

論文 練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構

柳澤太一*¹・山田一夫*²・羽原俊祐*³・須藤俊吉*⁴

要旨：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤（以下 PC）を用いた場合、高流動コンクリートの流動性は、練混ぜ温度により変化する。この現象を明らかにするため、低水比のセメントペーストの初期水和過程における減水剤の吸着挙動を解析し、検討した。PC 使用ペーストの流動性は、練混ぜ温度により変化し、練混ぜ直後では低温ほど低く、経時変化は高温ほど低下量が大きかった。流動性の変動は、水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量に関係し、吸着量の多いものほど流動性は高かった。その吸着量は、練混ぜ水中の硫酸イオン濃度に左右され、硫酸イオン濃度が低いものほど吸着量は多かった。

キーワード：温度、流動性、ポリカルボン酸、吸着量、BET 比表面積、硫酸イオン

1. はじめに

近年、様々な構造物に高性能 AE 減水剤を用いた低水セメント比の高流動コンクリートが適用されているが、同じ減水剤を用いても練混ぜ温度やコンクリート材料の違い等により、コンクリートの流動性は大きく変化する。そのため、製造・施工管理が煩雑になり、管理コストが大幅にアップするという問題を抱えている。そのため、高流動コンクリートに一層有用性を持たせるためには、変動する環境条件が流動性状に与える影響を検討して、そのメカニズムを把握し、製造・施工管理の省力化につなげる知見を与えることが重要な課題の一つとなっている。

これまでの研究¹⁾から、高流動コンクリートの流動性状と高性能 AE 減水剤の効果の間に密接な関係があることが認識されている。セメントの材料上の特性から述べると、セメント中の硫酸アルカリや石こう、 C_3A などの間隙質の量が減水剤の効果に大きく影響を及ぼしていることがわかっており²⁾、減水剤の効果の変動は、減水剤のセメントへの吸着挙動と密接な関係が

あると考えられている。さらに、減水剤の吸着挙動を支配するのは、一つはセメント表面であるが、もう一つは液相化学であることが最新の研究では認識されている³⁾。

製造・施工管理の現場では、最近頻繁に使用されているポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を高流動コンクリートに適用すると、高温でフローダウン、低温で後伸びする現象がみられ、温度の変動による流動性状の把握が難解になっている。これまで、流動性に及ぼす温度の影響について、幾つかの研究⁴⁾⁹⁾があるが、その作用機構についてはほとんど検討されていない。

本研究では、練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす作用機構を検討するため、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加し、練混ぜ温度を変動させたセメントペーストの初期水和解析を行い、水和セメントの BET 比表面積、セメント液相中の硫酸イオン濃度の経時変化における温度依存性に着目して、PC 吸着挙動が流動性に与える影響について考察した。

*1 前田建設工業(株)技術本部技術研究所第 1 グループ研究員 (正会員)

*2 太平洋セメント(株)研究本部佐倉研究所セメント化学グループ主任研究員 理修 (正会員)

*3 太平洋セメント(株)研究本部佐倉研究所セメント化学グループリーダー 工博 (正会員)

*4 太平洋セメント(株)研究本部佐倉研究所セメント化学グループ研究員 工修

表—1 セメントのキャラクター

セメント 種類	化学成分 (mass%)										
	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f.CaO
NPC	1.9	0.0	20.7	4.8	2.9	64.8	1.5	1.9	0.36	0.44	0.7

2. 実験

2.1 材料および配合

セメント (C) は、表—1 に示す市販の普通ポルトランドセメントを用いた。減水剤は、市販のポリエーテル鎖を有するポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (PC) を使用した。実験に用いた配合は、高流動コンクリートとほぼ同等の水セメント比 $W/C=0.3$ 、PC 添加量 $C \times 1.0\%$ のセメントペーストとした。比較のために、PC 無添加の水セメント比 $W/C=0.5$ のセメントペーストも用いた。

2.2 ペースト練混ぜ条件

ペーストの練混ぜはホバートミキサを用い、1 分間低速で混合後、3 分間高速で混合した。なお、1 バッチ当たりのセメント量は 1500g、練混ぜ水量は 450g とし、PC は練混ぜ水に添加した。また、PC の作用機構に対する温度の影響を把握するため、ペースト練混ぜ時の環境温度を 5℃、20℃、30℃とした。

