

論文 異なる超吸水性ポリマーを用いたコンクリートのスケーリング抵抗性の比較

草山 翔平*¹・五十嵐 心一*²

要旨：製造方法および吸水能の異なる複数の超吸水性ポリマー（SAP）を混入したコンクリートのスケーリング試験を行い，SAP の諸物性がコンクリートのスケーリング抵抗性に与える影響について評価した。その結果，SAP の混入はコンクリートのスケーリング抵抗性を改善し，残存界面活性剤が付着している SAP を用いた場合は，これによる連行空気によってスケーリング抵抗性をさらに大きく改善させることが示された。また，小さな粒径の SAP を用いることにより，セメントペーストマトリックス中の液相の粘性を大きくしブリーディングが抑制され，結果としてスケーリング量が低減されることが示唆された。

キーワード：超吸水性ポリマー，スケーリング，ブリーディング

1. 序論

近年コンクリートの混和材料として超吸水性ポリマー（SAP: Superabsorbent polymers）が注目を集めている。SAP は自重の数十倍から数百倍ほどの吸水能を有し，主に化成品業界において研究開発が進められてきた高分子ゲルである。既に，高強度を有する低水セメント比コンクリートにおける自己収縮を低減するための内部養生材としての有用性が示されているが¹⁾，欧米を中心に依然として活発に研究が進められている新しい混和材である。

SAP はその製造時において，要求された粒度分布を満たすようにある程度調節して製造することが可能であり，練り混ぜ中のフレッシュコンクリートにおいても，安定した SAP 粒子の形状を保ちながらセメントペーストマトリックス中に分散することができる。このため，これらの特性を利用した SAP の新たな展開が模索されている。例えば，練混ぜ時のコンクリート中において，SAP は周囲の水分を素早く吸収膨張することにより，セメントペーストマトリックス中の水量を減少させることが可能である。この特徴を生かし，吹き付けモルタルでのレオロジー調整剤としての有用性が検討されている²⁾。また，硬化コンクリート中に存在する SAP 粒子は，内部水を放出した後に SAP 残存空隙としてエントレインドエアと同等の働きをすることが期待されている。よって，SAP をコンクリート中に混入することは，球状の SAP 残存空隙をコンクリート中に均一に分散させることになり，凍結融解抵抗性が改善されと考えられている。さらに，SAP の混入はコンクリートのスケーリング抵抗性の改善にも効果的であることもいわれているが³⁾，SAP の混入がスケーリング抵抗性に与える効果について検討した例は多くはなく，その改善機構は未だ明らかではない。

例えば，Valenza ら⁴⁾は，塩分存在下でのスケーリングは，セメントペーストマトリックス中への空気連行により改善されると述べており，SAP が吸水した水を早期に吐出した後に連行空気として機能させることができれば，連行された空気によりスケーリング抵抗性が改善されることも考えられる。一方，Laustsen ら³⁾によると，SAP 粒子が気泡として機能すること以外に，SAP に付着していた界面活性剤が空気連行効果を持ち，コンクリート中に空気を連行することによってスケーリング抵抗性を改善させるようである。さらに，Reinhardt ら⁵⁾も SAP の混入がスケーリングに及ぼす影響を検討して，粒径が大きい SAP を混入した方がスケーリング抵抗性の改善効果は大きいと報告している。以上のことから，粒径および形状，界面活性剤の有無など SAP の様々な特性がコンクリートのスケーリング抵抗性に影響を及ぼしうるが，その改善メカニズムに関しては SAP が残存空隙として機能するのか，SAP が気泡を連行するのかという基本的な点にも大きな考え方の相違がある。さらに，SAP を凍結融解抵抗性の改善策として用いるという見地とは別に，SAP を混入したコンクリートの基礎的物性の一つとして凍結融解抵抗性を明らかにするという点も重大な意義を有する。例えば，RILEM TC - SAP では，この立場からの比較的水セメント比が高いコンクリートの共通試験 (Round Robin Tests) が進行中でもあり，結局，SAP のコンクリートへの適用においては種々の特性についてさらなる基礎的知見の蓄積が必要な段階にあるといえる。

