

# 論文 イオン増粘型混和剤を用いた高流動コンクリートの研究

江原雅宜\*<sup>1</sup>・山室穂高\*<sup>1</sup>・泉達男\*<sup>2</sup>

要旨：フレッシュコンクリート中には、セメント粒子から溶出する様々な種類の金属イオンが多量に含まれているため、添加した化学混和剤の物性に大きな影響を及ぼす。このような高イオン強度のセメント水溶液系では、通常の増粘剤は塩析効果により水溶液中で不溶化し減粘する。一方、新規増粘剤（以下、イオン増粘型とする）は、セメント水溶液中の金属イオンによって新たな構造を形成することで粘性を発現するため、少量で効率良くコンクリートに粘度を付与することが可能になる。このようなイオン増粘型混和剤によって増粘剤成分のコンパクト化が可能となり液体状の混和剤を使用することにより、高流動コンクリートの製造の大幅な効率化が図られる。

キーワード：高流動コンクリート、イオン増粘型混和剤、材料分離抵抗性

## 1. はじめに

これまで提案されている高流動コンクリートは、材料分離抵抗性の付与方法の違いから粉体系、併用系および増粘剤系に大別される。このうち高流動コンクリートに用いられる増粘剤は、セルロース誘導体系、多糖類系およびアクリル系と様々な種類の水溶性高分子が用いられているが、通常のレディーミクストコンクリート工場で使用する場合には増粘剤の計量や増粘剤粉末をミキサー内へ投入するといった工程が必要となってしまう。また、これら増粘剤は、比較的塩の影響を受けにくくコンクリート以外の様々な分野で使用されている。しかしながら、コンクリートはセメント粒子から多量、かつ多種の金属イオンが高濃度に溶出している系であるため、これら増粘剤は実際のコンクリート中で粘度等の物性面において多大な影響を受けている。

本研究は、セメントから溶出する金属イオンが各種増粘剤の粘度挙動に及ぼす影響について検討すると共に、高流動コンクリートにおける最適増粘機構について考察したものである。

## 2. 実験概要

### 2. 1 使用材料および配合条件

増粘剤のレオロジー特性は、水溶液およびモルタルで評価した。また、コンクリート試験は増粘剤系を想定し、低粉体配合（単位結合材量：350 kg/m<sup>3</sup>）で行った。使用材料の物性を表-1に示す。また、モルタルおよびコンクリートの配合を表-2に示す。

### 2. 2 実験方法

#### (1) 増粘剤水溶液の粘度測定

① 各種増粘剤をイオン交換水、セメント上澄水（W/C=40%ペーストを調製し、3000 rpmで10分間遠心分離して採取）および希釈水（前記上澄水を7倍希釈）に各々所定濃度を溶解し、B型粘度計（30rpm）を用いて水溶液粘度を測定した。

② 増粘剤水溶液のレオロジー特性（ヒステリシス面積）は、内円筒回転型レオメーター（外筒φ27mm、内筒φ25mm、試料高さ65mm）を使用し、内筒を100 sec<sup>-1</sup>まで30秒で指数的に上昇・下降させ得られた面積を算出した。

#### (2) モルタル試験

\* 1 花王（株）和歌山研究所研究員 工修（正会員）

\* 2 花王（株）和歌山研究所グループリーダー 工修（正会員）

表-1 使用材料の物性

セメント	普通ポルトランドセメント (比重: 3.16、比表面積: 3,400 cm <sup>2</sup> /g)
細骨材	君津産陸砂: 紀ノ川産川砂 = 1:1 (比重: 2.57、粗粒率: 2.57)
粗骨材	高知産石灰砕石 (比重: 2.72、粗粒率: 6.61)、最大寸法: 20 mm
高性能減水剤	ポリエーテル系高性能減水剤
増粘剤	セルロース誘導体: ヒドロキシエチルセルロース (HEC) メチルセルロース (MC) 多糖類系: キサンタンガム ポリオキシエチレン誘導体: グリコール系合成高分子 イオン増粘型水溶性高分子

モルタルミキサにセメント、細骨材、水 (高性能減水剤および増粘剤を含む) を投入し、低速回転 (63rpm) で1分間、高速回転 (126rpm) で2分間練り混ぜた。流動性の評価は、コーン (100 φ×50mm) にモルタルを詰め、コーンを引き上げた後のモルタルの広がり (静置フロー値) を測定した。モルタルのレオロジー特性は、内円筒回転型レオメーター (外筒φ 27mm、内筒φ 14mm、試料高さ 65mm) を使用し、内筒を 100 sec<sup>-1</sup> まで50秒で指数的に上昇・下降させ、上昇時の低せん断ひずみ速度 (0~10 sec<sup>-1</sup>) における見かけの塑性粘度を求めた。

