

## 論文 混和材を使用したモルタル硬化体に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響

梅村 靖弘\*<sup>1</sup>・小泉公志郎\*<sup>2</sup>・露木 尚光\*<sup>3</sup>

**要旨**：高性能 AE 減水剤は高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの混和材と併用されることが多くなってきている。本研究は、高炉スラグ微粉末やフライアッシュとナフタレン系またはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を併用した場合の初期水和反応性、圧縮強度発現性と細孔構造に与える影響ならびに塩化物イオン透過性に関するフリーデル氏塩生成量に及ぼす影響について検討をした。高炉スラグ微粉末を混和した場合は、高性能 AE 減水剤の種類による水和反応、細孔構造、圧縮強度の違いは顕著であり、高性能 AE 減水剤の種類に関係なく高性能 AE 減水剤を添加した場合のフリーデル氏塩生成量は減少することが明らかとなった。

**キーワード**：高性能 AE 減水剤，混和材，高炉スラグ，フライアッシュ，水和，強度，空隙

### 1. はじめに

近年、高流動コンクリートや高強度コンクリート等に代表される高機能・高性能コンクリートの製造では、単位水量の低減、ワーカビリティの向上等を目的とした有機系混和材料である高性能 AE 減水剤の使用が不可欠となっている。また、無機系混和材料である高炉スラグ微粉末やフライアッシュはワーカビリティの改善、耐久性向上といった観点から、また、その使用は環境負荷低減に繋がり益々使用される方向にある。しかしながら、これら混和材料の併用が多くなされてきた高流動コンクリートでは、流動性のようにフレッシュコンクリート時に要求される性能に重きをおいた混和材料の相互影響に関する研究が多くなされ、若材齢からの硬化性状ならび耐久性を含めた性能に関する研究は、まだ、十分ではない。現在、コンクリートの耐久性と大きく関係するセメント硬化体の空隙構造に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響についての研究がなされているが<sup>1),2)</sup>、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの混和材と高性能 AE 減水剤を併用した場合の検討がなされ

ていない。そこで、本研究は、高炉スラグ微粉末やフライアッシュとナフタレン系またはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を併用した場合の初期水和反応性、圧縮強度発現性と微細空隙構造に与える影響ならびに塩化物イオン透過性に関するフリーデル氏塩生成量に及ぼす影響について検討をした。

### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料

実験に使用した材料の一覧を表-1 に示す。ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (PC) はメタクリル酸系、ナフタレン系高性能 AE 減水剤 (NS) はβナフタレンスルホン酸系のものを使用した。

#### 2.2 モルタルの配合

実験に用いたモルタルの配合を表-2 に示す。普通ポルトランドセメント (OPC) のみの配合 (PL 系) に対して、高炉スラグ微粉末を混和した配合 (BS 系) ではセメントに対して体積置換率 50%とし、フライアッシュを混和した配合

\* 1 日本大学 理工学部土木工学科助教授 博(工) (正会員)

\* 2 日本大学 理工学部一般教育学科化学教室助手 修 (工)

\* 3 日本大学 理工学部一般教育学科化学教室教授 工博 (正会員)

(FA系)では30%とした。高性能 AE 減水剤 (SP) の添加は、練混ぜ水の内割り置換とし、添加率は、モルタル練混ぜ直後に JIS R 5201 に準拠したモルタルフロー試験においてフローテーブルの落下を行わない方法で測定したフロー値が 200mm となるように調整した。

### 2.3 水和発熱速度試験

水和発熱速度を双子型伝導微少熱量計により測定した。セメントペースト配合は、モルタル配合から細骨材量を取り除いたものとした。測定は、水と結合材試料の温度を 20°C 一定にさせた後、注水し 2 次ピークの発現まで行った。

### 2.4 圧縮強度試験

JIS A 1108 に準拠して  $\phi 50 \times 100$  mm のモルタル供試体の圧縮強度を測定した。供試体は打設後、20°C の恒温室で試験まで封緘養生した。測定は材齢 3 日、7 日、28 日、91 日とした。

