

論文 ポルトランドセメントの鉱物組成と硬化体の収縮特性に関する考察

丸山 一平^{*1}・岸 直哉^{*2}・寺本 篤史^{*3}・五十嵐 豪^{*2}

要旨: 3種類のポルトランドセメントを用いて、水セメント比 0.55, 0.40, 0.30 のセメントペーストに対して、自己収縮と十分に硬化したセメントペーストの長さ変化等温線の測定を行い、セメントの収縮特性について、水和反応、比表面積、収縮メカニズムにもとづき議論を行った。この中で、中庸熟ポルトランドセメントに近い組成のセメントは、乾燥収縮と自己収縮の総和が小さくなる傾向がある点について指摘し、その理由について、エーライトとビーライトの比の観点から説明を試みた。

キーワード: 分離圧理論、比表面積、ポルトランドセメント、鉱物組成

1. はじめに

1.1 収縮理論の経緯と背景

コンクリートの体積変化を精度よく予測することは、コンクリート構造物の耐久性の評価等に重要な役割を果たすことから、そのメカニズムは古くから議論が行われているが、未だ断片的に整合するのみであり、ヒステリシスを含めた条件で普遍的に整合するメカニズムは示されていなかった。

1964年にFeldmanは、セメント硬化体の収縮について、ヒステリシスを含む吸着等温・脱離線を取得するとともに、長さ変化を測定した実験をもとに、表面エネルギー理論と毛管張力理論の組み合わせ、およびC-S-Hの吸着性状の変化の組み合わせによる収縮モデルを提案した¹⁾。ここで示される理論はナノ空隙を有するVycorガラスの硬化体に対して収縮理論を提案したAmbergとMcIntoshの研究に基づいている²⁾。

1965年に、T.C.Powersは、膨大なセメント硬化体の体積変化、異なる平衡状態における内在自由水分量(吸着等温線および脱離線)、比表面積等の測定結果に基づき³⁾、セメント硬化体の体積変化をもたらす要因として、表面張力説、分離圧説、毛管張力説を総括した文章を示し⁴⁾、その後多くの研究者に引用されている。

Wittmannのいわゆるミュンヘンモデルは、Feldmanらのモデル、遡ればAmbergらの研究に示される表面エネルギー理論と毛管張力理論の組み合わせとほぼ同様のものである⁵⁾。

しかし、AmbergらのVycorガラスの実験結果とFeldmanらのセメント硬化体の実験結果には特徴的な大きな乖離がある。それを図-1に示す。吸着等温線は、いずれの場合にもヒステリシス挙動を示しており、脱離線は常に吸着線よりも大きい。ところが、それに対応する長さ変化は大きく異なる。すなわち、Vycorガラスの

場合の脱離過程の収縮量は、吸着過程よりも大きいのに対して、セメント硬化体は脱離過程の方が収縮が小さい。このことは、支配メカニズムが異なることを示唆しており、Wittmannも2008年に本邦で開催されたCONCREEP8の国際会議において、Shillerらの研究に基づき⁶⁾、微細空隙を多量に含むセメント硬化体の挙動は、いわゆる毛管張力説とは異なっていて‘Heresies’であると言及した⁷⁾。

本邦では、セメント硬化体の体積変化について熱力学的な考察を行った実験的研究として、佐藤らが行った収縮低減剤の作用機構に関する研究があり、セメント硬化体のヤング率、含水率、平衡相対湿度とひずみの関係に関連付ける式を提案した⁸⁾。この提案式は、のちに下村

