

# 凝結遅延剤の使用がコンクリートの中性化の進行に及ぼす影響

渡部 孝彦\*<sup>1</sup>・佐藤 駿介\*<sup>2</sup>・武田 均\*<sup>1</sup>

Keywords : set retarder, carbonation, pore size distribution, thermal analyzer, X-ray diffractometer

凝結遅延剤, 中性化, 細孔径分布, 熱分析, 粉末 X 線回折

## 1. はじめに

塩害や中性化はコンクリート構造物の耐久性に影響を及ぼす主要な劣化機構である。これらの劣化機構に対して耐久性を確保するためには、適切な材料や配合を選定し十分な施工管理を行うことが基本である。さらに、塩害や中性化に対するコンクリート構造物の耐久性を向上させる対策としては、新設時から表面被覆工法を適用したり、透水性型枠等によりコンクリート表面を緻密化する方法も実用化されている。一方、これらの対策は作業性やコスト面で課題が残ると考えられる。そこで、著者らは簡易な耐久性向上対策として、表層コンクリートの改質に着目した。

表層コンクリートに対してはつりや洗出しでセメントペースト層を除去することや表層にモルタル層を設ける等の各種表面仕上げを実施すると、塩化物イオンの内部への浸透が抑制されることが報告されている<sup>1)</sup>。また、著者らは凝結遅延剤（以下、遅延剤）を表面に作用させてコンクリート表層を粗面処理すると、塩化物イオンの浸透および促進環境下における中性化の進行が抑制されることを報告している<sup>2)</sup>。ここで、遅延剤は、練混ぜ時に添加するとセメント粒子やセメント水和物に吸着し、セメントの接水後極初期の水和反応を遅延する効果のある混和剤である<sup>3)</sup>。

本論文では、まず、表面に遅延剤を作用させた場合のコンクリートの促進中性化試験結果<sup>2)</sup>、次に表層における遅延剤の作用に着目して実施したモルタルの促進中性化試験結果を述べる<sup>4)</sup>。最後にセメントペーストの促進中性化試験結果について述べる。

## 2. コンクリートの促進中性化試験

コンクリート表面の仕上げ方法を実験要因として、コンクリートの促進中性化試験を実施した<sup>2)</sup>。

### 2.1 コンクリートの配合および実験水準

コンクリートの配合を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメントとし、水セメント比は60%、粗骨材の最大寸法は20mmとした。表面洗出し処理に使用した遅延剤はリグニンスルホン酸塩とオキシカルボン酸塩を主成分とするものを採用し、使用量は215g/m<sup>2</sup>とした。使用量は表層5mm厚のセメントペースト層に

表-2 コンクリート促進中性化試験の試験水準

Table 2 Experimental program of concrete accelerated carbonation test

検討ケース	表面処理方法	説明	備考
ケース0	型枠面	表面仕上げなし(比較用供試体)	
ケース1	切断面	切断のみで仕上げなし	
ケース2	洗出し面	遅延剤を含ませた水溶紙を型枠底面に設置 脱型後洗い出し仕上げ	遅延剤 215(g/m <sup>2</sup> )

表-1 コンクリート配合

Table 1 Mix proportion of concrete

水セメント比 W/C(%)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				スランプ (cm)	空気量 (%)	単位容積質量 (t/m <sup>3</sup> )
		水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G			
60	46	166	280	845	1009	15.0	4.9	2.307

\*1 技術センター 社会基盤技術研究部 先端基盤研究室

\*2 土木本部 土木設計部

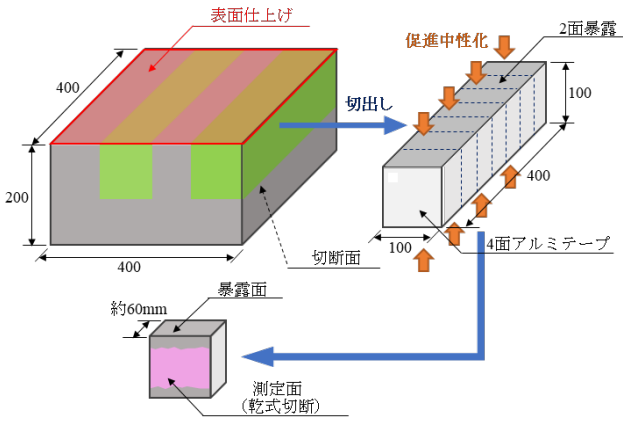


図-1 コンクリートの促進中性化試験の供試体  
Fig.1 Concrete specimen for accelerated carbonation test

