

# 建築材料としての無機複合材料に関する研究

(その1・マトリックス相として見た石膏の性質・基礎的な物性)

正会員 岸 谷 孝 一\*  
正会員 平 居 孝 之\*\*

## はじめに

石灰や粘土を主要原料とするカルシウムシリケートに代表された無機結合材は、我国ではめずらしく天然資源が豊富でセメントコンクリートをはじめ無機複合材料の形で建築に広く使われており、将来においても貴重かつ最も利用しやすい材料であるが、現在次のような視点からその利用を考える時期に来ている。それはますます高度化多様化してゆく建築材料への要求に応じるため、必要とされる性能に見合った無機複合材料の設計を可能にする研究が望まれていることと、省資源省エネルギー環境保全という社会的にきわめて重要な問題に関連して無機複合材料の利用方法を考えねばならなくなっていることである。このような背景から本研究は、無機結合材をマトリックス相とする無機複合材料の複合機構を導いて、その設計を可能にすることに最終的な目標を置き、資源環境の面から有効利用すべきことが社会的な要求となっている石膏に着目し、複合材料という方法で石膏を建築に用いる研究を中心に、建築材料としての無機複合材料について試験を行い考察したものである。

本論文は(その1)に続く数編から構成されており、各編は「マトリックス相として見た石膏の性質」「粒子強化」「せんい強化」「粒子とせんいによる材料性能の強化と部材の構造性能の関係」「補強筋と無機マトリックスの付着機構」「骨組強化」「分散強化」をテーマとし、それぞれ行った試験とその考察、また無機複合材料の複合機構について行った研究を述べたものである。

## 1. 序

石膏は材質上で考える場合、表-1のように科学物質名で二水石膏、α型半水石膏、β型半水石膏、I型無水石膏、II型無水石膏、III型無水石膏の6種類とするのが適切

\* 東京大学教授 工博

\*\* 大分工業大学講師 工博

(昭和51年8月20日日本稿受理・討論期限昭和52年7月末日)

表-1 石膏の種類

種類	分子式	大気中の安定条件	水と練ると
二水石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	定温	少量溶ける
α型半水石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	常温~250°C前後	急速に水と凝結して5~20分で硬化する
β型半水石膏			
I型無水石膏	$\text{CaSO}_4$	高温のみ	—
II型無水石膏		常温~1000°C前後	凝結促進剤により水と凝結硬化する
III型無水石膏		乾燥状態	—

で<sup>1),2)</sup>それぞれ安定な相として存在する熱力学的条件がある。I型無水石膏は高温でのみ存在し、III型無水石膏は空気中の湿気を吸着して半水石膏になるため、建築材料として使えるのは二水石膏、α型半水石膏、β型半水石膏、II型無水石膏である。二水石膏は我々が日常建築物において目にする石膏であり、α型半水石膏、β型半

表-2 試料

II型無水石膏	0 社試製品
α型半水石膏	N 社市販品硬石膏
β型半水石膏	N 社市販品焼石膏
普通ポルトランドセメント	0 社市販品

表-3 粉体の試験結果

試験内容	II型無水石膏	α型半水石膏	β型半水石膏	
フレーン比表面積 $\text{cm}^2/\text{g}$	7840	3490	5790	
(水フルイ)	4.4 残分	4.2 %	1.5 %	
	8.8 残分	0.0 %	1.0 %	
真比重	2.93	2.74	2.59	
軽かさ比重	0.84	0.896	0.477	
空ゲキ率	71.3 %	67.3 %	81.6 %	
X線	存在する結晶形態	二水 無水 半水	— + +++	
	結晶子大きさ	5734 Å	1146 Å	941 Å
	hkl 102強度	—	7	24
回折	α型半水石膏とβ型半水石膏の相違	格子面間隔に相違認められない 回折強度は硬石膏が大きい 回折線相対強度は、面指数(hkl)の1=2の面に相違があり硬石膏が小さい 半水石膏としての結晶度は硬石膏が強く結晶子大きさが大きい		
	示差熱分析	脱水温度 II→I 転移	0~500°Cでピークなし	99°C 不明
顕微鏡観察	結晶形状	よく発達した板状結晶で形状は規則的、表面に脱水による空ゲキが存在する。	表面が平滑で規則的な結晶形をなし、よく発達している。(柱状)	表面は無数の空ゲキキレットがあり、結晶形も不規則である。
	屈折率 浸液法	1.562~1.568	1.557~1.568	1.550~1.557

