

近畿大学理工学部 正 員 玉井元治

東亜建設工業(株) 正 員 ○山口欣三

1. はじめに

前報は、普通セメントモルタル（以下NM）の弾塑性物質にいっそう弾性を付与し、フレックシブルに改質する目的で、結合材としてセメントに特殊なポリマーエマルジョン（以下PE）を多量に混合した柔軟性のあるハイポリマーセメントモルタル（以下HPCM）の機械的特性を検討した¹⁾。

HPCMの結合材であるポリマーセメントペースト（以下PC）のセメント粒子の水和によりPC中の自由水が各種セメントのクリンカー鉱物の結晶水として使用される。そのため、セメント粒子の体積は増加し、モルタル中の粒子の充填形式が時間的に変化するものと考えられる。

そこで本報告は、HPCMの時間的に変化するセメントの水和進行状態が、セメント、PE、水の体積率に与える影響につき論じた。ここでは、セメントの水和の複雑な化学反応は、セメントを構成する主要なクリンカー鉱物であるC₃S、C₂S、C₃A、C₄AFの時間的な水和から求めた。それらの体積と水和に必要な水量は、各々鉱物の時間的な水和率と化学反応式から算出し、PEを液相、セメントを固相と仮定した混合系の充填形式につき検討した。

2. 柔軟性（弾性）を付与する条件

柔軟性のあるPCの充填形式は、セメント粒子がPE中に浮遊し、粒子接点をもたないslurry域であることが必要である。PC中のセメント粒子が、slurry域であるの条件を把握する方法は、表-1に示す球の充填モデルから推定した。一般に、NMの充填モデルは、接点数6～8の立方格子充填と斜方格子充填の間である。一方、PCのそれは、粒子接点のないslurry域であるために、粒子が不安定な構造を持つ接点数4、空隙率66%の粗密充填付近である必要がある。

3. セメントを構成するクリンカー鉱物の水和反応

ポルトランドセメントに重量比で通常30%～60%の水と混練すると糊状ペーストとなり、セメントを構成するクリンカー鉱物であるC₃S、C₂S、C₄AF、

C₃Aは、水と反応し、水和物が生成する。その水和反応式を表-2に示す。C₃SとC₂Sは加水分解を起こしてアフィライト(C₃S₂H₃)を経て、最終的にトベルモライトとCa(OH)₂になる。そして、トベルモライト(C₃S₂H₃)は、クリン

カー粒子の表面を薄い層で覆い、Ca(OH)₂は液相に溶けて数分間で飽和の状態となる。そして、C₄AFは、C₃SやC₂Sの水和により生成されたCa(OH)₂や水と反応し、C₃AH₆とC₃FH₆を生成する。C₃Aは最も急速に水和し、C₃AH₆となり、また、石膏(CaSO₄)が存在すると、それが消費される量のエトリンガイト(3C₃A・3CaSO₄・32H₂O)を生成させる。従って、セメントの水和進行状態は、表-2の化学反応式に分子量を与え、一般的に、認められているクリンカー鉱物のそれぞれの比重、化合

表-1 球の充填モデルと空隙率

充填モデル	一個当りの接点数	空隙率(%)
粗 密	4	66.0
立方格子	6	47.6
斜方格子	8	39.5
最 密	12	26.0

表-2 クリンカー鉱物の化学反応式

クリンカー鉱物	化学反応式
C ₃ S	2(3CaO・SiO ₂)+6H ₂ O→3CaO・2SiO ₂ ・3H ₂ O+3Ca(OH) ₂
C ₂ S	2(2CaO・SiO ₂)+4H ₂ O→3CaO・2SiO ₂ ・3H ₂ O+Ca(OH) ₂
C ₄ AF	4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃ +2Ca(OH) ₂ +10H ₂ O→C ₃ AH ₆ +C ₃ FH ₆
C ₃ A	3CaO・Al ₂ O ₃ +3CaSO ₄ +32H ₂ O→3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O 3CaO・Al ₂ O ₃ +6H ₂ O→3CaO・Al ₂ O ₃ ・6H ₂ O

表-3 クリンカー鉱物の含有率と比重

	化合物含有率(%)	比 重
C ₃ S	55	3.13
C ₂ S	25	3.28
C ₄ AF	9	3.77
C ₃ A	8	3.04
CaSO ₄	3	2.98

但し、C₃S=3CaO・SiO₂、C₂S=2CaO・SiO₂、C₄AF=4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃、C₃A=3CaO・Al₂O₃

物の比重と各材令における水和率から体積を算出することができる。そして、表-3にセメントを構成するクリカ-鉱物のそれぞれの含有率と比重²⁾、表-4に化合物の比重²⁾、表-5にクリカ-鉱物の水和率を示す。

