

# 論文 硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮

平尾 宙\*1, 内川 浩\*2, 羽原 俊祐\*3

要旨：自己収縮のメカニズムを解明する基礎的データを得るために、普通及びB種高炉セメントを使用し、水セメント比0.25及び0.5に調製したセメントペーストを密封養生し、連続的に硬化体の湿度変化と収縮ひずみを測定して、自己収縮とセメントの水和反応、硬化体の組織変化との対応について検討した。自己収縮は相対湿度80%までの範囲での自己乾燥に起因しており、主に材齢8時間から4日の間で生じる。湿度低下を示さないW/C=0.5のセメントペーストでは自己収縮は生じない。普通セメントに比べ、C-S-Hの生成が多いB種高炉セメントペーストでは、空隙中の自由水が枯渇することにより、硬化体中の湿度が低下し、大きな自己収縮が生じる。

キーワード：自己収縮, 硬化収縮, 湿度変化, 微細構造, ゲル空隙, 高炉セメント

## 1. はじめに

近年、工期短縮及び施工の省力化の観点から建設工事に高強度・高流動コンクリートが多用されている。高強度・高流動コンクリートは通常のコンクリートに比べ、材齢初期において、硬化にともなう自己収縮が大きく[1, 2], 特に、低水セメント比で、混合材としてスラグを使用した場合に大きい[1]。自己収縮については古くより指摘されているが[3], その機構に関する研究は極めて少ない。本報告では、自己収縮の機構を解明する基礎的データを得るために、普通及びB種高炉セメントを使用し、水セメント比(W/C)を変えて調製したセメントペーストを密封養生し、硬化体の湿度変化と収縮ひずみを連続測定することにより、両者の間の関係を追跡し、併せて自己収縮とセメントの水和反応、硬化体の組織変化との関係について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料及びセメントペーストの作成

使用したセメントは普通ポルトランドセメント(OPC)及びB種高炉セメント(BB)であり、その組成及び比表面積を表-1に示す。上記セメントをW/C=0.25及び0.5で練り混ぜ、セメントペーストを調製した。W/C=0.25の場合にはセメント量の2%のβ-ナフタレン系高性能減水剤を添加した。

### 2. 2 ひずみの測定

ひずみの測定には歪みゲージを用いた。20℃の恒温の下で、シリコンシーラントで防水被覆した長さ60mmの薄型のひずみゲージを、沈下の影響を低減する為に500mlの密閉樹脂容器の中央に

表-1 使用したセメントの化学成分と比表面積

セメント	記号	化学成分 (%)								比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
普通	OPC	21.6	5.3	3.3	64.9	1.1	2.3	0.45	0.35	3,310
B種高炉	BB	25.9	8.6	1.8	55.9	4.1	2.2	0.27	0.36	3,710

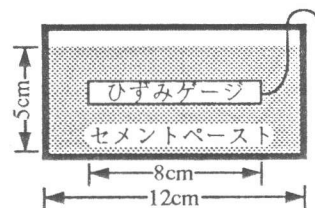


図-1 セメントペーストのひずみ測定方法

\*1 秩父小野田(株) 中央研究所 内川研究室 (正会員)  
 \*2 秩父小野田(株) 常任顧問, 長岡技術科学大学客員教授, 工博 (正会員)  
 \*3 秩父小野田(株) 中央研究所 内川研究室 主任研究員, 工博 (正会員)

図-1に示すように水平にセットし、これに練り混ぜ直後の前述のセメントペーストを注入した。ひずみの測定は、セメントペースト注入直後より連続的に実施した。

### 2. 3 湿度の測定

皿状の容器に厚さ2cmのセメントペーストを注入、密閉し、20°Cで12時間養生後、脱型した。この硬化セメントペーストをハンマーで約2cm立方の小片に破碎し、図-2に示す樹脂製の容器に充填、密封した。湿度センサーによる硬化体中の湿度の測定は、凍結融解抵抗性の研究で既に試みられている[4]が、本研究では、試料片の中央部に結露を防止した新型のリフレッシュ機構付湿度計をセットすることにより、樹脂製容器内部の湿度変化を連続的に測定した。また、容器内部の湿度を均一にする為、内部の気体を循環し、硬化体から発生するガスは循環気体を活性炭層を通過させることにより除去した。

