

報告 新規超早強性混和剤の作用と適用例

中村秀三^{*1}・小川彰一^{*2}・内田俊一郎^{*2}・友竹博一^{*3}

要旨:本研究では、ポリオキシエチレンと無水マレイン酸の共重合体である高性能AE減水剤の非遅延化と促進剤との複合化の検討を行った。本共重合体はポリオキシエチレンを高分子化することで分散力を保持しながら遅延性を抑止でき、これに窒素化合物の促進剤を混合することで1液の促進型の高性能AE減水剤とすることが可能であった。

本高性能AE減水剤と早強セメントの組合せにより、スランプフロー55cm程度の流動性を示し、かつ材齡12時間(20℃)の圧縮強度が市販の高性能AE減水剤を使用した場合より10N/mm²程度上回る超早強コンクリートが得られた。

キーワード:高性能減水剤、促進、超早強コンクリート、ポリオキシエチレン

1. はじめに

施工の急速化のために超早強コンクリートの開発が望まれている。

そこで、筆者らは、非遅延型の減水剤の開発を実施し、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の成分のひとつである無水マレイン酸とポリオキシエチレンの共重合体の遅延作用の検討を行い、ポリオキシエチレンを高分子化すると遅延性が小さくなることを見いだした¹⁾。さらに、本報告では、この共重合体の作用と促進剤を組み合わせた場合の影響の解析と超早強コンクリート用の高性能AE減水剤(以下減水剤と記す)としての適用性を検討することを目的とした。

2. 減水剤と促進剤の作用

ポリオキシエチレン(以下POEと記す)と無水マレイン酸の共重合体である減水剤においてPOEの高分子化ならびに促進剤の添加が、その遅延性ならびに流動化効果に与える影響をモルタルにおいて以下の方法で試験した。

2.1 試験方法

(1) 使用材料

- ・セメント;早強ポルトランドセメント

- ・細骨材;静岡県小笠産陸砂(F.M.=2.68)

- 表乾状態

- ・減水剤;POE(分子量1500,3000,4000の3種)と無水マレイン酸の共重合体(モル比1:1、20%溶液)。POEの分子構造は図-1中に示す。

- ・促進剤;窒素化合物(34%溶液)

(2) モルタルの配合

- ・水/セメント=0.4 　　・セメント/砂=2.5

- ・減水剤添加量=セメント × 0.5 ~ 3.0%

- ・促進剤添加量=無添加、セメント × 3.0%

(3) 測定

各特性値は以下の規格に準じて測定した。

- ・始発時間;JIS A 6204 付属書I(凝結試験)

- ・フロー値;JIS R 5201(テーブル落下なし)

2.2 試験結果と考察

(1) POEの分子量の影響

減水剤添加による始発時間の遅延量を、減水剤のPOE分子量別に整理したものを図-1に示す。同一添加量で比較した場合、POE分子量の大きなものほど遅延量が小さかった。

減水剤添加量とフロー値の関係をPOE分子量別に整理したものを図-2に示す。フロー値

*1 秩父小野田株式会社 中央研究所 開発第5グループ (正会員)

*2 秩父小野田株式会社 中央研究所 開発第5グループ

*3 秩父小野田株式会社 セメント営業本部 混和剤(材)チーム

は、同一添加量で比較した場合、POE分子量の大きなものほど小さかった。坂井らは、POEの分子量が大きいほど分散力が大きいことを示している²⁾が、本実験では逆の結果が示された。これは、実際の使用では、POE分子量の増加による吸着量の減少が、POE分子量の増加による分散力の増加を上回ったことが原因であると推察される。

両図に示された相関をフロー値と始発時間遅延量の関係に整理しなおし図-3に示す。この図から、大きなフローと小さな遅延量を両立するには、POE分子量の増加による分散効果の低下があつても、POE分子量を大きくすることが有利であることがわかる。

(2)促進剤の効果

分子量4000のPOEと無水マレイン酸の共重合体に促進剤を添加した場合の強度増加を図-4に、フローの変化を図-5に示す。

促進剤は、共重合体に濁ることなく溶解した。促進剤を添加することで、強度発現は促進された。添加と無添加の場合の強度の差は、材齢12時間で最も大きく約10N/mm²あった。フローも促進剤を添加することによって無添加のものに比較し増加した。

