

論文 セメントのキャラクターがβ-ナフタレンスルホン酸系または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性に及ぼす影響

松久真人^{*1}, 山田一夫^{*2}, 石森正樹^{*3}, 金田由久^{*4}

要旨: セメントと有機混和剤との組み合わせによるコンクリートの流動性に関する相性問題を解析するため, β-ナフタレンスルホン酸系とポリカルボン酸系の混和剤を添加したセメントペーストの流動性がセメントの何れのキャラクターに影響されるのか, 産出工場が異なる普通セメントを用いて検討した。セメントのキャラクターと流動性を重回帰分析すると, ポリカルボン酸系混和剤添加ペーストの流動性は混和剤の添加量によらずセメント中の可溶性アルカリ量に高い負の相関を示し, ナフタレンスルホン酸系混和剤では, 低添加量では BET 比表面積に正の相関, 高添加量では半水石膏量と可溶性アルカリ量に正の相関を示した。

キーワード: ポリカルボン酸系混和剤, ナフタレンスルホン酸系混和剤, セメントペースト, 流動性

1. はじめに

高性能 AE 減水剤などセメント分散剤 (以下混和剤と略す) を用いたコンクリートの流動性は異なるセメントを用いると大きく変動することが知られている。一般にこのような現象は相性と呼ばれている。その要因として, セメントの種類, 産出工場, 製造ロット, 保存状態などによる変動, セメントの熱履歴, 粒度分布, 化学成分, 鉱物組成, 保存状態などがあげられる。

既往の研究においても, セメントに起因する相性問題についていくつかの報告がある^{1, 2, 3)}。

β-ナフタレンスルホン酸系混和剤では, セメント中の間隙質の量及び反応性やフリーライム量により分散効果が変化することが報告されている^{4, 5)}。ポリカルボン酸系混和剤では, セメントの様々なキャラクターとの相関が報告されている^{6, 7)}。

しかし, セメントと混和剤の相性現象を支配する要因を完全に特定できておらず, これまでの知見を生かした, より詳しい実験的検討が相

性現象の解明には必要である。

本報告では, 産出工場が異なる 8 種の普通セメントを用い, セメントの物理的, 化学的なキャラクターを種々の方法により解析し, β-ナフタレンスルホン酸系混和剤または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性における, 流動性とセメントのキャラクターの相関について検討を行った。混和剤の有無, 種類の違い, 添加量, 練混ぜ後の経過時間の影響について特に着目した。

2. 実験

2.1 材料

セメントとして, 産出工場が異なる 8 種類の市販の普通ポルトランドセメントを使用した。混和剤として, 市販のβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (ナフタレンスルホン酸系, 固形分濃度 40%), 分子構造中にスルホン基とポリエチレングリコール側鎖を有する市販ポリ

*1 秩父小野田 (株) 中央研究所開発第 6 グループ研究員 工修 (正会員)

*2 秩父小野田 (株) 中央研究所基礎第 1 グループ研究員 理修 (正会員)

*3 秩父小野田 (株) 中央研究所開発第 6 グループ研究員 工修

*4 秩父小野田 (株) 中央研究所開発第 6 グループ研究員 工

固形分濃度 28%) を使用した。

2.2 セメントのキャラクタリゼーション

セメントのキャラクタリゼーション項目を、表-1 に示す。相性問題をセメントの粉体としての物理的キャラクターと化学成分等の化学的キャラクターの観点から評価した。

(1) 物理的キャラクター

各物理的キャラクターは表-1 に示す方法を用いて測定を行った。

(2) 化学的キャラクター

セメント混和剤は間隙質に選択的に吸着されること、液相中のイオン濃度により分散性が変化することが知られている。また、 C_3A や C_4AF などの間隙質はセメント中の Na や Mg の含有量の影響を受け、セメント構成鉱物の鉱物組成が変化することが知られている。

