

セメント固化におけるペーストの流動性に影響する 化学物質についての調査

Investigation of Chemical Substances Affect
the Fluidity of Paste on Cement Solidification

谷口 拓海 松本 早織 平木 義久 佐藤 淳也
藤田 英樹 金田 由久 黒木 亮一郎 大杉 武史

Takumi TANIGUCHI, Saori MATSUMOTO, Yoshihisa HIRAKI, Junya SATO
Hideki FUJITA, Yoshihisa KANEDA, Ryoichiro KUROKI and Takeshi OSUGI

核燃料サイクル工学研究所
BE 資源・処分システム開発部

Nuclear Backend Technology Development Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories

March 2025

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).
Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.
For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan
E-mail: ird-support@jaea.go.jp

セメント固化におけるペーストの流動性に影響する化学物質についての調査

日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所
BE 資源・処分システム開発部

谷口 拓海、松本 早織、平木 義久、佐藤 淳也、藤田 英樹*、金田 由久*、
黒木 亮一郎⁺、大杉 武史

(2024 年 12 月 5 日受理)

廃棄物のセメント固化で求められる基本的な性能である硬化前の流動性および硬化後の強度特性は、廃棄物に含まれる物質や成分などの化学的作用の影響を受けることが予想される。硬化前の流動性および硬化後の強度特性はセメントの硬化速度に大きく影響されることから、セメントの硬化速度に影響を与える化学物質を対象に着目して既往の知見を調査し、取りまとめを行った。

本報告書ではセメントの流動性に影響を及ぼす化学物質を大きく分類し、無機物質として(1)陰イオン種、(2)重金属等金属元素、(3)セメント混和剤として用いられる無機物質および(4)セメント混和剤として用いられる有機物質の 4 つに整理した。

調査の結果、化学物質によって硬化を促進する効果と遅延する効果に大きく分類されることが分かったが、一部の化学物質ではその添加量によって硬化に与える影響が逆転するものも見られたことから、実際に化学物質を添加し、凝結時間測定を実施した。その結果、硬化促進に寄与するメカニズムが複数あることが分かった。セメントの硬化反応を阻害する化学物質を調査し、セメント固化における混入禁忌成分を検討するための情報を整理することができた。

本報告書は、平成 29 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金（固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発（先行的処理手法及び分析手法に関する研究開発）」のうち、太平洋コンサルタントが日本原子力研究開発機構との委託研究契約により実施した業務成果を含む。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 33

+ 新型転換炉原型炉ふげん

* 株式会社太平洋コンサルタント

Investigation of Chemical Substances Affect the Fluidity of Paste on Cement Solidification

Takumi TANIGUCHI, Saori MATSUMOTO, Yoshihisa HIRAKI, Junya SATO, Hideki FUJITA*, Yoshihisa KANEDA*, Ryoichiro KUROKI⁺ and Takeshi OSUGI

Nuclear Backend Technology Development Department
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 5, 2024)

The basic performance required for solidifying waste into cement, such as fluidity before curing and strength after curing, is expected to be affected by the chemical effects of substances and components contained in the waste. The fluidity before curing and the strength properties after curing are greatly influenced by the curing speed of the cement. We investigated existing knowledge with a focus on chemical substances that affect the curing speed of cement.

In this report, chemical substances that affect fluidity are broadly classified into inorganic substances such as (1) anion species, (2) metal elements such as heavy metals, (3) inorganic compounds as cement admixtures, and (4) organic compounds as cement admixtures.

Based on the investigation, we actually added chemicals and measured the setting time. As a result, it was found that there are multiple mechanisms contributing to accelerated hardening. We investigated chemical substances that inhibit the curing reaction of cement, and were able to compile information to consider ingredients that are contraindicated in cement curing.

Keywords: Cement, Curing Time, Retarder, Heavy Metals, Contraindicated Substance

This work includes the results by Taiheiyo Consultant Co., Ltd. under contract with Japan Atomic Energy Agency.

+ Fugen Decommissioning Engineer Center

* Taiheiyo Consultant Co., Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 調査手法	1
3. 調査結果	1
3.1 陰イオン種（無機物質）	2
3.2 重金属等金属元素（無機物質）	5
3.3 セメント混和剤に用いられる無機物質	7
3.4 セメント混和剤に用いられる有機物質	7
4. 化学物質を加えたセメントの凝結時間測定	8
4.1 実験方法	8
4.2 結果	9
5. 結論	11
参考文献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Procedure	1
3. Result	1
3.1 Anion species (inorganic substances)	2
3.2 Heavy metals (inorganic substances)	5
3.3 Inorganic compounds as cement admixtures	7
3.4 Organic compounds as cement admixtures	7
4. Setting time measurement of cement with chemical substances	8
4.1 Experimental procedure	8
4.2 Experimental result	9
5. Conclusion	11
References	12

表リスト

Table 3.1	陰イオン種（無機物質）の影響のまとめ	16
Table 3.2	重金属等金属元素（無機物質）の影響のまとめ	18
Table 3.3	市販の促進剤、急結剤の成分（無機物質）まとめ	19
Table 3.4	遅延剤の成分例（有機物質）	20
Table 3.5	促進剤の成分例（有機物質）	20
Table 3.6	減水剤の成分例（有機物質）	20
Table 3.7	増粘剤、分離低減剤の成分例（有機物質）	20

図リスト

Fig. 4.1	塩化カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係	9
Fig. 4.2	水酸化カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係	10
Fig. 4.3	炭酸水素カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係	11

1. はじめに

廃棄物のセメント固化で求められる基本的な性能である硬化前の流動性や強度特性は、廃棄物に含まれる物質や成分などの化学的作用の影響を受けることが予想される。今回、特に本業務の主な目的である流動性への影響の調査を目指したが、高分子有機化合物主体の化学混和剤を除けば化学物質が直接的に流動性へ及ぼす影響に関してヒットする既往文献はほとんど無かった。そこで、流動性や強度特性は凝結や硬化特性に大きく支配されるものと判断し、化学物質がセメントの硬化に及ぼす影響もピックアップして既往の知見を調査し取りまとめを行った。調査結果から一部の化学物質を対象に実際にセメントに充填した際の凝結時間測定を行った。

2. 調査手法

調査は、文献検索データベースを用いたキーワード検索により実施した。使用したデータベースは INIS (IAEA) (英文のみ) および J-GLOBAL (日本語および英文) で、それぞれのヒット件数が 300 件以下程度となるようにキーワードを組み合わせた以下の 5 つの検索式で検索し、総計 51 文献を選定して (孫引き文献を含む) 取りまとめた。選定に際しては極力、影響を及ぼす含有範囲が定量的に記載されているものを優先した。

検索条件および検索件数 (調査時期: 2018 年 12 月~2019 年 1 月)

- ・“cementation” and “retarding” and “chemical” and “fluidity” (INIS, 220 件)
- ・“cementation” and “accelerating” and “chemical” and “fluidity” (INIS, 284 件)
- ・“セメント” and “流動性” and “影響” and “化学” (J-GLOBAL, 186 件)
- ・“ポルトランドセメント” and “凝結” and “影響” and “化学” (J-GLOBAL, 78 件)
- ・“ポルトランドセメント” and “凝結” and “流動性” and “化学” (J-GLOBAL, 32 件)

