

論文

[1049] 水中不分離性コンクリートにおける各種混和剤の作用に及ぼす
使用材料の影響に関する研究

正会員○大友 健 (大成建設技術研究所)

正会員 松岡康訓 (同 上)

中川良隆 (大成建設大阪支店)

中平 淳 (同 上)

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、高性能減水剤やA E減水剤などの混和剤が併せて使用されるのが一般的である。著者らは前報 [1] において、低発熱性混和材を多量に含む水中不分離性コンクリートを対象として、水中不分離性混和剤や高性能減水剤、A E減水剤がセメントの水和反応に及ぼす影響を調査し、水中不分離性コンクリートの流動性の保持や凝結の遅延現象には各種の混和剤のセメント粒子への吸着現象が関与していることを明らかにした。

本研究では、各種混和剤の影響に加えて、種類の異なる混和材や細骨材の使用がコンクリート、モルタルの流動性の保持や凝結特性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および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。

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、結合材、骨材の種類ならびに特性を表-1および表-2に示す。水中不分離性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。以下図中では各材料を略号で示す。

実験の項目は以下のとおりである。

①混和剤の添加がモルタルの凝結時間に及ぼす影響；水中不分離性混和剤を添加したモルタルあるいはこれを添加しないプレーンモルタルに、高性能減水剤、A E減水剤を単独あるいは組合わせて添加した場合の凝結始発時間をプロクター貫入抵抗試験(ASTM C403)により測定した。モルタルの配合を表-3に示す。

練りませには遊星回転運動式の万能ミキサーを使用し、結合材、細骨材、水中不分離性混和剤を1分間空練りし、水とその他の混和剤を投入後4分間練りませた。

②液相中のA E減水剤、水中不分離性混和剤の残存量の測定；

攪拌装置によりセメントペーストを練りませ、初期水和過程における混和剤の残存量を練りませ後30時間まで測定した。結合材と水の比は3:10、水

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	3成分系セメント (OP:BS:FA = 3:4:3) OP: 普通ポルトランドセメント BS: 高炉スラグ微粉末 FA: フライアッシュ
細骨材	SS: 海砂 (室木島沖) 比重 2.55 吸水率 1.12% F.M. 2.67 RS: 川砂 (相模川産) 比重 2.65 吸水率 2.61% F.M. 3.05

表-2 結合材の特性

結合材の種類	比重	プレーン比表面積 (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	OP	3.16	3400	1.4	21.5	5.4	5.4	63.0	2.0	2.3
高炉スラグ微粉末	BS a	2.88	4630	-	32.6	14.5	0.4	41.3	6.5	0.2
	BS b	2.88	4420	-	30.7	14.6	0.4	41.4	5.6	2.4
フライアッシュ	FA a	2.25	3110	1.4	51.0	25.1	5.5	9.5	2.5	0.3
	FAB	2.13	2450	3.9	55.1	25.9	3.6	5.5	1.5	0.6
	FAC	2.34	3820	1.5	51.0	23.6	7.4	7.4	2.3	1.1

中不分離性混和剤，高性能減水剤，A E 減水剤の添加量はそれぞれ結合材の0.25%，1%および0.25%である。所定時間攪拌後、試料を採取し、吸引ろ過，塩酸酸性としたのち分析試料とした。A E 減水剤の定量は吸光光度法によった。水中不分離性混和剤の残存量はTOC（全有機炭素）メーターにより測定した。ここでTOCは水中不分離性混和剤の量を相対的に評価し得るものである〔2〕。

表-3 モルタルの配合

W/C (%)	S/C (%)	単位量 (g/バッチ)			中不分離性混和剤 (g/バッチ)	高性能減水剤 (cc/バッチ)	A E 減水剤 (cc/バッチ)
		水	結合材	細骨材			
50	1.5	750	1500	2250	10.8	15	3.75

表-4 コンクリートの配合，使用材料

Gmax (mm)	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)				中不分離性混和剤 (kg/m ³)	高性能減水剤 (l/m ³)	A E 減水剤 (l/m ³)
			水	結合材	細骨材	粗骨材			
20	65	40	208	320	673	1044	2.3	(3.20)	(0.80)

