

混和材を添加したセメントペーストに対する酸化亜鉛の影響

Effect of zinc oxide on cement paste with admixture

赤羽根 駿之介 (ライフサイクル工学分野)

Shun-nosuke AKABANE

Abstract:

By using zinc oxide as an admixture, the setting retardation effect can be obtained. However, the detailed mechanism of setting retardation has not been clarified, and knowledge on phenomena occurring when admixtures are used at the same time is not sufficient. Therefore, in this study, we investigated the effect of cement paste using zinc oxide as an admixture for the purpose of evaluating the effect of using cement paste together with blast furnace slag fine powder and setting accelerator together. Some of the findings obtained below are listed.

1. It was confirmed that the compressive strength was enhanced by the addition of zinc oxide, especially in the case of blending in which 30% of cement was replaced by blast furnace slag, a greater improvement in compressive strength was observed.
2. The setting retardation effect of cement paste by zinc oxide can be adjusted by setting a commercial setting accelerator.
3. It is suggested that the compressive strength of blast furnace cement can be improved by manipulating the age at which blast furnace slag reacts.

Keywords : Zinc oxide, Mineral admixture, Retarding, Setting accelerator, Hydration reaction

酸化亜鉛, 混和材, 凝結遅延, 凝結促進, 水和反応

1. はじめに

亜鉛の排水基準は、水質汚濁防止法により 5 mg/L と定められていたが、平成 18 年 12 月 11 日より、亜鉛含有量の一般排水基準は 5 mg/L から 2 mg/L に強化された。この規制に直ちに対応することが困難な 10 業種に対しては、5 年の期限付きで元の排水基準である 5 mg/L が維持されるなどの緩和措置が施されたが、平成 30 年現在では 3 業種を除き 2 mg/L の排水規制が敷かれている¹⁾。また、その 3 業種においても、排水規制の緩和は平成 33 年 12 月 10 日までとされており、それ以降は全ての業種で排水規制が 2 mg/L となる事が予測されている。この 2 mg/L の規制に対しては、経済的な側面から達成が困難な場合も多く考えられ、早急に合理的な排水処理方法を開発することが求められる。

亜鉛化合物は、セメントペーストの凝結を遅延させる効果

があることが報告されている²⁾³⁾。だが、その凝結遅延効果は一般に用いられる有機系の凝結遅延効果と比較して短く、調整剤による硬化時間の調整手段の報告³⁾も少ないのが実情となっている。そのため、亜鉛化合物が凝結遅延剤として用いられるケースは少なく、亜鉛化合物を混入したセメント硬化体の性状については十分な検討がなされていない。亜鉛化合物をコンクリート用の混和剤として適切に使用することができれば、新しい排水処理方法として活用可能になると期待される。その他にも、亜鉛化合物には、セメントペーストに混和剤として添加することにより、セメントペーストと硬化後の強度増進がみられるとの報告もあり³⁾⁴⁾、亜鉛化合物の添加により、セメント硬化体に対して実際にどのような影響があるかは詳細には明らかになっていない。そこで、本研究では、亜鉛化合物のうち酸化亜鉛を対象として、普通セメントに添加

表-1 調査表

シリーズ名	水粉体比	調査 (mass%)						
		水	普通セメント	フライアッシュ	高炉スラグ微粉末	酸化亜鉛	凝結促進剤	調整剤
N	0.55	35.48	64.52	0	0	0	0	0
B			45.16	0	19.35	0	0	0
F			54.84	9.68	0	0	0	0
FZ			54.29	9.58	0	0.65	0	0
NZ			63.87	0	0	0.65	0	0
BZ			44.71	0	19.16	0.65	0	0
ND			55.32	0	0	0	8.85	0.35
BD			38.72	0	16.60	0	8.85	0.35
NZD			54.76	0	0	0.55	8.85	0.35
BZD			38.33	0	16.43	0.55	8.85	0.35

