

コンクリートにおける遅延剤および減水剤の 使用に関する基礎研究

FUNDAMENTAL STUDY ON THE USE OF SETTING RETARDERS
AND WATER-REDUCING ADMIXTURES IN CONCRETE

山 本 泰 彦*
By Yasuhiko YAMAMOTO

1. 序 論

遅延剤の用途としては、まず、レデーミクストコンクリートの運搬時における凝結防止や暑中コンクリートの施工性の改善などが挙げられるが、コンクリート構造物の大型化および連続施工による急速化への要望がきわめて切実となってきており、今日、コールドジョイントの発生を防ぐのに有効な遅延剤への期待は今後いっそう高まる予想される。一方、減水剤は、コンクリートのワーカビリティー・強度・耐久性・そのほかの性質を経済的に改善する目的で広く用いられてきたが、その減水性を効果的に利用すれば若材令におけるコンクリートの強度を相当に高め得るものもあるので、今後はコンクリートの急速施工化のためにも積極的に利用されていくと考えられる。

遅延剤および減水剤の使用目的は上記のように異なるが、市販されているこれらの混合材のほとんどは、大小の差こそあれコンクリートに凝結遅延効果と減水効果を同時にもたらす物質を主成分としている。一般には一括して扱われるが多く、主成分の化学的分類も同種の分類に属している¹⁾。そして、これらの混合材の効果に関しては多くの貴重な研究が報告されている。しかし、この種の混合剤はほかの産業の副産物あるいは廃液を利用し、製品ごとに試行錯誤的な実用試験によって開発されてきたものが多いので、既往の諸研究も各種建設工事における実用を主としたいわゆる巨視的研究の範囲に属するものがほとんどであって、得られた結果を用いた混合剤の特徴と関連づけて論じているものは比較的小ない。また、これらの混合剤がセメント水和物に及ぼす影響、混合材の添加によりコンクリートの諸性質が変化する理由などについては意外に解明されていない問題が多い。

本論文は、各種の試薬および市販混合剤を添加したセメントペースト、モルタルおよびコンクリートについて基礎的な諸性質を試験した結果を述べ、巨視的な試験のほかに適宜セメントの水和度の測定・セメント水和物の比表面積の測定・その他を併用して、遅延剤がコンクリートの凝結および硬化に及ぼす影響・減水剤がコンクリートのワーカビリティーおよび強度に及ぼす影響・遅延剤および減水剤の主成分がコンクリートの乾燥収縮に及ぼす影響などを基礎的に解明することを試みるとともに、減水剤の多量使用によってコンクリートに高強度を付与する場合の問題点について検討した結果を論じたものである。

この研究は、著者が東京大学大学院に在学中に作成した学位論文の一部を骨子としてまとめたものであり、その実施にあたっては国分正胤先生ならびに Purdue Univ. の W.L. Dolch 先生より終始ご懇厚なるご指導を賜わった。また、岡村甫先生には有益なご助言をいただき、東京大学工学部土木工学科コンクリート実験室の皆様には実験に多大なご援助をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

2. 遅延剤がコンクリートの凝結および硬化に及ぼす影響

(1) 遅延剤の主成分の相違がコンクリートの凝結に及ぼす影響

遅延剤には減水性を持たない無機質系のものもあるが、市販の遅延剤のほとんどは減水剤の主成分と一致する有機系の物質を主成分としている。そこで、試験には、それぞれリグニンスルфон酸系、オキシカルボン酸系およびポリオール系を代表する減水型遅延剤 L, O および P を選び用いた。これらを 110°C の真空乾燥器内で 24 時間以上乾燥させて求めた固形成分量は、比

* 正会員 工博 法政大学助教授 工学部土木工学科

表-1 実験に用いた減水型遮延剤

減水型遮延剤		固形成分 (g/cc)	比 重
記 号	主成分の化学的分類		
L	リグニンスルфон酸系	0.370	1.147
O	オキシカルボン酸系	0.413	1.152
P	ポリオール系	0.376	1.175

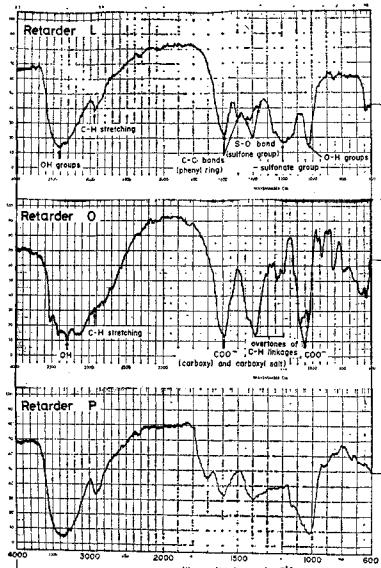


写真-1 実験に用いた減水型遮延剤の赤外分光光度計による分析結果

重の値とともに表-1に示したようであった。この表より、各遮延剤の原液1ccあたりに含まれる固形分量は、互いに相違するとともに意外に少なく、いずれも0.4g程度であることが認められる。本研究では、遮延剤の添加量をセメント重量に対するこの固形分量の重量比で表わした。また、上記の固形分量を赤外分光光度計で分析した結果は写真-1のようであって、減水型遮延剤LおよびOの場合には、それぞれリグニンスルфон酸およびオキシカルボン酸を主成分とするものであることが確かめられた。一方、ポリオール系の遮延剤として入手した減水型遮延剤Pの場合には、細かいピークが明瞭に現われないため成分の確認ができなかつたが、糖類の変形したものあるいは炭化物を成分としたものとも思われる。

コンクリートに対する遮延剤の遮延効果は、使用材料・配合などをコンクリート中のモルタル部分と同じにすれば、直接練り上げたモルタルについて試験しても同じになることが確かめられている²⁾。そこで、遮延剤の効果は、ASTM C 403に準じてモルタル供試体による凝結試験を行い、この結果より判定した。配合は、代表的なコンクリートのモルタル部分と同じになるように決めたのであって、水セメント比を0.50、砂セメント比を2.75とした。セメントには普通ポルトランドセメン

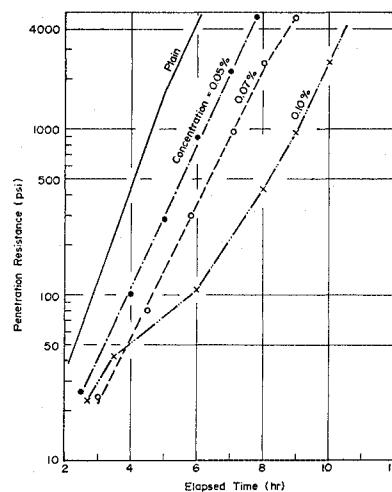


図-1 減水型遮延剤Oを添加したモルタルの凝結試験結果

トを用いた。材料の貯蔵・モルタルの練り混ぜ・凝結試験・などはすべて21°Cの恒温室内で行った。

図-1は、減水型遮延剤Oを用いた場合の試験結果を貫入抵抗値を対数目盛にとって示したものである。この図によれば、遮延剤の添加量を増せば当然ながら凝結は遅れるが、2~3時間程度の凝結遮延を生じさせる範囲の添加量であれば、経過時間と貫入抵抗値との関係はプレーンの場合の直線関係を平行移動させた形となることが認められる。また、始発時間を約4時間程度遅らせる量を添加した場合でも、貫入抵抗値が500psiに達するとその後の凝結・硬化はプレーンの場合とほぼ同様に進む傾向が認められる。これらは減水型遮延剤LおよびPを用いた場合にもまったく同様であったのであって、正常なセメントを用い、一般的の工事に要求される程度の凝結遮延を生じさせる添加量を用いる限りにおいては、遮延剤の主成分が相違してもコンクリートの凝結始発後の硬化は正常に進むと考えられる。

なお、図-1において添加量を0.1%とした場合には、初期における遮延効果が少量添加の場合と同程度しかないことが認められるがこれは減水型遮延剤Pを用いても同様であり、各種の試薬を0.1%添加したモルタルの試験³⁾でも始発時間を4時間以上遮延させる試薬を用いた場合にこの種の性状を示すものが多く認められたのである。このようなモルタル供試体に認められた凝結性状がコンクリートの場合にも直接あてはまるとは断言できないが、コンクリートの再振動締固めを行うのに適当な時間は、ブリージングが終了し貫入抵抗値が50~200psiに至る間であると思われるのであって、上記の結果は、遮延剤の使用量を必要以上に過大にすると再振動締固めの時間を延長させる効果が予想外に小さくなる場合

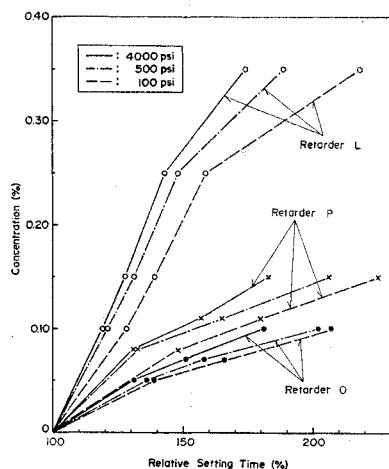


図-2 遅延剤の添加量と相対凝結時間との関係

もあることを示唆するものとも思われる。

図-2 は、減水型遅延剤 L, O および P を添加した場合について、貫入抵抗値が 100, 500 および 4000 psi に達するのに要した凝結時間をプレーンの場合のそれぞれの凝結時間に対する比（以下、相対凝結時間と呼ぶ）で表わし、この結果を添加量に対比して示したものである。この図によれば、同じ遅延効果を得るに必要な添加量が遅延剤の種類によって相当に異なっていることが認められる。著者³⁾は各種の試薬について凝結遅延作用をもたらす分子構造を検索し、水酸基・カルボニル基・カルボン酸基・などの官能基が有効に作用する基であり、分子中におけるこれらの基の数ならびに配列状態によって遅延効果が著しく異なることを明らかにした。たとえば、図-3 はオキシカルボン酸系の試薬をモルタルに添加した場合の凝結試験結果を示したものであるが、同系統の試薬であっても遅延効果に著しい差が認められるのである。また、リグニンスルфон酸系の混和剤に含まれている糖類に代表されるように、副成分の種類や含有量によっても遅延効果が相当に左右される場合もあることが指摘されている⁴⁾。したがって、図-2 のように系統が異なる遅延効果を比較した場合には差異が生じて当

