

リグニン系減水遲延剤を添加した コンクリートの凝結機構

SETTING MECHANISM OF CONCRETE ADDED RETARDER

藤木 洋一*

By Yoichi Fujiki

1. まえがき

一般に、コンクリートにリグニンスルフォン酸カルシウムを主成分とした減水遲延剤（以下 L.S.C. とよぶ）を多量に添加すると、凝結硬化は著しく遅れることはよく知られているが、この種の凝結遲延は L.S.C. の添加量に関係があるばかりでなく、セメントの SO_3 含有量にも関係があって、 SO_3 が少なくなると、L.S.C. を多量に添加しなくとも、コンクリートの凝結は異常に遅れる場合のあることを、Tuithill¹⁾、Bauset²⁾ および著者³⁾ が報告している。

Tuithill は、1960 年にトンネル巻立工事で発生した例について述べ、セメントの SO_3 が 1.58% ではコンクリートの凝結は異常に遅延したが、同じ添加量でも SO_3 を 2.0% にすることによって正常に凝結硬化したと報告している。Bauset は、1963 年にダム工事で起こった例として、 SO_3 が 1.1% で遅延現象は顕著であったことを報告している。著者は、1969 年にある建設工事で発生した硬化不良現象の原因を追求した結果、 SO_3 が 1.2% と非常に少なかったために生じた異常な凝結遅延現象であったことを報告している。

L.S.C. 添加による凝結遅延機構については、従来から研究が行なわれているが^{4)~6)}、これらの研究結果を要約すると、遅延の原因是、L.S.C. がセメント粒子に吸着して、その水和を一時的に阻害するためであると考えられる。このように、L.S.C. の凝結遅延機構に関してはすでに明らかにされた部分も多いが、さきに述べたように、正常に凝結する L.S.C. 添加量でも SO_3 が少なくなると異常に凝結が遅延する原因については明らかにされていない。

SO_3 -L.S.C. 系による凝結遅延現象は、前記の例によれば、 SO_3 含有量が非常に少ない場合に発生している

ので、同現象がコンクリート工事でおこる可能性はごくわずかであると推察されるが、いったん同現象がおきるとその処置に多大の経費、時間および労力を要し、また構造物の安全性についても不安が残ることになるので、同現象を防止しなければならないが、そのためには遅延機構を明らかにする必要がある。

本研究は、このような観点から、おもにセメントの SO_3 含有量が L.S.C. を添加したコンクリートの凝結遅延機構におよぼす影響を明らかにするために実施したものである。

この研究によって得られたおもな成果は次のとおりであった。

① プロクター貫入抵抗法によるコンクリートの終結時間は、伝導型熱量計による C_3S の水和発熱ピークとよく一致することから、同方法によるコンクリートの終結は、 C_3S の水和によってもたらされるものである。

② セメントの SO_3 含有量がある限度以下になると、L.S.C. を用いないプレーンコンクリートでも凝結は著しく遅れる。その限度は、本研究の範囲ではおおむね 1.0% であった。

③ セメントに添加されるせっこうには、 C_3A の急結を防ぐ作用があるとともに C_3S の水和を促進する作用がある。

④ SO_3 含有量が少なくなるとプレーンコンクリートの凝結が遅延する理由は、せっこうが不足することによって C_3S の水和が遅れるためであって、コンクリートを正常に凝結させるためにはある限度以上にせっこうを添加させる必要がある。

⑤ せっこうが十分に添加されているセメントでも L.S.C. を添加するとコンクリートの凝結は遅れるが、その理由は、L.S.C. が C_3S に吸着してその水和を一時的に阻害するためである。

⑥ SO_3 含有量がある限度以下のセメントに L.S.C.

注: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_5$ を C_3A , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を C_3S と略記する。

* 正会員 中国電力(株)技術研究所

を添加すると凝結は異常に遅延するが、その理由は、前項②、⑥が相乗的に作用するためである。

⑦ L.S.C. は C₃A と反応するため、注水後のごく初期においては、L.S.C. を添加したほうがコンクリートにこわばりを生ずることがある。

⑧ C₃S の少ないセメントほど L.S.C. 添加による凝結遅延は著しい。市販のポルトランドセメントを例にすると、超早強、早強、普通、中庸熱セメントの順にその影響が大きくなり、中庸熱セメントに L.S.C. を用いる場合は、SO₃ 含有量とともに L.S.C. の添加量、計量など、コンクリートの配合設計上、品質管理上特に慎重な取扱いを必要とする。

2. 実験の方法

(1) コンクリートの配合

実験の対象としたコンクリートの配合は、骨材最大寸法 40 mm、水セメント比 50%，細骨材率 38%，単位セメント量 300 kg であって、実験にはこの配合からあらかじめ粗骨材を取り除いたモルタルを用いた。モルタルの配合は、単位セメント量 550 kg、単位水量 275 l、単位細骨材量 1300 kg であった。また、使用した細骨材の品質は、比重 2.59、吸水率 1.77%，粗粒率 2.70 であった。

(2) 実験に用いた L.S.C.