結合材：3成分系セメント；混合比率 OP:BSa:FAA = 3:4:3
 細骨材：海砂（室木沖産）比重 2.54 吸水率 1.47% F.M. 2.86
 粗骨材：碎石 2005（西島産）比重 2.63 吸水率 0.82% F.M. 6.73
 （細骨材については、表-1 に示した材料と異なるロットを使用）

水中不分離性混和剤のほかA E 減水剤または高性能減水剤もTOCとして測定されるが、水中不分離性混和剤を含まない系における残存TOCを求め、この分を差し引くことで、水中不分離性混和剤のみの残存量を算出した。

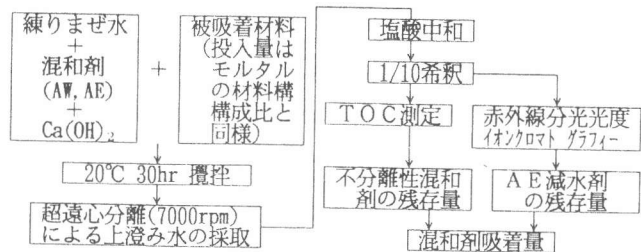


図-1 混和剤の吸着量の測定方法

③使用材料の相違に関する検討（コンクリート）；セメント用混和材として、

高炉スラグ微粉末2種類（BSa，BSb）とフライアッシュ2種類（FAA，FAB）、また細骨材には海砂，川砂（SS，RS）を使用して、使用材料の相違がコンクリートの流動性の保持および凝結特性に及ぼす影響を検討した。コンクリートの配合を表-4に示す。

④使用材料の相違に関する検討（モルタルによる検討）；水中不分離性モルタルと水中不分離性混和剤を添加しないプレーンモルタルとについて、各々液体の混和剤を使用しない場合、これに高性能減水剤，A E 減水剤を単独あるいは組合せて使用した場合の8ケースを基本として、使用材料の種類が異なった場合のモルタルの凝結始発時間を測定した。

フライアッシュは、③項に示したFAA，FABにFACを加えて3種類（FAA，FACは良質なものの、FABは良質でないもの）、細骨材は、海砂，川砂に加えて、海砂に珪酸質石粉（置換率 5, 15, 30%），カオリン粘土（置換率 3%）を各々加えたものの6種類について検討した。海砂に非反応性微粉材料を添加したのは、これによりコンクリートの凝結時間が変化することが知られている〔2〕ためである。使用したモルタルの配合は①と同様である。

⑤材料への水中不分離性混和剤，A E 減水剤の吸着量の測定；フライアッシュ，細骨材への水中不分離性混和剤，A E 減水剤の吸着量を測定した。吸着量の測定方法を図-1に示す。

被吸着材料を混合攪拌する水溶液は、過飽和水酸化カルシウム水溶液とし、これに水中不分離性混和剤を溶解させた場合、A E 減水剤を溶解させた場合および両者が共存した場合の3ケースについて、各材料に対する混和剤の吸着量を測定した。水溶液中の混和剤の濃度および被吸着材料の水溶液に対する割合は、表-3に示すモルタル配合の構成比と同じとした。ただし、水中不分離性混和剤についてのみは、モルタル配合の構成比(C×0.72%)であると、粘性が大きすぎ、混合攪拌および超遠心分離装置（7000rpm）による上澄み水の分離抽出が不可能となるので、モルタル配合上で C×0.25% となる濃度とした。

3. 混和剤の添加とモルタルの凝結特性および液相中の混和剤の残存状態の関係

水中不分離性混和剤を添加したモルタルあるいはこれを添加しないプレーンモルタルに、高性能減水剤、AE減水剤を単独あるいは組合わせて添加した場合の凝結始発時間の相違を図-2に示す。水中不分離性混和剤を添加することにより凝結は遅延するが、遅延の程度は混和剤の組み合わせにより異なる。水中不分離性混和剤と高性能減水剤の組み合わせによっては、水中不分離性混和剤の添加による遅れ時間が、高性能減水剤を添加しない場合と変わらないのに対して、AE減水剤を添加することによって、遅れ時間が増大する。高性能減水剤とAE減水剤が共存することによってさらに水中不分離性混和剤の添加による遅れ時間が相乗的に遅れる傾向にある。

AE減水剤の液相中での残存状態を図-3に示した。水中不分離性混和剤が共存した場合のAE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生じている。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AE減水剤が共存している場合には、AE減水剤単独の場合に比較してAE減水剤の残存量が極めて多くなる。このことは、図-2において高性能減水剤とAE減水剤を併用した場合に凝結の遅延度が大きくなる現象と一致している。

