

令和3年度 修士論文

空隙構造の変化がセメント系材料の  
線膨張係数制御に及ぼす影響

建築耐震工学研究室

戸田 滉大



# 目次

1 章 序論 .....	1
1 はじめに .....	2
1.1 本論文の背景.....	2
1.2 本論文の目的.....	4
1.3 本論文の構成.....	4
1.4 参考文献 .....	5
2 章 骨材の線膨張係数への影響.....	6
2 骨材 .....	7
2.1 はじめに .....	7
2.2 既往の研究 .....	7
2.3 実験概要 .....	8
2.3.1 実験検討項目.....	8
2.3.2 試験体概要.....	9
2.3.3 実験方法.....	11
2.4 実験結果と考察.....	13
2.4.1 複合則理論.....	13
2.4.2 骨材種類, 骨材の体積率の線膨張係数への影響.....	13
2.4.3 骨材粒径の線膨張係数と圧縮強度への影響.....	14
2.4.4 養生温度が異なる場合.....	16
2.5 結論 .....	18
2.6 今後の課題 .....	18
2.7 参考文献 .....	18
3 章 セメントペーストの線膨張係数.....	20
3 セメントペーストの線膨張係数.....	21
3.1 はじめに .....	21
3.2 既往の研究 .....	21
1.1.1 ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の微細構造.....	21
1.1.2 フライアッシュの混和による内部構造の変化.....	30
1.1.3 セメント硬化体の熱膨張への影響要因.....	35
1.2 実験概要 .....	38
1.2.1 調合および養生.....	38

1.2.2	線膨張係数測定方法.....	40
1.2.3	相対湿度変化量試験.....	44
1.3	実験結果 .....	45
1.3.1	線膨張係数の相対湿度依存性.....	45
1.3.2	温度変化時の相対湿度変化.....	46
1.3.3	相対湿度変化量を用いた線膨張係数変化量の推定.....	47
1.3.4	結晶化したセメント硬化体の線膨張係数.....	49
1.4	まとめ .....	52
2	参考文献 .....	53
4章	まとめと今後の展望.....	56
4	まとめと今後の展望.....	57
4.1	まとめ .....	57
4.2	今後の展望 .....	58

# 1 章 序論

## 1 はじめに

### 1.1 本論文の背景

コンクリートは外的要因（日射など）や内的要因（水和発熱）により温度変化を受けると体積変化が生じる。温度変化による体積変化量は、温度変化量とほとんど比例関係にある。この比例定数は、コンクリート構造物の設計において、 $1^{\circ}\text{C}$ の温度変化あたりに生じるひずみ変化量で表され、線膨張係数と呼ばれる。

温度変化時の体積変化は、温度ひび割れなどの劣化に直接的な影響を及ぼすため、温度応力解析などにおいて線膨張係数を適切に評価することは重要である。

各種指針類においてコンクリートの線膨張係数は、一般的に  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  として扱われている。これは、鉄筋の線膨張係数 ( $11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) とほとんど同じであり、鉄筋コンクリートが成り立つ前提の一つとされている。しかし、実際には材齢や調合、骨材種類などにより値が変化する。

若材齢時は、セメントの水和反応とともに線膨張係数が低下する。セメント水和物によって形成される骨格に比べて、水の線膨張係数は大きい。水和反応とともに、骨格が形成されることで拘束が大きくなり線膨張係数が低下する。一般的に、硬化セメントペーストの線膨張係数は  $10 \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であり、骨材の線膨張係数は  $6 \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  である。骨材は骨材体積率や骨材種類によって線膨張係数が異なる。一般にシリカ含有量が少ない程、骨材そのものの線膨張係数が低くなる傾向がある。骨材の影響に関して、多くの研究が行われており、ひずみ予測式である複合則理論が提案されている<sup>たとえば 2)</sup>。二相材料としてのコンクリートの線膨張係数は、骨材量の増加および線膨張係数が低い骨材を使用することで線膨張係数は低下することが複合則理論よりわかる。

一方で、セメントペーストについては、水分量によって値が変化する。実験的に取得された相対湿度と線膨張係数の関係より、相対湿度  $60 \sim 70\%$  で最大となることが確認されている<sup>3)</sup>。収縮機構として毛細管張力、分離圧や表面エネルギーがあるが、高湿度域では、毛細管張力が支配的となっており、乾燥とともに毛細管張力が緩和されることで線膨張係数が増加し、低湿度域では分離圧、表面エネルギーの影響が強くなることで線膨張係数が低下すると考えられている。しかし、セメント硬化体中の水分移動に関する研究は少なく未解決の問題である。

表 1.1-1 に各指針におけるコンクリートの線膨張係数の例を示す。JCI マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016 および 2012 版土木学会コンクリート標準指図書では、使用材料や配合によって異なる値を設定することを推奨している。

表 1.1-1 各指針におけるコンクリートの線膨張係数の例

	指針類	コンクリートの熱膨張係数
日本建築学会	鉄筋コンクリート構造計算基準 <sup>1)</sup>	$10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
	マスコンクリートの温度ひび割れ制御設計・施工指針(案)・同解説 <sup>2)</sup>	調査・骨材種類を考慮し、試験または信頼のできる資料に基づき設定する。
土木学会	コンクリート標準示方書 <sup>3)</sup>	実験あるいは既往のデータに基づいて定める。 (参考値) ポルトランドセメント： $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 高炉セメント B 種： $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
日本コンクリート工学会	マスコンクリートのひび割れ制御指針 <sup>4)</sup>	使用材料、配(調)合を考慮して定める。 一般に、ポルトランドセメント、フライアッシュセメント B 種の場合は $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、高炉セメント B 種の場合は $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を使用してよい。
日本道路協会	道路橋示方書 <sup>5)</sup>	コンクリート構造物におけるコンクリート： $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 鋼桁とコンクリート床版の合成作用を考慮する場合： $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
鉄道総合技術研究所	鉄道構造物等設計標準・同解説 コンクリート構造物 <sup>6)</sup>	$10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

また、コンクリート構造物はコンクリートだけでなく鉄筋、仕上げモルタル、タイルなど複数の材料で構成されており、その物性は材料によって異なる。そのため温度変化時に部材変形や異種材料界面で応力が発生し、ひずみが過大となることが剥離・剥落の原因となる。

線膨張係数が関係している劣化の一つである、温度ひび割れは、温度変化時の体積変化が拘束されることで生じ、内部拘束と外部拘束によるものが存在する。内部拘束は、水和発熱によって中央と表面で温度差が生じることによって、体積変化量に差が生じひび割れが発生する。水和発熱によるものなので材齢初期に発生するひび割れである。また、外部拘束とは、周囲の部材などによって躯体の体積変化が拘束されることで生じるひび割れである。内部拘束とは異なり、ある程度硬化したコンクリートで発生するひび割れである。水和発熱量が大きいマスコンクリートで特徴的な劣化である。対策としては、フライアッシュなどの混和材を入れることで、水和発熱による内部温度の上昇を低減することが挙げられる。

フライアッシュは、石炭火力発電所において排出される産業副産物である。産業副産物の環境負荷は一般的にゼロとみなされ、フライアッシュとして加工する際に発生する環境負荷のみがフライアッシュの製造時に排出される環境負荷とみなされる。そのため、フライアッシュ製造時の環境負荷は、ポルトランドセメントと比較すると著しく小さく<sup>4)</sup>、セメントの一部をフライアッシュに置換することで、製造時の環境負荷を低減することができる。フライアッシュの利用は、主にセメント原料である<sup>5)</sup>。フライアッシュの特徴を十分に活かしていないことから、より有効的な利用も促進が求められている。

また、モルタル・タイルの剥離・剥落について、国内の建築物では、コンクリート片やモルタル、タイルなどの剥落事故が発生している。国土交通省の社会資本整備審議会では、特定行政庁により報告を受けた建築物事故の概要が報告されている<sup>6)</sup>。部材の落下による事故については年間に 10 件程度であるが、死亡者がでる例もみられている。特定行政庁による調査で、部材の落下事故の発生原因は、経年劣化によるひび割れからの雨水の浸入、接合部・支持部材の腐食、タイルの浮きなどがある。また、これらの劣化が発生しているところに台風による強風の影響で落下している例もある。経年劣化によるひび割れは、中性化や塩害、

雨水などによる鉄筋の腐食，温度ひび割れ，乾燥収縮ひび割れなど，様々な影響が考えられる。タイルの浮きについては，下地コンクリートやモルタル，タイルの界面で温度変化時にひずみが生じることで，発生すると考えられる。

## 1.2 本論文の目的

コンクリート材料は複合材料であり，大きく分けて骨材とセメントペーストによって構成されている。そのため，本論文においても線膨張係数の制御について骨材とセメントペーストの2つの面から考えた。骨材については，コンクリートのひずみ予測式として複合則理論が提案されており多くの研究が行われているが，モルタルへの適用性はわかっていない。コンクリートは粗骨材，細骨材が使用されるが，モルタルは細骨材のみであり粒径分布が異なる。コンクリートの線膨張係数は一般的に  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であるのに対して，モルタルの線膨張係数はわずかにおおきく  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  とされる。モルタルにおいてもコンクリートの複合則理論と同様の傾向がみられるかどうか検討を行う。

セメントペーストについては，骨材とは異なり，水分の影響を大きく受けるため，相対湿度依存性について検討を行った。セメントペーストはケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)，水酸化カルシウム (CH) などの非晶質，結晶質の水和生成物，未水和セメントによって構成されている。また，多孔質材料であるため，C-S-H 層間中の層間空隙や C-S-H によって形成されるゲル空隙，クリンカー粒子によって形成される毛細管空隙など様々な径の空隙を有している。温度変化時には，これらの空隙中の水分移動により体積変化が生じる。ポルトランドセメントを使用したセメント硬化体の相対湿度依存性については，実験的に明らかになっているが，そのメカニズムについては分かっていない。

また，フライアッシュの混和によって生成する C-S-H の組成がポルトランドセメントとは異なることが報告されている。C-S-H の組成の変化により，層間距離や平均鎖長が変化することが明らかになっている。しかし，内部の構造が異なるセメント硬化体の水分移動に関する研究については十分には行われていないため，線膨張係数への影響を明らかにする。

## 1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

2章では，複合則理論がモルタルにおいても同様の傾向を示すのか検討を行うため，骨材種類や骨材体積をパラメータとしたモルタル試験体を作成し線膨張係数を測定する。また，複合則理論では考慮されていない骨材粒径がことなるモルタル試験体についても線膨張係数への影響を明らかにする。

3章では，セメントペーストおよびフライアッシュの置換率を変化させたセメントペースト，高温高压養生を施し結晶化させたセメントペーストについて線膨張係数の測定を行い

内部構造の変化による線膨張係数の相対湿度依存性について考察する。また、既往の研究によって、ケルビンラプラス式より、温度変化時の相対湿度変化から線膨張係数の相対湿度依存性を算出している。これを参考に、温度変化時の相対湿度変化量試験を行い線膨張係数の算出を行い、毛細管張力の変化による影響の検討を行った。

4章では2章、3章の結果をまとめ、結論とする。

#### 1.4 参考文献

- 1) 寺本篤史, 丸山一平: 水和反応に起因する線膨張係数の経時変化に及ぼす収縮低減剤の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, No.1, pp.236-243, 2016
- 2) 大野和男: モルタル及びコンクリートの乾燥収縮と亀裂防止に関する研究, 北海道大学工学部研究報告, No.9, pp.49-110, 1953
- 3) Meyers S. L. : Thermal Expansion Characteristics of Hardened Cement Paste and of Concrete , Highway Research Board Proceedings, Vol.30, pp.193-203, 1950
- 4) 土木学会: コンクリート技術シリーズ 62 コンクリートの環境負荷評価 (その 2), p.39 の差替え表, 平成 16 年
- 5) 一般財団法人石炭エネルギーセンター: 石炭灰全国実態調査報告書 (令和元年度実績), 令和 3 年 3 月
- 6) 国土交通省 社会資本整備審議会資料 建築分科会 建築物等事故・災害対策部会第 29 回



## 2 章

### 骨材の線膨張係数への影響

## 2 骨材

### 2.1 はじめに

コンクリート構造物においてひび割れが発生していないものはほとんどない。主なひび割れの発生原因の一つとして、温度膨張・収縮による体積変化が挙げられる。

また、ひび割れ発生後においても、ひび割れ幅が変化することが報告されている<sup>1)</sup>。このひび割れ幅の変化は、温度による影響が大きいと考えられており、補修後において補修材の劣化に影響すると考えられている。

さらに、コンクリート構造物の外壁において、下地コンクリート、仕上げのモルタルやタイルのそれぞれで物性が異なる。そのため、温度変化時に界面でひずみ差が生じ、ひずみが過大になることがひび割れ発生の原因の一つとなると考えられる。

本研究の最終目的は、コンクリート構造物において、ひび割れの発生抑制およびひび割れ補修後のひび割れ幅変化による補修材の劣化低減のために下地コンクリートや仕上げモルタルの最適な物性を提案することである。

そこで本稿では、基礎的研究として、骨材種類や粒径、養生温度による線膨張係数への影響を実験的に調査した。

### 2.2 既往の研究

コンクリートのひずみ予測式としては大量の実験値からの推定式によるものと複合則理論によるものが提案されている。実験値による推定式では、式が簡単であり、実用的に使用しやすいことが利点であるが、多種多様なコンクリートに対応するには複合則理論により構成材料の物理特性や配合により推定する方がより汎用性が高いと考えられる。

複合材の弾性係数に関する古典的複合則には最小ポテンシャルエネルギーの定理から導かれた Voigt 近似<sup>2)</sup>および最小補足エネルギーの定理から導かれた Reuss 近似<sup>3)</sup>がある。これらは複合材の弾性係数の上限および下限を示していることが指摘されている。

Voigt 近似は、複合材の全ての構成素材が同じ様なひずみを受けるという仮定のもとに導かれている。また、Reuss 近似は、すべての構成素材が同じ様な応力を受けるという仮定のもとに導かれている。

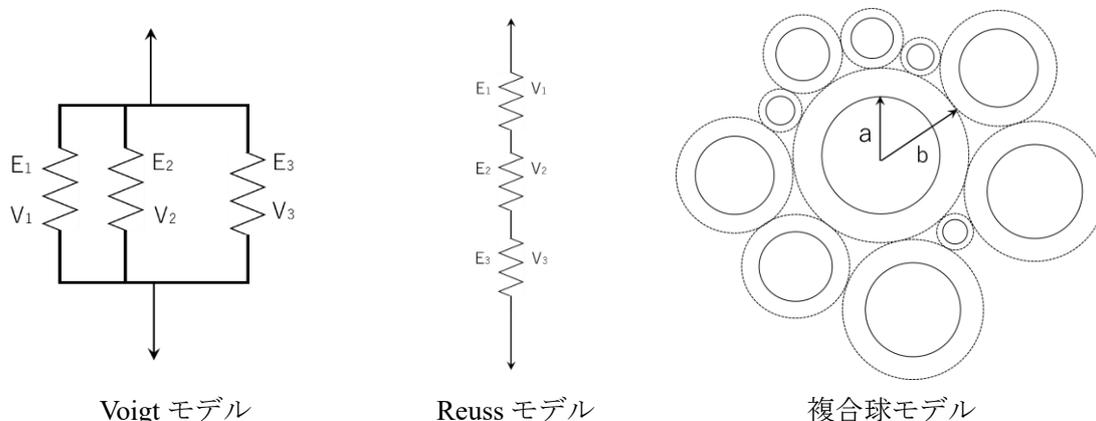


図 2.2-1 各モデルの概念図

Hasin<sup>4)</sup>は複合球モデルにより種々の異なる径を有する弾性球を分散させた複合材の場合の体積弾性率とせん断弾性係数を定めた。

これらは、一様なひずみ、応力を仮定することでコンクリート中に生じるひずみの上限および下限を算出することができる。しかし、コンクリート中に生じるひずみは一様ではないため、上限および下限の中間の値を示す予測式が提案されている。

表 2.2-1 に、コンクリートの収縮に関する複合則理論の一部を示す。

これらの式は、モルタルおよびコンクリートの構成をセメントペーストと骨材、また、モルタルと粗骨材の二相で考慮しているため二相モデルと呼ばれる。しかし、コンクリートの場合には、細骨材の影響や、遷移体を考慮できないことから、多相モデルが提案されている。

