急 硬 性 セ メ ン ト の 研 究

露 木 尚 光・笠 井 順 一

(日本大学理工学部) (日本大学生産工学部)

Study on Rapid Hardening Cement

By

Naomitsu TSUYUKI* and Junichi KASAI**

(* Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University,
Funabashi, Chiba, Japan.
** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Industrial Technology, Nihon
University, Narashino, Chiba, Japan.)

The object of the present study is to prepare the cement suitable for particularly urgent construction work. This is "blended cement" consisting of aluminous cement-lime system. Our experiment showed that setting time could be controlled by using some kind of setting retarder. We found the suitable proportion of the mixture and the most effective setting retarder. In this paper, we dealt with the blended cements that set during from several ten seconds to a few minutes, and developed high compressive strength.

The results are summarized as follows:

(1) When lime is added to aluminous cement, it comes to flash setting which makes the cement useless practically.

(2) Under the condition of high alkalinity, the setting time can be retarded when about 1% of the setting retarder that formed coordination compounds with Ca^{2+} is added into the cement. The most effective setting retarder is Ca-2 keto gluconate.

(3) Composition of the mixture to develop desirable high compressive strength is as follows;

aluminous cement, 100 g and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20 g, or dolomite plaster, 25 g. Water cement ratio is 35%.

(4) Setting time can be also a little retarded by means of addition of portland cement or $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to aluminous cement—lime system.

In addition to this experiment, we discussed the mechanism of hydration and hardening reaction on the basis of the results on X-ray diffraction and differential thermal analysis.

[Received April 3, 1969]

1. 緒 言

最近非常に凝結硬化の速いセメントが必要とされるようになった。今までのセメントのように1時間～数時間で凝結、硬化するセメントと異なり、数十秒～数分で硬化するセメントも、今後相当に重要視されるものと思われる。すでにアメリカでは Fast Fix Cement や Jet Set などの商品名で市販されている。

たとえば、セメント・モルタルの吹き付けをする土木工事において、ノズルの先で水と瞬間的に混合し吹き付けるような場合には、数秒～30秒程度で凝結、硬化するセメントがよい。地下鉄工事の漏水止めなどの緊急工事用には、30秒～2分程度で凝結、硬化するもの、またセメント2次製品などの補修用としては、数分～20分程度で凝結、硬化するセメントが望ましい¹⁾。もしも価格が安くなれば、モールド用石膏に代るモールド用セ

メントとして、この方面での用途、市場の開発もできるであろう。

本研究はアルミナ・セメントに石灰類を加え、これに凝結遅緩剤として有機化合物を添加することによって、水和反応を抑制し、凝結を遅緩させて前に述べた目的のセメントを試作した。すなわち、アルミナ・セメント、石灰類および有機化合物を基材とした急硬性セメントである。

普通ポルトランド・セメントは、凝結始発から終結までの時間が長い。これに対して、本研究で扱ったセメントの特徴は、凝結始発まではセメント・ペーストの粘度をほとんど変化させないで、始発になるとただちに終結に達し、同時に硬化してしまうことである。

著者らはつぎに述べる実験方法に基づいて、実験室的に試作したこれらセメントの化学成分と凝結時間、圧縮

強度などの諸性質との関係, および添加剤の問題を解析した. この報告は, 10 秒～数分程度で凝結, 硬化するセメントを主たる対象とした. したがって, 数分～20 分程度で硬化するものについては別に報告する.

2. 実験方法

2.1 基礎的な考え方

アルミナ・セメント (以下 A.C. と略記する) に石灰類またはポルトランド・セメント (以下 P.C. と略記する) を加えると瞬結性となり²⁾, セメントとしては使用しづらい. しかしアルカリ性の条件下で Ca^{2+} をイオン封鎖するような物質を添加すると, 水和反応を抑制し, 凝結時間を数十秒～数分の程度に長くすることが可能である³⁾. この時間は, 添加物によって相当にちがう. 著者らはこの考え方に基づいて, A.C.—石灰類—P.C.— Ca^{2+} 封鎖剤系を中心に検討した.

