

# 論文 低水結合材比シリカフェームセメントペーストの自己収縮性状に関する研究

寺本 篤史<sup>\*1</sup>・丸山 一平<sup>\*2</sup>・三谷 裕二<sup>\*3</sup>・谷村 充<sup>\*4</sup>

**要旨:** 中庸熟ポルトランドセメントとシリカフェームを混和した結合材を用い、水結合材比を 13% から 20%、シリカフェーム置換率を 7.5% から 17.5% とした範囲で、水和発熱を模擬した温度履歴下での自己収縮ひずみの測定を行った。その結果、線膨張係数及び自己収縮ひずみはシリカフェーム置換率の影響をほとんど受けないこと、自己収縮ひずみは 20°C 条件では水結合材比が小さいものほど大きくなるが、高温履歴下では該当範囲の水結合材比で自己収縮量にほとんど差が見られなくなることが明らかになった。さらに、高温域における自己収縮の急激な進行は比表面積の大きい水和物が生成されたことに起因する可能性が示された。

**キーワード:** 超高強度セメントペースト、自己収縮、シリカフェーム、温度依存性、線膨張係数

## 1. はじめに

若材齢で生じるコンクリートの体積変化は拘束に伴いひび割れを誘発する可能性があり、構造物の耐久性評価のためには、体積変化を的確に予測する必要がある。特に超高強度コンクリート(UHSC)は、時間依存性体積変化が普通コンクリートと比較して大きくなる傾向があり、高耐久性を期待される UHSC において問題となる<sup>1)</sup>。

UHSC に使用されるシリカフェームは、コンクリート温度が 70°C に到達すると反応が活性化すると報告<sup>2)</sup>があり、自己収縮に影響を及ぼす可能性が考えられるが、現状では自己収縮の温度依存性に関する検討は少ない。著者ら<sup>3)</sup>は、水結合材比 15%、シリカフェーム置換率(以下、SF置換率) 10% の結合材を用いて、季節による温度履歴の相違が自己収縮ひずみに与える影響を検証し、極若材齢では練上り温度が低温のものほど収縮が進行すること、その後の材齢ではコンクリート温度が 40°C 以上の領域で自己収縮進行速度が増大することなど、UHSC に特有の自己収縮挙動を明らかにした。しかしながら、以上の実験は調査条件が固定されており、現象の適用範囲については言及されていない。本研究では、水結合材比が 13% から 20%、SF置換率が 7.5% から 17.5% の範囲内で温度履歴下における自己収縮ひずみの測定を行い、自己収縮ひずみに及ぼす水結合材比、SF置換率の影響について検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料及び調査

本実験で使用した結合材は中庸熟ポルトランドセメントとシリカフェームを混和した結合材である。ベース

セメントの中庸熟ポルトランドセメントの鉱物組成は C<sub>3</sub>S : 45.3%、C<sub>2</sub>S : 33.5%、C<sub>3</sub>A : 2.82%、C<sub>4</sub>AF : 15.5% (リートベルト解析による)、ブレーン値 : 3320cm<sup>2</sup>/g、密度 : 3.23g/cm<sup>3</sup>、ig.loss : 0.46% であり、シリカフェームは SiO<sub>2</sub> 含有量 : 85.77%、BET 比表面積 : 10.13m<sup>2</sup>/g、密度 : 2.34g/cm<sup>3</sup>、ig.loss : 1.44% である。

本実験では実験パラメータとして、SF 置換率 12.5% 条件で水結合材比について 13%、16.5%、20% の 3 水準、W/B=16.5 条件で SF 置換率について 7.5%、12.5%、17.5% の 3 水準、計 5 種類の調査のセメントペーストを用いた。

混和剤にはポリカルボン酸系高性能減水剤 (SP) を使用し、SP 混和量は結合材質量に対してそれぞれ W/B=13% では 1.4%、W/B=16.5% では 1.0%、W/B=20% では 0.7% 添加した。調査に際し SP 質量の 30% を固形分、70% を水分として扱った。

### 2.2 測定装置

#### (1) 全ひずみ、線膨張係数、自己収縮ひずみ

本実験で用いた測定装置は文献<sup>3)</sup>と同様にレーザー変位計による非接触方式であり、線膨張係数の測定手法及び算定方法についても文献<sup>3)</sup>と同様である。

