

論文 初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究

森本丈太郎*¹・魚本健人*²

要旨：高温養生下のセメントの水和反応について見かけの水和率の評価をした結果、見かけの水和率が同じであっても、養生温度が高くなるほど毛細管空隙中の細孔半径10nm以上の細孔量が増加して、セメント硬化体の圧縮強度が低下すると考えられる。養生温度が高くなると、同一の圧縮強度を得るためには見かけの水和率が約5～15%増加する。

キーワード：高温養生、水和率、細孔径分布、マチュリチー

1. はじめに

セメントの水和反応を支配する要因として、温度は最も重要な因子の一つである。セメントを高温養生した場合、セメントの水和反応速度が上昇するため初期強度は高くなるが、長期強度は標準養生した場合より低下することが知られている[1][2]。この原因としては養生温度が高くなると、水和生成物の結晶性が良くなり比表面積が減少してゲル粒子間の結合力が低下する、あるいは微細構造内部の水和ゲルの分布が不均一になる[3]、セメントの内部水和物が著しく緻密化し、水和反応速度を低下させる[4]などと推定されている。また、セメントの積算発熱量からセメントの各鉱物の水和率を推定しそれに基づいて圧縮強度を推定する研究[5]や、硬化体の内部構造から圧縮強度を検討する研究[6]がなされているが、高温養生下のセメントの反応率と内部構造及び圧縮強度を関連させた研究はほとんどない。そこで本研究ではセメントの高温養生下の水和反応について研究を行い、養生温度がセメントの水和反応性に与える影響について明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

本実験では研究用普通ポルトランドセメントを使用した。化学成分と粉末度を表-1に示す。

表-1 普通ポルトランドセメントの化学成分と粉末度

化 学 成 分						粉末度	平均粒径
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	cm ² /g	μm
21.3	5.3	2.6	64.4	2.2	1.9	3270	15

2. 2 配合および養生

セメントペーストを温度20℃、水セメント比40%でモルタルミキサを用いて練り混ぜた。前置き養生3時間後、昇温速度20℃/時間で養生温度を上昇させ、最高温度を40, 60, 80℃と変化させて、保持時間24時間まで高温養生を行った。また、練り混ぜ温度の影響を把握するために20, 40, 60℃の各温度で練り混ぜおよび養生を行った実験も併せて実施した。なお、高温養生中は封緘養生とし、高温養生以降は3時間自然放冷した後、20℃の水中養生を実施した。

2. 3 測定物性項目

セメントペースト硬化体の圧縮強度、結合水量および細孔径分布の測定を行った。

*1 電気化学工業(株) 特殊混和材部 特混技術課員 (正会員)

*2 東京大学教授 生産技術研究所第5部 工博 (正会員)

(1) 圧縮強度

40×40×160mmの供試体を用いて、供試体数3本で圧縮強度の測定を行った。圧縮強度の測定時間は養生温度を上昇させる場合には最高養生温度到達時から0, 1, 2, 3, 6, 24時間後とし、練り混ぜ温度を変化させた場合は練り混ぜ時から1, 2, 3, 4, 6, 9, 24時間後とし、供試体は養生槽から取り出した後直ちに測定を行った。なお、20℃の水中養生後は練り混ぜ日を基点とし養生日数7日, 28日で測定を行った。

(2) 結合水量

圧縮強度の測定が終了した供試体を直ちに粉碎後、アセトンに浸して水和を停止した。水和を停止後、110℃で24時間乾燥後、1000℃で1時間加熱する強熱減量法により結合水量を求めた。なお、繰り返し数は3回とした。

(3) 細孔径分布

結合水量と同様に水和を停止した後、110℃で24時間乾燥した試料を水銀ポロシメータを用いて細孔径分布の測定を行った。なお、繰り返し数は3回とした。

3. 実験結果と考察

(1) 圧縮強度

図-1に養生温度別の圧縮強度と養生時間の関係、図-2に練り混ぜ温度別の圧縮強度と養生時間の関係を示す。なお、養生時間は練り混ぜ時を基点とした。図-1, 2より養生温度および練り混ぜ温度を高くすると養生初期の強度は増加するが、28日養生の強度は20℃水中の標準養生よりも低下する。特に、練り混ぜ温度を高くした場合は強度の低下が大きく、高温養生の後に20℃水中の二次養生を行っても強度の伸びが小さくなる。

