

論文 炭酸カリウムを多量に混和したコンクリートの諸特性に関する検討

向 俊成*1・関 健吾*2・取違 剛*3

要旨：炭酸カリウムを多量に添加したモルタルおよびコンクリートについて、フレッシュ性状、圧縮強度、CO₂固定量の評価を行った。その結果、炭酸カリウムの添加により流動性が低下するが、高性能 AE 減水剤を用いることにより十分な流動性が得られることを明らかにした。CO₂ 固定量については、炭酸カリウムの添加により炭酸カルシウムの生成量が増加することを示した。また、炭酸カリウムの添加によって若材齢の圧縮強度は大きくなるが、材齢 14 日以降の圧縮強度の増進が小さくなることを確認した。

キーワード：環境配慮型コンクリート, カーボンニュートラル, CO₂ 固定, 炭酸カリウム, 炭酸化

1. はじめに

気候変動を抑制するために CO₂ 排出量の削減が強く求められており、CO₂ を内部に固定化することのできる CO₂ 吸収コンクリートに期待が高まっている¹⁾。また、空気中から直接 CO₂ を回収する DAC (Direct Air Capture) 技術についても研究開発が進められており、炭酸カリウムを吸収液とする KOH-CaCO₃ 法がコスト面から有望視されている²⁾。その DAC プロセスは以下の反応を組み合わせ、空気中から CO₂ の回収を行っている。

このプロセスでは、図-1 のように低濃度の CO₂ を含むガスを Air Contactor で式(1)の反応により KOH と反応させ、K₂CO₃ とする。K₂CO₃ は Pellet reactor で、Ca(OH)₂

と反応し KOH に再生され Air Contactor に戻される。生じた CaCO₃ は Steam slaker で乾燥したのち Calciner で式(4)の反応を利用し濃度の高い CO₂ が回収される。生じた CaO は水と反応させて Ca(OH)₂ として再び使用される。なお、式(4)の反応による炭酸ガスの回収には 900℃程度の高温が必要であり、この DAC プラントで消費されるエネルギーの半分以上を占めると試算されている²⁾。

ここで、このプロセスにおける最終的な目標を、高濃度の CO₂ ガスの回収とせず、中間物質として生じる K₂CO₃ の溶液や CaCO₃ をコンクリート材料として直接利用することができれば、式(4)の反応が不要となり消費されるエネルギーが大きく低減できると考えられる。

K₂CO₃ 溶液や CaCO₃ の直接利用を行った場合、外部からのカリウムやカルシウム源の投入が必要となるが、廃コンクリートをはじめとする廃棄物などの活用が可能となれば廃棄物の再資源化にも有効であると考えられる。さらに、K₂CO₃ は水に対する溶解度が高いため、コンクリート練混ぜ水として直接利用することで多くの CO₂ を炭酸イオンとしてコンクリートに取り込み固定することが可能となる。一方で、炭酸カリウム溶液をコンクリートに直接混和する場合、多量のカリウムイオンと炭酸イオンが水和反応に与える影響を検討する必要がある。また、排ガス中や空気中の CO₂ を有効利用して製造した炭酸カルシウムを粉体や骨材としてコンクリートに利用することで、コンクリート中に CO₂ を固定することが検討されている。この DAC プロセスから排出される CaCO₃ についてもコンクリート材料としての利用が可能であると考えられるが、プロセスの中で使用する K₂CO₃ や KOH が混入している可能性があり、K₂CO₃ がコンクリートの水和反応や物性に与える影響について検討が必要である。

