

論文

[1004] 流動化剤と増粘剤のコンパティビリティに関する研究

正会員 河井 徹 (清水建設技術研究所)

1. はじめに

ヴァイブレータによる締固めが不要なコンクリートに関する研究が、近年さかんに行われている。たとえば、締固めが不可能な箇所への施工を目的としたコンクリートの研究として特殊水中コンクリート¹⁾や軽量コンクリート²⁾の研究が挙げられるほか、施工の合理化や品質向上などの目的で、密な配筋状態でも十分な充填性を確保できるコンクリートの研究^{3), 4), 5)}などが挙げられる。それらは、いずれも高い流動性を確保するために、流動化剤あるいは高性能AE減水剤を混入して、学会の流動化コンクリートの施工指針で規定されている上限スランプを越えた範囲まで流動化させている。また、それに伴って生じる材料分離を抑制するためにセルロース系の増粘剤を使用しているのが実情である。特殊水中コンクリートでは、セルロース系の増粘剤を主成分とした混和剤が主に使用されている。しかし、それらのセルロース系の混和剤にはメラミン系の流動化剤しか使用されていないと報告されている¹⁾。その理由としては、使用する流動化剤の種類により、セルロース系の増粘剤と流動化剤とのコンパティビリティ (適合性) の良否が相違するためであると推定されている。しかし、セルロース系の増粘剤とナフタリン系の流動化剤とを一緒に使用している報告^{2), 4)}もあり、両者の適合性に関しては現象面での報告^{6), 7)}はあるものの、そのメカニズムや定量的な検討結果の報告は皆無である。

そこで、筆者はセルロース系の増粘剤とナフタリン系およびメラミン系の流動化剤との適合性を調査する目的で数種の実験を行った。つまり、その不適合性の現象とメカニズムを明確にするとともに、その不適合性が生じない限界値を定量的に求める試みを行った。本論文は、それらの実験結果と考察に関して報告するものである。

2. コンクリート実験

(1) 使用材料・配合・実験方法

セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は大井川産川砂 (比重2.60, 粗粒率2.91)、粗骨材は青梅産の硬質砂岩 (比重2.65, 粗粒率6.78) を使用した。混和剤は、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (以下、HPMCと略す) を主成分とした特殊水中コンクリート用混和剤A、メラミン系の標準形流動化剤MS, ナフタリン系の標準形流動化剤NSを使用した。コンクリートの配合は表-1に示すように、標準的な特殊水中コンクリートの配合とした。表-2に混和剤の組合せを示す。コンクリートの練りまぜは100ℓ強制練りミキサを使用した。から練りを30秒、注水後に2分間の練りまぜを行った。ベースコンクリートの品質試験後、直ちに流動化剤を添加して1分間練りまぜて流動化した。流動化剤中の水量は、練りまぜ水の一部と見なして補正した。以下、スランプフロー値、空気量、凝結時間等のフレッシュ状態の結果を中心に報告する。

表-1 コンクリートの配合表

粗骨材 の最大 寸法 (mm)	スラン プフロ ーの目 標(cm)	空気量の 範囲 (%)	水セメ ント比 W/C (%)	細骨材 率 s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)				
					水 W	セメン トC	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 A
20	40~50	4.5 ± 1	5.5	4.0	220	400	633	967	表-2

表-2 流動化剤と増粘剤の組合せ

要因	水準		
A (kg/m ³) A/W (%)	1, 0.455,	2, 0.909,	3, 1.36
流動化剤 SP	NS, MS		
SP/C (%)	0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0		

(注) NSのみ SP/C=0.25%も実施。

(2)実験結果と考察

流動化剤混入率とコンクリートのスランブフロー値との関係を図-1に示す。スランブフロー値は流動化剤MSを混入した場合は、MS/Cの増加に伴い増加している。しかし、流動化剤NSを混入した場合は、混和剤Aの混入率に拘わらずスランブフロー値はNS/C=0.5%までは増加するものの、NS/C=0.5%以上では、NS/Cの増加に伴い、逆に減少している。つまり、NS/C=0.5%以上では、NSの流動化効果を妨げる何らかの現象が生じていると考えられる。なお、NS/C=0.5%までは、流動化剤NSの流動化効果は流動化剤MSより高い。つまり、NSは流動化効果の面からはNS/C=0.5%以下で使うことが好ましいと考えられる。

