高性能減水剤によるコンクリートの 凝結遅延に関する基礎的研究

魚 本 健 人^{*1}・大 下 健 二^{*2}

概 要 最近、コンクリートの性能を改善する目的でさまざまな混和材や高性能減水剤が使用され、その相互作用の結果、凝結時間が極めて遅れる場合がある。そこでコンクリートの凝結機構を、ポルトランドセメントの水和反応から考察した結果について述べる。この考え方から、水セメント比および高性能減水剤のポルトランドセメントの水和反応への影響を含んだ凝結時間推定式を提案した。また、この考え方から高性能減水剤による高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどの混和材を混合した場合の凝結遅延機構を説明できる結果が得られた。

キーワード：混和材、高性能減水剤、凝結遅延

1. 序 論

近年、コンクリート用骨材の品質が低下する中で、高耐久性のコンクリートを製造するためには、単位水量の低減を目的とした高性能減水剤の使用は必要不可欠であり、使用実績は年々高まっている。この高性能減水剤の主成分は、界面活性剤の一種でありセメントなどの粒子に吸着することにより、吸着された粒子同士の電氣的反発によって減水効果が得られる。また高性能減水剤の減水性への化学構造の影響は、おもに高性能減水剤の分子量、分子量分布および疎水基と親水基のバランスと考えられており¹⁾、高い減水能力を有するように化学的に合成されている。一方、高性能減水剤の凝結遅延は、通常の試験方法では何ら支障のない程度の軽微なものであるとされている²⁾。したがってポルトランドセメントと高性能減水剤の比率がある範囲内では、凝結遅延が少ない高減水のコンクリートの製造が可能となる。

しかし、最近コンクリートの諸性質を改善する目的で、さまざまな混和材が併用されるケースがある。例えば超流動コンクリートのような特殊なコンクリートでは、三成分系セメントのように高炉スラグ微粉末とフライアッシュをポルトランドセメントに多量に混合し、それらの結合材に対して高性能減水剤が使用されている。その結果、通常のコンクリートと比較して凝結時間が異常に遅れるという現象が報告されており、通常の使用方法ではあまり問題視されなかった凝結遅延が極めて大きくなっている³⁾。しかしながら、これらの凝結遅延のメ

カニズムについては明らかにされておらず、凝結時間の推定や硬化遅延による水和反応に及ぼす影響を予測することは現状では困難である。このように多種類の混和材料を併用した場合の悪影響は、従来から「相性」という言葉で定性的に説明されており、材料同士の相互作用はほとんど明らかにされていない。

そこで本研究は、ポルトランドセメントの水和反応に対する高性能減水剤の凝結遅延メカニズムに解釈を与え、実験データおよび既往の研究から、コンクリートの配合を決定する上で重要となる高性能減水剤とセメント系材料との相互作用を明らかにし、凝結時間を説明するモデル式を提案することを目的としたものである。

2. コンクリートの凝結に影響を及ぼす 要因

コンクリートの凝結現象はフレッシュの状態から硬化体へと移行する境界であり、硬化後の作業性に影響を与える極めて重要な要因である。凝結時間は、次のようなさまざまな要因で変化する。

- 1) 水セメント比
- 2) セメント
- 3) 骨 材
- 4) 混和材料
- 5) 環境温度・湿度

これらの要因の中で、環境温度・湿度を除けば配合に関する要因ばかりであり、一つの要因の条件が変化すると他に対して影響を与えることになる。つまり、バランスの問題であり定量的な評価は困難である。しかし、これらの要因の影響度を考えると、セメントの水和反応に

*1 東京大学教授 生産技術研究所 第5部 (正会員)

*2 藤沢薬品工業(株)筑波コンクリート研究所 (正会員)

対して影響を与える水セメント比と混和剤の影響が卓越していると考えられる。そこで、環境温度 20℃の条件下において、使用する混和剤を高性能減水剤に限定し、ポルトランドセメントの水和反応や凝結に対する影響について検討を行うことにより、限られた条件ではあっても凝結時間の推定は可能であると考えた。

3. ポルトランドセメントの初期水和反応

凝結とはポルトランドセメントの水和反応の一過程であるため、まずポルトランドセメントの水和を解釈しなければならない。ポルトランドセメント中には C_3A 、 C_4AF 、 C_3S 、 C_2S および石膏と多種類の成分が混在しており各成分の凝結に対する寄与率は異なる。ポルトランドセメントの水和反応化学式を単純化すると以下の式となる⁴⁾。

[カルシウムアルミネートの水和反応]

[カルシウムシリケートの水和反応]

ただし、C : CaO, A : Al₂O₃, F : Fe₂O₃
S : SiO₂, H : H₂O, $\bar{S}$: SO₃

式 (3) のカルシウムアルミネートの水和反応は極めて速く瞬結性がある。そのためにポルトランドセメント中には石膏が加えられており、式 (1) で示される反応が式 (3) の反応を抑制している。このためカルシウムアルミネートの反応は凝結に対して主反応とはならない。コンダクション・カロリメータを用いたセメントの水和発熱速度に及ぼす各種の高性能減水剤の影響を調べた内川らの研究では⁵⁾、ナフタレン系、アミノスルホン酸系、ポリカルボン酸系と高性能減水剤の主成分が異なっても、図-1 に示すように主にカルシウムアルミネートの水和に対応する第 1 ピークはほとんど影響を受けず、 C_3S (エーライト) の反応に対応する第 2 ピークのみが遅延される傾向にある。すなわち、高性能減水剤の凝結遅延作用は C_3S の水和反応から捕らえればよいこととなる。

