

# 論文 種々の養生温度下で形成されたセメント硬化体の空隙構造

伊藤 一聡\*1・岸 利治\*2・魚本 健人\*3

要旨：高温養生されたセメントペーストはセメント水和の温度依存性により急激な空隙組織構造の緻密化が起こる。その過程には通常の養生とは異なる空隙組織構造の形成過程が存在すると予測される。長期にわたり異なる温度で養生をしたセメントペーストの空隙組織構造の形成に関して実験を行なった結果、低水セメント比配合では、ゲル空隙を含む小空隙径の範囲と毛細管空隙を含む大空隙径の範囲とで、温度の違いにより空隙組織構造の形成過程および組織構造の様相が異なることが明らかになった。

キーワード：高温養生，セメント水和，空隙組織構造，細孔径分布，低水セメント比配合

## 1. はじめに

近年，コンクリート構造物の耐久性・機能性の向上が求められ，それに伴い高流動コンクリートや高強度コンクリートなどの低水セメント比コンクリートが使用されるようになってきた。また，コンクリートの示す諸挙動を予測する上で，セメントの水和に伴う空隙組織構造の形成機構を明らかにし，配合条件や養生条件の相違による影響を把握することは重要である。しかし，低水セメント比コンクリートの空隙組織構造の形成機構に関しては，まだ解明すべき点が多く残されている。

そこで本研究では，水セメント比の異なるセメントペーストを作製し，温度および水分供給条件を変え，一定温度で長期に渡り養生することにより，それらの空隙組織構造の形成機構に関しての基礎的データを収集することを目的とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

使用したセメントは研究用普通ポルトランドセメントである。使用したセメントペーストの

配合は表 - 1 のように，水セメント比を 25% および 50% とした。水セメント比 50% でのブリーディングの影響を除去する目的で分離低減剤を添加し，分離低減剤添加の有無の相違を排除するため，水セメント比 25% にも同様に添加した。

### 2.2 養生方法

セメントペーストの練り混ぜはモルタルミキサーを用いて行なった。供試体寸法は 2 × 2 × 8 cm である。本実験では表 - 2 に示す養生条件で行なった。打設後，前置き養生を 20 で 24 時間行ない，その後各設定温度で養生を行なった。前置き養生中はラップに包むことで封緘養生とした。温度ごとの養生では水中養生と封緘養生を行なった。この封緘養生は供試体をラップで包み，さらにアルミテープを二重に巻く

表 - 1 配合表 (kg/m<sup>3</sup>)

| W/C (%) | W   | C    | 混和剤  |       |
|---------|-----|------|------|-------|
|         |     |      | SP   | 分離低減剤 |
| 25      | 424 | 1765 | 17.7 | 0.662 |
| 50      | 612 | 1225 | 0.0  | 0.919 |

\*1 千葉工業大学大学院 工学研究科 土木工学専攻 (正会員)

\*2 東京大学生産技術研究所 助教授 工博 (正会員)

\*3 東京大学生産技術研究所 教授 工博 (正会員)

表 - 2 記号の意味

| 水セメント比  | セメント種類       | 養生温度             | 養生方法  |
|---------|--------------|------------------|-------|
| 25, 50% | 普通ポルトランドセメント | 20, 40, 60, 80°C | 水中・封緘 |
| 25, 50  | N            | 2, 4, 6, 8       | W, S  |



図 - 1 ピクノメータ

ことで封緘養生とした。封緘養生の高温下での質量減少率は、配合上で供試体に含まれる水に対して水セメント比 25%でおよそ 0.15%，水セメント比 50%で 0.01%であった。養生は長期にわたり恒温で行なった。本文中に用いられている記号を表 - 2 に示す。25, 50 が水セメント比，N は普通ポルトランドセメント，2, 4, 6, 8 は養生温度 20, 40, 60, 80，W は水中養生，S は封緘養生を表している。

### 2.3 測定項目

セメントペースト硬化体の結合水量，密度，細孔量および細孔径分布の測定を行なった。結合水量および密度の測定は各養生環境設置後 1, 3, 5, 7, 14, 28, 56 日後に行なった。細孔量および細孔径分布に関しては 1, 7, 56 日後に行なった。

#### (1) 結合水量<sup>1)</sup>

供試体を微粉碎し，アセトンに浸して水和を停止した後，105 で 24 時間乾燥後，600 で 3 時間加熱する強熱減量法により結合水量を求めた。

#### (2) 密度<sup>2)</sup>

密度の測定は浸漬法を用いた。供試体を粗砕し，純水に浸漬し，2 時間真空脱気して空隙を純水で満たした後にピクノメータ(図 - 1 参照)

