

論文 高性能 AE 減水剤によるセメント粒子の分散効果に及ぼす温度の影響

加藤弘義*¹・吉岡一弘*²・中村明則*³

要旨: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響を検討し、低温ほど初期の流動性が低く、経時増加が大きいことを示した。この現象は、セメント中の半水セッコウ量が多い場合に顕著であった。温度による流動性の変化は液相中の硫酸イオン濃度の変化に対応しており、濃度の増加にともない流動性が低下した。硫酸イオン濃度の温度変化により高性能 AE 減水剤の吸着層厚が変化し、セメント粒子の分散効果に変化したものと考えられた。硫酸イオン濃度の温度による変化は、セッコウの溶解度の温度による変化に依存しているものと推測された。

キーワード: ポリカルボン酸系分散剤, 分散効果, 温度, 硫酸イオン, セッコウの溶解度

1. はじめに

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (以下 PC) は、PC 吸着層による立体障害効果によりセメント粒子を分散すると説明されており¹⁾、他のタイプの高減水性分散剤に比べ高い減水効果を有している。しかしながら、セメントと PC との相性問題は依然として存在しており、メカニズム解明のための検討が多くなされている。

硫酸アルカリおよびセッコウがセメントと PC との相性問題の重要な要因であることは指摘されていたが^{2), 3)}、その機構は明確に示されていない。山田ら⁴⁾は、セメントペースト液相中の硫酸イオン濃度の増加に伴う PC 吸着率の変化と流動性との関係について考察した。根岸ら⁵⁾は、水和セメント単位表面積あたりの PC 吸着量の変化と流動性との関係について考察した。筆者ら⁶⁾は、石灰石微粉末ペーストを用いて、液相中のイオンが PC による粒子の分散効果に及ぼす影響を検討し、特に硫酸イオンの影響が大きく、濃度の増加にともない分散効果が低下することを示した。硫酸イオンは PC 吸着層厚を減少させる効果があること

も同時に示し、立体障害効果の低減により分散効果が低下したものと考察した。さらに、PC 添加セメントペーストにおいてセッコウあるいは硫酸アルカリから溶出する硫酸イオンの影響について同様の検討を行い、硫酸イオンにより PC 吸着量が影響を受けるものの、硫酸イオンによる分散効果の低下を主たる要因として流動性が低下するものと考察した⁷⁾。

セメントと PC との相性問題に加えて、PC によるセメント粒子の分散効果に温度が大きな影響を及ぼすことも知られている⁸⁾。名和ら⁹⁾は、PC を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響を検討し、練り上がり直後に温度の影響を強く受けること、低温ほど初期の流動性が低く経時増加が大きいことを示し、グラフト鎖の伸縮が粒子の分散効果に影響を及ぼしている可能性があることを示唆している。

筆者ら⁶⁾は、PC のグラフト鎖により形成される吸着層厚が硫酸イオン濃度の増加にともない減少することを示した。一方、セッコウの溶解度は温度により大きく異なることが知られており¹⁰⁾、ペースト液相中の硫酸イオン濃度は

*1 (株)トクヤマ セメント建材研究所 (正会員)

*2 (株)トクヤマ セメント建材研究所 工博 (正会員)

*3 (株)トクヤマ セメント建材研究所 工修 (正会員)

温度の変化にともない変化するものと考えられる。これより、温度変化にともなう PC によるセメント粒子の分散効果の変化と、温度による硫酸イオン濃度の変化との間には何らかの関係があるものと推測された。

本研究では、半水/2水セッコウ比の異なる普通ポルトランドセメントを使用した PC 添加セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響を把握し、ペースト液相中の硫酸イオン濃度の変化に着目し PC によるセメント粒子の分散効果に及ぼす温度の影響について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、半水/2水セッコウ比の異なる2種類の市販普通ポルトランドセメントを使用した。それぞれのセメントの化学成分および半水/2水セッコウ比を表-1に示す。半水/2水セッコウ比は、サリチル酸メタノール選択溶解法により抽出した試料を用いて、TG-DTAにより測定を行い算出した。各セメントのブレン比表面積は、A：3320 cm²/g、B：3310 cm²/gであった。