図-1 混和剤の種類と添加方法が普通セメントの水和反応速度に及ぼす種類の影響 (20℃, W/C=0.5) (内川ら⁵⁾)

図-2 C_3S の水和反応過程

近藤らによって示された C_3S の水和反応過程によれば⁶⁾、水和反応速度曲線は図-2 のように示され、凝結までの反応を次のように分類している。

第Ⅰ期：激しい水和反応による C_3S 表面での CSH の生成

第Ⅱ期：ドルマン期とも呼ばれ、ほとんど反応は進行しないが液相への C_3S の溶解は起こっている。反応が速く進行しない理由は C_3S 表面の生成膜が C_3S と外側の液との物質移動の速度を極めて遅くしている。第Ⅱ期の終わりにはカルシウムイオンの濃度が $Ca(OH)_2$ の結晶核形成によっていったん下がる。

第Ⅲ期：活発な反応の行われる段階で、加速度的に水和反応が活発となる。

凝結とは、特定の硬さになった時と JIS 規格で決められたもので⁷⁾、水和反応過程の第Ⅱ期から第Ⅲ期へ移行する境界点より若干第Ⅲ期に入りこんだ時点が凝結に相当する⁸⁾。すなわち、凝結遅延とは第Ⅱ期から第Ⅲ期への反応の移行が重要となる。

そこで、反応速度論的に各反応過程を次のように解釈する。この解釈が本論文の凝結メカニズムに関する考え

方の基礎となるものである。なお、近藤らの考え方と区別するために以下に示す第1期～第3期と記述した。

第1期：一般的な固体反応の多くは、粒子表面から内部方向への水の拡散律速の反応であり、 C_3S の第1期の反応も水の拡散律速反応である。粒子表面でのCSHの生成過程は、極めて反応が速く粒子表面の近傍で過飽和に達することによる結晶の形成である。反応速度は-1次反応であり、反応率を α とすると

$$d\alpha/dt=k/\alpha \quad (5)$$

第2期：魚本、後藤らの研究では、第2期（ドルマント期）に対して特別な反応速度式は定義しておらず、加水直後からの反応が継続している段階と捕らえている⁹⁾。しかし、今回はあくまで次に示す簡単な考え方で、第2期の反応速度式を近似できると考えている。

一定の膜厚に達し粒子表面から外部方向への拡散の方が速くなると過飽和となることはできず、それ以上膜は厚くならない。そこで第2期は、厚さ一定の膜内を通過する物質移動抵抗が反応の律速となっている段階であり反応速度は一定となる。反応速度は0次反応であり、

$$d\alpha/dt=Const. \quad (6)$$

第3期：第2期の反応が進み液相内の生成物が過飽和となり、生成物の結晶核が形成され、第3期の活発な反応が開始する。実際のセメントは多成分の複合物質であり、それらが複雑に反応することから、第2期と第3期の移行期を厳密には限定することは不可能である。しかし、実際のセメントの反応では第3期の初期に凝結が発生するが、凝結に至る過程で第3期の反応が極めて速いことから、第2期（ドルマント期）を律速段階と考えることができる。したがって、ここでは凝結（始発および終結時間）が、第2期と第3期の移行期にほぼ対応すると考えることとする。

上記はセメントの水和反応からの仮定であり、実際の測定での貫入抵抗値は、水とセメント以外の細骨材量などの配合によっても影響を受ける。例えば、 S/C の異なる同じ水セメント比のモルタルでは、 S/C の影響を受ける¹⁰⁾。この原因として、細骨材の物理的な影響、JIS試験が試験体の上面での測定値であり水の分離の影響を受ける等が考えられる。凝結はセメントの水和反応の影響が極めて卓越していることから、水とセメント以外の配合の物理的な影響を小さいものと仮定する。しかし、測定部分の水セメント比そのものに影響を及ぼす、水の分離の影響は大きいと思われる。ここでいう凝結時間

は、水の分離が多い場合の配合については考慮しないこととする。

4. 水セメント比の凝結時間に対する影響

4.1 水セメント比に関する考え方

コンクリートの配(調)合の表し方は、土木と建築では異なる。土木での示方配合では、骨材を表面乾燥飽水状態とし、単位水量の中に骨材の吸水量は含まれていない¹¹⁾。一方、建築での計画調合では、骨材が絶乾状態と表面乾燥飽水状態のいずれかを明記すればどちらでもよく、絶乾状態であれば単位水量の中に骨材の吸水量が含まれることとなる¹²⁾。すなわち、コンクリート中の単位水量および水セメント比は、配(調)合の表し方で異なる。そこで、単位水量への骨材の影響を除くために、コンクリート中の実際の単位水量である絶乾状態の骨材を用いた場合を想定することとした。つまり、この考え方では、骨材は単に増量材となり、セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの水セメント比を、実際の水量とセメント量の比として同様に定義できる。なお、この絶乾状態と表面乾燥飽水状態での骨材の考え方を区別するために、前者での水量を W^* 、後者での水量を W と記すこととした。

