

論文 炭酸水練混ぜによるフレッシュモルタルの時間経過に対する軟度と粘性の維持性能の向上

福田 龍大^{※1}・大内 雅博^{※2}

要旨:市販炭酸水練混ぜによる、自己充填コンクリートを想定したフレッシュモルタルの、フロー値から求めた軟度と漏斗流下速度から求めた粘性の時間経過に対する維持性能の向上効果を調べた。炭酸水練混ぜにより軟度や粘性の時間経過による変化が抑制され、維持性能が向上していることを確認した。練混ぜ水中の二酸化炭素の有無や増粘剤添加の有無により生じる、練上がり時に一定のフロー値を得るための減水剤添加量の大小が軟度や粘性の経時変化量を支配していることを確認した。セメントと同程度の粒径の石灰石微粉末を外割添加したが、炭酸水練混ぜによるものと同程度の時間経過に対する維持性能は見られなかった。

キーワード:フレッシュモルタル, 炭酸水, 軟度と粘性の経時安定性, 炭酸カルシウム, 石灰石微粉末

1. はじめに

時間経過に対してフレッシュコンクリートの自己充填性能を維持するためには時間経過に対するモルタルの軟度や粘性の維持が不可欠である。

本研究では、炭酸水練混ぜを活用した自己充填コンクリートの軟度や粘性の維持性能の向上を目指す。そのため的手段として、炭酸水練混ぜに着目した。セメントの水和反応により生成した水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)が二酸化炭素(CO₂)と反応し、セメントよりも一桁細かい微粒子である炭酸カルシウム(CaCO₃)が生成されることにより、粉体の総表面積が大きくなり、所定の自己充填性能を付与するための減水剤の所要添加量が大きくなり、時間経過に対する、フロー値を指標とする軟度と漏斗流下速度を指標とする粘性の維持に役立つことを想定した。

本研究の目的は、自己充填コンクリートを想定したフレッシュモルタルを炭酸水で練混ぜることによる高性能AE減水剤の所要添加量の増加がもたらす効果として、時間経過に対するフローと漏斗の維持効果を調べることである。そして、粒度の違う石灰石微粉末でも同様のフローと漏斗の維持効果がみられるかを調べた。

2. 材料・配合と試験方法

2.1 使用材料

モルタルの使用材料と基本配合を示す(表-1, 2)。セメント(C)は普通ポルトランドセメント, 細骨材(S)は石灰砕砂, 高性能AE減水剤(SP)は主成分がポリカルボン酸エーテル系化合物, 増粘剤(VMA)は水溶性セルロースエーテル系, 消泡剤(D)はポリアルキレングリコール誘導体, 石灰石微粉末(LS)は石灰石を微粉末にしたものを使用した。

2.2 配合と練混ぜ手順

モルタル中の空気を除いた細骨材容積比(s/m)を55%,

水セメント比を45%に固定し、減水剤添加量は練上がり直後のフロー値が250±10mmとなるように調整した。増粘剤は286g/m³(粗骨材容積比0.3のコンクリート中の添加量200g/m³に相当する量)を添加した。気泡の影響をなくすため、消泡剤をセメント質量に対して0.01%添加した。炭酸水は市販品を使用した。どの程度コンクリート中に取り込まれているかは調べなかったが、参考のため、炭酸水中の二酸化炭素濃度が高めであることを確認するため、隔膜式ガラス電極法によるポータブル炭酸ガス濃度計(東亜DKK製)を用いて開栓直後に1.6×10³ppmと測定した。なお、練上がり後30分間でpH測定値が4.4から4.6にしか変化せず、脱泡はしてもそれが直ちに二酸化炭素濃度の大きな減少に結び付く可能性は低いと見なした。石灰石微粉末は、粗骨材容積比0.3のコンクリート1m³あたり90kgの石灰石微粉末を外割添加した際のモルタル中の単位量を示した。

モルタル材料の練混ぜにはJIS R5201に規定されたモルタルミキサを用いた。1バッチ当たりの練混ぜ量は1.8Lとした。練混ぜ手順を示す(図-1)。練混ぜ手順は、材料を一度に投入する「一括練り」(空練り30秒間+本練り120秒間)とした。増粘剤や石灰石微粉末は空練り前にセメントと混ぜた。消泡剤や減水剤は練混ぜ水に混ぜてから本練り時に投入した。

