収縮低減剤の使用がセメントペーストの水和反応性に及ぼす影響

フローリック 正会員 〇松沢 友弘,正会員 西 祐宜,安田 玲子 北海道大学 正会員 胡桃澤 清文

1. はじめに

収縮低減剤(以下、SRA)は、セメント硬化体の乾燥収縮抑制に有効であるが、空隙粗大化による凍結水量増加を誘発し、耐凍害性を著しく低下させる.一方、適切なサイズの水分遮断性物質(疎水性化合物、鉱物油)の導入により凍結水量を低減し耐凍害性を改善した鉱物油系 SRA が、西らにより開発されている ¹⁾. また、セメントの水和過程においては、液相中の SRA が何らかの要因で水和反応の効率に悪影響を及ぼすことも報告されている.水和率の低下は、強度低下や組織の粗大化等、コンクリートの耐久性低下に影響を及ぼす.本試験では、反射電子像により SRA を混和したセメントペーストの水和反応を検討し、組成の変化について確認した.また、改良型 SRA に含まれる疎水性化合物についても分散状況やサイズの確認を行った.

2. 実験概要

セメントには普通ポルトランドセメントを 3 種等量で使用した. SRA は, 鉱物油系の改良型 SRA(以下, AdS) および汎用的なアルコール系の SRA(以下, SS)の 2 種類とし, 気泡の影響を除去するために消泡剤を使用した. 表 1 に試験水準,表 2 にセメントの化学組成を示す. SRA は各 2.3%/Cwt.を内割で添加した.

練り混ぜはハンドミキサーを用い, $[W+C\rightarrow 30$ 秒→掻落し $\rightarrow 90$ 秒→SRA 添加 $\rightarrow 30$ 秒]の順序で実施し.ブリーディングが収まるまで[静置 \rightarrow 弱く撹拌]を繰り返し, $20\times 40\times 160$ mm の角柱に成形した.硬化後材齢に 24 時間で脱型し,5mm 角に切断後,所定の材齢まで 20℃水中養生を行った.

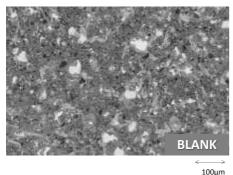
測定項目は、含水率および SEM(走査型電子顕微鏡)による反射電子像(分解能: $0.32\mu m$)とした. 反射電子像は、所定の材齢となった試料をアセトンで水和停止後、105 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ で 12 時間乾燥させて研磨等の処理を施した. 胡桃澤ら $^{\circ}$ の手法を参考に、未水和セメント粒子(UH)、水酸化カルシウム(CH)、CH を除く水和物相(C-S-H、エトリンガイト、モノサルフェート等の水和物と $0.32\mu m$ より小 表1 試験水準

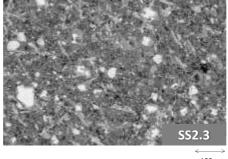
さい空隙を含む相: C-S-H), 粗大空隙(Pore)の4つの相に分離し, 画像解析による面積率から組成を得, 水和率は未水和セメント量から, 粗大空隙率は0.32μm以上の

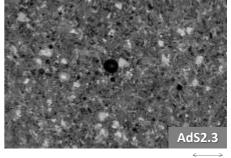
W/C	0.50								
SRA 種類	BLANK	ss	AdS						
SRA 添加率	0.0%/Cwt.	2.3%/Cwt.	2.3%/Cwt.						
材齢	7 日,	28 目,	91 日						

表 2 セメントの化学組成(3種平均値)

種別	化学組成(mass%)											
	SiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K_2O	${ m TiO_2}$	P_2O_5	MnO	SrO
OPC	16.73	4.73	2.71	61.07	0.77	1.86	0.34	0.57	0.28	0.36	0.07	0.05







100µm

写真1 SEM画像(材齢91日)

キーワード 反射電子像、含水率、水和反応率、疎水性化合物、空隙率

連絡先 〒300-0004 茨城県つくば市要 33-1 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 TEL029-877-1945

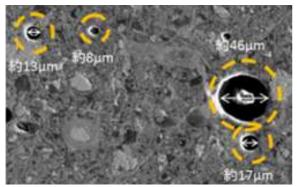


写真 2 AdS の SEM 画像拡大

空隙量から算出した3).