本研究は，粒子の形状寸法や界面活性剤の有無などが異なる SAP を使用したコンクリートの表面のスケーリング抵抗性について実験的に検討し，SAP の諸物性がスケーリング抵抗性に与える影響について明らかとすることを目的とする。

*1 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学系 教授 博(工) (正会員)

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント(密度:3.15 g/cm³,比表面積:3310cm²/g)を使用した。骨材には珪砂(密度:2.60g/cm³,吸水率:2.07%), 砕石(密度:2.60g/cm³,吸水率:2.03%)および川砂利(密度:2.58g/cm³,吸水率:1.98%)の粒度分布を調整したものを用いた。使用した4種類のSAPの製造方法および粒径,形状,吸水能を表-1に示す。図-1に使用したSAPの形状を示す。また,図-2に吸水前のSAP粒子の円相当径に基づく粒度分布を示す。練り混ぜ中にSAPが完全に吸水し,コンクリート中のマトリックスの水セメント比を0.5から0.45に低減するとして配合を決定した。表-2に作製したコンクリートの配合を示す。なお,これらのコンクリートの配合は前述のRILEM TC225-SAP第2回共通試験配合を参考に決定した。150×150×75mmの型枠にコンクリートを打設し,打設後24時間にて脱型し,材齢14日まで水中養生(温度:20℃±1℃)を行った。その後水中から取り出し,材齢28日まで気中養生(温度:20℃±1℃,湿度:60%±5%)を行った。ASTM C 672に準じて試験面以外からの劣化を防ぐため供試体側面をエポキシ樹脂で被膜した。さらに周囲を厚さ4mmのプラスチック板で覆い,試験面の上に深さ6mm程度で湛水できるような貯水槽を設けた。(図-3)

2.2 空気量測定

JIS A 1128に従い空気量試験を行った。

2.3 ブリーディング試験

JIS A 1123に準拠し,直径100mm×高さ200mmの円柱型枠に練り混ぜ直後のコンクリートを打設して表面をならした後,ブリーディングが認められなくなるまで継続

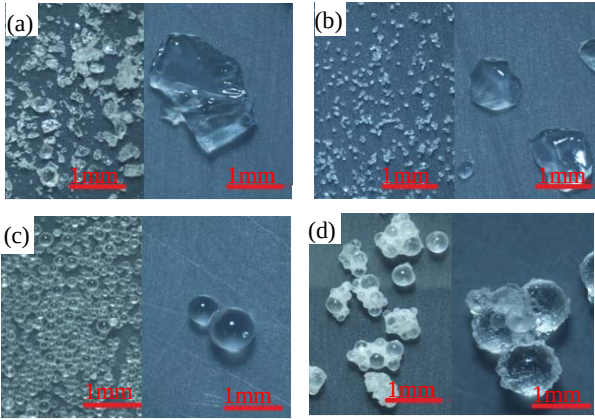


図-1 SAPの形状(左:吸水前,右:吸水後)

((a)SAP - A,(b)SAP - B,(c)SAP - C, (d)SAP - D)

