

論文 有機添加剤を使用したコンクリートの強度増進効果に関する実験的検討

作榮 二郎*1・小泉 信一*2・杉山 知巳*3・菅俣 匠*2

要旨：有機添加剤としてポリアミンポリオキシアルキレン化合物とアルカノールアミン系化合物を使用したコンクリートの強度発現性について各種検討を行った。その結果、有機添加剤を使用することで有機添加剤を使用しなかった条件に比べて材齢 28 日強度が約 10%向上することが確認された。また、セメントの反応率や水和発熱量の測定と硬化コンクリートの表面観察から、ポリアミンポリオキシアルキレン化合物による骨材界面に生成される遷移帯の削減効果とアルカノールアミン系化合物による間隙相の水和促進効果により強度増進効果が得られる可能性が示唆された。

キーワード：有機添加剤, 圧縮強度, ブリーディング, 水和反応, 遷移帯

1. はじめに

コンクリートの圧縮強度は、コンクリート構造物の耐久性を向上させるうえで非常に重要である。圧縮強度に及ぼす影響として、一般的に水セメント比（以下、W/C と称す）が挙げられる。W/C が高い場合、セメントペースト中の空隙率の増加が圧縮強度低下の支配的な要因として考えられるが、ブリーディングによって骨材とセメントペーストとの界面に遷移帯が形成されることも影響として考えられる。

コンクリート中の遷移帯は、骨材とセメントペーストの界面で水酸化カルシウム（以下、CH と称す）に富み他の部分と不連続で厚さ 30~40 μm のポーラスな部分と定義されている¹⁾。そのため、遷移帯量は圧縮強度に影響を及ぼすことが知られており、細骨材の量と粒度を変化させた検討では、細骨材量の増加に伴って遷移帯量が増加し、遷移帯量が多いほど圧縮強度は低下することが報告されている²⁾。また、遷移帯はブリーディングと密接な関係があり、分割練混ぜによるコンクリートの性能改善効果について検討した結果では、練混ぜ水を分割することでブリーディングが抑制され、遷移帯の生成と分布が抑制されることで圧縮強度は増加することが報告されている³⁾。化学混和剤による効果としては、セルロース系増粘剤を使用した場合、増粘剤の使用量が多いほどブリーディングが抑制され、骨材界面近傍の遷移帯の生成が抑制されることで塩化物イオンの浸透が少なくなることが報告されている⁴⁾。

一方、圧縮強度を促進させることができる手法として化合物に着目すると、無機系では塩化物やチオシアン酸塩および亜硝酸塩など、有機系ではアミン類や有機酸や

カルシウム塩などが使用されている。アミン類の作用機構としては、フェライト相の水和を促進させることでシリケート相の水和が促進されることやエトリンガイトの生成を促進させモノサルフェート相への移行を促進されることが報告されている^{5,6)}。

本研究は、遷移帯生成抑制と水和促進による強度増進効果と作用機構について、分子量数万のポリアミンポリオキシアルキレン化合物(以下、PPA と称す)と水和促進効果があるアルカノールアミン系化合物(以下、AA と称す)に着目し、各種検討を行った。

2. PPA と AA の使用による強度増進効果

PPA の使用と PPA と AA の併用による強度増進効果の検証を目的に W/C=45.0%で圧縮強度を確認した。

2.1 実験概要

(1) 使用材料

使用材料を表-1 に示す。セメントは表-2 に示す普通ポルトランドセメントを用い、細骨材は大井川水系陸砂、粗骨材は青梅産硬質砂岩砕石を用いた。化学混和剤は、高性能 AE 減水剤(以下、SP と称す)を用い、有機添加剤は PPA および AA を用いた。

(2) コンクリートの配合

試験に供したコンクリートの配合を表-3 に示す。W/C=45.0%とし、環境温度 20℃で目標スランプ 21.0±1.5cm、目標空気量 4.5±0.5%とした。有機添加剤は、有効成分として PPA を C×0.01~0.20%で使用し、AA は C×0.01%使用した。

