

論文 各種養生温度条件下のセメント硬化体の自己収縮及び組織構造の経時変化

太 星鎭^{*1}・朴 起蓬^{*2}・野口 貴文^{*3}

要旨：各種養生温度条件下で、高ビーライト系セメントと普通ポルトランドセメントを用いてセメント硬化体の自己収縮の温度依存性について検討した。また、その特性がセメント硬化体内の組織構造の形成に及ぼす影響について調べた。その結果、セメント硬化体の自己収縮はセメントの種類に問わず、高い養生温度において自己収縮が大きいこと、また、養生温度が高くなると細孔径 50nm 以下の細孔容積が増加し、大きな自己収縮が生じること、そして、初期材齢において相対湿度の低下が大きい高温養生で、セメント硬化体の自己収縮が大きくなることがわかった。

キーワード：養生温度条件、セメント硬化体、自己収縮、組織構造

1. はじめに

低水セメント比のコンクリートやペーストの場合はセメントと水の反応が早い時期に活発になり、硬化体の内部構造は早期から緻密な組織になる。この過程において、水和により新しく形成された空隙は、外部から水が補給されない場合や水和により間隙水が減少すると、空隙中の相対湿度は水和反応とともに低下していく。この現象は、自己乾燥といわれ自己収縮を引き起こす機構として捉えられている¹⁾。自己収縮が発現する速度と収縮量は、セメントの種類や調合などの材料的条件と部材形態や養生温度などの環境的条件により決められる。その中で養生温度条件は、自己収縮に根源的に関わる水和反応に直接的な影響を及ぼすためその検討は重要である。しかし、自己収縮に及ぼす養生温度の影響に関する検討はそれほど多くない。一般には、養生温度が高くなると自己収縮は早い時期から大きくなるという研究報告が知られている²⁾。しかし、一例の研究によると養生温度が高くなると、初期材齢での自己収縮は大きくなるが、ある材齢で急激に膨張側に転じることが報告されており³⁾、いままですその現象について

は明らかにされていないままコンクリートのひずみや応力分布の予測・評価が行われている現状である⁴⁾。

そこで、本研究では、自己収縮が高温の条件下でどのようなひずみ分布を示すのかを把握する。また、自己収縮が起きる場である細孔空隙の構造と細孔空隙内の相対湿度が養生温度によってどのような経時変化を示すのかを検討し、自己収縮の温度依存性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 試料およびセメントペーストの調製

使用したセメントは普通ポルトランドセメント(NO)と高ビーライト系セメント(HF)であり、その物性及び鉱物組成を表-1に示す。上記のセメントを用いて水セメント比 28%、33%のセメントペーストを作製し、4×4×16(cm)の型枠に打ち込みその自己収縮ひずみ、相対湿度の測定を行う。また、φ5×10(cm)の供試体を作製し、細孔径分布、水和生成物を材齢ごとに測定する。測定材齢は凝結の始発時間を基準とし 6 時間、8 時間、12 時間、1 日、3 日、5 日とする。また、養生

*1 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

*3 東京大学助教授 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

温度は 20℃, 40℃, 60℃ の 3 水準とし、養生は封かん養生を行う。

表-1 セメントの物性及び鉱物組成

セメント	比表面積 (cm^2/g)	密度 (g/cm^3)	鉱物組成 (%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
NO	3300	3.16	62	15	8	9
HF	3820	3.20	35	47	3	8

2.2 試験項目および方法

(1) 自己収縮ひずみ

自己収縮ひずみは、試作した図-1 の装置を用いて測定した。測定用型枠には、試験体の自由な変形が拘束されるのを防ぐため、底面の内側にテフロンシート(厚さ 1mm)、両端部の内側にポリスチレンボード(厚さ 3mm)を設置した。次に、型枠内側の側面、端面および底面にポリエステルフィルム(厚さ 0.1mm)を入れ、試料と型枠が接触しないようにした。また、ひずみ測定は、各養生温度条件下での恒温恒湿器の中で行った。その時、恒温恒湿器中の振動が試験体に埋め込んだゲージプラグに伝えられることを防ぐために、測定型枠の底面に免振ゴムを取り付けた。測定に用いたセンサーは 2 種類であり、養生温度 60℃ の場合には、渦電流式センサーを、養生温度 20℃, 40℃ の場合には、レーザ式センサーを用いた。

