

論文

[1055] 高性能 AE 減水剤を使用した高減水コンクリートの諸物性

正会員○水沼達也(花王株式会社)
 泉 達男(花王株式会社)
 神崎彰二(花王株式会社)
 飯塚正則(花王株式会社)

1. はじめに

最近、RC構造物の超高層化を目的として、圧縮強度1000kgf/cm²程度の超高強度コンクリートの製造研究が盛んに行われている。コンクリートの高強度化は水セメント比(以後、W/Cと略す)を低減して緻密化することにより得られてきたが、従来の材料ではこれも限界にきており、材料面からセメントの粒度分布調整や球状化[1]、シリカフェームなど活性の高い無機微粉末の併用など[2]が検討され、また、混和剤の面からも新しい高性能AE減水剤が開発されている。

本報告では、低W/C領域でも優れたセメント分散性能を示す芳香族系高性能AE減水剤について、分散性能、作用機構及びコンクリート物性に及ぼす影響を検討したので結果を報告する。

2. セメントペーストによる分散性能の評価

2. 1 実験方法

2. 1. 1 分散性の評価

セメントペーストの調製はモルタルミキサにセメント、水(分散剤を含む)の順に投入し、低速(63rpm)1分間、高速(126rpm)2分間練り混ぜた。分散剤は固形分を外割で添加し、セメントに対する重量%で表示した。

分散性能の評価はフローテーブルの中央に置いたコーン(90φ×50mm)にセメントペーストを詰め、コーンを引き上げた後のペーストの広がり(フロー値)を測定し、分散性能を比較する指標とした。フロー値の最大は300mmである。実験条件を表1に示す。

表1 実験条件

種類	高性能AE減水剤	W/C比
セメント単独	芳香族系従来品 A 芳香族系高縮合品 B 芳香族系共縮合品 C	16~25%
スラグ置換率=10~60%		
シリカフェーム置換率=15%		

※使用材料:セメント;普通ポルトランドセメント(ブレン値3400cm²/g, ρ=3.16)

高炉スラグ(ブレン値8000cm²/g, ρ=2.90),シリカフェーム(ρ=2.20)

2. 1. 2 液相分析

液相分析はW/C=22~80%のセメントペースト調製5分後に、遠心分離機(3000rpm/30分)により液相部分を分離して分析用試料とした。液相中の各種イオン濃度は原子吸光及びイオンクロマトグラフィーにより定量し、モル濃度で表示した。

2. 1. 3 吸着量の測定

W/C=50%の条件下で添加量を0~1.5%まで変化させたセメントペーストを調製し、5分後に遠心分離機により液相部分を分離し、紫外吸収スペクトルにより液相部分の分散剤濃度を定量した。吸着量は添加量と液相中の分散剤濃度との差から算出し、セメント1gに対するmg数で表示した。

2. 1. 4 ゼータ電位の測定 (ベンガラ粒子)

分散剤1% (対ベンガラ) を添加した40重量%ベンガラスラリーに水酸化ナトリウム及び硫酸ナトリウムを連続的に加え、超音波振動電位方式によりゼータ電位を測定した。

2. 1. 5 ゼータ電位の測定 (セメント粒子)

2. 1. 3で測定した分散剤濃度の水溶液を予め調製し、この水溶液に分散剤の添加量を変えて調製したセメントペースト中のセメント粒子を分散させ、電気泳動法によりゼータ電位を測定した。

2. 1. 6 分散剤の吸着厚さの測定

粘度計の毛細管表面に高分子を吸着させ、そこを流れる液体の体積流を測定して、見かけ上の管径の変化から、吸着層の厚さを見積る方法である。以下に原理図及びHagen-Poiseuilleの式を示す[3]。但し、 J_r^0 は毛細管中の流速、 J_r は分散剤を吸着させた毛細管中の流速、 a は管の半径、 Δ は吸着層の厚さ、 η は粘度、 ΔP は加圧圧力、及び L は毛細管の長さを示す。式(3)より毛細管の半径 a と流速 J_r^0 及び J_r を測定することにより、吸着層の厚さ(Δ)が求まる。

$$J_r^0 = \frac{\pi a^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (1)$$

$$J_r = \frac{\pi (a - \Delta)^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (2)$$

$$\Delta = a \{ 1 - (J_r / J_r^0)^{0.25} \} \quad (3)$$

測定用毛細管として孔径0.22 μ mフィルター(セルロース混合エステル)を蒸留水に浸漬後、減圧脱泡したものを使用した。この毛細管に分散剤を吸着させ、流速を測定して、吸着層の厚みを算出した。

