

いまさら聞けない

混和剤の役割

自己紹介

- ・檜垣 誠(ヒガキ マコト)
- ・島根県生まれ
- ・1986年(昭和61年)広島工業大学工学部土木工学科卒業
- ・1986年4月(昭和61年)サンフロー株式会社入社
- ・2000年(平成12年)西日本技術センター(岩国市)
- ・2010年(平成22年)東日本技術センター センター長
- ・2013年(平成25年)東日本支店(震災復興支援技術担当)
- ・2015年(平成27年)技術部 ～ 現在

日本の化学混和剤メーカー

- ・花王株式会社
- ・GCPケミカルズ株式会社（グレース）
- ・竹本油脂株式会社
- ・日本シーカ株式会社
- ・株式会社フローリック（サンフロー、パリック）
- ・BASFジャパン株式会社（日曹マスター、エヌエムビーなど）
- ・山宗化学株式会社

過去には、神戸材料、レンゴーというメーカーもあった。

日本の混和剤の歴史

- 1930年頃 アメリカにてAE剤を発見
- 1948年 AE剤をアメリカから導入
- 1950年 山宗化学が扱いを始める
- 1951年 リグニン系AE減水剤販売開始
- 1975年頃 流動化剤販売開始
- 1987年 高性能AE減水剤販売開始

規格の歴史 (1)

- 1956 土木学会 「AE剤」
- 1966 土木学会 「AE剤」「減水剤」
- 1967 日本材料学会 「化学混和剤」
- 1968 日本住宅公団 「混和剤」
- 1975 日本建築学会 「界面活性剤」
- 1982 工業技術院 「JIS A 6204」

規格の歴史 (2)

- 1983 日本建築学会「流動化剤」
土木学会 「流動化コンクリート」
- 1991 住宅・都市整備公団
「高強度用高性能AE減水剤」
- 1993 建設省 総プロ NewRC
「高性能AE減水剤」
- 2006 工業技術院
「JIS A 6204」 改正
- 2011 工業技術院
「JIS A 6204」 改正

JIS A 6204 混和剤の性能

化学混和剤の性能											
項目		AE剤	減水剤			AE減水剤			高性能AE減水剤		
			標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	促進形	標準形	遅延形	
減水率		%	6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		%	75以下	100以下	100以下	100以下	70以下	70以下	70以下	60以下	70以下
凝結時間の差 (min)	始発		-60~	-60~	+60~	+30以下	-60~	+60~	+30以下	-30~	+90~
			+60	+90	+210		+90	+210		+120	+240
	終結		-60~	-60~	+210	0以下	-60~	+210	0以下	-30~	+240
			+60	+90	以下		+90	以下		+120	以下
圧縮強度比	材齢3日		95以上	115以上	105以上	125以上	115以上	105以上	125以上	135以上	135以上
	材齢7日		95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
	材齢28日		90以上	110以上	110以上	110以上	110以上	110以上	110以上	115以上	115以上
長さ変化比		%	120以下	110以下	110以下						
凍結融解に対する抵抗性 (相対動弾性係数%)			80以上	—	—	—	80以上	80以上	80以上	80以上	80以上
経時変化変化量	スランプ cm		—	—	—	—	—	—	—	6.0以下	6.0以下
	空気量 %		—	—	—	—	—	—	—	±1.5以内	±1.5以内

種類と機能

- AE剤
微細な空気泡の連行によるワーカビリティの改善と耐凍害性の向上
- 減水剤
セメント粒子の分散によるワーカビリティの改善と単位水量の低減
- 高性能減水剤
高いセメント粒子の分散によるワーカビリティの改善と単位水量の低減
- AE減水剤
AE剤と減水剤の両者の効果を併せ持つ
- 高性能AE減水剤
AE減水剤より高い減水性能と良好なスランプ保持性
- 流動化剤
予め練混ぜられたコンクリートに添加しコンクリートの流動性を増大

コンクリートの構成成分

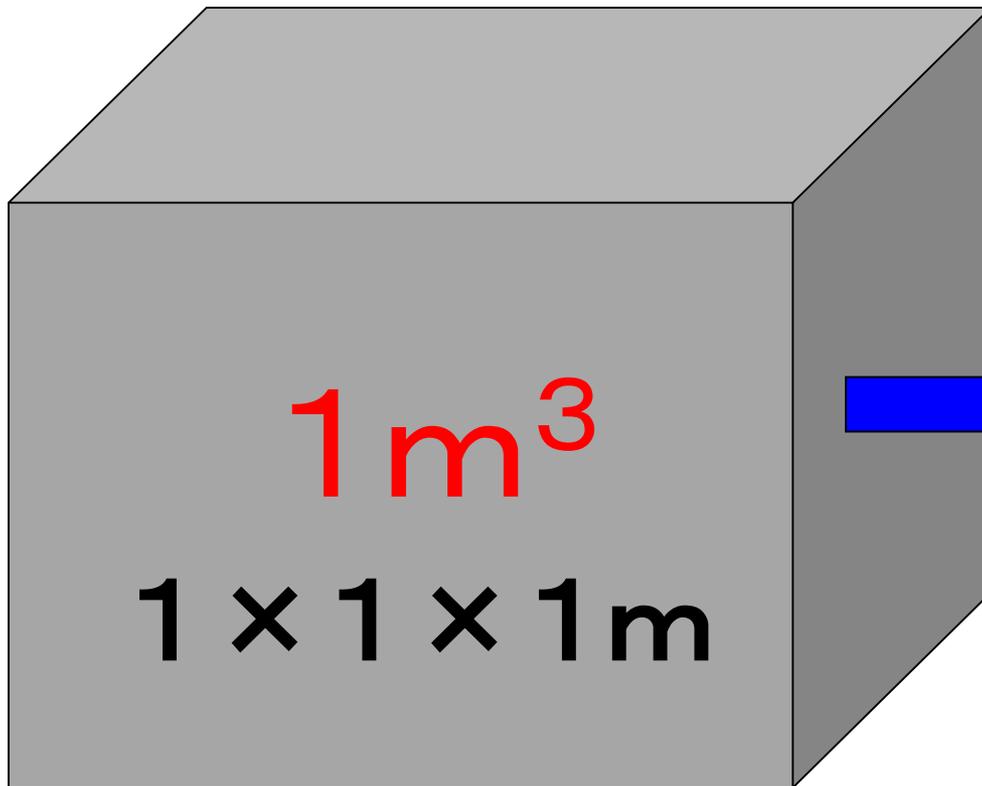
- セメント
- 水
- 砂（細骨材）
- 砂利（粗骨材）
- 混和剤

セメントペースト

モルタル

コンクリート

混和剤の使用量



$$\frac{3 \text{ リットル}}{1000}$$

$$\frac{3 \text{ kg}}{2,300}$$

コンクリート用化学混和剤～効能～

- ◆セメントの分散作用
 - 単位水量の減少
 - コンシステンシーの改善
- ◆空気連行作用 AE(Air Entrain)
 - 凍結融解抵抗性の向上
 - コンシステンシーの改善

混和剤の効果(分散)



混和剤 無し



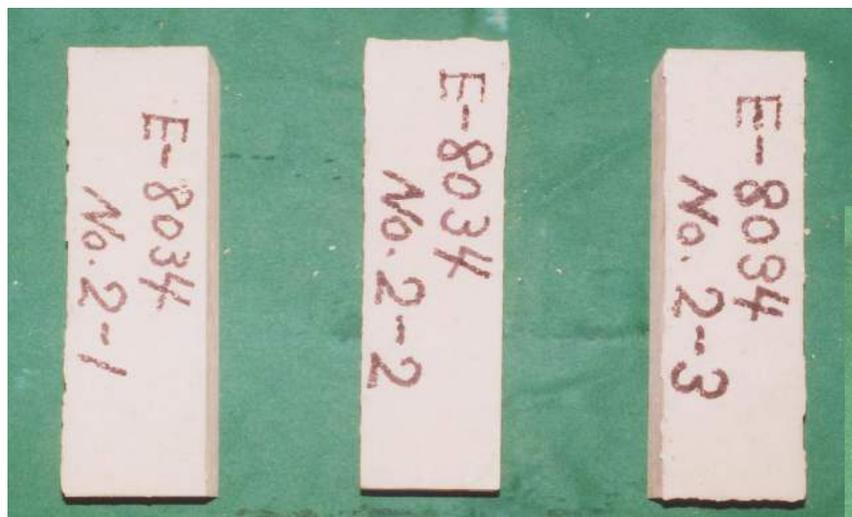
混和剤 有り

混和剤の効果（空気連行性）



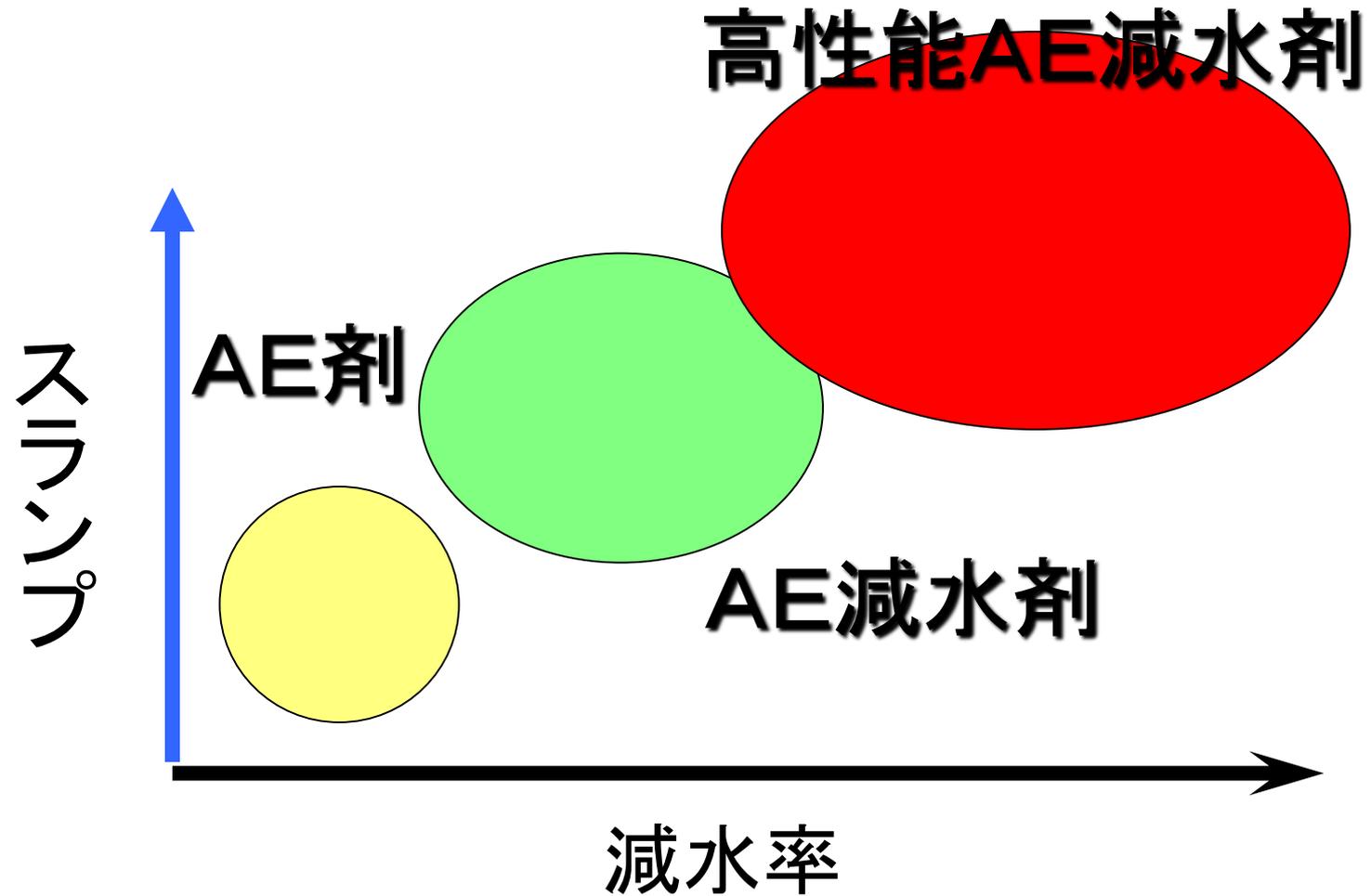
- コンクリート体積の3～6%の空気泡を連行
- 直径20～200 μ の泡が数千億個／ m^3

