スランプロスのメカニズムおよびその対策*

服 部 健 一**

Mechanism of Slump Loss and Its Control

by

Kenichi HATTORI

(Kao Soap Co. Ltd., Tokyo)

Slump loss of concrete has been attributed ambiguously to the chemical hydration reaction. On the assumption that the physical coagulation of cement particles during the dormant stage is responsible for the slump loss to a large extent, the phenomenon was analyzed in this paper by the theory of colloidal coagulation.

From the results obtained, it was found that the half loss time of concrete slump ($S\frac{1}{2}$) or cement paste flow ($F\frac{1}{2}$) was approximately proportional to the time during which the particle number was reduced to a half of the initial ($t\frac{1}{2}$).

The technique of repeated partial dosing of superplasticizers applied in this test was found to be a useful way to keep slump for a long time. A newly developed automatic metering and injecting device installed on a truck agitator was quite effective to maintain the slump before placement.

(Received Aug. 21, 1979)

キー・ワード：スランプロスのメカニズム，分割添加法（繰返し添加），高性能減水剤，自動コントロール

1 ま え が き

コンクリートのスランプロスは、練られた直後のフレッシュコンクリートが時間とともにその流動性を失う現象である。建築では一般に工場で生産されたフレッシュコンクリートは、トラックアジテータで作業現場まで運搬され、ポンプ輸送を経て打設されることが多いが、その運搬の所要時間は、距離、道路事情、交通渋滞などに左右され、普通十数分から数時間におよぶ。JIS では1.5時間以内の搬送を規定しているが、現実には1.5時間以上に延びることもある。この間におけるスランプロスは輸送時間の変動や気温によって大きく変化し、一定スランプのコンクリートを定常的に現場打設することを困難にしている。特に夏期はスランプロスが大きく、極端な場合トラックアジテータからの排出すら困難になったり、ポンプ輸送中に閉塞を起したりして作業が計画どおり進まず、多数の待ち車ができて施工に大きい支障をきたす。またスランプロスが大きいと打設も困難で著しい、いわゆる豆板生成の原因ともなる。このように重大なトラブルを引き起すスランプロスは多くの文献²⁾³⁾ととりあげられているが、そのメカニズムや防止対策について系統的に研究された文献は極めて少い。本文ではそのメカニズムお

びその対策としての分割添加法⁵⁾⁶⁾について試論的な研究の一端を報告する。

2 スランプロスのメカニズムについて

2・1 理論的考察

コンクリートのスランプロスのメカニズムは、従来からばく然と化学的な水和反応による凝結と考えられており、硬化とは一線を画されているが、その内容に立ち入って充分考察されてきたとは思われない。岩崎によればスランプは次式で表現されるという。

$$SL = 30 - S_g / k_1 \rho_c \quad (1)$$

k_1 ：実験定数（内部摩擦や慣性によってきまる）

ρ_c ：フレッシュコンクリートの密度 (g/cm³)

S_g ：フレッシュコンクリートの降伏値 (dyne/cm²)

スランプ値と降伏値が直線関係にあることは多くの研究^{9)~11)}によって確かめられており、スランプロスは経時的にコンクリートの降伏値が増大する現象と考えられる。換言すれば細骨材や粗骨材の間げき空間に存在するセメントペースト中のセメント粒子が化学的、物理的に時間とともに凝集して結合点が増加するため、二次凝集構造の生成する現象である。いまこの結合の形成が化学的なものか、物理的なものかをまず考えてみたい。

