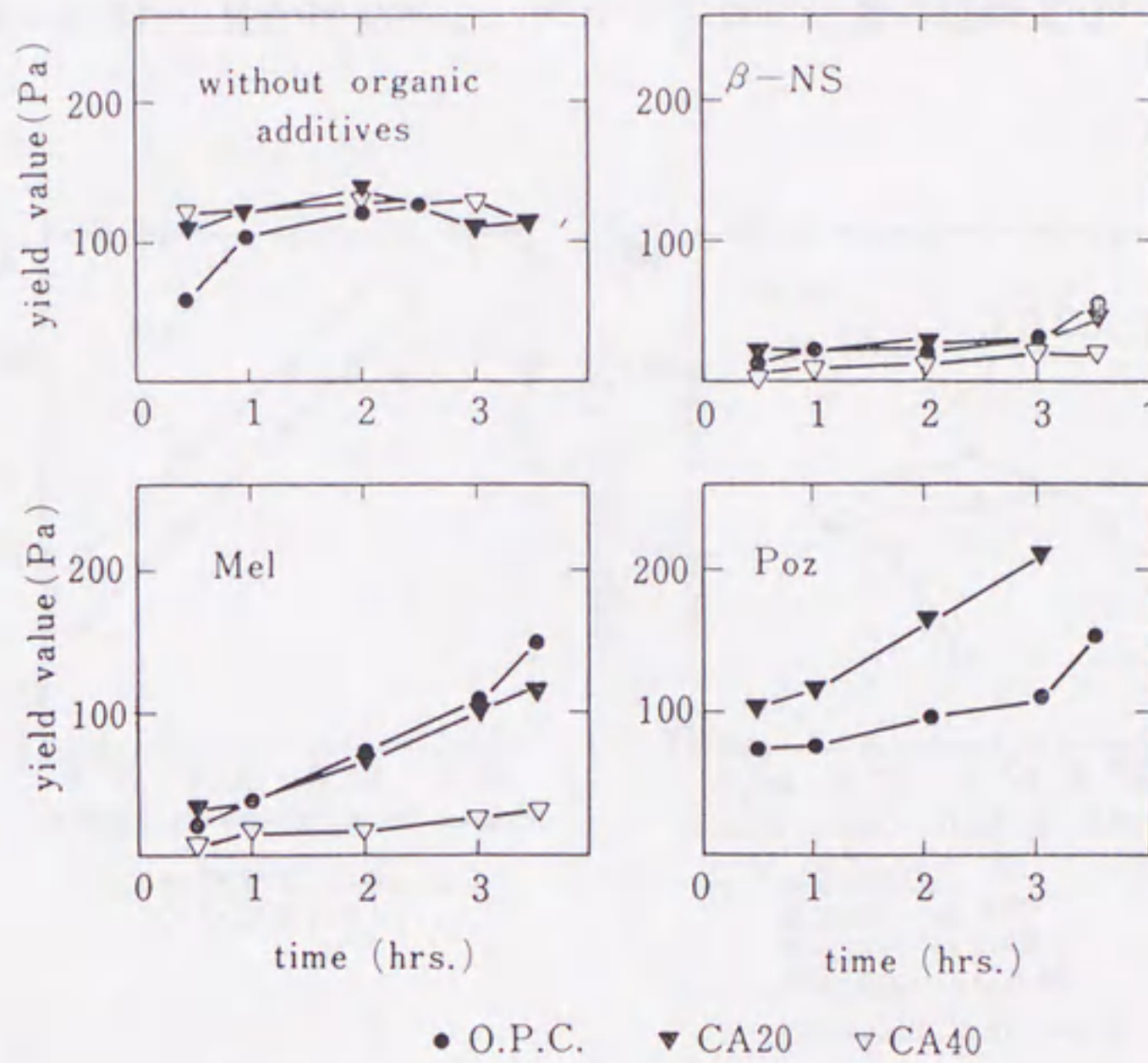


図-3.20. 有機混和剤の添加によるセメントペーストの降伏値の経時変化(11)

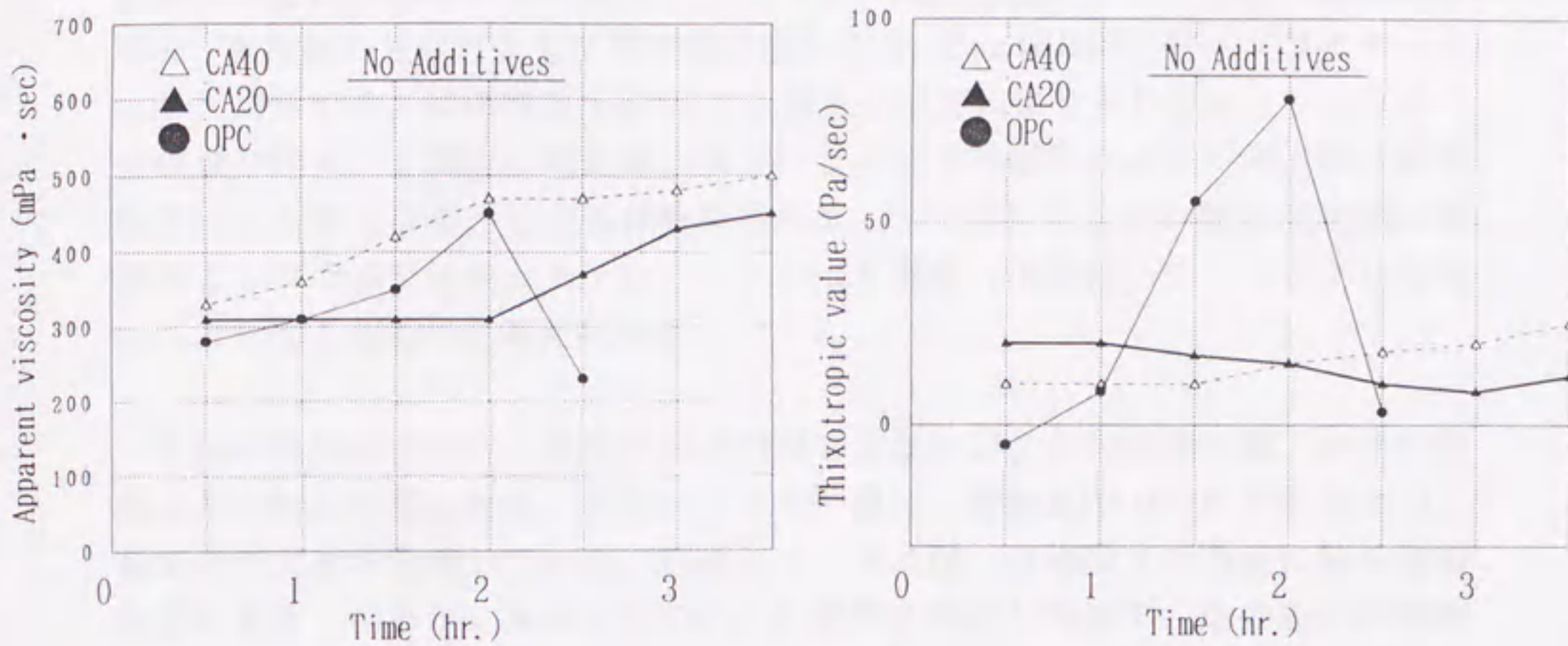


図-3.21. 見かけ粘性と、チキソトロピー量の経時変化⁽¹¹⁾

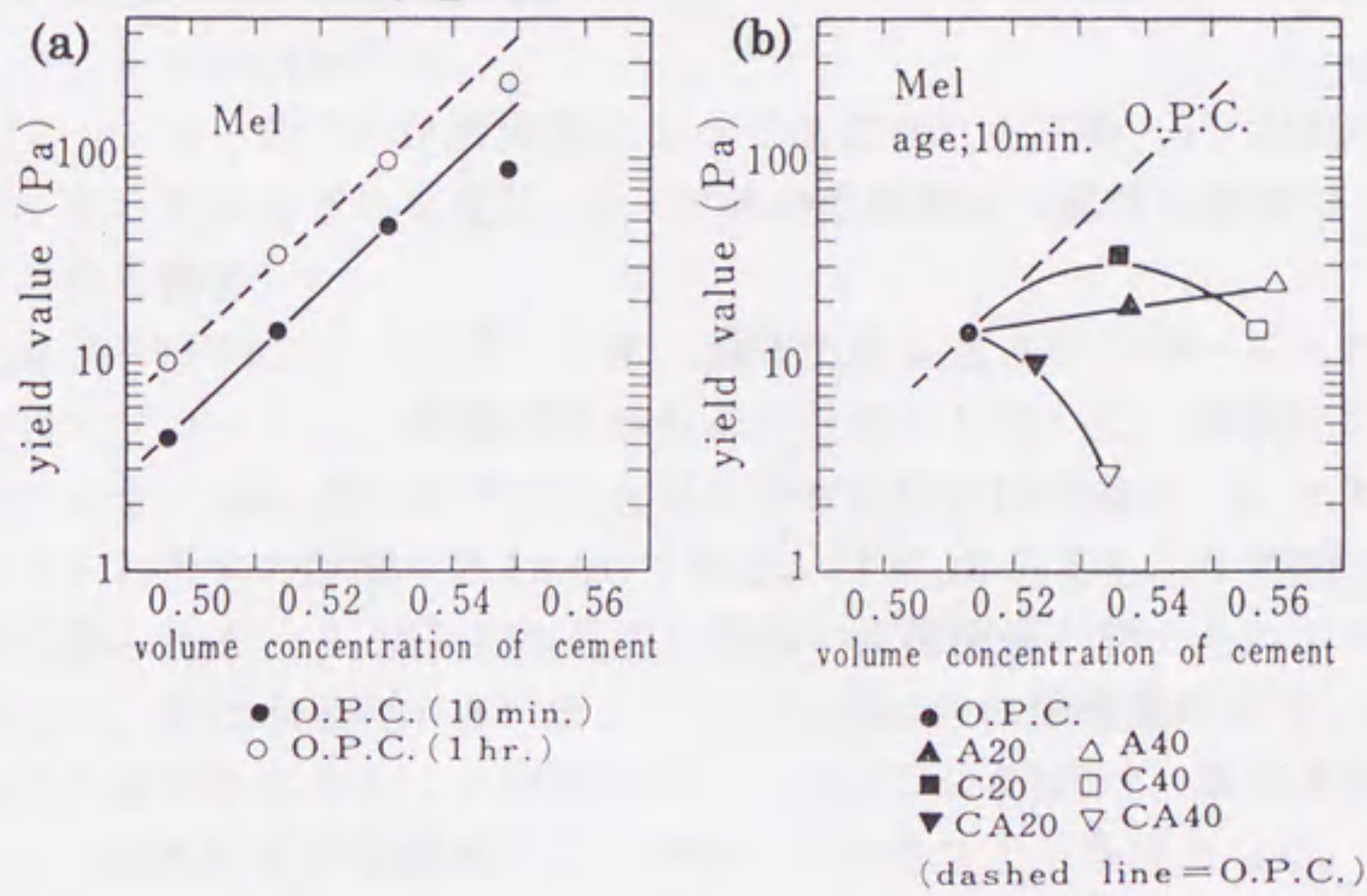


図-3.22. 各種セメントペーストの体積濃度と、降伏値の関係⁽¹¹⁾

ほぼ一定の飽和値を持つものと思われる。β-NS 添加系では、降伏値の変化は初期水和過程の進行とよく対応しており、3時間を過ぎると電位の絶対値の減少、水和物の生成とともに降伏値は増大する。Poz 添加系、特にフライアッシュセメントでは、液相中の Ca²⁺イオン濃度の低下により生じるエトリンガイト生成量の増大、電位の絶対値の減少による粒子の凝集により、降伏値は無添加系より大きくなる。しばしば観察される、リグニンスルホン酸系混和剤の添加によるフライアッシュセメントのこわばり現象（偽凝結）は、このような理由により起こるものと考えられる。

見かけ粘性の変化は、降伏値ほど明瞭ではないが、水和生成物量、比表面積変化との対応が見られる。チキソトロピー量は、混練水中での粒子間結合力、凝集力の大きさを表している。普通セメントでは、2時間まで急速に粒子間結合力が大きくなるが、ある一定の見かけ粘性を越えた時点で、応力をかけ組織を破壊すると、その修復が不可能になる過程を示している。

(c) 流動特性に影響を及ぼす因子

Legrand ら^(3.3.6)は、セメントペーストの降伏値と固相の体積濃度の間に次の関係があることを示している。

$$\tau_0 = Ae^{a(C-0.5)} \quad \text{-----}(3)$$

(ここで、A；粒子の比表面積によって決定される定数、a；固相の組成と粒子形状によって決定される定数、C；固体の体積濃度（固相の体積の、ペースト全体に占める割合）)

Asaga ら^(3.3.7)は、上式に従って水・固体比を変化させたペーストの降伏値を C に対してプロットし、直線関係があることを示している。本研究で用いた普通セメントを、Mel 添加系で水比を変化させた時の降伏値を、C に対して片対数プロットしたものが図-3.22.(a)である。材令 10 分でも、1 時間でもよい直線関係が得られる。β-NS 添加系でも同様の直線関係が認められ、その傾きはほぼ等しい。また水比の小さい所、すなわち固体の体積濃度の大きいところでは、直線からはずれてくることがわかる。このように(3)式は、ある水比の範囲で成立し、しかも粒子が分離独立して存在していることが条件となる。

各フライアッシュセメントの体積濃度を、その比重から計算し、それに対して降伏値をプロットしたものが図-3.22.(b)である。(3)式は同一のセメントの体積濃度を変化させたとき成立するので、各点はもちろん直線関係にはない。このようなプロットを行うと、同一重量比の置き換えにより、むしろ降伏値の増加する傾向にあった CA20、CA40 も、同一体積濃度という観点から見れば、

セメントを添加したと考えられる破線より下側にくるので、フライアッシュの添加が流動性の改善に寄与しているといえることができる。

3.3.5. まとめ

キャラクターの異なるフライアッシュを含むフライアッシュセメントに、有機混和剤を添加したときの流動特性を、初期水和過程、 ζ 電位の経時変化から解析し、次の結論を得た。

①初期水和過程でのエトリンガイトはPozの添加により促進される。またC₃Aを含むフライアッシュを用いると、その生成量は多くなる。ペーストの比表面積は、材令5分までに主としてエトリンガイトの生成により増大し、2時間以降C-S-Hの生成により再び増大する。

②液相のCa(OH)₂飽和比はフライアッシュの添加により低下する。混和剤の添加によっても、一時的に飽和比は低下するが、特にPozでその効果が大きく、このことはエトリンガイトの生成量が大いことに対応する。

③セメント粒子の ζ 電位は、添加される混和剤の種類によって大きな影響を受け、 β -NS、Pozでは添加直後の負値が、時間とともに中和される過程を示す。

④ペーストの降伏値は、混和剤無添加系では粒子の凝集により、速やかに120Pa程度の一定値に達する。混和剤を添加した系では、初期水和の進行に伴って降伏値が増大するが、特にPoz添加のフライアッシュセメントでは、エトリンガイト生成量が大いため上昇量が大い。リグニンスルホン酸系混和剤添加の際、しばしば見られるこわばり現象の主因が解明されたものと考えられる。

⑤固体の体積濃度と降伏値の間には、Legrandの式がある水・固体比の間で成立する。フライアッシュセメントについても同様のプロットを行い、ペーストの流動性に及ぼすフライアッシュの効果を確認した。

3.4. 結言

2つの実験による結論は、3.2.5.、3.3.5.に述べたとおりであるが、結言として次の2つのことを常に考慮に入れて、混和剤の問題に対処する必要があると考えている。

①混和剤の分子構造と、セメント鉱物に対する混和剤の吸着形態をよく認識すること。吸着形態の真の姿は多くの場合推定するしかないが、最近の進歩した装置によりかなりその姿がわかってきている。例えば減水効果が、どのような官能基の立体効果によるものか、あるいは何らかの別の反発効果によるものかで、必要な混和剤の設計が大きく変わってくる。

②セメント鉱物と混和剤の相互作用は、セメントのキャラクターから予想さ

れる以上に大きく変化するという事。何度か述べているように、混和剤の効果がセメントによって変化することを「相性問題」として片づけているが、相互作用の最も大きな要因（どの場合も同じ要因であるとは限らない。）を把握することが、実用面では大切である。

第4章 C₃S の induction period (誘導期) とセメントの凝結の解析

4.1. 緒言

この章では、C₃S の induction period (誘導期) とセメントの凝結との関係に関する研究成果について述べる。既往の文献の章でも記したが、C₃S はセメントを形作るセメント鉱物の中でも、最も量的に多く、また水和活性が C₃A と並んで高いため、セメント・コンクリートの強度を決定する重要な物質である。さらにセメントスラリーの初期物性として非常に重要な凝結を左右する鉱物でもあるというのが、本章での筆者の主張である。凝結はスラリーの可使用時間を決める指標として、今でも広く使われているが、数多くの研究にも関わらず、何によってもたらされるのか、はっきりした定説がなかった。

筆者は、まず焼成度の異なるクリンカーを用いてセメントを試製し、初期水和過程を解析する中で、液相中に放出される Ca²⁺イオン、OH⁻イオンと C₃S の発熱曲線の変化に相関があることを見いだした。次に遊離 CaO を最初から添加した場合、induction period がどのように変化するかを観察し、induction period を決定する因子について考察した。最後にセメントペーストの粘性の時間変化と、induction period 後の活発な水和の開始時期の関係から、C₃S の水和と凝結時間に相関があることを見出した。

4.2. 実験に用いた試料

4.2.1. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験

1種類の早強セメントクリンカー(AH)と、日本の異なる工場からの4種類の普通セメントクリンカー(A~D)を用いた。それらのクリンカーに天然セッコウを総 SO₃ 量で 1.8% になるように添加し、ブレーン比表面積が 3200cm²/g となるまで粉砕した。化学組成、粉末度、凝結時間を表-4.1. に示す。それぞれのセメントの組成で MgO、アルカリ、遊離 CaO 量に大きな相違がある。特に MgO、フリー CaO 量にはサンプル間で 2~6 倍の開きがある。

4.2.2. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験

表-4.2. に示す化学組成を持つ、普通セメントクリンカー(E)を使用した。このクリンカーに CaCO₃ (特級試薬) を 1000°C で脱炭酸した CaO を、1 及び 3 wt% 添加したもの、及び Ca(OH)₂ を 1wt% 添加したものの3試料を作製した。これに総 SO₃ が 1.9% となるように、天然セッコウを添加し、ボールミルでブレーン比表面積が 3200cm²/g となる粉砕してセメントとした。(以下 CaO、Ca(OH)₂ 混合粉砕セメントとまたは intergrinding と略記する。) また、前もつ

表-4.1. 使用したセメントの化学組成、粉末度及び凝結時間 (6)

cement	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
AH(HPC)	0.71	21.47	4.90	3.03	64.97	1.99	1.68	0.19	0.65	0.07	99.66
A (OPC)	0.69	21.45	5.69	3.49	63.71	1.94	1.59	0.23	0.69	0.10	99.58
B (OPC)	0.95	21.59	5.20	3.13	64.21	1.56	1.90	0.31	0.48	0.32	99.65
C (OPC)	0.95	21.56	5.18	3.17	64.69	1.18	1.80	0.19	0.45	0.35	99.52
D (OPC)	0.96	21.62	5.37	3.24	64.83	0.78	1.74	0.42	0.48	0.07	99.51

cement	F. CaO	*SO ₃	Blaine cm ² /g	**W/C	setting time	
					initial	final
AH(HPC)	0.72	0.94	3150	.243	***1-45	2-45
A (OPC)	0.53	1.08	3180	.241	2-22	3-32
B (OPC)	0.26	0.15	3190	.243	2-26	3-26
C (OPC)	0.25	0.64	3260	.245	3-04	4-04
D (OPC)	1.47	0.90	3240	.243	1-48	2-43

*SO₃ in clinker **Water cement ratio need to obtain
standard consistency. ***hr. - min.

表-4.2. 混合粉砕 CaO の実験で用いたクリンカーの化学組成 (8)

ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	total	f. CaO	lit. wt.
0.3	22.3	5.4	3.2	65.2	1.7	0.3	0.3	0.5	0.3	99.5	0.16	1.12

図-4.1.
試製セメントの全 CaO
と各粒群ごとの CaO
分布 (8)

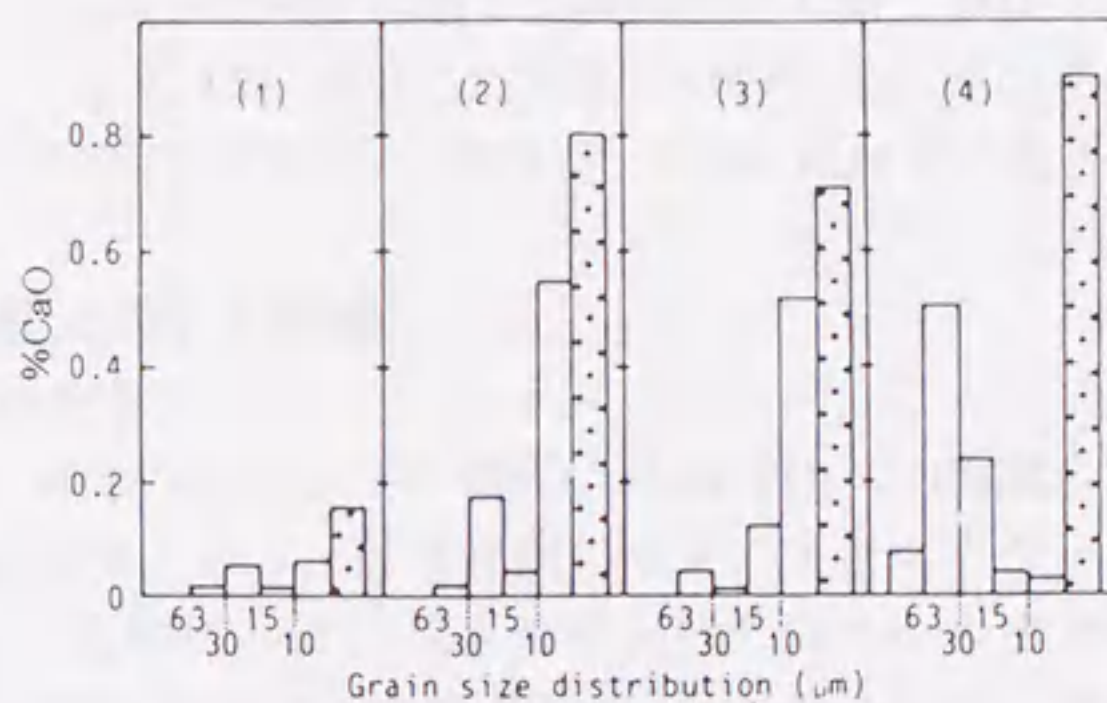


Fig. 1. Grain size distribution of CaO.

⋯⋯: Total amount of CaO in cement,
(1): No addition,
(2): CaO 1% intergrinding,
(3): Ca(OH)₂ 1% intergrinding,
(4): CaO 1% mixing

て総 SO_3 1.9%、ブレン比表面積 $3200\text{cm}^2/\text{g}$ のセメントを作り、後から CaO を 1 ないし 3 wt% を V 型混合機で添加混合したセメントを作製した（以下 CaO 添加セメントまたは **mixing** と略記する。）。無添加品 1 種、混合粉砕品 3 種、添加品 2 種で合わせて 6 種類のセメントを実験に用いた。

4.3. 実験方法

4.3.1. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験

(1) クリンカーとクリンカー鉱物のキャラクタリゼーション

クリンカー AH、A~D 中の C_3S 相を分離した。分離操作としては、まず空隙質を KOH と sucrose で溶解し^(4.3.1)、ヨウ化メチレンと丁子油 (clove oil : $\rho = 3.16$) の混合液で C_2S から重液分離した。またクリンカー中の C_4AF (固溶体) を以下の方法で得た。すなわち、サリチル酸メタノール法で空隙質だけを残し、 C_3A (固溶体) を HNO_3 -メタノール溶液で溶解した。 C_3S と C_4AF の組成は、分離したものを湿式化学分析で求め、 C_3A については EPMA により組成分析した。これに X 線回折と光学顕微鏡観察のデータを加味し、セメントの初期水和に関係の深い、 C_2S 以外のセメント鉱物のキャラクタリゼーションを行った。

(2) C_3S と空隙質の初期水和過程の解析

それぞれのセメントを、水・セメント比 0.3 で混練し、所定の養生時間後アセトンで水和を停止した。水和試料を湿度 15% の空气中で 1 週間乾燥させた。硬化体中のエトリンガイトと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を DSC で定量した。これとは別にセメントの水和発熱曲線を、微小熱量計を用いて測定した (水・セメント比 0.4)。また水・セメント比 4.0 で混合したスラリーをろ過し、液相中の Ca^{2+} 、 OH^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} の各イオン濃度を、3.3.3. (3) で示した方法で分析した。このイオン濃度を用い、3.3.4. (1) (c) と同様に $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比を求めた。

4.3.2. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験

(1) セメント中の遊離 CaO の定量

4.2.2. で述べた試料のうち、無添加セメント、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 1% 混合粉砕セメント、及び CaO の 1% 添加セメント、計 4 種類のセメントをエアジェットシーブにより、それぞれ 5 つの粒群にわけ、グリセリン-アルコール法で各粒群の遊離 CaO 量を定量した。図-4.1. に各粒群ごとの CaO 量を示す。混合粉砕セメントでは、 CaO の分布は、無添加セメント中の CaO 分布と類似しており、 $10\mu\text{m}$ 以下の微粒分が多いが、 CaO 添加セメントでは分布が $30\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子に偏っており、 $15\mu\text{m}$ 以下の粒分はほとんどない。従って添加した CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のセメントとの均斉性、及び水と混合した場合の溶解速度は混合粉砕

セメントの方が高いと考えられる。

(3) ペーストの比表面積、液相組成、及び水和発熱曲線

それぞれのセメントを、水/セメント比 0.3 で混練し、所定の養生時間後アセトンで侵せきにより水和を停止し、D 乾燥を1週間行ったものにつき、BET 法により比表面積を測定した。また 4.3.1.(2)と同様に、液相中の各イオン濃度を測定した。水・セメント比 0.4、温度 20°C でセメントを混練したときの水和発熱曲線を、微小熱量計で求めた。

4.3.3. 凝結試験及びペーストの降伏値の経時変化

2つの実験に用いたセメントの凝結時間を、JIS R5201 に準拠して測定した。また各セメントペーストの降伏値の時間変化を次の方法で測定した。水/セメント比を標準軟度+4% (焼成度の異なるセメント、無添加セメントでは 0.3、例えば CaO 3% 添加セメントでは 0.331) に設定し、各セメントを混練し、凝結に至るまでの降伏値の変化を回転粘度計により測定した。使用した回転粘度計は 3.3.3.(5)に示したものと同一で、測定は注水後 5分まで手練りし、8分半より9分までの30秒間、512rpm で回転させて完全分散系を作った後、10分後より図-4.2.に示すように12秒ごとに1rpm の微小回転を与え、その時のトルク値より降伏値を計算した。

4.4. 焼成度の異なるクリンカーを用いた実験の結果と考察

4.4.1. C_3S の微量成分と結晶格子定数の水和に及ぼす影響

分離した C_3S の組成を表-4.3.に示す。種々の不純物の中で各セメント間で大きな差異があるのが、 MgO と P_2O_5 である。これらの不純物濃度はクリンカー中のトータル MgO 、 P_2O_5 濃度と比例している。すなわち、 MgO ではセメント中濃度の約 1/2、 P_2O_5 ではほぼ等しい濃度を示している。別に試製したクリンカーで MgO 、 P_2O_5 の影響を調べてみると、図-4.3.に示すように水和発熱曲線にほとんど変化がなく、この程度の不純物量であれば水和に与える影響はほとんどないものと考えられる。

表-4.3.には、粉末X線回折より求めた C_3S の結晶格子定数も示してある。 C_3S の結晶系は単斜晶系、 $a/b > \sqrt{3}$ 、 $\beta > 90^\circ$ 、複屈折率 $bf > 0.005$ であるため、Maki ら^(4.4.1)による M_{III} タイプであると考えられる。そして格子定数に関する限り、これらのクリンカーの C_3S に大きな相違はないと考えられる。

4.4.2. 空隙質の微量成分と結晶格子定数の水和に及ぼす影響

図-4.2.
回転粘度計の動作
プログラム (8)

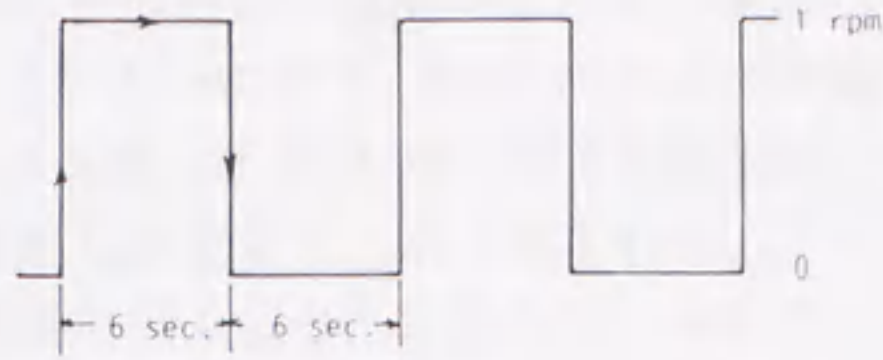


表-4.3. 分離した C₃S の化学組成と結晶格子定数 (6)

clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
AH	25.07	0.93	0.56	71.59	1.06	0.06	0.09	0.08
A	24.81	0.93	0.60	71.13	1.09	0.05	0.09	0.12
B	24.86	0.95	0.63	71.18	0.90	0.12	0.13	0.35
C	24.44	1.04	0.61	71.54	0.75	0.09	0.11	0.39
D	24.84	1.02	0.66	71.93	0.48	0.11	0.09	0.08

clinker	(monoclinic cell)					
	a	b	c	a/b	β	*bf
AH	12.24	7.04	24.89	1.739	90.10	0.008
A	12.22	7.04	24.93	1.736	90.16	0.008
B	12.22	7.03	24.90	1.738	90.11	0.007
C	12.24	7.05	24.99	1.736	90.07	0.007
D	12.24	7.05	25.00	1.736	90.06	0.007

*Birefringence of alite.

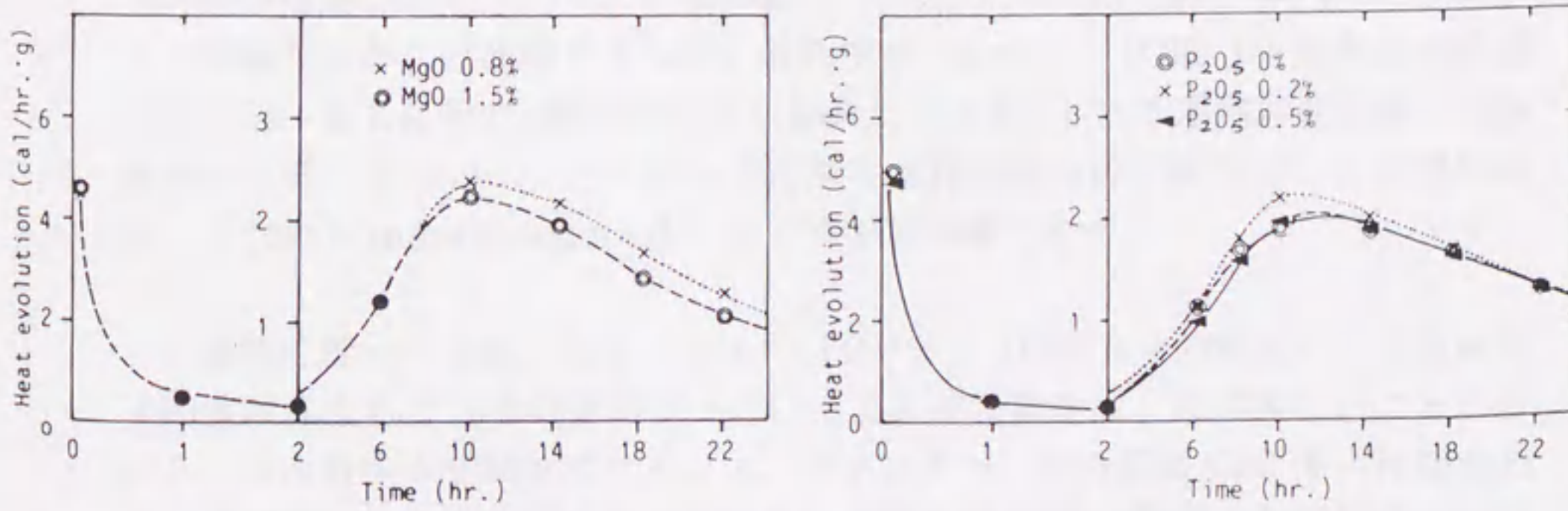


図-4.3. 試製したクリンカーの水和発熱曲線 (6)

表-4.4.に EPMA で求めた C_3A 相の組成を示す。セメント中の C_3A はアルカリ量が増加すると、立方晶系から斜方晶系または正方晶系へ変化すると報告されている^(4.4.2)。4つのクリンカーの中で、Bの C_3A が正方晶系へ変化する限界を越している。図-4.4.に分離した C_3A 相の粉末X線回折パターンを示す。クリンカーBにだけ斜方晶系 C_3A を示す、肩が見られた。アルカリ量が増加するにつれ、 C_3A の水和活性度は低下すると言われている^(4.4.3)。この結果からクリンカーB中の C_3A の水和活性度は他の試料より低いと考えられる。

分離処理によって得た C_4AF 相の組成と、 Al_2O_3/Fe_2O_3 比を表-4.5.に示す。 Al_2O_3/Fe_2O_3 比は1.6のDから2.5のAHまで大きく変化する。 C_4AF 相の Al_2O_3/Fe_2O_3 比はその水和活性度に大きな影響があると言われる^(4.4.4)。 C_3A の水和活性度は、基本的には C_4AF より高いが、初期水和過程における C_4AF の水和は無視できないレベルであると言える。表-4.6.には、分離処理と計算によって求められた空隙質の C_3A 、 C_4AF 量比と、クリンカー組成からBogue式によって求めた量比を示している。両者の間には大きな開きがあるが、粉末X線回折パターンの結果とは分離処理によって求めた値の方がよく一致する。図-4.5.に所定の養生時間における、各セメントペースト中のエトリンサイト生成量を示す。Aに含まれる C_4AF は Al_2O_3/Fe_2O_3 比が高く、またDに含まれる C_3A 量は最も多い。このことがA、Dでエトリンサイトの生成量が多く、活性度の低い C_3A を含むBでのエトリンサイトの生成量が少ない原因であると思われる。

4.4.3. 液相中の $Ca(OH)_2$ 飽和比が水和に及ぼす影響

図-4.6.に各セメントの水和発熱曲線を示す。 C_3S の活発な水和に対応する、第2ピーク位置に顕著な相違が認められる。最も早いDと最も遅いBの間には5時間の相違がある。この大きな相違は、4.4.1.で示した C_3S 自体のキャラクターの相違だけからは説明できない。液相中の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ 飽和比の時間変化を図-4.7.に示す。飽和比は注水直後から上昇し、ある過飽和度に達した後、緩やかに低下していく。このピーク位置と水和発熱曲線の第2ピークの開始時期、すなわちinduction periodの終了時期がほぼ一致する。

大変興味深いことに、各セメントで $[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ 飽和比の注水直後の初期値は異なるが、その後のピークに至るまでの傾きは、ほぼ等しいことがわかる。注水直後の初期値はセメント(クリンカー)中の遊離CaO量に相関があることがわかる。またピークに至るまでの傾きは C_3S の初期水和活性度に対応するものだと考えられるが、使用したセメントに関する限り、初期水和活性度の差はほとんどないものと思われる。それゆえ C_3S の水和は、クリンカー中の

表-4.4. EPMA でもとめた C₃A の化学組成 (6)

clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	6.38	25.66	3.44	50.87	*11.73	1.09	0.64
B	5.99	29.14	4.81	53.31	1.15	2.60	1.98
C	4.79	31.60	3.18	56.61	1.15	1.31	0.76
D	4.32	29.85	4.99	55.29	0.88	1.83	0.40

°C₃A in AH was too small texture to be analysed.
*periclase was precipitated.

表-4.5. C₄AF 相の組成と、Al₂O₃/Fe₂O₃ 比 (6)

clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A/F
AH	2.98	27.25	17.27	43.88	5.86	0.32	0.87	2.48
A	3.01	25.67	18.68	45.35	5.61	0.17	0.22	2.16
B	2.83	26.91	19.64	42.97	5.04	0.48	0.81	2.14
C	3.06	23.71	19.94	47.73	3.97	0.06	0.07	1.87
D	3.11	23.11	23.07	46.06	3.07	0.11	0.07	1.57

*Molecular ratio of Al₂O₃/Fe₂O₃.

表-4.6. 間隙質中の C₃A、C₄AF 量比 (分離処理、及び Bogue 式) (6)

	*i.p.	from Bogue's equation		**from composition		****alkali sulfate	
		C ₃ Ass	C ₄ AFss	C ₃ Ass	C ₄ AFss	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
AH	18.1	7.9	9.2	*** (7	14)	0.11	0.47
A	21.2	9.2	10.6	7	15	0.13	0.65
B	18.2	8.5	9.5	6	12	0.06	0.29
C	17.6	8.4	9.6	4	13	0.10	0.53
D	19.5	8.8	9.8	9	10	0.23	0.45

*Amount of interstitial phase in clinker from salicylic acid-methanol treatment.

**Calculated from compositions of C₃Ass, C₄AFss and interstitial phase.

***Assumed from x-ray peak intensity.

****Calculated from concentration of alkali ion in liquid phase.

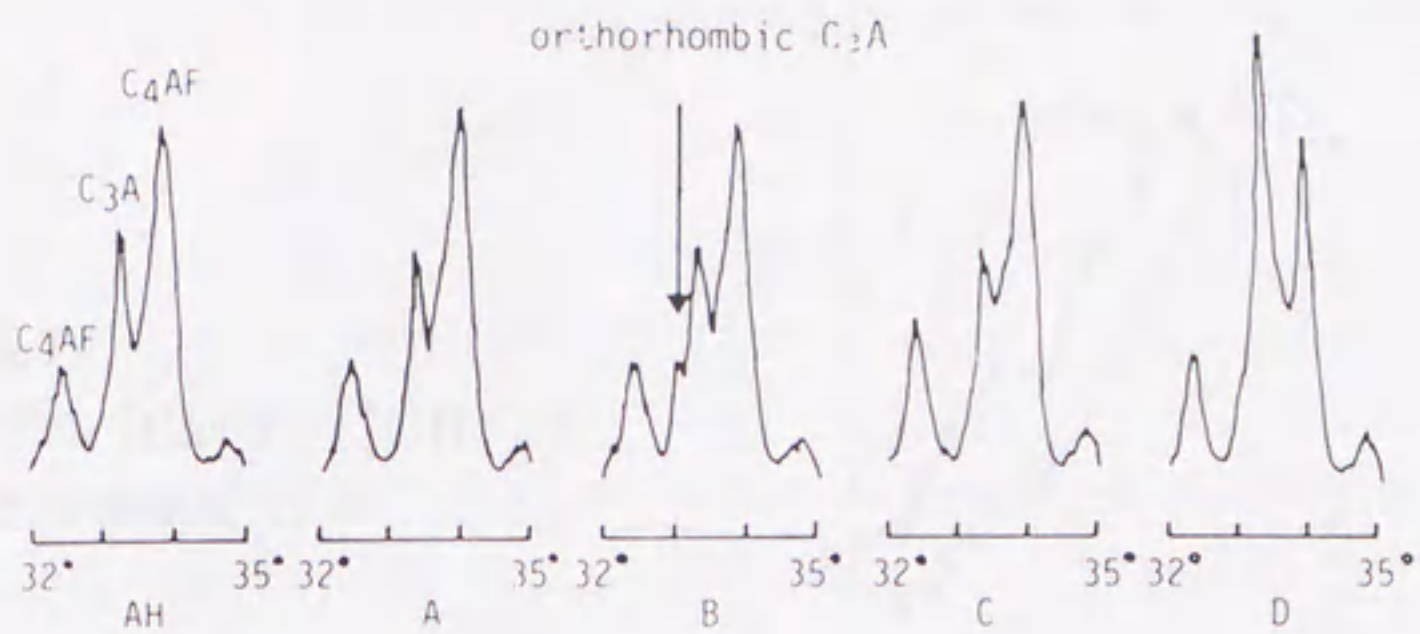


図-4.4. 分離した C_3A 相の粉末X線パターン (6)

図-4.5.
各セメントペースト中の
エトリンガイト生成量 (6)

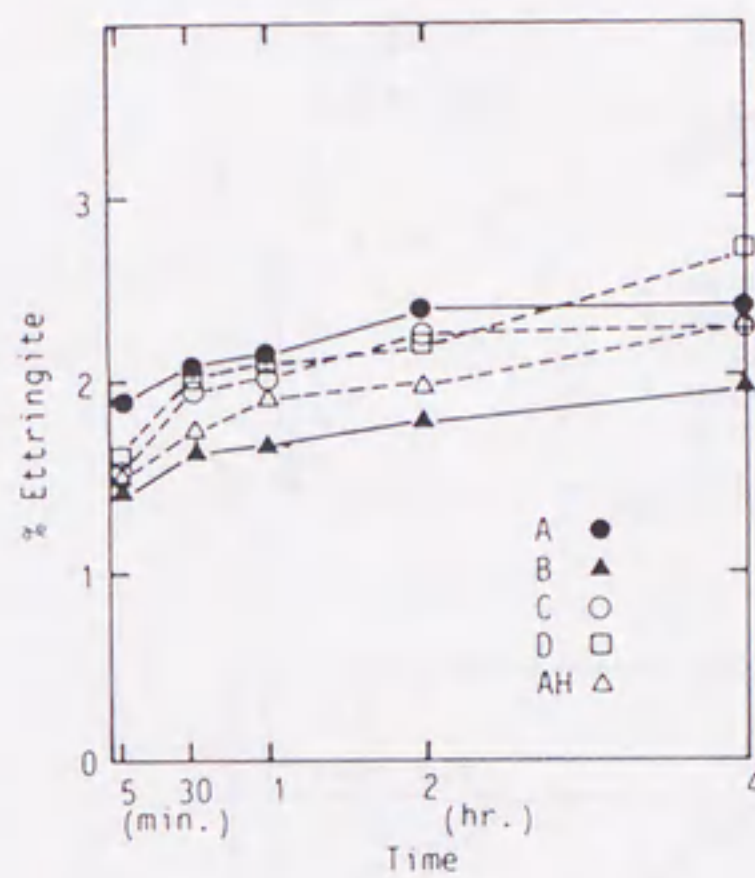


図-4.6.
各セメントの水和発熱
曲線 (6)

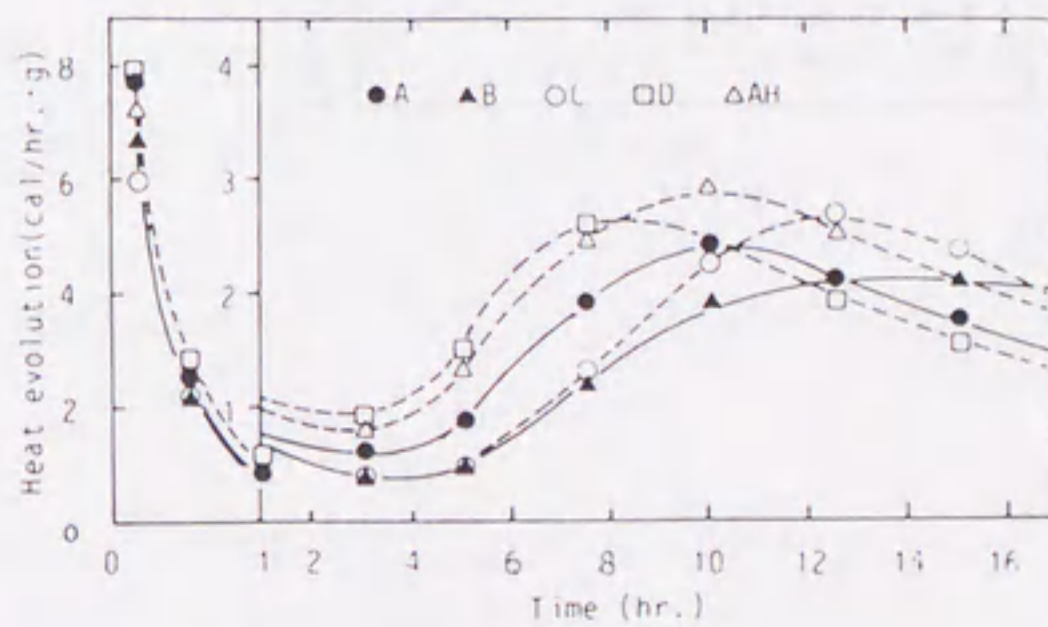


図-4.7.

液相中の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比の時間変化 (6)

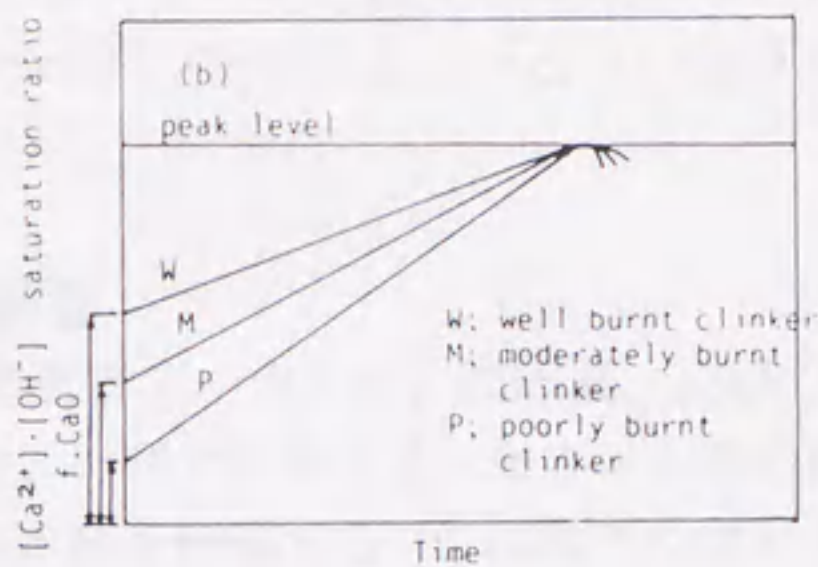
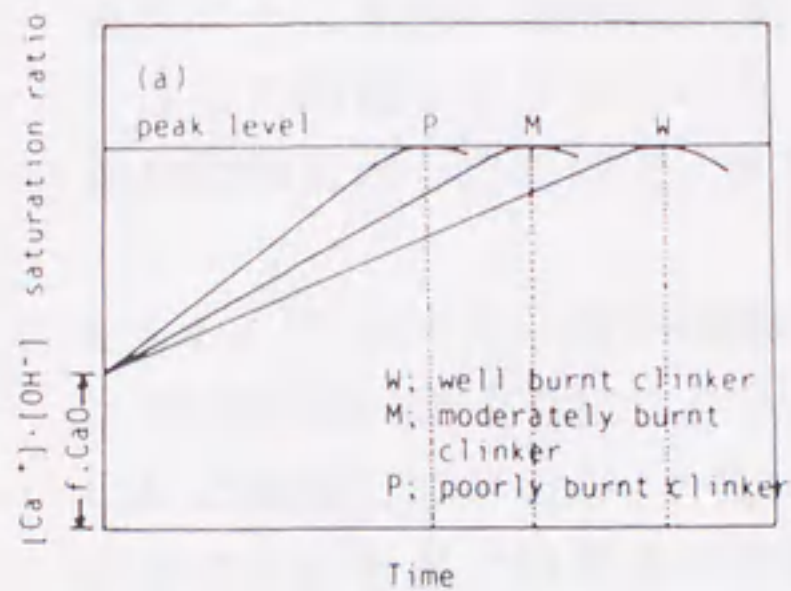
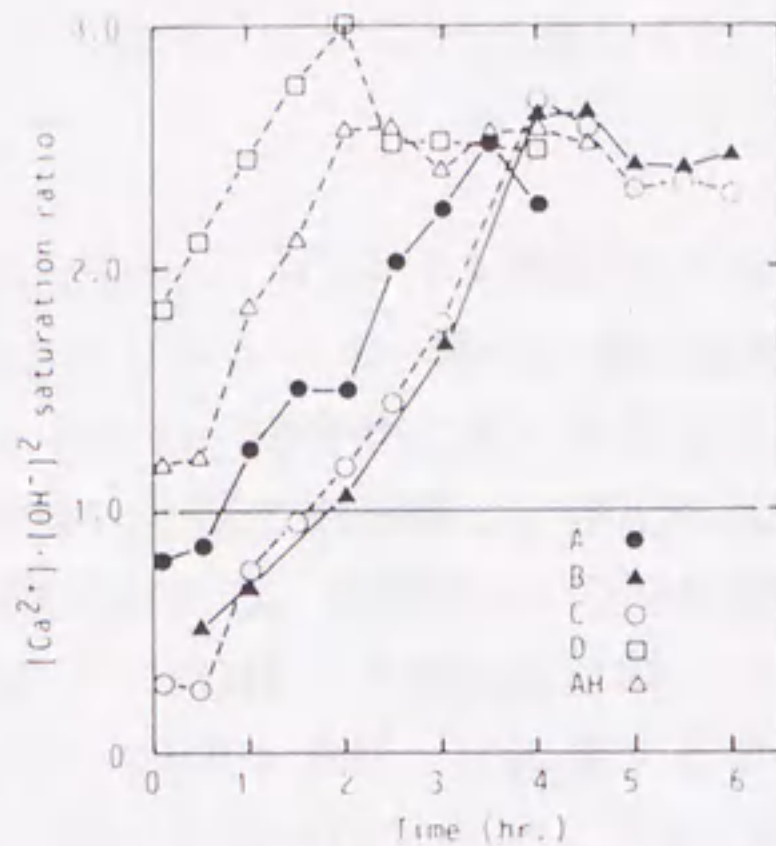
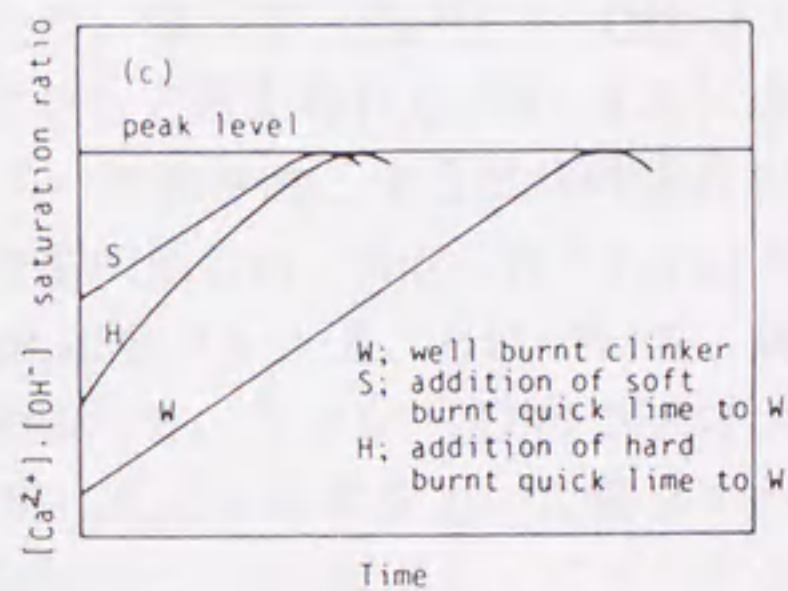


図-4.8.

