

論文 膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化

盛岡実^{*1}・萩原宏俊^{*2}・坂井悦郎^{*3}・大門正機^{*4}

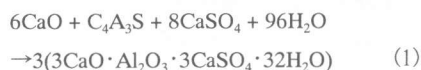
要旨: 膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮は無混和のセメントペーストと比較して大きい。膨張材無混和のペーストは自己収縮を示したが、膨張材を混和したセメントペーストは自己膨張を示した。自己体積変化と化学収縮の差より、水和物によって埋められなかった空隙について検討した。膨張材を混和したセメントペーストは、無混和のペーストと比較して結合水量が大きく、化学収縮も大きい一方で、自己膨張を示したことより、水和物によって埋められなかった空隙の他に、水和物によって創り出された空隙が存在することが明らかとなった。

キーワード: 膨張材, 化学収縮, 自己体積変化, 結合水, 空隙率

1. はじめに

セメント系膨張材はセメント混和材の代表とも言える歴史のある材料であり、ケミカルプレストレスの付与や乾燥収縮の補償を目的として広範に使用されている。最近では、コンクリート技術の多様化に伴って膨張材の役割も多様化している。筆者らは、高炉セメント硬化体の中性化の抑制やコンクリートを高性能化した際に顕著となる自己収縮の補償に膨張材の使用が有効であることを既に明らかにしている^{1) 2)}。このような膨張材の作用機構を理解し、有効に活用するための基礎的研究として、膨張材の水和反応や膨張機構に関する研究の必要性は今後ますます高まっていくであろうと予測される。しかしながら、膨張材に関する研究は、その長い歴史の中でも実用化研究に関するものが多く、膨張材の水和反応や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、水和により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膨張

材の水和反応を次のように仮定する。



式(1)より、化学収縮を計算すると、10.53vol.%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^{3) 4)}や膨潤説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については十分な説明がなされていない。筆者らは、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、膨張材混和率の増加に伴い空隙率が増加することなどを明らかにした⁶⁾。また、水和反応を定量的な観点から検討し、水和に伴う相組成の変化について明らかにした^{7) 8)}。本研究では、市販の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ペーストについて、結合水量や空隙率と併せて自己体積変化及び化学収縮を定量的な観点から検討し、膨張材を混和したセメント硬化体の膨張機構について考察した。

*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)

2. 実験

2.1 使用材料およびセメント硬化体の調製

Table-1 に本研究で使用した普通セメント（以下、NPC 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、CSA という）の化学組成及び物理的性質を示す。CSA は NPC に対して内割で混和し、NPC と CSA からなる結合材に対して、水／結合材比=50mass%でペーストを調製した。また、水和の停止は、アスピレータで減圧しながらアセトンを硬化体内部に浸透させることにより行った。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 実験項目および実験方法

(1) 空隙率および空隙径分布

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 (Vol. %) を算出した。

$$\text{空隙率} = \frac{\text{飽水重量} - \text{乾燥重量}}{\text{飽水重量} - \text{飽水・水中重量}} \times 100 \quad (2)$$

また、空隙径分布の測定は水銀ポロシメータにより行った。試料はふるいにより分別採取し、5～15mm 程度の大きさのものを用いた。

(2) 結合水量

結合水量 (mass%) は強熱減量 (Ig. loss) を測定することにより求めた。Ig. loss は粉碎した試料を 1000℃で 30 分間強熱した時の減量から求めた。

(3) 化学収縮

JCI 自己収縮研究委員会報告書⁹⁾「水和収縮試験方法(案)」に準じて測定した。

(4) 自己体積変化

JCI 自己収縮研究委員会報告書⁹⁾「セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの自己収縮および自己膨張試験方法(案)」に準じて自己寸法変化(長さ変化率)を測定し、自己体積変化 (Vol. %) を算出した。ただし、凝結の始発から材齢 24 時間までの測定はレーザー変位計を装備した自己寸法変化の測定装置¹⁰⁾を用いた。一般的に接触式で若材齢の自己膨張を測定する場合には、ゲージプラグに生じる反力が膨張を妨げる懸念があるが、この装置は非接触式であり、若材齢の自己膨張の測定に適している。測定面のジグが取り外し可能な設計となっているため膨張力を妨げることもない。また、この計測システムは連続かつ自動計測が可能で、変位計や熱電対から発信されるアナログデータをデジタルデータに変換してノート型パソコンの表計算ソフトへ直接取り込める仕組みになっている。したがって、熱膨張を補正しながら自動的に連続計測が可能である。計測システムの概要を Fig.1 に、測定装置の概要を Fig.2 に示す。なお、材齢 2 日以降についてはゲージプラグ法により測定を行った。

(5) 圧縮強度

4×4×16cm の供試体を作製して JIS R 5201 に準じて測定した。ただし、供試体の養生は自己体積変化の測定に用いたものと同様に、アルミ箔でシールすることにより行った。

