論文 各種養生条件における高性能AE減水剤を使用したコンクリートの硬 化物性に関する検討

大野 誠彦*1・杉山 知己*2・矢口 稔*3・太田 晃*4

要旨:高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートの耐久性に関して,ポリカルボン酸系 3 種類,ナフタレン スルホン酸系 1 種類の高性能 AE 減水剤を取り上げ,標準水中,人工海水浸漬,内陸部自然曝露,および飛 沫帯曝露の各養生条件下で,材齢 3 年までの各種硬化物性をリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を添加したコ ンクリートと比較した。いずれの高性能 AE 減水剤を使用した場合も圧縮強度は同等以上,細孔径分布は緻 密になる傾向にあった。また,塩分透過性,透水性,中性化深さについてもリグニンスルホン酸系 AE 減水 剤を使用したコンクリートと同等以上の耐久性を有していることが認められた。 キーワード:耐久性,強度発現性,高性能 AE 減水剤,ポリカルボン酸塩,ナフタレンスルホン酸塩

1. はじめに

高性能 AE 減水剤が市場に導入された 1980 年代後半か ら 20 年程度が経過した。この間に高性能 AE 減水剤の基 本特性である高減水性と高スランプ保持性について多 くの検討がなされ、単位水量の上限対策、高流動・高強 度などの高性能コンクリートの製造などに貢献してき た¹⁾⁻⁵⁾。しかしながら、これまでの高性能 AE 減水剤に 関する検討は、主にコンクリートのフレッシュ性状の改 善に主眼が置かれ、実際に高性能 AE 減水剤を使用した コンクリートの硬化物性を実験的に検証された例はあ まり多くはない。

高性能 AE 減水剤は, AE 減水剤よりもコンクリートの 単位水量を減じることが可能なことから,結果的により 密実なコンクリートが得られ,耐久性の向上にも間接的 に寄与する混和剤であると考えられるが,少ない結果報 告の中には,主成分の異なる3種類の高性能 AE 減水剤 を使用したコンクリートを材齢 10年まで海水養生した 場合,高性能 AE 減水剤の種類によっては材齢 10年での 圧縮強度に低下が認められたり,高性能 AE 減水剤間で 塩分透過性に差が生じるなどの結果が報告されている⁶。

そこで本研究では,高性能 AE 減水剤を使用したコン クリートの長期材齢に渡る硬化性状を確認する目的で, リグニンスルホン酸系 AE 減水剤を使用したコンクリー トを比較に、ポリカルボン酸系 3 種類およびナフタレン スルホン酸系 1 種類の高性能 AE 減水剤を各々使用した コンクリートについて、材齢 3 年までの各種養生条件に おける硬化物性の検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

使用材料は表-1 に示す通りであり,混和剤は高性 能 AE 減水剤がナフタレンスルホン酸塩を主成分とする もの1種類(以下 BNS と称す)と3種類のポリカルボン酸 塩を各々主成分とするもの3種類(以下 PC-1,2,3と 称す)および対比としたリグニンスルホン酸塩を主成分 とする AE 減水剤(以下 Lig と称す)である。コンクリート の配合は表-2に示す通り,目標スランプを18cm,目標 空気量を4.5%とした水セメント比=50%の配合とした。 混和剤無添加でスランプ18cmを得る水セメント比 =50%のコンクリートの単位水量が206kg/m³であったこ とから,AE 減水剤と高性能 AE 減水剤の減水率を勘案し, Lig を使用したンクリートの単位水量は混和剤無添加か ら12%減じて181kg/m³,BNS および PC-1,2,3では18% 減じて169kg/m³とした。

	セメント			普通ポルトランドセメント (密度:3.16g/cm ³ , 比表面積:3300cm ² /g)								
	細骨材			大井川水系陸砂 (表乾密度:2.59g/cm ³ , 吸水率:2.04%, 実積率:68.2%, F.M.:2.74)								
	粗骨材			青梅産硬質砂岩砕石 (表乾密度:2.65g/cm³,吸水率:0.67%,実積率:61.9%, F.M.:6.60, M.S.:20mm)								
		AE減水剤	Lig	主成分∶リグニンスルホン酸化合物とポリオールの複合体								
	混和剤	高性能 AE減水剤	BNS	主成分:ナフタレンスルホン酸系化合物								
			PC-1	主成分:ポリカルボン酸エーテル系化合物								
			PC-2	主成分:ポリカルボン酸エーテル系化合物と配向ポリマーの複合体								
			PC-3	主成分:ポリカルボン酸エーテル系化合物								
*1 BASF ポゾリス(株)開発センター 修士(工学) (正会員)												
*2 BASF ポゾリス(株)開発センター マネージャー (正会員)												
*3 I	*3 BASF ポゾリス(株)技術センター マネージャー・グループリーダー (正会員)											