図-2に空気量試験の結果を示す。空気量は流動化剤MSの混入によらずに、ほぼ一定の値を示している。一方、流動化剤NSを混入すると空気量はNS/Cの増加に伴いNS/C=1.0%までに4%程度的大幅な増加を示している。空気量の過大な増加はコンクリートの諸品質の低下を意味する。つまり、流動化剤NSを使用する場合は消泡剤の混入率を適量増加することにより、空気量を調整することが必要と考えられる。

図-3に、流動化剤の混入率とASTM C-403に準拠して試験した凝結時間(始発)との関係を示す。流動化剤MSの混入率の増加に伴い、始発時間はわずかながら増加している。一方流動化剤NSの場合は、NS/C=2.0%の混入により、始発時間が60時間程度も遅延している。つまり、NSの混入率の増加に伴い凝結時間は大幅に遅延することが分かる。

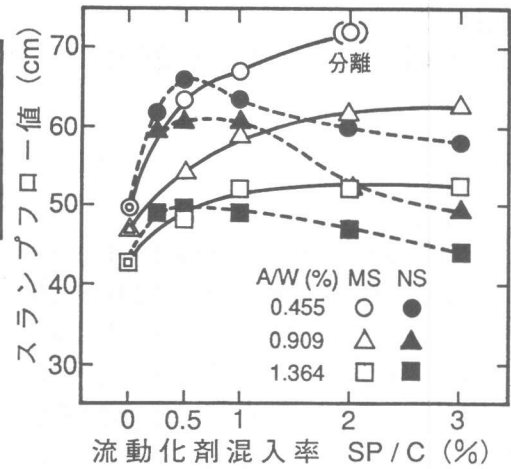


図-1 コンクリートのスランブフロー値の変化

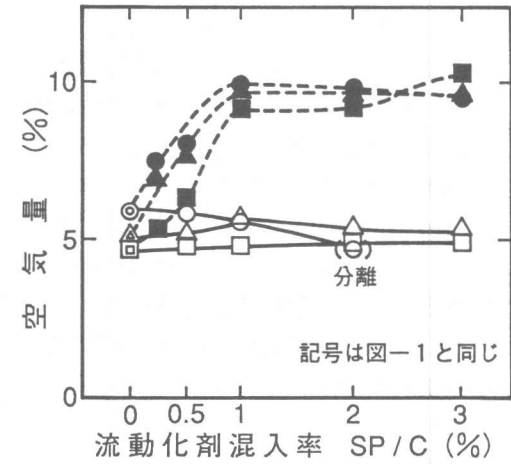


図-2 コンクリートの空気量の変化

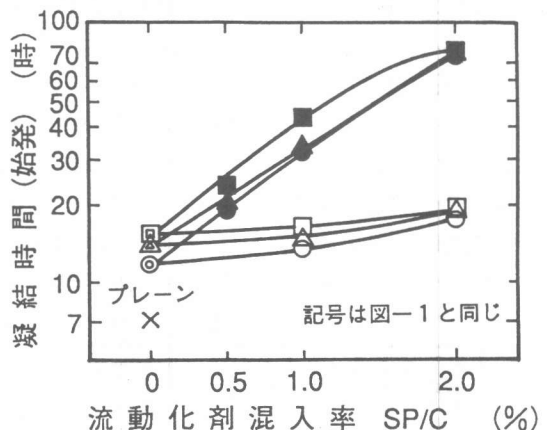


図-3 流動化剤の混入が始発時間に及ぼす影響

なお、流動化剤NSを混入したコンクリートの流動化剤MSを混入したコンクリートに対する圧縮強度の比率は、本実験の範囲では、材令7日で50~85%、材令28日で65~90%程度であった。また、流動化剤の混入率が大きい程その比率が小さい傾向を示した。これらの理由は、前述したように流動化剤NSを混入した場合の空気量の増加と凝結時間の遅延の影響であると言える。

3. モルタル実験

(1) 使用材料・配合・実験方法の概略

コンクリート実験で認められた現象を確認する目的で、ほぼ同様の内容の実験をモルタルを使用して行った。使用材料と練りませ方法はコンクリートの実験と同一とした。モルタルの配合は表-3に示すように、表-1のコンクリートから粗骨材のみを除いたものとした。流動化剤と増粘剤の組合せを表-4に示す。

