

論文 初期高温養生したセメント硬化体の強度発現と微細構造に関する研究

坂部 大*1・名和豊春*2・田中洋一*3・大久保正弘*4

要旨：蒸気養生したセメント硬化体の微細構造と圧縮強度発現を検討した。細孔構造から検討した結果、高ビーライト系セメントを用いた硬化ペーストの場合、圧縮強度と空隙率の関係は養生方法に拘わらず同一曲線で示された。一方、普通セメントを用いた場合は、同一空隙率での圧縮強度は高ビーライト系セメントに比べ小さく、さらに最高温度80℃の蒸気養生のようにエトリングaitからモノサルフェートへの転移が著しい場合には、その傾向が顕著となることが判明した。

キーワード：高ビーライト系セメント、蒸気養生、最高温度、細孔構造、強度発現性

1. はじめに

著者ら[1]は既に、高流動モルタルの蒸気養生下における圧縮強度（以下、強度と略記する）発現に及ぼす前養生時間および最高温度の影響を検討した結果、高ビーライト系セメントを用いた場合は養生条件にかかわらず良好な強度発現性を示すのに対して、普通セメントを用いた場合には、前養生時間が短く最高温度が高い条件において、材齢1日の強度が著しく低下することを見出した。また、水和解析より蒸気養生下ではエーライト(C₃S)やビーライト(C₂S)のカルシウムシリケート相の水和による強度発現の他に、アルミネート水和物のエトリングait(AFt)が高温で分解しモノサルフェート(AFm)に転移する作用も関与していることを示唆した。

本研究は、このような蒸気養生したセメント硬化体の強度発現メカニズムを明らかにすることを目的としたもので、微細構造の変化の観点から蒸気養生下での強度発現メカニズムを検討したものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント(記号：N)および高ビーライト系ポルトランドセメント(記号：HF)を使用した。混和剤には市販のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用い、練混ぜ水にはイオン精製水を使用した。表-1にセメントの化学成分および物性値を示す。

表-1 セメントの化学成分および物性値

セメントの種類	比重	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)					構成化合物 (%)			
			ig. loss	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	Cl ⁻	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
HF	3.20	4180	0.6	0.7	2.6	0.50	0.004	34	47	4	9
N	3.14	3220	2.4	1.4	2.1	0.49	0.004	55	19	8	8

*1 秩父小野田(株) 中央研究所 セメント・コンクリート研究所 (正会員)

*2 秩父小野田(株) 中央研究所 セメント・コンクリート研究所 参事補研究員、工博 (正会員)

*3 秩父小野田(株) 中央研究所 セメント・コンクリート研究所

*4 秩父小野田(株) 中央研究所 セメント・コンクリート研究所

2. 2 実験方法

(1) 練混ぜ方法

試料の練混ぜにはモルタルミキサ(回転数: 141回転/分、容量10ℓ)を使用した。練混ぜは、全材料を投入後60秒間練混ぜ、途中かきおとしを行い、さらに120秒間練混ぜた。

(2) ペースト配合

実験に用いるセメント硬化体は既報[1]のペーストと同一配合とし、水セメント比35%、混和剤添加量はHFセメントでC×1.35wt%、NセメントでC×2.50wt%とした。

(3) 蒸気養生条件

蒸気養生条件は前養生時間を0時間とし、最高温度を80℃として養生を行った。練混ぜ温度は20℃、昇温速度18℃/hr、最高温度保持3時間、降温速度5℃/hrとし、終了温度は20℃とした。蒸気養生終了後は材齢1日より温度20℃、湿度65%の条件で所定の材齢まで気中養生を行った。また、20℃気中養生は材齢1日まで温度20℃で湿空養生、以後は所定の材齢まで温度20℃、湿度65%の条件で気中養生とした。

(4) 強度発現性

ペースト硬化体の圧縮強度試験は、φ5×10cm円柱供試体を用いてJIS A1108に準じて行った。

(5) 水和性状の解析

蒸気養生後のペーストの水和解析を行うため所定材齢において試料を採取し、多量のアセトンに1日間浸漬して水和停止を行い、40℃で1時間乾燥した後粉碎し、結合水量の定量、カルシウムアルミネート水和物の同定、およびシリケート相の定量に供した。結合水量の定量は熱重量分析(TG)により求め、1000℃での減量から未水和セメントのロスを補正して、未水和セメントに対する百分率で示した。カルシウムアルミネート水和物の同定は、示差走査熱量分析(DSC)およびX線回折により行った。また、未水和エーライトおよびビーライトの定量は、水和停止試料を600℃で30分処理しX線回折により、未水和シリケート相の残存量およびC-S-Hの重合度については、水和停止試料にトリメチルシリル化処理を施し、ガスクロマトグラフィー(以下、TMS-GCと略す)により測定した。

