

論文 セメント系材料の自己収縮に及ぼすセメントの化学組成の影響

宮澤伸吾^{*1}・田澤栄一^{*2}

要旨: 各種セメントを用い、水セメント比30%のセメントペースト及びコンクリート供試体の自己収縮ひずみを測定し、得られた結果からセメントの鉱物組成が自己収縮ひずみに及ぼす影響について検討した。骨材混入の影響を複合則により評価し、コンクリートの自己収縮ひずみの経時変化の予測式を提案した。

キーワード: 高強度コンクリート、自己収縮、セメント、鉱物組成、複合則

1. まえがき

高強度コンクリートではセメントの水和に伴う自己収縮が大きくなり、ひび割れの発生原因になる場合がある事が報告されている[1, 2, 3, 4, 5, 6]。自己収縮に及ぼすセメントの化学組成の影響については、セメントペーストについてはある程度明らかにされている[7]。しかし、コンクリートについてはまだ明らかにされていない。本報告では、各種セメントを用いたコンクリートの自己収縮ひずみの予測式について検討した。

2. 実験概要

2. 1 セメントペースト

セメントペーストを用いた実験では、セメントには市販の6種類のクリンカーベースのセメント(N, M, H, S, W, O)、鉱物質微粉末を含まない研究用セメント(NO)、C₂S量の異なる3種類の

表-1 セメントの化学組成(セメントペースト)

	比重	比表面積 (cm ² /g)	lg.loss (%)	Insol (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)
NO	3.17	3270	0.6	0.1	21.3	5.3	2.6	64.4	2.2	1.9	0.28	0.60	0.37	0.20	0.10
N	3.13	3520	1.7	0.5	21.4	5.3	3.1	63.4	1.0	2.0	0.39	0.43	0.26	0.08	0.19
M	3.18	2990	1.1	0.2	23.6	3.3	4.0	64.0	0.8	1.7	0.30	0.32	0.16	0.06	0.09
H	3.13	4250	1.0	0.2	20.4	5.1	2.8	65.4	0.9	2.9	0.33	0.40	0.24	0.10	0.28
S	3.17	3300	1.3	0.3	21.7	3.6	4.5	63.9	1.0	2.3	0.27	0.37	0.20	0.09	0.26
W	3.03	3700	2.9	0.4	21.6	4.5	0.2	66.1	0.6	2.5	0.07	0.48	0.06	0.04	0.00
O	3.17	3120	1.3	0.3	22.0	3.6	4.6	64.0	0.9	2.2	0.26	0.38	0.20	0.09	0.27
L1	3.22	3260	0.9	0.1	26.9	2.5	2.5	63.6	0.7	2.2	0.21	0.43	—	—	—
L4	3.26	3297	0.7	0.2	27.7	3.0	2.9	61.2	1.3	2.5	0.35	0.14	—	—	—
L5	3.26	3218	0.8	0.1	26.5	3.2	3.2	61.9	1.3	2.3	0.31	0.21	—	—	—

NO: 混合材を含まない普通ポルトランドセメント, N: 普通ポルトランドセメント, M: 中庸熱ポルトランドセメント,

H: 早強ポルトランドセメント, S: 耐硫酸塩ポルトランドセメント, W: ホワイトセメント, O: 油井セメント,

L1 L4 L5: ピーライト系セメント

*1 足利工業大学助教授 工学部土木工学科、博士(工学)(正会員)

*2 広島大学教授 工学部第四類(建設系)、工博(正会員)

ビーライト系セメント（L 1, L 4, L 5）を使用した。これらのセメントの化学成分およびBogue式から求めた鉱物組成を、それぞれ表-1および表-2に示す。水セメントは30%とした。

セメントペーストを4x4x16cm鋼製型枠に打設し、材齢24時間で脱型し、直ちにアルミ箔粘着テープ（厚さ0.05mm）およびブチルゴム系テープにより供試体全面をシールした。基長を測定した後 $20\pm2^{\circ}\text{C}$ の室内に静置し、質量変化のないことを確認しながら所定の材齢で長さ変化の測定を行った。測定は4x4x16cm供試体の2側面に貼り付けたコンタクトチップにより、ダイヤルゲージを用いて行った。同一の条件で供試体を3個作製し、測定結果は平均値で示した。