カリウムイオンを添加したセメント系材料については、細谷³⁾がセメントに炭酸カリウムを添加することで、

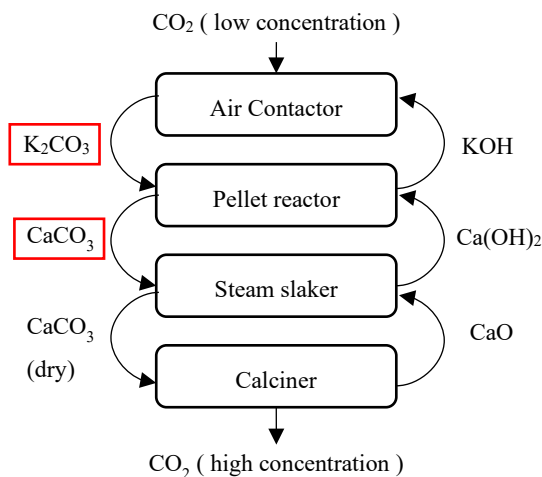
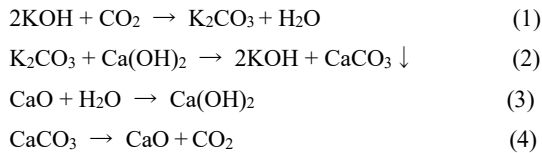


図-1 KOH-CaCO₃法の概要²⁾をもとに作成

*1 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 副主任研究員 (正会員)
 *2 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 (正会員)
 *3 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士 (工学) (正会員)

練混ぜから 10 分間粘度が急激に上昇するが、その後急に粘度上昇速度が鈍くなることを報告している。また、中村ら⁴⁾が OPC に塩化カリウムを添加した場合、材齢初期の水和が促進され流動性が低下することを報告している。一方で、これらの既往の検討はカリウムイオンの添加量が 1%以下と小さく、多量の炭酸カリウムを添加した場合の検討は十分ではない。本報では炭酸カリウム溶液を直接利用してコンクリート中に CO₂を固定することを想定し、粉体の約 30%程度と多量の炭酸カリウムを混合したモルタル、コンクリートの諸特性について検討を行った。

2. モルタルによる検討

2.1 実験概要

炭酸カリウムを多量に添加した場合、細孔溶液中のカリウムイオンや炭酸イオンの濃度が高くなり、モルタルのフレッシュ性状や硬化物性に影響を与える可能性がある。そこで、炭酸カリウムを添加したモルタルを作製し、フレッシュ性状と CO₂固定量を評価するとともに、水和生成物への影響を確認するため熱重量分析を行った。また、圧縮強度を測定した。

2.2 実験方法

使用材料と配合を表-1 および表-2 に示す。モルタルの練混ぜには 36mass%の炭酸カリウムの水溶液を使用した。また、結合材中には γ -C₂S を主成分とする炭酸化混和材を使用した。 γ -C₂S はセメントに混和し、高 CO₂濃度の環境で炭酸化することで水和生成物の組織が緻密化することが報告されており⁵⁾、本検討では炭酸カリウムから式(2)の反応によって、モルタルの強度が増進するこ

表-1 使用材料

項目	摘要
W	水道水
K	炭酸カリウム (食品添加物)
C	普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³ Blaine 3,320cm ² /g
BFS	高炉スラグ微粉末 (セッコウ添加) 密度 2.91g/cm ³ Blaine 4,510cm ² /g
γ	炭酸化混和材 (主成分: γ -C ₂ S) 密度 2.85g/cm ³ Blaine 2,960cm ² /g
S1	砕砂 表乾密度 2.64g/cm ³ F.M. 3.17
S2	山砂 表乾密度 2.63g/cm ³ F.M. 1.65
G1	碎石 表乾密度 2.66g/cm ³ 実積率 59.5%
G2	碎石 表乾密度 2.67g/cm ³ 実積率 60.5%
AD	AE 減水剤 (リグニンスルホン酸系)
SP	高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸系)
Ret	遅延剤 (酒石酸系)

とを期待して混和した。炭酸化混和材の使用量は粉体に対し内割り⁶⁾で 30%および 5%とした。さらに、製造時の CO₂ 排出量の多いセメントの使用量を削減することでコンクリート製造時の CO₂ 排出量を減少させることと、アルカリ骨材反応を抑制することを目的に、セメントの使用量は全粉体量の 30%とし、40~65%の高炉スラグ微粉末を使用した。なお、炭酸カリウムは配合計算に含めず、配合の外割りとして添加した。