### 2.5 細孔径分布測定試験

モルタル供試体内部の細孔分布の状態を水銀圧入式ポロシメータで測定した。測定は材齢 3 日、7 日、28 日、91 日で行った。試料は測定材齢まで封緘養生した  $\phi 50 \times 100$  mm のモルタル供試体中央部より採取し、アセトンに浸し真空乾燥した後、直ちに測定した。

### 2.6 塩化物イオン固定化に及ぼす影響

化学分析用セメントを用いて、表-3 に示すセメントペースト配合で練混ぜを行い、20°C 一定の温度で 28 日間封緘養生した硬化体を作製した。次にこの硬化体を粒径 150 $\mu$ m 以下に粉砕し、3%NaCl 水溶液中に 14 日間浸漬した後、吸引濾過した残渣をエタノール及びアセトンで水和反応を停止させ乾燥させたものを試料とし、この試料中のフリーデル氏塩生成量を粉末 X 回折装置 (XRD) により測定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 初期水和反応への影響

OPC に PC 及び NS を添加した配合 (PL 系) である CPC, CNS, OPC を BS で置換し PC 及び NS を添加した配合 (BS 系) である BPC,

表-1 使用材料

| 材料   | 略号 | 材料の種類   |
|------|----|---|
| 水    | W  | 蒸留水   |
| セメント | C  | 普通ポルトランドセメント<br>密度: 3.16 (g/cm <sup>3</sup> ) ブレーン値: 3290 (cm <sup>2</sup> /g)        |
| 細骨材  | S  | (社)セメント協会 セメント強さ試験用標準砂<br>密度: 2.64 (g/cm <sup>3</sup> )                               |
| 混和材  | BS | 高炉水砕スラグ微粉末 (セッコウ添加)<br>密度: 2.88 (g/cm <sup>3</sup> ) ブレーン値: 4670 (cm <sup>2</sup> /g) |
|      | FA | フライアッシュ (2種)<br>密度: 2.28 (g/cm <sup>3</sup> ) ブレーン値: 4170 (cm <sup>2</sup> /g)        |
| 混和剤  | PC | ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 (標準型)  |
|      | NS | ナフタレン系高性能 AE 減水剤 (標準型)  |

表-2 モルタル配合

| 配合名 | 単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) ( ) 内は体積 (l) |           |          |          | SP 剤 (B×%) ※ |      |
|-----|---------------------------------------|-----------|----------|----------|--------------|------|
|     | W                                     | C         | BS       | FA       | PC           | NS   |
| CPC |                                       | 595 (188) | 0        | 0        | 0.18         | 0    |
| BPC | 238                                   | 297 (94)  | 271 (94) | 0        | 0.16         | 0    |
| FPC |                                       | 416 (132) | 0        | 129 (56) | 0.22         | 0    |
| CNS |                                       | 595 (188) | 0        | 0        | 0            | 1.35 |
| BNS | 238                                   | 297 (94)  | 271 (94) | 0        | 0            | 0.80 |
| FNS |                                       | 416 (132) | 0        | 129 (56) | 0            | 1.30 |

※重量添加率

表-3 セメントペースト配合

| 配合名 | W/B (%) | 単位量 (g) |    |    | SP 剤 (B×%) |      |
|-----|---------|---------|----|----|------------|------|
|     |         | W       | C  | BS | FA         | PC   |
| CN  | 40      | 12      | 30 | 0  | 0          | 0    |
| BN  |         | 15      | 15 | 0  | 0          | 0    |
| FN  |         | 21      | 0  | 9  | 0          | 0    |
| CPC | 40      | 12      | 30 | 0  | 0          | 0.18 |
| BPC |         | 15      | 15 | 0  | 0          | 0.16 |
| FPC |         | 21      | 0  | 9  | 0          | 0.22 |
| CNS | 40      | 12      | 30 | 0  | 0          | 0    |
| BNS |         | 15      | 15 | 0  | 0          | 0.80 |
| FNS |         | 21      | 0  | 9  | 0          | 1.30 |