そこで、通常の化学分析に加え、サリチル酸-メタノール法⁷⁾により間隙質を分離し、X 線回折法(XRD, $Cu-K\alpha$, 45kV200mA, $1^\circ/\text{min}$)により立方晶 C_3A , 斜方晶 C_3A , C_4AF の 3 種類の相対強度を測定した。その際、相対強度は XRD 装置付属のピーク分離ソフトを用いピーク分離を行い求めた。

石膏については、二水、半水石膏量を表-1 に記載した方法により定量した。

液相中のイオン濃度の効果を考慮するために、練混ぜ時にセメントから溶解してくる可溶性成分を想定し以下の可溶性成分の測定も実施した。測定は、セメントを 100 倍重量の水中で攪拌し、ろ過後、ろ液中の K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} を表-1 の方法にて測定した。

2.3 流動性の評価

流動性は、セメントペーストのフローにより評価した。実験水準を表-2 に示す。練混ぜはホバートミキサーを用い、所定量の混和剤と水とセメント 1kg を添加した後、低速 1 分、掻き落し後高速 3 分で行った。

フローの測定は、練混ぜ後直ちに JASS15M-103 に準拠して行った。ペーストフローから直角二方向の直径の平均値を求め、式 (1) よりフ

表-1 セメントのキャラクタリゼーション項目

物理的キャラクター	方法
充填密度	粉体特性評価装置
比表面積	BET 法, ブレーン法
粒度分布 (ロジンラムラーの n 値)	レーザー回折法 (Sierus)
粒径 (平均, 10%, 90% 粒径)	
化学的キャラクター	方法
Si, Ca, Al, Fe, Mg	湿式化学分析
Na, K, SO_3 , Cl, f-CaO	
石膏量	走査型示差熱分析+XRD
水酸化カルシウム量	走査型示差熱分析
間隙質量	サリチル酸処理+XRD
可溶性成分 (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-})	原子吸光, ICP, イオンクロマト

表-2 ペースト流動性試験配合

混和剤		
種類	添加量: C×% (固形分換算)	W/C
無添加		40
ナフレンスルホン酸系	0.3, 0.6, 0.8	30
ホリカルボン酸系	0.1, 0.2, 0.6	30

ロー面積比 Γ_p を計算した⁸⁾。

$$\Gamma_p = [(F_p - F_0) / F_0]^2 \quad (1)$$

ここに、 Γ_p : ペーストのフロー面積比

F_p : ペーストのフロー値 (mm)

F_0 : フローコーンの底面径 (50mm)

2.4 重回帰分析

セメントのキャラクターとペーストの流動性の相関を調べるため、流動性を混和剤種類、添加量、練混ぜ後の経過の観点から層別し、各々キャラクターを説明変数とした重回帰分析を実施した。作用因子の寄与を評価するため、二重自由度調整済み寄与率 (データ数が少ないため見かけ上寄与率が大きくなることを自由度で調整した値)、分散比、偏回帰係数を表示した。

3. 結果及び考察

3.1 セメントペーストの流動性

図-1~3 は、セメントの違いによる混和剤添加量と流動性の関連を示した図であるが、ここ

では特にセメント 8 種類の内, 4 種類のデータのみ記述した。

(1) セメントの違いによる流動性のばらつき
セメントの違いにより流動性はばらつくが, 混和剤を添加した場合, その種類によりばらつきの程度は異なった。

混和剤無添加のフロー面積比の変動係数は 17.0%であり, 0.6wt%の混和剤を添加した場合は, ポリカルボン酸系は 66.2%, ナフタレンスルホン酸系は 32.5%であった。

混和剤無添加では, セメントの違いによる流動性のばらつきは小さかった。

混和剤無添加の場合と水セメント比が異なっているため厳密に比較はできないが, 混和剤を添加すると, その添加量の増加に伴い, セメントの違いによる流動性のばらつきは大きくなった。特にポリカルボン酸系を用いた場合に大き

