

論文

[1089] セメントの初期硬化収縮に関する基礎的研究

城 安市*・吉田 智則*・志澤 三明*

1. はじめに

近年、構造物の大型化に伴ない、打設面の大きなコンクリートを打つ機会が増えている。この際、セメント硬化の比較的初期にしばしばひび割れの発生が見られる。この初期ひび割れの主な原因として次のことが考えられる。一つは、セメントの水和反応に伴ない発生する水和熱による温度上昇が原因の温度ひび割れである。もう一つは、セメントが本来持っている水和時の化学収縮により発生する硬化収縮ひび割れである。

温度応力によるひび割れの防止策としては、セメントの低発熱化や、コンクリート材料及び躯体の冷却等の方法がとられており効果を上げている。しかしながら、セメントの硬化収縮のひび割れへの影響度については、ほとんど検討が行われていない。

本報告では、セメントペースト及びモルタルでの初期硬化収縮を精度良く求めるための条件を確立し、各種ポルトランドセメントの硬化収縮量を測定し、水和反応及び組織との関係を検討したので報告する。

2. 実験概要

2. 1 使用材料及び配合

セメントは表1に示す普通ポルトランドセメント (NC)、早強ポルトランドセメント (HC) 中庸熱ポルトランドセメント (MC)、低熱ポルトランドセメント (LC) の4種類を用いた。ペーストの水セメント比(W/C) は0.3~0.5 としホバートミキサーで3分間混練した。モルタルの配合は、S/C=2, W/C=0.5 とし砂は豊浦標準砂を使用し、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤をセメントに対し1.5wt.% 加えた。また、混練はペーストと同様の要領で行った。

表1.1 セメントの化学組成及び鉱物組成

種類	化学組成 (%)				鉱物組成 (%)			
	Ig. loss	MgO	SO ₃	R ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
NC	1.3	1.8	2.0	0.61	48	27	9	9
HC	0.9	1.6	2.7	0.55	59	15	9	9
MC	0.5	1.4	2.0	0.57	41	36	4	12
LC	0.6	1.3	1.9	0.56	25	55	2	12

表1.2 セメントの物理試験結果

種類	比重	プレーン比表面積 (cm ² /g)	凝 結			モルタル圧縮強さ (kgf/cm ²)		
			水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	3日	7日	28日
NC	3.16	3420	27.2	2-35	3-45	151	250	416
HC	3.14	4410	29.4	2-15	3-20	275	373	481
MC	3.21	3260	26.5	3-05	4-25	108	170	357
LC	3.23	3250	26.0	2-45	4-05	38	64	239

*徳山曹達 (株) セメント製造部 技術課 (正会員)

2. 2 初期硬化収縮の測定方法

初期硬化収縮の測定方法として、以下の三つの方法が行われている。

- 1) 封入法(1)(2) : 袋もしくは撥水性の液体でセメントペーストまたはモルタルを封入した上で全体の体積変化を測定する方法
- 2) 直接法(3)(4) : ペーストまたはモルタルの上に水を満たし、ブリージング水位の変化を測定する方法
- 3) 湿気箱内法(5)(6) : ペースト、モルタルまたはコンクリートの硬化体の一次元の長さ変化を直接測定する方法

湿気箱内法は、硬化開始後からの長さ変化を直接測定する方法で、混練直後からの測定は困難である。また、完全に気体の出入りを止めることが難しく、試料内の水分の分布にむらができることが考えられる。直接法は混練直後から体積変化を測定できるが、試料を覆う水が試料中に浸透し、化学収縮を測定することは出来るが、試料全体の体積変化を測定することが出来ない。この点封入法は、混練直後から測定を開始することが出来、且つ水の試料内部への浸透を考慮する必要がなく、試料全体の体積変化を測定することが出来る。従って本報告では封入法を採用した。