2.3 評価

練混ぜたペーストの評価は、以下の項目について、注水後 5、30、60、120 分後に行った。

(1) 流動性の評価

フローの測定は、JASS15M103-3.5 に準拠して行った。フローコーンは、 $\phi 50 \times H51\text{mm}$ のものを用いた。また、ペーストフローから直角二方向の直径の平均値で求め、式(1)による相対フロー面積比 Γ_p を計算した²⁾。

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

ここで、 Γ_p : ペーストの相対フロー面積比

F_p : ペーストのフロー値 (mm)

F_0 : フローコーンの底面径 (mm)

(2) 液相分析

液相のサンプリングは、流動性評価と同じセメントペーストから遠心分離 (13.5G, 1 分間) により行った。PC 吸着の評価は、練混ぜ前および所定材齢の液相中の PC 量を全有機炭素測定器により定量し、その減少量を PC 吸着量とした。液相中の硫酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーにより定量した。

(3) 固相分析

固相を材齢毎に分析するため、流動性評価と同じサンプルをアセトンで水和停止し、その後の湿度条件で水和物が増加するのを防ぐため RH11% 環境で 14 日間保存し、水和の進行程度の指標である BET 比表面積の測定を行った。

3. 結果および考察

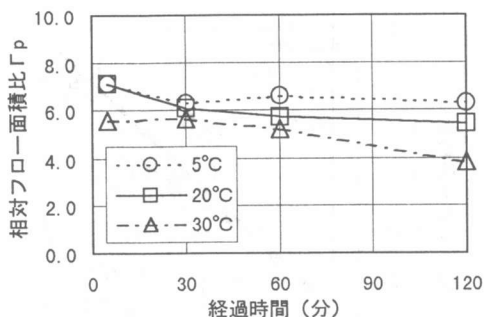
3.1 流動性

練混ぜ温度が異なるセメントペーストの相対フロー面積比の経時変化を PC 無添加と PC 添加の場合について各々図—1、図—2 に示す。

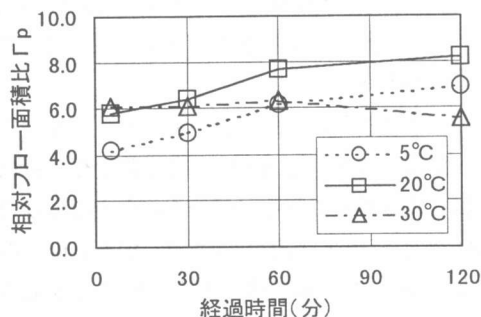
PC 無添加のペーストでは、全体的に相対フロー面積比が減少する傾向が見られ、練混ぜ温度が高いものほどフローロスが大きかった。

PC 添加ペーストの流動性は、無添加のものと傾向が異なっていた。水和初期の相対フロー面積比は、PC 無添加では、30℃のものが最小であったのに対し、PC を添加すると、5℃のものが最小で、20℃と 30℃のものは同程度であった。相対フロー面積比の経時の変化は、30℃での減少、5℃と 20℃での増大が認められた。また、注水 5 分後に対する 120 分後の相対フロー面積比の変化は、5℃が 164%、20℃が 142% となり、低温の方が後伸びする現象が顕著だった。

以上より、練混ぜ温度の違いおよび PC 添加の有無により、セメントペーストの流動性状が相違することが明らかとなった。



図—1 相対フロー面積比経時変化
(PC 無添加)



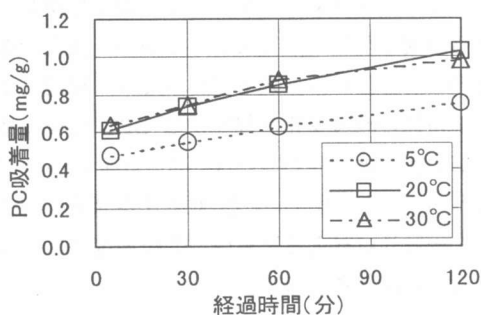
図—2 相対フロー面積比経時変化
(PC 添加)

