

[19] コンクリートの硬化に及ぼす化学混和剤の影響

正会員 橋 高 章 (東京大学)

1. まえがき

現在、コンクリートの硬化(凝結)を調べるための定められた試験方法はなく、一般的には、ASTM-C403の規定に準じ求められた値が使用されている。この試験は、物理的な値である貫入抵抗値を求める方法であるため、コンクリート(モルタル)のワーカビリティが値に影響する。特に、化学混和剤を遅延添加で使用する流動コンクリートの使用例が増えて来ているが、流動コンクリートでは、混和剤の大量使用と遅延添加を行なっている。そして、この方法により、著しい作業性を得ている。この為、剤自身あるいは添加時期がセメントの水和に及ぼす影響の検討を行なうには、コンクリート調合等の決定に多大な労を要す。

そもそも、コンクリート(モルタル・セメントペースト)の硬化は、セメントの水和反応によるものであるため、当然のことながら貫入抵抗値などにより求めた凝結時間とセメント水和には、密接な関係があると思われる。

本報告は、市販されている化学混和剤の内、減水剤・AE減水剤・AE剤・流動化剤などが、コンクリートの凝結に及ぼす影響を水和熱の面からも、検討を加え、さらに、それぞれの混和剤の添加時期を遅らせることにより添加時期がコンクリートの凝結に及ぼす影響についても合わせ検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 使用材料

セメントは、〇社製普通ポルトランドセメント(比重3.16)、砂は、富士川産(表乾比重2.65)を使用した。混練水は、水道水を用いた。混和剤は、市販されているものより減水剤を主に可能な限り入手し、必要に応じて使用した。メーカー公表の主成分別に混和剤を分類すると、リグニンスルホン酸塩を主成分としたものが、7種類と豊富であった。

表-1 セメントの化学成分(%)

ig loss	in sol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
0.6	0.1	22.1	5.1	3.2	64.6	1.1	1.9	0.30	0.7

表-2 セメントの鉱物組成%

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
51	25	8	10	3

* Bogue式による

表-3 細骨材粒度

ふるい寸法mm	5	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15
通過率%	95	63	41	21	7	2

2.2 実験方法

コンクリートの凝結は、ASTMの規定に準じ貫入抵抗試験により求めた。貫入抵抗値

500psiを凝結始発、4000psiを終結とした。測定は、室温20℃、湿度95%の恒温恒湿室にて行なった。調合は、すべてセメント砂比が1:3、水セメント比50% (コンクリート調合単位セメント量300kg、単位細骨材量900kg、単位水量150kgに相当)で行ない、粗骨材は、あらかじめのぞいた。混和剤の使用量は、それぞれのメーカー指示量とし、範囲が示めされている剤についてはその範囲の中間量使用し、コンクリートの作業性、空気量による混和剤量およびコンクリート調合の補正は行なわなかった。混和剤は、通常混練水に溶解して使用したが、遅延添加(混練開始15分後)の場合は、静置してあるコンクリートに直接混和剤をふりかけ1分間再練りを行なった後、試験に供した。凝結時間は、すべてセメントの水和開始からの時間で表示した。

表-4 使用混和剤

減水剤	11種
AE減水剤	8種
AE剤	1種
流動化剤	6種
その他	1種

セメントの水和発熱は、双子型微少熱量計を使用した。試料は、前記普通ポルトランドセメント20g、混練水10g(純水+混和剤希釈水)を用い、20℃定温にした後、水和させ20℃での発熱を調べた。攪拌は、3分間行なった。混和剤の遅延添加は、15分後に行ない添加後、1分間再攪拌を行なった。混和剤量が、微量の時は、混練水を一部分割して混和剤とともに遅延添加した。

3. 実験結果と考察

3.1 発熱速度 水和状況を知るため水和にともなう発熱速度を測定した。混和剤無混入の普通ポルトランドセメント（水セメント比50%）の発熱速度曲線を図-1に示した。発熱速度には、2つのピークが認められ（水和時より3日間測定）、1つは、水和時から数分間示めす大きなピークで、2つ目は、水和11時間後に示す小さなピークである。図-2にリグニンスルホン酸塩を主成分とする市販のAE減水剤（促進タイプ・標準タイプ・遅延タイプ）を添加した時の発熱速度曲線の変化を示した。

