

論文 分散剤を添加したセメントの水和と硬化体の微細組織

坂井悦郎*1・春日貴行*2・浅賀喜与志*3・大門正機*4

要旨：分散剤のセメント水和反応と硬化体の微細組織におよぼす影響を検討した。糖分を除去したリグニンスルホン酸塩およびナフタレン系分散剤を添加した場合は、水和の影響のない材齢 28 日以降においても同様な空隙構造を示し、ポリカルボン酸系分散剤の場合に比べて $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が多く存在した。これは練混ぜ時に形成された粒子の凝集構造と関連しており、凝集構造中の空間が生成した水和物により埋められなかったためと推察した。

キーワード：分散剤, 水和, 水和熱, 硬化体, 水銀圧入法, 空隙率

1. はじめに

セメントの水和反応モデルや硬化体の組織形成において、セメント粒子の凝集構造を考慮する必要があるとの指摘がなされており¹⁾、また、化学混和剤を添加したセメント硬化体の空隙構造にサスペンション中の粒子凝集構造の影響があることが報告されている²⁾。杉山らは、各種化学混和剤のセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響を検討し、化学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ること、高性能な水和遅延の少ない混和剤を用いると緻密な空隙構造が形成されることを報告している³⁾。高分子や界面活性剤はセメント粒子に吸着し、粒子を分散させるとともに、セメントの水和反応を遅延するため、硬化体の組織形成には、粒子の凝集構造の影響とセメントの水和遅延が複雑に関連している。しかし、分散剤のセメント硬化体の組織形成におよぼす影響について、両者を考慮した検討はそれほど多くなされていない。

本論文では、各種分散剤のセメント構成化合

物の水和率への影響を明らかにし、それに基づく水和遅延の影響の少ない材齢でのセメント硬化体の微細組織について検討を行い、セメント硬化体の空隙構造におよぼすセメント粒子凝集構造の影響について検討した。なお、分散剤として、糖分を除去し遅延作用を従来の AE 減水剤に用いられているものより著しく小さくしたリグニンスルホン酸塩およびナフタレンスルホン酸塩とポリカルボン酸系の分散剤を用いた。また、本論文は、ペーストの流動性がほぼ同等である場合に、分散剤のセメント粒子の分散機構が、静電的反発力と立体障害効果による場合で、セメント硬化体の微細組織や空隙構造にどのような影響を与えるのかについても重要な知見を得ることができると思われる。

2. 実験方法

2.1 使用材料

セメントは表 1 に化学組成と粉末度および密度を示した研究用普通ポルトランドセメント (OPC) を用いた。なお、化学組成よりボーグ式を

*1 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

*2 帝京科学大学 理工学部環境マテリアル学科

*3 帝京科学大学教授 理工学部環境マテリアル学科 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

表一1 ポルトランドセメントの化学組成と物理的性質

密度	粉末度	化学組成(%)												
(cm ² /g)	(cm ² /g)	Ig. loss	In. sol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
3.15	3160	0.6	0.1	21.6	5.3	2.3	64.5	2.1	1.8	0.22	0.59	0.31	0.23	0.09

用いて計算により求めたセメントの構成化合物は C_3S : 54.4, C_2S : 21.1, C_3A : 10.2, C_4AF : 7.0 および CaSO_4 : 3.1 となる。

分散剤としてはリグニンスルホン酸塩系 (LS), ナフタレン系 (β -NS), ポリカルボン酸系 (P34) およびスルホン酸基導入型ポリカルボン酸系 (S34) のものを用いた。ポリカルボン酸系の分散剤で, P34 はポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテルと無水マレイン酸を主成分として, 少量のステレンが共重合組成として導入された共重合体であり, グラフト鎖のポリエチレンオキシドの重合度を 34 としたものである⁴⁾。S34 は, P34 と同様の分子構造を有するがポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテルの一部をアリルスルホン酸ナトリウムで置換し, グラフト鎖間隔を広げたものである⁴⁾。リグニンスルホン酸塩系分散剤は, 遅延作用の大きい糖분을酵素により分解・除去したものであり, 通常 AE 減水剤に用いられているものとは異なる特殊なタイプである。