3.2 初期水和によるセメント比表面積変化の考察

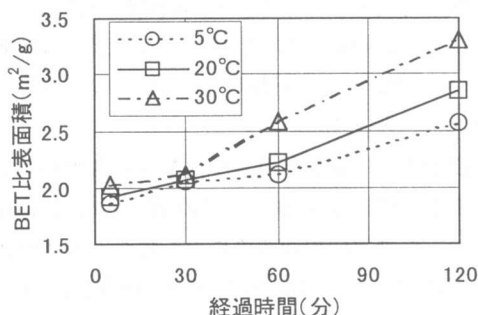
減水剤はセメント表面に吸着して、分散効果を発揮する。そこで、練混ぜ温度が異なるペーストの PC 吸着量の経時変化を図—3、また、セメント水和の進行度を示すため、BET 比表面積の経時変化を図—4 に示した。

PC 吸着量は、材齢によらず 5°C で最小となり、20°C と 30°C は同程度であった。また、BET 比表面積は、注水 30 分までは温度による顕著な差異は見られなかったが、材齢の進行とともに、練混ぜ温度が高いほど経時増加率は大きかった。以上より、高温時においては、PC 吸着量は常温時と同程度であるが、注水 30 分以降の経時的な BET 比表面積の増大が顕著であること、つまり、水和の進行が速いことが判明した。また、低温時は、常温時よりも初期 PC 吸着量が少なく、水和の進行が遅いことが判明した。つまり、PC 吸着挙動、セメント水和速度は温度に大きく依存していることが明らかとなった。

水和によるセメントの比表面積の変化と PC 吸着量と相関関係について、温度一定の条件下では、PC を添加したセメントペーストの流動性は、水和したセメントの単位比表面積当たりの PC 吸着量と比例関係にあることが認識されている⁹⁾。そこで、練混ぜ温度が異なる条件下での相関関係を把握するため、図—3、図—4 のデータを基に水和セメントの BET 比表面積当



図—3 PC 吸着量経時変化



図—4 水和セメントの BET 比表面積
経時変化

たりの PC 吸着量と相対フロー面積比の関係を図—5 に示した。図中の太線は、全データの回帰直線であり、細線は各温度での経時変化の方向を示したものである。

この図より、全体的には、練混ぜ温度が異なっても水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量と相対フロー面積比は比較的高い相

関関係にあり、水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量が増加すると流動性が高くなることがわかった。

図一5に示した近似直線の上における相対フロー面積比の変動を BET 比表面積変化のみに着目して考察してみる。図一4からどの温度でも経時的に BET 比表面積は増大する方向にあった。相対フロー面積比の変動が BET 比表面積変化のみで説明が可能であるならば、PC 添加量が一定であるため、その経時変化の方向は BET 比表面積当たりの PC 吸着量が減少する方向、つまり、図一5では、相対フロー面積比が減少する方向となるはずである。しかし、練混ぜ温度 5℃、20℃のペーストについては、相対フロー面積比の経時変化が経時的な BET 比表面積増加の方向と一致していないことがわかる。すなわち、水和の進行による BET 比表面積の変化が、流動性に与える影響は、この温度では大きくないと考えられる。

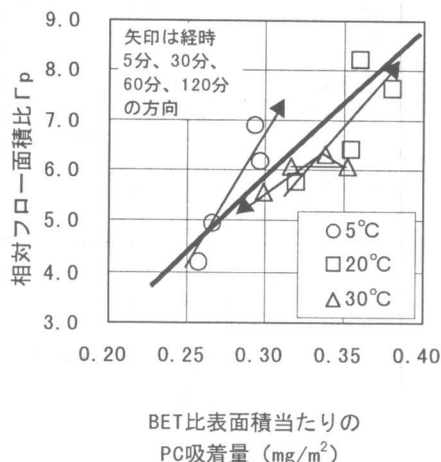
また、30℃のものについては、注水 60 分までの相対フロー面積比経時変化が BET 比表面積増加の方向と一致せず、それ以降は一致していることがわかる。つまり、注水 60 分以降の顕著な BET 比表面積の増加は、流動性に与える影響が大きいと考えられる。

以上より、練混ぜ温度が異なっても水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量と相対フロー面積比は相関関係にあったが、水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量は、BET 比表面積の経時的変動のみでは説明できないことがわかった。

3.3 セメント液相中の硫酸イオンの挙動

PC の吸着には、液相中の硫酸イオン濃度が影響を及ぼし、液相中の硫酸イオン濃度が高い場合に PC の吸着量が低下することが報告されている³⁾。そこで、PC 吸着への硫酸イオン濃度の影響を検討した。