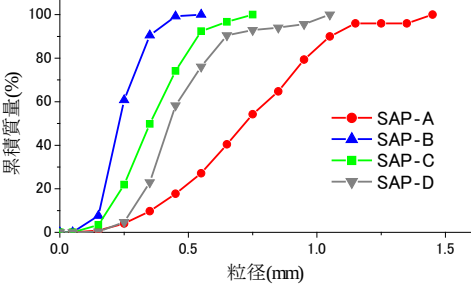


図-2 SAP 粒度分布

的にコンクリート表面上の水を採取し,ブリーディング率を得た。

2.4 レオロジー試験

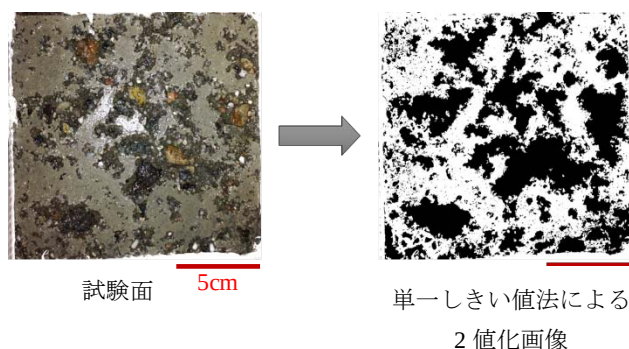
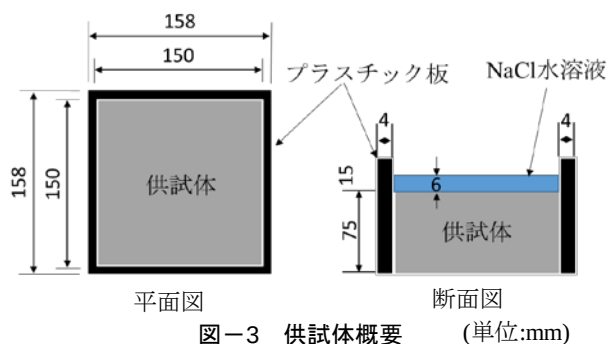
練り混ぜ直後のフレッシュコンクリートに対して,5mmふるいにてウェットスクリーニングを行い,コンクリート中のモルタル分を採取した。恒温環境下(温度:20±2℃)にて500mlビーカー内にモルタルを採取し,レオロジー定数の測定を行った。市販の内円板型回転粘

表-1 使用したSAPの諸元

使用 SAP	製造方法	平均径 D ₅₀ (mm)		形状	吸水能(g/g)	残存界面活性剤
		吸水前	吸水後			
SAP - A	水溶液重合法	0.75	2.41	不規則形状	33	無
SAP - B	水溶液重合法	0.25	0.80	不規則形状	33	無
SAP - C	逆相懸濁重合法	0.35	0.83	球状	13.3	無
SAP - D	逆相懸濁重合法	0.5	1.18	球状	13	有

表-2 コンクリートの配合表

配合	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量(kg/m ³)						
					C	W	S	G (砕石)	G (川砂利)	減水剤	AE 剤
無混入	25	45	42.6	2.5	351	158	799	452	603	1.93	0
SAP-A	25	45	42.6	2.1	345	172	784	444	592	1.90	0.54
SAP-B	25	45	42.6	2.6	345	172	784	444	592	1.90	0.54
SAP-C	25	45	42.6	2.6	345	172	784	444	592	1.90	1.34
SAP-D	25	45	42.6	3.8	345	172	784	444	592	1.90	1.37
AE	25	45	42.6	5.8	351	157	798	452	602	1.93	0



度計を用いて、回転速度 2, 6, 12, 20, 30, 50rpm にてそれぞれ 20 秒ずつ、回転速度の上昇及び下降過程においてせん断応力を測定した。ビンガム流体を仮定し、回転速度の下降過程の測定値を用いせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ およびせん断応力 τ の関係を直線回帰し、式(1)によりモルタルの降伏値 τ_0 および塑性粘度 η を得た。

$$\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

ここに、 τ はせん断応力(Pa)、 τ_0 は降伏値(Pa)、 η は塑性粘度(Pa・s)、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度(1/s)を表す。

