

セメントの水和反応およびモルタル凝結・強度発現に及ぼすヒドロキシ基・カルボキシ基を含む低分子有機化合物の種類の影響

渡邊, 貴子 / Watanabe, Takako

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院デザイン工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. デザイン工学研究科編 / Bulletin of graduate studies.
Art and Technology

(巻 / Volume)

12

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

8

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030268>

セメントの水和反応およびモルタル凝結・強度発現に及ぼす ヒドロキシ基・カルボキシ基を含む低分子有機化合物の種類 の影響

Influence of Types of Organic Compounds Containing Hydroxy and Carboxy Groups on Cement Hydration Reaction,
Mortar Setting and Strength Development

渡邊貴子

Takako Watanabe

主査 溝渕利明 副査 羽原俊祐

法政大学大学院デザイン工学研究科都市環境デザイン工学専攻修士課程

Functional groups such as hydroxy groups (-OH) and carboxy groups (-COOH) play a significant role in chemical admixtures (high-performance AE water reducers and super-delayers). The purpose of this study was to elucidate the mechanism of the effects of small organic compounds containing these groups on the hydration reaction of cement, setting time, and mortar strength development. The results of this study showed that the effect of organic compounds on the hydration reaction, setting time, and mortar strength development of cement was not significant. In the case of the organic compounds containing carboxy and hydroxy groups at the same time, only the organic compounds (malic acid, tartaric acid, and gluconic acid) except for lactic acid showed delays in setting time and in strength development due to suppression of hydration reaction. The delay was found to be due to a complex mechanism caused by differences in the chemical structures of the organic compounds.

Key Words : *Organic compound, hydroxy group, carboxy group, hydration reaction of cement, compressive strength, initial physical properties*

1. はじめに

近年、コンクリート技術の目覚ましい発展は、新しい化学混和剤の開発に負うところが大きい。中でも超高強度コンクリートの実用化や巨大コンクリート構造物の施工においては、高性能な分散効果を有するポリカルボン酸系有機混和剤の開発、グルコン酸系の超遅延剤の出現が大きく寄与している。コンクリート技術のめざましい発展の一方で、地球温暖化による自然環境への影響は深刻度を増すばかりであり、その対策は喫緊の課題である。製造過程で大量のCO₂を排出するセメントを無駄なく利用する手段として、化学混和剤の重要性は今後もますます高まることが予想される。有機化合物とセメントに関連する既往の研究では、遅延剤による研究が多く、その様々な研究成果が実用化されている。その中で化学混和剤（高性能 AE 減水剤及び超遅延剤）では、ヒドロキシ基 (-OH) カルボキシ基 (-COOH) などの官能基の役割が大きいといわれている。

本研究では、化学混和剤を構成しているヒドロキシ基

及びカルボキシ基などの官能基に着目し、それらの構成割合の大きい低分子の有機化合物を選定し、ヒドロキシ基、カルボキシ基を含む低分子の有機化合物構造を14種類とその組み合わせ2水準を挙げ、官能基がセメントの水和反応及びそれに伴うモルタル凝結・強度発現に及ぼす影響に着目し、そのメカニズム自体の解明を試みたものである。本論文は、上記の検討結果から有機化合物がセメントの水和機構に与える影響について考察を行い、とりまとめたものである。

2. 研究概要

2.1 使用した有機化合物

本研究では、カルボキシ基を含み、炭素鎖が飽和、不飽和の場合、カルボキシ基及びヒドロキシ基を同時に含む場合など有機化合物は14種類及び2種類の有機化合物とその組合せ2水準、合計16種類について検討した。表1に使用した有機化合物の名称、示性式、炭素鎖長、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の数を示す。化学構造から4つ

表-1 使用した有機化合物

試薬名称	示性式	炭素 鎖長	ヒドロキシ基	カルボキシ基
			-OH	-COOH
水			0	0
G1	酢酸	CH ₃ COOH	2	0
	シュウ酸	HOOC-COOH	2	0
	プロピオン酸	C ₃ H ₇ COOH	3	0
	マロン酸	HOOC-CH ₂ -COOH	3	0
	コハク酸	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	4	0
G2	アクリル酸	CH ₂ =CH-COOH	3	0
	マレイン酸	HOOC-CH=CH-COOH	4	0
	フマル酸	HOOC-CH=CH-COOH	4	0
G3	乳酸	CH ₃ -CH(OH)-COOH	3	1
	リンゴ酸	HOOC-CH(OH)-CH ₂ -COOH	4	1
	酒石酸	(CH(OH)-COOH) ₂	4	2
	グルコン酸	C ₆ H ₁₂ O ₅	6	5
G4	ビニルアルコール	CH ₂ =CH-OH	2	1
	エチレングレコール	HO-CH ₂ -OH	2	1
	ビニルアルコール+ アクリル酸	CH ₂ =CH-OH + CH ₂ =CH-COOH	-	-
	エチレングレコール+ マロン酸	CH ₂ =CH-OH + HOOC-CH ₂ -COOH	-	-

のグループに分類した。また、図-1 に、各有機化合物の構造式とグループ分けを示す。グループ 1(以下 G1)はカルボキシ基のみを有する。グループ 2 (以下 G2) はカルボキシ基と二重結合を有する。グループ 3 (以下 G3) はカルボキシ基とヒドロキシ基の両方を有する。グループ 4 (以下 G4) はヒドロキシ基のみを有する。G4 には、さらにカルボキシ基を二つ含むアクリル酸、マロン酸との混合した場合についても検討した。