図1に示すようにゴム製の封入袋に試料(混練後のペースト、モルタル)を封入し、250cm³のガラス瓶に入れ、直ちに水を加え、キャップをし、20℃の水槽に入れ、上部にセットしたメスピペットの目盛りにより、液面の経時変化を読み取り、水和に伴う試料の体積減少率とした。尚、試料の収縮は、試料中に取り込まれた空気量の影響を大きく受けるためゴム袋に試料を封入する際、20mmHgで5分間脱気を行い、ほぼ空気量をゼロとした。また、寸法の違いによる収縮差を無くすため、試料量はほぼ25cm³一定とした。収縮の測定は、接水後30分を基準とし材令1日、3日、7日での収縮の量を求めた。

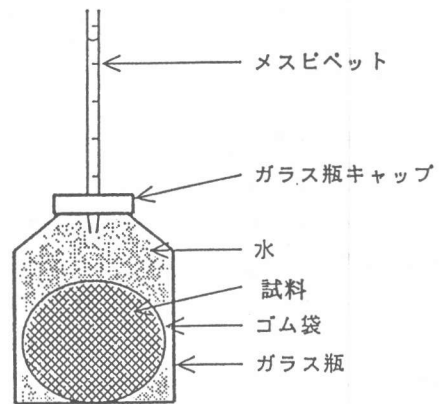


図1. 体積変化測定装置

2. 3 水和反応の解析方法

2. 3. 1 硬化体試料の解析方法

硬化収縮を測定したペーストと同じ要領で各種ポルトランドセメントペースト(W/C=0.3)を混練し、材令1日、3日、7日まで20℃で密封養生を行った。この硬化試料についてD-dryを行い、蒸発水量の測定を行った。D-dry後の試料について結晶水量、溶媒抽出法によるCa(OH)₂量の測定及び水銀圧入法、N₂吸脱着法による空隙量の測定を行った。

2. 3. 2 水和発熱速度の測定方法

コンダクションカロリメーターを用い、各種ポルトランドセメントペーストのW/C=0.3~0.5での水和発熱速度を求めた。

3. 試験結果及び考察

3. 1 セメントペーストについて

3. 1. 1 セメントペーストの硬化収縮

各種ポルトランドセメントペーストのW/C=0.3~0.5での硬化収縮を図2に示した。HCを除く各ポルトランドセメントの硬化収縮（ペースト体積当たり）は、W/Cが高い程大きくなった。特に材令3日までの収縮は3日以後に比べ大きく、またW/Cに大きく影響を受けていた。これに対して材令3日以後の収縮は、ポルトランドセメント種類による差は認められたが、W/Cによる影響は認められなかった。HCペーストの材令3日までの硬化収縮は、W/C=0.4が一番小さかった。

