論文 改質ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系高性能減水剤による ブリーディング抑制および初期圧縮強度向上検討

岡内 伸曉*1・佐川 桂一郎*2・川上 博行*3

要旨: ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物系高性能減水剤(以下、NSF)をポリオールと複合させることで親水性を高めることにより、ブリーディング抑制および初期圧縮強度を増進させる手法を開発した。本改質 NSF は水和発熱挙動から、 C_3S や間隙相の水和を促進していると推測される。本改質 NSF を用いてコンクリート評価を行ったところ、スランプや空気量といったフレッシュ性状に影響を及ぼすことなく、40%以上のブリーディング量抑制と 20%以上の初期圧縮強度向上を達成した。これにより、ブリーディングにより引き起こされる砂すじ等を防ぎ、コンクリート表面の品質が向上する可能性が示唆された。

キーワード:ブリーディング,初期圧縮強度,高性能減水剤,ナフタレン系減水剤,水和促進

1. はじめに

近年、コンクリート業界を取り巻くトレンドの1つとして、材料事情の悪化が挙げられる。全世界的に CO₂排出量削減が求められる中、CO₂排出の主要因であるセメントの使用量削減を目的として、炭酸カルシウムや高炉スラグといった代替粉体の利用が促進されている ¹)。一方で、骨材に関しても環境保全の観点から採取が制限されることも増え、良質な骨材が得られにくくなっている。こういった背景から、コンクリートの良好な作業性を確保するために単位水量を増やす、もしくはコンクリートの充填時に過度の振動締固めを行うといったことがしばしば見られる。そのため、以前と比較してよりブリーディングが発生しやすい環境であり、過度のブリーディングが発生しやすい環境であり、過度のブリーディングに伴う砂すじなどによるコンクリート表面の美観低下が問題となることも多い ^{2,3,4}。

コンクリートの表面美観は、特に二次製品分野などでは多くの人の目につき、その良し悪しの判別がしやすいことから、重要な品質の1つと考えられる。表面美観に対する要求は近年、ますます厳しくなっており、各二次製品を取り扱う企業では、独自に補修等を行い対応している。しかし、これには多くの人手や時間がかかっているのが現状であり、より簡便に美観改善を行う手段が望まれている。

一般に NSF は構造の変性が容易ではなく、ポリカルボン酸系減水剤(以下、PCE)よりも圧倒的にバリエーションが少ない。そのため減水性や流動保持性、硬化物性(凝結、初期強度)の観点から PCE の方が使い勝手がよく、広く普及してきた。一方で、NSF は PCE と比較して、材料汎用性に優れる 5.6.7)。これは、PCE はセメントから

溶出されるアルカリ成分によりその吸着が大きく左右されるのに対し、NSFではその影響は小さいためである。この特徴は、上述のような代替粉体利用によりセメント品質の変動が大きい現在において、非常に有利な点と考える。そこで、本研究では NSF の特徴を活かしつつ、凝結や強度発現性を改善し、表面美観に係る課題の解決を目指したので報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本試験に用いた材料を表-1に示す。高性能減水剤は市販のPCE、NSF系減水剤、NSF系減水剤にポリオールを複合させることで親水性を高めたもの(以下、改質NSF)を用いた。この時、重量比でNSF1に対しポリオール 1の割合で複合させたものを改質度 1.0 とする。

2.2 モルタル試験

(1) モルタル調製と初期流動性の確認

試験に用いたモルタル配合を表-2に示す。モルタルは約半分量の細骨材,セメント全量,残りの細骨材の順番でミキサに投入し,63rpmの撹拌速度で10秒間空練りを行った。その後,NSFまたは改質 NSF-A,NSF-Bを含む水を加え,63rpmにて2分間混練を行い調製した。流動性は,調製したモルタルをコーン(上端径70mm×下端径100mm×高さ60mm)に充填し,コーンを垂直に引き上げた際の広がりを指標とした。

