

論文 異なるセメント粒子の凝集構造で作製したセメントペースト及びモルタルの諸性質について

スジヨノ, A.S.*¹・関博*²

要旨: コンクリート中のセメントペーストの水和反応速度及び水和生成物を正確に予測するため、セメント粒子の凝集構造が水和反応速度及び水和生成物に与える影響を明確にすることが必要である。そこで、本論文では3つの練混ぜ方法（一括練混ぜ、2種の分割練混ぜ($W_1/C=0.07$ 及び 0.28)を用い、セメントペースト及びモルタル($W/C=0.50$ 及び 0.80)中に異なるセメント粒子の凝集構造を構成させて、経時変化に従いセメントの水和反応速度及び水和生成物の組織を測定した。その結果、セメント粒子の凝集個数が少ないと、水和反応速度が大きくなり、緻密な諸性質を持つことが明らかとなった。

キーワード: 一括練混ぜ、分割練混ぜ、凝集構造、水和反応

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の劣化の予測に関する研究が注目されている。コンクリート構造物の劣化を予測することができると、構造物の点検間隔、劣化に対する補修方法及び補強方法が定められ、構造物の寿命を長くすることができる。

コンクリート構造物の施工から建設後の劣化を予測する方法を確立するため、コンクリート中のセメントの水和反応の機構をモデル化する必要がある。コンクリート中のセメントの水和反応は単独の1つのセメント粒子の水和反応にモデル化にされることが多い。これは練混ぜの時にセメント粒子が良く分散していると仮定している。しかし、実際には練混ぜの時にセメント粒子は良く分散しておらずに、いくつかのセメント粒子が1つの凝集体を形成している¹⁾。

凝集体の形成は練混ぜ方法、紛体の比表面積、水紛体比などに依存する。水紛体比及び紛体の比表面積の増加とともに、平均粒径の凝集体の形成が増大して行く¹⁾。普通ポルトランドセメントを一括練混ぜで作製したペーストは注水直

後に粒子は凝集しやすく、凝集粒子の個数は多いことが明らかとなり、分割練混ぜ($W_1/C=0.24$)は、一括練混ぜと比べ、凝集個数は大きく減少しており、セメント粒子が良く分散することができる²⁾。

一般に、セメント粒子が良く分散すると、セメント粒子の接水面積が多くなり水和率が大きくなると思われる。一括練混ぜと分割練混ぜの研究により分割練混ぜで作製したセメントペーストのブリーディング量が減少し、結合水量が初期材齢に高く、細孔構造が緻密になっている³⁾。従って、セメント粒子の凝集構造によるセメントの水和反応をモデル化するため、セメント粒子の凝集構造がセメントの水和反応に与える影響を明確にする必要があると思われる。

そこで、本研究ではブリーディング試験を用い、セメント粒子の凝集構造に及ぼす練混ぜ方法の影響を検討した上で、異なるセメント粒子の凝集構造がセメント水和反応速度及び水和生成物の組織に与える影響に関する検討を行った。2種の分割練混ぜ方法（最終ブリーディング率が最小及び最大値である）と一括練混ぜ方法（従

*¹ 早稲田大学助手 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)
 *² 早稲田大学教授 理工学部土木学科 工博 (正会員)

来の練混ぜ方法)を使用し、セメントペースト及びモルタル (W/C=0.50 及び W/C=0.80) に異なるセメント粒子の凝集構造を構成させ、経時変化に伴い結合水量、Ca(OH)₂量、C₃Sの残存量、圧縮強度、細孔径分布、電子顕微鏡の測定を行った。

2. 練混ぜ方法の検討

2.1 使用材料及び配合

セメントは普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm³) を、細骨材は川砂 (密度: 2.63 g/cm³, 吸水率: 1.89%) を使用した。

配合はセメントペースト及びモルタルのいずれの場合も W/C は 0.50 及び 0.80 とした。モルタルの S/C は 1.0 とし、全ての使用配合は表 1 に示した。