表-1 使用材料

材料	概要	記号
水道水	上水道水	W
炭酸水	市販炭酸水	CW
セメント	普通ポルトランドセメント(密度3.15g/cm ³)	C
細骨材	石灰砕砂(密度2.68g/cm ³ , 吸収率0.81%, 粗粒率2.63)	S

※1 高知工科大学 システム工学群 建築・都市デザイン専攻 (学生会員)

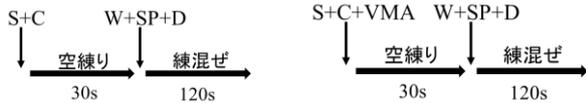
※2 高知工科大学 システム工学群 教授 (正会員)

高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸エーテル系化合物 (ポゾリス SP-8SV)	SP
増粘剤	水溶性セルロースエーテル系 (信越化学製)	VMA
消泡剤	ポリエーテル系 (粉体)	D
石灰石微粉末	密度 2.71g/cm ³ ; 比表面積 3,530cm ² /g	LS

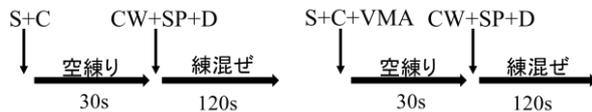
表-2 モルタルの基本配合

	W/C	細骨材容積比	単位量(kg/m ³)			
			W	C	S	LS
石粉無添加	45%	55%	264	586	1474	0
石粉添加	45%	55%	251	559	1404	129

・ 水道水練り (VMA 無添加) ・ 水道水練り (VMA 添加)



・ 炭酸水練り (VMA 無添加) ・ 炭酸水練り (VMA 添加)



・ 水道水練り (VMA+石灰石微粉末添加)

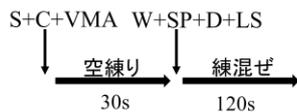


図-1 練混ぜ手順

2.3 モルタルの軟度と粘性の試験方法

練上がったモルタルについてフロー試験(図-2)およびロート試験(図-3)を行い、定義した相対フロー面積比 G_m と漏斗流下速度 R_m を算出し示した。試験は練上がりから 10, 60, 120 および 180 分後に行った。練上がり 10 分後および 180 分後にはレーザー回折による粒度分布測定を行った。

