

## 論文 各種ポルトランドセメントの水和収縮に及ぼす温度の影響

笠井 哲郎\*<sup>1</sup>

要旨：J C I 自己収縮研究委員会で提案された水和収縮の試験方法を用い、6種類のセメントを使用した各セメントペーストについて、養生温度を5～60℃と変化させた場合の水和収縮率を測定し、セメントの種類および養生温度が水和収縮率に及ぼす影響について検討した。各種セメントを用いたセメントペーストの水和収縮率は、セメントの鉱物組成の影響を受け、水和の極初期においてはC<sub>3</sub>Aが、水和時間10時間以降においてはC<sub>3</sub>Sの影響が大きくなった。また、この影響は養生温度が高い場合ほどより早い時期に顕著に現れた。

キーワード：セメントペースト，水和収縮，養生温度，鉱物組成，ポルトランドセメント

## 1. まえがき

セメントペーストの水和収縮は、セメントの水和過程において、セメントと水の反応生成物の体積が反応前の体積の和に比べて減少する現象であり、ときに化学収縮 (chemical shrinkage) または硬化収縮 (shrinkage due to chemical reaction) とも呼ばれている[1][2]。J C I 自己収縮研究委員会では、この収縮を「水和収縮 (chemical shrinkage)」と呼び、「未水和のセメントと水が反応するとき、生成する水和物の体積が前二者の体積の和より小さくなる現象を水和収縮という。」と定義した[3][4]。この水和収縮は、セメント硬化体の自己乾燥 (self desiccation) および自己収縮 (autogenous shrinkage) の発生原因と考えられており[5]、これらの現象を検討するためにも重要な現象である。また、水和収縮は、セメントと水との化学反応によって生じる現象であるから、セメントの鉱物組成や養生温度の影響を強く受けるものと考えられる。そこで、本研究では、上記研究委員会で提案された水和収縮の測定方法を用いて、鉱物組成の異なる6種類のセメントを使用した各セメントペーストに対し、養生温度を5、20、40、60℃とした場合について水和収縮率を測定し、各種セメントの水和収縮に及ぼす養生温度の影響について検討した。

## 2. 実験概要

セメントペーストの水和収縮率の測定は、J C I 自己収縮研究委員会[4]の「水和収縮試験方法(案)」に準拠して行った。

## 2.1 使用セメントおよびセメントペーストの製造

セメントは、表-1に示す6種類を使用した。なお、表の鉱物組成はセメントの化学成分からBogue式を用いて求めたものである。セメントペーストの水セメント比は、すべて50%とした。

セメントペーストの製造は、20±3℃の室内において、10ℓのホバート型モルタルミキサーを用いて3分間練混ぜて行った。なお、上記の使用材料およびミキサー等は、20±3℃の室内に24時間放置し、恒温としたものである。本条件において、練混ぜ後のセメントペーストの温度はすべて21±1℃の範囲となった。

\*1 東海大学助教授 工学部土木工学科、工博(正会員)

表-1 使用セメントの化学成分および鉱物組成

種類	記号	比重	Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	化学成分 (%)							鉱物組成 (%)				
				ig. loss	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{CaSO}_4$
普通	N	3.15	3380	1.8	21.2	5.1	3.0	64.9	1.6	2.0	58.8	16.5	8.4	9.1	3.40
早強	H	3.12	4550	0.9	20.3	5.2	2.6	65.1	1.5	2.8	64.0	10.0	9.4	7.9	4.76
中庸熱	M	3.22	3350	0.6	23.2	4.0	3.9	63.4	1.6	1.9	43.8	33.5	4.0	11.9	3.23
耐硫酸塩	S	3.20	3380	0.8	22.1	3.2	4.6	65.1	1.0	2.1	62.9	16.0	0.7	14.0	3.57
白色	W	3.03	3700	2.9	21.6	4.5	0.2	66.1	0.6	2.5	67.2	11.2	11.6	0.6	4.25
高ビークライト	B	3.22	3690	0.5	28.8	2.0	2.1	62.0	-	0.7	14.9	71.3	2.0	6.2	1.19