(6) 全細孔量

細孔径分布の測定は試料を水和解析に用いたものと同一方法で水和停止を行った後、D-dryにて乾燥させ、水銀圧入式ポロシメータを用いて行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 強度発現性

図-1に、20℃気中養生(以下20℃養生と略す)および最高温度を80℃として蒸気養生を行った(以下80℃養生と略す)際のペースト圧縮強度を示す。HFセメントの材齢1日における圧縮強度は、蒸気養生の方が良好な強度発現性を示し、80℃養生では20℃養生に比べ1.5倍近い強度を示した。しかし、材齢が進むとこの傾向は逆転し、材齢3日以降は20℃養生の方が高い強度を示した。Nセメントの材齢1日における圧縮強度は、既報[1]のモルタルで見られた80℃養生における著しい強度低下

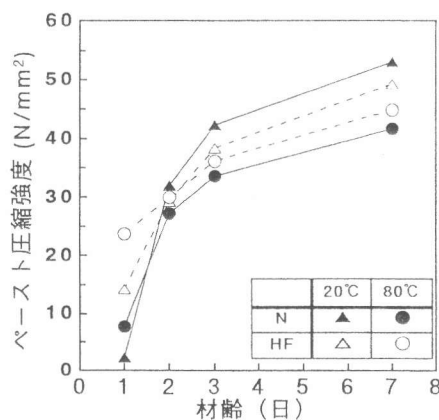


図-1 ペースト圧縮強度

は見られず、20℃養生より良好な強度発現性を示した。材齢が進むとHFセメントと同様に20℃養生の方が強度が大きくなり、材齢2日以降は20℃養生の方が良好な強度発現性を示した。セメント間の強度発現性を比較すると、材齢1日では温度にかかわらずNセメントの方が強度発現性が低い傾向を示すが、材齢2日以降はHFセメントとはほぼ同等かそれ以上の強度発現性を示した。

3. 2 セメントの水和性状

(1) カルシウムシリケート相の水和性状

セメント硬化体の強度発現性は、主としてC₃SやC₂Sのカルシウムシリケート相の水和に依存する。著者らは既報[2]において、初期高温養生(蒸気養生)を行った場合のシリケート相の水和性状について検討し、材齢7日までのシリケート相の水和は主としてC₃Sのみであることを示唆した。本実験において、C₂Sの水和率がゼロであると仮定してX線回折のC₃Sの水和データからシリケート相全体の水和率を計算し、そのデータとTMS-GCによる未水和シリケート残存率を比較したところ両者はよく一致しており、C₂Sは材齢7日までほとんど水和していないことが確かめられた。

図-2に、20℃養生および80℃養生のX線回折より求めたC₃Sの水和量を示す。HFセメントのC₃Sの水和量は、20℃養生においては材齢2日程度まで急激に増大し、その後はゆるやかに増大する傾向を示した。80℃養生では材齢1日から、20℃養生の材齢2日程度の水和量を示し、以降はゆるやかに増大する傾向を示した。また、20℃養生と80℃養生を比較すると、材齢の進行に伴い水和量の差が減少し、材齢3日以降はほとんど差がなくなる傾向を示した。NセメントはHFセメント以上に養生温度による差が少なく、材齢1日に差が見られるのみで、材齢2日以降はほとんど同程度の水和量を示した。

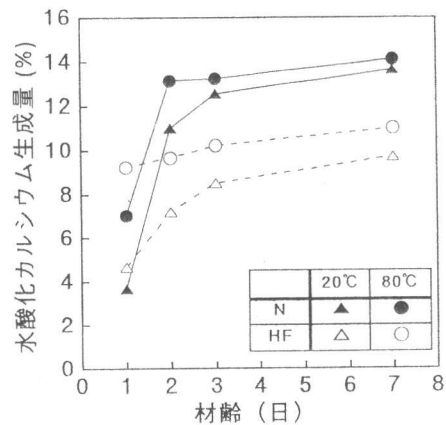


図-2 水酸化カルシウム生成量 (%)

(2) カルシウムアルミネート相の水和

図-3に、20℃養生および80℃養生を行った試料のDSC測定結果を示す。HFセメントでは養生温度や材齢にかかわらずAFtの生成のみが認められた。一方、Nセメントでは、20℃および80℃