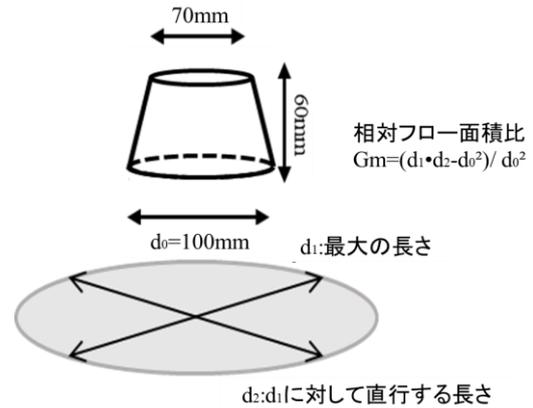


図-2 モルタル用フロー試験と指標 G_m

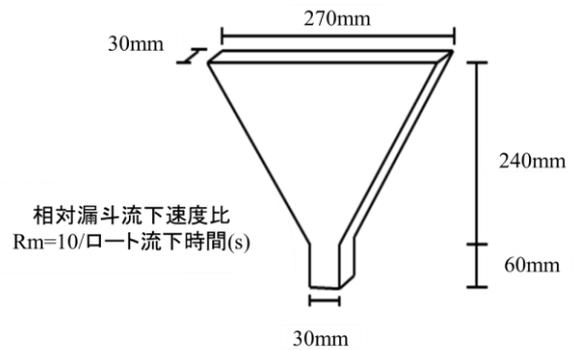


図-3 モルタル用漏斗試験と指標 R_m

3. 炭酸水練混ぜがフレッシュモルタルの軟度や粘性におよぼす影響

3.1 モルタルフロー値や漏斗流下時間に及ぼす影響

表-2 の石粉無添加を対象として、各配合のモルタルの相対フロー面積比 G_m の経時変化を示す(図-4)。炭酸水で練混ぜることにより、VMA 添加の有無にかかわらず時間経過に対する G_m の低下が抑制された。フロー値の安定性が向上したと言える。最も G_m 低下量の小さかった VMA 添加+炭酸水練混ぜのモルタルでは、練上がり 10 分後から 180 分後の低下量が 1.68、フロー値で 37mm の低下であった。

各配合のモルタルの相対漏斗流下速度比 R_m の経時変化を示す(図-5)。最も R_m 低下量の小さかった VMA 添加+炭酸水練混ぜのモルタルでは、練上がり 10 分後から 180 分後の低下量が 0.25、漏斗流下時間では 9.28 秒の増加であった。炭酸水で練混ぜることによりモルタル漏斗流下速度が低くなったが、経時低下は抑制された。粘性の経時安定性も向上したと言える。

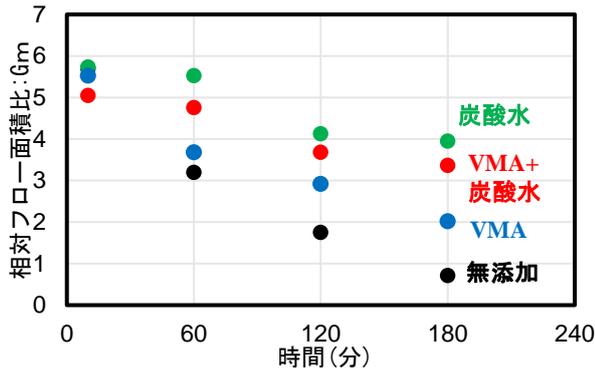


図-4 炭酸水練混ぜによる練上がりからの時間経過によるモルタルフロー値の変化

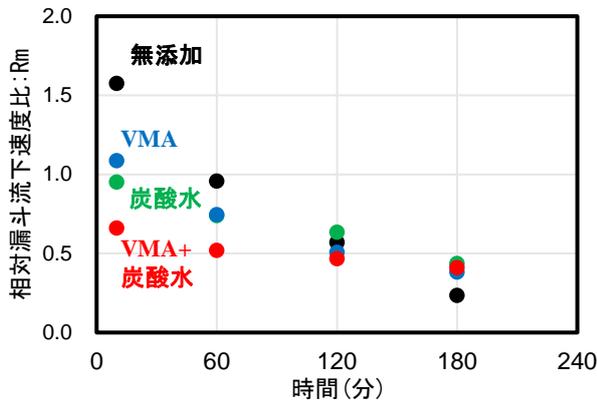


図-5 炭酸水練混ぜによる練上がりからの時間経過によるモルタル漏斗流下速度の変化

以上のモルタルの相対漏斗流下速度比 R_m 及び相対フロー面積比 G_m の経時変化の関係を示す(図-6)。炭酸水練混ぜにより、VMA 添加の有無にかかわらず時間経過による G_m と R_m の低下が抑制されたことから、軟度と粘性の両方の経時安定性が向上したと言える。

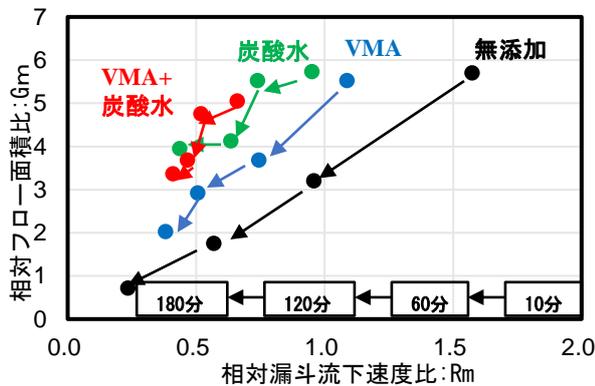


図-6 炭酸水練混ぜによる相対漏斗流下速度比と相対フロー面積比の関係の変化(矢印は時間経過を示す)