表 1 ペースト及びモルタルの配合

No	W/C	S/C	単位重量 (kg/m ³)		
			W	C	S
1	0.50	-	612	1225	-
2	0.80	-	716	896	-
3	0.50	1.0	417	834	834
4	0.80	1.0	534	668	668

2.2 実験要因

一括練混ぜ方法及び分割練混ぜ方法 (最初に添加する水を一次水と呼ぶ) を使用し、練混ぜ方法がセメント粒子の凝集構造に与える影響を検討する。一次水セメント比 (W₁/C) は、W/C=0.50 では 0.07, 0.14, 0.21, 0.28, 0.35 及び 0.50, W/C=0.80 では 0.07, 0.14, 0.21, 0.28, 0.49 及び 0.80 とする。

2.3 実験方法

(1) 練混ぜ方法

セメントペースト及びモルタルの練混ぜには 10 l のホバート型モルタルミキサ (中速度) を使用した。一括練混ぜ方法は、セメントと全ての水を 1 分間練混ぜた後、容器底に付着したセメントをかき落とし、再度 2 分間練混ぜる方法である。一方、分割練混ぜ方法は、セメントと

一次水を 1 分間練混ぜた後、容器底に付着したセメントをかき落とし、ついで二次水を投入して 2 分間練混ぜる方法である。

(2) フロー及びブリーディング試験

ペースト及びモルタルのフロー試験方法は、岡村らの研究⁴⁾に準拠して行った。ブリーディング試験方法は、シリンダー (φ78×300mm) にペースト及びモルタルを投入し、10 分間隔でブリーディング高さをノギスで測定した。また、ブリーディングが変動しなくなった期間が、1 時間以上続いた時のブリーディング率を最終ブリーディング率とした。

2.4 実験結果

図 1 にセメントペーストのフロー値及び最終ブリーディング率を示す。この結果は既往の研究結果²⁾と同様な傾向である。本研究の結果では、一次水セメント比 (W₁/C)=0.28 の時に最終ブリーディング率が最も少なく、逆に一次水セメント比 (W₁/C)=0.07 の時に最終ブリーディング率が最も多い。これは、練混ぜの時にセメント粒子が良く分散するほどブリーディング率が少なくなることによると思われる。また、モルタルの結果はペーストの結果と同様の傾向であった。

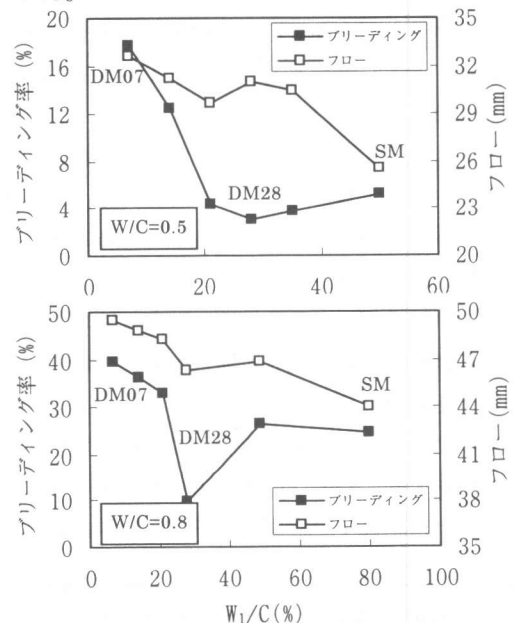


図 1 ペーストのブリーディング率及びフロー値

3. 水和反応速度及び水和生成物に関する検討

3.1 実験要因

使用材料及び配合は2項と同じである。実験要因は、一括練混ぜ方法と2種の分割練りませ方法を用いセメントペースト及びモルタルに異なるセメント粒子の凝集構造を構成させたものである。2項の結果によると、 $W_1/C=0.28$ の分割練混ぜ方法(以下DM28)、一括練混ぜ方法(以下SM)、 $W_1/C=0.07$ の分割練混ぜ方法(以下DM07)の順にブリーディング率が少なくなり、セメント粒子が良く分散していると予想される。

