

分散剤、膨張剤などを含むセメント ペーストの性質について

伊 藤 洋 二*

I ま え が き

セメントあるいはコンクリートの品質を改善するためにいろいろな種類の混和剤が用いられている。そのうちで初期（練り混ぜからほぼ硬化の始め頃まで）の性質に関係するものには、(1)凝結時間を調節するもの、(2)練り混ぜ水を減少させるもの、(3)硬化を促進させるもの、(4)ブリージングを減少させるものおよび(5)沈下収縮を防ぐものなどがあり、または同時にこれらのうちのいくつかの性質をかね備えたものも用いられている。そして混和剤として使用されている化学物質には、アルミニウムのような単体から有機または無機の高分子混合物にいたるまで多岐にわたっており、セメント水和物に与える影響が詳細には解明されていないものも含まれている。セメントの水和反応自体複雑でいまだにその機構の全ぼうが明らかになっているとはいえないが、とくに使用経験の浅い新材料を用いる場合、できるだけ多くの条件下の性質を知っておくことが必要と思われる。このような観点から実験を行なったものである。

セメントペーストの性質は、コンクリートの場合でももちろん支配的な要素であると考えられるが、ここではPC グラウトなど注入用にセメントペーストとして用

いる場合、リグニン系分散材、膨張剤としてのアルミ粉末および両者を併用した時の影響について実験した結果を報告する。これら混和剤を用いることにより、セメントペーストの性質は著しく改善され、その効用は非常に大きい。反面、セメントの性質によっては思わぬ障害が起こることが判明した。すなわち、すでに指摘されているように、リグニン系分散剤を使用した場合、標準添加量でも硬化が阻害されることがあるが、このほかにアルミ粉と併用したときにそのガス発生によるペーストの膨張を妨げる場合のあることを知った。そこでこれらの混和剤を添加した時の硬化性状、ガス発生状態および液相成分の分析などを実施した。

II 使用材料

使用したセメントの規格試験など主な性質を表-1に示す。セメントの品種は、A種高炉セメント1種（記号S₁以下同じ）B種高炉セメント3種（S₂, S₃, S₄）B種のフライアッシュセメント（F）1種、普通ポルトランドセメント（N₁, N₂）早強ポルトランドセメント（H₁, H₂）各2種の計9種類である。

混和剤は、膨張剤として試薬1級のフレーク状アルミ粉末、活性剤としてボゾリスNo.8（Pと略称）および

表-1 使用セメントの性質

セメント	比重	粉末度 ブレン cm ² /g	凝 結			フロ ー	曲げ強さ (kg/cm ²)				圧縮強さ (kg/cm ²)				化 学 成 分 (%)			
			水量	始発	終結		1	3	7	28	1	3	7	28	igloss	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
S ₁	3.09	4,450	30.0	1-22	4-07	225	—	30.2	44.7	64.2	—	130	227	419	0.6	1.8	0.46	0.40
S ₂	3.07	4,180	25.6	2-10	3-08	219	—	28.0	44.0	70.2	—	98	199	379	0.3	1.1	0.33	0.38
S ₃	3.06	4,130	29.0	3-02	4-43	234	—	20.7	36.6	58.4	—	76	144	365	1.2	1.4	0.41	0.42
S ₄	3.06	4,200	29.6	1-44	4-32	229	—	27.8	39.9	63.2	—	117	203	412	0.9	1.9	0.46	0.44
F	2.97	3,280	28.6	2-51	4-47	221	—	23.6	35.9	60.7	—	87	163	343	0.7	1.7	—	—
N ₁	3.15	3,390	28.4	2-27	3-56	216	—	31.2	46.1	78.0	—	115	236	430	0.7	1.8	0.40	0.65
N ₂	3.15	3,540	28.5	2-32	3-48	220	—	30.1	42.6	78.0	—	117	229	437	0.4	1.6	0.28	0.50
H ₁	3.13	4,330	30.3	2-15	4-29	211	28.3	48.3	64.0	82.6	95	223	311	456	1.4	2.6	0.18	0.29
H ₂	3.14	4,220	31.1	2-49	5-08	208	19.5	41.2	57.5	78.8	62	186	405	439	0.7	2.3	0.31	0.46

* 応用理化学研究室 副室長

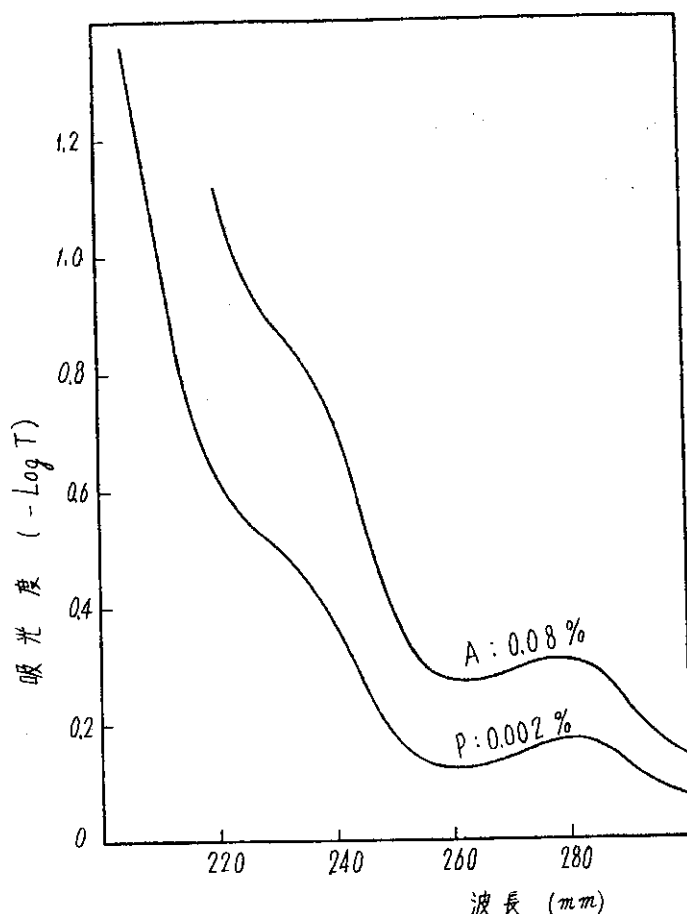


図-1 A および P の紫外線吸収曲線

イントリュージョンエイド (A) を用いた。P はリグニンスルホン酸カルシウム (LSC) を主成分とする分散剤であるといわれ、その含有量は 80~90 % とされているが、ここでは一応 100 % として扱う。A は膨張剤、減水剤、遅延剤、胞水剤などを含み、さらに増量剤を加えたものとされており、水に混ざると、リン片状のアルミ粉末が浮き、白色ないし灰白色の (炭酸カルシウムと思われる) 沈澱を分離し、可溶分は褐色で微細な固形分が懸濁した状態となる。硬化性状の試験にはこの懸濁物を含む可溶分を使用した。この可溶部分の水溶液について紫外線吸収を測定すると図-1 のように P とはなほだ類似した曲線が得られ、リグニン誘導体を含むことが想像される。