3.2 高性能 AE 減水剤添加量とフロー値、漏斗流下速度の経時低下量との関係

各配合のモルタルの練上がり 10 分後にフロー値 $250 \pm$

10mm を得るために必要であった高性能 AE 減水剤添加量と、それから 180 分後までの相対フロー面積 G_m の低下量との関係を示す(図-7)。VMA 添加の有無や炭酸水練混ぜの有無を含め、減水剤の所要添加量が大きくなるに従って G_m の低下量が小さくなった。

菅俣らは、 G_m/R_m と高性能 AE 減水剤の粒子分散効果の関係はいずれも直線的に増加するが、添加量を増やしても吸着量はほとんど変わらずに残存量だけが増加し、残存している余分な高性能 AE 減水剤が時間の経過と共にセメント粒子の分散に寄与してフローの維持に使用されている現象が得られたと報告している。本研究では、このメカニズムが、炭酸水練混ぜにより高性能 AE 減水剤の所要添加量が大きくなるにしたがって軟度と粘性の維持性能が高くなった理由である可能性がある。すなわち、炭酸水練混ぜによりセメントよりも一桁細かい微粒子である軽質炭酸カルシウムが生成され、粉体の総表面積が大きくなることにより減水剤の吸着量が大きくなって所要添加量が大きくなった。さらに炭酸水練混ぜによりフローが小さくなったのは、それによる生成物(軽質炭酸カルシウム)が減水剤の作用の効率を低下させたからだと考えられる。それを補うために減水剤の添加量を大きくすることで、未吸着(添加しても直ちには作用せずに徐々に効いている分)も大きくなったことにより、時間経過に対してフローや漏斗流下速度を維持する効果が高まった可能性がある。

高性能 AE 減水剤添加量と、練上がり 10 分後から 180 分後までの相対漏斗流下速度比 R_m の低下量との関係を示す(図-8)。VMA 添加の有無や炭酸水練混ぜの有無を含め、減水剤の所要添加量が大きくなるに従って、 G_m と同様に R_m 低下量が小さくなった。

炭酸水練混ぜにより、軟度と粘性の両方の時間経過に対する維持性能が高くなったが、その直接の原因は減水剤の所要添加量の増加によるものである可能性を得たと言える。このことから炭酸水練混ぜを行うと増粘剤と同様に同じ減水剤添加量だとフローが出にくいいため、添加量が増え、経時安定性が向上したと言える。

