

## 論文 化学混和剤の特性がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響

杉山 知巳<sup>\*1</sup>・魚本 健人<sup>\*2</sup>

**要旨**：セメント硬化体の強度発現性や耐久性は、その空隙構造の影響を受け、更にその空隙構造は、使用材料や配合条件の影響を受けることが知られている。そのため本論文では、コンクリート材料として減水剤系の化学混和剤に着目し、分散性や凝結特性の異なる種々の混和剤を使用したセメント硬化体について、極初期材齢における、空隙径分布の測定および分散状態および水和物の形態の観察等を行った。その結果、混和剤の種類によりセメント粒子の分散状態と水和生成物の形態が異なり、初期材齢においては、高分散性で凝結遅延効果のない混和剤を使用することにより、緻密な空隙構造が形成されることが示唆された。

**キーワード**：化学混和剤，セメント分散剤，空隙構造，SEM，水銀圧入式ポロシメーター

## 1. はじめに

コンクリートをはじめとするセメント硬化体の中には大小様々な空隙が存在しており、それらは、空隙径が数 mm～数百  $\mu\text{m}$  の連行空気による気泡、数十  $\mu\text{m}$ ～数十 nm の粒子あるいは水和生成物間に形成される毛細管空隙、および数 nm の水和生成物内に存在するゲル空隙等に分類される。そしてこれら空隙の総量や空隙径の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>1,2,3)</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>4,5)</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。

また、コンクリートの耐久性向上を目的として、単位水量の低減、連行空気量の調整、施工性の確保、凝結時間の調整等が行われており、目的達成のために、用途に応じた様々なタイプの化学混和剤の使用が必要不可欠となっている。

その化学混和剤に関する研究としては、減水効果や凝結時間の調整などのメカニズムに関する研究は数多く行われている<sup>6,7)</sup>が、混和剤がセメント硬化体の空隙構造に与える影響についての研究は数少ないのが現状であり、コンクリート

をはじめとした、セメント硬化体の耐久性を論じる上で、セメント硬化体の空隙構造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。

著者らは、化学混和剤の中で最も頻繁に使用されている減水剤系の混和剤について、成分系の異なる混和剤を使用したセメントペーストおよびモルタルの材齢に伴う空隙径分布の変化を測定し、分散性や凝結特性といった混和剤の特性が空隙構造に与える影響について検討を行っており、その結果からセメントペーストでは、初期材齢時に混和剤の種類の違いにより空隙構造が異なることを確認している<sup>8)</sup>。

そこで本論文は、セメント粒子の分散状態や凝結特性が、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た。

分散性能および凝結特性の異なる混和剤として、AE 減水剤および高性能 AE 減水剤に着目し、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といった硬化体の空隙構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、硬化体の空隙構造形成の初期段階に与える影響について考察した。

\*1 (株) エヌエムビー 中央研究所 (正会員)

\*2 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 教授 (正会員)

## 2. 実験の概要

### 2.1 使用材料

#### (1) セメント

普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm<sup>3</sup>）を使用した。

#### (2) 化学混和剤

本実験は AE 減水剤および高性能 AE 減水剤それぞれの代表的な主成分となっているセメント分散剤を使用して行った。

検討を行ったセメント分散剤は、AE 減水剤の代表的な主成分の一つであるリグニンスルホン酸塩（以下 LS と略記）および、最近、高性能 AE 減水剤の主成分の主流となっているポリカルボン酸塩（以下 PC と略記）のうち図-1 に示すアクリル酸系のセメント分散剤を使用した。

### 2.2 実験方法

#### (1) セメントペーストの調整

実験には、表-1 に示した4種類のセメントペーストを使用した。条件としては、①W/C=35%のプレーンセメントペースト、②、③LSおよびPCによりフローを300mm程度にしたW/C=35%のセメントペースト④W/Cを55%にすることによりフローを300mm程度とした、プレーンセメントペーストの4種である。

なお、ペーストフローは、モルタル用のフローコーンを用い測定した。

#### (2) 空隙径分布の測定

材齢1日の硬化体を粗粉碎し、5mm~2.5mmの範囲を篩い分けにより取り出し、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℃で乾燥したものを試料として用い、micrometrics社製水銀圧入式ポロシメータ AutoporeⅢにより20psi~60,000psiの圧入範囲(0.001~10μmの空隙径範囲)について測定を行った。

#### (3) 結合水率の測定

上記4種のセメントペーストについて、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留去し、105℃にて乾燥したものを試料として用いた。