然であるが、同系統の遅延剤であっても個々の主成分や製造方法の相違によって同じ効果を得るに要する使用量は相当に異なる場合もあると思われる。

(2) 遅延剤の添加がセメントの水和に及ぼす影響

遅延剤の添加がセメントの水和に及ぼす影響に関しては鈴木らの報告例⁵⁾があるが、長期材令における影響については強度試験などによって経験的に推定しているのが現状である。そこで、前節で用いた減水型遅延剤 3 種および試薬 3 種（グリコール酸、サッカロース、3-ヒドロキシ-2-ブタノン）をセメントペーストに添加し、材令に伴うセメントの結合水量を 9.5 時間～7.5 か月の長期にわたって測定した。混和剤の添加量は、モルタル供試体による凝結試験結果で相対始発凝結時間が 150% となった量とした。セメントペーストの水セメント比は 40% である。試験はすべて 20°C の室内で行い、供試体の養生は 20°C の水酸化カルシウム飽和水溶液中で行った。

図-4 は、この試験結果を示したものである。図中ににおいて、 W_n/W_{ci} は 1050°C で強熱した後の試料の重量に対する結合水量であり、次式によって計算した。

$$\begin{aligned} \frac{W_n}{W_{ci}} &= \frac{W_{ti} - W_{clc}}{W_{ci}} \\ &= \frac{W_{ti}}{W_{ci}} - \frac{W_{clc}}{W_{ci}} \left(1 + \frac{W_t}{W_{ci}} \right) \end{aligned}$$

ここで、

W_{ti} : 110°C の真空乾燥器内で 24 時間乾燥させたセメントペーストを 1050°C で 30 分間強熱した際に失われた重量

W_{clc} : 練り混ぜ前にセメントと化学的に結合している炭酸ガスの重量 (Shapiro and Brannock 法⁶⁾ によった)

W_c : セメントの重量

W_t : セメントを 1050°C で強熱した際の強熱減量 (強熱時間: 30 分)

図-4 によれば、遅延剤の添加によってセメントの凝結が遅れる影響は材令 1 日以内において著しく、混和剤の種類によっても相当に異なっていることが認められ

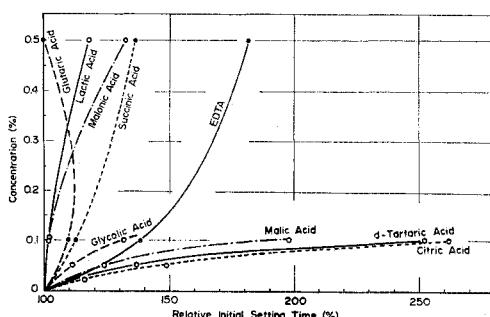


図-3 オキシカルボン酸系の試薬を用いた場合の凝結試験結果

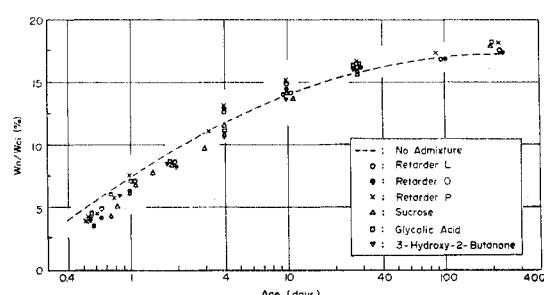


図-4 各種遅延剤が材令に伴うセメントの結合水量に及ぼす影響

る。混和材の種類によるこの差異は、セメントペースト中における混和剤の効果がモルタル中における場合と相違したためとも思われる。しかし、硬化の開始が相當に遅れる場合でもその後の回復はかえって著しくなる傾向がみられ、いずれの遅延剤を用いた場合でも材令 2~4 日で無添加の場合とほぼ同じ結合水量となることが認められる。材令がさらに進むと、遅延剤を添加したセメントペーストの結合水量は無添加の場合と比べて同程度あるいは若干増加する傾向にあり、長期材令においてもこの傾向は変わらないことが認められる。これらの結果は、遅延剤の添加量を一般の工事に用いる程度の量とした場合には、比較的若材令においてセメントの水和が回復し、その後の硬化は無添加の場合と同程度以上に進むことを実証するものである。

コンクリート中のセメントの水和速度はセメントペーストについて試験した結果とはいくぶん異なるとともに温度、使用材料、配合、そのほかの複雑な影響を受ける。したがって、遅延剤を添加したコンクリート中のセメントの水和が回復する材令は当然ながら個々のコンクリート施工条件によって変化すると考えられる。しかし、上記の結果は標準的な条件のもとで試験したものであるので、遅延剤の影響について検討する際の一応の目安となると思われる。

(3) 遅延剤の過量添加がコンクリートの硬化に及ぼす影響

遅延剤はコンクリートに微量添加するだけで著しい効果を発揮するので、品質管理・計量ミス・その他の原因で添加量が多くなると、その程度によってはコンクリートが硬化しないこともあります。そこで遅延剤の添加量を通常使用する量の約 10 倍としたモルタル供試体をつくり、その硬化過程について検討した。試験に用いたモルタルの水セメント比は 45% とし、砂セメント比は 2.75 とした。練り上がったモルタルは、 $\phi 7.5 \times 20$ cm の型枠中に 2 層に分けて均等に詰めた後に密閉し、20°C の恒温室内に静置した。

適当な材令に試料を取り出して、モルタル中のセメン

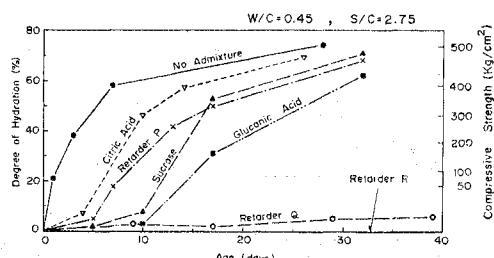


図-5 各種遅延剤を標準使用量の約 10 倍添加したモルタルの硬化状態

トの水和度を試験した結果は 図-5 のようであった。図中には、参考のために同時に作成したプレーンモルタル供試体 ($\phi 5 \times 10$ cm) の圧縮強度とセメントの水和度との関係から求めた圧縮強度の値も示してあるが、リグニンスルフォン酸系の遅延剤 R を通常の使用量だけ添加したモルタルで連行空気のために強度低下が最も危惧された場合でも、水セメント比が同じで圧縮強度が 200 kg/cm² 以下の範囲であれば圧縮強度と水和度との関係はプレーンの場合とほぼ一致することは確かめである。

図-5 より、遅延剤を多量添加した場合の影響は混和剤の種類によって著しく相違することが認められる。すなわち、リグニンスルフォン酸系の遅延剤 R を用いた場合には、材令 1 か月における水和度が測定誤差内に含まれる程度の値であり、材令 3 か月においても硬化が認められなかった。また、オキシカルボン酸系の遅延剤 Q を用いた場合には、材令 1 か月においても水和度がきわめて小さく、その後の水和度の増加も著しく小さいことが示されている。一方、ポリオール系の遅延剤 P を添加したモルタルを含め、セメントの水和が相当に遅れても材令 10 日ごろには硬化が始まる場合には、硬化開始直後のセメントの水和速度はプレーンの場合より若干小さいが、その後の水和速度は大きくなり、硬化開始後約 1 か月でプレーンモルタルの 28 日強度にほぼ等しい強度にまで回復することが認められるのである。

リグニンスルフォン酸系の遅延剤を用いた場合には、セメントの鉱物組成によっては標準使用量の 2 倍使用しただけでもコンクリートの硬化が生じないこともあると報告されている⁷⁾。また、通常の使用量に対する混和剤の添加量の倍率を同じにして試験した 図-5 の結果によてもモルタルの硬化過程が混和剤の種類によって著しく相違することが示されたのであって、遅延剤の過量添加がコンクリートの硬化に及ぼす影響は遅延剤の種類、セメントの鉱柄、その他によって異なると考えられる。しかし、図-5 の結果は、特に工期が限られている場合・脱枠を急ぐ必要のある場合・コンクリートの短期強度が重要である場合などを除いては、遅延剤を誤って過量添加したために凝結が相当に遅れても、添加量が過度でなければ、材令 1~3 週間程度までコンクリートの養生を十分に行い硬化開始の兆の有無を確かめるのが得策な場合もあることを示すものと思われる。

3. 減水剤の減水効果およびコンクリートの強度に及ぼす影響

(1) 減水剤の減水効果

各種の減水剤の減水効果を試験し、それぞれの減水性

表-2 セメントの鉱柄の相違が減水剤の減水効果に及ぼす影響

セメント 減水剤 ¹⁾	X				Y				Z			
	コンクリートの配合 ²⁾		練り上り コンクリート		コンクリートの配合 ²⁾		練り上り コンクリート		コンクリートの配合 ²⁾		練り上り コンクリート	
	単位水量 ³⁾ (kg/m ³)	AE剤 (g/m ³)	スランプ ^{a)} (cm)	空気量 (%)	単位水量 ³⁾ (kg/m ³)	AE剤 (g/m ³)	スランプ ^{a)} (cm)	空気量 (%)	単位水量 ³⁾ (kg/m ³)	AE剤 (g/m ³)	スランプ ^{a)} (cm)	空気量 (%)
用いない	162 162 (100)	— —	6.9 6.9	1.8 1.8	158 158 (100)	— —	7.2 7.0	1.8 2.0	158 160 (100)	— —	5.7 7.0	1.7 1.9
A	144 145 (90)	42.0 30.0	6.7 7.7	4.5 4.7	135 135 (85)	15.0 5.0	6.7 6.2	4.4 3.9	140 139 (88)	— —	6.3 6.5	4.2 3.9
B	143 142 (88)	— 0.5	7.9 6.3	4.1 4.0	135 137 (86)	1.0 —	7.7 7.5	4.8 4.0	137 139 (86)	— —	6.2 7.5	4.0 4.4
C	146 142 (89)	2.5 18.0	7.0 6.6	4.2 5.0	136 136 (86)	— 2.5	5.8 7.2	3.6 4.2	140 140 (88)	— —	6.7 8.0	4.3 4.7

