

博士論文

有機系および無機系材料を用いた  
コンクリートの凝結遅延に関する研究

平成26年9月

斉藤 忠

岡山大学大学院

環境学研究科

## 要旨

コンクリート工場から発生するスラッジ水の有効利用を図る目的で、スラッジ水をコンクリートの練混ぜ水の一部として用いるための混和剤の探索を実施した。セメントの水和を抑制するために凝結遅延剤を中心に種々の低分子有機化合物、高分子有機化合物および無機化合物をモルタルに添加して、流動性を改善する効果を調べた。その結果、従来から使用されているグルコン酸の優位性を確認した。しかし、これまで凝結遅延剤とは必ずしも認識されていなかったラクトビオン酸とアスコルビン酸はグルコン酸と同等以上のフロー改善効果を示した。高温においては流動性の低下が常温よりも早いですが、ラクトビオン酸は比較的、低下が緩やかであった。低分子有機化合物の場合はスラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比との間に相関関係が認められる場合が多かった。高分子有機化合物の中では一部のイソブチレン・無水マレイン酸共重合体およびアクリル酸・マレイン酸共重合体塩の流動性改善効果が高かったがグルコン酸には及ばなかった。無機化合物の中では単独で流動性改善効果を示したものは塩基性炭酸銅だけであった。酸化亜鉛は塩基性炭酸銅との混合添加では効果を示した。総じて、無機化合物は有機化合物よりも効果が低かった。

生コンクリートの長距離輸送など、凝結を遅延させておいた後に、所定の時期に凝結を開始させる必要があるような用途への適用を目標として、モルタルの凝結時間の制御手法を探索した。凝結遅延のために種々の化合物を探索したところ、有機化合物の中ではグルコン酸とスクロースの遅延効果が高かった。しかし、始発から終結までの時間が長くなりやすい傾向があった。無機化合物の中では酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加の効果が高かった。凝結を開始させる手法として水和開始効果をもつ混和剤の添加を検討した。グルコン酸による遅延の場合は硝酸マグネシウムや硝酸鉄の添加は遅延された凝結を早める効果があったが、アスコルビン酸による遅延の場合は効果がなかった。酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加による遅延の場合は塩基性炭酸マグネシウムの添加は効果があった。酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加による遅延の場合は尿素の添加は効果がなかった。グルコン酸による遅延および酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加による遅延の場合は混和剤を添加せずに単に再練混ぜするだけでも凝結促進の効果があったが、スクロースによる遅延の場合は効果がなかった。

## 目次

第1章 序論.....	1
1-1 研究の背景および目的.....	1
1-2 本論文の構成.....	2
第2章 凝結調整混和剤とその利用に関する従来の研究.....	3
2-1 凝結遅延剤.....	3
2-1-1 凝結遅延剤の概要.....	3
2-1-2 有機系凝結遅延剤.....	4
2-1-3 無機系凝結遅延剤.....	16
2-2 凝結促進剤.....	22
2-3 凝結調整混和剤の利用と課題.....	30
2-3-1 凝結調整混和剤の利用.....	30
2-3-2 課題.....	38
参考文献.....	39
第3章 スラッジ水を用いたモルタルの流動性改善.....	44
3-1 低分子有機化合物.....	44
3-1-1 概要.....	44
3-1-2 実験概要.....	45
3-1-3 結果と考察.....	50
3-1-4 まとめ.....	81
3-2 高分子有機化合物.....	83
3-2-1 概要.....	83
3-2-2 実験概要.....	85
3-2-3 結果と考察.....	88
3-2-4 まとめ.....	104
3-3 無機化合物.....	105
3-3-2 実験概要.....	105
3-3-3 結果と考察.....	106
3-3-4 まとめ.....	121
3-4 本章のまとめ.....	122
参考文献.....	123
第4章 モルタルの凝結時間の制御.....	124

4-1	概要	124
4-2	実験概要	124
4-3	結果と考察	125
4-4	本章のまとめ	148
	参考文献	149
第5章	結論	150

## 第1章 序論

### 1-1 研究の背景および目的

本研究の第一の目的は混和剤を用いることによってスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたフレッシュコンクリートの流動性を改善することである。現代社会では産業廃棄物の減量化と有効利用が求められている。建設分野での産業廃棄物の例としてコンクリート工場から発生するスラッジが挙げられる。使用されずに工場に返送されるコンクリート、いわゆる戻りコンクリートの発生量は平成21年度の調査によれば、製造される生コンクリートの1.6%、容積にして138万m<sup>3</sup>に及ぶ。戻りコンクリートはコンクリート工場内で発生した洗浄排水と同様にスクリーニングされて骨材とスラッジ水に分離される。スラッジ水をコンクリートの練混ぜ水の一部として有効利用することはJIS A 5308によって認められている。しかし、スラッジ水の中の未反応のセメントが水和するためにフレッシュコンクリートの流動性が低下するという懸念から、実際にはほとんど利用されていない。スラッジ水の利用のために市販されている混和剤の主成分はセメントの凝結遅延剤である。本研究においては従来から使用されているグルコン酸のような低分子量の有機化合物のみならず高分子量の有機化合物や無機化合物にまで探索範囲を広げて調査を行う。流動性改善のための好適な化合物を見出して、スラッジ水の有効利用の普及をはかる。

本研究の第二の目的は生コンクリートの凝結時間を制御するための新たな手段を見出すことである。大深度地下トンネルのように生コンクリートを長距離輸送する必要がある場合にはコンクリートの凝結時間を制御する必要性が生じてくる。そのためには水和反応を抑制して凝結を遅延させる技術と、水和反応を再活性化させて凝結させる技術の両方が求められる。凝結を大きく遅延させる凝結遅延剤はこれまでも報告されており、代表的なものはグルコン酸に代表されるヒドロキシカルボン酸と呼ばれる有機化合物群である。本研究ではこれを上回るような性能を持つ新たな化合物を見出すべく、広い範囲で探索する。とりわけ、有機化合物にくらべて遅延効果が低いとされていた無機化合物に重点をおいて探索する。また、凝結遅延したコンクリートの水和を再活性化させて凝結を開始させる研究はこれまでわずしか報告されていなかった。本研究では活性化のための手段として従来から行われている混和剤の添加だけではなく、より簡単な手法も探索する。また、複数の化合物の混合添加による相乗効果の検討も行う。

## 1-2 本論文の構成

本論文は7章からなる。

第1章では研究の背景および目的について述べる。さらに本論文の構成について述べる。

第2章では凝結調整混和剤およびその利用に関する従来の研究について調査した結果と今後の課題について述べる。

第3章ではスラッジ水を用いたモルタルの流動性改善に関する実験的研究を行った結果と考察について述べる。スラッジ水に見立てたセメントスラリーに種々の有機系あるいは無機系化合物を混和剤として添加し、そのセメントスラリーを練混ぜ水の一部として使用したモルタルの流動性を評価する。その結果としてモルタルの流動性改善に効果的な化合物を明らかにする。また、セメントスラリーの沈降状態とモルタルの流動性との関係を明らかにする。

第4章ではモルタルの凝結時間の制御に関する実験的研究を行った結果と考察について述べる。モルタルに種々の有機系あるいは無機系化合物を添加することによる凝結時間の変化を検討する。2種類の化合物の混合添加の効果についても検討する。凝結遅延させたモルタルの水和を再活性化させる手段についても実験的な検討を行う。

第5章で本論文を総括して結論を述べる。

## 第2章 凝結調整混和剤とその利用に関する従来の研究

### 2-1 凝結遅延剤

#### 2-1-1 凝結遅延剤の概要

はじめに凝結遅延剤の定義について述べる。セメントに水を加えると水和反応が起こり、その結果として流動性が大きく低下する。これを凝結と呼び、普通ポルトランドセメントの場合には始発は60分以上、終結は10時間以下とJIS R 5210で規定されている。一般に注水後1時間以後に始発に達し、2~5時間後に終結に達するとされている<sup>1)</sup>。凝結遅延剤は凝結を遅延させる効果を持つ混和剤である。JIS A 6204 コンクリート用化学混和剤においては減水剤の遅延型としての規定があり、たとえばAE減水剤の遅延型は始発が+60~210分、終結が+210分以下の範囲で凝結遅延させるものとされている。JISには凝結遅延剤そのものの規定はない。なお、一般的な凝結遅延剤による遅延が数時間程度であることに対して、数日間以上に及ぶ遅延を起こす遅延剤を超遅延剤と呼ぶ場合もある。

次に評価方法について述べる。凝結遅延性および凝結促進性の評価方法としてはJIS R 5201セメントの物理試験方法において規定されているビカー針を用いたセメントペーストの凝結試験があり、それによって導かれる始発時間と終結時間が指標として用いられている。現在でも実際の適用を前提とする場合に多く用いられる。一方、基礎的研究における手法として近年はコンダクションカロリメータ (conduction calorimeter, 伝導熱量計) を用いて発熱速度、すなわち単位時間当たりの発熱量 (rate of heat liberation,  $J/g \cdot hr$ ) を追跡する手法が多く用いられるようになった。縦軸を水和発熱速度、横軸を時間 (hr) としてプロットすると図 2-1 のようになる。

ポルトランドセメントの場合には最初の数分間において第一の鋭いピークが現れる。これは主としてアルミン酸三カルシウム  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ) の水和反応熱が寄与するとされている。水と接してからおよそ3時間から10時間後に第二のピークが現れる。第一のピークと第二のピークの間は induction period (休止期) または dormant period (誘導期) と呼ばれる。そして右肩上がりに発熱速度が増加する期間 (加速期) を経て第二のピークに至り、その後に減速期に入るという過程をたどる。加速期の発熱にはけい酸三カルシウム  $3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$ ) の水和発熱の寄与が大きいとされ、また加速期においてセメントの凝結が始まるとされている<sup>2)</sup>。このよう

に凝結には初期水和の後の  $C_3S$  の水和が大きく関わっている。 $C_3S$  の水和の化学反応式は次のような式で示される。



凝結遅延効果の指標として誘導期が終了するまでの時間、あるいは第二のピークに至るまでの時間（図 2-1 の  $T_{max}$ ）が用いられることが多い。第二のピークの高さ（図 2-1 の  $dQ/dT_{max}$ ）が用いられる場合もある。

熱示差分析（DTA）による水和物生成量や硬化体の圧縮強度が用いられる場合もある。

### 2-1-2 有機系凝結遅延剤

凝結遅延剤は化学構造の観点から有機系と無機系に大別することができる。

まず、有機系凝結遅延剤について述べる。有機系凝結遅延剤の遅延メカニズムに関しては Young<sup>3)</sup>がそれまでに提唱されたメカニズムを整理して、吸着 (adsorption)、沈殿 (precipitation)、錯塩形成 (complexation)、核形成抑制 (nucleation control) の 4 つに分類している。吸着説はセメント粒子表面の鉱物相あるいは初期水和生成物に遅延剤が吸着することによってセメント粒子表面を覆い、それによってセメントと水との接触を抑制するとするものである。沈殿説は遅延剤と別の物質との反応から生成した不溶性塩がセメント粒子表面に沈殿して皮膜となり、これがセメント粒子と水との接触を抑制するとするものである。錯塩形成説は液相中に溶出したカルシウムイオンが遅延剤と錯塩を形成するために、水酸化カルシウムの析出が抑制されるとするものである。核形成抑制説は析出した水酸化カルシウムに凝結遅延剤が吸着することによってその結晶の成長を抑制するとするものである。それらの模式図を図 2-2 に示した。凝結遅延剤の種類によってメカニズムが異なる可能性が高く、一つのメカニズムですべてを説明するのは難しい。有機系凝結遅延剤に関しては吸着メカニズムで現象を説明する場合はほとんどである。

次に有機系凝結遅延剤の分子構造と凝結遅延性の関係について述べる。従来から凝結遅延性を示す有機化合物は特徴的な分子構造を有することが知られていた。代表的な 4 種類のタイプと具体的な化合物の例を図 2-3 に示した。これらに共通することは隣り合う 2 つの炭素原子 (C) の各々に酸素原子 (O) が結合していることから -O-C-C-O- という原子配列となる部分構造を有することである。図 2-3 に挙げられ

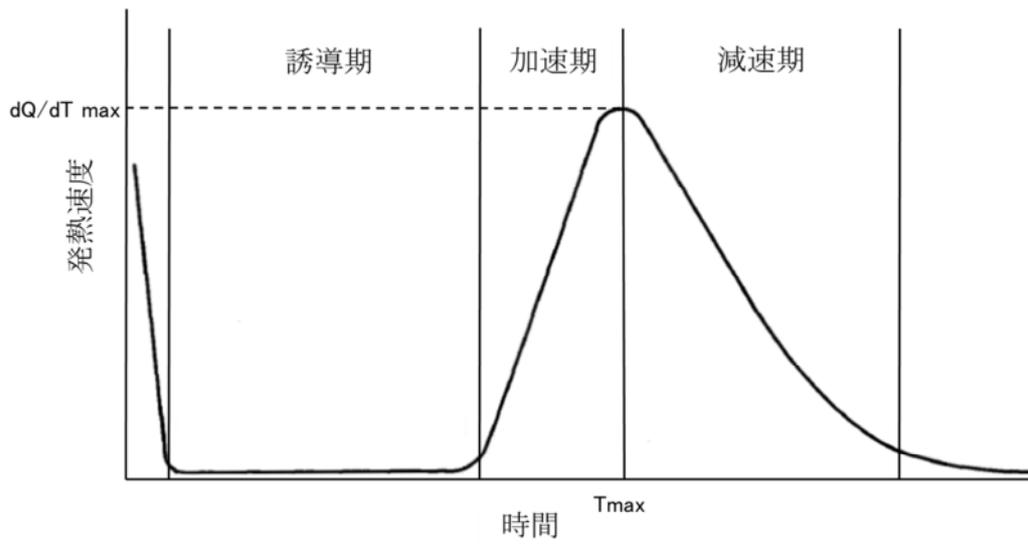


図 2-1 水和発熱速度曲線の模式図

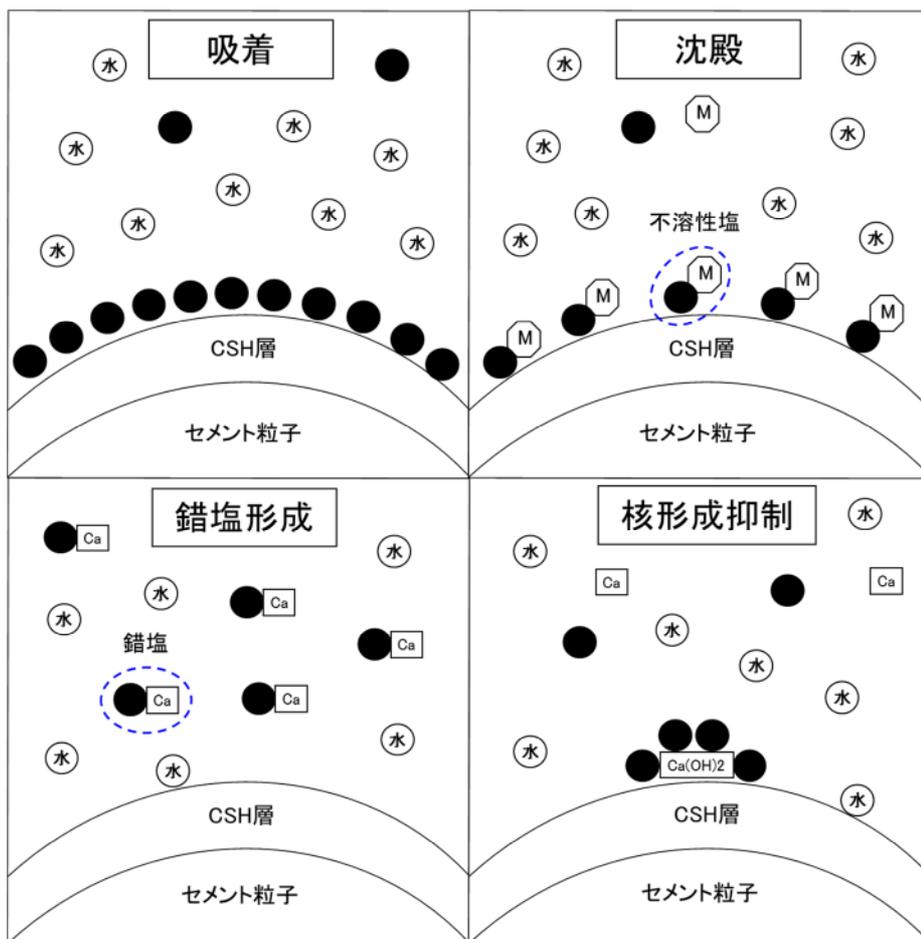


図 2-2 凝結遅延メカニズムの模式図

ている 2-ヒドロキシカルボン酸で説明する。2-ヒドロキシカルボン酸はカルシウムのような二価の金属と錯体を形成することが知られている。また一般に、5つの原子からなる環構造（5員環）は安定である。したがってセメントスラリー中では 2-ヒドロキシカルボン酸とセメント粒子表面のカルシウム原子とで図 2-4 に示したような 5員環の錯体構造が形成されている可能性が高い。また、図 2-3 に例示されている化合物の共通点として、このような錯体を形成しうる部分を有すること以外に多くの水酸基（OH）を有することが挙げられる。水酸基は親水性の基であり、水分子と水素結合する。そのため、有機化合物を水に溶解した際には周辺の水分子との水素結合によって、溶質である有機化合物の安定化に寄与する。しかし、凝結遅延におけるこれらの水酸基の役割や重要性についての研究は十分にはなされていない。

今までに述べた有機系化合物は比較的小さい分子の化合物である。これに対して小さい分子単位である単量体、すなわちモノマーが多数重合した構造を持つ重合体、すなわちポリマーと呼ばれる化合物がある。ポリマーは大きな分子、すなわち高分子と呼ばれる化合物の一つである。本論文ではポリマーを高分子化合物と呼ぶことにする。高分子化合物の中にはカルボキシル基（COOH）やスルホネート基（SO<sub>3</sub><sup>-</sup>）を持つものがあり、それらは市販のコンクリート用減水剤の主成分である。これらの官能基はセメント粒子に吸着することによってセメント粒子同士の凝集を抑制する。すなわち分散剤としての機能を持つ。この機能によって減水剤としての効果を発現している。しかし、吸着によって水との接触を妨げてしまう場合には凝結遅延を引き起こしてしまう。リグニンスルホン酸塩はその一例である。このように、高分子化合物の中には凝結遅延剤として作用するものがある。

次に個々の有機系凝結遅延剤について述べる。

ある種の糖類は凝結遅延性を有することが古くから知られている。糖類は炭素数が 5 または 6 である分子構造を単位としているものが多く、一つの単位からなる単糖および同種あるいは異種の単位がいくつか連結した多糖がある。低分子量の糖類は親水性である水酸基の全体に占める割合が大きいため水溶性である。しかしセルロースのような高分子量の多糖類は水に不溶性である。これは分子内の水酸基同士が水素結合で強く結合して結晶を形成しているために水分子が入り込めないためである。これらの水酸基の一部を親水性の低い構造に変化させることによって水溶性を向上させたセルロース誘導体が工業化されており、建設材料としても使用されている。セルロース誘導体の凝結遅延性については後述する。

糖類の代表的な分子構造を図 2-5 に示す。糖の中にはグルコースのように水溶液中では図 2-6 に示すように環状構造と鎖状構造が平衡状態で共存しているものがあ

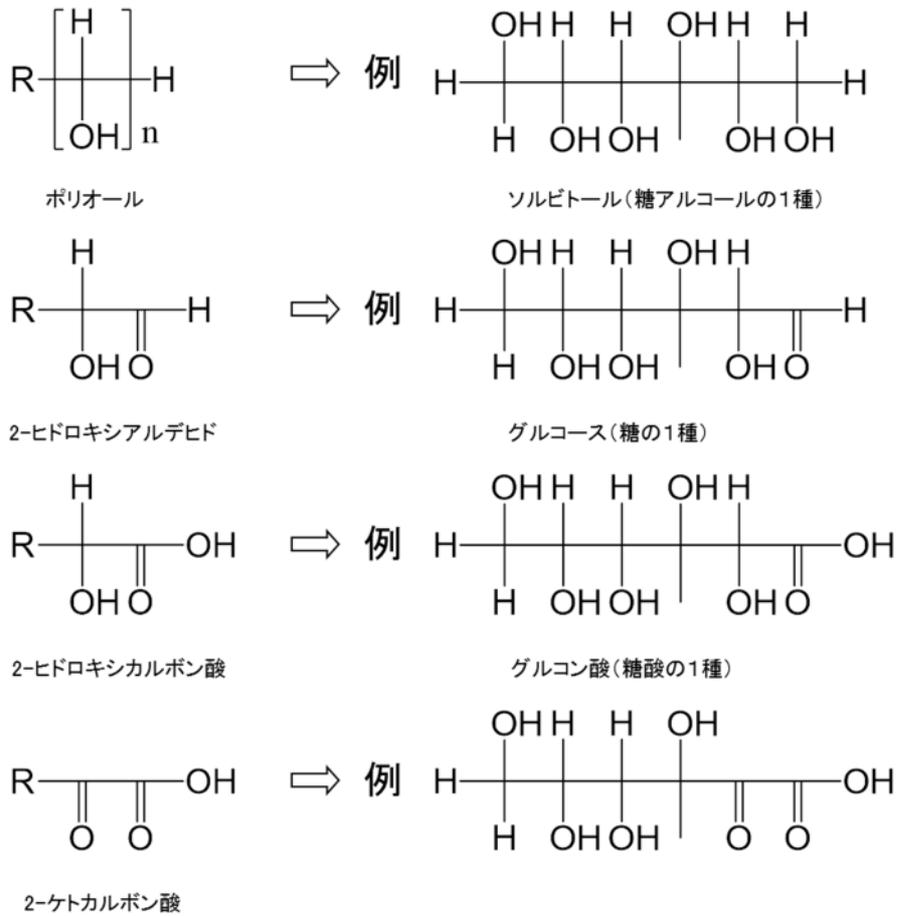


図 2-3 凝結遅延剤の代表的な分子構造とその例

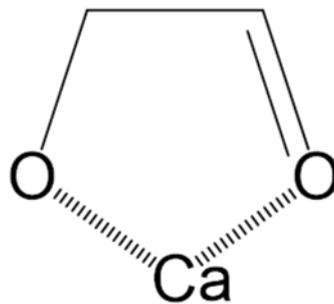


図 2-4 カルシウムを含む 5 員環錯体構造

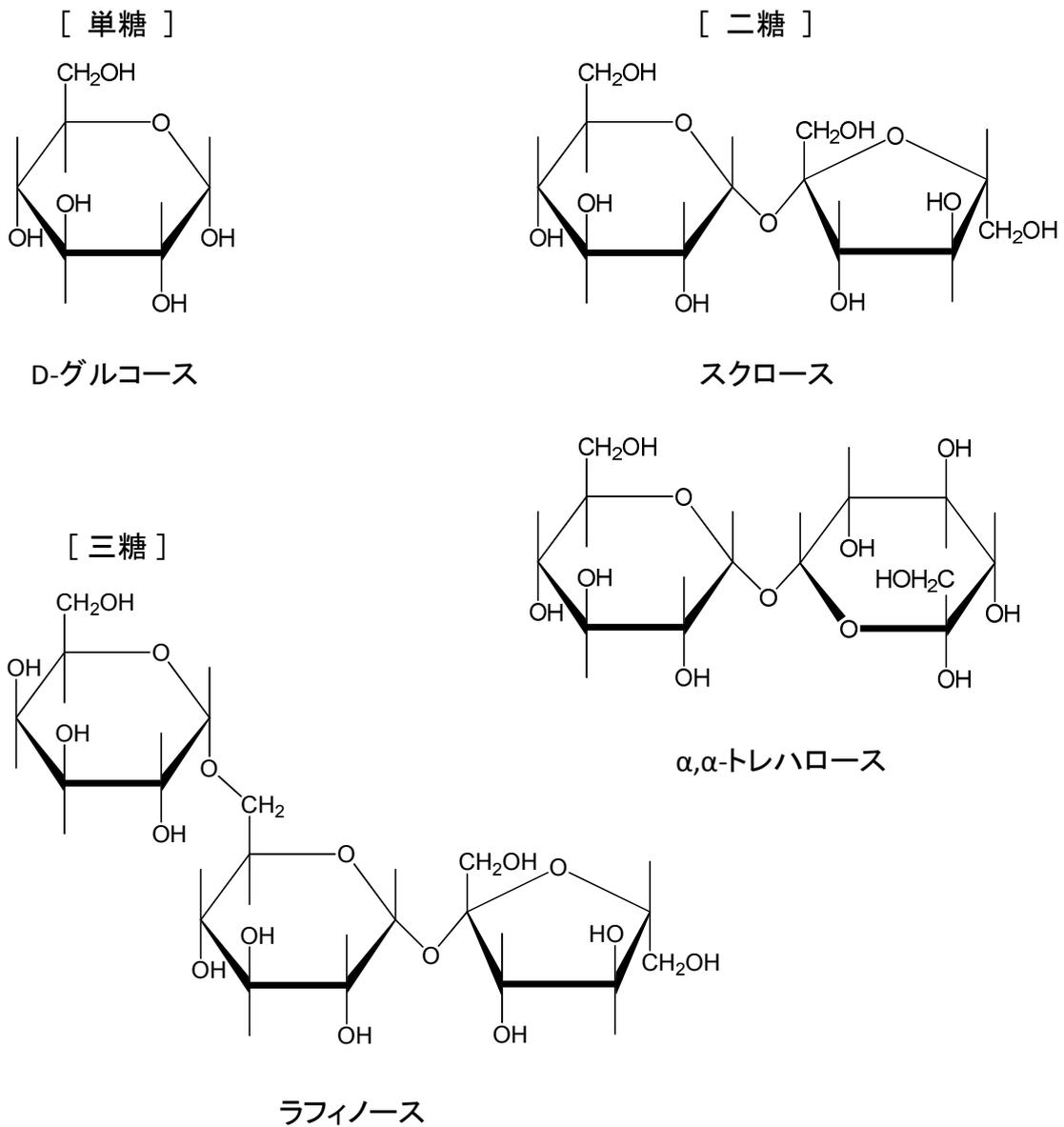


図 2-5 代表的な糖の分子構造

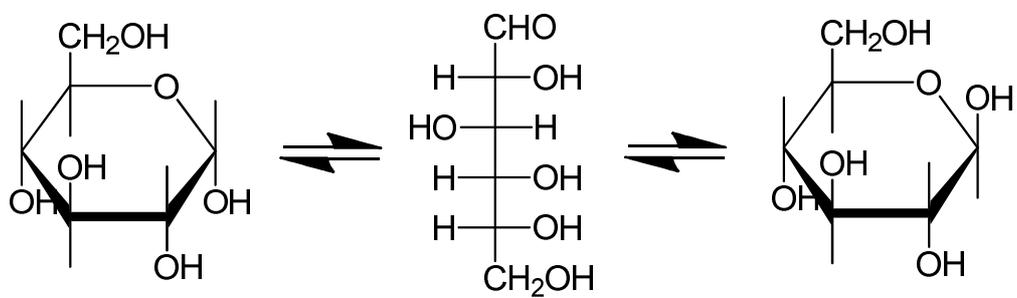


図 2-6 グルコースの環状構造と鎖状構造

る。グルコースの場合は水溶液中では環状構造をとっているものがほとんどである。環が開いて鎖状構造にならないければ図 2-3 の 2-ヒドロキシアルデヒドの構造とはならず、したがって図 2-4 のような 5 員環錯体を形成できない。なお、アルデヒド基には還元性があり、反応相手を還元すると自分自身は酸化されてアルドン酸に変化する。糖類の凝結遅延性を扱った論文の初期のものには還元性二糖という言葉がしばしば出るが、還元性という酸化還元反応の観点からみた特性そのものが凝結遅延に直接関わっているわけではなく、図 2-3 に示したような 2-ヒドロキシアルデヒド構造を有していることが直接的に関わっているので注意を要する。

二糖の場合には二つの単糖が連結している部分が加水分解することによって各々の単糖に変化し、それらは 2-ヒドロキシアルデヒドの部分をもつ鎖状構造をとる。しかし、各々の単糖のどの部分が連結に加わっているかによって加水分解のしやすさが大きく異なる。片方のアルデヒド基ともう片方の水酸基が結合している場合には容易に分解するが、アルデヒド基同士で結合している場合には分解は容易ではない。図 2-5 のスクロース（いわゆるショ糖）やトレハロースはアルデヒド基同士で結合しているために分解が容易ではなく、したがって 2-ヒドロキシアルデヒド構造もとることはできないと考えられる。しかし、実際にはスクロースは凝結遅延性を示す。これはセメントペーストという強塩基性（pH が 12 超）の条件下ではある程度は加水分解が進行している可能性が否定できない<sup>4)</sup>。このように各々の糖の構造によって凝結遅延性が異なってくるためにその点に注目した研究がなされてきた。以下にそれらを紹介する。

Bruere<sup>4)</sup>は図 2-7 に示すような実験結果から、まず、単糖と還元性二糖が凝結遅延を引き起こす原因はアルカリによって  $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル基（2-ヒドロキシカルボニル基と同義）を有する分子構造に変化しうる、また、アルカリ安定性の高いスクロースやラフィノースであっても強アルカリ条件下では一部が構造変化するために高い凝結遅延効果を示す、さらにトレハロースはアルカリに極めて安定であるために凝結遅延効果を示さないと推定した。

Thomas<sup>5)</sup>はアルカリ性水溶液中では還元糖は環状構造から鎖状構造に変化してカルシウムと錯体を作り、この錯体が水酸化カルシウム calcium hydroxide(CH)やケイ酸カルシウム水和物 calcium silicate hydrate (CSH) といった初期水和物生成物に吸着すると推定した。

Milestone<sup>6)</sup>はカルシウムシリケート水和物は表面に吸着したカルシウムイオンによってプラスに帯電しているが、糖や糖酸の陰イオンがこれに吸着した結果として負に帯電すると推定した。

Previte<sup>2)</sup>による等モル (C\*0.167 モル/g) での凝結遅延性の比較結果は図 2-8 に示すように三糖>二糖>単糖であった。また C\*等重量%では図 2-9 のようであった。概してスクロースとラフィノースの凝結遅延効果が他の糖よりも高いという結果が得られている。

なおスクロースは C\*0.1wt%を超える添加率ではセメントが急結するとの鈴木らの報告がある<sup>7)</sup>。

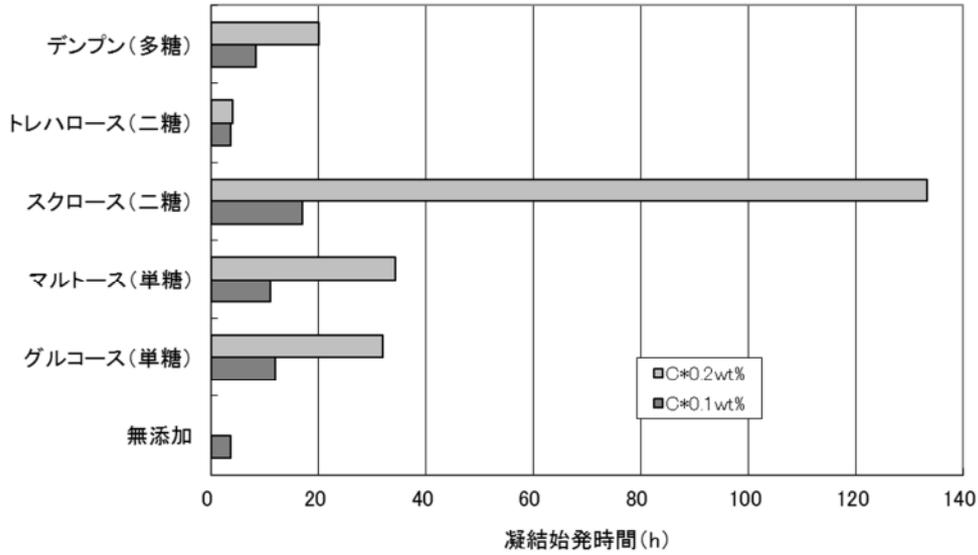
多糖の一種であるセルロースは水に不溶であるが、多数のヒドロキシル基 (OH) の一部をエーテル化したセルロースエーテル (CE) は水溶性である。図 2-10 に示すようにいくつかの種類がある。CE は増粘効果を有するため水中不分離性混和剤、コンクリート二次製品の成形助剤、あるいは塗り壁材料の垂れ防止用の成分として使用されている。近年になってセメントの凝結を遅延させる化合物として研究対象になっている。CE は C<sub>3</sub>S に対する吸着は弱く、C<sub>3</sub>S 内部からの溶出を抑制する効果はあまりないが、水和生成物である CSH や水酸化カルシウムとの吸着が強く、これらの核の成長を抑制するために凝結遅延が起こると推定されている。その強い吸着は水和生成物と CE の水酸基との間の水素結合あるいは錯体形成に起因するとされている<sup>8)</sup>。

Ou<sup>9)</sup>は遅延効果の高さを比較して HEC>HPMC>MC (略称の内容は図 2-10 参照) の順に大きいこと、HEC 同士の比較ではヒドロキシエチル基が少ないほど、また分子量が低いほど遅延効果が高いことを報告している。HEC の種類によっては C\*0.6wt%の添加でセメントペーストの発熱速度曲線の第二のピークが 36 時間にまで遅延したという実験結果が得られている。

ヒドロキシカルボン酸、すなわちオキシカルボン酸の代表的な例の分子構造を図 2-11 に示す。ここに挙げたグルコン酸、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸はいずれも図 2-3 に示した 2-ヒドロキシカルボン酸の分子構造を有しており、そして凝結遅延効果を持つことが確認されている。特にグルコン酸とクエン酸は効果の高い凝結遅延剤とされている。

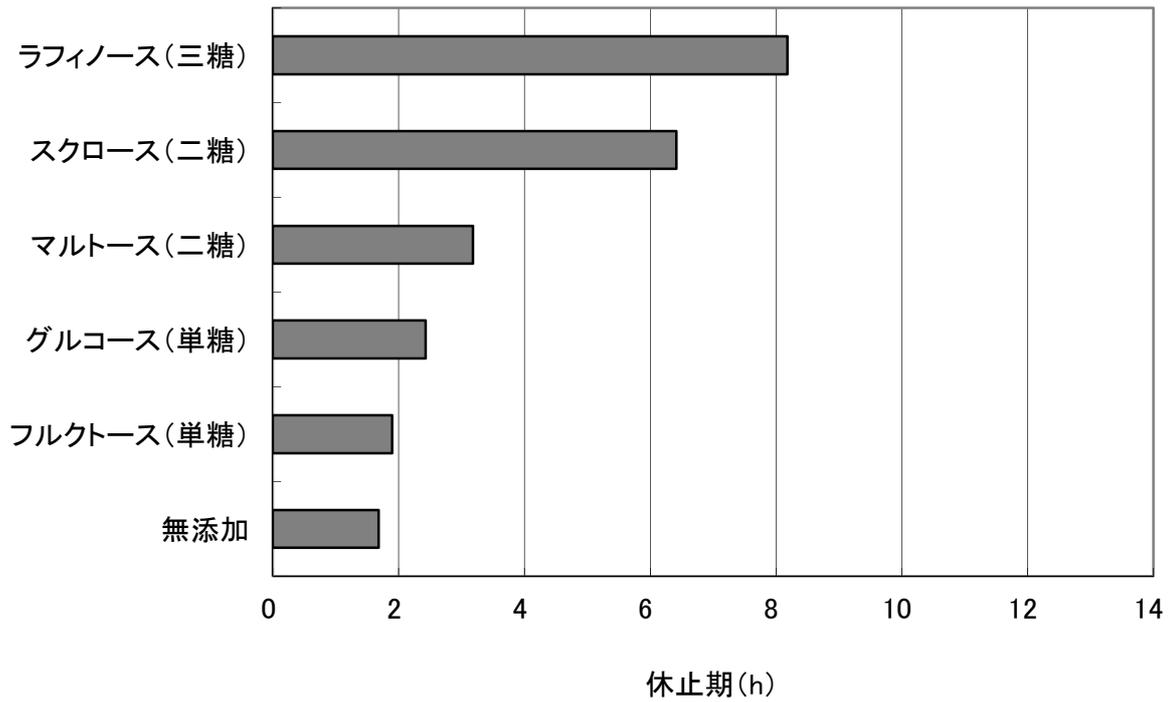
グルコン酸は金属と錯体を形成する機能を有することから金属表面処理剤として、またカルシウムと難溶性の塩を作ることから食品添加物として使用されている。セメントの凝結遅延メカニズムについては吸着説を採る場合が多い。Singh<sup>10)</sup>は各種のグルコン酸塩の凝結遅延効果を比較して効果の高い順に Na 塩>K 塩>Mg 塩>Ca 塩という結果を得ている。

クエン酸は食品添加物などに使用されている物質であるが、建設材料の分野ではジェットセメントの凝結制御剤として用いられている。Singh<sup>11)</sup>はクエン酸の添加率



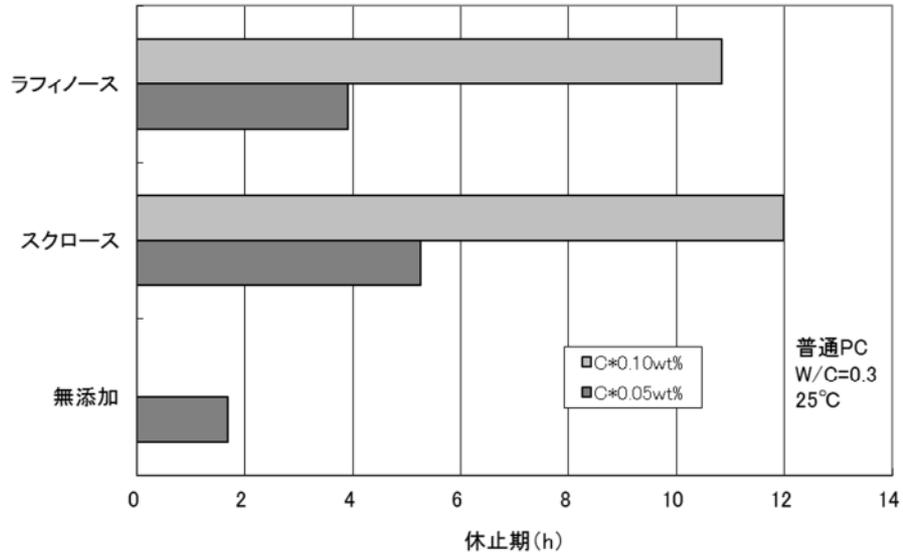
文献 4) を基に作図

図 2-7 糖類の凝結遅延性の比較



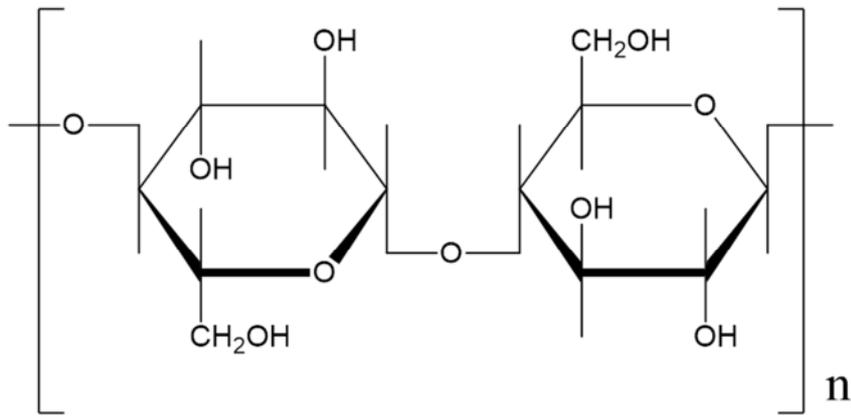
文献 2) を基に作図

図 2-8 等モル添加における糖類の凝結遅延性の比較

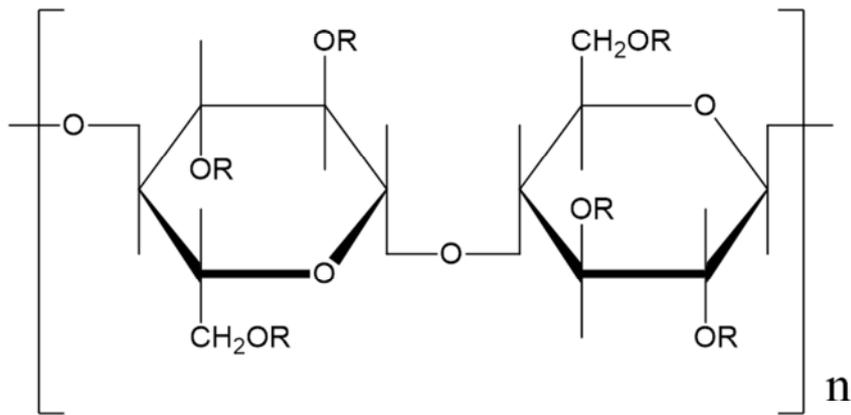


文献 2) を基に作図

図 2-9 等重量%添加における糖類の凝結遅延性の比較



セルロース



セルロースエーテル

- |  |      |                   |
|--|------|-------------------|
| R=CH <sub>3</sub> またはH   | MC   | メチルセルロース          |
| R=CH <sub>2</sub> COOH またはH                                      | CMC  | カルボキシメチルセルロース     |
| R=CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> またはH                     | HPC  | ヒドロキシプロピルセルロース    |
| R=(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> H またはH        | HEC  | ヒドロキシエチルセルロース     |
| R=CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> または CH <sub>3</sub> またはH | HPMC | ヒドロキシプロピルメチルセルロース |

図 2-10 セルロースエーテルの分子構造

を高くするとセメント粒子のゼータ電位が低下することからクエン酸イオン（陰イオン）がセメント粒子に吸着していると考え、そしてその吸着したクエン酸によってセメント粒子が覆われることが凝結遅延の一因であると推定している。

Moeschner<sup>12)</sup>はクエン酸の添加によって  $C_3S$  と  $C_3A$  の溶解が遅くなり、また、細孔溶液中のクエン酸がほとんどなくなるという実験結果とクエン酸がカルシウムイオンと錯体を形成することはほとんどないという熱力学的計算結果から、凝結遅延の原因はクエン酸イオンがセメント粒子に吸着して保護層を形成して、これが溶解を遅らせていることにあるとしている。

リンゴ酸については Rai<sup>13)</sup>は  $C^*2wt\%$ までの添加は凝結を遅延させる効果があるが、それを超えると逆に促進する効果があるとしている。

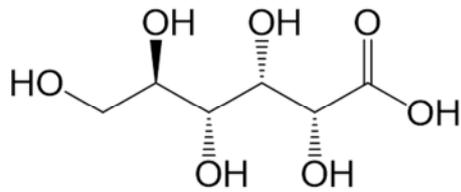
Brough<sup>14)</sup>はケイ酸ナトリウムを刺激剤とする高炉スラグを用いて、リンゴ酸を高炉スラグの  $0.5wt\%$ 添加することによって凝結始発が4時間から10時間にまで遅延し、また、食塩の併用によってさらに遅延したとしている。

トリエタノールアミン  $N(CH_2CH_2OH)_3$  は一般的には凝結促進剤として位置づけられている。トリエタノールアミンは水溶液中のアルミニウムイオンと安定なキレートを作ることが知られている。したがって、セメントが水と接触した際に  $C_3A$  から液相中に溶出したアルミニウムがトリエタノールアミンによってキレートを作るために、さらなる溶出を促され、結果的に  $C_3A$  の水和を促進していることになるものと考えられる。Ramachandran<sup>15),16)</sup>はトリエタノールアミンは  $C_3A$  には促進剤として作用するが、 $C_3S$  には遅延剤として作用して誘導期を延長させると報告している。Heren<sup>17)</sup>はエタノールアミン類同士の凝結遅延効果を比較し、遅延効果の高い順にトリエタノールアミン (TEA)、ジエタノールアミン (DEA) およびモノエタノールアミン (MEA) であり、また TEA の  $0.5wt\%$ 添加によって終結凝結時間は  $8.5h$  までに遅延されたという実験結果を報告している。

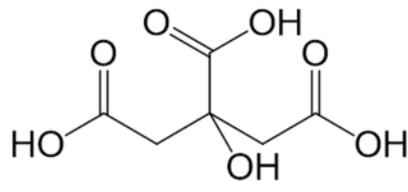
次に、有機系凝結遅延剤同士の凝結遅延性の比較について述べる。

山本<sup>18)</sup>は凝結遅延剤を添加したセメントモルタルの凝結始発時間と無添加のそれとの比(%)を指標として各種の遅延剤を比較し、分子構造との関係を検討している。図 2-12 はその実験結果の抜粋であり、スクロースとグルコン酸が最も遅延性が高いという結果が示されている。

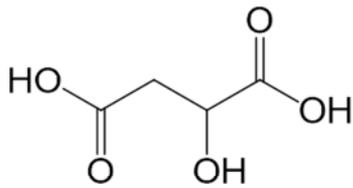
竹内<sup>19)</sup>は各種の有機物を添加したセメントペーストの水和発熱速度曲線における第二ピーク到達時間（図 2-2 における  $T_{max}$ ）を比較検討している。図 2-13 はその実験結果の抜粋である。 $C^*0.1wt\%$ の添加率ではグルクロン酸や2-ケトグルタル酸よりも凝結遅延性の低かったグルコン酸は、 $C^*0.3wt\%$ に増量すると急激に高くなっ



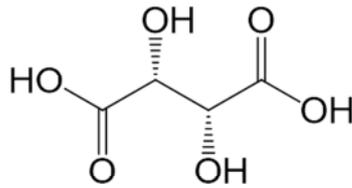
グルコン酸



クエン酸

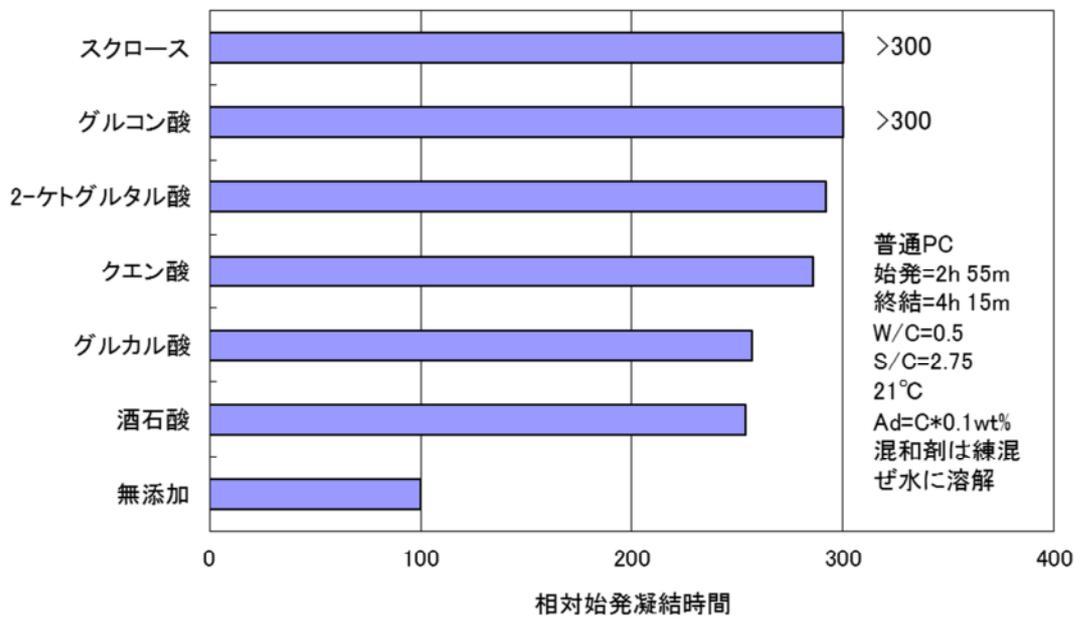


リンゴ酸



酒石酸

図 2-11 代表的なヒドロキシカルボン酸の分子構造



文献 18) を基に作図

図 2-12 遅延剤を添加したモルタルの相対凝結始発時間の比較

ている。

Wilding<sup>20)</sup>は水和発熱速度曲線における第二ピークまでの到達時間の逆数と第二ピークの高さを各々、X軸とY軸として各種の化合物の位置づけを明らかにしている。図2-14はそれらの抜粋であり、図の左下に向かうほど凝結遅延性が高くなる傾向にあることを示す。

### 2-1-3 無機系凝結遅延剤

凝結遅延効果を有する無機物質としてリン酸塩、水酸化銅、亜鉛化合物などが挙げられ<sup>21)</sup>、その中でも遅延効果が高いとされるのは亜鉛化合物や鉛化合物である。

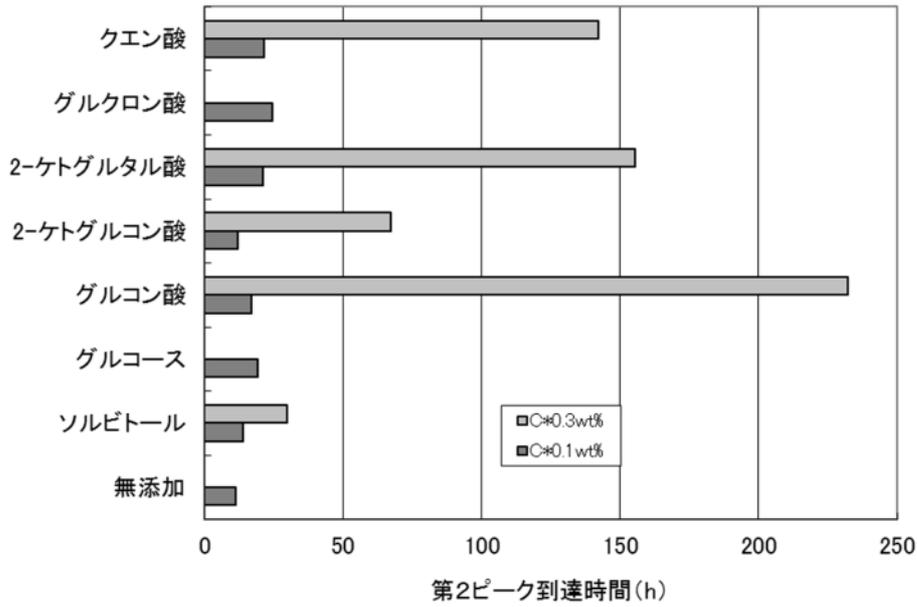
一般に、無機化合物による凝結遅延はセメント粒子表面に難溶性物質の被膜が生成することによってセメントと水との接触が阻害されるためであるとされている。

図2-15はその模式図である。たとえばオルトリン酸イオン ( $P_2O_7^-$ ) はセメントペーストの液相中のカルシウムイオン ( $Ca^{2+}$ ) と結合してセメント粒子表面に難溶性のリン酸カルシウムを生成させ、これが保護膜のように水との接触を妨げるとされている<sup>22),23)</sup>。

Lieber<sup>24)</sup>は種々の鉛化合物あるいは亜鉛化合物を添加したセメントの凝結時間を測定した結果、C\*0.1mass%未満の添加率であっても凝結遅延を引き起こすこと、遅延効果はセメントの比表面積およびセメント中の  $C_3S$  量に依存すること、28日強度は無添加の場合よりも高くなることを見出した。また凝結遅延している間は水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) が生成していないこと、酸化亜鉛を添加した場合には亜鉛酸カルシウム ( $Ca[Zn(OH)_3 \cdot H_2O]$ ) が生成していることを明らかにした。そして、 $C_3S$  の水和が認められるのと同時に亜鉛酸カルシウムが消失し始めることをX線回折によって確認した。なお亜鉛酸カルシウムをセメントに添加しても酸化亜鉛のような凝結遅延は起こらなかった。これらの現象について、酸化亜鉛はいったん溶解した後にセメント粒子表面で水酸化亜鉛の沈殿となり、さらに亜鉛酸カルシウムへ変化するが、難溶性の亜鉛酸カルシウムはそのメカニズムを取らないためではないかと推定している。

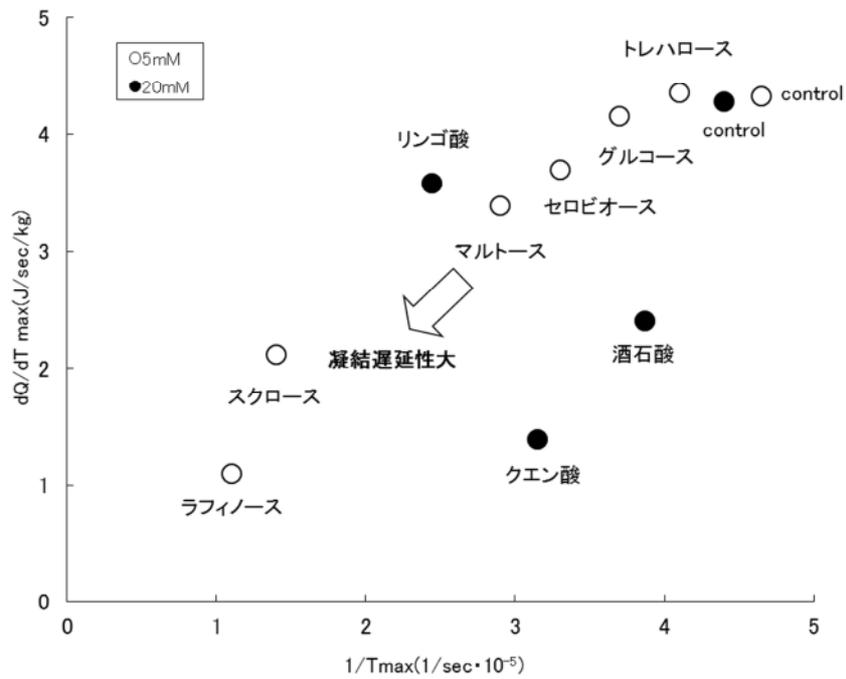
Thomas<sup>25)</sup>は硝酸鉛を用いた凝結遅延メカニズムの研究において、沈殿した水酸化鉛がコロイド状のゲルとなってセメント粒子の表面に保護膜のように存在していることを電子顕微鏡によって確認し、この保護膜が凝結遅延を引き起こしていると推定している。

