

論文

[1055] 超高強度コンクリート用高性能減水剤の性質

木之下光男\*1・下野敏秀\*2・米澤敏男\*3・三井健郎\*4

1. はじめに

近年、高性能 A E 減水剤の適用などの技術開発により、複雑な配筋を有する構造物に対しても施工性の良い現場打設高強度コンクリートがすでに実用化されるようになった。最近では、コンクリート系超高層建築のさらなる高層化等への適用のために、さらに高い強度を得る技術開発が盛んになって来た[1]。設計基準強度が1000 kgf/cm<sup>2</sup>を越える現場打設可能な超高強度コンクリートを製造するためには、強度を確保すると同時に、水結合材比が20%程度の極めて小さい領域での流動性の確保が重要である。しかしながら、従来の高性能減水剤や高性能 A E 減水剤を用いたものでは、このような極低水結合材比の領域で練り混ぜたコンクリートの粘性が極めて高くなり過ぎ、充填性やポンプ圧送性などが著しく低下して十分な流動性の確保が難しく、施工が困難であった。この様な理由から、筆者らは流動性が良く施工性の良好な1000 kgf/cm<sup>2</sup>を越える超高強度コンクリートの製造を目的として、極低水結合材比の領域でコンクリートの流動性向上効果に優れた超高強度コンクリート用高性能減水剤を分子設計の手法により新規に開発した[2]。本報告では、結合材に普通ポルトランドセメントと粉末状シリカヒューム [3][4] を用い、セメント分散作用に関する界面化学的性質と関連づけて、高性能減水剤がコンクリート物性に与える基本的な性質について従来の高性能減水剤と比較しながら検討した結果を報告する。

2. 高性能減水剤の界面化学的性質

2. 1 実験概要

(1) 高性能減水剤

新規に合成した特殊ポリカルボン酸系高性能減水剤 (以下 SSP と略す) の化学構造を図 1 に示す。SSP の構造は、分子内にアニオン基としてのカルボキシル基とスルホン基を適切な比率割合で含有し、同時にポリエチレングリコール鎖をグラフト鎖に持つ多成分の構成単位から成る水溶性高分子界面活性剤である事を特徴とする。SSP の分子量は数平均分子量が3900 (Pullulan換算) のものを用いた。又、本実験では比較の為にナフタレン系高性能減水

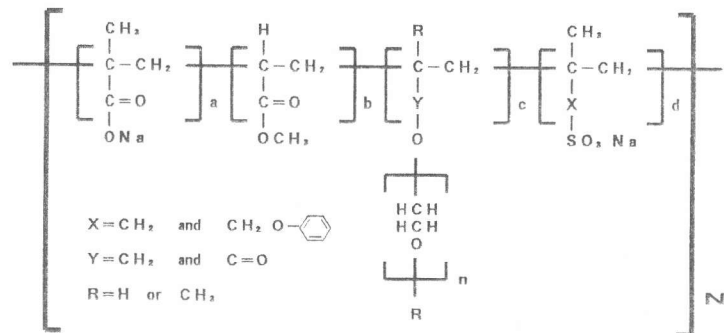


図 1 高性能減水剤の化学構造

\* 1 竹本油脂 (株) 主任研究員、工修 (正会員)  
 \* 2 竹本油脂 (株) 主任部員 (正会員)  
 \* 3 (株) 竹中工務店技術研究所 主任研究員、Ph. D. (正会員)  
 \* 4 (株) 竹中工務店技術研究所 研究員、工修 (正会員)

剤（以下 NSFと略す）と従来のポリカルボン酸系高性能AE減水剤（以下 SP と略す）[5]を用いて実験を行った。また、添加量については、以下のいずれの実験の場合も、固形分の添加量で実験した。

(2) 吸着量の測定

普通ポルトランドセメント 100 g に対して高性能減水剤を所定量溶解した水溶液50 g を加えてセメントペーストを練り混ぜ、遠心分離機により液層部分を分離し、液層部分の高性能減水剤の濃度を測定した。SSP 及び SP の場合は熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて、NSF の場合はUV吸収スペクトル(228 nm)により定量した。吸着量は吸着前後における液層部分の減水剤溶存量の差から算出した。