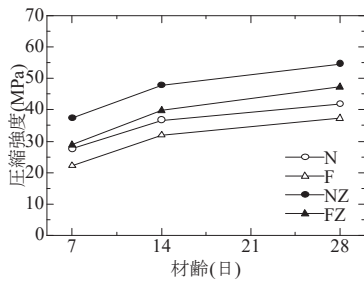


図-1 フライアッシュシリーズ圧縮強度推移

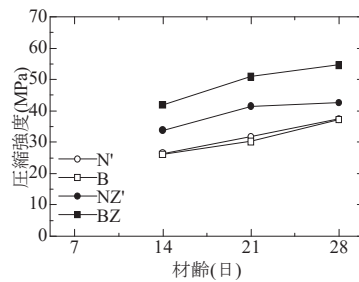


図-2 高炉スラグ微粉末シリーズ圧縮強度推移

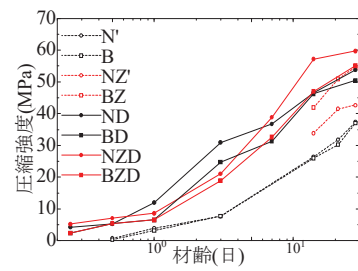


図-3 高炉スラグ微粉末+凝結促進剤シリーズ圧縮強度推移

した場合の性状について検討を行う。また、ここに混和材としてフライアッシュと高炉スラグ微粉末を用い、これによるセメントペーストへの影響を確認した。これに加えて、凝結時間が適切な範囲となるように、凝結促進材の併用についても検討を行った。

2. 実験概要

本検討では、混和剤と酸化亜鉛を添加したセメントの性状を調べるため、高炉スラグの有無、酸化亜鉛の有無をパラメータとした試験体を作製し、比較検討を行う。また、酸化亜鉛による凝結遅延効果を適切に制御し、通常の打設や脱型が可能となるよう市販の凝結促進剤および調整剤を添加したシリーズを作製し、これらとも比較を行った。比較検討には、混和材別にそれぞれ同バッチのセメントを用いて N、NZ シリーズを作製し、それらを用いた。

2.1 使用材料および調査条件

結合材には普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを用い、混和剤として酸化亜鉛粉末、凝結促進剤および凝結調整剤の3種類を用いた。表-1に調査表を示す。水セメント比は55%とし、練り混ぜ水には水道水を用いた。また、凝結促進剤を用いるシリーズでは、凝結促進剤に圧縮強度の増進効果がみられることから、凝結促進剤と調整剤の添加量を一定とした。練混ぜにはオムニミキサーを用いた。セメントペーストの練り混ぜは、すべての粉体を投入して1分間の空練りを行い、その後、水を投入して3分間の本練りを行った。練り返しを行うものについては、所定時間経過毎に手練りによる練り直しを行った。この際、目視と触診によって概ねの凝結時間を確認した。

モルタルの圧縮強度試験には、φ50×100 mm の円柱供試体を用いた。供試体は脱型後、試験を行うまで水中養生を行った。また、分析用の試料として、所定の材齢を経過した供試体を水和停止させて保存した。供試体をハンマーで150 μm、角以下の大きさまで粉砕した後、十分な量のアセトンに浸漬させ、1時間の真空引きを行った。これを、40℃で24時間真空乾燥を行い、アルミ蒸着袋内に密封した。さらに、アルミナ製乳鉢を用いてこの試料をすりつぶし、100 μm 角の網目のふるいにかけることで、粒径を100 μm 以下とした粉末試料を作製した。

2.2 圧縮強度の測定

φ50×100 mm セメント硬化体円柱供試体を作製し、所定の材齢毎に、JIS A 1108 に示されるコンクリート圧縮強度試験表

表-2 酸化亜鉛の添加による強度増進率

	同バッチ		同バッチ	
	N-NZ	F-FZ	N'-NZ'	B-BZ
1w	35.86%	29.99%		
2w	30.22%	24.68%	28.04%	60.68%
3w			30.44%	68.64%
4w	30.44%	26.95%	14.27%	46.80%

方法を援用して、圧縮強度の測定を行った。圧縮強度の値は3体の平均値として算出した。養生条件は、材齢7日までを封緘養生、それ以降を標準養生(20℃水中養生)とした。

2.3 スラグ反応率

ペースト硬化体中の未反応高炉スラグ量は、サリチル酸アセトンメタノール溶液による選択溶解法⁵⁾によって求めた。試料には、水和停止を施した100 μm 角以下の粉末に、105℃で24時間乾燥を行ったものを用いた。

