

論文 セメント中のアルカリ含有量が化学混和剤の性能に及ぼす影響

馬場 勇介^{*1}・大野 浩継^{*2}・笠井 哲郎^{*3}・田澤 榮一^{*4}

要旨：本研究の目的は、セメント中のアルカリ含有量が化学混和剤の性能に及ぼす影響を明らかにすることである。そこで、アルカリ含有量が大幅に異なるセメント、およびこれらにアルカリ試薬を添加してアルカリ含有量を変化させたセメントを用い、そのアルカリ含有量が化学混和剤のセメント分散性能に及ぼす影響を検討した。また、水和度、凝結時間、圧縮強度に及ぼすセメント中のアルカリ含有量および化学混和剤の種類の影響についても検討を行った。その結果、化学混和剤の種類によって、モルタルの流動性、水和度、凝結時間および圧縮強度に及ぼすセメント中のアルカリの影響が大きく異なることが明らかとなった。

キーワード：アルカリ，化学混和剤，フロー値，水和度，凝結時間，圧縮強度

1. はじめに

セメント中のアルカリの多くはセメント原料の粘土に由来するものであるが、わが国では近年、アルカリ含有量の少ない良質な粘土が減少している。こうした事実は、セメント中のアルカリ含有量が将来的に上昇方向に変動する可能性を秘めている。一方、著者らの一部は、セメント中のアルカリ含有量を極力低下させることで伸び能力が大きく、従来のセメントに比べ格段にひび割れ抵抗性の高いセメント硬化体を得ることができることを報告しており¹⁾、耐ひび割れ性の向上を指向した超低アルカリ含有量のセメントの実用化が検討されている。また、アルカリ含有量の高い外国産セメントの輸入や、海外における現地セメントの使用等を考慮すると、今後アルカリ含有量が大幅に異なるセメントが使用される可能性がある。アルカリ骨材反応に関連する分野以外に、セメント中のアルカリ含有量がフレッシュおよび硬化コンクリートの諸性状に及ぼす影響に関する研究は多いが^{2),3)}、化学混和剤(AE減水剤)の影響も含めた検討は少ない。このため、セメント中のアルカリ含有量と化学混和剤の種類が、フレッシュおよび硬化

コンクリートの諸性状に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

そこで、本研究では、セメント中のアルカリ含有量が化学混和剤の性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、アルカリ含有量が大幅に異なるセメント、およびこれらにアルカリ試薬を添加してアルカリ含有量を変化させたセメントを用い、そのアルカリ含有量が化学混和剤(特にAE減水剤)のセメント分散性能に及ぼす影響を検討した。また、水和度、凝結時間、圧縮強度等に及ぼすセメント中のアルカリ含有量および化学混和剤の種類の影響についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、表-1に示す全アルカリ量(Na_2Oeq)の異なる4種類のセメント(記号は、全アルカリ量の大小を意味し、Very Low, Low, Middle, Highの頭文字で示している)を用いた。また、同一のセメントキャラクターにおける全アルカリ量のみをの違いを評価できるように、VLおよびMについては試薬を添加し、全アルカリ量

*1 東海大学大学院 工学研究科土木工学専攻 修(工) (正会員)

*2 東海大学大学院 工学研究科土木工学専攻

*3 東海大学 工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

*4 中央大学 研究開発機構教授 工博 (正会員)

表-1 使用セメントの物理的性質と鉱物組成

セメントの種類	記号	全アルカリ (%)	比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	強熱減量 (%)	鉱物組成(%)				
						C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
普通ポルトランドセメント	VL	0.08	4,130	3.08	2.30	43	34	10	2	5
	M	0.47	3,280	3.16	2.38	56	16	9	9	3
ホワイトセメント	L	0.17	3,640	3.05	2.90	46	32	12	1	4
外国産セメント	H	0.90	3,220	3.14	1.84	43	29	6	10	4