(3) コンクリート試験

ミキサは、容量50リットルの強制二軸型を用い、練り混ぜ量は、30リットルとした。コンクリートは、粗骨材、細骨材およびセメントを投入し、10秒間空練りを行った後、水 (高性能減水剤、増粘剤を含む) を投入し90秒間練り混ぜた。コンクリートの練り上がり温度と実験室内の温度は、20℃±2℃に保った。練り上がり後、土木学会規準に準じたスランプフロー試験、フロー時間試験 (フロー50cm 間での到達時間)、空気量試験 (JIS A 1128 に準拠)、Vロート流下試験 (吐出口の寸法: 65×70mm) を行った。凝結試験、圧縮強度試験は、それぞれ JIS A 6204、JIS A 1108 に準拠して行った。コンクリート経時物性は90分まで30分間隔で、スランプフロー試験、フロー時間試験および空気量試験を行った。また、モルタル粘度は、コンクリートからウェットスクリーニングした試料を用いて測定した。

表-2 モルタル配合

W/C (%)	S/C	練混ぜ量 (g/ハッチ)		
		W	C	S
50	2.6	350	700	1850

表-3 コンクリート配合

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )				Air (%)
		W	C	S	G	
48.6	53	170	350	918	862	4.5

3. 実験結果および考察

3.1 各種増粘剤の水溶液粘度挙動

一般に、コンクリートに使用されている多糖類系および合成高分子等の増粘剤は、本来有している特長や目的に合わせて若干の化学修飾がなされている。イオン増粘型高分子の分子構造を図-1に示した。本高分子は、セルロース系の主骨格を有すると共に、分子構造中にイオン性官能基 (X) および疎水基 (R) の2種類の相反する性質を持った官能基を有していることを特徴としている。

液中の塩濃度が増粘剤水溶液の粘度挙動に及ぼす影響について検討した結果を図-2に示した。実験に使用した塩は、モデル的にNaClとし低濃度から高濃度域までの幅広い領域においてイオン増粘型 (1wt.%) とMC (1wt.%) について比較検討を行った。NaCl濃度は、W/Cが30%のイオン強度に相当する1.2付近にまで調製した<sup>1)</sup>。その結果、MCは、NaCl濃度が増大するにしたがって、減粘する傾向が見られた。一方、イオン増粘型

はイオン強度が増大するほど水溶液粘度も同様に増大するという全く逆の挙動が認められた。今回の実験条件では、イオン交換水時の粘度に比べて10倍以上の粘度増加率となった。

実際のコンクリートの液相中には、 $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ の様な1価金属イオンの他に、2価の $\text{Ca}^{2+}$ や微量ながら3価の $\text{Al}^{3+}$ 等セメントから溶出される各種金属イオンが多量に含まれている。また、pHも強アルカリ側であるため一般的な増粘剤にとっては過酷な条件下であるといえる。本実験ではペースト(W/C=40%)からの上澄水を使用した。各種増粘剤をセメント上澄水(pH12.9)およびその7倍希釈水(pH12.2)に溶解させたときの粘度について検討した結果を図-3に示した。尚、イオン交換水で1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ になるよう増粘剤濃度で調整したものを比較とした。キサンタンガムについては、これまでに増粘剤の水溶液系の挙動が報告されている<sup>2)</sup>が、本実験条件下でも希釈水については増粘挙動が見られたものの、セメント上澄水では30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ と大幅に粘度が低下した。HECについては、実際系に近づくほど減粘し、セメント上澄水ではイオン交換水と比較して約1/3まで粘度が低下した。この現象は、イオン交換水中で水和することにより伸び広がった状態の高分子が周りの金属イオンによって水分子をとられてしまうこと