それぞれの配合をモルタルミキサにより練り混ぜてモルタルを作製した。炭酸カリウムは事前に練混ぜ水に溶解させ、室温程度に冷却したものを使用した。モルタルのフレッシュ性状は JIS R 5201 に規定されたモルタルフローを測定し、15 回落下させた後のフローが 180±20mm となるように混和剤の種類と添加量を調整した。なお、本試験で作製したモルタルの空気量は 4.0~6.0%の範囲内であった。炭酸カリウムを添加したモルタルは流動性の低下が速い傾向があったため、迅速に ϕ 50×100mm の型枠に打ち込んだ。試験体は材齢 2 日にて脱型し、所定の材齢まで温度 20℃、湿度 60%および温度 50℃、湿度 40%において気中養生を行った。養生後の試料は材齢 7 日にて熱重量分析を行うとともに CO₂固定量の測定を行った。まず、モルタルをアセトンに浸漬して水和停止を行った後、砂粒を含めて粉碎して測定試料とした。熱重量分析は流量 100ml/分の窒素ガスフローの環境下で約 10mg の試料を白金パン (蓋なし) に入れ、20℃/分の昇温速度で 1000℃まで昇温することで測定を行った。モルタル中に固定されている CO₂量の測定は既往の文献⁶⁾を参考に、600-800℃の間での質量減少を炭酸カルシウム (カルサイト)の脱炭酸反応によるものとして定量した。また、材齢 2 日、7 日、14 日にて圧縮強度試験を行った。

2.3 実験結果

各配合におけるモルタルフローを図-2 に示す。炭酸カリウムを使用していない K0- γ 30-W/P50 のケースでは、AE 減水剤を P×1.0%添加することで所定のモルタルフローが得られたのに対し、炭酸カリウムを使用したケースでは高性能 AE 減水剤を P×1.0%用いなければ目標の

表-2 モルタルの配合

	W/P (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)					添加量 (kg/m ³)		
			W	C	BFS	γ	S1	K	AD	SP
K0- γ 30-W/P50	50	4.5	243	146	194	146	1446	-	4.9	-
K50- γ 30-W/P50	50	4.5	243	146	194	146	1446	138	-	4.9
K50- γ 30-W/P40	40	4.5	243	182	243	182	1338	138	-	6.1
K50- γ 5-W/P50	50	4.5	243	146	316	24	1449	138	-	4.9
K50- γ 5-W/P40	40	4.5	243	182	395	30	1341	138	-	6.1

*P (粉体) = C+BFS+ γ

モルタルフローが得られなかった。このことから、炭酸カリウムの使用により流動性が低下することが明らかとなった。また、W/P=50%のケースと W/P=40%のケースを比較すると、同じ単位水量のモルタルではあるが、W/P=40%のケースはモルタルフローが低下した。

一方で使用する混和剤の変更により同程度のモルタルフローを確保できたことから、炭酸カリウムを使用した場合でも混和剤等の配合の調整により適切なワーカビリティを確保できるものと考えられた。なお、高性能 AE 減水剤の使用によりモルタルフローが改善した原因は、粉体の粒子の分散性の確保と初期の水和反応の抑制であると考えられるが、今後詳細な検討が必要である。

熱重量分析の結果を図-3 に示す。炭酸カリウムを添加していない K0-γ30-W/P50 と比較して、炭酸カリウムを添加した4つのケースでは質量減少が大きくなった。エトリンサイトや水酸化カルシウムなどの水和生成物の脱水が生じるとされる 600℃までの温度域では約 5.4%、水和生成物の脱水と炭酸カルシウムの分解が生じる 1000℃まででは約 8.5%の質量減少の差異が生じた。このことから、炭酸カリウムを添加することによって、水和生成物と炭酸カルシウムの両方の生成量が増加したものと考えられる。

また熱重量分析のうち、W/P=50%で 20℃養生を行った K0-γ30-W/P50、K50-γ30-W/P50、K50-γ5-W/P50 について、質量変化率の測定結果を図-4 に示す。エトリンサイトやモノカーボネートなどの水和物の脱水が発生すると考えられる「A」の温度域(室温~200℃)に着目すると、K0-γ30-W/P50 と K50-γ30-W/P50 で質量変化率のピークの大きさが異なっており、炭酸カリウムの使用により生成する生成物の割合が変化したと考えられる。水酸化カルシウムの脱水反応が起こる「B」の温度域(405~515℃)では K0-γ30-W/P50 でみられたピークが K50-γ30-W/P50 では小さくなっており、炭酸カリウムの使用により水酸化カルシウムが減少したと考えられる。

