

論文 ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の最適化によるセメントとの相性改善

山田 一夫^{*1}・小津 博^{*2}・矢野 眞弓^{*3}

要旨：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)の使用が拡大しているが、PC を用いたコンクリートの流動性制御の一問題として、種々のセメントキャラクターの違いにより流動性が予期せず変化する相性現象がある。相性現象には一定流動性を得るための PC 添加量と流動性の経時変化の二つの側面がある。異なる特性を持つ複数の PC を混合しその割合を最適化することで、これらを同時に改善することを目的にモルタルと高流動コンクリートを用い検討した。また、複数のセメントを用いた場合、セメントごとに PC の性能が異なる場合があるが、この差の程度は PC の銘柄によって異なることも分かった。

キーワード：ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤，流動性，相性，高流動，混合，最適化

1. はじめに

高強度コンクリートの使用量増加とともに、骨材事情が悪化した状況下での単位水量規制強化に対応するため、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤(PC)の使用量が増加している。一方、耐久的なコンクリート構造物の建設には適切な施工が重要であり、そのためには流動性制御が不可欠である。ところがコンクリート材料と製造環境のばらつきなどの影響により PC の粒子分散性能が変化しコンクリートの流動性が意図せず変化してしまう、いわゆる相性問題がある¹⁾。

相性に関して重要な因子としては、配合、セメント種類や活性度、骨材中の不純物、減水剤種類、温度、練混ぜ条件などがある。この相性問題に対処するため、多くの研究者により作用機構について検討が進んできている。筆者らの研究でもセメント側の因子として、その初期水和活性と液相中の SO_4^{2-} 濃度、およびその経時変化が特に重要であることを示してきた²⁾。

一方、PC 側の因子の検討もなされている。PC は化学構造的に制御できる因子が多く、多種類の PC が複数のメーカーから供給されている³⁾。相性は PC の種類によっても異なると考えられる。筆者らの研究⁴⁾でも、適切な PC を用いることで、セメントと PC の相性が改善可能であることが

分かってきた。ここで注意すべきことに、相性には一定流動性を得るための減水剤添加量(以下単に添加量)が異なる場合、および添加量を変えるなどにより一定とした初期流動性の経時変化が異なる場合の二つがある。先の検討⁴⁾では両者の両立については検討が不十分であった。

本研究では、複数の特性の異なる市販の PC を混合し、その混合比率を最適化することでセメントと PC の相性を改善する可能性についてモルタルにより検討した。その上で、高流動コンクリートを用い一般的な市販 PC をセメントとの相性の観点から再評価し、試作品による相性改善の可能性を探った。

2. 実験

2.1 材料

セメントとしては 4 種類の市販普通ポルトランドセメントを予備評価し特性の異なる 2 種類をその後の検討に用いた。モルタルとコンクリートでは試験実施時期が異なったため異なるロットとなった。そのキャラクターを表-1 に示す。

PC としてはモルタルによる PC 混合比率の検討には製造者から入手した 5 種類の PC(PC1:生コン工場向け高強度コンクリート用、PC2:製品工場向け高強度コンクリート用(初期分散型)、

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所セメント化学グループ主席研究員 工博 (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所セメント化学グループ 理修 (正会員)

*3 太平洋セメント(株) 中央研究所セメント化学グループ

表-1 セメントキャラクター(mass%, ブレーン値のみ cm²/g)