## 2.2 水和収縮率量の測定方法

水和収縮率の測定は、図-1に示す手順により行った。ガラス製サンプル瓶（内径29mm）にセメントペーストを60～63mmの高さ（ペースト容積：40～42cc）まで、空気泡を抜くためにサンプル瓶を振動させながら投入し、メスピペットを取り付けたゴム栓で上面を閉じ、測定可能な範囲まで水酸化カルシウム飽和溶液を加え、メスピペット上面およびゴム栓取り付け部をテフロンラップおよび防水性の接着剤で密閉し測定用供試体とした。養生温度を20℃とする場合は、この供試体を20±3℃の室内にそのまま静置し、測定を開始した。養生温度を5℃、40℃、60℃とする場合は、各温度に設定した恒温水槽に供試体のサンプル瓶の部分のみが没する高さで静置し、測定を開始した。測定は各測定時間ごと添加水の変化量をメスピペットの目盛りから読みとり行った。水和収縮率（ $S_{hn}$  (%)）は、式（1）に示すように、サンプル瓶に投入したセメントペーストの容積（ $V_P$  (cc)）に対する添加水の変化量（ $H_w$  (cc)）の比として求めた。測定期間は28日とした。

$$S_{hn} = H_w / V_P \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

なお、養生温度が20℃以外の場合、20℃の条件下で作成した供試体を5℃、40℃、60℃の温度で養生するため、供試体がそれぞれの温度条件で恒温になるまでの測定初期において添加水の変化量の測定値には、セメントペースト、添加水および測定器具等の熱変形分が含まれて

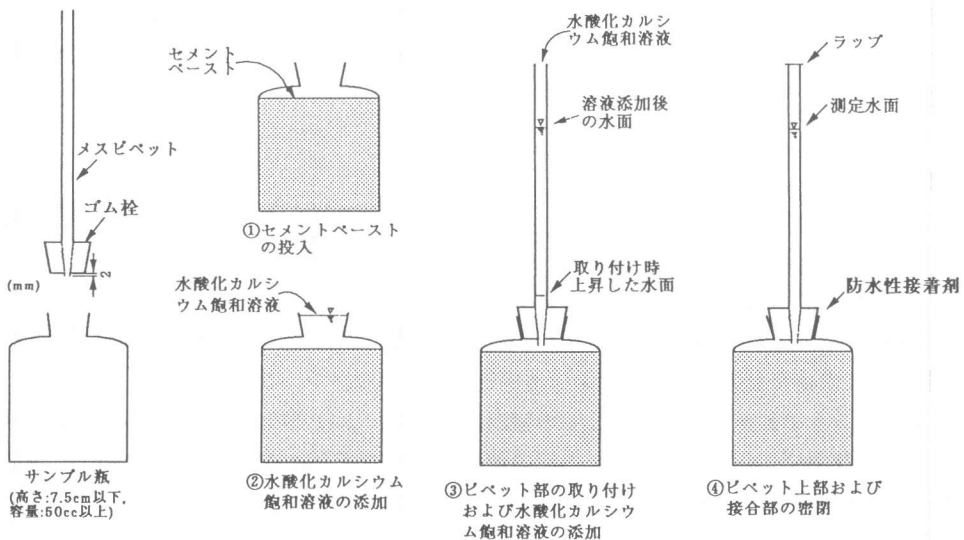


図-1 水和収縮量の測定手順

いる。そこでこの熱変形分を補正するために、高炉スラグ微粉末（ブレン値：3390cm<sup>2</sup>/g）と蒸留水で、水-高炉スラグ微粉末比50%のスラグペーストを製造し、添加水を蒸留水としてセメントペーストの場合と同一の条件でスラグペーストを投入した温度補正用のダミー供試体を作成する。この20℃の条件下で作成したダミー供試体を各養生温度とし、供試体が恒温となりピペットの水面が一定になるまでの間（30分～1時間）のピペット部の水面の変化量を測定する。なお、20℃恒温下でのダミー供試体の収縮率は、材齢3時間で0%、材齢3日でも0.014%程度であるため、温度補正を必要とする測定の極初期（1時間）における水-高炉スラグ微粉末ペーストの反応に伴う収縮量は無視できるものと考え、ダミー供試体の水面の変化量は、各養生温度に対し恒温になるまでの供試体の熱変形のみによるものであるとした。これより、養生温度5℃、40℃および60℃におけるセメントペーストの水和収縮率は、セメントペーストの水和収縮率試験における添加水の変化量からこのダミー供試体の水面の変化量を差し引いた値を式（1）におけるH<sub>w</sub>として算出した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 セメントペーストの水和収縮率

