

論文 高性能 AE 減水剤の作用効果に及ぼす練混ぜ方法の影響

菅俣匠^{*1}・日比野誠^{*2}・大内雅博^{*3}・岡村甫^{*4}

要旨：高性能AE減水剤を添加した自己充填コンクリート用モルタルの変形性および粘性に及ぼす練混ぜ方法の影響に関して検討を行った。分割して練り混ぜたモルタルのフロー面積とロータ速度の結果から、練混ぜ時間および静置時間によって相違するモルタルの変形性および粘性は、高性能AE減水剤の分散効果の影響によるものと結論づけた。また、高性能AE減水剤の分散効果と液相中にある高性能AE減水剤の残存量との間には、ある一定の関係が認められた。

キーワード：練混ぜ、相対フロー面積比、相対ロータ速度比、高性能AE減水剤

1. はじめに

練混ぜは、コンクリートの品質を決定する大きな要因の1つであり、これまでにダブルミキシングやSEC工法などの有効な練混ぜ方法が報告されており、それとともに、練混ぜの作用機構についても明らかになりつつある^{1,2,3)}。

一方、1995年にJIS規格化された高性能AE減水剤(以下 SP)は、高分散ならびに高分散保持等の作用効果を有し、自己充填コンクリートへの適用に不可欠となっているが、使用条件によって分散性や分散保持性に違いのあることが指摘されている。なかでも、セメントや骨材等の材料条件や環境温度条件等に比べて、練混ぜ方法による作用効果の違いについて報告された例は少なく、その影響についても不明な点が多い。

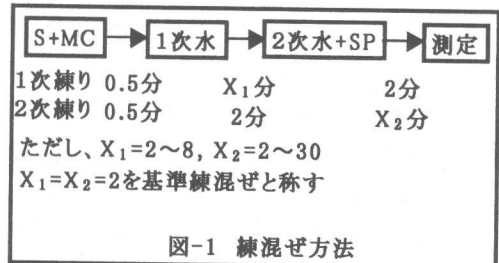
本研究では、自己充填コンクリートのような低水粉体比にSPを添加した系に及ぼす練混ぜ方法の影響について検討を行い、分割して練り混ぜたモルタルのフロー試験、ロータ試験およびSP残存量の結果から、練混ぜ時間とSPの作用効果の関係を明らかにした。また、1次練りと2次練りの練混ぜ時の現象に着目して、SPの作用効果の違いについて考察を行った。

2. 実験概要

使用したセメント、細骨材および高性能AE減水剤は、それぞれ中庸熟セメント(以下 MC)、川砂(以下 S)、ポリカルボン酸塩系(以下 SP)である。

モルタルの配合は、十分な自己充填性が得られるものとした。

練混ぜ方法は図-1に示す練混ぜ水の分割方式を採り、練混ぜ時間の水準を1次練り：2分～8分、2次練り：2分～30分とした。



測定項目は、以下の5項目について行った。

- ・モルタルフロー(相対フロー面積比⁴⁾に換算)
- ・モルタルのVロータ流下時間(相対ロータ速度比⁴⁾に換算)
- ・液相中のSP残存量
- ・練混ぜ時のミキサ電流値
- ・エトリンサイト生成量

*1 (株)エヌエムビー中央研究所 混和剤開発第2グループ (現東京大学受託研究員) (正会員)

*2 東京大学大学院博士課程 工学系研究科 社会基盤工学専攻 工修 (正会員)

*3 東京大学大学院助手 工学系研究科 工博 (正会員)

*4 東京大学大学院教授 工学系研究科 工博 (正会員)

また、フロー値、ロート値およびSP残存量に関しては、練上りから15分、30分および60分まで静置させたモルタルの経時変化についても測定を行った。使用材料、配合および実験方法を文末の【付録】に示した。

