

混合セメント水和物の微細構造に及ぼす高性能 AE 減水剤の影響

日本大学大学院理工学研究科 学生会員 ○近藤宏樹
日本大学理工学部 正会員 梅村靖弘
日本大学理工学部 正会員 小泉公志郎

1. はじめに

近年、高流動コンクリート等の高性能、高機能コンクリートでは、高性能 AE 減水剤、高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどの有機系・無機系混和材料が多く使用されている。高流動コンクリートなどでは、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研究が多くなされているが、若材齢時における硬化性状および空隙構造に及ぼす影響について不明な点も多い。そこで、本研究は高性能 AE 減水剤の種類の違いが高炉スラグ微粉末、フライアッシュを使用したモルタルにおける空隙構造とカルシウムシリケート水和物のケイ酸構造に及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料：表-1 に使用材料一覧を示す。

2.2 モルタル配合：表-2 にモルタル配合を示す。水結合材比は 40% とした。混和材はセメントの体積に対し内割り置換とし、セメントのみの配合 (PL 系)、高炉スラグ微粉末で 50%置換した配合 (BS 系)、フライアッシュで 30%置換した配合 (FA 系) とした。混和剤はナフタレン系、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加し、添加量は JIS R 5201 に準拠し、練混ぜ直後のフロー値が 200mm となるように定めた。モルタル試験供試体は寸法 $\phi 50\text{mm} \times h100\text{mm}$ とし、20℃ 一定環境下で封緘養生した。

2.3 圧縮強度試験：JIS A 1106 に準拠し、モルタルの材齢 3 日、7 日、28 日における圧縮強度を測定した。

2.4 空隙径分布測定試験：水銀圧入式ポロシメータを用いて、モルタルの材齢 3 日、7 日、28 日の空隙径分布を測定した。試料は試験供試体中央部から採取し、エタノール、アセトンで吸引浸漬後、D-dry 法により水和反応を停止させたものを使用した。

2.5 カルシウムシリケート水和物のケイ酸構造：セメント水和物の多くを占める非結晶質なカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) のケイ酸構造を、TMS 誘導体法を用いて測定した。空隙径分布測定試験用のモルタルを $150\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、TMS 誘導体化を行い、得られた TMS 誘導体をガスクロマトグラフにより分析し、単量体 (monomer) ～6 量体 (hexamer) のケイ酸陰イオンの構成比を測定した¹⁾。

3. 試験結果及び考察

3.1 圧縮強度と全空隙量との関係：材齢における圧縮強度と全空隙量を図-1 に示す。圧縮強度において PL 系、BS 系では PC と NS を比較すると各材齢で PC は NS より減少し、材齢 3 日までの強度差が 28 日まで続く結果となった。FA 系では PC と NS に強度発現の差は殆ど認められず同程度だった。全空隙量において、BS 系では BPC は BNS より増加し、材齢 3 日から 28 日までの空隙量の減少量は BNS と比較し BPC は大きくなった。FA 系では材齢 3、7 日で若干差が生じたが材齢 28 日ではほぼ同等となった。

3.2 空隙径分布への影響：各空隙径分布との関係を検討するため各配合系における $100\mu\text{m} \sim 0.003\mu\text{m}$ の範囲における PC と NS を添加した場合の空隙分布の違いを図-2 に示す。PL 系、BS 系の場合、PC を添加した配合の空隙分布は、NS を添加した配合と比較して、各空隙径において空隙量が大きい傾向にあることが認められる。材齢 3 日での PC と NS での空隙径分

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 密度: $3.14(\text{g}/\text{cm}^3)$ ブレーン値: $3440(\text{cm}^2/\text{g})$
細骨材	S	(社)セメント協会 セメント強さ試験用標準砂 密度: $2.64(\text{g}/\text{cm}^3)$
混和材	BS	高炉水砕スラグ微粉末 密度: $2.88(\text{g}/\text{cm}^3)$ ブレーン値: $4640(\text{cm}^2/\text{g})$
	FA	フライアッシュ 密度: $2.22(\text{g}/\text{cm}^3)$ ブレーン値: $3860(\text{cm}^2/\text{g})$
混和剤	NS	ナフタレンスルホン酸系高性能 AE 減水剤
	PC	ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤

表-2 モルタル配合

配合名	単位量 (kg/m^3)					高性能 AE 減水剤	
	W	C	BS	FA	S	添加率 (C+AD) × %	
CPC	238	595	0	0	1350	0	0.31
BPC		297	271	0		0	0.21
FPC		416	0	125		0	0.20
CNS		595	0	0		1.80	0
BNS		297	271	0		0.90	0
FNS		416	0	125		0.80	0

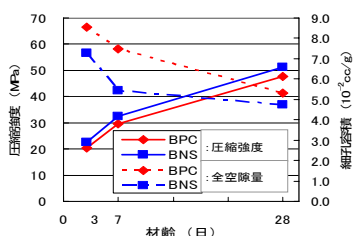
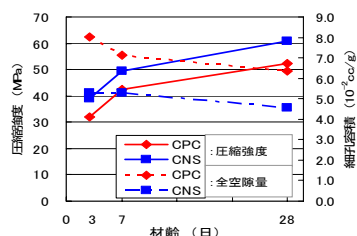
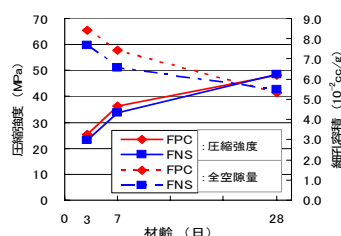