BNS, 同様に FA の場合の配合 (FA 系) FNS, FPC における水和発熱速度の 1 次ピーク, 2 次ピークを図-1, 図-2, 図-3 に示す。PL 系では、1 次ピーク値は CPC と CNS 共に同等であったが、CNS のピーク時間が約 3 分遅延した。2 次ピーク値は、CNS では CPC と比較し約 20% 低下し、発生時間も遅延した。BS 系では、1 次ピーク値は BPC と比較して BNS では約 50% 低下し発生時間も 2 分ほど遅延した。2 次ピークは同様に約 50% 低下し反応が緩慢になった。FA 系では、1 次ピーク値は、FPC と比較して FNS は約 15% 低下し、発生時間も約 2 分遅延した。一方、2 次ピーク値は、逆に FPC が FNS と比較して約 20% 低下した。すべての配合系において

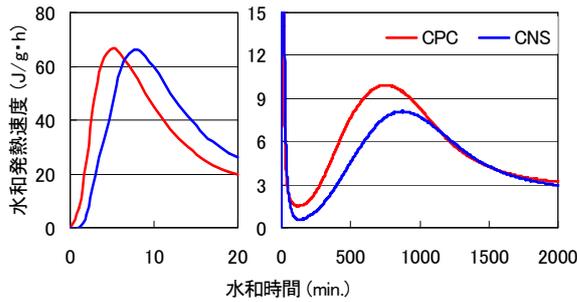


図-1 水和発熱速度 (PL系)

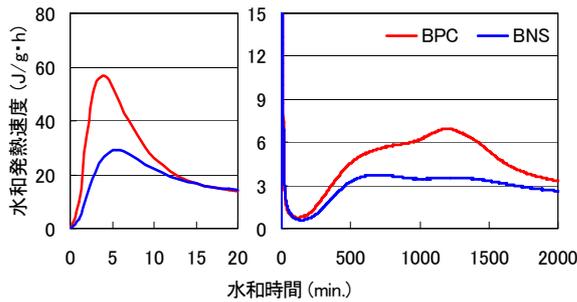


図-2 水和発熱速度 (BS系)

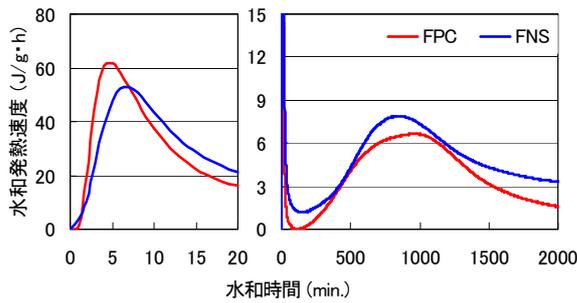


図-3 水和発熱速度 (FA系)

1次ピークがNS添加時に遅延した要因としては、NSの $C_3A$ への吸着量がPCよりも多く、水和が阻害されたためと考えられ、特にBS系では、吸着し易くピーク値が著しく低下し、エトリンガイト(Aft相)の生成が抑制されたためと考えられる。PL系、BS系において2次ピークがNS添加時に遅延もしくはピーク値が低下した要因としては、NSの $C_3S$ への吸着量がPCよりも多くカルシウムシリケート(C-S-H)の生成が抑制されたためと推察される。また、FA系において、2次ピークがPC添加時に遅延した要因としては、 $C_3S$ 等から溶出したカルシウムイオンがPCのカルボキシル基や水酸基と