3. 高性能AE減水剤の分散効果に関する評価方法

3.1 岡村らによる評価法

大内によれば⁹⁾、水粉体容積比一定のもとでSP添加量を変化させた場合、 Γm と Rm の関係は式(1)で表される。

$$Rm = A \cdot \Gamma m^b \quad (1)$$

ただし、 Γm は相対フロー面積比

Rm は相対ロート速度比

A は水粉体容積比の大きさを定まる係数

b は実験定数

また、SP添加量一定のもとで水粉体容積比を変化させた場合、 Γm と Rm の関係は式(2)で表され、その傾きの逆数 式(3)はSP添加量の大きさに比例する。つまり、水粉体容積比の変化によって相違する Γm と Rm は、同じ比率(係数 C)で変化する。また、 $\Gamma m/Rm$ が大きい程、SPの分散効果が大きいことを示している。

$$Rm = C \cdot \Gamma m \quad (2)$$

$$1/C = \Gamma m/Rm \quad (3)$$

ただし、 C はSP添加量の大きさを定まる係数

従って、 $\Gamma m/Rm$ を求めることにより、配合以外の条件によって変化するSPの分散効果も同様に評価できると定義し、同一配合において練混ぜあるいは経過時間によって相違するSPの分散効果の違いを、 $\Gamma m/Rm$ を用いて評価した。

3.2 液相中の高性能AE減水剤の残存量による評価

練混ぜあるいは経過時間における $\Gamma m/Rm$ の違いについて考察するために、SPの吸着性状として液相中に残存しているSPの量を比較した。

一般に、SPの分散効果の指標としては吸着量で表されることが多い。実際にSP添加量を増加させるとフローとともに吸着量も増大することは

知られている。

しかし、フローと吸着量の関係は練上りから時間が経過すると、フローが低下しても吸着量は単調増加を示し、評価方法として矛盾が生じる。これは、水和物の析出により吸着したうちのある割合しか分散効果を発揮していないためと考えられ、この量を区分するのは困難である。

一方、液相中に残存している量(以下 SP残存量)の概念としては、その時点あるいはそれ以降に分散に寄与するものと考えられ、その量が多い程フロー保持には有利なことが知られている。

よって、本研究では、吸着しているうちの分散に寄与している量は無視し、残存量のみでSPの分散効果の評価を試みた。

4. 実験結果および考察

4.1 高性能AE減水剤の分散効果に及ぼす練混ぜ時間の影響

1次練り、2次練りのいずれの練混ぜ方法においても、練混ぜ時間の増加に伴い Γm および Rm は変化を示し(図-2,-3)、ある練混ぜ時間以降で単調減少する結果が得られた。その傾向は1次練りの方がより短い練混ぜ時間で生じた。