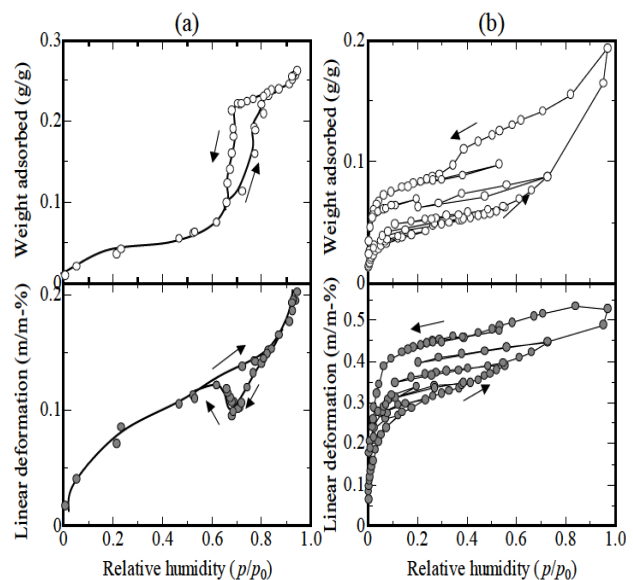


図-1 Ambergらの実験(a)とFeldmanらの実験(b)における吸着線および長さ変化試験結果の相違

*1 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)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 (正会員)

*3 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 日本学術振興会特別研究員 (正会員)

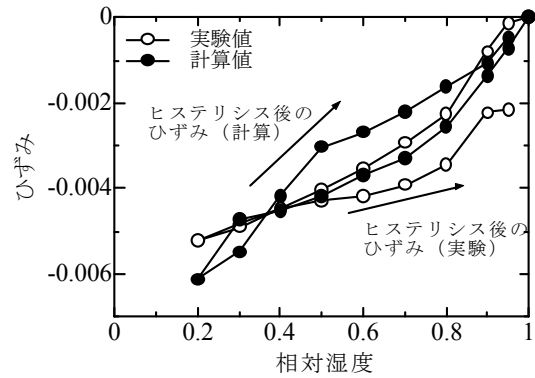
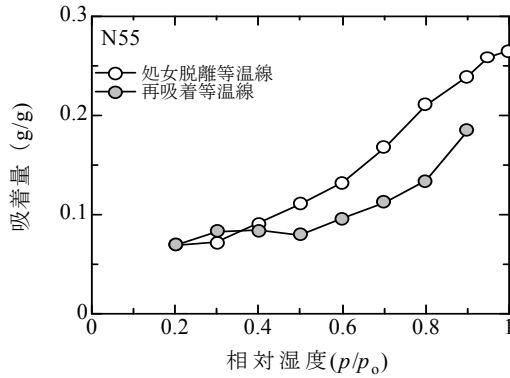


図-2 乾燥・再吸着プロセス時の含水量の推移(左)と佐藤らの提案式による推定値の比較(右)

※: $K=0.25 \times E/(3(1-2\nu))$ を用いた。0.25は収縮に対応する体積弾性率の実験定数

らによって細孔構造分布モデルと組み合わせられ、数値モデルとして発展した⁹⁾。この熱力学的な根拠を踏まえた式は、Powersが示した分離圧式に対して毛管空隙中の凝縮水のメニスカス半径と周囲の相対湿度の平衡状態を表現するケルビン式を代入し、圧力が作用する面積として体積含水率を用いたものである⁹⁾。

これらのAmbergらの研究から始まった研究において、もっとも基礎的な仮定に位置づけられるものに、セメント硬化体中の水の化学ポテンシャルは周囲環境にある水蒸気と平衡になっているとともに、そのポテンシャルは互いに等しい、というものがある。

しかし、実際のところ、セメント硬化体中の水分は、図-2の左に示されるように様々な相対湿度で乾燥させ、その後、高い相対湿度のところでも再度吸湿をさせようとしても、吸着量は完全には回復せず、ヒステリシス性状を有する。さらに、外部の化学ポテンシャルをもって収縮量を評価すると、ヒステリシス後の収縮挙動は実験値と大きな乖離を示す(図-2右、図中の計算は、佐藤らの研究に基づく研究による¹⁰⁾)。この傾向は、まさしく、図-1に示したVycorガラスの傾向とセメント硬化体の傾向の差異と同様なものである。このことは、周囲環境と内部の分離圧に何らかの相違を生じさせているか、あるいは周囲環境と平衡となるポテンシャルと硬化体の体積変化に及ぼす影響が履歴に応じて変化していることを示唆している。