コンクリートは細、粗骨材、セメントおよび水を加えてミキサー中で数分間激しい機械的かく拌のもとで練りまぜられて作られるのが普通である。これを取り

* 原稿受理 昭和54年8月21日

** 正会員 花王石鹸(株) 東京都中央区日本橋茅場町

出してスランブが測られるまでのセメントと水との接触時間は5～10分くらいであることが多い。セメントが水と接触すると急激な水和反応が起る。まず石こう、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO などがとけ出して C_3A や C_4AF と反応し、それらの粒子表面にそれぞれの水和鉱物、エトリンジャイト、モノサルフェート、 C_4AH_{19} などが生成すると考えられている。 C_3S は数秒以内に水で濡れて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を溶出し、その粒子表層にCSH-(1)のようなシリカ分の多い珪酸石灰塩が生成し、同時にごくわずかの SiO_2 が溶出^{14,15)}と考えられている。 C_2S も水でぬれて CaO を溶出し水膜でおおわれるであろう。いずれにしても極めて短時間にこれらの反応が起ることは水和熱⁴⁾(Fig. 1)、吸(着)水量¹⁶⁾および表面積¹⁷⁾(Table I)の測定結果より明らかである。これらのデータからスランブが初めて測られるときには、すでにこれらの激しい水和反応が見掛け上終了し、いわゆる練り殺されたあとと考えられる。この時期の大部分の粒子は水和鉱物や水膜でおおわれ、水はゆっくりとそれらの層を通過し、粒子内部で化学反応が徐々に進行するいわゆるドルマント期(休止期)に入り、化学的に不活性となる。スランプロスはまさにこの時期に起

Fig. 1. Heat of hydration of cement paste (ordinary portland cement W/C 50%, temperature 20°C).

Table I. Specific surface of portland cement* after mixing with water (W/C 50%) at 20°C .

Contact time with water (sec.)	0**	15***	60***	600***	1800***
Blaine value (cm^2/g)	2970	3400	3470	3460	3490

* Onoda Cement Co.

** Dry cement powder, washed with the three solvents.

*** Isopropanol was used to stop hydration of the paste. Cement was filtered and washed by acetone and ether. Then the washed cement was dried under vacuum.

っているとすれば従来の漠然とした化学的凝結を主とする考え方にかえて物理凝集が主因であると考えられなだらうか。この時期におけるセメントペーストの水溶液中における溶存イオンの消長を調べてみると、Table IIに示されるように3分くらいまでに激しい溶出は終っており、70分くらいまでは大きい変化もなく、イオン強度 $(1/2 \sum C_i Z_i^2)$ ^{18,19)}で考えるとほぼ一定とみなせる点は注目される。過去のデータをみてもほぼ同様の傾向がみられる。

このような不活性粒子²⁰⁾の凝集にSmolukowskiのコロイド凝集の理論を適用することが考えられる。しかし現実のセメント粒子は $1 \sim 88 \mu$ くらいの粗大粒子分散系で、ブラウン運動の影響を受けるコロイド粒子は全体の10%に満たないので、そのままの適用は困難である。

第1近似としてセメント粒子が凝集してゆく過程を次のように仮定する。すなわち一つの粒子に他の一つの粒子が衝突し、凝集して二次粒子が生成する。これにまた別の粒子が衝突し、凝集して三次粒子ができ、次々とこれを繰り返して高次粒子ができるものと仮定する。このようにして粗骨材、細骨材の空げきにネットワークが形成され、降伏値が増大するものとする。この際の逆反応、セメント粒子の大小および鉱物の差によるヘテロ凝集、およびセメント粒子と細骨材およ

Table II. Effect of water contact time on the ion concentration in water of cement paste ($W/C=0.5$) at 20°C without admixture.

Contact time (min)	Concentration ($\mu\text{mol/l}$)								Ionic** strength (mol/l)
	Na^+	K^+	Ca^{++}	Al	Fe	SiO	SO_4^{--}	OH^-	
3	91.3	148	17.2	0.0089	trace	0.003>	104	110	0.42
5	95.7	141	17.5	0.019	"	"	91.7	118	0.39
10	91.3	130	15.0	0.021	"	"	83.3	129	0.37
15	91.3	133	18.7	0.012	"	"	83.3	128	0.38
30	95.7	133	16.0	0.017	"	"	81.3	146	0.38
45	91.3	94.6	15.5	0.033	"	"	80.2	142	0.35
70	113	105	15.2	0.017	"	"	86.5	144	0.38

* Cement, Onoda cement Co.

** $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$, Average value = 0.37 mol/l

び粗骨材間のヘテロ凝集^{*}はあまりにも複雑になるので無視した。(* : 異質粒子, 不等径粒子間の凝集, 本論文は等径, 同質のホモ凝集と仮定している.)

