

第4回 化学混和剤

講師：杉山 知巳*

1. はじめに

現在、化学混和剤は、セメント、水、砂、砂利と同じようにコンクリートを製造するために欠かすことのできない材料になっています。とくに、高度化する建設技術に対応するために、コンクリートの高強度化、高耐久性化が求められているなか、それを可能とするために、化学混和剤は多大に貢献しています。

また、最近では、労働力不足が深刻な問題であり、これからの経済発展を支えていくためには、建設工事の施工性向上が強く求められているため、化学混和剤が必要とされるエリアはさらに大きくなっています。

歴史的には、古代ローマ時代のコンクリートにはすでに、獣の血や脂などが混和され、コンクリートに何かしらの性能を付与していたといわれています。また、現代の化学混和剤は、1930年代にアメリカで発見されたAE剤が始まりで、その後、コンクリートに求められる性能の変遷とともに、コンクリートの作業性改善、強度および耐久性の向上を目的として、AE減水剤、流動化剤、高性能AE減水剤と、より高性能な化学混和剤が開発されてきています。

本稿では、これら化学混和剤について、その種類や機能、成分などについて概説するとともに、最近開発された新しい化学混和剤などについて説明します。

2. コンクリート用化学混和剤とは

2.1 混和材料

コンクリートに使用する混和材料には、高炉スラグやフライアッシュのような、主に水硬性を有する無機微粉末で比較的多量に使用する「混和材」と、ごく少量の添加でコンクリート性能に影響を与えることのできる「混和剤」とがあります。JIS A 0203：コンクリート用語のなかで、「混和材」は混和材料の中で、使用量が比較的多く、それ自体の容積がコンクリートなどの練上がり容積に算入されるもの、と定義されており、「混和剤」は、混和材料の中で、使用量が少なく、それ自体の容積がコンクリートなどの練上がり容積に算入されないもの、と定義されています。さらに、同JISのなかで、主として、界面活性作用によって、コンクリートの諸性質を改善するために用いる混和剤を、とくに「化学混和剤」と定義しています。

2.2 化学混和剤の種類

化学混和剤の規格として、JIS A 6204が制定されています。表-1にJIS A 6204において規格化されているコンクリート用化学混和剤の種類およびその規格値を示します。また、以下に、各タイプの化学混和剤の各論を概説します。

(1) AE剤

AE剤は、コンクリート中に微細な空気泡を導入するこ

表-1 JIS A 6204における混和剤の種別および規格値¹⁾

項目	AE剤	高性能減水剤	硬化促進剤	減水剤			AE減水剤			高性能AE減水剤		流動化剤	
				標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	標準形	遅延形
減水率 %	6以上	12以上	-	4以上	4以上	4以上	10以上	10以上	8以上	18以上	18以上	-	-
ブリーディング量の比 %	-	-	-	-	100以下	-	70以下	70以下	70以下	60以下	70以下	-	-
ブリーディング量の差 cm ³ /cm ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10以下	0.10以下
凝結時間の差分	始発	-60～+90 以下	-	-60～+90	+60～+210	+30 以下	+60～+90	+60～+210	+30 以下	-60～+90	+60～+210	-60～+90	+60～+210
	終結	-60～+60	+90 以下	-	-60～+90	0～+210	0以下	-60～+90	0～+210	0以下	-60～+90	0～+210	-60～+90
圧縮強度比 %	材齢1日	-	-	120以上	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	材齢2日(5℃)	-	-	130以上	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	材齢7日	95以上	115以上	-	110以上	110以上	115以上	110以上	110以上	115以上	125以上	125以上	90以上
材齢28日	90以上	110以上	90以下	110以上	110以上	110以上	110以上	110以上	110以上	115以上	115以上	90以上	90以上
長さ変化 %	120以下	110以下	130以下	120以下	120以下	120以下	120以下	120以下	120以下	110以下	110以下	120以下	120以下
凍結融解に対する抵抗性(相対動弾性係数 %)	60以上	-	-	-	-	-	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上
経時変化量	スランプ cm	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0以下	6.0以下	4.0以下	4.0以下
	空気量 %	-	-	-	-	-	-	-	-	±1.5以内	±1.5以内	±1.0以内	±1.0以内

