

吸着及び未吸着の高性能AE減水剤のそれぞれが自己充填モルタルの流動性に及ぼす効果

学籍番号：1110330 氏名：竹村龍一 指導教員：大内 雅博
高知工科大学工学部社会システム工学科

要旨：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤が自己充填モルタルの流動性変化に及ぼす効果を、吸着したものと未吸着のものによるものに分けて明らかにした。時間の経過と共にモルタル中のセメント粒子に対する高性能AE減水剤の吸着量は増加し続けるが、一方で流動性は低下し続けた。また、添加量を増加させるに従い高性能AE減水剤の粒子分散効果は増加するが、その際、自己充填コンクリート用として実用的な流動性を付与する添加量の範囲内では吸着量が増加せず液相中の未吸着量のみが増加した事から、高性能AE減水剤添加量の増による流動性増加の主要因は未吸着の高性能AE減水剤量であると結論づけた。

Key Words：自己充填モルタル、流動性、高性能AE減水剤、吸着、未吸着

1. はじめに

同配合条件であっても、自己充填コンクリートを練り混ぜるミキサの種類や練り混ぜ方法、使用するセメントの種類によって、練り上がり時の自己充填コンクリートの流動性とその後経過時間変化が大きく異なることが明らかになっているが、そのメカニズムは未だ解明されていない部分がある。

本研究の目的は、高性能AE減水剤による自己充填コンクリートのモルタル相(以下、自己充填モルタルと呼称)への影響を、セメント粒子への吸着と未吸着の部分に区別して明らかにすることである。高性能AE減水剤の吸着分と未吸着分のそれぞれが流動性に及ぼす影響を定量化することで、既往の研究では解明されていない高性能AE減水剤の未吸着分が、流動性に及ぼす効果を定量的に解明できると考えたからである。

2. 試験方法

2.1 使用材料と練り混ぜ方法

適切な自己充填性を得た自己充填モルタルを用いて練り上がり時の自己充填モルタルの流動性及び見かけの吸着量を観察した。外気温によるフレッシュモルタルの流動性への影響を除外するため、室温20°Cの恒温室内で試験を行った。また、試験のばらつきを明らかにするために、本研究では全ての実験を1種類につき3バッチずつ行った。

(1) 使用材料

使用材料を表-1に示す。セメントは低熱ポルトランドセメントを、細骨材は石灰石砕砂を、混和剤はポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を使用した。

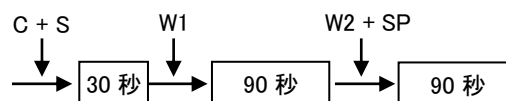
表-1 使用材料

セメント(C)	低熱ポルトランドセメント 密度 3.24 g/cm ³
細骨材(S)	石灰石砕砂 粗粒率 2.72 密度 2.68 g/cm ³
混和剤(SP)	高性能AE減水剤(ポリカルボン酸系)
水(W)	蒸留水

(2) モルタルの練混ぜ方法

材料の練混ぜにはパドルミキサを用い、練混ぜ速度は低速(自転速度：毎分140±5回転、公転速度：

毎分62±5回転)にて行った。本研究での自己充填モルタルの練り混ぜ方法を図-1に示す。



C: 低熱ポルトランドセメント S: 細骨材 W1: 一次水
W2: 二次水 SP: 高性能AE減水剤

図-1 練り混ぜ方法

2.2 モルタルの変形性および粘性の評価方法

フローコーンにモルタルを詰め、振動を与えずフローの広がり測定し相対フロー面積比(Gm)を変形性の指標とした。Vロートにモルタルを投入し、流下時間を測定し相対ロート速度比(Rm)を粘性の指標とした。以上より高性能AE減水剤の粒子分散効果をGm/Rmで表す。

2.3 高性能AE減水剤の吸着量の測定法

自己充填モルタルの液相中に吸着せずに存在している高性能AE減水剤を測定するために、モルタルサンプルを採取後、遠心分離機により約7000gの力を7分間作用させ自己充填モルタルと液相を分離させた。遠心分離機は日立多用途小型遠心分離機(CR16RX, アングルロータ:T11A34)を使用した。その後、液相中の炭素量を島津製作所全有機炭素測定装置(TOC-5000A)によって測定し、自己充填モルタル液相中に吸着せずに存在している高性能AE減水剤の見かけ量を求めた。この見かけ量から、高性能AE減水剤の吸着量を求めた。

