

論文

[1058] エトリングイト生成系混和材を用いた高強度セメントペーストの水和

渡邊芳春*¹・友澤史紀*²・川瀬清孝*³・坂井悦郎*⁴

1. はじめに

エトリングイトの生成を利用した混和材を用いた現場打ち高強度コンクリートの基本的性質については、既に報告した [1]。このエトリングイト生成系混和材はスランプ保持機能を有し、かつ、減水率をより効率良く高めるために予め減水剤が配合されている。そして無添加（減水剤のみ）のコンクリートと比較すると、凝結は若干遅延されるが、

- ① 同一水結合材比の調合を得るのに単位結合材量が少なく出来る。
- ② 断熱温度上昇量は、同一水結合材比の場合は約13℃、同一結合材量では約4℃低い。
- ③ 同一水結合材比における標準養生した圧縮強度は約15MPa高く、気乾養生した場合や熱履歴を受けるとさらに高くなる傾向を示す。
- ④ 圧縮強度に対する弾性係数や曲げ強度、引張強度の比率は無添加と変わらない。
- ⑤ 空隙量に対する圧縮強度の勾配が大きく微細組織が強化されている。
- ⑥ 標準養生における水和物の構成は針状結晶が主体となっている。

などの特徴が明らかとなっている。

本報告では、主に、エトリングイト生成系混和材を添加した場合の特徴である水和熱が低くなるにも拘わらず強度が高くなる理由を明らかにするために、水和熱により熱履歴を受けたセメントペーストによる水和性状について検討を加えた。

2. 実験方法

2. 1 使用材料

普通ポルトランドセメント（OPCと略す）を使用し、エトリングイト生成系混和材は既に報告 [1]したタイプ（Ett. 1と略す）およびEtt. 1の凝結性状を改善したタイプ（Ett. 2と略す、両方を表すときは、単にEtt.系と略す）の二種類を用いた。また、比較の無添加では減水剤は高性能A E減水剤（β-NS系、WRAと略す）を使用した。

Ett.系の物理化学的性質を表-1に示した。

表-1 Ett.系の物理化学的性質

種類	比重	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (wt.%)							
			Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Ett. 1	2.65	8700	12.2	27.5	6.4	30.6	3.1	17.7	0.75	0.20
Ett. 2	2.66	8540	13.3	28.7	4.6	31.4	2.0	17.2	0.73	0.21

* 1 電気化学工業（株）青海工場 特殊混和材部 研究室研究リーダー（正会員）

* 2 東京大学教授 工学部 建築学科、工博（正会員）

* 3 新潟大学教授 工学部 建設学科、工博（正会員）

* 4 電気化学工業（株）特殊混和材事業部 技術課課長、工博（正会員）

2. 2 水和試験方法

セメントペーストの調合を表-2に示す。

Ett.系を添加した場合は同一水結合材比で同一の軟らかさを得るのに単位セメント量が少なくて済むことから、同程度の軟らかさとなるように標準砂を $88\mu\text{m}$ パスに粉砕したものを加え、かつ、全容積が同じになるように調整した。

水和試験方法を図-1に示した。

練混ぜたセメントペーストを $\phi 3\text{inch} \times 20\text{cm}$ の塩ビ管に充填してそれを4個、4列に配置し、発泡スチロール板で断熱して水和熱により熱履歴を与え、注水3分後から熱電対による発熱曲線に合わせて任意の材齢でサンプリングし、硬化している場合は圧縮強度を測定後粗砕して $88\mu\text{m}$ 下と $2.5 \sim 5.0\text{mm}$ にふるい分け、エタノールで水和を止めてから各々水和測定に供した。

2. 3 測定項目と測定方法

(1) 発熱曲線と圧縮強度

発熱曲線はセメントペーストを充填した塩ビ管中心部に熱電対を挿入して測定し、圧縮強度はセメントペースト硬化体を二分して両端を研磨し、 8cm の長さにもった供試体を用いて、その4本の平均値を求めた。

