

論 文

[1064] 特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす材料の影響に関する研究

正会員○大友 健（大成建設技術研究所）

正会員 松岡 康訓（大成建設技術研究所）

中川 良隆（大成建設大阪支店）

中平 淳（大成建設大阪支店）

1. はじめに

特殊水中コンクリートは、水中での分離抵抗性が大きく、かつセルフレベリング性が高いという特性を有している。したがって、コンクリートポンプと打設管を使用して直接水中に打設しても分離が少なく水中で良質なコンクリートを得ることができるため、近年、大規模海洋構造物の施工に広く適用されてきている。

特殊水中コンクリートの有する分離抵抗性、セルフレベリング性は、特殊混和剤の添加によってコンクリートに付与される性質であるが、特殊混和剤として水溶性セルロースエーテル系のものを使用した場合には、コンクリートの凝結を遅延させる効果も合せ持つことが一般に知られている。特殊水中コンクリートの凝結時間は、型枠の設計、打設方法及び工程の管理に影響を及ぼすため、水中コンクリートで大規模構造物を構築する場合に考慮されるべき特性の一つである。

本研究は、水溶性セルロースエーテル系混和剤を使用した特殊水中コンクリートの凝結特性に関して、構成材料の影響を明らかにするとともに、構成材料に対する特殊混和剤の吸着現象について考察を加えたものである。

表-1 特殊水中コンクリートの配合

最大粗骨材寸法：20 mm, スランプフロー：50±2.5 cm, 空気量の範囲：5±1 %

2. 試験の概要

(1) 配合

検討の対象とした特殊水中コンクリートには、マスコンクリート構造物に適用することを目的として、低発熱セメント（普通ポルトランドセメント：高炉スラグ粉末：フライアッシュの重量混合比が3：4：3）

水結合材比 %	細骨材率 S/a%	結合材量 C+B+F Kg/m ³	単位量 Kg/m ³						単位量 (L/m ³)		
			水 W	セメント C	スラグ B	フライアッシュ F	細骨材 S	粗骨材 G	特殊混和剤 U	流動化剤	AE 減水剤
65	40	328	213	98	132	98	636	991	2.5	3.28	0.82

* C, B, F, Sの品質については、表-2を参照

*この配合例は、CとしてI, Bとしてa, FとしてFとしてAの材料、Sとして海砂を使用した場合

C: A社製普通ポルトランドセメント、F: 流動化剤：高橋合トリアジン系化合物

G: 砕石 2005 : $\gamma=2.64$, 吸水率=0.73%, AE 減水剤：リグニンスルフォン酸化合物

U: 特殊混和剤：水溶性セルロースエーテル系、AE調整剤：ボリオール複合体

粘度(2%濃度) 47700cp, 水分 2.5 %, 粒度(425μm以上) 0.6 %, AE調整剤：アルキルアリルスルфон酸塩

を使用した。混和材として高炉スラグ粉末およびフライアッシュを大量に添加していることに特徴がある。配合を表-1に示す。

(2) 試験のシリーズおよび使用材料

特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす構成材料の影響を検討するため、2シリーズの試験を行なった。

シリーズ1では、使用材料の違いが凝結特性に及ぼす影響を検討するために、結合材として、セメントのロット、高炉スラグ粉末の銘柄、フライアッシュの銘柄を変えた場合、および細骨材として、海砂、川砂を使用した場合の凝結特性について検討した。また凝結特性を測定した各々の材料に対して特殊混和剤の及ぼす影響を検討するため特殊混和剤の吸着量を測定した。