3. 促進剤によるフロー増加現象の解析

3. 1 試験方法

(1)使用材料

- ・セメント:早強ポルトランドセメント
- ・減水剤:分子量4000のPOEと無水マレイン酸の共重合体(固体分)
- ・促進剤:窒素化合物(固体分)

(2)セメントペーストの配合

- ・水/セメント=0.4
- ・減水剤添加量=2mg/gセメント
- ・促進剤添加量=無添加、セメントx1%

(3)測定

- ・フロー値:D25×H20mmのリングを用いたフロー試験を行った。
- ・減水剤のセメントへの吸着量;遠心分離に

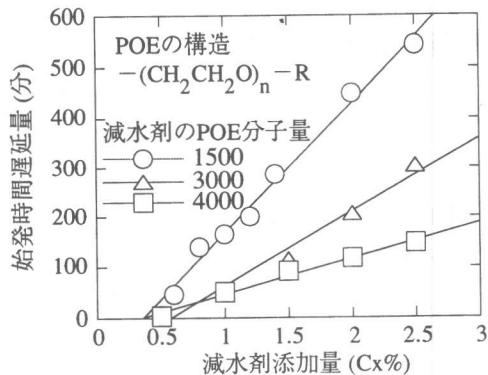


図-1 減水剤のPOE分子量と始発時間遅延量の関係

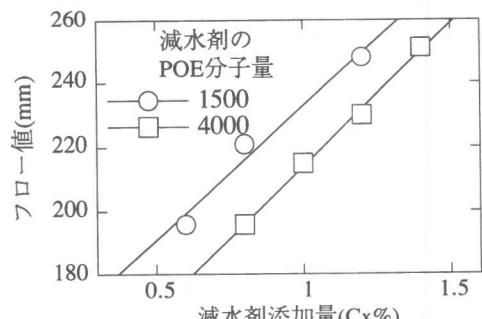


図-2 減水剤のPOE分子量とフロー値の関係

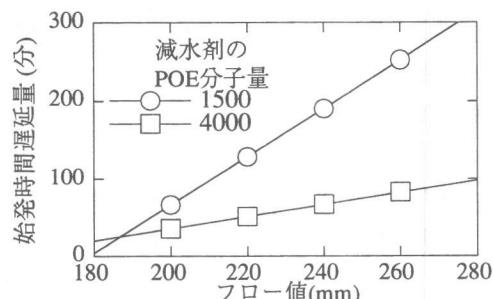


図-3 POE分子量が異なる減水剤のフロー値と始発時間遅延量の関係

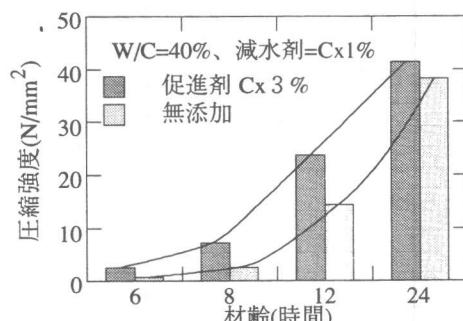


図-4 促進剤の強度発現促進効果

よりペーストから分取した上水中の有機炭素量を測定し、その減少量より求めた。

- セメントの比表面積；アセトンに浸漬し水和停止した後、湿度11%の窒素環流中で7日間乾燥した後、BET比表面積を測定した。
- AFtの定量；比表面積用に調整した試料を用いDSCによって測定した分解熱量により定量した。

3.2 結果と考察

減水剤のセメントへの吸着量とフローの関係を図-6に示す。促進剤添加の場合も無添加の場合も、減水剤吸着量とフロー値は比例した。そして、促進剤を添加したものの吸着量は、無添加のものに比較し増加した。

セメントの比表面積と減水剤吸着量の関係を図-7に示す。水和セメントの比表面積と吸着量は比例した。そして、促進剤を添加したものの比表面積は、無添加のものに比較し増加した。

