

論文 アミン系強度増進剤の各種混和材に対する効果に関する研究

宮川 美穂*1・岩城 圭介*2・小山 智幸*3

要旨: 筆者らは、フライアッシュを内割使用したコンクリートの圧縮強度増進剤を開発しており、特に、アミン系に関して研究を行っている。本研究では、アミン 3 種類を使用し、普通ポルトランドセメント調合、初期の反応性が低いと考えられる石灰石微粉末およびフライアッシュを内割使用した調合にて、水和発熱速度の測定ならびに圧縮強度試験を行った。その結果、アミン系強度増進剤を使用すると、水和発熱速度曲線における第 3 ピークが顕在化し材齢 1 日強度の増進が認められた。また、材齢 1 日以降の長期材齢においても、強度増進剤無添加より高い効果が認められた。

キーワード: アミン系強度増進剤, 石灰石微粉末, フライアッシュ, 水和発熱速度, 圧縮強度

1. はじめに

資源有効利用等の観点から、セメント以外の粉体であるフライアッシュ、石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末等が混和材として使用されている。なかでも、フライアッシュや高炉スラグ微粉末は、フライアッシュセメントもしくは高炉セメントとして使用されており需要は高まりつつある。また、これらの混和材をセメントや細骨材の一部として使用することで、コンクリートの流動性を向上させ、水和による発熱量を抑えることができるなど、コンクリートの初期性状に与える効果は大きい。しかし、その一方、普通ポルトランドセメント単独調合と比較して、初期強度の発現が遅れる傾向にあり、型枠存置期間を長くする等の対策が必要である。

コンクリートの初期強度改善対策として、調合変更以外に硬化促進剤を使用する方法がある。一般的な硬化促進剤は、無機系化合物であり、特に寒冷地において、初期凍害を防ぎ、コンクリートの強度発現を補助する役割を担う材料である。無機系化合物の強度発現メカニズムは、セメントの水和過程でカルシウムイオンや水酸基の溶出速度を高め、それらイオンの拡散・移動を助長することで、凝結時間を短縮し初期強度を高めるとされている¹⁾。硬化促進剤の使用量は、気温にもよるが、粉体に対して 0.5~6.0%とコンクリート用化学混和剤と同等もしくはそれ以上であり、一般的には AE 減水剤や高性能 AE 減水剤と併用されることが多い。

硬化促進剤以外にコンクリートの強度発現に寄与する材料として、セメント用添加剤が挙げられる。中でもセメントの製造過程におけるクリンカーの粉碎助剤は古くから研究が行われており、その一つとしてトリイソプロパノールアミンが挙げられる。過剰に添加するとセメントの水和を遅らせ、初期の圧縮強度低下を招くことか

ら、使用に際しては添加率に注意する必要があるが、一般に使用されている硬化促進剤よりコンクリート 1m³ に対する使用量は、粉体に対して 0.005~0.03%と少なく扱いやすい。これらの背景から、筆者らはフライアッシュを内割使用したコンクリートの初期強度増進剤としてアミン系添加剤の研究を行っている²⁾。

一般的に、セメントは水和過程で熱を発生させ反応が進行していくが、この発熱速度や発熱量を測定することで、水和物の生成過程の推察が可能である。

図-1 にコンダクションカロリメータを使用して測定した水和発熱速度の一例を示す。

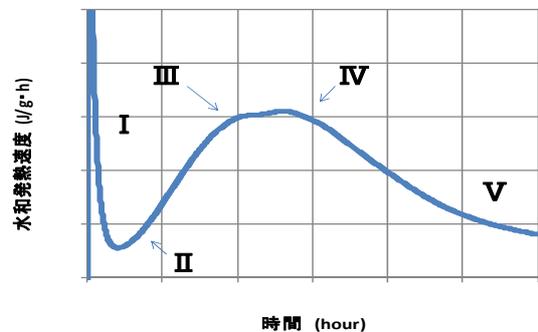


図-1 水和発熱速度測定例

セメントの発熱速度は 5 つの段階に分けられる。第 1 段階は、注水直後から数分以内にみられるピークが特徴で(第 1 ピーク: 図中 I), セメントの接触湿潤熱とセメント中のカルシウムアルミネート系鉱物および遊離石灰の水和によるものと言われており、実験ごとに異なる数値を示す。第 2 段階は、誘導期もしくは潜伏期と呼ばれ、水和反応そのものが停滞する期間である(図中 II)。第三段階は、加速期と呼ばれ大きなピークが特徴である(第 2 ピーク: 図中 III)。第 2 ピークは、エーライト (C₃S)