3. 調査結果

調査結果については、物質ごとに以下のとおり分類した。

無機物は化合形態によりまず、①陰イオン種、②重金属等金属元素、の 2 つのグループに分けてまとめた。さらに、③セメント混和剤に用いられる無機成分として、市販の促進剤、急結剤に利用されている成分を別途まとめた。前述のとおり、流動性に影響を及ぼす無機物質に関する文献は非常に少なく、結果的に凝結、硬化への影響の調査結果が大部分を占めた。いずれも、凝結を促進する物質は流動性を低下させる、遅延する物質は流動性を向上させる、として流動性に関連づけることが可能である。

有機物に関しては、流動性向上や凝結コントロールに利用される混和剤が商品としても多いことから、メカニズムも含め流動性や凝結への影響が広く研究されている。ここでは④セメント混和剤に用いられる有機成分として、遅延剤、促進剤、減水剤および増粘剤に分類し、合計 20 区分程度の主要成分を取り上げた。

3.1 陰イオン種（無機物質）

陰イオンに着目して調査した結果を以下に列挙する。また、これらを要約した結果を Table 3.1 に示す。

・塩化物

塩化物は遅延を示す濃度条件がある化合物も存在するものの、ここで取り上げた全ての化合物は、凝結を促進する条件が存在した。

塩化カルシウムは濃度によって凝結に対して両方の影響があり、OPC（普通ポルトランドセメント）に対してセメント比（以下、特に記載が無い場合、濃度はセメント比である）1%以下の場合には遅延効果を示す。添加量が増えると凝結を促進するようになり、3%で瞬結（直ちに硬化してしまうこと）する。促進剤として必要な濃度は概ね2%程度である（Troxell et al. ¹⁾）。portlandite（水酸化カルシウム）が過飽和となるまでに要する時間が短縮される作用が影響しているようである。

塩化ナトリウムは不規則な影響を呈するが、2~3.5%以上の濃度で凝結を促進する（Taylor ²⁾）。

Lea ³⁾はいくつかの塩化物に関して、凝結への影響について言及している。塩化アルミニウムおよび塩化マグネシウムはかなり凝結促進作用があるとし、塩化バリウムと塩化ストロンチウムにはわずかながら凝結を促進するとしている。さらに、アンモニウム、鉄およびコバルトの塩化物は、2%以下で遅延、2%を超えると促進するとしている。

種々の塩化物等を含む海水（31g Cl/L, 2.5g SO₃/L）については、ポルトランドセメントの凝結時間を短縮する（Ghorab et al. ⁴⁾）。

・炭酸塩

炭酸塩はある程度の添加量以上になると促進剤として作用するようである。Lea ³⁾は、炭酸アルカリは1~2%の添加で凝結を強く促進し、始発時間は数分まで短縮するとしている。Regourd ⁵⁾は、メカニズムはよく分からないものの、炭酸ナトリウムと炭酸カルシウムはエーライトの水和を促進するとしている。浜崎ほか ⁶⁾は、吹付けモルタルの急結剤として炭酸ナトリウムを利用する実験を行い、添加量3%で急結したことを報告している。

一方で Lea ³⁾は、0.25%という低い濃度の炭酸カリウムについてはポルトランドセメントの凝結遅延を引き起こすことを報告している。ただし、炭酸カリウムの添加量が大きくなると凝結時間は短くなり、瞬結も可能となる。Taylor ²⁾は、炭酸イオンは濃度によって促進、瞬結だけでなく、遅延も起こすことについて言及し、低濃度で遅延を起こすメカニズムについては、セメント粒子の表面に緻密な保護層を形成するためであるとしている。

・硫酸塩

Lea ³⁾は、希薄な硫酸塩溶液はセメントの硬化特性に顕著な影響は無いとしている。しかしながら、硫酸カルシウム（セッコウ）はセメントクリンカーの凝結、アルミネート相の水和をコントロールするために、セメント産業で使用されており特別な材料であると言える。

Conner ⁷⁾は、廃棄物のセメント固化に際し、gypsum（硫酸カルシウム2水塩）は遅延作用、

hemihydrate（硫酸カルシウム半水塩）は促進作用があると報告している。Lea³⁾はさらに、anhydrite（硫酸カルシウム無水塩）も hemihydrate と同様の挙動を示すことを報告している。4%の gypsum 添加で凝結時間が約 5.5 時間要するところを、同じ添加量の hemihydrate では約 0.5 時間であるとしている。

硫酸ナトリウムについて、Vejmelka et al.⁸⁾は放射性廃棄物のセメント固化試験で、模擬廃棄物として 225 g/L の硫酸ナトリウム溶液を使用し、凝結に遅延の問題が生じなかったことを報告している。

硫酸アルミニウムはポルトランドセメントを急結することが知られている。セメントのカルシウムと反応して急速にエトリンガイトを生成することためである。谷口ほか⁹⁾は、吹付けモルタル用の液体急結剤の主成分として炭酸ナトリウムを利用する実験を行い、2.5%の添加率で急結を達成したことを報告している。

・硝酸塩

Lea³⁾は、希薄な硝酸塩溶液はセメントの硬化特性に特段の影響は無いとしている。

Dole¹⁰⁾は、他の溶液種も同時に含む放射性廃棄物のセメント固化において、低濃度の硝酸イオンはわずかに促進作用を呈するが、1M を超える高濃度では遅延に転じるとしている。

・水酸化物

Way and Shayan¹¹⁾は種々の濃度の水酸化ナトリウム溶液で実験を行っている。濃度 1M までの溶液ではポルトランドセメントの凝結は促進するが、セメント水和物、特にエトリンガイトに変化は見られない。2M の濃度となっても同様に促進が認められ、やはり通常の水和物組成であった。4.5M では、2M 以下のケースと比較しセメントペーストは非常に早く硬化した。その際、水和物にエトリンガイトは認められず、硫酸ナトリウムとモノサルフェート水和物が見られたとしている。

また、0.25～0.8M の水酸化ナトリウム溶液はエーライトの水和を促進することが報告されている (Atkins et al.¹²⁾)。

水酸化カルシウムの添加はセメントの水和を促進し、内川ほか¹³⁾は水和初期から水酸化カルシウムが飽和状態になるためであるとしている。加藤ほか¹⁴⁾は微粉碎した水酸化カルシウムを添加することで、初期の流動性の確保などの特性も併せ持ちながらエーライトの水和が促進されたことを報告している。

・珪酸塩

多くの造岩鉱物としての珪酸塩鉱物はほぼ不活性でありセメント硬化への化学的な影響はほとんど無いが、珪酸ナトリウム（水ガラス）はセメントの凝結を促進する活性化剤として知られる (Troxell et al.¹⁾など)。

・ほう酸塩

広く遅延剤として知られている。0.3% (Bensted et al.¹⁵⁾) ～30% (Jeffrey et al.¹⁶⁾) の広

い範囲で遅延剤として作用している。

Vejmelka et al.⁸⁾は、135.5 g/L のほう酸と 208.2 g/L のほう酸ナトリウムを含む廃液放射性廃棄物のセメント固化試験を行った。前処理である Ca 処理を行わなければ、35 日間経過しても固化しなかった。Ca 処理では $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の生成を確認している。