自己収縮ひずみの算定に際し、測定で得られた線膨張係数を式 (1)、式 (2) を用いて近似した。式中の各係数を表-1 に示す。

$$t < t_0 \quad \alpha(t) = a \cdot \exp(b \cdot t) + c \cdot \ln(t) + d \quad (1)$$

$$t \geq t_0 \quad \alpha(t) = e \cdot \ln(t - f) + g \cdot t + h \quad (2)$$

ここで、 $t$ :材齢(時間)、 $\alpha(t)$ :材齢  $t$  における線膨張係数( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、 $t_0$ :近似式切替材齢(時間)、 $a$ - $h$ :定数である。上式

\*1 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 (正会員)

\*2 名古屋大学 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博(工) (正会員)

\*3 太平洋セメント(株)中央研究所 (正会員)

\*4 太平洋セメント(株)中央研究所 博(工) (正会員)

表-1 各調査における圧縮強度と線膨張係数式の各定数

W/B(%)	SF置換率(%)	最高到達温度(°C)	3日強度(MPa)	7日強度(MPa)	28日強度(MPa)	線膨張係数式係数								
						t <sub>0</sub> (h)	a	b	c	d	e	f(h)	g	h
13	12.5	20	116	144	178	-	70	0.13	2	12	-	-	-	-
		45	-	-	-	26.2	160	0.15	1	9	7	7	0.08	-2
		80	169	189	201	20.6					4	18	0.12	18
16.5	7.5	20	103	125	156	-	70	0.18	3.1	6	-	-	-	-
		45	141	147	150	29.7					3.3	28	0.06	17
		70	164	173	174	20.8					2.4	20	0.06	19
	12.5	20	101	127	159	-	70	0.15	2.5	8	-	-	-	-
		45	136	151	150	26.5					4.2	20	0.05	11
		70	165	166	166	22					4.2	20	0.11	18
	17.5	20	105	134	169	-	70	0.18	3	6	-	-	-	-
		45	145	158	164	23.1					4.2	25	0.08	14
		70	177	176	177	21.3					4.2	18	0.09	16
20	12.5	20	102	126	154	-	70	0.15	3.2	4	-	-	-	-
		45	-	-	-	28.1					4	20	0.05	13
		70	138	134	143	20					70	0.15	3.2	6

の適用範囲は、材齢0時間<t<材齢175時間であり、適用範囲以降の材齢では材齢175時間の値を用いた。測定で得られた全ひずみと線膨張係数式を用いて自己収縮ひずみの算定を行った。自己収縮ひずみの算定は、線膨張係数の時間依存性による自己収縮ひずみのゼロ点のシフトを考慮して式(3)に示す増分による手法を用いた。

$$\epsilon_{aut,i} = \epsilon_{total,i-1} - \frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} \cdot (T_i - T_{i-1}) \quad (3)$$

ここで  $\epsilon_{aut,n}$  : nステップにおける自己収縮ひずみ ( $\times 10^{-6}$ )、 $\epsilon_{total,n}$  : nステップにおける全ひずみ ( $\times 10^{-6}$ )、 $\alpha_n$  : nステップにおける線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )、 $T_n$  : nステップにおける試験体温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) である。

(2) 温度履歴

UHSC柱部材の中央部と端部における温度履歴を想定して、最高到達温度が W/B=13%条件についてはそれぞれ 80°Cと 45°C、W/B=16.5%,20%条件については、70°Cと 45°Cとなる温度履歴を与えた。温度上昇開始材齢は材齢12時間で、その後18時間をかけて最高到達温度に達し、一定温度を12時間保持した後、材齢168時間に20°Cとなるよう降温した。また、それぞれの調査について20°C一定条件についても測定を行い、温度履歴条件は各調査に対して3種類とした。本論文では、これらの温度履歴条件を20-(最高到達温度)で表記する。

(3) 長期自己収縮ひずみ

セメントペーストの硬化過程における全ひずみ、線膨張係数は非接触方式により測定を行ったが、セメントペーストが十分に硬化した材齢9日以降は、試験体を銅板型枠から取り出し試験体の表裏両面にメタルベースゲージを接着し、アルミ粘着テープで封かんすることで自己収縮ひずみの長期的な測定を行った。図-1に、材齢

