3 CaO·Al₂O₃, 3 CaO·SiO₂ の水和におよぼす 亜硫酸ナトリウムの影響

田中 弘文・村上 恵一・吉田 丘

(東北大学工学部)

The Influence of Sodium Sulfite on the Hydration of Tricalcium Aluminate and Tricalcium Silicate

By

Hirobumi TANAKA, Keiichi MURAKAMI, Takashi YOSHIDA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Effective retarding agents for cement mortar have been recently required to transport the ready mixed concrete, because only the addition of gypsum is not sufficient for prolonged time owing to the traffic confusion in large cities. It was previously confirmed by the authors that the addition of 0.5 to 2.5 percent of sodium sulfite retards the setting of the cement mortar twice as long. The addition of sodium sulfite was found moreover to have a favorable effect on the strength at the early stage.

As a basic study of the retardation of the setting by sodium sulfite, the hydration process of tricalcium aluminate and tricalcium silicate in sodium sulfite aqueous solution has been investigated by heat measurement, electron microscopic observation and X-ray diffraction analysis. The measurement of heat liberation was made by a calorimeter devised by us on pastes of the following composition at 35°C±0.01°C for 5 hours;

- (1) C₃A+Na₂SO₃ aq.
- (2) C₃A+CaSO₄·2H₂O+Ca(OH)₂+Na₂SO₃ aq.
- (3) C₃S+Na₂SO₃ aq.
- (4) C₃S+CaSO₄·2H₂O+Na₂SO₃ aq.

Na₂SO₃ aq. : 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0%

Sodium sulfite in a dilute solution depressed effectively the hydration of tricalcium aluminate, whether in the presence or in the absence of gypsum and calcium hydroxide. On the other hand, in a concentrated solution tricalcium aluminate reacted directly with sodium sulfite and formed aluminum hydrosulfide gel in the paste. This precipitated aluminum hydroxide gel, coagulating and enclosing the tricalcium aluminate grain, caused "gel set" (flash set).

Likewise, in the hydration of tricalcium silicate in 5.0 and 10.0% sodium sulfite aqueous solution, "gel setting" is caused by the direct reaction between calcium silicate and sodium sulfite. Sodium sulfite in a dilute solution accelerated the hydration of tricalcium silicate, which are similar to the action of gypsum on tricalcium silicate in pure water. In the presence of gypsum, the addition of a dilute solution of sodium sulfite depressed greatly the hydration of tricalcium silicate.

The reason why the hydration of tricalcium silicate is retarded by the dilute solution of sodium sulfite in spite of the presence of gypsum, is seemed to be understood by the following explanation. The direct reaction between tricalcium silicate and sodium sulfite will proceed with the formation of calcium sulfite and soluble sodium silicate. A subsequent reaction between tricalcium silicate and gypsum dissolved in liquid will take place precipitating silica gel or gel-like calcium silicate hydrates. These gel-like substances will temporarily enclose tricalcium silicate grains, thus the hydration is retarded. It seems that the action of dilute solution of sodium sulfite on the hydration of tricalcium silicate in the presence of gypsum is interesting in respect to as an additional retardation for the cement hydration.

Mortar and concrete tests which were carried out concurrently, gave results which agreed with the above-mentioned experiment.

[Received Jan. 6, 1964]

I. 緒 言

最近大都市では交通が極めて複雑となってきたために、生コンクリートの輸送に支障が起きている。いままでの石膏のみの遅延作用では不足であり、さらに二次的に強力な遅延剤の併用が望まれている。

著者らがおこなった亜硫酸ナトリウムの利用では、セメントに 0.5~2% を添加することによって、ポルトランドセメントや高炉セメントのモルタルやコンクリートの凝結時間を通常より 2 倍以上長くすることができた¹⁾。本研究はこれらの作用を解明するためになされたものである。

II. 経 過

(1) 実験装置と試料

水和経過の追跡方法として、発生する水和熱の連続的測定を行なった。装置は著者らが試作した断熱熱量計を用い、詳細は前報²⁾に示した。この装置の特徴はセメントやクリンカー鉱物を不活性なコランダム粉末でうすめて装填し、これに水和用の水または溶液を加えて、ペースト状で極めて初期より水和熱の発生過程を知ることができる。えられた発熱曲線は熱量計の冷却速度に関する補正をすれば水和熱の算出ができる。これらに X 線定量より求めたクリンカー鉱物の水和量の数値をあわせて水和速度を算出した。算出経過の詳細は前報に示してある。

