

論文 混和剤がセメント硬化体の空隙構造に与える影響

松尾茂美*¹・杉山知巳*²・太田 晃*¹

要旨: 成分系の異なる混和剤（ポリカルボン酸エーテル系、BNS系、メラミンスルホン酸系、リグニンスルホン酸系）を使用したセメントペーストおよびモルタルの空隙構造と混和剤の特性に関して検討を行った。その結果、混和剤の種類により、総空隙量、経時に伴う空隙径の分布および経時に伴う空隙容積の変化が異なることが認められた。その要因として、セメント粒子に対する分散力、凝結特性などの混和剤が有する特性に起因すると考えられた。

キーワード: 空隙構造、空隙径、ポロシチー、化学混和剤、セメントペースト、モルタル

1. まえがき

コンクリート構造物を構成するセメント硬化体は、気泡、毛細管空隙、ゲル空隙などの大きさの異なる空隙を含んだ多孔質材料であり、これら毛細管空隙、ゲル空隙の特性は、セメント硬化体の強度発現性、長さ変化特性、凍結融解抵抗性、透気性、透水性などに代表される耐久性に大きく影響することが知られている。さらに、毛細管空隙、ゲル空隙の特性は、使用される材料やセメント硬化体の組成に影響を受けるため、それらの空隙がコンクリート構造物に耐久性に与える影響やその作用機構を解明する目的で、コンクリート材料とセメント硬化体の空隙構造に関する研究^{1), 2)}、使用される骨材との界面における空隙構造に関する研究^{3), 4)}など使用材料と空隙構造の関係に着目した研究が進められている。

しかしながら、これら既往の文献において、コンクリート材料の一つである混和剤の特性と空隙構造に着目した研究が少ない。また、混和剤は、コンクリートを製造する際には必ず使用され、コンクリートのフレッシュ性状および硬化性状に影響を与えている材料の一

つであり、混和剤の特性が空隙構造に与える影響を把握することは、コンクリートの耐久性を論じる上で重要であると考ええる。

本研究は、成分系の異なる混和剤（ポリカルボン酸エーテル系、BNS系、メラミンスルホン酸系、リグニンスルホン酸系）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、モルタルの分散性試験および凝結試験結果から、混和剤の特性がそれらを使用したセメントペーストおよびモルタルの空隙構造に与える影響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

セメントは、普通ポルトランドセメントを用いた。(密度=3.16g/cm³)

(2) 細骨材

細骨材は、大井川水系陸砂を用いた。(密度=3.16g/cm³, FM=2.70)

(3) 混和剤

混和剤は、高性能AE減水剤であるポリカルボン酸エーテル系、BNS系およびメラミンスルホン酸系と、AE減水剤であるリグニンスル

*1 (株)エヌエムビー 中央研究所 (正会員)

*2 (株)エヌエムビー 中央研究所

ホン酸系の4種類(以下PC, NS, MS, LSと称す)であり、それぞれ単独で使用した。試験に使用した混和剤の化学構造を図-1に示す。

2.2 試験方法

(1) 空隙径分布の測定

各混和剤を使用した W/C=45%のセメントペーストおよび W/C=45%、s/c=2.7 のモルタルを硬化体試料として作製した。混和剤の使用量は、W/C が 45%および 35%の何れの場合ともに、セメント質量に対し、PC は 0.15%、NS は 0.50%、MS は 0.50%、LS は 0.60%とした。ただし、空気量の影響をなくすため、消泡剤を併用し空気量を4%以下とした。所定の材齢が経過した硬化体試料を粗粉碎し、それを 2.5mm~5.0mm にふるい分けをした後、D-dry により乾燥した試料を空隙径分布測定用試料として用いた。空隙径分布の測定は、Quantachrome 社製水銀圧入式ポロシメーター Pore Master 60 を使い、圧力 0.01 ~ 420 N/mm²で行った。なお、測定を行った空隙径の範囲は、0.001~10 μmで行った。