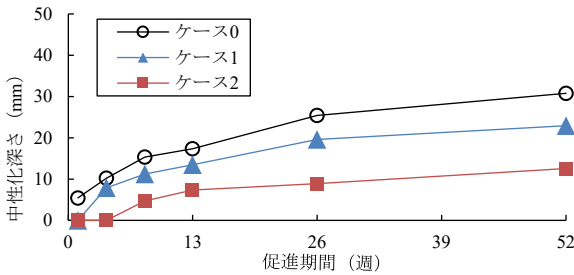


図-2 コンクリートの促進中性化試験結果  
Fig.2 Result of accelerated carbonation test for concrete

対してセメント量の2%に相当する量をロス率0.4として設定した。

前頁の表-2に試験水準を示す。ケース0は型枠面(比較用供試体, 100×100×400mm 鋼製型枠にて製作), ケース1は乾式切断による切断面, ケース2は洗出し面である。洗出し面とは, 遅延剤を塗布した水溶紙を型枠底面に設置してコンクリートを打ち込み, 材齢7日で脱型後に表面を洗い出した面である。

### 2.2 切出し供試体の作製方法および実験方法

図-1に供試体作製方法を示す。まず, 底型枠面に遅延剤を作用させて表面仕上げを行った400×400×200mmの供試体を作製した。脱型後ビニール袋に入れ20°Cの恒温室内にて材齢8週の封緘養生を行った。養生期間中の材齢7週程度で, 供試体から100×100×400mmの供試体を切り出し, 促進中性化試験に供する試験面以外の4面をアルミテープにより処理した。切出し供試体の1面が切断面, その対面が洗出し面となっている。供試体の数量は100×100×400mm角柱供試体各2体である。促進中性化環境はJISA 1153に従ってCO<sub>2</sub>濃度5%, 20°C, 60%RHの条件とした。中性化深さの測定方法はJISA 1152に準拠し, 中性化材齢(促進期間)1週, 4週, 8週, 13週, 26週, 52週で乾式切断面にて測定を行った。

### 2.3 実験結果および考察

図-2に促進中性化試験結果を示す。型枠面(ケース0)に比べて切断面(ケース1)の中性化の進行が抑制されており, 洗出し面(ケース2)ではさらに中性化の進行が抑制される結果となった。

表面仕上げをしていない型枠面(ケース0)と切断面(ケース1)との中性化深さの差は, 表面に露出している粗骨材部分の面積とそれに付随して曝露されるモルタルの絶対量が少ないことが影響した結果と考えられる。一方で, 切断面と表面を洗い出した面(ケース2)を比較すると, それぞれの面において露出する粗骨材面積は同程度であるが, 中性化深さは表面を洗い出した面の方が小さい結果となった。これより, 洗出し面においては, 表層に遅延剤が作用したことが中性化の進行に影響したと考えられる。

### 3. モルタルの促進中性化試験

モルタルの中性化抑制に及ぼす遅延剤の使用・作用方法の影響を調査するため, モルタルの促進中性化試験を実施した<sup>4)</sup>。

#### 3.1 使用材料, 配合および実験水準

使用材料を表-3に, モルタルの配合を表-4にそれぞれ示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。モルタルの配合は水セメント比60%の1:3モルタルとした。次頁の表-5に試験水準を示す。遅延剤として主成分が異なるR1~R4の4種類を選定した。遅延剤の作用方法として, 硬化後に凝結遅延剤溶液に1面浸漬するケースと, 練混ぜ時に添加する2つのケースを比較検討した。硬化後に1面浸漬するケースは, 遅延

表-3 3. モルタル促進中性化試験の使用材料

名称	記号	詳細
セメント	C	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.16g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S1	富津産, 川砂, 表乾密度: 2.62g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率: 1.12
	S2	国見山産, 川砂, 表乾密度: 2.64g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率: 1.12
混和剤	SP	主成分: リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテル
	AE	主成分: アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤
遅延剤	R1	主成分: オキシカルボン酸と変性リグニン
	R2	主成分: ポリオール複合体
	R3	主成分: アルキルアミノスルホン酸
	R4	主成分: リグニンスルホン酸

表-4 モルタル配合

水セメント比 W/C (%)	細骨材 セメント比 S/C	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
		水 W	セメント C	細骨材S		混和剤	
				S1	S2	SP	AE
60	3.0	292	486	726	732	4.86	0.034

