

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 (1)

Hydration of Portland Cement Cured under High Temperature at Early Ages (1)

魚本健人*・森本丈太郎*

Taketo UOMOTO and Jotaro MORIMOTO

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水和率と圧縮強度および内部構造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率、圧縮強度および内部構造に及ぼす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。その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

*東京大学生産技術研究所 第5部

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%でモルタルミキサーを用いて練り混ぜた。実験条件を表2及び図1に示す。前置き養生3時間後、昇温速度20℃/時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。養生温度が60℃の場合は昇温速度5℃/時の実験も実施した。

表2 実験条件

w/c	40%
練り混ぜ温度	20℃
養生温度	20,40,60,80℃
前置き養生	3時間
高温保持時間	24時間
昇温速度	20℃/h

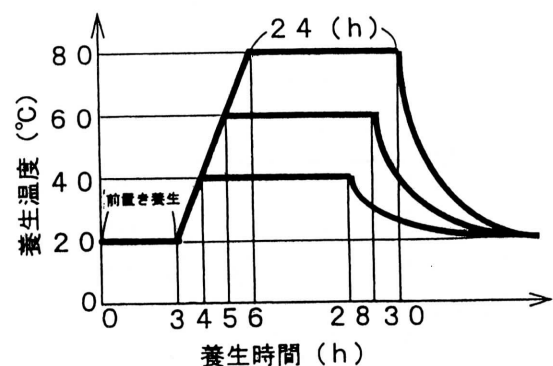


図1 高温養生の養生条件

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。

研 究 速 報

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) 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 試料をアセトンに浸して水和を停止した後，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。

(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。

3. 実験結果と考察

(1) 圧縮強度

図 2 に養生温度別の圧縮強度と養生時間の関係，図 3 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 2 および図 3 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 日養生後の強度は 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い。

(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。

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

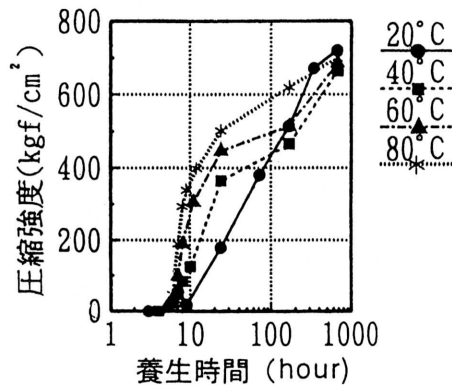


図 2 養生温度別の圧縮強度と養生時間の関係

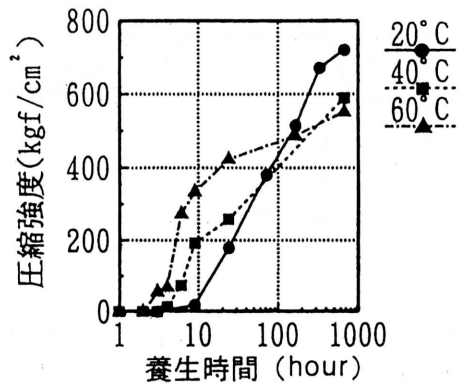


図 3 練り混ぜ温度別の圧縮強度と養生時間の関係

図 4 に養生温度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係を示す。図 4 より養生温度を 40～80℃ まで変化させても高温養生の場合は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は低下する。言いか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% 増加することになる。