こうした観点から考えると、セメント硬化体の収縮挙動の予測については、セメント硬化体中の水にヒステリシスがなぜ生じるのかという問題と、セメント硬化体中の含水量から収縮は予測できるのか、という二つの問題がセメント硬化体に課されていることがわかる。この二つの問題のうち、後者について一つの提案を行ったものが、文献11)である。

1.2 セメント硬化体の収縮理論の概要

Derjaguinの定義した分離圧とは、面積一定の液体薄膜

を考えた場合に、吸着物質と被吸着表面の距離が $e(m)$ の時に働く相互作用エネルギーを $P(e)$ (J/m^2)とした時に、次式(1)が成り立つというものである¹²⁾。

$$\mu = \mu_0 + \nu_0 \frac{dP(e)}{de} \quad (1)$$

ここに、 μ :薄膜の化学ポテンシャル ($J/1$ 分子)、 μ_0 :バルクの吸着物質の化学ポテンシャル ($J/1$ 分子)、 ν_0 :吸着物質1分子が占める体積($m^3/1$ 分子)である。

このとき、分離圧 $\Pi(e)$ (N/m^2)は式(2)で定義される。

$$\Pi(e) = -\frac{dP(e)}{de} \quad (2)$$

この分離圧 $\Pi(e)$ は、 $P(e)$ が減少関数であるとき(つまり、薄膜が厚いことを好み、被吸着表面において吸着物質が吸着されることを好むとき)に厚さ e を保つためにその薄膜に加えておかななくてはならない圧力であると解釈できる。これは、ある表面において吸着しやすい物質の吸着厚さを薄いままにとどめるためには、化学ポテンシャルあるいは圧力を低下させなくてはならない、と解釈できる。また、この式(2)は、平衡する周囲の相対湿度によって分離圧が定まるのではなく、吸着厚さによって一意に定まることも示している。

この考え方を研究の端緒とし、セメント硬化体中の水分に生じている分離圧と吸着厚さの関係を実験的に取得し、セメント硬化体中の分離圧について考察することを検討した。

このとき、分離圧の算出は以下の仮定にもとづくものとした。

- 1) セメント硬化体の収縮現象は、弾性的現象である。
- 2) 平衡状態におけるセメント硬化体中の水分が有するポテンシャルは均一で、セメント硬化体の変形という立場からみれば、どの水分子も同一の分離圧の影響を受けている。

この仮定にもとづくとき、セメント硬化体を収縮させている駆動力は、式(3)により得られる。

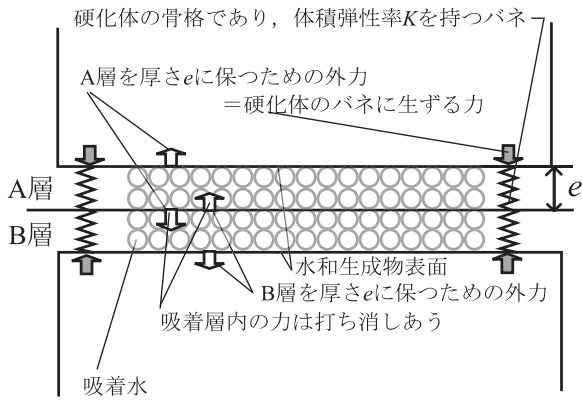


図-3 セメント硬化体中の吸着水の厚さ、分離圧によって生じる内力の釣合

$$\Delta P_{sh} = -K \frac{\Delta V_{21}}{V} \quad (3)$$

ここに、 K ：セメント硬化体のみかけの体積弾性率 (MPa), $\Delta V_{21}/V$ ：平衡状態1から平衡状態2に遷移した場合の体積ひずみ, ΔP_{sh} ：セメント硬化体を収縮させる駆動力 (MPa), である。