なお、波長 280 mm における吸光度を比較すると 1 g の A は、ほぼ 0.20 g の P に相当する。

III 混和剤の使用による異常な硬化遅延について

リグニン系混和剤を用いた時、異常凝結を示すことがあるということについてはすでに多数の実験結果があり、さらに標準量よりも多量に用いた時に硬化が阻害されることも明らかにされているが、硬化が阻害されたときのセメントペーストの力学的性質については、あまり

触れていない。そこでこの現象について追跡してみることにした。

1 コーンプラストメーターによるセメントペーストの塑性強度の変化について

〔試験方法〕

JIS-R 5201, セメント物理試験方法の凝結試験装置において、標準棒の代わりに頂角 30° に削ったコーンを取付け、降下量に応じて上部に 1 kg から 5 kg の分銅を载荷し、荷重を 1.40 kg~5.40 kg まで変化せしめ降下量をなるべく大きくとるようにして次式により塑性強度 P_m を求めた。

$$P_m = K\alpha \frac{F}{hm^2}$$

$$K\alpha = \frac{1}{n} \cos^2 \frac{Q}{2} \cdot \cot \frac{Q}{2}$$

ここに Q: 頂角, F: 荷重, hm: 最大降下量
供試体は 20°C に保った材料を 3 分間混ぜた後、凝結試験用型枠の中につめ、20°C, R. H 95~100 % の恒温室に静置し、降下量の経時変化を測定した。時間をかなり経過したような時は、大気の影響を避けるために供試体の下面を用いて測定を行なった。(この塑性強度は圧縮強度と直接関係はない。)

〔試験結果〕

a) セメント S₂ および S₃ と混和剤 A とを用い、W/C=0.45 で A の添加量 0, 1, 1.25, および 0, 1, 2 % の時の塑性強度と材齢の関係を図-2 上に示す。材齢の短い範囲で両者の対数をとると直線に近い関係が得られる。また、同一添加量でもセメントによって塑性強度の値がかなり違うことが明らかである。すなわち、S₂ では標準添加量ですでに異常を示し、S₃ で倍量用いたのとはほぼ同様の硬化性状を示し、10 日を経てもまだ指で変形する程度のものであった。

b) セメント S₃ および F と混和剤 P とを用い、W/c=0.40 で P の添加量を 0.25~0.625 % に変化せしめた時の同様の関係を図-2 下に示す。この場合は標準添加量の F は 2.5 倍用いた S₁ よりも初期では大きい P_m 値を示しているが、硬化速度がおそく 3 日後には逆になっている。さらに添加量を増加すると硬化はさらにおくられている。

a, b, 両試験に共通していることは、

i 材齢の対数と塑性強度 P_m の対数とは短い材齢の期間では (場合によっては折点を有する) 直線的関係がある。(POLIVKA and KLEIN はプロクター針を用い、貫入抵抗の対数と時間の間に直線的関係があることを示している。)