石灰石微粉末は、平均粒径：13.0 μm、ブレン比表面積：4450 cm²/gのものを使用した。

PCは、市販のものを使用した。推定されるPCの化学構造を図-1に示す。固形分濃度は16.0%であった。

2.2 検討項目

(1)ペーストフロー JASS 15 M-103「セルフレベリング材の品質基準」に準じてペーストフローを測定し、流動性を評価した。セメントペーストは、水セメント比を26%、PC添加量をセメント重量の1.5%とし、ホバート型ミキサーにより3分間練り混ぜ作成した。PCは練り水と同時に添加した。練り上がり直後を基点として、60分までの経時変化を測定した。試験温度は5、20および35℃とした。石灰石微粉末ペーストについても同様にフローの経時変化を測定した。石灰石微粉末ペーストの組成は、

表-1 セメントの性質

	化学成分 (%)							半水/ 2水
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
A	21.8	5.4	2.9	64.5	0.25	0.42	2.1	0.86
B	22.1	5.3	2.7	65.0	0.22	0.32	1.9	2.29

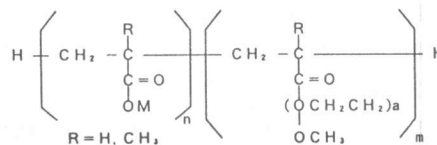


図-1 推定されるPCの化学構造

水粉体比20%、PC添加量を石灰石微粉末重量の1.0%、イオン交換水を使用し、ホバート型ミキサーにより3分間練り混ぜ作成した。

(2)PC吸着量 (1)において調整したセメントペーストの液相部を遠心分離(7000rpm, 2分)により抽出し、全有機炭素計により残存PC量を測定し、添加量との差を求め吸着量とした。

(3)硫酸イオン濃度 上記ペーストより遠心分離により液相部を抽出し、イオンクロマトグラフィーにより測定した。

3. 結果と考察

3.1 PC添加セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響

セメントAを使用したセメントペーストのフローの経時変化を図-2に示す。温度条件により流動性は異なっており、15分以前にその傾向が顕著にみられた。20℃の場合、練り上がり直後から5分にかけてわずかにフロー値が増加するが、その後15分にかけて緩やかに低下し、15分以降は安定した。35℃の場合、20℃に比べ練り上がり直後のフロー値は高いが、15分にかけて低下し、15分以降は20℃と同様のフロー値となり安定した。5℃の場合、20℃に比べ練り上がり直後のフロー値は大きく低下しているが、その後急激に増加し、15分以降は20℃同様のフロー値となり安定した。

セメントBを使用したセメントペーストの

フローの経時変化を図-3に示す。セメントAと同様に、温度条件により流動性が変化しているが、その傾向はセメントAの場合と異なっている。20℃の場合、練り上がり直後のフロー値は低い傾向にあるが、5分にかけて増加しその後は安定した。35℃の場合、練り上がり直後のフロー値は20℃に比べ高くなり、その後は緩やかに低下する傾向にあるが、60分まで大きな変化はない。5℃の場合、練り上がり直後のフロー値は20℃とほぼ同等であるが、5分にかけてさらに低下し、その後、10分にかけて急激に増加し安定した。

以上より、いずれのセメントを使用した場合も、低温になるほど初期の流動性が低く、その後の経時増加が大きくなることがわかった。また、セメント中の半水/2水セッコウ比が高い場合は、20℃においても流動性の経時増加が大きくなる傾向にあった。

3.2 PC吸着層に及ぼす温度の影響

PCを構成するポリマーの大きさ、形状等が温度により変化すれば、PC吸着層厚が変化し粒子の分散効果も変化するものと考えられる。つまり、温度によりPC吸着層厚が変化しているのであれば、セメント以外の粉末を用いた場合も、温度によりPCによる粉末の分散効果も変化するものと推測される。ここでは、水和活性の低い石灰石微粉末ペーストを用いてPCによる粒子の分散効果の温度依存性を検討した。

図-4に石灰石微粉末ペーストの経時変化を示す。温度による流動性の変化は認められず、時間の経過にともなう変化もほとんどない。5~35℃の範囲においては、PC吸着層厚は温度の影響を受けず、PCによる粒子の分散効果も変化していないものと考えられる。しかしながら、セメントペーストにおいては温度により大きく流動性が変化していることから、PC吸着層厚が、温度変化そのものではなく、温度によるセメントの水和性状の変化の影響を受け変化し、その結果としてセメント粒子の分散効果が変化したものと推測された。

