

論文 ホワイトセメントペーストの乾燥時の内部構造と収縮特性の変化

西岡 由紀子*1・丸山 一平*2

要旨: 本研究では、セメントペーストの乾燥時の内部構造と収縮特性を検討するため、水中養生後さまざまな湿度環境で長期間乾燥したセメントペーストを用い、湿度制御型 TMA 装置によって短期間乾燥における収縮ひずみを取得した。乾燥収縮ひずみ測定の結果から、RH40%から RH30%への脱着過程にセメントペーストの収縮特性を変えるような構造の変化が起こっていることが示唆された。また、窒素吸着試験から長期乾燥による内部構造の変化が推測され、BET 比表面積が大きいほど、乾燥収縮試験の測定後のひずみが大きい、すなわち乾燥収縮の非回復成分が大きいことが分かった。

キーワード: セメント硬化体, 乾燥収縮, TMA, ヒステリシス, BET 比表面積

1. はじめに

鉄筋コンクリート造建築物において、コンクリートの乾燥収縮については、ひび割れの発生により物質移動抵抗性を損ない耐久性に影響を与えることから、多くの研究がなされてきた。

コンクリートの収縮を評価するには、その主要因であるセメントペーストの収縮特性の把握が重要である。セメントペースト中の水和物の中でもっとも量の多いカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) はセメントペーストの収縮特性に大きく影響を与えている。この C-S-H は構造の中に水を多く含むため、水と相互作用を生じるゲルとしてとらえることの重要性が指摘されている^{1), 2), 3)}。また、処女乾燥後の吸着過程において、非回復性の収縮ひずみがあることは従来から知られており、C-S-H の変質がその原因であると推論されている。既往の乾燥収縮ひずみの実験の多くは、長期間の乾燥中の C-S-H 構造の変化を内包しているため、乾燥収縮メカニズムの解明においては、水の影響によるセメントペーストの構造の変化を明らかにすることが求められる。

近年、乾燥過程における、C-S-H の変化や水の挙動の影響に関する研究は行われているものの^{4), 5)}、いまだセメントペーストの乾燥収縮メカニズムについての統一的見解は得られていない。

乾燥湿度と空隙構造について、Parrott らは、エーライトペーストを用いて窒素吸着試験による検討を行っており、窒素吸着によって検出される比較的大きな空隙が、

RH70%から RH40%にかけての長期乾燥中に毛管張力によってつぶれ、空隙構造が変わると報告している⁷⁾。

本研究では、セメントペーストの乾燥時の内部構造と収縮特性の変化を検討するため、水中養生後さまざまな湿度環境で長期間乾燥したセメントペーストを用い、窒素吸着試験によって比表面積を取得した。また湿度制御型 TMA 装置によって短期間乾燥における収縮ひずみを取得し、特に処女脱着からの吸着過程における長さ変化に着目し、ひずみの非回復成分に関する考察を行った。一部のサンプルについては、乾燥による重量変化の測定も行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

本実験には市販のホワイトセメントを用いた。使用したホワイトセメントの化学組成について、表-1 に示す。ホワイトセメントを用いた理由は、本研究外ではあるが核磁気共鳴法を利用する予定であったためである。普通ポルトランドセメントに比べ、Fe₂O₃ と MgO の含有量が少ないものの、その他の成分に大きな違いはなく、本検討の中心である乾燥収縮については、普通ポルトランドセメントを用いた際と、大きな相違はないと考えられる。

セメントは水セメント比 0.55 として、ホバートミキサにより 3 分間の練混ぜを行った。練混ぜ後、ブリージングが収まるまで練返しを行い、その後、3×13×300mm の鋼製型枠に打込みを行い、打込み後 4 日で脱型を行った。

表-1 セメントの化学組成

LOI (%)	化学成分 (mass%)											
	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	Cl ⁻
2.93	22.43	4.67	0.16	65.69	0.98	2.51	0.00	0.07	0.17	0.03	0.00	0.00

*1 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 大学院生 (学生会員)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

