

# 石膏セメントコンポジットを超速硬性の結合材に使うための 凝結調節剤に関する研究

正 会 員 平 居 孝 之\*  
正 会 員 平 山 善 吉\*\*  
正 会 員 村 上 聖\*\*\*  
正 会 員 岸 谷 孝 一\*\*\*\*

## 1. 序

石膏は早強性、寸法安定性、防火性にすぐれ、衛生的であり、またコンクリートの圧縮強度試験のキャッピング材料になるように、使い方により高強度がでる。これらは建築材料として利用するのに有利な性質であり、なかでも早強性は工事期間を短縮し経済性のメリットが大きい。早強性を生かして短時間で高い強度を出せる超速硬性の結合材として石膏を使うことができれば、プレキャストのパネル、ボード、大型のユニット部材あるいは現場施工の間仕切壁等として、住宅、事務所、ホテル等への用途は広く、従来よりすぐれた建材を開発することが可能である。そのためには、施工の条件に合わせて混練成形ができるように凝結時間を調節しなければならない。同時に、石膏は耐水性が極めて乏しいので、従来よりすぐれた建築材料を得るための結合材として使うには、耐水性をより改善した状態にすることが必要である。

石膏にセメントを混合して石膏セメントコンポジットにすると、耐水性向上に有効であることが知られている。本報では、まず既往の研究から石膏セメントコンポジットの使い方について考察し、その結果をふまえて、超速硬性の結合材に使うための凝結調節剤を見つける目的で行った研究について述べる。

## 2. 石膏セメントコンポジットの使い方に関する考察

ここで引用文献を付けていない試験結果は、筆者らが大会<sup>1)</sup>と支部研<sup>2)</sup>で発表したものである。なお、以下の試験結果における試料の混合割合は、すべて重量比で表している。

### 2-1 石膏セメントコンポジットの組織

焼石膏と普通ポルトランドセメントを混合した場合は、水と混練直後に焼石膏のほぼ全部が水和して二水石膏になり、以後普通ポルトランドセメントの水和が進行

し、また 24 時間ほど経つと量は非常に少ないが徐々にエトリングaitを生成することが示されている<sup>3)</sup>。エトリングaitが硬化体組織のかなりの部分を成すスラグ石膏セメントや、硬化初期に多くのエトリングaitを生成し高強度を出すように開発された超速硬セメント<sup>4)</sup>などと異なり、ポルトランドセメントを石膏に混合した場合は、二水石膏の結晶をセメント水和物が取り囲んだ組織を長期間経過後も保っていることが、電子顕微鏡による観察で確かめられている<sup>5),6)</sup>。

このように石膏とセメントを混合して硬化させ、二水石膏の結晶をセメント水和物が覆っているような組織を得ることができる。石膏とセメントを互いに反応させるのではなく、その結合形態を変えたものであるから、複合材料とみなされ、筆者らはこれを石膏セメントコンポジットと呼んでいる。

### 2-2 長さ変化から見た湿潤時の組織の経時劣化

図-1 は、2 種類ずつの石膏とセメントを混合して硬化させた試験体の材令 3 か月の長さ変化である。材令 3 か月までの養生は、20°C 70% RH の恒温恒湿室での空中養生、20°C 恒温室の水槽に入れる水中養生、1 日間水中養生し 13 日間空中養生する乾湿繰返し養生の 3 種類である。 $\alpha$  型半水石膏または II 型無水石膏と B 種高炉セメントを組み合わせた場合は、水中養生と乾湿繰返し養生のいずれでも大きく膨張する。石膏とセメントを混ぜたときのエトリングaitの生成による膨張は、セメントのアルミネート相の組成により左右されるが、1 つの判断材料としてセメントの  $Al_2O_3$  含有量を使えることが示されている<sup>9)</sup>。試料の B 種高炉セメントには  $Al_2O_3$  が 9.7% 含まれているので、大きな膨張の原因は主としてエトリングaitの生成によるものと考えられる。

図-2 と図-3 は、 $\alpha$  型半水石膏と普通ポルトランドセメントを組み合わせた場合の、水中養生と乾湿繰返し養生の材令と長さ変化の関係である。セメント単味を除くいずれの場合も、材令が大きくなるにつれて膨張し続けており、6 か月を経過しても膨張は止まらない。混合