そこで、前章のセメントの水和反応に関する考え方に基づいて、コンクリートの凝結時間に対して、図-2で示される第2期の開始時間を t_1 、第3期の移行期（凝結時間）を t_2 とし、水セメント比の影響を考察する。

第1期の反応は主に粒子内部での反応であり、拡散物質が水で、さらに粒子と水との接触が完全であれば、水セメント比の影響を受けない。すなわち、 t_1 は一定値となる。

第2期の反応は、液相で反応生成物が過飽和になり結晶を析出するまでの反応であるから水セメント比の影響を受ける。すなわち、 t_2 は水セメント比が大きくなるほど遅延することになる。実際のポルトランドセメントでは接水後の極めて早いカルシウムアルミネートの水和など、 t_1 時までには消費される水量を考慮し水セメント比の影響を考察すべきである。しかしながら、これら t_1 までの反応が凝結に至らしめる主反応ではないため、ここでは消費された水量は少なく、影響は無視できると仮定する。式(6)で水和速度は一定と考えているから水セメント比と凝結（始発および終結）時間は比例することになる。

セメントの物性値は製品ごとにある範囲内でバラツキがある。そこで、水セメント比の影響を式の形にするためには、使用するセメントごとの基準となる凝結時間の値が必要である。そこで基準となる水セメント比 W^*_B/C_B のペーストの t_1, t_2 が既知であるとする、水セメ

ント比の影響による凝結時間 T は次式で表現できる。

$$T = t_1 + ((W^*/C)/(W^*_B/C_B)) \cdot (t_2 - t_1) \quad (7)$$

T : 凝結 (始発および終結) 時間 (hrs.)

W^*/C : 水セメント比

W^*_B/C_B : 基準のポルトランドセメントペーストの水セメント比

t_1 : 第1期の反応終了時間 (hrs.)

t_2 : 基準のポルトランドセメントペーストの凝結 (始発および終結) 時間 (hrs.)

上記の式は、水とセメントが分離しない理想状態のペーストの場合を仮定した式である。JISの凝結試験は試験体上面で測定を行うため、セメントと水が明らかに分離する場合やブリーディング水が多い場合には、水セメント比そのものが変化する。実際の高い水セメント比のコンクリートは、細骨材の保水作用によって水の分離の影響はかなり小さいと思われる。そこで、水の分離の影響が大きい場合には、非反応性の保水材を使用し分離を抑制した条件とする。ただし、凝結現象はセメントの水和反応という化学的影響が卓越していることから、非反応性の保水材の物理的な影響は小さいと仮定し考慮していない。

4.2 実験概要

水セメント比の影響に関する考え方の検証を目的として、次に示す方法で実験を行った。

水セメント比は、 $W^*/C=25\%$ 、 50% 、 100% とし、使用セメントは普通ポルトランドセメントとした。 $W^*/C=25\%$ は、水の分離はほとんどないためペーストとした。 $W^*/C=50\%$ および 100% は、ペーストでは明らかに分離状態が観察されたため、絶乾状態の細骨材を単に保水材と考えてモルタルとした。すなわち、 $W^*/C=25\%$ のセメントペーストを基準とし、減じた量のセメントを2倍重量の砂で置換し、 $W^*/C=50\%$ 、 100% の配合とした。 $W^*/C=50\%$ 、 100% の S/C はそれぞれ2および6である。練混ぜはホバート型ミキサで5分間行った。使用材料の物性値を表-1に示す。

凝結試験は、コンクリートの凝結試験方法⁷⁾に準拠し、始発時間を貫入抵抗値で35 kgf/cm²、また終結時間を280 kgf/cm²とした。

4.3 実験結果

実験結果を図-3に示す。計算値は、普通ポルトラン

図-3 水セメント比の凝結時間に対する影響

ドセメントを用いたいくつかのコンダクション・カロリーメータでの発熱速度試験結果¹³⁾から、第1期の反応速度が十分に低下した時点をも $t_1=1.0$ 時間、またセメントの試験成績表から得られた $W^*/C=25\%$ 程度の普通ポルトランドセメントの凝結始発時間は2.0~3.0時間程度であるので $t_2=2.5$ 時間、または終結時間は3.0~4.0時間程度であるので、 $t_2=3.5$ 時間と仮定した値を式(7)中に代入したものである。実験値と計算値は始発、終結のいずれの凝結時間についてもほぼ同様な傾向で、よく一致することから、ポルトランドセメントの水和反応に対する解釈は基本的には正しいと思われる。