注：1) 主成分 A：高級多価アルコールのスルファン化された物質、B：リグニンスルファン酸カルシウム、C：リグニンスルファン酸系の物質 + オキシカルボン酸系の物質

2) 単位セメント量 = 300 kg/m³

3) () 内の数字はプレーンコンクリートの単位水量に対する割合(%)を示す。

コンクリートの練り混ぜ量 = 90 l

能を比較している研究はきわめて多く貴重な資料となっているが、3社で製造されている普通ポルトランドセメント(X, Y, Z)を用いたコンクリートに比較的の使用実績の多い減水剤A, B, Cを添加し、これらの減水効果を土木学会減水剤規格の方法に準じて確かめる試験を行った。

表-2は、この結果を示したものである。個々の減水剤の減水効果がセメントの鉱柄によって相当に異なることは既往の研究⁸⁾でも指摘されているが、表-2にもこれが認められる。たとえば、減水剤Aの減水率は、セメントXを用いた場合に10%であるのに対し、セメントYを用いたコンクリートでは15%になっている。また、全般的な傾向としては、プレーンコンクリートの所要単位水量が少ないセメントを用いた場合ほど減水効果が大きくなっている。さらに、同一減水剤には同じAE剤を併用したのであるが、所定の空気量とするのに必要なAE剤の使用量がセメントの鉱柄によって著しく異なっているのであって、特にセメントZを用いた場合にはいずれもAE剤を用いることなく所要の空気量のコンクリートが得られたのである。

土木学会減水剤規格に準じた方法によって得られた表-2の結果は、減水剤を添加したコンクリートの目標空気量を4~4.5%とし、細骨材率もプレーンの場合より4%小さくして試験したものである。これらは、コンクリートのワーカビリティを同一にして比較するための配慮に基づくものであって、実用的には適当な処置といえる。しかし、空気量を増し細骨材率を小さくすればコンクリートの所要単位水量は自ら減少するので、表-2に示された10~15%の減水率の値が必ずしも減水剤の減水作用のみによって生じたものでないと考えられる。また、品質の良好なAE剤を用いて上記と同じ空気量のコンクリートを造っても8~10%の減水率を得

表-3 配合を同じにしたコンクリート注¹⁾に各種減水剤を添加した場合のスランプ値および空気量

記号	主成分の化学的分類	減水剤 ²⁾	
		スランプ値 (cm)	空気量 (%)
—	用いない	6.1 7.8 7.3	2.1 2.1 1.7
B	リグニンスルファン酸系	15.2 16.8	3.8 3.6
J	オキシカルボン酸系	7.9 8.2	1.7 1.9
K	ポリオール系	7.7 8.7	2.3 2.4

注：1) コンクリートの配合：C = 300 kg/m³, W = 183 kg/m³, s/a = 46% (使用骨材：鬼怒川産玉砕石および川砂)

2) 減水剤の添加量：メーカーの指定した量

られる⁹⁾のに対し、本研究と同じ試験方法によった場合に8%程度の減水率しか得られない減水剤もあることが既往の研究⁸⁾によって示されているのである。そこで、減水剤の減水効果をさらに確かめるために、減水剤の有無以外は配合をまったく同じにしたコンクリートを造り、成分の異なる3種の減水剤を用いた場合のコンクリートのスランプ値および空気量を測定した。

表-3は、この結果を示したものであるが、減水剤Bを用いた場合には空気量の値がほかより相当に大きくなつたのでスランプ値に基づいて減水効果を論ずることはできない。これに対し、減水剤JあるいはKを添加したコンクリートのスランプ値はプレーンコンクリートに比較して約1cm増加したにすぎないことが認められる。したがって、少なくとも後者の試験結果からも、一般にいわれている減水剤の見かけ上の減水率の値がコンクリートの配合の相違による影響を著しく受けているものと思われる。しかし、減水剤JあるいはKを添加した場合

でも、無添加の場合に比べて、コンクリートがプラスチックとなったことは事実であるので、ワーカビリチーを一定にすれば細骨材率を減少しうる分だけ減水効果がさらに加わるのは当然である。

土木学会、建築学会および日本材料学会が規定している減水剤の規格および試験方法は若干異なるが、いずれもプレーンコンクリートの単位水量を基準にして減水剤の減水効果を規格していることで共通している。しかし、上記からあきらかに、これらの試験方法によると、減水剤が実際に減水能力と空気量の相違による影響との区別があいまいになるばかりでなく、減水剤の見かけ上の減水効果が付属 AE 剤の品質や量によって左右される可能性も予想される。それで、今後は ASTM の試験方法に準じて、付属 AE 剤を用い所定の空気量とした AE コンクリートの単位水量を基準にして減水剤を規格していくのが合理的であると思われる。

(2) 減水剤の使用がコンクリートの強度に及ぼす影響

単位セメント量およびスランプ値をそれぞれ 300 kg/m^3 および $(7 \pm 1)\text{cm}$ とし、減水剤を添加した場合の空気量を $(4 \pm 1)\%$ としたコンクリートの圧縮強度および曲げ強度をプレーンコンクリートのそれぞれの強度に対する割合で表わした結果が図-6 である。試験に用いたセメント X, Y, Z および減水剤 A, B, C は前節と同じである。

図-6 には、既往の研究結果^{8), 10)}と同様の傾向が認められる。すなわち、減水剤を添加した効果は若材令において著しく、材令 3 日における圧縮強度および曲げ強度はプレーンコンクリートの場合よりそれぞれ 37~47% および 9~22% も増加している。しかし、この効果は材令が経つにつれて次第に低下し、材令 28 日における曲げ強度はプレーンの場合とほぼ同じ値となった。また、

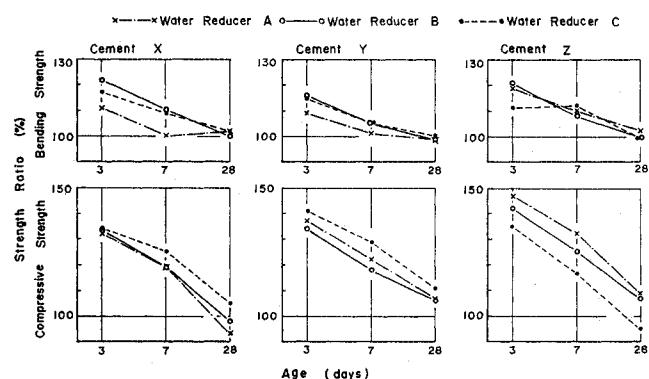


図-6 減水剤を添加したコンクリートの材令に伴う強度変化
(プレーンコンクリートの強度=100%)

圧縮強度の場合には、28 日強度がプレーンコンクリートより小さくなるものも認められるのである。

減水剤混入コンクリートの水セメント比がプレーンの場合より 6~8% 小さいにもかかわらず上記のような傾向を示す理由についてはほとんど検討されていないが、硬化促進剤としての塩化物を含むためと推測している研究¹⁰⁾もある。しかし、遅延型減水剤を用いても図-6 と定量的に一致する結果が得られている⁸⁾のであって、塩化物の影響のみが原因しているとは考えられない。そこで、この理由について検討した。

前章では、減水型遅延剤を添加しても材令 3~4 日以降におけるセメントの水和度はプレーンの場合と同程度以上になることを示した。これは、水セメント比が同じ場合の結果であって、減水剤の有無によって水セメント比が異なる場合にはセメントの水和速度も相違すると予想される。これを確かめるために水セメント比を広範に変化させたプレーンモルタル中のセメントの水和度を各材令ごとに試験した結果が図-7 である。この図によれば、材令 1 日以内におけるセメントの水和度は水セメント比が小さいほど速く進む傾向が認められるが、材令 3 日以降では逆に水セメント比が大きいほどセメントの水和度が多

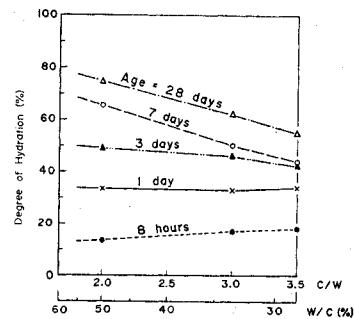


図-7 水セメント比の相違がセメントの水和度に及ぼす影響

日および 28 日ではこの傾向が特に著しくなることが認められる。これは、図-6 の結果と傾向が一致するものであって、プレーンコンクリートの強度に対する減水剤混入コンクリートの強度の比が材令の経過とともに減少

した理由の 1 つとしては、水セメント比の相違によって両者のセメントの水和速度に差が生じた影響が挙げられると思われる。

セメントペースト部の間隙比が増加すればコンクリートの強度は減少する¹¹⁾ので、減水剤混入コンクリートの空気量を多くした影響についても考慮する必要がある。練り混ぜ時におけるコンクリート中の間隙量（練り混ぜ水も含む）は一般には $0.15 \sim 0.18 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 程度であり、エントレインドエアー ($0.02 \sim 0.03 \text{ m}^3/\text{m}^3$) が全間隙量に占める割合は比較的小さい。しかし、セメントの水和が進むと、練り混ぜ水に占められていたセメント粒

子間の間隙は水和物で次第に埋められていくが、気泡は空気で満たされているために硬化後もそのまま残存し、エントレインドエアーが全体の間隙に占める割合は材令の経過とともに増大する。これは、エントレインドエアーがコンクリートの強度低下をもたらす程度は長期材令におけるほど大きいことを示すものであって、この影響も図-6に認められた減水剤混入コンクリートの強度比低下の一因となったと思われる。