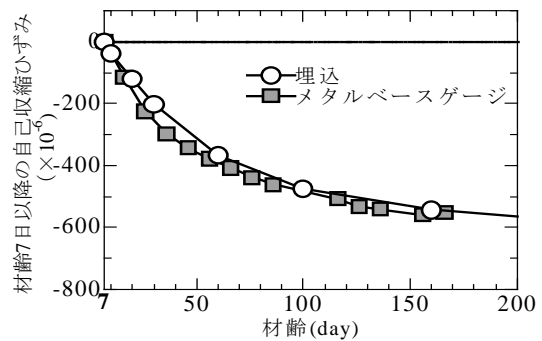


図-1 測定方法による長期自己収縮ひずみの差異

7日以降の自己収縮ひずみについて、本研究と類似条件(W/B=15%, 20°C一定条件)で、10×600×370mmの試験体をメタルベースゲージで測定した結果と、100×100×400mmの試験体を埋込型ひずみ計で測定した結果を示す。両者による測定値の差異はほとんどなく、長期的な自己収縮ひずみはメタルベースゲージにより適切に評価可能であると考えられる。

(4) Ca(OH)<sub>2</sub>量

Ca(OH)<sub>2</sub>量は、示差熱重量計(TG-DTA)の415-515°C付近の減量分をCa(OH)<sub>2</sub>の脱水による減量と仮定し、DTG曲線から脱水範囲を設定することで算出した。

(5) 結合水量

調査及び温度履歴の相違が、水和反応に及ぼす影響を検討する目的で結合水量の測定を行った。所定材齢においてD乾燥による乾燥状態の質量から、1000°Cの強熱を与えた後の質量を差し引き、結合材のig.lossを加算し所定材齢の結合水量とした。

3 測定結果

3.1 線膨張係数

若材齢における線膨張係数の経時変化に及ぼすSF置換率の影響を図-2に、水結合材比の影響を図-3に示

す。すべての条件において、線膨張係数は極若材齢で急激に減少し最下点を取り、上昇に転じた。温度履歴を有するものは、その後ピークを取り再度減少に転じた。

既往の研究<sup>4)</sup>で、セメントペーストの線膨張係数は相対湿度依存性を持ち、RH=70%前後でピークをとること、RH=70%とRH=99%では線膨張係数が $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度の差があることが指摘されている。本研究のように、水結合材比が15%前後のUHSCが高温履歴を受けた場合、自己乾燥により相対湿度が大きく減少する可能性があり、本研究で確認された線膨張係数の時間依存性変化は相対湿度の経時変化により生じたものと考えられる。

線膨張係数をSF置換率で比較した場合、図-2に示すようにSF置換率7.5%から17.5%の範囲ではいずれの温度履歴についても測定値に大きな差異は見られず、線膨張係数に及ぼすSF置換率の影響は該当範囲内ではほとんどない結果であった。

図-3から線膨張係数を水結合材比で比較した場合、20°C条件では水結合材比13%で最下点の値がやや大きいものの、その後の上昇は同程度であった。温度履歴を有するものについては、最下点の値は同程度であるが、その後の上昇及び降下の過程では水結合材比が大きいものほど大きい値を示した。この原因としては細孔構造の差異、相対湿度の低下量が異なることが考えられる。相対湿度の経時変化に及ぼす水結合材比の影響、温度履歴の影響、相対湿度が線膨張係数に及ぼす影響に関しては今後の検討課題としたい。

### 3.2 自己収縮ひずみ

SF置換率は大きくなるほど自己収縮が増大するとされており<sup>5),6),7)</sup>、その理由として五十嵐ら<sup>8)</sup>は、収縮に影響を与える微細な細孔の増加、収縮を妨げるとされるCa(OH)<sub>2</sub>がポズラン反応によって減少することを挙げている。本研究では、自己収縮に及ぼすCa(OH)<sub>2</sub>量の影響を考慮するため、Ca(OH)<sub>2</sub>量の測定を行った。

W/B=16.5%でSF置換率を変化させた場合の各温度履歴におけるセメントに対するCa(OH)<sub>2</sub>量の経時変化を図-4に、自己収縮ひずみの経時変化に及ぼすSF置換率の影響を図-5に示す。

