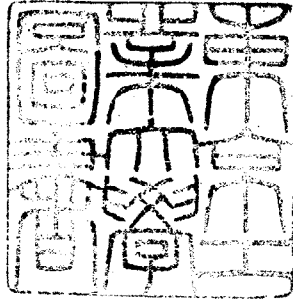


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	水和硬化体の細孔構造に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	大門正機
Author(English)	Masaki Daimon
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第433号, 授与年月日:1971年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第433号, Conferred date:1971/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

水和硬化体の細孔構造
に関する研究



指導教官

近藤連一教授

東京工業大学 297527

大門 正機

(1971)

目次

第一章 緒論

1-1 まえがき	1.
1-2 既往の研究	2.
1-2-1 水和反応に関する研究	
1-2-2 水和硬化体の微構造に関する研究	
1-2-3 中性化現象に関する研究	
1-3 研究の方針	5.
文献	8.

第二章 水硬性化合物の水和反応

2-1 まえがき	10.
2-2 コンダクションカロリメーターの試作	11.
2-3 液相反応	15.
2-3-1 半水石膏の水和反応	
2-3-2 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応	
2-4 トポ化学反応	21.
2-4-1 反応開始直後の粒子表面における反応	
2-4-2 誘導期間中の表面第1水和物層における反応	
2-4-3 加速期間中の反応	
2-4-4 加速期間中の反応に関する速度式	
2-5 まとめ	27.
文献	28.
図表	31.

第三章 水和硬化体の細孔構造と微構造

3-1	まえがき	38.
3-2	水和硬化体の細孔構造	39.
3-3	有機ガス吸着による細孔径分布測定	41.
3-3-1	原理	
3-3-2	計算方法	
3-3-3	実験装置	
3-4	$3CaO \cdot SiO_2$ の硬化ペーストの微構造	44.
3-4-1	光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察	
3-4-2	有機ガス吸着	
3-5	まとめ	47.
	文献	49.
	図表	50.

第四章 水和硬化体の拡散透過と中性化現象

4-1	まえがき	57.
4-2	逆拡散法による貫通細孔の細孔径分布	58.
4-2-1	原理	
4-2-2	計算方法	
4-2-3	測定方法	
4-3	ポルトランドセメントモルタルの貫通細孔	62.
4-3-1	透過	
4-3-2	拡散	
4-3-3	逆拡散	
4-3-4	炭酸化試料	

4-4	セメントモルタルの中酸化現象	65.
4-4-1	炭酸化反応	
4-4-2	中酸化速度	
4-5	まとめ	68.
	文献	69.
	図表	70.
	第五章 総括	79.
	付記	82.

第一章 緒論

1-1 まえがき

水硬性化合物は水和反応により硬化体を生成する性質をもち、セメントあるいはプラスターとして実用に供されている。このセメント、プラスターは長い歴史をもつが、近年になって特に他の材料と同様に高度な性能が要求され、あるいは使用目的の多様化により各種の新製品も開発され始めている。このような動向に対処し水和硬化体に関するこれまでの基礎的な研究をまとめ、また特に新しい事象を見出し、応用への可能性を示すことはますます重要となってきた。

水和硬化体について従来多くのすぐれた研究があるが、理論的な基礎研究と現象論的な実用研究の間には少なからぬギャップが存在し、基礎研究の多くが実際の役に立ちにくい点が指摘される。基礎と実用のつながりの薄さは水和硬化体に限らず、材料工学の分野においてむしろ一般的な問題であろうがこの問題を解決していく一つの方法として、材料の微構造を明らかにしてゆくことが考えられる。微構造に関する研究は材料がどのような微構造を持つか明らかにすること、材料の製造過程においてその微構造がどのように形成されるかを知ること、および微構造が材料の材質をどのように支配するかを解明することの3つに区別することができる。今後この3つを互いに関連づけながら研究を進めていく必要がある。

以上述べたような観点から、水和硬化体に関する基礎的な研究は次のように3つに分けて考えるのが適当であろう。すなわち(1)水和反応、(2)微構造、(3)性質である。もちろん各々が無関係に研究されるのでは不十分であり、それぞれが相補し合わなければならない。しかし具体

的な実験方法などについては、それぞれ独自の工夫と計画が必要である。

本研究では上記3項目について、(1)については代表的な水硬性無機化合物の水和反応を扱い、(2)では主に硬化体の細孔構造を扱い、(3)については特に細孔内拡散の問題をとりあげポルトランドセメントの中酸化現象について述べる。本研究はこのように水と硬化体に関する研究を微視的にまた系統的に進め、材料工学ならびにこの種材料の進歩に役立つことを目的とする。

1-2 既往の研究

1-2-1 水と反応に関する研究

水硬性化合物の水と反応の研究として、*de Chatelier*¹⁾と*Michaelis*²⁾の説は歴史的に重要である。*de Chatelier*¹⁾は溶解度の高いセメント鉱物が溶液中に溶出し、溶解度の小さい反応生成物が晶出するという、いわゆる結晶説を唱えた。一方*Michaelis*²⁾の提唱したコロイド説によれば、セメント鉱物からCaO分が溶け出して、CaO分の乏しくなった結晶の骨組が残ると、この骨組が石灰水的作用で膨張してゲルになると論じている。水と反応過程を溶解、析出過程と考える結晶説と、未水と反応物のあった場所に水と物が生成するというコロイド説との本質的な考え方の相違については、今日もおお、それぞれ液相反応説とトポ化学反応説として議論が続けられている。*Hansen*³⁾は液相濃度の低いことからトポ化学的な考え方をとり、*solid state reaction*説を提出した。*Nacken*⁴⁾、*Melonnell*⁵⁾らも同様な立場をとり、彼らは水と反応を固相へのH₂Oの拡散と固相からのCaOの拡散の過程と考えた。これに対し*Greenberg and Chang*⁶⁾は液相反応説をとり、各溶解析出過程

の中でシリケートイオンの溶解を律速過程と考えた。

ポルトランドセメントの水和反応について Powers⁷⁾ は詳細な実験と考察を行ない、セメント粒子が水和してトポ化学的な内部水合物を生成すると同時にその1.2倍の容積をもつ外部水合物が生成すると考えた。Taplin⁸⁾ は同様な考え方に基いて Jander 式; Carter 式を発展させた速度式を導いた。また Stein and Stevens⁹⁾ はまず未水合物表面に密着して水和生成物ができて反応は非常に遅くなり、これが転移してもっと粗い水合物になるとはげしい反応が始まると考えた。川田・根本¹⁰⁾ はまず CaO が溶け出して未水合物表面に SiO₄ 四面体のスケルトンができ、液相中に Ca(OH)₂ が過飽和になると水和が進みはじめるとした。さらに近藤・植田¹¹⁾ はこれらの研究を総括し発展させている。

半水石膏の水和反応は液相反応説がほぼ定説となっており、Taplin¹²⁾ は水和前期では水塩の結晶析出が、水和後期では半水塩の溶解が反応の律速段階であると考えて、反応速度式を導出した。しかし Espeltauer¹³⁾ はトポ化学的に生成する 'gypsum gel' の存在を主張している。カルシウムアルミネートの水和反応も液相反応と考える研究者が多く、化学平衡論的な研究が多くなされており、これらの研究は、Jones¹⁴⁾ により総括されている。一方 Magnan¹⁵⁾ はポルトランドセメント、アルミナセメント、半水石膏の水和機構は同一であると述べている。

このように水硬性化合物の水和反応に関しては、多くの研究がなされ、多くの知見が得られている。しかし各研究者の間に意見のくい違いがあり、これは主に各研究者の使った研究手段、あるいは水和反応の取り扱い方の違いによると考えられ、水和反応を系統的に研究考察してゆく必要がある。

1-2-2 水和硬化体の微構造に関する研究

水和硬化体の構造は一般に非常に微細であるので、光学顕微鏡では観察されにくい場合が多い。石膏硬化体では水和により生成するエ水塩結晶はかなり大きく、浜野¹⁶⁾は光学顕微鏡により混水量の大きい場合ほど、エ水塩結晶は大きく成長し、結晶の形状も変化することを観察した。加藤¹⁷⁾らは歯科用の石膏硬化体の微構造を走査型電子顕微鏡により観察し、湿度、混水量、混練時間、混練速度、添加物の影響を詳細に調べた。走査型電子顕微鏡は水和硬化体の微構造観察に非常に有益と考えられる。電子顕微鏡によるポルトランドセメント硬化体の観察が数多く報告されており、中でも *Richartz and Lacher*¹⁸⁾ は $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 表面から長く成長したカルシウムシリケート水和物のジェルを観察している。

50000 psi までの水銀圧入ポロシメータにより、ポルトランドセメントペースト硬化体の細孔径分布が測定された。¹⁹⁾ この結果によると細孔構造が2種の細孔組織から成っている。ジェル状水和物内部のジェル細孔と水和物間隙の毛細管細孔である。比表面積、細孔径分布の測定法として気体吸着法が広く用いられている。硬化体の気体吸着測定は水蒸気吸着および窒素吸着が多く行なわれており、測定結果の判断は研究者によってまちまちである。*Brunauer*ら²⁰⁾、*Mikhael*ら²¹⁾ は窒素分子は小さな細孔に入ることができず、水蒸気吸着による比表面積が正しい値であるとしており、一方 *Espeltauer*²²⁾、*Feldman*²³⁾ は水蒸気はジェルの層間などに侵入するので細孔構造を正確に表わさないとしている。

1-2-3 中性化現象に関する研究

セメント硬化体の大気中における中性化現象はモルタル、コンクリ

一トの収縮, フラック, 鉄筋のさびの原因となるために多くの土木・建築学者によって研究がなされている。浜田²⁴⁾はこれらを総括し, 中性化時間と中性化深さの2乗とは比例関係にあるとした。

また一方では単味の水和物, 未水和物の炭酸化反応の観察も行なわれ, Hant and Tomes²⁵⁾は適当な水分の存在下で炭酸化反応が最も早く進むことを発見し, 井上・浅野²⁶⁾は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみでなく未水和の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ なども炭酸化することを示した。

上に述べたような, 化学者による炭酸化反応の考察と, 建築学者による中性化の観察との間には少なからぬギャップがある。このギャップをうめるためには, セメント硬化体の貫通細孔について研究する必要がある。なぜならば, 中性化現象は多孔体-気体反応の一例であり, 気体が多孔体内を細孔内拡散することによって起こる現象であるからである。ところがセメント硬化体の気体拡散に関する研究としては, Schwiete^{27) 28)}らの酸素と窒素の相互拡散についての研究があるのみである。

1-3 研究の方針

本論文は水和硬化体に関する基礎研究として, (1) 水和反応については $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の水和反応, (2) 微構造については水和硬化体の細孔構造, (3) 性質については貫通細孔の測定および多孔体と気体, または液体の反応の例としてセメント硬化体の中性化現象を互いに関連させて説明する。以下に各章を順をおって説明する。

第1章は「緒論」であり, 本研究の意義目的を明らかにし, 方針を述べる。

第2章は「水硬性化合物の水和反応」と題して、発熱速度変化の測定を中心として、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の水和反応について述べる。水硬性化合物の水和反応には反応が停止しているような誘導期間があり、これはモルタルコンクリートの作業性と関連して重要である。トポ化学反応と液相反応では誘導期間の反応機構も全く異なると考えられる。例えば液相反応の場合は、液相濃度が上昇して水和物の核生成が行なわれる濃度まで達する期間である。特にこの誘導期間から加速期間にかけての水和反応機構を中心に考察を進めることとする。発熱速度変化の測定は少量の試料により、等温条件で測定できるコンダクションカロリメータを試作し、これを利用する。

第3章の「水和硬化体の細孔構造と微構造」では吸着測定、水銀圧入法などによる細孔分布測定によって、水和硬化体の細孔構造について調べる。ポルトランドセメントの水和硬化体の細孔には毛細管細孔とジェル細孔の2種類があると考えられる。前者は砂粒およびセメント粒子の間にあった水でみだされた空隙がその後水和物の析出により狭くなりながら残った細孔であり、後者はジェル状水和物内の細孔である。水銀圧入法では前者の、吸着実験では後者の細孔径分布が主として求まる。第4章で問題とする貫通細孔は主に毛細管細孔によるものである。水硬性物質の水和機構、水和生成物の違い、水和条件による細孔構造の相違について述べる。 N_2 吸着測定および試作した重量法装置による水吸着、メタノール吸着、シクロヘキサン吸着などの測定結果からの細孔径分布算出方法についても検討する。

第4章「水和硬化体の拡散透過と中性化現象」では、ガス移動法によってポルトランドセメントのモルタル硬化体の貫通細孔を調べ、加

えてモルタルの中性化現象について実験考察を行なう。多孔体の細孔はおおまかに開孔と閉孔に分類される。そのうち開孔はさらに気体などが多孔体中を通り抜けられる貫通細孔と、そうでない入口細孔 (accessible pore) に分類して考えることができる。特にセメント硬化体では焼結体などにくらべ細孔径分布が広く細孔構造は複雑であるため、開孔中に占める貫通細孔の割合が小さい。従って水銀圧入法などによる測定結果を中性化現象などの考察に適用する場合に大きな制約がある。ポルトランドセメント硬化体の中性化現象では細孔内ガス拡散が律速段階となっている。貫通細孔量と水銀圧入法によって測定した全細孔量との比を、中性化の速度定数の実験値と計算値との比を比較することにより、律速段階となっている拡散につき明らかにすることができよう。硬化体中のガス移動測定は、透過、拡散、逆拡散の測定を同時に行なえる装置を試作し、これを利用した。逆拡散測定の結果により貫通細孔の細孔径分布を算出することができる。

第5章は「総括」である。

文 献

- 1) H.Le Chatelier, Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars (translated by J.L. Mack), McGraw Publ. Co., New York (1905)
- 2) W.Michaelis, Kolloid Z. 5 9-22 (1909)
- 3) T.C.Hansen, pp.318-321 in Proc. 3rd Intern. Symp. Chem. Cement, London (1952)
- 4) R.Nacken, Z. K. G. 42 (3) 69-78 (1953)
- 5) J.D.C.McConnell, Miner. Mag. 30 672-680 (1955)
- 6) S.A.Greenberg and T.N.Chang, J. Phys. Chem. 69 (2) 553-561 (1965)
- 7) T.C.Powers, pp.577-613 in Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cement, Washington (1960)
- 8) J.H.Taplin, Australian J. Appl. Sci. 10 329-345 (1959)
- 9) H.N.Stein and J.M.Stevens, J. appl. Chem. 14 338-346 (1964)
- 10) N.Kawada und Y.Nemoto, Z. K. G. 56 (2) 65-71 (1967)
- 11) R.Kondo and S.Ueda, Paper II-4 pp.205-257 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 12) J.H.Taplin, Nature 205 864-866 (1965)
- 13) E.Eipeltaufer, Z. K. G. 16 9-12 (1963)
- 14) F.E.Jones, pp.204-242 in Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cement, Washington (1960)
- 15) R.Magnan, Am. Cer. Soc. Bull. 49 314-316 (1970)
- 16) 浜野健也, 東京工業試験所報告 52 (3) 81-89 (1957)
- 17) 加藤一男, 私信

- 18) W. Richartz and F.W. Locher, Z. K. G. 18 449-459 (1965)
- 19) G.J. Verbeck and R.H. Helmuth, Paper III-1 pp.1-32 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 20) S. Brunauer, D.L. Kantro and C.H. Weise, Can. J. Chem. 37 714-724 (1959)
- 21) R. Sh. Mikhail and S.A. Selim, pp.123-134 in Symp. Struc. Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board (1966)
- 22) E. Eipeltauer, W. Schilcher und W. Czernin, Z. K. G. 17 543-546 (1964)
- 23) R.F. Feldman, Paper III-23 pp.53-66 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 24) M. Hamada, Paper III-3 pp.343-369 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 25) C.M. Hunt and L.A. Tomes, J. Research N. B. S. 66 473-481 (1962)
- 26) 井上嘉亀, 浅野駿吉, セメント技術年報 20 80-85 (1966)
- 27) H.E. Schwiete und U. Ludwig, Tonind-Ztg. 90 562-574 (1966)
- 28) H.E. Schwiete, H.J. Böhme and U. Ludwig, Paper III-59 pp.295-299 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)

第二章 水硬性化合物の水和反応

2-1. まえがき

固相の関与する反応のうちでは、熱分解反応が最も広く速度論的に研究考察されている。図ス-1に反応率 α と時間 t との一般的な関係を示す。 S_I および S_{II} は誘導期間、 S_{III} は加速期間、 S_{IV} および S_V は減速期間とそれぞれ呼ばれる。多くの場合に、 $\alpha-t$ 曲線はS字型であり、誘導期間および加速期間が比較的短かい、あるいはほとんど存在しない場合もある。¹⁾ potassium azide²⁾あるいはlithium aluminum hydride³⁾の結晶では、図ス-1のように誘導期間中にも少量の分解が進む。誘導期間、加速期間はその他多種類の反応にも存在する。例えば過飽和溶液からの結晶析出、過冷却融液の結晶化、ある種のガラスの分相などである。

ポルトランドセメント、アルミナセメント、 $3CaO \cdot SiO_2$ 、 $CaO \cdot Al_2O_3$ 、半水石膏ならびに石膏と共存する場合の $3CaO \cdot Al_2O_3$ などのような水硬性化合物の水和反応にも誘導期間、加速期間が存在する。図ス-2に市販ポルトランドセメントの水和反応に際する発熱の様子を示す。⁴⁾これらの水和反応では両期間は、セメントペースト、プラスターペーストのレオロジカルな性質と関連して非常に重要である。

水硬性化合物の水和機構の研究の内、歴史的に重要なものに、de Chatelier⁴⁾とMichaelis⁵⁾のポルトランドセメントの水和に関する研究がある。de Chatelier⁴⁾は溶解度の高いセメント鉱物が溶液中に溶出し、溶解度の小さい反応生成物が晶出するという、いわゆる結晶説を唱えた。一方Michaelis⁶⁾の提唱したコロイド説によれば、セメント鉱物からCaO分が溶け出して、CaO分の乏しくなった結晶の骨組が

残ると、この骨組が石灰水的作用で膨張してジェルになると論じている。水和過程を溶解、析出過程と考える結晶説と、未水和鉱物のあった場所に水和物が生成するというコロイド説との本質的な考え方の相違については、今日もなお、それぞれ液相反応説とトホ化学反応説として議論が続けられている。誘導期間は水和反応を未水和物の溶解と水和物の析出、すなわち核生成および結晶成長と考える液相反応説では液相における水和物の核生成までの期間と説明されよう。

図2-3, 図2-4, 図2-5に $3\text{CaO}\cdot\text{Si}_2\text{O}_2$ ⁶⁾, 半水石膏⁷⁾および $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁾の水和反応が、蒸留水のかわりに各種の水溶液を使うとどのように変わるかを示した。 $3\text{CaO}\cdot\text{Si}_2\text{O}_2$ ではライム水溶液もしくはライムおよびシリカ水溶液を使うと水和反応は遅れ、半水石膏では石膏水溶液を使うと反応が速くなる。 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合も半水石膏と同様の結果を示している。これより $3\text{CaO}\cdot\text{Si}_2\text{O}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および半水石膏の水和機構は次のように考えられる。すなわち $3\text{CaO}\cdot\text{Si}_2\text{O}_2$ の水和はトホ化学的⁹⁾な水和物を生成し、生成したジェル状水和物層中の移動現象が重要であるのに反し、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および半水石膏の水和では未水和物の溶解により過飽和となった液相から水和物が析出し、溶解もしくは析出過程が律速段階となっているものと考えられる。また $3\text{CaO}\cdot\text{Si}_2\text{O}_2$ では液相中のライム濃度が大きな影響を及ぼし、シリカ濃度はあまり影響を及ぼさないのに対し、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ではライム濃度よりアルミナ濃度が大きな影響を及ぼす。

