

## 化学混和剤がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響

Effect of the Chemical Admixture on Micro-Structure of Hardend Cement Composite

杉山 知巳\*・魚本 健人\*

Tomomi SUGIYAMA and Taketo UOMOTO

## 1. はじめに

セメント組成物の硬化体内部存在する空隙の総容積や空隙径分布などで表現される空隙構造は、セメント硬化体の強度発現性や、耐久性に大きく影響を与える<sup>1)</sup>。更に、硬化体の空隙構造は、使用材料や配合条件により異なることが知られており<sup>2,3)</sup>、そのためコンクリート構造物の耐久性の向上や、耐久性低下の作用機構を解明する目的で、コンクリートの使用材料と空隙構造に着目した研究が進められている。

コンクリートの使用材料の一つとして化学混和剤が挙げられるが、化学混和剤がセメント硬化体の空隙構造に与える影響に関する研究は数少なく、セメント硬化体の耐久性を論じる上で、空隙構造形成に与える化学混和剤の影響を知ることは、非常に重要なことと考えられる。

そこで本研究は、化学混和剤の種類によるセメント粒子の分散状態や水和反応速度の違いが、硬化体の空隙構造の形成に与える影響を把握することを目的とし、分散性能および凝結特性の異なるAE減水剤および高性能AE減水剤に配合されている分散成分および凝結遅延成分を用い、分散性や凝結時間といったフレッシュ時の影響を顕著に受け、更にセメント粒子の配置や初期水和反応などの硬化体の空隙構造の基礎が形成されていると考えられる材齢1日について、水和の程度、分散状態および空隙構造の違いに関する詳細な検討を行い、それぞれの関係から、分散性能および凝結特性が、硬化体の初期の空隙構造形成に与える影響について考察した。

## 2. 実験の概要

実験は、以下に示す3つのシリーズに分けて行った。

- ①分散成分の種類が空隙構造に及ぼす影響
- ②凝結遅延成分の種類が空隙構造の及ぼす影響

\*東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター

## ③分散性と凝結遅延性が空隙構造に及ぼす影響

## 2.1 使用材料

本研究に用いた材料を、表1に示す。

表1 使用材料

種類	シリーズ	使用材料
セメント	①, ②, ③	普通ポルトランドセメント (密度=3.16g/cm <sup>3</sup> )
化学混和剤	①	リグニンスルホン酸塩 (LS; AE減水剤の分散成分)
		ポリカルボン酸塩 (PC; 高性能AE減水剤の分散成分)
	②	グルコン酸ナトリウム (GN; 凝結遅延成分)
		糖類 (SG; 凝結遅延成分)
③	LS	
		PC, GN

## 2.2 実験方法

## (1) 空隙径分布の測定

材齢1日の硬化体を5mm~2.5mmに粗粉碎し、多量のアセトンに浸漬し水和を停止した後、真空デシケータおよび40°Cで乾燥したものを試料として用いた。測定は、micrometrics社製水銀圧入式ポロシメータ Autopore IIIにより行った。

## (2) 結合水率の測定

材齢1日の硬化体試料を微粉碎し、アセトンにより水和を停止した後アセトンを除去し、105°Cにて乾燥したものを試料として用いた。

上記乾燥試料を600°Cで強熱した時の減量を結合水として測定し、結合水量の105°C乾燥試料に対する比率を結合水率として計算した。

## (3) SEMによる分散状態および水和生成物の観察

空隙径分布測定用の試料の破断面のSEM観察を行った。

## 3. 結果及び考察

## 3.1 シリーズ①; 分散成分の種類が空隙構造に及ぼす影響

## (1) セメントペーストの配合条件

表2に示した4種類のセメントペーストを使用した。配合としては、①: W/C=35%のプレーンセメントペースト、②および③: LSおよびPCによりフローを300mm程

表2 セメントペースト

記号	W/C (%)	化学混和剤		ペーストフロー (mm)
		種類	添加量 (C <sub>2</sub> %) <sup>*1</sup>	
PL35%	35	—	—	120
LS500		LS	0.50	310
PC075		PC	0.075	300
PL55%	55	—	—	315

\*1: セメント重量に対する添加した分散剤固形分の比率

度にした W/C=35% のセメントペースト, ④: W/C を 55% にすることによりフローを 300 mm 程度とした, プレーンセメントペーストの 4 種である。