5. 高性能減水剤による遅延メカニズム

市販の高性能減水剤にはさまざまな主成分のものがあ、種類の違いによって遅延性に与える影響は異なると考えられる。またコンクリートのスランプロスを低減するなどさまざまな諸要因に対応するために、配合されている副成分によっても遅延性の影響は異なると考えられる。そこで、高性能減水剤の種類と添加量による遅延の影響を実験的に調べ、次に従来の遅延メカニズムに関する仮説から考察を行うことにした。

5.1 実験概要

市販の一般配合用高性能減水剤のなかからナフタレン系 (主成分: ポリアルキルアリルスルホン酸塩と反応性高分子) とアミノスルホン酸系 (主成分: 芳香族アミノスルホン酸系高分子化合物) の2種類とし、高性能減水

表-1 使用材料の物性値

セメント	化学成分値	比重	比表面積 (cm ² /g)	水量 (%)	始発	終結	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
	種別				(時・分)							
	普通ポルトランドセメント	3.15	3 300	28.2	2-49	4-10	21.5	5.3	3.0	64.8	1.6	2.0
細骨材	種 別	絶 乾 比 重			吸 水 率 (%)			粗 粒 率				
	木更津産山砂	2.56			1.42			2.71				

剤の添加量と凝結時間の関係調べることを目的として実験を行った。メーカーの推奨している高性能減水剤の添加量は、いずれの製品もセメント重量に対して1.0～2.0 %である。したがって一般的には、この範囲での遅延メカニズムについて論ずればよいこととなるが、今回は過剰に高性能減水剤が使用された場合をも網羅することにした。そこで、標準的な使用量はセメント重量に対して1.5 %であるので、その2倍量に当たる3.0 %までの範囲とした。実験はW/C=55 %のコンクリートで行った。実験に用いたコンクリートの配合は、アミノスルホン酸系の高性能減水剤を1.5 %/C添加した場合のスランプ値が18±1 cmの範囲となるように決定した。また空気量は空気連行剤を用いて4.5±1.5 %に調整した。材料の物性値を表-2に、コンクリートの配合を表-3に示す。練混ぜは図-4に示す方法である。以下に試験項目を示す。

練混ぜ直後：スランプ (JIS A 1101)

スランプフロー値 (JSCE-1990)

空気量 (JIS A 1128 無注水法)

硬化過程：凝結時間 (JIS A 6204 附属書1)

硬化後：圧縮強度 (JIS A 1108 標準水中養生)

5.2 実験結果

練混ぜ直後のスランプ、スランプフロー値および空気量の結果を図-5～図-7に示す。同一のスランプ値を得るために必要な高性能減水剤の添加量は種類の違いによって異なるが、添加量の増加によるスランプおよびス

表-2 材料の物性値

セ メ ン ト	銘柄	比重	比表面積 (cm ² /g)	水量 (%)	凝 結		安 定 性	圧縮強度 (kgf/cm ²)			塩素量 (%)	R ₂ O (%)
					始発	終結		3日	7日	28日		
					(時・分)							
ト	A	3.16	3 190	27.8	2-30	3-52	良	139	239	420	0.006	0.61
	B	3.16	3 370	27.3	2-21	3-22	良	156	253	414	0.004	0.64
	C	3.16	3 350	27.4	2-23	3-24	良	157	252	416	0.003	0.63

注) 普通ポルトランドセメント3銘柄を等量混合して使用

細 骨 材	種 別	表乾 比重	吸水率 (%)	粗粒率	粗 骨 材	種 別	表乾 比重	吸水率 (%)	粗粒率
	檜木沖 産海砂	2.54	2.06	2.58		笠間産 砕石	2.65	0.87	6.70
材	赤徳産 砕砂	2.54	2.13	2.81	材	7:3 混合砂	2.54	2.08	2.63
	7:3 混合砂	2.54	2.08	2.63					

注) 細骨材はJIS A 5308の粒度曲線に適合するように海砂と砕砂を7:3の割合で混合して使用

表-3 コンクリートの配合

温 度 (°C)	W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kgf/cm ²)			
			W	C	S	G
20	55.0	48.0	175	318	834	943

50L容パン型強制ミキサ：練り量50L

図-4 練混ぜ方法

図-5 スランプの結果

図-6 スランプフローの結果

図-7 空気量の結果

ランプフロー値はほぼ同様に大きくなった。

圧縮強度の結果を図-8に示す。いずれの高性能減水剤も添加量が多くなるほど1日強度は小さい値となるがその後回復している。

凝結試験の結果を図-9に示す。いずれの高性能減水剤も、メーカーの推奨している添加量の範囲内では、凝結時間は始発、終結のいずれも添加量の増加に比例して遅延し、凝結遅延は同様なメカニズムで生じていると考えられる。ただし、ナフタレン系では標準添加量の倍量

図-8 圧縮強度の試験結果

図-9 凝結時間の試験結果

の 3.0 %/C となると遅延性は大きく、極めて過剰な添加量では高性能減水剤の種類によって別々の遅延メカニズムが存在する可能性もあり、今後詳細な検討が必要である。しかしながら高性能減水剤の種類にかかわらず、ある添加量までは添加量と凝結時間は比例することが明らかとなった。