Table-1 Chemical compositions and physical properties of material used

| Material | Chemical composition (mass%) | | | | | | | | Spec. gravity (g/cm ³) | Blaine (cm ² /g) |
|----------|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| | ig.-loss | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | R ₂ O | | |
| NPC | 2.2 | 20.9 | 2.9 | 5.4 | 64.7 | 0.9 | 1.8 | 0.5 | 3.14 | 3310 |
| CSA | 1.1 | 1.2 | 0.6 | 16.1 | 51.3 | 1.1 | 27.5 | 0.1 | 2.86 | 3010 |

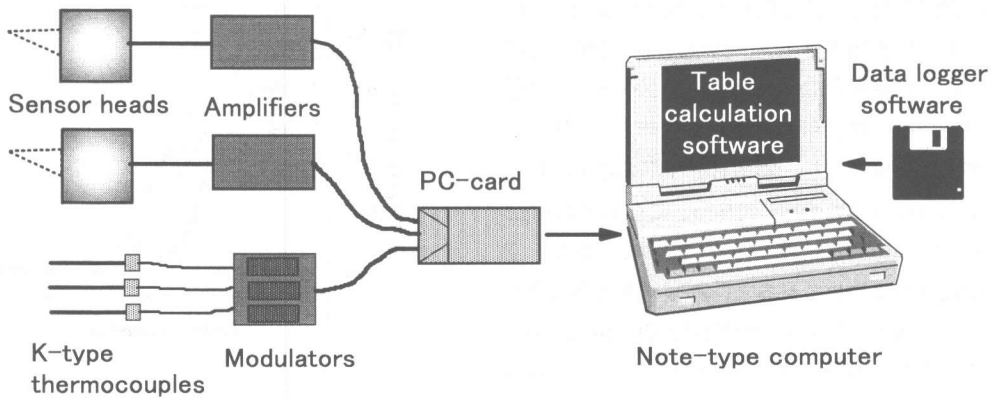


Fig.1 Outline of device

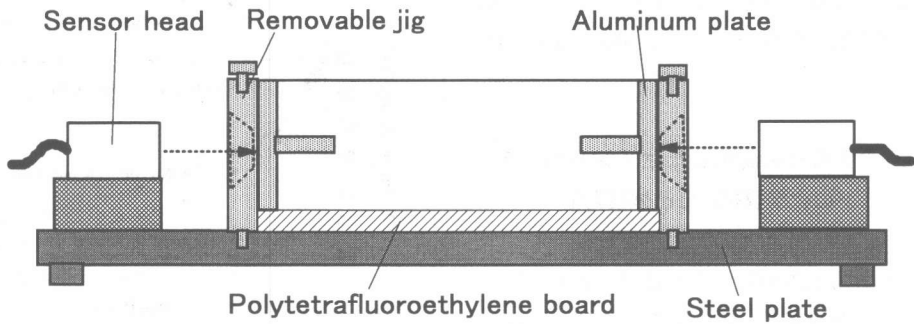


Fig.2 Outline of apparatus

3. 実験結果および考察

3. 1 膨張材を混和したセメントペーストの空隙率と結合水量

Fig.3 に CSA を混和したセメントペーストの材齢 7 日における空隙率および結合水量を、CSA 無混和のセメントペーストと比較して示した。CSA を混和したセメントペーストの結合水量と空隙率は無混和のものと比較し高い値を示している。また、CSA の混和率の増加に伴って空隙率と結合水量は増加している。通常、セメントペーストの水和では、結合水量の増加に伴って空隙率は減少するにもかかわらず、CSA を混和したセメントペーストでは、結合水量の増加に伴って空隙率も増加することが明らかとなった。

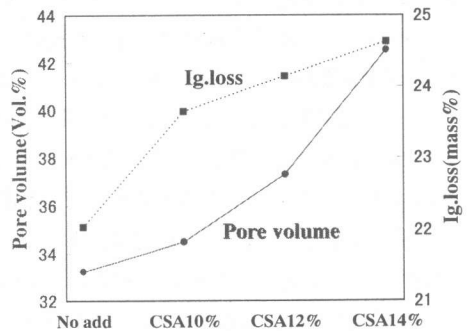


Fig.3 Ig.loss and pore volume of cement paste

Fig.4 に膨張材を混和したセメントペーストの材齢7日における積算空隙量と空隙径分布の関係を無混和のセメントペーストと比較して示した。膨張材を混和したセメントペーストの積算空隙量は無混和のセメントペーストと比較して大きい値を示し、膨張材混和率の増加に伴って積算空隙量も増加している。この結果は Fig.3 の空隙率の測定結果と一致している。また、空隙径分布について見ると、膨張材を混和したセメントペーストでは空隙半径で 20~500nm の大きさの空隙が多い結果となっている。この大きさの空隙は、水和した後に水和物で埋められなかった毛細管空隙に相当する¹¹⁾。Fig.3 および Fig.4 のように、膨張材を混和したセメントペーストで結合水量の増加に伴って空隙率が増加したことや毛細管空隙を多く有していることは、膨張機構と密接に関係しているものと考えられる。