この収縮駆動力が分離圧に基づくものであると仮定した場合、単位体積あたりの水に生じている分離圧は、式(4)によって得られる。

$$\Delta \Pi_{21} = \frac{\Delta P_{sh}}{w_2} = -\frac{K}{w_2} \frac{\Delta V_{21}}{V} \quad (4)$$

ここに、 $\Delta \Pi_{21}$ ：平衡状態1から平衡状態2へ遷移した時の、平衡状態1を基準にとった場合の分離圧の差分 (MPa), w_2 ：平衡状態2における体積含水率 (m^3/m^3), である。

この状態を模式的に表現すると、セメント硬化体内部の空隙と吸着水として図-3のように示すことができる。

ここでは、セメント硬化体内部について、空隙は平行平板、吸着水分子を円、平行平板間のセメント硬化体の骨格をバネで示した。今、平行平板中に水分子が厚さで4分子存在する場合を考えると、このとき、上下の表面に対して吸着厚さは2分子ずつになる。親水性表面における水が2分子の吸着厚さでとどまるには、前述の分離圧とよばれる引張応力を受ける必要がある。本研究においては、この引張力は平行平板間を保持しているセメント硬化体の骨格の剛性によって生じるものと考えている。本図では吸着水に対する外力を白い矢印 (吸着層は引張応力)、骨格に対する外力をグレーの矢印 (バネは圧縮応力) として表示した。

一方、実験的に吸着厚さは、セメント硬化体中の含水率 m_w (g/g), 水分子の密度 ρ_w (g/m^3), セメント硬化体の比表面積 S (m^2/g) を用いて、統計的吸着厚さ e を、式(5)によって得ることができる。

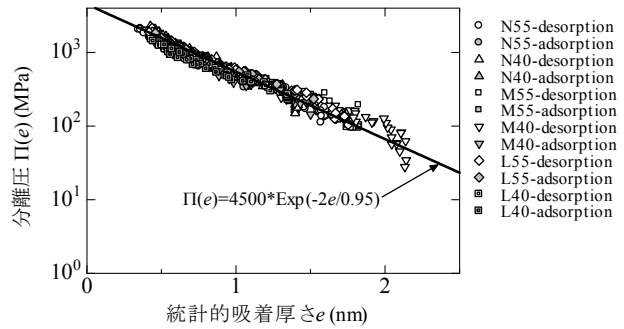


図-4 ポルトランドセメントペーストの表面と水との間の普遍的な分離圧曲線

$$e = m_w / (\rho_w \cdot S) \quad (5)$$

このような理論的背景にもとづき、セメント種類、水セメント比、湿度、および湿度履歴をパラメータとして、ヤング率、ポアソン比、含水率、ひずみ、比表面積に関する実験を行い、ヒステリシスの状態を含めて、分離圧と統計的吸着厚さの関係を実験的に得た。その結果、すべての状態を包含する一つの、水とセメント硬化体の親水性に起因する普遍的な分離圧曲線を得るに至った。その結果が図-4である。

この実験的事実は、以下のような結論を導き出した。

セメント硬化体の収縮は ①どれだけ水分が脱水しやすいか (脱離線), ②比表面積, ③水とセメント硬化体表面の相互間力 (分離圧曲線の形状), および④体積弾性率によって決定される。このとき、セメント硬化体の収縮に関する支配方程式は、次式で表現される。

$$w \cdot \Delta \Pi + K \cdot \Delta V / V = 0 \quad (6)$$

ここで、 w ：体積含水率, K ：体積弾性率, $\Delta V / V$ ：体積ひずみ, $\Delta \Pi$ ：統計的吸着厚さ e の時の分離圧であり、分離圧曲線と体積ひずみ $\Delta V / V$ は、ある一つの平衡点を基準として定めるものとする。すなわち、この分離圧は、図-4に示される普遍的な分離圧曲線のうち、任意の基準とする統計的吸着厚さにおいてその値がゼロとなるようにY軸方向に平行移動させたものである。