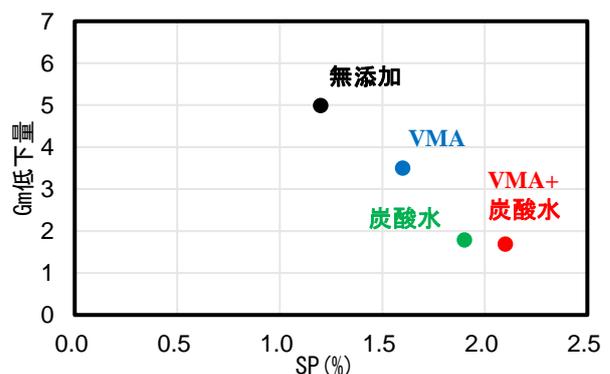


図-7 減水剤の所要添加量と G_m 低下量の関係

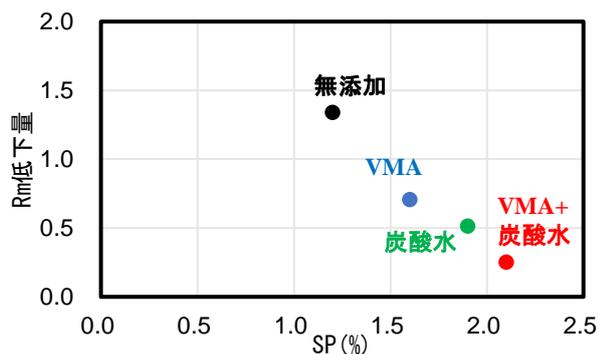


図-8 減水剤の所要添加量と Rm 低下量の関係

4. 炭酸水練混ぜにより生じた物質の検証

4.1 生成した物質の熱分析による分析

炭酸水練混ぜにより生成したのが炭酸カルシウムであることを検証するため、各配合のモルタルについて熱分析を行い、試料 1 mg に対する炭酸カルシウム量を測定した(図-9)。その手順は、モルタル試料を 150 μ m のふるいにかけて主として細骨材を除去した後、細かく砕いたものについて Rigaku 社製の thermo plus evo2 を用いて昇温速度 100 $^{\circ}$ C/min (室温 \sim 1000 $^{\circ}$ C) で測定し、600 $^{\circ}$ C から 730 $^{\circ}$ C までの質量減少量を炭酸カルシウム量とした。

その結果、VMA 無添加の場合、大気中の二酸化炭素と反応してできた炭酸カルシウム(無添加+水道水)に加えて、炭酸水練混ぜ(無添加+炭酸水)により炭酸カルシウムが多く生成されたと言える。一方、軟度の経時安定性が大きく向上した VMA 添加の炭酸水練混ぜ(VMA+炭酸水)のモルタルでは、炭酸カルシウム含有量は VMA 無添加の炭酸水練混ぜのもの(無添加+炭酸水)よりも小さかった。フレッシュモルタルの時間経過に対する軟度や粘性の維持性能の向上に炭酸水練混ぜが関与している可能性は得られたが、そのメカニズムは単に炭酸カルシウムの生成量に支配されるものではないと言える。

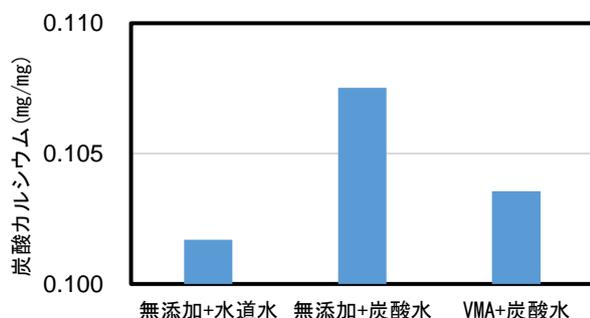


図-9 炭酸水練混ぜの有無による炭酸カルシウム生成量の違い

4.2 レーザー回折による粒度分布の測定

石灰石を粉砕して製造する石灰石微粉末とは異なり、

水酸化カルシウムの炭酸化反応により生成される炭酸カルシウムは「軽質炭酸カルシウム」と呼ばれ、セメントよりも粒径が一桁小さい微粒子であると言われている²⁾。このことを確認するため、練混上がり 10 分後と 180 分後の各配合のモルタル試料に対し、レーザー回折による粒度測定を行った。その手順を示す。モルタル試料を 150 μ m のふるいにかけて主として細骨材粒子を除去し、アセトンに浸して水和反応を停止させた。その後アセトンに浸したびんからスポイトで試料を採取し、測定装置(SALD)に投入した(図-10)。粒度分布の代表値として、メディアン径と平均径を採用した。

比較的径の小さな軽質炭酸カルシウムの生成を確認するため、練混上がり 10 分後において粒子径 10 μ m 以下のものの占有率を比較した(図-11)。VMA 添加の有無により粒子径 10 μ m 以下のものの占有率は異なったが、炭酸水練混ぜの有無による明らかに差が生じたとは言えなかった。炭酸カルシウムの生成量はセメントよりも小さいため、両者が混在している試料の粒度分布からは軽質炭酸カルシウムの存在は確認できなかった可能性がある。

VMA 無添加のモルタル中の粒度分布測定結果を、メディアン径と平均値を用いて示す(図-12)。水道水練混ぜのものと比較し、炭酸水練混ぜのものの方が、練上がり 10 分後の粒子径にほとんど変化は無かったが、練上がり 10 分後から 180 分後までの時間経過による粒径の増大は明らかに抑制されたと言える。これは炭酸水練混ぜによりセメントよりも一桁細かい微粒子である軽質炭酸カルシウムが生成されたことで、粉体の総表面積が大きくなることにより減水剤の吸着量が大きくなり所要添加量が大きくなったことが要因として考えられる。