図-1 圧縮強度と全空隙量



布を比較すると、大きな違いが生じているのは空隙径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ より大きい空隙径である。この領域の空隙量がセメントペースト部分による空隙かセメントペーストと細骨材界面に形成される遷移帯の空隙に起因しているものかを検討するため、図-3 に示すようにセメントペーストの場合の材齢 3 日における空隙分布を測定した。各配合系とも材齢 3 日におけるセメントペーストの空隙径分布では、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の空隙が極めて少ないことが認められた。このことから、セメントペーストと細骨材界面近傍に形成される遷移帯には空隙径が約 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のものが多く存在していたと考えられる。したがって、PC を添加した場合は、NS を添加した場合と比較して空隙径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上の空隙が多く存在していることから、この遷移帯の空隙が強度低下に影響したものと考えられる。このように PC と NS で遷移帯領域の空隙量に差異が生じた要因としては、水和初期におけるセメント粒子の分散効果の違いにより、セメント粒子と細骨材界面近傍に形成される空間が異なったことが予想される。

3.3 カルシウムシリケート水和物のケイ酸構造：各材齢における C-S-H のケイ酸アニオン鎖の存在率のうち、大部分を占める単量体と 2 量体の存在率を図-4 に示す。各配合系において PC と NS で大きな差は認められなかった。次に各配合系における 2 量体のケイ酸アニオン鎖の存在率と圧縮強度との関係を図-5 に示す。各配合系において、2 量体のケイ酸アニオン鎖の存在率と圧縮強度には強い相関関係が認められ、2 量体のケイ酸アニオン鎖の存在率が大きくなるにつれ圧縮強度が大きくなる傾向が見られた。

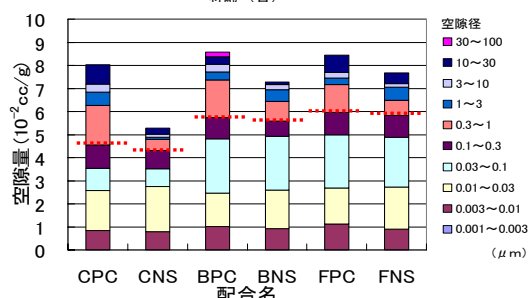


図-2 モルタルの空隙径分布 (3 日)

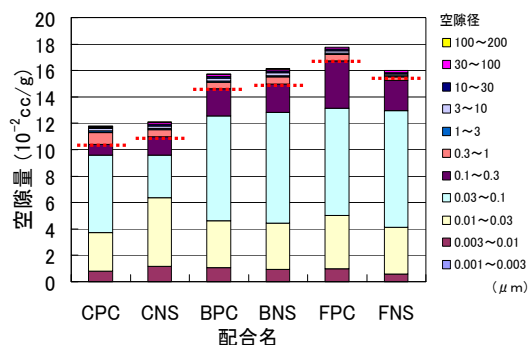


図-3 セメントペーストの空隙径分布 (3 日)

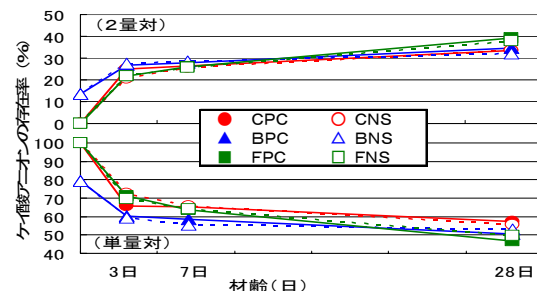


図-4 C-S-H 中のケイ酸アニオンの存在率

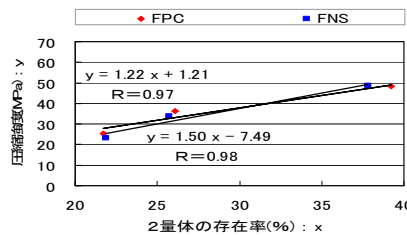
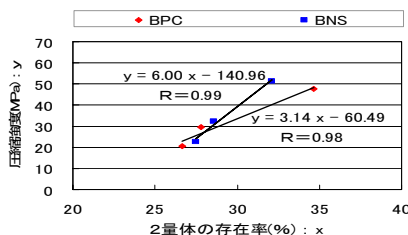
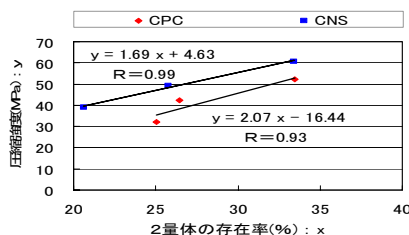


図-5 圧縮強度と 2 量体の存在率との関係

4. まとめ

高性能 AE 減水剤の種類による圧縮強度、空隙構造への影響は、PL 系、BS 系の場合に顕著であり、FA を混和した場合大きな違いは認められなかった。また、PC を添加した配合の空隙径分布は、NS を添加した配合と比較して空隙量が多く、空隙径が大きいものが多く存在する。この要因として、セメント粒子の分散効果の違いによりセメント粒子と細骨材界面近傍の遷移帯領域に形成される空間の差によるものと考えられる。混和材や高性能 AE 減水剤の種類に関係なく、圧縮強度と C-S-H のケイ酸アニオン鎖の重合度には強い相関関係が認められた。

【参考文献】

- 1) 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重金属酸化物の影響, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.2-7(2005)