

# 高性能 A E 減水剤によるコンクリートの高耐久化

IMPROVEMENT OF CONCRETE DURABILITY BY HIGH RANGE WATER REDUCING AGENT (AE TYPE)

水沼 達也  
by Tatuya MIZUNUMA

## 1. はじめに

高度経済成長期に建設されたコンクリート構造物の早期劣化が指摘されるようになってから、コンクリート構造物の耐久性が見直されています。コンクリート構造物の劣化は図1に示すように乾燥収縮、凍結融解及びアルカリ骨材反応などによりひび割れが発生し、塩害や中性化の進行に伴う鉄筋の腐食等により、更にひび割れが促進されて進行し、構造物としての機能面及び構造面での寿命が過ぎてしまいます。これら鉄筋コンクリート構造物の耐久性を改善する為にはコンクリート自体の品質を高めると共に施工性を改善する事が重要と考えられます。

コンクリートは施工の合理化による単位水量の増加や骨材事情の悪化などにより品質低下を余儀なくされてきましたが、コンクリート構造体の耐久性を確保するために、最近、表1に示す様な単位水量、及び材料面から塩分量及びアルカリ量が制限されています。しかし、図2に示すように単位水量の全国平均値は約190 kg/m<sup>3</sup>であり高耐久コンクリートの基準値175 kg/m<sup>3</sup>以下を大きく越えているとの報告もあります。<sup>1)</sup>

単位水量を低減させるための手法として、高性能減水剤や流動化剤が開発されていますが、コンクリートの経時的な流動性低下（以後スランプロスと称する）が激しく、使用に際して大きな制約を受けています。しかし、このスランプロスは種々の要因が交錯して起こっているために、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、十分には解明されていません。主な原因としてはセメント粒子の水和反応に伴う化学的凝集とセメント粒子相互間の衝突による物理的凝集とが考えられています。

これらの問題点を解決するために、最近、高度の減水性能とスランプロス防止性能とを兼ね備えた高性能 A E 減水剤が開発されています。

ここでは高性能 A E 減水剤の種類と作用機構、及びコンクリートの耐久性改善効果について紹介します。

## 2. 高性能 A E 減水剤の使用目的

高耐久なコンクリート構造物を得る為には単位水量を

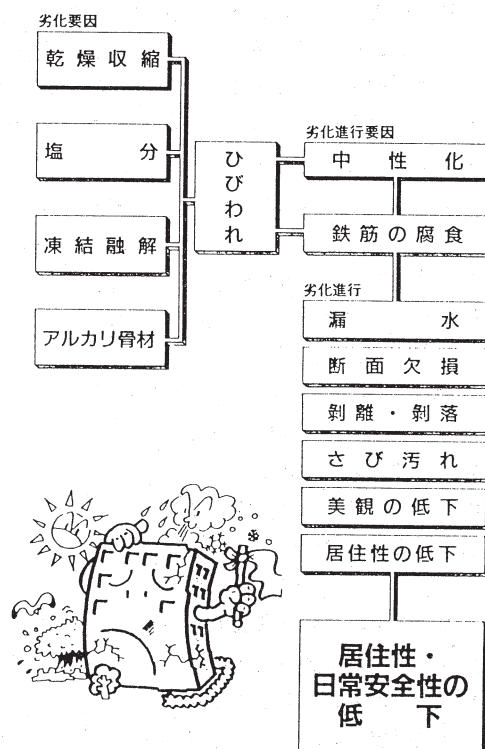


図1 コンクリート構造物の劣化要因

表1 R C 造の耐久性向上に必要な特性値

|       | 耐用年数100年                 | 耐用年数65年                  |
|-------|--------------------------|--------------------------|
| 単位水量  | 175 kg/m <sup>3</sup> 以下 | 185 kg/m <sup>3</sup> 以下 |
| 塩分量   | 160 g/m <sup>3</sup> 以下  | 320 g/m <sup>3</sup> 以下  |
| アルカリ量 | 3 kg/m <sup>3</sup> 以下   | 3 kg/m <sup>3</sup> 以下   |
| 乾燥収縮  | 6×10 <sup>-4</sup> 以下    | 8×10 <sup>-4</sup> 以下    |

