

論文 膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造

盛岡実*1・萩原宏俊*2・坂井悦郎*3・大門正機*4

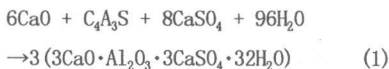
要旨：膨張材を混和した硬化体では無混和の硬化体より結合水量が大きい膨張材の混和率に従い空隙率が増加した。この膨張材によって創り出される空隙のサイズは数十～数千nm程度であることが確認された。膨張材による膨張機構は水和による体積減少を伴いながら、一方では空隙を創り出していることに起因するものと考えた。さらに、ふるい分けによって粒度を制御した膨張材は化学成分の相違は比較的小さいが、硬化体の微細構造に与える影響が大きいことを明らかにした。

キーワード：膨張材, 微細構造, 空隙率, 空隙径分布, 最大粒径

1. はじめに

膨張材はコンクリートの乾燥収縮の補償やケミカルプレストレスの付与を目的として広範に利用されている。我が国における膨張材の主流はカルシウムサルホアルミネート系膨張材であり、古くから実用化研究が盛んに行われてきた。現在では生石灰系膨張材も実用化されている。しかしながら、これら膨張材を混和したセメント硬化体の膨張機構については未だに十分には解明されていないのが実状である。その最も大きな原因は、各膨張材の水和反応はそれぞれ以下の理論反応式で表されるが、いずれの反応も水和による体積は減少するにも関わらず膨張現象を引き起こすという点にある。

カルシウムサルホアルミネート系



生石灰系



前記の理論式より、各化合物及び水和生成物の容積割合から計算すると、式(1)では10.53vol.%, 式(2)では5.71vol.%

の体積減少となる。既往の研究では、膨張機構は結晶成長説¹⁾²⁾³⁾、膨潤説⁴⁾、粉化説⁵⁾などによって説明されているが、体積減少を伴いながら膨張現象を引き起こすという前述の矛盾を解消できるものではなかった。したがって、膨張材を混和したセメント硬化体の膨張機構を検討するためには水和の進行の程度を考慮しながら、硬化体の空隙率や空隙径分布等の微細構造を明らかにする必要がある。

以上より本研究では、主にカルシウムサルホアルミネート系膨張材を取り上げ、これを混和したセメント硬化体について、水和の進行の程度を結合水量から、微細構造をアルキメデス法による空隙率及び水銀圧入ポロシメータによる空隙径分布の観点から検討を加えた。なお、膨張材の粒度がセメント硬化体の微細構造と関連すると思われる膨張特性や硬化体強度に大きな影響を与えることを本研究者らは既に報告している⁶⁾。

そこで、併せてふるい分けして粒度調整を行った膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造に与える影響についても検討した。

*1 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*2 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所所長 (正会員)

*3 東京工業大学助教授 工学部無機材料工学科 工博 (正会員)

*4 東京工業大学教授 工学部無機材料工学科 工博 (正会員)

表-1 NPC及び各膨張材の化学成分と物理的性質

| 試料名 | ig. -loss (wt%) | 化 学 成 分 (w t %) | | | | | | | 比 重 g/cm ³ | ブレン 値 cm ² /g |
|-------|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| | | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | R ₂ O | | |
| N P C | 2.2 | 20.9 | 2.9 | 5.4 | 64.7 | 0.9 | 1.8 | 0.5 | 3.14 | 3310 |
| A | 0.9 | 1.4 | 0.5 | 8.4 | 68.8 | 1.2 | 17.7 | 0.1 | 3.04 | 2970 |
| B | 1.1 | 1.2 | 0.6 | 16.1 | 51.3 | 1.1 | 27.5 | 0.1 | 2.86 | 3010 |

2. 実験

2.1 使用材料及びセメント硬化体の調製

本研究で使用した普通セメント（以下、NPCという）、遊離石灰を多く含有したカルシウムサルホアルミネート系膨張材（以下、膨張材Aという）、及び市販のカルシウムサルホアルミネート系膨張材（以下、膨張材Bという）の化学組成及び物理的性質を表-1に示す。