5.3 従来の仮説の考察

高性能減水剤に関する凝結遅延メカニズムについては特に詳しく報告されたものはないが、遅延剤の定性的メカニズムとして大別して次の二つが提案されている¹⁴⁾。

- (1) 固相での吸着皮膜、沈殿皮膜による水和の妨害
- (2) 液相での結晶析出抑制、結晶核生成抑制

これらの説が複合し遅延性を示す可能性もあるが、本研究では複合作用はないものと仮定して主因となるメカニズムについて考察する。

固相部、つまり市販の各種高性能減水剤のセメント粒子表面への吸着はラングミュア型の単分子層吸着であり、高性能減水剤の添加量が増加するほど飽和吸着量に漸近する。例えばナフタレン系の流動化剤では $W/C = 65\%$ 、固形分添加量 0.5 %/C (原液で 1.0~1.5 %/C 程度) で飽和吸着量の約 80 % が吸着し、固形分添加量

1.0 %/C では飽和吸着が達成されている¹⁵⁾。もし凝結遅延が固相での吸着量に依存するならば、高添加量ほど遅延の程度は小さくなり、凝結時間は一定値に近づくことになる。しかし、図-9 の実験結果では添加量にほぼ比例して凝結時間は長くなり、固相での水和の妨害だけでは説明できない結果となっている。

一方、固相部とは逆に、液相中の高性能減水剤量は、標準添加量では既に飽和吸着量にかなり近い。そのため、標準添加量以上の添加量では、液相中の高性能減水剤量と添加量はほぼ比例することとなる¹⁶⁾。その凝結遅延作用は、添加された高性能減水剤の分散に寄与する官能基 (例えばスルホン基- SO_3^-) とセメントの水和によって生成する Ca^{2+} とが反応し、カルシウム塩となり、高性能減水剤が消費されていくと考えることができる。この証拠として、内川らはナフタレン系、アミノスルホン酸系の高性能減水剤溶液に浸漬したクリンカー研磨面でカルシウムの結合エネルギーを測定し、いずれもスルホン酸カルシウムの存在を示唆している⁵⁾。また、大門らは飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液と高性能減水剤溶液との混合で反応沈殿物が形成されることを示している¹⁷⁾。つまり、セメントの水和反応で生成した Ca^{2+} が消費されることによって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶核の生成が遅れたり、結晶の生成速度が低下することになる。第3期の開始を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶核生成と考えると、結晶核生成抑制は第2期の延長であり、また結晶析出抑制は第3期中での影響となる。

本研究では、凝結時間を第2期から第3期への移行期と捕らえているので、結晶核生成の抑制が凝結遅延の主因と考えられることになる。

6. 高性能減水剤の凝結時間に対する影響

6.1 高性能減水剤の影響に関する考え方

本研究では、3. ポルトランドセメントの初期水和反応の第1期~第3期で述べた考え方に従い、高性能減水剤の凝結遅延を結晶核生成の抑制として、各水和反応過程を次のように捕らえた。モデルを図-10 に示す。

第1期：主にセメント粒子表面での反応であり、セメントの水和反応は速く粒子表面ですみやかに水和物を析出するため、高性能減水剤の影響は小さい。すなわち t_1 は一定値である。またこの期間には C_3A などの間隙質の急激な水和があるため、セメント粒子に吸着している高性能減水剤の一部が間隙質の水和生成物に取り込まれ、遅延とは無関係に消費されると考えられる。消費される高性能減水剤量は、消費量以上の添加量ならば一定値である。

第2期：液相中への各種イオンの放出期間であり、セ

図-10 高性能減水剤の凝結遅延メカニズムのモデル

メントの水和により液相に放出される Ca^{2+} と高性能減水剤が反応しカルシウム塩を形成する。すなわち、高性能減水剤の分散に寄与する官能基が Ca^{2+} と反応することにより消費される。その結果、液相中の Ca^{2+} が減少し過飽和となることができず結晶核の生成が遅延され、セメントの水和反応は第3期に移行できない。第2期の水和反応速度は一定であるので高性能減水剤量に比例してセメントの凝結は遅延することになる。

第3期：高性能減水剤が完全に消費され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶核が生成されると第3期の反応が開始する。

第1期で遅延に無関係に消費される高性能減水剤量は、高性能減水剤の種類によって異なる。また、高性能減水剤の添加量による遅延の程度も種類によって異なる。そこで、これらは添加量と凝結時間の関係から実験的に求めなくてはならない。高性能減水剤の影響を含んだ凝結（始発および終結）時間は式(7)を修正して、次式となる。

$$T = t_1 + ((W^*/C)/(W^*_B/C_B)) \cdot (t_2 - t_1) + k \cdot (Sp - A) \quad (8)$$

ただし、 $Sp \geq A$

T : 凝結（始発および終結）時間 (hrs.)

W^*/C : 水セメント比

W^*_B/C_B : 基準のポルトランドセメントペーストの水セメント比

t_1 : 第1期の反応終了時間 (hrs.)

t_2 : 基準のポルトランドセメントペーストの凝結（始発および終結）時間 (hrs.)

k : 高性能減水剤 1.0 %/C 当たりの遅延時間 (hrs.)