3. 高性能 AE 減水剤添加量に対しての吸着量及び未吸着量の区別

各 SP 添加量における吸着量と未吸着量の内訳を図-2に示す。

水セメント比 30.0%、27.5%ともに、SPのセメント粒子に対する吸着量は添加量が少ない場合には添加量の増加に伴い増分のおよそ35%ずつ吸着量が増加した。一方、十分な添加量になると吸着量の増分は減少していき、およそ1.0×10⁴mg/lを上限として

吸着し、それ以上は吸着されなくなった。そして、添加量が非常に大きい場合(SP/C=1.4%)には吸着量が減少した。

以上から、SPの添加量を増加させても自己充填モルタル中のセメント粒子に対する吸着量には上限があり、それ以上添加量を増加させても増加しているのは吸着量ではなく液相中の未吸着量であるといえる。このことより、高性能AE減水剤の添加量増加による流動性増加の主要因は「セメント粒子に対する吸着」ではなく「液相中に漂う未吸着ポリマー」であると考えられる。

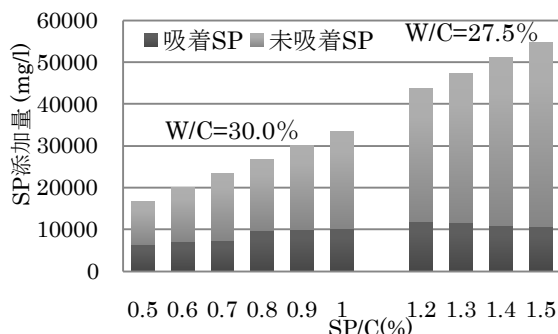


図-2 高性能AE減水剤添加量に対するの吸着量と未吸着量の内訳 (W/C=30.0%, W/C=27.5%)

4. 練り混ぜからの時間経過による高性能AE減水剤吸着量の変化による流動性への影響の観察

4.1 観察の目的

SPのセメント粒子への吸着は練り混ぜ時に一度ではなく、時間の経過とともに進行するものとされている。そこで、時間の経過による吸着量の増加と自己充填モルタルの流動性変化との関係を観察した。

4.2 観察方法

自己充填モルタルの配合を表-2に示す。

練り混ぜからの経時観察では練上がり直後と、その後30分毎に静置したモルタルからGm, Rm及び高性能AE減水剤吸着量を測定した。それより、Gm/Rmと高性能AE減水剤吸着量の関係を経過時間ごとに比較を行った。

表-2 自己充填モルタルの配合

No.	W/C	s/m	SP/C	単位質量(kg/m ³)			
	(%)	(%)	(%)	W	C	S	SP
1	30.0	45	0.7	265	904	1206	6.3

s/m: モルタル中の細骨材の容積比 (%)

SP/C: 高性能AE減水剤添加量: セメント質量に対する質量比 (%)

4.3 観察結果と考察

時間経過による高性能AE減水剤吸着量の変化と自己充填モルタルのGm/Rmとの関係を図-3に示す。

時間が練上がり直後、練上がり後30分、60分と経過するに従いモルタル中のセメント粒子への高性能AE減水剤吸着量が増加した一方、高性能AE減水剤の粒子分散効果が減少する結果となった。自己充填

モルタルは静置させていてセメント粒子に外力は加わっていないため凝集したセメント粒子の表面積が増加したとは考えられず、単位面積あたりの高性能AE減水剤の吸着量が低下した為に流動性が減少したとは考えられない。以上から、SPのセメント粒子への吸着量がセメント粒子の分散作用を支配する主要因ではないという可能性を得た。