2. 2 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメント (太平洋セメント社製)、水は工業用純水を使用した。モルタル用の細骨材は、大井川水系陸砂 (表乾密度 2.59g/cm³, 粗粒率 2.71, 吸水率 1.94%) を使用した。

2. 3 水和試料の作製

20℃恒温室で、水セメント比 0.4 にてセメントペーストを作製し、小分けして、所定の材齢毎に、多量のアセトンを用いて水和を停止し、ろ過後アセトン洗浄し、40℃恒温槽にて、恒量になるまで乾燥した。1000℃の電気炉にて強熱減量を測定し、加熱後の質量を分母として結合水量を求めた。有機化合物はセメントに対して 100%純度で 0.25%になるように添加した。

2. 4 水和生成物に占める水の分子量について

結合水量は、セメント水和物の種類により変動するものである。実際に考察を行う際には、材齢により生成される水和物が異なることを考慮して、結合水量とセメントの反応量を考える必要がある。セメント水和物の分子量における水分子の割合を表-2 に示す。材齢 2H までの水和生成物は Aft (エトリングaid) であり、強熱減量ベースで考えると分子量に対して水の分子量が 85%と高い。4H~14H の間の主な水和生成物は、C-S-H と Ca(OH)₂である。C-S-H の割合が 45%、Ca(OH)₂が 32%と Aft に比べて水の占める割合が低い。その後、14 時間を超えると C-S-H が徐々に AFm (モノサルフェート) 53%へと置き換わっていく。

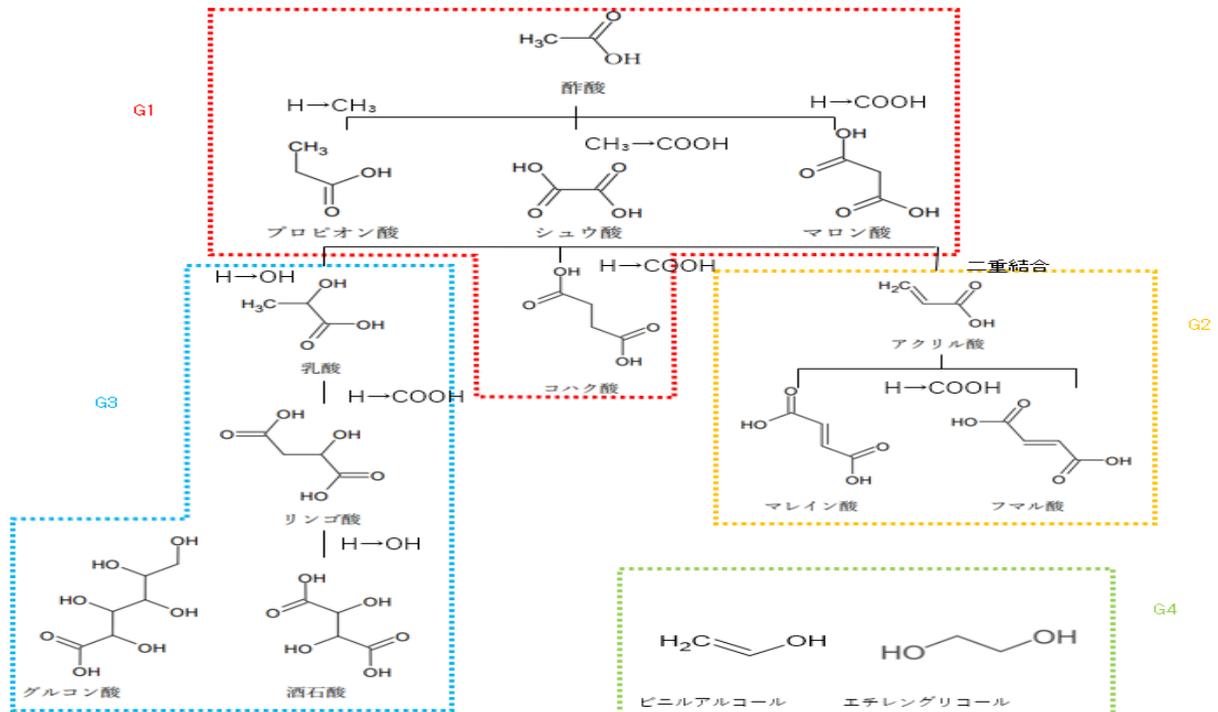


図-1 有機化合物のグループ分け

表-2 水和生成物に占める水の分子量の割合

名称	化学式	分子量	水の分子量	水の割合	igloss Base の水割合
C-S-H	1.8CaO · SiO ₂ · 4H ₂ O	233.674	72.064	0.31	0.45
AFt	C ₃ A · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O	1255.13	576.512	0.46	0.85
AFm	C ₃ A · CaSO ₄ · 12H ₂ O	622.53	216.192	0.35	0.53
CH	Ca(OH) ₂	74.1	18.016	0.24	0.32