炭酸カルシウムの脱炭酸反応が発生するとされている「C」の温度域(600~800℃)では、K0-γ30-W/P50 に比べて K50-γ30-W/P50 の方が炭酸カルシウムの脱炭酸反応によるものと考えられる質量減少が大きくなっており、炭酸カリウムを添加したことでより多くの炭酸カルシウムが生成されたと考えられる。また、600℃付近において K0-γ30-W/P50 ではごく小さかったピークが K50-γ30-W/P50 では大きくなっている。純粋な炭酸カリウムは 600℃では反応が生じず、900℃前後で融解すると報告されており⁸⁾、600℃付近のこのピークは純粋な炭酸カリウムではなく、炭酸カリウムの影響を受けた水和生成物のものと考えられる。

高炉スラグ微粉末の使用量を増加させた K50-γ5-

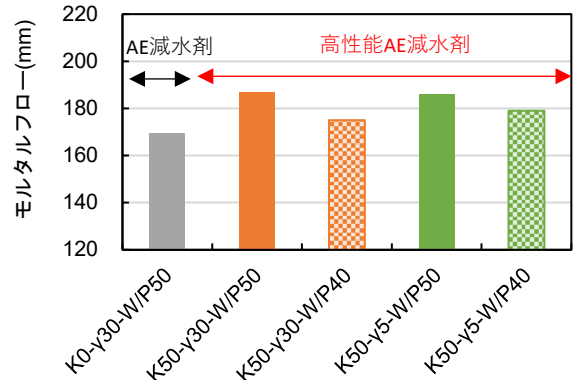


図-2 モルタルフローの測定結果

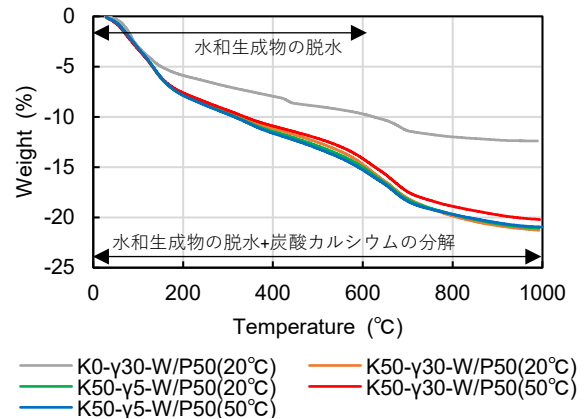


図-3 熱重量分析の測定結果

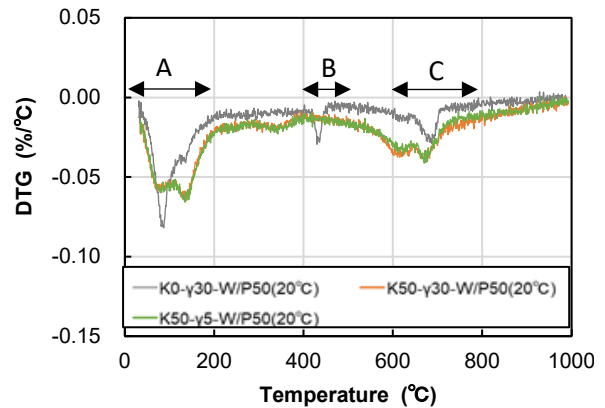


図-4 質量変化率の結果(炭酸化カリウムの添加)

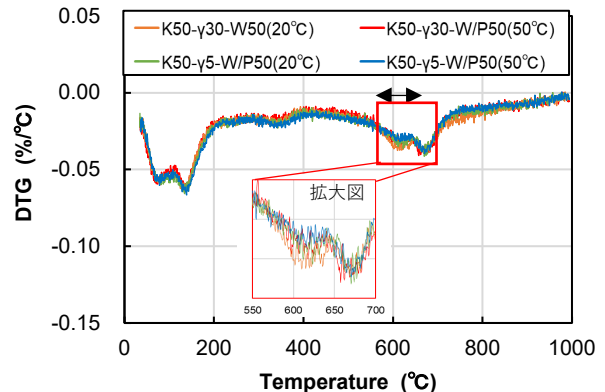


図-5 質量変化率の結果(養生温度による変化)