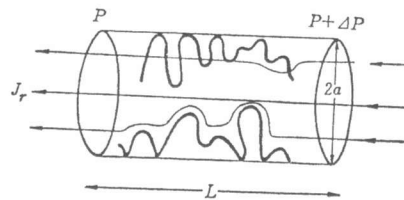


図1 毛細管中の流体の流れ

2. 2 実験結果と考察

異なるW/C条件下における分散剤の添加量とフロー値との関係を図2に示す。分散剤の添加量を増加させるとフロー値は大きくなるが、W/Cの低減と共に添加量を増加させてもフロー値が伸びずに平衡状態に達するプラトー領域を形成する。フロー値の最大値は分散剤の種類によって異なり、この最大フロー値の大小がそれぞれの分散剤の分散能力を示す指標と見なす事ができ

る。スラグ配合系、およびシリカフェーム配合系についても同様に最大フロー値を求めたので、セメント単独系と共にW/Cと最大フロー値との関係を図3に示す。共縮合品の分散性能は従来品及び高縮合品に比較して優れており、特に、その傾向はW/C=25%以下の領域で顕著である。例えば、シリカフェーム配合系での同一流動性（フロー値200mm）を得るためのW/Cを比較すると、従来品が23%、高縮合品が21%であるのに対して、共縮合品は16%まで減水できる。

