

セメントの凝結制御剤としてのグリオキサールの利用に関する研究

青 山 幹
林 好 正

Study on Utilization of Glyoxal as Setting Control Agent for Cements

Tsuyoshi Aoyama
Yoshimasa Hayashi

Abstract

The present study relates to the utilization of glyoxal and its derivative as setting control agent in inorganic cement compositions such as blended cement consisting of high alumina cement-lime or high alumina cement-portland cement. The result shows that it is possible to control the setting time by additions of glyoxal and its derivative, although the addition of lime or portland cement to high alumina cement produces quick-setting. Especially, a mixture consisting of lime-high alumina cement may set in 5 to 15 minutes and give a compressive strength of more than 100 kg/cm² at one hour.

概 要

本研究は、普通ポルトランドセメント或いは水酸化カルシウムをアルミナセメントの凝結促進剤とする急結性混合セメント等の水硬性配合物の凝結制御剤としてのグリオキサール及びその誘導体の検討を主眼において行なった一連の実験研究である。

その結果、グリオキサール及びその誘導体は凝結制御剤として非常に興味深い特性を持っていることが判った。特に水酸化カルシウムとアルミナセメントの混合セメントにおいては、それらを使用することにより、十分な可使時間を持ち、しかも1時間後の圧縮強度は100 kg/cm²以上になることが判った。またグリオキサールの40%水溶液よりも、誘導体の方がより大きな効果があることが判った。

1. まえがき

本研究は、普通ポルトランドセメント或いは水酸化カルシウムをアルミナセメントの凝結促進剤とする急結性混合セメントの凝結制御剤としてのグリオキサール及びその誘導体の利用に関する一連の実験研究である。

セメント混和剤としてのグリオキサールの検討は、従来から行なわれており、その添加によりコンクリートの流動性状が改良され、硬化後の強度は未添加のものに比して増大すること等は知られている¹⁾。

またポルトランドセメント或いは水酸化カルシウムとアルミナセメントとの混合物は、急結性を示し、特に或る混合比率においては、瞬結性を示すことが知られている。欧米諸国ではその特徴を活かして、急結材としての利用が盛んに行なわれている。

一般にアルカリ及びアルカリ性化合物はアルミナセメントの凝結を促進するが、酸及び酸性化合物は凝結

を遅延する作用がある。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムの稀釈液及びトリエタノールアミンは活発な凝結促進効果を有するが、水酸化マグネシウム、水酸化バリウムは緩衝作用により、凝結遅延効果を有する。また炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸塩は同様に凝結促進作用を有する。

一方、低濃度の硫酸の添加は急結性を示すが、同じ濃度の塩酸及び酢酸では凝結遅延を示す。また硫酸塩及び硝酸塩はセメント重量に対して0.25%以下では、遅延作用を示し、0.5~1.0%以上では促進作用を示すことが知られている²⁾。

本報告では、普通ポルトランドセメント及び水酸化カルシウムをアルミナセメントの凝結促進剤として用い、更にその混合物の凝結制御剤として安価なグリオキサールを使用することにより、施工可能な急結性を持つことを特徴とした急結材の基礎的な実験結果について報告するものである。

2. 実験概要

2.1. 検討項目

- (1) 普通ポルトランドセメントの凝結制御剤としてのグリオキザールの検討
- (2) 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物の凝結制御剤としてのグリオキザール及びその誘導体の検討
- (3) 水酸化カルシウムとアルミナセメントの混合物の凝結制御剤としてのグリオキザール誘導体の検討

2.2. 使用材料

- (1) 普通ポルトランドセメント「秩父セメント(株)製」
- (2) アルミナセメント「旭硝子(株)製」, アサヒフォンジュ (AF), (表-1, 2 及び 3 参照)
- (3) 水酸化カルシウム「和光純薬工業(株)製」
- (4) 凝結制御剤
 - a. グリオキザールの水溶液 (SR1)
 - b. グリオキザール誘導体の粉末 (SR2)