シリーズ2では、細骨材に含まれる微粒分の種類、量に着目し、珪酸質微粉末、粘土、海砂微粒分を添加した場合の凝結特性を検討した。

使用材料の品質を表-2に示す。表中()で示した値は材料購入時の成績表の値であり、そ

表-2 使用材料の特性

セメント 普通 ポセ ルメ トント ラC	ロット	比重	ブレー ン 比表面積 cm ² /g	BET 比表面積 m ² /g	水量	凝 結 時間 hr-m	R ₂₀	塩素 %	強熱 吸着量 %	不溶 残分 %	化学成分				
											SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
I	3.16	3400	0.15	(28.8)	(28.5)	(2-22) (4-53)	0.68	.009	0.87 (0.2)	(21.7) (21.8)	(5.5) (5.5)	(2.8) (2.7)	(63.5) (63.5)	(1.8) (2.1)	(2.0) (2.1)
II	3.16	3640	0.62	(28.5)	(2-53)	(4-58)	0.64	.008	0.80 (0.3)	(21.8) (21.8)	(5.5) (5.5)	(2.8) (2.7)	(63.5) (63.5)	(1.8) (2.1)	(2.0) (2.1)

フライ ア ッシュ	鉛柄	比重	ブレー ン 比表面積 cm ² /g	BET 比表面積 m ² /g	単位 水量 比%	湿分 %	強熱 吸着量 %	メチレン ブルー 吸着量 mg/L	化学成分					微粒子の種類	粒度分布(重量%)				
									SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	74μm 以下	25μm 以下	10μm 以下	5μm 以下	1μm 以下
A	2.25	3110	1.09	(96)	0.2	1.4	0.27	51.0	25.1	5.5	9.5	2.5	0.3						
B	2.13	2450	2.25	(97)	0.4	3.9	0.28	55.1	25.9	3.6	5.5	1.5	0.6						
C	2.34	3820	1.04	(100)	0.3	1.5	0.48	51.0	23.6	7.4	7.4	2.3	1.1						
D	2.36	3000	1.00	—	0.3	0.5	0.17	49.3	25.9	8.4	7.0	1.7	2.0						
E	2.29	2910	1.09	(97)	0.0	2.0	0.28	53.5	24.1	6.4	6.1	2.3	0.8						
F	2.28	2620	0.93	(98)	0.3	1.5	0.26	57.3	24.3	6.0	3.9	1.3	0.5						
高炉スラグB	鉛柄	比重	ブレー ン 比表面積 cm ² /g	BET 比表面積 m ² /g	化学成分					細骨材	種類	比重	吸水率 %	単位 容積 重量 kg/L	F M	洗い 試験 %	塩分 含有 量 %		
					SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %									SO ₃ %	
a	2.92	4260	2.87	32.6	14.5	0.4	41.3	6.5	0.2	海砂	2.54	2.22	1.59	2.45	0.91	0.002			
b	2.89	4700	2.88	30.7	14.6	0.4	41.4	5.6	2.4	川砂	2.65	2.61	1.73	3.02	2.41	—			

れ以外は、実験に使用した材料について、実際に測定した値である。

(3) 試験方法

練り混ぜには、1軸パン型強制練りミキサ(100ℓ)

を使用し、1回の練り混ぜ量を40ℓとして、図-1

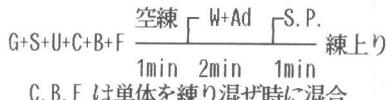


図-1 練り混ぜ方法

に示す方法によりコンクリートを練り混ぜた。練り混ぜ後、コンクリートを5mmふるいでふるつて、通過したモルタル分を凝結試験の試料とした。凝結硬化速度の測定はASTM C403のプロクタ一貫入試験によった。測定は恒温室(20°C, 90%RH)で行なった。

3. 特殊混和剤の吸着特性が特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす影響

(1) 材料の組合せによる凝結特性の変化

結合材の種類および細骨材の種類が凝結特性に及ぼす影響を検討するため、結合材として、セメントのロット2種(表、図中では記号I, IIで示す。以下結合材の種類は全て記号を用いる)、高炉スラグ粉末2種(a, b)、フライアッシュ6種(A, B, C, D, E, F)を組合わせた9ケースの配合について、凝結特性を測定した。各検討材料の組合せ、及びこれによる特殊水中コンクリートの凝結始発時間の測定値を表-3に示す。また、この表にはこれらの配合に使用した各材料の特殊混和剤吸着量の測定値も合せて示している。