カルシウム錯体を形成し固定され水和が遅延したことが推察される<sup>3)</sup>。

### 3.2 圧縮強度発現性及び細孔分布への影響

PL系、BS系、FA系において、PCとNSを添加した場合の圧縮強度と全細孔容積を図-4、図-5、図-6に示す。PL系においてCPCとCNSの圧縮強度発現を比較すると、初期材齢3日でCNSは約15%大きくなったが、材齢28日以降は同程度となった。全細孔容積は、材齢3日から7日の間でCNSは大きく減少し、7日以降の細孔容積の減少率はCPCと同程度となった。BS系においては、圧縮強度は、材齢91日までBNSはBPCよりも大きくなった。初期材齢7日から91日までの圧縮強度増加率は同程度となっており、初期材齢7日までの強度差が91日まで続く結果となった。全細孔容積は、材齢91日までBNSはBPCよりも小さくなっており、初期材齢3日から91日までの細孔容積減少率は同程度となった。このことから、初期材齢7日から材齢91日までの細孔容積の減少と圧縮強度の増加とは、強い相関が認められた。FA系においては、FPC、FNSの圧縮強度発現に差は殆ど認められず、また、全細孔容積においても、材齢3日で若干差が生じたがその後の材齢では差が認められなかった。

さらに、PL系、BS系、FA系における圧縮強度と全細孔容積との関係を図-7、図-8、図-9に示す。各配合系において、全細孔容積と圧縮強度には強い相関関係が認められ、全細孔容積が大きくなると圧縮強度が低下する傾向が認められた。また、PL系、BS系では圧縮強度が同一水準の場合では、NSを添加した配合よりもPCを添加した配合の全細孔容積が大きい傾向にあることが認められた。このことから、全細孔容積が大きくても、細孔径の小さい範囲の細孔容積が多く分散した状態であったため、圧縮強度が低下しなかったことが考えられる。そこで、各配合系における $100\mu\text{m}\sim 30\text{nm}$ の範囲における細孔分布を図-10、図-11、図-12に示す。PL系、BS系の場合、PCを添加した配合の

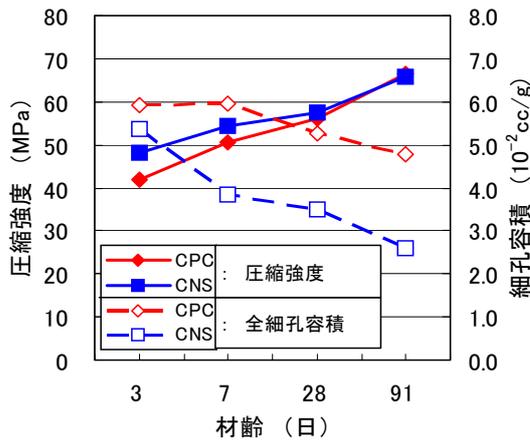


図-4 圧縮強度と全細孔容積  
(PL系)

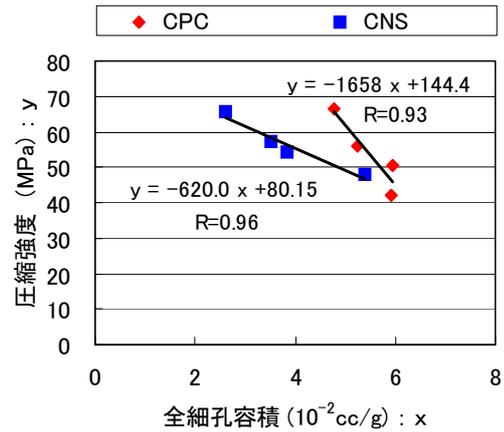


図-7 圧縮強度と全細孔容積  
との関係 (PL系)

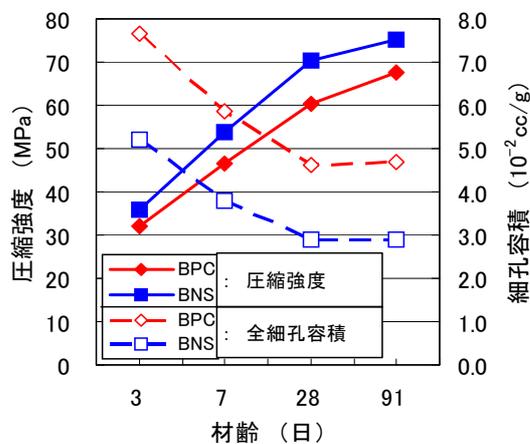


図-5 圧縮強度と全細孔容積  
(BS系)