使用したクリンカー鉱物は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C_3A と略す) と $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (以下 C_3S と略す) および C_3S に少量のアルミナ、マグネシヤを固溶させたもの (以下、これをエイライトと記す) である。

C_3A は特級炭酸カルシウムとアルミナを所定モル比に湿式調合し、ガス炉で 1400°C 、4 時間保持を 3 回繰返した。えられた C_3A の遊離石灰は 0.6% である。

C_3S は特級炭酸カルシウムと光学用純珪石粉を所定モル比に湿式調合し、造粒後ガス炉で 1600°C ~ 1700°C 3 時間保持後急冷する。第 2 回目にはベンゾール-ポリスチロールで造粒し、同様の操作を繰返す。結局 2 回目に 0.3% 遊離石灰のものをえた。ただ、この C_3S には焼結促進用として約 0.2% の酸化クロムを加えてあるので淡緑色を呈している。この酸化クロムが C_3S 中でどのような形で存在するかは少量のために不明である。遊離石灰の低減には役立っているようである。

水和熱測定に使用した試料重量は C_3A の場合は 1g、 C_3S では 3g (エイライトの場合も同じ) で、これにコランダム粉末を加えて全量を 24g として熱量計内に填める。石膏や消石灰は C_3A 1g に対してそれぞれ 0.3g と 0.1g、 C_3S 3g に対して石膏は 0.3g 加える。したがって石膏や消石灰の重量分だけコランダムの量は減ることになる。

Fig. 1. D.T.A. of C_3S (containing 0.2% Cr_2O_3) used in this experiment.

Weight percent of Na_2SO_3 powder added to cement
Fig. 2 The influence of Na_2SO_3 on the initial and final setting time of portland cement paste.

水和用の水や亜硫酸ナトリウムの各濃度の水溶液添加量は 35°C で常に 13.5 cc とした。この容器、添加方法は前報に示してある。

合成した C_3S の示差熱分析曲線は 図-1 に示す。これより純 C_3S であることがわかる³⁾。

またエイライトは C_3S の水和と比較するために一部の試験に用いた。化学組成は CaO 70.5%, SiO_2 26.5%, Al_2O_3 1.32%, MgO 0.99% 遊離石灰 0.54% である。

Fig. 3. The influence of $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{aq.}$ on the hydration of C_3A . The figures on the curves represent the concentration (wt%) of Na_2SO_3 aq. solutions.

(2) 実験結果とその考察

図-2 はポルトランドセメントに重量比で亜硫酸ナトリウム粉末を 0.5~3% まで加えたときの凝結時間を示した。0.5~2.5% では無添加のものより凝結時間は長くなり、とくに 1.5% では無添加に比して始発で 4 倍、終結で 2 倍となり極めて効果的である。さらに始発と終結の間がひらかないことも好ましいことと考えられる。

水和実験は夏期の最も暑い頃の温度として、 $35^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}$ をえらんで行なった。この温度では、セメントの水和も比較的速く、この時期に効果的な遅延作用があれば好都合となるからである。

(a) C_3A に亜硫酸ナトリウム水溶液（溶液濃度：0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0%）を加えた場合

図-3 は断熱熱量計での電圧上昇曲線を解析して求めた水和熱量と、水和物の X 線定量より求めた C_3A の水和量の時間的変化を示す。

C_3A の水中での単独水和は急速に進み、1 時間で 60% に達するがその後の水和の進行は少ない。これは写真-1 にみられるように、 35°C では等軸晶系の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （以下 C_3AH_6 と略す）結晶が表面を密に埋めるためであろう。写真-2 は 15°C の水和の場合で

The surface of C_3A is covered with isometric C_3AH_6 .

