100 ～ 150N/mm² 級超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の動向[†]

菅 俣 匠^{*} 太 田 晃^{**}

Trend of Superplasticizers for Ultra-High-Strength Concrete from 100 to 150N/mm²

by

Takumi SUGAMATA^{*} and Akira OHTA^{**}

Key words : Ultra-high-strength concrete, 150N/mm², Superplasticizer, Polycarboxylate-based, Particle dispersing effect

1 は じ め に

近年、高層鉄筋コンクリート造建物（以下、RC 造建物と称す）を中心として、設計基準強度（以下、Fc と称す）が 60N/mm² を超えるコンクリートの適用事例が増加している。¹⁾ なかでもここ数年は、Fc100N/mm² 以上のケースも多く見られるようになり、2004 年 10 月の時点における強度レベルとしては、130N/mm² までの施工実績が報告されている。²⁾

「高強度コンクリート」の適用範囲としては、日本建築学会の「建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事 2003」19 節では、設計基準強度が 36N/mm² を超え 60N/mm² 以下の範囲を念頭に置いて記述されている。一方、土木学会の「コンクリート標準示方書 施工編 2002 年制定」16 章では、設計基準強度 60 ～ 100N/mm² 程度までのコンクリートを対象としている。そこで本稿ではこれらのことも考慮して、100N/mm² を超える領域のコンクリートを超高強度コンクリートと呼称することとする。

このような超高強度コンクリートを実現可能としたのは、材料面から見た場合、粒度や組成を調整したセメントの開発や微粉末混和材の利用も挙げられるが、とりわけ、高性能 AE 減水剤の開発・改良の寄与が高いと言える。高性能 AE 減水剤の性能が飛躍的に向上したのは、1988 年から 5 年間に渡って実施された建設省総合技術開発プロジェクト「鉄筋コンクリート造建築物の超軽量・超高層化技術の開発」（以下、New RC 総プロと称す）での成果が大きいとされている。³⁾ New RC 総プロが終了した後にコンクリートの強度レベルは Fc60 ～ 100N/mm² クラスに達し、その都度、高性能 AE 減水剤の性能も各強度レベルに応じて改善されてきた。現在では Fc100 ～ 150N/mm² クラス、水結合材比で言えば 15% を下回る領域に対応したレベルまで開発・改良が進んでいる。

本稿では、Fc100 ～ 150N/mm² クラスに至った超高強度コンクリートの変遷を述べるとともに、該コンクリートの製造・施工に適した超高強度用高性能 AE 減水剤に

ついて概説する。なお、現在市販されている該混和剤の呼称は、メーカーによって高性能減水剤および高性能 AE 減水剤に分かれるが、ここでは高性能 AE 減水剤として統一した。また、本稿で取り扱う高強度・超高強度コンクリートは、生コンクリートプラントで製造され、建設工事現場で打ち込まれるコンクリートを主な対象とした。

2 超高強度コンクリート

2・1 高強度コンクリートの変遷

高強度コンクリートの変遷を図 1 に示す。1963 年の建築基準法の改正により建築物の高さ制限が撤廃され、高層の建築物が建設されるようになった。

建築物でコンクリートの高強度化のきっかけになったのは、1974 年に竣工した椎名町アパート（18 階建て）で、⁴⁾ この時初めて Fc30N/mm² のコンクリートが使用された。その後 80 年代前半までは Fc36N/mm² にとどまっているが、⁵⁾ この一因を化学混和剤の面から見ると、主として AE 減水剤が使用されていたためと考えることができる。AE 減水剤の有する分散性では、水セメント比が 30% を下回ると、現場打ちに必要なワーカビリティを有するコンクリートの製造は、ほとんど不可能に近かったものと思われる。これを可能にしたのが高性能 AE 減水剤の出現である。高性能 AE 減水剤は 1985 年頃から市販が開始され、その後前述の New RC 総プロで性能が飛躍的に向上した。

図 1 高強度コンクリートの変遷

[†] 原稿受理 平成 16 年 11 月 9 日 Received Nov. 9, 2004

^{*} 正 会 員 (株)エヌエムビー中央研究所 〒253-0071 茅ヶ崎市萩園, NMB Co. Ltd., Central Res. Labs., Hagizono, Chigasaki, 253-0071

^{**} (株)エヌエムビー中央研究所 〒253-0071 茅ヶ崎市萩園, NMB Co. Ltd., Central Res. Labs., Hagizono, Chigasaki, 253-0071

その後、高ビーライト系セメントの開発やシリカフェームなどの微粉末の使用もあって、強度面では 1992 年以降、Fc60N/mm² 以上のコンクリートの実施工が具体化した。表 I に 1992 年以降の各強度レベルの使用量の推移を示す。⁶⁾これによると、Fc60N/mm² では 1993 年に打込み量が増加し、同様に Fc80N/mm²、Fc100N/mm² ではそれぞれ 1994 年と 1998 年に顕著な増加が認められる。