2.4 熱重量・示差熱分析(TG-DTA)

セメント硬化体中の水酸化カルシウム(CH)量、強熱減量の測定は、TG-DTA装置により、水和停止した粉末試料を用いて行った。試料は前処理乾燥として、40℃で24時間真空乾燥を行った。試料重量は20 mg±1 mgとし、室温から1050℃まで昇温速度20℃/min窒素フロー環境で熱重量分析を行った。試料中のCH量はDTA曲線から脱水範囲を決定して算出した。

3. 実験結果

3.1 フレッシュ性状

シリーズ名、NZ、FZ、BZの調合では大幅に硬化が遅延し、練り混ぜより60時間以上70時間未満程度の時間経過での硬化が確認された。そのため、凝結促進材を添加せずに酸化亜鉛を添加したシリーズについては、若材齢について圧縮試験を行わなかった。また、NZおよびBZシリーズから、表-1示すNZDおよびBZDシリーズのように、凝結促進剤と調整剤を添加することで硬化までの時間を調整することにより、通常の

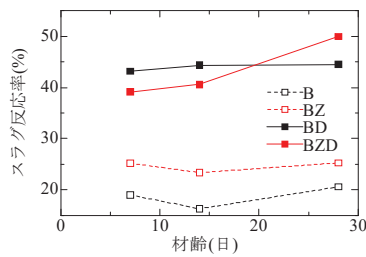


図-4 スラグ反応率の推移

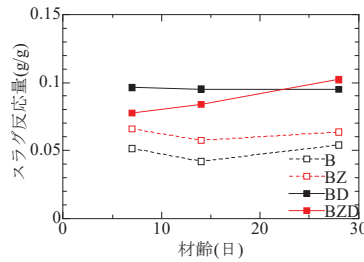


図-5 スラグ反応量の推移

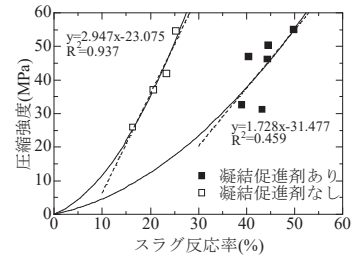


図-6 スラグ反応率-圧縮強度相関図

セメントと同等の4時間から6時間で硬化が確認した。また、酸化亜鉛を添加したシリーズについても、凝結促進剤、調整剤の適切な添加によって、硬化時間を調節することが可能であることを確認した。

3.2 圧縮強度の発現性

図-1、図-2、に調合の材齢ごとの圧縮強度を示した。酸化亜鉛混入の有無に分けて比較を行うと、酸化亜鉛を混入することで、取得した材齢においては全ての場合で圧縮強度の増進が見られる。表-2 は酸化亜鉛の有無での強度の増進率を示したものである。表から、フライアッシュを混入したシリーズでは、混入していないNZ、BZシリーズと比較し、酸化亜鉛の添加による強度の増進率が低いことが分かる。その一方で、高炉スラグ微粉末を混入したシリーズでは、酸化亜鉛の添加により、NZ、FZ シリーズと比較してより大きく強度が増進していることがわかる。また BZ シリーズの圧縮強度は、NZ シリーズの圧縮強度よりも測定した全ての材齢で大きい。

図-3 に、フライアッシュを除いたシリーズと、そこに凝結時間を調整するための凝結遅延剤、調整剤を加えたシリーズの圧縮強度の推移を示す。凝結促進剤を用いたシリーズは、材齢6時間から3日までは、酸化亜鉛を添加していないNDシリーズ、BDシリーズがともにNZD、BZDシリーズの強度を上回るものの、その後は酸化亜鉛を添加したシリーズの強度が上回っている。

これらのことから、セメントの30%を高炉スラグ微粉末に置換することで、酸化亜鉛を1%加えることによる圧縮強度の増進がより大きなものになる事が確認出来た。酸化亜鉛は凝結遅延剤としての働きのほかに、材齢1週以降の強度を増進させる効果があるものと考えられる。酸化亜鉛を添加した場合に4週強度が増進する傾向については、既往の報告^{3),4)}と同様の傾向を示した。

