論文

エトリンガイトの生成に及ぼすグルコン酸ナトリウムの影響

露木尚光・岡 龍一郎[†]・宮川継男・笠井 順一*

(日本大学理工学部一般化学科, 274 船橋市習志野台 7-24-1)
 * 日本大学生産工学部工業化学科, 275 習志野市泉町 1-2-1)

Effects of Sodium Gluconate on the Formation of Ettringite

Naomitsu TSUYUKI, Ryuichiro OKA[†], Tsugio MIYAKAWA and Junichi KASAI*

(Department of Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University,
 7-24-1, Narashinodai, Funabashi-shi 274
 * Department of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University,
 1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi 275)

The initial setting time of portland cement containing sodium gluconate is quickly than that of cement without sodium gluconate. Such a behavior of early hydration is due to an action of the formation of ettringite. The formation process of ettringite from hydration of synthesized C_3A and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ with the addition of sodium gluconate was investigated from the changes in composition of liquid phase within several minutes with standing time. The results are summarized as follows. Calcium and sulfate contents in liquid phase increase by the addition of sodium gluconate, and the solubility of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ is also enlarged. The time shown high concentration of calcium and sulfate contents is longer than that without additives. It is resulted to form Ca complex with gluconic acid and Ca^{2+} in liquid phase. Ettringite was produced in this period and unreacted $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ was disappeared. The concentration of calcium content in liquid phase immediately increased after contact with water, and decreased after their. That is, the phenomenon of deposition happens rapidly after the dissolution. After the formation of Ca complex, gluconic acid was adsorbed on the surface of unhydrated particles, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ depressed the adsorption of gluconic acid on C_3A .

[Received June 29, 1989; Accepted January 25, 1990]

Key-words : Tricalcium aluminate, Sodium gluconate, Ettringite, Monosulfate, Organic admixture, Setting retarder

1. 緒 言

ポルトランドセメントの水和を支配する初期の挙動については多くの報告がある。添加した $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ による凝結の遅延作用は、エトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の被膜形成に起因すると考えられている。しかし、Locher ら¹⁾の研究によると、水和反応の遅延と凝結の遅延との間には直接的な関係はなく、少なくともエトリンガイトの被膜は水和反応の遅延原因とは考えられないとしている。著者らは、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と $Ca(OH)_2$ とが共存すると、水和反応が非常に長く停止することを明らかにしてその水和モデルを提案した²⁾。

ポルトランドセメントはモルタルやコンクリートとして使用されるが、実際にはこれに有機混和剤を併用する場合がほとんどである。有機混和剤を含むポルトランド

セメントペーストの凝結遅延機構について、総括的に論じたものが Young³⁾ によって報告されている。凝結遅延剤としてグルコン酸ナトリウムのようなアニオン系界面活性剤を用いた 1:2 モルタルの凝結の始発時間は、プレーンのときと比較するとむしろ速まることがしばしば起こる。この原因についてはいまだに解決できていない。

著者らはこのような現象を示す原因が接水直後の液相の挙動にあると考え、数分以内の液相の経時変化を明らかにすることを目的とした。本研究では、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ (以下 C_3A と記す) を合成し、エトリンガイト生成時におけるグルコン酸ナトリウム添加の作用を液相の挙動から検討した。

2. 実 験

2.1 実験試料

C_3A の合成では、著者らは和光純薬工業製のアルカリ分析用 $CaCO_3$ 、特級 $\alpha-Al_2O_3$ を使用し、これを 3:1 のモル比に配合してボールミルで 1 時間均一に混合し

[†] 現在：山宗化学(株)技術部, 254 神奈川県平塚市東八幡 3-6-22

Now with Technical Division, Yamaso Chemical Co., Ltd., 3-6-22, Higashihachiman, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254

た。これを 1000°C で 4 時間仮焼成した後、200 メッシュ以下に粉砕し、加圧成形してペレットを作り、 1450°C で 4 時間焼成した。この操作を 2 回繰り返したものを徐冷して粉砕し、200 メッシュ通過のものを実験に供した。なお、この試料は粉末 X 線回折 (XRD) によって C_3A 相だけであることを確認した。また、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は同社製の特級、グルコン酸ナトリウムは化学用を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 凝結時間

普通ポルトランドセメントにグルコン酸ナトリウムを添加した 1 : 2 モルタルの凝結時間を JIS A 6204 に準拠して測定した。

2.2.2 水和発熱速度

C_3A 単味の場合、それにグルコン酸ナトリウムを添加した場合、また C_3A に対して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 wt% 混合した場合とそれにグルコン酸ナトリウムを添加した場合の水和発熱速度を双子型伝導微少熱量計で測定した。水固体比はすべて 5 である。