クリンカーの焼成度、CaO 添加による液相中の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比の時間変化 (模式図) (6)



- Change of the burning degree with a constant CaO.
- Relation between burning degree on f.CaO when peak position is same.
- Effect of quick lime addition to well burnt clinker.

遊離 CaO の急速な溶解と、それに続く C₃S 水和による液相中への Ca²⁺イオンの放出によって加速されるものと考えられる。このことに関しては、4.5.でさらに詳しく述べる。

図-4.8.に、いろいろな条件での $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比の時間変化を模式的に示した。(a)は焼成条件が異なるクリンカーで、等しい量の遊離 CaO を含む場合である。よく焼成されたクリンカーは、総合的に高い水和活性を持つ C₃S を含んでおり、このような C₃S は最終的に反応率が高く、硬化体強度も高くなるが、初期水和は逆にゆっくり進む傾向がある。遊離 CaO の溶解速度が変わらないと仮定すると、水和直後の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比は同じであるが、その後のピークに至るまでの傾きは小さく、従ってピークに達するまでの時間が長くなる。逆に焼成度の異なるクリンカーを用いたセメントでも、遊離 CaO の量によって初期の飽和比が異なってくるため、ピークに達する時間が等しいということが起こりうるということを示したのが、(b)である。(c)は CaO の後添加効果を示したもので、次節に詳述したい。

4.4.4. クリンカー中の硫酸アルカリの影響

すでに述べたように、クリンカーに含まれるアルカリは、間隙質、及び C₃S、C₂S に固溶しているが、一部は硫酸アルカリの形で存在する。セメント中の硫酸アルカリは容易に液相中に溶解し、C₃S の水和を促進する。これはアルカリイオンが液相中に存在すると、Ca(OH)₂ の飽和溶解度が下がり、たとえ液相中の Ca(OH)₂ 濃度が同じでも過飽和度は高くなり、従って $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比がピークに達する時間が短くなるためであると考えられる。図-4.9.に各セメントの液相中のアルカリイオン濃度を示す。予想されたように経時変化はあまりないが、セメント間で濃度値に大きな相違が見られ、Na⁺、K⁺イオンともセメント B が最も低い値を示した。図-4.10.にセメント A、B について、純水中での水和発熱曲線と、硫酸ナトリウムを添加して、セメント D の Na⁺イオン濃度と同等な Na⁺イオン濃度になるよう調整した、水和水を用いた場合の水和発熱曲線を示した。セメント A の場合、Na⁺イオンの添加によってピーク位置が 40 分程度、早い方にシフトしたが、セメント B ではほとんど変化がなかった。いずれにしても、アルカリの水和に及ぼす影響は $[Ca^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2$ 飽和比の影響ほど大きくない。

4.5. 混合粉砕 CaO の影響に関する実験の結果と考察

4.5.1. ライムの混合粉砕、添加による水和過程の変化

(1) 水和発熱速度曲線

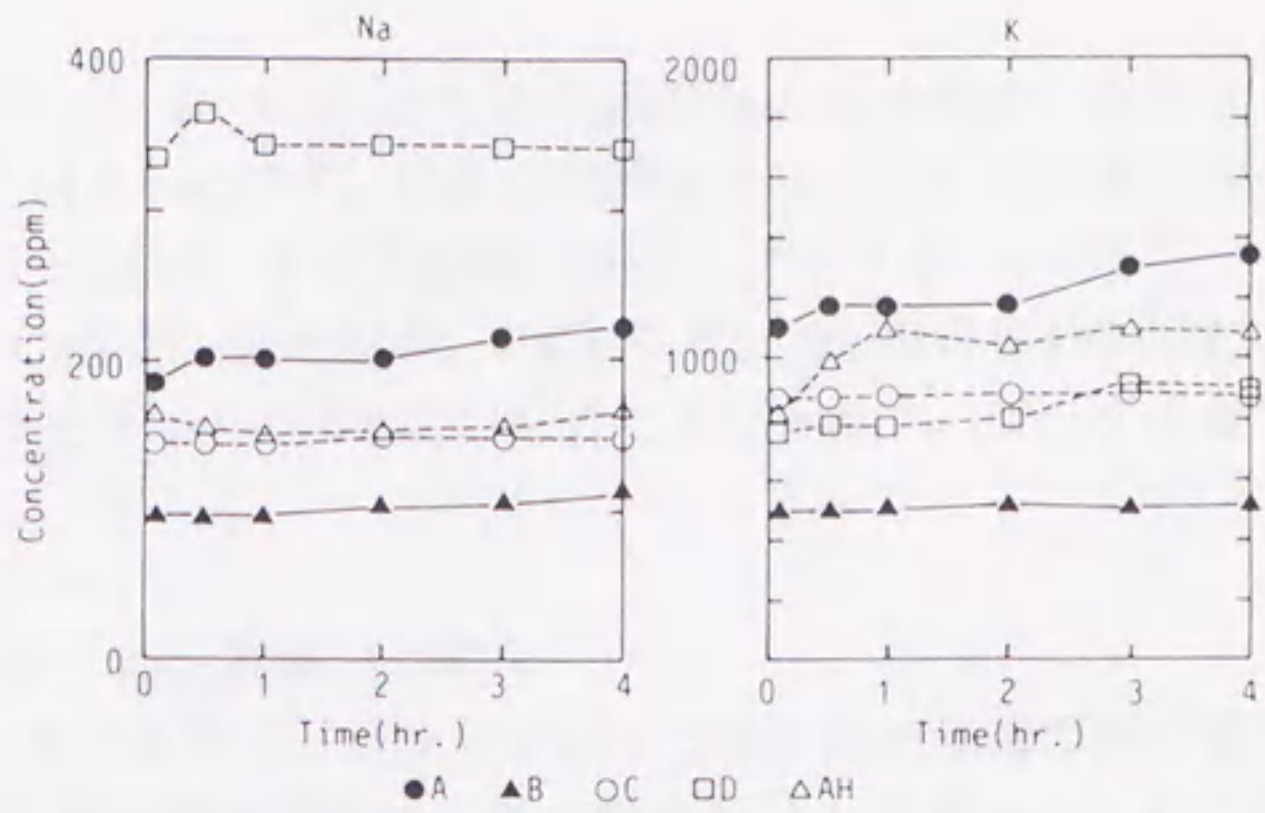


図-4.9. セメント液相中のアルカリイオン濃度 (6)

図-4.10. セメント D と同じ Na^+ イオン濃度となるように調整した、A、B の水和発熱曲線 (6)

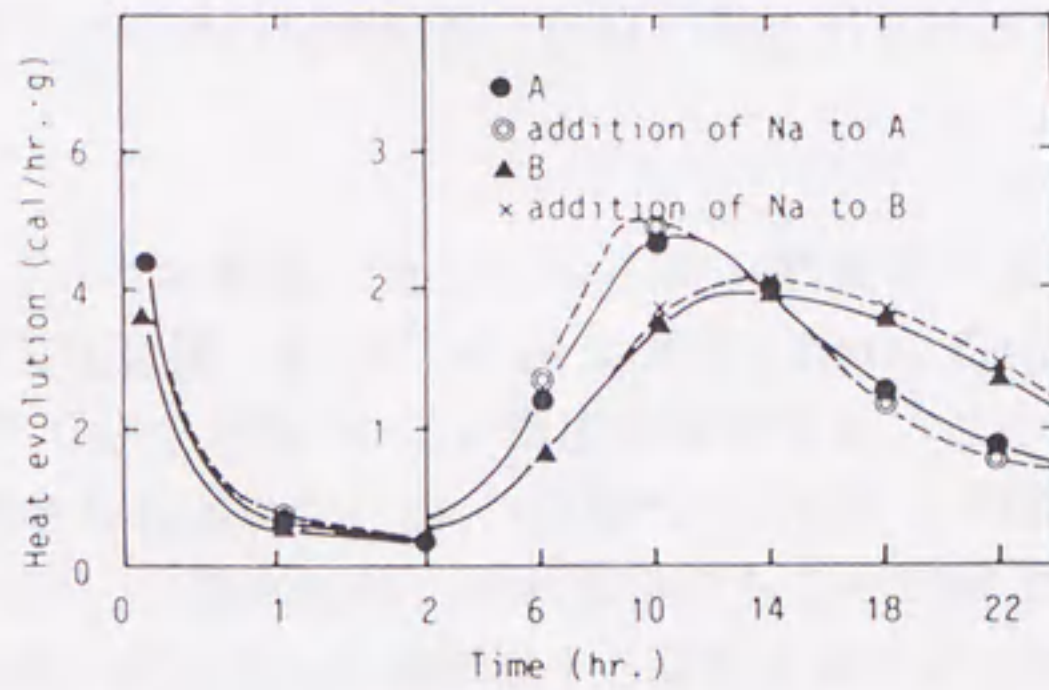
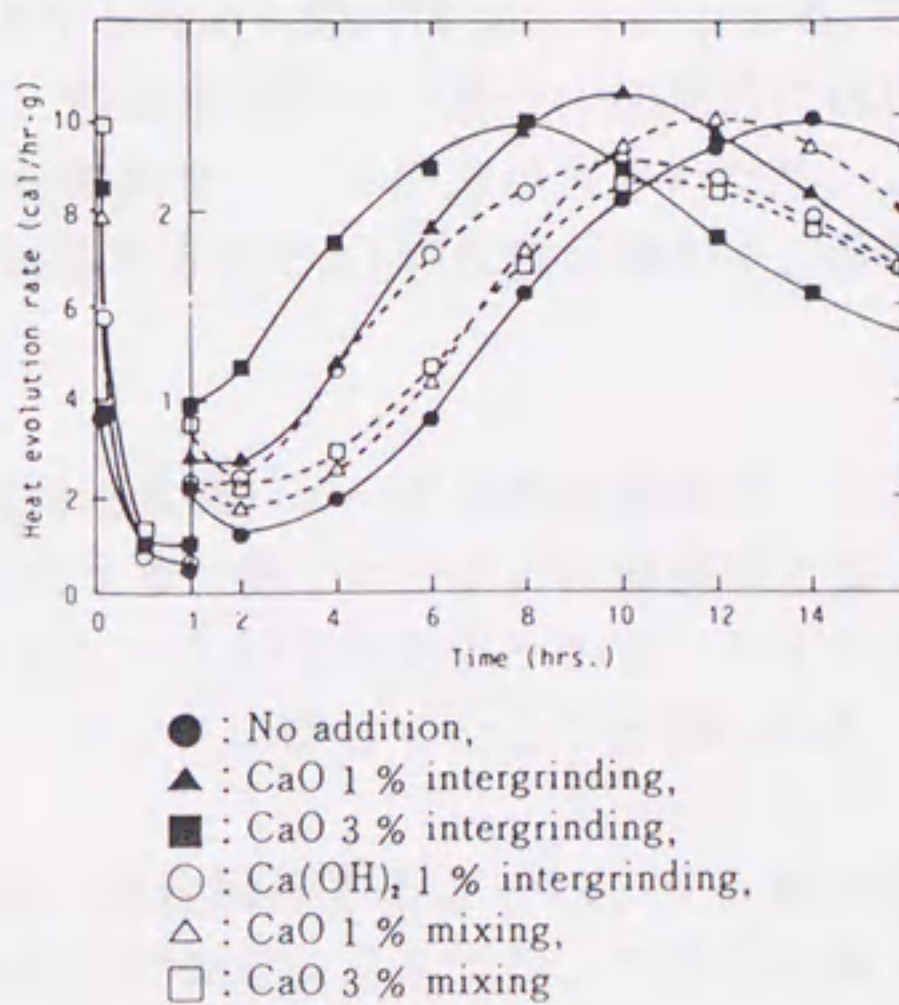


図-4.11. ライムを添加、混合粉碎したセメントの水和発熱曲線 (8)



無添加セメント、CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合粉砕、添加セメントの水和発熱曲線を図-4.11.に示す。 C_3S の活発な水和に対応する第2ピーク位置は、無添加セメントに比べ、すべて短時間側にシフトする。そのシフト量はCaOの1%、3%添加、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合粉砕、CaOの1%、3%混合粉砕の順に大きくなり、無添加セメントとCaOの3%混合粉砕セメントでは、ピーク位置で約6時間の相違となる。

(2) ペーストの比表面積の変化

図-4.12.に各セメント水和試料のBET比表面積の経時変化を示す。ペーストの比表面積の経時変化は、微小熱量計による第2ピークの開始時間によく対応する。すなわちCaO 3%混合粉砕セメントでは、注水後2時間ぐらいから急激な比表面積の増加が見られ、注水後4時間ぐらいから徐々に増加する無添加セメントとは大きな相違が見られる。その他のセメントについても、比表面積の増加傾向と、微小熱量計の第2ピークの出現時間とは良い対応がとれる。

(3) 液相組成の変化

各セメントの混練液相中の、イオン濃度、及びこのイオン濃度より求めた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 飽和比の経時変化を図-4.13.、4.14.に示す。CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加、混合により、液相中の Ca^{2+} 、 OH^- イオン濃度が増加する。このため CaSO_4 飽和比はセメント間で大きな相違はないが、 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比は大きく異なる。 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比は、注水直後のある一定値より、ほぼ直線的に上昇し、一定の過飽和度に達した後漸減する変化を示すが、CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加、混合したセメントでは注水直後の初期値は、その添加量に対応して高くなり、そのためにピークに達する時間も短時間側にシフトする。CaOの添加、混合粉砕セメントの比較では、添加量が同一の場合、初期値はほぼ等しいがピークに達するまでの傾きが混合粉砕セメントの方が大きいため、より短時間側になる。このことは、混合粉砕系の方がCaOの粒度が細かく、溶解速度が大きいためであると考えられる。

混練液相中の $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比曲線のピーク的位置関係は、水和発熱曲線における C_3S の活発な水和に対応する、第2ピーク的位置関係と良い相関があり、どのセメントにおいても第2ピークの立ち上がりから、わずかな時間の経過後 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比がピークに達していることがわかる。

このように、CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加、混合粉砕することにより、液相中の $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比のピークが短時間側にシフトする。このことが C_3S

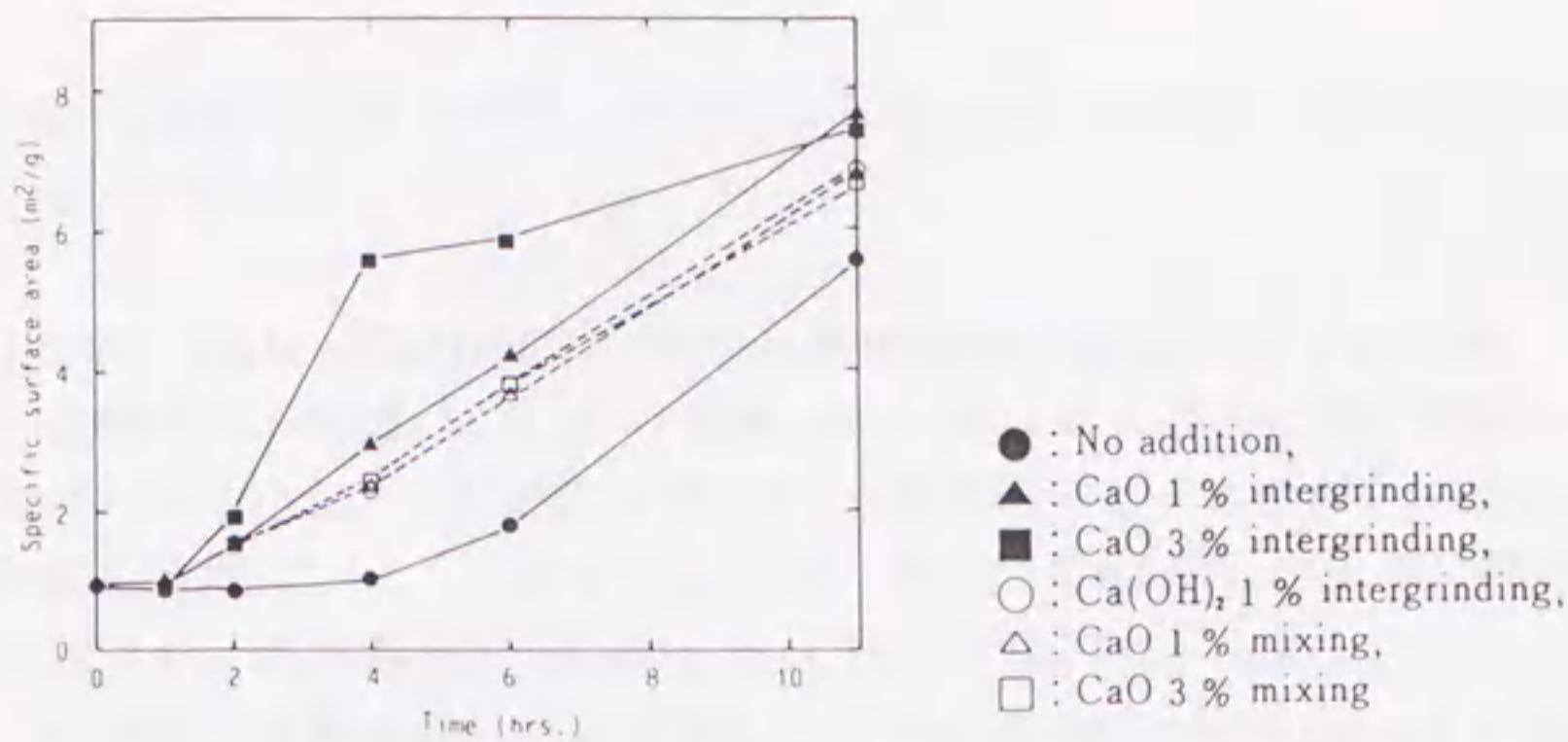


図-4.12. ライムを添加、混合粉砕したセメントの BET 比表面積の時間変化 (8)

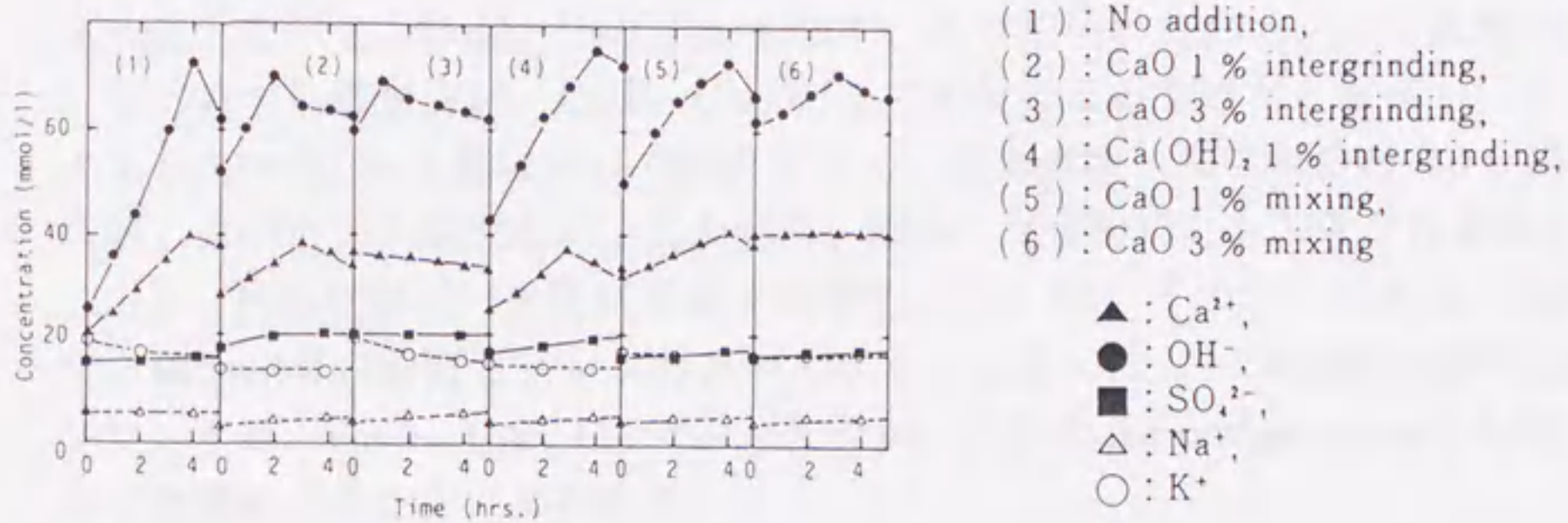


図-4.13. ライムを添加、混合粉砕したセメントの 液相中イオン濃度 (8)

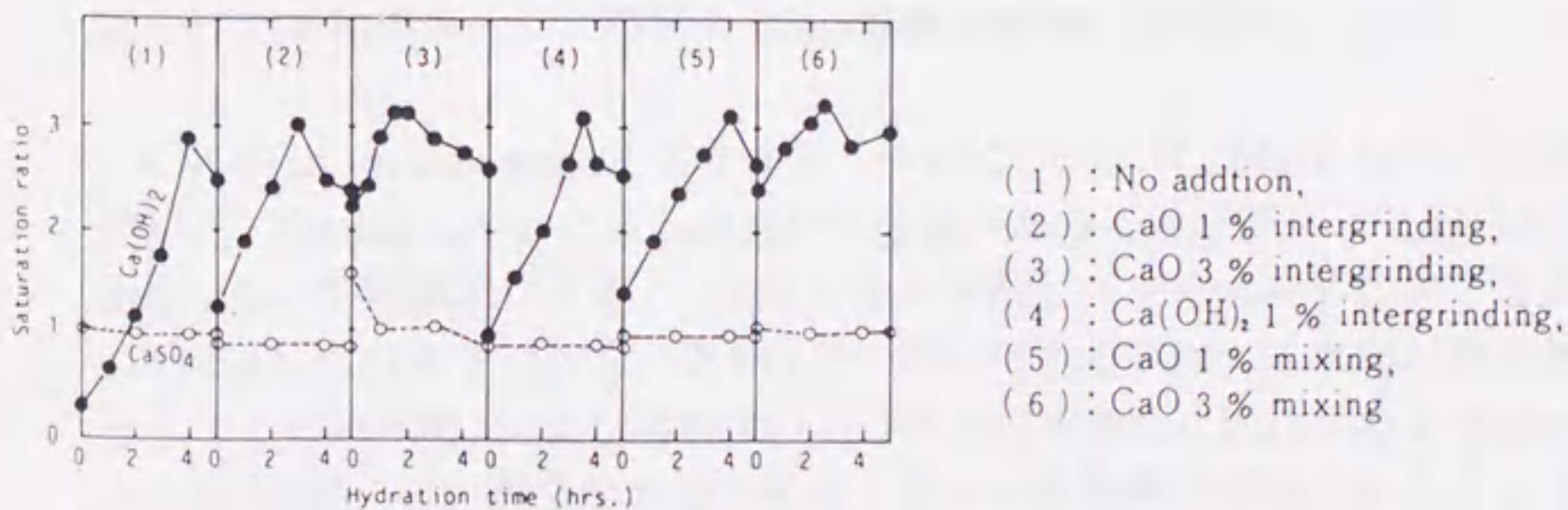


図-4.14. ライムを添加、混合粉砕したセメントの 液相中 Ca(OH)_2 、 CaSO_4 飽和比の時間変化 (8)

の活発な水和の開始時間、すなわち induction period の終了時期を早めていることがわかる。

4.5.2. CaO、Ca(OH)₂の添加と液相組成の変化に関する考察

混練液相の組成は、C₃S の induction period の長さとの深い関係があり、前項で述べたように、 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比のピーク位置と C₃S の活発な水和の開始時間は、よく一致する。CaO、または Ca(OH)₂ を添加、混合粉砕することにより、注水直後の $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比が上昇し、ピークに達するまでの時間が短縮され、それに対応して C₃S の induction period も短くなる。

$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比は、主として液相中の Ca²⁺ と OH⁻ イオン濃度によって決定される。Young ら^(2.3.4) が指摘したように、OH⁻ イオン濃度は Ca²⁺ イオン濃度の約 2 倍（モル濃度表示）であり、Ca²⁺ と OH⁻ イオン濃度はほぼ同一の経時変化を示す。CaO、Ca(OH)₂ を添加、混合粉砕したセメントの無添加セメントに対する増加分が、CaO、Ca(OH)₂ の溶解によるものと仮定し、水/セメント比 (=4.0) を考慮に入れて計算すると、注水直後、添加量の約 10~15% が溶解していることになるが、この値は、添加、混合粉砕とも大きな相違はない。しかし、飽和比がピークに至るまでの変化、特に OH⁻ イオンの上昇は、CaO 粒度の細かい混合粉砕セメントの方が大きく、結果的にピーク位置は短時間側にシフトする。CaO、Ca(OH)₂ の混合粉砕が、C₃S の induction period 短縮に極めて効果的であることがわかる。

4.5.3. C₃S の induction period の理論と CaO、Ca(OH)₂ の添加効果

C₃S の初期水和過程は、その水和速度に注目することにより幾つかの段階に分けられる。Kondo と Ueda^(4.5.1) は、微小熱量計による C₃S の水和発熱曲線から、C₃S の水和過程を 5 つに分類し、注水直後のごく表層の水和の後に現れる、見かけ上水和の停止した時期を induction period（誘導期）であるとした。

C₃S の induction period がなぜ生じるかについては、Stein ら^(4.5.2) による保護膜説と、Young ら^(4.5.3) による遅延核生成説があることは既によく知られている。Stein らの保護膜説によると、C₃S が水と接触してすぐに表面に生じる水和物は、CaO/SiO₂ 比が約 3 であり、透水性が小さいためそれ以上の水和が押さえられる。そしてこの水和物が、より透水性のある第 2 の水和物に変化するとき、induction period が終了し、活発な水和が始まり第 3 の水和物が形成されるとしている。また Powers^(4.5.4) は、induction period が終了するのは生成した水和物と、C₃S の間に生じる浸透圧によるものであるとしている。いずれにしても、注水直後

C₃S から溶出した Ca²⁺イオンが Ca(OH)₂として析出する過程は、C₃S の活発な水和の結果として生じたもので、その系に CaO、あるいは Ca(OH)₂を添加すると、透水性のある水和物への転移が押さえられるため、あるいは浸透圧が小さくなるため、induction period は伸びるとしている。

一方、Young^(4.5.3)、Young ら^(2.3.1)、あるいは Skalny ら^(2.3.10)による、遅延核生成説によると、C₃S から溶出してくる Ca²⁺イオンにより、混練液相中の Ca(OH)₂ 濃度は短時間のうちに過飽和に達する。しかし低過飽和度のうちは同時に溶出する可溶性シリカが Ca(OH)₂ 表面に吸着し、それ以上の結晶成長が妨げられる。そして Ca(OH)₂ 濃度が一定の過飽和度に達し、Ca(OH)₂ 結晶の成長が開始されたときが induction period の終了時期であり、析出した Ca(OH)₂ 結晶は C₃S から溶出してくる Ca²⁺イオンのはけ口となるため、C₃S の活発な水和が始まるとしている。従って液相中から析出する Ca(OH)₂ は、C₃S の induction period を終了させる重要な役割を持っている。CaO、あるいは Ca(OH)₂ 添加の影響については、C₃S からの Ca²⁺イオンの溶出が押さえられるとしながらも、水和発熱曲線における第2ピークの立ち上がり時間は早められる結果を示しており、その添加効果については明確ではない。

本研究におけるセメントでは既に示したように、CaO、Ca(OH)₂ を添加した系において、induction period の終了時期と Ca(OH)₂ 飽和比のピーク位置がよく対応し、Stein らの結果に反して、CaO、あるいは Ca(OH)₂ の添加により C₃S の induction period が短縮されることが確認されている。このことは、C₃S の水和の induction period が終了する時期に、単なる結果として Ca(OH)₂ が析出、生成するのではなく、人為的に液相の Ca(OH)₂ 飽和比のピーク位置を変え、Ca(OH)₂ の析出時期を変化させることにより、C₃S の induction period の長さをコントロールさせることができることを示している。従って induction period の支配因子は Ca(OH)₂ の析出時期にあるという、Young らの遅延核生成説を一応支持する結果となっている。

4.5.4. C₃S の induction period の長さに影響を及ぼす不純物の固溶、及び間隙質共存の関係

Stein らの実験結果にあるように、純粋な C₃S とセメント中の不純物を含んだ C₃S 固溶体 (C₃Ss.s. と表現する。) との induction period の長さに対する CaO、あるいは Ca(OH)₂ の添加は全く反対の効果を持っている。

図-4.15.、4.16.はこの現象の解明のために、補足実験を行ったもので、①

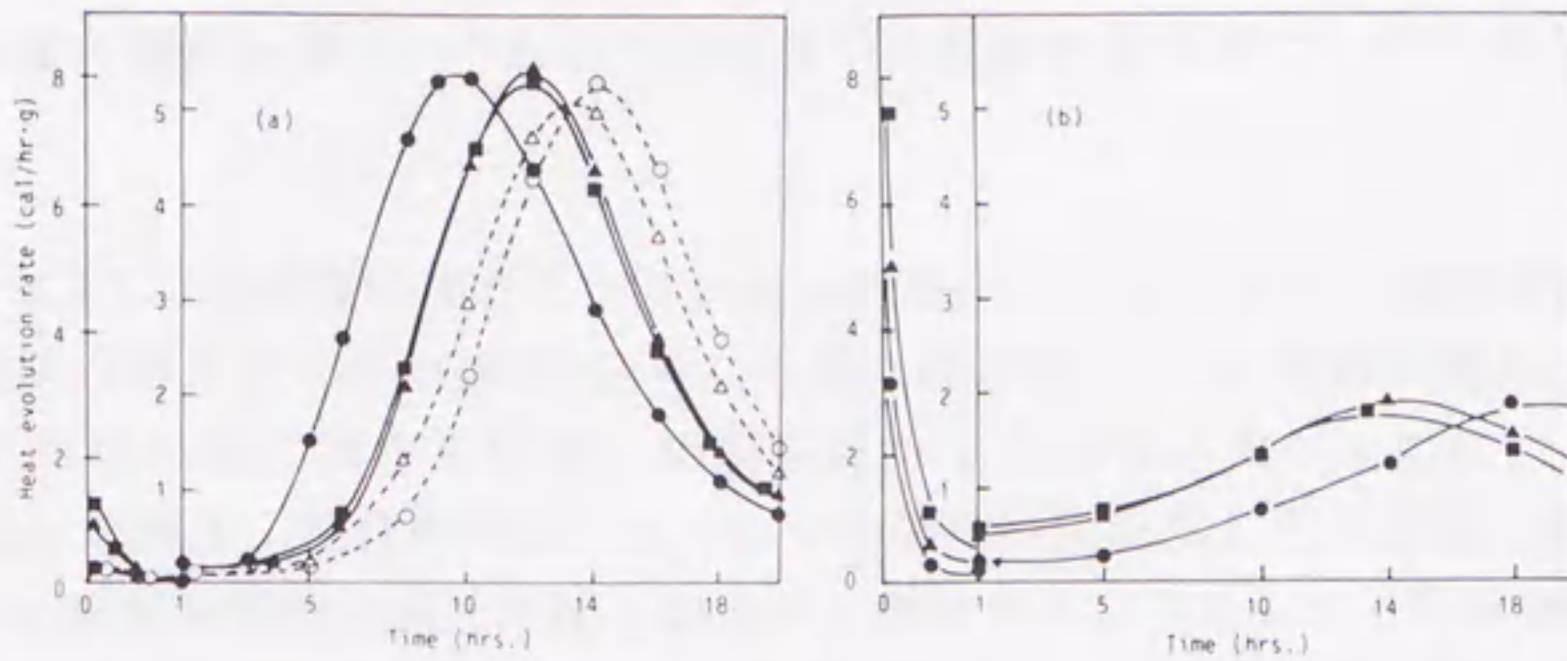
純粋な C_3S の系、② Al_2O_3 1%及び Fe_2O_3 、 MgO 各 0.5%を不純物として含む $C_3Ss.s.$ の系、③純粋な C_3S に C_3A または C_4AF 及び二水セッコウを所定量添加した系、に各々 CaO を添加したものの水和発熱曲線を示している。 C_3S の第2ピーク的位置及び大きさは、 C_3S の結晶系、共存する不純物、化合物により大きく変化する。純粋な C_3S に CaO を添加すると、第2ピーク位置に顕著な遅れが見られる。この結果は Stein ら^(4.5.2)が報告した結果と同一の結果であり、純粋な C_3S の初期水和に対し、 CaO の添加が遅延効果を持つことは間違いないものと思われる。一方、不純物を固溶させた $C_3Ss.s.$ 及び、 C_4AF が純粋な C_3S と共存した系では、第2ピーク位置が純粋な C_3S のそれより長時間側に現れるが、 CaO を添加することにより、短時間側に大きくシフトする。また不純物を固溶させた $C_3Ss.s.$ では、第2ピークの高さが純粋な C_3S に比べ約 1/2 になっている。

本研究で用いたセメントでは、 C_3S は言うまでもなく種々の不純物を含んでいる、 C_3A 、 C_4AF などの共存化合物がある。このため CaO の添加効果としては、②、③のように第2ピークが短時間側にシフトする、すなわち induction period を短くする方向に働くものと考えられる。

C_3S の組成と構造、共存化合物によりなぜ CaO の添加効果が異なるかについては、さらに詳細な研究を待たねばならないが、おそらく添加された CaO は、混練液相中の $Ca(OH)_2$ 濃度を高め、 C_3S からの Ca^{2+} イオンの溶出を押さえ、induction period を長くすることと、それと反対に早期に $Ca(OH)_2$ を析出させ、それが結晶核となり C_3S の活発な水和を早く開始させることの、2つの効果を持っているものと考えられる。どちらの効果がより支配的であるかは induction period における、 C_3S 表面に生成する水和物相の性質、及び共存化合物等による液相組成の変化により異なってくるものと考えられる。例えば図-4.15., 16. より明らかなように、純粋な C_3S と $C_3Ss.s.$ では第1ピーク(注水直後のピーク)の大きさが異なることから、表面の生成水和物の構造、透水性、透イオン性が異なることが考えられるし、また C_4AF 共存系では混練液相が、より低 $Ca(OH)_2$ 飽和比の状態では水和反応が進行するものと考えられる。セメント中の $C_3Ss.s.$ の induction period に対する CaO の添加効果を解明するには、より高度の解析技術による液相組成、生成水和物のキャラクタリゼーションが必要であろう。

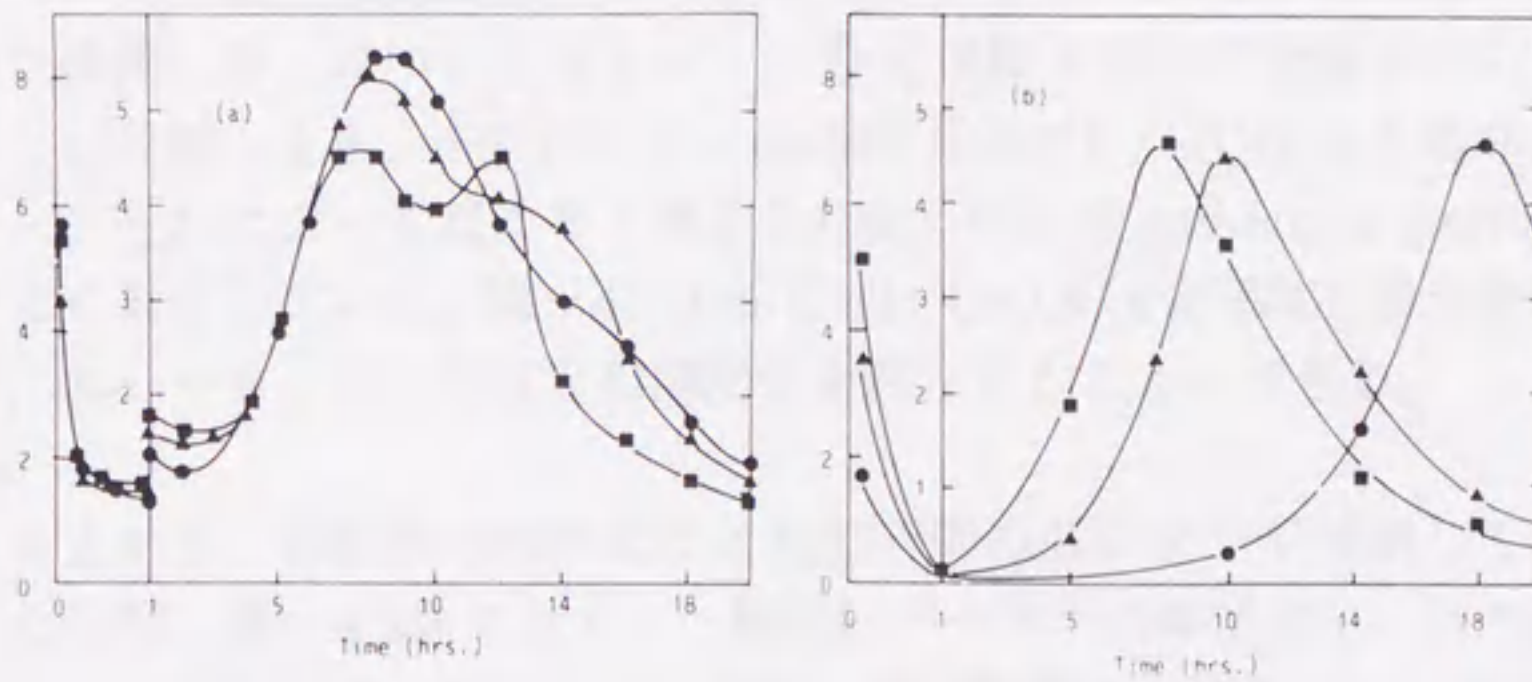
4.6. C_3S の induction period とセメントの凝結との関係

この節では、4.4.、4.5.節での実験結果と、それぞれのセメントペーストの降伏値の経時変化、及び実際の凝結時間との関係から、凝結時間を決定する因子について考察を行った。凝結の起こる原因について、Gebauer^(4.6.1)は活発な C_3S



(a) Pure C_3S ,
 (b) C_3S solid solution containing 1 % of Al_2O_3 , 0.5 % of Fe_2O_3 and MgO ,
 ● : No addition, ▲ : CaO 1 % mixing, ■ : CaO 3 % mixing,
 ○ : $Ca(OH)_2$ 1 % mixing, △ : $Ca(OH)_2$ 3 % mixing

図-4.15. 純粋な C_3S 及び C_3S 固溶体にいろいろな量の CaO 、 $Ca(OH)_2$ を添加した場合の水和発熱曲線の変化 (8)



(a) Pure C_3S+C_3A (15 %) + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($SO_3/Al_2O_3=1.0$, $W/C=0.6$),
 (b) Pure C_3S+C_4AF (7.5 %) + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($S/A+F=1.0$, $W/C=0.6$),
 ● : No addition, ▲ : CaO 1 % mixing, ■ : CaO 3 % mixing

図-4.16. 純粋な C_3S に C_3A または C_4AF を添加した系にいろいろな量の CaO 、 $Ca(OH)_2$ を添加した場合の水和発熱曲線の変化 (8)

の水和が主因であるとしている。一方、Locherら^(4.6.2)は C_3A 固溶相とセッコウの溶解度の関係を調べ、それらの相互作用が凝結を引き起こしているとしている。

図-4.17.に焼成度の異なるクリンカーを用いたセメントの、凝結時間と水和発熱曲線の第2ピーク (C_3S の活発な水和に対応する。)の開始時期との関係を示す。両者の間には非常に良い相関関係が見られる。表-4.7.には CaO 、 $Ca(OH)_2$ を添加、混合粉砕したセメントの凝結時間を示した。添加、混合粉砕によって凝結時間は大きく短縮されるが、添加セメントで1~1時間30分、混合粉砕セメントでは1%添加でも約2時間短縮され、短縮の効果は混合粉砕の方が大きい。また混合粉砕セメントでも CaO の方が $Ca(OH)_2$ より効果が大きいことがわかる。凝結の始発から終結に至るまでの時間は、無添加セメントと大差がない。

図-4.18.、4.19.に2つの実験で用いたセメントの、凝結に至るまでのペーストの降伏値の経時変化を示している。図-4.18.において、あまり鮮明ではないが、注水直後の降伏値の立ち上がりは、セメントA、C、及びDで早く、セメントB、AHではゆっくりである。これは図-4.5.で示した、各セメントのエトリンタイトの生成量と相関関係があると考えられる。しかし、その後の降伏値の変化(2時間以降)についてはセメントDとAHが極めて急激な立ち上がりを示す。これは図-4.6.、4.7.に示す、液相の $[Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ 飽和比の立ち上がりと、それによって起こると考えられる、 C_3S の induction period の終了時期とよく対応している。図-4.19.の CaO 、 $Ca(OH)_2$ を添加、混合粉砕したセメントにおいても、全く同様な相関関係を読みとることができる。

このことから、降伏値の時間変化と凝結時間の関係をやや強調して、模式的に示したのが、図-4.20.である。一般的にペーストの降伏値は、注水直後急激に上昇し、一時的に傾きが緩やかになり、再び急速な上昇を示して凝結(始発)に至る。この変化の解釈として、最初の急激な上昇は主として、間隙質の水和によるエトリンタイトの生成、後半の再上昇は C_3S の活発な水和による $C-S-H$ の生成によるものだと考えることができる。図-4.21.はこれをもう少しわかりやすく表した模式図である。このことから凝結の始発は、間隙質と C_3S の水和双方から決定され、始発から終結に至る過程はほとんど $C-S-H$ の生成に起因するものと言える。言い方を換えれば、コンクリートのスランプロスにあたる初期の流動性低下は、間隙質の水和に負うところが大きく、凝結については C_3S の水和が支配的であるということである。

図-4.17.

焼成度の異なるクリンカー
からなるセメントの凝結時間
と、水和発熱曲線の第2ピーク
の時間の関係 (6)

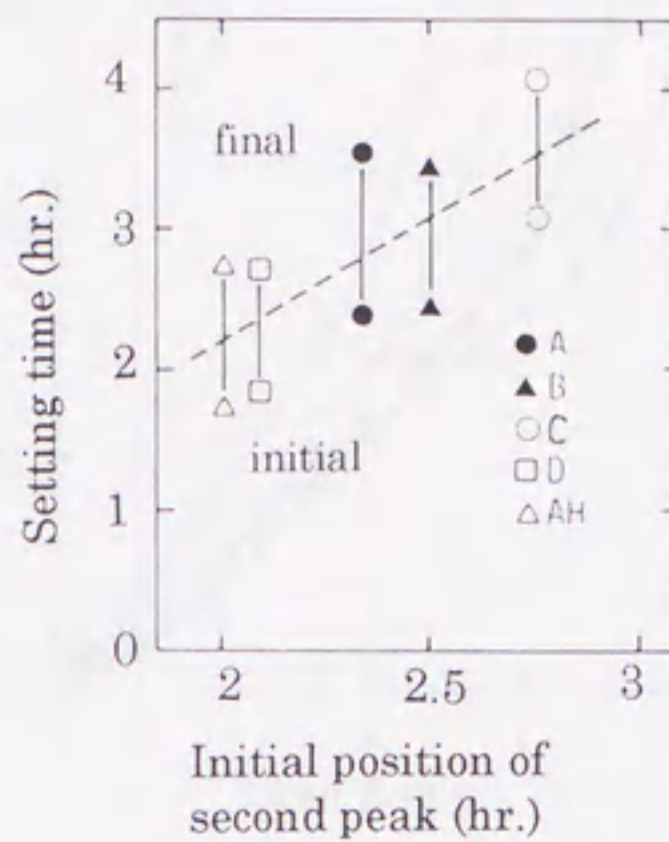


表-4.7. ライムを添加、混合粉碎したセメントの凝結時間 (8)

sample	W/C(%)	initial setting time (hr.:min.)	final setting time (hr.:min.)
no addition	26.0	3 : 0 9	4 : 2 4
CaO 1% intergrinding	26.0	1 : 1 9	2 : 2 4
CaO 3% intergrinding	26.7	1 : 0 9	2 : 0 4
Ca(OH) ₂ 1% intergrinding	28.3	1 : 3 8	3 : 0 3
CaO 1% mixing	28.4	2 : 0 2	3 : 2 7
CaO 3% mixing	29.1	1 : 4 7	2 : 3 2

図-4.18.

焼成度の異なるクリンカーから試製したセメントの凝結に至るまでのペースト降伏値の変化 (6)

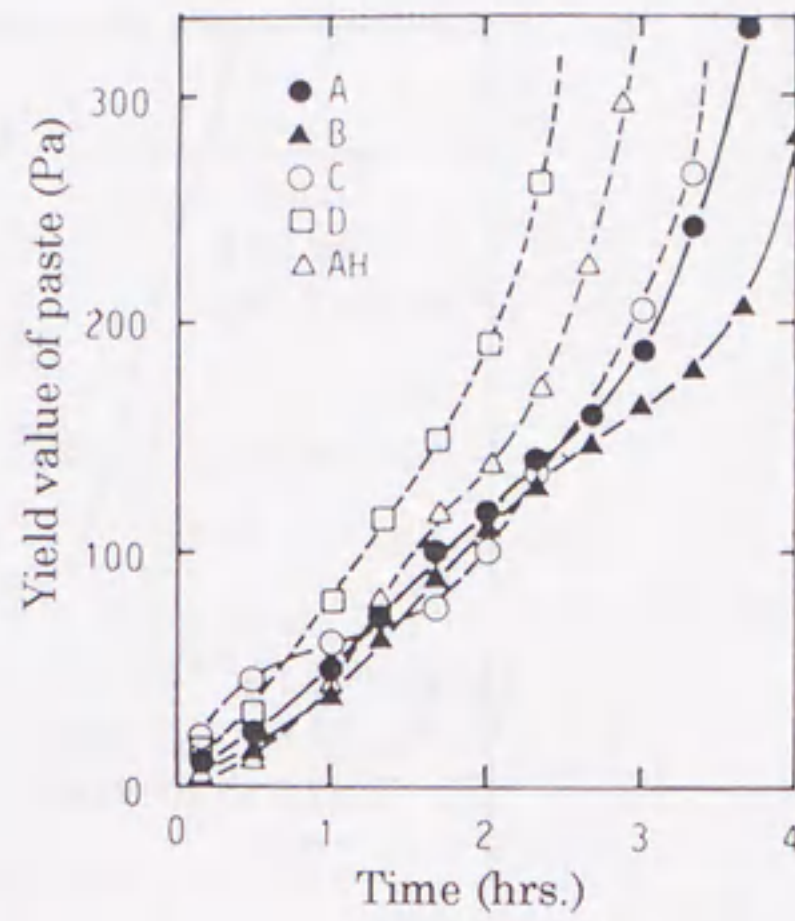
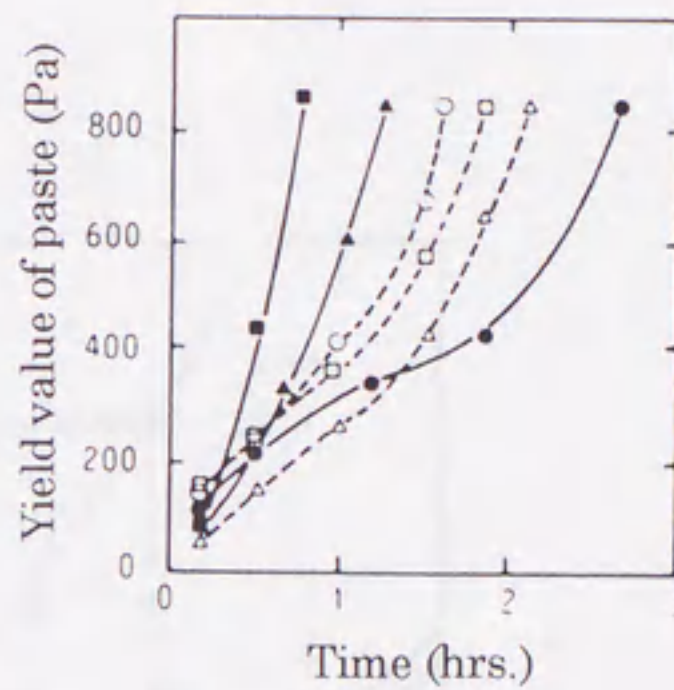


図-4.19.