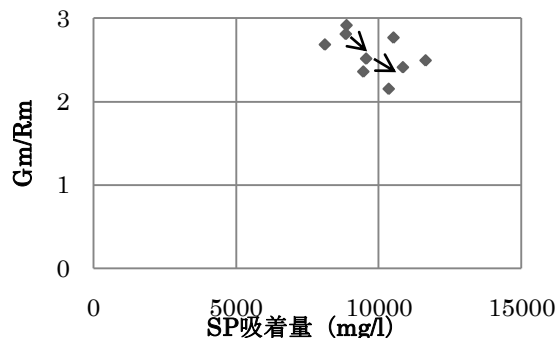


図-3 時間経過によるSP吸着量とGm/Rmの変化【矢印は30分ごとの時間経過をあらわす】

5. 添加量を変化させることによる高性能AE減水剤の吸着量が流動性に及ぼす影響の検証

5.1 目的と方法

前節の実験により、経時によりSPの吸着量が増加するに従いGm/Rmが減少するという現象が認められた。そこで、SPの添加量を変化させることによる吸着量の大小が流動性に及ぼす影響を観察した。これは、時間の経過によるエトリングait等の水和物の生成により生じる流動性低下の可能性を排除するためである。

練上がり直後のGm/Rm及び高性能AE減水剤吸着量を測定し評価を行った。なお、特定の水セメント比のみで確認される現象である可能性を排除するために、同時に水セメント比30.0%に加えて27.5%での実験も行った。

5.2 使用材料及び配合

使用材料は先の実験同様表-1の材料を用いた。配合は、SP吸着量を大小させるために同一配合のもとでSPの添加量のみを変化させた。自己充填モルタルの配合を表-3に示す。

表-3 自己充填モルタルの配合

No.	W/C	s/m	SP/C	単位質量(kg/m ³)			
	(%)	(%)	(%)	W	C	S	SP
1	30.0	45	1.0	262	904	1206	9.0
2	30.0	45	0.9	263	904	1206	8.1
3	30.0	45	0.8	264	904	1206	7.2
4	30.0	45	0.7	265	904	1206	6.3
5	30.0	45	0.6	266	904	1206	5.4
6	30.0	45	0.5	267	904	1206	4.5
7	27.5	45	1.5	245	943	1213	14.1
8	27.5	45	1.4	246	943	1213	13.2
9	27.5	45	1.3	247	943	1213	12.3
10	27.5	45	1.2	248	943	1213	11.3

s/m: モルタル中の細骨材の容積比 (%)

SP/C：高性能 AE 減水剤添加量（セメント質量に対する質量比（％）

5.3 検証結果

SPの添加量を変化させた場合の吸着量と自己充填モルタルのGm/Rmとの関係を図-4に示す。

水セメント比30%の自己充填モルタルでは、高性能AE減水剤の添加量が大きくなるほどGm/Rm及び高性能AE減水剤の吸着量が大きくなった。しかし、高性能AE減水剤の総添加量が一番少ないSP/C＝0.5%での吸着量は $0.6 \times 10^4 \text{ mg/l}$ であり、一番多いSP/C＝1.0%では $1.0 \times 10^4 \text{ mg/l}$ であった。SP吸着量の増分は追加添加量の10%程度であり、その殆どがセメント粒子に吸着される事はなく液相中に漂っていることになる。

一方、水セメント比27.5%の自己充填モルタルにおいては高性能AE減水剤の添加量を大きくするに従いGm/Rmは大きくなるが吸着量はわずかに減少した。

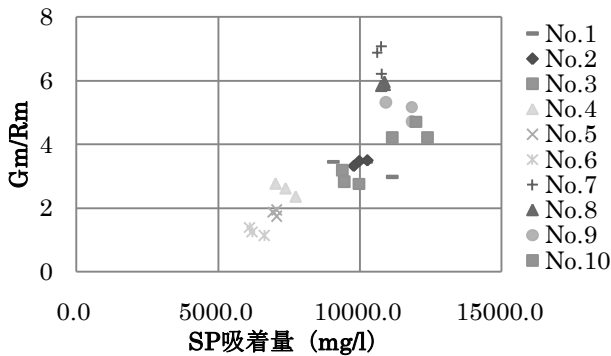


図-4 SP/CごとのGm/RmとSP吸着量の関係

5.4 観察結果から立てた仮説

以上の観察結果より、SPの添加量を増加させても実際にセメント粒子に吸着される量は少量であるにも関わらずGm/Rmが大きくなることから、以下の仮説を立てた。

- (1)自己充填モルタルの流動性を支配しているのは、高性能AE減水剤の吸着量ではなく未吸着量である。
- (2)セメントへの高性能AE減水剤の吸着量には限度が存在する。

6. 仮説の検証

練り混ぜからの時間経過による観察結果と SP 添加量を変化させた場合の観察結果において、SP の未吸着量の変化に着目し、仮説の検証を行った。使用材料の物性及び配合は表-1、表-2 に示したものと同一ものを使用した。