ii 混和剤の添加量を増していくと、初期の塑性強度

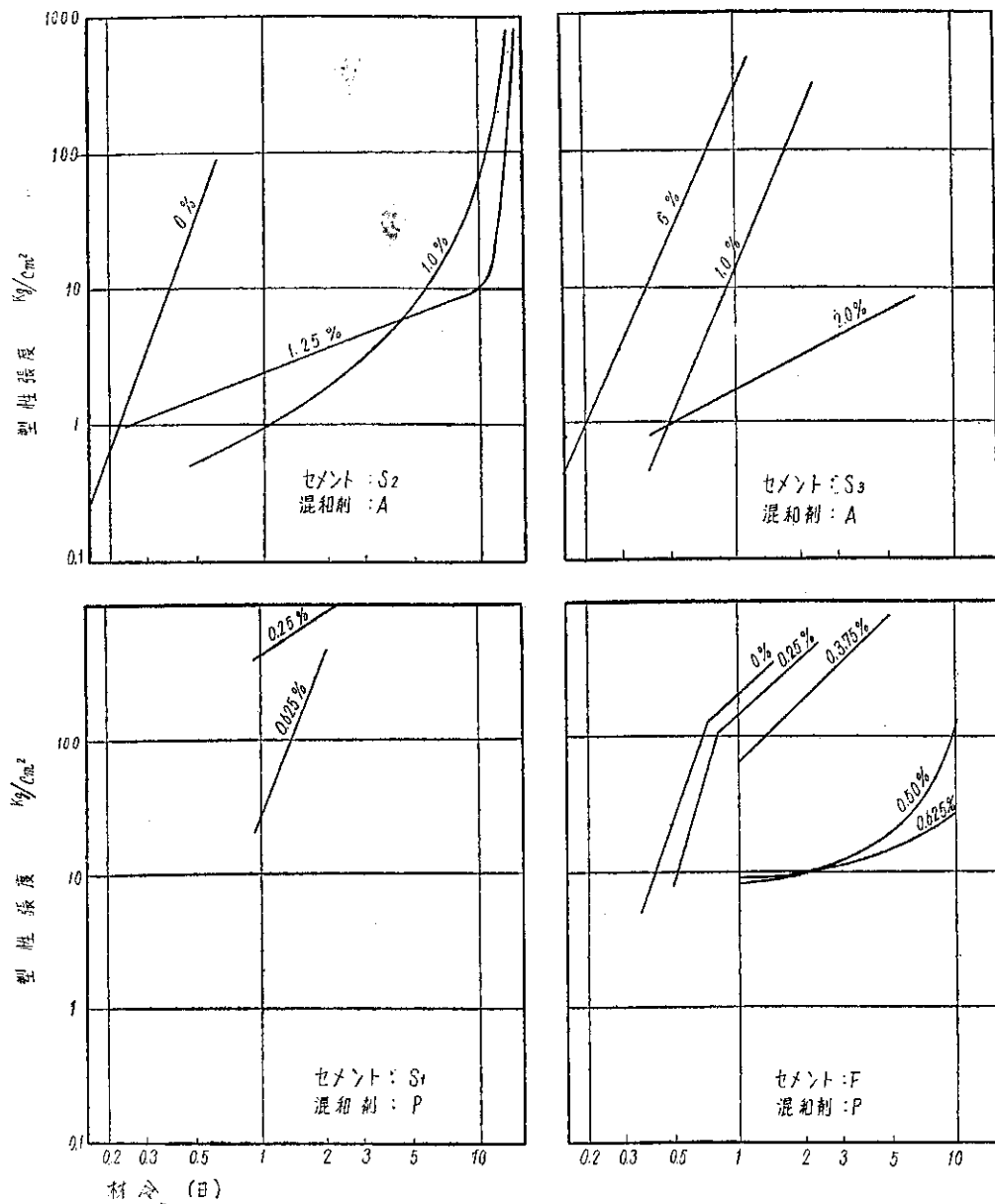


図-2 A および P によるセメントペーストの塑性強度の変化

は添加量の少ない間は減少していくが、ある量を越えるとかえって増加するようになる。

iii このように初期の塑性強度が大きくなったペーストは、ある期間後には逆に添加量の少ないものよりも塑性強度は小さく、正常な硬化性状を示さない。(log P_m —log T 曲線の勾配が小さくなる。)

iv 上述のように、硬化性状が変化するような混和剤の限界量は各セメントによって異なる。また、添加量の少ない範囲の log P_m —log t 曲線の勾配で示される硬化性状は、セメントの種類によって異なり、混和剤の量にはあまり影響をうけない。

2 混和剤の添加量と凝結時間の関係について

実験1で示されたような硬化性状の変化が、JISの凝

結試験にどのように表われるかを調べるために、 S_2 , S_4 , H, に混和剤 A の添加量を 0~1.5% まで変えて得られた始発、終結の時間の変化を図-3に示す。これによると、どのセメントについても添加量が微量の範囲では凝結時間は延長されるが、さらに添加量を増せば上述の塑性強度 P_m 値は下がるにもかかわらず凝結時間は他の実験例に見られると同様短縮される。しかし、硬化性状の悪化する限界量についての明瞭な点は見出されず、ただ、始発時間が極度に短縮され 20 分程度となる時の添加量が標準添加量よりかなり少ないようなセメントはリグニン系混和剤に鋭敏であると思われる。

3 混和剤 P を添加したセメントペーストの強度の発現および水和速度について

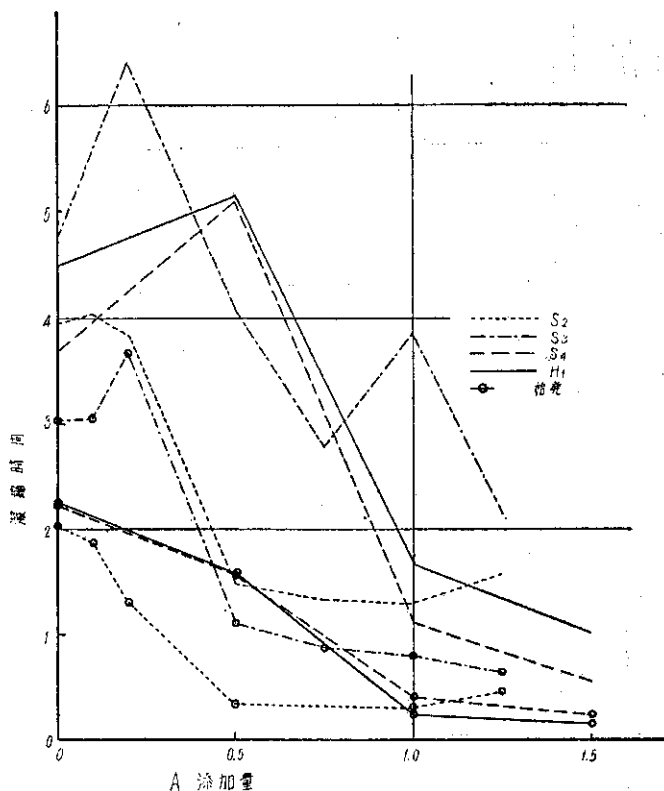


図-3 Aによるセメントの凝結時間の変化

以上が凝結期の性状であるが、硬化に対する影響を調べるために28日までの材齢における強度、結合水量を測定し、さらにX線回折により水和生成物の検討を行なった。

「方法」

強さ試験は $2 \times 2 \times 8$ cmのハリ型供試体について凝結試験に用いる標準軟度を示す水量および40%の水量で、混和剤Pを0から標準添加量の4倍(1%)まで含むセメントペーストにつき実施した。曲げ強さの測定はスパン5cmで行なった。

結合水の測定とX線による回折は、圧縮強さを測定した試料を粉碎して3日間真空乾燥したものを用いた。X線回折は理学電機製ガイガーフレックスにより Target: Cu (K α) ピーク電圧30KV、管電流15mA、Ni-フィルター使用、Scale factor: 4, multiplier: 1, time constant: 4, 1°/1minの速度で自動記録せしめた。

「結果」

強さ試験の結果は図-4の下方に示す。この試験では、LSCがセメントによって硬化性状に対する影響を異にすることを硬化体の破壊強度から確認しようとしたものであるため、影響を大きくしようと考えて添加量を標準量の4倍までとったのであるが、4倍の添加によって材齢3日ではどのセメントもほとんど強度らしいもの

を示さず、7日ではS₄とH₂がやや強度を発生し、28日ではこれにH₁が加わってプレーンに近い強度を示している。また、28日に至ってもほとんど強度を発生しないものにはS₁, S₂, F, N₂があり、セメントの種類にはあまり関係はないようである。しかしLSCの添加量と強さとの関係を調べると、一般に標準軟度の水量では混合セメントは添加量が増すと次第に強度が低下するが、ポルトランド系セメントでは、ある添加量を越えると急激に強度に影響する傾向が認められる。そして水量40%ではポルトランドセメントも添加量に従って強さが低下する傾向が現われてくる。