2.実験

2.1 材料

本実験で使用したセメントは、研究用普通ポルトランドセメント(記号N)、中庸熱ポルトランドセメント(記号M)、低熱ポルトランドセメント(記号L)である。セメントの物性を表-1に、Bogue式による鉱物組成を表-2に示す。これらのセメントを水セメント比0.55, 0.40, 0.30(記号それぞれ55, 40, 30)のセメントペーストとして試験体を作製した。試験体は、セメント種類記号+水セメント比記号により表示(例：N55)することとす

表-1 セメントの物性

	密度 (g/cm ³)	ブレン (cm ² /g)	ig.loss (%)	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	Cl
普通ポルトランド セメント	3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007
中庸熱ポルトラン ドセメント	3.21	3240	0.51	23.5	3.67	4.17	63.5	1.05	2.40	0.28	0.60	0.008
低熱ポルトランド セメント	3.22	3470	0.71	26.3	2.65	3.04	63.3	0.71	2.42	0.16	0.32	0.004

る。これらの試験体はブリーディングの影響が大きいので、ブリーディングなくなるまで繰り返しを行って試験体を作製した。L55の場合で、およそ7時間程度である。自己収縮試験体は、その後、後述するポリエステルフィルムでできた型内に流し込み、すぐさまレーザー変位計で長さ変化を測定した。

また、長さ変化等温線の測定用の試験体は、作製直後から、濡れたウェスをかぶせ、その上からポリ塩化ビニル製のシートで覆い、20±1℃の恒温室に静置した。材齢2～5日において脱型を行い、その後は材齢28日まで飽和水酸化カルシウム水溶液による水中養生を行った。材齢28日から91日までの間は、水酸化カルシウムの溶脱を防ぐ目的で、上述の水酸化カルシウム水溶液を用いた湿布養生を行った。

2.2 自己収縮の測定

本研究で用いた測定装置を図-5に示す。自己収縮ひずみ測定用供試体は、寸法を10×60×400mm(評点間距離300mm)の薄肉供試体とし、供試体の長手方向の変形をレーザー変位計(精度1/2000)によって測定を行った。型枠には熱伝導性に優れた銅板を用い、型枠と銅板の摩擦の低減、供試体内の水分の逸散を防ぐことを目的として、供試体をポリエステルフィルム(厚さ0.05mm)で覆った。供試体の温度制御は、供試体を銅板型枠に設置し、型枠内に温度制御を行った水を流すことで行った。また、銅板型枠は厚さ30mmの断熱材で覆い、外部との熱交換を極力少なくした。また、材齢7日以降は、アルミ粘着テープで封緘し、メタルベースゲージを表裏に貼り付け測定を継続した。メタルベースゲージの信頼性については、文献16)に埋め込み型ひずみ計との比較において考察を行っており、十分硬化した場合に封緘状態であれば利用できると考えた。

2.3 長さ変化等温線の測定

長さ変化等温線については、文献11)と同一の実験であるが、本論文では水セメント比0.30のシリーズについて測定した。試験体の大きさは、3×13×300mmである。これらの試験体を材齢91日に、20±1℃の恒温室中で水酸化ナトリウムの濃度によって、90, 80, 70, 60, 50,

表-2 Bogue 式によるセメントの鉱物組成

	鉱物組成 (%mass)			
	C ₀ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
普通ポルトランド セメント	54	21	8	7
中庸熱ポルトラン ドセメント	42	35	3	13
低熱ポルトランド セメント	29	54	2	9