表-2 使用セメントの全アルカリ量

記号	全アルカリ (%)	セメント中の全アルカリ (%)			試薬の添加量 (%)	
		Na ₂ Oeq	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
VL	VL-0.08	0.08	0.06	0.04	-	-
	VL-0.47	0.47			0.541	0.447
L	L-0.17	0.17	0.10	0.10	-	-
	M-0.47	0.47			-	-
M	M-0.90	0.90	0.33	0.25	0.570	0.535
	H-0.90	0.90			-	-

表-3 使用化学混和剤の種類およびその使用量

区分	記号	主成分	使用量	
AE減水剤	標準形	S1	リグニンスルホン酸化合物とポリオールとの複合体	250ml / C100kg
		S2	リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体	C×1.0%
減水剤	遅延形(超遅延)	R	変性リグニンスルホン酸化合物とオキシカルボン酸化合物の複合体	C×0.6%
収縮低減剤	SRA	低級アルコールのアルキレンオキシド付加物	C×1.7%	

を増大させたセメントも用いた。試薬には、表-2に示すようにK₂SO₄とNa₂SO₄を用いた。本研究では、化学混和剤の性能に及ぼすK₂OとNa₂Oの影響を同等と仮定し、添加前のK₂OとNa₂Oの含有比率を変化させることなく全アルカリ量を増大させた。

化学混和剤には、レディーミクストコンクリートで多用されているリグニンスルホン酸系のAE減水剤等を用いた。詳細は表-3に示す通りである。なお、収縮低減剤は、後述する乾燥収縮ひずみ測定用供試体のみで使用した。また、細骨材には、大井川産陸砂(密度:2.58g/cm³,粗粒率:2.96)を使用した。

2.2 モルタル

(1) 配合および練混ぜ方法

配合条件は、W/C=50%、S/C=2.5とし、化学混和剤の使用量はメーカーの推奨する標準使用量を参考にし、表-3に示す値とした。練混ぜ方法はJIS R 5201に準じて行った。なお、アルカリ試薬を添加する場合は、試薬を予めセメントに添加し、その後練混ぜを行った。また、何れの条件でも連行空気の影響を排除するため、ポリアルキレングリコール誘導体を主成分とする空気量調整剤を用い、練混ぜ直後の空気量を2.0%以下に調整した。

(2) フロー値

フロー値の測定は、JIS R 5201に準じて行った。なお、測定はモルタルの練混ぜ直後、30および60分経過後に行い、流動性の経時変化を測定した。

(3) 凝結時間および圧縮強度

凝結時間はJIS A 1147に、圧縮強度はJIS R 5201に準じて測定を行った。なお、圧縮強度測定用供試体の養生方法は標準養生とし、試験材齢は3、7および28日とした。

(4) 乾燥収縮ひずみ

化学混和剤S1(一部SRA併用)を使用した条件のみ実施した。供試体寸法は40×40×160mmとし、成形後約24時間で脱型した後、材齢が7日になるまで標準養生を行った。材齢7日で基長の測定を行い、その後、20±3°C、60±5 R.H.%の室内に静置し、乾燥収縮ひずみの経時変化を測定した。なお、ひずみの測定は、JIS A 1129-3に準じて行った。

2.3 セメントペースト

(1) 配合および練混ぜ方法

配合条件は、W/C=50%とし、化学混和剤の使用量はモルタルと同条件とした。練混ぜ方法は手練りとし、練り鉢にセメントおよび練混ぜ水を投入後、3分間練り混ぜた。なお、アルカリ試