配合番号1～8は、海砂を使用した場合において、結合材の種類を変化させたものである。配合1を基準として結合材成分を一つずつ変化させた。すなわち配合2は、配合1のセメントのロットのみを変更したもの、配合3～7はフライアッシュの鉛柄のみを変更したもの、また配合8は、高炉スラグ粉末の鉛柄のみを変更したものである。配合9は、配合1の結合材の組合せをそのままとし、海砂を川砂に変えたものである。

配合1～9の凝結始発時間は、使用する材料の組合せにより29.5時間～52.5時間の間で変化している。このうち

表-3 各材料の組合せにおける凝結始発時間
および使用した材料のMC吸着量

配合 番号	材料の 組合せ	凝結 始発時間 (hr)				セメントへの特殊混和剤 の吸着量 (TIC 濃度 mg/L)	細骨材への 特殊 混和剤 の吸着量	
		C	B	F	S			
1	I a A 海砂					51.0	18.1	30.2
2	I a A //					38.0	9.7	30.2
3	I a B //					32.5	18.1	30.2
4	I a C //					52.5	18.1	30.2
5	I a D //					52.0	18.1	30.2
6	I a E //					51.5	18.1	30.2
7	I a F //					43.0	18.1	30.2
8	I b A //					47.5	18.1	15.3
9	I a A 川砂					29.5	18.1	30.2

ち結合材による違いとしては、フライアッシュの鉛柄による凝結始発時間の差が20時間と最も大きく、ついでセメントロットの違いによって13時間、高炉スラグ粉末の鉛柄によっても約4時間始発時間が変化する傾向が認められた。細骨材が海砂である配合1と川砂を使用した配合9では海砂を使用した場合の凝結始発時間が51.0時間であるのに対して川砂では29.5時間となり、川砂を用いた場合には、海砂を用いた場合よりも凝結遅延の程度が小さいことが認められた。

(2) 特殊混和剤の吸着量の測定

特殊混和剤の主成分は、セルロース系の非イオン性水溶性高分子で一般にメチルセルロース(以下MCと略し特殊混和剤と同義で使用する)と呼ばれるものである。MCをコンクリートに混入した場合、微細なMCの分子がセメント等の結合材粒子の周囲に吸着し、粒子間に架橋構造を形成することにより粒子どうしを強く結合し粘性を高めていると考えられている。セメントの粒子の周囲がMCの鎖により造膜されれば、セメントの水和が抑制される。特殊水中コンクリートの凝結が普通のコンクリートに比べて遅延するのは、MCのセメント粒子への吸着現象によるものと考えることができる。

本研究の特殊水中コンクリートは、普通ポルトランドセメントの他に結合材として、高炉スラグ粉末、フライアッシュを混入しているので、特殊水中コンクリートにおける凝結遅延現象が、MCのセメントに対する吸着によるとすれば、これらの各結合材粒子や、結合材と同等な粒子特性をもつ細骨材の微粒分にもMCが吸着することができる。

結合材、細骨材に対するMCの吸着現象を明らかにするため、凝結試験において、凝結時間の相違を生じたセメント、高炉スラグ粉末、フライアッシュの各結合材料および海砂、川砂について、凝結試験に使用したものと同じ材料を使用してMCの吸着量を測定した。

MC吸着量測定はMC中に含まれる有機炭素量をTOC濃度として測定することにより行なった。この方法は材料の相違によるMCの吸着度の変化を相対的に評価するものである。

測定の方法を図-2に示す。MC水溶液(0.025%)の中に一定量の材料を投入し攪拌した後、うわ澄水を採取し、この中に残存しているMC量を測定し、MC水溶液中に含まれていたMC量の測定値から差し引いて、材料が吸着したMCの量を計算した。このとき、材料自身の有する有機炭素は、材料から純水中に溶出するTOC濃度として測定し、これをブランク値としてMCの吸着量の補正を行なった。