その後は恒温室 (20±2℃) において、あらかじめ同一のセメントで作成した水酸化カルシウム飽和水溶液を用い、材齢 180 日まで水中養生をおこなった。その後、水酸化ナトリウム濃度を制御し、RH11%, RH20%, RH30%, RH 40%, RH 50%, RH 60%, RH70%, RH80%, RH 90%, RH 95%に調湿したデシケータ内でおよそ 1 年間乾燥を行った。調湿は、湿度センサ (精度±1.8%) を用いて、湿度±2%内に収まるように溶液を交換して行った。

TMA 測定は、RH11%, RH40%, RH50%, RH 60%, RH 90%において長期乾燥した試料 (以後、“RH11%調湿サンプル” 等と表記) について行い、試験体を精密切断機で 1×3mm 程度に成型したものをを用いた。長さ変化測定方向を、長さ 3mm 程度とし、上下面は TMA 装置で安定して支持できる程度に平滑にした。

2.2 乾燥収縮ひずみ測定

乾燥収縮ひずみの測定には湿度制御型 TMA 装置 (BrukerAXS 社製 TMA4000SA+HC9700, 最小検出変位 0.5μm) を用いた。たとえば、RH11%調湿サンプルでは、相対湿度を 11, 5 (最低脱着湿度), 11, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 98, 90, 75, 60, 50, 40, 30, 20, 11%の順に変化させ、各湿度において、長さ変化が落ち着くまでの時間によって、5~20 時間静置した。その他の湿度に調湿した試験体についても同様に、それぞれ調湿を行っていた湿度から脱着を開始し、RH5%まで乾燥させ (処女脱着)、そこから RH98%まで湿度を上げ (吸着)、その後それぞれ元の湿度まで乾燥させて (脱着)、その間の長さ変化を測定した。

RH90%調湿サンプルについては上記の測定湿度パラメータの他に、相対湿度を 90, 75, 60, 50, 40 (最低脱着湿度), 50, 60, 75, 90, 98, 90%の順に、最低脱着湿度を RH40%としての測定を行った。また、同じく RH90%調湿サンプルについて、相対湿度を 90, 75, 60 (最低脱着湿度), 75, 90, 98, 90, 75, 60, 75, 90, 98, 90%というように、最低脱着湿度を RH60%として乾湿を 2 回繰り返しての測定も行った。

2.3 処女脱着等温線試験

RH60%調湿サンプルについて、重量法水蒸気吸着測定装置 (Aquadyne DVS, Quantachrome 社製) を用いて、処女脱着等温線試験を行った。試験体は乾燥収縮ひずみ測定と同様のサイズに切断したものをを用いた。湿度プログラムは相対湿度 60, 50, 40, 30, 20, 11, 5%の順に湿度を下げ、各ステップの保持時間は、RH60%調湿サンプルの乾燥収縮ひずみ測定の処女脱着過程と同様の条件とした。

