

# 論文 鋳物組成に着目した各種セメントペーストの細孔構造

植松敬治\*1・魚本健人\*2

**要旨:** 本研究では、セメントの鋳物組成が硬化体の細孔構造形成のメカニズムにどのような影響を及ぼすのか、種類の異なるセメントペーストについて、強熱減量法による水和率の算定及び水銀圧入式ポロシメーターを用いた細孔分布の測定を行い、実験的検討を行った。その結果、セメントペースト中の総細孔量は、水セメント比に大きく依存しており、鋳物組成に関係なくセメントの水和率によって定量化することが可能であることがわかった。

**キーワード:** 鋳物組成, 総細孔量, 毛細管空隙

## 1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性を著しく低下させる様々な劣化現象は、コンクリート内部において各種物質が移動することによって引き起こされる。そのため、劣化のメカニズムを解明するためにはコンクリート内部における物質移動経路を把握することが重要である。一方、近年高流動コンクリート及び高強度コンクリートの研究が進む中、発熱を低減させる目的などでパラエティーに富んだセメントの利用が盛んに行われている。そこで、本研究では、物質の移動経路としてのセメントペースト中の毛細管空隙に着目し、種類の異なるセメントについて、鋳物組成の変化という観点から実験的に検討を行った。

## 2. 実験の概要

### 2.1 使用材料及び配合

本実験では、市販のポルトランドセメントを使用した。その化学成分、密度及び比表面積を表-1に示す。高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸系のものを用いた。

各セメントについて表-2に示すような配合を用意した。種類の異なる4種類のセメントについて W/C=30%のセメントペーストを作成し、鋳物組成の違いがセメントの水和反応及び細孔構造形成にどのような影響を与えるのか検討することにした。また、水セメント比の違いが及ぼす影響についても検討するため、普通セメントについては W/C=30%のもの以外に W/C=25%, 40%のものを用意した。さらに、高性能 AE 減水剤の添加による影響についても検討を行うため、高性能 AE 減水剤を W/C=30%で 0.2, 0.4, 0.6, 0.8(%)添加したものを用意した。

表-1 セメントの化学成分と密度及び比表面積

| セメントの種類 | 化学組成 (%)         |                                |                                |      |     |                 | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 比表面積<br>(cm <sup>2</sup> /g) |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|----------------------------|------------------------------|
|         | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | SO <sub>3</sub> |                            |                              |
| 早強      | 20.9             | 2.6                            | 4.9                            | 65   | 1.6 | 3.1             | 3.14                       | 3300                         |
| 普通      | 21.6             | 2.9                            | 5                              | 64.8 | 1.6 | 2               | 3.16                       | 4540                         |
| 中庸熱     | 24.7             | 3.3                            | 3.3                            | 63.6 | 1.6 | 2.1             | 3.2                        | 3140                         |
| 低熱      | 25.9             | 2.7                            | 2.7                            | 62.4 | 1.5 | 2.9             | 3.22                       | 3150                         |

\*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤工学専攻 (正会員)

\*2 東京大学 国際・産学共同研究センター教授、工博 (正会員)

表-2 セメントペーストの配合

| セメントの種類 | W/C(%) | SP 添加率 (C*%) |
|---------|--------|--------------|
| 普通      | 25     | -            |
|         | 30     | 0~0.8        |
|         | 40     | -            |
| 早強      | 30     | -            |
| 中庸熱     | 30     | -            |
| 低熱      | 30     | -            |

### 2.3 練混ぜ及び養生

セメントペーストは環境温度 20℃のもとでモルタルミキサを用いて、低速回転で 90 秒、高速回転で 90 秒練混ぜた。練混ぜ後、φ 5cm×10cm のモールド缶に打設し、24 時間の封緘養生を行った。その後は脱型をおこない水中養生を実施した。