(3) 圧縮強度試験

SP のみを使用した条件を対比に、PPA の使用量と AA

*1 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部 修士 (工学) (正会員)

*2 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部 博士 (工学) (正会員)

*3 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部

表-1 使用材料

材料	記号	種類および物性値
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³ , 比表面積: 3260 g/cm ³ , 強熱減量:1.75%
細骨材	S	大井川水系陸砂 表乾密度:2.58g/cm ³ , 吸水率:2.21%, 粗粒率:2.69
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩碎石 表乾密度:2.65g/cm ³ , 吸水率:0.72%, 最大寸法:20mm
混和剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物
有機 添加剤	PPA	ポリアミンポリオキシアルキレン 化合物
	AA	アルカノールアミン系化合物
練混ぜ水	W	上水道水

の使用の有無を要因として圧縮強度を確認した。試験は、練上がり直後に JIS A 1101 および JIS A 1128 に準じてフレッシュコンクリートのスランブおよび空気量の測定を行い、所定の性能であることを確認したうえでφ100×200mmの供試体を作製した。圧縮強度試験は、作製した供試体を材齢1日後に標準養生を行い、JIS A 1108 に準じて材齢7日および28日に行った。

2.2 実験結果

SPのみを使用した条件に対する PPA の使用量と材齢28日の強度比の関係を図-1に示す。PPAのみを使用した条件では、使用量がC×0.01~0.05%の範囲では約4%、C×0.10%および0.20%では約8%の強度増進効果が得られた。これに対して、AAの使用量をC×0.01%一定でPPAの使用量を変化させた条件では、PPAの使用量がC×0.01~0.05%の範囲では約10~14%の強度増進効果となり、さらにPPAをC×0.20%使用することで約17%の強度増進効果が得られる結果であった。

PPAとAAの使用による材齢7日および材齢28日強度を図-2に示す。なお、図中の数値はフレッシュコンクリートの空気量とSPのみを使用した条件との強度比を示している。PPAをC×0.025%使用した条件では、材齢7日ではSPのみの条件と概ね同等であったが、材齢28日では圧縮強度が4%増加する結果であった。PPAの使用量をC×0.05%に増加させた条件では、いずれの材齢も4%の強度増進効果であった。一方、AAのみを使用した条件では、材齢7日で5%、材齢28日で7%の強度増進効果であった。PPAとAAを併用した条件では、PPAの使用量がC×0.025%では、材齢7日で6%、材齢28日で11%の強度増進効果となり、材齢7日ではAAのみの条件と概ね同等の強度増進効果であったが、材齢28日ではPPAとAAの強度増進効果をそれぞれ足し合わせた効果が得られた。さらに、PPAをC×0.05%使用した条件では、材齢7日で10%、材齢28日では12%の強度増進効果となり、材齢7日においてもPPAとAAを組み合わ

表-2 使用セメントの全アルカリ量と鉱物組成

全アルカリ量 (%)	鉱物組成 (%)				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄ ·2H ₂ O
0.50	63.2	15.9	8.4	10.2	2.1

表-3 コンクリートの配合

目標スランブ (cm)	目標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位数 (kg/m ³)				混和剤	
				W	C	S	G	種類	使用量 (C×%)
21.0 ±1.5	4.5 ±0.5%	45.0	47.0	170	378	807	933	SP	0.80