このことは、セメント中のクリンカー含有量に関係しているものと考えられる。つまり水量の少ない場合には同一添加量では水量の多いときよりも練り混ぜ水中の濃度が高く、クリンカーによるLSCの吸着が部分的に強く起こってその部分の水和をさまたげるが、クリンカー分の多いものではLSCの影響をあまり受けていない部分が多量に存在するうちは強度に影響を及ぼさない。しかし水量の多いときは逆にLSCの濃度がより小さく、セメント粒子の間隔も大きくなるため、一様にクリンカー面に吸着され同一LSC量でも影響を受けるものであろう。また、混合セメントでは元来一次的な活性成分であるクリンカー分が少ないために少量のLSCでも影響を受けやすいと考えられる。実験に用いた9種類のセメントのうち最もLSCに敏感であったS₂について、標準軟度の水量の場合は標準添加量ではほとんど強さに影響していないが、水量65%のJISモルタルでは表-2のように明らかに影響を受けている。

表-2 セメントS₂のP混入JISモルタルの強さ

	曲げ強さ (kg/cm ²)			圧縮強さ (kg/cm ²)		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
プレーン	24.8	47.0	65.0	86	186	421
P 0.25%	18.2	32.4	54.4	49	116	311

標準軟度を得るための水量は、同図中に示したが、一般にLSC混入率の増加に伴って減少している。しかしS₂は減少率が小さく、しかも0.24~0.4%の間に極小値がある。また早強セメントでは減少率が大きいけれどもやはり0.4~0.5%のあたりに極小値があり、それ以後は増加している。早強セメントについては、LSC吸着量(反応したものも含む)が多く、多層吸着を起こして疎水性となり、これが水量増加の原因となったと考えられるが、その理由は単に粉末度が高いということだけで

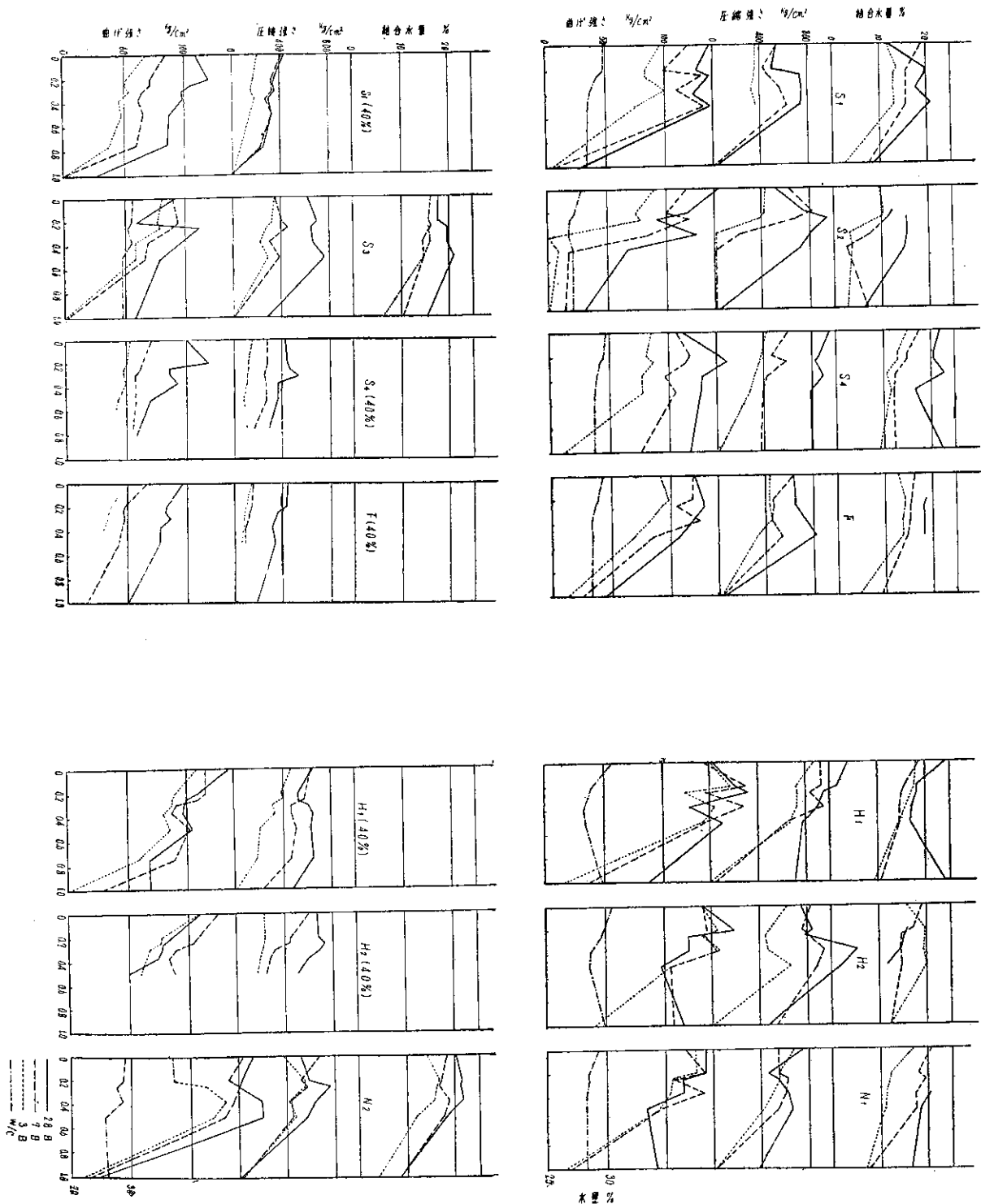


図4 Pを用いたセメントペーストの強さおよび結合水量

なく、化学成分などが関係しているものであろう。 S_{21} については同じ他の混合セメントが明瞭な極小値を示していないことと、水和反応に対する影響とを考えると、特異的なLSCとの反応が起こるものと思われる。しかし、早強セメントが極小値のところでもほぼ正常に硬化するのに対して S_2 がなぜその前後で水和が妨げられるのかは明らかでない。