2.2.3 液相組成

純水又は 0.25 wt%, 0.50 wt% グルコン酸ナトリウム溶液 100 ml 中に、合成した C_3A を 2.0 g 分散させたサスペンションを密封し、 25°C のインキュベーターで連続かくはんした。これは C_3A に対してグルコン酸ナトリウムを 12.5 wt%, 25.0 wt% 添加した場合に相当する。更に、 C_3A 2.0 g に対して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 wt%, 40 wt% 混合したものを分散させた場合も同様に行った。このような溶液を多数作り、それぞれ所定の経過時間ごとに 17 G-4 のガラスフィルターで吸引濾過し、液相中に溶存する Ca 分、Al 分、硫酸根分 (以下 SO_3 分と記す)、Na 分及び濾液の pH を測定した。Ca 分、Al 分、Na 分は誘導結合型蛍光分光分析 (ICP ESM) によって、 SO_3 分はイオンクロマトグラフィーによって測定した。結果はそれぞれ CaO 、 Al_2O_3 、 SO_3 、Na として求めた。

2.2.4 吸着量の測定

C_3A 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの固相に吸着されるグルコン酸の量は、グルコン酸ナトリウムの出発濃度から液相中に残存するグルコン酸ナトリウムの濃度の差から求めた。液相中に残存するグルコン酸ナトリウムをイオン交換によってグルコン酸とした後、これを高速液体クロマトグラフィーによって定量した。

2.2.5 固相解析

他方、各固相はメタノール、アセトンで水和を停止させた後、デシケーター中で乾燥した。この試料を XRD 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) によって解析し、水和時間に対応する固相の同定、組織表面の観察を行った。

3. 結 果

3.1 凝結時間

2.2.1 項によって凝結の始発、終結時間を測定した結果を表 1 に示す。

グルコン酸ナトリウムを添加すると、無添加のときよりも凝結の終結は遅れるが、始発はむしろ速くなることが分かった。

3.2 水和発熱速度

0.25 wt%, 0.50 wt% のグルコン酸ナトリウムを添加したときの C_3A の水和発熱速度を 2.2.2 項によって測定した。この結果を図 1 に示す。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が存在しない場合、水和直後の 1 次ピークはグルコン酸ナトリウム 0.50 wt% では少し速まるが、その後の速度は遅くなり、総発熱量は低下する。他方、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が存在した場合、1 次ピークの呈す

Table 1. The setting time of portland cement paste and mortar added Na-Gluconate.

Na-Gluconate (wt %)		W/C (wt %)	Initial (h. m)	Final (h. m)
0	paste	28.5	3.12	4.09
0.20	paste	26.0	1.49	17h <
① 0.20	paste	26.0	1.38	10h < 17h
② 0	mortar	55.0	4.10	6.40
② 0.03	mortar	52.5	3.50	6.40

① Ca-Gluconate
② 1 : 2 mortar

Fig.1. The rate of heat evolution as a function of hydration time at 25°C .

る時間はグルコン酸ナトリウム添加によってはほとんど影響されないが、水和直後から30分までの総発熱量は、グルコン酸ナトリウムの濃度によっては増加することを示している。

3.3 液相組成

2.2.3項によって液相組成の経時変化を測定した。

(1) 0.25 wt%, 0.50 wt% のグルコン酸ナトリウム溶液中に C_3A を分散させたときの液相組成の経時変化を図2, 図3に示す。

液相中に存在する Ca 分, Al 分の量は水和時間とともに増加する。グルコン酸ナトリウム濃度が高い0.50 wt% のときの Ca 分の溶存量は, 0.25 wt% 添加に比べて少ない。

(2) 0.25 wt%, 0.50 wt% のグルコン酸ナトリウム溶液中に C_3A 及び $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を混合したときの液相

組成の経時変化を図4, 図5に示す。図4は C_3A に対して $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を20 wt%, 図5は40 wt% 混合した場合である。

液相中の SO_3 分の溶存量をみると, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の水に対する溶液度 $1.02 \text{ g } SO_3/l$ よりもグルコン酸ナトリウム溶液中では一時的に高い濃度を示し, その後急速に減少している。また, グルコン酸ナトリウム濃度が高くなると, $1.02 \text{ g } SO_3/l$ 以上の値を呈する時間は長くなることが分かる。

液相中の Ca 分の挙動をみると, 溶存量は水和直後一時的に増加した後, 減少するが, 15分後からは再び増加する傾向がある。15分以前の Ca 分の濃度増加はグルコン酸ナトリウム存在下の特異な現象である。純水中に分散した場合にはそのようなことが起こらない。比較のため, グルコン酸ナトリウム無添加の場合も同様な方

Fig. 2. The concentration of CaO (○), Al_2O_3 (●) and pH (▲) in liquid phase of C_3A -Na·Gluconate 0.25 wt% system at $25^\circ C$.