表-4 凝 結 時 間

	凝結調節剤		標準軟度水量 W G <sub>or</sub> C %wt	凝結時間 hour-min.	
	種 類	添加量 %		始 発	終 結
Ⅱ型無水石膏	—	—	24.8	—	—
	促進剤 (カリミョウバン)	2.76		0-34	0-41
α型半水石膏	—	—	26.1	0-13	0-38
	遅延剤 (クエン酸)	0.03		0-16	1-37
β型半水石膏	—	—	48.8	0-07	0-14
	遅延剤 (クエン酸)	0.05		1-03	1-21
普通ポルトランドセメント	—	—	27.0	2-30	3-45

水石膏，Ⅱ型無水石膏が水和硬化したものである。

本研究の対象は複合材料のマトリックス相に利用出来る石膏すなわち水と練って硬化させることが可能なⅡ型無水石膏・α型半水石膏・β型半水石膏であり，それぞれ粉体，ペースト，凝結硬化時，硬化体について諸性状を知らねばならない。これらについては文献で参考になるものもあるが<sup>11)~16)</sup>，その多くは詳細が不備で研究の基礎データとするのに十分でないため，実際に試験して建築材料として見た性質を普通ポルトランドセメント等と比較しながら明らかにすることが必要である。

本報では，複合材料のマトリックス相として見た石膏の性質に関して行った試験のうち，基礎的な物性についてとりまとめて報告する。

2. 粉 体

3種の水和硬化性の石膏として用いた表-2に示す試料の粉末度，真比重，X線回折，示差熱分析，顕微鏡観察等の試験結果を表-3に示す。3種の石膏は普通ポルトランドセメントに比べると，真比重が小さく粉末度はブレン比表面積で表わしてα型半水石膏ではほぼ同じ，β型半水石膏で大きくⅡ型無水石膏では約2倍である。α型半水石膏とβ型半水石膏の差違は結晶子大きさ・結晶形観察・軽かさ比重に示されている。この結果，表-2の試料はそれぞれⅡ型無水石膏，α型半水石膏，β型半水石膏を主成分とすることが結論される。

3. ペースト

表-2に示した試料に表-4に示す凝結調節剤を添加

し水と混練したペーストについて，流動性・ブリージング・凝結硬化・水和熱を調べる試験をJIS<sup>17)</sup>に準じて行なった。

3-1 標準軟度水量と流動性

標準軟度を得るのに必要な混水量は，表-4のようにⅡ型無水石膏，α型半水石膏，普通ポルトランドセメントにおいてほぼ等しいが，β型半水石膏はこれらの約2倍の水量を必要とする。このことはペーストの流動性にも表われ，図-1

のように流動性をフロー値で測定するとⅡ型無水石膏，α型半水石膏，普通ポルトランドセメントは，混水比が等しければ似た流動性を示すが，β型半水石膏は同程度の流動性を得るのに約2倍の混水比としなければならない。

3-2 ブリージング

図-2のようにブリージング率（浮上水/全体の水）は，ブレン比表面積が大きいⅡ型無水石膏，β型半水石膏・α型半水石膏・普通ポルトランドセメントの順で小さい。α型半水石膏と普通ポルトランドセメントはブリージングが大きいので，ブリージングした後の事実上の混水比は調合混水比よりはるかに小さく，図-3のように両者共調合混水比が50%/wtのものは事実上の混水

