

論文 種々のセメント分散剤の分散効果が微細構造形成に及ぼす影響

杉山 知巳^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨：セメント硬化体の中にある空隙は，塩化物イオンなどの劣化因子の通り道になり，この空隙構造を把握することは耐久性を論じる上で重要なことである。そのため我々は混和剤を使用した場合の空隙構造に及ぼす影響について検討を行っている。本論文では，ポリカルボン酸系分散剤を添加すると，その卓越した分散効果により空隙構造は緻密化し，強度発現性に優れることを、また，各種分散剤を添加したセメントペーストの粒度分布から，分散剤の種類によりセメント粒子の凝集状態が異なることを明らかにした。更に粒度分布と空隙径分布の結果から，分散状態が空隙構造に与える影響について考察を行った。

キーワード：セメント分散剤，ポリカルボン酸塩，粒度分布，空隙径分布，

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，大小様々な空隙により形成される微細構造が存在している。この微細構造はセメント硬化体の圧縮強度や，物質透過性に大きな影響を与えることが知られている¹⁾。そのため硬化したコンクリートについて 耐久性の向上や，耐久性低下のメカニズムを解明する目的で，空隙構造と使用材料や配合条件との関係を調査する研究が盛んに行われている²⁾。

また，現在ではコンクリートを製造するにあたり，様々なタイプの化学混和剤（以下，単に混和剤と称する）の使用が必要不可欠となっており，フレッシュコンクリートについて，混和剤の効果や作用機構に関する研究は数多く行われている³⁾。

しかしながら，硬化したコンクリートの耐久性を検討する際に，フレッシュコンクリートの状態までも考慮した研究は数少ないのが現状であり 練混ぜ後から水和反応により徐々に凝結，硬化していくコンクリートを検討するうえで，これらの関係を明確にすることは，非常に重要なことと考えられる。

著者らは，以前から種々の混和剤を添加したセメントペーストについて，その材齢の進行に

伴う水和率および空隙構造の変化を測定し，混和剤の特性の違いにより，特に材齢初期において空隙構造の形成程度が異なり，高い分散性を有する混和剤を使用した場合は，無添加の場合と比較して同程度か，若干密な空隙構造を形成し，凝結遅延効果を有する混和剤を使用した場合，空隙構造が粗になることを報告している⁴⁾。

そこで本論文は，セメント粒子の分散状態が，硬化体の物性および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，分散性能の異なる種々のセメント分散剤について，一般的な添加量および，混和剤による影響を顕著に受ける過剰添加量域において，モルタルの圧縮強度，結合水率および空隙構造の測定と，セメントペーストの粒度分布測定を行い，これらの結果から，セメント分散剤の使用による分散状態と空隙構造の変化の関連性について検討を行った。

2. 実験概要

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/cm³）を使用した。

(2) 細骨材

富士川水系産陸砂（密度=2.63 g/cm³，FM=2.81）を使用した。

*1 (株)エヌエムビー 中央研究所

*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

(3) セメント分散剤

本実験では、分散性能の異なるセメント分散剤（以下、分散剤と称す）として、グルコン酸ナトリウム(以下 GN)、リグニンスルホン酸塩（以下 LS と表記）、およびポリカルボン酸塩(以下 PC)の3種を使用した。

PCは図-1に示す、アクリル酸系のものを使用した。

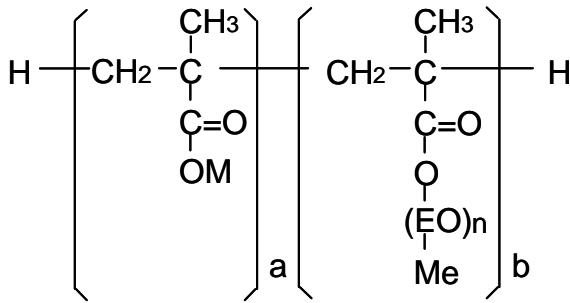


図-1 使用したPCの化学構造

2.2 実験方法

(1) モルタル

実験に使用したモルタルの配合を表-1に示した。プレーンモルタルを対比に、各分散剤の標準添加量と、過剰添加量として標準添加量の5倍量添加したモルタルについて検討を行った。