超高層建物に超高強度コンクリートを適用する利点は、① 柱の断面を小さくすることによって建物の重量を低減し、構造計算上の地震加重を低く抑えられることと、② 構造物が揺れにくいことが挙げられる。⁷⁾超高層の構造物になるほど風による揺れが大きな問題となるが、鋼材のみで揺れにくい構造物を設計すると極めて不経済な場合が多く、居住性や経済性が重視される超高層の集合住宅では、RC 造のものが有利となる。従って、今後さらなる高層化や居住スペースの拡大のため、さらに Fc が増加することが予想され、実際に現時点で既に Fc150N/mm² 級までのコンクリートがいわゆる大臣認定を受けており、実施工への適用を待つ段階になっている。⁸⁾

2・2 建築基準法の性能規定化と JIS A 5308 の改正

建設省（現 国土交通省）は、1998 年 6 月に、建築基準法の制定後初めての根本的な改正を公布し、2000 年 6 月に性能規定部分の施行がなされた。建築基準法の性能規定とは、構造や防火等、建築基準法で要求されている各々の規制について、ある性能を満たせば自由に材料や構造方法を用いることができる、という考え方に基づくものである。そこで、その性能を担保するには、建築物を構成する材料の品質を確保する必要があるとの考えから、材料の規制、すなわち第 37 条の規定の見直しがなされた。⁹⁾

改正のポイントは、指定される建築材料が大幅に増え、実質的な材料に対する規制になったとともに、その規制対象が建物の構成材料レベルとなったことである。具体的には、旧法では「セメントの品質は建設大臣の指定する JIS に適合するものでなければならない」というセメントの品質を規定したものであったのが、JIS A 5308-1998 の規格に適合しないコンクリートについては、大臣の認定を受けなければ使用することができなくなった。大臣認定を取得するためには、指定性能評価機関で同法

第 37 条第二号の品質に関する技術的基準に適合していることを評価してもらい、その評価書とともに国土交通大臣に認定を申請することになる。

図 2 に平成 13 年 6 月から 14 年 2 月までに認定された強度の範囲を示す。⁹⁾ここで横軸はのべ件数で、全体で 246 件である。図 2 より、ほとんどの申請案件は 60N/mm² 以下であり、60N/mm² 超の場合はのべ件数で 32 件となっている。また、40N/mm² 前後の範囲の申請案件も数多く見受けられるが、これは建築用コンクリートの場合、普通コンクリートの設計基準強度上限は 36N/mm² とされているが、これに対して JASS 5 の規定により品質基準割り増しが 3N/mm²、気温補正值が最大 6N/mm² の合計 9N/mm² の割り増しを要求されるために、大臣認定が必要になったと考えられる。

一方、2003 年に JIS A 5308 が改正され、呼び強度として 50、55 および 60 の「高強度コンクリート」の規定が盛り込まれるとともに、普通コンクリートの呼び強度が 45 まで拡大された。

3 高性能 AE 減水剤の変遷

高強度のコンクリートを得ようとする場合、ポロシチーを減少させて結合材の強度を高めるための最も直接的な手段として、水セメント比を低減する方法が有効であり、Fc100N/mm² を超える場合、水結合材比は 20% を下回ることになる。一方、このような非常に強度の高いコンクリートが打ち込まれる部位は、鉄筋が密に配されている場合が多く、施工性の面から、コンクリートには高い流動性と低い粘性が要求される。これまでの Fc60 あるいは 80N/mm² クラス用として使用されてきた高性能 AE 減水剤をこのような低水結合材比のコンクリートに用いても、使用材料等の条件によっては、高スランプフローを有するコンクリートを造ることは可能である。しかしながら粘性が非常に高く、施工しにくいコンクリートになってしまう。今日の Fc100N/mm² 以上の強度クラスに対応した高性能 AE 減水剤は、水結合材比が 20% 以下の領域でも高い流動性の付与はもちろんのこと、粘性の低減化が図れるように設計されているが、これは、これまでの高性能 AE 減水剤の開発の中で得られたノウハウから生まれたものであり、分散のメカニズムや化学構造は明らかにされていないことが多いものの、基本的には従

表 I 高強度コンクリートの打設量推移⁶⁾

年度	強度レベル			合計 (m ³)
	60, 70N	80, 90N	100N以上	
1992	4268	0	110	4378
1993	26620	0	0	26620
1994	35610	27110	0	62720
1995	61228	2120	160	63508
1996	13065	0	0	13065
1997	76244	1675	70	77989
1998	44741	0	1065	45806
1999	55241	200	0	55441
2000	61294	6317	1260	68871
2001	79785	8170	5000	92955
2002	61890	3200	450	65540

図 2 認定されたコンクリートの強度と申請件数⁹⁾

(A) ポリアクリル酸塩 (Acrylate 1)

(B) (メタ)アクリル酸塩アクリルエステル系
(ポリカルボン酸エーテル系 (Acrylate 2))

(D) オレフィン-マレイン酸塩共重合体

(E) ベータナフタレンスルホン酸塩
ホルマリン縮合物 (BNS)

来のタイプの延長上にあるものと推察される。そこで、第3章ではまず高性能 AE 減水剤の変遷を、次に第4章では作用メカニズムについて触れ、第5章において現在市販されている Fc100N/mm² を超える超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の紹介およびその性能について述べる。