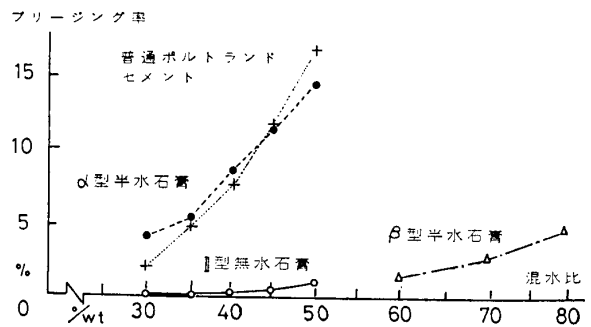


図-2 ブリージング

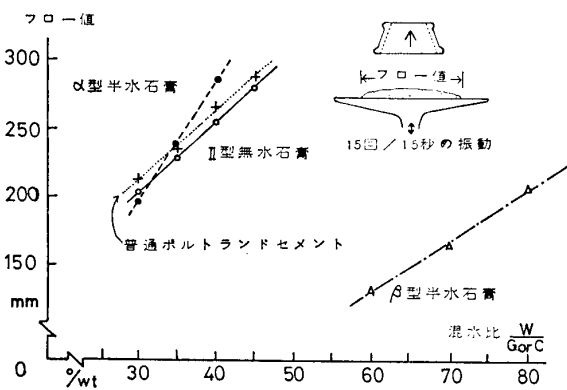


図-1 混練物の流動性

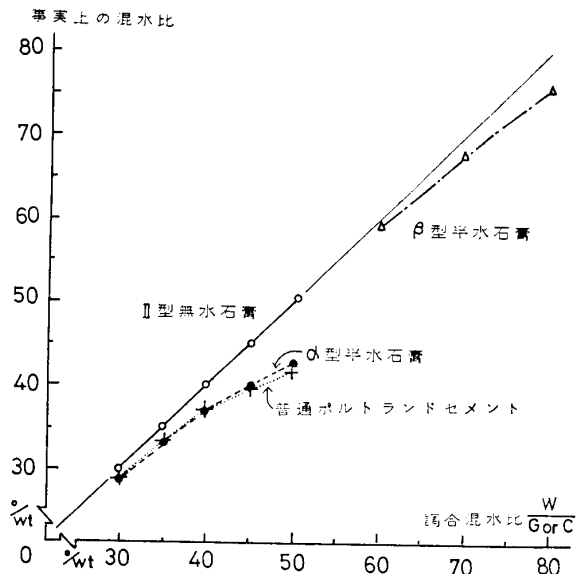


図-3 調合混水比と事実上の混水比

比が 40°/wt 近くまで低下している。

### 3-3 凝結硬化

凝結調節剤を添加していないペーストの凝結時間を測定すると、表-4 のようにα型半水石膏とβ型半水石膏では数十分で凝結が終結するが、Ⅱ型無水石膏では長時間にわたって凝結が起こらない。したがってⅡ型無水石膏には凝結促進剤が、α型半水石膏とβ型半水石膏には凝結遅延剤が添加されて凝結時間が調節される。凝結調節剤の種類と添加量は石膏の利用上きわめて重要な意味を持っており、これについては続報の分散強化でふれる。

### 3-4 水和熱

水和熱による温度上昇は、図-4 のように熱損失のない場合、α型半水石膏とβ型半水石膏では 100°C 近くまで上る。硬化した二水石膏が安定であるための温度の上限を、短期間の場合 50°C 前後と考えるならば（次報その2を参照）、石膏の利用上水和熱による温度上昇の影響について、一般のセメント類におけるのと同じ観点だけでなく、石膏の変態という点からも配慮する必要がある。

## 4. 硬化体

3種の水和硬化性をもつ石膏粉体が水と反応して硬化

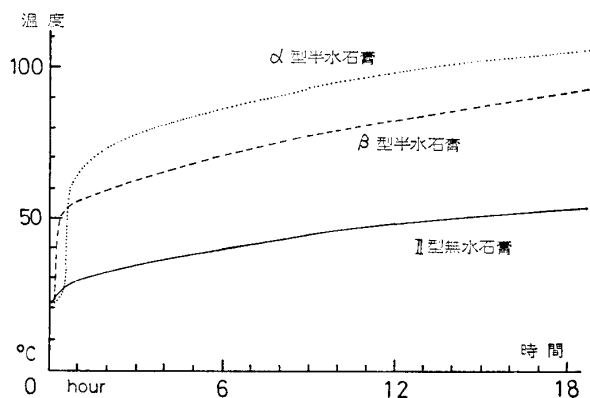


図-4 水和熱による温度上昇

圧縮強度 (4×4×16cmはり折片)