Wilding<sup>20)</sup>は種々の金属塩を添加したセメントペーストの水和発熱速度曲線から



文献 20) を基に作図

図 2-13 遅延剤を添加したセメントペーストの第 2 ピーク到達時間



文献 20) を基に作図

図 2-14 遅延剤を添加したセメントペーストの第 2 ピーク到達時間

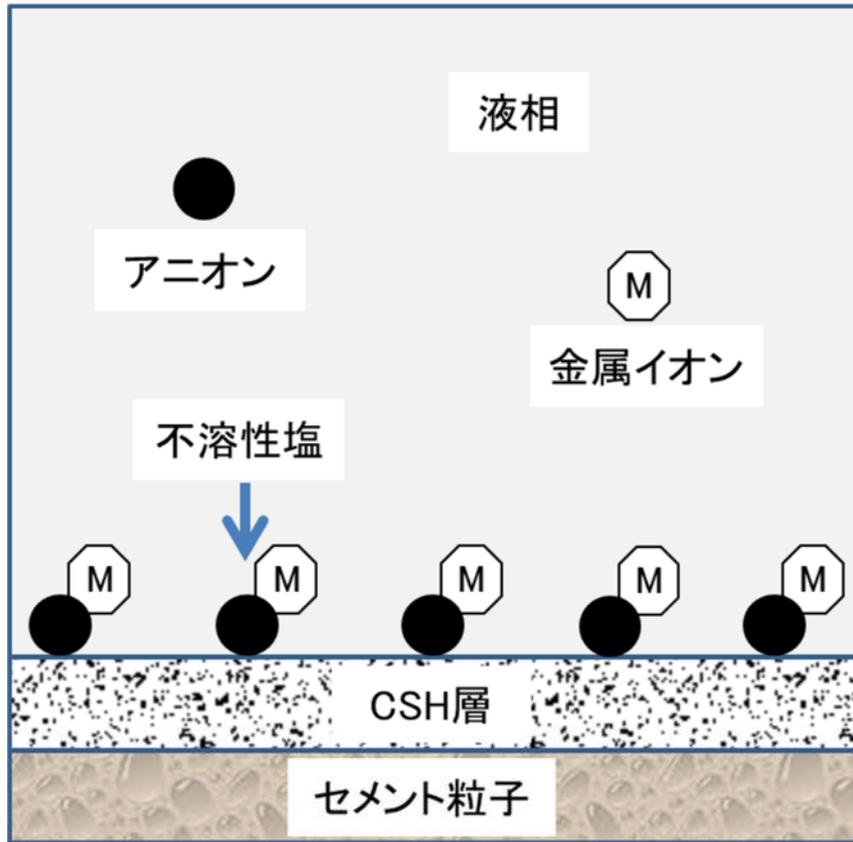


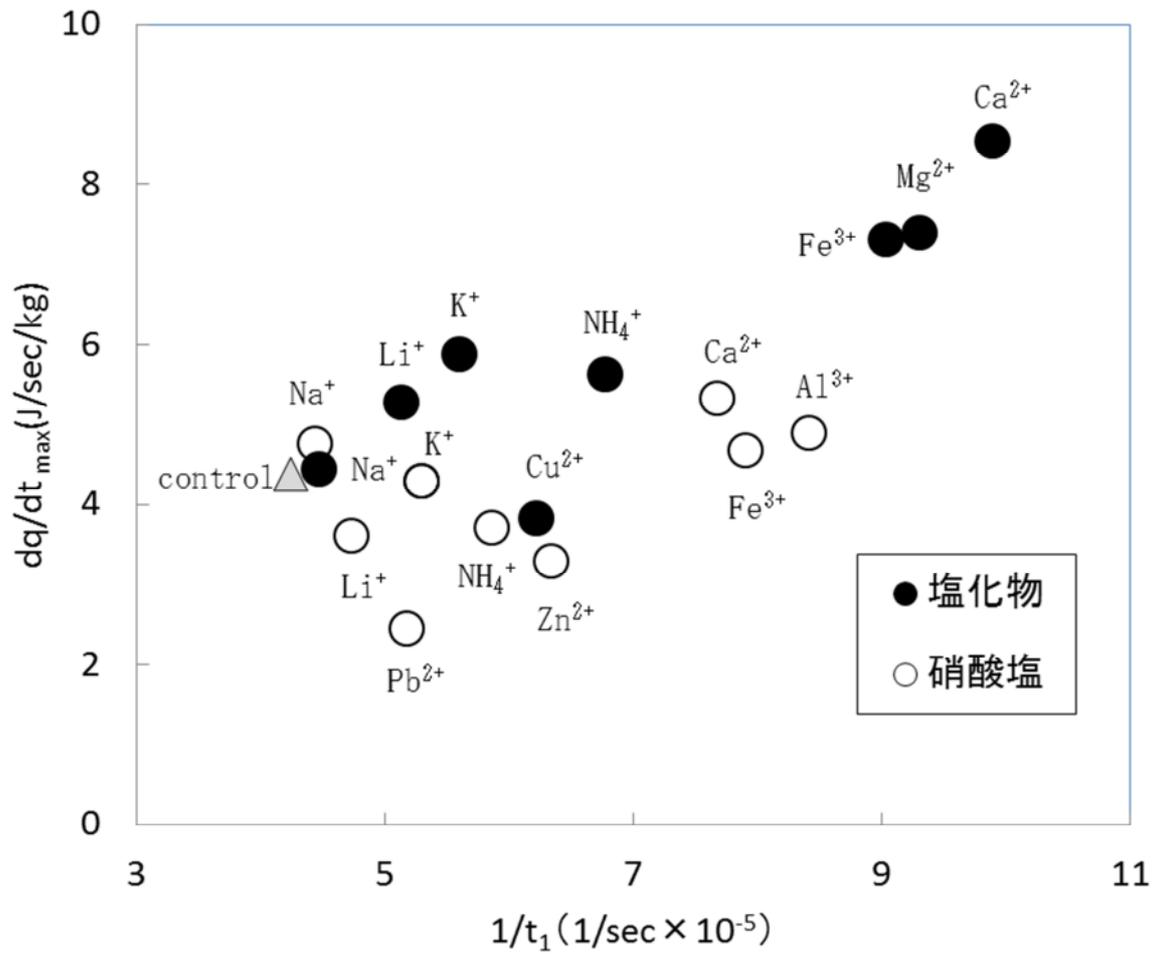
図 2-15 難溶性塩による凝結遅延のメカニズムの模式図

凝結に及ぼす効果についての各化合物の位置づけを明らかにしている。その実験結果の抜粋データを基に作図したのが図 2-16 である。無添加であることを示す control ( $\Delta$ ) と比較すると硝酸鉛，硝酸亜鉛および塩化銅 (II) は  $dq/dt_{max}$ ，すなわち第二ピークが低く，急激な発熱が抑制されていることがわかる。ただしピークに至るまでの時間，言い換えると凝結時間はむしろ長くなっている。Wilding は  $Pb^{2+}$ ， $Zn^{2+}$  および  $Cu^{2+}$  は凝結遅延効果を有しており，効果の高い順に  $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$  であるとしている。 $Ca^{2+}$  などの塩は control よりも凝結遅延効果が認められるがこれについては「2-2 凝結促進剤」において述べる。また，Wilding は Pb 塩や Zn 塩に関する Thomas の研究<sup>25)</sup>などに触れて，凝結遅延はセメント粒子表面に沈殿してできるこれら水酸化物ゲルの厚く，非透過性の被膜と関係していると述べている。さらにセメントの水和反応について水和は初期水和物である CSH ゲル保護膜を透過する水と溶質の拡散に支配される。そのため，水和速度はその被膜の透過性と結合しやすさ（ゲルの凝集性）に依存すると推定している。

Ortego<sup>26)</sup>は示差熱分析と FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）を用いて硝酸鉛と硝酸亜鉛の凝結遅延のメカニズムを調べた。その結果，鉛の場合は生成した不溶性物質（おそらくは硫酸鉛あるいはヒドロキソ硫酸鉛）の層によって  $C_3S$  と水との接触が物理的に阻害されることによって凝結遅延が起こると推定し，亜鉛の場合はなんらかの化学的な阻害によって起こると推定している。

Kakali<sup>27)</sup>は種々の遷移金属の酸化物の凝結に及ぼす影響を評価するにあたって，混和剤としての添加ではなく，セメント原料として金属酸化物をセメントとともに焼成してクリンカを作成した。酸化亜鉛をセメント原料として取り込んだ場合は混和剤としてセメントに添加した場合ほどには凝結遅延効果は認められなかった。クリンカ鉱物の結晶格子に取り込まれた亜鉛は溶解して亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ ) になるのが遅いためであると推定している。また，カルシウムイオンが十分あれば，亜鉛酸カルシウムの結晶が生成すると推定している。酸化銅 (II) の場合，熱分析の結果から  $Cu(OH)_2$  が生成していると推定され，この  $Cu(OH)_2$  の皮膜が凝結遅延を引き起こしているであろうと推定している。この  $Cu(OH)_2$  は時間の経過とともに認められなくなった。

クリンカを製造する際の酸化銅 (II) の添加の影響は Ma<sup>28)</sup>も検討している。酸化銅の添加によって誘導期が延長された。しかし  $Cu(OH)_2$  の存在は熱分析からは認められず，被膜の成分についてはさらなる検討が必要であるとしている。凝結に影響をおよぼす他の銅化合物としては塩基性硫酸銅や塩基性炭酸銅が挙げられる。中原<sup>29)</sup>は塩基性硫酸銅の添加率を変えた場合の凝結始発時間を測定したと



文献 20) を基に作図

図 2-16 凝結遅延および促進における無機化合物の位置づけ

ころ、無添加の場合には1時間40分であった始発時間が、添加率0.2%までは添加率が高くなるにつれて少しずつ短くなり、それ以上の添加率では逆に延長し、1%では始発が12時間以上にまで長くなったと報告している。

吉川<sup>30)</sup>は塩基性炭酸銅によるモルタルの凝結遅延を測定したところ、同じ添加率の酸化銅Ⅰや酸化銅Ⅱよりも始発時間が長くなることを見出している。そして、セメントの0.2%の添加率で2日、1%の添加率で9日程度にまで始発時間が延長されたと報告している。

Liu<sup>31)</sup>は酸化マグネシウム(MgO)系膨張セメントにおいてMgOの添加で凝結が遅延するのはMgOの水和によって生成したMg(OH)<sub>2</sub>の結晶微粒子がセメント粒子の保護層として作用するためであるとしている。

オルトリン酸塩の凝結遅延効果は前述したようにLieber<sup>22)</sup>が報告している。またBenard<sup>23)</sup>はそのメカニズムについて検討しており、初期のオルトリン酸塩濃度が高いほどカルシウムイオンやシリケートイオンの発生が遅いことからオルトリン酸イオンがC<sub>3</sub>Sに吸着することによってC<sub>3</sub>Sの溶解が遅くなったためであると推定している。さらにオルトリン酸濃度がある特定の濃度の場合、リン酸カルシウムの沈殿が生成すると推定している。

## 2-2 凝結促進剤

凝結促進剤はセメントの凝結を早める効果を持つ混和剤である。JIS A 6204 コンクリート用化学混和剤においては減水剤の促進型としての規定があり、たとえばAE減水剤の促進型は始発が+30分以下、終結が+0分以下の範囲で凝結させるものとされている。なお、標準型は始発、終結ともに-60~+90分である。

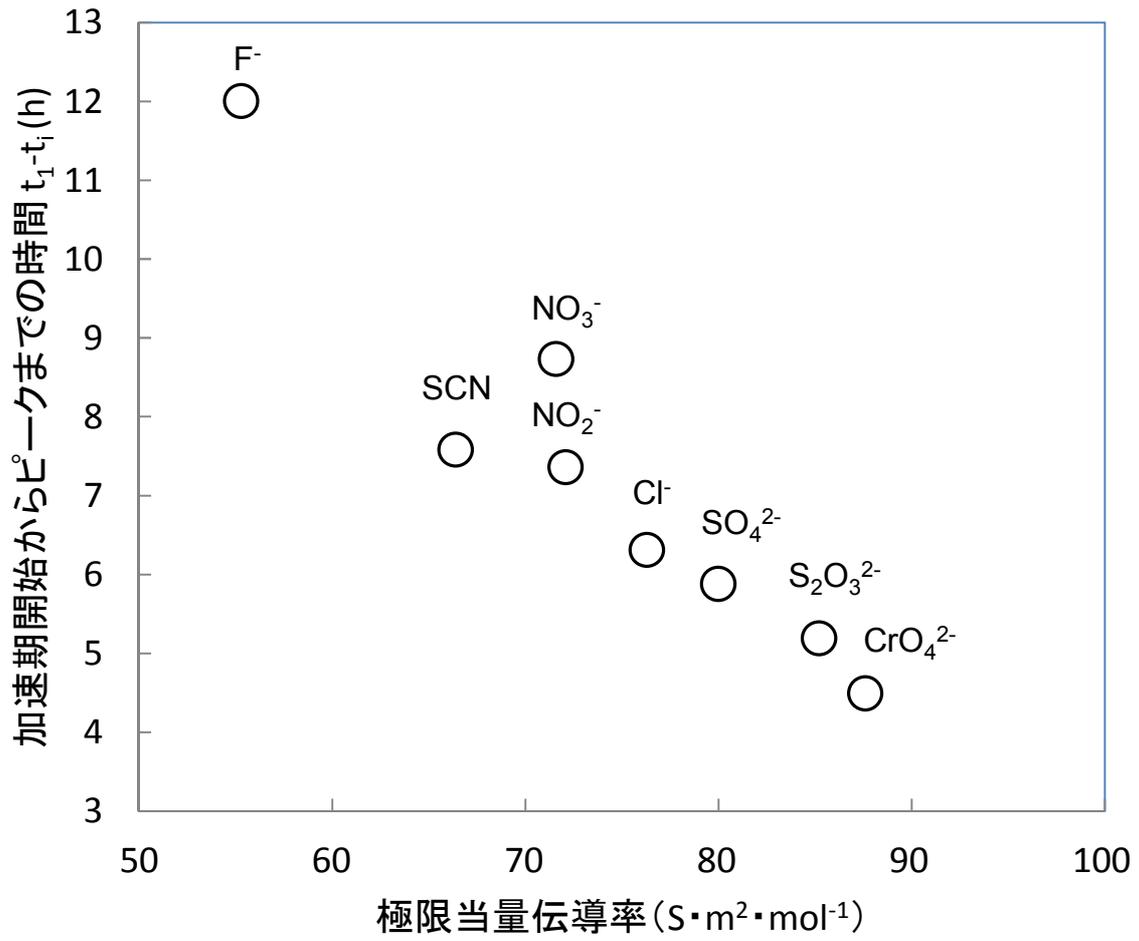
凝結を促進するためには液相中のカルシウムイオンが過飽和に到達するまでの時間を短縮する必要がある。それにはセメント内部から液相へのカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) と水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) の溶出速度を高めることが有効である。 $\text{OH}^-$ の液相への溶出を促進するには移動速度の高い陰イオンを添加して  $\text{OH}^-$ と入れ替わりに内部に拡散させていくことが有効であるとされている。たとえば塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) はセメント粒子表面に生成した初期水和物中の拡散速度が高く、 $\text{Ca}^{2+}$ や  $\text{OH}^-$ の液相への溶出を促進するとされている<sup>21),32)</sup>。

有機系凝結促進剤として挙げられるのはトリエタノールアミンだけである。前述したように  $\text{C}_3\text{A}$  に対しては凝結促進効果が認められるが  $\text{C}_3\text{S}$  に対しては凝結遅延効果が認められる。

無機化合物には凝結促進効果を有するものが多数あり、亜硝酸塩、硝酸塩、硫酸塩、チオシアン酸塩、炭酸塩などが挙げられる<sup>21)</sup>。また、鉄筋を腐食させるという短所があるものの、塩化カルシウムにも凝結促進効果がある。

無機物質の中には水に溶解した際に陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)に解離するもの、すなわち電解質と呼ばれるものがある。各々の電解質の水溶液は固有の電気伝導特性を有しているが、これは濃度の影響を受ける。そこで溶媒の寄与を除いた溶質(電解質)のみによる伝導率を当量(モル濃度×イオンの価数)で割った値を当量伝導率(equivalent conductivity)と定義する。溶質間の相互作用をなくするために溶質間の距離を無限大にする、すなわち溶質の濃度を0に近づけるとした場合の当量伝導率を極限当量伝導率(limiting equivalent conductivity)と定義する。極限当量伝導率はイオンの移動速度の指標となるものである。

近藤<sup>32)</sup>は種々の無機塩についてセメント水和物中の拡散係数を求めた。その結果、 $\text{Cl}^-$ の拡散係数は対イオンとなる金属イオンのそれよりも大きく、たとえばカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) の2倍程度にもなることを明らかにした。次に極限当量伝導率を求めて水和発熱速度データとの関係を調べて、極限当量伝導率の高いアニオンほど水和を促進する効果が高いことを明らかにした。図 2-17 は種々のカリウム塩を  $\text{C}^*1\text{mass}\%$  添加した合成エーライト ( $\text{C}_3\text{S}$ ) ペーストについての近藤の実験結果から



文献 32) を基に作図

図 2-17 極限当量伝導率と t<sub>1</sub>-t<sub>i</sub> の関係

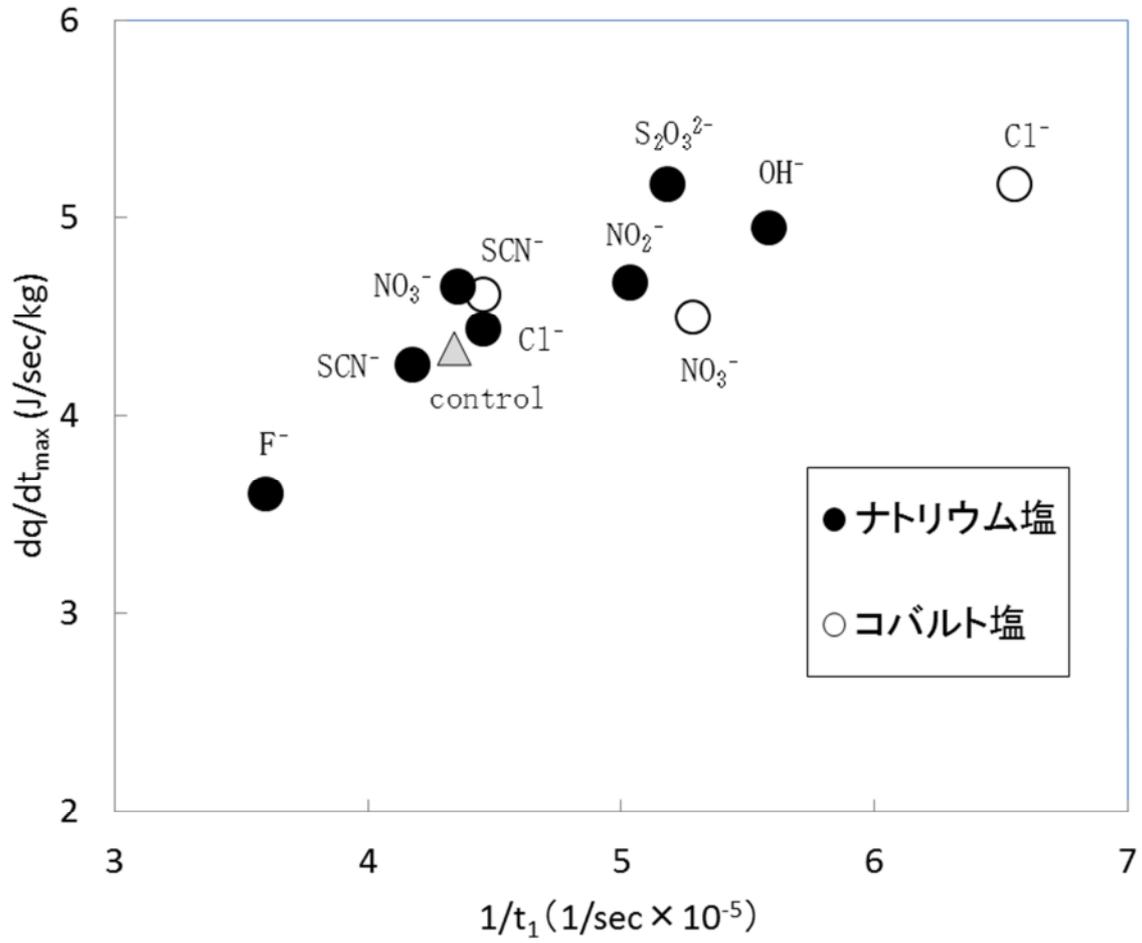
抜粋したデータを元に作図したものである。極限当量伝導率が高くなる（イオンの移動速度が高くなる）につれて図 2-1 の水和発熱曲線における加速期開始 ( $t_i$ ) からピーク ( $t_1$ ) に至るまでの時間 ( $t_1 - t_i$ ) が短くなっている（急速に水和が進行する）ことがわかる。このように水和を促進する効果があるアニオンとして硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) およびチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) などが挙げられる。なお、フッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) が凝結遅延性を示しているのは不溶性であるフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が生成して、それがエーライト粒子表面を覆っているためであると考えられる。

また、種々の金属塩化物を比較した結果、その金属の水酸化物が水に対して易溶性であるもの ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) は凝結促進効果があり、難溶性であるもの ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) は凝結遅延効果があることも明らかにした。

カロリメトリを用いた比較はその後、Wilding<sup>20)</sup>も行っている。図 2-18 は種々のアニオンの凝結への影響度を比較するためにそれらのナトリウム塩 (●) またはコバルト塩 (○) をアニオン濃度が 1g/L となるように添加したセメントペーストの水和発熱速度の測定結果を示したものである。control ( $\Delta$ ) は無添加の場合のデータである。図の横軸には発熱曲線の第二ピークに到達する時間の逆数を取っているのので右方向に行くほど凝結促進性が高いことを示し、また、上方向に行くほど加速期の水和発熱速度が高いことを示している。総じてこれらのアニオンは凝結促進性を示した。ただしチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) は凝結促進性が明確ではない結果であった。また、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の効果は対イオンである金属カチオン（ここでは  $\text{Na}^+$  または  $\text{Co}^{2+}$ ) の違いにも影響されるようであった。フッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) はここでも凝結遅延性を示した。

前述した図 2-16 は種々のカチオンを含む塩化物 (○) または硝酸塩 (●) のセメントの凝結に対する効果を比較した Wilding の実験結果<sup>20)</sup>をまとめたものである。control ( $\Delta$ ) は無添加のデータである。この図から凝結促進効果を有するのは高い順に  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \gg \text{NH}_4^+, \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$  であるとしている。一方、 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{Cu}^{2+}$  を添加した場合にはピークにおける発熱速度が無添加の場合よりも低いことがわかる。

Wilding の実験では凝結促進効果が明確ではなかったチオシアン酸塩については、後に Wise<sup>33)</sup>によって、その効果が認められたとする実験結果が報告されている。種々のチオシアン酸塩を添加したセメントペーストの  $-5^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  および  $20^\circ\text{C}$  の環境温度における水和発熱速度を測定した結果、カルシウム塩が最も水和を促進し、かつセメント硬化体の圧縮強度を高める効果があったとしている。 $0^\circ\text{C}$  での結果を例に



文献 20) を基に作図

図 2-18 ナトリウム塩およびコバルト塩の凝結促進効果

とると、無添加の場合に約 36h であった第二ピーク到達時間がチオシアン酸カルシウム 1.5mass% 添加によって約 24h に短縮されている。なお、試料の凍結は認められなかった。

ここで、カルシウム化合物が凝結に及ぼす効果に関する論文をいくつか取り上げる。

セメント粒子から液相中に溶出した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は過飽和濃度に達した後に、液相中で核が生成し始め、結晶が成長していく<sup>34),35)</sup>。析出に伴って液相中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  濃度が低下するためにセメント粒子からの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶出が進む方向に平衡が移動するとされている。

Odler<sup>36)</sup>は  $\text{C}_3\text{S}$  ペーストの練混ぜ水にシュウ酸を添加することによって不溶性のシュウ酸カルシウムを析出させ、液相中のカルシウム濃度を低下させ、その結果として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶出を促進させる実験を行っている。 $\text{C} \cdot 2\text{mass}\%$  の添加率の場合、初期の数時間の水和度は無添加の場合よりも高かった。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の析出を促すために結晶核としての  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (BET 比表面積  $7.8\text{m}^2/\text{g}$ ) をあらかじめ  $\text{C}_3\text{S}$  に添加しておいたが、これは誘導期の短縮 (凝結の促進) にはほとんど効果が認められなかった。

内川<sup>37)</sup>はクリンカに  $\text{CaO}$  あるいは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を 1-3mass% 添加してから混合粉砕したものの水和挙動を調べた結果、水和発熱曲線の第 2 ピークまでの時間が短縮されること、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  の濃度が無添加のものよりも高く、反応初期から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が過飽和状態になっていることを見出した。容易に水に溶けて  $\text{Ca}^{2+}$  源と  $\text{OH}^-$  源となる物質を添加することによって意図的に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の過飽和状態を作り出したものと言える。

加藤<sup>38)</sup>は微粉砕した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  をセメントに添加することによってセメントペーストの凝結促進が認められたと報告している。特に平均粒径  $5\mu\text{m}$  以下にまで粉砕した場合に効果が顕著であり、水和発熱曲線の第 2 ピークまでの時間が短縮された。また  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の液相中の濃度は早期に低下し始めた。これらの結果から加藤は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の微粉が結晶核として作用し、それが  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の過飽和溶解濃度を低下させて水和を促進させたと推定している。

以上のように、適切なカルシウム源を投入することによって凝結が早められる可能性があると言えるようである。

透過軟 X 線顕微鏡は X 線としては比較的波長の長い X 線を用いた顕微鏡である。光学顕微鏡よりはるかに解像度が高く、また、水分を含む試料の観察が可能であることからセメントの水和反応を停止させることなく、経時的に水和生成物などの形

態の変化を追うことができるという特長を持っている。Juenger<sup>39)</sup>は透過軟 X 線顕微鏡を用いて塩化カルシウムが水和を促進するメカニズムを検討した。あらかじめ水酸化カルシウムと石こうで飽和させた水、 $C_3S$ および塩化カルシウム( $C_3S*2mass\%$ )を練混ぜ、練混ぜから 18 分後、80 分後、120 分後の  $C_3S$  粒子の様子を示したものが図 2-19 である。粒子表面にいわゆる外部生成物 (outer product) として針状物質が生成し、粒子内部に内部生成物 (inner product) として不定形物質が生成していることがわかる。塩化カルシウムを添加していない場合にはこのような変化は認められなかった。黒色から灰色に変化しているのは透過度が高くなったこと、すなわち低密度になっていることを示している。Juenger はこれらの結果から内部生成物はおそらくは CSH、それもカルシウム分が少ない CSH であり、塩化カルシウムは内部生成物の生成を促進していると考えた。さらにそのメカニズムについては図 2-20 の模式図を用いて次のように推定している。セメント粒子の表面に生成した CSH は当初は図 2-20 の a のように分散しているが、塩化カルシウムによって図 2-20 の b のように凝集が進んで疎な部分、すなわち空隙が生じる。これはイオンが容易に通り抜けられる通り道となって拡散速度を高め、水和反応を促進させる原因になるとしている。塩化カルシウムによって凝集が進行する理由については記述されていないが、CSH 同士がカルシウムを介して緩やかに結合するためではないかと考えられる。また、水和反応が促進される理由については  $Cl^-$  の影響も留意するべきであると考えられる。

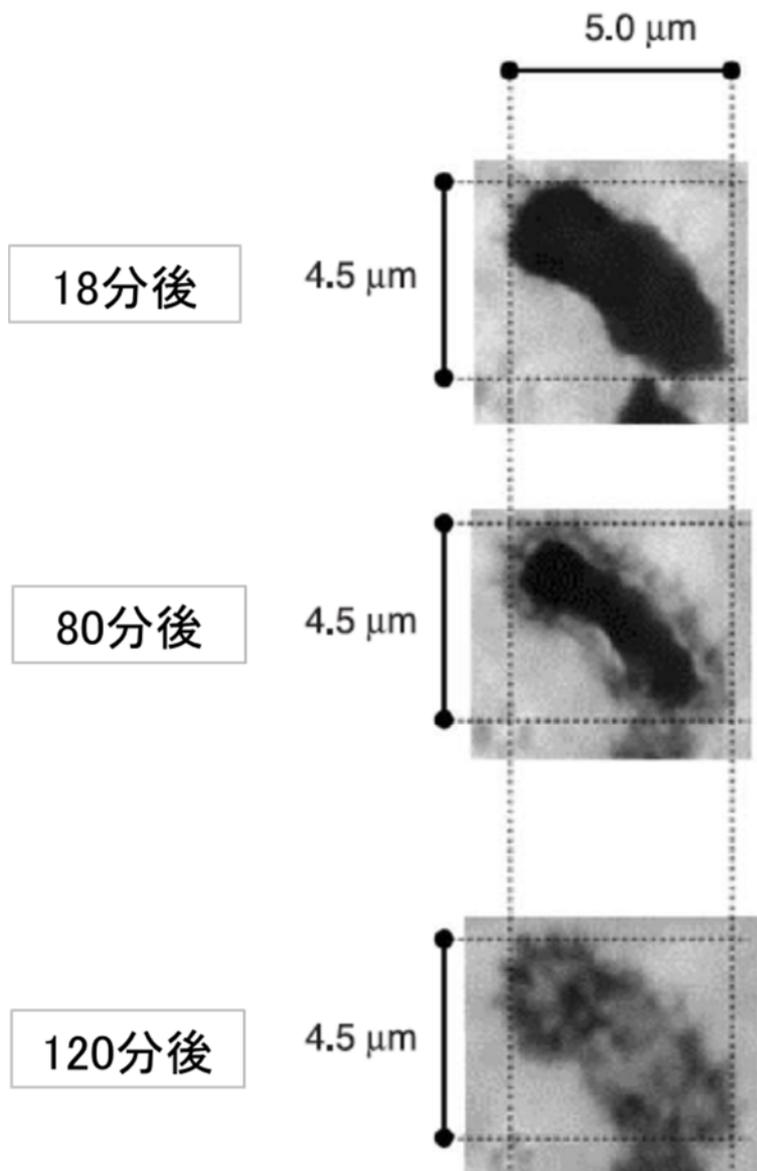


図 2-19  $C_3S$  粒子の形態の経時変化

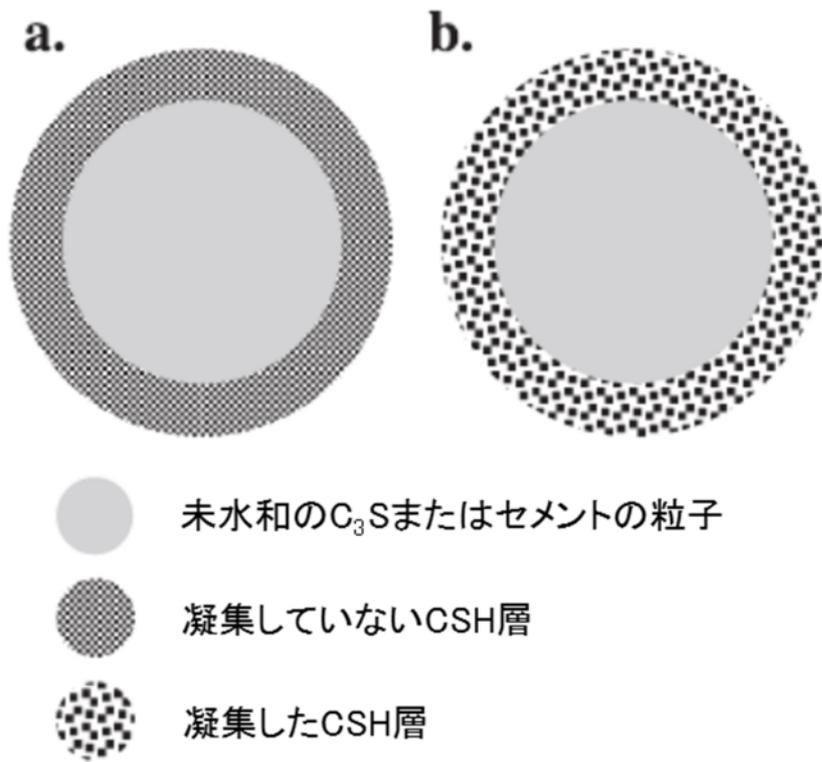


図 2-20 CSH の凝集に及ぼす水和促進イオンの効果

## 2-3 凝結調整混和剤の利用と課題

### 2-3-1 凝結調整混和剤の利用

#### (1) 凝結遅延剤の利用

まず、凝結遅延剤および凝結促進剤の利用状況について述べる。実際に用いられる凝結遅延剤としてはグルコン酸に代表されるヒドロキシカルボン酸、凝結促進剤としてはカルシウム塩の場合が多いようである。

凝結遅延剤はコンクリートの打継ぎおよび打重ね、舗装コンクリート、特に RCC (Roller Compacted Concrete) の打継ぎ、戻りコンクリートの安定化、スラッジ水の練混ぜ水としての使用、生コンのスランプ保持、油井や地熱井のケーシングのセメンチングの場合に使用されている。

打継ぎおよび打重ねへの適用の実験結果は多く報告<sup>40),41)</sup>されている。竹下<sup>40)</sup>はオキシカルボン酸塩とポリオール複合体の凝結遅延剤を用いて試験した。添加率はセメントに対して 0.3%，目標打継ぎ時間間隔は 15～16 時間とした。その結果、オキシカルボン酸塩の方が圧縮強度の増大の状況が通常のコンクリートに近いという結果を得ている。また、遅延剤の種類によってプロクター貫入抵抗と圧縮強度の関係は変わり、打継ぎ時期の管理は圧縮強度による方が好ましいとしている。

次に 3 階建て冷凍倉庫のコンクリート壁の実施工での適用例<sup>42)</sup>を取り上げる。本事例には気密性が重視される構造物であり、階高が 6m と高く、また、生コン供給能力の問題から 2 日に分けて打設しなければならないという事情があった。通常のコンクリートを打設しておき、その上にヒドロキシカルボン酸系の超遅延性減水剤がセメントの 0.6wt (外気温 25℃未満)、または 0.7wt% (外気温 25℃以上) という添加率で使用されたコンクリートが 80cm の高さに打設され、さらに翌日、その上に通常のコンクリートが打設された。添加は生コン工場にてアジテータ車への投入の際にふりかけるようにして行われ、現場到着後に 1 分間の高速回転が実施された。打重ね時間間隔は 11 時間であった。事前の試験の結果、27 時間以内であれば曲げ付着強度の低下がないことがわかっていた。また、プロクター貫入抵抗値ではなく、流動試験装置による流動時間を打重ね時期の判断材料とした。上記のような施工の結果、コールドジョイントの発生はほとんど認められなかった。

富宿は構真柱を建て込む基礎杭コンクリートに超遅延剤を用いた事例を報告している<sup>43)</sup>。生コン工場から出荷して 5 時間は構真柱の自重での建込みが可能な軟らか

さを保持し、15 時間で構真柱が自立できる程度の強度を発現していることが必要とされた。これを実現するために必要な添加率はコンクリート温度によって変わり、10℃では 0%、20℃では 0.1%以上、30℃では 0.3%以上、40℃では 0.4%以上であり、30℃を超えると添加率の管理が重要になると報告している。

舗装用コンクリートへの適用としては RCC 打継ぎの事例<sup>44),45)</sup>がある。Liang<sup>45)</sup>は三峡ダムの舗装工事における RCC への適用のための試験結果を報告している。平均気温 36℃、18%RH で 7 時間以上の凝結時間を実現できる遅延性減水剤が求められ、実験の結果、リグニンスルホン酸と糖蜜の混合物を選択した。添加率はセメントに対して 0.27%である。

佐鳥<sup>46)</sup>は粗骨材最大寸法 40 mm、スランプ 2cm の舗装用コンクリートへの凝結遅延剤の適用を検討した。スランプよりも振動締固めに対するワーカビリティを重視して振動台式コンシステンシー試験結果を中心に評価した。その結果、遅延剤としてはオキシカルボン酸が高温（40℃）においても締固め性が良く、リグニンスルホン酸がその次に位置づけられ、無機化合物は高温では期待できないという結論に達している。

次に、戻りコンクリートの有効利用への適用例について述べる。

JIS A 5308 レディーミクストコンクリートの附属書 10「トラックアジテータのドラム内に付着したモルタルの使用法」に戻りコンクリートの使用法が規定されている。これはアジテータ車のドラム内に安定化剤（凝結遅延剤）の水溶液を投入することによってドラム内壁や羽根などに付着しているモルタルの水和を抑制しておき、24 時間以内に新しい生コンと混合して出荷するという前提にしているものである。安定化剤に求められるものは、それを使用したモルタルが基準モルタルに対して、フロー値比が 100~110%、始発および終結時間が -60~+90 分、圧縮強さが材齢 7 日および 28 日ともに 90%以上などである。

また、日本コンクリート工学協会が戻りコンの発生抑制と有効利用に関する論文報告集を 2010 年に発行しており、それに多数の報告が掲載されている。それらの報告の一つ<sup>47)</sup>の中で試算に用いた安定化剤の価格は 700 円/L であり、シミュレーションの際の参考情報になると考えられる。

欧米における事情については中島の報告<sup>48)</sup>があり、概ね、日本国内と同様な模様である。

古井<sup>49)</sup>は安定化剤としてアルキルアミノリン酸化合物、それと同時に添加する流動化剤としてメラミンスルホン酸化合物、活性化剤として無機質窒素化合物を用いて戻りコンクリートの 16 時間後の特性を調べた。安定化剤の添加率はセメントに対

して最大で 1.3%である。安定化剤だけではスランプの維持は難しく、流動化剤の併用が必要であったとしている。

古井はまた、安定化剤としてオキシカルボン酸類を成分とする減水性を有するもの、硬化促進材としてカルシウムアルミネート系を主成分とする固形分 60%のスラリー、スランプ調整剤としてポリカルボン酸系を主成分とする高性能減水剤を用いて戻りコンクリートの利用の検討を行っている<sup>50)</sup>。30°Cの環境下で 24 時間硬化しないという前提条件で添加率をセメントの 0.5%と設定した。その結果、戻りコンクリートは再利用可能であることを確認できたとしている。

大川<sup>51)</sup>は戻りコンクリートに安定化剤（アルキルアミノリン酸化合物）を添加して保存し、翌日（16 時間後）に活性化剤（無機質窒素化合物）を添加する手法を検討した。スランプの保持については安定化剤を添加する際に流動化剤（メラミンスルホン酸化合物）を添加することによって 22cm 以上のスランプとなるようにしておけば翌日のスランプを 18cm 程度にすることができる。凝結時間については戻りコンクリートに新コンクリートを混合すれば通常のコンクリートをほぼ同等の凝結時間が得られるが、戻りコンクリートだけでは安定化剤による凝結遅延の影響が避けられない。

上記のように、スランプの維持はある程度限定された範囲でしか実現することができないようである。

混和剤メーカー各社が付着モルタル安定剤として市販している商品を挙げると、「リカバー」（グレースケミカルズ）、「デルボクリーン」（BASF ジャパン）、「SF クリーン」（フローリック）、「TA クリーン」（竹本油脂）、「シーカタードクリーン」（日本シーカ）、「ヤマソークリーン」（山宗化学）がある。

次に、スラッジ水の練混ぜ水への利用における凝結遅延剤の使用について取り上げる。多くの研究報告<sup>52)-59)</sup>があり、また混和剤メーカーによる技術資料が公表されている。

会沢<sup>52)</sup>はセメントと水のみからなるスラリー（濃度 10%）をスラッジ水と見立てて超遅延剤による練混ぜ水への使用の可否を検討した。接水後 2 時間の時点でオキシカルボン酸類を成分とする超遅延剤をスラッジ水に対して最大で 0.30vol%（セメントに対して約 3mass%）添加して攪拌を所定日数まで継続した。その結果、明確な水和抑制効果を得るためには 0.15vol%程度以上の添加率が必要であり、添加率 0.15vol%であればスラッジ水濃度 10%の場合には 6 日程度なら水和をほぼ完全に抑制できるが、濃度 15%の場合にはある程度、水和が進行することがわかった。超遅延剤を 0.15vol%添加したスラッジ水をスラッジ固形分率が 3%となるように練混ぜ

水の一部として用いたコンクリートのスランプは7日経過したスラッジ水の場合であっても元の時点のスランプを維持できた。スラッジ固形分率を7%にまで高めても7日経過したスラッジ水を用いたコンクリートは元のスランプを維持できた。28日圧縮強度はスラッジ水を用いないコンクリートよりも高かった，という結果を報告している。

佐藤<sup>53)</sup>はスラッジ固形分率をどの程度まで高められるかということに重点を置いた実験を行っている。スラッジ水は実際の生コン工場の沈殿槽から前日に採取したもので，超遅延剤は添加していない。固形分率は0%，3%，5%，10%の4水準である。スラッジ水を練混ぜ水の一部として用いるコンクリートのW/Cは50～70%，目標スランプを8cmと18cmに設定した。実験の結果，固形分率が高くなるとスランプを確保するために単位水量を4-7%増加せざるを得なかった。総合的に判断してスラッジ固形分率は5%程度まではすべての配合について利用でき，場合によっては10%程度混入することができると結論を得ている。

宋<sup>54)</sup>はセメントが接水してから遅延剤を添加するまでの経過時間によって遅延剤の効果がどの程度の影響を受けるかということに注目した実験を行っている。W/C=0.4のセメントペーストを最大4時間まで経過してから遅延剤を添加（最大で0.225mass%）したところ，接水後の経過時間が長くなるほど水和発熱速度曲線の第二のピークに到達する時間は短くなる（凝結遅延効果が小さくなる）という結果を得て，接水後，3時間までに遅延剤を添加するのが良いと結論づけている。

宋<sup>55)</sup>は高炉セメントを用いたコンクリートからのスラッジ水の活用を前提に，高炉セメントA種あるいはB種に相当するセメント（高炉スラグ置換率が各々，20%および50%の普通セメント）を用いたW/C=0.4のセメントペーストについて水和状態を測定した。接水してから遅延剤（グルコン酸ナトリウム）を添加するまでの経過時間が2時間であれば普通セメントと高炉A種相当品はC\*0.5%の添加率で7日間の水和抑制が可能であったが，高炉B種相当品は3日程度しか抑制できなかった。また，スラッジの比表面積と液相中に残存している遅延剤の濃度の関係を調べた結果，スラッジ水中の遅延剤の濃度を0.2mg/ml以上に維持すれば水和を抑制できると推定している。そしてその濃度を維持するためには接水後，2時間であれば0.1mass%，4時間であれば0.2mass%の添加率が必要となると述べている。

宋<sup>56)</sup>は石灰石微粉末，合成エーライト，普通セメント，高炉セメントA種およびB種相当品（高炉スラグ置換率が各々，20%および50%の普通セメント）にグルコン酸を吸着させて液相中のグルコン酸残存濃度と吸着量の関係を調べ，さらに残存濃度と水和抑制可能時間の関係を明らかにした。その結果，グルコン酸ナトリウム

の液相中の残存濃度を 0.02%程度以上とすることによってセメントの水和を抑制できると述べている。

混和剤メーカーによって提唱されているスラッジ水の回収システムの例を図 2-21 および図 2-22 に示した。

凝結遅延剤は油井を掘削する際の抗壁とケーシングの間の空隙に注入するセメントスラリーにも使用される。同様に地熱井のセメンティングにも使用される。

## (2) 凝結促進剤の利用

凝結促進剤は寒中コンクリートに用いられる耐寒剤（あるいは耐寒促進剤）の主要成分として用いられ、硝酸カルシウムや亜硝酸カルシウムなどのカルシウム塩が用いられる。減水剤成分や凍結温度を低下させる効果を持つ成分と混合される場合もある。

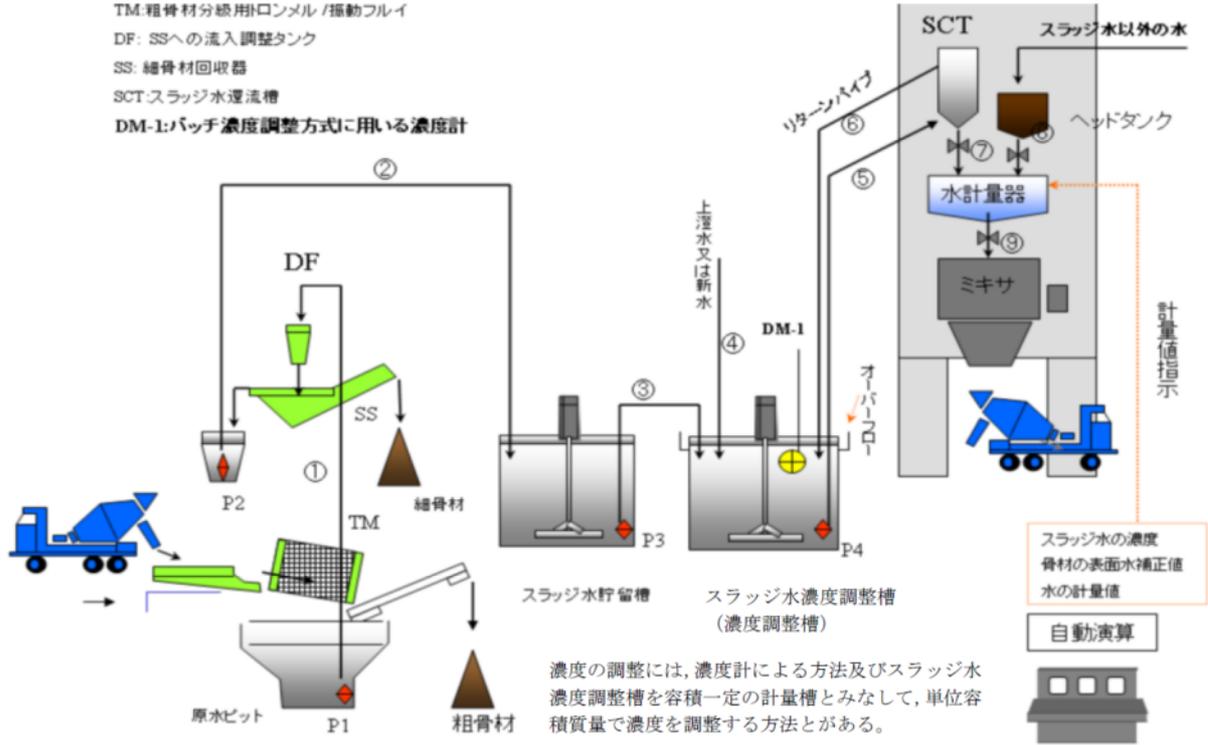
## (3) 遅延剤と促進剤の組み合わせ

セメントの凝結時間を自在に制御するためには水和を抑制するだけではなく、水和を再開させるための手法が必要である。すなわち、凝結遅延剤と凝結促進剤を組み合わせる使用手法が考えられる。

原田<sup>60)</sup>は始発時間を 24 時間程度に延長しうる添加率 (0.15%) のクエン酸を W/C=0.3 のセメントペーストに添加し、種々の金属の硝酸塩あるいは硫酸塩を添加することによって水和を再開させている。わずかな例外を除いてこれらの金属塩はいずれも凝結遅延効果を減少させる効果が認められた。硝酸塩の場合、その効果は高い順に  $Mg > Fe(III) \gg Ca$  であった。前述した Wilding の遅延剤なしでの水和発熱速度の実験結果 (図 2-16) においては凝結促進効果は  $Fe(III) \doteq Ca$  であった (Mg 測定データなし)。また原田の実験結果によると塩化物の場合、その凝結遅延効果を減少させる効果は高い順に  $Fe(III) \gg Mg \geq Ca$  であったが、Wilding の実験結果 (図 2-16) では  $Ca > Mg \geq Fe(III)$  であった。このように対イオンであるアニオンの種類によって金属イオンの効果が異なってくる。また、Mg の場合、添加して 30 分後には液相中から  $Mg^{2+}$  が検出できなくなり、同時にクエン酸の濃度が低下した。

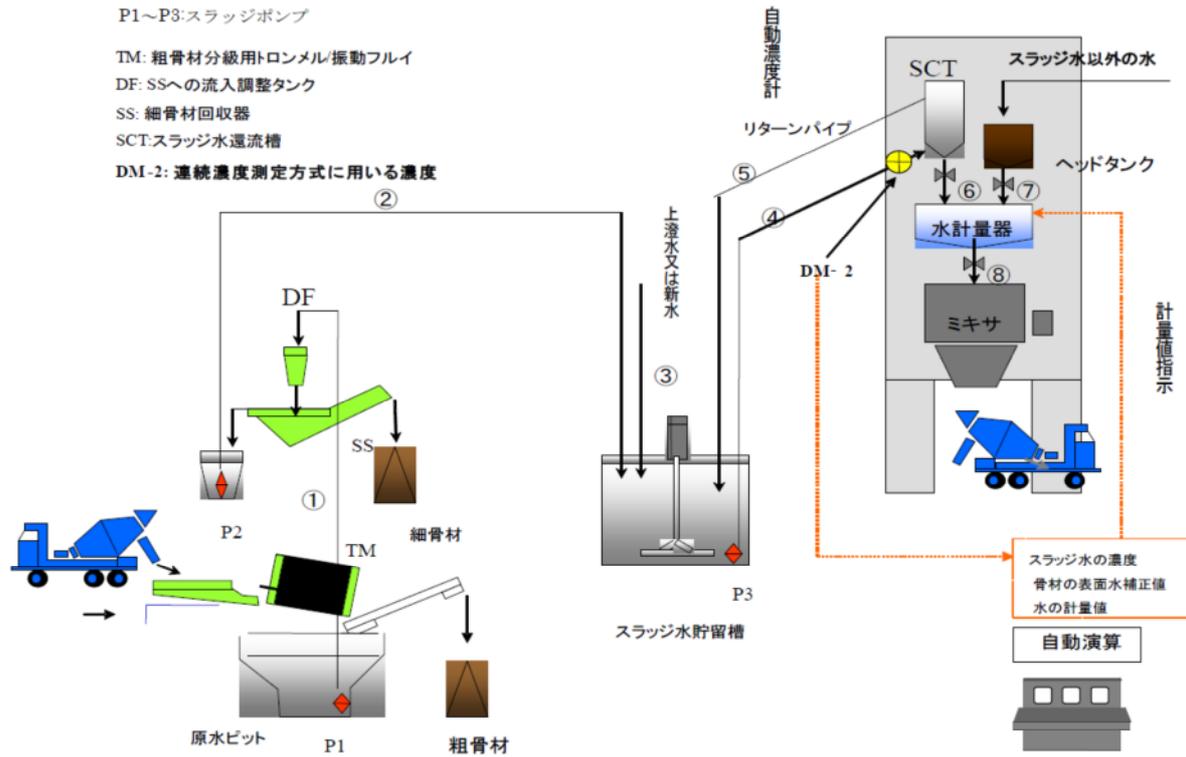
原田は前述の実験をさらに進めて、金属の硝酸塩を添加した場合の液相中の成分の分析によってメカニズムの推定を行っている<sup>61)</sup>。水和開始効果の高い金属 (Mg,

P1～P4：スラッジポンプ  
 TM:粗骨材分級用回転ふるい/振動フルイ  
 DF: SSへの流入調整タンク  
 SS: 細骨材回収器  
 SCT:スラッジ水運流槽  
 DM-1:バッチ濃度調整方式に用いる濃度計



注) ○の付いた数字は、スラッジ水の移動の順序を示すものである。

図 2-21 スラッジ水の管理方法 (バッチ濃度管理方法)



注) ○の付いた数字は, スラッジ水の移動の順序を示すものである。

図 2-22 スラッジ水の管理方法 (連続濃度管理方法)

Fe, Ni) は添加 5 分後には液相中にほとんど金属イオンが存在しなかった。また、クエン酸の濃度も大きく低下した。さらに金属塩の添加量の増量とともに液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  が大きく増大した。サスペンションから液相を取り出し、これにさらにその金属硝酸塩を追加すると、多くの場合に液相中のクエン酸と  $\text{OH}^-$  の濃度が低下し、沈殿の析出が認められた。その沈殿中には添加した金属元素とクエン酸が存在した。

これらの実験結果から、金属イオンが液相中の  $\text{OH}^-$  を多量に消費して水酸化物をして沈殿する際に、液相中に存在するクエン酸を共沈させる。そして液相のクエン酸濃度が減少することによってセメント粒子に吸着していたクエン酸が脱離しえ液相に移動する。これに伴ってクエン酸の遅延作用がなくなり、 $\text{Ca}^{2+}$  が活発に溶出できるようになり、再び水和が開始する、というメカニズムを提案している。

原田<sup>62)</sup>はクエン酸のほかにヘプトン酸を遅延剤として添加した実験を実施している。ヘプトン酸はグルコン酸より炭素鎖長が炭素 1 個分長い分子構造を持つ 2-ヒドロキシカルボン酸である。接水して 1 時間後に遅延剤を 0.1%~0.3% の添加率で水溶液として添加し、それから 5 時間後に水和開始剤 (硝酸マグネシウム) を 2%~4% の添加率で粉末として添加した。遅延時間は大幅に短縮され、開始剤を添加してから早い場合には 2 時間程度、本来 6 日の遅延となる場合でも最大で 8 時間で始発が認められた。開始剤を増量すると始発は早くなった。開始剤の添加時期を遅延剤添加 5 時間から 18 時間後に遅らせても始発時間は同等だった。クエン酸よりもヘプトン酸の方が少量で高い遅延効果が認められた。開始剤添加から始発までの時間は両者の間に大きな差はなかった。沈殿量はクエン酸よりヘプトン酸の方が多かった。ヘプトン酸の 28 日圧縮強度は無添加モルタルよりは低いがクエン酸よりも高かった、という結論を得ている。

なお、クエン酸の添加方法については練混ぜ水に溶解して添加する方法 (同時添加) に比べて、接水後に添加する方法 (後添加) は 10 分の 1 の量で同じ効果をあげることができるために、ここでは後添加としている。

小澤<sup>63)</sup>はグルコン酸によって水和を抑制されたモルタルに種々の金属塩を添加して水和の再開を試みた結果、硝酸塩だけが水和発熱曲線の誘導期を大きく短縮でき (凝結遅延時間を短縮し)、金属の中では  $\text{Fe(III)}$  と  $\text{Mg}$  の効果が高かったとしている。

Justnes<sup>64)</sup>は高性能減水剤、グルコン酸ナトリウム、クエン酸あるいはソルビトールで凝結遅延させたセメントペーストに硝酸カルシウムを添加することによって凝結時間を短縮できたと報告している。

以上のようにヒドロキシカルボン酸で凝結させたモルタルは  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mg}$  あるいは

はCaの硝酸塩を添加することによって水和を再開させることができるようである。

無機化合物で凝結遅延させたモルタルの水和開始を試みる実験の報告はほとんど見出せない。わずかに Cheeseman<sup>65)</sup>が硝酸鉛によって凝結遅延させたセメントペーストに塩化カルシウムを添加することによって遅延効果を低減できたと報告しているに過ぎない。

### 2-3-2 課題

有機系凝結混和剤については基礎的な研究はある程度のレベルまで進んでいるが、応用面においてはほとんど打継ぎへの適用にとどまっている。大きな需要がなかったためとも言えるが、今後は大型の大深度地下工事において凝結時間の制御が必要になるケースが考えられる。それには水和を再開させる手段の確立が必要である。凝結遅延したモルタルの水和を再開させる試みは実験室レベルではある程度の成果が出ている。しかし、実際の工事への適用を考えれば、様々な条件下における効果の確実性の検証が十分であるとはいえない。また、通常のコングリートと同等の凝結特性を有すること、たとえば、始発から終結までの所要時間や脱型可能となるまでの所要時間が通常のコングリートと同等であることについては改善の余地がある。これらの問題を解決して、施工を前提とした実験データを蓄積していく必要があると考える。

