

[57] 新型流動化剤の流動コンクリートへの適用

正会員 ○竹内 徹 (藤沢薬品筑波コンクリート研究所)

正会員 八木秀夫 (藤沢薬品筑波コンクリート研究所)

西田光昭 (藤沢薬品筑波コンクリート研究所)

橋爪 進 (藤沢薬品筑波コンクリート研究所)

1. はじめに

流動化コンクリートは土木建築両学会で施工指針(案)も制定され着実に普及しつつある。しかし、従来の流動化剤は開発当初から指摘されている様にスランプロスが大きく、現状ではほとんどの場合現場添加を余儀無くされている。この為に流動化剤の添加攪拌の手間、生コン車の高速攪拌時の騒音や排ガス、品質管理の煩雑さ等の新たな問題が生じており、スランプロス抑制性能のある生コンプラント添加型流動化剤の出現が強く望まれている。

最近、ナフタレン系やメラミン系の言わば第1世代の流動化剤からナフタレン-特殊処理リグニン系等の第2世代の流動化剤が出現しており¹⁾、注目すべき性能を有しているがまだ不十分な点も見受けられる。

そこで本研究では十分なスランプロス抑制性能を目指して開発した合成ポリアミノ酸系の新型流動化剤について、吸着量、液相残存濃度、ゼータ電位及び水和発熱速度とコンクリートのスランプロスを関連させて検討を加えた。

2. 実験概要

表1. コンクリートの配(調)合

2.1 使用材料

コンクリートには3銘柄等量の普通ポルトランドセメント(OPC)、富士川産川砂(FM2.71, 比重2.64)、笠間産砕石(Gmax 20mm, FM6.70, 比重2.64)を使用し、配調合を表1に示す。モルタルにはOPCと豊浦標準砂を用いた。又、流動化剤には合成ポリアミノ酸誘導体(PAA)、市販のナフタレン系(A)、ナフタレン-リグニン系(B)、メラミン系(C)、ポリカルボン酸系(D)及びアルキルナフタレンスルホン酸塩系高性能減水剤(NSF)を用いた。

コンクリート種類 (流動化剤添加法)	粗骨材 最大寸法 (mm)	目標 スランブ (cm)	目標 ¹⁾ 空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
						W	C	S	G	ベース ²⁾ 混和剤
流動化 (同時)	20	18	4.5	52.8	48	169	320	871	947	—
	20	21	4.5	55.3	50	177	320	910	910	—
流動化 (時差、遅れ)	20	8-18	5.0	51.9	47	166	320	860	969	0.64
	20	12-21	5.0	54.4	49	174	320	888	925	0.64
軟練り (AE減水)	20	18	5.0	57.8	47	185	320	835	943	0.64
	20	21	5.0	60.9	49	195	320	859	894	0.64

1) 流動コンクリートの空気量は、補助AE剤で調整

2) 標準形AE減水剤

2.2 コンクリートの練り混ぜ及び流動化剤の添加方法

50ℓ練り可傾式ミキサで30ℓ3分間練り混ぜを基本とし、流動化剤の添加方法は次の3方法とした。同時添加：混練水に添加3分間練り混ぜ、時差添加：練り混ぜ3分間の中で最初の0.5分で添加、遅れ添加：ベースコンクリートを3分間練り混ぜ、その後5分で添加し1分間攪拌。又、添加量は固形分添加量で示した。

2.3 コンクリートのスランプロス及び諸性質の測定

コンクリートは練り板上に静置しスランブ測定前1.5往復繰り返した。なお本方法によるスランブ挙動は5m²積載生コン車(アジテート1r.p.m)とほぼ同等である。又、コンクリートの諸性質の測定は流動化剤品質規準の試験方法に準拠した。

2.4 モルタルのフローロス

W/C 70%としJIS R 5201に準拠して練り混ぜ、容器内で静置し測定前に30秒間高速攪拌した。フロー値はモルタルを詰めたフローコーン(ASTM C 230)をゆっくり引き上げ、広がった円形モルタルの4方向直径の平均値とした。

2.5 吸着実験

最終的にW/C 50%セメントペーストとなるよう、OPCに混練水と同時にあるいは遅れ(2分)で流動化剤を添加し添加10分後遠心分離上澄液を採取した。定量方法はNSFについては紫外外部吸収(280nm)により、PAAについてはGPCカラム[Shodex-OH-Pak (B-800P+B-804)昭和電工社製]を用いHPLC(220nm)で定量し液相残存濃度及び吸着量を求めた。