表 2.2-1 コンクリートの収縮に関する複合則理論

第一著者	複合則式
大野 <sup>2)</sup>	$\varepsilon_c/\varepsilon_p = \{1 + (mn - 1)V_a\}/\{1 + (n - 1)V_a\}$
Hansen-Nielsen <sup>4)</sup>	$n \geq 1 \quad \varepsilon_c/\varepsilon_p = (1 - m)\{n + 1 - (n - 1)V_a^2 - 2nV_a\}/(n + 1) + m$ $n \leq 1 \quad \varepsilon_c/\varepsilon_p = (1 - m)\{n + 1 - (n - 1)V_a\}/\{n + 1 - (n - 1)V_a\} + m$
川瀬 <sup>6)</sup>	$\varepsilon_c/\varepsilon_p = 1 - 3n(1 - m)(1 - v_p)V_a$ $/\{2(1 - V_a) + 2n(1 - 2v_p)V_a + n(1 - v_p)\}$
岸谷-馬場 <sup>7)</sup>	$\varepsilon_c/\varepsilon_p = \{1 - (1 - mn)V_a\}\{n + 1 - (n - 1)V_a\}/\{n + 1 + (n - 1)V_a\}$
	$m = \varepsilon_c/\varepsilon_p, \quad n = E_c/E_p,$ $K_a = E_a/(3 - 2v_a), \quad K_p = E_p/(3 - 2v_p)$ $\varepsilon_c, \varepsilon_p, \varepsilon_a$ : コンクリート, セメントペースト, 骨材のひずみ $E_a, E_p$ : 骨材とセメントペーストのヤング係数 $v_a, v_p$ : 骨材とセメントペーストのポアソン比 $V_a$ : 骨材体積比

## 2.3 実験概要

### 2.3.1 実験検討項目

寺本<sup>8)</sup>の文献を参考に、大野<sup>2)</sup>が提案した複合則モデルより二相モデルによるひずみの算定式を以下に示す。

$$\varepsilon_c/\varepsilon_p = \{1 + (mn - 1)V_a\}/\{1 + (n - 1)V_a\} \quad (1)$$

ここに  $m = \varepsilon_a/\varepsilon_p, \quad n = E_a/E_p,$

$\varepsilon_c, \varepsilon_p, \varepsilon_a$  : コンクリート, セメントペースト, 骨材のひずみ

$E_a, E_p$  : 骨材とセメントペーストのヤング係数

$V_a$  : 骨材体積比

よって本研究では、次の(a)~(c)の3つのパラメータについて、モルタルの線膨張係数に及ぼす影響を、温度負荷サイクルを与えて、モルタルのひずみと温度の経時変化の関係から比較検討することとした。

- (a) 骨材種類、骨材の体積率が異なる場合
- (b) 骨材粒径が異なる場合
- (c) 養生温度が異なる場合

### 2.3.2 試験体概要

(a)については、石灰石砕砂と石英斑岩砕砂の2種類を使用した。石灰石砕砂は石英斑岩砕砂と比較してシリカ含有量が少なく、骨材の線膨張係数が小さいという特徴がある。また、骨材体積率は0, 20, 40%を設定した。

(b)については、石英斑岩砕石(25-10mm)および石英斑岩砕砂をふるいにかける5.0-1.2, 1.2-0.6, 0.6-0.3, 0.3-0.0mmに分けた。

(c)については、石灰石砕砂と石英斑岩砕砂を体積率40%使用した試験体を、養生温度20℃と80℃の2つを設定した。

表2.3-1に作成した試験体の調合を示す。また、表2.3-2、表2.3-3に使用した骨材のふるい分け試験結果と粗粒率、使用した骨材の表乾密度をそれぞれ示す。試験体名は(骨材種類)-(骨材体積率)で表した。ふるいにかけたものについては(骨材種類)(骨材の最大寸法)-(骨材体積率)で表した。

試験体サイズは40×40×160mmで各調合ごとに2体ずつ作成した。打設後24時間で脱型し、材齢7日まで20℃で水中養生を行った。養生温度80℃のものは脱型後48時間、80℃で水中養生したのち、材齢7日まで20℃水中養生を行った。

表 2.3-1 試験体の調合

調合種類	水セメント比 (%)	骨材種類	骨材粒径 (mm)	骨材 体積比(%)	養生温度 (°C)
Q-40	40	石英斑岩砕砂 (黒瀨)	5.0 - 0.0	40	20
Q-20				20	
L-40		石灰石砕砂		40	
L-20				20	
N-0		-		0	
GQ-40		石英斑岩砕石 (黒瀨)		25-10	
Q5-40		石英斑岩砕砂 (黒瀨)	5.0 - 1.2		
Q1.2-40			1.2 - 0.6		
Q0.6-40			0.6 - 0.3		
Q0.3-40			0.3 - 0.0		
Q-40-80		石英斑岩砕砂 (黒瀨)	5.0 - 0.0	40	80
L-40-80		石灰石砕砂		40	

表 2.3-2 各骨材の表乾密度

骨材種類	石英斑岩砕石(黒瀨)	石英斑岩砕砂(黒瀨)		石灰石砕砂
表乾密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.50	2.50		2.55
粒径(mm)	5.0 - 1.2	1.2 - 0.6	0.6 - 0.3	0.3 - 0.0
表乾密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.41	2.47	2.47	2.57

表 2.3-3 骨材のふるい分け試験結果と粗粒率

ふるいの呼び寸法 (mm)	粗骨材(黒瀨)		細骨材(黒瀨)	
	重量 (g)	%	重量 (g)	%
20	433.6	13	0.0	
15	1414.8	43	0.0	
10	3269.4	100	0.0	
5	3269.4	100	0.0	
2.5	3269.4	100	86.1	6
1.2	3269.4	100	515.0	39
0.6	3269.4	100	939.1	72
0.3	3269.4	100	1192.2	92
0.15	3269.4	100	1297.4	98
0.15 以下	3269.4	100	1320.2	100
合計	3269.4		1293.9	
粗粒率		8.56		4.05

### 2.3.3 実験方法

線膨張係数は試験体内の相対湿度によって変化する。そのため、湿度変化による影響を低減するため、材齢 7 日まで水中養生を行った試験体を質量変化がほとんどみられなくなるまで十分に乾燥させた。また、セメントの水和反応を促進させ、構造を変化させないために 40°C で乾燥を行った。測定は、乾燥 14 日と 85 日の 2 回行った。質量変化量は乾燥 14 日では最大で 2.2g/日であり、乾燥 85 日では最大で 0.5g/日であった。

写真 2.3-1 に実験の様子を示す。線膨張係数の試験前にひずみゲージを各試験体 2 つ貼り付け、恒温槽内で温度負荷サイクルを与える実験を行った。図 2.3-1 に温度負荷サイクルの概要を示す。温度負荷サイクル中の恒温槽内の温度分布は、最大で 0.4°C であった。また、試験体表面と内部で温度差が生じ、拘束力が働くことを防ぐため、できるだけ試験体内の温度が均一になるように温度上昇・低下は、20~45°C までを 1°C/8 分で行った。予備実験として試験体に熱電対を 5 本埋め込み、温度分布を測定すると、温度差は最大で 0.9°C 生じた。また、試験体内温度差の影響が低減されていることを確認するために、1°C/5 分と 1°C/8 分で温度変化させた結果を図 2.3-2 に示す。1°C/5 分では、試験体内の温度差が最大で 1.6°C 生じていた。図 2.3-2 中で、B40-1-5, B40-2-5 は 1°C/5 分で、B40-1-8, B40-2-8 は 1°C/8 分で温度変化させた結果である。図 2.3-2 より、1°C/8 分の方が 1°C/5 分よりばらつきが少ない

ことがわかる。

実験結果は、各試験体に2つずつ貼り付けたひずみゲージの測定値を平均し、サイクルの2回目の上昇時のひずみの経時変化をその試験体の線膨張係数とした。

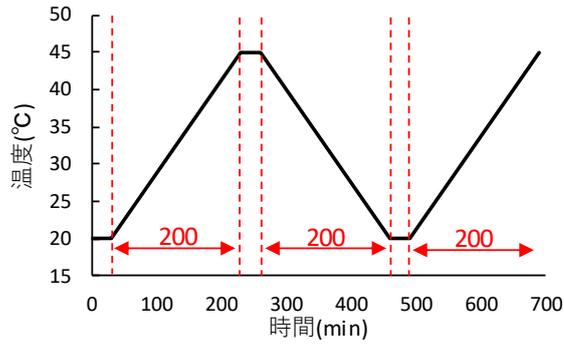


図 2.3-1 温度負荷サイクル



写真 2.3-1 実験の様子

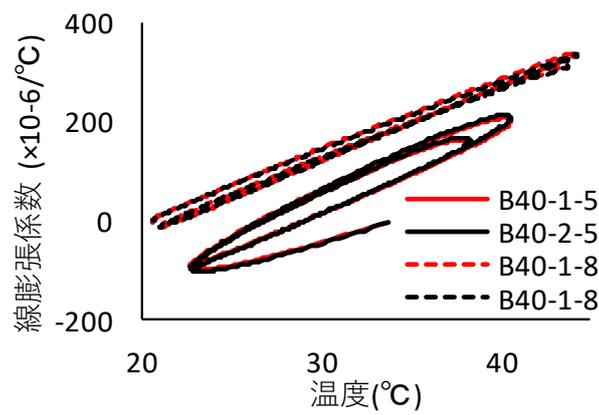


図 2.3-2 温度上昇速度の影響

## 2.4 実験結果と考察

### 2.4.1 複合則理論

コンクリートやモルタルの体積変化において骨材種類や骨材量の影響を考慮した評価手法として、種々の複合則理論が提案されている。複合則理論<sup>8)</sup>は、1) 粗骨材とモルタル、2) 骨材とセメントペーストに分けて考慮した二相モデルや骨材周辺の遷移体などを含めて考慮した多相モデルが提案されている。

### 2.4.2 骨材種類、骨材の体積率の線膨張係数への影響

図 2.4-5 に骨材種類と骨材体積率の線膨張係数への影響を示す。赤線が石灰石を使用した結果であり、黒線が細骨材（黒瀨）を使用したモルタルの線膨張係数である。一般的なコンクリートの線膨張係数は、骨材種類や骨材量に影響を受ける。骨材種類については、シリカ含有量の小さい石灰石の線膨張係数は他の岩種と比較して小さくなり、線膨張係数が小さい骨材を使用したコンクリートの線膨張係数も小さくなる。

寺本<sup>2)</sup>の文献を参考に、大野<sup>2)</sup>が提案した複合則モデルより二相モデルによる線膨張係数の推定を行った。以下の式によって示される。

$$\varepsilon_c/\varepsilon_p = \{1 + (mn - 1)V_a\}/\{1 + (n - 1)V_a\} \quad (1)$$

ここに  $m = \varepsilon_a/\varepsilon_p$ ,  $n = E_a/E_p$ ,

$\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_p$ ,  $\varepsilon_a$  : コンクリート, セメントペースト, 骨材のひずみ

$E_a$ ,  $E_p$  : 骨材とセメントペーストのヤング係数

$V_a$  : 骨材体積比

式 (1) より、骨材の体積率の増加に伴いコンクリートの線膨張係数は小さくなる。また、骨材の線膨張係数が小さくなるとコンクリートの線膨張係数は小さくなる。

図 2.4-5 より、乾燥 14 日では、骨材体積率 0%セメントペーストと比較すると骨材体積率 20%、40%のモルタルの線膨張係数はいずれも小さくなっている。しかし、骨材体積率 20%と 40%では、ほとんど違いがみられず、細骨材を使用したものは 20%から 40%にかけて線膨張係数が大きくなる結果となった。

骨材種類については、石灰石と細骨材（黒瀨）の間に線膨張係数の違いがほとんど生じなかった。

乾燥 85 日では、骨材種類については、石灰石砕砂は石英斑岩砕砂に比べて線膨張係数が小さくなった。また、骨材体積率が増加すると線膨張係数が小さくなる結果となった。これらは、複合則理論と同様の傾向を示した。

乾燥 14 日と乾燥 85 日では、全体的に 2 倍近くの差が生じており、乾燥が進むと線膨張係数が低下する結果となった。

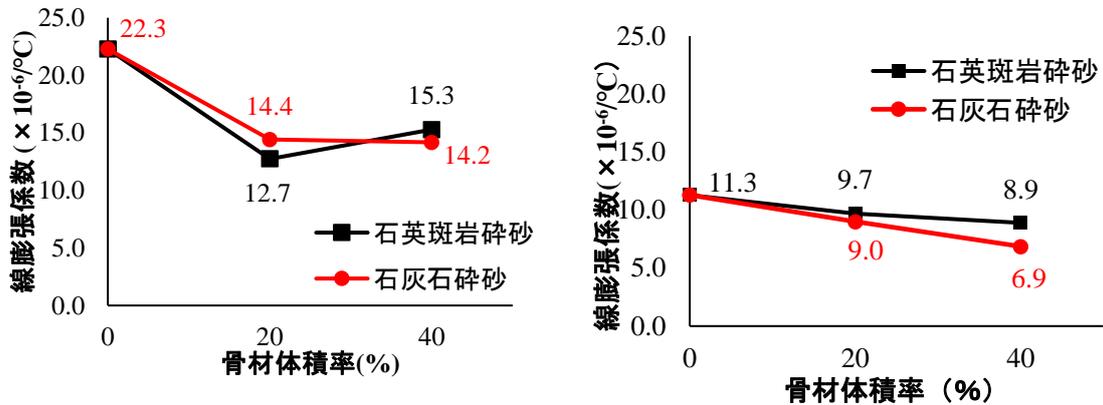


図 2.4-1 骨材種類・骨材体積率の線膨張係数への影響 (左：乾燥 14 日，右：乾燥 85 日)

### 2.4.3 骨材粒径の線膨張係数と圧縮強度への影響

図 2.4-2 に骨材粒径の線膨張係数への影響を示す。GQ-40 は粗骨材 (25~10mm)，Q5-40~Q0.3-40 は単一粒径の骨材を使用した試験体であり，骨材粒径の最大寸法を表している。

図 2.4-2 より，乾燥 14 日では，骨材粒径が小さくなるほど，わずかに線膨張係数が大きくなる傾向がみられる。さらに，図 2.4-1 の細骨材 (黒瀨) を使用した試験体の線膨張係数と比較すると明らかに小さい値を示した。乾燥 85 日では，骨材粒径が小さくなるほど線膨張係数が大きくなる傾向は変わらず，図 2.4-1 と同様に乾燥によって全体的に線膨張係数が小さくなる結果となったが，その下がり幅はわずかとなった。さらに，Q0.3 を除き図 2.4-1 節で石英斑岩砕砂を使用したモルタルと比較して線膨張係数が小さくなる結果となった。圧縮強度については，骨材粒径が小さくなるとともに値が大きくなる傾向が見られた。強度試験の結果より，粒形が比較的大きい骨材を使用した場合，骨材とセメントペーストの温度ひずみ差により界面に微細なひび割れが生じ，強度および線膨張係数に影響を与えた可能性が考えられる。

仕入<sup>9)</sup>の文献より，一般に細粒骨材ほど空隙量が大になり，空隙は収縮に対して無抵抗であるため，乾燥収縮量が大きくなるとしている。

コンクリート中の空気量の影響に関して Zhu<sup>10)</sup>らの解析的検討では，空気量の増加に伴い線膨張係数は低下するが，その影響は 3% 程度の小さいものとしている。

よって，図 2.4-2 の結果については，骨材の粒径の大きさや形状などの要因が線膨張係数に影響していると考えられる。

さらに，酒井田ら<sup>11)</sup>は，骨材粒径や分布の違いが，乾燥収縮ひずみ及びひび割れに与える影響について検討している。結果より，粒径が大きい骨材の界面には，ひび割れが入る傾向があり，連続粒度より，単一粒度において表面，内部ともにひび割れが局所的に多くはいるとしている。

実際に、写真 2.4-1 に示すように、乾燥 3 日目において粗骨材を使用した試験体で表面全体的にひび割れが入っていることを確認した。

これらより、単一粒度の試験体は、細骨材（黒瀬）の試験体と比較して、内部の空隙構造が大きく異なることが推察される。さらに、骨材粒径が大きいものは界面でひび割れが生じていることが推察される。



写真 2.4-1 粗骨材を使用した試験体の表面ひび割れ

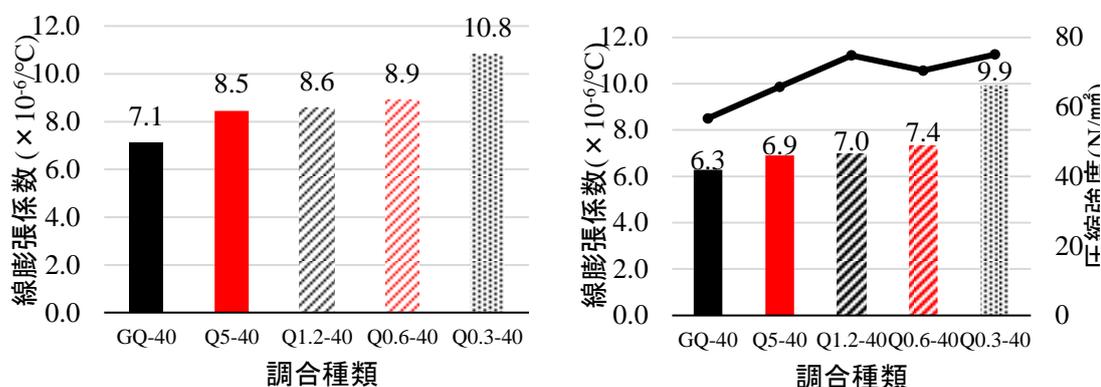


図 2.4-2 骨材粒径の線膨張係数と圧縮強度への影響(左：乾燥 14 日，右：乾燥 85 日)