各モルタルのフレッシュ性状として排出直後のモルタルフロー（フローテーブル落下なし）を測定し、更に標準添加量については凝結時間の測定も行った。

空気量は、消泡剤を併用することにより、いずれの条件においても5%以下とした。

なお、PCを過剰添加した場合についてのみ練り混ぜ直後において、材料分離を生じているため、モルタルミキサにより低速で数時間の間攪

表-1 モルタルの配合およびフレッシュ特性

Type	Mix proportion		Admixture	Dosage (C×%)	Mortal flow (mm)	Setting time (hr:min)	
	W/C	S/C				initial	final
PL	0.55	3.0	-	-	103	5:55	8:35
LS0250			Ligno-sulfonate	0.25	112	8:25	11:15
LS1250				1.25	232	-	-
PC0150			Poly-caboxylate	0.15	269	6:30	9:05
PC0750				0.75	>300	-	-
GN0100			Sodium Gluconate	0.10	109	8:50	11:40
GN0500				0.50	134	-	-

拌を続け、分離がなくなったことを確認した後に試験体を作成した。

試験体は、打設後1日封緘養生を行った後に脱型し、20℃の水中にて所定期間養生を行った。

(2) 圧縮強度の測定

5×10cmの円柱試験体を用いて、各材齢においてJIS A 1108に準じて測定を行った。

(3) 空隙径分布の測定

各材齢において硬化体を粗粉碎し、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。その後、試料を室温において真空乾燥を行い、水銀圧入式ポロシメータにより測定した。

(4) 結合水率の測定

各材齢において硬化体を微粉碎し、アセトンにより水和を停止した後アセトンを蒸発除去し、更に105℃で乾燥したものを試料として用いた。

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。

(5) セメントペーストの粒度分布測定

W/Cと分散剤添加量を表-1に示すモルタルと同一としたセメントペーストをピーカーで調整し、調整直後にエタノール中に分散させ、超音波分散を行わずに、レーザー回折式粒度分布測定装置により粒度分布を測定した。

なお、対比として、使用した普通ポルトランドセメントをエタノール中で1分間超音波分散した時の粒度分布も測定した。

3. 結果および考察

3.1 結合水率と圧縮強度

モルタルの各材齢に於ける結合水率と圧縮強度の結果を図-2、3に示す。図-2は標準添加量での、図-3には過剰添加した場合の結果を示した。

標準添加量において結合水率と圧縮強度の関係は、何れの分散剤を添加した場合でもPLと比較して大きな変化は認められない。このことは、同一W/Cで水和率が同程度であれば空隙量

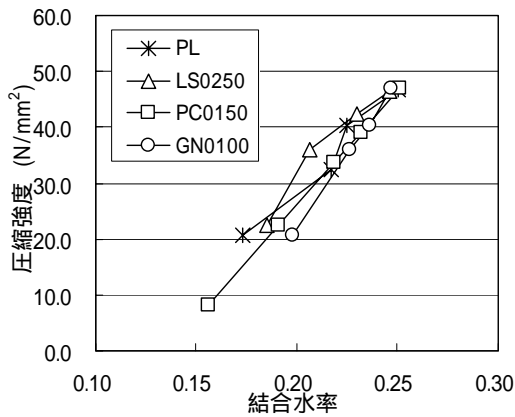


図 - 2 結合水率と圧縮強度の関係 (標準添加量)

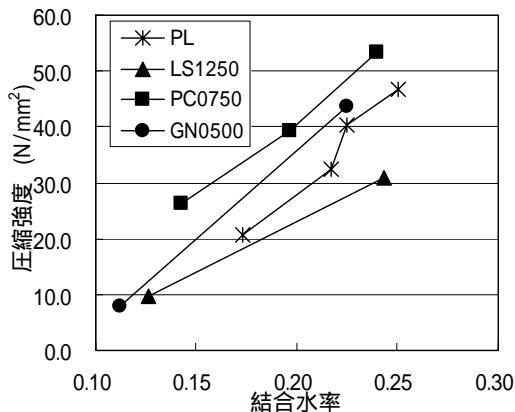


図 - 3 結合水率と圧縮強度の関係 (過剰添加量)