実験には市販品を用いたが、その主成分はリグニンスルフォン酸カルシウムであって、塩化カルシウムなどの凝結促進剤は含まれていない。また日本材料学会化学混和剤規準(案)および A.S.T.M.C. 494 の分類によれば減水遲延剤に属するものである。なお、今回の実験では、L.S.C. 添加量のいかんにかかわらず配合は一定としたので L.S.C. 添加量が増すにつれてワーカビリティ、混入空気量は変化している。これらの要因は、貫入抵抗試験の結果に若干の影響を与えるものと考えられるので、あらかじめその影響を実験によって確かめたが、実験結果を定性的に把握しようとした研究の目的に對しては差しつかえない程度であった。

(3) コンクリートの凝結時間の測定方法

コンクリートの凝結硬化の状態を測定する方法としては、A.S.T.M. の規定に制定され、また国内においても一般に広く用いられているプロクター貫入抵抗法を用いた。貫入抵抗値の測定は、1 時間に 1 回程度の割合で行ない、抵抗値が 500 psi、4000 psi に達したときをもって、凝結の始発および終結時間とした。

(4) セメントペーストの水和発熱速度の測定

セメントが凝結硬化する過程を化学的に検討を行なう手段としては、注水初期の水和発熱量の変化を測定することが有効な方法と考えられる。Lerch⁷⁾、近藤⁸⁾、川田⁹⁾、藤井¹⁰⁾は、伝導型熱量計を用いて水和反応機構の研究を行ない、それぞれ成果をあげている。これらの文献から、本研究の目的を達成するためには、この速度の変化を知る必要があると考え、双子型伝導熱量計を用いて発熱速度を測定した。測定条件は、W/C=50%，恒温槽の温度 20°C、搅拌時間は 3 分とし、一試料の測定は数日間連続して実施した。

(5) セメントペーストの結合水量の測定

L.S.C. を添加したセメントペーストの水和反応の進行状況を知る一つの手段として結合水量を測定した。

結合水量の測定方法は、W/C を 50% とし、所定材令に達した試料はエチルアルコールで水和をとめ、105 °C で乾燥して付着水分を取除いたのち、800°C で 30 分間強熱した。結合水量は、800°C 強熱減量からセメント自身の強熱減量を補正して算出した。

3. 実験に用いたセメントおよびせっこう

この研究では、化学成分が一定で SO₃ 含有量だけが異なるセメントを実験に用いる必要があるが、これを市販のセメントに求めることはできないので、セメントメーカーよりクリンカーとせっこうの提供をうけ、小型のロットミルで粉碎して製造した。

提供をうけたクリンカーは、普通ポルトランド 3 種、早強 1 種の計 3 種類で、その化学成分は表-1 のとおりであった。

実験に使用したせっこうはすべて 2 水塩の形態で用い、その種類は天然せっこう 1 種、副産せっこう 2 種の計 3 種類で、その化学成分は表-2 のとおりであった。また使用に先立って形態を確認するため、X 線回折および光学顕微鏡観察を行なったところ、記号 A の天然せっこうでは、2 水塩のほか不溶性無水塩 (Anhydrite) の存在が認められた。記号 B, C ではすべて 2 水塩で、そのほかの形態は認められなかった。

試作したセメントの粉末度は、ブレーン比表面積で 3000 cm²/g を目標としたが、一次粉碎だけではこの目標値に達しないので、ブレーン比表面積 2500 cm²/g まではそれぞれ別個に粉碎を行ない、以後はクリンカーに所定量のせっこうを添加して所要の粉末度になるように粉碎を行なったもので、この仕上工程は、粉碎と同時にクリンカーとせっこうの混合を目的としたものである。

表-1 実験に用いたクリンカーの化学成分

クリンカーの種類	lg. loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Total (%)
普通 A	0.2	22.3	5.3	3.5	65.7	1.5	0.7	0.30	0.64	100.1
〃 B	0.4	22.5	5.8	3.8	65.3	1.2	0.6	0.20	0.45	100.3
〃 C	0.6	22.4	5.4	3.2	66.0	1.3	0.4	0.23	0.64	100.2
早強 A	0.6	21.0	5.1	2.9	67.5	1.3	0.8	0.24	0.66	100.1

表-2 実験に用いたせっこうの化学成分

せっこうの種類	化合水 (%)	SiO ₂ +insol (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Total (%)
A (天然)	6.9	16.2	2.8	1.2	26.2	4.6	36.8	94.7
B (副産)	18.8	1.9	0.3	0.0	32.1	0.1	44.5	97.7
C (副産)	18.8	0.3	0.5	2.0	31.7	0.1	44.1	97.5

表-3 試作セメントの鉱物組成

クリンカーの種類	せっこうの種類	CaSO ₄	C ₃ A	C ₂ S	C ₂ AF	as Na ₂ O	
普通A	天然A	3.4	8	52	22	10	0.71
〃 B	副産B	3.4	9	54	21	10	0.64
〃 C	〃 C	3.4	9	51	23	11	0.48
早強A	天然A	3.4	9	71	5	9	0.66
市販普通 (一例)		3.2	8	54	22	10	0.59
市販早強 (一例)		4.1	10	66	8	8	0.77

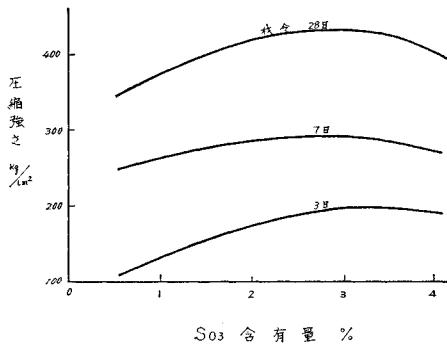


図-1 試作セメントの圧縮強さ

なお粉碎時にミル内の温度は約40°C上昇したが、この程度の温度ではせっこうの脱水現象はおこらなかったものと考えられる。念のため2,3の試料について光学顕微鏡観察を行なった結果はいずれも2水塩であった。