Sp : 高性能減水剤の添加量 (%/C)

A : 凝結遅延と無関係に消費される高性能減水剤量 (%/C)

6.2 実験概要

高性能減水剤の影響に関する上記の考え方の検証を目的として、次に示す方法で実験を行った。

水セメント比は、 $W^*/C=25\%$ のペーストとした。使用したセメントは、4.2 水セメント比の影響に関する実験と同じ普通ポルトランドセメントである。また、高性能減水剤はアミノスルホン酸系の高強度用のものだけを使用した。この高性能減水剤の剤中の乾燥固形分は重量比で 30 % である。

配合の考え方を次に示す。一般的に高性能減水剤は液体であるので練混ぜ水の一部として用いられる。しかし、この考え方では高性能減水剤の添加量が増加するほど、練混ぜ水中の高性能減水剤の固形分の割合が増加し、実際の水セメント比は小さくなる。通常、使用されるような水セメント比の高い配合では、セメントに対する水の割合が高く、水の影響よりも高性能減水剤の影響が大きいために、高性能減水剤を練混ぜ水の一部として使用しても問題とはならない。しかし、水セメント比が極めて小さい領域となると水の影響が大きくなり、通常の方法では高性能減水剤の添加量が多くなるほど、流動性が悪くなる場合がある。そこで本実験では高性能減水剤を 2.0 %/C 添加した場合を基準とし、すべての添加量で実際の水セメント比が一定 (24.4 %) となるように調整した。高性能減水剤の添加量はモデルの適用範囲をも調べるために、1.0～30.0 %/C の範囲とした。添加量が 30.0 %/C とは、 $W^*/C=25\%$ では高性能減水剤の原液を用いて練り混ぜることにほぼ相当する。

練混ぜはホバート型ミキサで 5 分間行った。

凝結試験は、4.2 水セメント比の影響に関する実験と同じであり、コンクリートの凝結試験に準拠した。

6.3 実験結果

実験結果を図-11に示す。本実験で用いた高性能減水剤は、通常1.0～3.0 %/Cの使用範囲である。そこで、通常の使用範囲の実験結果については拡大して表示した。図中の直線は、いずれも1.0～3.0 %/Cの添加量と凝結（始発および終結）時間を直線回帰したものである。式(8)で基準の W^*/C と求める配合の W^*/C が共に25 %であれば、 $(W^*/C)/(W^*_B/C_B)=1$ であり、次のように式は変形できる。

$$T=(t_2-k\cdot A)+k\cdot Sp \quad (9)$$

ここで、 $W^*/C=25$ %の基準ポルトランドセメントペーストの凝結時間を t_2 に代入すれば、1.0～3.0 %/C添加時の回帰式から高性能減水剤1.0 %/C当たりの遅延時間 k と凝結遅延とは無関係に消費される高性能減水剤量 A が求められる。実験で求めた高性能減水剤無添加での始発は2.02時間、また終結は3.03時間である。この値を t_2 に代入することにより求められた k と A を次に示す。

始発 $k: 6.15$ (hrs.), $A: 0.81$ (%/C)

終結 $k: 7.29$ (hrs.), $A: 0.81$ (%/C)

実験結果から、今回用いた高性能減水剤の添加量と凝結時間は比例し、また凝結遅延とは無関係に一部の高性能減水剤が消費されることが確認できた。したがって、今回用いた高性能減水剤では添加量が10 %/C程度までは、凝結時間の推定は可能と思われる。しかし、添加量が20 %/C以上と著しく多くなると極端な遅延が起こっており、30 %/C添加したものでは打設後22日経過時点で、まだ始発を迎えていない。この原因は、別のメカニズムが発生したためと考えられる。次に考えられるメカニズムについて羅列する。

- 1) 高性能減水剤の保水作用が極めて強いために、水が移動できず、セメントの水和が妨げられる。
- 2) 高性能減水剤が水和生成物の間に多く存在するため、セメント粒子同士の架橋構造ができなくなる。
- 3) 第Ⅱ期の反応を終了させるために必要な反応量が多くなる。つまり、セメント粒子の反応が粒子の深部まで進むことにより、第Ⅱ期の反応速度が低下する。

これらの影響があるとすれば、水中不分離性コンクリートなどに用いられる分離低減剤と高性能減水剤の相性による凝結遅延の問題とも深い関わりを持っていると考えられ、今後の研究として重要と思われる。

7. 多種類の混和材を併用した場合への適用

近年、コンクリートの諸性質を改善する目的で高炉スラグ微粉末、フライアッシュといった各種の混和材が使用されている。また、超流動コンクリートに用いられている三成分系セメントのように多種類の混和材を多量に併用し、それらの結合材に対して高性能減水剤を添加する場合もある。これら多量の混和材を用いる場合には、通常の普通ポルトランドセメントのみを使用したコンクリートの硬化性状とは著しく異なる^{18), 19)}。そこで、いろいろな混合比率の三成分系セメントを用いた場合を対象として、本モデル式の適用性について検討を行った。