2-2 コンタクションカロリメーターの試作⁹⁾

水硬性化合物の水和にともなう発熱量の測定は、発熱量と水和反応率とが必ずしも比例関係にはないが(図2-6)、水和反応機構の究明

に重要な手がかりを与える。水硬性化合物の水和熱の測定には溶解熱量計、断熱熱量計、等温熱量計、伝導熱量計(コンダクションカロリメータ)などが目的に応じて使われている。セメントあるいはその構成鉱物の水和過程が時間とともにどのように変化するか追跡する装置として伝導熱量計は高感度でしかも長時間の連続測定ができるので便利である。1946年 *kerch*¹⁰⁾ は伝導熱量計を *Carlson* の助言によって製作し、ホルトランドセメントの石膏添加の適量を定める研究に利用した。その後合成したセメント鉱物の水和反応が理学的興味から研究されるようになる。この熱量計では使用試料の量が多く、温度上昇もかなり大きいなどの欠点が目立ち、その改良が必要となった。このような改良された熱量計が、1960年以降各国の研究者によって試作され、それらの研究に利用された。まず *Danielsson*¹¹⁾ は装置全体を恒温水そうにつけてしまうことを考案した。*Stein*¹²⁾ はアルミニウムブロックを恒温水そうとする熱量計を試作し、ホルトランドセメントの水和に対する各種添加物の影響¹²⁾、石膏存在下での $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹³⁾、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和および $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ¹⁵⁾ の水和など合成試料による広範な水和の研究を始めた。

水硬性化合物の水和反応は湿度依存性が大きいので、その反応の速度あるいは機構について研究する際には、等温に近い条件で測定を行なうことが望ましい。このため反応熱測定もできる限り等温に近い状態で発熱量の変化を追跡することが必要である。本研究に用いた装置はとくにこの点を考慮し、*Monfere and Ost*¹⁶⁾ により作製された装置を改良して試作した。改良された主な点はつぎのとおりである。

1. 熱電対としてクロメル-コンスタンタンを用いたため、起電力が大となり、また錆びによる劣化が減じた。

2. PID調節計とS.C.R.の併用により、任意の設定温度で精度の高温度制御が可能になった。
3. 注水装置を考案し、極く初期からの反応が検出できるようにした。

カロリメータ本体の構造を図2-7に示す。試料容器は銅製で、内径38mmφ深さ10mmである。熱伝導部は厚さ45mmのポリスチレン板でこの上下の温度差、つまり反応容器と恒温槽との温度差を検出するために、クロメル-コンスタンタン $0.1\text{mm}\phi$ の熱電対20 junctionsを埋め込み、接点はハンダ付けして使用した。伝導部の上下面は電気的絶縁のため接着テープを3重にはった。試料容器に注入する水は、しんちゅうのフタに注射針をハンダ付けし、恒温槽につけた注射器からビニール管を通して行なうことにより、注水直後の発熱量の測定が可能となった。熱量計は4台あり、同時に4試料の連続測定が可能である。

本装置では、微小な温度差を検出する必要上、恒温槽の温度制御は極めて高い精度が要求される。槽内温度の脈動をできる限り小さくするため、杉浦、丸橋、成瀬¹⁷⁾の方法を適用して連続制御とし、PID調節計を用いて構成した。

恒温槽の温度変化は白金抵抗線(0°C で $10\text{C}\Omega$)を用いて感温ブリッジ回路により検出する。可変抵抗器10回転 40Ω を調節することにより、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の間に設定できる。白金抵抗体はステンレス製のさやにおさめ、恒温水槽に入れられる。この感温ブリッジは入力として直流電源-6V蓄電池を用いるので、 0.001°C の温度差に対して $6\mu\text{V}$ の出力を出す。この後に接続する増幅器は直流増幅器、横河電気製VN-11直流トランジスタ検流計で、最高感度でのフルスケール入力 $\pm 5\mu\text{V}$ 、

出力±6mVである。この出力をPID調節計へ導く。調節計は横河電気製EGC無指示調節器であり、出力信号は5~25mAである。電力増幅は、容量100WのS.C.R.で行ない、ヒーターは坂口電熱製フレキシヒーター100W用を用いた。

設定温度より2~3℃低い温度に、サブヒーターまたはクーラーを使って調節する。サブヒーターは調節用ヒーターと同じ製品で200Wを使い、クーラーとしては市販冷却器で冷却したアルコールを循環させた。20±1℃の恒温室で実験し、サブヒーターの電源として東洋測器製SS6D電源安定装置を使用した。

恒温槽はガラス製で内径350mm、深さ180mmで、槽中央にかくはん棒をとりつけた。適当なPID調節計の設定により、精度は±0.003℃で温度制御できる。

図2-6に $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の水和反応の反応率と発熱量との関係を示す。⁶⁾特にカルシウムシリケートの水和では、一定のstoichiometryともつ水和物を生ずるものではないからコンダクションカロリメーターによって測定される発熱量は反応量あるいは水和率とは比例しない。その上の発熱量は化学反応熱だけでなく、物理的なエントルピー変化も含んでおり、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の水和のように比表面積の大きいジェル状の生成物を生ずる場合にはその表面エネルギーや、生成物表面への水などの吸着熱が無視できない。このように、水和反応の水和率と発熱量とは必ずしも比例関係にはない。しかしながら種々の実験条件によつて水和反応がどのように変化するかを調べて水和反応機構などについて考察するためには、コンダクションカロリメーターによる発熱速度の測定は非常に有益である。

2-3 液相反応⁷⁾

先に述べたように半水石膏と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応は、溶解析出と考える液相反応説で説明される。本節では半水石膏、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を例として液相反応について述べる。

2-3-1 半水石膏の水和反応

半水石膏の水和については、古くから多くの研究があり、普通には $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の溶解による $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶析出、すなわち液相反応説により説明されている。Taplin¹⁸⁾ は水和前期では、二水塩の結晶析出が、水和後期では、半水塩の溶解が反応の律速段階であるとし、次の反応速度式を導出した。

$$\frac{1}{d\alpha/dt} = \frac{1}{g\alpha^{2/3}} + \frac{1}{h(1-\alpha)^{2/3}} \quad (1)$$

式中で α は反応率、 g は析出の速度係数、 h は溶解の速度係数をそれぞれ表わす。水和条件による凝結時間、凝結膨張、強度などの変化も液相反応説により推定できると考えられ、近年は各種添加物の水和に及ぼす影響に関する研究が多くなされている。しかしながら、このような添加物の水和に与える影響を知るためにも水和機構を再検討し、さらに詳細に調べていく必要があると思われる。

サスペンション水和の溶液の電気伝導度変化は図 2-8 のとうりであった。4g/l の半水石膏をサスペンドすると、 β 型では数分で溶けてしまうのに反し、 α 型では数分間で大部分が溶解するが、その後は徐々にしか溶けない。20g/l の半水石膏の場合は、 β 型では初めに急激に上昇した濃度は 10 分おきごろから急激に減り、30 分ごろには飽和溶解度にまで下がり、反応がほとんど終わったことを示している。

α 型では β 型と較べて初めの過飽和度も低く全体にゆっくりにした反応

をしており、 β 型の方が α 型より水和が速いことがわかる。二水塩を核として添加すると、無添加の場合より早く溶解度が下がる。しかし溶解度の下がる速さはむしろゆっくりとなっており、これは無添加の場合の方が初めに過飽和度より高くなるために二水塩の結晶核が多く生成するのであろう。

半水石膏の試料粉末を水とともにデッキグラスとカバーグラスの間にはさま、シールとして水の蒸発による減少を防いで直接観察したところ、Eipeltauer¹⁹⁾の報告に見られるようなトポ化学的な反応による“gypsumgel”は観察されなかった。1mm程度の大きな結晶を使うと大部分の二水塩がもとの半水塩の場所に生成する。しかしこれも生成した二水塩はよく成長した結晶であり、いわゆるトポ化学的な反応ではなく液相反応であるといえよう。

図ス-9は半水石膏を純水を使用して湿水量80%で水和させたときの水和発熱のグラフである。先の実験では β 型半水石膏が α 型半水石膏に較べて水和が速く、このことは前者の溶解速度が速いという実験結果とも一致する。ところが、図ス-9では α 型の方が発熱ピークの時間が早くなっている。この一見矛盾する実験事実は次のように説明される。すなわち半水石膏と二水石膏の常温における平衡蒸気圧は、10mm Hg以下であるから、半水石膏試料には貯蔵中に粉末表面に微量の二水塩が生成していると考えられる。顕微鏡による直接観察の実験およびサスペンション水和実験のように水が多量に存在する実験では粒子表面の微量な二水塩はすぐに溶解してしまふ水和反応に影響を及ぼさない。しかし水の量がある程度少くなると最初の溶解が終了した後まで二水塩が残存し、水和反応の核の働きをして水和を速める。 β 型半水石膏の試料では、一部は可溶性無水石膏となっており、これが

吸湿することにより半水塩の二水塩への変化を妨げるために、粒子表面の二水塩の量はほとんど無視できる程度であろう。このように α 型半水石膏では貯蔵中に微量生成する二水塩の水和促進作用のために、水和初期においては β 型より水和が速くなる。しかし溶出速度は α 型の方が小さいので全体としての反応速度は小さい。したがって、ピークの高さは低く、反応の *tailing* も著しく、水和は後までゆっくりと続く。

図2-9において β 型半水石膏では注水直後にかたがり大きな発熱がある。この発熱は α 型では非常に小さいから、試料表面への水の吸着熱、石膏の溶解熱など以外に可溶性無水石膏の水和熱が考えられる。

図2-4に β 型半水石膏を湿空処理し強制風化した試料の水和ならびに純水のかわりに石膏水溶液(0.4g CaSO_4 / 100 cc water)により水和した場合の発熱速度変化を示した。石膏水溶液の実験では、発熱ピークは早くなり、低くなった。液相に初めから Ca^{2+} イオン、 SO_4^{2-} イオンが含まれていれば、より早く必要な過飽和度に達し、二水塩の析出が始まる。また0.4g/100 ccの石膏水溶液は過飽和度も小さく、二水塩の結晶は析出してないが、二水石膏の芽(*embria*)は存在しており、この液に石膏が溶解すると純水から出発するよりも低い過飽和度で結晶核ができると考えられる。低い過飽和度で結晶核ができると結晶核の数は少なくなり、その後の析出速度がおそくなるのでピークの高さは低くなる。RH 50%の湿空処理試料ではピークは若干遅く、低くなる。試料中の可溶性無水石膏の量が減少するために注水直後の溶解速度が小さくなり、液相濃度が未処理の場合よりもゆっくり上昇すると考えられる。すると結晶核の生成が遅れると同時に、より低い濃度で核生成が行なわれるために、結晶核の数は少なくなる。その結果、ピーク

は若干遅く、低くなるがあまり大きく変化はしない。RH 100%の湿空
処理を行なうと可溶性無水石膏が半水石膏になるのみでなく、試料表
面に二水塩が生成するために、この二水塩が水和反応の核となり水和
を早める。

これまで述べてのように半水石膏の水和反応は、溶解-析出と見え
る液相反応で説明される。焼石膏の凝結時間は混水量が多い場合ほど
遅くなり、攪拌時間を長くすると短縮される。このような焼石膏の水
和に関する一般的な性質も液相反応説と矛盾はない。Taplinの提唱し
た(1)式は右辺の第一項で水和物の結晶成長、第二項に未水和物の溶解
を示しており、反応の基本的な性質をよく表わしている。もちろん、
この式が正確に成立するためにはTaplin自身も指摘しているように、
次のような条件が必要である。

- a) 水和物の核生成は、すべてが反応開始の時期に短時間中に行
なわれる。
- b) 水和物は同じ形状を保ちつつ成長し、水和物同志の接触は無
視できる。
- c) 水和物成長速度は、水和物の大きさによって変化しない。
- d) 未水和物粒子は均一粒径であり、針状あるいは板状でない。
- e) 未水和粒子はすべて同じ反応性である。

(1)式では誘導期間がはつきり式中に表われないので、この点を改善
し、未水和初期の反応速度を明らかにするために右辺第二項を無視し
て、a), b), c)の条件が成立すると仮定すると、

$$\frac{d\alpha}{dt} = a\alpha^{2/3} \quad (2)$$

$$\alpha^{-2/3} d\alpha = a dt \quad (3)$$

$$3\alpha^{1/3} = a t \quad \alpha = 0 \text{ で } t = t_i \quad (4)$$

$$3\alpha^{1/3} = a(t - t_i) \quad (5)$$

$$\alpha^{1/3} = a'(t - t_i) \quad (6)$$

式中で、 α は反応率、 t_i は誘導期間すなわち核生成の時間を表わす。
ここで反応率 α と発熱量 g (cal/g) とは比例関係にあると考えれば、

$$g = k(t - t_i) \quad (7)$$

誘導期間中の発熱量 g_i 、すなわち溶解熱、吸着熱、 β 型半水石膏の場合に無水石膏の水和熱などの和も考慮して、

$$(g - g_i)^{1/3} = k(t - t_i) \quad (8)$$

これは(7)式の g に相当する係数であり、 g を ⁽¹⁸⁾Taplin は析出の速度係数と呼んでいる。しかし、この係数は溶液からの二水塩の結晶成長速度だけでなく、核生成量も含んだ係数である。

図2-10は(8)式の関係を実測した水和熱にあてはめたグラフである。グラフが直線にならないのは、(7)式の第2項を無視したためとa), b), c)の仮定が実際には正しくないためである。 t_i の値と t_i における勾配 k とは試料の初期水和反応の特性を表わす。図2-10で α 型半水石膏は β 型半水石膏と比較して、 k は小さく反応性の小さいことがわかるが、 t_i は逆に短かくなっている。これは試料粉末表面の二水塩が水和の核として働く水和促進作用によるものである。焼石膏の凝結時間が混水量が小さいほど速くなることは、混水量が小さいと溶液濃度が速く上昇して核生成が早く行なわれるためであると考えられるが、この試料表面の二水塩の影響も無視できないであろう。すなわち混水量が大きくなると粒子表面の二水塩が溶解しやすくなるために核として働きにくくなり、水和促進作用を減ずる。

2-3-2 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応⁷⁾

図2-11は各 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 試料ペーストの水和発熱速度曲線である。一般に水和速度は Fe_2O_3 の固溶量の増加にともない促進される。すなわち、 Fe^{3+} のイオン半径は Al^{3+} のイオン半径より大きいので固溶した $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の格子は純粋な $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の格子より大きくなり、アトミックオーダーでゆがみが起きている。そのために化学反応性が大きくなり、水和反応が促進される。また最大水和発熱速度を示す時間と水和温度との関係が図2-11である。 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和は27℃付近以下では、温度上昇にともない反応が遅くなり、それ以上の温度では逆に反応が速やかになる。X線回折によれば、27℃付近以下では水和生成物として $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の生成量が温度上昇により減少し、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の生成量が増加する水和生成物の遷移領域である。それ以上の温度では、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の生成速度が温度上昇とともに増加していく領域と考えられる。そしてこの水和が最も遅れる温度は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が生成しなくなり、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のみが生成するようになる温度と考えられる。この限界温度付近で、発熱ピークは最もブロードになり、この温度から離れるとシャープな発熱ピークを示すようになる。また Fe_2O_3 が固溶するとこの限界温度が高温側に移り、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の生成する温度領域が広がっていきることがわかる。

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を5%固溶した試料によるモルタル水和の発熱速度曲線が図2-13である。砂粒があたかも結晶核のような役割を果たし、砂粒表面に核生成が行なわれるために、誘導期間が短くなる。一方生成する核の数は少なくなるから誘導期間が終わってからの水和速度は遅くなり、発熱ピークの形はブロードになる。

アルミナセメントの主要構成相である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は試料調製方法、水和条件のちがいで水和の様子が大きく変化し、その水和過程は未水和物の液相への溶出と過飽和になった液相からの水和物の析出と考えられる。しかし、水和物として生成する $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ が相互にどのような関係にあるかなど不明な点も多く単純な溶解-析出過程だけでは説明できない。色々の濃度における $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ および $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の核生成速度、結晶成長速度などを検討する必要がある。

2-4 トポ化学反応⁶⁾

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応はトポ化学反応が中心となっている。この反応では液相反応と異なり、未反応物のあった場所に生成物が生成し、生成物層を通しての物質移動などが重要な問題となる。従って熱分解反応のような一般的な固相反応と同様に考察を進めるのが適当であろう。図2-1で示した反応期間に於て、誘導期間 (S_I , S_{II}), 加速期間 (S_{III}) における $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応について述べる。

2-4-1 反応開始直後の粒子表面における反応 (S_I)

S_I における初期水和物を生成する反応は、反応率が僅か2%弱なので、この反応がどのような速度で起こっているか求めるのは、実験精度の点から難しい。以後、初期水和物生成反応において、水和率が約1%までしか進まない理由について3つの仮説を立て検討する。これらの仮定で考える律速過程はそのまま S_{II} の反応がはげしく起こり出すときの律速過程となる。

(1) 拡散律速説

初期生成物が非常に透過性の低い水和物から成る保護膜(protective

layer)を形成するならば、この保護膜がある程度まで厚くすると反応はほとんど停止してしまふ。この説は古くから多くの研究者らに支持され、 C_3A の急速な水和が石膏と石灰の存在でエトリンガイドを生ずると、反応が遅延する説明にもこの考え方がとられている。

(2) 表面 amorphous 層説

石英などの粉末表面には、数百Åの amorphous 層が、粉砕などの機械的エネルギーによって作られている。²⁰⁾ $3CaO \cdot SiO_2$ 粉末の表面にもこのような層が存在し、この層は内部よりも化学的に不安定で、反応性が高いため、 Si 中での反応はこの層内でおこっていると考える。石英の場合のこの amorphous 層の厚さは、 $3CaO \cdot SiO_2$ の Si 中の反応層の厚さとオーダーが一致している。

(3) 歪エネルギー説

不均一反応で、反応生成物が非常に小さい、または薄い場合には、自由エネルギーとして、反応の化学的エネルギーのほかに、界面エネルギー及び歪エネルギーを合わせ考えなければならない。反応率が非常に小さいから、無限平板モデルを適用して考える。生成物層の厚さを δ とすれば、化学的自由エネルギーの変化は δ に比例する。

$\Delta G_c = -a\delta$ 一方界面エネルギーは少しでも反応が進めば、それ以後は変化しないから一定となり、その値はこの場合のように微量の反応が進んでいくときには負になる。 $\Delta G_b = -b$

歪については、最も単純化して考え、反応物質の構造中に別の反応物質が侵入した状態を初期生成物とすれば、単位容積内にはもとの反応物質よりも多くの原子を含むため、生成物中の歪は δ にかかわらず一定の圧縮歪を生じ、歪エネルギーも $\Delta G_{s0} = c\delta$ と表わされる。未反応の反応物質表面部分には、表面水和物内の圧縮応力を相殺する引、

張り応力が生じ、反応物質内の応力分布は、直線的であると近似する。反応物質の表面に貯えられた歪エネルギーは、

$$\Delta G_{si} = \int_0^{k\sqrt{\delta}} \frac{16}{k^4} x^2 dx = \left[\frac{16}{3k^4} x^3 \right]_0^{k\sqrt{\delta}} = e\delta^{\frac{3}{2}} \quad (9)$$

全自由エネルギーは δ に対して極小をもち、極小となる厚さ δ で反応が進むと考えられる(図2-14)。

2-4-2 誘導期間中の表面第一水和物層における反応(SII)