3.2 試料の作成

供試体の寸法は $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体である。打込み後24時間室内に施した後に脱型を行い所定材齢まで標準水中養生を施した。

所定材齢に各ケースは3本の供試体で圧縮強度試験を行った。そして、1本の供試体は水和反応速度を評価する試験の試料及び水和生成物の組織を評価する試験の試料とするために、長い軸の方向にダイヤモンドカッターを用いて4個に分けて切断した。水和反応速度を評価する試験用の試料の作製方法は、4分の1の部分を水和反応を停止するため2日間にわたって105℃炉乾燥を施し、モルタルの場合は0.6mm以上の細骨材を除いて86 μm のふるいをほぼ通過するまで粉碎した。水和生成物の組織を評価する試験の試料の作製方法は、4分の1の部分をさらに5×5×5mmに切断し、水和反応を停止するために24時間アセトンにつけた後、48時間真空乾燥を行ってアセトンを蒸発させた。

3.3 試験項目

水和反応速度を評価する試験では結合水量の測定、X線回折による C_3S の反応率の測定及び示差熱分析(DTA)による生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定である。水和生成物の組織を評価する試験は細孔径分布の測定及び電子顕微鏡による観察である。また、品質管理を確認するため、圧縮強度試験を行った。測定材齢は1日、7日、28

日及び91日である。

(1) 結合水率の測定

約3gの粉碎した試料を電気炉で加熱した。加熱のパターンは、室内温度から1000℃まで2時間で温度を上げ、1000℃に1時間保持してから室内温度まで温度を下げる。加熱前(W_{105})及び加熱後(W_{1000})の質量を減量0.00001gの秤で測定した。結合水率(H)は式(1)で計算した。

$$H = \frac{W_{105} - W_{1000}}{W_{1000}} \quad (1)$$

(2) X線回折による C_3S 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量

対陰極Cu、加速電圧40kV、管電流30mA、スキャン速度2°/min、ステップ間隔0.02°、スリット(RS)0.15mmの条件で測定を行った。内部標準法による C_3S の反応率及び生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を測定した。測定角度の範囲は $2\theta: 30 \sim 60^\circ$ である。標準物質(TiO₂Rutile)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び C_3S の定量に用いたピークはそれぞれ36°、50.8°及び51.7°の付近である。 C_3S 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量は3回の測定結果の平均値である。

(3) DTAによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量

標準物質Al₂O₃、試料質量20mg、温度範囲室温~700℃、昇温速度10K/minの条件で測定を行った。純度100%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水のピーク面積と比較してセメントペースト及びモルタル中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を定量した。

(4) 細孔径分布の測定

Carlo Erba製Porosimeter 2000WS装置を用い、水銀の密度13.6g/cm³、水銀の表面張力480dyne/cm、水銀の表面角度141.3°の条件で細孔径分布測定を行った。1回の測定に用いたペースト及びモルタルの質量はそれぞれ約4g及び約8gである。細孔径分布の測定結果は2回の測定結果の平均値である。