二つのセメント粒子が凝集する過程は, 二つのプロセスより成り立っている. すなわちブラウン運動, 重力, 機械的かく拌の三つの力によって二つの粒子が接近する過程と接近したあとの相互作用過程とよりなる. 分散系の安定性に関する DLVO 理論²¹⁾によれば, 接近した粒子間には静電的な反発ポテンシャルエネルギー (V_R) と引力ポテンシャルエネルギー (V_A) との相互作用によるエネルギー障壁 (V_{max}) があり, 凝集するためには熱エネルギーかなんらかのエネルギーを得てこの障壁を越えて凝集が起るものと考えられる (Fig. 2).

Fig. 2. Interaction between two cement particles.

DLVO 理論によれば, 前記の V_R , V_A はそれぞれ次の(2), (3)式で表される.

$$V_R = \frac{a\epsilon\phi^2}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (2)$$

ϕ : 表面電位, ϵ : 比誘電率, κ : Debye Hückel パラメータ, a : 粒子半径, H_0 : 粒子表面間距離

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \quad (3)$$

ただし, $S = (2a + H_0)/a$, A : ハマーカ引力定数

したがってセメント粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギー (V) 曲線は, (2), (3)式より次の(4)式で表される.

$$V = V_R + V_A \quad (4)$$

セメント粒子の衝突による粒子数 n (個/cm³) の減少速度は2分子反応と同様に進行すると考え, 時間を t , 安定度比²²⁾ (エネルギー障壁のないときの早急凝集速度定数とあるときの緩凝集速度定数の比) とすれ

ば次式が成立する. (以下セメント粒子は単分散, 同一粒径, 球形と仮定する.)

$$-\frac{dn}{dt} = Kn^2\omega^{-1} \quad (5)$$

K : 実験係数, ω : 安定度比, n : 粒子数
また安定度比は次式で表されるという.

$$\omega = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V/kT) dH/H^2 \quad (6)$$

H : 二つの粒子の中心間距離 ($2a + H_0$), k : ボルツマン恒数, T : 温度

$S = H/a$ とすれば(6)式は(7)式となる.

$$\omega = 2 \int_2^{\infty} \exp(V/kT) dS/S^2 \quad (7)$$

Debye Hückel パラメータを κ とすれば(7)式から(8)式を得る.

$$\omega \doteq 1/2\kappa a \exp(V_{max}/kT) \quad (8)$$

ただし κ は次式で表される.

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N \sum C_i Z_i^2}{1000 \epsilon kT}} \quad (9)$$

e : 電気素量, N : アボガドロ数, C_i : イオン濃度 (mol/l), Z_i : イオンの価数, ϵ : 比誘電率

上記(5)式と(8)式から次の(10)式が得られる.

$$-\frac{dn}{dt} = 2K\kappa a n^2 \exp(-V_{max}/kT) \quad (10)$$

以上の式中の κ がドルマン初期では, Table II の実験データより一定と考えられ κa も一定とみなせる.

(10)式を積分すれば

$$\frac{1}{n} = 2K\kappa a t \exp(-V_{max}/kT) + \text{Constant} \quad (11)$$

ここで $t=0$ (コンクリートの練り上り直後) における粒子数を n_0 とすれば(11)式より(12)式をうる.

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = 2K\kappa a t \exp(-V_{max}/kT) \quad (12)$$

粒子数が半減する時間を $t_{1/2}$ とすれば $t_{1/2}$ における粒子数 $n = n_0/2$ であるから次式が得られる.

$$t_{1/2} = \frac{1}{2K\kappa a n_0} \exp(V_{max}/kT) \quad (13)$$

今セメントペースト 1 cm³ 中の粒子数 n_0 は次式で表される.

$$n_0 = \left(\frac{C}{\rho_c} + \frac{4}{3} \pi a^3 \right) + \left(W + \frac{C}{\rho_c} \right) \quad (14)$$

C : セメントペースト 1 cm³ 中に含まれるセメント重量(g), W : セメントペースト 1 cm³ 中に含まれる水の容積 (cm³), a : セメント粒子 (水和していると仮定) の平均半径 (水和しても半径は変化しないと仮定), ρ_c : セメント粒子の平均密度 (g/cm³)