SP の未吸着量と Gm/Rm との関係を図-5 に示す。図-4 に示すように、吸着量が増加しても Gm/Rm への顕著な影響は認められなかった。一方、図-5 に示すように、SP の未吸着量が増加するに伴い、Gm/Rm が大きくなった。これらの結果より、SP による流動性増加の主要因はセメント粒子に対する吸着量ではなく、液相中の未吸着量であると考えられる。

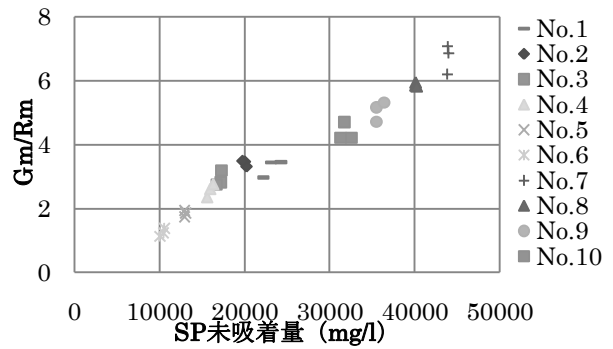


図-5 SP/CごとのGmとSP未吸着量の関係

7. 別種粉体を用いた仮説の検証

7.1 検証方法

これまでの粉体として低熱ポルトランドセメントを使用した実験に加え、SP 吸着量が少ない粉体として石灰石微粉末を、吸着量が多い粉体として普通ポルトランドセメントを粉体として使用した自己充填モルタルによる仮説の検証を行った。細骨材及び混和剤は表-1 と同じ材料を用いた。使用粉体を表-4 に示す。自己充填モルタルの配合を表-5 に示す。

表-4 使用材料

C	普通ポルトランドセメント:密度 3.15 g/cm^3
LS	石灰石微粉末:密度 2.68 g/cm^3

表-5 自己充填モルタルの配合

No.	W/C W/LS (%)	s/m (%)	SP/C SP/LS (%)	単位質量(kg/m^3)				
				W	C	LS	S	SP
1	30	45	1.9	248	897	0	1196	17.0
2	30	45	1.7	250	897	0	1196	15.2
3	30	45	1.5	252	897	0	1196	13.5
4	30	45	1.3	254	897	0	1196	11.7
5	30	42	0.4	247	0	848	1131	3.4
6	30	42	0.3	248	0	848	1131	2.5
7	30	42	0.2	249	0	848	1131	1.7
8	30	42	0.1	250	0	848	1131	0.8

s/m：モルタル中の細骨材の容積比（％）

SP/C：高性能 AE 減水剤添加量：セメント質量に対する質量比（％）

SP/LS：高性能 AE 減水剤添加量：石灰石微粉末質量に対する質量比（％）

7.2 各粉体を使用したモルタルにおける SP 未吸着量が Gm/Rm に及ぼす影響

各高性能 AE 減水剤添加量における吸着量と未吸着量の内訳を図-6 に、それぞれの吸着量・未吸着量と Gm/Rm との関係を図-7、図-8 に示す。

普通ポルトランドセメントを使用した自己充填モルタルは低熱ポルトランドセメントを使用したものの 2 倍近く SP が吸着しているにもかかわらず流動性は著しく低く、石灰石微粉末を使用したモルタルは低熱ポルトランドセメントを使用したモルタルの 75% 程度の SP 吸着量にもかかわらず流動性は著し

く高かった。また、普通ポルトランドセメント、石灰石微粉末を使用したモルタルとも使用粉体に対してSP吸着量の上限值が認められた。

一方、SP添加量の増加に伴いSP吸着量に変化していないにもかかわらずGm/Rmが増加した。これらの結果より、高性能AE減水剤の添加量の増大は未吸着の増加に繋がっており、低熱セメントと同様に未吸着量が流動性の増大の主要因であると考えられる。