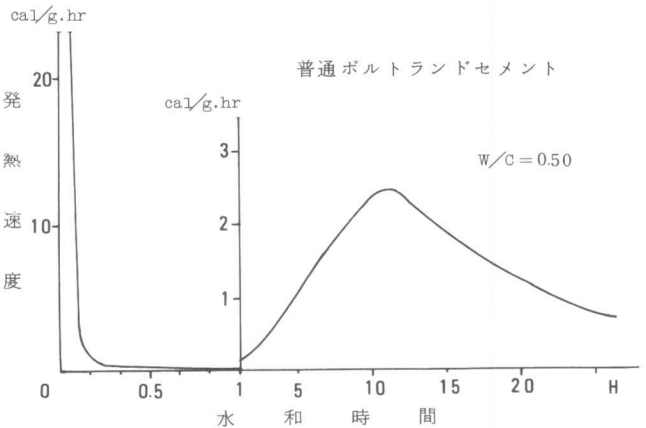


図-1 発熱速度曲線（ブレーション）

使用セメント、調合は同じである。促進タイプの混和剤を通常の方法で添加した場合、標準タイプを添加した場合より、第2ピークにおいて、発熱速度が大きくまた、ピークが生ずる時間が早まっている。遅延タイプ添加では、逆の傾向を示した。

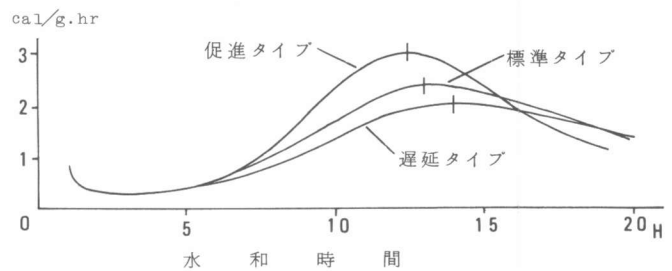


図-2 発熱速度曲線

さらに、多種類の混和剤について測定した結果を図-3に示した。図-3には、第2ピークの点のみ表示した。混和剤は、リグニンスルホン酸塩系、オキシカルボン酸塩系、ポリオール系などを主成分とするAE減水剤であるが、すべての混和剤について前記と同様の傾向が認められた。ただし、促進タイプあるいは、遅延タイプどうしても混和剤により、発熱速度が最大（第2ピーク）になる時間に差があり、一部混和剤においては、標準タイプと同じ時間に第2ピークを示す場合もあった。標準タイプの混和剤を使用してもブレーションと比較すると幾分遅れて発熱速度が最大になるようである。なお、目視による観察でも、発熱速度の第2ピークの時間と凝結に相関性が認められた。

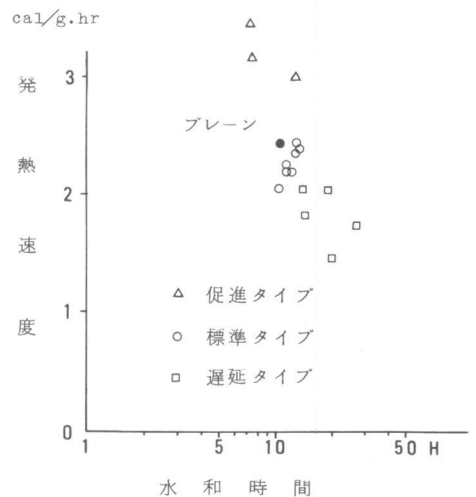


図-3 混和剤種類と発熱の関係

3.2 発熱速度とブロック貫入試験 発熱速度の第2ピークの時間とブロック貫入試験による凝結の終結時間の関係を図-5に示す。この図をみると、発熱速度の第2ピークの時間は、ブロック貫入試験による始発・終結時間と一致していないが、これは、主に温度の違いによるものと考えられる。ブロック貫入試験は、20℃の恒温室で行なったが試料そのものの定温化は行なわなかった。終結時間と発熱速度の第2ピークの時間との相関係数は、0.76、また、ブロック貫入試験の始発時間との相関係数は、0.74とも小さくなっている。この原因として考えられることは、まずブロック貫入試験の試験精度が悪くデータ数が少ないために生じた誤差である。次に、モルタルのワーカビリティを一定にせず、調合を一定にし、さらに、混和剤添加量もワーカビリティを考慮せず、メーカーの指示量添加したため、フロー値が、190のものから300を超えるものまで生じた。これらの内、

目視等により明らかに分離を起こしている（フロー値 270 以上）と考えられるデータは、削除したがこの分離を起こしているか否かの区別は明確でなく、これらの影響も現われているのではないかと考えられる。

図-4 は、フロー値とブロッカー貫入試験による凝結時間との関係を示したものである。セメント等材料は、すべて同じ

ものを用いた。なお、セメント砂比 1:3、発熱速度第 2 ピークの時間 Y は、10 時間 50 分から 11 時間 30 分までの約 40 分間に起きており、水セメント比による差は、大きくはなかった。