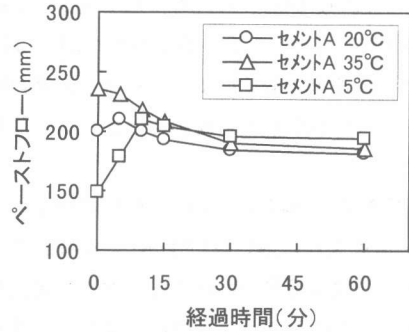


図-2 ペーストフローの経時変化

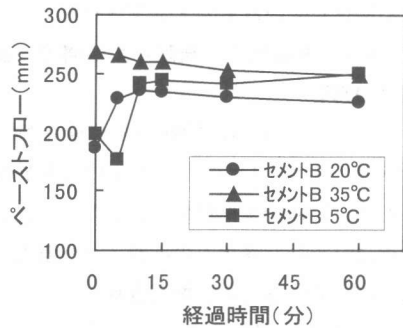


図-3 ペーストフローの経時変化

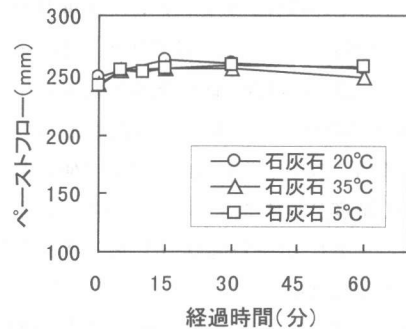


図-4 石灰石微粉末ペーストフローの経時変化

3.3 PC吸着量に及ぼす温度の影響

PC吸着量の経時変化を図-5および図-6に示す。いずれの温度の場合も、時間の経過にともなうPC吸着量の変化は小さい。初期の流動性が低く、経時変化も大きい5℃の場合も、20℃および35℃に比べ吸着量が少なくなる傾向にあるが、いずれの時点においても吸着量はほぼ一定であり、流動性の経時変化に対応して

いない。PC 吸着量とペーストフローの関係を図-7に示した。両者の間に明確な関係は認められず、温度の変化によるペーストの流動性の変化を PC 吸着量から説明できないものと考えられた。

PC 吸着量の経時変化はほとんど認められないが、温度条件の違い及び半水/2水セッコウ比の違いにより流動性が経時的に大きく変化していることから、何らかの要因により PC 吸着層厚が変化し、結果として PC による粒子の分散効果に変化しているものと推測された。

3.4 ペースト液相中の硫酸イオン濃度及ぼす温度の影響

セメントペーストの流動性の温度変化は、セメント中の半水/2水セッコウ比により異なっていること、経時変化が大きいことから、温度の変化にともなう液相中の硫酸イオン濃度の変化に依存しているものと推測された⁷⁾。

セメントAを使用したセメントペーストの液相中の硫酸イオン濃度の経時変化を図-8に示す。20℃の場合、5分にかけて濃度がわずかに低下するが10分にかけて増加しその後は安定した。35℃の場合、練り上がり直後から15分にかけて緩やかに増加しその後安定した。5℃の場合、20℃および35℃に比べ練り上がり直後の濃度が非常に高くなっているが、その後急激に低下し15分以降は20℃および35℃とほぼ同等となった。

セメントBの場合の硫酸イオン濃度の経時変化を図-9に示す。温度により硫酸イオン濃度が変化しているが、変化の傾向がセメントBの場合とは異なっている。20℃の場合、練り上がり直後の濃度が高いが、5分にかけて急激に低下しその後は安定した。35℃の場合、練り上がり直後の濃度が20℃に比べ低くなり、その後の変化も緩やかであった。5℃の場合、練り上がり直後の濃度が20℃に比べ増加し、5分にかけてさらに増加した。その後は10分にかけて急激に低下し20℃および35℃と同等なり安定した。20℃および5℃における練り上が