グリオキザールの一般的性質は表-4 に示す通りである。40%水溶液は難燃性であり、沸点においても引火の危険性は無い。40%水溶液の状態では、グリオキザールの蒸気圧は全く無く、水の蒸気圧のみと考えて良い。常圧、真空のいずれの場合でも、蒸発濃縮によりポリグリオキザールが得られる。水ガラスにグリオキザールを添加するとカニツアロ反応を起こし、SiO₂が析出してゲル化が起こる。グリオキザールの毒性は下記に示す通りであり、通常の手扱いは無害と考えて良い。

経口毒性 LD₅₀ 0.7~2.0g/kg マウス³⁾
 皮下注射 LD₅₀ 0.05~0.5g/kg マウス⁴⁾

2.3. 試験方法

(1) 針入度試験

図-1 に示す針入度装置を利用して、各種配合のセメントペーストの針入度を測定した。測定値は試験体上面からの針の針入深さを示している。

(2) 凝結試験

JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) 中の凝結試験に準じて始発時間と終結時間を測定した。但し規格で定めている標準軟度のチェックは、混合セメントが急結性を示すため、行なっていない。従って本報告で述べている始発時間及び終結時間は規格中の用語の内容とは異なっている。装置はビカー針装置を使用した。

(3) 強度試験

普通ポルトランドセメント及び混合セメントによるモルタルの強度試験は、JIS R 5201 に準じて行なった。試験体の製作は三連式鋼製型枠を用いた。試験機は島

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	FeO
3.72	40.59	12.54	36.66	0.43	2.32	3.16

表-1 使用したアルミナセメントの化学成分, 単位 (%)

粉末度		凝結			安定性
比表面積 (cm ² /g)	88μ残分 (%)	水量 (%)	始発 (時-分)	終結 (時-分)	
3,500	0.5	24.0	4-25	5-30	良

表-2 アルミナセメントの品質 (粉末度, 凝結, 安定性)

フロー値 (mm)	曲げ強度 (kg/cm ²)			圧縮強度 (kg/cm ²)		
	5hrs	6hrs	24hrs	5hrs	6hrs	24hrs
279	26.7	42.2	65.9	127	314	504

表-3 アルミナセメントの品質 (強度)

性状	比重 (15°C)	沸点 (°C 1760mmHg)	屈折率 (n _D ^{20.5})
帯緑黄色液体	1.14	50.4	1.3826

備考) 40%水溶液は水和物のポリマーを形成しており、沸点は約105°C以上である。

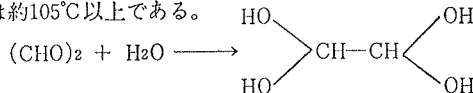


表-4 グリオキザール (モノマー) の一般的性質

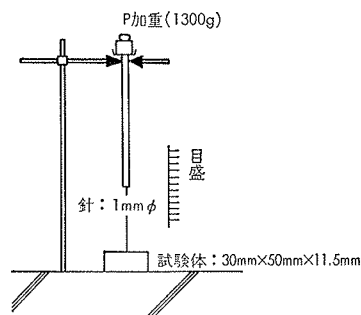


図-1 針入度装置の概要

津製作所製のオートグラフ IS-5000 を用い、その歪速度は 0.5mm/min. とした。モルタルの骨材としては、豊浦標準砂を使用し、セメント 100 重量部に対して、200重量部混合した。

検討項目(3)の混合セメントの強度測定用の試験体の製作には、5cmφ×10cmの鋼製型枠を使用した。なおそれには豊浦標準砂を混合していない。強度試験は、混練 1 時間後に行なった。

3. 結果及び考察

3.1. 普通ポルトランドセメントの凝結制御剤としてのグリオキザールの検討

- (1) 針入度によるセメントペーストの硬化性状の検討

凝結制御剤としてグリオキザールの40%水溶液 (SR1) を使用しており、各種の水セメント比 (W/C) のセメントペーストにおける針入度の経時的変化を図一2, 3と4に示す。