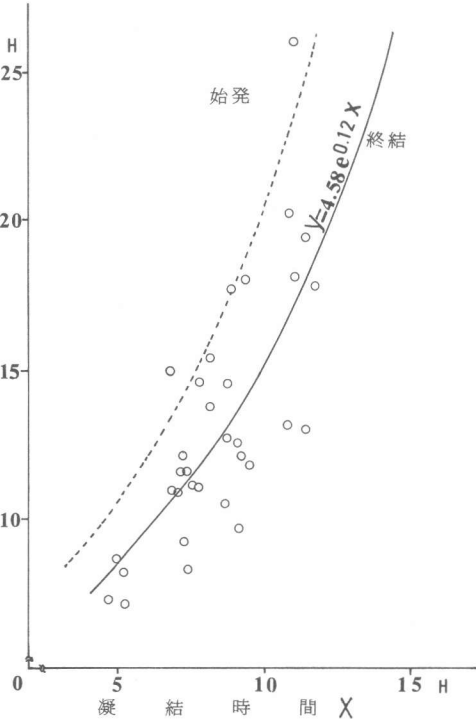


図-5 第 2 ピークの時間と凝結時間の関係

時間 30 分までの約 40 分間に起きており、水セメント比による差は、大きくはなかった。

このことは、発熱速度の第 2 ピークの時間は、ブロッカー貫入試験による凝結と関係はあるが、コンクリート（モルタル）の凝結は、調合により変化するため、コンクリートの凝結

時間を直接推定は出来ない反面、発熱速度の測定は、ワーカビリティに左右されず混和剤の影響を調べられると言える。

3.3 混和剤の添加時期による影響 混和剤を通常の方法で使用した場合と、15 分後に添加した場合の発熱速度の第 2 ピークの時間（ともに水和開始からの時間）の関係を図-7

- 図中記号 (図-6 ; 7)
- プレーン
 - △ オキシカルボン酸
 - リグニン系
 - ポリオール複合体
 - ◇ イソブレン誘導体
 - ▽ 高縮合トリアジン系
 - ① リグニン+ポリオール
 - ⊕ アルキルアリルスルホン酸
 - ☆ 天然樹脂
 - ナフタレンスルホン酸
 - ◎ 高縮合芳香族スルホン酸
 - × その他

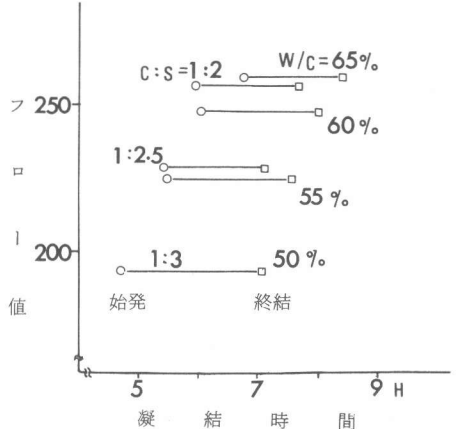


図-4 フロー値と凝結時間の関係

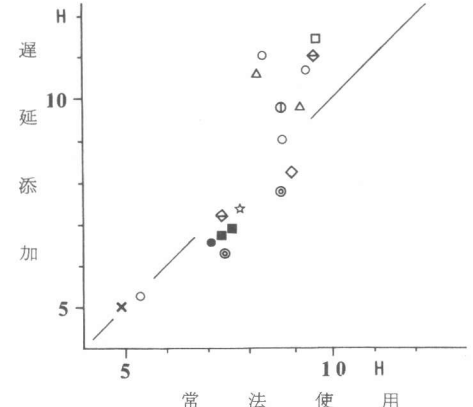


図-6 添加時期の影響（終結時間）

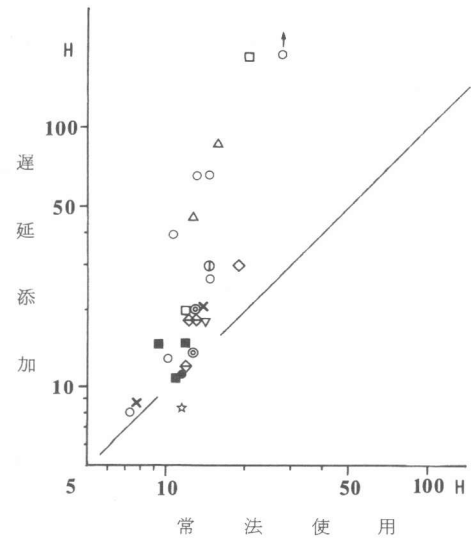


図-7 添加時期の影響（発熱速度）

に示す。同じ混和剤でも、遅延添加により明らかに第2ピークの時間に遅延が認められるものがある。この傾向は、通常の方法で使用した時、遅延傾向の強いもの程強く現われている。遅延添加により著しく第2ピークの時間が遅れたポリオール複合体を主成分とする