2.4 窒素吸着試験

各調湿サンプルについて、粉碎後 150μm 以上 300μm 以下に分級を行い、前処理として真空脱気を行いながら

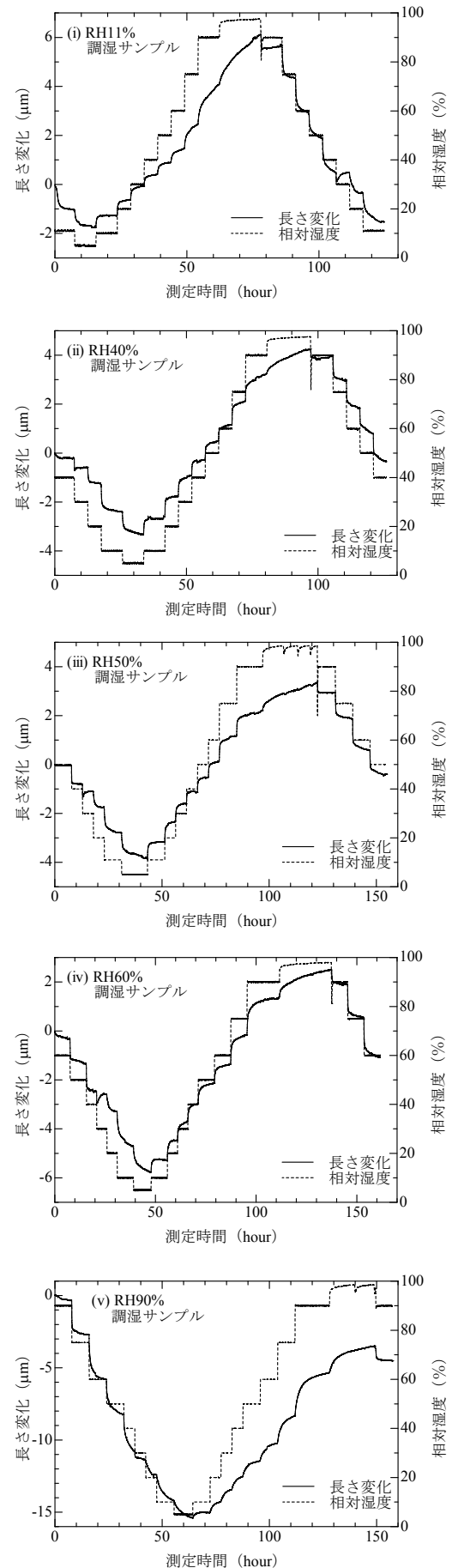


図-1 短期乾燥による相対湿度と長さの時間変化

105°C炉で30分間加熱し、窒素を充填したデシケータ内で空冷した後、窒素吸着試験を行った。測定には自動比表面積測定装置 (Mircometrics 社製 TriStar II 3020) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 乾燥収縮ひずみ

湿度制御型 TMA 装置で得られた、測定過程における湿度と長さの時間変化を図-1 に示す。図-1 から分かるように、各湿度ステップで長さ変化が十分に平衡になっていない部分があった。そこで適宜、各湿度ステップについて以下の式を用いて、残差が最小となるようにフィッティングを行い、収束値 a からその湿度ステップにおけるひずみの平衡値を算出した⁸⁾。

$$l(t) = a \begin{cases} 1 - b \exp(-ct) - 0.25b \exp(-4ct) \\ -0.1b \exp(-9ct) \\ -0.0625b \exp(-16ct) \\ -0.04b \exp(-25ct) \end{cases} \quad (1)$$

ここで、 $l(t)$: 長さ変化 (μm)、 t : 測定時間 (hour)、 a 、 b 、 c : フィッティングに用いるパラメータである。

a には測定データから予想できる収束値をはじめに与えて、収束計算を行った。

各調湿サンプルの乾燥収縮測定における湿度とひずみの関係を図-2 に示す。各測定の最初の湿度ステップにおける試験体長さを基準として、各ステップにおけるひずみを算出した。図-2 を見るといずれのサンプルにおいても、脱着過程の RH40%地点で屈曲がみられ、収縮が停滞していることが分かる。ここで、図-1 の長さ変化の経時変化を見てみると、RH11%、RH50%、RH60% 調湿サンプルにおいて顕著であるが、RH40%から RH30%への脱着過程で試験体が膨張の挙動を示している。このことは、RH40%から RH30%への脱着過程に、セメントペーストの収縮特性を変えるような構造の変化が起きていることを示唆している。

各調湿サンプルにおける、乾燥収縮ひずみ測定終了時のひずみ (以後、“非回復ひずみ”と表記) を図-3 に示す。非回復ひずみは RH40%調湿サンプルが -100μ 程度で最少となり、おおよそひずみが回復している。RH50%、RH60%、RH90%調湿サンプルと見ていくと、サンプルの調湿湿度が大きくなるほど、非回復ひずみが大きくなっていることがわかる。特に RH90%調湿サンプルについては、測定終了時のひずみが -1420μ と大きくなった。