	ブレーン値	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	s. R ₂ O	半水化率	C ₃ A	C ₄ AF
C1-1	3310	1.27	0.08	21.54	5.65	2.85	64.16	1.30	2.08	0.24	0.40	0.5	0.64	49	10.2	8.7
C2-1	3520	0.77	0.03	21.53	5.79	3.11	62.08	3.20	1.97	0.40	0.36	1.1	0.71	90	10.1	9.4
C3-1	3100	1.99	0.07	21.06	5.06	2.90	64.74	1.09	1.97	0.15	0.30	0.8	0.23	20	8.5	8.8
C4-1	3170	1.92	0.04	20.98	5.18	2.93	65.05	1.17	2.03	0.18	0.27	0.3	0.30	15	8.8	8.9
C1-2	3330	1.29	0.09	21.45	5.75	2.79	64.23	1.21	2.25	0.20	0.33	0.6	0.52	81	10.5	8.5
C2-2	3820	0.99	0.07	21.88	5.95	2.99	62.07	2.46	2.16	0.30	0.42	0.9	0.51	87	10.7	9.1
C3-2	3130	1.74	0.47	20.23	5.41	2.91	64.85	1.36	1.99	0.16	0.32	0.7	0.38	37	9.4	8.8
C5-2	3290	2.38	0.13	20.37	4.76	2.78	64.18	2.50	2.14	0.13	0.39	0.4	0.59	82	7.9	8.4

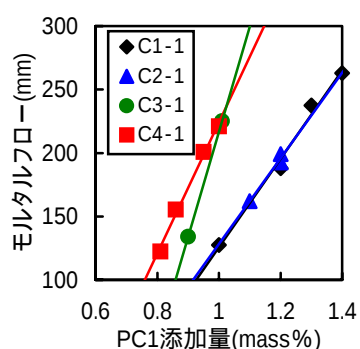


図-1 セメントごとの PC1 添加
モルタルフロー

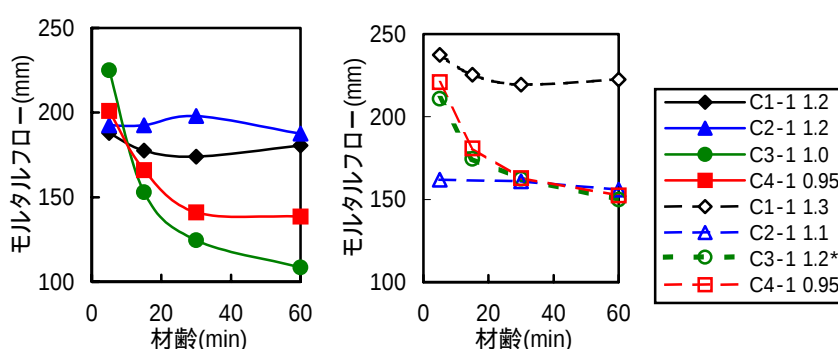


図-2 モルタルフローの経時変化(PC1)
凡例: PC 添加量(mass%), *: Na₂SO₄ 添加

PC3: 超高強度用(同前), PC4&5: 流動性保持型), およびこれらを適宜混合した 3 種類(PC6~8)を用いた。コンクリート試験には高強度コンクリート用の市販品(生コン向け)3 種類(PC1, PC9, PC10), およびモルタルでの検討結果をもとに製造者により特別に調整された PC(PC11)の計 4 種類を用いた。

細骨材は静岡県小笠産陸砂(密度 2.60g/cm³, FM=2.82, 吸水率 1.43%)を, 粗骨材は茨城県岩瀬産砕石 2005(密度 2.65 g/cm³)を使用した。

2.2 配合および練混ぜ

モルタルの配合は, 水セメント比 0.37, 砂セメント比 2.0 とし, ホバートミキサーで 1.2L を練り混ぜた。練混ぜ手順は, PC を溶解した水にセメントを投入, 練混ぜ 30sec, 細骨材を 30sec で投入, 練混ぜ 1min, 掻落し 20sec, 練混ぜ 2min とした。消泡剤により空気量を 1%以下とした。

コンクリートの配合は相性が問題になりやすい粉体系高流動コンクリートとした。水セメント比 0.37, 細骨材率 43%, 単位セメント量 400kg/m³, 空気量 3.0 ± 1.5%とし, 50L パン型ミキサーにより 30L を練り混ぜた。練混ぜ手順は, セメント, 細骨材, 粗骨材を空練り 15sec, PC