国分ら⁹⁾は、空気量および細骨材率を本研究とまったく同じにしてAE剤の効果を試験しているが、AEコンクリートの場合もプレーンコンクリートに対する強度比が材令の経過とともに減少しているのであって、これも上述した2つの理由と同種の影響によるものと思われる。しかし、AEコンクリートの場合は、材令3日におけるプレーンコンクリートに対する強度比ならびにその後の材令における強度比の低下量が図-6に認められる値より相当地に小さいことが示されているのである。また、減水剤の有無以外は配合をまったく同じにした表-3のコンクリートの圧縮強度試験結果を示した表-4を参照すると、減水剤Jを添加した場合にはプレーンの場合とほぼ同じ値となっているが、減水剤Kを使用した場合には図-6に示された傾向が依然として強く残っており、減水剤Bを添加した場合にも空気量が相当地大きくなつたにもかかわらず初期材令における強度がプレーンの場合より約10%高くなっていることが認められるのである。これらは、前述した理由では説明できないものであって、個々の減水剤の特質による影響と考えられる。この特質の1つとしては、減水剤がセメント粒子を湿潤あるいは分散させるために若材令におけるセメントの水和が多く進む影響も考えられるが、個々の減水剤の特質に関するこの種の問題については今後さらに検討する必要がある。

4. 遅延剤および減水剤がコンクリートの乾燥収縮に及ぼす影響

(1) 減水型遅延剤が各水和段階におけるセメントペーストの乾燥収縮に及ぼす影響

遅延剤および減水剤を添加したコンクリートの乾燥収縮に関してはこの種の混和剤が不利に作用すると報告している研究^{11), 12)}もあるが、多くの現場での実測結果から無添加の場合と変わらないと報告しているものもある¹³⁾。コンクリートの乾燥収縮は多くの因子の複雑な影響をうけ^{11), 14)}、各影響が相乗的な効果となって現われるため¹²⁾、上記のような意見の相違が生じてもやむを得ないと思われるが、これらの混和剤の実際の

表-4 減水剤が配合を同じにしたコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響

減水剤	スランプ(cm)	空気量(%)	コンクリートの圧縮強度(kg/cm ²)		
			材令3日	材令7日	材令28日
用いない	7.1	2.0	90(100)	157(100)	306(100)
B	16.0	3.7	102(113)	172(110)	296(97)
J	8.1	1.8	94(104)	162(103)	300(98)
K	8.2	2.4	119(132)	200(127)	341(111)

コンクリートの配合: 表-3と同じ

注: 圧縮強度は2バッチのコンクリートから造った6本の供試体の平均値である。

()内の数字はプレーンコンクリートの強度に対する比率(%)を示す。

影響について明らかにしておく必要はある。そこで、混和剤の有無によるコンクリートの乾燥収縮の差異が主としてセメントペースト部の性状変化によって生ずることを考慮し、まず、混和剤を添加したセメントペーストの乾燥収縮を各水和段階において調べた。

試験供試体の寸法は5×5×100 mmであり、乾燥収縮は供試体の長さ方向の両端に取り付けたゲージ端子間の距離をダイヤルゲージ式コンパレーターで測定して求めた。供試体の作成に際しては、品質が均一であること・空気量の相違の影響をなくすこと・乾燥面が汚染されないこと・などについて特に配慮したのであって、真空練り混ぜ装置・テフロン製型枠・ペースト打込用圧入器などを独自に製作し用いた。セメントペーストの水セメント比は40%と一定にし、脱型した供試体は直ちに水酸化カルシウムの飽和水溶液中に入れて養生した。供試体の乾燥は105~110°Cの真空乾燥器内で24時間行い、この間真空ポンプを連続回転させておいた。これは、きわめて厳しく実際的でない乾燥方法であるが、乾燥の平衡状態を短時間に得ること・セメントペーストの炭酸化による収縮の影響を防ぐこと・乾燥中にセメントの水和が進行する影響を最小限にすることなどを優先させるためにやむを得ず採用した処置である。

図-8は混和剤を添加しない場合の乾燥収縮試験結果をセメントの水和度に対比して示したものである。また、2章(1)で述べた減水型遅延剤3種を添加した場合の

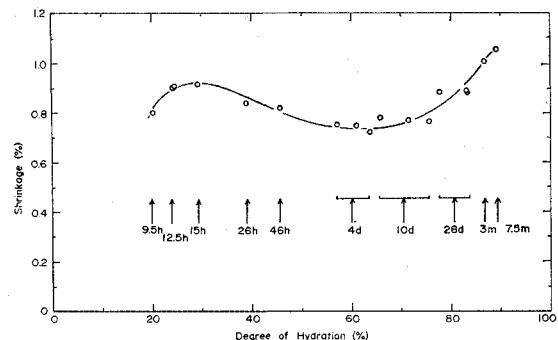


図-8 各水和段階におけるセメントペーストの乾燥収縮(混和剤を添加しない場合)

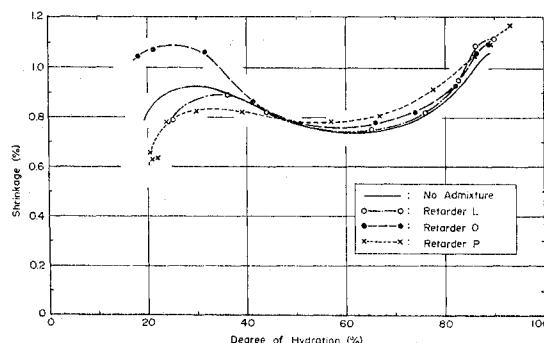


図-9 セメントベーストの水和度と乾燥収縮との関係

試験結果は図-9のようであった。減水型遮延剤の添加量はモルタル供試体の凝結試験で相対始発凝結時間が150%となる量とした。これらの図より、セメントベーストの水和度と乾燥収縮量との関係の全般的な傾向は、混和剤の有無にかかわらず、ほぼ同様であることが認められる。すなわち、水和度が約25%となった時に乾燥収縮の第一のピークがあり、その後の乾燥収縮は水和度が55~60%となるまで減少を続け最小値(0.7~0.8%)となる。セメントの水和がさらに進み、材令が3~4日以上になると乾燥収縮量は放物線状に増加することが認められる。

セメントベーストの乾燥収縮にはシリケート相の水和物であるC-S-Hゲルの収縮がおもに原因¹⁵⁾、未水和セメントはベースト中においては“微細骨材”としての役割を果たしながらセメントゲルの収縮を拘束する効果をもつと一般には考えられている¹¹⁾。図-9の試験結果のうち、セメントの水和度が55~60%(材令3~4日)以上の範囲において乾燥収縮量が水和度とともに次第に増加しているのはこれらの要因の影響と思われる。

セメントの水和度が55~60%に至る前に乾燥収縮の第一のピークが存在することを示したものは本研究が最初であるが、このピークの存在理由に関しては、若材令におけるベーストの弾性係数が小さいこと・若材令のベーストほど短時間に乾燥されやすいことなどの影響を考慮する必要があるのは当然である。しかし、図-9には、材令がさらに若くなっている水和度が20%程度になると乾燥収縮の値が極大値より小さくなることが認められるばかりでなく、極大値の大きさや位置が混和剤の種類によって著しく相違することが認められるのであって、この乾燥収縮性状がほかの支配的な要因によって生じたことが十分に予想されるのである。

セメントベーストを厳しく乾燥させた場合の収縮量には固相表面からの水の脱着による収縮が最も大きな影響をもつ^{16),17)}、図-9は水和度が同じであっても乾燥収縮量に差異が生ずることを示すものであっ

て、この差異は混和剤によってセメント水和物の性質が変化したためと考えられる。しかし、既応の研究^{18),19)}によれば、減水剤あるいは遮延剤を添加しても水和物の化学組成は不变であることが明らかにされているのであって、混和材が影響を及ぼすと考えられるそのほかの性質としては水和物の微細構造の形態変化が挙げられる。これを確認するために電子顕微鏡による試料の観察を行ったが、5000倍程度に拡大しても混和剤の有無による差異は認められなかった。そこで、さらに微細な構造を調べるためにセメント水和物の比表面積の測定を行った。

乾燥収縮の試験に用いた各供試体の比表面積を水蒸気吸着法によって求め、水和物1gあたりの比表面積を計算した結果を示したのが図-10である。吸着は10~32%R.H.の範囲の4段階の湿度下でそれぞれ48時間ずつを行い、試験結果をBET理論によって解析した。図-10によれば、セメント水和物の比表面積は水和度によって相当に異なっており、水和度に伴う変化は多くの点で乾燥収縮試験結果(図-9)と類似していることが認められる。すなわち、水和度が約40%となる以前において乾燥収縮を増大させた混和剤はこの時期における水和物の比表面積も増大させている。また、乾燥収縮が最小となった55~60%の水和度においては比表面積も最小となっており、水和度がさらに増大した場合の両者の変化状態も同じ傾向にある。水和度が80%を越えると乾燥収縮の増加率が減少しているが、比表面積の試験結果にもこれが認められる。さらに、減水型遮延剤Pを添加した場合には、水和度が50%より大きい範囲で比表面積の値がほかより相当に大きくなっているが、図-9においても乾燥収縮量が増加していることが認められるのである。

セメントの水和度に伴う乾燥収縮量および水和物の比表面積の値が類似した傾向を持つことは、グリコール酸、サッカロース、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、塩化カルシウムなどの試薬を添加した場合にも同様に認められた。しかし、前述したように、乾燥収縮量は未水和セメ