2. 2 コンクリート

コンクリートを用いた実験で使用したセメントは、普通セメント（N）、早強セメント（H）、中庸熱セメント（M）、ビーライト系セメント（L）であり、これらの化学成分およびBogue式から求めた鉱物組成は表-3に示す通りである。また、細骨材には鬼怒川産川砂（比重2.60、吸水率1.76%、粗粒率3.15）、粗骨材には鬼怒川産川砂利（比重2.75、吸水率1.26%、最大寸法25mm、粗粒率7.03）を使用した。コンクリートの配合は表-4に示す通りで、水セメント比は30%とした。ポリカルボン酸系高性能AE減水剤（HRWRA）を添加した。2.1節に示したセメントペーストによる実験では高性能AE減水剤を使用していないが、高性能AE減水剤が自己収縮ひずみに及ぼす影響は比較的小さいことが報告されている[8]。

10x10x40cm鋼製型枠にコンクリートを打設し、材齢24時間で脱型した。直ちに水分の逸散を防ぐためにアルミ箔粘着テープでシールし温度 $20\pm2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度85%R.H.の室内に静置した。材齢24時

表-2 セメントの鉱物組成
(セメントペースト)

Type	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N 0	55.5	19.3	9.7	7.9
N	49.7	23.9	8.8	9.4
M	48.4	31.2	2.0	12.2
H	64.6	9.7	8.8	8.5
S	58.0	18.5	1.9	13.7
W	67.2	11.2	11.6	0.6
O	56.2	20.7	1.8	14.0
L 1	27.8	56.3	2.4	7.6
L 4	7.1	74.1	3.1	8.8
L 5	17.9	62.6	3.1	9.7

(%)

表-3 セメントの化学組成および鉱物組成（コンクリート）

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Total	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
N	20.9	4.4	2.7	64.8	1.5	2.3	0.32	0.41	0.28	99.4	64.9	11.0	7.1	8.2	3.9
H	20.4	4.3	2.6	65.5	1.5	3.2	0.24	0.33	0.16	99.5	69.8	5.9	7.0	7.9	5.4
M	23.6	3.0	4.2	64.3	1.2	1.9	0.19	0.31	0.28	99.7	50.8	29.5	0.9	12.8	3.2
L	26.0	3.3	3.2	62.3	0.7	2.4	0.28	0.38	0.15	99.8	22.4	57.8	3.3	9.7	4.1

(%)

表-4 コンクリートの配合及びフレッシュコンクリートの性質

セメント の種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量 kg/m ³				HRWRA (g/m ³)	Slump (cm)	Flow (cm)	air (%)	Temp. (°C)
			W	C	S	G					
N	30	37	165	550	606	1092	5500	19.5	37x32	2.3	24.7
H	30	37	165	550	606	1092	5500	17.5	39x36	2.6	24.8
M	30	37	165	550	611	1097	5500	22.5	46x44	2.0	24.6
L	30	37	165	550	611	1097	5500	21.5	33x26	2.3	24.1

間で基長をとり、供試体の質量変化が生じない事を確認しながら、所定の材齢で長さ変化を測定した。長さの測定は、供試体の2側面に貼り付けたコンタクトチップを用いダイヤルゲージ法により行った。同一の条件で供試体を3個作製し、測定結果は平均値で示した。

3. 結果および考察

3. 1 セメントペーストの自己収縮に及ぼす鉱物組成の影響

セメントペーストの自己収縮ひずみはセメントの種類により著しく異なる。自己収縮ひずみは、各鉱物の反応で生じる反応生成物の種類に依存し、各鉱物ごとに異なった大きさで生じるひずみを線形的に重ね合わせたものであると仮定し、式(1)により予測できることが報告されている[8]。

$$\varepsilon_p(t) = a \cdot \alpha_{C_3S}(t) \cdot (C_3S\%) + b \cdot \alpha_{C_2S}(t) \cdot (C_2S\%) + c \cdot \alpha_{C_3A}(t) \cdot (C_3A\%) + d \cdot \alpha_{C_4AF}(t) \cdot (C_4AF\%) \quad (1)$$

ここに、 $\varepsilon_p(t)$ ：材齢 t におけるセメントペーストの自己収縮ひずみ($\times 10^{-6}$)、

t ：材齢(日)、 a, b, c, d ：定数、 $\alpha_{C_3S}(t)$ ：材齢 t における C_3S の反応率(%)、

$(C_3S\%)$ ： C_3S の含有率(%)、 C_2S, C_3A, C_4AF についても同様。

表-1に示した10種類のセメントを用いたセメントペーストの自己収縮ひずみの実測値を用いて最小二乗法により式(1)における係数 a, b, c, d を求めた。なお(1)式の鉱物組成には表-2に示した値を、各鉱物の反応率 α には Brunauer らが示した値[9]を用いた。なお、自己収縮ひずみおよび各鉱物の反応率は材齢24時間(原点) ($C_3S:45\%, C_2S:10\%, C_3A:64\%, C_4AF:29\%$)として計算した。このようにして得られた各係数は次の通りである。

$$a = 0.039, b = -0.061, c = 1.909, d = 0.683 \quad (2)$$

以上のようにして求めた自己収縮ひずみの推定値と実測値の関係を示すと図-1のようになる。両者は概ね一致しており、本方法でセメントペーストの自己収縮ひずみを予測できることを示している。