2.2 ペーストの粘度測定

OPC に水セメント質量比 0.32 (体積比=1.0) で, セメント質量に対する分散剤添加率が所定の値となるようにあらかじめ作製した分散剤水溶液を加え, 10 分間練り混ぜたペーストを用いて, 応力制御式回転粘度計によりペースト粘度を測定した。測定はずり応力 0Pa-200Pa-0Pa (1 サイクル:5min) で行い, ずり応力 200Pa における見かけ粘度を求めた。測定温度は 20℃ とし, 分散剤添加量は, 固形分換算で LS : 0.1~0.5mass%, β -NS は 0.2~0.45mass%, P34 は 0.03~0.15mass%, S34 は 0.06~0.25mass% とした。

2.3 水和発熱速度の測定

2.2 と同様の方法により調整したペーストを

用いて 12 点式サンドイッチ型熱量計により, 水和発熱速度を測定した。測定温度は 20℃ とした。初期水和における最大発熱速度を示す時間 (t_1) と最大発熱速度 (k_1) を用いて, 分散剤のセメント初期水和への影響を検討した。

2.4 水和試料の調整と分析

2.2 と同様の方法により調整したペーストをスチロール瓶に流し込み, 密封し, 20℃ で湿空養生した。所定材齢で, ペースト硬化体を粉砕した後, アセトンに浸して 20℃ でアスピレーターにより減圧して水和停止と乾燥を行った。

強熱減量は D-dry (24 時間) 後の試料を 950℃ で 1 時間焼成した際の減量から求めた。

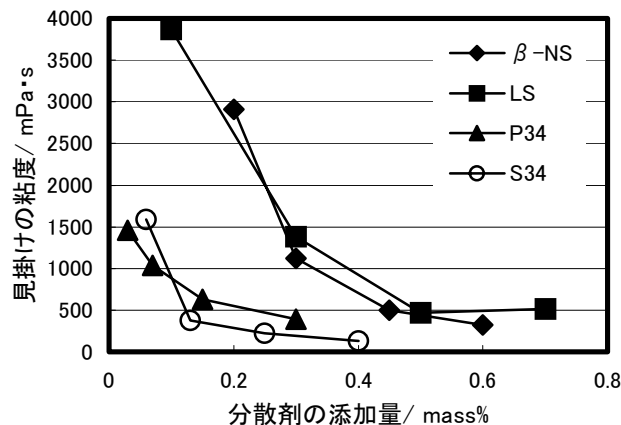
水銀圧入法による測定は, 試料の乾燥を D-dry (24 時間) で行い, 減圧時間は 5 分間とした。また 150MPa まで加圧し減圧した後, 再び 150MPa まで加圧した。最初に求めた空隙量と二度目の測定により求めた空隙量の差を求め, 最初に測定した値に対する比率をインクボトル空隙量比とした。

セメント構成化合物の未反応物量を粉末 X 線回折内部標準法にて測定し, 強熱減量とから反応率を計算により求めた。なお, モノサルフェート相の影響などを除くため, 200℃ で 6 時間加熱処理した試料を用い, 走査速度を 0.12deg/min とし, 内部標準試料は MgO とした。

3. 結果と考察

3.1 ペースト見掛け粘度と分散剤の添加量

図一1 にペーストの見掛け粘度と分散剤の添加量の関係を示した。いずれの分散剤も添加量の増加とともに, ペーストの見掛けの粘度は減少し, LS, β -NS, P34 および S34 は, それぞれ 0.5, 0.45, 0.15 および 0.13mass% の添加量から横ばいとなり, ほぼ同様な値を示している。