(4) モルタルフローの測定

各混和剤を使用したモルタルのフロー値を JIS R 5201 に規定する「フロー試験」に準拠して測定した。

(5) 凝結試験

凝結試験は、各混和剤を使用した [W/C=45%、s/c=2.7] のモルタルを、JIS A 6204 付属書 1 に準じて測定を行った。混和剤の使用量は、W/C が 45%および 35%の何れの場合ともに、セメント質量に対し、PC は 0.15%、NS は 0.50%、MS は 0.50%、LS は 0.60%とした。ただし、空気量の影響をなくすため、消泡剤を併用し空気量を4%以下とした。モルタル温度および環境温度は、20℃で行った。

3. 試験結果

3.1 セメントペーストの空隙径分布

各種混和剤を使用したセメントペーストの空隙径と空隙容積の関係を図-2に示す。

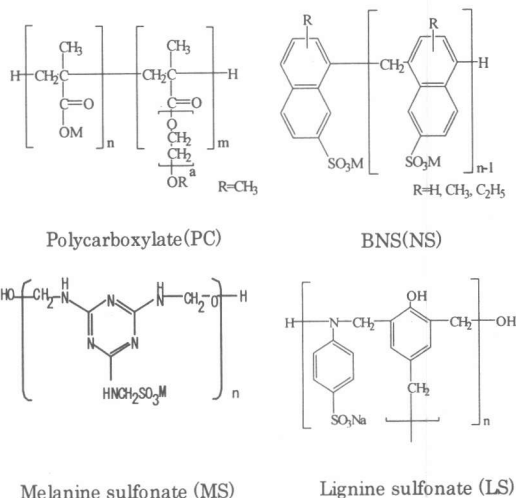


図-1. 混和剤の化学構造

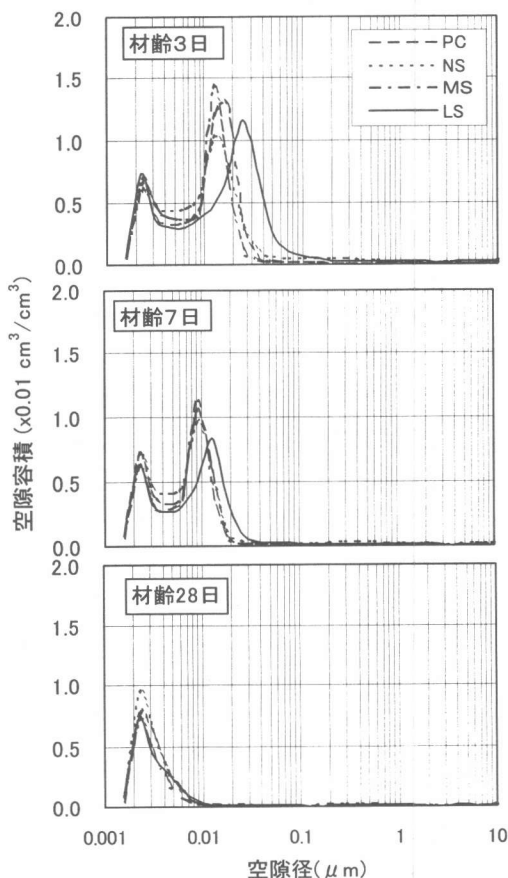


図-2. 空隙径と空隙容積の関係 (セメントペースト)