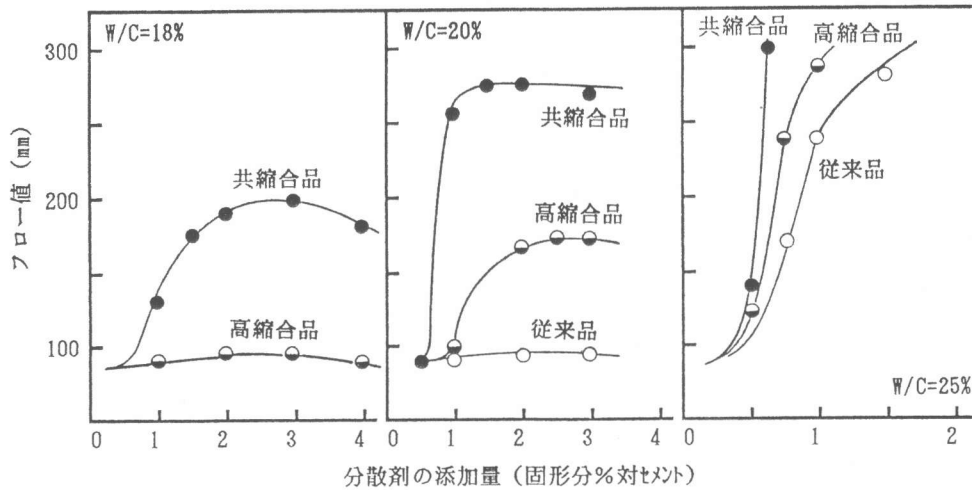


図2 分散剤の分散性能に及ぼす水セメント比の影響（セメント単独系）

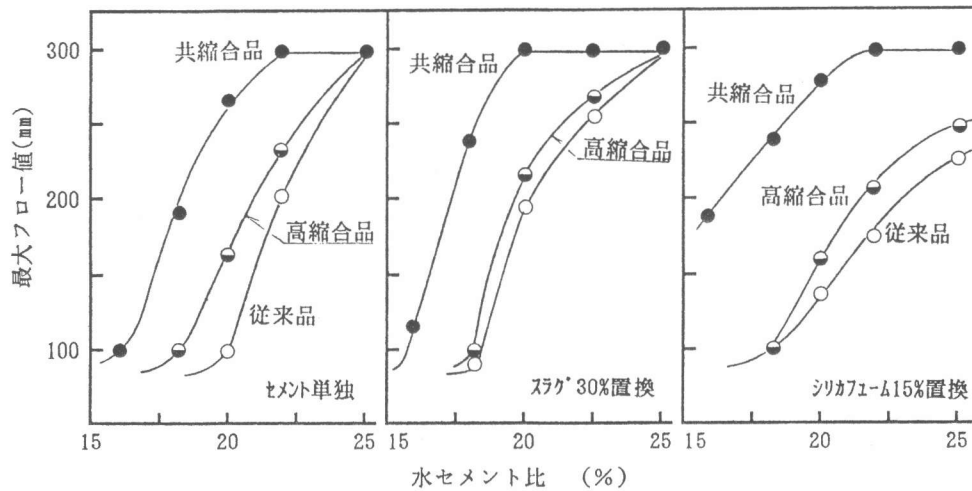


図3 分散剤の分散性に及ぼす水セメント比の影響

従来のセメント粒子の分散機構は粒子の表面に分散剤が吸着し、負の電荷を与え、その静電反発により分散するとされてきた。しかし、低W/C比領域では図4に示すように液相中のイオン強度が増加しており、静電反発を誘起する電気二重層の圧縮が予想される。この事を確認する為にセメントに比べ溶出金属イオン量の少ないベンガラをモデル粒子として用い、水酸化ナトリウム及び硫酸ナトリウムによりイオン強度を増加させた時のゼータ電位に及ぼす影響を測定した。結果を図5に示すが、ゼータ電位はイオン強度の増加と共に低下する傾向にある。低W/C領域では本実験条件より更にイオン強度が高くなる為、単なる電荷賦与による分散力だけでは限界が

あると考えられる。また、分散剤の吸着量及びゼータ電位の測定結果(図6)からは、共縮合品と従来品との間に顕著な差が観察されず、電荷賦与能力はほぼ同等であり、静電反発による分散だけでは両者の分散性能の違いを説明できない。