Photo. 1. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$ reaction for 30 min. at 35°C ($\times 3600$)

Hexagonal plate-like crystals ($\text{C}_2\text{AH}_8 \sim \text{C}_4\text{AH}_{13}$) cover the surface of C_3A

Photo. 2. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$ reaction for 4 hrs at 15°C ($\times 3600$)

あるが、これら六角薄板状結晶は $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ や $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （以下 C_4AH_{13} , C_2AH_8 と略す）に相当し⁴⁾、 35°C の場合とはことなる。水和速度は図示していないが、 35°C の場合の半分位で 4 時間後に C_3A の水和量は 60% に達する。水和経過は薄板状結晶の重写真-2 の状態によっておこる膜中拡散に相当し（水和の律速段階は水がこれらの薄板状結晶の間を拡散してゆくことに存在する）、ヤンダーの速度式がよく適合する。このことは態とよく符号するものと考えられる。

35°C の C_3A 水和物は硬化性をもたないことが認められた。

つぎに、各濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液を添加すると、いずれの場合も水のみときに較べて水和速度は減少する。5.0, 10.0% の場合は急結現象がみとめられる。これはつぎの式に示されるように、

アルミナゲルが生成し、ゲルセットしたものと考えられる。

この現象が比較的早くおこるために水和量も少ない。写真-3 では一面にゲル状物質の生成がみられる。そのなかに埋っている柱状結晶は図-4 の X 線回折結果より $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。水和の進行状態としては、多分に副分解反応の占めるところが多く、事実上水和とはいえない。表-1 から $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ として固定された SO_3 量も多い。

亜硫酸ナトリウム水溶液がうすい場合、1% ではさらに水和熱は低くなるが、水和量は逆に多くなる。0.5%

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of some hydrates in the $\text{C}_3\text{A}-\text{Na}_2\text{SO}_3\text{aq.}$ system.

The surface of C_3A is uniformly covered with gel-like substances of alumina and prismatic crystals

Photo. 3. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: C_3A -5% Na_2SO_3 aq. reaction for 30 min at $35^\circ C$ ($\times 3600$)

Hexagonal plate-like crystals ($C_2AH_3 \sim C_4AH_{13}$, $C_2ACaSO_4 \cdot 7H_2O$) cover the surface of hydrated C_3A .

Photo. 4. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: C_3A -0.5% Na_2SO_3 aq. reaction for 3 hrs at $35^\circ C$ ($\times 3600$)

では水和熱量は増加し、水和量も増大する。

写真-4 にみられるように、六角薄板状結晶が重なりあって生成している。

X線回折結果によると、亜硫酸ナトリウム溶液の濃いところでは $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 7H_2O$ の生成が主となる。うすくなるにつれて回折線は高角度側にずれ、0.5, 1.0% では C_4AH_{13} や C_2AH_8 など $15^\circ C$ での単独水和の時の生成物がみられる。

この現象は、亜硫酸ナトリウムが C_3A の水和によって急速に液中にでてくる Ca^{++} を捕捉し、亜硫酸カルシウムとして固定するため、液中では Ca^{++} が比較的少なく、一方アルミナはアルカリの存在によって液中に多く存在する。したがって C_4AH_{13} や C_2AH_8 などの生成は Well らの $CaO-Al_2O_3-H_2O$ 系の平衡図からも当然と考えられる。ゆえに 0.5, 1.0% の時の水和生成物は極端に水和を抑制する被膜とはならないと考えられる。

b) 石膏と消石灰の存在下で C_3A に亜硫酸ナトリウム水溶液(溶液濃度は a の場合と同じ)を加えた場合 図-5 のように、亜硫酸ナトリウム無添加のときは石膏、消石灰の抑制作用によって発熱量、水和量共に低く

Table 1. Data obtained from the hydration experient.

Preparation	Time of Hydration hr	Ig. Loss %	Heat of Hydration cal/g	Hydrated C_3A %	SO_4 (fixed SO_2) %
C_3A	4	18.93	143.7	66.2	
C_3A Ns 10	"	14.44	105.3	38.9	10.61
C_3A Ns 5	"	16.25	69.0	40.3	6.10
C_3A Ns 1	"	25.81	61.3	56.0	1.48
CA_3Ns 0.5	"	25.73	108.2	68.9	0.50
C_2AGK	"	14.41	38.5	43.9	
C_3AGKNs 10	"	12.76	82.0	4.8	12.85
C_3AGKNs 5	"	13.86	42.0	6.5	6.94
C_3AGKNs 1	"	15.34	20.7	7.7	1.13
C_3AGKNs 0.5	"	15.05	10.9	3.0	0.47
C_3ASK	"	16.73	48.6	28.6	
C_3S	5	2.40	5.8	5.7	
C_3S Ns 10	"	2.63	26.7	14.3	10.25
C_3S Ns 5	"	3.93	24.9	14.8	5.56
C_3S Ns 1	"	5.72	25.6	19.4	0.88
C_3S Ns 0.5	"	2.02	16.5	8.7	0.17
C_3S G	"	10.13	15.3	13.6	
C_3SGNs 10	"	4.32	25.1	14.2	12.64
C_3SGNs 5	"	8.38	18.1	17.0	6.55
C_3SGNs 1	"	5.37	6.2	6.0	0.70
C_3SGNs 0.5	"	4.02	1.7	2.0	0.06
C_3SS	"	4.25	8.4	6.3	