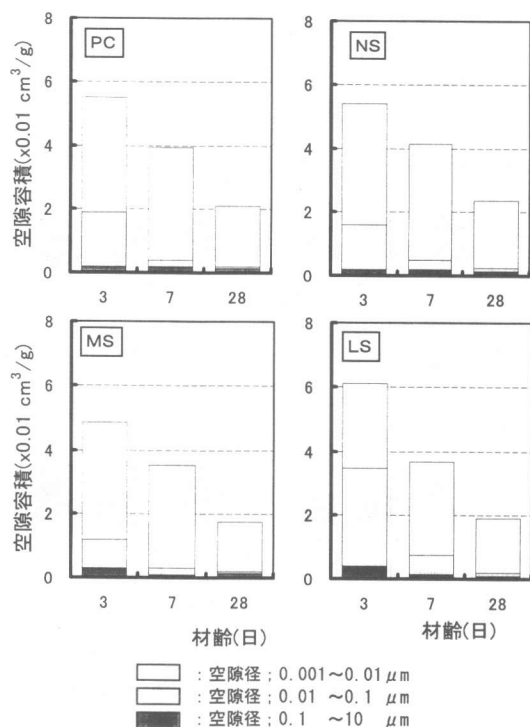


図-3. 材齢と空隙容積の関係(セメントペースト)

材齢3日における空隙容積が最大を示す空隙径のピークは、P C、N SおよびM Sを使用した場合はほぼ $0.015\mu\text{m}$ 付近であり、L Sを使用した場合は $0.025\mu\text{m}$ 付近であった。さらに、材齢7日となると、空隙容積が最大を示す空隙径のピークはそれぞれ $0.008\mu\text{m}$ 付近、 $0.011\mu\text{m}$ 付近に減少し、材齢28日では何れの混和剤を使用した場合でも、空隙径のピークが $0.002\mu\text{m}$ 付近と、ほぼ同じになることが認められた。

各混和剤を使用したセメントペーストの材齢と空隙容積の関係を図-3に示す。

空隙容積は、混和剤の種類に関わらず、材齢とともに減少する傾向であり、材齢3日および材齢28日のセメントペーストの単位容積に対する空隙容積は、何れの混和剤も $5\sim6\text{cm}^3/\text{cm}^3$ および $2\text{cm}^3/\text{cm}^3$ に程度であり、経時に伴う空隙容積の減少量は、混和剤の種類による差異は認められなかった。

P C、N S、M Sを使用したセメントペース

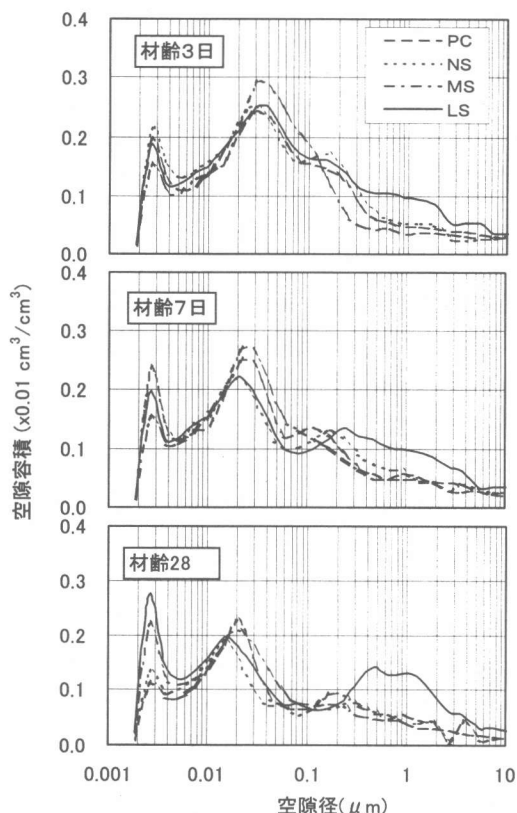


図-4. 空隙径と空隙容積の関係(モルタル)

