

論文

[1030] 水中不分離性コンクリートの流動性の保持に及ぼす各種混和剤の作用に関する研究

正会員○大友 健 (大成建設技術研究所)

正会員 松岡康訓 (大成建設技術研究所)

1. はじめに

水中不分離性コンクリートには、種々の施工条件に適合したコンクリートの品質を得るために、水中不分離性混和剤のほか、高性能減水剤、A E減水剤などの混和剤が合わせて使用されることが一般的である。特に著者らが大規模海中コンクリート構造物の合理化施工を目的として研究した低発熱高流動性水中不分離性コンクリートなど、低発熱性混和材を多量に含むコンクリートにおいては混和剤の種類や添加量がコンクリートの性質を鋭敏に支配する傾向がある [1]。

本研究は、水中不分離性混和剤、高性能減水剤、A E減水剤がセメントの水和反応に及ぼす影響を調査することにより、各種混和剤の作用機構を明らかにし、コンクリートの流動性の保持メカニズムについて考察を加えたものである。

2. 使用材料および実験の内容

本研究において使用した混和剤およびセメントの種類を表-1に示す。混和剤の種類は水中不分離性コンクリートにおいて一般的に使用されているセルロース系のものである。以下図中では略号で示す。

実施した実験項目は以下のとおりである。

①微小熱量計による初期水和発熱速度の測定； 水中不分離性混和剤、高性能減水剤、A E減水剤がセメントの初期水和反応に及ぼす影響を検討した。水結合材比100%の配合により攪拌3分間後72時間まで測定した。

②液相中のカルシウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、A E減水剤量の測定；

初期水和過程における液相中のイオンの消長、A E減水剤の消費状態を検討した。攪拌装置によりセメントミルクを練り混ぜ、所定時間で試料を採取、吸引ろ過後、塩酸酸性としたのち分析試料とした。結合材と水の比は30:100である。練り混ぜ後30時間まで測定を行なった。

実験①、②において、水中不分離性混和剤、高性能減水剤、A E減水剤の添加量は各々結合材の0.25%、1%、0.25%とし、水結合材比は使用した装置の攪拌能

表-1 使用材料の種類

水中不分離性混和剤 高性能減水剤 A E減水剤	AW: 水溶性セルロースエーテル (S社製) SP: 高縮合トリアジン系化合物 (N社製) AE: リグニンスルホン酸化合物 ポリオール複合体 (N社製)
結合材 (材料特性を 表-2に示す。)	三成分系セメント (練り混ぜ時に混合) OP: 普通ポルトランドセメント (A社製) BS: 高炉スラグ微粉末 (D社製) FA: フライアッシュ (D社工場品) 一部実験においては OP を単味で使用
細骨材	海砂 (室木島沖) 比重 2.55 吸水率 1.12% F.M. 2.67

表-2 結合材の性質

	比重	ブレン比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)	化学成分 (%)					
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
普通ポルトランドセメント	3.16	3400	1.4	21.5	5.4	2.6	63.0	2.0	2.3
高炉スラグ微粉末	2.88	4630	2.5	32.8	13.7	0.4	41.2	6.6	0.0
フライアッシュ	2.25	3110	1.4	51.0	25.1	5.5	9.5	2.5	-

力の範囲内で最小になるように定めたものである。

③モルタルの凝結試験（シリーズⅠ）；水中不分離性混和剤の添加量を 0%, Cx0.47%, Cx0.72% として、水中不分離性混和剤の添加量が高性能減水剤，AE 減水剤を併用したモルタルの始発時間に及ぼす影響を検討した。配合はW/C=65% 一定とし、水中不分離性モルタルの場合、ミニスランプコーンでのフロー値（5分後）が300mm，プレーンモルタルでテーブルフローが220mm となるように砂結合材比を調整した。練り混ぜには品川式モルタルミキサーを使用し、空練り1分の後、水と液体の混和剤を投入、3分間練り混ぜた。

④モルタルの凝結試験（シリーズⅡ）；粘度および置換度の異なる5種の水中不分離性混和剤を使用して、水中不分離性混和剤の特性が高性能減水剤，AE 減水剤を併用したモルタルの始発時間に及ぼす影響を検討した。配合はW/C=50%, S/C=1.5 で一定とした。このシリーズでは結合材として普通ポルトランドセメントを使用した。練り混ぜにはアイコウ社製のケンミックスミキサーを使用し、空練り1分の後、水と液体の混和剤を投入、4分間練り混ぜた。

