

論文 高性能 AE 減水剤の分散能力を表す二つの作用パラメータ：
限界添加量と分散効率、およびその経時変化

山田一夫^{*1}, 小川彰一^{*2}, 羽原俊祐^{*3}

要旨：キャラクターの大きく異なるセメントに対する種々の高性能（AE）減水剤の分散能力を表すには、流動性増加に必要な最低添加量である限界添加量、ならびに減水剤添加量当りの流動性増分である分散効率という二つのパラメータを用いることが適当である。この二つのパラメータは、それぞれ従来から指摘されてきた C_3A 量などに関連するセメントの初期水和活性と液相中の硫酸イオン濃度に対応しており、経時変化などの機構解析にも役立つことを示した。

キーワード：高性能 AE 減水剤, 限界添加量, 分散効率, 水和活性, 硫酸イオン濃度, 流動性

1. はじめに

欧州セメント規格（EN197）が成立する可能性が高く¹⁾、この規格が国際規格（ISO）となり、JIS も ISO に整合化されると予想される。このことは、従来は用いられなかった多様な混合セメントの使用が可能になることを示している。

一方、コンクリートの設計が性能照査型に移行することも、コンクリートの品質確認を前提に多様な材料が使用可能になることを意味する。コンクリートの品質は、施工に関する流動性、構造上重要な強度、さらに機能の経時変化を示す耐久性からなる。

多様な材料を用いる時はこれらの観点から検討が必要であるが、特に流動性に関しては従来から使用材料や環境条件により意図しない挙動を示す場合もあり、相性問題として認識されている²⁾。使用材料、例えばセメントに限っていてもその種類、製造工場、製造ロットなどによって流動性は変化する可能性があり、さらに練り混ぜ条件や環境によっても流動性は変動する。

コンクリート材料としてセメントが多様化した場合について、強度や耐久性に関しては実用

化が先行している欧州のデータが参考になる³⁾。しかし、流動性に関しては、日本ではポリカルボン酸系減水剤（PC）が汎用生コンとしても使用されているが、欧州では PC を用いた例は少ない。一方、日本でのセメントと減水剤の作用機構の研究は比較的狭い組成範囲の材料で行われている場合が多く、多様化する可能性があるセメントに対する種々の減水剤の分散能力を統一的に表す方法がない。筆者らは多様なセメントと種々の高性能（AE）減水剤（SP）を組み合わせた場合について SP によるセメントの分散能力を表現するため、限界添加量と分散効率という二つのパラメータを提案してきた（図-1）⁴⁾。