(2) XRDによる未水和物と水和物の定量

$\text{Cu}2\theta$ でエトリンガイト(AFtと略す) $=9.1^\circ$ 、ポルトランダイト(CHと略す) $=18.2^\circ$ 、無水石膏(CSと略す) $=25.6^\circ$ 、アリット(C_3S と略す) $=51.7^\circ$ の回折ラインを用いて、繰り返し3回測定し、ピーク重量から相対強度を測定した。なお、AFtの半定量では $88\mu\text{m}$ 下のサンプルを 40°C で3時間乾燥したものを使用し、その他は 105°C で2時間乾燥したサンプルを用いた。

また、AFtの生成量は、無添加では 40°C 乾燥後 800°C の強熱から得られた結合水量で補正して未水和の結合材量に対する量に換算して表し、Ett.系の場合はさらに標準砂粉末量で補正した。

同様にCHとCSの場合も結合水量や標準砂粉末量で補正して結合材量に対する量に換算し、 C_3S の場合は未水和セメントのみに換算して補正した。

(3) 結合水の定量

$88\mu\text{m}$ 下のサンプルを使用し、AFtの結晶水も含めて定量する場合は 40°C で3時間乾燥した後 800°C で30分強熱して減量を求め、通常の場合結合水量は 105°C で2時間乾燥した後 800°C で30分強熱して測定した。なお、Ett.系の場合は標準砂粉末量を補正した。

(4) 細孔構造の測定

$2.5 \sim 5.0\text{mm}$ のサンプルを48時間D-dryした後、最高圧力 $4000\text{kg}/\text{cm}^2$ の水銀圧入式ポロシメータによって、直径 $36\text{\AA} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲の細孔を測定した。

(5) 水和物の形態観察

走査型電子顕微鏡(SEM)によって硬化体破断面の、主にC-S-Hの結晶形態を観察した。

3. 実験結果と考察

3. 1 発熱曲線と圧縮強度の発現性状

図-2、3にセメントペーストの発熱曲線と圧縮強度発現性状をそれぞれ示した。

表-2 セメントペーストの調合

種類	調合 (重量部)				
	OPC	W	Ett.系	WRA	標準砂粉
Ett.系	400	144	80	0	170
無添加	600	168	0	12	0

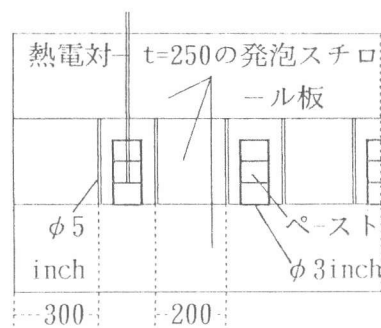


図-1 水和試験方法

無添加の場合の発熱は、注水後1時間より徐々に開始し、5時間より急に立ち上がって13時間で最高温度79℃に達した。これに対して、Ett. 2添加では、注水後5時間から発熱を開始すると同時に急速に立ち上がり14時間で最高温度68℃を示した。Ett. 1添加の場合は、注水後5時間より徐々に開始して10時間から急速に立ち上がり20時間で最高温度は62℃となった。

そして、最高到達温度は無添加よりもEtt. 2添加では11℃、Ett. 1の場合は17℃低い結果が示された。

圧縮強度の発現は発熱開始時間よりも少し遅れるが、それぞれの発熱曲線に対応して進行する。

無添加の強度発現性状に対して、Ett. 2添加の場合は終始高い強度を示し、かつ、材齢が経過するほど強度差は広がる傾向となっており、材齢28日では20MPa高い109MPaの値を示した。

Ett. 1添加では20時間から急速に立ち上がり24時間で無添加の強度を上回るようになり、材齢28日では10MPa高い100MPaの強度が得られた。

また、最高温度到達時の強度は、無添加では13時間-79℃で26MPa、Ett. 2の場合は14時間-68℃で50MPa、Ett. 1は20時間-62℃で21MPaとなった。