3. 実験結果

3.1 各種混和剤が初期水和反応に及ぼす影響

図-1に混和剤の組み合わせを変えた場合の水和発熱速度の測定値を、図-2はこの水和発熱曲線から読み取ったドルマント期の終了時間と第2ピーク時間を混和剤の組み合わせごとに示したものである。

水中不分離性混和剤の添加の有無にかかわらず、高性能減水剤やAE 減水剤の添加によって、ドルマント期の終了時間ならびに第2ピーク時間もともに遅延する。特にAE 減水剤による遅れが顕著である。

水中不分離性混和剤を添加したモルタルと添加しないモルタルの凝結時間の差の比較においては、高性能減水剤とAE 減水剤を併用した場合に、ドルマント期の終了時間、第2ピーク時間もともに高性能減水剤とAE 減水剤の単独添加の組み合わせ以上に遅延しており、高性能減水剤とAE 減水剤を併用することで水和反応の遅延に関して相乗効果が現れている。

図-3, 4は、それぞれ液相中のカルシウムイオン (Ca^{2+}) 濃度，硫酸イオン濃度 (SO_4^{2-}) の経時変化を示したものである。図-5には図-3, 4から読み取った Ca^{2+} が最大となる時間および SO_4^{2-} の消失変曲点の時間とドルマント期の終了時間の関係を示した。 SO_4^{2-} の消失開始後直ちに Ca^{2+} が減少し始めており、この時点で誘導期が終了し水和が活発になると

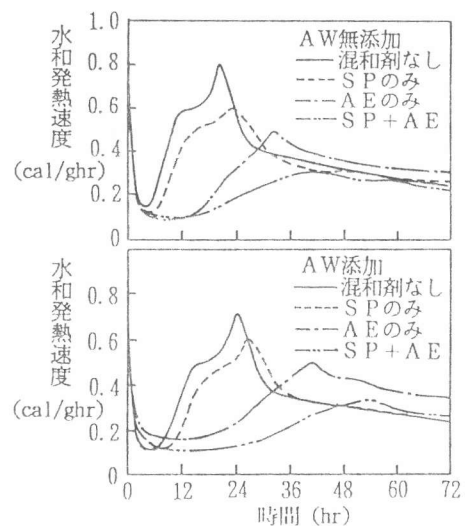


図-1 混和剤の添加がセメントの水和発熱速度に及ぼす影響

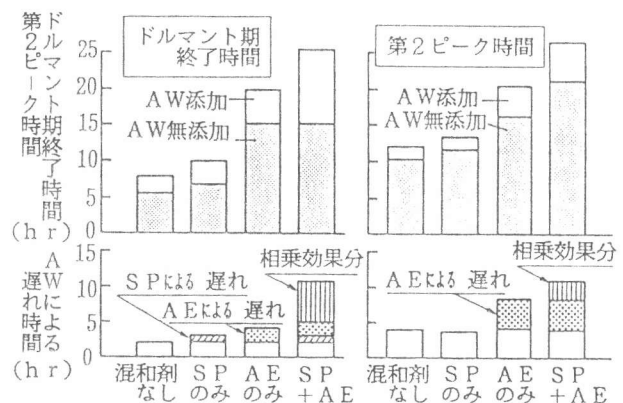


図-2 混和剤の添加がドルマント期終了時間および第2ピーク時間に及ぼす影響

みられる。この時間もドルマント期の終了時間と同様にAE減水剤の添加による遅延が著しい。水中不分離性混和剤の添加による遅延効果も各混和剤の組合わせにおいて認められる。

3.2 水和反応の遅延とモルタル・コンクリートの凝結時間、コンクリートの流動性との関係

水中不分離性混和剤の添加量が0%, Cx0.47%, Cx0.72%の場合について、各種混和剤を組合わせて添加したモルタルの凝結時間を図-6に示す。

水中不分離性混和剤の添加量を多くするほど始発時間、終結時間も遅延し、高性能減水剤、AE減水剤の添加による遅延の程度も増大する。

図-7には凝結始発時間とドルマント期終了時間の関係を示した。始発時間はドルマント期終了時間と良い相関にあり、凝結の遅延が水和反応の遅延によるものであることが明らかである。

