

# 高性能減水剤が凝結過程のセメントペーストの組織形成に及ぼす影響

金沢大学工学部 大字 隆  
金沢大学大学院 正会員 五十嵐 心一

## 1. 序論

高性能減水剤を用いたコンクリートでは流動性が著しく改善されるが、その一方で凝結が遅延される傾向が現れる。セメントの凝結はレオロジー的に定義されるものであって、硬化との明確な区別はなく、凝結時の内部組織の特徴がコンクリートの強度発現との関連において論じられることは少ない。しかし、低水セメント比のコンクリートにおいては凝結時の内部組織形成が自己収縮やその拘束応力の発現に密接に関わってくるため、その特徴を明らかにすることは重大な意義を有する。

本研究においては、終結時のセメントペーストの内部組織の評価に2点相関関数を導入し、構成相の空間分布の定量評価を試みた。さらに、2点関数の変化を水和反応の進行との関連において論じ、高性能減水剤が凝結過程のセメントペーストの固体骨格構造の形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 セメントペーストの配合と凝結試験

普通ポルトランドセメントを使用し、JIS R 5201に従って凝結試験を行い、標準軟度の水セメント比0.278を定めた。このセメントペーストに対して、ポリカルボン酸系高性能減水剤(SP)を添加し、フロー値および凝結時間の測定を行った。配合およびフロー試験結果を表-1に示す。

### 2.2 反射電子像観察と画像解析

凝結試験終了時において、試料を切り出し、エタノールおよびt-ブタノール置換により水分を除去した。凍結真空乾燥を行った後、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、

表-1 配合およびフロー試験

| 水セメン比 | SP添加量 (C × %) | ペーストフロー(mm) |
|-------|---------------|-------------|
| 0.278 | 無添加           | 104         |
|       | 0.3%          | 166         |
|       | 0.4%          | 276         |
|       | 0.5%          | 298         |

表面を研磨して反射電子像観察試料とした。

観察倍率500倍にて反射電子像を取り込み、グレースケールに基づいて未水和セメント、空隙および反応生成物に関する2値化を行った。それらの2値画像に対して画像解析を行い、以下の値を求めた。

(1) **水和度** 初期のセメントの体積( $V_{ini}$ )と終結時において画像解析より求めた未水和セメントの体積率 $V_c$ から水和度を式(1)により算出した。

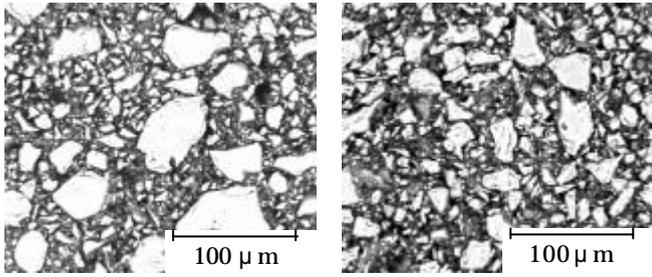
$$a = 1 - \frac{V_c}{V_{ini}} \quad \dots (1)$$

(2) **2点相関関数** 2点相関関数とは、ある一定の長さ $r$ の線分をランダムに落としたときにその両端が同一相に載る確率であり、分布状態の幾何学的特徴を与える確率関数である。着目相を $Y$ としたときの2点相関関数を $S_2^{(Y)}(r)$ と書くこととする。2点相関関数の $y$ 切片の値は着目相の面積率を表し、その点における接線の傾きは、その材料中の着目相の比表面積に比例する。

また2点関数は2点間距離の増大とともに低下し、ある距離以上では距離に伴う変化が認められなくなる。この時の収束値( $V_c^2$ )と2点関数が交わるまでの距離が、その粒子の空間分布を表す特徴的な距離であり、これを構造距離と称す。

2点相関関数を求めるにあたっては放射線のテンプレートを用いた2値画像の任意の位置にテンプレートを置き、原点と各方向の放射線の先端が着目相上にある確率を計算した。放射線の長さは0から最大200画素まで変化させ、それぞれの距離に対応する2点相関関数を求めた。この操作を総点数が10000点になるまで繰り返し、2点相関関数を求めた。

(3) **2点直線経路関数** 2点直線経路関数とは、ある一定の長さ $r$ の線分をランダムに落としたときにその線分全体が同一相に載る確率であり、着目相の直線的な連続性を反映する確率関数である。着目相を $Y$ としたときの2点直線経路関数を $L_2^{(Y)}(r)$ と書



a) 無添加                      b) SP 添加

図-1 反射電子像

くこととする。

2点直線経路関数を求めるにあたっては2点相関関数と同様に放射線テンプレートを用い、原点から各方向に伸びた放射線全体が着目相上にある確率を求めた。

3. 結果および考察

図-1は終結時のセメントペーストの反射電子像である。高性能減水剤無添加の場合、非常に大きなセメント粒子が多数存在するのが特徴的であった。また、粒子数は高性能減水剤を添加した方が多くなる傾向が認められた。