膨張材Aは膨張材Bと比較し、低混和率で大きな膨張性を付与できる膨張材で、特に高炉セメントに対して有効であり、初期の中性化抑制にも効果がある⁷⁾。

膨張材AはNPCに対して内割で3~9wt%の範囲で、膨張材Bは6~14wt%の範囲で混和してモルタル及びペーストを調製した。NPCと膨張材からなる結合材に対して、水/結合材比=50%、砂（ISO679 準拠）/結合材比=1/3のモルタルを調製し、4×4×16cmの供試体を作製した。同様に、水/結合材比=50%のペーストを調製し、2×2×8cmの供試体を作製した。モルタルは一軸拘束膨張率及び圧縮強度の測定に用い、ペーストは結合水量、空隙率、及び空隙径分布の測定に用いた。ペースト供試体は材齢7日においてアスピレータで減圧しながらアセトン硬化体内部に浸透させて水和を停止した。水和を停止したセメント硬化体は40℃で恒量となるまで乾燥した。

2.2 実験項目及び実験方法

(1)一軸拘束膨張率

モルタルによりJIS A 6202Bに準じて測定した。

(2)圧縮強度

モルタルによりJIS A 1108に準じて測定した。

(3)結合水量

水和停止処理後セメントペースト硬化体を粉碎し、1000℃で30分間加熱した時の減量から求めた。

(4)空隙率

調製したセメント硬化体を用いてアルキメデス法により以下に示す式に従い空隙率を算出した。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{飽水重量} - \text{乾燥重量}}{\text{飽水重量} - \text{飽水・水中重量}} \times 100 \quad (3)$$

(5)空隙径分布

水銀圧入ポロシメータにより測定し、セメントペースト硬化体を破碎し、ふるいを用いて5~15mm程度のサイズのものを採取して試料とした。

2.3 膨張材の粒度別の化学組成

各膨張材を45ミクロン、63ミクロン、90ミクロン、150ミクロン、250ミクロンの5つのふるいにより分別した。また、45ミクロン下、63~90ミクロン、150~250ミクロンの3段階に分別採取し、主要成分で

あるCaO, Al₂O₃, 及びSO₃について化学分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 各膨張材を混和したモルタルの一軸拘束膨張率と圧縮強度

図-1に各膨張材混和率と材齢7日の一軸拘束膨張率の関係を示した。各膨張材とも混和率の増加に伴い膨張率が增大している。膨張材Aは膨張材Bと比較し、低い混和率で大きな膨張率を示している。

図-2にはふるいにより粗い粒子を取り除いて最大粒径を変化させた各膨張材を混和したモルタルの材齢7日の一軸拘束膨張率を示した。各膨張材とも最大粒径が小さくなると、同量の膨張材混和率においても膨張率が小さくなるということが明らかとなっている。

図-3には、膨張材Aを混和したモルタルの材齢7日における一軸拘束膨張率と無拘束供試体の圧縮強度の関係を示した。膨張材Aの混和率の増加に伴い、膨張率は増大し、逆に圧縮強度は低下する傾向が認められる。一方、膨張材混和率を9%で一定とし、膨張材の最大粒径を変化させた場合は、膨張材混和率を変化した場合と同様に、膨張率が増大すると圧縮強度は低下している。しかし、同一の膨張率を得た場合、粒径を制御した方が圧縮強度は大きな値を示している。膨張材混和率8%のモルタルと最大粒径を45ミクロンとした膨張材を9%混和したモルタルの膨張率は共に約 1300×10^{-6} 程度であるが、圧縮強度には約 10 N/mm^2 程度の差が認められる。

3.2 膨張材を混和したセメント硬化体の結合水量

各膨張材を混和したセメント硬化体の結合水量を無混和のセメント硬化体と比較して図-4に示した。膨張材Aは8wt%及び最大粒径を45ミクロンとした膨張材Aを9wt%混和したものを、膨張材Bは10wt%及び14wt%混和したものを示した。膨張材を混和したセメント硬化体の結合水量は膨張材A及び膨張材B