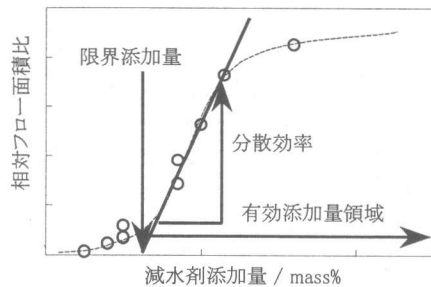


図-1 限界添加量と分散効率⁴⁾

*1 太平洋セメント(株)佐倉研究所セメント化学グループ主任研究員 工博（正会員）

*2 太平洋セメント(株)佐倉研究所コンクリート混和剤グループ主任研究員（正会員）

*3 太平洋セメント(株)佐倉研究所テクノロジーマネジメントグループマネージャー工博（正会員）

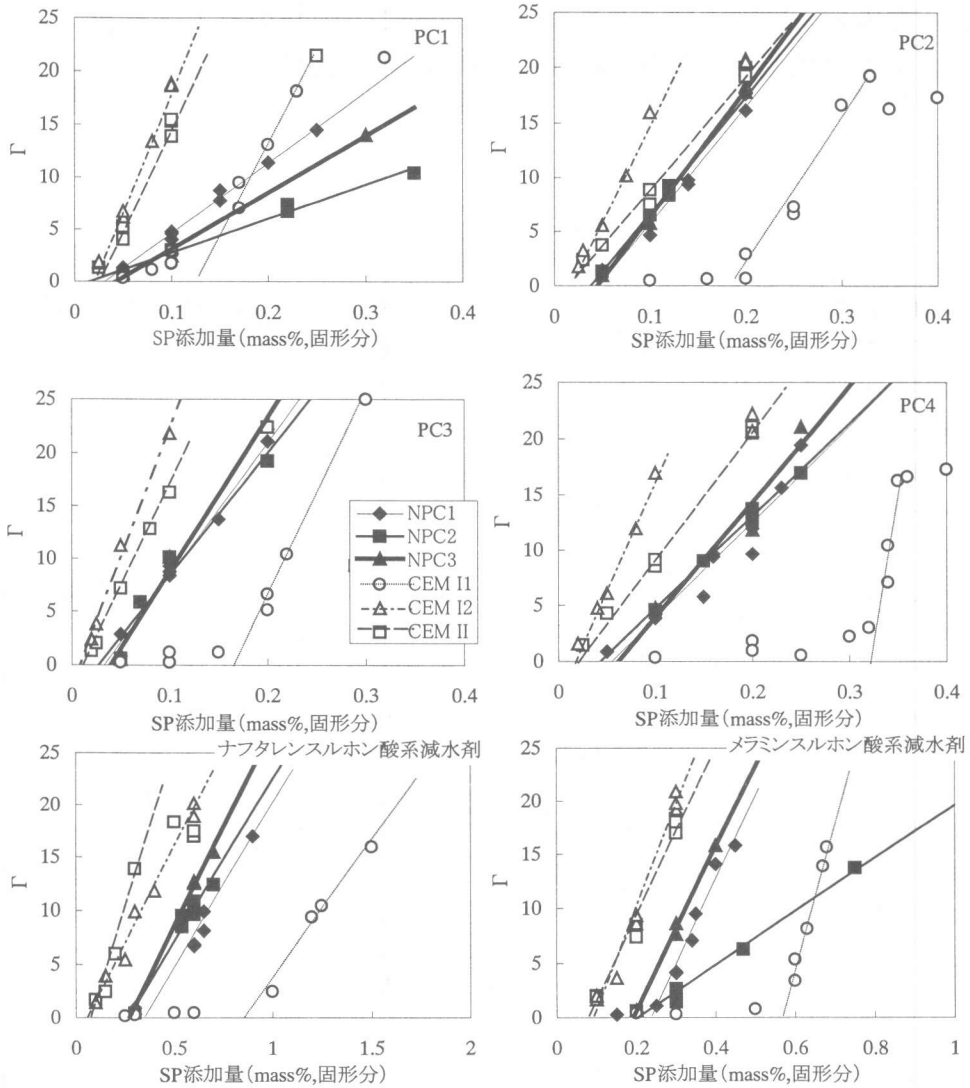


図-2 減水剤とセメントの組み合わせによるペーストの流動性⁴⁾

表-1 セメントキャラクター⁴⁾より抜粋

セメント		CEM I1	CEM I2	CEM II	NPC1	NPC2	NPC3
ブレン比表面積	m ² /g	0.334	0.367	0.479	0.320	0.344	0.316
C ₃ S	mass%	52.2	67.0	46.1	57.8	59.5	48.4
C ₂ S	mass%	18.9	15.2	6.0	16.4	14.5	25.5
C ₃ A	mass%	12.9	4.3	8.7	8.5	7.8	8.8
C ₄ AF	mass%	6.4	6.1	4.9	8.5	8.8	9.4
CaSO ₄ ·2H ₂ O	mass%	1.8	1.2	2.7	0.0	0.0	0.0
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	mass%	1.5	0.9	0.5	1.49	2.0	2.5
CaCO ₃	mass%	2.0	1.5	26.5	2.8	3.2	1.3
R ⁺	mass%	0.056	0.078	0.054	0.197	0.251	0.213
初期水和熱(0-30分)	J/g	19.0	3.0	1.3	13.5	11.8	13.0