本試験における水中不分離性混和剤の添加量はたかだかCx0.25%であり、この図から見ると実際に水中コンクリートに添加される水中不分離性混和剤の添加量であるCx0.72%程度では、水中不分離性混和剤の及ぼす遅延性は極めて大きくなる。

図-8はコンクリートの凝結時間および流動性の保持状態とドルマント期終了時間の関係を示したものである。コンクリートの流動性保持状態の指標としては図-9に示すスランプフローの経時変化の測定値からスランプフローが50cm以下となる時間を内

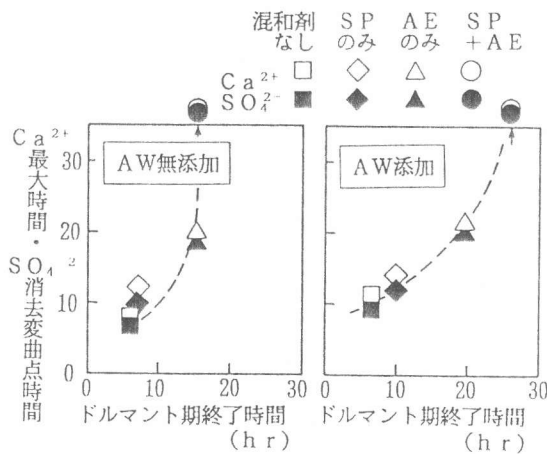


図-5 ドルマント期終了時間とカルシウムイオン濃度最大時間または硫酸イオン濃度消却変曲点時間の関係

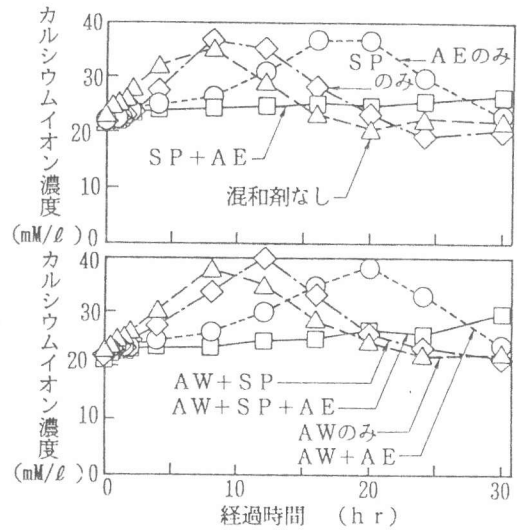


図-3 液相中のカルシウムイオン濃度の経時変化

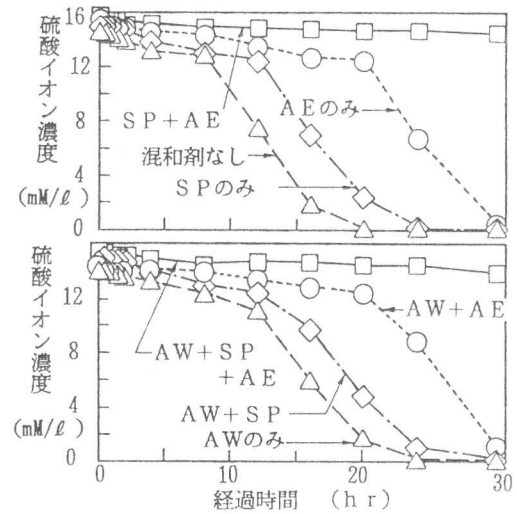


図-4 液相中の硫酸イオン濃度の経時変化

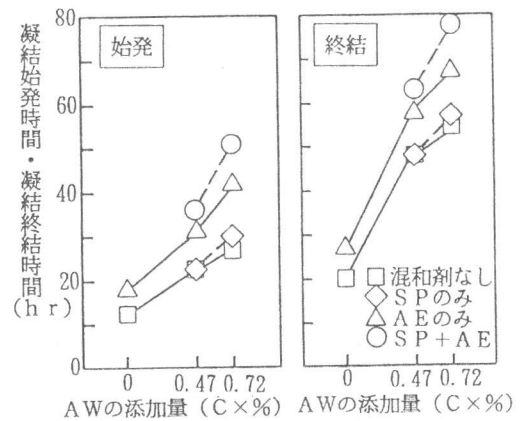


図-6 水中不分離性混和剤の添加量と凝結特性の関係

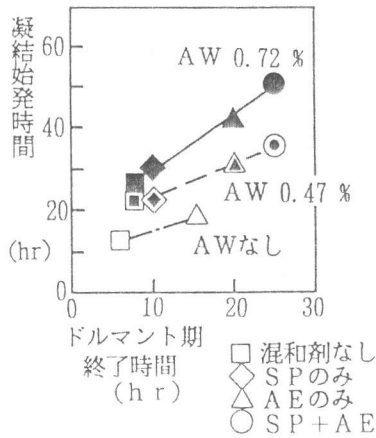


図-7 ドルマント期終了時間と凝結始発時間の関係

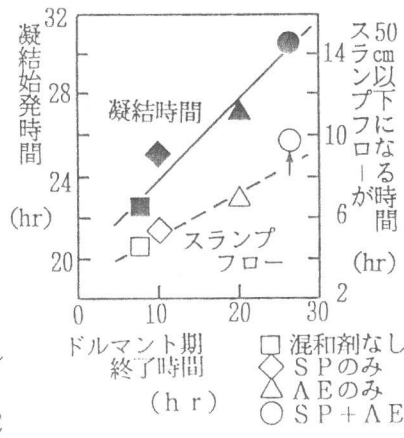


図-8 ドルマント期終了時間と凝結始発時間、流動性損失時間との関係

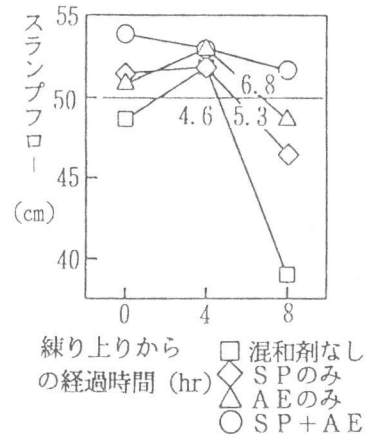


図-9 スランプフローの経時変化