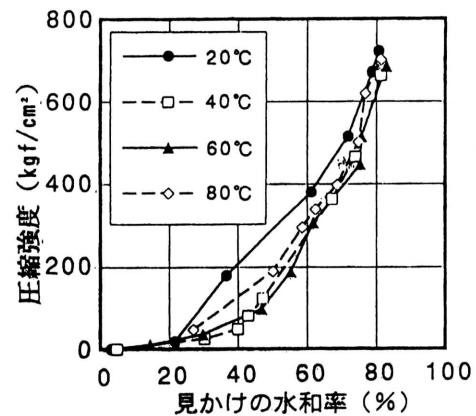


図 4 養生温度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係

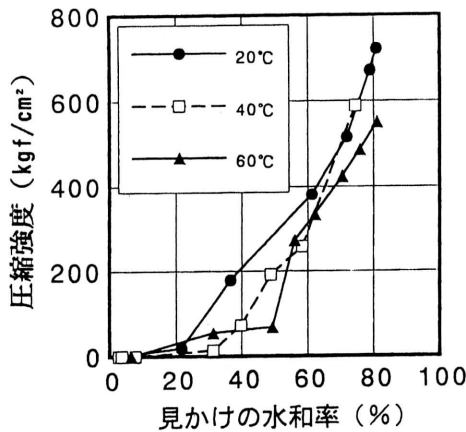


図5 練り混ぜ温度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係

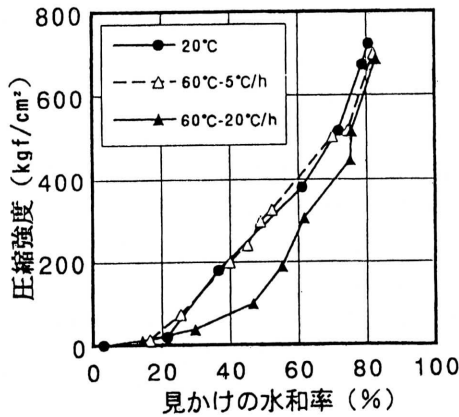


図6 昇温速度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係

図5に練り混ぜ温度別の圧縮強度と見かけの水和率の関係を示す。図5より養生温度と同様に高温養生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、練り混ぜ温度が高いほど圧縮強度は低下する。また、見かけの水和率が60~70%になった高温養生の後に20℃水中の二次養生を行っても、見かけの水和率の増加に対する圧縮強度の増大傾向は低下する。この原因の一因として、練り混ぜ温度が高いと急速な水和反応によりセメント粒子の周りが密度の高い水和物に覆われ、その後の水和を抑制することが考えられる。

図6に養生温度60℃で昇温速度を変化させた時の圧縮強度と見かけの水和率の関係を示す。図6より高温養生温度が同一でも、昇温速度が異なると見かけの水和率と圧縮強度の関係は異なり、昇温速度が早くなると見かけの水和率に対する圧縮強度の増大傾向は低下する。このことから、セメントの硬化の初期にセメント硬化体の温度が急速に上

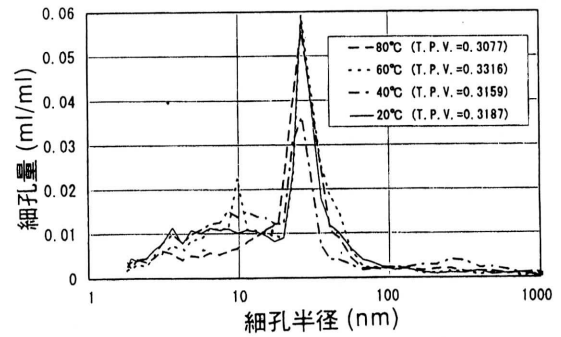


図7 見かけの水和率が約60%における養生温度別の細孔径分布

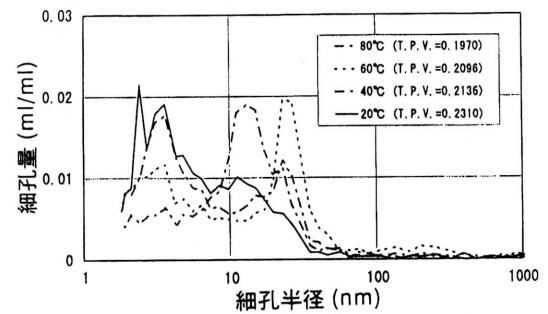


図8 28日養生後の養生温度別の細孔径分布

昇した場合、水和反応が硬化体の内部構造に及ぼす影響が変化すると考えられる。また、昇温速度5℃/時の場合は圧縮強度と見かけの水和率の関係が20℃の標準養生とほぼ同一の曲線となるため、セメント硬化体の温度が緩やかに上昇する場合には水和反応が硬化体の内部構造に及ぼす影響は20℃の場合と大きく変化しないと考えられる。