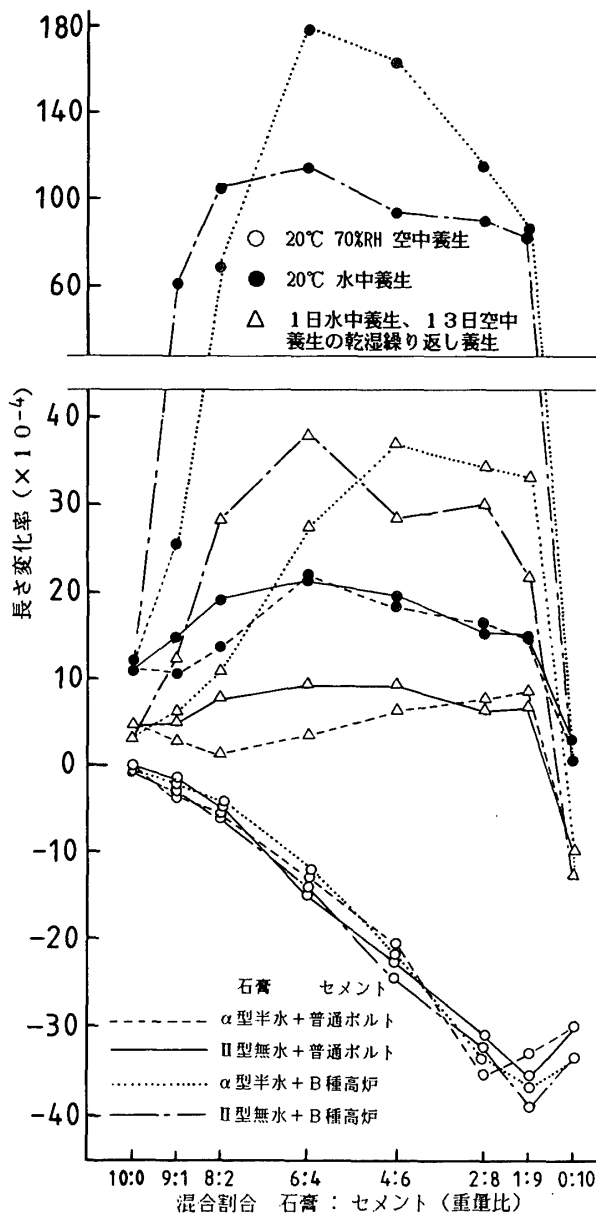
\* 大分大学 教授・工博

\*\* 日本大学 助教授

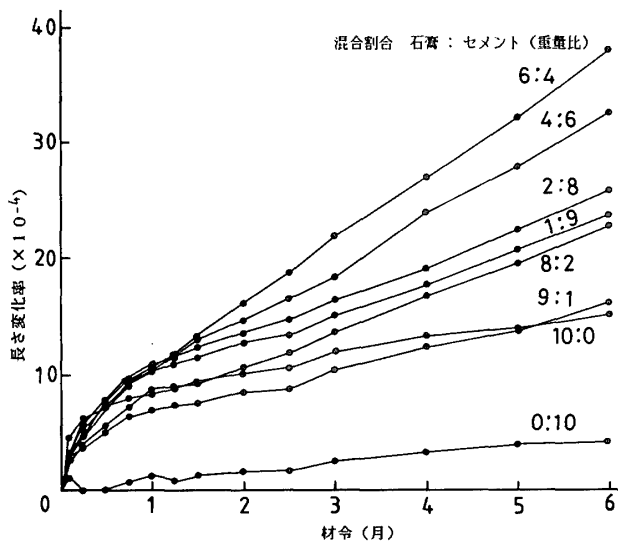
\*\*\* 熊本大学 講師・工博

\*\*\*\* 東京大学 名誉教授、日本大学 教授・工博

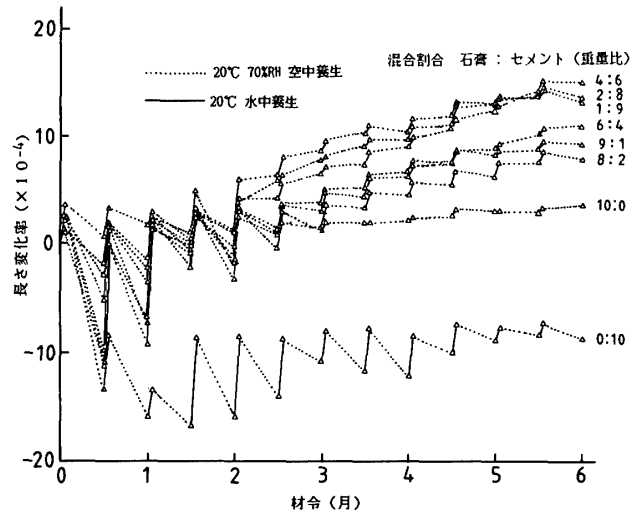
(昭和 62 年 1 月 12 日原稿受理)



図一 材令3カ月の長さ変化



図二 α型半水石膏+普通ポルトランドセメントの水中養生の長さ変化



図三 α型半水石膏+普通ポルトランドセメントの乾湿繰返し養生の長さ変化

の割合で見ると、石膏とセメントの量が同じに近いほど、膨張の量が多いという傾向を示している。試料の普通ポルトランドセメントには5.4%の $Al_2O_3$ が含まれており、膨張の原因の一つはエトリンガイトの生成である。また石膏単味が膨張しているように、石膏とセメントを混合した場合も、コンポジットを構成する二水石膏が膨張することが、もう一つの原因である。

一旦硬化し強度が発現した後生成するエトリンガイトは、その膨張圧により硬化体の組織を劣化する。また湿潤時の二水石膏の膨張は、浸透した水に二水石膏の結晶の表層が溶けて結晶相互の絡まりが緩むために起こるものであり、硬化体の組織を劣化していると考えられる。特に、二水石膏の結晶の絡まりの緩みは、石膏セメントコンポジットの組織では不可避であり、時間の経過につれて終息することなく湿潤状態にあるかぎり続く。一方、硬化体には未水和のセメントが含まれており、時間の経過につれてその水和が進み組織を強化する。

したがって、石膏セメントコンポジットの耐水性は、水に濡れたときの組織の劣化を、未水和のセメントの水和の進行によりどれだけ補償するかで決まり、湿潤状態が長期間になると、補償作用を上回る劣化作用が起きることになる。石膏セメントコンポジットは、水に濡れたときの組織の経時劣化を十分に考慮して、耐用年数を評価しなければならない。

### 2-3 石膏セメントコンポジットの耐水性向上の基本方針

湿潤状態にある硬化体の組織の経時劣化は、石膏セメントコンポジットの本質的な問題であるから、長い耐用年数を期待するには次のような方針1)が適当である。

方針1) 乾燥している状態を前提にして使い、使用期間中に水に濡れた場合に、乾燥するまでの間の性能低下を抑制できる程度に耐水性を向上する。

水に濡れることが度々ある状態で使うには、エトリンガイトの生成を減少させ、二水石膏の結晶の絡まりが緩むことの影響を小さくし、またセメントの水和が長期にわたって進行するようにして、耐水性を大きく向上することが必要である。そのためには、次のような方針2)は、可能性が高い。

方針2)  $Al_2O_3$  の含有量の少ないセメント、例えば耐硫酸塩ポルトランドセメントなどを用い、セメントの比較的多い混合割合にして耐水性を向上する。

本研究では、乾燥状態を前提とする方針1)を取り上げる。方針1)の場合は石膏の多い混合割合を選ぶことができるので、石膏の建築材料としての種々の長所を生かすことが期待できる。