4. H P C M中の各混合材料の体積比と材令の関係

各クリカ-鉱物が水和すると時間の経過とともに、それらが占める体積は、増加する。P Cは、表-6の配合としH P C M(セメント:砂=1:2)中の各混合材料の体積比と材令の関係を図-1に示す。材令91日において、セメント粒子の体積は、各種クリカ-鉱物の水和反応により9.6%増加し、水(P E中の水と調整水)はH P C Mの内部から外部に逸散する6.8%の蒸発水と各種クリカ-鉱物の結晶水に使用され、8.1%に減少している。また、材令28日まで水の体積が急激に減少するのは、蒸発水のほかに、セメントの凝結に最も大きな影響をおよぼすC₃Aが、練混ぜ後、数分間で石膏と反応し、針状結晶のエトリンガイト(C₃A・3CaSO₄・32H₂O)を生成、続いて、クリカ-鉱物の中で最も水和がすみやかであるC₃Sの水和率が、材令28日までに比較的大きいためと考えられる。

5. (P E + W) (Vol. %)と材令の関係

図-2は、P C中のセメント空隙間に存在するP E、調整水((P E + W) (Vol. %))と材令の関係を示す。

(P E + W) (Vol. %)は、P C中のセメント粒子間の空隙の体積率を示すことから、セメントの空隙率とする。P C中のセメントの充填モデルは、練り混ぜ初期において空隙率77.8%で粗密充填より粗の状態を示し、材令7日で空隙率66.2%、完全水和の状態では、最終的に空隙率51.6%になり粗密充填を経て、立方格子充填に近づく。しかし、セメント粒子と粒子の界面では、ポリマーが存在するため、粒子と粒子の接点力は小さいと考えられる。従って、P Cの混合系は極めて柔軟性が大きい。P Cを液相、砂を固相とみなしたH P C Mは、初期から大きな変化はなく、H P C M中の砂粒子間の空隙の体積率((P E + W + C) (Vol. %))は、61.2%~66%であり、十分に柔軟性を得る条件を満たす。

6. まとめ

柔軟性を付与するための条件は、P Cにおいては、セメント粒子が水和した生成物の体積率が、粗密充填付近である必要があり、また、H P C MではP Cに対し、砂の割合がslurry域であることが必要である。

<参考文献>

- 1) 山口欣三, 玉井元治; ポリマー・セメント・砂混合系の研究, 土木学会関西支部年次学術講演概要, 1992, V-23
- 2) 笠井順一; セメント化学(概論)(その6), コクリート工学, Vol. 22, No. 5, May, 1984

表-4 化合物の比重

化合物	比重
Ca(OH) ₂	2.24
C ₃ S ₂ H ₃	2.44
C ₃ AH ₆	2.52
C ₃ A・3CaSO ₄ ・32H ₂ O	1.73
C ₃ FH ₆	2.60

但し、C₃S₂H₃=3CaO・2SiO₂・3H₂O
C₃AH₆=3CaO・Al₂O₃・6H₂O
C₃FH₆=3CaO・Fe₂O₃・6H₂O

表-5 クリカ-鉱物の水和率

Curing days	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₄ AF (%)	C ₃ A (%)
1 (hr)	9	2	11	37
2 4 (hr)	60	4	18	38
5 (days)	68	5	29	42
1 4 (days)	76	15	37	46
2 8 (days)	77	21	41	47
9 1 (days)	85	38	43	61

表-6 P Cの配合

C/PE (%)	P/C (%)	W/C (%)	Vp/(Vp+Vc) (%)
100	60	55	78.4

C:セメント, PE:ポリマーエマルジョン, P:PE中のポリマー
W:水(PE中の水を含む), Vp:(P+W)の体積

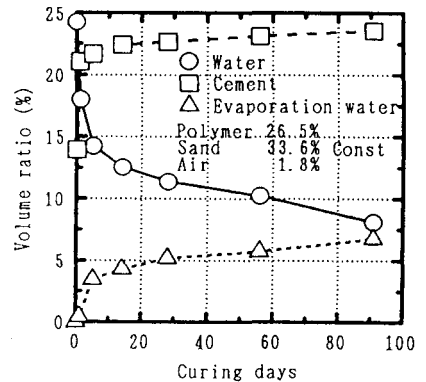


図-1 各混合材料の体積比-材令の関係

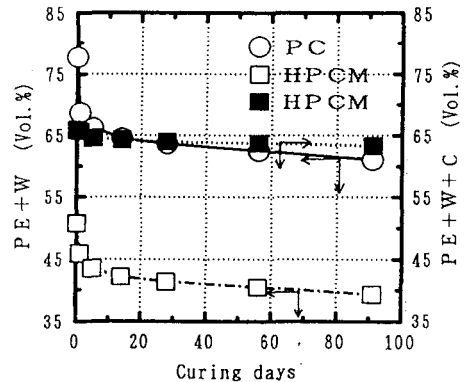


図-2 (P E + W) (Vol. %)-材令の関係
(P E + W + C) (Vol. %)