AFtの生成量とセメントの比表面積の関係を図-8に示す。AFtの生成量と水和セメントの比表面積は比例した。そして、促進剤を添加したもののAFtの生成量は、無添加のものに比較し増加した。

以上のことから、促進剤によりフローの増加が見られたのは、促進剤により促進されたAFtの生成により増加したセメントの比表面積が減水剤の吸着量の増加をもたらしたことによると考えられる。ナフタレンスルホン酸系の減水剤を対象とした名和らの研究³⁾では、AFtの生成は、粒子の凝集を助長すると同時に吸着量の偏在をもたらし、流動性を低下させるとしている。前述の結果がこれと異なるのは、本研究で用いたポリカルボン酸系の減水剤は鉱物間での偏在吸着が少ないこと⁴⁾、単位吸着量あたりの分散効果が大きいことから、生成したAFtへの吸着が、AFt生成の凝集効果を上回る分散効果を發揮したことによると考えられる。

4. 超早強コンクリートへの適用

分子量4000のPOEと無水マレイン酸の共重合

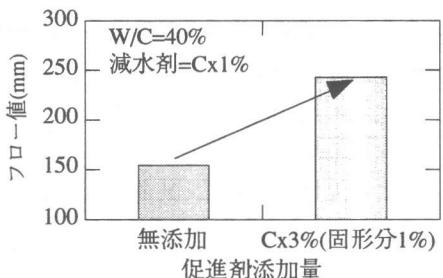


図-5 促進剤の添加による流動性の改善効果

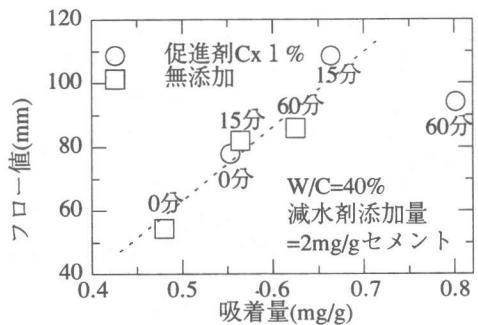


図-6 減水剤の吸着量とペーストフローの関係(促進剤添加、無添加)