(14)式を(13)式に代入すれば(15)式をうる.

$$t_{1/2} = \frac{2\pi a^2}{3K\kappa} \left(1 + \rho_c \frac{W}{C} \right) \exp(V_{max}/kT) \quad (15)$$

この(15)式が、かなり大雑把であるが、スランプロス（フロー半減時間 $F_{1/2}$ 、スランプ半減時間 $S_{1/2}$ ）に対応するものと考え、以下の実験の検証を行った。この式が成り立つものとするればスランプロスが W/C の関数であることが予想される。

2・2 理論式の実験的検証

セメント粒子数の半減時間 $t_{1/2}$ は、セメント粒子半径 a （ブレーン値 $=3/a \times \rho_c$ ）、 κ 、 ρ_c 、 W/C 、 $V_{\max}$ 、および温度によって支配される。スランプロスも基本的にはこれらの因子によって支配され、その他の因子は K の中に包括されるものと解される。なお $V_{\max}$ は混和剤の種類と量によって決まる表面電位（近似的にジータ電位）、イオン強度、粒子半径および見掛けのハマカ定数（セメント粒子の引力定数、水和によって変る）の大きさによって影響される。特に(2)式より $V_{\max}$ （ジータ電位）の影響が大きいことがわかる。

セメントペーストやコンクリートについて、セメント粒子数の半減時間を直接測定することは困難であるので、そのフローの半減時間（ $F_{1/2}$ ）やコンクリートのスランプの半減時間（ $S_{1/2}$ ）で代用しうるものと仮定して(15)式の検討を行った。

2・2・1 フロー半減時間（ $F_{1/2}$ ）と W/C の関係
 K 、 κ 、 a 、 ρ_c 、 $V_{\max}/kT$ が一定であれば、 $t_{1/2}$ と W/C の間には直線関係が成り立つはずである。混和剤を含まないセメントペーストの W/C をかえ、一定温度でフローを測定した。 W/C の変化によるイオン強度の変化、 κ 、 $V_{\max}$ への影響を無視すれば、上記条件をほぼ満たしている。フロー半減時間 $F_{1/2}$ と W/C の間には、Fig. 3 に示すような直線関係がみられた。

2・2・2 フロー半減時間（ $F_{1/2}$ ）とセメントの粒子径の関係
 ブレーン値 2500、3070、3730、4330、5030 cm^2/g のポルトランドセメント〔日鉄セメント（株）製、比重3.17〕のペースト（ W/C 38%）のフロー

Fig. 3. Influence of water cement ratio of portland cement paste upon flow half time at 20°C, after 15 time tapping.

Fig. 4. Influence of particle radius of portland cement (Nittetsu) upon flow half time of paste (W/C 50%) at 20°C after 15 time tapping.

半減時間 $F_{1/2}$ (20°C) はそれぞれ330、250、205、180、150分であった。これらのセメントの半径（比表面積）の2乗と $F_{1/2}$ の間には Fig. 4 に示すような直線関係がみとめられた。この場合混和剤を含んでいないので $V_{\max}$ は0に近いとすれば $\exp$ の項は1に近い値となり、直線関係がえられたものと考えられる。

2・2・3 スランプの半減時間（ $S_{1/2}$ ）に及ぼす温度の影響
 温度がスランプロスに及ぼす影響を調べるため0.25%のリグニン系AE減水剤を含んだセメント量 300 kg/m^3 の普通コンクリートの10~35°Cのスランプロスを恒温槽中で測定した結果をFig. 5に示した。これよりスランプ半減時間（ $S_{1/2}$ ）を求めた。この実験では K 、 a 、 ρ_c 、 W/C はほぼ一定で、 κ の変化は小さいと考えられるので(15)式は次のように表現される。（ただし B は定数）

$$S_{1/2} = B \exp(V_{\max}/kT) \quad (16)$$

Fig. 5. Influence of temperature of concrete upon slump loss (MIX: SL; 20 cm, Air; 4%, C (Onoda); 300 kg/m^3 , W; 173 kg/m^3 , W/C ; 57.5%, S/A; 46%, Lignin sulfonate; 0.25%).