高炉スラグ粉末、フライアッシュについては、これらの材料に対する吸着がセメントとの共存下で選択的に行なわれると考えられたため、高炉スラグ粉末、フライアッシュの単体(試料-a, b, A, B, C, D, E, F)の吸着量を測定するとともに、セメントと高炉スラグ粉末またはセメントとフライアッシュを、1:1の比率で同時に投入攪拌した時の吸着量を測定し、セメントに対する吸着量に換算して評価した。MC吸着量の測定結果を表-4に示す。

(3) 特殊混和剤の吸着特性が特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす影響

図-3~6に、MCの吸着量と凝結始発時間の関係を、各構成材料の違いごとに示した。

MCの吸着量と凝結始発時間の間には一定の関係が認められる。すなわち、セメントに対するMCの吸着量が大きい場合ほど凝結遅延の程度が大きくなる。これは、MCの吸着によりセメントの水和が阻害されることによるものと考えられる。セメントに直接作用する場合はもちろんあるが、セメントが高炉スラグ粉末、フライアッシュと共存する場合においても、高炉スラグ粉末、フライアッシュ

MC水溶液 + 材料
(100 mL) (30g)
→ 4分混合攪拌 → 一夜静置
→ 吸引戻過による上澄液採取
→ TOC濃度測定

図-2 MC吸着量測定方法

セメントの種類が異なることでセメントに吸着するMCの量が変化している。セメントに対するMCの吸着量と凝結始発時間との関係は材料の種類により異なっておりセメント、フライアッシュ、高炉スラグ粉末各々に対して固有の吸着特性が存在するものと考えられる。そしていずれの材料についても、セメントに吸着するMCの吸着量が多ければ凝結遅延の程度が大きくなる傾向が得られた。

この現象は、コンクリートに混入されたMCの総量が一定量であるとした場合に、表-5に示すような関係になる。すなわち、セメントの粒子に吸着するMCの量を相対的に小さくする高炉スラグ粉末、フライアッシュが、MCの吸着能力の大きい材料であると考えられる。

また細骨材については、コンクリートの凝結の遅延の程度の小さい川砂が海砂と比べてMCの吸着が大きい結果となっている。この現象についても、結合材に対する考え方と同様な機構が推察される。すなわち、コンクリート中に混入されるMCは一定量であるので、細骨材が優先的にMCを吸着すると考えれば結果的にセメントに吸着するMCの量が小さくなり、凝結遅延の程度が小さくなるものと考えられる。

以上の推察は、MC濃度0.025%水溶液に対する吸着量測定の結果をもとにしたものである。特殊水中コンクリート中には、2.5kg/m³のMCが混入されているが、材料の吸着に関与するMCが実際にどのような濃度で作用しているかが不明であり、MCの吸着現象を明確にするため、さらに

表-4 MC吸着量の測定結果

材料(単体での測定)	① 水溶液に溶出するTOC mg/l	② MC溶液中の初期TOC mg/l	③ 吸着後の残留TOCの測定値 mg/l	④ 吸着TOC mg/l	材料(セメントとセメントの組合せ) 1:1	⑤ 水溶液に溶出するTOC mg/l	⑥ MC溶液中の初期TOC mg/l	⑦ 吸着後の残留TOCの測定値 mg/l	⑧ 吸着TOC mg/l	⑨ セメントに対する吸着TOC mg/l
セメント I, II	12.6 16.3	111.4 111.4	105.9 118.0	18.1 9.7	—	—	—	—	—	—
フライアッシュ A, B, C, D, E, F	11.4 8.6 10.6 7.8 8.4 11.5	110.8 110.8 110.8 110.8 110.8 110.8	89.6 94.8 98.3 101.9 95.4 99.0	32.6 24.6 23.1 16.7 23.8 23.3	I+A I+B I+C I+D I+E I+F	11.8 7.2 14.0 14.2 14.2 12.0	111.4 111.4 111.4 111.4 111.4 111.4	90.5 94.4 92.7 90.5 92.9 81.0	32.7 42.2 32.7 26.8 35.1 42.4	16.5 11.9 21.2 26.8 30.8 30.8
スラグ a, b	8.9 22.4	110.8 110.8	107.2 124.3	12.5 8.9	I+a I+b	15.7 25.9	111.4 111.4	91.0 117.6	36.4 19.7	30.2 15.3
海砂	8.9 13.7	110.8 110.8	109.5 101.1	10.2 23.4	—	—	—	—	—	—