を溶解した水を投入, 練混ぜ 3min とした。

2.3 評価

モルタルの流動性は JIS R 5201 のフローコーンを用い落下無しのフローを測定した。コンクリートの流動性はスランプフローを測定した。

3. 結果

3.1 セメントの特性

セメントキャラクターが異なると PC の分散性能が異なるが, この違いを最小化することが目的であるので, まずモルタルによりセメントキャラクターの影響について調べた。図-1 に PC1 添加量とフローの関係を示す。測定範囲では, 両者にセメント種類によらず直線関係があった。限界添加量(流動開始する最低添加量)と分散効率(直線の傾き)はセメントごとに異なっていた。図-2 にフローの経時変化を示す。初期フローの目標を 200mm 程度とした場合を実線で, その他の場合を破線で示した。全体的には一定フローを得るための添加量が多いセメントを用いたモルタルにおいて, フローの経時変化は小さくなった。詳細には C1-1 と C2-1 のように同様の添加量で同様のフローであってもセメ

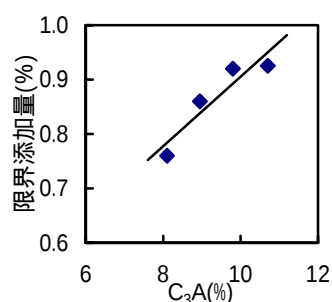


図-3 C₃A 量と限界添加量

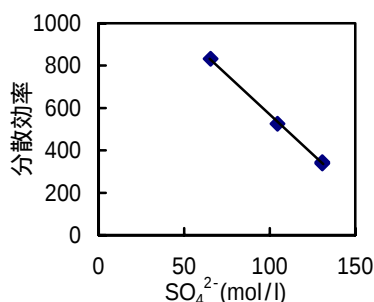


図-4 SO₄²⁻濃度と分散効率

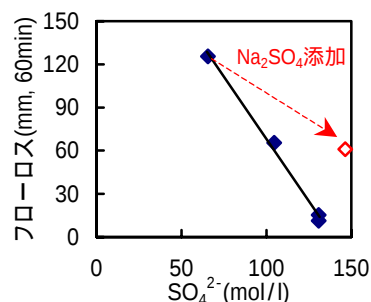


図-5 SO₄²⁻濃度とフローロス

表-2 C6 セメントのキャラクター(mass%)

	ブレン値	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
C6	3290cm ² /g	2.68	0.14	20.49	5.15	2.83	64.27	0.97	1.94	0.24	0.37	0.48	0.26	0.22	0.11	0.011
	f-CaO	s.Na ₂ O	s.K ₂ O	s.R ₂ O	半水化率	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	始発	終結	水量	水和熱(第1ピーク)			
	0.7	0.09	0.28	0.27	95	61.7	12.3	8.9	8.6	2h20m	3h20m	26.8	55 J・hr/g			

ント種類により多少挙動が異なった。本試験条件ではセメントごとに比べると、添加量を変え異なる初期フローとした場合にも経時変化の傾向は同様であった。一般には添加量が多いほど経時低下は小さくなる⁵⁾。

既往の研究²⁾では、限界添加量は C₃A 量と関連する初期水和活性と、分散効率は SO₄²⁻濃度と相関があることが示されている。図-3 に C₃A 量(ボーグ式)と限界添加量の関係、図-4 に SO₄²⁻濃度と分散効率の関係、図-5 に SO₄²⁻濃度とフローロス(60min)を示す。限界添加量は C₃A 量と正の相関を、分散効率は SO₄²⁻と負の相関を、フローロスは SO₄²⁻濃度と負の相関を示し、ペーストでの検討結果と一致した。

C3-1 がもっとも大きな流動性低下を示した(図-2)が、これは図-5 によるとセメント中の硫酸アルカリ量(練混ぜ直後の SO₄²⁻濃度に対応)が少なかったためと考えられる。そこで、C3-1 に Na₂SO₄(30mmol/kg-cement)を添加し流動性を調べた。その結果、初期流動性は低下し(図-2 中の点線)、経時変化は小さくなった。ただし、セメントに含有される硫酸アルカリほどの流動性低下の改善効果は認められなかった(図-5)。

