

氏名(本籍)	田中弘文(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工第87号
学位授与年月日	昭和44年11月5日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和28年3月 東北大学工学部化学工学科卒業
学位論文題目	ポルトランドセメントの初期水和に及ぼす薬剤添加の影響に関する研究
	(主査)
論文審査委員	教授 村上 恵一 教授 梅屋 薫 教授 岡部泰二郎

## 論文内容要旨

### 第1章 緒言

現在、我国におけるポルトランドセメント製造量は約5,000万屯近くの大量に達しつつあり、且つこれらのセメントの品質は規格値を満足し、多くは規格をこえる優れた均一な製品である。しかしながら、最近の施工技術はこれらの規格値を満足するセメントよりえられるモルタルやコンクリートの品質では不充分でもっと広汎な性質を必要としている。コンクリートの性質は通常混合する砂、砂利、水などの粒度分布や混合量をかえることによって多小の変化は求められるけれども、施工技術上要求される性質はそれを遙かに越えているものも多い。

これらの要求の多くはコンクリートが未だ固まらない流動性の残る時期に満たされなければならないもので、しかもその必要な処置が硬化後の性質に悪い結果を残さないものでなければならない。

いくつかの例を上げると、コンクリートは基本的条件として作業性がよく均質で高強度をもたねばならない。このためには、異なる密度、異なった大きさをもつ材料からなるコンクリートでは各材料の偏在しない均質化が要求される。また高強度をうるためには混水量を減らさねばならない、しかも流動性が要求される。この要求を満足するためにはどうしても2次的な添加剤を必要とし、現在広義の界面活性剤として分散剤、空気連行剤の使用が一般化されている。

また、コンクリートの適正な製造を目的として実施された生コンクリート(Ready-mixed Concrete)では都市交通の複雑さから長時間に亘る輸送が必要とされている。このためには規格値をこえる時間において凝結を遅延しなければならないし、遅延された凝結後の硬化で強度発現は正常でなければならない。現在いくつかの遅延剤が使用されつつあるが明らかではない。

他方、広義の遅延剤に属するがコンクリートにとっては毒物であるものの偶発的な混入を考えなければならない。また避け難い遅延剤の混入に対しても十分な判断を必要とする。

凝結硬化促進剤は寒期の施工、緊急の施工、セメント2次製品の大量生産には必要なものであるが、現在よく知られている塩化カルシウムは優れた促進剤であるが、コンクリート中の鉄筋を錆させる。したがって、この作用を防ぐか代るべき促進剤が必要である。

以上のように、セメント、コンクリートの性質を2次的に変える添加剤はすでにいくつかのものが実用化されている。しかし、これらの詳細な作用機構は未だ十分に解明されていない。むしろ、添加剤を含まないポルトランドセメントの水和に関連して数多くの研究がなされている現在である。なぜならば、セメントはその構造からみて多成分鉱物の数多くが複雑にからみ合った熔結組織であり、ポルトランドセメントの水和では、これらの鉱物がお互に干渉し合い、たとえ水和の速い鉱物でも水和の初期に完全に水和が完了する可能性が少ない。

したがって、現在も研究の多くは純粋なセメントの水和に向けられており、添加剤を含む系の研究は複雑さをますのであまり試みられていない。しかし、添加剤を含むポルトランドセメントの水和初期の研究は実用上必要であるから、本論文では、ポルトランドセメントの凝結、初期の硬化に関連が深いことが知られている $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ や $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を対象にして添加剤の共存下での水和を検討し、また新しい添加剤の効果を明らかにすることを目的として研究し、その結果を第3章に示す。

第3章に先だって第2章では、通常ポルトランドセメントの凝結現象における $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和について未だ説明の不充分な所もみられるので、カルシウムアルミノフェライト相の水和研究も含めて検討する。

第4章では薬剤添加とは少し趣を異にするが、いくつかの興味ある題目として、ガラス状スラグ鉱物の水熱硬化強度に対する成分の影響とスラグを多量に含むセメントペースト硬化体の表面劣化

について検討する。

## 第2章 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とカルシウムアルミノフェライト相の水和とポルトランドセメントの凝結との関係

### 2-1 石膏や消石灰の存在下での $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和経過の測定<sup>1)</sup>

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  はクリンカー鉱物中で最も水和が速く、水和初期におこる急激な硬ばりに深い関連をもっている。この水和を抑制することがポルトランドセメントの正常凝結を達成することになる。従来の研究では、Rollerは消石灰がその主要な働きをすると述べた。また石膏のみが役立つなどの結果が示された来たが、それぞれの作用についての詳細な検討は少ない。

本論文では薬剤が注水直後に  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と反応することが考えられるので、その参考状態として改めて石膏と消石灰の単独又は両者の存在下での  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和と凝結への関連を検討した。

以下第2章、第3章においても主として用いた実験装置は図1、図2に示す熱量計で、前者は断熱型、後者は伝導型である。その他はX線回折装置、示差熱天秤装置、電子顕微鏡などを使用した。

まず、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和について、石膏、消石灰、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を共存物としていくつかの組合せでその水和発熱経過を断熱熱量計で測定した。

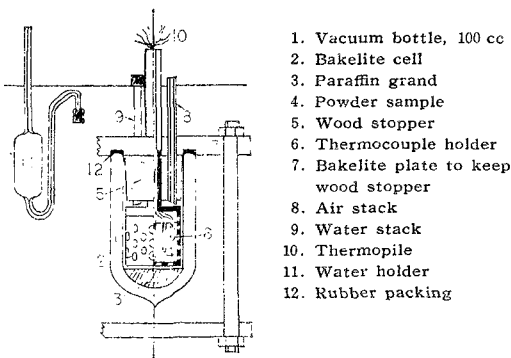
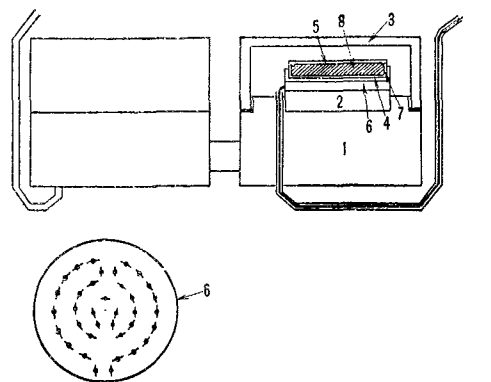


Fig. 1. Cross-section through calorimeter.

