

1. まえがき、 まだ固まらないコンクリートの水セメント比を迅速に測定することができれば、コンクリートの強度を早期に推定でき、コンクリートの品質管理上においても有効な特性値となりうるものと考えられる。従来、水セメント比を測定する方法として、比重計を用いる方法、流し分析による方法、その他数多くの測定方法が研究されている。本研究は R.T. Kelly & J.W. Vail の測定方法に基づいて、セメント量を蛍光分析、水量を比色分析、逆滴定法、電位差滴定法の化学分析により、迅速に測定する試験方法について検討を行った。

2. 実験方法および結果

(1) セメント量の測定、 まだ固まらないコンクリートのセメント量は R.T. Kelly の測定方法をもとにして、セメント成分中のカルシウムを蛍光光度計を用いて、硝酸溶液に対する濃度で測定した。使用セメントは普通ポルトランドセメント、骨材は細骨材(比重 2.61, F.H. 2.75)および粗骨材(比重 2.63, 最大寸法 25, 40 mm)ともに富士川産のものを使用した。コンクリートの配合は $w/c = 40 \sim 70\%$ に変化させ、単位セメント量 412.5 ~ 241.4 kg, スランプ 7.5 cm のアレーンコンクリートおよび、 $w/c = 40, 70\%$, スランプ 7.5 cm の減水剤、塩化カルシウム ($Cx1\%$) を添加したコンクリートを用いた。セメント量測定工程図は図-1 に示すように、コンクリートの代表的試料を 1 kg 採取し、0.3 mm フリイで十分にセメント懸濁液と骨材を分離して、セメント懸濁液を作り、十分に攪拌し、セメントが水の中へ分散し、均等に浮遊している状態で代表的セメント懸濁液試料を分取して、蛍光光度計によりセメント含有量 $A \text{ mg/ml}$ を濃度とし、求める式によりセメント量を測定した。

$$C = A \times \frac{(C_w + H + W_z)}{C_w} \times \frac{W_1}{1000}$$

C : コンクリート 1 kg 中のセメント量 (wt%)

C_w : セメント懸濁液の分取量 (ml)

W_1 : 混合槽中の水量 (ml)

W_z : 希釈水 (ml)

なお、セメント定量にさき、測定セメントを用いて蛍光光度計の検量線を作成する必要がある。セメント 1.40

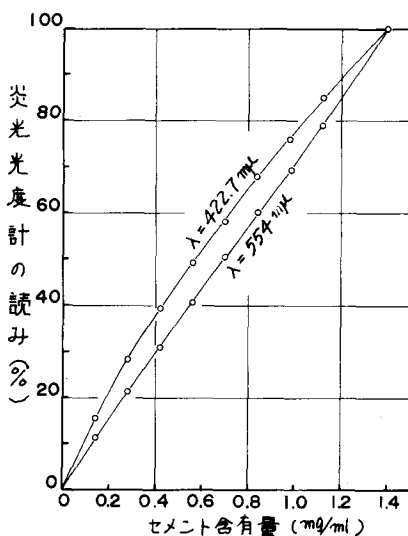
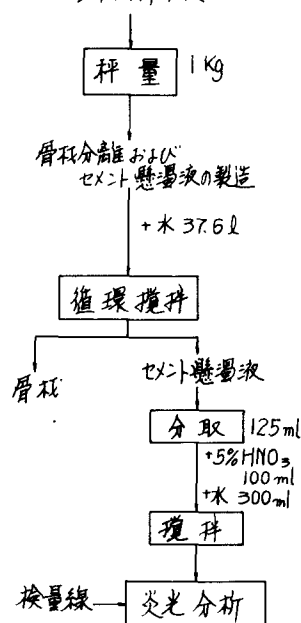


図-1 セメント量測定工程図

図-2 蛍光光度計の検量線



9に水を加えてスラリー状にし、 HNO_3 (Sg. 1.42)を加え、十分に攪拌して、目盛りフラスコで1000mlにうめ、混合する。この標準液を適量にうめ、蛍光光度計の検量線を描いた(図-2)。セメントの蛍光分析における、Caの波長は測定感度、および他の混合物が干渉しない、554m μ とした。又蛍光光度計の読みの0、100%の調整には蒸留水と標準カルシウム溶液を用いた。