がほぼ同じであることを示しており⁵⁾、分散剤の添加によって空隙構造には大きな影響を与えていないことが考えられた。

それに対して過剰添加した場合には、各分散

剤を添加した場合と PL とでは異なり、特に PC0750 は同じ結合水率に対する圧縮強度が高くなった。また、LS1250 では、結合水率が増加しても圧縮強度の増大は少なく、結合水率に対する圧縮強度は、低い値を示した。このことから、標準添加量では分散剤添加による影響は認められなかったが、過剰添加により分散剤が硬化体に及ぼす影響が顕著に現れたと考えられる。

3.2 空隙径分布

結合水率が同程度であるにもかかわらず、圧縮強度が異なる要因として、モルタル硬化体の内部に存在する空隙構造の違いが考えられるため、各材齢で空隙径分布の測定を行った。

各材齢における空隙径分布を図 - 4 に示す。

材齢の進行に伴う空隙径分布の変化は、結合水率および圧縮強度の変化と同様に、標準添加量域では、何れの材齢においても分散剤の種類によらず PL とほぼ同様の空隙径分布を示し、分散剤を添加したことによる大きな影響は認められなかった。

それに対して、過剰添加量域では、PC0750 が常に総空隙量が最も低くなっており、分散剤の添加により空隙構造が緻密化する傾向が認められた。また、GN0500 および LS1250 は材齢 7 日では総空隙量が多く、空隙量が急激に増加し始

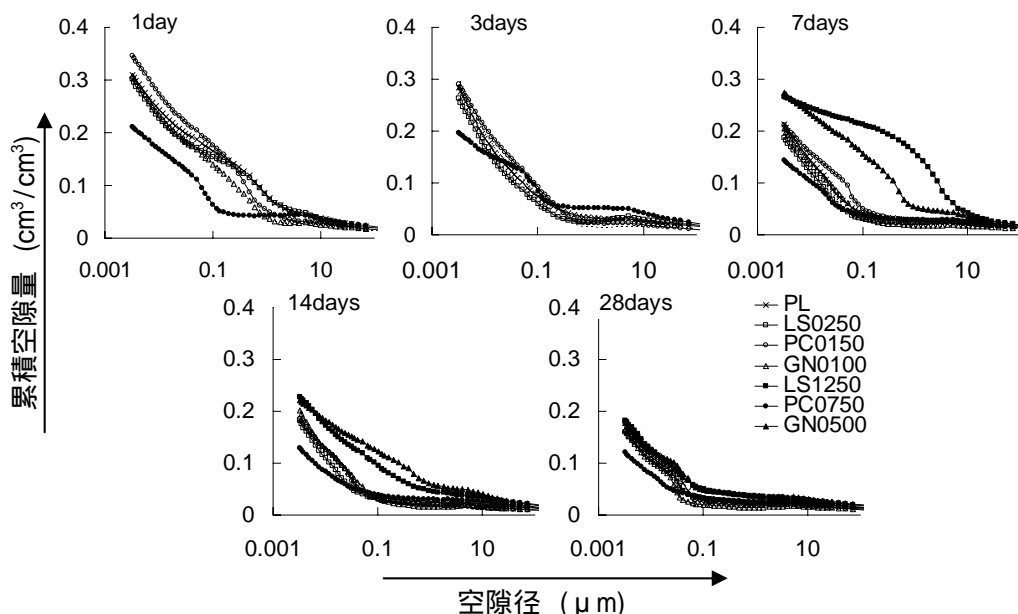


図 - 4 各材齢における硬化体の累積空隙径分布

める空隙径（しきい径）が大きいですが，材齢の進行に伴い，PL とほぼ同等の分布となった。

また，結合水率と総細孔量の関係を図 - 5, 6 に示す。

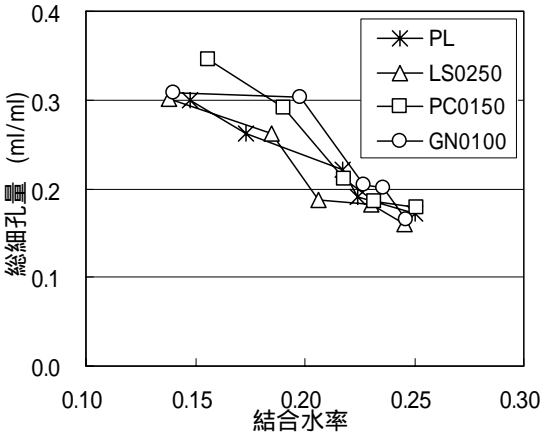


図 - 5 結合水率と総細孔量の関係 (標準添加量)