2.5 スケーリング試験

ASTM C 672 に準じて、供試体上の貯水槽に NaCl 水溶液（濃度 3%）を満たし、冷温槽（温度 - 20℃）にて 18 時間静置した。その後供試体を冷温槽から取り出し 20℃ にて 6 時間静置した。以上を 1 サイクルとしてコンクリートに凍結融解サイクルを与えた。凍結融解 5 サイクルごとにスケーリング量を計測した。n サイクル後のスケーリング量を計測し、式(2)より単位面積当たりの累積スケーリング量を求めた。

$$m_n = \frac{\sum \mu_s}{A} \times 10^3 \quad (\text{kg/m}^2) \quad (2)$$

ここに、 μ_s はスケーリング質量(g)、A は試験断面積(mm^2)である。

2.6 剥離面積率

試験面の画像を取得し、これをグレースケールに変換した。グレースケールの単一しきい値法を用いて最も目視判断と一致するしきい値を決定し、画像解析により剥離面積率を測定した。図-4 に剥離部分を 2 値化した例を示す。

2.7 スケーリング深さ

障害劣化の進行過程の評価の一指標としてスケーリング深さを求めた⁶⁾。2.5 にて求めたスケーリング量と 2.6 にて求めた剥離面積率から式(3)を用いてスケーリング深さを算出した。ただし、粗骨材は剥離しないものとした。

$$d_n = \frac{\sum \mu_s}{\rho \cdot A \cdot p_n} \times 10^3 \quad (\text{mm}) \quad (3)$$

ここに、 d_n はスケーリング深さ(mm)、 μ_s はスケーリング質量(g)、 ρ はコンクリート中のモルタル成分の密度(g/cm^3)、A は試験断面積(mm^2)、 p_n は剥離面積率(%)である。

3. 結果及び考察

3.1 空気量試験

表-2 に空気量試験の結果を示した。SAP - D を混入したコンクリートの空気量は、SAP 無混入のもののおよび他の SAP - A, B, C を混入したものと比較すると明らかに大きい。これは図-1 に示すように SAP - D に残存界面活性剤が付着しているためであると考えられる³⁾。また、SAP - A および B, C を混入したコンクリートは、無混入のものとはほぼ同程度の空気量であった。これより、SAP を混入することによる空気連行は、SAP の形状、吸水能および粒径などの諸物性には関係せず、またエントラップドエアーの混入にもほとんど影響を及ぼさず、SAP 製造の際に付着する残存界面活性剤によってのみ大きく影響されることがわかる。

3.2 スケーリング試験

図-5 に SAP を混入したコンクリートのスケーリング試験の結果を示す。また、比較のため SAP 無混入および AE 剤添加コンクリートのスケーリング量も示してある。いずれの SAP を混入した場合においても、SAP 無混入のスケーリング量よりも小さいことがわかる。吸水後の SAP 粒子径が最も大きい SAP - A を混入した場合、25 サイクルまでの初期のスケーリング量は無混入のもの半分に以下に抑制されているが、その後は無混入のものと同様に単調な増加傾向を示している。また、SAP - A を混入したコンクリートと同じ吸水能を持つが、最も粒子径の小さい SAP - B を混入したものは、初期からほぼ直