図ー1 セメントペーストの見掛け粘度におよぼす分散剤添加量の影響

3.2 初期水和への分散剤の影響

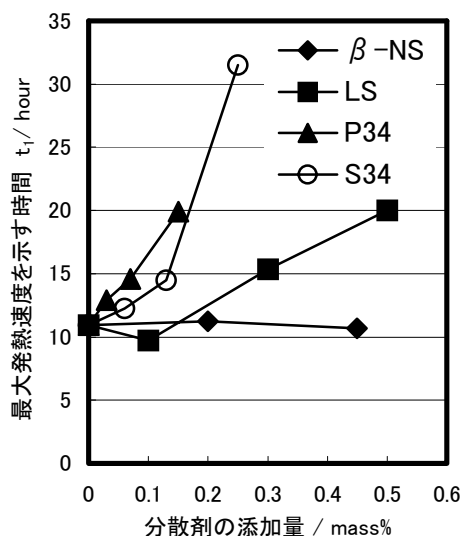
分散剤の添加量とサンドイッチ型熱量計により測定した最大発熱速度を示す時間 t_1 の関係を図ー2に示す。β-NSを除いて、いずれの分散剤も添加量の増加とともに最大発熱速度を示す時間 t_1 は、大きな値を示すようになり、セメントの初期水和を遅延させている。見掛け粘度がほぼ 500mPa·s と同じ値を示す LS, β-NS, P34 および S34 の、それぞれ 0.5, 0.45, 0.15 および 0.13mass%添加における t_1 は、LS で 20.0, β

-NS で 10.7, P34 の場合 19.9, S34 では 14.5 となっている。見掛け粘度は異なるが、水粉体比が等しい無添加の場合の 10.9 に比べて、β-NS 以外の分散剤では大きな値を示し、セメントの初期水和を遅延させている。なお、その際の k_1 ($J \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$) は β-NS で 11.9, LS で 6.5, P34 の場合 10.7, S34 では 9.7 となっており、特に LS の場合には小さな値となっている。

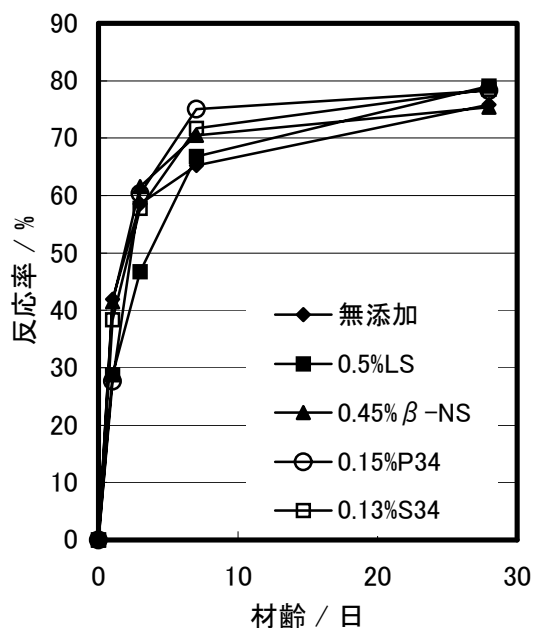
3.3 各種分散剤を添加したセメント構成化合物の水和率

図ー3 にペーストの見掛けの粘度がほぼ 500mPa·s と同様の値を示す LS, β-NS, P34 および S34 で、それぞれ 0.5, 0.45, 0.15 および 0.13mass%の添加量でのセメント中のエーライトの水和率を示した。初期材齢においては、他の場合に比較して特に 0.5%の LS で遅延作用が大きく β-NS, P34 や S34 では材齢 7 日における水和率は少し大きな値を示している。なお、材齢 28 日でほぼ同様な水和率を示している。LS 添加では、糖分を除去したリグニンスルホン酸塩であっても、ペーストの見掛け粘度を同等とする添加量においては、他の分散剤と比較すると遅延作用は大きい。