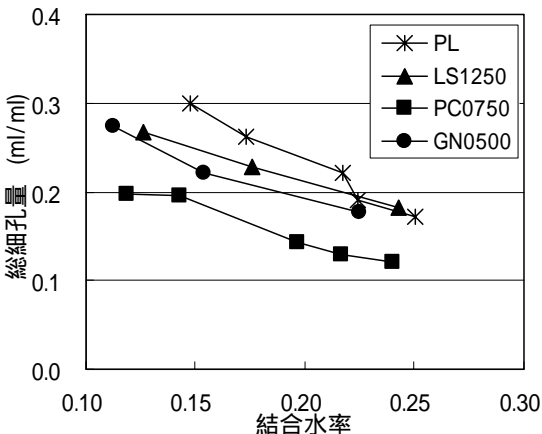


図 - 6 結合水率と総細孔量の関係 (過剰添加量)

図 - 5 では，若干のばらつきは認められるものの，図 - 2 とほぼ同様に，分散剤の種類に関係なく総細孔量は結合水率と一定の関係であった。

標準添加量においては，分散剤の種類および添加の有無に関係なく，材齢の進行に伴い結合水率が増加し，同程度の結合水率において形成する空隙構造は類似しており，そのため圧縮強度も同等になったものと考えられる。

このことから，標準添加量では分散剤はフレッシュ時のセメント粒子の分散および水和進行速度に影響を与えるが，水和進行過程で形成する空隙構造には大きな影響は与えていないと考えられた。

図 - 6 の過剰添加においても，おおよそ圧縮強度の結果と連動する結果であった。

すなわち，PC0750 は同一結合水率において，形成する空隙構造が緻密にあるために，高い圧縮強度を示し，その傾向は GN0500 の場合にも当てはまる。

3.3 セメントペーストの粒度分布

PC を添加したセメントペーストの粒度分布測定結果を図 - 7 に，LS および GN を添加したセメントペーストの粒度分布測定結果を図 - 8 に示した。図中の OPC は普通ポルトランドセメントをエタノール中で超音波により 1 分間分散してから測定した結果であり，凝集のないセメント粒子の粒度分布を示していると考えられる。

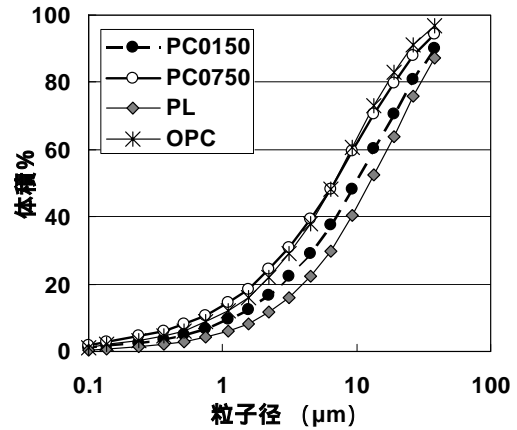


図 - 7 セメントペーストの粒度分布

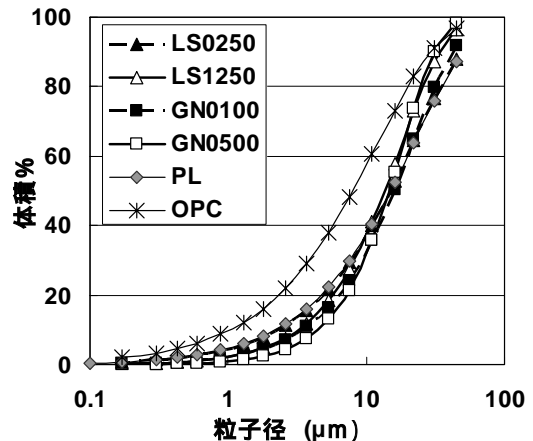


図 - 8 セメントペーストの粒度分布

PL と OPC とを比較すると，PL のほうが小径の粒子が少なくなり，粒度分布が大径の方向へシフトしている傾向が認められる。すなわち，PL では微小粒子が，粗大粒子に取り込まれる形で凝集していると考えられた。