・リン酸塩

広く遅延剤として知られている。Lea³⁾によると遅延の原因は、リン酸塩化合物がセメント粒子表面に不浸透性の沈着物層を形成するためであるとしている。Benard et al.¹⁷⁾は、 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と K_3PO_4 から調製したオルトリン酸塩溶液中でエーライトの溶解実験を行い、エーライトが溶解し難くなる結果を得ている。これはオルトリン酸イオンがエーライト表面に吸着し易い性質を有するためであるとしている。

Atabek et al.¹⁸⁾は $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を 428 g/L 含む（塩類合計 720 g/L）濃縮した廃棄物のセメント固化を行い、リン酸ナトリウムの一部は、より安定で不溶性のリン酸カルシウムへ転移したと報告している。

ヘキサメタリン酸ナトリウムは分散剤として知られ、地盤掘削における泥水工法においてセメント、ベントナイトを含む泥水の分散に使用した例がある（喜田、川地¹⁹⁾）。

・フッ化物

フッ化物は C_3A （アルミネート相）の水和を促進、エーライトは遅延するとされる。不溶性のフッ化 Ca を容易に生成する（Conner²⁰⁾）。

・ケイフッ化物

ケイフッ化物は遅延剤として知られる。ケイフッ化マグネシウムはかつてコンクリート用の遅延剤として商品化されていた（田麦²¹⁾）。

佐藤ほか²²⁾は、酸化カルシウム（CaO、生石灰）の水和膨張を利用した静的破砕剤の水和を遅延させるためにケイフッ化ナトリウムの遅延作用を利用した実験を行っている。

・アルミン酸塩

アルミン酸ナトリウムはセメントの凝結を促進する。浜崎ほか⁶⁾は、吹付けモルタルの急結剤としてアルミン酸ナトリウムを使用して実験を行い、添加量 3% で急結したとしている。

田沢²³⁾によると、アルミン酸ナトリウムは水中で加水分解して NaOH と $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゾルとなり、これがセメントの水和を促進する。この促進効果は炭酸ナトリウムよりも大きいとしている。

3.2 重金属等金属元素（無機物質）

重金属等の金属元素に着目して調査した結果を以下に列挙する。また、これらを要約した結果を Table 3.2 に示す。

・亜鉛

亜鉛化合物は遅延剤として作用することが広く知られている（Ziegler et al. ²⁴など）。小泉ほか ²⁵は、各種重金属酸化物を OPC に添加し、その水和過程を評価している。水和発熱速度の測定から、酸化亜鉛は 0.1 mM/g OPC 以下の微量でも大きく遅延することを報告している。

遅延のメカニズムはセメント粒子表面に不浸透性の保護層が生成するためとされており、Arliquoie et al. ²⁶はまずエーライト表面に非晶質の $Zn(OH)_2$ 層が形成されるとしている。Lieber ²⁷はセメントからのカルシウム成分と反応が進み $Ca[Zn(OH)_3H_2O]_2$ を生成するとしており、Ziegler et al. ²⁴が言及しているカルシウムと亜鉛の複塩 $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ も同じ物質である。

両性金属である亜鉛は、金属形態で添加してもアルカリ性環境で水素ガスを発生して水酸化亜鉛となり、同様の遅延作用を示す（Troxell et al. ¹）。

・銅

銅化合物には遅延作用が確認されている。2 価の酸化銅 (CuO) に関して Kakali et al. ²⁸は、セメント粒子表面に水酸化銅 $Cu(OH)_2$ が沈着することが遅延の原因であるとしている。上中ほか ²⁹は 1 価の酸化銅 (Cu_2O) を添加した系でも凝結試験を行い、0.3% 添加で遅延を確認している。この結果は 2 価銅との差があまり無く、亜鉛と比較すると効果は小さいとしている。

吉川ほか ³⁰は炭酸銅を添加した凝結試験において、0.1-0.3% で添加量が多くなるほどより遅延することを確認している。また、1 価および 2 価の酸化銅と比較して、セメントに対して同量を添加した場合の遅延効果は炭酸銅の方が大きいと報告している。

Shin et al. ³¹は模擬スラッジのセメント固化試験において、スラッジに塩化銅を Cu 換算 74 mg/g 添加すると、無添加で 8 h だった凝結終結時間が 40~70 h（変動はセメント/スラッジ比による）に大きく延びたことを報告している。

・カドミウム

凝結への影響はほぼ無いと考えられる。Asavapisit et al. ³²は水酸化カドミウムを 10% 添加した系で、小泉ほか ²⁵は酸化カドミウムを 0.1mM/g OPC まで添加した系で、それぞれ凝結への影響を評価しているが、いずれもほとんど影響は無かったと結論づけている。

・水銀

McWhinney et al. ³³は硝酸水銀の 10% 溶液で凝結遅延を報告している。セメント粒子表面に不溶性の酸化水銀 HgO の皮膜が形成され水和を阻害したことが原因であるとしている。

・鉛

鉛化合物は遅延剤として作用することが広く知られている (Tashiro et al. ³⁴など)。

Davis et al. ³⁵は、硝酸鉛 (2 価) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の 10~20%の溶液での遅延を報告している。Thomas et al. ³⁶も $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の添加試験 (0.15~4%/セメント) を行い、添加量が多くなるほどより遅延することを確認している。セメント粒子表面に水酸化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の皮膜が沈着することが原因であるとしている。

Lieber ²⁷は 2 価の酸化鉛 PbO を 0.1~1.0%添加した試験を行い、少量でも強く遅延することを報告している。一方で、4 価の酸化鉛 Pb_2O についてはほとんど凝結に影響しないとしている。

・クロム

クロム化合物は促進効果の報告が多い。3 価の酸化クロム Cr_2O_3 は OPC の凝結を促進する (Heimann et al. ³⁷)。また、アルミネート相 C_3A とセッコウの混合物がエトリンガイトを生成する反応に対しても 10%の添加 (固体比)で促進することが報告されている (Tashiro et al. ³⁸)。Mollah et al. ³⁹は Cr^{3+} イオン (10%溶液) は OPC の凝結を遅延するとし、水和生成物である CSH 中の Si の Cr による置換を報告している。

小泉ほか ²⁵は酸化クロム Cr_2O_3 (3 価) を OPC に 0.1 mM/g OPC までの少量添加した系で水和発熱速度により凝結への影響を評価し、影響はほぼ無かったとしている。一方で上記と同じ条件で CrO_3 (6 価) には若干の促進効果を確認している。

・鉄

酸化鉄 (Fe_2O_3) は凝結始発時間を短縮する (Lea ³)。

・カルシウム, マグネシウム

液相中の Ca^{2+} , Mg^{2+} イオンはセメントの水和を促進する。これは間隙水中のカルシウムが飽和濃度に到達する時間を早めるためである (Taylor ²)。

・バリウム

化学的な性質がカルシウムと類似しているため、セメントの水和過程での問題は少ない (Mattus et al. ⁴⁰)。

・アルミニウム

酸化アルミニウム Al_2O_3 はアルカリ溶液中で陰イオン AlO_2^- を生じ、これがセメントの水和を促進する (Lea ³)。

・ナトリウム, カリウム

エーライトの水和を促進する (Lea ³)。

3.3 セメント混和剤に用いられる無機物質

無機物質のうち硬化促進作用を利用して促進剤あるいは急結剤として市販または検討されたものを挙げた。また、これらを要約した結果を Table 3.3 に示す。

・アルミン酸ナトリウム

3.1 節で述べたとおり、セメントの凝結を促進する。かつてアルミン酸ナトリウムを主成分とする急結剤を複数社が製造・販売していたが、劇物に指定されてからは販売されていない。