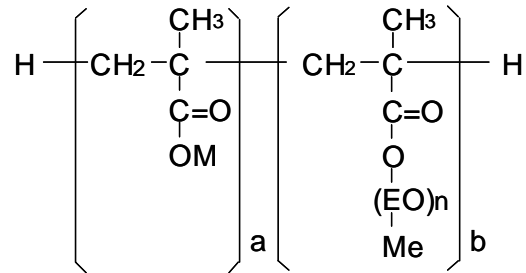


図-1 PCの化学構造式

表-1 セメントペースト

記号	W/C (%)	分散剤		ペーストフロー (mm)
		種類	添加量 (Gx%)*1	
P35	35	—	—	120
PLS		LS	0.50	310
PPC		PC	0.075	300
P55	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

上記乾燥試料を600℃で強熱したときの減量分を結合水として測定し、結合水量の105℃乾燥試料に対する比率を結合水率として計算した。

#### (4) 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を用いて、SEM観察を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 空隙径分布の測定

各セメントペーストの材齢1日における空隙径分布測定結果を図-2に示す。

材齢1日では、いずれの硬化体においても水和の進行度合いは低いため、水和生成物内に存在するゲル空隙に起因する、0.001~0.01μmの範囲の空隙は少なかった。

分散剤を添加していないP35の空隙径分布では、空隙量が最大となる空隙ピーク径が0.5μm付近に存在し、総空隙量は0.35ml/mlであった。

それに対し、LSを使用したPLSの空隙径分布はP35と比較して非常に異なっており、空隙ピーク径は大径側にシフトし、ピーク高さも高くなり、空隙総量にも多くなっていた。このこと