AE剤の効果

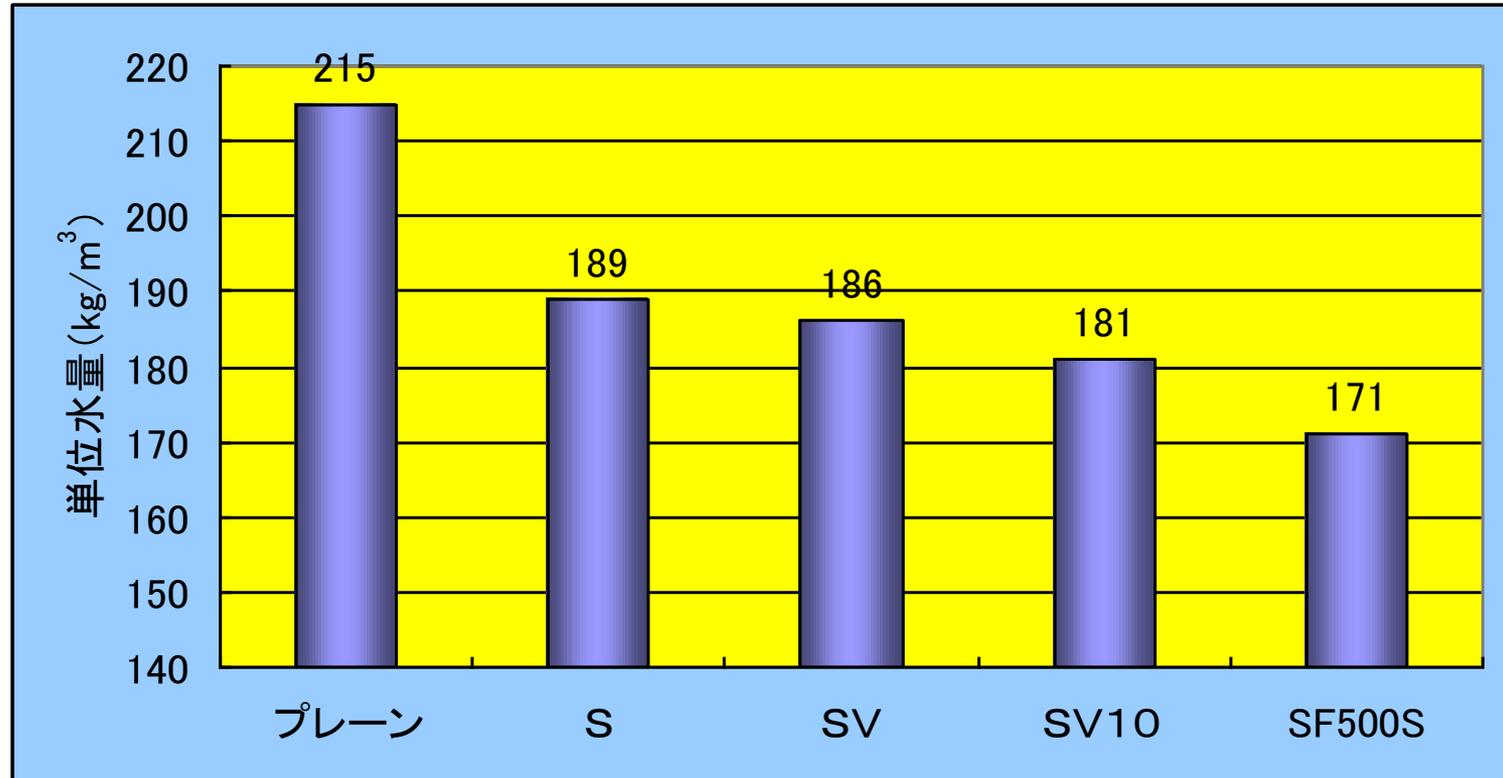


凍結融解抵抗性(凍害)

混和剤の性能



混和剤の減水性能 (20°C)



セメント: 普通ポルトランドセメント 320kg/m³
細骨材: 海砂と砕砂の混合
スランプ: 18cm
空気量: 4.5%

- JASS 5(日本建築学会)単位水量規制
 - 普通コンクリート 185kg/m³
 - 高耐久コンクリート 175kg/m³
- 良質な骨材の枯渇に伴い、単位水量の増加
- スランプ18cmで規制をクリアできない地方も出てきた