高性能 AE 減水剤は、空気連行性がある AE 減水剤よりも高い減水性能と良好なスランプ保持性能を併せ持つ剤である。1970 年代において、ポンプ工法による施工の合理化および良質な骨材の枯渇に起因する単位水量の増加対策等から流動化剤が広く使用された。流動化剤は、工事現場に到着した生コンクリートに添加し、所要の値にスランプを増大（調整）してもコンクリートの硬化性状に悪影響を及ぼさない等の特長を有することから急速に普及した。しかし、流動化に伴う騒音や流動化後の品質管理の煩雑さ等が問題点として指摘され、これらの問題を解決できる高性能 AE 減水剤が開発された。高性能 AE 減水剤は 1985 年に反応性高分子を用いたナフタレン系のもの¹⁰⁾が開発され、順次、ポリカルボン酸系¹¹⁾メラミン系¹²⁾およびアミノスルホン酸系のもの¹³⁾も開発・市販されている。これによって、それまでは流動化剤を工事現場で添加することで単位水量の低減や施工性の改善等の対策が施されていたが、高性能 AE 減水剤が開発されたことにより、低水セメント比であっても、所要のス

(C) アクリル酸部分架橋ポリマー (Acrylate 3)

(F) 芳香族アミノスルホン酸ポリマー

(G) メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物

図3 各種高性能 AE 減水剤の主成分の推定化学構造¹⁴⁾

ランプを保持できるコンクリートが生コンクリートプラントで製造できるようになった。

これまでに高性能 AE 減水剤は多数市販されているが、主成分別に分類すると、ポリカルボン酸系、ナフタレン系、アミノスルホン酸系およびメラミン系に大別される。図3 (A)~(G)に代表的な各高性能 AE 減水剤の主成分の推定化学構造式を示す。¹⁴⁾

また、図4は高性能 AE 減水剤の製品数を主成分別に示したものである。¹⁵⁾これを見ると、1990 年当初はナフタレン系のものが最も製品数が多いが、1995 年頃からはポリカルボン酸系がナフタレン系に取って代わって最も多くなり、2004 年では全体の 8 割以上を占めるようになった。また製品数も 1998 年の 62 品目をピークに年々減少傾向にあり、ポリカルボン酸系のものを中心とした集約化が図られていることが伺える。この主要因としては、

図4 高性能 AE 減水剤の製品数の推移¹⁵⁾

ナフタレン系やメラミン系の高性能 AE 減水剤に比べて、ポリカルボン酸系は所要のスランプを得る添加量が少なく、かつ分子構造も容易に変えやすく、その結果、減水性やスランプ保持性がさらに改善可能になることが挙げられる。

4 粒子の分散・凝集に及ぼす作用

4.1 DLVO 理論

分散・凝集に関する最初の理論は、20 世紀の中頃に旧ソ連の Derjaguin と Landau, オランダの Verwey と Overbeek がそれぞれ独自に同じ内容のものを発表したのが始まりであり、彼らの頭文字を取って DLVO 理論と呼ばれている。^{16), 17)} DLVO 理論は、分散粒子の安定性は粒子間に働く van der Waals' 引力と静電反発力 (斥力) の作用のみによって決定し、粒子間に働く全ポテンシャルエネルギー V_T は、van der Waals' 引力ポテンシャルエネルギー V_A と静電反発力ポテンシャルエネルギー V_R の和で表されるとしている。 V_A と V_R はいずれも粒子間距離によって変化するの、分散粒子の安定状況は V_A と V_R を粒子間距離の関数として表し、その和 V_T の粒子間距離による変化を図 5 に示すようなポテンシャルエネルギー曲線で表すことで、分散・凝集の判断が可能となる。

すなわち、粒子間距離が短くなるに従って斥力と引力は増加するが、それらの増加は一様ではないので、それらの和である V_T は、図 5 中の実線で示したような極大値 (V_{max})、一次極小および二次極小を持つようなポテンシャルエネルギー曲線を取る。粒子が接近して凝集するためには V_{max} を越えなくてはならないことから、 V_{max} が大きな値であるほど凝集しにくいことを示す。一般には、 V_{max} が $15kT$ (k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) 以上であれば分散は安定であるとされている。

この曲線の意味を粒子の分散・凝集構造で示すと次のようである。¹⁸⁾ すなわち、粒子表面近傍に発生する一次極小は、図 6 に示すような数個の粒子が集まった一次凝集体を形成する。¹⁵⁾ 一次凝集体は強固な凝集で、容易に再分散することができない不可逆的な凝集である。一方、一次

図5 粒子間のポテンシャルエネルギー曲線^{16), 17)} 図6 第1種凝集並びに第2種凝集の関係図¹⁹⁾

凝集体同士においても二次凝集と称する軟弱な凝集構造を生じ、これが二次極小の点に位置するとされている。二次凝集は一次凝集よりも結びつきが緩やかである可逆的な凝集であり、かく拌等で容易に再分散が可能である。