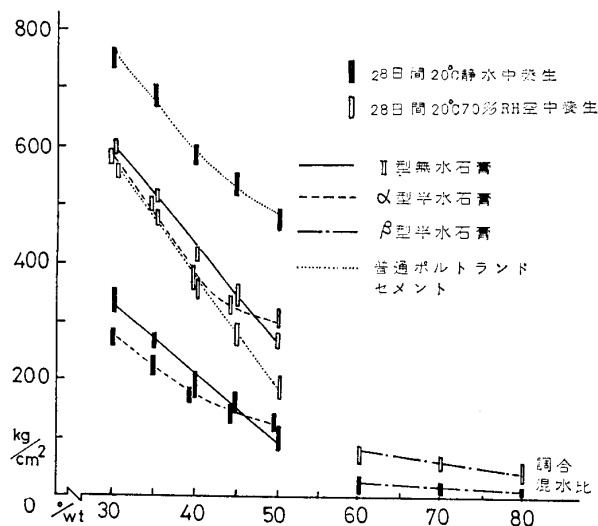


図-5 混水比と圧縮強度

したものは、いずれも二水石膏となり、結晶構造は同一であるが、結晶の発達程度やからみ具合で物理的性質に大きな差が現われる。これらの硬化体の性質を調べるため表-2 の試料と表-4 の凝結調節剤を用い、良好な流動性をもつペーストが得られる範囲の混水比で打設成形した硬化体について、JIS R 5201 セメントの物理試験に準じた試験を行った（標準砂は入っていない）。以下の説明においては、硬化した二水石膏をそれぞれ硬化前の水和凝結性をもつ石膏粉体の名称を用いて表わしている。

### 4-1 混水比と圧縮強度

図-5 のようにⅡ型無水石膏とα型半水石膏は、普通ポルトランドセメントに比べると、空中養生における圧縮強度はほぼ同じ傾向で、混水比が小さい程高強度となっている。水中養生の場合は空中養生に比べると、普通ポルトランドセメントでは強度が大きくなっているのに、Ⅱ型無水石膏とα型半水石膏では半分程度に低下している。β型半水石膏は多量の混水を必要とするため、圧縮強度はきわめて小さい。このように石膏の硬化体は水が作用すると一般のセメント類とは異なり、圧縮強度

圧縮強度 (4×4×16cmはり折片)

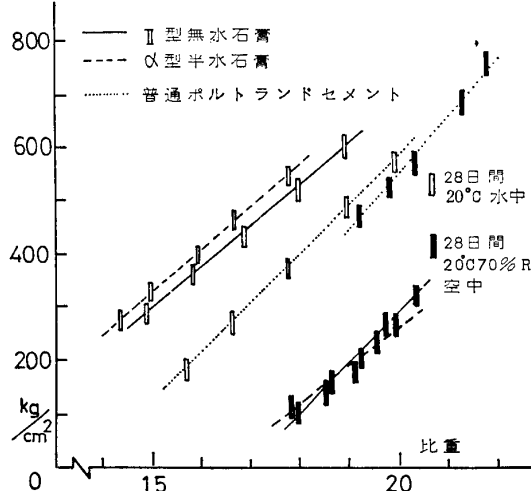


図-6 比重と圧縮強度

圧縮強度 (4×4×16cmはり折片)

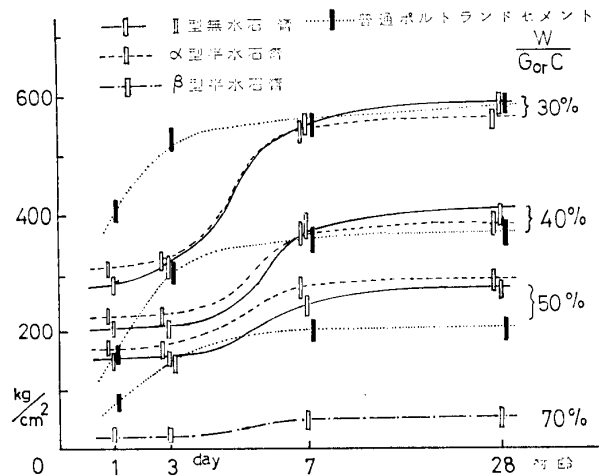


図-7 空中養生 20°C 65%RH における材齢と圧縮強度

が半減するという特徴がある。なお $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントは、混水比が50%/wtになるとブリージングの影響で事実上の混水比が小さくなり、圧縮強度が比較的大きくなっている。

4-2 比重と圧縮強度

空中養生で見るとII型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏は、普通ポルトランドセメントに比べ、図-6のように同じ比重に対する圧縮強度は大きい。水分が作用した水中養生の場合はその反対になる。