水セメント比29%のセメントペーストにおいては、SR1の添加によりその針入度は無添加のものに比して早く低下する傾向が認められる。混練後2時間では、無添加の針入度は7mmであるのに対して、グリオキザールのセメントに対する添加量 (GY/C) 0.1%で1mm, 0.5%で0.5mmになっている。従って水セメント比29%のセメントペーストにおいては、SR1の添加はその硬化を促進し、しかも添加量が多い程その効果が大きいことが判った。(図一2参照)

水セメント比45%では、GY/Cが0.05%及び0.1%のセメントペーストの針入度の経時的変化は無添加のものに比して小さいが、GY/C 0.5及び1.0%の針入度の経時的変化は反対に大きくなっている。従ってこの場合、グリオキザールはGY/C 0.1%以下では凝結遅延剤として、0.5~1.0%では凝結促進剤として作用することが判った。(図一3参照)

水セメント比65%では、針入度の経時的変化は、上記の結果と大いに異なっている。GY/C 0.1%の針入度の経時的変化は無添加に比して若干遅れるが、ほぼ同じ傾向にある。GY/C 0.5%及び1.0%の針入度は、9時間までは無添加のものに比して早く低下する傾向にあるが、それ以降ではその傾向は逆転し、針入度がゼロに達するには3日以上を要している。従って水セメント比65%のセメントペーストにおいては、0.5~1.0%のグリオキザールの添加は、無添加のものに比してその凝結の始発は早い、凝結の終了は非常に遅れる傾向にあることが判った。(図一4参照)

(2) セメントモルタルの強度試験

セメントモルタルに液状グリオキザール (SR1) を0%, 0.5%及び1.0%混入した場合の硬化後の強度試験結果を図一5に示す。なお水セメント比は50%とした。

GY/C 0.5%のモルタルの強度は、材令7日では無添加のものと同値を示すが、それ以降では曲げ及び圧縮強度は増大する傾向にあり、特に圧縮強度は無添加のものに比して10%以上大きくなっている。この結果は上述のグリオキザールはセメントコンクリートの強度発現に有効であるという報告と一致する。

GY/C 1.0%では、材令7日の強度は非常に低いが、材令14日で約50%の強度回復を、材令28日で約80%の強度回復を示している。従って1%のグリオキザールは非常に大きな硬化遅延効果を持つことが判った。

3.2. 普通ポルトランドセメントとアルミナセメントの混合物の凝結制御剤としてのグリオキザール及びその誘導体の検討

(1) 針入度によるセメントペーストの硬化性状に関する検討。

アルミナセメントの混合比率の違いが硬化時間に及ぼす影響を図一6に、グリオキザール (SR1) の添加が各種の混合比率のセメントペーストの硬化時間に及ぼす影響を図一7に示す。針入度が0.5mmに低下した時点を硬化時間としている。

急結性を示すアルミナセメントの混合比率の範囲は15~75%であり、グリオキザールの添加が硬化性状に及ぼす影響はアルミナセメントの混合比率の違いにより異なっている。アルミナセメントの比率が小さい場合には(5%, 15%), 普通ポルトランドセメントの挙動が大きく作用し、グリオキザールが増えるに従って硬化時間は短縮する傾向にある。一方アルミナセメントの混合比率が50%の場合には、アルミナセメントの挙動が大きく作用し、グリオキザールが増えるにつれて硬化時間は延長する傾向にある。

(2) 凝結試験によるセメントペーストの硬化性状に関する検討。

各種の混合比率のセメントペーストの凝結時間に及ぼすグリオキザール及びその誘導体の影響を図一8, 9, 10, 11に示す。

アルミナセメントの比率が多くなるにつれて、その始発時間が短縮する傾向にあり、グリオキザールが無添加の場合には、AC/PC (アルミナセメントと普通ポルトランドセメントの混合比率) が10/90で30分、15/85で15分、20/80で8分になっている。