2.2 供試セメントの調整と水和条件

アルミナ・セメント 100 g に消石灰あるいはドロマイト・プラスター (以下 D.P. と略記する) を種々の割合 (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30... g) で加え, その全量 100 部にイオン封鎖剤 (表-2 参照) を一部添加し, 充分均一に混合して, 水セメント比 35% で水和させた. これより高強度が期待できる配合比を明らかにして, 緒言に述べた目的の急硬性セメントを実験室的に試作した.

2.3 実験試料

本報で取上げた急硬性セメントの原料として用いる市販のアルミナ・セメントは, 品種により相当に異なった結果を示すが, ポルトランド・セメントや石灰類では品種の影響は少ない. ここで用いる石灰類は消石灰とドロマイト・プラスターである. なお本研究に用いたアルミナ・セメントは, 電化アルミナ・セメント 1 号 (= 電化 1 号, 電気化学工業 (株) の製品) である. このセメントの化学組成および一般物理性を表-1 に示した. 消石

Table 1. Physical and chemical properties of DENKA aluminous cement No. 1.

1) Chemical compositions (wt%)

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Total
54.4	38.0	4.2	1.0	2.3	0.1	100.0

2) Physical properties (according to JIS R 2521)

① Fineness	JIS Standard mesh	88 μ
	Residue	5%>
② Setting time	Water cement ratio	25~30%
	initial	3 hrs<
	final	6 hrs>
③ Compressive strength	12 hrs	300 < (kg/cm^2)
	1 day	500 < (kg/cm^2)
④ Bending strength	12 hrs	50 < (kg/cm^2)
	1 day	60 < (kg/cm^2)
⑤ Refractoriness		1435°C<

灰はのちに述べる解析のために消石灰試薬 1 級を用いた. ドロマイト・プラスターは日本プラスター (株) の市販上塗り用である. またポルトランド・セメントとしては, 小野田セメント (株) 製の普通ポルトランド・セメントを使用した.

3. 実験結果

3.1 A.C.—石灰類系

この系では瞬結性となり, いわゆるセメントとしての作用は期待できない. アルミナ・セメント 100 g に対して石灰類としてたとえば消石灰を加えていくと, わずか 0.5% でも急結になる (図-4 参照). この場合は消石灰の量や水量で凝結時間を調整するのは困難である. 著者らは 2.2 による試料調整方法と水和条件に基づいて, 30 分後の圧縮強度を測定した. この場合の Ca^{2+} 封鎖剤として, 2 ケトグルコン酸カルシウム^{4), 5)} (以下 $\text{Ca} \cdot 2$ K.G. と略記する) を用いた. 実験結果を図-1 に示した.

Fig. 1. Relations between the amounts of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or dolomite plaster added to 100 g of aluminous cement and compressive strength after 30-minute curing.

3.2 イオン封鎖剤

図-1 より最高強度が期待できる配合比が判明した. すなわち,

- (1) A.C. = 100 g
- (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 20 g または D.P. = 25 g
- (3) イオン封鎖剤 = (1) + (2) の 1%
- (4) 水セメント比 = 35%

上記の配合比に調整して凝結時間および 30 分後の圧縮強度を測定した. 石灰類としてドロマイト・プラスターを用いて各種のイオン封鎖剤を検索した. 実験結果を表-2 に示した.

Table 2. Hydraulic properties of blended systems consisting of aluminous cement, dolomite plaster, and setting retarder.