セメント
細骨材の場合
〔(MCの材料に対する吸着量)
= (材料単体の吸着TOC濃度)
: ④ = (①+②)-③〕

フライアッシュ
高炉スラグ粉末
の場合
〔(MCのセメントに対する吸着量)
= (セメント:材料を1:1とした時の吸着TOC濃度)
- (材料単体の吸着TOC濃度)
: ⑨ = ⑧-④/2 = (⑤+⑥)-⑦) - ((①+②)-③) / 2〕

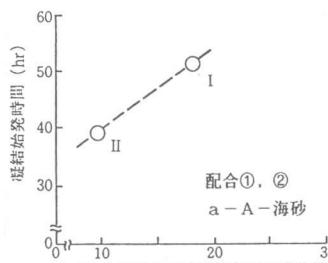


図-3 凝結開始時間とMC吸着量の関係
(セメントのロットの違い)

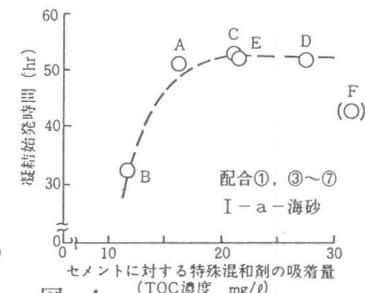


図-4 凝結開始時間とMC吸着量の関係
(フライアッシュの鉱柄の違い)

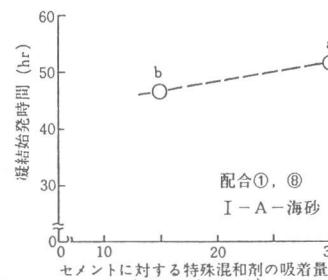


図-5 凝結開始時間とMC吸着量の関係
(高炉スラグ粉末の鉱柄の違い)

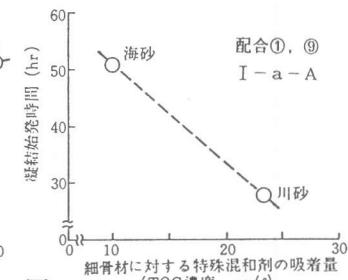


図-6 凝結開始時間とMC吸着量の関係
(細骨材の産地の違い)

表-5 特殊混和剤の吸着現象と凝結時間の関係

被吸着材料	MCの吸着量	セメントへの吸着量	凝結促進の程度
セメント	大	大	小
	小	小	大
フライアッシュ	大	小	大
	小	大	小
高炉スラグ	大	小	大
	小	大	小
細骨材	大	小	大
	小	大	小

詳細な検討が必要になるものと思われる。

5. 特殊水中コンクリートの凝結特性に関する 材料の特性

(1) フライアッシュ、高炉スラグ粉末の特性

試験に使用した材料の特性のうち、高炉スラグ粉末については、比重、ブレーン比表面積、BET比表面積を、フライアッシュについては、これに加えて強熱減量、メチレンブルー吸着量を測定した。これらと凝結始発時間との関係を図-7、8に示す。また、走査型電子顕微鏡により観察した粒子のSEM像を写真-1、2に示す。

コンクリートとした時に凝結遅延の程度を小さくするフライアッシュBは、比重が小さく、ブレーン比表面積も小さい。また、BET比表面積が大きく強熱減量も大きい。電子顕微鏡による観察では、フライアッシュBは、不定形で凹凸のある粒子が多く、他のフライアッシュのSEM像にみられる球状粒子の表面形状とは大きく異なっている。このことは、燃焼度の低さに起因するものと考えられる。