*1 グレースケミカルズ (株) 技術部 R&D エンジニア 工修 (正会員)

*2 グレースケミカルズ (株) 技術部 部長 (正会員)

*3 九州大学大学院 准教授 工博 (正会員)

を主反応としたもので、材料自体の温度が高くなるほどピークは大きくなり、ピーク発現時間も早くなることでコンクリートの凝結・強度発現に影響を与える。第4段階は減速期と呼ばれ、アルミネート相 (C₃A) の水和が進行してモノサルフェートが生成し (図中IV), この段階でピークが現れる場合もある (第3ピーク)。第5段階では、急激な反応はなく、わずかな発熱が継続しゆっくりと反応が進行する (図中V) ³⁾。

本研究では、普通ポルトランドセメント、一般的に初期の反応性がない石灰石微粉末およびフライアッシュ 2種類を内割使用した調合において、3種類のアミンを用いて、水和発熱速度および圧縮強度測定を行い、初期の水和発熱速度と初期強度ならびに長期材齢での強度増進効果の確認を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を、表-2 に各粉体の化学組成を、表-3 にフライアッシュの物性を、JIS A 6201 (コンクリート用フライアッシュ) のIV種規定値とともに示す。セメントは普通ポルトランドセメントを、混和材としては、石灰石微粉末とフライアッシュを使用した。フライアッシュは、活性度指数が低いIV種相当品2種類 (以下FA1, FA2) であり異なる発電所のものである。

アミン系強度増進剤は全て液体を使用し、表-1 に示す3種類を使用した。A1 は、セメントの水和過程において、フェライト相が水和する際に発生する水酸化鉄の溶解度を高め水和を促進すると言われていることから ⁴⁾、結合材に含まれる水酸化鉄量が強度発現性に影響すると考えられる。A3 は、水和過程でコンクリートの強度発現性に関連する第3段階もしくは第4段階において、アルミネート相やフェライト相の水和に影響を与えていることが確認されている ⁵⁾。A2 は A3 と同様に、A1 と異なる作用で強度増進するアミンである。

2.2 調合

表-4 に調合を示す。JIS A 6201 に準じ、水粉体比 50%一定とし練混ぜを行った。普通ポルトランドセメント調合 (以下 N 調合)、石灰石微粉末調合 (以下 LP 調合) およびフライアッシュ調合 (以下 FA1 および FA2 調合) の4種類を使用した。LP 調合、FA1 および FA2 調合は、普通ポルトランドセメントの質量で内割 25% を石灰石微粉末 (以下 LP) もしくはフライアッシュ (以下 FA) に置換した。

アミン系強度増進剤添加率は、A1 および A2 は粉体に対して 0.01 % および 0.02 %, A3 は粉体に対して 0.02 % および 0.04 % とし、練混ぜ水の一部として添加した。添加率の決定は、事前にモルタル試験を行い、材齢 1 日圧

表-1 使用材料

材 料	記号	種 類	密度 (g/cm ³)
水	W	水道水	—
セメント	N	普通ポルトランドセメント 比表面積 3,350 cm ² /g	3.16
石灰石微粉末	LP	比表面積 3,750 cm ² /g	2.70
フライアッシュ	FA1	IV種相当品	2.29
	FA2	IV種相当品	2.23
細骨材	S	旧河川砂	2.68
強度増進剤	A1 A2 A3	トリイソプロパノールアミン アルカノールアミン類 アミン類混合物	
消泡剤	—	非イオン系界面活性剤	