図-4は、水中不分離性混和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と高性能減水剤が共存することによって水中不分離性混和剤の残存量は変化しないが、水中不分離性混和剤とAE減水剤が共存すれば、水中不分離性混和剤の残存量が多くなる傾向にある。さらに、これに高性能減水剤を加えた場合には水中不分離性混和剤の残存量が極めて多くなる。

この現象も図-2における、モルタルの凝結時間の水中不分離性混和剤による遅れ時間の傾向とよく対応している。すなわち、フレッシュなコンクリートの液相中に溶存する水中不分離性混和剤の量が多いほど、またAE減水剤の量が多いほど凝結時間が遅延する傾向が認められる。

4. 使用材料の相違がコンクリートの流動性の保持および凝結特性に及ぼす影響

図-5には、材料の種類の影響に関する試験結果を示した。品質のよくないフライアッシュBを使用した場合は、良質のフライアッシュAに対してスランプフローの低下量が大きく凝結の遅延の程度が小さくなっている。また川砂を使用した場合も、海砂に比べてスランプフローの低下量が大きく凝結の遅延の程度が小さくなっている。

スランプフローの低下量と凝結始発時間の関係を図-6に示した。使用材料の種類に関わらず、流動性の保持が良いほど凝結始発時間が遅れるという関係が成り立つ。凝結始発時間は間接的に流動性の保持を評価する指標となり得ると考えられる。

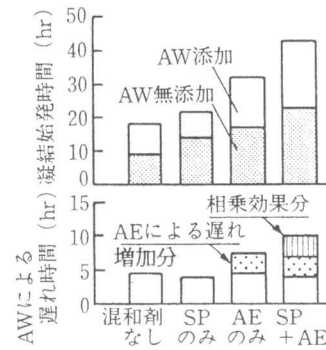


図-2 モルタルの凝結特性

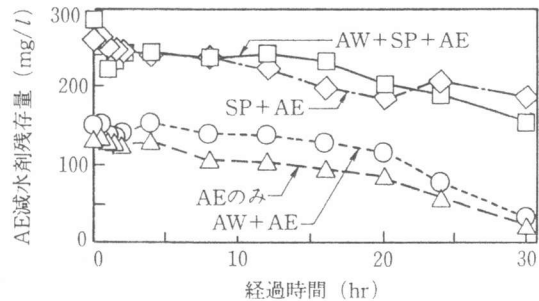


図-3 液相中のAE減水剤の濃度の経時変化

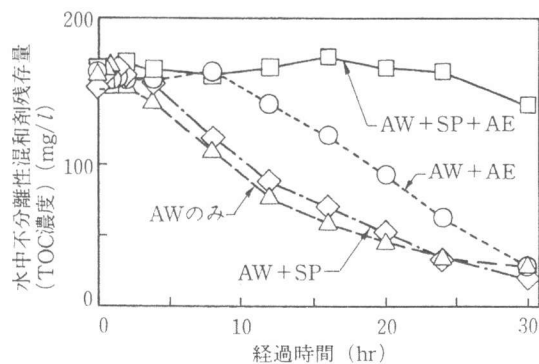


図-4 液相中の水中不分離性混和剤の濃度の経時変化

5. 凝結特性におよぼす材料の種類と混和剤の影響

使用材料の種類によりコンクリートの特性が変化する原因として、コンクリートの液相中に溶存する混和剤の状態が使用材料の特性により変化することが考えられた。

この現象を検討するため、各種の混和材、細骨材を添加したモルタルについて、各種混和剤の組合わせ下での凝結始発時間を測定した。

試験結果をまとめて図-7に示す。この図には、凝結始発時間の測定値のほか、水中不分離性混和剤

による凝結の遅れ時間、高性能減水剤、AE減水剤あるいは両者の添加による凝結の遅れ時間を区別して示した。

水中不分離性混和剤を添加したモルタルはこれを添加しないモルタルと比較して凝結が遅れるが、その程度は、使用する材料の種類と混和剤の種類により異なる。プレーンモルタルおよび高性能減水剤を使用したモルタルでは、材料の相違による水中不分離性混和剤の添加による凝結の遅れの程度の変化はそれほど大きくないが、AE減水剤を添加した場合には、材料の相違によって遅延の程度が大きく異なる。