W/P50の測定結果はK50-γ30-W/P50とほとんど同様の結果となっており、高炉スラグ微粉末の使用量を増加させたことによる熱重量分析結果の変化は見られなかった。

K50-γ30-W/P50とK50-γ5-W/P50について、20℃および50℃で養生を行った試料の熱重量分析の結果を図-5に示す。ピークの位置について差は見られなかった。一方で、600℃付近のピークはK50-γ30-W/P50とK50-γ5-W/P50ともに、養生温度を50℃とした場合は20℃とした場合に比べピークが小さくなった。また、図-3に示す熱重量分析の測定結果では、50℃で養生を行ったK50-γ30-W/P50は20℃で養生を行った場合に比べ1000℃における質量減少が小さくなった。このことから、養生温度によって水和物の生成量が変化すると考えられる。

既往の検討と同様に熱重量分析で得られた結果の600-800℃間の質量減少を炭酸カルシウムの脱炭酸反応によるものとして、炭酸カルシウムとしてモルタル中に固定化されているCO₂量を定量した結果を図-6に示す。炭酸カリウムの添加により2.5%程度モルタル内のCO₂量が増加した。熱分析の結果より、水酸化カルシウムが減少し、炭酸カルシウムが増加したことから、前述の式(2)と同様の反応がモルタル内で生じていたと考えられる。炭酸カリウムとしてモルタルに混入したCO₂量はモルタルに対し2.3%であり、混入したCO₂のほぼ全量が炭酸カルシウムになったものと考えられる。また、20℃で養生したものは50℃で養生したものに比べてCO₂量が多くなった。これは前述の600℃付近の減量ピークの増大によるものであると考えられるが、このピークは炭酸カリウムの添加により生成量が大きく増加した水和物であり、この水和物へのCO₂の固定メカニズムについてはさらなる検討が必要である。なお、炭酸カリウムを添加していないK0-γ30-W/P50においても、炭酸カルシウムが検出された理由として、使用したセメントに少量混合成分として含まれる石灰石等の影響が考えられる。

20℃環境で養生を行った試験体の圧縮強度の測定結果を図-7に、50℃で養生を行ったものを図-8に示す。20℃で養生した場合、炭酸カリウムを添加したK50-γ30-W/P50は炭酸カリウムを使用していないK0-γ30-W/P50に比べ材齢2日の圧縮強度が大きくなるものの、材齢7日以降の強度は無添加よりも小さくなった。材齢2日の圧縮強度が増進したことから、セメントと炭酸カリウムの添加によって材齢初期の反応が促進されたものと考えられる。一方で、無添加に比べて材齢7日以降の圧縮強度の増進が小さくなったことは、炭酸カリウムの影響により長期的な水和反応が停滞したことを示唆しており、炭酸カリウムの添加が水和反応に及ぼす影響について今後詳細な検討が必要である。また、本検討では溶解度の高い炭酸カリウムを大量に外割りで添加しており、炭酸