練混ぜ方法および練混ぜ時間の相違による Γm と Rm の変化は、その過程で生じた水およびSPの分散効果の違いによると考えた。

図-2,-3の結果を Γm と Rm との関係で示すと、図-4のように練混ぜ方法によらず式(1)で示される線上にある。すなわち、水粉体容積比を一定とし、

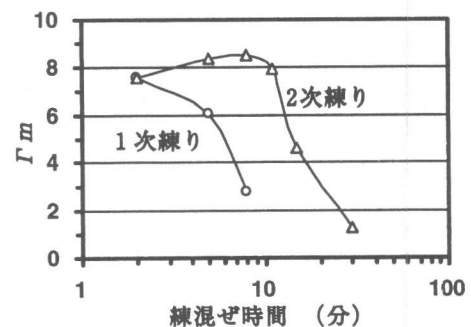


図-2 練混ぜ時間と Γm の関係

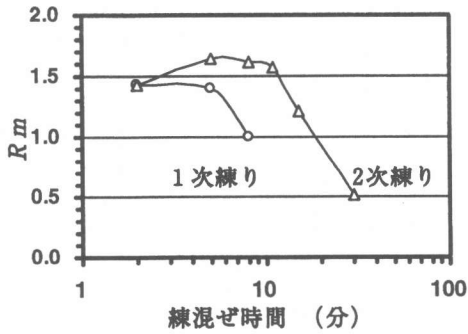


図-3 練混ぜ時間と R_m の関係

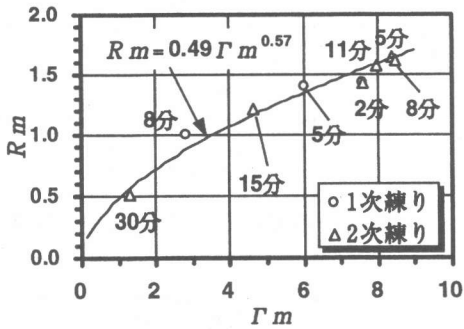


図-4 Γ_m と R_m の関係

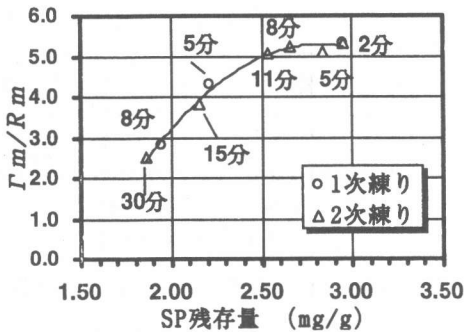


図-5 SP残存量と Γ_m/R_m の関係

SP添加量を変化させた場合に得られる両者の関係と一致する。このことは、モルタルの変形性および粘性に及ぼす練混ぜ方法の影響がSPの分散効果の相違であることを示している。

SP残存量を測定し、 Γ_m/R_m との関係を求めると(図-5)、1次練り、2次練りの区別なく、SP残存量と Γ_m/R_m との間には、一定の関係が認められる。

SP残存量が2.50mg/g付近までは、 Γ_m/R_m との

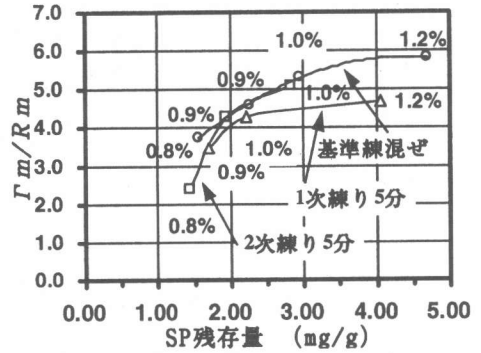


図-6 SP残存量と Γ_m/R_m の関係

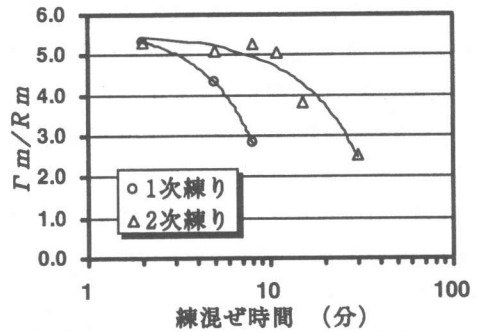


図-7 練混ぜ時間と Γ_m/R_m の関係

間にはほぼ正比例の関係が成り立ち、2.50mg/g以上となると Γ_m/R_m の増加はほとんど認められなくなる。

このことが、他の条件においても成立するかどうかを検討するため、異なる練混ぜ時間($X_1=X_2=2, 5$ 分)においてSP添加量を変化させ、残存量と Γ_m/R_m の関係を求めた(図-6)。その結果、所要の Γ_m/R_m を得るSP添加量は練混ぜ方法毎に異なっているが、SP残存量と Γ_m/R_m の関係が同様となることが確認された。

4.2 高性能AE減水剤の分散効果に及ぼす1次練り、2次練りの影響

図-2,-3で述べたように、同じ時間練り混ぜても1次練りの方がフローおよびロートの減少速度は大きい。この要因として練混ぜ方法によるSPの分散効果の違いが影響を及ぼしていると考え、1次練り、2次練り毎に Γ_m/R_m との関係を求めた(図-7)。その結果、 Γ_m/R_m は練混ぜ時間の増加