試作したセメントの種類は、すでに述べたクリンカーとせっこうを適宜組合せたもので、一つのシリーズに対して、SO₃含有量が1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 3.0, 4.0%になるようにせっこうを混合したものと、せっこう無添加のものの計8種類とし、合計32種類のセメントを試作した。表-3に試作したセメントの化学成分の一例を、図-1にSO₃含有量と圧縮強さとの関係を示した。

4. 実験結果

試作したセメントのSO₃含有量と貫入抵抗法による

コンクリートの終結時間との関係を図-2に示した。なお、図示した以外のセメントにおいてもこの図と同様の傾向を示しているので図示は省略した。

この図から、L.S.C.を添加しないプレーンのコンクリートでも、SO₃含有量が極端に少なくなると凝結時間は遅延すること、L.S.C.を添加すると、その添加量に応じて凝結時間は遅れること、SO₃含有量がある値以下になると、L.S.C.を添加したコンクリートの凝結は異常に遅れること、などがわかる。

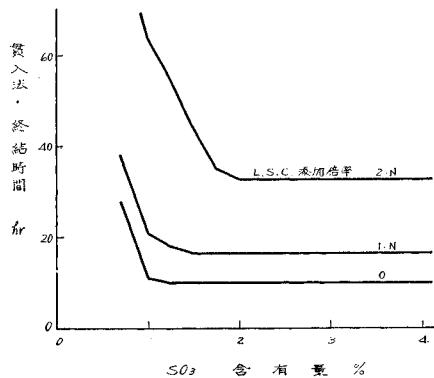


図-2 貫入抵抗試験結果

5. セメントのSO₃含有量がプレーンコンクリートの凝結時間におよぼす影響

SO₃含有量とJIS法によるセメントペーストの終結時間および貫入抵抗法によるコンクリートの終結時間との関係を図-3に示した。この図から、JIS法ではSO₃含有量がある限度以下になると終結時間は早くなる傾向を示し、貫入抵抗法では逆に遅延する傾向を示している。このように、試験の方法が異なると結果は全く逆の傾向を示しているので、その原因について検討を行なうと、貫入抵抗試験において、注水後の経過時間に対する貫入抵抗値の変化は図-4のとおりであって、この図のA, C点を終結時間とするならば、せっこうが添加されていないセメントのほうが早く終結するといえるが、B, D点を終結時間とすると逆に遅延するといえる。こ

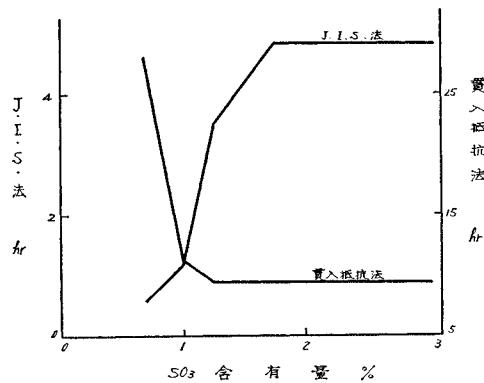


図-3 終結時間の比較

のように、終結時間と規定する基準をかえると全く逆の結果を示すことになる。ビカーナー針を使用する JIS 法でも、プロクター針を用いる貫入抵抗法でも、針を貫入させる点では一致しているが、その加圧力は著しく相違しているので、この加圧力の相違が逆の結果を生じた物理的原因と考えられるが、なお、この点についてさらに検討を加えると、セメントペーストの試験において、終結時の加圧力はビカーナー針を含めて 300 g と規定されているが、この装置のすべり棒上端に分銅を適宜のせて加圧力を増して、この加圧力と加圧力に対応する終結時間との関係を実験によって求めた。なお、この場合の終結状態は JIS に規定されている状態と同じとした。またセメントペーストの軟度は、いずれの場合でも $W/C=29\%$ とした。実験の結果は図-5 のとおりで、荷重 1 kg に達した時間を終結時間とするならば、せっこう添加量の少ないセメントの方が早く終結し、荷重 5 kg を基準とすると、逆の結果になって、さきに述べた貫入抵抗法によるコンクリート試験の場合と同様の傾向が得られる。

以上の検討結果から、セメントの SO_3 含有量と凝結時間との関係が、JIS 法と貫入抵抗法とで反対の傾向を示した物理的原因は、試料に加える加圧力の相違によるものであって、加圧力が大きい場合には SO_3 含有量がある限度以下になると凝結は遅延するといえる。

次に、前述の凝結遅延現象を水和反応機構面から考察すると、図-6 は、 SO_3 含有量別にセメントの水和発熱速度を示したものである。ただし、この図では注水

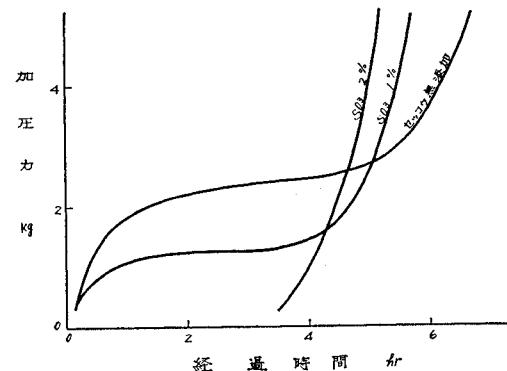


図-5 凝結過程と加圧力との関係

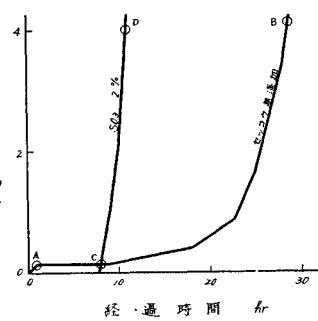
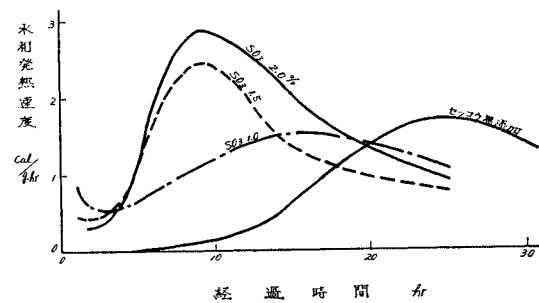