4-3 材齢と圧縮強度

空中養生における圧縮強度は、図-7のようにII型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏では材齢3日と7日の間で急激に大きくなり、それ以後と以前では変化がきわめて小さいのが特徴である。この原因については次報その2の強度発現の所で述べる。

水中養生における圧縮強度は、図-8のように普通ポルトランドセメントの場合材齢と共に増加するが、II型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏は水中に長く浸けておくと徐々に低下していく。これはすでに石膏の耐久性の問題点の

1つとして指摘されているもので<sup>3),15)</sup>、石膏の性質で重要なポイントである。すなわち、石膏は基本的に水中に浸けるべきでないとして考えていかねばならない。

4-4 曲げ強度

曲げ強度は図-9のように、圧縮強度と同じく混水比が小さい程大きくなり、石膏では水中養生の場合空中養生の半分以下にはなっている。空中養生における普通ポルトランドセメントは、乾燥収縮が非常に大きいので水分の蒸発しやすい供試体表面が内部に先行して収縮する結果供試体表層部にクラックが多数発生し、曲げ強度が著しく小さくなる。

4-5 長さ変化

材齢3ヶ月で測定した長さ変化は図-10になり、空中養生におけるII型無水石膏・ $\alpha$ 型半水石膏・ $\beta$ 型半水石膏と水中養生における普通ポルトランドセメントの長さ変化は小さい。一方水中養生の石膏は大きな膨張を示し、空中養生の普通ポルトランドセメントは大きな収縮を示す。このように、石膏は乾燥状態において寸法安定性を示すことが大きな特徴で、普通ポルトランドセメン

圧縮強度 (4×4×16cmの積)

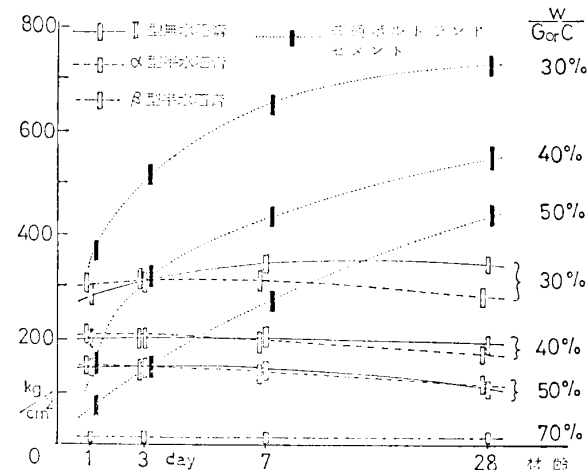


図-8 水中養生における材齢と圧縮強度

長さ変化率

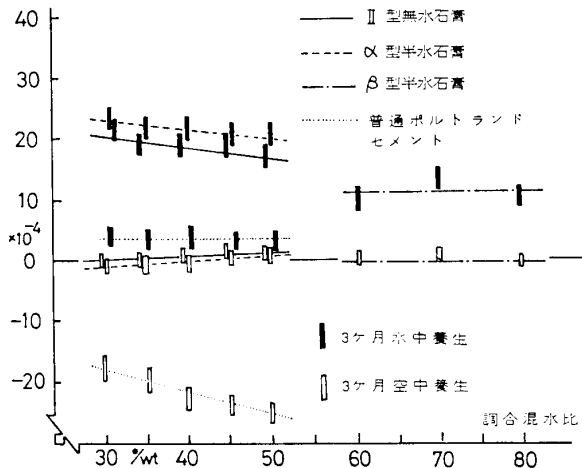


図-10 材齢3ヶ月までの長さ変化率

曲げ強度 (4×4×16cmの積)