* Tomomi SUGIYAMA：BASF ジャパン (株)、建設化学品事業部、茅ヶ崎技術開発センター、混和剤技術、シニアマネージャー

とにより、コンクリートのワーカビリティの改善、凍結融解抵抗性の向上のために用いられます。

成分としては、樹脂酸石けんなどの天然界面活性剤や、アルキル硫酸エステルやポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの合成界面活性剤が用いられています。

AE 剤による連行空気泡 (Entrained Air) は、50 μm ~ 200 μm 程度の独立した微細空気泡であり、一般的にコンクリート中に体積比で 4 ~ 6 % の範囲の空気量を連行することで凍結融解作用に対する抵抗性を発揮するといわれています。

コンクリート硬化体中の自由水が凍結すると約 9 % の体積膨張が起こり、この膨張圧によってコンクリートが破壊され劣化します。AE 剤によりコンクリートに連行された独立した微細空気泡が、この膨張圧を緩和する働きをすることにより、コンクリートに凍結融解抵抗性を付与することができます。

(2) 減水剤・AE 減水剤

コンクリートにとって、水は、流動性・作業性の確保およびセメントの水和反応のために必要不可欠な材料です。その一方で、セメントの水和反応に用いられずに、硬化後にコンクリート中に残留する水は、硬化コンクリートから乾燥により散逸し、コンクリートを収縮させたり、水の散逸経路が有害物質の侵入経路となるなどして、コンクリートの耐久性に対して悪影響を及ぼします。そのため、よいコンクリートを製造するためには、所要の流動性・作業性を確保したうえで、できるかぎりコンクリート中の水量を低減する(減水する)ことが重要になります。

このために用いられる化学混和剤が減水剤、あるいは AE 減水剤であり、これらのセメント分散効果により、コンクリートの流動性を向上することができます。

減水剤、AE 減水剤の主成分として、オキシカルボン酸塩、ポリオール、リグニンスルホン酸塩が用いられています。

とくにリグニンスルホン酸塩は、木材に含まれる成分で、製紙用の亜硫酸パルプ製造時に発生する副産物の天然高分子化合物です。1930 年代にその効果が見出されて以来、現在に至るまで、主要な減水成分として広範囲で活用されています。

リグニンスルホン酸塩は負の電荷をもっており、コンクリート中に添加すると、セメント粒子表面に吸着し、セメント表面を負に帯電させます。この負の電荷を帯びたセメント粒子間に生じる静電反発力により、セメント粒子の分散を安定化します。

表 - 2 に AE 剤、減水剤および AE 減水剤を使用した場合の主要効果を示します²⁾。表に示すように、減水剤・AE 減水剤を使用することにより、流動性(ワーカビリティ)の改良および単位水量の削減効果に付随して、ポンパビリティやフィニッシュビリティなどのフレッシュコンクリートの作業性の改善や、硬化後のコンクリートにおける水密性や、化学的浸食、物理的すり減りに対する抵抗性の改善など、施工時だけでなく供用後に関してもコンクリートの性能を改善することができます。