を用いて測定を行なった。試料の乾燥は 105 で 24 時間行なった。

#### (3) 細孔量および細孔径分布<sup>1)</sup>

供試体を粗砕し，アセトンにて水和を停止した後，105 で 24 時間乾燥した試料を水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔量と細孔径分布の測定を行なった。なお，水銀圧入式ポロシメータの細孔直径の測定範囲は約 440 μm ~ 3.2nm である。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 各実験の測定結果

#### (1) 結合水量

結合水量の測定結果を図 - 2, 3 に示す。水セメント比 25%・50%ともに養生初期の段階で

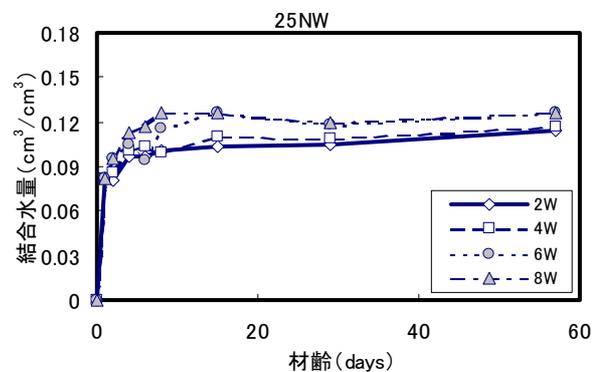


図 - 2 結合水量の変化 (W/C:25%)

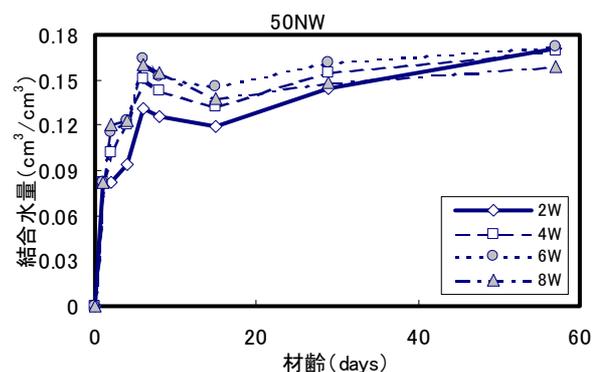


図 - 3 結合水量の変化 (W/C:50%)

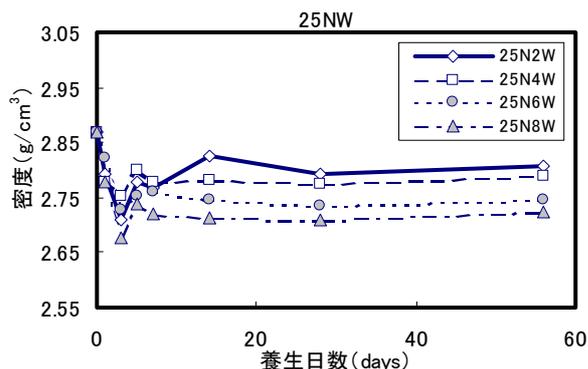


図 - 4 密度の変化 (W/C: 25%)

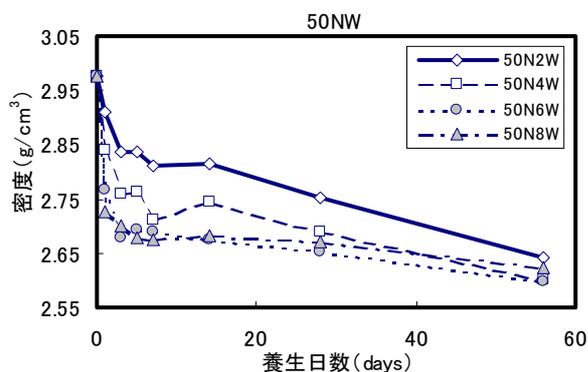


図 - 5 密度の変化 (W/C: 50%)