トの材齢3日における空隙容積は、空隙径の範囲が $0.001\sim0.01\mu\text{m}$ ではそれぞれ $3.8, 3.6, 3.61 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 、 $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ ではそれぞれ $1.4, 1.7, 0.9 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 、 $0.1\sim10\mu\text{m}$ ではそれぞれ $0.2, 0.2, 0.3 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ で、ほぼ同程度の空隙容積であるのに対し、L Sを使用した場合は、空隙径が $0.001\sim0.01\mu\text{m}$ 、 $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ および $0.1\sim10\mu\text{m}$ では、それぞれ $2.6, 3.0, 0.4 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ であり、L Sを使用した場合、空隙径の範囲が $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ の空隙容積の比率が他の混和剤と比較して約2倍となった。また、材齢7日においてもその差は小さくなるものの、材齢3日の場合と同じ傾向が認められた。材齢28日においては、何れの混和剤使用した場合も、空隙容積は $2.0 \times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 程度とほぼ同等となり、存在する空

隙の90%以上は $0.001\sim 0.01\mu\text{m}$ の範囲であった。

3.2 モルタルの空隙径分布

各種混和剤を使用したモルタルの材齢3、7、28日における空隙径と空隙容積の関係を図-4に示す。

セメントペーストの場合とは異なり、材齢および使用した混和剤に関わらず、空隙径が $0.1\mu\text{m}$ を超える空隙が存在することが確認された。これは、セメントペーストと細骨材との界面付近に形成される遷移帯に含まれる空隙によるものと考えられる。

空隙容積が最大を示す空隙径は、何れの混和剤においても、材齢3日および7日では $0.03\mu\text{m}$ 付近に、材齢28日では $0.02\mu\text{m}$ 付近に存在し、材齢と共に減少する傾向であった。また、LSを使用した場合、 $0.5\mu\text{m}$ 付近で、材齢3、7日においては認められなかったが、材齢28日で空隙容積のピークが認められ、遷移帯に存在すると考えられる空隙径の領域に変化が認められた。

各混和剤を使用したモルタルの材齢と空隙容積の関係を図-5に示す。

空隙容積は、混和剤の種類に関わらず、材齢とともに減少する傾向であった。材齢3日および材齢28日空隙容積は、PCがそれぞれ 2.8 、 $2.01\times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 、NSが 3.0 、 $1.81\times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 、MSが 2.8 、 $2.21\times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ 、LSが 3.3 、 $2.81\times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ であり、モルタルの場合とほぼ、材齢に伴う空隙容積の減少は小さい傾向にあった。また、LSを使用した場合において、遷移帯に存在すると考えられる $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲における空隙容積は、材齢3日から28日にかけて $1.1\times 10^{-2}\text{cm}^3/\text{cm}^3$ とほぼ一定であった。

3.3 混和剤の凝結特性

混和剤は、その成分により凝結特性が異なり、水和反応に伴う水和生成物の生成過程に影響を与えるため、使用した混和剤の凝結試験を

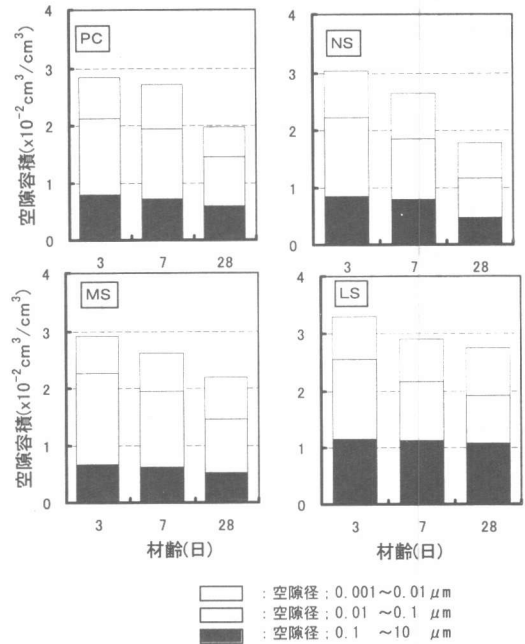


図-5. 材齢と空隙容積の関係(モルタル)