・カルシウムアルミネート（アルミン酸カルシウム）

現在市販されている急結剤、促進剤の主成分としては代表的なものである。吹付けコンクリート（細川・魚本⁴¹⁾など）や速硬コンクリート（郭⁴²⁾など）などに使用されている。またアルミナセメントもカルシウムアルミネートであるが、アルミナセメントとポルトランドセメントを混合すると急結することが知られている。

・カルシウムサルフォアルミネート

小島ほか⁴³⁾はカルシウムサルフォアルミネートを主成分とする速硬性混和剤を利用した超速硬コンクリートの検討を行っている。硬化を促進するメカニズムは、エトリンタイトの生成とエーライトの水和促進である。

・硫酸アルミニウム

3.1 節で述べたとおり、セメントから供給されるカルシウムと反応してエトリンタイトを生成することで、急結性を発現することができる。

3.4 セメント混和剤に用いられる有機物質

遅延剤として作用する有機物は多く知られており、Table 3.4 にその例^{44,45)}を示す。遅延効果を示す分子の特徴としては、カルボキシル基（-COOH）や複数のアルコール型の水酸基（-OH）を持つものが多い。

遅延のメカニズムについて、Young⁴⁶⁾は以下の4つに分類している。

- ① 吸着説：セメント粒子表面に遅延剤分子が吸着、水との接触を阻害する。
- ② 錯体形成説：遅延剤分子がカルシウムイオンなどと錯体を形成し、水酸化カルシウムの析出を抑制する。
- ③ 沈澱説：セメント粒子表面に遅延剤分子が不溶性物質として沈澱、水との接触を阻害する。
- ④ 核生成抑制説：遅延剤分子が水酸化カルシウムの結晶核に吸着して、結晶成長を阻害する。

促進剤として作用する有機物の例^{44,47)}を Table 3.5 に示す。有機物では、遅延剤に比べると促進剤は少ない。また、有機系促進剤はその効果は小さいとされている。

減水剤成分の例^{48,49)}を Table 3.6 に示す。多くは高分子化合物であり、多種の製品が販売されている。減水のメカニズムは、減水剤分子がセメント粒子表面に吸着することで粒子が分散するためであり、次の2つの力が作用するためであるとされている。

- ① 電気二重層よる静電反発力
- ② 高分子吸着層の相互作用による立体障害反発力

増粘剤や分離低減剤として作用する有機物の例を Table 3.7 に示す。水中不分離コンクリート（鄭ほか⁵⁰⁾）や高流動コンクリートの材料分離抵抗性向上（阪田ほか⁵¹⁾）などを目的として利用される。

4. 化学物質を加えたセメントの凝結時間測定

調査の結果、陰イオン種（無機物質）においてはその含有量によって硬化に与える影響が遅延か促進で変化することが分かった。例えば、炭酸カリウムの含有量が0.25%までは硬化遅延に作用するが、0.25%を超えると一転、硬化促進に作用することが報告されていた。

結果を踏まえ、情報が少なかったカリウム化合物を対象に、実際にセメントに添加した場合の凝結時間測定を実施した。

4.1 実験方法

使用したカリウム化合物は化学形態の異なる塩化カリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カリウムとした。

これらの化学物質の添加量を0~6%まで変化させて、OPCペーストを作製した。水セメント比は凝結時間に影響を与えるため、0.45で統一した。ペーストの作製は、JIS規格（日本工業規格(2015)JIS R 5201セメントの物理試験方法⁵²⁾）に従って、ホバート型モルタル用混練機を使用し所定の時間混練を行った。OPC粉末と化学物質は粉末状態で予め混合しておき、水と混合させた時刻を“ペーストの練り混ぜ開始”として記録した。

凝結時間の測定にはセメント自動凝結試験機（マルイ製、MIC-308-1-11）を使用した。混練したセメントペーストを容器（容積約200 mL）に入れ、自動凝結試験機にセットした。JIS規格（日本工業規格(2015)JIS R 5201セメントの物理試験方法⁵²⁾）に従い、始発針を貫入させた時に針の先端が底板の上面から1 mmのところ止まる時を“始発”として記録し、ペーストの練り混ぜ開始から始発までの時間を“始発時間”とした。終結については5分間隔で始発針を貫入させた時に針の先端と底板の距離が3回連続で変わらなくなった時の最初の貫入の時間を“終結”として記録し、ペーストの練り混ぜ開始から終結までの時間を“終結時間”とした。

4.2 結果

塩化カリウムを添加した場合の凝結時間の結果を Fig. 4.1 に示す。塩化カリウム添加量の増加に伴い、始発、終結時間が共に短縮する傾向が見られた。また、添加量が 4%を超えると、始発、終結時間は共に概ね横ばいになった。

カリウムは硬化促進剤としての寄与が報告されており、また塩化物については添加率 1%以下では遅延効果が報告されていたが、それ以上になると硬化促進に寄与すると報告されていた。今回試験した塩化カリウムを 6%まで添加した場合においては、未添加と比較して硬化遅延になることは見られず、塩化物 1%による硬化遅延とカリウムによる硬化促進では、カリウムによる硬化促進の影響の方が強く見られたものと考えられる。また、塩化カルシウムでは添加量が 3%を超えると瞬結が見られるとの報告だったが、塩化カリウムでは瞬結は見られなかった。