#### 2-4 石膏とセメントの種類

石膏の種類は、高い強度を出すのが困難な焼石膏よりも、高い強度を出しやすい $\alpha$ 型半水石膏またはII型無水石膏が適している。両者のうち、水和性が弱いために水和促進剤を入れて使うII型無水石膏よりも、水和性が強く短時間で水和反応の完了する $\alpha$ 型半水石膏の方が、超速硬性を得るのに適している。

セメントの種類は、乾燥状態を前提として使う場合も、大きな膨張を生じる可能性のあるB種高炉セメントなどは不適當である。

このようなことから、本研究では $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントを用いることにした。

#### 2-5 耐水性向上に有効な石膏とセメントの混合割合

図-4は、 $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントを混合したペーストを硬化させた試験体について、二水石膏飽和水溶液中に置いた試験体重量から流水中に置いた試験体重量を引いて求めた材令3か月における溶出の量である。流水中の試験は、試験体を入れた水槽の水を週に3回上水道水に入れ換えて新しくする方法で行った。重量の測定にあたっては、よく絞った濡れた布で試験体の表面を拭いて、溶解した二水石膏などの付着物を除去した。二水石膏飽和水溶液中に置いた試験体をもとにして溶出の量を計算したのは、吸水や膨張により重量

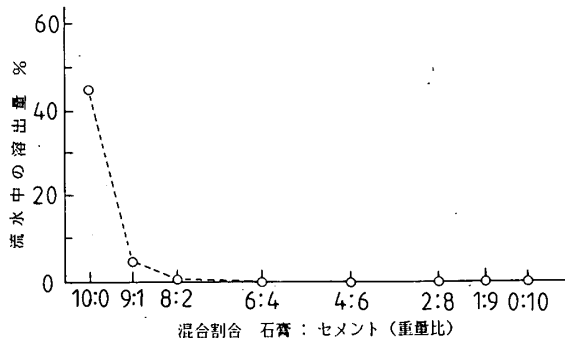


図-4  $\alpha$ 型半水石膏+普通ポルトランドセメントの流水中の溶出量

が増加することの影響を除くためである。石膏単味の溶出の量が非常に大きいものに対して、石膏とセメントの割合が8:2程度よりセメントが多い調合では、溶出の量が少ない。試験体を流水中に置いたときの溶出の量が、混合されているセメントの割合に比例するのではなく、セメントの割合が少なくても、溶出の量を少なくするのに有効であることが注目される。このことはモルタル供試体を用いた試験でも報告されている<sup>7)</sup>。セメントを混合すると石膏が水に溶けることを抑制できるのは、セメントの水和で遊離する消石灰の共存により硬化組織を成す二水石膏の溶解度が減少することの影響もあるが<sup>8)</sup>、二水石膏の結晶がからみ合って硬化体組織を形成し、次いで二水石膏の結晶の表面を覆うようにセメント水和物が生成されることにより、結晶間の結合をさらに強めると同時に、二水石膏の結晶が水に接触するのを妨げることが主な理由と考えられる<sup>5), 6)</sup>。したがって、セメントの量が少なくても、先に水和してできた二水石膏の結晶を覆うのに必要な量の水和物を生成するセメントが混合されていれば、流水中で溶出する量が顕著に減少する。このときのセメントの混合割合は、石膏8に対しセメント2程度以上であり、耐水性向上に有効なコンポジットの組織を得るための混合割合はこの範囲と考えられる。

#### 2-6 圧縮強度と乾燥収縮から見た石膏とセメントの混合割合

図-5は、 $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントを混合して硬化させた試験体の材令28日の圧縮強度である。石膏とセメントがそれぞれ強度を分担しているとみなすと、石膏単味とセメント単味の強度を混合割合で加算した値の強度が想定される。図-5にはこのようにして想定された強度を、太い直線で記入している。セメ

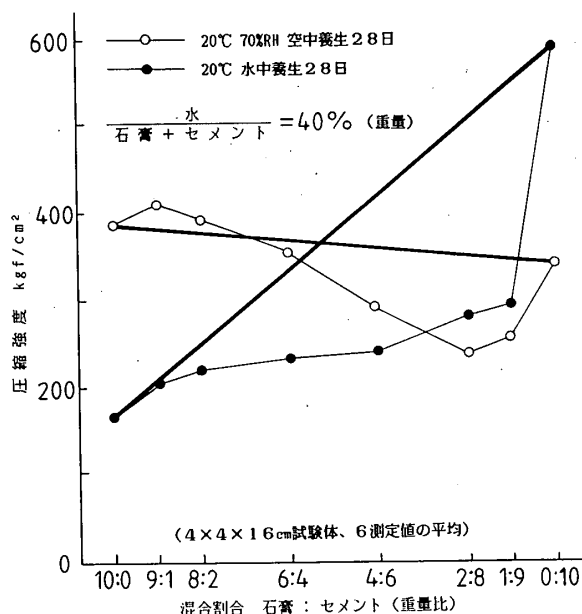


図-5  $\alpha$ 型半水石膏+普通ポルトランドセメントの圧縮強度

ントの多い混合割合の場合は、水中と空中のいずれの養生でも想定された強度より実際の強度の方がかなり低い。石膏の多い混合割合ほど、想定された強度と実際の強度の差は小さくなっており、コンポジットの組織において石膏とセメントはそれぞれの強度を有効に発揮している。

先に示した図—1において、空中養生の長さ変化をみると、石膏が多くセメントが少ないほど乾燥収縮が小さい。

以上のことから、耐水性の向上に有効な混合割合の範囲で、圧縮強度と乾燥収縮の点で有利な石膏のできるだけ多いものとして、 $\alpha$ 型半水石膏8に対し普通ポルトランドセメント2の混合割合を本研究の対象に選んだ。

