

論文 分散剤を用いたモルタルにおける流動性の経時変化

岡室 雅士*¹・丸山 久一*²・日比野 誠*³・坂田 昇*⁴

要旨：流動性の経時変化における現象をより単純化させるために水和反応が生じない石灰石微粉末を用いて流動性の経時変化を検討した。練混ぜ可能でかつ目視で材料分離を生じない広い範囲の配合でフローを経時的に測定した。その結果、比較的水粉体容積比が低くかつ分散剤が一定量添加された配合の場合にだけ経時変化が生じることが明らかとなった。経時変化の要因として粒子相互の凝集に着目し、水酸化カルシウムなどの無機塩を添加し、粒子を人為的に凝集させることを試みた。流動特性の変化と時間経過に伴う流動特性の変化を比較して経時変化のメカニズムを考察した。

キーワード：石灰石微粉末、経時変化、分散剤、凝集、無機塩

1. はじめに

流動性の経時変化は種々の原因が交錯して起こるために、そのメカニズムについて系統的に研究された例は少なく、現状では十分に解明されていない。主な原因として、分散剤がセメントの初期水和反応により水和生成物中に取り込まれセメント粒子表面で有効に作用しなくなるためであるとする説¹⁾、あるいは粒子相互の衝突による凝集であるとする説²⁾が挙げられる。後説の物理的な凝集に着目すれば、どのような粉体においても起こりうる現象であり、またセメントの水和反応を除外することにより厳密に解明できるものと考えられる。既往の研究³⁾、⁴⁾においても化学的に不活性な石灰石微粉末を用いて流動性の経時変化を検討しているが、図-1に示すように一見相反する結果が報告されている。

そこで本研究では、石灰石微粉末を用いて練混ぜ可能な広い範囲の配合で流動性の経時変化を調べ、さらにそのメカニズムを考察した。

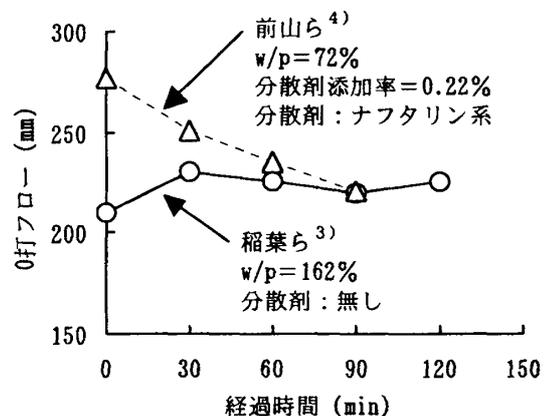


図-1 既往の研究結果

2. 実験概要

表-1に使用材料の物性値および主成分を示す。細骨材絶対容積はモルタル容積の40%とし、練混ぜは、JIS R 5201に定めるミキサを用い、1バッチ2リットルとした。モルタルの練混ぜ方法を図-2に示す。練上り後、流動特性が安定するように5分間静置し、試験直前にミキサを用いて10秒間低速で練直しフロー試験⁵⁾を行った。モルタルが乾燥しないよう湿布で覆い静置し、練上り後からの

- | | |
|----------------------|--------------------|
| *1 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 | 建設工学専攻 工修 (正会員) |
| *2 長岡技術科学大学教授 環境・建設系 | Ph.D. (正会員) |
| *3 長岡技術科学大学助手 環境・建設系 | 工博 (正会員) |
| *4 鹿島建設技術研究所 土木技術研究部 | 材料・施工グループ 工博 (正会員) |

表-1 使用した材料

石灰石微粉末	密度：2.71g/cm ³ ブレン比表面積：4600cm ² /g
細骨材	信濃川産川砂 表乾密度：2.61g/cm ³ 粗粒率：2.75 吸水率：1.75%
分散剤	・ナフタリン系 主成分：ナフタリンスルホン酸 ホルマリン高縮合物塩 ・ポリカルボン酸系 主成分：ポリカルボン酸エーテル系