### 2.4 測定材齢及び測定項目

表-3 に示すように、強熱減量法による結合水量の測定は材齢 0.5、1、3、7、28、56 日において行った。水銀圧入式ポロシメーターによる細孔分布の測定はある程度の試料強度を確保するため材齢 3、7、28、56 日において行うこととした。尚、都合により W/C=30% で高性能 AE 減水剤無添加の配合以外についてはそれぞれ材齢 7 日、28 日のみしか測定を行っていない。

表-3 測定材齢

| 測定材齢(日) | 0.5 | 1 | 3 | 7 | 28 | 56 |
|---------|-----|---|---|---|----|----|
| 強熱減量    | ○   | ○ | ○ | ○ | ○  | ○  |
| 細孔径分布   | ×   | × | ○ | ○ | ○  | ○  |

### 2.5 強熱減量法による水和率の算定

[実験手順]

供試体が指定の材齢に達した後、ハンマーを

用いて粉碎し、5mm~10mm のものを集め、数回ほどアセトンに浸して水和を停止し 110℃の炉に入れ 24 時間乾燥させる。デシケーター内で試料を冷ました後、乳鉢を用いて試料をさらに粉末状になるまで (100μm ふりを通過する程度) こまかくした後、試料を約 1.0g 程度坩堝に量り採り 1000℃の炉に入れ結合水を脱水させる。試料の質量が恒量になるまで強熱を行ったら、坩堝をデシケーター内で冷まして減量を量る。減量のうちセメント自体のもつ強熱減量を差し引き、残りを全て結合水の量と考えた。

[水和率の算出]

求めた結合水量から未水和セメント 1g 当たりの結合水量を換算し、セメント 1g が完全に水和するのに必要な水分量 (理論値) で除して求める。

$$\text{水和率}(\%) = \frac{\text{結合水量}(\text{g})}{\text{完全水和時の理論結合水量}(\text{g})} \times 100$$

完全水和時の理論結合水量は、あらかじめ各セメントの化学成分値から Bogue 式を用いて計算したクリンカ鉱物組成 (表-4) 及び各鉱物の水和反応式<sup>1)</sup>より計算した (表-5)。

表-4 Bogue 式より求めたセメントの鉱物組成

| セメント | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
|------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 早強   | 58               | 17               | 9                | 8                 |
| 普通   | 54               | 21               | 8                | 9                 |
| 中庸熱  | 37               | 43               | 3                | 10                |
| 低熱   | 25               | 55               | 3                | 8                 |

\*単位は%で表記。

### 2.6 水銀圧入式ポロシメーターによる細孔径分布の測定

強熱減量法で用いたのと同じ試料を利用し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて測定を行っ

表-5 各クリンカ鉱物の水和反応と完全水和時の理論結合水量

| 水和反応式  | 完全水和時の理論結合水量 |
|--|--------------|
| $2\text{C}_3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$   | 0.2345 (g/g) |
| $2\text{C}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$   | 0.2385 (g/g) |
| $\text{C}_3\text{A} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 0.2270 (g/g) |
| $\text{C}_4\text{AF} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{F} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.2161 (g/g) |

た。本実験では  $3\text{nm}\sim 450\mu\text{m}$  の範囲の細孔分布を測定し、この範囲内においては初期に混入すると考えられる空気量の影響は無視できると仮定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 水和率の測定結果

図-1 に各種セメントペーストの水和率を示す。各セメントにおいて、材齢が進むにつれ水和反応が進行していくのがわかる。水和速度については、材齢初期では、エーライト含有量の最も多い早強セメントが最も大きく、普通、中庸熱、低熱セメントの順になっている。また、ピーライトの水和が顕著になり始める材齢後期では中庸熱、低熱セメントの水和反応が進み、材齢 56 日では各セメントの水和率の差が小さくなっているのがわかる。