Setting retarder (1%)	Final setting time min. sec.	Compressive strength after 30 minute curing (kg/cm ²)
① Milk casein	0' 45"	91.3
② Sodium tripoly phosphate	—	—
③ Sodium citrate	0' 50"	98.3
④ Aluminium phosphate	—	—
⑤ 1 Sodium hydro phosphate	—	—
⑥ Ammonium oxalate	—	—
⑦ E.D.T.A.	0' 48"	146.5
⑧ Calcium gluconate	1' 03"	112.5
⑨ Calcium 2-keto gluconate	2' 03"	197.5~210.0
⑩ Calcium 5-keto gluconate	—	—
⑪ Gum arabic	—	—
⑫ Starch	—	—
⑬ Gloiopeltis	—	—

(— : flash setting)

この実験結果によると、グルコン酸カルシウム、2 ケトグルコン酸カルシウムなどの塩類が、比較的この試作セメントの凝結遅緩に有効であった。個々のイオン封鎖剤が示す遅緩効果を具体的に記すと、つぎのようになる。

ミルクカゼインは難溶性で、その溶解度は僅か 0.11 g/l 程度であり、効果が少ない。ただし、のちに述べる A.C.—石灰類—P.C. 系では効果がある。

トリポリリン酸ナトリウムは中性の条件でイオンを封鎖できるが、アルカリ性では Ca^{2+} 封鎖剤にはならない。したがって、あらかじめ予想したように効果はなかった。

クエン酸ナトリウムは Al^{3+} 封鎖剤として効果が知られているが、また Ca^{2+} のイオン封鎖剤ともなる⁵⁾。したがって、凝結遅緩効果がある。

蓼酸アンモニウムは Al^{3+} の封鎖に効果があるが、 Ca^{2+} のイオン封鎖剤とはならないので効果がない。

この実験により、A.C.—石灰類系の添加剤は Ca^{2+} 封鎖剤でなくてはならないことが理解できる。

E.D.T.A. は pH=10 程度で封鎖能力が大きいが、この試作セメントのように強アルカリ性 (pH=12.0~13.0 程度) では効果が少ない。またグルコン酸塩、2 ケトグルコン酸塩は強アルカリ性の条件下でイオン封鎖能力があるために、凝結遅緩効果が大きい。その他、フノリ、殿粉、アラビアゴムを使用してみたが効果は認められなかった。

3.3 A.C.—石灰類—P.C. 系

前記の A.C.—石灰類系にさらに普通ポルトランド・セメント・クリンカーを加えた。このクリンカーは小野田セメント (株) の製品で、粉末度はブレーン法で約 3,000 cm²/g 程度に微粉碎したものをを使用した。

その結果、

(1) A.C.—石灰類—P.C. クリンカー系は瞬結性で

ある。

(2) A.C.—石灰類—P.C. 系はある程度凝結が遅緩される。

したがって、(1) と (2) より、凝結が遅緩される原因は、ポルトランド・セメント中に含まれる $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾ に起因していることが判明した。すなわち、A.C.—石灰類系に $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ やポルトランド・セメントを加えることによって、凝結が遅緩させることができる。

Fig. 2. Hydraulic properties of blended mixtures as functions of the amount of portland cement added.

つぎに 3.2 に述べた最高強度が期待できる配合比に基づいて、ポルトランド・セメントを添加した。すなわち、

- (1) A.C.=100 g
- (2) D.P.=25 g
- (3) グルコン酸カルシウム=1.25 g
または、 $\text{Ca} \cdot 2\text{K.G.}=1.25\text{ g}$
- (4) P.C.=0, 10, 20, 30, 40 g 添加
- (5) 水セメント比=35%

上記の配合比にしてポルトランド・セメントの添加量に対する凝結時間、および 30 分後の圧縮強度を測定した。実験結果を図-2 (イオン封鎖剤としてグルコン酸カルシウムを用いた場合) と図-3 (同様に 2 ケトグルコン酸カルシウムを用いた場合) に示した。

この実験結果より、A.C.—石灰類—イオン封鎖剤系にさらにポルトランド・セメントを添加すれば、その添加量が増加するにしたがって、30 分後の圧縮強度は多少低下するが凝結時間はわずかながら伸びることが示される。またアルミナ・セメントの価格がポルトランド・セメントに比べてはるかに高いので、ポルトランド・セメントを加えた方が経済的にもよいと考えられる。

3.4 A.C.—石灰類—P.C. 系の凝結性

この系において、石灰類として消石灰を用いた場合の

Fig. 3. Hydraulic properties of blended mixtures as functions of the amount of portland cement added.