表-2 セメントおよび混和材の化学組成

化学組成	N	LP	FA 種類	
			FA1	FA2
SiO ₂	20.1	0.1	66.9	63.2
Al ₂ O ₃	5.4	0.0	23.9	21.5
Fe ₂ O ₃	3.1	0.0	3.7	3.5
CaO	65.7	55.2	1.1	4.3
MgO	2.0	0.7	0.7	1.2
SO ₃	2.1	0.2	0.1	0.5
Na ₂ O	0.2	—	0.3	0.6
K ₂ O	0.4	—	1.6	1.0

表-3 フライアッシュの規定値と物性

項 目	規定値	材料記号		
	IV種	FA1	FA2	
二酸化ケイ素 (%)	45.0 以上	66.9	63.2	
湿 分 (%)	1.0 以下	0.5 以下	0.5 以下	
強熱減量 (%)	5.0 以下	1.2	3.3	
比表面積 (cm ² /g)	1,500 以上	4,100	3,500	
密 度 (g/cm ³)	1.95 以上	2.29	2.23	
フロー値比 (%)	95 以上	108	108	
活性度指数 (%)	材齢 28 日	60 以上	80	75
	材齢 91 日	70 以上	79	81

表-4 モルタル試験調合

No.	調合種類	W/P (%)	単 位 量 (g)				
			W	P			S
				N	LP	FA	
1	N 調合	50	225	450	—	—	1350
2	LP 調合	50	225	337	113	—	1350
3	FA 調合	50	225	337	—	113	1350

縮強度が強度増進剤無添加より高く、強度低下を生じさせない最大添加率と、その値から 1/2 添加率とした。全ての調合において、コンクリート用化学混和剤は使用していないが、強度増進剤添加にともなう空気量変化によ

る圧縮強度のばらつきを抑えるため、消泡剤を粉体に対して0.001%添加した。

3. 試験結果および考察

3.1 フレッシュ性状

表-5 に各調合のモルタルのフレッシュ性状を示す。フロー値比は、各調合における強度増進剤無添加を100%とした比で示す。N調合は100±4%、LP調合は100±7%、FA1およびFA2調合は100±2%であり、LP調合のA1はフロー値比がやや大きい傾向にあったが、それ以外では、強度増進剤の有無による極端な流動性の変化は認められなかった。一方、空気量は、N調合およびLP調合と、

FA1およびFA2調合で差はあるものの、強度増進剤添加の有無による大きな差は認められなかった。

3.2 水和発熱速度と水和発熱量

図-2に各調合の練上がりから30時間までの水和発熱速度を、表-5に30時間までの水和発熱量を示す。

(1) N調合の場合

N調合の水和発熱速度は、強度増進剤の添加により第3ピークが高くなる傾向にあり、強度増進剤の種類別による第3ピークは、A2が最も高く、次いでA3であった。A1は、A2やA3ほど高くはないがピークが認められた。

第3ピーク到達時間はA3が最も早く、次いでA2であった。A2およびA3は、第3ピーク後の練上がりから16

表-5 フレッシュ性状ならびに30時間までの水和発熱量

調合種類	強度増進剤		フロー値比 (%)	空気量 (%)	水和発熱量 (J/g)	調合種類	強度増進剤		フロー値比 (%)	空気量 (%)	水和発熱量 (J/g)
	種類	添加率 (P×%)					種類	添加率 (P×%)			
N	-	0	100	4.2	421	FA1	-	0	100	0.5	277
	A1	0.01	100	4.2	418		A1	0.01	101	0.5	267
		0.02	101	4.4	422			0.02	101	0.5	264
	A2	0.01	102	4.2	417		A2	0.01	100	0.5	254
		0.02	101	4.3	450			0.02	102	0.5	254
	A3	0.02	97	4.3	436		A3	0.02	100	0.5	243
		0.04	96	4.2	420			0.04	100	0.5	250
LP	-	0	100	3.7	258	FA2	-	0	100	0.8	252
	A1	0.01	107	3.7	253		A1	0.01	102	0.7	241
		0.02	107	4.0	259			0.02	100	0.7	244
	A2	0.01	98	4.1	263		A2	0.01	99	0.7	247
		0.02	97	4.0	265			0.02	98	0.8	248
	A3	0.02	98	4.0	277		A3	0.02	100	0.3	250
		0.04	97	4.2	270			0.04	101	0.5	242