(2) 圧縮強度測定

圧縮強度は円柱型枠(内径 $50\text{mm}\times$ 高さ 100mm) にモルタルを充填して $20^{\circ}\text{C}\pm0.5^{\circ}\text{C}$ 下にて所定の時間封緘養生を行い,その後測定を行った。

- *1 花王 (株) テクノケミカル研究所 研究員 工修 (正会員)
- *2 花王 (株) テクノケミカル研究所 研究員 理修 (正会員)
- *3 花王(株) テクノケミカル研究所 研究員 工修

表一1 試験材料

セメント	普通ポルトランドセメント	OPC1	密度:3.16 g/cm³, 比表面積:3290 cm²/g		
√m.дд. +-+	城陽産山砂	S1 山砂:表乾密度: 2.55 g/cm³,粗粒率:			
細骨材	揖斐川産川砂 S2 川砂:表乾密度: 2.55 g/cm ³ ,粗粒率:				
粗骨材	鳥形山産石灰砕石	G	表乾密度: 2.60 g/cm³,最大寸法: 20mm		
	高性能減水剤	NSF	市販ナフタレン系高性能減水剤		
混和剤		改質 NSF-A	改質度 0.30 (NSF/ポリオール=1/0.30)		
化化作用		改質 NSF-B	改質度 0.45 (NSF/ポリオール=1/0.45)		
		PCE	市販ポリカルボン酸系高性能減水剤		

(3) ブリーディングの確認

円柱型枠の半分の高さまで 1 層目のモルタルを充填, タッピングにて締固めの後 30 分間静置した。その後 2 層目を充填し、静かに均した。硬化後脱型し、モルタル 界面の様子を観察した。この時、ブリーディング水の様 子が見やすいように、あらかじめ 1 層目のモルタルはセ メントの 5%を顔料へ置換することで着色した。

(4) 水和発熱量測定

上述の方法で調製したモルタル 50g を 50ml のプラス チック容器へ採取し、コンダクションカロリーメータ (東京理工製 SCM-12) で測定を行った。

(5) セメント汎用性の評価

表 -1 , 表 -2 記載の国内普通セメント (OPC1) に代えて, 国内普通セメント (OPC2), 海外普通セメント 2 種 (OPC3, OPC4) を用いた。用いたセメントの鉱物組成を表 -3 に示す。モルタルの調製や供試体の作成等は,上述の手順に従って行った。

表-2 モルタル配合

\\\(\(\)	単位量 (kg/m³)			
W/C %	水	セメント	細骨材	
	W	OPC1	S1	
40.0	160	400	700	

2.3 コンクリート試験

(1) コンクリート配合

コンクリート配合を表-4に示す。コンクリート試験サンプルは JIS A 1138 に従って調製した。50L の強制二軸型ミキサを用い、練り混ぜ量は 30L となるよう材料を秤取し、粗骨材、約半分量の細骨材、セメント、残りの細骨材の順でミキサに投入後、10 秒間空練りを行った。その後 NSF または改質 NSF-A、NSF-B を含む練り水を加え、90 秒間混練を経てフレッシュコンクリートを得た。

(2) 流動性

JIS A 1101 に準拠し、スランプ測定を行った。

(3)空気量

JIS A 1128 に準拠し、測定した。

(4) 凝結

JIS A 1147 に準拠して行った。

(5) ブリーディング

JIS A 1123 に準拠して行った。

(6) 圧縮強度

JIS A 1132 に準拠して、コンクリート供試体を作成した(内径 $10\text{cm}\times$ 高さ 20cm)。配合 1 は $20^{\circ}\text{C}\pm0.5^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で所定の時間封緘養生を行い、配合 2 は 45°C で 5 時間の蒸気養生を行った(前置き、後置きは 20°C