(3) ゼータ電位の測定

コロイド粒子のゼータ電位の測定は、与えられた電場で粒子が移動する速度を決定する事によって測定できる。セメント 100mg、水100g及び所定量の高性能減水剤を混合し、Laser Zee Meter MODEL 501(Pen Kem 社製)を用いて測定した。

(4) 表面張力の測定

高性能減水剤を所定量溶解した水溶液をデュヌイ界面張力計を用いて測定した。

(5) セメントペーストの流動性評価

普通ポルトランドセメントを用いて高性能減水剤の添加量を変え、モルタルミキサーで3分間練り混ぜ、JIS R 5201の方法に準拠してフロー試験を行ない、フローコーンを引き上げた後のセメントペーストの拡がり値を測定した。尚、高性能減水剤は固形分を外割で添加し、セメントに対する重量%で表示した。

2. 2 実験結果及び考察

(1) 界面化学的性質

普通ポルトランドセメント粒子への SSPの等温吸着線およびゼータ電位の測定結果を図2に示す。SSP の等温吸着線はLangmuir型の単分子吸着を示した。グラフトコポリマー系の SSP及びSPは NSF に比較して見かけの飽和吸着量は小さい。これはセメント粒子表面への吸着形態が異なり、線状ポリマーである NSFに比べて、かさ高い立体的な吸着のコンフォーメーションを取るためと推察される。SSP がSPよりも吸着量が多い理由は、分子量が小さい事やグラフト鎖の平均鎖長が短かくグラフト率が小さい事などに起因するためと考えられる。又、SSP のゼータ電位の絶対値はSPよりも約10mV程度大きく、SSP はSPに比べて強い電気的反発作用を示す。しかし、NSF に比べると小さい。次に、表面張力の測定結果を図3に示す。SSP と SPは水に僅かに添加するだけで表面張力が低下する。この理由は双方共に分子内にポリエチレングリコール鎖を持つためである。この性質はセメ

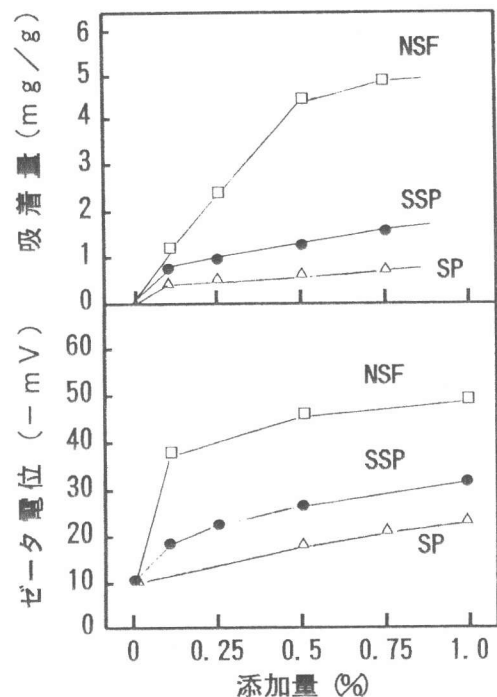


図2 吸着量及びゼータ電位

ント粒子の濡れ性を付与して湿潤性を与え分散力を高めるが、混練時の不安定な空気連行の一因になると考えられる。過剰の連行空気を嫌う超高強度へ適用するには、使用時に空気連行を抑制する消泡剤の併用が必要である。新高性能減水剤 SSPの界面化学的性質は、ナフタレン系に比べると水の表面張力低下作用が大きく、セメント粒子への吸着量が少ない事、従来のポリカルボン酸系に比べると水の表面張力低下作用は変わらないが、セメント粒子への吸着量が大きく、強い電氣的反発作用を示す事が特徴である。即ち、SSP はSPとNSF の中間的な界面化学的性質を有する。