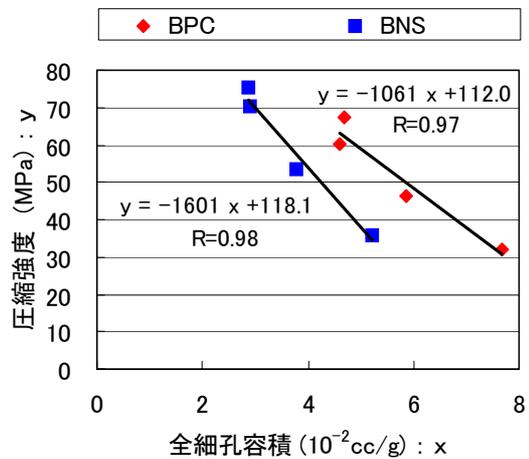


図-8 圧縮強度と全細孔容積  
との関係 (BS系)

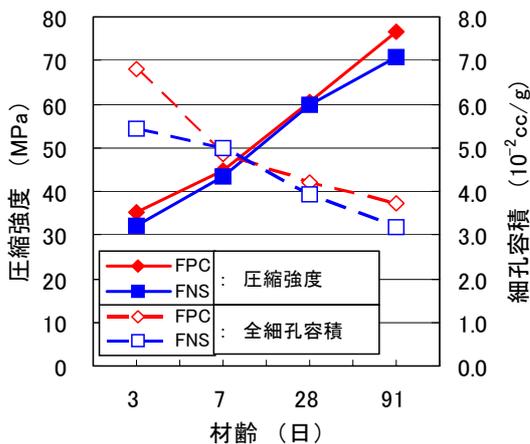


図-6 圧縮強度と全細孔容積  
(FA系)

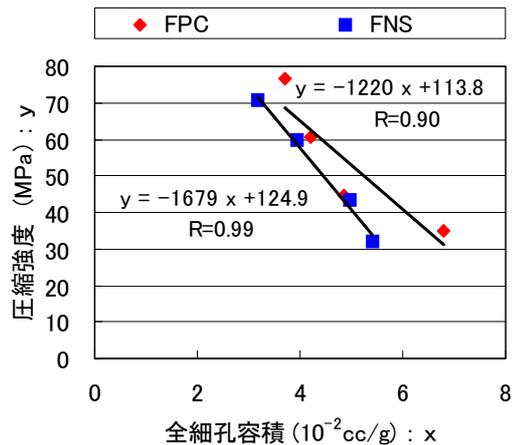


図-9 圧縮強度と全細孔容積  
との関係 (FA系)