注水してある時間のたった試料を水和停止、乾燥後、再水和させると、図2-15に見られるように、SIIが短くなったり、SIIを経ずにSIIIの反応が始まる。これはSIIからSIIIに移るときに系内の変化の中で最も重要なのは液相変化ではなく、固相反応であることを示すなんらかの固相反応がSIIで起こっているはずである。先に述べたように(図2-3)、液相の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度により大きな影響を受け、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が高いとこの反応は遅延され、水比が高いと促進される。また de Tong²¹⁾らも CaO を添加して、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和を調べて同様な結果を得ている。故にこの反応は Ca^{++} イオン又は、 OH^- イオンの溶出とともに生ずる反応であり、その溶出の難易によってこの反応の速度は大きく影響されることかわかる。

'種'の影響に関する測定結果も以上のことを裏付けている。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 粉末に長期材令の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ペーストの粉末を混合した試料の水和発熱曲線は図2-16の通りで、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単独の場合より、SIIが長くなり、反応が遅れている。これは液相中に $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ から Ca^{++} イオンなどが溶出すると同時に'種'からも溶け出て液相濃度が早く上ってしまうので、上述の反応が進みにくくなり、SIIが長くなるのである。ところが蒸留水のかわりにサスペンション水和の溶液を使った実験では、もと

もと液相濃度は水和生成物と平衡する濃度と仮定しているのので、粒からの溶出は起こらず、むしろ逆に、粒は液相濃度が過飽和になるのを防ぐ働きをするので、図2-16bのように $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 単独水和の場合より誘導期間を短縮する。しかし、粒を加えない $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の蒸留水による水和速度に較べると、この場合でも遅い。

未水和 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は水の共存する場合には、当然水和生成物より自由エネルギーは高く、従って溶解度も高い。しかも実際には $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の Ca^{++} イオンなどの溶解速度は誘導期間中に非常に遅い。故にSIIではゆっくりと反応が進んでいて、固相内に変化が進んでいる。この反応の律速過程は、 Ca^{++} イオンなどの溶出過程と考えられる。すなわち、加水分解のような形式での Ca^{++} イオンなどを放出する化学反応自身、あるいはそれらイオンの拡散過程のどちらかである。

固相は粒子表面の水和物相と内部の未水和物相とから成っており、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が変化を受けていることは物質移動の面で考えにくいし、X線回折で変化を認めないから、SIIでは $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の表面に形成されている反応率としては、1%位の水移動における変化が進んでいるとわかる。SIIとSIIIにおける反応を比較すると生成物の CaO/SiO_2 比はSIIでは3に近く、SIIIでは約1.6であり、またSII期間中に液相濃度は徐々に上がってくる。これらのこと及び前節に述べた液相の Ca^{++} イオン濃度によりこの間の反応の速さが影響されることを考え合わせると、SIIの反応はSIIに生成した初期水和物から Ca^{++} イオン等が放出されて、 CaO/SiO_2 比の低い水和物に変化する反応と考えられる。さらに反応速度がSIIでは非常に遅く、SIIIでは加速度的に速くなることはこの CaO/SiO_2 比の低い水和物がSIIIの初めにはある程度以上に発達し、これが結晶核のように働いて、反応が活発になることを示している。

この水和物を最終的に生成する安定水和物に対して、準安定な水和物と呼ぶことにする。安定水和物に比べて、 CaO/SiO_2 比は同じであるが比表面積が大きく、結晶性の悪い準安定相と考えられるからである。

2-4-3 加速期間中の反応

S_I , S_{II} における反応が、拡散律速の保護膜形成反応であれば、 S_{II} ではこの保護膜が時間の経過とともに徐々に薄くなるため、保護膜内部の歪のために亀裂が入ったり、一部がはげ落ちたりして、拡散抵抗が減るだけでは再び水和が始まって、また保護膜が形成されるはずだから、初期水和物の保護膜内に準安定な水和物が S_{II} 中にできているはずである。Brunauerらは、水吸着の測定を行ない、この準安定な第2中間体は初期水和物である第1中間体に較べて、比表面積が大きいとしており、 N_2 吸着実験でも確認されている。比表面積が大きいことは、構造内に細孔が多いことを示し、拡散定数も大きくなるはずである。そこで保護膜内に準安定な水和物ができると、その場所では Ca^{++} イオンなどの拡散がしやすく、また $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が水和して直接準安定水和物になる反応も起こり得るので、速い反応が始まると考えられよう。

初期水和物生成が拡散律速でなく、化学反応律速だとすれば、 S_{II} の反応も初期水和物生成とは別の形式の反応自身すなわち、準安定水和生成の化学反応自身が律速である。反応は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と水が反応して直接準安定相ができると考えてもよいが、まず高ライムの不安定な水和物ができ、それが準安定相に変化するとも考えられる。

拡散律速、反応律速いずれの場合でも、初期水和物内に生成した準安定な水和物が反応中心となって、加速期間の反応が始まるはずである。この反応は表面全体からの反応ではない。もし表面全体からの反応とすると、以下に述べる水比などを変えた場合の反応の変化を説明

できない。

同温度では、水比なども変えて反応が速い条件にすると誘導期間が短くなるばかりでなく、加速期間の反応速度も大きくなる。これは S_{II} の終ったときに、表面全体から S_{III} の反応が進むと考えると説明できない。 S_{III} の開始は最初の反応中心が生成するときで、 S_{III} では反応中心がつつぎつつぎに増すのと並行して、そこから反応が進むと考えらるべきである。

2-4-4 加速期間中の反応に関する速度式

反応速度は多くの要因に影響を受ける。反応速度式を導くには単純化が必要である。これまでに述べた水和反応機構をわかりやすく説明するために簡単な速度式を導出する。2つの異なる仮定から、同様な速度式が導かれる。

(1) 表面律速反応

過飽和溶液、過冷却融液からの結晶析出のような、反応過程の誘導期間、加速期間における反応速度は、結晶核生成速度および結晶成長速度により決まる。 $3CaO \cdot SiO_2$ 表面の反応中心は結晶核のような働きをすると考えられる。反応中心が第一水和物層に線状に生成し、一定の成長速度 (k) で未水和部分に向かって成長すると、

$$\alpha_j = \frac{\pi}{2} k^2 (t - t_j)^2 \quad (10)$$

ここで α_j は単位長さの反応中心からの反応溶積、 t_j は反応中心が生成した時間である。反応中心の長さが一定速度 (k) で増加すると、

$$\begin{aligned} \alpha - \alpha_i &= \int_{t_i}^t k' \alpha_j dt_j = \frac{\pi}{2} k^2 k' \int_{t_i}^t (t - t_j)^2 dt_j \\ &= \frac{\pi}{8} k^2 k (t - t_i)^3 \end{aligned} \quad (11)$$

k が一定としても, α の増加速度は種々の理由で減る。理由としては隣同志の反応中からの成長がぶつかったり, 試料表面の凹凸の影響などがある。また k' は S_{II} の最後には零になってしまう。

(2) 拡散律速反応

拡散種 X の表面保護膜中の拡散が反応の律速過程であるとす。膜厚は一定(5)で粒子径に較べて十分に薄ければ, X の拡散速度は,

$$N_0 = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot \Delta C_X}{\xi} \quad (12)$$

ε は保護膜中で拡散できる部分の体積率, D は拡散定数, ΔC_X は濃度差,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{a}{v} N_0 = \frac{3}{r} N_0 \quad (13)$$

ここで a, v, r は反応粒子(球)の表面積, 体積, 半径, 従って,

$$d\alpha = \frac{3 \cdot D \cdot \varepsilon \cdot \Delta C_X}{\xi \cdot r} dt = k \varepsilon(t) dt \quad (14)$$

拡散できる部分は表面亀裂のように線状に生成し, その長さおよび幅が時間に比例して成長するとすれば,

$$\varepsilon(t) = k (t - t_i)^2 \quad (15)$$

$$d\alpha = k k' (t - t_i)^2 dt \quad (16)$$

$$\alpha - \alpha_i = \frac{1}{2} k k' (t - t_i)^3 \quad (17)$$

初め $\varepsilon(t)$ は増加していくが, S_{II} の最後には飽和してしまう。また ε は真の体積率(ε')とは異なり, 見かけの体積率である。 S_{II} は ε' は次第に増加するが, ε は零の期間である。

2-5 まとめ

水硬性化合物の水和反応を連続的に測定し, 速度論的考察を可能にするのに便利なエンダクシオンカロリメーターを試作し, $3CaO \cdot SiO_2$, 半水石膏, $CaO \cdot Al_2O_3$ の水和反応について検討した。すなわち発熱速度

を求めると、これを説明する速度式を導き対比させ、反応機構を論じた。その結果は第3章に述べる微構造の測定、および観察によって支持される。

水硬性化合物の水和反応には、注水後反応が非常にゆっくりしか進まない誘導期間とその後急激に反応が速くなる加速期間とがある。

これは水和反応によって、各種材料として使用できる水硬性水化物を生成するために不可欠な性質であり、これらを説明する反応機構として「液相反応説」および「トポ化学反応説」がある。半水石膏と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は前者で説明される例であり、未水和物が溶解して過飽和になった液相から水和物の析出が起こる。従って水溶液への溶解速度ならびに過飽和水溶液からの結晶核生成速度、結晶成長速度によって全体の反応速度がさまってくる。これに対し $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応では未水和粒子の表面から、トポ化学的に水和物を生成するので、生成した水和物層中の移動現象が重要な問題となる。

文献

- 1) P.W.M.Jacobs and F.C.Tompkins, pp.184-212 in Chem. of the Solid State (edited by W.E.Garner), Butt. Sci. Publ., London (1955)
- 2) W.E.Garner and D.J.B.Marke, J. Chem. Soc., 657-667 (1936)
- 3) W.E.Garner and E.W.Haycock, Proc. Roy. Soc. (London) A211 (5) 335-351 (1952)
- 4) H.Le Chatelier, Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars (translated by J.L. Mack), McGraw Publ. Co., New York (1905)
- 5) W.Michaelis, Kolloid Z. 5 9-22 (1909)
- 6) R.Kondo and M.Daimon, J. Am. Cer. Soc. 52 (9) 503-508 (1969)
- 7) 大門正機, 季郷喜, 近藤連一, 窯業協会誌 78 (8) 277-282 (1970)
- 8) 大門正機, 井上健, 近藤連一, セメント技術年報 24 54-57 (1970)
- 9) 近藤連一, 大門正機, 秋葉徳二, セメント技術年報 22 73-78 (1968)
- 10) W.Lerch, Proc. Am. Soc. Testing Materials 46 1252-1292 (1946)
- 11) U.Danielsson, pp.519-526 in Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cement, Washington (1960)
- 12) H.N.Stein, J. appl.Chem. 11 474-490 (1961)
- 13) H.N. Stein, Silicate Industries 141-145 (1963)
- 14) H.N.Stein, J. appl. Chem. 13 228-232 (1963)

- 15) H.N.Stein and J.M.Stevens, J. appl. Chem. 14 338-346
(1964)
- 16) G.E.Monfore and B.Ost, J. of the PCA and Development
Lab. May 1966 13-20 (1966)
- 17) 杉浦一郎, 丸橋尚文, 成瀬禎一, 名古屋大学工学部自動制御研究
施設報告 11 141-157 (1963)
- 18) J.H.Taplin, Nature 205 864-866 (1965)
- 19) E.Eipeltaufer, Z. K. G. 16 9-12 (1963)
- 20) J.G.Gibb, P.D.Ritchie and J.W.Sharpe, J. appl. Chem.
3 (3) 213-218 (1953)
- 21) J.G.M.deJong, H.N.Stein and J.M.Stevens, J. appl. Chem.
17 (9) 246-250 (1967)