また、昨今の骨材事情の悪化に伴い、従来の AE 減水剤

表 - 2 表面活性剤の主要効果一覧表²⁾

主要な効果	表面活性剤の種類	AE 剤	減水剤			AE 減水剤		
			標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	促進形
フレッシュコンクリート	単位水量の減少	○	△	△	△	◎	◎	◎
	単位セメント量の減少	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	空気連行性	◎	-	-	-	◎	◎	◎
	ワーカビリティの改良	◎	○	○	○	◎	◎	◎
	フリージングの減少	◎	△	△	△	◎	◎	◎
	コンクリートの凝結時間の遅延	-	-	◎	×	-	◎	×
	コンクリートの凝結時間の促進	-	-	×	○	-	×	○
	ポンパビリティの改良	○	◎	◎	◎	○	○	○
	フィニッシュビリティの改良	○	○	○	○	○	○	○
	スランプ低下の防止	-	○	◎	-	○	◎	-
硬化したコンクリート	初期強度の増大	-	○	-	◎	○	-	◎
	水和熱の低減	-	○	◎	×	○	◎	×
	水密性の増大	○	○	○	○	◎	◎	◎
	中性化に対する抵抗性の増大	○	○	○	○	◎	◎	◎
	凍結融解作用に対する抵抗性の増大	◎	-	-	-	◎	◎	◎
	化学的浸食作用に対する抵抗性の増大	○	○	○	○	◎	◎	◎
	すりへり・摩耗作用に対する抵抗性の増大	-	○	○	○	○	○	○

◎: 効果大, ○: 効果あり, △: やや効果あり, ×: 使用不可, -: 関係なし

では、建築学会の定める単位水量の上限値 (185 kg/m³) を守れない状況や、施工性改善のためにスランプ保持性が求められる状況に対して、従来の AE 減水剤と後述する高性能 AE 減水剤の中間的な性能を有する AE 減水剤高機能タイプも開発されています。AE 減水剤高機能タイプも JIS A 6204 において AE 減水剤の規格に適合する化学混和剤ですので、市中の生コンクリート工場などで汎用的に使用できます。

(3) 高性能 AE 減水剤

1990 年代に入り、良質な骨材の枯渇による単位水量の増大や、本四架橋や東京湾横断道に代表されるような大型プロジェクトによる構造物の巨大化、あるいは、建築物の高層化に伴うコンクリートの高強度化などの背景から、汎用的な減水剤・AE 減水剤よりも高い減水性を有する高性能 AE 減水剤の必要性が、急激に拡大しました。

高性能 AE 減水剤の特徴は、汎用的な AE 減水剤より高い減水率を有していることのほかに、コンクリートの流動性を、練混ぜ後 60 分以上は保持できる性能も有しているところにあります。

高性能 AE 減水剤の主成分としては、メラミンスルホン酸塩やベータナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物が、1970 年代にドイツおよび日本でそれぞれ順次開発され、1980 年代後半に新しいセメント分散成分として、ポリカルボン酸エーテルが開発され利用されています。図 - 1 にコンクリート用化学混和剤協会にて公表している各化学混和剤メーカーの製品一覧から集計した主成分毎の製品数の変遷を示します。図から分かるように、近年では、ほとんどの高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸塩を主成分としています。ここまでポリカルボン酸系に集約が進んだ理由としては、所要の減水性を得るために必要な使用量が少ない、凝結遅延性が少ない、コンクリートの粘性が低い、スランプの経時保持性が高いなどの性能的理由もありますが、分子設計が容易にできるために、性能向上や新機能付与が容易であり、より高い、より新しい性能をもった製品の開発が活発にできるようになったことが大きいと考えら

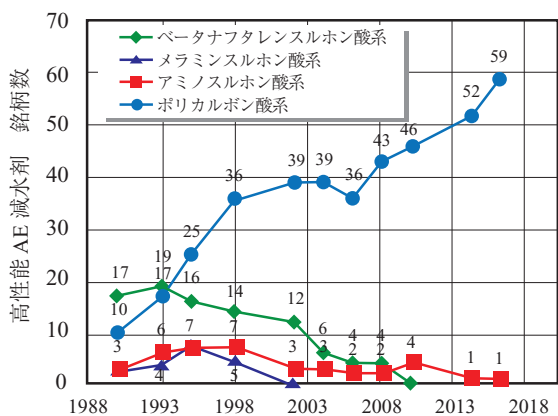
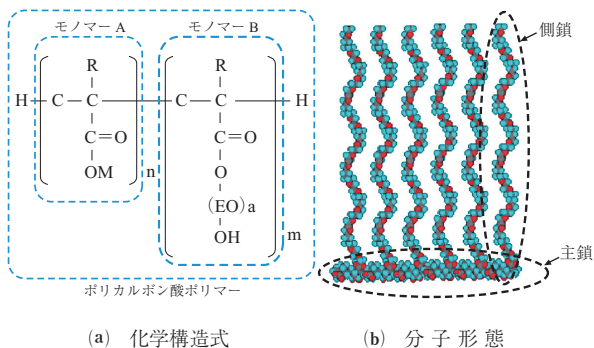