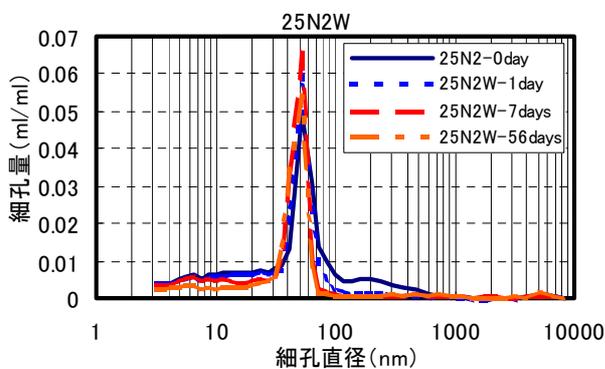


図 - 6 細孔径分布 (W/C: 25%, 20°C, 水中)

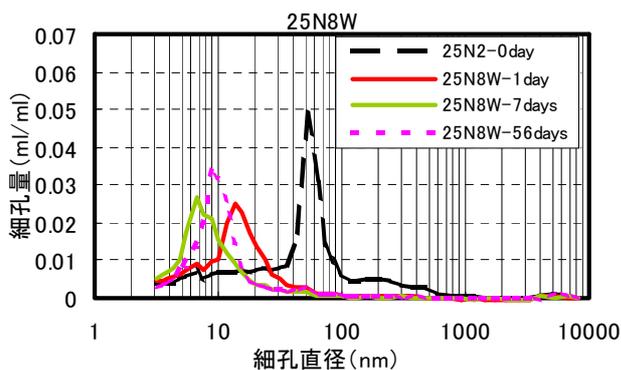


図 - 7 細孔径分布 (W/C: 25%, 80°C, 水中)

は温度が高いもののほうが水和が進んでいることが分かる。水セメント比 25%では養生後 7 日ほどで結合水量の変化がほぼ停止しているため、56 日経過しても高温養生したもののほうが結合水量は高くなっている。それに対し水セメント比 50%では、56 日経過しても水和が停止しておらず結合水量の増加がみられる。特に 20°C では顕著で、初期には差のあった結合水量が 56 日では 80°C のケースに追いつく結果となった。なお、水セメント比 50%の 7 日材齢付近で一度結合水量が増加しているのは、試料の乾燥時間のずれによるものと考えられる。

### (2) 密度

密度の測定結果を図 - 4, 5 に示す。ここでいう密度とは未反応のセメント粒子を含む固相の密度である。結合水量と同様に、水セメント比 25%では養生後 7 日ほどで変化がなくなっており、水セメント比 50%では 56 日後も密度の低下が起きている。養生温度別に見ると養生温度が高い方が密度が低下する結果となった。セメント硬化体は、セメント粒子と水の水和反応により生成するもので、密度の大きいセメント粒子から密度の小さい水和生成物ができることから、水和が進むに従い密度の低下が起これらと考えられる。

### (3) 細孔径分布

細孔径分布を測定するにあたり、10 μm 以上の空隙はエンラップドエア等大きな空隙であるため、本研究では 10 μm 以下の数値を扱っている。図 - 6, 7 は水セメント比 25%の 20°C と 80°C 水中養生の細孔径分布をまとめたものである。20°C 養生では、長期材齢であってもピーク位置が 50nm 付近で変化せず、ピーク径の細孔量が小さくなっていく。一方、80°C 養生では養生 1 日後にはピーク径が小さいほうへ大きく変化しており、材齢ごとにピーク径の細孔量は大きくなる。常温では埋めることのできない 50nm 付近の空隙を高温養生により埋め尽くしていることから、

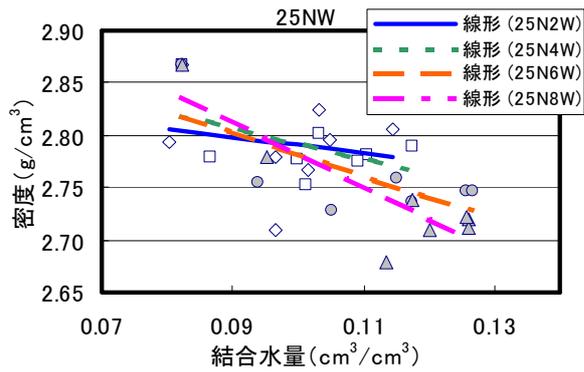


図 - 8 結合水量と密度の関係 (W/C:25%)