良質のフライアッシュ (FAA, FAC) と海砂を使用した場合に凝結が最も遅れるが、フライアッシュを良質でないもの (FAB) にした場合、細骨材を川砂にした場合には、水中不分離性混和剤の遅延効果、AE減水剤の遅延効果とも小さくなる。

海砂を微粉末で置換した場合には、置換率に応じて遅延効果が小さくなる傾向にある。カオリンは置換率が3%と小さいが、珪酸質石粉の場合で20%程度の置換率に相当する凝結特性を持つものと考えられる。

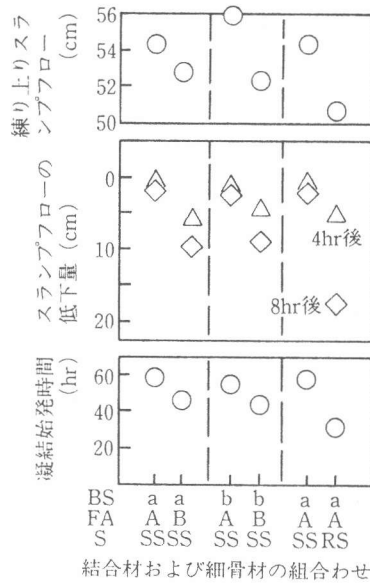


図-5 混和材および細骨材の種類がコンクリートの性質に及ぼす影響

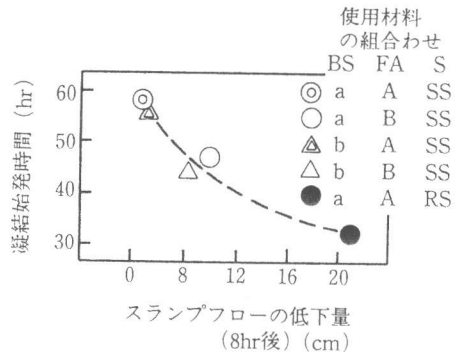


図-6 凝結始発時間とスランプフローの低下量の関係

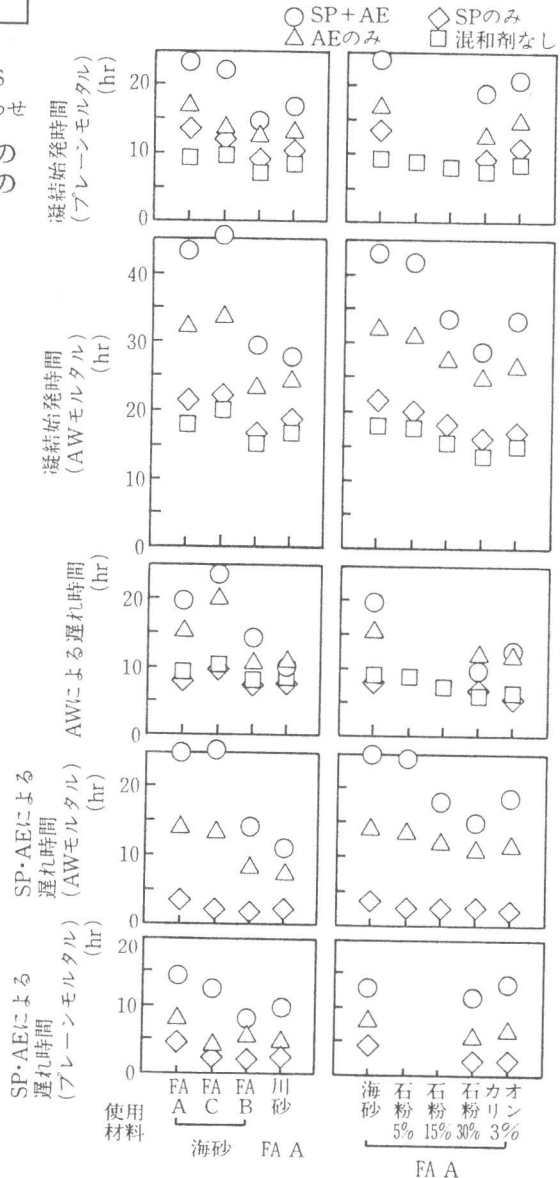


図-7 材料の種類、各種混和剤の組合わせがモルタルの凝結時間に及ぼす影響

図-8には、各種材料を使用した場合の、プレーンモルタルに水中不分離性混和剤を添加した場合の凝結の遅れ時間と水中不分離性混和剤、AE減水剤による凝結の遅れ時間の関係を示した。