Fig. 4. Distribution of final setting time in the ternary system of aluminous cement-portland cement- $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

凝結時間を測定し三角図表に表した (図-4)。これより凝結時間はつぎの5通りに分けることができた。すなわち、

- (A) 瞬結であったもの
- (B) 凝結時間が 30 秒以内のもの
- (C) 凝結時間が 60 秒以内のもの
- (D) 凝結時間が 60 秒以上のもの
- (E) 凝結始発は速いが終結は遅れ硬化が遅れるもの

図-4 における A.C.-P.C. 系の 2 成分系では、ポルトランド・セメント中に含まれるカルシウム化合物や遊離石灰の影響により、急結性 (Quick setting) になる。本研究で扱った急硬性セメントは、緒言にも述べたように凝結始発まではセメント・ペーストの粘度をほとんど変化させないで、始発後終結に至る時間が極めて短かく、ほとんど始発と同時に硬化してしまうようなセメントを目的としているのに対して、A.C.-P.C. 系の 2 成分系

Fig. 5. Relations between compressive strength and amounts of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ added to the mixtures with aging time as a parameter. Composition of specimen; aluminous cement 22, portland cement 78, and milk casein 1 in gram.

Fig. 6. Comparison of aging time vs compressive strength curves in air and in water. Composition of specimen; aluminous cement 100, dolomite plaster 25, and Ca-2 keto gluconate 1.25 in gram.

Fig. 7. Comparison of aging time vs compressive strength curves in air and in water. Composition of specimen; aluminous cement 100, dolomite plaster 35, and Ca-2 keto gluconate 1.35 in gram.

Fig. 8. Differential thermal analysis curves of aluminous cement No. 1 and the 7 days hydration products of rapid hardening cement. Heating up rate, $v=10\sim12$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

の場合では凝結の始発は速いが終結は遅れる。このためこの2成分系は、本研究の主たる対象である10秒～数分程度で凝結、硬化するセメントとした場合、短期強度の発生は望めない。前述の目的を達し得る急硬性(Quick hardening)とはならないため、使用しがたい。

3.5 急硬性セメントの空中および水中強度

実験的に試作した急硬性セメントをいろいろな角度から調べるために、消石灰添加量と1, 3, 7日材令の圧縮強度との関係を求めた。これを図-5に示す。またい

Fig. 9. Differential thermal analysis curve of Ca-2 keto gluconate containing $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in 80% (wt). Heating up rate, $v=10\sim12$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

ろい配合比にして、空中および水中強度の比較した実験結果を図-6, 図-7に示す。

3.6 D.T.A. による解析

本研究で扱った種々の急硬性セメントをつぎのような順序でD.T.A.で解析した。

- (1) A.C. 単独未水和試料のD.T.A.
- (2) A.C. 単独水和、材令7日試料のD.T.A.
- (3) A.C.+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水和、材令7日試料のD.T.A.
- (4) A.C.+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +Ca $\cdot$ 2 K.G.の水和、材令7日試料のD.T.A.