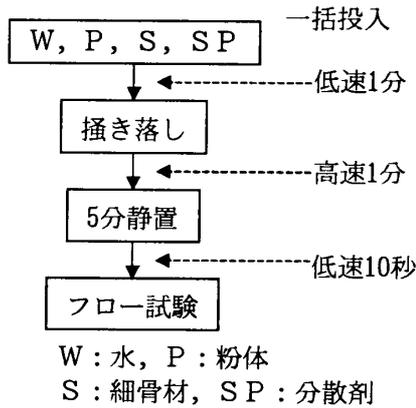


図-2 モルタルの練混ぜ方法

経過時間で60分後、120分後に再度フロー試験を行った。その際にも試験直前にミキサを用いて10秒間低速で練直しを行った。モルタルの温度は練上り後から経時測定終了までの間、20±1℃となるように管理した。

水粉体容積比と分散剤添加率の組合せは練混ぜ可能でかつ目視で材料分離を生じない範囲とし、図-3, 4に示すプロット1点づつについて実験を行った。

フロー試験では原則として落下運動を与えない0打フローを測定するが、練上りからの経過時間で5分後に0打フローが150mm以下であったものは15回の落下運動を与えた15打フローを測定した。

3. 実験結果

図-5に分散剤を用いない場合の経過時間とモルタルのフローの関係を示す。水粉体容積比に関係なくフローの顕著な低下は認めら

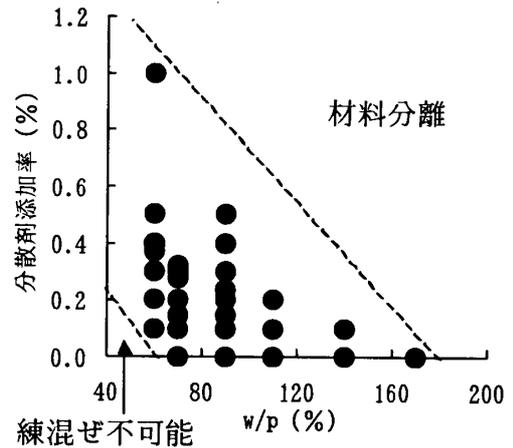


図-3 検討配合の一覧 (ナフタリン系)

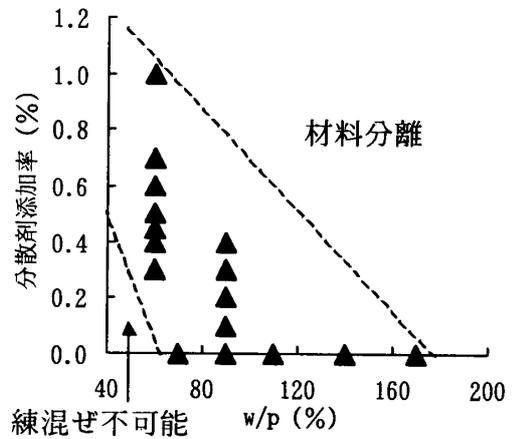


図-4 検討配合の一覧 (ポリカルボン酸系)

れない。次に、水粉体容積比を60%と一定にし、分散剤添加率(ナフタリン系)を変化させた場合の流動性の経時変化を図-6に示す。分散剤添加率が0.30%から0.37%まで増加すると練上り120分後におけるフローが低下していることが分かる。しかしながら、分散剤添加率を1.00%まで添加すると逆にフローの低下は生じない結果となった。

初期のフローの大きさに依存せずに流動性の経時変化の程度を評価できるように以下のようなフロー低下率を定義する。

$$\text{フロー低下率}(\%) = (f_5 - f_t) / f_5 \times 100$$

ここに、 f_5 は練上り5分後のフロー

f_t は練上りt分後のフロー

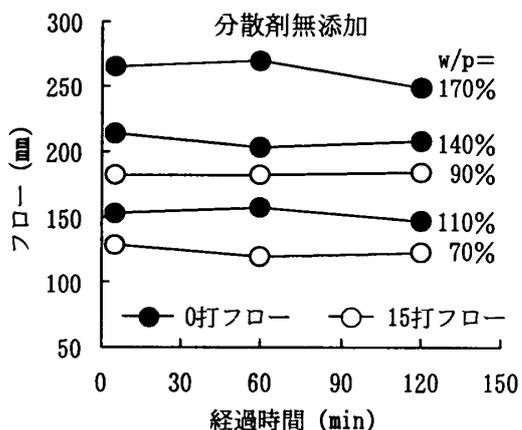


図-5 経過時間とフローの関係
(分散剤無添加)