係数 a, b, c, d を比較すると、係数 c および d が正で特に c が大きくなっている。これに対し、 C_3S および C_2S の係数は絶対値が小さくなっている。このことは、間隙相とくに C_3A の反応が自己収縮の大きさに大きく関わっており、これらの含有率が大きいほど自己収縮ひずみが大きくなる事を示している。

市販セメント(N, M, H, S, W, O)には鉱物質微粉末が5%以内で含まれている。しかし、図-1に示すように、これらの市販セメントは、鉱物質微粉末を含まない研究用セメント(N0)およびビーライト系セメント(L1, L4, L5)と同等の精度で自己収縮ひずみの推定が可能である。従って、市販セメント中に5%以内で含まれる鉱物質微粉末が自己収縮ひずみに及ぼす影響は比較的小さい。

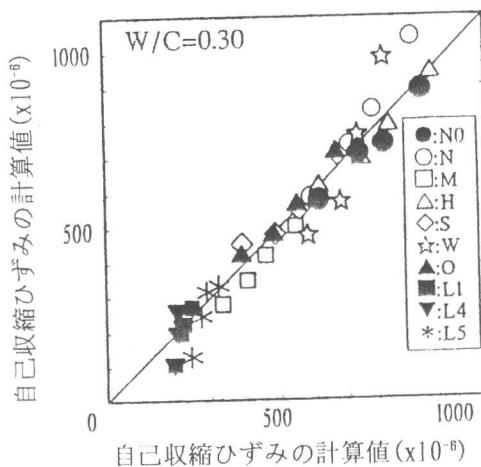


図-1 式(1)による推定値と実測値
(セメントペースト)

と考えられる。

3. 2 セメントペーストの自己収縮ひずみの予測式

セメントペーストの自己収縮ひずみの終局値は式(1)から求める事とした。すなわち、式(1)において $t=\infty$ とし、定数 a, b, c, d として式(2)の値を用いると次式が得られた。

$$\varepsilon_{p\infty} = 2.15 \cdot (C_3S\%) - 5.49 \cdot (C_2S\%) + 68.7 \cdot (C_3A\%) + 48.5 \cdot (C_4AF\%) \quad (3)$$

ここに、 $\varepsilon_{p\infty}$ ：セメントペーストの自己収縮ひずみの終局値($\times 10^{-6}$)

式(1)を、終局値 $\varepsilon_{p\infty}$ を用いたより簡便な式で表すために、コンクリートの断熱温度上昇量や収縮ひずみの予測式[12][13]として用いられている次式を用いた。

$$\varepsilon_p(t) = \varepsilon_{p\infty} \{ 1 - \exp(-At^B) \} \quad (4)$$

ここに、A, B : 定数

式(4)が式(1)を最も良く近似するよう、最小二乗法により定数 A および B を各セメントについて求めると、 $A = 0.23 \sim 0.44$, $B = 0.41 \sim 0.48$ の範囲であった。そこで、簡単のためにそれらの値を平均すると $A = 0.32$, $B = 0.46$ となり、次式が得られる。

$$\varepsilon_p(t) = \varepsilon_{p\infty} \{ 1 - \exp(-0.32t^{0.46}) \} \quad (5)$$

図-2は、以上の方針で求めたセメントペーストの自己収縮ひずみの推定値と実測値の比較を示したものである。図中には、式(3)より求めた終局値も示してある。両者はおおむね一致しており、式(3)および式(5)により水セメント比30%のセメントペーストの自己収縮ひずみの推定が可能といえる。