V_{max} はゼータ電位に強く依存し、ゼータ電位の大きさに比例する。セメント粒子の場合で考えると、高性能 AE 減水剤の吸着量とともにゼータ電位が増大し、逆にセメントペーストの粘度が低下することが、静電反発力の作用を明確にしている。²⁰⁾ ポテンシャルの極大値の大きさは塩濃度に強く依存するため、塩濃度を上げていくとポテンシャルの極大値が徐々に低くなり、ついに凝集するようになる。セメントペースト液相中のイオン強度は低水セメント比ほど大きくなることから、高強度コンクリートのような低水結合材比のコンクリートではゼータ電位の絶対値が低下して、流動性が低下しやすいとされている。²¹⁾

4.2 立体障害安定化理論

分散の安定化には、全ポテンシャルエネルギー曲線の形から 2 つの方法が考えられる。1 つは V_{max} を大きくすることであり、もう 1 つは粒子同士が van der Waals' 引力圏内にまで近づかないようにすることである。前者は

4・1節で述べたような電気二重層の重なり合いによる静電反発力を大きくすることによって達成でき、後者はポリマーの吸着層の立体障害効果によって実現することが可能である。後者は、静電反発力だけでは説明のつかない分散現象として1960年頃から理論の構築が活発に行われ、現在では次の2つの理論に大別することができる。すなわち、1つは高分子溶液論的立場から導かれたFischerに端を発する浸透圧斥力理論であり、他方は統計力学的立場から導かれた理論で、Machorに端を発するエントロピー斥力理論である。

セメント・コンクリートの分野でも、高分散が可能な高いゼータ電位を有するナフタレン系やメラミン系に対して、ポリカルボン酸系は前者の分散剤と同等以上の高い分散性を有するにもかかわらずゼータ電位が非常に小さく、上述のDLVO理論では説明の付かないことが示されている。^{22)~24)}

浸透圧斥力理論およびエントロピー斥力理論を実際にセメント添加した高性能AE減水剤の場合で解釈すると、高性能AE減水剤の吸着した粒子同士が近づき、グラフト鎖同士が互いに接触すると、粒子間的高性能AE減水剤の濃度が高くなったり、グラフト鎖の構造がひずんだりする。前者はバルク濃度と粒子間的高性能AE減水剤の濃度を均一にするため、接触部分に水の進入を促して浸透圧効果による反発力を生み出す。これを混合効果とよんでいる。また後者は、ひずんだ構造を元に戻そうとするため、エントロピー反発と呼ばれる反発力が発生する。これを弾性効果とよんでおり、これら両者の作用によって粒子の分散が可能となる。²⁵⁾

坂井らが示したNapperの立体障害効果の計算式を以下に示す。²³⁾

$$V = 2\pi N_A \omega^2 (V_2^2/V_1) (1/2 - X_1) a S k T \\ + 2\pi L v a k T (2/3 - \delta/2 - \delta^3/6 + \delta \ln \delta) \quad (1)$$

式(1)のうち、第1項が混合効果で、第2項が弾性効果である。第1項中の ω は高性能AE減水剤の単位面積当たりの吸着量であり、混合効果は吸着量の2乗に比例する。第2項中の L は高性能AE減水剤の吸着膜厚であり、弾性効果は吸着膜厚の関数で表せる。同一配合で高性能AE減水剤の添加量を増加させると、吸着量とともに流動性も増加することが立体障害効果の説明をより明確にしている。

また、実際のセメントペースト等に吸着している高性能AE減水剤から吸着膜厚を直接測定することは困難であるが、溶液中における分子の広がり、粒子に吸着した時の吸着膜厚に影響を及ぼすものと考えられる。田所によれば、溶液中の分子の広がり、高分子が溶媒中にどの程度良く溶けるかに大きく関係する。分子が良好に溶けるほど、鎖状部分同士の接触が減少して水分子との接触が増大することから、溶液中では鎖状分子が水との接触をできるだけ多くしようとして、分子は広がった形態を取るようになる。²⁶⁾従って、田所の考えをもとにセメントでの場合をイメージすると、図7に示す様に、分子

図7 吸着膜厚の差に関する模式図

がより広がっている方が吸着膜厚は大きくて、エントロピー反発力も増大するため、立体障害効果が向上すると考えられる。

4・3 デプレッション (depletion) 理論

上述したように、DLVO理論や立体障害安定化理論は、ポリマーが粒子表面に吸着することによって反発力が発生し、分散安定性が得られるとしているが、最近では、ポリマーが粒子表面に吸着することなく、フリーの状態分散安定化が図れることが知られてきた。Napperらはdepletion stabilizationと称し、この機構を説明するための理論を提唱している。²⁷⁾最近ではセメント・コンクリートの分野でもこの考え方が注目されている。