1. Vacuum bottle, 100 cc
2. Bakelite cell
3. Paraffin grand
4. Powder sample
5. Wood stopper
6. Thermocouple holder
7. Bakelite plate to keep wood stopper
8. Air stack
9. Water stack
10. Thermopile
11. Water holder
12. Rubber packing



1. Aluminum block.
2. Aluminum base.
3. Aluminum cap.
4. Copper vessel. (Outer tray)
5. Steel cap.
6. Polyvinylchloride heat flow meter.
7. Sample holder (Inner tray)
8. Cement paste.

Fig. 2. Cross section of the devised conduction calorimeter.

これらの系は次のようになる。

- |   |   |
|---|---|
| (1) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系  | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の基本的水和特性を示す。      |
| (2) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ 系                                  | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和がなんらかの原因で抑制されたとき。(薬剤添加) |
| (3) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系   | 無石膏ポルトランドセメントクリンカー粉末の水和(無 $\text{SO}_3$ )                   |
| (4) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} -$ 飽和<br>$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液系                    | (2)と同様で初め少量の消石灰が供給される。                                      |
| (5) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系         | ポルトランドセメントに近いが初期より多量の消石灰が供給される。                             |
| (6) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系 | ほぼポルトランドセメントの水和に相当する。                                       |

(1)の水和は急激でペーストは急激に硬ばる。生成水和物は  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (六角板状晶)と少量の  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (六角板状晶)を生じる。(1)の系で  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和は温度の影響を著しくうけ、水和温度が高いと注水直後の発熱は大きい(55℃ではすぐ発熱(水和)は停止するような状況になる。この理由は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (等軸晶系)が表面を蔽うように生成するからである。したがって、10時間までの水和では低温の方が水和はよく進む。

(2)の水和は急激でペーストは急激に硬ばる。生成水和物はエトリンジャイト(高硫酸塩型カルシウムスルホアルミネート水和物  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31 \sim 32\text{H}_2\text{O}$ )であり、比較的大きな結晶が生成する。石膏のみの添加では急結し、練殺しをしなければ急結は防ぎえない。但しポルトランドセメントでは急結はおこらない。

(3)の水和は、注水直後やゝ停滞するが間もなく急激に水和して硬ばる。生成物は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (六角板状晶)で消石灰のみの添加では急結も水和も抑制できない。

以上の3例は急結現象を示す場合で急速な水和による多量の水和物の生成(固体量の増加)、ペースト中の水量の激減、水和生成物のからみ合いが急結の原因と考えうる。

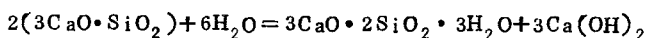
(4)では、注水直後の水和は著しく抑制されるが暫くして発熱は急上昇する。これから  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和抑制には両者の共存の必要ことがわかる。急上昇は消石灰の不足を示し、ペーストは硬化し始める。生成物はエトリンジャイトやモノサルフェート( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 低硫酸塩型カルシウムスルホアルミネート水和物, 六角板状晶)である。

(5)ではさらに  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和は抑制され、長時間その状態が続く。生成物はエトリンジ

サイトであり、抑制の続く間はペーストは全く硬化しない。したがって水和の抑制には十分な石膏と消石灰の添加量が必要であることがわかる。そして、この間のエトリンジサイトの生成量も少ない。

(6)では注水直後に急激な発熱があるがすぐ抑制されて、そのまま長時間続く。急激な発熱は注水直後に  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和にやや遅れがあり、消石灰の供給が不十分であるためである。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和反応は以下のように示しうる。



以上6つの組合せの水和をまとめると石膏、消石灰ともに、それぞれ単独では  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和抑制力はなく、両者の共存が必要である。とくに、石膏が消費されることは勿論であるが、消石灰もまた消費されていることが明かとなった。

#### 2-2 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和抑制における消石灰の効果<sup>2)</sup>

2-1で  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和抑制には石膏と消石灰の共存が必要であり、その際消石灰が消費されていることを推察した。これを確かめるため、ここでは伝導熱量計を用いて検討した。

消石灰の有効性を確かめる一つの方法として水和熱発生速度曲線で第3ピーク（ポルトランドセメントの水和熱発生速度曲線での発熱ピークの呼称）の位置を調べることが適切と考えた。この第3ピークの発生は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と石膏の反応でエトリンジサイトが生成し、その生成のために石膏が消費されて枯渇する近くになるとエトリンジサイトの被膜が内圧のために裂け始める。この時期に被膜内部に残存していた未水和  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が水和し、エトリンジサイトが壊れてモノサルフェートが急激に生成することが知られている。したがって消石灰の添加量によって第3ピークの発生の時期が左右されるか否かによって消石灰の有効性を知ることができる。すなわち石膏量の単独添加では石膏量が多いと第3ピークの発生は遅れる。しかし、注入直後の急結には“練殺し”が必要である。次に同じ石膏量でさらに消石灰を加える。消石灰を加えたペーストでは注水後の硬ばりはなく、同じ石膏量でも第3ピークに遅れが大きい。同じ水和を  $35^\circ\text{C}$  で行なうと消石灰の存在が第3ピークの遅れに直接関係していることが一層よくわかる。