3. 実験結果および考察

写真 1 に材齢 91 日の SEM 画像,写真 2 に AdS の拡大図を示す. BLANK に比べ, SRA を添加したペーストの空隙が多い傾向がある. AdS のみ球形の空隙が確認され,そのサイズは概ね直径 10~20μm であり,これが気泡とすれば,内圧が高くなり存在が難しいことから,疎水性化合物であると考えられる. 粗大径のものは,使用量過多の条件のため乳化が不足し合一したものと推察されるが,モルタル,コンクリートでは骨材の干渉を受け,合一は低減されると考えられる.

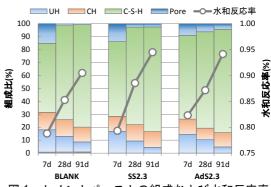


図1 セメントペーストの組成および水和反応率

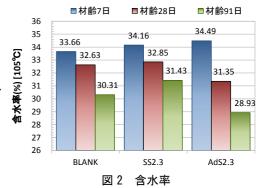


図1にセメントペーストの組成比および水和反応率を示す.全ての水準で材齢が進むにつれ、UHおよび Pore は減少し、C-S-H は増加している. 材齢 91 日において、BLANK の UH は SS および AdS に比べて多く、水和 反応率が最も低い結果となり、これらのことから試験した 2 種の有機系収縮低減剤を使用してもセメントの水 和反応に悪影響を及ぼしていないことを確認した. しかし、BLANK、SS、AdS の順に Pore が多くなる傾向を示しており、AdS の疎水性化合物が見掛けの Pore として算出されているためと推察される.

図2に含水率の測定結果を示す。全ての種別で材齢に伴い含水率が低下しており、水和反応の進行により組織が緻密化していると推察される。SSでは、材齢28日までの含水率はBLANKとほぼ同等であるが、材齢91日ではBLANKよりも高くなっている。AdSは材齢7日でBLANKよりも高く、材齢28日以降はBLANKより低くなっている。SRAを使用するとBLANKよりも粗大空隙が増加していることは反射電子像から明らかであり、SSにおいては空隙率と含水率の結果から想定される空隙率は一致する。しかし、AdSでは異なる傾向を示しており、疎水性化合物による水分移動の遮断、あるいは疎水性化合物自体の残存により含水率は低く算出されている可能性がある。今後は微視的な構造について詳細な検討を行い、疎水性化合物と微細構造の関係を把握する必要がある。

4. まとめ

汎用的なアルコール系 SRA および改良型の鉱物油系 SRA を使用しても、セメントの水和反応に及ぼす影響は軽微であることが確認された. 反射電子像により SRA の使用により粗大空隙が増大する傾向が確認され、、アルコール系 SRA では空隙構造の変化、改良型 SRA では疎水性化合物が粗大空隙として観測されたことによるものと推察される. 含水率の相違からも、疎水性化合物が空隙内の水分移動にどのような影響を及ぼしているかも確認する必要がある。

【参考文献】

- 1) 西祐宜,名和豊春:凍結融解作用による劣化抵抗性を改善した疎水性化合物系乾燥収縮低減剤の諸特性,日本建築学会構造系論文集,vol.79, No.696,pp.191-200,2014.
- 2) 胡桃澤清文,名和豊春:高炉スラグペーストの電気伝導性による塩分浸透性と微細構造評価,セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.127-134, 2012.
- 3) S.Igarashi, M.Kawamura, A.Watanabe: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp.977-985,2004.