な流動性のばらつきが見られた。

(2) セメントの違いと混和剤の相性

図-2, 図-3 から添加量とフロー面積比は, 試験の範囲では直線的な関係であった。ポリカルボン酸系では, いずれのセメントにおいても,

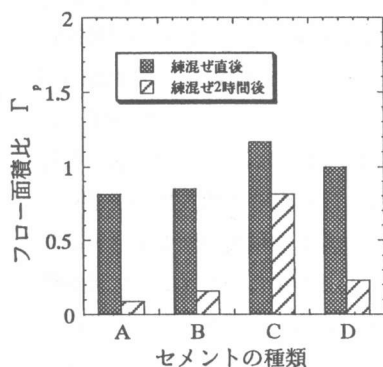


図-1 各セメントの流動性 (混和剤無添加)

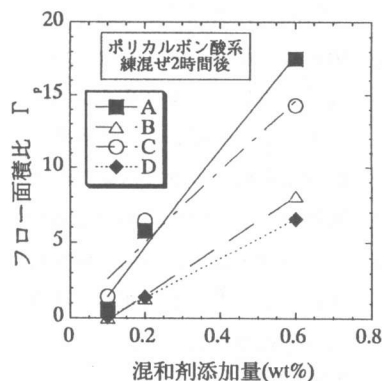
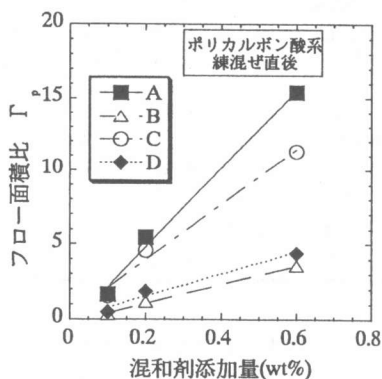


図-2 混和剤毎の混和剤添加量とセメントペーストの流動性 (ポリカルボン酸系)

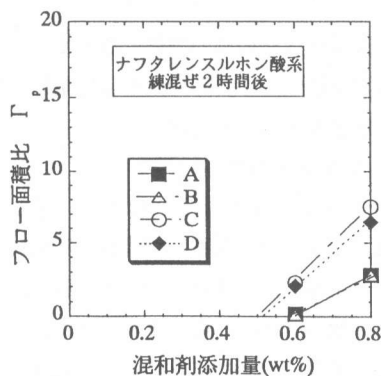
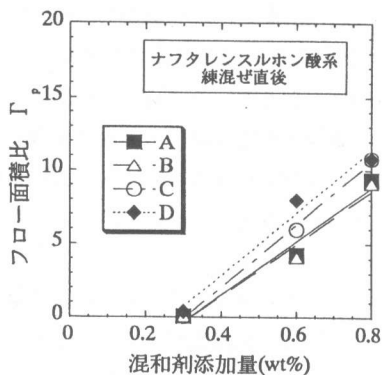


図-3 混和剤毎の混和剤添加量とセメントペーストの流動性 (ナフタレンスルホン酸系)

低添加量においても流動化効果を示した。しかし、ナフタレンスルホン酸系では、0.3wt%以上添加しないと流動化効果が得られなかった。

流動性の増加率はセメントの種類により大きく異なった。練混ぜ直後の場合ポリカルボン酸系は、セメント A, C を使用すると添加量に対して比較的流動性が大きく、B, D では流動性の増加傾向が小さかった。ナフタレンスルホン酸系の流動性の大小は、ポリカルボン酸系と異なり、セメント C, D は流動性が大きく、セメント A, B では流動性が小さい結果となった。このようにセメントの流動性が混和剤毎に良否が異なった。これは、混和剤毎に流動性に影響するセメントのキャラクターが異なることを示している。

(3) 混和剤の違いによる流動性変化

練混ぜ 2 時間後の流動性についても、混和剤の種類毎に傾向が異なった。ポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸系いずれも、セメントの違いによる流動性の順序は練混ぜ直後と大きくは変わらなかった。練混ぜ直後と比較しポリカルボン酸系では、フロー面積比の低下が見られなかったが、ナフタレンスルホン酸系では、フロー面積比が低下した。