無機系凝結遅延剤についてはメカニズムなどの基礎的なことでの不明な点が多く、まだ実用に耐えるレベルではないので、基礎研究を進める必要がある。

凝結遅延剤のスラッジ水の有効利用への適用についてはどのような条件の範囲まで有効であるのかを明らかにする必要があると考えられる。細骨材の微粒分、セメントあるいは骨材由来のスラグ、減水剤などの混和剤および環境温度といった変動要因の影響を調べる必要がある。また、初期投資を極力少なくすること、できれば設備投資を伴わずに混和剤コストだけに留められるようなシステムにすることが必要だと考えられる。

## 参考文献

- 1) コンクリート用語辞典, 日本コンクリート工学協会, 1983
- 2) Previte, R. W. : Some insights on the mechanism of saccharide set retardation of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.1, No.3, pp. 301-316, 1971
- 3) Young J. F. : A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures, *Cement and Concrete Research*, Vol.2, No.4, pp. 415-433, 1972
- 4) Bruere, G. M. : Set-retarding Effects of Sugars in Portland Cement Pastes, *Nature*, Vol.212 No.5061, pp. 502-503, *Nature*, 1966
- 5) Thomas, N. L. and Birchall, J. J. : The retarding action of sugars on cement hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol.13, No.6, pp. 830-842, 1983
- 6) Milestone, N. B. : The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate, *Cement and Concrete Research*, Vol.7, No.1, pp. 45-52, 1977
- 7) 鈴木節三, 西晴哉:糖類ならびにその他の有機物がセメントの水和におよぼす影響, *セメント技術年報*, Vol.13, pp.160-170, 1959
- 8) Pourchez, J., Grosseau, P. and Ruot, B : Changes in C<sub>3</sub>S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, pp. 179-188, 2010
- 9) Ou, Z.H., Ma, B.G. and Jian, S. W. : Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages, *Construction and Building Materials* Vol.33, pp. 78-83, 2012
- 10) Singh, N. B. : Effect of gluconates on the hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.6, No.4, pp. 455-460, 1976
- 11) Singh, N. B., Singh, A. K. and Singh, S. P. : Effect of citric acid on the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.16, No.6, pp. 911-920, 1986
- 12) Moeschner, G et al : Influence of citric acid on the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, pp. 275-282, 2009
- 13) Rai, S., Chaturvedi, S. and Singh, N. B. : Examination of Portland cement paste hydrated in the presence of malic acid, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.3, pp. 455-462, 2004
- 14) Brough, A. R. et al : Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.9, pp. 1375-1379, 2000

- 15) Ramachandran, V. S. : Action of Triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate, *Cement and Concrete Research*, Vol.3, No.4, pp. 41-54, 1973
- 16) Ramachandran, V. S. : Hydration of cement—Role of Triethanolamine, *Cement and Concrete Research*, Vol.6, No.5, pp. 623-632, 1976
- 17) Heren, Z. and Olmes, H. : The influence of ethanol amines in the hydration and mechanical properties of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No.5, pp. 701-705, 1996
- 18) 山本泰彦:凝結遅延剤の分子構造ならびにセメントとの作用機構, セメント技術年報, No.27, pp. 148-152, 1973
- 19) 竹内徹, 長瀧重義, 大即信明, 田麦典房:凝結遅延性におよぼす有機化合物の化学構造に関する基礎的研究, 土木学会論文集 No.564/V-35, pp. 75-87, 1997
- 20) Wilding, C. W., Walter, A. and Double, D. D. : A Classification of inorganic and organic admixture by conduction calorimetry, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, No.2, pp. 185-194, 1984
- 21) 笠井芳夫, 坂井悦郎:新セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp. 237-245, 2007
- 22) Lieber, W. : Effect of inorganic admixtures on the setting and hardening of Portland cement, *ZEMENT-KALK-GIPS*, Vol.26, No.2, pp. 75-79, 1973
- 23) Benard, P., Garrault, S., Nonat, A. and Cau-dit-Coumes, C. : Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp. 1137-1141, 2008
- 24) Lieber, W. : The Influence of lead and zinc compounds on the hydration of Portland cement, *Proceedings of the Fifth International Symposium on the chemistry of cement*, Vol.2, pp. 444-454, 1968
- 25) Thomas, N.L., Jameson, D.A. and Double, D.D. : The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp. 143-153, 1981
- 26) Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, Gu-Sheng, McWhinney, H. and Cocke, D.L. : Solidification of hazardous substance – A TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrate, *J. Environ. Sci. Health*, A24 (6), pp. 589-602, 1989
- 27) Kakali, G., Tsivilis, S. and Tsiatas : Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition element oxides, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp. 335-340, 1998

- 28) Ma, Xian-Wei, Chen Hu-Xing and Wang Pei-Ming : Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, pp. 1681-1687, 2010
- 29) 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 : ポルトランドセメントおよび焼セッコウの凝結におよぼす銅, 亜鉛, 鉛などの化合物および砂糖の影響, *石膏と石灰*, Vol.41, pp. 25-32, 1959
- 30) 吉川寛和, 綾野克紀, 阪田憲次 : 炭酸銅を用いたコンクリートの遅延特性に関する研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.23, No.2, pp. 91-96, 2001
- 31) Liu Zheng, Cui Xuehua and Tang Mingshu : Hydration and setting time of MgO-type expansive cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, pp. 1-5, 1992
- 32) Kondo, R., Daimon, M., Sakai, E. and Ushiyama, H. : Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, Vol.27, pp. 191-197, 1977
- 33) Wise, T., Ramachandran, V.S. and Polomark, G.M. : Hydration and strength development characteristics in Portland cement containing thiocyanates, *Second CANMET/ACI International Symposium*, pp. 387-402, 1995
- 34) 近藤和吉, 藤井欽二郎 : セメントの初期水和における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の過飽和溶解, *窯業協会誌*, Vol.82, No.6, pp. 333-336, 1974
- 35) Tadros, M.E., Skalny, J. and Kalyoncu, R.S. : Early hydration of tricalcium silicate, *J. Am. Cera. Soc.* : Vol.59, pp. 344-347, 1976
- 36) Odler, I. and Doerr, H. : Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period, *Cement and Concrete Research*, Vol.9, pp. 277-284, 1979
- 37) 内川浩, 宇智田俊一郎, 小川賢治, 岡村隆吉 : セメントの凝結, 初期水和過程に及ぼす  $\text{CaO}$  の混合粉砕の効果, *窯業協会誌*, Vol.93, No.4, pp. 201-208, 1985
- 38) 加藤弘義, 多賀玄治, 平中晋吾, 土井宏行 : 微粉砕水酸化カルシウムによるポルトランドセメントの凝結促進効果に関する研究, *セメント・コンクリート論文集*, No.58, pp. 17-22, 2004
- 39) Juenger, M.C.G., Monteiro, P.J.M, Gartner, E.M. and Denbeaux, G.P. : A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp. 19-25, 2005
- 40) 竹下治之, 浅沼潔, 岡田隆幸, 横田季彦 : 凝結遅延性コンクリートを用いた打継工法, *第6回コンクリート工学年次講演会論文集*, pp. 21-24, 1984

- 41) 安田敏夫, 原田暁, 坂本健, 藤田康彦 : 凝結遅延剤を添加したコンクリートの諸性質に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp. 633-638, 1996
- 42) 酒井実, 金岡伸幸, 河原由史, 星原孝一, 嵩英雄, 和泉意登志 : 超遅延性減水剤を用いた冷凍倉庫のコンクリート施工, コンクリート工学, Vol.19, No.6, pp. 19-26, 1981
- 43) 富宿建嗣, 山根昭, 清水隆司, 有賀紀一 : 超遅延剤を用いたコンクリートによる地上制御型構真柱の施工, コンクリート工学, Vol.21, No.6, pp. 27-35, 1983
- 44) Paolini. M. and Khurana R. : Admixture for recycling of waste concrete, Cement and Concrete Composites, Vol.20, pp. 221-229, 1998
- 45) Liang Wenquan et al : Use of high-range retarder-plasticizer for roller-compacted concrete of the Three Gorge project in China, Fifth CANMET/ACI Int. Con. on Superplasticizer and other chemical admixtures in concrete, pp. 835-854, 1977
- 46) 佐鳥悦久 : 凝結遅延剤が舗装用コンクリートに与える影響, セメント・コンクリート, No.280, pp. 43-50, 1970
- 47) 小林一志, 神本邦男, 鈴木智晴, 佐藤健一 : 付着モルタルリサイクル方法の開発～スラッジの大幅減量化に向けて, 日本コンクリート工学協会「残コン・戻りコンの発生抑制と有効利用」に関するシンポジウム論文報告集, pp. 39-42, 2010
- 48) 中島正智 : 欧米における生コン車洗浄処理剤の使用実態, 月刊生コンクリート, Vol.11, No.4, pp. 12-17, 1992
- 49) 古井博, 吉田康史, 西村正, 会沢賢一 : 戻りコンクリートの再利用に関する一研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, pp. 241-246, 1997
- 50) 古井博, 吉田康史, 西村正, 会沢賢一 : 戻りコンクリートの再使用に関する一研究, 日本コンクリート工学協会「残コン・戻りコンの発生抑制と有効利用」に関するシンポジウム論文報告集, pp. 43-47, 2010
- 51) 大川裕, 山宮浩信, 西林新蔵 : 戻りコンクリートの再利用に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.8, NO.2, pp. 31-37, 1997
- 52) 会沢賢一, 西村正, 渡辺清 : 遅延剤添加による生コンスラッジの有効利用に関する一研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, pp. 387-392, 1996
- 53) 佐藤嘉昭, 竹田吉紹, 薬師寺照夫, 田口茂久 : スラッジ水を積極的に使用したコンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp. 1123-1128, 1997

- 54) 宋栄鎮, 坂井悦郎, 竹内徹, 大門正機 : スラッジの水和反応性と利用可能時間におよぼす遅延剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp. 601-606, 2004
- 55) 宋栄鎮, 坂井悦郎, 竹内徹, 大門正機 : 遅延剤を添加した高炉セメントスラッジ水のリサイクル, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp. 535-541, 2007
- 56) 宋栄鎮, 坂井悦郎, 竹内徹, 大門正機 : セメントスラッジ再利用のためのグルコン酸によるセメントの水和反応制御, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp. 530-536, 2008
- 57) 藤井隆史, 斉藤忠, 高田元気, 綾野克紀 : スラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状に及ぼす化学混和剤の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 160-165, 2012
- 58) 斉藤忠, 高田元気, 藤井隆史, 綾野克紀 : 有機系混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状改善効果とその評価方法に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp. 217-222, 2013
- 59) Fujii Takashi, Saito tadashi, Ayano Toshiki : Effect of chemical admixture on slumpflow of mortar with sludge, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies-SCMT3, 2013
- 60) 原田宏, 外川祥子, 白井丈雄 : 凝結が遅延されたセメントの水和開始に及ぼす金属塩添加の影響, セメント・コンクリート論文集, No.49, pp. 78-83, 1995
- 61) 原田宏, 白井丈雄, 外川祥子 : 凝結が遅延されたセメントに添加した金属塩の水和開始機構, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp. 44-49, 1996
- 62) 原田宏, 岡村隆吉, 外川祥子 : セメントの凝結時間のコントロールがペーストおよびモルタルの流動性と強度発現に及ぼす影響 : セメント・コンクリート論文集, No.51, pp. 270-275, 1997
- 63) 小澤尚志, 菅谷秀幸, 廣瀬哲, 後藤孝治 : 遅延剤と活性化剤によるセメント・コンクリートの凝結時間制御, Cement Science and Concrete Technology, No.52, pp. 166-173, 1998
- 64) Justnes, H. and Petersen, B.G. : Counteracting retardation of cement setting by other admixtures with calcium nitrate, International Conference on Recent Advances of Concrete Technology, SP-200, pp. 39-49, 2001
- 65) Cheeseman, C.R. and Asavapisit, S. : Effect of calcium chloride on the hydration and leaching of lead-retarded cement, Cement and concrete research, Vol.29, pp. 885-892, 1999

## 第3章 スラッジ水を用いたモルタルの流動性改善

### 3-1 低分子有機化合物

#### 3-1-1 概要

戻りコンクリート（以下、戻りコン）の発生量は生コン出荷量の1.6%の138万m<sup>3</sup>に及んでいる（平成21年）。戻りコンおよびコンクリート工場のミキサーやアジテータ車の洗浄によって発生する洗浄排水は分離・回収され、回収された水をスラッジ水という。スラッジ水は固形分と水からなる懸濁水である。固形分には骨材の微粒子のほかに未反応のセメントも含まれる。スラッジ水を105～110℃で乾燥して得られるものをスラッジ固形分と呼び、スラッジ固形分がスラッジ水に占める質量の割合、すなわち固形分濃度は一般に10～15%であるとされている。

単位セメント量に対するスラッジ固形分の質量の割合を百分率で表した数値はスラッジ固形分率と定義されている。JIS A 5308によればスラッジ水を練混ぜ水として用いることはスラッジ固形分率が3%以下となる範囲であれば認められている。

しかし、生コンのスランプ低下や硬化コンクリートの品質低下に対する懸念からスラッジ水の利用は普及していない。スランプの低下は未反応のセメントの水和反応が主要な原因であると考えられることから、セメント凝結遅延剤を添加することによって未反応セメントの水和反応を抑制しようとする考えのもとにグルコン酸ナトリウムを主成分とする混和剤や、それを用いた回収システムが市販されている。しかし、混和剤が高価であることや、設備投資を伴うことから普及が進んでいない。

本研究ではスラッジ固形分率が3%以上であっても生コンの流動性と硬化コンクリートの品質を確保できるような、混和剤としての新たな凝結遅延剤の探索を行った。凝結遅延性の評価をおこなった物質を低分子有機化合物、高分子有機化合物および無機化合物の3つのカテゴリーに分け、本節では低分子有機化合物の実験結果について述べる。グルコン酸ナトリウムをベンチマークとしてこれを上回るような性能を発揮する物質を探索した結果、その可能性を示すいくつかの物質を見出すことができた。さらに、スラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルの流動性、ここではモルタルフローの代用特性としてスラッジ沈降量というものがある程度、有効であることを見出した。

## 3-1-2 実験概要

### (1) 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm<sup>3</sup>, ブレーン値:3,350 cm<sup>2</sup>/g)を用いた。細骨材には, 硬質砂岩系砕砂(密度:2.64g/cm<sup>3</sup>, 吸水率: 2.13%)を, 練り混ぜ水には水道水を用いた。

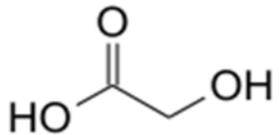
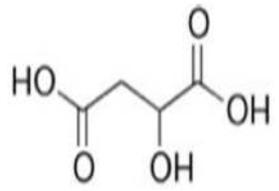
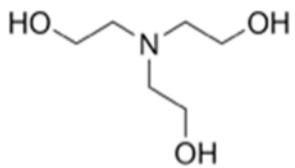
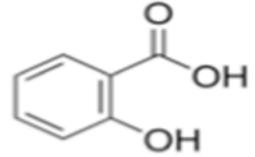
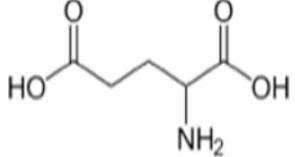
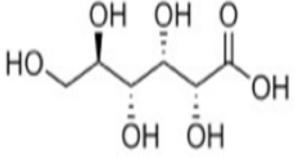
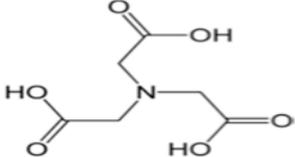
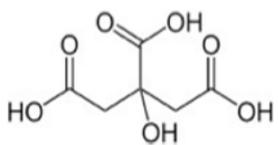
低分子有機化合物としてグリコール酸, DL-リンゴ酸(以下, リンゴ酸), 2,2',2''-ニトリロエタノール(以下, トリエタノールアミン), サリチル酸ナトリウム(以下, サリチル酸), L-グルタミン酸—ナトリウム(以下, グルタミン酸), グルコン酸ナトリウム(以下, グルコン酸), ニトリロ三酢酸二ナトリウム(以下, ニトリロ三酢酸), クエン酸三ナトリウム二水和物(以下, クエン酸), グルクロン酸ナトリウム—水和物(以下, グルクロン酸), ラクトビオン酸, L-アスコルビン酸ナトリウム(以下, アスコルビン酸)およびスクロースを用いた。表 3-1 にそれらの分子構造を示した。これらの化合物は模擬スラッジ水(以下, スラッジ水)に混和剤として添加した。

モルタルの配合は, JIS A 1146 のモルタルバーの配合を参考に, 水セメント比が 50%で, 砂セメント比が 2.25 とした。モルタル中のスラッジ固形分率が所定の量になるように, 練り混ぜ水の一部をスラッジ水で置き換えた。配合表について, スラッジ固形分率が 7%で, スラッジ固形分を配合設計に組み込んでいないものを表 3-2 に示した。また, スラッジ固形分率を JIS A 5308 に規定する上限である 3%の 2 倍となる 6%とし, スラッジ固形分を砂の一部として, スラッジ固形分に相当する質量の細骨材を減じたものを表 3-3 に示す。

### (2) 実験の手順

容量 2L の樹脂製容器に水およびセメントをセメント/水=20/80(質量比)で混合することによって濃度 20%のスラッジ水を作成した。混合したスラッジ水は, マグネティックスターラーを用いて 3 時間攪拌した。3 時間後に混和剤を所定の混和剤添加率でスラッジ水に添加した。所定の時間まで攪拌を継続したら, 各種の試験用のサンプルを採取して, さらに攪拌を継続した。これを繰り返し行った。なお, 沈降試験に用いたサンプルは試験後に元の容器に戻した。

表 3-1 低分子化合物の分子構造

名称 (略称)	分子構造	分子量
グリコール酸 (グリコール酸)		76
DL-リンゴ酸 (リンゴ酸)		134
2,2',2''-ニトリロ エタノール (トリ エタノールアミン)		149
サリチル酸ナトリウム (サリチル酸)		160
L-グルタミン酸 ナトリウム (グルタミン酸)		187
グルコン酸ナトリウム (グルコン酸)		196
ニトリロ三酢酸 二ナトリウム (ニトリロ三酢酸)		235
クエン酸 三ナトリウム二水和物 (クエン酸)		294

グルクロン酸ナトリウム ムー水和物 (グルクロン酸)		196
ラクトビオン酸 (ラクトビオン酸)		358
アスコルビン酸 ナトリウム (アスコルビン酸)		198
スクロース		342

表 3-2 モルタルの配合表 (外割り)

スラッジ固形分率 (%)	W/C (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			スラッジ固形分量 (kg/m <sup>3</sup> )
			水	セメント	細骨材	
7.0	50.0	2.0	294	588	1,321	41.0

表 3-3 モルタルの配合 (内割り)

スラッジ固形分率 (%)	W/C (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			スラッジ固形分量 (kg/m <sup>3</sup> )
			水	セメント	細骨材	
6.0	50.0	2.0	294	588	1,291	35.0

モルタルフロー試験には採取したスラッジ水をモルタルの練り混ぜ水の一部として用いた。モルタルの練混ぜにはホバート型モルタルミキサーを用いた。セメントと細骨材を投入して30秒間の空練りを行った後に水を投入して2分間の本練りを行った。

なお、スラッジ水を作製してから混和剤を添加するまでの時間を3時間と設定したのはフレッシュコンクリートの製造から戻りコンクリートが工場に返却されるまでの時間を3時間と見積もったことによる。

### (3) 試験方法

#### ・フロー値比

モルタルのフロー値比の試験にはフローテーブル、フローコーンおよび突き棒を用い、JIS R5201 のフロー試験に規定されている試験方法で行った。なお、本論文ではスラッジ水を用いずに水道水のみを練り混ぜ水として使用したモルタルのフローを100%としたフロー値比で結果を示した。

#### ・沈降容積

スラッジ沈降容積の測定には、100mL 容量のメスフラスコを用いた。メスフラスコに100mLのスラリーを注ぎ、30分間静置して上層の上澄みと下層の懸濁層に分離させた。全体の容量を100として下層が占める容積の割合を読み取り、これをスラッジ沈降容積とした。写真1は沈降容積の測定方法を示したものである。

#### ・スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量

採取したスラッジ水を5種Bのろ紙を用いてろ過し、スラッジ固形分を採取した。採取したスラッジ固形分は、アセトンを用いて水和を停止させた。スラッジ固形分の試料約15mgをTG-DTA同時測定装置を用いて50°C/minの速度で1,100°Cまで昇温させた。400~550°C間の吸熱反応区間における質量減少を、水酸化カルシウムが酸化カルシウムに変化する脱水によるものと考えて、水酸化カルシウム量を逆算し、これを水和反応による水酸化カルシウム生成量とした。本論文では昇温前の固形分の質量に対する水酸化カルシウム生成量の百分率を算出したもので結果を示した。

#### ・スラッジ水の液相中に含まれるカルシウム量

採取したスラッジ水を5種Bのろ紙を用いてろ過し、ろ液を採取した。原子吸光測定装置を用いて採取したろ液中のカルシウム濃度を測定した。なお、ろ液は硝酸を用いて中和したものを試験に用いた。

#### ・スラッジ固形分への混和剤の吸着率

採取したスラッジ水を孔径が $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過し、スラッジ水の液相を採取した。全有機炭素計を用いて採取した液相中の全有機炭素量(TOC)を測定した。有機系低分子混和剤の添加量と液相中の有機化合物質量の差をセメント粒子への吸着量と考え、吸着量の添加量に対する割合を百分率で算出した値を吸着量とした。

#### ・圧縮強度

モルタルの圧縮強度試験には、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を用いた。供試体は脱型後、試験を行う材齢まで水中養生を行い、試験は水中養生終了後、ただちに行った。モルタルは材齢1日、3日、7日および28日にて試験を行った。圧縮強度試験は、JIS A 1108-1999「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従って行った。供試体は、JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に従って作製し、主に2本の供試体の測定値の平均値を圧縮強度とした。

### 3-1-3 結果と考察

図 3-1 および図 3-2 は種々の低分子化合物を添加したスラッジ水を用いたモルタルの、混和剤添加率とフロー値比との関係を示したものである。図中の●, ■, ▲, ○, □, △, ◆および◇は、それぞれ、グルコン酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、サリチル酸、グルタミン酸、ニトリロ三酢酸およびトリエタノールアミンを用いた結果を示している。これらの図からグルコン酸、クエン酸およびリンゴ酸はこれをスラッジ水に添加することによって無添加の場合よりもフロー値比が大きくなっていることが分かる。一方、グリコール酸、サリチル酸、グルタミン酸、ニトリロ三酢酸およびトリエタノールアミンの場合はそのような効果は認められない。

図 3-3 および図 3-4 は、図 3-1 および図 3-2 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示したものである。図 3-1 および図 3-2 においてフロー値比が大きいことが示されているグルコン酸、クエン酸、リンゴ酸スラッジ沈降容積が小さいことが分かる。

図 3-5 は種々の低分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降容積とスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ沈降量が大きいものほどモルタルフロー値比は小さくなることが分かる。

上記のように効果が認められたグルコン酸、クエン酸およびリンゴ酸についてさらに実験を行った。

まず、添加率をパラメータとしてスラッジ水の材齢とともにモルタルのフロー値比がどのように変化していくのかを調べ、その試験結果を図 3-6 から図 3-8 に示した。図中の○, ▲, ■および●は各々、添加率が 0.0%, 0.1%, 0.2% および 0.3% の結果を示している。

図 3-6 はグルコン酸を添加した実験結果を示している。スラッジ水の材齢が大きくなるにつれてフロー値比は減少していることが分かる。また、添加率 0.3% の場合には材齢 7 日においても 96% と比較的高いフロー値比を保持していることが分かる。

図 3-7 はクエン酸を添加した実験結果を示している。この場合でもスラッジ水の材齢が大きくなるにつれてフロー値比は減少していることが分かる。またいずれの添加率の場合でも材齢 7 日においてフロー値比は 85% 以下であり、無添加の場合の 84% とほぼ同等の結果に過ぎないことが分かる。

図 3-8 はリンゴ酸を添加した実験結果を示している。この場合でもスラッジ水の材齢が大きくなるにつれてフロー値比は減少していることが分かる。添加率 0.3% の場合には材齢 7 日においても 90% と比較的高いフロー値比を保持していることが分

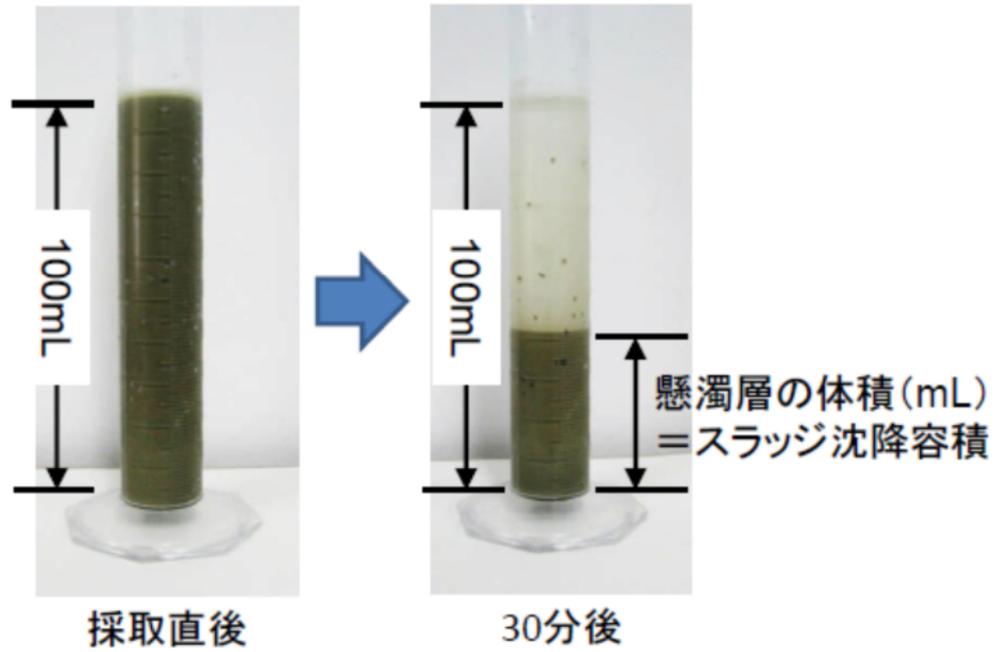


写真 3-1 沈降容積の測定方法

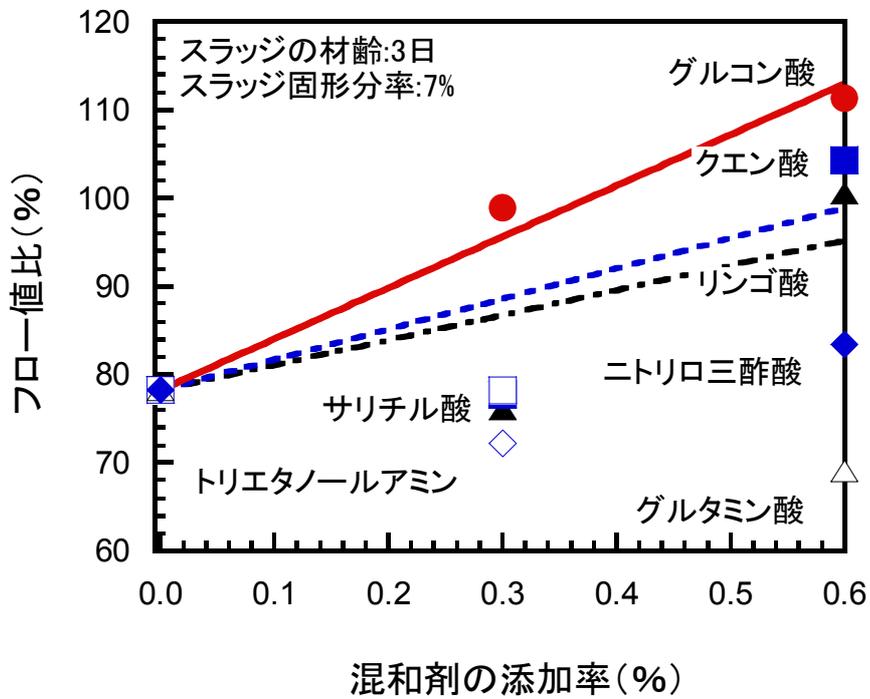


図 3-1 各種混和剤の添加率とフロー値比の関係

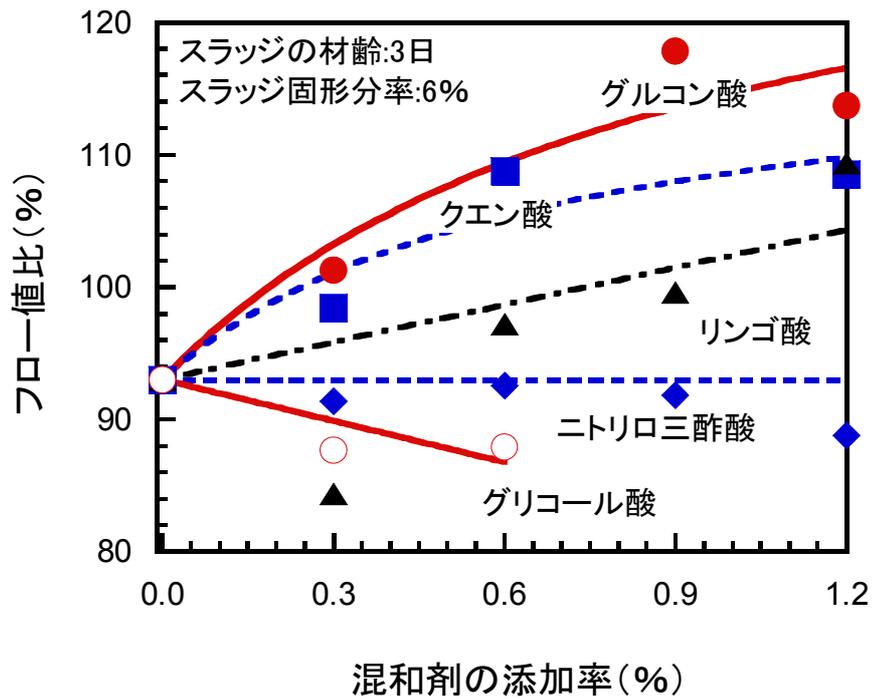


図 3-2 各種混和剤の添加率とフロー値比の関係

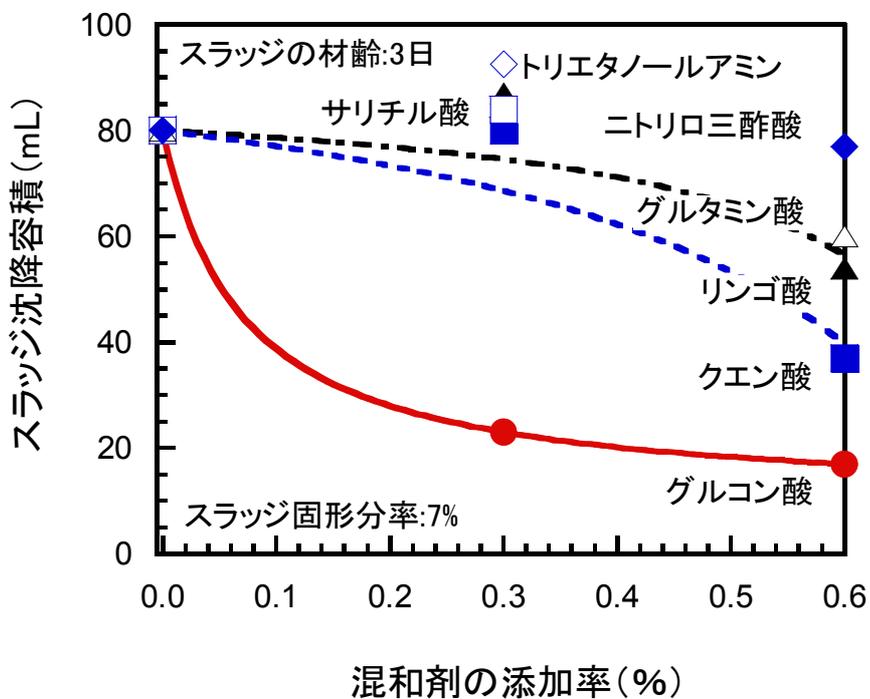


図 3-3 各種混和剤の添加率とスラッジ沈降容積の関係

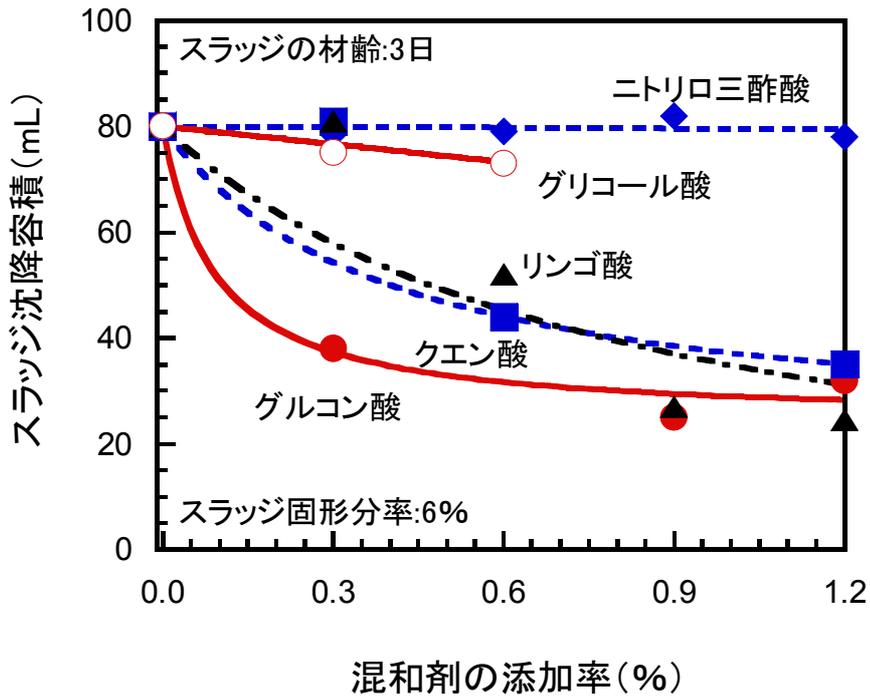


図 3-4 各種混和剤の添加率とスラッジ沈降容積の関係

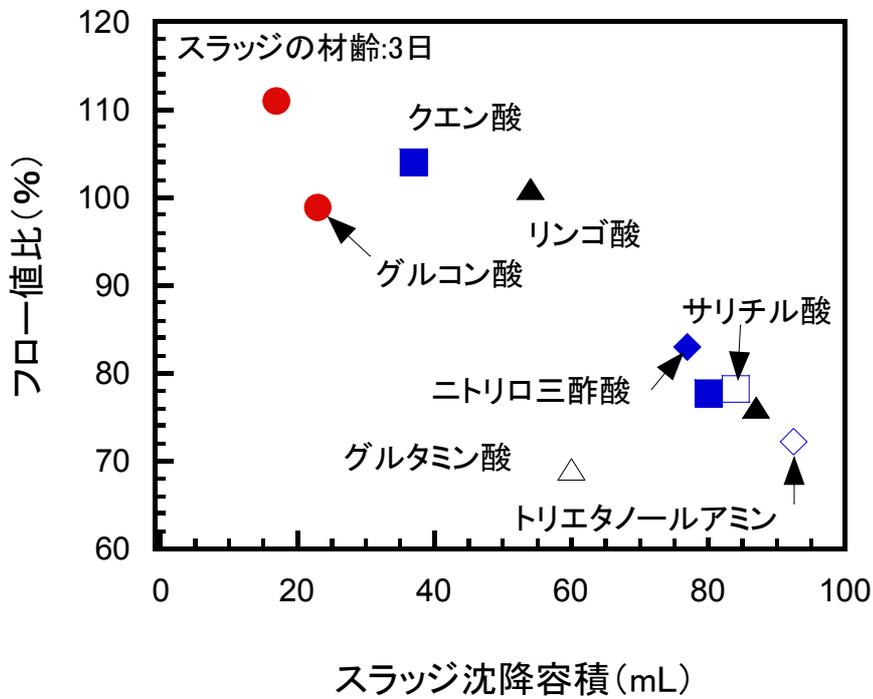


図 3-5 各種混和剤のスラッジ沈降容積とフロー値比の関係

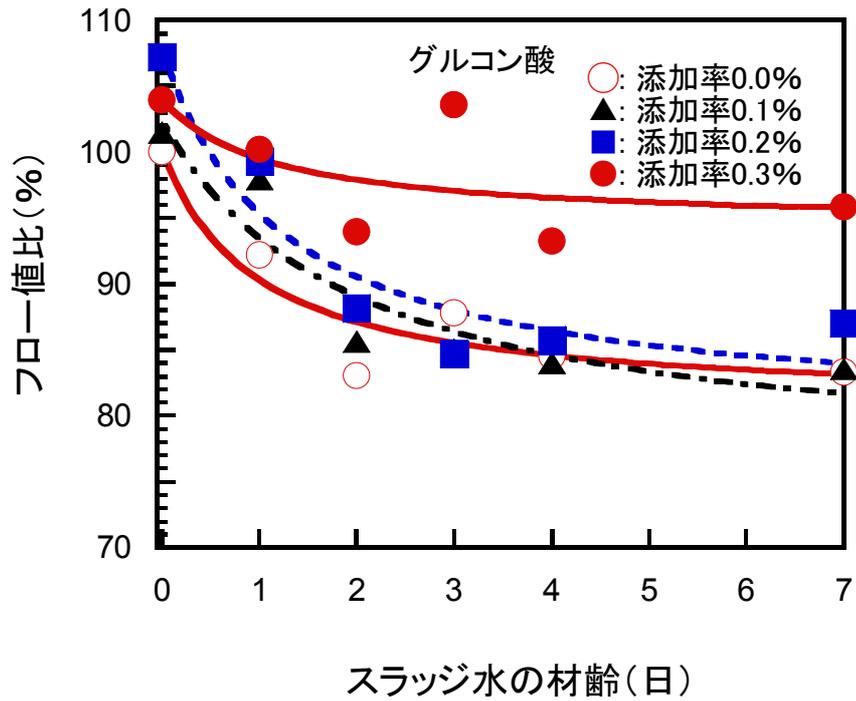


図 3-6 添加率別のスラッジ水の材齢とフロー値比の関係

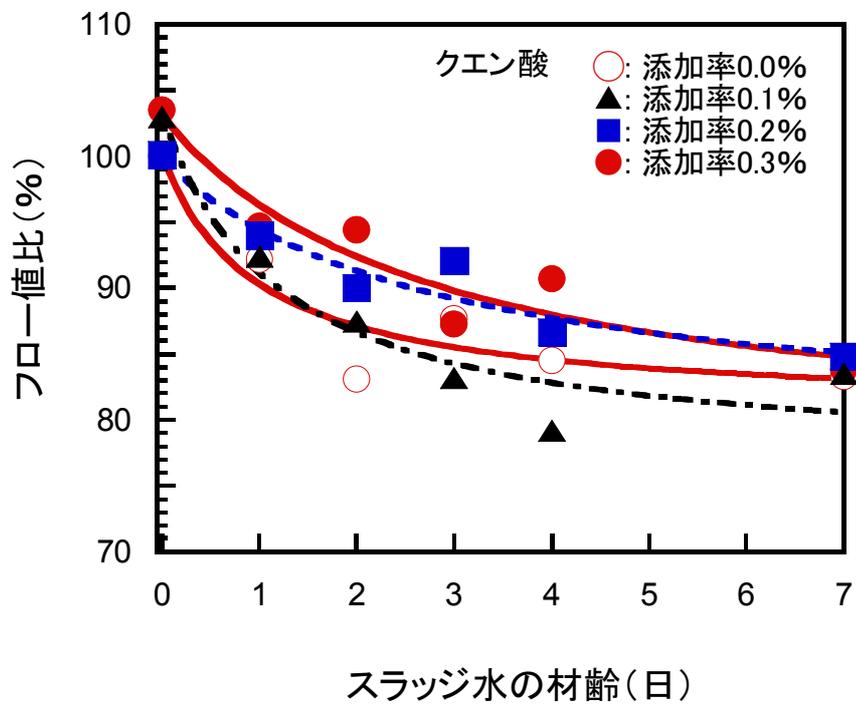


図 3-7 添加率別のスラッジ水の材齢とフロー値比の関係

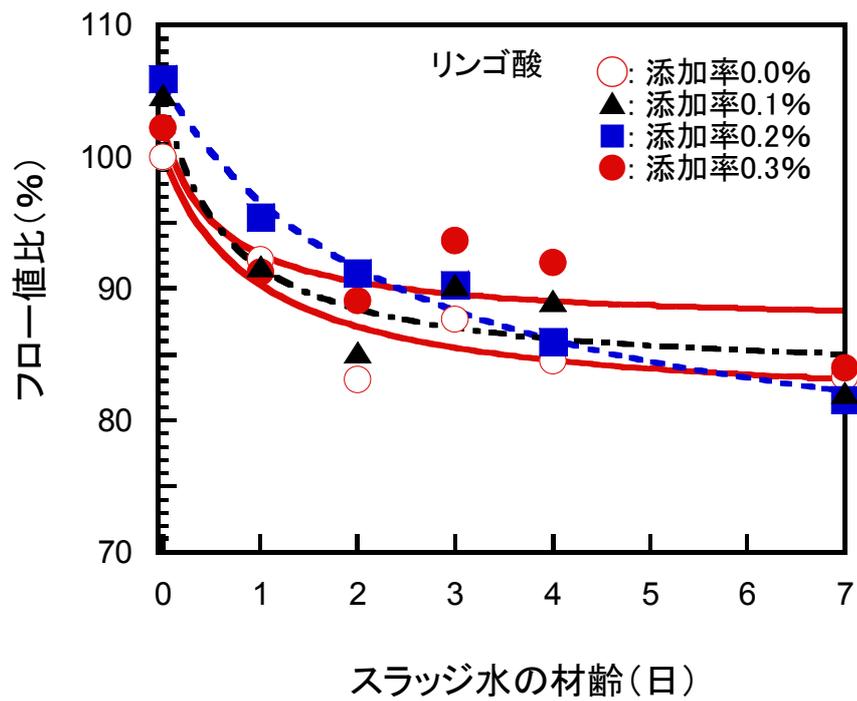


図 3-8 添加率別のスラッジ水の材齢とフロー値比の関係

かる。

次に、添加率をパラメータとしてスラッジ水の材齢とともにスラッジ水のスラッジ沈降容積がどのように変化していくのかを調べ、その試験結果を図 3-9 から図 3-11 に示した。図中の○、▲、■および●は各々、添加率が 0.0%、0.1%、0.2%および 0.3%の結果を示している。

図 3-9 はグルコン酸を添加した実験結果を示している。スラッジ水の材齢が大きくなるにつれてスラッジ沈降容積は増大していることが分かる。また、添加率が高くなるにつれて沈降容積の増大が抑制されていることがわかる。

図 3-10 はクエン酸を添加した実験結果を示している。この場合もスラッジ水の材齢が大きくなるにつれてスラッジ沈降容積は増大していることが分かる。また、添加率が高くなるにつれて沈降容積の増大が抑制されていることがわかる。しかし、材齢 7 日においては無添加の場合と同等の沈降容積になっていることが分かる。

図 3-11 はリンゴ酸を添加した実験結果を示している。この場合もスラッジ水の材齢が大きくなるにつれてスラッジ沈降容積は増大していることが分かる。また、添加率が高くなるにつれてわずかではあるが沈降容積の増大が抑制されていることがわかる。しかし、その効果は他の 2 つの化合物に比べて低く、材齢 3 日程度において無添加の場合と同等の沈降容積になっていることが分かる。

図 3-12 および図 3-13 は各々 2 日および 7 日経過したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比を縦軸に、添加率を横軸にしてプロットしたものである。図 3-12 からスラッジ材齢 2 日の場合はグルコン酸とクエン酸は添加率を 0.3%にまで高めるとほぼスラッジ水なしのモルタルと同等（94%程度）のフロー値を示すことがわかる。しかし、図 3-13 から材齢 7 日においては化合物間の差は大きくなり、グルコン酸のフロー値比の低下を抑制する効果がクエン酸およびリンゴ酸に比べて大きいことがわかる。また、大きな効果（フロー値比 95%程度）を得るためには 0.2%の添加率では不足しており、0.3%程度必要であることがわかる。

図 3-14 は種々の低分子化合物を添加したスラッジ水を用いたモルタルの混和剤添加率と 28 日圧縮強度との関係を示したものである。いずれの低分子化合物を用いたモルタルもこの実験の範囲内の添加率においては水道水を用いたモルタルの 28 日圧縮強度 45.2 (N/mm<sup>2</sup>) を上回っていることがわかる。

以上の実験結果と各物質の分子構造について考察する。グリコール酸は最も小さい 2-ヒドロキシカルボン酸である。同じ 2-ヒドロキシカルボン酸類であるグルコン酸と比べて親水基である水酸基を 2-位以外に持っていない。このためにセメント粒子表面の初期水和物層の上の水酸化カルシウムにいったんは吸着しても親水基によ

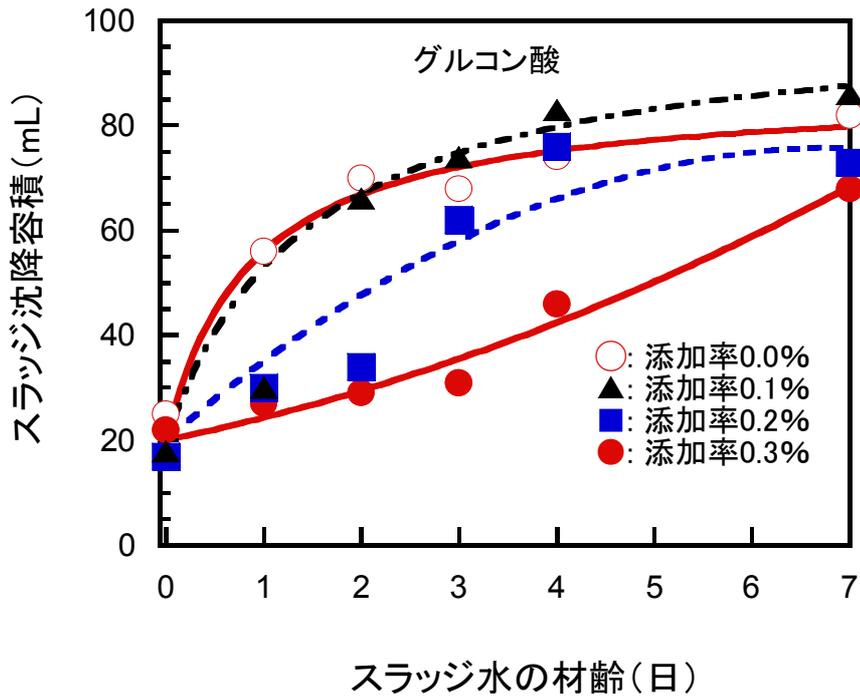


図 3-9 添加率別のスラッジ水の材齢とスラッジ沈降容積の関係

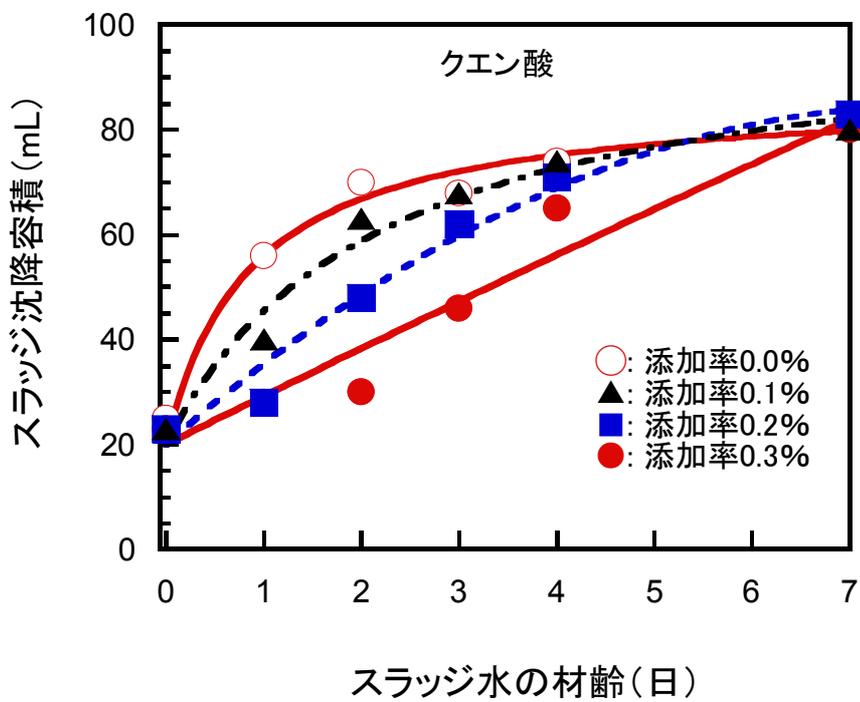


図 3-10 添加率別のスラッジ水の材齢とスラッジ沈降容積の関係

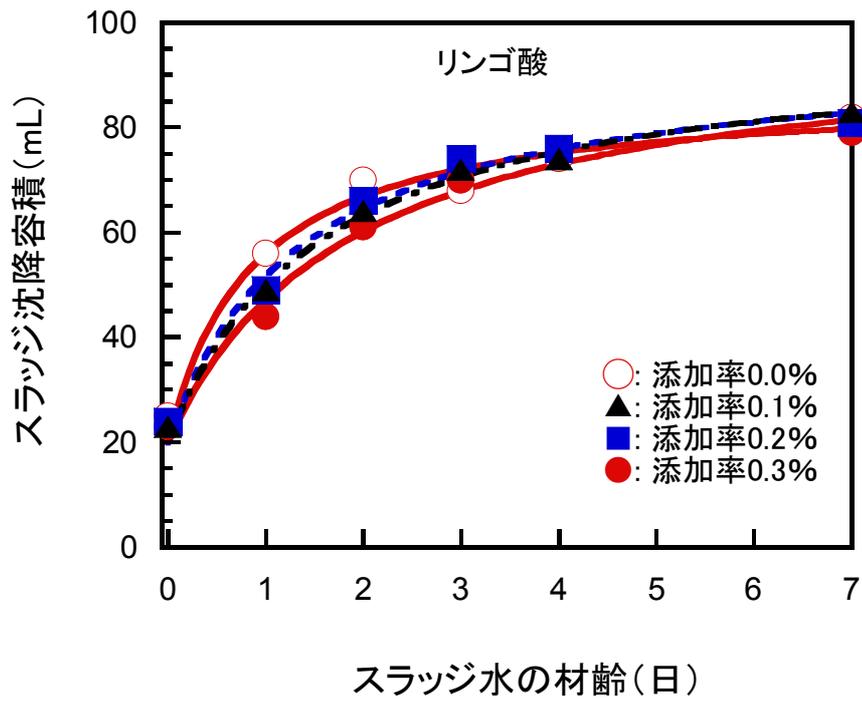


図 3-11 添加率別のスラッジ水の材齢とスラッジ沈降容積の関係

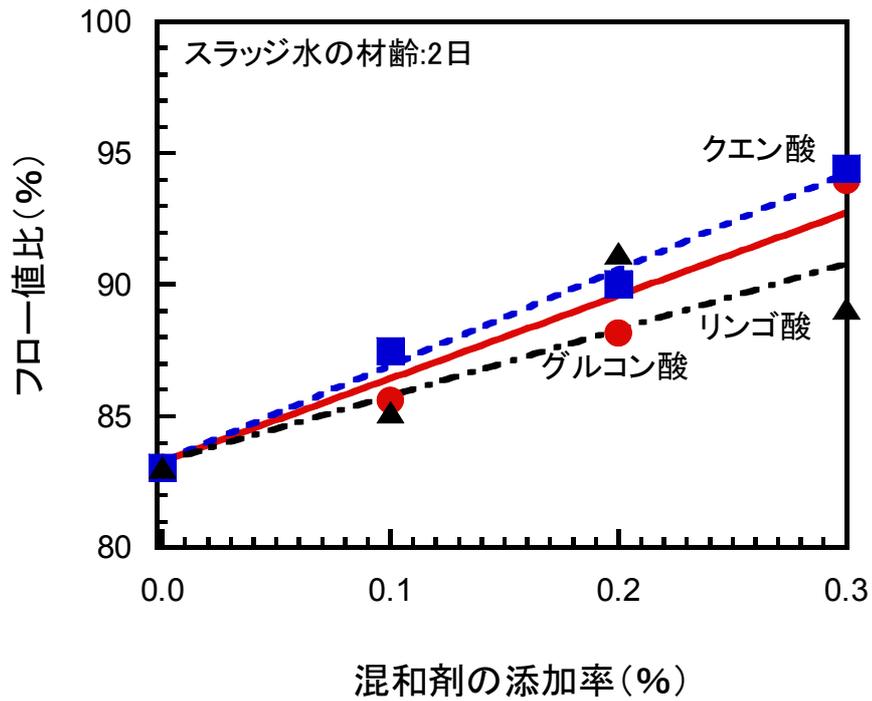


図 3-12 各種混和剤の添加率とフロー値比の関係

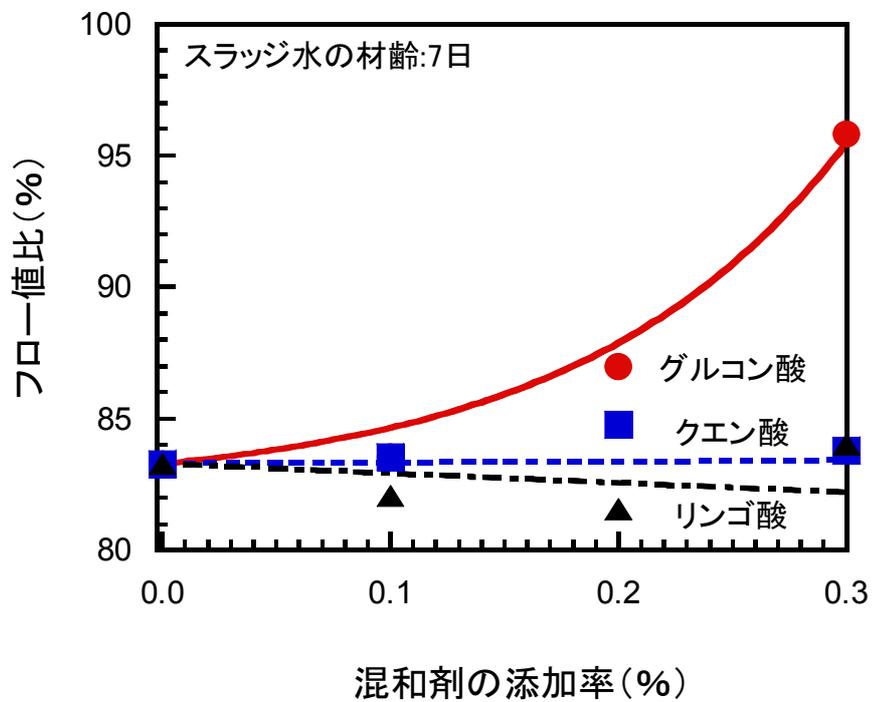


図 3-13 各種混和剤の添加率とフロー値比の関係

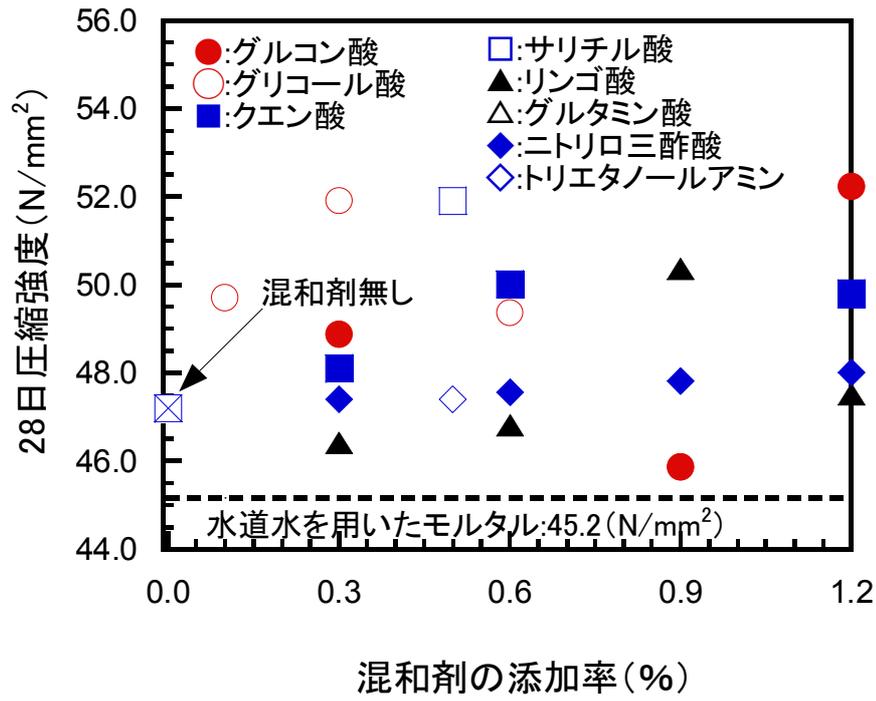


図 3-14 各種混和剤の添加率と 28 日圧縮強度の関係

る周囲の水分子との水素結合による安定化が起こらないために、最終的には脱離してしまう割合が多かったのではないかと考えられる。

サリチル酸は2-位ではなく3-位に水酸基のある分子構造を有しており、この場合はカルシウム原子とは5員環ではなく6員環のキレート構造が生成すると考えられる。吸着すれば疎水基であるフェニル基、すなわちベンゼン環による水分子の排除を期待したのであるが、結果的には効果が認められなかった。