デプレッション分散効果は、粒子同士が近づくと、その間に存在する未吸着の高性能AE減水剤が粒子間の外（バルク中）に排除され、粒子間とバルク中に生じた濃度差を均一にするために粒子間に斥力が発生する現象であるとされている。²⁸⁾坂井らは粒子表面に高分子がまったく吸着していない状態で、その外側にフリーの状態で高分子が存在している場合のデプレッション効果に関して、ユーライト粒子間のポテンシャルの計算を行った結果、²³⁾分散にはほとんど関与していないと結論づけている。ただし、高分子が吸着した状態の外側に残存している場合のデプレッション効果に関しては今後の検討としており、理論的にはまだ十分に確立されてはいない。しかしながら、セメント・コンクリートの分野でも実際の現象論として、ナフタレン系の高性能AE減水剤を添加したセメントペーストの流動性の温度依存性が、セメントに未吸着のポリマーによるデプレッション効果で生じているとの報告があり、その存在も提示されている。²⁹⁾

4・4 粉体粒子表面への高性能AE減水剤の吸着形態

高性能AE減水剤は界面活性剤の一種であり、界面活性剤の無機微粒子、例えばセメント粒子などへの吸着形態は、図8に示すように分類されている。³⁰⁾界面活性剤の種類により吸着形態が異なるため、上述したように、吸着形態の相違によって粉体粒子の分散度合いに大きく影響を及ぼすと考えられている。

ナフタレン系およびメラミン系は剛直な棒状分子と考えられ、図8(f)のような吸着形態をとると考えられている。³¹⁾ポリカルボン酸系は、図8(h)のような橢円あるいは側鎖状といわれている形態で吸着していると考えられている。³²⁾その他、オレフィンマレイン酸共重合体は図8(a)のようなループ状の吸着形態を取ると考えられている。また、反応性高分子や活性持続ポリマーはセメントのアルカリと反応、あるいは活性化して分散成分に変化した

図8 高分子類の様々な吸着形態³⁰⁾

後は、オレフィン・マレイン酸共重合体系と同様のループ状の吸着形態を取ると言われている。³²⁾ アミノスルホン酸系は図8(a, g)のような両者の吸着形態の組合せを取って、分散効果が発揮されていると考えられている。^{33)~35)}

4・5 粉体粒子に対する高性能 AE 減水剤の分散作用

前項では粉体の分散・凝集に及ぼす粒子間相互作用の影響に関する一般論や、セメント・コンクリートにおける粒子間相互作用の既往の研究報告について述べた。ここでは、これらの理論を踏まえて進められた、高性能 AE 減水剤の分散作用に関する既往の研究結果のうち、ポリカルボン酸系のものに関して報告する。

ポリカルボン酸系は、すでに図3(A)~(D)に示したように、主鎖部分の違いによってアクリル酸系、メタクリル酸系およびマレイン酸系等に区分される多種多様の化合物の総称であり、その化学構造によって効果は異なる。図9は、図3(B)に示したアクリル（メタクリル）酸エステル共重合体のモデル図を示したものである。ポリマー

図9 ポリカルボン酸ポリマーの分子構造とモデル図

が水に溶けるとカルボキシル基の解離によってアニオン（陰イオン）の部分が現れ、セメント粒子表面の陽イオンと結合してセメント粒子表面に負の電荷を与える。内川は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤溶液に浸漬したクリンカー研磨表面のカルシウムと該剤との結合エネルギーを ESCA により測定した結果、カルシウム原子と該剤中のカルボキシル基あるいは水酸基がキレート化合物を形成し、カルシウム錯体として存在していることを示している。³⁶⁾ 一方、側鎖のエチレンオキシドは液相中に向かって広がっていると考えられており、上述した浸透圧効果およびエントロピー効果で表せる立体障害反発力でセメントの凝集を抑制することができる。

ポリカルボン酸ポリマーは、他の主成分のものに比べて化学構造を容易に変えやすい。具体的に言えば、図9中の酸とエステルの部分の比率の変更や新たなポリマーの導入およびこれらによる分子量の変化等である。また、このような化学構造の変化によってセメントに対する作用が異なることが、ポリカルボン酸ポリマーの開発当初から検討されてきた。ポリマーの研究経緯としては、図9中の主鎖部分に関する検討から、その後側鎖部分であるポリエチレングリコール等を主鎖部分とグラフト反応させた、いわゆる櫛形ポリマーの検討へと移行している。

田原は、分散機能を持つポリカルボン酸塩オリゴマーの合成と応用に関して研究し、主鎖部分である直鎖形ポリマー（図3(A)類似）の分子量と分散性の関係について報告している。³²⁾ 太田らも同様にポリアクリル酸ナトリウムおよびポリアクリルアミド部分加水分解物の分子量と分散性の関係について検討を行っており、いずれの場合も分子量 5000 ~ 10000 のポリマーが最も分散性の高いことを示している。³⁷⁾

エチレンオキシドの側鎖を有する櫛形ポリマーに関する検討では、坂井²³⁾や吉岡²⁴⁾らが Napper らの提唱した分散理論に基づいて立体障害効果のポテンシャルエネルギーを計算し、側鎖が長いほど立体障害効果は大きくなると報告している。櫛形ポリマーは酸とエステルの比率すなわち図9中の係数 n と m の比を変えることで特性が異なってくる。酸の比率が高いとカルボキシル基の量が多いためセメントに吸着しやすく、より少ない添加量で高分散性が得られる。逆にエステルの比率が高いと側鎖の量が多いことから相対的にカルボキシル基の量が少なくなると吸着し難く、液相中に残存している量が多い。よって、酸の比率が多いものと比べれば同一添加量における分散性は劣ることになる。ただし、この残存しているポリマーが時間の経過とともに徐々にセメントに吸着していくことになり、結果として、分散保持性が高くなるというのがポリカルボン酸ポリマーの化学構造の影響の概要である。