表-5 モルタル促進中性化試験の試験水準

検討ケース	検討項目	暴露面	遅延剤処理方法	遅延剤濃度
B	比較用供試体	型枠2面	処理なし	-
R1-1	硬化体液相中の遅延剤の濃度の影響		遅延剤溶液に浸漬	17.1.7 (W質量%)
R2-1				17.1.7 (W質量%)
R3-1				17.1.7 (W質量%)
R4-1				8.3.0.83 (W質量%)
R1-2	遅延剤による水和反応の影響	練混ぜ時に遅延剤混入	1.0 (C質量%)	
R2-2			1.0 (C質量%)	
R3-2			1.0 (C質量%)	
R4-2			0.5 (C質量%)	

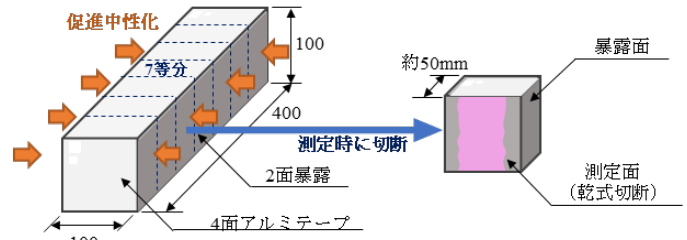


図-3 モルタルの促進中性化試験の供試体

Fig.3 Mortar specimen for accelerated carbonation test

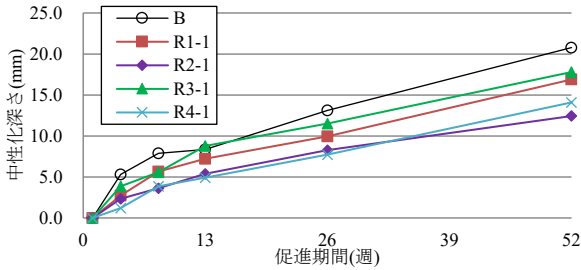


図-4 中性化深さ(遅延剤浸漬, 濃度:高)

Fig.4 Carbonation depth (immersed in high concentration set retarder)

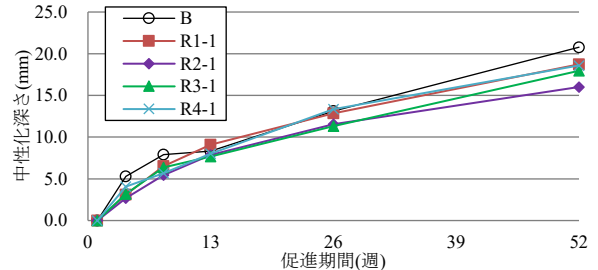


図-5 中性化深さ(遅延剤浸漬, 濃度:低)

Fig.5 Carbonation depth (immersed in low concentration set retarder)

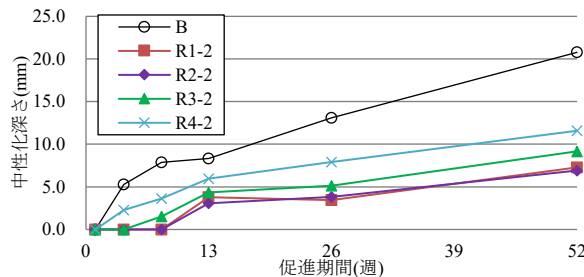


図-6 中性化深さ(遅延剤練混ぜ時添加)

Fig.6 Carbonation depth (set retarder mixed)

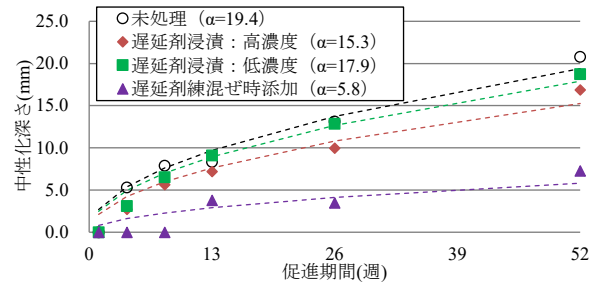


図-7 中性化速度係数 (R1)

Fig.7 Carbonation coefficient (R1)