ライム添加、粉碎混合したセメントの凝結に至るまでのペースト降伏値の変化 (8)



- : No addition,
- ▲ : CaO 1 % intergrinding,
- : CaO 3 % intergrinding,
- : Ca(OH)₂ 1 % intergrinding,
- △ : CaO 1 % mixing,
- : CaO 3 % mixing

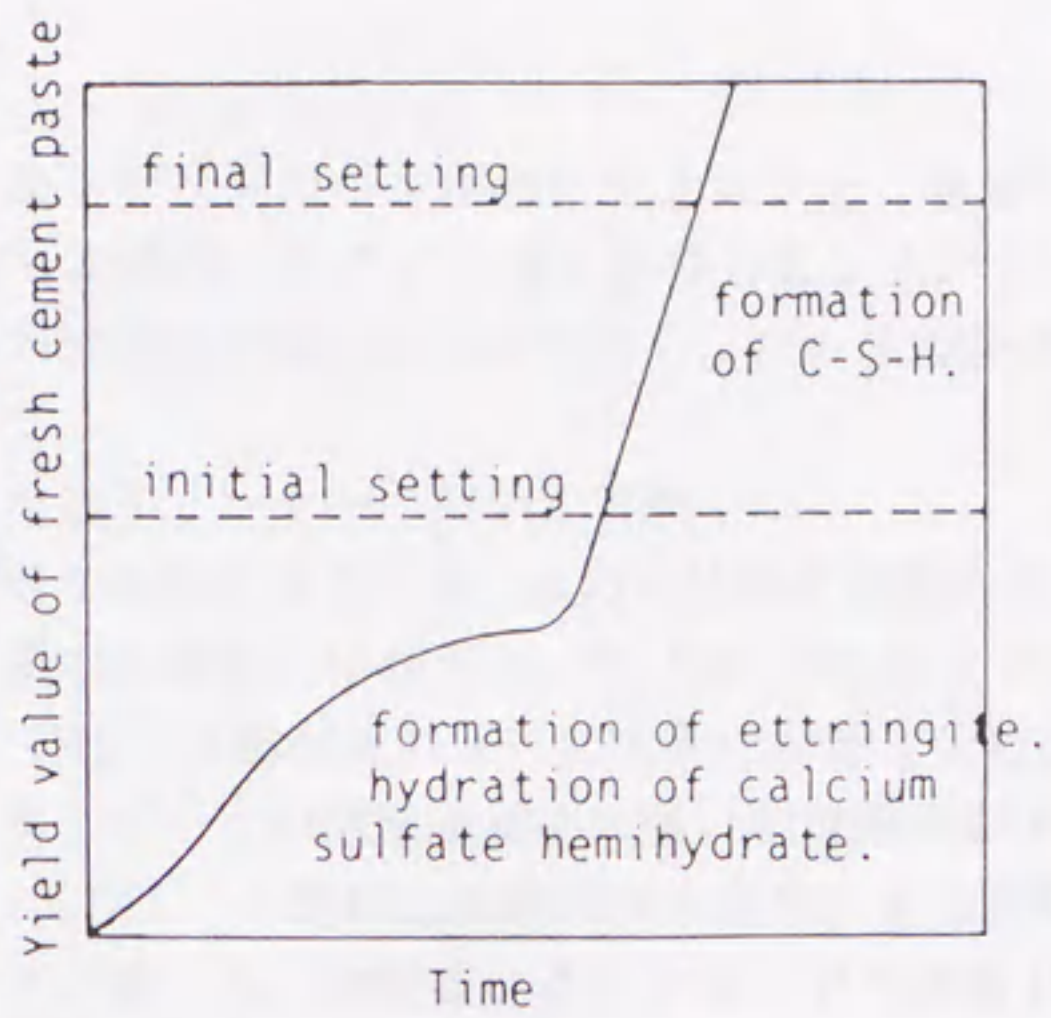


図-4.20. セメントの降伏値の時間変化と凝結時間の関係 (模式図) ⑥

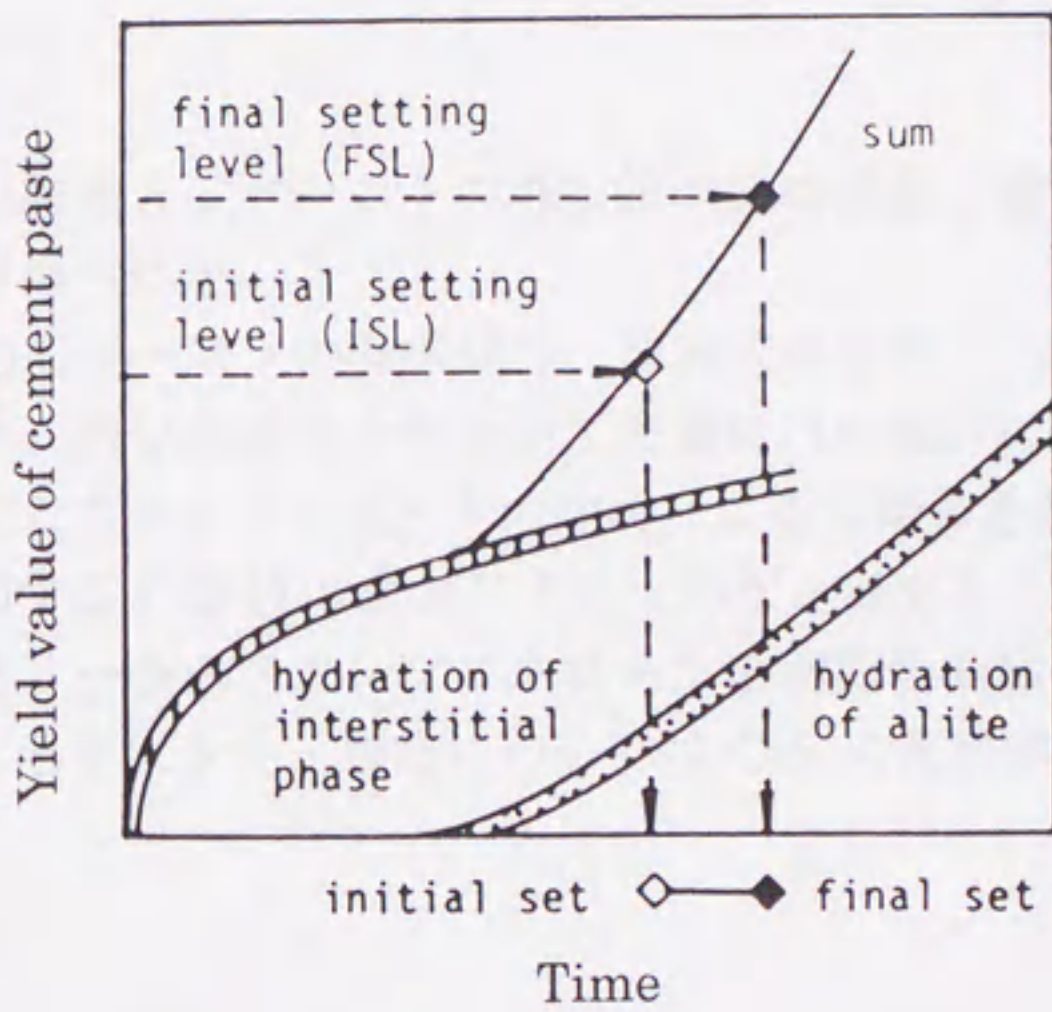


図-4.21. セメントの降伏値の時間変化と凝結時間の関係 (間隙質と C_3S の水和の寄与を表した模式図) ⑤

4.7. 結言

焼成度の異なるクリンカーを用いたセメントと、普通セメントクリンカーに CaO 、 Ca(OH)_2 を添加、あるいは混合粉砕したセメントについて、初期水和過程、ペーストの流動性の経時変化を測定し、次の結論を得た。

焼成度の異なるクリンカーを用いた実験では、

① C_3S の活発な水和に相当する、水和発熱速度曲線の第2ピークの位置に、用いたセメント間で5時間の相違があった。 C_3S の活発な水和の開始時期は液相中の $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比の変化に大きな影響を受け、飽和比がピークに達する時間と、第2ピークの開始時期には強い相関関係があった。

② $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比曲線は注水直後、ある初期値から一定の傾きで上昇してピークに達する。初期値はクリンカー中の遊離 CaO 量、上昇の傾きは C_3S の水和活性に起因する。

普通セメントクリンカーに CaO 、 Ca(OH)_2 を添加、あるいは混合粉砕したセメントを用いた実験では、

③ CaO 、 Ca(OH)_2 を添加、混合粉砕することにより、 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 飽和比曲線のピーク位置が著しく短時間側にシフトし、 C_3S の活発な水和もより早く開始される。

これらの結果と、ペーストの降伏値の経時変化と凝結時間の関係から次の重要な結論が得られた。

④ 一般的にペーストの降伏値は、注水直後急激に上昇し、一時的に傾きが緩やかになり、再び急速な上昇を示して凝結（始発）に至る。この変化は、間隙質の水和によるエトリンガイトの生成による初期の急激な上昇と、 C_3S の活発な水和に起因する C-S-H の生成によるものだと考えることができる。

⑤ コンクリートのスランプロスにあたる初期の流動性低下は、間隙質の水和に負うところが大きく、凝結については C_3S の水和が支配的であるということが言える。

第5章 ポゾランを添加した C_3S (セメント) の水和機構と硬化体の解析

5.1. 緒言

第3章から、セメントが水と接触したときの界面と混和剤の相互作用、ごく初期水和の重要な現象である C_3S の induction period と凝結の関係について述べてきた。著者は各セメント鉱物、特に C_3S を中心とした、種々の系での硬化体破断面を SEM で詳細に観察し、その特徴について報告している⁽⁹⁾。本章では C_3S (セメント) - ポゾラン系の水和に対し、顕微鏡による組成解析手法を用いて、硬化体がどのように形成されていくかに焦点を絞って行った研究結果について報告する。また同時にできあがった硬化体中のアルカリイオンの拡散について触れる。

ポゾラン (pozzolana) とは元々イタリアの、ナポリ近くのローマ古跡の地名 Pozzouli に由来する名詞で、「加熱水蒸気などのため火山灰状に変化した溶岩」を示す。現在では潜在水硬性 (そのままでは水と反応しないが、アルカリまたは、ライムと共存すると、水と反応して硬化する物質) を持つ固体の総称として用いられる。従ってセメントに通常添加される、フライアッシュ、スラグあるいはガラス質のシリカなどが代表的なポゾランであり、これらの物質がセメント中のアルカリ、ライムと徐々に反応して硬化体組織を作っていくことをポゾラン反応と呼んでいる。

何度も述べているが、現在普通セメントには、このポゾランを 5% まで添加してよいことが JIS で決められており、将来的には 10% までという動きもあることを聞いている。さらに普通セメント以外でも、高炉 (スラグ) セメント、フライアッシュセメント、シリカセメントの JIS 規定があり、ポゾランが添加されていないセメント・コンクリートは無いとあって良い。従って本章で扱う C_3S (セメント) - ポゾラン系の水和機構は特別な系の解析ではなく、我々の身の回りで施工されているセメント・コンクリートの水和反応それ自体を対象としている、ということが出来る。

5.2. 実験に用いた試料

5.2.1. C_3S - ポゾラン系の水和機構、硬化体の解析

C_3S は特級試薬 $CaCO_3$ と、光学珪砂と同等の純度を持つエアロジルを混合し、その混合物を遊離 CaO 量が 0.3% 以下になるように $1550^\circ C$ で 15 時間焼成した。合成した試料は、X線回折、光学特性の測定及び比重の測定から、純粋な C_3S であることが確認された。

ポゾラン試料は、天然ポゾランとして古江（鹿児島県）シラス、関東ローム（千葉県）、別府白土、人工ポゾランとして、竹原（中国電力）フライアッシュ及びスラグを使用した。古江シラスは、洪積世に堆積風化した軽石によって生成したもので、主にガラス相からなり、その他少量の石英、長石、紫蘇輝石を含む。関東ロームは関東平野の洪積世の高台全域に存在し、洪積世の火山活動による降灰によって生成したものと考えられる。関東ロームは有色鉱物として輝石、オリビン（カンラン石）、マグネタイト（磁鉄鉱）を含み、無色鉱物として多量の長石、少量の石英を含む。また粘土鉱物としてアロフェンと 20% 以下の加水ハロイサイトが存在する。別府白土は別府温泉一体に存在し、角閃石化した安山岩の珪酸塩鉱物が熱水作用によって分解して生成した、オパール（蛋白石）からなっている。各ポゾランの化学成分及び物理的性質を表-5.1. に示す。

5.2.2. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散

表-5.2. に、用いた普通セメント、フライアッシュ、スラグの化学組成を示す。フライアッシュ、スラグは日本産のごく典型的な組成を持つもので、フライアッシュ中の含有アルカリは普通セメントに比べ多い。

5.3. 実験方法

5.3.1. C_3S -ポゾラン系の水和機構、硬化体の解析

(1) 水和試料の作製

5.2.1. に示した C_3S とポゾランを 6 : 4 に混合し、その混合物を水/固体重量比を 0.4、温度 20°C で所定の材令まで水和させ、その水和を停止させた後、D 乾燥させた。また水和発熱速度の測定の場合だけ水/固体重量比を 0.5 とした。

(2) 水和発熱速度曲線

水和発熱速度曲線は通常よく用いる、双子型伝導式微少熱量計を用いた。

(3) C_3S 、ポゾランの水和率、及び $Ca(OH)_2$ の定量分析

C_3S の水和率は X 線法で定量した。MgO の 10% を内部標準試料として水和試料に添加し、 C_3S の (408) 回折ピーク強度を測定し、flushing matrix 法^(5.3-1) で計算した。ポゾランの水和率は、試料 1g にメタノール 40cc とサリチル酸 5g を混合して攪拌し、 C_3S と水和物を溶解した後の残存ポゾラン量を測定し、ポゾランの水和率を計算した。 $Ca(OH)_2$ の定量は、アルゴンガス中で TG-DSC 法で測定した。

表-5.1. 各ポゾランの化学組成及び物理的特性 (4)

Pozzolana (Notation)	Beppu White Clay (V)	Furue Shirasu (F)	Kanto Loam (R)	Takehara Fly Ash (T)	Slag (S)
H ₂ O(-)	1.81	0.36	15.25	0.40	0.21
Ig.Loss	4.09	1.85	12.07	4.62	0.43
SiO ₂	87.75	69.34	33.03	49.06	31.60
TiO ₂	1.10	0.25	1.05	1.23	0.68
Al ₂ O ₃	2.44	14.56	20.86	24.37	15.00
Fe ₂ O ₃	0.41	1.02	10.24	4.20	0.04
FeO	0.05	0.83	0.83	0.93	0.38
MnO	0.02	0.23	0.61	0.13	2.09
MgO	0.23	0.71	2.35	1.76	7.59
CaO	0.19	2.61	1.07	6.15	40.69
Na ₂ O	0.11	3.00	0.42	2.22	0.53
K ₂ O	0.11	2.39	0.17	1.27	0.46
P ₂ O ₅	0.03	0.06	0.11	0.21	0.02
Total	98.34	97.21	98.06	96.55	99.72
Specific Surface Area (cm ² /g)	6080	5960	5820	5850	5680
Specific Gravity (g/cm ³)	2.14	2.48	2.10	2.42	2.87
BET Surface Area (m ² /g)	6.67	2.95	16.4	2.25	1.81

表-5.2. 拡散実験に用いた普通セメント、スラグ、
フライアッシュの化学組成 (13)

	Symbol	ig. loss	SiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	total
Ordinary Portland Cement	OPC	0.5	21.9	5.6	3.2	64.3	1.9	2.0	0.2	0.7	-	100.3
Fly Ash	B	1.6	58.3	24.1	4.6	3.5	1.5	0.1	1.7	0.5	0.2	96.1
Slag	S	0.4	31.6	15.0	0.4	40.7	7.6	0.0	0.5	0.5	2.1	98.8

(4) 硬化ペーストの構造に及ぼすアルカリの影響観察

C₃S とポゾランの表面及び析出した水和物を SEM、TEM で観察した。また硬化ペーストに対するアルカリの影響を調べるため、次の処理をして顕微鏡観察を行った。石英粉末をブレン比表面積 6000cm²/g に粉砕し、その後 Na₂CO₃ 溶液に浸せきし、石英粒子中にアルカリが拡散するように電気炉で焼成した。アルカリ浸せきした石英と、しない石英を C₃S と 6 : 4 に混合して水和させ、水和物の析出の様子を観察した。

(5) 硬化ペーストの微小領域の組成分析

エネルギー分散型 X 線分析器 (EDX) 付き電界放射型 SEM (FESEM S-700、日立製作所製) を用い、硬化体の微小領域の組成分析を行った。FESEM は高い分解能と試料汚染の少ない優れた特性を有する。測定条件は表-5.3. に示す通りである。各ウィンドウの強度は、No.1 のウィンドウのカウント数が 5000 に達するまで行い、カウント数を記録した。Ca/Si (以下 C/S と表示する。) 比のバックグラウンド補正を次式で行った。

$$\frac{I_{Si}}{I_{Ca}} = \frac{I_{01} - (I_{03} + I_{04}) / 2}{I_{02} - (I_{05} + I_{06}) / 2}$$

(*I*_{Si}、*I*_{Ca} : Si 及び Ca のカウント数、*I*₀₁ : No.1 ウィンドウのカウント数)

図-5.1. に示す検量線は、C₃S、C₂S、ウォラストナイト (CS)、トバモライト (C₅S₆H₅)、ゾノトライト (C₆S₆H) から作成した。測定水和試料は研磨した後、1% 塩酸-メタノール溶液で 2 秒間エッチングし、表面にカーボン蒸着を施した。

5.3.2. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散

(1) 混練及び養生

セメントの一部を同一重量のフライアッシュ、スラグで置き換えたセメントを試製した。置き換え率は 5~70% とし、置き換え率により B5、S20 などと表示した。各セメントは水/セメント比 0.3、0.4、0.6 で混練し、プラスチック容器中で 45°C、2 ヶ月間養生した。

(2) 硬化体のキャラクタリゼーション

所定材令終了後、硬化体を D 乾燥し、DSC による生成水和物の定量、強熱減量による結合水量、全空隙率の測定及び水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。

表-5.3. 電界放射型 SEM による元素分析条件 (4)

Accelerating Voltage		20 kV		
Working Distance		15 mm		
Take Off Angle		30°		
Window	No.	Element and Background	Central value of Energy (eV)	Window width (eV)
	01	Si	1740	230
	02	Ca	3680	310
	03	Background(Si-1)	1060	230
	04	Background(Si-2)	3050	230
	05	Background(Ca-1)	3050	310
	06	Background(Ca-2)	4390	310

図-5.1.

C₃S、C₂S、トバモライト、
ウォラストナイトを用いた
Ca/Si 検量線の作成 (4)

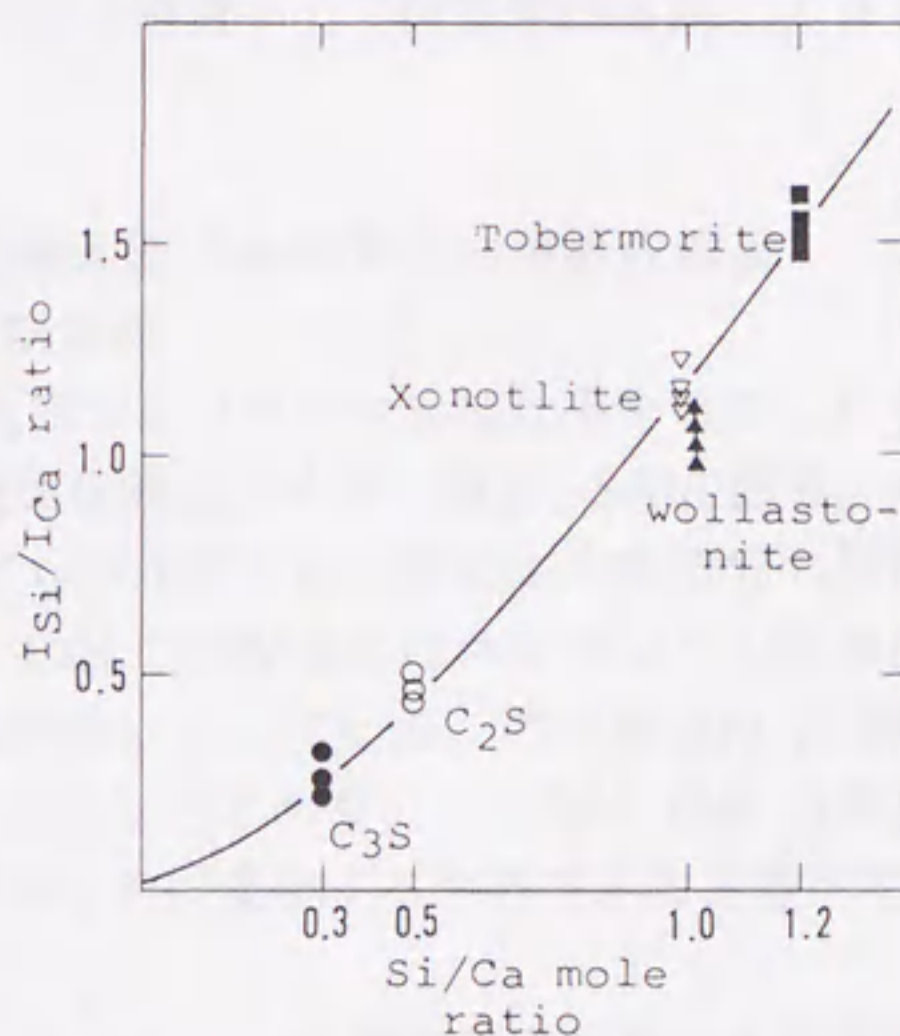
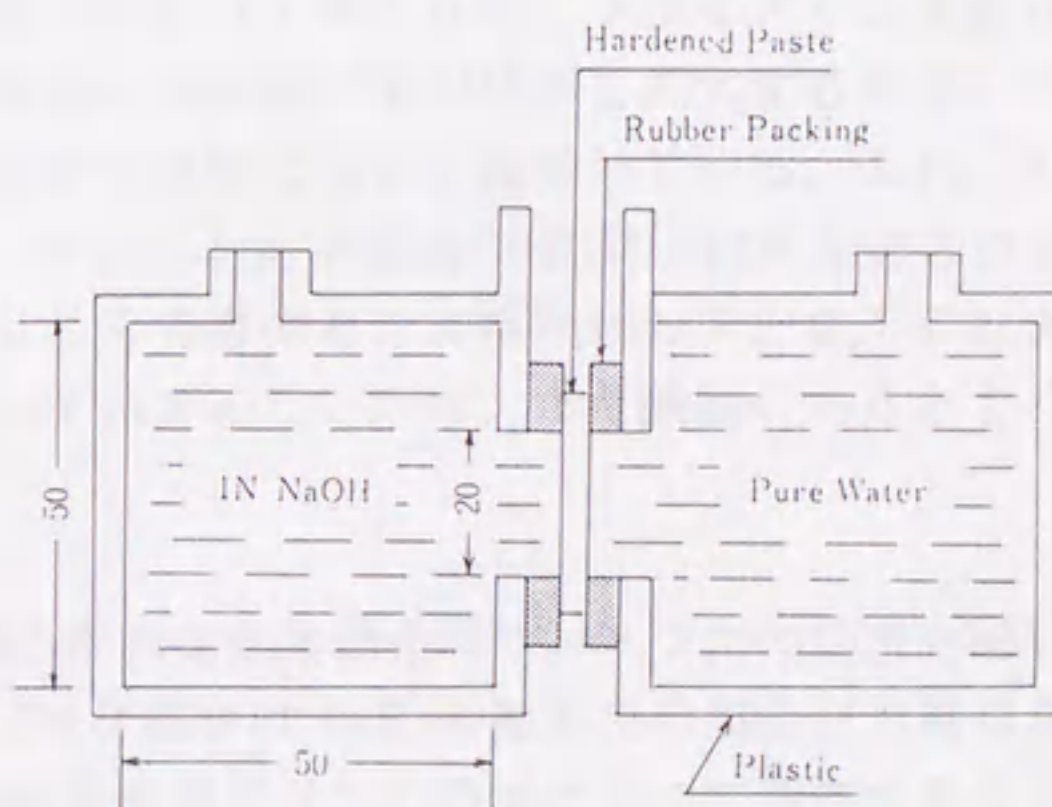


図-5.2.

アルカリの拡散実験に用いた
拡散セル (13), (15)



(3) 硬化体中の Na^+ イオンの透過量測定及び Na 分布測定

図-5.2.に示すような拡散セルを用いて、硬化体中の Na^+ イオンの透過量を求めた。処理の終了した硬化体を 1.5mm の厚さに切り出し、セルにセットした後、セルの一方に 1 規定 NaOH 、もう一方に純水各々 125mm を満たした。所定時間ごとに純水側の溶液を少々取り出し、 Na^+ イオン濃度を炎光光度法により測定し、 Na^+ イオンの透過量を求めた。また約 200 時間拡散実験を行った試料を樹脂に埋めこみ、研磨した後その断面方向の Na 分布を EPMA を用いて測定した。

(4) 硬化体粉末の ζ 電位測定

硬化体を粉砕し、1 規定 NaOH を溶液として流動電位差法により ζ 電位を測定した。

5.4. C_3S -ポゾラン系の水和機構及び硬化体の元素組成解析

5.4.1. C_3S -ポゾラン系の初期水和

C_3S 、セメントの初期水和に及ぼすポゾランの添加効果を報告したのものとして、Stein と Stevels^(5.4.1)が溶液の電気伝導度、イオン濃度、SEM 観察、水和発熱速度曲線から、純粋な C_3S とエアロジルまたは石英粉末の混合物の初期水和機構を研究したものがあつた。彼らは C_3S の初期水和はエアロジルの添加によって促進されるが、石英にはこの効果がないとしている。この理由は全イオン濃度がエアロジルの添加によって低くなることであり、このため C_3S の周囲に生成した水和層が、容易に透水性のよいものに変化するからであると述べている。

川田と根本^(2.3.31)はポルトランドセメントの単位量当たりの水和発熱速度のピーク高さは、フライアッシュの添加によって高くなる。フライアッシュを含む微細鉱物粒子が、セメント粒子周囲の水和物の析出場所を拡大するので、セメントの初期水和が促進されるのがその理由であると報告している。これらのデータから鉱物粉末を添加すると、セメント及び C_3S の初期水和が促進されるのは正しいように思われる。しかし、その理由として水和物の析出場所の拡大、あるいは液相のイオン濃度変化いずれが正しいかは、まだ議論のあるところである。

図-5.3.は、 C_3S -ポゾラン系の水和発熱曲線を示す。スラグの場合を除いて、ピークの出現時間は遅れるが、ピーク高さは C_3S 単独水和の場合より高くなつた。これらのデータは C_3S の水和量がポゾランの添加によって増加することを

示している。 C_3S の水和率、 $Ca(OH)_2$ の生成量は図-5.4.、5.5.に示すように、 C_3S 単独の場合よりも大きい。関東ローム、及び別府白土を添加した試料は、初期水和の水和率の大きさに対応して大きな水和発熱を示す。しかし、 $Ca(OH)_2$ の生成量は水和発熱及び C_3S の水和率と同様な傾向を示さない。この結果から、関東ロームのような比表面積が大きく、反応性の良いポゾランを添加した場合には、生成した $Ca(OH)_2$ はポゾランに吸着されているものと考えられる。一方、ポゾランの反応率は図-5.6.に示すように、スラグを除いて材令1日まで低く保たれる。

初期水和過程における、液相の Ca^{2+} 、 Si^{4+} イオン濃度を図-5.7.に示す。 Si^{4+} イオン濃度は注水後5分と20分で約20ppmであるが、3時間で検出できなくなる。しかし、 C_3S -関東ローム系において Si^{4+} イオン濃度はかなり高く、3時間後でも約5ppmの値を示す。 C_3S -関東ローム系を除いて、 Ca^{2+} イオン濃度は C_3S 単独水和と C_3S -ポゾラン系の水和との間に大きな差異はなく、3時間でピークを示し、概ね飽和レベルを保つ。 C_3S -関東ローム系の場合、ピークが認められず、 Ca^{2+} イオン濃度は1日まで低く保たれる。

図-5.8.はポゾラン粒子の表面に析出した C_3S からの水和物のTEM像である。これらのデータから、水和初期においてポゾランの表面は水和物が析出しやすい場所を増加させる効果を持ち、このため C_3S の水和が促進されることを示唆している。 Ca^{2+} イオンを粒子表面に多量に吸着するポゾランは、液相の Ca^{2+} イオン濃度を低くし、 C_3S の溶解を促進する。 Ca^{2+} イオン濃度が低く保たれるので、水和物の析出速度は小さい。このため Si^{4+} イオン濃度は反対に高く保たれる。

5.4.2. ポゾラン反応の進行

多くのポゾランにおいて、ポゾラン反応は図-5.5.、5.6.から明らかなように1~3日から起こる。 C_3S -関東ローム系、 C_3S -別府白土系において、ポゾランの混合割合を考慮に入れ補正した $Ca(OH)_2$ 生成量は、 C_3S 単独水和の場合より少ない。また他の系の場合でも $Ca(OH)_2$ の増加量は少ない。この傾向はポゾランの水和率の動きとよく一致している。ポゾランの水和は1~3日から徐々に始まり、28日の水和率は10~20%に達する。

5.4.3. 硬化ペーストの元素組成分析

C_3S 単独、 C_3S -別府白土系の硬化ペーストの点分析データを図-5.9.~5.12.に示す。 C_3S 硬化ペーストにおいて、C/S比は C_3S 粒子表面から水和層にかけて急激に減少して最も低いところは、3日材令で約2.0の値を示す(図-5.9.)。

図-5.3.

C₃S-ポゾラン系の
水和発熱曲線 (4)

(V;別府白土, T;フライッシュ,
F;シラス, R;関東ローム,
S;スラグ 各添加系を示す)

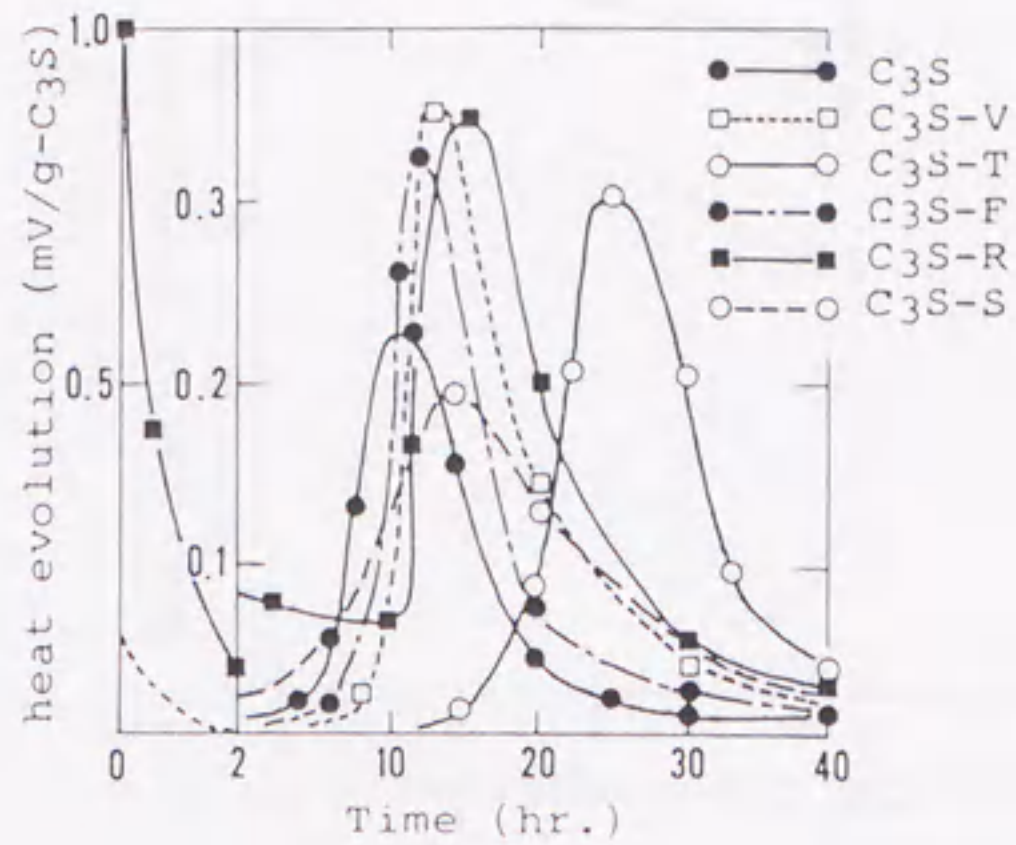


図-5.4.

C₃S-ポゾラン系ペースト
水和硬化体の C₃S 反応率 (4)

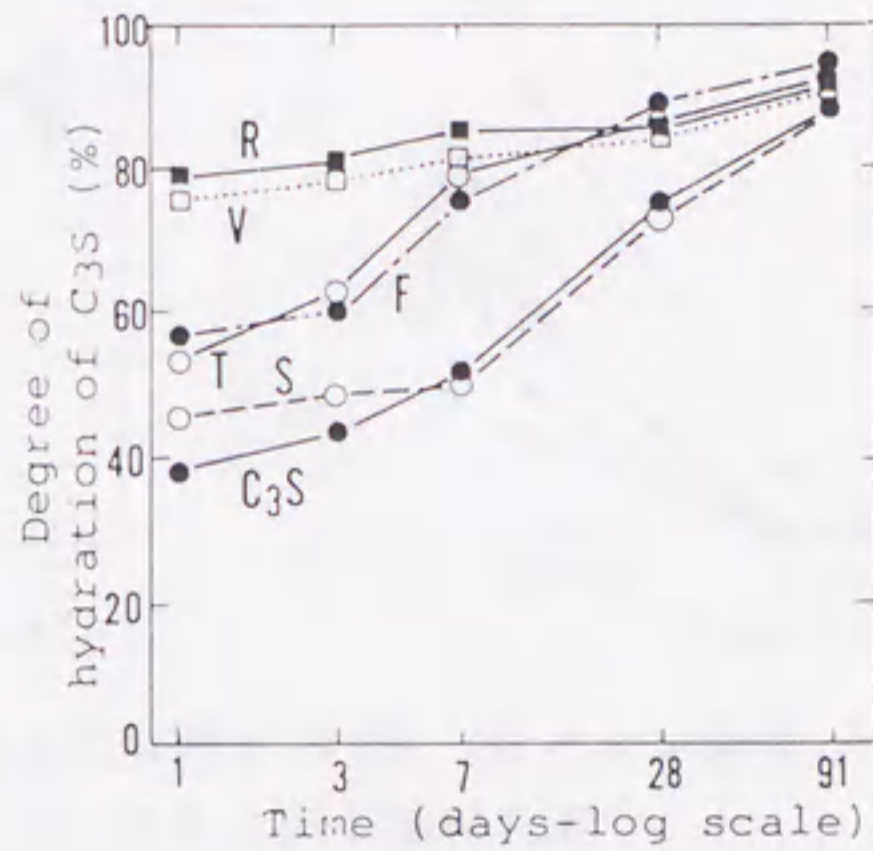


図-5.5.

C₃S-ポゾラン系ペースト
中の Ca(OH)₂ 生成量 (4)

(点線は、ポゾランセメント
中の C₃S 量(60%)との比較
を表す。)

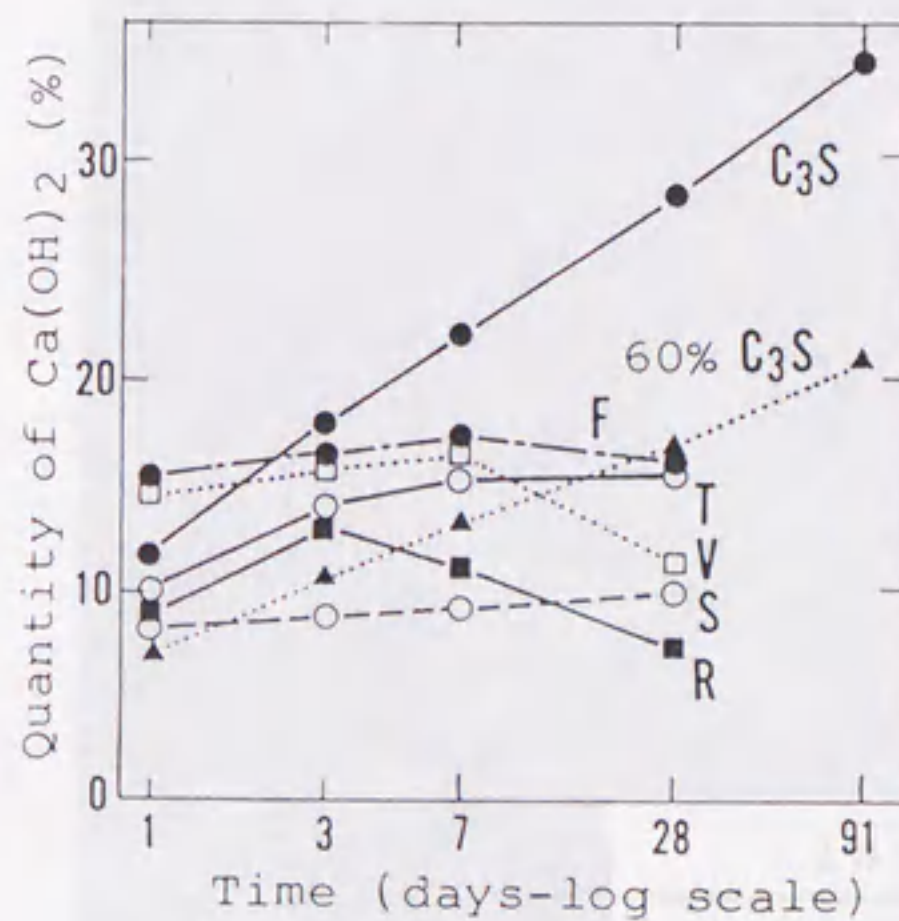


図-5.6.

選択溶解法による C_3S -
ポゾラン系ペースト中の
ポゾランの反応率⁽⁴⁾

(V;別府白土, T;フライアッシュ,
F;シラス, R;関東ローム,
S;スラグ 各添加系を示す)

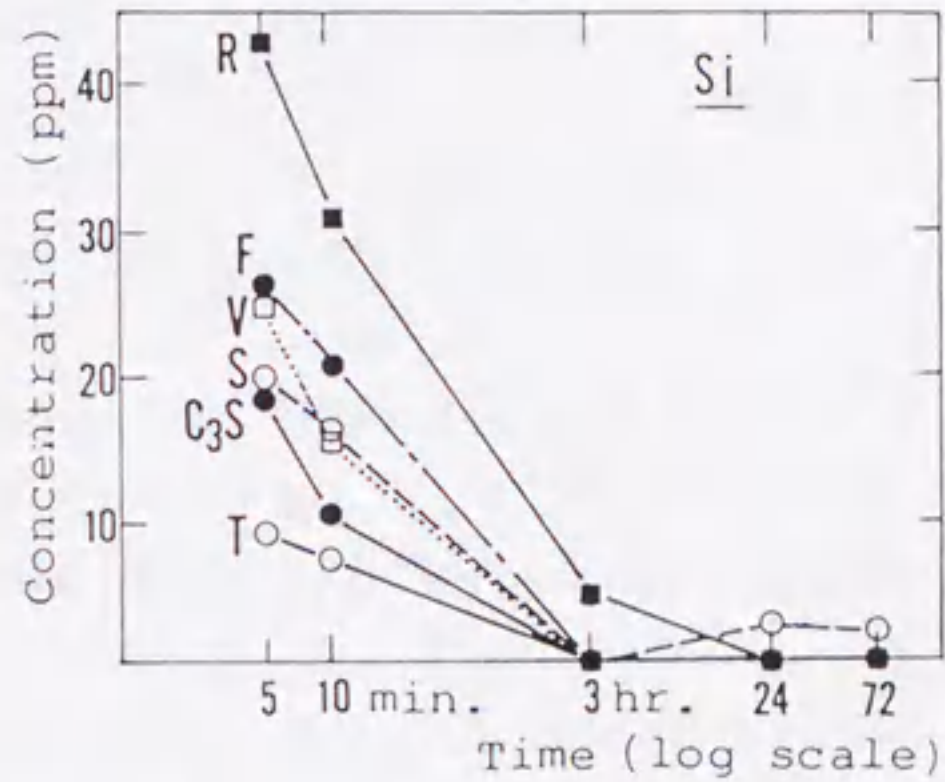
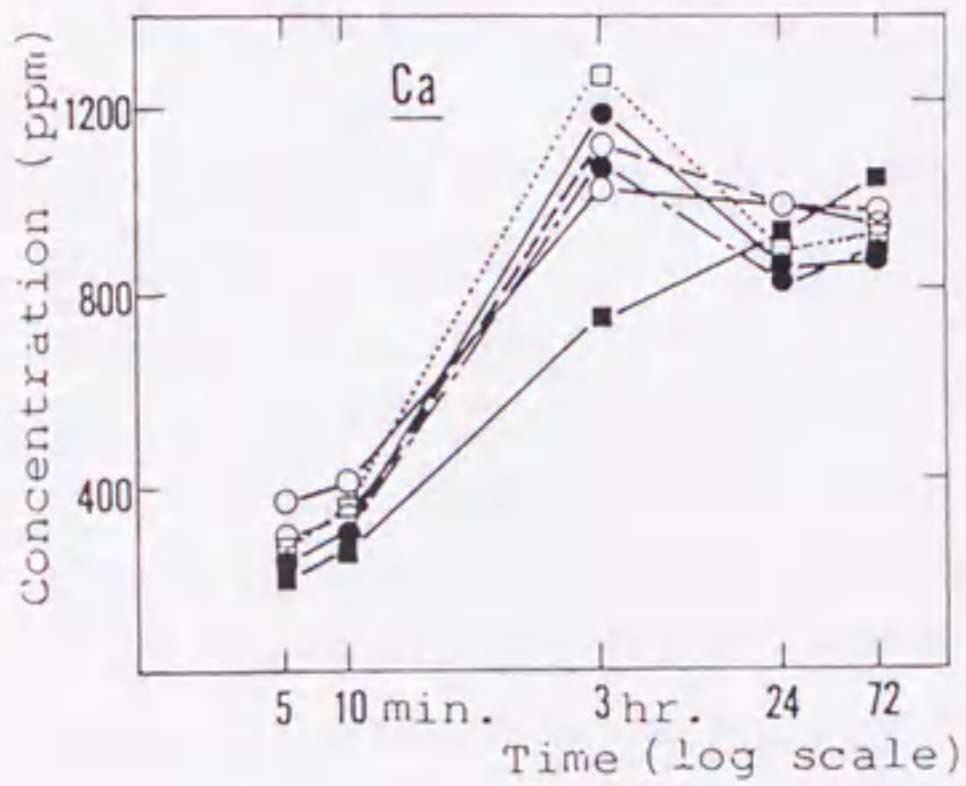
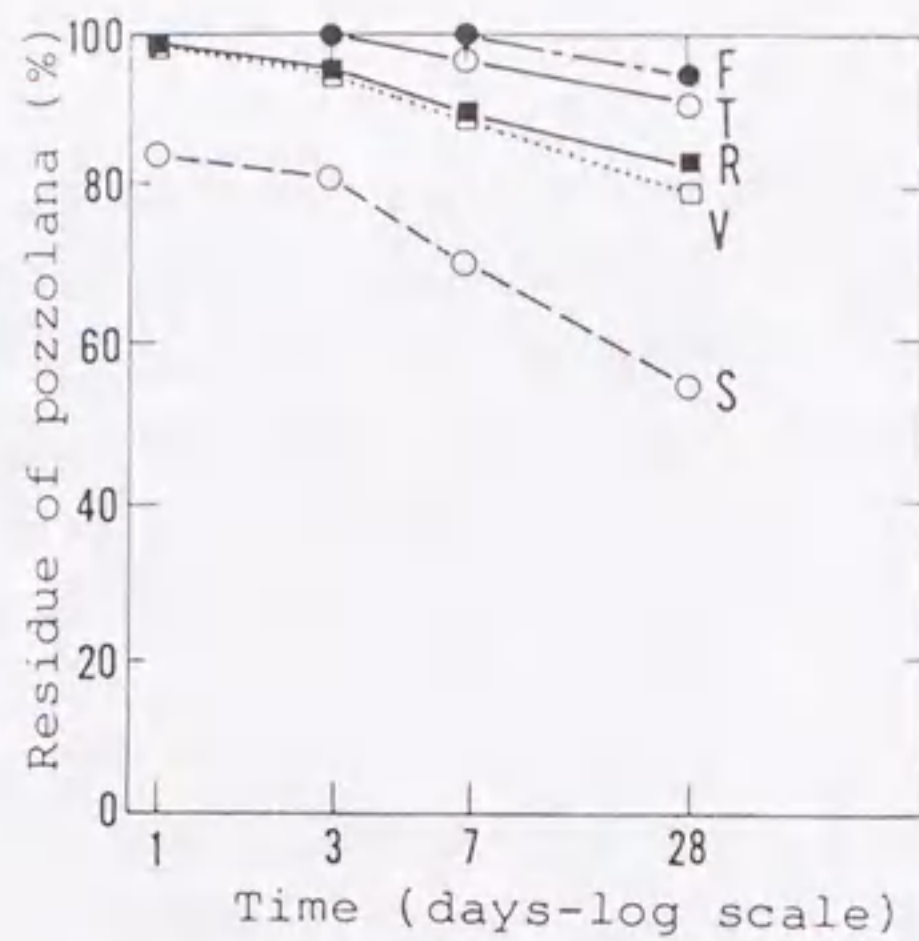
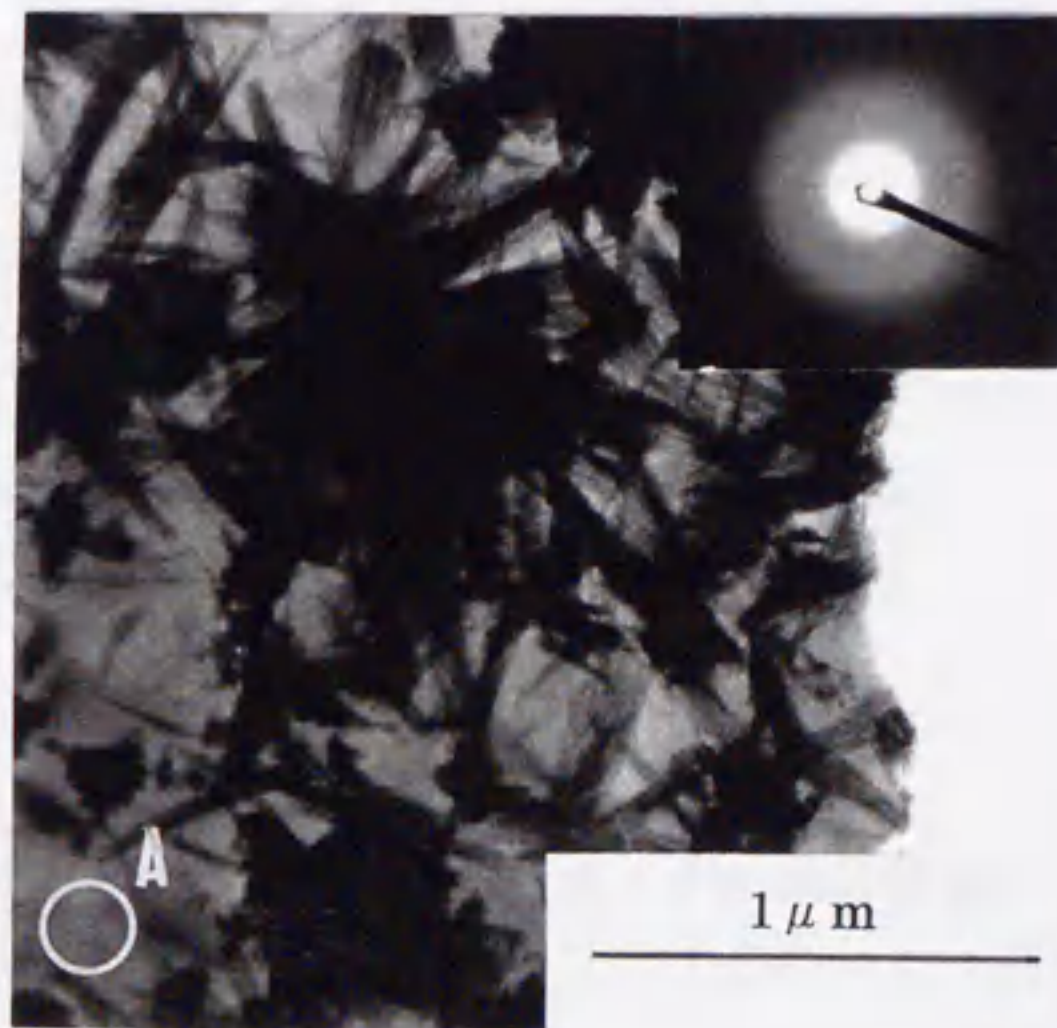


図-5.7. C_3S -ポゾラン系水和液相中の Ca、Si イオン濃度⁽⁴⁾
(図中のマークは図-5.3.~5.6.と同じ試料を表す。)

図-5.8.