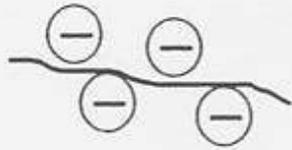
AE減水剤の成分

- リグニンスルホン酸
- オキシカルボン酸
- その他

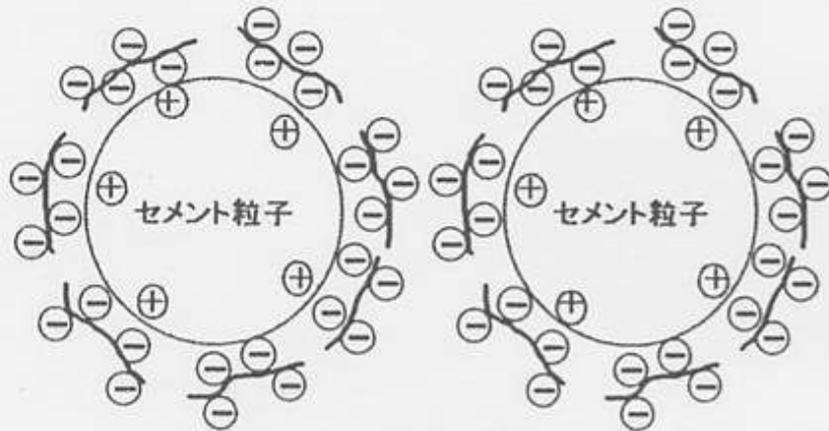
高性能AE減水剤の成分

- ナフタレン系
- アミノスルホン酸系
- メラミン系
- ポリカルボン酸系

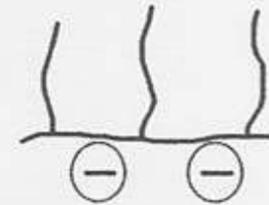
静電反発力



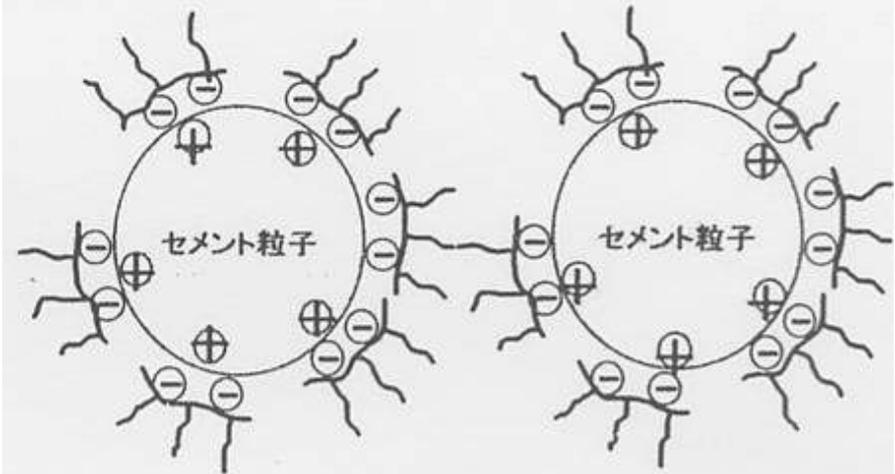
分子構造のイメージ図



立体障害作用



分子構造のイメージ図



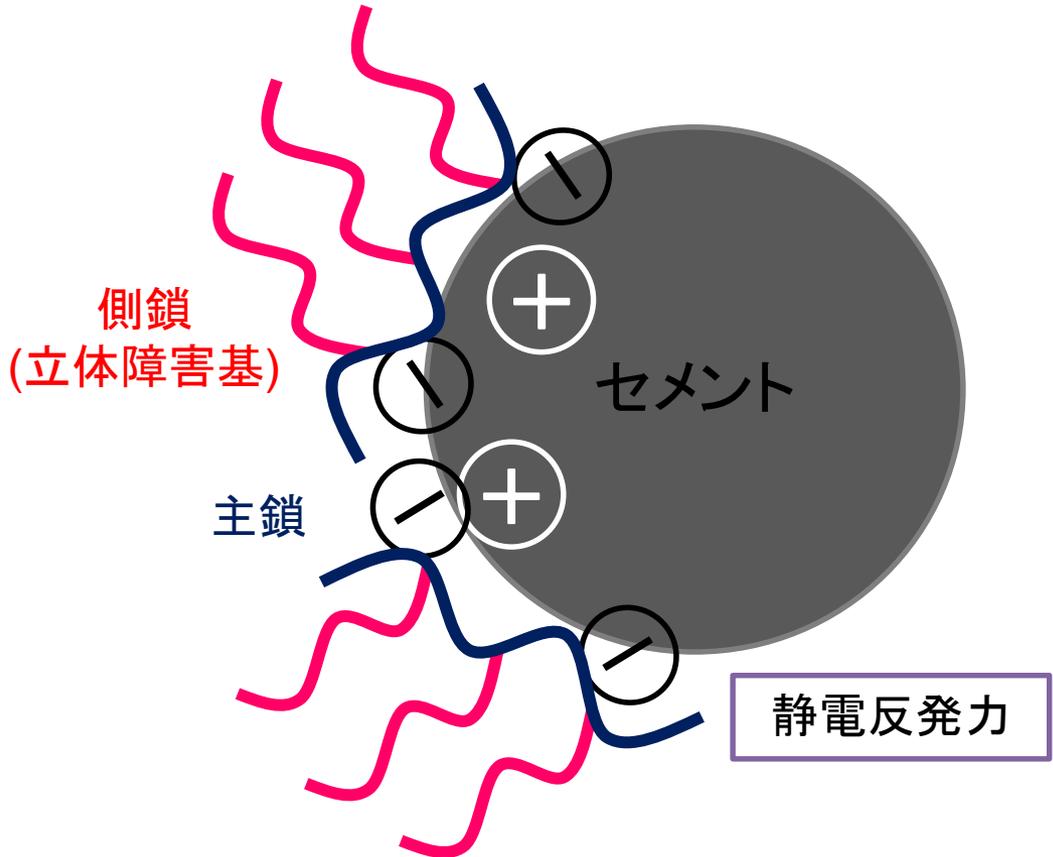
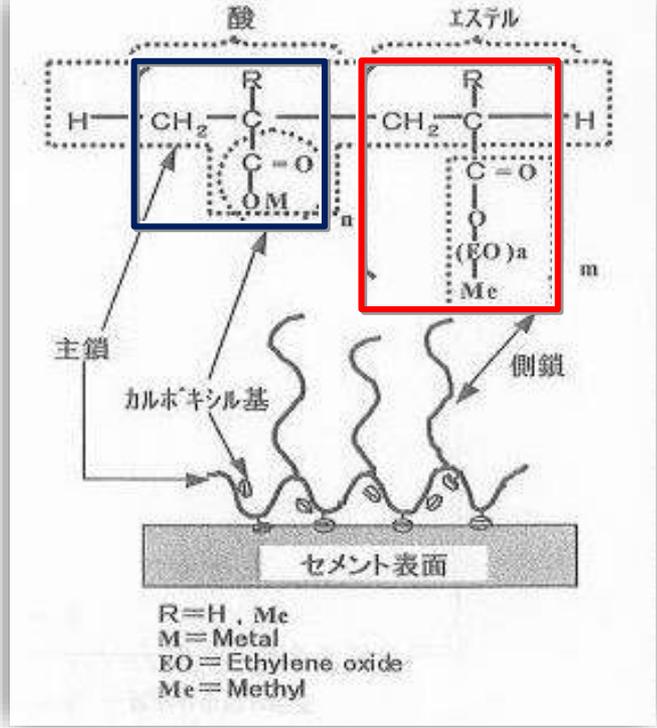
空気連行性能をもち、AE減水剤よりも**高い減水性能及び良好なスランプ保持性能**をもつ混和剤

高機能化、**高強度化**と共にAE減水剤では問題が...

高強度化 ⇒ セメント粒子の近接 ⇒ **更なる分散作用**

減水剤よりも高い反発力が必要 ⇒ **立体障害基の導入**

高性能減水剤の構造例（ポリカルボン酸系）



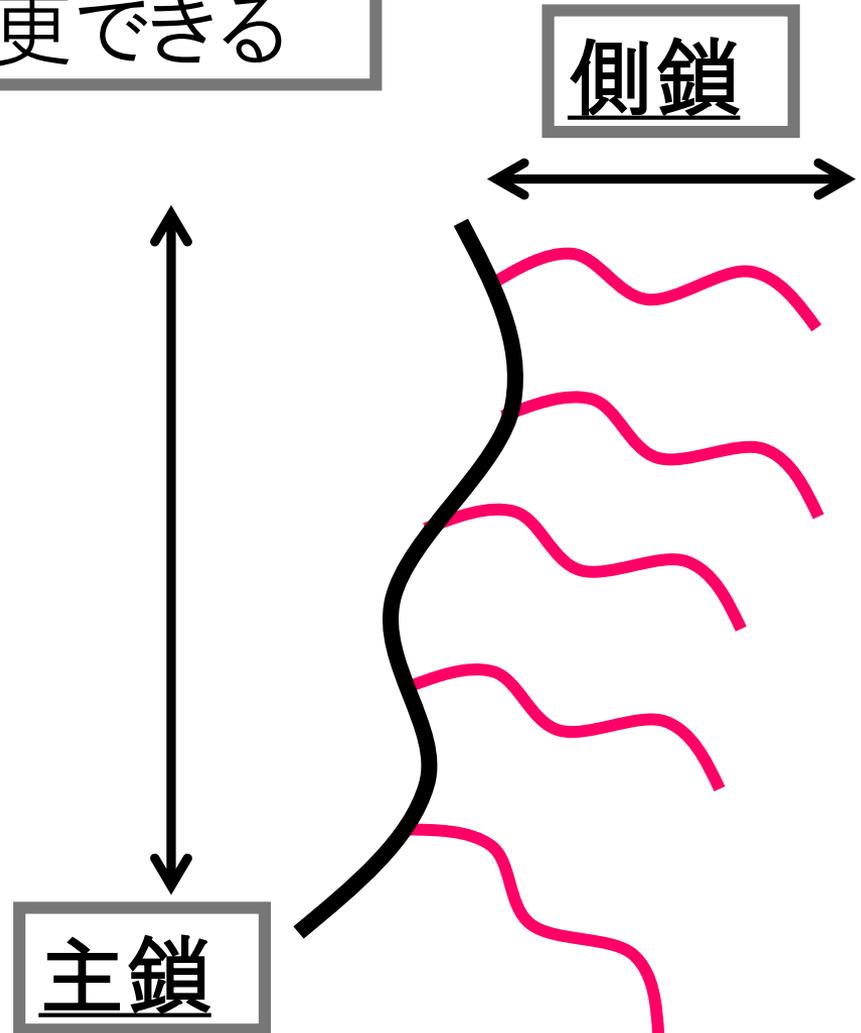
空気連行性能をもち、AE減水剤よりも高い減水性能及び良好なスランプ保持性能をもつ混和剤

ポリカル系(合成系)の利点

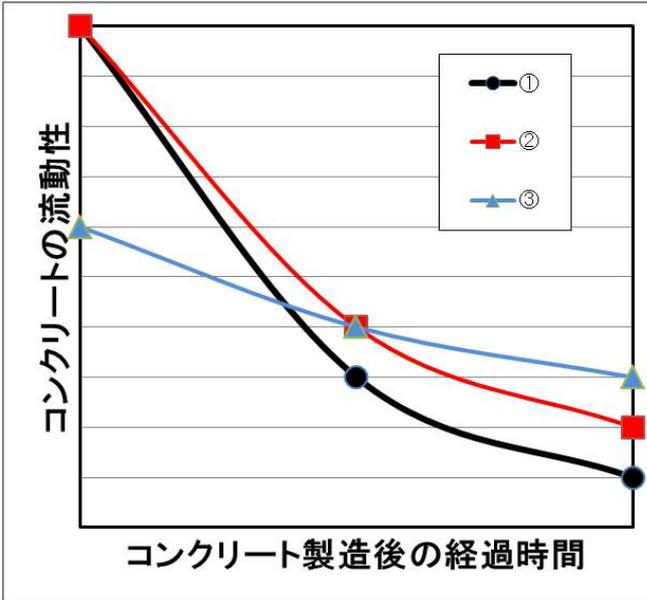
ポリマー構造を柔軟に変更できる

ポリマー構造

- ・主鎖長
- ・側鎖長
- ・側鎖密度



ポリマーの特性	主鎖の長さ	側(グラフト)鎖の長さ	側(グラフト)鎖の密度
①構文賛成	長	短	小
②高分散性	短	長	小
③高分散保持性	より短	長	大

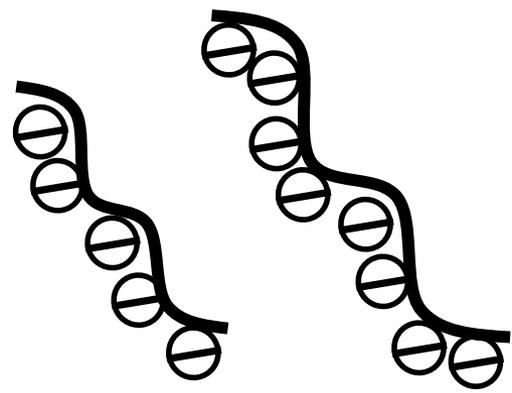


①主鎖が長いと吸着基が多く、セメントへの吸着が早い
 =初期のコンクリート流動性が高い

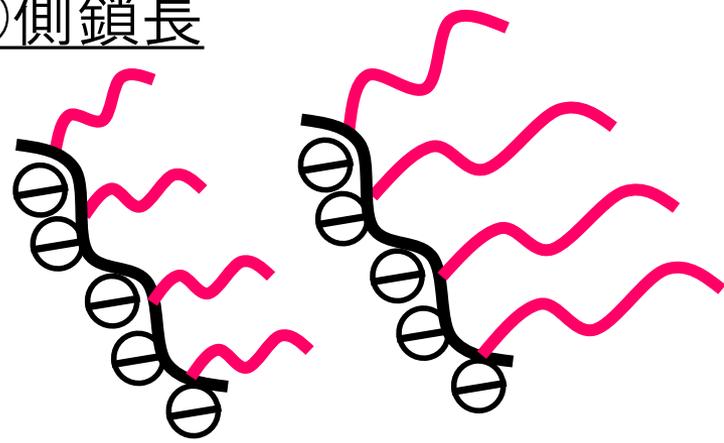
②側鎖が長いと、立体反発力が高まる
 =初期のコンクリート流動性が高い

③主鎖が短く、側鎖が多くなると分散保持性が高い
 =初期のコンクリート流動性は低い、持続力がある

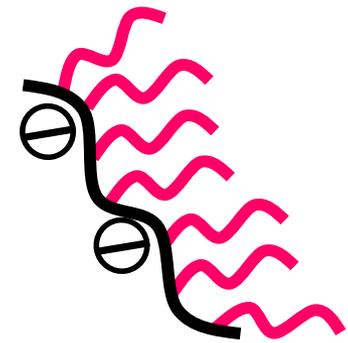
①主鎖長



②側鎖長



③側鎖密度高



最近の高性能AE減水剤

- 収縮低減効果を付与
高性能AE減水剤と収縮低減効果を併せ持つ。
- 増粘剤を一液化した
高性能AE減水剤に水溶性増粘剤を一液化した。比較的少ない粉体量でもスランプフロー化が可能となる。JIS A 5308-2019に対応。

収縮低減剤の製品ラインナップ

● 乾燥収縮低減剤(練り込み型)

コンクリート用耐久性改善剤(乾燥収縮低減剤)

ヒビガード

収縮低減率15~40%
耐久性改善タイプ

乾燥収縮低減剤
(凍結融解抵抗性向上タイプ)

シュリンクガード

収縮低減率15~35%
凍結融解抵抗性向上タイプ

乾燥収縮低減剤(汎用タイプ)

チニガード

収縮低減率15~35%
簡便な空気量調整

● (高性能)AE減水剤 収縮低減タイプ(一液型)

AE減水剤 高性能・収縮低減タイプ

フローリック

SV10K・RV10K

高性能AE減水剤 収縮低減タイプ

フローリック

SF500SK・RK

超高強度コンクリート用高性能減水剤(収縮低減タイプ)