表-1 使用材料

*4 BASF ポゾリス(株)開発センター センター長・ゼネラルマネージャー 博士(工学) (正会員)

表-2 コンクリートの配合

混和刻	Gmax	SL	W/C	Air	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
75CTTI AJ	(mm)	(cm)	(%)	(%)		W	С	S	G
Lig	20	18	50.0	4.5	46.0	181	362	785	943
BNS					47.0	160	338	826	954
PC-1,2,3					47.0	109	550	020	334

2.2 養生条件

養生条件は、標準水中養生、人工海水浸漬養生、内陸 部自然曝露養生、飛沫帯曝露養生の4水準とした。人工 海水浸漬養生に用いた人工海水はJISA6205:2003「鉄筋 コンクリート用防せい剤」付属書1 鉄筋の塩水浸漬試 験方法に準じて調製し、この人工海水を屋外に設置した 樹脂製水槽に満たして供試体を浸漬した。内陸部自然曝 露養生場所は当センター敷地内で、海岸から内陸へ直線 距離で約2.5km離れた場所に位置し、JCI-SC7「コンクリ ート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準 (案)」の区分Dの環境に相当する。また、飛沫帯曝露養 生は同区分Aの環境に相当する。また、飛沫帯曝露養 生は同区分Aの環境に相当する。各養生の開始時期は標 準水中養生が供試体作製2日後に脱型、養生を開始し、 人工海水浸漬、内陸部自然曝露、飛沫帯曝露については 材齢28日まで20℃で封かん養生し、脱型後、各養生条 件に振りわけ、所定の材齢まで養生した。

2.3 硬化物性試験概要

硬化物性試験の概要を図-1に示す。供試体はφ10× 20cmとし,所要の本数を測定毎に3種類に区分した。供 試体種類1は,圧縮強度と静弾性係数を同一の供試体を 用いて測定し,さらに割裂して中性化深さを測定した。 供試体種類2では透水性試験を行った。供試体種類3で は,ポロシティーおよび全塩化物イオンの測定を行った。 供試体種類3のうち,標準水中養生では供試体中央から 試料を採取し,ポロシティーのみを測定した。供試体種 類3のそのほかの養生条件では,材齢28日までの封か ん養生終了時に上下25mmずつをカットし,打込み面側 以外をエポキシ樹脂でコーティングして浸漬,曝露養生 を開始した。ポロシティーは打込み面側から1cmの厚さ で円盤状にスライスし,中心部分を試料として測定した。

※混和剤無添加のコンクリートの単位水量:206kg/m

全塩化物イオンは打込み面側から深さ7cmまでの各位置 で1cmごとに測定を行った。試験材齢を表-3に示す。 各試験項目の測定方法は以下の通りである。

(1) 圧縮強度

JIS A 1108:1999 および 2006「コンクリートの圧縮強度 試験方法」によった。

(2)静弹性係数

JIS A 1149:2001「コンクリートの静弾性係数試験方法」 によった。

(3) ポロシティー

(社)日本コンクリート工学協会「コンクリートの試 験・分析マニュアル」2000年5月の5.3.7 微細構造/組織 の分析(3)空隙率,細孔径分布の測定方法 F-3 水銀圧入法 に準じた。試料は、供試体から粗粉砕し 5.0~2.5 mmに粒 度調整した後、真空凍結乾燥装置で 14 日間乾燥したも のを用いた。なお、測定には Qunatachrome 社製水銀圧入 式ポロシメーターPore Master を用いて、1.65nm~69.0 µ m の範囲について測定を行った。

(4)透水性

(社)土木学会 コンクリート技術シリーズ55「コンクリ ートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化 が望まれる試験方法の動向」3.2.6 透水試験方法(2)-1)-b) インプット法に準じて,0.98MPaの一定水圧を24時間な いしは48時間加えた後,供試体を割裂し,割裂面の平 均浸透深さから拡散係数を求めた。

(5) 塩化物イオン

JIS A 1154:2003「硬化コンクリート中に含まれる塩化物 イオンの試験方法」(電位差滴定法)および JSCE-G572-2003「浸漬によるコンクリート中の塩化物イ オンの見掛けの拡散係数試験方法(案)」に準じてコンク