3.2 処女脱着等温線試験

処女脱着等温線試験による相対湿度とサンプル重量の経時変化を図-4 に示す。乾燥収縮ひずみ測定において膨張挙動がみられた RH40%から RH30%の重量変化をみ

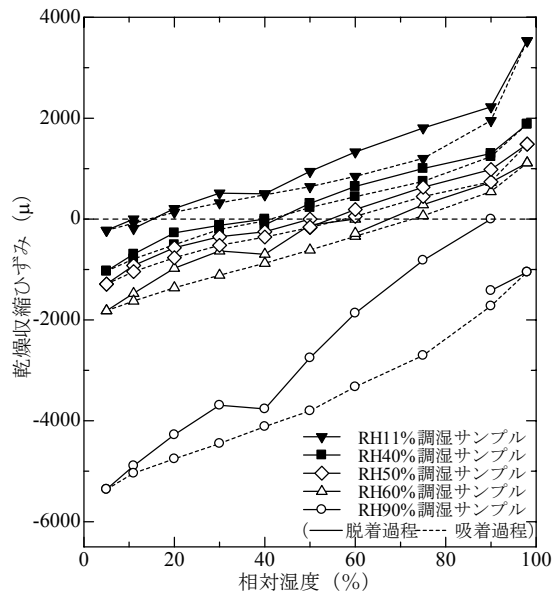


図-2 各調湿サンプルの乾燥収縮ひずみと相対湿度の関係

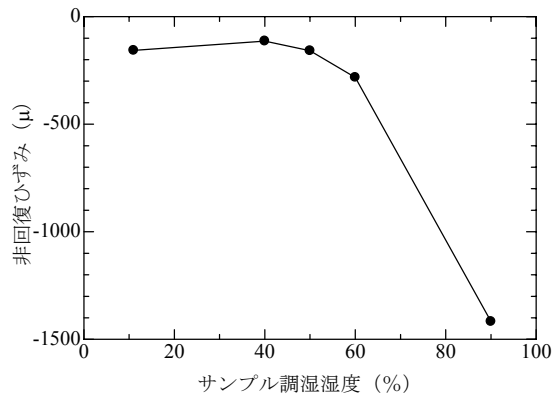


図-3 調湿湿度と非回復ひずみの関係

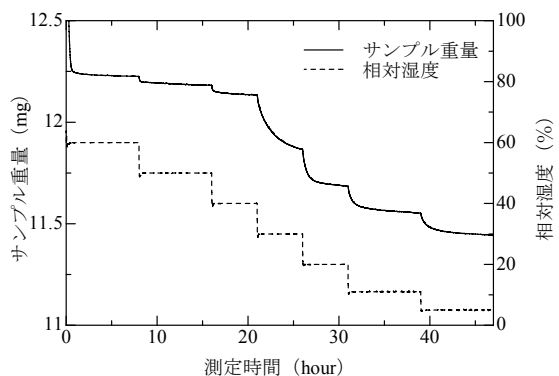


図-4 RH60%調湿サンプルの相対湿度と重量の時間変化

ると、前後の湿度ステップに比べて重量変化が大きいことがわかる。また、RH30%のステップ内で試料重量が平衡に達していなかった。

3.3 窒素 BET 比表面積

図-5 に窒素吸着試験から得られた各調湿サンプルの BET 比表面積を示す。RH95%から RH50%調湿サンプルについてみると、湿度の低下に伴い比表面積が減少しているのに対し、RH50%以下の湿度に調湿したサンプルについては、ほぼ同じ比表面積であり、Parrott らの報告⁷⁾と同じ傾向となった。

3.4 長期乾燥による構造の変化と収縮特性

セメントペーストは乾燥を受けると、毛管張力と溶解析出反応によって長期的に構造の変化が起こり、乾燥湿度によって異なる構造となっていると考えられる。本研究における窒素吸着試験の前処理においては、急速に乾燥を行っているため、構造の変化の影響が少なく、測定結果として、長期乾燥時の調湿湿度による差異が得られた推測できる。乾燥収縮ひずみ測定においては、非回復ひずみが生じていることから分かるように、構造の変化が無いわけではなく、むしろ、ある構造をもった状態から生じる処女脱着過程で、構造の変化が比較的少ない状況下での乾燥収縮ひずみを計測できたと考えている。

図-6 に各調湿サンプルの窒素吸着試験による BET 比表面積と非回復ひずみの関係を示す。BET 比表面積が大きいほど、非回復ひずみが大きいことがわかる。窒素吸着試験の結果から、乾燥とともに比表面積が変わる RH50%以上の領域では、窒素が吸着できる空隙が乾燥とともに徐々に減っているといえる。短期乾燥収縮試験の結果と合わせて考えると、RH50%以上の領域で見られる窒素が吸着できる空隙は、脱着過程でつぶれると、その後の吸着過程で元に戻らない非回復の構造を持っていると推測できる。一方で、乾燥が RH50%以下に進むと、窒素が吸着できる空隙がなくなる、もしくは、窒素が侵入できる経路がふさがれると考えられる。すなわち、RH11%、RH40%調湿サンプルでは、窒素吸着に寄与する非回復の構造が少なく、乾燥による収縮がその後の吸着過程で回復したと考えられる。