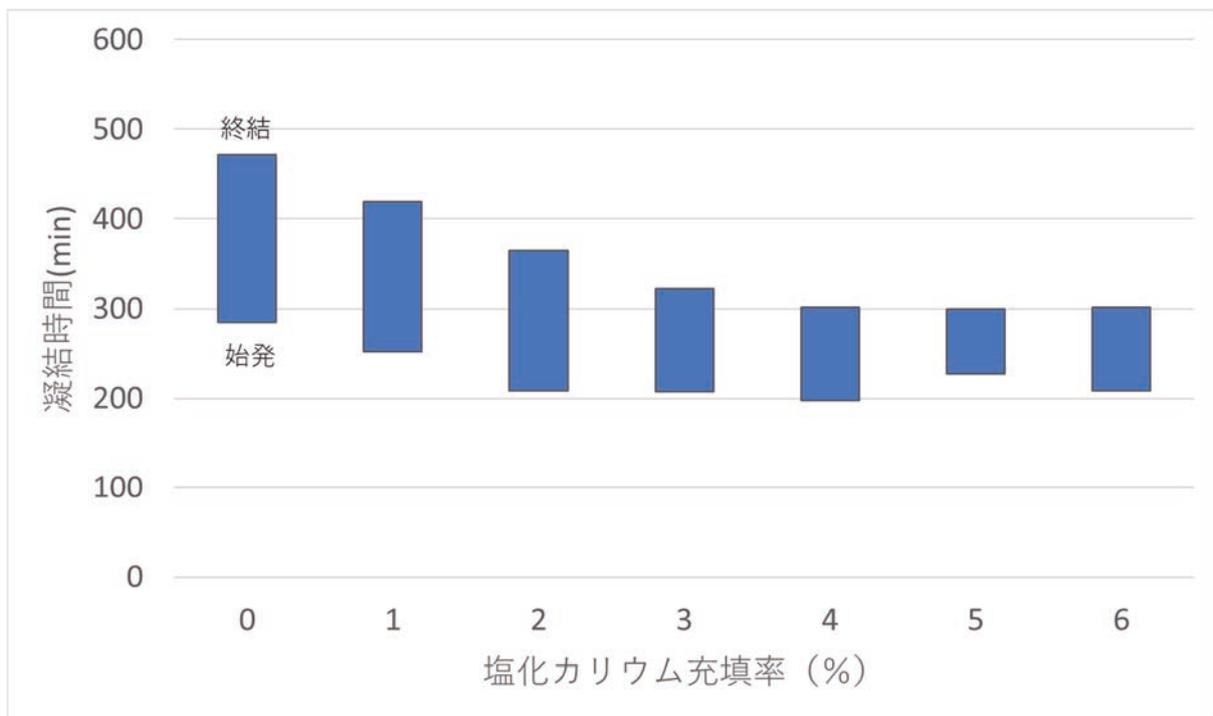


Fig. 4.1 塩化カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係

水酸化カリウムを添加した場合の凝結時間の結果を Fig. 4.2 に示す。水酸化カリウムでは添加量が 1%では始発、終結時間が共に遅延する傾向が見られた。しかし、更に添加率を上げていくと、硬化が促進され、添加率 5%については、始発、終結時間が共に添加無しと比較すると約 1/2 まで短縮された。

共に硬化促進剤として報告されているカリウム+水酸化物の組み合わせであっても添加量が 1%においては未添加の凝結時間と比較して、遅延する結果となった。

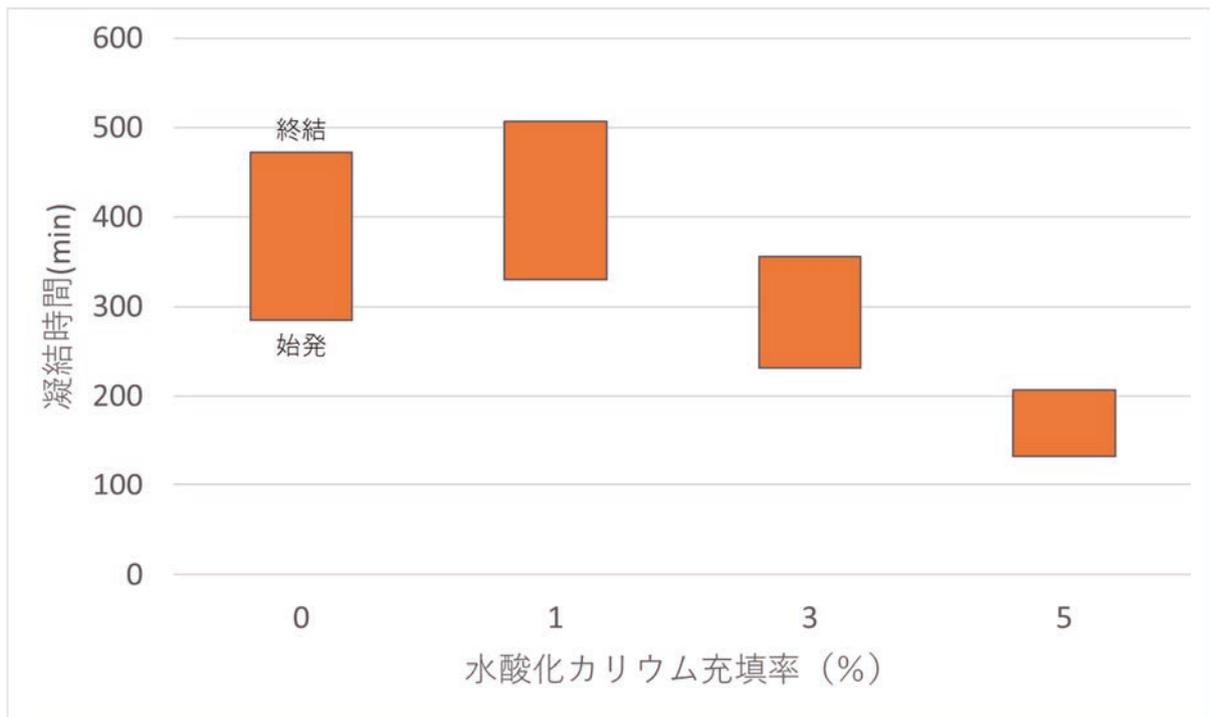


Fig. 4.2 水酸化カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係

炭酸水素カリウムを添加した場合の凝結時間の結果を Fig. 4.3 に示す。炭酸水素カリウムでは始発時間と終結時間で異なる傾向が見られた。始発時間については添加率を 3%まで変化させてもあまり変化が見られなかったが、添加率を5%にすると極端な始発時間の短縮（約 1/3）が見られた。終結時間については添加量の増加に伴い、短縮されていく傾向が見られた。炭酸塩については添加量が 1%以上では硬化促進に寄与すると報告されているが、添加量が 3%までは始発時間にはあまり寄与せず、終結時間のみを促進する効果が見られた。これは他の硬化促進剤としてのメカニズムが異なる可能性がある。