2.6 ゼータ電位の測定

蒸留水で所定濃度にした流動化剤溶液100mℓにOPC及びその組成鉱物0.2gを1分間攪拌して分散させ、接水後10分で電気泳動法によりPen kem社のLaser Zee™ Model 501を用いて測定した。

2.7 水和発熱速度の測定

コンダクションカロリメーターを用い、W/C 50%のセメントペーストの水和発熱速度曲線を測定した。

以上の実験はすべて20℃の温度下で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 新型流動化剤 (PAA) の性能

セメントの分散性やその維持効果は、界面活性剤の分子量、分子量分布及び官能基導入量等の影響を受けると考えられる。分散性についてはNSFの核体数10以上²⁾、リグニンスルホン酸塩の高分子量成分¹⁾及びポリスチレンスルホン酸塩の分子量 15000³⁾のものが効果的であり、その維持効果は糖類及び低分子を除去した高分子量成分の多いリグニンスルホン酸塩¹⁾に見い出されている。今回セメント分散性を示す素材として両性界面活性剤の範疇に属するある種のポリアミノ酸誘導体を取り上げ、平均分子量及びアニオン基とカチオン基の導入比等について詳細に検討した。その結果ある特定の比率に官能基を導入し合成した平均分子量約 10000の化合物 (PAA) に極めて優れた高分散性とその維持性能を見出した。

図1にモルタルにおけるPAAのフロー経時変化を示す。市販の流動化剤A～D、NSF及び水量のみを増量した軟練りモルタル (W/C 77%) と比較し、PAAは同等の初期フロー値を示し、しかもその後90分経過するまでフロー値がやや増大するという特徴的な性能が認められる。

3.2 コンクリートへの適用

1) コンクリートのスランブロス

スランブ8cm及び12cmのベースコンクリートを19cm及び21cmに同時、時差及び遅れ添加で流動させたコンクリートのスランブの経時変化を図2に示す。添加方法及びスランブの違いにかかわらずPAAのスランブロスは軟練りや市販の流動化剤Aよりも著しく小さく、モルタルの結果とよく一致している。第2世代と見做せる流動化剤ではスランブ21cm以下のコンクリートのスランブ維持効果は少ないとの報告⁴⁾もあるが、PAAの場合はスランブ19cmでもスランブ維持効果が認められる。

この場合のPAAの最適添加量は図3にも示す様に同時添加では0.45%/Cであり、時差及び遅れ添加では同時添加の各々67%及び60%に相当する0.30%/C及び0.27%/Cに減量出来る。しかし、スランブ8cmのベースコンクリートを同時及び遅れ添加で流動させた場合 (図3)、前記の最適添加量より少なくすれば、その減量に応じスランブ増大幅が減少すると共に、60分後のスランブロスの幅が増大する傾向が見られる。この様なスランブの増大幅が小さい場合でも十分なスランブロス抑制性能を持たせるには、なお一段の工夫が必要と思われる。