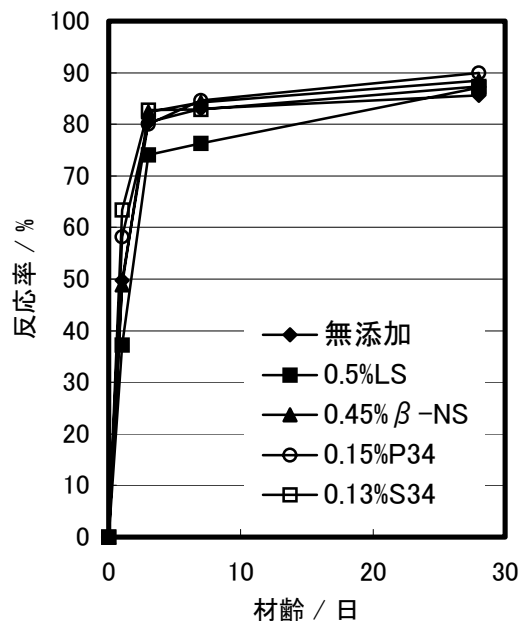
図ー4 に各種の分散剤を添加した C_3A の水和率を示す。材齢 1 日では、P34 と S34 を添加した C_3A の水和は、他の場合に比べて促進される



図ー2 セメント初期水和におよぼす分散剤の影響



図一3 セメント中のエーライトの水和率



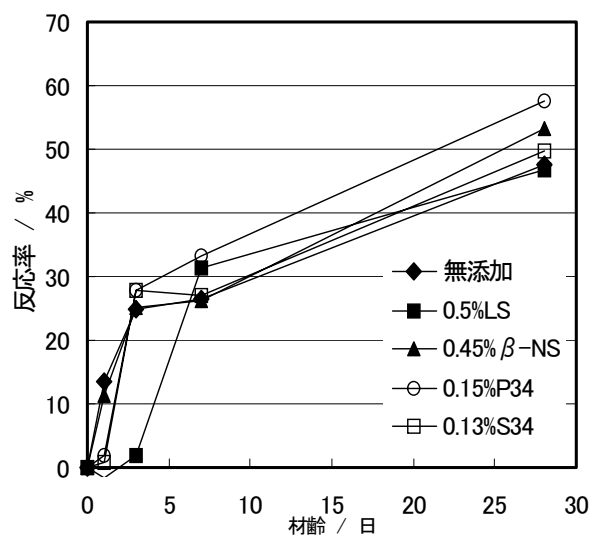
図一4 セメント中のC₃Aの水和率

が、材齢7日以降では、LSを除いてほぼ同等な値を示している。なお、初期においてP34やS34を添加した場合に、C₃Aの水和が促進される理由は、ポリカルボン酸系分散剤は、セッコウの溶解速度へは影響を及ぼしておらず、溶液中での高分子とSO₄²⁻の相互作用によりC₃A表面へのSO₄²⁻の供給が阻害されるためと考えることができる⁵⁾。なお、材齢28日においては、いずれの分散剤を添加した場合も、水和率はほぼ同様の値を示す。

C₄AFの水和率に及ぼす分散剤の影響を図一5に示した。材齢7日までLSを添加した場合にC₄AFの水和は遅延しているが、その後急激に反応が生じている。材齢28日においては、LSと無添加の場合より、ポリカルボン酸系とβ-NSを添加した場合の方が水和率は大きな値を示している。

なお、C₂Sについては、十分な定量精度が得られるにはいたっていないので、今回の論文においては検討を加えていない。

図一6 強熱減量の結果を示した。材齢1日と3日では、LSが小さな値を示し、構成化合物の水和率の結果と良く一致している。しかし、材齢28日および91日においては、各種の分散剤を