Ca(OH)<sub>2</sub>量は、20°C条件では材齢7日まで増加した後漸減傾向を示す。一方、70°C条件では、最高到達温度に達する材齢1.25日から減少を開始し材齢3日以降は横ば

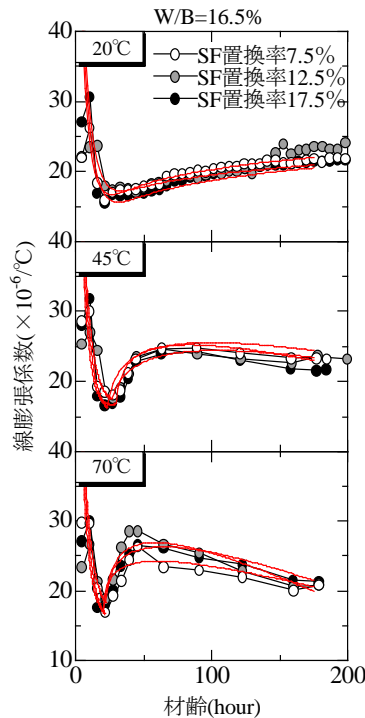


図-2 線膨張係数の経時変化に及ぼすシリカフェーム置換率の影響

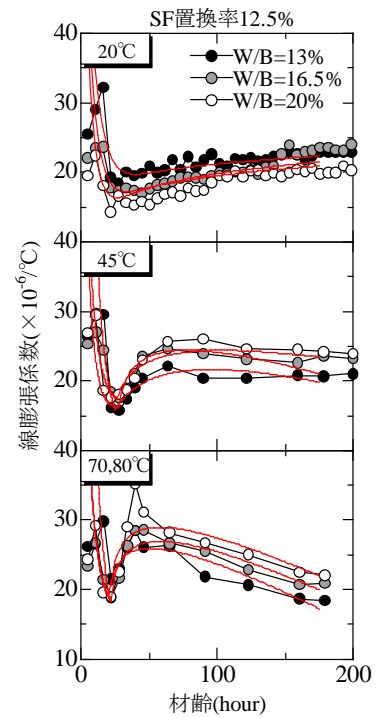


図-3 線膨張係数の経時変化に及ぼす水結合材比の影響

いである。45°C条件も70°C条件と同様に材齢1.25日から減少を開始するが、減少速度は小さく材齢182日時点でも緩やかに減少を続けている。この結果は、シリカフェームのポズラン反応によるCa(OH)<sub>2</sub>の消費を考慮すると、ポズラン反応が20°C条件では長期的に進行すること、温度履歴条件では高温域で急激に進行しその後は停滞することに起因するものと推察される。また、いずれの温度履歴条件についても材齢182日までSF置換率によるCa(OH)<sub>2</sub>量の差異は見られない。

図-5に示す自己収縮ひずみに関しても、全ての温度履歴条件でSF置換率の差異による影響は見られず、水結合材比16.5%でSF置換率7.5%から17.5%の範囲では、SF置換率が自己収縮ひずみに及ぼす影響はほとんどない結果であった。この結果は前述のCa(OH)<sub>2</sub>量の実験結果からも妥当であると考えられる。

自己収縮ひずみの経時変化に及ぼす水結合材比の影響を図-6に示す。本実験では水結合材比によってSP混和量が異なるため、水結合材比の相違が自己収縮ひずみに与える影響を厳密に比較することはできないが、著者ら<sup>3)</sup>の実験では、SP混和量1.0%と1.5%を比較した場合、自己収縮進行開始材齢は異なるものの、自己収縮ひずみ量に大きな差異は見られず、本実験でもSP混和量が自己収縮ひずみ量に与える影響は小さいものとして考察する。

図-6から、20°C条件では若材齢で水結合材比が小さいものほど収縮が進行する傾向が見られた。温度履歴を有する場合、45°C条件では材齢1日前後、70,80°C条件で