骨材の収縮特性に影響を及ぼす要因の一つとして吸水率があげられる。山田らは、単一粒度骨材を使用した試験体について乾燥収縮ひずみを測定した。その結果、骨材粒径が小さくなるとともに乾燥収縮ひずみが小さくなる結果を得た<sup>14)</sup>。その要因に関して、骨材の気乾含水率から考察している。骨材の気乾含水率と岩石コアの乾燥収縮ひずみに直線関係があることから、推定式を求めた<sup>13)</sup>。また、骨材の粒径により気乾含水率は異なり、粒径が小さくなるとともに気乾含水率は大きくなる。そのため、骨材粒径が小さくなるとともに骨材の乾燥収縮ひずみが大きくなり、モルタル試験体の乾燥収縮ひずみも大きくなると考察している<sup>14)</sup>。

また、収縮ひずみに影響を与える要因として、骨材の水分の吸脱着に伴う表面エネルギーの変化を取り上げる説が存在する。ここでは、比表面積と乾燥収縮ひずみに直線関係が成り立ち、水分の吸脱着に伴う表面エネルギーの変化が長さ変化に影響を及ぼすことから考察している。図 2.4-3 に、後藤ら<sup>12)</sup>によって測定された骨材の比表面積と乾燥収縮ひずみの関係を示す。骨材の粒径が小さくなることによって体積率が同じ場合には、比表面積の増加が

考えられるが、線膨張係数と比表面積の関係についての研究は他では見られなかった。

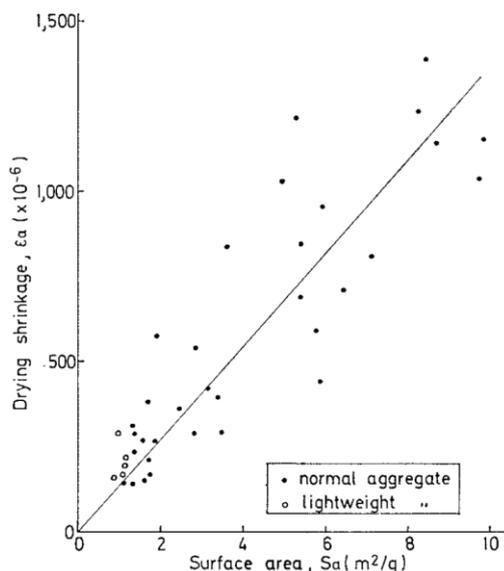


図 2.4-3 骨材の比表面積と骨材の乾燥収縮ひずみの関係

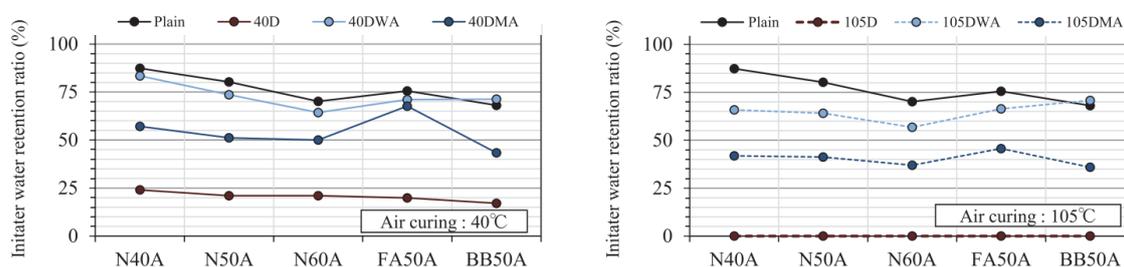


図 2.4-4 乾燥条件の違いによる含水率への影響 (左: 40°C56 日間, 右: 105°C28 日間)

鎌田ら<sup>14)</sup>による 40°C封緘養生を 56 日間(40D)行ったコンクリートと 105°C封緘養生を 28 日間(105D)行った試験体の含水状態の比較を示す。本研究では、乾燥過程において内部の水和生成物の状態を変化させないために 40°Cによる乾燥を行ったが、図 2.4-4 より、本論文と同様の水セメント比である N40 を見ると約 25%の違いが生じていることから、40°C乾燥は絶乾状態とはならず、内部にわずかに水分が残っている状態であると考えられる。

しかし、本論文の試験体中の含水率や骨材中の水分の分布、温度変化時に骨材で水分移動が生じているのか、また、ひび割れの発生状況など不明な点は多くあるが、以上のような要因が骨材粒径と線膨張係数の関係に影響を及ぼす可能性があると考えた。

#### 2.4.4 養生温度が異なる場合

図 2.4-5 に細骨材(黒瀬)と石灰石使用したモルタルの養生温度の線膨張係数への影響をそ

れぞれ示す。黒線が養生温度 20°Cであり、赤線が養生温度 80°Cである。

図 2.4-5 より、細骨材(黒瀨)を使用したモルタルはわずかではあるが、80°Cで高温養生したもののほうが、線膨張係数が小さくなっている。これは、養生の初期に高温で養生することにより、水和反応が促進されたためであると推察した。

地濃ら<sup>16)</sup>は、強度発現性状に及ぼす温度履歴の条件の影響について実験的検討を行っている。高温養生されたコンクリートは、長期材齢における強度増進が緩慢になっている。材齢 28 日までは養生温度が高い程強度が高くなっているが、材齢 28 日以降では逆転している。この強度の経時変化は、水和生成物の形態や細孔組織が大きく関係するとしている。

地濃ら<sup>6)</sup>は、養生温度が 80°Cの場合は、早期に水和生成物 (C-S-H) がみられるのに対し、養生温度 20°Cでは、早期には C-S-H が見られないが、時間の経過とともに、結晶性がよくなり、80°Cのときと比較すると、均一で小さく緻密な構造となる。また、細孔組織に関しては、養生温度 80°Cでは、材齢 24 時間で 20°Cより細孔径が小さいほうに細孔量のピークがあり、その後の変化がない。養生温度 20°Cでは、材齢 24 時間では 80°Cと比較すると細孔径が大きく細孔量も多いが、時間の経過とともに細孔径分布の細孔量のピークが小さい細孔に移行し、細孔量も少なくなっている。

図 5 より、石灰石を使用したモルタルは、線膨張係数がほとんど同じ値を示しており、養生温度による影響が見られなかった。

今回の結果では、養生温度が高いほうがわずかに線膨張係数が小さくなったが、地濃ら<sup>6)</sup>の研究では、強度や空隙構造にみられた傾向は材齢 28 日ごろから顕著に表れているため、継続して測定することで、線膨張係数への影響がみられる可能性がある。

乾燥 85 日では、図 2.4-1 と同様に線膨張係数が 2 倍近く小さくなった。しかし、養生温度による違いはみられずほとんど同じ値となったため、材齢初期の 80°C高温養生による線膨張係数への影響はみられなかった。

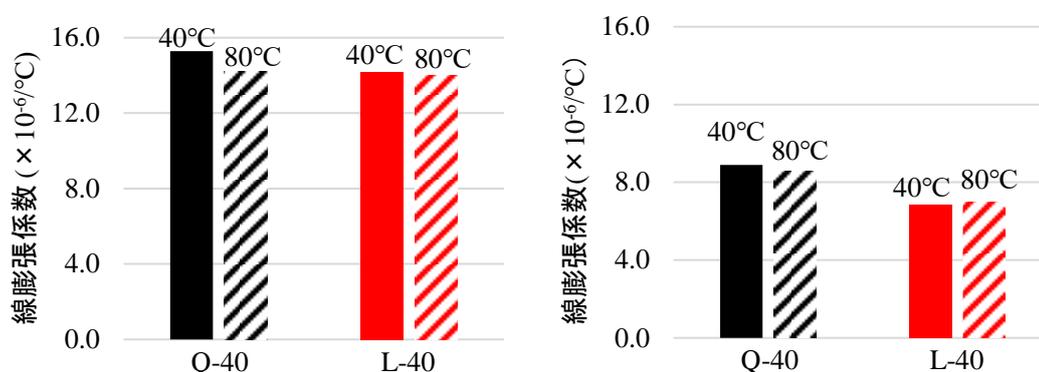


図 2.4-5 養生温度の線膨張係数への影響

## 2.5 結論

本研究では、骨材種類、骨材の体積率、骨材粒径、養生温度の4つのパラメータについてモルタルの線膨張係数に与える影響を実験的に検討した。以下に、本研究で得られた結論を示す。

- (1) 細骨材（黒瀨）と石灰石を使用したモルタルの線膨張係数に大きな違いはみられなかった。
- (2) 骨材の体積率を変化させると、セメントペーストとモルタルでは、モルタルの方が線膨張係数の方が小さくなり、骨材の影響が見られた。しかし、骨材体積率 20%と 40%では、大きな違いはみられなかった。
- (3) 体積率が一定で骨材粒径が異なる場合は、粒径が大きいモルタルの試験体ほど線膨張係数が小さくなる傾向が見られた。
- (4) 養生温度が異なる場合では、石灰石を使用したモルタルでは大きな違いはみられなかった。細骨材（黒瀨）を使用したモルタルでは、わずかではあるが、養生温度 80℃の試験体の線膨張係数が小さくなった。

## 2.6 今後の課題

本研究では、種々の調合で線膨張係数の取得を行ったが、今回の考察では、骨材の剛性や線膨張係数などの各種物性、試験体の空隙径や空隙量などの構造、界面でのひずみ差によるひび割れが発生している可能性など調査を行うことで、本研究で見られた線膨張係数の違いが生じた要因を探していくことが課題である。

## 2.7 参考文献

- 1) 大久保孝昭・森濱直之・流田靖博・長谷川拓哉・藤本郷史：実建築物の壁面に生じたひび割れ挙動計測に基づくひび割れ補修のための調査診断に関する考察，日本建築学会構造系論文集，第 76 巻，第 662 号，737-744，2011，4
- 2) Voigt, W. : Über die Beziehung zwischen den beiden Elastizitätskonstanten isotroper Körper, Wied. Ann., 38, 573, 1889
- 3) Reuss, A. : Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9, 49, 1929
- 4) Hansen, T.C. and Nielsen, K.E.C. : Influence of aggregate properties on concrete shrinkage, Journal of ACI, Vol.62, No. 7, pp.783-794, 1961
- 5) 大野和男：モルタル及びコンクリートの乾燥収縮と亀裂防止に関する研究，北海道大学工学部研究報告，No.9，pp.49-110，1953
- 6) 川瀬清孝：コンクリートの長さ変化率の推定式，日本建築学会論文報告集，p.28，1966
- 7) 岸谷孝一，馬場明夫：建築材料の乾燥収縮機構，セメントコンクリート，No.346，pp.30-40，1975

- 8) 寺本篤史：コンクリートの線膨張係数に関する研究—配（調）合の影響—，コンクリート工学，Vol.58，No.7，2020，7
- 9) 仕入豊和：セメントペースト量とコンクリートの乾燥収縮量に関する実験研究，日本建築学会関東支部研究報告集，No，58，pp.13-16，1961
- 10) Zhu, X. et al. : Thermal expansion prediction of cement concrete based on a 3D micromechanical model considering interfacial transition zone , Construction and Building Materials, Vol. 171, pp.891-900, 2018
- 11) 酒井田智哉・篠野宏・伊藤充希・丸山一平：細骨材粒径がモルタルの乾燥収縮ひずみとひび割れに与える影響の検討，第68回セメント技術大会講演要旨2014
- 12) 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，1979
- 13) 山田一徳・中村士郎・小田部裕一・寺西浩司：複合則理論によるコンクリートの乾燥収縮ひずみの推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，2013
- 14) 山田一徳・中村士郎・小田部裕一・寺西浩司：骨材粒径を考慮したコンクリートの乾燥収縮ひずみの予測手法に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，2015
- 15) 鎌田知久，岸利治：コンクリートの含水状態および空隙構造が塩分浸透に与える影響，Cement Science and Concrete Technology, Vol.71, pp.367-372
- 16) 地濃茂雄・仕入豊和：コンクリートの強度発現性状におよぼす温度の履歴条件(20～90℃)の影響，日本建築学会報告集，第337号，1984，3

## 3 章

# セメントペーストの線膨張係数

### 3 セメントペーストの線膨張係数

#### 3.1 はじめに

コンクリートのひび割れ予測に対して線膨張係数の影響は大きい。コンクリートの線膨張係数は、一般的に  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  として扱われることが多いが、実際には材齢や調合、骨材種類などにより値が変化する。その中でも、骨材の影響は大きく、古くからコンクリートのひび割れ予測式として複合則理論が提案されている。

一方、セメント硬化体の線膨張係数については、内部の水分量によって値が変化することが知られている。

セメント硬化体はケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)、水酸化カルシウム (CH) などの非晶質、結晶質の水和生成物、未水和セメントおよび空隙によって構成されている。この中で、特に水分量による膨張・収縮量が大きいのが C-S-H である。C-S-H はセメント硬化体の構成要素のうち 60%程度を占めているため、セメント硬化体の線膨張係数において水分量による影響は無視できないと考えられる。

そこで、フライアッシュの混和および高温高圧養生によって C-S-H の組成、内部構造を変化させ、これらの変化がセメント硬化体の線膨張係数へ与える影響を明らかにすることを目的とした。

#### 3.2 既往の研究

##### 3.2.1 ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の微細構造

###### (1) C-S-H とは

コンクリートはセメントペーストと骨材で構成されており、セメントと水の水和反応の進行とともに硬化する。セメントは4つのクリンカー鉱物で構成されており、エーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相と呼ばれている。また、わずかにその他の鉱物も含まれている。クリンカー鉱物の水和反応時に生成する水和物が C-S-H であり、Al や Mg によって一部置換されている。図 3.2-1 に C-S-H の生成過程を示す<sup>1)</sup>。C-S-H はその生成過程より大きく2つあり、水和初期からクリンカー表面に生成し、膜を形成する Outer C-S-H と水分子が Outer C-S-H の膜を透過し内部で生成する Inner C-S-H がある。クリンカー鉱物表面から距離が離れるとともに C/S 比が低下し、その組成がことなる C-S-H が生成する。

しかし、セメントの水和反応によって生成する C-S-H と同じものは、天然では地球上には存在しないことや構造が様々あること、その他の相と混ざり合っているため C-S-H 単相を取り出すことが困難であることなどから、その構造を分析・評価することは困難であり 1 ~ 100 nm 程度の領域では、C-S-H の構造あるいは微細構造を正確にモデル化することはできていない。

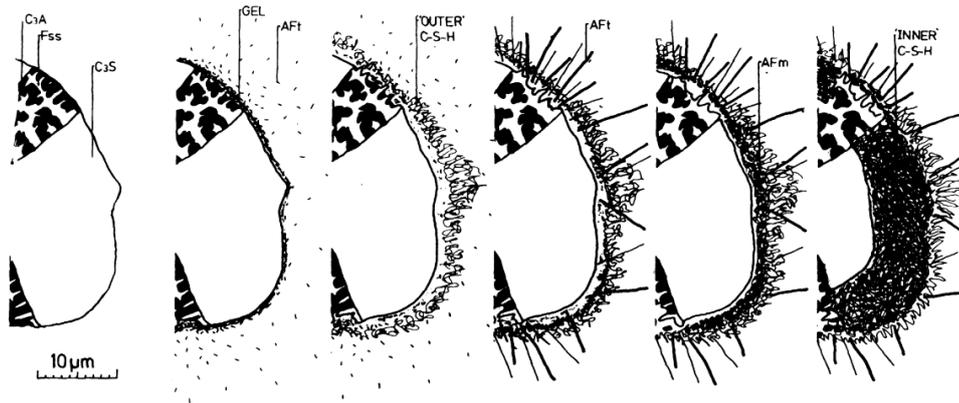


図 3.2-1 セメントの水和過程の概要<sup>1)</sup>

## (2) 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

試料に電子線をあて、透過してきた電子線から観察を行う TEM では、数十  $\mu\text{m}$  (数百倍) から数  $\text{nm}$  (数百万倍) まで観察することができる。

図 3.2-2 に、材齢 8 年の  $\text{C}_3\text{S}$  ペーストの TEM 画像を示す<sup>2)</sup>。図より、形態が異なる 2 つの C-S-H (Ip C-S-H と Op C-S-H) が観察される。図 3.2-2 (b) より、Ip C-S-H は、小さな球状粒子の凝集体であり、その粒子は 4~6nm 程度の大きさを持っている。図 3.2-2 (c) より、Op C-S-H は、100nm 程度の幅を持つ fibrillar 状 (層状) をしており、薄く細長い粒子の集合体である。

また、図 3.2-3 に材齢 1 年のセメントペーストの TEM 画像を示す<sup>2)</sup>。図 3.2-3 (b) より、セメントペースト中の Ip C-S-H においても  $\text{C}_3\text{S}$  ペーストと同様に小さな球状粒子の凝集体となっているが、その大きさは 6~8nm と  $\text{C}_3\text{S}$  ペーストのそれと比較してわずかに大きいことがわかる。