7.1 実験概要

三成分系セメントの混合比と高性能減水剤の添加量が硬化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、水結合材比25 %のペーストを用いて実験を行った。配合に関する考え方は、6.2 高性能減水剤の影響を調べた実験と同一であり、実際の水結合材比はすべて24.4 %となるように調整した。結合材に対する高性能減水剤量は、最大6.0 %までとした。練混ぜは、ホバート型ミキサで5分間とし、ペーストフロー試験（上面直径70 mm、下面直径100 mm、高さ60 mmのコーンを使

図-11 高性能減水剤による凝結時間への影響

用)を行い、 350 ± 30 mm の範囲となるように高性能減水剤量を調整した。ただし、最大 6.0 % 添加してもペーストとならない場合には練混ぜ時間を延長した。普通ポルトランドセメントは、3.2 水セメント比の影響を調べた実験と同じものを使用した。使用した混和材料の化学成分を表-4 に示す。三成分系セメントの混合比率および添加量を図-12 に示す。普通ポルトランドセメントと高性能減水剤は、6.2 高性能減水剤の影響を調べた実験と同一のものを使用した。今回は実験の簡便さから 20 kgf/cm^2 以上の強度を発現した時点までの日数について測定を行った。

7.2 実験結果および凝結時間の推定

実験結果を図-13 に示す。高炉スラグ微粉末、フライアッシュは共にセメントの水和によって生成される水酸化カルシウムと反応する材料であり、普通ポルトランドセメントと比較して液相への Ca^{2+} の放出は極めて小さいと予想される。したがって、普通ポルトランドセメントと比較して高性能減水剤の消費量は少ないと考えられ、高炉スラグ微粉末とフライアッシュが凝結時間までは不活性な物質であり、ここでは単に増量材であると仮定した。図-13 の計算値は、式 (8) から求めた凝結 (終結) 時間である。 t_1 は発熱速度からの仮定値を用い、その他は水セメント比 25 % の普通ポルトランドセメントペーストの凝結 (終結) 時間から実験的に求めた値で

表-4 混和材の化学成分

化学成分値 種別	比重	比表面積 (cm^2/g)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)
高炉スラグ 微粉末	2.89	6 260	30.6	13.2	0.3	43.1	6.1	2.1
フライア ッシュ	2.24	3 060	56.7	27.9	2.8	5.1	1.2	1.0

図-12 三成分系セメントの混合比率と高性能減水剤の結合材に対する添加量

ある。以下に代入した数値を示す。

$$W^*_{\text{B}}/C_{\text{B}} : 25 \%$$

$$t_1 : 1.00 \text{ hrs. (発熱速度からの仮定値)}$$

$$t_2 : 3.03 \text{ hrs. (実験値)}$$

$$k : 7.29 \text{ hrs. (実験値)}$$

$$A : 0.81 \%/C \text{ (実験値)}$$

図-13 の結果は硬化までの日数を測定したものであり、終結時間の推定値と必ずしも一致していないが、傾向は表れているといえる。この結果から、ある程度まで上記の方法で、凝結時間の推定が可能と思われ、前述の凝結遅延メカニズムも妥当と考えられる。

普通ポルトランドセメントの混合比が小さく、また結合材に対する高性能減水剤量が多い場合には、普通ポルトランドセメントに対する高性能減水剤量は極めて多くなる。図-14 は、実験結果を普通ポルトランドセメントに対する高性能減水剤量として計算した値と硬化日数との関係としてプロットしたものである。実験値には相関

図-13 三成分系セメントと高性能減水剤を併用した場合の硬化日数 (図中の数字は図-12 の混合比)

図-14 普通ポルトランドセメントに対する高性能減水剤量と硬化日数

が認められ、硬化日数に対して高性能減水剤の影響が大きい結果となった。式(7)で示される水セメント比の影響による凝結時間の計算値は、普通ポルトランドセメントが100%の場合では3.03時間、10%の場合では21.30時間である。したがって、式(8)の第1項と第2項だけでは硬化日数で1日の差は生じないことになり、ほぼ第3項の高性能減水剤の影響に支配されていると考えられる。図-14の計算値は第3項のみで凝結時間を計算した値である。実験値を回帰した直線の傾き k (高性能減水剤1.0%当たりの遅延時間)は、8.33時間であり始発→終結→硬化の過程で k が大きくなっている。

8. 結 論

本研究の結果をまとめると、以下の通りである。

(1) ポルトランドセメント成分中で最も凝結時間に対して影響が大きいのは C_3S の水和反応であり、主に第2期(ドルマント期)の延長によって生じている。

(2) 凝結時間に対して影響の大きい C_3S の水和反応は、第1期は水の拡散、第2期は厚さ一定のCSH膜内の物質移動が律速である。凝結時間の計算上、第2期の反応速度の変化が小さいことから、この期間の反応速度は一定であると仮定できる。

(3) 高性能減水剤の影響による凝結遅延は、固相での高性能減水剤の吸着皮膜、沈殿皮膜による水和の妨害よりも、液相中で高性能減水剤がカルシウムイオンを消費し、水酸化カルシウムの結晶核の生成を抑制するため起こると考えられる。