蛍光分析によるセメント量の実測値と理論値との関係を図-3に示した。結果からコンフリート1kg中のセメント量が約100gで実測値と理論値の比が約110%、約170gで約95%と単位セメント量の少ないコンフリートは約10%多く測定され、単位セメント量の多いものは約5%少なくセメント量が測定される傾向を示している。これはコンフリート試料採取の影響およびセメント懸濁液中のセメント粒子の分散度による影響によるものと思われる。減水剤および塩化カルシウムのセメント量に対する1%添加によるセメント量測定に対する影響は1kgのコンフリートに対する減水剤、塩化カルシウム使用量が0.7~1.2g、1.0~1.7gと少なく、蛍光光度計による測定には数値的にほとんど影響がみられず、無視してもよいものと思われる。又無視できない結果が得られた場合にも塩化物の測定は可能であり、数値的に補正できるものと思われる。

(2) 水量の測定、まだ困らないうコンフリートの水量は比色分析、逆滴定法、電位差滴定法により測定し、以下それらについて検討した。

a. 比色分析による方法、まだ困らないうコンフリートに既知濃度の色素エオシンY溶液を混合して、その濾過液の濃度を光電比色計により測定し(波長520m μ 図-4)、次式により水量を求めた。

$$W = \frac{C_1 - C_2}{C_2} V$$

V: 混合エオシンY溶液の量(ml)

∴ W: コンフリート1kg中の水量(ml)

C_1 : 混合前のエオシンY溶液の濃度(%)

C_2 : 混合、濾過したエオシンY溶液濃度(%)

測定の結果、簡単に、短時間で測定が可能であるが、測定時のエオシンY溶液の希釈濃度変化がコンフリート水量では狭く、1kgコンフリート中の水量100ml $\times C_1 = 0.0005\%$ 、 $V = 400\text{ml}$ のエオシンY溶液の混合で、1mlの水量測定の精度に対して、透過率で0.1%、5mlの精度で0.3%の精度を必要とし、光電比色計の読みとり精度では得られず又混和剤などの他の色素の影響で比色分析による水量の測定は困難であると思われる。

b. 逆滴定による分析法、この試験方法はR.T. Kellyの方法にもとづいたもので図-5に示すような工程で水量を

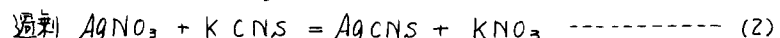
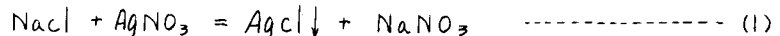


図-3 セメント量の理論値と実測値の関係
(1kg中のセメント量)
セメント懸濁液5mmフルイ使用。

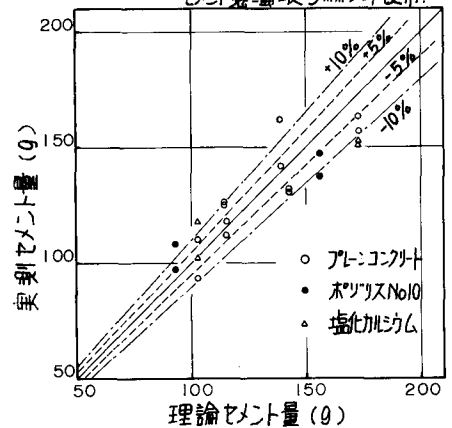
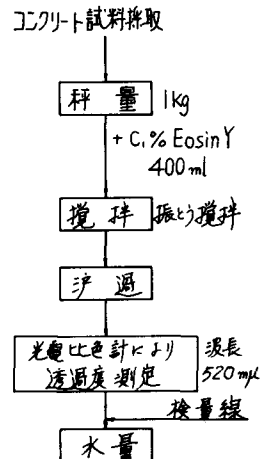
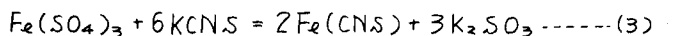


図-4 比色分析による水量測定工程図





の化学反応で $\text{N}/2$ KCNS 溶液の滴定でロダン鉄の赤色変化による逆滴定より、 2 、KCNS 滴定量を求め、次式より、 2 水量を求めた。

(A) 試料の $\text{N}/20$ KCNS 滴定量 ----- y_1 (ml)