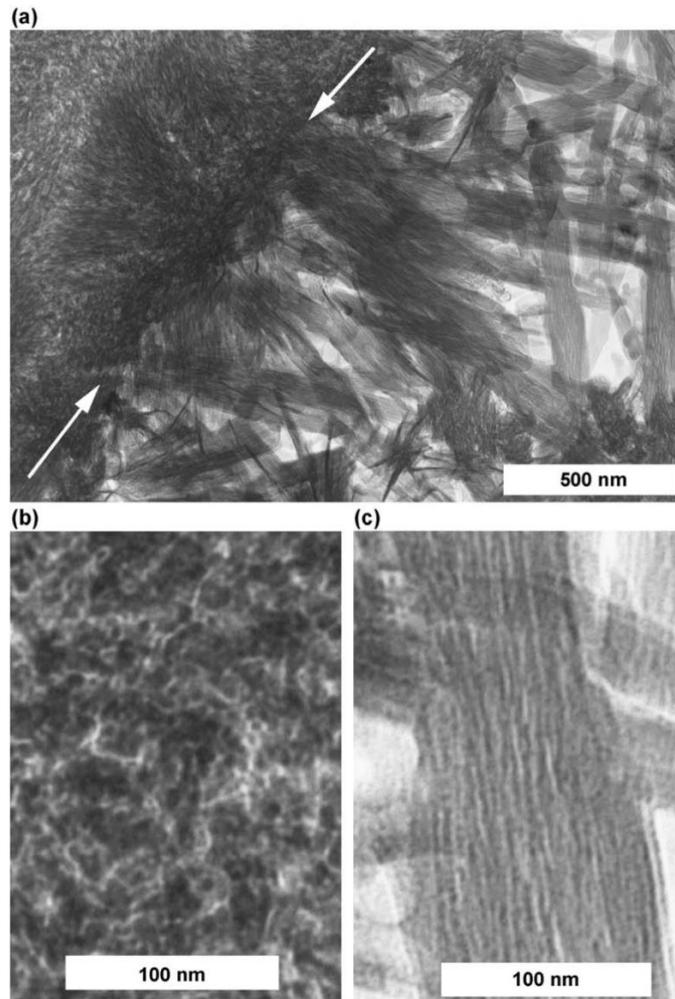


図 3.2-2 (a)W/C=0.4, 20°Cで8年養生した C3S ペーストの TEM 画像<sup>2)</sup>  
 (b)Ip C-S-H, (c)Op C-S-H

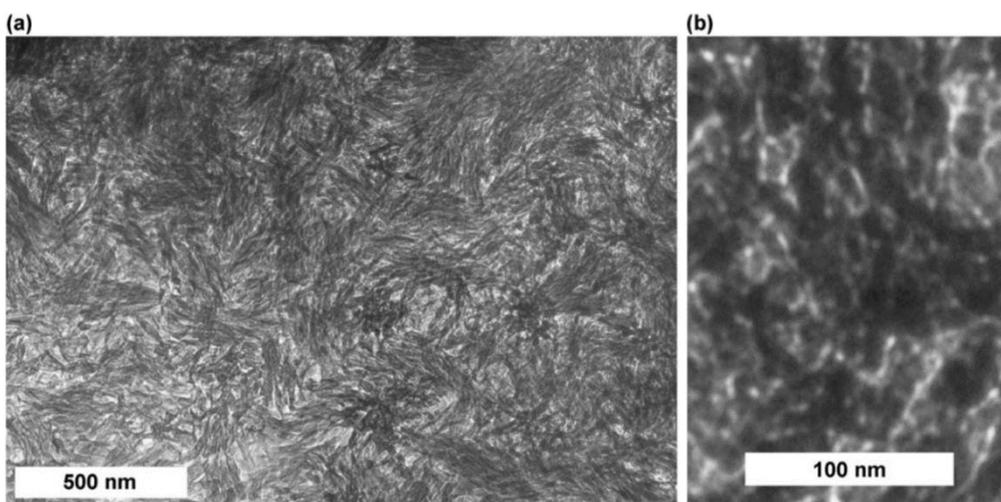


図 3.2-3 (a)W/C=0.4, 20°Cで1年養生したセメントペーストの TEM 画像<sup>2)</sup>  
 (b)Ip C-S-H

(3) 吸着等温線

特定の相対圧での質量をプロットした吸着等温線は、約 1-10nm スケールの構造を推測するために使用される解析手法の一つである。

図 3.2-4 にセメントの吸着等温線の例として青野ら<sup>3)</sup>による D-dry 乾燥を受けた試料の水蒸気等温線と窒素吸着等温線を示す。水蒸気等温線と窒素吸着等温線では、外形がわずかに異なり、脱着過程において窒素吸着等温線では  $P/P_s=0.5$  が特異点となっているのに対し、水蒸気吸着等温線では  $P/P_s=0.4, 0.1$  で特異点となっている。また、どちらもヒステリシスが生じていることがわかる。

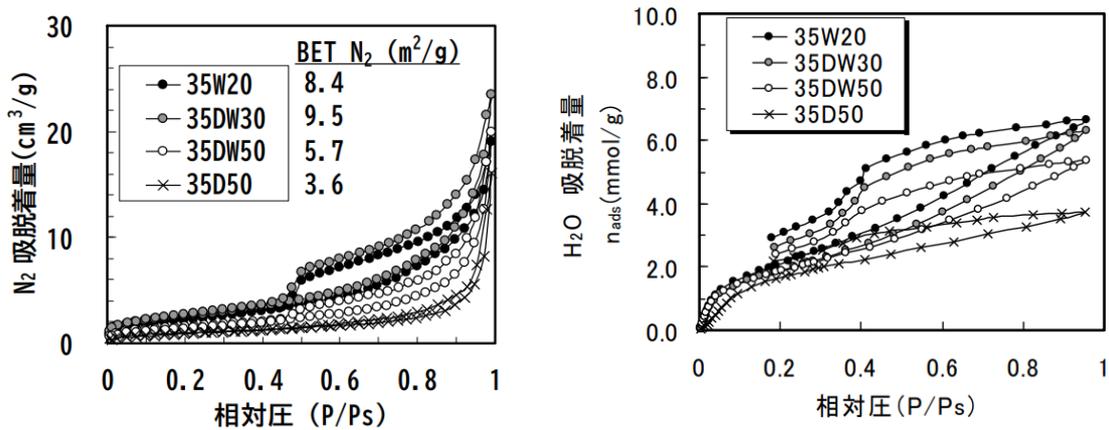


図 3.2-4 吸着等温線（左：窒素吸着等温線，右：水蒸気吸着等温線）<sup>3)</sup>

国際純正応用化学連合 (IUPAC) では、吸着等温線の外形を吸着機構表面構造と関係させて 6 つに分類している。また、ヒステリシスのパターンは 4 つに分類されている。図 3.2-5 に吸着等温線のパターンの分類を示す<sup>4)</sup>。またヒステリシスパターンを図 3.2-6 に示す<sup>5)</sup>。

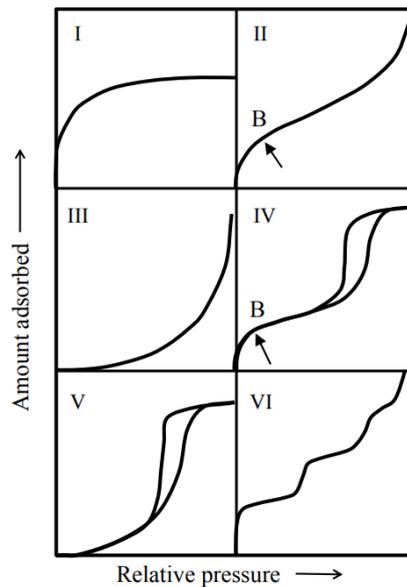


図 3.2-5 吸着等温線のパターンの分類<sup>4)</sup>

図 3.2-4 と図 3.2-5 より，セメントの吸着等温線では，吸着過程ではⅡ型，脱着過程ではⅥ型に分類される。

Ⅱ型は，マイクロ細孔（ $\sim 2\text{nm}$ ）およびメソ細孔（ $2\sim 50\text{nm}$ ）がなく，分子から見てほぼ平坦表面とみなせるマクロ細孔（ $50\text{nm}\sim$ ），および平坦表面について見られる。

Ⅵ型は，吸脱着過程において急激に吸着量が増加する点が見られる。これは吸着性状が変化するときに見られ，吸着相に相転移があるときなどによく観察される。

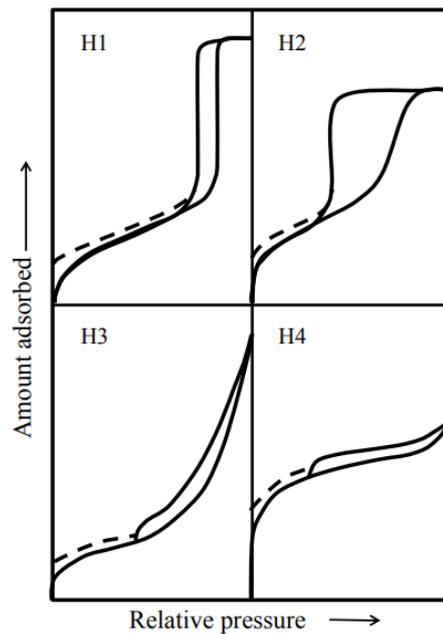


図 3.2-6 ヒステリシスパターンの分類<sup>5)</sup>

またヒステリシスパターンについては，H3 と H4 型の間で分類される。H3 型・H4 型は H1 型・H2 型とは異なり，相対圧が高いところで限界値をとらない。吸着限界を示す H1 型や H2 型は球状粒子や複雑な形状を持つ微粒子の凝集体であるのに対し，H3 型は，スリット型の空隙を形成する板状粒子の凝集体で見られ，H4 型は，狭いスリット型の細孔で見られる。

#### (4) 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折は，結晶構造の解析手法の一つである。粉末試料に X 線を照射し，原子の周りにおける電子によって発生する回折を測定し，結晶構造の同定や定量，結晶化度などの測定を行うことができる。

図 3.2-7 に結晶の Tobermorite と合成 C-S-H(I)，エーライト水和物の Tobermorite gel の粉末 X 線回折の比較を示す<sup>6)</sup>。図より，C-S-H は Tobermorite とピーク位置が類似していることから，構造が似ているが，ブロードのピークが見られるため結晶性が悪く，非晶質に近い

ものであると考えられている。ブロードのピークは、層間距離が異なる C-S-H が存在するためであり、その層間距離は Ca/Si 比と H<sub>2</sub>O/Si 比に依存しており、すなわちブリッジングシリケートの有無や層間水の有無に由来している。よってセメントペースト中は様々な構造の C-S-H の混相となっていると考えられる。

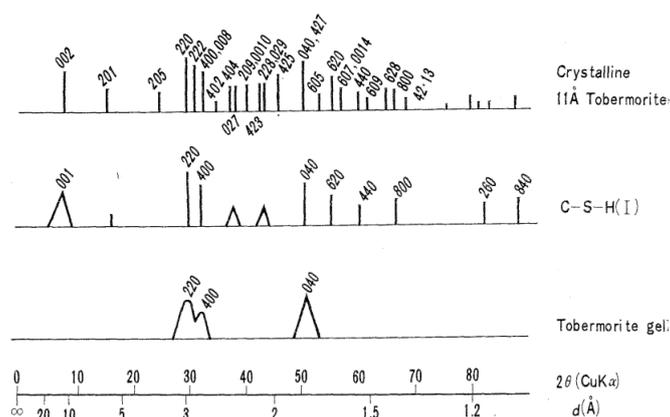


図 3.2-7 Tobermorite 類の粉末 X 線回折図<sup>6)</sup>

よって C-S-H の特徴は、粉末 X 回折の結果から、Tobermorite と類似した構造を持つ水和物であるが結晶性が悪く、非晶質に近い性質をもつこと。また、吸着等温線より、狭いスリット型の空隙を形成する板状粒子の凝集体であると考えられる。

図 3.2-8 と図 3.2-9 に Richardson によってまとめられた Ca/Si 比と層間距離の関係<sup>7)</sup>と、Ca/Si 比と H<sub>2</sub>O/Si 比の関係を示す<sup>7)</sup>。図中の黒ぬりの値は、常温で窒素などによる緩い乾燥によるものであり、白ぬきの値は、110°C またはそれよりも高い温度による厳しい乾燥によるものである。直線関係にある。また、Ca/Si 比と H<sub>2</sub>O/Si 比の関係より、緩い乾燥を受けた C-S-H は厳しい乾燥を受けた状態と比較して図 3.2-9 から Si 1mol に対して H<sub>2</sub>O 1mol 分多い状態となっている。このとき、層間距離は、Ca/Si 比が低下することで大きくなり、乾燥の程度によって 2Å 程度大きくなっている。

トバモライトグループの結晶構造は、カルシウムレイヤーにシリケートチェーンと層間カルシウムが挟まれた形で構成されている。よって、トバモライトと類似した結晶構造をもつ C-S-H(I) も同様の構造をもつと考えられている。図 3.2-10 に Richardson によって提案された C-S-H(I) の 5 量体の結晶構造を示す<sup>7)</sup>。図 3.2-10 中の (b) では、図を見やすくするため、カルシウムレイヤーは描かれていない。図 3.2-10(b) より、シリケートチェーンはシリケートダイマーとシリケートダイマーをつなぐブリッジングシリケートによって構成されている。このブリッジングシリケートの有無が Ca/Si 比を変化させる要因の一つとして考えられている。例えば、Ca/Si 比が低い C-S-H は空のブリッジングシリケートが少ないためシリケートチェーンが長くなる。

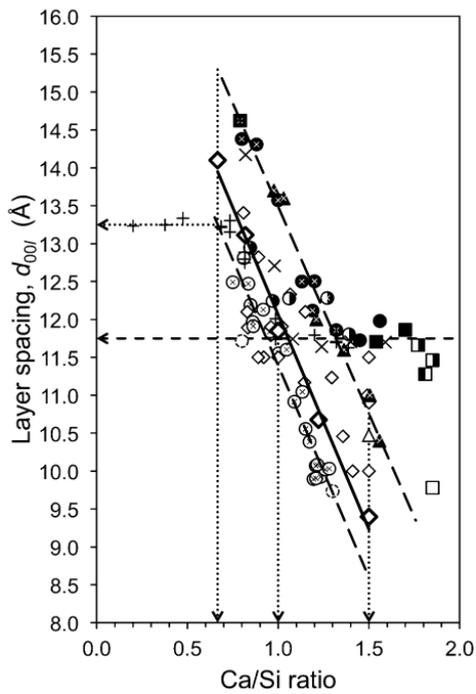


図 3.2-8 Ca/Si 比と層間距離の関係<sup>7)</sup>

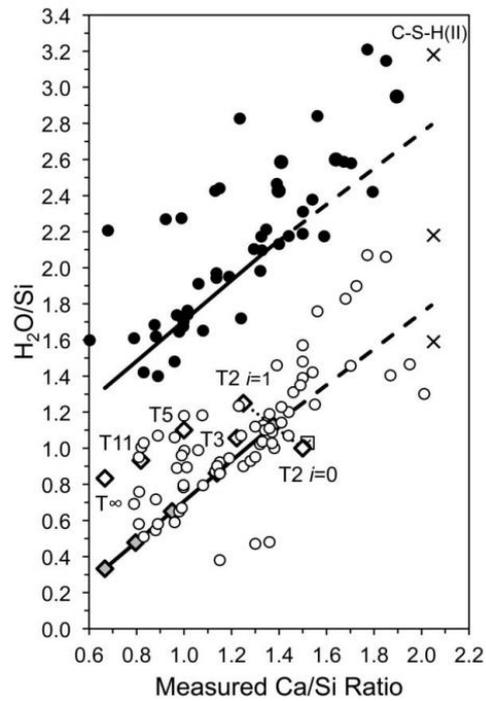


図 3.2-9 Ca/Si 比と H<sub>2</sub>O/Si 比の関係<sup>7)</sup>

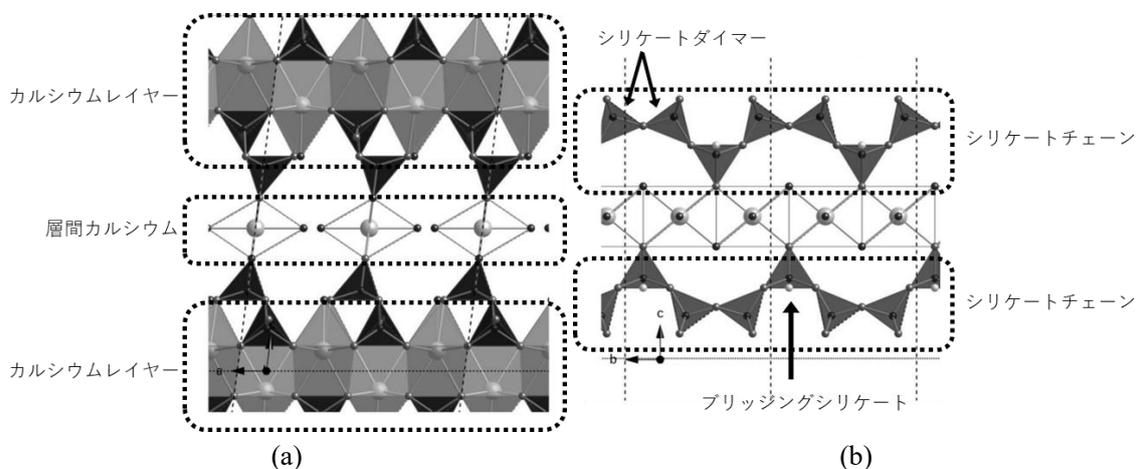


図 3.2-10 C-S-H(I) の 5 量体の結晶構造 (a) b 軸方向, (b) a 軸方向<sup>7)</sup>

### (5) C-S-H の微細構造

CSH の微細構造の特徴は大きく分けて 2 つ考えられている。1 つ目は、CSH がコロイド的特徴を持つことから、微細な粒子の凝集体として扱ったモデルである。2 つ目は、電子顕微鏡観察や類似鉱物の Tobermorite がシート状構造を持つことから、CSH もシート状構造であるものとして扱ったモデルである。