剤のセメントの水和反応への影響が小さく、硬化モルタルの液相に遅延剤が存在する条件を想定したものである。練混ぜ時に遅延剤を添加するケースは遅延剤によるセメントの水和反応への影響を想定したものである。硬化後に1面浸漬するケースでは、供試体の暴露面2面に対して浸漬する溶液の遅延剤濃度を高濃度と低濃度の2水準とし、1面当たりの浸漬期間は2日間とした。練混ぜ時に凝結遅延剤を添加するケースでは、それぞれの遅延剤に対して使用量をモルタルの単位セメント量の質量パーセントで1水準とした。遅延剤の添加量に関して、練混ぜ時に添加するケースではそれぞれの遅延剤の標準添加量とした。一方、硬化後に1面浸漬するケースの低濃度は標準添加量を単位水量の質量パーセントで割り戻したものとし、これを10倍したものを高濃度として設定した。検討ケースには、比較用供試体として遅延剤処理を行っていないものを用意し、同様に促進中性化試験を実施した。

### 3.2 供試体の寸法および試験方法

図-3に供試体製作方法を示す。供試体の寸法は100×100×400mmとした。供試体は脱型後ビニール袋に入れ20℃の恒温室内にて材齢8週まで封緘養生した。脱型時期は材齢7日とし、遅延剤1面浸漬供試体は脱型後直ちに各面2日間の1面浸漬を行い、その後所定材齢まで封緘養生を継続した。養生期間中の材齢7週程度で、促進中性化試験に供する試験面以外の4面をアルミテープにより処理した。JIS A 1153に準じてCO<sub>2</sub>濃度5%、20℃、60%RHの条件で促進中性化試験を実施した。中性化深さの測定方法はJIS A 1152に準拠し、促進期間1週、4週、8週、13週、26週、52週で乾式切断面にて測定した。

### 3.3 実験結果および考察

図-4～図-6に促進中性化試験結果を示す。図-4および図-5は遅延剤1面浸漬供試体の結果であり、図-4は濃度が高いケース、図-5は濃度が低いケースである。

図-6 は遅延剤を練混ぜ時に添加したケースの結果である。これらの結果から、遅延剤を使用したいずれのケースでも遅延剤処理を行っていない比較用供試体と比較して中性化が抑制されることが確認された。また、遅延剤溶液に1面浸漬したケースでは溶液濃度が高い方が中性化の抑制効果が高い結果となった。さらに遅延剤を練混ぜ時に添加したケースの方が遅延剤溶液に一面浸漬したケースと比較して中性化に対する抑制効果が高かった。

前頁の図-7に、遅延剤 R1 を代表例として、遅延剤の作用方法の違いが中性化速度に与える影響を示した。ここで、中性化速度係数は、式(1)を用い最小二乗法にて算出したものである。

$$D = \alpha\sqrt{t} \quad (1)$$

ここに、 $D$ ：中性化深さ (mm)、 $\alpha$ ：中性化速度係数 (mm/√年)、 $t$ ：促進期間 (年) である。

図-7 に示した中性化速度係数を比較すると、未処理の比較用供試体の結果を 100%とした場合、高い濃度の遅延剤溶液に1面浸漬したケースでは約 79%、遅延剤を練混ぜ時に添加したケースでは約 30%まで中性化速度係数が低下したと評価された。以上のように、遅延剤がモルタル層に作用することによる中性化の抑制効果が認められ、練混ぜ時に添加するケースでも表層から浸透させるケースでも中性化抑制効果が確認された。これは、遅延剤作用下での水和反応による組織構造の緻密化や、液相に残存する遅延剤が影響し、洗出しによって除去された層以深にもこれらの効果が認められる層が存在したのだと思われる。なお本実験結果は、一般に遅延剤を添加したコンクリートは緻密化し、十分な期間を経過すると無添加の場合と同等以上の圧縮強度に達することとも整合するものである<sup>3)</sup>。

## 4. 遅延剤を作用させたセメントペーストの中性化性状

### 4.1 概要

前章までに述べた遅延剤を作用させたコンクリート、モルタルの促進中性化試験の結果から、遅延剤を使用した場合にその作用範囲が表層のみであってもコンクリートおよびモルタルの中性化が抑制されると考えられた。そしてその要因として遅延剤添加系におけるセメントの水和が中性化の抑制に効果的であったと思われる。そこで、遅延剤を作用させて水和させたセメン

表-6 試験水準

Table 6 Experimental program

検討ケース	検討項目	練混ぜ時添加遅延剤濃度 (C質量%)	備考
P0.0	比較用供試体	0.0	
P0.5	練混ぜ時に添加	0.5	
P1.0		1.0	
P0.0w-1	洗い出し処理	0.0	洗い出し部※
P0.0w-2		0.0	洗い出し背面部※