## (2) 空隙径分布測定

各セメントペーストの材齢 1 日における空隙径分布を測定した結果を図 1 に示す。

分散成分を添加していない PL 35% の空隙径分布は, 空隙量が急激に増加する空隙径 (しきい径) が 1.1  $\mu\text{m}$  付近に存在し, 総空隙量は 0.35 ml/ml であった。

これに対し, LS を添加した LS 500 の空隙径分布は PL 35% と比較して非常に異なっており, しきい径, 空隙総量ともに多くなっていた。このことから, 材齢 1 日においては, LS を添加することにより空隙構造が粗になっていることが認められた。

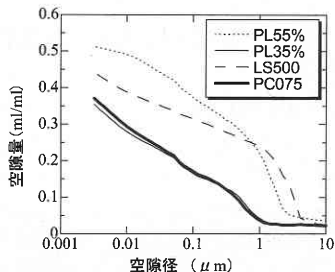


図1 異なる分散成分を添加したセメントペーストの空隙径分布測定結果

## (3) 結合水率の測定

各セメントペーストの材齢 1 日における結合水率の測定結果を, 表 3 に示す。

表3 異なる分散成分を添加したセメントペーストの結合水率測定結果

ペーストの種類	結合水率 (%)
PL35%	6.8
LS500	4.8
PC075	6.5
PL55%	6.7

PC 075 は, PL 35% および PL 55% と比ほぼ同等の結合水率を示していることから, PC の使用により水和の進行を阻害することは, ほとんどないことが認められた。なお, LS 500 の結合水率は, 他のセメントペーストと比較すると低く, LS の凝結遅延効果により, 材齢 1 日において水和の進行が遅れていることが確認され, このことが, LS 500 の空隙径分布が粗になる要因の一つと考えられる。

## (4) SEM による分散状態および水和生成物の観察

SEM により材齢 1 日の硬化体を観察した結果を写真 1 に示す。

PL 35%, PL 55% および LS 500 の分散状態を, 未水和セメントと比較すると, 微細な粒子が粗大な粒子に取り込まれる様な形で凝集しているのが観察された。PL 35% では, 粒子が隙間なく配置され, それら粒子全体が一体化し始めており, 更にそれぞれの表面に, 微細な水和物が生成しているのが観察された。これに対して LS 500 では, 凝集した粒子群がある程度の空間をもって配置されており, 粒子表面に微少な水和物が生成していることが認められた。

PL 35% と PC 075 の SEM による観察結果を比較すると, 類似の空隙径分布をしているにもかかわらず, 両者の破断面の状態は大きく異なっていた。PC を添加した場合,

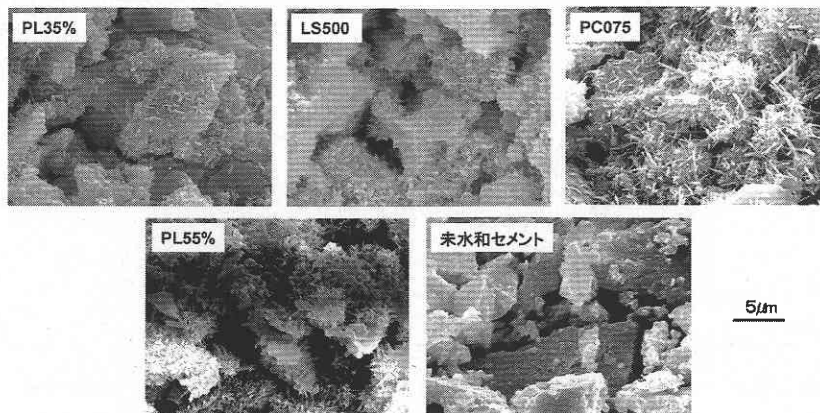


写真1 異なる分散成分を添加したセメントペースト硬化体の破断面の SEM 写真

研 究 速 報

微細粒子まで分散している様子が観察され、更にそれぞれの粒子から、針状結晶の成長が認められた。

W/Cを増加させたPL 55%では、LS 500類似した状態であり、凝集粒子群がLS 500よりも大きな空間に配置されていた。また、粒子表面に生成している水和物の量はPL 55%の方が多く、結合水量の測定結果と一致した。

3.2 シリーズ②：凝結遅延成分の種類が空隙構造に及ぼす影響

(1) セメントペーストの配合条件

セメントペーストのW/Cを35%とし、表4に示す凝結遅延成分の種類および添加量にて実験を行った。凝結遅延成分としては、リグニンスルホン酸塩 (LS)、グルコン酸ナトリウム (GN) および糖類 (SG) を用いた。実験を行った各条件は、今後表中に示した記号により表記する。