X線回折図でもモノサルフェートの生成がはっきり認められ、同時に  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  やこれとモノサルフェートの固溶体が生成していることもわかる。

石膏量を一定にして消石灰添加量を変えると消石灰量の多いほど第3ピークは遅れ、消石灰が消費されていることが明らかとなる。消石灰の行方についてはX線回折によってエトリンジサイトが生成する場合でも  $2\theta = 10 \sim 12$  にかけて巾広い回折が現われることにより、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  系では非平衡生成物としての  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が生成している。（又は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ゲルよりの生成も可能）ことが認められる。この生成物は六角薄板状晶でエト

リンジヤイト結晶間の粗い隙間を埋めて被膜を緻密にするか又は  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  の一部を消費して石膏の減少を緩和していると考えられる。

消石灰の作用について最近森ら<sup>3)</sup>は消石灰があるとエトリンジヤイトの結晶が小さくなって被膜が緻密になると述べている。また Copeland<sup>4)</sup>は消石灰の作用は不明であると述べている。消石灰が  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  の加水分解を抑えていることも可能な説明の一つである。

### 2-3 カルシウムアルミノフェライト相とそのガラス相の水和<sup>5)</sup>

カルシウムアルミノフェライト相は  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  と共にポルトランドセメントクリンカー中で間隙相を形成する。この間隙相はポルトランドセメントクリンカー製造の際、焼成炉中で最も速く形成され、焼結体では融液となって、ユーライト、ビーライトの結晶生成に役立つ、クリンカーの冷却過程では最も遅く固化し、ユーライト、ビーライト結晶の間隙を埋める。組成は主として、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  よりなるが急冷によってガラス状態となり、その他の  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  なども含有する。クリンカーの急冷が良好であるときは  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  もその殆んどが晶出することなく間隙相に混然一体化される。このためカルシウムアルミノフェライト相はポルトランドセメントの水和初期に深い関連をもつが、その組成、生成状態が複雑なために、この相の水和の研究は数が少なく詳細になされていない。

ここでは比較的数多く組成のことなるカルシウムアルミノフェライト相の鉱物を結晶として、またガラスとして合成し、その水和性を比較したがより詳細な検討には至っていない。

合成試料は  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の4つの固溶体とこのうちの1つの固溶体に  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  を加えたもの6種類である。6種のものはいずれも  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  より  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  共に多い組成である。これら鉱物をガラス化したときのガラス化度と屈折率を測定した。

水和速度の検討は前述の断熱熱量計を使用して、発熱量の時間的変化と水和部分の X線定量より行なった。

純水中の水和では、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有の多いものほど水和は速く、その傾向は  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  の水和進行に依っている。ガラス化物の水和は遅い。水和の進行形成は侵食反応に依っているので、Yanderの式を用いると注水後5時間迄に屈折点が現われ、この点を境として六角板状晶が等軸晶系水和物に変わることがわかった。また Evans の対数法則を適用すると10時間まで一本の直線として水和進行を表わすことができる。

カルシウムアルミノフェライト相の水和物中には一般に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が固溶していることが知られ、元の鉱物中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多いほど水和物中に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶量も多くなることも知られている。これに加えて水和温度が低いほど同一鉱物の水和でも  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の固溶量が多くなることを明らかにした。

石膏とエーライトの共存では両者が充分ある間は水和の進行は時間に対してほぼ直線的であり、温度上昇とともに水和が速くなり、活性化エネルギーとして  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 166 について  $11 \text{ Kcal/mol}$ ,  $10 \text{ Kcal/mol}$  をえた。

### 第3章 ポルトランドセメントおよびポルトランドセメントクリンカー鉱物の水和初期におよぼす薬剤添加の影響

#### 3-1 まえがき

第3章は本論文の中心になる所である。薬剤添加の目的は緒言において述べたように、また、Vivian<sup>6)</sup>のべたように“未だ固まらないセメント-水系に加えて硬化後に悪い影響を残さぬようにして未だ固まらないセメント-水系の性質を変える”ことである。Vivianは添加薬剤の種類を6つに分類した。また Taplin<sup>7)</sup>は無機、有機化合物の多くについてポルトランドセメントに対する凝結遅延作用の強弱を示した。本章では新しい遅延剤2種、その他の遅延剤約4種新しい促進剤1種、その他の促進剤約2種について、その作用と作用機構を検討する。

#### 3-2 ポルトランドセメントの凝結遅延剤としての亜硫酸カルシウムの作用<sup>8)</sup>

現在石油系燃料を使用する火力発電所や諸工業、硫酸塩、硫化物を取扱う金属精錬や化学工業などから放出される排ガス、排煙中の亜硫酸ガスは大方の工業地帯において大気汚染の原因となりつつある。これを除害する有力な手段としてガス中の亜硫酸ガスを石灰乳で吸収し、亜硫酸カルシウムとして固定し、これを特殊な酸化器で酸化し、無害にして有用な石膏に転換するプロセスが堀、村上両教授によって発明され、その後工業化された。

このプロセスで途中にえられる亜硫酸カルシウムをポルトランドセメントに加えた所著しい凝結遅延作用がえられ、硬化後にも悪い効果を残さぬことが村上教授によって明らかにされた。<sup>9)</sup>

ここでは亜硫酸カルシウムの遅延作用を明らかにするため、セメント鉱物  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ポルトランドセメントに対する作用とその作用機構を検討する。