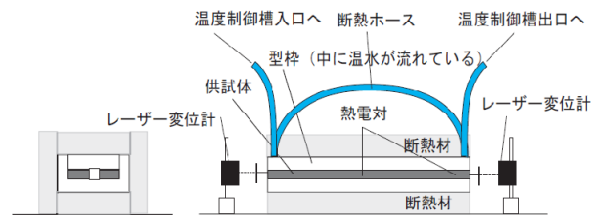


図-5 自己収縮測定装置の概要

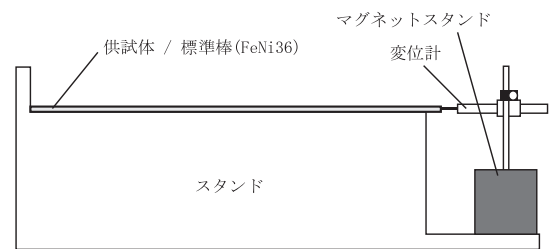


図-6 試験体長さの測定方法

40, 30%RHに調湿した環境で試験体を乾燥させた。調湿の期間は最低2ヶ月間とした。調湿に水酸化ナトリウムを用いた理由は炭酸化の影響を避けるためである。試験体の長さ変化は、接触型変位計(精度0.001mm)により測定した。測定の様子を図-6に示す。基長となる長さ300mmのインバー鋼を用意し、すべての試験体の長さおよび長さ変化はインバー鋼の長さで試験体の長さの差異として測定を行った。

2.3 実験結果

図-7に自己収縮の測定結果を、図-8に長さ変化等温線の結果を示す。なお、図-7には参考として水セメント比0.25のケースについても記載した。自己収縮につ

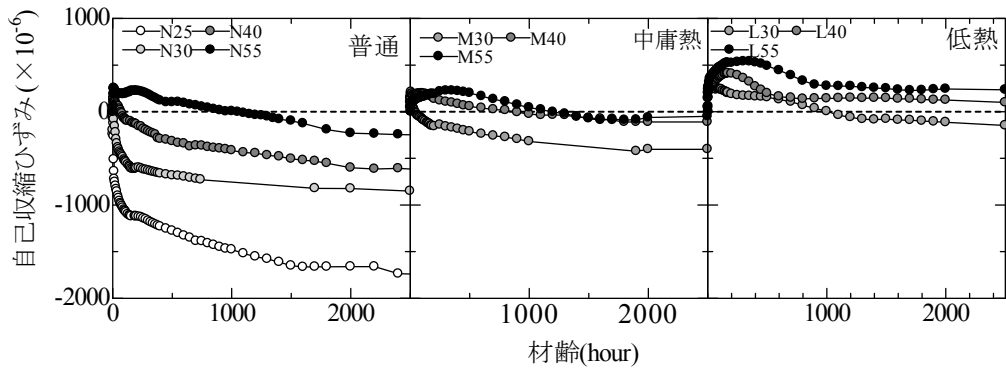


図-7 各種セメント硬化体の自己収縮挙動 (セメント毎に整理)

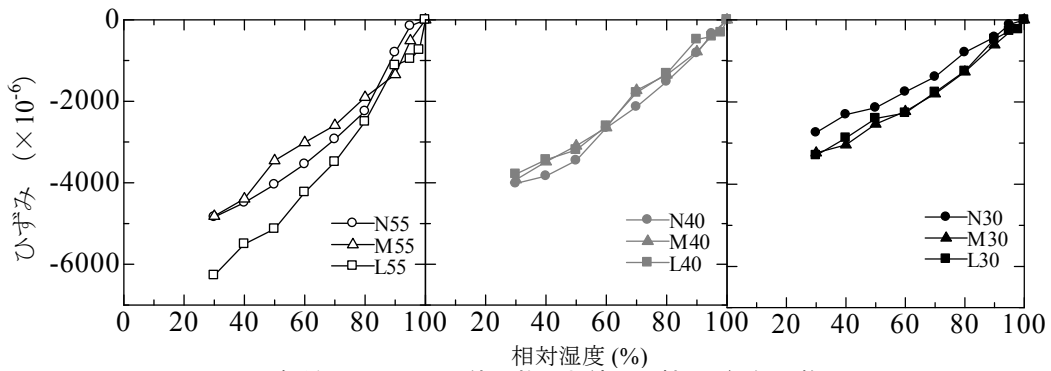


図-8 各種セメント硬化体の乾燥収縮の比較 (W/C 毎に整理)