### 3. 超速硬性を目的とした凝結調節剤の試験

#### 3-1 材料

半水石膏または無水石膏にセメントを混合すると、凝結時間が非常に短くなり、また温度に強く影響されるので、凝結時間を安定して調節することは難しい。このため適当な凝結調節剤はあまり明らかにされていないが、薬品メーカーの技術研究所報などに、有用な凝結調節剤を示した報告が見られる。 $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントを混合した場合については、コンクリートの結合材に使うときのリターダを検討した重倉らの研究に、効果のあるリターダが示されている。しかし同時にそのようなリターダでも、本研究で使っているような石膏8に対しセメント2程度の混合割合は、リターダの効果と強度の発現が不安定であると指摘されている<sup>9),10)</sup>。

焼石膏と普通ポルトランドセメントを組み合わせると、セメントに凝結遅延のために添加されている二水石膏が焼石膏の水和を促進し、さらにセメントのカルシウムアルミネートと石膏の反応が影響して、凝結時間が大幅に短縮される<sup>6)</sup>。凝結時間が温度に左右されることに加えて、このようなことがリターダの効果を不安定にする原因と思われる。したがって、カルシウムアルミネートの少ないセメントの二水石膏を添加する前のクリンカーを使うことは、凝結を遅延するのに効果がある。しかし、安定した品質で入手が容易である普通ポルトランドセメントを使えるのは望ましいことであり、本研究では普通ポルトランドセメントを使い有効な凝結調節剤を開発する方法を取り上げている。

凝結調節剤としては、石膏とセメントを混合して使うのに効果のあることが報告されているもののほか、市販のセメント用の凝結遅延型の混和剤と、これまで筆者らが使って有効であった試薬を選び、表—1に示すものを試料とした。表—1の標準使用量は、使用説明書に示される平均的な添加量である。 $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントは表—2のような試料を用いた。水は上水道水を用いた。

#### 3-2 試験方法

混練用の容器に水を入れ、次に $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントを8:2の重量比で混合したものを入れて、攪拌用の羽を付けた電動式ハンドドリルで混練した。凝結調節剤の試料で液体の(イ)~(ヌ)は水に混ぜ、粉体の(ル)~(カ)はあらかじめ $\alpha$ 型半水石膏

表—1 凝結調節のための試料

表示記号	主成分	入手先	用途	標準使用量wt%
(イ)	オキシカルボン酸塩	A社製品	セメント用	0.2
(ロ)	アニオン系天然樹脂酸塩	B社製品	〃	0.02
(ハ)	リグニン系	C社製品	〃	0.25
(ニ)	〃	D社製品	〃	0.25
(ホ)	ポリオール系	〃	〃	0.25
(ヘ)	〃	〃	〃	0.25
(ト)	リグニンスルホン酸カルシウム	E社製品	〃	0.4
(チ)	ポリアルキルスルホン酸ナトリウム	F社製品	〃	0.4
(リ)	〃	〃	〃	0.4
(ヌ)	ヒドロキシカルボン酸塩	G社製品	〃	0.2~0.5
(ル)	水溶性ポリマー	H社製品	〃	0.2~0.5
(ヲ)	アミノ酸系	I社試作品	石膏用	0.05
(ワ)	クエン酸(試薬、和光一級、付着水9%)		—	—
(カ)	デンプン(試薬、溶性、和光一級、付着水7%)		—	—

表—2  $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントの試料

		比重	比表面積 cm <sup>2</sup> /g	化学成分								
				ig. loss	insol.	CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	結晶水
$\alpha$ 型半水石膏	N社製品	2.75	3260	—	—	38.5	54.5	0.5	0.2	—	—	6.1
普通ポルトランドセメント	A社製品	3.16	3240	0.5	0.1	64.8	1.9	21.9	3.1	5.4	1.4	—

に混ぜて使用した。圧縮強度を測定する試験体は4×4×16 cmの寸法のもので、混練開始後2時間で脱型し、以後18°C前後の室内で空中または水中に置いた。

試験体は、ペーストとその硬化体であり、いずれも骨材は入っていない。混水比は $\alpha$ 型半水石膏と普通ポルトランドセメントの合計の重量に対する水の重量で表した。凝結時間の試験はすべて40%の混水比とし、フロー値と圧縮強度の試験は30~50%の範囲で数段階に混水比を設定した。

温度が異なる場合の凝結時間は、試験実施時期に冬季を選び、ピロティに設置した電気ヒーターを付けた箱の中で測定することにより、10°C~40°C前後の範囲で試験した。水和発熱の影響があるので、凝結試験の場合の温度は水と混練開始後20分経過時点の混練物の温度で表わした。フロー値は、水と混練開始後5分経過時点で測定した。凝結時間、フロー値および圧縮強度の測定方法はJISR 5201セメントの物理試験方法に準じた。

### 3-3 適当な凝結調節剤の種類を選定

凝結調節剤の添加量を表-1に示した標準使用量の付近で3段階に変化させると、凝結時間は図-6のようになる。表-3は、凝結の始発を0.5, 1および2 hourにするのに必要な凝結調節剤の添加量を図-6から求めたものであり、また始発が1 hourになる添加量の5倍の量を添加して測定した始発時間である。セメント用の(イ)~(ル)の試料のなかにも、始発が0.5~2 hourになるように凝結を調節できるものが多数ある。しかしこれらは、始発が1 hourになるときの5倍の量を添加したときに、いずれも凝結時間が長くなって始発が10 hourを越えるようになる。一方、石膏用に作られた試作品の試料(ヲ)と、試薬のクエン酸(ワ)およびデンプン(カ)は、始発が1 hourになるときの5倍の量を添加したときに、5 hour前後の始発時間になっており、添加量が多くなっても硬化不良を起こさず、添加量に比例した凝結遅延効果がでている。このようなことから、