表一3 セメント鉱物組成(%)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Bassanite	Anhydrite	Calcite
OPC 1 (国内)	60.4	18.0	2.80	8.00	3.90	0.40	0.60	0.20
OPC 2 (国内)	61.0	19.3	7.90	8.80	1.20	1.50	0.00	2.70
OPC 3(海外)	65.0	10.9	3.60	13.5	0.00	2.50	1.86	1.50
OPC 4(海外)	64.3	15.2	3.60	9.30	0.60	0.40	5.40	0.10

表-4 コンクリート配合

配合 W/C (%)	W/O	細骨材率 (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m³)				
				水	セメント	細骨材	粗骨材	
	(70)			W	OPC1	S1/S2=7/3	G	
1	46.0	44.0	2.0	161	350	803	1032	
2	37.0	44.3	4.5	165	450	735	937	

で各 0.5 時間)。得られた供試体は JIS A 1108 に従って圧縮強度測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 モルタル評価

(1) 減水性

改質 NSF の減水性について、モルタルにて評価を行った。結果を図ー1に示す。これより、改質度が高いほど同一フローを得るのに多くの添加量が必要であった。一方で、本グラフにおける横軸を、改質されずに残っている NSF (未改質分)の添加量で整理しなおすと、いずれも1本の直線上に並ぶことが分かった(図ー2)。これより、本 NSF の改質された部位は減水性に作用することがない、すなわち減水性は改質されずに残っている NSF 分に依存することが示唆された。

(2) 初期圧縮強度

続いて初期(18時間)の圧縮強度を評価した。各減水剤(NSF, NSF-A及びNSF-B)は、モルタルフローが200 ±5mm となるよう調整して添加した。その結果、NSF と比較して減水剤の総添加量は多いにも関わらず、初期

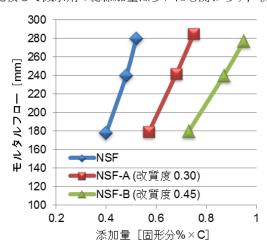


図-1 NSF 及び改質 NSF の添加量と流動性の関係

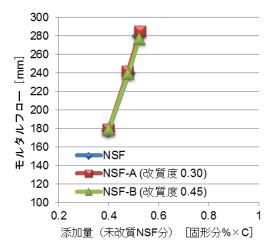


図-2 NSF 及び改質 NSF において算出された未改質 NSF 分の添加量と流動性の関係

圧縮強度は NSF-A で 28%, NSF-B で 40% 向上した。また、 NSFの改質度と初期圧縮強度の関係が線形となることから、 改質度 0.5 程度までは、 頭打ちすることなく初期圧縮強度が向上することが確認された($\mathbf{図}-\mathbf{3}$)。

(3) ブリーディング抑制

NSF 及び NSF-B に関して、モルタル界面でのブリーディング発生の様子を観察した(図ー4)。評価は同様に、モルタルフローが 200±5mm となるよう減水剤の添加量を調整して行った。NSFでは、型枠面に沿ってブリーディング水が上昇している様子が観察された一方で、NSF-Bでは同等のモルタルフローでもブリーディング水の上昇はさほど見られなかった。これより、改質 NSFによるブリーディングの抑制が示唆された。

(4) 水和発熱量測定

強度向上効果について、そのメカニズムを解析するべく水和発熱速度測定を行った。減水剤は NSF 及び NSF-Bを用い、モルタルフロー 200 ± 5 mm となる添加量で行った(図ー5、図ー6)。一般に初期圧縮強度は水和発熱量とある程度相関があり、初期の水和発熱には接水直後に観察される第一ピークと接水数時間後に観察される第二ピークが知られている。図ー5より NSF-Bを用いることで NSF よりもこの第二ピークの出現位置が早く、かつ高さも高くなっていることが分かった。この第二ピークは、エーライト(C_3 S)が C-S-H および $Ca(OH)_2$ を生