また、BZシリーズの4週強度をみると、BZDシリーズの強度とは大きな違いが見られず、酸化亜鉛と凝結促進剤の併用では、強度増進がやや抑制されていることが観察される。凝結促進剤を添加したシリーズの強度は、添加しないシリーズの強度と比較して早期材齢側において大きい、凝結促進剤を混入することによる強度増進は、基本的に反応の促進によるものと考えられる。

3.3 スラグ反応率

図-4 に、高炉スラグを添加したシリーズの材齢1週、2週、

4週それぞれのスラグ反応率を示す。スラグ反応率は凝結促進剤の有無により大きく異なり、凝結促進剤を添加したシリーズでは、添加しないシリーズと比較して、スラグ反応率が増進している。また、凝結促進剤を添加しないシリーズでは、酸化亜鉛を添加したBZシリーズで、添加しない場合のBシリーズよりもスラグ反応率に5%程度の増進がみられる。凝結促進剤を添加した場合においては、酸化亜鉛を添加したシリーズでの材齢1週、2週時点では添加しないシリーズよりも反応率が低いものの、4週では反応率が逆転している。このことから、BZDシリーズでは凝結促進剤の影響によりスラグの反応が遅延するものの、継続的にスラグの反応率が上昇している可能性が示唆される。この反応については、凝結促進剤と酸化亜鉛の添加の有無で、高炉スラグ微粉末の混入量がシリーズごとに異なるため、これらの影響によってスラグの反応率が変化することが考えられる。このことを考慮するため、粉体1g中のスラグ反応量を図-5に示す。この場合においても、スラグの反応量は、反応率と同様に凝結促進剤を添加した場合に増進がみられ、酸化亜鉛を添加することによる影響も、上述と同様の傾向で発生していることが分かる。

スラグ反応率と圧縮強度の関係を図-6に示す。凝結促進剤の有無で分けた場合、それぞれにおいてスラグ反応率と圧縮強度の相関がみられる。図中に示す近似曲線は、凝結促進剤の有無で分けて、それぞれべき乗則と1次関数をモデルに取り、最小二乗法によって得たものである。1次関数の傾きをみると、この値は凝結促進剤の有無で差があり、スラグ反応率の増加に対する圧縮強度の増加率は、凝結促進剤を添加しないシリーズで強く見られる。このことから、スラグ反応率の増加による強度の増進は、より反応率が低い場合に顕著にみられるものと推測される。また、図-4から凝結促進剤を添加したシリーズでは、高炉スラグ微粉末の反応が水和初期に促進されている。この一方で、この反応率の促進が発生していると考えられる材齢の強度の増進は、それ以降の反応よりも、セメントペースト硬化体の強度増進に影響がないことが予測される。このことから、凝結促進剤を添加する事により起こる若材齢での高炉スラグ微粉末の反応による強度の増進は、他の結合材が一定以上反応していなければ発生しないことが示唆された。

3.4 水和生成物

図-7 に、TG-DTA 測定によるCHの定量結果を示す。この図から、酸化亜鉛を添加したシリーズでは、その他のシリ

ーズと比較し、材齢1週、2週のCH量が少ない傾向が見られる。これは、酸化亜鉛の影響によって凝結遅延している間は、水酸化カルシウムが生成しないこと²⁾によるものと思われる。この結果から、酸化亜鉛と凝結促進剤は、セメントペーストに添加されることによりCHを消費することで強度を増進させる反応が発生していることが示唆される。また、CHを消費する反応については、高炉スラグ微粉末を添加したシリーズで顕著に発生しているが、これについて高炉スラグ微粉末の潜在水硬性をCHが刺激することにより、発生するものと思われる。この反応では、CHとともに高炉スラグが消費されるため、スラグを添加したシリーズでは添加しないシリーズと比較し、1%程度CH量が少なくなっている。

BZシリーズは、Bシリーズと比較しても強度の発現性が優れている。その一方で、BZDシリーズはBDシリーズと比較すると強度増進の程度が小さく、材齢4週での圧縮強度はBZシリーズとほぼ同じ値となっている。これは、図-6からも読み取れるように、BZDシリーズではCH量が少なく、高炉スラグ微粉末の反応によるCHの消費量が多いため、酸化亜鉛と凝結促進剤によるCH量の低下も併せて、強度増進のための反応が十分な場合に比べて進まなかった可能性が示唆される。これらのことから、十分なCHの存在下であれば、BZDシリーズは、より強度を増進していた可能性が考えられる。