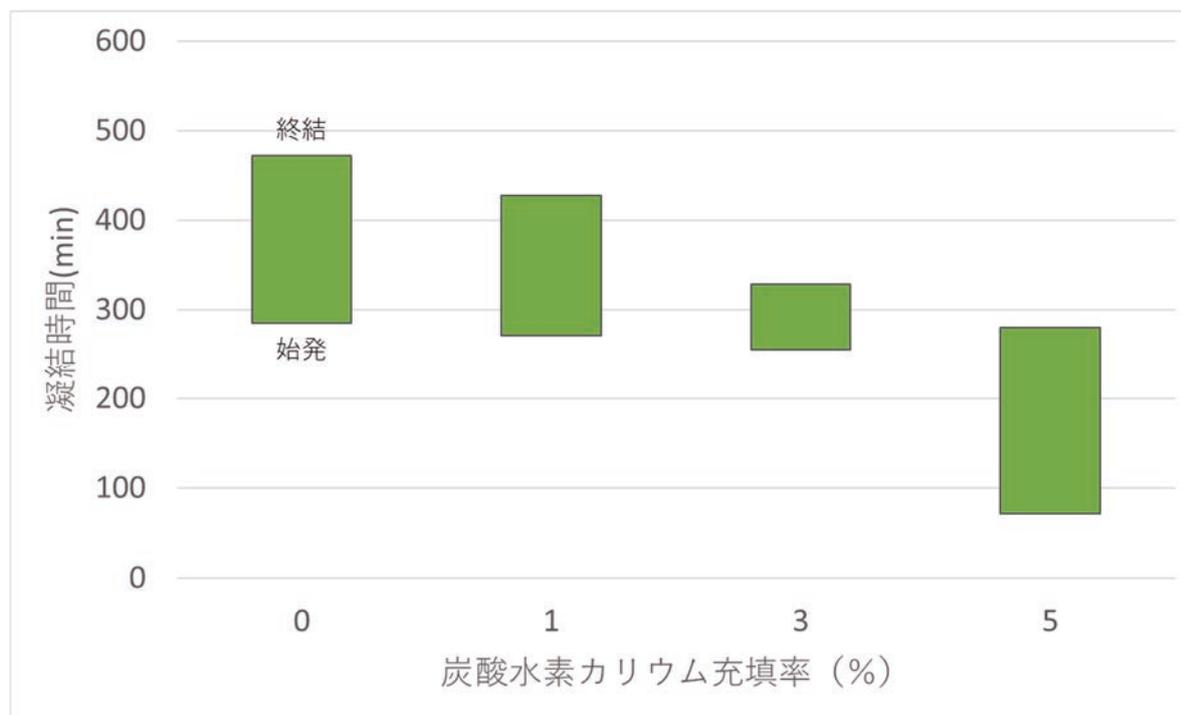


Fig. 4.3 炭酸水素カリウム添加量とセメント始発・終結時間の関係

5. 結論

セメントの硬化反応に影響する化学物質を調査し、セメント固化における混入禁忌成分を検討するための情報を整理することができた。また、実際に化学物質をセメントに添加して凝結時間測定を行った結果から、硬化遅延剤として報告される物質についても凝結時間全体を遅延・促進するものと始発と終結時間に対して異なる効果を示すものがあることが分かった。硬化促進における影響のメカニズムが異なる可能性が示唆された。

以上の結果を用いて、セメント固化技術の適用範囲を検討する上での廃棄物に関する制限値の設定に反映していく。

参考文献

- 1) Troxell, G.E., Davis, H.E. and Kelly, J.W., *Composition and Properties of Concrete*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- 2) Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.
- 3) Lea, F.W., *Chemistry of Cement and Concrete*, Chemical Publishing Company, Inc., Academic Press, New York, 1971.
- 4) Ghorab, H., Hilal, M. S. and Anter, A., *Effect of Mixing and Curing Waters on the Behavior of Cement Pastes and Concrete. Part II : Properties of Cement paste and Concrete*, *Cement and Concrete Research*, Vol.20, 1990, pp.69-72.
- 5) Regourd, M., *L'hydratation du ciment Portland, Le beton hydraulique*, Press de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussees, Paris, 1982, pp.193-221.
- 6) 浜崎廣教, 松下博通, 諫山幸男, 軽砂を用いた吹付けモルタルに関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.49, 1995, pp.814-819.
- 7) Conner, J.R., *Chemistry of Cementitious Solidified/Stabilized Waste Forms*, *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Form*, ed. R.D. Spence, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla., 1992, pp.41-82.
- 8) Vejmelka, P. and Sambell, R.A.J., *Characterization of Low and Medium-Level Radioactive Waste Forms*, *Joint Annual Progress Report*, EUR 9423 EN, Commission of European Communities, Luxembourg, 1984.
- 9) 谷口秀明, 山本泰彦, 福田淳, 川口和義, 吹付けモルタルの強度発現性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.52, 1998, pp.584-591.
- 10) Dole, L.R., *Overview of the Applications of Cement-Based Immobilization Technologies Developed at U.S.DOE Facilities*, *Waste Management'85*, Vol.2, *Proceedings of the Symposium on Waste Management held at Tucson, Ariz., March 24-28*, CONF-850314-62, ed. R.G. Post, 1985, pp.455-465.
- 11) Way, S.J. and Shayan, A., *Early Hydration of Portland Cement in Water and Sodium Hydroxide Solutions : Composition of Solutions and Nature of Solid Phases*, *Cement and Concrete Research*, Vol.19, 1989, pp.759-769.
- 12) Atkins, M., Beckley, N., Carson, S., Cowie, J., Glasser, F.P., Kindness, A., Macphee, D., Pointer, C., Rahman, A., Jappy, J.G., Evans, P.A., McHugh, G., Natingley, N.J and Wilding, C., *Medium-Active Waste Form Characterization of Radioactive Waste Form : The Performance of Cement-Based Waste Systems*, *Final Report Number EUR 13542EN*, Commission of European Communities, Luxembourg, 1991.
- 13) 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 CaO の混合粉砕の効果, 窯業協会誌, Vol.93, No.4, 1985, pp.201-208.
- 14) 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, 2004,

- pp.17-22.
- 15) Bensted, J., Callaghan, I.C. and Lepre, A., Comparative Study of the Efficiency of Various Borate Compounds as Set-Retarders of Class G Oilwell Cement, Cement and Concrete Research, Vol.21, 1991, pp.663-668.
 - 16) Jeffrey, J., Garner, L. and House, W., Cement as a Stabilization Media, Waste Management 91, Vol. II, proceedings of the Symposium on Waste Management held at Tucson, Ariz., February 24-28, ed. R.G. Post, 1991, pp.359-363.
 - 17) 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, 2008, pp.1137-1141.
 - 18) Atabek, M., Bouniol, P.E., Revertegat, E., Oliver, J., Gegout, P. and Jorda, M., Nuclear Waste Immobilization in Cement-Based Materials : Overview of French Studies, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Materials Research Society Symposium Proceeding, Vol.176, ed. V.M.Oversby and P.W.Brown, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990, pp.3-14.
 - 19) 喜田大三, 川地武, 各種の泥水分散剤の性能比較,大林組技術研究所報, No.4, 1970, pp.107-116.
 - 20) Conner, J.R., Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
 - 21) 田麦典房, 遅延と促進, C&C エンサイクロペディア,セメント協会, 1996, pp.135-137.
 - 22) 佐藤雅男, 山田荘太, 川崎久巳, 遅効性破砕剤とその適用, セメント・コンクリート論文集, No.43, 1989, pp.616-621.
 - 23) 田沢雄二郎, 特殊な材料を用いたコンクリート (その 9),II-4 早強剤・急硬剤 (材)・急結剤, コンクリート工学, Vol.24, No.6, 1986, pp.65-72.
 - 24) Ziegler, F. and Johnson, C.A., The Solubility of Calcium Zincate ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Cement and Concrete Research, Vol.31, 2001, pp.1327-1332.
 - 25) 小泉公志郎, 梅村靖弘, 露木尚光, 水和セメントのケイ酸構造に及ぼす重金属酸化物の影響, セメント・コンクリート論文集, No.59, 2005, pp.2-7.
 - 26) Arliguie, G. and Grandet, J., Etude de l'hydratation du ciment en presence de zinc influence de la teneur en gypse, Cement and Concrete Research, Vol.20, 1990, pp.346-354.
 - 27) Lieber, W., The Influence of Lead and Zinc Compounds on the Hydration of Portland Cement, Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. II, 1968, pp.444-454.
 - 28) Kakali, G., Tsvivilis, S. and Tsialtas, A., Hydration of Ordinary Portland Cements Made from Raw Mix Containing Transition Element Oxides, Cement and Concrete Research, Vol.28, 1998, pp.335-340.
 - 29) 上中一真, 斉藤忠, 藤井隆史, 綾野克紀, 無機化合物を添加したモルタルの凝結遅延特性