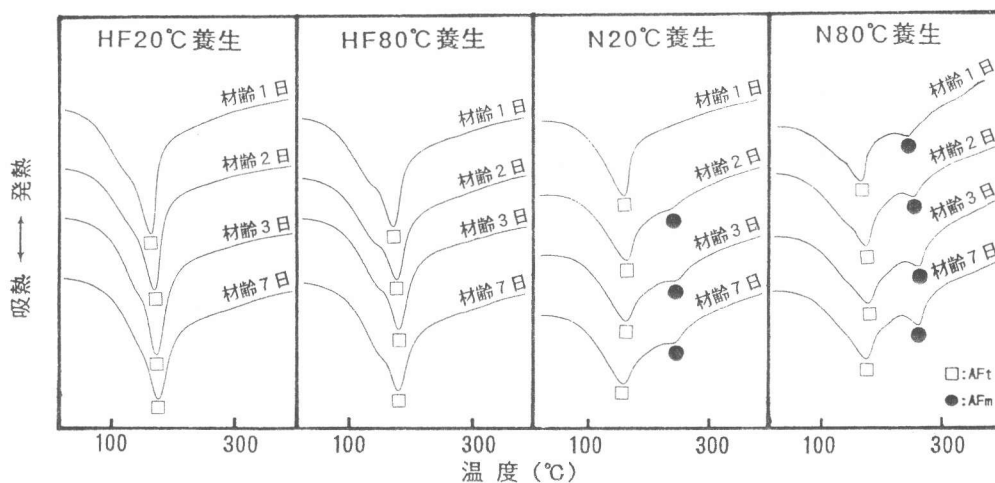


図-3 セメントペーストのDSC曲線

養生ともAFtからAFmへの転移が認められた。また、その速度は養生温度によって異なり、20℃養生では材齢1日においてAFtのみが生成しており、材齢2日以降AFmへ転移していくのに対し、80℃養生では、材齢1日においてAFtおよびAFmの生成が認められ、材齢2日以降は急速にAFmに転移するのが認められた。

3. 3 セメント硬化体の空隙率

図-4に、セメント硬化体の細孔空隙量の変化を示す。Uchikawaら[3]は、硬化セメントペースト中の直径6nm~2μmの毛細管空隙量は材齢の進行に伴い減少するとしており、本実験においても各条件において材齢が進むにつれて全空隙量が減少した。また、各セメントとも養生条件にかかわらず材齢の進行に伴い粗大な空隙量が減少し、微細な空隙が増大しているが、その傾向はセメントの種類によって異なった。すなわち、Nセメントでは材齢とともに全空隙が減少し、かつ材齢1日で多い100nm~2μmの粗大空隙の減少が著しかった。一方、HFセメントは材齢に伴う全空隙の減少は少なく、Nセメントに比べ50nm~100nmの中程度の空隙が多い結果となった。

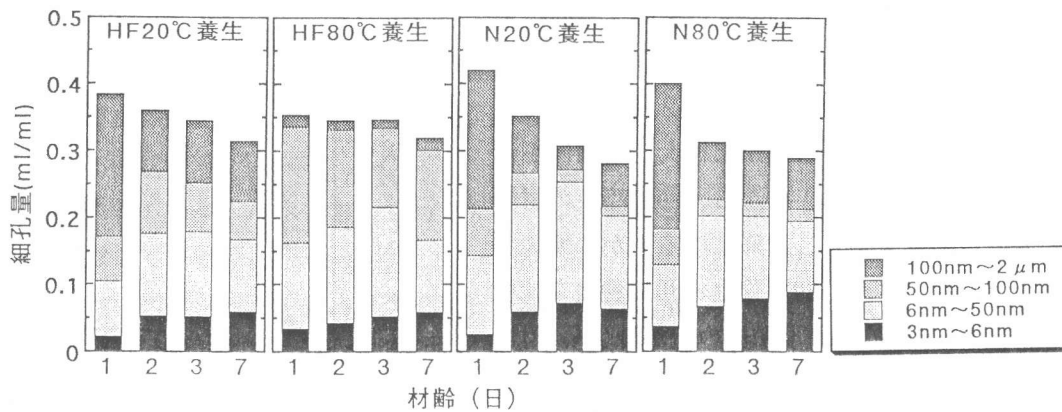


図-4 セメント硬化体の細孔空隙量の材齢による変化

3. 4 空隙率と強度

セメントペーストの圧縮強度は、直径6nm~2μmの毛細管空隙量と高い相関を示すことが知られている[3]。図-5に、20℃養生および80℃養生における各セメントの、ペースト圧縮強度と6nm~2μmの全細孔量との関係を示す。HFセメントを用いた硬化ペーストの場合、強度と空隙率の関係は最高温度によらず同一曲線で示された。一方、Nセメントを用いた場合、20℃養生では初期材齢においてHFセメントに近い挙動を示したが材齢3日以降は逸脱し、同一空隙量での強度はHFセメントに比べ小さい傾向を示した。また、80℃養生においては材齢1日までは20℃養生の初期材齢やHFセメントと同じ強度と空隙率の関係を示したが、材齢2日以降は逸脱する傾向を示し、その程度はNセメントの20℃養生よりも大きい結果となった。