以上の結果から、挙動が大きく異なる C1-1(初期流動性低、経時変化小)と C3-1(初期流動性高、経時低下大)を以降の検討に用いることとした。

3.2 PC のキャラクター化

PC のキャラクター化には種々の化

学的方法がある⁶⁾。しかし、市販 PC は複数の化学成分が配合されているので単純には分析できない。合成条件から構造が既知の複数の異なる PC を任意に混合したと仮定し、その混合物を分析し側鎖長さやカルボキシル基の比率など求めることを想定すると、正しい値を推定することは極めて困難である。また、メーカーごとに基本構造が示されている場合もあるが、同じ基本構造でも異なる挙動を示すことが分かっている^{4,5)}ため、その構造を示すことも意義に乏しい。

ここではこれらの代わりに一定品質を有するセメント(C6、表-2)を用い、各 PC の特性についてモルタルフローを指標に評価した。C6 の分析は、これまでの研究で PC の分散性能に影響することが判明している全てのキャラクターを一般的キャラクターに加え評価した。

PC の特性の評価には、水セメント比 0.35、砂セメント比 2.0 の JIS 標準砂のモルタルを用い、練混ぜ直後および 30min 後のフローを測定した。JIS 標準砂は表面水を模擬し含水率 1.4%に調整して用いた。練混ぜはセメントと砂を 30sec 空練りし、PC と水を加え 3min 練り混ぜた。

図-6 に各 PC について添加量とフローの関係を、図-7 に経時変化を示す。経時変化は一定の初期フロー(200mm 程度)からの変化量を測定した。ただし、PC5 については添加量が過大となるので、より低い値からの変化量とした。

PC1 を基準と考えれば、PC2 と PC3 はより低

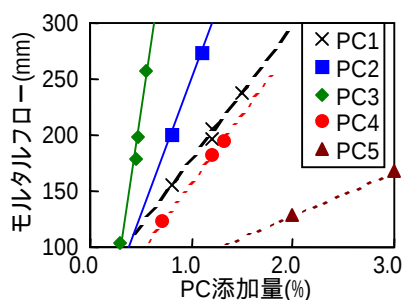


図-6 各種 PC の添加量とフローの関係(C6)

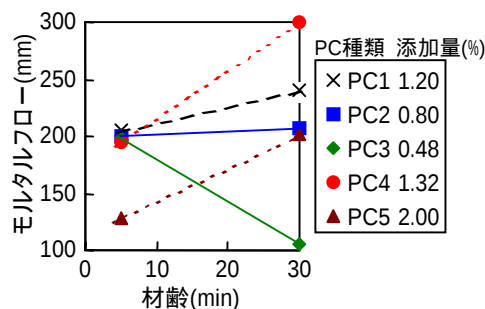


図-7 各種 PC のフローの経時変化(C6)