(3) 細孔径分布および細孔量

図7に見かけの水和率が約60%における養生温度別の細孔径分布、図8に28日養生後における養生温度別の細孔径分布を示す。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。

図7より養生温度が異なっても、全細孔量はほぼ同等で20~40nmにピークを持った細孔径分布になる。特に80℃では10nm以下の細孔量が減少する。図8より28日養生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ーラスになっている。練り混ぜ温度別の場合も養生温度別の場合とほぼ同様な傾向を示す。

表3に見かけの水和率が約60%における養生温度別の圧縮強度と細孔量を示し、図9に養生温度別の見かけの水和率と10nm以上の細孔量の関係、図10に養生温度別の圧縮

研 究 速 報
表 3 養生温度別の見かけ水和率が約60%における圧縮強度と細孔量

温度 (C°)	見かけ水和率 (%)	圧縮強度 (Kgf/cm ²)	全細孔量 (ml/ml)	10nm 以上の細孔量 (ml/ml)
20	61.2	380	0.319	0.216
40	67.2	364	0.316	0.210
60	61.8	306	0.332	0.247
80	62.4	339	0.308	0.247

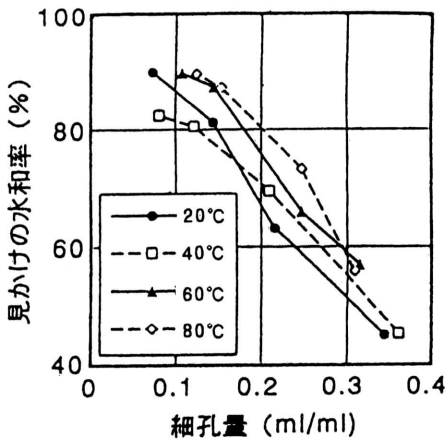


図9 養生温度別の見かけの水和率と10nm以上の細孔量の関係

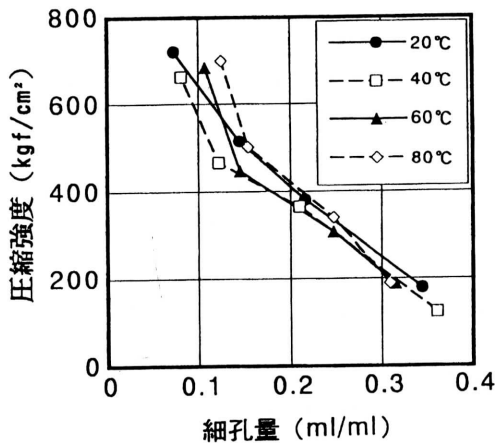


図10 養生温度別の圧縮強度と10nm以上の細孔量の関係

強度と10nm以上の細孔量の関係を示す。表3および図9より、20℃養生では見かけの水和率に対する毛細管空隙中の10nm以上の細孔量が高温養生に比べて減少しているが、高温養生を行ったセメント硬化体は全細孔量が同一であっ

ても、径の大きな細孔の割合が増加している。図10より圧縮強度と10nm以上の細孔量は養生温度が異なってもほぼ同一の曲線になっていると考えられる。これらのことから、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。

4. ま と め

高温養生下で養生温度がセメントの水和率、圧縮強度および内部構造に及ぼす影響について以下のことが明らかになった。

- (1) 高温養生を行ったセメント硬化体は全細孔量が同一であっても、毛細管空隙中の径の大きな細孔の割合が増加する。
- (2) 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10nm以上の細孔量が増加してセメント硬化体の内部がポーラスになり、圧縮強度が低下すると考えられる。
- (3) 高温養生において昇温速度が早くなると見かけの水和率に対する圧縮強度の増大傾向が低下するため、昇温速度が早くなると水和反応が硬化体の内部構造に及ぼす影響が変化すると考えられる。

(1995年3月10日受理)

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℃)の影響，日本建築学会論文報告集，No. 320，pp. 1-11，1984. 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, No 1, pp. 503-508, 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, pp. 92-97, 1991
- 7) H.F.W. TAYLOR：CEMENT CHEMISTRY, pp. 246-250, 1990