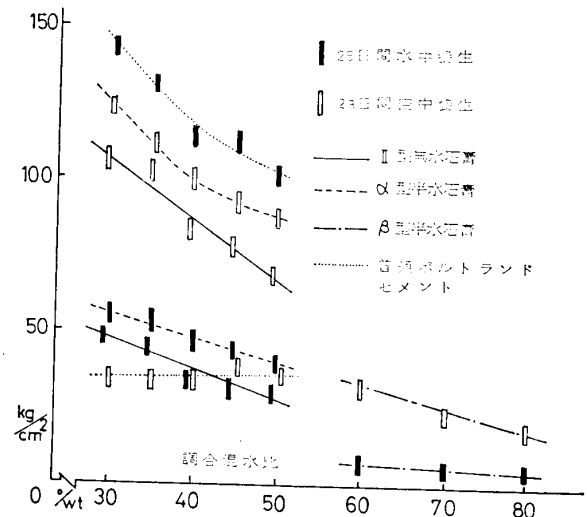


図-9 混水比と曲げ強度

長さ変化率

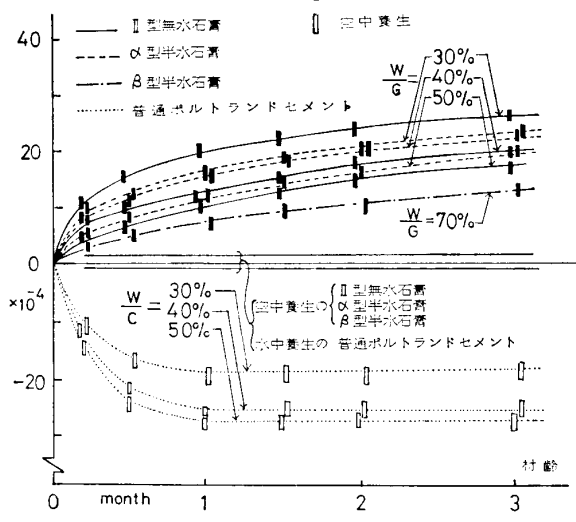


図-11 材齢と長さ変化

トのように、空中での著しい収縮をおさえるため、骨材を入れて使わねばならないという制約が無く、石膏単味で用いることが可能である。

4-6 材齢と長さ変化

水中養生における石膏の膨張は、図-11のように材齢と共にどんどん大きくなっていき、一定値に収束しないのが特徴である。これに対して普通ポルトランドセメントを空中養生した場合は大きな収縮を示すが、これは乾燥収縮によるものであるから、材齢を経て水分の蒸発が終ると共に収縮の進行は止まる。

表-5 熱膨張係数 (×10<sup>-5</sup>/°C)

	混水比 %				
	30	35	40	45	50
Ⅱ型無水石膏	1.25	1.19	1.25	1.34	1.38
α型半水石膏	1.19	1.12	1.20	1.17	1.25
β型半水石膏	1.12 (60%)	1.17 (70%)	1.43 (80%)		
普通ポルトランドセメント	1.32	1.27	1.33	1.15	1.21

3ヶ月空中養生後、50°Cで24時間乾燥後測定

表-6 市販石膏の試験結果 (4×5×16 cm ヨーカン)

社名	成分 (※は推定)	添加剤 (筆者)	混水比 %	こわし 比重	曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup> 7日	圧縮強度 kg/cm <sup>2</sup>	
						7日	14日
A 社 模用	α型半水石膏	—	60	—	80	215	248
		—	40	—	103	322	369
B 社 社用	α型半水石膏	クエン酸0.03%	30	1.81	76	441	595
C 社 イ	—	—	60	—	68	232	248
C 社 ロ	—	—	60	—	42	108	118
C 社 ハ	—	—	60	—	36	95	104
D 社 模用	—	クエン酸0.1%	60	—	18	47	—
E 社 焼石膏	α) β) 型半水石膏	クエン酸0.03%	60	1.23	70	205	210
		クエン酸0.1%	60	1.23	30	93	98
F 社 焼石膏	α型半水石膏	—	40	1.60	—	306	315
F 社 焼石膏	β型半水石膏	—	60	1.18	—	97	100
G 社 構造用石膏	Ⅱ型無水石膏	—	60	1.38	41	111	150
		—	40	1.65	106	348	327
		—	33	1.87	112	446	524