3.2 重回帰分析

セメントのキャラクターの評価結果を表-3 に示す。このデータから、セメントペーストのフロー面積比（混和剤の種類、添加量、練混ぜ後の経過で層別）を目的変数として重回帰分析を行った結果を表-4 に示す。

(1) 混和剤無添加

表-4 より混和剤無添加の場合、練混ぜ直後は充填密度と正の相関を、練混ぜ 2 時間後は充填密度と正相関、n 値と負相関を示した。このことは、図-4 で示す通り充填密度が高くなるものほど流動性が大きくなることを意味する。これは Helmut⁹⁾が報告しているように、セメ

表-3 セメントのキャラクター

物理的キャラクター		最小値	平均値	最大値	変動係数 (%)
充填密度 (g/cm ³)		1.67	1.72	1.77	2.16
BET比表面積 (m ² /g)		0.85	0.88	0.93	3.35
ブレン比表面積 (cm ² /g)		2976	3249	3438	4.38
ロジラム [®] のn値		0.9	0.94	0.98	2.71
粒径平均 (μm)		12.5	13.7	14.9	6.26
10%粒径 (μm)		1.24	1.38	1.58	7.0
90%粒径 (μm)		35.7	39	41.4	4.93
化学的キャラクター		最小値	平均値	最大値	変動係数 (%)
湿式分析:					
SiO ₂ (%)		20.7	21.1	21.6	1.41
CaO (%)		63.6	64.4	65.1	0.91
Al ₂ O ₃ (%)		4.7	5	5.5	6.54
Fe ₂ O ₃ (%)		2.7	2.8	2.9	2.97
MgO (%)		1.2	1.8	2.8	32.1
Na ₂ O (%)		0.17	0.28	0.37	26.1
K ₂ O (%)		0.36	0.46	0.65	20.0
SO ₃ (%)		1.7	2	2.3	9.26
Cl (%)		0.002	0.005	0.009	53.1
f-CaO (%)		0.4	0.7	1.1	35.8
強熱減量 (%)		0.8	1.4	2.2	37.4
不溶残分 (%)		0	0.07	0.2	118.2
二水石膏量 (相対値)		0	165.3	868.0	173.4
半水石膏量 (%)		0.51	0.93	1.22	24.7
水酸化カルシウム量 (%)		0.15	0.16	1.28	65.8
立方晶 (C-) C ₃ A (相対値)		522	703	1121	26.9
斜方晶 (O-) C ₃ A (相対値)		88	181	264	32.3
O/C-C ₃ A比 (相対値比)		0.16	0.25	0.38	30.4
C ₄ AF (相対値)		8.21	8.55	8.82	7.13
可溶性成分:					
Na ⁺ (wt%)		0.13	0.19	0.25	27.3
K ⁺ (wt%)		0.21	0.26	0.34	16.7
Na ⁺ +K ⁺ (Na換算) (wt%)		0.29	0.34	0.41	15.0
Ca ²⁺ (wt%)		1.78	2.37	2.76	15.9
SO ₄ ²⁻ (wt%)		1.44	1.97	2.65	17.3
OH ⁻ (wt%)		1.22	1.52	2.1	19.6

ントの粒度分布が重要であることを示している。

(2) ポリカルボン酸系の流動性

ポリカルボン酸系では、いずれの添加量においても、可溶性アルカリ量と高い負の相関を示し、図-5 より可溶性アルカリ量が多いものほど流動性は低くなった。表-4 の結果から他の要因も影響を及ぼすが、可溶性アルカリ量単独で二重自由度調整済み寄与率約 80%以上を占めており、流動性変動の最大の原因となることが明らかとなった。