3.5 非回復領域の推定

図-7 に RH90%調湿サンプルの、最低脱着湿度 RH5%と RH40%、RH60%での乾燥収縮ひずみの比較を示す。また、それぞれの非回復ひずみを図-8 に示す。最低脱着湿度 RH40%、RH60%においても、脱着過程での収縮がその後の吸着過程でもとに戻っておらず、これらの領域においても構造の塑性的変形が起こっていると考えられるが、測定終了後のひずみは、最低脱着湿度 RH40%での測定で最低脱着湿度 RH5%のひずみの 4 割程度、最低脱着湿度 RH60%での測定で 2 割程度となった。

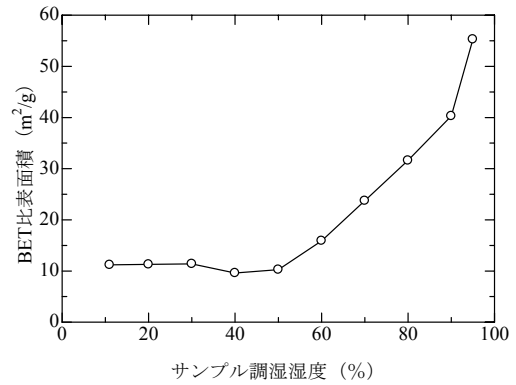


図-5 窒素 BET 比表面積と調湿湿度の関係

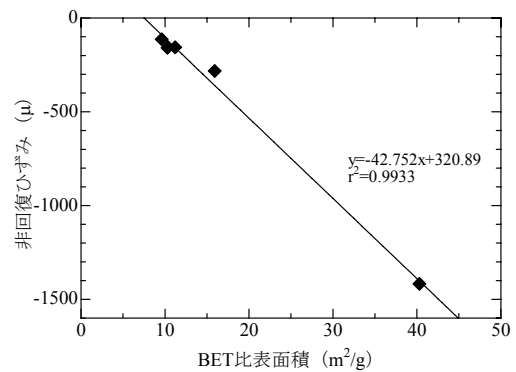


図-6 窒素 BET 比表面積と非回復ひずみの関係

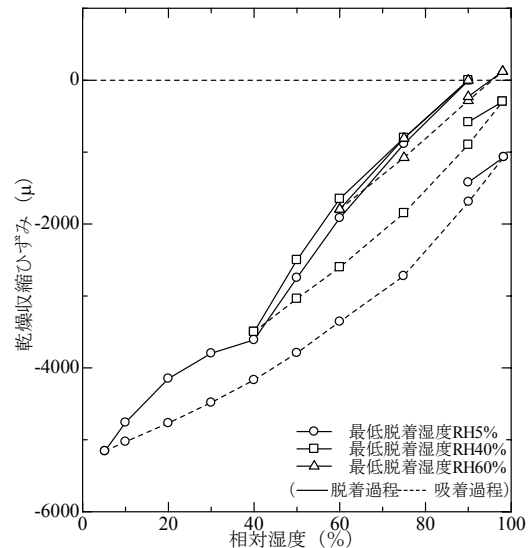


図-7 RH90%調湿サンプルの異なる脱着過程における乾燥収縮ひずみと相対湿度の関係

また、最低脱着湿度 RH60%の測定について、さらに続けて脱着、吸着をくり返したときのひずみを図-9 に示す。2 回目の吸脱着過程でもひずみの非回復成分がみられるものの、1 回目と比べて、回復性のある軌道でひずみが増加していることが分かる。