図-2 に水セメント比の異なる普通セメントペーストの水和率を示す。

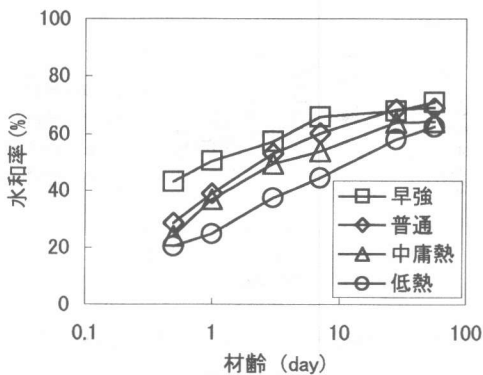


図-1 各種セメントの水和率 (W/C=30%)

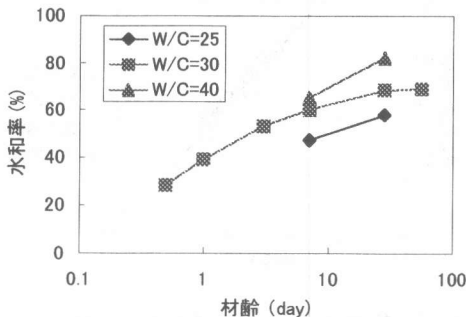


図-2 W/C がセメントの水和に及ぼす影響 (普通セメント)

一般に、水セメント比が小さくなるほど、セメントの水和反応速度が低下することが知られている<sup>2)</sup>。実験結果をみても、同様の傾向が確認できる。特に材齢 7 日に着目すると、W/C=30% と W/C=40% では水和率にほとんど差がないが、W/C=25% では値が他の二つを 10% 近く下まわっている。このような結果となった原因としては、水和の進行に伴い水和生成物ができるスペースが減少するというものの他に、水セメント比が低いため練混ぜ効率が悪く、セメントの分散状態が良好ではないからという理由も考えられる。セメント粒子の分散状態が悪いと水和反応に必要な水との接触面積が減少してしまう。特に、W/C=25% と水セメント比が極端に低い場合では、セメントの水和反応の後期において水和に必要な水分が不足すると考えられるため、セメントの分散状態の水和反応に及ぼす影響は大きくなると考えられる。

#### 3.2 細孔径分布の測定結果

W/C=30% の普通及び低熱セメントペーストの細孔分布を、図-3~図-6 に示す。

どのセメントについてみても、およそ  $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$  の範囲にある径をもつ細孔の量が多く、大きく分けて大小ふたつのピークが現れていることが確認できる。このピークの現れる場所は材齢によらずほぼ同じ細孔径のところである。また、材齢の進行とともにセメントペースト硬化体中に含まれる総細孔量が減少していくのがわかる。特に、 $1\mu\text{m}$  以上の細孔径に着目すると、分布は材齢によらずほぼ一定であり、水和の進行にともなう総細孔量の減少は大部分が  $1\mu\text{m}$  以下の細孔量の減少によるものであることがわかる。

次に、各材齢における総細孔量をそれぞれのセメントについてまとめた結果を図-7 に示す。材齢初期では、水和反応が最も速いと考えられる早強セメントの総細孔量が最も少なく、ついで普通、中庸熱、低熱の順になっている。その後、材齢が進むにつれてその差は小さくなっていくのがわかる。このように、各セメントごと

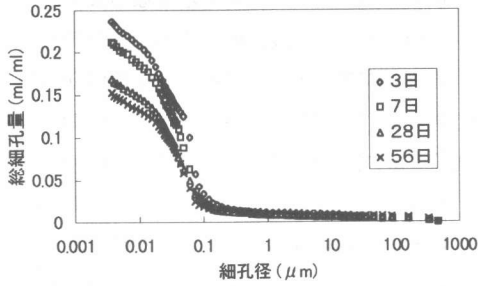


図-3 普通セメントの細孔分布 (W/C=30%)