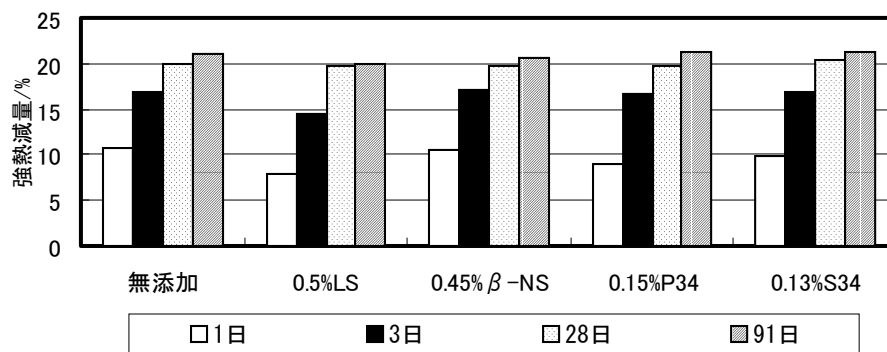


図一5 セメント中のC₄AFの水和率

添加した場合ほぼ同様な値を示しており、この条件においては、水和遅延の影響はなくなっているものと考えられる。

3.4 硬化体の空隙構造

3.3で述べたように材齢7日程度までは水和の遅延の影響が現れるが、材齢28日以降では、その影響が少ないことより、材齢3日と28日の空隙量について、分散剤の種類により大きく異なる傾向を示している0.1 μm以上と0.1 μm未



図一6 強熱減量におよぼす分散剤の影響

満に分類して、図一7と図一8に示し、また、表一2に全空隙量を示した。この分類の物理的な意味については、今後凝集構造などのモデルと関連させて考察する必要がある。また、同一のペースト粘度を示している添加量を選定し、比較検討することで、分散機構とその凝集構造の関係を検討することとした。

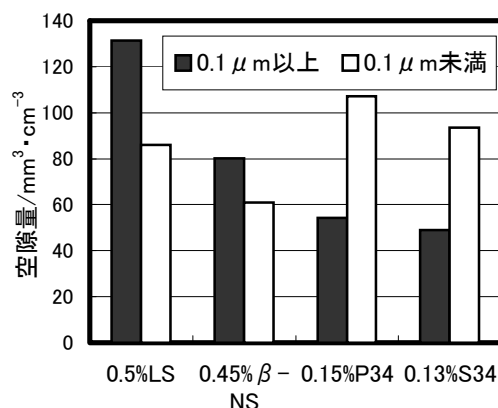
図一7は材齢3日のセメント硬化体の空隙量である。LS添加では、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の空隙が多く存在しているが、水和遅延が生じており、全空隙量も表一2に示すように多い。しかし、 β -NSの場合には、セメントの初期水和の遅延が生じないため、全空隙量は他の分散剤を用いた場合より小さいが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の空隙が多く存在している。これらに対して、ポリカルボン酸系のS34とP34は、材齢3日では既に水和遅延は、ほとんどなく全空隙量は β -NSに比べてわずか

に大きい。が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が減少し、それ未満の小空隙が多くなっている。

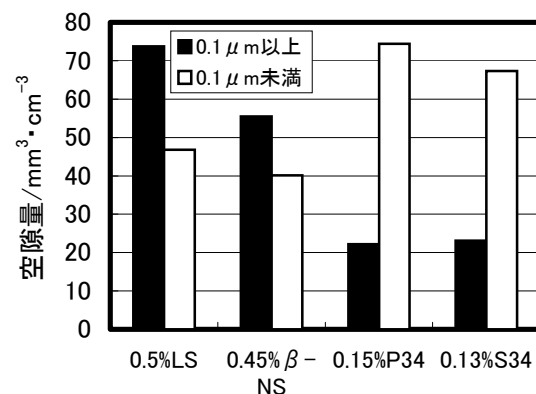
材齢28日の硬化体の空隙量を図一8に示した。この材齢においては、水和遅延の影響は、ほとんどなくなっている。水和が進行しているため表一2に示すように全空隙量は減少するが、空隙分布は材齢3日と同様の傾向を示している。LSと β -NSを添加した場合が、ポリカルボン酸系のP34とS34を添加した場合より、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の空隙が大きな値を示している。この理由は、

