

エーライトペーストの強度と空隙率との関係

Relationship between Porosity and Strength of Alite Cement Paste

魚本 健人*・後藤 孝治*

Taketo UOMOTO and Takaharu GOTO

1. はじめに

セメント・コンクリートの強度には、セメントの水和反応が大きな影響を与えている。このため、数多くの研究がセメントの水和反応とセメント・コンクリートの強度を結びつけるために行われている。一般には、未水和物と水により水和生成物を生みだしその水和物の強度への寄与のため、あるいはセメントの水和が進行することにより系全体の空隙率が低下するため、セメント水和に伴って強度増進が生じるといわれている¹⁾。しかし、前者では未水和物と水和物との強度への寄与に関してさまざまな意見があり^{2),3)}、また後者には水セメント比や材令の相違によって、強度と空隙率との関係は一義的ではないことは明らかである。

そこで、本研究では強度発現性に対する新たなセメントの水和反応モデルを提案することを目的とし、ポルトランドセメントの主成分であるエーライトを用い、エーライトペーストの強度発現特性について実験ならびに解析による検討を行った。

2. 水和反応モデル

(1) セメントの水和物と水和膨張率

Powers⁴⁾ らによれば、常温でのポルトランドセメントが完全に水和する水セメント比は、0.38であるとしている。なお、この場合の結合水量はセメントの重量の0.44である。そこで、本研究では容積1/3.15のセメントは、重量0.44の水と反応して(1/3.15+0.38)の水和物ができると仮定する。

(2) セメント強度増進モデル

Knudsenの研究⁵⁾をセメントの水和に応用して、初期の水セメント比にしたがって立方晶に充填した球が水和反応により膨張して互いに接触し、その接触面積の割合とセメント硬化体強度が比例すると仮定する。本モデルの概念を図1に示し、このモデルでのセメント硬化体の

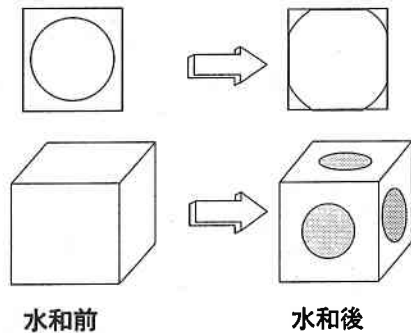


図1 セメント強度増進モデルの概念

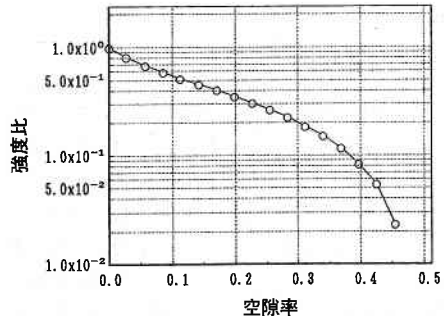


図2 モデルより計算される空隙率と強度の関係

空隙率と強度の関係を図2に示す。このモデルにおいては、水セメント比の影響は接触するまでの水和度の違いとなり、また最終強度は水和度1における空隙率で表わされる。そこで、空隙率と強度との関係は1つの曲線となり、この曲線は空隙率0.30までは、Ryshkewitchの式で近似でき、その傾きは $b=5.0$ と計算される。

なお、Ryshkewitchの強度と空隙の関係を表す式を以下に示す。

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{EXP}(-bP) \tag{1}$$

ここで σ は強度、 σ_0 は空隙率0の強度、 P は空隙率である。

*東京大学生産技術研究所 第5部

研究速報

3. エーライト硬化体の強度と空隙率との関係

3.1 実験方法

合成エーライトは、山口ら⁶⁾の組成になるように高純度工業原料を配合して、電気炉で1550℃、8時間焼成した。なお、f-CaOは0.17%であった。このエーライトを、ボールミルでブレン値3,240、3,950、4,580cm²/gに粉砕した。

得られた3種類の粉末度の合成エーライトを用い、水エーライト比40,50,60%のペーストを練り混ぜて、1×1×7cmに成形した。1日湿空養生後水中で養生して、材令3,7,28日で圧縮強度試験を行った。また、同時にD-乾燥、湿度15%乾燥(LiCl・H₂O飽和水溶液)で平衡となる乾燥減量および1,000℃の強熱減量を測定した。また、D-乾燥した試料を水銀ポロシメータ(マイクロメリテック社製オートポア9220)で、圧力0.04~4,200kgf/cm²の範囲を測定した。