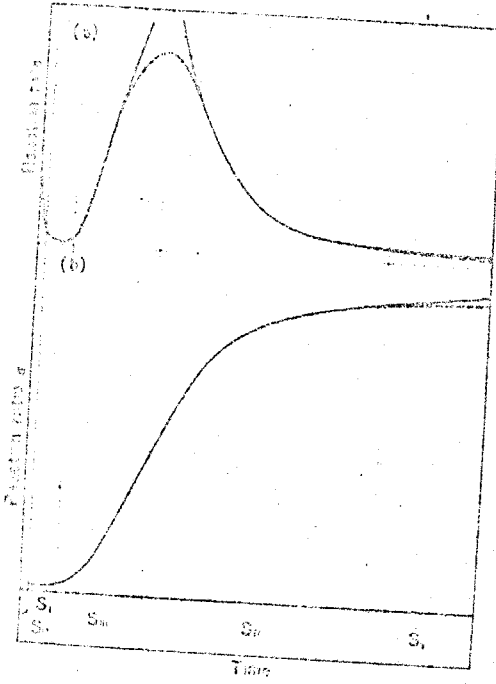


図2-1 一般的不反応における誘導期間, 加速期間および減速期間

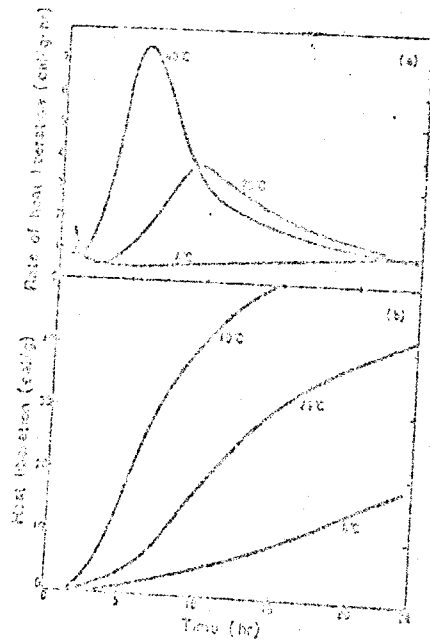


図2-2 ポルトランドセメントの水和

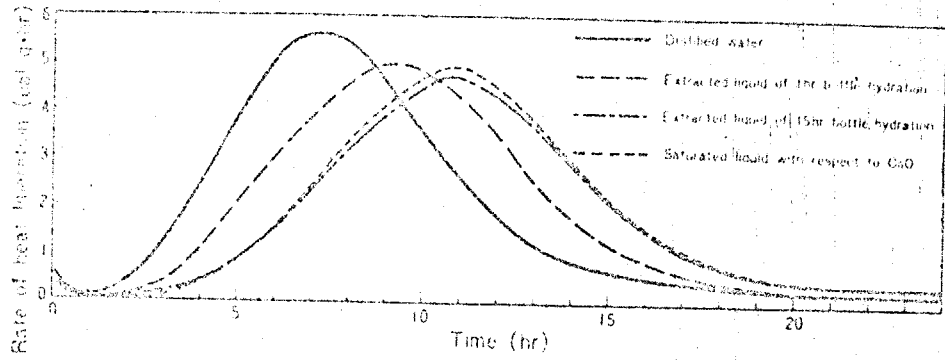


図2-3 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の水和に及ぼすシリカ・ライム水溶液の影響

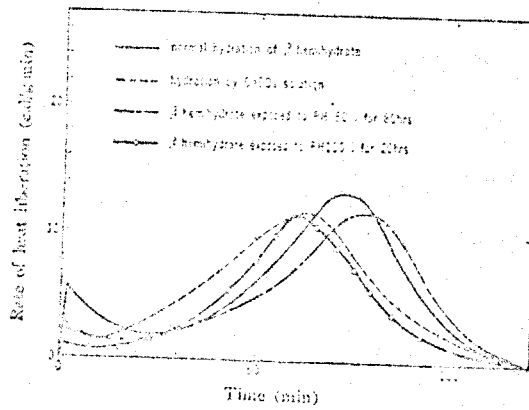


図2-4 半水石膏の水和に及ぼす石膏水溶液の影響

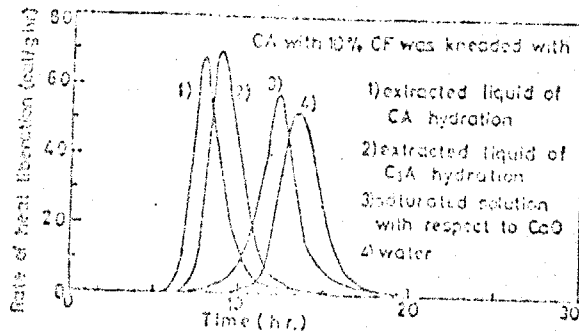


図2-5 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和に及ぼすアルミナ・ライム水溶液の影響

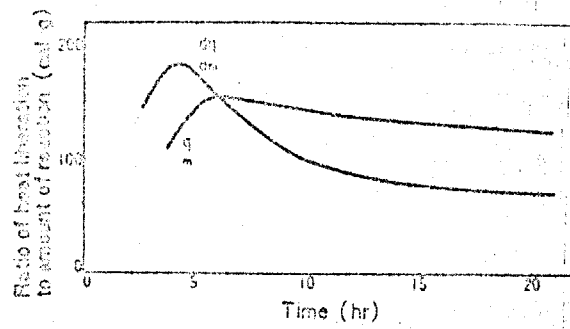


図2-6 $3\text{CaO}\cdot\text{S}_2\text{O}_2$ 水和における発熱量と反応率の関係

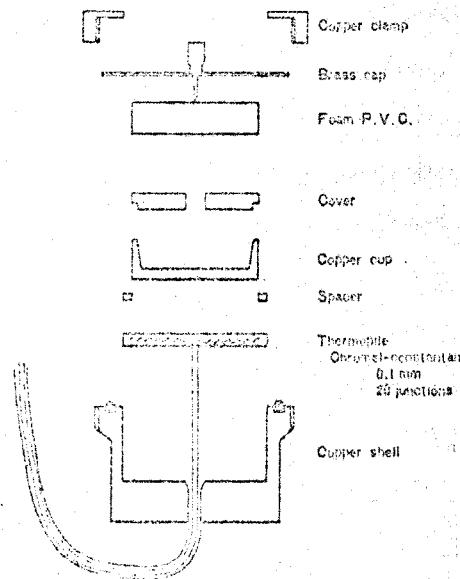


図2-7 コンダクションカロリメーター

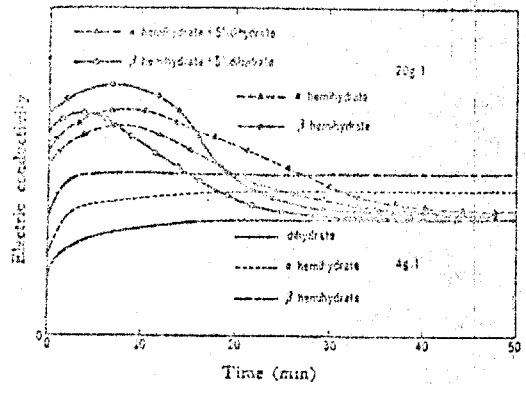


図2-8 半水石膏のサスペンション水和に際する電気伝導度変化

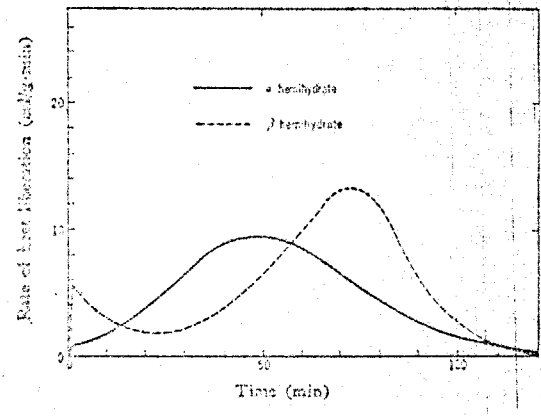


図2-9 半水石膏の水和発熱速度変化

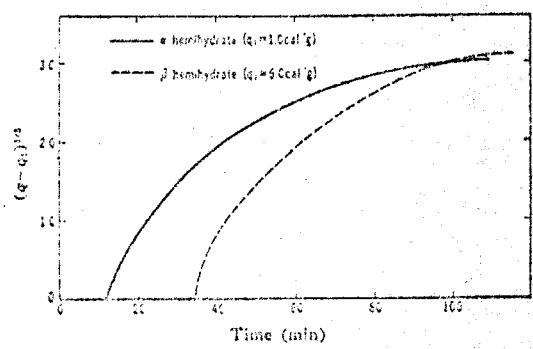


図2-10 半水石膏の水和発熱変化

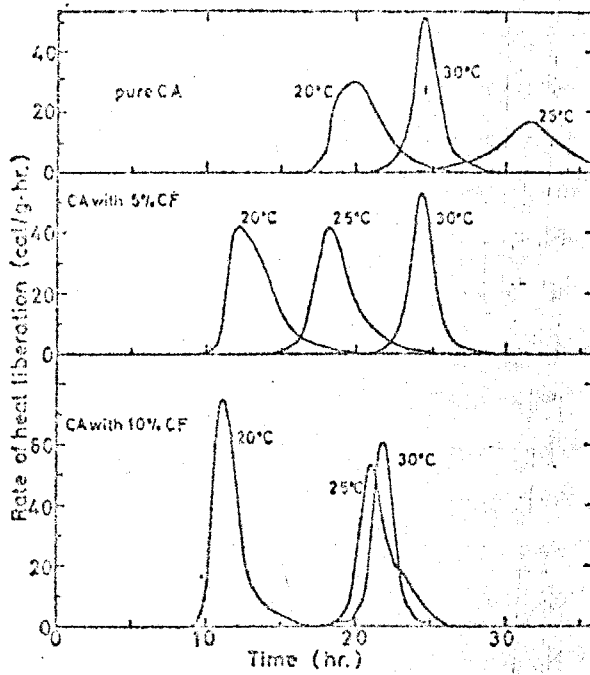


図 2-11 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和発熱速度変化

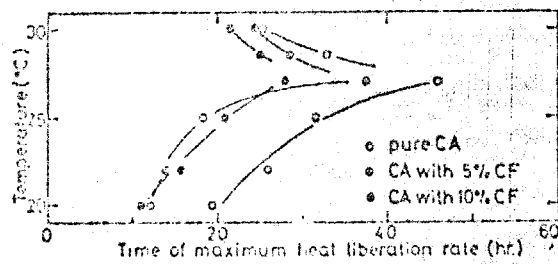


図 2-12 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和発熱速度が最大となる時間

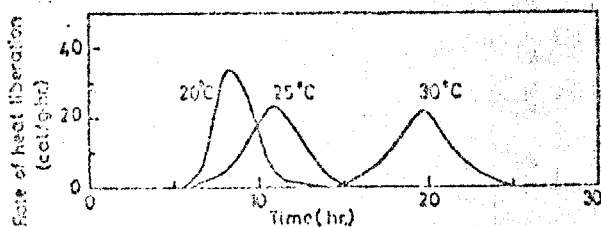
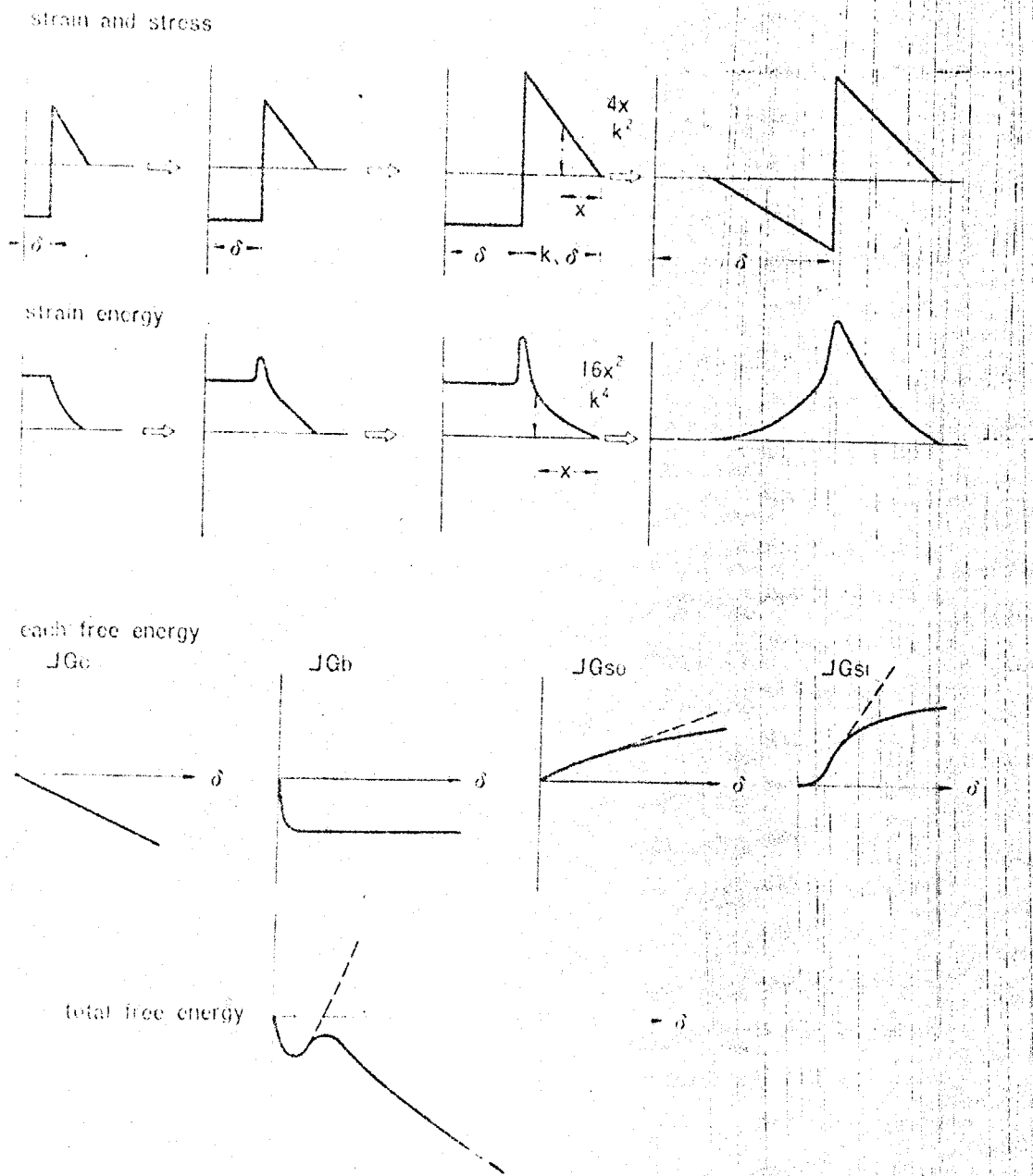


図 2-13 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を 5% 固溶した $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のモルタル水和



図ス-14 歪エネルギーを考慮した場合の生成物層の
厚み増加による自由エネルギー変化

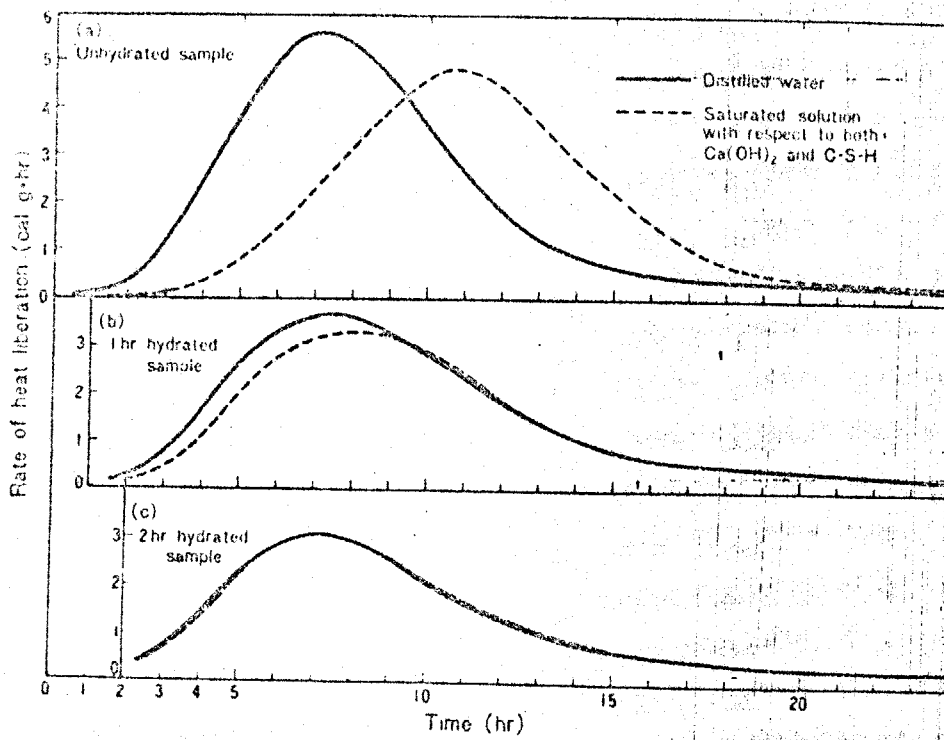


図 2-15 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 水和停止試料の再水和

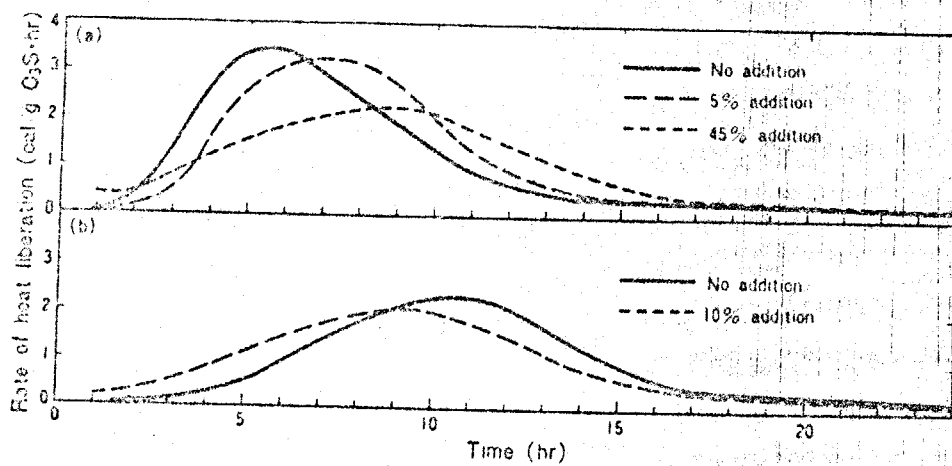


図 2-16 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の水和に及ぼす種の影響

第三章 水和硬化体の細孔構造と微構造

3-1 まえがき

水和硬化体は水和反応生成物および未反応残留物の凝集体と考えられる。前章で述べた水和反応機構および水和物の性状により水和硬化体の凝集の様子がさまざま。水和物の容積は未水和物より大きいので、トポ化学的な水和反応をすすめる $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ あるいはポルトランドセメントでは、未水和粒子が存在した場所に水和物が生成する(内部水和物)とともに他の場所にも水和物が生成する(外部水和物)。従って初め水で満たされていた未水和物粒子間の空隙が次第に外部水和物で満たされていく。また内部水和物の厚みがある程度まで達すると、反応速度は著しく遅く落ちてしまい、長時間の後にも未水和物の存在が認められる。未水和物粒子の大きさ、水比、養生期間などによって硬化体の微構造は変わる。一方液相反応による石膏の水和硬化体は、液相から晶出した、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶がからみ合ったものである。ス水塩結晶の形状、大きさなどは、温度、水比などの水和条件により異なる。ス種類以上の水和生成物が存在する $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和硬化体は更に複雑なものである。

水和硬化体の細孔径分布は、口フ口用または鑄込用の型材として用いられる石膏硬化体では吸水性と関連して、ポルトランドセメント、アルミナセメントの場合には耐中性化、耐海水性などの化学抵抗性と関連して特に重要である。細孔径分布は、主に水銀圧入法、吸着法のス二つの方法で測定される。水和硬化体の細孔径分布も前に述べたように水和反応機構ならびに、未和生成物の性状によりさまざま、水和条件によってもかなり変化すると考えられる。

3-2 水和硬化体の細孔構造

図3-1に石膏硬化体の水銀圧入法によって測定した細孔径分布を示す。¹⁾ α , β 型半水石膏に標準混水量を中心に混水量を増減させて、20°Cで一昼夜養生した α -30, α -40, α -50, β -67, β -77および β -87の6試料で、数値は混水量(wt.%)を表わしている。 α 型では標準混水量40%の場合約7000Åに細孔径分布のピークがあり、混水量を減ずると小さい方へ、増大すると大きい方へ移れる。一方 β 型では混水量にかかわらずピークは3μ付近にある。 β 型石膏硬化体の細孔径分布ピークが混水量変化によって大きく変化しない理由の1つは、標準混水量が α 型の場合より大きいため、10%の混水量変化が相対的に小さいことである。後で述べるポルトランドセメント、アルミナセメントのモルタル硬化体の細孔径分布と比較して分布のピークがシャープで、その範囲外の細孔が非常に小さいのが特徴である。 β 型の場合には1000Å以下の小さな細孔がいくらか存在している。

図3-2は β 型半水石膏を混水量77%で水和硬化させたものの破断面の走査型電子顕微鏡写真である。¹⁾ 2水石膏の針状結晶がほとんど均一な大きさに成長して、これがかみ合っている。破断面には針状結晶の折れた面も観察される。水和硬化体の強度は2水塩結晶同志の間に働くファンデアワールスカなどの結合力とともに、針状結晶のかみ合いにもよるようと思われる。

図3-3はポルトランドセメントモルタルの細孔径分布である。²⁾ 砂比は2.0, 水比は0.5および0.65のモルタルを7日又は28日ライム飽和溶液中で養生した。ポルトランドセメントの水和硬化体の細孔には毛細管細孔とジェル細孔の2種類であり、³⁾ 前者は砂粒およびセメント粒子の間にあった水で満たされた空隙が、その後水和物の析出によ

り狭くなりながら残った細孔であり、後者はジェル状水和物内の細孔である。図3-3に示した測定結果は水銀圧入法での最高圧力が1000気圧の装置によるものであり、半径75Å以下の細孔は測定できていないので、ジェル細孔についてはほとんど知見を得られない。これに対しほぼ200Å~4000Åの範囲にある毛細管細孔は全範囲にわたり測定されている。水比が大きく、養生期間が短いと、毛細管細孔の細孔量は大きくなっている。しかし水銀圧入法による測定結果は、細孔自身の大きさではなく、入口の大きさだけで表わす。図3-3のように細孔径分布の範囲が広い場合には、石膏のように狭い場合よりも、細孔自身の大きさからのずれが著しい可能性がある。

アルミナセメントモルタルの細孔径分布を図3-4に示す。⁴⁾ 砂比を1.5, 水比を0.4, 0.45および0.5のモルタル試料を20°Cで28日水中養生した。モルタル中の水和物は六方晶系の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ などであり、未水和のモノカルシウムアルミネートも残っている。これは混水量が未水和物が完全水和するのに必要な水量より少ないためである。水比の大きいモルタルほど細孔量は大きく、平均細孔径は小さくなる。これは水比が大きい場合は水和反応がよく進み水和物内の、もしくは水和物間の細かい細孔が多くなるためであろう。ポルトランドセメントの場合には、水和生成物であるカルシウムシリケート水和物の結晶性が悪いため水和物内または、水和物間に細かい細孔が存在するが、カルシウムアルミネート水和物は結晶性が良いのでアルミナセメントモルタルでは、500Å以下の細かい細孔が少ない。また混水量が少ないために、反応途中で水が不足となり、液相を通じての物質移動が困難となるために、トモ化学反応のようになってしまう。従って石膏硬化体のように細孔径の分布がシャープになる。

ポルトランドセメントの場合に似た細孔径分布を示す。焼反膏においても歯料用に使われる場合のように、混水量が小さくなると、トポ化学反応のような反応をすることがわかってい⁵⁾

3-3 有機ガス吸着による細孔径分布測定⁶⁾

多孔体の細孔構造を知る手段として、気体吸着法による細孔径分布の測定は、水銀圧入法と並んで広く利用されている。従来は、吸着実験に使用される気体は窒素がほとんどであった。しかし室温における気体吸着による細孔径分布の決定も、試料に対して適当な吸着気体を使用することにより、窒素吸着に劣らない測定結果を得ることができると思われる。

3-3-1 原理

圧変化による吸着量変化を、毛細管凝縮量と多分子吸着膜の厚みの増減とによりと考えると、円筒モデルおよび平板モデルによって表わすとそれぞれ次のようになる。

$$v_{12} = \int_{x_2}^{x_1} v dx = \int_{r_2}^{r_1} \frac{(r-t_2)^2}{r^2} V_c dr + (t_1 - t_2) \times \int_{r_1}^{\infty} \frac{2(r-\bar{t})}{r^2} V_c dr \quad (1)$$

$$v_{12} = \int_{x_2}^{x_1} v dx = \int_{l_2}^{l_1} \frac{l-2t_2}{l} V_p dl + (t_1 - t_2) \times \int_{l_1}^{\infty} \frac{2}{l} V_p dl \quad (2)$$

ただし、 r_1 , l_1 は相対圧 x_1 で凝縮が起る細孔の半径と壁間距離、 t_1 は x_1 における多分子吸着膜の厚み、 r_2 , l_2 , t_2 は相対圧 x_2 におけるそれぞれの値 ($x_2 < x_1$)、 \bar{t} は t_1 と t_2 の平均、 v_{12} は x_1, x_2 間の吸着量差、 V_c , V_p は細孔径分布関数である。式(1)は *Cranston and Inkley*⁷⁾ の導いた式である。(1), (2) 式を数値計算できるような形式に書きなおすと、 x_1, x_2 の間隔を十分に短かくとれば、円筒モデルでは、

$$v_{i2} = \frac{(\bar{r}-t_2)^2}{\bar{r}^2} V_{c12} + (t_1-t_2) \times \left(\sum_{r_1}^{r_{max}} S_c - 2\pi \bar{r} \sum_{r_1}^{r_{max}} L_c \right) \quad (3)$$

平板モデルでは,

$$v_{i2} = \frac{\bar{l}-2t_2}{\bar{l}} V_{p12} + (t_1-t_2) \times \sum_{l_1}^{l_{max}} S_p \quad (4)$$

ただし, V_{c12} , V_{p12} は $r_1 \sim r_2$, $l_1 \sim l_2$ の範囲の細孔量, S_c , S_p は細孔表面積, L_c は細孔長さ, \bar{r} は r_1 と r_2 の平均, \bar{l} は l_1 と l_2 の平均である。

$S_c = 2V_c/r$, $L_c = V_c/\pi r^2$, $S_p = 2V_p/l$, 式(3)は Dollimore and Neal⁸⁾ の開いた式で, 式(4)は Amnes⁹⁾ の式とは幾分異なる。

r , l , t がわかれば, (3)(4)式を利用して吸脱着等温線より細孔径分布を算出することができるといえる。 r , l は t および Kelvin 半径 (r_k) より次のように求められる。

$$r = r_k + t \quad (5)$$

$$l = r_k + 2t \quad (6)$$

ただし,
$$r_k = - \frac{2\sigma M \cos \theta}{RT \ln x} \quad (7)$$

ここで, σ は吸着質の表面張力, M は分子量, θ は接触角, R は気体定数, T は絶対温度である。

従って, t が実測されれば(5), (6), (7)式により, r , l がわかるので細孔径分布の計算が可能である。

3-3-2 計算方法

窒素の吸着膜厚は Cranston and Inkley⁷⁾ の報告した実験データを牧島と境野¹⁰⁾ が関数化した多項式, シクロヘキサンについては Mikhail and Salim¹¹⁾ の測定結果を Halsey¹²⁾ 式にあてはめたもの, メタノールについては浦野ら¹³⁾ の実験式を用いた。