図 - 1 高性能 AE 減水剤の製品数の推移

れます。

ポリカルボン酸ポリマーの代表的な化学構造式と分子形態を図 - 2 に示します。図 - 2 (b) に示すように、ポリカルボン酸ポリマー主鎖と側鎖からなる櫛形高分子といわれる分子形態をしています。化学構造的には、図 - 2 (a) に示すように数種のモノマーが直線状に結合した構造をしています。モノマーとは、ポリマー（高分子化合物）を構成する繰返し単位になります。たとえば、図中に例示したポリカルボン酸ポリマーでは、モノマー A とモノマー B が、それぞれ n 個と m 個ずつ直線状に結合して一つのポリカルボン酸ポリマー分子となります。また、一般的にこれらのモノマーはランダムに結合しています。



(a) 化学構造式 (b) 分子形態
図 - 2 ポリカルボン酸ポリマーの構造

このポリカルボン酸ポリマーを構成するモノマーの種類を変更したり、配合比率を制御することにより、さまざまなタイプのポリカルボン酸ポリマーが開発されていて、高減水性や高保持性のほかにコンクリートのハンドリング性を向上したタイプの高性能 AE 減水剤などに適用されています。

最適化された化学構造により発揮される高い分散性能により、今までは練混ぜができなかった、高粉体量の高流動コンクリートや高強度コンクリートの製造が可能になりました。

とくに、高強度・超高強度コンクリートの発展は目覚ましく、1990 年代中ごろでは 60 N/mm² であったコンクリートの最高強度が 2000 年ごろには 100 N/mm² に達し、2005 年ごろには 150 N/mm²、2010 年ごろには 200 N/mm² と短期間で劇的に向上しており、最近では 300 N/mm² のコン

クリートが実用化されています。100 N/mm² を超えるコンクリートの水セメント比は 20% 以下となり、150 N/mm² では 15% 程度の水セメント比が求められます。このような極低水セメント比においても、高分散性に特化して、専用に設計され開発されたポリカルボン酸ポリマーを使用することで、スランプフローが 70 cm 以上の高い流動性を有する超高強度コンクリートの製造が可能になっています。

(4) 高性能減水剤・流動化剤

高性能減水剤は、メラミンスルホン酸塩やベータナフタレンスルホン酸塩を主成分として、主にコンクリート工場製品を製造する際に使用されています。空気連行性を必要としないコンクリートに対して、より高い減水性により単位水量を大幅に削減し、コンクリート製品の高強度化、高耐久性化に対して有効な化学混和剤です。近年ではより高い強度発現性が求められるなか、ポリカルボン酸塩を主成分とした高性能減水剤も多く利用されています。

流動化剤は、高性能減水剤とはほぼ同じ成分を用いて、打設現場において生コンクリートに添加し単位水量を増大することなく流動性を付与する手法として、1970 年代後半から 1980 年代にかけて幅広く利用されました。その後、高性能 AE 減水剤の登場により、現場添加による流動性制御の必要性が少なくなるとともに、その利用機会は減少しています。

(5) 硬化促進剤

硬化促進剤は、コンクリートの凝結・硬化を促進する化学混和剤であり、以前は塩化カルシウムなどの塩素系の成分が多く用いられていました。しかしながら塩素イオンは、鉄筋を腐食させる作用が大きいことから、近年では硝酸・亜硝酸系の硬化促進剤が主に利用されています。