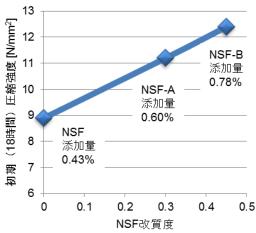


図-3 NSF の改質度と 18 時間圧縮強度の関係

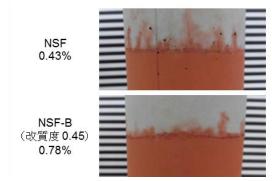


図-4 モルタル界面のブリーディング発生の様子

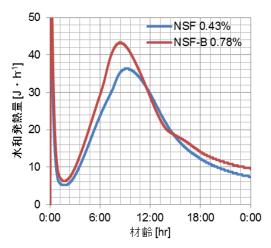


図-5 改質 NSF 使用時の水和発熱挙動

成する反応、もしくは間隙相と石膏から生じるエトリンガイトが石膏の消費にしたがってモノサルフェートへと転じる反応によるものと知られている。親水性を高められた改質 NSF の吸着によりセメント表面がより親水化された結果、水分子を引き寄せやすくなりこれらの水和反応を活性化したと今のところ考えているが、詳細なメカニズムに関しては今後検討を進めたい。図ー6には接水からの総水和発熱量を示す。これより、NSF-Bは前項で初期圧縮強度を計測した 18 時間時点では、NSFと比べて約 4kJ 高い積算熱量を示した。

(5) セメント汎用性

表-3記載のセメント4種に関して、セメント種の違 いによる影響を検討した。まず、PCE、NSF 及び NSF-A に関して同一フロー(200±5mm)を得るのに必要な添 加量を検討した (NSF-A の添加量は減水性に寄与する未 改質分の NSF 添加量として示す)。図-7よりセメント 種によらず NSF と NSF-A (の未改質分) の必要添加量は ほぼ同程度で、その標準偏差はいずれも約 0.04%であっ た。一方で PCE の必要添加量にはバラつきが大きく、標 準偏差は 0.12%であった。以上より, 改質 NSF は NSF の材料汎用性の特徴をそのまま有していることが確認 された。次に、初期圧縮強度の確認を行った。減水剤は NSF 及び NSF-A をモルタルフローが 200±5mm となる 添加量で用い、供試体は20℃下で17時間封緘養生にて 作成した。NSF使用時の初期圧縮強度を100とした際の 強度発現性を図-8に示す。NSF-A使用によりいずれの セメントでも20%以上の強度発現性を示したが、中でも 海外普通セメント (OPC3) で顕著な強度発現を示した。 セメント種により水和速度が異なるためと考えられる が、特に OPC3 はその組成解析から C₃S や間隙相を多く 含み、それが上述の水和反応機構(第二発熱ピーク由来 の水和機構)に良好に作用した結果,高い初期強度発現 性を示したと考える。

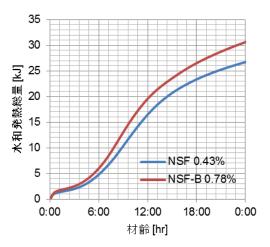


図-6 改質 NSF 使用時の積算水和発熱量

3.2 コンクリート試験による評価

表 -5 および表 -6 にコンクリート試験による結果を示す。なお、本試験のコンクリート温度はいずれも 20° C± 1° C に管理された条件の下、行われた。

(1) 流動特性

水セメント比 46%のコンクリートにおいて、スランプ8cm を得る際に必要な添加量は、モルタル評価時と同じく、未改質のNSF量に相関することが確認された。一方で、水セメント比 37%のコンクリートにおいて目標スランプを20cmに設定した際は、NSFと同量の未改質NSF量となるように減水剤(NSF-A、NSF-B)を添加しても、得られるスランプ値は小さくなることが分かった。これ

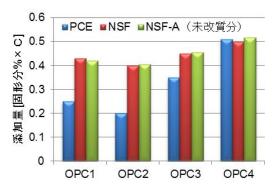


図-7 各セメント種における 200mm フローに必要な 添加量 (*NSF-A は未改質 NSF 分の添加量)