別府白土の表面に C_3S から
析出した水和物の TEM 像⁽⁴⁾

(丸いエリアの電子線回折は
別府白土がガラス質である
ことを示している。)



しかし C_3S 粒子間の中間部においては、組成はかなり Ca に富む部分が見られ、C/S 比は 2.5~3.0 に達する。この部分には析出した $Ca(OH)_2$ が C-S-H と混合した形で存在するものと考えられる。材令が 91 日になると、図-5.10.のように、明るい部分が C_3S 粒子の中間に $1\ \mu m$ 幅の帯状に観察される。これは $Ca(OH)_2$ が C-S-H の成長とともに、 C_3S 粒子間に押しつけられるようにして生成していることを示すものだと考えられる。C-S-H の C/S 比は約 2.0 であり、先行文献の値の範囲にある。

C_3S -別府白土系において、初期水和物の C/S 比は材令 3 日の C_3S 単独水和の場合と比較して高く、 $Ca(OH)_2$ の生成が促進されていることを示す (図-5.11.)。 C_3S 粒子は C/S 比が 2.5 の厚さ約 $2\ \mu m$ の水和物で囲まれており、Ca に富む部分がポゾラン粒子の近くに存在する。C/S 比はポゾラン粒子に近づくと減少するが、Ca はポゾラン内部にも検出される。このことは $Ca(OH)_2$ がポーラスな別府白土に吸着されていることを示唆するものと考えられる。 C_3S -別府白土系の長期材令においては、図-5.12.に示すように、 C_3S 周囲の水和層に 2 種類あるいは 3 種類の水和層が明らかに識別される。各層の組成はその層内では一定であるが、各層の C/S 比はポゾラン粒子に向かって 0.1 ずつ程度減少する。 C_3S 粒子に最も近い水和層の C/S 比は、 C_3S 単独水和の場合に生成する水和物のそれとほとんど同じである。従って C_3S -ポゾラン系の水和においても、 C_3S 粒子にごく近接した部分においては、水和の進行は C_3S 単独水和の場合と本質的には同じであると考えられる。一方、 C_3S から離れた領域では、ポゾラン反応の影響で、低い C/S 比を持つ水和物が生成する。またこの領域では X 線の一定のカウント数を得るのに、長い時間を要する。これはこの領域が密度が低いことを表しているものと考えられる。

この実験のような分析においては、常に分析の空間分解能を考慮に入れる必要がある。本研究で使用された FESEM+EDX の分析の空間分解能を実験的に求めたのが図-5.13.である。 C_3S と水和物を横断する点分析による C/S 比曲線から、推定される空間分解能は $1\ \mu m$ 以下である。この値は本実験のような SEM+EDX の装置を使った分析分解能としては、最も高いものであると考えており、図-5.12.における、各水和層の分析においても充分信頼性のあるデータが得られているものと考えている。

5.4.4. ポゾラン粒子表面に析出する水和物に及ぼすアルカリの影響

アルカリ処理の有無で、 C_3S -石英の系で石英表面に析出する水和物の状態を観察してみると、図-5.14.に示すようにアルカリ処理した石英の表面には、ほ

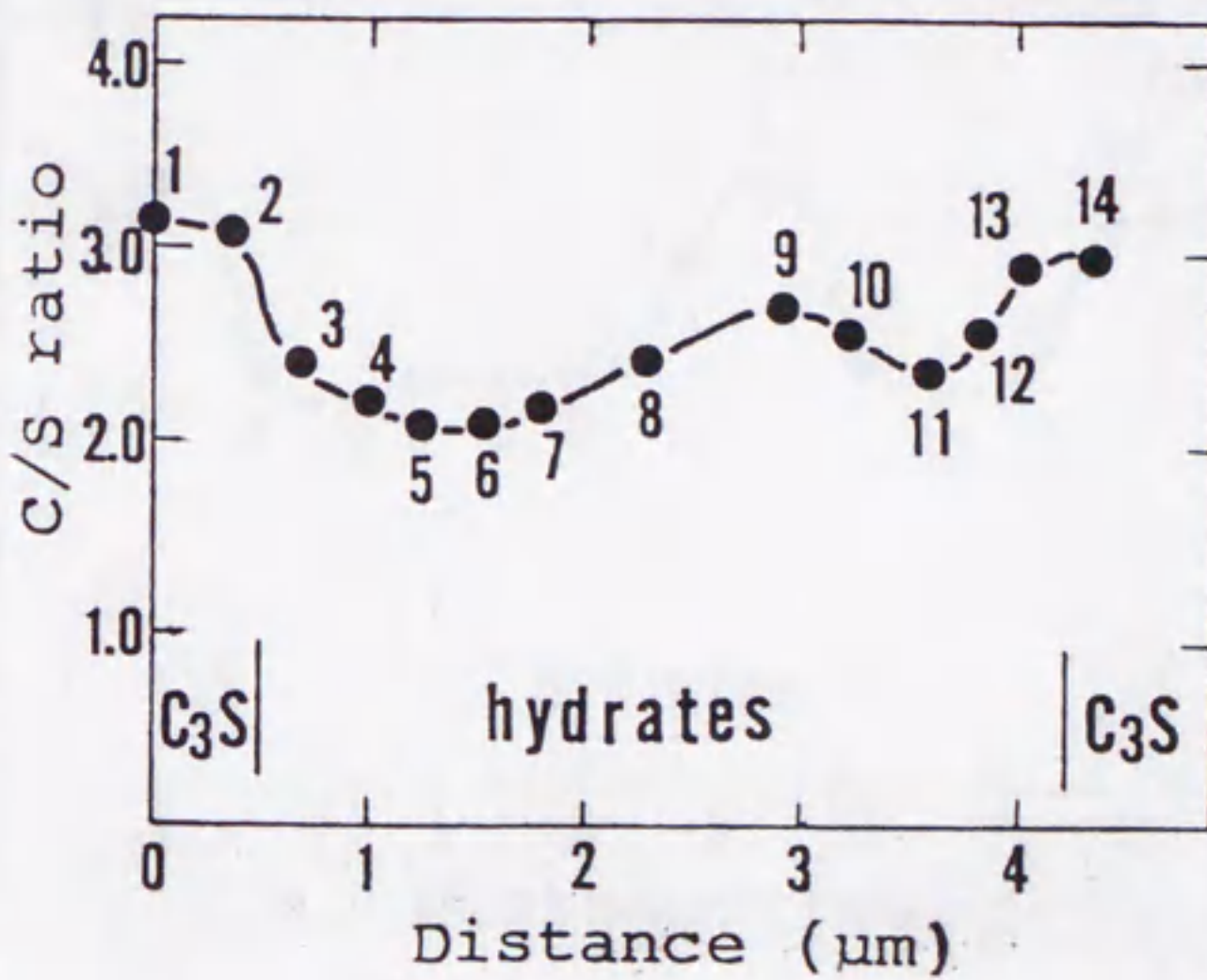
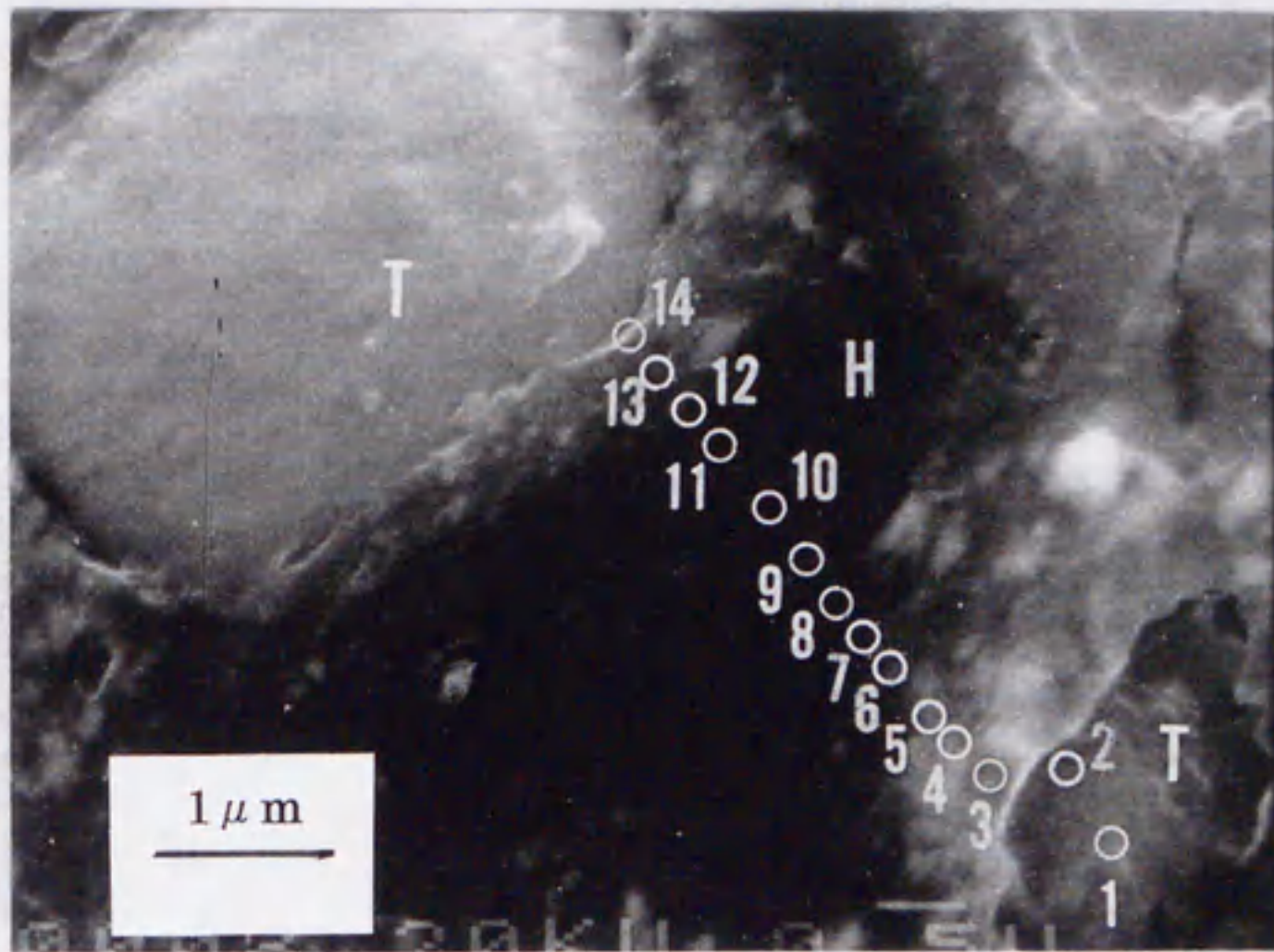


図-5.9. FESEMとEDXを用いたC₃S水和硬化体(3日材令)の元素分析④ (TはC₃S未水和粒子を表し、またスポットの番号はCa/Si比のグラフの番号に対応する。)

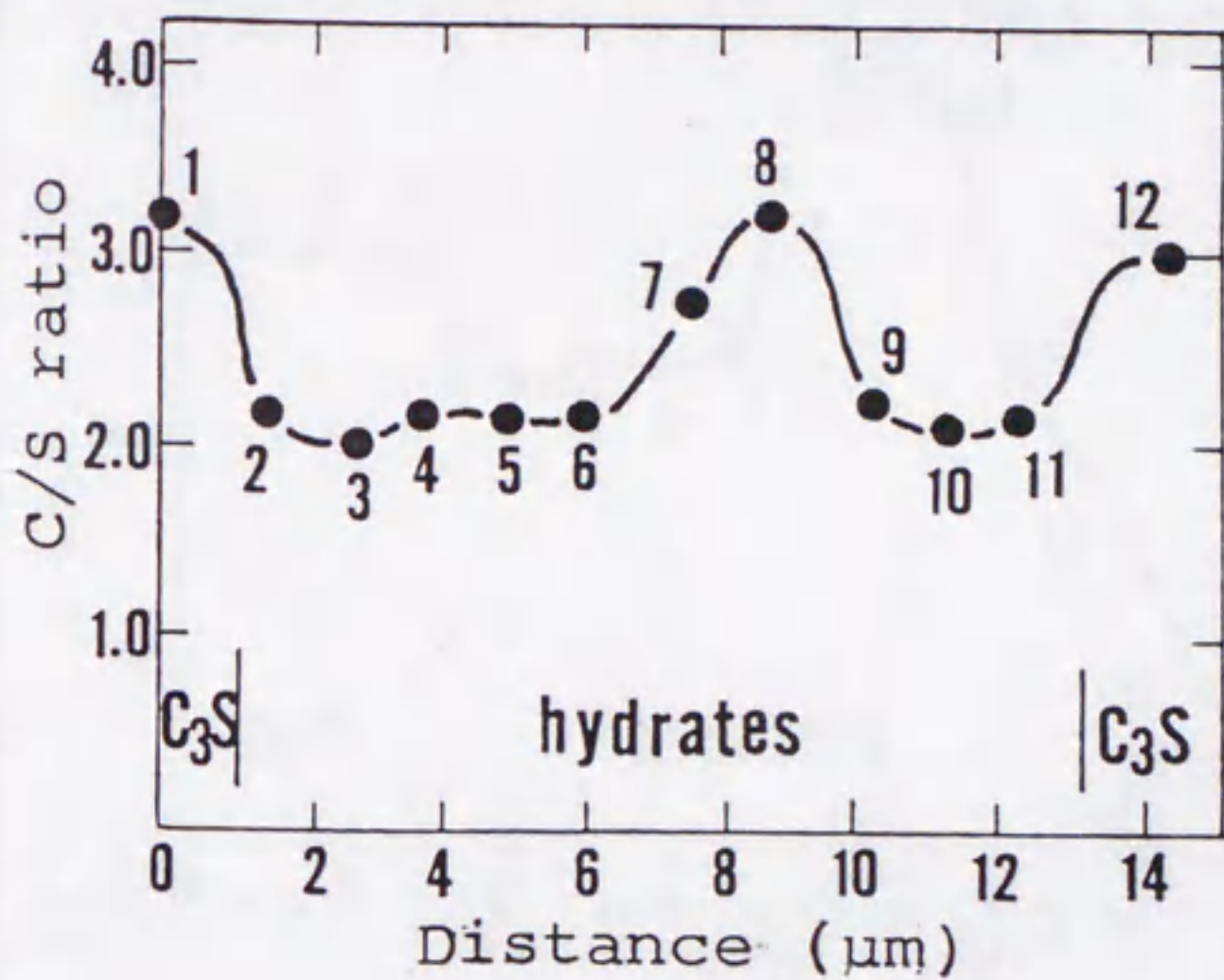
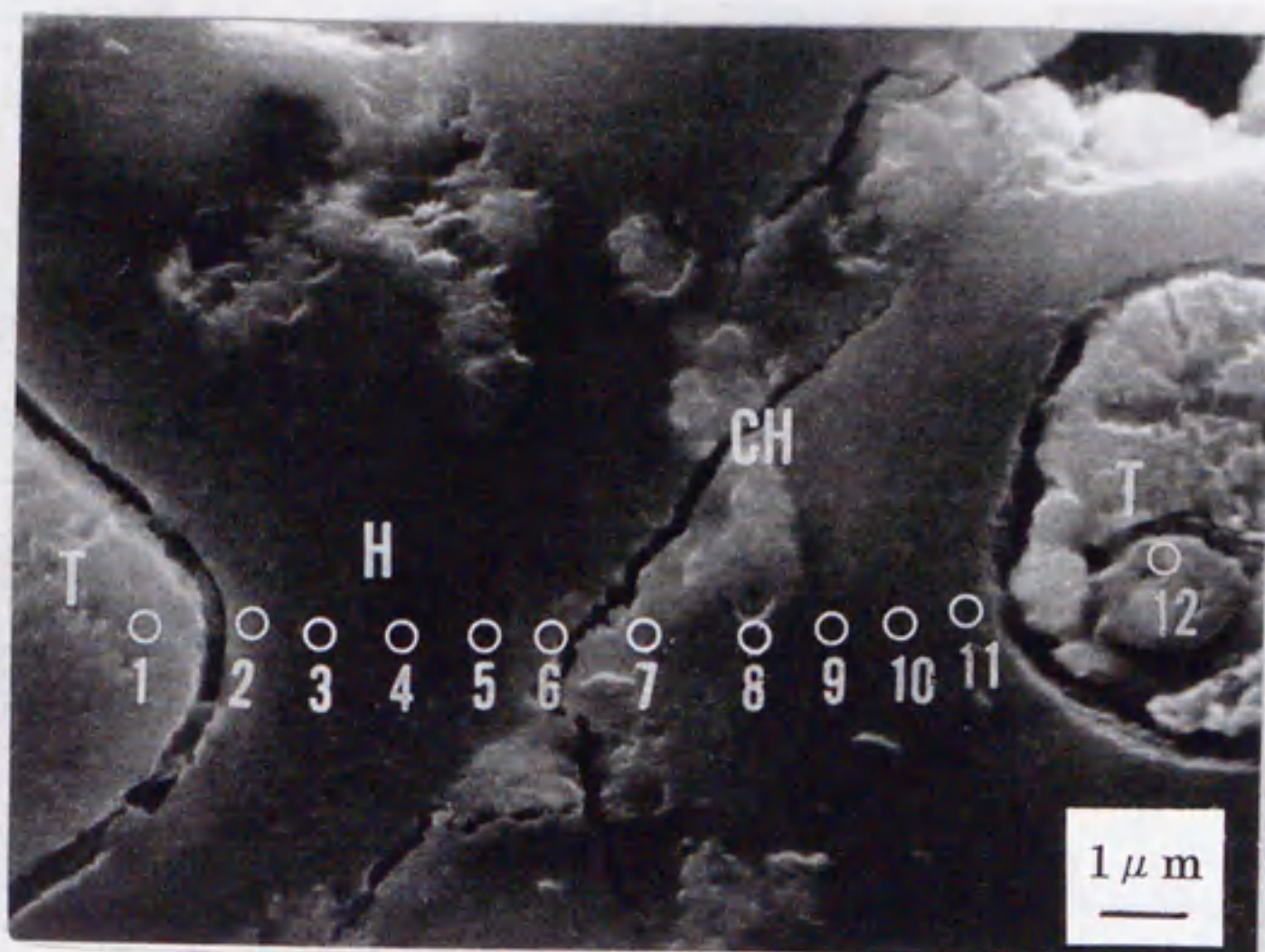


図-5.10. FESEMとEDXを用いたC₃S水和硬化体(91日材令)の元素分析(4)(HはC₃S水和物を、CHはCa(OH)₂を表す。)

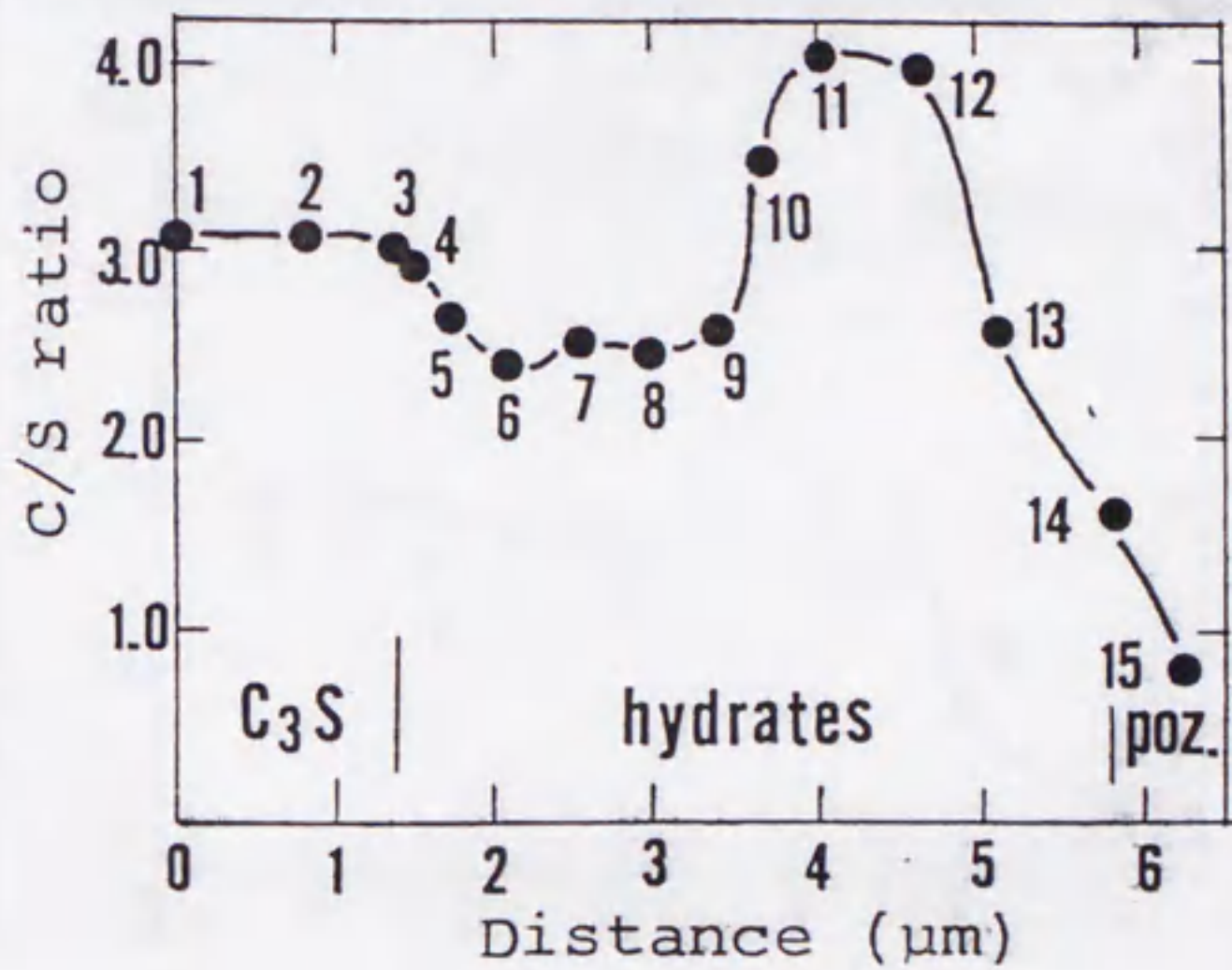
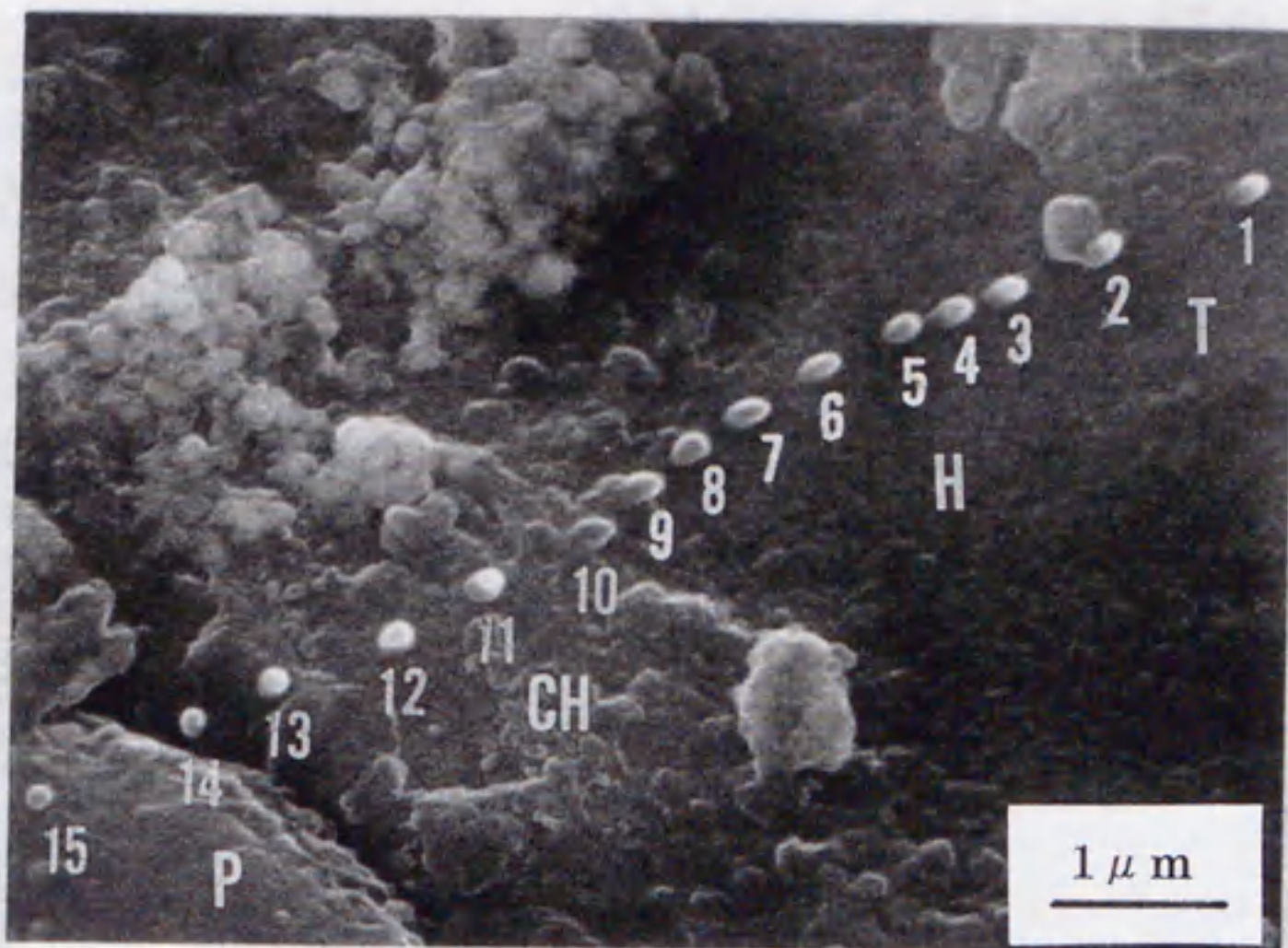


図-5.11. FESEMとEDXを用いた
C₃S-別府白土系水和硬化体(3日材令)の元素分析⁽⁴⁾
(Pは別府白土を表す。)

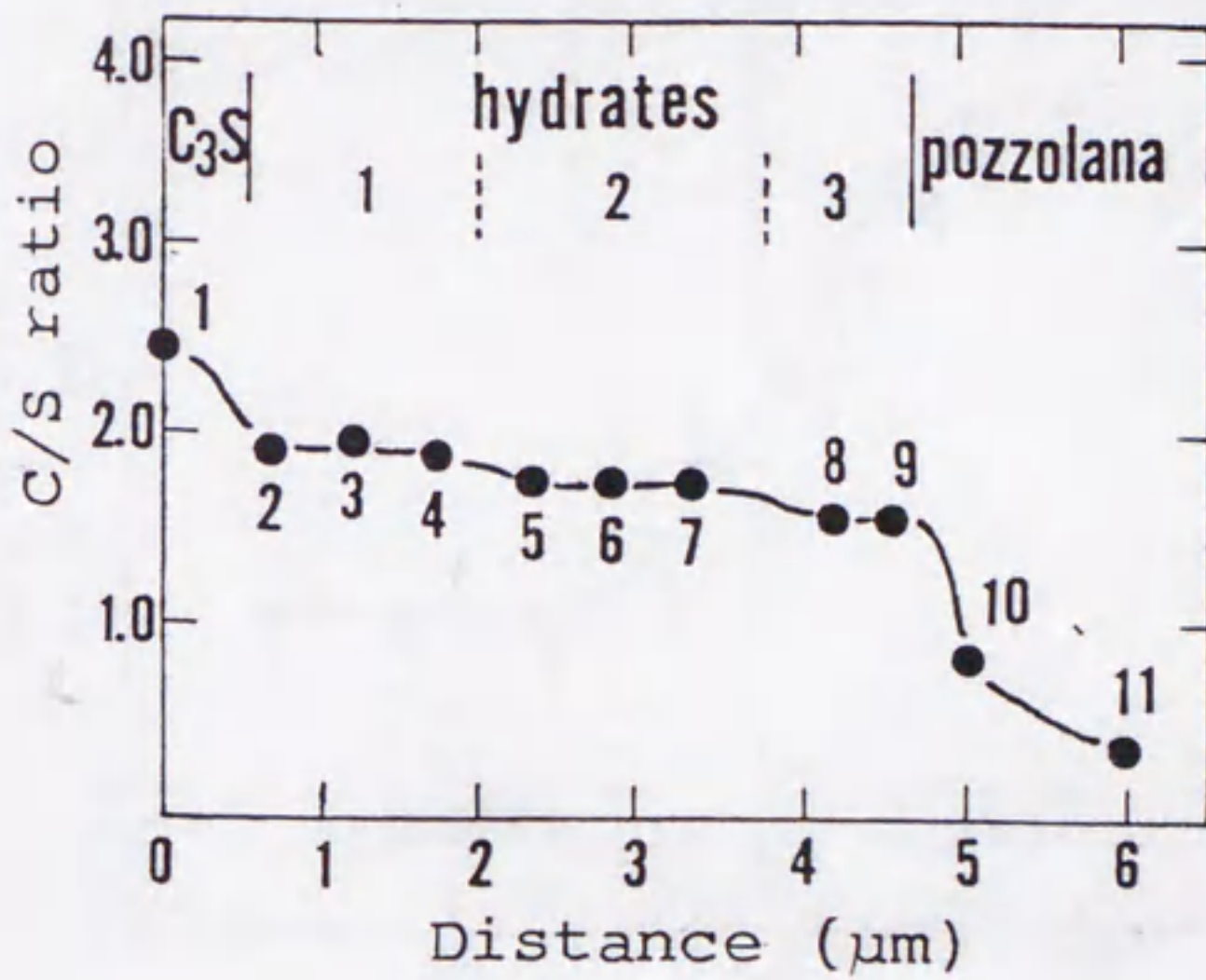
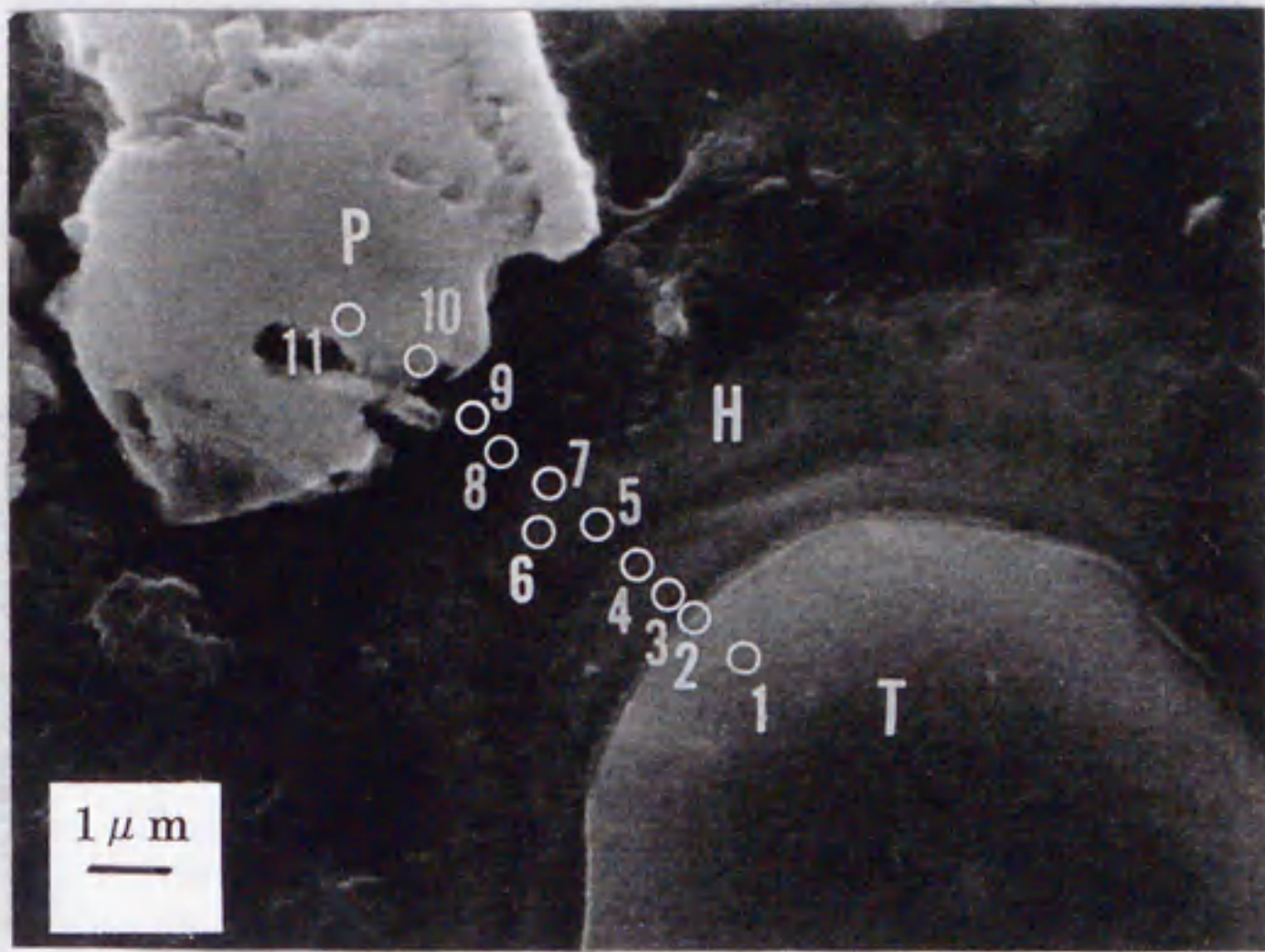


図-5.12. FESEMとEDXを用いたC₃S-別府白土系水和硬化体(91日材令)の元素分析⁽⁴⁾
(Pは別府白土を表す。)

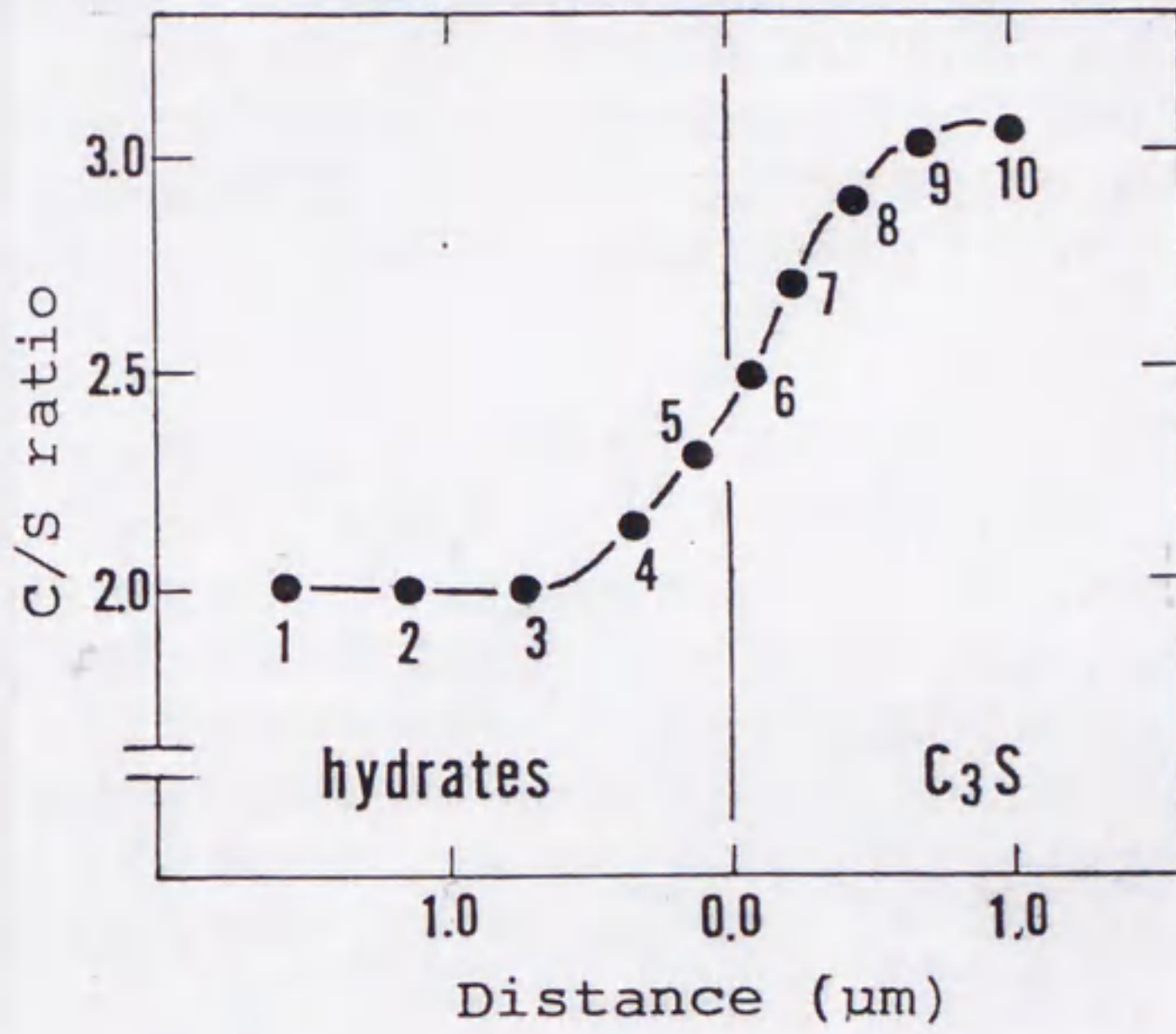
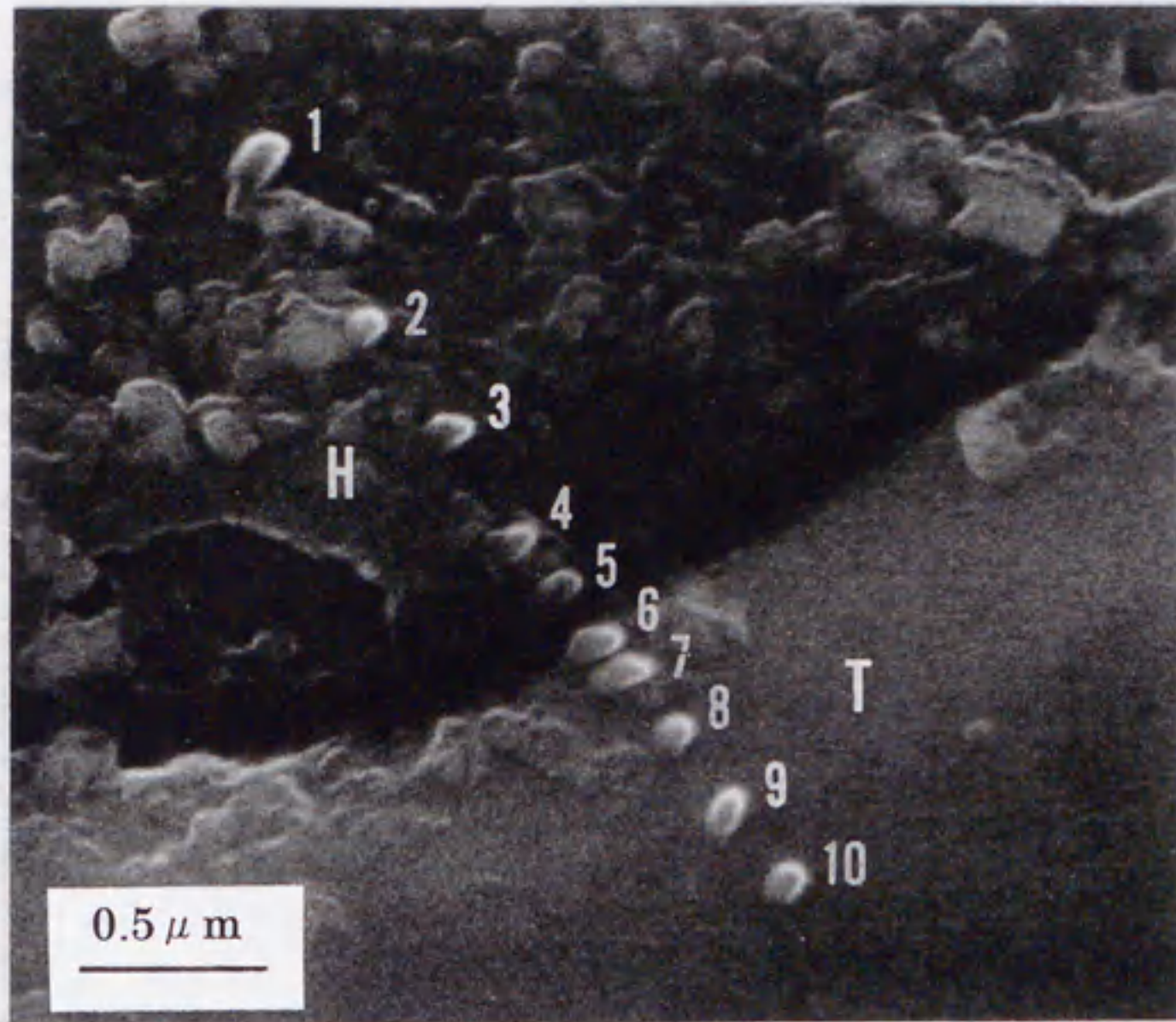


図-5.13. FESEM と EDX を用いた元素分析の空間分解能の実験的測定 (4) (C_3S と水和物の境界を点分析した。)

とんど水和物が析出していない様子が見られる。多くのアルカリを含むポゾランの場合、水和物はポゾラン粒子の表面にはほとんど析出せず、水和物とポゾラン粒子の接合は弱い。このため水和物は容易に剥離している様子が実際の C_3S -ポゾラン系硬化体中にもしばしば観察される (図-5.15.)。TEM 観察でも特に初期にアルカリの溶出の多いポゾラン表面と水和物の間に空隙が観察され (図-5.16.)、ポゾランからのアルカリの溶出が、ポゾラン-水和物の付着性に影響を持っていることが推察される。

5.4.5. C_3S -ポゾラン系の水和機構

本研究におけるデータと、先行研究から C_3S -ポゾラン系の水和機構を次のように説明することができる。図-5.17.に示すように、 C_3S から溶出した Ca^{2+} イオンは液相中を自由に泳動し、負に帯電したポゾラン粒子に捕獲され表面に吸着される。 C_3S の水和によって生成した C-S-H は高 C/S 比の水和物として C_3S 表面に析出し、低 C/S 比のポーラスな水和物がポゾラン粒子表面に析出する。水と接触した時、ポゾラン粒子表面は水の解離によって生成した H_3O^+ によって浸食される。この事はポゾラン粒子表面に Si 及び Al に富むアモルファス層を形成して、 Na^+ 、 K^+ イオン等の緩やかな溶解をもたらす。溶解した Na^+ 、 K^+ イオンは水の解離を促進し、水のプロトンによる攻撃を強め、 Ca^{2+} イオンと結合する SiO_4^{4-} イオンと AlO_2^- イオンの溶解を促進し、アモルファス層の厚さが増加する。

アモルファス層の内側と外側のアルカリ、 SiO_4^{4-} 、 AlO_2^- のようなイオン濃度の相違によって発生した浸透圧によって、その層は次第に膨潤し、層とポゾラン粒子の間に空隙ができる。この空隙は Si、Al、 Na^+ 、 K^+ 各イオンによって満たされる。浸透圧がある値に達すると、その膜が破れ SiO_4^{4-} イオン、 AlO_2^- イオンが外へ出て Ca^{2+} イオンと接触する。析出条件が満たされると、C-S-H と Ca-Al 水和物は C_3S の外側水和物の表面に析出する。破れた膜の外部表面近くの溶液は内部よりも Na^+ 、 K^+ イオン濃度が希薄となる。 Ca^{2+} イオンは膜に吸着されやすく、C-S-H や Ca-Al 水和物が析出する。

しかし、膜の厚さと Ca^{2+} イオン濃度の分布を考慮すると、析出した C-S-H と Ca-Al 水和物の量は、 C_3S の外部水和物の量に比べ非常に少ない。膜の内側はアルカリ濃度が高いので水和物がそこに析出せず空間として残る。従って空間は常に膜とポゾラン粒子の間に存在する。アルカリが存在しない時、アモルファスな Si 及び Al に富む膜の破壊によって生じた口から、 Ca^{2+} イオンが膜の内側に移動し、ポゾラン粒子の表面に C-S-H 及び Ca-Al 水和物が析出し空隙を

図-5.14.
 C_3S -アルカリ処理石英系
 水和硬化体中の石英表面の
 SEM像⁽⁴⁾

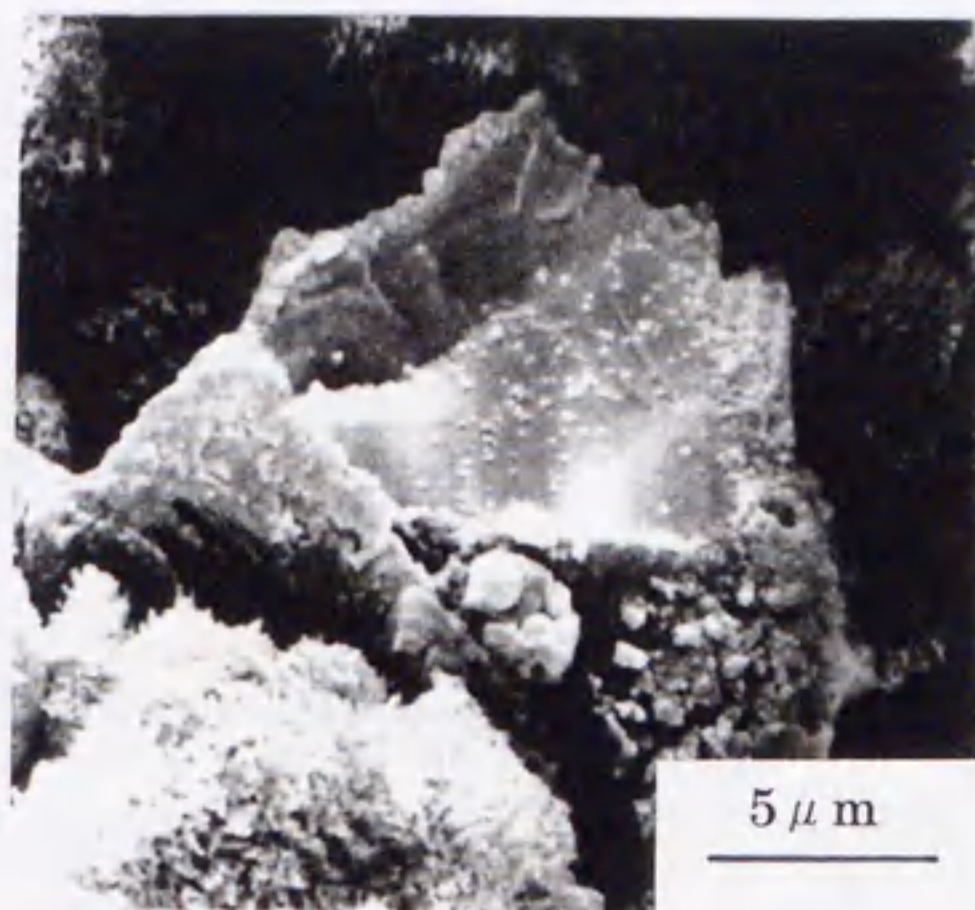
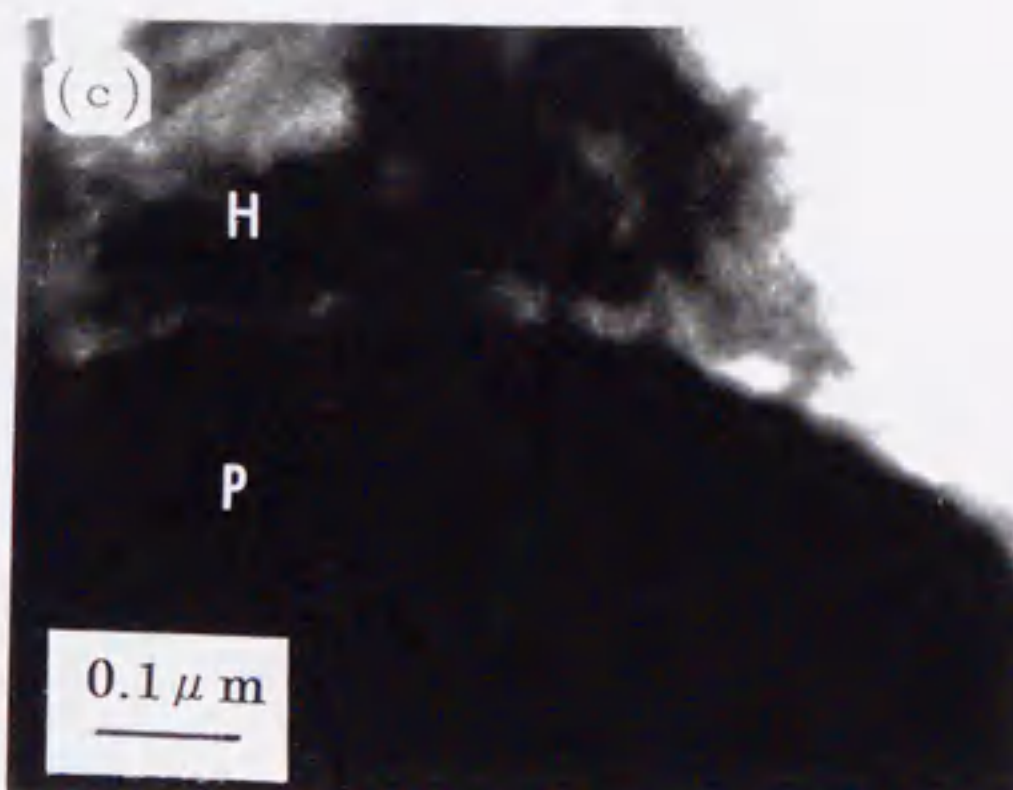
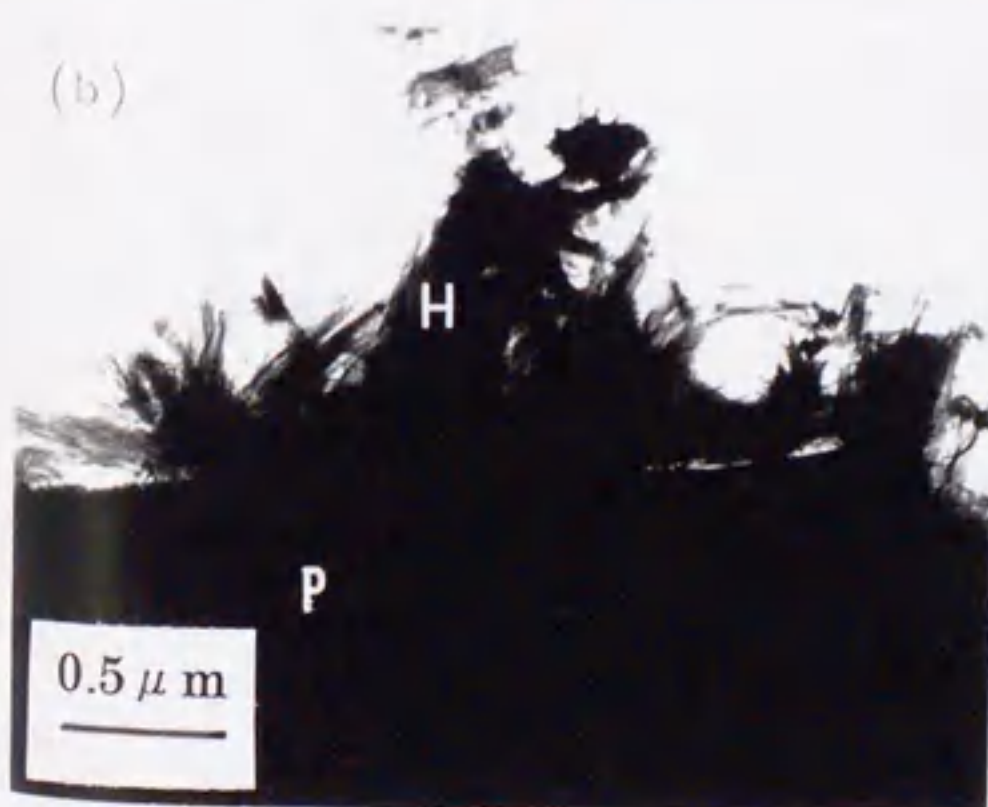


図-5.15.
 ポゾランと水和物との間の空隙の観察⁽⁴⁾
 (a) C_3S -フライアッシュ(28日材令)
 (b)、(c) それぞれ C_3S -古江シラス、
 C_3S -フライアッシュの TEM 像
 (28日材令) (H: 水和物、P: ポゾラン)