フライアッシュ3種類の比較において、また海砂の一部を石粉およびカオリンで置換したもの相互の比較においても、プレーンモルタルの凝結が水中不分離性混和剤の添加により遅れる程度が大きいほど、水中不分離性モルタルにおける水中不分離性混和剤、AE減水剤のいずれの混和剤による凝結の遅れ時間も大きくなる傾向が認められる。

このことから、結合材あるいは微粉末材料が水中不分離性混和剤の作用を受ける程度、すなわち水中不分離性混和剤の吸着作用の程度と、水中不分離性混和剤による凝結の遅れおよびAE減水剤などによる凝結の遅れには強い相関関係があると考えられる。

6. 材料の吸着特性と凝結時間の関係

各種材料への混和剤の吸着量の測定値を表-5に示す。また材料への水中不分離性混和剤の吸着量と水中不分離性混和剤による凝結の遅れ時間の関係を図-9に、材料へのAE減水剤の吸着量とAE減水剤による凝結の遅れ時間の関係を図-10に示す。

水中不分離性混和剤を吸着する能力の大きい材料を混入した場合には、水中不分離性混和剤により凝結が遅延する程度が小さくなる。また水中不分離性混和剤が共存した場合のAE減水剤による遅れ時間も、AE減水剤を吸着する能力の大きい材料を混入した場合に、凝結が遅延する程度が小さくなる傾向にある。

これらの結果から、水中不分離性混和剤の

表-5 材料の混和剤吸着量
(水溶液中の混和剤濃度として表現)

材料の種類	水中不分離性混和剤 (g/l)	AE減水剤 (g/l)	
		不分離性混和剤共存時	単独
海砂	0.20	1.6	1.8
川砂	0.36	3.1	2.6
フライアッシュA	0.25	4.2	5.2
フライアッシュB	0.41	5.3	5.3
海砂+石粉30%	0.28	3.8	4.1
海砂+カオリン3%	0.32	2.8	2.9

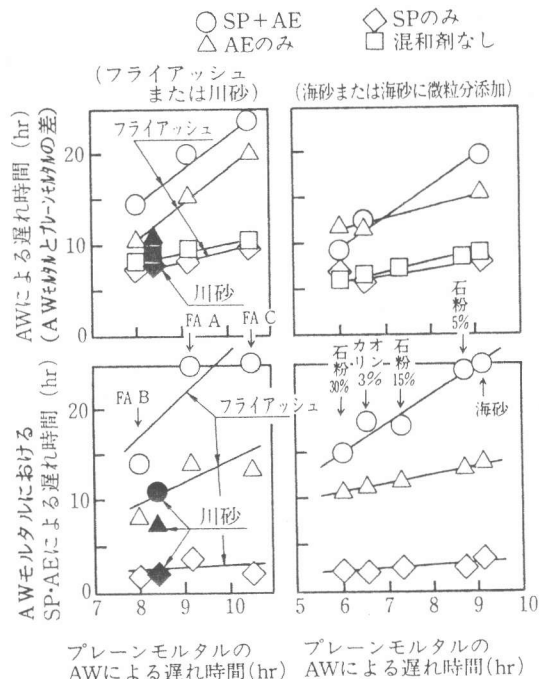


図-8 プレーンモルタルに水中不分離性混和剤を添加した場合の凝結始発の遅れ時間と水中不分離性混和剤を添加したモルタルにおける水中不分離性混和剤による遅れ時間および高性能減水剤、AE減水剤による遅れ時間の関係