また、PCを添加すると小径の粒子が増加する傾向にあり、凝集状態がほぐれている状況が認められ、更に過剰域まで添加すると、粒度分布はOPCとほぼ同等となり、凝集構造がほとんどなくなるまで粒子を分散できると考えられた。

それに対して、図-8に示すように、LSおよびGNを添加した場合には標準、過剰いずれの添加量においても、分散剤無添加の場合ほぼ同等の粒度分布であり、PC以外の分散剤では、PCのような凝集構造をほぐす効果は認められなかった。また、粒度分布はPLと同等であっても、LSおよびGNを添加した場合のモルタルのフローは増加することから、これらの分散剤は、凝集粒子群同士を反発することにより流動性を向上していると考えられる。

3.4 分散状態と空隙径分布の関係

図-9にセメントペーストの粒度分布を1μm以下、1から10μmおよび10μm以上に区切り、それぞれの体積頻度を示した。

図-9においてセメント粒子が凝集すると、10μm以上の大径粒子が増加する傾向があることから、10μm以上の粒子の体積頻度が、セメントペーストの凝集状態を表す指標になると考えられる。

そこで、10μm以上の粒子の体積頻度とモルタ

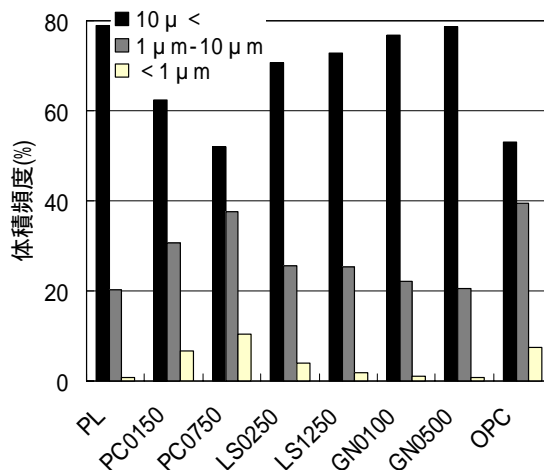


図-9 セメントペーストの粒度分

布の空隙径分布の総空隙量およびしきい径との関係について検討を行った。各材齢に於けるそれぞれの関係を図-10に示す。

後藤らの研究では、W/Cの違いを凝集粒子の量に置き換えてモデル化することにより、凝集粒子の量としきい径の間に関連性があることを報告している⁵⁾。

本研究においては、分散剤による凝集状態の違いを実測し、空隙構造との関連性を評したわけであるが、しきい径と10μm以上の粒子の体積分布の関係では、材齢1日において高い相関係数を示し、後藤らと同様の結果が得られた。