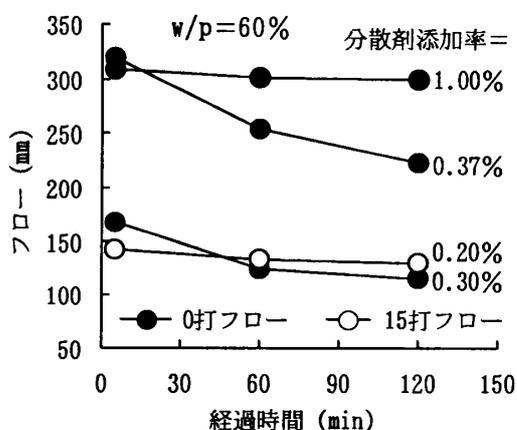


図-6 経過時間とフローの関係
(ナフタリン系)

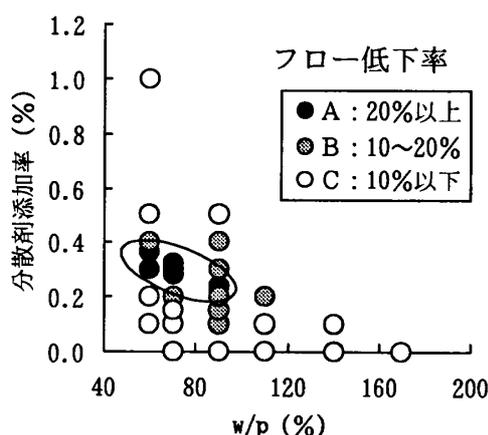


図-7 流動性の経時変化に対する評価
(ナフタリン系)

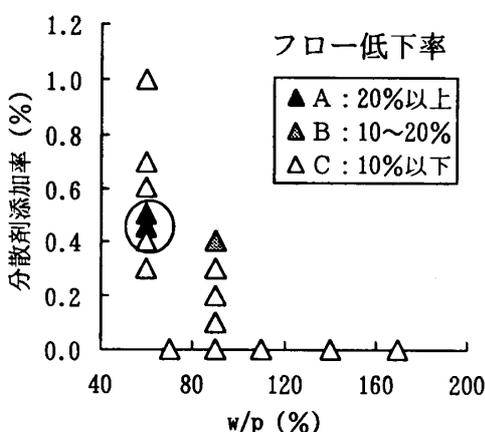


図-8 流動性の経時変化に対する評価
(ポリカルボン酸系)

さらにフロー低下率を用いて流動性の経時変化の程度を次の3ランクに分類する。

- ランクA : フロー低下率 20%以上
- ランクB : フロー低下率 10~20%
- ランクC : フロー低下率 10%以下

図-3の検討配合の一覧に示す配合全てについて練上り120分後までモルタルのフローを測定し、フロー低下率を用いてランク分けした結果を図-7に示す。

分散剤が無添加の場合、流動性の経時変化は生じず、低い水粉体容積比でかつ分散剤が約0.3%添加された配合の範囲だけで流動性の経時変化が生じていることが分かる。

ポリカルボン酸系の分散剤を用いた同様の実験結果を図-8に示す。ナフタリン系の分散剤と同じように低い水粉体容積比でかつ一定量の分散剤が添加された配合だけで流動性の経時変化が生じることが分かる。

4. 粒子相互の凝集挙動に着目したメカニズムの検討

本実験では化学的に不活性な石灰石微粉末を使用しているため、時間経過に伴いフローが低下する主な要因は粒子相互の凝集であると考えられる²⁾。また、前節でモルタルのフローの低下は分散剤を添加した系だけで生じていることを考慮するとランクAに分類された配合では何らかの要因によって分散剤の分