R⁺: W/C=0.4のペーストをホバートミキサにより3分間練り混ぜ、液相部分を遠心分離し、Na⁺とK⁺を原子吸光にて測定した。NPC: 日本製普通ポルトランドセメント。CEM: フランス製ポルトランドセメント(I, IIの分類は欧州セメント規格 ENV197による)

SPの作用機構解析のために従来は一定SP添加量での流動性の高低を比較してきた。本報ではこれまで検討してきた種々の因子の影響について、上記の二つのパラメータにより再考察し、SP添加量と流動性の関係に捕らえなおすことでSPの分散能力の再整理を試みた。

2. 限界添加量と分散効率

2.1 定義

市販の種々のセメントとSPの組み合わせにおいて、セメントペーストの流動性（相対フロー面積比、 Γ ）に及ぼすSPの添加効果を調べた（図-2）。セメントとSPの組み合わせ毎に Γ の変化の様子は異なるが、何れの場合もSPの一定添加量までは流動性が変化しない領域があり、それ以上のSP添加量では Γ はSP添加量に比例して増加する。この関係を概念化して、図-1のようにまとめ、SP添加量に比例的に Γ が変化する領域を有効添加量領域、その傾きを分散効率、この直線がX軸と交わる点を限界添加量と定義した。さらに多量のSP添加では Γ は飽和に達する。通常、SPは添加量を変化させることで流動性を制御できる範囲で 사용되는場合が多いので、多くの場合は限界添加量と分散効率という二つのパラメータを用いることでSPの挙動を的確に表現できると考えられる。

2.2 セメントキャラクターとの関連

次にこれらのパラメータ、限界添加量と分散効率とセメントキャラクター（表-1）との相関分析を行った。4種類のPCに関する結果を示す。限界添加量とセメント中の C_3A 量が正の相関を（図-3）、初期水和熱量がさらに高い正の相関を示した（図-4）。分散効率は可溶性アルカリ量と負の相関を示した（図-5）。これらのキャラクターはこれまでの検討からもPCの分散能力に影響を及ぼすことが分っていた要因である^{5,6,7}が、上記の二つのパラメータと対応することが分った。この関係を概念的に示すと図-6のようになり、可溶性アルカリ量と分散効率、初期水和活性と限界添加量の対応関係を理解できる。