1 つ目の C-S-H を微細な粒子の凝集体として扱ったモデルについては、Powers らをはじめとして研究されており

2つ目の C-S-H をシート状構造として扱ったモデルについては、Feldman らをはじめとして研究されている。

図 3.2-11 に Powers<sup>8)</sup>による C-S-H ゲルのモデルを示す。Powers らは、主に全水分量と非蒸発水分量、水蒸気収着等温線からの証拠に基づいたモデルによって、C-S-H ゲルの大まかな構造を提案した。C-S-H ゲルをゲル粒子と粒子間に存在するゲル空隙によって形成されるとした。また、ゲル粒子を板状の C-S-H 層が 2~3 層の重なった層状構造であるとした。ペースト中の空隙は、毛細管空隙とゲル空隙に分けられるとした。また、ペーストに含まれる水は、蒸発可能なものと蒸発不可能なものに分類され、後者は D-dry で保持されるものと定義されている。蒸発可能な水が存在する場合、一部は毛細管孔に存在し、一部は水和物内に存在すると考えた。この後者の水分をゲル水と呼ぶことにした。ゲル水の含有量は一定で、約 2 nm のゲル孔の体積分率が 0.28 程度であると考えた。また、18 Å の層間中の水分の乾燥による脱水は不可逆であるとした。

図 3.2-12 に Feldman & Sereda<sup>9)</sup>による C-S-H 構造モデルを示す。Feldman-Sereda モデルは、収着特性、空隙率、含水率と物性との関係の研究に基づくものであった。Daimon らがモデルを修正して、図のように C-S-H は不規則な構成、配置をもつ層状構造であるとした。また、半径 1.6~100nm の空隙が存在し、ゲル中には 0.6~1.6nm の径のゲル空隙が存在するとした。ヤング率やクリープの挙動に対して、層間水の影響が大きく関係しているとし、層間水の脱水は可逆的であるとしている点が Powers らとは異なる。

現在、最も詳細で広く使われているのは Feldman and Sereda のモデルであり様々な観測結果と一致している。

図 3.2-13 に Jennings らが提案した Colloid model I (CM- I)を示す<sup>10)</sup>。CM- I は、X 線小角散乱 (SAXS)、SANS、窒素吸着で測定された CSH の比表面積から、C-S-H を base-unit とよばれる半径 1.1nm の球状粒子の集合体とした構造モデルである。水和の進行とともに半径 2.5nm 程度の globule を形成し、粒子の割合から密度の異なる LD-CSH (密度が低い) と HD-CSH (密度が高い) が形成される。空隙の大きさによって Small gel pore (SGP: 1~3nm) と Large gel pore (LGP: 3~12nm) を定義した。Globule 内の 1 nm 以下の空隙を層間空隙とした。

のちに、CM- I を発展させた CM- II を提案した<sup>11)</sup>。図 3.2-14 に CM- II を示す。CM- II では、C-S-H を globule と呼ばれる 3 層からなる層状構造の楕円粒子の集合体とした。これにより、水蒸気等温線での挙動を説明した。

その後、Jennings らは CM- II にかわる新たなモデルを提案している<sup>12)</sup>。図 3.2-15 に示す。ここでは、楕円体粒子の globule は定義せず、TEM で観察される outer product と類似した層状構造の CSH を定義した。

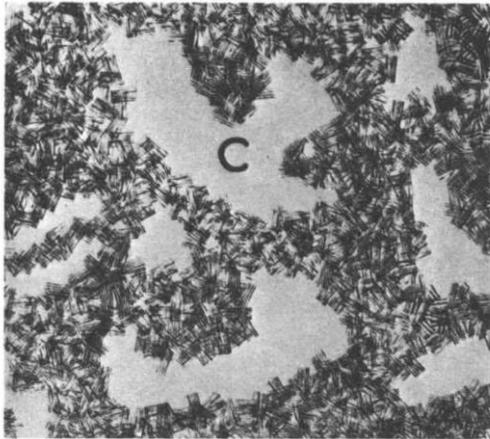
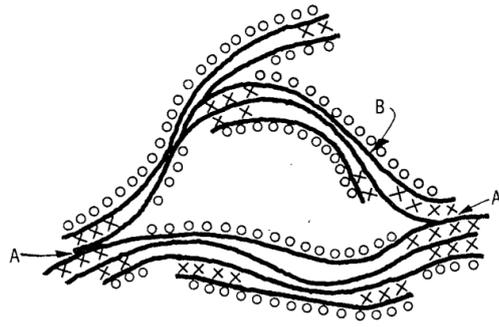


図 3.2-11 Powers による毛細管空隙(C)と C-S-H ゲルのモデル<sup>8)</sup>



A - Interparticle Bonds  
 X - Interlayer Hydrate Water  
 B - Tobermorite Sheets  
 O - Physically Adsorbed Water

図 3.2-12 Feldman & Sereda による C-S-H 構造モデル<sup>9)</sup>

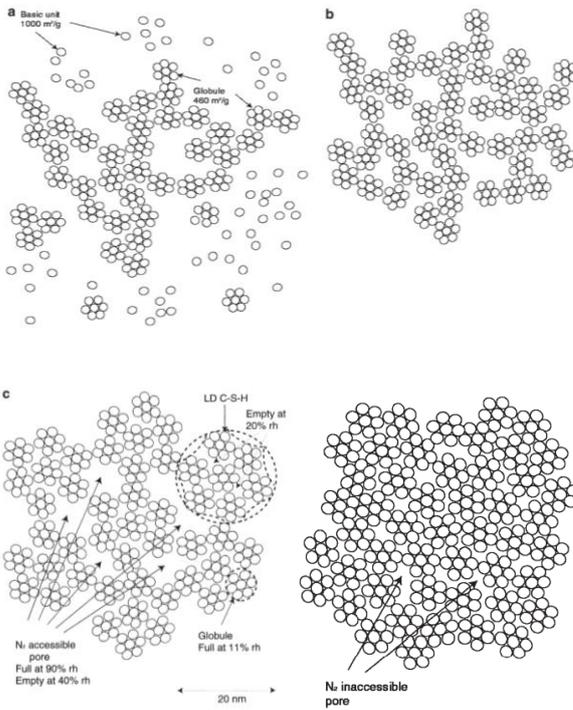


図 3.2-13 Jennings による C-S-H 構造モデル (CM-I)<sup>10)</sup>

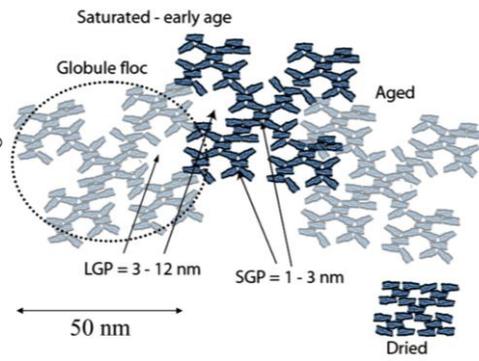
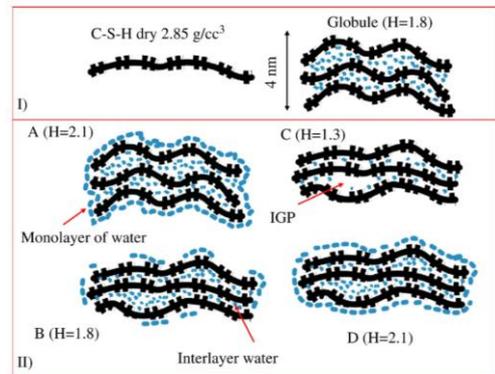


図 3.2-14 Jennings による C-S-H 構造モデル (CM-II)<sup>11)</sup>

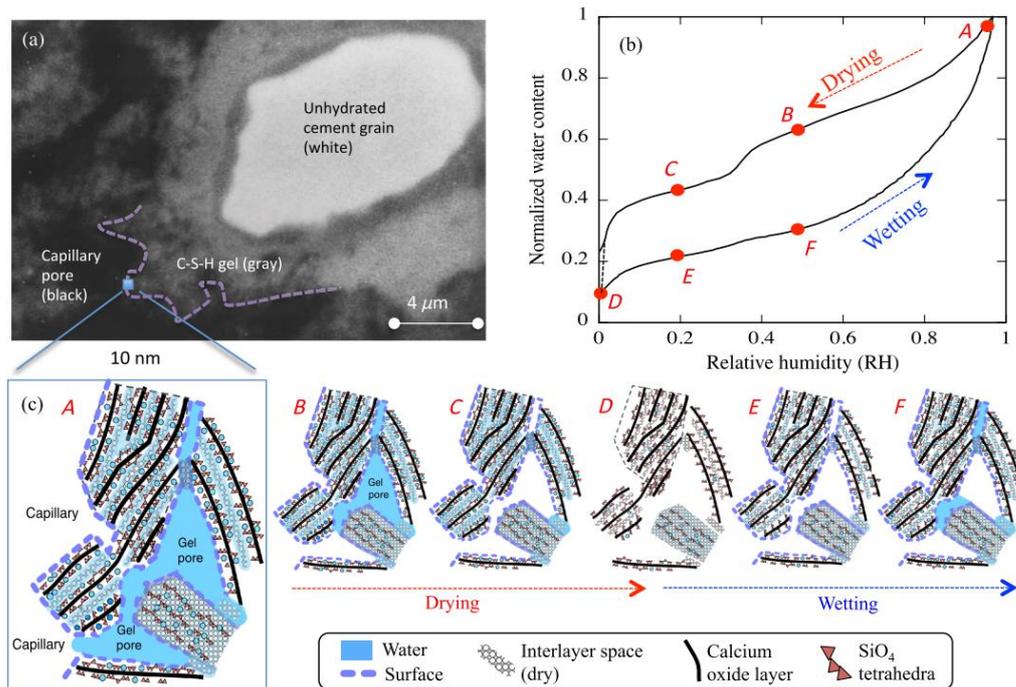


図 3.2-15 Jennings による C-S-H 構造モデル<sup>12)</sup>

### 3.2.2 フライアッシュの混和による内部構造の変化

#### (1) フライアッシュとは

フライアッシュは石炭火力発電における燃焼の際にできる石炭灰である。直径  $30\mu\text{m}$  程度の超微粒子であり、電子顕微鏡で観察すると球形をしている。

フライアッシュは環境負荷低減効果に期待されている。フライアッシュ製造時に発生する  $\text{CO}_2$  排出量は、セメント製造時に比べて少ないため<sup>4)</sup>、セメントの一部をフライアッシュに置換することで、環境負荷の低減に貢献することができる。そのため、利用促進のために 1991 年に「再生資源の利用の促進に関する法律」が制定（2001 年に「資源の有効な利用の促進に関する法律」に改定）された。

フライアッシュはポズラン反応によって、セメントと同様に C-S-H を生成する。ポズラン反応とは、主成分である非晶質シリカとセメントからの  $\text{Ca}^{2+}$  および水、Al が結合しケイ酸カルシウム水和物等が生成する反応である。

ポズラン反応はセメントの水和より遅く始まるため、水和熱の低減につながり、温度ひび割れの抑制が可能になる。そのため、体積が大きく水和発熱が  $80^\circ\text{C}$  程度まで発生するマスコンクリートなどで利用されている。また、流動性が高くなりワーカビリティが向上するため中空鋼管柱などへの充填が容易になる。

## (2) ポゾラン反応による C-S-H

図 3.2-16 にポゾラン反応相を示す。クリンカー鉱物表面およびポゾラン反応によりポゾラン粒子表面に、多孔性の C-S-H 水和物が生成する。さらに、ポゾラン粒子表面に生成する水和物はクリンカー鉱物表面に生成する水和物より低 C/S 比である。ポゾラン反応によって生成する C-S-H に関して山本ら<sup>14)</sup>は、セメントと同様に 2 種類存在することを確認している。ここでは、内部反応相（板状結晶）と外部反応相（厚さ 15nm の板状結晶）と呼ばれている。内部反応相は、フライアッシュ粒子から遊離した Si, Al と C-S-H から遊離した  $\text{Ca}^{2+}$  が反応し粒子周囲に低 Ca/Si 比, 高 Al/Ca 比の多孔質な相を形成する。また、外部反応相は、フライアッシュ粒子から遊離した Si, Al をセメントの水和反応による C-S-H が取り込み低 Ca/Si 比, 高 Al/Ca 比の相である。内部反応相に比べて外部反応相では Al/Ca 比が高くなる。また、Ca/Si 比に関しては、材齢 378 日のセメントは、Ca/Si = 2.3 であるのに対し、ポゾラン粒子に近傍では Ca/Si = 1.1~1.4 であり、ポゾラン粒子表層に近くなるほど Ca/Si 比は低下した。

佐伯, 斎藤<sup>15)</sup>は、フライアッシュと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を用いて生成する C-S-H の Ca/Si 比について、反応式を仮定することで Ca/Si 比を算出し、Ca/Si 比は材齢とともに低下していき、結合水量と未反応水酸化カルシウム量に依存することを報告した。

内川<sup>16)</sup>は、フライアッシュを 40%置換した材齢 4 年の C-S-H の C/S 比は 1.01 となった。

また、須田ら<sup>17)</sup>は、フライアッシュの置換率を変えたフライアッシュセメントを用いて、材齢による Ca/Si 比の変化を調べた。図 3.2-17 に材齢による Ca/Si 比の変化を示す。置換率 15%では、養生温度 20°C, 材齢 365 日で Ca/Si 比=1.25 程度であり、置換率 30%では、養生温度 20°C, 材齢 365 日で C/S 比=1.00 程度となった。普通ポルトランドセメントでは、Ca/Si 比=1.6~1.8 でほとんど一定の動きを示しているのに対し、フライアッシュセメントでは、明らかに C/S 比が低下していることが分かる。

これらより、フライアッシュセメントでは、フライアッシュの産地や置換率によって C/S 比が変動する可能性はあるが、置換率を 30%以上にすると C/S 比を約 1.00 まで低下させることができると考えられる。ただし、フライアッシュは産地によってその組成はさまざまであるため、注意が必要である。

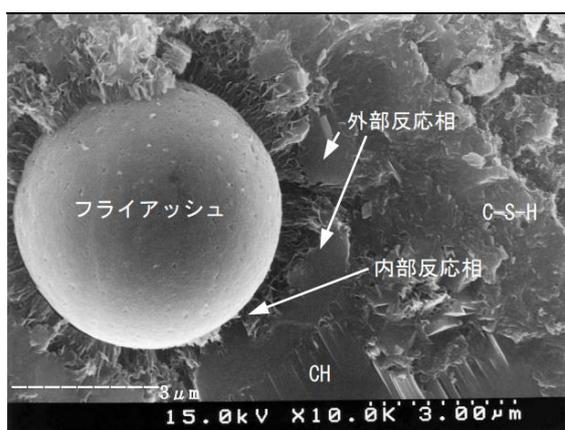


図 3.2-16 フライアッシュ近傍のポゾラン反応相<sup>14)</sup>

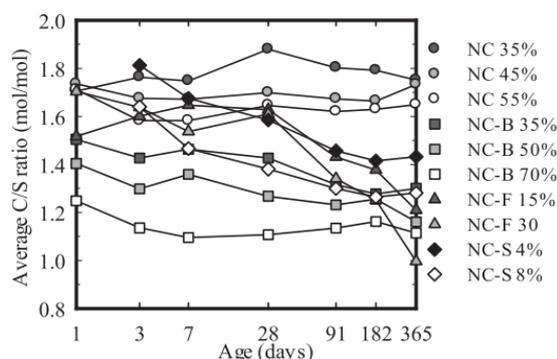


図 3.2-17 材齢による C/S 比の変化<sup>17)</sup>

### (3) 空隙構造

フライアッシュセメントでは、ポルトランドセメントと比較して、空隙構造が緻密となるため、化学抵抗性が高いこと、長期材齢で圧縮強度が高くなる。

山本ら<sup>14)</sup>はポゾラン反応相が C-S-H 中の空隙を充填し、C-S-H 結晶群間の距離が縮小することで、水和組織が緻密化し強度が高くなるためとしている。図 3.2-18 に区分細孔容積率の経時的変化を示す。細孔径分布の測定により、ポゾラン反応の進行に伴い、水和物の結晶間空隙に当たると考えられる 3~20nm の空隙が増加し、フライアッシュの粒子近傍の空隙と考えられる 20~330nm の空隙が減少したことからわかる。