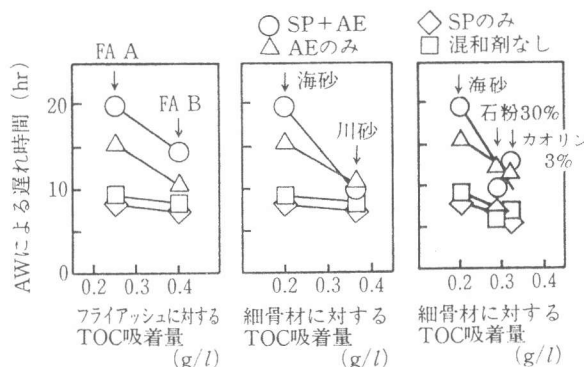


図-9 材料に対する水中不分離性混和剤吸着量 (TOC濃度) と不分離性混和剤による凝結始発の遅れ時間の関係

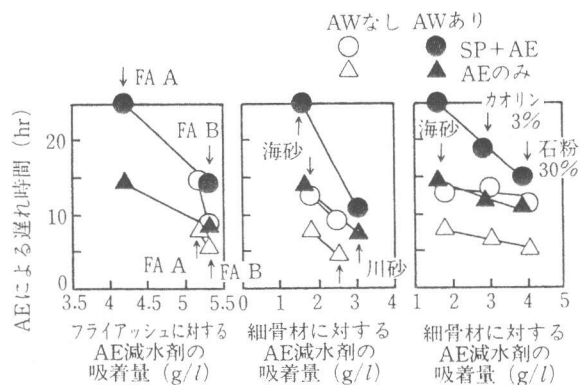


図-10 材料に対するAE減水剤の吸着量とAE減水剤による凝結始発の遅れ時間の関係

吸着量が大きい材料を使用した場合は、添加した水中不分離性混和剤がフライアッシュや細骨材に選択的に吸着し、ポルトランドセメントに吸着する量が少なくなり凝結の遅延の程度が小さくなる、また、A E減水剤と水中不分離性混和剤が共存する場合にも、水中不分離性混和剤の吸着量が大きい材料を使用することにより、セメントの周囲に吸着する水中不分離性混和剤の量が少なくなることで、A E減水剤のセメント表面への吸着の抑制の程度が小さくなり、液相中のA E減水剤の濃度が相対的に低下し、凝結の遅延の程度が小さくなる、という混和剤の作用機構が推察される。

図-10の結果において、水中不分離性混和剤が共存する場合と共存しない場合での、材料の吸着特性の相違に着目すると、フライアッシュについては、水中不分離性混和剤が存在しない状態では、FAAとFABの吸着性の差はほとんどないが、水中不分離性混和剤の存在下ではこの差は大きくなり、これにより凝結の遅延の程度の差も大きくなる。細骨材系では、水中不分離性混和剤の有無による吸着量の差はあまりないが、凝結の遅延性に及ぼす影響は大きいといった相違が認められる。

材料の種類、水中不分離性混和剤あるいは高性能減水剤の併用の有無により、A E減水剤の吸着特性、モルタルの凝結遅延性とも変化するようである。しかし、この場合でも、基本的には、セメント以外の材料に吸着するA E減水剤量が多いほど、ポルトランドセメントに作用できるA E減水剤量が少なくなり凝結の遅延の程度が小さくなるという説明が可能であると思われる。

7. まとめ

本研究の結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) モルタルの凝結時間の遅延には、液相中に溶存する水中不分離性混和剤およびA E減水剤の量に関与している。溶存する水中不分離性混和剤が多いほど、またA E減水剤の量が多いほど凝結は遅延する。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A E減水剤のセメント表面への吸着が抑制されることで液相中の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。
- (2) 使用材料により流動性が変化する原因として、水中不分離性混和剤とA E減水剤のフライアッシュや細骨材への吸着性の相違が考えられる。吸着性の大きい材料を使用した場合は、添加した水中不分離性混和剤がフライアッシュや細骨材に選択的に吸着しポルトランドセメントに作用しなくなり、この結果凝結の遅延の程度が小さくなる。さらに、セメントの周囲に吸着する水中不分離性混和剤の量が少なくなることでA E減水剤のセメントへの吸着の抑制の程度が小さくなり、液相中のA E減水剤の濃度が小さく、凝結の遅延の程度も小さくなると考えられる。
- (3) A E減水剤の吸着性は、被吸着材料の種類他に、水中不分離性混和剤あるいは高性能減水剤との併用の有無により変化する傾向が認められる。

謝辞：本研究の実施にあたり、(株)エヌエムビー岡沢智氏、(株)ポゾリス物産大内千彦氏に多大なご協力を頂いた。ここに付記し、感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 大友健，松岡康訓：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、コンクリート工学年次論文報告集、13-1、pp.197-202、1991.6
- [2] 大友健，松岡康訓，中川良隆，中平淳：特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす材料の影響に関する研究、大成建設技術研究所報、Vol. 22、pp.239-248、1989.11