(2) 実験結果

図-4に、スランプフロー値の試験結果を示す。流動化剤MSでは、その混入率の増加に伴いスランプフロー値が増加している。流動化剤NSでは、混入率 NS/C = 0.5%程度にピークが現れ、それ以上の混入率の増加に伴い、スランプフロー値は減少している。これらの傾向はコンクリートの場合と同様である。図-5に、空気量の試験結果を示す。コンクリートの場合と同様に流動化剤NSの混入に伴い、空気量が著しく増加する特徴が再度確認された。

以上の実験結果より、特殊水中コンクリート用混和剤Aを A/W=0.455 ~1.36% 混入したコンクリートやモルタルに流動化剤NSを混入すると、混入率の増加に伴い、流動性が低下したり、空気量の増加、凝結時間の遅延などの不適合性とも言える現象が認められた。これが、セルロース系の特殊水中コンクリート用混和剤には、一般にメラミン系の流動化剤が使用されている理由であると考えられる。流動化剤NSを使用する場合は、混入率を極力小さくするとともに、消泡剤の使用、凝結時間、圧縮強度、耐久性の確認をすることが必要であると考えられる。

表-3 モルタルの配合表

空気量の範囲 (%)	水セメント比 (%)	単 位 量 (kg/m ³)		
		水 W	セメント C	細骨材 S
6.5 ± 1	55	349	634	1003

表-4 流動化剤と増粘剤の組合せ

要 因	水 準
A/W (%)	0.455, 0.909, 1.36
流動化剤 SP	NS, MS
SP/C (%)	0, 1.0, 2.0,

(注) NSのみ SP/C = 0.5% も実施。

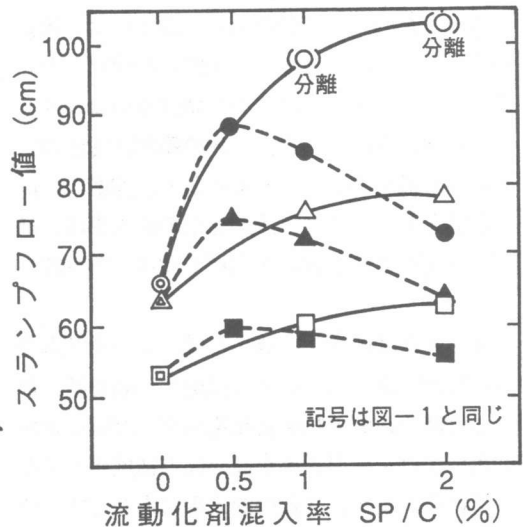


図-4 モルタルのスランプフロー値の変化

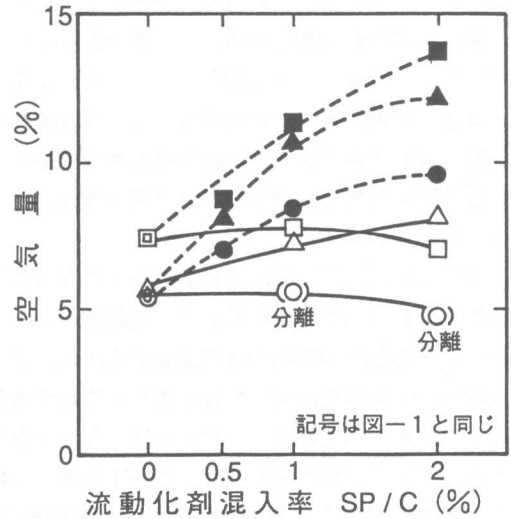


図-5 モルタルの空気量の変化

4. 水溶液による実験

コンクリートとモルタルの実験で認められた増粘剤HPMCと流動化剤NSとの不適合性の現象のメカニズムを明らかにするために、次のような実験を行った。混和剤Aの主成分と同一のHPMC(2%水溶液の粘度30,000cpsのグレードのもの)の水溶液に流動化剤NSとMSを混入攪拌した溶液を造り、その塑性粘度をB型粘度計にて測定した。測定仕様を表-5に示す。この場合、溶液のpHをセメントペーストのpHとほぼ同一にする目的で13に調整した。調整剤は3種類のアルカリ NaOH, KOH, Ca(OH)₂ を使用した。増粘剤の混入率は、標準的な特殊水中コンクリートに使用されている混入率の範囲がHPMC/W=0.9%~2.0%であることを考慮して、HPMC/W=0~2.0%とした。また、流動化剤の混入率は、通常の使用量よりも範囲を広げてSP/W=0%~20%とした。