Ns: concentration of sodium sulfite aq. solution (wt%)

G: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, K: $Ca(OH)_2$, S: $CaSO_3 \cdot 1/2 H_2O$

(0.3 g/ C_3A 1 g) (0.1 g/ C_3A 1 g) (0.3 g/ C_3A 1 g)

(0.3 g/ C_3S 3 g) (0.3 g/ C_3S 3 g)

Many crystals of long prismatic $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ are formed on the surface of C_3A .

Photo. 5. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: C_3A - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $Ca(OH)_2$ - H_2O reaction for 3 hrs at $35^\circ C$ ($\times 3600$)

なる。水和の進行は直線的で界面反応と考えられ、セメントバチルスの生成状態は拡散被膜とはならないようである。写真-5 はセメントバチルスの生成状態を示した。

亜硫酸ナトリウムの水溶液が濃い場合は、水和熱の発生はやや大きくなり、(a) のときににている。しかし、水和量は極めて少ない。これは亜硫酸ナトリウムが消石灰とも反応するため、添加した亜硫酸ナトリウム水溶液が限られた量であるため、消石灰と反応した分だけ C_3A との反応は低下するものとおもわれる。また前回と同様に急結現象がみられる。

写真-6 に生成したアルミナゲルとそのなかに埋れる柱状結晶 ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 7H_2O$, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$) を示した。

Fig. 5. The influence of Na_2SO_3 aq. on the hydration of C_3A in the presence of gypsum and calcium hydroxide.

* hydration of C_3A in the presence of calcium sulfite and calcium hydroxide. The figures on the curves represent the concentration (wt%) of Na_2SO_3 aq. solutions.

The surface of C_3A is covered with prismatic crystals of calcium sulfoaluminate, $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ and gel-like substances (alumina gel).

Photo. 6. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-10\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ aq. reaction for 30 min. at 35°C . ($\times 3600$)

Prismatic crystals of calcium sulfoaluminate and hexagonal plate-like crystals of C_4AH_{13} or C_2AH_8 appear on the surface of C_3A .

Photo. 7. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-0.5\% \text{Na}_2\text{SO}_3$ aq. reaction for 30 min. at 35°C . ($\times 3600$)

亜硫酸ナトリウム水溶液のうすい場合は、無添加のと

きより水和熱、水和量とも減少する。これは石膏、消石灰の抑制作用と亜硫酸ナトリウムの作用とが重なったためであろう。写真-7 はセメントパチルスと六角薄板状結晶 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の生成を示す。

以上 (a)(b) より、亜硫酸ナトリウムは石膏、消石灰の有無にかかわらず、亜硫酸ナトリウムを加えないときより C_3A の水和を抑制するといえる。

図-4 で※印をつけた曲線は、亜硫酸カルシウムと消石灰の存在下で C_3A を水和させたときの経過である。水和過程は C_3A の単独水和をひとまわり小さくしたような形を示す。そして、かなり急速にかたまり、水和量も比較的多い。写真-8 のように、生成物は六角薄板状結晶 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ である。これが数多く重なり合っている。

本実験から、写真-3 では柱状、写真-8 では六角板状の $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が認められ、この化合物に2つの形態があるらしいことが推定されたが詳細はまだ不明である。

The surface of C_3A is covered with hexagonal plate-like crystals ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_2\text{AH}_8 \sim \text{C}_4\text{AH}_{13}$)

Photo. 8. Electronmicrograph of the surface of hydrated C_3A plate: $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ reaction for 30 min. at 35°C . ($\times 3600$)