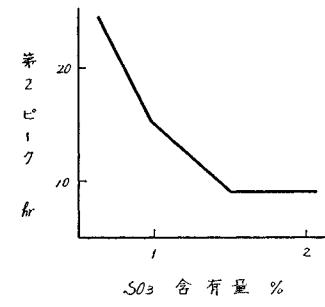
図-4 貫入抵抗値の変化

図-6 セメントの SO_3 と水和発熱速度

直後に生ずる第 1 ピークは省略して、通常注水数時間後におこる第 2 ピークのみを示した。この第 2 ピークは、Lerch⁷⁾、川田⁸⁾の研究によれば、 C_3S の水和によるものであることが確認されている。

さらに、この測定結果から、 SO_3 含有量と第 2 ピークのおこる時間との関係を求める図-7 が得られる。この図から、 SO_3 含有量がある限度以下になると、第 2 ピークのおこる時間は、 SO_3 含有量が少なくなるにしたがって遅れることがわかる。いいかえれば、せっこうを添加することによって C_3S の水和を促進することができるうことになり、せっこうには C_3S の水和を促進する作用があるといえる。また、図-7 において、 SO_3 含有量がある限度以上になると第 2 ピークのおこる時間は変化しないが、その原因是、せっこうの溶解度に限度があるためと考えられる。

さらに、図-7 の傾向は、図-4 の貫入抵抗試験結果とよく似ている。そこで貫入抵抗法による終結時間と第

図-7 SO_3 と第 2 ピーク

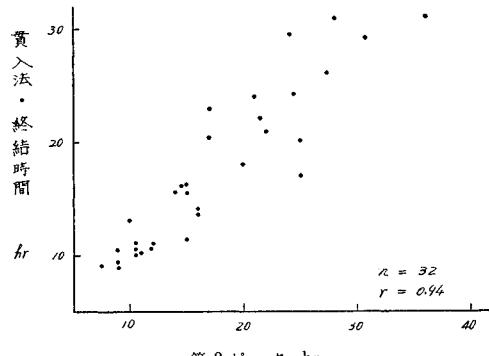


図-8 第2ピークと終結時間

2ピークのおこる時間との関係について検討を行なった。実験は、せっこう無添加のセメントと SO_3 含有量を変化させたセメントに、L.S.C. を添加した配合および無添加の配合など計 32 種類の配合について行なったものである。実験の結果は、図-8 のとおりで、この図から、両者の間には直線関係が存在し、試料数 32 に対して、相関係数は $r=0.94$ と高度の相關性が認められた。したがって、貫入抵抗法によるコンクリートの終結は C_3S の水和によってもたらされるものと考えられる。

セメントの SO_3 含有量がプレーンコンクリートの凝結におよぼす影響について検討を行なった結果、プレーンコンクリートの凝結は、 C_3S の水和によってもたらされるものであって、せっこうには C_3S の水和を促進する作用がある。したがって、せっこうの添加量がある限度以下になると、 C_3S の水和をたすけるせっこうの量が不足するために、コンクリートの凝結は遅延することが明らかになった。また、限界となるせっこうの量は、クリンカーおよびせっこうの性質によって変わるものと考えられるが、著者の実験例では、 SO_3 にして 1 ~1.5% であった。なお、せっこうが凝結促進剤の役割を果たす理由は、せっこうを添加すると液相中の pH が若干低下することによって C_3S の水和が促進されるためと考えられる。

以上の結論は、ポルトランドセメントを用いたコンクリートに関するものであって、 C_3A の活性度を特に高めたセメントでは、 C_3A の水和によってコンクリートの凝結がもたらされる場合もあると考えられるので、この型のセメントについては言及できない。

6. セメントの SO_3 含有量が L.S.C. を添加したコンクリートの凝結におよぼす影響

L.S.C. を添加するとコンクリートの凝結は遅延し、 SO_3 含有量のいかんによっては異常に遅延することが

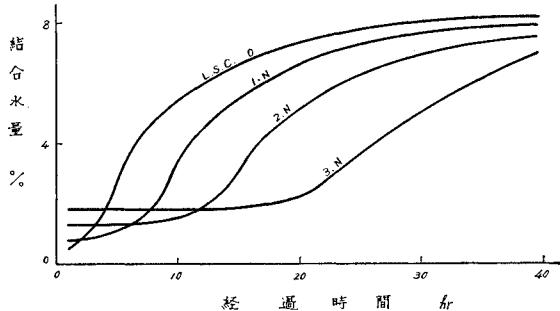


図-9 L.S.C. 添加と結合水量の変化

あるが、その原因についてはいまだ解明されていない部分もある。特に、 SO_3 含有量の影響については十分な説明がなされていない。そこで、ここではこれらの凝結遅延機構について検討を行なった。

