

論文 比表面積と細孔量に基づくセメント系材料の収縮挙動に関する一考察

今本 啓一*1

要旨：調合条件に基づくコンクリートの収縮ひずみ予測式はこれまでも多数提案されている。一方、セメント系材料の収縮メカニズムとして、表面エネルギー、分離圧などが古くから提案されているが、これらメカニズムと提案される予測式は必ずしも直接的に関連するものではない。本研究は、収縮メカニズムを何らかの形で反映する細孔構造の情報に基づくコンクリートの調合設計手法の開発を模索するものである。本論はコンクリートの収縮ひずみに及ぼす乾燥開始時間の影響をこの観点から考察した結果について述べる。

キーワード：収縮，比表面積，総細孔量，BET 吸着，水蒸気，窒素

1. はじめに

調合条件に基づくコンクリートの収縮ひずみ予測式はこれまでも多数提案されている^{1), 2)}。一方、セメント系材料の収縮メカニズムとして、表面エネルギー、分離圧などが古くから提案されている³⁾が、これらメカニズムと提案される予測式は必ずしも直接的に関連するものではない。コンクリートの調合条件に基づく予測式や短期データに基づく予測方法は実用的である一方、物理的な要因に基づいて収縮ひずみを評価することはコンクリートの新しい材料設計手法に繋がる可能性を秘めるものであり、本研究は後者を志向する。本論においては、物理的な要因として、比表面積と細孔量を取り上げ、細孔量と併せた時間依存特性に基づき、乾燥開始材齢が収縮ひずみに及ぼす影響について定性的な考察を行う。

2. 収縮の観点からみた比表面積

収縮ひずみに対する試料の比表面積の影響が大きいことは、骨材について1976年に、モルタル・コンクリートについて1979年に、後藤・藤原によって指摘された^{4), 5)}。本研究はこの知見に基づくものであり、比表面積が影響するメカニ

ズムとしては、表面エネルギー（式(1)）³⁾や図-1に模式的に示す分離圧などを推測している。

$$\Delta P = \frac{2}{3} \sigma \bar{\gamma}_s \quad (1)$$

ここに、

ΔP ：固体の表面張力による平均圧縮応力の増分

σ ：吸着媒の比表面積

$\bar{\gamma}_s$ ：表面張力に関する係数

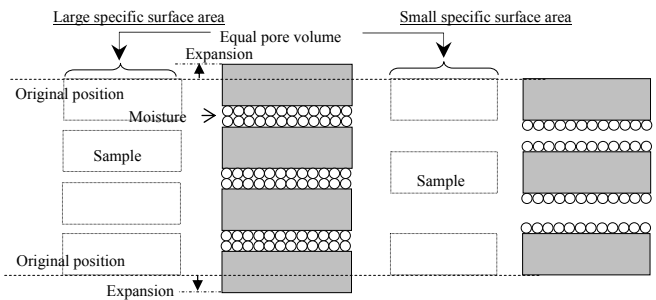


図-1 比表面積と体積変化の模式図

3. 検証実験

3.1 実験概要

(1) コンクリートの骨材の物性と計画調合

骨材の物性を表-1、コンクリートの計画調合を表-2に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。

*1 足利工業大学 工学部建築学科助教授 博士（工学）（正会員）

表-1 骨材の物性

工場	骨材の種類		密度(g/cm ³)		吸水率 (%)
			絶乾	表乾	
H	細骨材	陸砂	2.52	2.59	2.67
	粗骨材	石灰岩	2.67	2.69	0.63
I	細骨材	山砂:海砂=7:3	2.54	2.59	1.97
	粗骨材	硬質砂岩	2.61	2.65	1.53
		石灰岩	2.70	2.71	0.37
J	細骨材	安山岩	2.56	2.63	2.79
	粗骨材	硬質砂岩	2.65	2.66	0.48
K	細骨材	海砂	2.50	2.56	2.26
	粗骨材	砂岩	2.54	2.58	1.51
L	細骨材	海砂	2.54	2.57	1.26
	粗骨材	陸砂利	2.58	2.61	1.27
M	細骨材	珪岩	2.58	2.55	1.24
		陸砂	2.56	2.53	1.29
	粗骨材	珪岩	2.65	2.63	0.853
		石灰岩	2.72	2.70	0.858