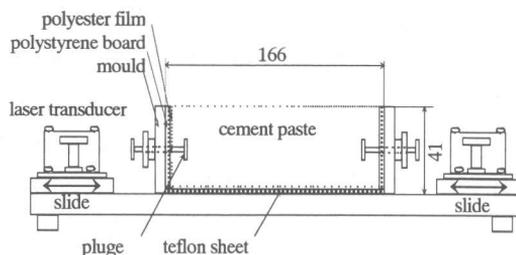


図-1 自己収縮測定用実験体(単位: mm)

(2) 細孔空隙

細孔空隙を測定するために用いた試料は、所定の材齢において、供試体をダイヤモンドカッターにより 5mm 角に切断し、繰り返しアセトン

に浸漬し、水和を停止させた。その後、D-dry 乾燥を約 2 週間行い、蒸発性水分を完全に取除いた。細孔空隙の測定は、水銀圧入式ポロシメーターを用いて行い、加圧過程と減圧過程における各々の空隙径分布および空隙量を求めた。

(3) 相対湿度

相対湿度は、4×4×16(cm)の試験体に長さ方向の中央部分、深さ 2cm のところに相対湿度計を垂直に埋め込んで測定を行った。相対湿度計の測定範囲は 0~100℃、15~95%RH であり、測定精度は±1℃、±3%RH である。

(4) 水和生成物

封かん養生したセメントペースト供試体は所定の材齢において脱型した後、ダイヤモンドカッターを用いて 5mm 角程度の大きさに切断し、アセトンに繰り返し浸漬し水和を停止させた。その後、40℃ 雰囲気中で 1 時間乾燥させた試料をさらに粉碎し、45 μm ふりいで試料を調製した後、DSC(示差走査熱量測定)を用いて測定を行った⁵⁾。

3. 験結果および考察

3.1 自己収縮ひずみ

自己収縮ひずみは、養生温度が高くなるほど、水和反応速度が早いセメントほど、早期に大きく生じることは予想できる。図-2 に示すように、普通ポルトランドセメント、養生温度 20℃ の場合には自己収縮が徐々に生ずるのに対し、40℃, 60℃ の場合には初期から大きな収縮が生じるが、その後は収縮速度が減少し、ある一定値に近づく。特に 60℃ の場合にはその傾向が顕著であり、材齢が経つと自己収縮の絶対値は 20℃ より小さくなる。