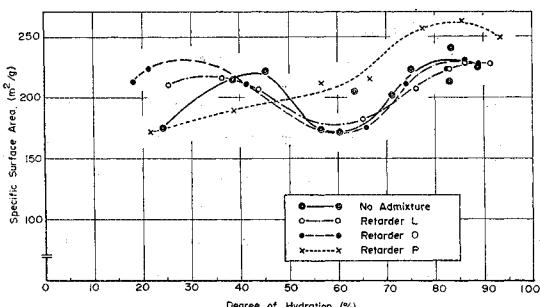


図-10 セメントベーストの水和度とセメント水和物の比表面積との関係

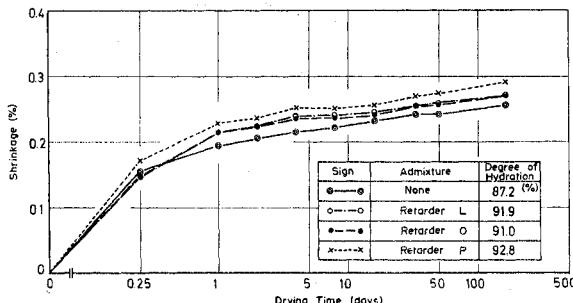


図-11 十分に水和させたセメントペーストの乾燥収縮試験結果（乾燥湿度=50%R.H.）

ントの量、供試体の弾性係数、乾燥の程度、そのほかの複雑な影響をうけるので、両者の試験結果が定量的にも完全に一致することを期待するのは困難である。また、供試体の作成および試験に細心の注意を払っても、全般的に比表面積と水和度の関係に試験値のばらつきが多く認められたことも事実である。しかしながら、本研究においては、一般に乾燥収縮量と水和物の比表面積の値との間に比較的良好な因果関係が認められたのであって、混和剤が前述したようなセメント水和物の微細構造を変え、乾燥収縮性状がこの影響を受けた可能性はきわめて強いと思われる。

(2) 減水型遮延剤が十分に水和させたセメントペーストの乾燥収縮に及ぼす影響

試験中にセメントの水和が継続する影響が無視できる程度になった材令 10 か月の供試体を、湿度 50% R.H. の条件下で長期間乾燥させ、成分の相違する減水型遮延剤の影響を実験した結果は図-11 のようであった。供試体の作製および長さ変化の測定方法は(1)と同じであり、湿度は硝酸マグネシウムの過飽和溶液の水蒸気圧によってコントロールした。

図-11 より、実際的な湿度条件下で乾燥させた場合でも減水型遮延剤がセメントペーストの収縮を増加させる傾向が認められる。しかし、図中にも示したように、遮延剤を添加した供試体の乾燥開始時における水和度はプレーンの場合より大きく、水和度が大きいほど乾燥収縮量が増大していることが認められる。そこで、この影響を調べるために乾燥に伴う供試体の長さ変化を重量変化に対比して表わしたのが図-

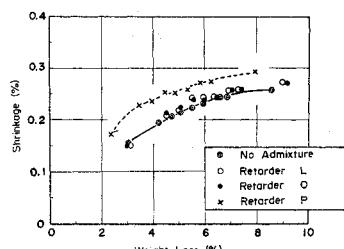


図-12 湿度 50% で乾燥させたセメントペーストの重量減少率と乾燥収縮量との関係

12 である。

この図によれば、同じ重量減少率に対する乾燥収縮量は依然として遮延剤を添加した場合の方が大きい傾向にあり、遮延剤添加の影響が存在していることが認められる。しかし、減水型遮延剤 L および O を添加した場合にはプレーンの場合との差が著しく小さくなっている。また、図-10 によれば、水和度が 90% 程度になると、これらの遮延剤を添加しても水和物の比表面積の値はプレーンの場合と相違しないことが認められるのである。したがって、減水型遮延剤 L および O を添加した場合に乾燥収縮がプレーンの場合より増加したのは、主としてセメントの水和度が大きくなり水和物が多く生成された影響と思われる。

遮延剤として優れた効果をもつクエン酸、グリコール酸、酒石酸、ケトマロン酸などを添加した場合にも、図-11 および図-12 に示した関係は減水型遮延剤 L および O を添加した場合とまったく同様であった。しかし、減水型遮延剤 P を添加した場合にはほかと異なり、同じ重量減少率に対する乾燥収縮量が著しく増加したのである(図-12)。これは、セメントの水和度が 90% 程度になんでも減水型遮延剤 P の添加によって水和物の比表面積が著しく増大した影響(図-10 参照)が湿度 50% R.H. の乾燥条件下でも現われたためと考えられる。

(3) 各種減水剤がコンクリートの乾燥収縮に及ぼす影響

セメントペーストについて得られた前節の結果がコンクリートの場合にも一般にあてはまるかどうかを検討するために、混和剤の有無以外は配合をまったく同じにして作ったコンクリート供試体の乾燥収縮を試験した。試験に用いた混和剤は減水剤 B ならびに遮延型減水剤 J および K であり、前節の減水型遮延剤 3 種とは銘柄は相違するが各種成分は同系統のものであって、それぞれリグニンスルフォン酸系、オキシカルボン酸系およびポリオール系のものである。コンクリートの配合および使用材料は表-4 に示したものと同じである。

供試体の寸法は $10 \times 10 \times 50$ cm であり、コンクリートの打込後は湿った麻布およびポリエチレンシートで供試体を覆い 20°C の恒温室に 2 日間静置した。供試体は材令 2 日で脱型した後、表面に付着しているグリースをクレンザーで入念に洗い落し、さらに 5 日間 21°C の水中で養生した。材令 7 日に供試体を水槽から取り出し、湿度 55% R.H., 温度 20°C の恒温恒湿の室で乾燥を開始した。乾燥収縮は、供試体の長さ方向の両端の長さ変化をダイヤルゲージ式コンパレーターで測定し求めた。

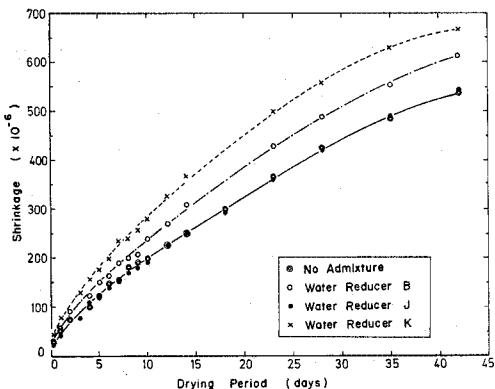


図-13 減水剤を添加したコンクリートの乾燥収縮試験結果

乾燥材令に伴うコンクリートの乾燥収縮ひずみを試験した結果は図-13に示すようであった。図中の各点は2バッチのコンクリートから各2本ずつ作成した供試体(計4本)から求めた平均値である。この図によれば、減水剤を添加したコンクリートの乾燥収縮量は無添加の場合と比較して同程度以上となることが認められるのであって、特にポリオール系の遅延型減水剤Kを添加した場合には乾燥材令12日を過ぎると無添加の場合との差は 100×10^{-6} 以上になっている。このように減水剤の添加によって乾燥収縮が増加する傾向にあることは遅延剤を用いて得られた前節の結果と一致するものであるが、各供試体の長さ変化を重量変化に対比して表わした場合には主成分の相違による影響に関しても前節と同じ結果が得られた。すなわち、図-14はこれを示したものであるが、リグニンスルфон酸系の減水剤Bおよびオキシカルボン酸系の遅延形減水剤Jを添加した場合の試験値は無添加の場合まったく同じ曲線上に乗っているのである。したがって、これらの減水剤を用いた場合には前節で述べたようにコンクリート中のセメントの水和度の相違によって乾燥収縮の差が生じたものと思われる。

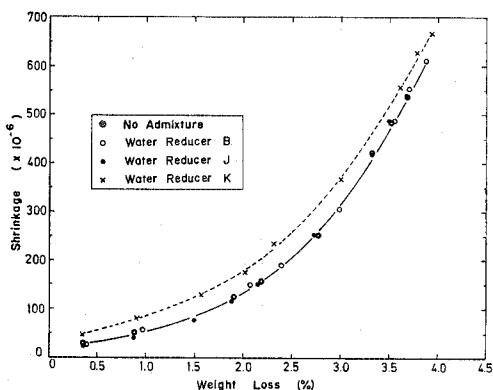


図-14 コンクリートの乾燥に伴う重量減少率と乾燥収縮ひずみとの関係

一方、ポリオール系の減水剤Kを添加したコンクリートの場合も前節のセメントペーストによる結果とまったく同じであり、同じ重量減少率に対する乾燥収縮量がほかより相当に増加しているのが認められる。したがって、この場合にはポリオール系の物質がセメント水和物の比表面積を増大させた影響がコンクリートの場合にも現われたものと思われる。

以上のように、コンクリートの乾燥収縮性状に及ぼす減水剤の主成分の影響に関しては、使用した混和剤の種類が相違しても同系統の遅延剤をセメントペーストに添加した場合と定性的には同じ結果が得られたのである。したがって、セメントペーストについて試験して得られた前記の諸結果は、この種の混和剤を用いたコンクリートに対してもある程度適用しうるものと思われる。また、本章の結果から判断すれば、減水剤あるいは遅延剤の使用は、一般にコンクリートの乾燥収縮を増加させる因子となるものと考えられる。しかし、減水剤や減水型遅延剤を用いる場合にはコンクリートの単位セメントペースト量を少なくできるので、この分だけ乾燥収縮量が減少するのは当然である。

5. 高強度コンクリートにおける減水剤の活用

近年においては、減水性のみが卓越し遅延作用や空気連行作用などの副作用がきわめて小さいいわゆる高性能減水剤がわが国で開発され、この多量使用によって高強度コンクリートの製造が可能となったのであって、すでに多くの貴重な研究も報告されている^{20), 21)}。そして、最近では、この種の減水剤の多量使用がP Cパイルなどの工場製品の製造に実用化されるようになり、現場打ちコンクリートとしても長大スパン橋の桁の施工の一部に使われた例²²⁾がある。しかし、高性能減水剤が開発されてからまだ日も浅いためこの種の減水剤の有効な使用方法についてはあまりあきらかにされていない。また、従来の研究はオートクレーブ養生あるいは蒸気養生した工場製品を対象としたものが主体となっており、現場打ちコンクリートに広く利用するために参考となる資料が比較的少ない。そこで、本章では高性能減水剤を現場打ちコンクリートに有効に活用するための問題点について検討した。