いては、いずれの試験体も初期に膨潤挙動が確認されているが、水セメント比による傾向、セメント種類による傾向は、すでに田澤らによって報告されている通りの結果となっている¹⁸⁾。図-8には、長さ変化等温線の結果を示した。水セメント比0.55の場合には、比表面積の大きくなる低熱ポルトランドセメントが大きな乾燥収縮を示したが¹¹⁾、この傾向は水セメント比が小さくなるほど、小さくなった。

3. 考察

本実験の結果から、ポルトランドセメントの鉱物組成と収縮について、以下のような考察が導かれる。

乾燥収縮に着目した場合、同一水セメント比においてセメント間の体積弾性率の差異は小さいので、セメント硬化体の比表面積が小さいほど最終的に到達する収縮量が小さくなる。セメント硬化体の比表面積の大部分は、C-S-Hによって決定づけられると考えられるので、セメントとしては、単位量あたりのSiO₂含有量が小さいほど収縮しにくいと考えられる。つまり、エーライト(C₃S)の多いセメントが乾燥収縮では乾燥収縮に対して有利であり、逆にビーライト(C₂S)が多い場合には、SiO₂量が多いので比表面積が大きくなり、乾燥収縮上、不利である。この傾向は、十分に水和したと考えられる水セメント比0.55のシリーズにあてはまる。しかしながら、水セメント比を小さくした場合には、セメントの水和は十分進行しないので、SiO₂含有量の影響・感度は小さく

なると考えられる。

一方、自己収縮についてであるが、ここでは、自己収縮は乾燥収縮と同一のメカニズムで生じるものと仮定した¹⁸⁾。セメントの水和反応のかかわりは大きくみると、比表面積の増大による統計的吸着厚さの低減と、水分消費による統計的吸着厚さの低減(統計的吸着厚さの低減はいずれも親水性表面における分離圧を増大させ、収縮を生じさせる。)の2点によって評価できる。一般にエーライトの反応は多量の水酸化カルシウムの生成を伴うので水分消費が大きい。加えてAl₂O₃の含まれる鉱物(アルミネート相およびフェライト相)は水と結合する量が多い(エトリンガイト、モノサルフェート、C(A,F)H化合物等)ので、やはり水分消費が大きい。水分消費量が大きい反応は、統計的吸着厚さの変化を過大にするので自己収縮を考える上で不利になる。つまり、セメントにおいてエーライトや酸化アルミを含有する鉱物量が多いセメントは自己収縮では問題となる。このことは図-7に示されるとおりである。なお、水セメント比が小さいときに収縮量が大きいのは、単位体積あたりの含水量が小さいために、統計的吸着厚さがそもそも小さいからであると解釈できる。

こうしたバランスで考えた場合、現状の中庸熱ポルトランドセメントは、W/C=0.55の条件において自己収縮、乾燥収縮双方にバランスの良い鉱物割合になる。図-9は材齢91日までの自己収縮ひずみと、材齢91日まで飽水状態で養生したセメント硬化体を60%RHにしたとき