Fig. 6. Relationship between slump half time ($\ln S_{1/2}$) of concrete and inverse number of temperature.

両辺の対数をとれば(17)式を得る。

$$\ln S_{1/2} = \ln B + (V_{\max}/k)(1/T) \quad (17)$$

$\ln S_{1/2}$ と $1/T$ の関係は、Fig. 6 に示すように直線関係を示した。

2・3 考察

以上の実験結果より、ペーストフローやコンクリートのスランプ半減時間は、スランプ低下中の化学反応を無視し、物理凝集過程として導いた(16)式でほぼ満足に説明しうるものと考えられる。

参考までにセメント水和粒子のハマーカ定数を推算し、相互作用曲線を求めた。

Fig. 6 の傾斜から(17)式の見掛けの $V_{\max}$ を求めると、約 3.8 kcal/mol (6.5 kT) を得る。セメントの粒子の ζ 電位を -15 mV と仮定し、その粒子半径が 1μ , $H_0 5 \text{ \AA}$ に $V_{\max}$ が出現すると仮定し、 $V_{\max}$ が 6.5 kT のとき(4)式を用いて水和セメント粒子のハマーカ定数 (A) を算出して $1.68 \times 10^{-14} \text{ erg}$ を得た。これは無機疎水性コロイドに対する値 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ erg}$ に比べて

Fig. 7. Relationship between $V_{\max}$ and ζ -potential of cement particles.

かなり小さく、羊の白血球の値に仮定された 10^{-14} erg に近い。セメントの A を $1.7 \times 10^{-14} \text{ erg}$ と仮定して、その粒子半径 $a=1 \mu$ としたときの粒子間相互作用曲線を Fig. 7 に示した。これより ζ 電位が -15 mV のとき $V_{\max}$ が 6.5 kT であるのが、 -16 mV と僅かに電位が上昇するだけで、 $V_{\max}$ は安定な分散に必要な 15 kT に達する。この計算結果より、混和剤の添加によるジータ電位の僅かな増大が分散系の安定化 ($V_{\max}$ の増大) に大きな影響をもつことがわかる。⁴⁾⁵⁾

3 分割添加法によるスランプロスの防止について

従来からコンクリートのスランプロスを防止することは困難であるため、あらかじめスランプロスをみこんでイニシャルスランプを高くしておく方法が広く行われている。この方法の欠点は添加水によって W/C が大きくなったり、AE 剤や減水剤でイニシャルスランプを大きくしておいても所定時間内に運搬し、打設しうるとは限らず、スランプコントロール法としておのずから限度がある。この欠点を克服する方法として、高性能減水剤を少量ずつ分割添加 (繰返し添加) して絶えず低下してゆくジータ電位を増加させ $V_{\max}$ と $V_{\min I}$ の差を相対的に小さくすることによって再分散させやすくし、 $V_{\max}$ も大きくすることによりスランプロスをコントロールする分割添加法が著者らによって1971年に提案された。

先に化学反応を無視し、物理的凝集過程と考えて(16)式を導き、またこれが分割添加法の基礎原理ともなるものであるが、現実におこる70分以上の長時間のスランプロスにおいて化学反応を全く無視することはできない。このことは、Fig. 1 の発熱曲線のドルメント期の変化、ジータ電位の時間変化、吸着量の時間変化および後述の自動コントロールしたときの再添加間隔の時間変化 (Fig. 8) から明らかである。初期の化学反応で生成した溶出イオンによるごく微細なコロイド粒子の形成、セメント粒子表面上の微細鉱物の新表面の生成およびそのはく離物の存在や吸着混和剤の配向の変化もスランプロスを促進すると考えられるが、セメント粒子間における化学結合の生成には寄与していないであろう。この際、粒子間にはファンデヴァールス結合や水素結合のような弱い結合が形成されるにすぎず、このため分散剤の再添加と弱いかく拌で再分散しうるのである。再添加前後における混和剤の吸着量の増加とジータ電位の増加によってセメントペーストの粘性が低下することおよび再添加の前後で明らかにセメントの分散がよくなることが顕微鏡観察でも確認された。²⁶⁾