図3-5にそれぞれの吸着における相対圧と細孔半径の関係を示し

た。シクロヘキサン吸着は他と較べて半径100 Å 前後以上の大きい細孔の測定に適していることがわかる。メタノールは窒素よりいくらか小さい細孔の測定に適している。

γ , ϵ , τ の値を, (3)(4)式に適用して, 吸脱着等温線より細孔径分布を決定できる。FAST 813 によるプログラムで FACOM 222 により計算した。吸脱着等温線から相対圧-吸着量の関係を読みとって, 入力データとして与えてやればよい。各々の吸着に対するプログラム中で使用した式, 値は次のようである。

窒素については,

$$\begin{aligned} \tau = & 2.633 + 11.87X - 46.68X^2 - 385.5X^3 \\ & + 970.8X^4 - 1024.8X^5 + 395.9X^6 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\gamma_R = -9.53 / \ln X \quad (9)$$

$$V_{i2} = (V_1 - V_2) \times 0.001555 \quad (10)$$

メタノールについては,

$$\tau = 4.6 \times (-\ln X)^{-1/2} \quad (11)$$

$$\gamma_R = -7.46 / \ln X \quad (12)$$

$$V_{i2} = (V_1 - V_2) / 0.7917 \quad (13)$$

シクロヘキサンについては,

$$\tau = 3.33 \times (-2.3 / \ln X)^{1/2} \quad (14)$$

$$\gamma_R = -22.2 / \ln X \quad (15)$$

$$V_{i2} = (V_1 - V_2) / 0.7786 \quad (16)$$

3-3-3 実験装置

吸着実験は図3-6のブロックダイヤグラムに示したように, 乾燥気体と, 蒸気飽和気体との混合気流中における試料の吸脱着による重量変化を自記記録させる方式によった。同一の装置によって, 水および

び各種有機容媒の吸着実験が可能である。試料管は直径約3cm, 気体流速は10~15cc/secで実験を行なった。重量変化は化学天秤に新光電子KK製の自動平衡装置(CM-10)を組み合わせで行なった。自動平衡装置は差動変圧器により、天秤の傾きを検出し、直流変換回路により直流信号に変換し、さらに直流増中して永久磁石をコアにした電磁石を駆動して天秤を平衡状態に戻すものである。測定レンジは±1.0, 0.5, 0.1, 0.05gである。

3-4 3CaO·SiO₂の硬化ペーストの微構造

3CaO·SiO₂, free CaOなどが生成しないように注意して純合成した3CaO·SiO₂を粉碎して、水比によって分級して得た半径2~5μmの試料を使用し、養生温度25℃, 水比0.5および1.0で1時間~1年間水和させたペースト試料について、顕微鏡による観察ならびに吸着測定による考察を行なった。

3-4-1 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察⁽⁴⁾

水比0.5のペーストについて、薄片の光学顕微鏡観察(図3-7)と破断面の走査型電子顕微鏡観察(図3-8)を行なった。図3-7に示した6時間, 14時間および7日間の状態はそれぞれ図3-1に示したSⅢ, SⅣおよびSⅤに相当する。水和6時間の加速期間中のペーストは反応の最も早い期間ではあるが、反応が十分に進んでおらず、硬化が不充分であるために、薄片作成中に多くの粒子が脱落してしまっている。もとの3CaO·SiO₂粒子はその外形を残してカルシウムシリケート水和物に変化する。すなわちライム分を放出し、水を吸収しながらトポ化学的反應をす。Ca(OH)₂結晶は3CaO·SiO₂粒子の外に生成し、その数は割合に少ない。7日間のペーストでは反応が進んで、もとの

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子はすべて大きく成長した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶に包みこまれてしまっている。この後も長時間にわたってゆっくりと反応が進み、未水和物が完全に消滅するためには、水比 0.5 の場合には約 6 ヶ月、水比 1.0 では約 2 ヶ月かかる。完全に水和反応が終った試料を観察すると、もとの $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子の外形を残したカルシウムシリケート水和物が周辺部と内部とでは異なる光学的性質をもっていることがわかる。これは $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶に包みこまれてしまった後、ライムの放出および水の吸収が困難となり、内部には CaO/SiO_2 比の高い、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比の低い水和物が生成するためである。

図 3-8 の 1 時間の写真は誘導期間、図 2-1 に示した SII のものである。粒子は全くもとの未水和のままと考えられ、2-4-1 ならびに 2-4-2 で述べた表面の水和生成物はうろこ状に見える。8 時間、3 日間および 2 ヶ月間の写真によって反応が進行しても、もとの $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子の外形がそのまま残ることがはっきりとわかる。また粒子表面に針状結晶が発達し、隣同志の粒子表面から発達してきた針状結晶がからみ合っている様子が観察される。水和 1 時間の試料の破断面は完全に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶でおおわれている。

3-4-2 有機ガス吸着⁶⁾

水比 1.0 および 0.5 で 1 年間水和させたペーストについて、3-3 で述べた方法により、メタノールおよびシクロヘキサンの吸脱着等温線を得て細孔径分布を算出した。

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 水和物の吸着測定に際する重量変化の様子を図 3-9 に示す。水蒸気吸着は平衡状態に近づくのが非常にゆっくりなので、吸着等温線を得ることができなかった。メタノールでは重量変化曲線を補外することによりほぼ正当な等温線を得ることができる。シクロヘ

キサン吸着は吸着平衡が比較的容易に得られる。Brunauer¹⁵⁾は水蒸気吸着によって水分子がカルシウムシリケート水和物がジェル内もしくは層間に浸入することはないとしているが、水蒸気吸着の速度がシクロヘキサン吸着にくらべてこのように遅いのは、水分子が水和物表面に吸着するのみでなく、Fieldman¹⁶⁾の主張するように、水和物の層間などに浸入することを示しているのであろう。

メタノールの吸脱着等温線は、ヒステリシスのループが低圧側でかなり大きく開いている。先に述べた水蒸気吸着の場合と同様に、メタノール分子もその電気的極小によって水和物の層間などに幾分は浸入するのであろう。先に述べたようにメタノール吸着は平衡に達するのが比較的ゆっくりなので、重量変化曲線を補外することによって等温線を作成している。従って等温線自身はほぼ正当なものであるが、それから算出する細孔径分布はあまり正確なものとはいえない。

図3-10はメタノールの吸脱着等温線から算出した細孔径分布曲線である。細孔量が窒素吸着の場合よりかなり大きい点、および半径10Å以下で細孔量が急激に大きくなっている点が特徴である。メタノール分子がジェル表面に強く化学吸着したり、水和物間に浸入したりしているためであらう。細孔径分布のピークの位置は正確なものとはいえないが、半径10~30Åの範囲に細孔径分布のピークが存在することは明らかである。

図3-11はシクロヘキサンの吸脱着等温線である。やはりヒステリシスのループは低圧側まで閉じてないが、メタノールの場合よりは狭く、化学的に強く吸着されたり、水和物層中に浸入したりすることが少ないことを表わしている。このことは先に述べた吸着平衡が、比較的容易に得られる測定結果とも一致する。

図3-12が図3-11より求めた細孔径分布である。半径 30\AA 以下の測定が難しいために、メタノール吸着、窒素吸着によって明らかにされる半径 $10\sim 30\text{\AA}$ のピークが表われない。 100\AA 前後以上の細孔径では窒素吸着による結果よりいくらか少ない程度でよく一致しているようである。カルシウムシリケート水和物のジェル細孔を測定するのは不可能であるが、セメント硬化体の乾燥収縮とか、凍結融解抵抗などで問題となる比較的大きな細孔の測定には有益であろう。

3-5 まとめ

水和硬化体の微構造は、硬化体形成の際の水和反応機構および、生成する水和物の性状によってきまり、水比、養生期間などの水和条件によっても変わる。ポルトランドセメント、アルミナセメント、半水石膏の水和硬化体の細孔径分布にはそれぞれ特徴がある。多孔体の細孔径分布は主に水銀圧入法、吸着法の2つの方法で測定される。水銀圧入法によれば、簡単に広い範囲の細孔径分布を知ることができ、また吸着法では各種の吸着気体を使用することにより、特に小さい細孔に関する情報を得ることができる。

半水石膏の水和硬化体では、液相反応によって生成物が均一な大きさに生成するので、細孔径分布のピークが鋭くてその範囲外の細孔が非常に少ない。ところが同様に液相反応をするアルミナセメントのモルタルでは、細孔径が割合広く分布しており、水和硬化体の微構造が石膏の場合のように均一でないことがわかる。

ポルトランドセメントの水和では、主要構成鉱物である $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ は元の粒子形状を残しながら、トポ化学的に水和物を生成する。またそれ以外に微細な針状のカルシウムシリケート水和物ジェルとかなり

大きく成長する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が外部水和物として生成し、初めに砂粒およびセメント粒子の間にあった水で満たされた空隙が狭くなり、残る毛細管細孔とジェル状水和物内のジェル細孔との二種類の細孔がある。

文 献

- 1) 近藤連一, 大門正機, 大沢崇也, 石膏石灰誌投稿中.
- 2) R.Kondo, M.Daimon and T.Akiba, Paper III-116 pp.402-409 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 3) G.J.Verbeck and R.H.Helmuth, Paper III-1 pp.1-32 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)
- 4) 大門正機; 近藤連一; セメント技術年報 23 170-173 (1969)
- 5) 加藤一男, 私信
- 6) 大門正機, 近藤連一, 工業化学雜誌投稿中
- 7) R.W.Cranston and F.A.Inkley, Adv. in Catalysis 9 143-154 (1957)
- 8) D.Dollimore and G.R.Heal, J. appl. Chem. 14 (3) 109-114 (1964)
- 9) W.B.Innes, Anal. Chem. 29 (7) 1069-1073 (1957)
- 10) 牧島亮男, 境野照雄, 材料科学 6 49-56 (1969)
- 11) R.Sh.Mikhail and S.A.Selim, Symp. Struc. Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, 123-134 (1966)
- 12) G.Halsey, J. Chem. Phys. 16 931-937 (1948)
- 13) 浦野紘平, 水沢博士, 清浦雷作; 工業化学雜誌 73 (9) 1911-1915 (1970)
- 14) M.Daimon, S.Ueda and R.Kondo, to be published
- 15) S.Brunauer, D.L.Kantro and C.H.Weise, Can. J. Chem. 37 714-724 (1959)
- 16) R.F.Feldman, Paper III-23 pp.53-66 in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)

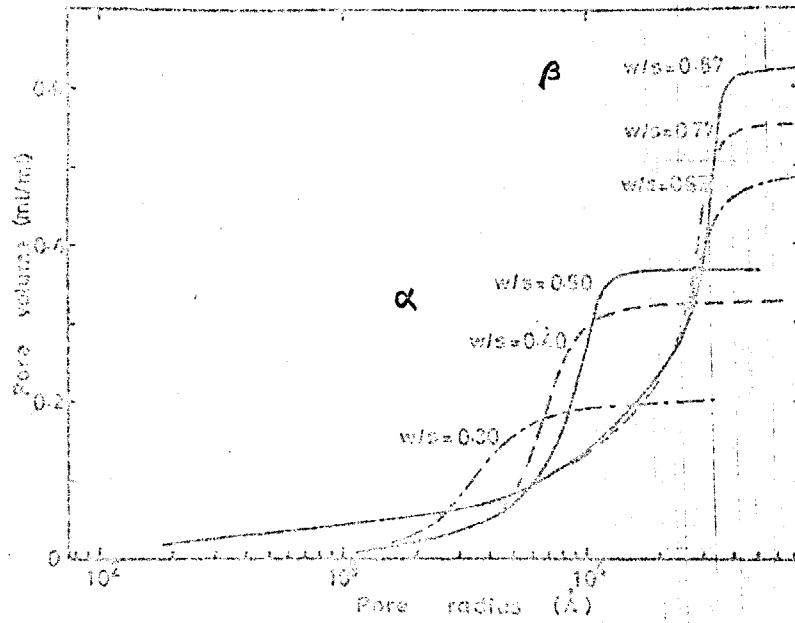
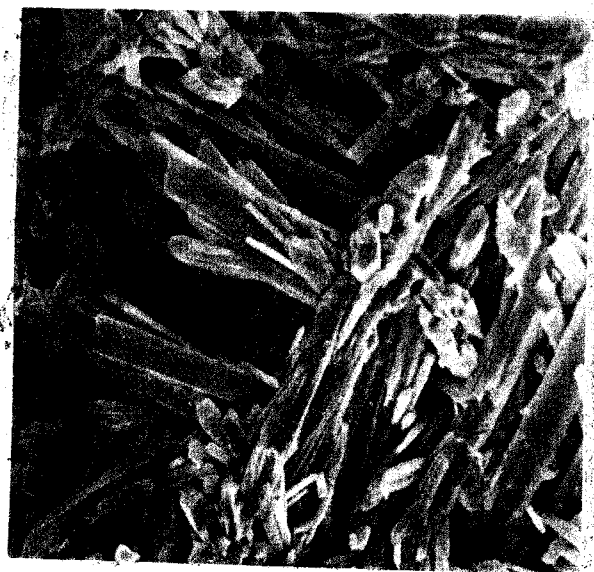


図3-1 水銀圧入法による石膏硬化体の細孔径分布



× 2000

図3-2 石膏硬化体の走査型電子顕微鏡写真
(β型 W/S = 0.77)