(2) 結合水率の測定

材齢1日における各凝結遅延成分の添加率と結合水率の関係を、図2に示す。

表4 凝結遅延成分の種類および添加量

混和剤	添加量 (Cx%)	記号
ブレン	—	PL35%
LS	0.250	LS250
	0.500	LS500
GN	0.050	GN050
	0.100	GN100
SG	0.050	SG050
	0.100	SG100
	0.200	SG200

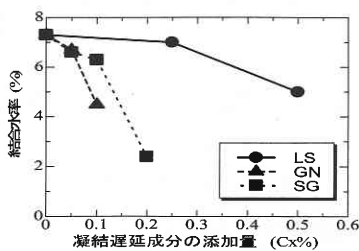


図2 凝結遅延成分の添加量と結合水率

何れの凝結遅延成分を添加した場合でも、添加量の増加に伴い結合水率が減少しており、凝結遅延成分の添加により、セメントの水和反応が阻害されているのが確認された。また、それぞれの傾きから、凝結遅延成分添加率あたりの水和反応阻害の程度は、GNが最も高く、逆にLSが最も低かった。

(3) 空隙径分布の測定

各条件の空隙径分布測定結果を図3~5に示す。材齢1日における空隙径分布では、いずれの凝結遅延成分においても添加率の増加とともに、しきい径および総空隙量は増加する傾向にあり、凝結遅延成分の添加により水和反応が阻害される為に、空隙構造が粗になっていることが確認された

(4) SEM 観察結果

写真2に、LSとSGにおいて最も空隙構造が粗になっているLS 500、およびSG 200の破断面のSEM写真を示す。

しきい径が最大となったLS 500では、粒子が凝集した状態で分散しており、更に水和物の生成が少ないため粒子間の距離が長くなっているが、最も結合水量が少なかったSG 200では、水和物の生成は少ないが、セメント粒子が比較的均一に分散している為、粒子間距離は短くなっている。

以上から、上記の凝結遅延以外の効果としては分散効果および水和物の形態があることが示唆された。

3.3 シリーズ③：分散性と凝結遅延性が空隙構造に及ぼす影響

(1) セメントペーストの配合条件

実験に供したセメントペーストの配合条件を表5に示

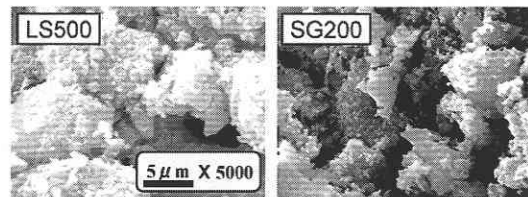


写真2 セメントペースト硬化体の破断面のSEM写真

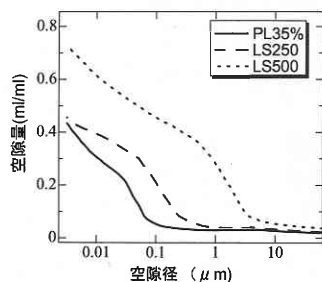


図3 LSを添加した硬化体の空隙径分布

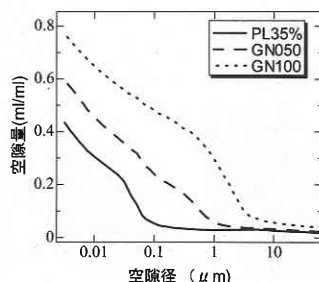


図4 GNを添加した硬化体の空隙径分布

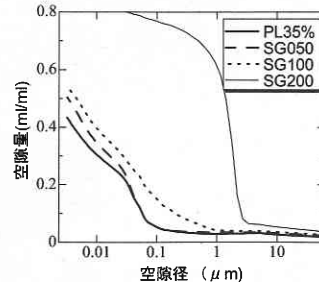


図5 SGを添加した硬化体の空隙径分布

す。PC (分散成分) および GN (凝結遅延成分) を用いた。各条件は、今後表中に示した記号により表記する。なお、W/C は 35% 一定とした。

(2) 結合水率の測定

結合水率の測定結果を表5に示す。前述の結果と同様に、PC の使用により若干の水和阻害が見られ、GN を Cx0.1% 添加すると、大幅に水和が阻害される。その度合いは、PC と併用する方が大きく、PC の添加量が増えるほど阻害の程度が増加することが認められた。