3. 2 未水和物、水和物の変化

XRDによる未水和物および水和物の相対強度の変化を図-4に示した。

C₃Sの水和反応は、無添加の場合は水和5時間より開始し10~24時間で急速に進み、その後は徐々に進行して材齢28日の水和率は約69%に達した。これに対してEtt. 2添加の場合は水和5時間から一気に進み、20時間以降は律速となるが材齢28日の水和率は約72%に達し、無添加の場合よりも水和反応は促進され水和率も僅かに増加した。また、Ett. 1添加では無添加の場合よりも水和反応の開始は遅く、10時間前後より徐々に始まるが20~24時間で急速に進み、材齢28日の水和率はEtt. 2と同様に無添加よりも僅かに多い約71%を示した。なお、XRDで求めたC₃Sの水和反応の傾向は、発熱曲線や強度発現性状と対応している。

CHの生成はC₃Sの水和曲線に対して鏡像のような対称的な曲線となり、時間とともに増加するが、Ett. 系の場合のCHの相対強度は無添加の場合よりも低い値を示している。これはEtt系に配合されている活性シリカとCHとが反応するためと思われる。

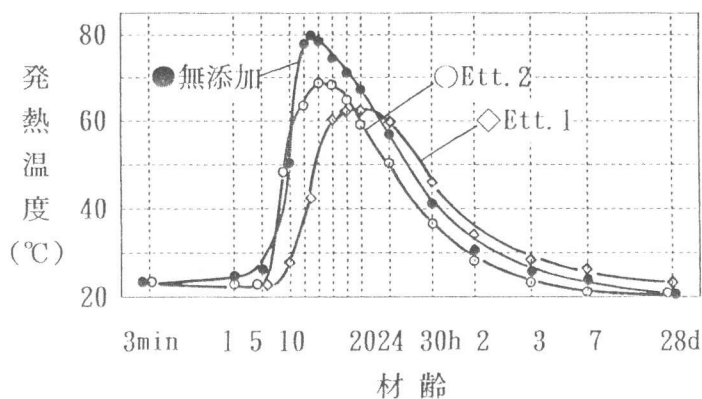


図-2 水和熱による発熱曲線

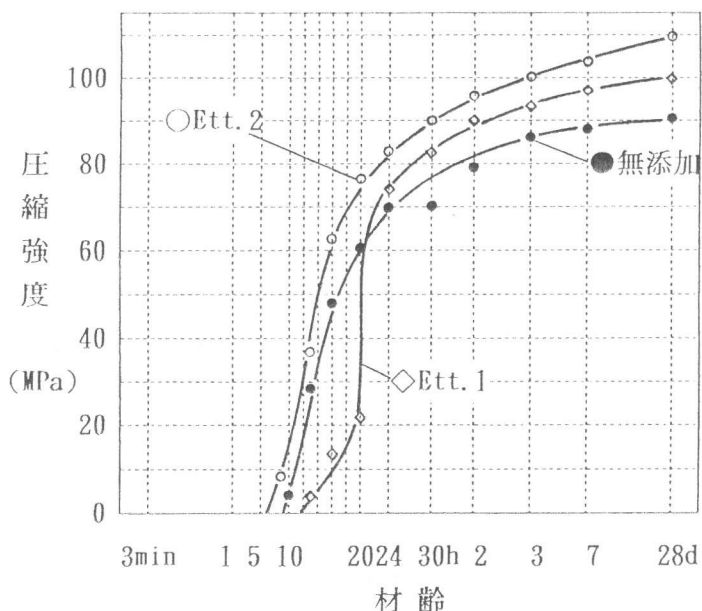


図-3 圧縮強度の発現性状

AFtの生成は、無添加の場合は徐々に増加して10時間で最大となり、その後、相対強度は僅かに減少したまま安定してモノサルフェイト(AFmと略す)への転移はXRDでは認められない。

これに対してEtt. 2添加では水和1~5時間に掛けて、相対強度は急増するが、水和熱の上昇に伴ってさらに増加し9時間で最大に達する。Ett. 1添加の場合は、注水直後から水和13時間まで徐々に増加して、そのまま最大に達する。そしてEtt. 1、2とも無添加よりもAFtの相対強度は大きく、最大に達した後、僅かに減少したまま安定してAFmへの転移は示されない。また、Ett. 系中のCSの水和反応はAFtの生成と対応しAFtがピークに達すると同時に、全量反応して未反応CSは残存しないことが明らかとなった。