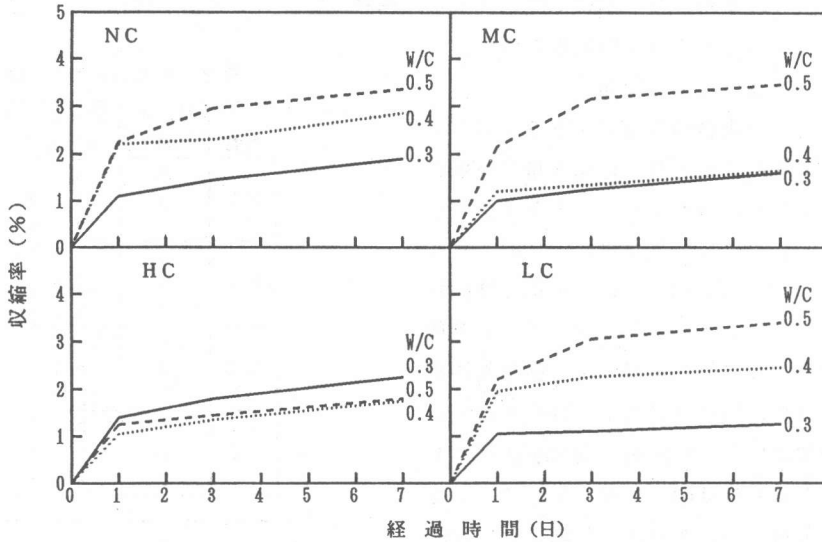


図2 各種ポルトランドセメントペーストの初期硬化収縮

3. 1. 2 W/Cとペーストの硬化収縮

NCペーストのW/C=0.3~0.5での水和発熱速度を図3に示した。NCペーストの水和発熱パターンはW/C=0.3~0.5いずれの場合もほぼ同様であり水和反応に差は認められなかった。これにもかかわらず、材令3日までの硬化収縮量の経時変化はW/Cにより大きく異なった。同様にW/C=0.5のNCペーストとLCペーストの水和発熱速度（図4）と硬化収縮の経時変化を比較した場合、NCペースト、LCペーストの水和発熱速度に大きな違いがあるにもかかわらず、硬化収縮量に大きな違いは認められなかった。本間(1)、Parrott(7)、後藤(8)らは、硬化収縮量はセメントの反応速度に関係があるとしているが、封入法による測定では水和反応速度と硬化収縮との間には関係が認められなかった。またW/Cの違いによる差の方がポルトランドセメント種の違いによる差よりも大きかった。これは材令3日までのごく早い段階での

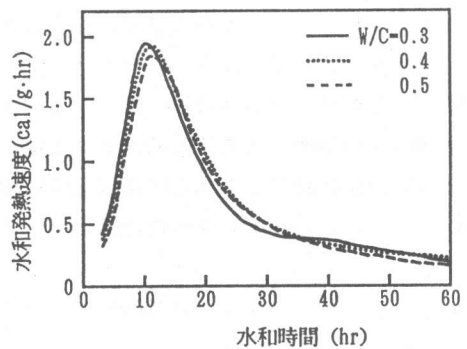


図3 NCの水和発熱速度

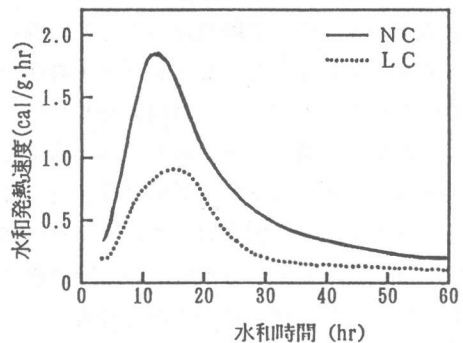


図4 NC及びLCの水和発熱速度 (W/C=0.5)

硬化収縮は、セメントの水和反応速度より、W/C の違いによって決まる粒子間の水層厚さの差という物理的な要因に大きく影響されることを示していると考えられる。この機構は水和反応の進行に伴ない、粒子間に存在する水が消費されて、セメント粒子間の距離が減少することにより試料全体が収縮するというものである。HCを除く各種ポルトランドセメントについて、材令3日まではこの収縮機構が支配的であると思われる。粒子間の水の消費速度は、セメント種類や粉末度によって異なり、また、粒子間に形成される水和物層の厚さもセメント種類によって異なるため、同じW/C であっても異なる収縮量を示す。

3. 1. 3 水和反応量と収縮

表2にW/C=0.3 の場合の各種ポルトランドセメントの水和反応量の指標となる結晶水量及び生成Ca(OH)₂ 量を示した。各ポルトランドセメントとも、材令が進むにつれて結晶水量、Ca(OH)₂ 量とも増加していた。また、図5に結晶水量と硬化収縮量の関係を示した。ポルトランドセメントの種類により、材令3日までの結晶水量と硬化収縮量との比は異なるが、材令3日から7日にかけては、結晶水量の増加に伴う収縮量の増加が各ポルトランドセメントともほぼ同じになっている。また、材令3日から7日にかけての硬化収縮量は、W/C にほとんど影響を受けておらず、水和の早いポルトランドセメントの方が大きな値を示した。以上述べてきたようにポルトランドセメントペーストの硬化収縮は、材令3日以内に起こるセメント粒子間の水の消費による比較的大きな収縮、及び材令3日以後に起こる水和反応量（化学収縮そのもの）に依存する収縮の2つの段階に分けることができる。