亜硫酸カルシウムは C_3A に対しては水和抑制作用が強力ではない。したがってセメントに石膏の代りに入れても急結は抑えられない。しかし石膏を通常の添加量より減じて亜硫酸カルシウムを適量加え、併用の形をとると、著しい遅緩作用のあることはさきに報告⁴⁾した。これは亜硫酸カルシウムが C_3S に対して石膏ほど促進作用をもたないことも遅緩作用の一要因となっていると思われる(図-8 参照)。

(c) C_3S に亜硫酸ナトリウム水溶液(溶液濃度は a の場合と同じ)を加えた場合

図-6 で、 C_3S の単独水和は3時間まで極めて少ない、その後比較的急激に水和速度が上昇する。

亜硫酸ナトリウム水溶液が濃い場合には、初期より大きな水和熱が発生する。しかし、その後の水和の進行は少ない。そして急結する。これは C_3A の場合と同様に直接反応によって下記のようにシリカゲルを生じ、これ

Fig. 6. The influences of Na_2SO_3 aq. on the hydration of C_3S . The figures on the curves represent the concentration (wt%) of Na_2SO_3 aq. solutions.

+ SiO_2 gel+sodium silicate aq.

がゲルセッティングしたものと考えられる。

これに比してうすい場合は、水和熱の初期発生はそれほど大きくはないが、しだいに上昇度が大となる。とくに 1% では水和量が最も多い。

この付近の亜硫酸ナトリウム水溶液濃度では C_3S の加水分解がアルカリのために促進され、液相中の珪酸イオンもシリカゲルとして析出することなく、かなりの量が安定に液中に保持されうるからである。

(d) 石膏の存在下で C_3S に亜硫酸ナトリウム水溶液（溶液濃度は a の場合と同じ）を加えた場合

図-7 から、 C_3S の水和は石膏によって著しく促進される。とくに、3 時間後あたりより水和熱の上昇度が大となる。これは石膏の存在が C_3S の溶出を加速するものであり、セメントに石膏を多くいれてもそれだけ凝結がいつそう遅緩されるわけではなく、限度があることの理由の一つと思われる。

The figures on the curves represent the concentration (wt%) of Na_2SO_3 aq. solutions.

Fig. 7. The influence of Na_2SO_3 on the hydration of C_3S in the presence of gypsum.

亜硫酸ナトリウム水溶液の濃い場合は、(c) のときと同様に急結する。そして後半の水和の進行は少ない。やはりシリカゲルによるゲルセッティングと考えられる。ところが、0.5, 1.0% などの亜硫酸ナトリウム水溶液のうすい場合には、(c) のときとは逆にいつそう水和が抑制される。そして C_3S の純水中の水和がそれ以下に

なる。この現象はセメントに対する亜硫酸ナトリウムの凝結遅緩作用の最も興味あるところと考えられる。そして石膏が共存してはじめて遅緩作用がえられることも注目される。

この機構は、おそらくつぎのように説明できるだろう。すなわち、 C_3S と亜硫酸ナトリウムの反応によって

になるだろう。亜硫酸ナトリウム水溶液は稀薄なため、生成した珪酸ナトリウムはシリカゲルを遊離することなく、水溶液として安定に存在するだろう。

これに石膏が反応すると、

となり、ここで生成するシリカゲルまたはゲル状の珪酸カルシウム水和物が C_3S 粒子を被覆して一時的に（多分数時間のあいだ）水和を抑制するものと考えることができるのではなかろうか。

(e) 酸化クロムを含む純 C_3S とアルミナおよびマグネシヤを含むエイライトの水和の比較

本研究に主として使用した C_3S は先にのべたように 0.2% 酸化クロムを焼結促進剤として加えてある。実際のセメント中の C_3S は少量のアルミナ、マグネシヤを含むエイライトとして存在する。したがって、これら両者を比較して論ずれば亜硫酸ナトリウムの凝結遅緩機構の究明上このまじいことと考えられる。

図-8 に一連の水和熱発生経過を示した（図中、縦軸には熱量計内の発熱を電位差計による電圧上昇として表示した）。

この図からもわかるように、酸化クロムを加えた C_3S

Fig. 8. Heat of hydration of Alite containing a little amount of MgO and Al_2O_3 as impurities, and C_3S containing 0.2% of Cr_2O_3 .