Ett. 系の場合のAFtの生成とC₃Sの水和反応との関連において、AFtの生成が先行してC₃Sの水和が追従する形をとっており、このことは、AFtはC-S-Hに包まれているような組織が考えられ、この微細組織がAFmへの転移や水和熱によるAFtの熱分解(脱水など)を防止しているものと考えることが出来る。

3.3 結合水の変化

40℃と105℃で前処理し800℃で強熱して得た結合水の変化を図-5に示した。

105℃で前処理して得た結合水量の変化はC₃Sの水和反応と対応しており無添加とEtt. 2添加の場合は水和5時間より急速に結合水量は増加し、20~24時間以降は停滞するが、終始Ett. 2添加の方の結合水量が僅かに多い。

Ett. 1添加では水和10時間より24時間に掛けて急増し、24時間では無添加の場合の結合水量よりも僅かに多くなり、その後はEtt. 2と同様となっている。

40℃の前処理で得られる結合水量は、105℃の結合水量に対してAFtの結晶水を上乗せしたものと考えられ同様の曲線を示すが、注水直後無添加の場合は2%、Ett. 系では約5%と高い値を示した。そして水和

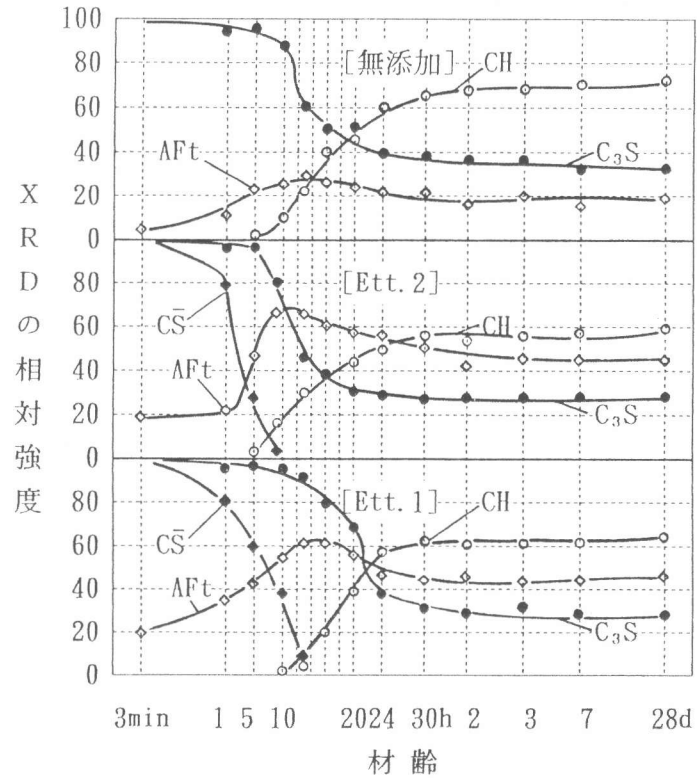


図-4 未水和物、水和物の変化

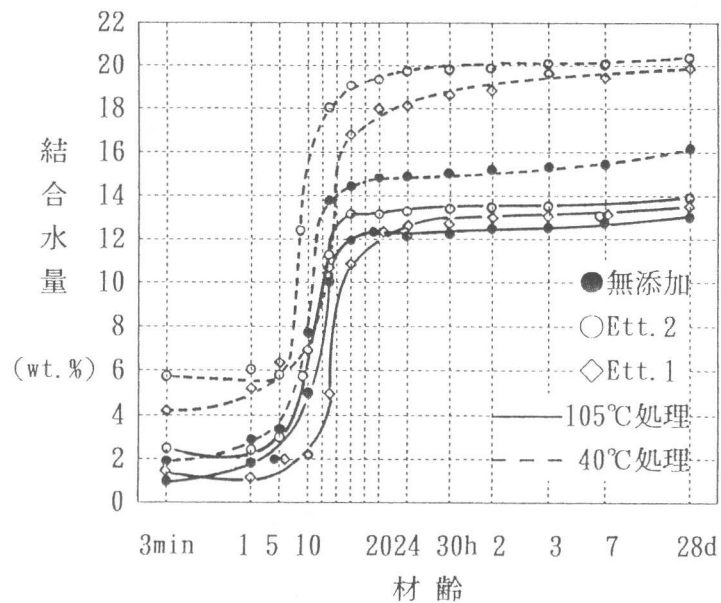


図-5 結合水と材齢の関係