混和剤は、特遅延タイプであり、同じポリオール複合体を主成分としても標準タイプでは、このような遅れは認められなかった。しかしリグニン系の混和剤は、遅延添加により第2ピークの時間が大幅に遅れたものは、3種類とも遅延タイプのものであるが、標準タイプの混和剤も2種類ともに遅れる傾向が認められた。オキシカルボン酸塩を主成分とする混和剤も同じ様に、標準タイプに遅延の傾向が認められた。他の混和剤（成分）では、遅延添加により著しく発熱速度の第2ピークの時間が遅れることはなかったが、遅延添加により第2ピークの時間が早やまった混和剤は、1種類のみであり、実験誤差等を考慮しても若干遅れる傾向にあると考えられる。

図-6は、添加時期による影響をブロッカー試験の終結時間で比較したものである。モルタルが分離を起こしたり、20時間以上の

著しい遅延を起こしたりしたものがあり、図-7よりデータ数が少ないがやはり同じ様に常法使用で遅延性のあるものは、遅延添加ではより遅延している。ただし、図-6では、全体的に図-7より遅延添加した場合の凝結時間が幾分早やまっているようである。これは、常法使用では、モルタル練り上がり後、直ちに恒温室へ移つたが、混和剤を遅延添加する場合15分間温度制御されていない室内（夏期実験）のミキサーに放置したためではないかと考えられる。

3.4 二剤併用 通常使われているレディミクストコンクリートは、ほとんどがAE減水剤等を使用しているため、これらコンクリートのスランブ複元あるいは、流動化の為、流動化剤の遅延添加を行ない、二種の混和剤が混合される可能性がある。二剤併用時のセメント発熱速度第2ピークの時間を表-5、図-8に示す。流動化剤を遅延添加すると、今回行なった実験の範囲内では、すべての混和剤において凝結が遅延すると言える。そして、二剤併用されたものの凝結は、遅延添加された流動化剤よりも、ベースに使用されている剤により大きな影響を受けると言える。

4. まとめ

セメントの水和反応に供なう発熱の測定から求めた発熱速度曲線の第2ピークは、コンクリート（モルタル）の凝結と密接な関係にあることが今回の実験においても確認された。そして、この方法は混和剤がコンクリートの硬化へ及ぼす影響を調べるための手段として、有力な方法と考えられる。発熱の測定から言えることは、次のことである。混和剤を混入することによりコンクリートの凝結は遅れる。ただし、促進タイプは除く。混和剤の遅延添加を行なうと常法で遅延性の強い剤程大幅な凝結遅延を起こす。二剤併用すると複合効果を示し、それぞれの剤が示す凝結時間と異なり、それらの剤の持つ凝結時間よりさらに遅れる。剤の種類（組み合わせ）によっては、大幅な遅延現象を起こすことがあり、使用にあたっては、事前に十分な検討が必要である。

表-5 二剤併用の影響

%	混和剤種類（主成分）	常法	遅延添加	常法+1	常法+2
1.	流動化剤（高縮合芳香族スルホン酸）	12.8	19.8	—	—
2.	”（ ” ）	11.7	13.7	—	—
3.	A E 剤（天然樹脂）	11.2	8.3	26.3	14.0
4.	A E 減水剤（リグニンスルホン酸）	14.5	62.7	37.3	23.0
5.	減水剤（ポリアルキルアリルスルホン酸）	11.5	14.7	20.3	14.8
6.	”（高縮合トリアジン）	14.0	17.8	25.7	15.8
7.	”（ポリオール複合体）	20.7	17.1	70.3	52.7

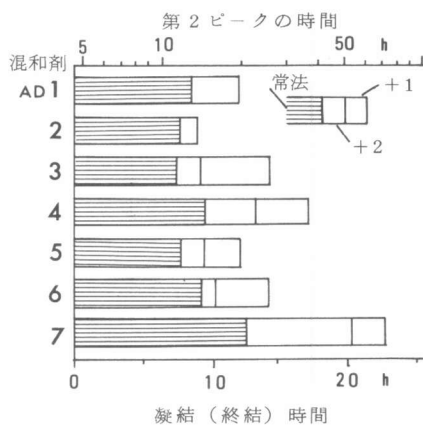


図-8 二剤併用の影響