Fig. 3. The concentration of CaO (○), Al_2O_3 (●) and pH (▲) in liquid phase of C_3A -Na·Gluconate 0.50 wt% system at $25^\circ C$.

Fig. 4. The concentration of CaO (○), Al_2O_3 (●), SO_3 (■) and pH (▲) in liquid phase of C_3A - CSH_2 20 wt%-Na·Gluconate 0.25 wt% system at $25^\circ C$.

Fig. 5. The concentration of CaO (○), Al_2O_3 (●), SO_3 (■) and pH (▲) in liquid phase of C_3A - CSH_2 40 wt%-Na·Gluconate 0.50 wt% system at $25^\circ C$.

Fig. 6. The concentration of CaO (○), Al₂O₃ (●), SO₃ (■) and pH (▲) in liquid phase of C₃A-CSH₂ 20 wt%-H system at 25°C.

Fig. 7. The amount of adsorption of Gluconic acid against C₃A 1g in Na·Gluconate solution with or without CSH₂ at 25°C.

法で測定した。この結果を図6に示す。

Al 分の挙動も Ca 分の挙動とほぼ同様な傾向を示した。更に、液相中に残存するグルコン酸ナトリウムの濃度から、固相に吸着されたグルコン酸の量を水和時間ごとに求めた。この結果を図7に示す。

CaSO₄·2H₂O の有無によってグルコン酸の吸着量は異なる。同濃度のグルコン酸ナトリウム溶液中では、CaSO₄·2H₂O が共存すると吸着量は減少することが分かった。また、同様に液相中の残存 Na 分の量から、固相に吸着される Na 分の量を測定した。この結果を図8に示す。

CaSO₄·2H₂O の有無にかかわらず、Na 分の一部は吸着されることが分かった。

3.4 固相解析

2.2.5 項によって生成物の経時変化を求めた。CaSO₄·2H₂O が存在しない図2に対応する固相の経時

Fig. 8. The amount of adsorption of Na against C₃A 1g in Na·Gluconate solution with or without CSH₂ at 25°C.

Fig. 9. The amounts of solid phase measured by XRD of C₃A-Na·Gluconate 0.25 wt% system and without Gluconate system by various hydration time.

Fig. 10. The amounts of solid phase measured by XRD of $C_3A-C_2SH_2$ 20 wt% - $Na\cdot$ Gluconate 0.25 wt% system and without Gluconate system by various hydration time.

(1) 3 days

(2) 5 days

Fig. 11. SEM of solid phase of (1) $C_3A-Na\cdot$ Gluconate 0.25 wt% system (2) $C_3A-C_2SH_2$ 20 wt% - $Na\cdot$ Gluconate 0.25 wt% system.

変化を図9に、 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ が存在した図4に対応するものを図10に示し、それぞれグルコン酸ナトリウム添加の影響について比較した。また、このときの水和後5日におけるSEM写真を図11に示す。

$CaSO_4\cdot 2H_2O$ が共存しない試料(図9)では、グルコン酸ナトリウムの添加により水和は無添加のときよりも著しく遅れ、水和30分以後で C_3AH_6 水和物が認められる。また、 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ が共存した試料(図10)では、グルコン酸ナトリウムの添加により未水和 C_3A のXRD強度は徐々に低下するが、エトリンガイトは水和直後から生成している。エトリンガイトの生成はグルコン酸ナトリウム無添加のときでも水和直後から生成しており、差異は認められない。グルコン酸ナトリウムを添加すると、 C_3A の消費が無添加のときよりも抑制されており、生成するエトリンガイトのモノサルフェート($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$)への転化はまだ確認されていない。図11より、このときのエトリンガイトは水和後5日にいたってもいわゆる針状を示さず、粒状であった。

4. 考 察

(1) グルコン酸ナトリウムはアルカリ性の条件で Ca^{2+} とCa錯体を形成することが知られている⁴⁾。それは高アルカリ性であればより安定である。本実験でも C_3A から溶出される Ca^{2+} だけでなく、 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ の Ca^{2+} ともCa錯体を形成すると考えることは妥当である。その構造式は次のように示される。これはグルコン