表-7 基礎的な物性の試験結果

粉体		α型半水石膏	β型半水石膏	Ⅱ型無水石膏	普通ポルトランドセメント	
		真比重	2.74	2.59	2.93	3.15
ベト	ブレン比表面積 cm <sup>2</sup> /g	3500	5800	7800	3300	
	標準軟度水量%	26.1	48.8	24.8	27.0	
	凝結時間	始発 時一分	0-13	0-07	—	2-30
		終結 時一分	0-38	0-14	—	3-45
	凝結調節剤	遅延剤		促進剤	—	
	凝結調節可能範囲	数分 ~ 数時間		数十分 ~ 数十時間	—	
	骨材の混入による影響	敏感 鈍感				
	水和熱による主要変化 混練6時間後25°Cから	85°C	70°C	40°C	—	
	通常混水比 %	30~50	60~100	30~50	30~50	
	単位容積重量 gr/cm <sup>3</sup>	1.97~1.73	1.67~1.50	2.02~1.78	2.11~1.81	
フロー値 mm	200~300	130~300	200~300	200~300		
フリージング %	4~15	2~5	0~1	2~17		
ペースト硬化性	P.H (石膏は凝結調節剤添加)	6.3~6.4	4.3	4.0~4.1	1.28~1.30	
		比重	28日水中養生 1.99~1.78	28日水中養生 1.60~1.48	28日水中養生 2.04~1.80	28日水中養生 2.17~1.92
	圧縮強度 kg/cm <sup>2</sup>	28日水中養生 2.70~1.20	28日水中養生 2.0~5	28日水中養生 3.40~1.00	28日水中養生 7.70~4.80	
		28日空中養生 5.70~2.90	28日空中養生 8.0~2.0	28日空中養生 6.00~2.80	28日空中養生 5.80~2.00	
	長さ変化率 ×10 <sup>-4</sup>	3ヶ月水中 2.3~2.0	3ヶ月水中 1.3~1.2	3ヶ月水中 3.5~1.7	3ヶ月水中 4~3	
		3ヶ月空中 -1~0	3ヶ月空中 -1~0	3ヶ月空中 0~1	3ヶ月空中 -1.8~-2.5	
	熱膨張係数 ×10 <sup>5</sup> /°C	1.1~1.3	1.1~1.4	1.2~1.4	1.1~1.5	

4-7 熱膨張係数

Ⅱ型無水石膏・α型半水石膏・β型半水石膏共に、熱膨張係数は普通ポルトランドセメントと似た値を示し、表-5のように 1.1~1.4×10<sup>-5</sup>/°C であり、混水比による変動は少ない。

4-8 市販石膏の強度

表-6のように市販石膏の圧縮強度は、混水比60%で100~250 kg/cm<sup>2</sup>の範囲にあり、40%以下の混水比で混練出来るものは300 kg/cm<sup>2</sup>以上となる。混水比を小さくして圧縮強度を大きく出来るものは、α型半水石膏かⅡ型無水石膏を主成分とする石膏である。

5. 基礎的な物性の結論

石膏の基礎的な物性に関する試験の結果をまとめると表-7になり、次のように結論される。

水和反応を起こして硬化するⅡ型無水石膏・α型半水石膏・β型半水石膏は、普通ポルトランドセメントに比べると、比重がやや小さい。

ペーストの流動性において、Ⅱ型無水石膏とα型半水石膏は普通ポルトランドセメントに似ているが、β型半水石膏はこれらと同じ流動性を得るのに約2倍の水量を必要とする。

ブリージングは、ブレン比表面積の小さい、普通ポルトランドセメント・α型半水石膏・β型半水石膏・Ⅱ型無水石膏の順で大きい。

ペーストとしての混水比には、流動性による下限とブリージングによる上限があり、Ⅱ型無水石膏とα型半水石膏ではW/G=30~50%、β型半水石膏ではW/G=80%前後がその目安になる。この範囲をこえて用いる場合は、適切な減水剤またはブリージング防止剤が必要である。

Ⅱ型無水石膏には凝結促進剤を、α型半水石膏とβ型半水石膏には凝結遅延剤を用いて、水硬性の結合材として利用するのに必要な凝結時間の調節が出来る。

水和熱による温度上昇には注意が必要で、熱の発散が妨げられる場合には、硬化した二水石膏の結晶形態に影響をおよぼす程の高温になる場合があり、特にα型半水石膏において著しい。

強度は混水比とほぼ直線関係を示し、混水比の小さいもの程高強度となり、普通ポルトランドセメントと同じ傾向である。このため混水量を多く必要とするβ型半水石膏は、強度がきわめて小さい。

空中養生の場合、Ⅱ型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏の圧縮強度は普通ポルトランドセメントに似た値となり、同じ比重に対する圧縮強度においては、石膏の方が普通ポルトランドセメントより有利である。一方、水中養生の場合、普通ポルトランドセメントの強度が大きいのに対して、Ⅱ型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏の強度はかなり小さい。