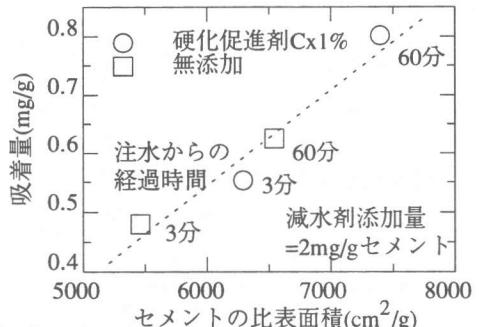


図-7 セメント比表面積と減水剤吸着量の関係

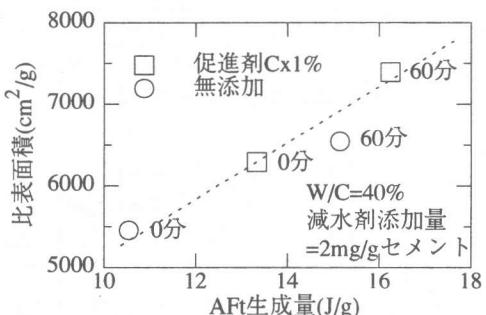


図-8 水和の進行に伴うAFt量の増加とセメント比表面積の増加の関係

体(減水剤)と促進剤を混合し1液としたもの(超早強性混和剤)を早強コンクリートに添加(超早強コンクリート)し、その性状を検証した。

4.1 使用材料

2.1の材料に加えて、粗骨材として茨城県岩瀬産碎石(最大寸法20mm、表乾比重=2.65、F.M.=6.80)を用いた。

表-1 コンクリートの配合

配合1(図-9,10,15,16)											
配合諸元		目標 スランプ°=18cm、空気量=4.5% W/C=40%、s/a=50.7%									
共通単位量 (kg/m³)		W	C	S	G						
		160	400	880	872						
番号	混和剤	添加量									
1	超早強	減水剤分=Cx1.25% 促進剤分=Cx3.0%									
2	市販品	記号=N、Cx1.25%									
配合2(図-11,14,17)											
配合諸元		目標 1.スランプ°=18±2cm 2.フロ-50=50±5cm 空気量=4.5±1.0% W/C=37.5%、s/a=50%									
共通単位量 (kg/m³)		W	C	S	G						
		150	400	880	899						
番号	目標スランプ°	混和剤添加量									
1	18cm	Cx3.3%									
2	フロ-50cm	Cx4.1%									
超早強性混和剤の減水剤分と促進剤分の比 減水剤分:促進剤分=1:1.56											
配合3(図-12)											
配合諸元		目標 スランプ°=18±2cm 空気量=2.0±0.2%									
番号	W/C (%)	単位量(kg/m³)			混和剤 添加量						
		W	C	S	G						
1	35.0	140	400	880	991	Cx4.1%					
2	37.5	150	400	822	1024	Cx3.3%					
3	40.0	160	400	880	983	Cx2.8%					
超早強性混和剤の減水剤分と促進剤分の比 減水剤分:促進剤分=1:1.56											
配合4(図-13) (*実測値)											
番号	セメント 品種	スランプ° (cm)	Air (%)	単位量(kg/m³)							
				W	C	S G					
1	超早強	18*	4.0*	150	400	880 965					
2	普通	3*	5.0*	148	365	887 950					
混和剤 添加量		超早強には、超早強性混和剤 Cx3.3% (減水剤分:促進剤分=1:1.56)									
		普通には、AE減水剤 Cx1.0%									

4.2 配合

試験用コンクリートの配合を表-1に示す。

4.3 試験項目と試験法

特性値の測定は以下の規格に準じて行った。

スランプ；JIS A 1101

圧縮強度；JIS A 1108/供試体寸法D10x20cm

凍結融解抵抗性；JIS A 6204 付属書2

乾燥収縮；JIS A 1129、10x10x40cm供試体を用い材齢7日まで水中養生(20°C)の後、20°C,60%RHの室内で乾燥

4.4 試験結果と考察

(1)市販のポリカルボン酸系減水剤との比較

配合1のコンクリート(20°C)を用い、超早強性混和剤と市販のポリカルボン酸系減水剤のスランプの経時変化(図-9)と強度発現(図-10)を比較した。

超早強性混和剤のコンクリートにおける減水性、スランプ保持特性は良好であり、スランプフロー値で55cmに達した。強度発現も良好でモルタルでの試験結果と同様、材齢12時間の強度が市販品のものに比較し約10N/mm²高く、材齢24時間での強度も30N/mm²に達した。

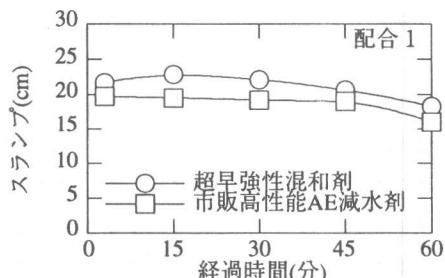


図-9 超早強性混和剤と市販高性能AE減水剤のスランプの経時変化の比較

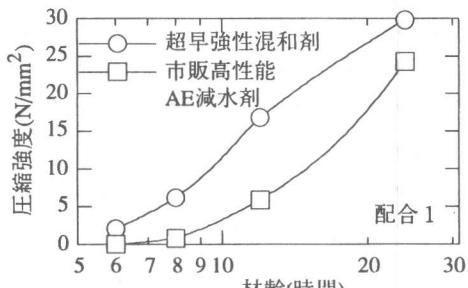


図-10 超早強性混和剤と市販高性能AE減水剤の強度発現の比較

(2)超早強性混和剤の添加量と強度発現

減水剤分と促進剤分の比率は一定で総添加量を変えた場合(配合2)の強度発現の結果を図-11に示す。添加量が増加すると、減水剤分の増加にともなってスランプは増加するが、減水剤分と促進剤分の比率が一定であるので強度発現に変化は見られなかった。