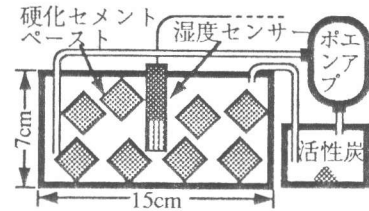


図-2 セメントペースト中の湿度の測定方法

湿度センサーによる硬化体中の湿度の測定は、凍結融解抵抗性の研究で既に試みられている[4]が、本研究では、試料片の中央部に結露を防止した新型のリフレッシュ機構付湿度計をセットすることにより、樹脂製容器内部の湿度変化を連続的に測定した。また、容器内部の湿度を均一にする為、内部の気体を循環し、硬化体から発生するガスは循環気体を活性炭層を通過させることにより除去した。

### 2. 4 セメントの水和反応及び硬化セメントペーストの解析

W/C=0.25及び0.5のセメントペーストを20°Cで8時間及び4日間養生した後、ダイヤモンドカッターで約5mm角に切断後、アセトンに浸漬して水和を停止し、その後D-乾燥又は相対湿度11%乾燥し、測定試料とした。試料の材齢は収縮ひずみ測定結果を参照して決定した。結合水量の測定は強熱減量法により、比表面積の測定はBET法により行った。水和生成物の同定、生成量の定量には粉末X線回折装置(XRD)、示差走査熱量計(DSC)、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。硬化体の組織の微細構造の観察は二次電子像及び背面反射電子像により、その空隙構造の測定には水銀圧入法を用いた。また注水直後からのセメントの水和反応は伝導式微少熱量計により追跡した。

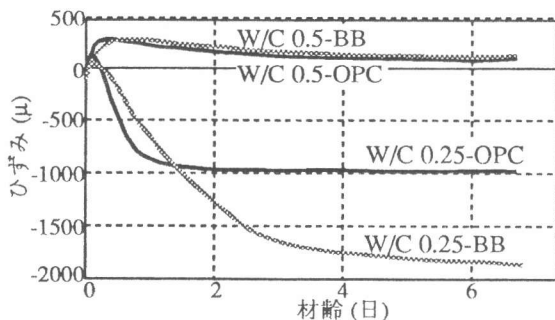
## 3. 実験結果

### 3. 1 自己収縮

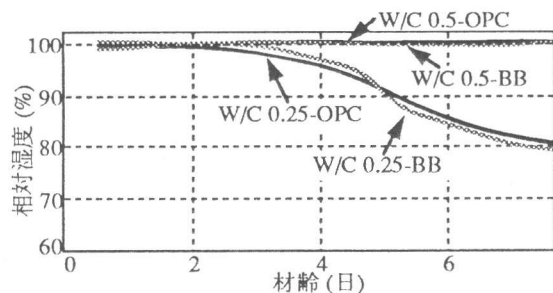
セメントペーストの自己収縮の測定結果を図-3に示す。W/C=0.5の場合は、OPC及びBBともに練り混ぜ直後より膨張し、膨張ひずみは材齢7日では200 $\mu$ 程度であった。一方、W/C=0.25の場合、練り混ぜ後約3時間までは緩やかに膨張し、その後収縮に転じ、材齢6時間でひずみは0となり、その後は急激に収縮するが、OPCの場合材齢2日で、BBの場合材齢6日で自己収縮は、ほぼ一定となる。収縮量はOPCが970 $\mu$ 、BBがOPCの約1.8倍の1,810 $\mu$ であった。両者とも材齢8時間から4日の間で、大きな自己収縮を示す。

### 3. 2 硬化セメントペーストの湿度変化

硬化セメントペーストの湿度変化の測定結果を図-4に示す。W/C=0.5ではOPC及びBB共に材齢8日迄は顕著な湿度の低下は認められない。一方、W/C=0.25では、OPC及びBBはほぼ同じ傾向を