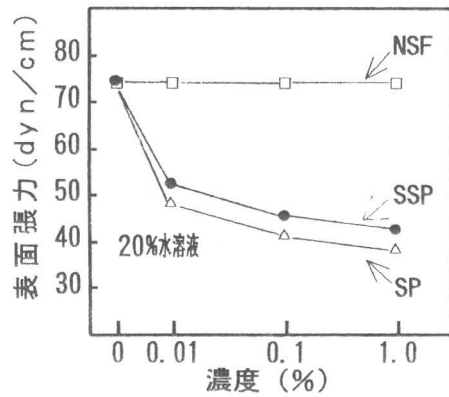


図3 表面張力

(2) セメントペーストの分散性能  
普通ポルトランドセメントを用いて、SSP, SPおよびNSF のセメントペーストのフロー値を比較した結果を図4に示す。水セメント比が30%ではSSP もSP もほぼ同程度のフロー値を示すのに対し、低水セメント比にシフトするにつれて性能差が顕著となり、SSP はSPやNSF に比べて高いフロー値を示す。

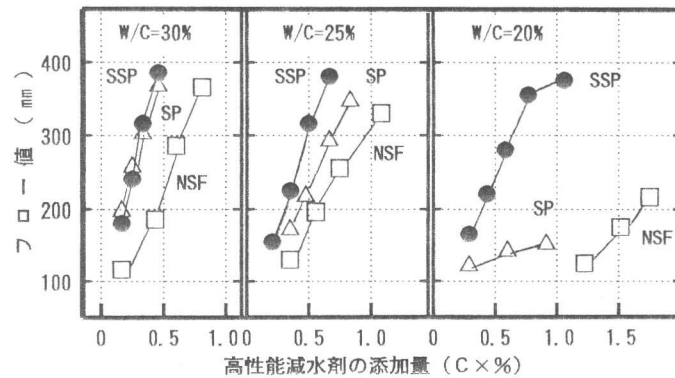


図4 高性能減水剤の添加量とセメントペーストのフロー値

即ち、SSP は20~25%という低水セメント比になる程、優れたセメント分散作用を示す。

### 3. 新高性能減水剤を用いたコンクリートの性質

#### 3.1 実験概要

新高性能減水剤 (SSP)を用いた場合のフレッシュコンクリートの性質および硬化コンクリートの性質について従来の高性能減水剤 (NSF, SP) と比較してその性質を調べた。

##### (1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント (比重=3.16, ブレーン値=3250cm<sup>2</sup>/g) を使用した。混和材料としてはE社製粉末シリカヒューム (比重=2.35, 比表面積=141000cm<sup>2</sup>/g, SiO<sub>2</sub>含有量=92.9%)、細骨材には大井川産川砂 (比重=2.61, FM=2.81)、粗骨材には鳥形山産石灰石碎石 (比重=2.7, FM=6.42) を使用した。

##### (2) コンクリートの配合及び練り混ぜ

本実験で実施した基準となるコンクリートの配合を表-1に示す。配合は単位ペースト量 (セメント+シリカヒューム+水) が水結合材比にかかわらず一定となるように定めた。又、練り混ぜは、パン型強制ミキサー (容量 100ℓ) を用い、モルタルを先に1分間練り混ぜた後、粗骨材を投入して更に2分間練り混ぜた。この時、微量の消泡剤を添加して空気量を調整した。

表-1 コンクリートの配合

水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			水	結合材		細骨材	粗骨材
				セメント	シリカヒューム		
20	43.5	1.0	130	489	54	743	998
25			148	533	59		
30			163	585	65		

### (3) コンクリートの評価項目と試験方法

- ・ L型フロー初速度及びL型フロー速度の測定：コンクリートの粘性を評価するためにL型フロー試験法 [6]を実施した。L型フロー初速度はL型フロー試験器の流れの始動面より5 cmから10cmの間の流動速度とし、L型フロー速度は流れの始動面より流れが停止した間の流動速度とした。両速度ともに数値が高い程、コンクリートの粘性が低く、ワーカビリティが優れている事を示す。尚、L型フロー初速度の目標値は2.0 cm/sec 以上とした。
- ・ スランプフロー： JIS A 1101 に準拠して行った。練り上がり時の目標値は55±5 cmとした。
- ・ 空気量： JIS A 1128 に準拠して行った。目標値は1%とした。
- ・ 凝結： 試料を5 mmふるいでスクリーニングして約200 cm<sup>3</sup> を 5φ×10cmのモールドに入れ、断熱材で被覆し、発熱によって試料温度の上昇する時間により凝結の開始時間を簡易評価した。
- ・ 経時変化試験： 練り混ぜ試験後、静止したコンクリートを試験直前にスコップで練り返し、30分毎に120 分経過後まで試験した。
- ・ 圧縮強度： JIS A 1108 に準拠して行った。供試体 (10φ×20cm) の端面は研磨処理とし、養生温度は20±2 °Cの水中養生を行った。
- ・ 乾燥収縮： JIS A 1129 に準拠し、10×10×40cmの供試体を用い、コンパレータで測定した。
- ・ 凍結融解抵抗性： JIS A 6204 に準拠して行った。