図-2～5は、それぞれ養生温度を5℃、20℃、40℃、60℃とした場合の各種セメントを用いたセメントペーストの水和収縮率の測定結果を示したものである。なお、5℃、40℃および60℃の水和収縮率の値は、2.2に示した方法により温度補正した値である。各図より、セメントの種類により、セメントペーストの水和収縮は大幅に異なり、どの養生温度および水和

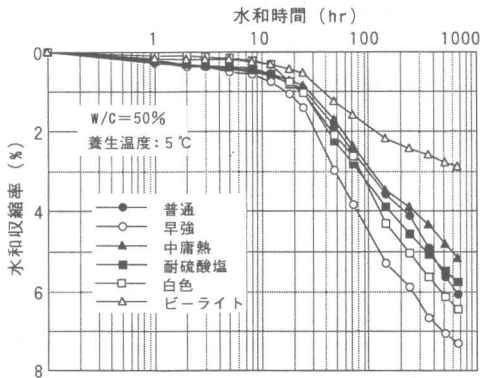


図-2 水和収縮率と水和時間の関係(5℃)

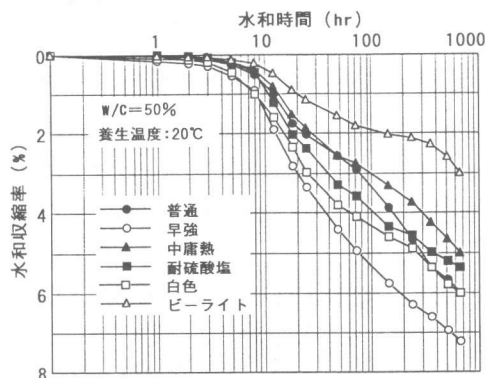


図-3 水和収縮率と水和時間の関係(20℃)

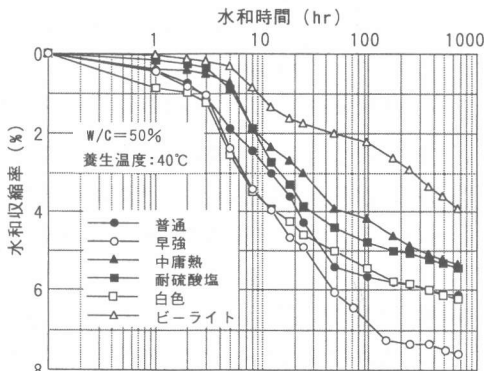


図-4 水和収縮率と水和時間の関係(40℃)

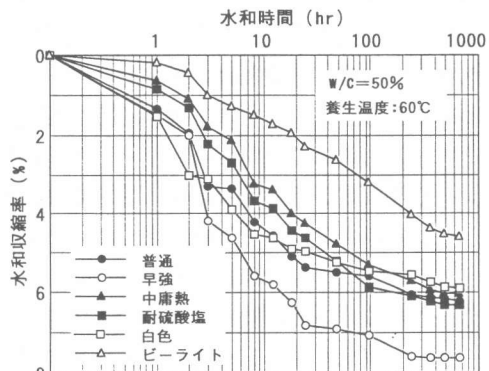


図-5 水和収縮率と水和時間の関係(60℃)