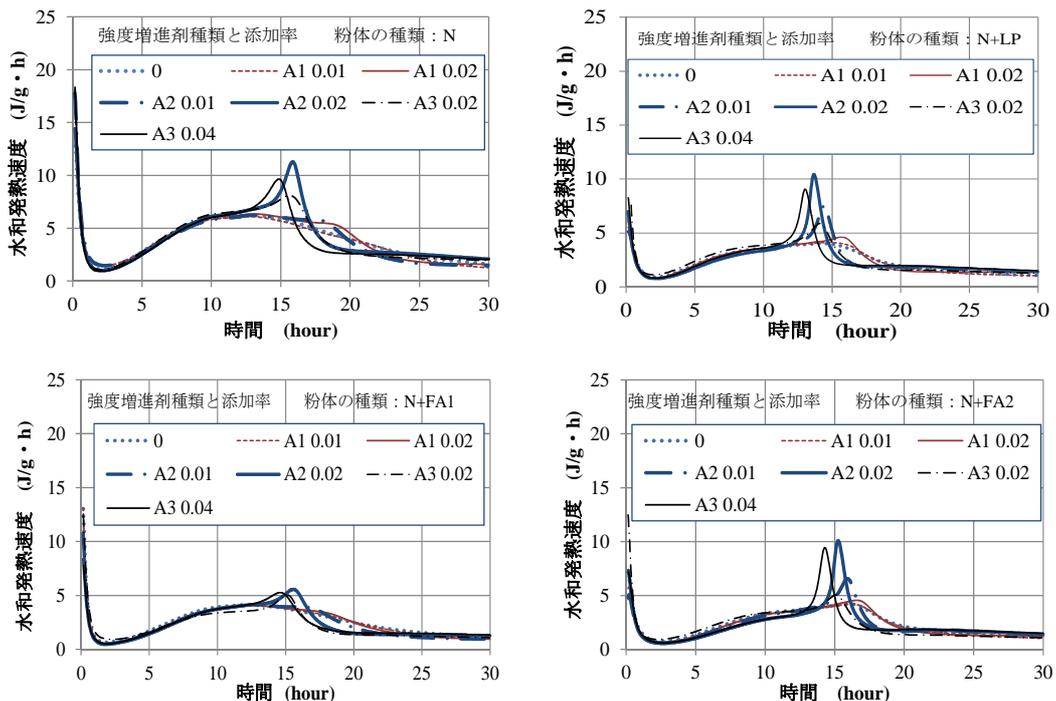


図-2 練上がりから30時間までの水和発熱速度

～18 時間で水和発熱速度が急激に低下し、強度増進剤無添加よりも低くなる傾向がみられた。

練上がりから 30 時間までの水和発熱量が最も高かったのは A2 の添加率 0.02% で、それ以外は同等であった。

(2) LP 調合の場合

LP 調合の水和発熱速度は、N 調合同様に強度増進剤の添加により第 3 ピークが高くなる傾向にあった。強度増進剤の種類別による第 3 ピークは、A2 が最も高く A3、A1 の順番となった。第 3 ピーク到達時間は、N 調合同様に A3 が最も早く、次いで A2 であった。A1 は、第 3 ピークは認められるものの、A2 および A3 のような大きなピークは見られなかった。A2 および A3 は、第 3 ピーク後の練上がりから 13～14 時間で水和発熱速度が急激に低下し、N 調合同様に、強度増進剤無添加よりも低くなる傾向がみられた。