一方、高ピーライト系セメントの場合には図-3 に示すように、養生温度が高くなるほど自己収縮ひずみは大きくなり、材齢 5 日までその傾向は変わらないことがわかる。

3.2 空隙構造

図-4、図-5 に各セメントの細孔空隙累積量を示す。全細孔量は、養生温度が高くなるとセメ

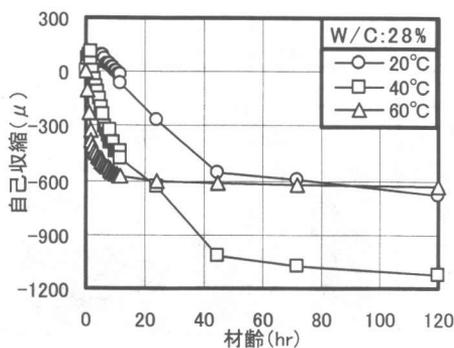


図2 普通ポルトランドセメントの自己収縮の経時変化

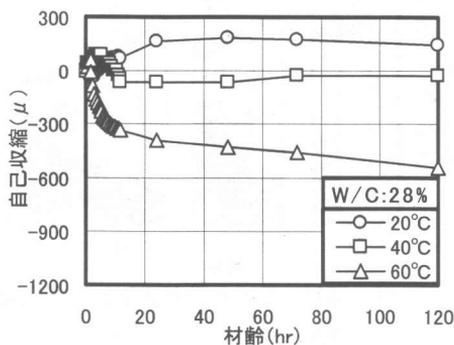
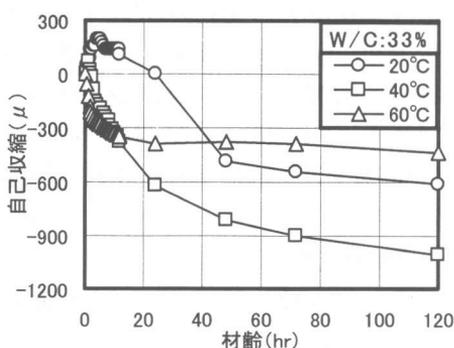
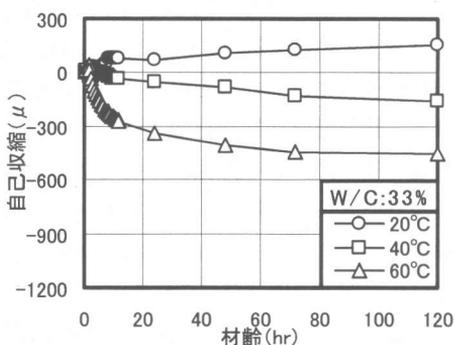


図3 高ビーライト系セメントの自己収縮の経時変化



ントの種類に相違に関わらず、材齢とともに減少することがわかる。特に、普通ポルトランドセメントを使用し、養生条件が 40℃、60℃である水セメント比 28% の場合は、凝結の始発開始後 8 時間以内に径 50nm 以下の細孔容積が増加していると考えられ、それ以降の細孔容積の増加は認められない。また、水セメント比 33% の場合には、凝結の始発開始後 12 時間以前に径 50nm 以下の細孔容積の増加が見られる。一方、高ビーライト系セメントを使用した場合は、材齢 120 時間の測定範囲では径 50nm 以下の細孔容積は徐々に増加し続ける結果となった。ただし、高温の養生条件下ではその増加も早期に収束する傾向にあった。

50nm 以下の小さな空隙は、硬化体中の収縮を引き起こす場所としてよく知られており⁹⁾、その空隙内に存在する水が何らかの原因でなくなると空隙の固体壁に圧縮応力が生じ、硬化体の収縮を招くことになる。自己収縮の機構として

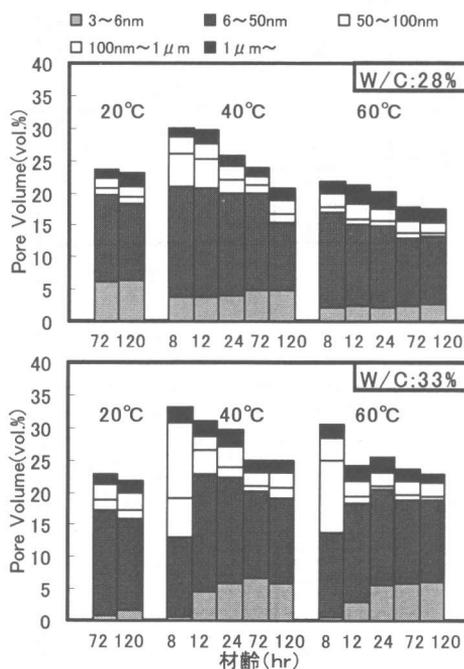


図4 普通ポルトランドセメントの細孔空隙累積量

は、毛細管張力説、静水張力など乾燥収縮の機構の点から検討される場合が多く、これらの各現象は細孔径 50nm 以下の小さな空隙で発生することから、初期材齢での自己収縮ひずみは細孔径 50nm 以下の空隙量と相関性が高いと予測できる。