3. 2 膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化

Fig.5 に CSA を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化を無混和のセメントペーストと比較して示した。ここでは、ペースト調製時の体積を 100 (Vol. %) とした時の相対値 (Vol. %) で示した。CSA を混和したセメントペーストの化学収縮は無混和のセメントペーストと比較して大きい値を示している。この理由は、相組成の変化など定量的な観点からの検討が必要であるが、概ね、エトリンサイトやモノサルフェートのように結合水量が大きく密度の小さい水和物が無混和の場合と比較して多く生成していることに起因していると考えられ、Fig.3 の結合水量の測定結果とも一致している。一方、CSA を混和したセメントペーストの自己体積変化は材齢7日までに約 2% の自己膨張を示し、無混和の場合にはわずかな自己収縮を示している。このように、CSA を混和したセメントペーストは化学収縮を伴いながら自己膨張を示すことが明らかとなった。したがって、CSA を混和した

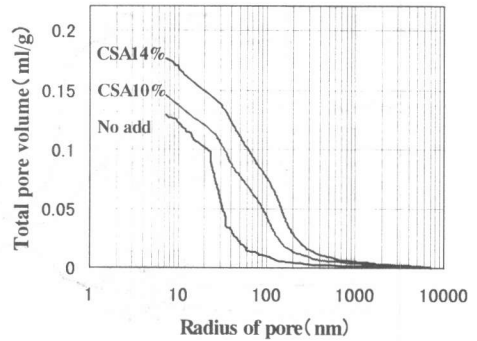


Fig.4 Relation between pore volume and radius of pore in cement paste

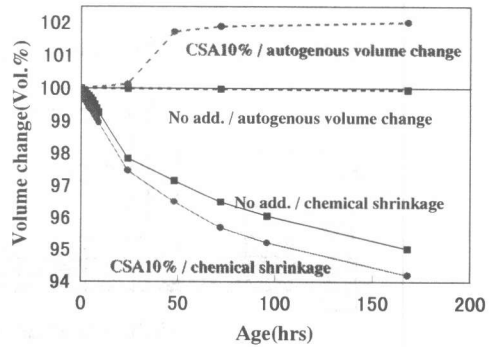


Fig.5 Chemical shrinkage and autogenous volume change of cement paste

セメントペーストで結合水量の増加に伴って空隙率が増加したことや毛細管空隙を多く有していることは、水和物が空隙を創り出しながら生成していると考えなければ説明ができない。以上より、膨張材による膨張機構は、水和物によって創り出される空隙の存在が前提となることが明らかとなった。通常、Fig.5 における自己体積変化率の相対値と化学収縮率の相対値の差は水和物によって埋められなかった空隙として理解されている⁹⁾。しかしながら、CSA を混和したセメントペーストでは水和物によって埋められなかった空隙のほかに、水和物によって創り出された空隙が存在することになる。本研究

ではこれらの空隙を総合して以下、Void と呼ぶこととする。Void(Vol.%)は次式で求められる。

$$\text{Void} = \frac{\text{自己体積変化率の相対値}}{\text{化学収縮率の相対値}} \quad (3)$$

Fig.6 に CSA を混和したセメントペーストの Void の経時変化を無混和のセメントペーストと比較して示した。CSA を混和したセメントペーストの Void は無混和のものと比較して大きい値を示している。また、Void は CSA の混和するしないに関わらず材齢 7 日まで増加していることが明らかとなった。しかしながら、CSA を混和したセメントペーストの Void と無混和のセメントペーストの Void の差は材齢に伴って大きくなっている。そこで、CSA を混和したセメントペーストの Void と無混和のセメントペーストの Void の差を体積収縮の補償量として下記のように定義した。

$$\text{体積収縮の補償量(Vol. \%)} = \text{Void(add)} - \text{Void(No add)} \quad (4)$$

Fig.7 に体積収縮の補償量を示した。体積収縮の補償量は、材齢と共に増大している。Fig.5 では、CSA を混和したセメントペーストの自己体積変化が材齢 3 日目までは増加しているが、材齢 3 日から材齢 7 日目まではほとんど変化していない。しかしながら、体積収縮の補償量は材齢 7 日まで増加していることより、自己体積変化の増加が認められなくても膨張材の作用は材齢 7 日まで継続していることが明らかとなった。