表-2 計画調合

工場	W/C (%)	S/a (%)	w (kg/m ³)	C (kg/m ³)	S (kg/m ³)	G (kg/m ³)
H	53.0	45.7	171	295	819	1009
I	50.1	44.1	171	342	772	1010
J	53.9	47.5	173	321	849	950
K	54.0	43.1	177	308	742	988
L	51.0	40.4	166	325	712	1068
M	53.0	47.3	183	345	796	925

(2) 乾燥収縮の測定方法

中心部に埋込型ひずみゲージ (K 社製) を埋設した試験体 (φ10×20cm) を標準水中養生した後、20±2℃、60±5%の恒温・恒湿室にて乾燥収縮ひずみを測定した。本研究では、試験体成型後1週間水中浸漬後約半年間の測定後、材齢約1年の時点で再度1ヶ月間水中浸漬し、収縮ひずみを測定した。

(3) 比表面積測定のための吸着試験と算定方法

コンクリートの比表面積は水蒸気等温吸着試験により算定する。材齢1年のコンクリート試験体を約20mm角に破碎し、アセトン浸漬後3日間105℃にて絶乾状態とし、等温吸着試験に供した。試験は20±2℃の恒温室にて行い、相対湿度はチャンパー内に設置した調湿剤により調整 (理論値 R.H.15% (LiCl・H₂O), R.H.20% (CH₃・Cook), R.H.32.5% (CaCl₂・6H₂O)) した。測定

時の温湿度変化は温湿度センサーによって管理した。試験装置の概略を図-2、写真-1に示す。比表面積はBET法により算定した。

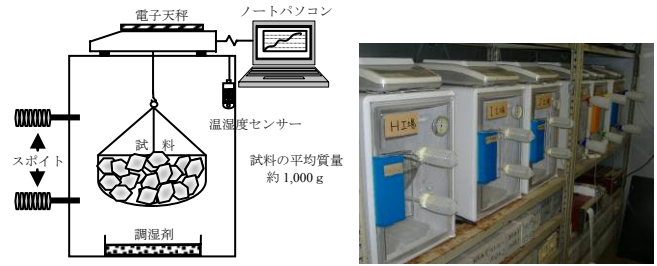


図-2 装置の概略 (注記1)

写真-1 測定状況

3.2 実験結果

(1) 各種コンクリートの乾燥収縮結果

乾燥開始材齢7日及び約1年のコンクリートの乾燥収縮試験結果を、図-3及び図-4に示す。

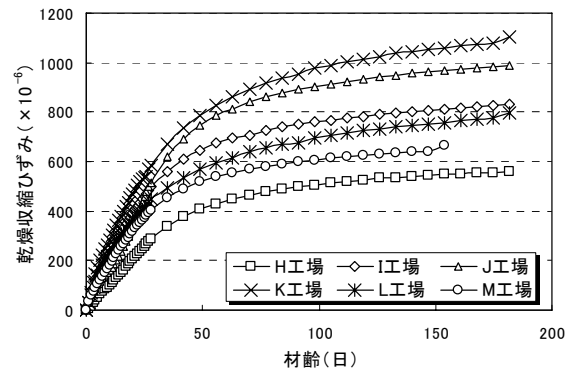


図-3 各種コンクリートの収縮結果 (乾燥開始材齢: 7日)

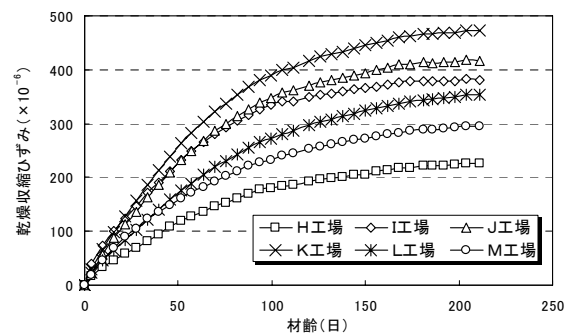


図-4 各種コンクリートの収縮結果 (乾燥開始材齢: 1年)

図に示されるように、コンクリートの使用材料及び調合の違いにより、コンクリートの乾燥収縮は大きく異なる。乾燥開始材齢に関わらず収縮ひずみの大小関係は同様であるが、乾燥開始材齢約1年のコンクリートの乾燥収縮ひずみ