亜硫酸カルシウムは単独でポルトランドセメントクリンカー粉末に加えてもその急結を抑えることはできない。石膏の併用が必要である。クリンカー鉱物の  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  は亜硫酸カルシウムと反応して新化合物を作る。その組成はX線回折と示差熱天秤によって  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  であることがわかった。この化合物は  $190^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  で2回脱水し、1次脱水後は  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 2次脱水後は無定形となる。 $700^\circ\text{C}$  で発熱して化合物中の亜硫酸カルシウムは酸化して石膏となる。また  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  はエトリンジヤイトに似た放射針状結晶として生成する。

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  に対して石膏と亜硫酸カルシウムが共存するときは先に石膏が反応してエトリン

ジャイトを作り，そのあとに亜硫酸カルシウムが反応して  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を形成する。

ポルトランドセメントに亜硫酸カルシウムを加えると，その凝結を著しく遅延する。遅延の主因はエーライト相の水和を 2.5～3 時間（4% 添加）遅らせることにある。一般に石膏はエーライト相（ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）の水和を促進するが， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の混合粉末に亜硫酸カルシウムを加えても僅かな遅延のみで著しい遅延はみられない。別の言葉で云えば亜硫酸カルシウムは  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和を促進しないし著しく遅延もしない。

それで石膏，消石灰の共存下の  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の水和にさらに亜硫酸カルシウムを加え，第 3 ピークの発生における亜硫酸カルシウムの効果をみると，石膏，消石灰共存よりも亜硫酸カルシウムが共存するときの方が第 3 ピークは遅延される。しかし亜硫酸カルシウムをある量より多く加えてもそれほどの効果はみられない。

以上より，ポルトランドセメントを通常より遅延させるためには，石膏添加量は初期の急結を抑えるのに必要な量があればよい。これに亜硫酸カルシウムを加えると遅延がえられる。亜硫酸カルシウムは  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和を促進しないし，遅延もしない。多量の石膏を加えるとエトリンジャイトを形成した上あまった石膏は  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和を促進するので亜硫酸カルシウムを加えても遅延はえられ難い。亜硫酸カルシウムは石膏より遅れて  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と反応し，石膏の不足を補って未水和の  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を消費し，エトリンジャイトの被膜を補強して第 3 ピークの発生を促進する。間隙相で包まれている  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の水和はエトリンジャイトの被膜で水和が遅延される場合もある。

### 3-3 ポルトランドセメントおよびその合成鉱物の水和におよぼす亜硫酸ソーダの遅延作用について<sup>10)</sup>

現在，日本のポルトランドセメントの工業規格では石膏以外の粉末の添加は認められていない。それで 3-2 の亜硫酸カルシウムもモルタルやコンクリートに加えることになるが，そのときには濃度調整の容易な液体が便利である。

亜硫酸ソーダもポルトランドセメントの凝結を遅延する。1.5% で正常な凝結時間の 2 倍以上遅延する。2% 以上では急結する。この 2 つの異なる作用が添加量の大小でおこるのでこれらの作用機構を検討する。亜硫酸ソーダは強度発現にも良好な効果をもっている。

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  に亜硫酸ソーダを加えるといずれの濃度でも水和発熱は抑制される。とくに 5，10% ではペーストは急結する。これは亜硫酸ソーダと  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  が複分解反応をおこしてアルミナゲルが生成し，ゲルセツトするためである。 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  に亜硫酸ソーダを加えるといずれの濃度でも発熱は多くなる。アルカリによって水和が促進されたと考えられる。しかし，5，



10%では大きな発熱があって急結する。これも分解反応でシリカゲルができてゲルセットしたためである。 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が急結するような濃度の亜硫酸ソーダの添加では $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の表面に電子顕微鏡写真でゲル状生成物がみられる。しかし、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と石膏が共存すると亜硫酸ソーダの濃度の薄いときは水和が遅れる。これは $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と亜硫酸ソーダの反応で生成した珪酸ソーダが石膏と反応してシリカゲル又は珪酸石灰水和物を作って $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和を抑制するためとおもわれる。

したがって、ポルトランドセメントの凝結遅延作用も石膏の共存下で $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に対する亜硫酸ソーダの作用をみななければならない。無添加の正常な $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和では第3ピーク( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の再水和)は約30時間後に現れるが、亜硫酸ソーダの添加で $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和は遅れて、第3ピークは第2ピークの前に現われる。これは $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和が抑制されるために消石灰が放出されないで $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と石膏によるエトリンジヤイト生成が速められ、石膏が早く枯渇して、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の再水和が速められたのである。

亜硫酸カルシウムと亜硫酸ソーダは同じ遅延剤でも $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の再水和には逆の効果もっている。しかし、ポルトランドセメントの遅延においては両者とも $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和に対して無関係か又は抑制であって、促進はいずれもおこらない。

#### 3-4 ポルトランドセメントおよびその合成鉱物の水和におよぼす糖類の影響<sup>11)</sup>

糖類はポルトランドセメントの水和にとって毒物とも云うべき強力な凝結、硬化遅延剤として古くよりよく知られている。とくにサッカロースは著しく1%添加では3ヶ月後も強度が出ないと云われている。従来の研究では凝結、強度試験に集中され、セメント鉱物に対する作用については深く触れられていない。

ここではポルトランドセメント、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ に対するサッカロース、 $\text{d}$ -グルコース、デキストリンの作用について検討する。

ポルトランドセメントの凝結、強度発現に対するサッカロースの作用はよく知られているが、ここで用いた3種の糖の作用の強さはサッカロース> $\text{d}$ -グルコース>デキストリンの順になる。これらの糖は水和の激しい生石灰の水和をも抑制する。

サッカロースは石灰と反応して溶解度の大きいdilime-saccharateを作ることはよく知られているし、反応温度がやや高いと難溶性のtrilime-saccharateやhigherlime-saccharateも作る。種々の濃度のサッカロースの溶液と生石灰の反応では、dilime-saccharateの溶解度以内でも固相にサッカロースが移行しているので、生石灰粒子表面にtri-又はhigherlime-saccharateの生成がある。生石灰の水和を抑制するのはこれらの糖酸石灰の被膜生成と考えら