セメント中の可溶性アルカリは硫酸塩として存在し、可溶性硫酸塩が多くなることによりポリカルボン酸系混和剤を使用したペーストの流動性が低下したものと考えられる。

表-4 流動性とセメントキャラクターの重回帰分析結果 *二重自由度調整済み寄与率

		練混ぜ直後の流動性				練混ぜ2時間後の流動性			
W/C	混和剤	作用因子	分散比	偏回帰係数	寄与率*	作用因子	分散比	偏回帰係数	寄与率*
40	なし	充填密度	184.08	85.455	0.981	充填密度	672.4	191.11	0.998
						n 値	227.2	-277.78	
30	PC-0.1%	可溶性アルカリ	136.86	-262.5	0.974	可溶性アルカリ	11.17	-304.17	0.727
	PC-0.2%	可溶性アルカリ	30.36	-391.798	0.786	可溶性アルカリ	25.07	-479.49	0.750
	PC-0.6%	可溶性アルカリ 立方晶C ₃ A	552.57 91.22	-550.118 0.058	0.997	可溶性アルカリ	27.49	-533.33	0.878
30	NS-0.3%	BET比表面積	33.26	486.785		0.86	—		
		可溶性アルカリ	11.78	-163.467					
		斜方晶C ₃ A	14.28	-0.157					
	NS-0.6%	BET比表面積	19.57	318.458	0.916	O/C-C ₃ A比	34.25	377.065	0.901
		O/C-C ₃ A比	14.55	129.026					
NS-0.8%	半水石膏	11.24	46.721	0.659	O/C-C ₃ A比	41.55	336.252	0.917	
	可溶性アルカリ	4.29	81.216						

PC：ポリカルボン酸系

NS：ナフタレンスルホン酸系

練混ぜ2時間後の流動性は、練混ぜ直後の解析結果と同様に何れの添加量においても可溶性アルカリと負の相関が見られた。

(3) ナフタレンスルホン酸系の流動性

ナフタレンスルホン酸系の場合、表-4より添加量によって作用因子が異なった。添加量が0.3wt%の場合には、BET比表面積、可溶性アルカリ及び斜方晶C₃Aの作用因子が流動性に影響を及ぼした。特にBET比表面積と流動性の関係(図-6参照)を見ると、BET比表面積の増加に伴いフロー面積比が大きくなる傾向にあった。これは、一般的にBET比表面積と空隙質の反応性には負の相関があり、またナフタレンスルホン酸はセメント練混ぜ直後に空隙質に選択的に吸着される⁵⁾ことより、BET比表面積が大きくなると空隙質の反応性が低くなり、空隙質への選択的吸着が減少し、セメント主要成分であるシリケート相への吸着量が増えるために流動性が大きくなったと推定できる。

0.6wt%では、BET比表面積とC₃Aの斜方晶/立方晶比の作用因子が正の相関となった。0.8wt%では、BET比表面積の影響はなくなり、半水石膏と可溶性アルカリとも正の相関を示した。これらの因子は液相中の硫酸イオンを増加させる効果がある。半水石膏と可溶性アルカリの影響は、空隙質へのナフタレンスルホン酸と