3.3 相対湿度

各セメントの相対湿度の測定結果を図-6、図-7 に示す。図-6 のように、普通ポルトランドセメント、養生温度 20℃での相対湿度は、水セメント比が小さいほど、低下時間や低下速度が速くなることわかる。しかし、養生温度 40℃、60℃の場合には、むしろ水セメント比が大きいほど、相対湿度が初期材齢で低下し、低下速度も速くなる。また、養生温度 60℃の普通ポルトランドセメントの場合、水セメント比 28%の材齢 2 日以後、水セメント比 33%の材齢 3 日以後では相対湿度の増加が見られる。

一方、高ピーライト系セメントの相対湿度は

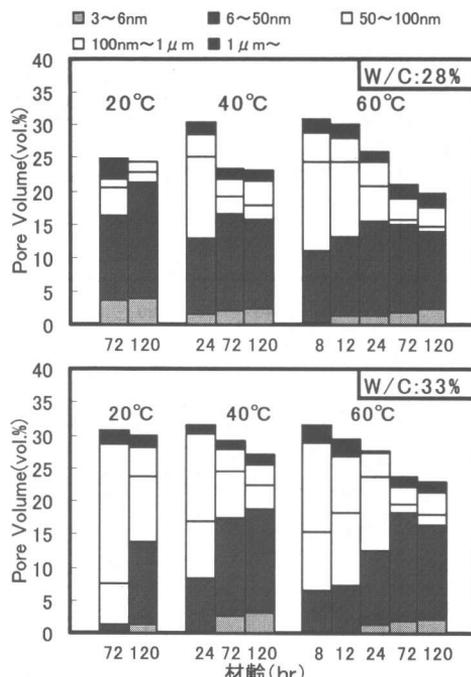


図-5 高ピーライト系セメントの細孔空隙累積量

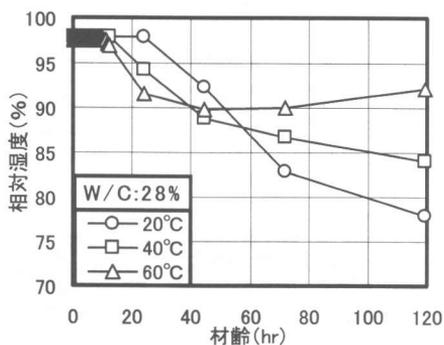


図-6 普通ポルトランドセメント相対湿度の経時変化

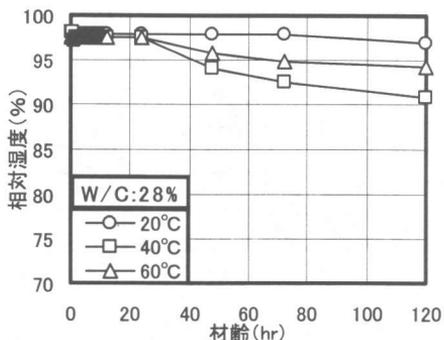
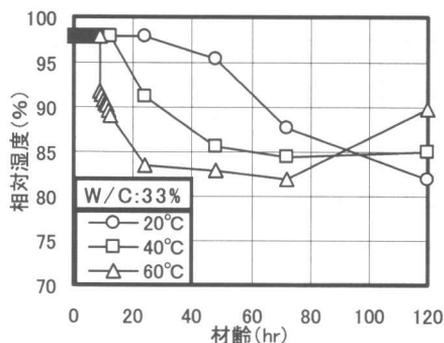
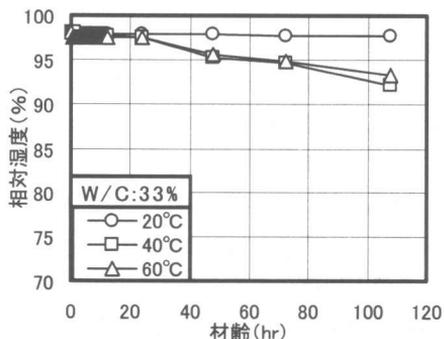