フローリックSF500UK

JIS A 6204適合品(レディーミクストコンクリート対応)
収縮低減率5~15%、高い減水性能と収縮低減効果を兼備

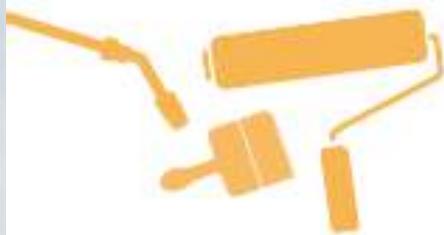
● 塗布型収縮低減剤 高含浸タイプ(塗布型)



塗布型収縮低減剤(高含浸タイプ)

ヌツテガード

脱型後塗布するだけで乾燥収縮抑制(5~15%)、優れた施工性



塗布型収縮低減剤〔高含浸タイプ〕

ヌツテガード

NETIS 登録番号
HK-110025-A

ヌッテガード適用事例

〈〈 2t根固めブロック 〉〉



ヌッテガード 施工場へ移動



型枠の一部を脱型し塗布準備

ヌツテガード適用事例

〈〈 2t根固めブロック 〉〉



上部外周を施工中



上部外周を施工中

ヌツテガード適用事例

〈〈 2t根固めブロック 〉〉



完了

施工完了

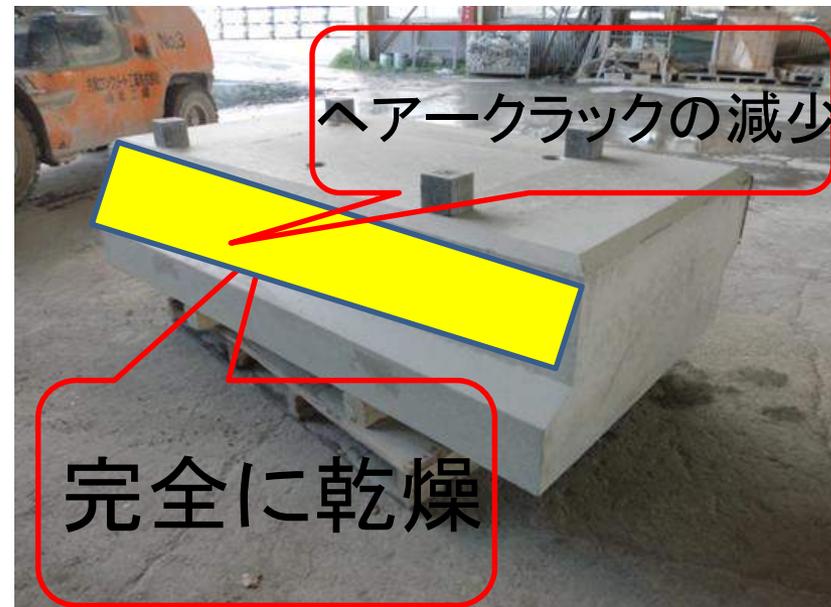
施工完了

ヌツテガード適用事例

〈〈 2t根固めブロック 〉〉



塗布完了後約5分後



塗布完了後約10分で乾燥



塗布状況



所定量を計量



ローラーにて塗布
支保工があっても作業は十分に可能



- ひび割れ発生の低減：初期の乾燥収縮を大幅に抑制し、ひび割れの発生を低減します。
- 保湿による養生硬化：浸透したヌッテガードの含浸層により、コンクリート内部の水分逸散を抑制します。そのため、乾燥する条件下では養生(封かん)効果が期待できます。この養生(封かん)効果により、無塗布のコンクリートと比較して気中環境では若干、圧縮強度が増加します。
- 美観の向上：ヌッテガードを塗布し、浸透した後は、通常の外観に戻ります。また、微細なひび割れの減少や塗布前に発生したひび割れ幅の増加も抑制するため、コンクリートおよびモルタルの美観を損ないません。

物性

主成分	密度 (g/cm ³)	pH (1%aq.)	粘度 (mPa・s)	外観
グリコールエーテル系誘導体	0.99~1.05	6~10	10~30	褐色の液体

作用と効果

塗布型SRAを施すことにより、封緘効果によって供試体中の内部湿度の増加に伴う**収縮抑制**，水分散逸の抑制に伴う**質量減少率の減少**，**圧縮強度の増加**，組織の緻密化およびCO₂が浸透層へ溶解しないことに伴う**中性化の抑制**。

封緘効果

⇒ **収縮の抑制**

(内部相対湿度の増加)

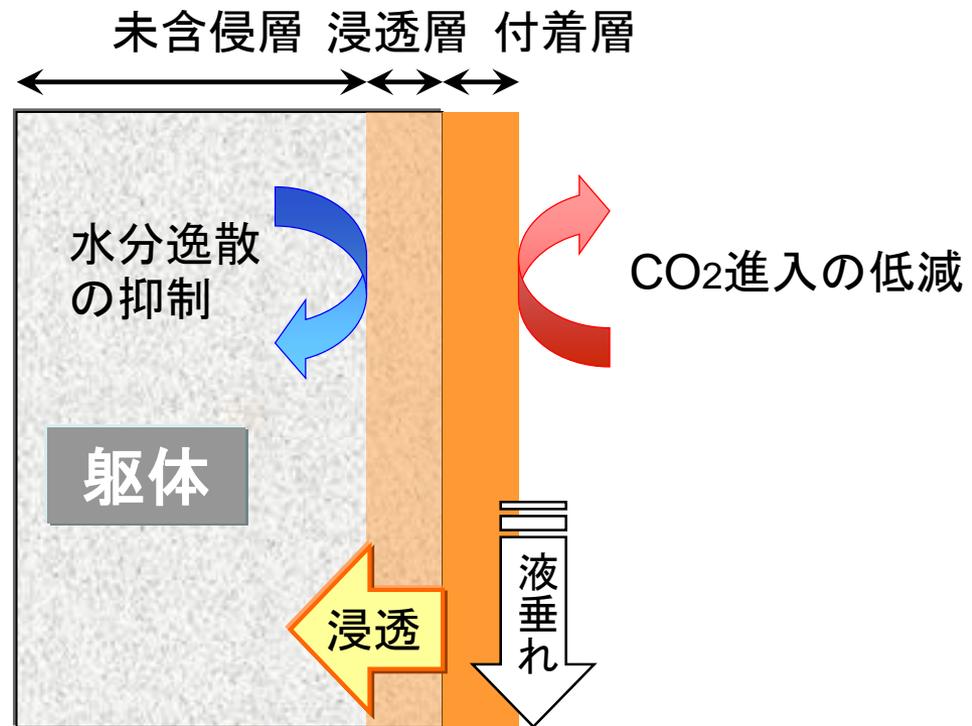
⇒ 質量減少率の減少

⇒ 強度増進 (self curing)

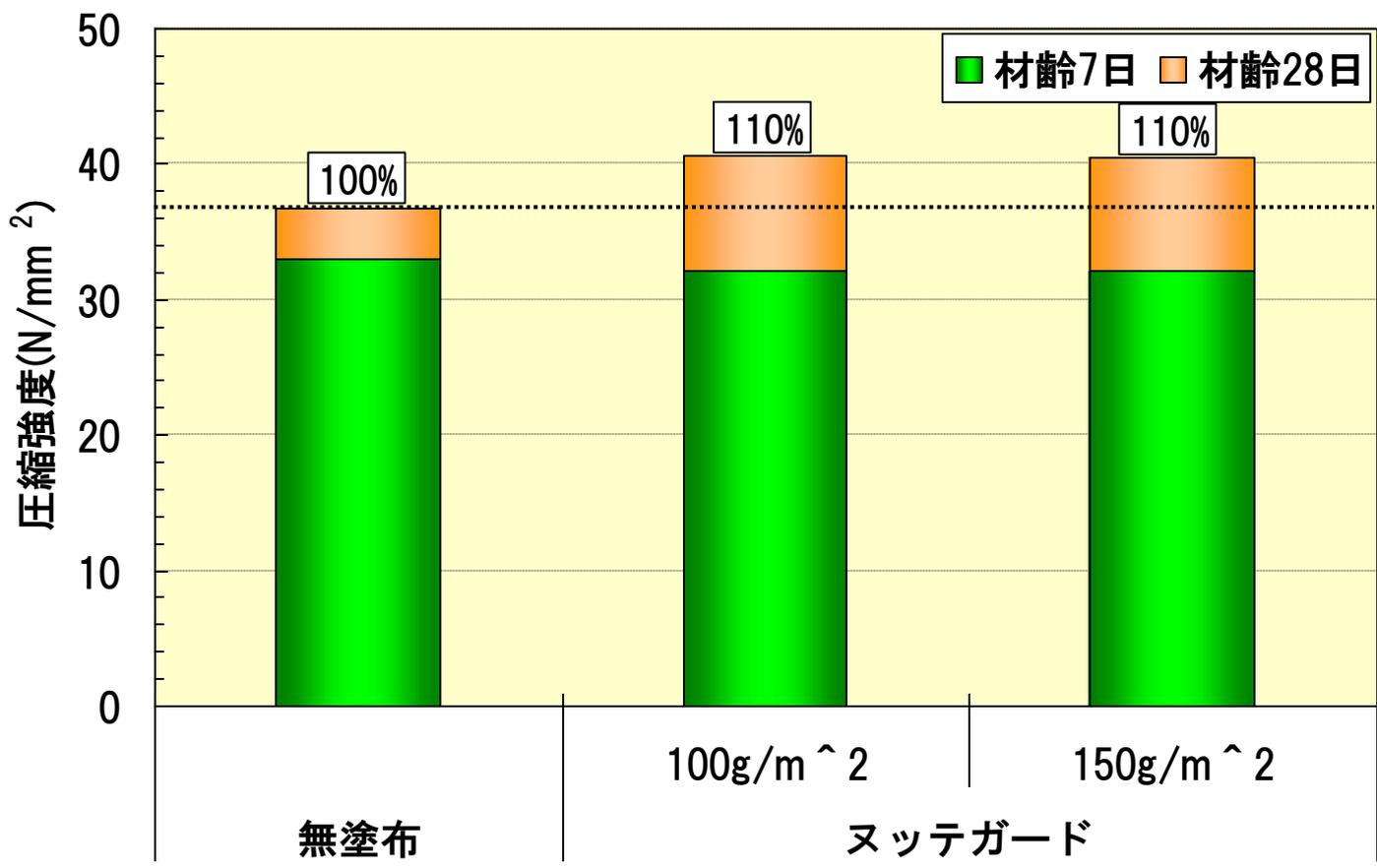
⇒ 中性化の抑制

(CO₂溶解度が低い)

(組織の緻密化)