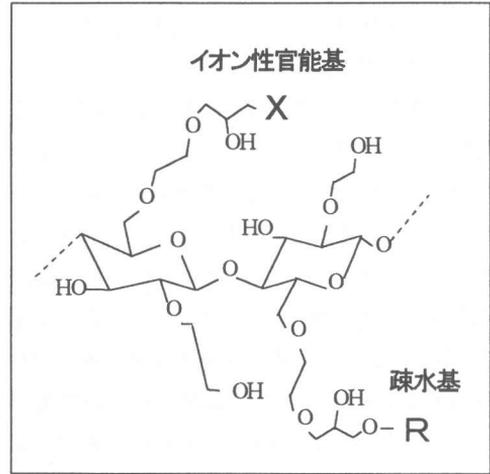


図-1 イオン増粘型高分子の分子構造

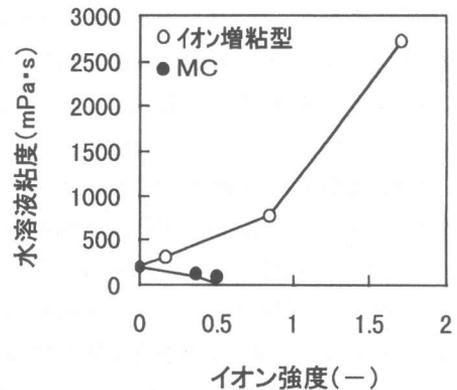


図-2 イオン強度が増粘剤水溶液粘度に及ぼす影響

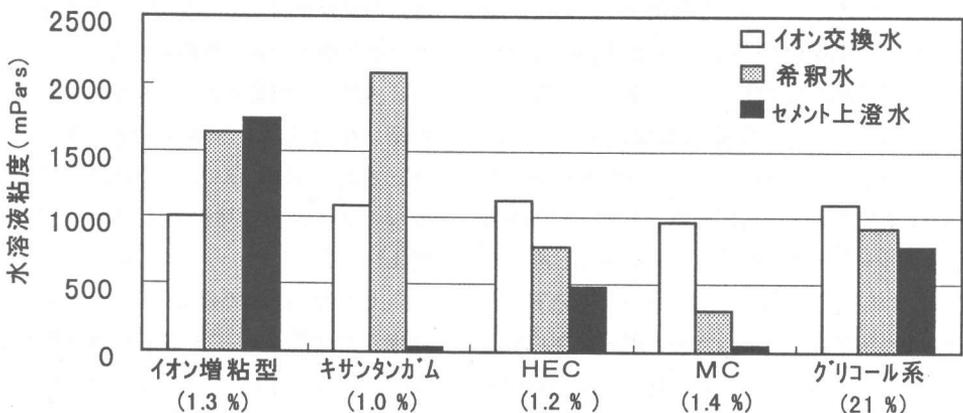


図-3 セメント上澄水中の各種増粘剤の粘度挙動

で不溶化することに起因している（塩析効果）。グリコール系では、塩濃度の増加に伴い徐々に減粘するものの塩の影響が緩やかである。これは、ポリカルボン酸系高性能減水剤のグラフト鎖に用いられるポリエチレンオキシド鎖を主骨格としているために、ある程度、耐塩性を有しているためだと考えられる。一方、イオン増粘型ではセメント上澄水においても水溶液粘度は2倍ほど増大した。図-1と比較した場合に増粘の挙動が緩やかであるのは、液相中の金属イオンの種類および実際のイオン強度がNaClを使用したモデル系よりも大きいことに起因していると考えられる。

次に、イオン増粘型が金属イオンと共存したときに粘性が増加する機構についてレオロジー特性からの解明を行った。セメント上澄水を使用した場合のイオン増粘型およびHEC溶液のレオロジー曲線を図-4に示した。その結果、両者ともチクソトロピック性を有しているが、イオン増粘型はせん断速度の上昇と下降の応力差が大きく、上昇曲線と下降曲線で囲まれたヒステリシス面積は174.5 Pa/secであった。これに対し、HECは28.0 Pa/secであった。このことからイオン増粘型は分子の絡みと共に何らかの構造体を形成している可能性が示唆された。

塩濃度がヒステリシス面積に及ぼす影響について検討した結果を図-5に示した。使用した溶媒はセメント上澄水を塩濃度1として、順次希釈した溶液を用いた。その結果、イオン増粘型は塩濃度が増加するにしたがって、ヒステリシス面積も増大する傾向が認められた。これまでの結果から、セルロース骨格を有した増粘剤は塩濃度の増大と共に減粘するが、同様の現象はイオン増粘型でも起こっていると考えられる。しかしながら、イオン増粘型は分子構造中に疎水基を有しているため、塩が共存して分子自体は縮体してしまうが、逆に、疎水基同士は会合しやすくなると考えられる。