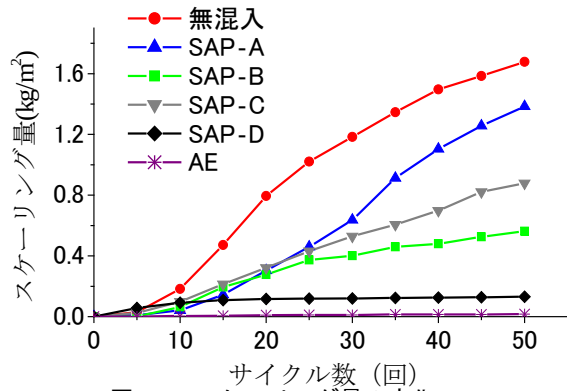


図-5 スケーリング量の変化

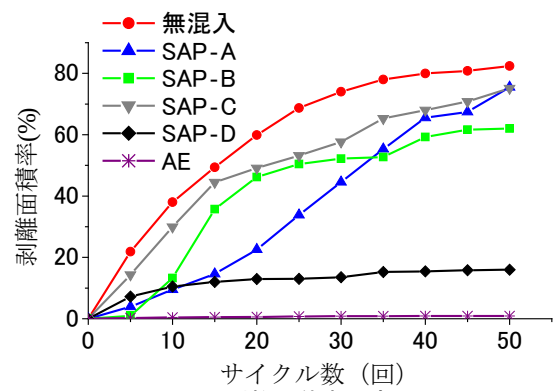


図-6 剥離面積率の変化

線的にスケーリング量が増大するが、SAP - A よりもスケーリング抵抗性の改善効果が大きい。また、SAP - C を混入した場合も初期サイクルから最終サイクルまでほぼ一定の割合で剥離が進行していた。これは SAP - B と同様の傾向であるが、SAP - C 混入コンクリートの方が、SAP - B よりも 25 サイクル以降のスケーリング割合は大きくなった。一方、SAP - D は 10 サイクル程度までは他の配合と同様なスケーリングの進行が確認できたが、15 サイクル以降はほとんど剥離部分が増すことはなく、使用した SAP の中で最もスケーリング抵抗性は大きい。製造方法が同じで吸水能や粒径に大差のない SAP - C には SAP - D ほどの改善効果が認められないことを考慮すると、SAP - D のコンクリート中への空気連行性がスケーリング抵抗性を改善したと考えられる。また、残存界面活性剤をもたない同様の形状の SAP - A および B を混入したものを比較すると、吸水後の SAP 粒子径が小さいものの方がスケーリング抵抗性が改善されていることがわかる。しかし、吸水後の粒子径がほぼ等しい SAP - B および SAP - C と比較すると、球状の SAP - C の方がスケーリング量が多い。これらの粒子は吸水能に大きな差があり、同様の内部貯水量を持たせた配合であることを考えると、液相中に存在する SAP の粒子数がスケーリング抵抗性に関係すると考えられる。しかし、いずれの SAP を用いた場合においても AE 剤を添加したものと比較するとスケーリング抵抗性の改善効果はかなり小さい。また、前述のように Reinhardt ら⁵⁾は、SAP の粒子径が大きい方がスケーリング抵抗性を改善すると述べている。しかし、彼らの使用した SAP の粒径は数 $10\mu\text{m}$ から数百 μm であり本研究で用いた粒子径が数 mm に及ぶような SAP と比べると比較的小さい。すなわち、SAP 粒子をあまり大きくすると結果として粒子数が大きく減少することになるため、必ずしもスケーリング抵抗性が増すことにはならないと考えられる。

3.3 剥離面積率

図-6 に剥離面積率を示す。スケーリング量における SAP 混入と無混入との差の割合と比較すると、剥離面積

におけるこれらの差は小さいことがわかる。SAP 無混入のものは、サイクル初期から剥離面積率が急激に上昇し、どのサイクルにおいても剥離面積率が最も大きく、最終サイクルにおいては全体の 80% 以上の面が剥離面となった。吸水後の平均粒子径が最も大きい SAP - A を混入した場合は、凍結融解サイクルの進行とともに無混入との剥離面積率の差が小さくなっていくものの、その増加傾向はほぼ単調であった。また、比較的粒子径の小さい SAP - B および C に注目すると、無混入のコンクリートほどではないものの、15 サイクルまでのサイクル初期に急激に剥離面積率が増大し、その後も緩やかに面積が増加する傾向を示した。これらの結果として、最終サイクルにおける SAP - A および B, C における剥離面積率はほぼ同様の値となった。SAP - D を混入した場合においては、スケーリング量と同様に他の SAP と比較して明らかにコンクリート表層の剥離の進行が抑制されている。一方、AE 剤を添加したコンクリートはサイクル開始から 50 サイクル経過するまで剥離面積率の増加がほとんど認められなかった。