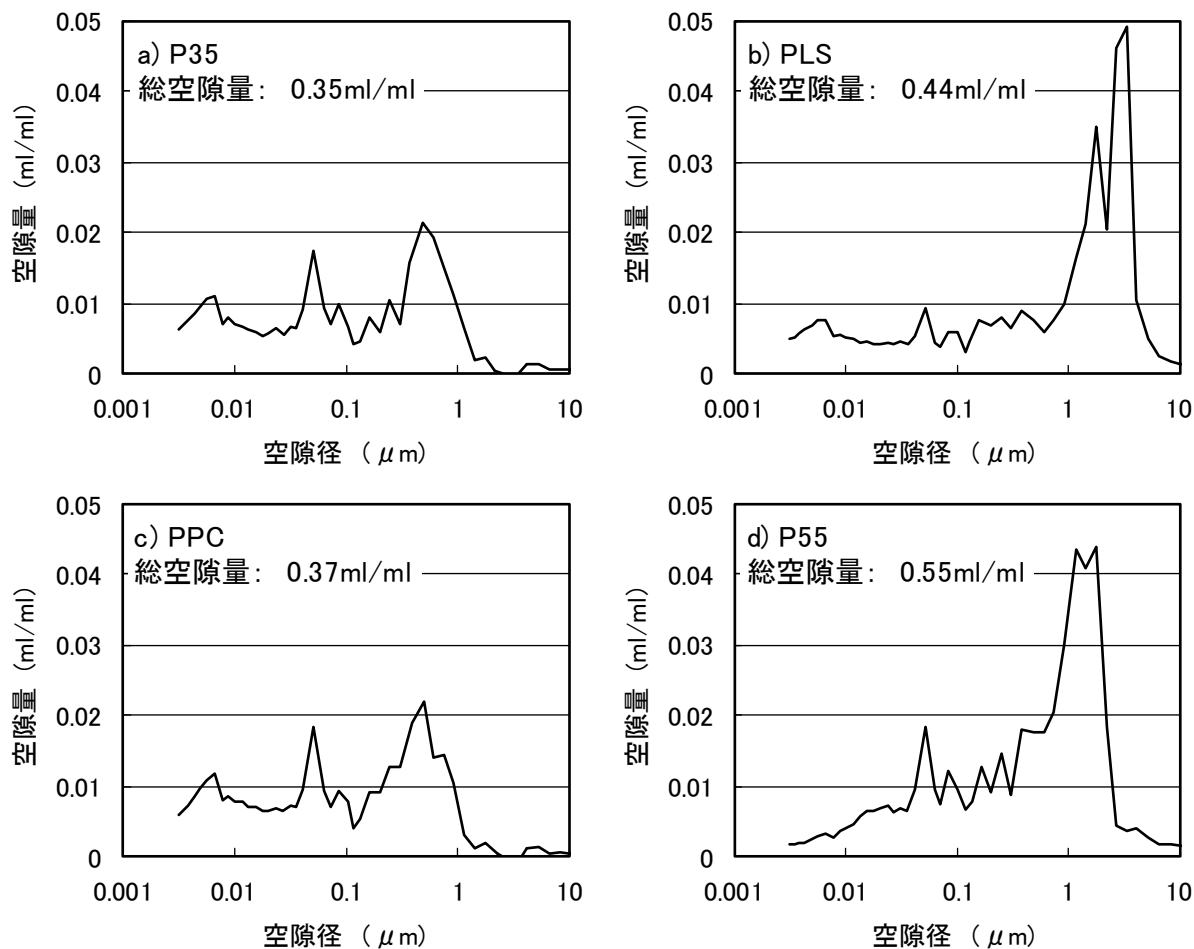


図-2 材齢1日における各セメントペーストの空隙径分布

から、材齢1日においては、LSを使用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。

一方、PCを使用したPPCの空隙構造はP35と類似しており、PCを使用したことによる空隙構造形成への影響は少ないと考えられた。

更に、W/Cを増加させ流動性を向上させたP55の空隙径分布はPLSの分布と類似しており、W/Cの増加により空隙構造が粗になるという結果が確認された。また、このP55とPPCは、ペーストフローが同程度になっているが、空隙構造が大きく異なり、PCを使用することにより、空隙構造を粗にすることなく流動性を向上させることが可能であることが示唆された。

### 3.2 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-2に示す。

分散剤を使用していないP35およびP55と比較

表-2 結合水率の測定結果

ペーストの種類	結合水率 (%)
P35	6.8
PLS	4.8
PPC	6.5
P55	6.7

して、PCを添加したPPCでは、若干ではあるが結合水率が低くなる傾向が認められた。また、顕著な差ではないが、PCを使用した場合でも水和の進行が若干遅くなる傾向が認められた。なお、PLSの結合水率は、他のセメントペーストと比較すると低い値となった。

このことからLSを使用すると、LSの凝結遅延効果により、材齢1日においても水和の進行が遅れることが確認され、このことが、PLSの空隙径分布が粗になる要因の一つと考えられる。

### 3.3 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写真を図-3 に示す。

分散剤無添加の P35, P55 および LS を添加した PLS 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。P35 では、粒子が隙間なく配置されており、水和生成物により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、空隙径分布から、空隙構造が粗であることが示唆された PLS では P35 と異なり、凝集粒子群がある程度の空間をもって配置されていて、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。

P35 と PPC 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、両者の空隙構造は大きく異なっていた。PC を添加した場合、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、他の条件とは異なる、非常に細長い針状結晶の成長が認められた。

W/C を増加させた P55 では、PLS 類似した状態であり、凝集粒子群が PLS 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 P55 の方が多く、結合水量の測定結果と一致した。

### 3.4 空隙構造の形成過程

以上の結果から推察される各条件における空隙構造の形成過程を、図-4 に模式図を示し説明する。

P35 ではフローが 120mm と小さく、分散が十分でない。また、前述の SEM 観察結果および、以前の報告<sup>8)</sup>から、いくつかのセメント粒子が凝集した状態で分散している。これらのことから、P35 の練り混ぜ直後では、図-4 a) に示すように、凝集した粒子群の間に空間がない状態で密に存在していると推察され、その状態から水和反応を開始するために、結果として、粗大な空隙の少ない、緻密な硬化体が形成される(図-4 b))。

LS を使用した場合は、過去の報告<sup>9)</sup>にもあるように、混和剤無添加時と同様に、粒子は凝集構造を保ったまま分散していることが知られており、分散直後には、図-4 c) に示すように、粒子群の間に空隙が存在していると考えられる。更に、結合水率の結果からも示されるように、水和の進行が遅く水和物の生成量が少ないため、材齢 1 日では空間を充填しきれずに、