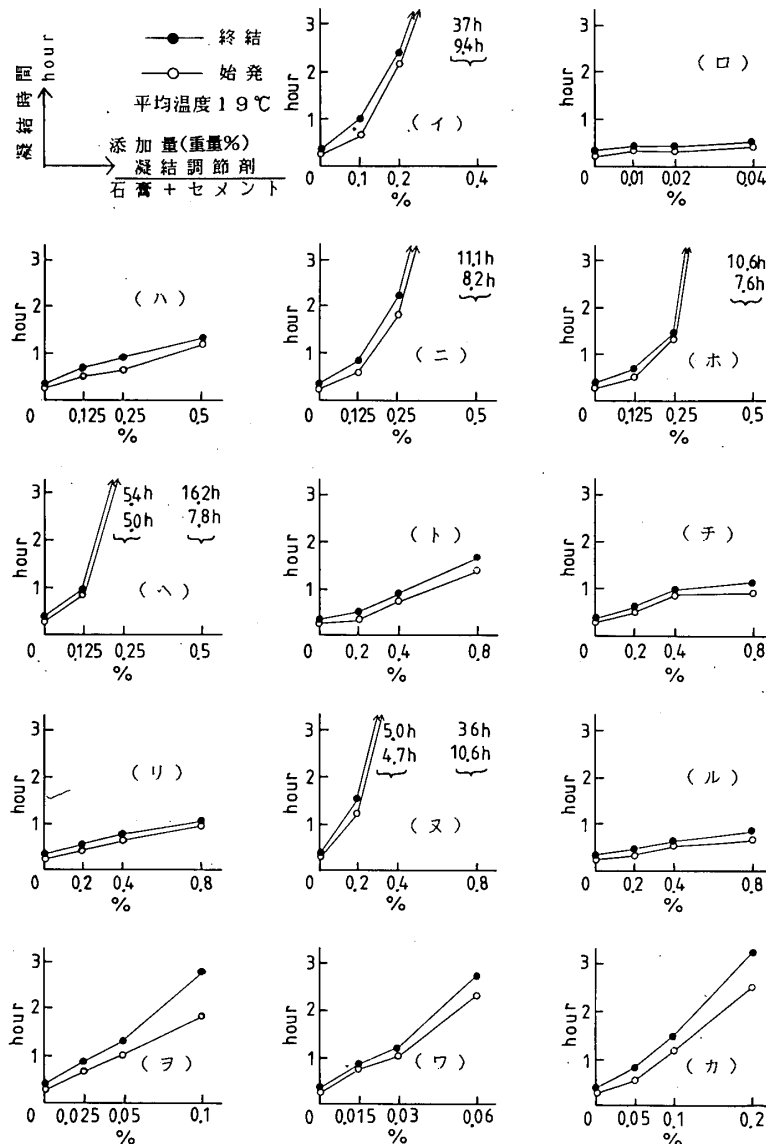


図-6 凝結調節剤の添加量と凝結時間

表—3 添加量と凝結時間

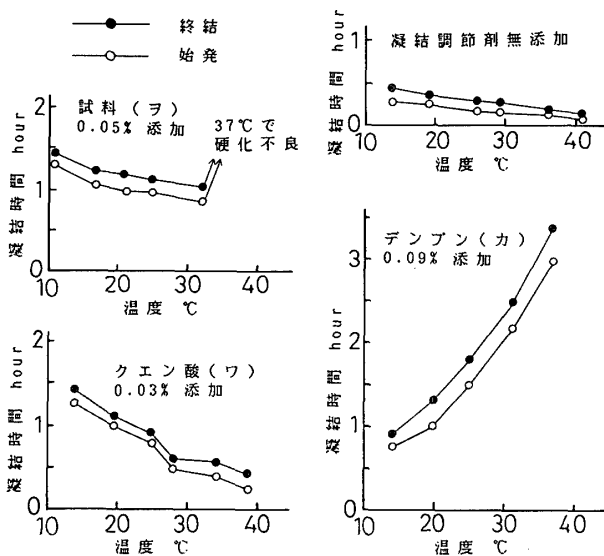
種類	各々の始発時間に 必要な添加量 wt%			始発 1 hourに なる量の 5 倍 の添加量の始 発時間 hour	評価 ○：良
	0.5hour	1 hour	2 hour		
(イ)	0.07	0.12	0.19	10以上	-
(ロ)	不可	不可	不可	-	-
(ハ)	0.12	0.40	0.95	10以上	-
(ニ)	0.09	0.16	0.26	10以上	-
(ホ)	0.13	0.20	0.28	10以上	-
(ヘ)	0.07	0.13	0.14	10以上	-
(ト)	0.28	0.55	1.15	10以上	-
(チ)	0.22	1.05	多量	-	-
(リ)	0.28	0.95	多量	-	-
(ヌ)	0.04	0.18	0.25	10以上	-
(ル)	0.40	多量	多量	-	-
(ヲ)	0.02	0.05	0.11	4.5	○
(ワ)	0.01	0.03	0.05	5.2	○
(カ)	0.05	0.09	0.17	4.4	○

試料(ヲ), クエン酸(ワ) およびデンブ(カ) に良い評価を与えた。

3-4 温度変化と凝結時間

良い評価を与えた試料(ヲ), クエン酸(ワ) およびデンブ(カ) を, 20°C 程度のときに始発が 1 hour になる量で添加し, 温度を変化させたときの凝結時間を測定すると, 図—7 のようになる。図—7 には, 凝結調節剤を添加していない場合についても示している。

凝結調節剤を添加していない場合の凝結時間は非常に短く, 20°C 程度の温度で始発が 15 分, 終結が 20 分程であり, 温度が高い程さらに凝結時間は短くなる。試料(ヲ) は, 32°C までは温度が変化しても凝結時間が比較的安定しているが, 温度が 37°C になるといつまでも始発にならず硬化不良を起こしている。クエン酸とデン



図—7 温度と凝結時間

ブンは, とともに 40°C 近くまで硬化不良は見られず, 温度が高くなるほどクエン酸は凝結時間が短くなり, 反対にデンブは凝結時間が長くなる。

クエン酸とデンブの効果が温度に対して逆の傾向になるので, 両者の適量を組み合わせると添加すれば, 温度が変化しても凝結時間を安定して調節する凝結調節剤を開発できる可能性がある。