建設大臣官房技術調査室監修  
「鉄筋コンクリート造建築物の耐久性向上技術」より

減少した高品質なコンクリートを製造し、輸送中のコンクリートの流動性低下に対する作業員の加水などによる品質低下のトラブルや型枠内への充填不良などの耐久性低下要因を解決する事などが必要です。ここで紹介する高性能 A E 減水剤は高減水性能と共に流動性の長時間保持機能を有しておりますので、以下の様な高品質コンクリートを製造する際に使用されています。

(1) 単位水量規制の厳守

(2) 単位水量の減少

花王(株)化学品研究所 グループリーダー

〒640 和歌山県和歌山市湊1334番地



ゼータ電位が大きいほど大きい値を示します。<sup>2)</sup>

ナフタレンスルホン酸系分散剤は、図5に示すように分散剤がセメント粒子に吸着し、表面電荷を付与し、セメントペーストの粘度が低下するという現象が良く対応しており、DLVO理論との適合性が定性的ではありますが確認されています。他に、メラミンスルホン酸系やアミノスルホン酸系なども静電的反発力に依存していると考えられます。

一方、立体障害効果による分散安定化理論についてはラテックスやエマルションについて最近盛んに研究されていますが、まだ、始められたばかりです。考え方は固体粒子のまわりに吸着した界面活性剤などの吸着層が互いに接近し、交差したときに生じるエントロピー効果によって分散状態が維持されるというものです<sup>3)</sup>。ポリカルボン酸系の部分E.Oエステル化物は、他の分散剤に比較して低添加量でゼータ電位も小さいにも拘らず高分散性を発揮しており、静電的反発力以外にもこの立体障害効果が大きく作用しているものと推測されます。

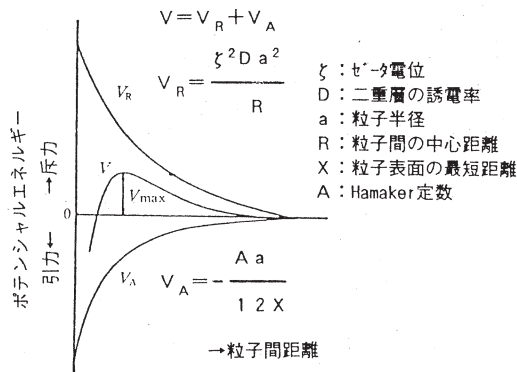


図4 粒子間ポテンシャルエネルギー曲線<sup>2)</sup>

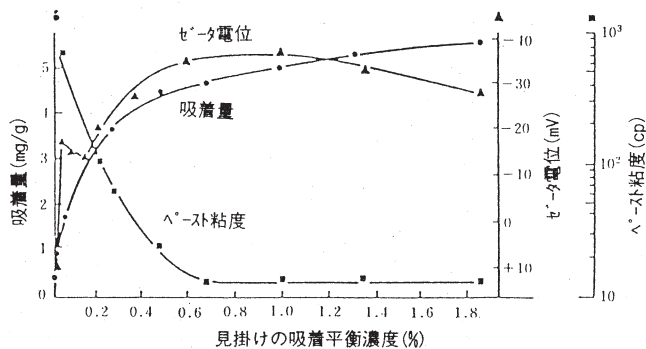


図5 カタリン系分散剤の見掛け吸着平衡濃度と吸着量、ゼータ電位、ヘース粘度の関係<sup>2)</sup>

#### 4.2 スランプロスの原因とその対策

高減水したコンクリートには時間経過と共に再凝集してスランプロスし、コンクリートの施工性を低下させるために高耐久コンクリート構造物の建設が難しい状況にあります。

表3 セメントの水和時間と比表面積<sup>2)</sup>

| 水和時間(秒)                  | 0    | 15   | 60   | 600  | 1800 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| 比表面積(cm <sup>2</sup> /g) | 2970 | 3400 | 3470 | 3460 | 3490 |