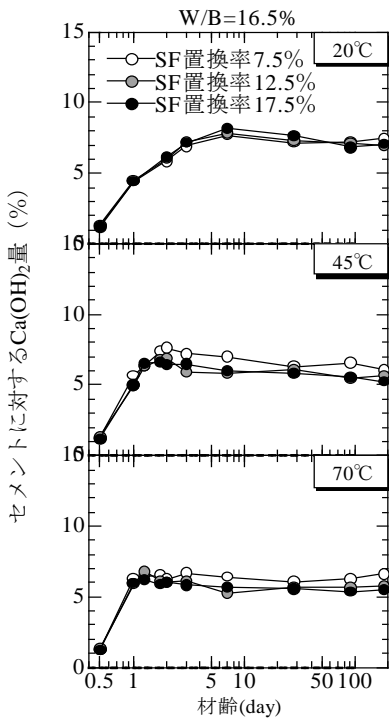


図-4 Ca(OH)<sub>2</sub>量の経時変化に及ぼすシリカフェーム置換率の影響

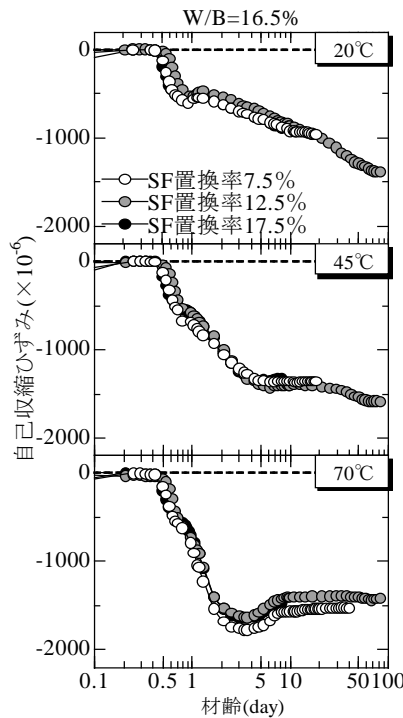


図-5 自己収縮ひずみの経時変化に及ぼすシリカフェーム置換率の影響

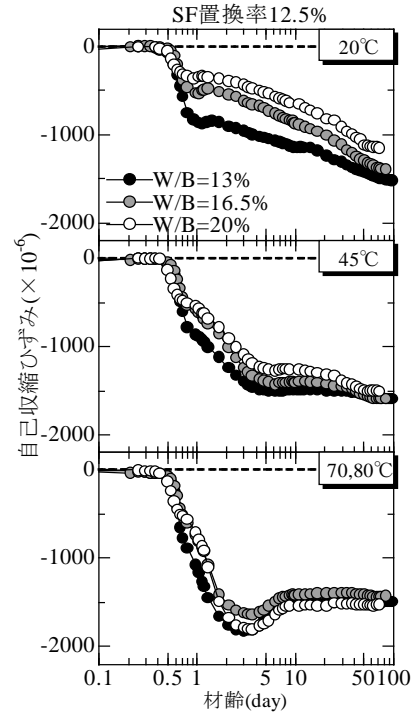
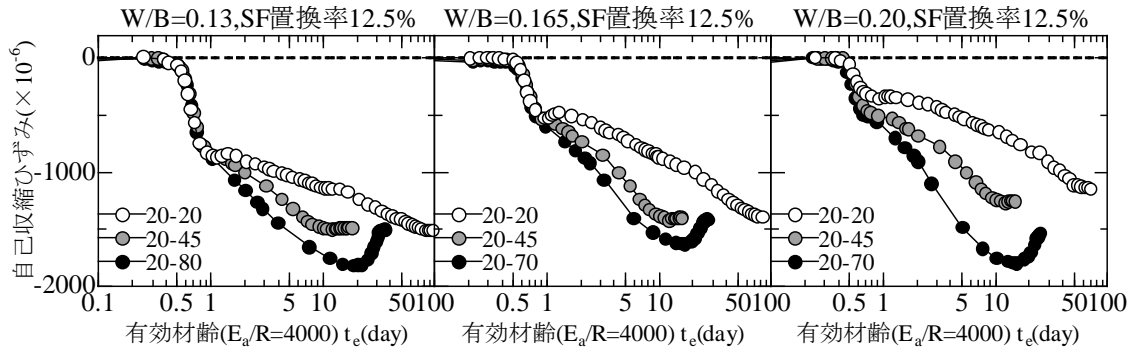