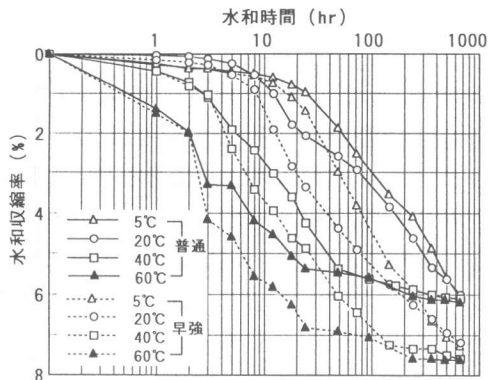


図-6 水和収縮率に及ぼす養生温度の影響

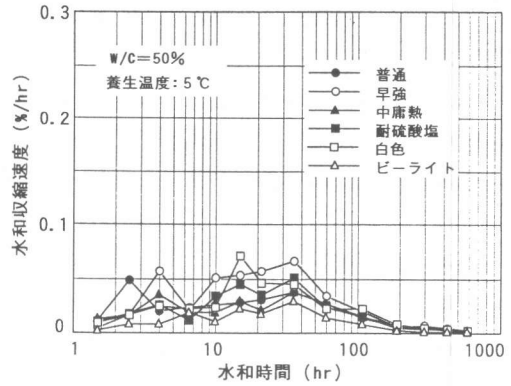


図-7 水和収縮率速度と水和時間の関係(5°C)

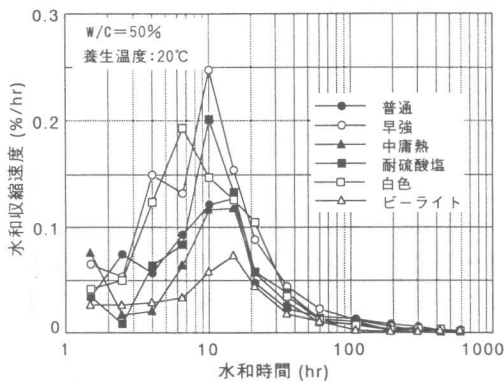


図-8 水和収縮率速度と水和時間の関係(20°C)

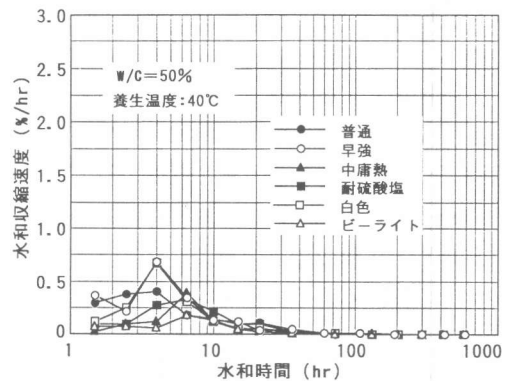


図-9 水和収縮率速度と水和時間の関係(40°C)

時間においても高ビーライトセメントの場合が最も小さく、以下中庸熱セメント、普通セメント、早強セメントの順に水和収縮率が大きくなっている。また、セメントの種類による水和収縮率の差は、水和時間が長くなるほど大きくなり、養生温度が高い場合ほどより早い時期にこの差が大きく現れている。図-6は図-2~5の結果の内、普通および早強セメントの水和収縮率について、全ての養生温度の結果を同時に示したものである。普通および早強セメントとも水和時間28日においては、養生温度の相違による水和収縮率の差は小さいが、水和の初期においては、養生温度の相違による水和収縮率の差が大きく現れている。すなわち、養生温度が高い場合ほど水和初期における水和収縮率の増加が大きく、長期におけるそれは小さくなっていることがわかる。また、その他のセメントについても、養生温度の影響は同様に現れた。

### 3.2 水和収縮速度に及ぼすセメントの種類および養生温度の影響

図-7~10は、図-2~5に示した水和収縮率-時間曲線の変化から、水和時間1時間以降における水和収縮速度と水和時間の関係を示したものである。図-8の養生温度20°Cの場合、

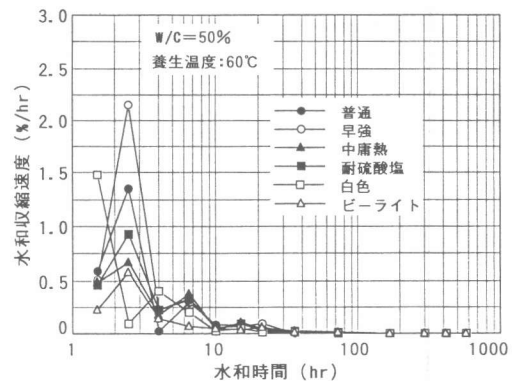


図-10 水和収縮率速度と水和時間の関係(60°C)