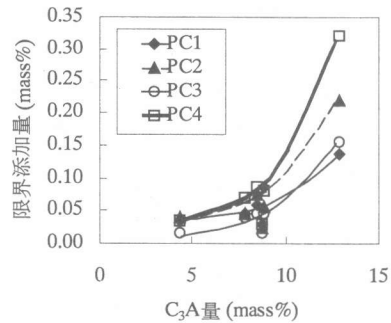


図-3 C_3A 量と限界添加量の関係

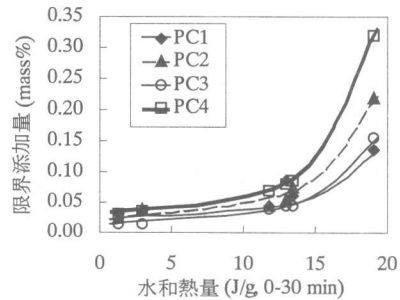


図-4 初期水和活性と限界添加量の関係

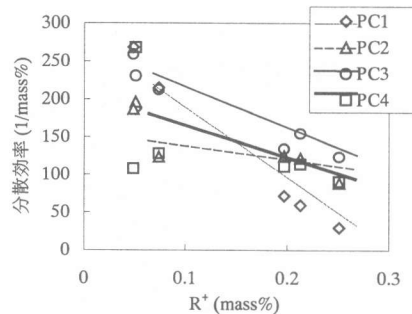


図-5 可溶性アルカリ量と分散効率の関係

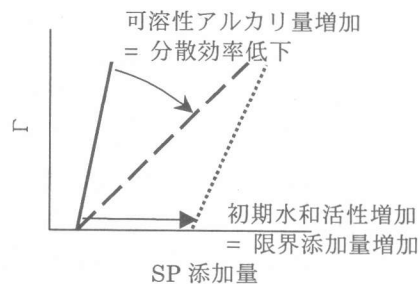


図-6 分散効率と限界添加量に及ぼす可溶性アルカリ量と初期水和活性の影響の概念図

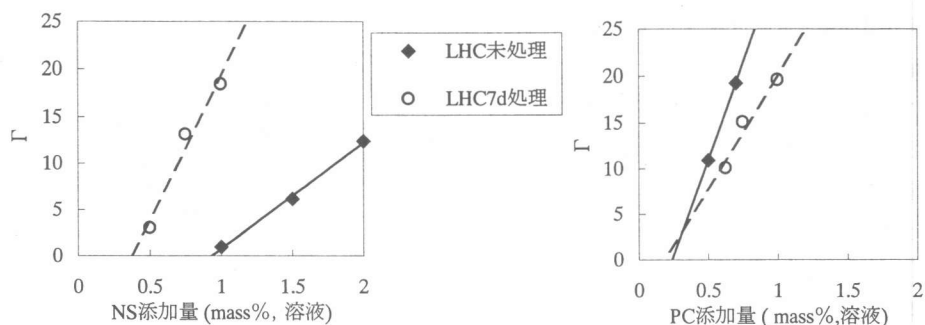


図-7 SP 添加量と Γ の関係に及ぼすセメントの初期水和活性の影響

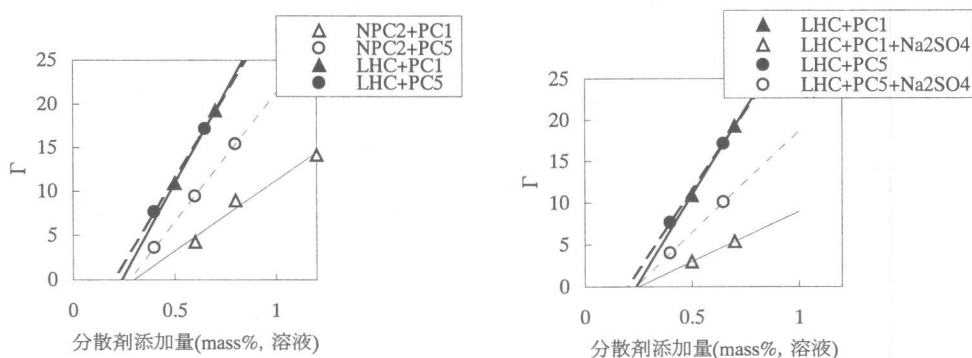


図-8 SP 添加量と Γ の関係に及ぼす硫酸アルカリ量の影響

2.3 初期水和活性の影響

セメントの初期水和活性は限界添加量と正の相関を持ち、セメント中の可溶性アルカリ量は分散効率と負の相関を持つことを示した。これらの関係について、積極的にセメントキャラクターを変化させることで検証した。

初期水和活性の影響については、セメントを湿润雰囲気暴露し⁸⁾、 Γ への影響を調べた。既報では一定 SP 添加量のペーストの流動性の変化を議論していたが、ここでは未処理と処理時間7日のセメントペーストについて、SP 添加量と Γ との関係を調べた。その結果を図-7に示す。ナフタレン系減水剤：NS (図-7左)では暴露処理により限界添加量が1/2程度に減少し、分散効率がより高くなった。NSは初期水和物に取りこまれる性質があると考えられている¹⁰⁾。初期水和物の生成が抑制されることによる初期水和物への取り込まれ量の減少が限界添加量の減少の原因と考えられる。分散効率の増加は、水和初期に生成する水和物量が減少することで

SPが吸着する固相の比表面積の増加率が減少し、SP添加量一定で考えると比表面積当りに吸着できるSP量が増加するため粒子分散により効率的に寄与できるようになったと推定できる。

PC (図-7右)に関しては、もともと限界添加量が少ないためか、限界添加量は暴露処理によりわずかに減少したのみであった。分散効率は暴露処理によりやや低くなった。この原因については、暴露処理によりペースト液相中の硫酸イオン濃度が増加するため、PCの分散能力が低下したと考えることができる。