これは、分子内だけでなく分子間でも同様な疎

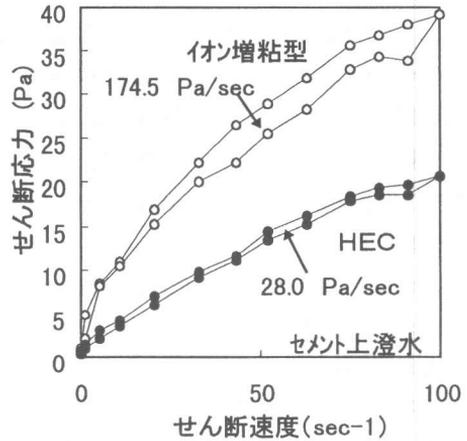


図-4 セメント上澄水を使用した場合のレオロジー曲線

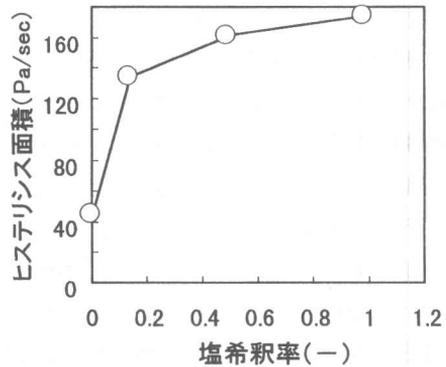


図-5 塩濃度がヒステリシス面積に及ぼす影響

水基の会合を起こし、液相で大きなネットワーク構造を形成すると推察される。従って、分子自体は塩の影響によって縮体してしまうが、同時に疎水基によるネットワーク形成も促進されるため両者のバランスが疎水基会合に優位なときに液相全体の粘度は増大するものと考えられる。

以上の水溶液系での結果をまとめると、一般の増粘剤は塩が存在する系では本来の粘性発現が効率よく行われていないため、コンクリートにおいては剤の性能面から見ると過剰添加して使用していると言える。一方、イオン増粘

型は、塩が共存したときほど粘性が発現するため効率良くコンクリートに粘性を付与できる可能性がある。また、高性能減水剤との一液化をはかる場合、製品中のイオン濃度は低濃度であるため製品自体の粘度を上げずに取り扱いやすい一液化剤の調製が可能である。

### 3.2 モルタル試験

次に、実際のモルタル系でイオン増粘型およびセメント上澄水で減粘幅の小さいグリコール系について高性能減水剤との一液化品を調製（固形分濃度は、イオン増粘型一液化品：15%、グリコール系一液化品：20%）し、両者をモルタルに添加した場合の流動性について検討した結果を図-6に示した。両者とも混和剤の見かけ添加量を増やすにしたがって、モルタルフローは増大する傾向にある。高性能減水剤単品（固形分20%）と比較すると添加量とモルタルフローの関係は傾きが小さくなるのが両者とも共通して認められた。これは、増粘性と分散性が拮抗することに起因していると考えられる。さらに添加量を増加させて行くと流動性が頭打ちとなる領域が存在することが分かった。また、イオン増粘型は、グリコール系と比較して少量で粘性発現し、しかも、塩の存在しない系では増粘剤自体の粘度が低い分、分散成分を高濃度化することができるため見掛け添加量を低減することが可能となり、約1/2添加量で同一流動性を得ることができた。尚、モルタルフロー250mmの時、増粘剤添加量（%対セメント）はイオン増粘型0.02およびグリコール系0.78であった。

次に、粘性について検討した結果を図-7に示した。流動性に関しては、添加量と共に緩慢になっていく傾向が認められたが、粘性については直線的に増大していく傾向にあった。

### 3.3 コンクリート試験

これまでの検討で見られたイオン増粘型混和剤の特性を確認するためにコンクリート試験を行った。試験は、表-3に示した結合材量 $350\text{ kg/m}^3$ の配合を用い、室温 $20^\circ\text{C}$ で