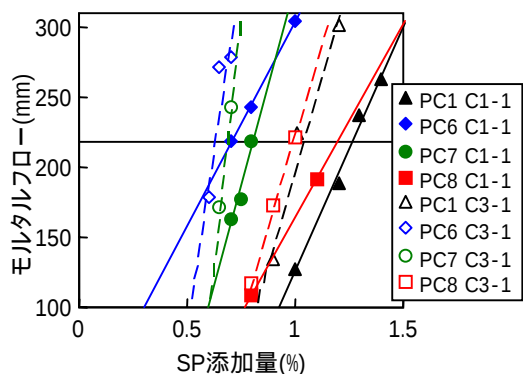


図-8 混合 PC の添加量とモルタルフロー
凡例:PC 種類 セメント種類

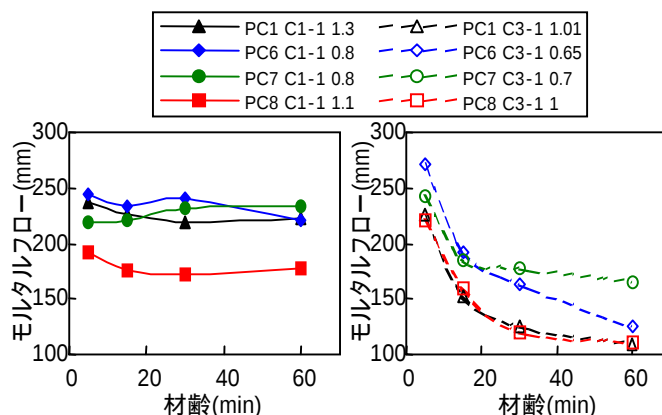


図-9 混合 PC モルタルのフローの経時変化
凡例:PC 種類 セメント種類 PC 添加量

添加量で一定フローを示し経時低下はより大きかった。PC4 は類似の添加量で一定フローとなったがフローは経時増加した。PC5 は 3.0%まで添加してもフローは 167mm にしかならず分散能力に劣ったがフローは大きく経時増加した。

3.3 市販 PC の混合による相性改善効果の検討(モルタル)

既往の研究⁴⁾によると、セメントキャラクターの違いの影響を受けにくい PC は、吸着力が高く低水セメント比で高い分散力を有するが初期分散型であり経時低下が大きい。したがって、適切な流動性保持成分を組合せる必要がある。この知見と 3.2 節の結果から、PC1 を標準とし、初期分散型の PC2 と PC3、および流動性保持型の PC4 と PC5 の 3 成分を混合し用いた(表-3)。各 PC の固形分濃度(105 乾燥)は 20-25mass% といずれでも限られた範囲であった。

C1-1 と C3-1 について PC ごとに添加量とフローの関係を図-8 に、経時変化を図-9 に示す。フロー 220mm を目安にセメントキャラクターの違いによる添加量格差を比べると、基準の PC1

表-3 市販 PC の混合比率

	標準型	初期分散型		流動性保持型	
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
PC6	30	40	-	30	-
PC7	24	32	-	24	20
PC8	40	-	20	-	40

よりも PC6 と PC7 では格差が縮まった。経時変化は、C1-1 ではいずれの PC でもほとんど無く、PC 間の格差は小さかった。C3-1 では PC7 以外は PC1 と同様に大きな経時低下を見せたが、PC7 は PC1 と比べフローの経時低下は半減した。

以上の結果から、PC7 を用いると PC とセメントの相性を最小化できた。単に初期分散性に優れるものと流動性保持性に優れるものを組合せただけでは、流動性の経時変化の違いまでを縮小することは難しく、適切な組合せが必要と考えられた。しかし、組合せの選定に役立つ定量的な議論には至っておらず、また、実用上は各混和剤メーカーで供給できる成分は無制限ではないため、上記の情報をもとに混和剤メーカーに供給可能な PC として成分設計を行い提供してもらうこととした。本研究では、提供された PC

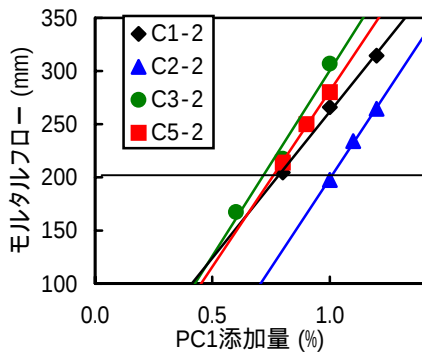


図-10 PC1 添加量とモルタルフロー

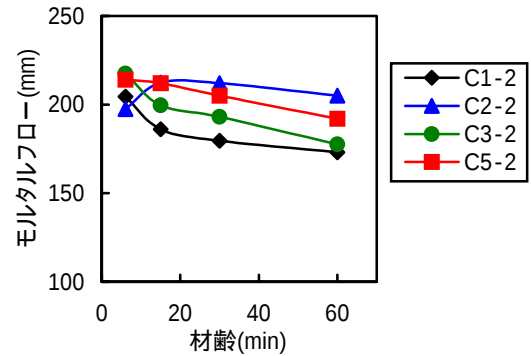


図-11 モルタルのフローの経時変化(PC1)