3.2 実験結果

(1) 空隙率と強度の関係

粉末度3種類のエーライトについて、材令3,7,28日の圧縮強度を測定した。結果を表1に示す。エーライトの圧縮強度は材令の経過とともに、また水エーライト比の低下とともに増加する。ここでの最大強度は、867kgf/cm²である。

エーライトペースト硬化体から求めた実質の水エーライト比によれば、エーライトが粗い場合に設定した値に比べて減少が大きく、ややブリージングが多くなることが認められる。水エーライト比60%では水エーライト比の低下は最大7%であり、水エーライト比40%ではほとんどブリージングは生じていないと考えられる。

ポロシメータで測定したエーライト硬化体の空隙率を表2に示す。ここでは、ポロシメータの測定機種の違いの影響を検討するために、同一の測定値から0.04~4,200kgf/cm²の範囲の場合と0.04~1,000kgf/cm²の場合の測定値を求めた。最大が1,000kgf/cm²の場合、材

表1 エーライト硬化体の強度 (kgf/cm²)

	W/C (%)	W'/C (%)	3 d	7 d	4 w
C ₃ S-L BL=3,240	60	56.2	58	100	242
	50	45.5	121	190	441
	40	37.7	288	470	867
C ₃ S-M BL=3,950	60	58.1	72	120	275
	50	47.8	157	243	468
	40	39.3	365	538	867
C ₃ S-H BL=4,580	60	57.3	92	140	302
	50	48.4	189	278	517
	40	39.5	457	620	757

注) W'/Cは、供試体の体積と強熱減量より求めた実際の水セメント比

表2 エーライト硬化体の空隙体の空隙率 (ml/ml)

	W/C (%)	max=4,200kgf/cm ²			max=1,000kgf/cm ²		
		3 d	7 d	4 w	3 d	7 d	4 w
C ₃ S-L BL=3,240	60	0.457	0.391	0.366	0.360	0.285	0.258
	50	0.409	0.325	0.307	0.291	0.201	0.169
	40	0.301	0.245	0.215	0.185	0.116	0.067
C ₃ S-M BL=3,950	60	0.435	0.370	0.354	0.317	0.255	0.235
	50	0.397	0.325	0.284	0.235	0.176	0.083
	40	0.304	0.215	0.200	0.171	0.089	0.056
C ₃ S-H BL=4,580	60	0.421	0.379	0.354	0.301	0.256	0.216
	50	0.348	0.299	0.223	0.235	0.176	0.083
	40	0.268	0.212	0.193	0.139	0.061	0.036

令による空隙率の低下の割合は最大が4,200kgf/cm²の場合に比べて大きく、特に水エーライト比が小さくなるにつれてあるいは粉末度が細かくなるにつれて顕著になる。

また、材令の違い、水エーライト比の差による細孔径分布の違いの例を図3,4に示す。図3より材令にかかわらず1,000~4,200kgf/cm²の細孔量(細孔半径:7.5~1.8nm)は変化せず細孔量が材令によって変化するのは、30kgf/cm²以下(細孔半径:250nm以上)の細孔であることわかる。また図4は、水エーライト比の違いを示したものであるが、500kgf/cm²以上の細孔量(細孔半径:15nm)はほとんど一定であり、500kgf/cm²以下の細孔量が大きく変化している。

図5,6には、強度-空隙率の関係を示す。図5は、最大圧力4,200kgf/cm²のポロシメータの場合を示し、図6は最大圧力1,000kgf/cm²のポロシメータの場合で

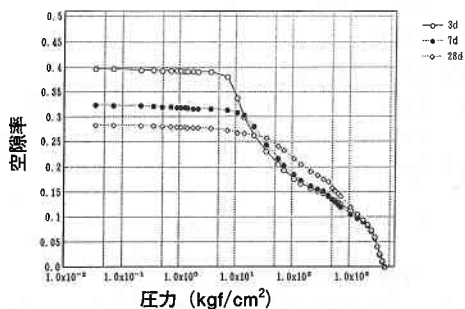


図3 材令の違いによる細孔径分布の1例 (C₃S-M)

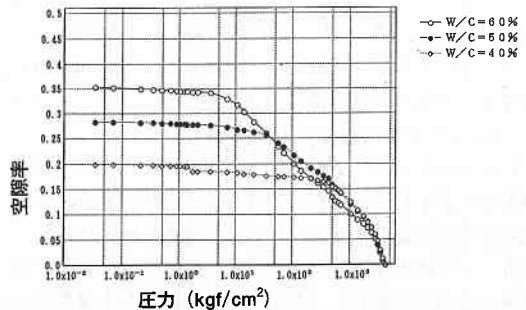


図4 水セメント比の違いによる細孔径分布の1例 (C₃S-M)