硬化促進剤は、以下の用途で用いられています。

- ・寒冷期コンクリート施工時の凍害対策
- ・コンクリート製品工場における、生産性向上および加熱養生エネルギーの低減
- ・道路などの補修時の早期供用開始

(6) その他の化学混和剤

上述した JIS A 6204 に規格化されている化学混和剤のほかにも、表 - 3 に示すように、多種多様の化学混和剤が

表 - 3 市販されている各種化学混和剤

種類	機能
遅延剤, 超遅延剤	セメントの水和反応を遅らせ、凝結に要する時間を長くするために用いる化学混和剤
急結剤	コンクリートの凝結時間を著しく短くし、早期強度を大きくするために用いる化学混和剤
収縮低減剤	コンクリートの収縮を低減する化学混和剤
水中不分散性混和剤	コンクリートに混和することにより、コンクリートの粘性を増大させ、水中においても材料分離しにくい性能をコンクリートに付与する化学混和剤
気泡剤, 発砲剤	気泡の作用により充填性を改善したり質量を調整する化学混和剤
防錆剤	主に亜硝酸系の成分と鉄との反応によって、コンクリート中の鉄筋表面に不導体被膜を形成し、発錆を防ぐ化学混和剤
水和熱抑制剤	コンクリート温度の上昇速度と上昇量を減少させる化学混和剤
防水剤	空隙を充填したり疎水性を与えることにより、防水性を高める化学混和剤
防凍剤 (耐寒剤)	初期凍害を防止し、かつ氷点下においても強度増進性をもたせる化学混和剤

各メーカーから市販されていて、さらにこれ以外にもさまざまな用途の化学混和剤が開発されています。

3. 近年開発された化学混和剤

3.1 高性能 AE 減水剤 (収縮低減タイプ)

2000 年代後半に、土木学会、建築学会それぞれから、コンクリートの収縮ひずみの上限値を規定する流れが起き、生コンクリートの収縮ひずみを確認し、使用材料などにより収縮ひずみの低減を図る動きがありました。

収縮ひずみの低減に対しては、表 - 3 にあるように、収縮低減剤が市販されていて、1980 年代から利用されています。しかしながら、この収縮低減剤は JIS 規格が整備されていないため、生コンクリート工場において汎用的に収縮低減剤を取り扱うことができず、現時点においては、まだ広く使用されるまでには至っていません。

また、一般的にこの収縮低減剤を使用したコンクリートでは凍結融解抵抗性が低下することが知られています。

このような背景のなか、JIS A 6204 の高性能 AE 減水剤に適合し、コンクリートのフレッシュおよび硬化性状、とくに凍結融解抵抗性に悪影響を及ぼさず、収縮ひずみを 5 ~ 15% 低減できる、高性能 AE 減水剤 (収縮低減タイプ) が開発されました³⁾。

日本建築学会の「鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れ制御設計・施工指針 (案)・解説」において乾燥収縮ひずみは 800×10^{-6} 以下を標準とすることが明記されており⁴⁾、生コンクリート工場において、使用骨材や配合を変更することなく、収縮ひずみを低減する為に高性能 AE 減水剤 (収縮低減タイプ) を使用することは、有効な手段の一つです。図 - 3 に全国の生コンクリート工場において、通常の高性能 AE 減水剤 (図中、普通) と収縮低減タイプ (図中、低収縮) を使用した時の乾燥収縮ひずみを調査した結果を示します⁵⁾。この図から分かるように、通常の高性能 AE 減水剤を使用した条件でも、9 割程度の生コンクリート工場では 800×10^{-6} の収縮ひずみを下回っており、この値を上回る工場においても最大でも 1000×10^{-6} を下回る結果となっています。また化学混和剤を変更して約 15% 程度収縮ひずみを低減することで、何れの生コンクリート工場においても 800×10^{-6} を下回る結果となっています。