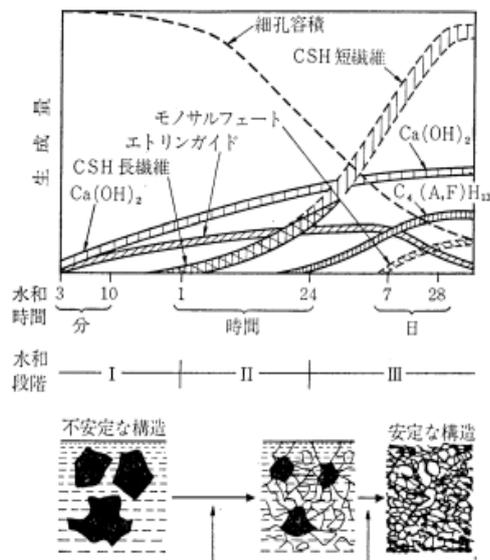


図-2 セメント硬化過程における水和相の生成¹⁾

2. 5 モルタルの圧縮強度試験及び凝結試験

水：セメント：細骨材比を0.5：1：2とし、練り混ぜ及び強度試験は JIS R5201 セメントの物理試験に従い実施した。凝結試験は JIS A1147 に準拠した。

2. 6 Ca²⁺測定試験

堀場製作所製のカルシウムイオンメーターAQUATWIN-CA-11で測定を行った。

測定試料は、100CCのプラスチックに水80g、セメント20gを混ぜ、シリンジで5CCを抽出して、シリンジフィルターで濾過した試料を測定した。

2. 7 全有機炭素測定

島津製作所製全有機炭素計(TOC-VCSH)で測定を行った。測定試料は、セメント20g 水80g 試薬はセメントに対して0.25%計測サンプル2種類 ①有機化合物のみを純水と攪拌②有機化合物とセメントを混濁したもの(材齢1D)を作成しその差異について考察した。

2. 8 X線回折試験

リガク株式会社製のXRD(SmartLab)製全自動多目的X線回折装置を使用して行った。結合水量測定で使用した試料のうち無添加、G3、コハク酸、フマル酸の材齢4H、材齢7H、材齢4Dの計測を行い、水和生成物の種類を測定した。

2. 9 走行査頭顕微鏡試験

計測は日立製作所製FE-SEM Regulus8220で行った。X線回折でCa(OH)₂の生成の抑制が認められた有機化合物を中心に、遅延が確認される材齢4H、7Hと遅延が回復する4Dについて観察を行い、比較を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 有機化合物がセメントの水和反応に及ぼす影響

グループ毎の有機化合物添加したセメントペーストの結合水量の変化を図-2に示す。セメント水和物の種類により、結合水量は変動するが、結合水量の多寡はセメントの水和反応量の指標となる。

2時間までの結合水量の増加はエトリンガイトなどのアルミネート水和物が寄与し、それ以降の結合水量にはC-S-Hが寄与する。

カルボキシ基のみのG1、炭素鎖に二重結合を含みカルボキシ基を含むG2、ヒドロキシ基を含むG1の混合のG4では、僅かな変動はあるが、無添加の水の場合とほぼ同等に材齢に伴い、結合水量は増加していることがわかる。有機化合物内にカルボキシ基及びヒドロキシ基をともに含有するG3で、特に、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸において、材齢4Hから4Dの間で結合水量の上昇が鈍化し、水和反応が抑制されている。材齢7Dでは無添加の場合と同じ値に回復している。G3において乳酸はほぼ、無添加と同様に材齢に伴う結合水量の変化と一致する結果となった。リンゴ酸、酒石酸及びグルコン酸は材齢4Hから材齢7Dの間にセメントの水和反応が抑制していることがわかる。

3. 2 有機化合物が圧縮強度及び凝結時間に及ぼす影響

結合水量と同様に、圧縮強度の影響を有機化合物のグループごとに整理した結果を図-3に示す。G1、G2、G4において、有機化合物を添加し水準に対する各材齢での強度が無添加に比べて増減するものの、材齢に伴い強度は増進する結果となった。これらの有機化合物の圧縮強度への影響は比較的小さいと考えられる。G3について、乳酸はほぼ、無添加の水準と材齢28Dまで同様な強度発現を示す。一方、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は材齢1Dの圧縮強度が無添加の場合よりも、低い結果となった。リンゴ酸の場合は、材齢7Dまで圧縮強度が無添加を大きく下回るものの、材齢28Dでは無添加とほぼ同等の強度を示した。一方、酒石酸及びグルコン酸では強度の増進は、材齢28Dにおいても下回る結果となった。

G3の水準で結合水量と圧縮強度の関係を図-5に示す。結合水量が15%以下では、圧縮強度が10N/mm²以下であり、結合水量の増加に伴い、G1、G2、G4及び乳酸について圧縮強度は著しく増加しており、乳酸を除いたG3の遅延性を示す有機化合物の同一結合水量における圧縮強度については、多少のばらつきはあるものの、結合水量と圧縮強度の間には高い相関関係がある。