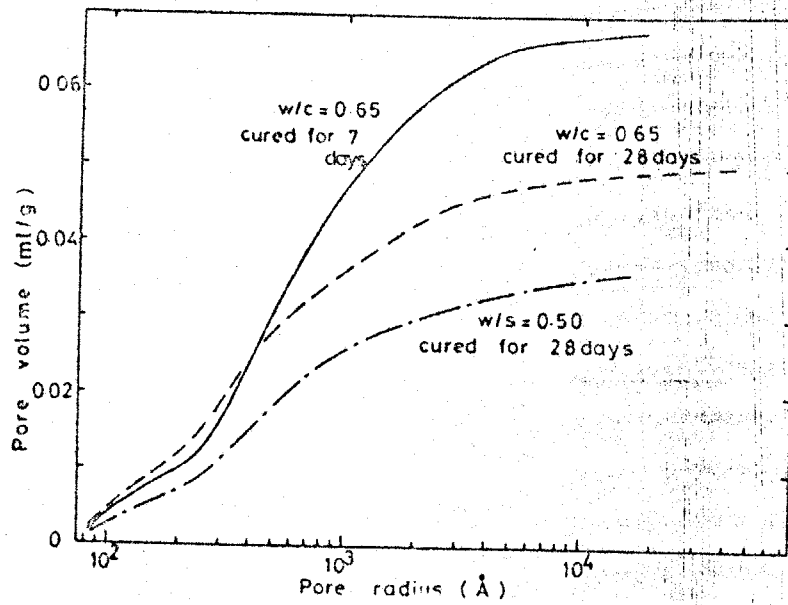


図3-3 水銀圧入法によるポルトランドセメントモルタルの細孔径分布

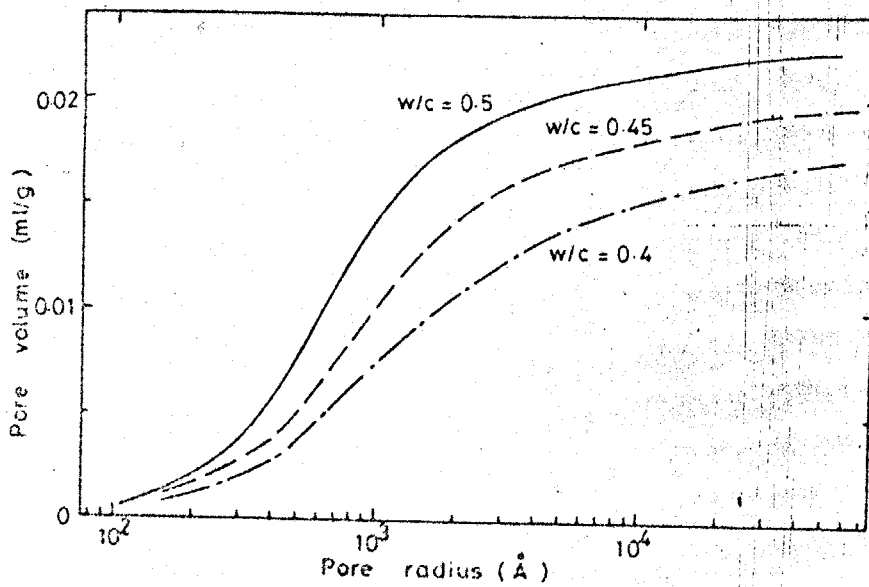


図3-4 水銀圧入法によるアルミナセメントモルタルの細孔径分布

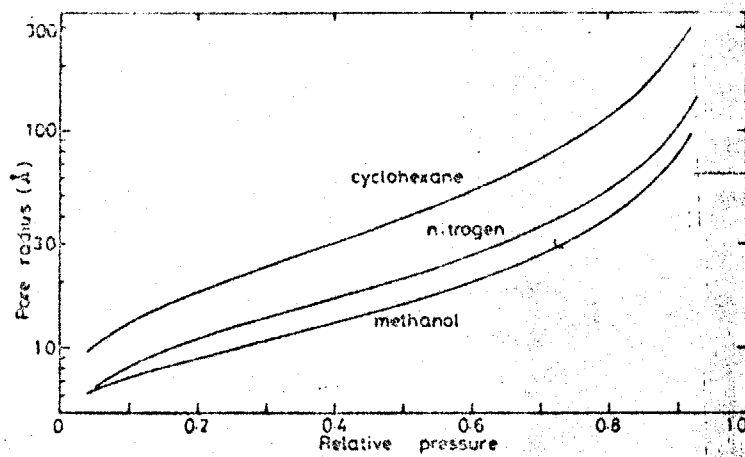


图 3-5 各吸着ガスが毛管凝縮する細孔半径

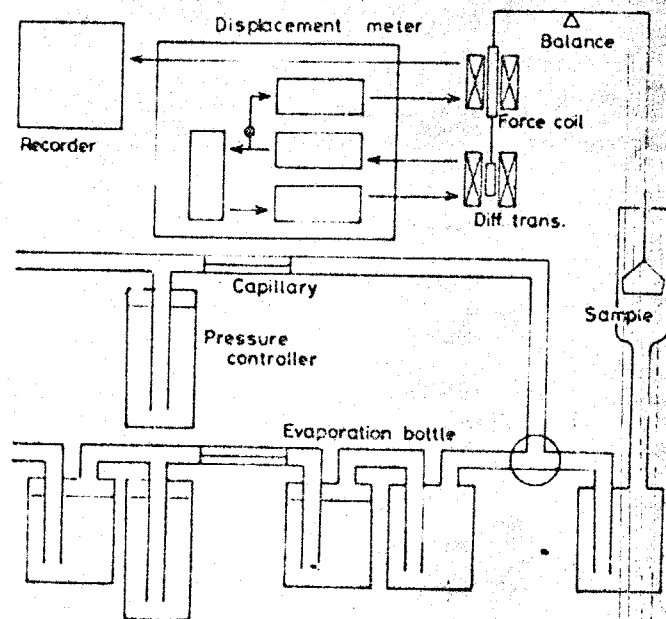


图 3-6 吸着測定装置

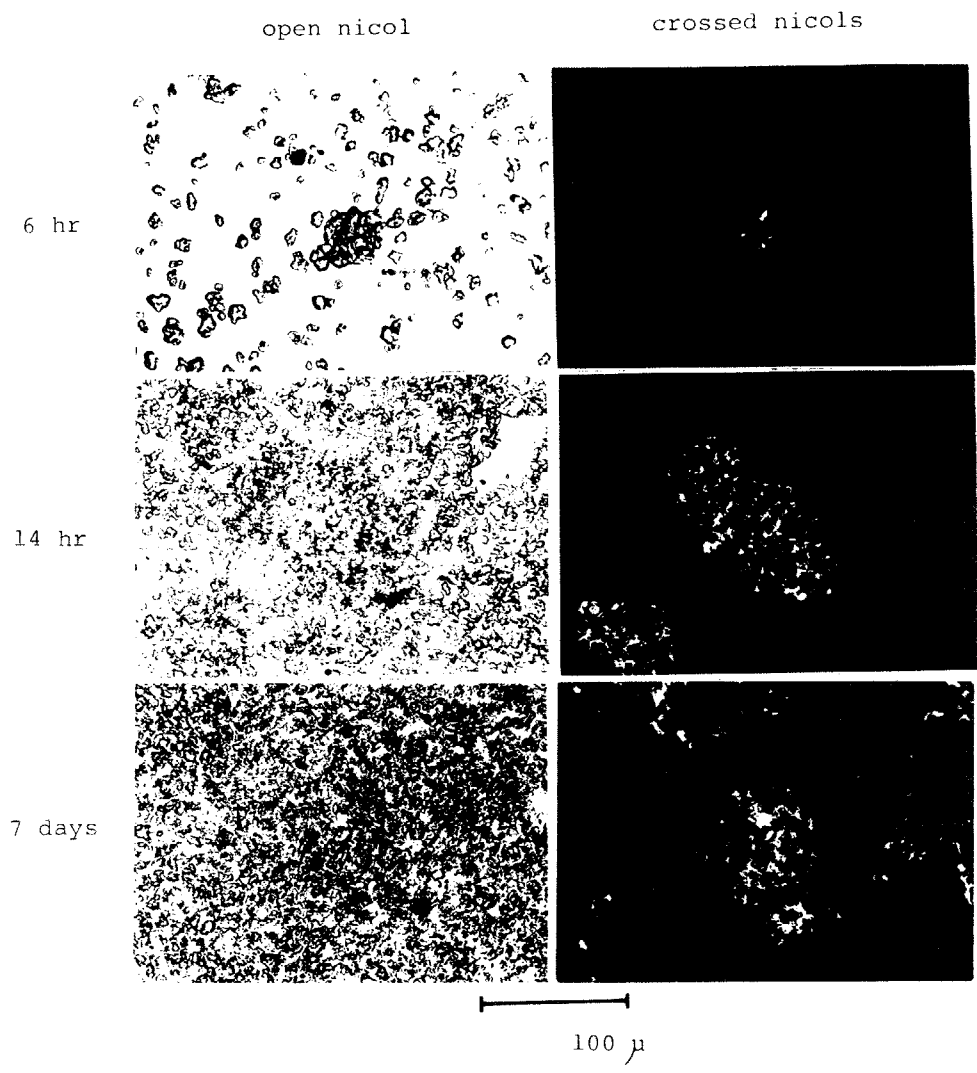


図3-7 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 水和の顕微鏡観察

($\gamma = 2-5\mu$, $w/s = 0.5$)

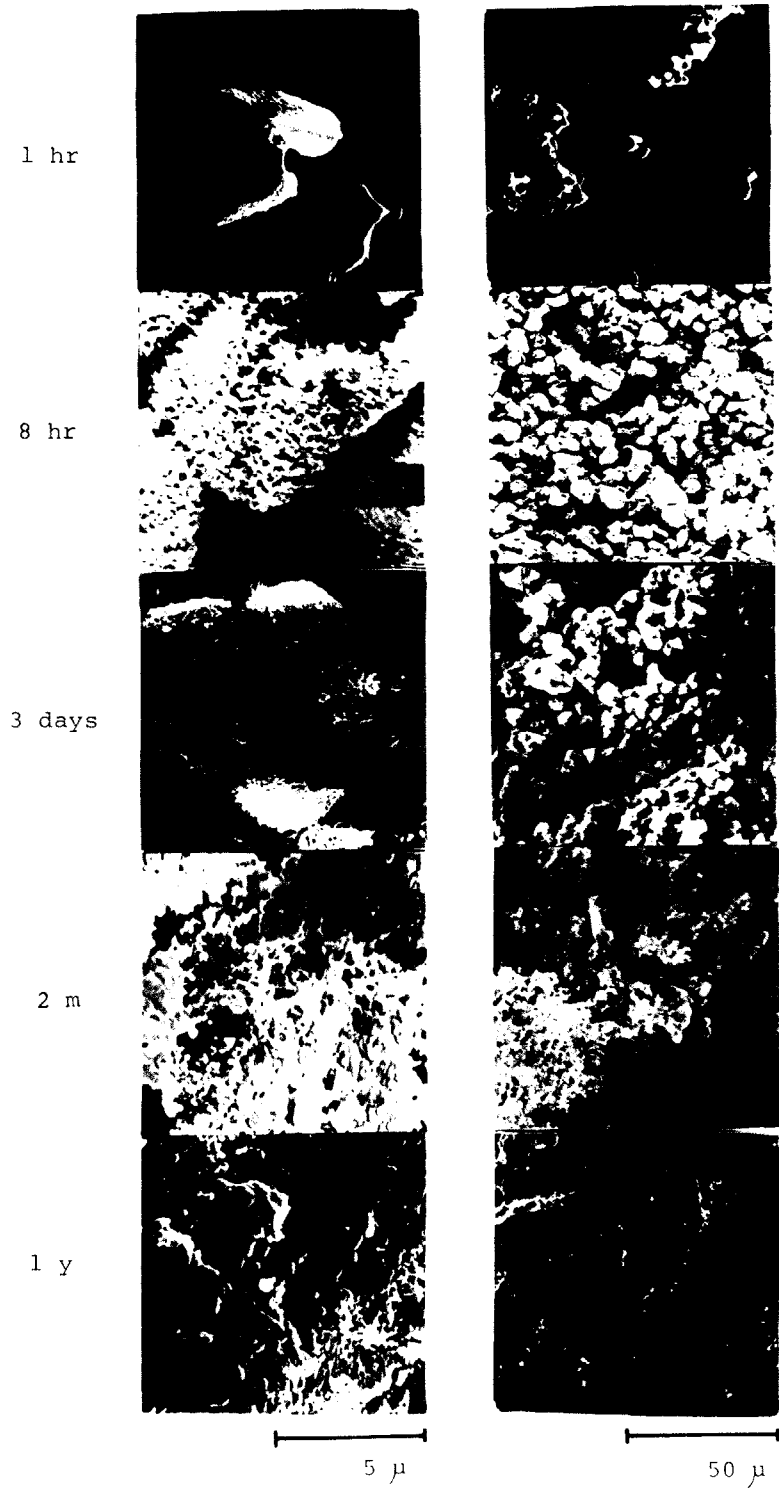


図3-8 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 水和の走査型電子顕微鏡観察

($\gamma=2-5\mu$, $w/s=0.5$)

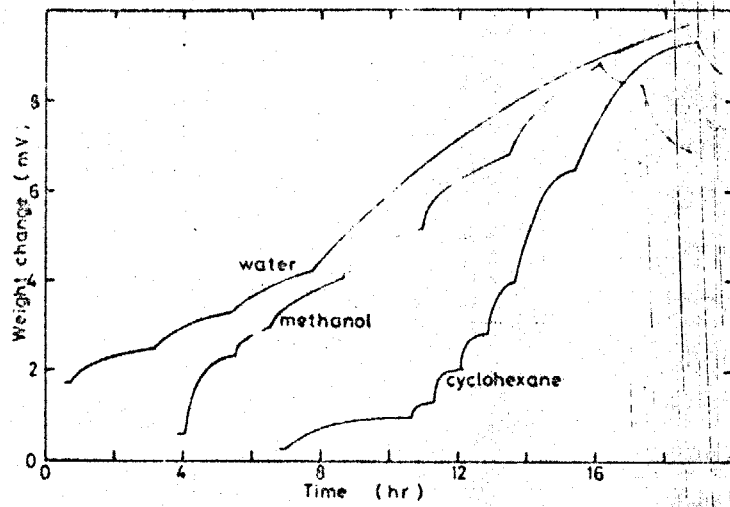


图3-9 $3CaO \cdot Si_2O_2$ 水和物に対する吸着速度

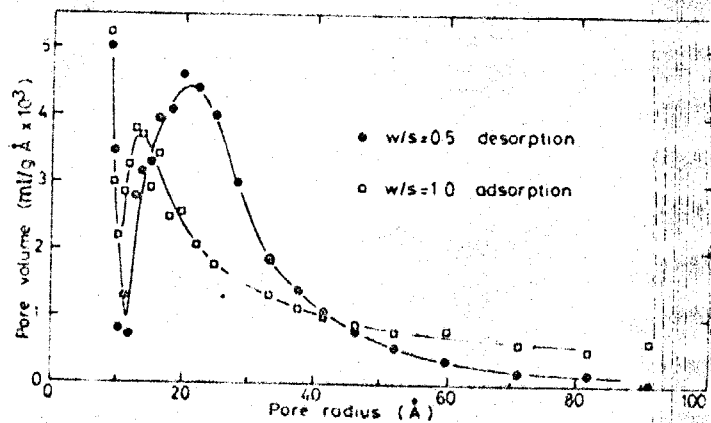


图3-10 又々) - 11 吸着による $3CaO \cdot Si_2O_2$ 水和物の細孔径分布

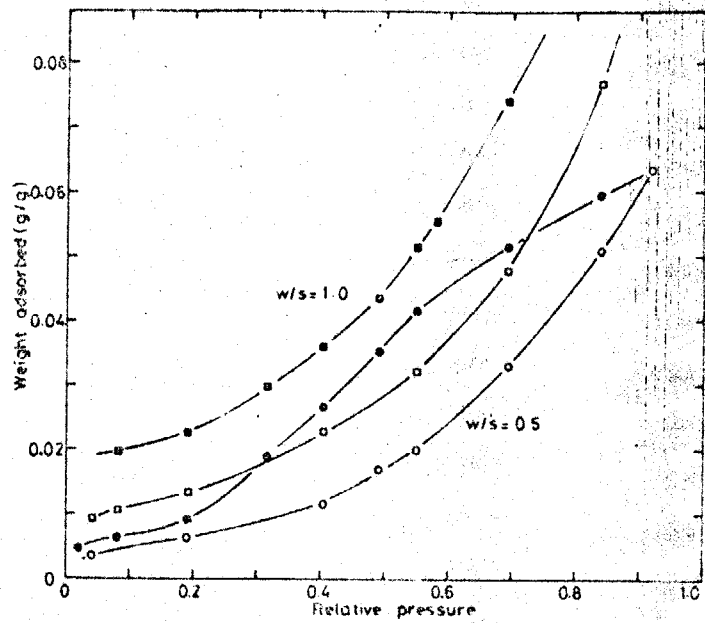


図3-11 3CaO·SiO₂水和物のシクロヘキサン吸着等温線

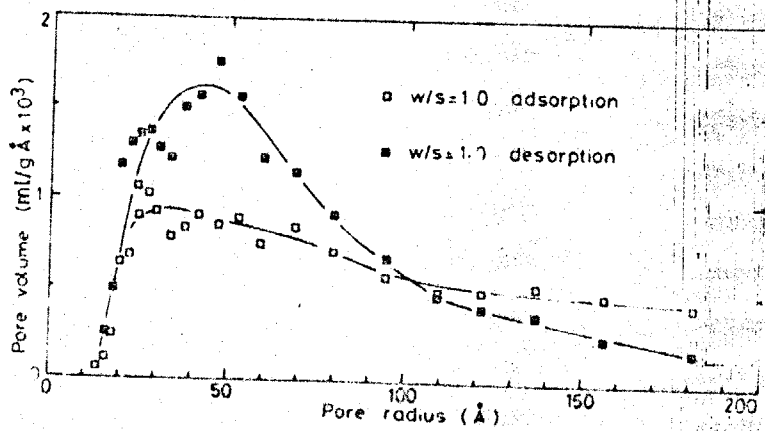


図3-12 シクロヘキサン吸着による3CaO·SiO₂水和物の細孔径分布

第四章 水和硬化体の拡散透過と中性化現象

4-1 まえがき

多孔質な物質あるいは材料について例をあげれば生体、土壌、ゼオライト、セメント、紙、隔膜、触媒、ヤ金原料ペレット、保温材、吸音材、耐火物、多孔金属類、軽量建材など多種多様なものがある。これらの諸性質として物質および熱の移動、吸着と凝縮、弾性率と強度、膨張、収縮などは細孔組織によって大きく支配される。また元来気密であるべき材料においても高真空、あるいは放射能に対し、そのリークが問題となる場合がある。

多孔体の細孔は閉孔(closed pore)と開孔(open pore)に分類できる。もちろん両者の区別がはっきりとつかない場合も多い。開孔はさらに気体などが多孔体中を通りぬけられる貫通細孔(through pore)と、入口があって、出口を持たない入口細孔(accessible pore)の区別がある。

電解隔膜、ろ過材、散気板などでは多孔体中における流体の拡散、透過の性質が重要である。またペレット法によるヤ金、固体触媒による反応などの多孔体-気体または多孔体-液体反応においても細孔が重要な問題となる場合が多い。このような多孔体中の細孔内物質移動現象は主に貫通細孔によって生じる。

硬化体においても水和速度、硫酸塩侵食、中性化反応などがいずれも細孔内拡散によって律速される。セメント硬化体内部に大気中の炭酸ガスが浸入して、硬化体構成鉱物と反応すると、本来は塩基性である硬化体が中性化し、収縮、クラック、鉄筋のさびの原因となる。中性化に関する研究はこれまでは化学者による単味のセメント水和物あ

るいは未水和物の炭酸化反応についての考察と、建築学者によるコンクリートの中酸化についてのマクロな観察との間に少なからざるギャップがあった。このギャップをうめるためにはセメント硬化体の微構造、特に貫通細孔について研究をすすめる必要がある。

貫通細孔径分布の測定は、Zager¹⁾、Jeschke²⁾は耐火試料の空気透過法で耐火物について、またAstrbury³⁾は試料の一端を電解質溶液に浸し、他端の電極との間の電気伝導度の時間的変化を測る方法で、さらにSchlösser⁴⁾は逆拡散法によりグラファイトについて、それぞれ測定を行なっている。

4-2 逆拡散法による貫通細孔の細孔径分布測定⁵⁾

気体あるいは液体の透過および拡散は貫通した細孔の存在によるものであるが、吸着あるいは水銀圧入法によって求められる細孔には行きどまりになっている細孔も含まれている。この二つのタイプの細孔の割合は試料によって大巾に変わる。多孔体中の細孔内移動現象を説明するためには、貫通細孔を測定しなければならない。

多孔体の貫通細孔を調べる方法としては、ガス移動の測定によるものが最も一般的であろう。多孔体の両側に圧力差をかけたときのガスの流速を表わす透過率(permeability)、および濃度差によるガスの拡散速度を表す specific diffusivity は貫通細孔量を示す目安となる。透過率または拡散係数と気孔率から平均細孔径は求めるが、異なる条件下での透過性は貫通細孔径分布が分らないと推定できない。

$$\text{specific permeability } D_s = nK = \frac{n \cdot l}{F \cdot \Delta P} Q \quad (1)$$

n : 使用ガスの粘性 ΔP : 試料両端の圧力差
 l, F : 試料の長さ と 断面積 Q : ガス透過速度

specific diffusivity $\phi = D_{eff}/D_B$ ($D_{eff} = \frac{l}{A \cdot \Delta C}$) (2)

D_B : 拡散定数 D_{eff} : 有効拡散定数

透過率(K)は、後に述べる(10)式より次のように表わされることかわかる。

$$K = \frac{P}{h} B_0 + \frac{4}{3} u_1 K_0 \quad (3)$$

$$(B_0 = \frac{\pi}{12B} \sum n_j d_j^4, \quad K_0 = \frac{3\pi^2}{256} \frac{2-h}{h} \sum n_j d_j^3)$$

B_0, K_0 は粘流性, slip flow の成分である。

Schlösser⁴⁾は逆拡散実験による貫通細孔の孔径分布測定方法を提唱した。通常の拡散は温度差によって起こる物質移動であるのに対し、逆拡散とは圧力差による流れにさからって拡散する現象を指す。大きな孔内の拡散ほど逆方向の流れによる拡散量の減少が著しいことを利用して孔径分布を算出する。

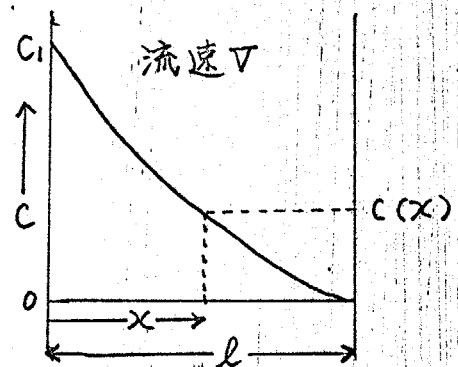
4-2-1 原理

貫通細孔はすべて円筒状で、すぐに通っていると仮定する。次図のように圧力差による流れの速度を V 、試料の厚み(又は細孔の長さ)を l とすると、逆拡散の速度は次のように表わされる。

$$q = CV - D \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

積分して、

$$C(x) = A \exp\left\{\frac{V}{D}x\right\} + \frac{q}{V} \quad (5)$$



$C(l) = 0$ とすれば、 $A = -q/V \cdot \exp(-\tau l/D)$,

さらに $x = 0$ のとき、 $C = C_1$ であるから、

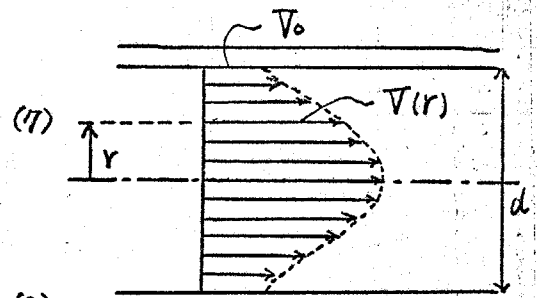
$$q = C_1 V \frac{1}{1 - \exp(-\tau l/D)} \quad (6)$$

圧力差による細孔内の流速は, Poiseuille's Law によると次のように表わされる。

$$V(r) = V_0 + \frac{d^2 - 4r^2}{16\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (17)$$

V_0 は管壁における流速であって,

$$V_0 = \frac{\pi}{16} \frac{uid}{P} \frac{z-h}{h} \frac{\Delta P}{L} \quad (18)$$



細孔中のガス流速分布

故に,

$$V(r) = \left(\frac{d^2 - 4r^2}{16\eta} + \frac{\pi}{16} \frac{uid}{P} \frac{z-h}{h} \right) \frac{\Delta P}{L} \quad (19)$$

従って平均流速は,

$$\bar{V} = \bar{V} = \left(\frac{d^2}{32\eta} + \frac{\pi}{16} \frac{uid}{P} \frac{z-h}{h} \right) \frac{\Delta P}{L} \quad (20)$$