## 3. 2 実験結果及び考察

### (1) フレッシュコンクリートの性質

図5に高性能減水剤の添加量とスランプフローの関係を示す。同一スランプフローを得る為の添加量はいずれの水結合材比の場合も SSPの場合が最も少なく、低水結合材比になる程、SSPは優れた流動性を示し、SPでは水結合材比20%で良好な流動性が得られず、他の減水剤との性能差が顕著となった。この傾向は先に示したセメントペーストの流動特性と良く相関する。図6にスランプフロー及び空気量の経時変化を示す。SSPの場合は NSFに比べるとスランプフローの低下が少なく、120 分経過後においても十分な流動性を保持している。又、空気量も安定している。

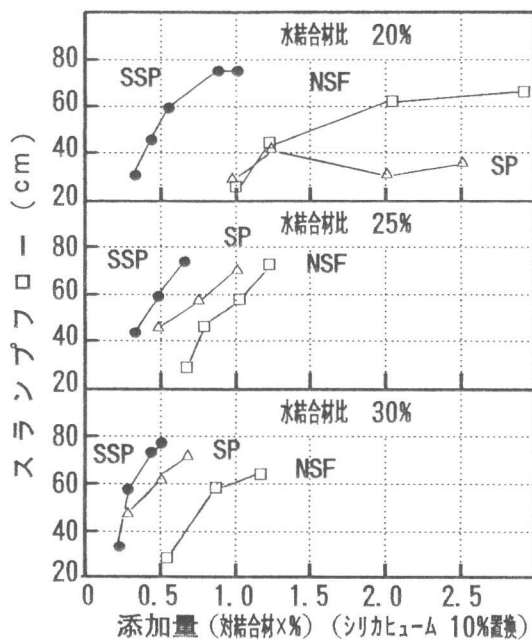


図5 高性能減水剤の添加量とスランプフロー

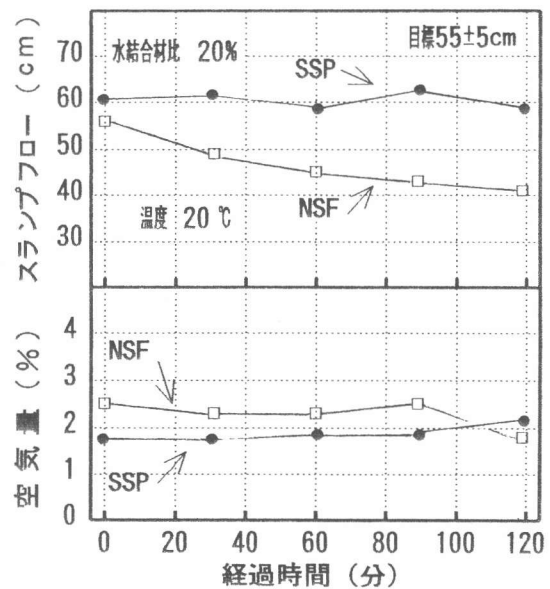


図6 経時変化

図7に水結合材比20%におけるL型フロー初速度及びL型フロー速度をシリカヒューム置換率を変えて行った場合も同時に示した。SPの場合は目標のスランプフローが得られなかった為、削除した。L型フロー初速度及びL型フロー速度は、図7より明らかな様に、シリカヒューム置換率の増加に伴って大きくなり、粘性が低下する傾向が認められる。又、SSPはNSFに比べて、L型フロー初速度が大きい事から、粘性低減に有効であると考えられる。

(2) 硬化コンクリートの性質

図8に試料の温度が室温の制御範囲である22℃以上に上昇する時間により凝結の開始を評価した結果を示した。いずれの減水剤も水結合材比が30%から低水結合材比20%にシフトするにつれて凝結の開始は遅れる傾向にあるが、SSPの場合は遅れが少ない。これは、低水結合材比20%においても添加量の増加が少ないためと考えられる。