挿して求めた値を使用した。コンクリートの凝結始発時間、流動性の保持とも、ドルマント期終了時間と良い相関が認められる。凝結の遅延あるいは流動性の保持が、ドルマント期の長期化、すなわち水和反応の停滞によるものと考えられる。

3.3 混和剤の作用機構

水溶性セルロースエーテルの特性は重合度と置換度に左右される。重合度はセルロースの分子鎖の長さを示すもので、物性としては水溶液粘度が指標となり、重合度が大きいほど粘度が大きい。置換度はセルロース分子の水酸基の量を表す。置換度(DS+MS)が小さいほど未置換の水酸基が多くなりセメントへの飽和吸着量が大きくなる [2]。

ここで使用した水中不分離性混和剤は、置換度1.60に対して粘度を105, 4640, 32000 cpとしたもの、粘度が4500cp程度のとき置換度(DS+MS)を1.60, 1.93, 2.11としたもの5種である。

これらの水中不分離性混和剤を用いた試験結果を図-10に示した。ここでは用いたセメントは普通ポルトランドセメントで、高性能減水剤、AE減水剤は使用していない。

水溶液粘度を変えた場合、水中不分離性混和剤の添加量が極めて多い場合には粘度が小さいほど凝結時間が遅くなる傾向にある。通常のコングリートで使用されるCx0.72%程度の添加量ではその差は小さい。置換度を変えた場合、これが大きいと、セメント表面に吸着して反応を妨げる水酸基の量が少なくなるため、凝結始発時間は早くなる。この効果は水中不分離性混和剤の添加量が小さい場合でも顕著である。

図-11には、水中不分離性混和剤の添加量をCx0.72%として、混和剤の組合わせを変えた場合の凝結始発時間の測定結果およびこの結果から得られた水中不分離性混和剤の添加が寄与する凝結始発時間の遅れ時間、高性能減水剤・AE減水剤およびこれを組合わせた場合の凝結始発時