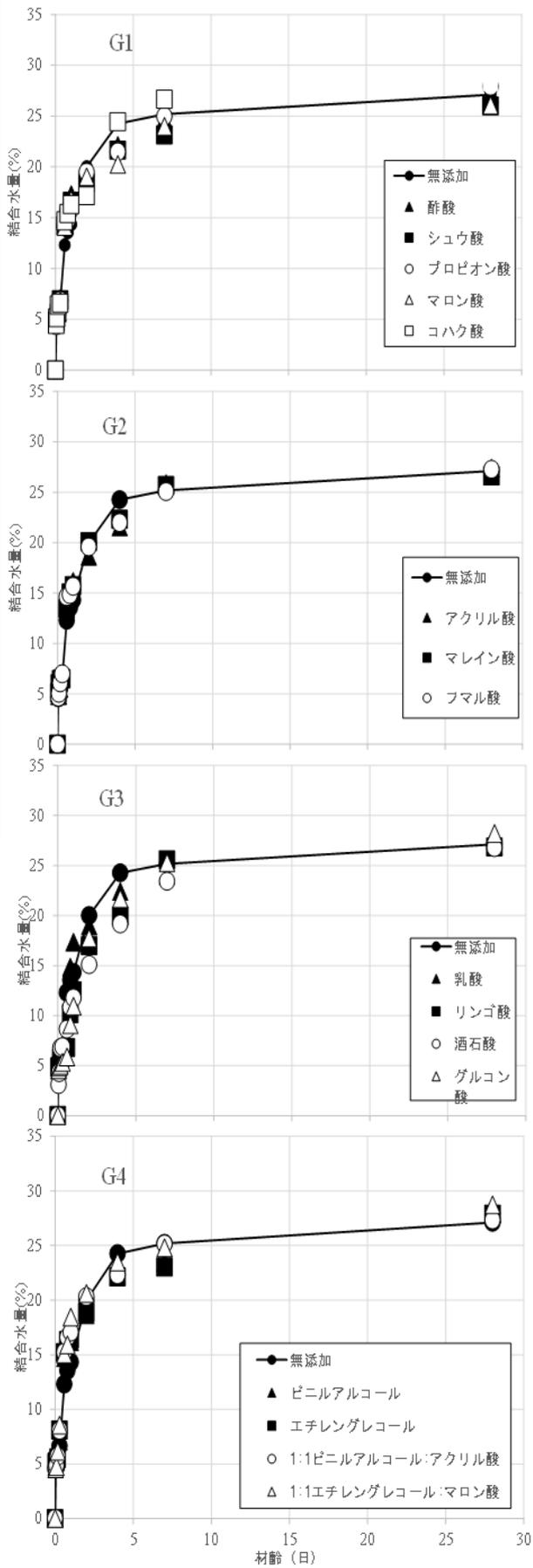


図-3 結合水量

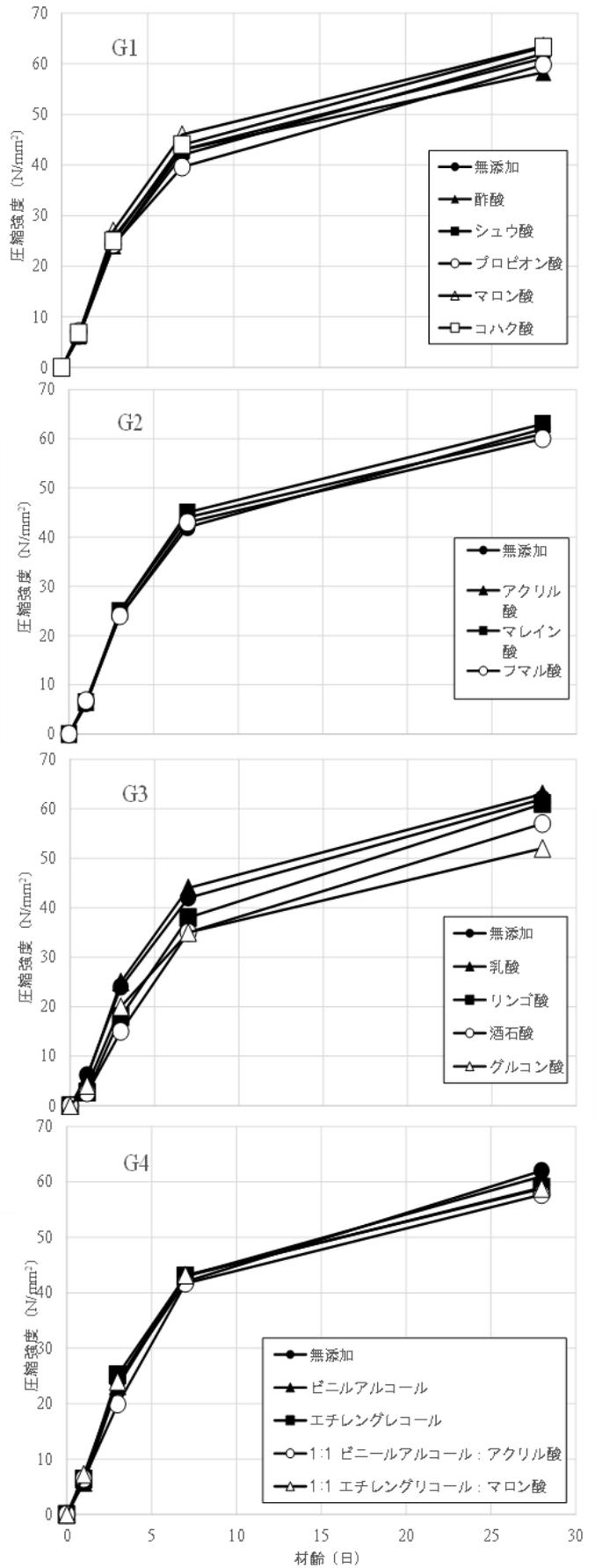


図-4 圧縮強度

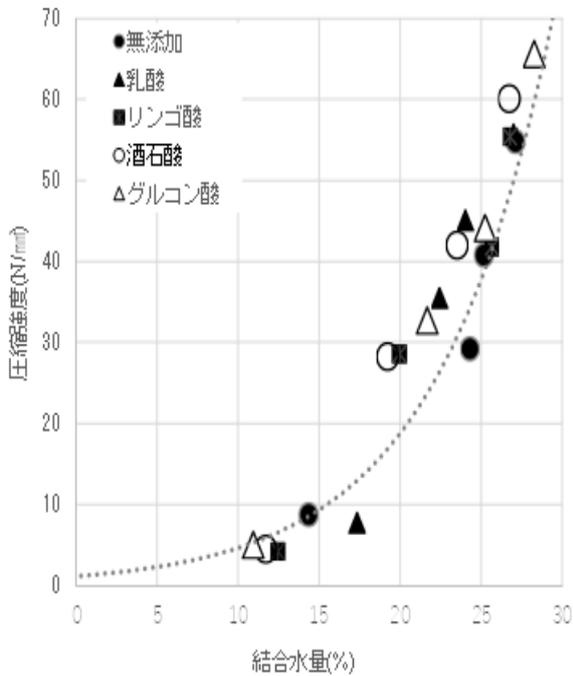


図-5 結合水量と圧縮強度の関係

無添加及び G3 の添加時の凝結試験の結果を図-6 に示す。無添加と比べ、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸の順に、始発に相当する貫入抵抗値 3.5N/mm²、終結に相当する抵抗値 28N/mm²に達する時間が著しく遅延していることがわかる。グルコン酸の場合には試験後 45 時間においても貫入抵抗値は 3.5N/mm²に達せず、測定不能となり、圧縮強度試験とはほぼ同様な傾向を示した。

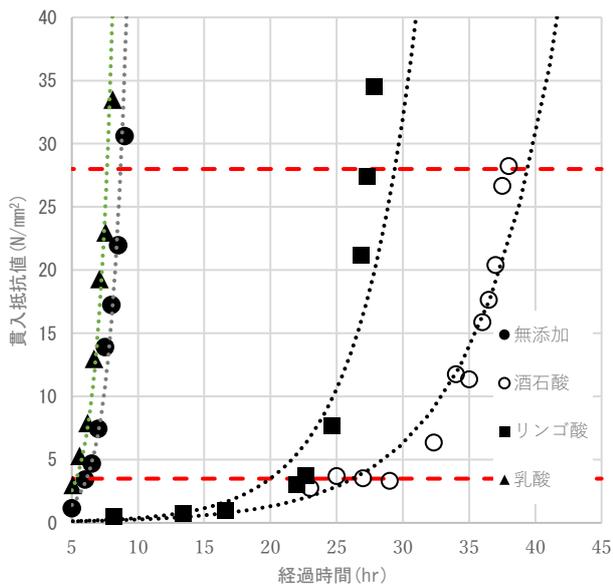


図-6 凝結試験

3. 3 有機化合物の構造とセメント水和及び物性との関係

14 種類の有機化合物及び 2 種類の組合せ合計 16 種類の低分子有機化合物を用い圧縮強度試験、凝結試験を行った結果、分子内に、カルボキシ基及びヒドロキシ基とともに含む G3 の有機化合物のうち、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、2H から 4D 程度の間、セメントの水和反応を抑制することにより、凝結時間、圧縮強度発現を低下させていることがわかった。また、G3 において乳酸はセメントの水和反応をほとんど抑制しないことも明らかとなった。