グルタミン酸は2-位に水酸基ではなくアミノ基を有する分子構造をとっている。水酸基の酸素原子と同様にアミノ基の窒素原子も非共有電子対を持っているためにグルタミン酸の場合はC-O-Ca-O-Cの5員環ではなくC-O-Ca-N-Cの5員環を形成することが期待される。しかし、結果的には効果が認められなかった。これはCa-Nの配位結合よりもCa-Oの配位結合の方が強く、また2つあるカルボキシル基のうちの片方のカルボキシル基が何らかの影響を及ぼしたためではないかと考えられる。

ニトリロ三酢酸はグルタミン酸と同様に2-アミノカルボン酸類の一つであり、キレート剤として工業的に使用されている物質である。3つのカルボキシル基を有することから2-ヒドロキシカルボン酸による吸着点以外に、他の2つのカルボキシル基による吸着も加わった多点吸着を期待した。しかし、結果的には効果が認められなかった。これについてはセメント粒子表面のカルシウムへの吸着よりも液相中のカルシウムイオンとの安定なキレートの生成の方が上回っていたためではないかと考えられる。

トリエタノールアミンは第2章で述べたようにC<sub>3</sub>Aに対しては水和促進剤として働くが、C<sub>3</sub>Sに対しては水和遅延剤として働くとの既往の研究報告がある。しかし、本研究で行ったような0.3%の添加率ではフロー改善効果も沈降抑制効果も認められなかった。

ここからは既往の研究ではほとんど、あるいはまったく検討の対象となっていなかった化合物を含めたあらたな実験結果について述べる。混和剤として用いたのはグルコン酸、グルクロン酸、スクロース、ラクトビオン酸およびアスコルビン酸であり、その分子構造は表3-1に示したようなものである。スクロース、すなわちショ糖は第2章で述べたように凝結遅延効果が従来から知られている。

図3-15および図3-16はこれらの化合物をセメントに対して0.3質量%添加したスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルのフロー値比を示したものである。スラッジ固形分率は6%である。図3-15は3日経過したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比を添加した化合物ごとに示したものである。これらの化合物はいずれも高いフロー改善効果を示しており、中でも新たな検討対象としたグルクロ

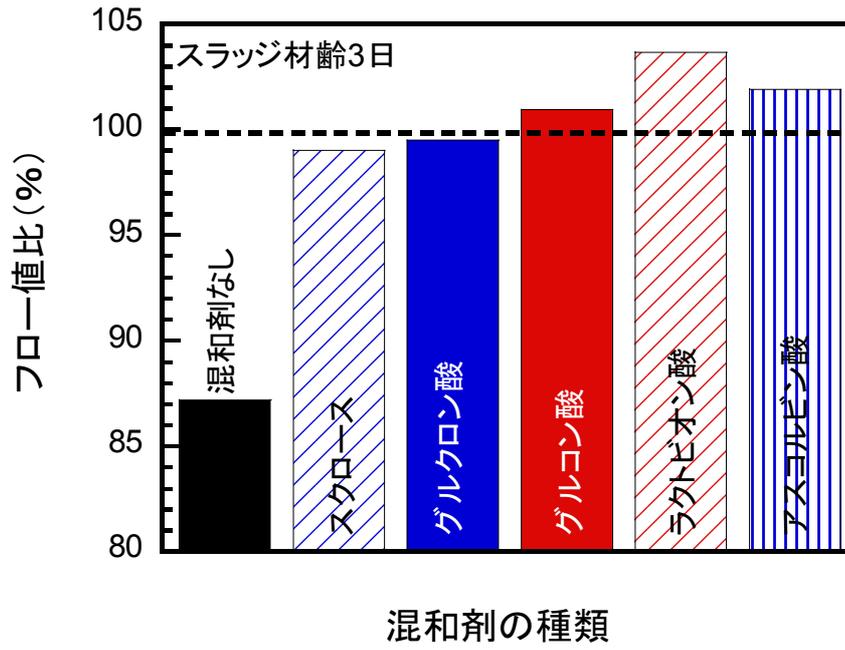


図 3-15 混和剤の種類とフロー値比

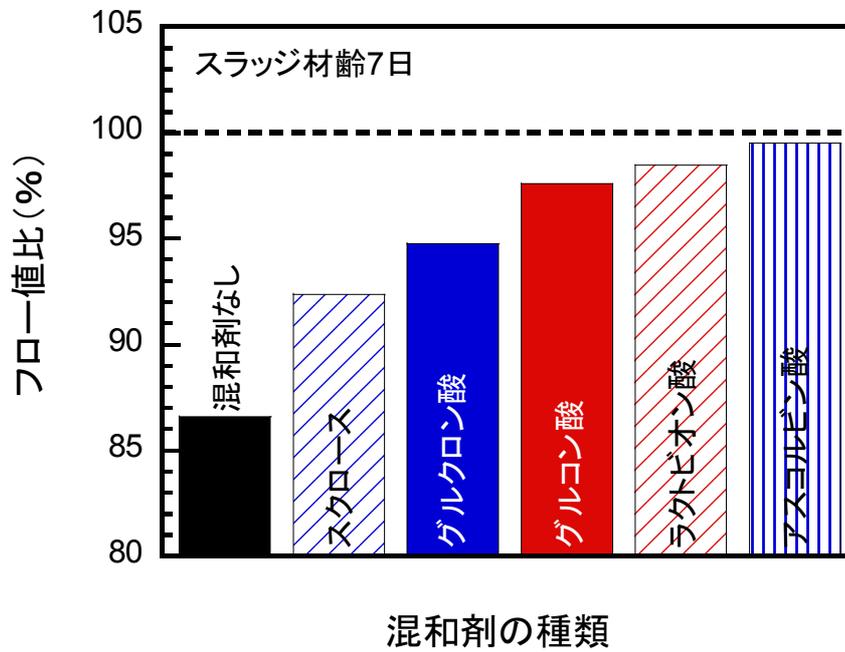


図 3-16 混和剤の種類とフロー値比

ン酸、ラクトビオン酸およびアスコルビン酸はともに 99%以上のフロー値比を示している。図 3-16 は 7 日経過したスラッジ水の場合であり、3 日経過時点のそれらよりはやや劣るものの、95%以上のフロー値比を示している。

図 3-17 は図 3-15 および図 3-16 に示したモルタルに用いたスラッジ水のスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の経時変化を示したものである。図中の●, ○, ■, □, ▲および△は各々、混和剤なし、グルコン酸, グルクロン酸, スクロース, ラクトビオン酸, アスコルビン酸を用いたものを示している。この図より、混和剤を添加していないスラッジ水は混和剤を添加したものに比べて早期から水酸化カルシウムが生成していることが分かる。一方、グルコン酸, グルクロン酸, スクロース, ラクトビオン酸, アスコルビン酸を添加したスラッジ水は 3 日目まで水酸化カルシウムの生成が抑制され、その後は徐々に生成していることがわかる。混和剤の比較をすると 7 日経過時点での水酸化カルシウムの生成量が多い順にスクロース>グルクロン酸>グルコン酸>アスコルビン酸>ラクトビオン酸である。

図 3-18 はグルクロン酸, アスコルビン酸あるいはグルコン酸を添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化を示したものである。いずれも添加後、すぐに大部分が吸着されていることが分かる。図 3-19 はラクトビオン酸あるいはスクロースを添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化をグルコン酸と比較しながら示したものである。ラクトビオン酸とスクロースは他の 3 つと違い徐々に吸着され 4 日程度で平衡に達することがわかる。ほぼ平衡に達したと考えられる混和剤吸着率はグルコン酸, グルクロン酸, アスコルビン酸が 90%程度であるのに対してスクロースはほぼ 100%, ラクトビオン酸は 80%程度である。このように物質の種類によって吸着の早さや到達する吸着率が異なっている。ラクトビオン酸は吸着が遅く、吸着率も他の物質に比べて低い水酸化カルシウム生成量は小さく、フロー値比は大きい。逆にスクロースは 4 日経過時点でほぼ 100%吸着しているが水酸化カルシウムの生成は他の物質よりも早く、フロー値比は他の物質よりも小さい。すなわち吸着率だけで水和抑制効果やモルタルフロー改善効果が決まるわけではないと考えられる。

図 3-20 は混和剤の添加率を 0.3%とした場合のグルコン酸を添加して 1 日, 3 日および 10 日経過した時点におけるスラッジ水の固形分の示差熱分析チャートである。図 3-20 からグルコン酸は時間の経過とともにおよそ 270°C と 370°C の 2 つの発熱ピークが増大していることがわかる。これは固形分に吸着したグルコン酸が燃焼していることを示している。1 日後の時点ではそれらのピークは認められないが 3 日後から現れ始め、10 日後にははっきりとしたピークが認められる。

図 3-21 は混和剤の添加率を 0.3%とした場合のラクトビオン酸を添加して 1 日, 3

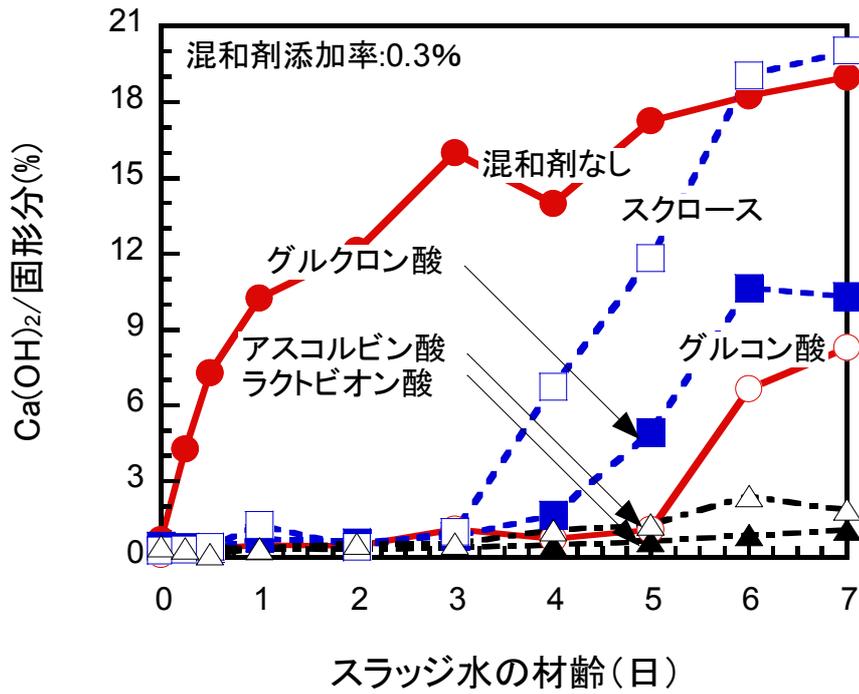


図 3-17 各種混和剤のスラッジ水の材齢とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係

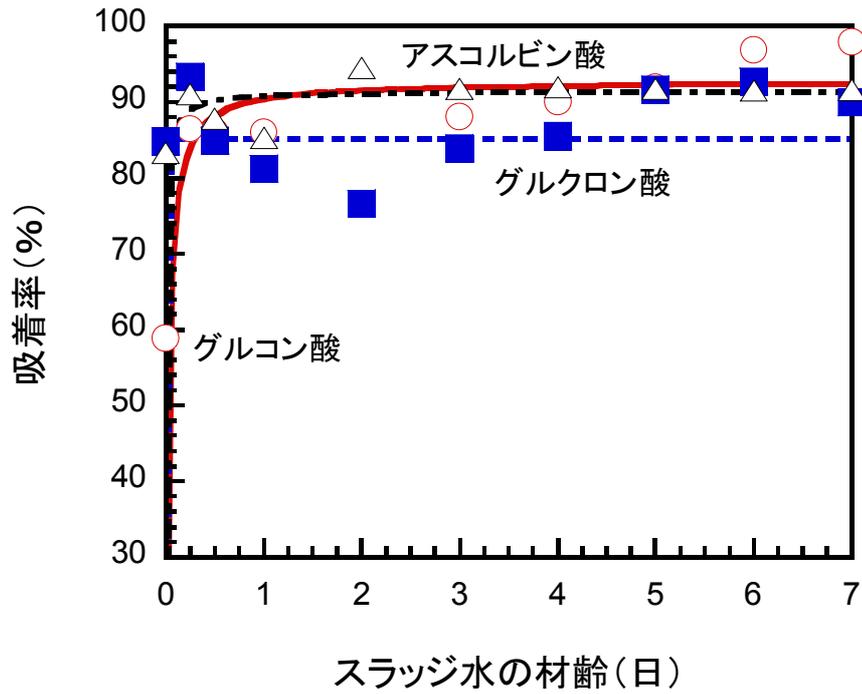


図 3-18 各種混和剤のスラッジ水の材齢と混和剤の吸着率の関係

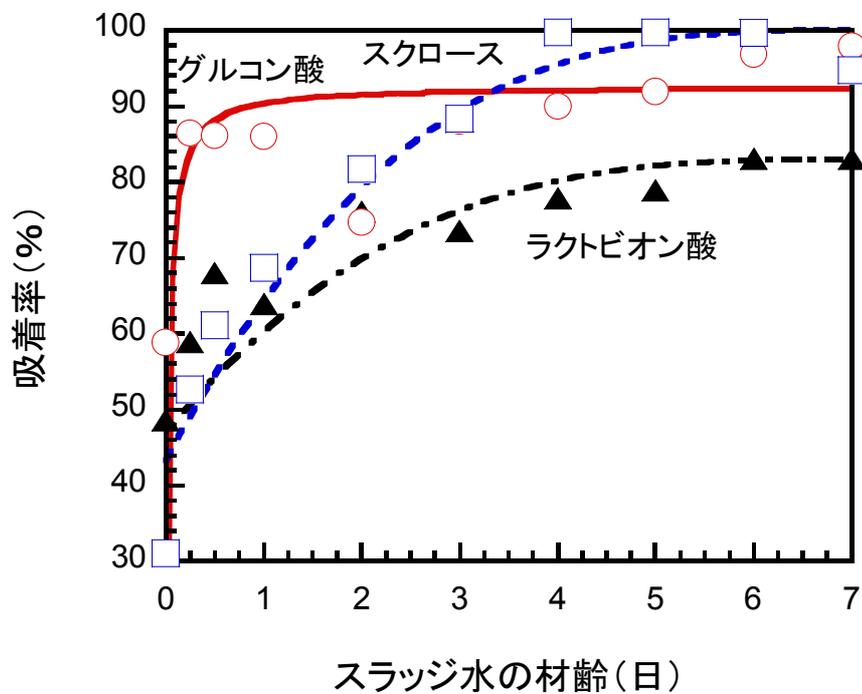


図 3-19 各種混和剤のスラッジ水の材齢と混和剤の吸着率の関係

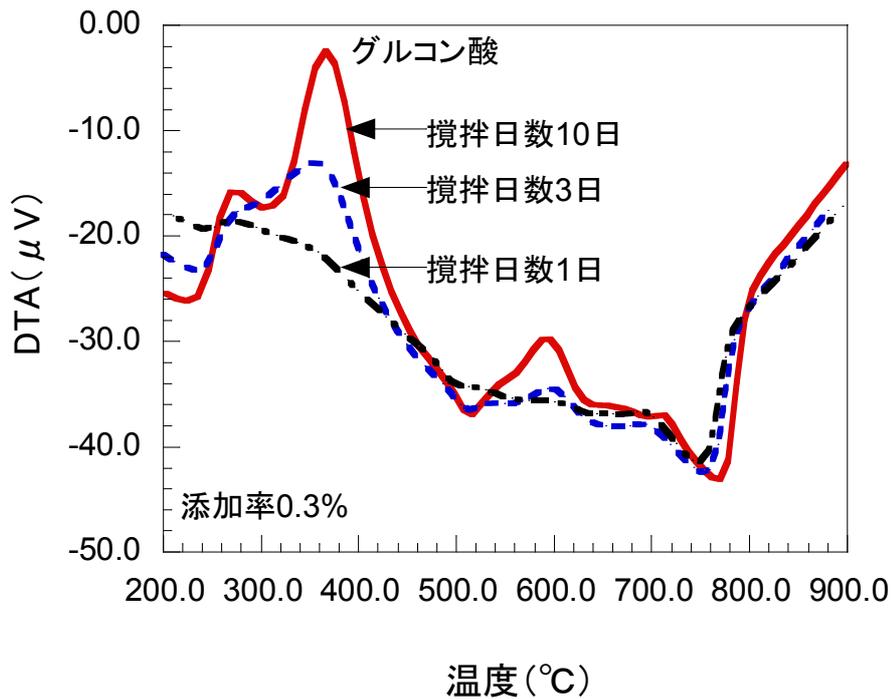


図 3-20 スラッジ固形分の示差熱分析チャート（グルコン酸）

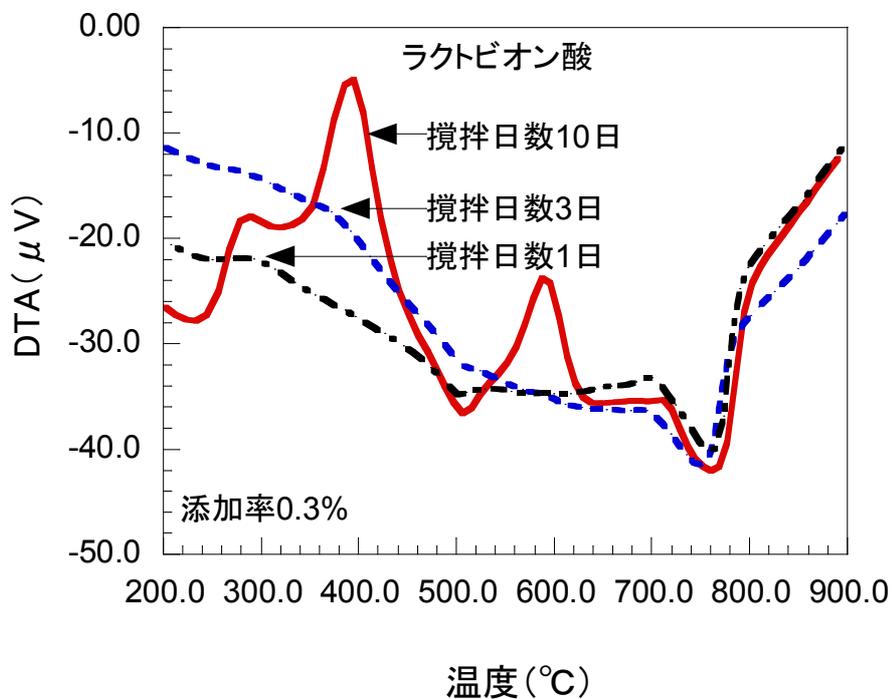


図 3-21 スラッジ固形分の示差熱分析チャート（ラクトビオン酸）

日および 10 日経過した時点におけるスラッジ水の固形分の示差熱分析チャートである。図 3-21 から 280℃と 390℃の 2 つの発熱ピークが増大していることがわかる。これは固形分に吸着したラクトビオン酸が燃焼していることを示している。1 日後および 3 日後の時点ではそれらのピークは認められないが 10 日後にははっきりとしたピークが認められる。これらの図からもラクトビオン酸の吸着はグルコン酸よりも遅いことがわかる。

図 3-22 はグルコン酸、グルクロン酸あるいはアスコルビン酸を添加したスラッジ水の液相中に含まれるカルシウム量の経時変化を示したものである。●、○、■および△は各々、混和剤なし、グルコン酸、グルクロン酸およびアスコルビン酸を用いたものを示している。グルクロン酸とアスコルビン酸の場合には 2 日目以降、グルコン酸の場合には 5 日目以降に液相中のカルシウム量が急激に減少している。一方で図 3-17 に示したようにスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量はグルクロン酸の場合は 3 日目以降に、グルコン酸の場合は 5 日目以降に増加が認められており、液相中のカルシウム量が減少し始める時期とほぼ一致する。アスコルビン酸の場合はスラッジ固形分中の水酸化カルシウムが増え始める明確な兆候が認められていない。セメントの水和反応においてはセメント粒子から溶出したカルシウムが液相中で過飽和に達した時に結晶化してセメント粒子表面に沈殿するとされている。グルクロン酸とグルコン酸のスラッジ水の挙動はこの理論で説明できると考えられる。

図 3-23 はラクトビオン酸あるいはスクロースを添加したスラッジ水の液相中に含まれるカルシウム量の経時変化を示したものであり、●、▲および□は各々、混和剤なし、ラクトビオン酸およびスクロースを用いたものを示しているが、いずれの混和剤の場合もカルシウム量は徐々に低下しており、ある時点で急減するという様子は認められない。この原因の解明はできていないが、次のような現象が起きている可能性があると考えられる。すなわち、ラクトビオン酸とスクロースは初期においてはセメント粒子に吸着した量が少なく、液相中に存在している量が多い。スクロースは二糖であり、ラクトビオン酸は片方の単糖が開環した二糖である。一般的に糖はカルシウムと錯体を作ることが知られている<sup>1)</sup>。液相中のこれらの糖は液相中のカルシウムイオンと錯体を作る。これらのカルシウム錯体は徐々にセメント粒子表面に吸着していく。それに伴って液相中のカルシウム量は徐々に低減する。セメント粒子表面に吸着したカルシウム錯体中のカルシウムは時間とともに水酸化カルシウムに変化する、というものである。

写真-2 は図 3-16 に示したモルタルに用いた 7 日経過時点のスラッジ水の沈降試験後の沈降の様子を撮影したものである。混和剤を添加していないスラッジ水（左

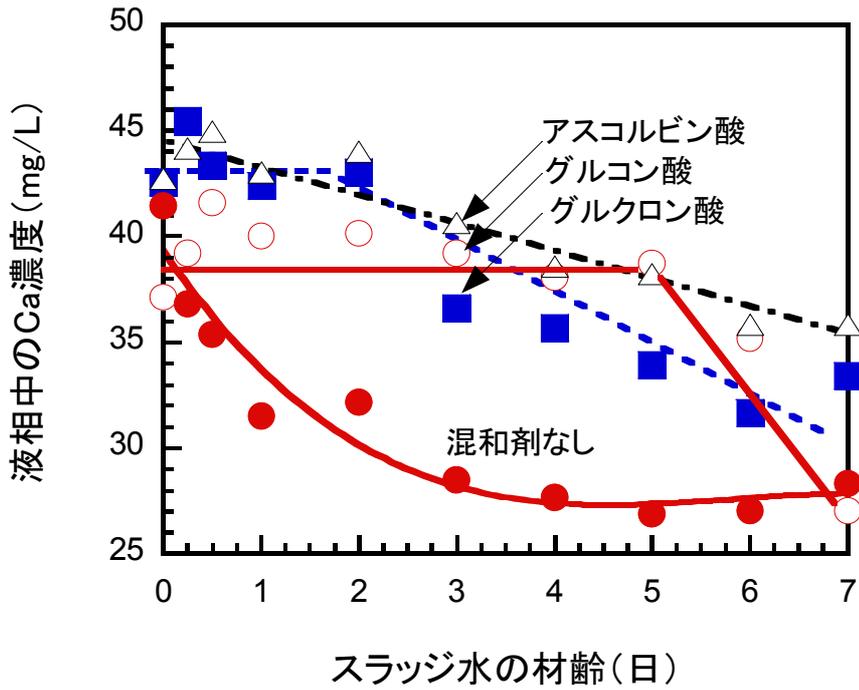


図 3-22 各種混和剤のスラッジ水の材齢と液相中のカルシウム濃度の関係

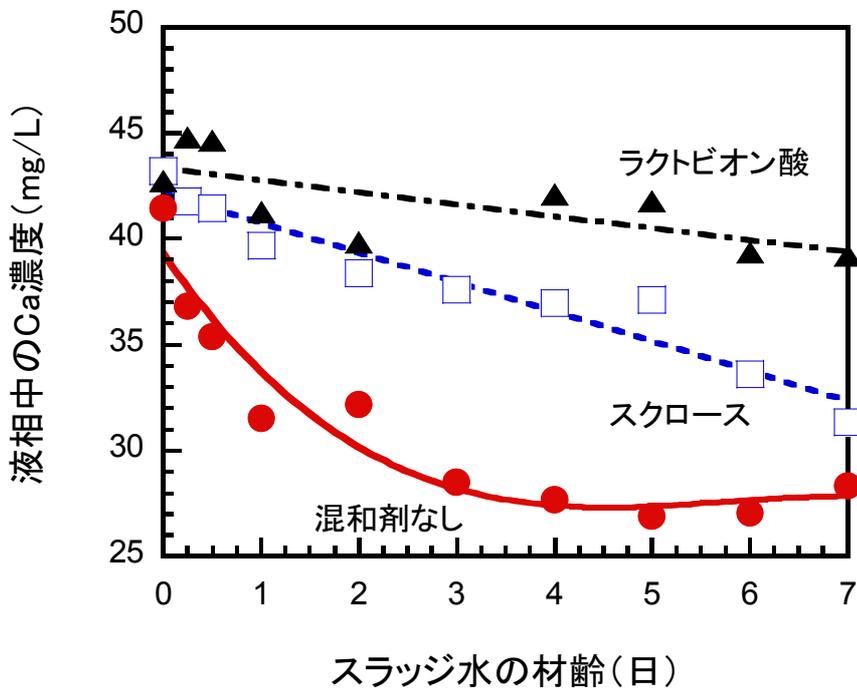


図 3-23 各種混和剤のスラッジ水の材齢と液相中のカルシウム濃度の関係

端)は沈降した懸濁層の容積が大きくなっている。これに対してアスコルビン酸(左から5番目)およびラクトビオン酸(左から6番目)を添加したものでは沈降した懸濁層の容積が小さいことが分かる。

図3-24は図3-15および図3-16に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降容積の経時変化を示したものである。全般的に時間とともに沈降容積が大きくなっていること、および混和剤を添加したものは無添加のものに比べて沈降容積の増大が遅いことが分かる。混和剤の比較をすると7日経過時点での沈降容積は大きい順にスクロース>グルクロン酸=グルコン酸>ラクトビオン酸>アスコルビン酸である。これは水酸化カルシウムの生成量の順と概ね一致している。

図3-25はスラッジ水の沈降容積とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係を示したものである。混和剤なしの場合は沈降容積の増大とともに水酸化カルシウム量が増大している。しかし混和剤を添加した場合にはその種類によって近似直線の傾きや切片はかなり異なっている。X軸の切片は水酸化カルシウムが生成し始める時のスラッジ水の沈降容積を示すと考えられる。

それを各混和剤について示したものが図3-26である。図3-26から、添加する物質によってスラッジ水中のセメントが水和反応を開始する時の沈降容積が異なることが分かる。

図3-27はスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。塗り潰しのマーカーは攪拌日数3日の結果を、白抜きのマーカーは攪拌日数が7日の結果を示している。水酸化カルシウム量の多いものほどモルタルのフローが小さくなる傾向にある。

図3-28はスラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ水の沈降容積が大きいものほどモルタルフローが小さくなる傾向にある。また、その傾向は図3-27に示した水酸化カルシウム量とフロー値比の関係における傾向よりもより明瞭である。すなわち、スラッジ水を用いたモルタルのフローに及ぼす影響はスラッジ中の水酸化カルシウム量よりもスラッジ水の沈降容積で評価する方が妥当であると思われる。ただし、この手法も適用範囲を慎重に考慮してから使う必要があると考える。

図3-29は混和剤を添加して3日経過した時点のスラッジ水を用いたモルタルの材齢28日の圧縮強度を示したものである。スラッジ水を用いていないもの(水道水)と概ね同等の圧縮強度を示しているが、少し下回る場合もある。

図3-30は7日経過の場合の圧縮強度を示したものである。いずれもスラッジ水を用いていないもの(水道水)と同等以上の圧縮強度を示している。

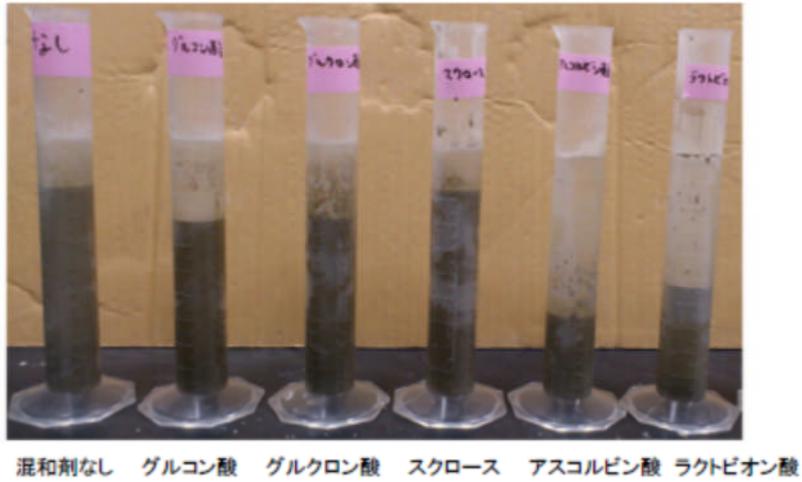


写真 3-2 種々の混和剤を添加したスラッジ水の 7 日経過時点における沈降の様子

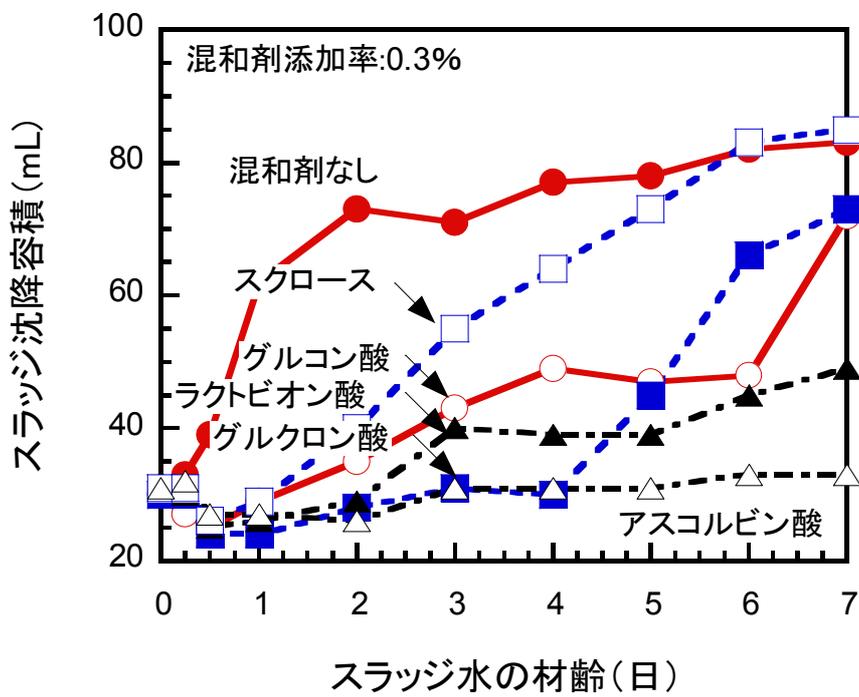


図 3-24 各種混和剤のスラッジ水の材齢と沈降容積の関係

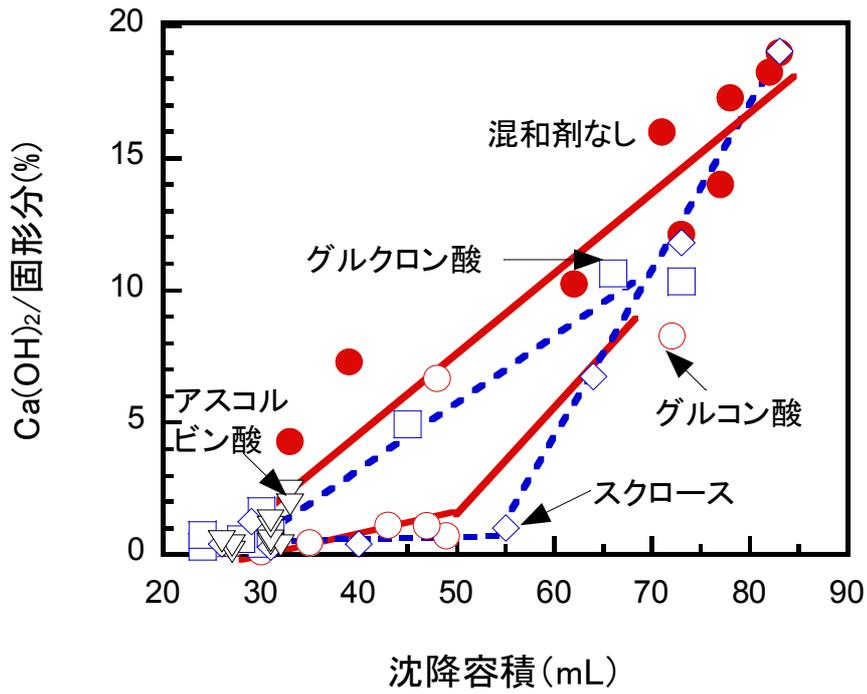


図 3-25 種々の混和剤を添加したスラッジ水の沈降容積と固形分中の水酸化カルシウム量の関係

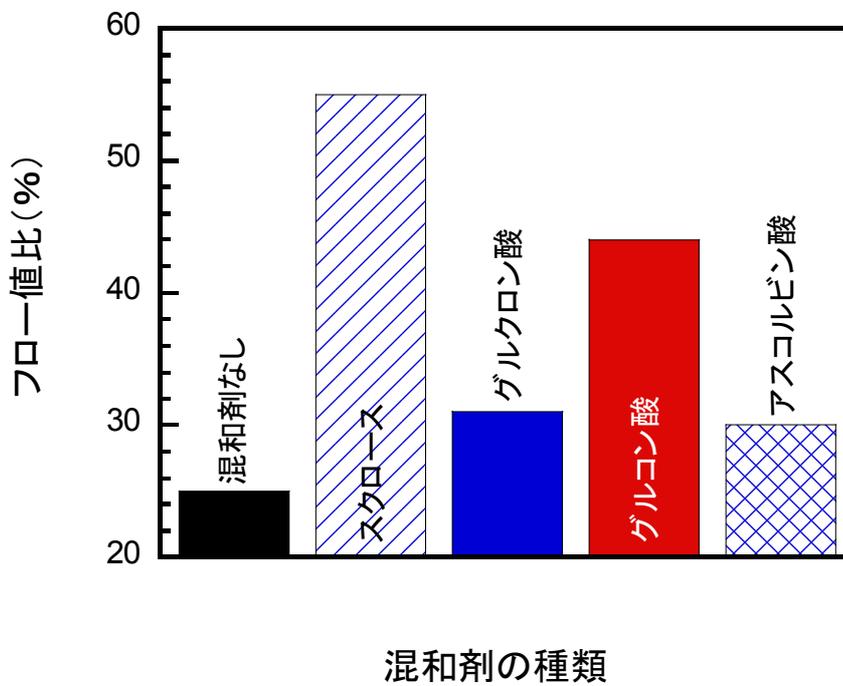


図 3-26 水和開始時のスラッジ水の沈降容積

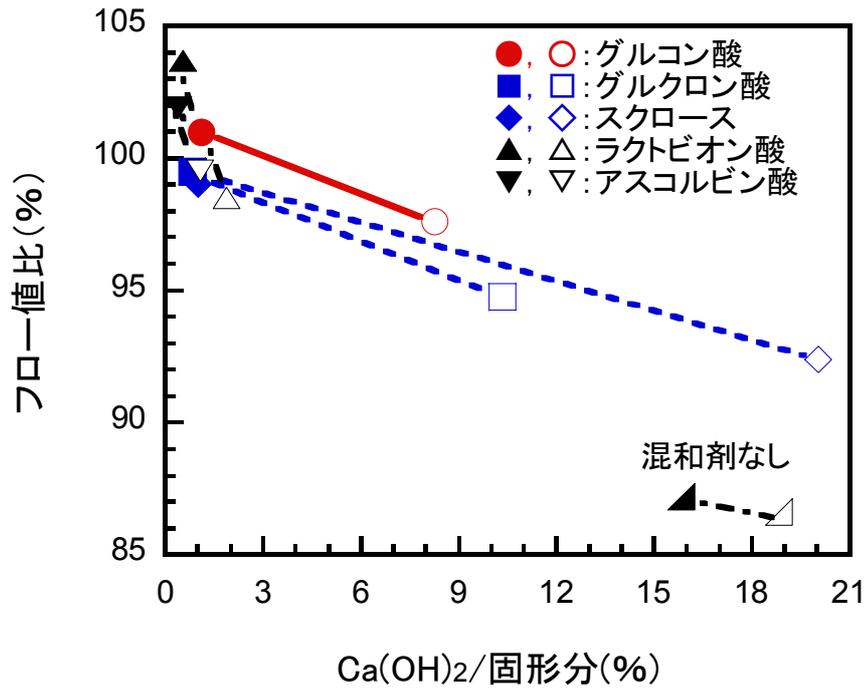


図 3-27 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とフロー値比の関係

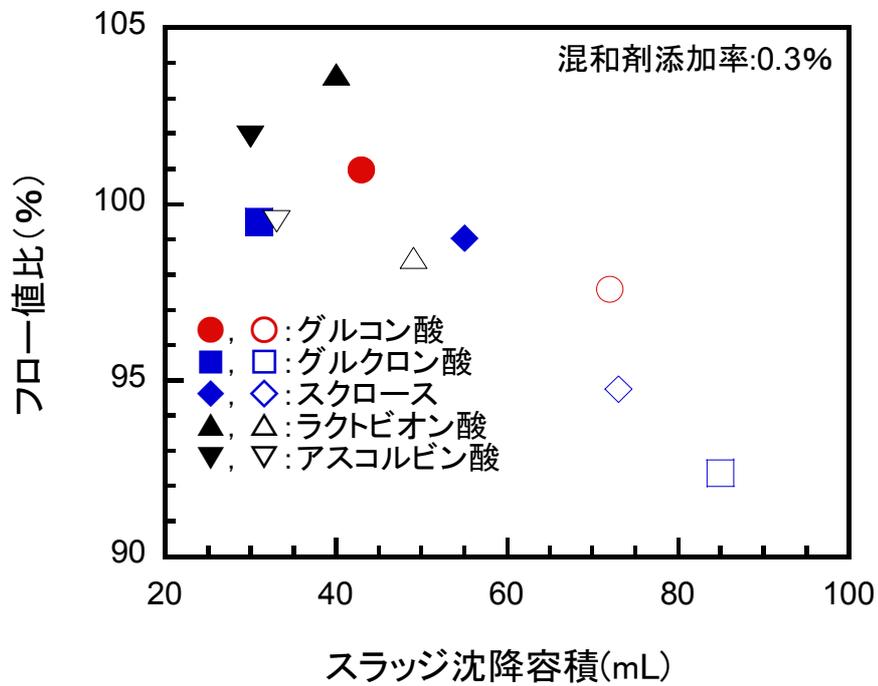


図 3-28 スラッジ水の沈降容積とフロー値比の関係

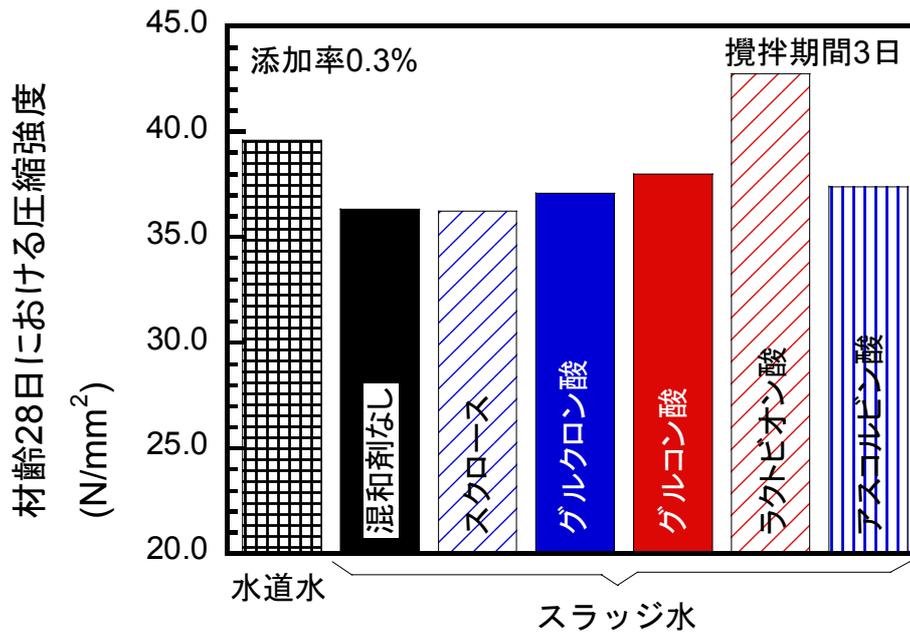


図 3-29 3日経過したスラッジ水を用いたモルタルの圧縮強度

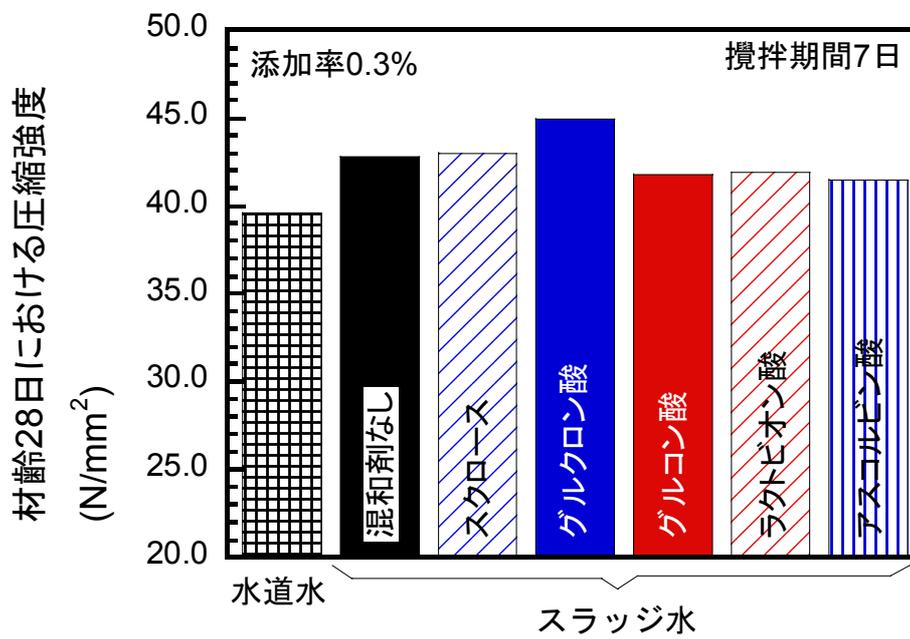


図 3-30 7日経過したスラッジ水を用いたモルタルの圧縮強度

上記の実験結果と混和剤として用いた物質の分子構造との関係について考察する。グルクロン酸とグルコン酸との違いは鎖状構造における末端基が水酸基かアルデヒド基かの違いである。グルクロン酸は末端のアルデヒド基が2-位の水酸基と反応して環状構造をとるために2-位の水酸基が失われ、2-ヒドロキシカルボン酸ではなく3-ヒドロキシカルボン酸となりカルシウムとは6員環キレートを生成することになると考えられる。一般に6員環は5員環よりも若干不安定である。このために5員環キレートを生成するグルコン酸よりは吸着力がやや劣るものと考えられる。

一方、親水基である水酸基を環状構造においても4個持つことで、周囲の水分子との水素結合による安定化が起こっているものと考えられる。前述したサリチル酸が6員環キレートを取りうる構造を有する点ではグルクロン酸と同じでありながらフロー改善効果が認められなかったのは、3-位以外に水酸基を持たず、また疎水性であるフェニル基を持つことがキレート構造の不安定化につながったためであると考えられる。これは2-あるいは3-ヒドロキシカルボニル構造を有することに加えてある程度以上の水酸基を有することが凝結遅延剤として高い性能を発揮するための要件であることを示唆している。グルコン酸はこの2点を備えており、スクロースも鎖状構造においてはそれらを備えている。

ラクトビオン酸は二糖の誘導体であり、環状構造の単糖とグルコン酸が結合したような分子構造を有する。すなわち、2-ヒドロキシカルボン酸の分子構造を有するとともにグルコン酸(5個)よりもさらに多く(8個)の水酸基を有している。ラクトビオン酸はグルコン酸と同様に二価の鉄と錯体を形成することが知られている<sup>2),3)</sup>。Shepherdはラクトビオン酸が金属錯体を形成するのは複数の水酸基を有することとグルコン酸部分がカルボキシル基を有することによるものと考えている<sup>3)</sup>。本研究の実験結果ではラクトビオン酸を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比は3日経過したスラッジ水の場合も7日経過したスラッジ水の場合もグルコン酸より大きいものであった。これも水酸基の重要性を示唆するものと言えよう。

アスコルビン酸はカルボキシル基を持たないが表3-1に示した分子構造の左下のOH部分が酸基として働く。そのために2-ヒドロキシカルボン酸と同様に5員環キレート構造を形成しうる構造を持つ。また複数の水酸基を有する。これらの構造的要因からモルタルのフロー改善効果を示すものと考えられる。

次にスラッジ水の置かれた環境温度の違いによる各化合物の凝結遅延効果の比較を行った。凝結遅延剤の凝結遅延性におよぼす温度の影響を調べた既往の研究は少ない。竹内はグルコン酸を添加したモルタルの温度の変化を追跡して接水から最高温度に到達するまでの時間およびグルコン酸の吸着量を測定している。それによれ

ば、添加率 0.3%の場合、10℃から 40℃までの範囲で 25℃を超えると温度が高くなるにつれて最高温度到達時間は増大した。添加率 0.25%の場合、温度が高くなるほど吸着量が増大し、10℃における吸着量は 40℃における吸着量の 8 割程度であった。本研究の実験においては環境温度を 5℃、23℃および 35℃の 3 水準取り、低分子有機化合物としてグルコン酸、グルクロン酸、スクロース、ラクトビオン酸、アスコルビン酸を選択してスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルのフロー値を測定した。スラッジ固形分率は 6%である。

図 3-31、図 3-32、図 3-33 は各々、5℃、23℃、35℃における種々の低分子有機化合物を 0.3%添加し、スラッジ材齢が 3 日、7 日および 14 日のスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比を示したものである。混和剤添加率はスラッジ水中のセメントに対する質量比で表しており、また、フロー値比は低分子有機化合物を添加したスラッジ水を練り混ぜ水の一部に用いたモルタルのフロー値を、スラッジ水を用いてないモルタルのフロー値を 100 とした場合の比で表したものである。

図 3-31 から 5℃においてはスラッジ材齢が 7 日まではいずれの化合物を添加してもスラッジ水なしの場合とほぼ同等のフロー値比を示しているが材齢 14 日のスラッジ水では化合物によるフロー値比の差が大きくなることがわかる。グルコン酸を添加したスラッジ水のフロー値比は混和剤無添加のスラッジ水とほぼ同等になるまでに低下していることがわかる。また、無添加、グルコン酸、グルクロン酸、スクロース、アスコルビン酸、ラクトビオン酸の順にフロー値比は大きくなり、ラクトビオン酸は水道水を用いた場合とほぼ同程度であることがわかる。

図 3-32 から 23℃における各化合物の相対的な位置づけは 5℃の場合とほぼ同等であるが、全体にフロー値比は低くなっていることが分かる。これは温度が 5℃よりも高いために水和反応が進行しやすいためであると考えられる。

図 3-33 は 35℃におけるフロー値比の変化を示したものであるが、これは 5℃や 23℃とかなり異なる挙動を示していることがわかる。スラッジ材齢 3 日において早くもフロー値比が大きく低下して無添加なみの水準となっているものが多く、ラクトビオン酸を添加したスラッジ水だけが水道水と同等以上のフロー値比を示している。材齢 7 日ではラクトビオン酸も 92%にまでは低下するが、それでも他の化合物よりは明らかに高い水準である。夏季の場合は他の化合物よりも優位性があると考えられる。

次に各化合物を添加したスラッジ水の特性的変化を示す。図 3-34、図 3-35、図 3-36 は各々 5℃、23℃、35℃における各化合物を添加したスラッジ水の沈降容積の

