

セメントペースト中の水酸化カルシウムの生成と成長について

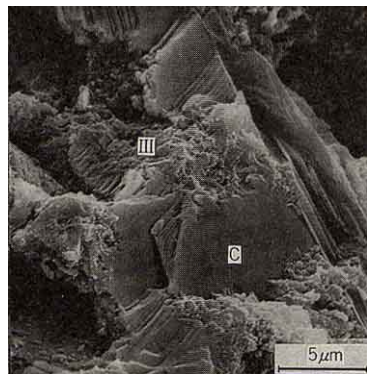
早稲田大学 学生会員 ○堀内 祐典
 早稲田大学 高橋 渉
 早稲田大学 正会員 スジョノ アグス
 早稲田大学 正会員 関 博

1. はじめに

近年、セメントの水和に関する化学的な研究やコンピュータ解析が活発に行われている。解析には、セメント粒子及び水和生成物の挙動の適切なモデル化が必要であり、水和生成物の生成量、大きさ、特性等を熟知する必要があると思われる。特に、主要な水和物である水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下 CH と記す) の生成は、液相反応による生成と考えられ、その挙動について知る必要がある。そこで、CH の生成及び成長を実験的に検討するために、水セメント比(以下 W/C と記す)や養生条件を変えて結合水量、CH の定量及び細孔径分布を測定した。

2. CH の生成状況

CH の生成は、セメントの主成分の C_3S , C_2S が水に溶解して、 Ca^{2+} を放出し、 Ca^{2+} の溶解が限界に達すると CH の核生成が始まる¹⁾²⁾。写真1は、材齢28日での水和生



成物を示している。ここで、C は CH を示し、III は CSH 系水和物である。CH は、数 μm 以下の大きさで層状の水和物であり、他の粒子を包み込むようにして成長する。

写真1 CSH 系水和物と CH¹⁾

3. 実験方法

供試体は、セメントペーストである。W/C を 0.3, 0.4, 0.6 の3種の配合とし、水道水と普通ポルトランドセメントをモルタルミキサーで練り混ぜた。また、フロー値を等しくするため、高性能減水剤を W/C が 0.3, 0.4, 0.6 のとき、それぞれセメント重量の 0.0075, 0.004, 0% 添加した。径 50mm × 高さ 100mm の円柱モールド缶に打設して、水中養生あるいは密封養生で温度 20℃ で養生した。1 日で脱型した後、水中養生は水槽中に静置し、密封養生はポリ

メチルペンテン系ラップで二巻きした。材齢 1, 3, 7, 28, 91 日を経た後に次の(1),(2)のようにして供試体を実験試料に加工した。

(1) 供試体をダイヤモンドカッターで上から 25mm 下から 25mm の部分を切り捨て、残りを4等分に鉛直に切り、内1つをさらに一辺が約 5mm のサイコロとし、その後水銀圧入法で空隙径 3.7nm ~ 7 μm の総細孔量を計測した。空隙率(%) = $100 \times (\text{総細孔量}) / (\text{試料体積})$

(2) 上述の4分割の1つを 105℃ で3日間炉乾燥させた後、乳鉢を用いて粉末にして、45 μm ふるいを通過したものを粉末試料とし、以下の (i), (ii) の試験を行った。

(i) 結合水量試験は、試料約 1g を電気炉乾燥機で 1000℃ まで加熱し、常温まで戻す。加熱前試料重量 W と加熱後試料重量 W' から、結合水率(%) = $100 \times (W - W') / W$ を求める³⁾。

(ii) 示差熱分析(DTA)試験は、それぞれ約 5mg の試料と Al_2O_3 を He ガス流入下で 10℃/min で 600℃ 付近まで加熱し、分析ソフトで CH 脱水反応時の吸熱量を試料分析値で求める。CH 体積率(%) = $100 \times (\text{試料分析値}) / (\text{CH 純度 } 95\% \text{ 試料の分析値} \times 100 / 95) \times (\text{試料密度}) / (\text{CH 密度})$ ³⁾。

4. 実験結果

図1, 2, 3 にそれぞれ材齢 1, 3, 7, 28, 91(日)と結合水率(%), CH 体積率(%), 空隙率(%)の関係を示す。図4では(100 - 空隙率)(%)と CH 体積率(%)との関係を示す。

5. 考察

図1 から W/C が大きい程、結合水率(%)が大きく水和反応が進行していることがわかる。W/C が大きい程、セメントの水和に必要な水が十分に存在し、またペースト中に空間が存在して、セメント粒子に対する水の供給が十分行き渡るからと考えられる。

図2 から空隙率(%)の減少は W/C が大きい程、その度合いが著しいのがわかる。これは、W/C が大きい程、図1 より水和反応が進行するうえに、水和生成物によって

キーワード：セメントペースト, 水セメント比, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体積率(%), 空隙率(%), 結合水率(%)

連絡先：〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早大理工 51-16-09 関研究室 Tel 03-5286-3407 Fax 03-3208-8749

充填される空隙が存在するためと思われる。

図3でW/C=0.3の場合、材齢1,3日においてCH体積率(%)は3種のW/C中最も大きい、その後材齢経過による増加は顕著とは言えず、材齢28,91日ではW/C=0.4,0.6のがW/C=0.3を上回る傾向にあった。この理由として、W/Cが小さい程、初期の Ca^{2+} 濃度が高くなりやすく、CHの生成が進行しやすいが、その後は図1より水和反応の進行が鈍化し、図2よりCH生成のための空隙が比較的少ないため、材齢経過によるCHの体積増加は比較的小さくなったと考えられる。一方、W/Cが大きい程、同じ理由から逆に初めは生成されるCHの体積が小さいが、材齢経過によるCHの体積増加は、大きくなったと推定される。また、養生方法の比較では、外部から十分に水が供給される水中養生が密封養生に比較して、CH体積率(%)が若干大きい傾向にあった。