3. 3 膨張材を混和したセメントペーストの圧縮強度

Fig.8 に膨張材を混和したセメントペーストの圧縮強度と自己体積変化の関係を示した。膨張材混和率が増加すると自己体積変化は膨張側に大きくなり、それに伴って圧縮強度は低下している。このように、自己体積変化と圧縮強度

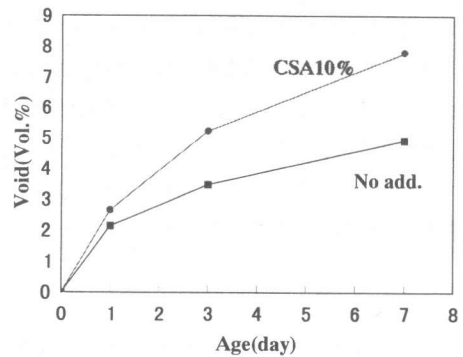


Fig.6 Void of cement paste

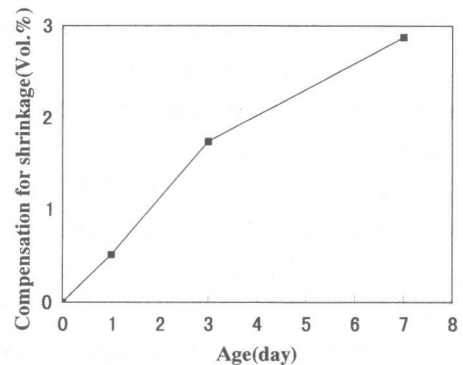


Fig.7 Compensation for shrinkage by adding CSA(10%)

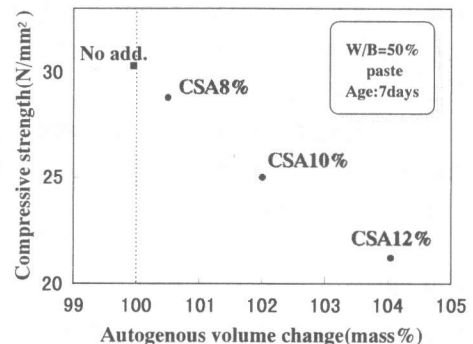


Fig.8 Relation between compressive strength and autogenous volume change

には良い相関が認められた。ただし、本研究では無拘束供試体で測定を行っている。膨張材を混和した場合でも拘束条件下では体積膨張は極めて小さく、逆にプレストレスの導入により構造物としての強度は向上するものと思われる。したがって、今後このような観点からの膨張機構や強度特性についても検討が必要である。

4. まとめ

膨張材を混和したセメントペーストの自己体積変化と化学収縮について検討し、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。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。
- 2) 膨張材を混和したセメント硬化体の化学収縮は無混和のものと比較して大きい値を示した。一方、自己体積変化は膨張を示したことより、膨張材を混和したセメント硬化体では、水和物によって埋められなかった空隙の他に、水和物によって創り出された空隙が存在することが明らかとなった。
- 3) 材齢3日から材齢7日までの自己体積変化はほとんど変化していないが化学収縮の変化は大きく、自己体積変化の相対値と化学収縮の相対値の差で表される Void は増加していることより、膨張材の作用は材齢7日まで継続していることが明らかとなった。
- 4) 自己体積変化と圧縮強度には良い相関が認められ、空隙率、空隙径分布および Void の測定結果とも一致した。

参考文献

- 1) 盛岡実, 二階堂泰之, 久保田賢, 浅賀喜与志 : 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

- 2) 保利彰宏, 盛岡実, 坂井悦郎, 大門正機 : 膨張材を混和した各種高流動モルタルの自己収縮, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 163 - 168, 1998
- 3) 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
- 4) Okushima, M. et al. : Development of Expansive Cement with Calcium Sulphoaluminous Cement Clinker, Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 419 - 430, 1968.
- 5) Metha, P. K.: Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation, Cement and Concrete Research, Vol.3, No.1, pp. 1 - 6, 1973
- 6) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : 膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 2, pp. 169 - 174, 1998
- 7) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : カルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応, セメント・コンクリート論文集, Vol. 52, pp. 2 - 7, 1998
- 8) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : カルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和におよぼす C_3A と二水セッコウの影響, セメント・コンクリート論文集, Vol. 52, pp. 8 - 15, 1998
- 9) 日本コンクリート工学協会, 自己収縮研究委員会報告書, 1996
- 10) Morioka, M., Hori, A., Hagiwara, H., Sakai, E., Daimon, M. : Measurements of Autogenous Length Changes by Laser Sensors Equipped with Digital Computer System, Autogenous Shrinkage of Concrete, Edited by Ei-ichi Tazawa, Published by E & FN Spon, pp.203-210, 1999
- 11) Metha, P. K., Monteiro, P. J. M. : Concrete - Structure, Properties and Materials, Prentice Hall, pp.17-42, 1993