OPC: 普通ポルトランドセメント, BB: B種高炉セメント  
図-3 セメントペーストの収縮ひずみの経時変化



OPC: 普通ポルトランドセメント, BB: B種高炉セメント  
図-4 セメントペースト中の湿度の経時変化

示し、湿度は2日後より低下しはじめ、材齢7日で相対湿度は80%に低下する。湿度低下の開始時期はOPCのほうが早い、低下する速度はBBの方がやや速く、先行研究の結果[5]と一致する。硬化セメントペーストの自己収縮と湿度の低下とはよく対応するが時間的なずれがあり、収縮が先行し、それに追従して湿度変化が現れる。

水セメント比が低い場合に、湿度の低下が起こる現象を解明するために、後述する結合水量測定値からセメントの水和率を算出し、硬化セメントペースト中の自由水量を求めた。W/C=0.25, 0.5のOPCペーストの練り混ぜ直後、材齢8時間及び4日に於ける未水和セメント、水及び水和物の体積率を試算した結果を図-5に示す。図中の水の体積率には、内訳として相対湿度100%からD-乾燥の間で蒸発する水和物中の結合水の体積も併記した。C-S-H(常温水和組成物  $1.7CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ )などの水和物においては、それが存在する環境の相対湿度により結合水量(nの値)は変化する[6]。相対湿度100%ではn=4であるが、D-乾燥ではn=1.3~1.5に減少する。図-7のデータを参照してC-S-Hと共存する水和物の種類、量を考慮に入れ、相対湿度100%からD-乾燥の間におけるこれら水和物の結合水量の変化[6]を参考にして硬化セメントペースト中の水量を試算すると、D-乾燥時の結合量を1%とすると、D-乾燥から相対湿度100%で2%となる。硬化セメントペースト中の水の量はW/C=0.5では、材齢4日において水の体積率は42%であり、相対湿度100%では自由水の体積率は23%であるが、W/C=0.25ではD-乾燥の場合水の体積率は21%と計算され、相対湿度100%における結合水量は23%程度であるので、自由水は2%程度不足する計算になる。すなわちW/Cの低下により硬化セメントペースト中の自由水の量は減少する。W/C=0.25のOPCペーストにおいて結合水量が材齢4日以降ほとんど増加しないことは、反応すべき自由水が殆ど存在しない為と考えられ、このことが自己乾燥による収縮を促進しているものと思われる。

### 3.3 セメントの水和反応及び硬化セメントペーストの微細構造

自己収縮の機構解明の為の基礎データを得る事を目的として、セメントペーストのひずみ変化とセメントの水和反応及び硬化セメントペーストの微細構造との関係を追跡した。

#### (1) セメントの水和反応

注水直後より材齢7日までのセメントの水和発熱速度を図-6に示す。空隙質の水和による第1ピークはOPCでは、W/Cが高い方が早く高いが、10分以降では発熱速度はW/C=0.25の方が大きくなる。エーライトの水和による第2ピークは、ピークの大きさ並びにピークの立ち上がり開始時間、ピークの位置共にW/C=0.5の方が大きく、早く、短時間側に現れる。BBの場合もOPCと同様であるが、ピークの大きさはスラグを50%含むため小さくなり、第2ピークはポゾラン反応