これらの試料はいずれも3.2に述べた配合比によって調整した。その結果を図-8に示した。

一方イオン封鎖剤として用いた2ケトグルコン酸カルシウムを α -アルミナと混合したもののD.T.A.曲線を図-9に示す。示差熱分析は何れも加熱速度 $v=10\sim12$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行なった。

4. 考 察

1) 本実験で用いたアルミナ・セメントの主な鉱物成分は、X線回折により同定した結果、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ であった。アルミナ・セメントの水和機構についてはすでに多くの論文が報告されている。これについて小出⁷⁾はつぎのように述べている。すなわち、アルミナ・セメントの鉱物成分である $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{8)~10)}, $\text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾などは、水和の過程で $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁾, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot8\text{H}_2\text{O}$ ^{13), 14)}および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成し、さらに水和が進むと $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ^{14), 15)}になると述べている。

本報告の場合にはアルミナ・セメントに石灰類を加えているために、水和初期に認められる Al^{3+} と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応がきわめて急速に起き、最終的には $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ になるものと考えられる。したがって、添加された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Al^{3+} との反応を抑制するために、 Ca^{2+} を封鎖する添加剤が必要になる。すなわち Ca^{2+} をアルカリ性の条件下でイオン封鎖するような化

合物を添加すれば、凝結を遅緩させることが可能である¹⁶⁾。この種の添加剤は安定な錯塩をつくって Ca^{2+} を封鎖してしまうと考えられるからである。

凝結遅緩効果に対しては、全 Ca の量よりも、溶存する Ca^{2+} の量の方が重要な因子である。また $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液では $\text{pH}=12.6$ 程度であり、この急硬性セメントの溶液でも $\text{pH}=12.8$ 程度である。凝結遅緩剤はこのような強アルカリ性の条件下で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して、 Ca^{2+} を封鎖し錯塩を生成するものでなければならない。たとえば、凝結遅緩剤として表-2 に示した $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた場合には、その化学反応式は、

このような場合には凝結遅緩効果はない。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が凝結遅緩剤と反応するとき、上に示した反応式は $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ と考えられる。このように単なるイオン反応である場合は凝結遅緩効果はなく、まったく逆に促進剤として作用する場合もあり得る。溶存する Ca^{2+} を減少させるか、または Ca^{2+} の活動を抑制するような添加物を加えることによって、試作セメントの凝結が遅緩すると考えられる。

本研究で見られた凝結遅緩の機構として、水和反応時に Ca 錯塩が生成する過程が重要と思われる。

この過程に関する詳細はまだ明らかでない。たとえば E.D.T.A. は Ca^{2+} などアルカリ土類金属と安定な錯塩を生成する。E.D.T.A. は Ca^{2+} と結合して配位数 6 の安定な Ca 錯体を作る。

またグルコン酸も Ca^{2+} やその他の金属イオンを封鎖すること、すなわち安定なキレート化合物を作ることとも知られている¹⁷⁾。しかしこれら Ca 錯塩の生成過程に現われる中間化合物の形、安定度、逐次反応の起り方、錯体の構造式や配位数などはきわめて複雑で、まだ明らかでない。著者らも研究中であるがまだ結論を得ていない。

2) 個々の凝結遅緩剤について調べた結果(表-2 参照)、もっとも効果のすぐれているのは 2 ケトグルコン酸カルシウムであり、これはすぐれたイオン封鎖剤の一つである。この原因は、第 1 に 2 ケトグルコン酸カルシウムが強アルカリ性の条件下で Ca^{2+} を封鎖するためと考えられる。第 2 に、このイオン封鎖剤が、硬化後その分子の一部を CO_2 と H_2O とに分解し、 Ca^{2+} 封鎖の能力を失うので、試作セメントに添加する、しないにかかわらず水和物は同じであり、したがって強度が悪影響を受けないためと考えられる。

著者らがこのように推論した理由は以下のようである。たとえば、2 ケトグルコン酸カルシウムをポルトラ

ンド・セメントに添加した場合、短期強度は弱い、長期強度には悪影響がないことが報告されている¹⁸⁾。本実験の場合でも、2 ケトグルコン酸カルシウムの無添加の時と添加した時とを比較すれば、添加量が 0.05~0.30% と増加するにつれて、3, 7 日後の曲げ強度および圧縮強度は著しく低下する。しかし 28 日後の強度は無添加の時と比較してほぼ同じである。このように 28 日強度が低下しないのは、2 ケトグルコン酸カルシウムがアルカリ性の条件下で Ca^{2+} を封鎖する性質があるけれども、水溶液中で徐々に CO_2 と H_2O とを放出しながら分解して、 Ca^{2+} 封鎖能力を失ない、再び水和反応を進行させるためと考えられる。