拡散定数は分子速度 u , 平均自由行程 λ , 細孔直径 d によって次のように表わされる。

$$d > \lambda \text{ の場合は, } D_B = \frac{1}{3} u \lambda \quad (21)$$

$d < \lambda$ の場合は, Knudsen flow となり,

$$D_K = \frac{1}{3} u d = \frac{d}{\lambda} D_B \quad (22)$$

中間領域 ($d \sim \lambda$) に対して Scott and Dullien⁶⁾ は次のような近似を行なった。

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_B} + \frac{1}{D_K} \quad (23)$$

すなわち,

$$D = \frac{D_B \cdot D_K}{D_B + D_K} = \frac{D_B}{1 + \lambda/d} = \frac{D_B}{1 + 3D_B/ud} \quad (24)$$

(6) に (10), (24) を代入して,

$$q = \frac{D^*}{1 + 3D_B/ud} \cdot \frac{C_i}{L} \left(D^* = D_B \frac{\sqrt{L}/D_B}{1 - \exp(-\sqrt{L}/D_B)} \right) \quad (25)$$

従って直径 d_j の貫通細孔を通り、圧力差 ΔP に逆らったの逆拡散定数は次のように表わされる。

$$T(d_j, \Delta P) = \frac{D^*(d_j, \Delta P)}{1 + 3 D_B / u d_j} \quad (16)$$

ただし、

$$D^*(d_j, \Delta P) = D_B \left[\frac{V(d_j, \Delta P) \cdot l}{D_B} \cdot \frac{1}{1 - \exp(\pi(d_j, \Delta P) \cdot l / D_B)} \right] \quad (17)$$

$$V(d_j, \Delta P) \cdot l = \left(\frac{d_j^2}{32\eta} + \frac{\pi}{16} \frac{u d_j}{P} \frac{z-h}{h} \right) \Delta P \quad (18)$$

4-2-2 計算方法

直径 d_j の貫通細孔が n_j 本ある多孔体中の逆拡散速度は、

$$Q = \bar{D}(\Delta P) \frac{F \Delta C}{l} \quad (19)$$

$$\bar{D}(\Delta P) = \sum_j n_j \frac{\pi}{4} d_j^2 T(d_j, \Delta P) \quad (20)$$

この多元式を使って、 $\bar{D}(\Delta P)$ の実測値と $T(d_j, \Delta P)$ の計算値によって、貫通細孔の孔径分布を知ることが出来る。

さらに *back sweeping factor* を次のように定義する。

$$S(d_j, \Delta P) = T(d_j, \Delta P) / T(d_j, 00) \quad (21)$$

すなわち *back sweeping factor* は、ある太さの貫通細孔を通ったの拡散定数が逆方向の圧力差によって減少する割合を示している。*back sweeping factor* の実測値と計算値とを比較することにより、どの程度の太さの貫通細孔が存在するか推測することが出来る。

$$\bar{S}(\Delta P) = \bar{D}(\Delta P) / \bar{D}(00) \quad (\bar{D}(00) = D_{eff}) \quad (22)$$

窒素ガスを *carrier* として水素ガスの拡散する速度を、ガスクロマトグラフィーで一般的に使用される熱伝導セルで測定すれば、かなり

精度がよく簡便にしかも再現性よく測定することができ。このように分子量が大きく異なる気体の相互拡散では、軽いほうの気体の拡散速度のほうが速く、全体として気体の流動が起こってしまう。しかし Giddings and Seager⁷⁾ 窒素ガス中の水素ガスの拡散定数を測定しているのだから、その値を使って窒素ガス-水素ガスの実験より多孔体の貫通細孔を調べることができ。

窒素ガスの流れに逆らって水素ガスが逆拡散する場合の種々の大きさのキャピラリーにおける逆拡散定数を表4-1にかかげた。さらに、*back sweeping factor*を図4-1に示した。直径1.5μの細孔では逆向きに1.0気圧の圧力差がかかると拡散速度は約100分の1になってしまう。0.1μの細孔では2割ぐらいしか減らない。

4-2-3 測定方法

多孔体中のガス移動の実験を図4-2のようなガス移動測定装置によって行った。まず高圧側の圧を一定に保ち、窒素ガスの透過速度を石けん膜流計で測定した。順次圧力差を変化させて同じ実験を行った。このとき低圧側は常に1.0気圧に保った。次に高圧側、低圧側ともに完全に窒素ガスで置換し、1.1気圧に調節した後、低圧側を1.1気圧に保ちながら水素ガスを流して、試料中を拡散する水素ガスの速度を熱伝導セルを使って測定した。さらに高圧側の窒素ガス圧を上げて、窒素ガスが低圧側に流れるのに逆らって水素ガスが拡散する速度を、圧力差を変えながら測定した。このとき低圧側の水素ガス圧は常に1.1気圧に保った。

4-3 ポルトランドセメントモルタルの貫通細孔⁵⁾

砂比2.0, 水比0.65 および0.5, 水中養生期間3, 7 および28日

間のポルトランドセメントモルタルを直径32mm, 高さ12mmに作成して, 細孔内ガス移動測定を行なった。P1, Q3などのモルタル略号を表4-2に示した。

4-3-1 透過

多孔体の透過率(K)は(13)式に示したように, 粘性流の成分(B_0)と slip flowの成分(K_0)とによって表わすことができる。表4-3に示した測定値によって貫通細孔構造がモルタルの水比, 養生時間により大きく変化することがわかる。水比0.65では, 養生による B_0 の減少がはげしく, 粘性領域の細孔の微細化が著しいことを示している。水比0.5においては3日養生試料においても B_0 の値は小さく, 粒子の充てんが良いことがわかる。

4-3-2 拡散

試料の高圧側に窒素ガスを流し, 装置全体を窒素ガスで置換した後, 低圧側に水素ガスを圧力を一定に保って流す。これにより試料の両側に濃度差が生じ, 多孔体中の相互拡散が起こる。そのとき大きな細孔ほど拡散速度が早く定常値に達するであろう。図4-3に硬化モルタルにおける拡散速度変化を示す。大きな細孔を有すると考えられるP1, P2, Q1においては定常状態が早く得られる。P3, Q2, Q3では定常値にゆっくりと近づく。また水素ガスを低圧側に流し始めてから高圧側で検出され始めるまでの時間が比較的長く, 特にQ3では15秒かかった。この実験結果から貫通細孔構造を定量的に考察することは困難であるが, 定性的に知る方法として有効であると思われる。ポルトランドセメントモルタルでは水和反応の進行により, 細孔構造が密化し, P3, Q2, Q3のモルタルでは平均自由行程より大きい貫通細孔がなくなっていることを示している。

定常に達した後の拡散速度から、(2)式に示した有効拡散定数(D_{eff})とH. Schwieteらの定義による *specific diffusivity* (ϕ)とを算出し、表4-4に示した。 ϕ の値は、細孔内拡散が *bulk diffusion* で *tortuosity* (τ)を1.0と仮定した場合の空隙率を示す。この値は細孔内拡散が問題とされる現象において非常に重要である。

水銀圧入法により得られた、P2, P3, Q2, Q3の細孔量はそれぞれ、0.062, 0.051, 0.038, 0.038 (cm^3/g)であった。これらの値に、Knudsen flow に対する補正を行なうと、0.0583, 0.0394, 0.0320, 0.0299 (cm^3/g)となる。かさ比重を2.0とすると有効空隙率(ϵ_{eff})は、0.1166, 0.0788, 0.0640, 0.0598である。有効空隙率(ϵ_{eff})は *specific diffusivity* に比べてかなり大きい。P2, P3, Q2, Q3の *tortuosity* ($\tau = \epsilon_{eff}/\phi$)はそれぞれ5.83, 13.13, 12.55, 24.92である。

4-3-3 逆拡散

多孔体における逆拡散式は(16)式で表わされる。本実験においては、逆拡散する水素ガスの出口(高圧側)濃度は0とはばらないので、次のような補正を行なって \bar{D} の値を得た。

$$\bar{D} = Q' \cdot \frac{l}{F} \frac{1}{(1 - c_2 \times \frac{P_2}{P_1})} \quad (23)$$

Q' : 拡散速度測定値 P_2 : 高圧側圧力

c_2 : 高圧側における水素ガス濃度

図4-4にそれぞれのモルタルの逆拡散定数の測定値、図4-5に貫通細孔径分布を示す。図4-5により水和反応の進行による貫通細孔構造の変化がよくわかる。水比0.65の場合には、養生3日のモルタルには直径2 μ の細孔が認められる。反応の進行とともに密化して、

7日で1 μ 以上, 28日で0.5 μ 以上の貫通細孔は認められなくなる。
水比0.5では養生3日のモルタルが, 水比0.65で養生7日のモルタル
よりも細かい貫通細孔構造を持っている。表4-5は貫通細孔の孔径
分布から算出した B_0, K_0 の値であり, 表4-3の透過実験による測定
値とよく一致している。従って逆拡散法によって求めた貫通細孔径分
布は正しく細孔組織を表わしていると考えられる。J. Schlüsser⁴⁾は
グラファイトの細孔組織を逆拡散により研究した結果, 貫通細孔容積
が, 水銀圧入法により得られた値より1ケタ小さいことを認めた。本
研究においても同様の結果が得られた。

4-3-4 炭酸化試料

P2, P3, Q2, Q3のモルタルについて, 湿度44%, CO₂ 1気圧・20°C
の条件で, 1週間炭酸化した後の試料に対して, これまでに述べたよ
うなガス移動実験を行なった。表4-6, 図4-6, 表4-7が実験
結果である。透過速度は炭酸化前と比較して, P2, P3では増加し, Q2,
Q3では減少が著しく測定が不可能であった。逆拡散法により, 貫通細
孔構造がP2, P3では大きい方へ, Q2, Q3では小さい方へ変化している
ことがわかった。

4-4 セメントモルタルの中性化現象⁹⁾

セメントモルタルおよびコンクリートの炭酸化は多孔体-気体反応
の一例と考えられる。このような観点から, 2cm x 2cm x 8cmの型わ
くで作成したポルトランドセメントおよび高炉スラグセメントのモル
タルをRH44%の炭酸ガス中で1方向のみから炭酸化させ, フェノー
ルフタレインによる中性化深さの変化の測定のために化学分析による
炭酸ガス固定量の分布の測定を行ない中性化現象に関する考察を行

た。表4-8にモルタル作成条件、図4-7に使用した砂の粒径分布を示す。AZ, BZ, CZおよびDZモルタルが4-3節におけるP3, Q3, PZおよびQZに相当する。図3-3に示した細孔径分布は本実験のCZ, AZ, BZモルタルの細孔径分布である。

4-4-1 炭酸化反応

モルタルの各部分における炭酸化の度合いを、 CO_2 ならびに *free* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の化学分析およびX線回折によって測定し、図4-8に示した。図中の矢印は中性化深さを示している。炭酸化反応による反応生成物 CaCO_3 は主にカルサイトであり、その他にバテライトならびに無定形 CaCO_3 も生成する。

AZ, A4モルタルは炭酸化前に、0.038, 0.019 g CaO/g 試料中の *free* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含有している。1週間炭酸化させた場合、両モルタルの表面部には0.00303, 0.00267 mole/gの炭酸ガスが固定される。この値はモルタルの *free* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量よりかなり大きく、セメントの全 CaO 含有量の8割に相当しており、モルタル中の CaO 成分は未水合物、水合物の区別なくすべて炭酸化反応に参与することがわかる。また特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が他とくらべて炭酸化しやすいといふこともない。炭酸化反応は中性化していない部分でも進行しており、一方中性化している部分でも完全には終了していないことがわかる。

4-4-2 中性化速度

図4-9がモルタルの中性化深さの変化である。D3, 4 およびEのモルタルでは大きな細孔を通して炭酸ガスが侵入し、モルタル内部においても表面部とはほとんど同時に炭酸化が進むので、中性化深さを測定することができない。Cのモルタルで測定した値のバラツキが大きいのも同じ要因によるのであろう。水セメント比および養生期間が

中性化速度に最も大きな影響を及ぼす。A, B, C, Dの組み合わせのしかたもこのことによる。セメントの種類も影響を及ぼし、AE剤添加の有無、砂の粗細はほとんど影響しない。

中性化現象には誘導期間が存在する。特にC, Dのモルタルでは誘導期間が比較的長く、表面が炭酸ガスに触れてからもうすぐには中性化層が生成しない。そこで中性化層は次のように表わされる。

$$L^2 = k_e (t - t_i) \quad (24)$$

L: 中性化深さ k_e : 中性化速度定数の実験値

t: 時間 t_i : 誘導期間

一方、細孔内拡散過程を律速過程として速度定数を導くと、

$$k_t = \frac{2D_0 \varepsilon \Delta P T^{0.75}}{273^{1.75} R C_0 P} \quad (25)$$

k_t : 中性化速度定数の理論値

ΔP : 拡散ガスの分圧差

C_0 : 試料単位重量当りの反応ガス量

R: 気体定数 ε : 試料の気孔率

k_e と k_t との間には次のような関係がある。

$$k_e = \frac{k_t}{\tau} \quad (26)$$

表4-9に律速過程を炭酸ガスの細孔内拡散と考えた場合と、水蒸気の細孔内拡散とした場合との中性化速度定数ならびに *tortuosity* の値を示す。また中性化速度の測定から得た *tortuosity* の値および4-3節の貫通細孔測定から得た *tortuosity* を表4-10で比較した。両者を比較すると、CZ(P2)では炭酸ガスの拡散が、AZ(P3), BZ(Q3), DZ(Q2)では炭酸ガス拡散と水蒸気拡散の双方が律速過程とついていることがわかる。

4-5 まとめ

多孔質な物質あるいは材料においては、細孔内拡散が問題となる場合が多く、この細孔内拡散は貫通細孔によって支配される。そこで窒素ガスを透過させながら反対方向から水素ガスを拡散させる逆拡散測定装置を試作し、貫通細孔の孔径分布測定を行ない、多孔体-気体反応の一例としてポルトランドセメント硬化体の中性化現象について検討した。

中性化速度はモルタルの水セメント比および養生期間により大きく影響される。貫通細孔構造がこれらの水和条件によって大きく変化するためである。炭酸化反応は中性化していない部分でも進行しており、一方中性化している部分でも完全には終了していない。中性化現象には誘導期間が存在し、中性化深さはその後の時間の平方根にほぼ比例する。中性化速度の測定結果から得た *tortuosity* の値と、気体拡散実験の結果 *tortuosity* の値とを比較して、中性化現象では炭酸ガスの拡散および水蒸気拡散が律速過程となっていることがわかった。

文 献

- 1) L.Zager, Br. Deut. Keram. Ges. 35 294-230 (1958)
- 2) P.Jeschke , J. Am. Cer. Soc. 49 360-363 (1966)
- 3) N.F.Astbury, Trans. Brit. Ceram. Soc. 67 319-337 (1968)
- 4) J.Schlösser, Nuclear Sc. Eng. 24 123-132 (1966)
- 5) M.Daimon, T.Akiba and R.Kondo, to be published
- 6) D.S.Scott and F.A.L.Dullien, A. J. Ch. E. Journal 8
113-117 (1962)
- 7) J.C.Giddings and S.L.Seager, J. Chem. Phys. 1579-1580
(1960)
- 8) H.E.Schwiete und U.Ludwig, Tonid-Ztg. 90 562-574 (1966)
- 9) R.Kondo, M.Daimon and T.Akiba, Paper III-116 pp.402-409
in Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cement, Tokyo (1968)

表4-1 種々の太さのキャピラリーにおける逆拡散定数

	P=0	P=0.1	P=0.2	P=0.4	P=0.7	P=0.9	P=1.4
0.1 μ	0.3380	0.3287	0.3197	0.3028	0.2796	0.2453	0.2336
0.2 μ	0.4748	0.4536	0.4335	0.3961	0.3464	0.3163	0.2530
0.3 μ	0.5488	0.5158	0.4843	0.4277	0.3531	0.3097	0.2196
0.4 μ	0.5952	0.5500	0.5077	0.3324	0.3324	0.2738	0.1679
0.5 μ	0.6270	0.5687	0.5145	0.4172	0.2968	0.2317	0.1146
0.7 μ	0.6678	0.5780	0.4999	0.22	0.2078	0.1358	0.0377
1.0 μ	0.7021	0.5609	0.4389	0.2503	0.0882	0.0381	0.0028
1.2 μ	0.7164	0.5343	0.3845	0.1765	0.0395	0.0117	0.0003

表4-2 試料モルタルの作成条件

	P1	P2	P3	Q1	Q2	Q3
Water cement ratio	0.65	0.65	0.65	0.5	0.5	0.5
Curing age (day)	3	7	28	3	7	28

表4-3 ポルトラントセメントモルタルにおける気体透過実験結果

	P1	P2	P3	Q1	Q2	Q3	
Bo	He gas	1.6×10^{-11}	9.6×10^{-13}	3.5×10^{-14}	3.5×10^{-13}	1.0×10^{-13}	6.1×10^{-14}
	H ₂ gas	3.0×10^{-11}	2.0×10^{-12}	1.8×10^{-13}	6.1×10^{-13}	1.9×10^{-13}	6.1×10^{-14}
Ko	He gas	1.2×10^{-6}	2.3×10^{-7}	6.3×10^{-8}	1.4×10^{-7}	3.0×10^{-8}	1.6×10^{-8}
	H ₂ gas	5.5×10^{-7}	1.4×10^{-7}	4.0×10^{-8}	8.7×10^{-8}	2.7×10^{-8}	1.8×10^{-8}

表4-4 ホルトランドセメントモルタルにおける気体拡散実験結果

	P1	P2	P3	Q1	Q2	Q3
Deff	0.0398	0.0156	0.00479	0.0119	0.00410	0.00193
δ	0.050	0.020	0.0060	0.015	0.0051	0.0024

表4-5 貫通細孔径分布より算出した透過率

	P1	P2	P3	Q1	Q2	Q3
Bo	4.1×10^{-11}	3.4×10^{-12}	2.8×10^{-13}	1.2×10^{-12}	1.3×10^{-13}	2.0×10^{-14}
Ko	1.3×10^{-6}	2.1×10^{-7}	3.8×10^{-8}	1.2×10^{-7}	2.9×10^{-8}	1.9×10^{-8}

表4-6 炭酸化したホルトランドセメントモルタルの気体拡散実験結果

	P2	P3	Q2	Q3
Deff	0.00870	0.00368	0.00033	0.00021
δ	0.011	0.0046	0.00041	0.00026

表4-7 炭酸化したホルトランドセメントモルタルの貫通細孔径分布

	pore diameter	pore volume	calculated value		experimental value	
			Bo	Ko	Bb	Kb
P2	1.5 μ	4.0×10^5	7.1×10^{-3}			
	1.0 μ	5.0×10^5	3.9×10^{-3}	6.4×10^{-12}	2.3×10^{-7}	1.1×10^{-12}
	0.7 μ	3.0×10^5	1.2×10^{-2}			
	total		1.3×10^{-2}			
P3	1.0 μ	4.9×10^5	3.8×10^{-3}			
	0.7 μ	6.3×10^4	2.4×10^{-4}	3.0×10^{-12}	9.6×10^{-8}	5.2×10^{-13}
	0.5 μ	6.7×10^5	1.3×10^{-3}			
	total		5.3×10^{-3}			
Q2	0.1 μ	1.2×10^7	9.4×10^{-4}			
Q3	0.1 μ	1.9×10^6	6.2×10^{-4}			

表4-8 試料モルタルの作成条件

Group	A				B				C				D				E
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
No.																	
Kind of sand	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	
Sand ratio	2												3				
A.E.R.*	×	○	○	×		×	×			×	×	○	×	○	○	×	
W/C	0.65				0.5				0.65				0.5				
Kind of cement	P		S		P		S		P		S		P		S		
Curing days	28								7								

* 0.3cc of vin sol resin for 1 kg of cement was added in mixing water

表4-9 中性化速度定数および tortuosity

In the case of CO₂ diffusion (ΔP = 1 atm)