総空隙量は、材齢とともに減少する傾向がある。また、フライアッシュの粒子径の影響を受け、セメントより大きな比表面積を持つ場合は空隙量が少なくなる。図 7 に普通ポルトランドセメントとフライアッシュセメントの細孔の体積を示す。小野本らも同様にフライアッシュセメントでは 40°C で特に 3~30nm の細かい細孔径の体積が多くなることを確認している。

Jingjing ら<sup>18)</sup>は、普通ポルトランドセメントとフライアッシュ、ボールミルで細かく砕いたフライアッシュを使用したモルタルを作成し水和反応とモルタルの機械的性質に及ぼす影響に関する実験を行った。セメントの比表面積は 346 m<sup>2</sup>/kg であり、粉砕する前のフライアッシュの比表面積は 384 m<sup>2</sup>/kg、粉砕したフライアッシュの比表面積は 651 m<sup>2</sup>/kg である。作成したモルタルは砂：粉体=3：1、水粉体比=0.4 である。図 3.2-19、図 3.2-20 に圧縮強度の経時変化と材齢 3 日と 365 日の空隙構造の比較を示す。

水和反応については、粉砕したフライアッシュの方がポゾラン反応の開始時期、速度が速く、反応率も高くなる結果となった。空隙構造に関しては、径が 20nm 以上の細孔量が増加し、20nm 以下の細孔が増加した。また、圧縮強度も粉砕したフライアッシュを使用したモルタルの方が高くなった。

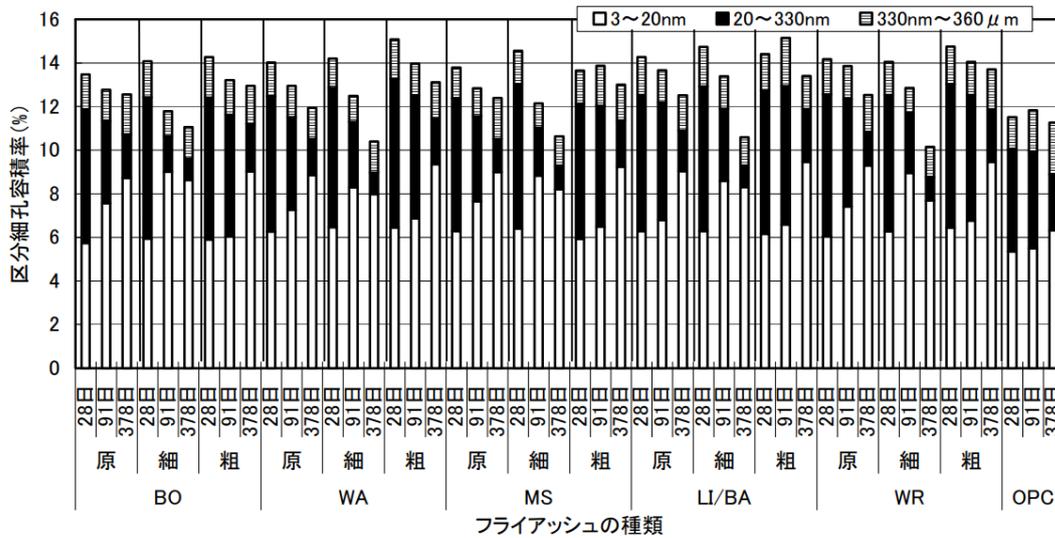


図 3.2-18 区分細孔容積率の経時的変化<sup>14)</sup>

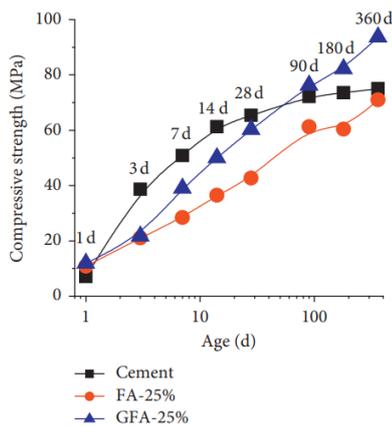


図 3.2-19 圧縮強度の経時変化<sup>18)</sup>

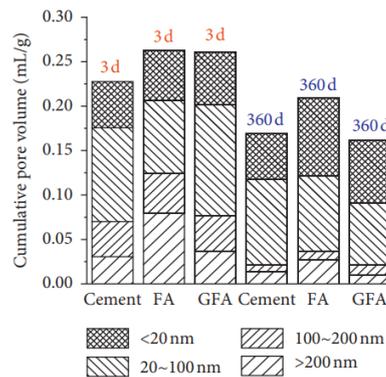


図 3.2-20 空隙構<sup>18)</sup>

これらより、フライアッシュの置換によりポゾラン反応によって生成した水和生成物が毛細管空隙などの空隙を充填していくことで、材齢とともに比較的大きな径空隙は減少するが、ゲル空隙などの細かい空隙は増加する。総空隙量に関しては、材齢とともに減少する傾向にあるが、セメントペーストと比較すると総空隙量は大きく、フライアッシュの粒径が大きく影響している可能性がある。

#### (4) 水蒸気等温線

フライアッシュを混和したセメントでは、普通ポルトランドセメントと比較して水蒸気吸着量が多くなることが確認されている。その結果、水蒸気吸着等温線から BET 理論によって算出される比表面積も増加する。

五十嵐ら<sup>19)</sup>は、合成した C-S-H の水蒸気吸着量および結合水量の測定を行った。また、

C-S-H の unit モデルを提案し、C-S-H の水蒸気吸着 における比表面積予測モデルの構築を行った。図 3.2-21, 図 3.2-22 に Ca/Si 比の異なる C-S-H の水蒸気吸着等温線, Ca/Si 比と比表面積の関係を示す。図 3.2-21 より, Ca/Si 比が低下するとともに水蒸気吸着量は増加し, 図 3.2-22 より, 比表面積も増加していることがわかる。

水の吸着サイトを親水性であるシラノール基などのヒドロキシ基などの化学吸着のみとすることで, Ca/Si 比の異なる C-S-H の水蒸気吸着挙動を評価することができている。しかし, C-S-H モデルおよび水蒸気吸着過程においていくつかの仮定を設けており, それらの検証は必要である。

よってフライアッシュを混和した際に水蒸気吸着量が多くなる要因の一つとして, 生成する Ca/Si 比の低い C-S-H には, 水の吸着サイトとなるシラノール基などが多いことが考えられる。

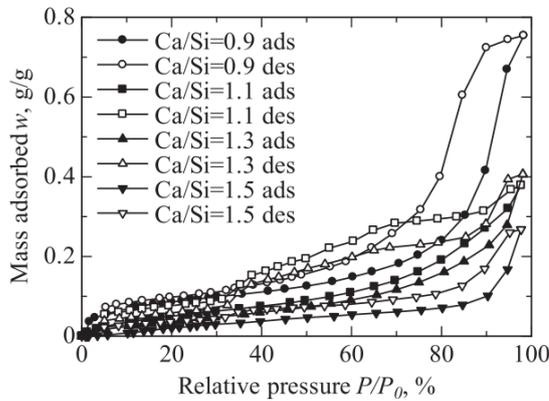


図 3.2-21 合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線<sup>19)</sup>

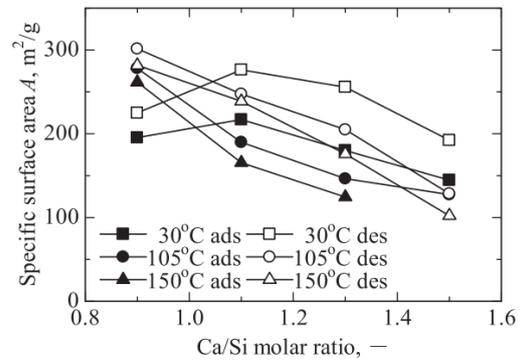


図 3.2-22 Ca/Si 比と比表面積の関係<sup>19)</sup>

また, 須田ら<sup>20)</sup>は, 合成 C-S-H は, 任意の相対湿度下において C/S 比と H/S 比の間に直線関係が成り立つことから, C-S-H の水蒸気吸着量をその組成から求める式を提案した。

図 3.2-23 に合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線を示す。また, C/S 比の異なる合成 C-S-H の水蒸気等温線を予測する式として以下の式を提案した。

$$A_{CSH} = \frac{18.02 \cdot (q_{RH_i\%} - q_{RH_0\%})}{56.08 \cdot p + 60.06 + 18.02 \cdot q_{RH_0\%}} \quad (1)$$

- ここに,  $A_{CSH}$  : C-S-H の水蒸気吸着量 (g/g)
- $p$  : C/S 比
- $q_{RH_i\%}$  : 相対湿度  $i\%$  における H/S 比

さらに, 材齢 365 日のセメントペーストおよびフライアッシュを内割で 30%置換したセ

メントペーストについても水蒸気吸着試験を行い、式(1)を適用した。図 3.2-24 に OPC とフライアッシュを 30%置換したセメントペーストの水蒸気吸着等温線を示す。その結果、低湿度域ではよく一致したが、相対湿度 50%以上では、誤差が生じた。その要因に関して毛細管凝縮が生じたためであると考察している。

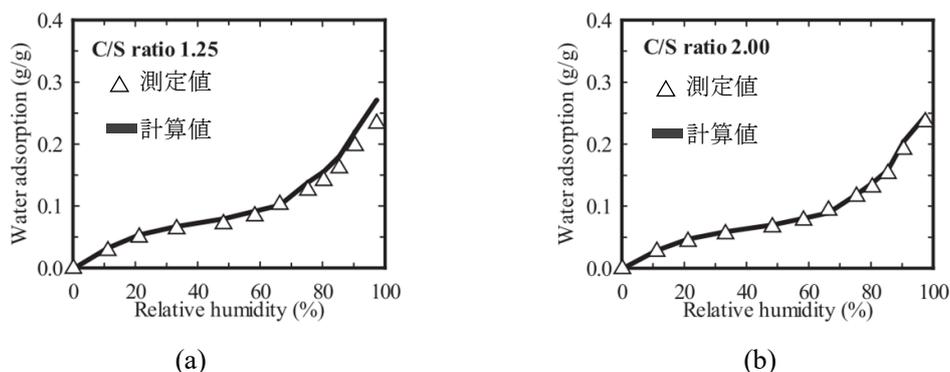


図 3.2-23 合成 C-S-H の水蒸気吸着等温線<sup>20)</sup> (a) Ca/Si=1.25, (b) Ca/Si=2.00

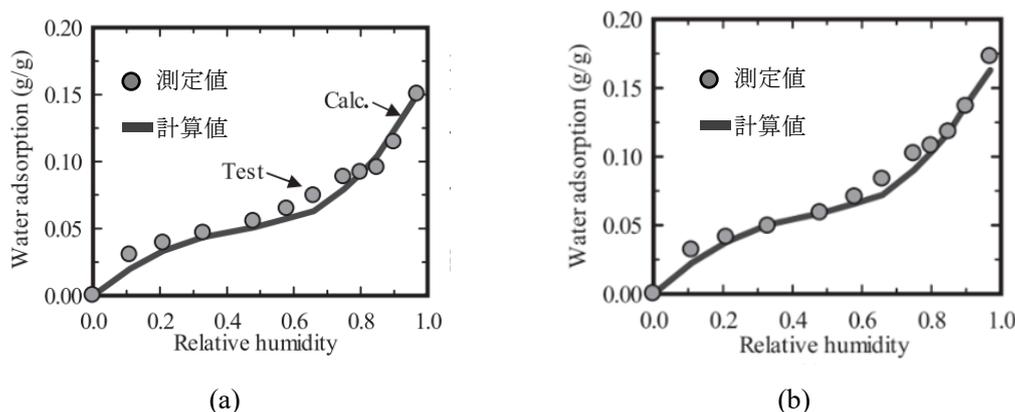


図 3.2-24 水蒸気吸着等温線<sup>20)</sup> (a)OPC, (b)FA30%置換

### 3.2.3 セメント硬化体の熱膨張への影響要因

セメント硬化体の熱膨張への影響要因として Bazant<sup>21)</sup>は以下の3つを挙げている。

1. 固相そのものの熱膨張
2. 熱収縮および膨潤
3. 温度変化時に生じる相対湿度変化

1. については、セメント硬化体の骨格を構成する水和生成物による熱膨張である。主要な水和生成物である C-S-H そのものの熱膨張係数について、Qomi<sup>22)</sup>は分子動力学シミュレーションにより C-S-H の C/S 比によって計算上の熱膨張係数にはほとんど違いが生じない報告しているものの実験上では明確に確認されていない。

2. については、化学ポテンシャル差に応じたゲル水（層間水，吸着水，ゲル水）と毛細

管空隙（数 nm 以上の空隙）中の水の移動による体積変化である。温度上昇時、セメント硬化体の全吸着水に対するエントロピーは減少する方向に移動する。ゲル水のエントロピーは毛細管空隙中の水より小さく、急激な温度上昇が生じた場合はゲル水がより高い化学ポテンシャルを持つため、ゲル空隙から毛細管空隙への水分移動が生じる。このとき、飽水状態では、ゲル水圧が変化し、体積変化が生じる。また、一部乾燥状態では、ゲル水圧の変化とともに毛細管空隙内のメニスカス半径が変化することにより毛細管張力が変化し体積変化が生じる。さらに、メニスカス半径の変化はケルビンラプラス式より相対湿度変化も生じるため、3. の影響とも関連している。

3. については、相対湿度の変化による体積変化である。温度上昇によりセメント硬化体内部の相対湿度は上昇する<sup>23)</sup>。相対湿度の上昇により毛細管張力の緩和が生じ膨張の駆動力となる。温度上昇による相対湿度の上昇については、いくつかの物理的要因が考えられる。上述の2. の水分移動もその一つであるが、温度上昇によりメニスカスを形成する水分の表面張力が低下し、相対湿度を上昇させること、また、水の膨張によりメニスカス半径が増大することによって相対湿度の上昇が生じる。

よって2. 3. の主たる要因はどちらもセメント硬化中の水分移動による体積変化である。セメント硬化体の線膨張係数の相対湿度依存性に関しては Meyers<sup>24)</sup>をはじめいくつかの研究が行われている。図 3.2-25 に温度上昇時の2, 3 の影響による体積変化の概略図を示す。

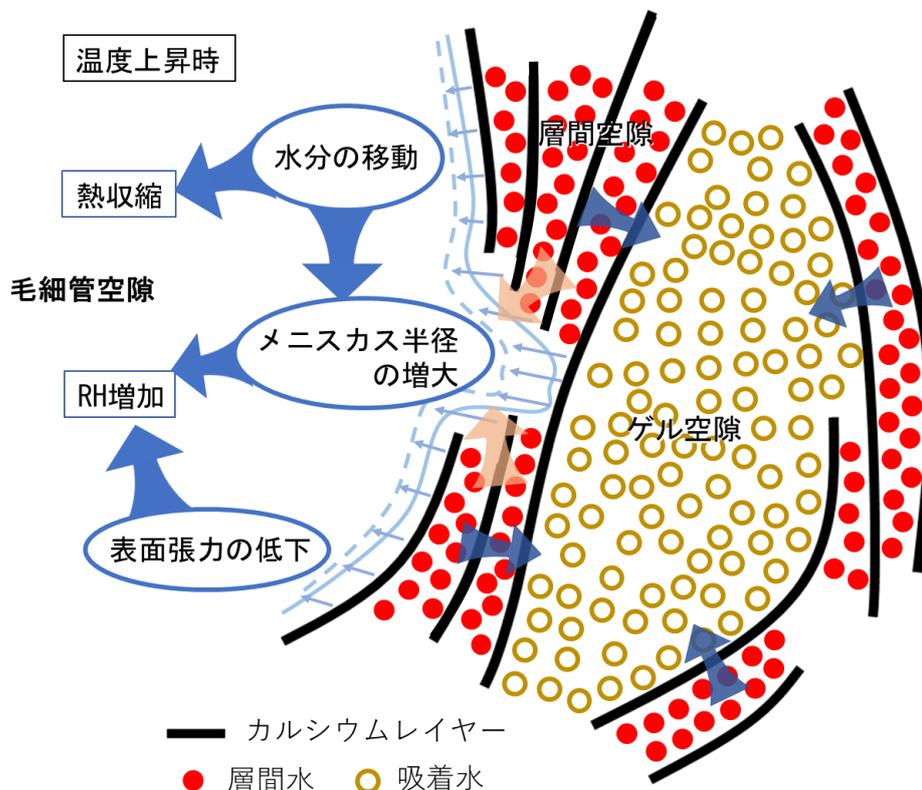


図 3.2-25 水分移動による体積変化の概略図

Meyers<sup>24)</sup>は、同一条件の試験体を異なる相対湿度で平衡させたセメント硬化体の線膨張係数を測定し、相対湿度 70%程度で線膨張係数が最大となることを実験的に確認した。図 3.2-26 に測定された相対湿度と線膨張係数の関係を示す。さらに材齢の進行に伴い最大値が小さくなり、オートクレーブ養生を施した試験体については相対湿度依存性がほとんどみられなくなる結果を取得している。同論文の中では、セメント硬化体の水和度によって相対湿度による影響の違いが表れる原因について、水和が進行するとともに蒸発可能な水分が減少していることを要因として考察している。