3.4 スケーリング深さ

図-7 にスケーリング深さの変化を示す。SAP 無混入のコンクリートおよび SAP - A を混入したコンクリートのスケーリング深さの変化はほぼ同様であるが、わずかに SAP - A を混入したものの方がスケーリング深さが大きくなった。また、SAP - B を混入したものにおいては、10 サイクル経過するまでのスケーリング深さの増加割

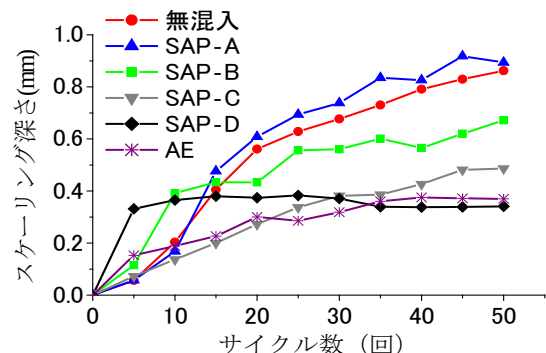
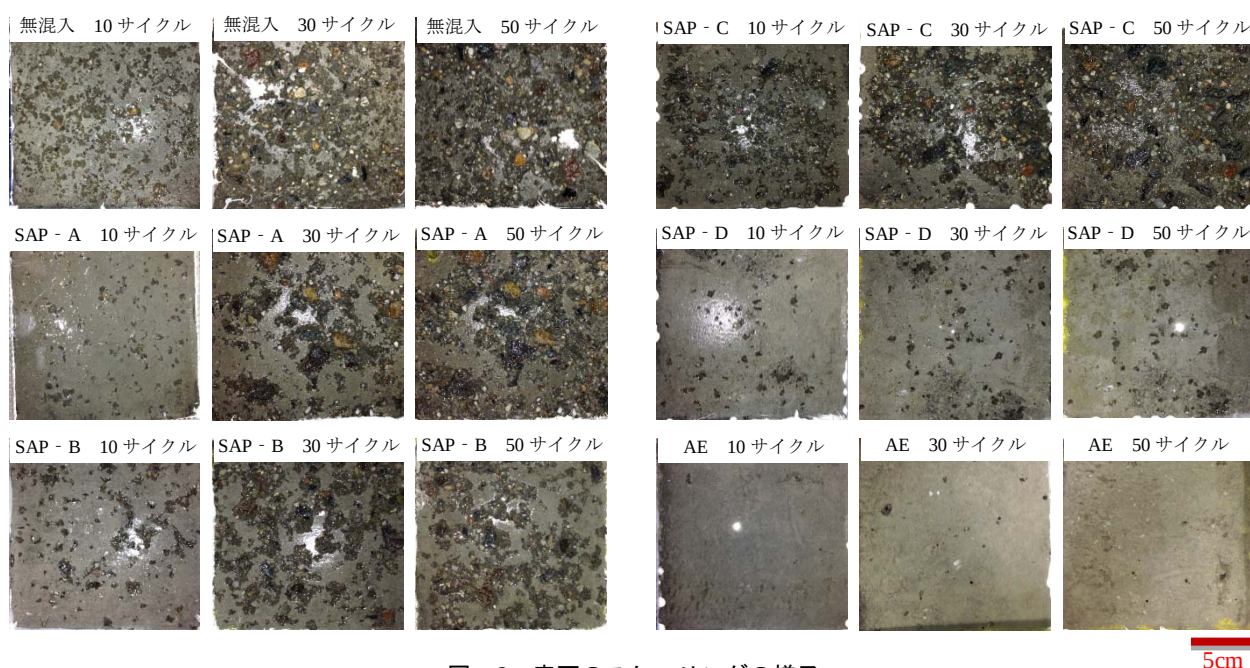