図-6 自己収縮ひずみの経時変化に及ぼす水結合材比の影響

有効材齢  $E_a/R=4000$



有効材齢  $E_a/R=10000$

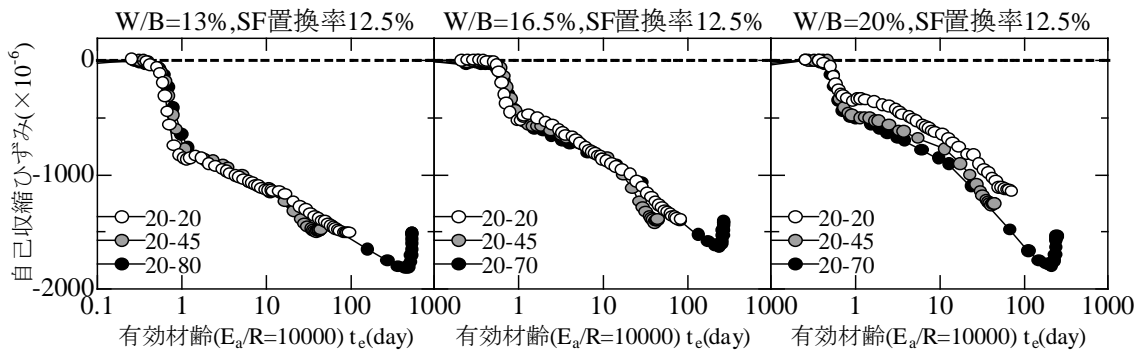


図-7 自己収縮ひずみに及ぼす温度履歴の影響

は材齢 20 時間前後の試験体温度が概ね 40°C に到達した時点から自己収縮進行速度が大幅に増加した。増加の程度は水結合材比が大きいものほど大きく、水結合材比による自己収縮ひずみ量の差は温度履歴を経ることで小さくなった。特に 70.80°C 条件ではその差はほとんど見られない。

自己収縮ひずみの長期的な挙動を見た場合、20°C 条件でも、材齢の経過とともに水結合材比による自己収縮ひずみ量の差は小さくなった。このことは、水結合材比が 13% から 20% の範囲内では、練上り温度が同じであれば終局自己収縮ひずみ量が同等となる可能性を示唆している。

以上の自己収縮ひずみの温度依存性を既存の有効材齢式を用いて評価することを試みる。

図-7に SF 置換率 12.5%の自己収縮ひずみを各水結合材比毎に示す。横軸には式(4)に示すアレニウス則による有効材齢式を用い、自己収縮ひずみの予測式<sup>9)</sup>に用いられる  $E_a/R=4000K$  としたものと、高温時の反応活性を大きく評価する  $E_a/R=10000K$  としたものを示す。

$$t_e = \sum \exp \left\{ \frac{E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_k} \right) \right\} \cdot \Delta t \quad (4)$$

ここで  $t_e$  : 有効材齢(時間),  $E_a$  : みかけの活性化エネルギー (kJ/mol),  $R$  : ガス定数(8.31J/(K・mol)),  $T_0$  : 基準温度 (293K),  $T_k$  : 試験体温度 (K),  $\Delta t$  : 単位時間である。

いずれの水結合材比においても,  $E_a/R=4000K$  とした既存の有効材齢では, 有効材齢 1 日以降の高温域における自己収縮の急激な進行を十分に評価できていない。この高温域での自己収縮の進行は図-7の下図に示すとおり,  $E_a/R=10000K$  とした場合に概ね評価可能であった。なお, ここでは 70,80°C 条件における材齢 3 日以降の自己収縮ひずみの回復は考慮されていない。

材齢 3 日以降の温度降下域及び 20°C 一定領域で確認された自己収縮ひずみの回復傾向は, メタルベースゲージに張り替えた材齢 9 日以降もゆるやかに継続し, 現状では再度収縮に移行する様子は確認されていない。本現象に関しては, 石田ら<sup>10)</sup>が細孔内凝縮水の再配分によるものと仮説をたて, 数値計算によりその挙動の評価を試みた例があるが, メカニズムについては未だ明らかになっていない。20°C 条件, 45°C 条件ではこの膨張現象は見られなかったこと, 50°C 以上の領域ではエトリンガイトがモノサルフェートに転化すること<sup>11),12)</sup>を考慮すると, 50°C 以上の高温履歴を経たセメントペーストが, 常温に降下した後, エトリンガイトが再生成され膨張圧が生じた可能性が考えられるが, 以上の議論は推測の域を出ず, X 線回折や DSC 等によるエトリンガイト量, モノサルフェート量の定量など今後更なる検討が必要である。