水和時間7～20時間において水和収縮速度が最大となるピーク値が全てのセメントで明確に現れている。養生温度40℃、60℃の場合(図-9, 10)では、養生温度が高くなるほど水和収縮速度のピーク値は更に大きくなり、ピーク値が現れる水和時間がより早い時期に変化している。また、養生温度が高いほどこのピーク値が現れる水和時間のセメントの種類による差が小さくなり、養生温度60℃の場合では、白色セメントを除く全てのセメントが水和時間2.5時間でのピーク値を示している。一方、養生温度5℃の場合(図-7)、このピーク値は明瞭に現れず、養生温度が高い場合に比べて長期間水和収縮が進行していくことがわかる。以上、セメントペーストの水和収縮速度は、養生温度が高くなるほどより早期により大きい最大値を示し、セメントの種類によるこの最大値が現れる時期の差はより小さくなった。

### 3.3 水和収縮率に及ぼすセメントの鉱物組成の影響

図-11～14は、表-1の各種セメントの鉱物組成と図-2～5の水和収縮率の結果から、各セメント鉱物と各水和時間ごとの水和収縮率との一次相関を取った場合の各々セメント鉱物について、水和収縮率との相関係数を示したものである。この相関係数は各セメント鉱物が水和収縮率に及ぼす影響の度合いを示すもので、各鉱物のこの値が正で1に近いほど水和収縮率を大きく、また負で-1に近いほど水和収縮率を小さくするように寄与していることを示すものである。図より、どの養生温度とも水和の全期間において、セメント鉱物の内C<sub>3</sub>S、C<sub>3</sub>A、CaSO<sub>4</sub>は水和収縮率に対し正の相関係数を、C<sub>2</sub>Sは負の相関係数を示している。すなわち、C<sub>3</sub>S、C<sub>3</sub>A、

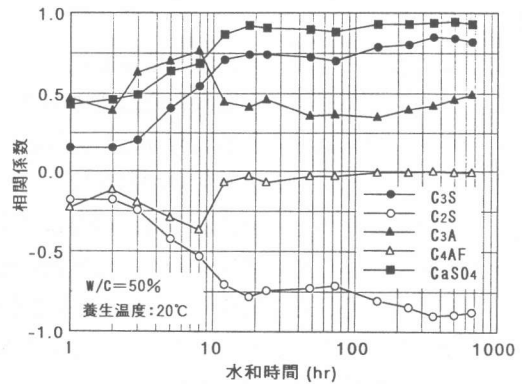
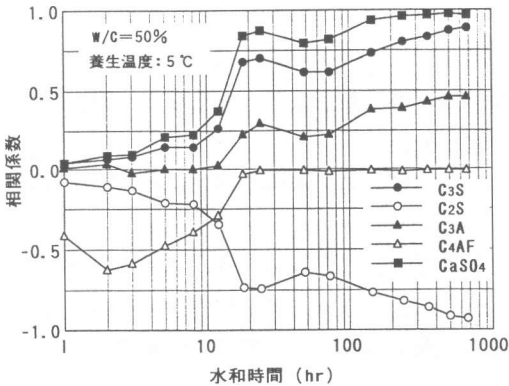


図-11 各鉱物の相関係数と水和時間の関係(5℃) 図-12 各鉱物の相関係数と水和時間の関係(20℃)

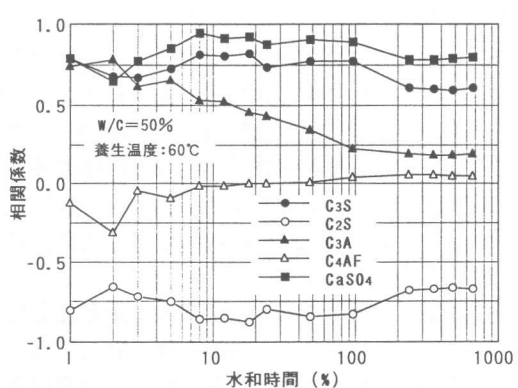
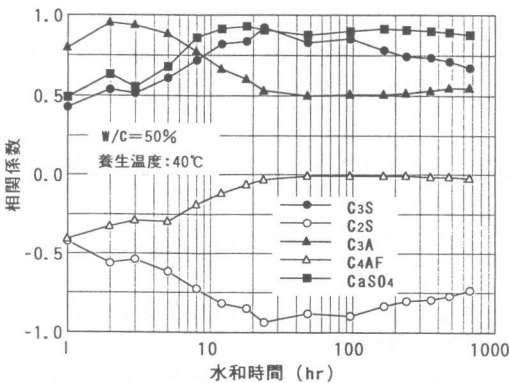