2.4 可溶性アルカリ量の影響

セメント中の可溶性アルカリ量の影響については、市販の硫酸アルカリ量が異なる2種類のセメント (表-1のNPC2、および高ビーライト系低熱セメント(LHC, $R^+ : 0.08 \text{mass\%}$))と2種類のPC(PC1, PC5)を用い、PC添加量と Γ の関係を調べた (図-8左)。この結果、いずれのPCでもLHCでは同じ限界添加量と分散効率を示したが、NPC2では限界添加量はわずかに増

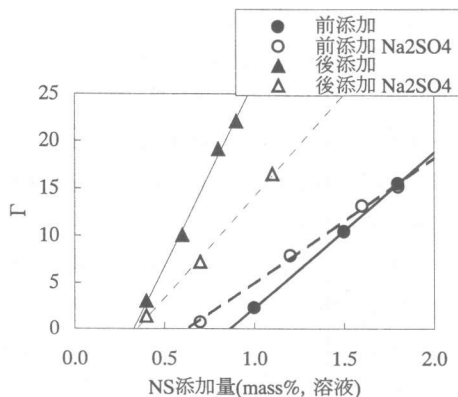


図-9 NS 添加ペーストの流動性に及ぼす可溶性アルカリ量の効果

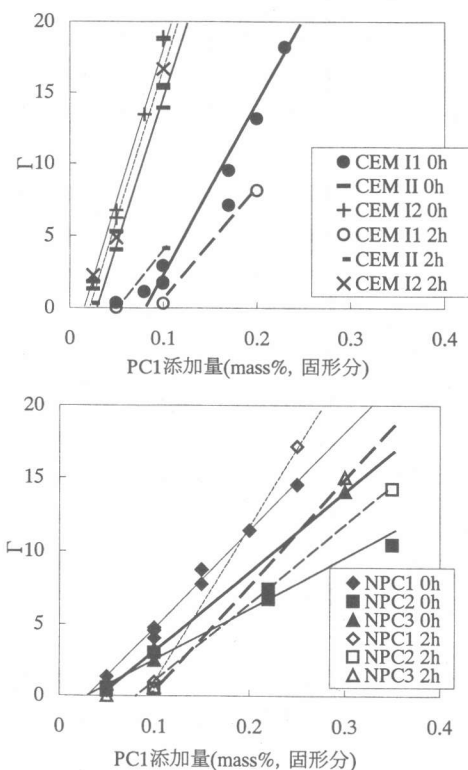


図-10 限界添加量と分散効率の経時変化

加したのみであったが、分散効率は大きく減少した。低下の程度は PC の種類により異なり、PC1 では約 30%の減少であったが PC2 では約 70%の減少であった。NPC2 と LHC の違いは可溶性アルカリ量の差であると考え、セメント 1kg に対し 30mmol (0.43mass%) の Na_2SO_4 を添

加し、PC 添加量と Γ の関係を調べた (図-8 右)。この結果、 Na_2SO_4 の添加により限界添加量はほとんど変化せず、分散効率がいずれの PC の場合にも低下した。低下の程度は NPC2 と LHC の差の場合と同様に、PC1 では小さく、PC2 では大きなものであった。この結果から考えると、LHC と NPC2 の Γ の差はセメント中の硫酸アルカリ量に起因するものであったと推定できる。

NS に対する Na_2SO_4 の効果を図-9 に示す。NS を練り混ぜ水に添加 (前添加) した場合には、 Na_2SO_4 は限界添加量を低下させる一方で、分散効率を低下させる結果となった。NS を練り混ぜたペースト(材齢 5 分)に添加 (後添加) した場合には、 Na_2SO_4 添加の有無によらず、限界添加量が減少し、分散効率が増加した。NS を後添加した場合に関する、 Na_2SO_4 の添加 (練り混ぜ水に添加) 効果は、PC の場合と同様に限界添加量には影響しないが、分散効率が低下した。これは PC 同様に液相中の硫酸イオン濃度が増加することで NS のセメントに対する吸着が阻害されたことによると考えられる¹¹⁾。