Radjy ら<sup>23)</sup>は、温度変化によるセメント硬化体中の相対湿度の変化を実験的に取得した。図 3.2-27 に各平衡相対湿度における温度変化時に生じる相対湿度変化量を示す。この実験によると相対湿度変化は、初期相対湿度が 50~70%RH の試験体で最大となり Meyers<sup>4)</sup>の線膨張係数と同様の傾向がみられた。このことから線膨張係数が相対湿度依存性を有する原因としては、温度変化時に試験体内の相対湿度の変化量に起因するとの説が有力視されている。

Grasley<sup>25)</sup>らは、温度変化による相対湿度変化から、ケルビンラプラス式を用いて、線膨張係数の変化量を算定し、線膨張係数の算定値と実験値が同様の傾向となることを確認した。

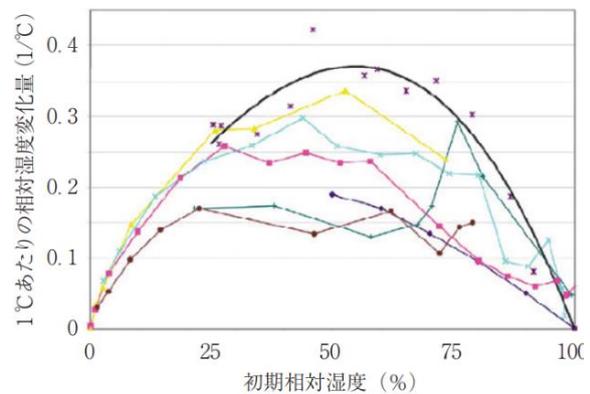
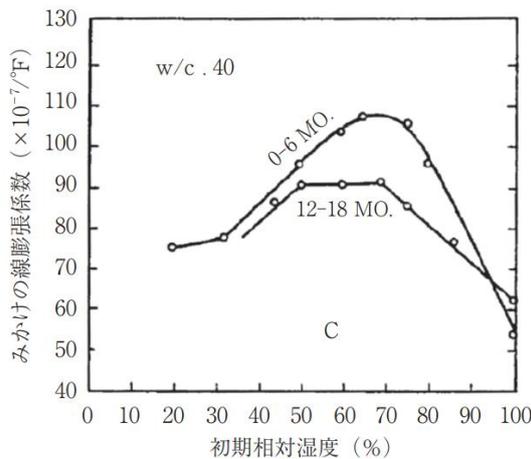


図 3.2-26 相対湿度と線膨張係数の関係<sup>24)</sup> 図 3.2-27 各平衡相対湿度における  $\Delta RH/^\circ C$ <sup>23)</sup>

温度変化時に生じる C-S-H 中の水分移動について、Wyrzykowski<sup>26)</sup>らは、<sup>1</sup>H NMR により初期相対湿度が RH75%の試験体を用いて、温度変化時に interlayer water (カルシウムシリケート層間中に存在する水。層間距離  $0.73 \pm 0.03 \text{nm}$ ) と gel water ( $2.4 \pm 0.04 \text{nm}$  の空隙中の水) の間で水分移動が生じることを確認した。図 3.2-28 に <sup>1</sup>H NMR による各空隙中の水分量の変化を示す。この水分の移動は、温度上昇時と温度下降時の双方で、温度変化にほとんどタイムラグなく生じていることを考慮すると、interlayer water と gel water の移動が気相の相対湿度に影響を与えている可能性が考えられるが、C-S-H 中の水分移動に関しては実験数が少なく未解決の課題である。

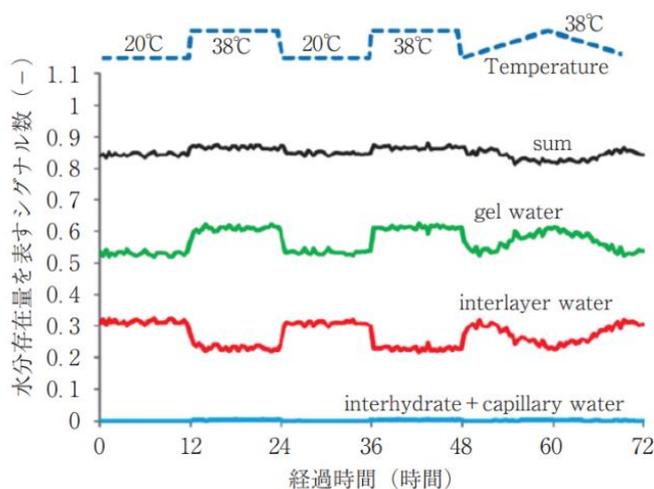


図 3.2-28 <sup>1</sup>H NMR による各空隙中の水分量 (初期相対湿度 75%) <sup>26)</sup>

### 3.3 実験概要

本研究では、温度変化時に生じる内部水分の移動が線膨張係数に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。内部水分の移動は、C-S-H などの水和物の組成、細孔構造および内在水分量などの影響を受けると考えられるため、調合および養生条件を変化させ、内部構造の異なる試験体を作成し、線膨張係数の相対湿度依存性および温度変化時の相対湿度変化について検討を行った。

#### 3.3.1 調合および養生

本研究では、水結合材比は 50%に固定し、研究用セメントに対してフライアッシュを内割で 0, 15, 30, 45%置換した試験体を作製した。表 3.3-1 に研究用セメントの化学組成を示す。また、表 3.3-2 に試験体調合の概要を示す。試験体名は(NF)-(フライアッシュ置換率)である。

フライアッシュを混和することで C-S-H の C/S 比を低下させることを意図とした。C-S-H の平均 C/S 比について須田ら<sup>17)</sup>は、フライアッシュを 15%および 30%置換した場合には、平均 C/S 比が 1.0~1.2 程度に低下することを確認している。C/S 比の低下によって、平均鎖長 (MCL) が長くなり、層間間隔が広がる<sup>27)</sup>とされているため、先に紹介した interlayer water

と gel water の間の水分移動に影響を与える可能性がある。

ブリージングを防ぐため練返しを 30 分毎に行い 5×10cm の円柱モールドに打設した後、フライアッシュを有意な量反応させるため、打設後 24 時間で脱型し、水分が逸散しないようアルミテープを巻いた試験体を 40°C で 88 日間養生した。本研究ではフライアッシュの反応率を測定できていないが、小早川ら<sup>28)</sup>はフライアッシュを養生温度 40°C で 56 日養生するとそれ以降はフライアッシュの反応率が大きく変化しなくなることを確認している。

以上の試験体を用いて、フライアッシュの混和がセメント硬化体の線膨張係数の湿度依存性に対してどのような影響を与えるかについて検討を行った。

また、セメント硬化体中の非晶質の結晶化が“固相そのものの熱膨張”に及ぼす影響を確認するため、試験体の半数については、非晶質を結晶化させることとした。

フライアッシュを混和したセメント硬化体は高温高压養生を施すことで結晶性水和物であるトバモライトが生成されることが報告されている。トバモライトが生成される温度、圧力の条件は研究者によって種々の報告がある。例えば Luke<sup>29)</sup>は、OPC(Class H)にフライアッシュ(Class F, Class C)を 35%置換した試料を 180°C で高温高压養生し、XRD 測定と強度試験を行った。養生 1 日目で  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hydrogrossular と 1.1nm Al-tobermorite が主に生成していることを確認している。井上<sup>30)</sup>は、養生温度を 40~200°C、フライアッシュ置換率 0~70%のペーストを作成し、強度試験と水和生成物の XRD 測定を行った。その結果、置換率 40%以上の試料は 120~180°C の間で温度上昇量とともに 11 Å トバモライトの生成量が増加することを確認している。

本研究では上記の研究を参考に、40°C 養生の後に 120°C で 5 週間の密閉水中養生を行った。養生後、線膨張係数測定用の試験体は研削機により 20×25×70mm に成形した。研削の際にできた破片は 300 μm 以下に粉碎し、温度変化時の相対湿度変化測定用および XRD 測定に使用した。

表 3.3-1 研究用セメント化学組成

化学成分												
ig. Loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl
1.02	21.4	4.84	3.2	64.98	1.08	2.02	0.33	0.43	0.24	0.18	0.1	0.009

表 3.3-2 試験体の調合割合

試験体名	置換率 (%)	水	セメント	FA
NF0	0	0.5	1	0
NF15	15	0.5	0.85	0.15
NF30	30	0.5	0.7	0.3
NF40	45	0.5	0.55	0.45

### 3.3.2線膨張係数測定方法

線膨張係数測定用の試験体は、成形後、防水ひずみゲージを表裏2面に、熱電対を1面に貼り付けた。防水ひずみゲージの取り付けの際には水分の影響によって剥離しないようPS接着剤を用いた。熱電対、ひずみゲージはSBテープによって固定した。

試験体は水和による水分消費により不飽和状態となっているため、低圧下で質量増加が見られなくなるまで吸水し、これを飽水状態とした。その後アルミテープで封緘し飽水状態で線膨張係数を測定した。アルミテープは4周巻いて隙間を粘土で埋めることで、水分逸散がほとんど生じなくなった。

飽水状態の測定終了後は、アルミテープを取り除き、塩化リチウム飽和水溶液で調湿した20℃環境のデシケータ内で試験体を乾燥させ、おおよそ2週間ごとに試験体を取り出し、取り出した直後の試験体質量（ゲージ類を含む）を測定したあと、アルミテープで再び全周を密封したのち線膨張係数の測定を行った。写真 3.3-1 に乾燥中の様子を示す。また、写真 3.3-2 に実験に用いた試験体の写真を示す。塩化リチウム飽和水溶液での乾燥でデシケータ中の相対湿度は18~20%となっていた。ファンの中に入れて空気を循環させた際には相対湿度16%程度であった。



写真 3.3-1 乾燥中の様子

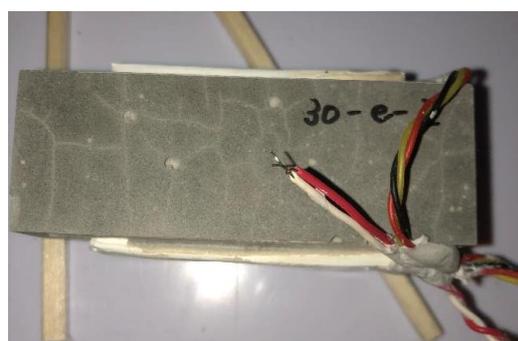


写真 3.3-2 試験体の様子

写真 3.3-3 に試験体表面に発生した微細ひび割れの様子を示す。乾燥開始初期に微細ひび割れが発生しており、試験体のその他の面についても全体的にひび割れが発生していた。

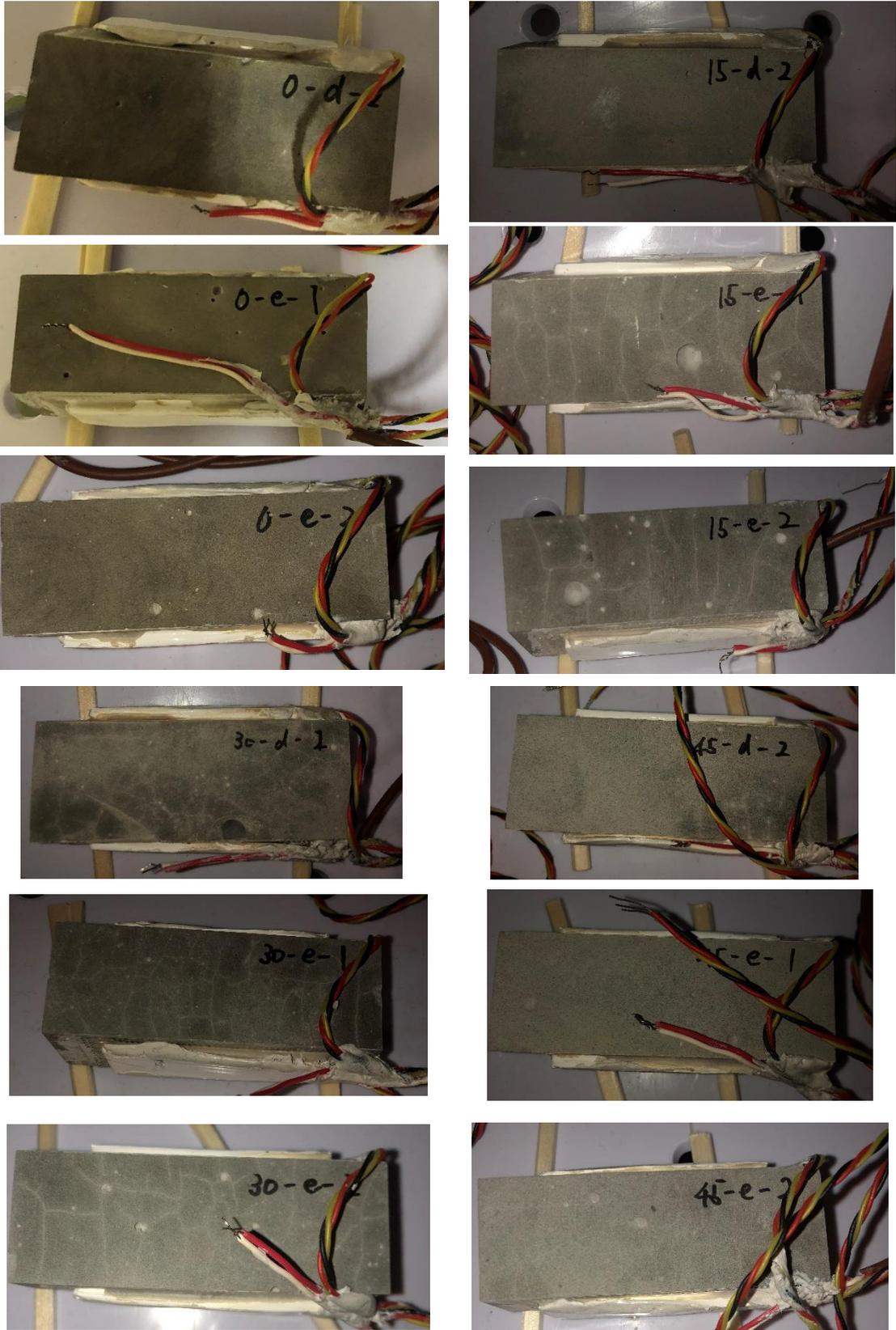


写真 3.3-3 乾燥による表面ひび割れ

乾燥を行ったデシケータから取り出した不飽和の試験体は、表面から内部にかけて乾燥の分布を有するため、線膨張係数を取得するための20℃から45℃の温度サイクルを複数回与え、試験体内の水分分布の影響が見られなくなるまで測定を継続した。この間、温度サイクル前後の質量を測定し、温度サイクルによって外部への水分逸散が生じていないことを確認している。与えた温度サイクルは20~45℃の範囲を1℃/8分の昇温速度で行った。

線膨張係数のサイクル数による測定結果の一例を図3.3-2図3.3-2 サイクル数による線膨張係数の変化 (a)80%RH, (b)70%RH, (c)60%RHに示す。また図3.3-1に、このサイクル間の温度-ひずみ関係の変化の一例を示す。

図3.3-2より、1~3サイクル間で線膨張係数が減少し、6サイクル程度で変化がほとんどみられなくなった。図-2(左)より、1サイクル目と6サイクル目を比較すると、この間に収縮ひずみが発生していることがわかる。また、1サイクル目では、温度上昇、低下時のひずみ挙動に差が生じているが、6サイクル目では、ほとんど差がみられない。1サイクル目のように、非平衡状態では温度変化時に生じる毛細管張力が不可逆的であるのに対し、おおよそ平衡状態に達したと思われる6サイクル目では可逆的なひずみ挙動を示している。図-2(右)より、以降のサイクルではひずみ挙動に違いがほとんどみられないことから6サイクル目で平衡に達していると判断した。