(2) 水和率

セメントは単一物質ではなく各鉱物の複合体であるため、セメントの真の水和率を測定することは難しい。そこで、本実験では水和反応の進行過程を表している強熱減量から結合水量を求め、結合水量からセメントの見かけの水和率を式(1)により算出した。ここでセメントが100%水和した時の理論結合水量は文献[7]より0.227を用いた。

図-3に見かけの水和率と圧縮強度の関係を示す。図-3より養生温度を40~80℃まで変化させても見かけの水和率と圧縮強度はほぼ同一の曲線となり、見かけの水和率が増加すると圧縮強度は増加する。高温養生の期間である見かけの水和率が30~70%の範囲では見かけの水和率を一定にすると養生温度が高くなるほど、圧縮強度が低下する。言い換えると高温養生では、同一の圧縮強度を得るための見かけの水和率は20℃と比較して約5~15%増加し、この量

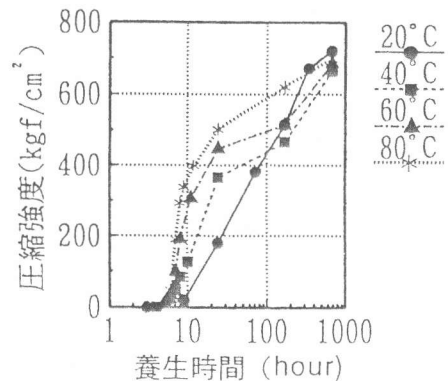


図-1 養生温度別の圧縮強度と養生時間の関係

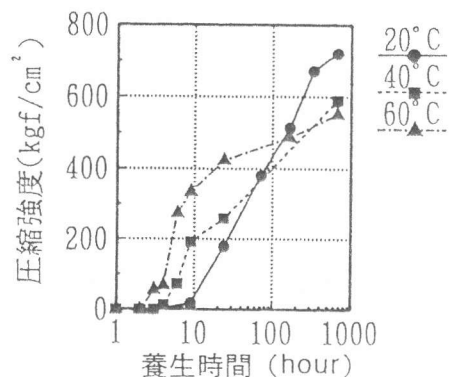


図-2 練り混ぜ温度別の圧縮強度と養生時間の関係

$$\text{見かけの水和率 (\%)} = \frac{\text{結合水量}}{\text{100\%水和した時の理論結合水量}} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

は養生温度が高いほど多くなる傾向を示す。この理由としては養生温度が高くなるほどセメントの水和反応速度が早くなり、セメント粒子の周りに密度の高い水和物膜が生成して、その後の水和反応を抑制する。そのため、硬化体の細孔構造が20℃の場合よりポーラスになるので、より緻密な細孔構造とするためには見かけの水和率が増加すると考えられる。

(3) マチュリチー

次に蒸気養生等の促進養生で使用されているマチュリチー（積算温度）の考え方をを用いて検討を行った。図-4にマチュリチーと圧縮強度、図-5にマチュリチーと見かけの水和率の関係を示す。図-4に示したように見かけの水和率と圧縮強度はほぼ比例するため、図-4と図-5はほぼ同一の曲線となる。養生温度が60℃と80℃の場合にはマチュリチーが約500℃・hまで、即ち圧縮強度が約300Kgf/cm²および見かけの水和率が約60%までの領域ではマチュリチーと圧縮強度、マチュリチーと見かけの水和率は比例関係にある。養生温度が40℃の場合は比例曲線からのずれが早く、マチュリチーに対して圧縮強度と見かけの水和率は低くなる。蒸気養生と比較してマチュリチーと圧縮強度が比例するマチュリチーが小さい原因は封緘養生を行ったためセメントの水和に必要な水が不足したと考えられるが、今後検討を必要とする。マチュリチーと見かけの水和率が比例関係でなくなる理由をセメントの水和反応から考えるとこの範囲でセメントの反応を支配する反応過程が変化し、反応の主体が液相反応からトポ化学反応に変化したためだと推定される。