このような分割添加を繰返すことによって極端な場合、8時間にわたってスランプを保持し得たが、実用的に3~4時間くらいまでは可能である。

分割添加されたコンクリートの物性については、圧縮強度が若干増大する傾向があること、およびその他異常のないことは、明石⁶⁾によって報告されているが、著者らもブリージングの著しい減少による仕上げ時間の短縮、圧縮強度の増強、乾燥収縮の減少などの効果を認め、曲げ強度、凍結融解耐久性などの諸物性に悪影響のないことを確かめている⁴⁾²⁶⁾。

著者らは分割添加法の自動化についても研究をすすめて実用化の見通しを得つつある。その1例を以下に述べる²⁷⁾。

トラックアジテータ〔5M³、萱場工業(株)製〕の回転軸にかかる油圧が、アジテータの中のコンクリートスランプ値と比例して増大することに着目し、スランプが低下すれば自動的に少い一定量(固型分0.05%)の高流動化剤(高性能減水剤またはそれにAE剤を添加し、ベースコンクリートの空気量を保持できるようにしたもの二種類がある)、または通常の減水剤が添加され、スランプがあるコントロール限界以上に保たれるようになって²⁷⁾いる。コントロール幅は高流動化剤の濃度、添加量、添加時間、かく拌効率、気温で決まる。実際現場実験を行った1例をFig. 8に示した。

Fig. 8. Example of automatic slump control by repeated (0.12% of C. at a time) dosing of β -NSF* at 32°C.

* β -Naphthalene sulfonate formaldehyde high condensate.

この実施例では、スランプ 10 cm のコンクリートを最初 4 回の急速な添加によって 10 分以内に 20 cm 以上に行っている。しかし上限コントロールは充分でなく 22 cm 以上になり、経時的にそれが低下して約 50 分後にコントロール限界に達し、ここで再添加され、さらに約 70 分すぎにまた再添加され、以後だんだん再添加の時間間隔が早くなっている。2 時間の間に添加された流動化剤(42%溶液)の合計量は 1.39% であった。この 2 時間経過後のサンプルの圧縮強度は、7 日 195, 28 日 282, 1 年 341 kg/cm² で、対比コンクリート (Mix ②, Fig. 8) のそれらは、それぞれ 155, 250, 301 kg/cm² で、明らかに繰返し再添加されたコンクリートの強度の方が増大していることがこの現場実験でも認められた。

著者らは始めこのような分割添加に非遅延性高性能減水剤を使うことを提唱⁵⁾したが、このような自動化²⁸⁾が実用化されれば非遅延性にきざらず、むしろ遅延剤や遅延性の高性能減水剤時には早強剤すらも積極的に安全に有効利用さるべきであると考えるにいたった。

ちなみに著者によって見いだされたグルコン酸塩と高性能減水剤の相互作用による分散性の向上により、どの程度スランブロスが防止しうかの 1 例を Table III に示した。併用によるスランプ防止効果は明らかに認められるが、さして顕著というほどではない。しかし、遅延性の高性能減水剤を分割添加に使用すると、2 時間および 3 時間後のスランブロスは、非遅延性高

Fig. 9. Repeated dosing of superplasticizer to control slump for long time at 35°C.

Table III. Effect of superplasticizer (β -NSF) and sodium gluconate (GL) upon slump loss at 15°C.

Admixture*	C (kg/m ³)	W/C (%)	S/A (%)	Slump (cm)					Setting time (hr)	
				0 min	30 min	60 min	120 min	S _{1/2} **	Initial	Final
β -NSF	327	60	37.9	18.6	16.9	14.0	7.8	85	6.3	8.5
β -NSF	"	54	"	19.3	12.0	10.3	8.0	67	5.5	7.5
β -NSF+GL (9:1)*	"	"	"	19.3	14.6	12.7	8.1	68	6.5	8.5
β -NSF+GL (8:2)*	"	"	"	21.0	17.1	14.8	9.4	110	7.3	9.5
β -NSF+GL (6:4)*	"	"	"	20.9	17.7	14.2	9.3	108	9.3	11.5