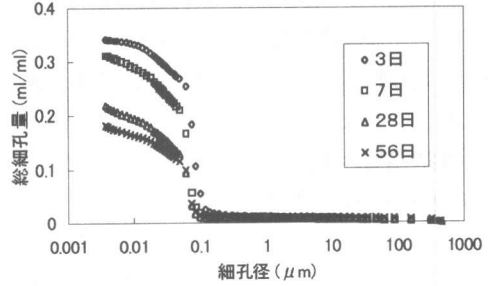


図-5 低熱セメントの細孔分布 (W/C=30%)

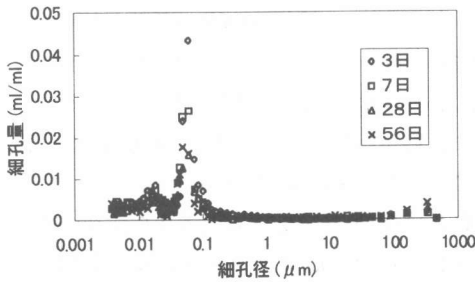


図-4 普通セメントの細孔分布(W/C=30%)

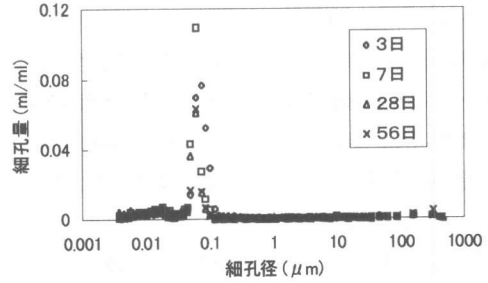


図-6 低熱セメントの細孔分布 (W/C=30%)

に総細孔量が異なる値をとるのは、水和反応の速さの違いによるものと考えられる。

そこで、それぞれのセメントの総細孔量について経時変化で比較するのではなく、各セメントの水和率に基づいて検討することにした。図-8 にその結果を示す。グラフを見てもわかるように、横軸に水和率をとってやることにより、総細孔量はセメントの種類に関係無くほぼ同様な傾向を示し、図に示すような直線によって近似されることがわかった。

次に、普通セメントを用いたセメントペーストの水セメント比を変化させたときの、細孔分布を図-9、図-10 に示す。測定結果を見てもわかるように、細孔量は水セメント比が大きいほど多い。しかし、水セメント比が大きくなるとピークの現れる位置がずれて径の大きな細孔の量が増える、というのではなく、ピークの現れる径は  $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$  とほぼそのまま、細孔量が全体的に減少することによって総細孔量が減少しているのがわかる。

次に総細孔量について材齢毎にまとめた結果

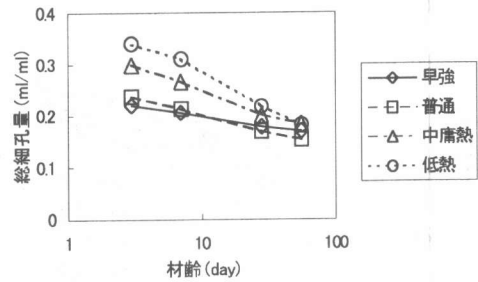


図-7 各種セメントペーストの総細孔量 (W/C=30%)

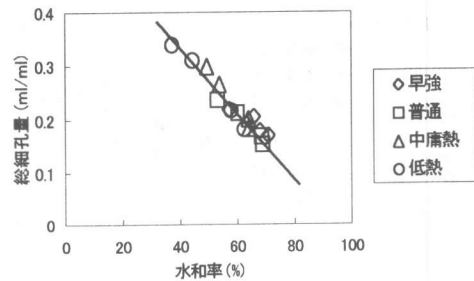


図-8 各種セメントペーストの水和率と総細孔量 (W/C=30%)