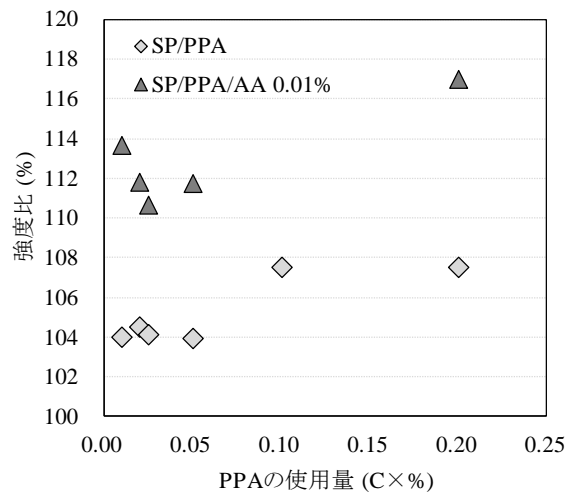


図-1 PPAの使用量と材齢28日での強度比の関係

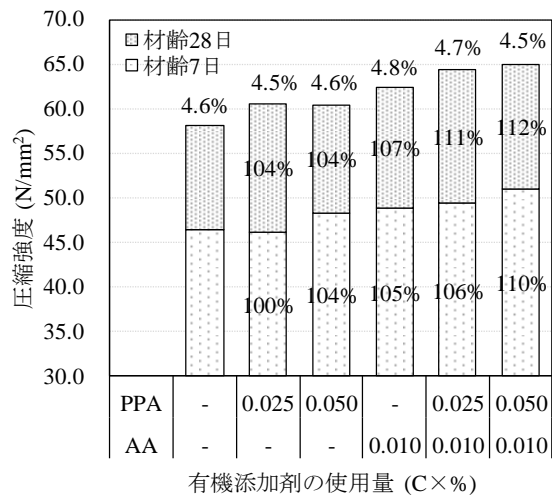


図-2 圧縮強度試験結果

せた程度の強度増進効果が得られる結果であった。このことから、PPAの使用量が多いほど材齢7日においても強度増進効果が得られる結果であった。

3. PPAの使用による強度増進効果の検証

前章では PPA と AA の強度増進効果を報告した。本章

ではセメント水和の影響や供試体の表面観察により、PPA と AA の添加による強度増進効果の作用機構について検証を行った。

3.1 実験概要

(1) 使用材料

使用材料を表-4 に示す。セメントは表-5 に示す普通ポルトランドセメントを用い、細骨材は大井川水系陸砂、粗骨材は青梅産硬質砂岩砕石を用いた。化学混和剤は、SP と AE 減水剤(以下、Ad と称す)を用い、有機添加剤は PPA および AA を用いた。

(2) コンクリートおよびセメントペーストの配合

試験に供したコンクリートの配合を表-6 に示す。コンクリートの配合は W/C=45.0%および W/C=58.3%とし、環境温度 20℃で試験を行った。セメントペーストの配合は W/C=45.0%とした。

(3) セメントの反応率

有機添加剤を使用しない条件を対比に、極端な条件として、PPA および AA を有効成分としてそれぞれ C×0.20%使用した条件でのセメントの反応率を測定した。供試体の作製は、環境温度 20℃で練り混ぜたセメントペーストをブリーディングが生じなくなるまで 30 分間隔で練さじで練り混ぜ、その後、100×70×0.04mm のポリエチレン袋に 50g 注入して硬化させた。硬化後は 20~40mm に粉砕し、アセトンに含浸させた後でアスピレータによる吸引を 2 日間実施して試料を乾燥させ、さらに環境温度 40℃で 2 日間の乾燥を行った。乾燥後はアルミナ乳鉢を用いて粉末状に試料を粉砕した。セメントの反応率は、既往の知見⁷⁾を参考に、X 線源 Cu-Kα、管電圧 40kV、管電流 30mA、走査範囲 2θ=5~70° ステップ幅 0.02°、スキャンスピード 0.5°/min の条件で各試料の X 線回折を行ったうえで Rietveld 解析により測定を行った。内部標準物質には特級試薬の α-Al₂O₃ を試料の質量に対して内割りで 10%混合した。解析における定量対象は、C₃S、C₂S、cubic-C₃A、orthohombic-C₃A、C₄AF、CaSO₄·2H₂O、CH、エトリンガイト、モノサルフェートおよび α-Al₂O₃とした。