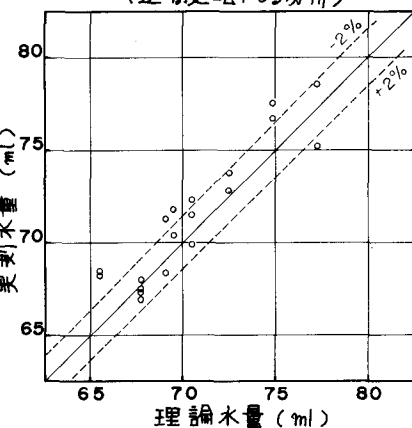
(B) 塩化物評定用の $\text{N}/20$ KCNS 滴定量 ----- $100 - y_2$ (ml)

$\text{N}/20$ KCNS 滴定量 ----- $y = y_1 + (100 - y_2)$ (ml)

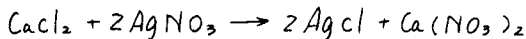
コンクリート 1kg 中の水量 図-6 理論水量と実測水量の関係
----- x (wt%)
(逆滴定法による分析)

$$x = \frac{50y}{500 - y}$$

使用セメントは普通ポルトランドセメント、骨材は細骨材(比重 2.64, FH 3.10)粗骨材(比重 2.66, 最大寸法 25mm)ととも富士川産で $\text{w/c} = 40 \sim 70\%$ 、スランプ 7.5cm と $\text{w/c} = 50\%$ 、スラ



ンプ 2.5, 5.0, 10.0, 12.5, 15.0 cm のコンクリートおよび $\text{w/c} = 40, 70\%$ 、スランプ 7.5cm、減水剤、塩化カルシウム ($\text{C} \times 1, 2\%$) を添加した配合のコンクリートを用いた。図-6 は実測水量と理論水量との関係を示したもので、この図から実測水量と理論水量の比は 98.~105% の範囲で測定することができ、 2 減水剤塩化カルシウムを添加した場合には、セメント量の 1% までは塩化物評定用試料より、 2 補正することができ、高精度に測定できる。しかし 2% になると逆滴定の過剰 AgNO_3 が CaCl_2 と次のような化学反応で結合し、



過剰 AgNO_3 が存在しなくなり、測定が非常に化学実験的要素を含んでくる。このように逆滴定によって、真値に対する偏差率 5% 以内で測定できるが、試験操作上滴定において指示薬の赤色変化(ロダン鉄)によって滴定終点を決定するため個人誤差を含み易く、コンクリートの品質管理において自動化するうえに、 NaCl 、 AgNO_3 、 HNO_3 、ニトロベンゼン、鉄明鑒、KCNS と 5

種類の薬品を加えるために実用的に問題があるものと思われる。

C 電位差滴定による分析法、この試験方法は図-7 に示すようにコンクリートに NaCl 溶液を加え、十分攪拌して希釈 NaCl 濾過液 75 ml を分取し、(1) 式の化学反応で AgNO_3 の滴定量を電位差により求めるものである。図-8 は AgNO_3 滴定量と電位の関係を示した一例である。コンクリートの 1kg 中の水量は次式より、 2 求める。 * $\text{N}/10$ AgNO_3 1 ml に相当する NaCl 量、

図-5 逆滴定法による水量測定工程図

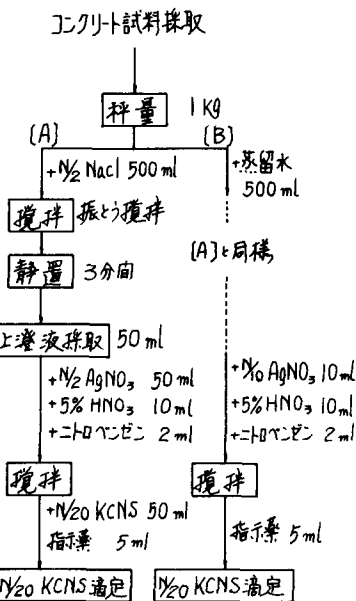
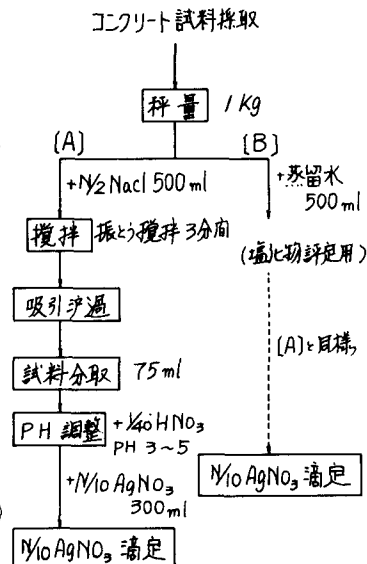