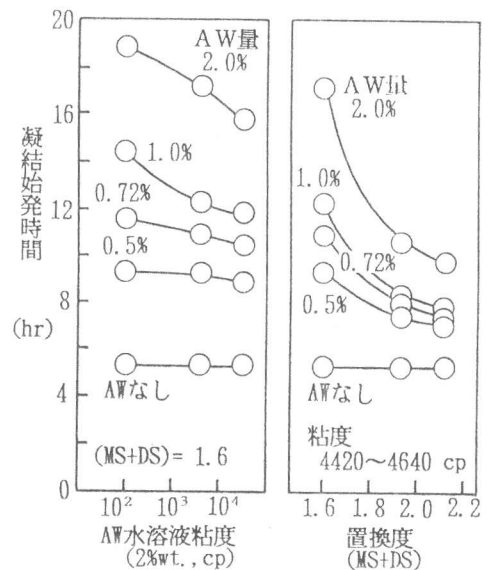


図-10 水中不分離性混和剤の粘度、置換度が凝結始発時間に及ぼす影響

間の遅れ時間を示した。

水中不分離性混和剤の添加による遅れ時間は、高性能減水剤・A E減水剤を添加した場合でもそれほど極端には変化しない。この遅れ時間は溶液粘度が大きくなることによって小さくなるがその程度はわずかである。これに対して置換度を変えた場合には置換度が大きいほど凝結の遅れは小さくなる。

水中不分離性混和剤の添加がセメントの水和を抑制し、凝結時間を遅らせる理由としては、セメント粒子への吸着による説 [1]，[2] や高粘性あるいは水溶液の飽和度の関係による説 [3] があるが、ここでの実験結果は、水溶液粘度は凝結の遅延に関係しないか、むしろ粘度が大きいほど凝結時間が早くなる傾向を示している。置換度が大きければセメント粒子の表面に吸着して C₃S の反応を遅らせるべき水酸基の量が少なくなるため凝結が促進すると考えられるので、この現象は水中不分離性混和剤の吸着挙動により説明できる。

高性能減水剤・A E減水剤およびこれを組合せた場合の遅れ時間については、高性能減水剤とA E減水剤では挙動が異なる。高性能減水剤の場合は、水溶液粘度・置換基の変化に関わらず凝結時間の遅れに及ぼす影響は一定である。A E減水剤については、水中不分離性混和剤と同様に粘度には影響されないが、置換度が小さいほど、言い換えれば、吸着能の良い水中不分離性混和剤を使用するほど凝結の遅延が大きくなる傾向にある。

このことから、コンクリート練り混ぜ時に水中不分離性混和剤とA E減水剤を混入した場合には、セメントの粒子の周囲にまず水中不分離性混和剤が吸着し、A E減水剤の吸着を妨げA E減水剤の吸着の速度を遅くする。すなわち液相中のA E減水剤の濃度が高まることで析出するカルシウムイオンとキレート塩を形成し水和を疎外しやすくなり、結果的にドルマント期を長くするという機構が推定される。

図-12は3.1で示した初期水和過程における液相中のイオンの消長の測定時に同時に測定した、A E減水剤の液相中での残存状態を示したものである。水中不分離性混和剤が共存した場合のA E減水剤の残存量は、単独に添加した場合と比べて多くなる傾向がA E減水剤+水中不分離性混和剤の系では明確であり、上記の現象を示唆しているものと考えられる。水中不分離性混和剤の有無にかかわらず、高性能減水剤とA E減水剤が共存している場合には、A E減水剤単独の場合に比較して、A E減水剤の残