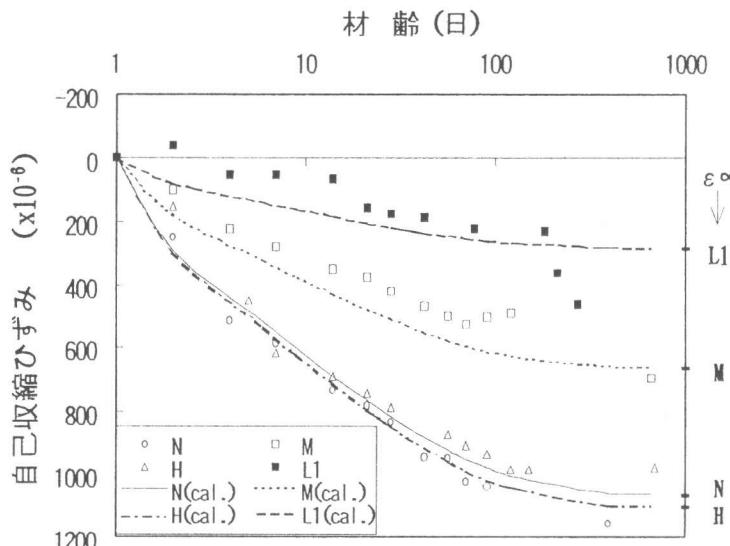


図-2 セメントペーストの自己収縮ひずみ

3. 3 コンクリートの自己収縮ひずみの予測値

図-3は、各種セメントを用いたコンクリートの自己収縮ひずみの実測値を示したものである。セメントペーストの場合と同様に、セメントの種類により自己収縮ひずみがかなり異なる値となっている。

コンクリートの自己収縮は、骨材の混入量の増加とともにセメントペーストに比べて減少する。コンクリートの自己収縮ひずみは、コンクリートを骨材とセメントペーストの二相材料と仮定し、既往の複合則を用いて予測できる事が報告されている[10]。

ここで、Hobbsのモデル（式(6)）[11]および推定値の上限値を与える直列モデル（式(7)）を用いるこ

ととする。

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_p(t) \cdot (1 - V_a)(K_a/K_p + 1) / \{1 + K_a/K_p + V_a(K_a/K_p - 1)\} \quad (6)$$

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_p(t) \cdot (1 - V_a) \quad (7)$$

ここに、

$\varepsilon_p(t)$: コンクリートの自己収縮ひずみ($\times 10^{-6}$)

V_a : コンクリートの体積に占める骨材の体積比

K_a : 骨材の体積弾性係数、

K_p : セメントペーストの体積弾性係数

コンクリートと同一水セメント比のセメントペーストの自己収縮ひずみ($\varepsilon_p(t)$)を式(3)および式(5)により求め、複合則(式(6)または式(7))を用いる事によりコンクリートの自己収縮ひずみ($\varepsilon_c(t)$)を算出した。図-4および図-5は以上的方法で求めたコンクリートの自己収縮ひずみの推定値と実測値の関係を示したものである。なお、 K_a および K_p の値は自己収縮ひずみの予測値に与える影響が少ない事が報告されているので[10]、文献[10]で用いられた値を使用した($K_a=4.45 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$, $K_p=2.12 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$ (材齢1日から28日までの平均値))。また、図中には、既往の報告のデータ[5],[10]も合わせて示してある。

複合則としてHobbs式を用いた場合は、図-4に示すように、自己収縮ひずみの予測値と実測値がおおむね一致している。一方、直列モデルにおいては骨材の拘束効果が考慮されていないため、図-5に示すように自己収縮ひずみが過大評価されている。