はエイライトに比して、水和の活性が極めて劣化している。ただ、添加物に対する水和経過は両者の場合よく類似している。たとえば酸化クロムを加えた C_3S の純水中の水和と石膏を存在させたときの水和との差は、エイライトの純水中の水和と石膏を存在させたときの水和との差と同じ傾向をもつと考えて差支えないといえる。したがって、添加剤の効果をみる場合はどちらの C_3S を使用しても差支えないと考えられる。

III. 結 論

セメントに亜硫酸ナトリウムを 0.5~2.5% 添加すると石膏のみによって得られる凝結遅延時間の倍以上の遅延時間がえられる。これは都会で生コンクリート用凝結遅延剤として有望である。

また、別報で報告したモルタル、コンクリート試験結果より強度にも好結果を示している。

本研究ではその凝結遅延機構解明のため、 C_3A 、 C_3S などの合成クリンカー鉱物について、それらの水和におよぼす亜硫酸ナトリウムの影響を検討した（水和温度は $35^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ$ である）。

(1) C_3A の単独水和は急激である、そして温度によって水和生成物は異なり、したがって水和速度も異なることを確めた。

(2) C_3A に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えると、水和初期にはどの濃度でも単独水和より水和熱、水和率共低下する。濃いところではゲルセッティングして急結し、厚いゲル状被膜の生成によって水和は抑制される。うすいところでは $C_3A \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ や C_4AH_{13} 、 C_2AH_8 などの薄板状結晶の重積によって水和は抑制される。

(3) 石膏と消石灰の存在下で C_3A に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えると、濃いところでは C_3A の水和量は少なくなる。これは添加された亜硫酸ナトリウム水溶液量が限られた量であり、消石灰も亜硫酸ナトリウムと反応するからである。水和はゲル状被膜のため抑制されるが、ゲルセッティングして急結する。

うすいところでは、石膏、消石灰の作用も重なっていっそう水和は抑制される。

以上 (2)(3) より亜硫酸ナトリウム水溶液はどの濃度でも、石膏の有無にかかわらず C_3A に対して水和抑制

作用をもつといえる。

(4) C_3S に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えた場合は、濃いところでは、反応によってシリカゲルを生成し、ゲルセッティングして急結する。水和の進行は後半に抑制される。 C_3S の単独水和では一般に水和量は少なく、3時間以後にやや大きくなる。

(5) 石膏の存在下で C_3S に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えた場合、亜硫酸ナトリウム水溶液の無添加のときには、石膏は C_3S の水和を著しく促進する。この作用は、通常のセメントにおける終結時間に関連が深い。

この系に濃い亜硫酸ナトリウム水溶液を加えるとシリカゲルを生成して、ゲルセッティングし急結する。しかし、うすい時には極めて水和は抑制され、 C_3S の単独水和に近い。

この機構は、 C_3S が亜硫酸ナトリウム水溶液と反応して亜硫酸カルシウムと珪酸ナトリウム水溶液を生ずる、この珪酸ナトリウムはさらに石膏に反応して硫酸ナトリウム水溶液とシリカゲルまたはゲル状珪酸カルシウム水和物を生じ、後者の2つが C_3S 粒子を被覆して一時的に水和を抑制すると推察した。

(6) 本研究で主として使用した C_3S は焼結促進剤として少量の酸化クロムを含んでいる。これと合成したエイライトの水和速度を比較すると、前者がかなり水和に対して不活性であることがわかった。ただ添加剤に対する動作は極めてよく類似しているので、亜硫酸ナトリウムの凝結遅延作用の説明にはいずれを用いても同様であることがわかった。

(7) 本研究と同時にに行なわれたモルタル、コンクリート試験での亜硫酸ナトリウムの凝結遅延作用の結果は本実験と極めてよく一致した。

参 考 文 献

- 1) 村上, 花田, 田中, 門奈. 窯協, 昭和38年4月大阪学術講演会発表.
- 2) 田中, 村上, 門奈, 唐木. 窯協, **70**, 302 (1962)
- 3) J.W. Jeffery. Proc. 3rd Internatl. Symposium of the chem. of Cement (London) **45** (1952).
- 4) F.E. Jones. Proc. 4th Internatl. Symposium Chem. of Cement 207 (Washington 1960)
- 5) L.S. Well, W.F. Clarke and H.F. McMurdie. J. Res. N.B.S., **30**, 367 (1943).
- 6) 村上, 花田, 紺野. 窯協, **66**, 80 (1958)

(1/6/64 受付)