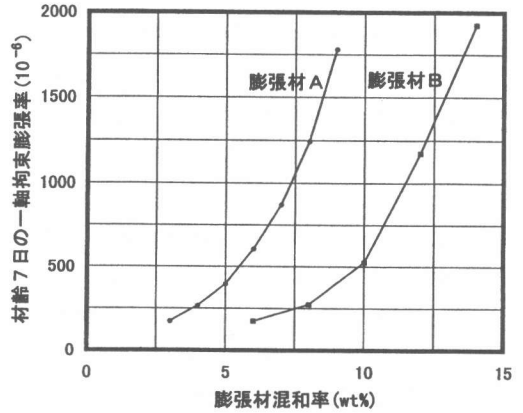


図-1 膨張材混和率と材齢7日の一軸拘束膨張率の関係

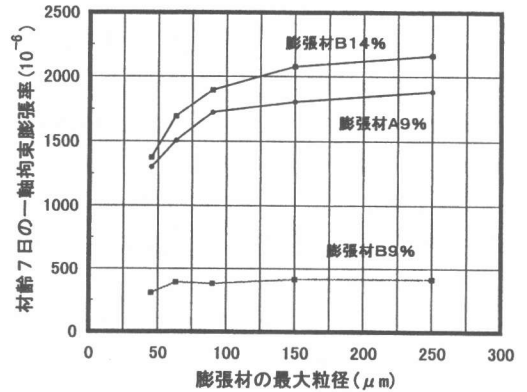


図-2 膨張材の最大粒径と材齢7日の一軸拘束膨張率の関係

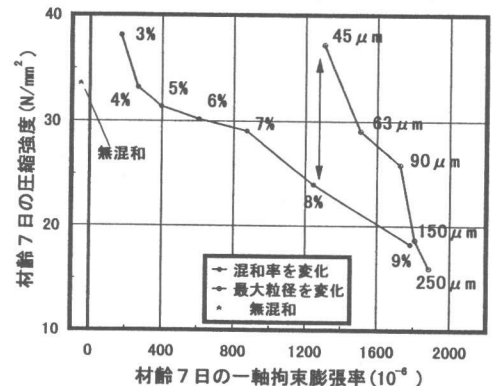


図-3 一軸拘束膨張率と圧縮強度の関係

共に大きい値を示しており、膨張材を混和したセメント硬化体は無混和のセメント硬化体と比較し結合水量が多いことが明らかとなっている。また、膨張材Bで混和率の増加に伴い結合水量も増加している。これらは膨張材の混和によってエトリンガイトやモノサルフェートなどの結合水量の高い水和生成物の生成量が増加したことやセメントの水和を促進することに起因するものと考えられるが、今後水和反応の定量的な検討を含めて議論が必要である。

3. 3 膨張材を混和したセメント硬化体の空隙率

膨張材A及び膨張材Bを混和したセメント硬化体の膨張材混和率と空隙率の関係を図-5に示した。膨張材A及び膨張材B共に、膨張材混和率の増加に伴いセメント硬化体の空隙率も増加していることが明らかとなっている。また、膨張材の種類で比較すると、膨張材Aが膨張材Bに比べて低混和率で大きな空隙率を示していることが分かる。このように膨張材混和率と空隙率の関係は一軸拘束膨張率の関係とよく一致した傾向を示している。

3. 4 膨張材を混和したセメント硬化体の空隙径分布

図-6に膨張材Bを10wt%及び14wt%混和したセメント硬化体の積算空隙量と空隙半径の関係が無混和のセメント硬化体と比較して示した。膨張材の混和率の増加に伴い、積算空隙量も増加している。これは膨張材混和率と空隙率の関係と良く一致した結果となっている。また、膨張材Bを混和することによって増加する空隙の大きさは空隙半径を直径に換算すると数十~数千nm程度であることが明らかとなっている。特に数十~数百nm程度の空隙に顕著な違いが見られる。このような大きさを持つ空隙は毛細管空隙に相当している⁸⁾。一般的に毛細管空隙はセメントが水和した後も水和物で満たされなかった部分の空隙として取り扱われているが、膨張材を混和したセメント硬化体が無混和のセメント硬化体と比べて結合水量が