3. 流動性の経時変化

図-10 に SP 添加量と Γ の関係において、流動性の経時変化を示す。用いた材料は図-2 の PC1 に対応したものである。一般に、PC は流動性の経時変化が少なく、NS はそれが大きいとされる。図-10 下の国内の NPC については、PC であっても SP 添加量が少量である場合には、流動性は経時的に減少するが、一定添加量以上では流動性は経時的に増加することが分る。また、その傾向は可溶性アルカリ量が多い NPC1~3 において顕著である。データが少ないものの可溶性アルカリ量が少ない CEM I1, CEM I2, CEM II では添加量による流動性経時変化の差は見られないようであった。SP 添加量と Γ の関係で表現するならば、可溶性アルカリ量が多いセメントでは経時的に限界添加量が増加し、分散効率も増加するような変化を示す。一方、可溶性アルカリ量が少ないセメントでは分散効率はあま

り変化せず、限界添加量のみが増加する。

石灰石混合セメントである CEM II では初期の流動性は低 C₃A の CEM I2 と同程度であるが、経時的な流動性の低下は大きくなった。これらの現象の作用機構解析には、SP の水和物比表面積当りの吸着量と液相に残存する SP 量などを解析する必要があると予測される。

4. まとめ

SP によるセメント粒子の分散能力を表すパラメータとして限界添加量と分散効率を考える必要があることを示した。これらのパラメータはセメントキャラクターとの関連が深く、減水剤の作用機構を反映したものであると考えられた。

この二つのパラメータを用いることで、SP 添加量一定条件下での流動性の高低を議論していた場合に比較し、種々の現象をよりの確に表現できることを示した。

- (1) セメントの初期水和活性の低下は、限界添加量の減少をもたらす。NS の場合には吸着する初期水和物表面積が減少することで、分散効率の増加を伴った。PC の場合には分散効率の低下を伴った。
- (2) セメント中の可溶性アルカリ量（硫酸アルカリ量）の影響は、硫酸アルカリが多い場合、PC では限界添加量は変化しなかったが、分散効率が低下した。NS では限界添加量が低下し、分散効率も低下した。
- (3) PC 添加ペーストの流動性の経時変化は、可溶性アルカリ量が比較的多いセメントでは、限界添加量の増加と分散効率の増加と表現できた。

参考文献

- 1) 後藤孝治, 羽原俊祐: セメント規格の国際化 欧州規格の概要と方向性, セメント・コンクリート, No.631, pp.1-8, 1999
- 2) Hanchara, S. and Yamada, K.: Interaction between cement and chemical admixture from the points of

cement hydration, admixture adsorption and paste rheology, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 8, pp.1159-1165, 1999

- 3) 例えば, Swamy, R.N.(ed): Special issue on Portland limestone cement, Cement and Concrete Composite, Vol.21, No.2, 1999
- 4) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人: 高性能 AE 減水剤の作用機構における二つの作用パラメータ-限界添加量と分散効力-, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.3, pp.61-68, 1999
- 5) 名和豊春: 分散剤を用いたモルタルの流動性及びセメントのキャラクターの影響, 東京工業大学博士論文, 1992
- 6) 山口修, 中島裕, 菅谷秀幸, 高橋真理: 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・コンクリート論文集, No.49, pp.216-221, 1995
- 7) 大野晃, 中村昌士: ポリカルボン酸系混和剤の高ピーライト系セメントに対する吸着挙動, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.892-897, 1996
- 8) 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: ナフタレン系混和剤を添加したセメントペーストの流動性及びセメントの鮮度(風化度)の影響, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.130-137, 1998
- 9) 山田一夫, 羽原俊祐, 松久真人: 混和剤の吸着挙動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, No.2, pp73-78, 1998
- 10) 中島裕, 根岸久美, 後藤孝治: セメント中の石こうの形態が高性能減水剤添加時の初期水和に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.288-293, 1997
- 11) Yamada, K, Ogawa, S. and Hanchara, S.: Working mechanism of poly-beta-naphthalene sulfonate and polycarboxylate superplasticizer types from the point of cement paste characters, 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (in submission)