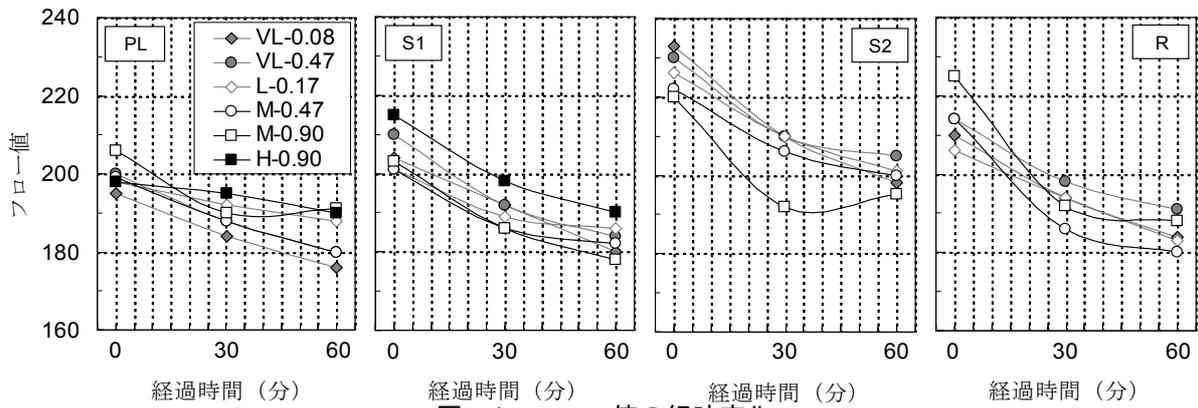


図-1 フロー値の経時変化

薬を添加する場合は、セメントに試薬を添加し、均一に混合した後、練混ぜ水を投入した。

(2) 水和収縮および水和水度

水和収縮の測定は「水和収縮試験方法（改訂版 2002）」⁴⁾に準じて行った。また、水和収縮率から各材齢における水和水度を算出した⁵⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 セメント中のアルカリ含有量が化学混和剤

のセメント分散性能に及ぼす影響

モルタルのフロー値の経時変化を図-1に示す。なお、図中の記号 PL は化学混和剤無使用（プレーン）を意味している。PL の練混ぜ直後のフロー値は、M の場合に大きく、その中でも全アルカリ量が高いものが最大値を示した。また、VL のフロー値は M の場合に比較して小さい傾向にあり、最も全アルカリ量の低い VL-0.08 は最小値を示した。PL における、セメントの種類によるフロー値の違いは、セメントの比表面積の影響を強く受けているものと推察される。一方、AE 減水剤 S1 および S2 を使用した条件では、H を除いては、VL のフロー値が大きくなる傾向にあった。また R では、全アルカリ量の高い M-0.90 が最大値を示しており、化学混和剤の種類によってセメント中のアルカリの影響度合いが異なる傾向にあった。さらに、フロー値の経時変化についても、全アルカリ量と化学混和剤の組合せによってその性状が異なる傾向にあり、全アルカリ量だけではなく、粉末度や鉱物組成等を考慮した検討を行う必要があるも

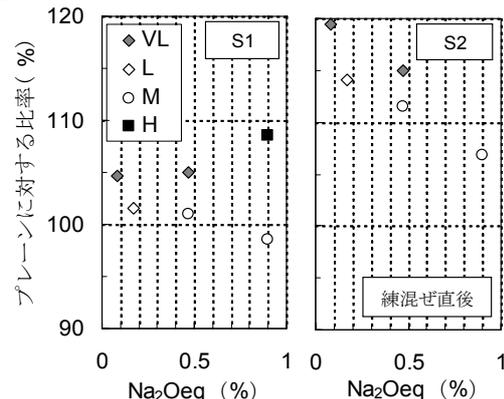


図-2 S1・S2 各々のフロー値のプレーンに対する比率と Na₂Oeq との関係（練混ぜ直後）

のと考えられる。図-2 は、練混ぜ直後の S1、S2 各々のフロー値のプレーンに対する比率と、全アルカリ量との関係を示したものである。図-2 より、S1 では全アルカリ量とフロー値（セメントの分散効果）には一義的な関係はみられない。一方、S2 は、セメントの種類に依存することなく、全アルカリ量の高いものほどセメント分散効果が比例的に減少していることが判る。S1 および S2 のセメント分散効果の違いは、両者の主成分が異なることに起因しているものと考えられる。つまり、両者は共に AE 減水剤であるが、S1 の主成分はリグニンスルホン酸であり、S2 はリグニンスルホン酸およびポリカルボン酸の併用系である。ポリカルボン酸系の分散剤のセメント分散効果は、セメント中の硫酸アルカリから供給される硫酸イオンの影響を強く受け、硫酸アルカリの量が高いほど低下することが指摘されているが³⁾、リグニンスルホン酸を併用した本研究の実験条件でもこの指摘と同様な傾向が表われた。なお、図示していない R についても、S1 と同様に全アルカリ量とフロー値には一