※型枠底面にC質量3%の遅延剤を作用させる



写真-1 供試体 (切断前)

Photo.1 Specimen (before cutting)

トペースト供試体の促進中性化試験により、遅延剤による硬化体の組織構造の変化や、促進中性化環境での炭酸化鉱物の生成状況を調査した。

### 4.2 分析項目および方法

分析項目は、水銀圧入法 (MIP) による細孔量、細孔径分布 (3nm~100μm 程度)、示唆熱重量分析 (DTA-TG, 20~1000℃) による Ca(OH)<sub>2</sub> 量 (CH)、CaCO<sub>3</sub> 量の定量、粉末 X 線回析 (XRD) による生成鉱物の同定とした<sup>5)</sup>。

### 4.3 使用材料および実験水準

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比は 50%とした。表-6 に試験水準を示す。供試体の実験要因は、遅延剤 1 種 (R1) を練混ぜ時に添加するケースと、表面の洗い出しを行うケースとした。使用した遅延剤は、前章までに述べた結果も踏まえ、標準的なコンクリート用の遅延剤である遅延剤 R1 を採用した。遅延剤を練混ぜ時に添加するケースでは添加率をセメント質量の 0% (比較用)、0.5%、1.0%の 3 水準とし、洗い出しを行うケースでは洗い出し面を含む厚さ 3mm までの試料と洗い出し面の背面厚さ 3mm の試料の 2 水準とした。遅延剤を添加したケースの供試体は、型枠底面側から厚さ 3mm に成形したものを 6 枚、計 18mm 分を供試体として使用した。洗い出しを行うケースの供試体は型枠底面に予め表層 5mm のセメント質量の 3.0%相当の遅延剤 (300g/m<sup>2</sup>) を添加した水溶紙を設置した。

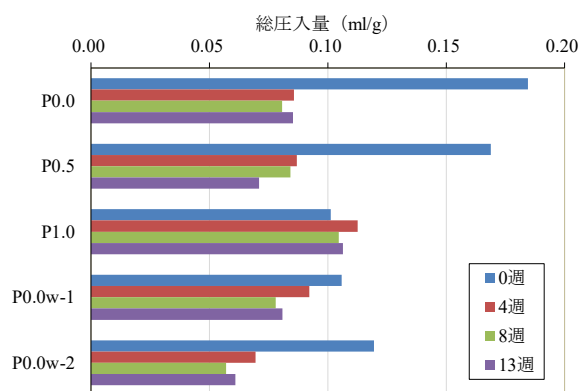


図-8 総圧入量 (MIP)  
Fig.8 Amount of press-fit (MIP)

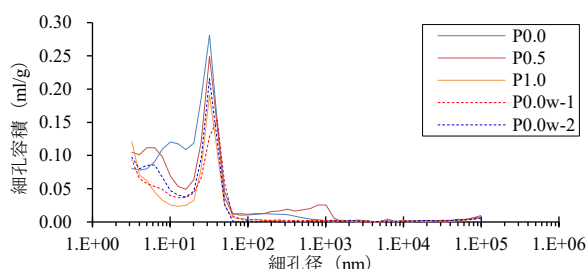


図-9 細孔径分布 (促進期間0週)  
Fig.9 Pore size distributions (carbonation 0 weeks)

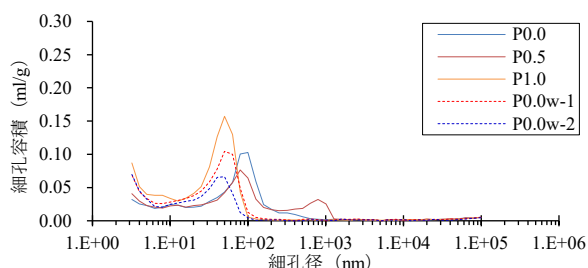


図-10 細孔径分布 (促進期間4週)  
Fig.10 Pore size distributions (carbonation 4 weeks)