結合水の測定値は図-4の上方に一部を示したが、ほぼ強さと平行関係が認められる。しかし測定時に真空度の下がったと思われるものもあり、良好な結果は得られなかった。

水和試料のX線回折図は一例を図-5に示したが、硬化の妨げられた時には水酸化カルシウムの生成速度が非常に遅くなり、また未水和鉱物の回折強度もあまり減少せず、明らかに水和反応が阻害されている。LSCはカルシウムシリケートに吸着され、アルミナ化合物と反応するという点についてはいくつかの研究がなされているが、これは純粋な化合物についていえることで、実際のセメントにおいては大部分はカルシウムシリケートによって占められているために高濃度のLSCを用いた時にはアルミナ化合物との反応も起こり難くなるものであろう。

IV アルミ粉混入によるペーストのガス発生量について

膨張剤を用いた時のセメントペーストにおいてその膨張圧を推定するために、アルミ粉混入量とガス発生量との関係を調べた。また、混合剤Pと混用したり、あるいは混合剤Aを用いた時にアルミ粉の膨張効果が損なわれるセメントに遭遇したので、これらのことに関して実験を進めた。グラウトの膨張量の測定値は、供試体の形状によって異なり、さらにシリンダーなどを用いて測定する場合、膨張量が多い時は上面が凸面となることなどから正確に測定することは難しいので、ガス発生量を図-6のような装置で求めた。シリンダー内のグラウト

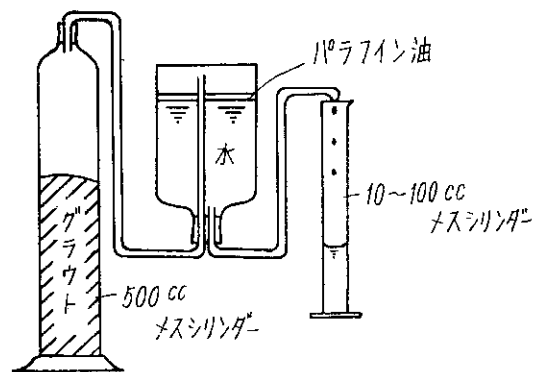


図-6 ガス発生量測定装置

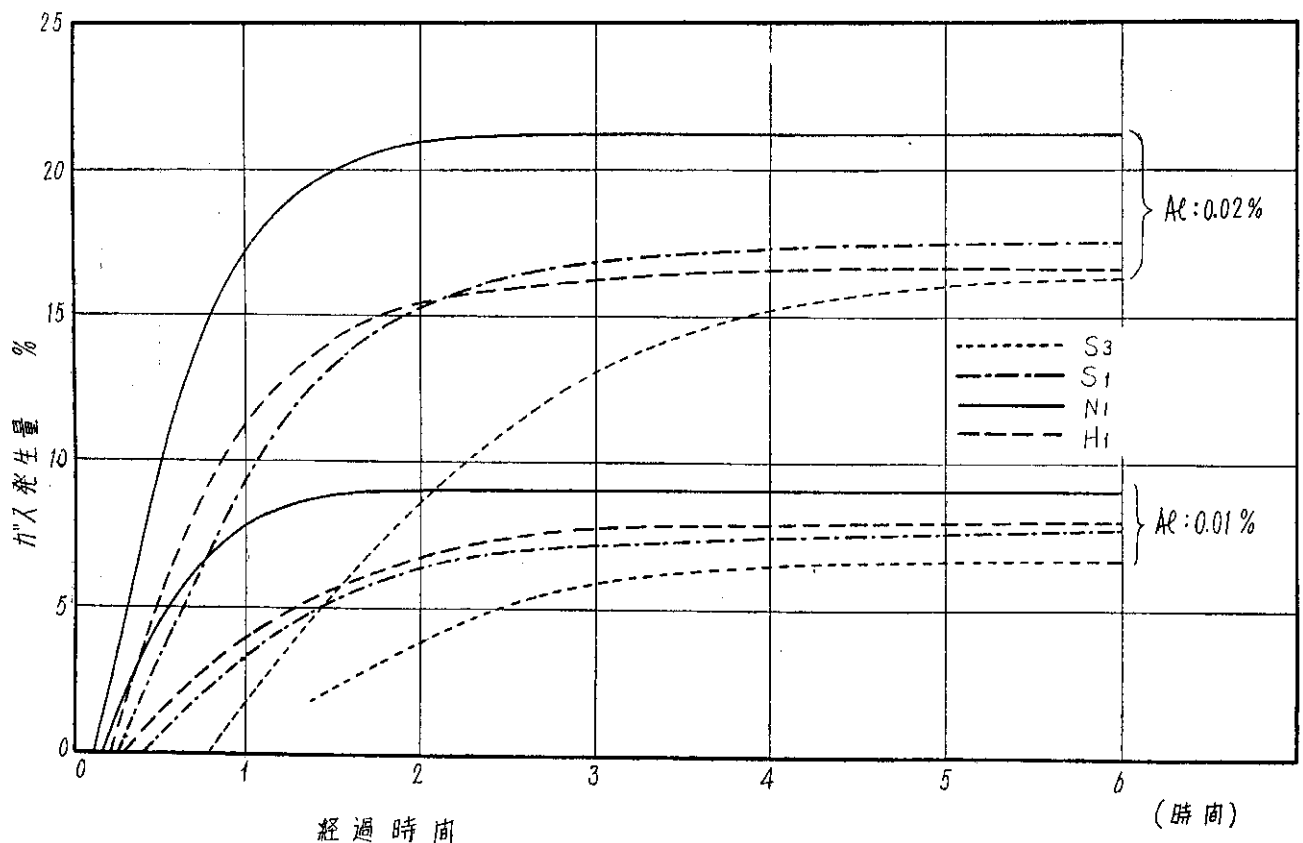
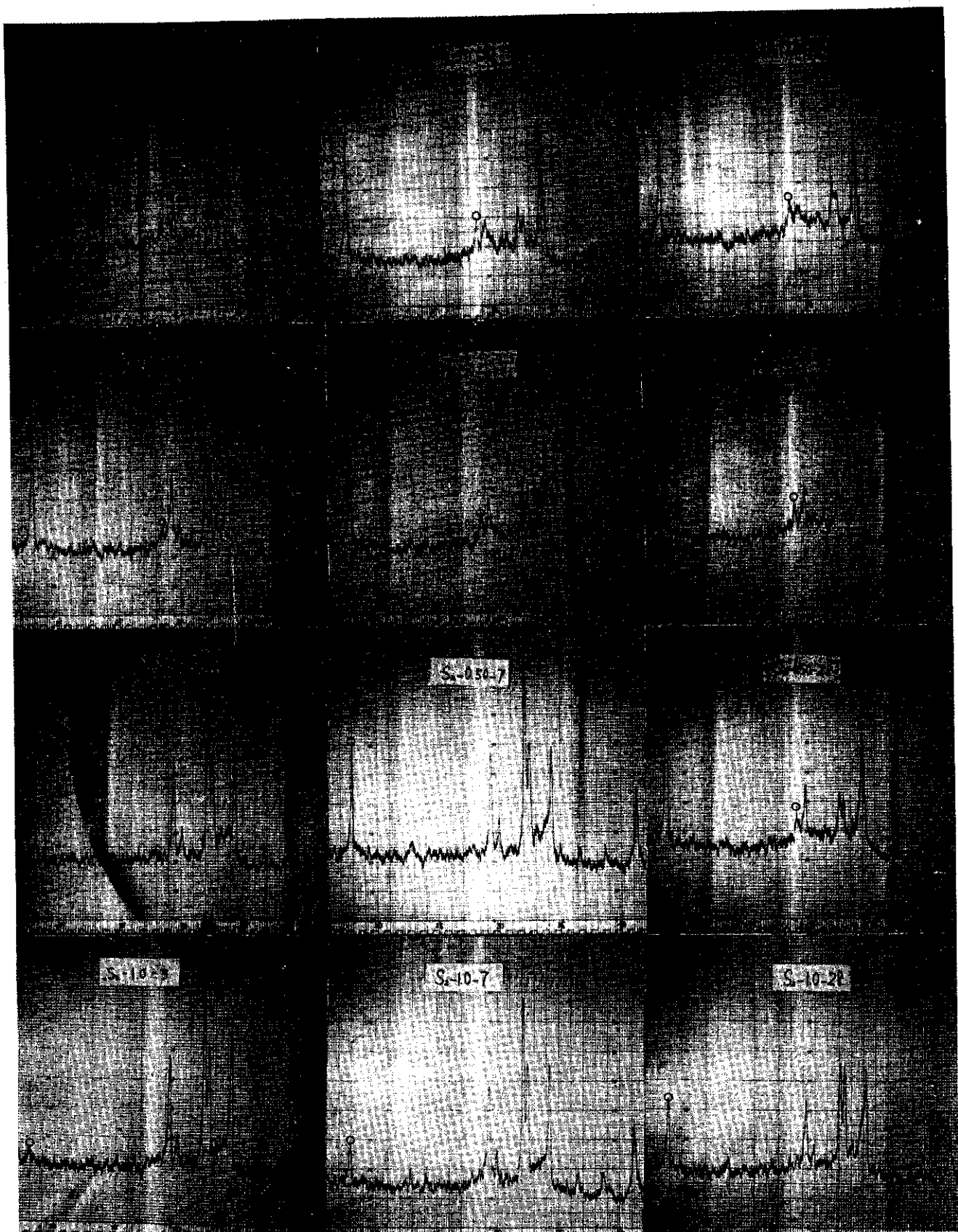