図一6に PC 無添加、図一7に PC を添加したペーストの液相中の硫酸イオン濃度経時変化を示した。両者は、水セメント比が異なることか



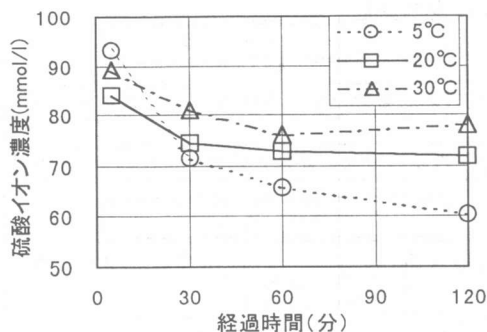
図一5 水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量と相対フロー面積比との関係

ら、硫酸イオン濃度の絶対値に違いがあるものの、温度の違いによる経時変化の傾向は酷似しており、PC 自体が液相中における硫酸イオン挙動の温度依存性と経時変化に与える影響は少ないことがわかった。また、液相中の硫酸イオン濃度が、温度と経時により変動していることから、硫酸イオンが PC の吸着挙動に影響を及ぼしている可能性がある。

図一7より、水和初期のセメント液相中の硫酸イオン濃度は 5℃、30℃が高く、また、その濃度低下は温度が低いほど顕著であり、特にその低下率は、水和初期に大きいことが判明した。また、注水 60 分以降における硫酸イオン濃度は、練混ぜ温度 20℃、30℃ではほぼ一定であったが、5℃では低下していた。

液相中の硫酸イオン濃度と水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量との関係を図一8に示す。図中の太線は、練混ぜ温度 20℃、30℃における回帰直線であり、細線は各温度での経時方向を示したものである。

練混ぜ温度 20℃、30℃および 5℃注水 5 分のペーストでは、液相中の硫酸イオン濃度と水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量は、全体的には一つの線上にあった。回帰直線上に



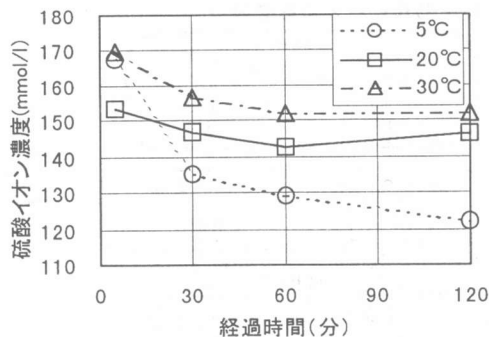
図—6 硫酸イオン濃度経時変化 (PC 無添加)

における水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量の変動を硫酸イオン濃度変化に着目して考察してみると、硫酸イオン濃度が減少する方向は、水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量が増加する方向、つまり、相対フロア面積比が増加する方向である。これは、既報³⁾と同じ傾向である。

練混ぜ温度 20°C では、BET 比表面積当たりの PC 吸着量の増加が硫酸イオン濃度が減少する方向と一致しており、図—2 に示した常温における流動性の変動は、BET 比表面積の経時的変化よりも、液相中の硫酸イオンの変化に大きく依存していることがわかった。

練混ぜ温度 30°C では、BET 比表面積当たりの PC 吸着量の増加が、注水 60 分までは、硫酸イオン濃度の減少方向と一致しており、それ以降は一致していない、つまり、高温における流動性の変動は、水和初期の BET 比表面積変化が緩慢なときは、液相中の硫酸イオン濃度の減少が PC の水和セメントの BET 比表面積当たりの吸着量に大きく影響していることが原因であると考えられる。それ以降は、BET 比表面積の顕著な増加、つまり、水和の進行が水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量に大きく影響していると考えられる。

練混ぜ温度 5°C では、一定の相関を得られず、注水 30 分までは、BET 比表面積当たりの PC 吸着量がほとんど変化しないにも関わらず、硫酸イオン濃度の大きな低下がみられた。以降は、

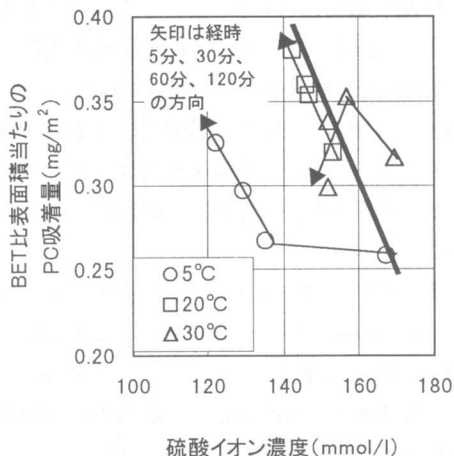


図—7 硫酸イオン濃度経時変化 (PC 添加)