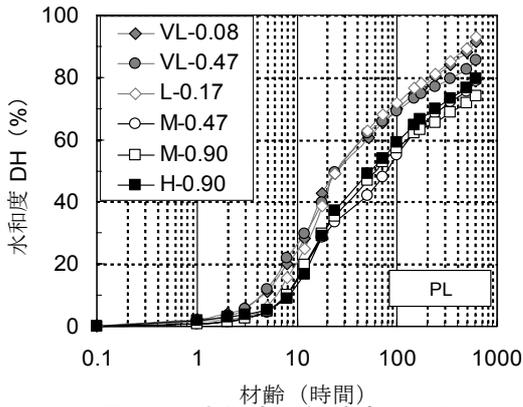


図-3 水和度の経時変化 (PL)

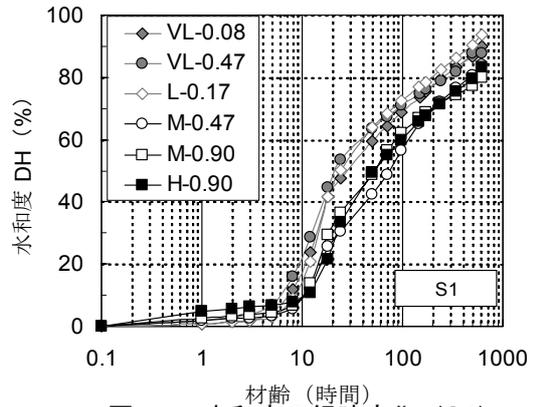


図-4 水和度の経時変化 (S1)

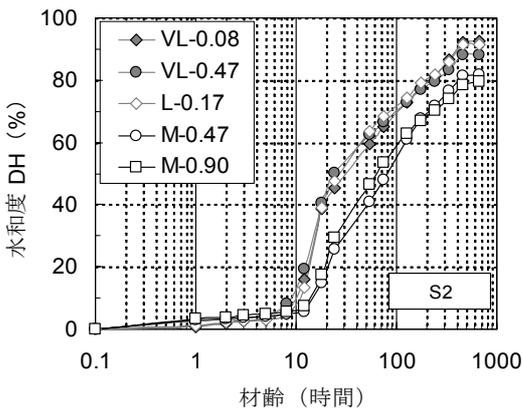


図-5 水和度の経時変化 (S2)

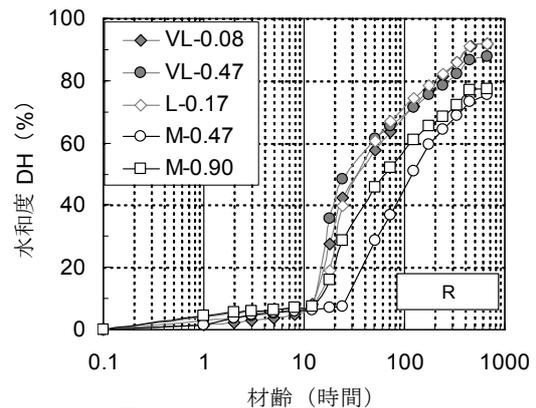


図-6 水和度の経時変化 (R)

義的な関係は認められなかった。これは、リグニンスルホン酸およびオキシカルボン酸では、セメント粒子表面への吸着挙動が、アルカリの影響を受けにくかったためであると推察される。

3.2 セメント中のアルカリ含有量と化学混和剤の組合せがセメントの水和度に及ぼす影響

図-3～図-6 はセメントペーストの水和度の経時変化を示したものである。PL および何れの化学混和剤を用いた場合でも、同一材齢における水和度は、VL と L の値が高い傾向にあった。これは、VL および L では C_3A 含有量が多く、さらに VL については併せて比表面積も大きいことが影響しているものと考えられる。また、同一のセメントキャラクター条件下では、全アルカリ量が高いものほど初期材齢の水和度が高く、R を使用した場合の M については、その傾向が顕著に認められた。図-7 は、材齢 3 時間における S1, R 各々の水和度のプレーンに対する比率と、全アルカリ量との関係を示したものである。この図-7 は、各化学混和剤がセメントの水和速度に及ぼす影響の度合を表しているが、