(5) 電子顕微鏡による観察

5 μm 、3 μm 、1 μm 及び0.3 μm の種類の粒子のアルミナ研磨材を順に用いて切断された5×5×5mmの試料を丁寧に研磨した。EPMAを

用い、研磨した試料の表面の反射電子(BEI)の組成像を観察した。

3.4 実験結果及び考察

(1) 水和反応速度について

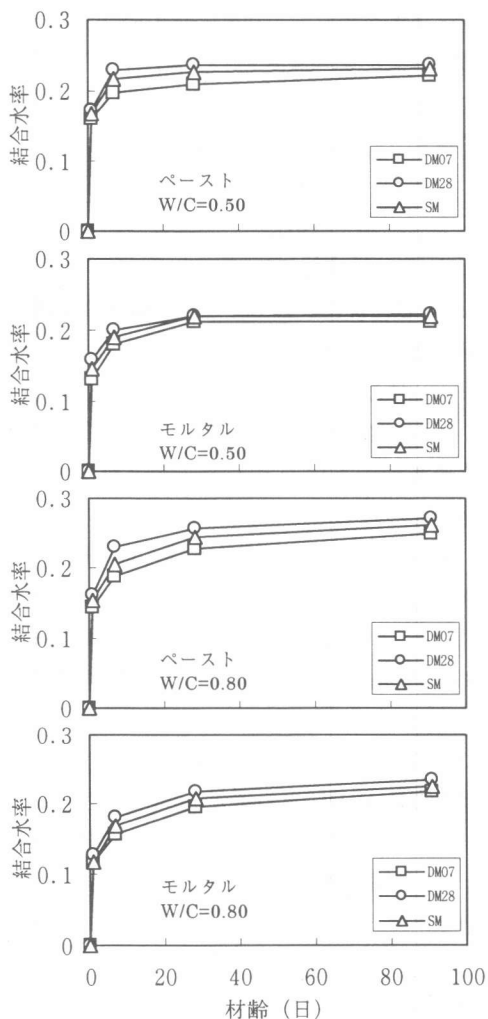


図2 結合水量の測定結果

図2にセメントペースト及びモルタルの結合水率を示す。セメントペースト及びモルタルのはほぼ同様な傾向であり、全ての材齢においてDM28, SM, DM07の順に高くなる。材齢7日まで結合水率の増加は大きく、その後の増加は緩やかである。

図3にセメントペーストの C_3S 残存量の測定結果を示す。材齢の増加と共に C_3S の水和反応が進んでおり、 C_3S 残存量が減少する。材齢1

日で C_3S は約70~80%反応している。そして、材齢28日ではDM28の場合に、 C_3S がほぼ反応が終了している。

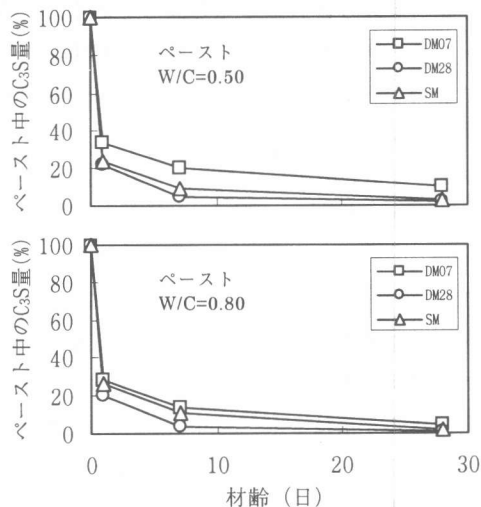


図3 ペースト中の C_3S 残存量の測定結果

図4にDTAによるセメントペースト中の $Ca(OH)_2$ 量の測定結果を示す。 $Ca(OH)_2$ 量の測定結果は結合水量の測定結果と同様な傾向である。また、X線回折による $Ca(OH)_2$ 量の定量結果はDTAの定量結果とほぼ同じ値であるが、バラツキはDTAより大きい。

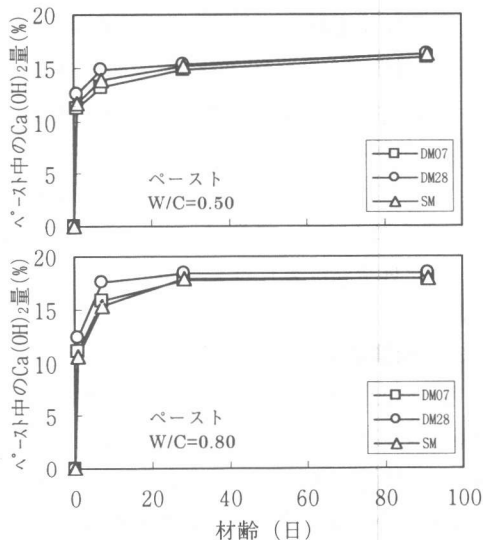


図4 ペースト中の $Ca(OH)_2$ 量の測定結果

結合水量、 C_3S 残存量及び $Ca(OH)_2$ 量の測定

結果の傾向は良く一致しており、DM28の練混ぜ方法で作製したセメントペースト及びモルタルの水和反応速度は大きい。これは、練混ぜの時にセメント粒子が良く分散し、セメント粒子の凝集個数が少なく、セメント粒子の接水面積が多いためと考えられる。