散効果が低下し、その結果、粒子相互の凝集が進んだものと推測できる。

本節では水酸化カルシウムなどの無機塩を添加して人為的に分散剤の分散効果を低下させ粒子相互の凝集が生じた場合の流動特性の変化を調べる。

4.1 実験概要

無機塩には水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムの2種類を使用した。練混ぜ時には無機塩と分散剤を練混ぜ水に事前に溶解しておいてから投入した。使用材料と練混ぜ方法は2節と同じであるが、練混ぜ水には表-2に示す成分を含む水道水を用いた。流動特性の評価には0打フローに加えV漏斗流下時間⁵⁾も採用した。モルタルのOH⁻濃度は吸引濾過により採取した濾液を用いてpHを測定し、pHの定義からOH⁻濃度を算出した。

検討を行った基本配合は流動性の経時変化がランクAの配合を対象として、ナフタリン系の分散剤を用いた配合では水粉体容積比60%、分散剤添加率0.37%とし、ポリカルボン酸系の分散剤を用いた配合では水粉体容積比60%、分散剤添加率0.50%とした。

5. 実験結果

図-9にナフタリン系の分散剤を添加した配合に水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムを添加したときの流動特性の変化を示す。この図には無機塩を含まない配合の時間経過に伴う流動特性の変化を破線で示してある。図中の実線に付随する数字は無機塩の添加によるOH⁻濃度を示し、破線に付随する数字は練上り後からの経過時間を表している。

OH⁻濃度が上昇するとモルタルの流動特性は時間が経過した場合の流動特性の変化とほぼ平行に変化している。したがって時間が経過すること、OH⁻濃度が上昇することはモルタルの流動特性にとって等価な効果があると言える。

表-2 使用した水道水

pH		7.44
SO ₄ ²⁻	(mmol/L)	0.140
Ca ²⁺	(mmol/L)	0.409
Na ⁺	(mmol/L)	0.207
K ⁺	(mmol/L)	0.0184

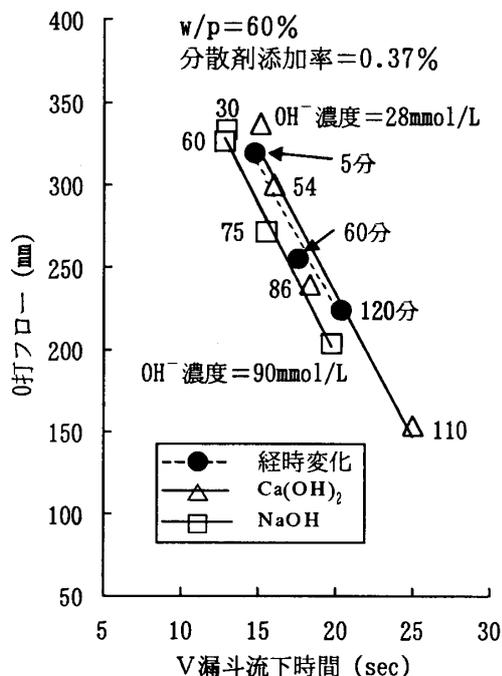


図-9 V漏斗流下時間と0打フローの関係 (ナフタリン系)

界面電気現象の観点から見るとOH⁻濃度の上昇はナフタリン系の分散剤によって形成された電気二重層の厚さを収縮させる働きがあり、結果として分散効果が低減され粒子の凝集を促進させるものである⁶⁾。したがって石灰石微粉末を用いたモルタルに生じた流動性の経時変化は粒子の凝集によるものと考えられる。しかしながら、石灰石微粉末を用いたモルタルでは時間とともにOH⁻濃度はほとんど変化せず(図-10)、粒子の凝集が生じた原因は現状では不明であるが、今後、ゼータ電位の測定などを行い検討する。

同様にポリカルボン酸系の分散剤を使用し、無機塩の濃度を变化させたときの流動特性の変化を図-11に示す。図-9と同様に流動性

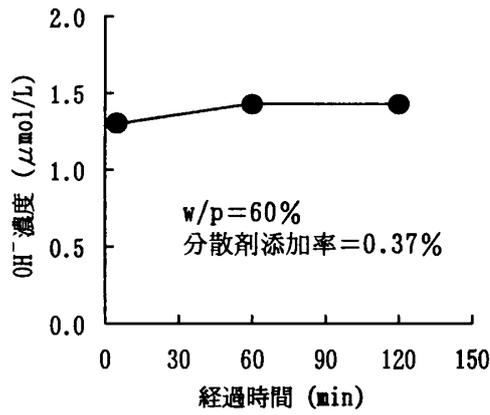


図-10 経過時間とOH⁻濃度の関係 (ナフタリン系)