3-5 クエン酸とデンブによる凝結調節剤の開発

1) クエン酸とデンブの最適添加量

クエン酸とデンブの量を組み合わせると添加した場合の凝結時間を測定すると表—4 のようになる。石膏セメントコンポジットを超速硬化性の結合材として, 工場製作のプレキャストの製品や現場で混練打設する部材に利用するために, 始発が 1~1.5 hour になる凝結時間を適当と考えた。混練後に打設現場まで搬送するレデーミクスコンクリートのような使い方は考えていない。表—4 で, 始発が 1~1.5 hour になるのは, 太い線を使って囲った 7 種類になる。これらの 7 種類の添加量について, 温度を変化させた場合の凝結時間を測定すると, 図—8 のようになる。クエン酸が多い程, 低い温度の凝結時間が長く左上りのグラフとなり, デンブが多い程, 高い温度の凝結時間が長く右上りのグラフとなっている。これらの中では, クエン酸 0.015 % とデンブ 0.10 % を合わせて添加した場合に, 温度に対する凝結時間の変化が少ない。そこでこの添加量の付近で, クエン酸とデンブの量を少し変えた場合を含めて, 凝結時間をより詳しく測定すると図—9 のようになる。図—9 の中で, クエン酸 0.014 % とデンブ 0.11 % の組み合わせは, 10°C 程度の温度においてやや凝結時間が長い, 15°C ~40°C の範囲において始発が 55 分前後で終結は始発の約 10 分後の安定した凝結時間になっており, この添加量が最適と考えられる。

なお, 試料に用いたクエン酸とデンブはそれぞれ約 9 % と約 7 % の付着水を持つので, 最適添加量のクエン酸 0.014 % とデンブ 0.11 % を付着水を除いた値で表すと, クエン酸 0.013 % とデンブ 0.10 % になる。

2) 混練物の流動性

最適添加量のクエン酸とデンブを合わせて添加した場合の混練物のフロー値は, 図—10 のようになる。図—10 には比較のため, 凝結調節剤を添加していない場合と, 試料(ヲ) を始発が約 1 hour になる 0.05 % 添加した場合のフロー値を示している。クエン酸とデンブを合わせて添加した場合は, 凝結調節剤無添加に比べてフロー値が大幅に大きく, 混水比 30 % でも容易に混練成形ができる程の良好な流動性がある。凝結調節剤を添加していない場合は, 凝結時間の短いことが影響して, ごく少量を速やかに混練成形するような場合以外は, 混練成形が容易でない。試料(ヲ) を添加した場合は, 凝

表-4 クエン酸とデンブンを合わせて添加した場合の凝結時間

凝結調節剤	デンブン					
	添加量 %	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
クエン酸	0.01	0-37 0-50	0-54 1-07	1-11 1-28	1-20 1-43	1-37 2-08
	0.015	0-56 1-06	1-06 1-19	1-24 1-45	1-42 2-07	2-04 2-24
	0.02	1-07 1-18	1-32 1-50	1-48 2-12	2-07 2-24	2-35 3-01
	0.025	1-22 1-33	1-42 1-56	2-05 2-13	2-31 2-56	3-08 3-13
	0.03	1-47 1-58	2-10 2-22	2-24 2-36	3-04 3-17	3-23 3-49

(上：始発、下：終結、hour-min.、平均温度13℃)

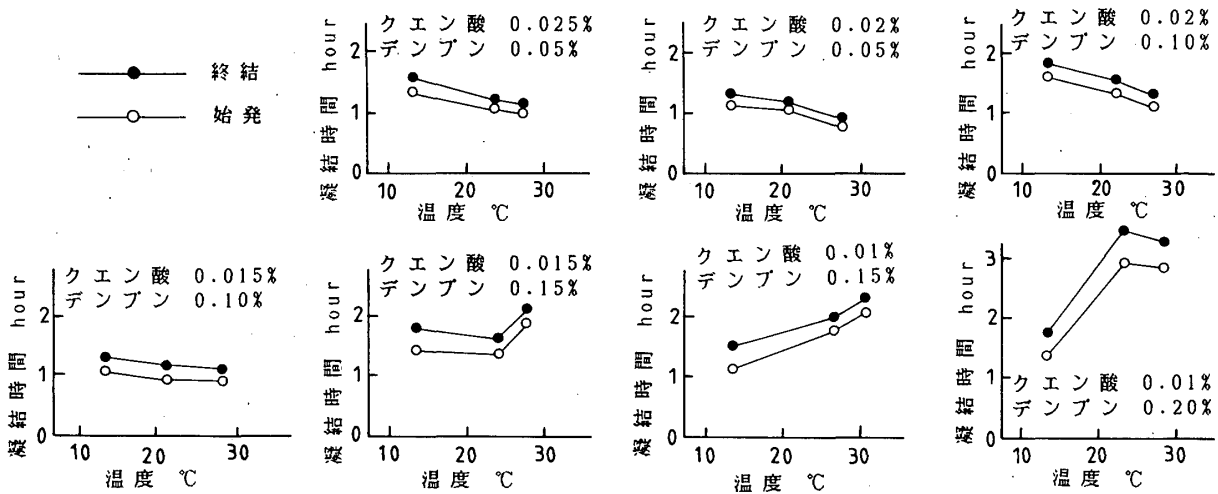


図-8 クエン酸とデンブンを合わせて添加した場合の温度と凝結時間 (その1)