AC/PCが10/90では、その始発時間はSR1の添加量が0.5%までは短縮するが、0.5%以上では延長する傾向にある。終結時間は1%までは短縮するが、1%以上では延長する傾向にある。(図一8参照)

AC/PCが15/85では、その始発時間はSR1が増加するにつれて延長する傾向にある。終結時間は0.5%までは短縮するが、0.5%以上では延長する傾向にある。(図一9参照)

AC/PCが20/80では、その始発時間及び終結時間はSR1が増加するにつれて共に延長する傾向にある。(図一10参照)

SR2の添加はSR1に比して遅延効果が大きい。SR2は無機化合物にグリオキザールを付加させて調整した粉末状の薬品であるが、水に容易に溶解するため、その複合化の相乗作用に起因するためだと考えられる。(図一11参照)

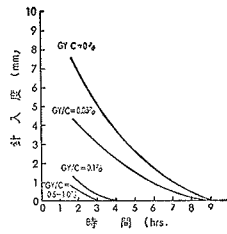


図-2 針入度の経時的変化 (w/c=29%)

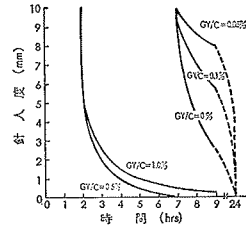


図-3 針入度の経時的変化 (w/c=45%)

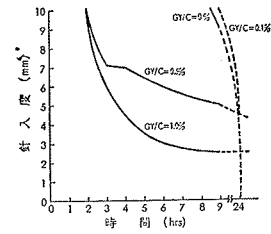


図-4 針入度の経時的変化 (w/c=65%)

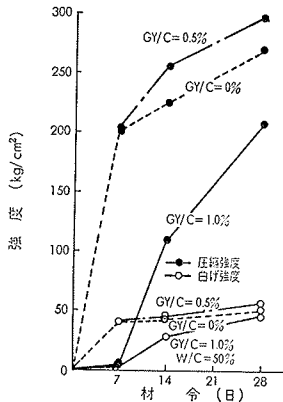


図-5 グリオキザールの添加がモルタル強度の経時的変化に及ぼす影響

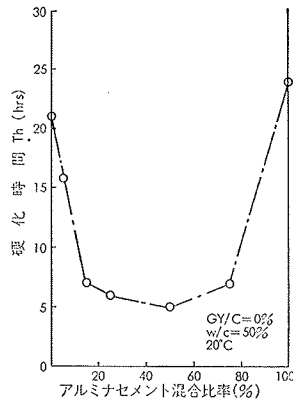


図-6 アルミナセメント混合比率と硬化時間との関係

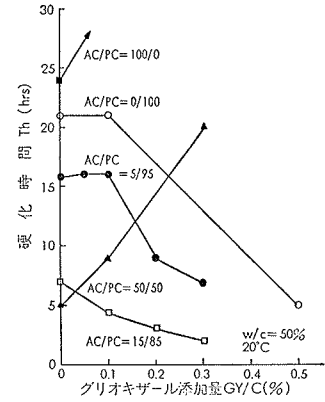


図-7 グリオキザールの添加が混合セメントの硬化時間に及ぼす影響

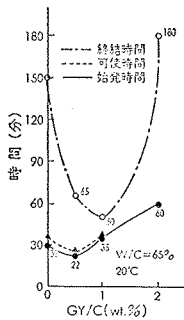


図-8 凝結時間に及ぼすグリオキザールの影響 (SR1, AC/PC=10/90)

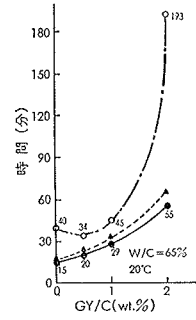


図-9 凝結時間に及ぼすグリオキザールの影響 (SR1, AC/PC=15/85)