図-6にHPMC/W=0.4%~2.0%、アルカリ調整剤にNaOHを用いた水溶液に流動化剤NSを順次混入した時の溶液の粘度変化を示す。HPMCの増粘効果によりその混入率が高いほど粘度が高くなっている。また、HPMCの混入率に拘わらず、流動化剤NSの混入によりその粘度は増加している。特に、NS/W=5.0%までに100~200倍もの著しい粘度の増加が認められる。この場合溶液にはゲル状物質が生成されており、そのため、粘度の急激な増加が生じたのである。このゲル状物質は、HPMCとある種のアニオン系界面活性剤との反応により生じた錯体(錯体)と称されるものである。

図-7に、NaOH, KOH, Ca(OH)₂をアルカリ調整剤とした時の粘度変化を示す。流動化剤NSの混入による粘度の増加率は相違するものの、混入率NS/W=5.0%程度まで粘度が著しく増加する傾向は同一であり、溶液の種類に拘わらずに錯体が生じている。このことは、セメントペースト中でも錯体が生じていることを示している。NS/W=5.0%は、表-1と表-3の配合ではNS/C=2.75%に相当する。つまり、この混入率の範囲では、流動化剤NSの混入率が一定値以内の時は流動化剤NSのセメント分散効果によりコンクリートおよびモルタルの流動性が増加するが、流動化剤NSの混入率が一定値を越えると溶液の増粘作用が卓越するため、それらの流動性が減少するものと考えられる。

表-5 水溶液の塑性粘度の測定仕様

要因	水	準
アルカリ	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂	
HPMC/W (%)	0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.20 0.40, 0.80, 1.20, 1.60, 2.00	
流動化剤SP	NS,	MS
SP/C (%)	0 ~ 20	

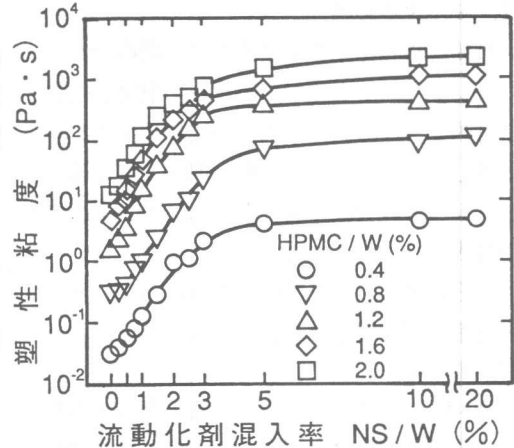


図-6 流動化剤の混入率と塑性粘度との関係

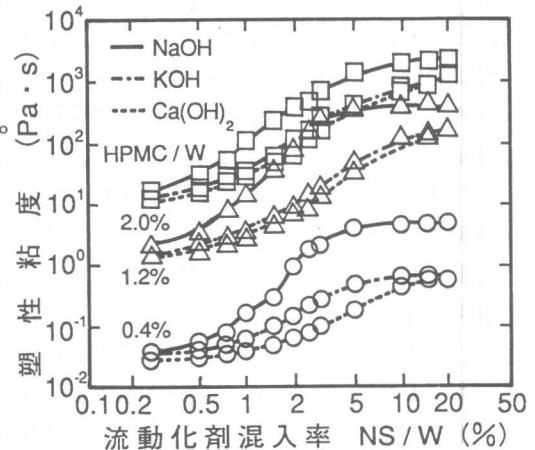


図-7 アルカリの種類による塑性粘度の変化

図-6の場合と同一条件の溶液に流動化剤MSを順次混入した時の溶液の粘度変化を図-8に示す。流動化剤MSの混入率が増加してもその粘度はほぼ一定値を示しており、コンプレックスの生成は全く認められていない。KOH, Ca(OH)₂を用いた場合も同様であった。つまり、このことは、コンプレックスの生成が流動化剤NSと増粘剤HPMCの不適合性の原因であることを裏付けていると考えられる。