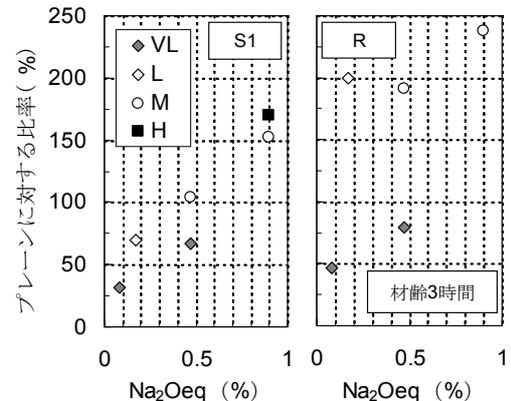


図-7 S1・R 各々の水和度のプレーンに対する比率と Na_2O_{eq} との関係 (材齢 3 時間)

何れの場合も M は PL に比較して促進され、VL は抑制される傾向にあった。また、全アルカリ量の高い場合ほど水和は促進されることが認められた。図示していない S2 についても同様の結果であり、化学混和剤の種類によって影響の度合に差はあるものの、ほぼ同様の傾向を示した。

3.3 セメント中のアルカリ含有量と化学混和剤の組合せが凝結時間および圧縮強度に及ぼす影響

図-8 は各条件における凝結時間を示したも

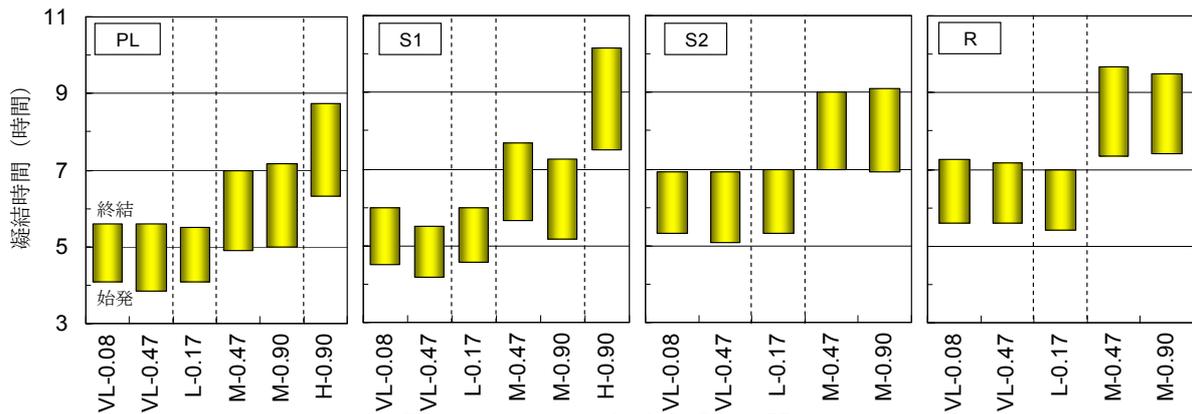


図-8 各条件における凝結時間

のである。セメントペーストの水和度と同様に、PL および何れの化学混和剤を用いた場合でも、VL と L の凝結時間が早く、H は遅い傾向にあることが判る。また、全アルカリ量と化学混和剤の組合せによってその凝結時間が異なる傾向にあった。図-9 は各化学混和剤を用いた場合の始発時間のプレーンとの差と、全アルカリ量の関係を示したものである。VL と M の比較では、セメントの種類によってその遅延傾向は異なり、また、使用した化学混和剤の種類によっても異なる性状を示した。しかし、何れのセメントも、S1, S2, R の順に遅延傾向を示し、さらに遅延性を示す化学混和剤ほど、図中の線の勾配が正の傾きの方向に変化した。すなわちこれは、遅延形の化学混和剤の場合、セメント中の全アルカリ量の増加によって、より強い遅延性を示すことを示唆するものである。