3. 1. 4 ペーストの空隙分布と硬化収縮

図6に各種ポルトランドセメントペーストのW/C=0.3 の材令7日での空隙分布を示した。水和反応の早いHC程全空隙量は少なく毛細管空隙が少なくなっている。しかし3nm以下の径のゲル空隙については、大きな差は認められなかった。この空隙の測定結果とペーストの蒸発水から注水直後と材令7日での各成分の体積比を表3に示した。これによると、空隙中のほとんどは水で満たされている。即ち数10nm以下の空隙は水で満たされている。数10nm以上の毛細管空隙の水が消失し、液の表面張力によって、ペーストに加わる力を計算すると数kgf/cm²以下(9) となり、W/C=0.3

表2 結晶水及びCa(OH)₂ 量

種類	材令 (日)	結晶水 (wt.%)	Ca(OH) ₂ (wt.%)
NC	1	8.1	6.5
	3	11.3	8.1
	7	12.8	8.5
HC	1	11.2	8.0
	3	14.0	8.5
	7	15.0	8.6
MC	1	7.8	5.0
	3	10.4	6.5
	7	12.7	7.0
LC	1	5.5	3.1
	3	7.0	4.2
	7	8.4	4.3

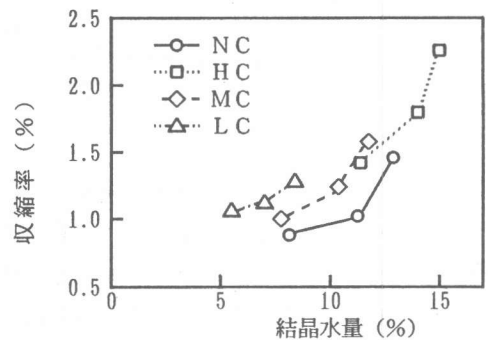


図5 結晶水量と硬化収縮の関係 (W/C=0.3)

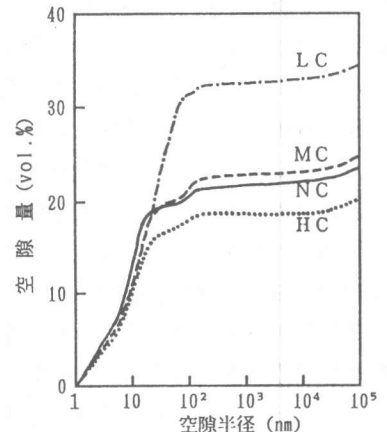
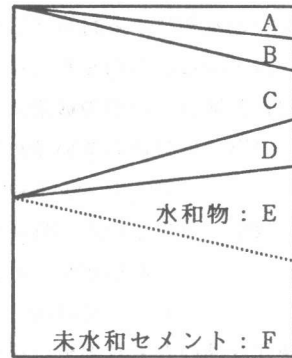


図6 各種ポルトランドセメントペーストの空隙分布 (W/C=0.3, 材令7日)

表3 ペースト構成成分の体積比 (W/C=0.3、材令7日)

種類	記号	HC	NC	MC	LC
硬化収縮	A	2.3	1.5	1.6	1.3
毛細管空隙Ⅰ* ¹	B	1.6	1.1	1.6	2.4
化学収縮	A+B	3.9	2.6	3.2	3.7
毛細管空隙Ⅱ* ²	C	14.3	17.1	18.5	27.4
ゲル空隙	D	3.9	4.9	4.2	4.4
空隙水	C+D	18.2	22.0	22.7	31.8
固体部分	E+F	77.9	75.4	74.1	64.5



* 1 : 水で満たされていない毛細管空隙
* 2 : 水で満たされた毛細管空隙

接水直後 水和後

以上で封入した系での硬化収縮には、自己乾燥による収縮力はほとんど働いていないことが分かった。

3. 2 モルタルの硬化収縮

各種ポルトランドセメントモルタルのW/C=0.5でのモルタル体積当たりの初期硬化収縮を図7に示した。また、図8にペースト(W/C=0.5)の硬化収縮とモルタルの硬化収縮を比較した。但しモルタルの収縮量は砂の収縮をゼロと考えてペースト当たりの量に換算してある。各ポルトランドセメントモルタルともペーストの場合に比べ、材令1日以後の硬化収縮速度が、材令1日以前の収縮速度に比べて大きくなっている。ペーストではHCとNC、MCとの間に収縮の傾向に差があったが、モルタルでも同様の傾向であった。また、モルタルのペースト換算値が、ペーストのほぼ2倍になっているが、これは、モルタルの場合十分な軟度を得るためAE減水剤を加えており、AE減水剤がセメントの水和物相の生成を妨げ、セメント粒子間の移動量が増えたため、また、セメント粒子の分散が良くなり、水層間の移動が容易になったため、加えて、AE減水剤によって連行された空気が十分に脱気されなかったためと考えられる。