(4) 細孔径分布および細孔量

図-6, 7に圧縮強度が約150Kgf/cm²のおよび養生28日後における養生温度別の細孔径分布と全細孔量をそれぞれ示す。細孔径については、セメントの水和の進行に伴い水和生成物で充填される毛細管空隙の中で細孔半径が10nm以上である毛細管空隙について考える。圧縮強度が約150Kgf/cm²は細孔径分布の差が顕著に現れた強度である。全細孔量は養生温度が高くなると少し減少し、二つの大きなピーク細孔径を持った細孔径分布となる。20~40nmのピーク細孔径は各養生温度に共通に存在するが、20℃および40℃では200~300nmにピーク細孔径があり、これに対して60℃および80℃では40~60nmにピーク細孔径があり、径の小さな細孔の割合が増加していると考えられる。これは養生温度を

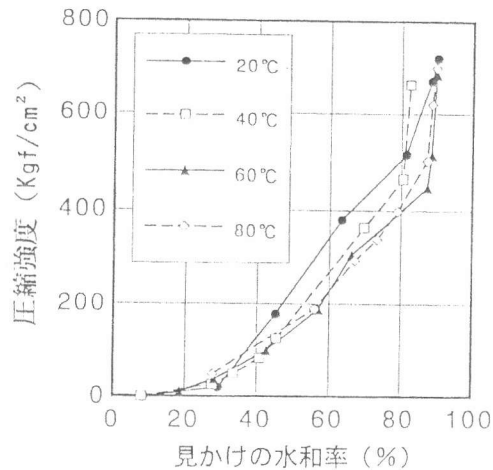


図-3 養生温度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係

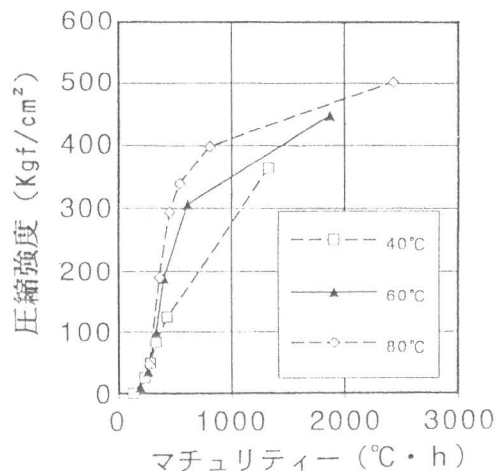


図-4 養生温度別の圧縮強度とマチュリティーの関係

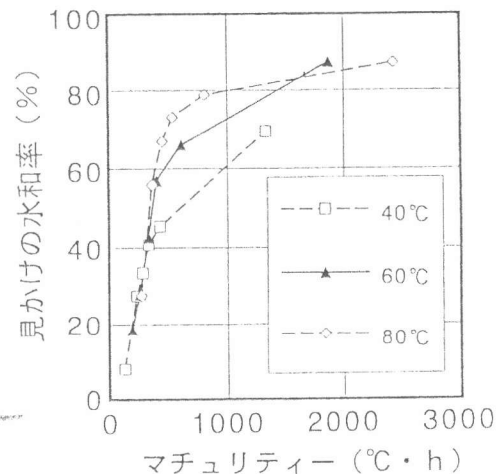


図-5 養生温度別の見かけの水和率とマチュリティーの関係

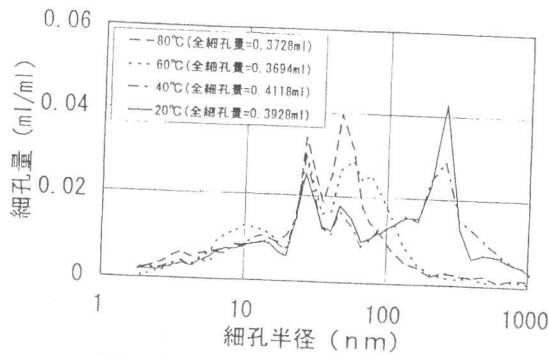


図-6 圧縮強度が約150kgf/cm²の養生温度別の細孔径分布

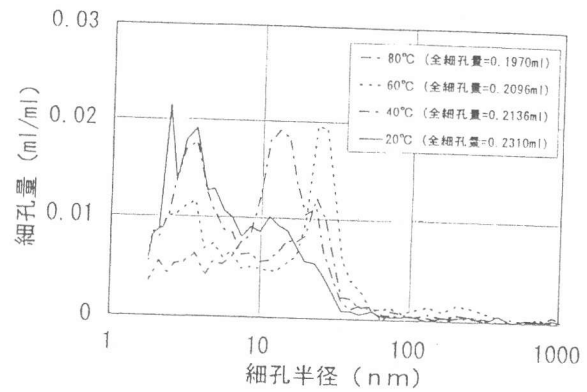


図-7 養生28日後の養生温度別の細孔径分布

高くすると、高温養生初期において同一の圧縮強度を得るための細孔構造がより緻密になること示唆している。養生28日後では全細孔量は養生温度が高くなるほど減少するが、毛細管空隙中の10nm以上の細孔量が多く、全細孔量に占める10nm以上の細孔の割合が増加して細孔構造がポラスになっている。図-8に見かけの水和率と10nm以上の細孔量の関係を示す。見かけの水和率が一定の場合高温養生すると、毛細管空隙中の10nm以上の細孔量が増加するために圧縮強度が低下すると考えられる。即ち、高温養生した場合には、毛細管空隙中の10nm以上の細孔量が減少しにくく、同一の圧縮強度を得るためには見かけの水和率が増加しなければならないことになる。これは同一の圧縮強度を得るために見かけの水和率が増加する事実と一致する。