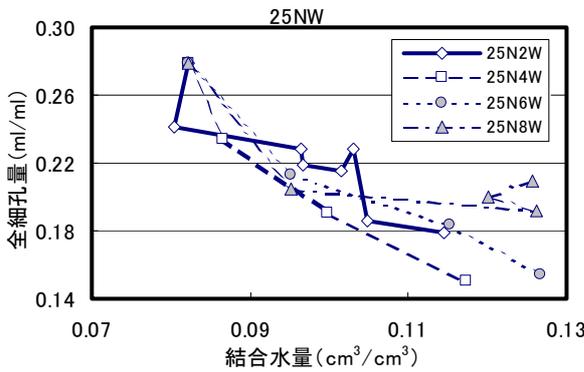


図 - 9 結合水量と全細孔量 (W/C:25%)

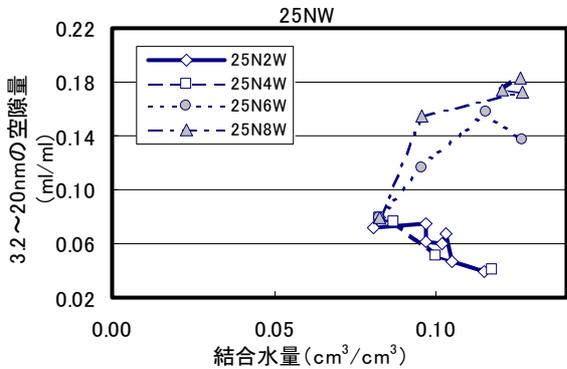


図 - 10 結合水量と3.2~20nmの空隙量 (W/C:25%)

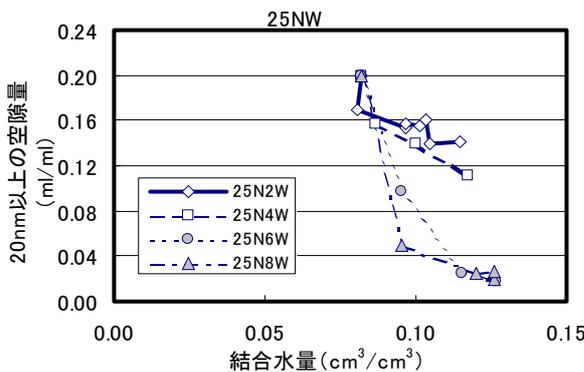


図 - 11 結合水量と20nm以上の空隙量 (W/C:25%)

温度依存性はセメント水和のみならず、空隙組織形成にも存在し、高温ほど空隙組織構造が著しく緻密化していることを示している。

### 3.2 養生温度の影響

これらの細孔径分布の相違は、各養生条件による空隙組織構造の形成の違いによって生じると考えられる。そこでまず養生温度の違いが細孔組織構造におよぼす影響について考察する。

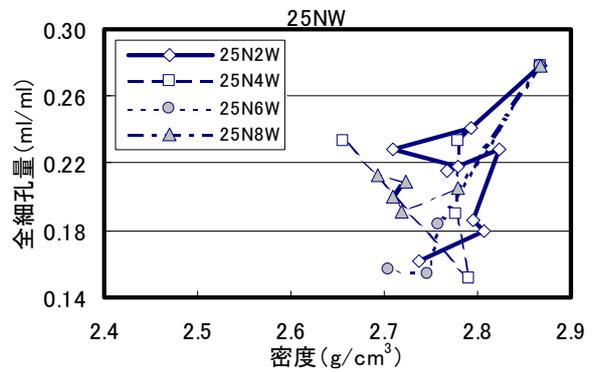


図 - 12 密度と全細孔量 (W/C:25%)

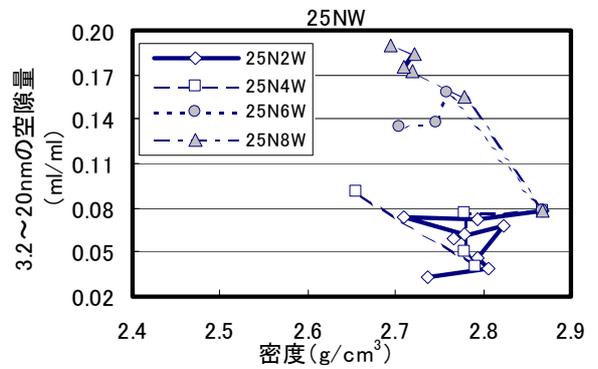


図 - 13 密度と3.2~20nmの全細孔量 (W/C:25%)