は乾燥開始材齢 7 日のそれよりもきわめて小さい。この点については以降で検討を行う。

(2) 各種コンクリートの吸着結果

各種コンクリートの吸着率の変化を図-5 に示す。吸着率は相対湿度の増大に伴い段階的に増大し、乾燥収縮の大きいものほど吸着率も大きい傾向にある。ただし材齢約 80 日の時点では平衡状態に達していない。材齢が経過するにつれ、コンクリートの炭酸化により組織構造が変化することも懸念されるため、ここでは双曲線式を用いて R.H.32.5% 以降の実験データを回帰し、終局値 (平衡吸着率) を外挿推定することとした。なお、本研究では試料の前処理として 105°C 乾燥を行っており、細孔構造分析への適用にあたっては検討を要することが考えられるが、この点については後述する。

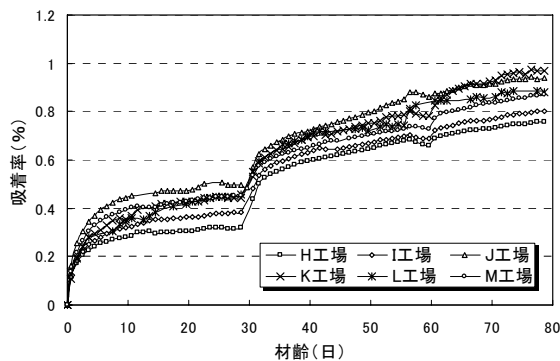


図-5 材齢 1 年の各種コンクリートの吸着履歴

(3) 比表面積と収縮ひずみの関係

外挿推定により算定された平衡吸着率に基づく比表面積値と、乾燥開始材齢約 1 年の乾燥後 210 日の時点のコンクリートの乾燥収縮ひずみの関係を図-6 に示す。図に示されるように、両者の相関は良好である。本論において、この比表面積による指標は概ね水和が十分に進行したコンクリートにおいて適用可能であると考えられる。しかし一般に問題とされる収縮ひずみは材齢 7 日で開始されるような、水和の進行に伴う状況のものである。したがって比表面積はセメント系材料の収縮挙動評価の必要要件ではあるが、必ずしも十分な要件とは限らない可能性がある。この点について以降で検討を行う。

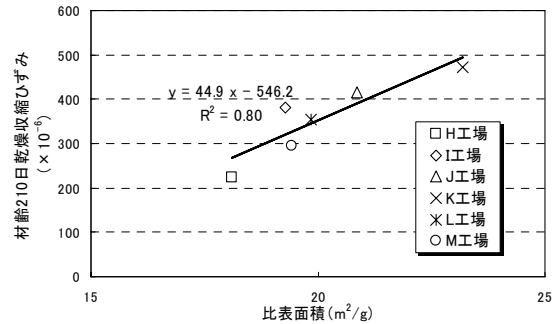


図-6 コンクリートの乾燥収縮ひずみと水蒸気吸着による比表面積の関係

4. 水和による比表面積と細孔量

コンクリートの収縮性状を検討するため、セメントペーストを対象として材齢に伴う比表面積と細孔量の変化について基礎的な情報を得る。

4.1 実験概要

(1) 使用材料と調合

ここでは普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm³)、早強ポルトランドセメント(密度 3.14g/cm³)、低熱ポルトランドセメント(密度 3.24g/cm³)と上水道水を用いて、水セメント比 30%, 40%, 50% の試験体 (5×5×20cm) を作製した。

(2) 乾燥収縮の測定方法

コンクリートの乾燥収縮試験と同様に、試験体中心部に埋込型ひずみゲージを埋設し、標準水中養生した後、20±2°C、60±5% の恒温・恒湿室にて乾燥収縮ひずみを測定した。

(3) セメントペーストの比表面積算定

セメントペーストの比表面積を測定するにあたり、吸着質として水蒸気および窒素を用いた。ここで窒素を吸着質に用いた目的は、水蒸気吸着で生じる可能性のある再水和の影響を排除して^{注記 2)}、セメントペーストの材齢に伴う比表面積を評価することにある。試料の前処理は前述同様、各試験開始材齢において 2 日間アセトン浸漬後、105°C 乾燥とした。水蒸気吸着試験は材齢 91 日で開始した。窒素吸着試験は JIS Z 8830:2001 (気体吸着による粉体 (固体) の比表面積算定方法) に準じ、材齢 3, 7, 28, 56, 91 日にて実施した。水蒸気、窒素のいずれの場合も、1 点法により比表面積を算定した。