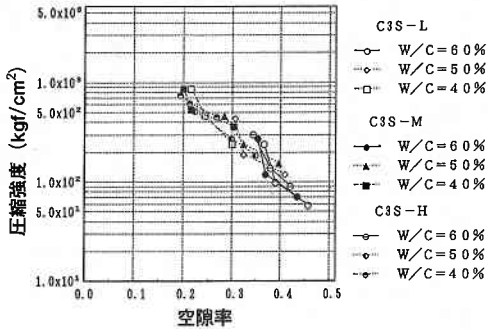


図5 空隙率と強度の関係 (最大圧力4,200kgf/cm²)

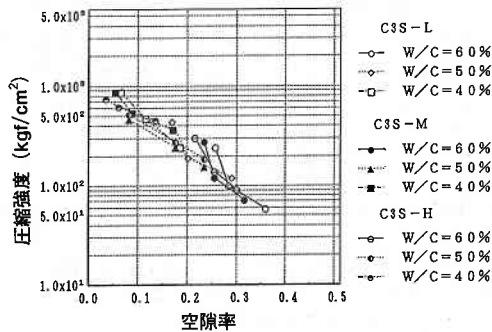


図6 空隙率と強度の関係 (最大圧力1,000kgf/cm²)

ある。

いずれも強度の対数に対してほぼ直線関係が得られ、Ryshkewitch の式がほぼ成立する。(1)の式における傾き b は、最大圧力4,200, 1,000kgf/cm²の場合それぞれ9.4, 8.3でほぼ一致している。しかし、 σ_0 は大きく異なり最大圧力4,200kgf/cm²と1,000kgf/cm²の時の値は、それぞれ5,300と1,300kgf/cm²である。このことは、ポロシメータの種類によって、 σ_0 が異なることであり、空隙率の定義をはっきりとさせなければならないことを示している。

細孔径分布の結果からは、ほぼ最大圧力が500~1,000kgf/cm²以下の細孔径を強度に寄与する空隙と見なした方がよいと思われる。

(2) 水和反応モデルとエーライト強度発現性との関係

前述した水和反応モデルをエーライトの場合に適用する。エーライトの場合には、C-S-Hとして化学的に結合している水は、D-乾燥による非蒸発性水分量より多く、脱水過程で湿度15% (飽和 LiCl · H₂O 水溶液上の湿度) での乾燥によって得られた水量とほぼ同じであるといわれる⁷⁾。その時の C-S-H の組成は 1.7 CaO · SiO₂ · 2.1H₂O である。

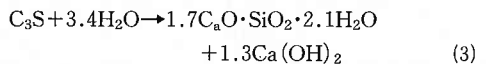
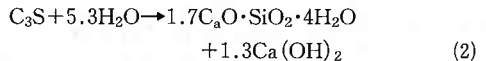
表3には各材令における非蒸発性水分量と結合水量を

表3 非蒸発性水分量と結合水量 (g/g-Alite)

	W/C (%)	非蒸発性水分量			結合水量		
		3 d	7 d	4 w	3 d	7 d	4 w
C ₃ S-L BL=3,240	6.0	0.118	0.147	0.169	0.163	0.196	0.248
	5.0	0.112	0.152	0.142	0.164	0.195	0.215
	4.0	0.128	0.173	0.168	0.169	0.203	0.246
C ₃ S-M BL=3,950	6.0	0.133	0.160	0.173	0.185	0.214	0.261
	5.0	0.128	0.166	0.180	0.178	0.211	0.263
	4.0	0.133	0.172	0.179	0.181	0.212	0.263
C ₃ S-H BL=4,580	6.0	0.130	0.158	0.176	0.191	0.216	0.270
	5.0	0.138	0.170	0.180	0.190	0.226	0.266
	4.0	0.149	0.186	0.190	0.201	0.232	0.268

示す。非蒸発性水分量および結合水量いずれも、材令の進行にしたがって増加し、エーライトの粉末度が細くなるにつれて水量は増加し、水エーライト比によっては大きく変化しないことがわかる。そこで、湿度15%乾燥による結合水量は、材令、粉末度にかかわらずC-S-Hの結合水量は一定であると推定される。

またエーライトの場合でも、ポルトランドセメントと同様に、完全に水和するのに必要な水量は、化学的に結合している水量より多く W/C で約0.42で、その時の C-S-H の組成は 1.7 CaO · SiO₂ · 4 H₂O に近い⁸⁾と計算されている。そこで、エーライトの水和を(2)と(3)式のように考えることができる。