れる。

次に約5%のサッカロースの溶液に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を加え、反応後上澄液を採取すると暫くして白色沈澱がえられる。この組成は dilime-saccharate とアルミナゲルよりなっている。したがって、濃度の大きいサッカロース溶液でポルトランドセメントや $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を混練すると急結するが、これはアルミナゲルや dilime-saccharate のゲルセットによるものである。このことは D'Ans, Eick の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系平衡図<sup>12)</sup>で溶液中の消石灰がサッカロースと結合したため、平衡がアルミナゲルの生成領域にずれたことになる。電子顕微鏡写真でもゲル状物質が $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 表面に生成することがわかる。サッカロースなどの糖があっても $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と石膏によるエトリンジャイトの生成は可能である。

石灰と $\alpha$ -グルコースは反応してその還元性炭素基に石灰が結合して monolime-monoglucose を作る事が知られている。この部分を予めメチル基で塞いだ $\alpha$ - $d$ -メチルグルコシドは $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和を遅延しない。

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和は3種類の糖のいずれの濃度でも水和が抑制される。その水和過程で主として抑制される部分は注水後の "dormant period" と呼ばれる部分であり、この期間が長くなる。この作用も $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 粒子表面に難溶性の糖酸石灰化合物が生成するためと考えられる。

### 3-5 ポルトランドセメントの凝結調節剤としての磷酸石膏の利用<sup>13)</sup>

現在、湿式磷酸製造より副生する磷酸石膏は多量の生産額に達したポルトランドセメント工業にとってその凝結調節用石膏として天然石膏に代って豊富にして割安な石膏資源となっている。

湿式磷酸製造は1920年代に工業化されたが従来の方でえられる磷酸石膏は多量の不純物を含み、それらがセメントの水和に有害であるため、化学的再生処理を加えなければ使用しえない。堀、村上両教授は良質の磷酸石膏を製出する湿式磷酸製造法を検討し、半水石膏の生成とその再結晶化、半水石膏と2水石膏間の溶解度差、半水石膏の準安定性、良質の2水石膏種子の利用、結晶成長を妨害する不純物を易反応性珪酸による除去などの操作を加えて、半水石膏-2水石膏法湿式磷酸製造法を確立した。このプロセスからえられる磷酸石膏を調べた所極めて不純物の少ない良質のものであった。<sup>16)</sup>

磷酸石膏に伴う不純物は従来の石膏に較べて特殊な化合物であるため、規格分析法でも適切な操作は示されていなかったが、村上教授によって試みられた操作法<sup>16)</sup>は、その得られた結果が磷酸石膏の外観、性質を判定するために適切なものであることがわかった。

磷酸石膏の不純物がポルトランドセメントの水和に悪い影響があることは従来報告されて来ている。その有害と考えられる不純物は磷酸、磷酸1石灰、磷酸2石灰、珪酸ソーダなどであり、そのうちの磷酸2石灰は2水石膏と結晶がよくにているので2水石膏結晶中に固溶する。これらの不

純物はセメント-水系で作用してポルトランドセメントの凝結を遅延し、初期強度の発現を損う。

これらのことは知られているが、どの種の不純物がどの程度の作用をどのようなクリンカー鉱物に与えるかについては詳細に検討されていないので、ここでは以上の諸点について検討する。

日本各地の磷酸工場より集めた磷酸石膏について、前述の新しい不純物分析法で不純物量を求めると半水石膏-2水石膏法と2水石膏法よりえられた磷酸石膏の間には表面附着水溶性  $P_2O_5$ ，固溶  $P_2O_5$  の値について大きなひらきがあり、前者では両不純物とも少ない。

不純物を試薬として普通ポルトランドセメントに加え、凝結・強度試験を行なうと、磷酸石膏に含まれる位の量では影響が少ない。したがって、不純物のいくつかの共存の効果が大きいのであろう。磷酸石膏をポルトランドセメントに加えると不純物の多いものは凝結遅延が現われる。また早強ポルトランドセメントの1日強度も不純物の多い磷酸石膏では低く出る。

不純物がどのクリンカー鉱物に作用するかをみるために磷酸石膏や合成純石膏，合成固溶石膏に不純物として水溶性  $P_2O_5$ ，水溶性 F を附着した合成磷酸石膏を作り、これらをポルトランドセメントクリンカー粉末に加え、伝導熱量計で水和熱発生速度を求めた。

不純物の影響は主に第2ピーク（エーライト相の水和）の発生を遅延する傾向がある。磷酸石膏でも良質のものは純石膏に較べて遅延の程度は少ないが、不純物の多いもの（D-1）は遅延が著しい。合成磷酸石膏のうち固溶  $P_2O_5$ ，水溶性  $P_2O_5$  の効果は少ないが水溶性 F を含むものでは遅延が著しい。ただ、第2ピークは遅れて発生しても大きさは変わらないで、また24時間以内にピークは終了する。

$3CaO \cdot Al_2O_3$  と  $3CaO \cdot SiO_2$  の混合粉末に磷酸石膏を加えると第2ピークの発生はポルトランドセメントでの場合よりも同じ不純物量で遅れが大きい。これはポルトランドセメントでは他の成分によって不純物の作用が緩和されているのであろう。とくに目立つのは第3ピークが不純物によって著しく速められることである。不純物のないときは約30時間後に発生するが不純物によって10～20時間内に現われる。この傾向は亜硫酸ソーダの場合ににている。 $3CaO \cdot SiO_2$  に対する水和抑制作用が強い不純物の場合ほど第3ピークの発生は促進される。