- に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.67, 2013, pp.203-209.
- 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, 2001, pp.91-96.
- 31) Shin, H.S., Kim, J.O., Koo, J.K. and Shin, E.B., Mixture Design Optimization Considering Three Disposal Options for Solidified Heavy Metal Sludges, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, Vol. 2, ASTM STP1123, ed. T.M. Gilliam and C.C. Wiles, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992, pp.283-296.
- 32) Asavapisit, S., Fowler, G. and Cheeseman, C.R., Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes, Cement and Concrete Research, Vol.27, 1997, pp.1249-1260.
- 33) McWhinney, H.G. and Cocke, D.L., A Surface Study of the Chemistry of Zinc, Cadmium, and Mercury in Portland Cement, Waste Management, Vol.13, 1993, pp.117-123.
- 34) Tashiro, C., Takahashi, H., Kanaya, M., Hirakida, I. and Yoshida, R., Hardening Property of Cement Mortar Adding Heavy Metal Compound and Solubility of Heavy Metal from Hardened Mortar, Cement and Concrete Research, Vol.7, 1997, pp.283-290.
- 35) Davis, R.C. and Cocke, D.L., Analysis of the Physical and Chemical Aspects of Leaching Behavior of Lead and Chromium-Doped Portland Cement, presented at the 5th International Symposium on Ceramics in Nuclear and Hazardous Waste Management, Cincinnati, April 28-May 2, WSRC-MS-91-072, Westinghouse Savannah River Company, Aiken, S.C., 1991.
- 36) 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, 1981, pp.143-153.
- 37) Heimann, R.B., Conrad, D., Florence, L.Z., Neuwirth, M., Ivey, D.G., Mikula, R.J. and Lam, W.W., Leaching of Simulated Heavy Metal Waste Stabilized/Solidified in Different Cement Matrices, Journal of Hazardous Materials, Vol.31, 1992, pp.39-57.
- 38) Tashiro, C., Oba, J. and Akama, K., The Effects of Several Heavy Metal Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.9, 1979, pp.303-308.
- 39) Mollah, M.Y.A., Tsai, Y.N., Hess, T.R. and Cocke, D.L., An FTIR, SEM and EDS Investigation of Solidification/Stabilization of Chromium Using Portland Cement Type V and Type IP, Journal of Hazardous Materials, Vol.30, 1992, pp.273-283.
- 40) Mattus, C.H. and Gilliam, T.M., A Literature Review of Mixed Waste Components : Sensitivities and Effects upon Solidification/Stabilization in Cement Based Matrices, ORNL/TM-12656, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee., 1994.
- 41) 細川佳史, 魚本健人, 各種混和材を使用した吹付けコンクリートの特性に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.54, 2000, pp.147-152.

- 42) 郭度連, 急速施工を可能にする速硬コンクリート, コンクリート工学, Vol.54, No.1, 2016, pp.122-128.
- 43) 小島正朗, 佐々嘉宣, 入内島克明, 栖原健太郎, 速硬性混和材と加熱養生を併用したプレキャスト用超速硬コンクリートの強度発現特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, 2014, pp.1786-1791.
- 44) 星野清一, セメントの凝結・硬化に影響を与える成分(有機の促進剤と遅延剤), セメント・コンクリート, No.688, 2004, pp.56-58.
- 45) 伊藤真純, 竹内徹, 遅延およ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, No.14, 1987, pp.86-92.
- 46) Young, J.F., A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures, Cement and Concrete Research, Vol.2, 1972, pp.415-433.
- 47) 佐藤健, 促進剤・遅延剤・超遅延剤, セメント・コンクリート, No.427, 1982, pp.89-94.
- 48) 山田一夫, ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤共存下でのセメントの水和反応(文献調査), コンクリート工学, Vol.37, No.5, 1999, pp.49-52.
- 49) 大川裕, 高性能A E減水剤の特徴・種類および性能, コンクリート工学, Vol.37, No.6, 1999, pp.15-20.
- 50) 鄭然植, 鶴見敬章, 浅賀喜与志, 大門正機, メチルセルロースを添加したセメントペーストの流動特性と水中での分離抵抗性, セメント・コンクリート論文集, No.44, 1990, pp.216-221.
- 51) 阪田憲次, 綾野克紀, 竹村一郎, 分離低減剤の種類が高流動コンクリートの諸性質に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.49, 1995, pp.498-503.
- 52) 日本工業規格, JIS R 5201 セメントの物理試験方法, 2015.

Table 3.1 陰イオン種（無機物質）の影響のまとめ（1/2）

化学種	凝結、流動性への影響	出典
塩化物		
塩化 Ca	<1%（C比：以下、記載無しは同じ）：遅延	Troxell et al. ¹⁾
	2%：促進	
	3%：瞬結	
塩化 Na	2～3.5%：促進	Taylor ²⁾
塩化 Mg	かなり促進	Lea ³⁾
塩化 Al	かなり促進	Lea ³⁾
塩化 Ba	わずかに促進	Lea ³⁾
塩化 Sr	わずかに促進	Lea ³⁾
塩化アンモニウム	<2%：遅延 >2%：促進	Lea ³⁾
塩化 Fe		
塩化 Co		
海水	31g Cl/L：わずかに促進	Ghorab et al. ⁴⁾
炭酸塩		
炭酸 K	0.25%：遅延	Lea ³⁾
	>0.25%：促進、瞬結	
炭酸アルカリ	1～2%：強く促進	Lea ³⁾
炭酸 Na	促進。3%で吹付けモルタルが付着（急結）	浜崎ほか ⁶⁾
	エーライトの水和を促進、メカニズム不明	Regourd ⁵⁾
炭酸 Ca		
炭酸イオンは濃度により遅延～促進。 低濃度で遅延の時は、セメント粒子表面に緻密な層を形成		Taylor ²⁾
硫酸塩		
硫酸 Ca	gypsum（2水塩）：遅延	Conner ⁷⁾
	hemihydrate（半水塩）：促進	
	anhydrate（無水塩）：促進	Lea ³⁾
hemihydrate：始発 0.5h、gypsum：始発 5.5h（いずれも 4% 添加時）		
硫酸 Na	225 g/L 溶液は問題無く固化可能	Vejmelka and Sambell ⁸⁾
希薄な硫酸塩溶液は、特段の影響無し		Lea ³⁾
硫酸 Al	液体急結剤（主成分）として吹付けモルタルに使用。 急結剤として添加率 2.5%で急結。	谷口ほか ⁹⁾