そこで、(3)式で求められる結合水量から(2)式の水量は、計算により求めることができる。本実験のエーライトペーストが水銀圧入で求められる径以上の空隙が存在しないとすると、表1の実質の水エーライト比と表3の結合水量から、(4)式で空隙を求めることができる。ただし、この時の蒸発した水の比重を1と仮定する。

$$\text{空隙率} = W/C - 5.3/3.4 \times \text{結合水量} \quad (4)$$

(ml/g-Alite)

(4)式より空隙率を計算し、エーライト硬化体体積当たりへ換算した結果を表4に示す。

この空隙率と強度との関係を図7に示す。図中の太線は、2.の水和反応モデルより計算される空隙率と強度の関係である。図のように水銀圧入法により測定された細孔径よりも相関が高く、さらに水和反応モデルからの計算結果の曲線と傾向が似ている。また、1,000kgf/cm²の圧力までの細孔量とこの水和物から計算される細孔量がほぼ等しい。これらのことより、エーライトの強度に影響する空隙は、生成したC-S-H、水酸化カルシウムおよび未水和物のエーライト粒子以外の部分であり、その測定には湿度15%の乾燥により求める

研 究 速 報

表 4 空隙率 (1.7CaO·SiO₂·4H₂O) (ml/ml)

	W / C	3 d	7 d	4 w
C _a S - L BL=3,240	6 0	0.361	0.314	0.252
	5 0	0.297	0.236	0.168
	4 0	0.199	0.135	0.038
C _a S - M BL=3,950	6 0	0.341	0.289	0.225
	5 0	0.277	0.225	0.137
	4 0	0.185	0.117	0.073
C _a S - H BL=4,580	6 0	0.326	0.278	0.210
	5 0	0.262	0.193	0.133
	4 0	0.146	0.080	0.014

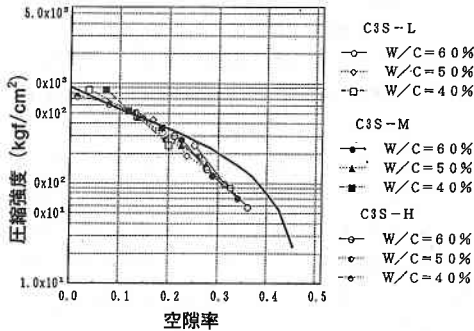


図 7 空隙率と強度の関係 (C-S-H)

ことができ、水銀圧入法での測定では1,000kgf/cm²までの圧力で測定された細孔量が適当であると考えられる。

また、エーライトの強度は、水和反応モデルから推測された強度に近いことから、セメント粒子を膨張させるように反応した水和物の接触により強度を発現していることが推測できる。

4. ま と め

エーライトの強度発現と空隙率の関係を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 水和の進行や水セメント比の違いによって変化する細孔径は、約1,000kgf/cm²までである。
- (2) 強度に強く影響する細孔は、生成したC-S-H、水酸化カルシウムおよび未水和のエーライト粒子以外の部分であり、この量は塩化リチウム水和物 (LiCl · H₂O) の飽和水溶液で得られる湿度15%の乾燥によるデータより計算で求めることができる。水銀圧入法での測定では、この値は、1,000kgf/cm²までの圧入より得られた細孔量にほぼ等しい。

また、新たな水和反応モデルより計算されるエーライトの強度発現と空隙率の関係は、実験値とよい一致を示しており、エーライトの強度発現機構がセメント粒子を膨張させるように反応生成した水和物の接触により強度を発現していることが推測できる。(1992年12月11日受理)

参 考 文 献

- 1) Odlkr, I, Materials and Structures, Vol. 24, No. 140, 143 (1991)
- 2) Grudemo, A., Cem. Concr. Res. Vol. 9, P19 (1979)
- 3) Lawrence, C. D., Proceedings of International Symposium, Prague (1973), Vol. V, pD-167
- 4) Powers, T. C., Chemistry of Cement. Proceedings of the 4th International Symposium. Washington 1960, Vol. 2, P577 (1962)
- 5) Knudsen, F. P., J. Am. CEra. Soc., Vol. 42, No. 8, P376 (1959)
- 6) Yamaguchi, G. and Takagi, S., Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968, Vol. I, P181 (1969)
- 7) Young, J. F. and Hansen, W., Mater. Res. Soc. Symp. Proc.85, P313, (1987)
- 8) Taylor, H. F. W., Mater. Sci. Monogr. 28A, P39 (1985)