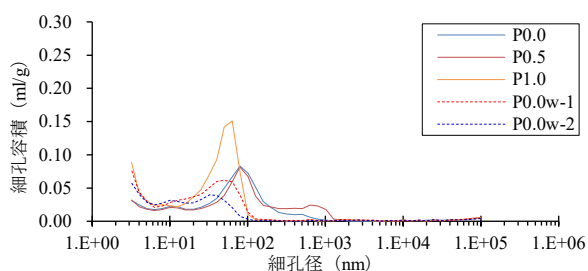


図-11 細孔径分布 (促進期間8週)  
Fig.11 Pore size distributions (carbonation 8 weeks)

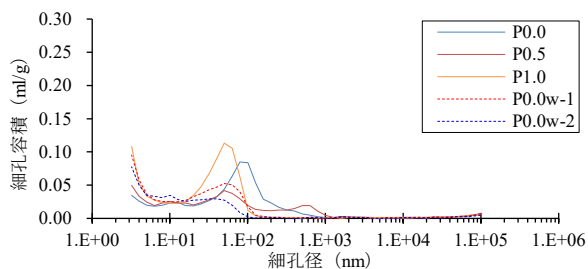


図-12 細孔径分布 (促進期間12週)  
Fig.12 Pore size distributions (carbonation 12 weeks)

#### 4.4 供試体寸法および試験方法

セメントペーストはミキサーにて2分間練混ぜ、直径25×h40mmの容器に打設後、ブリーディングが収まるまで30分間隔でゆっくり攪拌した。翌日に脱型し、精密カッターにて直径25×h3mmに成形した(写真-1)。成形後の供試体はビニール袋に入れ、20℃の霧室内にて材齢8週まで封緘養生を行った。この時、前述の通り型枠下面から18mmを供試体として採取し、それより上部はブリーディングの影響があるものとして廃棄した。養生後、JIS A 1153に従ってCO<sub>2</sub>濃度5%、20℃、60%RHの条件下で促進中性化を実施した。各種分析の測定時期は促進期間0週、4週、8週、13週の4時期とした。促進期間0週は促進中性化の開始時の状態での測定を意味する。所定の促進中性化が終了した供試体のうち、DTA-TGおよびXRDによる分析を行うものは1週間乾燥させた後粉砕した。DTA-TGはN<sub>2</sub>雰囲気下で20℃/分の温度上昇速度で1000℃まで測定した。MIPによる分析を行う供試体は1週間D-Dryを行った後5×5×3mm程度に粉砕した。

#### 4.5 セメントペーストの分析結果および考察

##### 4.5.1 MIPによる総圧入量および細孔径分布

図-8に各中性化促進期間におけるMIPによる総圧入量を示す。促進中性化開始時の総圧入量を比較すると、遅延剤の使用量が大きいほど総圧入量が小さい。また、洗出し部(厚さ3mm)は遅延剤添加系と同様に総圧入量が小さいが、洗出し背面部(厚さ3mm)も同程度であった。これらの結果から、表面から遅延剤を作用させた場合も作用面から6mm程度の範囲まで遅延剤の影響により組織が緻密化されたと考えられる。次に促進中性化後の結果では、遅延剤1.0%添加および洗出しのケースでは総圧入量の促進中性化による低下幅が小さいが、その他のケースでは促進期間4週までに大幅に減少し、その後は大きく変化しない。促進環境曝露前に総圧入量が小さいことは遅延剤作用下の水和反応による組織の緻密化、促進環境曝露後の総圧入量の減少は中性化による組織の緻密化によるものと考えられる。

次に、図-9～図-12に各促進期間における細孔径分布を示す。促進中性化後は細孔径のピークが減少しており、遅延剤1.0%添加および洗出し部では最大ピークの細孔径が他と比較して小孔径側であることが分かる。また、促進中性化前から促進期間4週までのピーク高さの変化が顕著であり、総圧入量の結果と同様の傾向を示した。遅延剤作用下で水和反応させた試験片では、曝露前の時点で空隙率が小さく、組織が緻密化していたと考えられる。