酸カルシウムのような単なるカルシウム塩ではなく、液相中ではやや安定な5員環を形成しているものと考えられる。

(2) 図2, 図3に示したC₃A-グルコン酸ナトリウム系では、グルコン酸ナトリウム濃度の高い方が液相中に溶存するCa分の量が低下している。これは(1)で述べたように、最初Ca錯体が形成されるが、水和の過程でC₃AからCa分が溶出するに伴って共沈を引き起こし、難溶性のゲル状物質を生じるからである。このような現象は、

- ① 上に述べたように、系内から多量のCa分が溶出したり、あるいは、系外からCa分が加えられたとき、
- ② グルコン酸ナトリウムの濃度がより高いとき、
- ③ 水和時間がより経過したとき、

に急速に共沈を起こしやすい。そのため、グルコン酸ナトリウムの濃度の高い方が液相中のCa分をより捕捉するため、共沈後のCa分の濃度は低くなる。その結果、グルコン酸ナトリウムとCa分とによってグルコン酸カルシウムという単なる塩ではなく、無定形なものが未水和粒子表面に被膜を形成する。したがって、未水和C₃Aは長い時間残存する。このような共沈の性質は-COOH基、>C=O基、-OH基を有するアニオン系界面活性剤(例えば、グルタル酸、ピルビン酸など)に多くみられ、グルコン酸ナトリウムに限らない。

(3) 図4, 図5に示したC₃A-CaSO₄・2H₂O-グルコン酸ナトリウム系の液相組成の経時変化をみると、これは図6のグルコン酸ナトリウム無添加の場合と本質的に変わるものではない。図6のStage Iでは、液相中のCa分、SO₃分がエトリンガイトの生成のために急速に消費される期間である。これは図4, 図5のStage Iに相当する。ただし、グルコン酸ナトリウムの添加によって溶液中の濃度は高くなり、その期間が長くなる。すなわち、水和直後から液相中のCa分、SO₃分の量が増加していく。SO₃分の挙動をみると、グルコン酸ナトリウムの濃度が高いほどCaSO₄・2H₂Oの水に対する溶解度1.02 g SO₃/l以上の値を示し、高濃度を呈する時間は長くなる。この原因は、(1)で述べた高アルカリ性でグルコン酸ナトリウムがCa²⁺とやや安定な錯体を形成するため、CaSO₄・2H₂Oの溶存量が増加し、その期間が長時間持続するためである。

(4) エトリンガイトの生成は図6のStage Iが終了してから観察されるのではなく、水和直後から観察されることに注意しなければならない。図10より、XRDでは未反応CaSO₄・2H₂Oが水和直後から急速に消滅している。図4, 図5はこれと全く同様である。すなわち、Stage Iの期間では液相中にCa分、SO₃分が存在しているにもかかわらず、固相には未反応CaSO₄・2H₂Oが

急速になくなる。この原因について著者らは既報²⁾で考察したが、CaSO₄・2H₂Oが液相の飽和値を維持するために必要な量以外に、過剰のCaSO₄・2H₂Oが存在しているため、後者のものが水和直後C₃Aと固液界面で急速にトポケミカル反応を起こし、極めて結晶性の悪いエトリンガイトを生成することに起因している。図6の場合、Stage Iの期間ではエトリンガイト、終了後はモノサルフェートの生成が顕著に確認された。

(5) 最も特徴的なのはCa分の挙動である。グルコン酸ナトリウム無添加の図6では、CaSO₄・2H₂Oが消費された後、Stage IIになり、液相中のCa分の濃度が上昇してくる。グルコン酸ナトリウムを添加すると水和直後から液相中のCa分の濃度が上昇し、ピークが認められる。これはSO₃分の濃度と関連する。しかし、図4, 図5のStage Iが終了しないうちから、Ca分は再び上昇する。この後半のピークはCaSO₄・2H₂Oの消費が不完全なまま、

反応が開始され、Ca分の濃度が上昇したのと考えられる。

(6) 添加したグルコン酸ナトリウムは液相中でCa分とCa錯体を形成するが、(2)で述べたように共沈を引き起こすので固相でも確認される。ただし、この場合はグルコン酸ナトリウムの形では残らない。したがって、このときに生成されるエトリンガイトの形状は針状ではなく、少し丸みを帯びたものになる。図7より、CaSO₄・2H₂Oの有無にかかわらずグルコン酸はC₃Aに吸着されるが、その吸着量はCaSO₄・2H₂O共存の方が少ない。すなわち、CaSO₄・2H₂Oが共存すると競争吸着によりグルコン酸の吸着が抑制されることを示している。