VMA 添加のモルタル中の粒度分布を示す(図-13)。水道水練混ぜのものと比較し、炭酸水練混ぜによる練上がり時の粒径の変化も、時間経過による粒径の増大も皆無であったと言える。これは水溶性セルロースエーテル系増粘剤が、セメントと吸着して水和を阻害することからその影響を大きく受けており、炭酸水の効果が出にくくなっていることが考えられる。



図-10 レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD)

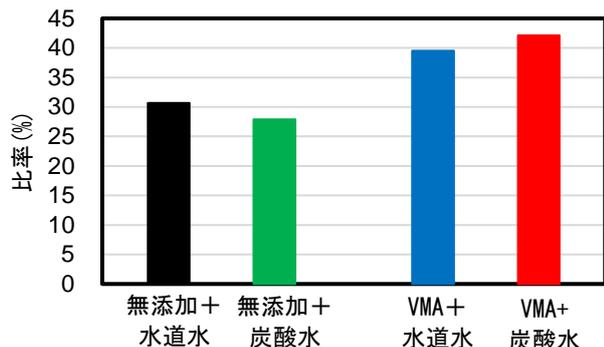


図-11 炭酸水練混ぜによる粒子径 10 μm 以下のセメントの占有率の変化

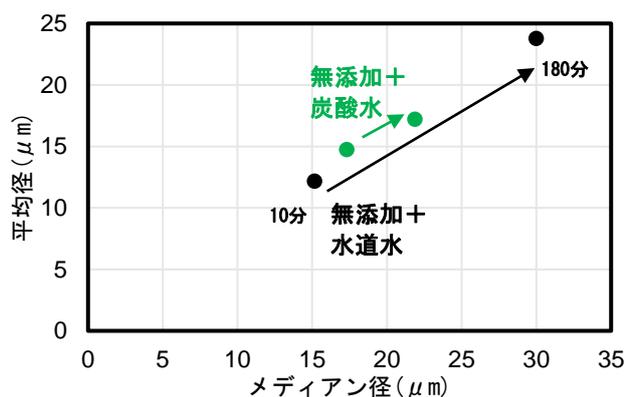


図-12 VMA 無添加の場合の炭酸水練混ぜによる時間経過による粒子径の増加量の変化

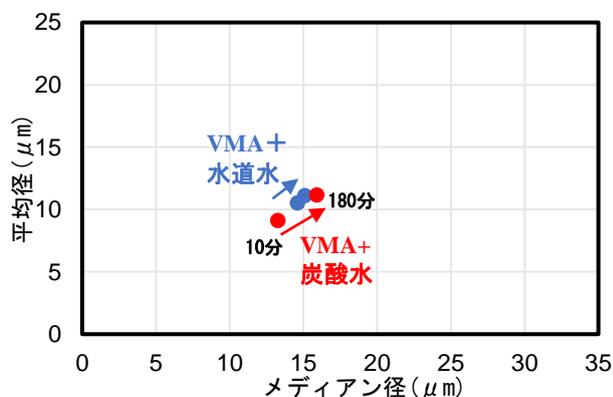


図-13 VMA 添加の場合の炭酸水練混ぜによる時間経過による粒子径の増加量の変化

5. 石灰石微粉末添加による再現の可否の検討

表-2 の石粉添加を対象として炭酸カルシウムを主成分とする石灰石微粉末と炭酸化反応によって生成される軽質炭酸カルシウムが粒径等、同一のものでなく、フレッシュモルタルを練混ぜる上で炭酸水とは別物であることを確認するために軟度と粘性の維持性能を調べた。

5.1 高性能 AE 減水剤添加量の増加による経時安定性の向上効果

炭酸水練混ぜによる練上がり 10 分後の相対漏斗流下

速度比に近い値を得た、コンクリート配合に換算して外割で 90kg/m³ となる石灰石微粉末をモルタルに添加した。

3.2 と同様に、各配合のモルタルの減水剤添加量と、練上がり 10 分から 180 分後までの Gm の低下量との関係を示す(図-14)。藤原らの結果³⁾と同様、石灰石微粉末添加により所要のフロー値を得るための減水剤添加量が大きくなったが、VMA 添加の炭酸水練混ぜのものと同程度にはならなかった。