既往の研究から、分子構造内に有する官能基によってはセメントの水和反応の遅延性を生じさせることが明らかとなっており、セメントの水和を遅延させる有機化合物として、オキシカルボン酸、ケトカルボン酸類、糖アルコール類、糖類等があげられている²⁾³⁾⁴⁾。

凝結遅延のメカニズムについては、齊藤⁵⁾らの既往の研究から、①吸着説、②沈澱説、③錯塩形成説、④形成抑制説があり、現象を一つのメカニズムで説明することは難しいとしている⁴⁾。原田らは、硝酸マグネシウムなどの金属塩をクエン酸などで凝結遅延されたセメントペーストに混合することにより、クエン酸とマグネシウムが化合して沈殿物を生成し、セメントの水和が促進することを見出した⁶⁾。有機化合物の中にはカルシウムなどの金属イオンと錯塩を形成することが知られており、笠井は、錯塩の生成には液相からのセメント水和物の結晶生成を阻止する働きがあり、錯塩の形でセメント粒子の表面に吸着される可能性を示唆している⁷⁾。

これらを要約すると、遅延性をもたらす有機化合物の種類により、メカニズムが異なる場合もあり、一つの説では説明できず、複合的な作用の影響が考えられる。

G3 の有機化合物の遅延作用が生ずる時間が 2H から 4D の間であることから、エーライトの水和反応を抑制した可能性が高い。エーライトの水和が活発に行われるためには、練り混ぜ水中の Ca²⁺濃度を高く保持される必要がある、エーライト自身の水和反応により連続して Ca²⁺が放出される必要がある。

そこで、本検討では練り混ぜ後の Ca²⁺濃度を、コンパクトカルシウムイオンメーター（株式会社堀場製作所 LAQUATWIN-CA-11）を用いて測定を行った。

測定結果を図-7 に示す。リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸では、無添加及び乳酸を含む他の有機化合物と比べ、Ca²⁺の量は低い値を示した。