を図-11 に示す。材齢とともに総細孔量が減少していくのがわかる。この結果だけを見ると W/C=25%の場合と W/C=30%の間には総細孔量にほとんど差がないようにみえるが、横軸にセメントの水和率をとってみた場合(図-12)では、水セメント比の変化による総細孔量の違いが顕著に表れているのがわかる。

#### 4. 細孔構造形成のモデル化

実験結果より、セメントペースト硬化体の総細孔量はセメントの水和率及び水セメント比によって決定されるということがわかった。そこで、セメントペースト硬化体の総細孔量を簡単なモデルを作ることによって求めることにした。

セメントは水和反応によってその体積が膨張する。この時水和生成物の密度がわかれば、セメントの体積膨張を計算することができる。

いま、

$d$ : セメントの密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

$D$ : 水和生成物の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

$WC$ : 水セメント比(%),

$w$ : 理論結合水量( $\text{g}/\text{g}$ ),

$h$ : セメントの水和率(%),

と定義すると、空隙は、水和反応以前のセメントペースト全体積  $1/d + WC/100$  から反応によってできる水和生成物の体積  $h/100 \times (1+w)/D$  及び未反応セメントの体積  $(1-h/100)/d$  を差し引いた部分であると考えられるので、セメントペーストの総細孔量  $V(\text{ml}/\text{ml})$  は式(1)によって表現できる。

$$V = \frac{1/d + WC/100 - \frac{1-h/100}{d} + h/100 \times \frac{1+w}{D}}{1/d + WC/100} \quad \dots(1)$$

上記の式において、水和生成物の密度  $D$  をセメントの種類に関わらず一定であると仮定したならば、総細孔量  $V$  はセメントの水和率  $h$  の一次式で表すことができるのがわかる。実際に各種セメントから生成される水和物の平均密度は計算上ではほぼ同一で  $2.0\text{g}/\text{cm}^3$  前後となった。

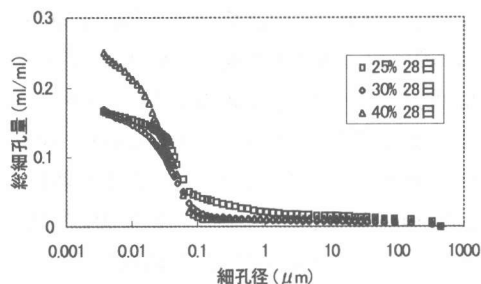


図-9 W/Cの異なるペーストの細孔分布 (普通セメント)

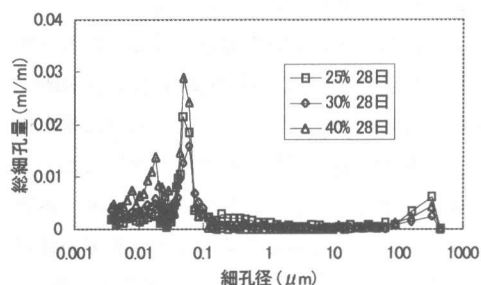


図-10 W/Cの異なるペーストの細孔分布 (普通セメント)

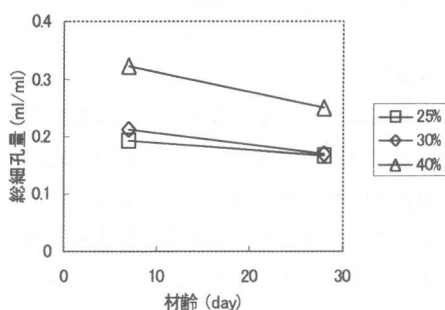


図-11 W/Cの異なるペーストの総細孔量 (普通セメント)

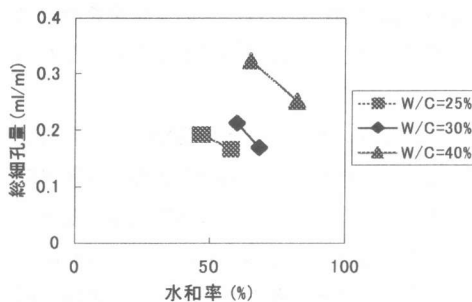


図-12 水和率と総細孔量(普通セメント)