実験には多環アロマスルfonyl酸を主成分とする減水剤HLを主として用いたが、一部の試験では、それぞれ β -ナフタリンスルfonyl酸のホルマリン縮合物および高縮合トリアジンを主成分とする減水剤HMおよびHNも用いた。減水剤の添加量はセメント重量に対する固形成分量で表わした。用いたセメントは普通ポルトランドセメントである。また、粗骨材には最大寸法20

mm の岩瀬産山碎石を用い、細骨材には鬼怒川産の川砂を用いた。コンクリートの練り混ぜは強制式ミキサー(容量 100 l)によって行った。

(1) 減水剤を用いた高強度コンクリートのワーカビリチー

コンクリートのワーカビリチーはモルタル部分の性状の影響を多大に受ける。そこで、まず減水剤 HL を 1% 添加し水セメント比を 23% と著しく小さくしたモルタルを手練り方式で練り混ぜ、基礎的な性状を観察した。写真-2 は注水直後から切り返しのみを繰り返して練ったモルタルの状態を示



写真-2 切り返しのみを繰り返して練った水セメント比の著しく小さいモルタル

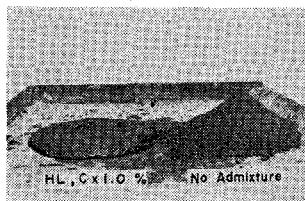


写真-3 スコップで摺りつぶしてから練った水セメント比の著しく小さいモルタル

が小さくなるだけであったが、減水剤を添加した場合には乾いた部分も順次湿潤され、最終的にはモルタルに流動性さえも生じたのである(写真-3)。これらの結果は、減水剤を用いた高強度コンクリートの練り混ぜにはドラムミキサーはもちろんのこと、可傾式ミキサーも不適当であって、十分な減水効果を得るために強制式ミキサーが必要であることを示すものと思われる。

モルタルに認められた上記の流動性は振動に著しく敏感なものであったが、この特異な流動性は減水剤 HL, HM, HN,などを 0.5% 以上添加し単位セメント量を 400 kg/m³ 以上としたコンクリートでスランプ値が 4 cm 以上となった場合にはほとんど例外なく同様に認められた。たとえば、これらのコンクリートのスランプ試験を行ったところで、コーンを抜いた後もコンクリートは 10~30 秒程度流動を続け、なかには 1 分以上も流動していた例もあったのである。このようにコンクリートが流動する場合にはどの時期におけるスランプ値でコンクリートのコンシスティンシーを判定すべきかが問題となるが、コーンを抜いた直後および静止時におけるスランプ

値がそれぞれ 8~11 cm および 15~18 cm 程度が土木構造物に用いる鉄筋コンクリートに適当な値と思われた。すなわち、スランプ値が上記の値より小さい場合にはコンクリートは相当にかたくなるのに対し、スランプ値が上記の値より大きくなると流動性が過度となって粗骨材粒とモルタル部分との分離が著しくなることが認められた。

なお、コンクリートが高強度になれば RC 部材などの断面寸法を小さくできる場合も多いが、この場合、鉄筋間隔が狭くなりコンクリートの打込みが困難となることも予想される。しかし、減水剤を用いた高強度コンクリートの場合には上述したような潜在的な流動性をもち、バイブレーターなどの振動を与えれば十分に締固めを行うことができるので、この点に関しては流動性が効果的に作用すると思われる。

次に、単位セメント量を 300~900 kg/m³ と広範に変化させたコンクリートについて、土木用鉄筋コンクリートに適当と思われるコンシスティンシーを確保するのに必要な単位水量を試験し減水剤の効果を調べた。細骨材率は試し練りによって最適と思われる値を各単位セメント量のコンクリートに対して求め、これを用いた。図-15 は、減水剤 HL を 1% 添加した場合の試験結果を示したものであるが、比較のために HL を 0.5% 添加した場合、プレーンの場合、碎石の代わりに同じ粒度の富士川産砂利を用いた場合、などについて試験した結果も示してある。

図-15 によれば、減水剤を添加したコンクリートの場合には、添加量および粗骨材の粒形が相違しても単位セメント量が約 500 kg/m³ で最小の単位水量となることが認められる。単位セメント量がこれより減少した場合

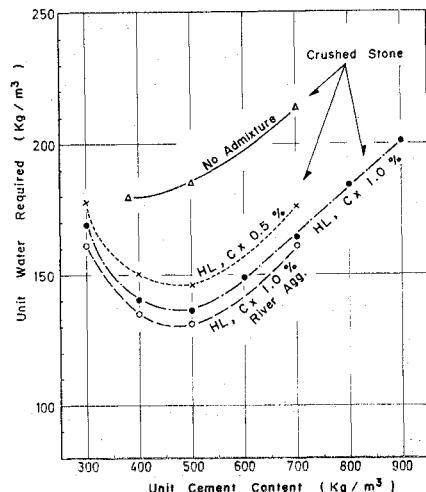


図-15 単位セメント量を変化させたコンクリートの所要単位水量

に所要単位水量が次第に増加したのは、セメントベースト中におけるセメントの濃度が減少し、しかも減水剤の多量添加によってペースト部分が著しく軟らかくなつたために粗骨材粒同志のかみ合いの影響が序々に現われたためと考えられるのであって、特に、単位セメント量を 300 kg/m^3 としたコンクリートではいずれの高性能減水剤を用いてもスランプ試験の操作に伴つて水漏れに似た著しい材料分離が生じたのである。この材料分離は単位セメント量 400 kg/m^3 の場合には認められなかつたが、単位セメント量が 300 kg/m^3 の場合には細骨材率を 65 % と相当に大きくしても同様に認められた。これらの結果は、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下のコンクリートに高性能減水剤を多量に添加して大きな減水効果を期待してもワーカビリチーはかえつて悪化することを示すものと思われる。

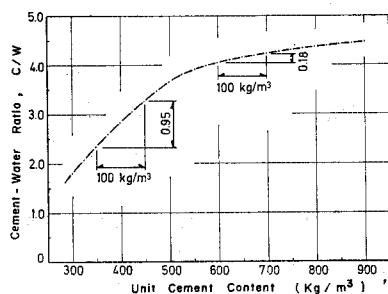


図-16 高性能減水剤を多量使用したコンクリートの単位セメント量とセメント水比との関係
(添加量=1%)

一方、単位セメント量を 500 kg/m^3 以上とした場合には、コンクリートはプラスチックとなるが、単位水量が急激に増大するとともに粘性が増してコンクリートの取り扱いが著しく困難となることが認められた。また、図-16 は減水剤 HL を 1% 添加した碎石コンクリートの場合について図-15 の試験結果をもとにして単位セメント量とセメント水比との関係を求め図示したものであるが、単位セメント量が 500 kg/m^3 を越えるとセメント水比の増加割合が急激に減少しているのであって、単位セメント量を 500 kg/m^3 以上とした場合には強度の増加にもあまり効果的でないと考えられるのである。

図-15 において減水剤 HL を 0.5% および 1% 添加した場合の減水量を比較すると、単位セメント量が 500 kg/m^3 以上の範囲においてはほぼ一定であり、それぞれ約 40 kg/m^3 および 50 kg/m^3 であることが認められる。しかし、添加量を 0.5% から 1% に倍増してもその増加による効果は $1/4$ に過ぎないのである。この結果は、高性能減水剤を用いて高強度コンクリートを造る場合に添加量をあまり多くしても効果が少ないことを示すものと思われる。また、単位セメント量が $500 \text{ kg}/$

m^3 より小さい範囲における減水量は上記の値よりさらに小さくなっている。したがつて、減水率の値も単位セメント量が 500 kg/m^3 の時に最大になるのである。

以上は減水剤 HL を用いた場合の試験結果であるが、別のシリーズ実験で単位セメント量を 500 kg/m^3 としたコンクリートに 3 種類の高性能減水剤を添加し、添加量を変化させた場合の効果を試験した。表-5 はこの結果を示したものであるが、いずれの減水剤を用いても減水効果はほぼ同じであることが認められる。また、単位セメント量を $300 \sim 700 \text{ kg/m}^3$ に変化させて試験しても減水剤の種類による差は著しく小さいことが示されたのである²³⁾。したがつて、前述してきた一連の試験結果は減水剤 HM および HN を用いた場合にも実用的にはほぼ同様であると思われる。

表-5 各種高性能減水剤を用いたコンクリートのコンシスティンシー試験結果

減水剤 添加量 (%)	単位水量 (kg/m³)	水セメント比 (%)	スランプ値 (cm)	
			コーンを抜いた直後	静止時
0	185 (100)	36.8	6.5	—
0.25	HL	177 (96)	6.0	11.0
	HM		8.0	—
	HN		6.2	—
0.50	HL	163 (88)	9.0	20.0
	HM		9.0	21.3
	HN		8.3	14.5
0.75	HL	151 (82)	8.2	20.5
	HM		9.0	19.5
	HN		7.5	19.7
1.0	HL	147 (79)	9.0	21.5
	HM		7.5	19.2
	HN		7.0	16.9
2.0	HL	140 (76)	6.3	19.2
	HM		9.0	21.2
	HN		10.0	19.9

注：() 内の数字はブレーンの場合に対する比率(%)を示す。

コンクリートの配合： $C=500 \text{ kg/m}^3$, $s/a = 36\%$

高性能減水剤を多量に添加したコンクリートは通常のコンクリートと非常に異なる性状を有するので、この種のコンクリートのワーカビリチーをコンシスティンシーの試験結果だけに基づいて論ずるのは不十分であることはいうまでもない。しかし、少なくとも単位セメント量が所要単位水量に及ぼす影響についての前記の論旨は、ワーカビリチーについても適用できるもの信じている。したがつて、通常の施工条件によって減水剤を用いた高強度コンクリートを造る場合には、ワーカビリチーの面からは単位セメント量を 500 kg/m^3 程度とするのが適当であると思われる。