図9にはスランプフローを55±5 cmとした時の高性能減水剤の種類による圧縮強度の比較結果を示す。SSPは25%、20%と低水結合材比になる程、従来の高性能減水剤に比較して圧縮強度が大きい傾向にある。

図10に水結合材比20%における乾燥収縮長さ変化率の測定結果を示す。SSPはNSFを用いた場合に比べて乾燥収縮が小さく、好ましい傾向にある。この理由は、SSPの添加量が少なく分散性が得られる事や表面張力の低下作用などが効果を奏したためと推察される。

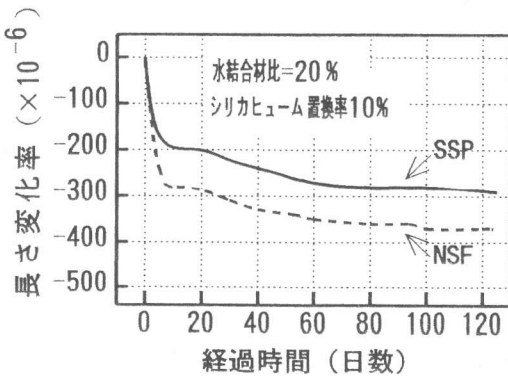


図10 乾燥収縮

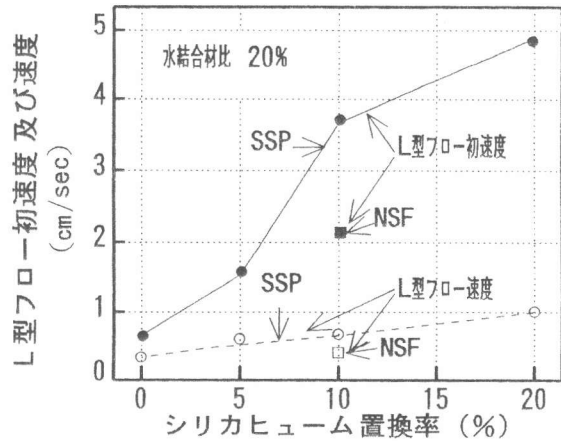


図7 L型フロー初速度及び速度

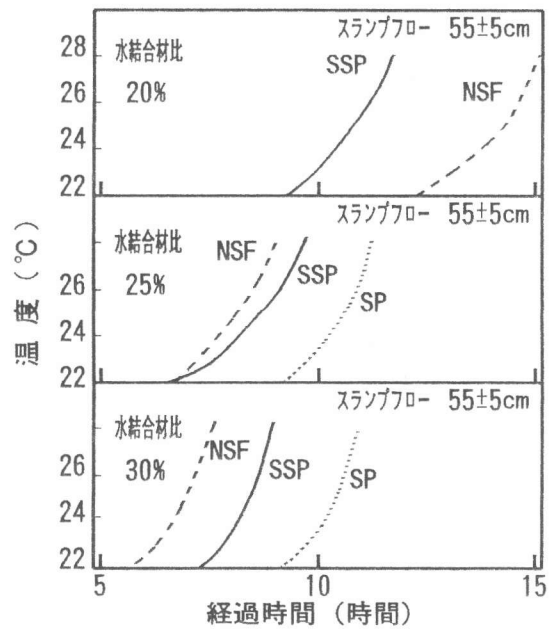


図8 凝結の開始時間

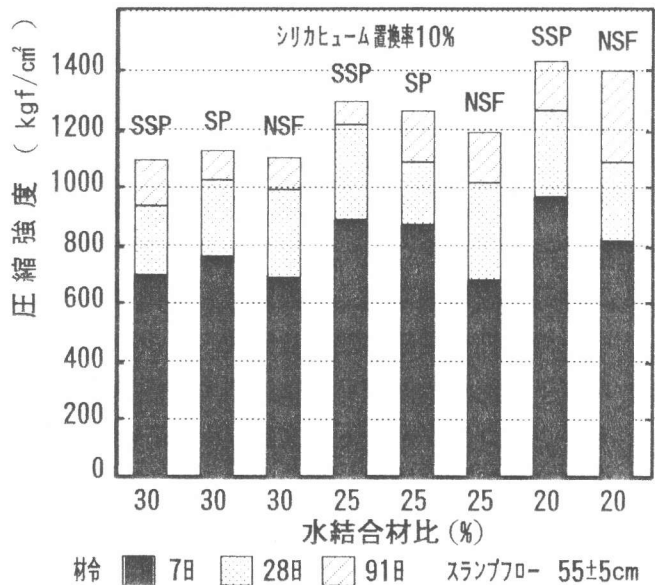


図9 高性能減水剤の種類と圧縮強度の関係

図 11 に水結合材比20%の場合の SSPを用いてシリカヒューム置換率を変えて実験した凍結融解試験結果を示す。SSP の凍結融解抵抗性は、シリカヒューム置換率が 0~10%では300 サイクル経過後も良好であった。置換率が20%では 150サイクル付近より、相対動弾性係数の低下が顕著となり、良好な結果が得られなかった。この観点からシリカヒューム置換率は10%程度を目標とする事が望ましいと思われる。

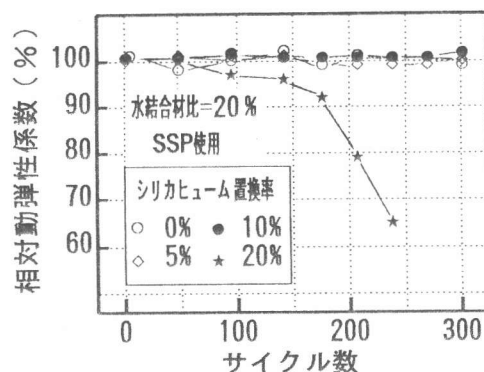


図 11 凍結融解抵抗性

#### 4. まとめ

水結合材比20%程度の超高強度コンクリートの現場打設を目標に開発した新高性能減水剤を用いてセメントペースト及びコンクリートの性質について調べた結果、以下の知見が得られた。

- (1) 新高性能減水剤は、水の表面張力、セメントへの吸着量、ゼータ電位等の性質において、従来のナフタレン系高性能減水剤とポリカルボン酸系高性能AE減水剤の中間的な界面化学的性質を示す。
- (2) 新高性能減水剤は、従来のナフタレン系やポリカルボン酸系に比べて極めて少ない使用量で、低水結合材比になる程、セメントペースト及びコンクリートに優れた流動性を与え、且つ、流動性の経時変化が小さく長時間流動性を保持することができる。