5 Fc100N/mm² 以上の強度クラスに対応した高性能 AE 減水剤

これまでに述べてきたようなポリカルボン酸ポリマーの化学構造を種々変更させることで、コンクリート用化学混和剤協会に加盟する各社は、Fc100N/mm² を超える強

度クラスのコンクリートでも製造・施工が可能な高性能 AE 減水剤を開発している。各社の超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤を表Ⅱに示す。¹⁵⁾ Fc100N/mm² クラスを超える領域には、ナフタレン系やメラミン系の静電反発力によって粒子を分散させるタイプのものは見当たらない。これは、図 5 に示したポテンシャル曲線の極大値の大きさは塩濃度に強く依存し、塩濃度を上げていくとポテンシャルの極大値が徐々に低くなり、ついに凝集してしまうことに起因する。コンクリート液相中のイオン強度は、低水セメント比ほど大きくなることから、超高強度の領域ではゼータ電位の絶対値が低下し、高スランプフローの付与や低粘性化を図ることが困難なためである。

5・1 超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の性能

ここでは、ポリカルボン酸系の超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤をコンクリートに用いた場合の性能を、従来の Fc60 ~ 100N/mm² の強度領域で使用されていた高性能 AE 減水剤の場合と比較した結果の一例を紹介する。³⁸⁾

コンクリートの調合は表Ⅲに示す通り、単位水量 150 kg/m³、単位粗骨材量 861kg/m³、設定空気量 2.0% を一定として、水セメント比（以下、W/C と称す）で 25, 22, 20, 18, 16, 14% を取り上げた。高性能 AE 減水剤 SPC は Fc60 ~ 100N/mm² の強度領域で使用されていたタイプで（以下、汎用品 SPC と称す）、図 3 (B) に示した化学構造を持つ。また、超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤 SPN（以下、超高強度用 SPN と称す）は、水結合材比が 20% 以下でも汎用品 SPC よりもさらにコンク

リートに高スランプフローの付与と粘性低減が可能となるよう、新たなポリマーを導入したものである。セメントはプレミックスタイプのシリカフェュームセメントを使用した。

W/C と混和剤添加量の関係を図 10 に示す。W/C = 25% では所要のスランプフローを得る添加量に差は認められないが、それ以下の W/C では超高強度用 SPN の方が少なく、かつ、W/C の低下に伴って添加量の差が大きくなる傾向にある。

スランプフローの経時変化のうち W/C = 18% の結果を図 11 に示す。いずれの混和剤も目標とするスランプフローの範囲を 90 分間にわたって満足しているが、汎用品 SPC が練上りから 30 分後にやや増加した後、緩やかに低下する傾向を示すのに対して、超高強度用 SPN は練上り後 90 分まで安定したスランプフローの経時変化を示している。

図 12 に W/C と粘性の指標として測定した 50cm スランプフロー到達時間（以下、T50 と称す）の関係を示す。W/C = 25% ~ 20% では混和剤間で粘性に大きな差は認められないが、W/C = 18% 以下では超高強度用 SPN の方が T50 は小さくて粘性が低く、さらにその差は W/C の低下に伴い大きくなる傾向にあった。また、T50 の経時変化に関しても、図 13 に示すように、汎用品 SPC に比べて各経過時間の T50 が小さく、かつ、0 分に対する T50 の増加率も小さい。W/C = 20% 以下のコンクリートを用いて施工する際に重要なことは、いかにコンクリートの粘性を低減するかであると考えられ、超高強度用 SPN は粘

表Ⅱ 現在市販されている超高強度用高性能 AE 減水剤

会社名	商品名	主成分	使用量 (Cwt%)
株式会社エムビー 株式会社ポリス物産	レオビルト SP8HU	ポリカルボン酸エーテル系化合物	1.0~5.0
花王株式会社 山本化学株式会社	マイティ 3000TH-2	ポリカルボン酸系特殊高分子界面活性剤	1.0~5.0
グレース ケミカルズ株式会社	ダーレックス スーパー1000N	ポリカルボン酸系化合物	0.5~6.0
竹本油脂株式会社	チューボール SSP-104	ポリカルボン酸系グラフトポリマーを主成分とする アニオン型高分子界面活性剤	1.0~6.0
日本シーカ株式会社	シーカメント 1200N	ポリカルボン酸系化合物	1.5~5.0
日本製紙ケミカル株式会社 藤沢薬品工業株式会社 株式会社フローリック	フローリック SF500U	ポリカルボン酸系化合物	0.5~3.0

表Ⅲ コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			
		W	C	S	G
25.0	48.8	150	600	797	861
22.0	46.6		682	729	
20.0	44.6		750	672	
18.0	41.9		833	603	
16.0	38.2		938	516	
14.0	32.6		1071	404	