図-9に HPMC/W = 0%~0.02% の範囲で、アルカリ調整剤にNaOHを用いた水溶液に流動化剤NSを順次混入した時の溶液の粘度変化を示す。流動化剤NSの混入率の増加に伴い粘度は微増している。また、増粘剤の混入率が大きくなるに従って、流動化剤NSの混入率の増加に伴う粘度の上昇傾向がわずかながら認められている。しかし、その増加の程度はNS/W=0%とNS/W=20%の時とを比較しても、HPMC/W=0.20%の場合で約2.5倍、HPMC/W=0.10%の場合で約1.5倍である。これらの増加率は、図-6、図-7に示したHPMC/W=0.4%以上の時と比較すると格段に小さいことが分かる。この時点では目視観察の結果ではコンプレックスの生成は認められていなかった。つまり、増粘剤HPMCの混入率が少なければ、流動化剤NSと増粘剤HPMCの不適合性が生じないとも考えられる。しかし、目視では判断できない程度のコンプレックスが生成されている可能性もある。

そこで、両者間で不適合が生じないHPMCの許容混入率を求める目的で、モルタルを使用して増粘剤の混入率が少ない範囲での適合性を把握する実験を行った。混和剤Aの混入率は、前述のモルタル実験の時の最小混入率である A/W=0.455%のほか、A/W=0.20%とA/W=0.10%とした。また、流動化剤NSの混入率はNS/C=0~5.0%として、フロー値、空気量を測定した。モルタルの配合は、実験の範囲で材料分離が生じないように、水セメント比 W/C=35%、砂セメント比 S/C=1.4とした。