図4はW/C毎に $(100 - \text{空隙率})(\%)$ とCH体積率(%)との近似曲線を引いてみると、どのW/Cでも相関係数0.98以上の曲線が描くことができた。この3種の近似曲線を比較してみて、91日以降においてW/C=0.4のCH体積率(%)が最も大きいと思われる。これは、W/C=0.3では水和反応が進行しにくく水和生成物生成のための空隙が少ないと考えられ、W/C=0.6では水和生成物によって充填できなかった空隙がより多く存在するためと思われる。

6. まとめ

本実験からW/C=0.3~0.6のセメントペーストにおいて、CH体積率(%)については、材齢1~3日においてW/Cが小さい程大きく、それ以降の材齢ではCH体積率(%)の増加の割合は、W/Cが大きいと大きい傾向が見られた。

参考文献

- 1) セメント協会：C&C“CEMENT&CONCRETE”エンサイクロペディア，pp.19~29，1996
- 2) R. L. Berger and J. D. McGregor：J. Amer. Cer. Soc.，Vol. 56，No. 2，pp73~79，1973
- 3) 笠井芳夫、池田尚治編著：コンクリートの試験方法（下），1993
- 4) セメント・コンクリート研究会：セメント・コンクリート中の水の挙動，1993

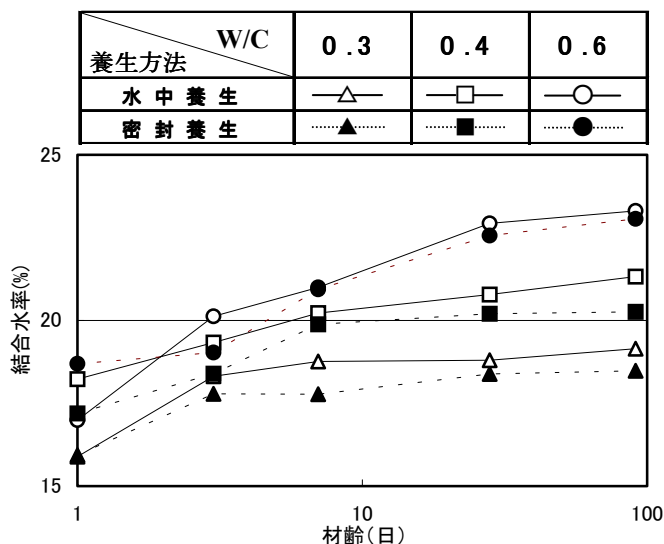


図1 材齢(日)と結合水率(%)の関係

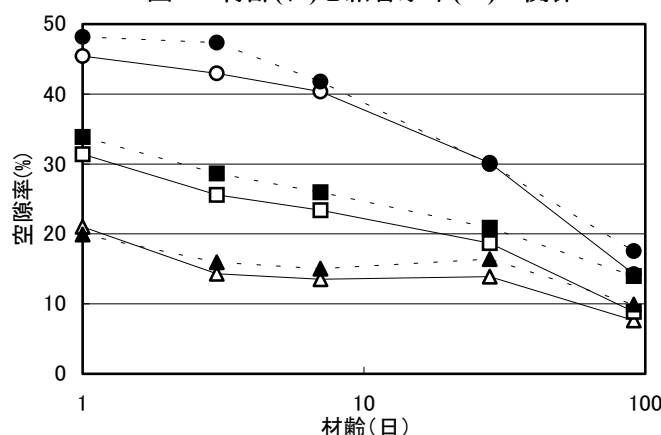


図2 材齢(日)と空隙率(%)の関係

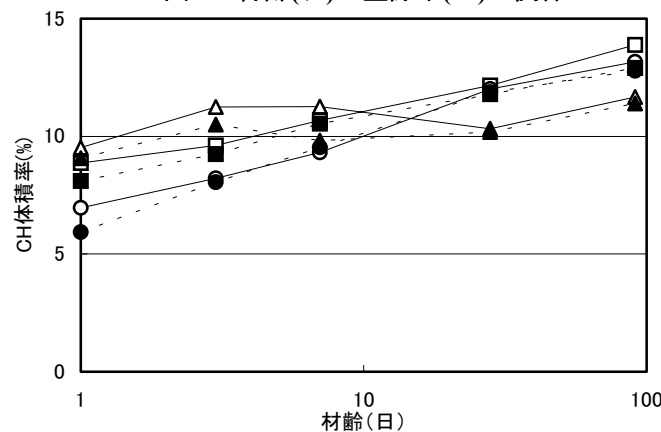


図3 材齢(日)とCH体積率(%)の関係

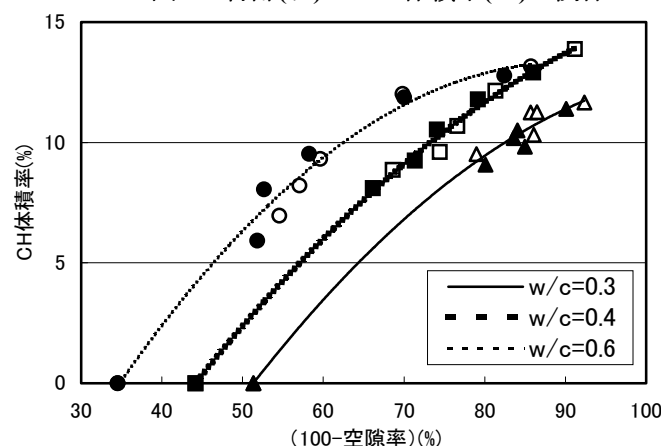


図4 空隙率(%)とCH体積率(%)の関係