酸化亜鉛を添加したシリーズについて、材齢が進むことによりCHは多く消費されているにも関わらず、BZDシリーズを除いて、材齢4週ではCH量が酸化亜鉛を添加しないシリーズよりも多くなっている。このことから、酸化亜鉛を添加することにより、ピーライトなどの未水和物の消費によるCHの生成が促進されていることが予測される。

酸化亜鉛を添加する事によるセメントペーストへの影響は、凝結遅延効果を除き、セメント系未水和物の反応促進、CHを消費する反応の促進、初期の高炉スラグ微粉末の消費であることが考えられる。また、BZシリーズがBシリーズと比較して圧縮強度が大幅に増進したのは、スラグ反応率が材齢1週未満の初期に増加していることから、酸化亜鉛の添加によって材齢初期に生成され、エアライトの水和とともに消失するとされる亜鉛酸カルシウム(Ca[Zn(OH)₃·H₂O])の反応との相関があることが予測された⁴⁾。また、BZシリーズでは、スラグの反応が促進することで、セメントペーストの鉱物組成をより緻密にし、強度の増進が発生していることが考えられた。凝結促進剤の有無による材齢1週未満の高炉スラグ微粉末の消費では、圧縮強度の増進がみられないため、高炉スラグ微粉末の反応を促進させるタイミングを操作する事により、圧縮強度を増進させる可能性が示唆された。

4. まとめ

本研究によって得られた知見を以下に示す。

- (1) 酸化亜鉛の添加によるセメントペーストの圧縮強度の増進は、セメント未水和物の反応の促進とCHの反応の促進であることが予測された。
- (2) 酸化亜鉛による凝結遅延は、凝結促進剤と調整剤により適切な硬化時間に調節することが可能である。

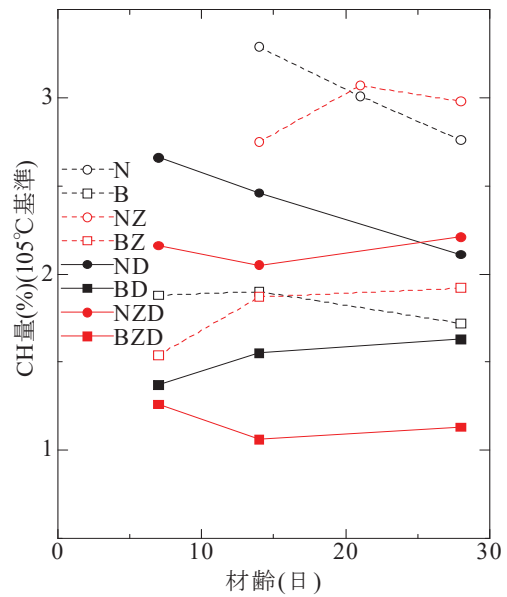


図-7 試料中CH量

- (3) 酸化亜鉛と高炉スラグを併用することにより、酸化亜鉛の強度増進効果がより発揮される。
- (4) 高炉スラグ微粉末を添加したセメントペースト硬化体の圧縮強度は、スラグ反応率との相関が見られた。
- (5) 凝結促進剤を添加した場合の、材齢1週未満でのスラグ反応量の増加は、強度増進への影響が小さい。
- (6) 高炉スラグ微粉末と酸化亜鉛、凝結促進剤を添加したシリーズでは、CH量を十分にすることで強度が上昇する可能性が示唆された。
- (7) 酸化亜鉛の添加によって生成する亜鉛酸カルシウムと高炉スラグ反応率の促進に相関があることが予測された。
- (8) 高炉スラグが反応する材齢によって、強度発現への影響が異なるため、これらを操作することによる高炉セメントの圧縮強度増進の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 環境省ホームページ：<http://www.env.go.jp/press/103211.html>：(閲覧日 2018年01月10日)
- 2) 中原万次郎ら：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、鉛など化合物および砂糖の影響，Gypsum & Lime, No.41, pp.25-32, 1959
- 3) 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, Vol.67, pp.203-209, 2013
- 4) 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
- 5) 近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究，窯業協会誌 77, pp.39-46, 1969