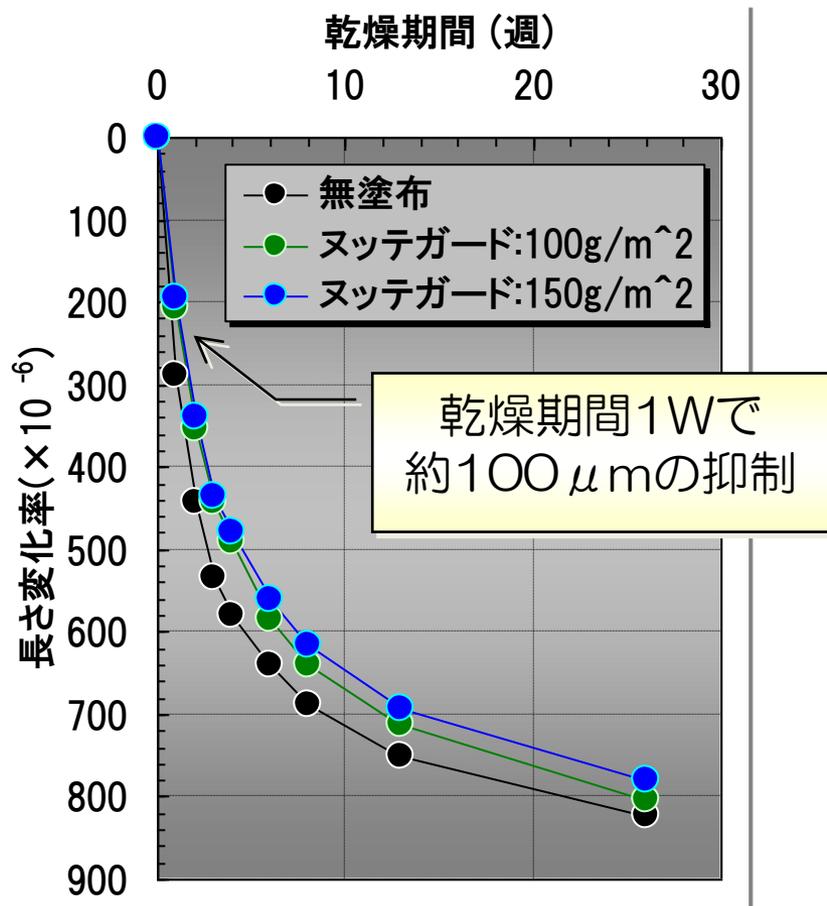


圧縮強度試験

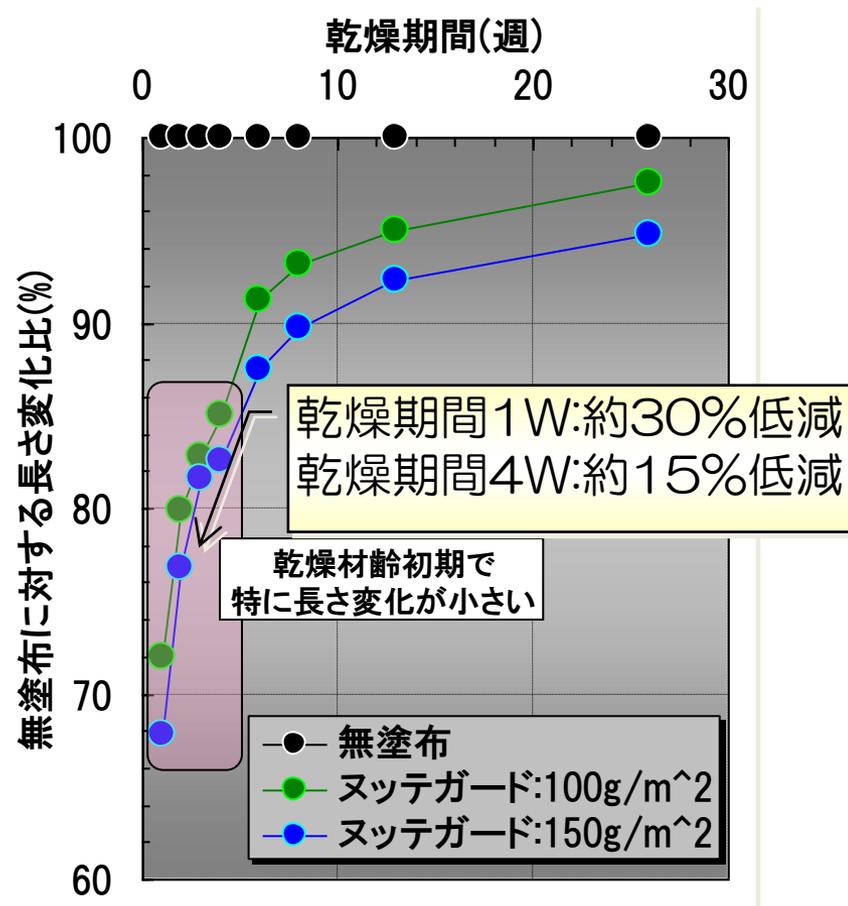


圧縮強度試験結果

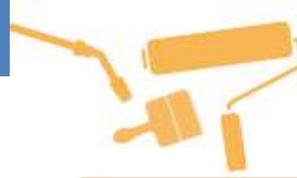
長さ変化試験



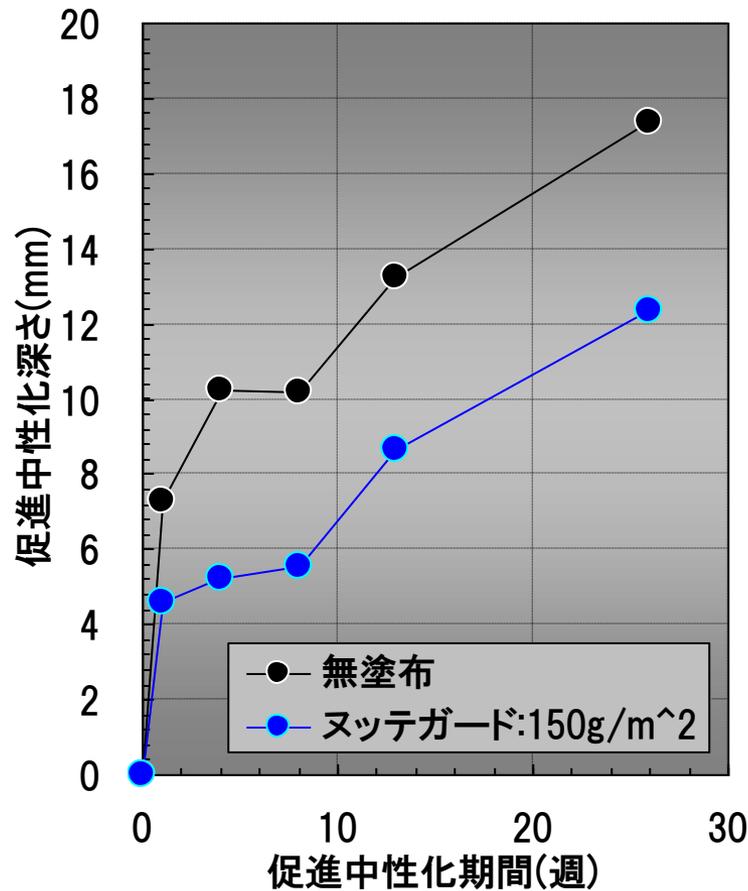
長さ変化試験結果



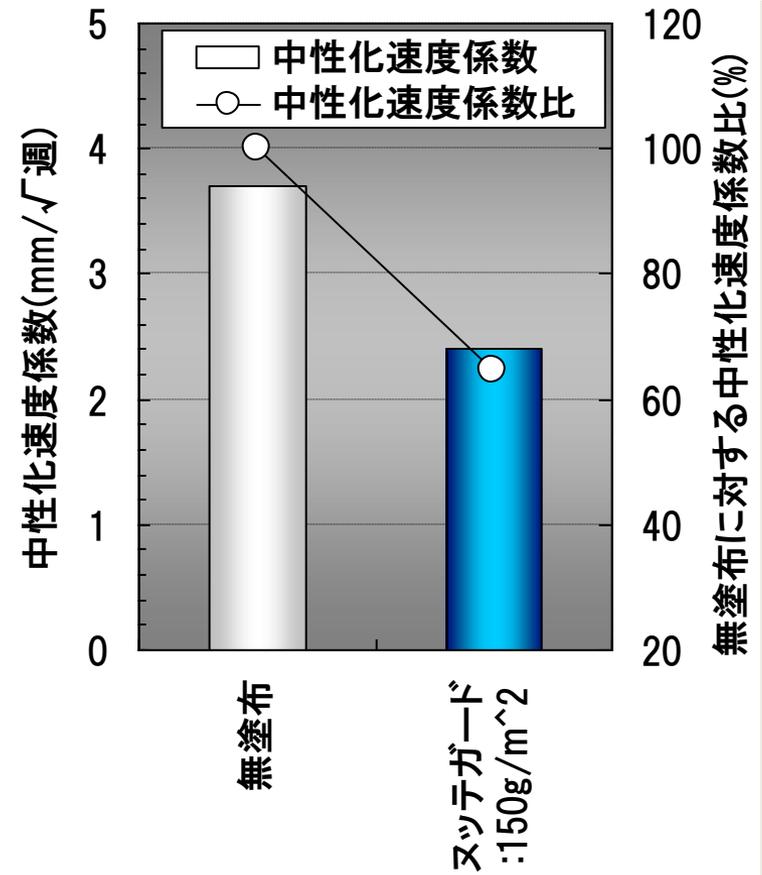
長さ変化比試験結果



促進中性化試験



促進中性化深さ試験結果



促進中性化速度係数試験結果

ヌッテガードの適用箇所

コンクリート製品



ボックスカルバート



小断面L型擁壁

土木工事



法面擁壁



橋脚/床板



トンネル

ヌッテガードの適用箇所

建築工事



パラペット



バルコニー張出し



開口部(隅)



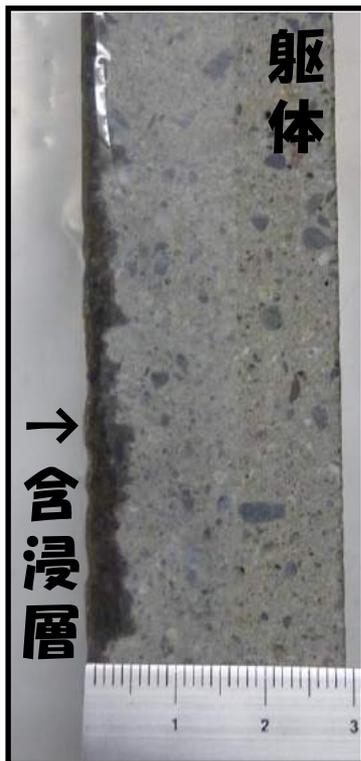
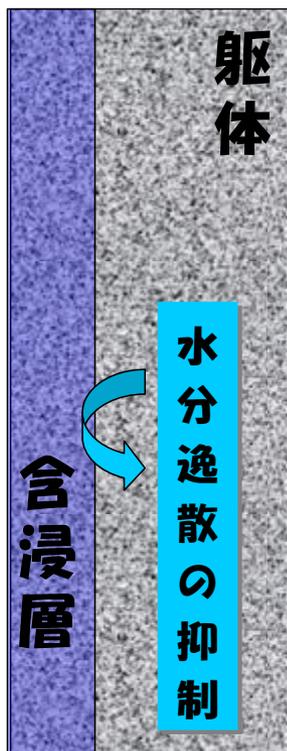
(耐震)壁