※普通ポルトランドセメント、W/C=50%、温度=20℃

水和停止はIPA投入後、濾過し、アセトン/エーテルで洗浄後真空乾燥

表4 セメントの水和時間と $\text{p}^{\circ}$ -ス液相中のイオン濃度<sup>2)</sup>

| 水和時間<br>分 | イオン濃度(mmol/l)   |                |                  |                               |                 | イオン<br>強度<br>mol/l |
|-----------|-----------------|----------------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------|
|           | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | OH <sup>-</sup> |                    |
| 3         | 91              | 148            | 17               | 104                           | 110             | 0.42               |
| 5         | 96              | 141            | 18               | 92                            | 118             | 0.39               |
| 10        | 91              | 130            | 15               | 83                            | 129             | 0.37               |
| 15        | 91              | 133            | 19               | 83                            | 128             | 0.38               |
| 30        | 96              | 133            | 16               | 81                            | 146             | 0.38               |
| 45        | 91              | 95             | 16               | 80                            | 142             | 0.35               |
| 70        | 113             | 105            | 15               | 87                            | 144             | 0.38               |

※AL<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は0.05以下

普通ポルトランドセメント、W/C=50%、温度=20℃

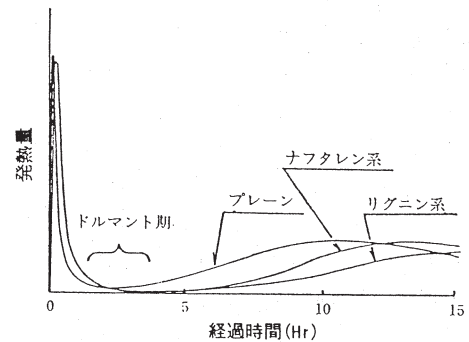


図6 セメントペーストの発熱速度曲線<sup>2)</sup>  
(W/C=50%, 温度=20℃)

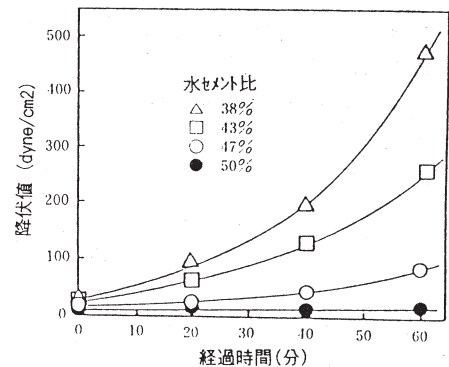


図7 水セメント比と降伏値の経時変化<sup>14)</sup>

このスランプロスは、従来、漠然とセメントの硬化反応の一過程であると考えられていました。しかし、セメントの水和反応は図6の発熱速度曲線に示す様に、接水直後に激しい水和反応を起こしますが、セメントの表面積(表3)及び液相イオン濃度(表4)の観察結果から、この反応は初期の数分間以内ではほぼ終了している事が確認されています。即ち、スランプロスはセメントの初期

反応が殆ど終了した、俗に言うドルマント期（休止期）に起こっています。<sup>4)</sup>このことはスランブロスの原因として化学的な要因以外の因子の存在を示唆しています。

図7は流動性の経時変化に及ぼす水セメント比の影響を示したものであり、セメントペーストの流動性は時間と共に低下し、その傾向は水セメント比が小さいほど大きくなる傾向にあります。この現象をセメントの水和反応だけで説明する事は難しく、服部らが提案しているH-I理論に良く合っています。H-I理論<sup>5)</sup>とは式1に示すようにスラリー粘度が粒子濃度（数）、表面電位及び時間によって制御されるというものであり、コンクリートのスランブロスも時間と共に起こるセメント粒子同志の衝突による物理的凝集として説明されています。

$$\eta = \left[ \frac{n \cdot P \cdot t}{P \cdot t + \exp(V_{\max}/kT)} \right]^{\frac{2}{3}} \quad \text{--- (1)}$$

