

V-481

ポルトランドセメントペーストの細孔構造に与える水セメント比の影響

日本セメント協会中央研究所 正会員 後藤孝治
 東京大学 生産技術研究所 正会員 魚本健人

1. はじめに

セメントペーストの細孔構造が、コンクリートの物理的な性質に対して大きな影響を与えることが知られている。透水性や炭酸化などには構造そのものが関連し、また強度に対しては間接的に影響する。セメントペーストの細孔構造は、材令や水セメント比が最も強く影響する。しかし、これらの要因と細孔構造との関連は実験結果として求められてはいるが、経験的な関係として取り扱われているにすぎない。そこで、本研究においてはポルトランドセメントペーストの細孔構造に与える水セメント比の影響をモデル化して解析し、実際のペーストの細孔径分布との関係について検討を行った。

2. 細孔構造モデル

(1) セメントペーストの細孔構造

セメント粒子を球形と仮定した筆者らの強度増進モデル¹⁾のように、セメント粒子の外側にセメント水和物が生成して細孔構造をつくると考える。セメント粒子が接触して強度発現が始まる段階では、図-1の充填構造のように同一径のセメント粒子に接する空隙球を細孔と考え、図に示す粒子（半径： r ）の場合、最も小さい空隙は狭い直径で $(\sqrt{2}-1) \times 2r$ の連続した構造となる。水和の進行とともにこの細孔が狭くなり、さらに細孔の連続性を失い、最終的にはすべての細孔が水和物で満たされると考える。

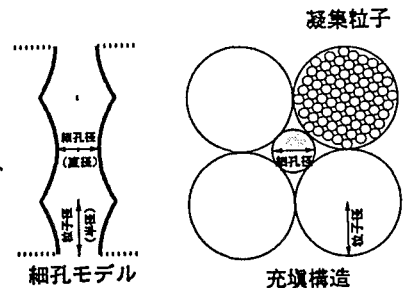


図-1 モデルの概念図

(2) 凝集モデル

セメントペーストの細孔構造に与える水セメント比の影響をモデル化するために凝集モデルを提案する。すなわち、水セメント比が増加すると、セメント微粒分が凝集する量が増加するために、実質的な最小セメント粒子径が大きくなり、細孔半径は増大する。たとえば注水直後のセメントペーストのろ過では粒子径以上のろ紙を用いた場合でも良くろ過できることでも凝集していることがわかる。表-1の粒度分布をもつ実験に用いた普通ポルトランドセメントの場合では、図-2のような水セメント比との関係が得られる。

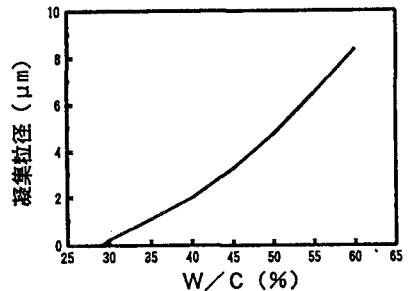


図-2 水セメント比と凝集粒径

表-1 普通ポルトランドセメントの粒度分布

粒子直径 (μm)	累積 %	区間 %
0.1	0.4	0.4
0.2	0.8	0.4
0.4	1.7	0.8
0.6	2.6	0.8
0.8	3.5	0.8
1.0	4.4	0.8
1.6	6.8	2.4
2.0	10.1	3.3
3.0	15.1	5.0
4.0	20.0	6.9
6.0	26.9	6.9
8.0	34.1	7.2
12.0	45.1	11.0
16.0	55.3	10.2
24.0	73.1	17.8
32.0	84.2	11.1
48.0	95.3	11.1
64.0	98.3	3.0
96.0	100.0	1.7

3. セメントペースト硬化体の水セメント比と細孔径分布との関係

3.1 実験方法

セメントは普通ポルトランドセメントを用い、その粒度分布をレーザー回折式の粒度分析計により測定した。結果を表-1に示す。セメントペーストの水セメント比は、20~60%とし、20~30%の場合には、アミノスルホン酸系の高性能減水剤を2wt%の添加し、30~60%の場合には無添加とした。混練は、ホバート型のミキサで3分間行い、 $\phi 5 \times 10\text{cm}$ に成型した。養生は、1日湿空で養生後、脱型して所定の材令まで水中養生した。所定の材令で強度試験を行い、同時にサンプリングした試料を真空乾燥した後、水銀圧入式のポロシメータ（マイクロメリテック社製オートポア9220）により細孔径分布を測定した。