2) コンクリートの諸性質

次にPAAを添加したコンクリートの諸性質について示す。

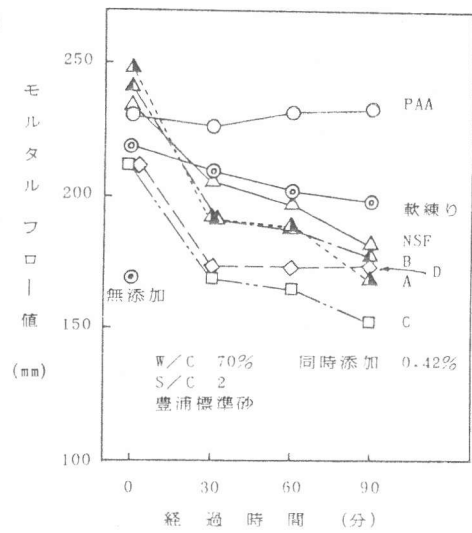


図1 PAA添加モルタルのフローロス

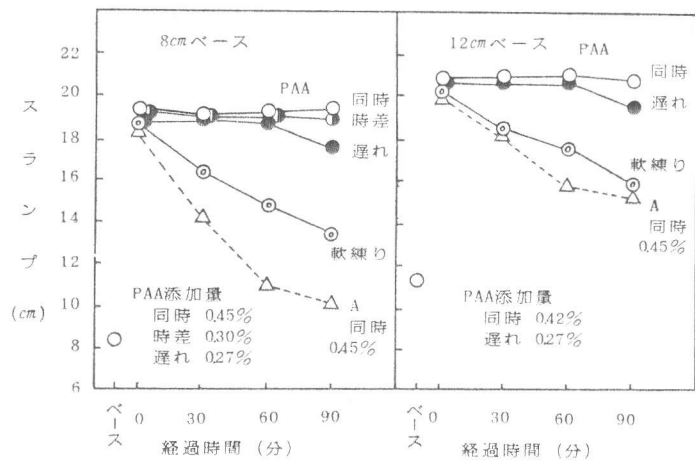


図2 PAAを添加したコンクリートのスランブロス

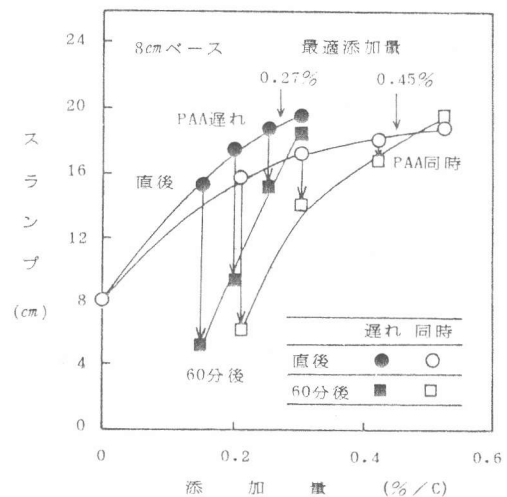


図3 PAA添加量のスランブ増大幅とスランブロスに及ぼす影響

ブリージング量 (図4) 及び凝結時間 (図5) は添加量と共にベースコンクリートよりも増大する傾向にあるが軟練りコンクリートとはほぼ同等ないしは減少している。又、圧縮強度 (図6)、長さ変化 (図7) 及び凍結融解抵抗性 (図8) はベースコンクリートとはほぼ同等である。

以上から本研究の範囲内ではコンクリートの諸性質に及ぼすPAAの悪影響は見られない。

3.3 スランプロス抑制作用機構

スランプロス抑制方法として流動化剤の繰り返し添加⁵⁾、徐放性のある顆粒状流動化剤の使用⁶⁾及び材料分離を起しにくい流動化剤の過剰添加⁴⁾等が報告されている。これらの方法は基本的にはコンクリート液相中の流動化剤濃度を高濃度に保とうとするものである。この観点から、スランプロス抑制効果を示したPAAの吸着量及び液相残存濃度について検討を加えた (図9)。

添加方法にかかわらず、PAAの吸着量はNSFに比べ著しく少ない為、対セメント添加量同量条件下では明らかに液相残存濃度はNSFに比べ相対的に高くなる。一方セメント分散性の指標となるゼータ電位については後に詳しく述べるが (図11) 同じ溶液濃度でほぼ同等の電位を示すことから対セメント添加量が同一条件下、NSFに比べ

吸着量が少ないにもかかわらず十分な分散性を有している事がうかがえる。図3に示したPAA最適添加量 (同時0.45%/C及び遅れ0.27%/C)での液相残存濃度を図9より読み取ると、各々0.42%及び0.41%と高濃度であり、しかも添加方法によらず同等の値を示している。最適添加量を下回ると、例えば同時0.25%/C及び遅れ0.15%/Cの場合は液相残存濃度はいずれも0.06%及び約0.18%と極めて低い水準にある。即ち、これらの液相残存濃度の違いは図3に示したコンクリートのスランプロスの大小と定性的に一致しており、スランプロスは液相残存濃度に大きく影響される。