図-7 高ピーライト系セメントの相対湿度の経時変化



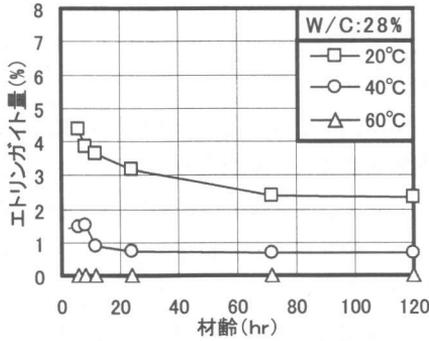


図-8 普通ポルトランドセメントのエトリンタイト量の経時変化

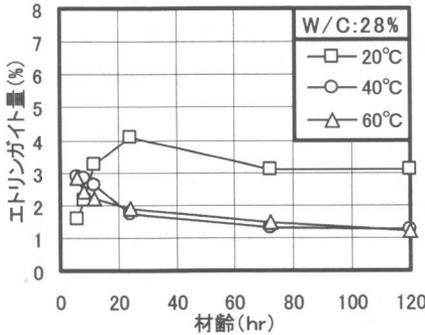
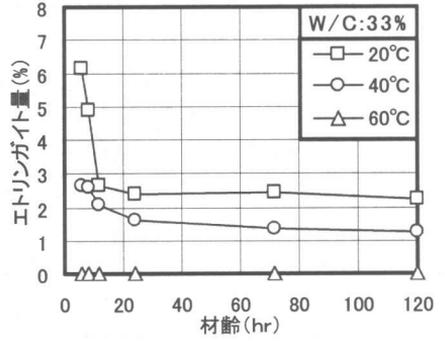
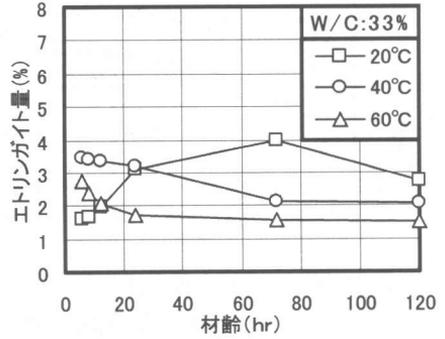


図-9 高ピーライト系セメントのエトリンタイト量の経時変化



養生温度が高くなるほど、水セメント比が小さいほど、材齢とともに徐々に低下することがわかる。

3.4 水和生成物

図-8 に普通ポルトランドセメントのエトリンタイトの測定結果を示す。養生温度 20°C, 40°C の場合、エトリンタイトは材齢とともに減少する。これは石膏がなくなり、エトリンタイトが不安定な状態で C_3A と反応し、モノサルフェートへの転移するプロセスの結果であると考えられる。一方、養生温度 60°C の場合には、初期材齢から材齢 5 日まで、エトリンタイトはほとんど見られなかった。高ピーライト系セメントのエトリンタイトの測定結果を図-9 に示す。養生温度 20°C の場合、エトリンタイトは材齢 1 日まで増加し続けるが、その後、減少する傾向を示す。一方、養生温度 40°C, 60°C の場合、エトリンタイトは材齢とともに減少することがわかる。