3. 2 実験結果

(1) 圧縮強度試験

水セメント比（W/C）20～60％の普通ポルトランドセメントの材令1～91日の強度試験結果を表-2に示す。なお、同時にセメントペースト硬化体の重量および強熱減量より求めた実質の水セメント比を合せて示す。W/Cの増加にしたがい、ブリージングによるW/Cの低下が認められ、W/C=60％の場合には、W/Cで9％低下する。また、減水剤を添加したW/C=20％の場合に増加しているのは、成型性が悪いために空隙が多くなったためと思われる。

表-2 セメントペーストの強度（kgf/cm²）と実際の水セメント比

	W/C (%)	W'/C (%)	1 d	3 d	1 W	2 W	4 w	13 W
高性能減水剤無添加	6.0	51.0	29	79	157	236	340	511
	5.0	44.1	47	133	259	436	552	604
	4.0	38.0	97	258	528	651	772	740
	3.0	29.3	259	505	520	541	549	469
高性能減水剤2%添加	3.0	29.5	88	428	743	765	1064	1107
	2.5	24.5	403	790	961	1115	1241	1412
	2.0	21.1	457	728	809	920	923	1227

W'/Cは、強熱減量より求めた実際の水セメント比

(2) 細孔径分布

ポロシメータで測定したセメントペースト硬化体の細孔径分布を図-4～6に示す。図-4より、材令により急激に細孔量が増大する最大細孔径が小さくなることがわかる。図-5、6の材令1日の場合には、W/Cの低下とともに最大細孔径が小さくなり、W/C=30％の場合に急激に小さくなる。減水剤を添加した場合には、同一のW/Cでは、無添加に比べて最大細孔径が大きくなることがわかる。W/C=20％の場合には細孔径が幅広い分布を示し、空隙の増加が認められる。

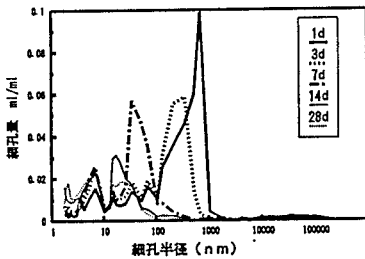


図-4 細孔径分布（W/C=50％）

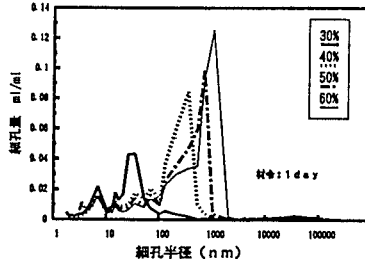


図-5 細孔径分布（無添加）

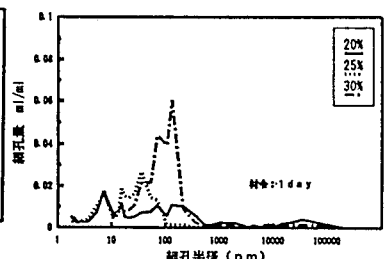


図-6 細孔径分布（減水剤）

4. 普通ポルトランドセメント硬化体の細孔構造とモデルとの関係

仮に、材令1日の最大細孔径を強度ゼロの細孔径と仮定すると、細孔径に相当する粒子径（相当粒径）を計算できる。これと、実質の水セメント比と粒度分布から計算される凝集粒径と比較すると良い相関があり、このモデルによる細孔構造の適応性がわかる。ところで減水剤の添加により、同一水セメント比の場合でも最大細孔径が大きくなる。このことは、減水剤の添加により充填構造が変化するためと考えられる。そこで、充填モデルを正方系ではなく六方系の充填構造を取ると考えた場合が表-3のモデル2である。モデル2で計算すると、相当粒径が増大し、凝集粒径も増大する。その結果、このように凝集粒径が相当粒径とほぼ同じになり、減水剤の添加による最大細孔径の増大は充填構造の変化で説明できることがわかる。

表-3 セメントペーストの実際の最大細孔径と計算値（nm）

	W/C (%)	W'/C (%)	最大細孔径	相当粒径	凝集粒径モデル1	凝集粒径モデル2
高性能減水剤無添加	6.0	51.0	2,000	4,800	5,000	—
	5.0	44.1	1,000	2,400	3,100	—
	4.0	38.0	700	1,700	1,600	—
	3.0	29.3	70	170	100	—
高性能減水剤2%添加	3.0	29.5	350	850 (2,300)	100	1,800
	2.5	24.5	100	240 (650)	—	850
	2.0	21.1	700	1,700 (4,500)	—	100

()はモデル2から計算される相当粒径

5. まとめ

セメントペーストの細孔構造を、凝集モデルにより検討した結果、

- (1) 水セメント比の違いによる初期の細孔構造の変化を凝集モデルで示すことができる。
 - (2) 凝集モデルから判断すると、高性能減水剤を加えた系では充填構造に違いがあると判断できる。
- ことがわかった。

（参考文献） 1) 魚本健人、後藤孝治：生産研究、45(4)p291(1993)