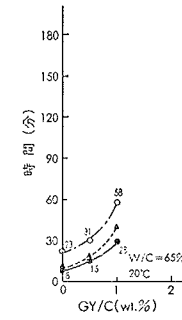


図-10 凝結時間に及ぼすグリオキザールの影響 (SR1, AC/PC=20/80)

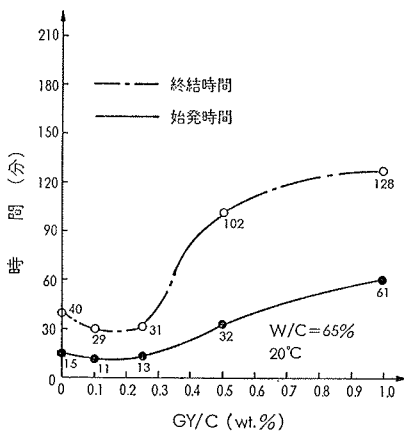


図-11 凝結時間に及ぼすグリオキザールの影響 (SR2, AC/PC=15/85)

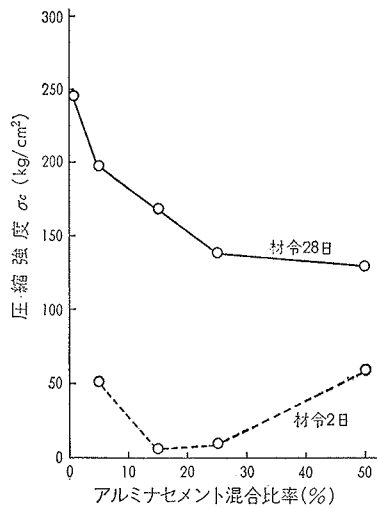


図-12 アルミナセメント混合比率と圧縮強度との関係

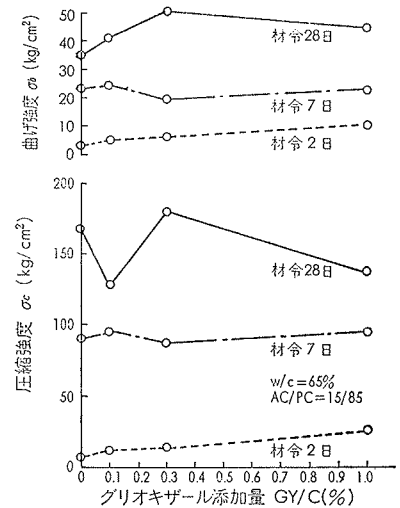


図-13 グリオキザールの添加がモルタル強度に及ぼす影響

(3) セメントモルタルの強度試験

試験結果を図-12と13に示す。

グリオキザールが無添加の場合、材令2日ではアルミナセメントの混合比率が15~25%の範囲でのモルタルの強度が他に比して低いが、材令28日ではその混合比率が多くなるにつれて、強度は低下する傾向にある。

(図-12参照)

AC/PCが15/85では、材令2日の強度はグリオキザール(SR1)が増加するにつれて増大する傾向にあるが、材令が経つにつれてその傾向は認められない。

(図-13参照) 材令2日におけるグリオキザールの添加による強度発現の効果は、上記の針入度の検討によりその硬化時間はグリオキザールの添加量が多い程短縮されている結果からも判断される。

3.3. 水酸化カルシウムとアルミナセメントの混合物の凝結制御剤としてのグリオキザール及びその誘導体の検討

アルミナセメントに水酸カルシウムを混合すると瞬結性を示すため、その使用は困難である。しかしアルカリ性の雰囲気中でCa²⁺イオンを封鎖する物質を添加すると、水和硬化は抑制され、凝結時間を数分程度に延長することが可能である。

アルミナセメントに水酸化カルシウムを種々の比率で混合し、更に凝結制御剤としてSR1とSR2を添加し、その凝結時間及び1時間の圧縮強度を測定した。それらの結果を表-5と図-14に示す。この混合セメントは、始発になると直ちに終結するため、凝結時間は終結時間を指している。