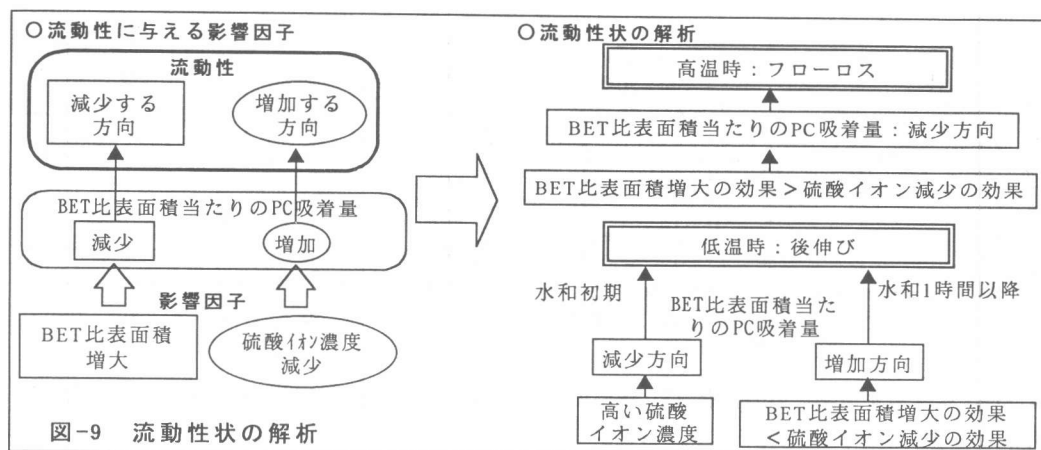
硫酸イオン濃度と BET 比表面積当たりの PC 吸着量は、直線関係にあった。

経時 30 分までの水和セメントの BET 比表面積変化と硫酸イオン濃度の変化の機構については、本検討の範囲内からは推定できない。今後、水和物の相組成と生成量に関する測定により、さらに検討を深める必要がある。

注水 30 分以降については、硫酸イオン濃度と水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量が直線関係にあり、20°C の場合の両者の関係（太線）と平行であった。経時変化については、硫酸イオン濃度が減少するに従い、BET 比表面積当たりの PC 吸着量も減少した。このために、低温では、流動性が経時的に増加したものと考えられる。



図—8 硫酸イオン濃度と水和セメントの BET 比表面積当たりの PC 吸着量との関係



3.4 練混ぜ温度が異なる水和セメント表面へのポリカルボン酸系高性能AE減水剤の作用機構

以上の結果をまとめた模式図を図-9に示す。これにより、練混ぜ温度が違うセメントペーストの流動性は、温度に依存した水和セメント比表面積および液相中の硫酸イオン濃度の変化により、ほぼ説明が可能であることがわかった。

4. まとめ

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与える練混ぜ温度の影響を考察した結果、以下のようなことがわかった。

- (1)練混ぜ温度によらず、セメントペーストの流動性は、水和したセメントのBET比表面積当たりのPC吸着量と高い相関関係にある。
- (2)上記の関係において、流動性の変動は、水和セメントのBET比表面積および液相中の硫酸イオン濃度の温度依存性で、ほぼ説明可能である。
- (3)高温時のフローロスは、経時変化によるBET比表面積の増大が主要因であることがわかった。
- (4)低温時の後伸びは、水和セメントのBET比表面積増加が比較的小さく、液相中の硫酸イオン量が大きく低下したために、水和セメントのBET比表面積当たりのPC吸着量が増加したことが原因であると考えられた。

参考文献

- 1)例えば、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、12-1、pp25-30、1990
- 2)例えば、松久真人、山田一夫、石森正樹、金田由久：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、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.2、pp67-72、1998
- 3)山田一夫、羽原俊佑、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
- 4)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、No.2、pp79-84、1998
- 5)岡村隆吉・松浦茂・橋本誠一・宇智田俊一郎：練混ぜ温度が高ビーライトセメントの流動性に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol.6、No.2、pp127-137、1995
- 6)例えば、根岸久美、中島裕、菅谷秀幸、後藤孝治：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、第52回セメント技術大会講演要旨、pp138-139、1998