Table 3.1 陰イオン種（無機物質）の影響のまとめ（2/2）

化学種	凝結、流動性への影響	出典	
硝酸塩			
< 1M NO ₃ 溶液	わずかに促進	Dole ¹⁰⁾	
> 1M NO ₃ 溶液	遅延		
希薄な硝酸塩溶液は、特段の影響無し		Lea ³⁾	
水酸化物			
水酸化 Na	< 1M 溶液	Way and Shayan ¹¹⁾	
	2M 溶液		促進
	4.5M 溶液		強く促進
	0.25～0.8M 溶液	Atkins et al. ¹²⁾	
水酸化 Ca	促進。水和初期から Ca(OH) ₂ が過飽和状態	内川ほか ¹³⁾	
	促進。Ca(OH) ₂ が核として作用し過飽和度を低下	加藤ほか ¹⁴⁾	
珪酸塩			
珪酸 Na	促進	Troxell et al. ¹⁾	
ほう酸塩			
各種ほう酸塩	0.3%：遅延	Bensted et al. ¹⁵⁾	
ほう酸	30%廃液：遅延	Jeffrey et al. ¹⁶⁾	
135.5 g/L ほう酸 + 208.2 g/L ホウ酸 Na を含む廃液：Ca 処理無しでは固化できず（～35d）。Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ・7H ₂ O の生成を確認		Vejmelka and Sambell ⁸⁾	
リン酸塩			
リン酸塩	広く遅延剤として知られる	Lea ³⁾	
リン酸 Na 高含有塩	リン酸 Na はセメント由来の Ca と反応し、難溶性で安定なリン酸 Ca へ転移	Atabek et al. ¹⁸⁾	
オルトリン酸塩	オルトリン酸イオンがエアライトに吸着し、溶解し難くなる	Benard et al. ¹⁷⁾	
ヘキサメタリン酸 Na	分散剤として知られ、ベントナイト泥水に使用	喜田・川地 ¹⁹⁾	
フッ化物			
C ₃ A を促進、エアライトは遅延。不溶性のフッ化 Ca を生成		Conner ²⁰⁾	
ケイフッ化物			
ケイフッ化 Mg	かつてコンクリート用遅延剤として商品あり	田麦 ²¹⁾	
ケイフッ化 Na	0.3～0.8%/CaO：CaO（破砕剤）を遅延	佐藤ほか ²²⁾	
アルミン酸塩			
アルミン酸 Na	促進。3%で吹付けモルタルが付着（急結）	浜崎ほか ⁶⁾	
	水中で加水分解して NaOH と Al(OH) ₃ ゾルとなり、これが水和を促進	田沢 ²³⁾	

Table 3.2 重金属等金属元素（無機物質）の影響のまとめ（1/2）

化学種	凝結、流動性への影響	出典
Zn		
Zn 化合物	広く遅延剤として知られる	例えば Ziegler et al. ²⁴⁾
	エーライト表面にまず非晶質 Zn(OH) ₂ 層を形成	Arliguie and Grandet ²⁶⁾
酸化 Zn	～0.1 mM/g OPC : 大きく遅延（水和発熱曲線）	小泉ほか ²⁵⁾
	セメント成分と反応、Ca[Zn(OH) ₃ H ₂ O] ₂ を生成	Lieber ²⁷⁾ Ziegler et al. ²⁴⁾
金属 Zn	アルカリ環境で H ₂ を放出し、水酸化 Zn に変化	Troxell et al. ¹⁾
Cu		
酸化 Cu (II)	セメント粒子表面に水酸化 Cu が沈着し、遅延	Kakali et al. ²⁸⁾
酸化 Cu (I)	0.3% : 遅延	上中ほか ²⁹⁾
炭酸 Cu (II)	0.1～0.3% : 遅延	吉川ほか ³⁰⁾
Cu 含有スラッジ	74 mg Cu/g : セメント/スラッジ比により、凝結時間は 40～70 h（ブランクは 8h）	Shin et al. ³¹⁾
Cd		
水酸化 Cd	10% : ほとんど影響無し（水和発熱曲線）	Asavapisit et al. ³²⁾
酸化 Cd	～0.1 mM/g OPC : ほぼ影響無し（水和発熱曲線）	小泉ほか ²⁵⁾
Hg		
硝酸 Hg	10%溶液 : 遅延。 セメント表面に不溶性の HgO の皮膜が沈着し水和を阻害	McWhinney et al. ³³⁾
Pb		
Pb 化合物	広く遅延剤として知られる	例えば Tashiro et al. ³⁴⁾
硝酸 Pb (II)	10～20%溶液 : 遅延	Davis and Cocke ³⁵⁾
	0.15～4% : 添加量が多いほどより遅延、セメント粒子表面に水酸化 Pb 被膜が沈着するため	Thomas et al. ³⁶⁾
酸化 Pb (II)	0.1～1% : 少量でも強く遅延	Lieber ²⁷⁾
Cr		
酸化 Cr (III)	促進 (OPC)	Heimann et al. ³⁷⁾
	10%/(C ₃ A+CS) : C ₃ A に対して促進	Tashiro et al. ³⁸⁾
	～0.1 mM/g OPC : ほぼ影響無し（水和発熱曲線）	小泉ほか ²⁵⁾
酸化 Cr (VI)	～0.1 mM/g OPC : 若干促進（水和発熱曲線）	
Cr ³⁺	10%溶液 : 促進。CSH 中の Si が Cr で置換	Mollah et al. ³⁹⁾
Fe		
酸化 Fe	始発時間を促進。	Lea ³⁾

Table 3.2 重金属等金属元素（無機物質）の影響のまとめ（2/2）

化学種	凝結、流動性への影響	出典
Ca, Mg		
Ca、Mg イオン	促進。間隙水の Ca 飽和到達を早める	Taylor ²⁾
Ba		
Ba	化学的に Ca と類似しており、セメント水和時の問題は少ない	Mattus and Gilliam ⁴⁰⁾
Al		
酸化 Al	促進。Al がアルカリ溶液中で陰イオン (AlO ₂ ⁻) となることが原因	Lea ³⁾
Na, K		
Na、K	エーライトの水和を促進	Lea ³⁾

Table 3.3 市販の促進剤、急結剤の成分（無機物質）まとめ

区分	例	出典
アルミン酸ナトリウム	急結剤として市販されていた	浜崎ほか ⁶⁾ 、田沢 ²³⁾
カルシウムアルミネート	急結剤として市販	細川・魚本 ⁴¹⁾ 、郭 ⁴²⁾
カルシウムサルフォアルミネート	急結剤として市販	小島ほか ⁴³⁾
硫酸アルミニウム	急結剤として検討	谷口ほか ⁹⁾

Table 3.4 遅延剤の成分例（有機物質）

区分	例	出典
オキシカルボン酸とその塩	グルコン酸、クエン酸、酒石酸、グルコヘプトン酸、オキシマロン酸、リンゴ酸	星野 ⁴⁴⁾ 伊藤・竹内 ⁴⁵⁾
ケトカルボン酸とその塩	2-ケトグルタルウ酸、ピルビン酸	
アミノカルボン酸とその塩	グルタミン酸	
ポリカルボン酸とその塩	ポリマレイン酸、ポリフマル酸	
糖類	グルコース、ショ糖、マルトース	
糖アルコール類	ソルビトール	
トリヒドロキシ安息香酸	没食子酸、2,4,6-ヒドロキシ安息香酸	
高分子有機酸とその塩	リグニンスルホン酸、フミン酸、タンニン酸	
水溶性アクリル酸とその塩	ポリアクリル酸	
ホスホン酸誘導体	メチレンスルホン酸	

Table 3.5 促進剤の成分例（有機物質）

区分	例	出典
アミン類	ジエタノールアミン、トリエタノールアミン	星野 ⁴⁴⁾
有機酸カルシウム塩	ギ酸 Ca、酢酸 Ca	佐藤 ⁴⁷⁾

Table 3.6 減水剤の成分例（有機物質）

主成分	主骨格	出典
リグニンスルホン酸	変性リグニン	山田 ⁴⁸⁾ 大川 ⁴⁹⁾
ナフタレンスルホン酸	ナフタレン縮合物	
メラミンスルホン酸	メラミン縮合物	
アミノスルホン酸	アミノスルホン酸重合体	
ポリカルボン酸	アクリル酸重合体、メタクリル酸重合体	

Table 3.7 増粘剤、分離低減剤の成分例（有機物質）

区分	例	出典
セルロースエーテル	メチルセルロース	鄭ほか ⁵⁰⁾
アクリル系高分子	ポリアクリルアミド	阪田ほか ⁵¹⁾