(2) 減水剤を用いた高強度コンクリートの強度特性

減水剤 HL を 0.5% および 1% 添加したコンクリ

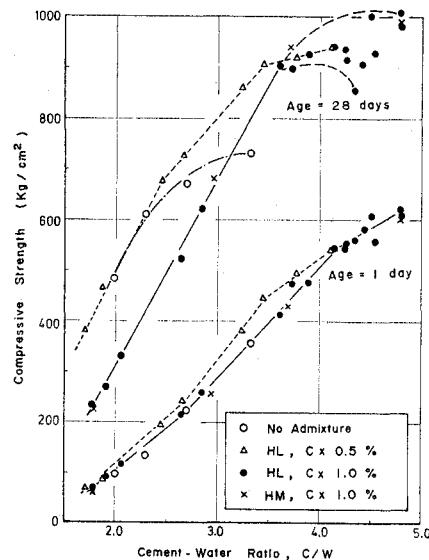


図-17 コンクリートのセメント水比と圧縮強度との関係

一の圧縮強度を材令 1 日、3 日、7 日および 28 日において試験した。図-17 は、これらのうち材令 1 日および 28 日における結果をセメント水比に対比して示したものであって、比較のためにプレーンコンクリートおよび減水剤 HM を 1% 添加したコンクリートの試験結果も示してある。この図によれば、普通ポルトランドセメントを用い常温 (21°C) で養生した場合でも、高性能減水剤を多量に用いてコンクリートのセメント水比を上げれば、材令 1 日で 500 kg/cm² 以上、材令 28 日で 900 kg/cm² 以上の圧縮強度が比較的容易に得られることが認められる。特に、材令 1 日における上記の強度は通常の富配合コンクリートの 28 日強度に匹敵するのであって、高性能減水剤の使用が現場における急速施工の要求に十分こたえられる可能性があることを示すものである。また、プレキャスト部材の製造に際しても、特殊な養生を行ふことなく、型枠の短期回転使用が可能になると思われる。

セメント水比と圧縮強度との関係についてみると、相当広範にわたって直線関係が成立しているが、材令 28 日の結果には強度の頭打ちが認められる。この強度の頭打ちは材令 3 日および 7 日の試験結果にも同様に認められ、いずれの材令においてもセメント水比が 3.5~3.7 を越えると強度の増加率が急激に減少したのである。般にコンクリートの締固めが十分に行えない場合にはこのような強度の頭打ちは生ずるが、減水剤を添加したこれらのコンクリートは十分なワーカビリティーをもっており、締固めも入念に行ったものである。また、材令 3 日において頭打ちははじ始めた圧縮強度は約 650 kg/cm² であったが、圧縮強度がこれ以上の値を示したコンクリ

ートの破断面では、ほとんどすべての粗骨材粒が割れているのが観察された。一方、コンクリートの圧縮強度 ($\phi 10 \times 20$ cm 供試体) が 1000 kg/cm² になっても、その引張強度 ($\phi 15 \times 15$ cm 供試体) は約 60 kg/cm² に過ぎず(図-18 参照)、コンクリートに用いた粗骨材粒の割裂引張強度も 90 kg/cm² 程度であった。したがって、上記の圧縮強度の頭打ちはコンクリート中に生ずる引張応力がセメントペーストあるいは骨材粒の引張強度の限界を越えた影響とも思われる。

高強度コンクリートの製造には、通常のコンクリートの場合に比較して多量のセメントを必要とするが、セメント水比を上げる効果に上記のような限度があれば、むやみにセメントの使用量を増加しても不経済であると考えられる。そこで、図-17 の試験結果のうち、鉄筋コンクリート構造物に適当と考えられたコンシスティンシーをもつコンクリートの圧縮強度を単位セメント量に対比して表わし、実用的な単位セメント量の値について検討した。図-19 は減水剤 HL を 1% 添加した場合の結果を示したものであるが、単位セメント量が 300~500 kg/m³ の範囲では圧縮強度はセメントの使用量に比例して著しく増加している。しかし、単位セメント量を 500 kg/m³ 以上にしても強度の大幅な増加はあまり期待

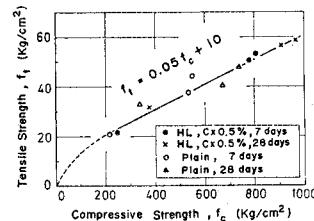


図-18 コンクリートの圧縮強度と引張強度との関係

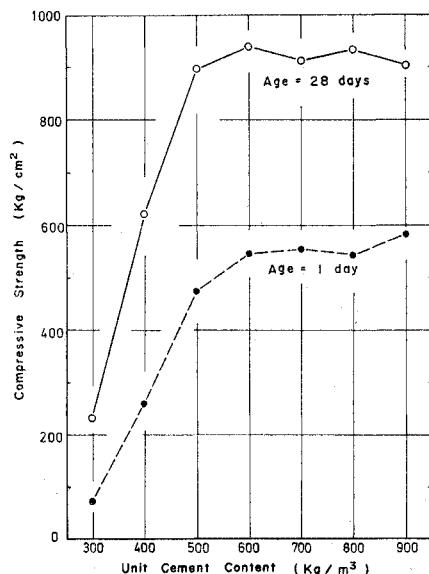


図-19 コンシスティンシーを一定にしたコンクリートの単位セメント量と圧縮強度との関係

できないことが認められるのであって、これは添加量が0.5%の場合にも同様であった。これらの結果は、図-16で予想された傾向と一致するものであり、減水剤HMおよびHNを用いて試験しても同じであった²³⁾。したがって、高性能減水剤を用いて高強度コンクリートを経済的に製造するためにも、単位セメント量を500kg/m³程度とするのが適当と思われる。

図-17にも認められるように、減水剤の添加量の影響を同一セメント水比に対する圧縮強度で比較すると、添加量の少ない場合(0.5%)の方が強度的に有利となり、この傾向は材令の経過とともに著しくなった。また、プレーンの場合と比較しても、減水剤を1%添加したコンクリートの材令7日以降における強度は、同一セメント水比のプレーンコンクリートの強度より相当に小さくなつたのである。このように減水剤を1%添加した場合に強度的に不利となった理由を検討するために、旧標準砂(相馬産)を用いて造ったモルタル供試体(φ5×10cm)の圧縮強度を試験し、各供試体中のセメントペースト部分の水和度を圧縮強度試験の直後に測定した。

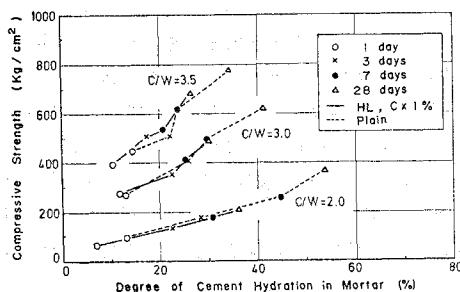


図-20 モルタル中のセメントの水和度とモルタルの圧縮強度との関係

図-20は、この試験結果を示したものであるが、同一セメント水比の場合で比較すると、セメントの水和度が同じならば、減水剤の有無に関係なく、モルタルの圧縮強度も等しくなることが認められる。しかし、減水剤HLを1%添加した場合には同一材令におけるセメントの水和が相當に遅れており、この影響がセメント水比が小さい場合および材令が3日を過ぎた場合に特に著しいことが認められるのである。これらは、コンクリートの圧縮強度試験結果(たとえば、図-17)に認められた傾向とも一致する。したがって、同じセメント水比で比較した場合、減水剤を1%添加したコンクリートの同一材令における圧縮強度が0.5%添加した場合あるいは無添加の場合より小さく示された理由は、セメントの水和が遅れたことが原因していると考えられるのである。しかし、高性能減水剤を用いても添加量が小さい範囲においてはセメントの水和はプレーンの場合と比べて同程度

表-6 高性能減水剤の添加量がセメントの水和に及ぼす影響

減水剤 銘柄	添加量 (%)	モルタル中のセメント1gの結合水量 プレーンモルタル中のセメント1gの結合水				
		1日	7日	28日	91日	365日
HL	0.25	103	100	102	100	—
	0.75	93	90	89	94	—
	1.25	85	87	84	77	—
HM	0.40	100	103	101	—	99
	0.80	89	91	94	—	87
	1.20	85	88	82	—	76

モルタルの配合: C/W=2.6, S/C=1.9

細骨材: 富士川産川砂

以上に進む(表-6参照)のであって、この種の減水剤を限度を越えて過量に添加した場合になぜセメントの水和が遅れるかについては今後さらに検討する必要がある。

6. 結論

試験に用いた混和剤の数には限りがあるので、本研究で得られた結果がすべての遅延剤および減水剤の場合にあてはまるとは断言できないが、実験の範囲内で次のことがいえると思われる。

(1) コンクリートに対する遅延剤の凝結遅延能力は同系統のものであっても個々の成分や製造方法などにより相当に異なる。しかし、一般の工事に必要とされる2~3時間程度の凝結遅延を生じさせる添加量の範囲内であれば、いずれの遅延剤を用いても、遅延されるセメントの水和は凝結終了後にむしろ促進され、材令が3~4日以上にもなるとセメントの水和は無添加の場合に比べて同程度あるいはそれ以上に進む。

実際の現場では各種の原因により遅延剤の添加量が仕様された値より多くなりコンクリートの凝結が予想外に遅れることがある。このような場合には打設したコンクリートをどのように処置すべきかが問題となるが、モルタル供試体による試験の結果、材令10日以内に硬化が始まるものであれば硬化開始後約1か月でプレーンの場合の28日強度にほぼ等しい強度にまで回復することが確かめられたのである。したがって、特に工期が限られている場合・脱枠を急ぐ必要のある場合・コンクリートの短期強度が重要である場合などを除いては、遅延剤を誤って過剰添加したために凝結が相当に遅れても、添加量が過度でなければ、材令1~2週間程度までコンクリートの養生を十分に行い硬化開始の兆の有無を確かめるのが得策となる場合も多いと思われる。