作用機構

1回の塗布の使用量：**80~150g/m²**必ず硬化したコンクリートに塗布してください。
脱型後，早期に塗布してください。また，散水養生を施した場合は，表面の水気がなくなつた後に塗布してください。

1回目の塗布が浸透して躯体が乾燥した後に，2回目の塗布を行うと更に大きな収縮低減効果が得られます。

刷毛，ローラー，噴霧器を用いて塗布してください。



塗布3時間後



素早い含浸性

超高強度コンクリートへの対応

超高強度コンクリート用高性能減水剤

**フローリック
SF500U**

超高強度コンクリート用高性能減水剤(収縮低減タイプ)

フローリックSF500UK

乾燥収縮低減剤

チヂミガード



低水結合材比(低W/B)の高強度コンクリートには過大な自己収縮が発生

↓
若材齢でのひび割れ発生を誘発/大きな欠損を生じる

対応の一方策：乾燥収縮低減機能を有する化学混和剤の使用

- ↓
- ▶ 乾燥収縮低減剤 (SRA)
 - ▶ 高性能減水剤収縮低減タイプ(HWRA-SRA)

[研究の目的]

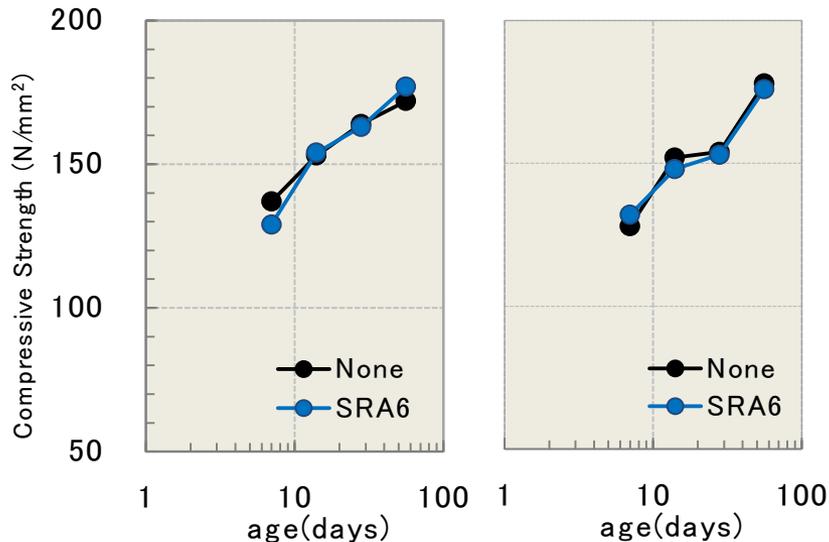
コンクリート製品のひび割れを抑制

SRAおよびHWRA-SRAの自己収縮抑制効果を確認

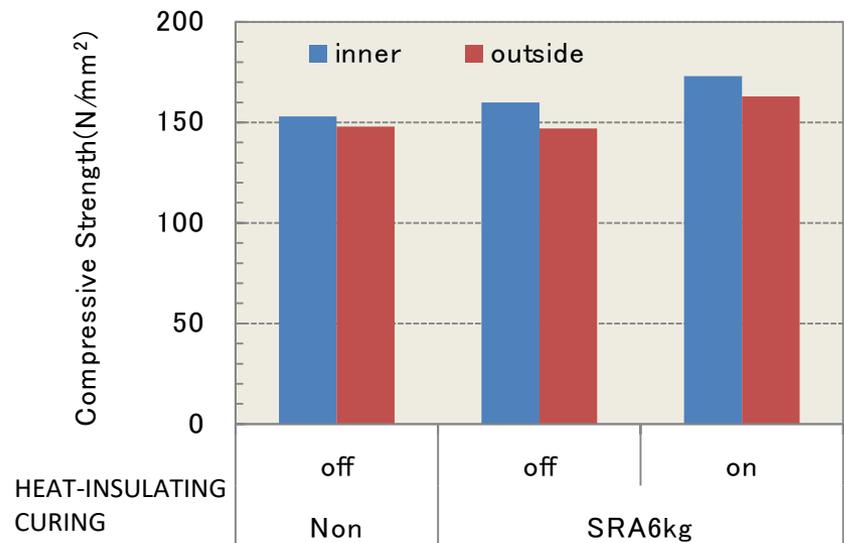
使用材料

材料	記号	概要
水	W	上水道水
セメント	B	シリカフェームプレミクスセメント($\rho=3.04\text{g/cm}^3$)
細骨材	S	秩父産砕砂(表乾密度= 2.68g/cm^3)
粗骨材	G	鹿沼産碎石2005(表乾密度= 2.63g/cm^3)
高性能減水剤	HWR	(超高強度コンクリート用)高性能減水剤 SF500U
収縮低減剤	SRA	乾燥収縮低減剤,グリコールエーテル系 チヂミガード
高性能減水剤 収縮低減タイプ	HWRA-SRA	(超高強度コンクリート用)高性能減水剤 収縮低減タイプ SF500UK

模擬体の強度発現性



材齢と圧縮強度の関係
(左:標準養生, 右:部材同一条件養生)



模擬体のコア強度(材齢14日)



写真1 コア供試体の外観
(左:無添加, 右:SRA6kg/m³)

【標準養生・部材同一条件の養生】

- 標準養生のSRA6kg添加は, 若材齢で若干強度が低下し, **長期材齢で無添加を上回る**
- 部材同一条件では, SRA添加の影響はなし

【模擬体のコア強度】

- 内部コア強度はSRA6kg添加が無添加を上回り, 外部はほぼ同様の強度を示す
- 保温養生の効果が顕著に認められた

SRA無添加のコア供試体にはひび割れが発生していた(強度低下の原因)・・・自己収縮由来？

表2 コンクリートの調合

調合種類	Ad	HWR -SRA	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
					W	B	S	G	SRA
W/B14-None		-							-
W/B14-SRA3	1.30	-	14	26.1	160	1143	311	862	3
W/B14-SRA6		-							6
W/B14-HWR-SRA	-	1.60							-
W/B20-None		-							-
W/B20-SRA3	0.95	-	20	41.1	160	800	614	862	3
W/B20-SRA6		-							6
W/B28-None		-							-
W/B28-SRA3	0.80	-	28	48.1	160	572	815	862	3
W/B28-SRA6		-							6
W/B28-HWR-SRA	-	1.1							-

[諸条件]環境温度:20℃,練り量:60L,SRAは単位水量の一部とした

調整SLF:65±7.5cm,調整Air:2.0±1.0%

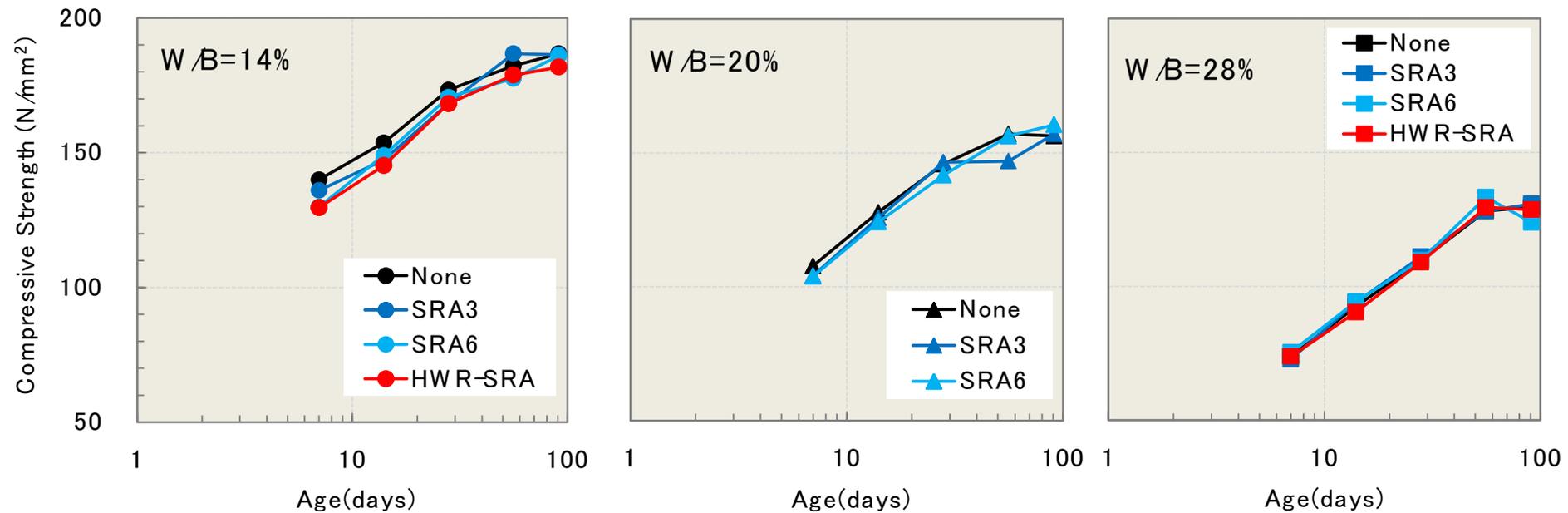
[練混ぜ手順]

W/B=14%:S+B+S→10sec.→W+Ad+(SRA)→7min.→G→3min.→排出

W/B=20%:S+B+S→10sec.→W+Ad+(SRA)→3min.→G→2min.→排出

W/B=28%:S+B+S→10sec.→W+Ad+(SRA)→2min.→G→90sec.→排出

強度発現性(標準養生)



材齢と圧縮強度の関係(標準養生)

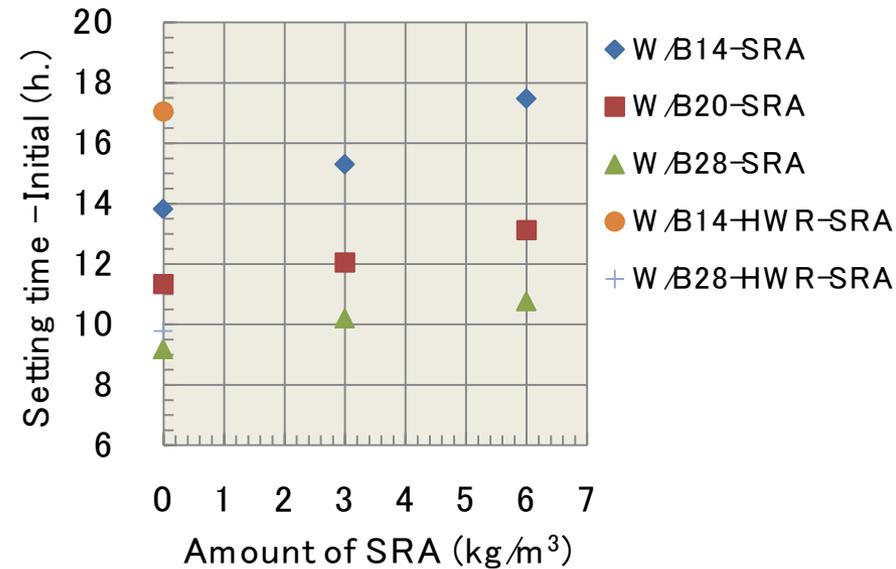
【強度発現性(標準養生)】

- 標準養生での強度発現性はSRA添加による影響は特に認められない
- (既往の知見では、同程度もしくは若干低下する傾向)