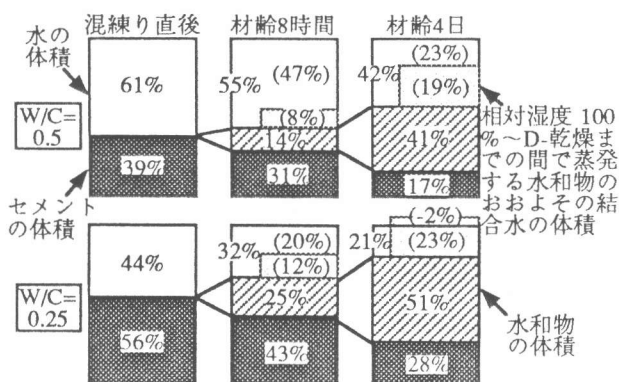
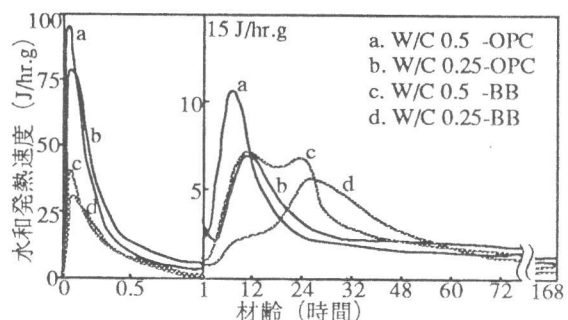


図-5 W/Cの異なる普通ポルトランドセメントペーストに於ける練り混ぜ直後、材齢8時間及び4日の水、未水和セメント及び水和物の体積率(水量はD-乾燥時の結合水量換算)

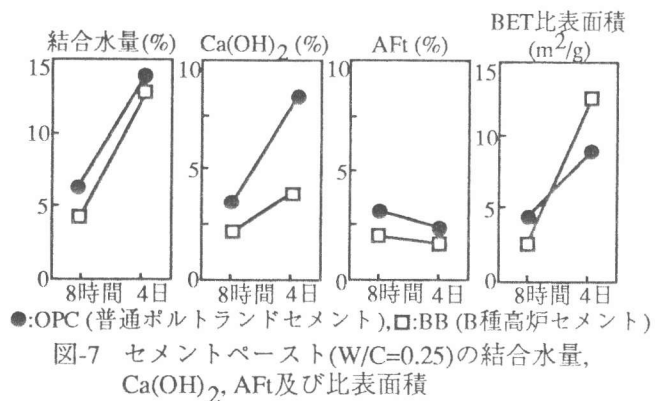


OPC:普通ポルトランドセメント, BB:B種高炉セメント  
図-6 普通ポルトランドセメントおよびB種高炉セメントペーストの水和発熱速度

の進行によりブロードになる。材齢4日迄の積算熱量はOPC の場合にはほぼ等しい。

材齢8時間及び4日のW/C=0.25の硬化セメントペースト中のセメント水和物は、粉末X回折結果によれば、OPC、BB共にC-S-H、AFt及びCa(OH)<sub>2</sub>であり、W/C=0.5では材齢4日でこれらの他にAFm が認められた。間隙質の水和により生成したエトリンガイト(AFt)のモノサルフェート水和物(AFm)への転化の程度は、水セメント比が大きい方が顕著であり、この結果は前報の結果と一致する[7]。自己収縮が大きいW/C=0.25の硬化セメントペーストの結合水量、Ca(OH)<sub>2</sub>量、AFt量、C-S-H量及びBET比表面積を図-7に示す。材齢8時間から4日に至る間での結合水量の増加量はOPCで7.4%、BBで8.2%であり、後者の増加量が多い。AFtの生成量は材齢8時間から4日の間でOPC及びBBともに減少するが、Ca(OH)<sub>2</sub>はOPCでは5.5%増加しているに対し、BBでは1.6%であった。BB中のポルトランドセメント量(50%)から算出したCa(OH)<sub>2</sub>量は、2.8%であることから、この差1.2%はスラグとのポゾラン反応により消費されたものと考えられる。BET法によるセメントペーストの比表面積測定値は

OPCでは材齢8時間で4.2m<sup>2</sup>/g、4日で8.7m<sup>2</sup>/gであり、この間の増加幅は4.5m<sup>2</sup>/gであった。一方、BBでは2.6m<sup>2</sup>/g及び12.6m<sup>2</sup>/gであり、材齢8時間から4日に至る間での増加幅は10.0m<sup>2</sup>/gであった。このことは自己収縮を示す時間帯に於いて、C-S-Hが活発に生成している事を示し、その生成量はBBの方がOPCより大幅に多い事を示す。