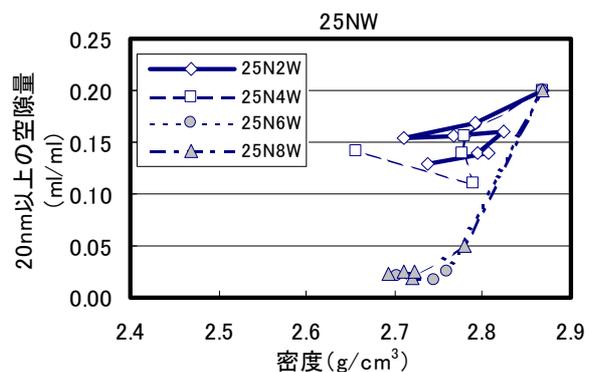


図 - 14 密度と20nm以上の空隙量 (W/C:25%)

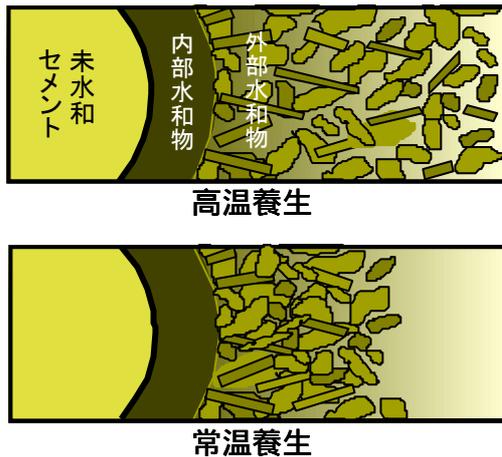


図 - 15 温度養生後の空隙組織構造モデル

図 - 8 に水セメント比 25%における結合水量と密度との関係を示す。図中の直線はそれぞれの養生温度での近似直線である。温度が高くなるに従い、傾きが小さくなっているのが分かる。

図 - 9 に水セメント比 25%における結合水量と全細孔量との関係を示す。同一の結合水量で考えると全細孔量は養生温度が高くなるに従い若干空隙量は多くなっているが、それほど大きな差があるとは言えない。そこで特徴をよりよくつかむため、これをゲル空隙を含む 3.2 ~ 20nm の空隙と毛細管空隙を含む 20nm 以上の空隙領域に分けて考え、同様の比較をした。その結果を図 - 10, 11 に示す。

20, 40 の常温に近い温度では 3.2 ~ 20nm の空隙量は減少しており、20nm 以上の空隙量も緩やかに減少している。それに対し、60, 80 の高温養生したものは水和開始から 3.2 ~ 20nm の空隙量が急激に増加し 20nm 以上の空隙量が急激に減少している傾向が得られた。

次に密度と空隙量についても結合水量と同様に検討した。密度の変化は、水和物の形態そのものの変化であるため、空隙組織構造の形成とは直接関係を持たないものである。図 - 12, 13, 14 に密度と全細孔量, 3.2 ~ 20nm の空隙量, 20nm 以上の空隙量との関係を示す。まず、全細孔量との関係であるが、

これは密度測定のばらつきが大きく温度による影響が確認できなかった。しかし、密度の低下に従い全細孔量が低下する傾向は確認できる。次に空隙領域ごとの関係を見ると、常温に近い温度では密度の変化に対して、いずれの空隙領域の細孔量の減少もわずかであった。一方、高温では密度の低下に対し、3.2 ~ 20nm の空隙領域では空隙量が増加し、20nm 以上の空隙領域では減少するという異なる傾向を得た。

以上の結果より、まず、空隙組織構造の形成に大きな影響を及ぼす温度は 40 ~ 60 の間に境界があると考えられる。次に本研究により求められたデータを参考に、低水セメント比の細孔量の変化に現れるセメント粒子付近の現象を推測した概念図を図 - 15 に示す。常温に近い温度の場合、セメントの水和反応の進行に伴い、セメント粒子近傍で緻密な層を作りながら結晶が成長し、毛細管空隙などの大きい空隙の方に少しずつ埋めながら形成したため、いずれの空隙領域も徐々に減少したものと推測される。逆

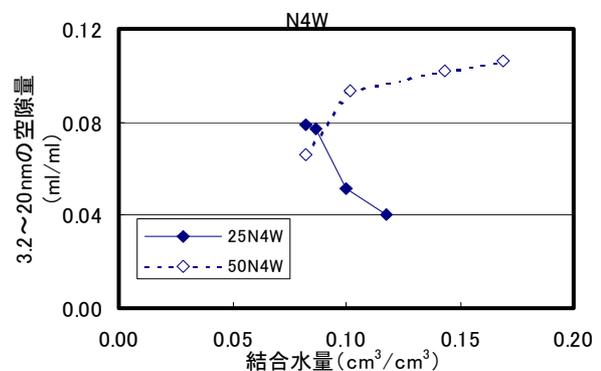


図 - 16 結合水量と3.2 ~ 20nmの空隙量 (W/C:50%)