練上がりから 30 時間までの水和発熱量は、A3 が若干高い傾向にあったが、それ以外は強度増進剤無添加と同等であった。

(3) FA 調合の場合

FA 調合の水和発熱速度は、前述した 2 調合同様に強度増進剤の添加により第 3 ピークが高くなる傾向にあった。強度増進剤の種類別では、A2 が最も高く、次いで A3 となった。A1 は、特に、FA1 調合では、第 3 ピークはあるものの、A2 および A3 ほど明確なピークは見られなかった。第 3 ピーク到達時間は、前述した 2 調合同様に A3 が最も早く、次いで A2 であった。

FA の種類別では、強度増進剤無添加における水和発熱速度の傾向は似ているが、強度増進剤を使用した調合では、FA1 調合よりも FA2 調合の方が高い傾向にあった。また、A2 および A3 の最大水和発熱速度は、FA1 調合よりも FA2 調合の方が高い傾向にあった。

練上がりから 30 時間までの水和発熱量は、強度増進剤無添加よりも小さくなる傾向にあった。

(4) 水和発熱速度と水和発熱量測定結果のまとめ

各種混和材を使用した水和発熱速度は、強度増進剤無添加では現れない第 3 ピークが出現し、そのピークは A2 が最も高く、次いで A3、最後に A1 であった。一方、第 3 ピーク到達時間は、全ての調合で A3 が最も早く、次いで A2、最後に A1 であった。強度増進剤の添加により、C₃S を主反応とする第 2 ピークよりも第 3 ピークが高くなることから、C₃S の水和よりもアルミネート相の水和が進行しモノサルフェートの生成が促進されたのではないかと推察される。また、強度増進剤の添加率が上がることで、より反応が促進され、ピークが高く、到達時間も早くなったものと考えられる。

各調合における第 3 ピークは、N 調合が最も高く、LP 調合ならびに FA2 調合が同程度、FA1 調合が低い結果と

なった。一方、第 3 ピーク到達時間は、強度増進剤の種類にかかわらず LP 調合が最も早く、FA2 調合、FA1 調合、最後に N 調合の順番となった。

LP 調合は、比表面積や使用量によっては、C₃S の初期水和を促進すると言われており³⁾、C₃S の水和によるエトリングサイトの生成量が、N 調合よりも多くなり、さらに、強度増進剤を使用したことで、エトリングサイトのモノサルフェートへの転化により、第 3 ピーク到達時間が早くなったのではないかと考えられる。

FA 調合では、化学組成における FA1 の CaO 量が FA2 の 1/4 と低く、初期の水和に何らかの影響を及ぼし、水和発熱速度のピークが異なる要因の 1 つになったのではないかと推察される。FA 調合は、強度増進剤を使用することで、Ca(OH)₂ の溶出量が多くなることが確認されている⁶⁾。FA を Ca(OH)₂ と混合反応させた場合、セメントよりも反応速度が高いといわれており⁷⁾、強度増進剤添加により Ca(OH)₂ 量が多くなり、これと FA が反応することで、ピーク到達が N 調合よりも早くなったのではないかと考えられる。

練上がりから 30 時間までの水和発熱量は、強度増進剤無添加と比較して、N 調合では A2 が若干高い傾向にあったが、それ以外は同等であった。LP 調合では、A3 が若干高い傾向にあったが、それ以外は強度増進剤の有無による大きな差異は認められなかった。FA 調合では、FA の種類にかかわらず、強度増進剤無添加がやや高い傾向にあった。全ての調合において強度増進剤を添加することで第 3 ピークが上昇しているが、それは一時的なものであり、30 時間までの水和発熱量に与える影響は小さいと考えられる。

3.3 圧縮強度試験結果

図-3 に圧縮強度試験結果を、図-4 に強度増進剤無添加との圧縮強度比を示す。

(1) N 調合の場合

N 調合における材齢 1 日圧縮強度は、強度増進剤を添加することで高くなる傾向にあり、中でも A2 の強度比が高く、次いで A1 および A3 の添加率が低い調合であった。材齢 7 日以降では、A1 および A2 で増進効果が認められたが、A3 では強度増進剤無添加より低い傾向となった。強度増進剤添加率は、A2 では添加率が高い方が圧縮強度比は高い傾向にあったが、A1 および A3 は低い方が強度比は高い傾向にあった。水和発熱速度の第 3 ピークが最も高かったのは A2、第 3 ピーク到達時間が最も早かったのは A3 だが、圧縮強度比が、初期から高かったのは A2 であり、水和発熱速度が高い強度増進剤が、強度比も高い結果となった。