表-2はセメントペーストの終結時間および終結時の水和度を表したものである。高性能減水剤を添加することにより、凝結遅延を生じているが、水和度は終結時間が長いほど大きく、セメントの水和反応自体への影響は小さいことがわかる。

図-2はセメントペーストにおける未水和セメント(相:C)の2点相関関数  $S_2^{(C)}(r)$ を示したものである。無添加のセメントペーストにおける構造距離が高性能減水剤添加のそれに比べ  $5\mu\text{m}$  程度長くなっており、セメント粒子分散系を代表する寸法が大きくなっている。構造距離は平均粒子径にも依存するので、このことから無添加のセメントペーストが大きなセメント粒子を有していると考えられ、水和度が低いことおよびセメント粒子が凝集していることが影響したと考えられる。

図-3はセメントペーストにおける未水和セメントの2点直線経路関数  $L_2^{(C)}(r)$ を示したものである。高性能減水剤の添加量が増加するにつれて同一距離に

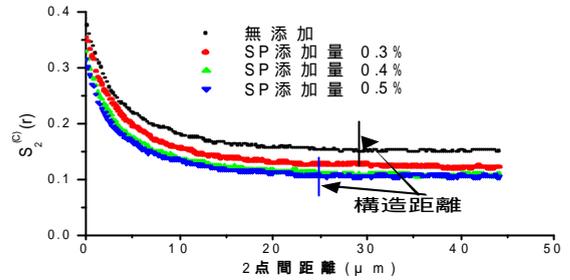


図-2 未水和セメントの2点相関関数

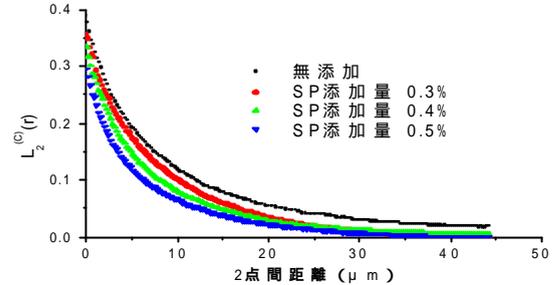


図-3 未水和セメントの2点直線経路関数

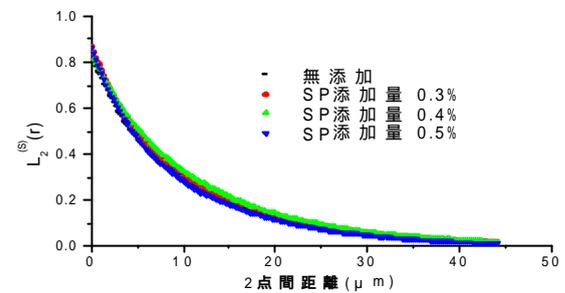


図-4 固体相の2点直線経路関数

対する2点直線経路関数値は低くなり、セメント粒子がその距離に相当して連続する確率が低い。また高性能減水剤添加により関数値が0に収束する距離も小さくなっており、セメント粒子がより微細径側にあることを示している。

図-4はセメントペーストの固体相(相:S)の2点直線経路関数  $L_2^{(S)}(r)$ を示したものである。高性能減水剤の添加の有無によらず、固体相全体の直線的な連続性は一致する結果となっている。これはセメントの終結が水和度で決定されるのではなく、固体相の連続性で決定されることを示唆している。

4. 結論

高性能減水剤の添加により流動性が改善されたセメントペーストでは、終結時における未水和セメント粒子の寸法が小さくなり、水和度が高くなることが明らかになった。また、高性能減水剤の添加の有無に関係なく終結時の固体相の連続性は一致しており、セメントゲルによって粒子間を繋ぐことにより、ある一定の連続性を有した固体相が形成された時に終結を迎えることが明らかとなった。

表-2 凝結試験結果と水和度

| SP添加量 (C × %) | 始発      | 終結      | 水和度 (%) |
|---------------|---------|---------|---------|
| 無添加           | 2h10min | 3h40min | 26.8    |
| 0.3%          | 3h05min | 4h10min | 31.5    |
| 0.4%          | 3h40min | 5h15min | 37.4    |
| 0.5%          | 4h25min | 6h20min | 40.5    |