これらの有機化合物が、無添加の場合のセメント練混ぜ水に存在している Ca²⁺濃度を下げていることが確認できる。

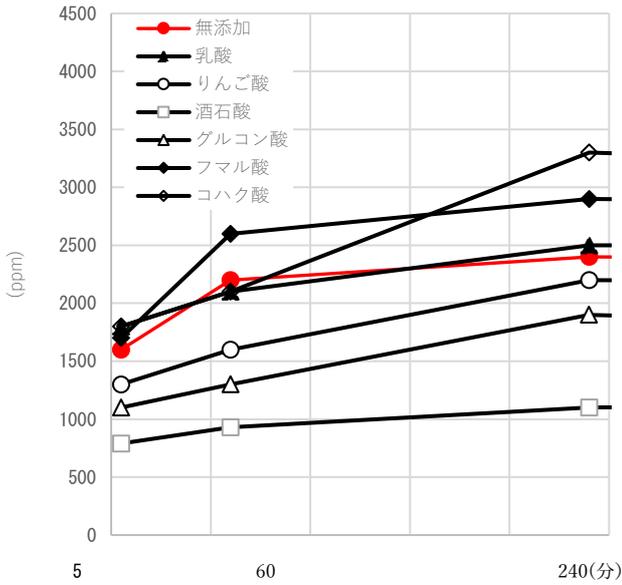


図-7 Ca²⁺イオンの濃度

セメント懸濁液（水：セメント比＝4：1）を用い、有機化合物の溶存濃度を、TOC(全有機炭素計)により測定した。その結果、セメントを懸濁しなかった有機化合物中の有機炭素濃度と比較すると、グルコン酸、リンゴ酸、酒石酸は、48%、64%、80%が溶液内に残っており、残りはセメントへの吸着が認められた。

無添加及び乳酸を含む他の有機化合物では、セメント懸濁液の有機化合物の溶存濃度は、セメントを混合していない溶液濃度とほとんど変わらず、有機化合物は全量、セメントを含む練混ぜ水に溶存する結果となった。このことから、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸ではそれぞれの有機炭素量が減少しており、有機化合物の20-50%がセメントに吸着していることがわかる。

結合水量測定より、遅延性が認められた乳酸以外のG3のグルコン酸、酒石酸、リンゴ酸とフマル酸、コハク酸についてX線回折により測定を行い、材齢毎の水和生成物についての解析を行った。その結果、エトリンガイドのピークについては、全ての有機化合物で無添加より大きいことが確認された。エトリンガイドの水和が活発になる材齢2Hまでの水和反応が促進されたことが推測される。Ca(OH)₂については、材齢4Hではグルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸が、材齢7Hでは酒石酸、リンゴ酸、フマル酸がCa(OH)₂のピークが確認できなかった。このことから、グルコン酸は4Hまで、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸については材齢7HまでCa(OH)₂の生成を抑制していることがわかる。X線回折の結果を表-3に、Ca(OH)₂のピークの結果を図-8に示す。

X線回折の結果を確認する目的で、走行査頭顕微鏡試験を行った。Ca(OH)₂が抑制されている試料については観察結果からも水和が抑制されている様子が確認された。

表-3 X線回折の結果

水和生成物 種類	材齢	エトリンガイド			水酸化カルシウム		
		4H	7H	4D	4H	7H	4D
水（無添加）		-	+	-	+	++	+++
グルコン酸		+	++	+	-	++	+++
リンゴ酸		++	++	-	-	-	+++
酒石酸		++	++	+	-	-	+++
乳酸		+	++	+	+	++	+++
コハク酸		++	++	+	+	++	+++
フマル酸		++	++	+	-	-	+++