はじめに、せっこうが適量添加されているセメントを用いたコンクリートの凝結遅延機構について考察する。図-9 に、 SO_3 含有量の 2.0% セメントに L.S.C. を添加したペーストの結合水量を示した。この図から、L.S.C. を添加すると注水初期のある期間は、結合水量の増加がなく休止期間が存在することがわかる。

結合水量を水和反応速度を測る尺度として考えると、図-9 の現象は、L.S.C. を添加することによって、セメントの水和は一時的に阻害され、この期間を過ぎると水和は急速に進み、長期材令においては L.S.C. を添加しないセメントと同程度にまで水和するものと推察される。

L.S.C. を添加するとセメントの水和が一時的に阻害される原因是、L.S.C. がセメント粒子に吸着するためであるといわれ、真鍋・川田⁵⁾は、セメント粒子に対する L.S.C. の吸着は多分子層吸着であって、単分子層が完成される時点を境として、それ以上の L.S.C. 添加量ではセメントの水和は著しく遅延すると述べている。

この実験に用いたセメントに対する L.S.C. の吸着量を、真鍋・川田の方法⁵⁾によって測定すると、L.S.C. 添加量が 0.6 N (N は標準添加量) のとき 126 mg , 1 N のとき 197 mg , 1.4 N のとき 262 mg であって、L.S.C. 添加量が増すにつれて吸着量もふえている。さらに、これらの測定値から Langmuir の吸着式を用いて単分子層吸着量を算出すると、セメント 100 g に対して 435 mg を得る。すなわち、 1.74 N ($N=250 \text{ mg}$) のとき、セメント粒子表面には L.S.C. の単分子層が完成されることになる。なお、Langmuir の吸着式は、 $C/W = 1/W_m K + C/W_m$ で表わされ、 C は溶液の濃度、 W は吸着量、 W_m は単分子層吸着量、 K は定数であって、この式では C/W と C との関係は直線となり、この直線の勾配を算出すれば W_m を求めることができる。

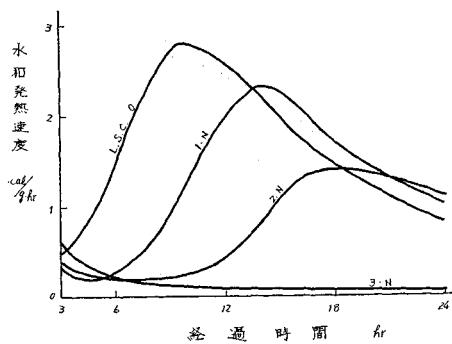


図-10 L.S.C. の添加と水和発熱速度

図-9 で、L.S.C. 添加量が 3N になるとセメントの水和が著しく遅れているが、その原因是、単分子層吸着量である 1.74 N をこえていることから、セメント粒子のまわりには L.S.C. の多分子層が形成され、セメント粒子は直接水と接触できなくなって、その水和が阻害されたためと考えられる。

図-10 は、結合水量の測定に用いたセメントの水和発熱速度を測定した結果を示したものであるが、この図から、L.S.C. 添加量が増すにつれて第2ピークのおこる時間もおくれてくることがわかる。また、第2ピークは C_3S の水和によるものであることはすでに述べた。したがって、図-10 の結果から、L.S.C. には C_3S の水和を遅らせる作用があると考えられる。L.S.C. が C_3S の水和を遅らせる原因是、前述の吸着量試験の結果から、L.S.C. が C_3S に吸着することによるものと思われる。

さらに、コンクリートの凝結は、L.S.C. 添加の有無にかかわらず C_3S の水和によるものであることはすでにあきらかにした。したがって、 C_3S の水和が遅れるることはコンクリートの凝結が遅延することを意味している。

次に、せっこう無添加あるいは添加されていても少ないときの凝結遅延について考察する。

図-11 は、L.S.C. 添加量と第2ピークのおこる時間との関係を示したものである。この図から、せっこう無添加のセメントでも、適量添加されているセメントと同様に、L.S.C. 添加量がふえるにつれて第2ピークのおこる時間は遅れ、その傾向は顕著になることがわかる。

図-11 の結果

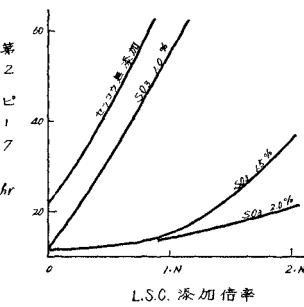


図-11 L.S.C. 添加と第2ピーク

は、せっこうが適量添加されているセメントと同様に、L.S.C. が C_3S に吸着してその水和を遅延させているものと考えられるが、遅延の傾向が著しくなる原因是、すでに述べたように、せっこうが不足することによって C_3S の水和が遅延することと、L.S.C. が C_3S に吸着してその水和を遅らせることの2つの作用が相乗的に働くためであると考えられる。

さらに、貫入抵抗試験において、注水 60 分後の抵抗値を示すと、図-12 のとおりであって、せっこう無添加のセメントを用いたコンクリートの抵抗値は、L.S.C. を使用した場合のほうが大きいことがわかる。

また、図-13 に、注水 60 分後の水和発熱量と結合水量を示した。

この図から水和発熱量、結合水量とも L.S.C. 添加量に応じてふえていくことがわかる。同図で、L.S.C. を用いないプレーンのコンクリートでは、せっこう添加量の少ないセメントほど、水和発熱量、結合水量が増加しているが、その原因是、 C_3A