(4) セメントの発熱量

環境温度 20℃で有機添加剤を使用しない条件を対比に、有効成分として PPA を C×0.05%、AA を C×0.01% 使用した条件で微小熱量計を用いて材齢 28 日までの発熱量を確認した。

(5) フレッシュコンクリートの各種試験

練上がり直後に JIS A 1101 および JIS A 1128 に準じてフレッシュコンクリートのスランブおよび空気量の測定を行い、所定の性能であることを確認したうえで JIS A 1123 に準じてブリーディング試験を実施した。また、φ 100×200mm の供試体を作製し、作製した供試体を材齢

表-4 使用材料

材料	記号	種類および物性値
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³ , 比表面積: 3250 g/cm ³ , 強熱減量:1.97%
細骨材	S	大井川水系陸砂 表乾密度:2.58g/cm ³ , 吸水率:2.21%, 粗粒率:2.69
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩砕石 表乾密度:2.65g/cm ³ , 吸水率:0.72%, 最大寸法:20mm
混和剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系化合物
	Ad	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
有機 添加剤	PPA	ポリアミンポリオキシアルキレン化 合物
	AA	アルカノールアミン系化合物
練混ぜ水	W	上水道水

表-5 使用セメントの全アルカリ量と鉱物組成

全アルカリ量 (%)	鉱物組成 (%)				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄ · 2H ₂ O
0.54	64.0	16.6	8.5	9.2	1.6

表-6 コンクリートの配合

目標 スランブ (cm)	目標 空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤	
				W	C	S	G	種類	使用量 (C×%)
21.0 ±1.5	4.5 ±0.5%	45.0	47.0	170	378	807	933	SP	0.80
15.0 ±2.5	4.5 ±0.5%	58.3	45.5	175	300	805	988	Ad	0.80

1 日後に標準養生を行い、JIS A 1108 に準じて材齢 7 日および材齢 28 日の圧縮強度を測定した。なお、W/C=45.0%では、有機添加剤は PPA を有効成分として C×0.05%使用し、W/C=58.3%では PPA を C×0.20%使用した。

(6) 硬化コンクリートの表面観察

W/C=45.0%と W/C=58.3%の条件において、圧縮強度試験用の供試体作製時に φ 100×200mm の供試体を作製し、圧縮強度試験用の供試体と同じ養生を行ったうえで、材齢 28 日に供試体の中心付近で打込み面から 40mm に位置する場所から 20×20×20mm の角柱の試験体採取し、アセトンに浸漬させたうえで 2 日間の真空乾燥を行った。その後、供試体をエポキシ樹脂に含浸させ、エポキシ樹脂が硬化した後で打込み面に対して側面を研磨し、EPMA と SEM を使用して硬化体内部の表面の状態を観察した。EPMA による観測では、酸化カルシウムと二酸化ケイ素の比(以下、CaO/SiO₂ と称す)が高いほど未水和セメントまたは CH を示していることから⁷⁾、本研究では CaO/SiO₂=3.0 を閾値として二値化を行い、未水和セメントまたは CH の分布を確認した。さらに、二値化した