また E.D.T.A. は 2 ケトグルコン酸カルシウムより効果が少ない。この理由には、第 1 に $\text{pH}=10$ 程度でイオン封鎖能力は大であるが、この試作セメントのように強アルカリ性の条件下では効果が少ないこと、第 2 にこのセメントに石灰類として用いたドロマイト・プラスター ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とが主成分) が E.D.T.A. と反応して錯塩を生成する場合、 Ca 錯塩より Mg 錯塩が安定性からいって生成しやすく、このため Ca 錯塩ができにくいことがあげられる^{19)~21)}。

またグルコン酸カルシウムの場合も E.D.T.A. の場合と同じように、 Ca 錯塩と Mg 錯塩との安定度の差に原因して、 Ca 錯塩が Mg 錯塩に比べてできにくい。2 ケトグルコン酸カルシウムより効果が小さいと考えられる。

前にも述べたように、2 ケトグルコン酸カルシウムでは非常に著しい遅緩効果が得られたけれども、これに対して 5 ケトグルコン酸カルシウムはまったく効果がない。これは 2 ケトグルコン酸カルシウムと 5 ケトグルコン酸カルシウムとが構造上類似しておりながら(この 2 つの物質の間では、 $-\text{COOH}$ 基と $>\text{C}=\text{O}$ 基との関係位置のみが異なる)、 Ca 錯塩を生成する過程はまったく異なっているからと考えられる。これについては、有機錯体に関する研究をしないとわからないが、今後研究の対象として目を向けることにしてここではふれない。

3) アルミナ・セメントに石灰類を 1% 添加しただけでも急結になるが、強度発生点から石灰の 20% 以上の添加が必要になる。また凝結の促進にだけでなく、短期強度発生にも大きな役目を果たす。これは実験例(図-1 参照)からも理解できる。すなわち、アルミナ・セメントと消石灰は重量比で 5:1、ドロマイト・プラスターは 4:1、の割合が高強度の期待できる配合比となる。

図-8 の D.T.A. 曲線において (2) と (3) とを比較すると、アルミナ・セメントの単独水和物の D.T.A. と A.C.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系の水和物の D.T.A. とはまったく異なっている。これは急硬性セメントに用いる石灰類がアルミナ・セメントと化学的に反応することを示してい

る。ただし (3) の D.T.A. で 464°C の吸熱ピークは未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と考えられる。

つぎに (3) と (4) とを比較すると, 80, 158, 238, 464°C にそれぞれたがいに対応するピークが認められた。これは 4. の 2) にも述べたように, イオン封鎖剤としての 2 ケトグルコン酸カルシウムが, 硬化後その分子の一部を CO_2 と H_2O とに分解して Ca^{2+} 封鎖能力を失うため, これの添加の有無にかかわらず生成する水和物は同じであるためと考えられる。

各温度での吸熱ピークはどのような意味をもつか。最初の脱水から始まり, 未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸熱ピークに至るまでの複雑な過程は今のところ解明していない。前に述べた Ca 錯塩の生成過程と共に実験中であるが, まだ結論を得ていない。

5. 総 括

以上のことを要約すればつぎのようになる。

1) アルミナ・セメントに石灰類を加えると瞬結性になり, セメントとして使用しがたい。しかしこれに凝結遅緩剤として, 強アルカリ性の条件下で Ca^{2+} を封鎖するものを添加すれば, 凝結は遅緩する。

2) この遅緩剤を検索した結果, 2 ケトグルコン酸カルシウムが著しい効果を示すことが判明した。また著者らは実験室的に試作した混合セメントの高強度が期待できる配合割合を明らかにした。すなわち, アルミナ・セメント 100 g, 石灰類として消石灰 20 g またはドロマイト・プラスター 25 g, Ca^{2+} 封鎖剤を 1% (アルミナ・セメント+石灰類の 1%), そして水セメント比を 35% で水和させた。