(2)水和生成物の組織について

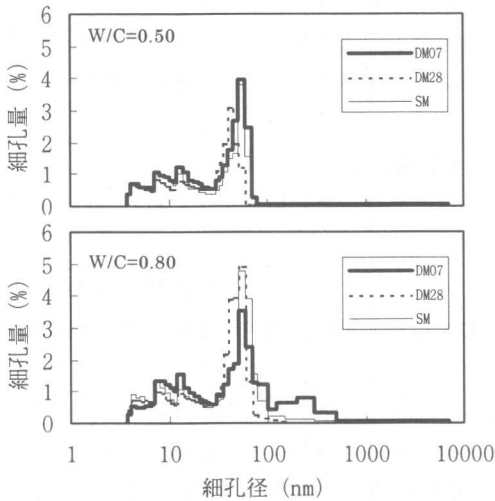


図5 セメントペーストの細孔径分布

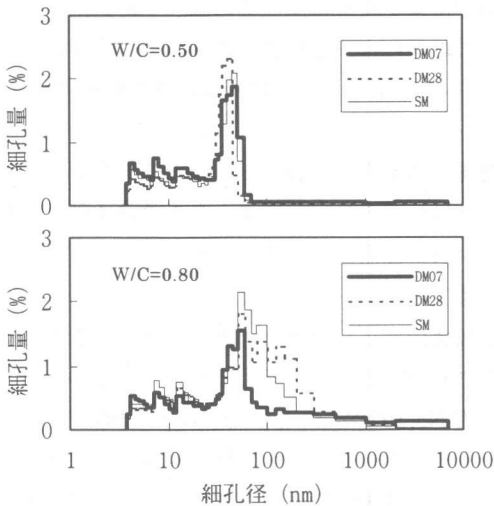


図6 モルタルの細孔径分布

図5にセメントペーストの細孔径分布を、図6にモルタルの細孔径分布を示す。これらの細孔径分布は材齢28日の硬化体の測定結果である。W/C=0.80のモルタルを除いて細孔径分

布のピークがDM28の練り混ぜを行ったものの方がSM及びDM07よりも細孔径が小さい方向にシフトしており、細孔構造が緻密になっていることが分かる。これは、水和反応速度を評価した試験結果の傾向と一致していると考えられる。W/C=0.80のモルタルの結果については実質水セメント比が大きいため細骨材の周辺に形成されるポーラスな領域が広くなり、全細孔量は大きくなるため、DM28の方がポーラスな細孔構造になっていると思われる。

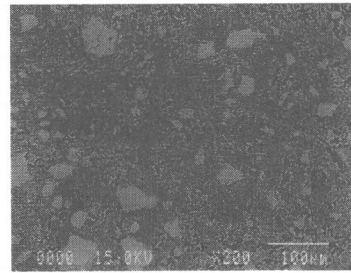


写真1 DM07の反射電子の組成像

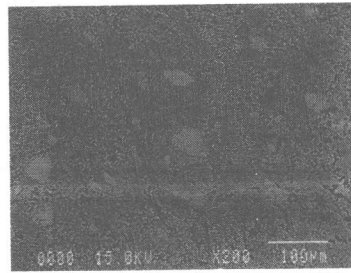


写真2 DM28の反射電子の組成像

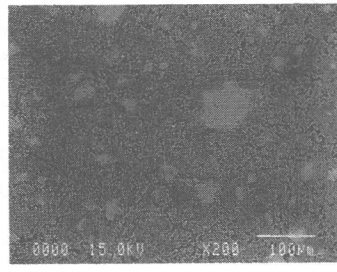


写真3 SMの反射電子の組成像

写真1～写真3にW/C=0.50のセメントペーストの反射電子の組成像を示す。写真中のグレイ、濃いグレイ及び黒の色はそれぞれ未反応部分、反応した部分及び細孔の部分である。DM07の練混ぜ方法は小塊を形成するので、作製した