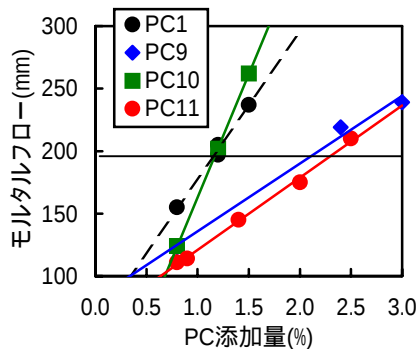


図-12 各種 PC の添加量とフローの関係(C6)

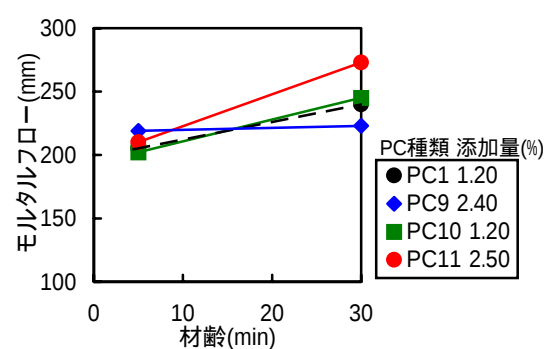


図-13 各種 PC のフローの経時変化特性(C6)

を評価したのみでありその詳細については情報が無い。実験再現性の点で問題はあるが、示唆的な結果が得られたので以下に説明する。

3.4 コンクリートによる市販 PC と試製 PC の相性の程度の検討

(1) セメントの選択

モルタル試験とは実施時期が異なりセメントのロットが異なったため、セメントの再評価を行った。PC1 添加量とフローの関係を図-10に、フローの経時変化を図-11 に示す。一定フローとするための添加量は C2-2 が他よりも多く必要であったが、他は同様であった。フローの経時変化は C2-2 が最小で、C3-2 が最大であった。この結果から、C2-2 と C3-2 を選択した。

(2) PC のキャラクターゼーション

3.2 節で述べたように、化学分析により市販 PC のキャラクターゼーションは困難であるため、ここでも 3.2 節と同様の方法により PC の特性を評価した。セメントは C6 を用いた。

PC 添加量とフローの関係を図-12 に、フローの経時変化を図-13 に示す。PC1 を基準に考えると、PC10 は 200mm 程度のフローを得るため

の添加量も流動性の経時変化もほぼ同様であった。ただし、PC10 でより限界添加量は多く、分散効率は高くなったので、異なるフローの領域では挙動が異なると考えられる。PC9 と PC11 は一定フローを得るためにより添加量が多く必要であった。経時変化は PC1 は微増傾向であり、PC10 は経時変化がほとんどなく、PC11 はより増加量が大きくなった。

(3) 高流動コンクリートによる比較

市販品 PC1, PC9, PC10 および試製品である PC11 の高流動コンクリートによるセメントキャラクターの違いの影響について、添加量と流動性の関係を図-14 に、経時変化を図-15 に示す。

スランプフロー650mm を得るための添加量を比較すると、PC1<PC10<PC11<<PC9 の順となった。セメントが異なった場合の添加量格差は、PC1=PC11=PC10<PC9 となった。初期スランプフロー650±50mm からの経時変化を比較すると、PC9=PC11<PC1=PC10 となった。セメントが異なった場合の経時変化格差は、PC9=PC11<PC1=PC10 となった。セメントキャラクターの違いによる添加量格差と経時変化格差が同時に