時間の経過と共に105°Cの場合との差は広がり、Ett. 2添加の場合ではAFtの生成量が最大に達する水和9時間では約6%も多くなっている。40°Cで前処理した場合の材齢28日の結合水量は、無添加では約16%であるのに対して、Ett. 系の場合はいずれも約20%となっている。また、105°Cで前処理した場合よりも無添加では3%、Ett. 系では6%前後大きな値を示している。

3. 4 細孔径分布及び細孔量と圧縮強度の関係

AFtの生成量が最大に達し、強度が立ち上がる水和9~13時間と材齢28日の細孔径分布を図-6、直径36Å~10μmの範囲の全細孔量と圧縮強度の関係を図-7にそれぞれ示す。

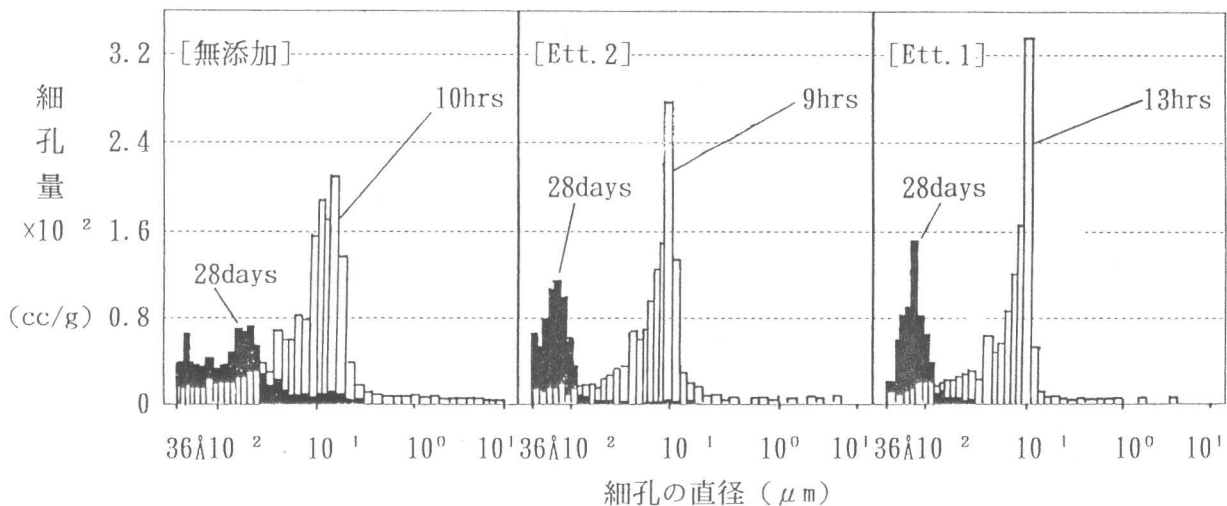


図-6 細孔径分布

水和8~13時間の強度の立ち上がる時の細孔径分布は、無添加 (5MPa, T. P. V. =0.190cc/g) では、0.1~0.2μmを頂点とする分布となっている。これに対して、Ett. 2 (8MPa, T. P. V. =0.159cc/g) およびEtt. 1添加 (5MPa, T. P. V. =0.149cc/g) の場合では、それよりもより小さい側にシフトし、0.1μm前後を頂点とするシャープな分布が示され、0.1μmを超える大きな細孔は著しく減少し、全細孔量も減少している。また、材齢28日では、無添加の場合は36Å~0.05μmの範囲のブロードな分布が残るのに対して、Ett系では36Å~0.01μmの範囲のシャープでより小さい側にシフトした分布となっている。これはC₃Sの水和に先行して、Ett. 系から生成するAFtが水和の初期、長期を問わず効率的な空隙充填作用を助長しているためと推察される。