(3)水セメント比と強度発現

混和剤の添加量を変えスランプを一定とし、水セメント比を変えたコンクリート(配合3)の20℃における強度発現を図-12に示す。強度発現は、各材齢とも水セメント比に比例して増加し、水セメント比を35%とすると12時間で、約30N/mm²を発現した。

(4)乾燥収縮

配合4の超早強性混和剤を用いた早強コンクリートと単位水量がほぼ等しい普通コンクリートの乾燥収縮を比較した結果を図-13に示す。

材齢28日までは、ごく僅かに超早強コンクリートの収縮量が普通コンクリートの収縮量を上回っているが、材齢180日では超早強コンクリートの収縮量が下回った。

(5)低温時の強度発現

5℃の環境下において、配合2で、減水剤分の添加量をセメントに対し1.3%に固定し、促進剤の添加量を0、1、2、3%に変化させた場合の強度発現を図-14に示す。強度発現は20℃の場合を大きく下回り、同一配合の場合の24時間強度は約半分であった。促進剤の添加量を増加させるとそれに比例して強度は増加し、その割合は添加量1%あたり約4N/mm²であった。

(6)蒸気養生での強度発現と凍結融解抵抗性

配合1のコンクリートを、前置き時間30分、最高温度までの到達時間1時間として、最高温度を35~80℃まで変化させた場合の養生時間と強度発現の関係を図-15に示す。凝結時間の早い超早強コンクリートは蒸気養生においても短時間で高強度を発現し、養生時間は、市販のボリカルボン酸系の減水剤を使用した場合(図中記号N)に比較し約1時間短縮された。

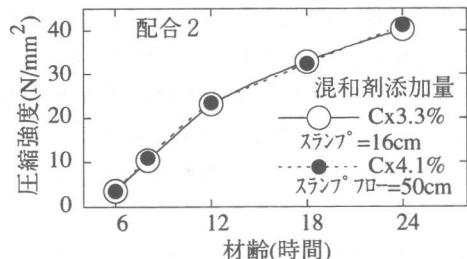


図-11 同一配合で超早強性混和剤の添加量を変えた場合のスランプと強度発現

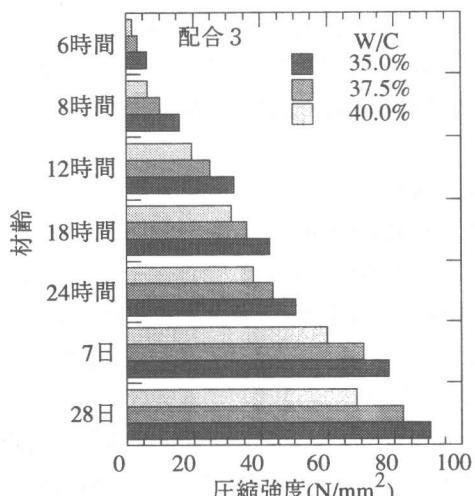


図-12 水セメント比と強度発現の関係

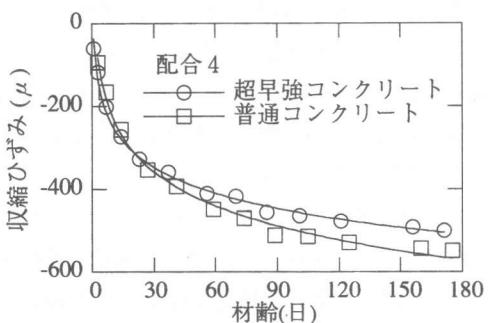


図-13 超早強コンクリートの乾燥収縮

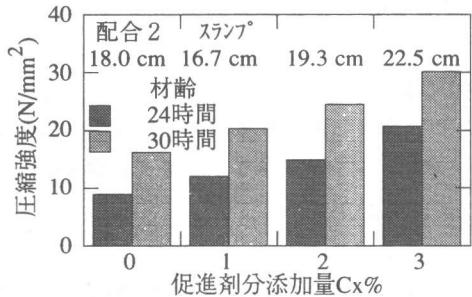


図-14 5℃における促進剤量と強度発現

80°Cの蒸気養生で20N/mm²まで強度発現した後、材齢7日まで水中養生(20°C)したものと、水中養生のみのものの強度を比較した結果を図-16に示す。過酷な蒸気養生を実施しても超早強コンクリートは、蒸気養生後の強度発現が優れていた。