$\eta$  ; スラリーの粘度、 $n$  ; スラリー濃度、 $t$  ; 時間、 $k$ ,  $P$  ; 定数、 $T$  ; 絶対温度、

$V_{\max}$  ; 粒子間反発ポテンシャルエネルギーの最大値

$\eta$  = 一定とすると

$$V_{\max} = A \cdot \log(t) \quad \text{--- (2)}$$

この式によれば、スラリー粘度は時間の関数であり時間と共に必ず増大します。もし、スラリー粘度を一定に保とうとすれば $V_{\max}$ を時間の関数で増大させる必要があります。即ち、何らかの方法で分散剤を補填し、 $V_{\max}$ を制御すればスラリー粘度を一定に保つ事が可能となります。

この他、スランブロスの原因として、流動性の低下にともない分散剤濃度が経時的に低下（消費）する現象も確認されています。その一例を図8に示します。<sup>6)</sup>これはセメントの水和反応による分散剤の収蔵及び吸着表面積の増大によるためと推定され、粒子表面の電荷、即ち、 $V_{\max}$ が経時的に低下していることを示しており、スランブロスの大きな要因の一つであると考えられます。

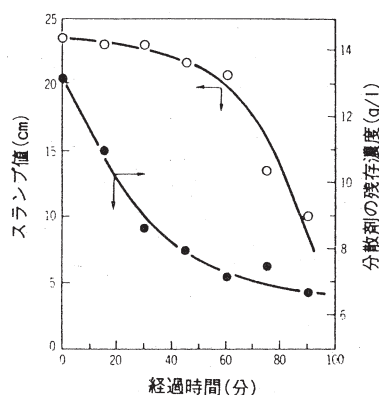


図8 スランブの経時変化と分散剤の液相濃度

このスランブロスの防止方法として、①反応性高分子の徐放<sup>6)</sup>②混和剤の後添加（流動化）③遅延剤の併用<sup>7)</sup>④顆粒状流動化剤の使用<sup>8)</sup>⑤流動化剤の繰り返し添加<sup>9)</sup>⑥低

$C_3A$ 含有セメントの使用<sup>10)</sup>⑦分散能力が低い分散剤の過剰添加⑧精製リグニンスルホン酸塩やポリカルボン酸塩による立体障害<sup>11)</sup>⑨架橋ポリマーによる徐放<sup>12)</sup>⑩分子間コンプレックスによる徐放などの方法が提案されています。

これらの方法のうち、③⑥は化学的要因を制御しようとした方法であり、他は分散剤の補填による分散性の回復を目指した方法です。また、今回の話題の中心である高性能A E減水剤にその技術が導入されているものには、①の反応性高分子の徐放、⑨架橋ポリマーによる徐放、及び⑩分子間コンプレックスによる徐放などがあります。

この様にスランブロスを防止する方法としていくつか提案されておりますが、ここではその作用機構が明確な反応性高分子の徐放によるスランブロス防止方法及びその効果について紹介します。