図-1 試験供試体の概略



表-3

1年 3年

0 0

0 0

試験材齢

91日 6ヶ月

0

0 0

0

7日 28日

0 0 0

養生

標進水中

試験項目

圧縮強度

ヤング率

試験材齢

養生

試験項目

圧縮強度

ヤング率

28日 91日 6ヶ月

0

0

0

1年

0 0

0

3年

0

リートの単位質量あたりの全塩化物イオンと試験片の 採取深さとの関係から見かけの拡散係数を求めた。なお, いずれも材齢 28 日の脱型時に測定した初期塩化物イオ ン量(0.005~0.008%)を差し引いた。

(6) 中性化深さ

JIS A 1152:2002「コンクリートの中性化深さの試験方 法」によった。

3. 結果および考察

3.1 圧縮強度

材齢3年までの圧縮強度試験結果を図-2に,各養生 条件,各材齢において Lig を使用したコンクリートに対 する BNS, PC-1~3の圧縮強度比を表-4に示す。いず れの養生条件においても高性能 AE 減水剤 BNS, PC-1~3 を添加した場合,Ligと同等以上の強度発現性を示した。 高性能 AE 減水剤間の比較では,標準水中養生では PC が BNS と同等の強度発現性を得たが,人工海水では逆に BNS の方が大きくなる傾向を示した。また,内陸曝露で は BNS, PC-1,3 に対して PC-2 がやや小さい傾向であ り,飛沫帯曝露では差は認められなかった。また PC-1~3 の比較では PC-3 の強度発現性がやや大きい傾向にあっ た。以上のように各養生条件で若干の違いが認められた ものの,傾向は一様ではなかった。全体で見れば養生条 件によらず,いずれの高性能 AE 減水剤を使用したコン クリートも材齢3年まで強度の増進が認められた。

3.2 静弾性係数

圧縮強度と静弾性係数の関係を図-3に示す。図中に は参考としてコンクリート標準示方書〔設計編〕に記載



されている値⁷⁰の±20%曲線も示した。混和剤の種類によ らず圧縮強度と静弾性係数の間には一定の関係が認め られた。なお、示方書の曲線と比較すると、標準水中と 人工海水では圧縮強度に対する静弾性係数が大きくな る傾向にあるのに対し、内陸暴露の圧縮強度に対する静 弾性係数の値は小さくなる傾向にあった。内陸曝露供試 体の含水状態が他の養生条件に比べて低いため、静弾性 係数も低くなる傾向にあると考えられる⁸。

3.3 ポロシティー

材齢3年までの総細孔容積の変化を図-4に示す。各 混和剤を使用したコンクリートの総細孔容積の減少度 合いは標準水中,人工海水では材齢6ヶ月まで大きいが, その後小さくなった。水分供給の少ない内陸曝露では材 齢1年まで総細孔容積の漸減傾向にあった。同様の硬化 物性を検討した既往の報告⁶によれば,材齢10年での総 細孔容積は0.04~0.06ml/g程度であり,本研究の材齢3 年の値(0.06~0.07ml/g)は概ね妥当なものと考えられた。 Ligを使用したコンクリートの材齢28日の総細孔容積を 基準にBNS, PC-1~3の総細孔容積を比較すると(図-5), いずれの養生条件でも Lig の場合と同等,ないしは緻密 な側で推移した。高性能 AE 減水剤間の比較では、人工 海水,内陸暴露では,BNS, PC-3を使用したコンクリー トの細孔容積が小さく,標準水中,飛沫帯暴露ではPC-3 の細孔容積が小さい傾向にあった。この理由は明確では ないが、分散機構の異なる分散剤では微細構造も変化す ることが報告されており⁹,このことが要因のひとつと して考えられる。圧縮強度と総細孔容積の関係を図-6 に示す。いずれの養生条件においても混和剤の種類によ らず総細孔容積の減少に伴い圧縮強度は大きくなる傾 向にあった。材齢3年での細孔径分布を図-7に示す。 養生条件によっては混和剤の種類によって若干違いが 認められた。これをさらに詳しく比較するため、この細 孔系分布から0.1µmを境としたときの細孔容積を比較す ると(図-8),各養生条件では混和剤の種類によらず, 0.1um 未満の細孔容積はほぼ一定であり、使用混和剤に よる総細孔容積の差は、0.1µm 以上の比較的粗大な空隙 の量が異なることによる影響が大きいものと考えられ た。



3.4 透水性

材齢3年での水の拡散係数を図-9に示す。標準水中 および人工海水養生では、いずれの混和剤を使用した場 合でも著しく小さな値であった。一方、内陸曝露、飛沫 帯曝露養生では Lig を使用したコンクリートに比べて BNS, PC-1~3の場合の水の拡散係数は同等か小さい傾向 にあった。混和剤の違いにより水の透過性が異なる理由 は明確ではないが、分散剤の違いにより凝集状態が異な り、形成する空隙構造に影響を及ぼすこと¹⁰などが要因 の一つとして考えられる。