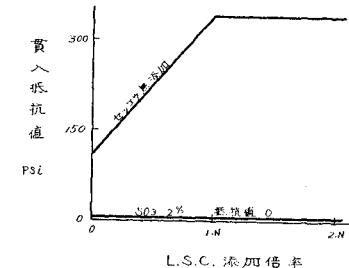


図-12 注水 60 分後の抵抗値

の水和を抑制するせっこうが不足するためであることはよく知られている¹¹⁾。これらのセメントに L.S.C. を添加すると、この発熱量、水量ともさらに増加する傾向を示していることは、L.S.C. の添加によって C_3A の水和がさらに促進されるのか、または、L.S.C. と C_3A が水和反応をおこすのか、どちらかによるものと推察される。川田¹²⁾は、L.S.C. と C_3A は水和反応をおこすと述べている。

セメントの SO_3 含有量が L.S.C. を添加したコンクリートの凝結におよぼす影響について検討を行なった結果、せっこうが適量添加されたセメントを用いたときの遅延は、L.S.C. が C_3S に吸着して、その水和を遅延させるためであり、 SO_3 含有量がある値以下になる

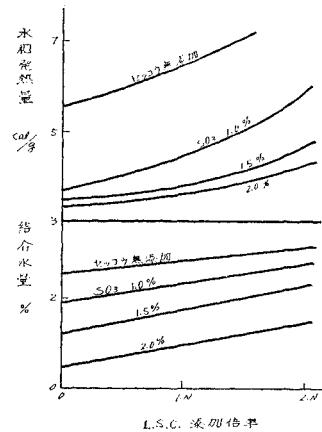


図-13 注水 60 分後の熱量・水量

と遲延現象が顕著になるのは、せっこうが不足するため C_3S の水和が遅れることと、L.S.C. が C_3S に吸着して、水和を遅らせるこの 2つが相乗的に作用することが原因であると考えられる。なお、L.S.C. は C_3A と反応するため、注水初期の L.S.C. 添加コンクリートにはこわばりを生じることがある。

7. 市販のポルトランドセメントを用いたコンクリートの凝結におよぼす L.S.C. 添加の影響

L.S.C. は C_3S の水和を遅らせ、 C_3A と反応することは前章において述べたが、この結果によれば、 C_3S の少ないセメントほど L.S.C. 添加による凝結遲延性は著しく、 C_3A が多いセメントほど遅延性は少ないとになる。 C_3S の少ない、あるいは C_3A の多いセメントを市販のポルトランドセメントに求めるとすれば、 C_3S の少ないセメントは中庸熱セメントであり、 C_3A の多いセメントは早強セメントであるといえる。そこで、これらの市販のポルトランドセメントを用いたコンクリートの凝結におよぼす L.S.C. 添加の影響について実験を行なった。

図-14 は、市販の普通セメント 20 種、中庸熱セメント 3 種、早強セメント 5 種、白色セメント 2 種および超早強セメント 3 種、計 33 種のポルトランドセメントを試料として、L.S.C. 添加コンクリートの凝結時間を測定した結果を示したものである。なお、実験に用いたセ

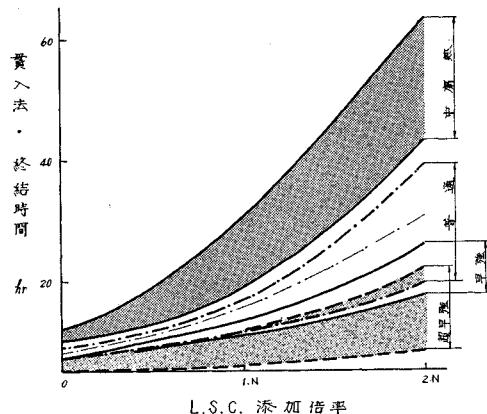


図-14 市販セメントの終結時間

表-4 市販セメントの性質

セメントの種類	試料数	ブレーン値 (cm ² /g)	SO ₃ (%)	as Na ₂ O (%)	C ₃ A (%)	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₄ AF (%)
早強	5	3.970~4.260	1.9~2.6	0.39~0.85	8.3~10.4	66.1~67.9	7.9~15.9	7.9~8.5
普通	20	2.960~3.500	1.5~2.1	0.46~0.84	7.4~9.9	45.4~61.0	15.1~30.9	8.8~10.3
中庸熱	3	3.090~3.190	1.6~1.8	0.37~0.75	4.5~5.5	39.8~46.5	32.6~38.6	11.6~12.5
白色	2	3.500~3.940	2.4~2.5	0.47~0.71	12.0~13.0	48.5~52.1	27.9~31.1	0.6~0.9
超早強	3	4.700~5.280	3.4~3.8	0.36~1.14	9.4~10.7	49.3~66.1	8.3~23.4	7.0~9.4

メントは、すべてセメント工場より直送された新鮮なセメントであって、その鉱物組成を表-4 に示した。

この図から、L.S.C. を添加すると、その添加量が増すにつれてセメントの種類による差があらわれ、超早強、早強、普通、中庸熱の順に L.S.C. 添加による凝結遲延が著しくなっていることがわかる。すなわち、 C_3S の少ないセメントほど遅延する傾向を示し、前章までの結果を裏付けている。また、同じ種類のセメントでも凝結時間には相当の開きがあるが、その原因は、せっこうの種類・形態・量、セメントの粉末度、アルカリ量など多くの要因が複雑に作用するためと考えられる。

8. 走査型電子顕微鏡による観察

セメントの水和生成物におよぼすせっこうと L.S.C. の影響を観察するため、走査型電子顕微鏡写真を撮影した。試料としたセメントは、試作した普通ポルトランドセメントで、せっこう無添加と SO₃ 2.0% の 2種類、L.S.C. 添加量は 0.1 N および 3 N とした。なお撮影した写真は末尾に添付した。