### (2) 硬化セメントペーストの組織と構造

OPC及びBBをW/C=0.25で水和させた硬化セメントペーストの二次電子像及び背面反射電子像を図-8に示す。材齢8時間では、セメント粒子表面に生成するC-S-H量は、OPCの方がBBより多い。材齢4日では、C-S-Hの生成が進み、OPCではC-S-Hのほかに大型Ca(OH)<sub>2</sub>結晶も認められるが、BBではCa(OH)<sub>2</sub>の生成は少なく、小型のC-S-H結晶が圧倒的に多い。二次電子像によるこの観察結果は前述の比表面積測定結果及び水和物の定量結果と一致する。背面反射電子像からは、材齢8時間に於いて、多くの未水和セメント粒子の間に黒く見える自由水で充たされている空間が広く存在するが、材齢4日ではこの自由水空間はC-S-Hを主体とする水和物により埋められ大幅に減少する。材齢4日に於ける自由水空間はOPCの方がむしろBBより広い。

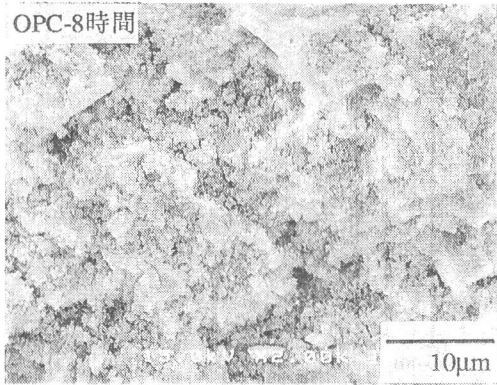
W/C=0.25の硬化セメントペーストの空隙径分布を図-9に示す。何れの場合も材齢の経過に従い、全空隙量及び大径の毛細管空隙量は減少し、小径の毛細管空隙量及び3-6nmのC-S-Hの層間距離に相当するゲル空隙量は増加する。材齢8時間では、OPC及びBBともにゲル空隙量は少ないが、全空隙量はBBの方がOPCに比べ多く、最大毛細管空隙径は前者では2μm、後者では200nmである。100nm以上の粗大な毛細管空隙量は後者に圧倒的に多く、OPCではC-S-Hの生成量が少ないことを物語る。材齢4日では全空隙量が減少し、ゲル空隙及び20nm以下の毛細管空隙が大幅に増加し、最大毛細管空隙径は100nm程度に減少する。BBでは殆どの空隙径は3-30nmの範囲にあり、ゲル空隙量はOPCの約2倍であり、C-S-Hの生成が顕著に進行したことを示す。

### 3. 4 自己収縮に及ぼす硬化体の構造変化

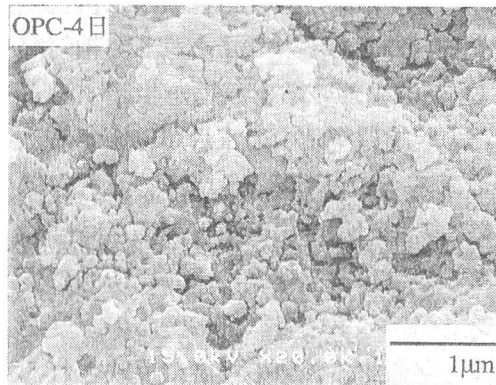
水和物の体積は水と未水和セメントの体積より小さいから、水和により空隙を生ずる。密封状態で相対湿度が低下しないW/C=0.5のセメントペーストでは、収縮しないが、相対湿度が低下す