図-7 アルミ粉混入セメントペーストの経過時間とガス発生量



図中の記号は セメント-混和剤(p)%-材令 ○印: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

図-5 セメント S_2 水和試料の X 線回折図

面の観測も同時に行なったが、初期では大きな違いは認められず、この違いは主としてグラウト面の読取りの誤差によるものと考えられる。ただしガス発生量が30%を越えるようなものではグラウトの陥没が起こって膨張量が少なくなることがあり、またガス発生が4時間程度以上もかかるような場合グラウト面はある時間からほとんど変化しないようである。

練り混ぜはホバートミキサーを用いアルミ粉とセメントとを30秒低速で空練りし、注水後30秒低速2分30秒高速として、直ちにシリンダーに注入した。

1 各種セメントのアルミ混入量と経過時間およびガス発生量の関係について

a) セメント S_1 , S_3 , N_1 , H_1 , についての経過時間とガス発生量との関係を図-7に示す。これによると、ガス発生速度とガス発生終了時間とはセメントの種類によって異なることが明らかである。混合セメントの中には8時間を経てもなおガス発生が続いているものがある。また、ガス発生が終わる時期は、ガス発生速度の早いものはA¹量にかかわらずセメントによってほぼ一定しているが、ガス発生速度の遅いものはA¹量の多いほど終了時間が延長される傾向がみられる。

b) 混練後約6時間でのガス発生量とアルミ粉混入量との関係は図-8のとおりで、ポルトランド系セメントでは0.005%~0.02%の間ではほぼ直線的に増加しているが、混合セメントでは混入量を増すにつれてガス発生量の増加の割合も大きくなっている。アルミ混入量が微量のうちではガス発生量の増加割合が少ないのは、水和セメントの容積変化を考慮していないこと、ペースト中の液相に発生した水素ガスが溶解すること、および、ペースト内の気泡の内圧増加として消費されるからであると考えられる。混合セメント、特にクリンカーの少ないセメントで曲線が下に凸なる傾向が大きいのは、液相のアルカリ濃度が関係しているものようである。

2 アルミ粉末にLSC系混和剤を併用した場合のガス発生量について

普通のセメントではLSCの添加によりアルミ粉末のガス発生効果にほとんど影響はないが、混合セメントのうちでは、はなはだしくガスの発生が阻害された例を図-9に示す。この例では標準量のPの添加でアルミ粉0.028%用いたものは、約6時間後のガス発生量はアルミ粉0.008%を単独で用いたものと同程度になるが、発生速度はその後あまりおとろえない。