細骨材：川砂

粗骨材：砂岩碎石

図 10 混和剤添加量の比較³⁸⁾

図 11 スランプフローの経時変化³⁸⁾

図12 コンクリートの粘性の比較³⁸⁾ 図13 T50の経時変化³⁸⁾

性低減効果を練上り時のみならず、時間が経過しても保持できる特長を有していると判断される。

5・2 超高強度コンクリートの硬化性状

図14に低熱ポルトランドセメントにシリカフュームを内割りで10%置換した結合材を用いた、水結合材比（以下、W/Bと称す）12%～22%の材齢1年までの標準養生と材齢56日までの簡易断熱養生の圧縮強度試験結果を示す。³⁹⁾簡易断熱養生では材齢7日の時点から水結合材比が小さいほど圧縮強度は高いが、標準養生では材齢1年の時点で18%が最大で、それよりW/Bが小さい領域では、15%、12%の順に低くなる傾向にある。ただし、標準養生でも材齢2年になると図15に示すように、水結合材比が小さいほど圧縮強度が高くなっている。このことから、シリカフュームを混和したW/B = 18%以下の

領域における水結合材比と水和反応速度の関係を考察すると、W/Bが小さくなるに従い、理論上セメントの完全水和に必要な水結合材比を徐々に下回り、その結果として水和に必要な水量が徐々に不足してくる。このため、標準養生では水結合材比に応じたポテンシャルの強度を発揮するまでに時間を要することになると推測される。ところが、簡易断熱養生の結果を考慮すると、W/B = 15%以下の標準養生では水和に必要な水が不足した状態であっても、簡易断熱養生のような材齢初期に高温履歴を受ける場合には水和反応が高まり、材齢初期から水結合材比に応じたポテンシャルの強度が発揮されるものと考えられた。この要因に関して、硬化体組織やシリカフューム反応率としての水酸化カルシウム生成量の分析から検討した報告もある。⁴⁰⁾

最近報告された同様の研究では、百瀬らがW/B = 12%までの強度発現性に関して検討を行っており、材齢91日の標準養生による圧縮強度は170～190N/mm²程度が得られ、W/B = 14%で最大値が得られるという結果⁴¹⁾や、陣内らの標準養生と材齢初期に高温履歴を受ける構造体コンクリートの強度発現性の傾向が、従来の60～80N/mm²程度の強度領域とは逆の傾向になる⁴²⁾等の報告が挙げられる。

材齢1年までの自己収縮の測定結果を図16に示す。W/Bの低下に伴って自己収縮ひずみは増大し、12%では約900μになった。Kojimaらも、普通ポルトランドセメントにシリカフュームを7.5%置換したW/B20%のコンクリートの自己収縮ひずみは、材齢1年で約800μになると報告している。⁴³⁾このように、超高強度コンクリートでは自己収縮ひずみの大きさが問題になる可能性があり、膨張剤や収縮低減剤の利用で緩和させる方法も検討されている。⁴⁴⁾

ただし、実構造物ではせん断補強筋などが配置されることになり、実際にせん断補強筋の影響を検証した報告では、該補強筋の配置によってコンクリートのせん断抵抗は大きくなり、高強度化の場合でも低下する傾向は必ずしも認められないとしている。⁴⁵⁾従って、超高強度コンクリートの自己収縮ひずみは大きいものの、実構造物での影響度合いを照査することが重要と考える。

図14 養生方法による強度発現性の比較³⁹⁾

図 15 材齢 2 年までの標準養生の圧縮強度

図 16 自己収縮ひずみ

6 お わ り に

現状の技術として実現可能な $100 \sim 150 \text{ N/mm}^2$ クラスのコンクリートの動向とあわせて、超高強度用高性能 AE 減水剤の現況について報告した。最近、首都圏では都市開発が活発である。都市の防災性向上の面からも建物の高層化は必要であり、超高層 RC 造の建設はこれからも進み、超高強度コンクリートのニーズも十分に高いと思われる。現時点では超高強度用混和剤の性能やその作用についての報告が少なく、十分に紹介することはできなかったが、本文で示したこれまでの高性能 AE 減水剤の作用や効果に関する知見とさらなる発想によって、今後も高性能 AE 減水剤の性能はさらに向上するものと思われる。

なお、本文では建設工事現場で打ち込まれるコンクリートを超高強度コンクリートの対象としたが、この他に RPC (Reactive Powder Concrete 反応性粉体コンクリート) と称される、セメント系材料に金属繊維を混入し、高靱性で、かつ 200 N/mm^2 クラスの超高強度を有する複合材料も実構造物に利用され始めており、⁴⁶⁾土木学会では設計・施工指針 (案) も検討された。⁴⁷⁾今後、さらなる強度アップを考慮すると、RPC に対しても有効な高性能 AE 減水剤の開発が必要と考えられる。