二次電子像

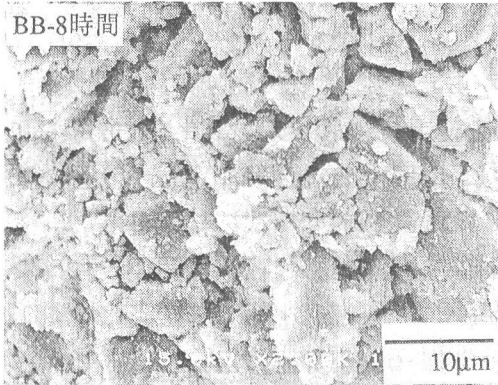
OPC-8時間



OPC-4日



BB-8時間

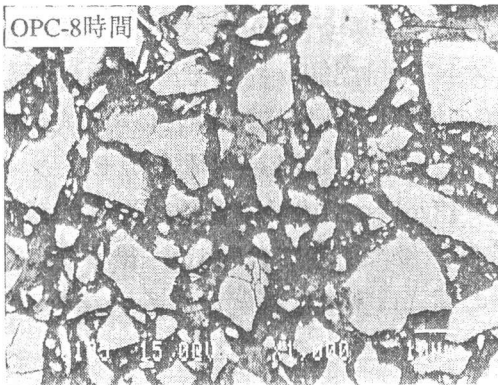


BB-4日

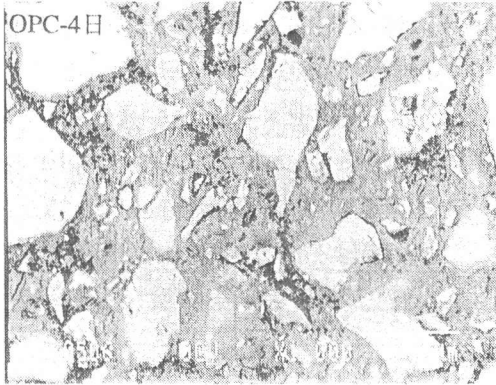


背面反射電子像

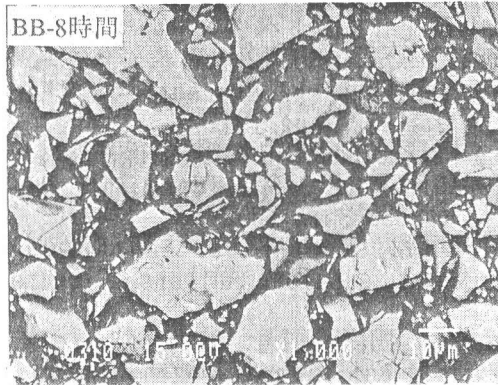
OPC-8時間



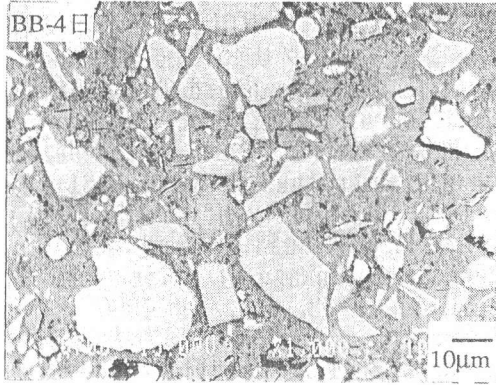
OPC-4日



BB-8時間



BB-4日



OPC: 普通ポルトランドセメント, BB: B種高炉セメント

図-8 硬化普通ポルトランドセメントおよびB種高炉セメントセメントペーストの二次電子像と背面反射電子像 (W/C=0.25, 20°C)

るW/C=0.25のセメントペーストにおいては収縮するという本実験結果から、自己収縮は自己乾燥に起因するものであると考えられる。相対湿度が低下し、80%に達すると収縮が生起することから、この収縮は空隙中の水分が乾燥する毛細管張力によるものと考えられる[8,9]。収縮ひずみの発生と相対湿度の低下との間に時間的なずれがあるのは、自己乾燥により局所的に生じるセメントペースト中の微細な空隙の湿度変化が硬化体と平衡する外気の湿度に反映されるまで、時間を要するためであると考えられる。

#### 4. 結論

普通ポルトランドセメント及びB種高炉セメントを使用し、水セメント比を0.25及び0.5に調整したペーストを密封養生し、硬化体の収縮ひずみと湿度変化とを連続測定し、自己収縮とセメントの水和反応、硬化体の微細構造の変化との対応について検討し、次の結果を得た。