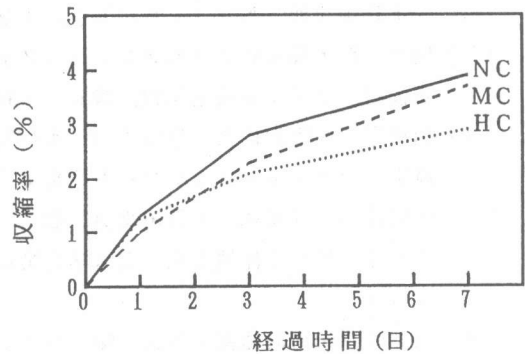


図7 各種ポルトランドセメントモルタルの初期硬化収縮

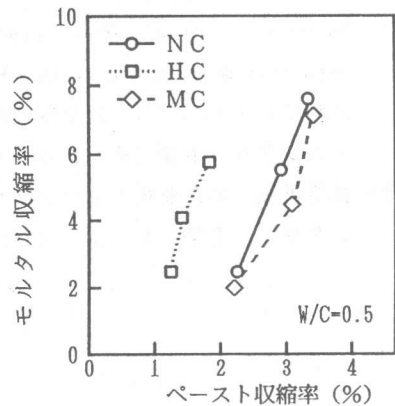


図8 ペーストとモルタルの収縮率の関係

4. 結 論

セメントの水和による材令7日までの硬化収縮を、各種ポルトランドセメントについて測定した結果、以下のことが明らかとなった。

1) 硬化収縮は、収縮の機構により二つの段階に分けられる。

第一段階—分散している粒子間の水がセメントの水和反応で起こる化学収縮により消費され、セメント粒子間の距離が急激に減少して起こる収縮の段階。

第二段階—粒子が水和物のからみによって完全に接触し、剛体構造ができあがった上に化学収縮が起こり、化学収縮力と構造の剛性とがバランスしながらゆっくり収縮していく段階。

2) 硬化収縮のおもな部分は第一段階に当たる収縮量に左右されるため、セメントの水和反応速度による収縮の差は明らかではない。

参考文献

- (1) 本間栄五郎・樋田岩美：セメントペーストの水和初期における体積変化について，セメント技術年報，No. 16，pp. 121-125，1962
- (2) 向井 毅・菊池雅史：セメントペースト及びモルタルの養生温度と初期容積変化に関する検討，セメント技術年報，No. 30，pp. 85-88，1976
- (3) 田澤栄一・宮沢伸吾・重川幸司：水和反応による硬化セメントペーストのマクロな体積減少，セメント・コンクリート論文集，No.45. pp. 122-127，1991
- (4) 十河茂幸・近松竜一・鎌田文男・仙名 宏：各種低発熱セメントを用いたコンクリートの硬化に伴う体積変化，土木学会第47回年次学術講演会，pp. 934-935，1992
- (5) 田澤栄一・宮沢伸吾・佐藤 剛：セメントペーストの自己収縮，セメント・コンクリート論文集，No.46. pp. 684-689，1992
- (6) 横山 清・笠井芳夫・松井 勇：養生温度・湿度を変えたコンクリートの初期収縮，セメント技術年報，No. 34，pp. 226-229，1980
- (7) Parrott,L.J,et al.:Monitoring Portland Cement Hydration : Comparison of Methods,Cement and Concrete Research.Vol.20,pp.919-926.1990
- (8) 後藤誠史・大門正機：化学収縮測定装置の試作とセメントの水和速度の測定，セメント・コンクリート論文集，No. 43，pp. 30-35，1989
- (9) 長滝重義・米倉亜州夫：コンクリートの乾燥収縮及びクリープの機構に関する考察，コンクリート工学，Vol. 20，No. 12，PP・85-95，1982. 12