この式(1)を用いた計算結果 ( $D=2.0\text{g/cm}^3$ ) と実験結果とを比較したものを図-13 に示す。W/C=30%については 4 種類のセメントすべての実験結果をグラフ上にプロットしてある。図を見てもわかるように、計算結果はほぼ実験結果に近い値となっている。また、W/C=30%では計算値はセメントの種類に関わらずほぼ同じ値となり、実験結果から求めた近似直線とほぼ同じ直線を描いている。このことから、セメントペーストの総細孔量に及ぼす鉱物組成の違いの影響は小さいということがいえる。

次に、この細孔形成の概念が正しいかどうかを検証するため、式(1)に実験で求めた総細孔量を代入し各種セメントペーストの水和率を逆算して求め実験結果と比較することにした。その結果を図-14 に示す。グラフを見ると、各種セメントについてかなり精度よく水和率を逆算できていることが確認できる。このことから、セメントの鉱物組成の変化は水和反応速度に影響を及ぼしても硬化体の総細孔量には直接影響しないということがわかる。

### 5. まとめ

鉱物組成の異なるセメントペーストの細孔構造について実験的に検討を行った結果、細孔分布の経時的変化の様子がセメントの種類によって異なるのはセメント鉱物の水和反応の速さが違うためであり、水セメント比一定の条件でセメントの水和率が同一の場合、どのセメントでも総細孔量はほぼ等しくなることがわかった。このことより、セメントペーストの水セメント比及び水和率がわかれば、その空隙率を計算によって予測することが可能であることがわかった。

今回はセメントペーストの総細孔量に着目して検討を行ったが、今後の課題としては鉱物組成が細孔の分布へどのような影響を与えるかについてさらに詳しく調べ、セメントの水和反応速度を含めたうえでセメントペーストの細孔構造形成のモデル化をおこなう必要がある。

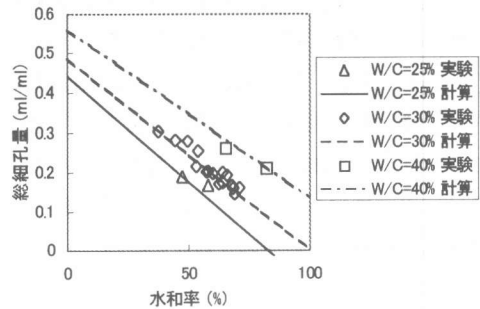


図-13 総細孔量と水和率

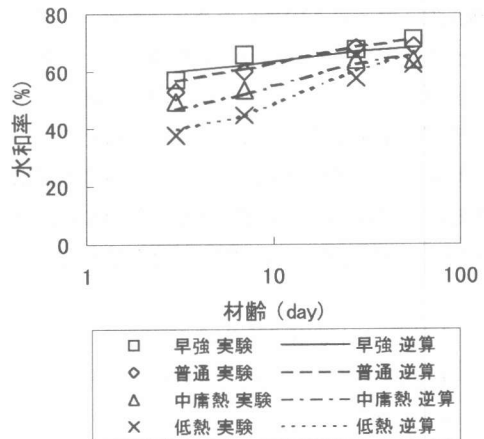


図-14 総細孔量から水和率を逆算した結果 (W/C=30%)

**謝辞:**本研究を行うにあたり、セメントを提供して頂き、数々の御助言を与えて下さった太平洋セメント(株)の後藤孝治氏、実験を手伝ってくれた芝浦工業大学の戸谷益久君に深く感謝致します。

### 参考文献

- 1) 荒井康夫, セメントの材料化学, 大日本図書
- 2) K.Asaga, et al.: Effect of curing temperature on the hydration of Portland cement compound, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Cong. Chemistry of Cement, India, 1992. Vol. IV