表3 測定項目

試験項目	試験方法
フレッシュ	スランプフロー JIS A 1150:2007に準拠
	空気量 JIS A 1128:2011に準拠
	コンクリート温度 JIS A 1156:2006に準拠
硬化過程	凝結時間 JIS A 1147:2007に準拠
	自己収縮ひずみ JCI試験法 高流動コンクリートの自己収縮試験方法に準拠
硬化後	圧縮強度 JIS A 1108:2006に準拠 標準養生:7,14,28,56,91日 20°C封緘養生:28日
	静弾性係数 JIS A 1149:2010に準拠
	乾燥収縮ひずみ JIS A 1129:2010に準拠

- SRA添加量の増加に伴い始発時間は遅延
その傾向は低W/Bの方が顕著

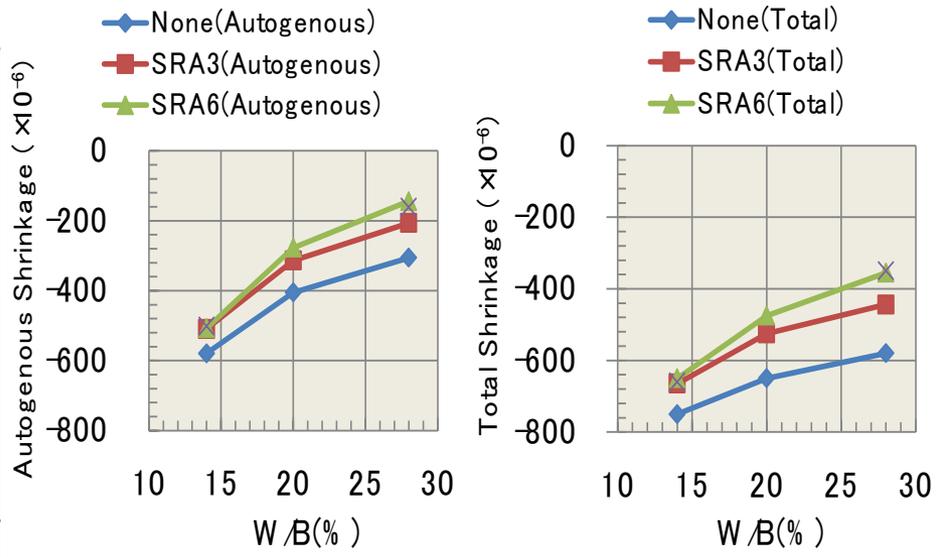


SRA添加量と始発時間の関係

- 高W/Bなほど自己収縮および全ひずみは減少する傾向
- 収縮低減剤による収縮低減効果は高W/Bの方が高い

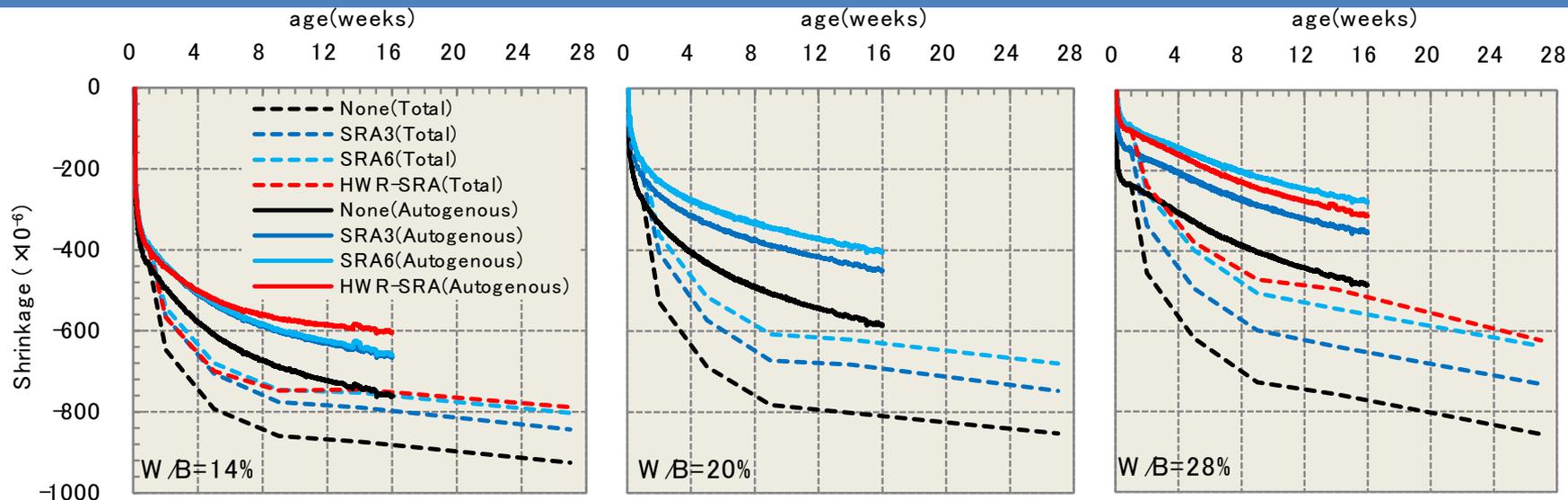
表3 測定項目

試験項目		試験方法
フレッシュ	スランプフロー	JIS A 1150:2007に準拠
	空気量	JIS A 1128:2011に準拠
	コンクリート温度	JIS A 1156:2006に準拠
硬化過程	凝結時間	JIS A 1147:2007に準拠
	自己収縮ひずみ	JCI試験法 高流動コンクリートの自己収縮試験方法に準拠
硬化後	圧縮強度	JIS A 1108:2006に準拠 標準養生:7,14,28,56,91日 20°C封緘養生:28日
	静弾性係数	JIS A 1149:2010に準拠
	乾燥収縮ひずみ	JIS A 1129:2010に準拠

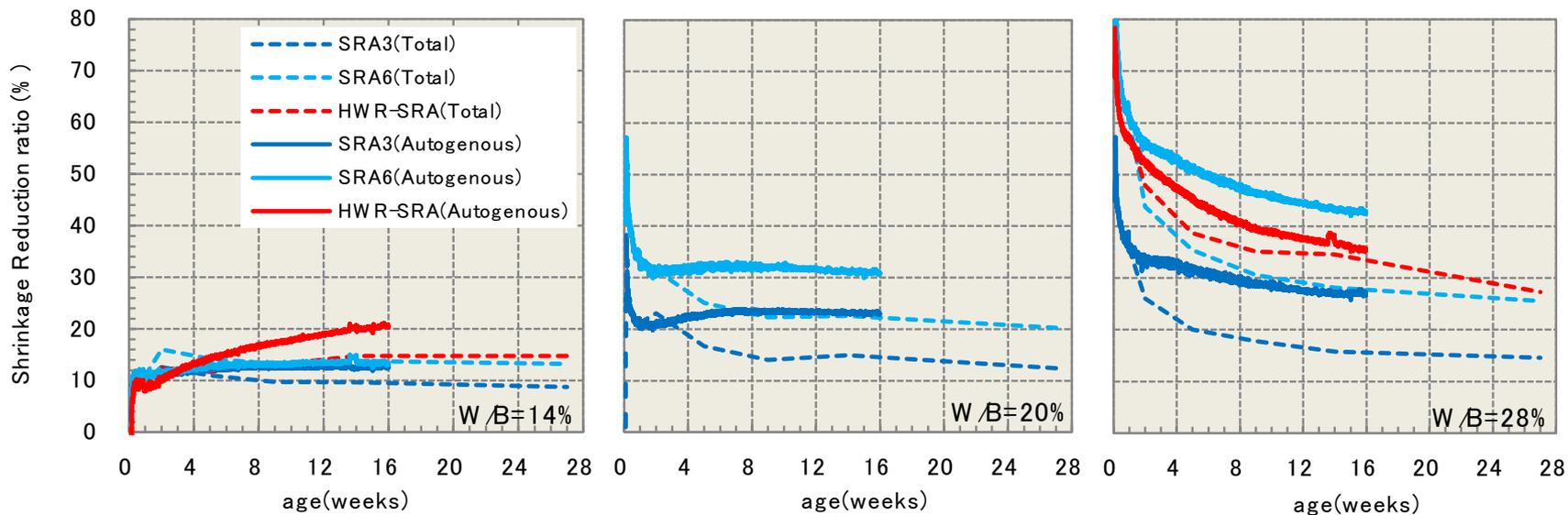


W/Bと収縮ひずみの関係(左:自己収縮,右:全ひずみ)

- 高W/Bなほど自己収縮および全ひずみは減少する傾向
- 収縮低減剤による収縮低減効果は高W/Bの方が高い



水和時間と収縮ひずみの関係



水和時間と収縮低減率の関係

研究で得られた知見

- 収縮低減剤は自己収縮および全ひずみを低減し、ひび割れ抵抗性を高める。特にW/B=20%以上ではその効果が期待できる
- 自己収縮応力に起因する内部損傷を防ぐことで、強度を確保できる可能性も示唆された。一方で、自己収縮が卓越するW/B=14%等の極低W/Bでは、添加量増加による自己収縮抑制にも限界があり、拘束度が高い部材条件では収縮低減剤以外の対策を講じる必要性も示唆された。

* 添付の日本建築学会発表論文を参照

こわばり低減剤 チキソリデュース[®]

チキソリデュースは、ベースコンクリートに添加することでポンプ圧送性を著しく改善し、コンクリートの“こわばり”を低減する新しいタイプの化学混和剤です。コンクリートの“こわばり”とはセメント粒子の近接・凝集に伴い、コンクリートの流動性が一時的に著しく低下する現象です。

チキソリデュースの使用により、ポンプ圧送性のみならずハンドリングや充填性などの施工性が大幅に向上します。



荷姿



添加状況



長距離圧送への適用



こわばりのメカニズム

フレッシュコンクリートはセメントを水に分散させた高濃度サスペンションであり、静置によってセメント粒子が凝集してフロックが形成され、コンクリートが流動し始める際にせん断抵抗として作用します。この現象が、コンクリートのチキソトロピー性に影響を及ぼします。圧力環境下ではセメント粒子の凝集構造が強固となり、長距離圧送などの配管内でコンクリートが一旦静置状態に置かれた場合、再圧送時の圧送負荷の増加が懸念されます。

チキシリデュースは、セメント粒子に吸着することなく液相中に残存する成分を含有し、粒子の近接時には凝集構造の形成を抑制する効果があります。これにより、静置したコンクリートの“こわばり”が低減します。