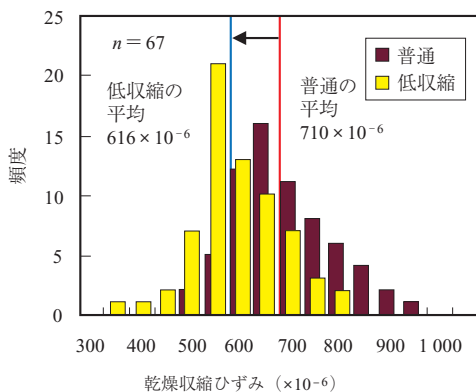


図 - 3 乾燥収縮ひずみのヒストグラム⁵⁾

3.2 高性能 AE 減水剤 (増粘剤一液タイプ)

自己充填性を有する高流動コンクリートは、過密配筋部での充填不良などによるコンクリート品質の低下を防ぐために 1988 年に日本において開発されました。しかしながら高流動コンクリートの材料分離抵抗性を確保するためには、高性能 AE 減水剤のほかに別途増粘剤を添加するか、セメントのほかに高炉スラグ微粉末や石灰石微粉末などの混和材料を添加して粉体を増量するなどが必要になります。そのため、コスト面や製造面などが課題となり、広く普及しておらず、現時点で日本国内において高流動コンクリートは、生コンクリート総量の 0.1 ~ 0.2% 程度しか利用されていません。

高性能 AE 減水剤 (増粘剤一液タイプ) は、生コンクリート工場において特殊な設備を必要とせず、現状から化学混和剤を変更することにより、容易に高流動性かつ材料分離抵抗性をもつコンクリートを製造するために開発されました^{6~8)}。

これにより、生コンクリート工場において経済的に、容易に中流動・高流動コンクリートが製造できるようになるため、施工の省人化、合理化が図られ、施工欠陥の無いコンクリートを効率的に施工できるようになります。

また、一液化されている増粘剤は分子内に水分子を保持することができますので、その保水効果により、コンクリート製造時における骨材の表面水量の変動に対しても、その影響を効果的に緩和します。

3.3 ブリーディング低減型 AE 減水剤高機能タイプ

資源の有効利用の観点から、良質ではない骨材や混和材料を使用するケースが増えてきているなかで、コンクリートのブリーディング量が大幅に増加するケースなどが見受けられるようになってきました。適度のブリーディングは仕上げ性の確保やコールドジョイントの抑制などの観点から必要ですが、過剰なブリーディングは、骨材や鉄筋下面の空隙の発生や沈下ひび割れなどの原因となり、コンクリートの強度や耐久性に悪影響を及ぼします。

ブリーディング低減型 AE 減水剤高機能タイプは、減水成分のほかにブリーディング低減作用をもつ増粘剤を添加したものや、減水成分自体にブリーディング低減効果を有する素材を使用しているものなどがあります。いくつかのコンクリート工場において、この化学混和剤を通常の AE 減水剤や AE 減水剤高機能タイプからブリーディング低減

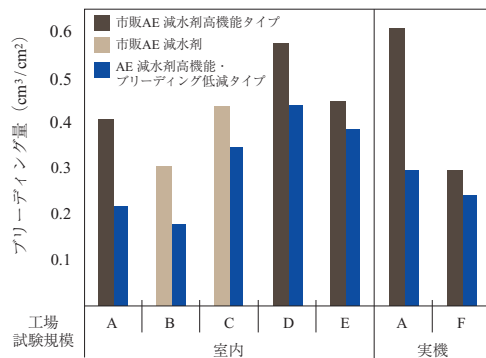


図 - 4 生コンクリート工場でのブリーディング測定結果⁹⁾

タイプに変更した場合のそれぞれのブリーディング量を集計した結果を図-4に示します。化学混和剤のタイプを変更することでブリーディング量を10%～50%低減できることが確認できています⁷⁾。