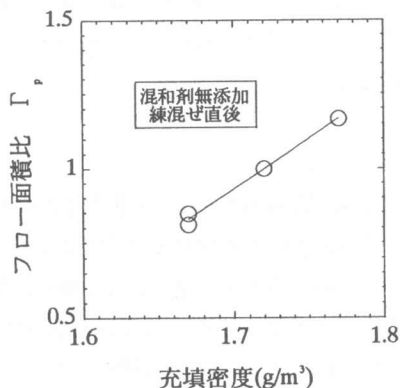


図-4 充填密度とフロー面積比の相関

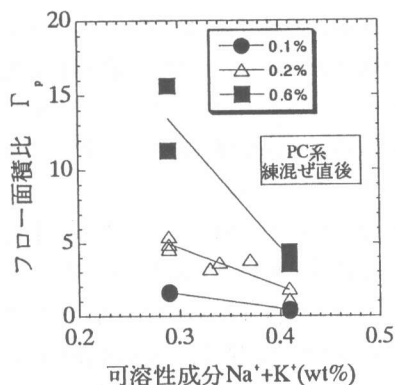


図-5 可溶性アルカリとフロー面積比の相関

硫酸イオンの競争吸着という観点から硫酸イオンが多い場合、混和剤が空隙質へ吸着する量が減りシリケート相への吸着量が増えるという機

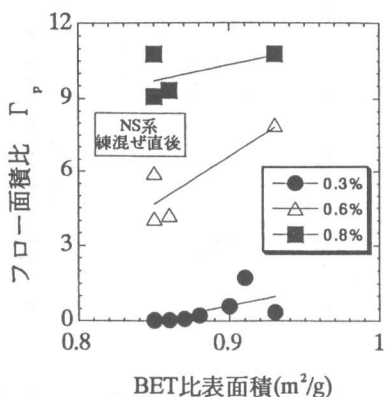


図-6 BET比表面積とフロー面積比の相関

構により説明できる。

練混ぜ2時間後の流動性については、流動性が得られなかった添加量 0.3wt%を除き、添加量が多い場合は C_3A の斜方晶/立方晶比との相関が高くなった。

4. まとめ

産出工場が異なるセメントと混和剤のセメントペーストの流動性に関する相性現象について、セメントのキャラクタリゼーションから、作用因子について考察した結果、以下の結論を得た。

- (1) セメントの違いによる流動性のバラツキは、混和剤無添加では変動係数が 17.0%であり、ポリカルボン酸系では 66.2%、ナフタレンスルホン酸系では 32.5%と、水セメント比の影響を除けば、混和剤を使用した場合に大きくなった。また、セメントの違いによる流動性の順序は、使用する混和剤の種類によって異なった。
- (2) 混和剤無添加の場合には、セメント粉末の充填密度と高い正の相関を示した。
- (3) ポリカルボン酸系を用いた場合、添加量、練混ぜ後の経過時間によらず流動性とセメント中の可溶性アルカリ量は負の相関を有し、産出工場が異なったセメントによる流動性の変動の約 80%以上は可溶性アルカリ量によって説明できた。
- (4) ナフタレンスルホン酸を用いた場合には、

その添加量によって流動性の作用因子が変化した。低添加量では BET 比表面積などの影響が大きく、添加量が多くなると半水石膏量などが影響を及ぼすようになった。これらの因子は、間隙質の反応性、セメント練混ぜ後の硫酸イオンとナフタレンスルホン酸の間隙質への競争吸着と関係するものと考えられた。

参考文献

- 1) 服部健一，岡田英三郎，水沼達也：普通ポルトランドセメントの性質と高性能減水剤による分散，セメント技術年報，No. 38，pp. 122-125, 1984
- 2) 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
- 3) Tagnit-Hamou, A and Aitcin, P.C. : Cement and Superplasticizer Compatibility, World Cement, pp. 38-42, Aug. 1993
- 4) 名和豊春，江口 仁，鈴木正弘，深谷泰文：高性能減水剤添加系におけるセメントの流動機構に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，No. 12-1，pp. 25-30, 1990
- 5) 内川 浩，羽原俊祐，沢木大介，白坂徳彦：初期材令におけるセメントと有機混和剤との相互作用，コンクリート工学論文集，Vol. 14，No. 1，pp. 91-102, 1993
- 6) 大野 晃，中村昌士：ポリカルボン酸系混和剤の高ビ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
- 7) 高島三郎，天野文夫：ポルトランドセメント中の礬土酸三石灰の含有量について，セメント技術年報，No. 13，pp. 50-54, 1959
- 8) 岡村 甫，前川宏一，小澤一雅：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，1993
- 9) Helmuth, R.A. : Structure and rheology of fresh cement paste, 7th international congress on cement chemistry, Paris, Vol. 3, VI-0/16-31, 1980