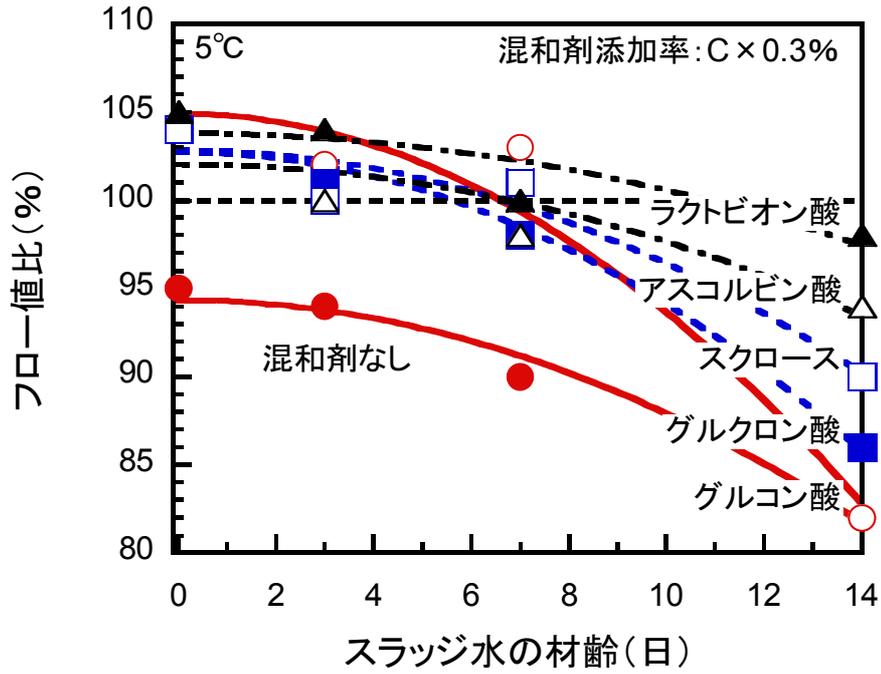


図 3-31 5°Cにおけるスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の推移

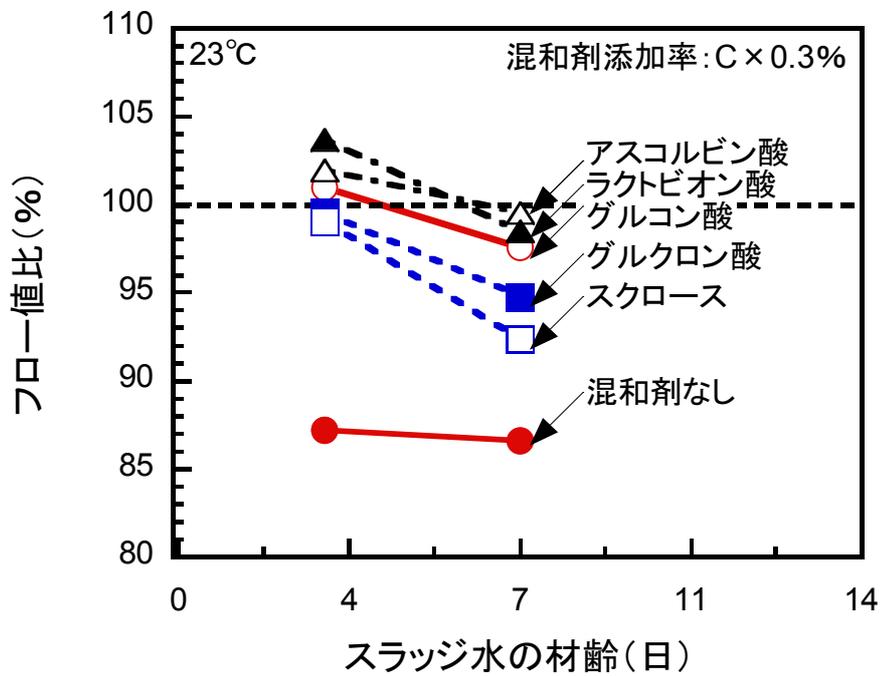


図 3-32 23°Cにおけるスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の推移

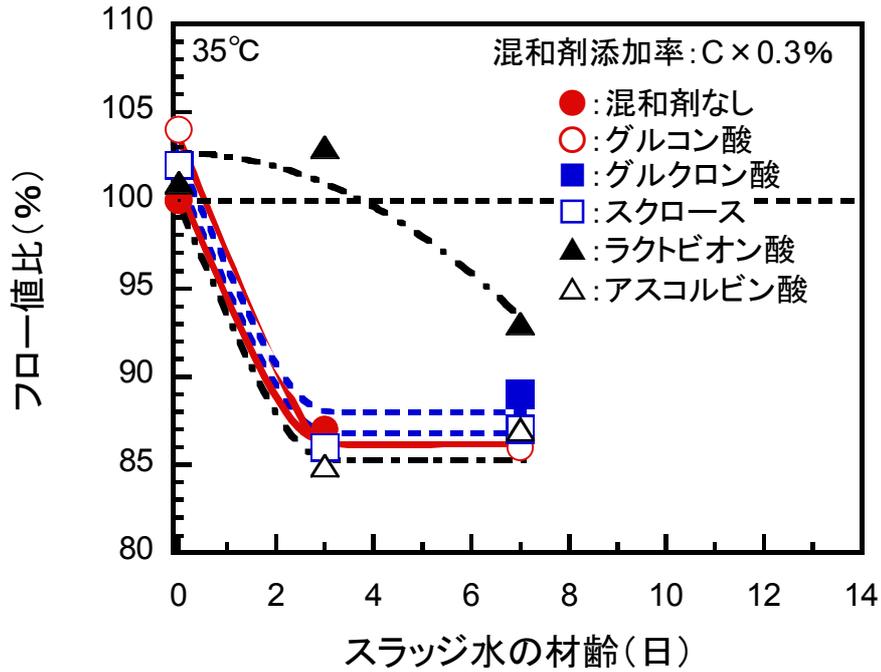


図 3-33 35°Cにおけるスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の推移

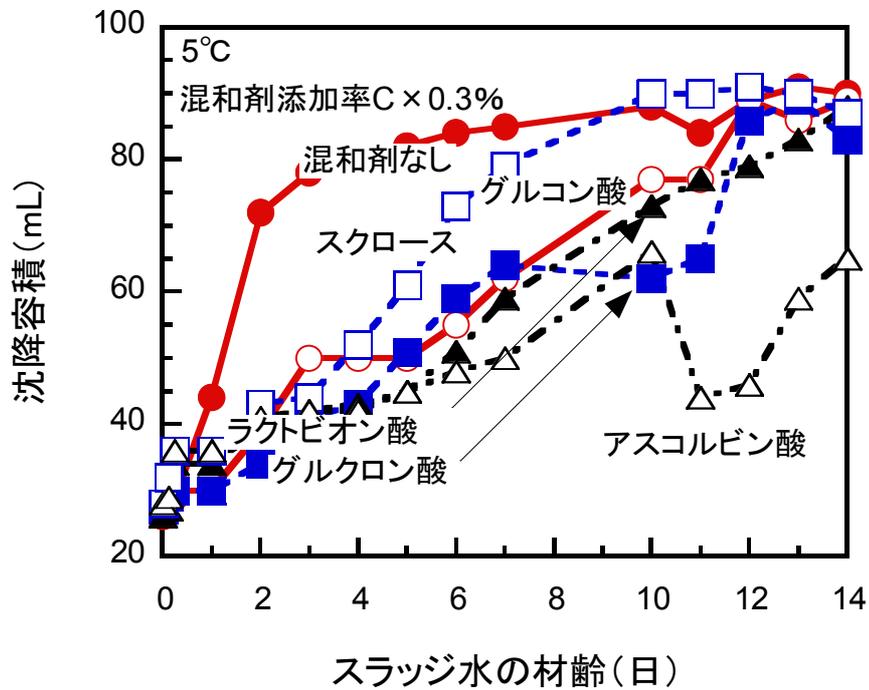


図 3-34 5°Cにおけるスラッジ水の沈降容積の推移

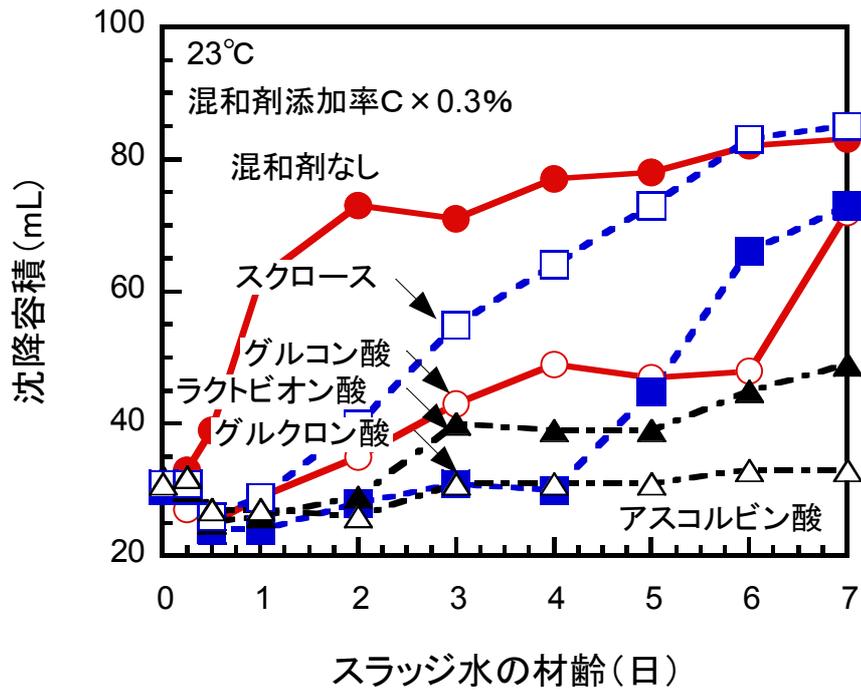


図 3-35 23°Cにおけるスラッジ水の沈降容積の推移

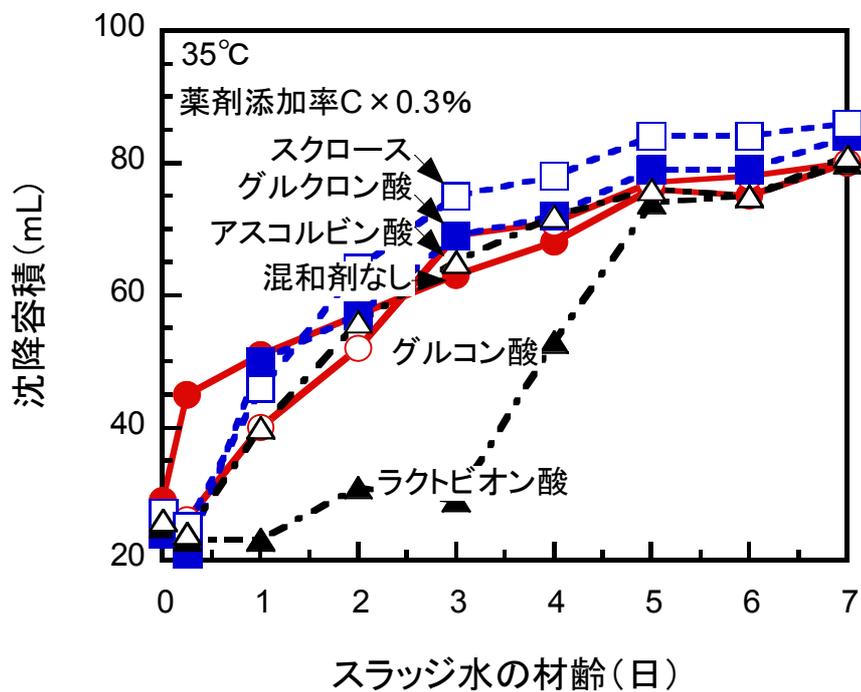


図 3-36 35°Cにおけるスラッジ水の沈降容積の推移

推移を示したものである。各化合物の添加率はセメントに対して質量比で3%である。

図 3-34 から 5℃においてはアスコルビン酸の場合が他の化合物の場合よりも明らかに遅いことがわかる。

図 3-35 から 23℃においてはスクロースやグルコン酸の場合には沈降容積の増大が比較的早く、アスコルビン酸やラクトビオン酸の場合には比較的遅いことがわかる。

図 3-36 から 35℃においてはいずれの化合物も 23℃における沈降容積の増大よりも早くなっている。そして、ラクトビオン酸の沈降容積の増大は他の化合物よりも明らかに遅いことがわかる。

図 3-37, 図 3-38, 図 3-39 は各々5℃, 23℃, 35℃における各化合物を添加したスラッジ水の固形分中の水酸化カルシウム量の推移を示したものである。各化合物の添加率はセメントに対して質量比で3%である。

図 3-37 から 5℃においては7日まではいずれの化合物の場合にもほとんど増大は認められない。その後、14日までの間にグルコン酸とグルクロン酸の場合に顕著な増大が、アスコルビン酸の場合にはわずかな増大が認められたがスクロースとラクトビオン酸の場合にはまったく増大が認められなかった。

図 3-38 から 23℃においてはスクロースやグルクロン酸の場合には水酸化カルシウム量の増大が比較的早く、アスコルビン酸やラクトビオン酸の場合には比較的遅いことがわかる。

図 3-39 から 35℃においてはいずれの化合物の場合も水酸化カルシウム量の増大が23℃におけるそれよりも早いことが分かる。もっとも遅いのはラクトビオン酸であり、材齢4日に至ってようやく水酸化カルシウム量の増大が認められた。

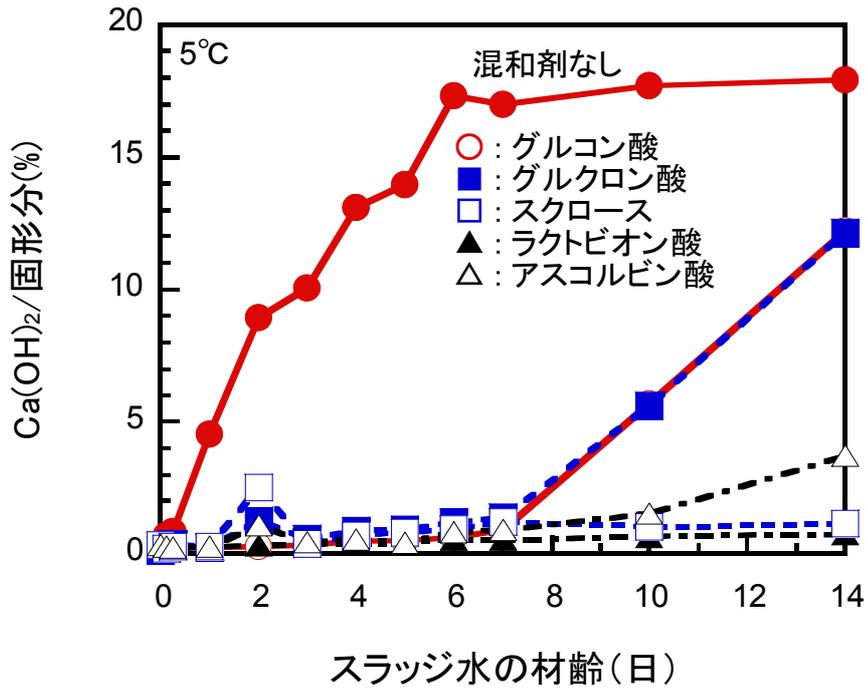


図 3-37 5°Cに管理したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の推移

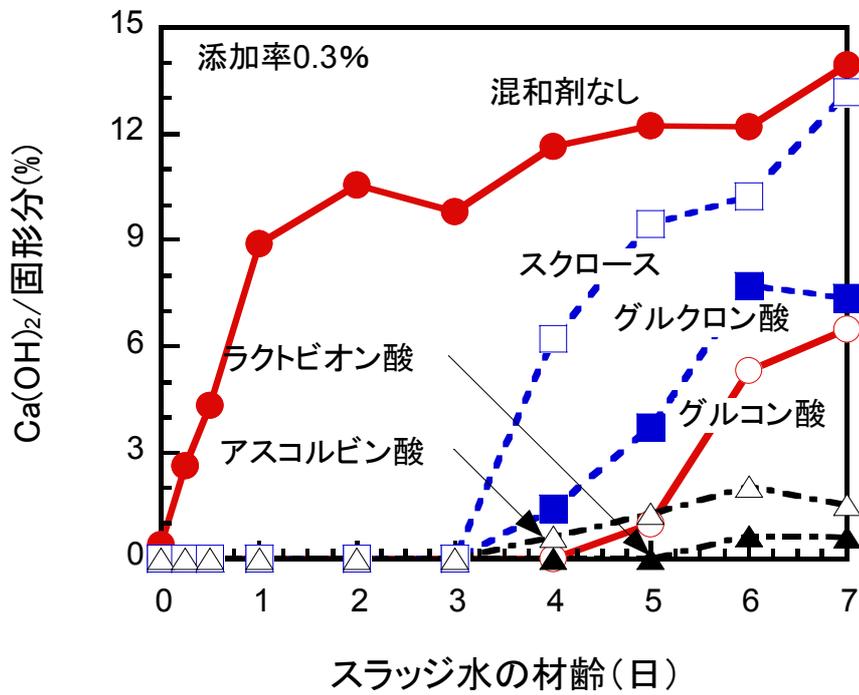


図 3-38 23°Cに管理したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の推移

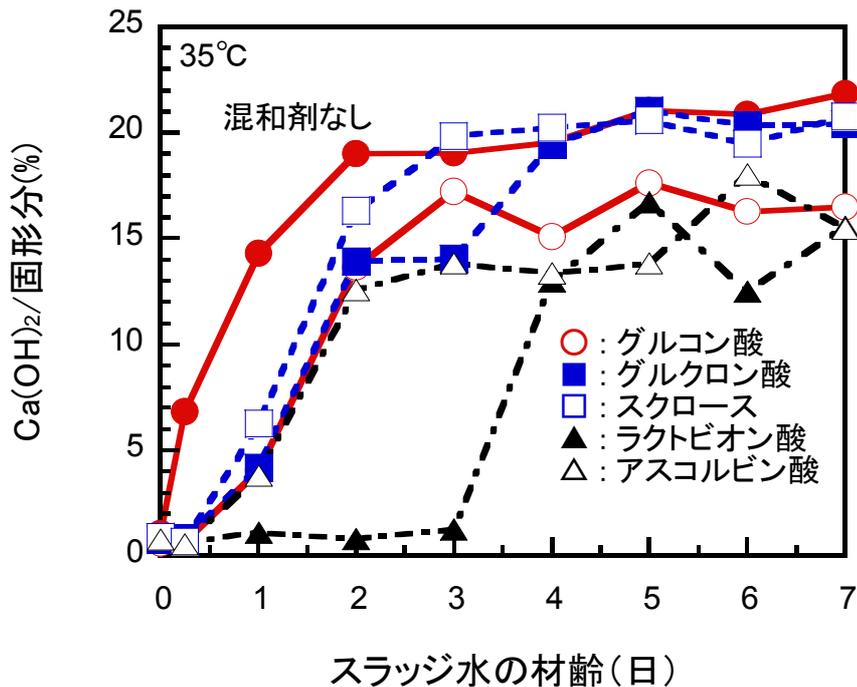


図 3-39 35°Cに管理したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の推移

### 3-1-4 まとめ

本節では種々の低分子有機化合物を添加したスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルのフローを中心に検討した。スラッジ水の特性とモルタルフローとの関連性を明らかにするためにスラッジ沈降容積，スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量，液相中のカルシウム量および添加した低分子有機化合物のスラッジへの吸着量の測定を行った。その結果は以下のようにまとめることができる。

従来から凝結遅延剤として知られているグルコン酸，クエン酸およびリンゴ酸はこれを添加したスラッジ水を用いたモルタルのフローを改善する効果が認められた。

スラッジ水に混和剤を添加してからの経過日数が長くなるにつれて3者間の差が大きくなり，7日経過時点ではグルコン酸のみがスラッジ水なしのモルタルとほぼ同様の結果を示した。

そのような効果を生むためには0.3%の添加率が必要であった。

ラクトビオン酸とアスコルビン酸はグルコン酸と同等以上のフロー改善効果を示した。

フロー改善効果を示す化合物を添加したスラッジ水の場合には水酸化カルシウムの生成量が少ないことから水和反応が抑制されていると考えられた。

フロー改善に効果のあった低分子有機化合物を用いてもモルタルの材齢が7日以上であれば圧縮強度に悪影響を及ぼさなかった。

モルタルのフロー値比が大きいほどスラッジ水の沈降容積は小さくなる傾向が認められた。

混和剤を添加したスラッジ水がモルタルのフローに及ぼす影響はスラッジ水の沈降容積である程度評価できることがわかった。

スラッジ水の温度を35℃とやや高温にした場合には混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の経時的な低下が23℃の場合に比べて早く、ほとんどの混和剤が3日程度で大幅に低下した。

ラクトビオン酸だけが3日でも0日と同等のフロー値比を保持していた。

ラクトビオン酸は沈降容積の増大と水酸化カルシウムの増大が他の化合物よりも遅かった。

環境温度を5℃にした場合にはフロー値比の経時的な低下は23℃の場合に比べて遅く、7日経過時点では概ね水道水の場合とほぼ同等のレベルを保持していた。しかし、14日経過時点では混和剤間の差が大きくなった。

その中ではラクトビオン酸とアスコルビン酸が14日経過時点でも比較的高いフロー値比を保持していた。

## 3-2 高分子有機化合物

### 3-2-1 概要

本節では高分子有機化合物を混和剤として用いたスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルの流動性改善に関する実験結果について述べる。実験で用いた化合物を大別するとポリアクリル酸、アクリル酸・マレイン酸共重合体、アクリル酸・スルホン酸共重合体、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースに分けられる。

ポリアクリル酸はその酸基（カルボキシル基）が金属に吸着することから低分子量のものは金属イオン封鎖剤として、あるいはクレイや炭酸カルシウムの分散剤として使用されている。高分子量になるにつれて増粘性が高くなり、さらに高分子量になると逆に凝集性が出てくるために凝集剤として使用されている。

アクリル酸とマレイン酸の共重合体もそれらの酸基が無機物粒子に吸着することからそれらの誘導体は分散剤あるいは凝集剤として産業界で広く使用されている。コンクリート分野においてはいわゆるポリカルボン酸系高性能減水剤の主要原料として使用されている。なお、ポリカルボン酸系高性能減水剤は添加量が多いと凝結遅延を引き起こすとされている。アクリル酸モノマー（単量体）は主鎖の炭素原子2個あたりにつき1個のカルボキシル基を持ち、マレイン酸モノマーは2個のカルボキシル基を持つ。したがってアクリル酸モノマーだけからなる重合体よりもアクリル酸とマレイン酸との共重合体の方が相対的に多くのカルボキシル基（アニオン基）を持ち、水溶液中でのイオンの電荷密度が高くなる。そのために、いったん吸着した無機粒子からの脱離が起きにくくなる<sup>4)</sup>。本研究においてはセメント粒子に対する強い吸着力によって水和を抑制できる可能性があると考えて試験対象物質として取り上げた。

スルホン酸は酸基がセメント粒子に吸着することからリグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、アミノスルホン酸系重合体がコンクリート用の減水剤として実用化されている。本研究の実験ではアクリル酸との共重合体を用いた。

イソブチレン・無水マレイン酸共重合体はイソブチレンモノマーがカルボキシル基を持たないためにカルボキシル基の密度はアクリル酸・マレイン酸共重合体よりも低く、ポリアクリル酸と同等である。ただし、カルボキシル基を持つ炭素原子が

ポリアクリル酸の場合には一つ置きであるのに対して、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体の場合には隣り合っているところが異なる。このために、1個のカルシウムイオンとキレート構造を形成する際にはポリアクリル酸は8員環、イソブチレン・マレイン酸共重合体は7員環となる。この違いに注目して試験対象物質として取り上げた。一般に、イソブチレン・マレイン酸共重合体は分散剤として工業用途で用いられている。メーカーのカタログにはセメント減水剤が用途として挙げられているが、凝結遅延剤としての研究論文は見いだせない。

スチレン・マレイン酸共重合体は分散剤や界面活性剤として使用されている。本研究ではイソブチレン・無水マレイン酸共重合体と比較するために使用した。マレイン酸部分以外の部分の構造がイソブチレン・マレイン酸共重合体においては主鎖から小さなメチル基が2個出ている形であるのに対して、スチレン・マレイン酸共重合体においては主鎖から大きなフェニル基、すなわちベンゼン環が出ている形である。このような立体的に異なる構造部分を有することがセメント粒子への吸着特性の違いを生み出すのではないかと考えた。これに近い考え方の実験結果を青山が報告している<sup>4)</sup>。それによると、アクリル酸・アクリル酸エステル共重合体においてエステル部分の疎水基の大きさを変えたところ、カルボキシル基の密度は同じでありながら、より大きな疎水基(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)を持つアクリル酸エステルとの共重合体の方がより小さな疎水基(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)の場合よりもカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)捕捉能が低かった。これは嵩高い疎水基のためにカルボキシル基アニオン雰囲気の広がりが制限されて、カルシウムイオンの捕捉が阻害されたことによると青山は推定している。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル誘導体の主要な骨格をなすポリオキシエチレン基についてはポリカルボン酸のエステル部分の構成要素としてポリカルボン酸系高性能減水剤に使用されている。重合度が100を超えるような場合にはポリエーテル系高性能減水剤という別の分類に位置づけられている。長い側鎖であるために隣接する粒子の接近を妨げる、いわゆる立体障害を引き起こし、これが分散剤としての機能を果たしているとされている。本研究の実験ではリン酸エステルおよびカルボン酸塩の形で使用した。いずれもアニオン型界面活性剤として工業的に使用されている化合物である。

ポリビニルアルコールは水酸基OHを多数有しており、水溶性ポリマーとして代表的なもののひとつである。接着剤や分散剤の原料としての利用が多い。今回の実験で用いた化合物の中ではアニオン基となる部分を持たない唯一の化合物である。すなわち他の化合物は分子内にカルボキシル基あるいはスルホン酸基を持つために塩基性条件下ではアニオン(陰イオン)となり、これらがセメント粒子表面のカル

シウムなどの金属原子（アニオンと結合しやすい性質をもつ）に吸着する性質を持つが、ポリビニルアルコールはアニオン基を持たないためにこれが不可能である。しかし、スクロースと同様に水酸基を多く持つ構造であることから、これらの水酸基の酸素原子がカルシウムと緩やかな配位結合による吸着をする可能性があるかもしれないと考えた。

カルボキシメチルセルロースは第2章で述べたように増粘剤として利用されている物質である。本研究では吸着点としてカルボキシル基を持ち、かつ多数の水酸基を持つ物質であることから試験対象物質として取り上げた。

以上のような考えに基づいて試験対象物質を選定した。

### 3-2-2 実験概要

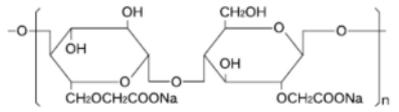
#### (1) 使用材料と配合

セメントと骨材は3-1-2で述べた低分子有機化合物の実験に用いたものと同じものである。

実験に用いた高分子化合物の分子構造を表3-4に示した。ここで用いたポリアクリル酸ナトリウムの分子量が約3,500（以下、略称PAA-3,500）および約170,000（PAA-170,000）のものは（株）日本触媒から各々、商品名「アクアリックDL40」および「アクアリックDL522」として市販されているものであり、同社から提供を受けたものである。アクリル酸・マレイン酸共重合体（PAM-5,000）およびアクリル酸/スルホン酸系共重合体（AS-5,000）は同社から各々、「アクアリックTL37」および「アクアリックGL386」として市販されているものであり、同社から提供を受けたものである。イソブチレン・無水マレイン酸共重合体の分子量が約6,000（IBM-6,000）、約60,000（IBM-60,000）、約85,000（IBM-85,000）および分子量が約60,000でアンモニア変性タイプのもの（IBMA-60,000）は（株）クラレから各々、商品名「イソバン-600」、「イソバン-04」、「イソバン-06」および「イソバン-104」として市販されているものであり、同社から提供を受けたものである。スチレン・マレイン酸共重合体アンモニウム塩(SM-7,000)、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル(POA-500)、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム(POL-500)およびカルボキシメチルセルロース(CMC-60,000)は第一工業製薬（株）から各々、「DKSディスコートN-10」、「プライサーフA208F」、「ネオハイテノールECL-45」および「セロゲン

表 3-4 高分子化合物の概略

名称	分子構造	分子量
ポリアクリル酸 ナトリウム (PAA-3,500)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$	約 3,500
ポリアクリル酸 ナトリウム (PAA-170,000)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$	約 170,000
アクリル酸・マレイン酸 共重合体塩 (PAM-5,000)	$\left[ \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_m \left[ \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_m$	約 5,000
アクリル酸・スルホン酸 系モノマー共重合体塩 (AS-5,000)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{CH}} \right]_m$	約 5,000
イソブチレン・無水マレ イン酸共重合体 (IBM-6,000)	$\left[ \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	約 6,000
イソブチレン・無水マレ イン酸共重合体 (IBM-60,000)	$\left[ \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	約 60,000
イソブチレン・無水マレ イン酸共重合体 アンモニア変性タイプ (IBMA-60,000)	$\left[ \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m \left[ \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	約 60,000
イソブチレン・無水マレ イン酸共重合体 (IBM-85,000)	$\left[ \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	約 85,000
スチレン・マレイン酸共 重合体アンモニウム塩 (SM-7,000)	$\left[ \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} \right]_n$	約 7,000

<p>ポリオキシエチレン アルキルエーテル (POA-500)</p>	$\begin{array}{c} \text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \text{OH} \end{array} \\ \text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \text{OH} \end{array} \\ \text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \text{OH} \end{array} \end{array}$ $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$	<p>約 500</p>
<p>ポリオキシエチレン ラウリルエーテル酢酸 ナトリウム (POL-500)</p>	$\text{RO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{CH}_2\text{COONa}$ $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	<p>約 500</p>
<p>カルボキシメチル セルロースナトリウム 塩 (CMC-60,000)</p>		<p>約 60,000</p>
<p>ポリビニルアルコール (PVA-105)</p>	$\left[ \text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l}   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	<p>約 500</p>
<p>ポリビニルアルコール (PVA-117)</p>	$\left[ \text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l}   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	<p>約 1,700</p>
<p>ポリビニルアルコール 部分けん化 (PVA-505)</p>	$\left[ \text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l}   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n \left[ \text{CH}_2\text{---C} \begin{array}{l}   \\ \text{OOCCH}_3 \end{array} \right]_m$	<p>約 500</p>

5 A)として市販されているものであり、同社から提供を受けたものである。ポリビニルアルコールの3種類(PVA-105, PVA-117およびPVA-505)は(株)クラレから各々、「PVA-105」、「PVA-117」および「PVA-505」として市販されているものであり、同社から提供を受けたものである。

モルタルの配合は表3-2および表3-3に示したような配合である。

## (2) 実験の手順

低分子有機化合物の場合と同様である。

## (3) 試験方法

低分子有機化合物の場合と同様である。

### 3-2-3 結果と考察

種々の高分子有機化合物を混和剤として添加したスラッジ水を所定の日数まで攪拌してスラッジ水の沈降容積を測定した。そのスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルのフロー値比と圧縮強度を測定した。4回に分けて実験を行い、各回に control として混和剤無しの条件を加えた。

図3-40は化合物をセメントに対して質量比で0.3%添加したスラッジ水を3日間攪拌した後に、スラッジ固形分率が7%になるようにスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルのフロー値比を示したものである。フロー値比は水道水のみを用いたモルタルのフロー値を100とした場合の各モルタルのフロー値の比である。混和剤として、ポリアクリル酸ナトリウム PAA-170,000, アクリル酸・マレイン酸共重合体塩 PAM-5,000, ポリアクリル酸ナトリウム PAA-3,500, アクリル酸・スルホン酸系モノマー共重合体塩 AS-5,000, ポリビニルアルコール PVA-105 および PVA-117 を用いた。フロー値比が100, すなわちスラッジ水を用いていないモルタルのフロー値に及ぶ結果は得られなかったが、混和剤なしのものよりもフロー値比が高いものが大部分であり、中でも PAM-5,000, PPA-3,500 および PVA-117 のフロー値比が比較的高いことが分かる。

図 3-41 は図 3-40 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示したものである。この図から PAM-5,000 の沈降容積のみが混和剤無しのものより小さく、その他の混和剤は混和剤無しのものよりも大きいことが分かる。

図 3-42 は化合物をセメントに対して質量比で 0.3%添加したスラッジ水を 3 日間攪拌した後に、スラッジ固形分率が 6%になるようにスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルのフロー値比を示したものである。混和剤として 4 種類のイソブチレン・無水マレイン酸共重合体すなわち IBM-6,000 (分子量約 6,000), IBM-60,000 (分子量約 60,000), IBM-85,000 (分子量約 85,000), IBMA-60,000 (分子量約 6,000, アンモニア変性タイプ), アクリル酸・スルホン酸系モノマー共重合体塩 (AS-5,000) およびポリビニルアルコールの部分けん化タイプ (PVA-505) を用いた。概ね、混和剤無しのスラッジ水の沈降容積と同等のフロー値比を示しているが、その中では IBM-6,000 が混和剤なしのものよりも高いフロー値比を示していることが分かる。

図 3-43 は図 3-42 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示したものである。この図から IBM-6,000 の沈降容積は混和剤無しのものより明らかに小さく、その他の混和剤は混和剤無しのものよりも大きいことが分かる。

図 3-44 はここまでに用いた高分子有機化合物の添加率を変えて添加したスラッジ水の沈降容積とそのスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ水の沈降容積が小さいものほどフロー値比が大きいことがわかる。

図 3-45 は図 3-44 に示したモルタルの 28 日圧縮強度を示したものである。PVA-505, IBM-6,000 および IBM-60,000 を用いたモルタルが水道水のもの (スラッジ水を使用していないもの) よりやや低いが、他の化合物は水道水のものと同様以上の圧縮強度を示していることが分かる。

図 3-46 は化合物をセメントに対して質量比で 0.3%添加したスラッジ水を 3 日間攪拌した後に、スラッジ固形分率が 6%になるようにスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルのフロー値比を示したものである。混和剤としてポリアクリル酸ナトリウム (PAA-3,500), アクリル酸・マレイン酸共重合体塩 (PAM-5,000), カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC-60,000), ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム (POL-500) および ポリオキシエチレンアルキルエーテル (POA-500) を用いた。いずれも混和剤なしのものと同様以下のフロー値比を示していることが分かる。

図 3-47 は図 3-46 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示し

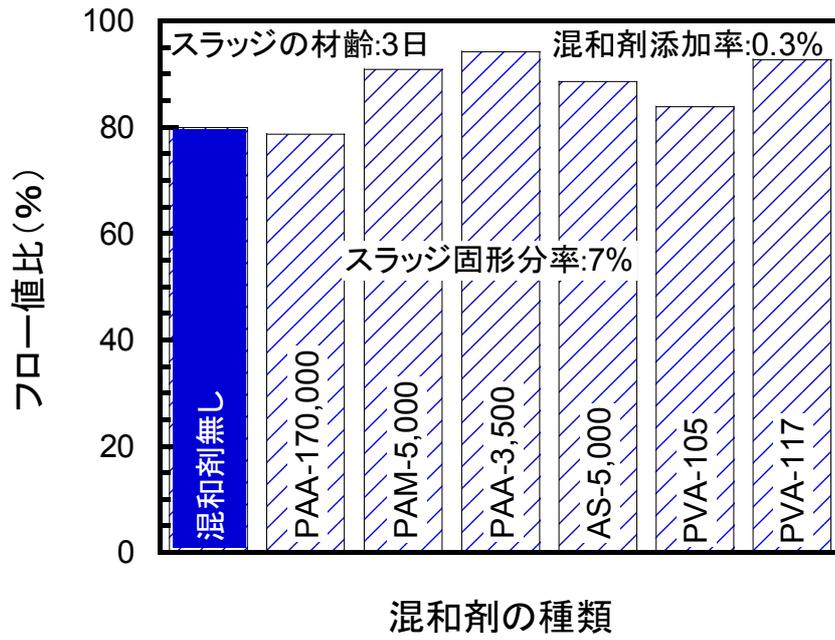


図 3-40 混和剤がフロー値比に及ぼす影響 (1)

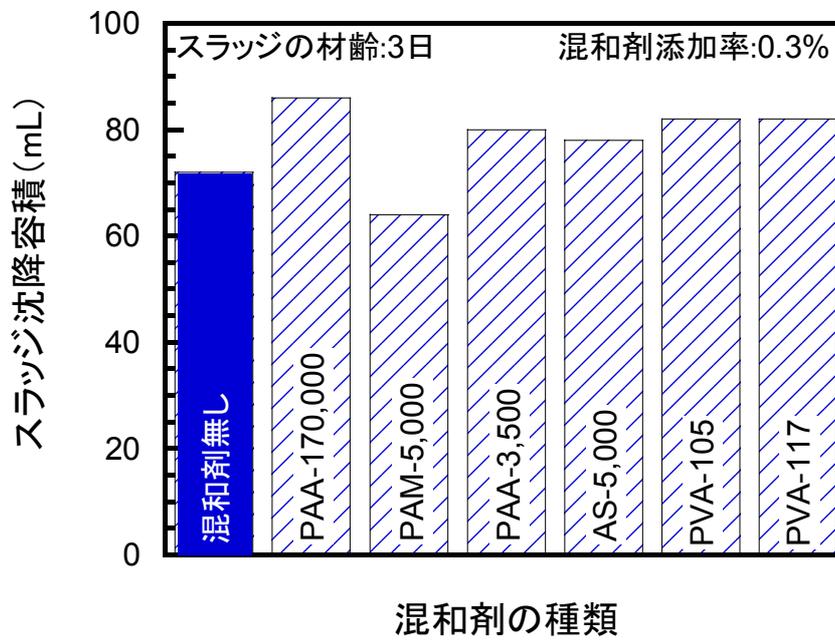


図 3-41 混和剤がスラッジ沈降容積に及ぼす影響 (1)

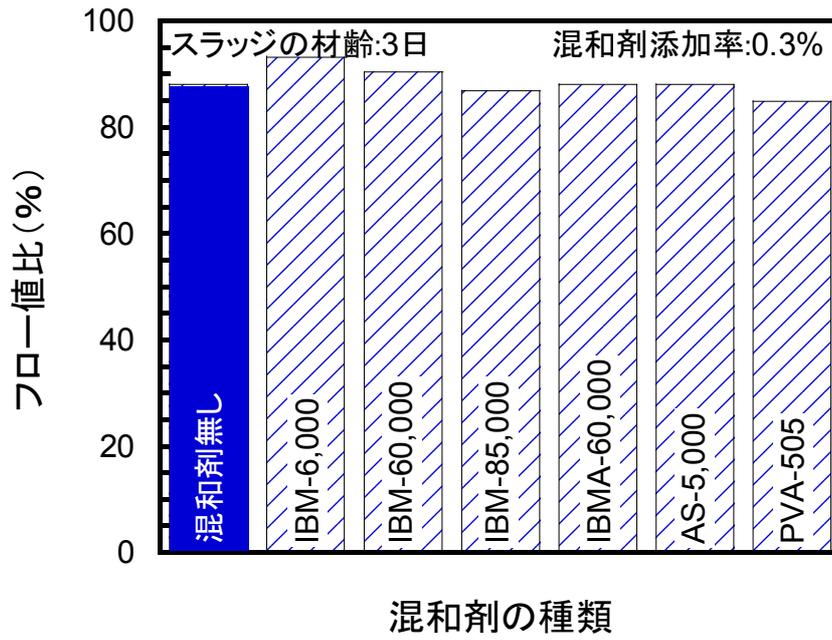


図 3-42 混和剤がフロー値比に及ぼす影響 (2)

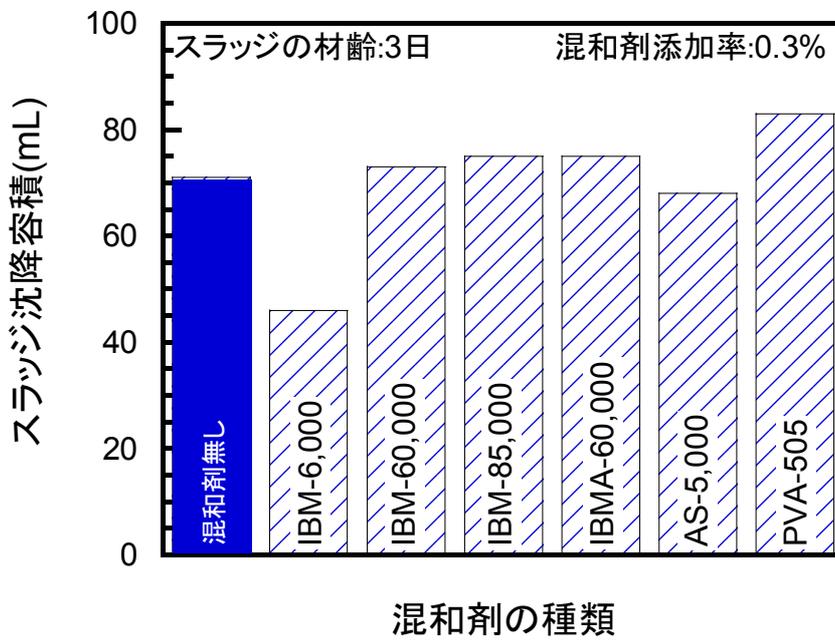


図 3-43 混和剤がスラッジ沈降容積に及ぼす影響 (2)

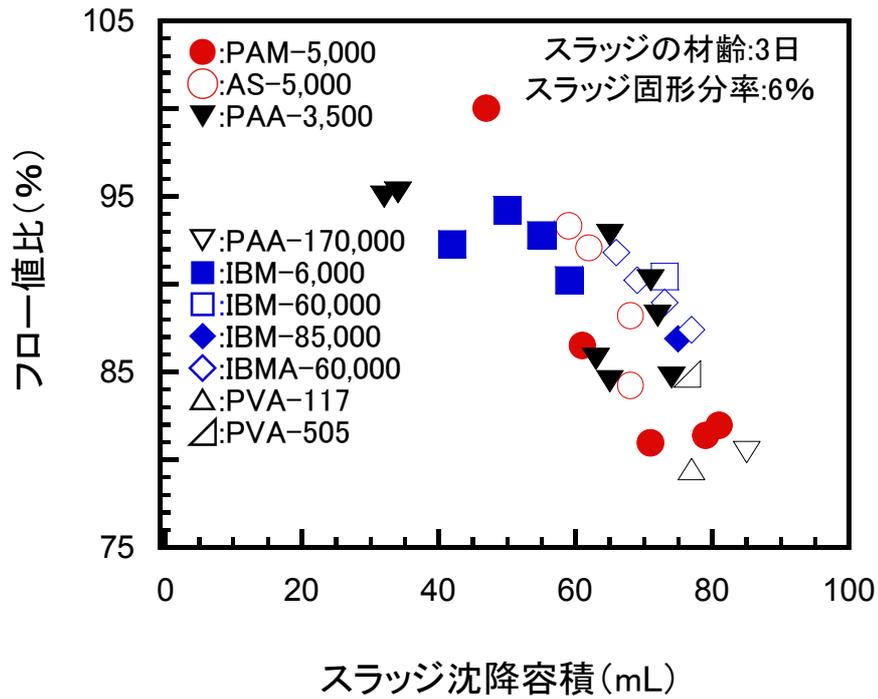


図 3-44 スラッジ沈降容積とフロー値比の関係

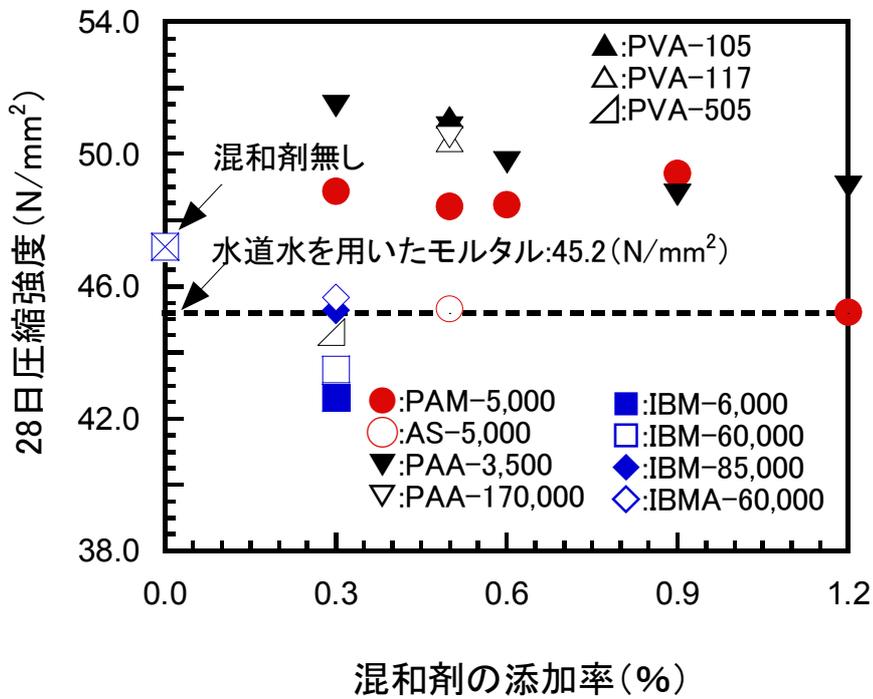


図 3-45 混和剤の添加率と28日圧縮強度の関係

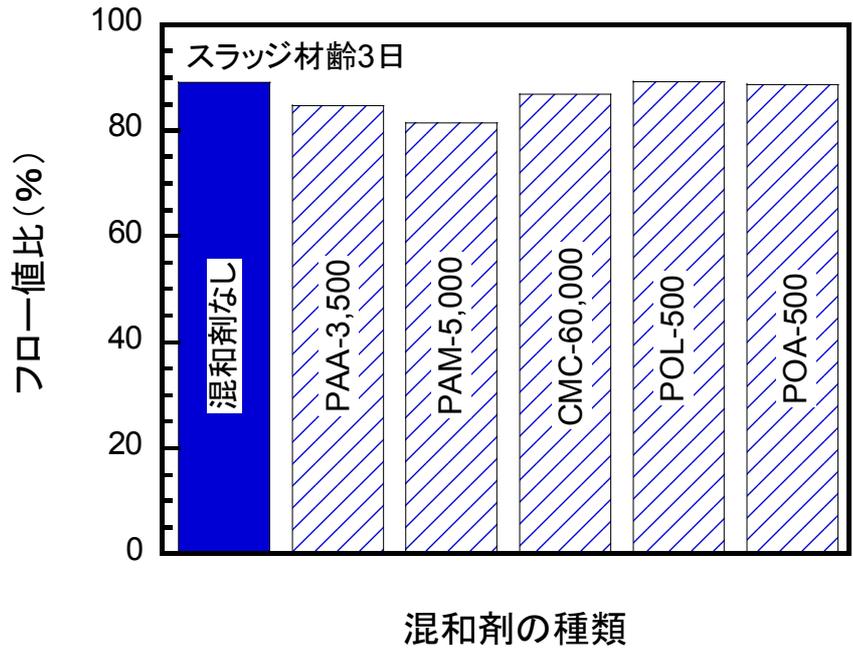


図 3-46 混和剤がフロー値比に及ぼす影響 (3)

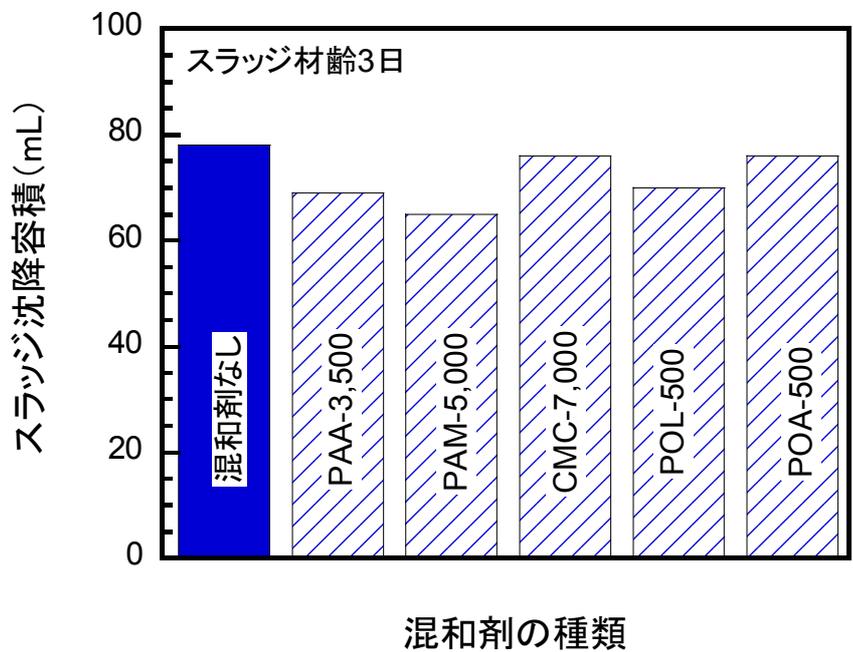


図 3-47 混和剤がスラッジ沈降容積に及ぼす影響 (3)

たものである。この図から PAA-3,500, PAM-5,000 および POL-500 を添加したスラッジ水の沈降容積が混和剤なしのものより小さいことが分かる。

図 3-48 は混和剤としてイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 (IBM-6,000), スチレン・マレイン酸共重合体アンモニウム塩(SM-7,000)を用いて同様に作成したモルタルのフロー値比を示したものである。いずれの場合も混和剤なしの場合よりも高いフロー値比を示していることが分かる。ただし, SM-7,000 の場合, 気泡が多かった。

図 3-49 は図 3-48 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示したものである。この図から IBM-6,000 あるいは SM-7,000 を添加したスラッジ水の沈降容積が混和剤なしのものより小さいことが分かる。

図 3-50 は図 3-46 から図 3-49 までに示したスラッジ水の沈降容積とそのスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ水の沈降容積が小さいものほどフロー値比が大きいことがわかる。

図 3-51 は図 3-46 から図 3-49 までに示したモルタルの 7 日圧縮強度を示したものである。SM-7000 を用いたモルタルの圧縮強度が水道水のものよりも低い但他はすべて水道水のものよりも高い圧縮強度を示していることが分かる。

以上のような実験結果からイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000 とアクリル酸・マレイン酸共重合体塩 PAM-5,000 は他の化合物と比較してフロー値比を増大させる効果が明らかであり, 圧縮強度の点でも問題がないと言える。前述したようにアクリル酸・マレイン酸共重合体塩は高性能減水剤の主要成分であり, また凝結遅延効果を持つことがすでに知られている。そこでイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000 についてグルコン酸と対比しながらさらに検討を行った。

図 3-52 は, グルコン酸およびイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000 を添加して 3 日後あるいは 7 日後のスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルのフロー値比と添加率の関係を示したものである。図中の●および○はグルコン酸を添加して各々, 3 日後および 7 日後のスラッジ水を, また■および□はイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000 を添加して, 各々, 3 日後および 7 日後のスラッジ水を用いたものの結果を示している。この図から両者ともに添加率が高くなるにつれてフロー値比が大きくなることが分かる。また, イソブチレン・無水マレイン酸共重合体 (IBM-6,000) はグルコン酸に比べてフロー値比が小さいこと, すなわちフロー改善効果が小さいことがわかる

図 3-53 はグルコン酸の添加率とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係を示したものである。この図から添加率の増大とともに水酸化カルシウム量は減少

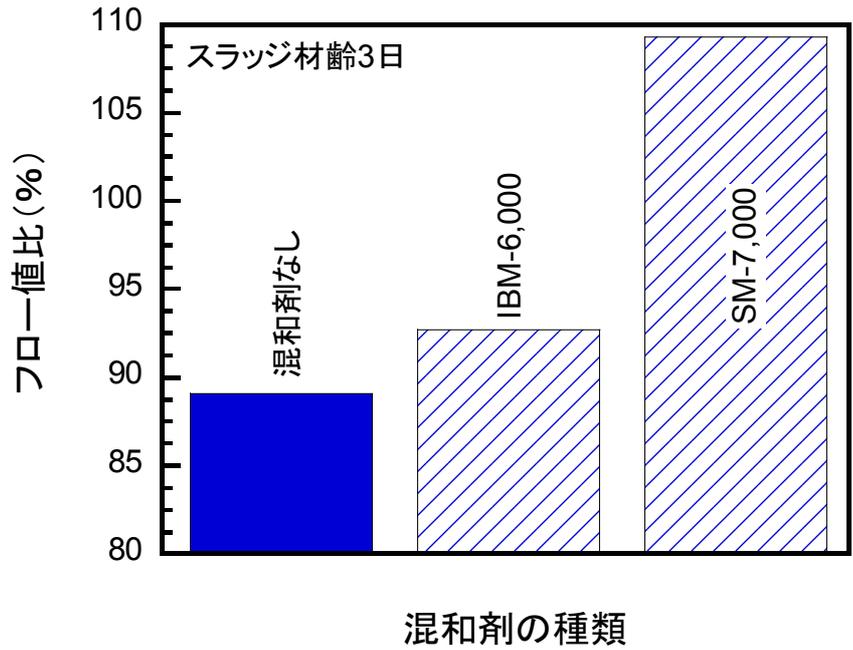


図 3-48 混和剤がフロー値比に及ぼす影響 (4)

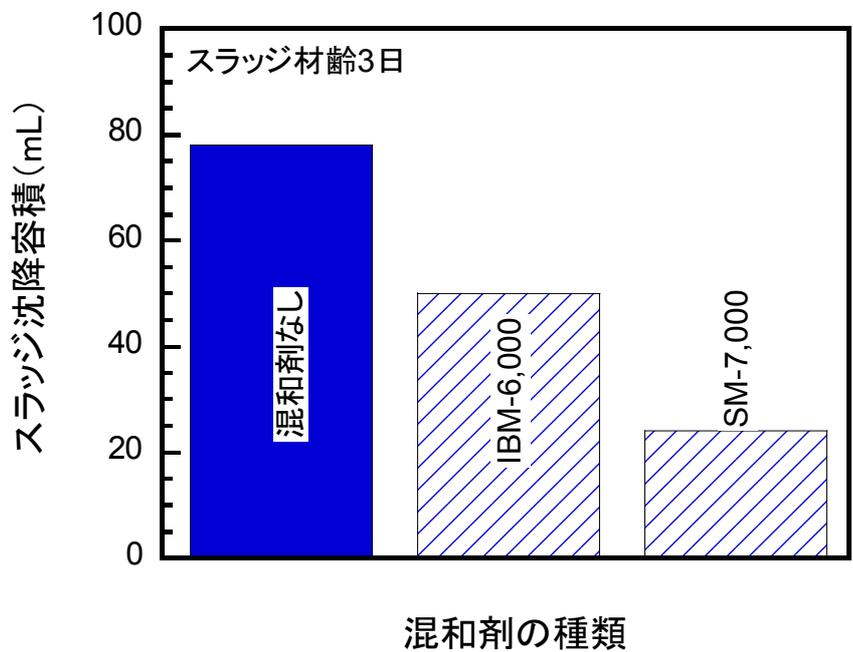


図 3-49 混和剤がスラッジ沈降容積に及ぼす影響 (4)