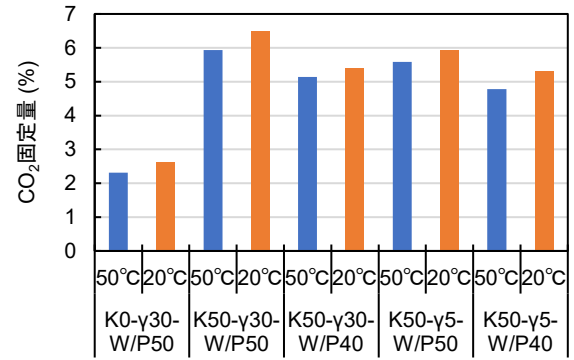


図-6 CO₂ 固定量の測定結果

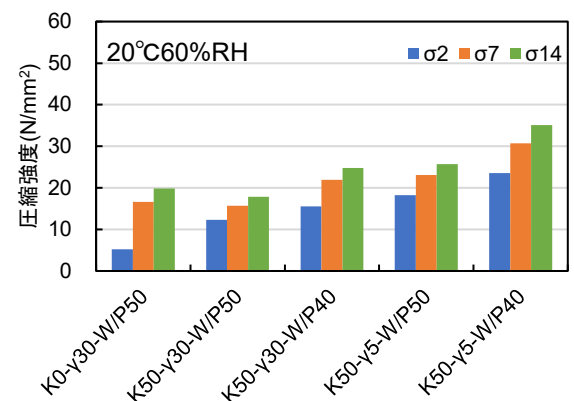


図-7 強度試験の結果 (20℃)

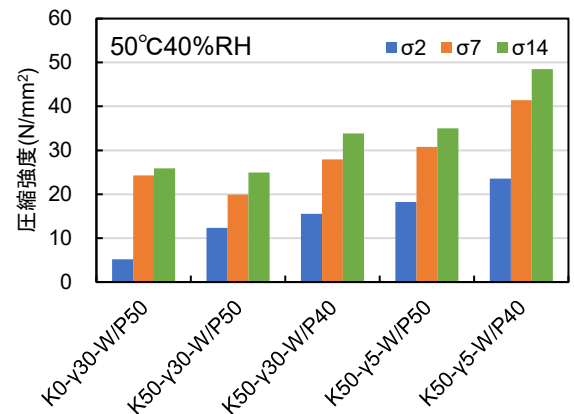


図-8 強度試験の結果 (50℃)

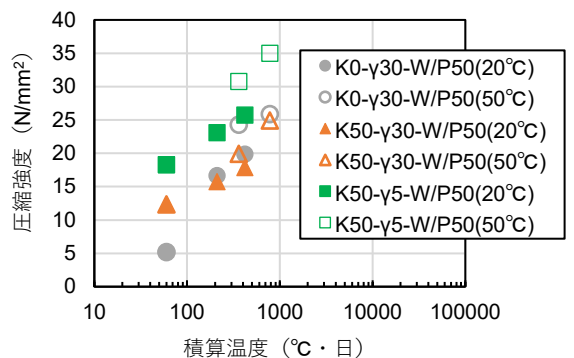


図-9 積算温度と圧縮強度

表-3 コンクリートの配合

	W/P* (%)	Air (%)	粉体質量比			単位量 (kg/m ³)								添加量 (kg/m ³)	
			C	BFS	γ	W	C	BFS	γ	S1	S2	G1	G2	K	Ret
添加なし	55	4.5	40	55	5	169	123	169	15	589	276	473	475	-	-
添加あり	55	4.5	40	55	5	169	123	169	15	589	276	473	475	96	1.23

*P (粉体) = C+BFS+γ

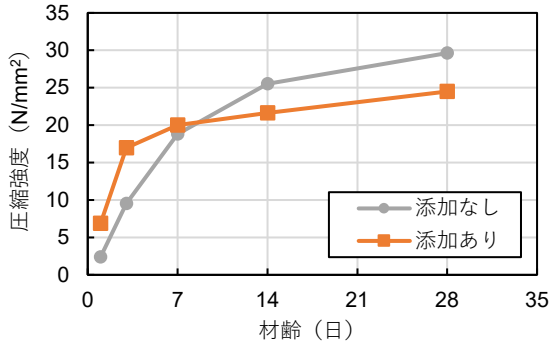


図-10 コンクリートの圧縮強度

カリウムの添加が、空隙率や空隙構造に与える影響についても今後検討する必要がある。

また、K50-γ30-W/P50 に対し、水粉体比を減少させた K50-γ30-W/P40 や、結合材の混合割合を変化させ BFS の割合を増加させた K50-γ5-W/P50 は、K0-γ30-W/P50 より材齢 14 日の圧縮強度が大きくなった。γ-C₂S の添加量を減少させ、高炉スラグ微粉末の使用量を増加させることで圧縮強度が増加したことから、γ-C₂S の炭酸化による強度増進効果は高炉スラグ微粉末の水和反応に比べて小さいものと考えられる。なお本検討の結果から、炭酸カリウムの使用による最終的な圧縮強度の低下は水粉体比の低減或使用粉体の調整により補うことが可能であると考えられる。