図-13 各鉱物の相関係数と水和時間の関係(40℃) 図-14 各鉱物の相関係数と水和時間の関係(60℃)

CaSO<sub>4</sub>は水和収縮率を大きく、C<sub>2</sub>Sは小さくするように寄与していることがわかる。C<sub>4</sub>A,Fは水和の初期においては、水和収縮率を小さくするように寄与するが、それ以降の水和時間においては水和収縮率に及ぼす影響が殆ど見られない。また、養生温度20℃の場合C<sub>3</sub>Aが初期においてその影響が大きい、水和時間10時間以降においては、C<sub>3</sub>Sの影響が大きく現れている。この傾向は養生温度40℃および60℃においても同様であるが、養生温度が高い場合ほどC<sub>3</sub>Aの影響が小さくなる時期およびC<sub>3</sub>Sの影響が大きくなる時期がより早い水和時間に現れている。

C<sub>2</sub>Sについては、どの養生温度においても水和時間の増加に伴い水和収縮率を小さくする影響が大きくなっている。

田澤ら[6]は自己収縮に及ぼすセメントの鉱物組成の影響について検討し、C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>A,Fは自己収縮を大きくするように影響し、C<sub>3</sub>SおよびC<sub>2</sub>Sは影響が小さいことおよび、自己収縮ひずみと水和収縮率の間には直接的な関係がないことを指摘している。一方、本研究で得られた結果では、水和収縮に及ぼすC<sub>4</sub>A,Fの影響は小さく（初期においては負の影響）、C<sub>3</sub>Sの影響は大きく現れており、C<sub>4</sub>A,FとC<sub>3</sub>Sについては自己収縮に及ぼす影響とは逆の結果となった。この結果から、水和収縮および自己収縮の大きさに及ぼすセメントの鉱物組成の影響に関し、水和収縮が自己収縮の発生原因と考えられているにも拘わらず、田澤らが指摘している、両者の大きさに直接的な関係が見られない理由として、セメント鉱物の内C<sub>4</sub>A,FおよびC<sub>3</sub>Sが水和収縮と自己収縮の大きさに対し、異なった寄与を示していることがその一要因であると思われる。

#### 4. まとめ

本研究の範囲で、以下の結論が得られた。

- (1) セメントの種類による水和収縮率の差は、水和時間が長くなるほど大きくなり、養生温度が高い場合ほどより早い時期にこの差が大きく現れた。
- (2) セメントペーストの水和収縮速度は、全てのセメントにおいて水和の初期に最大となるピーク値が現れ、養生温度が高い場合ほどより早期により大きいピーク値を示した。
- (3) 水和収縮率の大きさはセメントの鉱物組成の影響を受け、C<sub>3</sub>S、C<sub>3</sub>A、CaSO<sub>4</sub>は水和収縮率を大きく、C<sub>2</sub>Sは小さくするように寄与する。また、C<sub>4</sub>A,Fは水和の初期において、水和収縮率を小さくするように寄与するが、それ以降の水和時間においては水和収縮率に及ぼす影響が殆ど見られない。

#### 参考文献

- [1] W. Czernin(徳根吉郎訳)：セメント・コンクリート化学，技報堂，pp.90-95，1964
- [2] 田澤栄一，笠井哲郎，宮澤伸吾：セメントペーストの硬化収縮と硬化体の内部空隙について，セメント技術年報，Vol.40，pp.75-78，1986
- [3] 田澤栄一：委員会報告「自己収縮研究委員会報告」，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.29-38，1996
- [4] 田澤栄一他：自己収縮研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，pp.191-194，1996.11
- [5] 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
- [6] 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