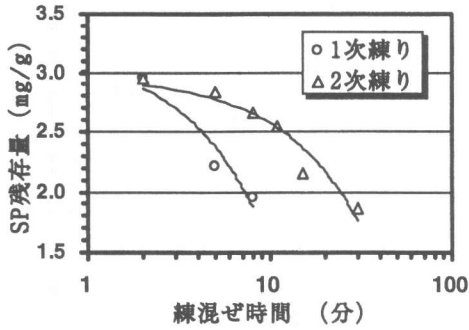


図-8 練混ぜ時間とSP残存量の関係

に伴い減少するが、その度合いは1次練りの方が大きいことが確認された。つまりSP添加前の超硬練り状態での練混ぜ時間を長くすると、SPの分散効果の減少が急激に生じることを意味している。

なお、SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の挙動は全く同様の傾向を示しており(図-8)、両者には何らかの関係があると思われる。

4.3 高性能AE減水剤の分散効果の経時保持性に及ぼす練混ぜの影響

練上り時から60分までの経過時間に伴う $\Gamma m/Rm$ の変化は練混ぜ時間によって異なり、1次練り、2次練りのいずれも、練混ぜ時間の短い方が $\Gamma m/Rm$ の保持性が高いことが認められた(図-9)。

特に、2次練りでは2分から11分における練上り直後の $\Gamma m/Rm$ がほぼ同一であるにも関わらず、経過時間15分以降の保持性に差が生じている。図-8によれば、練混ぜ時間が長いほどSP残存量は少なくなっており、練混ぜ時のSPの消費が15分以降の $\Gamma m/Rm$ の保持性に影響を及ぼしていると考えられる。

X=2, 5分におけるSP残存量の経時変化を定量した結果、いずれも経過時間に伴い残存量は減少するが、 $\Gamma m/Rm$ との間には図-10に示すような関係が認められ、 $\Gamma m/Rm$ はSP残存量がおおむね2.50mg/g付近で最大値を示した後に漸減する傾向にあった。

なお、0~15分でSP残存量の減少にも関わらず $\Gamma m/Rm$ に増加が認められる。この理由として

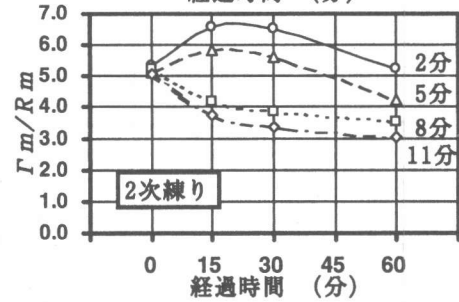
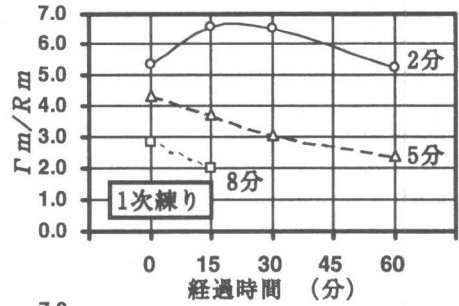


図-9 経過時間と $\Gamma m/Rm$ の関係

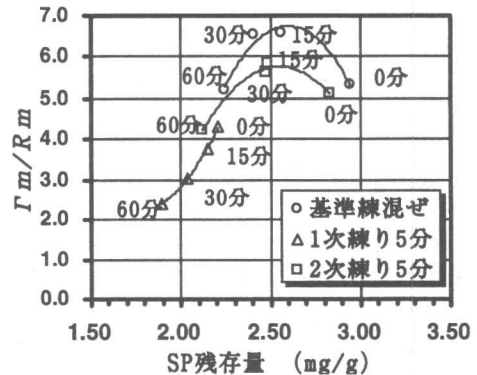


図-10 SP残存量と $\Gamma m/Rm$ の関係

は、吸着あるいは残存しているポリマーの分散機能が向上したことによる等が考えられるが、詳細は不明であり、SPの分散効果を単に残存量の大小関係のみで論じることには限界があることも認められた。