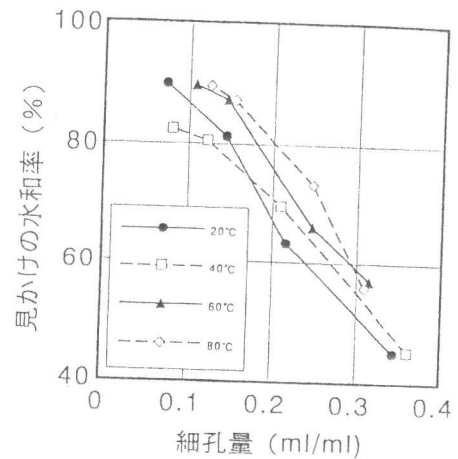


図-8 見かけの水和率と10nm以上の細孔量の関係

4. まとめ

高温養生下で養生温度がセメントの反応性に与える影響について以下のことがわかった。

- (1) 養生温度を高くした場合、見かけの水和率が同じであっても毛細管空隙中の細孔半径10nm以上の細孔量が増加してセメント硬化体の内部がポラスになり、圧縮強度が低下すると考えられる。
- (2) 養生温度が高くなると、同一の圧縮強度を得るための水和率は約5~15%増加する。

参考文献

- 1) 地濃茂雄・仕入豊和：コンクリートの初期強度におよぼす温度条件(20~90°C)の影響、日本建築学会論文報告集、No. 320, p1-11, 1984. 3
- 2) G. J. Verbeck and L. E. Copeland: Some Physical and Chemical Aspects of High Pressure Steam Curing, ACI, SP-32(1932)
- 3) G. J. Verbeck: Structures and Physical Properties of Cement Paste, 5th Inter. Symp. on Chem. of Cement, 1968
- 4) 近藤連一・後藤誠史・大門正機・保坂義公：セメントの水和におよぼす加熱養生の影響、セメント技術年報、27, pp. 45-50, 1973
- 5) 加藤佳孝・岸利治：構成鉱物の水和に基づく若材齢コンクリートの強度発現モデル、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 16, No1, pp503-508, 1994
- 6) 深谷泰文・星原仁・水上幸男：セメントの粒度分布が硬化体の組織と強度に及ぼす影響、セメントコンクリート論文集 NO. 45, pp92-97, 1991
- 7) H. F. W. TAYLOR: CEMENT CHEMISTRY, pp246-250, 1990