また、ポルトランドセメント、 $3CaO \cdot Al_2O_3$  と  $3CaO \cdot SiO_2$  混合物に磷酸石膏および合成磷酸石膏を加えたペーストの各材令の水和物を水蒸気吸着法で比表面積を測ると不純物の多いものでは注水後30分から1日位の間で比表面積の増加が少なく、明らかにエーライトの水和が遅れることを示している。しかし、24～48時間でほとんど回復しているので3日強度には影響がないと考えられる。

水溶性  $P_2O_5$  と水溶性 F の遅延作用については、これらの不純物が  $3CaO \cdot SiO_2$  粒子表面に反応によって高石灰型磷酸塩、弗化カルシウム、シリカゲル、珪酸石灰水和物などの難溶性化合物の

被膜を作って水和を一時的に遅延することがわかった。

### 3-6 ポルトランドセメントの凝結硬化に対するチオ硫酸カルシウムの促進作用と他の無機塩類との比較<sup>18)</sup>

塩化カルシウムはポルトランドセメントの凝結硬化促進剤として極めて優れたものであるが、コンクリート中に長く残る塩素イオンは鉄筋を錆させるので好ましくない。ここでは鉄筋を腐食しないと考えられるチオ硫酸カルシウムがポルトランドセメントの凝結硬化を促進する傾向があるので他の無機塩類と比較しつつその作用を検討する。

普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、2種高炉セメントに対する塩化カルシウム、硝酸カルシウム、チオ硫酸カルシウムの凝結促進作用を比較すると、チオ硫酸カルシウムは3種のポルトランドセメントの凝結を促進する。強度発現に対する促進作用では、普通ポルトランドセメントに対しては塩化カルシウムに劣るが、高炉セメント(2種)に加えるとその1日強度を普通ポルトランドセメント並に引き上げ、しかも長期強度を損わないので適当である。

ポルトランドセメントに各種無機塩類を加え、断熱熱量計でその水和発熱経過をみると、エーライト相が主として促進されること、促進順位は $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{CaI}_2$ 、 $\text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2 \doteq \text{MgCl}_2 > \text{CaNO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2 > \text{CaS}_2\text{O}_3 > \text{CaNO}_3$ のようになる。塩化アルミニウムは薄い濃度で効果的であり、硝酸カルシウムは促進作用が弱い。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に加えた場合には、チオ硫酸カルシウムでは第2ピークの発生は添加濃度の増加とともに速められるが発熱量は増加しない。これは強度発現で塩化カルシウムに劣る理由とみられる。同じカルシウム塩でアニオンの促進作用の順位は $\text{Cl}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ になる。またペーストの混練を含む発熱速度経過を伝導熱量計で測定すると明らかにチオ硫酸カルシウムの促進作用が認められる。

促進剤の一般的性質としてセメントペーストの液相のpHを下げる傾向があると云われている。また促進剤の主な作用は $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応の促進である。したがって、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応は消石灰を放出する一種の加水分解反応で液相に消石灰が蓄積し、pHは上がる。消石灰の溶解度は小であるから、水和の進行のためには液相から固相に消石灰を追出さなければならない。この過程は晶出を伴うもので速いものではない。しかし促進剤が酸性塩で消石灰と中和反応して、消石灰をより溶解度の大きい化合物に変えられれば(例えばJohnstone, Groveの報告による塩化カルシウムと消石灰とからの $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の生成のように)消石灰の放出は容易になり水和は速くすすむことになる。この考え方は本論文では試みていないが、チオ硫酸カルシウムの促進作用の解明上有効な手段になるとおもわれる。

促進剤を含む $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ペーストの水和物は促進剤の種類で異なり、塩化カルシウムでは、 $\text{CSH}(\text{II})$ 、無添加では $\text{CSH}(\text{I})$ 、チオ硫酸カルシウムでは明らかではない。また初期水和

生成物の比表面積は塩化カルシウムでは著しく大きく、チオ硫酸カルシウムでは小さい。両者共に無添加の場合の一定値に近づく。

石膏、消石灰共存下で $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和に促進剤を加えると第3ピークの発生は促進作用の強い塩ほど遅延する。第3ピークの遅延は遅延剤亜硫酸カルシウムの場合に起っている。

以上、遅延剤、促進剤の作用からみて、急結現象をのぞけばポルトランドセメントの正常凝結をより遅延したり、より促進する作用はエーライト相に加えられることがよくわかる。その補助的な現象は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に対する作用で認められるが、第3ピーク発生が遅延はポルトランドセメントでは60時間が40～50時間に速められるので真の意義については本論文では説明に至っていない。

腐食作用については3種の塩( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaNO}_3$ )をそれぞれ2.5%を含むモルタルを作り、それに軟鋼のテストピースを入れて1, 3, 6ヶ月間戸外に放置した。

塩化カルシウムの入ったモルタル中ではいずれの期間のものでも錆が出たが、チオ硫酸カルシウム、硝酸カルシウムの入ったものでは錆はみられなかった。

### 3-7 ポルトランドセメントの凝結硬化促進剤チオ硫酸カルシウムと耐火材料水酸化マグネシウムの同時製造法<sup>19)</sup>

チオ硫酸カルシウムをコンクリート用促進剤として用いる場合、安く大量に作る必要がある。従来のチオ硫酸カルシウムの製造法は実験室的なものばかりであるが、これらの方法をトレースしながら優劣を比較し、工業的製造法の有無を検討する。従来の方法とは、以下のようである。

- (1)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl}$
- (2)  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 12\text{S} = 2\text{CaS}_5 + \text{CaS}_2\text{O}_3 \text{ (少量)} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $2\text{CaS}_5 + 4\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 8\text{S} + 3\text{CaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (4)  $2\text{CaS}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{CaS}_2\text{O}_3 + 6\text{S}$
- (5)  $\text{CaSO}_3 + \text{S} = \text{CaS}_2\text{O}_3$