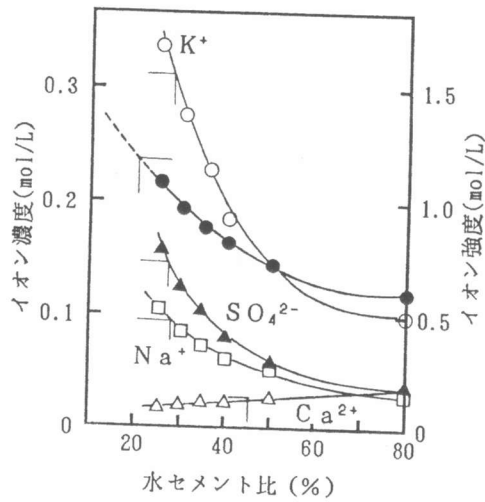


図4 セメントペーストの液相分析

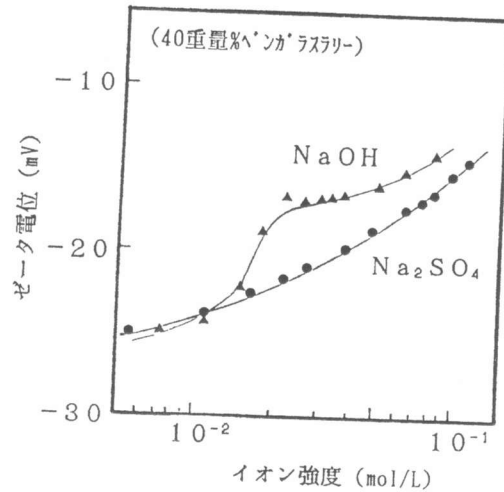


図5 イオン強度とゼータ電位の変化

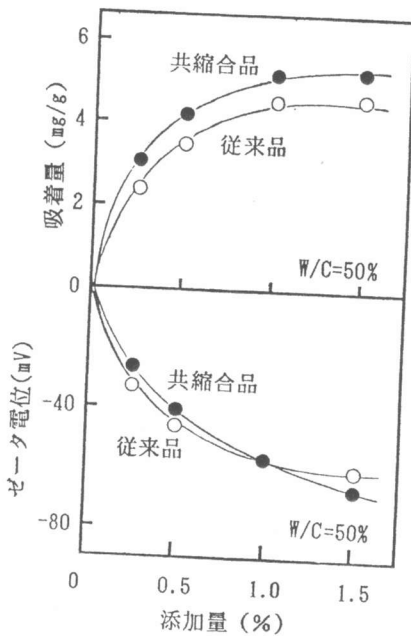


図6 吸着量とゼータ電位

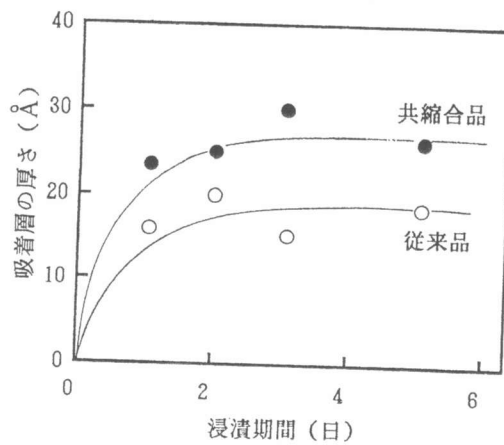


図7 吸着層の厚さ

著者らは、もう一方の分散機構として提唱されている立体障害的分散作用を数値化する為に、Hagen-Poiseuilleの式[3]を用いて流体速度変化から分散剤の吸着層の厚さを測定した。結果は図7に示すように共縮合品では約28 Å、従来品では約18 Åと明かに共縮合品の方が厚い吸着層を形成する事が確認された。この事は共縮合品がセメント表面に厚い吸着層を形成し、静電反発力による分散作用以外に吸着層間のエントロピー効果[3]、即ち、立体障害的作用が関与している為に低 W/C 領域でも優れた分散性を発現できると推察される。

続いて、最近混和材料として用いられているスラグの置換率が共縮合品の分散性に及ぼす影響

を図8に示す。スラグ置換率の増加と共に流動性が向上し、置換率30%付近に最大値を示す。

これは今回使用したスラグがブレン値 $8000\text{cm}^2/\text{g}$ と非常に細かく、スラグ置換率の増加と共にセメント+スラグの粒度分布が流動性面で最適化される為に流動性が向上し、一方、置換率が大きすぎると微粉末の粒度分布が不連続になると共に表面積の増大に伴う吸着水の増加により流動性が低下するものと考えられる。当然、スラグの粉末度によりこの最適配合点は変化する。

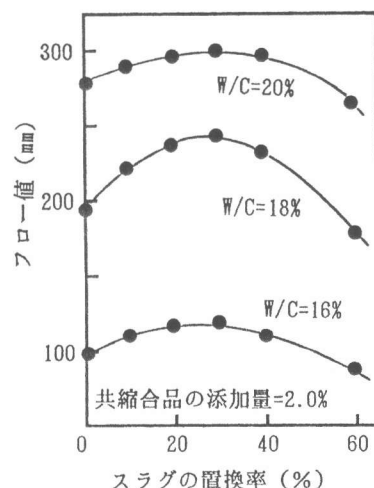


図8 分散性に及ぼすスラグ置換率の影響

3. コンクリートによる評価

3.1 実験条件

セメントは普通ポルトランドセメント(ブレン値 $3400\text{cm}^2/\text{g}$, 比重3.16)、細骨材は紀ノ川産川砂(比重2.61)、粗骨材は宝塚産碎石(比重2.56, $G_{\text{max}}=20\text{mm}$)を用いた。混和剤は共縮合品、高縮合品及び市販のポリカルボン酸系分散剤(PCと略す)の三種を使用した。実験は 20°C 恒温室で行った。コンクリートの調製は二軸強制ミキサ(太平洋機工製)に砂利→砂→セメント→水(分散剤を含む)の順に投入し、3分間練り混ぜて行い、練り板に排出後、物性測定用試料とした。コンクリート調(配)合は $W/C=17\% \sim 23\%$ 、 $s/a=42\%$ 、単位水量 $160\text{kg}/\text{m}^3$ を用い、混和材の配合量はセメントの内割とした。目標スランプフロー値を 600mm とした。