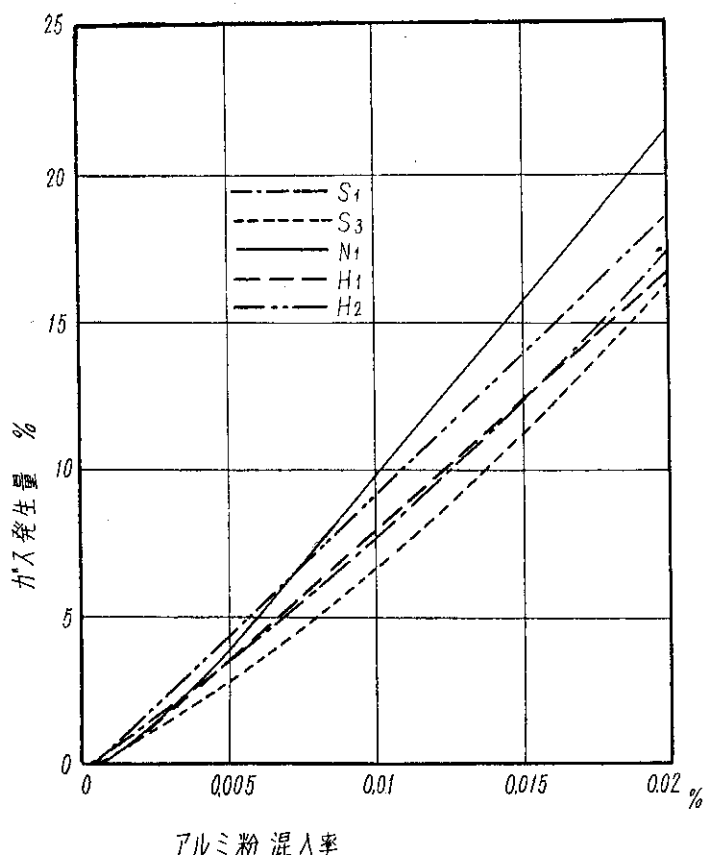


図-8 アルミ粉の混入率とガス発生量 (6時間)

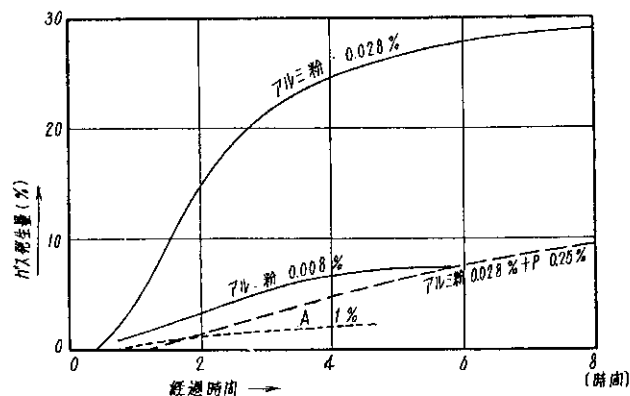


図-9 アルミ粉にAおよびPを併用したセメント S_3 によるペーストのガス発生状況

また、AについてAのアルミニウムの含有量は分析の結果約2.3%であり、標準添加量1%を用いた時の膨張効果は種々のセメントについて試験の結果アルミ粉0.02%程度と考えられるが、これを用いた時のガス発生量はきわめて小さく、アルミの作用に対する影響はPよりも大きいと考えられる。

V LSC添加によるセメントペーストの液相成分の変化について

水量50%のペーストにつき、無添加およびP0.25%添加したものをホバートミキサーで練混ぜ、注水後3分

から4時間を経過したものについてブフナー濾斗で吸引濾過し、抽出液は直ちに希釈して OH^- (フェノールフタレインアルカリ度), SO_4^{2-} (重量法), Ca^{++} (EDTA 滴定) を定量し, $2\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ca}^{++}$ によってアルカリを算出した。液相中の Ca^{++} , SO_4^{2-} , 2OH^- , 2R^+ および LSC の液相から消失した量を図-10 に示す。

LSC の添加によって、初期の石膏消失の時期が明らかにおくれている。しかし、4時間経過したものは、 Ca^{++} , SO_4^{2-} , とともにアルカリ濃度によって関係づけられているようである。この液相中のアルカリ濃度は図-11 に示すようにポルトランド系セメント N_1 , H_1 , H_2 ではアルカリ含有量に比例しているが、混合セメント S_3 , S_4 はアルカリがかなり多いにもかかわらず溶出量は少ない。LSC を添加した時は、どのセメントでも、注水直後のアルカリ濃度が小さくなり、クリンカーの水和がいくぶんおこなわれていることを示しているものと考えられる。

しかし、その後のアルカリ濃度はほぼ同じ (N , H_1) もの、大きくなるもの (S_4), 4時間を経過してもなお小さいもの (S_3), などまちまちである。とくに S_3 アルカリ溶出量は他のセメントに比べて無添加のものでもかなり小さく、しかも LSC 添加では初期の低下率が大きく、その後も依然として小さい。アルミニウムのアルカリ溶液中での溶解速度はアルカリの濃度が小さくなると減少することから、この S_3 のようなアルカリ溶出量の小さいセメントはアルミ粉との反応に時間がかかり、とくに LSC 添加の場合にその傾向が著しいということが説明できると思われる。

LSC の吸着量 (図中に液相から消失した量として示されているもので、一部はセメント反応をしていると思われる。) は、早強セメントは注水後3分で添加量 (250 mg/1g セメント) の85%以上が消費されており、他のセメントの75~79%に比べて多く、2時間で最大値90