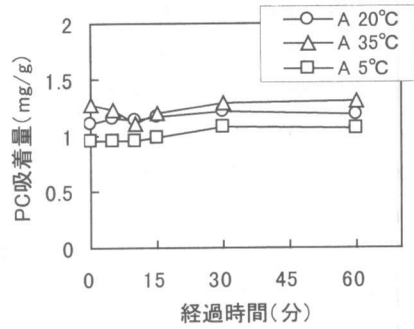


図-5 PC 吸着量の経時変化

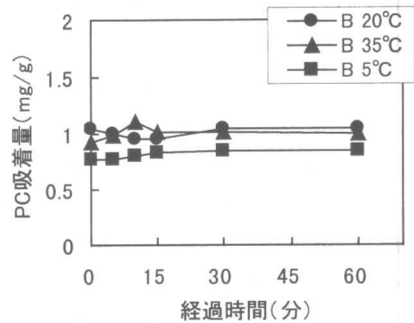


図-6 PC 吸着量の経時変化

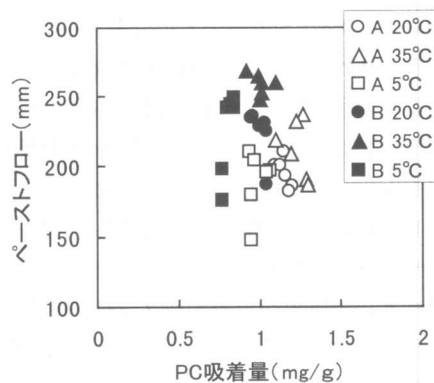


図-7 PC 吸着量とペーストフロー

り直後から15分にかけての硫酸イオン濃度の変化はセメントAに比べ大きい傾向にあった。

セッコウの溶解度は温度により異なることが知られており¹⁰⁾、5~35℃の範囲においては特に半水セッコウの溶解度の変化が大きい。半水セッコウの溶解度は低温になるほど高くなり、20℃以下の領域においては温度の低下にと

もない急激に溶解度が高まる。つまり、5℃においては、半水セッコウから溶出する硫酸イオンが20℃および35℃に比べ増加するために、練り上がり直後の硫酸イオン濃度が高まったものと推測される。また、半水セッコウから溶出した硫酸イオン濃度は、過飽和に達し2水セッコウとして析出するために¹¹⁾、15分にかけて濃度が低下したものと推測される。なお、15分以降の硫酸イオン濃度は、セメントAに比べセメントBの方が低い傾向にあった。これは、セメント中の硫酸アルカリから溶出する硫酸イオン量の違いによると考えられる。

3.5 PCによるセメント粒子の分散効果に及ぼす温度の影響

温度による硫酸イオン濃度の変化は、フロー値の変化の傾向とよく対応しており、硫酸イオン濃度が増加するとフロー値が低下し、濃度が低下するとフロー値が増加している。硫酸イオン濃度とペーストフローの関係を図-10に示した。硫酸イオン濃度とペーストフローの間には相関性が認められ、硫酸イオン濃度の増加にともないフロー値が低下した。硫酸イオン濃度の増加にともないPC吸着層厚が減少し、PCによる粒子の分散効果が低減し流動性が低下したものと考えられる^{6), 7)}。

以上より、PCによるセメント粒子の分散効果の温度による変化は、硫酸イオン濃度の温度変化に依存しており、硫酸イオン濃度の変化にともないPC吸着層厚が変化し、セメント粒子の分散効果が変化しているものと考えられる。硫酸イオン濃度の温度変化はセッコウの溶解度の温度変化に起因すると推測されることから、PCによるセメント粒子の分散効果の温度による変化は、溶解度の温度変化が大きい半水セッコウの影響を強く受けるものと考えられる。今回得られた流動性の温度変化は名和ら⁹⁾の報告と類似しており、名和らの検討においても硫酸イオン濃度の温度変化がセメント粒子の分散効果の変化の一因になっていると考えられる。