セメントペースト試料では、小塊中に未反応セメントの部分が多く、その他の部分に未反応セメントの部分が少ない、不均一なペーストとなっている。SMとDM28の練混ぜ方法で作製したセメントペースト試料の反射電子の組成像を比較すると、DM28の方が未反応部分セメントは少なく、均一なペーストである。従って、反射電子の組成像を用いることによってセメント粒子の分散あるいはセメント粒子の凝集構造を確認できることがわかる。

(3) 圧縮強度

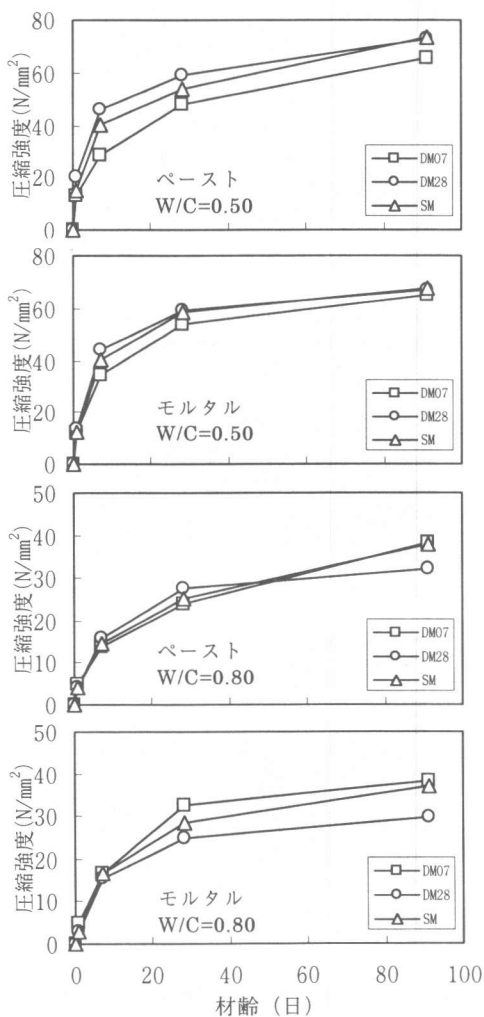


図7 圧縮強度試験の結果

図7にペースト及びモルタルの圧縮強度を示す。W/C=0.80のモルタルを除いて圧縮強度試

験結果は前述の実験結果の傾向と一致している。これは、細孔径分布と同様の原因と思われる。

ブリーディング率が大きいため、DM07の練混ぜ方法を行ったセメントペースト及びモルタルの実質水セメント比が小さくなるが、圧縮強度の値は3つの練混ぜ方法の内でも最も小さい。これは、セメント粒子の凝集個数が大きいため、ブリーディングによる欠陥部が増加し、EPMAの反射電子の組成像で見られるように不均一なペーストになったことによると考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) ペースト及びモルタルの水和反応速度及び水和生成物の組織はセメント粒子の凝集構造に依存する。
- (2) ペースト及びモルタルを練混ぜる時にセメント粒子が良く分散すると、水セメント比の大小に関わらずに水和反応速度が大きく、水和生成物の組織が均一になるので圧縮強度が大きく、細孔構造が緻密になっている。しかし、モルタルの場合には、遷移帯の細孔構造の影響があるので、高い水セメント比の時に逆な傾向になる。

謝辞：本研究を実施するにあたり実験を助力頂いた早稲田大学理工学部土木工学科4年生の高山大君に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 加藤佳孝ら：セメントペーストの凝集構造がブリーディングに与える影響，土木学会論文集 No.592/V-39, pp.121-129, 1998
- 2) 吉岡一弘ら：セメント構成鉱物がダブルミキシング効果に及ぼす影響，第21回コンクリート工学年次会, pp.1-6, 1999
- 3) 長瀧重義ら：分割練混したセメントペーストの内部組織，第5回コンクリート工学年次会, pp.149-152, 1983
- 4) 岡村甫ら：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，1993