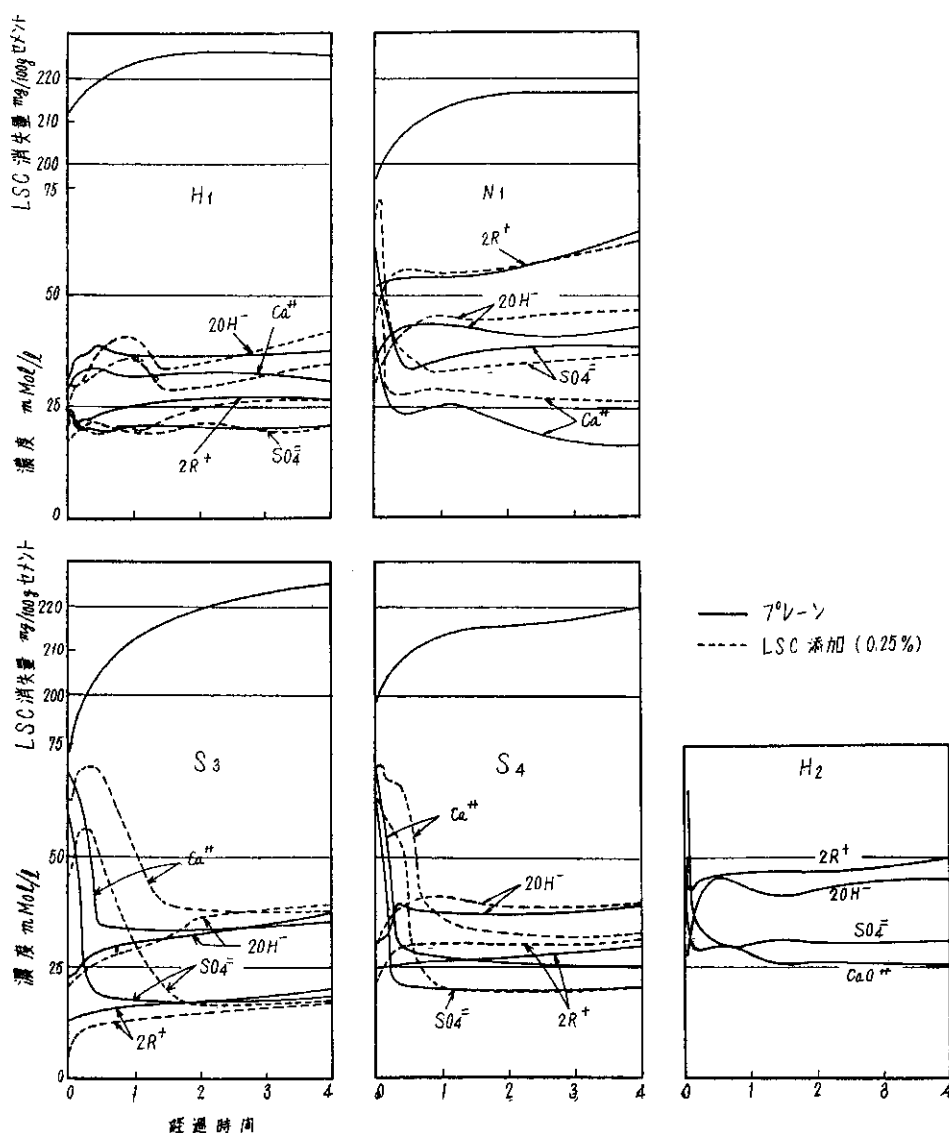


図-10 液相中の主要成分の濃度

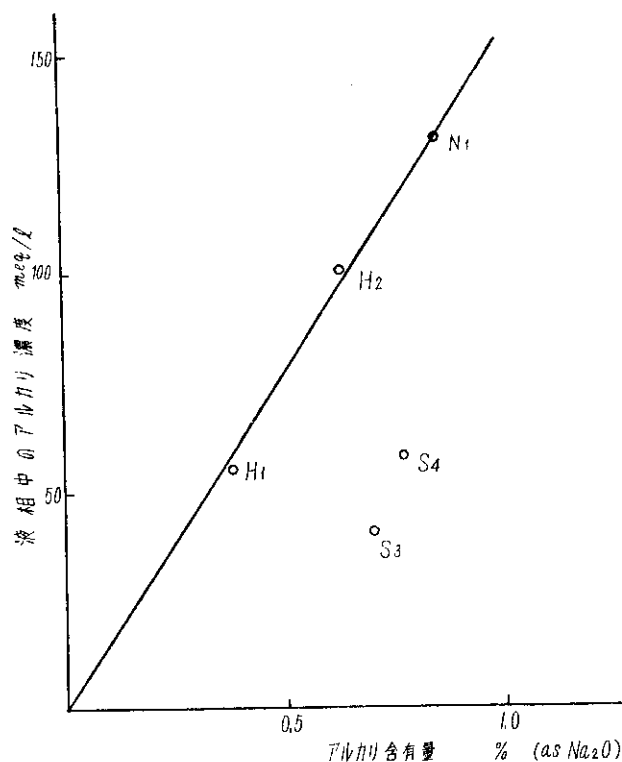


図-11 セメントのアルカリ含有量と
液相中のアルカリ濃度の関係

%に達している。普通セメントは3分後78%でやはり2時間で最大値に達している。それに比べ混合セメントは二例とも4時間に至ってもまだ増加が続いている。この初期の消費量は標準軟度のセメントペーストの水量と関係があるものと考えられ興味深いものがある。

VI 結 び

LSC および アルミ粉末を添加したときのセメントペーストの性質について試験し、つぎのような結果がみられた。

1 LSC の添加によってセメントペーストの硬化性状は変化をうけるが、セメントの種類によってその影響は異なり、一般に混合セメントは鋭敏に作用をうけるものと思われる。

2 それぞれのセメントには硬化性状の悪化するような LSC の限界添加量が存在するものと考えられる。これ以上の添加量には LSC の吸着により水和反応が著しく妨げられる。

3 標準軟度を示す水量は、LSC 添加により一般に減少するが、さらに添加量を増加すると極小値を示すに至る。このことは吸着特性を示すものと考えられるが、これと2項で述べた限界添加量との関係は明らかでない。

4 アルミ粉を加えたセメントペーストのガス発生量と発生速度はセメントによって異なり、アルカリ溶出量に関係している。ポルトランドセメントでは実験の範囲ではアルカリ溶出量とアルカリ含有量とは比例している¹⁰⁾のでアルカリ含有量に関係があるといつてよいが、混合セメントでは必ずしもそうはならない。

5 LSC 添加により初期のアルカリ溶出量は減少するが、セメントによっては注水後3分で0.01 N となるものがある。このような場合にはアルミ粉添加によるガス発生が著しく阻害されるものと思われる。

文 献

- 1) L. H. TUTHILL, R. F. ADAMS, S. N. BAILEY, R. W. SMITH, Proc. ACI 57 P.1091 Mar (1961)
- 2) 林, セメントコンクリート No.181, P.4 (1962)
- 3) 真鍋, 川田, セメント技術年報 XIII, PP.206~213 (1959)
- 4) 同 上, 同 上 XIV, PP.57~60 (1960)
- 5) 樋口, セメントコンクリート No.165, PP.29~33 (1960)
- 6) 鈴木, 西, セメント技術年報 XIII, P.166 (1959)
- 7) 川田, 西上, 同 上 XIV, PP.41~46 (1960)
- 8) L. H. TUTHILL, W. A. CORDON, Proc. ACI 52, PP.273~286 (1955)
- 9) M. POLIVKA, A. KLEIN, Symp. on Admixture in Concrete ASTM STP 266, P.137 (1959)
- 10) M. POLIVKA, PCI Jour. PP.30~32 June (1961)
- 11) M. E. STRAUMAINS and N. BRAKSS, Trans. of the Electrochemical Soc. 95 (1949) PP.98~106
- 12) M. A. STREICHER, Ditto. 93, PP.285~316(1948)