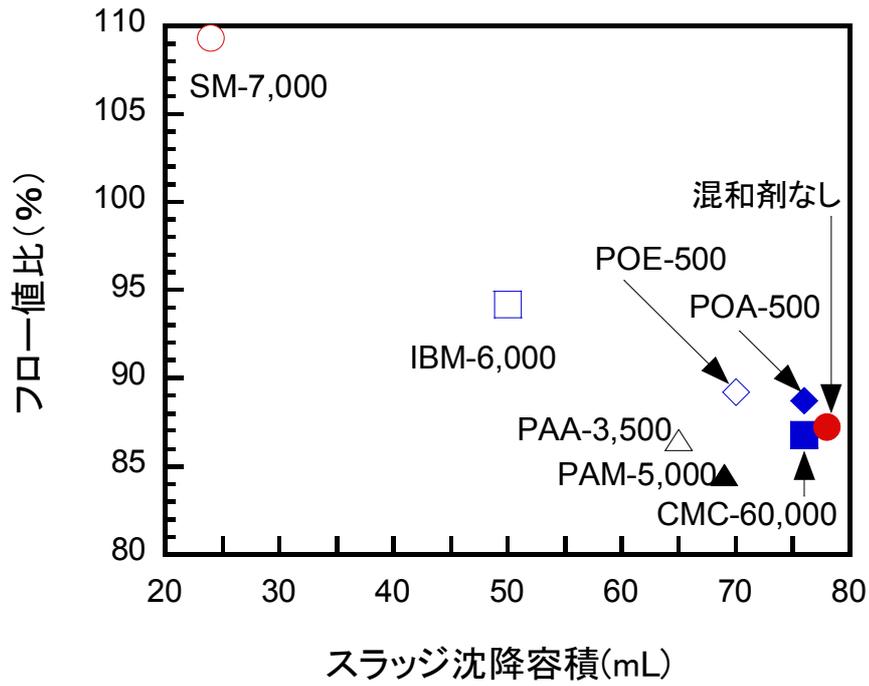


図 3-50 スラッジ沈降容積とフロー値比の関係

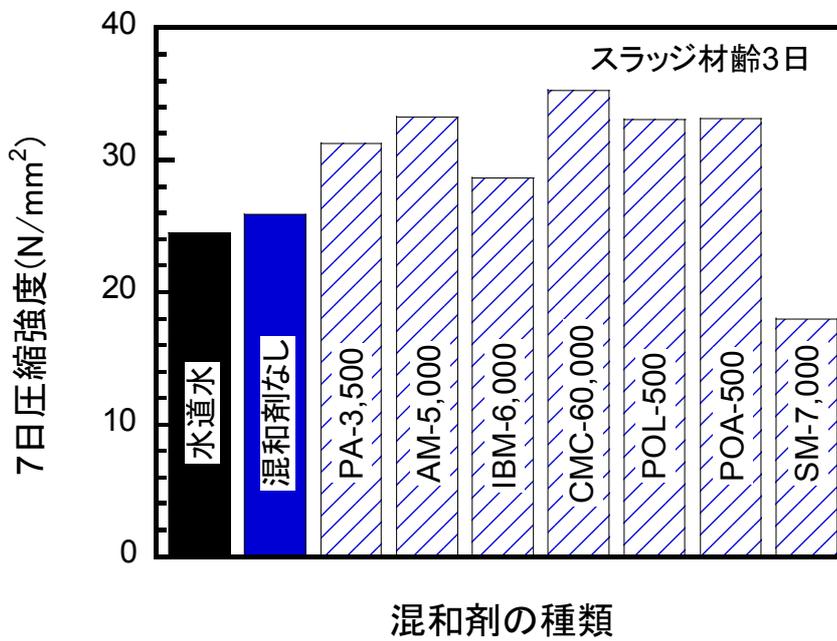


図 3-51 混和剤の添加率と28日圧縮強度の関係

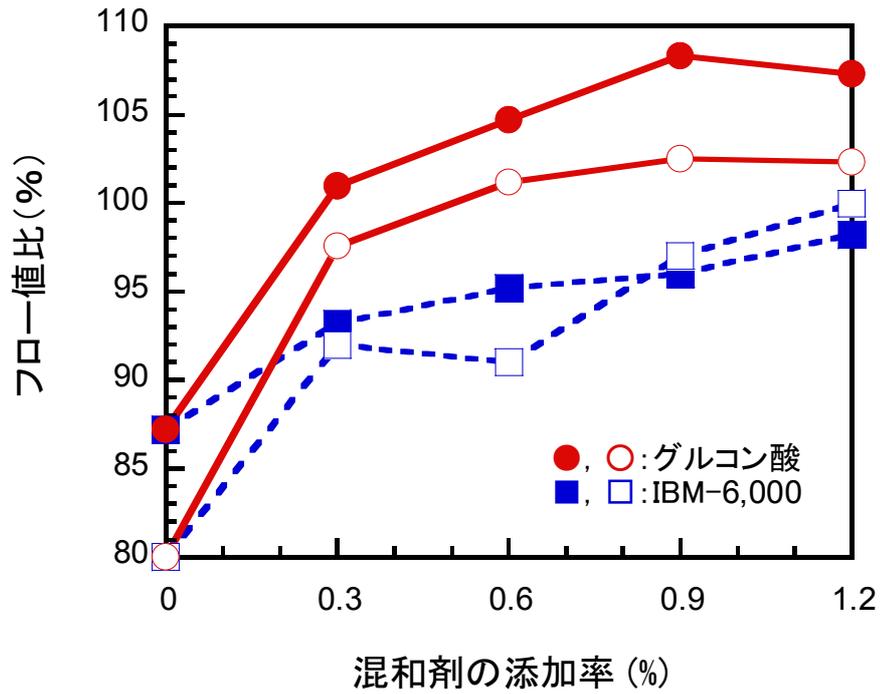


図 3-52 混和剤の添加率とフロー値比の関係

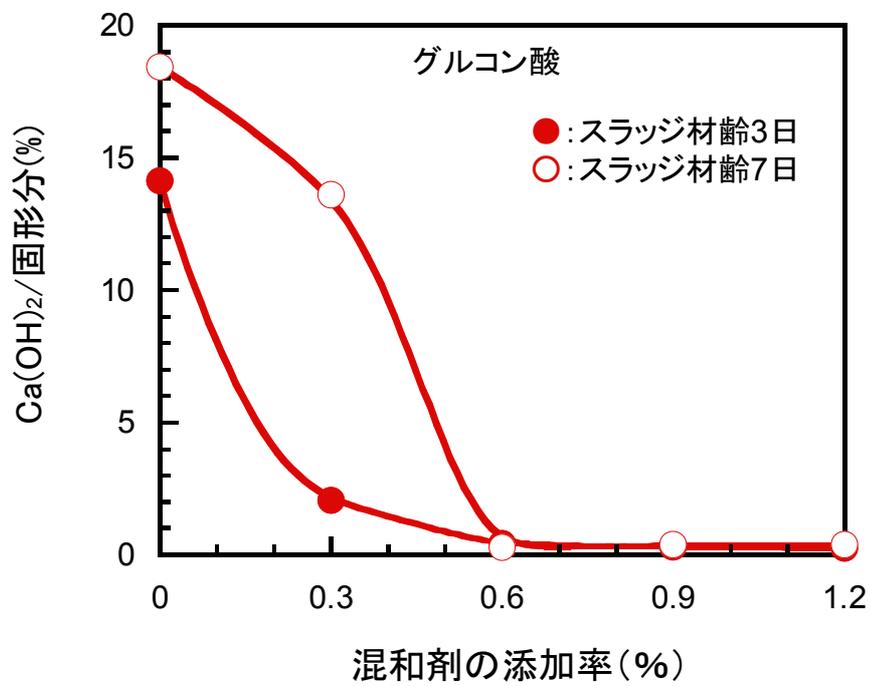


図 3-53 グルコン酸の添加率とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量

し、0.6%以上の添加率では攪拌3日後の時点でも7日後の時点でも水酸化カルシウムの生成は認められず、水和が抑制されていることがわかる。

図3-54はIBM-6,000の添加率とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係を示したものである。この図から添加率が大きくなるにつれて水酸化カルシウムの生成量は減少するもののグルコン酸ほどの水和抑制効果は認められないことが分かる。

図3-55は混和剤の添加率を0.3%とした場合のグルコン酸、IBM-6,000あるいはポリアクリル酸PAA-3,500を添加して1日後におけるスラッジ水の固形分の示差熱分析チャートである。混和剤なし（黒色の一点鎖線）の場合には水酸化カルシウムからの脱水を示す500°C付近での吸熱ピークが顕著であるが、グルコン酸（青色の破線）の場合にはこれが認められず、IBM-6,000およびPAA-3,500の場合には小さなピークが認められ、これら2つの場合には少ないながらもある程度の水和反応が進んでいることがわかる。

図3-56は混和剤の添加率を0.3%とした場合のIBM-6,000を添加して1日（黒色の一点鎖線）、3日（青色の破線）および10日（赤色の実線）経過した時点におけるスラッジ水の固形分の示差熱分析チャートである。図3-20のグルコン酸および図3-21のラクトビオン酸のチャートでは認められた270°Cから390°Cにかけてのピークが図3-56からは認められないことがわかる。これは有機物の固形分への吸着が極めて少ないことを示している。したがって、IBM-6,000の添加によるフロー改善効果は吸着に起因するものではない可能性があると考えられる。

図3-57は混和剤を0.3%添加して3日後あるいは7日後のスラッジ水のスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とそのスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比との関係を示したものである。図中の●および○はグルコン酸を添加して各々、3日後および7日後のスラッジ水を、また■および□はIBM-6,000を添加して各々、3日後および7日後のスラッジ水を用いたものの結果を示している。この図からモルタルのフロー値比の大きいものは水酸化カルシウムの生成が抑制されていることがわかる。

図3-58はグルコン酸の添加率とグルコン酸を添加したスラッジ水の3日後あるいは7日後の沈降容積の関係を示したものである。この図から添加率が高くなるにつれて沈降容積は小さくなり、0.9%以上の添加率ではほぼ平衡に達することがわかる。

図3-59はIBM-6,000の添加率とIBM-6,000を添加したスラッジ水の3日後あるいは7日後の沈降容積の関係を示したものである。この図から添加率0.3%の時に最も沈降容積が小さくなり、さらに添加率を増やすと沈降容積はむしろ大きくなる傾向にあることがわかる。

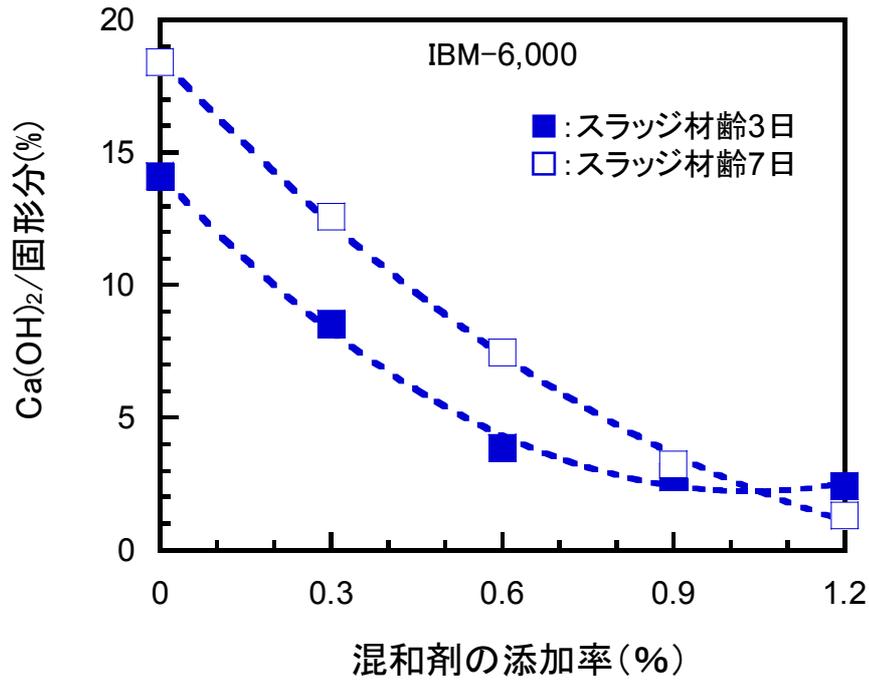


図 3-54 IBM-6,000 の添加率とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量

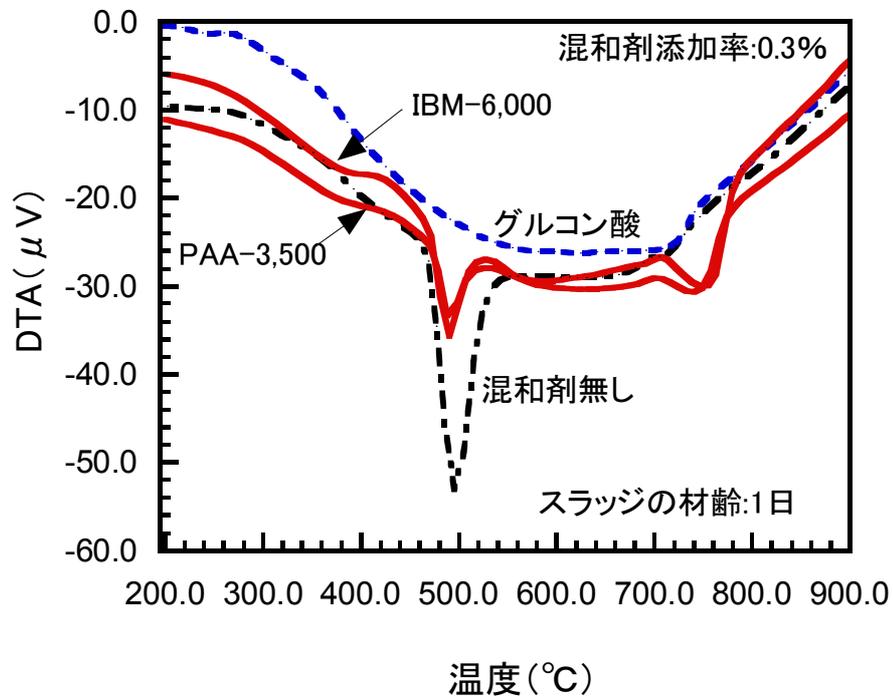


図 3-55 スラッジ固形分の示差熱分析チャート

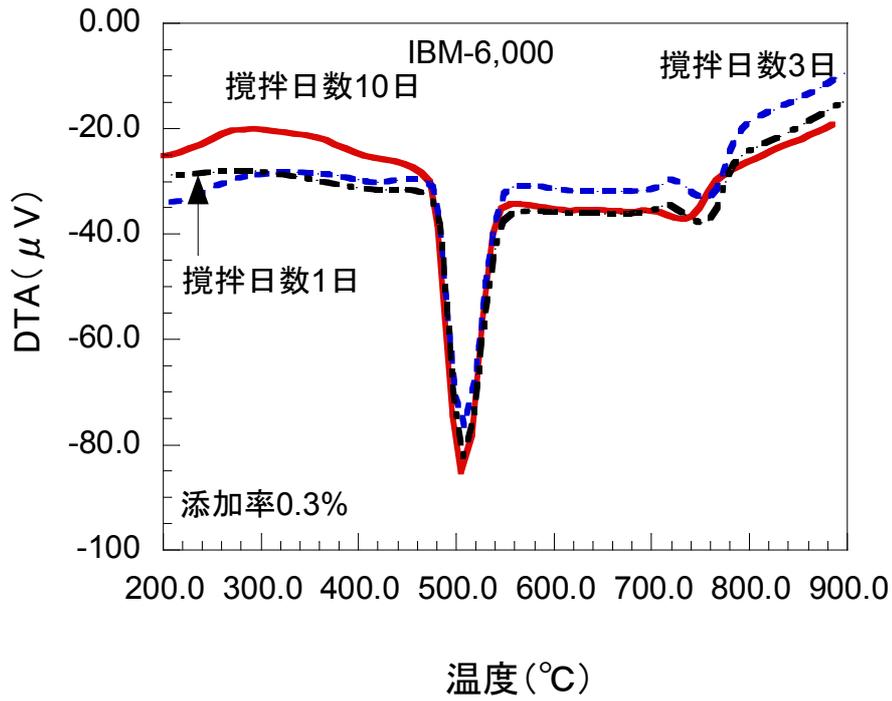


図 3-56 スラッジ固形分の示差熱分析チャート

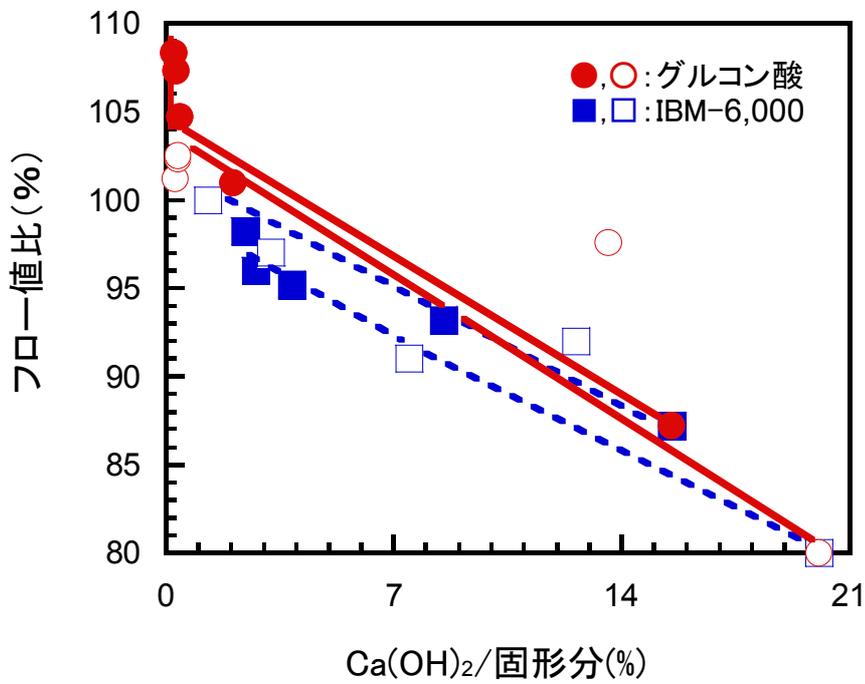


図 3-57 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とフロー値比の関係

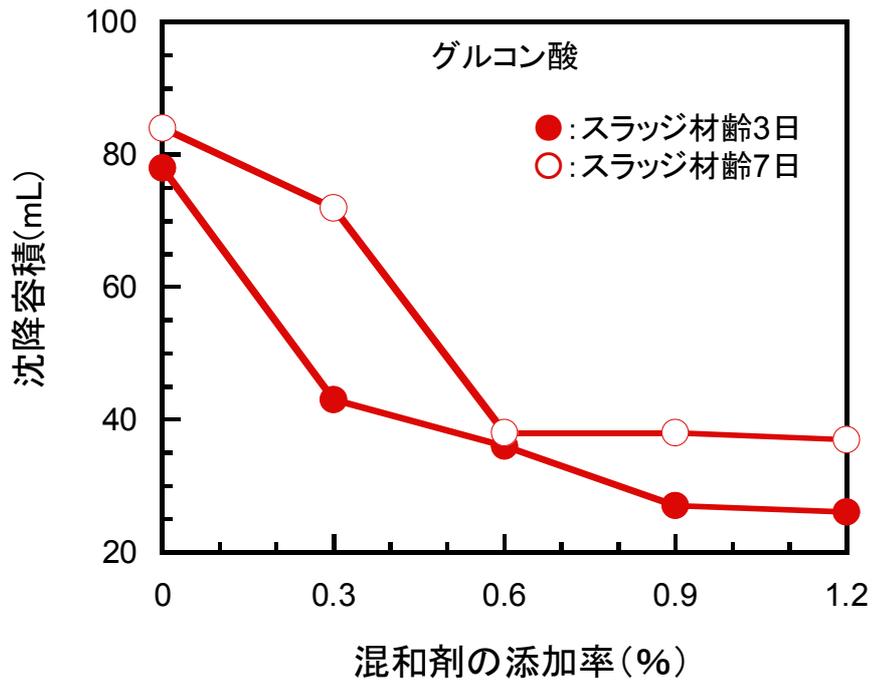


図 3-58 グルコン酸の添加率とスラッジ水の沈降容積の関係

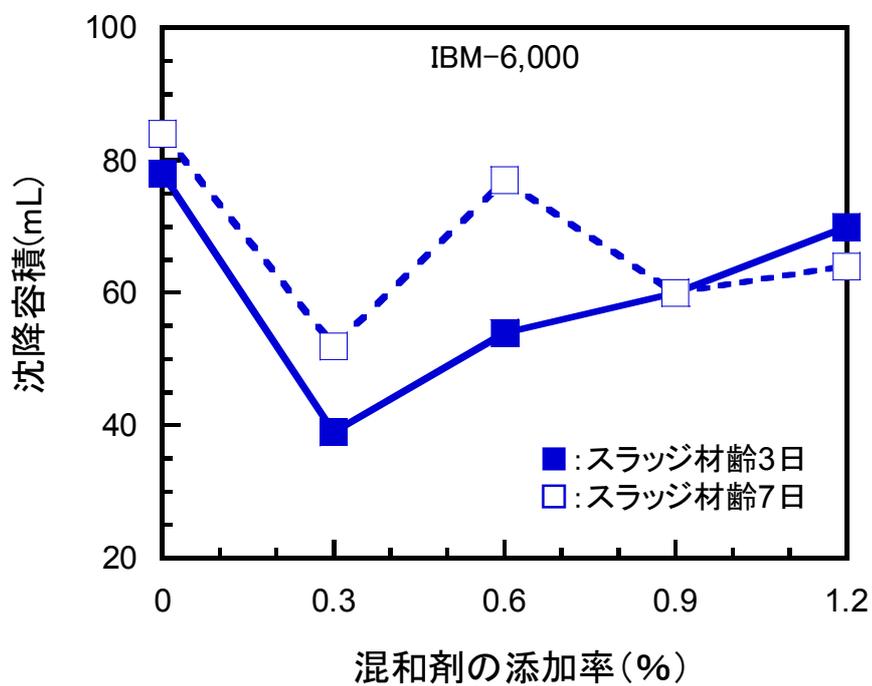


図 3-59 IBM-6,000 の添加率とスラッジ水の沈降容積の関係

図 3-60 は混和剤を添加したスラッジ水の沈降容積とそのスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比との関係を示したものであり、図 3-52 で示したフロー値比と図 3-58 および図 3-59 で示した沈降容積の関係を示したものである。図中の●および○はグルコン酸を添加して各々、3 日後および7 日後のスラッジ水を、また■および□は IBM-6,000 を添加して各々、3 日後および7 日後のスラッジ水を用いたものの結果を示している。この図からグルコン酸は沈降容積が増大するとフロー値比が小さくなる傾向があることがわかる。それに対して IBM-6,000 は沈降容積が増大してもフロー値比が大きくなる傾向があり、グルコン酸とは異なることがわかる。

図 3-61 は混和剤を用いたモルタルの 28 日圧縮強度を示したものである。図中の●および○はグルコン酸を添加して各々、3 日後および7 日後のスラッジ水を、また■および□は IBM-6,000 を添加して各々、3 日後および7 日後のスラッジ水を用いたものの結果を示している。データのばらつきは多少あるものの、水道水のみを用いたモルタルの圧縮強度と比較してグルコン酸の場合は3 日後および7 日後ともに同等以上であり、IBM-6,000 の場合は3 日後ではすべての添加率で上回り、7 日後では概ね同等であることがわかる。

上記の実験結果をまとめると、次のようになる。IBM-6,000 はモルタルのフロー改善効果はあるものの、その効果はグルコン酸には及ばない。水和抑制効果はあるもののその効果はグルコン酸には及ばない。IBM-6,000 の沈降容積を低減する効果は 0.3%の添加率の時に最大となる。沈降容積が増大してもフロー値比は大きくなる傾向がある。これはグルコン酸とは異なる傾向である。圧縮強度への悪影響はないようである。

ここで、IBM-6,000 が沈降容積に関してグルコン酸と異なる傾向を持つことについて考察する。青山の報告<sup>5)</sup>によれば、アクリル酸・無水マレイン酸共重合体(PAM)のクレイへの吸着は PAM 濃度が 0.3%の時に飽和し、これ以上、添加してもおそらくは凝集が原因で溶液粘度が増大する。これから類推するとイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000 の場合、およそ 0.3%の添加率を超えて添加しても吸着量はさほど増加せずに水和抑制の効果の増大（水酸化カルシウム量の低減）はわずかなものとなり、フロー値比の増大もわずかなものとなる。一般に、吸着が飽和に到達した後には粒子間に高分子の鎖がほとんど存在せずに粒子同士が凝集するという現象が起りやすくなることが知られている。IBM-6,000 の場合もこれと同様な現象が起こるためにセメント粒子が凝集しやすくなり、沈降容積が徐々に増大することになる。また、本研究の実験の場合は粒子に吸着した IBM-6,000 分子のカルボ

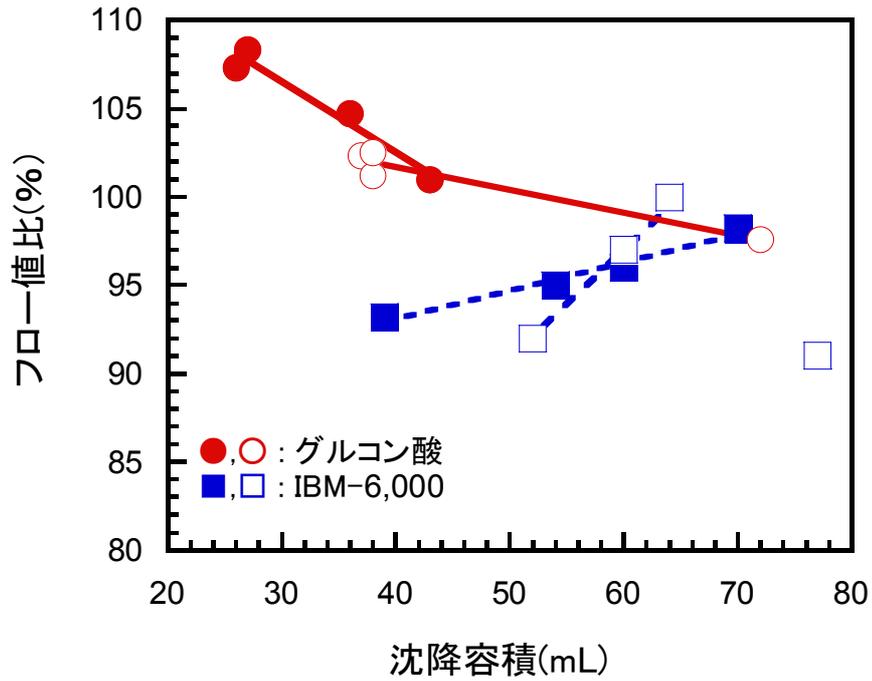


図 3-60 スラッジ水の沈降容積とフロー値比の関係

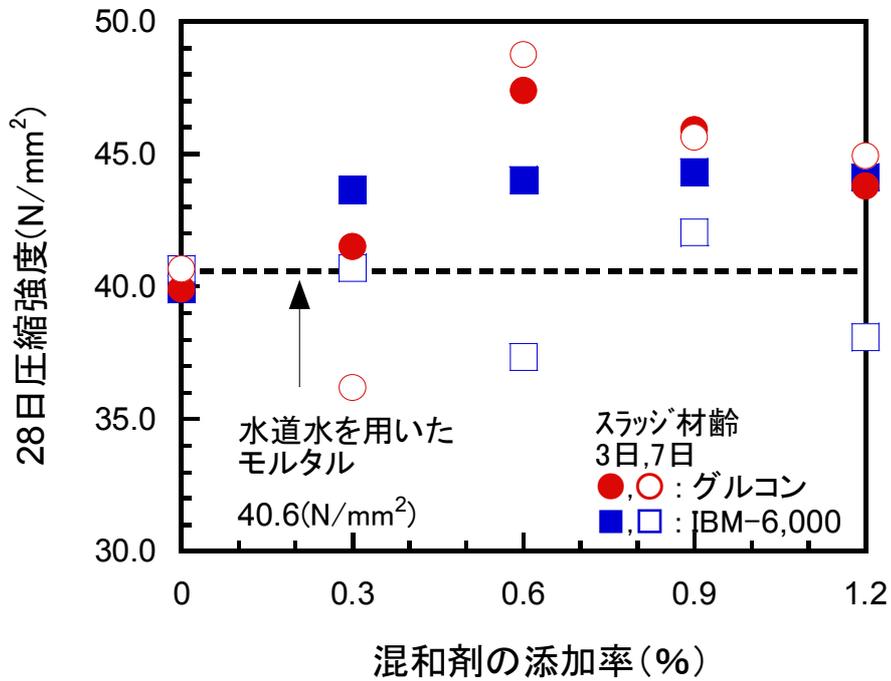


図 3-61 混和剤の添加率と 28 日圧縮強度

キシル基のうち吸着に寄与していないものがカルシウムイオンを介して別の分子のカルボキシル基とつながり、すなわち2分子間で緩やかな結合を持ち、これが粒子同士をリンクさせるために凝集が起こる（沈降容積が増大する）という現象が起きている可能性も考えられる。

### 3-2-4 まとめ

本節では種々の高分子有機化合物を添加したスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルのフローを中心に検討した。その結果は以下のようにまとめることができる。

モルタルフローの改善効果が大きかったものはイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000, アクリル酸・マレイン酸共重合体塩 PAM-5,000 およびスチレン・マレイン酸共重合体アンモニウム塩 SM-7,000 であった。

このうち SM-7,000 は気泡が多かった。

圧縮強度については、SM-7,000 は低く、IBM-6,000 と PAM-5,000 は問題なかった。

IBM-6,000 とグルコン酸の比較をおこなったところ、

モルタルのフロー改善効果については IBM-6,000 はグルコン酸より低かった。

水和抑制効果については両者とも効果があるが、IBM-6,000 はグルコン酸より低かった。

スラッジ沈降容積とモルタルのフロー値の関係については IBM-6,000 とグルコン酸は逆の傾向を示した。

IBM-6,000 は添加率を高くするにつれて、モルタルフロー値比が高くなり、水酸化カルシウム生成量が少なくなるが、スラッジ沈降容積は大きくなった。

IBM-6,000 は固形分への吸着量が少ないことを示唆するデータがあり、グルコン酸とは異なる作用でフローを改善している可能性がある。

### 3-3 無機化合物

#### 3-3-1 概要

本節では無機化合物を混和材として用いたスラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルの流動性改善に関する実験結果について述べる。実験で用いた化合物は酸化亜鉛，塩基性炭酸銅，酸化銅（I）の3種類である。各々の化合物の単独添加と複数の化合物の同時添加による効果を評価した。

無機化合物の凝結遅延性に関する既往の研究は第2章で詳しく述べている。酸化亜鉛は従来からそのセメント凝結遅延性が知られており，多くの研究報告がある。しかし，銅化合物に関する既往の研究は亜鉛化合物に比べると少ない。また，既往の研究は産業廃棄物をセメント原料や骨材として有効利用する際に含有している重金属がセメントの凝結をどのように阻害するか，あるいは産業廃棄物をセメントによって固化（不溶化）する際に含有する重金属がセメントの凝結をどのように阻害するか，あるいは固化物から重金属がどのように溶出するか，といった視点からの研究が多い。無機化合物の凝結遅延性を前向きにとらえて利用するという視点に立った研究は見いだせない。

本研究では酸化亜鉛，塩基性炭酸銅，酸化銅（I）銅化合物を用いて，特に2種類の化合物を同時に使用することによる複合効果に注目して検討を行った。本節での実験結果は第4章で述べるモルタルの凝結制御において活用される。

#### 3-3-2 実験概要

##### (1) 使用材料と配合

セメントと骨材は3-1-2で述べた低分子有機化合物の実験に用いたものと同じものである。

実験に用いた無機化合物は酸化亜鉛（ZnO），塩基性炭酸銅（ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），酸化銅（I）（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）であり，いずれも試薬として市販されているものである。塩基性炭酸銅は一水和物の試薬を用いた。

モルタルの配合は表3-2および表3-3に示したような配合である。

##### (2) 実験の手順

低分子有機化合物の場合と同様である。

### (3) 試験方法

低分子有機化合物の場合と同様である。

#### 3-3-3 結果と考察

図 3-62 は種々の化合物を添加して3日後のスラッジ水をスラッジ固形分率が6%となるように練混ぜ水の一部として用いたモルタルのフロー値比と添加率の関係を示したものである。図中の●, ○, ▲および△は各々, グルコン酸, 酸化亜鉛, 塩基性炭酸銅および酸化銅 (I) の結果を示している。この図から塩基性炭酸銅 0.6% および酸化銅 (I) 0.3%の場合にわずかにフロー値比の増大が認められるが, それ以外にはいずれの無機化合物を添加してもフロー値比の増大は認められないことがわかる。

図 3-63 は酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比を変えて同時に添加して同様の実験を行った結果である。図中の●, ▼, □, ■は各々, グルコン酸, 酸化亜鉛+塩基性炭酸銅 (酸化亜鉛/塩基性炭酸銅=2/1), 酸化亜鉛+塩基性炭酸銅 (酸化亜鉛/塩基性炭酸銅=1/1) および酸化亜鉛+塩基性炭酸銅 (酸化亜鉛/塩基性炭酸銅=1/2) の結果を示している。この図から酸化亜鉛+塩基性炭酸銅 (酸化亜鉛/塩基性炭酸銅=2/1) の 0.3%と 0.6%および酸化亜鉛+塩基性炭酸銅 (酸化亜鉛/塩基性炭酸銅=1/2) 0.3%の場合にわずかにフロー値比の増大が認められるが, それ以外にはフロー値比の増大は認められないことがわかる。

図 3-64 および図 3-65 は各々, 図 3-62 および図 3-63 に示したモルタルに用いたスラッジ水のスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量を示したものである。

図 3-64 からは混和剤なしに比べて酸化亜鉛を添加したものは水酸化カルシウム量が多く, 酸化銅あるいは塩基性炭酸銅を添加したものは少ないことがわかる。凝結遅延性が高いとされている酸化亜鉛が水和を促進し, 酸化亜鉛ほどには凝結遅延性が高くないとされている銅が水和を抑制していることを示しており, これは予想外の結果であった。

図 3-65 からは4種類の添加率の組み合わせで添加した酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合使用のすべてのケースで水酸化カルシウム量が減少していることが分かる。同時に添加する塩基性炭酸銅の添加率が異なるために単純比較はできないものの, 酸

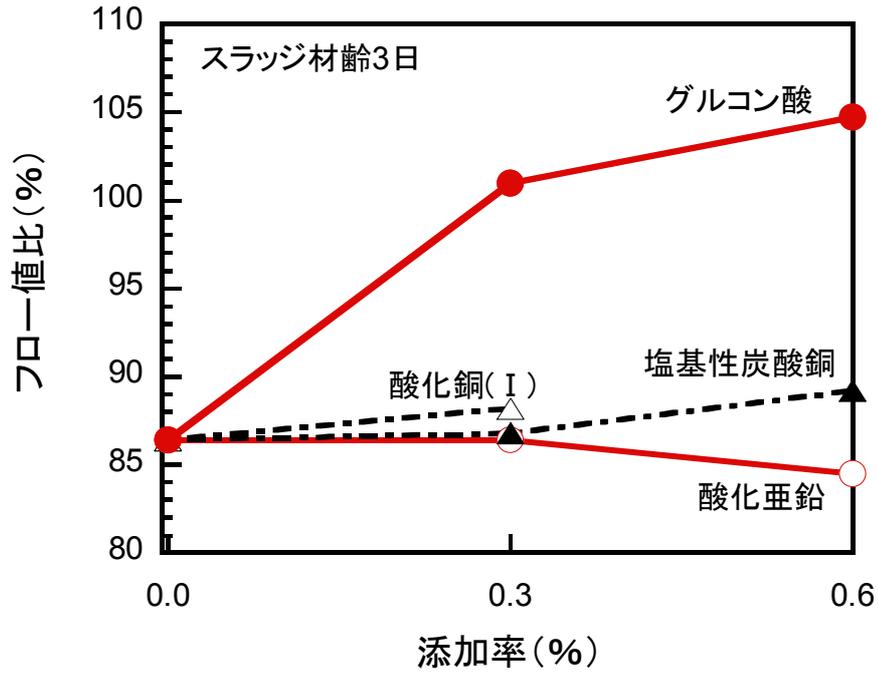


図 3-62 混和剤の添加率とフロー値比の関係 (1)

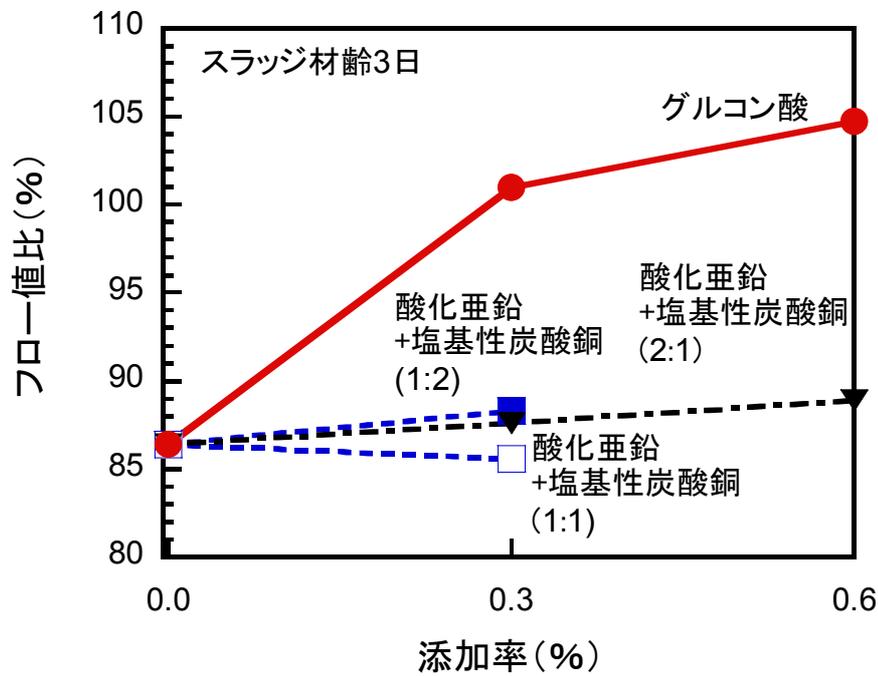


図 3-63 混和剤の添加率とフロー値比の関係 (2)

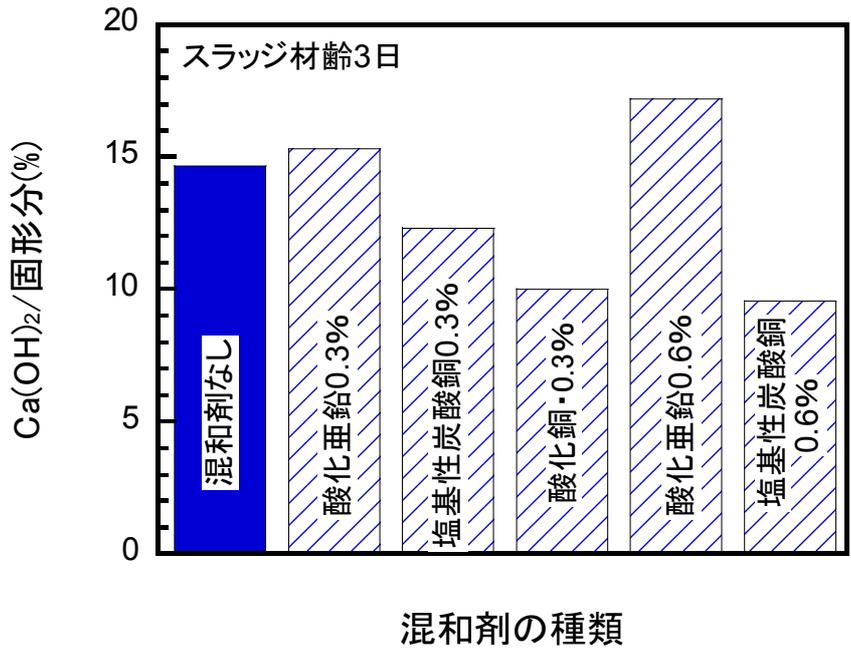


図 3-64 混和剤の種類とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量 (1)

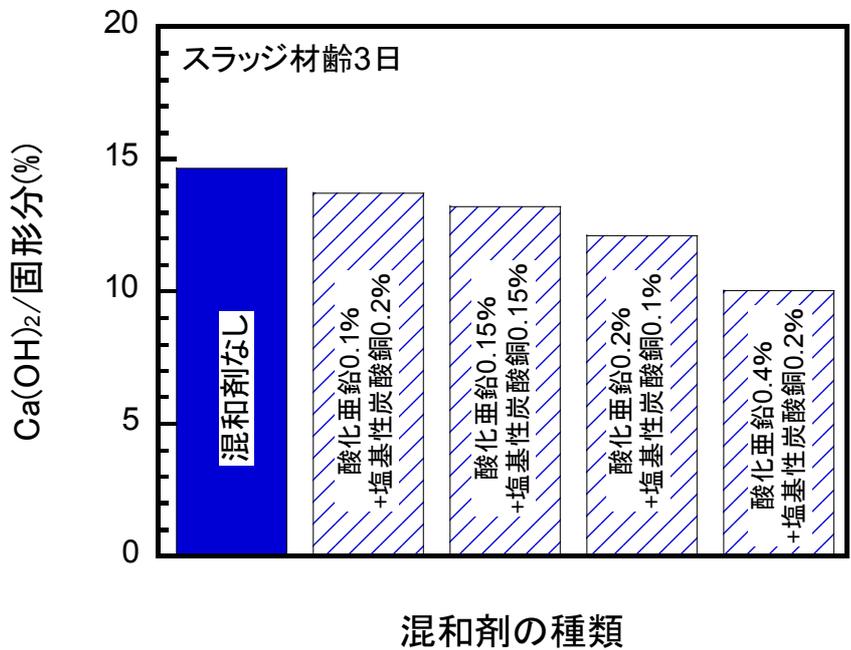


図 3-65 混和剤の種類とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量 (2)

化亜鉛の添加率が 0.1%, 0.15%, 0.2%, 0.4%と高くなるにつれて水酸化カルシウム量が減少している傾向があると印象付ける結果である。図 3-62 に示したように酸化亜鉛は単独使用では水和抑制効果が認められなかったが、この図 3-65 は塩基性炭酸銅との混合使用では効果がある可能性を示唆している。

図 3-66 は図 3-62 から図 3-65 に示したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。無機化合物の測定結果がカバーしている範囲が狭いという難点はあるものの、水酸化カルシウム量が少ないものはフロー値比が高いという傾向があると言えそうである。

図 3-67 および図 3-68 は各々、図 3-62 および図 3-63 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降容積を示したものである。これらの図から無機化合物の添加が沈降容積の低減に効果があるとは言えないことがわかる。

図 3-69 は図 3-62 および図 3-63 に示したモルタルのフロー値比と図 3-67 および図 3-68 に示したスラッジ水の沈降容積との関係を示したものである。この図からは沈降容積の小さいものはフロー値比が大きい傾向にあるとは必ずしも言えないことがわかる。

図 3-70 および図 3-71 は各々、図 3-62 および図 3-63 に示したモルタルの材齢と圧縮強度の関係を示したものである。これらの図から無機化合物を添加したモルタルは普通モルタル（スラッジ水を使用せずに水道水のみを使用したモルタル）と概ね同程度の強度を示していることがわかる。

ここまでは無機化合物を添加して3日後のスラッジ水をモルタルの練混ぜに用いてきたが明確なフロー改善効果は認められなかった。そこで3日後の時点ではそれ以前にはあった効果が既に失われているのではないかと考え、無機化合物を添加してから1日後と2日後のスラッジ水を用いた実験も加えてあらたに実験を行った。

図 3-72 および図 3-73 はスラッジ水の材齢とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。

図 3-72 から混和剤なし（●）と比較して塩基性炭酸銅 0.3%（□）は3日後においても高いフロー値比を示していることがわかる。

図 3-73 から混和剤なし（●）と比較して塩基性炭酸銅 0.6%（▲）および酸化亜鉛 0.4%+塩基性炭酸銅 0.2%（◆）は2日後までは高いフロー値比を示していること、および3日後の時点ではその効果が認められなくなっていることがわかる。その他のケースでは明確な効果は認められなかった。このように無機化合物の場合は有機化合物の場合に比べて効果が表れている期間が短いようである。

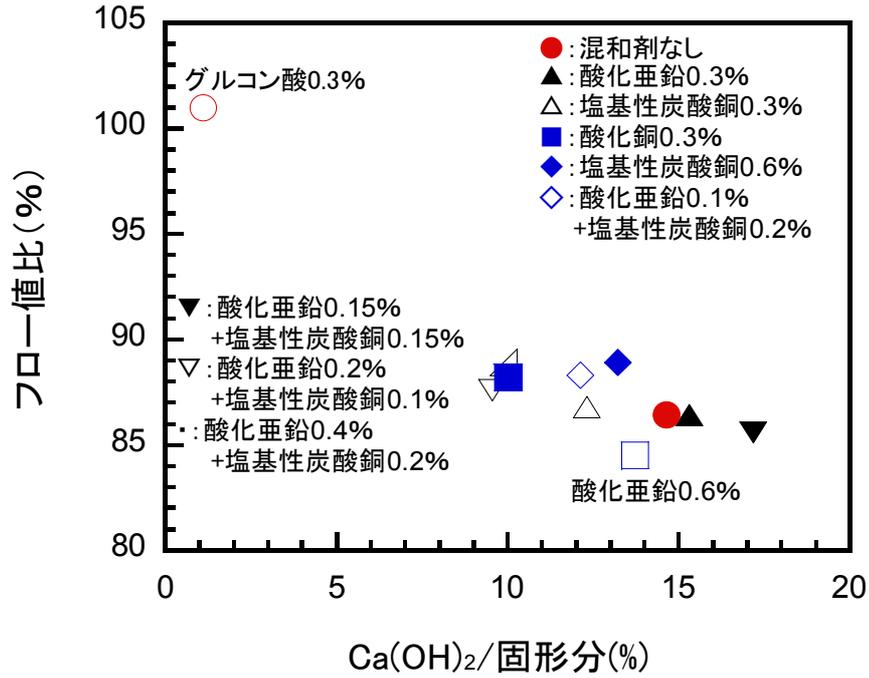


図 3-66 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とフロー値比の関係

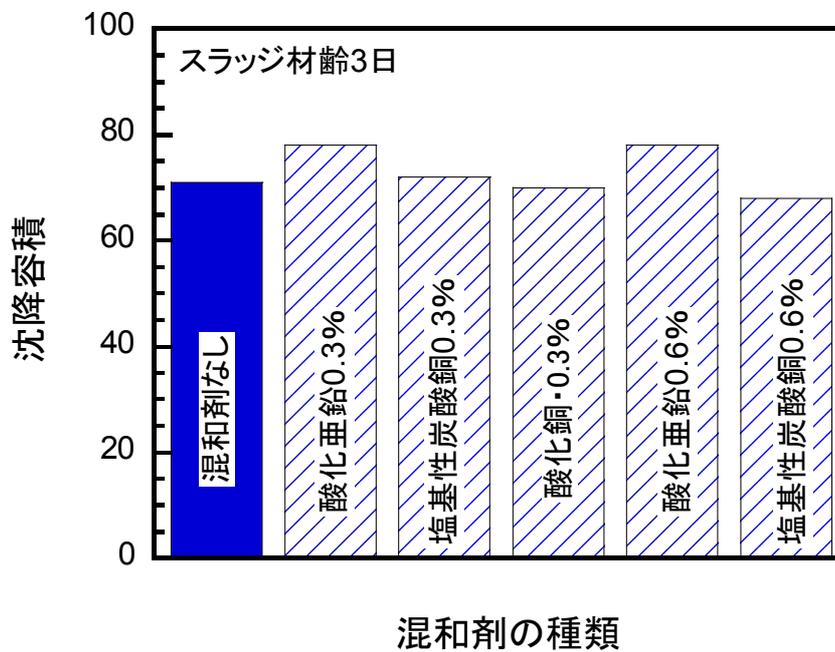


図 3-67 混和剤の種類とスラッジ水の沈降容積 (1)

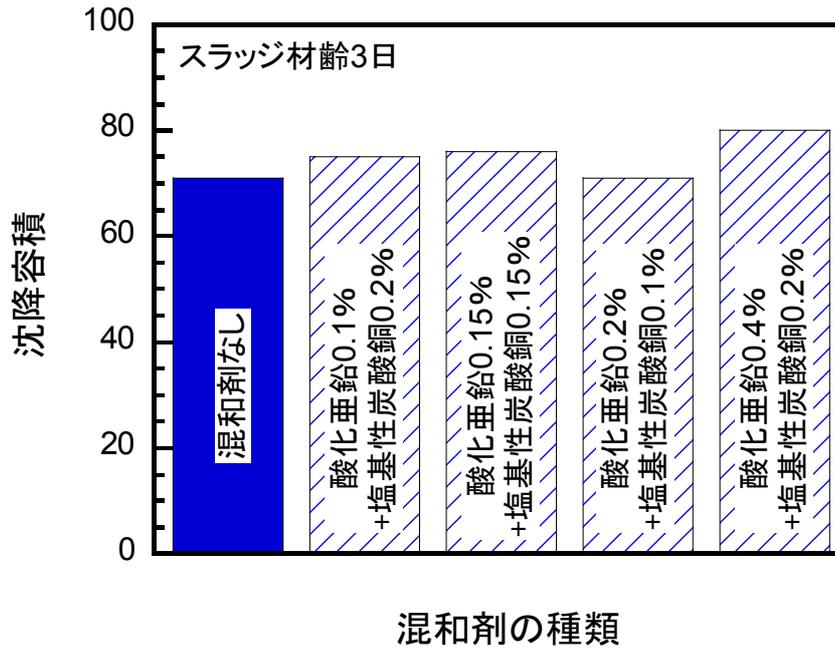


図 3-68 混和剤の種類とスラッジ水の沈降容積 (2)

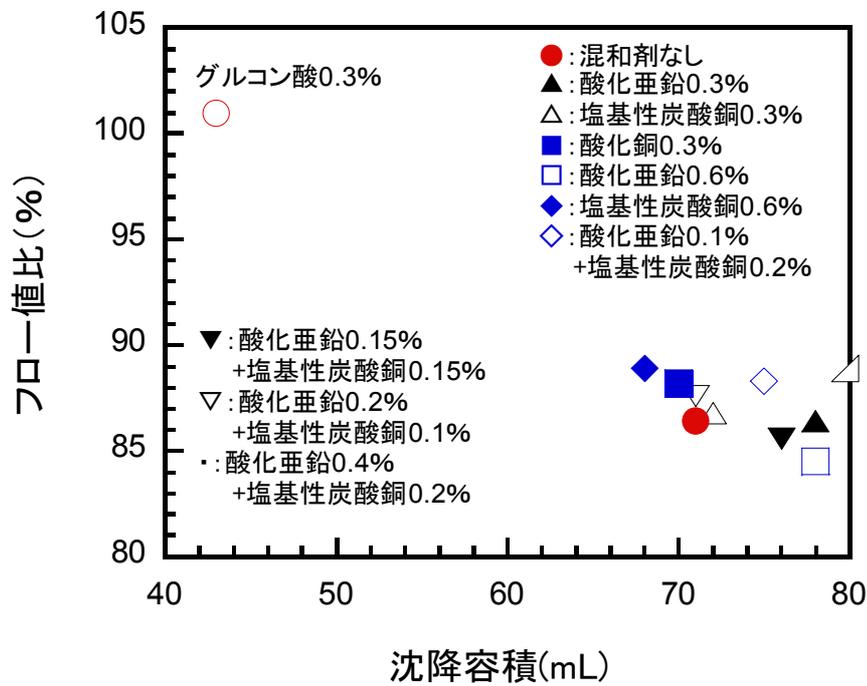


図 3-69 スラッジ水の沈降容積とフロー値比の関係

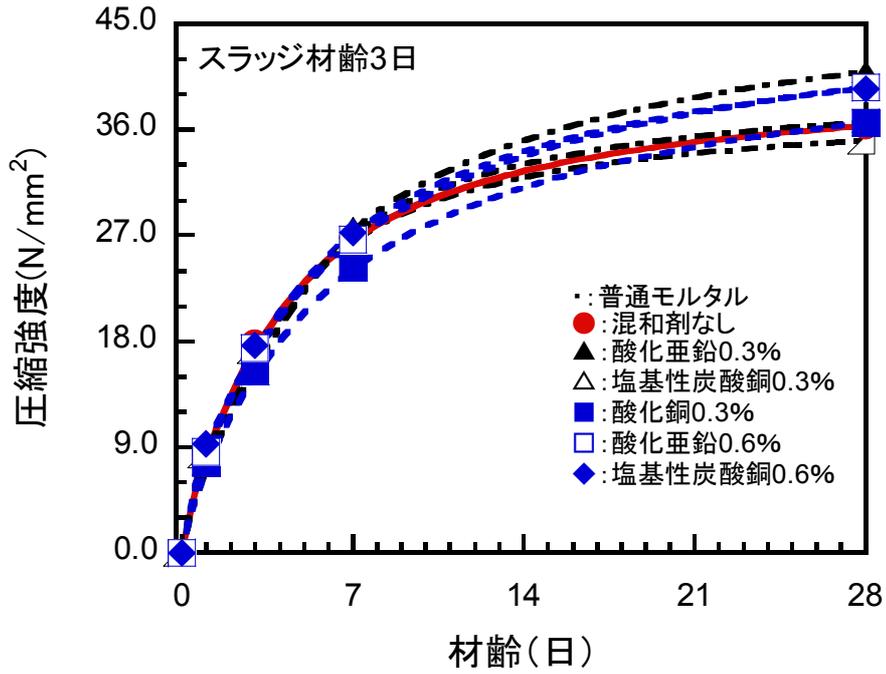


図 3-70 混和剤を用いたモルタルの材齢と圧縮強度 (1)

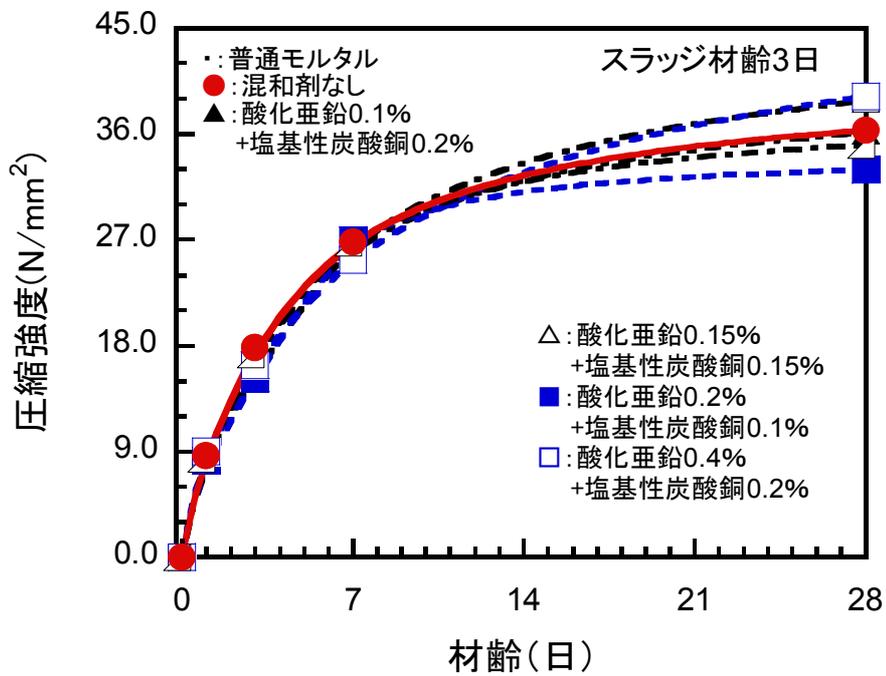


図 3-71 混和剤を用いたモルタルの材齢と圧縮強度 (2)

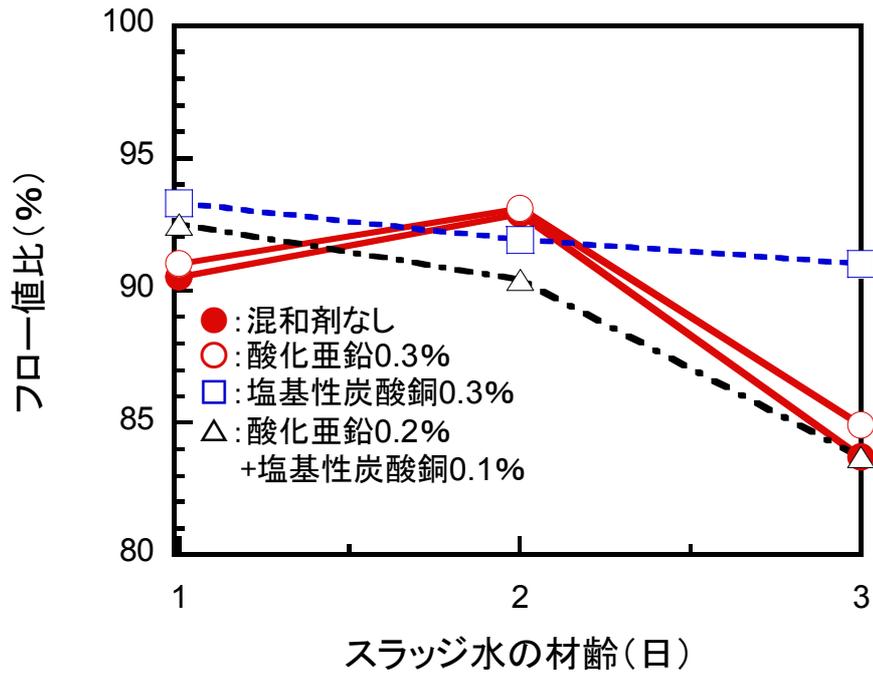


図 3-72 スラッジ水の材齢とモルタルのフロー値比の関係 (1)