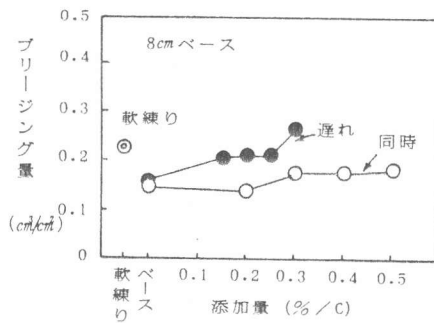


図4 ブリージング

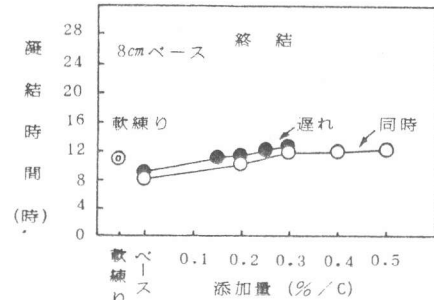


図5 凝結時間

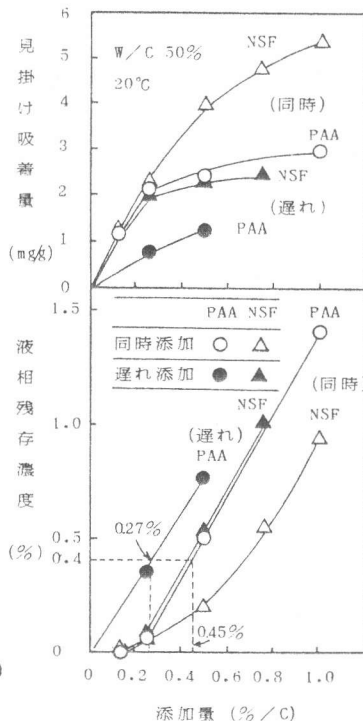


図9 吸着量と液相残存濃度

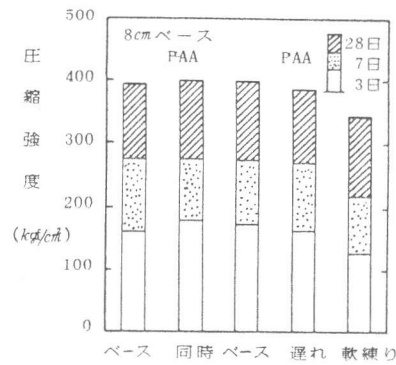


図6 圧縮強度

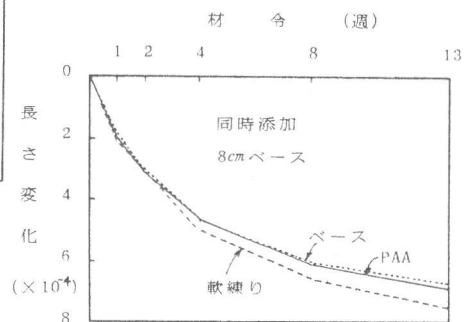


図7 長さ変化

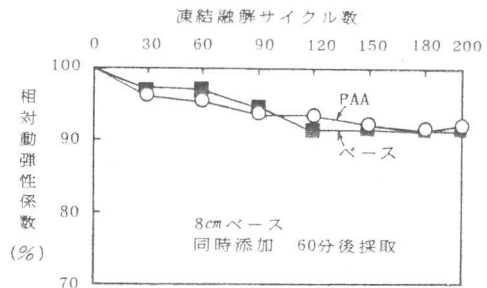


図8 凍結融解抵抗性

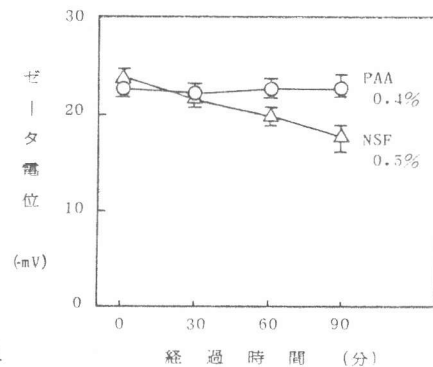


図10 ゼータ電位の経時変化

PAAの場合スランプロスを抑制するには添加方法によらず 0.4%以上必要である。図10に液相残存濃度を想定した 0.4%溶液中でのゼータ電位の経時変化を示すが、PAAはNSFに比べほとんど変化を示さない。

次にOPC及びその組成鉱物であるC₃Aやエーライトのゼータ電位を図11に示す。PAAはNSFに比較しOPC及びエーライトでの差異は見られないが、C₃Aでは特徴的な違いを示している。即ち、0.05~0.2%の低濃度域でPAAがOPCやエーライトの場合と同様のゼータ電位を示しているのに対し、NSFはこれらより低電位しか示さない。これは服部ら⁷⁾が報告している様にC₃AへのNSFの吸着が異常に多い事と関連しているのではないかと考えられる。一方、PAAではOPCへの吸着量及びOPCやエーライトのゼータ電位から推測してC₃Aへの吸着量は少ないと思われるが少量でもNSFよりもC₃Aのゼータ電位が高いのは二次元的に広がった吸着形態等の原因によるものと考えている。