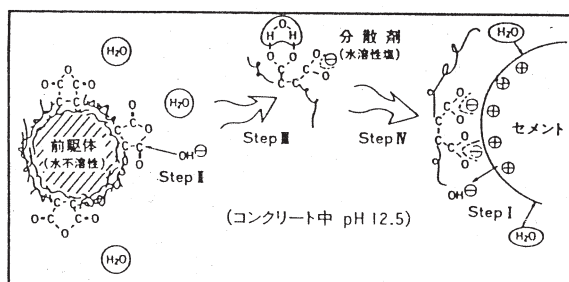


図9 反応性高分子の徐放機構<sup>6)</sup>

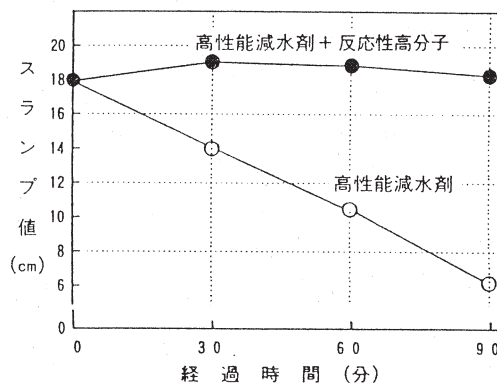


図10 反応性高分子によるスランブ保持効果<sup>6)</sup>

反応性高分子によるスランブロス防止機構は図9に示すようにセメントの水和によって消費する分散成分を化学的徐放技術により補填しようとするものです。<sup>6)</sup>即ち、セメント分散剤の前駆体である反応性高分子がコンクリート中の水酸イオンにより加水分解反応を起こし、徐々に水溶性高分子へと転化し、セメントへの吸着→表面電荷の付与→分散というステップで分散状態を維持していると考えられます。この結果、図10に示す様に長時間スランブロスを防止します。この反応は固-液界面で起こる不均一反応であり、反応工学的に未反応芯モデ



ルを適用することによって説明されます。

$$X_{rp} = 1 - \left[ 1 - \frac{b \cdot t \cdot k_s \cdot C_{OH}}{r \cdot C_{rp}} \right]^3 \quad \text{--- (3)}$$

ここで、 $X_{rp}$  徐放量、 $t$ ；時間、 $k_s$ ；反応速度定数、 $C_{OH}$ ；アルカリ濃度、 $r$ ；反応性高分子の初期粒径、 $C_{rp}$ ；反応性高分子のモル濃度を示す。

$$k_s = k_0 \cdot \exp(-\Delta E / RT) \quad \text{--- (4)}$$

$\Delta E$ ；活性化エネルギー、 $R$ ；気体定数、 $T$ ；絶対温度、 $k_0$ ；定数

式(3)(4)より、反応性高分子の徐放量はアルカリ濃度、温度、及び反応性高分子の粒径に支配されます。しかし、コンクリート中では温度及びアルカリ濃度が条件によりある特定値となりますので、反応性高分子の粒径により徐放量を制御できます。また、超微粒子であるために、コンクリート中での局在化が起こらないという利点を有しています。

続いて、⑨⑩の徐放機構についても簡単に紹介します。⑨の架橋ポリマーは高アルカリ中でエステル部分の加水分解反応を起こすポリカルボン酸型架橋体です。この徐放機構は高アルカリ溶液中での経時的な分子量分布の測定結果などから、架橋部分がコンクリート中で時間と共に切断され、分散性を有するポリカルボン酸型分散剤を放出するものと考えられています。<sup>12)</sup> また、⑩の分子間コンプレックスも同様に、溶液中で分散成分の一部が他のポリマーとコンプレックスを形成し、添加直後は分散性に寄与しませんが、時間と共にコンクリート中の金属イオンと塩交換反応を起こし、分散剤に転化し、分散性を発揮するというものです。従来、単位水量の少ない高品質なコンクリートとして硬練りコンクリート及び流動化コンクリートがあります

(図11)が、施工性及び品質管理面での問題があります。高性能AE減水剤は従来の施工性を維持したまま生コン工場で高品質なコンクリートが得られるのが特徴であり、コンクリートの耐久性改善に貢献できるものと期待されます。

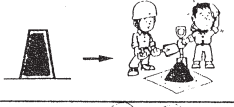
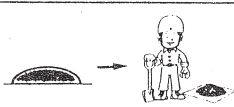
| 種 類                     | 状 態                                                                                 | 特 徴               |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 硬練りコンクリート               |  | 施工性が悪い            |
| 流動化コンクリート               |  | 品質管理が煩雑<br>施工性が良い |
| 高減水コンクリート<br>(高性能AE減水剤) |  | 施工性が良い<br>品質管理が容易 |