以上以外にもいくつかあるが可能性のあるものとして選んだ。

(1)は簡単で複分解で折出する食塩を除けばチオ硫酸カルシウムの濃厚溶液から晶出させればよい。しかし原料が高価である。

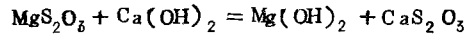
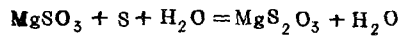
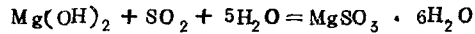
(2)は農薬としての石灰硫黄合剤の製造法で結合硫黄として溶液の25%位までえられる。

(3)は(2)でえられた溶液に亜硫酸ガスを吹込む方法である。簡単で速いが切角結合した硫黄の大部分が再び遊離の形に戻る所以で不利である。(4)もまた同様で簡単であるが遊離硫黄が多くなる。

(5)は最も無駄のない方法であるが両者共固体で溶解度少なく、低温では反応が遅い、消石灰を加えて $\text{S}_2^{2-}$ を作ると少し速くなる。しかし高温では不安定となり、チオ硫酸カルシウムが分解する反

応が強くなるので収量が悪い。

チオ硫酸マグネシウムはチオ硫酸カルシウムより安定であり、高温で反応しようと考えられたので次の経過をとった。



すなわち、水酸化マグネシウムに亜硫酸ガスを吹込んで亜硫酸マグネシウムを作り、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物が共存する溶液中で硫黄と反応させる。亜硫酸マグネシウムは亜硫酸カルシウムより溶解度が大き、 $\text{S}_2^{2-}$ も共存するため反応が速く、 $100^\circ\text{C}$ 、10時間位で高濃度溶液（ $3 \sim 4 \text{ mol/l}$ 、 $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として約85%）がえられる。消石灰より水酸化マグネシウムの方が溶解度が小であるから、この溶液によく分散した石灰乳を加えると水酸化マグネシウムとチオ硫酸カルシウムの濃厚溶液が同時にえられる。

この一連の反応で最初に水酸化マグネシウムの代りに半焼成ドロマイトの消化物の懸濁液を用い、チオ硫酸マグネシウムのチオ硫酸カルシウムへの転換の際に焼成ドロマイトの消化物の懸濁液を用いるとより多く水酸化マグネシウムがえられるので、ドロマイトから水酸化マグネシウムの製造法としても適切である。

#### 第4章 高炉スラグの水硬性と水熱硬化反応

##### 4-2 ゲーレンナイト-メリライト-アーマナイト系ガラス状スラグ鉱物の水硬性<sup>20)</sup>

ガラス状高炉スラグはアルカリ性刺戟剤の存在下で水和する潜在水硬性をもつ、このスラグをポルトランドセメントに配合したものが高炉セメントである。初期強度は弱い長期強度は著しく大である。スラグ中の成分としての $\text{MgO}$ は高炉セメントの強度に貢献するか否かについてはいくつかの論議はあるが明らかでない。

ここではゲーレンナイト（ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）、メリライト3種（ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 系固容体）、アーマナイト（ $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ）の5種のガラス状スラグ鉱物を作り、常温水和では水和が遅く、 $\text{MgO}$ の有効性を判定し難いので加圧釜中の加熱水蒸気中で養成し強度への貢献を $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{MgO}$ の間で比較した。

各鉱物の供試体では珪酸骨材を含まぬ場合は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量の多いものほど強い。但し $125^\circ\text{C}$ では生成した $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系水和生成物が崩壊するので一時的強度低下はあるが $150^\circ\text{C}$ 以上で $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系生成物ができて再び強度は増加する。

珪酸骨材の存在下では $\text{MgO}$ 含量の多い鉱物の方が高強度である。生成物の低結晶性のため明ら

かではないが  $MgO$  の強度への貢献は明らかでサンドライムブリックと共にサンドロマイトブリックの可能性を示した。

#### 4-3 $MgO-SiO_2-H_2O$ 系と $CaO-SiO_2-H_2O$ 系の水熱硬化物<sup>21)</sup>

4-2の結果に基づいて  $MgO-SiO_2-H_2O$ 系と  $CaO-SiO_2-H_2O$ 系の水熱硬化物の強度を比較した。

結晶性珪酸を用いると  $CaO-SiO_2-H_2O$ 系硬化体の方が強いが、非晶性珪酸使用の場合は両者に差はあまりなかった。生成物は  $CaO-SiO_2-H_2O$ 系ではトパーモライト族化合物、 $MgO-SiO_2-H_2O$ 系では低結晶性で検出できなかった。長時間養成(194時間)のものではタルクの生成が認められた。

#### 4-4 高炉スラグを富配合したペースト硬化体の炭酸ガスによる表面劣化についての電子顕微鏡観察<sup>22)</sup>

高硫酸塩スラグセメントのように極めて多量のスラグを含む硬化体は長期強度は大であるが、硬化体を大気中に曝しておくとも表面が白けてざらざら剝離する。これを表面劣化現象と云う。これは炭酸ガスによる風化現象であると云われているが詳細は未だ検討されていない。

ここではスラグを多量に含む硬化体と標準としてポルトランドセメントのニートペースト硬化体を作り、炭酸ガスと湿気のあるところにおいてその表面劣化の現象を電子顕微鏡観察で検討した。

ポルトランドセメントのニートペースト硬化体表面は消石灰の再結晶した組織が珪酸カルシウム水和物と入りまじって表面を密に埋めており、表面は極めて石灰過剰であり、また間隙も少ない。炭酸化されると表面に連続的な炭酸カルシウムの結晶の被膜ができてその後の炭酸ガスと湿気の侵入を防ぎ、表面劣化はおこらない。