各配合のモルタルの減水剤添加量と練上がり 10 分から 180 分後までの Rm の低下量との関係を示す(図-15)。石灰石微粉末添加により所要の漏斗流下速度を得るための減水剤添加量が大きくなったが、VMA 添加の炭酸水練混ぜのモルタルほどには大きくはならなかった。

以上、石灰石微粉末には、炭酸水練混ぜのような、所要の減水剤添加量増加によるフロー値、漏斗流下速度の経時安定性効果は無かった。炭酸水練混ぜは石灰石微粉末の添加とは異なる作用を生じさせたと言える。

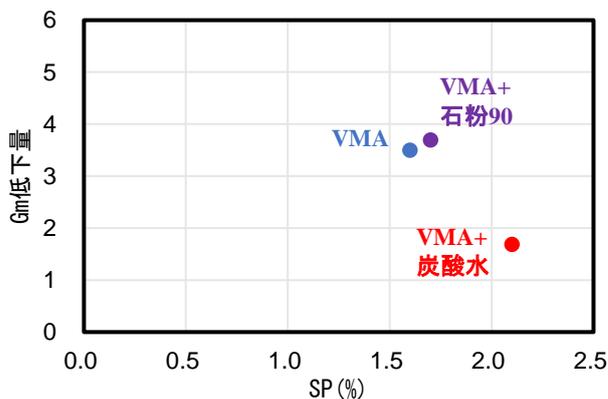


図-14 減水剤の所要添加量と Gm 低下量の関係

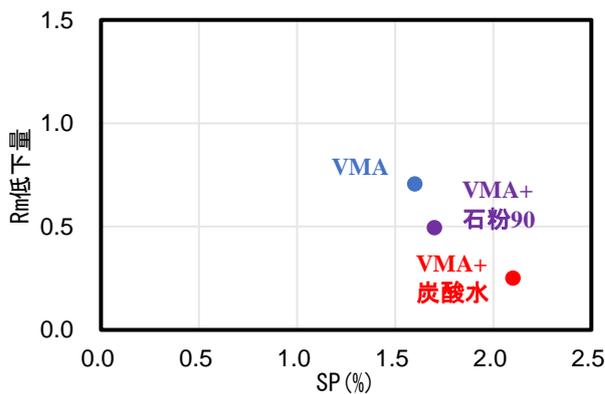


図-15 減水剤の所要添加量と Rm 低下量の関係

5.2 軟度と粘性の経時安定性

石灰石微粉末を添加することによるフロー値の経時安定性は、水道水練混ぜのものと同程度に低いままであった(図-16)。

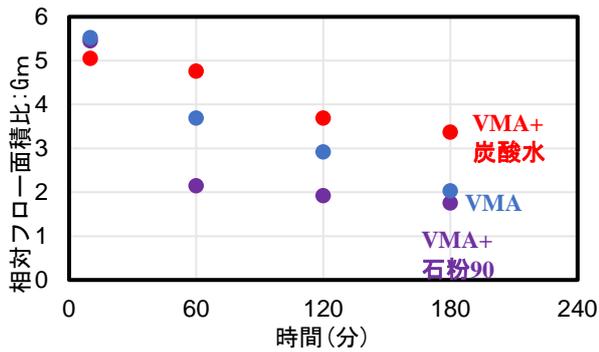


図-16 石灰石微粉末添加による練上がりからの時間経過によるモルタルフロー値の変化

相対漏斗流下速度比 R_m の経時変化を示す (図-17)。石灰石微粉末の添加により練上がり 10 分後の R_m が小さくなり、炭酸水練混ぜのものと同程度となったが、同程度の経時安定性は得られなかった。