写真-1 は、未水和のセメント粒子を示す。写真-2 は、SO₃ 2.0%, L.S.C. 無混入、注水 16 時間経過後の写真で、画面中央より左下にかけて水和生成物が見られ、左下には未水和のセメント粒子が見られる。写真-3 は、せっこう無添加、L.S.C. 無混入、注水 16 時間後の写真で、画面全体に水和生成物が、画面中央左よりに未水和セメントの一部が見られる。写真-2 と写真-3 をくらべると、せっこう添加の有無によって水和生成物の形状が異なることがわかる。写真-4, 5, 6 は、注水 24 時間後の写真で、写真-4 は、SO₃ 2.0%, L.S.C. 無混入、写真-5 は、SO₃ 2.0%, L.S.C. を 1 N 混入、写真-6 は、せっこう無添加、L.S.C. を 3 N 混入した写真であって、写真-4 と写真-5 をくらべると、どちらの写真にも画面中央にエトリンジャイトが見られるが、その結晶は写真-5 のほうが大きい。これはエトリンジャイトが緩慢に生成したため結晶が大きくなつたもので、L.S.C. の作用によるものと思われる。写真-6 では、写真-4, 5 に見られたような水和生成物は認められず、L.S.C. がセメント粒子表面に吸着してその水和を阻害したものと思われる。

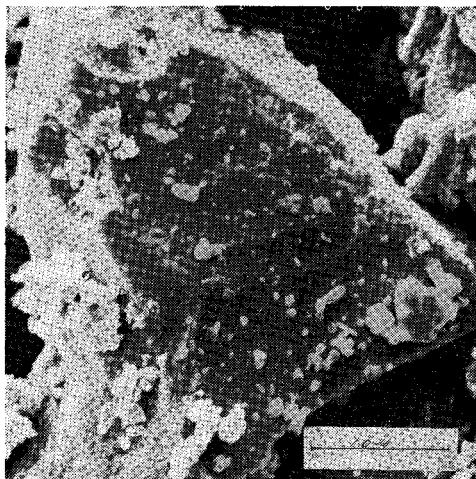
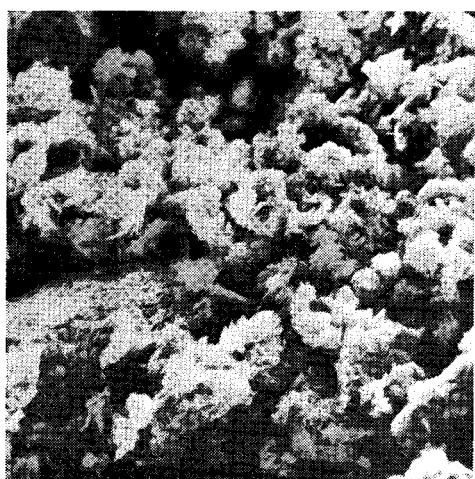
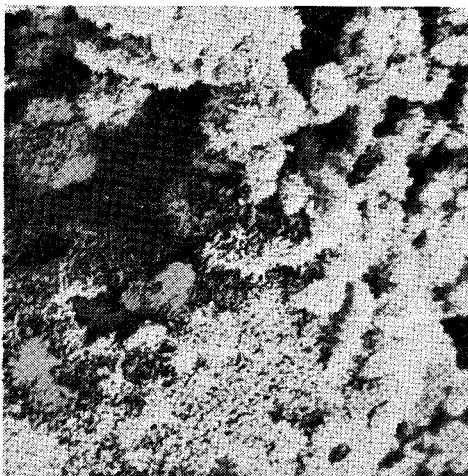
写真-1 SO_3 2.0% 未水和 L.S.C. 0写真-2 SO_3 2.0% 注水 16 hr L.S.C. 0

写真-3 せっこう無添加注水 16 hr L.S.C. 0

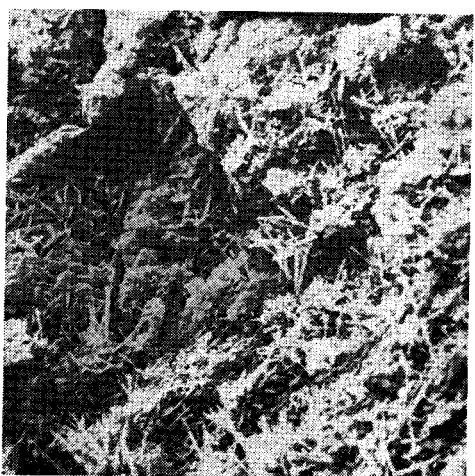
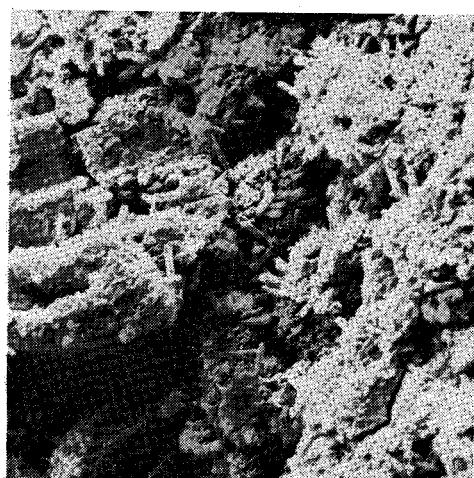
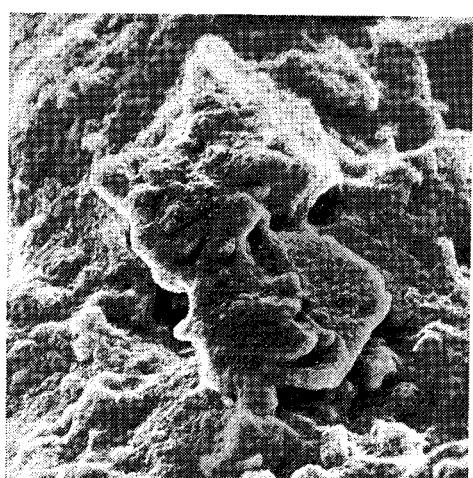
写真-4 SO_3 2.0% 注水 24 hr L.S.C. 0写真-5 SO_3 2.0% 注水 24 hr L.S.C. 1N