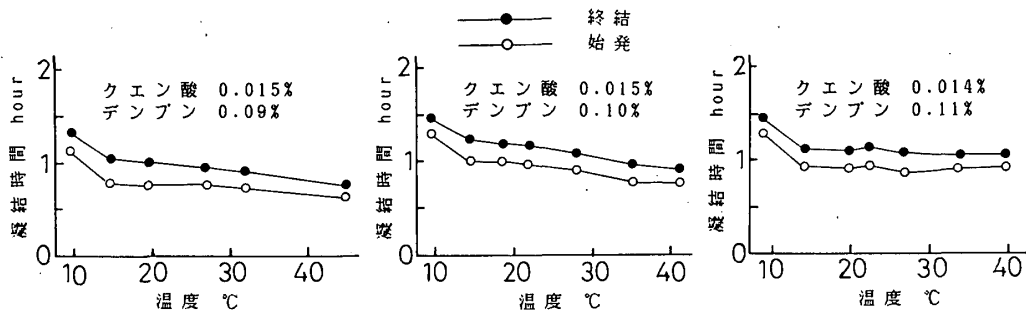


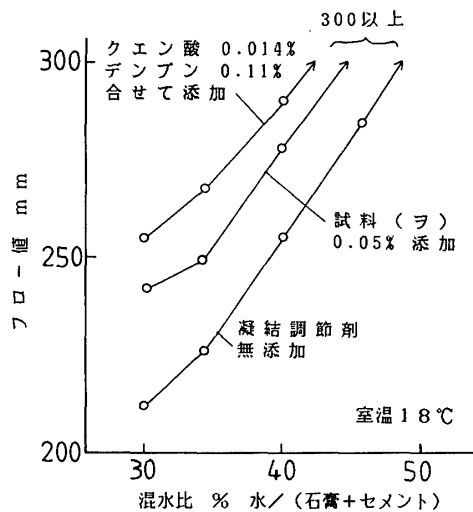
図-9 クエン酸とデンブンを合わせて添加した場合の温度と凝結時間 (その2)

結調節剤無添加よりかなりフロー値は大きくなっているが、最適添加量のクエン酸とデンブンを合わせて添加した場合ほどではない。

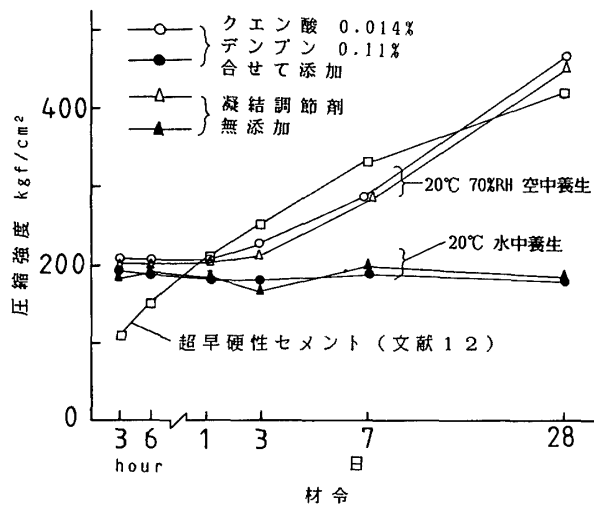
3) 硬化体の圧縮強度

最適添加量のクエン酸とデンブンを合わせて添加して混練成形した試験体を、平均18℃の室内で空中養生と水中養生した場合の圧縮強度を測定すると、図-11のようになる。水と混練開始後3hourにおいてすでに強度が発現しており、30~50%の混水比で145~288

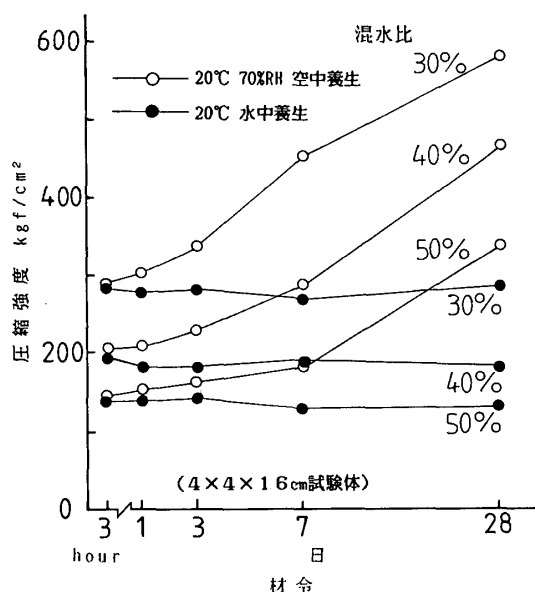
kgf/cm<sup>2</sup>の圧縮強度である。混水比が小さいほど圧縮強度が高く、前述のように混練物の流動性が良い30%の混水比において、300 kgf/cm<sup>2</sup>近い圧縮強度を発現しているのが注目される。水中養生の場合は材令が3hourから28日まで圧縮強度にあまり差が無く、セメントの水和による強度の増加は表れていない。空中養生の場合は材令が大きくなるにつれて圧縮強度が増加し、材令28日の圧縮強度は338~580 kgf/cm<sup>2</sup>である。図-11の空中養生の試験体は、水分の蒸発により徐々に重量が減



図一10 混練物のフロ-値



図一12



図一11 材令と圧縮強度

少し材令14日前後で一定重量になっており、それ以後は気乾状態にある。石膏単味の場合は、試験体が乾燥して気乾状態に近づく程強度が増加し、気乾状態で強度が最大になることから<sup>11)</sup>、材令が大きくなるにつれて空中養生の圧縮強度が増加するのは、主として乾燥によるものであり、気乾状態になっている材令28日では最大の強度に達していると考えられる。

図一12は混水比40%の試験体について、最適添加量のクエン酸とデンプンを合わせて添加した場合と無添加の場合の圧縮強度を比較したものである。空中養生と水中養生いずれの場合も、両者が同程度の圧縮強度になっており、凝結調節剤を添加して凝結時間を遅延したために、強度が低下するような問題は生じていない。なお、凝結調節剤無添加の試験体は、少量ずつ手際よく速やかに混練成形したものである。