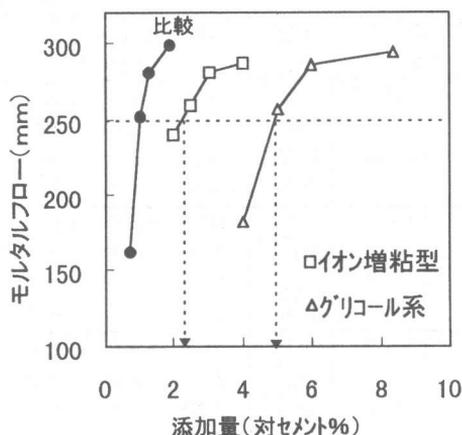


図-6 一液化品の添加量と流動性の関係

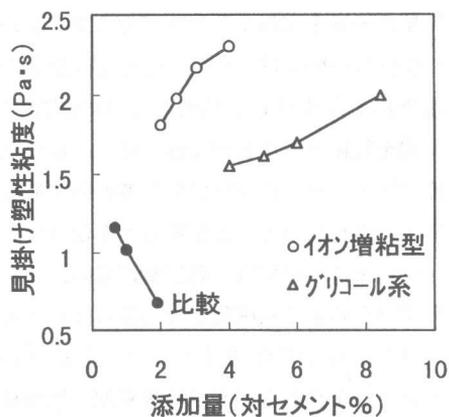


図-7 一液品の添加量がモルタルの見掛け粘度に及ぼす影響

行った。その結果を、表-4に示した。尚、高性能減水剤の添加量は、0.4（対セメント固形分%）と一定にし、本配合系においてグリコール系合成高分子で充填高さ30cm以上<sup>3)</sup>が得られるモルタル粘度 $3.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近になるよう各増粘剤の添加量を調整した。

その結果、各増粘剤共に材料分離は認められず、90分間 $60 \pm 3\text{ cm}$ の良好な流動保持性が得られた。イオン増粘型は、HECの1/2の添加量でほぼ同等の粘性を付与できることが分かり、これまでの検討で得られたイオン増

表-4 コンクリート試験結果

増粘剤 (%*)	測定 項目	経時変化 (分)				V-ポ (秒)	凝結時間 (h-min)	圧縮強度 $\sigma_1$ (N/mm <sup>2</sup> )
		0	30	60	90			
イオン増粘型 0.03	S F	60.0	62.0	60.5	60.5	直後	始発: 9-33 終結: 11-47	5.9
	AIR	3.7	3.9	3.9	4.0	: 7.0		
	MV	3.52	---	---	3.92	90分後		
	F S	6.5	6.7	7.4	9.9	: 8.2		
H E C 0.06	S F	60.5	62.0	61.5	59.0	直後	始発: 12-21 終結: 14-20	3.9
	AIR	3.5	3.8	3.7	3.5	: 10.0		
	MV	3.71	---	---	4.15	90分後		
	F S	7.1	7.2	8.9	13.5	: 10.3		
グリコール系 1.25	S F	61.5	62.0	61.0	59.0	直後	始発: 11-52 終結: 13-46	4.5
	AIR	3.7	3.9	3.9	4.0	: 7.7		
	M S	3.85	---	---	4.28	90分後		
	F S	6.7	6.9	8.3	10.8	: 10.1		

S F : スランプフロー (cm)、AIR : 空気量(%)、MV : モルタル粘度 (Pa・s)、F S : スランプフロー時間 (sec)

\* : 対セメント固形分%

粘型の特徴を確認することができた。また、硬化物性については、イオン増粘型は少量の添加量であるためH E Cに対して3時間ほど凝結時間を短縮することができ、それに伴い圧縮強度(材令1日)についても3者の中で最も強度発現に優れていることが明らかとなった。グリコール系については、添加量が多いにもかかわらずH E Cよりも硬化物性に優れているのは、セメント粒子に吸着せずにコンクリートに粘性を付与できるという(非吸着型)粘性発現機

構の違いと考えられる。

以上のコンクリート試験の結果から、イオン増粘型を使用することで、少ない添加量で効率良く材料分離抵抗性を与えることができ、かつ、凝結遅延の少ない高流動コンクリートが製造できることができた。また、本増粘剤は、金属イオンを利用することによって粘性発現するため、高流動コンクリートに使用される高炉Bセメントやピーライト系セメントなど各種セメントについて今後検討していく予定である。

#### 4. まとめ

- (1) イオン増粘型は、セメント水溶液中の金属イオンによってネットワーク構造を形成することで粘性を発現するため、少量で効率良くコンクリートに粘度を付与することが可能となった。
- (2) イオン増粘型は、塩が少ない系では増粘しないため高性能減水剤とのコンパクト化が可能となり、この一液化混和剤を使用することによって、高流動コンクリートの製造の大幅な効率化が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 水沼達也ほか: 新高性能A E減水剤を使用した高減水コンクリートの諸物性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, 1992
- 2) 坂田昇ほか: 高流動コンクリートに用いられる各種増粘剤の粘性について, 土木学会50回年次学術講演会, V-539, pp1078-1079, 1995
- 3) 山室穂高ほか: 非吸着型増粘剤を用いた高流動コンクリートの研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, 1995