(1) 硬化セメントペーストの自己収縮は硬化体中の相対湿度の低下と密接に関連し、セメントの水和反応の進行に伴う空隙中の自由水の消費、硬化セメントペースト組織の密実化により進行する自由水の移動の障害、の結果生起する自己乾燥に起因する。空隙中の自由水は水セメント比が小さい方が少なく、C-S-H生成量の増加に応じて減少する。自己収縮の発生と硬化セメントペースト中の相対湿度の低下との間には時間的なずれがある。

(2) 自己収縮は材齢8時間から材齢4日の間で顕著に認められた。普通セメントペーストの自己収縮は1,000 $\mu$ 程度であり、B種高炉セメントペーストでは1,800 $\mu$ 程度であった。材齢8時間から4日に至る間の硬化セメントペーストの比表面積の増分は自己収縮が顕著に現れたW/C=0.25の場合、普通ポルトランドセメントでは4.5m<sup>2</sup>/gであるのに対し、B種高炉セメントでは10.0m<sup>2</sup>/g、全空隙量の減少は前者では17vol%、後者で13vol%、最大毛細管径は前者では200nmから100nmに、後者では2 $\mu$ mから80nmに低下し、ゲル空隙量は前者では6vol%、後者では12vol%増加した。C-S-H生成量(ゲル空隙量)と自己収縮との間には密接な相関がある。

#### 参考文献

- [1] コンクリート工学：超流動コンクリート委員会報告(II)，1994.6
- [2] 田澤榮一，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変化，セメント・コンクリート論文集，No.45，pp.122-127，1991.12
- [3] Powers, T. C. and Brownyard, T. L. : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Proc. ACI, Vol. 43, pp.971-992, Aug. 1947
- [4] Hooton, R. D., Sato, J. A. and Mukherjee, P. K. : A New Method for Assessing Frost Damage in Non-air Entrained Hydraulic Structure, ACI SP-131, G. M. Idorn International Symposium - Durability of Concrete -, Vol.1, pp. 338-357, 1992
- [5] Paillere, A. M., Buil, M. and Serrano, J. J. : Effecr of Fiber Addition on the Autogeneous Shrinkage of Silica Fume Concrete, Discussion, Authors' Closure, ACI Material, pp. 81-83, Jan./Feb. 1990
- [6] 内川 浩：コンクリートの試験方法(下) 笠井芳夫，池田尚治編著，技術書院，p.12, 1993
- [7] Uchikawa, H. : Characterization and Material Design of High-Strength Concrete with Superior Workability, Am. Ceram. Soc. Ceramic Transactions 40, pp.143-186, 1994
- [8] Uchikawa, H., Hanehara, S. and Sawaki, D. : Structure Change of Hardened Mortar by Drying, 3rd NCB International Seminar(New Dehli-India), Vol. 4, pp. VIII-1-12, Jan. 1991
- [9] Young, J. F., Berger, R. L. and Bentur, A. : Shrinkage of Tricalcium Silicate Pastes - Superposition of Several Mechanisms, II Cemento, Vol. 75, pp. 391-398, Jul./Sep. 1978

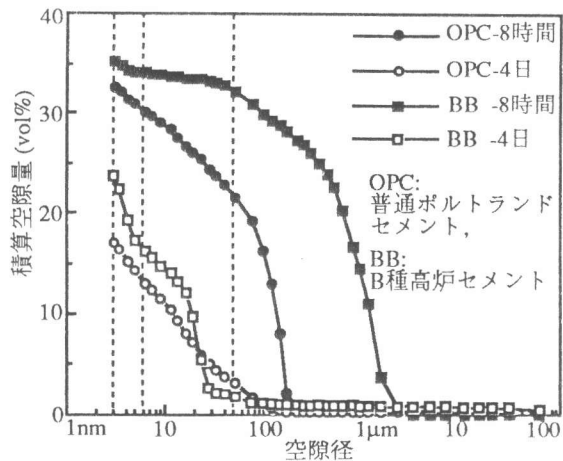


図-9 硬化普通ポルトランドセメントおよびB種高炉セメントペースト(W/C=0.25, 20°C)の空隙径分布