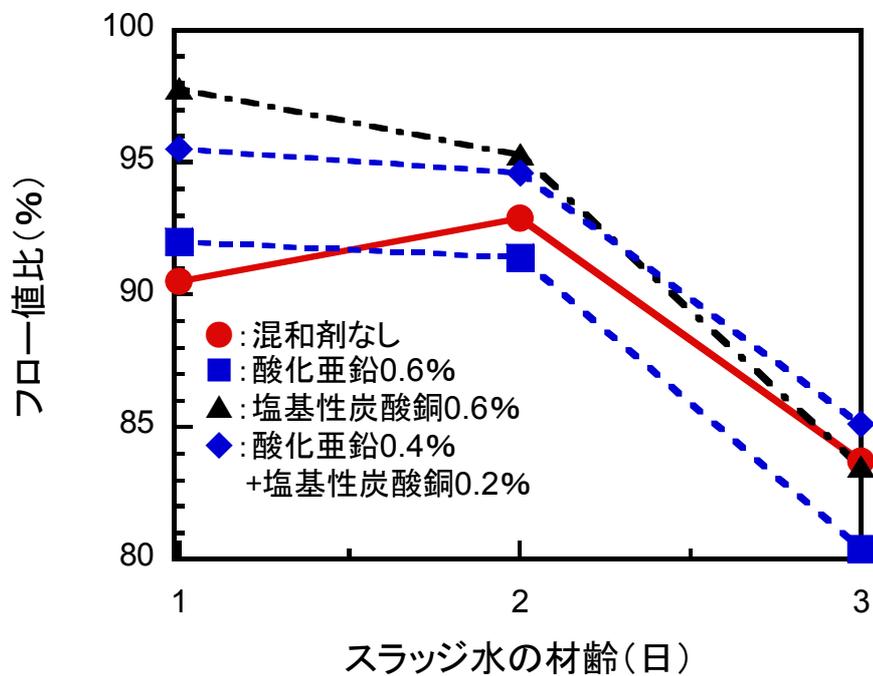


図 3-73 スラッジ水の材齢とモルタルのフロー値比の関係 (2)

図 3-74 および図 3-75 は各々、図 3-72 および図 3-73 に示したモルタルに用いたスラッジ水の材齢とスラッジ水固形分中の水酸化カルシウム量の関係を示したものである。

図 3-74 から混和剤なし (●) と比較して酸化亜鉛 0.3% (○), 塩基性炭酸銅 0.3% (□) および酸化亜鉛 0.2%+塩基性炭酸銅 0.1% (△) のいずれのものも 3 日後までの範囲で水酸化カルシウム量が少ないこと, および 3 日後の時点では混和剤なしとの差がかなり小さくなっているが分かる。さらに酸化亜鉛 0.2%+塩基性炭酸銅 0.1% (△) は 1 日後まではスラッジ固形分中の水酸化カルシウムの生成が全く認められていないことがわかる。それらの添加率を 2 倍にすると効果は増大し, 図 3-75 に示したように酸化亜鉛 0.4%+塩基性炭酸銅 0.2% (◆) は 2 日後までスラッジ固形分中の水酸化カルシウムの生成が全く認められていないことがわかる。また, 図 3-75 から塩基性炭酸銅 0.6% (▲) も 1 日後までは水酸化カルシウムの生成が認められず, その後も抑制されていることがわかる。これらの結果から塩基性炭酸銅の単独使用 (添加率 0.3% および 0.6%) および酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の併用 (総添加率 0.3% および 0.6%) の場合には 2 日程度の水和抑制効果があることがわかる。

図 3-76 および図 3-77 は各々, 図 3-72 および図 3-73 に示したモルタルのフロー値比とそれに用いたスラッジ水のスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量との関係を示したものである。水酸化カルシウム量の小さいものほどフロー値比が高いことがわかる。相対的に高いスラッジ材齢 (3 日) での実験結果を示した図 3-66 よりもその傾向はより明確に表れている。

図 3-78 および図 3-79 は各々, 図 3-72 および図 3-73 に示したモルタルに用いたスラッジ水の沈降容積とスラッジ材齢との関係を示したものである。酸化亜鉛 0.2%+塩基性炭酸銅 0.1%の同時添加 (△) は図 3-74 に示したように添加して 1 日後までスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量は皆無であった。そして図 3-78 に示したように添加して 1 日後まで沈降容積の増大が抑制されていることがわかる。同様のことが酸化亜鉛 0.4%+塩基性炭酸銅 0.2%の同時添加 (◆) についても認められ, 添加して 2 日後までスラッジ固形分中に水酸化カルシウムは認められず (図 3-75), それと同時に沈降容積の増大が抑制されていることがわかる (図 3-79)。同様のことは塩基性炭酸銅 0.6% (▲) についても認められ, 添加して 1 日後まで水酸化カルシウムは認められず (図 3-72), 沈降容積の増大も抑制されていることがわかる (図 3-79)。

図 3-80 および図 3-81 は各々, 図 3-72 および図 3-73 に示したモルタルのフロー値比とそれに用いたスラッジ水の沈降容積との関係を示したものである。沈降容積

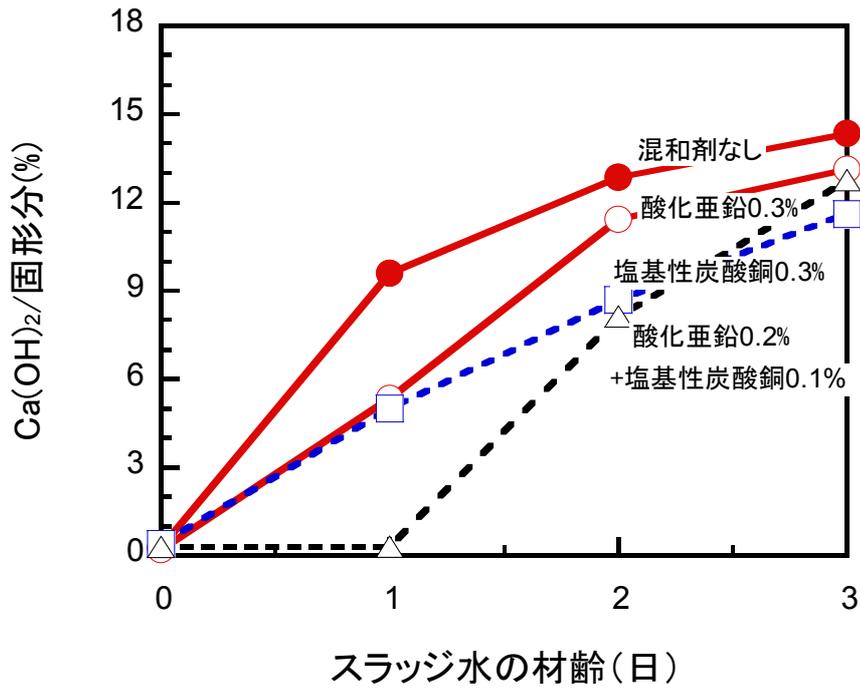


図 3-74 スラッジ水の材齢とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係 (1)

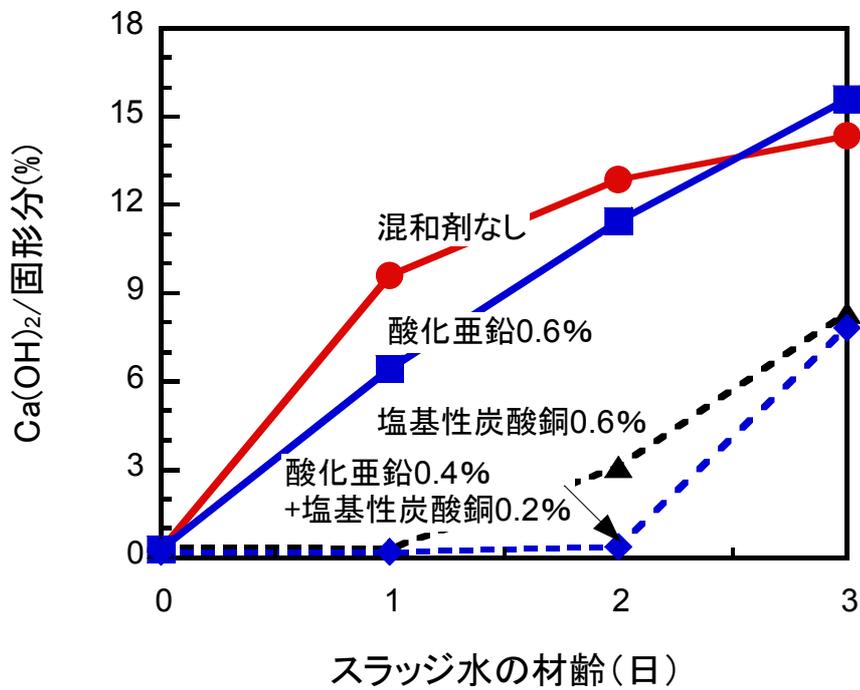


図 3-75 スラッジ水の材齢とスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の関係 (2)

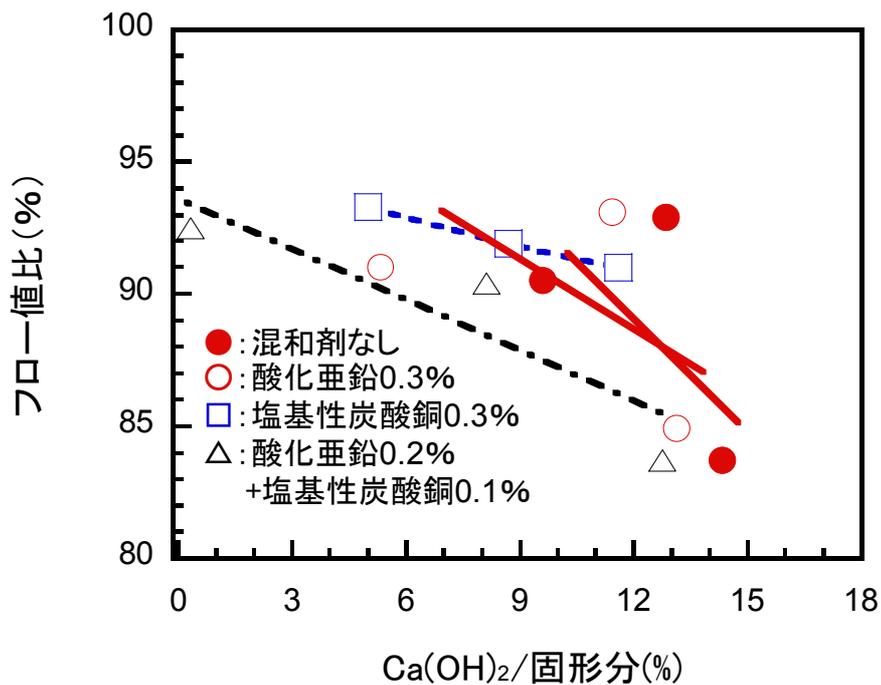


図 3-76 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とフロー値比の関係 (1)

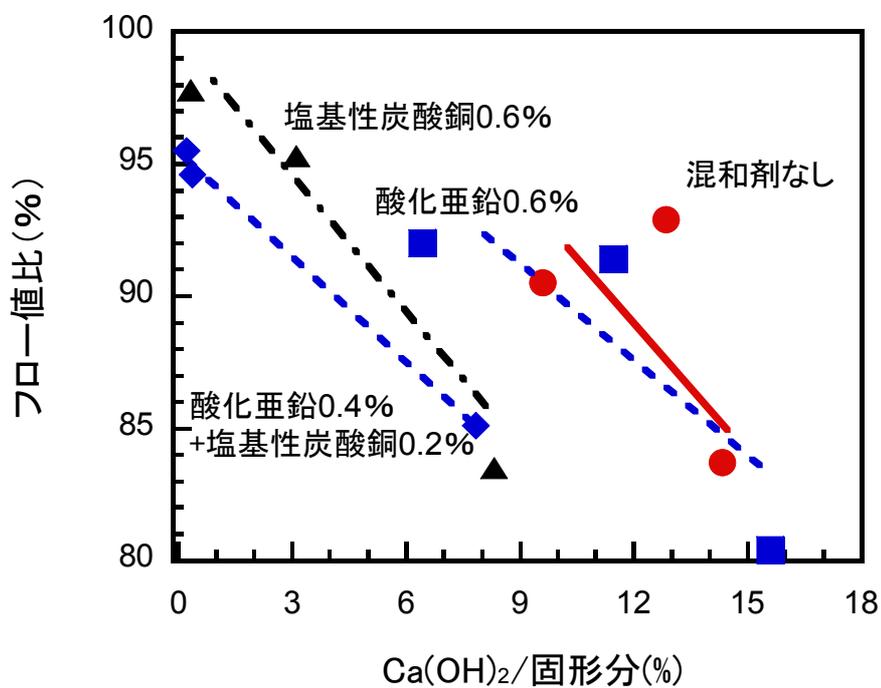


図 3-77 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とフロー値比の関係 (2)

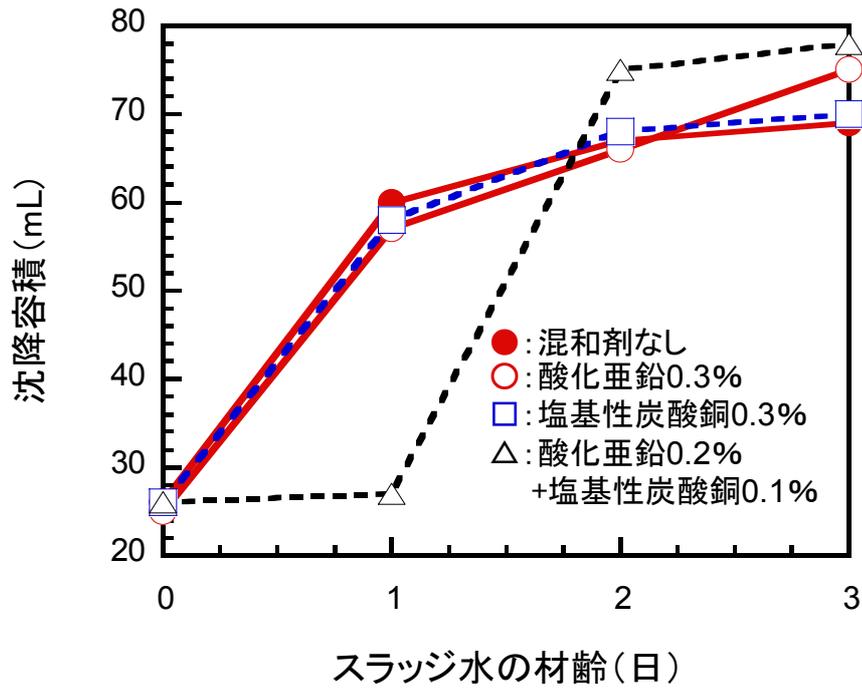


図 3-78 スラッジ水の材齢と沈降容積の関係 (1)

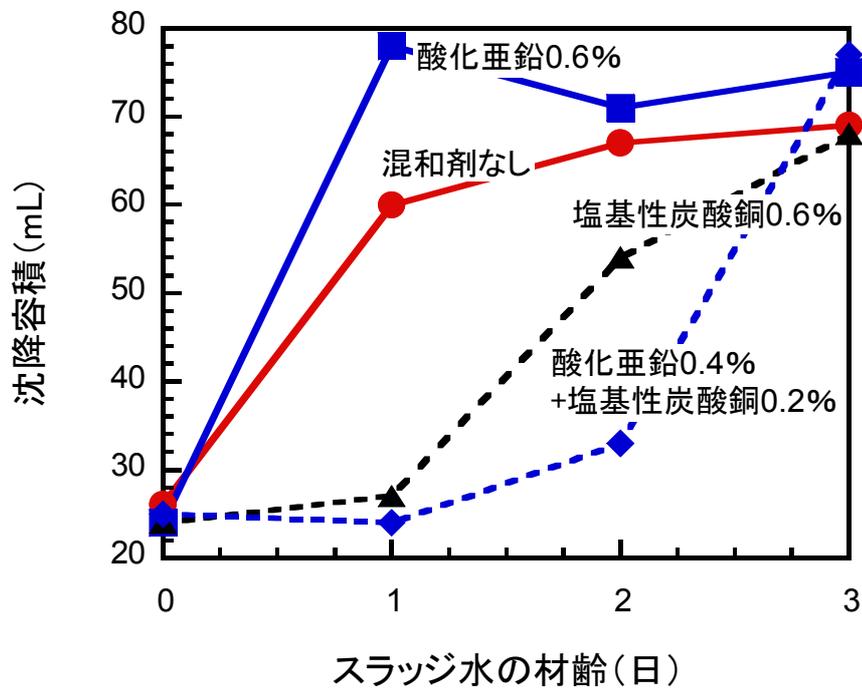


図 3-79 スラッジ水の材齢と沈降容積の関係 (2)

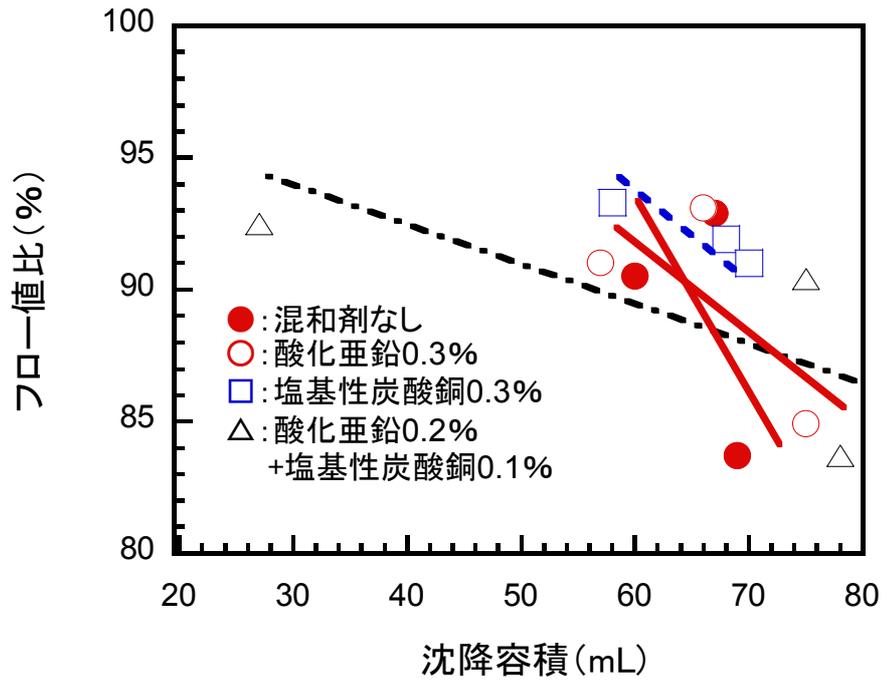


図 3-80 スラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比の関係 (1)

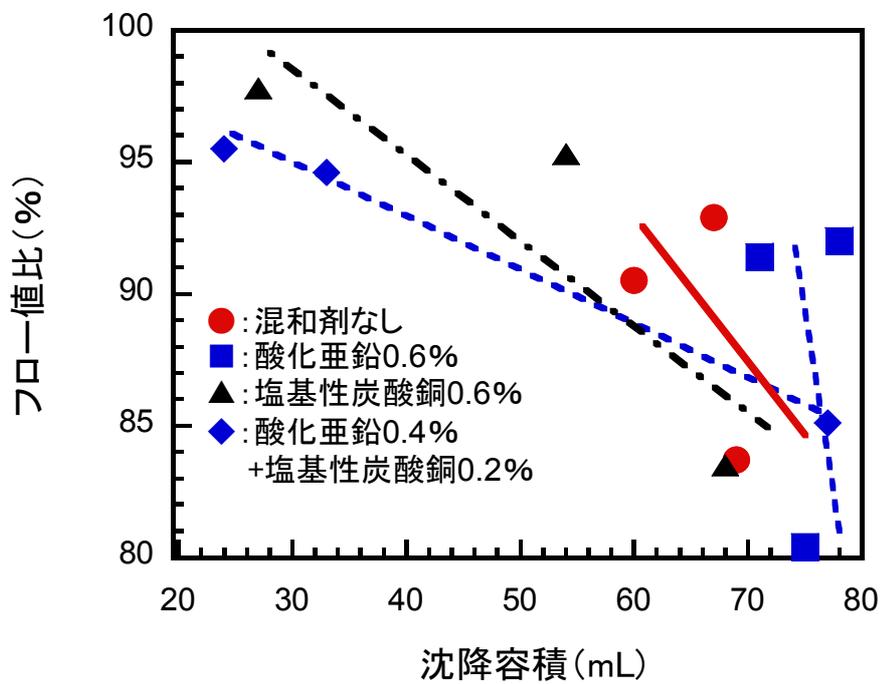


図 3-81 スラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比の関係 (2)

の小さいものほどフロー値比が高いことがわかる。相対的に高い材齢（3日）での実験結果を示した図 3-69 ではその傾向は明らかではなかったが、図 3-80 および図 3-81 ではより明確に表れている。

図 3-82 および図 3-83 は各々、図 3-72 および図 3-73 に示したモルタルの 28 日圧縮強度を示したものである。これらの図から酸化亜鉛 0.6%を添加して 3 日後のスラッジ水を用いたモルタル以外はすべて普通モルタル（スラッジ水を使用せずに水道水のみを使用したモルタル）よりも高い圧縮強度を示していることがわかる。

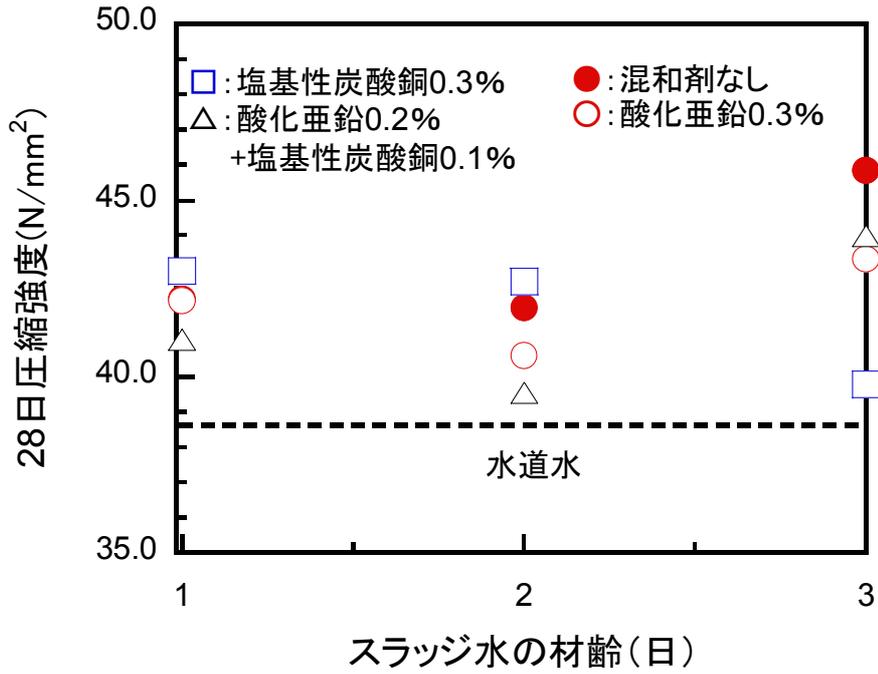


図 3-82 スラッジ水の材齢とモルタルの圧縮強度の関係 (1)

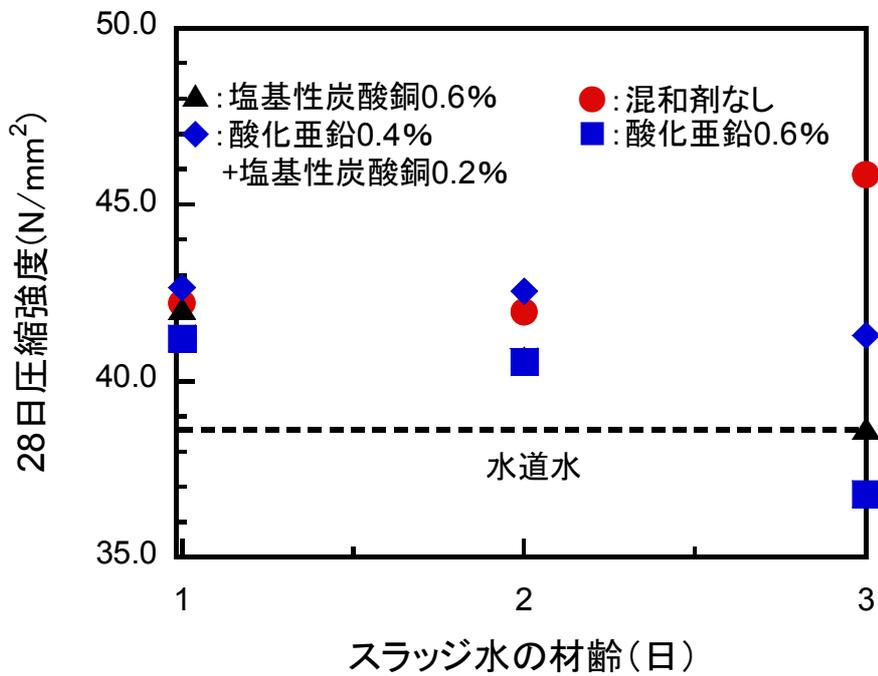


図 3-83 スラッジ水の材齢とモルタルの圧縮強度の関係 (2)

### 3-3-4 まとめ

酸化亜鉛，塩基性炭酸銅および酸化銅（I）を混和剤として用いたスラッジ水とそれを用いたモルタルの特性について以下のようにまとめられる。

混和剤を添加した効果はスラッジ水に添加して3日程度でかなり失われることが多かった。

塩基性炭酸銅を0.3%添加した場合だけが3日後のスラッジ水でもある程度高いフロー値比を示した。

それ以外の場合は添加して2日後までのスラッジ水を用いたモルタルは高いフロー値比を示しているが3日後のスラッジ水ではフロー値比は大きく低減した。

総添加率が0.6%の場合は概ね0.3%の場合よりも高いフロー値比を示し，塩基性炭酸銅0.6%の場合と酸化亜鉛0.4%+塩基性炭酸銅0.2%の同時添加の場合は添加して2日後のスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比は95%を示した。

酸化亜鉛は単独の添加では効果が認められなかったが塩基性炭酸銅との同時添加では効果が認められた。

水和を抑制する効果が大きかったのは大きい順に酸化亜鉛0.4%+塩基性炭酸銅0.2%の同時添加，塩基性炭酸銅0.6%，および酸化亜鉛0.2%+塩基性炭酸銅0.1%の同時添加であった。

効果が小さかったのは酸化亜鉛0.6%，酸化亜鉛0.3%，塩基性炭酸銅0.3%であった。

スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量が小さいものほどフロー値比が高い傾向が認められた。

スラッジ水の沈降容積が小さいものほどフロー値比が高い傾向が認められた。

混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルの28日強度はほとんどの場合で普通モルタルのそれを上回った。

### 3-4 本章のまとめ

スラッジ水を練混ぜ水の一部として用いて作製したモルタルはスラッジ水を用いないモルタルよりもモルタルフローが低い傾向がある。これを改善するための手段として低分子有機化合物のスラッジ水への添加を検討した。グルコン酸、ラクトビオン酸およびアスコルビン酸は高い効果を示した。フローの改善は水和反応の抑制によるものと考えられた。スラッジ水の沈降容積が小さいほどフロー改善効果が大きい傾向が認められた。これらの化合物を添加したモルタルの圧縮強度は材齢7日以上であれば問題はなかった。スラッジ水の温度が35℃と高い場合には常温(23℃)の場合よりも混和剤の効果が早く失われる傾向が認められた。ラクトビオン酸は効果が比較的長く保たれた。スラッジ水の温度が5℃と低い場合には常温の場合よりも混和剤の効果が長く保たれた。

いくつかの高分子有機化合物の添加もフロー改善に効果が認められた。イソブチレン・無水マレイン酸共重合体およびアクリル酸・マレイン酸共重合体塩の効果が高かった。しかし、その効果はグルコン酸より低いものであった。スラッジ水の沈降容積は必ずしもフロー改善効果を反映しているとは言えない場合もあった。フロー改善効果の高いものは水和抑制効果が認められた。イソブチレン・無水マレイン酸共重合体はグルコン酸とは異なる作用でフロー改善効果を示している可能性があった。

いくつかの無機化合物の添加もフロー改善に効果が認められた。塩基性炭酸銅および酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の同時添加は比較的高い効果が認められた。酸化亜鉛は単独の添加では効果が認められなかったが塩基性炭酸銅との同時添加によって効果が認められるようになった。しかし、それらの効果はグルコン酸よりも低いものであった。フロー改善効果が失われるのも早く、スラッジ水への添加後、3日程度で大きく低下した。

## 参考文献

- 1) Dheu-Andries, Marie L. and Perez, Serge: Geometrical features of calcium-carbohydrate interactions, Carbohydrate Research, Vol.124, pp. 324-332, 1983
- 2) Yisrael Isaacson, Osama Salem, Rex E. Shepherd and David H. Van Thiel: Lactobionic acid as an iron chelator: A rationale for its effectiveness as an organ preservative, Life Sciences, Vol. 45, pp. 2373-2380
- 3) Rex E. Shepherd, Yisrael Isaacson, Lara Chensny, Songsheng Zhang, Richard Kortess, and Kevin John: Lactobionic and gluconic acid complexes of Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>; Control of oxidation pathways by an organ transplantation preservative, Journal of Inorganic Biochemistry, 49,23-48 (1993)
- 4) 竹内徹, 長瀧重義, 凝結遅延剤を含むモルタルの凝結遅延性におよぼす温度の影響: 土木学会第53回年次学術講演会, 第53巻, pp310-311, 1998
- 5) 青山政裕: アクリル酸ポリマーのクレイサスペンション中における吸着挙動, 東亜合成研究年報, pp.20-26, No.2, 1999

## 第4章 モルタルの凝結時間の制御

### 4-1 概要

コンクリートを打設する際には打継ぎ，夜間工事の削減および生コンの長距離輸送のために凝結時間を延長する必要に迫られることがある。凝結を遅延させるためには凝結遅延剤を使用すればよいが，所定の時期に水和反応を再び活性化させて凝結させることも必要である。すなわち，凝結時間の制御には凝結を遅延させる技術と活性化させる技術の両方が必要である。

本節では，まず，種々の有機および無機化合物を添加することによるモルタルの凝結遅延の効果を明らかにする。その後，水和反応を再び活性化させるための手段として種々の化合物の添加の効果を明らかにする。とりわけ，無機化合物による凝結遅延に注力する。その背景として，まず，塩基性炭酸銅を用いることによってセメントの凝結を8日まで遅延させたとの既往の研究<sup>1)</sup>があることが挙げられる。さらに第3章に示したようにスラッジ水の流動性改善の研究の結果，酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の同時使用によって相乗的な水和抑制効果が認められたという事実がある。これらの知見を基にしてさらに研究を進めれば凝結制御を実現できる可能性があると考えたものである。

### 4-2 実験概要

#### (1) 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm<sup>3</sup>, ブレーン値:3,350 cm<sup>2</sup>/g)を用いた。細骨材には，硬質砂岩系砕砂(密度:2.65g/cm<sup>3</sup>, 吸水率:1.70%)を，練り混ぜ水には水道水を用いた。モルタルの配合は JIS A 1146 のモルタルバーの配合を参考にして水セメント比を50%，砂セメント比を2.25とした。

実験に使用した無機化合物は酸化亜鉛，硝酸亜鉛，硫化亜鉛，塩基性炭酸亜鉛，酸化銅(I)，酸化銅(II)，硫酸銅および塩基性炭酸銅であり，試薬として市販されているものを使用した。それらの化学式を表4-1に示す。なお，硝酸亜鉛は六水和物，塩基性炭酸亜鉛は一水和物，硫酸銅は五水和物そして塩基性炭酸銅は一水和物の試薬を用いた。

#### (2) 実験の手順

凝結試験は次のような手順で行った。ホバート型モルタルミキサーを用いてセメント、細骨材および混和剤（無機化合物）の空練りを 30 秒間行った。水を投入した後、2 分間の本練りを行った。練混ぜ後、直ちにモルタルを試験容器に充てんして凝結試験を開始した。再練混ぜを行う場合はポリエチレン製容器内で乾燥を防いだ状態で静置しておき、所定の期間が経過した後にホバート型モルタルミキサーで再練混ぜを行った。必要に応じて圧縮強度試験用の供試体を作製し、試験を実施した。

### （3）試験方法

#### ・凝結試験

凝結試験は、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」に従って行った。モルタル試料を十分な深さの容器に入れて表面をならした後、断面積が  $1/10 \text{ inch}^2$ ,  $1/20 \text{ inch}^2$  および  $1/40 \text{ inch}^2$  の 3 本の貫入針を用いて約 10 秒で貫入させ、そのときの時刻と抵抗値を記録した。貫入抵抗が  $3.5\text{N/mm}^2$  になるまでの経過時間を凝結の始発時間とし、 $28.0\text{N/mm}^2$  になるまでの経過時間を終結時間とした。また、試験は、温度  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 60% の条件下で行い、水分の蒸発を防ぐための覆いをした。写真 4-1 に貫入抵抗測定装置を示す。

#### ・圧縮強度試験

モルタルの圧縮強度試験の供試体は JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に従って作製した。 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$  の円柱供試体を用いた。脱型後、試験を行う材齢まで供試体の水中養生を行い、水中から取り出した後、ただちに試験を行った。試験を行った供試体の材齢は 1 日、3 日、7 日および 28 日である。圧縮強度試験は、JIS A 1108-1999「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従って行った。原則として 2 本の供試体の測定値の平均値をもって圧縮強度とした。

## 4-3 結果と考察

### （1）有機化合物を用いたモルタルの凝結試験

一般に有機系凝結遅延剤の方が効果が高いとされており、また、使用実績も多いことから有機化合物の評価から行った。使用実績の多いグルコン酸に加えて、第 3 章で水和抑制効果が認められた低分子有機化合物のうちアスコルビン酸、スクロー

表 4-1 無機化合物の化学式

酸化亜鉛	ZnO
硝酸亜鉛	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
硫化亜鉛	ZnS
塩基性炭酸亜鉛	2ZnCO <sub>3</sub> · 3Zn(OH) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
酸化銅 ( I )	Cu <sub>2</sub> O ( I )
酸化銅 ( II )	CuO ( II )
硫酸銅	CuSO <sub>4</sub>
塩基性炭酸銅	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub> または 2CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>



写真 4-1 貫入抵抗測定装置

ス、ラクトビオン酸を試験対象物質とした。それらを混和剤として用いたモルタルの凝結試験結果の一覧表が表 4-2 であり、それを図示したものが図 4-1 である。添加率はセメントに対する質量百分率である。図 4-1 からグルコン酸とスクロースは他の 2 つの化合物よりも同じ添加率での凝結始発時間が長く、凝結遅延効果が高いことがわかる。しかし、表 4-2 からグルコン酸を 0.6% 添加した場合には 700 時間たっても終結しないこと、すなわちモルタルの硬化不良を起こすことがわかる。凝結の始発から終結までに要する時間は普通モルタル、すなわち混和剤なしの場合で 3.6 時間であり、これと同程度の長さであることが望ましい。しかし、たとえば添加率が 0.3% の場合、グルコン酸は 13.4 時間、アスコルビン酸は 19.4 時間、スクロースは 56.9 時間も要しており、ラクトビオン酸だけが 3.1 時間と普通モルタルと同程度の時間を要していることがわかる。これは実用的には重要な問題であり、以下の無機化合物の検討においても意識しておく必要がある。

## (2) 無機化合物を用いたモルタルの凝結試験

まず、高い凝結遅延効果を持つ無機化合物を見出す実験から開始した。

亜鉛化合物および銅化合物の中から高い凝結遅延性を持つものを見出した後に、それらの併用、すなわち混合添加の効果の有無を調べるという手順で行った。

図 4-2 は種々の亜鉛化合物をモルタルに添加した場合のモルタルの凝結始発時間を示したものである。これらの中では酸化亜鉛が始発時間を大きく延長させていることがわかる。

図 4-3 は種々の銅化合物をモルタルに添加した場合のモルタルの凝結始発時間を示したものである。これらの中では添加率 1.8% の塩基性炭酸銅が始発時間を大きく延長させていることがわかる。

図 4-4 は酸化亜鉛の添加率とモルタルの 28 日圧縮強度の関係を示したものである。添加率の増大とともに 28 日圧縮強度が低下する傾向にあることがわかる。

図 4-5 は塩基性炭酸銅の添加率とモルタルの 28 日圧縮強度の関係を示したものである。酸化亜鉛の場合と同様に、添加率の増大とともに 28 日圧縮強度が低下する傾向にあることがわかる。酸化亜鉛および塩基性炭酸銅のいずれの場合も材齢 28 日を超える高材齢での強度は測定していないが、少なくとも材齢 28 日の時点では、それ以前に水和が抑制されていた結果として低い強度にとどまっていると言える。

表 4-3 は図 4-4 および図 4-5 に示した試験結果をまとめたものである。

表 4-2 低分子有機化合物を添加したモルタルの凝結時間と圧縮強度

化合物	添加率 (%)	始発時間 (h)	終結時間 (h)	終結-始発 (h)	28日圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
なし	0.0	4.1	7.7	3.6	51.0
グルコン酸	0.1	12.5	15.8	3.3	
	0.2	63.4	65.3	1.9	
	0.3	163.2	176.6	13.4	36.5
	0.6	421.2	700<	278.8<	
アスコルビン酸	0.1	9.8	13.2	3.4	
	0.2	17.5	23.3	5.8	
	0.3	26.9	46.3	19.4	42.5
	0.6	75.4	286.3	210.9	
スクロース	0.1	24.7	28.8	4.1	
	0.2	52.8	58.3	5.5	
	0.3	176.9	233.8	56.9	
ラクトビオン酸	0.3	69.4	72.5	3.1	41.5

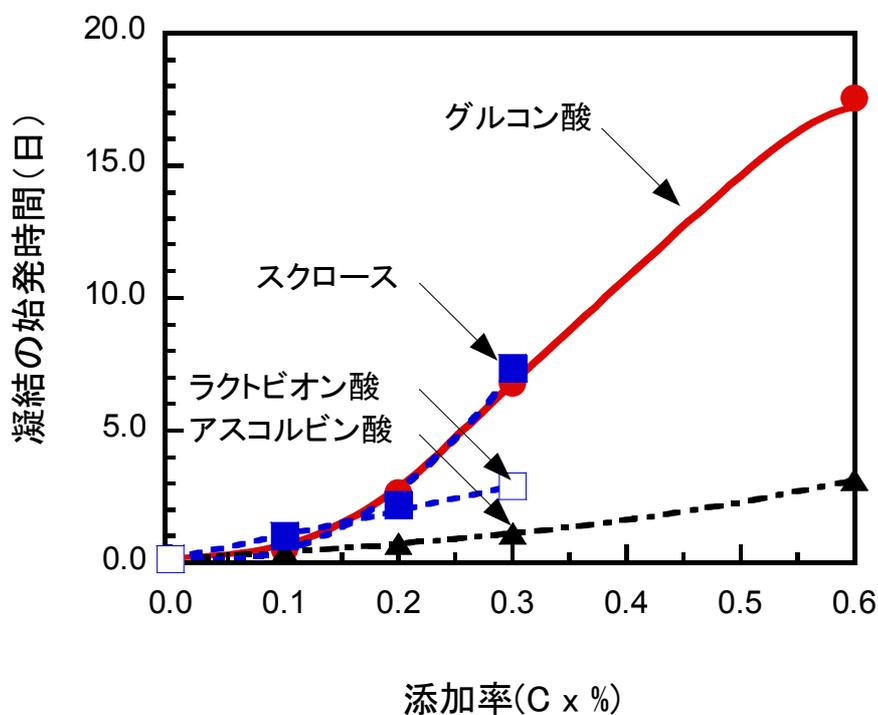


図 4-1 低分子有機化合物がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

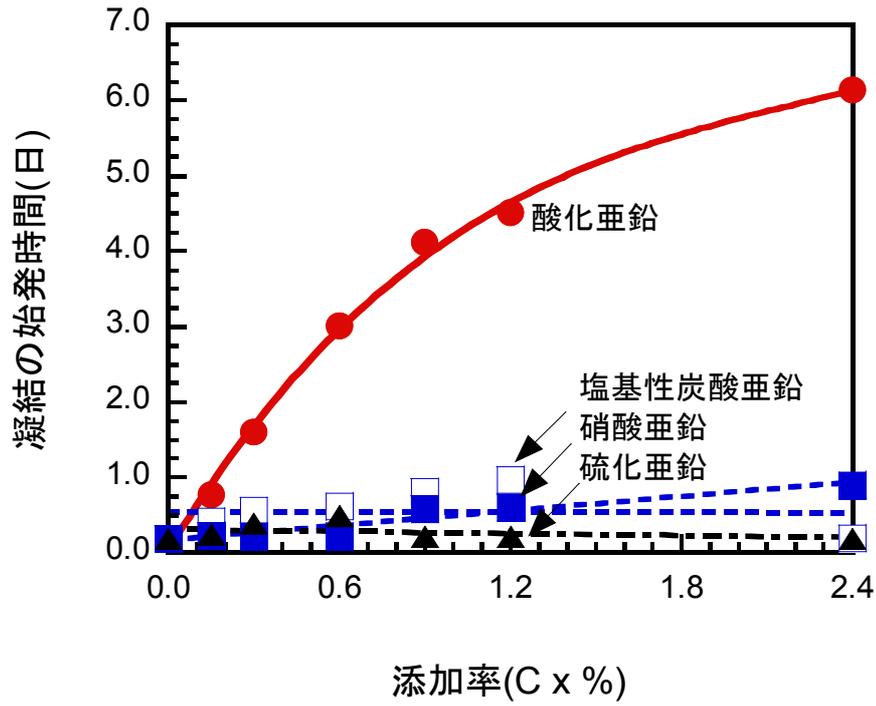


図 4-2 亜鉛化合物がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

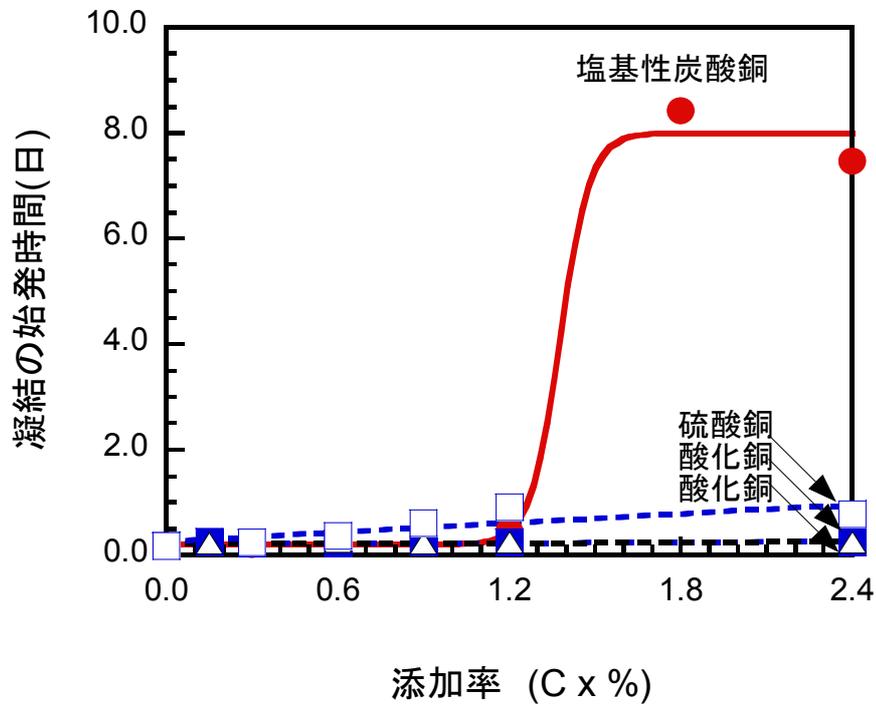


図 4-3 銅化合物がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

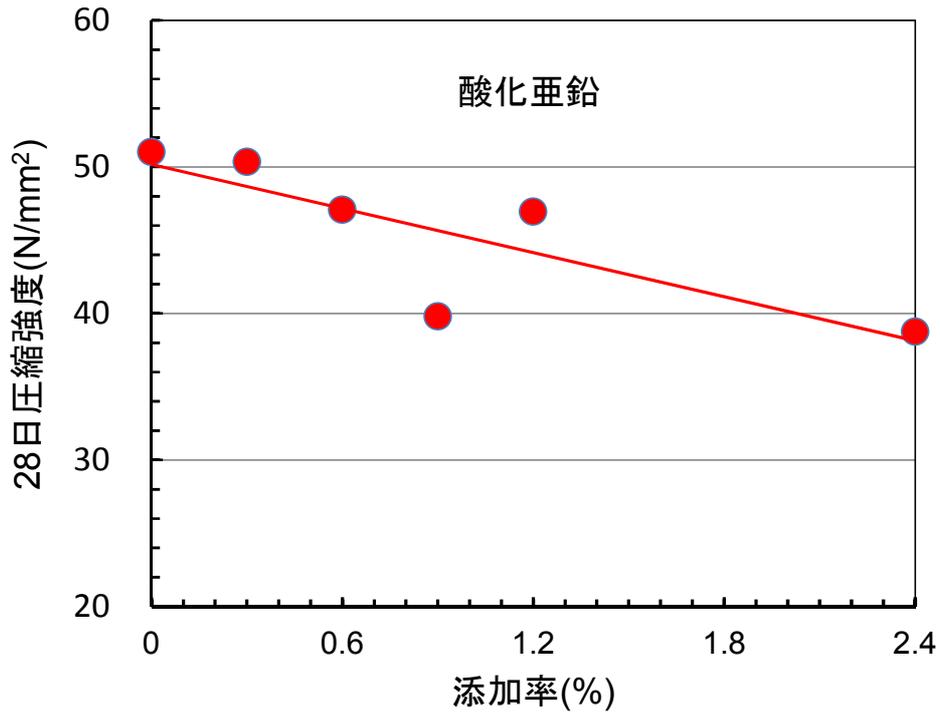


図 4-4 酸化亜鉛の添加率とモルタルの 28 日圧縮強度

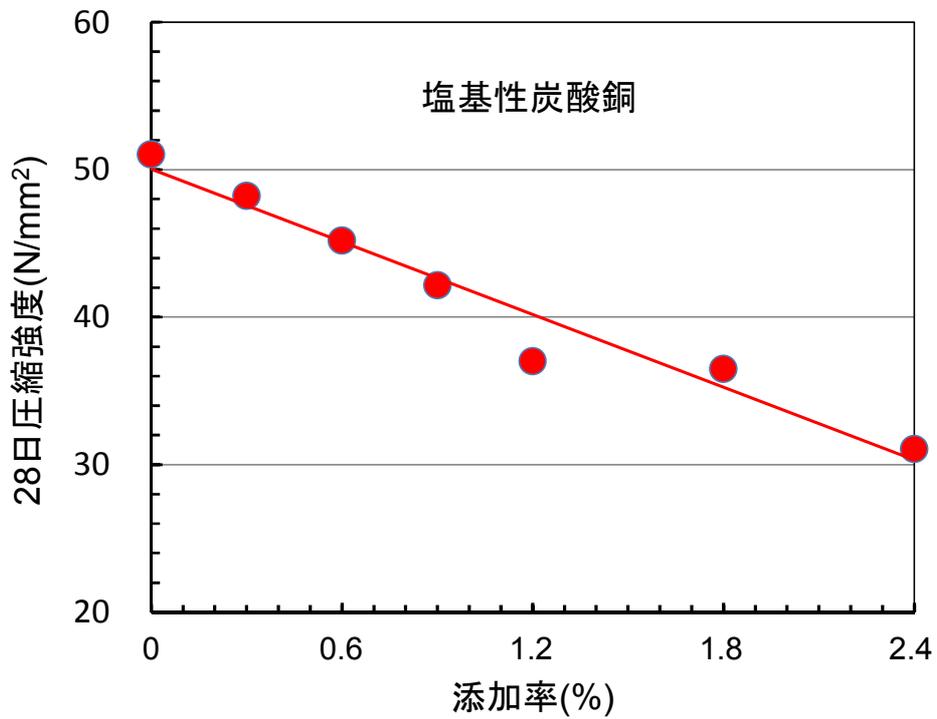


図 4-5 塩基性炭酸銅の添加率とモルタルの 28 日圧縮強度

表 4-3 無機化合物を添加したモルタルの凝結時間と圧縮強度

化合物	添加率 (%)	始発時間 (h)	終結時間 (h)	終結－始発 (h)	28 日圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
なし	0.0	4.1	7.7	3.6	51.0
酸化亜鉛	0.3	38.5	41.1	2.6	50.3
	0.6	72.2	83.4	11.2	47.1
	0.9	98.8	119.6	20.8	39.8
	1.2	108.4	131.2	22.8	46.9
	2.4	147.5	188.9	41.4	38.8
塩基性炭酸銅	0.3	5.0	7.6	2.6	48.2
	0.6	5.6	8.8	3.2	45.2
	0.9	7.7	12.4	4.7	42.2
	1.2	10.8	22.8	12.0	37.0
	1.8	202.2	224.3	22.1	36.5
	2.4	179.1	190.6	11.5	31.1

図 4-6 は凝結遅延効果の高かった酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を 1:1 の割合で混合して添加した場合の凝結遅延効果を調べた結果を示したものである。両者を合わせた総添加率を X 軸に、凝結始発時間を Y 軸にとって示している。この図から両者を 1:1 の割合で混合して添加すると総添加率が 0.6%および 0.9%の場合には相乗的ともいえる、極めて高い凝結遅延効果が現れていることがわかる。

そこで、亜鉛化合物と銅化合物の組み合わせの中で最も高い凝結遅延効果を表す組み合わせを探索した。

図 4-7 は種々の亜鉛化合物と塩基性炭酸銅を 1:1 の割合で混合して添加したモルタルの凝結始発時間を示したものである。この図から総添加率 0.6%の場合の酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の組み合わせの場合の始発時間が極めて高く、この 2 つの組み合わせが最も効果的であると考えられる。

図 4-8 は最も効果の高い酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比率を探索するために総添加率を 0.3%として混合比率を変えた場合のモルタルの凝結始発時間を示したものである。この図から酸化亜鉛を 0.3%、塩基性炭酸銅を 0.0%として添加した場合に最も凝結遅延効果が高いことがわかる。そしてこの場合には混合添加による相乗的な効果が現れていないことがわかる。

図 4-9 は総添加率を 0.6%として混合比率を変えた場合のモルタルの凝結始発時間を示したものである。この図から酸化亜鉛を 0.3%、塩基性炭酸銅を 0.3%として混合添加した場合に最も凝結遅延効果が高いことがわかる。この場合の始発時間は 297.6 時間、終結時間は 302.8 時間、モルタルの 28 日圧縮強度は  $39.0\text{N/mm}^2$  であった。

図 4-10 は総添加率を 0.9%として混合比率を変えた場合のモルタルの凝結始発時間を示したものである。この図の近似曲線から酸化亜鉛を 0.3%、塩基性炭酸銅を 0.6%として混合添加した場合に最も凝結遅延効果が高いことがわかる。酸化亜鉛を 0.27%、塩基性炭酸銅を 0.63%として混合添加した場合の始発時間は 458.3 時間、終結時間は 476.3 時間、モルタルの 28 日圧縮強度は  $28.9\text{N/mm}^2$  であった。ここで注目すべきことは凝結の終結を確認できたことである。表 4-2 に示したようにグルコン酸を 0.6%添加した場合には始発時間を 421.2 時間にまで延長できたが、終結は 700 時間に至っても観測されず、事実上の硬化不良と言える。しかし、酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加の場合はグルコン酸 0.6%添加と同等以上の始発時間延長効果を有しながら、終結にまで至っている。これは誤って過剰に添加した場合でも、硬化不良に陥る危険が少ないことを示しており、実用上の利点と言える。

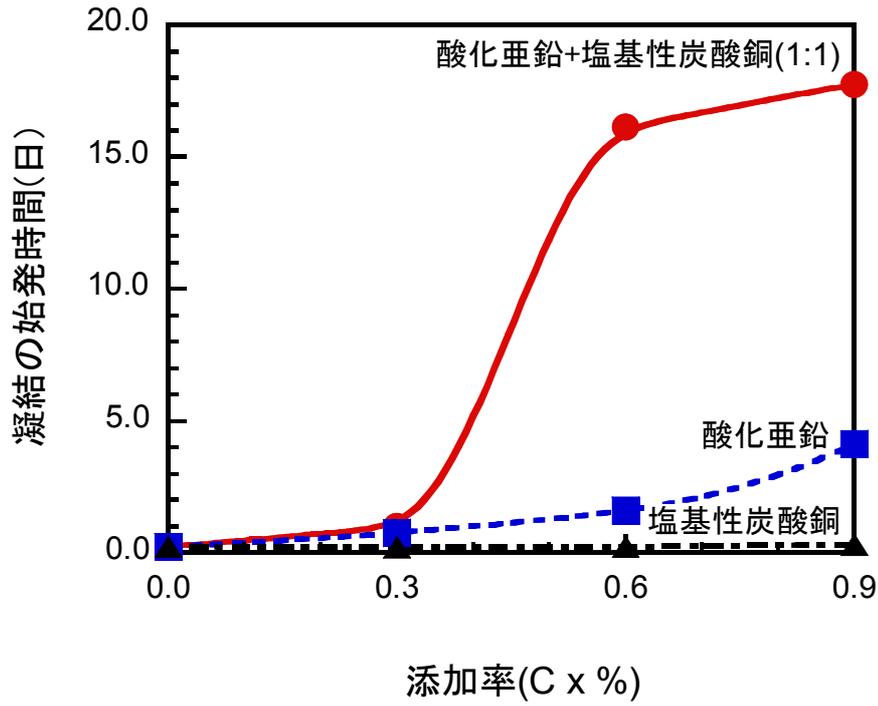


図 4-6 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

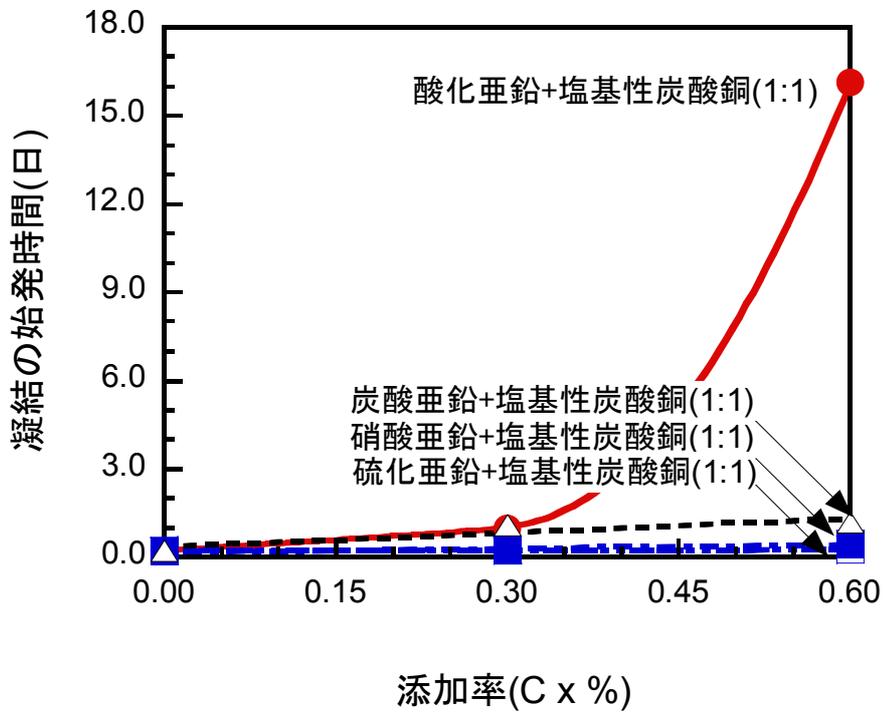


図 4-7 亜鉛化合物と塩基性炭酸銅の混合添加がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

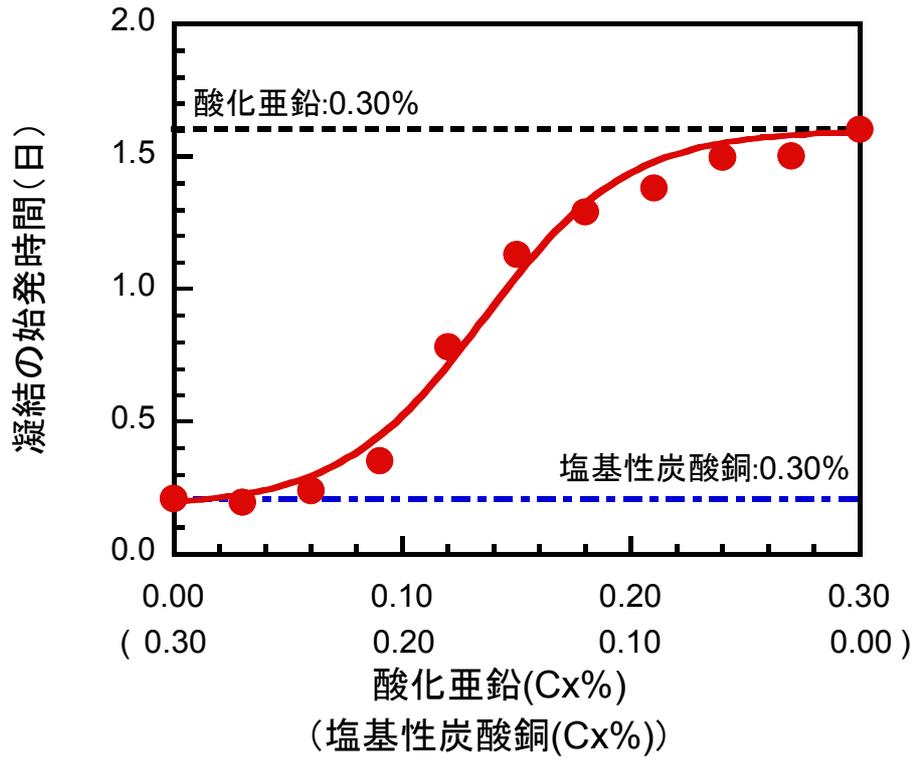


図 4-8 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比率がモルタルの凝結時間に及ぼす影響  
(総添加率 0.3%)