3.5 全塩化物イオン

各養生のうち、人工海水と飛沫帯暴露養生におけるコ ンクリート質量に対する全塩化物イオンを図-10 に示 す。材齢、養生条件によらず各混和剤を使用したコンク リートの全塩化物イオンの浸透性はほぼ同等であった。 全塩化物イオンを式(1)によりセメント質量に対する質 量比で整理すると、飛沫帯曝露の表面から 0~2cm の範囲 では 2~3%の範囲で,既往の研究⁶の材齢 10 年(3~5%程度)と比較するとやや小さい傾向にあった。

$$Cl_{C} = \frac{T \times Cl_{0}}{C} \tag{1}$$

ここに Cl_c:塩化物イオンのセメント質量に対する質量パーセント(%)
T:コンクリートの単位容積質量(kg/m³)
Cl₀:塩化物イオンのコンクリート質量に対する質量パーセント(%)

材齢3年の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を図-11 に示す。人工海水,飛沫帯曝露養生のいずれも,BNSお よび PC-1~3を用いたコンクリートの見掛けの拡散係数 は Lig の場合とほぼ同等であった。飛沫帯暴露による塩 化物イオンの見掛けの拡散係数は,佐藤らによる結果



(0.65~1.35cm²/年)⁹⁾と同様であった。なお,図には示し ていないが,内陸曝露養生下での表面近傍部(0~1cm)の全 塩化物イオン量は 0.001~0.003%(対コンクリート質量)で, 混和剤種類によらず,飛来塩分の浸透はほとんど認めら れなかった。

3.6 中性化

内陸曝露養生下での中性化深さを図-12に示す。図中 にはコンクリート標準示方書〔設計編〕に記載されてい る式¹⁰による線も示した。中性化深さは混和剤種類によ らず材齢6ヶ月から1年で1.3~1.5mm 程度,材齢3年で は1.5mm~2.0mm 程度であった。

4. まとめ

材齢3年までの範囲では、いずれの高性能AE減水剤 を使用した場合もリグニンスルホン酸系AE減水剤を使 用したコンクリートと比べて圧縮強度は同等以上、細孔 径分布は緻密になる傾向にあった。また、塩分透過性、 透水性、中性化深さについてもリグニンスルホン酸系AE 減水剤を使用したコンクリートと同等以上の耐久性を 有していることが認められた。また、高性能AE減水剤 の主成分間でも大きな差は認められなかった。今後、最 長20年まで同様の試験を行い、高性能AE減水剤を使用 したコンクリートの長期的な硬化物性を検証する予定 である。

参考文献

- 太田 晃ほか: 架橋ポリマーを配合した高性能 AE 減 水剤のメカニズム,第47回セメント技術大会講演集, pp.230-235, 1993.
- 2) 松尾茂美ほか:ポリカルボン酸系新規高性能 AE 減水

剤のスランプ保持性,セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.242-247, 1998.

- 3) 菅俣 匠ほか:超高強度コンクリート用高性能減水剤 のフレッシュ性状改善効果,コンクリート工学年次論 文集, Vol.24, No.1, pp.927-932, 2002.
- 4)水沼達也ほか:新高性能 AE 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, pp.337-342, 1992.
- 5) 岡田和寿ほか:コンクリートの粘性低減作用の優れ たセメント高性能 AE 減水剤の開発,コンクリート工 学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.175-180, 2001.
- T. Mohammed et al, : Durability of Concrete Made with Different Chemical Admixtures Under a Marine Splash Environment, Seventh CANMET/ACI, SP217-2, pp. 17-36, 2003.
- 7) コンクリート標準示方書[設計編],土木学会, pp.44, 2007.
- H. F. W. Taylor : Cement chemistry 2nd edition, Thomas Telford, pp.255-256, 1997.
- 9) 太田晃ほか:ポリカルボン酸系セメント分散剤の分 散作用効果に関する研究、セメント・コンクリート論 文集, No.53, pp7.-12, 1999.
- 10)坂井悦郎ほか:分散剤を添加したセメントの水和と 硬化体の微細組織、コンクリート工学年次論文集、 Vol.25, No.1, pp.197-202, 2003.
- 佐藤健一ほか:海洋環境下に暴露したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の経時変化,土木学会第51回年次学術講演会,V,pp.328-329,1996.9.
- 12) コンクリート標準示方書[設計編], 土木学会, pp.54, 2007.