(4) 環境温度20℃、普通ポルトランドセメントのみを使用した条件で、水セメント比の影響と高性能減水剤の影響を含んだ凝結時間推定式を提案した。

(5) 環境温度20℃、水セメント比25%、普通ポルトランドセメントのみを使用した条件で、高性能減水剤の添加量が通常使用される範囲内であれば、添加量と凝結時間は比例する。しかし、高性能減水剤の添加量が通常使用される添加量の5倍程度以上になると凝結時間の遅延の割合は大きくなる。

(6) 環境温度20℃、水結合材比25%、三成分系セメントを使用した条件で、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを凝結時間までは不活性の増量材と考えると凝結時間をある程度まで推定できる。

(7) 本研究結果からセメント、混和材、混和剤といった各々の材料的な諸特性を数値的な情報として求めておけば、複雑な配合であっても凝結時間の推定はある程度までは可能になると考えられる。したがって、今まで定性的な「相性」という言葉で説明されてきた、材料や混和剤同士の相互作用に対しての一つの有力な情報になり得ると思われる。

以上の結果から、高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどの混和材をポルトランドセメントと混合して使用する場合には、通常のポルトランドセメントのみの場合と同様に取り扱うべきではなく、特別な配慮が必要であるといえる。

本検討は基本的には普通ポルトランドセメントとアミノスルホン酸系一種類の高性能減水剤での結果であるため、基本的な凝結遅延メカニズムは同じとしても他の要因による凝結遅延が発生する可能性もある。したがって、今後凝結遅延メカニズムの解明には、セメント、各種混和材料および骨材の種類による影響に関する検討が必要であろう。また、温度などの環境的な要因についても重要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 飯塚正則：新・コンクリート用混和材料—技術と市場—、シーエムシー、pp. 31-48, 1988
- 2) 児玉和巳：高性能減水剤のメカニズム、セメント・コンクリート、No. 472, pp. 8-16, 1982
- 3) 十河茂幸・近松竜一・金沢克義・古屋信明：三成分系低発熱セメントを用いた高流動コンクリートの基礎的性質、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14, No. 1, pp. 39-44, 1992
- 4) Mehta, P. K. : Pozzolan and Cementitious Byproducts as Mineral Admixtures for Concrete —A Critical Review, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral Byproducts in Concrete, Vol. 1, SP-79 (ACI), pp. 1-35, 1983
- 5) 内川 浩・沢木大介・羽原俊祐：フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和材の種類と添加方法の影響、超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告集(JCI), pp. 55-62, 1993. 5
- 6) 近藤連一・植田俊郎・小玉正雄：3 CaO・SiO₂の水和反応過程、セメント技術年報、No. 21, pp. 83-91, 1967
- 7) JIS A 6204：コンクリート用化学混和剤、附属書1、コンクリートの凝結時間測定方法
- 8) 山田順治・有泉 昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識、鹿島出版会、pp. 42-49
- 9) 後藤孝治・魚本健人：エーライトの水和反応速度、第47回セメント技術大会講演集、pp. 44-49, 1993
- 10) 橘高 章：コンクリートの硬化に及ぼす化学混和剤の影響、第2回コンクリート工学年次講演会講演論文集、pp. 73-76, 1980
- 11) 土木学会：標準示方書 施工編、平成3年版、p. 55
- 12) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事、p. 162, 1993
- 13) 例えば、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、第4巻、第1号、pp. 91-101, 1993
- 14) Young, J. F. : A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portland Cement Pastes containing Organic Admixtures, Cement and Concrete Research, No. 2, pp. 415-433, 1972
- 15) 服部健一ほか：流動コンクリートについて、セメント技術年報、No. 30, pp. 254-258, 1976

- 16) 竹内 徹・八木秀夫・西田光昭・橋爪 進：新型流動化剤の流動コンクリートへの適用，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 7, pp. 225-228, 1985
- 17) 大門正機・近藤連一・Della M. Roy：高性能減水剤によるジータ電位の変化，セメント技術年報，No. 33, pp. 69-71, 1979
- 18) 大下健二・魚本健人：三成分系セメントと高性能減水剤の相互作用，超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告集 (JCI), pp. 103-108, 1993. 5
- 19) 大下健二・魚本健人：三成分系セメントの混合比率がペーストの特性に与える影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 15, pp. 137-142, 1993
- (原稿受理年月日：1993年7月12日)

A Fundamental Study on Set-Retardation of Concrete Due to Superplasticizer

By Taketo Uomoto and Kenji Ohshita

Concrete Research and Technology, Vol. 5, No. 1, Jan. 1994

Synopsis Recently, several mineral admixtures and superplasticizers are used to improve concrete property. However, the interaction between cement, mineral-admixture and superplasticizer retards the setting and hardening of concrete. In this paper, a model to explain concrete setting mechanism due to W/C and superplasticizer is proposed to estimate the setting time. The effect of blast-furnace-slag and fly ash is also considered.

Keywords : mineral-admixture, superplasticizer, set-retardation