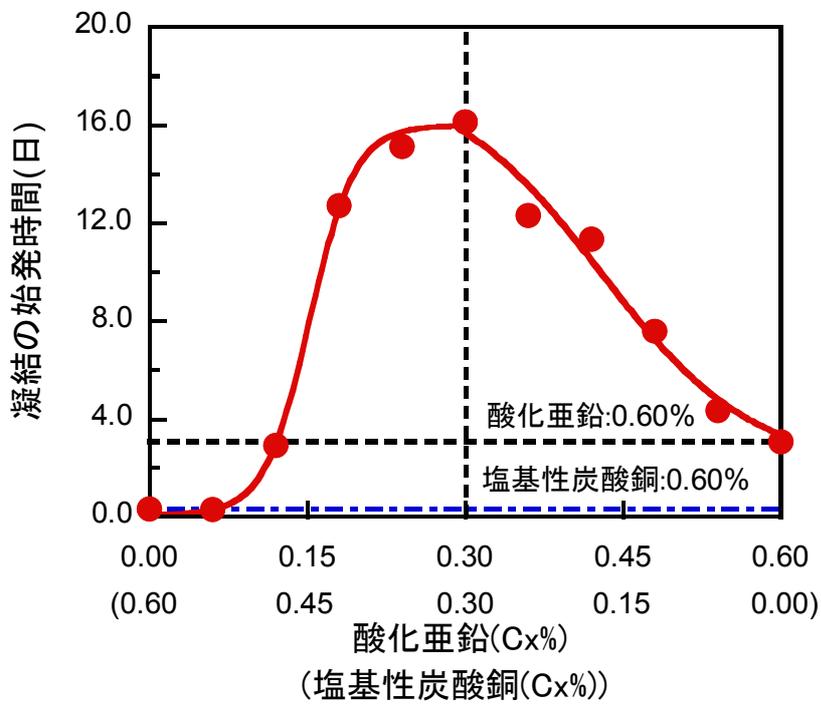


図 4-9 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比率がモルタルの凝結時間に及ぼす影響  
(総添加率 0.6%)

図 4-11 は図 4-8、図 4-9 および図 4-10 の結果を 1 つの図にまとめて示したものである。この図から凝結始発時間が最大となるのは、すなわち凝結遅延効果が最大となるのは、いずれの総添加率においても酸化亜鉛の添加率を 0.3%とした場合であることがわかる。

図 4-12 は酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加において種々の添加率の場合の凝結始発時間を示したものである。塩基性炭酸銅の添加率が同じ場合、たとえば 0.3%とした場合に酸化亜鉛の添加率を 0.1% (▲) から 0.6% (○) まで高くすることによって凝結始発時間は長くなっていくものの、0.3% (●) 以上に高めても始発時間の伸びは小さいことがわかる。したがってさらに始発時間を延長させるためには酸化亜鉛の添加率を高めるよりは塩基性炭酸銅の添加率を高める方が効率的であると言える。具体的な例を示す。図 4-12 から酸化亜鉛 0.3%と塩基性炭酸銅 0.3%の混合添加の場合は始発時間が約 13 日であることがわかる。酸化亜鉛の添加率を増やしてこれを酸化亜鉛 0.45%と塩基性炭酸銅 0.30% (総添加率 0.75%) としても始発時間は約 14 日に過ぎない。しかし、塩基性炭酸銅の添加率をふやして酸化亜鉛 0.3%と塩基性炭酸銅 0.45% (総添加率 0.75%) とすると始発時間は約 20 日にまで延長できることがわかる。

次に凝結の始発から終結までに要する時間について検討した。

図 4-13 は酸化亜鉛あるいは塩基性炭酸銅を添加したモルタルの凝結始発時間と始発から終結までの時間の関係を示したものである。この図から酸化亜鉛を添加したモルタルは始発が長く遅延されたものほど始発から終結までの時間が長くなることがわかる。それに対して塩基性炭酸銅は始発時間が 0.5 日程度までの範囲では始発時間が長くなるとともに始発から終結までの時間も長くなるが、0.5 日を超えて始発が長くなったものは始発から終結までの時間は概ね 0.5~0.7 日で一定していることがわかる。

図 4-14 は酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を混合添加した場合の凝結始発時間と始発から終結までの時間の関係を示したものである。図 4-11 に示した種々の混合比率のモルタルの凝結時間の実験結果を再整理したものであり、図中の■は総添加率が 0.6%、●は 0.9%の結果を示している。この図から混合添加した場合には始発が 3 日程度以上となるモルタルは始発から終結までの時間は概ね 0.5~0.7 日で一定していることがわかる。始発から終結までの時間が比較的短く、安定しているということは実用的には好ましいことである。しかし、始発から終結に 0.5 日も要することには改善の余地がある。

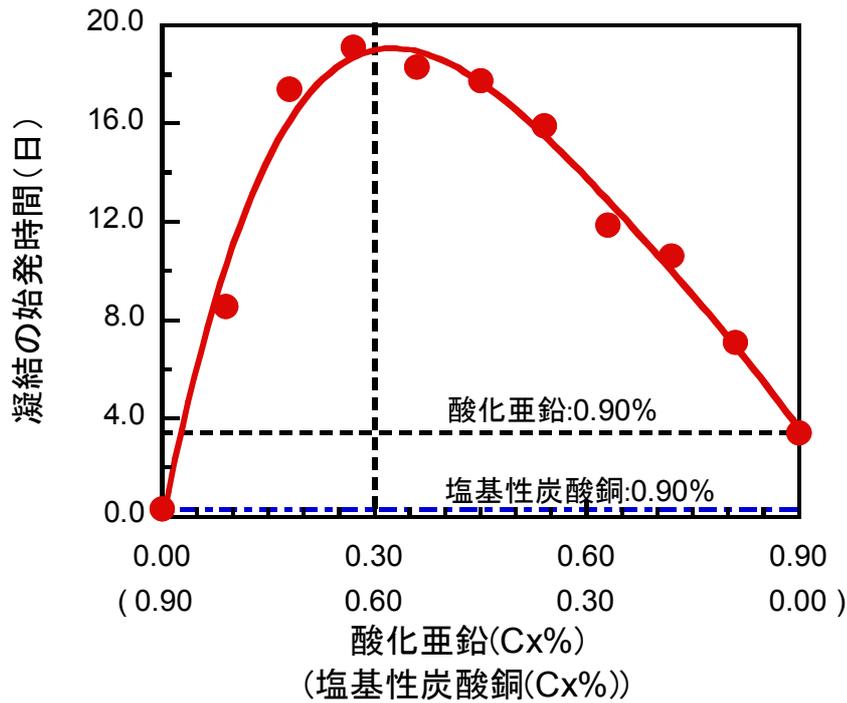


図 4-10 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比率がモルタルの凝結時間に及ぼす影響  
(総添加率 0.9%)

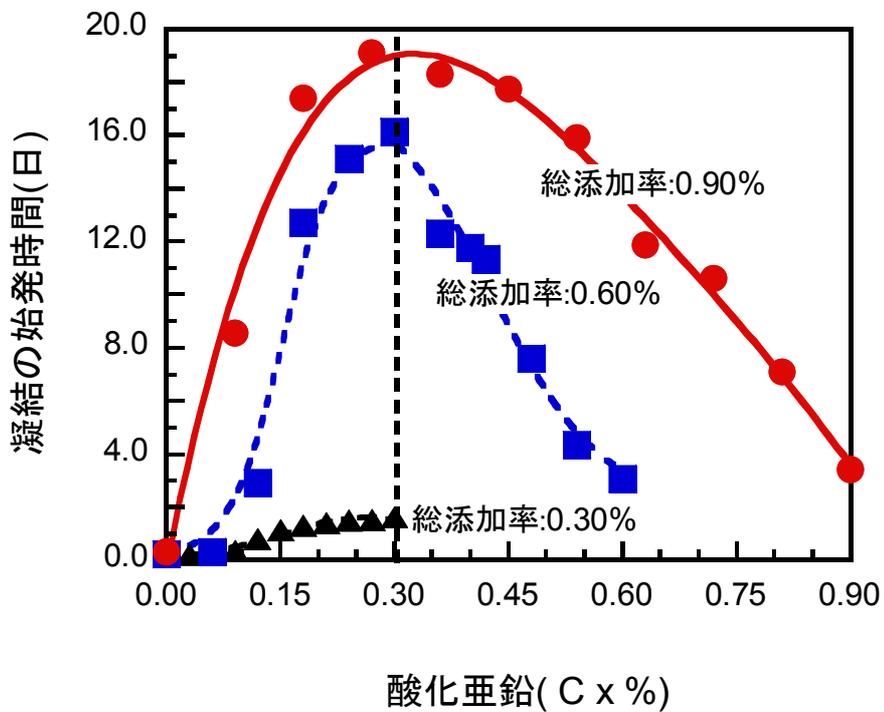


図 4-11 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合比率がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

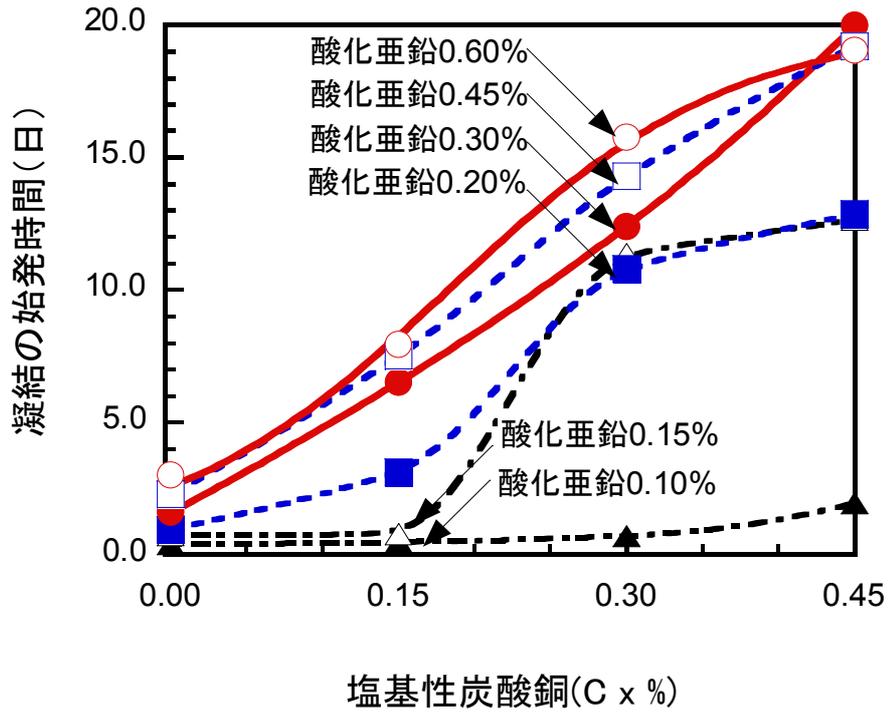


図 4-12 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の添加率がモルタルの凝結時間に及ぼす影響

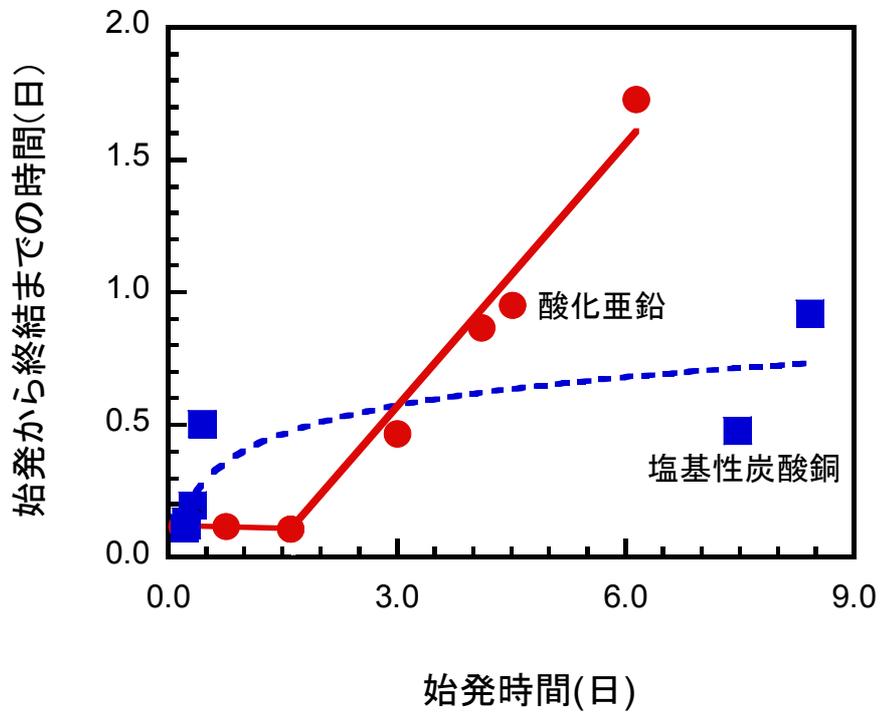


図 4-13 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅がモルタルの始発時間と終結時間に及ぼす影響

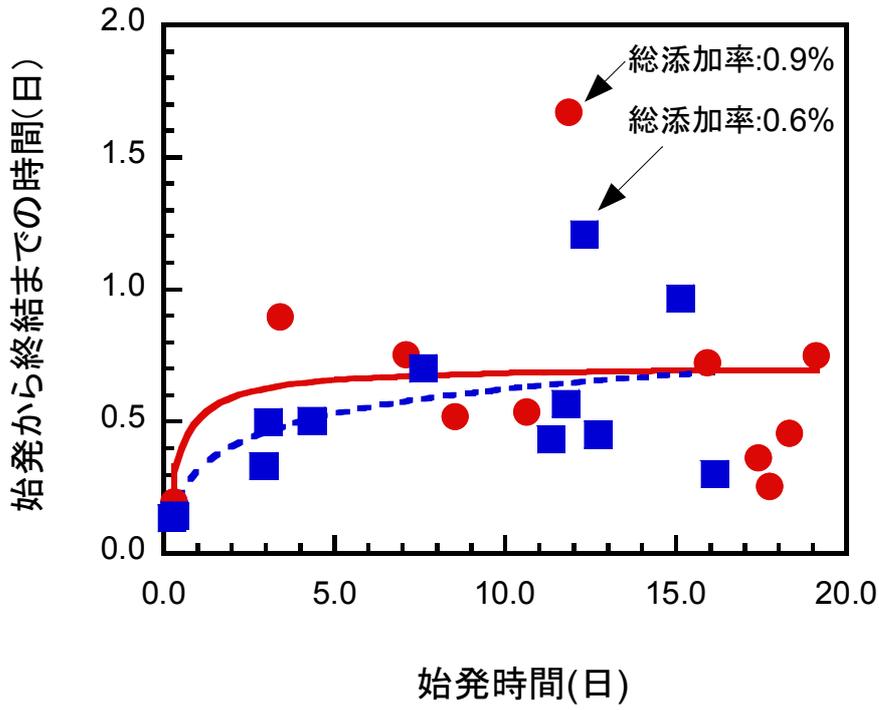


図 4-14 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加がモルタルの始発時間と終結時間に及ぼす影響

図 4-15, 図 4-16 および図 4-17 は各々, 総添加率を 0.3, 0.6% および 0.9% として酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を混合添加したモルタルの 28 日圧縮強度を示したものである。これらの図から総添加率が高くなるほど 28 日圧縮強度は低くなる傾向にあることがわかる。また図 4-17 から塩基性炭酸銅 / (塩基性炭酸銅 + 酸化亜鉛) = 0.6, すなわち塩基性炭酸銅 0.54% かつ酸化亜鉛が 0.36% の場合に最も圧縮強度が低いことがわかる。これは図 4-10 および図 4-11 において最も凝結始発時間が長い塩基性炭酸銅 0.6% かつ酸化亜鉛 0.3% の混合比率に近いものである。このように総添加率が同じであっても凝結遅延効果の高い混合比率の場合ほど 28 日圧縮強度が低くなるということがわかる。

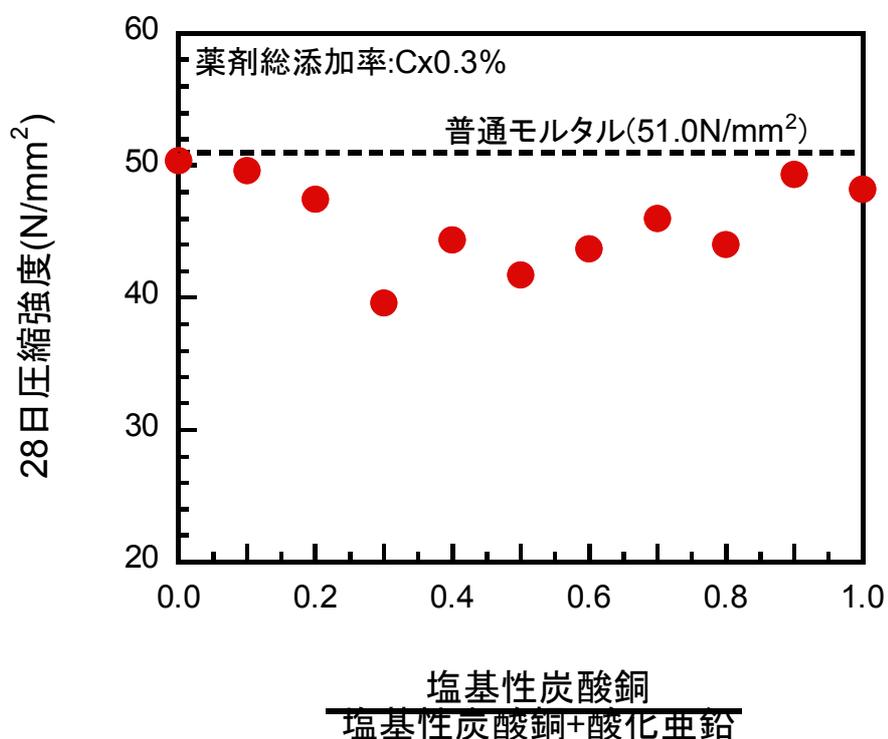


図 4-15 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の添加率がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響  
(総添加率 0.3%)

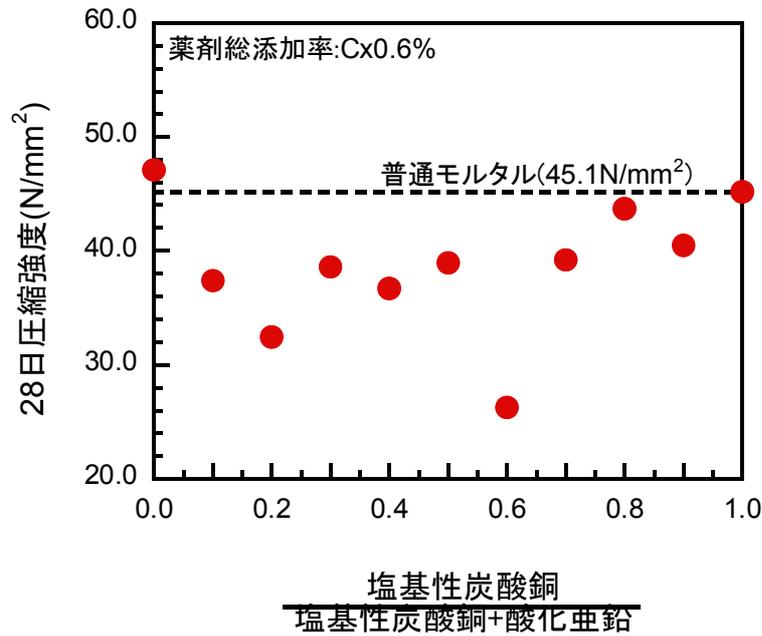


図 4-16 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の添加率がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響  
(総添加率 0.6%)

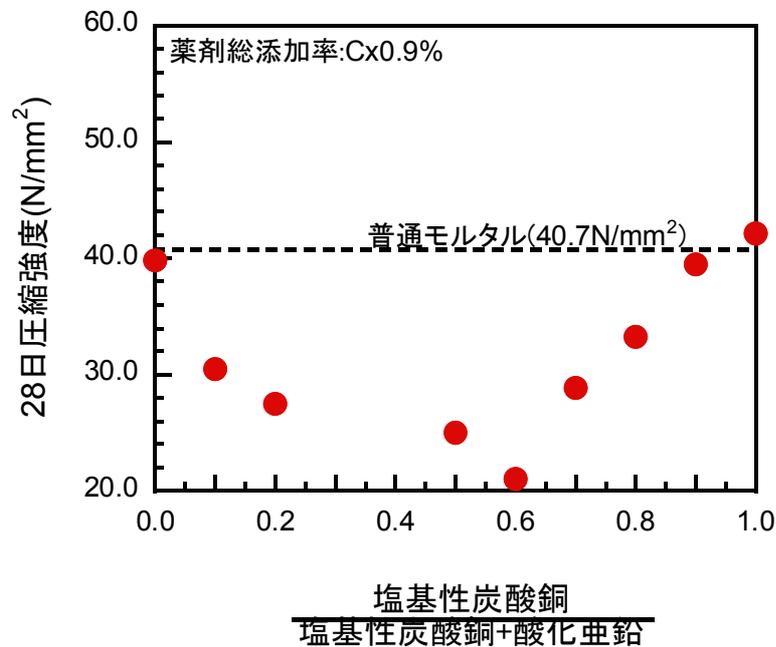


図 4-17 酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の添加率がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響  
(総添加率 0.9%)

ここで酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を混合使用した場合に相乗的効果が現れる理由について考察する。

鉛、亜鉛および銅のように塩基性下で非常に溶解度の低い水酸化物を作る金属の場合はセメント粒子表面、より正確に言うと初期水和物層の表面に金属水酸化物が沈殿してコロイド状のゲル膜を形成することが既往の研究によって判明している。Thomas<sup>2)</sup>は鉛塩の添加によってセメント粒子表面を覆うように水酸化鉛が沈殿することを電子顕微鏡で確認している。そしてその被膜による水和の抑制は完全ではないために、膜を通じた拡散によって水和は少しずつではあるが継続している。膜の透過性はコロイドの微細構造と化学的組成に依存しており、化学的変化や結晶化に起因するコロイド構造の変化によって水和抑制効果が低減することがある、としている。

酸化亜鉛は水酸化亜鉛に変化した後に亜鉛酸カルシウムに変化する。Lieber<sup>3)</sup>は酸化亜鉛による凝結遅延において亜鉛酸カルシウム  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  (または  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の存在を X 線回折によって確認した。酸化亜鉛に代えて亜鉛酸カルシウムを添加しても凝結遅延は起きなかったことから、酸化亜鉛はいったん水酸化亜鉛となってセメント粒子表面に沈殿した後に亜鉛酸カルシウムに変化するのであろうと推定している。Thomas は鉛の場合にはこのような変化が容易には起こらないために凝結遅延効果が高いのであろうと推定している。Wilding<sup>4)</sup>は Thomas らの研究結果に基づいて、セメント粒子表面に沈殿している金属水酸化物ゲルの厚く、非透過性の被膜が凝結遅延と関係していると推定している。

Lieber<sup>3)</sup>は  $\text{C}_3\text{S}$  の水和が始まるのと同時に亜鉛酸カルシウムの消失が始まり、やがて検出できなくなるという現象について、亜鉛原子が C-S-H (ケイ酸カルシウム水和物) の結晶格子内部に取り込まれていくのではないかと推定した。その後、Ziegler<sup>5)</sup>は C-S-H 粒子の中に亜鉛が拡散していること、さらに C-S-H 層の層間に亜鉛が存在していることを確認した。

これらの既往の研究結果を踏まえて、亜鉛が C-S-H 中に取り込まれることを前提として酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加における銅の効果を推定する。第一に、亜鉛原子が C-S-H 内部に移動することによって生じた亜鉛酸カルシウム保護膜中の空間を銅原子が埋め合わせしている可能性が考えられる。亜鉛および銅は塩基性水溶液中で各々、 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  および  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  という類似した構造の錯体を形成する物質である。第二に、C-S-H 中に亜鉛原子が取り込まれる代わりに、あるいは亜鉛原子とともに銅原子が取り込まれ、その結果として亜鉛酸カルシウム保護膜の延命化が起きている可能性が考えられる。これらの仮説の検証を今後の課題としたい。

次に酸化亜鉛がセメント質量に対して 0.3%の添加率の場合に最も効果が高くなる理由について考察する。

既往の研究に基づくと次のようなメカニズムが考えられる。塩基性炭酸銅は難溶性であるためにまず酸化亜鉛が水和して、その水酸化物がセメント粒子表面に沈殿する。表面を被覆するには 0.3%の添加率で十分であり、飽和に達した後は、酸化亜鉛の添加率を増大させても厚さ方向に沈殿が堆積するだけであり、被覆する面積の増大にはつながらない。亜鉛酸カルシウム層中の亜鉛イオンが内部の C-S-H 層に拡散するつれて、抜けた亜鉛のスペースを埋めるように表層部の亜鉛イオンおよび銅イオンが亜鉛酸カルシウム層に入ってくる。しかし、亜鉛イオンは C-S-H 層への拡散が早いために、銅イオンのみが比較的長い期間、元の亜鉛酸カルシウム層に定着する。すなわち、0.3%以上の酸化亜鉛は不要で、それ以上に添加するのならば、むしろ塩基性炭酸銅を添加する方が効率的である。以上のようなメカニズムではないかと推定する。この検証も今後の課題としたい。

### (3) 水和再開の手段の検討

凝結遅延させたモルタルの水和を再開して凝結させる手段について検討した。手段として検討したのは再練混ぜ (remixing) と活性化剤 (activator) の添加である。

まず、再練混ぜの効果を確かめる実験を行った。これは新たな混和剤の添加をせずに単にモルタルを練混ぜるだけであり、実験においては凝結遅延剤を添加して基本的に 24 時間後にモルタルを練り混ぜたものと、練り混ぜずにおいてそのまま凝結遅延させたものとの凝結時間の比較を行った。また、練り混ぜる際に、活性化剤として別の化合物を添加するという実験も同時に実施した。

初めに、有機系凝結遅延剤によって凝結遅延させたモルタルの水和の活性化の実験を行った。図 4-18 はグルコン酸を 0.3% 添加することによって凝結遅延させたモルタル (●) を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの (○) と、その際に活性化剤として硝酸鉄 (Ⅲ) (■) あるいは硝酸マグネシウム (□) を添加して再練混ぜしたものの凝結試験結果を示している。硝酸鉄 (Ⅲ) および硝酸マグネシウムは既往の研究によって凝結遅延されたモルタルの水和を開始させる効果があるとされている物質である。横軸は最初の練混ぜからの経過時間である。図 4-18 から再練混ぜだけでも凝結は早まり、再練混ぜ後 114 時間で始発が認められた。また硝酸鉄 (Ⅲ) あるいは硝酸マグネシウムを添加するとさらに凝結は早くなることがわかる。

図 4-19 はアスコルビン酸を 0.3% 添加することによって凝結遅延させたモルタル (●) を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの (○) と、その際に活性化剤として硝酸鉄 (Ⅲ) (□) あるいは硝酸マグネシウム (■) を添加して再練混ぜしたものの凝結試験結果を示している。この場合、グルコン酸の場合とは違って再練混ぜによって始発は再練混ぜなしとほぼ同等であるが終結はむしろ遅くなった。また硝酸マグネシウムの添加によって始発はほぼ同等であるが終結はさらに遅くなり、硝酸鉄の場合には始発は大幅に遅くなり、終結が観測できなかった。

図 4-20 はスクロースを 0.3% 添加することによって凝結遅延させたモルタル (●) を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの (○)、および 0.2% 添加することによって凝結遅延させたモルタル (■) を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの (□) の凝結試験結果を示している。この場合、再練混ぜによって凝結が促進されるという現象は認められなかった。

図 4-21 はラクトビオン酸を 0.3% 添加することによって凝結遅延させたモルタル (■) を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの (○) と、その際に活性化剤として硝酸鉄 (Ⅲ) (●) を添加して再練混ぜしたものの凝結試験結果を示している。この場合、再練混ぜによって凝結は早まっており、再練混ぜ後、36 時間で始発が認められた。また硝酸鉄 (Ⅲ) を添加するとさらに凝結は早くなることがわかる。

このように有機系凝結遅延剤の種類によって再練混ぜの効果は大きく異なるという結果であった。また、活性化剤となることを期待して添加した硝酸鉄および硝酸マグネシウムの効果も大きく異なるという結果であった。効果が認められたグルコン酸とラクトビオン酸はいずれも 2-ヒドロキシカルボン酸であり、セメント粒子への吸着によって凝結遅延効果を示していたと考えられる。スクロースは 2-ヒドロキシカルボン酸の場合とは異なる遅延メカニズムで作用している可能性が考えられ、そのことが再練混ぜの効果がなかった理由ではないかと考えられる。アスコルビン酸の場合は、そのカルボキシル基と鉄イオンあるいはマグネシウムイオンが緩やかな錯体を形成するために、閉環構造であった分子が開環しやすくなり、その結果、新たに 1 個のカルボキシル基が顕在化する。セメント粒子表面のカルシウムに吸着しうる官能基が増えるためにアスコルビン酸の分子全体としてカルシウムへの吸着が、より強固になる。そのために水和がより抑制されて、凝結がさらに遅延する。以上のようなメカニズムによるものではないかと推定する。

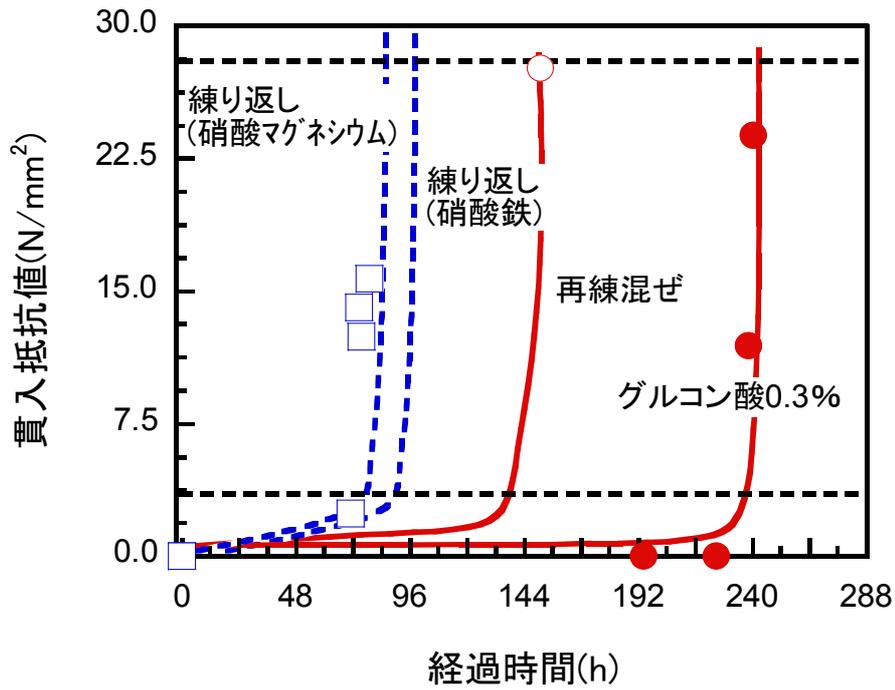


図 4-18 グルコン酸によって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

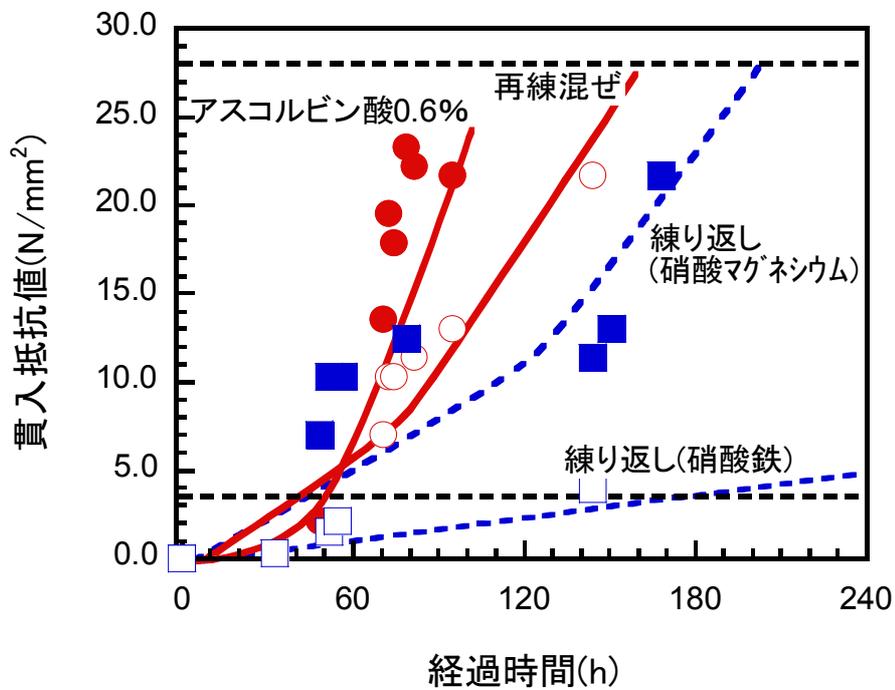


図 4-19 アスコルビン酸によって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

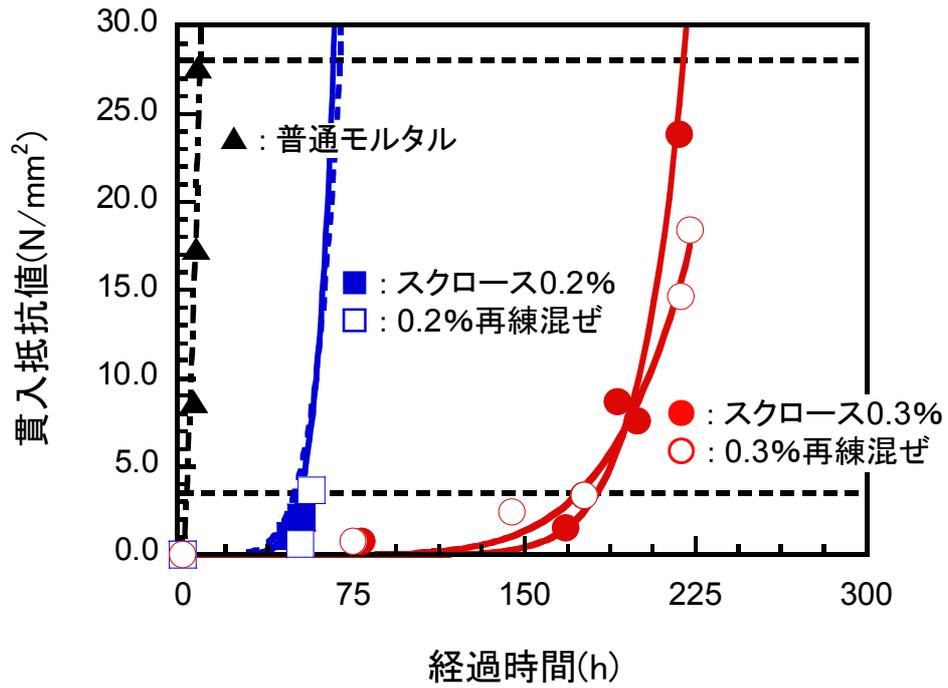


図 4-20 スクロースによって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

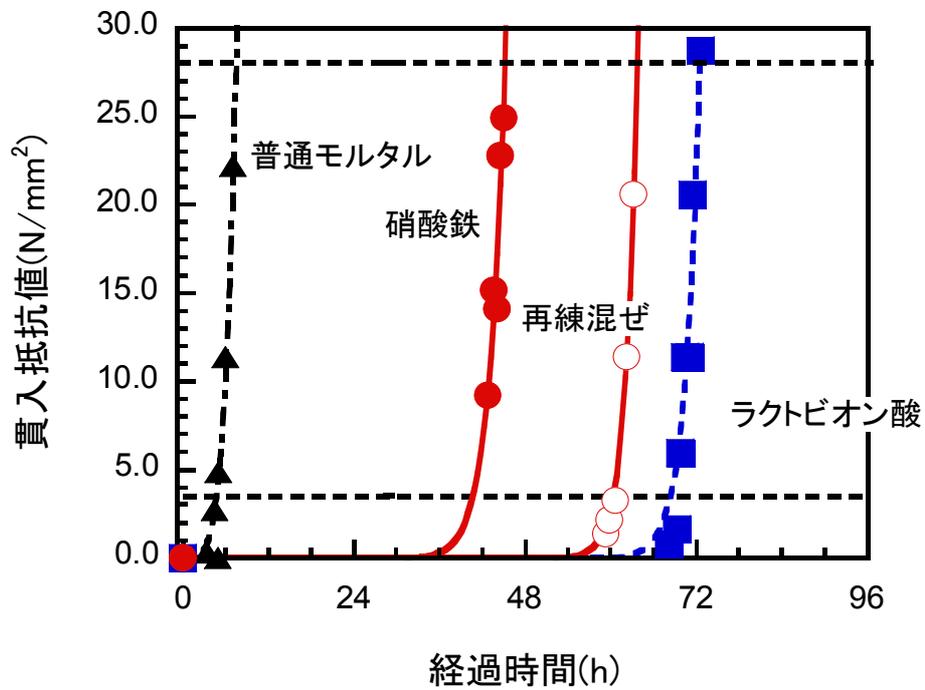


図 4-21 ラクトビオン酸によって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

次に無機系凝結遅延剤によって凝結遅延させたモルタルの水和の活性化の実験を行った。図 4-22 は酸化亜鉛を 0.3%および塩基性炭酸銅を 0.3%、混合添加することによって凝結遅延したモルタル(●)を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの(○)と、その際に活性化剤として塩基性炭酸マグネシウムを 0.3%(■)あるいは塩基性炭酸マグネシウムを 0.9%(□)添加して再練混ぜしたものの凝結試験結果を示している。再練混ぜだけでも凝結は早まり、再練混ぜ後 100 時間で始発が認められた。また塩基性炭酸マグネシウムを添加するとさらに凝結は早くなり、その添加率が高いほど始発時間は短くなることがわかる。塩基性炭酸マグネシウム 0.9%添加の場合、再練混ぜ後、45 時間で始発が認められている。

図 4-23 は酸化亜鉛を 0.4%および塩基性炭酸銅を 0.2%、混合添加することによって凝結遅延したモルタル(●)を添加 24 時間後に単に再練混ぜしただけのもの(◇)と、その際に活性化剤として尿素を 0.1%(□)あるいは尿素を 0.3%(■)添加して再練混ぜしたものの凝結試験結果を示している。尿素は既往の文献<sup>1)</sup>によれば凝結遅延されたモルタルの水和を開始させる効果があるとされている物質である。再練混ぜのみでも凝結は早まり、また尿素を 0.1%あるいは 0.3%添加して再練混ぜしても尿素なしで再練混ぜのみのもものと凝結時間は同等であることがわかる。この実験結果から尿素そのものに水和活性化の効果はなく、既往の研究における実験結果は再練混ぜの効果によってもたらされたものと考えられる。

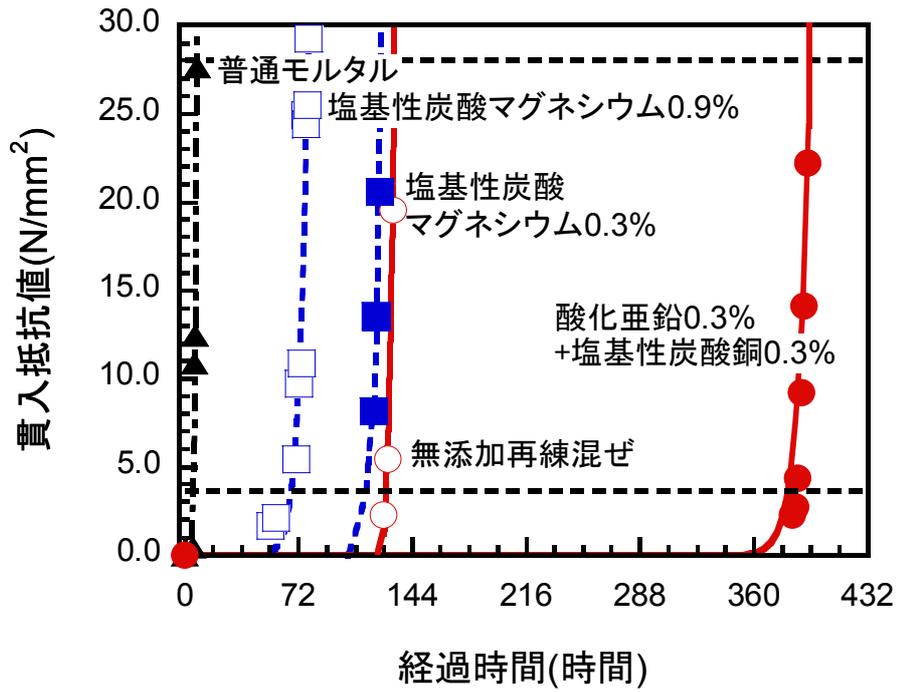


図 4-22 酸化亜鉛と液性炭酸銅によって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

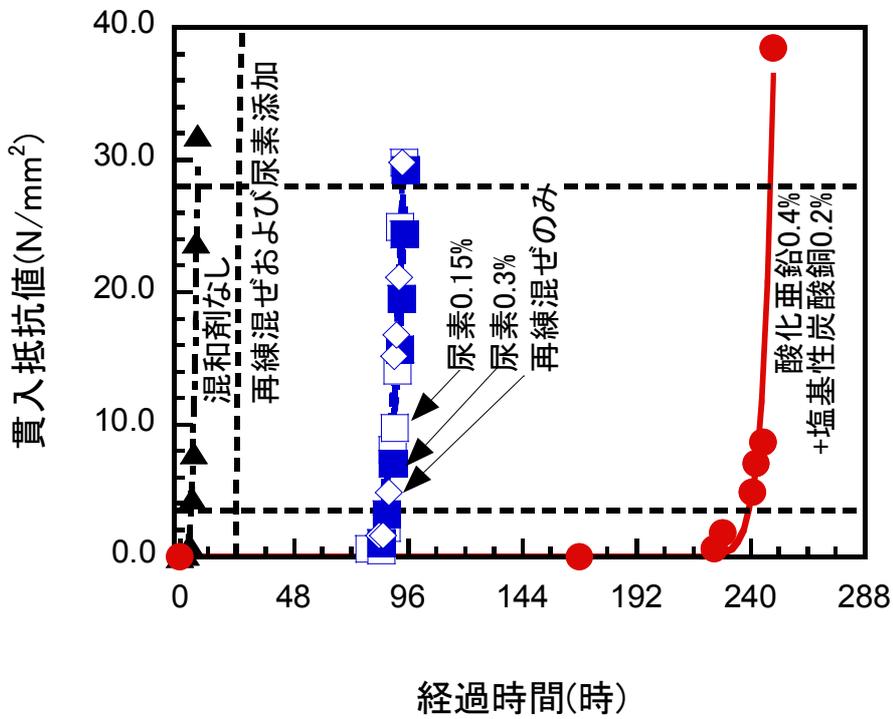


図 4-23 酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛によって凝結遅延したモルタルの再練混ぜ試験

#### 4-4 本章のまとめ

有機系凝結遅延剤の中ではグルコン酸とスクロースの遅延効果が高かった。しかし、添加率が高くなると始発から終結までの時間が長くなるという問題があった。

亜鉛化合物の中ではあらゆる添加率で酸化亜鉛が高い凝結遅延効果を示した。始発時間は最大で6日程度まで延長された。

銅化合物の中では添加率1.8%において塩基性炭酸銅が高い凝結遅延効果を示した。始発時間は最大で8日程度まで延長された。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を混合添加すると相乗的に高い凝結遅延効果を示した。始発時間は最大で19日程度まで延長された。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加において凝結遅延効果が最も高くなるのはいずれの総添加率においても酸化亜鉛の添加率が0.3%の場合であった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加において酸化亜鉛の添加率を0.3%以上に高めても凝結遅延効果はあまり増大しなかった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加においては始発から終結までの時間は0.5～0.7日で概ね一定であった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加によって凝結が遅延したモルタルの28日圧縮強度は総添加率が高いものほど低くなった。

グルコン酸とラクトビオン酸の場合は再練混ぜによって凝結が早くなった。スクロースとアスコルビン酸は早くならなかったか、むしろ遅くなった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加によって凝結が遅延したモルタルの場合は、再練混ぜによって凝結が早くなった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加によって凝結が遅延したモルタルの場合は、塩化マグネシウムの添加と再練混ぜによって凝結が早くなった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加によって凝結が遅延したモルタルの場合は、尿素の添加そのものの効果はなかった。

## 参考文献

- 1) 吉川寛和, 綾野克紀, 阪田憲次 : 炭酸銅を用いたコンクリートの遅延特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.91-96, 2001
- 2) Thomas, N.L. , Jameson, D.A. and Double, D.D.: The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.143-153, 1981
- 3) Lieber, W.: The Influence of lead and zinc compounds on the hydration of Portland cement, Proceedings of the Fifth International Symposium on the chemistry of cement, Vol.2, pp.444-454, 1968]
- 4) Wilding, C. W., Walter, A. and Double, D. D. : A Classification of inorganic and organic admixture by conduction calorimetry, Cement and Concrete Research, Vol.14, No.2, pp. 185-194, 1984
- 5) Ziegler F. , Scheidegger A.M., Johnson C.A., Dähn R. and Wieland E. : Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate : X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation, Environ. Sci. Technol. Vol.35, pp1550-1555, 2001

## 第5章 結論

### (1) スラッジ水を用いたモルタルの流動性改善

#### 低分子有機化合物

低分子有機化合物については凝結遅延剤であるグルコン酸、クエン酸およびリンゴ酸はこれを添加したスラッジ水を用いたモルタルのフローを改善する効果が認められた。スラッジ水としての経過日数が長くなるにつれて3者の中の差が大きくなり、7日経過時点ではグルコン酸のみがスラッジ水なしのモルタルとほぼ同等の結果を示した。そのような効果を生むためには0.3%の添加率が必要であった。

ラクトビオン酸とアスコルビン酸はグルコン酸と同等以上のフロー改善効果を示した。

フロー改善効果を示す化合物の場合は水酸化カルシウムの生成量が少ないことから水和反応が抑制されていると考えられた。

温度の影響については、スラッジ水の温度が35°Cの場合にはモルタルのフロー値比の経時的な低下が23°Cの場合に比べて早く、ほとんどの混和剤が3日程度で大幅に低下した。ラクトビオン酸だけが3日でも0日と同等のフロー値比を保持していた。また、ラクトビオン酸は沈降容積の増大と水酸化カルシウムの増大が他の化合物よりも遅かった。

スラッジ水の温度を5°Cにした場合にはフロー値比の経時的な低下は23°Cの場合に比べて遅く、7日経過時点では概ね水道水のみの場合とほぼ同等のレベルを保持していた。しかし、14日経過時点では混和剤間の差が大きくなった。その中ではラクトビオン酸とアスコルビン酸は14日経過時点でも比較的高いフロー値比を保持していた。

スラッジ水の沈降容積とスラッジ水を用いたモルタルのフローとの間には相関関係が認められる場合が多く、沈降容積が小さいほどフロー値比が大きいという傾向が認められた。ただし、相関関係が認められない化合物もあった。

スラッジ水を練混ぜ水の一部として用いたモルタルの28日強度は無添加のモルタルと同等かそれ以上であった。

#### 高分子有機化合物

高分子有機化合物の中ではモルタルの流動性改善効果が大きかったものはイソブチレン・無水マレイン酸共重合体 IBM-6,000、アクリル酸・マレイン酸共重合体塩

PAM-5,000 およびスチレン・マレイン酸共重合体アンモニウム塩 SM-7,000 であった。

このうち SM-7,000 は気泡が多く、また圧縮強度が低かった。

IBM-6,000 とグルコン酸の比較をおこなったところ、モルタルのフロー改善効果については、IBM-6,000 はグルコン酸より低かった。水和抑制効果については両者とも効果があるが、IBM-6,000 はグルコン酸より低かった。スラッジ沈降容積とモルタルのフロー値の関係については IBM-6,000 とグルコン酸は逆の傾向を示した。

IBM-6,000 は添加率を高くするにつれて、モルタルフロー値比が高くなり、水酸化カルシウム生成量が少なくなるが、スラッジ沈降容積は大きくなった。

IBM-6,000 は固形分への吸着量が少ないことを示唆するデータがあり、グルコン酸とは異なる作用でフローを改善している可能性がある。

## 無機化合物

銅化合物の中では塩基性炭酸銅を 0.3% 添加した場合だけが 3 日後のスラッジ水でもある程度のフロー改善効果を示した。それ以外の場合は 2 日間しか効果が維持できなかった。

酸化亜鉛は単独の添加では効果が認められなかったが塩基性炭酸銅との混合添加では効果が認められた。

塩基性炭酸銅 0.6% の場合と酸化亜鉛 0.4% + 塩基性炭酸銅 0.2% の混合添加の場合は 2 日後のスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比は 95% を示した。

酸化亜鉛 0.4% + 塩基性炭酸銅 0.2% の同時添加、塩基性炭酸銅 0.6%、および酸化亜鉛 0.2% + 塩基性炭酸銅 0.1% の混合添加の場合は水和抑制の効果が認められた。

スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量が小さいものほどフロー値比が高い傾向が認められた。

スラッジ水の沈降容積が小さいものほどフロー値比が高い傾向が認められた。

混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルの 28 日強度はほとんどの場合で普通モルタルのそれを上回った。

## (2) モルタルの凝結時間の制御

有機系凝結遅延剤の中ではグルコン酸とスクロースの凝結遅延効果が高かった。しかし、添加率が高くなると始発から終結までの時間が長くなった。

無機化合物としていくつかの亜鉛化合物と銅化合物を検討した。

酸化亜鉛は凝結遅延効果が顕著であり、添加率 2.4% ではモルタルの凝結始発が 6

日に達した。それに比べて塩基性炭酸亜鉛，硝酸亜鉛はあまり効果がなく，硫化亜鉛は全く効果がなかった。

塩基性炭酸銅は特異な凝結遅延効果を有しており，添加率 1.2%までは凝結遅延効果を示さないが，1.8%では凝結始発が 8 日という著しい効果を示した。それに比べて酸化銅（Ⅰ）と酸化銅（Ⅱ）は全く効果を示さなかった。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅を混合添加すると相乗的な凝結遅延効果を示した。酸化亜鉛は上記 3 種類の銅化合物のうち塩基性炭酸銅との混合添加だけが最も高い凝結遅延効果を示した。塩基性炭酸銅は 4 種類の亜鉛化合物のうち酸化亜鉛との混合添加だけが最も高い凝結遅延効果を示した。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅との混合添加においては総添加率 0.9%と 0.6%のいずれの場合も酸化亜鉛が 0.3%の時に最も凝結遅延効果が高かった。最も凝結遅延効果が高い組み合わせは酸化亜鉛 0.3%と塩基性炭酸銅 0.6%であり，凝結始発時間は約 19 日に達した。

凝結遅延性の化合物を添加したモルタルの水和を活性化させる手法について検討した結果，有機系凝結遅延剤がグルコン酸の場合は再練混ぜによっても，硝酸鉄の添加によっても，硝酸マグネシウムの添加によっても凝結時間は短縮され，活性化の効果があると考えられた。ラクトビオン酸の場合も，再練混ぜによっても，硝酸鉄の添加によっても凝結時間は短縮され，活性化の効果があると考えられた。しかしスクロースの場合は再練混ぜの効果が認められなかった。アスコルビン酸の場合は再練混ぜ，硝酸マグネシウムの添加，硝酸鉄の添加のいずれの場合も凝結時間が長くなる傾向にあり，活性化には逆効果であると考えられた。

酸化亜鉛と塩基性炭酸銅の混合添加による凝結遅延の場合は再練混ぜによって凝結時間は短縮され，また，塩基性炭酸マグネシウムの添加によっても短縮された。これらは活性化の効果があると考えられる。尿素の添加は効果が認められなかった。

水和の活性化手段についてはまだ検討の余地が大きく，今後の研究次第では状況が変わることもありうると考えられた。