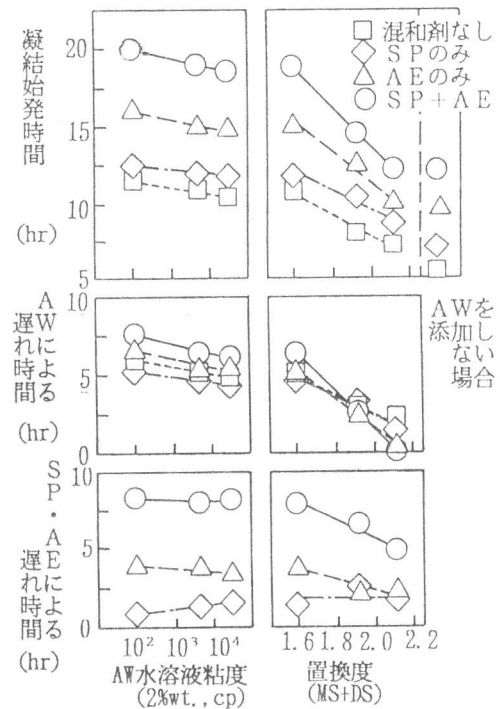


図-11 水中不分離性混和剤の特性および各種混和剤の添加が凝結始発時間に及ぼす影響

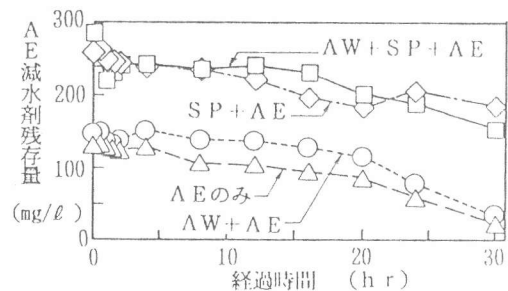


図-12 液相中のA E減水剤の濃度の経時変化

存量が極めて多くなる傾向がある。

図-13は図-11中で示される普通ポルトランドセメントの実験結果と、同条件で行なった三成分系セメントの凝結試験結果を比較して示したものである。

水中不分離性混和剤とA E減水剤が共存することで、凝結がより遅れる現象は同様であるが、三成分系セメントの場合は高性能減水剤とA E減水剤が共存することでさらにA E減水剤の作用が大きくなり凝結時間が遅れる。この結果も、図-11に示されるA E減水剤の液相中での残存状態と対応しており、セメント以外の混和材が存在した場合には、高性能減水剤とA E減水剤の間に結合材粒子に対する選択的な吸着関係が存在していると考えられる。

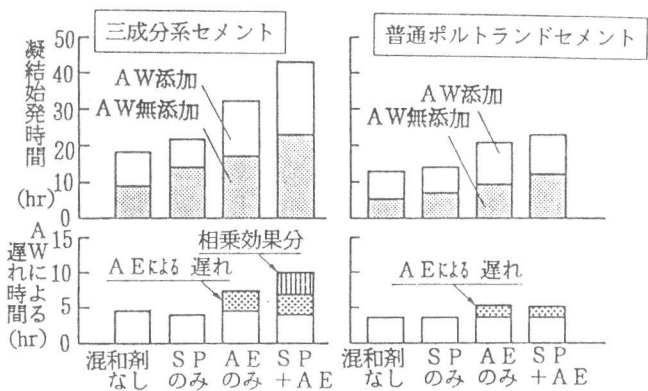


図-13 三成分セメントと普通ポルトランドセメントの凝結特性の比較

4. まとめ

本研究により得られた知見は以下に示すとおりである。

- 1) 水中不分離性混和剤または高性能減水剤、A E減水剤を添加したペーストでは、いずれの混和剤の混入によっても水和反応が遅れる。高性能減水剤とA E減水剤を併用した場合には、遅延が著しい。
- 2) 水和発熱曲線におけるドルマント期の終了時間は、コンクリートにおける凝結の始発時間の状態に対応し流動性の損失と関係がある。したがって、凝結の遅延現象あるいは流動性の保持はセメントの水和反応の停滞によるものと考えられる。
- 3) 水中不分離性混和剤の置換度はコンクリートの凝結に影響を及ぼす。また水中不分離性コンクリートの凝結の遅延は、水中不分離性混和剤のセメント粒子への吸着現象であると考えられる。
- 4) 水中不分離性混和剤とA E減水剤が共存する場合には、水中不分離性混和剤のセメント粒子への吸着により液相中のA E減水剤の濃度が高くなり、この結果凝結の遅延が著しくなると考えられる。

謝辞：本研究の実施にあたり、日曹マスタービルダーズ(株)岡沢智氏，ポゾリス物産(株)大内千彦氏に多大な協力を頂いたことを付記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 中川良隆ほか：低発熱高流動性コンクリートに関する基礎研究、コンクリート工学論文集、Vol.1, NO. 1、pp.95-108、1990.1
- 2) 早川和良ほか：水中不分離性混和剤の分布と溶出に関する基礎研究、水中不分離性コンクリートに関するシンポジウム論文集、pp.15-20、1990.8
- 3) 国府勝郎：水中不分離性コンクリートの流動、凝結および強度発現性状に対するセメントおよび混和材料の影響、水中不分離性コンクリートに関するシンポジウム論文集、pp.37-44、1990.8