(2) LP 調合の場合

LP 調合における材齢 1 日圧縮強度試験は、A3 が最も

高く、次いで A2 であった。A1 は、強度増進剤無添加と同等であった。材齢 7 日以降の強度は、強度増進剤無添加と同等かそれ以上の結果が得られた。強度増進剤添加率は、A1 では明確な差はみられなかったが、A2 では添加率が高い方が強度比は大きく、逆に A3 では材齢 1 日以外、添加率を上げると強度比は低下する傾向にあった。水和発熱速度の第 3 ピークが最も高かったのが A2、第 3 ピーク到達時間が早く、材齢 1 日強度比が高かったの

は A3 であり、ピーク到達時間が早い A3 の材齢 1 日強度比が高く、それ以降の材齢では A2 が高い傾向にあった。

(3) FA 調査の場合

FA1 調査における材齢 1 日圧縮強度試験結果は、A3 の添加率が高い調査が高く、次いで A2 の添加率が高い調査であった。FA2 調査では、A2 の添加率が高い調査が高く、次いで添加率にかかわらず A3 が高い傾向にあった。A1 は、FA の種類にかかわらず強度増進剤無添加よ

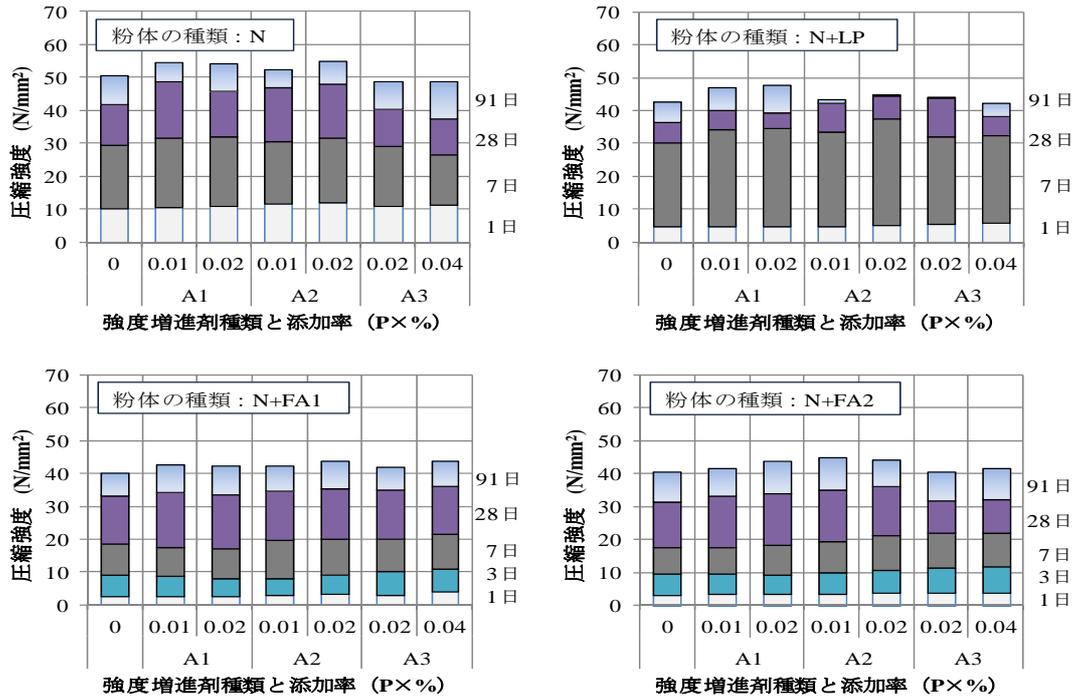


図-3 圧縮強度試験結果

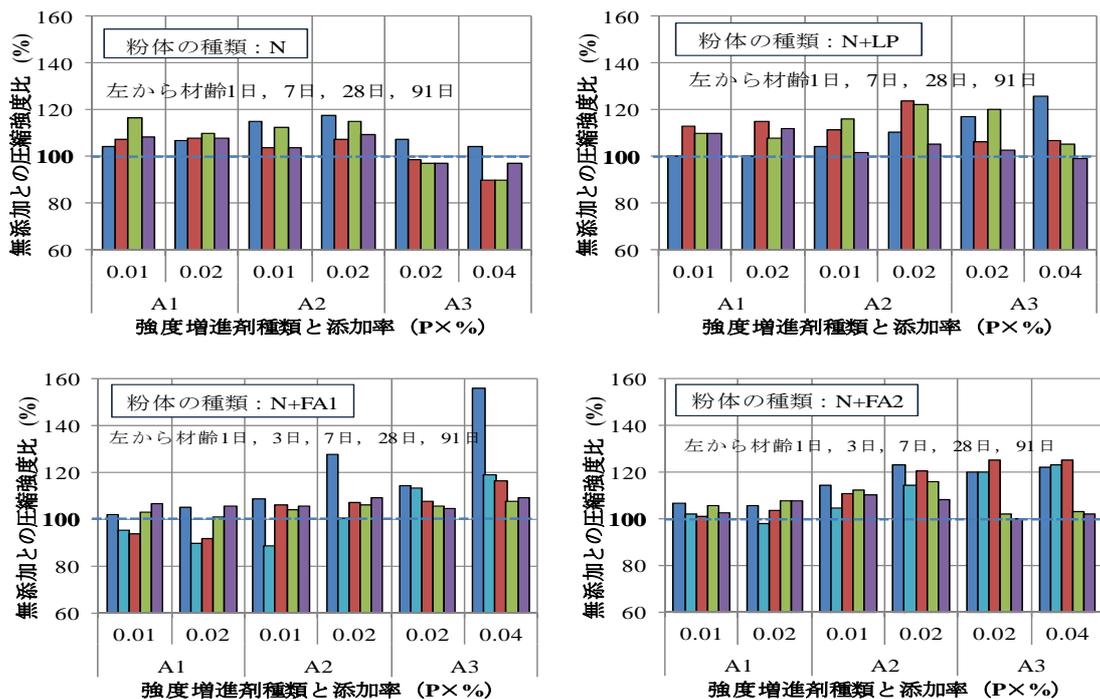


図-4 強度増進剤無添加との圧縮強度比