図-7 電位差滴定による水量測定工程図



x : コンクリート 1kg 中の水量 (ml), y : $N/10$ $AgNO_3$ 滴定量 (ml), f : $N/10$ $AgNO_3$ の factor.

$$x = \frac{75 \times 14.527}{y \times 0.005844 \times f} - 500$$

水量測定に用いたコンクリートの配合は 2-(2) で述べた、セメント定量に用いた配合と同一のもので、1kg のコンクリート中の水量を 57.2 ~ 78.5 ml の範囲に変化させたものである。図-9 は水量の奥測値と理論値との関係を示したもので、真値に対する偏差率約 5% 以内の測定値が得られ、75 ml の抽出液の分取により、 $N/10$ $AgNO_3$ の滴定により、十分な精度が得られるものと思われる。

試験操作についてみると $NaCl$, HNO_3 , $AgNO_3$ と 3 種類の薬品で分析で、 $AgNO_3$ の使用量も 5.0 ~ 6.0 g で逆滴定における使用量 5.1 g と同程度であり、又電位差による滴定終点を得るため、個人誤差を減少でき、自動化が可能になるものと思われる。しかし滴定時における電位の変化を明確にするため抽出 $NaCl$ 液 (PH 12.5) と HNO_3 溶液で PH 3 ~ 5 に調整すること、 $AgNO_3$ の滴定で $AgCl$ の沈殿が生じるため攪拌子十分になると、 $AgCl$ がフロッフ状となり電位の変化が緩慢になることに注意する必要がある。

(3) 水セメント比と圧縮強度について、(1) および (2)-C で述べた方法により、コンクリート試料中のセメント量および水量を測定できるの、その奥測値の百分率で水セメント比を求めることができる。実験では水セメント比を測定した配合で同時に $\phi 10 \times 20$ cm の圧縮供試体を作成し、荷重 28 日圧縮強度 (配合水セメント比に対する圧縮強度) と奥測水セメント比による $\sigma_{28-c/w}$ の関係から求めた推定圧縮強度の関係は図-10 に示した。この結果によれば、コンクリートの 28 日圧縮強度に対して強度で ± 50 Kg/cm^2 の範囲で得られている。これはセメント量測定において 5 mm フリイによるセメント懸濁液作成が誤差に影響し、水セメント比の誤差としてあらわれてきたためと思われる。試験方法の操作を注意に行なうことにより、相当とりのどかれるものと思われる。又水セメント比の 1 回の測定時周はセメント量で約 15 分、水量で 30 ~ 40 分である。しかし実験においては設置の不備等があるため設置の改善および専用機の試作により、操作時周の短縮が可能になるものと思われる。

3. 玉目付、炎光分析、電位差滴定により、迅速に、広範囲のコンクリートの水セメント比の測定が可能になると考えられる。なお、これらの装置の迅速自動化については検討中である。

図-8 電位差滴定曲線

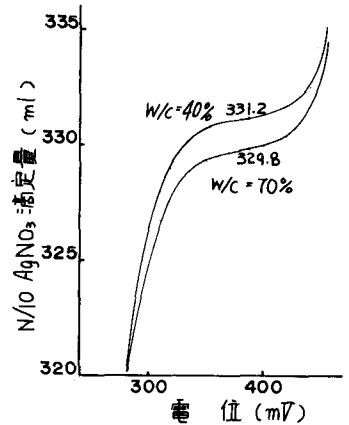


図-9 電位差滴定による水量の理論値と奥測値の関係

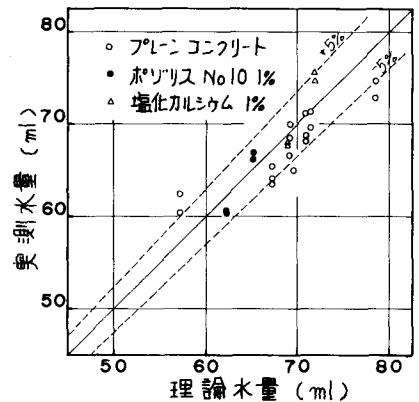


図-10 水セメント比測定による圧縮強度について