図-10 は各条件における圧縮強度を示したものである。また、図-11 は、S2 の材齢 3, 7 日における圧縮強度と全アルカリ量の関係を示したものである。何れの化学混和剤を用いた場合でも、材齢 3 日の圧縮強度は全アルカリ量の増加に伴い増大する傾向にあるが、材齢 7 日以降は、化学混和剤使用の有無や種類によって大きく異なった。PL の材齢 7, 28 日では VL, M 共に全アルカリ量が高いほど圧縮強度が小さく、既往の研究²⁾(化学混和剤無使用)と同様の傾向を示した。一方、S2 の材齢 7, 28 日では、VL, M 共に全アルカリ量が高いほど圧縮強度が大きくなり、逆の傾向を示した。これは、化学混和

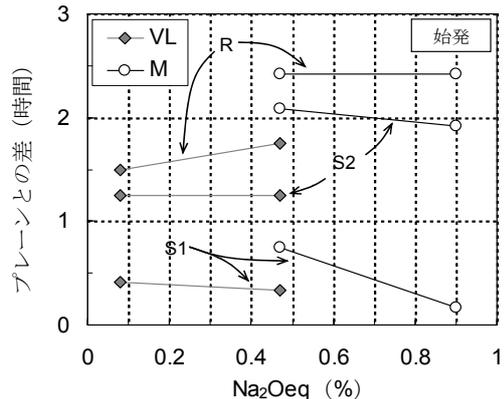


図-9 各混和剤を用いた始発時間のプレーンとの差と Na₂Oeq との関係

剤の使用によって強度発現性に及ぼすアルカリの影響に変化があったためであると推察される。一般的に、アルカリの増加は自由水中の OH イオン濃度の増加、および Ca イオンの飽和濃度の低下を招き、水和反応を抑制するとされている。本研究でも、材齢 28 日 (672 時間) の水和度は、図-3~図-6 に示すように何れの条件でも、VL, M 共に全アルカリ量が高いほど低い傾向にあった。しかしながら、圧縮強度と水和度の値には必ずしも相関性は認められない傾向にあった。

3.4 セメント中のアルカリ含有量と化学混和剤の組合せが乾燥収縮ひずみに及ぼす影響

図-12 は乾燥収縮ひずみの経時変化を、図-13 は SRA による収縮低減率を示したものである。VL, M は全アルカリ量以外にも他のセメントキャラクターが大きく異なるため、単純な比較はできないが、全アルカリ量と乾燥収縮ひずみには一義的な関係が認められない。しかし、SRA を併用することによる収縮ひずみの低減効果は、同一のセメントキャラクター条件下では、全アルカリ量が高いほど顕著に認められた。こ