4) 結合材としての超速硬性

本研究で得られた凝結調節剤を用いた場合の石膏セメントコンポジットの圧縮強度を、従来のセメントより強度発現が速いとされる超速硬セメントの物理的性質<sup>12)</sup>と比較すると、図一12のようになる。超速硬セメントは養生の温度を上げると短時間で極めて高い強度になることを考慮しなければならないが、図一12の例で見たとき、石膏セメントコンポジットは超速硬セメントに匹敵するかそれ以上に、短時間の強度発現がすぐれている。

4. 結論

石膏セメントコンポジットは石膏に比べて耐水性を向上できるが、その湿潤時の経時劣化は本質的な問題であるから、乾燥状態を前提とし、湿潤した場合に乾燥するまでの性能低下を抑制する程度に耐水性を向上して使うという方針で、石膏セメントコンポジットを経済性の面で有利な超速硬性の結合材として使うために、α型半水石膏と普通ポルトランドセメントを8:2の割合で混合する場合を選んだ。

この場合の凝結調節に関する試験を行い、クエン酸とデンプンの適当な量を合わせて添加する方法を開発した。この方法により、混練成形するのに余裕のある時間で、温度の変化に対し安定した状態で凝結を調節することができた。また、小さな混水比の混練物でも良好な流動性があり、その硬化体は混練開始後3hourを経過した時点で300 kgf/cm<sup>2</sup>に近い圧縮強度を示した。

この方法による石膏セメントコンポジットは、石膏の耐水性を向上したその長所を生かして、混練成形が容易な超速硬性の結合材になるので、従来よりすぐれた建築材料を得ることが期待できる。

なお、結合材としての性能を総合的に評価するには、耐水性の程度と耐用年数の関係、養生条件と強度の関係、40°Cを越える温度域での性質、コンクリートにしたときの性質など、まだ明らかにしなければならない点が多く残っている。



## 謝 辞

本研究において昭和電工株式会社から援助を受けた。ここに記して感謝の意を表す。また日本建築学会東海支部石膏構造分科会において貴重な示唆を受けた。歴代主査小阪義夫、大岸佐吉、岡島達雄、委員後藤一雄、大井孝和、金子林爾、山田 保、小林種雄、鈴木一孝、根津修美雄の各氏に感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 岸谷孝一, 平居孝之: 石膏セメントコンポジット, 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 269, 1975
- 2) 岸谷孝一, 平居孝之: 高強度石膏に関する研究その4 石膏セメントコンポジット, 日本建築学会昭和50年度関東支部研究報告集, p. 309, 1975.7
- 3) 秋元秀敏, 田中弘文, 村上恵一: ポルトランドセメント一焼せっこう硬化体について, 石膏と石灰, No. 117, p. 12~17, 1972.3
- 4) 森 仁明: 最近のセメントの知識 (製造技術の進歩と新種セメント), セメントコンクリート, No. 378, p. 2~9, 1978.8
- 5) 岸谷孝一, 武 孝夫, 藤木洋一: セッコウの建築構造物

への適用と耐久性, 石膏と石灰, No. 192, p. 39~46, 1984.9

- 6) 柳 正光, 間木野義雄, 三田利彦: 焼せっこうセメント複合材に及ぼすセメントクリンカー中の  $Al_2O_3$  の効果, 石膏と石灰, No. 130, p. 2~9, 1974.5
- 7) 重倉裕光, 高橋和雄:  $\alpha$  型石膏を使用したコンクリートに関する研究その4 耐水性, 耐久性について, 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 27, 1978
- 8) 青木繁樹, 荒井康夫: セッコウ硬化体の耐水性, 石膏と石灰, No. 152, p. 8~15, 1978.1
- 9) 重倉裕光, 高橋和雄:  $\alpha$  型石膏を使用したコンクリートに関する研究その1 リターダの選定, 日本建築学会大会学術講演梗概集, p. 149, 1977
- 10) 重倉裕光, 高橋和雄: 半水せっこうセメント混合体を使用したコンクリートに関する研究, セメント技術年報 32, p. 135~138, 1978
- 11) 岸谷孝一, 平居孝之: 建築材料としての無機複合材料に関する研究 (その2 マトリックス相として見た石膏の性質・環境条件に対する応答), 日本建築学会論文報告集, 第255号, p. 1~7, 1977.5
- 12) 岡田 清, 六車 熙: コンクリート工学ハンドブック, p. 67~69, 朝倉書店, 1981

## SYNOPSIS

UDC : 691.55 : 691.54 : 691

### A STUDY ON RETARDER FOR GYPSUM CEMENT COMPOSITE TO USE AS A SUPEREARLY HARDENING BINDER

by Dr. TAKAYUKI HIRAI, Prof., Oita Univ., ZENKICHI HIRAYAMA, Assoc. Prof., Nihon Univ., Dr. KIYOSHI MURAKAMI, Lecturer, Kumamoto Univ., and Dr. KOICHI KISHITANI, Emeritus Prof., Univ. of Tokyo and Prof., Nihon Univ., Members of A. I. J.

In the preliminary study, the property of gypsum cement composite is investigated to use as a binder. The mixture of  $\alpha$  type gypsum hemihydrate and normal portland cement, containing normal portland cement proportioning 20 % by weight, makes a good composite system in which hardened crystal gypsum is fully covered by cement hydration products. The composite system improves its water resistant property remarkably, and makes the most of preferable properties of gypsum for building materials.

Some experiment are carried out to find out a retarder for the composite system, on which setting time is exceedingly short without retarder and is susceptibly influenced by the temperature of mix condition. In several chemicals, citric acid and starch have efficacy to retard the setting time but their actions are quite different. As the temperature of mixture increases, the setting time becomes shorter by citric acid, and becomes longer by starch. Then a combination method, adding citric acid and starch together in mixture, is examined to control the setting time independent of the change of temperature. A certain amount of citric acid and starch, which can retard the setting time about 1 hour constantly under different temperature, is considered as the most preferable combination method. By the combination method, the mixture with water binder ratio of 30 % has good consistency, and its hardened specimen in 3 hours after mixing with water indicates high strength near 300 kgf/cm<sup>2</sup>.