図-7 スケーリング深さの変化



図－8 表面のスケーリングの様子

合は大きいものの、その後は緩やかに単調に増加し、最終的に無混入のものよりもスケーリング深さが小さくなった。粒子径が最も小さい SAP - C を混入したものは、スケーリング量や剥離面積率にて認められた増加傾向と異なり、比較的小さなスケーリング深さを示しながら単調に増加した。一方、界面活性剤が残存する SAP - D は、サイクル開始直後に最もスケーリング深さの増加割合が大きく、その後はほぼ一定の深さを保持しているようである。AE 剤を添加した場合は、SAP - C の場合とほぼ同様にスケーリング深さが増加したが、35 サイクル前後から一定の深さを保ち、50 サイクル経過時には SAP - D のものと同じ程度のスケーリング深さとなった。

3.5 スケーリングの様子

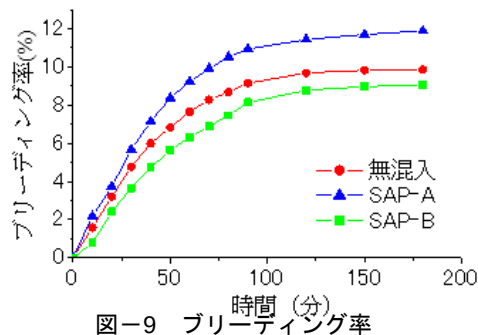
図－8 にスケーリングの様子を示す。無混入の供試体は全体が均一に剥離し、初期のペースト表面はほとんど残っていない。これに比べると、SAP 混入供試体は局所的な剥離であることが確認できる。また、50 サイクル経過時における SAP 無混入および SAP - A 混入のコンクリート表面の様子を見ると、上面のモルタル分が剥がれて粗骨材が露わになっている部分が多くみられる。また、粒子径が小さい SAP - B および C の場合においては、粗骨材の露出はあまり多くないようである。しかし、球状の SAP - C 混入コンクリートの表層剥離の様子に注目すると、初期に剥離した部分を拡大するように剥離面が増大しており、SAP - A 同様にコンクリート表層に局所的に脆弱な部分が存在していたと考えられる。それに対して、不規則形状の SAP - B は剥離部分が全体的に細かく分散しているように見える。一方、SAP - D および AE の場合は、目視でも他の配合と比較して明らかに剥離面

が少ないことが観察され、10 サイクルと 50 サイクルにおける剥離面の変化はほとんど認められない。

以上の結果から、残存界面活性剤の有無によらず、SAP の混入により、AE 剤添加による効果ほどではないもののコンクリート表面のスケーリング抵抗性は改善されることが確認できる。また、残存界面活性剤の付着により空気連行性を持った SAP を用いることでコンクリートのセメントペーストマトリックス中に空気が連行され、塩分下におけるコンクリート表面のスケーリング抵抗性がさらに大きく改善されることがわかった。しかし、界面活性剤の付着していない SAP を混入したコンクリートにおいては、SAP による吸水量が等しくなるように混入したにもかかわらず、使用する SAP の粒子径や形状が異なることにより、コンクリート表面に局所的な脆弱部分が存在して不均質な組織が形成されたようであり、これがスケーリング抵抗性の発現に及ぼす影響も大きいようである。よって、SAP の空気連行性は別として、SAP の粒子径および形状に着目して、混入する SAP の特性がスケーリング抵抗性に与える影響についてさらなる検討を加えることとした。

3.6 ブリーディング試験

一般に、塩水下でのスケーリング抵抗性は表面における結晶圧の発生と関係する。表面組織が脆弱な場合にはスケーリングは著しく増加することが知られており、これはコンクリートの空気量およびブリーディングに大きく影響される⁴⁾。表－2 に示したように、界面活性剤の付着していない SAP - A, B, C を混入した場合のコンクリートの空気量はほぼ同程度であり、空気連行性はない。よって、上述のスケーリング抵抗性はブリーディング特