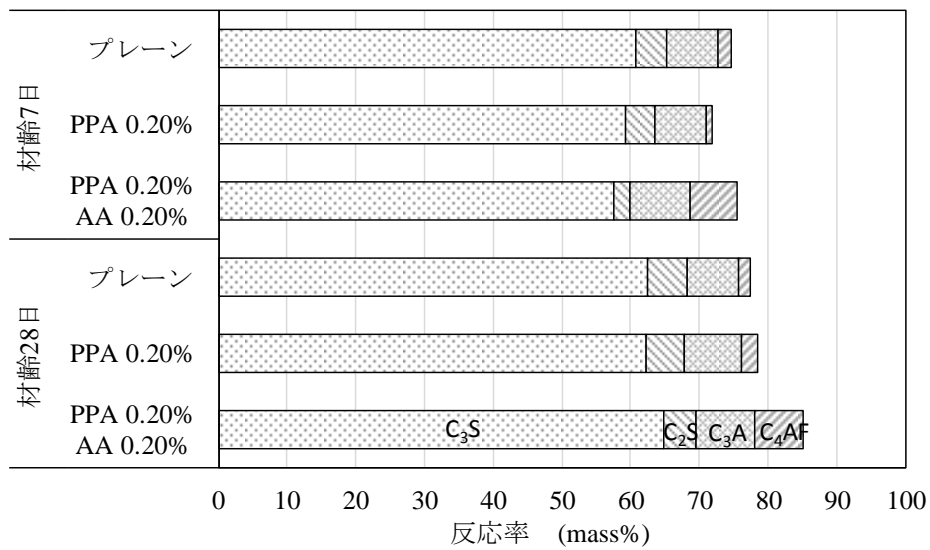


図-3 材齢ごとのセメントの反応率

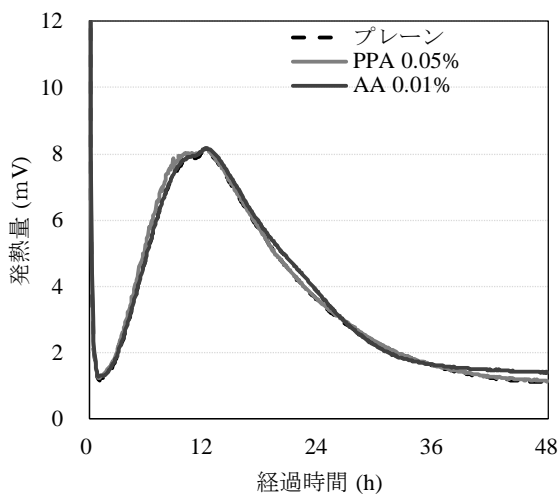


図-4 注水から48時間までの発熱量

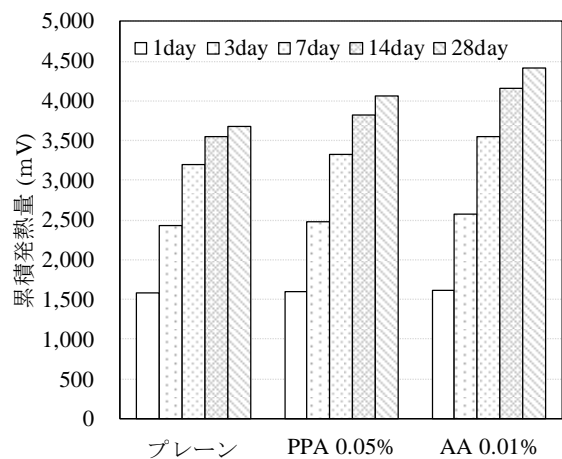


図-5 所定の日数までの累積発熱量

画像を画像解析によって未水和セメントまたはCHの割合を算出した。なお、EPMAとSEMによる表面観察は、 $20 \times 20 \text{mm}$ の測定面の粗骨材とモルタルの界面を6箇所観察したうえで代表的な箇所を観察結果として用いた。

3.2 実験結果

(1) セメントの反応率

各材齢におけるセメントの反応率を図-3に示す。プレーンと比較すると、PPAのみを使用した条件では、材齢7日においてC₄AFの反応率が小さくなる傾向にあったが、材齢28日では概ね同程度となり、反応率の大きな違いは認められなかった。これに対して、PPAとAAを併用した条件では、材齢7日ではC₃AおよびC₄AFの反応率が増加しており、特にC₄AFの反応率が顕著に増加する結果であった。また、その挙動をPPAのみを使用した条件と比較すると、C₄AFの反応率の増加はAAの使