又、OPCを用いたPAAの初期水和発熱速度を図12に示す。PAAは無添加やNSFより最高水和発熱速度はやや低いが、グルコン酸ナトリウムの様に極端な遅延を示しておらず、遅延作用によるスランプロス抑制が主因ではない事が明らかである。

4. まとめ

本研究の範囲で得られた結果を要約すると次の様である。

- ①平均分子量約10000 のPAAはセメントに対する高分散性能及びその維持効果を有している。
- ②ベースコンクリートのスランプロスをPAAで10~11cm増大させた場合、添加方法にかかわらずスランプロス19~21cmの範囲では優れたスランプロス抑制性能を示すが、低添加量でスランプロス増大幅が小さい場合には60分後のスランプロスの幅が増大する傾向が見られる。
- ③PAAのコンクリート諸性質に及ぼす悪影響は見られない。
- ④セメントペーストでのPAAの液相残存濃度はNSFに比べかなり高く、吸着量は相対的にかなり少ないが、十分な分散性を有している。
- ⑤コンクリートのスランプロスの大小と液相残存濃度とは定性的に一致しており、PAAの場合液相残存濃度 0.4%以上であれば、スランプロス抑制に効果的である。
- ⑥PAAのC₃Aに対するゼータ電位はOPCやエーライトと同様であり、低溶液濃度域でNSFより明らかに高い。
- ⑦PAAのスランプロス抑制作用は初期水和遅延が主因ではない。

以上から、PAAを用いスランプロス増大幅約10cmと大きい場合、生コンプラントに於ける流動コンクリートの製造は十分可能であると思われる。

参考文献

- 1) 例えば安藤, 渡辺, 宇田川, セメントコンクリート, No.430, Dec, 30-36, 1982
 稲田, 難波, 塚本, 中本, セメント技術年報, 37, 152-154, 1983
 長滝, 戸矢, 川崎, セメントコンクリート, No.447, May, 8-15, 1984
- 2) 服部, コンクリート工学, Vol.14, No.3, March, 12-19
- 3) S.Biagini et.al., il.Cement, 4/1982
- 4) 服部, 岡田, 山村, 第6回コンクリート工学年次講習会論文集, 9-12, 1984
- 5) 日本公開特許公報, 昭和51年-19856
- 6) 日本公開特許公報, 昭和54年-139929
- 7) 服部, 鈴江, 岡田, セメントコンクリート, No.416, Oct, 10-19, 1981

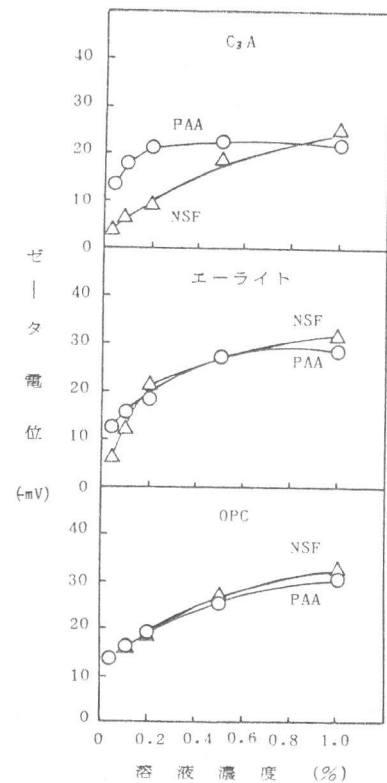


図11 C₃A エーライト及びOPCのゼータ電位

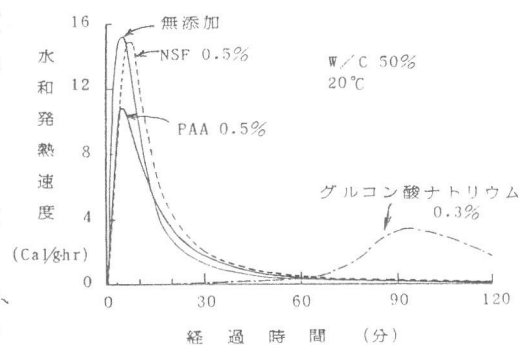


図12 PAAの初期水和発熱速度曲線