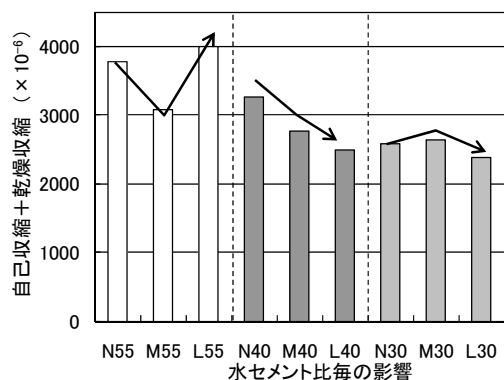


図-9 各セメントペーストの自己収縮と乾燥収縮ひずみの総和の比較

に生ずるひずみの合計を比較したものであるが、M55はN55やL55よりも小さい値となっている。

4. まとめ

セメント硬化体の鉱物組成と収縮の関係について、収縮理論にもとづき、比表面積の生成と水分消費の観点から考察を行ったところ、十分水和するという条件において、乾燥収縮と自己収縮の両方に対してバランスのよい鉱物組成は中庸熟ポルトランドセメントに近いものであることがわかった。水セメント比の影響については、今後の課題である。

謝辞：本研究は、文部科学省科学研究費若手（A）課題番号 21686052 において実施しました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Feldman, R. F, and Sereda, P. J.: Sorption of water on compacts of bottle hydrated cement I: The sorption and length-change isotherm, II: Thermodynamic considerations and theory of volume change, *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 14, No.2, pp.87-92 and 93-104, 1964.2
- 2) Amberg, C. H, and McIntosh, R. L.: A study of adsorption hysteresis by means of length changes of a rod of porous glass, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 30, pp. 1012-1032, 1952
- 3) Powers, T. C., and Brownyard, T. L., Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part1-9, *Journal of the American Concrete Institute*, pp101-133, 249-337, 469-504, 549-602, 669-712, 845-857, 933-969, 972-990, 1946, 1947
- 4) Powers, T. C.: Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardening cement paste, in Proc. Int. Symp. "Structure of Concrete and its behaviour under load", London, pp.319-344(1965)
- 5) Wittmann, F. H.: Creep and Shrinkage in Concrete Structures, Creep and Shrinkage Mechanisms, John Wiley & Sons, pp. 129-161, 1982
- 6) Schiller, P., Bier, Th., Wahab, M., Mogel, H-J: Mesoscopic model of volume changes due to moisture variations in porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, No. 327, pp. 34-43, 2008
- 7) Wittmann, F. H.: Heresies on shrinkage and creep mechanisms, *Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures*, Tanabe et al.(eds), Taylor & Francis, Vol.1, pp. 3-10, 2008
- 8) 佐藤健, 後藤孝治, 酒井公式: セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤の作用機構、セメント技術年報、Vol. 37, pp. 65-68, 1983
- 9) 下村匠、小澤一雅.: 細孔構造モデルによるコンクリート中の水分移動解析、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14, No. 1, pp. 631-636, 1992
- 10) 丸山一平, 他: セメント硬化体中の水分と体積変化に関する研究、セメント・コンクリート論文集, No. 62, pp. 115-121, 2009.3
- 11) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論、日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 642, pp.1395-1403, 2009.8
- 12) Derjaguin, B.V. and Churaev, N.V.: The definition of disjoining pressure and its importance in the equilibrium and flow of thin films. *Colloid J., USSR* 38, 1976
- 13) 丸山一平: セメントの鉱物組成が収縮特性に及ぼす影響に関する考察、第36回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp. 99-104, 2009
- 14) 丸山一平, 岸直哉: 収縮低減剤の作用機構、日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 645, pp. 1895-1903, 2009.11
- 15) 丸山一平, 岸直哉: 高炉スラグを用いたセメント硬化体の分離圧曲線、日本建築学会東海支部研究報告集, No.48, 2010.2
- 16) 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
- 17) 寺本篤史, 丸山一平, 他: 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、コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp. 601-606, 2009.7
- 18) Tazawa, E. and Miyazawa, S.: Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 2, pp. 281-287, 1995