高炉スラグを含むペーストの硬化体の表面は組織が粗鬆であり、スラグ自身石灰が不足で水和もおそいので隙間も多い。炭酸化されると内部に炭酸ガスと湿気が侵入して放射状や粒状の粗大な炭酸カルシウムの結晶ができてその圧力で表面がおし上げられ剝離するのである。2次的に刺戟剤として加えた消石灰が局在していて、そこから炭酸カルシウムの結晶が発達している。

したがって、両者の相違はポルトランドセメントが石灰過剰で再結晶された消石灰の再結晶組織ができるのと、石灰不足で水和の遅い粗鬆な構造中に2次的消石灰が局在することによるものである。

## 参 考 文 献

- 1) 田中弘文, 村上惠一, 門奈 泉, 唐木 正, 寮協70, 116~126(1962)
- 2) 村上惠一, 田中弘文, 佐藤健朗 寮協誌に投稿中
- 3) 森, 嶺岸 第5回セメント化学シンポジウム(1968)
- 4) L.E. Copland 同 上
- 5) 田中弘文, 村上惠一, 佐藤雅男 寮協74, 23~29(1966)
- 6) H.E. Vivian, The Chem of Cement, Proc. of the 4th Internati. Symposium, Washington (1968) P.909~923
- 7) J.H. Taplin, 同 上
- 8) 村上惠一, 田中弘文, 鈴木啓夫, 寮協67, (1)80~87(1959)  
村上惠一, 田中弘文, 須賀総雄, 池幡隆夫 寮協67, (10)56~63(1959)
- 9) 村上惠一, 花田光雄, 宮田吉郎, 高橋俊一 寮協64, 718(1956)  
村上惠一, 花田光雄, 紺野和義 寮協66, (11)80~87(1958)
- 10) 田中弘文, 村上惠一, 吉田 丘 寮協72, 91~97(1964)
- 11) 田中弘文, 村上惠一, 小松忠明 寮協75, 20~28(1967)
- 12) J. D'Ans and H. Eick, Zement-Kalk-Gips 33, (1953)
- 13) 村上惠一, 田中弘文, 佐藤健朗, 橋本邦夫, 市村一彦 寮協76, 254~263(1968)
- 14) 村上惠一, 田中弘文, 石膏石灰18, 841~845(1956)
- 15) 村上惠一, 須藤武漢, 田中弘文 石膏石灰54, 207~215(1961)
- 16) 村上惠一, 田中弘文, 石膏石灰61, 273~276(1962)
- 17) 村上惠一, 田中弘文, 佐藤健朗 石膏石灰91, 249~255(1967)
- 18) 村上惠一, 田中弘文, 小松忠明 寮協76, 373~384(1968)
- 19) 田中弘文, 村上惠一, 佐藤 修 寮協誌に投稿中
- 20) 田中弘文, 村上惠一, 片山 力, 赤坂克巳 寮協71, 86(1963)
- 21) 田中弘文, 村上惠一, 佐藤雅男 石膏石灰71, 17~29(1964)
- 22) 村上惠一, 田中弘文, 山田 忠 寮協76, 239~245(1968)



## 審査結果の要旨

ポルトランドセメントを使用する際、凝結硬化促進剤、遅延剤、分散剤、空気連行剤等の薬剤を添加することが多い。また混合物と共に各種不純物が混入することも少なくない。

著者は各種薬剤又は不純物がセメントの初期水和に及ぼす影響について研究し、各種薬剤の作用を明らかにし、特に磷酸石膏の不純物の作用を説明すると共に、新しい凝結硬化促進剤を発見した。本論文はその成果をとりまとめたもので5章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では水和の速いクリンカー鉱物である $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和抑制のために石膏以外に消石灰の共存が有効であることを明らかにした。

第3章は本論文の最も重要な部分である。

凝結遅延剤として広く用いている石膏は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と反応してエトリンジサイトを生成すると共にエーライトの水和を促進するに対し、亜硫酸カルシウムは $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と反応して $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を生成するが、エーライトの水和を促進しないため、石膏よりも遅延効果が大きいことを明らかにした。

亜硫酸ソーダもセメントの水和をおくらせるが、その作用はエーライト表面に被膜を構成するため水和を抑制するものであることを示した。同様の作用はサッカロースやd-グルコースなどの糖類がセメントの凝結を遅延する場合にも認められることを示した。

磷酸石膏は水溶性の磷酸塩と石膏の結晶中に固溶する磷酸塩および珪化合物とを不純物として含み、セメントの凝結をおくらせる。従来これらの不純物はセメントの毒物と考えられていたが、その作用は、エーライト表面に被膜をつくり一時的に水和を抑制すること、この被膜が破れた後は水和は順調に進み、3日以後の強度に悪影響のないことを明らかにした。不純物の少い磷酸石膏の製造法の確立と相まって磷酸石膏を広くセメントに利用しうることを示した。

現在セメントの凝結硬化促進剤として塩化カルシウムが広く用いられている。しかし塩化カルシウムは鉄筋を腐食する欠点がある。著者はこれに代る凝結硬化促進剤としてチオ硫酸カルシウムが有効であり、しかも鉄筋を腐食しないことを明らかにした。またチオ硫酸カルシウムと水酸化マグネシウムを同時に得る新しい製造法を開発した。

第4章は高炉スラグの水硬性と水熱硬化反応に関する研究であり、高炉スラグを多量に配合した高硫酸塩スラグセメントの表面劣化現象の原因を明らかにした。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文は各種薬剤がポルトランドセメントの初期水和におよぼす作用を解明すると共に、磷酸石膏の有効利用を可能にし、新しい凝結硬化促進剤を発見したもので窯業工学上寄与するところが少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。