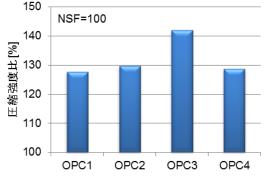


図-8 各セメント種における NSF-A の強度発現性 (20°C, 17 時間封緘養生。 NSF=100 として)

表-5 コンクリート試験結果(W/C=46%, 20°C)

	W/C	減水剤	添加率* [固形分 %×C]	試験項目			
配合	[%]			スランプ [cm]	空気量 [%]	初期圧縮強度** [N/mm ²]	
1	46.0	NSF	0.36	8.5	2.1	8.44	
1	46.0	NSF-A (改質度 0.30)	0.52 (0.36)	7.5	2.4	9.42	
1	46.0	NSF-B (改質度 0.45)	0.66 (0.36)	8.5	2.5	10.3	

- * 添加率:括弧内の値は未改質 NSF の添加量
- ** 初期圧縮強度: 20°C±0.5°C 下での封緘養生 24 時間

表-6 コンクリート試験結果(W/C=37%, 20°C)

配合 W/C [%]		減水剤	添加率* [固形分 %xC]	試験項目			
				スランプ	空気量	初期圧縮強度**	
	[,•]			[cm]	[%]	[N/mm ²]	
2	37.0	NSF	0.63	20.0	4.2	10.9	
2	37.0	NSF-A (改質度 0.30)	0.90 (0.63)	16.5	4.5	13.1	
2	37.0	NSF-B (改質度 0.45)	1.15 (0.63)	14.5	4.1	14.6	

- * 添加率:括弧内の値は未改質 NSF の添加量
- ** 初期圧縮強度:蒸気養生 20°C, 0.5hr → 45°C, 5.0hr → 20°C, 0.5hr (計6時間)

は、本改質 NSF が接水直後の初期水和も促進しており、 目標スランプが高く水セメント比も小さい領域では減 水剤の添加量が増えたことから、ある種のこわばりのよ うな現象により流動性が低下したと考えている。

(2) ブリーディング挙動

表-5に記載のコンクリートを用いてブリーディングの検討を行った。評価結果を図-9に示す。経時のブリーディング挙動から、改質 NSF を使用することで明らかにブリーディング水量の減少が見られた。NSFで 43cc

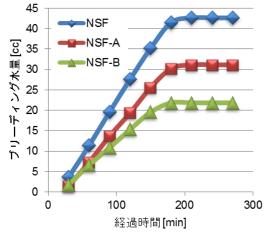


図-9 経時ブリーディング挙動(配合1)

のブリーディング水量に対し、NSF-B におけるブリーディング水量は 22cc と 48%の減少が確認された。この時ブリーディングがおさまる時間に違いは見られなかった。 算出されたブリーディング量およびブリーディング率は、NSF 使用でそれぞれ 0.0869 cm³/cm², 2.263%であったのに対し、NSF-B で 0.0445 cm³/cm², 1.212%であり、本改質 NSF を用いることで、当初の目的通り、砂すじ等のブリーディングにまつわる課題に対して改善が期待される。

(3) 凝結時間

表 -5 に記載のコンクリートを用いて凝結時間を測定した(図 -10)。NSF-B を用いることで、NSF と比べて凝結の始発時間が 25 分、終結時間が 31 分短縮され、それぞれ 5 時間 20 分、7 時間 20 分であった。

(4) 強度発現性

表-5,表-6に記載のコンクリートを用いて初期圧縮強度の評価を行った(図-11)。この時、養生条件の違いによる強度発現性についても検討した。結果、蒸気養生を行っても優れた強度発現性を示した。配合1ではモルタル評価時より強度発現性が低い結果となったが、これは本改質 NSF による強度向上メカニズムが水和促進による硬化体のち密性を高めるのに対し、コンクリ