5. 練混ぜに伴うセメント粒子の組成状態の変化に関する考察

練混ぜは水の表面張力等によって付着した粉体粒子同士を引き離し、うまく分散させることが重要であり、分散度合いが大きくなるほど粉体の比

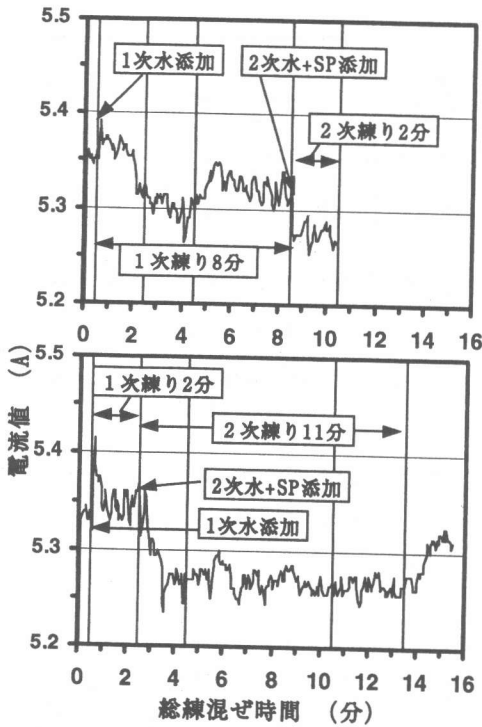


図-11 総練混ぜ時間と電流値の関係

表面積が増大し、粒子を取り巻く水の量も増加することが魚本によって明らかにされている。

粉体粒子の分散の度合いは練混ぜエネルギーに大きく影響を受け、大きなエネルギーが投入されるほど分散度合いが大きいのである⁶⁾。

非常に硬い状態にある1次練りと、SPが添加されて軟らかくなった2次練りでは、同じ練混ぜ時間でもミキサの行った仕事量が大きいために1次練りの方が、より粒子の分散度合いが進行している。比表面積がより増加した状態にSPを添加すれば、粉体粒子表面の吸着面積が増加するため、SPの残存量は減少したと思われる。その結果として、SPの粒子分散効果が低下したとも考えられる。

1次練りを8分、2次練りを2分行った場合と、1次練り2分、2次練りを13分行った際のミキサの電流値を測定した結果を図-11に示す。

1次練りを増加させた場合、電流値は2分付近から4分付近まで定常状態になる。5分以降になると今度は電流値が上昇し、モルタルの性状が変

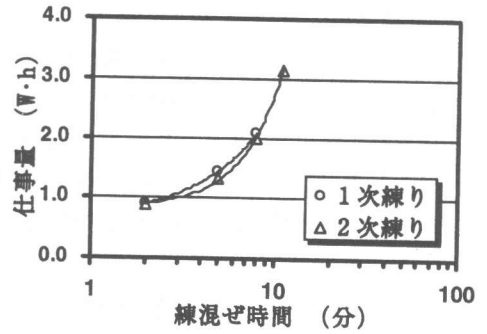


図-12 練混ぜ時間と仕事量の関係

化していることを示している。この現象は、練混ぜの継続によって分散化が進んだセメント粒子に吸着される水量が増加し、自由に動ける水量が減少したものと考えられた。

2次練りにおいても、SPの分散効果が低下した11分以降で電流値の上昇が確認された。これも、1次練りに比べて分散速度は小さいものの、練混ぜによってセメント粒子の分散化が進んだためと考えられた。

しかし、練混ぜ方法毎に各練混ぜ時間におけるミキサの仕事量を算出した結果(図-12)、両者の差はほとんど認められなかった。本実験のようなモルタルにおいては、ミキサ電流の絶対値が小さく、練混ぜに費やした仕事量に比べてミキサを回すことそのものに費やした仕事量が大きいために、評価できなかったと考えている。

江口らは練混ぜの継続により急増したエトリンガイトにSPが吸着する⁷⁾と報告している。練混ぜによってセメントが分散されれば水和反応量も増加し、エトリンガイトの生成量も増える。その度合いは1次練りの方が顕著である。