用によって生じているものと考えられた。さらに材齢28日では、C₃AおよびC₄AFに加えてC₃Sの反応率が増加していることから、既往の知見^{5,6)}と同様にC₃AおよびC₄AFの反応が促進されることでシリケート相の水和が促進された結果、強度増進効果が得られたものと推察された。

(2) セメントの発熱量

セメントの注水から48時間までの発熱量を図-4に、所定の日数までの累積発熱量を図-5に示す。PPAおよびAAの使用による材齢48時間までの発熱量は、プレーンと概ね同等であった。一方、注水から3日以降では、各種添加剤を使用することで発熱量は増加し、その量は添加剤の種類によって異なる結果であった。PPAを使用した条件では、7日から14日にかけての増加が大きくなり、14日時点での発熱量はプレーンの28日より高く

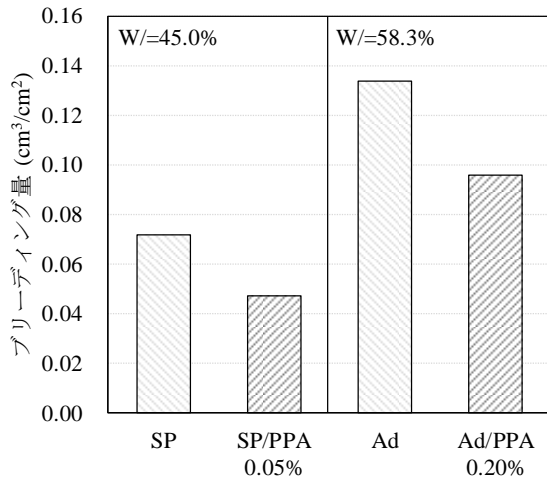


図-6 ブリーディング試験結果

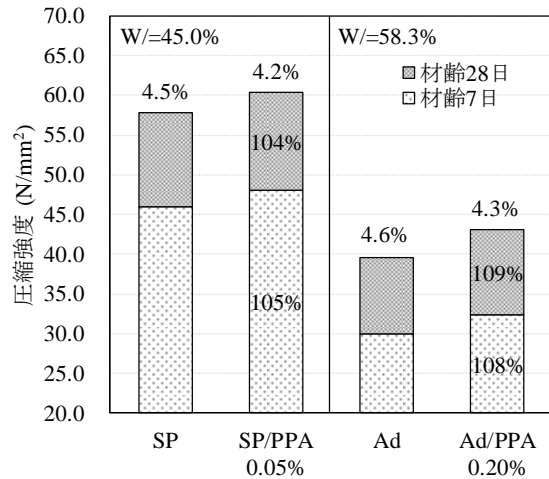


図-7 圧縮強度試験結果

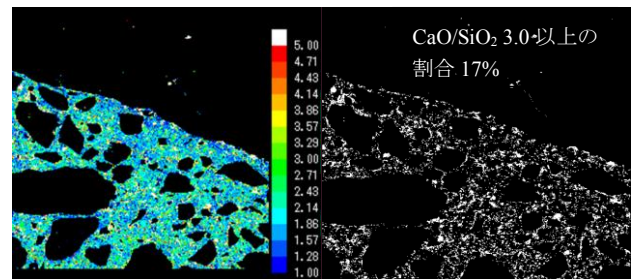
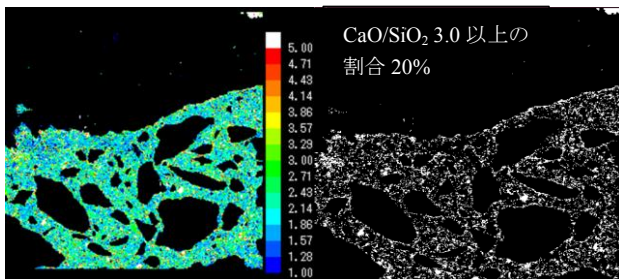