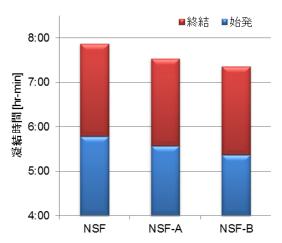


図-10 改質 NSF 使用時の凝結時間

ートとすることで気泡等の微細な空隙が存在することにより、効果が薄まったものと考えている。配合1と配合2では、配合2の条件でより高い強度発現性を示したが、これは蒸気養生を用いる方がより強度発現に好適というよりは、脱型まで6時間と短かったため水和速度の差が顕著に強度に表れたと考える。このように良好な強度発現性を示すことにより、特に冬場において表面強度不足による型枠への付着、剥がれによる美観低下も改善が期待される。

以上より、本検討で改質 NSF による初期強度向上やブリーディング抑制は確認された。しかし、美観に関しては型枠を用いて評価を行ったが、NSF による基準コンクリートでも顕著な砂すじは見られなかったため、これら改質 NSF 使用による美観の改善は確認されておらず、今後引き続き検証を進めたい。

4. まとめ

本検討で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) ナフタレン系減水剤をポリオールと複合化させ親 水性へと改質することで,ブリーディング抑制およ び初期圧縮強度向上を確認した。
- (2) 改質度を変えることで,強度発現性を任意に調整できることが分かった。
- (3) 本改質 NSF はその水和発熱挙動から、 C_3 S の水和もしくは間隙相のモノサルフェートへの転換を促進していると考えられる。
- (4) 減水性は未改質 NSFに依存することが示唆された。 ただし、より添加量を多く必要とする条件では、1 割程度多く減水剤が必要となることが確認された。 また、NSFと同じくセメント種の違いによる減水剤 添加量の振れは小さいことが確認された。
- (5) コンクリートにおいても,ブリーディングの減少と 凝結時間の短縮,初期圧縮強度向上が確認された。

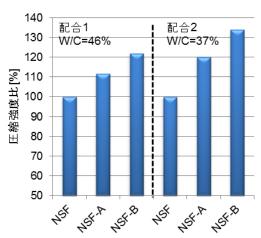


図-11 NSF 及び改質 NSF の初期圧縮強度比 (配合1:室温(20°C),配合2:蒸気養生)

(6) 養生条件(蒸気の有無)によらず、20-35%の初期 圧縮強度向上が確認された。セメント鉱物組成や養 生時間等、水和反応速度の違いによりその差は左右 されることが示唆された。

参考文献

- 1) 細谷俊夫: セメント産業における CO_2 排出削減の取り組み、コンクリート工学、Vol. 48, No.9, pp. 51-53, 2010.9
- 2) 三田勝也,加藤佳孝:ブリーディング水がコンクリート表層部の品質に与える影響に関する実験的検討,コンクリート工学年次論文集,Vol. 33, No.1, pp. 1385-1390, 2011
- 3) 片野啓三郎,川西貴士,近松竜一:砂すじ,あばた の発生要因と低減方法に関する実験的検討,コンク リート工学年次論文集, Vol. 34, No.1, pp. 604-609, 2012.
- 4) 小林聖,渡邉賢三,坂田昇,細田暁:ブリーディン グ抑制型 AE 減水剤によるコンクリートの表層品質 の向上効果,コンクリート工学年次論文集,Vol. 36, No.1, pp. 1576-1581, 2014
- 5) 山口修,中島裕,田中敏嗣:各種の減水剤を添加したセメントの流動性,セメント・コンクリート, No.588,pp. 13-19, 1996
- 6) 松久真人,山田一夫,石森正樹,金田由久:セメントのキャラクターがβーナフタレンスルホン酸系またはポリカルボン酸系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす影響,コンクリート工学年次論文集,Vol.20,No.2,pp.67-72,1998
- Luigi Coppola, Sergio Lorenzi, Alessandra Buoso: Compatibility issues of nsf-pce superplasticizers with several lots of different cement types (Long term results)