フライアッシュBは、MC吸着量測定結果から、MC吸着量の大きい材料である。粒子に対するMCの吸着のしやすさはSEM像で示されるような粒子表面の形状に影響を受けるものと考えられる。

また高炉スラグ粉末についても、コンクリートとした時に凝結遅延の程度が小さくなる高炉スラグ粉末bにおいては、その形状が一様ではなく、ざらざらとした表面を有しているのに対して、高炉スラグ粉末aでは、形状がまるみを帯びており表面は滑らかになっているためMCの吸着が起りにくいことが予想される。したがって、フライアッシュの場合と同様に粒子表面の形状がMCの吸着に影響を及ぼしている可能性がある。

(2) 細骨材に含まれる微粒分の影響（試験シリーズ2）

細骨材として、川砂を使用した場合は、コンクリートの凝結遅延の程度が小さくなる。海砂と川砂の違いの一つとして、微粒分量の差があげられる。細骨材中の微粒分にMCが吸着すると考えれば凝結時間の変化が物理的吸着現象により説明できるものと考えられたので、細骨材の一部を微粒分により置換した場合の凝結始発時間を測定した。表-6には、微粒分の種類・置換率を変えた場合に細骨材中に含まれる微粒分量、およびコンクリートとした時の凝結始発時間の測定値を示した。また、この時の0.074mm以下の微粒分量と凝結始発時間の関係を図-9に示した。

微粒分の量が多くなるほど、凝結始発時間が早くなる傾向はいずれの材料についても認められ

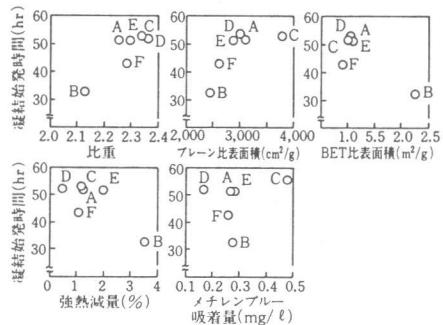


図-7 フライアッシュの物理的性質と
凝結始発時間との関係

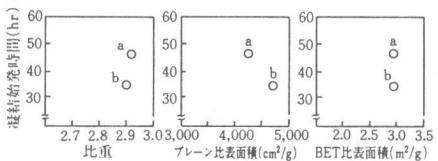


図-8 高炉スラグ粉末の物理的性質と
凝結始発時間との関係

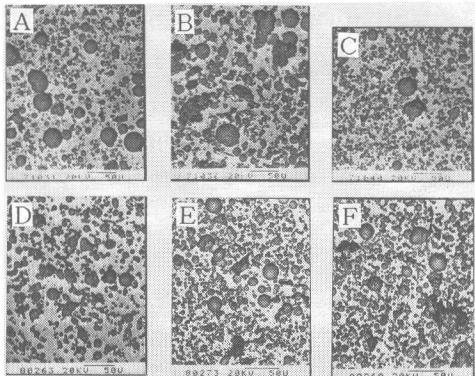


写真-1 フライアッシュのSEM像

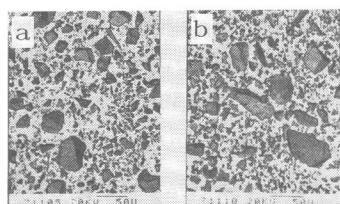


写真-2 高炉スラグ粉末のSEM像

るが、川砂を使用した場合ほど凝結始発時間は早くならない。粘土鉱物であるカオリンで置換すれば、少量の置換で凝結始発時間が早くなることから、凝結の遅延の程度すなわちMCの吸着特性は混入する鉱物の組成に影響を受けるものと考えられる。

X線回折による定性分析によれば、海砂は白雲母、石英が主体であるが、川砂には粘土鉱物である緑泥石が含まれており、これがMCの吸着に影響を及ぼしているものと考えられる。粘土の吸着においては、物理的な面に加え、化学的な要因も影響するため、細骨材が特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす影響については、さらに検討が必要である。