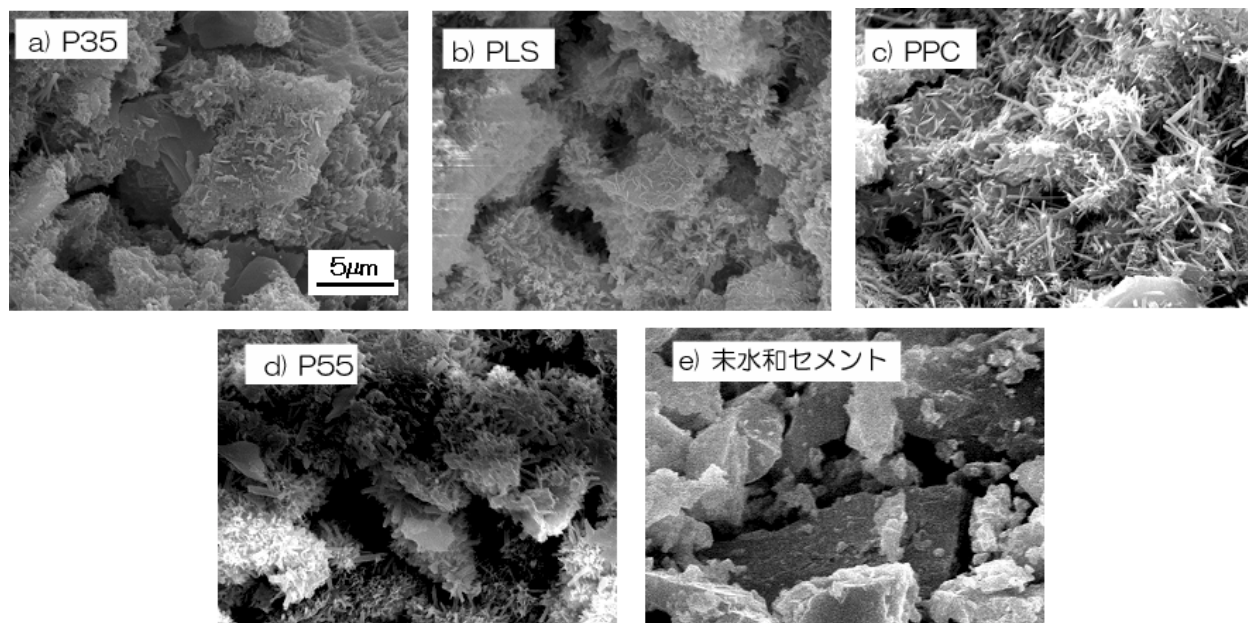


図-3 SEM写真 (倍率: 5000 倍)