4.2 実験結果

(1) 各種セメントペーストの乾燥収縮結果

乾燥収縮試験結果を図-7に示す。収縮ひずみは材齢5日頃までは似通った挙動を示すが、その後の進展はセメントの種類によって大きく異なり、乾燥後材齢42日の時点で $1300\sim 2700 \times 10^{-6}$ に分布している。セメント種類別としては、低熱ポルトランドセメントの収縮ひずみの進展が著しく、順に普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントとなっている（同一水セメント比）。水セメント比別としては、w/c50, 40, 30%の順に収縮ひずみが小さくなっている（普通ポルトランドセメント）。

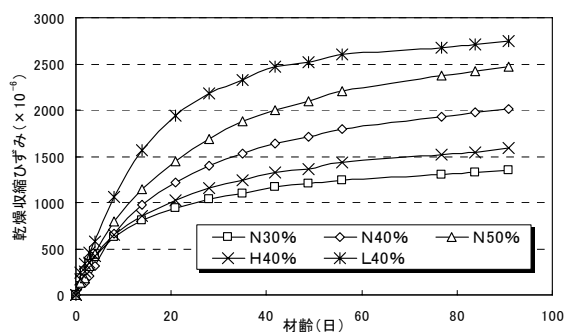


図-7 各種セメントペーストの収縮結果

(2) 各種セメントペーストの比表面積と細孔量

各種セメントペーストの水蒸気吸着と窒素吸着試験による比表面積結果を図-8, 図-9に示す。

図-8に示されるように、水セメント比が大きいものほど吸着率、すなわち比表面積が大きい傾向にある。窒素吸着においても水蒸気吸着同様、水セメント比が大きいものほど比表面積が大きい（普通ポルトランドセメント）。材齢が経つにつれ、小さいものは若干比表面積が小さく、水セメント比の大きいものは若干大きくなっているが、その傾向は必ずしも顕著ではない（図-9）。なお、本研究では試料の前処理として105℃乾燥処理を行っているが、この処理により一部C-S-Hの破壊により正確な細孔構造の分析ができないことが報告されている⁶⁾。しかしながら、本研究において、特に水セメント比が小さくなると比表面積が小さくなる傾向は本前処理を行った場合でも顕著に捉えられており、これは

D-dryによる前処理や前処理そのものを必要としない中性子小角散乱法を用いて比表面積の測定結果を報告した既往の研究^{7), 8)}とも合致するものである。この点において、本研究で実施した105℃乾燥による前処理を行って得られた本測定結果は各試料間の相対的な比較を行う上では適用可能と判断し、以降の考察を進める。

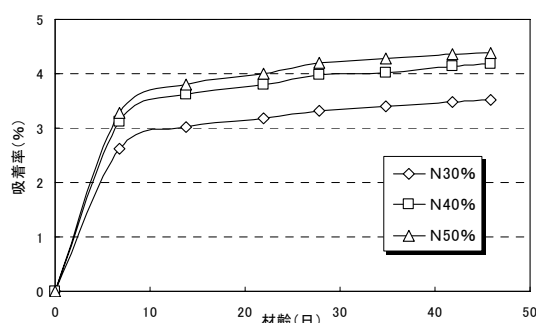


図-8 各種セメントペーストの水蒸気吸着履歴

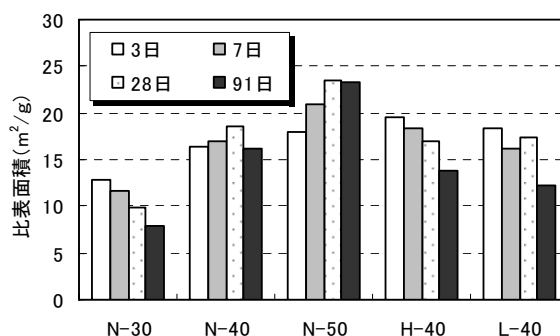


図-9 窒素吸着における各種セメントペーストの比表面積の変化

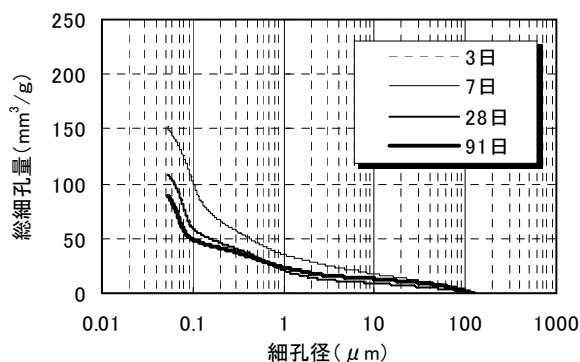


図-10 普通ポルトランドセメントペースト(w/c50%)の細孔量の変化

普通ポルトランドセメントペースト(w/c50%)の細孔量の変化を図-10に示す。

図に示されるように、同一水セメント比では材齢の経過に伴い総細孔量は小さくなる傾向に

ある。これは一般的に指摘のなされるところでもあるが、前処理を 105°C 乾燥とした本研究の場合においても同様の傾向が再現されていることから、以降ではこの結果に基づいて考察を行う。