図11 高性能AE減水剤を使用したコンクリートの特徴

#### 5. 高性能AE減水剤による耐久性改善<sup>13)</sup>

耐久性改善に関する提案はいくつかありますが、ここで紹介するのは高性能AE減水剤により $W/C$ を低減して写真1に示す様な緻密なコンクリート硬化体を製造することにより水、炭酸ガス、塩分の浸透を防止し、耐久性を向上させようとするものです。

ナフタリンスルホン酸系高性能AE減水剤を使用して $W/C$ を25%から65%の範囲で、目標スランプ18cmのコンクリートを調製し、耐久性に関する硬化物性を測定したので以下に示します。圧縮強度は $W/C$ を小さくすると直線的に増加し、 $W/C=25\%$ において $102.6 \text{ kgf/cm}^2$  (材令91日)の高強度が得られていま

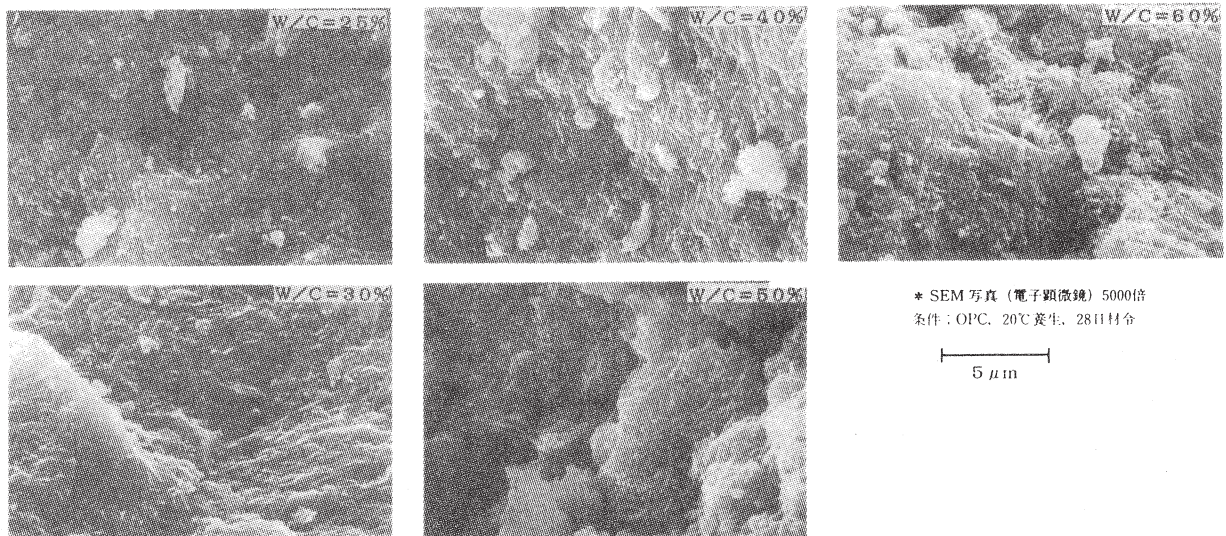
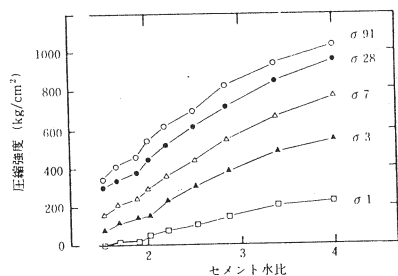
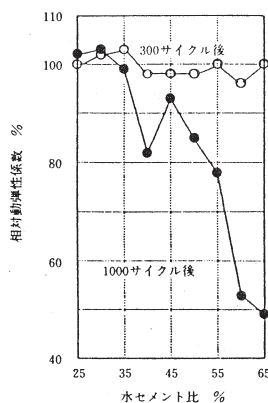
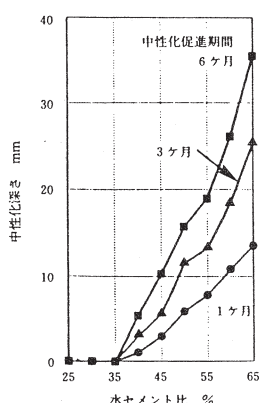
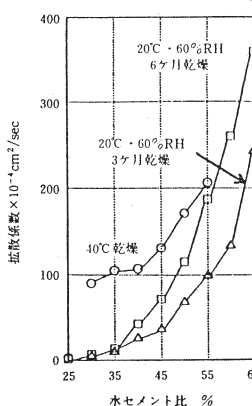
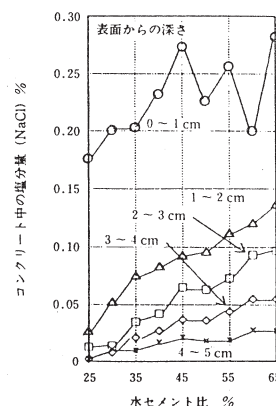