練上り直後

Photo①
スランプ 21.5cm

液相 セメント粒子 分散 凝集体

練上りからの経過時間60分

ベースコンクリート

Photo②
スランプ 17.0cm

経時30分でスランプコーンに静置 (静置スランプ)

Photo④
スランプ 6.0cm

液相 弱い二層分離 フロック形成 粒子接触箇所 せん断抵抗大

チキシリデュース添加後

Photo③
スランプ 21.5cm

経時30分でチキシリデュースを4パック添加

Photo⑤
スランプ 20.5cm

液相 チキシリデュース 近接抑制 凝集抑制 せん断抵抗小

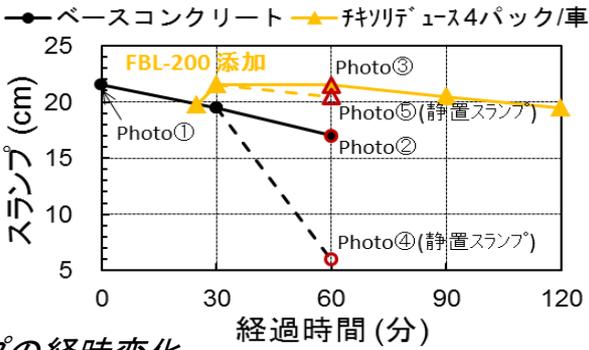


表 コンクリート配(調)合および使用材料等

W/C (%)	s/a (%)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)			
			W	C	S	G
50.0	48.0	4.5	170	340	835	924

C: 普通ポルトランドセメント三種等量混合(密度:3.16g/cm³)
 S: 掛川産山砂(表乾密度:2.57g/cm³, F.M.:2.83)
 G: 青梅産硬質砂岩碎石2005(表乾密度:2.64g/cm³, 実積率:58.0%)
 ベース混和剤: SF500S(高性能AE減水剤標準形 I 種) 試験条件: 環境温度20℃

スランプの経時変化

加圧シリンダーテーブルフロー試験の結果

- シリンダーの形状は、スランプコーンに比べてフローの発現に不利。加圧によって試料の粒子間距離が縮まり、変形性は著しく鈍化する。
- 上記の条件下で、一定の衝撃に対する変形性を比較。

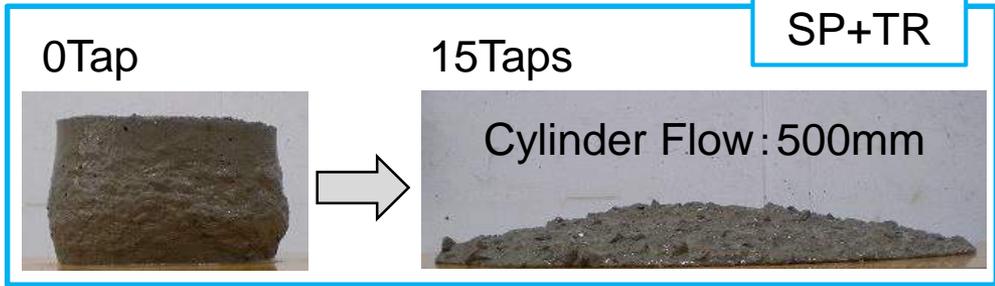
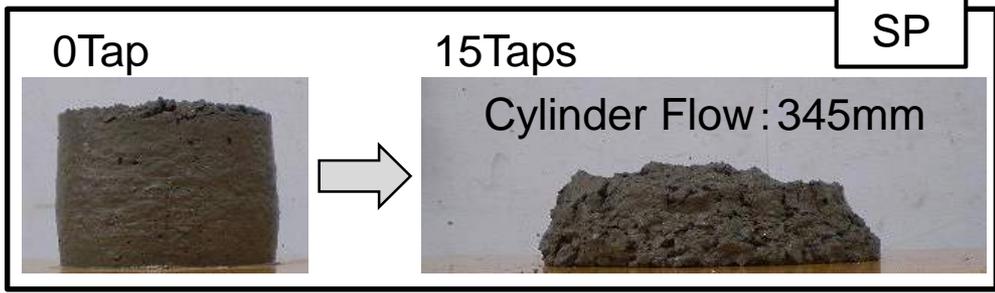
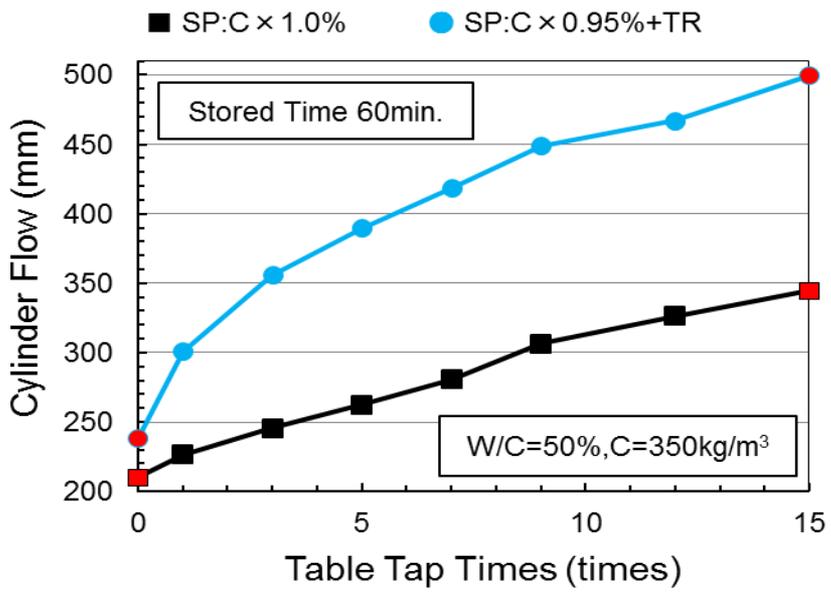
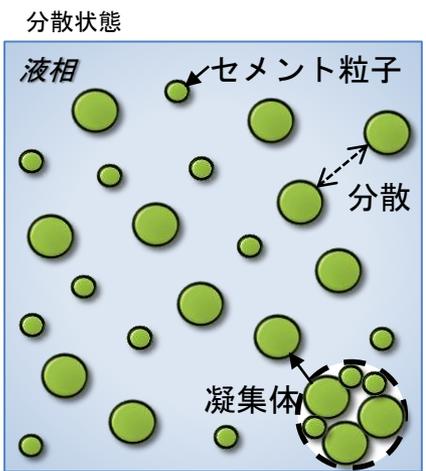


図 加圧シリンダーテーブルフロー試験の結果

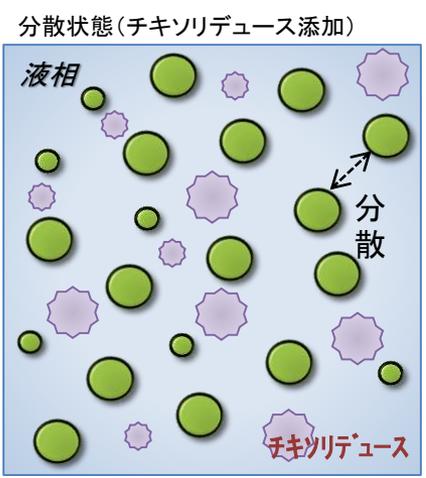
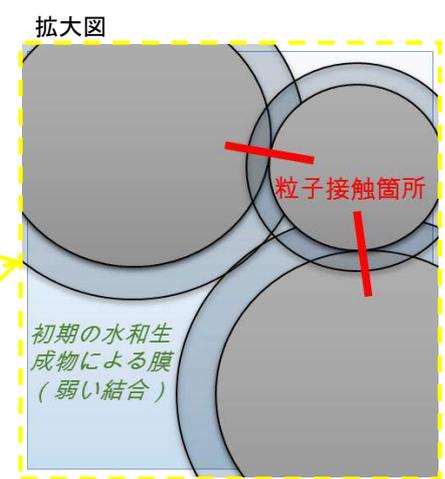
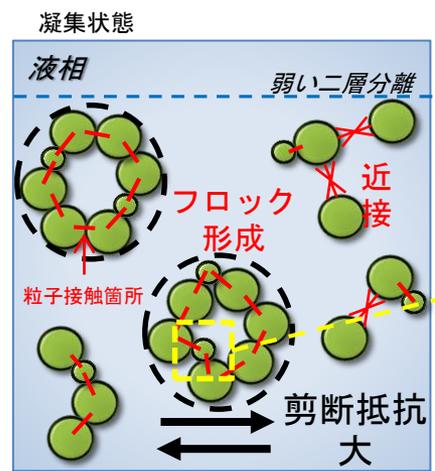
写真 0打フローおよび15打フローの比較

- SP単体使用では、衝撃を加えた後もこわばりが顕著。(目視で明らか)
- こわばり低減剤を添加することで、衝撃に対する変形性が著しく改善。
- ⇒ 強制的に粒子間距離が近接した条件下においても、変形性のポテンシャルを保持。



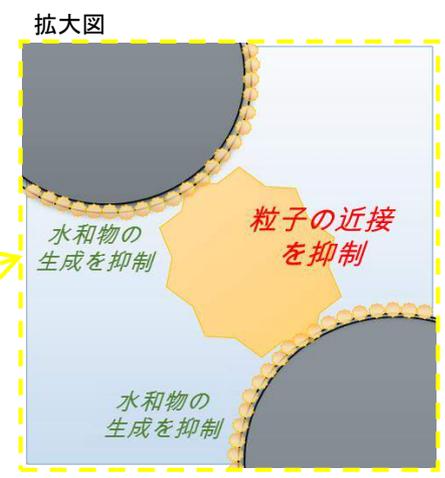
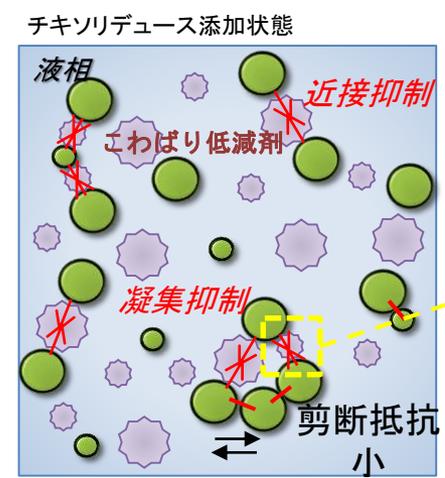
時間の経過

 凝集の進行



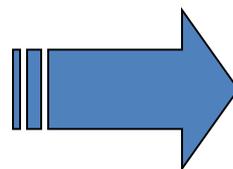
時間の経過

 凝集の進行

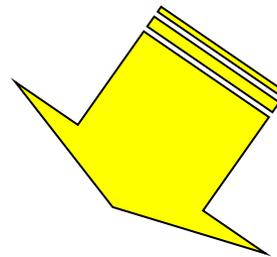


混和剤の将来

- コンクリートに
求められるもの



- 長期にわたる耐久性
- 高い強度
- 良好な施工性



混和剤を使用することにより
より良い構造物を施工

ご清聴ありがとうございました