4. おわりに

これまでに化学混和剤、とくにコンクリート製造において最も汎用的に使用されているAE減水剤や高性能AE減水剤においては、その減水性の向上やスランプ保持性の向上に着目され、コンクリートの高強度化、高流動化、高耐久性化といった要求を実現してきました。さらに、近年になり、コンクリートの作業性（ワーカビリティ、ポンパビリティ、フィニッシュビリティなど）を改善した状態改良タイプの高性能AE減水剤をはじめとして、さまざまな機能を付与した化学混和剤が開発されており、より積極的にコンクリートの施工性や品質の改善に寄与できるようになってきています。

今後は、コンクリートを取り巻く環境としても、熟練作業員の不足や、良質の材料の枯渇などの問題がさらに大きくなっていくと思われれます。さらには環境配慮の観点からより積極的な産業副産物の利用が進められてきて、さまざまな材料が多量にコンクリートに用いられるようになってくることも予想されます。

このような環境のなかで化学混和剤は、より生産性を高めることのできるものや、材料などの変動要因に対して、鈍感で制御しやすいものが求められてくると思われれます。

生産性の向上に対しては、中流動・高流動コンクリートの利用のほかに、より効果的な硬化促進剤の利用なども考えられ、すでにC-S-Hナノ粒子を用いた新しいタイプの硬化促進剤が開発されてきています^{10, 11)}。

また、より多様化していくコンクリートの材料や施工技術に対して、より容易に高品質のコンクリートを安定して製造・施工できるような化学混和剤が、今後も求められて

くると思われれます。そして、それらを実現することで、化学混和剤が、コンクリート構造物のさらなる信頼性向上に貢献していくことを期待します。

参考文献

- 1) 日本規格協会：JIS A 6204:2011
- 2) 日本建築学会：コンクリート用表面活性剤の使用指針（案）・同解説，1978.
- 3) 小泉信一ほか：高性能AE減水剤（収縮低減タイプ）を使用したコンクリートの諸特性と収縮低減作用，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.625～630，2009.
- 4) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れ制御設計・施工指針（案）・同解説，2006.
- 5) 齊藤和秀ほか：ハイブリッド高性能AE減水剤を用いた低収縮コンクリートの開発（その4），日本建築学会大会学術講演梗概集（中国），pp.849～850，2008.
- 6) 馬場勇介ほか：新規な増粘剤一液型高性能AE減水剤を使用した低粘性高流動コンクリートの基本特性，土木学会第66回年次学術講演会，V-572，pp.1143-1144，2011
- 7) 小泉信一ほか：新規な増粘剤一液型高性能AE減水剤を使用した低粘性高流動コンクリートの自己充てん性，土木学会第66回年次学術講演会，V-573，pp.1145-1146，2011
- 8) 小山広光ほか：新規な増粘剤一液型高性能AE減水剤を使用した低粘性高流動コンクリートの実規模試験，土木学会第66回年次学術講演会，V-574，pp.1147-1148，2011.
- 9) 山崎遥平ほか：ブリーディング低減性能を有する新規AE減水剤高機能タイプのブリーディング低減効果，第70回年次学術講演会概要集，pp.1007～1008，2015.
- 10) Luc Nicoleau：New Calcium Silicate Hydrate Network, Journal of Transportation Research Board, No.2142, pp.42-51, 2010.
- 11) Harutake Imoto, et al.：Effect of a Calcium Silicate Hydrate-Type Accelerator on the Hydration and the Early Strength Development of Concrete Cured at 5 or at 20 Degrees Centigrade, 3rd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2012

【2016年12月28日受付】



刊行物案内

PE シースを用いた PC 橋の設計施工指針（案）

平成 27 年 8 月

定 価 4,800 円／送料 300 円

会員特価 4,000 円／送料 300 円

公益社団法人 プレストレストコンクリート工学会