- (3) 新高性能減水剤は、低水結合材比20%程度のコンクリートの粘性を大きく低減する効果がある。
- (4) 新高性能減水剤を用いたコンクリートは、水結合材比20%で、ナフタレン系に比べて材令7日及び28日における圧縮強度の発現が優れており、また、乾燥収縮が小さくなる傾向にあり、シリカヒューム置換率 0~10%の場合において、優れた凍結融解抵抗性を示す。

以上から、新高性能減水剤は水結合材比20%程度の超高強度コンクリートの施工性の向上と強度や耐久性の向上に効果を有する混和剤として、今後、応用面が期待できるものと思われる。

#### 〔参考文献〕

- [1] 例えば、平成2~4年度 New RC研究開発概要報告書、(財)国土開発技術開発センター報告書、1991.3, 1992.3, 1993.5.
- [2] 米澤敏男, 古賀吉則, 朝倉悦郎, 杉本貢: シリカヒュームの物性がコンクリートの性質に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 13, pp. 291-296, 1991
- [3] 三井健郎, 米澤敏男, 中島誠, 杉本貢: シリカヒュームの物理化学的性質と高強度コンクリートの特性の関係に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, pp. 63-68, 1993
- [4] 木之下光男, 米澤敏男, 結城康夫: 超高強度用新高性能減水剤の構造と特性, セメントコンクリート論文集, No. 47, pp. 196-201, 1993
- [5] 木之下光男, 山口昇三, 山本常夫, 友沢史紀: 新型高性能AE減水剤の構造と特性, セメントコンクリート論文集, No. 44, pp. 222-227, 1990
- [6] 米澤敏男, 和泉意図志, 三井健郎, 奥野亨: 高強度コンクリートのワーカビリティに関するL型フロー試験法による研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 11, pp. 171-176, 1989