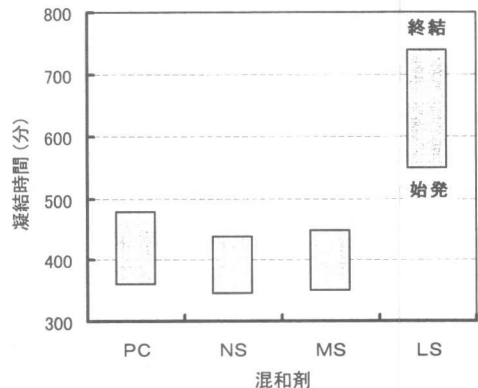


図-6. 凝結特性

行った。各混和剤を使用した $[W/C=45\%$ 、 $s/c=2.7]$ のモルタルの凝結時間を図-6に示す。

PC、NS、MSおよびLSを使用したモルタルの凝結時間は、それぞれ[始発:360分、終結:480分]、[始発:345分、終結:440分]、[始発:350分、終結:450分]、[始発:515分、終結:640分]であり、LSの凝結時間は、その他の混和剤と比較して、始発で160分程度、終結で180分程度の遅延傾向にあった。

4. 考 察

試験結果から、種類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空隙構造について、本実験の範囲内で、以下のように考察する。

図-2および図-3に示すように、材齢3日、7日において、LSを使用したセメントペーストの総空隙量および最大空隙量を示す空隙径は、他の混和剤と比較して大きいことより、LSを使用したセメントペーストの空隙は、粗いと考えられる。LSを使用した場合のセメント粒子の分散状態は、PC、NSおよびMSほど十分でなく多少の凝集状態にあり、セメント粒子間に比較的大きな空隙を形成していると推察される。内川らの研究¹⁾によると、NSおよびLSを使用したセメントペースト中のセメント粒子の分散状態を比較すると、NSを使用した場合はセメント粒子が均一によく分散した状態であるが、LSを使用した場合のセメント粒子の分散状態は混和剤を無添加の状態に類似すると報告している。

ここで、写真-1に練混ぜ直後の混和剤を無添加の場合とPCを使用した場合のセメントペーストのSEM観察写真を示す。混和剤無添加の場合のセメント粒子は、PCを使用した場合と比較し凝集状態にあり、形成される空隙の径も大きく、空隙容積も大きいことが解る。先の報告より、LSを使用した場合のセメント粒子の分散状態が無添加の場合と類似することを考慮すると、LSおよびPSを使用したセメントペーストの分散状態は写真-1から推測できる。

混和剤の使用量とモルタルフローの関係を図-7に示す。なお、試験に使用したモルタルは空隙径分布測定用試験体と同じ配合[W/C=45%、s/c=2.7]で行った。これより、モルタルフローが200mmとなる混和剤の使用量は、セメント質量に対し、PCは0.15%、NSは0.5%、MSは0.5%、LSは0.6%となり、PC