全細孔量と強度の関係において、無添加に対してEtt. 系では、標準養生 [1]の時と同様に、熱履歴を受けた場合でも異なる曲線となっており、Ett. 系の場合は細孔量が少なくなると急激に強度は増大している。特に、細孔量が0.95cc/g以下になると同一細孔量でもEtt. 系の方が高い強度を示しており、微細組織が強化されていることを暗示している。

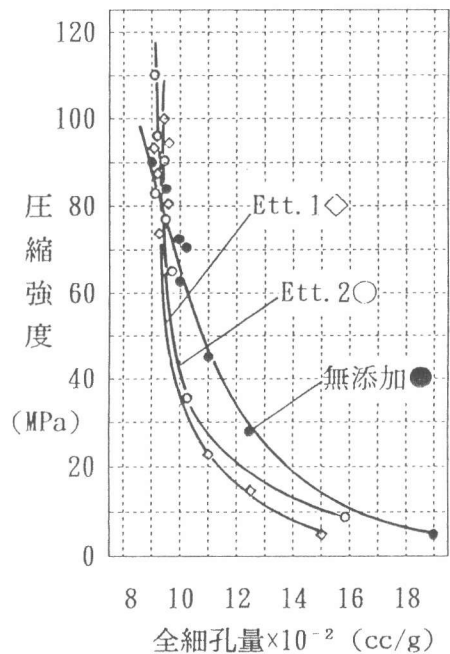


図-7 全細孔量と圧縮強度の関係

3. 5 SEMによる水和物の形態観察

写真-1 (a), (b), (c)にそれぞれのC-S-Hの結晶形態を示すが、熱履歴を受けた無添加の場合のC-S-Hは約 $0.2\mu\text{m}$ の球状、Ett.系ではいずれも長さが $1\mu\text{m}$ 程度に成長した棒状の形態が観察され、Ett.系の方が細孔量が少なくなるほど同一細孔量でも高い強度を示す理由は、この棒状や針状のAFtなどの結晶同志の絡み合いが強化されることによるものと推察される。



(a)無添加

(b)Ett. 1 添加

(c)Ett. 2 添加

$1\mu\text{m}$

写真-1 SEMによるC-S-Hの結晶形態

4 結論

二種類のEtt.系を添加した場合と無添加のセメントペーストについて、水和熱により熱履歴を受けた場合の水和性状を検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) Ett.系を添加することにより水和熱による最高到達温度は $11\sim 17^{\circ}\text{C}$ 低くなるにも拘わらず圧縮強度は $10\sim 20\text{MPa}$ 高い値を示した。
- (2) Ett.系からのAFtの生成は C_3S よりも先行して行われ、 C_3S の水和量を増大させ、AFtの結晶水が多いことにも関連して結合水量を高める。そして、AFtの生成は大きな空隙を充填し細孔径分布を小さい側にシフトさせ密実化を促進する。
- (3) Ett.系のC-S-Hは棒状に成長し、無添加の場合の球状とは異なった結晶形態を示した。そしてEtt.系の場合の細孔量が少なくなるほど高い強度が得られる理由の一つとして、この棒状のC-S-HやAFtの針状結晶などの絡み合いによる微細組織の強化が考えられた。
- (4) 生成したAFtは、AFmへの転移や水和熱による脱水などを生ずることはなく安定であることが明らかとなり、また、未水和のCSは残存していない。

なお、Ett.系がC-S-Hの結晶成長に影響を与える理由については、今後の検討課題である。

謝辞

エトリングイト生成系混和材の開発とその性能評価に当たり、『シグマ研究会』を設立し、委員の東京理科大学清水先生、建設省建築研究所榎田室長、同 阿部室長、元同〔現、東洋建設(株)技研〕安田研究員、建築研究振興協会村田氏に、ご指導戴いたことを深謝致します。

参考文献

- [1] 渡邊芳春・友澤史紀・川瀬清孝・坂井悦郎：エトリングイト系混和材を用いた高強度コンクリートの性質、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15、No. 1、pp. 99-104、1993