以上の結果より、空隙率と強度の関係はセメントの種類や養生条件によって異なる挙動を示すことが認められた。この原因として、微細構造を形成している水和物の種類やその結合力の相違が考えられ、次にセメントの水和から検討を行った。

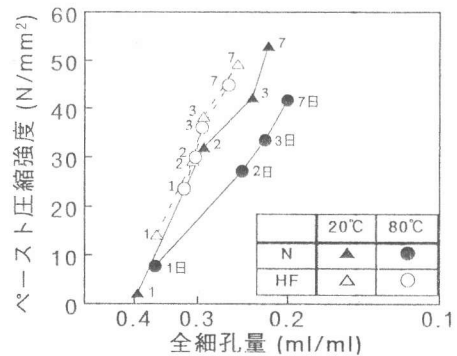


図-5 全細孔量 (6nm~2μm) とペースト圧縮強度の関係

3. 5 セメントの水和と強度の関係

山崎[4]によれば、材齢の進行に伴う結合水量の増加と強度の増大の関係は直線関係となる。図-6に、本実験での各セメントのペースト圧縮強度と結合水量の関係を示す。各ペーストとも結合水量が増すとほぼ直線的に強度が増進するのが認められた。なお、20℃養生においてはHF、Nセメント共に、またHFセメントの80℃養生についてもほぼ同一直線上にプロットされるのに対し、Nセメントの80℃養生はこれらとは違う傾向を示し、図-5の空隙率と強度の関係とはほぼ類似した傾向が得られた。これより、図-5に示す空隙率と強度の関係におけるNセメントの80℃養生の相違は、セメントの水和性状と密接に関連しているものと判断された。

ここで、結合水量はシリケート相とアルミネート相の水和の総和であることから、次に各相の水和性状と強度の関係について検討した。

先に述べたように本実験の範囲においては、シリケート相のうち C_2S はほとんど水和していないため、ここでは、 C_3S の水和に着目して検討を行った。

図-7に、各セメントペーストの圧縮強度とX線回折によって求めた C_3S の水和率との関係を示す。HFセメントおよびNセメントともに、 C_3S の水和率が増加するに伴い強度が増大する傾向を示し、かつ、その増大率はセメントの種類によってあまり変化しないことが認められた。これより、 C_3S の水和によるC-S-Hの生成が強度発現に寄与する既知の事実が確認される。また、両セメントともに養生温度が高い場合には、同程度の強度を得るためには、より多く C_3S の水和が必要となる傾向を示した。なお、この養生温度による強度の差異もセメントの種類によってあまり変化しない傾向を示した。

しかし、同じ C_3S の水和量におけるペーストの圧縮強度は、材齢2日をこえるとHFセメント>Nセメントとなる傾向にあり、セメントの種類により C_3S の水和に基づく強度発現性に相違があることが判明した。

一方、本実験では、Nセメントでアルミネート水和物のAFtがAFmへ転移することが認められている。Scrivenerら[5]は、このようにアルミネート水和物が不安定な領域では C_3S の水和生成物であるC-S-HのCa/Si比が増加し、C-S-Hの構造が変化すると報告している。しかし、TMS-GCによりC-S-H中のシリケートイオンの重合度を調べたところ、