6.まとめ

高炉スラグ粉末、フライアッシュを多量に混入した特殊水中コンクリートを対象として、コンクリートを構成する材料が凝結特性に及ぼす影響について検討し、この原因について特殊混和剤の吸着現象の観点から考察した。これにより以下に示す結果が得られた。

- 1) 混合材を多量に混入した特殊水中コンクリートの凝結速度は、一般の特殊水中コンクリートと比べて遅延するが、遅延の程度は使用する結合材および細骨材の種類により変化する。
 - 2) 特殊水中コンクリートの凝結遅延にはセメントに対する特殊混和剤の吸着現象が関与しており、混合材、細骨材に対する特殊混和剤の吸着特性の相違が、セメントに対する特殊混和剤の吸着量を変化させ、特殊水中コンクリートの凝結速度に影響を与えることが推察される。
 - 3) 高炉スラグ粉末、フライアッシュの材料特性を検討したところ、特殊混和剤の吸着度の大きい材料は粒子の表面が不定形で、物理的吸着が大きいと考えられる性状を示していた。フライアッシュの場合には、燃焼度の低いものがこれに相当する。
 - 4) 細骨材においては、微粒分が凝結特性に影響を与えることが確認された。凝結特性は細骨材の有する微粒分量に影響されるが、微粒分の鉱物組成によっても変化することから、物理的吸着に加えて化学的な吸着も問題になるものと考えられる。
- 特殊混和剤は、一般的のコンクリートに水中で分離しない性質を付与する希有な材料であり、ノンブリージングという特性も生かして種々のコンクリートに適用されてきている。しかし、コンクリート中における特殊混和剤自体の作用については、未だ明らかになっていない点が多い。
- 本論文では特殊混和剤の作用に対して、物理的吸着という観点からの検討を試みた。限定された条件での実験であり、また吸着現象には化学的な要因も影響を与えている可能性もあるため、特殊混和剤の吸着機構を全て明確にするまでは至らなかったが、さらにこのような研究を行なっていくことで、特殊混和剤の作用機構を明らかにすることが可能となるものと考えている。

表-6 凝結始発時間に及ぼす微粒分の影響

微粒分の種類	添加量 (細骨材内割 置換)	総微粒分量 (kg/m^3)					凝結 始発 時間 (hr)
		74μm 以下	25μm 以下	10μm 以下	5μm 以下	1μm 以下	
比較用 配合 (結合材 I A aの 組合せ)	海砂 添加なし	10.2	8.4	6.4	0	0	51.0
	川砂 添加なし	22.3	19.1	15.9	14.0	12.1	29.5
	5 %	28.5 38.2	19.0 27.0	13.5 19.6	10.0 10.0	9.0 9.0	50.0
	15 %	85.5 94.2	57.0 64.1	40.5 45.9	30.0 30.0	27.0 27.0	38.5
	15 %	171.0 178.1	114.0 119.9	81.0 85.5	60.0 60.0	56.0 56.0	32.0
	カオリン 粘土	3 %	19.0 29.2	17.1 35.5	15.4 31.8	7.3 7.3	3.0 3.0
海砂の 微粒分 (0.15mm 以下)	5 %	7.8 17.5	6.4 14.4	6.1 12.2	5.6 5.6	5.1 5.1	47.0
	10 %	15.6 24.8	12.8 20.0	12.2 17.7	11.2 11.2	10.2 10.2	46.0

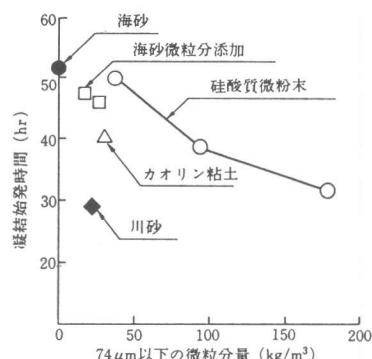


図-9 細骨材の微粒分量と凝結始発時間の関係