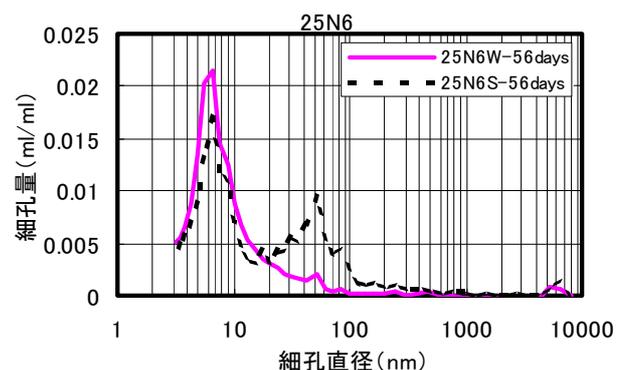


図 - 17 細孔径分布 (W/C:25%, 60 ,56days)

に高温の場合は、水和反応が急激に起こり、毛細管空隙などの大きい空隙が粗い水和物の結晶<sup>3),4)</sup>で満たされたため、20nm以上の空隙が急激に減少したと推測される。結晶間の空隙が3.2~20nmの空隙であると考えれば、急激に結晶が生成したことにより、この領域の増加が説明できると考えられる。

水セメント比50%では、25%と同様な温度の影響は見られたが、25%ほど大きいものではなかった。唯一大きな違いが認められたのは図-16に示す常温での結合水量と3.2~20nmの空隙量の関係である(図-10)。高温では水セメント比25%と同様に水和の進行とともに空隙量は増加するが、常温では水セメント比50%では増加する傾向が見られた。この現象に関しても上記の考え方で説明が可能である。

### 3.3 水分供給条件の影響

本研究では水分の供給条件として水中養生と封緘養生を行なった。

測定した細孔径分布のうち水セメント比25%、60で56日養生を行なったものを図-17に示す。水中養生と比較すると封緘養生はピーク径にそれほど違いはなく、50nm付近にもうひとつピークが見られる。封緘養生されているため、外部からの水の供給がない。もともと低水セメント比であり水が少ないため、水和が進行すると物理的な拘束水のみが残り、比較的大きい毛細管空隙に含まれる水は完全に消費する。このピークはそのような不飽和領域としてできたものだと考えられる。水セメント比50%では、もともと含む水の量が多いため水中養生と同様な空隙径分布となった。

また、養生温度と同様の検討をしてみたが、多少の差はあるものの異なった傾向は見られなかった。

## 4. まとめ

本研究では、養生環境の違いが水和および空隙組織構造に及ぼす影響について以下のことが得られた。

- (1) 低水セメント比配合のセメントペーストの場合、材齢7日程度で結合水量の増加はほぼ停止し、養生温度が高いほうが結合水量は高くなった。高いセメント比配合でも養生温度が高いほうが結合水量は高くなったが、長期で常温養生に追いつかれる結果となった。
- (2) 固相密度は養生温度が高いほど小さくなる傾向がある。
- (3) 低水セメント比配合では、養生温度によって空隙組織構造の形成の様相が新しく異なることが明らかになった。このことから高温養生では水和反応が急激に起こり、比較的粗雑な結晶で毛細管空隙が満たされ緻密化していくことが考えられる。
- (4) 封緘養生は外部からの水の提供を妨げるため、毛細管空隙に多くの空隙を残すことになる。

[謝辞] 本研究は東京大学生産技術研究所、魚本・岸研究室で行なったものであり、研究室の皆様は厚く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) コンクリートの試験・分析マニュアル、日本コンクリート工学協会、2000
- 2) 近藤連一編著：多孔材料、技報堂、1973
- 3) 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
- 4) 須藤儀一、秋葉徳二：コンクリート技術者のためのセメント化学雑論、常温養生と蒸気養生とオートクレーブ養生、セメント協会、pp15-20、1985.5
- 5) 森本丈太郎、魚本健人：初期高温養生したポルトランドセメントの細孔構造に関する研究：コンクリート工学論文集、Vol.7,No.1,pp153-159、1996.1