セッコウはセメントの初期水和性状に影響

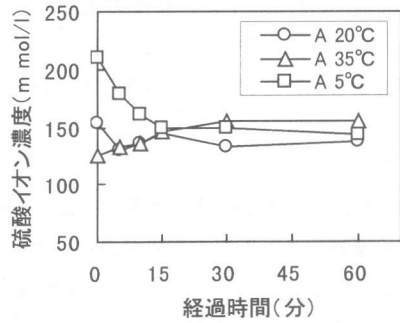


図-8 硫酸イオン濃度の経時変化

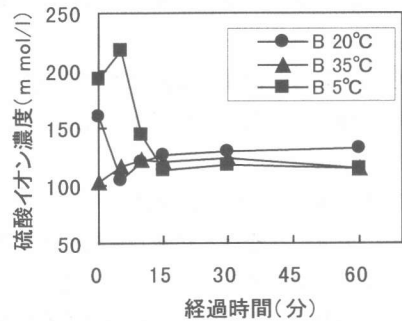


図-9 硫酸イオン濃度の経時変化

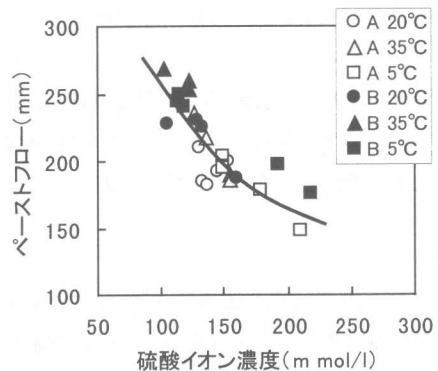


図-10 硫酸イオン濃度とペーストフロー

を及ぼし、流動性に影響を与えるエトリンガイトの生成に大きく関与している。そのため、温度変化による初期の水和生成物の変化からセッコウが流動性に影響を及ぼすことも予想されるが、エトリンガイト生成量がPC添加セメントペーストの流動性に大きな影響を及ぼさないことから⁷⁾、上述のようにセッコウ溶解度の温度

変化にともなう硫酸イオン濃度の変化が、PCによるセメント粒子の分散効果の温度依存性に大きな影響を及ぼしているものと推測される。

4. まとめ

PCによる粒子の分散効果に及ぼす温度の影響について検討し、以下の結果が得られた。

(1) PCを添加したセメントペーストの流動性は温度の影響を受け、特に低温時の流動性の変化が大きくなった。温度の変化にともなう流動性の変化は、セメント中の半水セッコウ量が多い場合に顕著であった。

(2) PC吸着量は、温度の変化により若干変化するが、流動性の変化との相関性は認められなかった。

(3) 液相中の硫酸イオン濃度は温度の影響を強く受け、低温になるほど初期の硫酸イオン濃度が高くなり、経時低下も大きくなった。この傾向は、半水セッコウ量が多い場合に顕著であった。セッコウの溶解度の温度変化に対応して、硫酸イオン濃度が変化したものと考えられる。

(4) 温度による流動性の変化は硫酸イオン濃度の変化に良く対応していることから、PCによるセメント粒子の分散効果の温度依存性は、硫酸イオン濃度の変化にともなうPC吸着層厚の変化を主要因とするものと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、東京工業大学工学部無機材料工学科の坂井悦郎助教授に貴重な御助言を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) K. Yoshioka et al.: Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, J. American Ceramic Society, Vol. 80, pp. 2667-2671, 1997. 10
- 2) 山口修ほか: 各種の減水剤を添加したペースト及びモルタルの流動性, セメント・コン

クリート, No. 588, pp. 13-19, 1996. 2

- 3) 大野晃, 山本貴憲: ポリカルボン酸系混和剤添加時の各種セメントペーストの流動特性, セメント・コンクリート論文集, No. 51, pp. 258-263, 1997. 12
- 4) 山田一夫ほか: 混和剤の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動化機構, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20-2, pp. 73-78, 1998. 9
- 5) 根岸久美ほか: ポリカルボン酸系高性能AE減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 152-157, 1998. 12
- 6) 加藤弘義ほか: 高性能AE減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No. 51, pp. 264-269, 1997. 12
- 7) 加藤弘義, 吉岡一弘: ポリカルボン酸系高性能AE減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 144-151, 1998. 12
- 8) 例えば 宇山征夫ほか: 低熱ポルトランドセメントで高流動コンクリートを20万 m^3 , セメント・コンクリート, No. 619, pp. 10-17, 1998. 12
- 9) 名和豊春, 一坊寺英夫: 高性能AE減水剤添加セメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20-2, pp. 79-84, 1998. 9
- 10) 無機マテリアル学会編: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, pp. 143-145, 1995. 11
- 11) H. Uchikawa et al.: Influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ and $CaSO_4$ on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp. 645-656, 1984. 9