細孔分布は、NS を添加した配合と比較して、各細孔径において細孔容積が大きい傾向にあることが認められる。したがって、PC を添加した

配合が、NS を添加した配合と比較して、各細孔径において細孔容積が大きい傾向にあったにも拘らず同水準の圧縮強度となった要因として

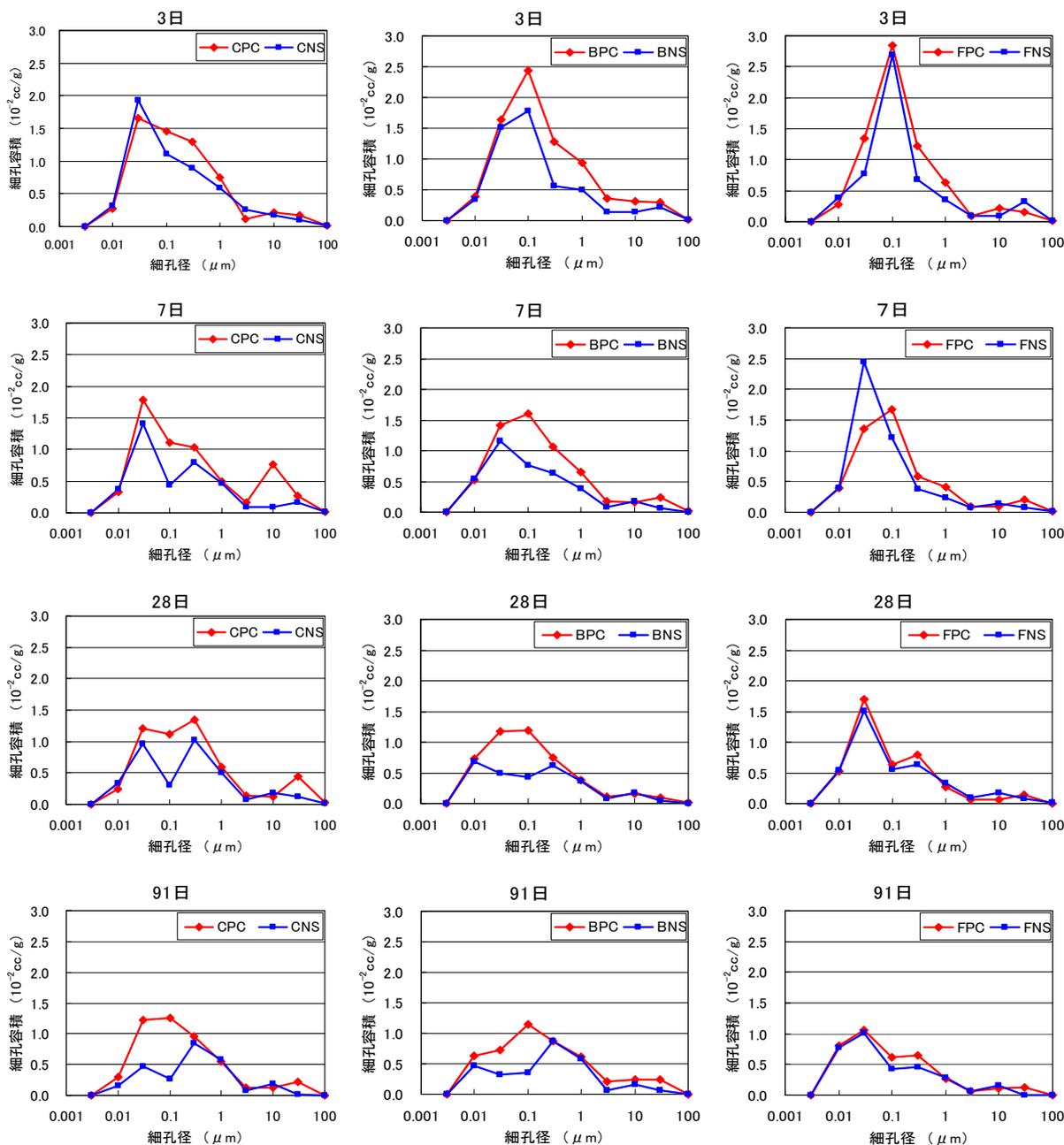


図-10 細孔径分布(PL系)

図-11 細孔径分布(BS系)

図-12 細孔径分布(FA系)

は、セメント硬化体の強度と大きく関係するC-S-Hの生成に対しSPの種類が大きく関係していることが予想される。特にPCを添加した場合は、セメントから溶出するカルシウムイオンがPCのカルボキシル基や水酸基とカルシウム錯体を形成することからカルシウムイオン量が減少したことで、C-S-HゲルのCa/Si比が小さくなると同時にSi-O-Siの結合重合度も大きくなり、強度発現に大きく寄与したものと考えられる<sup>4)</sup>。一方、FA系の場合、全細孔径範