りも高い強度比が得られた。材齢 3 日では、FA1 および FA2 調合両方で、A3 が最も高く、次いで A2 の添加率が高い調合となった。A1 は、強度増進剤無添加と同等か低い傾向にあった。材齢 7 日では、FA1 および FA2 調合において、A2 および A3 で強度増進効果が認められたが、A1 では、強度増進剤無添加と同等かもしくは低い傾向にあった。材齢 28 日および 91 日では、全ての強度増進剤で強度増進剤無添加よりも高い傾向にあった。強度増進剤添加率は、A1 では大きな差異は認められなかったが、A2 および A3 では、添加率が高い方が強度比はやや高い傾向にあった。

FA の種類による圧縮強度試験結果では、FA1 調合は、全ての調合において、材齢 3 日の圧縮強度比が材齢 1 日より低い傾向にあった。これは、材齢 1 日強度が 3.0 N/mm²程度と低く、見かけの強度比が高くなったためであると考えられる。しかし、FA2 調合では、材齢 1 日強度は 3.0 N/mm²以上あり、材齢 1 日から材齢 3 日の強度比に与える影響は小さかったものと考えられる。

水和発熱速度の第 3 ピークが最も大きかった強度増進剤は A2 で、第 3 ピーク到達時間が早かった強度増進剤は A3 だが、材齢 1 日強度比は A3 が高く、LP 調合と同様に、第 3 ピーク到達時間が早い強度増進剤は、材齢 1 日強度比が高い傾向にあった。