SR1とSR2はCa²⁺イオン封鎖剤として効果があるようであり、添加量が多くなるにつれて凝結時間は延長される。但しSR2においては、セメントの重量に対して5.0~7.5%において、ピークに達するが、更に添加量が増えると短縮する傾向にある。またSR2はSR1に比してその凝結制御効果は大きくなっている。

図-14はSR2を添加したセメントペーストの1時間後の強度試験結果を示している。水酸化カルシウムの混合比率が増加するにつれて、その強度は増大する傾向にあり、20%の時にピークに達しており、水セメント比35%では114kg/cm²の強度が得られた。水酸化カルシウムの混合比率が20%以上になると、逆に低下する傾向が認められた。また水セメント比による影響は、水酸化カルシウムの混合比率が20%の時が一番大きく、その比率から遠ざかるにつれて水セメント比が強度に及ぼす効果は小さくなっている。なお水酸化カルシウムの混合比率が50%では、ワーカビリティ

Mix. no.	調 合 量 (g)					Ca(OH) ₂	W	SR	GY	凝 結 時 間 (min.-sec.)
	A.C.	Ca(OH) ₂	Water	SR1	SR2	A.C. (wt.%)	C (wt.%)	C (wt.%)	C (wt.%)	
1	320	80	200	—	1	25	50	0.25	0.05	3 — 0
2	320	80	200	—	2	25	50	0.5	0.1	6 — 0
3	320	80	200	—	10	25	50	2.5	0.5	8 — 30
4	320	80	200	—	20	25	50	5.0	1.0	9 — 0
5	320	80	200	—	30	25	50	7.5	1.5	9 — 0
6	320	80	200	—	40	25	50	10.0	2.0	8 — 0
7	320	80	200	4	—	25	50	1.0	1.0	6 — 0
8	300	100	200	2	—	33	50	0.5	0.5	1 — 25
9	300	100	200	4	—	33	50	1.0	1.0	5 — 0
10	300	100	200	8	—	33	50	2.0	2.0	7 — 0
11	250	150	200	—	20	75	50	5.0	1.0	8 — 30
12	200	200	260	—	20	100	65	5.0	1.0	12 — 30

* 1: 始発針の針入度が上面より1mmになった時点を凝結時間とした。

表-5 水酸化カルシウム—アルミナセメント混合セメントの凝結時間

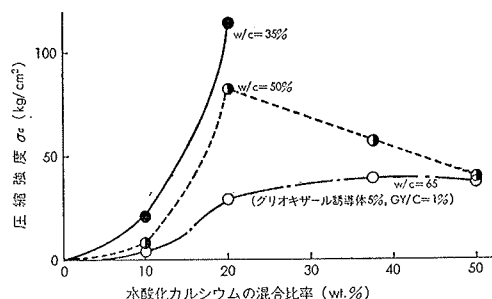


図-14 水酸化カルシウム—アルミナセメント系混合セメントの強度 (材令: 1時間)

から考えて、水セメント比を50%以下にすることは困難である。

4. あとがき

グリオキザール及びその誘導体は、本実験研究により、水硬性配合物の凝結制御剤として非常に興味深い混和剤であることが判明した。特に水酸化カルシウムとアルミナセメントの混合物にそれらを添加させたものは、急硬性セメントとして非常に興味深い。その基礎物性については、後日報告したいと思う。

最後に、本研究を行なうにあたり、ダイセル(株)高木恒徳氏・大鋸集氏より多大な御協力を受けました。ここに深い謝意を表わす次第であります。

参考文献

- 1) Michael J. Link, Nitro, W. Va: Union Carbide Corporation, U. S. Pat. 3365319, (1964)
- 2) T. D. Robson: HIGH-ALUMINA CEMENTS AND CONCRETE. CONTRACTORS RECORD Ltd, (1962), pp. 125~128
- 3) MERCK INDEX, (1968), p. 502
- 4) SAKUMA: Journal of Biochemistry, Vol. 13, (1931), p. 423