### 3.3 結合水量, 比表面積

高温域で自己収縮が急激な進行を示した現象に関して水和反応の観点から検討を行う。図-8に W/B=16.5%, SF 置換率 12.5%の調合における 20°C 条件及び 70°C 条件の結合水量の経時変化を 70°C 条件の温度履歴と併せて示す。70°C 条件で材齢 1 日前後に高温履歴による結合水量の増加がみられるが, 材齢 3 日以降は 20°C 条件と同程度であり温度履歴による影響はみられない。

高温養生を経たセメントペーストは, Ca/Si 比が小さくなること<sup>13)</sup>, Ca/Si 比の小さい C-S-H は  $N_2$  吸着による

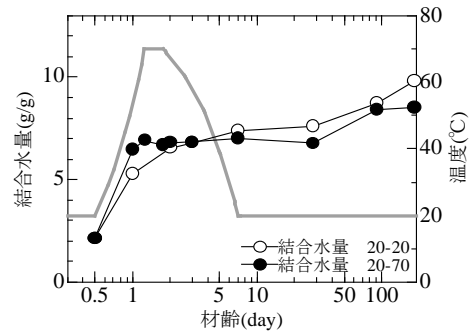


図-8 結合水量の経時変化

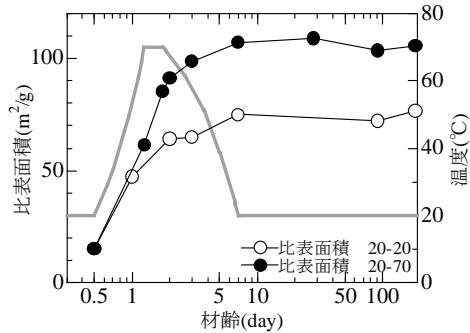


図-9 比表面積の経時変化

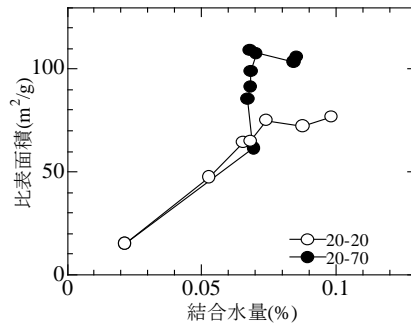


図-10 結合水量と比表面積の関係

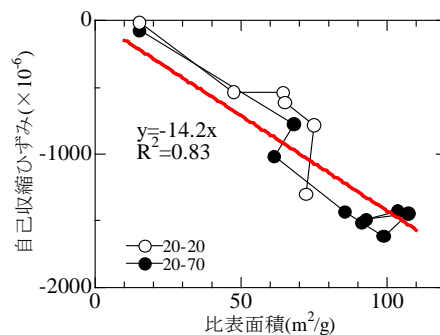


図-11 比表面積と自己収縮ひずみの関係

BET 比表面積が大きくなること<sup>14)</sup>を考慮すると, 高温履歴を経た場合, 同一結合水量であっても比表面積が大きな水和物が生成されている可能性が考えられる。そこで W/B=16.5%, SF 置換率 12.5%条件における 20°C 条件及び 70°C 条件の試料について水蒸気吸着等温線の測定を行い, BET 理論を用いてセメント硬化体の比表面積の算定を行った。水蒸気吸着等温線は, 定容法<sup>15)</sup>の蒸気吸着法 (Quantachrome 社製, Hydrosorb1000) により測定

した。比表面積の経時変化を図-9に示す。

70℃条件における比表面積は材齢1日以降急激に増大しており、20℃条件とは大きく異なる。図-10に示す結合水量と比表面積の関係から、高温履歴によって同一結合水量であっても比表面積の異なる水和物が生成されたことが確認できる。図-11に比表面積と自己収縮ひずみの関係を示す。図から、温度履歴によらず比表面積と自己収縮ひずみには高い相関が確認された。