表一2 硬化体の全空隙量 ($\text{mm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$)

分散剤	材齢3日	材齢28日
0.5%LS	21.7	12.5
0.45%β-NS	14.1	9.6
0.15%P34	16.1	9.7
0.13%S34	14.3	9.0



図一7 硬化体の空隙量（材齢3日）



図一8 空隙量の変化（材齢28日）

表一3 インクボトル空隙量の比率
(材齢 91 日)

分散剤	インクボトル空隙量比(%)
0.5%LS	75.6
0.45% β -NS	74.3
0.15%P34	78.3
0.13S34	83.5

以下のように考えることができる。

水和遅延を示す LS と示さない β -NS を添加した場合に、ほぼ同様な空隙構造や分布を有しているため、硬化体の空隙構造の相違は、水和が遅延したことにより、ゆっくり反応が進行し水和物が粗大化したと考えるより、粒子の分散と関連していると考えた方が良く、この場合には粒子の凝集構造からもともと存在した大きな空隙が水和物の生成によって埋められずに残存したものと考えられる。すなわち、LS と β -NS では練り混ぜ直後に比較的大きな空隙が存在する粒子の凝集構造を形成していると考えることができる。これに対してポリカルボン酸系分散剤では、この凝集構造が異なっており、粒子を良く分散させているため、S34 や P34 を用いた場合の方が凝集粒子（団粒）の大きさが小さいか個数が少ないと推定される。表一3 は、水銀圧入法を繰り返しても空隙構造を破壊する恐れが少ないと考えられる材齢 91 日でのインクボトル空隙量比を示した。なお、空隙量は材齢 28 日より減少するが空隙分布の傾向は材齢 91 日でも変化していない。0.1 μm 未満の空隙が多いポリカルボン酸系分散剤を添加した場合の方が、インクボトル空隙比が増加していることより、インクボトル空隙は小さな空隙に多く存在する可能性がある。

このように、ペースト粘度が等しい場合でも、硬化後の空隙構造が変化しており、ペーストの流動性に関連する自由水や拘束水量は同じと想定される場合でも、分散剤の分散機構の相違により凝集構造が変化していると推定された。ポリカルボン酸系分散剤のように立体障害効果に

よりセメント粒子の分散を行うものの方が、 β -NS のような静電的反発力によりセメント粒子を分散させる場合よりも、小さな凝集体が形成されているものと推察される。なお、このような団粒や凝集構造の形成と分散剤の分子構造との関係はさらに詳細な検討が必要である。

4. まとめ

ポリカルボン酸系（S34, P34）と β -NS および糖分を除去した LS を用いて、水和反応および空隙構造への影響を検討した。LS と β -NS では 0.1 μm 以上の大きな空隙がポリカルボン酸系に比べて多く存在し、これはフレッシュ時における粒子の凝集構造と関連しているものと推察した。ポリカルボン酸系では大きな空隙が少なく、これは、粒子を良く分散させているため凝集体の大きさが小さいためと推察された。

参考文献

- 1) 後藤孝治, 魚本健人: ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達のモデル化, 土木学会論文集, No. 520, V-28, pp. 203-211, 1995
- 2) 杉山知己ほか: セメント硬化体の空隙構造に及ぼす化学混和剤の影響, セメントコンクリート論文集, No. 55, pp. 49-53, 2001
- 3) 杉山知己, 魚本健人: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp. 141-146, 2002
- 4) 坂井悦郎ほか: 無機電解質を添加した CaCO_3 サスペンションの流動性の及ぼす楕形高分子の分子構造の影響, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 111, pp. 85-89, 2003
- 5) 姜珍圭ほか: C_3A -セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の影響, セメントコンクリート論文集, No. 53, pp. 71-78, 1999