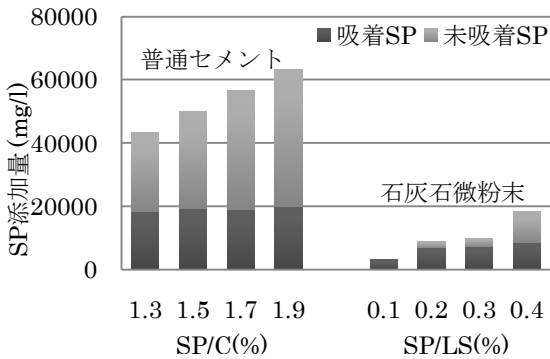


図-6 高性能AE減水剤総添加量に対しての吸着量と未吸着量の内訳（普通セメント，石灰石微粉末）

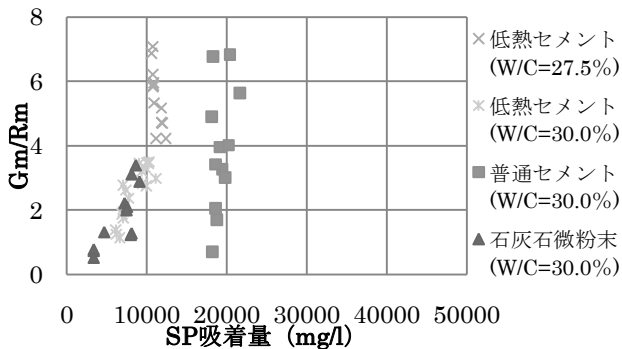


図-7 各種粉体のGm/RmとSP吸着量の関係

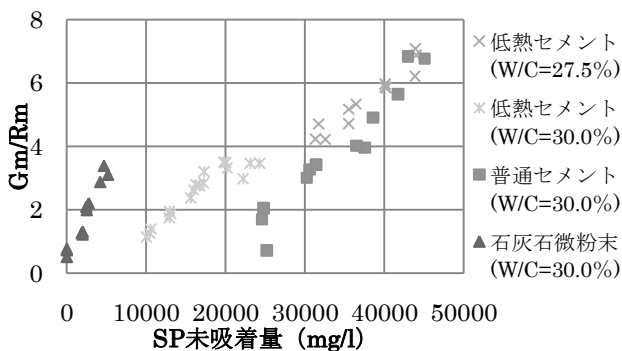


図-8 各種粉体のGm/RmとSP未吸着量の関係

8. まとめ

高性能AE減水剤が自己充填モルタルの流動性に与える影響を、高性能AE減水剤の吸着分と未吸着分に分けて考察し、それぞれを定量化することにより明らかにした。

以下にまとめを記す。

(1) 練り上がりからの時間の経過と共にセメント粒子に対する高性能AE減水剤吸着量は増加し続けたが、一方で流動性は低下し続けた。

(2) 高性能AE減水剤の添加量を増加させると、GmまたはRmで表した粒子分散効果はいずれの水セメント比においても直線的に増加するが、添加量を大きくしてもセメント粒子に対する吸着量はほとんど変化せず、未吸着量のみが増加した。

(3) 自己充填モルタルのセメント粒子に吸着できる高性能AE減水剤の量には上限があった。添加量の増加に伴い増加するのは液相中に漂う未吸着量のみであり、これが高性能AE減水剤の添加量増加に伴う流動性増加の主要因であると思われる。

(4) 普通ポルトランドセメントまたは石灰石微粉末を粉体として使用した自己充填モルタルにおいても、高性能AE減水剤吸着量の上限值が認められた。そして、流動性を支配する主要因は、低熱ポルトランドセメントを使用した場合と同様に、未吸着の高性能AE減水剤であると見なすことができると思われる。

(5) 普通ポルトランドセメントまたは石灰石微粉末を粉体として使用した自己充填モルタル及び、低熱セメントの水セメント比27.5%、30.0%において、高性能AE減水剤未吸着量とGm/Rmで表される高性能AE減水剤の粒子分散効果はそれぞれ比例的に増加した。

謝辞：本研究を行うにあたり、高知工科大学社会システム工学科の宮地日出夫助手から技術指導頂きました。ここに記して深謝します。

【参考文献】

- 1) 太田 晃：ポリカルボン酸系高性能AE減水剤の吸着特性に着目した作用機構に関する研究，東京大学学位論文，2000
- 2) 中山知大・大内雅博：外力によるセメントの凝集・分散と高性能AE減水剤の吸着，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.1217-1222，2010
- 3) 菅俣 匠ほか：セメント粒子の分散性及び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，Vol.662，V-49，pp.17-28，2000