囲において、PCとNSによる大きな違いは認められなかった。したがって、FAを混和した場合は、高性能AE減水剤の種類の違いによる細孔分布への影響は小さく、また、圧縮強度への影響も小さかったと考えられる。

### 3.3 塩化物イオン固定化に及ぼす影響

PL系、BS系、FA系の配合において高性能AE減水剤(SP)無添加の場合とPCまたはNSを添加した場合のセメント硬化体を3%NaCl水溶液中に14日間浸漬した後のフリーデル氏

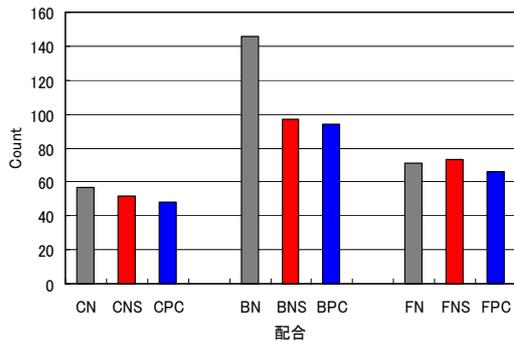


図-13 フリーデル氏塩のピーク強度

塩の生成量を XRD により測定した結果を図-13 に示す。PL 系, FA 系においては SP の添加, 無添加に関わらずピーク強度の大きな差が認められなかった。しかし, BS 系においては, SP を添加した場合は, ピーク強度が低下する傾向が認められた。この要因としては, 前述したように SP を添加した場合は, セメントから溶出するカルシウムイオンが, NS の場合は, スルホン酸カルシウム形で, PC の場合は, カルボキシル基, 水酸基とキレート化合物を形成し, カルシウム錯体として取り込まれ減少したことから, C<sub>3</sub>A の水和物であるエトリンガイトさらにモノサルフェート (AFm 相) の生成量が減少し, その複塩であるフリーデル氏塩の生成量も減少したものと考えられる<sup>5)</sup>。

#### 4. まとめ

本研究の範囲から, 以下の知見が得られた。

- (1) 初期水和反応の遅延作用に対する高性能 AE 減水剤の種類の影響は大きく, ナフタレン系高性能 AE 減水剤は, ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤と比較して大きかった。特に, 高炉スラグ微粉末を混和した場合は, その影響が顕著であった。
- (2) 高性能 AE 減水剤の種類による圧縮強度への影響は, 高炉スラグ微粉末を混和した場合に顕著であった。
- (3) 高炉スラグ微粉末やフライアッシュとナフタレン系またはポリカルボン酸系

高性能 AE 減水剤を併用した場合の圧縮強度と全細孔容積には相関関係が認められた。

- (4) 高性能 AE 減水剤の種類による細孔構造への影響は, フライアッシュを混和した場合は小さく, 高炉スラグ微粉末を混和した場合は顕著であった。
- (5) 高性能 AE 減水剤を添加した場合の強度発現の因子として, 細孔構造の他に C-S-H ゲルのケイ酸骨格にも着目する必要があると推察される。
- (6) 高炉スラグ微粉末を混和した場合は高性能 AE 減水剤を添加するとフリーデル氏塩の生成量は減少した。

#### 参考文献

- 1) 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, 2002.7
- 2) 坂井悦郎, 春日貴行, 浅賀喜与志, 大門正機: 分散剤を添加したセメントの水和と硬化体の微細構造, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No. 2, pp.197-202, 2003.7
- 3) 内川 浩, 沢木大介, 羽原俊祐: フレッシュペーストの流動性に及ぼす有機混和剤の種類と添加方法の影響, コンクリート工学論文集, Vol. 5, No.2, pp.11-19, 1994.7
- 4) 小泉公志郎, 梅村靖弘, 露木尚光: 水和セメントのケイ酸構造に及ぼすポリカルボン酸系混和剤の影響, 第 60 回セメント技術大会講演要旨, 2006.5
- 5) 梅村靖弘, 露木尚光, 原田 宏: 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, pp.115-125, 1998.7