ピークが大きい ++>+>+>- ピークなし

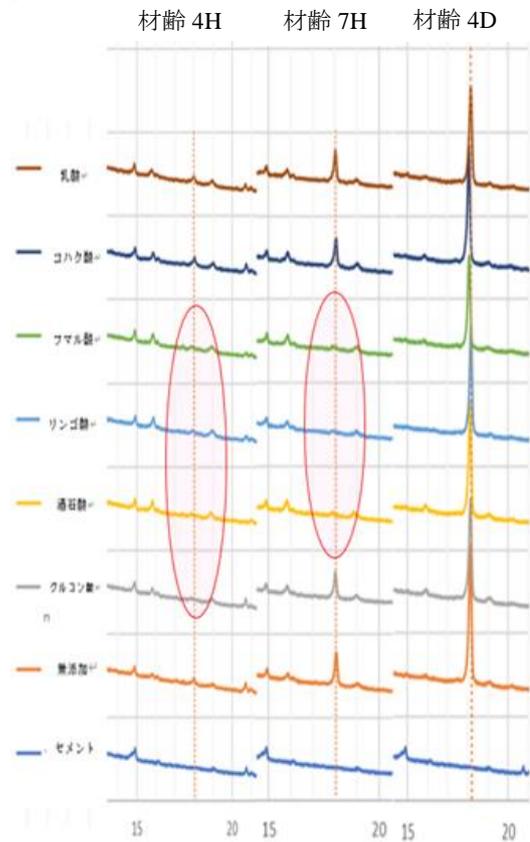


図-8 Ca(OH)₂のピークについて

3.4 有機化合物の分子構造とセメントの水和と物性の関係について

遅延性を持つグルコン酸、酒石酸、リンゴ酸の分子構造と、同じ官能基の構造を持つ乳酸が遅延性を示さない要因について検討する。これまでの試験結果を表-4に示す。

乳酸の特徴は、遅延性を示すグルコン酸、酒石酸、リンゴ酸よりも分子量が少なく、炭素鎖長も一つのみである。

表-4 試験結果

分類	化学構造			分子量	結合水量	強度試験	TOC	Ca(OH) ₂	X線回折	結果
	炭素鎖長	COOH	OH							
有機化合物名称					遅延性	強度発現 材齢7日まで	吸着	キレート の形成	Ca(OH) ₂ の抑制	遅延種類
グルコン酸	6	1	5	196.16	+++	-	+++	+++	+++	吸着、錯塩
酒石酸	4	2	2	150.09	+++	-	+	+++	+++	吸着、錯塩
リンゴ酸	4	2	1	134.08	+++	-	++	+++	+++	吸着、錯塩
乳酸	1	1	1	90.08	-	+++	-	-	-	遅延しない
コハク酸	4	0	2	118.09	-	+++	-	-	-	遅延しない
アマル酸	4	0	2	116.07	-	+++	-	-	+++	遅延しない

遅延性を示す有機化合物については、分子量が多く、炭素鎖長も長い。また、TOC 測定、X 線回折、カルシウムイオン測定等の試験結果から、吸着と錯塩の形成等の複合的な能力を持っていることが明らかとなった。(表-4)

これらの違いを確かめるため乳酸とそれ以外の化学構造について考察を行った。

G3 の有機化合物の化学構造式を図-9 に示す。

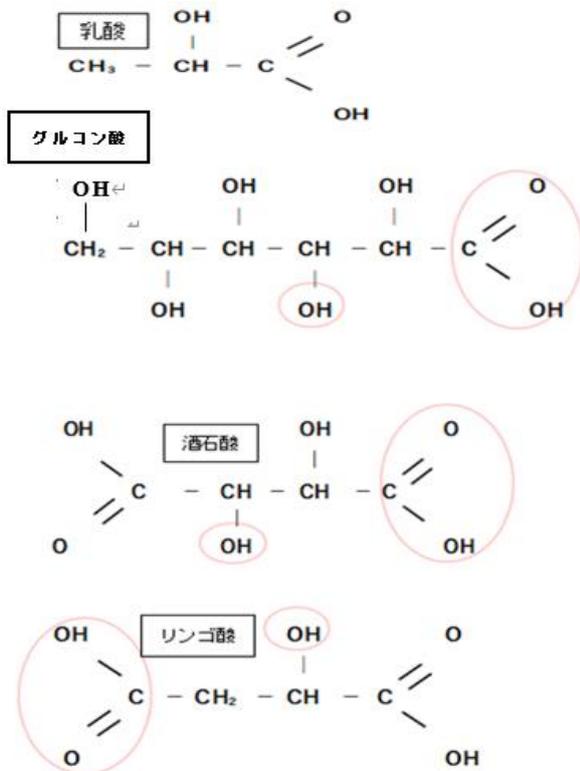


図-9 G3 の化学構造式

乳酸は、分子構造が短く、カルボキシ基とヒドロキシ基が隣接し直接CHを挟んでいることが確認できる。一方で、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸は分子構造が乳酸より長く

カルボキシ基とヒドロキシ基が直接CHを挟むのではなく、もう一つのCHを介して挟んでいることがわかる。同じ官能基を持ちながら能力が異なるのは、このような分子構造的な違いが影響していると推測される。

4. まとめ

本研究によって得られた結果を以下に述べる。

1) G1 に属する有機化合物の水和反応については、結合水量測定試験の結果から、材齢 7H までは、無添加よりやや高い結合水量の値を示している。材齢 2D から 4D においては、無添加よりも低い値を示したことから、G1 の有機化合物は水和初期にエーライトの水和を促進させていると推測される。2D~4D にかけて水和は穏やかになり、無添加よりも低い値を示す。28D には全ての有機化合物の結合水量が無添加と同等の水準に回復していることから、G1 の水和反応への影響は認められなかった。

モルタル強度発現については、全ての材齢について、無添加とほぼ同じ値を示したことから G1 は全試薬、圧縮強度発現に影響がないことが分かった。

2) G2 に属する有機化合物の水和反応については、結合水量測定試験の結果から、材齢 4H~1D までは、無添加と比べ G2 の全ての有機化合物が、高い結合水量値を示しているのに対し、2D~4D まではすべての有機化合物が、無添加よりも一時的に結合水量の数値が低くなった。このことから、水和初期のエーライトの水和反応を促進したものの、その後は水和反応が無添加に比べて鈍化することが分かった。7D 以降は結合水量の数値が無添加とほぼ同様に回復していることから、G2 は水和反応への影響は小さいといえる。

モルタル強度発現性についても、全ての材齢で、無添加とほぼ同じ値を示した。G2 も G1 と同様に、圧縮強度発現に影響がないことが分かった。

3) G3 に属する有機化合物の水和反応については、G1、G2 の傾向と異なり、材齢 4H から乳酸以外のグルコン酸、リンゴ酸、酒石酸において、結合水量が無添加を大きく下回る結果となりエーライトの水和反応が抑制されていることが確認された。

乳酸については、無添加とほぼ同様の結果となり水和反応への影響はほとんどないといえる。

遅延した有機化合物のうち酒石酸については、材齢 1H から 2H において、無添加よりも低い数値を示し、4H、7H において、一時的に無添加よりも高い値を示していることが確認された。この影響は凝結試験結果にも表れており、機械による凝結試験では、機械が 2H~4H の急激な結合水量の伸びに反応してしまい、2 回連続で失敗する結果となった。材齢 1H~2H の水和生成物は、エトリンガイドが生成される時期であり、酒石酸においては、他の G3 の有機化合物と異なり、エトリンガイドの生成も抑制している可能性があることが推測された。