最後に、本稿を執筆するにあたり、多くの文献を引用させていただいた。ここに深謝致します。

参 考 文 献

- 1) 児玉好正, 月刊生コンクリート, **19**, No.4, 59 (1999).
- 2) 黒岩秀介, 渡邊悟士, 寺内理恵子, 河合邦彦, コンクリートテクノ, **23**, No.6, 9 (2004).
- 3) 建設省総合技術開発プロジェクト: New RC 研究開発概要報告書, 平成 4 年度.
- 4) 大石治夫, 金子 宏, 岡本公夫, コンクリート工学, **13**, No.4, 14 (1975).
- 5) 二階 盛, 大西宏平, 山本光政, 金子 宏, コンクリート工学, **18**, No.10, 34 (1980).
- 6) セメント新聞, 高強度コンクリート特集, 11 月 26 日付け (2001).
- 7) 中根 淳, コンクリート工学, **40**, No.1, 58 (2001).
- 8) 早川光敬, 陣内 浩, コンクリートテクノ, **22**, No.4, 27 (2003).
- 9) 大久保孝昭, 長谷川拓哉, セメント・コンクリート, No.676, 8 (2003).
- 10) 藤生 明, 田中秀輝, 飯塚正則, セメント技術年報, **39**, 81 (1985).
- 11) 古沢孝男, 西条 修, 原田健二, 土谷 正, エヌエムピー研究所報, No.9, 12 (1992).
- 12) 例えば, コンクリート用化学混和剤協会資料 (1994).
- 13) 竹内 徹, 八木秀夫, 西田光昭, 橋爪 進, コンクリート工学年次論文集, **7**, 225 (1985).
- 14) 守屋慶隆, 太田 晃, 材料, **43**, 919 (1994).
- 15) コンクリート用化学混和剤協会資料を集計.
- 16) B. V. Derjaguin and L. Landau, Acta Physicochim, (USSR) **14**, 633 (1941).
- 17) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids" (1948) Elsevier, Amsterdam.
- 18) 中江利昭, フジテクノシステム, 178 (2001).
- 19) 梅屋 薫, セラミックス, **28**, 1115 (1993).
- 20) 飯塚正則, 水沼達也, 福島正一, GBRC, **58**, 21 (1990).
- 21) 名和豊春, コンクリート工学, **34**, No.12, 16 (1996).
- 22) 田中義夫, 太田 晃, エヌエムピー研究所報, No.9, 5 (1992).
- 23) 坂井悦郎, 大門正機, セメント・コンクリート, No.595, 13 (1996).
- 24) 吉岡一弘, 坂井悦郎, 大門正機, 北原文雄, コンクリート工学年次論文報告集, **16**, No.1, 355 (1994).
- 25) 辻井 薫, "現代界面コロイド化学の基礎, 講義と測定マニュアル", p.35 (1997) 日本化学会.
- 26) 牧 廣, "高分子の本質 基礎化学編", 第 9 章 (1971) 地人書館.
- 27) D. H. Napper, "Polymeric Stabilization" (1948) Academic Press, London.
- 28) 古澤邦夫, 高分子, **40**, 786 (1991).
- 29) 名和豊春, 大久保正弘, 江口 仁, セメント・コンクリート論文集, No.45, 110 (1991).
- 30) 高橋 彰, 経営開発センター, 47 (1986).
- 31) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日本化学会誌, No.2, 208 (1977).

- 32) 田原秀行, 日本油化学協会関西支部, 油技術講座, **32**, 69 (1988).
- 33) 高橋 彰, 高分子学会東海シンポジウム (1990).
- 34) 高橋 彰, 新素材プロセス総合技術 R & D プランニング (1987).
- 35) 村上謙一, 経営開発センター, 47 (1986).
- 36) 内川 浩, 秩父小野田研究報告, 129, 3 (1995).
- 37) 太田 晃, 古沢孝男, 土谷 正, セメント・コンクリート論文集, No.47, 220 (1993).
- 38) 菅俣 匠, 杉山知巳, 梅沢健一, 岡沢 智, コンクリート工学年次論文集, **24**, No.1, 927 (2002).
- 39) 菅俣 匠, 杉山知巳, 梅沢健一, 岡沢 智, エヌエムビー研究所報, No.14, 17 (2002).
- 40) 菅俣 匠, 杉山知巳, 梅沢健一, 岡沢 智, コンクリート工学年次論文集, **26**, No.1, 1287 (2004).
- 41) 百瀬晴基, 桜本文敏, 柳田克巳, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸), 805 (2002).
- 42) 陣内 浩, 早川光敬, 黒岩秀介, セメント・コンクリート, No.678, 10 (2003).
- 43) T. Kojima, N. Takagi and S. Horikawa, Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 719 (2001).
- 44) 都築正則, 一瀬賢一, 神代泰造, 川口 徹, コンクリート工学年次論文集, **26**, No.1, 1299 (2004).
- 45) 日本コンクリート工学協会, コンクリートの自己収縮研究委員会報告書 (2002).
- 46) 下山善秀, 武者浩透, 中村 裕, セメント・コンクリート, No.671, 36 (2003).
- 47) “コンクリートライブラリー 113 号 超高強度繊維補強コンクリートの設計・施工指針 (案)” (2004) 土木学会.