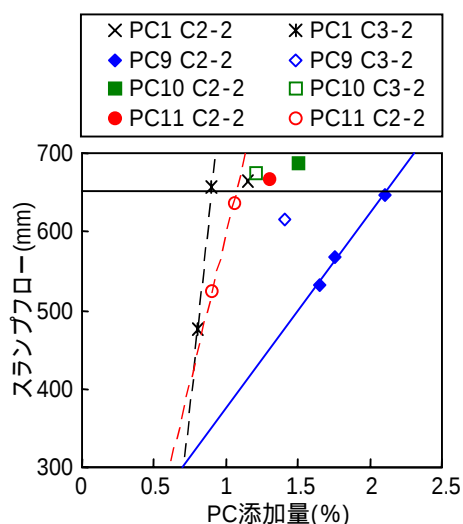


図-14 PC 添加量とスランブフロー
凡例: PC 種類 セメント種類

小さくなったのは PC11 である。

以上から、セメントが異なった場合に一定の流動性を得るための添加量と経時変化の差が小さくなるという観点から考えると、市販品であっても PC1 と PC10 のように添加量格差は小さいが経時変化格差が大きいもの、PC9 のように逆の挙動を示すものなど、挙動が大きく異なる場合があることが分かった。また、配合を最適化することによって、セメントの格差が現れにくい相性改善型 PC を得ることができた。

5. まとめ

- (1) 複数のセメントの流動性特性をモルタルにより評価した。ペーストでの既往の報告どおり、セメントの C_3A 量が限界添加量に、液相の SO_4^{2-} 濃度が分散効率に関与していた。
- (2) 流動性の経時変化には、液相の SO_4^{2-} 濃度が関与しており、硫酸アルカリの添加によって経時低下を抑制できた。
- (3) 市販の PC から、標準的な高強度用、初期分散型、流動性保持型の 3 成分を混合最適化することで、セメントが異なった場合でも、一定流動性を得るための添加量格差と流動性の経時変化格差を制御可能であった。
- (4) 異なるセメントを用いた高流動コンクリートの検討では、セメントごとに PC の挙動が異なるが、その違いの程度は市販の PC の銘

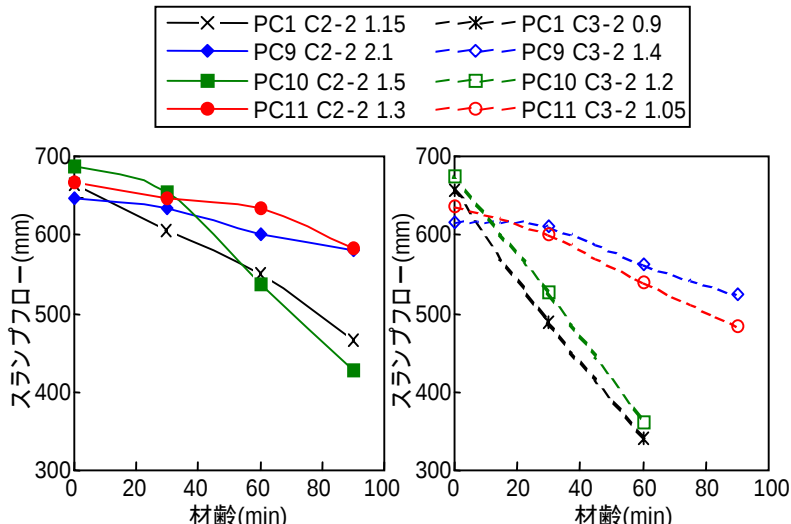


図-15 スランブフローの経時変化
凡例: PC 種類 セメント種類 PC 添加量

柄によっても異なることが分かった。また、PC の設計次第ではその分散性能が、セメントキャラクターの格差に影響されにくいものとして示すことができることを示した。

参考文献

- 1) Hanehara, 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
- 2) 山田一夫ほか: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
- 3) 坂井悦郎, 大門正機:コンクリート用化学混和剤の変遷, コンクリート工学, Vol. 37, No. 6, pp. 4-7, 1999
- 4) 山田一夫ほか:硫酸イオン濃度の影響を受けにくいポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分子構造, セメント・コンクリート論文集, No.54, 2000
- 5) 菅俣匠ほか:セメント粒子の分散性に及ぼすポリカルボン酸ポリマーの分子構造の影響, 土木学会論文集, No. 655/V-49, pp. 17-27, 2000
- 6) Yamada, K., et al.: Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, Cement and Concrete Research, Vol.30, No.2, pp.197-207, 2000