(4) 圧縮強度測定結果まとめ

初期材齢における圧縮強度比は、N 調合では水和発熱速度が高い A2 が、LP 調合ならびに FA 調合では、第 3 ピーク到達時間が早い A3 が高い結果となった。LP 調合ならびに FA 調合は、セメントの内割 25%を混和材で置換していることから、N 調合と比較して 30 時間までの水和発熱量が低く、材齢 1 日から圧縮強度は低い傾向にある。このような調合では、第 3 ピークの高さよりも到達時間が早い強度増進剤を使用した方が、強度へ与える影響は大きいと考えられる。これは、強度増進剤無添加と比較して、早くエトリンナイトがモノサルフェートへ転化し水和が進みやすい環境になったのではないかと推察される。材齢 7 日では、N 調合では、A1 および A2 は強度増進効果が認められたが、A3 では低下する傾向にあった。LP 調合では、一部例外はあるものの強度増進剤無添加よりも高い傾向にあった。A1 を使用した調合における材齢 28 日以降の効果が高く、既往の文献⁹⁾による、間隙層の水和に加えて LP の反応率を上昇させているとの考察に合致する結果となった。FA1 調合では、A1 を使用した場合、強度増進剤無添加よりも低下する傾向がみられ、FA2 調合でも一部、その傾向がみられた。A2 を使用した場合、FA1 調合の添加率が低い場合では、強度増進剤無添加よりも強度比が低い傾向にあったが、FA2 調合では添加率にかかわらず高い傾向にあった。A3 を使用した場

合、FA1 および FA2 調合で強度増進剤無添加よりも高い傾向にあった。材齢 28 日以降では、FA の種類にかかわらず、強度増進剤を使用することで、強度増進剤無添加と同等かそれ以上の結果が得られた。

4. まとめ

(1) 普通ポルトランドセメントを使用した調合および石灰石微粉末またはフライアッシュを内割使用した調合において、3 種類のアミン系強度増進剤を用いて、練上りから 30 時間までの水和発熱速度を測定したところ、水和発熱速度の第 3 ピークが現れ、添加率を上げることで、ピークはより高く、ピーク到達時間が早くなることがわかった。

(2) 普通ポルトランドセメントを使用した調合における初期の圧縮強度は、水和発熱速度の第 3 ピーク到達時間が早い強度増進剤よりも、ピークが高い強度増進剤の方が高い傾向にあったが、石灰石微粉末またはフライアッシュを内割使用した調合では、その逆で、第 3 ピーク到達時間が早い強度増進剤の方が高い傾向であった。

参考文献

- 1) 笠井芳夫, 坂井悦郎: 新セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp.237-240, 2007.1
- 2) 宮川美穂, 岩城圭介, 小谷田秀雄, 西村正: フライアッシュを内割使用したモルタルの初期強度に寄与する添加剤の研究, コンクリート工学年次論文集, vol.35, No.1, pp.211-216, 2013.7
- 3) (社)日本材料学会編: コンクリート混和材料ハンドブック, (株) NTS, pp.69-77, pp.390-391, 2004.4
- 4) E.Gartner and D.Myers: Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration, J.Am.Ceram.Soc 76, pp.1521-1529, 1993
- 5) 宮川美穂, 岩城圭介, 新大軌: フライアッシュ用添加剤を使用したモルタルの初期水和に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(近畿), pp.241-242, 2014.9
- 6) 宮川美穂, 岩城圭介, 石川嘉崇: フライアッシュ用添加剤を使用したモルタルの初期強度発現メカニズムに関する一考察, 第 68 回セメント技術大会, 3212, pp.272-273, 2014.5
- 7) (社)セメント協会: わかりやすいセメント科学, pp.37-45, 2001.2
- 8) 市川牧彦, 佐野奨, 小向雄人: セメントのキャラクターとトリイソプロパノールアミンによる強度増進効果の関連性, 第 50 回セメント技術大会講演要旨, pp.44-45, 1996