3) この試作セメントは吹き付け工事や緊急を要する土木工事などに利用できる。しかもこれは数十秒〜数分で凝結, 硬化する。

4) アルミナ・セメント-石灰類系の他に, ポルトランド・セメントを添加しても凝結はわずかながら遅緩する。これはポルトランド・セメント中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の影響によるものである。

5) 石灰類はアルミナ・セメントと反応し, 凝結促進材として働くばかりでなく短期強度発生に役立つ。

6. む す び

本研究では, 3.3 に述べた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ による影響に関連すると思われる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Ca^{2+} 封

鎖剤系の液相組成の解析²²⁾, および Ca 錯塩の生成過程の解明はまだ充分なされていない。

最近アメリカにおいても, 詳細は不明だが, Fast Fix Cement や Jet Set などの商品名で, この目的のセメントが開発されている。本報告においてもさらに経済的な観点からは, アルミナ・セメントの価格がポルトランド・セメントに比べてかなり高価なため, この急硬性セメントの原料としてアルミナ・セメントを使用しないで, 他の原料を用いてしかも同様な効果を得るのが望ましい。またこの試作セメントにさらに接着性を与える方法がまだ明らかでない。接着力がかなり強ければまた別の面での利用価値が生ずると思う。これも今後の問題となる。

文 献

- 1) 中原万次郎, 笠井順一, 露木尚光, 町長 治, 佐々木 隆, 窯協セメント部会講演要旨集 (1966).
- 2) 笠井順一, 露木尚光, 佐々木 隆, 日大生産工第 1 回学術講演会要旨集 (1967).
- 3) 中原万次郎, 笠井順一, 露木尚光, 佐々木 隆, 日本化学会第 20 年会講演要旨集 (1967).
- 4) 露木尚光, 笠井順一, 日大生産工第 2 回学術講演会要旨集 (1967).
- 5) C.L. Mehlretter, B.H. Alexander and C.E. Rist, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2782 (1953).
- 6) 露木尚光, 笠井順一, 日本化学会第 21 年会講演要旨集 (1968).
- 7) 小出重明, 窯協 **69** [2] 15-23 (1961).
- 8) H.F.W. P Taylor, *The Chem. of Cements*, Vol. 2 Academic Press (London and New York) 12-4 (1964).
- 9) T.W. Parker, *Proc. Symp. Chem. Cement*, 485-99 (1952).
- 10) W. Eitel and W. Büssem, *Z. Krist.* **A 95** 175-88 (1936).
- 11) C. Caria and A. Bürdese, *Ricerca Sci.* **21**, 1613-22 (1951).
- 12) G. Assarsson, *Sveriges Geol. Undersökn.* [C] **27**, [379] 22 (1933).
- 13) 竹本国博, セメント技術年報 **7**, 19-27 (1953).
- 14) P.P. Budnikov and I.V. Kravchenko, *Kolloid Zhur.* **21**, 9-17 (1959).
- 15) S.J. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 184-93 (1959).
- 16) 笠井順一, 窯協 **71** [2] 27-31 (1963).
- 17) *Encyclopedia of Chem. Technology*.
- 18) 中原万次郎, 笠井順一, 学振 76 委員会資料 (1965).
- 19) 中原万次郎, 笠井順一, 宮川継男, 青木繁樹, 国友義和, 門倉利夫, 石膏と石灰 No. 41, 25-32 (1959).
- 20) 笠井順一, 酒井誠一, 中原万次郎, 石膏と石灰 No. 65, 143-7 (1963).
- 21) 田中, 杉共訳, 錯形成反応 p. 267-351 (産業図書).
- 22) 露木尚光, 笠井順一, 未発表.

(4/3/1969 受付)