モルタルの強度発現性については、リンゴ酸、酒石酸、

グルコン酸は材齢 1D の圧縮強度は低く、リンゴ酸の場合は、材齢 7D まで圧縮強度は無添加を大きく下回るものの、材齢 28D までに無添加および乳酸を用いた場合とほぼ同等の強度まで回復する結果となった。一方、酒石酸及びグルコン酸の場合、強度の増進は、材齢 28D においても下回る結果となった。リンゴ酸は初期水和時期の強度発現性に影響があり、グルコン酸、酒石酸においては、材齢 28D においても影響が続くことが分かった。

4) G4 に属する有機化合物の水和反応については 14H～1D までは G4 全てが無添加よりも高い数値を示す結果となった。2D 以降は、ビニルアルコールとエチレングレコールのアルコール類は、材齢 7D まで、無添加よりも低い数値となった。28D では、G4 の全てが無添加と同等の値を示していることから、水和への影響は少ないと考えられる。

モルタル強度発現性についても、全ての材齢で、無添加とほぼ同じ値を示した。G4 も G1, G2 と同様に、圧縮強度発現に影響がないことが分かった。

5) 凝結性状については、無添加と比べリンゴ酸、酒石酸、グルコン酸の順に、始発に相当する貫入抵抗値 3.5N/mm^2 、終結に相当する抵抗値 28N/mm^2 に達する時間が著しく遅延する結果となった。

結合水量の増加に伴い、G1, G2, G4, 及び乳酸について圧縮強度は増加しており、乳酸を除いた G3 の遅延性を示す有機化合物の同一結合水量における圧縮強度については、多少のばらつきはあるものの、結合水量と圧縮強度の間には高い相関関係がある。同一結合水量でも強度発現に変動があるのは、硬化体の水和組織への影響、セメント水和物の種類や大きさ、量、生成場所の偏りなどが影響していることが関係していると思われる。

6) 遅延性を示した G3 の有機化合物のリンゴ酸、酒石酸、グルコン酸は、カルシウムイオン測定の結果から、カルシウムイオンの減少が確認でき、溶液中の Ca^{2+} を構造内に拘束する能力（キレートなどの形成）があることが分かった。

X 線回折の結果から、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸には、無添加と比べて、グルコン酸は 4H、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸は 7H まで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが確認されないことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成を一次的に抑制する能力があることが分かった。エトリングайдについては、検討を行った全ての有機化合物で、無添加よりも材齢 4H と 7H で高いピークを示したことから生成が進んでいることが確認された。

X 線回折の結果を踏まえ、SEM 観察により、無添加、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸について観察を行った。観察の結果から X 線回折の結果と同様に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が抑制されていることが確認された。

7) 全有機炭素計の測定結果により、乳酸以外の G3 は、セメントを入れた系では、有機化合物の量が減っていたことから、セメントへの吸着が確認された。グルコン酸と

酒石酸、リンゴ酸にはセメント鉱物表面の Ca と結合する力があり、エーライトを表面被覆し、吸着する能力があることも明らかとなった。

8) G3 の有機化合物において、乳酸は、分子構造が短く、カルボキシ基とヒドロキシ基が隣接し直接分子を挟む構造だが、グルコン酸、酒石酸、りんご酸は分子構造が乳酸よりも長い上、カルボキシ基とヒドロキシ基が直接分子を挟まず、もう一つの分子を介して分子を挟む構造である。この分子構造の違いが、有機化合物の能力の違いを生み出す原因の一つであると推測される。

5. 今後の課題

同じ官能基（カルボキシ基、ヒドロキシ基）を持ちながら遅延しない乳酸とそれ以外の G3 の間では、凝結の遅延や強度発現性に大きな違いがあることが分かったが、その要因の一つとして分子構造の違いが上げられる。

有機化合物に関する既往の研究は、官能基の組み合わせや、化学構造の検討に留まり、分子構造まで踏み込んだ検討はなされていない。今後は分子構造も含めた検討を行うことで、未だに分からないことが多い有機化合物とセメントの水和メカニズムの解明の手かかりとなることが期待される。

謝辞：研究を行うにあたり、たくさんのご指導、ご鞭撻をいただきました溝淵利明教授、羽原俊祐教授に心より感謝申し上げます。また、研究を進めるにあたり、多大なご協力を頂いたコンクリート材料研究室の皆様にもここでお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 真嶋光保, 幸左賢治, 大野定俊「繊維補強セメント/コンクリート複合材料」技報堂出版, 1994, 5
- 2) 伊藤真純, 竹内徹: No. 14 遅延及び超遅延のメカニズム, セメント・コンクリート化学とその応用 (セメント協会) pp. 86-91, 1987
- 3) 竹内徹, 長瀧重義, 大即信明, 田麦典房「凝結遅延性に及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. 5
- 4) 鈴木節三, 西晴哉: 糖類ならびにその他の有機酸がセメントの水和に及ぼす影響, セメント技術年報 No13. pp160-170. 1959
- 5) 齊藤忠, セメントの凝結遅延剤に関する研究事例, コンクリート工学, Vol. 51, No. 10, pp. 841-846, 2013
- 6) 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
- 7) 笠井順一, セメント化学概論 (その4) コンクリート工学 Vol22, No2, pp50-55. 1984