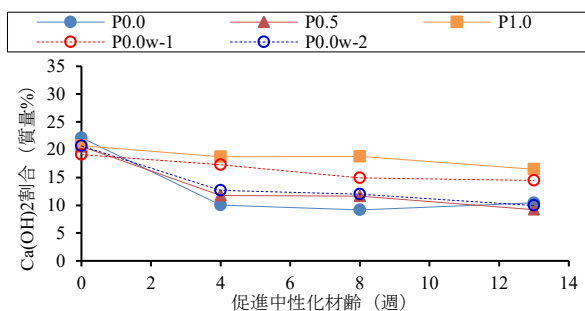


図-13 TG-DTA 分析結果 (CH 質量割合)  
Fig.13 Amount of CH by TG-DTA

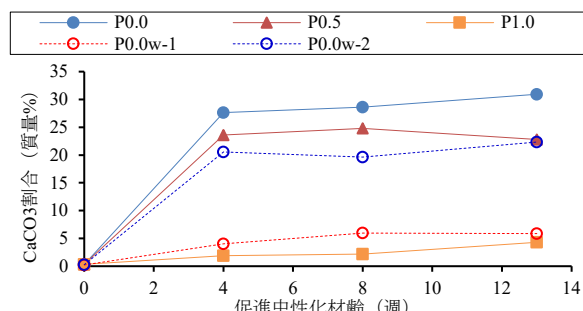


図-14 TG-DTA 分析結果 (CaCO<sub>3</sub> 質量割合)  
Fig.14 Amount of CaCO<sub>3</sub> by TG-DTA

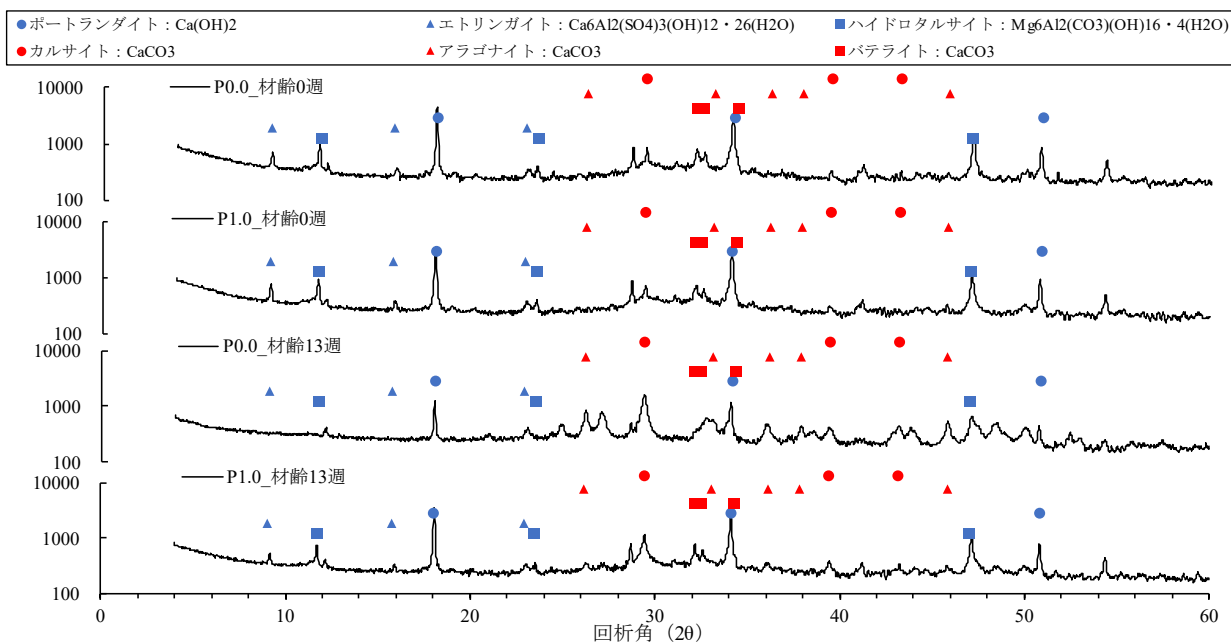


図-15 XRD による鉱物組成 (P0.0, P1.0, 促進期間 0 週, 13 週)  
Fig.15 XRD pattern of P0.0 and P1.0 (carbonation 0 weeks, 13weeks)

#### 4.5.2 促進環境における CH 残存量および CaCO<sub>3</sub> 生成量

TG-DTA による分析結果を図-13 および図-14 に示す。図-13 は 450～500℃付近の質量減少率から求めた CH の質量割合、図-14 は 700～800℃付近の質量減少率から求めた CaCO<sub>3</sub> の質量割合を示したものである。これらの結果から、遅延剤 1.0%添加および洗出しのケースは促進期間 4 週以降、他のケースと比較して、CH の減少量および CaCO<sub>3</sub> の生成量が小さく中性化が抑制されていると考えられる。P0.5 の結果が P0.0 とほとんど変わらないことから、遅延剤濃度 0.5%では比較的效果が小さかったと推察される。これは前述の空隙構造の傾向とも整合する。また、P1.0およびP0.0w-1においては材齢 13 週においても CH が残存していると考えられる。以上より、遅延剤をセメント質量の 1.0%作用させたケースおよび洗出しを実施したケースでは、中性化促進環境においても長期的に CH が残存し、CaCO<sub>3</sub>の生成が抑