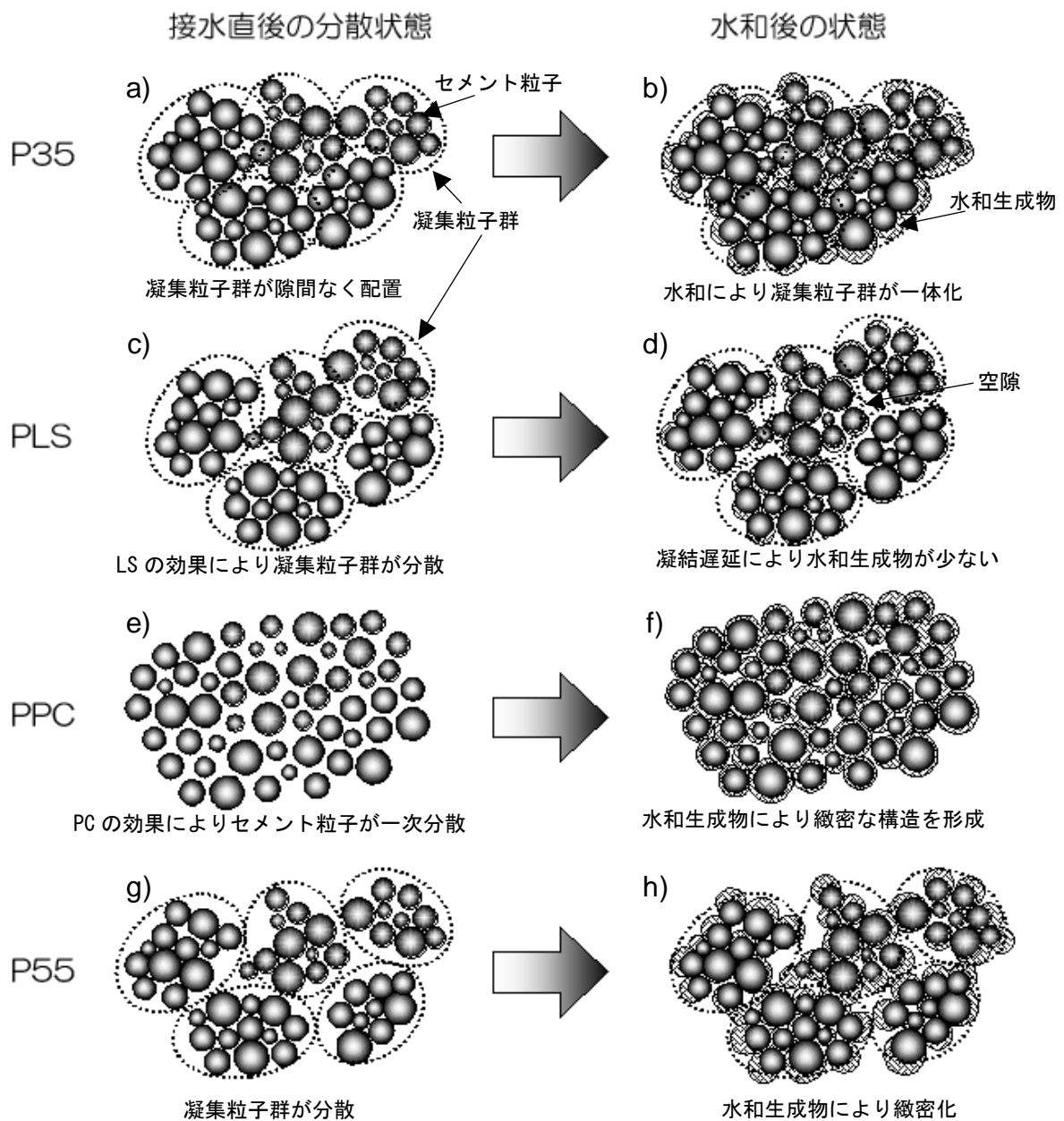


図-4 空隙構造形成過程の模式図

粗大な空隙が、残存したままになっていると推察される (図-4 d))。

また、PCを使用した場合、その高い分散作用により、図-4 e) に示すように全体が均一に分散していることが解っており<sup>8)</sup>、SEM 観察像により認められている、水和反応により生成する微細な針状結晶が絡み合いながら粒子間の空間を充填し、密実な構造を形成している (図-4 f))。

W/C を 55% に増大させた混和剤無添加の場合では、LS 使用時と同様に、いくつかの粒子が凝集した状態で分散しており、LS の場合よりも粒子間の空間が広がっている (図-4 g))。しかしながら、LS 使用時より水和の進行が早いため、水和物により空間を充填するのが早く、結果としては、材齢 1 日においては LS 使用時と類似の空隙構造を形成する (図-4 i))。

#### 4. まとめ

分散状態や凝結特性が硬化体の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セメント分散剤であるリグニンスルホン酸塩およびポリカルボン酸塩を使用したセメントペーストについて、分散性や凝結時間の影響を顕著に受けると考えられる材齢1日という極初期材齢について、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ても、空隙径分布は分散剤無添加の場合と類似しており、W/C の増加により流動性を増加させた場合と比較すると、同一の流動性にもかかわらず、非常に緻密な空隙構造をとなる
- (2) LS 使用した場合には、LS の凝結遅延効果により、材齢1日を経過した時点においても水和の進行が遅れており、このことが材齢1日での空隙構造を粗にする要因の一つと考えられる。
- (3) 混和剤無添加と PC 使用時では、空隙分布が類似しているにもかかわらず、SEM により観察される空隙構造は、両者で全く異なっている。混和剤無添加の場合では分散が不十分な為に、セメント粒子が凝集し一体化し、緻密化しているのに対し、PC 使用時では、1次粒子まで分散し、さらに、微細な針状結晶が多量に生成することにより緻密化している。
- (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、低い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。

本論文においては、材齢1日のセメントペーストに関する知見をまとめたが、今後、長期材齢における影響および、骨材界面での混和剤の影響についての検討が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 李長江ほか：コンクリートの微細構造に関する文献調査，足利工業大学研究集録，No.24，pp.153-160(1997)
- 2) 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)
- 3) 杉山隆文：コンクリート中の物質移動に及ぼす骨材ペーストマトリックス界面の影響，コンクリート工学，Vol.33，No.6，pp.44-51(1995)
- 4) 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)
- 5) 加藤佳孝，魚本健人：配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp.811-816(1999)
- 6) 例えば，太田晃ほか：ポリカルボン酸系セメント分散剤の分散作用効果に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.7-12(1999)
- 7) Young, J. F.: A review of mechanism of set-retardation in Portland cement paste containing organic admixtures, Cement and Concrete Research, Vol.2, pp.415-433, (1972)
- 8) 杉山知巳ほか：セメント硬化体の空隙構造に及ぼす化学混和剤の影響，第55回セメント技術大会講演要旨，pp.56-57, (2001)
- 9) 内川浩ほか：初期材齢におけるセメントと有機混和剤との相互作用，コンクリート工学論文集，第4巻，第1号，pp.91-102(1993)