各練混ぜ時間におけるエトリンガイト生成量をTG-DTAで測定した結果、1次練り、2次練りのいずれも練混ぜ時間に伴い増加傾向を示した(図-13)。練混ぜ時間に対する生成速度は1次練りの方が大きく、粒子の分散度合いが大きくなってエトリンガイトの生成速度も速くなり、そのためにSPの有効性が急速に失われていくという仮説を補うものである。

6. まとめ

- (1)練混ぜによるモルタルの変形性および粘性の相違は、SPの分散効果の影響による。
- (2)同じ時間練り混ぜても、モルタルが極めて硬い1次練りと非常に軟らかい2次練りとでは、1次練りの方がSPの分散効果に及ぼす影響は大きい。
- (3)静置したモルタルの経過時間に伴う性状変化は練混ぜ時間により異なり、練混ぜ時のSPの消費度合いが大きいほど、低下速度は大きくなる。

謝辞：本研究を行うに当たり、建設省土木研究所 小澤一雅氏から終始有益な御助言を頂きました。ここに記して深謝致します。

参考文献

- 1)魚本健人：コンクリートの練混ぜ技術の現状と問題点，コンクリート工学，Vol.26，No.9，pp.5～11，1988.9
- 2)田澤栄一ほか：セメントペーストのダブルミキシング効果とその発生機構，材料，第39巻，第442号，pp.175～181，1990.7

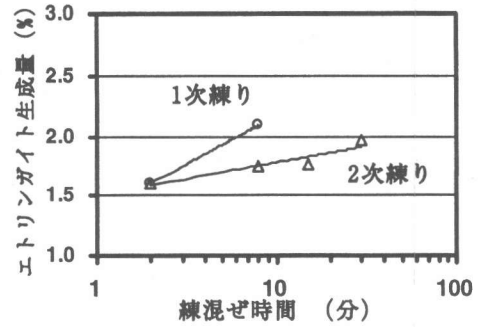


図-13 練混ぜ時間とエトリンガイト生成量の関係

- 3)伊東靖郎ほか：SECコンクリートの特性と展望，セメント・コンクリート，No.410，pp.20～29，1981.4
- 4)岡村甫ほか：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，1993.9
- 5)大内雅博：フレッシュコンクリートの自己充填性評価システム，東京大学学位論文，1997.9
- 6)岸清ほか：ミキサの種類と練混ぜ時間がコンクリートの品質に及ぼす影響，土木学会論文集，第402号，V-10，pp.53～60，1989.2
- 7)江口仁ほか：モルタルの流動性および強度性状に及ぼす混練時間の影響，コンクリート工学年次論文報告集，13-1，pp.149～154，1991

【付録】

細骨材	種別	産地	表乾比重	吸水率	実積率	粗粒率	0.15mm以下
	川砂	富士川	2.56	2.77%	59.7%	2.87	9%
セメント	メーカー	種別	比重	ブレン比表面積			
	住友大阪	中庸熟	3.21	3260 (cm ² /g)			
高性能AE減水剤	主成分			添加量			
	ホリカルボニ酸エーテル系の複合体			図-6を除いてCx1.0wt%			
配合	水粉体容積比		モルタル中の細骨材容積比	練混ぜ量	細骨材の表面水率		
	0.80		0.40	1.5リットル	0.5～1.0%		
相対フロー面積比	(F/100) ² -1 F:モルタルのフロー値(mm)						
相対ロート速度比	10/T T:モルタルのロート流下時間(秒)						
SP残存量	モルタルから遠心分離(10000rpm, 10分間, 約6500G)で抽出したろ液に含まれる全有機炭素量を，全有機体炭素計を用いて測定し，セメント1gあたりに換算して求めた。						
エトリンガイト生成量	モルタルから減圧濾過によって得た固相部分をアセトン処理し，40℃，R.H.30%で恒量乾燥させ，TG-DTAによって得られた100～110℃付近の吸熱ピークに伴う重量減少を，エトリンガイト生成量として求めた。						