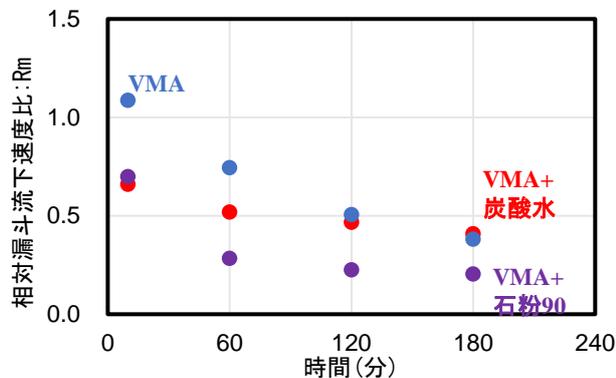


図-17 石灰石微粉末添加による練上がりからの時間経過によるモルタル漏斗流下速度の変化

時間経過に対する R_m と G_m の関係の推移を示す (図-18)。石灰石微粉末は炭酸水練混ぜほど減水剤の所要添加量が大きくならなかったことに加え、同程度の G_m と R_m の経時安定性は得られなかったことから、同一のものではないと言える。

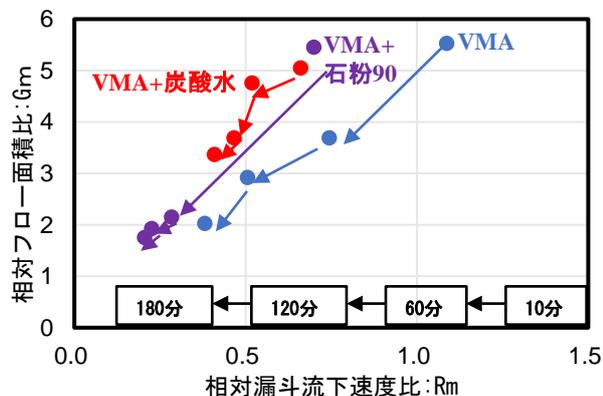


図-18 石灰石微粉末添加による相対漏斗流下速度比と相対フロー面積比の関係の変化 (矢印は時間経過)

6. 結論

本研究では、炭酸水練混ぜによるフレッシュモルタルの軟度や粘性の時間経過に対する維持性能の向上効果を調べた。さらに、炭酸カルシウムを主成分とする石灰石微粉末を練混ぜ時に外割添加することにより、増粘剤を添加したフレッシュモルタルの時間経過に対する軟度の維持性能と比較した。得られた知見を以下に示す。

- 1) 炭酸水練混ぜによりモルタルフロー値やロート流下速度の経時低下が抑制され、経時安定性が向上した。特に増粘剤を添加したものは経時安定性が大きく向上した。
- 2) 増粘剤添加の有無や炭酸水練混ぜの有無にかかわらず、練上がり 10 分後の所要のフロー値を得るための減水剤添加量と、180 分後までの相対フロー面積比や相対ロート流下速度比の低下量との間に相関が見られた。
- 3) 熱分析により、増粘剤添加の有無により区別した上で、炭酸水練混ぜにより炭酸カルシウムが生成されたことを確認した。
- 4) ただし、増粘剤添加の有無により、生成した炭酸カルシウムによる軟度や粘性の維持効果のメカニズムが異なっている可能性を得た。
- 5) 炭酸カルシウムを主成分とする石灰石微粉末を練混ぜ時に外割添加したが、時間経過に対する軟度や粘性の維持性能の向上効果は見られなかった。

謝辞

高知工科大学技術指導員の曾我部敏郎氏 ((株)CDR コンサルタンツ専務取締役) には実験全般について御指導頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究の熱分析は高知県工業技術センターによるものである。本研究の一部は科学研究費補助金基盤 (B) (課題番号 19H02217) によるものである。

参考文献

- 1) 菅俣 匠, 日比野 誠, 大内雅博, 岡村 甫: 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, Vol.49, No. 662, pp17-27, 2000. 11
- 2) 山田英夫: 軽質炭酸カルシウムの形態制御, 紙パ技協誌, 第 44 巻, 第 1 号, pp.62-69, 1990. 1
- 3) 藤原敏弘, 井戸勇二, 阿部哲良, 大村隆一郎, 瀬尾正幸: 石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの流動性と諸性状, 五洋建設技術年報, Vol.28, pp45-52, 1998