写真1  $W/C$ 比とセメント水和物の形態<sup>14)</sup>

図12 セメント水比と圧縮強度の関係<sup>13)</sup>図13 凍結融解抵抗性及ばす水セメント比の影響<sup>13)</sup>図14 中性化深さに及ばす水セメント比の影響<sup>13)</sup>図15 透水性に及ばす水セメント比の影響<sup>13)</sup>図16 耐塩分浸透性に及ばす水セメント比の影響<sup>13)</sup>

す(図12)。寒冷地で重要となる凍結融解抵抗性はJISの指標である300サイクルまで全て相対動弾性係数が95%以上ですが、1000サイクルではW/Cの影響が出ており、W/Cを小さくする事により凍結融解抵抗性が改善されています(図13)。また、構造物の耐用年数の算出根拠として用いられる中性化速度は図14に示す様にW/Cを小さくすると指数関数的に小さくなり、W/C=35%以下では中性化が殆ど進行していません。透水性及び塩素イオンの浸透速度もW/Cを小さくするに従って小さく(図15、16)になっており、

W/Cを小さくする事による耐久性の改善が確認されています。

また、フレッシュコンクリートのスランプロスも確認しており、90分間十分な作業性を確保しております。

この様に高性能AE減水剤を使用し、W/Cを低下して緻密化したコンクリートは単なる力学特性面だけでなく、コンクリートの本質である耐久性面でも大幅に改善されています。特に、今回のデータではW/C=35%以下にすることにより耐久性に関する品質が大幅に改善される事が確認されました。

これら高性能AE減水剤はセメント分散剤の歴史の中でまだ新しいものですが、公的規格作りも順調に進んでおり、今後、高流動コンクリートなどのニーズの多様化や建設技術の急速な進歩の中で重要な役割を演じる混和剤であると期待される。

#### [参考文献]

- 1) 日本建築学会施工指針
- 2) 服部健一, コンクリート工学, 3, p12(1976)
- 3) R.H.Ottewill, T.Walker, Kolloid-Z polymer, 227, p108(1968)
- 4) 服部健一, 材料, 29, p240(1980)
- 5) 服部, 和泉, 材料, 32, p461(1983)
- 6) 岸谷, 国川, 飯塚, 水沼, セメント・コンクリート, No. 478, p7(1986)
- 7) 嵩, 菅ほか, セメント技術年報, 32, p338(1978)
- 8) Aignesberger, A. and Reichert, J., 4st simposia internacional sobre tecnologia del concreto, Mexico, p121(1981)
- 9) 尾崎, 明石, セメント技術年報, 29, p159(1975)
- 10) 長滝, 坂井, 尾崎, セメント技術年報, 35, p210(1981)
- 11) 吉原, 藤丸, 藤岡, コンクリート工学年次論文報告集, 1, p109(1979)
- 12) 児玉, 岡沢, セメント・コンクリート, No. 546, p24(1992)
- 13) 飛坂, 笠井, 飯塚, 水沼, コンクリート工学年次論文報告集, p651(1990)
- 14) 水沼達也, 新都市開発, 30, P101(1992)