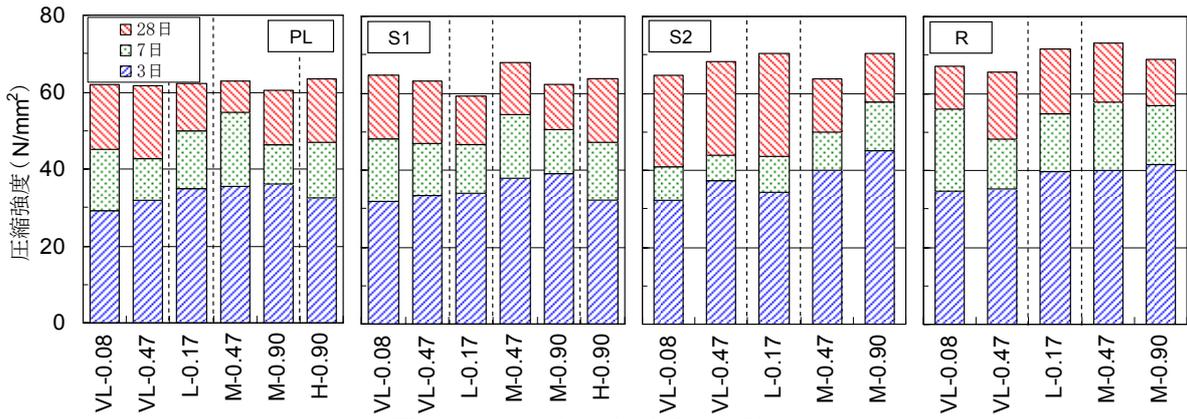


図-10 各条件における圧縮強度

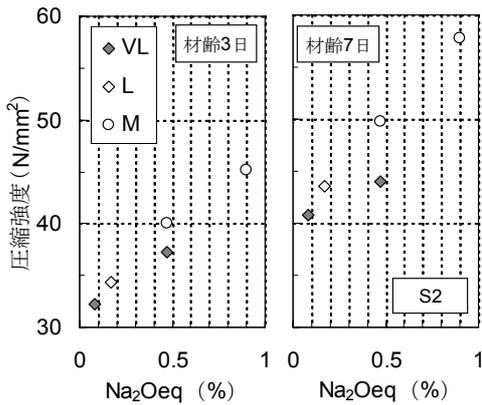


図-11 圧縮強度と Na₂Oeq の関係 (S2)

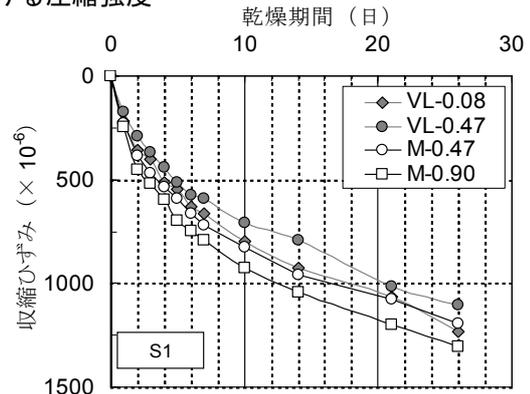


図-12 収縮ひずみの経時変化

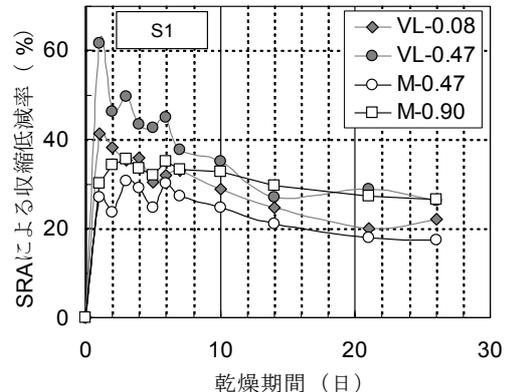


図-13 SRA による収縮低減率

れは、高アルカリによる自由水の表面張力の低下あるいは水和生成物の細孔構造の変化に起因しているものと推察される。

4. 結論

本研究の範囲内で得られた結論を以下に示す。

- (1) 化学混和剤の種類(主成分)によって、モルタルの流動性に及ぼすセメント中のアルカリの影響度合いが大きく異なる。
- (2) 化学混和剤の種類によって、セメントの水和度や、凝結時間、圧縮強度に及ぼすセメント中のアルカリの影響度合いが大きく異なる。

謝辞

セメントをご提供頂いた太平洋セメント株式会社の関係各位に深甚の謝意を表します。

参考文献

- 1) 泉英司, 皆川哲也, 笠井哲郎, 田澤栄一: セメントのアルカリ含有量が硬化体の収縮ひび割れ性状に及ぼす影響, セメント・コンク

リート論文集, No.57, pp.335-341, 2003

- 2) 小林一輔 他: セメント中のアルカリ硫酸塩がコンクリートの諸性状に及ぼす影響, 土木学会論文集, No.378/V-6, pp.127-136, 1987
- 3) 加藤弘義 他: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.144-151, 1998
- 4) 日本コンクリート工学協会: コンクリートの自己収縮研究委員会報告書, pp.45-47, 2002
- 5) 日本コンクリート工学協会: 自己収縮研究委員会報告書, p.194, 1996