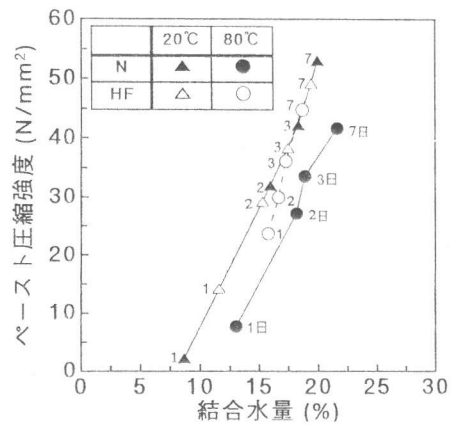


図-6 結合水量とペースト圧縮強度の関係

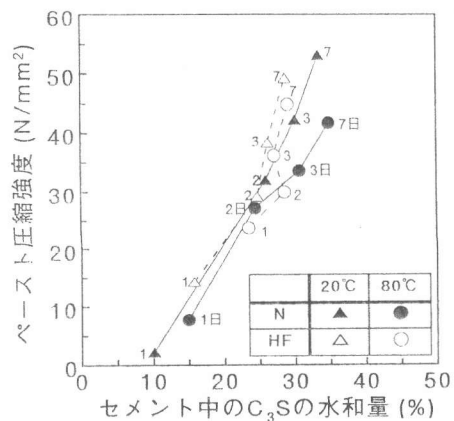


図-7 X線回折より求めた C_3S の水和量とペースト圧縮強度の関係

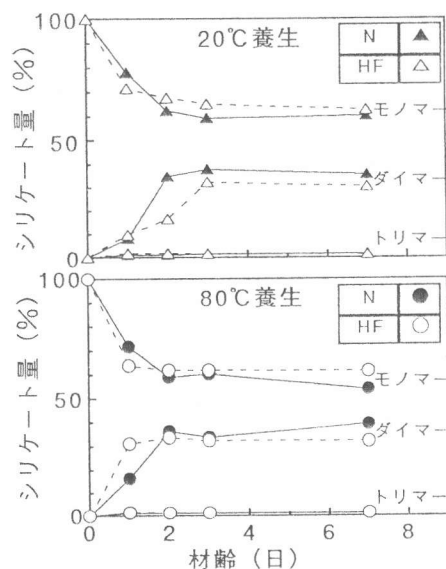


図-8 TMS-GCにより検出された3種類のシリケート量

図-8に示すようにセメント間の相違は認められず、C-S-Hの構造に大差は無いものと判断された。

内川ら[6]は、結晶構造から理論的に強度を推定し、エトリングイト水和物(AFt)同志の凝集力による強度は、C-S-H水和物同志の凝集力による強度とほぼ同じであるが、モノサルフェート水和物(AFm)同志の凝集力による強度は、C-S-Hの強度に比べて著しく小さいことを示した。図-3に示すように、AFtのAFmへの転移はNセメントのみで認められ、かつ養生温度が高い方が明らかにAFmへの転移量が多いことから、図-5に示す空隙率と強度の関係の相違もAFtとAFmの凝集力の差異から生じたものと推論される。

以上の結果より、初期に高温養生を行った硬化セメントペーストの強度発現はC₃Sの水和によるC-S-Hの生成の他に、AFtがAFmへ転移する場合にはAFmの凝集力が大きく影響を与え、シリケート相およびアルミネート相の水和物の結合力の総和で強度が決定するものと考えられる。

4. まとめ

高ビーライト系セメントおよび普通セメントを用いて初期高温養生した硬化セメントペーストの圧縮強度発現について、微細構造および水和性状から検討を加えた。得られた結果をまとめると以下の通りである。

(1) 初期に高温養生を行ったペーストの圧縮強度と空隙率の関係について検討したところ、高ビーライト系セメントは養生方法によらず同一曲線で両者の関係が示されたが、普通セメントでは養生温度によって関係が異なることが示された。

(2) 初期に高温養生を行ったセメントのシリケート相の水和について検討したところ、普通セメント、高ビーライト系セメントともに材齢7日までに水和するシリケート相はエーライトであり、かつ、生成したC-S-Hは構造的に大きな差異がないことが判明した。

(3) 初期に高温養生を行ったセメントの圧縮強度発現に対しては、普通セメントのようにAFtがAFmへ転移する場合にはAFmの凝集力が大きく影響を与えることが示唆された。

[参考文献]

- [1]坂部 大, 名和豊春, 大久保正弘: 高ビーライト系セメントを用いたモルタルの蒸気養生における強度発現性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 17, No. 1, pp. 469-474, 1995
- [2]田中洋一, 名和豊春, 岡田能彦: 高ビーライト系セメントを用いたペーストの蒸気養生下での水和反応、セメント・コンクリート論文集、No. 49, pp. 66-71, 1995
- [3]Uchikawa, H. Uchida, S. and Hanehara, S: Researches on the Composition and Structure of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete Related to Their Performance, 2nd Beijing Int. Symp. on Cement and Concrete, Vol. 1, pp. 314-330, 1989
- [4]山崎寛司: 鋳物質微粉末がコンクリートのウォーカービリティおよび強度におよぼす効果に関する基礎研究、土木学会: コンクリートライブラリー、第8号、pp. 38-44、1963
- [5]Scrivener, K. L. and Wieker, W.: ADVANCES IN HYDRATION AT LOW, AMBIENT AND ELEVATED TEMPERATURE, 9th Int. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, pp. 449-482, 1992
- [6]内川 浩, 槻山興一: 超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織と強さ、窯業協会誌、Vol. 83, No. 6, pp. 294-304, 1975