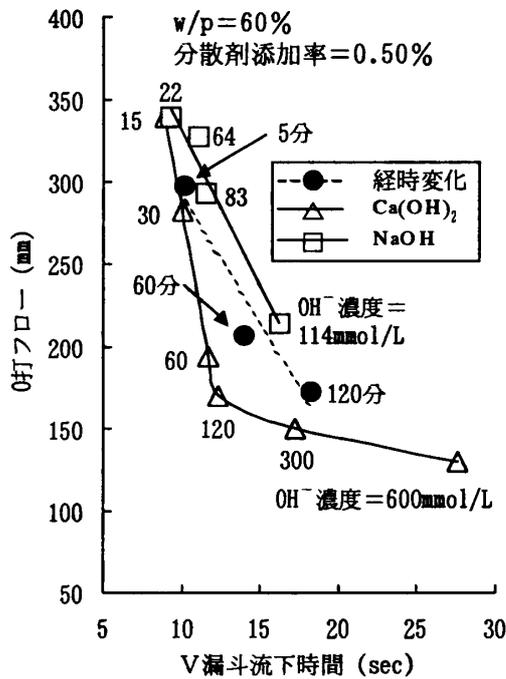


図-11 V漏斗流下時間と0打フローの関係 (ポリカルボン酸系)

の経時変化を破線で示す。ナフタリン系の分散剤の場合とは異なり、OH⁻濃度の上昇と時間の経過とは互いに異なる傾向を示している。

図-12にOH⁻濃度と0打フローの関係を示す。ナフタリン系の分散剤を用いた場合、水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムを約150mmol/L添加すると0打フローは100mmにまで低下している。つまり、フローの広がりはずeroになっている。分散剤にポリカルボン酸系のものを用いた場合、無機塩として水酸

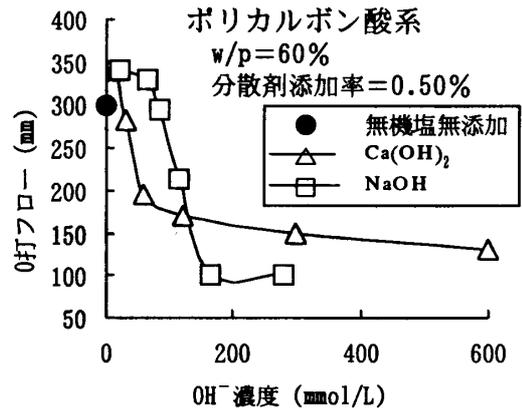
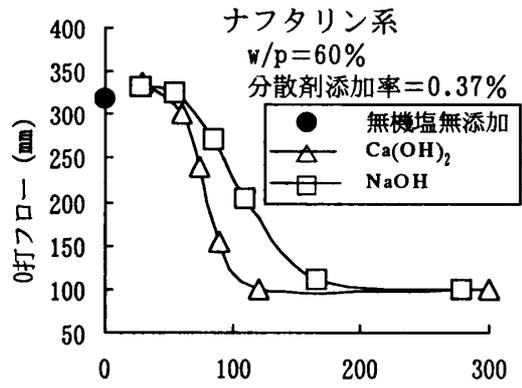


図-12 OH⁻濃度と0打フローの関係

化ナトリウムを添加すると180mmol/L程度で0打フローが100mmになっている。水酸化カルシウムを添加した場合、約50mmol/L程度までは0打フローが著しく低下するが、その後水酸化カルシウムの添加量を増やしても、0打フローの低下量は小さくなり、流動性を失うことはなかった。