	A2	B2	C2	D2
Co	0.0030	0.0027	0.0024	0.0024
k _e	0.25 × 10 ⁻⁵	0.041 × 10 ⁻⁵	4.7 × 10 ⁻⁵	0.16 × 10 ⁻⁵
k _t	1.8 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴	3.3 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁴
f	72	370	7.0	110

In the case of H₂O diffusion (ΔP = 0.013 atm)

	A2	B2	C2	D2
Co	0.0015	0.0011	0.0012	0.0012
k _e	0.25 × 10 ⁻⁵	0.041 × 10 ⁻⁵	4.7 × 10 ⁻⁵	0.16 × 10 ⁻⁵
k _t	4.7 × 10 ⁻⁶	3.9 × 10 ⁻⁶	8.6 × 10 ⁻⁶	1.7 × 10 ⁻⁶
f	1.9	9.5	0.18	2.0

表4-10 中性化速度および拡散速度より求めた tortuosity

		P2	P3	Q2	Q3
Calculated from neutralization rate	CO ₂ diffusion	7.0	72	110	370
	H ₂ O diffusion	0.18	1.9	2.9	9.5
Obtained by the determination of through pore	Uncarbonated	5.83	13.13	121.55	24.92
	Carbonated	10.6	17.13	156.10	230.0

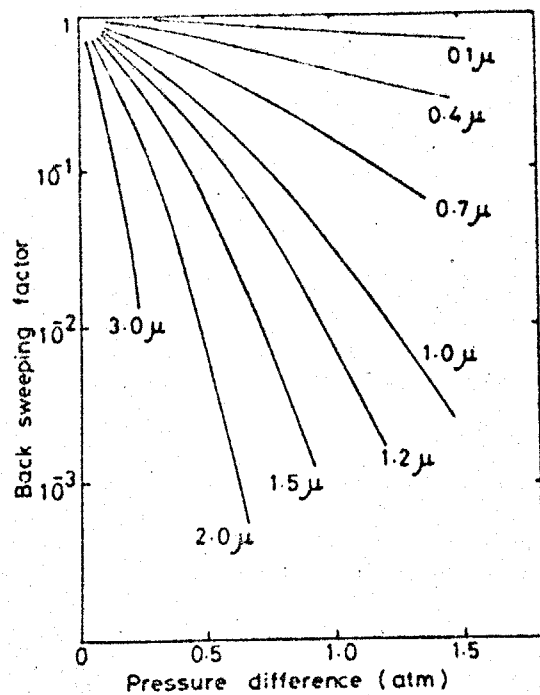


図4-1 種々の太さのキャピラリーにおける back sweeping factor

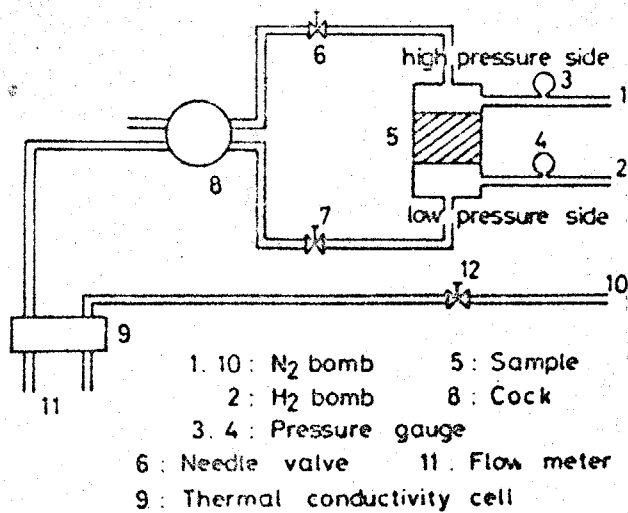


図4-2 気体移動測定装置

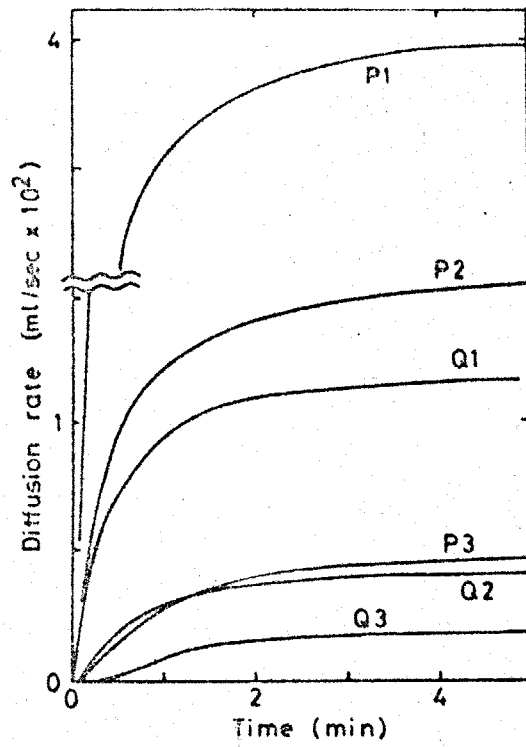


図4-3 ポルトランドセメントモルタルにおける拡散速度の変化

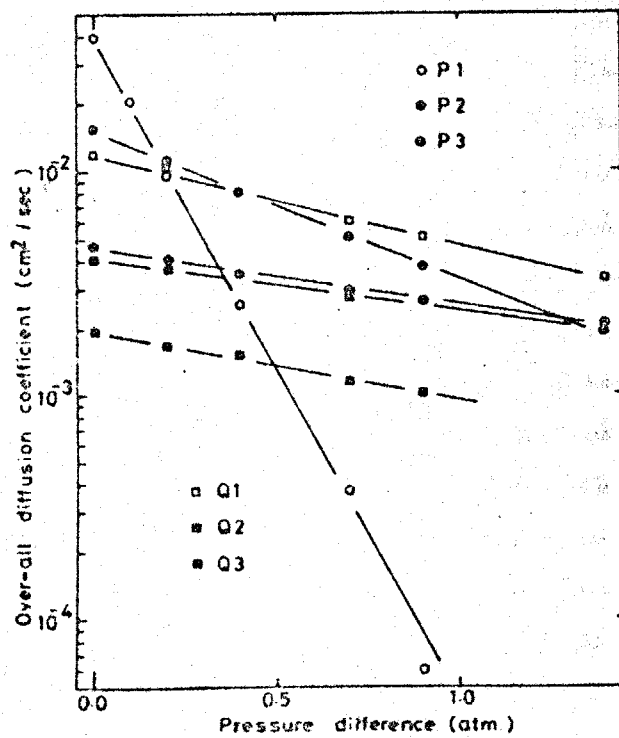


図4-4 ポルトランドセメントモルタルの逆拡散定数

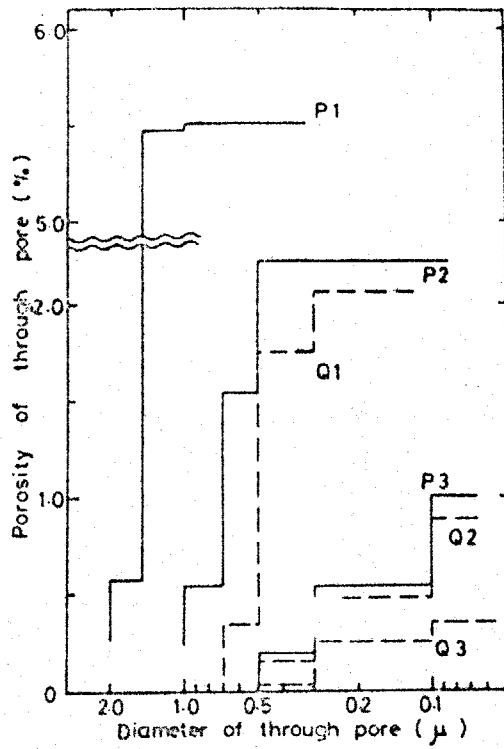


図4-5 ポルトランドセメントモルタルの貫通細孔径分布

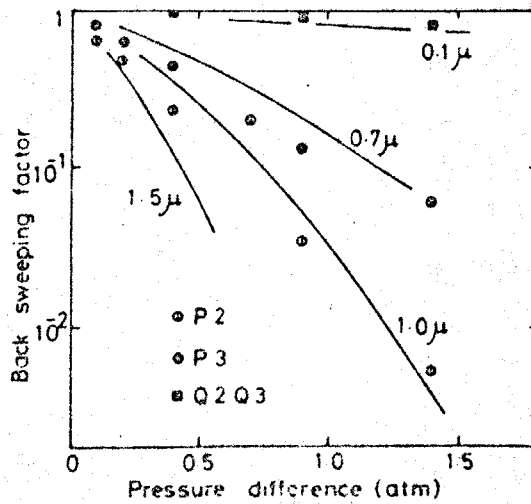


図4-6 炭酸化したポルトランドセメントモルタルの back sweeping factor

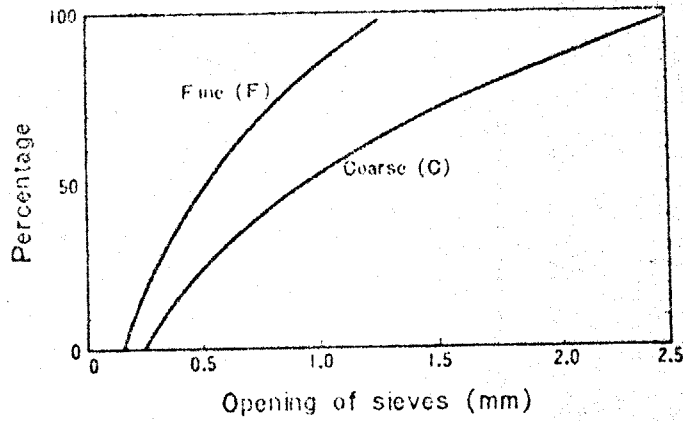
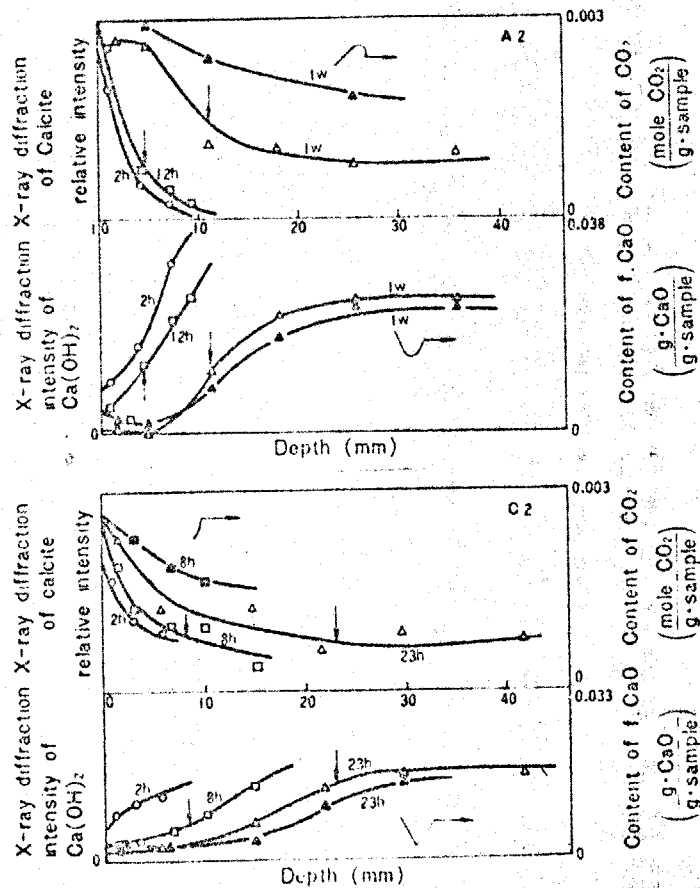


図4-7 使用した砂の粒径分布



↓ : showing the neutralized depth
 □, △ : obtained by chemical analysis
 Time of carbonation is taken as parameter

図4-8 モルタル各部の炭酸化の度合い

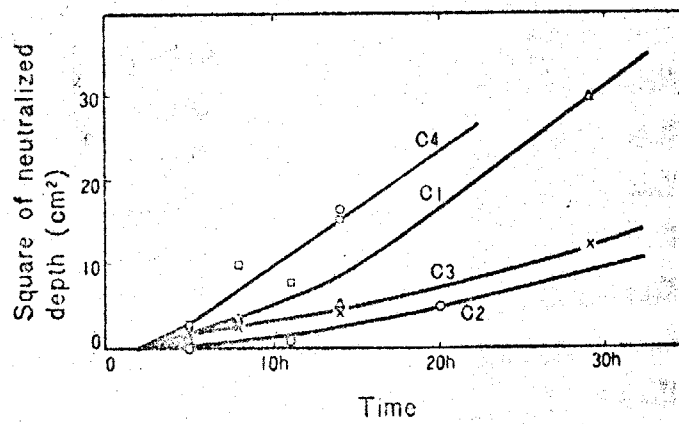
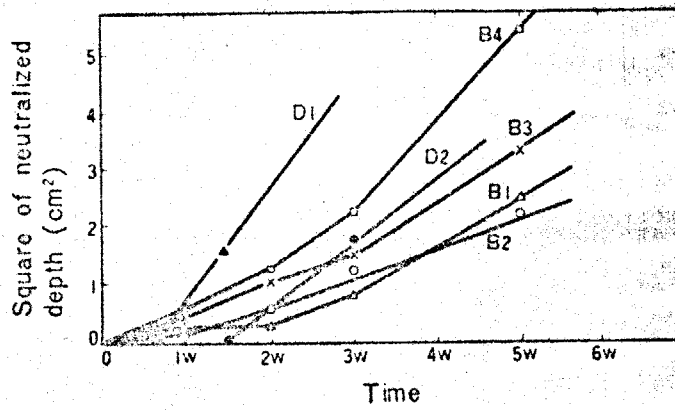
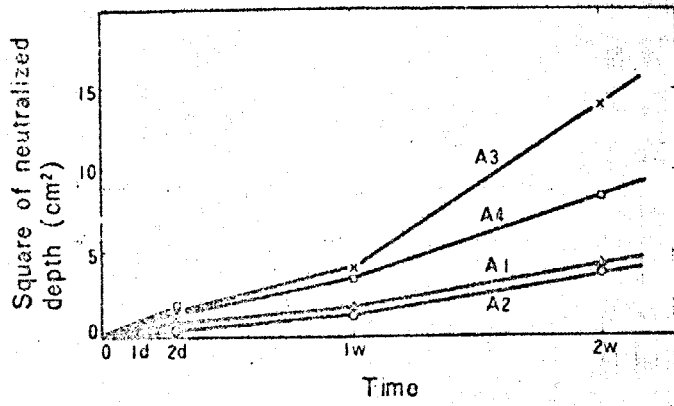


圖4-9 エルタールの中和化速度

第五章 総括

本論文は水和硬化体に関し(1)水和反応, (2)微構造の形成および(3)性質との関係に分け, (1)については代表的な水硬性化合物の水和反応を扱い, (2)では主に硬化体の細孔構造を扱い, (3)については特に細孔内拡散の問題をとりあげポルトランドセメントの中性化現象を扱い, これらに関連づけて系統的に研究を進めた。その結果 水和硬化体に関する従来の研究結果を総合し, さらにいくつかの新しい知見を得ることができた。またこのような研究方法は材料工学の他の分野においても有益と思われる。以下に各章で得られた結果を総括する。

第1章「結論」

研究を進めるのに先立ち, 既往の研究を吟味検討し, 本研究の意義目的ならびに方針を述べた。

第2章「水硬性化合物の水和反応」

水硬性化合物の水和反応を連続的に測定し, 速度論的考察を可能にするのに便利なコンダクションカロリメーターを試作し, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 半水石膏, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応について検討した。すなわち発熱速度を求めると一方, これを説明する速度式を導き対比させ, 反応機構を論じた。その結果は第3章に述べる微構造の測定 および観察によって支持される。

水硬性化合物の水和反応には, 注水後反応が非常にゆっくりとしか進まない誘導期間とその後急激に反応が速くなる加速期間とがある。これは水和反応によって, 各種材料として使用できる水和硬化体を生成するために不可欠な性質であり, これらを説明する反応機構として

「液相反応説」および「トポ化学反応説」がある。半水石膏と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は前者で説明される例であり、未水和物が溶解して過飽和になった液相から水和物の析出が起こる。従って水溶液への溶解速度ならびに過飽和水溶液からの結晶核生成速度、結晶成長速度によって全体の反応速度がきまってくる。これに対し $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和反応では未水和粒子の表面から、トポ化学的に水和物を生成するので、生成した水和物層中の移動現象が重要な問題となる。

第3章 「水和硬化体の細孔構造と微構造」

水和硬化体の微構造は、硬化体形成の際の水和反応機構および生成する水和物の性状によってきまり、水比、養生期間などの水和条件によっても変わる。ポルトランドセメント、アルミナセメント、半水石膏の水和硬化体の細孔径分布にはそれぞれ特徴がある。多孔体の細孔径分布は主に水銀圧入法、吸着法の二つの方法で測定される。水銀圧入法によれば、簡単に広い範囲の細孔径分布を知ることができ、また吸着法では各種の吸着気体を使用することにより、特に小さい細孔に関する情報を得ることができ、

半水石膏の水和硬化体では、液相反応によって生成物が均一な大きさに生成するので、細孔径分布のピークが鋭くてその範囲外の細孔が非常に少ない。ところが同様に液相反応をするアルミナセメントのモルタルでは、細孔径が割合広く分布しており、水和硬化体の微構造が石膏の場合のように均一でないことがわかる。

ポルトランドセメントの水和では、主要構成鉱物である $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は丸の粒子形状を残しながら、トポ化学的に水和物を生成する。またそれ以外に微細な針状のカルシウムシリケート水和物ジェルとかほり

大きく成長する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が外部水和物として生成し、初めに砂粒およびセメント粒子の間にあった水で満たされた空隙が狭くなりながら残る毛細管細孔とジェル状水和物内のジェル細孔との二種類の細孔がある。

第4章 「水和硬化体の拡散透過と中性化」

多孔質な物質あるいは材料においては、細孔内拡散が問題となる場合が多く、この細孔内拡散は貫通細孔によって支配される。そこで窒素ガスを透過させながら反対方向から水素ガスを拡散させる逆拡散測定装置を試作し、貫通細孔の孔径分布測定を行ない、多孔体-気体反応の一例としてポルトランドセメント硬化体の中性化現象について検討した。

中性化速度はモルタルの水セメント比および養生期間により大きく影響される。貫通細孔構造がこれらの水和条件によって大きく変化するためである。炭酸化反応は中性化していない部分でも進行しており一方中性化している部分でも完全には終了していない。中性化現象には誘導期間が存在し、中性化深さはその後の時間の平方根にほぼ比例する。中性化速度の測定結果から得た *tortuosity* の値と、気体拡散実験の結果 *tortuosity* の値とを比較して、中性化現象では炭酸ガスの拡散および水蒸気拡散が律速過程となっていることがわかった。

付 記

本論文は著者が東京工業大学大学院に存学した1965年4月より1971年3月にわたって、同学工業材料研究所無機焼成材料部門ならびに同学工学部無機材料工学科材料加工学講座において行なった研究をまとめたものである。

研究の推行および論文のまとめにあたり、学内学外の諸先生方、特に指導教官である本学近藤連一教授ならびに川久保正一郎教授、境野照雄教授、田賀井秀夫教授、佐多敏之教授、浜野健也助教授には御教示を得ることが多かった。

諸先生をはじめとして、本学工業材料研究所および工学部無機材料工学科の諸兄、また特に近藤研究室の方々に深く感謝の意を表します。