このことから、10μm以上の粒子が多い、すなわち凝集度合いが高い場合には、微小粒子が

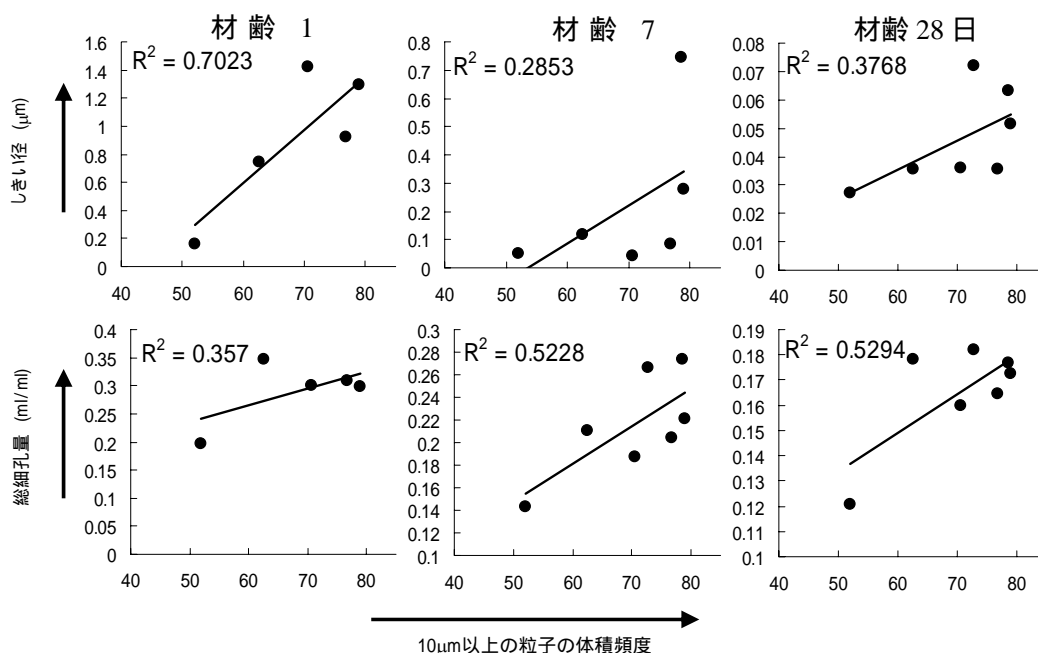


図-10 凝集状態と空隙構造の関係

少なくなっており、粒子間距離が大きくなるために、初期材齢において形成される空隙径が大きくなると考えられる。しかしながら、材齢の進行とともに粒子間の空隙は充填されるために初期の凝集度合いが空隙径に及ぼす影響は少なくなると考えられる。

また、総細孔量との関係では、相関係数が低く、明確な関係は認められなかったが、全体として、各材例とも右上がりの直線で近似されており、材齢の進行とともに相関係数が高くなる傾向が認められた。この傾向が確かであるとするならば、その理由の可能性として、凝集粒子群が増加すると、水和反応により充填しきれず残存する空隙が増加するために、長期材齢において総空隙量が多くなることが考えられる。

4. まとめ

セメント粒子の分散状態が、硬化体の物性および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、分散性能の異なる種々の分散剤について、一般的に使用されている添加量および、分散剤による影響を顕著に受ける過剰添加量域において、モルタルの圧縮強度、結合水率および空隙構造の測定と、セメントペーストの粒度分布測定を行った。これらの結果から、分散剤の使用による分散状態と空隙構造の変化の関連性について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

化学分散剤を標準量添加したモルタルについては、結合水率と圧縮強度あるいは総空隙量との関係は分散剤無添加の場合とほぼ同等であり、標準添加領域では、分散剤を添加しても空隙構造形成には大きな影響を及ぼさない。

分散剤を過剰量添加した場合には、添加した影響が顕著に現れ、結合水率と圧縮強度あるいは総空隙量との関係は分散剤無添加と異なる。特に PC を過剰添加した場合、その高い分散性により粒子がより細かく分散し、形成する空隙構造が緻密になるため、

同一結合水率における圧縮強度が高くなる。分散剤無添加のセメントペーストでは、微小粒子が粗大粒子に取り込まれるような形態で凝集していると考えられる。

PC を添加すると、凝集構造を破壊するように分散力が働き、過剰に添加すると凝集構造をほとんど無くなるまで分散できる。

それに対して LS および GN を添加しても、凝集粒子群は破壊されず、これらの分散剤は凝集粒子同士の間隔を向上させることにより分散性を発揮すると考えられる。

分散剤による分散効果と形成する空隙構造にはある程度の相関関係があり、材齢 1 日程度のごく初期材齢において凝集度合いは空隙の大きさに影響を及ぼしている。

凝集状態と空隙量の間には明確な関係は見出せなかった。

謝辞

本実験を行うに当たり多大な協力を頂いた元芝浦工業大学卒論生 森下正氏に感謝致します。

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) 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)
- 3) 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)
- 4) 杉山知巳，魚本健人：化学混和剤がセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響，生産研究，Vol.54，No. 6，pp.424-427(2002)
- 5) 後藤孝治：セメント水和反応の強度発現のモデル化に関する研究，学位論文，東京大学(1998)