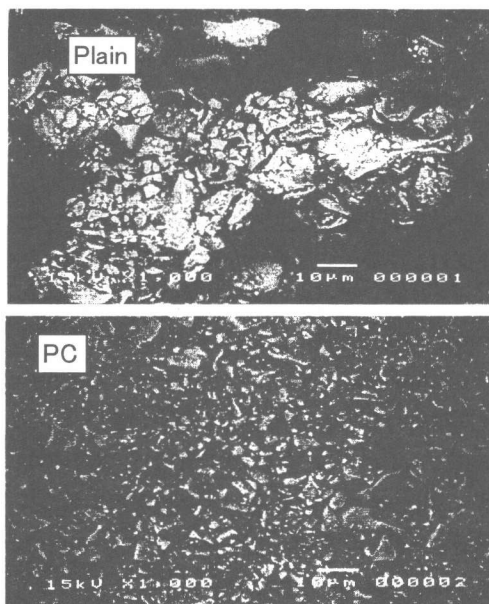


写真-1. SEM観察写真

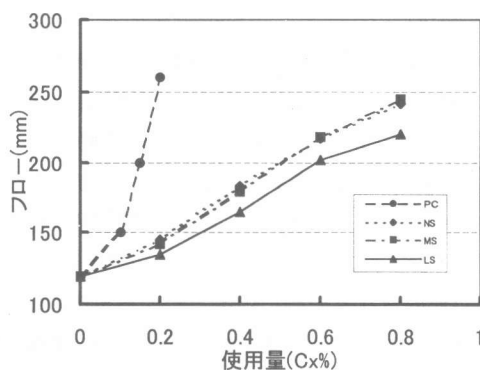


図-7. 使用量とモルタルフローの関係

が少ない使用量で所定のモルタルフロー(200mm)が得られたこと、および使用量との増加に伴いモルタルフローの増大が大きいことから、PCの分散性が一番高いと考える。また、LS、NSおよびMSの分散性能は、先の若材齢におけるセメントペーストの空隙容積がセメントに対する分散性を示す一指標と考えると、材齢3日における空隙径が0.001~10μmのLS、NS、MSを使用したセメントペーストの空隙容積が、それぞれ6.1、5.6、4.8x10⁻² cm³/cm³であることより、セメント粒子に対する

分散性は、LSが一番小さいと考える。

これより、若材齢における空隙容積および混和剤の使用量から推察した、各混和剤の分散力は、 $PC > MS \geq NS > LS$ の順で大きいと考える。

先のLSを使用したセメントペーストの空隙量および最大空隙量を示す空隙径が、他の混和剤と比較して大きいことの要因として、水和生成物の生成が抑制されているとも考えられる。混和剤は、セメント粒子を分散する効果の他に凝結時間にも影響を与えるものもある。図-6に示すように、本試験で使用したLSの凝結時間は、その他に使用した混和剤と比較して遅延する傾向にあり、これにより、セメント水和反応が遅れエトリンガイトやC-S-Hゲル等の水和生成物の生成が抑制されたことが、初期材齢における総空隙容積および材齢に伴う空隙容積の変化に影響を与えたものと考ええる。

本研究は、混和剤の分散性および凝結特性が空隙の形成に与える影響に関して検討を行ったが、セメントペーストの中では、水の移動(ブリーディング等)などの物理変化および水和反応などの化学変化が絶えず起こっており、混和剤の影響だけでなく、これら様々な要因や現象を経て、空隙が形成されている。今後、これら物理変化および化学変化と混和剤の特性との関係を把握し、それらが空隙の形成に与える影響に関してさらに検討を行っていきたい。

5. まとめ

成分系の異なる混和剤(ポリカルボン酸エーテル系、BNS系、メラミンスルホン酸系、リグニンスルホン酸系)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測定、混和剤を使用したモルタルの分散性および凝結試験を行い、混和剤の特性がそれらを使用したセメントペーストの空隙構造に与える影響について検討を行った。

試験結果より、以下の知見が得られた。

- (1)混和剤の種類により、初期材齢におけるセメントペーストの空隙容積、空隙分布、および材齢に伴う空隙容積の減少量などの空隙構造へ影響が異なることが解った。
- (2)比較的分散性の低い混和剤を使用した場合初期材齢(材齢3、7日)において、空隙量は多く、空隙径のピークは大きい。この要因として、混和剤の分散性能が低いことにより、セメント粒子が充分に分散されなく、比較的径の大きい空隙を形成したためと考えられる。

参考文献

- 1)内川浩・羽原俊祐・沢木大介・白坂徳彦：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，vol.4，No.1，pp.91-101(1993)
- 2)梅村靖弘ほか：モルタル硬化体中の塩化物イオンの透過性と固定化に及ぼす高性能AE減水剤の影響、コンクリート工学論文集、vol.9、No.2、1998.7
- 3)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集、vol.21、No.2、pp.811-816(1999)
- 4)内川浩：セメントペーストと骨材の界面の構造・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、1995.9