図-13にOH⁻濃度とV漏斗流下時間の関係を示す。ナフタリン系の分散剤と水酸化カルシウムおよび水酸化ナトリウム、さらにポリカルボン酸系の分散剤と水酸化ナトリウムの組合せでは、OH⁻濃度の増加に伴いV漏斗流下時間が著しく増加しているが、ポリカルボン酸系の分散剤と水酸化カルシウムの組合せでは、V漏斗流下時間の増加がその他の組合せと比較して緩慢である。

ポリカルボン酸系の分散剤の主な分散効果は側鎖による立体障害効果であると考えられている⁷⁾。さらにOH⁻濃度のみならずCa²⁺、Na⁺の上昇がポリカルボン酸系の分散効果に

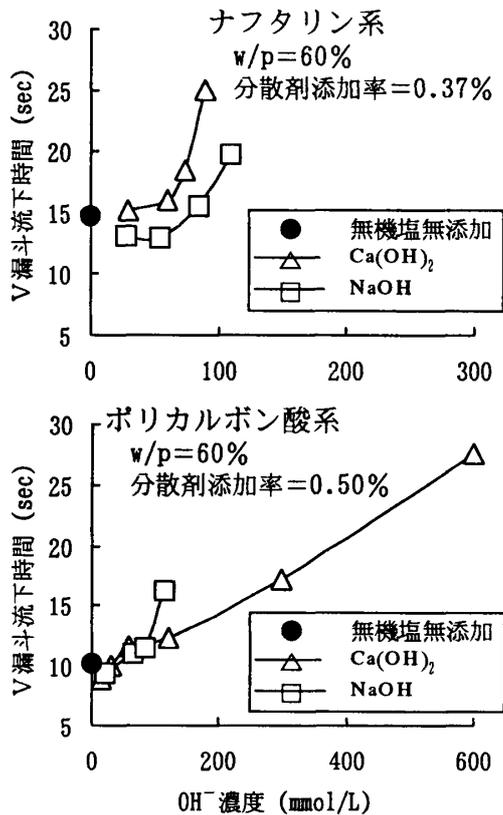


図-13 OH⁻濃度とV漏斗流下時間の関係

およぼす影響は現状では明らかでなく、図-11の実線で示す流動特性の変化が粒子相互の凝集に起因するものとは断定できない。

6. まとめ

セメントの水和反応を除外するため化学的に不活性な石灰石微粉末を用いてモルタルの時間経過に伴う流動特性の変化を練混ぜ可能な広い範囲の配合で検討するとともに、人為的な粒子相互の凝集による流動特性の変化を調べ、粒子相互の凝集挙動に着目したメカニズムの検討を行った。その結果として以下のことが明らかとなった。

- (1) 比較的水粉体容積比が低くかつ分散剤が一定量添加された配合の場合にだけモルタルの流動性の経時変化が生じる。この流動性の経時変化を起こす配合条件は分散剤の種類の違いによる影響を受けない。
- (2) ナフタリン系の分散剤を用いた配合に生じる流動性の経時変化は電気二重層の収

縮による粒子の凝集に起因する流動特性の変化と等価である。

- (3) ポリカルボン酸系の分散剤を用いた配合で生じる流動特性の変化を水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムといった無機塩によって再現することはできなかった。

謝辞

本研究の実施に際しまして、福島工業高等専門学校助教授 緑川猛彦先生には貴重な御助言を頂きました。

実験を行うに際しまして、(株)エムエヌビー、花王(株)には分散剤を御提供して頂くとともに貴重な御助言を頂きました。

参考文献

- 1) 長瀧重義, 坂井悦郎, 尾崎大輔: 高性能減水剤を添加したコンクリートのスランプロス, セメント技術年報 35, pp.210-213, 1981
- 2) 服部健一: スランプロスのメカニズムおよびその対策, 材料, Vol.29, No.318, pp.240-246, 1980
- 3) 稲葉 美穂子, 丸山久一, 皆口正一, 坂田昇: 高流動コンクリートの流動性保持機構に関する一考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.129-134, 1996
- 4) 前山篤史, 丸山久一, 坂田 昇, 緑川猛彦: モルタルの流動性保持機構に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.331-336, 1999
- 5) 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, 1993.3
- 6) 北原文雄: コロイドの話, 培風館, 1984
- 7) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄: セメント粒子の分散剤に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994