50℃での養生を行った場合、炭酸カリウムの使用による材齢 2 日での強度増進と材齢 7 日以降の強度低下がより顕著にみられるようになった。また、養生温度が高くなることで、すべてのケースで圧縮強度が大きくなったものの、傾向は 20℃養生と同じ結果となった。

W/P=50%のケースについて圧縮強度と-10℃を基準とする積算温度の関係を図-9 に示す。積算温度が 360~420℃・日の部分に注目すると、積算温度は同程度であるが、養生温度を 50℃としたケースの方が 20℃としたケースに比べ圧縮強度が大きくなった。この傾向は炭酸カリウムの有無によらず見られた。また、高炉スラグ微粉末の使用量が多い K50-γ5-W/P50 のケースでの圧縮強度の増加が K50-γ30-W/P50 より大きくなった。このことから、高温により高炉スラグ微粉末の反応が促進されたことによって強度増進が生じたものと考えられる。

3. コンクリートの検討

3.1 実験概要

モルタル試験により、混和剤を調整することで必要な流動性を確保することが可能であり、粉体中の高炉スラグ微粉末の割合を増加させることで硬化後の強度についても炭酸カリウムを混和していない場合と同程度とできることが明らかとなった。この知見をもとに炭酸カリウムを添加したコンクリートによる試験を実施し、フレッシュ性状、圧縮強度、CO₂固定量について評価した。

3.2 実験方法

使用材料と配合を表-1 および表-3 に示す。炭酸カリウムの添加なしのケースと添加ありのケースについて試験を行った。炭酸カリウム添加ありのケースでは、急速な硬化が生じて試験体の作製に必要なワーカビリティを確保できなかったことから、岡田らの研究⁹⁾を参考に、酒石酸を主成分とする遅延剤を粉体質量の 0.4%添加することで可使時間の調整を行った。使用する粉体は C: BFS: γ=40: 55: 5 (質量比) とし、炭酸カリウムは配合の外割りとして添加した。練混ぜは強制 2 軸練りミキサ (容量 55L) により行い、φ100×200mm の型枠に打ち込んだ。試験体の養生温度は、モルタルによる試験結果から CO₂ の固定量がより大きくなると考えられる 20℃とし、封緘状態にして養生を行った。作製した試験体は材齢 1 日、3 日、7 日、14 日、28 日において JIS A 1108 に準じて圧縮強度を測定した。また、CO₂ 固定量の測定については、前述の熱分析による測定では、600℃付近で分解する生成物の CO₂ 固定量の評価方法が明確でなかったことから、固体試料燃焼装置付き全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-L CSH および SSM-5000A) により全炭素量および無機炭素量の測定を行った。全炭素量の測定は材齢 7 日の試料をアセトンに浸漬して水和停止を行った後、モルタル分を抜き出して 150μm 以下に粉砕した粉末試料を酸素を通じながら 900℃に加熱し、発生した CO₂ を非分散型赤外分析計により測定した。無機炭素量の測定では、同様に作製した粉末試料にリン酸を加え、遊離した CO₂ を測定した。

3.3 実験結果

コンクリートの圧縮強度試験結果を図-10 に示す。炭酸カリウムを使用していない無添加のケースに比べ、炭酸カリウムを添加したケースは材齢 1、3 日の材齢初期の圧縮強度が大きくなったが、材齢 7 日以降の圧縮強度

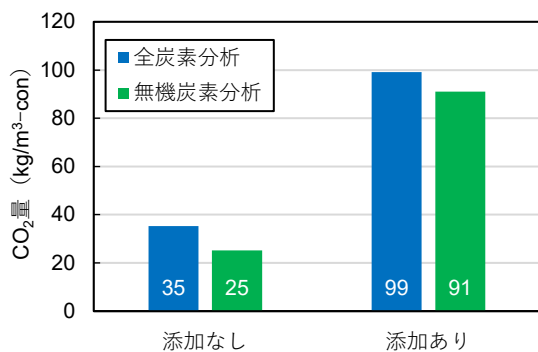


図-11 コンクリートのCO₂固定量

の伸びが無添加コンクリートと比べ小さい結果となった。この傾向は前章に示したモルタルによる試験結果と同様の傾向であり、炭酸カリウムの添加による影響がコンクリートの場合でも見られることが確認された。