比表面積と乾燥収縮の関係については、今本<sup>16)</sup>が相関性を指摘しているが、本実験で観測された高温域での自己収縮の急激な進行は、水和の進行に伴いセメント硬化体の比表面積が変化しそれに追従して自己収縮の進行速度が変化することで生じる可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

水結合材比が13%から20%、シリカフェーム置換率が7.5%から17.5%の範囲内で、水和発熱による温度上昇を想定した温度履歴下における自己収縮ひずみの測定を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 水結合材比16.5%でシリカフェーム置換率が7.5%から17.5%の範囲では、線膨張係数及び自己収縮ひずみの経時変化にほとんど影響を及ぼさない。
- (2) シリカフェーム置換率12.5%で水結合材比が13%から20%の範囲では、20℃条件では水結合材比が小さいものほど若材齢で収縮が進行するが、高温履歴を受ける場合は水結合材比の影響をほとんど受けない。
- (3) 超高強度セメントペーストの自己収縮の温度依存性は、有効材齢式のみかけの活性化エネルギーを大きくすることで概ね評価可能である。
- (4) 高温履歴を受けたセメント硬化体は、20℃条件のものとは同一結合水量であっても比表面積の異なる水和物を生成し、比表面積と自己収縮ひずみには高い相関が確認された。

謝辞：本研究の一部は、平成19年度国土交通省住宅局・「建築関連先端技術開発助成事業」の一環として実施したことを付記する。

#### 参考文献

- 1) 丸山一平ほか：温度履歴がRC柱の初期応力・初期欠陥に及ぼす影響に関する実験的検討ー超高強度コンクリートを用いたRC柱の初期応力・初期欠陥に関する研究 その1ー、日本建築学会構造系論文集、No.629、pp.1035-1042、2008.7
- 2) 菅俣 匠ほか：セメントーシリカフェーム系結合材の水和反応と強度発現の関係に関する一考察、コンクリート工学年次論文集、Vol.26、No.1、pp.1287-1292、

2004.7

- 3) 寺本篤史、丸山一平：超低水セメント比シリカフェームコンクリートの自己収縮温度依存性に関する研究、日本建築学会構造系論文集、Vol.634、pp.2069-2076、2008.12
- 4) Meyers, S. L. et al.: Thermal Expansion Characteristics of Hardened Cement Paste and of Concrete, Highway Research Board Proceedings, Vol.30, pp.193-203, 1950
- 5) 田澤栄一ほか：コンクリートの自己収縮、コンクリート工学年次論文集、Vol.14、No.1、pp.561-566、1992.7
- 6) 今本啓一、大谷博：超高強度コンクリートの自己収縮性状に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.18、No.1、pp.225-230、1996.7
- 7) 福安直幸ほか：高強度コンクリートの自己収縮に及ぼす粗骨材及びシリカフェームの影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.2、pp.601-606、2000.7
- 8) 五十嵐心一ほか：画像解析による若材齢における高強度コンクリートの微視的構造の解明、土木学会学術講演会講演概要集第5部、Vol.55、pp.516-517、2000
- 9) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書、pp.117-118、1996
- 10) 石田哲也ほか：温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化、土木学会論文集、No.795/V-68、pp.39-54、2005
- 11) Michand-Poupardin, V. et al. : Influence of Temperature and Alkali Concentration on Thermodynamical Stability of Sulphoaluminate Phases, Proceeding of 11th International Congress on the Chemistry of Cement, pp.2033-2043, 2003
- 12) Lothenbach, B. : Thermodynamic Modeling of the Effect of Temperature on the Hydration of Portland Cement, International RILEM Symposium on Concrete Modeling- CONMOD'08, pp.393-400, 2008
- 13) 鶴澤正美ほか：シリカフェーム混合セメントの各種養生条件における水和反応の違いとRPCの超高強度発現メカニズムの推定、Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.55, No.1, pp.114-121, 2006.1
- 14) 佐々木謙二、佐伯竜彦：C-S-Hの組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響、Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007.8
- 15) 小野嘉夫、鈴木勲：吸着の化学と応用、講談社サイエンティフィック、pp.42-46、2003
- 16) 今本啓一：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、コンクリート工学年次論文集、Vol.29、No.1、pp.603-608、2007.7