性の相違に起因することが予想されたため、ブリーディング試験を実施した。SAP 粒子が同様に不規則形状である SAP - A および B を使用し、これらを混入したコンクリートのブリーディング率を比較した。図-9 に SAP - A および B を用いたコンクリートのブリーディング試験の結果を示す。比較のため、SAP 無混入コンクリートのブリーディング率も示した。ブリーディング率は、SAP - A を混入したものが無混入のものよりも大きく、SAP - B を混入した場合は無混入よりやや小さい値を示した。等しい吸水能の SAP を等量混入していることを考えると、SAP に吸水されないでセメントペーストマトリックス中に存在する自由水の量は等しい。しかしその一方において、表-1 に示したようにその粒径の相違により SAP - B は SAP - A と比較して細かい SAP 粒子が多数液相中に存在していることになる。このことが大径の SAP 粒子よりも小さなブリーディング値となった一因であると考えられる。

3.7 レオロジー試験

表-3 に SAP - A および B を混入したコンクリートからウェットスクリーニングにて採取したモルタルのレオロジー試験の結果を示す。粒径が大きい SAP - A を混入したモルタルマトリックスの塑性粘度は小さく、降伏値はやや大きな値を示している。結果として、小さい SAP ゲル粒子がマトリックス中に多量に分布されることが内部摩擦を増大させることになり、セメントペーストマトリックスの粘性を大きくするようである。このことが、図-9 に示したような SAP - B を混入したコンクリートのブリーディング率の低減に反映されたものと考えられる。さらに、コンクリートのブリーディングを抑制することにより、コンクリート表面はより均質で緻密な組織が形成されるものと考えられる。このことが、表層の脆弱部の形成を低減し、コンクリート表面のスケーリング抵抗性を増大させたと推測される。

表 - 3 レオロジー試験の測定結果

	η (Pa・s)	τ_0 (Pa)
SAP-A	2.45	7.72
SAP-B	3.88	6.76

4. 結論

本研究では、粒子の形状寸法や界面活性剤の有無などが異なる SAP を用いて、塩水でのスケーリング抵抗性に与える影響について比較検討を行った。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) SAP を混入したコンクリートは無混入のものとは比べてスケーリング抵抗性が改善される。
- (2) SAP を混入したコンクリートのスケーリング抵抗性は、AE 剤を添加したものよりも劣る。
- (3) 界面活性剤が付着している SAP の混入による連行空気は、SAP を混入したコンクリートのスケーリング抵抗性をより大きく改善する。
- (4) 粒径がより小さい SAP を用いると、ブリーディングが減少し、スケーリング抵抗性は大径の SAP を用いたものよりも大きくなると考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり SAP 試料の提供を受けた Ole M. Jensen 教授（デンマーク工科大学）および Viktor Mechtcherine 教授（ドレスデン工科大学）に謝意を表す。また、本研究は日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C), 課題番号 21560482）の交付を受けて執り行われたものである。ここに記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) Jensen, O.M. and Hansen, P.F.: Water-entrained cement based materials: I. Principles and theoretical background, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.4, pp.647-654, 2001
- 2) Jensen, O.M.: Use of Superabsorbent Polymers in Concrete, Concrete international, Vol.35, No.1, pp.48-52, 2013
- 3) Laustsen, S., Hasholt, M.T. and Jensen, O.M.: Void structure of concrete with superabsorbent polymers and its relation to frost resistance of concrete, Materials and Structures, DOI 10.1671/s11527-013-0188-0, 2013
- 4) Valenza II, J.J. and Scherer, G.W.: A review of salt scaling: I. Phenomenology, Cement and Concrete Research, Vol.37, No.7, pp. 1007-1021, 2007
- 5) Reinhardt H.W., Assmann A.: Effect of Superabsorbent Polymers on Durability of Concrete, Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, RILEM State of the Art Reports Volume 2, pp. 115-135, 2012
- 6) 池 翰相ほか:凍結融解作用を受けるコンクリートの凍害深さに関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.725-730, 2006