コンクリート中の全炭素量および無機炭素量の測定結果を図-11に示す。コンクリート中のCO₂量は炭酸カリウムの添加により65 kg/m³増加した。一方で、コンクリート練混ぜ時に添加した炭酸カリウムに含まれるCO₂の量は31 kg/m³であり、炭酸カリウムとして添加した以上のCO₂量をコンクリート中に固定していることが明らかとなった。これは式(2)の反応で生じたKOHがコンクリートの練混ぜや養生中に空気中のCO₂と反応し、再びK₂CO₃が生じた可能性を示すと考えられる。モルタルによる試験ではこの現象が確認できなかった原因として、モルタルの測定は熱重量分析によりカルサイトの熱分解による減量を測定したのに対し、コンクリートの試験では全有機炭素計を用いて熱や酸により遊離するCO₂を測定したため、カルサイト以外の形態で固定化されているCO₂が測定可能であったためと考えられる。なお、全炭素量と無機炭素量の測定値の差は、炭酸カリウムの添加によらず9 kg/m³程度となった。2つの測定値の差はリン酸による酸性化でCO₂として遊離しない有機物に含まれる有機炭素量と考えられ、混和剤やセメント、骨材中の有機物や炭素分が測定されたものと考えられる。

4. まとめ

本検討では炭酸カリウムを多量に混和したモルタルおよびコンクリートについて検討を行った。本検討で得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 炭酸カリウムを添加することで、モルタル・コンクリートの流動性が低下する。一方で、流動性は高性能AE減水剤の使用により添加なしのものと同程度に改善できる。
- (2) 炭酸カリウムをモルタル・コンクリートに添加することにより、材齢2日程度の若材齢の圧縮強度が大きくなるが、材齢14日以降の圧縮強度の伸びが小さくなった。

(3) 炭酸カリウムをモルタル・コンクリートに添加することにより、炭酸カルシウムが生成しCO₂を固定化できることを確認した。

本検討により数点の工夫を行うことで、コンクリートに炭酸カリウムを添加しCO₂の固定を図れることが明らかとなった。今後、耐久性の検討や水和生成物の詳細な検討などさらなる検討を行う必要がある。

謝辞 この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP16002)の結果得られたものです。

参考文献

- 1) 経済産業省：カーボンリサイクル技術ロードマップ, 2021.7
- 2) 国立研究開発法人科学技術振興機構低炭素社会戦略センター：低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書／二酸化炭素のDirect Air Capture (DAC) 法のコストと評価, 2020.2
- 3) 細谷繁好：B型粘度計を用いたセメントの偽凝結の判定, 材料試験, Vol.5, No.38, pp.635-640, 1952.5
- 4) 中村明則, 坂井悦朗, 井元晴丈, 大門正機：塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの流動性と強度発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.19-24, 2000.6
- 5) 取違剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実：炭酸化したセメント系材料におけるCO₂固定量の評価手法および物性変化に関する研究, 土木学会論文集E2(材料・コンクリート構造), Vol.77, No.2, pp.37-54, 2021.4
- 6) 渡邊賢三, 横関康祐, 坂田昇, 坂井悦朗：γ-C₂S・SiO₂および各種ポゾランを添加した硬化体の炭酸化反応による空隙充填機構, 土木学会論文集E2(材料・コンクリート構造), Vol.68, No.1, pp.83-92, 2012.3
- 7) K Scrivener, R Snellings, B Lothenbach：A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, CRC press, 2015.12
- 8) SATO Ryoma, et al.：Effect of Aluminum Oxide Additives for Suppressing Clinker Formation in a Co-current Up-flowing Moving Bed Gasifier Fueled by Japanese Cedar Pellets, *Journal of the Japan Institute of Energy*, No.100, pp.245-253, 2021
- 9) 岡田明久, 菅彰, 橋爪進, 李柱国：ジオポリマーに適用する凝結遅延剤に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1975-1980, 2015.6