実験結果を図-10と図-11に示す。図-10に

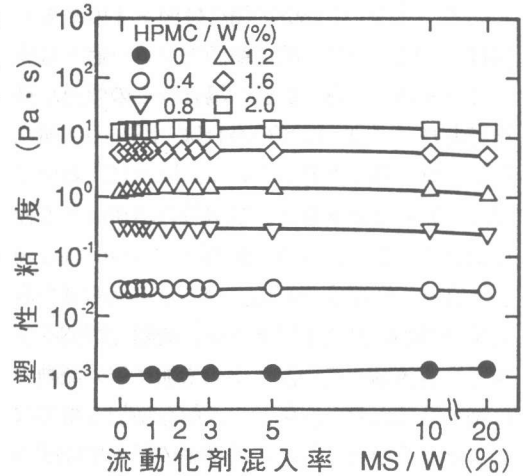


図-8 流動化剤の混入率と塑性粘度との関係

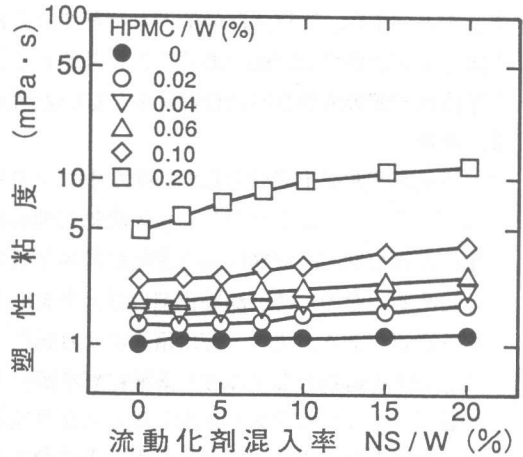


図-9 流動化剤の混入率と塑性粘度との関係

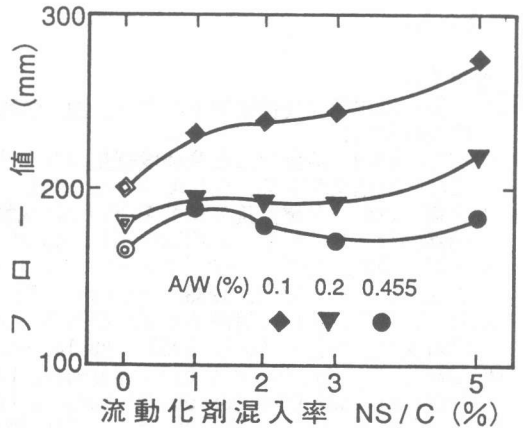


図-10 モルタルのフロー値の変化

において、 $A/W=0.455\%$ の場合は図-4の結果と同様に、 $NS/C=1\% \sim 3\%$ の範囲でフロー値が減少しているが、 $A/W=0.2\%$ の場合はその傾向が軽微であり、 $A/W=0.1\%$ の場合は、 NS/C の増加に伴いフロー値が上昇している。図-11において $A/W=0.455\%$ の場合は、空気量の増加はある程度認められるが、 $A/W=0.2\%$ と $A/W=0.1\%$ の場合は高々1%程度である。つまり、増粘剤の混入率 A/W が0.1%以下であれば、流動化剤NSを使用しても流動化剤の混入率の増加に伴い流動性は増加しており、空気量の大幅な増加も生じないことが分かる。既に、増粘剤の混入率 $HPMC/W=0.06\%$ 以下では、ナフタリン系の流動化剤を使用しても、流動化剤の混入率の増加に伴い流動性は増加し、空気量の増加も無視できる程度であること、また、圧縮強度の低下も殆どないことが確認されている²⁾。さらに、混和剤Aの成分のほとんどが増粘剤HPMCであることを考慮すると、 $HPMC/W$ が0.1%程度以下であれば、流動化剤NSと増粘剤HPMCの大きな不適合性は生じないと考えられる。

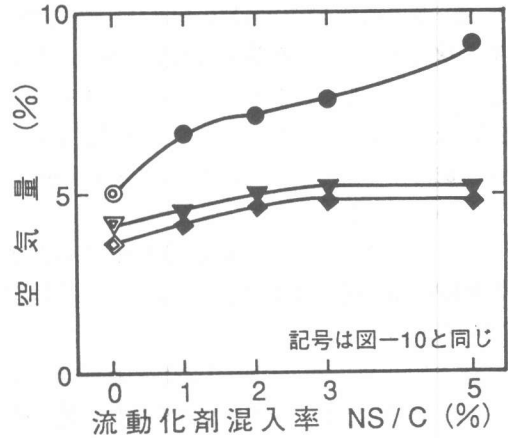


図-11 モルタルの空気量の変化

5. 結論

(1) 増粘剤HPMCを主成分とした特殊水中コンクリート用混和剤Aを $A/W=0.455\% \sim 1.36\%$ 混入したコンクリートにナフタリン系の流動化剤NSを混入すると、NSの混入率の増加に伴って、空気量の大幅な増加、凝結時間の大幅な遅延が認められ、 $NS/C=0.5\%$ を越えると流動性が逆に低下し始める。そのため、流動化剤の混入率を $NS/C=0.25 \sim 0.5\%$ 以下にして、消泡剤を適量増加する必要がある。また、使用用途により強度、凝結時間、耐久性等の検討も必要である。

(2) HPMCを溶解したアルカリ溶液にNSを添加すると、 $HPMC/W=0.4\%$ 以上の混入率では、ゲル状物質(コンプレックス)が生じることが目視され、溶液の粘度が大幅に増加する。これが、流動化剤NSの混入率が一定値を越えると流動性が低下し始める現象の原因であると考えられる。

(3) $HPMC/W$ が0.1%程度以下であれば、 $NS/C=5\%$ 以下の時には、流動化剤の混入率の増加の伴い流動性は増加し、空気量の増加も1%程度で収まる。つまり、大きな不適合性は生じないと判断される。

[参考文献]

- (1) (財)沿岸開発技術研究センター、他：特殊水中コンクリート・マニュアル(設計・施工) 昭和61年11月
- (2) 河井, 岡田：流動化した高強度軽量コンクリートの材料分離に関する一実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 9, No. 1, 1987, pp. 235~240.
- (3) 大橋, 西岡：分離抵抗混和剤を用いた超流動化コンクリートの性状, 土木学会第43回年次学術講演会, V-154, 昭和63年10月, pp. 356~357.
- (4) 小沢, 前川, 岡村：ハイパフォーマンスコンクリートの開発, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 11, No. 1, 1989, pp. 699~704.
- (5) 竹下, 佐原, 横田：締固め不要な高流動コンクリートに関する基礎的研究, コンクリート工学論文集, Vol. 1, No. 1, 1990, pp. 143~154.
- (6) Kawai, T. "Non-Dispersible Underwater Concrete Using Polymers", Proceedings, 5th International Congress on Polymers in Concrete, 1987, pp. 385~390.
- (7) Saucier, K. L. and Neeley, B. D. "Antiwashout Admixtures in Underwater Concrete", ACI Concrete International, Vol. 9, No. 5, 1987, pp. 42~47.