4.3 考察

(1) 吸着質の違いによる比表面積値の比較

比表面積算定結果を図-11 に示す。図に示されるように、両者の比表面積値には大きな差が見られる。この理由として、水分子 H_2O の断面積が 10.8\AA^2 (25°C) なのに対し、窒素分子 N_2 は 16.2\AA^2 (-196°C) と大きく、同じ吸着媒でも分子径の大きい窒素分子では吸着できる領域が限定され、結果として比表面積が小さく算定されることが指摘されている(例えば⁹⁾)。比表面積算定の真値を知ることはきわめて困難であるが、一方では、水セメント比の大小による対応関係は両吸着質において合致しており、このことから窒素を用いた本結果に基づき、比表面積の時間変化を考察する。

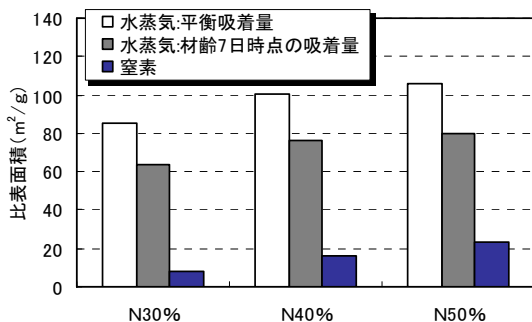


図-11 吸着質による比表面積測定結果の違い

(2) セメントペーストの比表面積と乾燥収縮ひずみ

セメントペーストの乾燥収縮ひずみと窒素吸着による比表面積の関係を図-12 に示す。図に示すように、普通ポルトランドセメントについてはその比表面積と乾燥収縮には高い相関が認められる。一方、異なる鉱物組成を有する早強ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントの相関とは必ずしも対応せず、これらを包含した収縮挙動の評価は細孔量の観点からの検討も含めて今後の課題である。

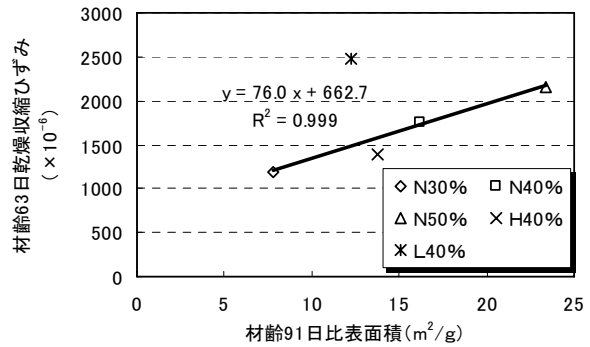


図-12 セメントペーストの乾燥収縮ひずみと窒素吸着による比表面積の関係

(3) 乾燥開始材齢の影響に関する一考察

乾燥開始材齢に伴う収縮挙動の相違は、長期間の乾湿繰り返しサイクルにおける収縮挙動を意味しており、この点で Pickett に指摘されるように¹⁰⁾、セメントゲル粒子の再配列による収縮量の減少が考えられるが、図-3、図-4 に示されるような大幅な収縮ひずみの減少が生じた遠因として、この期間の水和に伴う細孔構造の変化が考えられる。図-9 に示されるように収縮挙動に影響すると考えられる比表面積の材齢に伴う変化が顕著でない(もしくは若干の減少)ことと、図-10 に示されるように、細孔量が材齢に伴って明らかに減少する事象の二つを考慮した場合、図-13 に模式的に示すように、水和に伴い細孔内の空隙が一部は開いたまま、また一部は閉じながら減少傾向に変化することが予想される。窒素ガス吸着と比較して、水銀圧入(水銀接触角 130° として断面積 19.63nm^2 以上)により評価できる細孔領域は理論的に大きく、また適用上の仮定も大きく異なるため¹¹⁾、これら二つの結果を用いて水分移動に伴う現象を同一の俎上に載せて評価することには多少の無理があるが、いずれにしろ収縮・膨張の駆動力となる領域は限定的となるため、これらが結果的に乾燥開始材齢に伴う収縮ひずみの減少をもたらす一つの原因になっていることが推察される。既往の研究において、材齢に伴う比表面積に顕著な変化がないか、あっても若干の増減にとどまると報告されるのは、水和の進展に伴い、面積