図-8 EPMAによる表面観察結果 (W/C=45.0%, 左図: SPのみ, 右図: SP/PPA 0.05%)

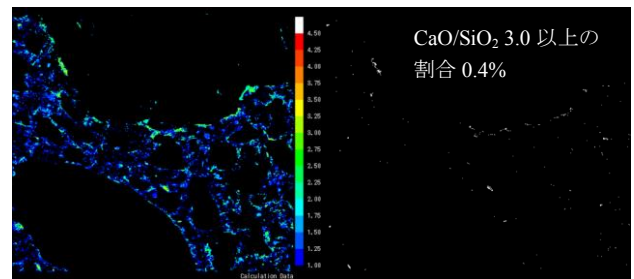
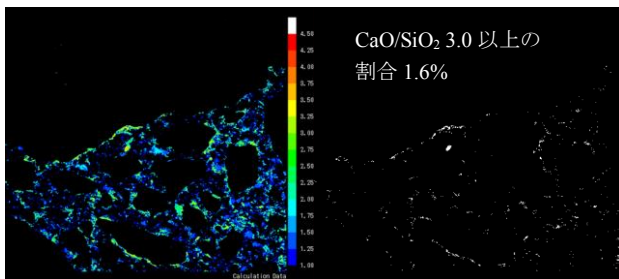


図-9 EPMAによる表面観察結果 (W/C=58.3%, 左図: Adのみ, 右図: Ad/PPA 0.20%)

なる結果であった。これに対して、AA を使用した条件では、特に3日から14日にかけての増加が大きくなり、14日時点での発熱量はPPAを使用した条件での28日以上であった。セメントの反応率の結果を踏まえると、AAを使用するとセメントの反応が促進されることによって発熱量も増加したことが推察される。

(3) ブリーディング量

W/C=45.0%および W/C=58.3%のブリーディング試験結果を図-6に示す。いずれのW/CでもPPAを使用することでブリーディングが低減される結果であり、その低減効果はいずれのW/Cでも概ね30%であった。

(4) 圧縮強度

W/C=45.0%および W/C=58.3%のコンクリートの圧縮強度試験結果を図-7に示す。なお、図中の数値はフレ

ッシュコンクリートの空気量とSPまたはAdのみを使用した条件との強度比を示している。いずれのW/CでもPPAを使用することで強度増進効果が得られており、W/Cが高い条件でもPPAの使用による強度増進効果が認められた。

(5) EPMA およびによる表面観察

W/C=45.0%および W/C=58.3%でEPMAによる表面観察結果とその測定結果に基づいてCaO/SiO₂を3.0以上で二値化した結果を図-8と図-9に示す。なお、図中の黒色は骨材または空隙を示しており、数値はCaO/SiO₂が3.0以上の割合を示している。W/C=45.0%では、SPのみの条件に比べてPPAを使用することで未水和セメントまたはCHが少なくなる結果であった。W/C=58.3%でも同様にPPAの使用によって未水和セメントまたはCHの