制されたと考えられる。

#### 4.5.3 炭酸化鉱物の生成 (XRD)

図-15 に XRD による鉱物同定結果を示す。ここでは、代表的なものとして P0.0 と P1.0 のケースにおける促進期間 0 週と 13 週を示した。促進環境暴露前 (0 週) は P0.0, P1.0 の鉱物組成は同様であり、CH、エトリンガイトなどが同定された。特に、CH のピークが明瞭に確認できる。一方で、促進期間 13 週では、未処理の P0.0 のケースにおいてカルサイト、アラゴナイト、バテライトなどの炭酸化鉱物のピークが観察され、CH およびエトリンガイトのピークは減少している傾向がある。P1.0 のケースでは促進期間 13 週時点においても P0.0 と比較してCHおよびエトリンガイトのピークが比較的明瞭に見られる。これらの鉱物組成の傾向は、MIP と TG-DTA による分析結果と同様に、遅延剤作用下で水和させた試験片では中性化が抑制されたことを示しており、遅延剤をセメント質量の 1.0%作用させたケース

と洗出しを実施したケースでは、促進中性化環境において炭酸化鉱物の生成が抑制されたと考えられる。

## 5. 遅延剤による中性化抑制メカニズムに関する考察

遅延剤の作用機構は諸説あるが、練混ぜ時に添加した遅延剤はセメント粒子またはセメント水和物に吸着し、セメントの水和反応を遅らせる。遅延剤作用下では極初期の水和反応は遅れるが、硬化体は緻密な組織構造となり、長期的の発現強度は遅延剤を使用しないものより高くなるという報告もある<sup>3)</sup>。本論文で得られた結果から、遅延剤作用下での中性化の抑制は、組織の緻密化が主要因と考えられた。一方、モルタル実験では硬化体の液相に遅延剤を浸透させた場合にも、若干の中性化抑制効果が確認されており、長期の水和の継続においても液相に残留した遅延剤が影響しているとも考えられる。また、極表層の数 mm が緻密化されることによって、中性化が抑制される可能性があると考えられた。著者らが検討している遅延剤を使用した粗面処理においては、遅延剤作用面は 2mm 程度の深さまで硬化阻害を受け洗出しにより完全に除去されるが、洗い出された層以深においても上記のような組織の緻密化が期待でき、中性化抑制の効果が得られたものと考えられる。

## 6. まとめ

本論文では、コンクリートに遅延剤が作用することによる中性化抑制のメカニズムを検証するため、セメント系材料の促進中性化試験を実施した。その結果得られた知見を以下に示す。

- (1) 遅延剤をコンクリート表面から浸透させた場合と練混ぜ時に添加した場合の双方において中性化が抑制されることが確認された。
- (2) 遅延剤が作用することによってセメントペーストの空隙率は低下し、緻密な組織が形成されることが考えられる。
- (3) 遅延剤の作用による中性化抑制効果はセメント硬化体組織の緻密化が主要因と考えられる。
- (4) 本論文の条件で表面から遅延剤を作用させた場合に、表面から数 mm 程度の範囲まで緻密化していると考えられる。

## 参考文献

- 1) 島弘, 坂田充義, 山本達哉: 「はつり仕上げ」あるいは「洗い出し仕上げ」されたコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.3, pp.353-363, 2009.
- 2) 吉本宏和, 武田均: 耐久性向上に着目した粗面処理方法の検討, 土木学会第 73 回年次学術講演概要集, V-268, pp.535-536, 2018.
- 3) 竹内豊, 長瀧重義: 超遅延剤を用いたコンクリートの特性, コンクリート工学, Vol.37, No.11, pp.9-19, 1999.
- 4) 佐藤駿介, 渡部孝彦, 武田均: 表層に遅延剤を作用させることによるモルタルの中性化抑制効果, 土木学会第 76 回年次学術講演概要集, V-372, 2021.
- 5) Miyahara, S., Owaki, E., Ogino, M. and Sakai, E.: Carbonation of a concrete using a large amount of blast furnace slag powder, J. Ceram. Soc. Jpn., 125 [6], pp.533-538, 2017.