4. 結論

本研究における結論を以下に示す。

- 1) RH40%調湿サンプルでは、RH5%から98%の領域において、処女脱着による乾燥収縮ひずみが吸着過程でほぼ回復しているが、RH50%、RH60%、RH90%調湿サンプルについては、サンプル調湿湿度の上昇とともに非回復ひずみは大きくなり、RH90%調湿サンプルでは-1420 μ となった。
- 2) いずれのサンプルにおいてもRH40%からRH30%への脱着過程で収縮の停滞がみられ、幾つかのサンプルについては、この区間の脱着過程において、一度生じた乾燥収縮ひずみが膨張に転じる現象がみられた。このことは、RH40%からRH30%の脱着過程でセメントペーストの収縮特性を変えるような構造の変化が起こっていることを示唆している。
- 3) 窒素吸着試験から得られたBET比表面積はRH95%からRH50%調湿サンプルでは、乾燥とともに減少しているのに対し、RH50%以下の湿度に調湿したサンプルについては、ほぼ同じ比表面積である。
- 4) RH50%以上の領域で見られる窒素が吸着できる空隙は、脱着過程でつぶれると、その後の吸着過程で元に戻らない非回復の構造を持っていると推測される。
- 5) RH90%調湿試料において、最低脱着湿度RH40%、RH60%とした乾燥収縮試験においても、処女脱着における乾燥収縮ひずみの一部はその後の吸着過程で回復しておらず、この湿度領域においても構造の塑性的変形が起こっていると考えられる。
- 6) RH90%調湿試料の最低脱着湿度RH60%の測定について、脱着、吸着をくり返したとき、2回目でもひずみの非回復成分がみられるものの、1回目に比べて、回復性のある軌道でひずみが増加する。

謝辞

本研究は、平成24年度原子力保安院事業の一貫として実施しました。また、本研究で使用したホホワイトセメントは(株)太平洋セメント社よりご提供いただきました。窒素吸着試験に関しては、(株)三菱マテリアル社の中山英明氏にご助力いただきました。ここに記して深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) H. M. Jennings : A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cem. Concr. Res. Vol.30, pp.101-106, 2000
- 2) H. M. Jennings : A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cem. Concr.

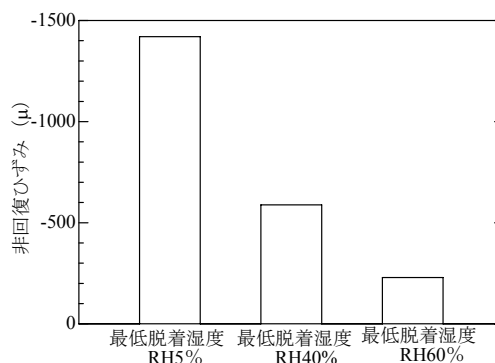


図-8 RH90%調湿サンプルの各脱着過程における非回復ひずみ

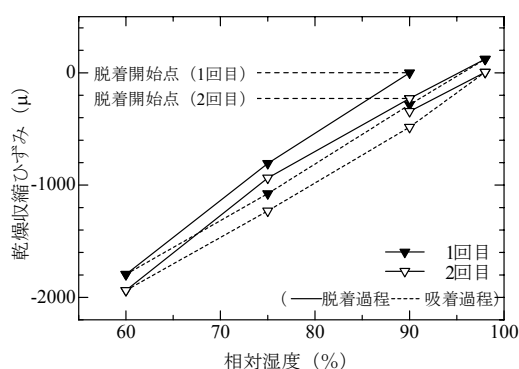


図-9 RH90%調湿サンプルの最低脱着湿度RH60%の乾湿繰り返し測定による乾燥収縮ひずみと相対湿度の関係

Res. Vol.30, pp.101-106, 2000

- 3) G. Scherer : Structure and properties of gels, Cem. Concr. Res. Vol.29, pp.1149-1157, 1999
- 4) J. Thomas, H. Jennings : A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste, Cem. Concr. Res. Vol.36, pp.30-38, 2006
- 5) J. J. Thomas, A. J. Allen, H. M. Jennings : Structural changes to the calcium-silicate-hydrate gel phase of hydrated cement with age, drying, and resaturation, J. Am. Ceram. Soc., Vol.91, No.10, pp.3362-3369, 2008
- 6) P. C. Fonseca, H. M. Jennings : The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM, Cem. Concr. Res. Vol.40, pp.1673-1680, 2010
- 7) L.J.Parrott, W.Hansen, R.L.Berger : Effect of drying upon the pore structure of hydrated alite paste, Cem. Concr. Res. Vol.10, pp.647-655, 1980
- 8) 多田眞作, 孫喜山, 渡辺一正 : セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp775-780, 2000