が増える空間と閉じる空間の形成バランスが試験の条件（W/C など）によって異なるためかもしれない。今後さらに検討を進めてゆきたい。

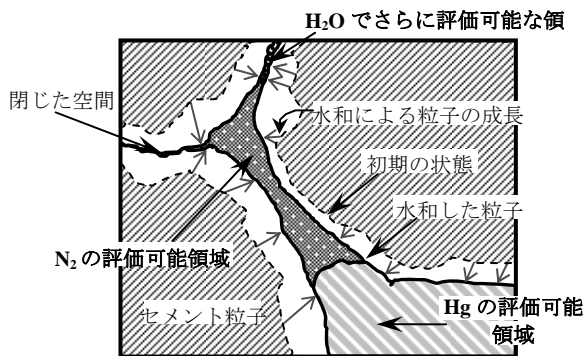


図-13 細孔構造と評価領域の概念図

5. まとめ

本論の知見を以下にまとめる。

- (1) 十分に水和したコンクリートの比表面積と乾燥収縮ひずみには高い相関が認められた。
- (2) 乾燥開始材齢に伴う収縮ひずみの減少について、セメントの水和に伴う比表面積と細孔量の変化を追跡し、それらが収縮ひずみに及ぼす影響を定性的に検討した。

謝辞

本研究の実施にあたり、(株)鹿島技術研究所 関田徹志氏、百瀬晴基氏及び(財)日本建築総合試験所 荒井正直氏の御助力を得ました。付して謝意を表します。

注記1) 簡易チャンバーにおける空気循環用スポイトの設置は、日本大学生産工学部助教授 湯浅昇先生よりご教示いただいたものである。

注記2) セメント協会研究所高橋茂氏とのプライベートコミュニケーションによる。

参考文献

- 1) 阪田憲次, 綾野克紀: コンクリートの乾燥収縮ひずみ予測式の提案, セメント技術大会講演集, No.43, pp.338-343, 1989.
- 2) 佐藤嘉昭, 清原千鶴, 寺西浩司, 今本啓一, 三橋博三, 岡田秀敏: 国内の実験データに基づいたコンクリートの時間依存性ひずみの予測式に関する研究-乾燥収縮ひずみの予測式-, 日本建築学会構造系論文集, No.597,

pp.9-16, 2005.

- 3) Powers, T. C., Mechanism of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement Paste, Proc. of Int. Conf., 'The Structure of Concrete', pp.319-343, London, 1965.
- 4) 後藤幸正, 藤原忠司: 乾湿に伴う骨材の体積変化, 土木学会論文報告集, 第 247 号, pp.97-108, 1976.3
- 5) 後藤幸正, 藤原忠司: コンクリートの乾燥収縮に及ぼす骨材の影響, 土木学会論文報告集, 第 286 号, pp.125-137, 1979.6
- 6) Juenger, M.C.G. and Jennings, H.M., The Use of Nitrogen Adsorption to Assess the Microstructure of Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.883-892, 2001.
- 7) Odler, I. and Rößler, M., Investigations on the Relationship between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes. II. Effect of Pore Structure and of Degree of Hydration, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.401-410, 1985.
- 8) Thomas, J. J., Jennings, H. M. and Allen, A. J., The Surface Area of Cement Paste as Measured by Neutron Scattering-Evidence for Two C-S-H Morphologies, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.6, pp.897-905, 1998.
- 9) Bentur, A., The Pore Structure of Hydrated Cementitious Compounds of Different Chemical Composition, Journal of the American Ceramic Society, Vol.63, No.7-8, pp.381-386, 1979.
- 10) Pickett, G., Effect of Aggregate on Shrinkage of Concrete and Hypothesis Concerning Shrinkage, Journal of American Concrete Institute, Vol.27, No.5, pp.581-590, 1956.
- 11) Diamond, S., Mercury Porosimetry; An Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement-based Materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1517-1525, 2000.