(2) 土木学会、日本建築学会および日本材料学会では、減水剤の品質に関する試験方法を示し、減水剤の減水性能についてはプレーンコンクリートの単位水量を基準にしている。しかし、これらの試験方法によると、減水剤固有の減水能力と連行空気による減水効果との区別

があいまいになるばかりでなく、減水剤の見かけ上の減水効果が付属 AE 剤の品質や量によって左右される可能性も予想される。したがって、今後は ASTM の試験方法に準じて、付属 AE 剤を用い所定の空気量とした AE コンクリートの単位水量を基準にして減水剤を規格していくのが合理的であると思われる。

(3) 減水剤を標準量添加し、空気量を 4~5% としたコンクリートの若材令における強度は、単位セメント量およびスランプ値を同じにして造ったプレーンコンクリートの強度より相当に大きくなる。しかし、材令の経過とともにこの差は次第に減少し、用いる減水剤の鉱柄によっては材令 28 日でプレーンコンクリートの強度より小さくなる場合もある。これらは、水セメント比の相違によって減水剤混入コンクリートのセメントの水和が若材令において多く進み、長期材令において遅れること・コンクリートの強度は空隙量が多いほど低下するが、全空隙量に占めるエントレインドエアーの容積の割合が材令の経過とともに増大すること・減水剤の中には促進剤を含むものがあり、これが初期強度を増大させること・などによって一応は説明できる。しかし減水剤混入コンクリートの初期強度が大きくなる原因が別にある場合もあり、これが個々の減水剤の特質による影響であることを示唆する実験結果が得られた。この特質の 1 つとしては、従来からいわれているように、減水剤がセメント粒子を湿潤あるいは分散するために初期におけるセメントの水和が進みやすくなる影響も考えられるが、個々の減水剤の特質に関するこの種の問題については今後さらに検討する必要がある。

(4) 減水性のみが卓越し、そのほかの副作用がきわめて小さいいわゆる高性能減水剤の場合には多量使用が可能となるため著しい減水効果が得られ、たとえば、粗骨材の最大寸法 20 mm で水セメント比が 23% のワーカブルなコンクリートを造ることもできた。この結果、普通セメントを用い常温で養生した場合でも、材令 1 日で 500 kg/cm² 以上、材令 28 日で 900 kg/cm² 以上の圧縮強度をもつ高強度コンクリートが比較的容易に得られることが示された。しかし、このような大きな減水効果を得るためにには強制式ミキサーによってコンクリートの練り混ぜを十分に行う必要がある。また、この種のコンクリートは単位セメント量をある限度（たとえば、300 kg/m³）よりも多くしなければ材料分離の傾向を生じ、ワーカビリチーは悪くなる。

土木構造物に用いる鉄筋コンクリートに適当と思われるワーカビリチーを確保した場合、高性能減水剤を用いた高強度コンクリートの所要単位水量が最小となる単位セメント量は約 500 kg/m³ であり、この配合の時に減水剤による減水率も最大となった。また、単位セメント量

を 500 kg/m³ 以上としても圧縮強度が増加する割合はきわめて小さくなることが認められた。これらは、減水剤の種類および添加量を変えた場合、粗骨材の粒形が相違した場合などでも同様であった。したがって、品質のよい高強度コンクリートを経済的に製造するためには単位セメント量を 500 kg/m³ 程度とするのが適当と思われる。

なお、減水剤の使用量が多過ぎてもその効果に限度があり、たとえば、添加量をセメントに対する重量比で 0.5% から 1% に倍増しても、その増加による減水効果の伸びは 1/4 に過ぎないことが認められた。また、添加量をある限度を越えて多くすると強度的にかえって不利となる場合もあり、この影響は材令が経つにつれて著しくなることが認められた。後者の理由に関しては、減水剤を過量に添加すると同一材令におけるセメントの水和が遅れ、この影響が材令の経過とともに相当に大きくなるためであることを示す実験結果が得られた。したがって、高性能減水剤を多量使用する場合にも、使用材料、その他に応じて最適な使用量を定めることが特に重要である。

(5) 各材令ごとにセメントペースト供試体を自由水がまったく取り去られる程度に急激に厳しく乾燥させ、セメントの水和度と乾燥収縮との関係を試験した。この結果、従来から一般に認められている傾向のほかに、水和度が 20~35%（材令 12~20 時間）の範囲に乾燥収縮の極大ピークが存在することが明らかにされた。また、水和度の変化に伴う乾燥収縮の変化はセメント水和物の比表面積の変化と比較的良好な因果関係をもち、これらは混和剤の有無にかかわらず同様であった。

コンクリート構造物の温潤養生は一般には 5 日間程度行うが、これ以上の材令となったセメントペースト供試体を上記のように厳しく乾燥させた場合、十分に水和させたセメントペーストを湿度 50% R.H. で乾燥させた場合、材令 7 日のコンクリートを湿度 55% R.H. で乾燥させた場合などについて試験した結果、遅延剤および減水剤の添加は乾燥収縮を増大させる傾向にある因子であることが認められた。この理由の 1 つは、混和剤の添加によりセメントの水和が促進される影響である。また、ポリオール系の混和剤を用いた場合には、水和度が進む影響のほかにセメント水和物の比表面積が相当に増大する影響も加わり、乾燥収縮の増加がさらに大きくなることが示された。しかし、減水型遅延剤や減水剤を用いる場合にはコンクリートの単位セメントペースト量を少なくできるので、この分だけ乾燥収縮量が減少するのは当然である。

参考文献

- 1) Mielenz, R.C. : Use of Surface-Active Agents in

- Concrete, Proc. of the 5th Int. Symp. on Chem. of Cement, Tokyo, Vol. IV, pp. 1~29, 1968.
- 2) Okabe, J. and Others : Investigations on the Method of Test for Setting Time of Concrete Containing Water Reducing Admixture, Proc. of the 5th Int. Symp. on Chem. of Cement, Tokyo, Vol. IV, pp. 58 ~64, 1968.
 - 3) 山本泰彦：凝結遅延剤の分子構造ならびにセメントとの作用機構, セメント技術年報 XXVII, pp. 148~152, 1973.
 - 4) Bailey, R.B. : Discussion of the Paper by L.H. Tuthill and Others, ASTM STP No. 266, pp. 118~119, 1960.
 - 5) 鈴木節三・西 晴哉：糖類ならびにその他の有機物がセメントの水和におよぼす影響, セメント技術年報 XIII, pp. 160~170, 1959.
 - 6) Jefferry, P.G. : Chemical Methods of Rock Analysis, Pergamon Press, pp. 169~170, 1970.
 - 7) 藤木洋一：ある工事で発生したコンクリートの硬化不良現象, コンクリートジャーナル, Vol. 9, No. 12, pp. 12 ~17, 1971.
 - 8) たとえば, 岡田 清・西林新蔵：減水剤を用いたコンクリートの減水と強度に関する研究, 材料, 第 16 卷, 第 167 号, pp. 66~73, 1967.
 - 9) Kokubu, M. and M. Kobayashi : Influence of Various Air-Entraining Admixtures and Water-Reducing Admixtures on the Properties of Concrete, RILEM-AB-EM Int. Symp. on Admix. for Mortar and Concrete, Report III-IV/5, Brussels, pp. 77~96, 1967.
 - 10) 赤塚雄三ほか, 4名: コンクリート用減水剤の比較試験(第1報), 運輸省港湾技術研究所資料, No. 31, 1967.
 - 11) Verbeck, G.J. and R.H. Helmuth : Structures and Physical Properties of Cement Paste, Proc. of the 5th Int. Symp. on Chem. of Cement, Tokyo, Vol. III, pp. 1~32, 1968.
 - 12) Tremper, B. and D.L. Spellman : Shrinkage of Concrete-Comparison of Laboratory and Field Performance, Highway Research Record, Pub. 1067, No. 3, pp. 30~61, 1963.
 - 13) Wallace, G.B. and E.L. Ore : Structural and Lean Mass Concrete as Affected by Water-Reducing, Set-Retarding Agents, ASTM STP No. 266, pp. 38~94, 1960.
 - 14) Neville, A.M. : Hardened Concrete : Physical and Mechanical Aspects, ACI Monograph No. 6, pp. 119 ~141, 1971.
 - 15) Helmuth, R.A. and D.H. Turk : The Reversible and Irreversible Drying Shrinkage of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Paste, PCA Research Dept. Bulletin 215, 1967.
 - 16) Powers, T.C. : Physical Properties of Cement Paste, PCA Research Dept. Bulletin 154, 1960.
 - 17) Mills, R.H. : Effects of Sorbed Water on Dimensions, Compressive Strength and Swelling Pressure of Hardened Cement Paste, Highway Research Board, SR 90, pp. 84~111, 1966.
 - 18) Prior, M.E. and A.B. Adams : Introduction to Producers' Papers on Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures for Concrete, ASTM STP No. 266, pp. 171~179, 1960.
 - 19) Seligmann, P. and N.R. Greening : Studies of Early Hydration Reactions of Portland Cement by X-ray Diffraction, Highway Research Record, No. 62, pp. 80~105, 1964.
 - 20) たとえば, 西 晴哉ほか 2 名: オートクレーブ養生した高強度コンクリートとパイル, セメント コンクリート, No. 299, pp. 22~29, 1972.
 - 21) たとえば, 児玉和己, ほか 2 名: 高強度減水剤について(主として多環スルファン酸系減水剤について), 材料, 第 22 卷, 232 号, pp. 11~17, 1973.
 - 22) 町田富士夫, ほか 5 名: 高強度コンクリートを用いた PC 桁の設計施工(1), プレストレストコンクリート, Vol. 16, No. 4, pp. 30~36, 1974.
 - 23) 山本泰彦・大平孝次朗: コンクリートにおける高性能減水剤の有効な利用について, セメント技術年報 XXX, pp. 244~247, 1976.

(1976.9.20・受付)