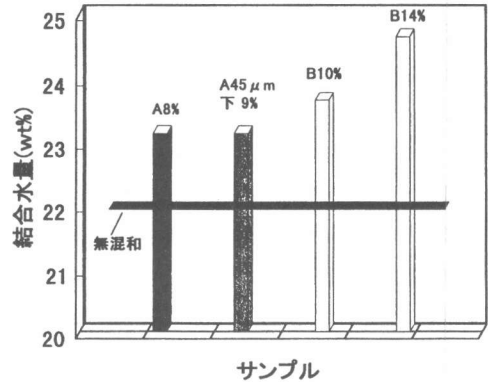


図-4 膨張材を混和したセメント硬化体の結合水量

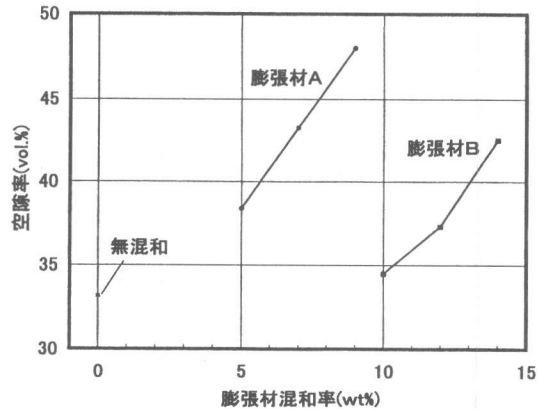


図-5 膨張材混和率と空隙率の関係

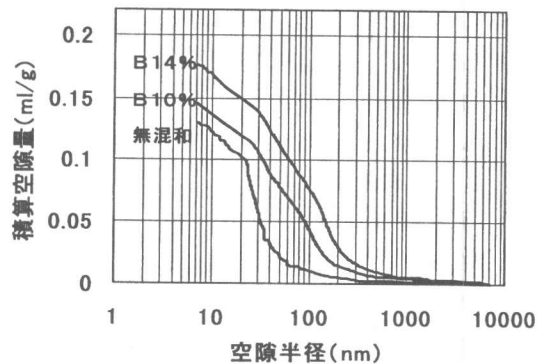


図-6 膨張材Bを混和したセメント硬化体の空隙径分布

大きいにもかかわらずこのような空隙を有していることを考えると、膨張材を混和したセメント硬化体においては、膨張材の水和生成物が空隙を形成しながら生成していると考えるのが妥当である。

モルタルの一軸拘束膨張率と圧縮強度の関係から、粒度の異なる膨張材Aを混和した場合、ほぼ同等の一軸拘束膨張率を与えた場合でも無拘束供試体の圧縮強度に大きな相違が見られたので、同一の膨張材混和率、水/結合材比のペーストを作製して空隙径分布を測定した。その結果を図-7に示す。4.5ミクロン下を分別採取した膨張材Aを9wt%混和したセメント硬化体と膨張材Aを8wt%混和したセメント硬化体では、空隙直径に換算して百~数百nm程度の空隙に大きな相違が認められる。4.5ミクロン下を混和した方が膨張材Aを8%混和したものより全空隙率は小さな値を示しており、圧縮強度の結果と一致している。

このように、粒度を調製した膨張材を用いることによりセメント硬化体の微細構造を制御できることが明らかとなった。しかしながら、特定の大きさの空隙の減少と硬化体強度や膨張作用を明らかにするためには、さらに拘束条件下での全空隙量や無拘束状態での膨張率を明確にした上で議論する必要がある。

3.5 膨張材の粒度別の化学組成

図-8及び図-9にそれぞれ膨張材A及び膨張材Bの粒度別の化学組成を示した。各膨張材共に、粒度構成によって若干の成分の偏りは見られるものの、大きな相違は認められない。膨張材の最大粒径と一軸拘束膨張率の関係から、膨張材の最大粒径が大きくなるに従い一軸拘束膨張率も増大することが明らかになっている。膨張材の粒度構成が異なっても大きな化学成分の偏りが認められないことより、粒度の変化による膨張特性の違いは膨張材粒子そのものの大きさに起因するものと考えられる。従来より、膨張材の水和反応は液相反応ではなく、粒子表面で起きる固相反応（トポケミカル反応）であ