写真-6 せっこう無添加注水 24 hr L.S.C. 3N

9. あとがき

1969年に、ある建設工事でコンクリートの硬化不良現象が発生したため、著者はその原因の調査を行なったところ、セメントのSO₃含有量が少なかったこと、L.S.C.を標準量の1.5倍程度過剰に使用したことが重なり合って生じた異常な凝結遅延現象であったことが明らかになった。

従来われわれは、L.S.C.を用いたコンクリートの著しい凝結遅延現象は、L.S.C.を多量に過剰添加した場合に発生するものと理解していた。事実われわれが経験したりあるいは耳にしたりする事故は、その原因が計量装置の機械的なミスなどによるL.S.C.の多量過剰使用であった。したがってその原因をつきとめることは、比較的容易なことであった。しかし機械的なミスを完全に防止することは容易なことではなく、わずかなエラーはやむを得ないことを考える。このわずかなエラーとそのほかの因子が重なり合って、異常凝結遅延現象が起こるとしたらどうであろうか、また、L.S.C.吸着量の少ないタイプのセメントでは、L.S.C.を標準量用いても、このような現象が起こるかもしれない。

この事故は、平面的な場所で起こったので、不良箇所を取り除くなどの処置が容易にできたことは不幸中の幸いであったが、これが立体的で、鉄筋が複雑に交錯している場所では手の施しようがない。

本研究は、L.S.C.を添加したときの不測の事故を防止するという観点から、L.S.C.添加コンクリートの凝結硬化機構を明らかにするために実施したものである。

また本論文はセメント化学の領域内での論述が多くなったが、凝結遅延機構を解明するためにはセメント化学の領域にまで踏み込まざるを得なかつたため、その目的とするところはすでに述べたようにL.S.C.添加コンクリートの不測の事故を防止することにある。

本研究の結果、異常な凝結遅延現象は、セメントのSO₃含有量とC₃Sの量が支配的な要因として作用することがあきらかになった。しかし、今回の実験を通じて、L.S.C.が適当量添加されていれば同現象は生じなかつたことから、コンクリート工事で、L.S.C.を添加する場合、特に中庸熱セメントに添加する場合は、

L.S.C.を適当量以上に使用しないように、計量管理に細心の注意を払うことが大切であつて、この基本的な条件を厳守することが異常な凝結遅延現象を防ぐもっとも適切な方法と信じるものである。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、日本大学主任教授 関慎吾博士より貴重な助言を賜わり、小野田セメント(株)大船渡工場長 竹本国博博士、同社中央研究所主任研究員 小野吉雄博士ならびに日本セメント(株)研究所主任研究員 川田尚哉博士より懇切なご指導を賜わり、また走査型電子顕微鏡写真を撮影するにあたり、小野田セメント(株)中央研究所 鈴木保良研究員の多大のご協力をいただいた。ここに記して深く感謝の意を表するものである。

参 考 文 献

- 1) Tuithill, L.H.: A case of abnormally slow hardening concrete for tunnel lining, Jour. of A.C.I., March, 1961.
- 2) Bauset, R.J.: Abnormally delayed setting of a low heat Portland cement with calcium lignosulphonate admixtures, V-I.S.C.C., S.P.N.-51, 1968.
- 3) 藤木洋一: ある工事で発生したコンクリートの硬化不良現象、コンクリート・ジャーナル, Vol. 9, No. 12, Dec. 1971.
- 4) セガーロヴァー(樋口訳):セメントペーストのコンシスティンシーにおよぼすセッコウおよび親水性可塑剤の影響、セメントコンクリート, No. 165, 1960.
- 5) 真鍋敏雄・川田尚哉: 初期水和時のセメントペーストに対するリグニンスルフォン酸カルシウム系分散剤の作用について、セメント技術年報 XIII, 1959.
- 6) 真鍋敏雄・川田尚哉: セメントによるリグニンスルフォン酸カルシウムの吸着とペーストの異常な凝結現象、セメント技術年報 XIV, 1960.
- 7) Lerch, W.: The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement past, Proc. A.S.T.M., 1946.
- 8) 近藤連一: コンダクションカロリメーターによるセメントの水和に関する研究、セメント技術年報 XXII, 1968.
- 9) 川田尚哉・根本明洋: 凝結過程におけるセメントペースト中の液相成分の変化、セメント技術年報 XIX, 1965.
- 10) 藤井鈴二郎ほか: ポルトランドセメントの接触水和熱について、セメント技術年報 XVIII, 1964.
- 11) たとえば、チエルニン(徳根訳): 建設技術者のためのセメントコンクリート化学、技報堂, 1969.
- 12) 川田尚哉・西山雅也: リグニンスルフォン酸カルシウムとセメント構成化合物との作用、セメント技術年報 XIV, 1960.

(1972.9.28・受付)