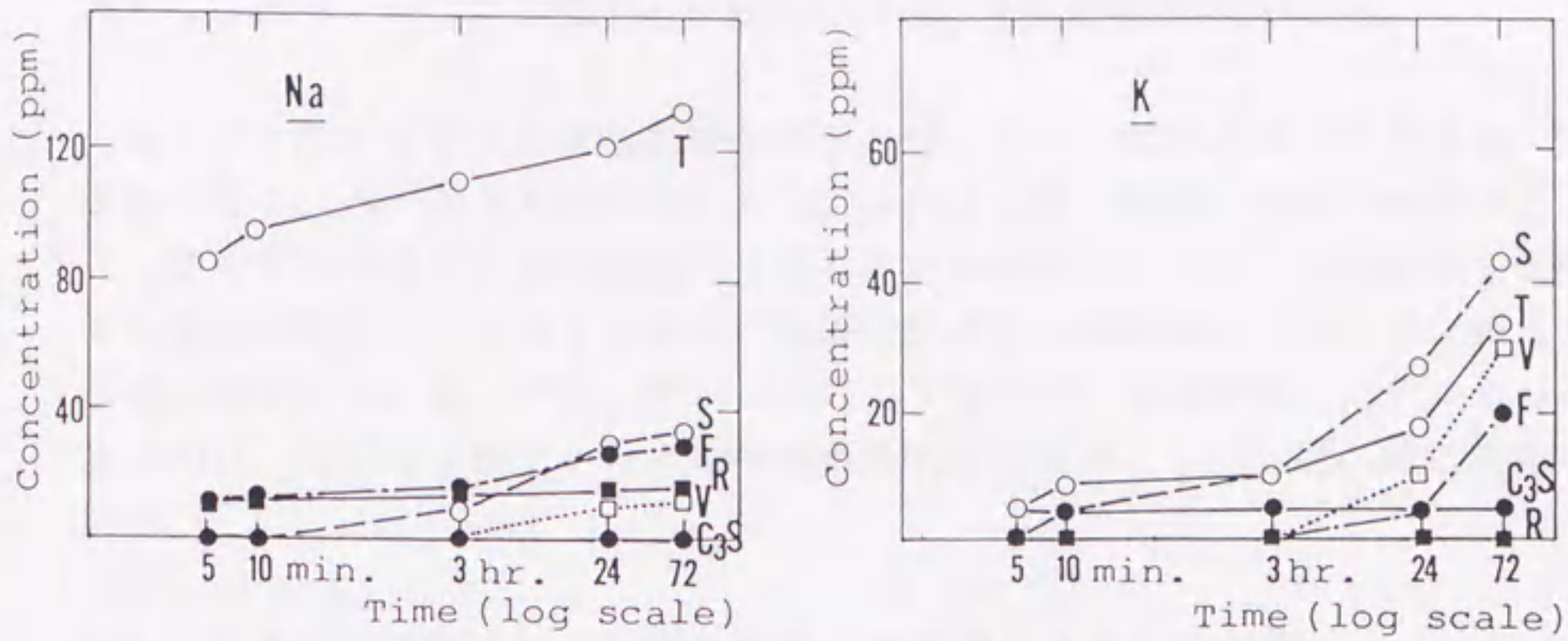
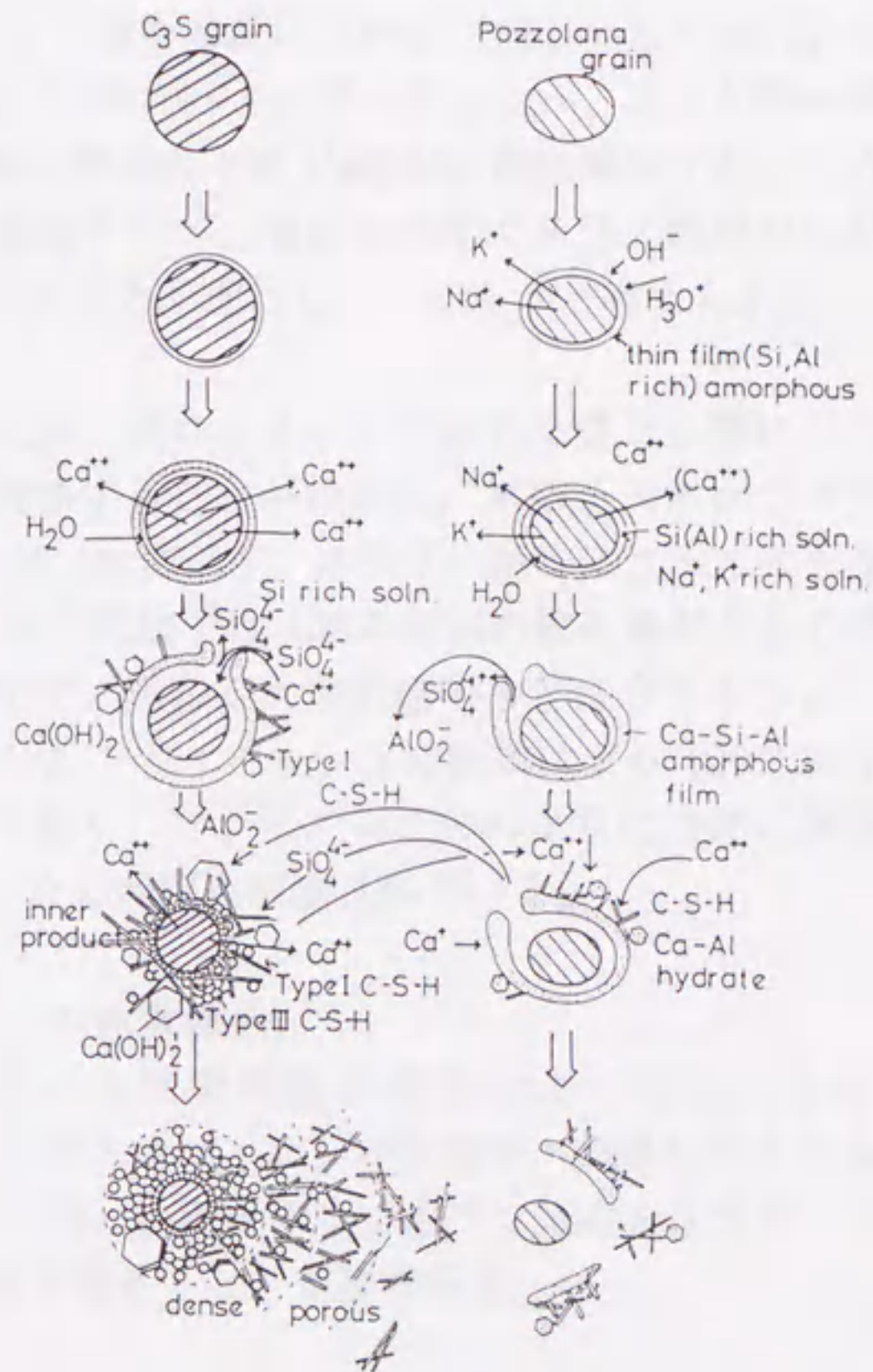


図-5.16. ポズランからのアルカリの溶出 (4) (記号は図-5.3と同じ)

図-5.17.
C₃S-ポズラン系の
水和機構 (模式図) (4)



埋める。従ってポゾラン粒子と水和物の間には空隙が観察されない。

ポゾランはアルカリを含む鉱物やガラス相、あるいはアルカリを含まない物質からなる。ペースト水和において、アルカリの多い場所、少ない場所が生じる。従ってアルカリに富む領域で生成した水和物は、ポゾランの表面から剥離する傾向があり、アルカリの少ない領域で生成した水和物は、ポゾラン粒子と密接に接合している。フライアッシュのようなガラス相は不均一にアルカリを含むので、ポゾラン粒子から水和物の典型的な空隙が、しばしば明瞭に観察される。

5.5. ポゾラン-セメント系硬化体中のアルカリイオンの拡散

5.5.1. 硬化体のキャラクタリゼーション

5.3.2.で述べた、各セメントペースト硬化体中の生成水和物量、結合水量、全空隙率を表-5.4.に示す。また水/セメント比 0.4 の試料について、生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と結合水量を、セメント量を考慮に入れて比較したものを、図-5.18.に示す。すでに報告しているように^(3.2.2.3)、フライアッシュ、スラグ等のポゾランを添加させることにより、硬化体中の生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は減少する。一方、結合水量は添加によって大きく増加するが、増加の程度はスラグ添加の方が大きく、ポゾラン反応としてはスラグの方が進行しているものと考えられる。

全空隙率は強熱減量で求めた値、ポロシメータで求めた値とも特にフライアッシュの添加により、大きく増加することがわかる。水銀圧入ポロシメータによる硬化体の細孔径分布を図-5.19.に示す。スラグの添加によって大きな変化は見られないが、フライアッシュの添加では 100 Å 付近の細孔量が大きく増加していることがわかる。これはすでに報告した文献値^(3.2.2)と符合するが、一方、窒素吸着法によるデータ^(5.5.1)では、フライアッシュの添加により 100 Å 以下の細孔量は減少することが示されており、フライアッシュのように内部に空隙を持つ材料の細孔径分布測定には、なお問題点が残されている。

5.5.2. 硬化体中の Na^+ イオンの拡散係数

図-5.2.のようなセルを用いる拡散係数の測定はよく行われており、Bakker^(5.5.2)がやはり硬化体中のアルカリイオンの拡散を、後藤ら^(5.5.3)が Na^+ 、 Cl^- イオンの拡散を扱っている。用いる硬化体はなるべく気泡を含まないようにすることと、平滑な切り出し面を得ることが重要である。

図-5.20.に、各硬化体（水/セメント比=0.4のみ示す。）をセルにセット

表-5.4.
各セメント硬化体中の
生成水和物量、結合水
量及び全空隙率 (13)

	W/C (%)	Monosulfate (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Combined Water (%)	Volume Ratio of Paste	Total Porosity (cc/cc)
OPC		2.4	7.9	21.01	0.617	0.146
B20	0.3	2.3	4.7	18.48	0.645	0.179
S40		3.7	1.5	20.13	0.628	0.157
OPC		2.2	8.8	22.29	0.729	0.259
B5		2.4	7.4	22.20	0.736	0.258
B10		2.8	6.7	20.91	0.743	0.273
B20		2.5	3.9	18.96	0.757	0.294
B40	0.4	2.0	2.7	17.18	0.785	0.306
S5		3.3	7.8	22.01	0.731	0.263
S10		2.4	4.9	22.06	0.732	0.261
S20		4.6	4.0	22.76	0.735	0.251
S40		4.5	2.5	22.38	0.740	0.254
S70		2.7	0.0	17.73	0.748	0.314
OPC		1.0	5.7	25.09	0.917	0.381
B20	0.6	2.0	2.9	21.17	0.945	0.411
S40		4.6	2.2	24.35	0.928	0.384

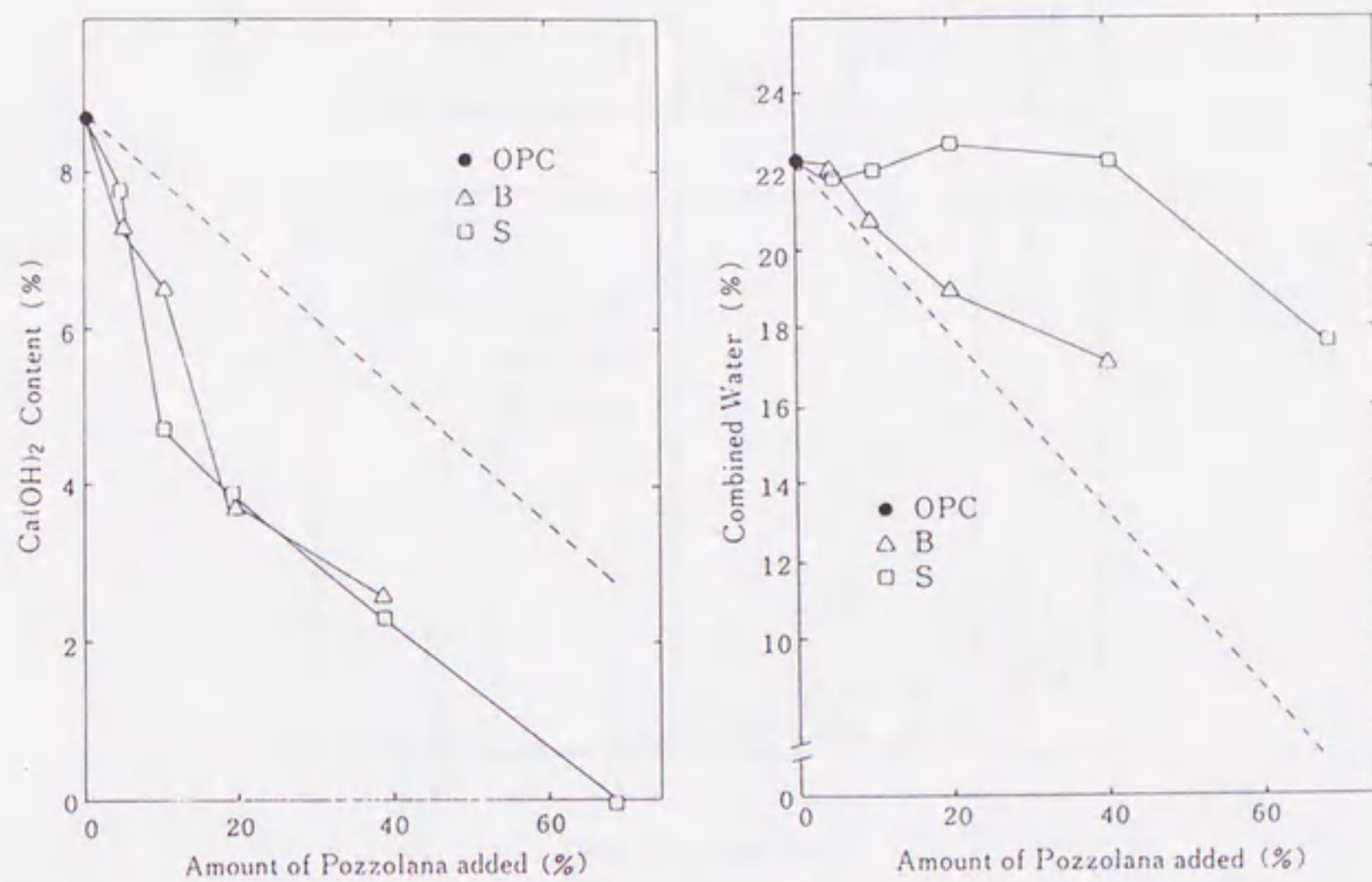


図-5.18. セメントペースト中の Ca(OH)₂ 量及び結合水量 (13)
(点線はセメント量を勘案した比較を示す。)

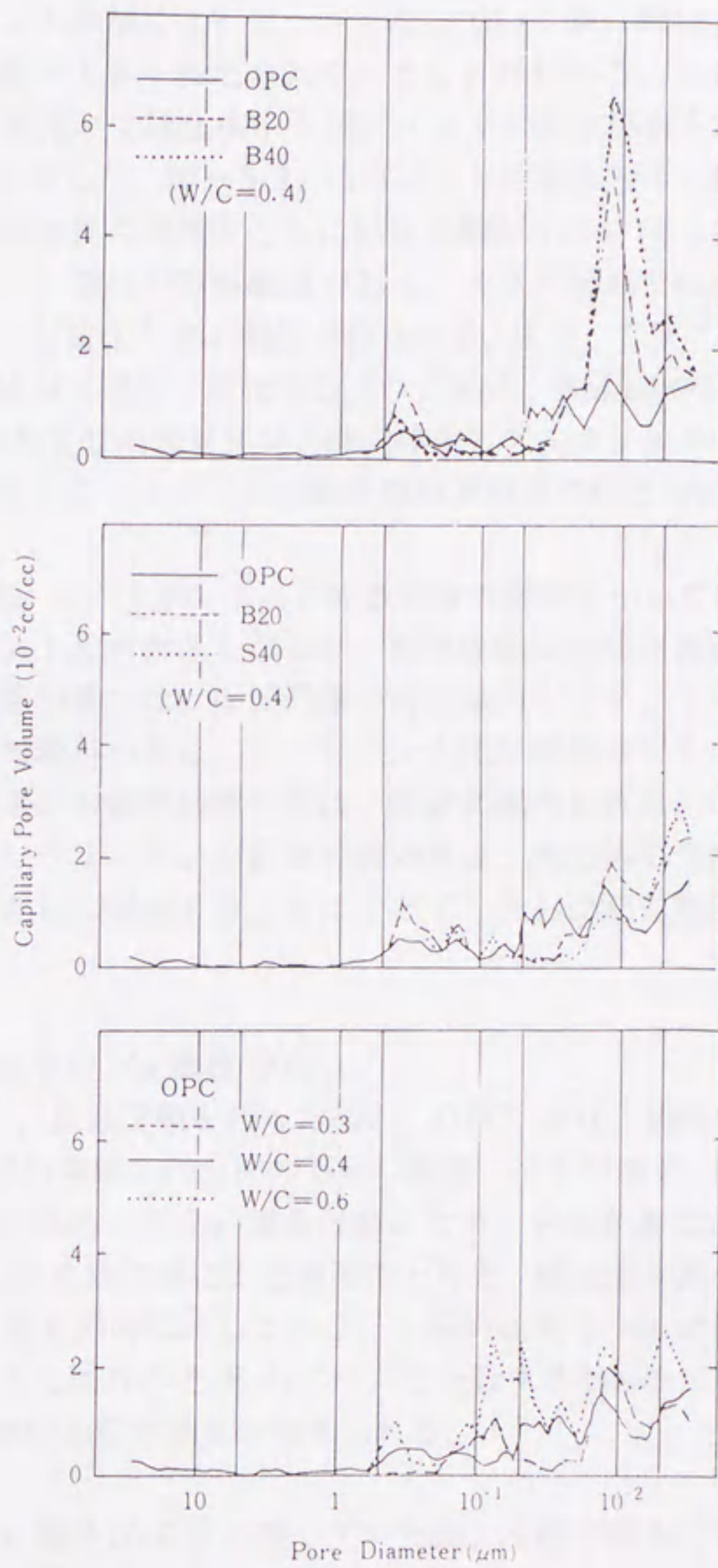


図-5.19. ポロシメータによる各硬化体の細孔径分布 (13)

してからの時間と、Na イオンの拡散量 (Na_2O として表示) の関係を示す。各点は、ほぼ直線上に乗り、拡散が定常的に行われていることがわかる。直線の傾きはポゾランの添加によって小さくなっていくが、特にフライアッシュの添加により、拡散が大きく抑制されていることがわかる。この直線の傾きより、Fick の拡散式を用いて硬化体中の Na^+ イオンの拡散係数を求めたものを、図-5.21.、5.22. に示した。図-5.21. はポゾランの添加割合と拡散係数の関係を求めたもので、添加量の増加とともに拡散係数が小さくなっていくが、その傾向はフライアッシュ添加の方が顕著である。スラグ添加では、ごく少量添加で拡散係数のほとんど変化しない範囲が存在する。また、スラグの 40% 添加と、70% 添加の間では値が不連続に変化するようである。Bakker^(6.5.2) は、普通セメントとスラグを 75% 含む高炉セメント硬化体中のアルカリイオンの拡散係数を、同様な方法で測定しているが、その絶対値は本研究の値とほぼ一致している。

図-5.22. は、水/セメント比と拡散係数の関係を示している。予想されるように水/セメント比が大きくなると、拡散係数は急速に大きくなり、普通セメントとスラグ添加系では、ほぼ同様の増加傾向を示す。しかしフライアッシュ添加系では増加量が小さく、水/セメント比が変化してもフライアッシュによるアルカリイオンの拡散抑制効果は、顕著に認められる。ポゾランを添加することによるアルカリイオンの拡散抑制効果は、硬化体の全空隙率、細孔径分布の変化からは直ちに理解することはできず、さらに別の要因を考慮する必要がある。

5.5.3. 硬化体中の Na 濃度分布

図-5.23. に、拡散実験を行った後の、OPC、B10、S20 各硬化体中の Na の濃度分布と、拡散実験を行う前の Na の濃度レベルを示す。硬化体中ではもともとアルカリの多い場所と少ない場所があるため、分布曲線は大きなバラツキを含んでいる。Na の拡散実験による濃度の上昇と、硬化体本来のバラツキを区別するため K の分布も同時に示している。一般的に K と Na の濃度分布はある程度対応すると考えられるので、K のピークと一致する Na のピークは硬化体中のもともと Na の多い部分であると考えられる。

分布曲線の右端が NaOH に接していた面、左端が純水に接していた面である。この図でわかることは、OPC では NaOH に接していた面の Na 濃度が、ポゾランを添加した系と比較して高く、逆の面は反対に低いことである。同一濃度の溶液に接し、一応定常状態に達したと考えられる硬化体内部の Na 濃度分布が、このように異なることは、イオンの拡散現象を考える場合重要なことであり、

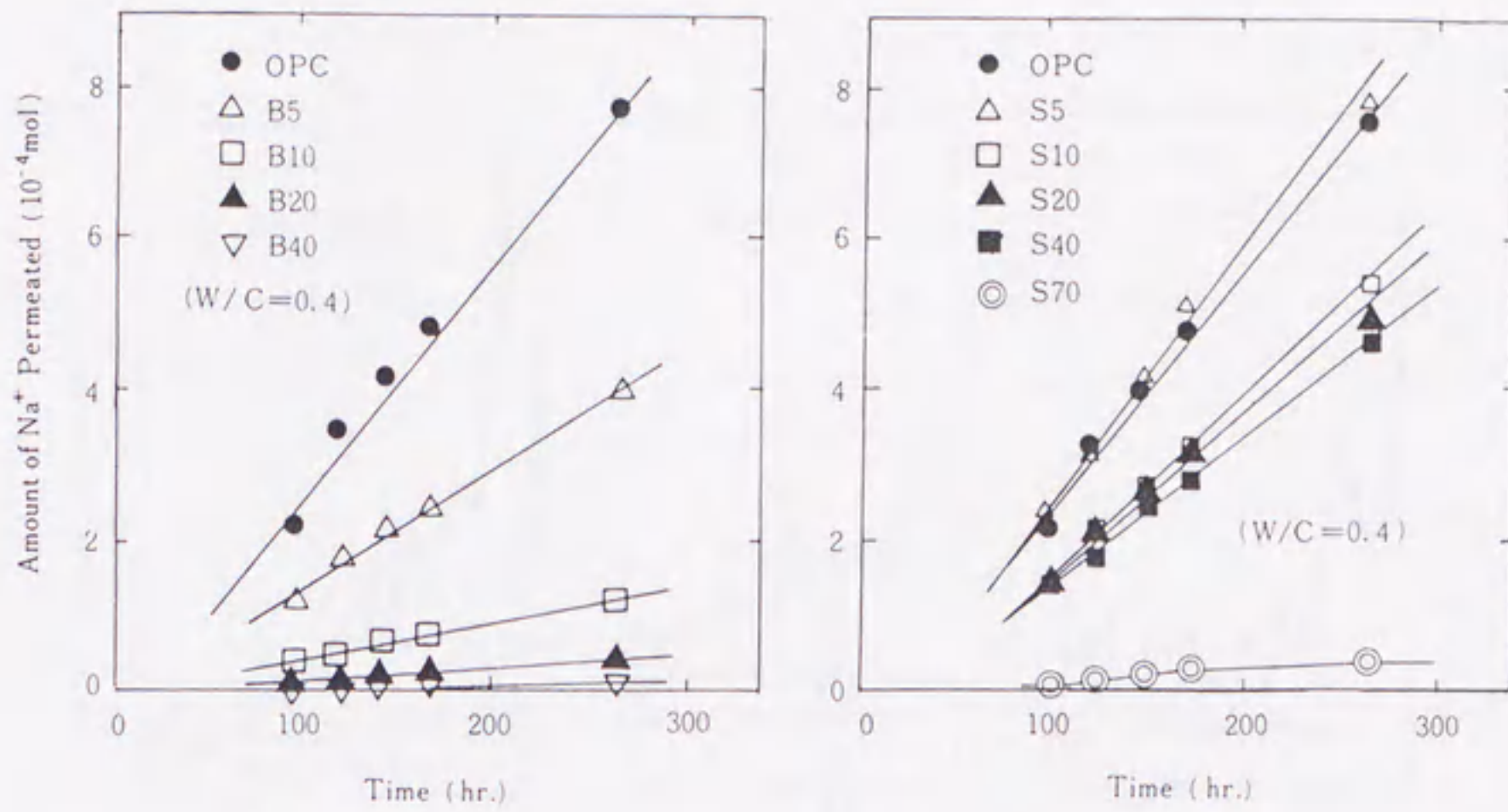


図-5.20. 各硬化体中を透過した Na⁺イオン量の経時変化 (13)

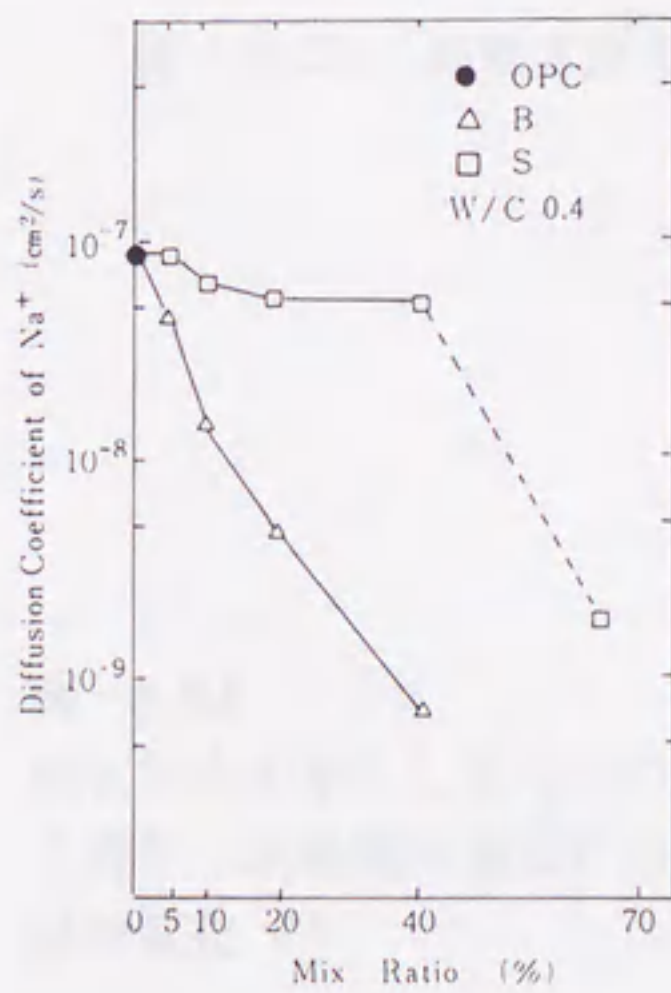


図-5.21. ポゾランの添加率と Na⁺イオンの拡散係数の関係 (13)

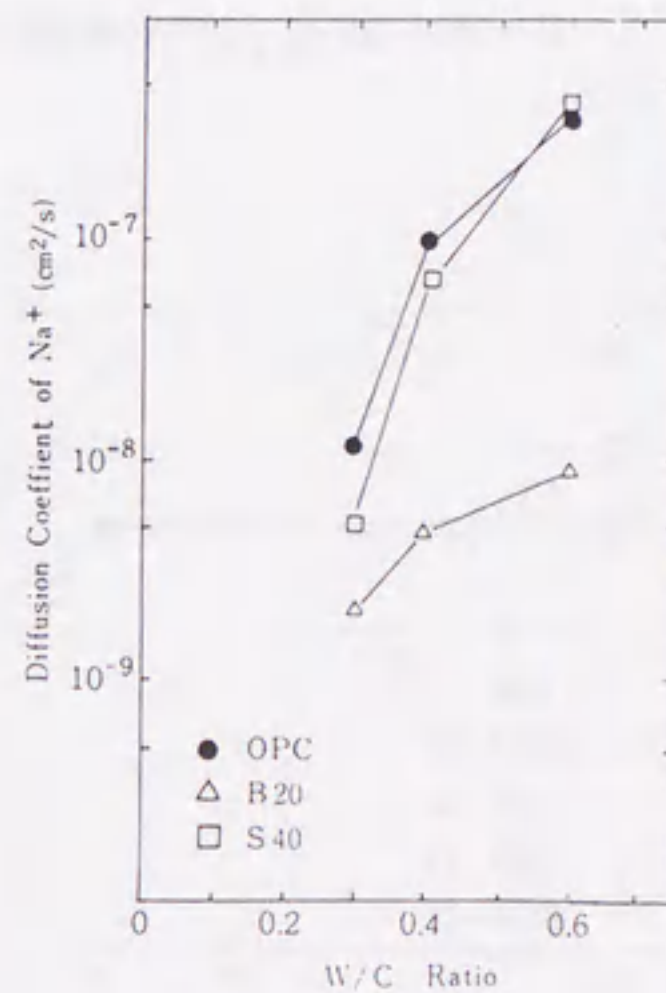


図-5.22. 硬化体の W/C 比と Na⁺イオンの拡散係数の関係 (13)

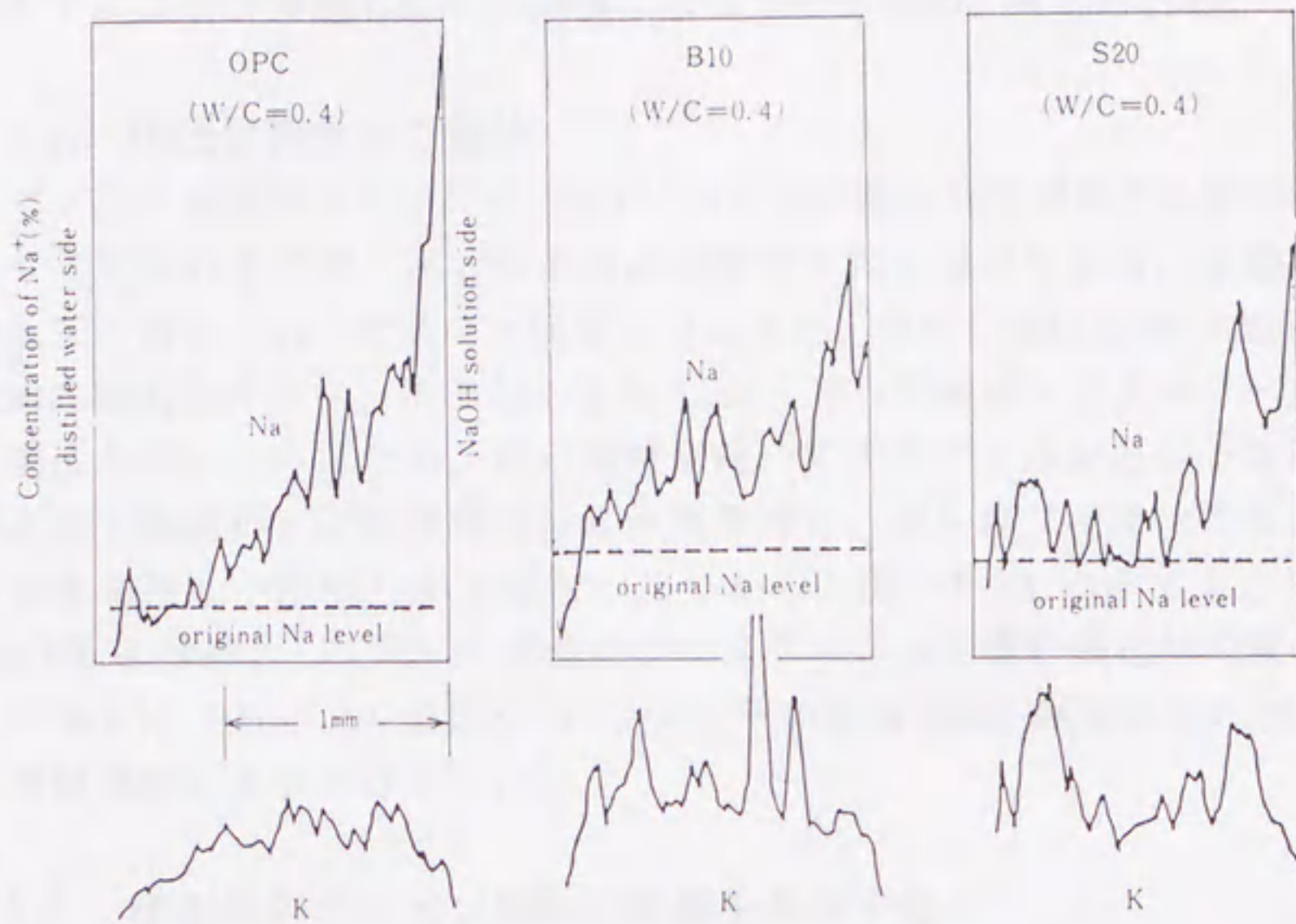
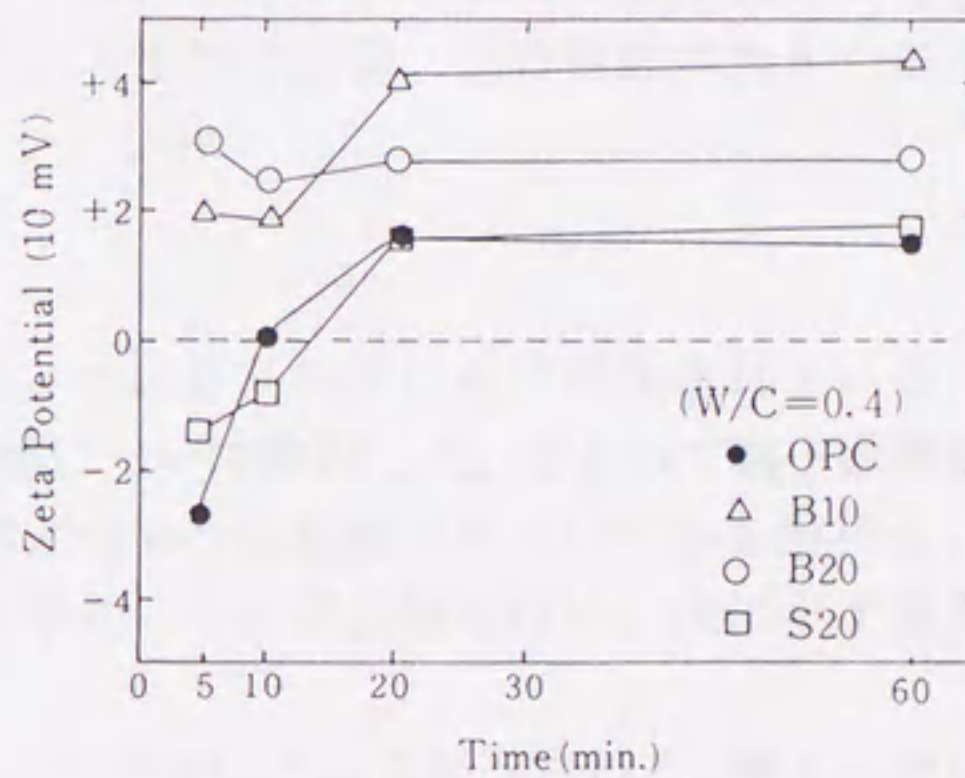


図-5.23. 拡散実験を行った後の硬化体中の Na 分布 (13), (15)

図-5.24. 硬化体を粉末にしたものとの電位 (流動電位差法) の経時変化 (13)



ポゾランを添加したセメント硬化体中では、OPC 硬化体に比べ何らかの原因で、一定濃度のアルカリ溶液と平衡関係にあるアルカリ濃度が低い、あるいは界面からアルカリが浸透しにくい構造になっているものと考えられる。

5.5.4. 硬化体粉末の電位

ポゾランを添加した系での、硬化体中の Na 濃度分布が異なる原因のひとつとして考えられるのが、イオンの通過空隙面での電位である。後藤ら^(5.5-3)も指摘しているように、セメント硬化体では本来、負の電位を持つ表面（水和物、未水和物も含め）に、析出してきた Ca^{2+} イオンが吸着するため、一般的に正の電位を持つようになる。正の電荷を持つアルカリイオンと、その通過空隙面の正の電位が、どの程度の相互作用を持ち、アルカリイオンの拡散を抑制する効果を持つかは明らかではない。しかし、図-5.24.に示すように 1 規定の NaOH を溶液として用いた場合のフライアッシュを含む硬化体粉末の電位が他の系と比べ高い正の値を持つことは、その拡散係数、硬化体中の Na 濃度分布と相関関係があると考えている。

5.5.5. 硬化体中のイオン拡散に影響を及ぼす因子

以上示したように、ポゾランを添加することにより、硬化体中のアルカリイオンの拡散抑制効果が認められる。この原因として次の3つの要因が考えられる。①硬化体の細孔構造の緻密化、②イオンの通過空隙面の電位の変化、③低 Ca/Si 比の C-S-H の生成によるアルカリの固定作用(Smolczyk^(5.5-4)の指摘による)。それぞれの要因が、どのくらいの寄与率を持つかはこれからの課題であるが、本研究の結果の示す限りでは、水/セメント比を変化させた場合には主として①の要因、単なるポゾランの添加では②、③の要因が大きく寄与しているものと考えられる。

5.6. 結言

本章では、現在ではセメント・コンクリートに必ず添加されている、ポゾランの C_3S 、セメントへの添加効果について検討した。主として電子顕微鏡による組成解析手法を使い、硬化体がどのように形成されていくかを解析し、また硬化体中のアルカリイオンの拡散挙動について実験を行い、次に示す重要な結論を得た。

① C_3S の初期水和は、ポゾランの添加によって促進される。第1の理由はポゾランの表面が水和物の析出空間を拡大すること。第2はポゾランが多量の Ca^{2+} イオンを吸着し、液相の Ca^{2+} イオン濃度を下げ、 C_3S の溶解速度を上げることである。

②ポゾランの反応は、1～3日ごろから開始されるが、反応開始の時間はポゾランのキャラクターに依存する。FESEMによるC₃S-ポゾラン系硬化体研磨面の観察では、C₃S周囲の水和物が2～3層に識別でき、内側から外側に向かってC/S比の勾配があることがわかった。Ca(OH)₂は粒子間に帯状に存在する。

③ポゾラン粒子と、水和物間に存在する空隙はポゾランから溶出するアルカリと密接な関係を持つ。C₃S-ポゾラン系の水和物は、H₃O⁺の攻撃による粒子表面からの陽イオンの溶解、表面のアモルファス層の形成、浸透圧による表面層の膨潤、破壊の過程を経て進行する。

④スラグ、フライアッシュの添加により、硬化体中のNa⁺イオンの拡散係数は小さくなるが、その効果はフライアッシュ添加の方が大きかった。拡散実験後の硬化体中のNa濃度分布を測定すると、硬化体中にアルカリが浸透しにくい構造になっていることがわかった。

⑤硬化体中のアルカリイオンの拡散に影響を及ぼす因子として、硬化体構造の変化、イオンの通過空隙面の電位変化、生成水和物の組成変化（特にC/S比）が考えられる。

第6章 $C_4A_3\bar{S}$ の水和、膨張機構の解析

6.1. 緒言

前章では、電子顕微鏡を用いた拡大観察と組成分析によって、 C_3S -ポゾラン系の水和機構の解析を行った。本章では、カルシウムシリケートから離れ、 $C-A-\bar{S}$ 系化合物の水和を扱った。その理由は、Kタイプ膨張セメントの主成分である、 $C_4A_3\bar{S}$ の水和反応が短時間の間に dynamic に進行し、解析の対象として興味深い事と、従来から幾つかの説があった水和反応に伴う膨張機構を、電子顕微鏡を用いた手法によって、ある程度明らかにできたからである。さらに、この章では、それまでほとんど手のつけられていなかった、エトリンガイトの高温、高圧下での安定性についての知見を得ることができた。これはこの研究を行った、Pennsylvania State University の D.M.Roy 教授の研究室が、高温、高圧下でのセメントの挙動の解析を得意とし、非常に信頼できる高温高圧発生装置と、そのノウハウを所有していたからである。この章での研究の構成を図-6.1. に示す。

6.2. 実験に用いた試料

6.2.1. $C_4A_3\bar{S}$ についての先行研究

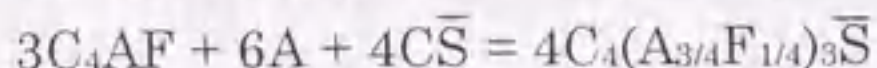
Kタイプ膨張セメントの主要成分である、 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ($C_4A_3\bar{S}$ と表示) は 1950 年代から研究されている。1957 年に Ragozina^(6.2.1) は、それまでよく知られていなかった、三元状態図 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ を研究し、 $1.6 \sim 3.6(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot 3CaSO_4$ なる化合物を発見した。Klein と Troxell^(6.2.2) は、 $Ca(OH)_2$ 、セッコウ、ボーキサイトの混合物を $1350^\circ C$ で焼成して膨張セメントを作り、X線により、知られていない相の存在を明らかにした。彼らは、その化合物の化学式を $5CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SO_4$ 、または $9CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 3SO_4$ であるとした。Fukuda^(6.2.3) はボーキサイト、セッコウ、石灰の混合物を、 $1350^\circ C$ で焼成したときの主要生成物は、 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ であったと報告している。

$C_4A_3\bar{S}$ についての重要な研究は、Halstead と Moore^(6.2.4) によって 1962 年になされた。彼らは CaO 、 Al_2O_3 を種々の比で混合し、 $1350^\circ C$ で 4 時間から 12 時間焼成した。その結果、Fukuda が報告した $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ が主要成分であったとしている。 SO_3 が過剰な状態では、 SO_3 が蒸発することにより、 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ の組成に近づく。また $C_4A_3\bar{S}$ の融点は予想より高く、 $1600^\circ C$ であった。結晶系は立方晶系 ($a=18.29 \text{ \AA}$)、その空間群は $I4_132$ であったとしている。結晶構造はまだ完全には明らかにされていないが、 $2(Ca_4Al_6O_{12}SO_4)$ の組成を持つ擬構造が、 $I\bar{4}3m$ の空間群を以て配列している基本構造であると報告している。

6.2.2. $C_4A_3\bar{S}$ の合成

2種類の合成を試みた。①最初に C_3A を合成し、続いて C_3A 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 及び $Ca(OH)_2$ を混合して焼成する。② $CaCO_3$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 及び Al_2O_3 より直接合成を行う。数回の予備実験で、どちらの方法でも $C_4A_3\bar{S}$ の合成が可能であることがわかったので、②の直接法で合成することにした。特級試薬の $CaCO_3$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 及び Al_2O_3 を $C_4A_3\bar{S}$ の比率に調合し、蒸留水中でスラリーを作り混合した。このスラリーを $1200^\circ C$ で約 24 時間焼成した結果、光学顕微鏡下で複屈折のある結晶は見つからなくなった。合成した $C_4A_3\bar{S}$ の比重は 2.64 で Halstead と Moore^(6.2.4) の出した値に非常に近かった。またすべての粉末 X 線回折のピークは彼らのデータ (JCPDS カード 16-355) と一致した。SEM 観察では、 $3 \sim 5 \mu m$ の球状結晶が接触して生成し、不規則な塊状をなしているのが観察された。合成された $C_4A_3\bar{S}$ はボールミル中で 1 日粉砕し、ブレーン比表面積を $4040 cm^2/g$ とした。

現在まで、 $C_4A_3\bar{S}$ に対する Fe_2O_3 の固溶については報告がないが、 Al_2O_3 と Fe_2O_3 の置換は常に考えることである。 Fe_2O_3 を含む $C_4A_3\bar{S}$ の合成は C_4AF を出発物質として次の化学式に従って行った。



この化学式は、 Al_2O_3 の $1/4$ が Fe_2O_3 に置換されていることを示す。 $1320^\circ C$ で 4 時間焼成したものの X 線回折パターンを図-6.2. に示す。数%の残留 C_4AF のピークを除いて他のピークは $C_4A_3\bar{S}$ に非常に近い。この物質についてのこれ以上の研究は行わなかったが、その構造と水和特性には興味を持たれる。

6.2.3. 水和試料

合成した $C_4A_3\bar{S}$ と $Ca(OH)_2$ 及び $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ をエトリンガイトの組成になるように調合し、炭酸化を避けるために直前に沸騰させた蒸留水を、水/固体比が 0.6 となるように混合した。試料は直ちにプラスチックの容器ビンに入れ密封し、恒温槽中で養生した。養生温度及び時間は、それぞれ $27^\circ C$ 、 $45^\circ C$ 、 $60^\circ C$ と 0.5 日、1 日、3 日、7 日とした。養生期間終了後、アセトン侵せきで水和を停止し、デシケータ中で 1 週間乾燥させた。この操作中、水和物の分解はほとんど認められなかった。

6.2.4. NaOH、NaCl の添加効果確認のための水和試料

6.2.3. と同条件で水和水中に、NaOH または NaCl を添加して 4 種類の水和試料を作製した。表-6.1. に固相と液相の組み合わせを示す。

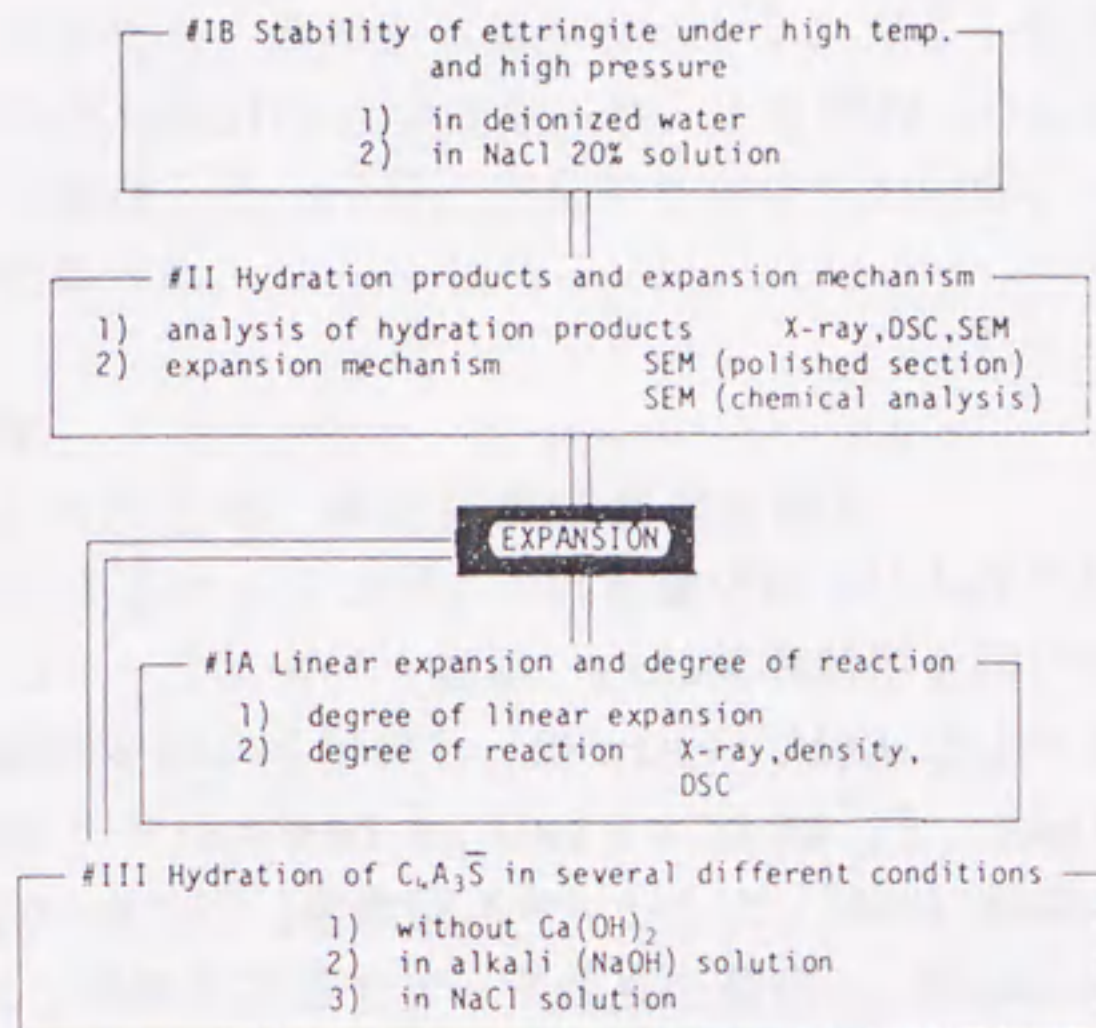


図-6.1. 第6章での研究の構成 (1)

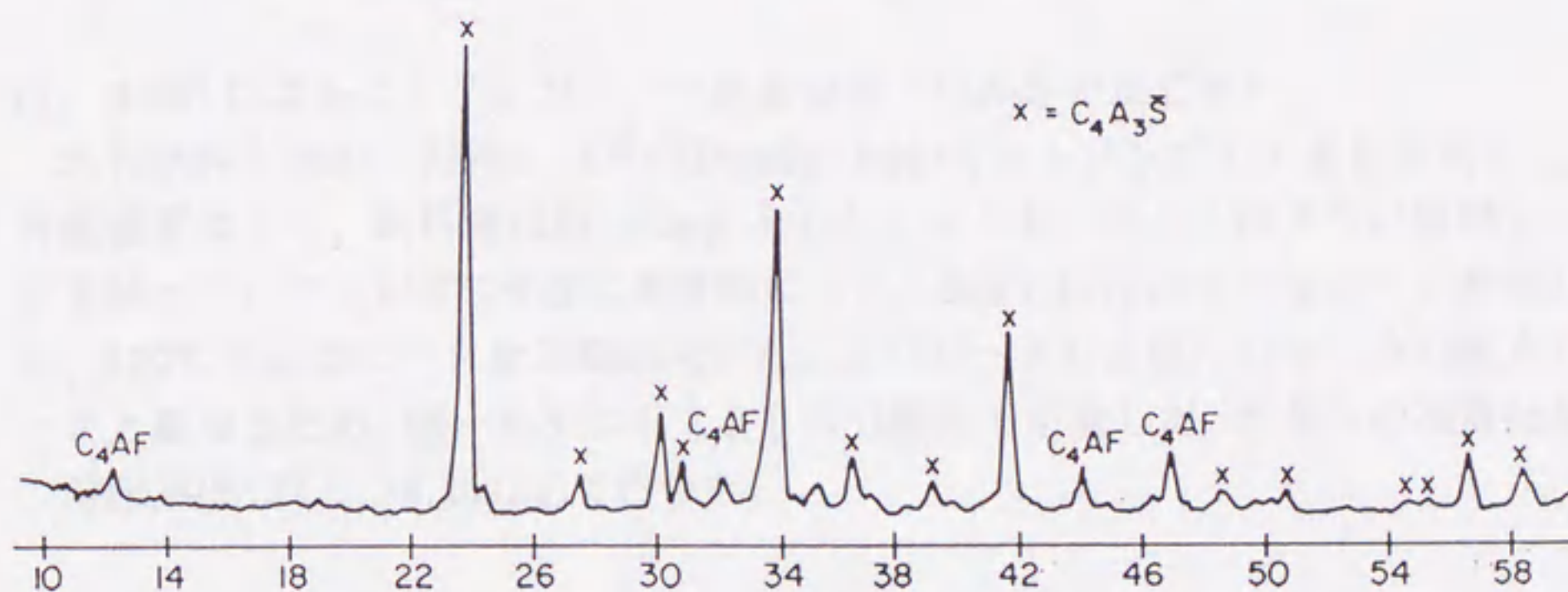


図-6.2. $C_4A_3\bar{S}$ に Fe_2O_3 を固溶させた物質のX線回折パターン (1)