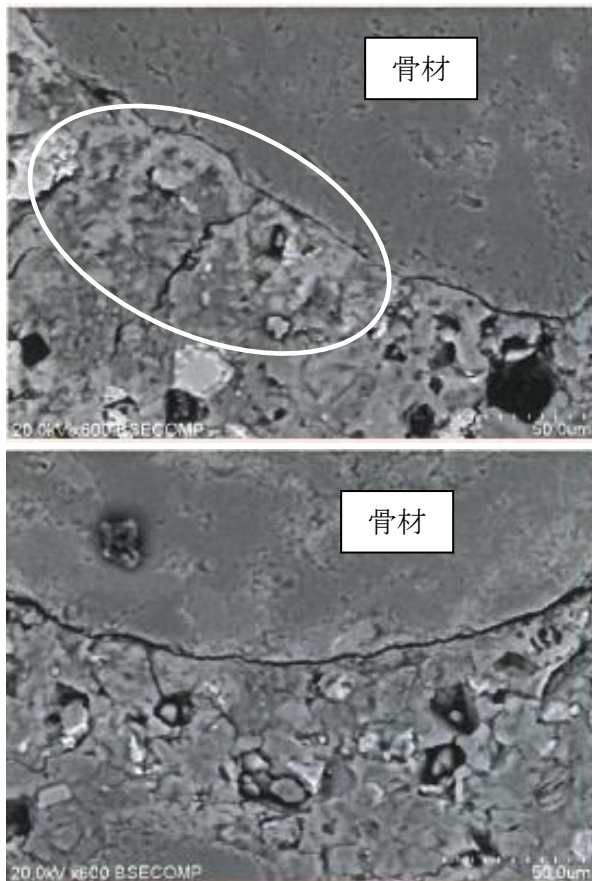


図-10 SEMによるW/C=58.3%供試体の反射電子像
(上段:Adのみ, 下段:PPA使用)

割合が少なくなっており、特に骨材の界面で少なくなる傾向であった。遷移帯は骨材とセメントペーストの界面でCHに富んでいることを考慮すると、PPAによって遷移帯の生成が抑制されていることが考えられた。

SEMによるW/C=58.3%供試体の反射電子像を図-10に示す。Adのみを使用した条件では白線で示した範囲に骨材との界面に薄い灰色で示されている部分が観察されたが、PPAを使用した条件では観察されなかった。この違いとしてEPMAの結果を踏まえると、薄い灰色で示されている部分が遷移帯を示しているものと考えられ、PPAを使用することで遷移帯が抑制されているものと考えられた。したがって、PPAを使用するとブリーディングが低減され、それによって遷移帯の生成を抑制することで30~40 μ mのポーラスな部分が少なくなることによって強度増進効果が得られるものと考えられた。

4.まとめ

PPAおよびAAを使用したコンクリートの強度増進効果について、セメントの反応率や水和発熱量の測定と硬

化コンクリートの表面観察から検証を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) PPAを使用した場合の材齢28日の圧縮強度は、PPAを使用しなかった条件と比べて4%以上の強度増進効果が得られる。
- (2) PPAとAAを併用した場合の材齢28日の圧縮強度は、PPAおよびAAを使用しなかった条件と比べて10%以上の強度増進効果が得られる。
- (3) PPAによるセメントの反応率への影響は小さく、AAはC₃AおよびC₄AFの反応が促進し、C₃Sの反応が促進される。
- (4) PPAによる強度増進効果として骨材界面のCHに着目した結果、PPAの使用によって遷移帯の生成が抑制される可能性が示唆された。
- (5) PPAとAAを併用した場合の強度増進効果は、PPAによるブリーディング低減効果とAAによる水和促進効果の足し合わせによるものと考えられる。

参考文献

- 1) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介: 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討, コンクリート工学論文集, 第4巻, 第2号, No.5, pp.1-8, 1993.7
- 2) 加藤佳孝, 魚本健人: 細骨材の量と比表面積が遷移帯形成に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, No.5, pp.775-780, 1998
- 3) 塩永亮介, 戸田勝哉, 伊藤祐二, 高橋晴香: SEC工法によるコンクリートの性能改善と微細構造の分析, コンクリート工学, Vol.53, No.10, pp.874-881, 1998
- 4) 佐野清史, 松本典人, 服部篤史, 宮川豊章: セルローズ系増粘剤を用いた高流動コンクリートの微細構造と物質透過性について, 土木学会論文集, No.662/V-49, pp.75-89, 2000.11
- 5) E.Gartner and D.Myers: Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration, J.Am.Ceram.Soc 76, pp.1521-1529, 1993
- 6) V.S.Ramagandran: Hydration of Cement-Role of Triethanolamine, Cement and Concrete Research, Vol.6, pp.623-631, 1976
- 7) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いた硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, 第76巻, 第660号, pp.213-222, 2011.2