以上のように、セメントの鉱物組成および骨材含有量を基にコンクリートの自己収縮ひずみの経時変化を推定できるものと考えられる。

今後、データを蓄積するとともに、水セメント比、骨材の種類および供試体寸法の影響

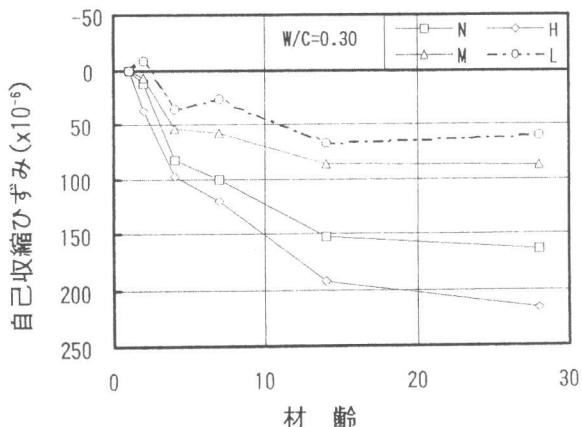


図-3 コンクリートの自己収縮ひずみ

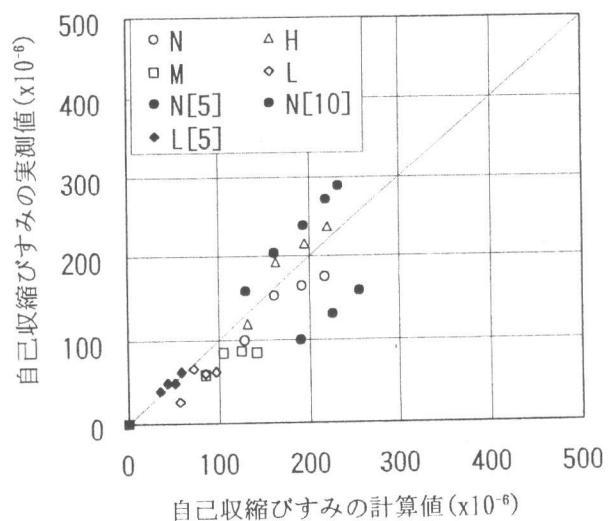


図-4 式(6)による推定値と実測値の比較

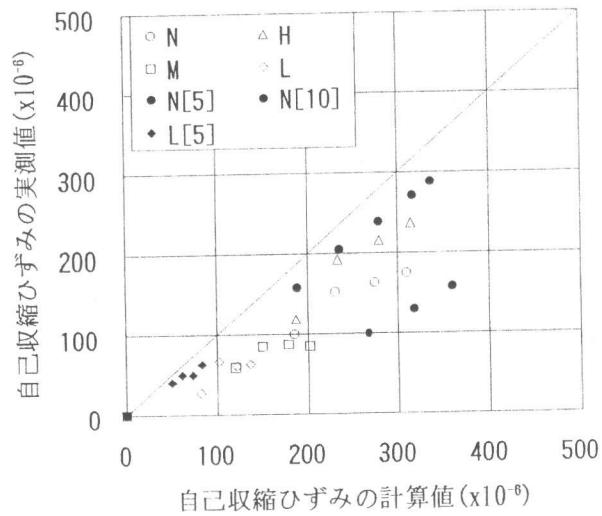


図-5 式(7)による推定値と実測値の比較

等についても検討が必要と考えられる。

4. 結論

各種セメントを用いたセメントペーストおよびコンクリートの自己収縮ひずみの測定結果を基に検討した結果、以下のような結論が得られた。

- (1) コンクリートの自己収縮ひずみは、セメントペーストの場合と同様に、セメント中の間隙相とくに C₃A の含有量が大きいほど大きくなる傾向がある。
- (2) 水セメント比 30% のセメントペーストの自己収縮ひずみは式(3)および式(5)により推定することができる。
- (3) 水セメント比 30% のコンクリートの自己収縮ひずみは、セメントの鉱物組成および骨材含有量を基に、式(3)、式(5)および式(6)により推定する事ができる。

謝辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金および斎藤記念プレストレスト・コンクリート技術研究奨励基金の補助を受けて行なわれたものである。記して感謝の意を表する。

参考文献

- [1] Holland T.C. et al: Use of silica-fume concrete to repair abrasion-erosion damage in the Kinzua Dam stilling basin, 2th CANMET/ACI Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP-91, 841-863, 1986
- [2] Paillere A.M. et al.: Effect of fiber addition on the autogenous shrinkage of silica fume concrete, ACI Material Journal, Vol.86, No.2, 139-144, 1989
- [3] Schrage I. et al.: An approach to high-performance concrete in Germany, 4th CANMET/ACI Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary Papers, pp.493-511, 1992
- [4] 宮澤伸吾・田澤栄一・佐藤 剛・佐藤克俊: 鉄筋拘束による超高強度コンクリートの自己収縮応力, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, No. 1, pp. 57-62, 1993. 6
- [5] E.Tazawa, Y.Matsuoka, S.Miyazawa and S.Okamoto: Effect of Autogenous Shrinkage on Self Stress in Hardening Concrete, RILEM Int. Symp. on Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, München, 1994
- [6] 田澤栄一・三浦智哉・宮澤伸吾: コンクリートのプラスチックひび割れに及ぼす自己収縮の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 49, pp. 632-637, 1995. 12
- [7] 田澤栄一・宮澤伸吾・佐藤 剛: 自己収縮に及ぼすセメントの化学組成の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 47, pp. 528-533, 1993. 12
- [8] 田澤栄一・宮澤伸吾・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. 12
- [9] Brunauer S. and COPELAND L. E.: The chemistry of concrete, Scientific American, 1964
- [10] 田澤栄一・宮澤伸吾・佐藤 剛・小西謙二郎: コンクリートの自己収縮, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, pp. 561-566, 1992. 5
- [11] Hobbs D.W.: Influence of aggregate restraint on the shrinkage of concrete, Journal of ACI, Vol.71, No.9, 445-450, 1974
- [12] 鈴木康範: コンクリート中のセメントの水和発熱過程と定量化に関する研究, 学位論文
- [13] 土木学会: コンクリート標準示方書(設計編), 1996