6.2.5. 溶液からの純粋なエトリンガイトの合成

参照試料とするため、液相から純粋なエトリンガイトを合成した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中に、固体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を所定量入れ、1日攪拌した。スラリーをろ過し、デシケータ中で保存した。非常に少量のセッコウを除き、すべての生成物はエトリンガイトであった。

6.3. 実験方法

6.3.1. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ の反応率、硬化体線膨張率の測定

(1) X線回折によるエトリンガイトの定量分析 ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ の反応率)

水和試料中のエトリンガイト量は、内部標準試料を用いたX線回折法により求めた。水和試料を細かく粉砕し、20wt%の Al_2O_3 とよく混合した。エトリンガイトの(110)ピーク($d = 5.61 \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu}2\theta = 15.92^\circ$)と、 Al_2O_3 の(116)ピーク($d = 1.601 \text{ \AA}$ 、 $\text{Cu}2\theta = 57.57^\circ$)を数回スキャンした。同時に純粋なエトリンガイトと Al_2O_3 を混合し、同様な方法でピーク強度を測定し、flushing matrix^(6.3.1)法でエトリンガイト量を求めた。

$$X_i = (X_c / K_i) \cdot (I_i / I_c)$$

(X_i : i成分の重量分率、 X_c : 標準試料の重量分率、 K_i : 装置により決まる定数、 I_i : i成分のある面の反射強度、 I_c : 標準試料のある面の反射強度)

1:1の混合物のピーク強度比より K_i 値が決まり、エトリンガイトの重量分率は、 K_i 、内部標準量及び、2つのピークの強度比より決定される。

(2) DSCによるエトリンガイトの定量分析 ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ の反応率)

水和試料を細かく粉砕し、DSC(Dupont 900)でエトリンガイト量を定量した。昇温速度は 1°C 、試料量は約 10mg とした。エトリンガイトは2つの吸熱ピークを持っていて、 110°C 付近に主要なピーク、 280°C 付近に小さなピークが現れる。 110°C 付近のピークを定量に用いた。このピークの上限はセッコウの脱水ピークと重なるため、図-6.3.に示すように分離して定量した。熱量への換算は錫の溶融熱(232°C 、 14.2cal/g)で行った。

(3) 硬化体の比重測定

微粉砕した硬化体の比重は、25mlの比重ビンを用い、ASTM C329-56に従って求めた。

(4) 線膨張率の測定

6.2.3.で示した水和試料と同じ条件で、線膨張率測定用の硬化体を作製した。

表-6.1. NaOH、NaCl 添加効果確認実験のための水和試料の調整 (3)

No.	$C_4A_3\bar{S}$	Gypsum	$Ca(OH)_2$	Water/Solution
1	x	x	-	decarbonated deionized
2	x	x	x	0.05M NaOH
3	x	x	x	0.2M NaOH
4	x	x	x	20% NaCl

図-6.3.
DSC によるエトリングタイト
の定量分析 (1)

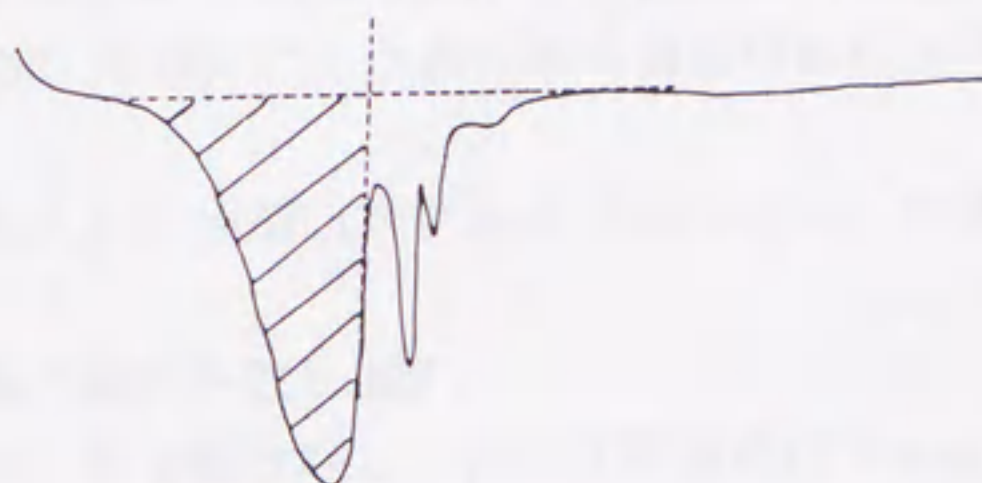


表-6.2.
エネルギー分散型元素分析
装置による組成分析条件 (2)

Accelerating Voltage: 30 kV
Working Distance: 30 mm

Element and Background	Energy of Window (eV)
Al	1.37~1.58
S	2.21~2.42
Cl	2.51~2.72
Background	2.90~3.11
Ca	3.59~3.80

前述のようにスラリーを作り、直径1インチ、高さ2インチの真鍮製型枠に試料を入れた。スラリーからよく空気を抜いた後、高湿度に保った27°C、45°C、60°Cの養生槽に入れた。数時間後に脱型し試料の両端近くにマーカを施し、精密キャリパーでマーカ間の長さを測定した。試料はそれぞれの養生槽で養生し、所定の材令で長さ変化を測定した。線膨張率は次式で求めた。

$$e = (l - l_0) / l_0 \times 100$$

(e : 線膨張率(%), l_0 : 初期値, l : 所定材令後の測定値)

6.3.2. SEMによる水和膨張過程の測定

(1) 試料の破断面の研磨及びSEM観察

SEM観察は水和生成物の観察用として試料の破断面、また膨張過程の観察、元素分析用として、破断面を研磨したものをを用いた。SEMは2つの試料ステージを持ち、低倍率($\times 20$)から高倍率($\times 100,000$)まで観察を行える、明石製作所製走査型電顕 (ISI, DS-130) をを用いた。水和試料の表面研磨は次の方法で行った。

①試料を円筒型の試料容器に入れ、樹脂(メチルメタクリレート)を注ぎ入れる。

②約1時間後、硬化した樹脂と試料を取り出す。

③試料表面を3種類のエメリー紙で粗研磨し、仕上げ研磨には $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いた。

④反射顕微鏡により研磨面の平滑度をチェックした後、水和物相がかすかに観察されるまでエッチングを行った。エッチングには1%硝酸エタノールを用い、約1秒間液中に浸した後、洗浄した。

⑤SEM観察の前にカーボン蒸着を行った。

(2) 水和試料の組成分析

研磨試料は観察とともに、エネルギー分散型元素分析装置(EDX)により、組成分析を行った。測定条件は表-6.2.に示す。非常に小さく絞った電子線により分析し、各元素のピーク強度及びバックグラウンドを考慮に入れながら、Al/Ca及びS/Ca比を計算した。また元素の二次元的な分布を知るために、元素の面分析を行った。

6.3.3. エトリンガイトの高温、高圧下での安定性

静止 cold-seal 型水熱炉を用い、蒸留水中、及びNaCl溶液中のエトリンガイトの高温、高圧下での安定性を調べた。固相の反応生成物は、X線回折とSEMにより同定した。出発物質は6.2.5.で述べた、純水なエトリンガイトを用いた。

液相は脱炭酸した蒸留水、及び 20%濃度の NaCl 溶液を用いた。固相を液相中に懸濁し、片側を熱的に封じたテフロンチューブに入れ、もう一方も閉じる。それを水を満たした水熱炉中に入れ、水圧により所定の圧力をかける。圧力を一定に保ちながら所定の温度まで、約 1 日かけてゆっくり上昇させる。温度が一定になってから約 1 週間条件を保ち、温度、圧力を下げた後、テフロンチューブを取り出し、内容物をろ過し、固相を X 線回折と SEM により調べた。

6.4. $C_4A_3\bar{S}$ の水和反応率と硬化体膨張率との関係

6.4.1. X 線回折による反応率の測定

図-6.4. に硬化体線膨張率の経時変化を示す。高温で養生したものは膨張の発現は早い、飽和に達するのも早く、最終的な飽和線膨張率も低い。最終線膨張率を比較すると、最も低い温度(27°C)で養生したものが最も高い。また硬化体が膨張を開始する前に、ごくわずかに収縮することも興味深い。この結果は後に SEM による観察結果と対比して考察する。

X 線回折で求めた、生成エトリンガイト量の時間変化を図-6.5. に示す。生成水和物はエトリンガイト 1 種類であったので、この値を $C_4A_3\bar{S}$ の水和反応率とした。初期水和過程では、高温で養生した硬化体の方が $C_4A_3\bar{S}$ の反応率が高く、45°C、60°C 養生の試料は大体 3 日で飽和に達するが、27°C では 7 日経っても反応が継続している。線膨張率の方には誘導期(膨張が認められない時期)があるが、反応率の方にはそれがないということは、注目に値する。

Ish-Shalom と Bentur^(6.4-1)と同じ方法で、線膨張率を反応率に対してプロットしたのが図-6.6. である。高い養生温度の試料ほど低い反応率より膨張が始まり、両者の間にはほぼ直線関係が見られる。この結果は Ish-Shalom らの結果と一致した。しかし、後期材令においては高温養生した試料の傾きは小さくなり、さらに同一反応率においては、27°C の試料の方が高い線膨張率を示すようになる。傾きが小さいということは、膨張にあまり関与しない反応が進んでいるということで、これは後節に示すように、膨張の過程で生じた未水和物の多い空隙を、水和生成物が埋めていく過程に相当するものと思われる。

6.4.2. 他の方法による反応率の測定

X 線回折による定量分析には、必然的に統計誤差が含まれ、試料の混合、ホルダーへの詰め方にも、非常な時間と注意を要する。ここでは他の 2 つの方法により得られた定量値と X 線法と比較検討を行った。図-6.7. は X 線データと硬化体の比重との関係を示す。図で明らかなように、2 つの測定値の間にはわ

図-6.4.
 $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の線膨張率の
 経時変化 (1)

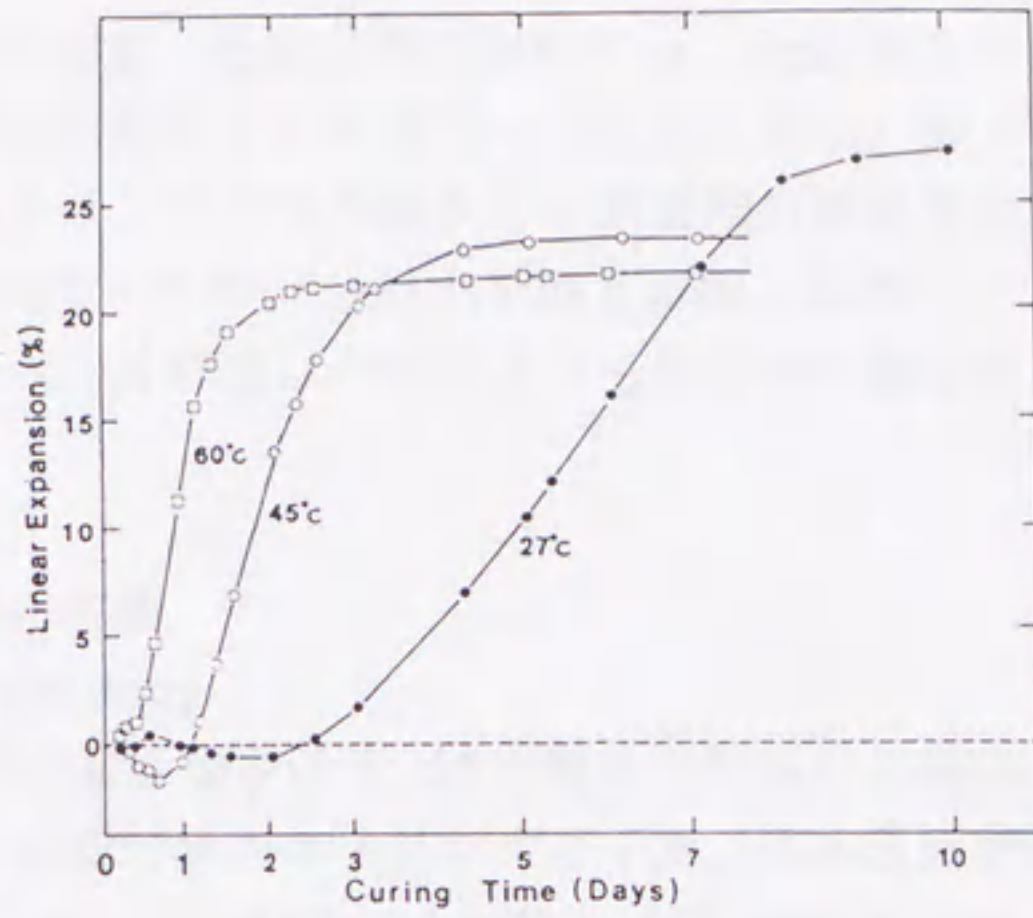


図-6.5.
 $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体中の
 エトリンガイトの
 生成量 (1)

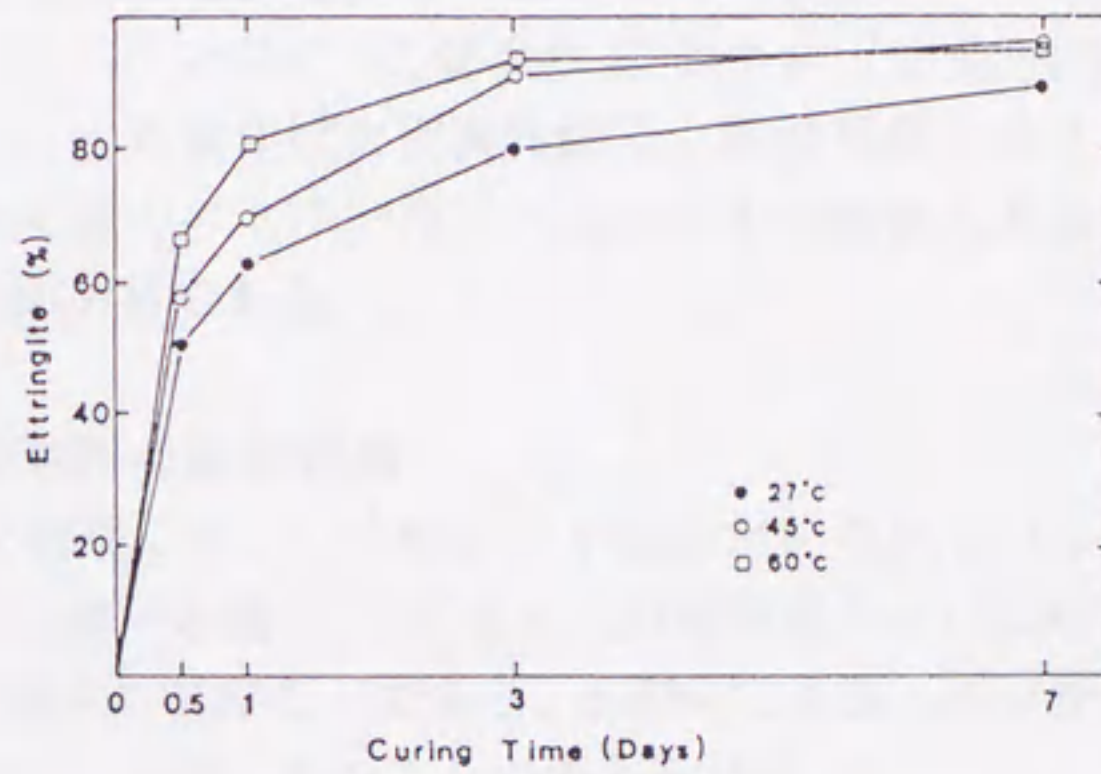
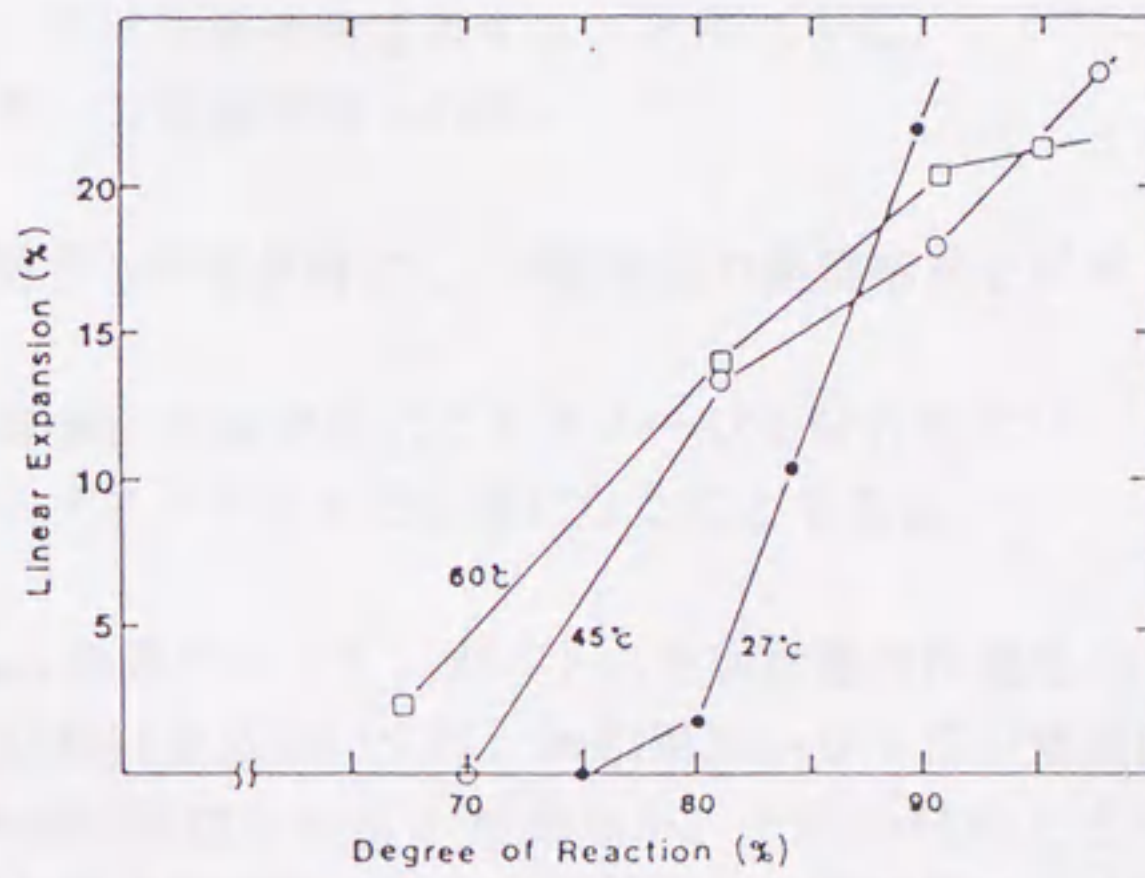


図-6.6.
 線膨張率と反応率の
 関係 (1)



ずかに硬化体の養生温度依存性がある。低反応率においては、低温養生の試料が高い比重を示すが、最終的には各温度ともほぼ同一の比重になる。図-6.8.にはX線データとDSCによるエトリンガイトの脱水ピーク面積の関係を示す。60°C養生の2点を除いては、ほぼすべての点が原点を通る直線上に乗り、良好な相関関係を示した。このことから、X線法以外の方法でも反応率の測定が可能であることがわかった。

6.5. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の膨張機構の解析

6.5.1. エトリンガイトの morphology

図-6.9.に水和試料の破断面のSEM像を示す。27°C養生の試料の初期材令には、非常に微小(約1 μm)な不規則形状のエトリンガイトが、 $C_4A_3\bar{S}$ 周囲に生成し始めているのが見られる。しかし同じ材令でも45°C、60°Cの試料では、すでに針状のエトリンガイトが生成している。7日材令ではエトリンガイトの生成量が増加するのに従って、エトリンガイトの結晶はC軸方向(伸長方向)に平行配列した凝集構造を作る。この現象は大変興味深く、膨張現象と大きな関係があるものと思われる。非晶質のエトリンガイトについての報告もあるが、この場合のエトリンガイトは結晶質である。

6.5.2. 研磨試料による膨張過程の直接観察

セメント試料に対する拡大観察には、いくつかの手法が用いられている。光学顕微鏡による粉末、あるいは薄片の観察、SEMによる破断面あるいは研磨面の観察、そしてTEMによる粉末の観察などである。SEMによる、エッチングを施した研磨面の観察の利点としては、次のことが考えられる。

- ①未反応物、反応相の位置関係が容易にわかる。
- ②分析機器を併用すれば、イオン分布を定量することができる。
- ③光学顕微鏡と比較し、高い分解能が得られる。

逆に欠点としては

- ①結晶の morphology に関する情報が得にくく、破断面の観察結果を併用しなくてはならない。
- ②水和試料が鏡筒内の高真空、高温環境によりダメージを受けやすい。しかし、このことが反対にコントラストを高める結果になることもある。

図-6.10.(a),(b)は、 $C_4A_3\bar{S}$ 周囲のエトリンガイトの生成状態の相違を示している。これでわかるように初期材令においては、水和相がかなり広い領域に及んでいてもエトリンガイトの配列はランダムであるが、それが材令とともに $C_4A_3\bar{S}$ 周囲に放射状に配列してくる。この配列は鏡筒内の高真空度のために生

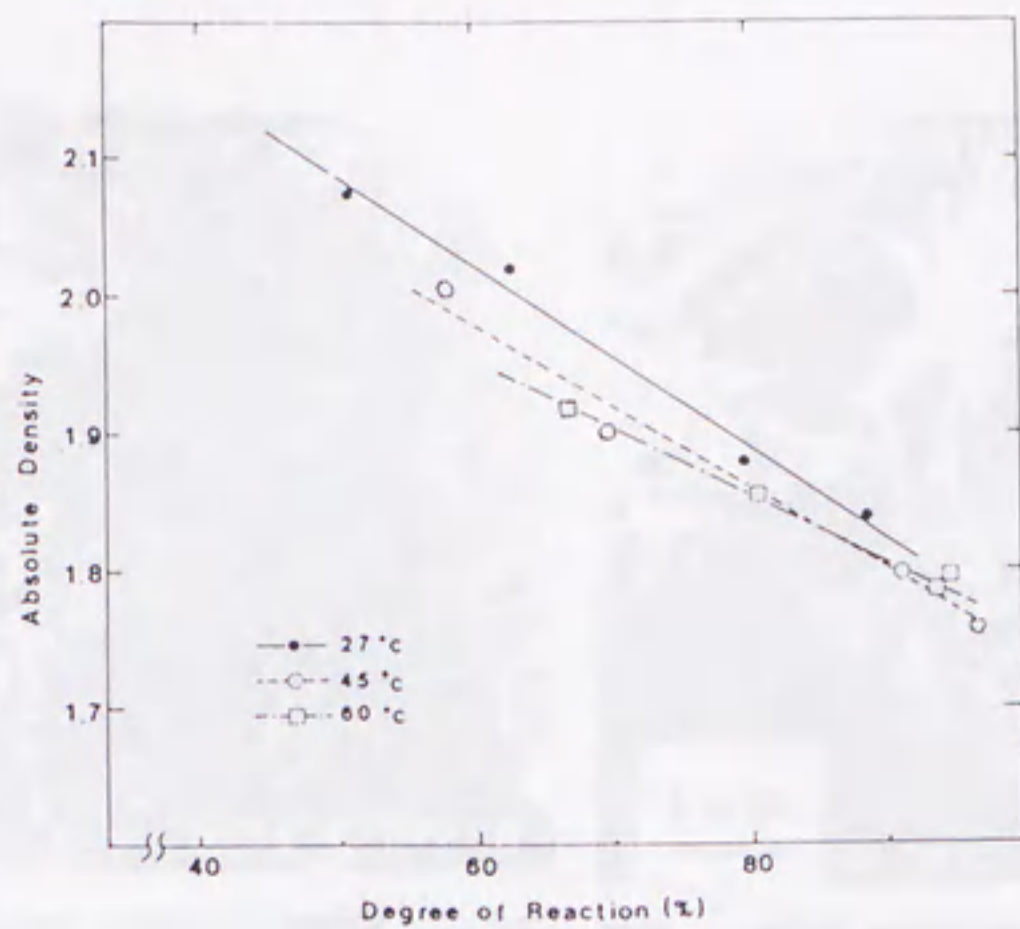


図-6.7. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の比重とX線回折による反応率の関係 (1)

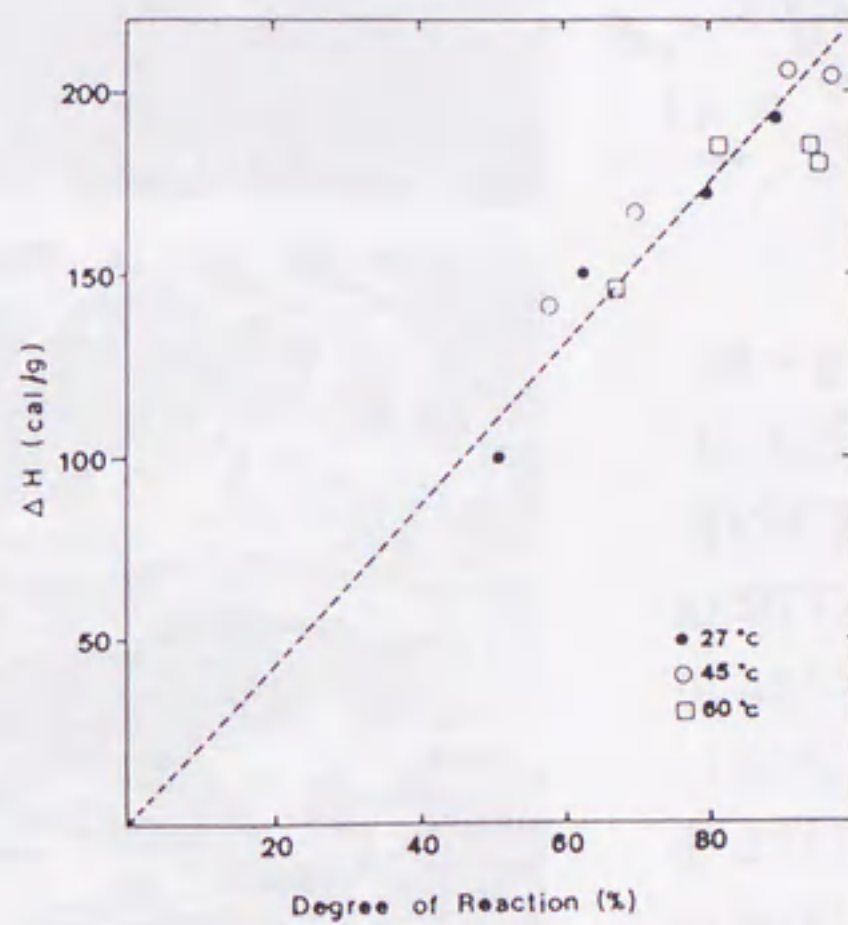


図-6.8. DSC とX線回折による $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体中のエトリンガイト量測定値の関係 (1)

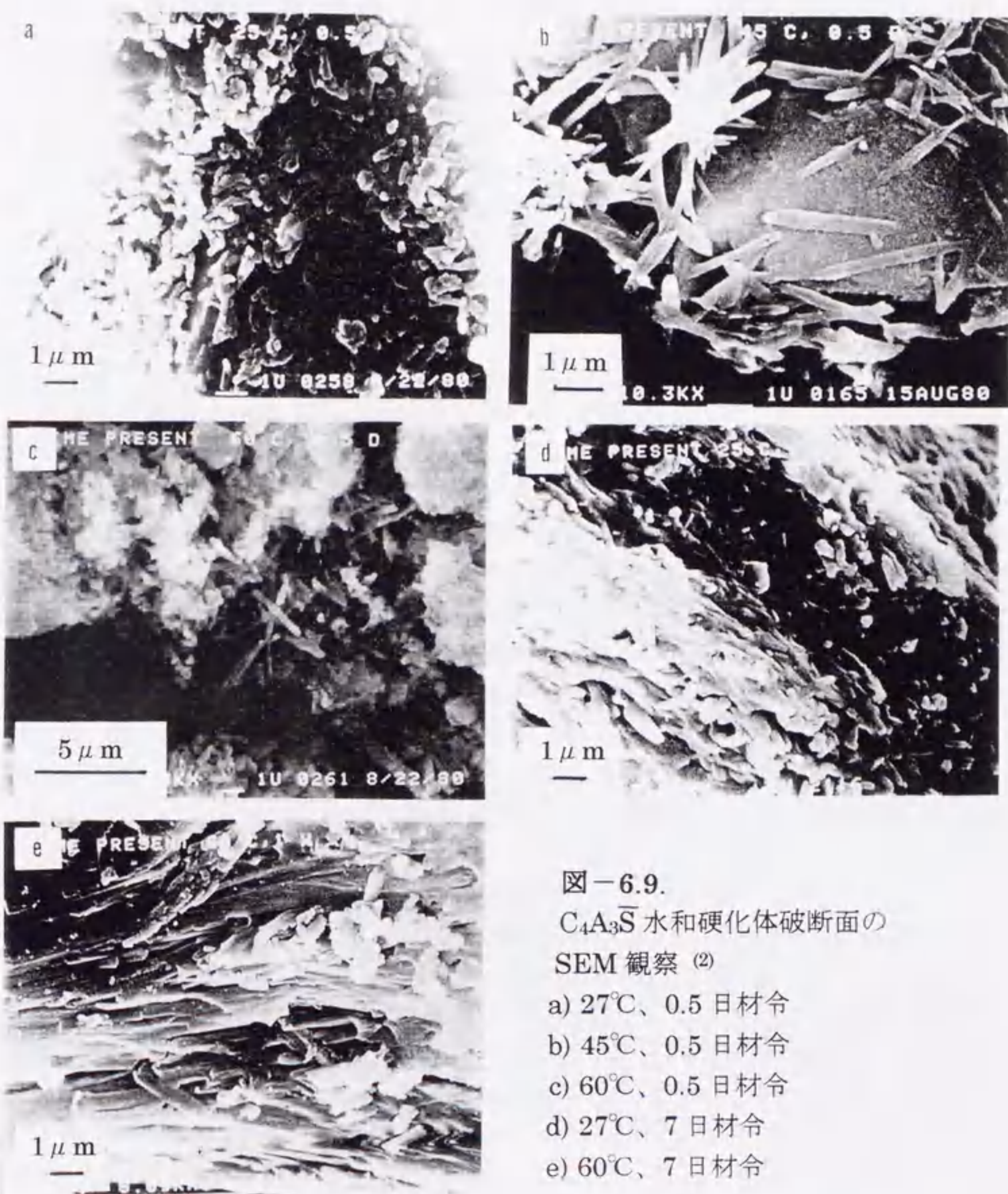


図-6.9.
 $C_4A_3\bar{S}$ 水和硬化体破断面の
 SEM 観察⁽²⁾

- a) 27°C、0.5 日材令
- b) 45°C、0.5 日材令
- c) 60°C、0.5 日材令
- d) 27°C、7 日材令
- e) 60°C、7 日材令

じたクラックの方向によって、明確に理解することができる。さらに水和相は初期材令よりも、後期材令の方が密に生成している様子を見てとることができる。このことは前項で示した、エトリンガイトの morphology の観察結果とも対応する。このように生成したランダムな方向を向くエトリンガイトが、材令とともに $C_4A_3\bar{S}$ 周囲に放射状に配列してくる過程は、膨張の第1段階として重要である。

図-6.11.に示すように低倍率の観察により、水和相と未水和 $C_4A_3\bar{S}$ 粒子との位置関係を明確に識別することができる。図中には前節で示した $C_4A_3\bar{S}$ の反応率と膨張率が示してある。27°C養生、材令 0.5 日より7日の試料の観察結果より、膨張過程を次のように記述することができる。材令 0.5 日より1日まで、 $C_4A_3\bar{S}$ の反応率は51%より63%まで上がり、エトリンガイトが放射状に配列した水和物層が $C_4A_3\bar{S}$ の周囲に顕著に認められるようになる。この時点で多くの $C_4A_3\bar{S}$ 粒子は独立して存在しており、水和相の接触はない。他の部分はセッコウ、未反応 $C_4A_3\bar{S}$ 粒子及び $Ca(OH)_2$ である。この時期は反応が進んでも膨張の起こらない、いわば膨張過程の誘導期に相当する。図-6.11.(c)は材令3日で、ちょうど膨張が開始した時期にあたる。水和層はよく発達し、一部では互いに接触し、連続したネットワーク構造を作り上げている。このような状況になると、互いの粒子間に圧力が働き、膨張が開始されるものと考えられる。しかしこの時点で大体半分にあたる部分では、セッコウが見られる。すなわち反応は必ずしも一様に進行せず、エトリンガイトがよく発達した部分と、未反応の部分が混在する。これは一種のスケルトン構造であるといえる。7日材令では、膨張率は22%に達し、膨張はほとんど終了した状態であるが、依然として未反応部分が観察される。

同様な過程が45°C養生の試料でも見られる。1日材令(図-6.12.(b))は膨張の開始時点であり、27°C養生試料の場合と同じく、水和層が互いに交差しているのが見られ、3日材令では膨張はすでに終了しているが、未反応の部分はまだ観察することができる。後期材令については、60°C養生の試料でその過程をよく観察することができる。(図-6.13.)3日から7日までの反応率は、わずかながら増加する。この間の反応は、もはや膨張には寄与せず、残された未反応部分の存在する空間を埋めるだけである。図-6.5.で直線の傾きが小さくなることの説明になるものと思われる。以上の膨張過程を模式的に表したのが、図-6.14.である。

6.5.3. 水和硬化体の組成解析

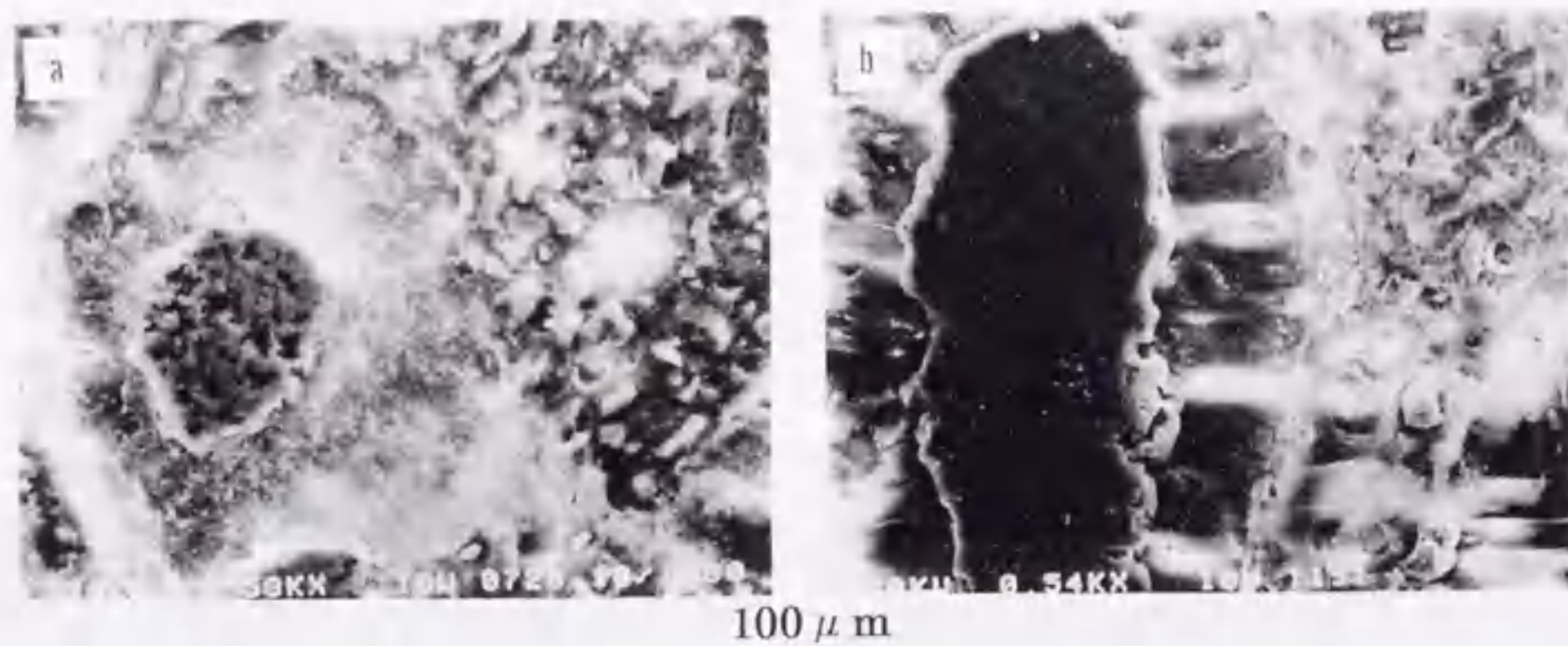


図-6.10. 研磨面による $C_4A_3\bar{S}$ 水和硬化体周囲のエトリンタイト相の観察 a) 27°C、0.5日材令、b) 27°C、7日材令 (2)

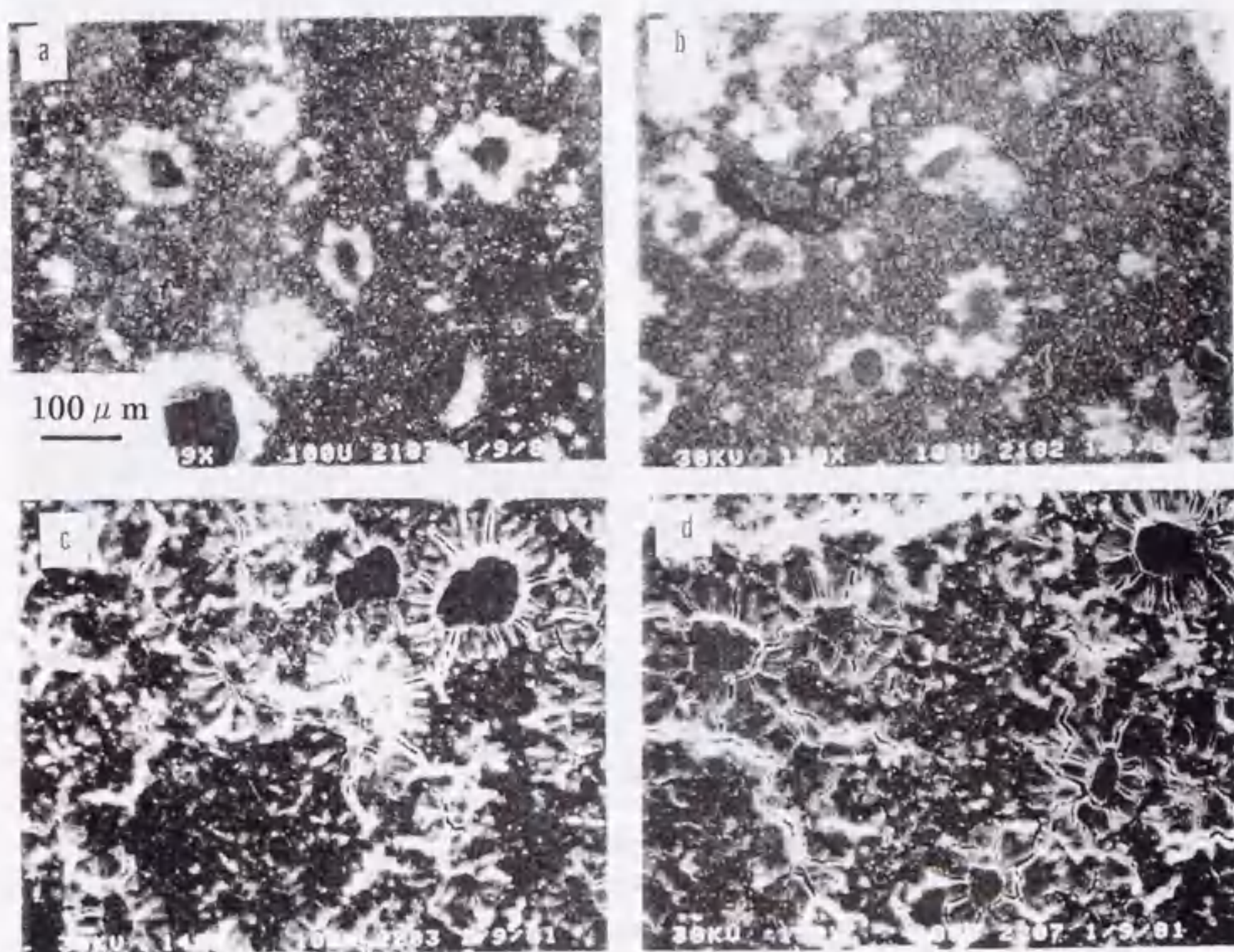


図-6.11. 研磨面の SEM 観察による $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の水和膨張過程の観察 (2)

a) 27°C、0.5日 (膨張率 0%、反応率 51%)
 b) 27°C、1日 (膨張率 0%、反応率 63%)
 c) 27°C、3日 (膨張率 2%、反応率 80%)
 d) 27°C、7日 (膨張率 22%、反応率 89%)

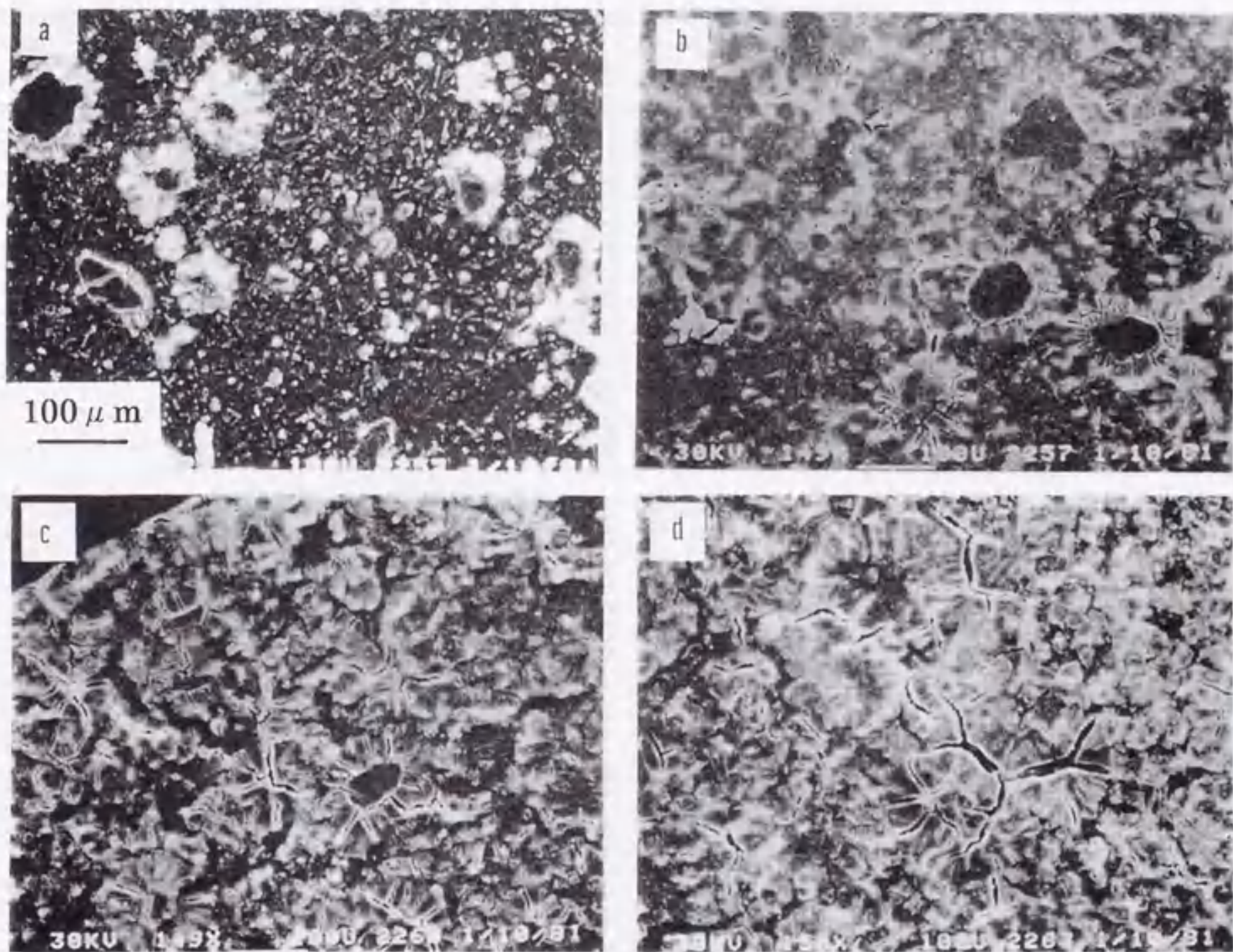


図-6.12. 研磨面の SEM 観察による $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の水和膨張過程の観察⁽²⁾

- a) 45°C、0.5 日 (膨張率 -2%、反応率 58%)
- b) 45°C、1 日 (膨張率 0%、反応率 75%)
- c) 45°C、3 日 (膨張率 20%、反応率 91%)
- d) 45°C、7 日 (膨張率 22%、反応率 97%)

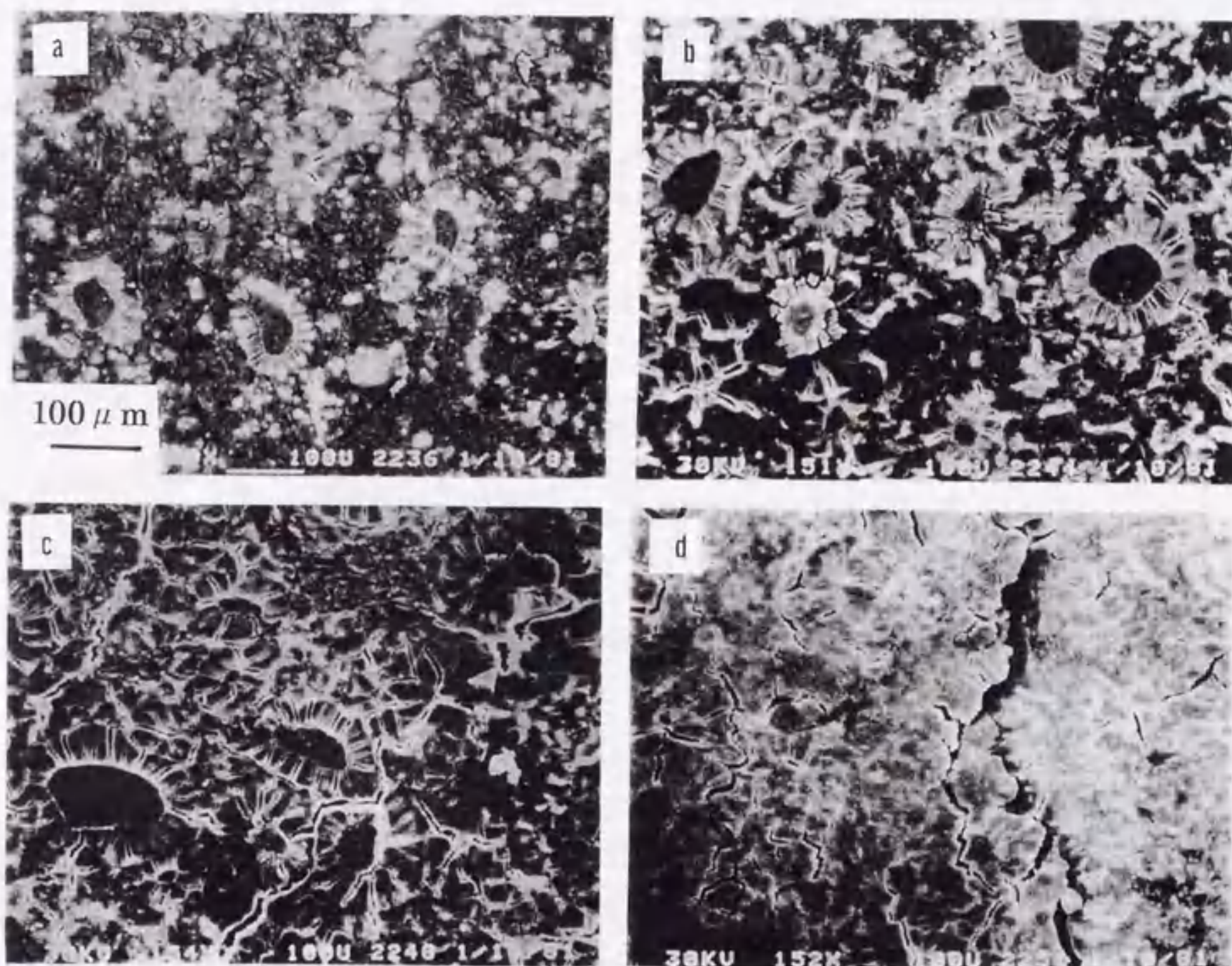


図-6.13. 研磨面の SEM 観察による $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の水和膨張過程の観察 (2)

- a) 60°C、0.5 日 (膨張率 2%、反応率 68%)
- b) 60°C、1 日 (膨張率 14%、反応率 81%)
- c) 60°C、3 日 (膨張率 22%、反応率 94%)
- d) 60°C、7 日 (膨張率 22%、反応率 96%)

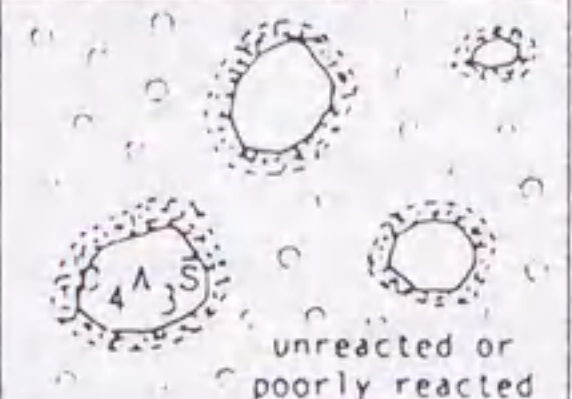
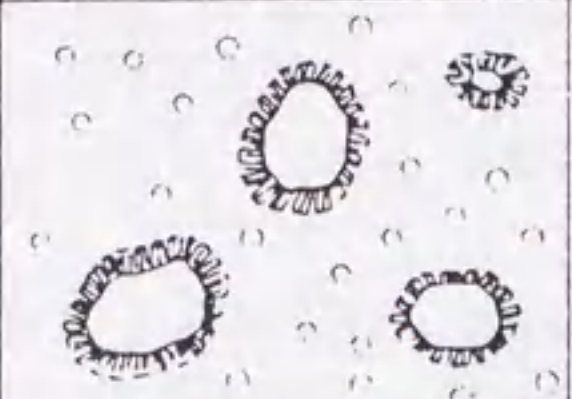

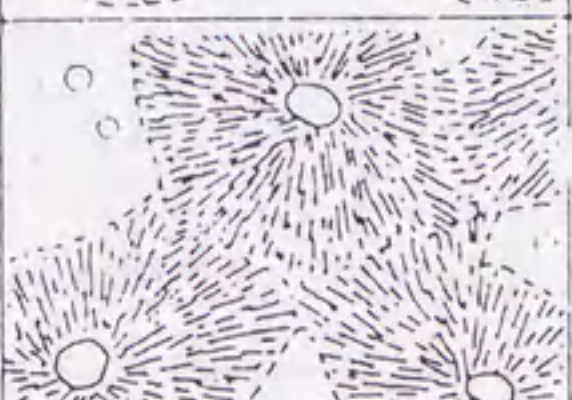
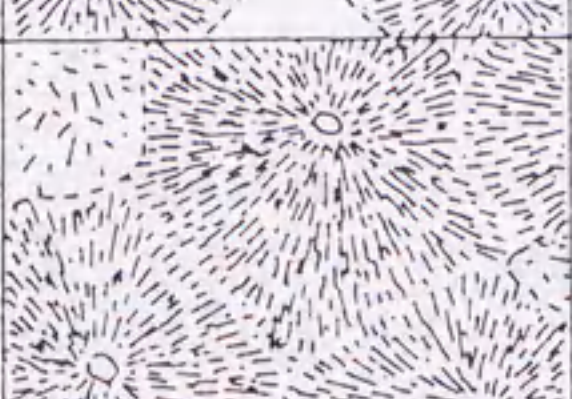
Stage	SEM observation of polished section	Linear expansion	Degree of reaction	
1	 unreacted or poorly reacted	0 %	0 % 50 %	Ettringite is formed around $C_4A_3\bar{S}$ with no preferred crystal orientation.
2		0 % -1 %	50 % 70 %	Ettringite crystals become radially arranged around separate $C_4A_3\bar{S}$ particles, with no contact among reaction zones.
3		0 %	70 % 75 %	Expansion just begins. Each reaction zone contacts others and makes chains.
4		0 % 20 %	75 % 90 %	Expansion proceeds as separate chains make contact and repulse each other. Unreacted parts are still observed, producing a kind of skeletal structures.
5		20 %	> 90 %	No expansion is observed in this stage. Remaining unreacted parts are filled with ettringite.