3.2 結果と考察

共縮合品、高縮合品及びPCの低 W/C 領域における分散性能を図9に示す。添加量は図中に示した。共縮合品はセメントペーストでの結果と同様にコンクリートでも優れた分散性を示し、スランプフロー値 600mm の得られる W/C は、PCが 23% 、高縮合品が 21% であるのに対して共縮合品は 19% であった。

硬化コンクリートの諸物性を表2に示す。共縮合品は $W/C=21\%$ において、空気量及び凝結時間も高縮合品と同等であり良好な結果を得ている。しかし、 $W/C=19\%$ では添加量が増加する為に5時間程度遅延している。セメント単独系において、圧縮強度は3日で $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、28日で $1100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上の高強度が得られた。更に、スラグ及びシリカフェーム併用系では3日強度がセメント単独系に比べて若干低い、28日材令では逆転し、 $1350\text{kgf}/\text{cm}^2$ の高強度が得られた。

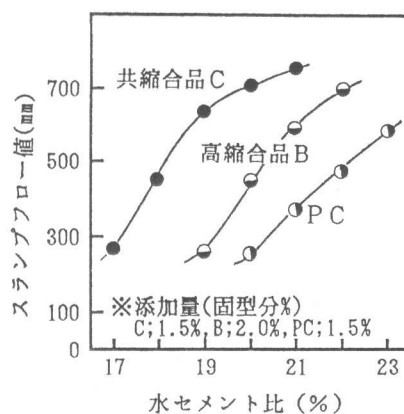


図9 分散剤の分散性能に及ぼす W/C の影響

表2 コンクリート物性

W/C %	種 類	混和剤の種類と 添加量	測 定 項 目		凝 結 時 間 Hr-Min		圧 縮 強 度 kgf/cm ²		
			7 σ -値 (mm)	空 気 量 (%)	始 発	終 結	3日	7日	28日
21	セメント単独	共縮合品 0.8%	600×600	1.5	7-16	9-44	704	924	1145
19	セメント単独	共縮合品 1.5%	640×650	1.0	9-25	15-25	793	984	1222
17	セメント単独	共縮合品 1.5%	240×240	1.5	8-18	12-40	852	1028	1256
21	セメント単独	高縮合品 2.0%	640×640	1.2	6-56	9-37	716	905	1085
21	セメント単独	PC 1.5%	430×340	1.5	7-51	11-58	692	913	1108
19	スラグ 30%	共縮合品 1.3%	650×625	1.2	10-37	16-15	651	970	1348
19	シリカフェーム15%	共縮合品 1.5%	620×620	1.0	11-55	17-30	643	965	1372

※コンクリート温度は20～22℃

4. まとめ

以上の結果より、低W/C領域におけるセメントペースト及びコンクリートにおいて、セメント単独及び混和材（スラグ、シリカフェーム）併用系でも共縮合品が優れた分散性能を示すことを確認した。これは、液層中のイオン強度が高い低W/C領域では従来の静電反発力による分散作用だけでは不十分であり、共縮合品の吸着層の厚みに起因する立体障害的作用が相乗的に作用したと推察される。コンクリート物性面でも良好な結果が得られており、今後、共縮合品を用いた超高強度コンクリートの長期耐久性データを採取する予定である。

尚、超音波振動方式によるゼータ電位の測定につきましては御協力頂きました(株)セントラル科学貿易の佐々木邦雄氏に深く感謝致します。

<参考文献>

- 1) 一家惟俊ほか：セメント粒子が丸くなった、セメント・コンクリート、No.538、PP1-6、1991
- 2) 例えば、(財)国土開発センター：平成2年度 New RC研究開発概要報告書、1991.3
- 3) 北原文雄、古沢邦夫：乳化分散系の化学、工学図書出版