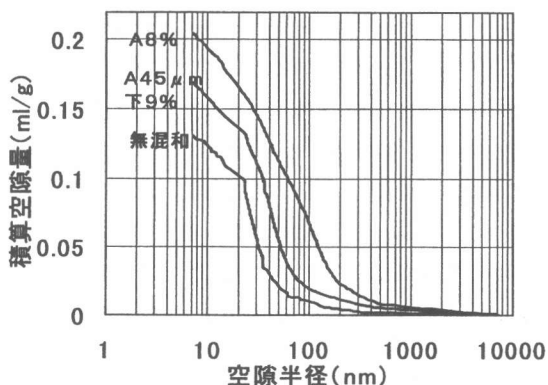


図-7 膨張材Aを混和したセメント硬化体の空隙径分布

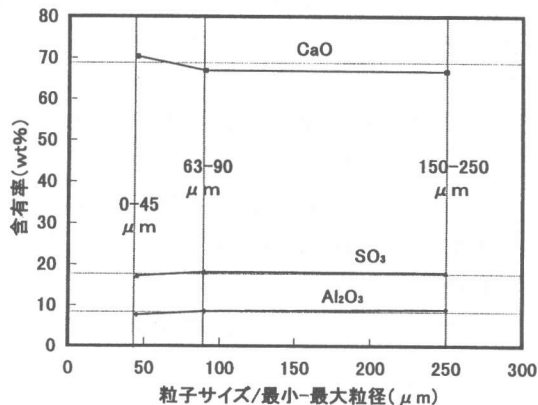


図-8 膨張材Aの粒子サイズと化学組成

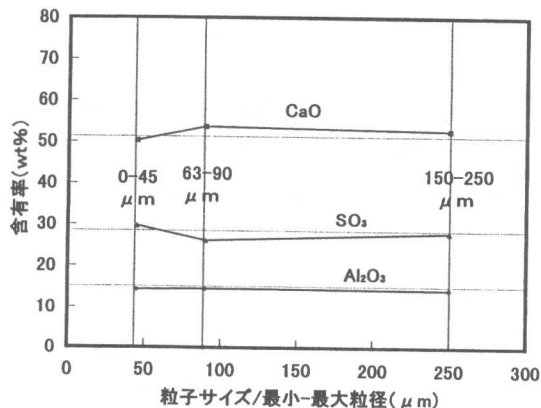


図-9 膨張材Bの粒子サイズと化学組成

るというのが多くの研究者の一致した見解である⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。粗い粒子は細かい粒子と比較し、同一質量では粒子数が少なく、また、反応性も乏しいので、液相中への化学成分の溶解・析出が積極的に進行する液相反応(Through Solution Reaction)は抑制される。従って、粗大な粒子が膨張に対して大きな影響を与えるという今回の実験結果は固体表面での反応が膨張材の主な反応であるとする従来の見解を裏付けるものと考えることができる。

4. まとめ

膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 膨張材を混和したセメント硬化体の結合水量は無混和のセメント硬化体よりも大きな値を示し、膨張材混和率の増加に伴いこれを混和したセメント硬化体の空隙率は増大した。
- 2) この空隙率の増大は主に毛細管空隙の増加と関連することが明らかとなった。
- 3) 膨張材の組成や粒度を調製することによって得られるセメント硬化体の微細構造を制御できる。

膨張材による膨張機構は、膨張材の種類や混和率によって水和生成物の種類や生成量が異なるため、一義的に述べられるものではない。しかし、今回の実験結果から、水和生成物による空隙の創出が前提となることが明らかとなった。

今後は水和収縮や自己膨張を明らかにし、膨張材によって創出される空隙をシミュレーションし、膨張材の水和及び膨張機構を解明する予定である。

参考文献

- 1) Chattaerji, S., Jeffery, J. W. : Magazine of Concrete Research, Vol. 15, No. 44, pp. 83 - 86, 1963.
- 2) Chattaerji, S., Jeffery, J. W. : , Magazine

of Concrete Research, Vol. 18, No. 55, pp. 65 - 68, 1966.

- 3) Okushima, M., Kondo, R., Muguruma, H., Ono, Y. : Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 419 - 430, 1968.

- 4) Metha, P. K. : Cement and Concrete Research, Vol. 3, No. 1, pp. 1 - 6, 1973

- 5) Ramachandran, V. S., Sereda, P. J., Feldman, R. F. : Nature, Vol. 201, No. 4916, pp. 18, 1964

- 6) 盛岡実ほか：遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材の膨張特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 19, No. 1, pp. 271 - 276, 1997

- 7) 盛岡実ほか：各種刺激剤を混和した高炉セメント硬化体の中性化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18, No. 1, pp. 271 - 276, 1996

- 8) Metha, P. K., Monteiro, P. J. M. : Concrete - Structure, Properties, and Materials, Prentice Hall, pp. 17 - 42, 1993

- 9) Schwierte, H. E., Ludwig, U., Jager, P. : Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete Highway Research Board, pp. 353 - 367, 1966

- 10) 近藤連一，中川晃次，磯貝純：セメント硬化体の細孔構造と水和膨張機構に関する考察，窯業協会誌，77, 7, 238-248, 1969

- 11) Min, D., Mingshu, T. : Formation and Expansion of Ettringite Crystals, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp. 119 - 126, 1994

- 12) Min, D., Dongwen, H., Xianghui, L., Mingshu, T. : Mechanism of Expansion in Hardened Cement Pastes with Hard-Burnt Free Lime, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 2, pp. 440 - 448, 1995