空中養生の場合、普通ポルトランドセメントが大きな乾燥収縮を示すのに対して、石膏はほとんど長さ変化を示さず寸法定性にすぐれている。しかし水中養生では、普通ポルトランドセメントの長さ変化が小さいのに比べ、石膏は時間の経過と共に膨張していき、材齢3ヶ月をすぎても膨張は止まらない。

## 6. 結 び

水と練って硬化させることが出来る石膏粉体のうち、Ⅱ型無水石膏と $\alpha$ 型半水石膏は、高強度の硬化体が得られる結合材として利用することが可能で、複合材料という方法で石膏を建築に用いるのに適した素材であることが判明した。

なお、本研究の一部は、日本建築学会関東支部<sup>18)</sup>で発表を行っている。

## 謝 辞

本報その1に続く本研究の実験において、多大の試料

を御援助いただいた小野田セメント中央研究所に、厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 石膏石灰学会編, “石膏石灰ハンドブック” 技報堂 1972
- 2) 関谷道雄, “石膏” 技報堂 1972
- 3) Blakey, Aust, Australian and Newzealand Association for the Advantage of Science, Perth Conference August 1959
- 4) 森 正保, 石膏と石灰 1975 No. 139 pp. 239~242
- 5) K. Wurnen, Chemie Img. Technik, 22, 348 1950
- 6) 村上恵一, “石灰, 石膏プラスター類” 共立出版
- 7) E.W. Shinner, Sci Dent. Matenislis Ed. 4, 46 1954
- 8) 平田, 浅田, 岡本, 石膏と石灰 No. 26 pp. 1275~1279 1959
- 9) L. Chassevent Compt. rend, 225, 243 1947
- 10) L. Chassevent Compt. rend, 225, 415 1947
- 11) F.D. Beresford Zement-Kalk-Gips pp. 442~444 1958, 11
- 12) A. Kruijs Ullmanns Encykl, tech, Chemie 125 1957
- 13) J.S. Offutt, C.M. Lambe, Bull. Am. Cer. Soc. 26(2) 29 1947
- 14) 村上, 花田, 田中, 萩原, 石膏と石灰 No. 14 pp. 620~625 1954
- 15) F.A. Blakey, Comonwealth, Sci. Ind. Rese, Org. Div. Build. Res. Rep. T 6 1-1
- 16) C.S. Gibson, R.N. Tohnson, J. Soc. Chem. Ind. 51, 25 T 1932
- 17) JIS R 5201 セメントの物理試験方法
- 18) 岸谷孝一, 平居孝之, 日本建築学会関東支部研究報告集 S 49

## SYNOPSIS

U.D.C. 691.5

### STUDY ON INORGANIC COMPOSITE MATERIALS AS BUILDING MATERIALS

(Part 1 • Gypsum as The Matrix Phase in Composite Materials; Basic Properties)

by Dr. KOICHI KISHITANI, Prof. of Tokyo Univ.  
Dr. TAKAYUKI HIRAI, Lecturer of Oita Inst.  
of Tech., Members of A.I.J.

Nowadays a number of composite materials made from inorganic cementing materials like Normal Portland Cement and Gypsum are used in building materials. There studies are requested to find out the composite mechanism of these inorganic composite materials and to design new composite materials using the resources which utilization is socially demended. Then we have carried out some experiments and taken some considerations on inorganic composite materials. While the method to use Gypsum in building materials is some part of the theme, because Gypsum is a new resource which should be utilized effectively in Japan.

The study is consist of some parts following this paper (part 1) and they are titled “Gypsum as The Matrix Phase in Composite Materials” “Particle Reinforcement” “Fiber Reinforcement” “Relations between Improved Properties of Particle or Fiber Reinforced Matrices and Structural Performances of Members” “Bond Mechanism between Reinforcing Bars and Inorganic Matrices” “Skelton Reinforcement” “Dispersion Strengthening”.

In this paper (part 1) experimental results on basic properties of Gypsum are reported and concluded as follows. Among Gypsum, Ⅱ-anhydrite and  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydarte are suitable to be used as the matrix phase of composite materials by which form Gypsum is to be utilized in building materials.