(3) 空隙分布測定

図6~8に空隙分布測定結果を示す。図6はPC単未使用時の添加量に対する空隙構造の変化を、図7は、PC の添加率を Cx0.038% 一定としたときのGNの添加率変化に対する空隙分布の変化を、図8は、GN添加率を Cx0.1% 一定としたときのPCの添加率変化に対する空隙径分布の変化をそれぞれ示したものである。

図6から、前述の通りにPCを添加率を変化させ、セメントペーストのフローを変化させた場合、混和剤無添加と比較してセメントペーストの空隙構造は、同等か若干密になる傾向が認められた。

また、PCの添加率を一定とし、GNの添加率を変化させる事により、分散程度を一定とした場合でも、前述の単味使用の場合と同様に凝結遅延性が大きい程、初期材齢において空隙構造を粗になる。

更に、GNの添加率が一定であれば、PCの添加率を変化させても空隙構造に変化はなく、いずれの場合もGN単

未使用時と同様の空隙構造を示した。

これらのことから、化学混和剤の分散性よりも凝結遅延性の方が、セメント硬化体の初期材齢における空隙構造形成に、より影響を与えると考えられた。

4. ま と め

化学混和剤が空隙構造の形成に与える影響を把握する目的で、分散性能および凝結特性の異なる種々の化学混和剤を用いたセメントペーストについて、材齢1日という極初期材齢について、種々の検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) PC を使用し流動性を増加させると、空隙構造は分散剤無添加の場合と比較して同様か若干密になる傾向にあり、セメント粒子を均一に分散させることにより、空隙構造を緻密にできる可能性が示唆された。
- (2) 凝結遅延成分を使用すると、材齢1日を経過した時点では水和進行の遅れにより、空隙構造が粗になる。
- (3) 凝結遅延効果が同等であっても、凝結遅延成分が異なると、形成される空隙構造は異なり、その理由としては、分散性や凝結遅延機構の違いが考えられる。
- (4) 初期材齢における空隙構造の形成は、分散性能と凝結特性の影響を顕著に受け、材齢1日においては、低水セメント比条件において、高い分散性能を有し且つ凝結遅延性の少ない分散剤を使用することにより、緻密な硬化体が形成されることが示唆された。

(2002年9月10日受理)

参 考 文 献

- 1) 古澤靖彦：コンクリート中の物質移動評価に関する研究の現状，コンクリート工学，Vol. 37, No. 4, pp. 3-11 (1999)
- 2) Dimom, M., et al.: Pore Structure of Calcium Silicate in Hydrate Tricalcium Silicates, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 60, No. 3-4, pp. 110-114, 1997
- 3) 内川浩：セメントペーストと骨材の界面構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響，コンクリート工学，Vol. 33, No. 9, pp. 5-16 (1995)

表5 分散成分および凝結遅延成分の添加量とセメントペーストフローおよび結合水率

混和剤 (種類; 添加率)	記号	ペースト フロー(mm)	結合水率 (%)	
無添加	PL35%	113	7.3	
PC: Cx0.075%	PC075	325	6.9	
PC: Cx0.038%	PC038	220	6.9	
PC: Cx0.038%	GN: Cx0.050%	PC038GN050	250	6.9
	GN: Cx0.100%	PC038GN100	240	3.5
PC: Cx0.075%	PC075GN100	285	2.5	

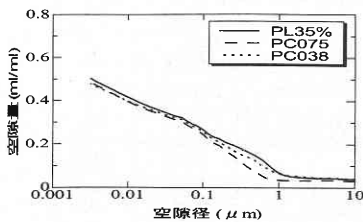


図6 PC単味添加時の空隙径分布

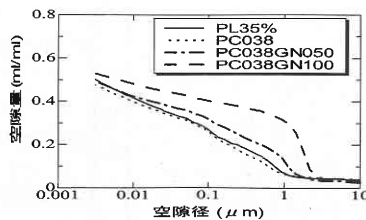


図7 PC, GN併用添加時の空隙径分布 (PC添加量一定でのGN添加量変化)

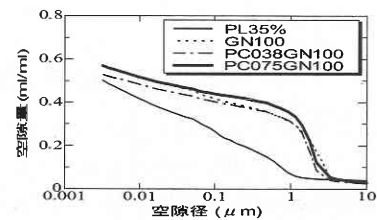


図8 PC, GN併用添加時の空隙径分布 (GN添加量一定でのPC添加量変化)