* 0.25% total

** Slump half time (min)

性能減水剤を分割添加したそれと比べて顕著なスランプ防止効果がみとめられた。Fig. 9 にその効果が示されている。これらの知見やスランプコントロール技術は近い将来コンクリートの長時間、長距離輸送を可能にし、特に夏期や熱帯および寒冷地におけるスランプロス問題の有力な解決手段となるものと信じられる。

有益な助言を賜った横浜国立大学篠田耕三、東京理科大学北原文雄、立命館大学明石外世樹、東京大学岸谷孝一の諸先生方、および実験にご協力賜りました萱場工業（株）松田部長、実験材料をいただきました日鉄セメント（株）岩淵俊次部長に心よりお礼申し上げます。実験や計算にご協力下さいました花王石鹼（株）、和泉、風間両博士ならびに山川、東、岡田、飯塚、鈴江、宮端、谷口の各主任研究員に厚く感謝します。また有益な助言を頂いた常盤常務、今村博士ならびに研究の発表を許可下さいました花王石鹼（株）丸田社長に深謝します。

（昭和54年3月26日 第4回コンクリート工学シンポジウム講演会（メキシコ国モントレー）にて一部講演）

参 考 文 献

- 1) 鳥田専右, 清水建設研究報告, No. 3, 9 (1969).
- 2) 内川 浩, 槻山興一, セラミック, **8**, 506 (1973).
- 3) 岸谷孝一, セメントコンクリート, No. 340, 2 (1975).
- 4) Hattori, K., Proc. the 4th Int. Symp. on Concrete Technology in Monterrey, Mexico, p. 249 (1979).
- 5) 橋田敏之, 山川肇爾, 服部健一, 特公昭51-19856(1976).
- 6) 明石外世樹, セメントコンクリート, No. 334, 2 (1975).
- 7) 岩崎訓明, コンクリートの特性, p. 21 (1975) 共立出版
- 8) 森永 繁, コンクリートジャーナル, **9**, No. 7, 1 (1971).
- 9) 村田二郎, コンクリートジャーナル, **10**, No. 12, 1 (1972).
- 10) 荒木謙一, 水口裕之, 藤崎 茂, セ技報, **29**, 200 (1975).
- 11) 長滝重義, 米倉亜州夫, セ技報, **29**, 207 (1975).
- 12) Schwiete, J. L., Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, **II**, 288 (1968) Tokyo
- 13) Jawed, I., S. Goto, and R. Kondo, Cement and Concrete Res., **6**, 441 (1976).
- 14) Tayler, H. F. W., 第33回セメント技術大会特別講演, 29 (1979).
- 15) Birchall, J. D., A. J. Howard, and J. E. Bailey, Proc. Roy. Soc., A-360, 445 (1978) London
- 16) 服部健一, 山川肇爾, 今村哲也, 鈴江重俊, 東 俊弘, 江尻義博, セ技報, **30**, 254 (1976).
- 17) 山田順治, 有泉 昌, セメントコンクリートの知識, p. 44 (1976) 鹿島出版
- 18) 竹本国博, 鈴木節三, セ技報, **10**, 32 (1956).
- 19) 原田 賢, セ技報, **12**, 88 (1958).
- 20) Smolnckowski, V., Phys. Z., **17**, 557; 585 (1916); Z. Phys. Chem., **92**, 129 (1917).
- 21) Werwey, E. J. W., and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloid, p. 139 (1948) Elsevier N. Y.
- 22) Kruyt, H. R., Colloid Science, **1**, 285 (1952).
- 23) 北原文雄, 渡辺 昌, 界面電気現象, p. 366 (1972) 共立出版
- 24) 服部健一, コンクリート工学, **14**, No. 3, 12 (1976).
- 25) Daimon, M., D. M. Roy, Cement and Concrete Research, **8**, 753 (1978).
- 26) 飯塚正則, 風間良英, 服部健一, 第33回セメント技術大会講演要旨, p. 248 (1979).
- 27) 橋田敏之, 服部健一, 中川弘美, 若尾 満, 松田恒久, 特公昭51-12045 (1976).
- 28) 服部健一, 山川肇爾, 辻 敏之, 特公昭48-9564 (1973).