(7) 液相中のNa分は反応に寄与することなく残存すると考えられる。しかし、図8の吸着量をみるとその一部は固相に吸着されている。Na分がどのような形態で吸着されているのかはわからない。ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン高縮合物、リグニンスルホン酸塩などの高性能減水剤を用いたときの吸着について、深谷ら⁵⁾は、Na⁺はカルシウムシリケート系鉱物の水和生成物CSH(I)の固相に一部残存するが、エトリンガイトには吸着されないとしている。ただし、その形態については明らかにしていない。本研究では、Na分がエトリンガイトにも一部吸着されることを示しており、異なる結果が得られた。

(8) 図1より、CaSO₄・2H₂Oが共存しないときの水和発熱速度をみると、グルコン酸ナトリウム添加によって総発熱量は減少している。これは(2)で述べたように、Ca分と共沈を引き起こした結果、未水和粒子

表面に無定形のゲル状被膜を形成するからである。ただし、グルコン酸ナトリウムは C_3A の水和反応を促進させたり、遅延させたりすることはできない。他方、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が共存したときをみると、総発熱量はあまり減少しない。これは (6) で述べたように、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ がグルコン酸ナトリウムの吸着を抑える作用をするからである。この場合も水和直後の 1 次発熱にはあまり影響を与えない。しかし、図 1 では割愛したが、エトリンガイト生成に伴う 2 次発熱に影響し、これが遅延した。

(9) ポルトランドセメントの水和初期の物性に多大な影響を与えるものは、著者は従来から接水直後の液相の挙動にあると考察している。表 1 より、凝結の始発時間がむしろ速まる原因とか、グルコン酸ナトリウム無添加のときのポルトランドセメントの偽凝結の原因などもこれとよく類似している。後者の場合は練り混ぜ時間が非常に短い場合に起こるといわれている⁶⁾。このような現象は凝結時間だけでなく、セメントペーストの流動性にも影響するものと考えられる。名和ら⁷⁾は、高性能減水剤を用いた研究で、水和セメント粒子表面の ζ 電位を測定し、液相中の SO_4^{2-} の水和セメント粒子への吸着が流動性に影響し、硫酸アルカリや $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 共存下では水和初期の流動性が低下すると報告している。

このような現象が起こる原因の解明はまだ不十分ではあるが、本研究より、Stage I の期間で液相中の Ca 分の濃度が飛躍し、その後、低下するといった水和直後の非常に速い溶解、析出現象が起こっていることに関係すると考えられる。図 4、図 5 に示した Ca 分の初期のピークはこれに相当するものである。

5. 総 括

アニオン系界面活性剤を添加したときのポルトランドセメントの凝結の始発時間は、プレーンのときよりもむ

しろ速まることが起こる。このような現象はエトリンガイト生成時における有機混和剤の作用に起因すると考えられる。この原因は接水直後の液相の挙動にあると考え、本研究では、グルコン酸ナトリウムが存在したときのエトリンガイトの生成過程を検討した。結果は次のように要約される。

(1) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が共存した C_3A の水和では、液相中の Ca 分、 SO_3 分がエトリンガイトの生成のために急速に消費される。これにグルコン酸ナトリウムを添加した場合は溶液中の濃度は高くなり、高濃度を呈する時間は長くなる。

(2) この原因は、高アルカリ性でグルコン酸ナトリウムが Ca^{2+} とやや安定な錯体を形成するため、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の溶解度が増加し、その期間が長時間持続するためである。

(3) エトリンガイトは水和直後から急速に生成される。この期間における未反応 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ は急速に消費される。

(4) グルコン酸ナトリウムを添加すると水和直後に液相中の Ca 分の濃度が上昇し、その後、低下するといった非常に速い溶解、析出現象が起こる。

(5) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が共存すると競争吸着によりグルコン酸の C_3A への吸着が抑制される。

文 献

- 1) F.W. Locher, W. Richartz and S. Sprung, *Zement-Kalk-Gips*, 29, 435-42 (1976).
- 2) 露木尚光, 廣田紀昭, 宮川継男, 笠井順一, 窯協, 92, 554-61 (1984).
- 3) J.F. Young, *Cement and Concrete Research*, 2, 415-33 (1972).
- 4) 坂口武一, 上野景平, “金属キレート III”, 南江堂 (1970) pp. 107-08.
- 5) Y. Fukaya and K. Kato, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 142-47 (1986).
- 6) F.W. Locher, *Zement-Kalk-Gips*, 26, 53-62 (1973).
- 7) 名和豊春, 江口 仁, セメント技術年報, 41, 46-49 (1987).