図-6.14. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の水和膨張過程の説明 (模式図) (2)

$C_4A_3\bar{S}$ 周囲の詳細な元素分布をスポット分析により解析した。図-6.15.のグラフ中の実線、及び破線は、写真に示すように未反応物から水和層に向かって点分析を行ったときの、Al/Ca比、及びS/Ca比の変化を示している。特徴的なことは、水和層の中でAl/Ca比、S/Ca比ともに極大値をとる場所があるということで、これについては次の2つの考え方が成り立つ。

①エトリンガイトの生成過程では、同一の水和層中でも実際に場所によって組成が異なっている。

②エトリンガイトの組成が仮に水和層中で一定であるとする、水和層は内部の $C_4A_3\bar{S}$ 相及び外部のセッコウ相に比べ、最もCaが不足しているため、 Ca^{2+} イオンが内外より拡散してきて、Al/Ca比、S/Ca比の極大点、すなわちCaの極小点でエトリンガイトの生成が起こっていると考えることができる。

6.6. 共存する $Ca(OH)_2$ 、NaOH、NaClが水和、膨張過程に及ぼす影響

この節では、 $Ca(OH)_2$ 、NaOH、NaClの共存が $C_4A_3\bar{S}$ の水和、膨張にどのような影響を及ぼすかについて述べる。KleinとMehta^(6.6.1)は $C_4A_3\bar{S}-CaSO_4-Ca(OH)_2-H_2O$ 系の水和生成物を調べ、エトリンガイトが $1.0 < C/\bar{S} < 4.0$ 、及び $0.25 < Al/\bar{S} < 1.00$ の領域で生成すること、またモノサルフェートが $C/\bar{S} > 2.5$ と $Al/\bar{S} > 0.33$ の範囲で生成することを報告した。また結晶水の量の異なる3種類のモノサルフェート水和物が存在するとしている。Mehta^(2.4.1)はCaOが存在する場合と存在しない場合の、 $C_4A_3\bar{S}$ 、 C_3A の水和を研究し、CaOが存在しない場合は、エトリンガイトの大きな結晶が $C_4A_3\bar{S}$ の水和によって生成すると述べている。アルカリ、Clイオンの影響に関しては、Guptaら^(6.6.2)が C_3A の水和に及ぼす影響を研究し、NaOHが C_3A の水和を遅延させるとしている。彼らはさらに $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot Hx$ 及び $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot Hx$ の生成とmorphologyについても記載している。

6.6.1. $Ca(OH)_2$ が存在しない場合の水和過程

図-6.16.に示すように、 $Ca(OH)_2$ が存在しないと $C_4A_3\bar{S}$ の水和はどの養生温度においても40%程度で停止し、膨張は全く起こらない。DSC測定でも多くのセッコウが残っていることを示している。 $Ca(OH)_2$ が存在する場合と異なり、SEMでも大きなサイズのセッコウの表面に微小な水和物が析出した様子が観察された(図-6.17)。Mehtaの報告したような大きなエトリンガイトは観察されなかった。研磨面での観察でも $C_4A_3\bar{S}$ の水和層は連続しておらず、従って膨張が起こらないものと考えられる。

6.6.2. アルカリの影響

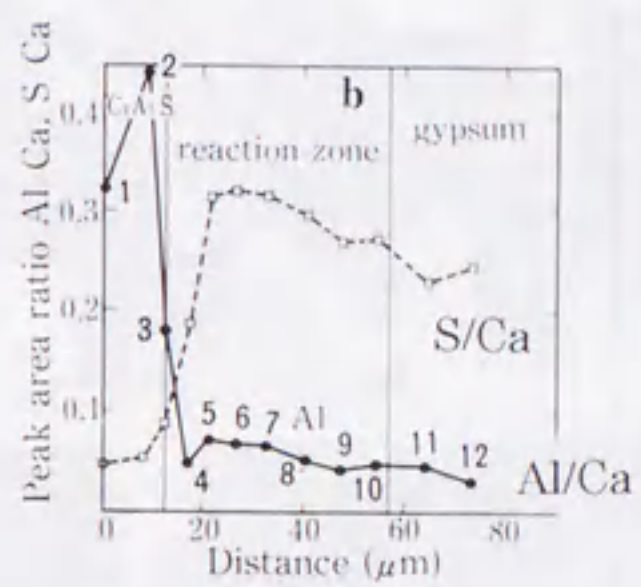
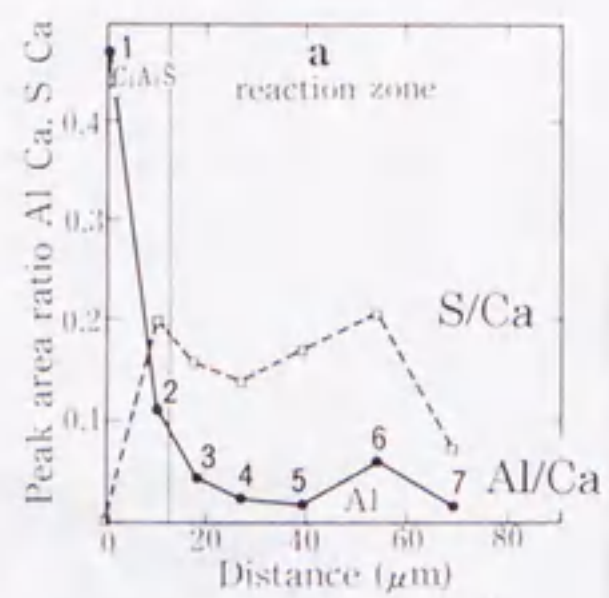
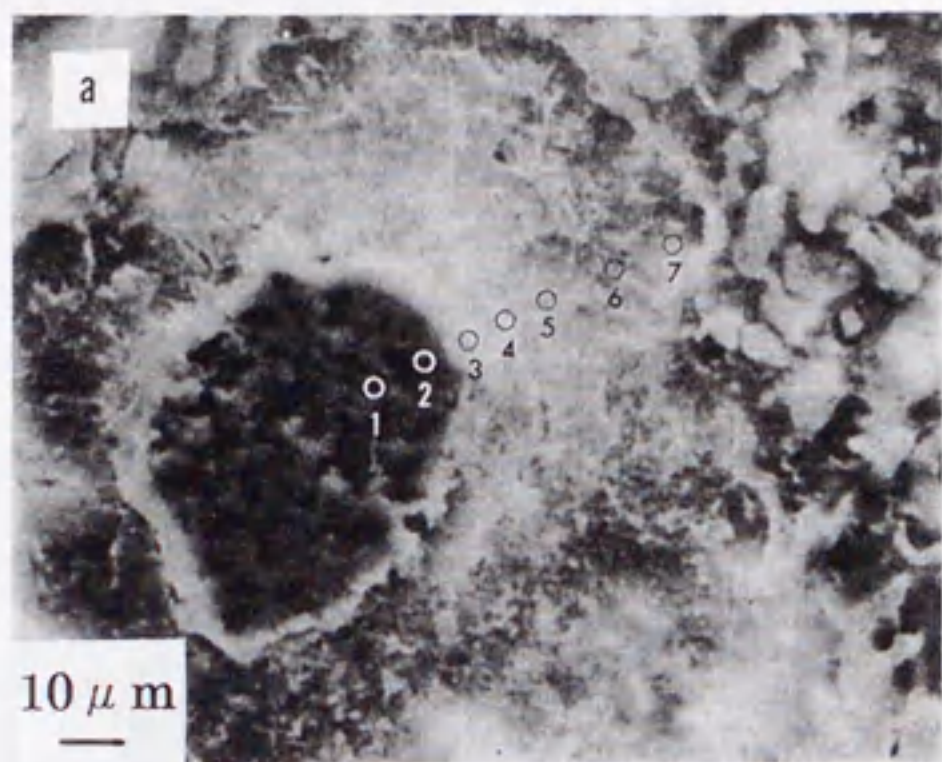


図-6.15. $C_4A_3\bar{S}$ 粒子周囲の元素分布 (研磨面の点分析) (2)
 a) 27°C、0.5 日、 b) 27°C、7 日

図-6.16.
 $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体 $Ca(OH)_2$
 無添加系での反応率 (3)

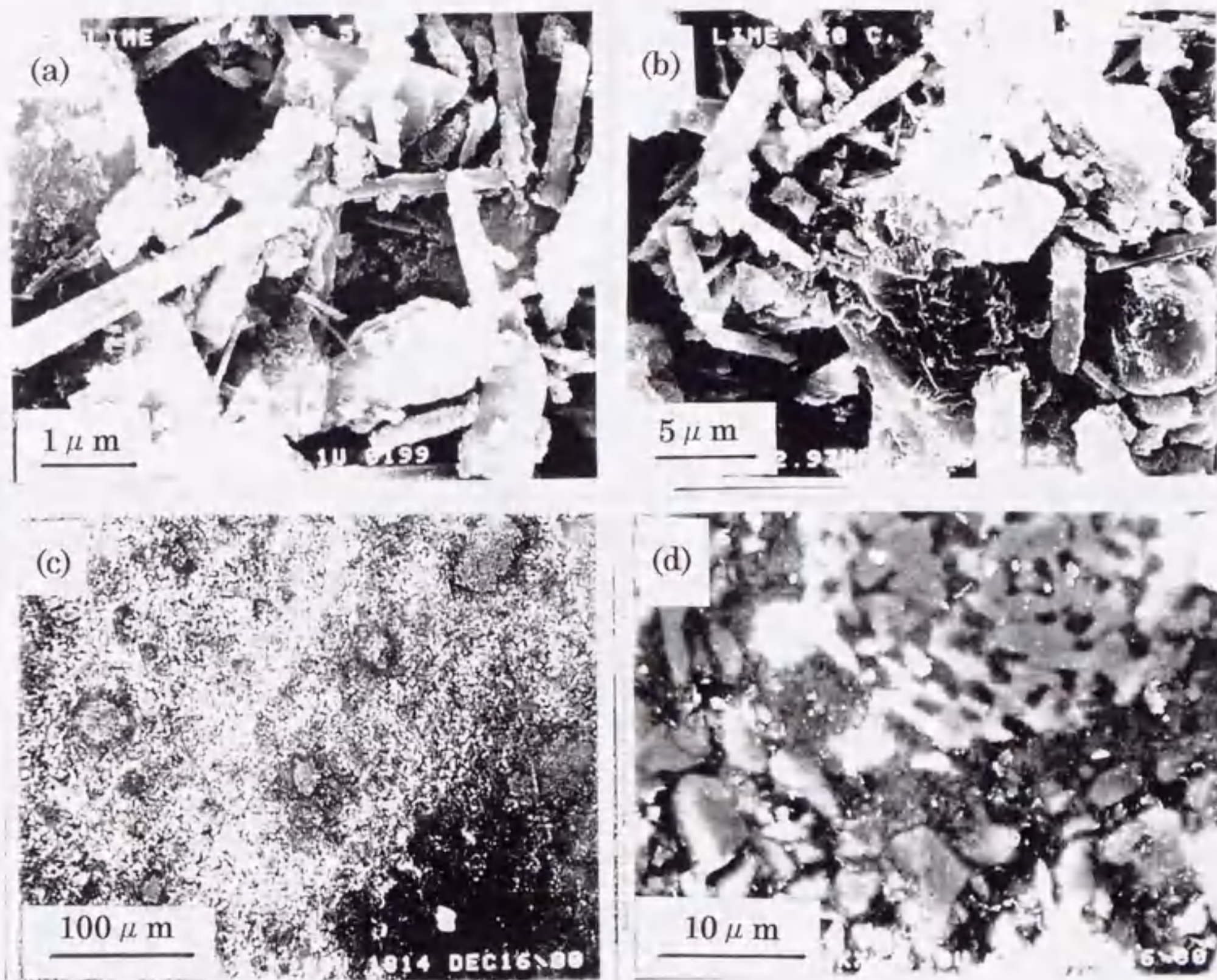
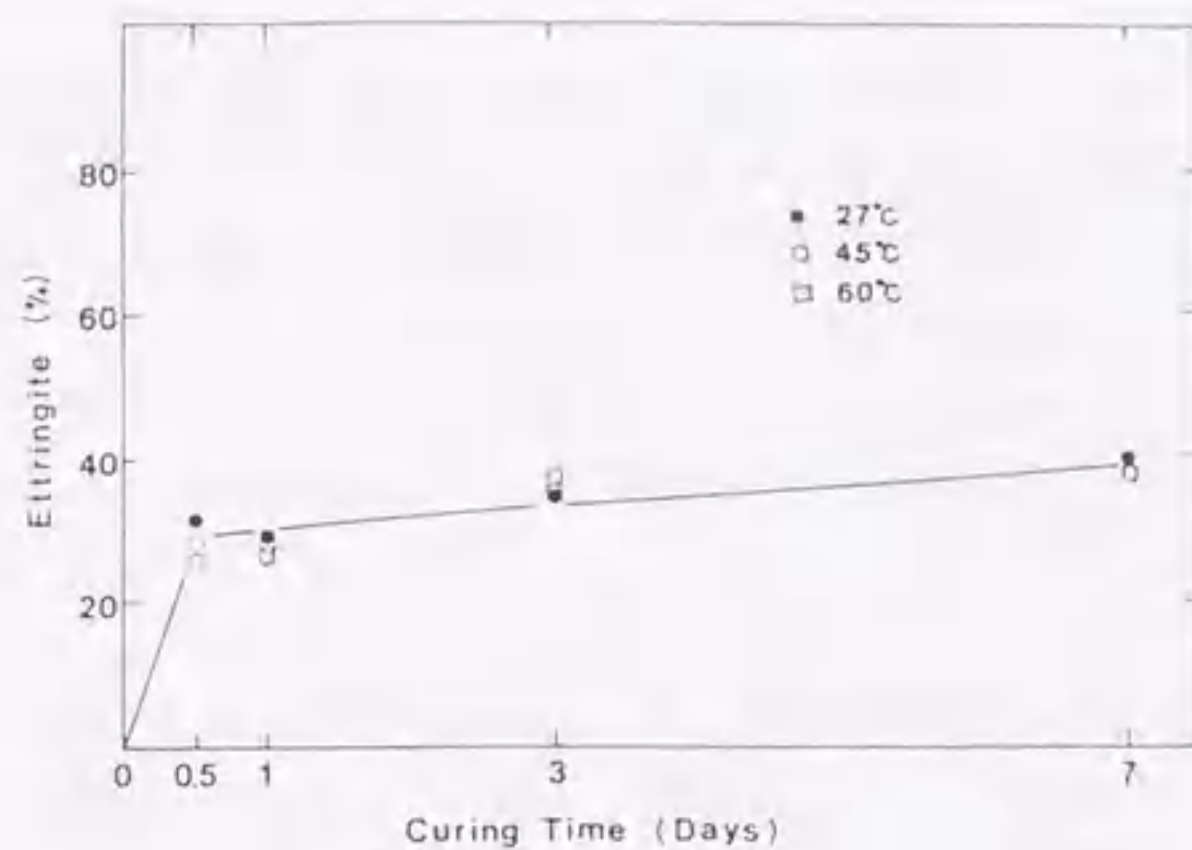


図-6.17. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体 $Ca(OH)_2$ 無添加系での破断面、研磨面の観察 (3)

$C_4A_3\bar{S}$ の水和は、NaOH 溶液中では図-6.18.に示すように加速される。例えば27°Cの養生温度でも0.2モルのNaOH溶液中では、0.5日で水和率は80%に達し、通常の水和条件での水和率50%を大きく上回る。反対に膨張率は図-6.19.に示すように通常の水和より小さくなった。60°C養生では7日後の膨張率がわずか10%であり、他の養生温度でも膨張の開始時期は早いものの、最終的な膨張率は下回った。エトリンガイトの morphology は蒸留水中での水合と大きな相違は認められなかった(図-6.20.)。

なぜアルカリ溶液中では反応率は高いにもかかわらず、膨張率が低いかに関しては必ずしもはっきりした理由はわかっていない。現在考えている理由は、NaOH 溶液中での反応で生じた硬化体の構造が、大きな膨張を起こすには密実すぎるからではないかということである。図-6.21.に NaOH 溶液中で反応させた硬化体の試料研磨面を示す。メカニズムとしては次の通りである。 $C_4A_3\bar{S}$ の反応は、 OH^- のアタックによって加速されるが、6.4節で示したような膨張を引き起こすスケルトン構造が十分に形成される前に、反応が終了してしまう。このことは通常の水和でも、60°C養生では反応が早いにもかかわらず、最終膨張率が低いことと通じている。

6.6.3. NaCl、特に Cl^- イオンの影響

NaCl 溶液下で $C_4A_3\bar{S}$ を水合させると、水合過程に大きな変化が現れる。図-6.22.、23.に示すように水合反応率、膨張率ともに大きく抑制される。エトリンガイトの morphology も大きく変化し、アスペクト比の小さい結晶が多く生成する。初期材令硬化体の研磨面の SEM 像と Cl、Al、S の元素分布図を図-6.24.に示した。これを見るとわかるように、Cl が $C_4A_3\bar{S}$ 中に高濃度に分布し、反対に S、Al が外側に出てしまっているのがわかる。この現象は以下のように解釈される。 $C_4A_3\bar{S}$ は sodalite-nosean-haüyne (ultramarine) 構造シリーズのエンドメンバーである。nosean ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})SO_4$) は、Si を Al と置換し、 SO_4 を付け加えることにより Na が Ca と置換して $C_4A_3\bar{S}$ となる。また sodalite は SO_4 の代わりに Cl を構造の中に持っている。このことから $C_4A_3\bar{S}$ 中の SO_4 が Cl と素早く置換してしまったと考えることができる。

6.7. エトリンガイトの高温、高圧下での安定性

6.7.1. 現在までの研究

エトリンガイトの高温、高圧下での安定性に関する系統的な研究は行われていないが、乾燥状態あるいはオートクレーブ状態での安定性については記載がある。Mehta^(6.7.1) はエトリンガイトの乾燥、湿潤、あるいはオートクレーブ条

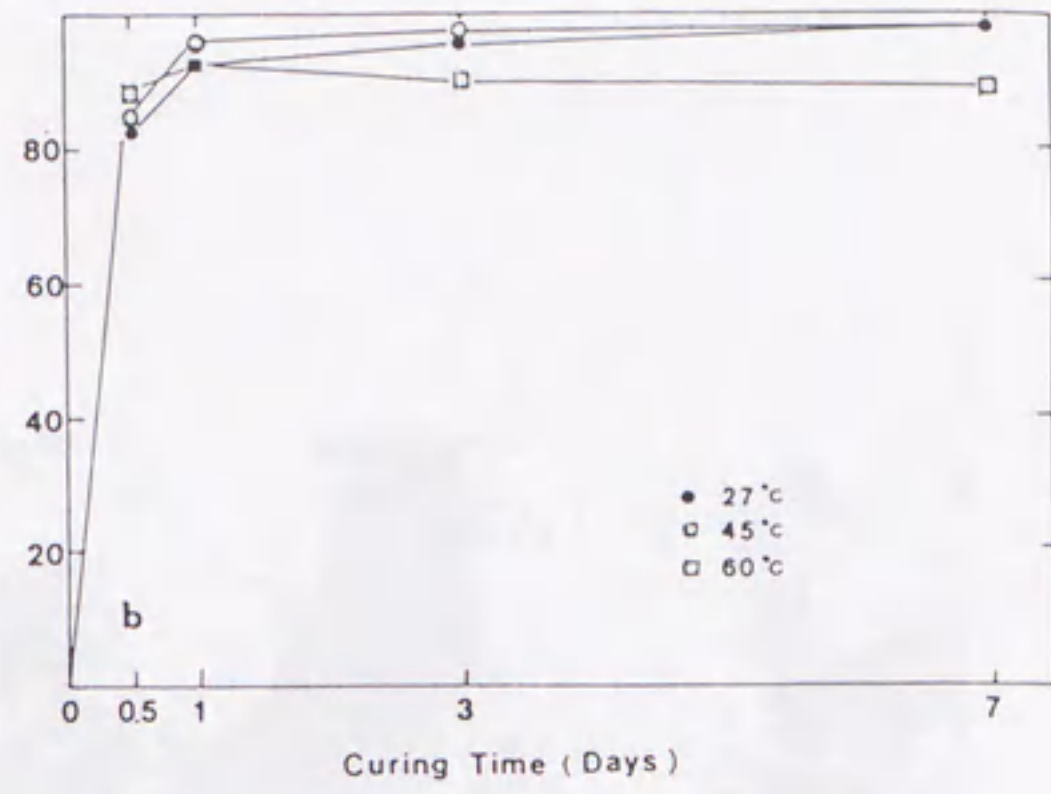
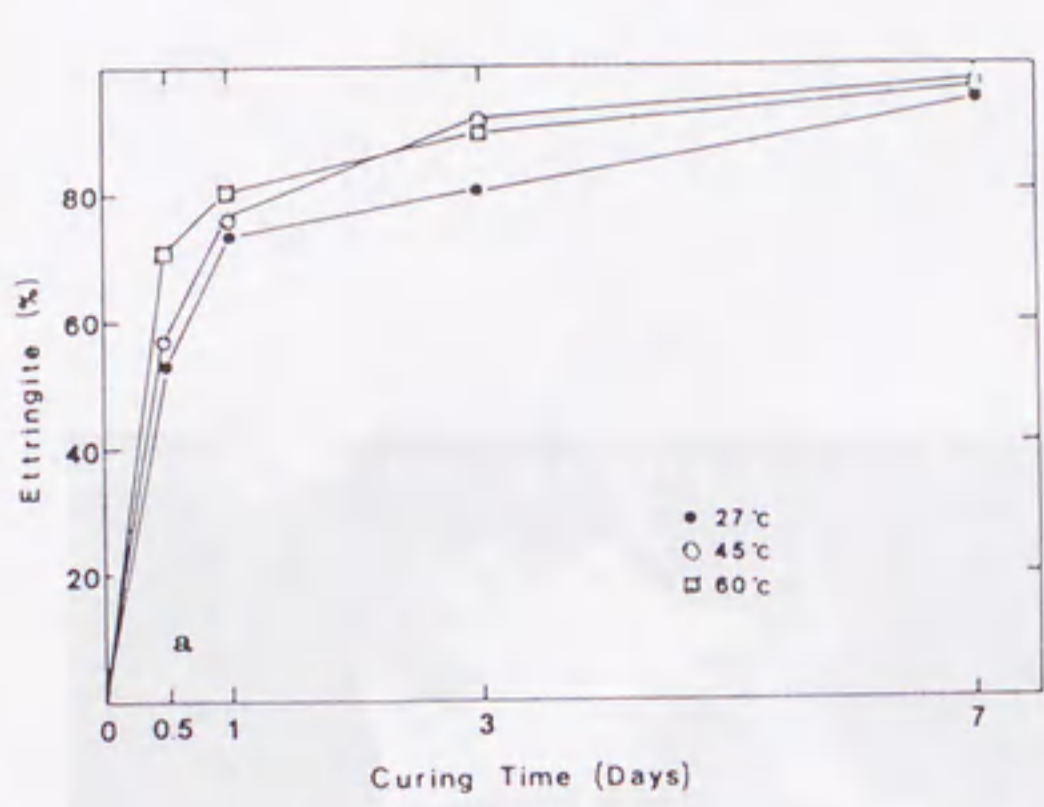
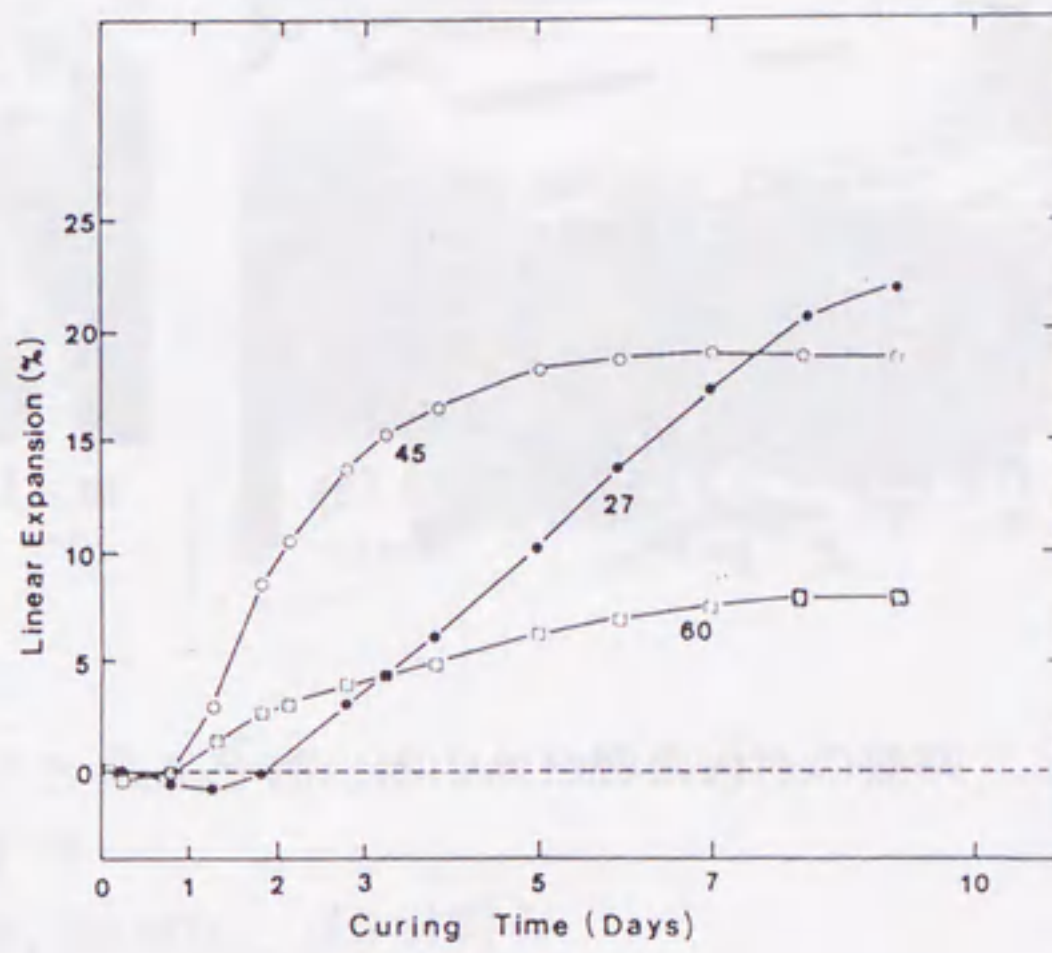


図-6.18. NaOH 溶液中での $C_4A_3\bar{S}$ の水和率 (3)
 (a) 0.05 mol 溶液、(b) 0.2 mol 溶液

図-6.19.
 NaOH 溶液中での $C_4A_3\bar{S}$
 硬化体の線膨張率 (3)



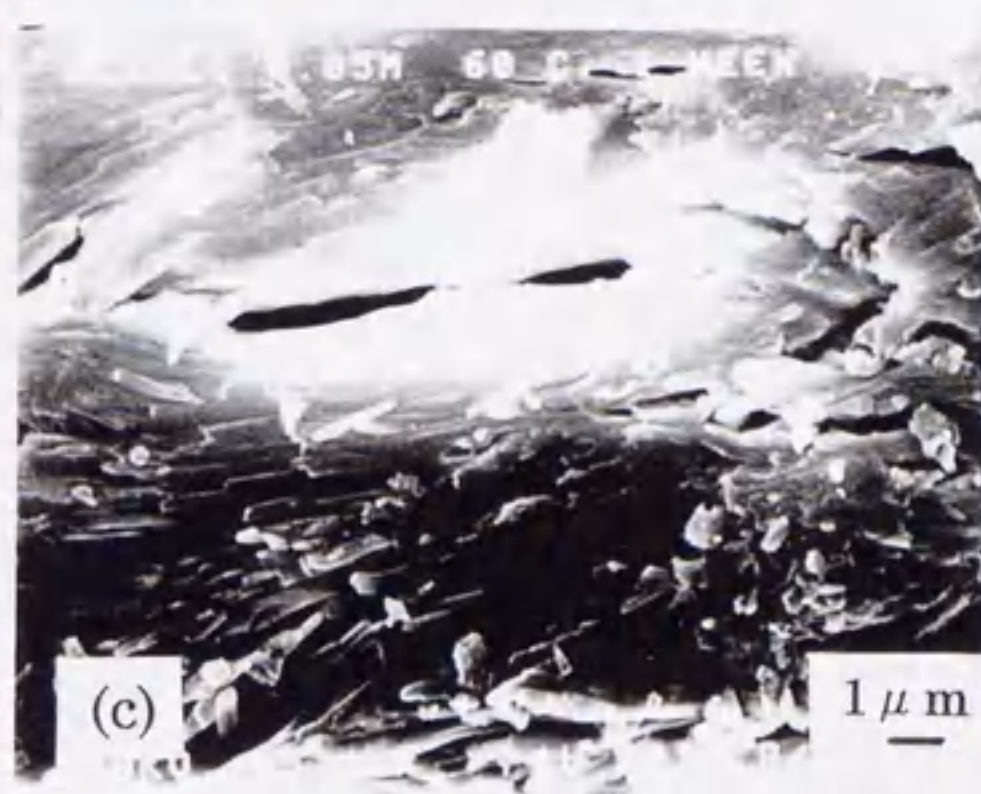
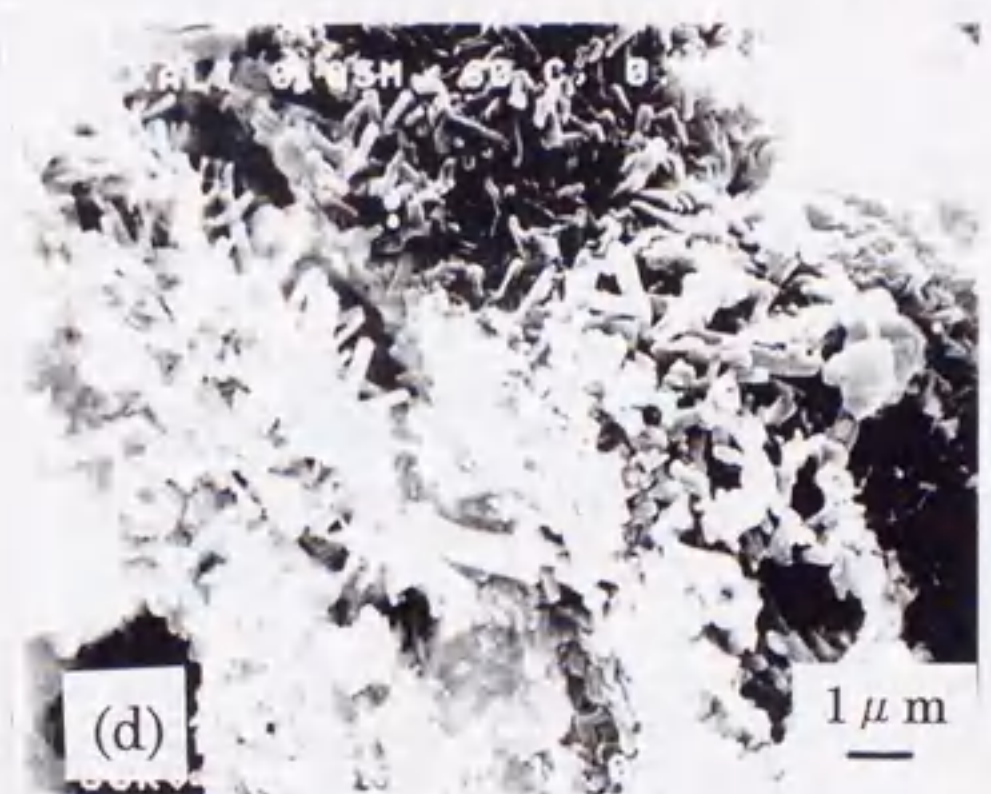
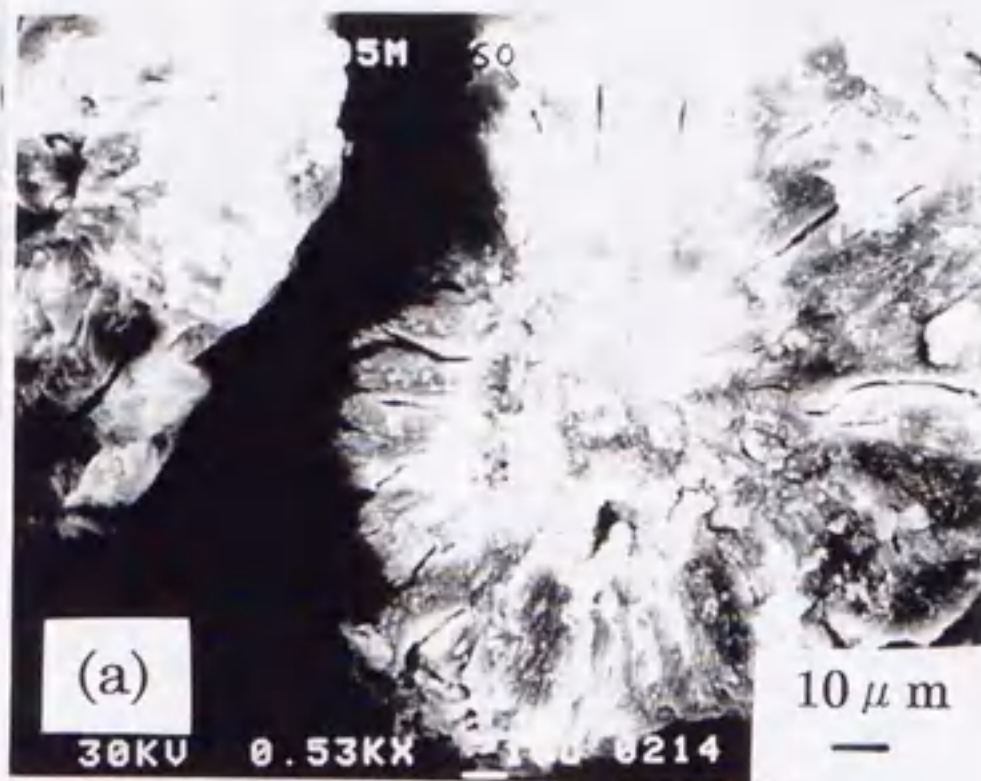
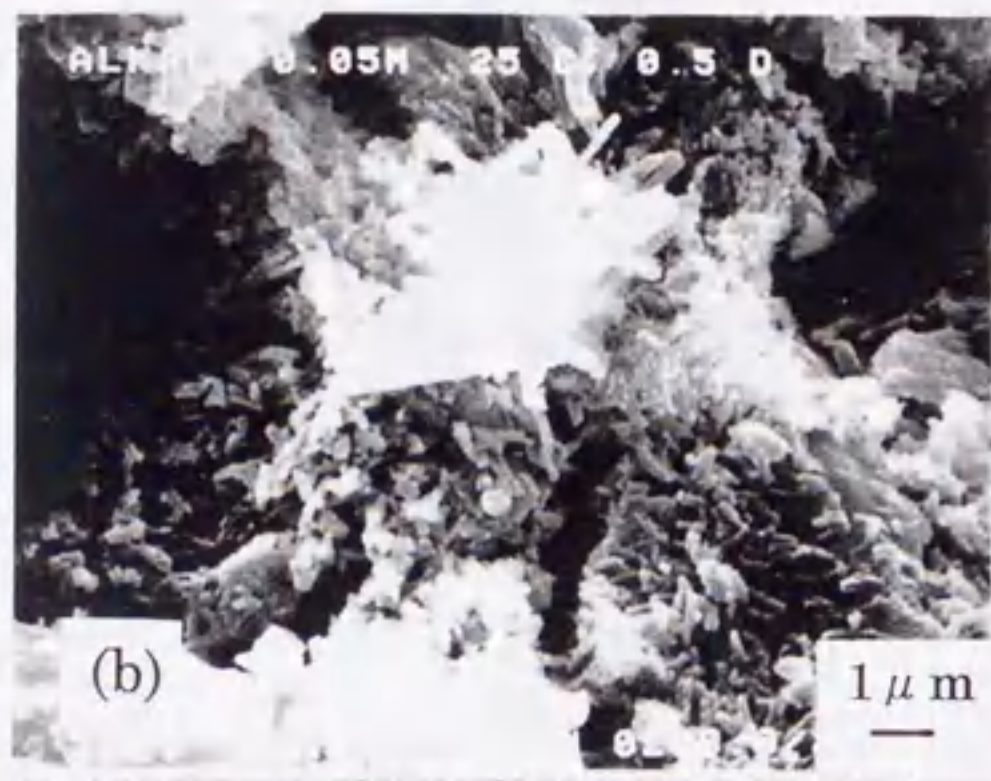


図-6.20. SEM観察による $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体の水和膨張過程の観察
(NaOH 溶液中) ③

a) 27°C、0.5 日材令、b) 60°C、0.5 日材令

c)、d) 60°C、7 日材令

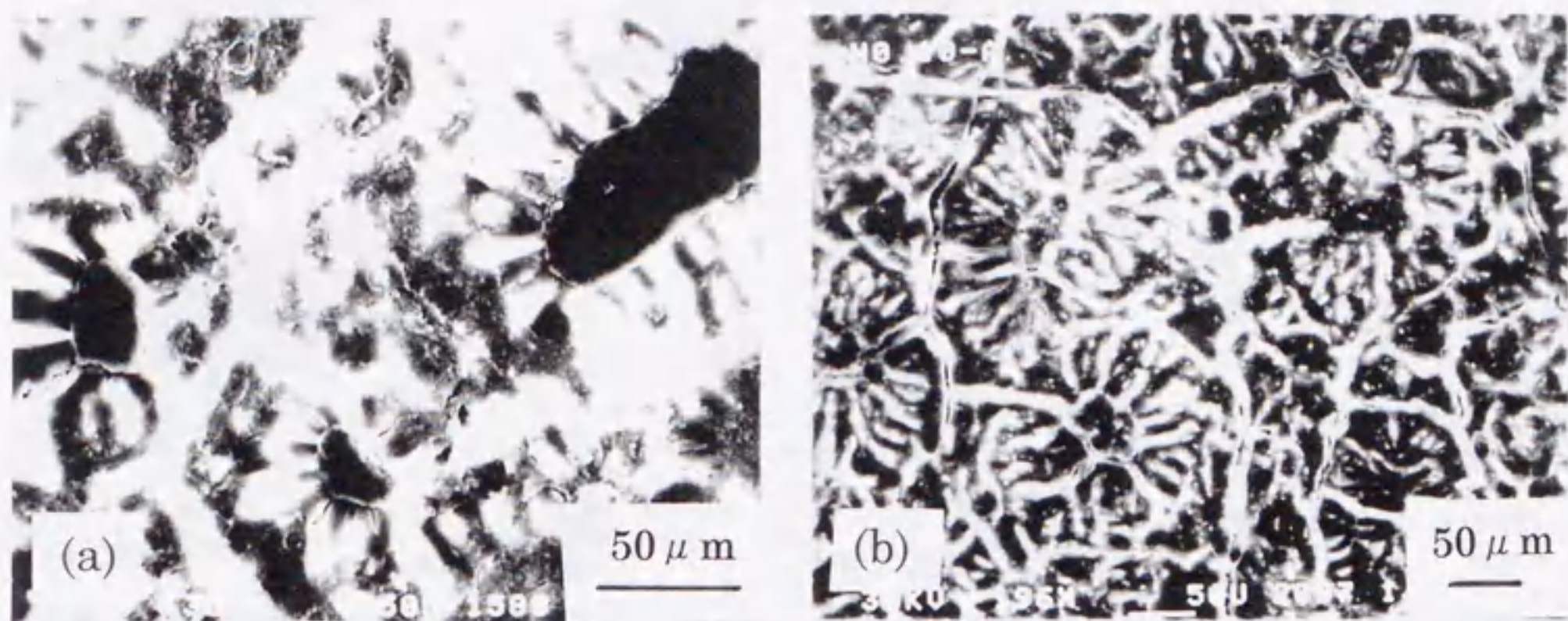


図-6.21. $C_4A_3\bar{S}$ 硬化体研磨面の SEM 観察(NaOH 溶液中) (3)
 a) 60°C、0.5 日材令、b) 60°C、7 日材令

図-6.22.
 NaCl 溶液中での $C_4A_3\bar{S}$
 硬化体の線膨張率 (3)

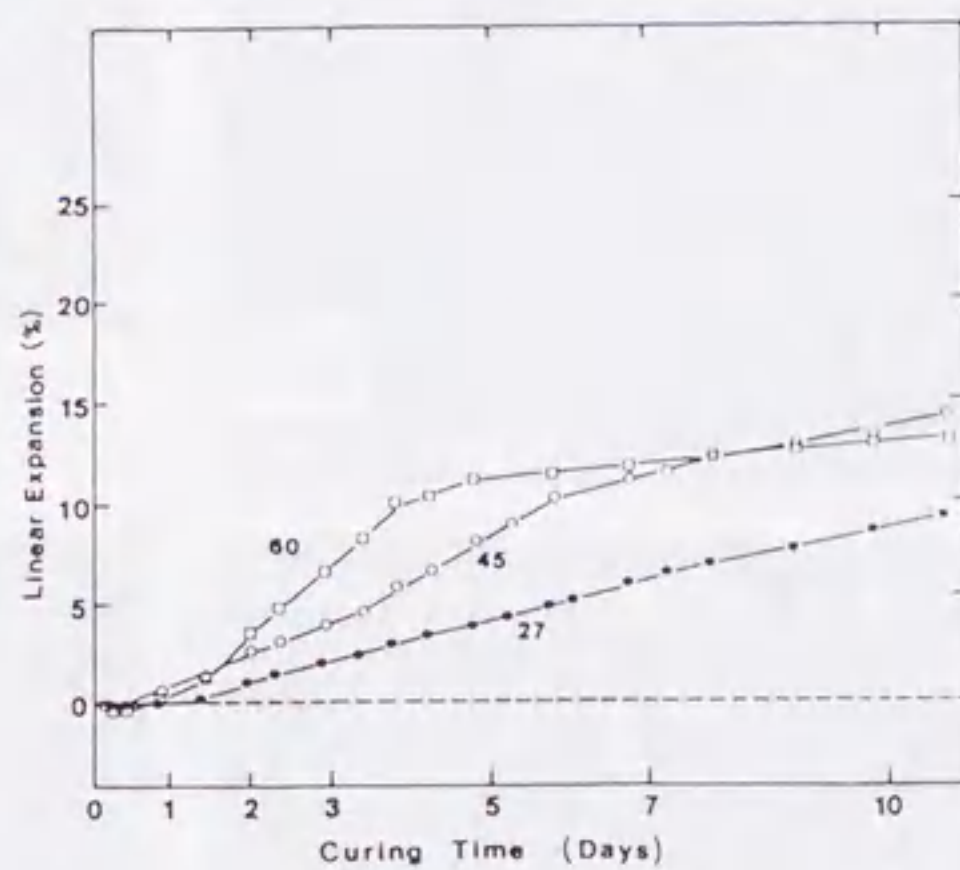
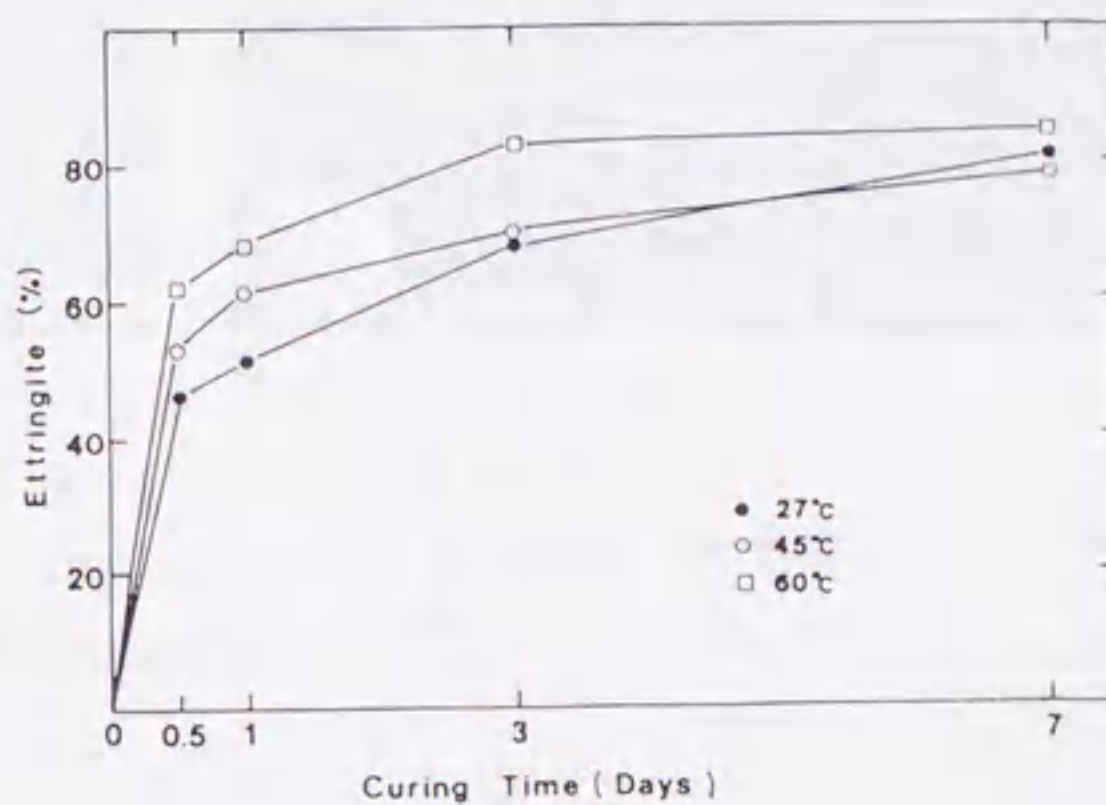


図-6.23.
 NaCl 溶液中での $C_4A_3\bar{S}$
 の反応率 (3)