配合2のコンクリートを前置き時間30分、昇温30°C/時間、最高温度72°Cで3時間蒸気養生(圧縮強度15N/mm²)した後、材齢14日まで水中養生し、凍結融解抵抗試験を実施した結果を図-17に示す。超早強コンクリートは、蒸気養生後の凍結融解抵抗性も良好であった。

5.まとめ

以上の試験により以下のまとめを得た。

- (1)POEと無水マレイン酸の共重合体を高性能AE減水剤とする場合、POEの分子量の増加とともに減水率あたりの凝結遅延量を低減することができた。
- (2)促進剤の添加により、減水剤の流動化効果が増加したのは、促進剤添加によりAFT生成量が増加したことにより、セメント表面積が増大し、その部分に減水剤がさらに吸着し流動化効果を發揮したことによると考えられる。
- (3)分子量4000のPOEと無水マレイン酸の共重合体と窒素化合物の促進剤を混合し1液とした超早強性混和剤を早強コンクリートに添加して得た超早強コンクリートはスランプフローが55cmと大きいにも拘わらず、材齢12時間の圧縮強度が市販の高性能AE減水剤を使用した場合より10N/mm²程度上回り、かつ材齢24時間で30N/mm²を発現した。

参考文献

- 1)小川 彰一ほか：減水剤の凝結遅延に関する一考察，第51回セメント技術大会講演要旨，pp.122-123,1997
- 2)坂井 悅郎ほか：粒子間ポテンシャルの計算による高性能AE減水剤の作用機構，セメント・コンクリート，No.595,pp.13-22,1996

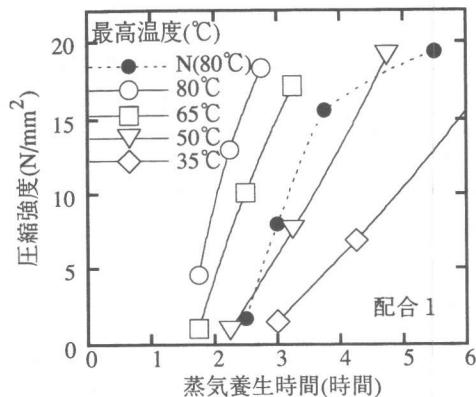


図-15 蒸気養生における強度発現

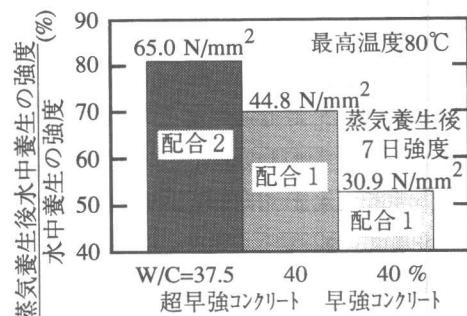


図-16 超早強と早強コンクリートの蒸気養生と水中養生(20°C)の材齢7日強度比較(材齢7日)

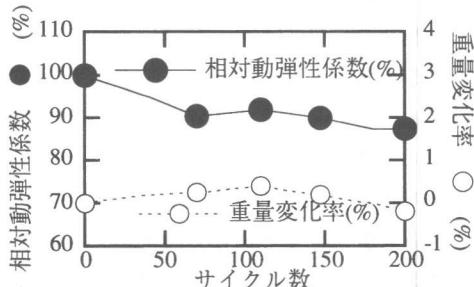


図-17 蒸気養生した超早強コンクリートの凍結融解抵抗性

- 3)名和 豊春ほか：せっこう形態がセメントの流動性に及ぼす影響，セメント技術年報，Vol.41,pp.46-49,1987
- 4)内川 浩ほか：フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響，コンクリート工学論文集,第5巻,第2号,pp.11-19,1994