図-10 に普通ポルトランドセメントの水酸化

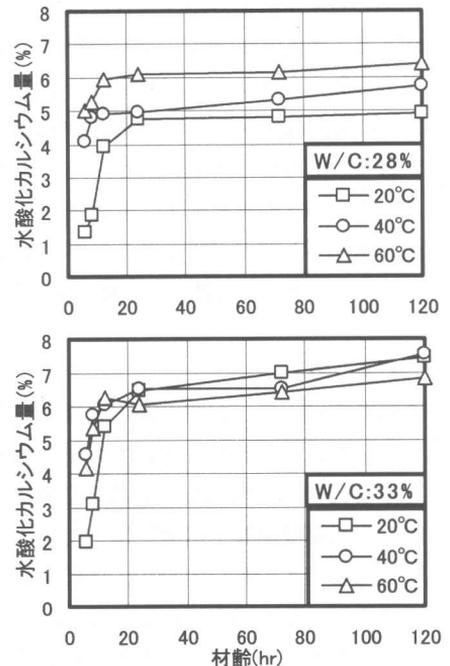


図-10 普通ポルトランドセメントの水酸化カルシウム量の経時変化

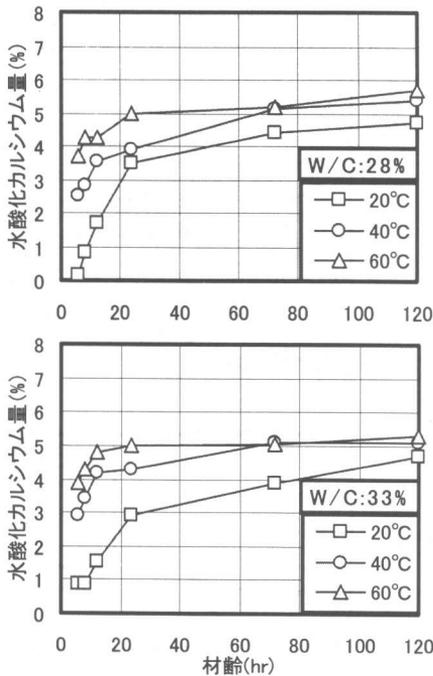


図-11 高ビーライト系セメントの水酸化カルシウム量の経時変化

カルシウムの測定結果を示す。養生温度の相違に関わらず水酸化カルシウムは材齢とともに増加する。養生温度 40℃、60℃は材齢初期から多量の水酸化カルシウムが測定されるが養生温度 20℃の場合は材齢初期から徐々に増加する。

図-11 に高ビーライト系セメントの水酸化カルシウム測定結果を示す。生成された高ビーライト系セメントの水酸化カルシウムは普通ポルトランドセメントに比べ、少量であった。

4. まとめ

本研究では、自己収縮が高温の条件下でどのようなマクロな収縮特性を示すのかを把握し、また、自己収縮が起きる場である空隙構造と空隙内の相対湿度が養生温度によってどのような経時変化を示すのかを検討し、自己収縮の温度依存性を明らかにすることを目的とし、各種養生温度条件下のセメント硬化体に対して、セメント硬化体の自己収縮の温度依存性について検討した。その結果以下の知見が得られた。

(1) セメント硬化体の自己収縮は養生温度の影響を大きく受け、養生温度が大きくなるほど自己収縮も大きくなる。

(2) 全細孔量は、セメントの種類に関わらず材齢の経過とともに減少するが、普通ポルトランドセメントを使用した養生条件 40℃、60℃の場合は、細孔径 50nm 以下の細孔量が増加し、それに伴い自己収縮も大きく発生した。

(3) 自己収縮は相対湿度の低下の大きい普通ポルトランドセメントを使用した場合が大きくなり、また、普通ポルトランドセメントの養生温度 40℃、60℃は、初期の相対湿度の低下速度が増加し、それに伴い初期の自己収縮も急速に起きる。

参考文献

- 1) 自己収縮研究委員会報告書, 社団法人 日本コンクリート工学協会, 1996. 11
- 2) 朴起蓬ほか: 高強度マスコンクリート構体の強度発現・自己収縮特性と組織構造(その 3; 水和生成物, 空隙構造), 学術講演梗概集, A-1 巻, pp. 929-930, 2000. 9
- 3) K.B.Park and T.Noguchi and F.Tomosawa: Prediction of Temperature Rise and Risk of Thermal Cracks in Massive and High-Strength Concrete Members Based on Kinetic Hydration Model of Cement, International Workshop on Control of Cracking in Early-Age Concrete, pp.79-86, 2000.8
- 4) 荒井康夫: セメントの材料化学, 1993 年, pp. 131
- 5) 坂部大ほか: 高ビーライト系セメントを用いたモルタルの蒸気養生における強度発現性, コンクリート工学, Vol. 17, NO.1, pp. 469-474, 1995.5
- 6) 田澤栄一・佐伯 昇: 微視構造と材料特性, pp. 33-34