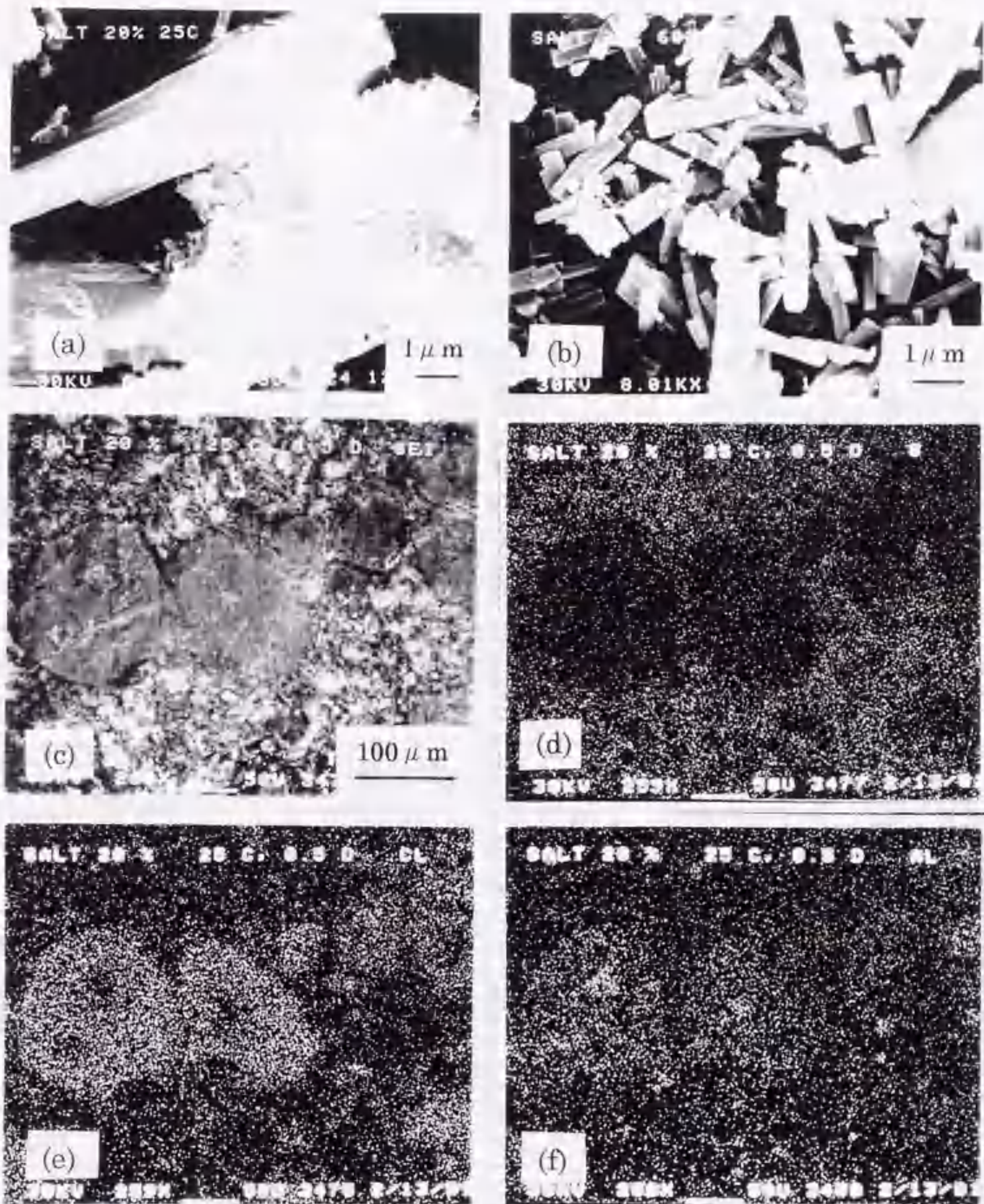


図-6.24. NaCl 溶液中での $C_4A_3\bar{S}$ 水和硬化体破断面観察及び
 研磨面の SEM 像、元素分析 (面分析) ③

- a) 27°C、0.5 日材令 (破断面)、b) 60°C、7 日材令 (破断面)
 c) 27°C、0.5 日材令 (研磨面)、d) S、e) Cl、f) Al (面分析)

件での安定性について論じ、93°Cの乾燥状態では一部のエトリングイトが分解するが、湿潤状態ではほとんど分解は見られないとしている。またオートクレーブ中では、149°Cではエトリングイトの分解によって、モノサルフェート水和物が確かめられ、232°Cでは主要生成物は C_3AH_6 であったが、いずれの場合にもエトリングイトが残存していたとしている。Lieber^(6.7.2)はエトリングイトの熱分解を研究し、水中では90°Cでも安定に存在していると報告している。Satavaら^(6.7.3)は飽和水蒸気下で、110°C、8時間加熱してもエトリングイトは分解しなかったとしている。熱力学の研究より、Babuskinら^(6.7.4)はモノサルフェート及びエトリングイトの生成自由エネルギーを計算し、70°C以下ではモノサルフェートはエトリングイトより安定であることを示している。

6.7.2. 蒸留水中でのエトリングイトの安定性

図-6.25.は蒸留水中でのエトリングイトの高温、高圧下での安定域を示している。黒丸がエトリングイトが分解されずに残ったことを示し、白丸は分解されたことを示している。蒸留水中では分解温度は400psi以上では145°C~150°Cの範囲であり、低圧側では分解温度も下がり、130°Cになる。エトリングイトが分解してできる主要な生成物はモノサルフェート水和物であり、半水セッコウ ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)もX線で同定された。150°C、400psi、及び600psiでは無水セッコウも生成した。固相のSEM写真を図-6.26.に示す。105°Cではエトリングイトの特徴的な棒状結晶が見られるが、150°C、600psiではたくさんの穴を持つモノサルフェート水和物の六角形の板状結晶が見られた。

6.7.3. 20%NaCl 溶液中でのエトリングイトの安定性

20%NaCl 溶液中では、図-6.27.に示すようにエトリングイトは蒸留水中より低い温度で分解する。分解温度はある程度幅を持っているが、試験した圧力範囲で、95°C~105°Cで分解し、蒸留水中での分解温度より約40°C低い。分解により二水セッコウとフリーデル塩が生成し、モノサルフェート水和物はほとんど検出できなかった。SEMでは図-6.28.に見られるように非常に大きな柱状の二水セッコウの結晶とおそらくフリーデル塩と思われる微小な不規則な結晶が観察された。

NaCl 溶液中でのエトリングイトの分解過程を理解するにはさらに詳しい実験が必要であるが、この結果から次のような過程を考えることができる。

①すでに前節で述べたように、 $C_4A_3\bar{S}$ の水和過程では、速やかに Cl^- イオンが $C_4A_3\bar{S}$ 中に拡散し、水和物を生じる過程でセッコウからの SO_4^{2-} イオンと競合する。

図-6.25.
蒸留水中でのエトリンガイト
の高温、高圧安定性 (1)

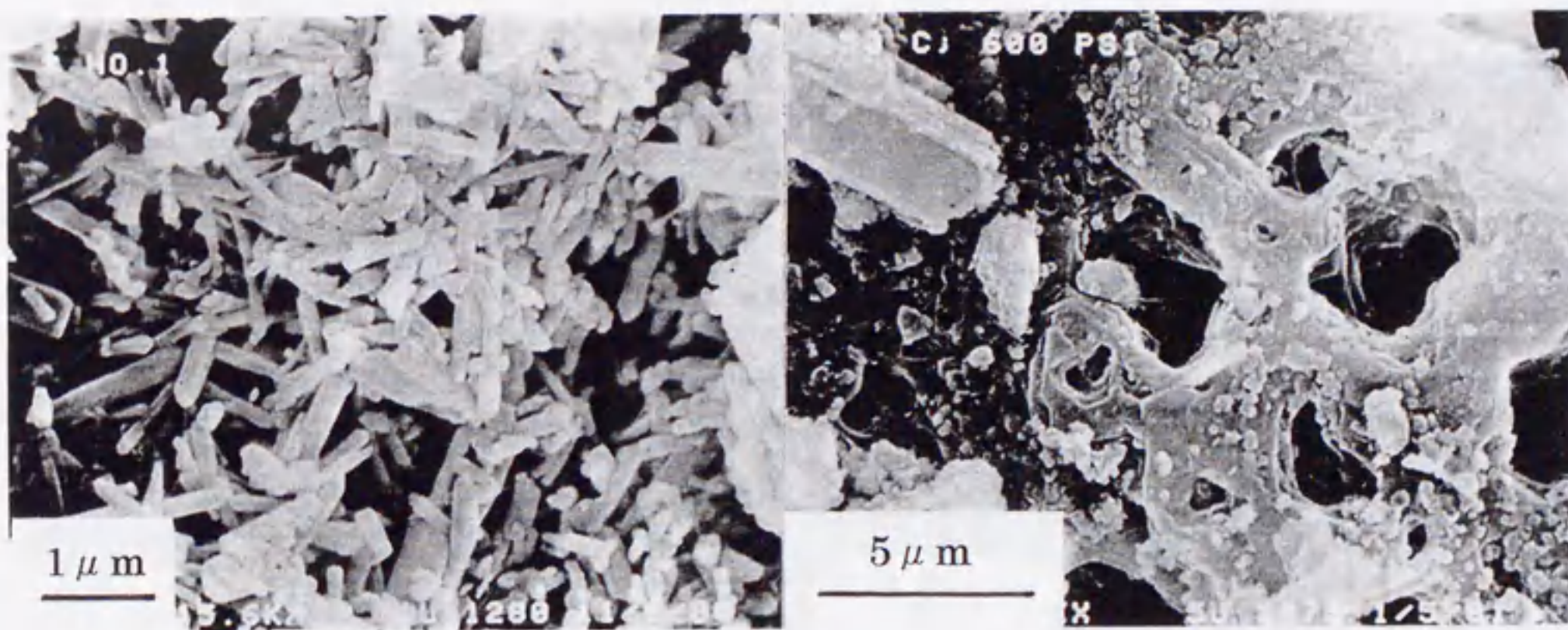
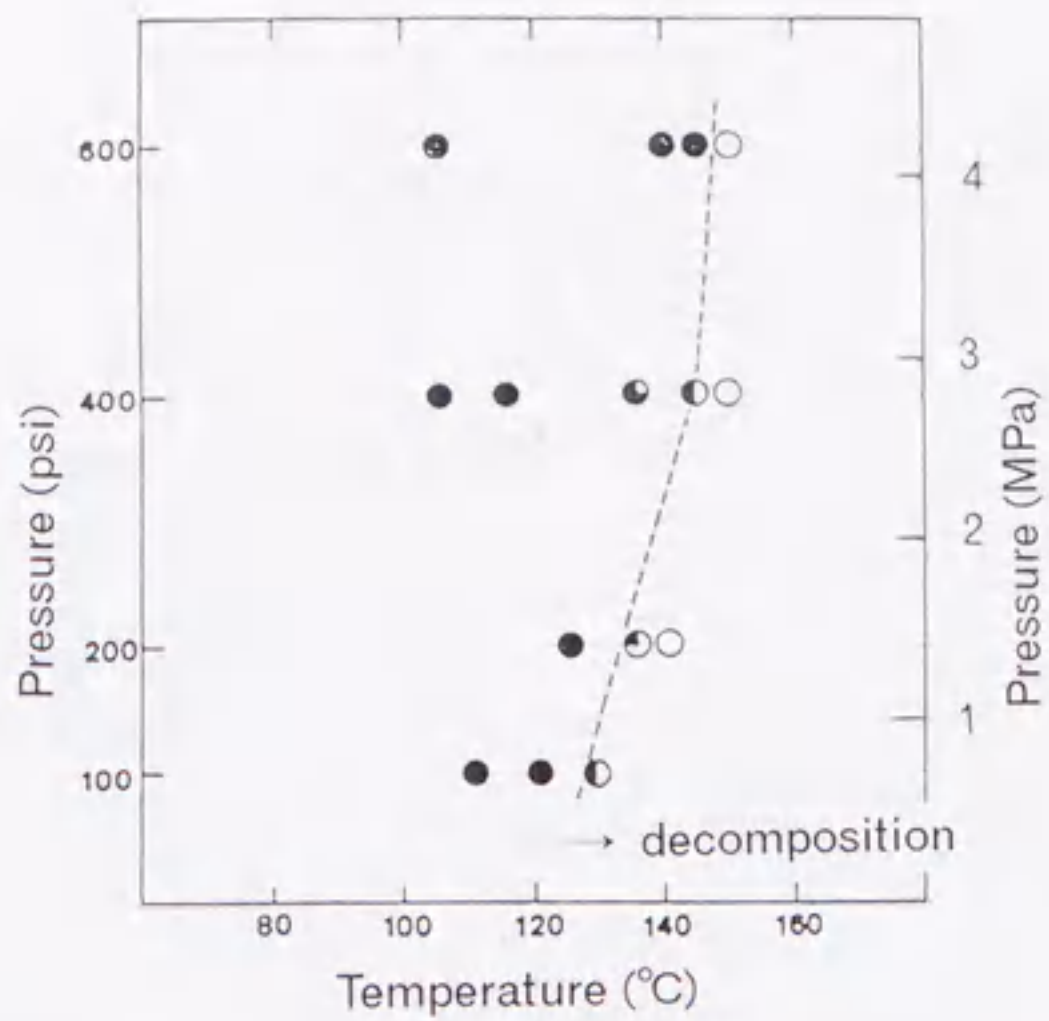


図-6.26. 蒸留水中、高温、高圧下で処理した
エトリンガイトのSEM像 (1)
a) 105°C、400psi、b) 150°C、600psi

図-6.27.
NaCl 溶液中でのエトリンガイト
の高温、高圧安定性 (1)

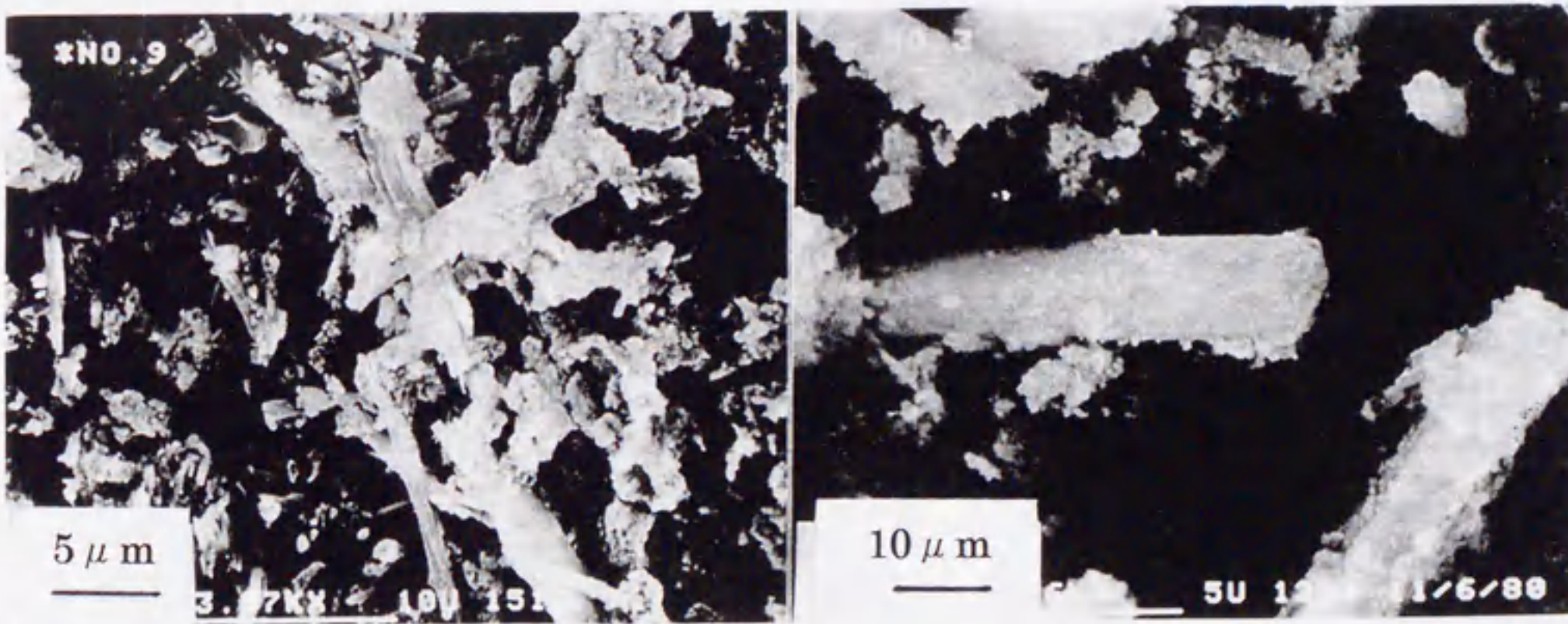
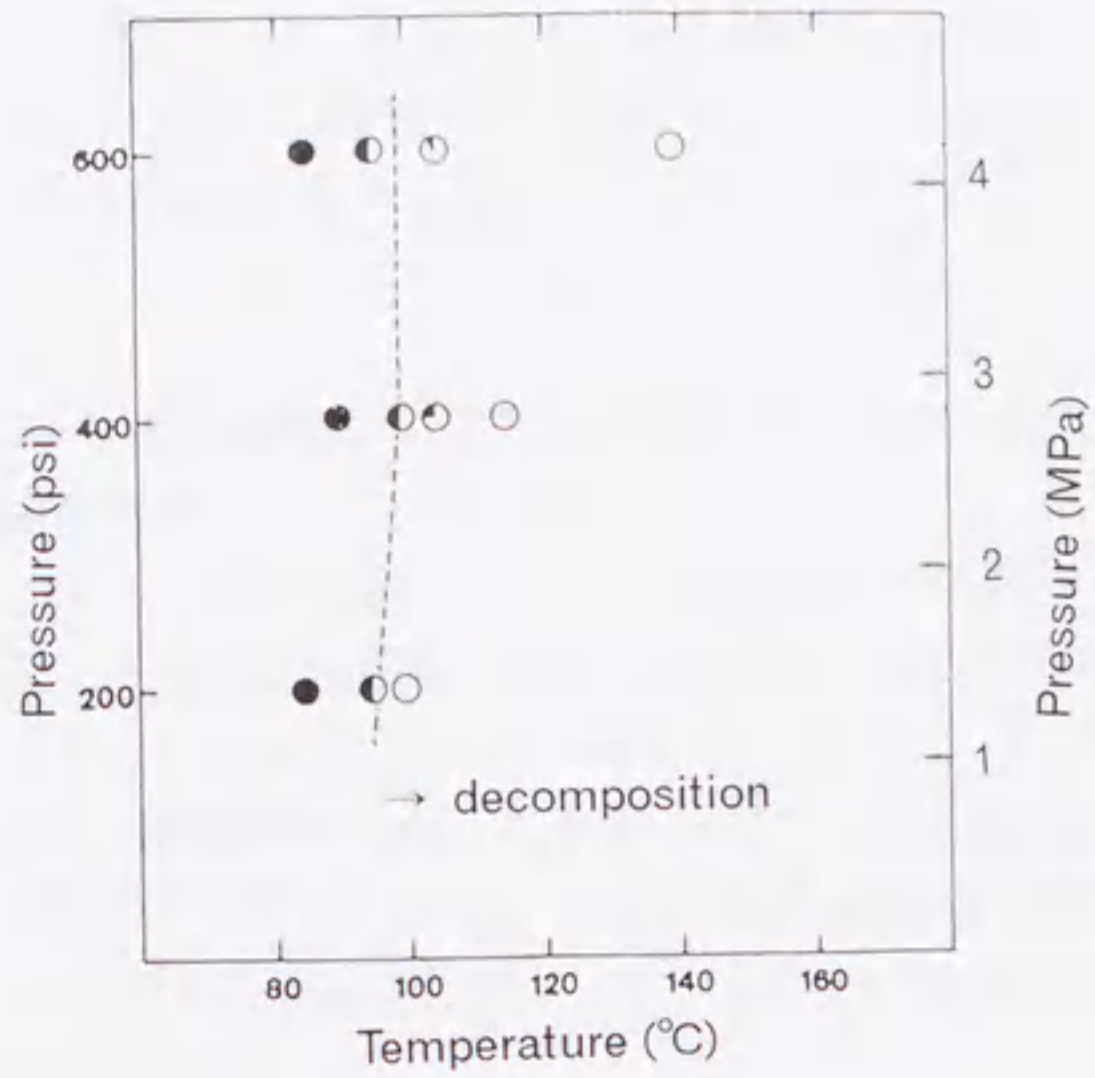


図-6.28. NaCl 溶液中、高温、高圧下で処理した
エトリンガイトの SEM 像 (1)
a) 100°C、400psi、b) 105°C、600psi

②従って特に 100°C以上では、この類推からエトリンガイト+NaCl という状態より、エトリンガイト中の SO₄ が Cl と置換して生じたフリーデル塩 (C₃A·CaCl₂·H₁₀)+NaOH という状態の方が安定になると思われる。

6.8. 結言

C₄A₃S̄ の初期水和過程とそれに伴う膨張機構を、硬化体破断面の研磨試料の観察を中心にして解析し、次の結論を得た。

①C₄A₃S̄ の反応は、養生温度が高いほど早く進行するが、反応が終了する時期も早くなり、最終的な反応率はむしろ低温での養生条件の方が高くなる。膨張は反応率が 70%近くになって始まる。

②C₄A₃S̄ の反応に伴って生じる唯一の水和物であるエトリンガイトは、反応初期には C₄A₃S̄ の周囲に不規則に生成するが、材令とともに放射状に配列するようになる。さらに材令が進み、水和層が互いに接触し、ネットワークを形成すると、粒子間の圧力が生じ膨張を開始する。

水和水中に、NaOH、NaCl などが存在すると、C₄A₃S̄ の反応に変化を生じる。

③NaOH は C₄A₃S̄ の水和反応を促進する。水和反応率は蒸留水中の水和より早くに飽和に達するが、膨張率はむしろ低くなる。これは水和物による粒子間のネットワークができる前に反応が進んでしまうためであると考えられる。

④NaCl が存在すると、アスペクト比の小さいエトリンガイトが生成し、反応は抑制される。

最後にエトリンガイトの高温、高圧下での安定性を評価した。

⑤エトリンガイトは 400psi 程度の圧力下では、145°C~150°Cまで安定領域をもつ。分解するとモノサルフェート水和物となる。NaCl が共存すると、約 40°C 安定領域が低温側にシフトする。分解生成物はフリーデル塩のようである。

第7章 結論

第2章で既往の文献について review を行い、第3章以下、本研究の目的に添っていろいろな角度からの実験を行い、その結果に従って考察、結論を導いた。それらは、以下のようにまとめられる。

7.1. 有機混和剤のセメント鉱物への吸着、および水和に与える影響

(1)ナフタレン系、メラミン系いずれの高性能減水剤も、比表面積が大きく、未燃カーボン量の多いフライアッシュへの吸着量が大きく、吸着曲線の形は類似している。液相中の Ca^{2+} イオン濃度により混和剤の吸着特性が大きく変化する。すなわち高性能減水剤では Ca^{2+} イオンにより、混和剤の親水基の負電荷が緩和され吸着量が増大することが観察され、またある種の AE 剤 (変性 abietic 酸) は Ca^{2+} イオンと不溶性の塩を形成することがわかった。

(2)混和剤の分子構造、あるいは水中でのイオン化の有無によって、セメント鉱物等の無機物質表面への吸着形態が異なる。用いた poly-oxyethylene 系の混和剤は粒子表面の比表面積、表面の形状に吸着量があまり左右されない。これはこの種の混和剤が、粒子表面に平らに吸着するためであると考えている。混和剤の粒子表面への吸着形態は、粒子の反発力 (従って減水特性) に大きな影響を持ち、また同時に水和活性に与える影響も大きい。現在いろいろな混和剤が開発されていることは述べたが、それぞれの混和剤が粒子表面でどのような吸着形態をとっているかを知ることは、極めて重要であり、今後も研究は継続されねばならない。

(3)リグニンスルホン酸系の混和剤の添加は、エトリンタイトの生成を促進する。この現象はリグニンスルホン酸系の混和剤の添加により、スラリー液相中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和比が低下し、 C_3A の水和が活発になる条件が整うことに起因するものと考えられる。このことが時として生じる「こわばり」(偽凝結)の原因の一つになるものと考えられる。

7.2. C_3S の induction period の解釈と、セメントの「凝結」の決定因子

(1) C_3S の induction period がなぜ生じるかについては、いろいろな説がある。注水直後に表面に生じる水和物が、それ以後の水和を押さえるという保護膜説と、液相中に放出された Ca^{2+} イオンが過飽和に達し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が生じさせるが、ある過飽和度に達するまでは、同時に放出される可溶性シリカが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶のそれ以上の成長を抑えるとする、遅延核生成説があることは第4章で述べた。

焼成度の異なるクリンカーを用いた実験と、ライムをクリンカーに添加した実験では、一応後者の遅延核生成説を指示する結果となった。つまり induction period の終了時に生成する、 Ca(OH)_2 結晶は結果として生じるのではなく、 Ca(OH)_2 結晶の生成が induction period の終了時期を決定するということである。しかしこの結果は、必ずしも普遍的なものではなく、例えば純粋な C_3S と不純物を含む C_3S (エーライト) でライムの添加効果が、全く逆になることも確かめられ、さらに詳細な実験の必要性を感じた。

(2) C_3S の induction period とセメントペーストの降伏値の時間変化から、次の結論を得た。一般的にペーストの降伏値は注水後急激に上昇した後、一時的に傾きが緩やかになり、再び急激な上昇を示して凝結に至る。いろいろな水和物の生成時期、量から考えると、注水直後の急激な上昇は間隙質 (特に C_3A) の水和によって生じるエトリンガイトの生成に起因するもので、その後再び急激な上昇を示して凝結に至るのは、 C_3S の活発な水和によって生じる C-S-H によるものであることを結論することができる。従ってごく単純化すれば、スランブロス、偽凝結については、まずエトリンガイトの生成量をチェックし、凝結異常については、 C_3S の水和が正常に行われているかをチェックすべきである。

7.3. C_3S -ポゾラン系初期水和過程の解析と、水和物・硬化体の組成と構造

(1) C_3S の初期水和率は、ポゾランの添加によって促進される。第1の理由はポゾランの表面が水和物の析出空間を拡大すること、第2にポゾランが多量の Ca^{2+} イオンを吸着し、液相の Ca^{2+} イオン濃度を下げ、 C_3S の溶解速度を上昇させることである。

(2)ポゾランの反応は、1~3日ごろから開始されるが、反応開始の時期はポゾランのキャラクターに依存する。FESEM による C_3S -ポゾラン系硬化体研磨面の観察では、 C_3S 周囲の水和物が2~3層に識別でき、内側から外側に向かって Ca/Si 比の勾配があることがわかった。 Ca(OH)_2 は C_3S 粒子間に帯状に存在することがはっきりと認められた。この研磨面を用いた硬化体組成の解析手法は、試料作製に技術は必要なものの、非常に信頼できる分析精度と各生成水和物、未水和物の位置関係、つまり硬化体のキャラクター化が正確にできるという特徴がある。特に C_3S 周囲の水和物が2~3層に識別でき、内側から外側に向かって Ca/Si 比の勾配があることは、感覚的には想像できてもこれほどの精度で正確に測定されたのは初めてであると考えている。

(3)ポゾラン粒子と、水和物間に存在する空隙はポゾランから溶出するアルカ

りと密接な関係を持つ。 C_3S -ポゾラン系の水和は、 H_3O^+ の攻撃による粒子表面からの陽イオンの溶解、表面のアモルファス層の形成、浸透圧による表面層の膨潤、破壊の過程を経て進行する。このことから C_3S -ポゾラン系水和硬化体の水和反応モデルを提案した。

(4)スラグ、フライアッシュの添加により、硬化体中の Na^+ イオンの拡散係数は小さくなるが、その効果はフライアッシュ添加の方が大きかった。拡散実験後の硬化体中の Na 濃度分布を測定すると、硬化体中にアルカリが浸透しにくい構造になっていることがわかった。この原因として、硬化体構造の変化、イオンの通過空隙面の電位、生成水和物の組成（特に Ca/Si 比）が考えられる。

7.4. $C_4A_3\bar{S}$ 系硬化体の膨張機構の解析とエトリンガイトの高温高压安定性

(1)カルシウム・サルフォアルミネート系膨張セメントの膨張機構を、硬化体の研磨面観察と、水和率より解析した。膨張は生成したエトリンガイトが水分を吸収して膨潤するのが原因であるという報告が多いが、本研究の結果としては、次の通りである。カルシウム・サルフォアルミネートの水和によって生じるエトリンガイトは反応初期には、未水和粒子表面に不規則に生成するが、材令とともに放射状に配列し、さらに材令が進むと水和層が互いに接触し、ネットワークを形成し、粒子間に圧力が生じ、その結果膨張が開始される。

(2)非常に信頼できる高温高压発生装置を用い、エトリンガイトの高温、高压下でのエトリンガイトの安定領域を検討した。エトリンガイトは純水中では $145 \sim 150^\circ C$ まで安定に存在するが、 $NaCl$ が共存すると、安定領域が約 $40^\circ C$ 低温側にシフトする。この結果は、岩塩層中で廃棄物进行处理する場合のセメントの安定性を判断する基礎データとなりうる。

7.5. 総括

第1章の目的の項で述べたように、これらの結論は個々の事象について述べたわけであるが、それぞれを有機的に結びつけて考えることが必要である。例えば、 C_3S の induction period は液相中の $Ca(OH)_2$ 飽和比の変化と深い関係があるという結論であるが、一方ある種の混和剤では、液相中の Ca^{2+} イオンと結合して化合物を作る。その場合 Ca^{2+} イオンの sink として働いて C_3S の induction period を短くするのか、あるいは $Ca(OH)_2$ 結晶の生成を妨げて induction period は逆に長くなるのかを考えねばならない。

また別の例では、初期水和速度と長期強度の関係の問題がある。これは初期

水和速度が大きい硬化体は、長期強度の伸びがどうも鈍いという傾向があることである。初期水和が早いということは、おそらく C_3S の induction period が短く、凝結時間も短いということであろうことは容易に想像できる。ではそういう場合、できてくる水和物、特に C-S-H の組成と硬化体の構造にどのような差が生じるのか。

このようにセメントの水和は一連の現象であり、一つの事象だけを取り上げて結論を出そうとすると、全く方向を誤ることがある。しかし一方、本研究のように重要な個々の現象を取り上げ、それを深く掘り下げて、しっかりした結論を積み重ねていくことは、極めて重要なことであり、そのようなことなしに、この複雑なセメント・コンクリートの水和・硬化反応を説明する手だては無いと著者は考える。

著者自身、現在新種コンクリートの開発に取り組んでおり、その過程で本研究の結果を十分に認識して、その結論を有機的に組み立てて開発に役立てている。この事から見て本研究の結果が、今後将来に亘ってセメント・コンクリートの研究開発の基礎の一角をなすものと著者は信じ、期待している。

引用文献

第2章

- (2.2.-1) Flatau, A.S., *Concrete*, 5, (1971), pp.376
- (2.2.-2) Fletcher, K.E. and Roberts, M.H., *Concrete*, 5, (1971), pp.175-179
- (2.2.-3) Petrie, E.M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15, (1976), pp.242-248
- (2.2.-4) Baragano, J.R. and Maclas, A., *Proc. 9th Int'l. Cong. Chem, Cem.*, vol.IV, New Delhi, India (1992), pp.557-563
- (2.2.-5) Basile, F., Biagini, S., Ferrari, G. and Collepardi, M., *Cem. Concr. Res.*, 17, (1987), pp.715-722
- (2.2.-6) 近藤連一、大門正機、坂井悦郎、山中清二、*セメント技術年報*、30、(1976), pp.49-52、
- (2.2.-7) Young, J.F., *Cem. Concr. Res.*, 2, (1972), pp.415-433
- (2.2.-8) Singh, N.B. and Singh, A.K., *Cem. Concr. Res.*, 19, (1989), pp.547-553
- (2.2.-9) Yilmaz, V.T. and Glasser, F.P. *Cem. Concr. Res.*, 21, (1991), pp.765-776
- (2.2.-10) Ramachandran, V.S., *Cem. Concr. Res.*, 2, (1972), pp.179-194
- (2.2.-11) 鈴木一孝、土田幸宏、森田泉、新裕章、伊藤祐敏、86 [9]、*窯業協会誌*、25-32、(1978)
- (2.2.-12) Kondo, R., Daimon, M. and Sakai, E., *il cemento*, 75, (1978), pp.225-229
- (2.2.-13) Anderson, P.J., Roy, D.M. and Gaidis, J.M., *Cem. Concr. Res.*, 17, (1987), pp.805-813
- (2.2.-14) Anderson, P.J., Roy, D.M. and Gaidis, J.M., *Cem. Concr. Res.*, 18, (1988), pp.980-986
- (2.2.-15) Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P.C., Simard, M.A. and Piotte, M., *Proc. 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures*, SP 148-4 (1994), pp.63-88
- (2.3.-1) Zhao-Qi Wu and Young, J.F., *J. Am. Cer. Soc.*, 67, No.1, (1984), pp.48-51
- (2.3.-2) Young, J.F., Tong, H.S. and Berger, R.L., *J. Am. Cer. Soc.*, 60, No.5-6, (1977), pp.193-198
- (2.3.-3) Thomas, N.L. and Double, D.D., *Cem. Concr. Res.*, 11, (1981), pp.675-687
- (2.3.-4) Slager, P.A. and Rouxhet, *Cem. Concr. Res.*, 7, (1977), pp.31-38

- (2.3.-5) Michaux, M., Fletcher, P. and Vidick, B., *Cem. Concr. Res.*, 19, (1989), pp.443-456
- (2.3.-6) Anderson, K., Allard, B., Bengtsson, M. and Magnusson, B., *Cem. Concr. Res.*, 19, (1989), pp.327-332
- (2.3.-7) Luke, K. and Glasser F.P. *il cemento*, 85, (1988), pp.179-191
- (2.3.-8) Kondo, R. and Daimon, M., *J. Am. Cer. Soc.*, 52, No.9, (1969), pp.503-509
- (2.3.-9) Odler, I. And Dorr, H., *Cem. Concr. Res.*, 9, (1979), pp.277-284
- (2.3.-10) Tadros, M.E., Skalny, J. and Kalyoncu, R.S., *J. Am. Cer. Soc.*, 59, No.7-8, (1976), pp.344-347
- (2.3.-11) Brown, P.W., Galuk, K. and Frohnsdorff, G., *Cem. Concr. Res.*, 14, (1984), pp.843-846
- (2.3.-12) Stadeimann, C., Trettin, R., Wieker, W. and Ramm, M., *Cem. Concr. Res.*, 15, (1985), pp.145-150
- (2.3.-13) Odler, I. and Schuppstuhl, J., *Cem. Concr. Res.*, 11, (1981), pp.765-774
- (2.3.-14) Fierens, P. and Verhaegen, J.P. *Cem. Concr. Res.*, 6, (1976), pp.337-342
- (2.3.-15) Chatterji, S. and Jeffery, J.W., *Mag. Concr. Res.*, 16, No.46, (1964), pp.3-9
- (2.3.-16) Fujii, K. and Kondo, W., *J. Am. Cer. Soc.*, 57, No.11, (1974), pp.492-497
- (2.3.-17) Ludwig, U. and Singh, N.B., *Zement-Kalk-Gips*, 39, (1986), pp.688-692
- (2.3.-18) Dent Glasser, L.S., Lachowski, E.E., Mohan, K. and Taylor, H.F.W., *Cem. Concr. Res.*, 8, (1978), pp.733-740
- (2.3.-19) Rodger, S.A. Groves, G.W. Clayden, N.J. and Dobson, C.M., *J. Am. Cer. Soc.*, 71, No.2, (1988), pp.91-96
- (2.3.-20) Menetrier, D., Jawed, I., Sun, T.S. and Skalny, J., *Cem. Concr. Res.*, 9, (1979), pp.473-482
- (2.3.-21) Diamond, S., in "Hydraulic Cement Paste: Their Structure and Properties", C & CA, Slough, (1976), pp.2
- (2.3.-22) Regourd, M., Thomassin, J.H., Baillif, P. and Touray, J.C., *Cem. Concr. Res.*, 10, (1980), pp.223-230
- (2.3.-23) Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cements", Academic Press, (London), (1964), pp.192-199

- (2.3.-24) Jennings, H.M. and Parrott, L.J., *J. Mat. Sci.*, 21, (1960) pp.4053-4059
- (2.3.-25) Melzer, R. and Eberhard, E., *Cem. Concr. Res.*, 19, (1989), pp.411-422
- (2.3.-26) Skalny, J. and Tadros, M.E., *J. Am. Cer. Soc.*, 60, No.3-4, (1977), pp.174-175
- (2.3.-27) Locher, F.W., *Proc. 7th Int'l Cong. Chem. Cem. (Paris)*, vol.4, (1980), pp.49-54
- (2.3.-28) Otsubo, Y. Miyai, S. and Umeya, K., *Cem. Concr. Res.*, 10, (1980), pp.631-638
- (2.3.-29) Takemoto, K. and Uchikawa, H., *Proc. 7th Cong. Chem. Cem., (Paris)*, (1980), IV-2/1 - 2/29
- (2.3.-30) Uchikawa, H., *Proc. 8th Cong. Chem. Cem., (Rio de Janeiro)*, vol 1 (1986), pp.249-280
- (2.3.-31) 川田尚哉、根本明洋、セメント技術年報、22、(1968)、pp.124-128
- (2.3.-32) Beedle, S.S., Groves, G.W. and Rodger, S.A., *Adv. Cem. Res.*, 2(5), (1989), pp.3-5
- (2.3.-33) Dobson, C.M., Goberdham, D.G.C., Ramsay, J.D.F. and Rodger, S.A., *J. Mat. Sci.*, 23, (1988), pp.4108-4114
- (2.3.-34) Gutteridge, W.A. and Dalziel, J.A., *Cem. Concr. Res.*, 20, (1990), pp.778-782
- (2.3.-35) Gutteridge, W.A. and Dalziel, J.A., *Cem. Concr. Res.*, 20, (1990), pp.853-861
-
- (2.4.-1) Mehta, P.K., *J. Am. Cer. Soc.*, 56, (1973), pp.315-319
- (2.4.-2) Moore, A.E. and Taylor, H.F.W., *Acta. Cryst.*, B26, (1970), pp.386-393
- (2.4.-3) Mehta, P.K., *Cem. Concr. Res.*, 6, (1976), pp.169-182
- (2.4.-4) Mehta, P.K., *J. Am. Cer. Soc.*, 50, (1967), pp.204-208
- (2.4.-5) Chatterji, S. and Jeffery, J.W., *Mag. Concr. Res.*, 15, (1963), pp.83-86
- (2.4.-6) Mehta, P.K. and Hu, F., *J. Am. Cer. Soc.*, 61, (1978), pp.179-181
- (2.4.-7) Chen, S. and Mehta, P.K., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.257-259
- (2.4.-8) Mehta, P.K. and Wang, S., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.121-122
- (2.4.-9) Negro, A. and Bachiorrini, A., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.677-684
- (2.4.-10) Bentur, A. and Ish-Shalom, M., *Cem. Concr. Res.*, 4, (1974), pp.709-721

- (2.4.-11) Cohen, M.D. and Richards, C.W., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.717-725
- (2.4.-12) Rossetti, V.A. Chiocchio, G. and Paolini, A.E., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.667-676
- (2.5.-1) Daimon, M., Ueda, S. and Kondo, R., *Cem. Concr. Res.*, 1, (1971), pp.391-401
- (2.5.-2) Powers, T.C., *Proc. 4th Int'l Cong. Chem. Cem. (Washington)*, , (1960), pp.
- (2.5.-3) Ciach, T.D., Gillott, J.E., Swenson, E.G. and Sereda, P.J., *Cem. Concr. Res.*, 1, (1971), pp.13-25
- (2.5.-4) Groves, G.W., *MRS Symp. on Microstructural Development During Hydration of Cement (Boston)*, (1986) pp.3-12
- (2.5.-5) Groves, G.W., Le Sueur, P.J. and Sinclair, W., *J. Am. Cer. Soc.*, 69, No.4, (1989), pp.353-356
- (2.5.-6) Barnes, B.D., *Cem. Concr. Res.*, 8, (1978), pp.263-272
- (2.5.-7) Diamond, S., Ravina, D. and Lovell, J., *Cem. Concr. Res.*, 10, (1980), pp.297-300
- (2.5.-8) Rodger, S.A. and Groves, G., *Adv. Cem. Res.*, 1, No.2, (1988), pp.84-91
- (2.5.-9) Odler, I. and Dorr, H., *Cem. Concr. Res.*, 9, (1979), pp.239-248
- (2.5.-10) Chatterji, S., *Cem. Concr. Res.*, 10, (1980), pp.783-787
- (2.5.-11) Diamond, S., *Cem. Concr. Res.*, 2, (1972), pp.617-632
- (2.5.-12) Rayment, D.L. and Majumdar, A.J., *Cem. Concr. Res.*, 12, (1982), pp.753-764
- (2.5.-13) Taylor, H.F.W. and Newbury, D.E., *Cem. Concr. Res.*, 14, (1984), pp.565-573
- (2.5.-14) Uchikawa, H., Uchida, S. and Hanehara, S., *il cemento*, 84, (1987), pp.117-129
- (2.5.-15) Lachowski, E.E. and Diamond, S., *Cem. Concr. Res.*, 13, (1983), pp.177-185

第3章

- (3.2.-1) 国分正胤、河原友純、大齋宗一、*土木学会論文集*、68、別冊1-1 (1960), pp.1-31
- (3.2.-2) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K., *Proc. Int'l Conf. on Slag*

and Blended Cement, Mons (Belgium) (1981)

(3.2.-3) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K., Proc. Int'l Symp. on the Use of Pfa in Concrete, Leeds (England) (1982), pp.83-94

(3.2.-4) Uchikawa, H. Ogawa, K., and Uchida, S. Proc. Ann. Mtg. of Material Research Society, M4.4, Boston (1982) pp.192-202

(3.2.-5) Shropshire, J.A., J. Colloid Interface Sci., 25, (1967), pp.389-391

(3.2.-6) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、第1回セメント協会研究所討論会要旨集、(1982), pp.1-6

(3.2.-7) 坂井悦郎、山中清二、大門正機、近藤連一、日本化学会誌、(1977), pp.208-213

(3.2.-8) Corrin, M.L., Lind, E.L., Roginsky, A. and Harkins, W.D., J. Colloid Sci., 4, (1949) pp.485-494

(3.2.-9) Arai, H. and Yoshizaki, K., J. Colloid Interface Sci., 35, (1971), pp.149-151

(3.2.-10) 堀口博、"新界面活性剤"、三共出版 (1975)

(3.3.-1) Uchikawa, H. and Furuta, R., Cem. Concr. Res., 11, (1981), pp.65-78

(3.3.-2) 坂内秀雄、中川晃次、石膏と石灰、97, (1968), pp.253-259

(3.3.-3) 近藤和吉、藤井欽二郎、窯業協会誌、82[6], (1974), pp.333-336

(3.3.-4) Suzuki, K., Nishiyama, T., Kato, K. and Ito, S., Cem. Concr. Res., 11, (1981), pp. 759-764

(3.3.-5) Daimon, M. and Roy, D.M., Cem. Concr. Res., 8, (1978), pp. 753-764

(3.3.-6) Balioulet, M. and Lagrand, C., Materials and Structures, 10, No.60 (1977), pp.365-373

(3.3.-7) Asaga, K., and Roy, D.M., Cem. Concr. Res., 10, (1980), pp. 287-295

第4章

(4.3.-1) Gutteridge, W.A, Cem. Concr. Res., 9, (1979), pp. 319-324

(4.4.-1) Maki. I. and Chromy, S., il cemento, 75, (1978) pp.247-252

(4.4.-2) Maki. I., Nishi, M. and Sugimura, T., Cem. Assoc. of Japan, 79[7], (1971), pp.241-245

(4.4.-3) Regourd, M., il cemento, 75, (1978), pp.323-336

(4.4.-4) Uchikawa, H. and Uchida, S., Proc. 7th Int'l Cong. Chem. Cem., (Paris) III,(1980), IV24-29

(4.5.-1) Kondo, R. and Ueda, S., Proc. 5th Int'l Cong. Chem. Cem., (Tokyo) II, (1968), pp.203-248

(4.5.-2) de Jong, J.G.M., Stein, H.N. and Stevels, J.M., J. Appl. Chem., 17, (1967), pp.246-250

(4.5.-3) Young, J.F., Cem. Concr. Res., 2, (1972), pp. 415-433

(4.5.-4) Powers, T.C., J. Res. Dev. Labs. Portland Cem. Ass., 3, (1961), pp.47-56

(4.6.-1) Gebauer, J., Zement-Kalk-Gips, 31, (1978), pp.302-304

(4.6.-2) Locher, F.W. Richartz, W. and Sprung, S., Zement-Kalk-Gips, 29, (1976), pp.435-443 ; 33,(1980), pp.271-277 ; 35,(1982), pp.669-676

第5章

(5.3.-1) Chung, F.H., J. Appl. Cryst., 7, (1974), pp.519-525

(5.4.-1) Stein, H.N. and Stevels, J.M., J. Appl. Chem., 14,(1964), pp.338-346

(5.5.-1) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、第10回セメントコンクリート研究討論会講演要旨集、(1983), pp.13-18

(5.5.-2) Bakker, R.F.M., Proc. 5th Int'l Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, S252/29, (Cape-Town) (1981)

(5.5.-3) 後藤誠史、茂啓二郎、高木達雄、大門正機、セメント技術年報、36, (1982), pp.49-52

(5.5.-4) Smolczyk, H.G., Proc. Symp. on Alkali- Aggregate Reaction Measures, (Reykjavic) (1975) pp.183-188

第6章

(6.2.-1) Ragozina, T.A., Zh. Phikl. Khim., Mosk, 30, (1957), pp. 1682

(6.2.-2) Klein, A. and Troxell, G.E., Proc. ASTM, 58, (1958), pp. 986

(6.2.-3) Fukuda, N., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, (1961), pp.138-139

(6.2.-4) Halstead, P.E. and Moore, A.E., J. Appl. Chem., 12, (1962), pp.413-417

(6.4.-1) Ish-Shalom, M. and Bentur, A., Cem. Concr. Res., 4, (1974), pp. 519-532

(6.6.-1) Klein, A. and Mehta, P.K., Proc. 5th Int'l Cong. Chem. Cem., (Tokyo) IV, (1968), pp.33340

(6.6.-2) Gupta, P., and Chatterji S. and Jeffery, J.W., Cem. Technol., 1, (1970), pp.3 ; 3, (1972), pp.21 ; 3, (1972), pp.146 ; 4, (1973), pp.63 ; 4, (1973), pp.146

(6.7.-1) Mehta, P.K., J. Am. Cer. Soc., 52, (1969), pp.521-522

(6.7.-2) Lieber, W., Zement-Kalk-Gips, 16, (1963), pp.364-365

(6.7.-3) Satava, V. and Veprek, O., J. Am. Cer. Soc., 58, (1975), pp.357-359

(6.7.-4) Mchedlov-Petrosyan, O.P., Babskin, V.J. and Metveev, G.M., "Thermodynamics of Silicate", VEB-Verlag fur Bauwesen, Berlin (1965)

著者の論文リスト

(論文)

- (1) Ogawa, K. and Roy, D.M. "C₄A₃S̄ Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: I. Expansion: Ettringite Stability" *Cem. Concr. Res.*, 11, 741~751 (1981)
- (2) Ogawa, K. and Roy, D.M. "C₄A₃S̄ Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: II. Microstructural Observation of Expansion" *Cem. Concr. Res.*, 12, 101~109 (1982)
- (3) Ogawa, K. and Roy, D.M. "C₄A₃S̄ Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl" *Cem. Concr. Res.*, 12, 247~256 (1982)
- (4) Ogawa, K., Uchikawa, H., Takemoto, K., and Yasui, I., "The Mechanism of the Hydration in the System C₃S-pozzolana" *Cem. Concr. Res.*, 10, 683~696 (1980)
- (5) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K., "Influence of CaSO₄·2H₂O, CaSO₄·1/2H₂O and CaSO₄ on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree" *Cem. Concr. Res.*, 14, 645~656 (1984)
- (6) Uchikawa, H., Ogawa, K., and Uchida, S., "Influence of Character of the clinker on the Early Hydration Process and Rheological Property of Cement Paste" *Cem. Concr. Res.*, 15, 561~572 (1985)
- (7) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K., "Measurement of the Amount of Absorbed Organic Admixture using Ultra Violet Spectrophotometry" *Il Cemento*, 82, 211~220 (1985)
- (8) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、岡村隆吉、"セメントの凝結、初期水和過程に及ぼす CaO の混合粉砕の効果" *窯業協会誌* 93, [4] 201~208 (1985)

(参考論文)

- (9) 鈴木保良、小川賢治、菱山恵子、“クリンカー鉱物の水和組織の観察”
セメント技術年報 32, 55~58 (1978)
- (10) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、“フライアッシュのキャラクターと
各種混和剤の吸着特性”
セメント技術年報 36, 53~56 (1982)
- (11) 内川浩、小川賢治、宇智田俊一郎、“フライアッシュのレオロジー特性
に及ぼす混和剤の影響”
セメント技術年報 37, 53~56 (1983)
- (12) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、“まだ固まらないフライアッシュセ
メントペーストのレオロジカルな性質に及ぼすフライアッシュのキャ
ラクターの影響”
セメント技術年報 37, 45~49 (1983)
- (13) 内川浩、宇智田俊一郎、小川賢治、“スラグ・フライアッシュを含むセ
メント硬化体中のアルカリイオンの拡散”
セメント技術年報 38, 62~65 (1984)
- (14) Uchikawa, H., Ogawa, K., and Uchida, S., “Influence of Organic
Additives on the Rheological Properties of Fly Ash Cement Paste”
小野田研究報告 第35巻 第2冊 第110号 (1983)
- (15) Uchikawa, H., Uchida, S. and Ogawa, K., “Influence of Character of
Blending Component on the Diffusion of Na and Cl Ion in
Hardened Blended Cement Paste”
Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cem. (Brazil) IV. 251~256 (1986)

謝 辞

本論文のとりまとめにあたり、主査をお引き受けいただいた名古屋大学大学院工学研究科、河本邦仁教授には懇切丁寧な御指導、御指示を受け心から御礼申し上げます。また名古屋大学平野眞一教授、長岡技術科学大学高田雅介教授、名古屋大学余語利信助教授、桑原勝美講師には、本論文の提出に当たり貴重なる御教示、並びに御意見を賜り深く感謝いたします。

本論文は、秩父小野田株式会社中央研究所での約 10 年間の研究成果をまとめたもので、提出の許可をいただきました谷口正次専務取締役、下田孝取締役中央研究所長に深謝いたします。また実際の研究にあたりましては、内川浩氏（現：金沢工業大学教授）、宇智田俊一郎氏から格別の御指導をいただき、深く感謝いたします。Pennsylvania 州立大学、D.M.Roy 教授には客員研究員時の研究指導を戴きました。また共に研究を行った羽原俊祐、岡村隆吉各氏、並びに論文のとりまとめに適切なお助言をいただきました石崎寛治郎氏に感謝いたしたいと存じます。

本論文は、その他にも多くの方のご協力によって完成したものであり、ここに改めて感謝の意を表すものであります。

漢籍・本邦書に在る性質に關する研究