線膨張係数の測定後、アルミテープを外した試験体を密閉容器に入れ平衡相対湿度を測定し、この相対湿度の値を線膨張係数測定時の試験体の内部相対湿度とした。

以上の作業を繰り返し行い、異なる内部相対湿度における線膨張係数の取得をした。

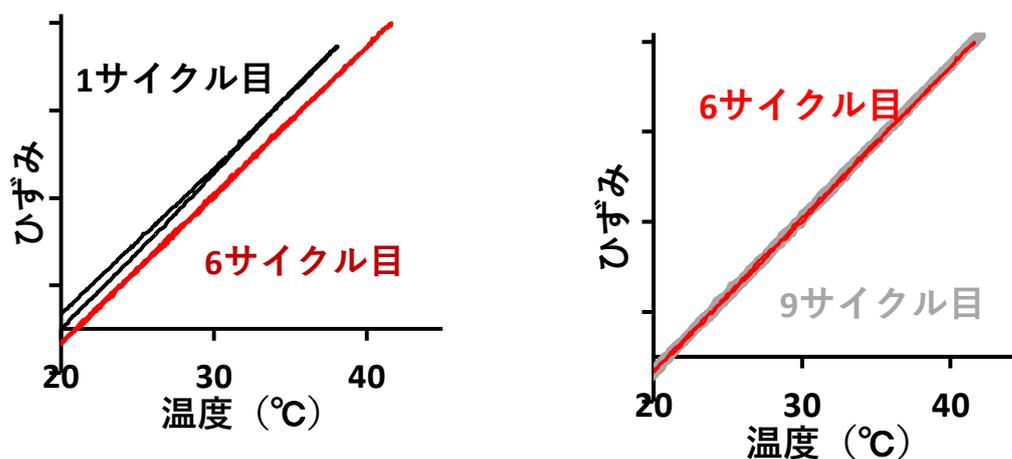
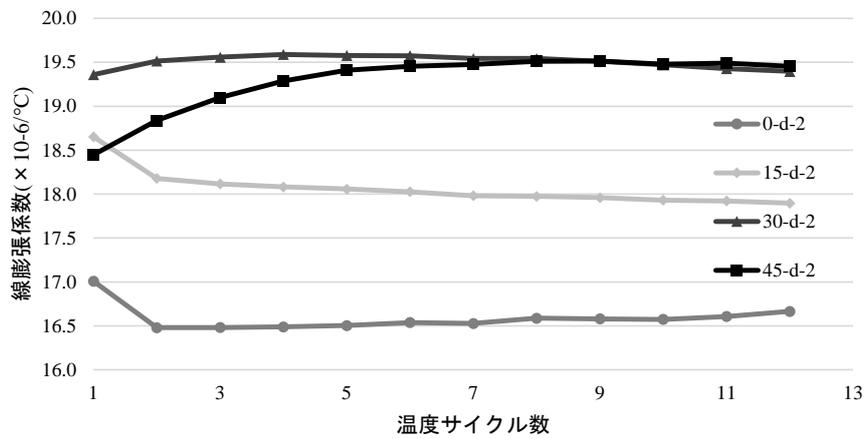
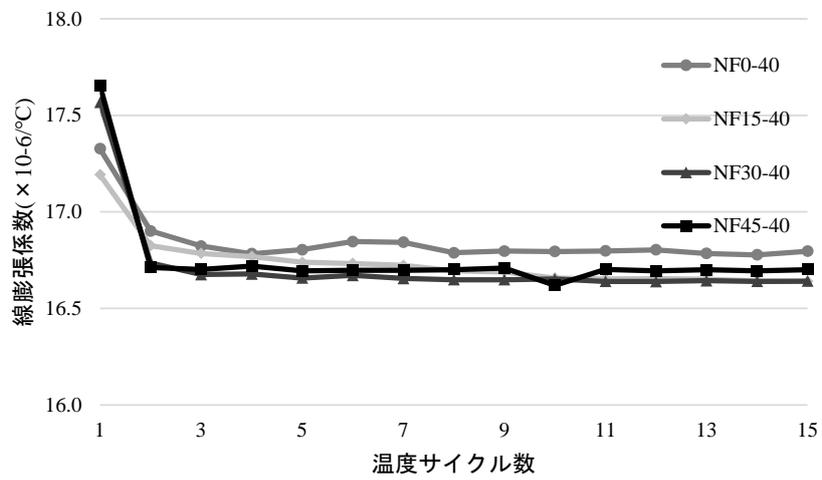


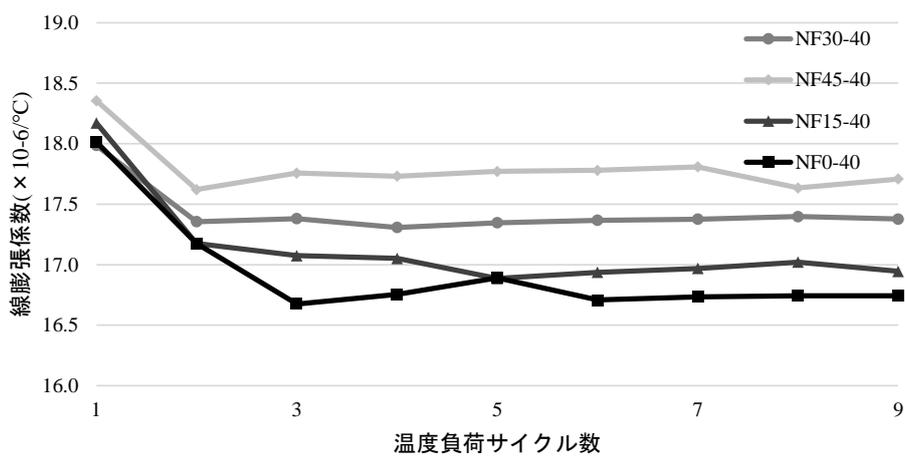
図 3.3-1 サイクル数による温度-ひずみ関係の変化



(a)



(b)



(c)

図 3.3-2 サイクル数による線膨張係数の変化 (a)80%RH, (b)70%RH, (c)60%RH

### 3.3.3 相対湿度変化量試験

温度変化時の相対湿度変化測定用の試験体は、 $300\mu$ 以下に粉碎後、水を入れて相対湿度100%に調整したデシケータ内で養生し、質量変化がみられなくなった後、各種の飽和塩溶液で調湿したデシケータ内で質量変化が0.05%/日になるまで養生したものをを用いた。本実験で設定した初期相対湿度と使用した飽和塩は85%（塩化カルシウム）、75%（塩化ナトリウム）、58%（硝酸マグネシウム六水和物）33%（塩化マグネシウム六水和物）、21%（酢酸カリウム）、11%（塩化リチウム）である。また高湿度域のデータを取得するため、相対湿度100%から乾燥させ90%となるよう調整した試料も用意した。

相対湿度変化量の測定は、温度変化時に極端な圧力変化が生じないように、体積可変のアルミバッグに温湿度計と試験粉末を入れ、密封し20~30°Cの温度サイクルを与えた。本実験の昇温速度は1.2°C/hである。



写真 3.3-4 温湿度計と粉体を入れたアルミバック

### 3.4 実験結果

#### 3.4.1 線膨張係数の相対湿度依存性

図 3.4-1 に 40°Cで養生した試験体の線膨張係数の相対湿度依存性を示す。参考として Meyers<sup>24)</sup>による測定の結果も併せて示した。フライアッシュを混和していない NF-0 では、Meyers の測定結果と同様、相対湿度 70%程度まで線膨張係数が増大し続けるという傾向を示しているが、線膨張係数の変化量そのものは Meyers より小さかった。

また、フライアッシュを置換したものは高湿度域でセメント硬化体より大きい値となり、ピーク位置も高湿度側に移動する傾向がみられた。この傾向は FA 置換率が大きいほど顕著であった。

線膨張係数の相対湿度変化による駆動力は温度変化時に生じる毛細管張力の変化に起因すると考えられている。フライアッシュの混和で、線膨張係数のピークが高湿度側に移動した原因の一つは、C-S-H の平均 C/S 比の低下によるものと推察される。

前述の通り、須田ら<sup>17)</sup>は、FA 置換率 0%、15%、30%のセメント硬化体について硬化体の水蒸気吸着量から BET 比表面積を算出し、平均 C/S 比の低下によって比表面積が増加する結果を得ている。このことはフライアッシュの混和により親水性の高い固相表面が形成されたことを意味する。また、丸山ら<sup>31)</sup>は、収縮低減剤および高炉スラグを混和したセメント硬化体の乾燥に伴う長さ変化試験の結果から、親水性の高い固相表面を有する試験体は高湿度域で収縮量が増加することが報告している。

以上より、本実験で得られたフライアッシュの混和によるピーク位置の高湿度側への移動は C-S-H の平均 C/S 比の低下が一つの要因と考えられる。

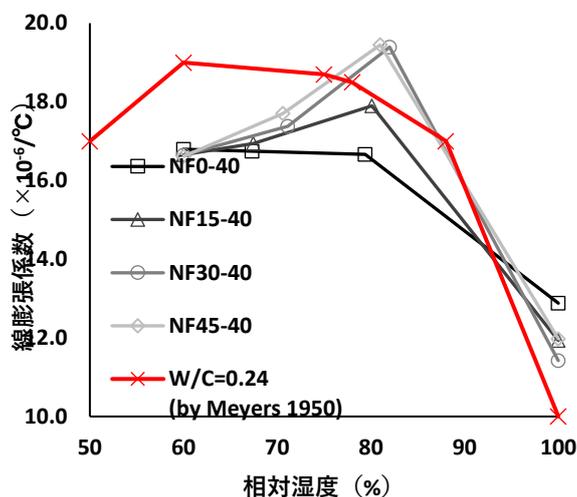


図 3.4-1 相対湿度と線膨張係数の関係 (40°C)

### 3.4.2 温度変化時の相対湿度変化

5.2の実験結果を毛細管張力によって説明する妥当性を検証するため、温度変化時に生じる相対湿度の変化を取得した。同様の検討は Radjy ら<sup>23)</sup>によって実施されているが、Radjy らは温度変化前後の圧力から相対湿度変化を算出しているのに対して、本研究では温度変化による圧力変化を極力排除した条件で相対湿度を測定している。温度変化時には、温度変化による飽和水蒸気量の変化と試験体内部から外部への水分の移動が同時に生じているため、本研究では 20℃→30℃→20℃の温度サイクルが終了した直後に測定した相対湿度を、20℃→30℃の温度変化で生じた水分移動の量と考え、温度変化時の相対湿度変化量を求めた。

図 3.4-2 に上記の方法で求めた温度変化時の相対湿度変化を示す。また、Radjy ら<sup>23)</sup>による測定の結果についてもあわせて示した。

図より、全体的な傾向は Radjy ら<sup>23)</sup>と同様であるが全体的に変化量が大きくなった。また、フライアッシュの置換率が増加するとともに、高湿度域での相対湿度変化量が大きくなる傾向がみられた。この結果は、線膨張係数と同様の傾向である。

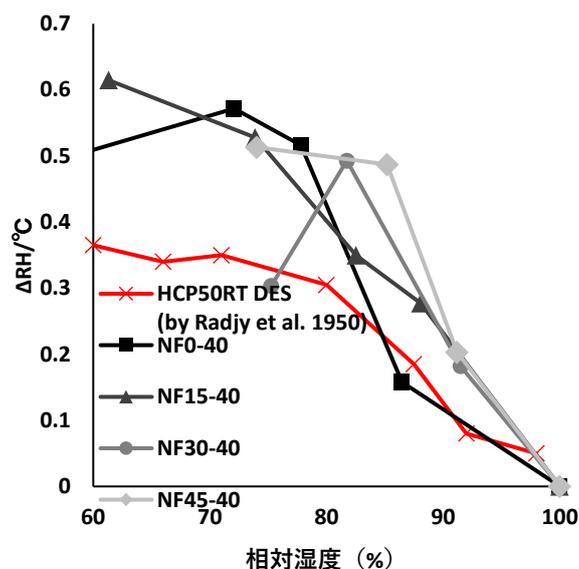


図 3.4-2 温度変化時の相対湿度変化 (40℃)

### 3.4.3 相対湿度変化量を用いた線膨張係数変化量の推定

Mackenzie<sup>32)</sup>は多孔質材料の膨張ひずみを推定する式(1)を提案している。式(1)は空隙中の圧力変化によって生じるひずみの算定式である。

$$\varepsilon = \frac{S\Delta p}{3} \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{k_s} \right) \quad (1)$$

ここに、 $\varepsilon$ ：線形ひずみ

$\Delta p$ ：平均の静水圧変化 (GPa)

$k$ ：多孔質材料の体積弾性率 (GPa)

$k_s$ ：骨格の体積弾性率 (GPa)

$S$ ：体積含水率 ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

式(1)は飽和した多孔質材料が弾性体であれば厳密に成り立つが、部分的に飽和した材料に対しては **Saturation factor** とよばれる係数で材料に働く平均的な毛細管張力を求めているため近似的なものになる。

式(1)を参考に、Grasley ら<sup>25)</sup>はセメント硬化体の内部相対湿度の変化から線膨張係数への算定を行った。温度による空隙中の圧力変化  $\Delta p$  は式(2)より求めている。

$$\Delta p = \frac{-\ln(RH_i)RT_i}{\nu} - \frac{-\ln(RH_f)RT_f}{\nu} \quad (2)$$

ここに、 $RH_i$ ：温度負荷前の相対湿度

$T_i$ ：温度負荷前の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

$RH_f$ ：温度負荷後の相対湿度

$T_f$ ：温度負荷後の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

$R$ ：気体定数 (J/mol/K)

$\nu$ ：水のモル体積 ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )

また、佐藤ら<sup>33)</sup>は、含水量が変化によって生じる体積変化の収縮ひずみを求める式を提案している。式(1)と同様にケルビンプラス式を用いているが、負圧が働く面積を考慮するために体積含水率を用いている点が異なる。

本研究では佐藤らの研究を参考に、式(1)の **Saturation factor** について体積含水率を用いて温度変化時に生じる毛細管張力による体積変化量の算出を行った。

さらに、式(1)と 5.2 節で測定した飽和時の線膨張係数より、式(7)から各相対湿度での線膨張係数を算出した。

$$CTD = CTD_{solid} + \frac{\varepsilon}{\Delta T} \quad (3)$$

Grasley ら<sup>25)</sup>を参考に、骨格の体積弾性率 ( $k_s$ ) は、すべての試験体で 26/3GPa とし、また、体積弾性率 ( $k$ ) は、8GPa とした。なお、Grasley らの研究でもこの  $k_s$  と  $k$  は実験的に取得

したものではなく、多分にフィッティングパラメータ的な意味合いが含まれている。実際には両者の値は相対湿度の影響を受け変化するため、各湿度毎の値を厳密に測定することは極めて難しい。本論文では、相対湿度変化量と線膨張係数の変化量の相関性を確認するために上記の仮定を便宜的に用いている。

$CTD_{solid}$ については、飽和時には温度変化時に毛細管張力の変化がほとんど見られず、固相そのものの線膨張係数に近いと考えられるため各試験体の飽和時の線膨張係数を用いた。

図-5 に 40°C養生した試験体の相対湿度と線膨張係数の関係と温度変化による相対湿度変化から算出した計算値との比較をそれぞれ示す。

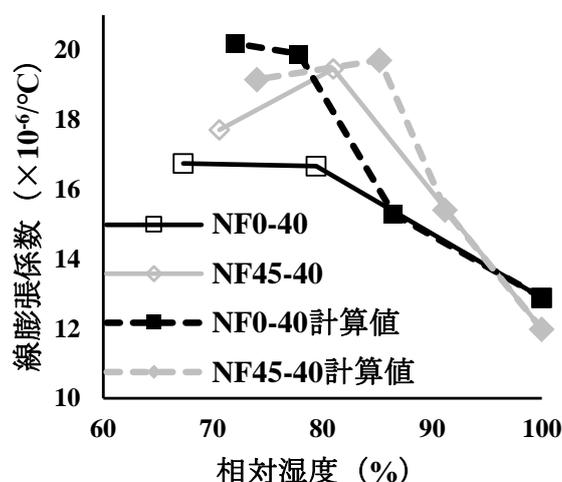


図 3.4-3 相対湿度と線膨張係数の関係 (40°C)  
測定値と計算値の比較 (NF0, NF45)

図より、毛細管張力の影響を考慮することで、線膨張係数に特有の湿度依存性の傾向を再現できている。しかし、算定値は線膨張係数変化量をやや大きめに評価していることがわかる。この結果に関して、Bentz ら<sup>34)</sup>は、式(1)を用いた乾燥収縮のモデリングでも相対湿度80%以下の場合、測定値との差異が生じやすくなり、その原因は5-10nmの空隙径でのケルビンプラス式の妥当性に疑問を投げかけている。また、式(1)では、膨潤を評価できていないことを指摘している。

本実験のようにフライアッシュを混和し高温で長期間養生した試験体ではC-S-H生成量が増加するため、いわゆるゲル水(層間水, 吸着水, ゲル水)が増加すると考えられる。その結果、膨潤の影響により生じる駆動力が強くなることが推察される。よって、より高精度な検証を実施していくためにはXRD/リートベルト解析およびフライアッシュ反応率よりC-S-H生成量の算出、また、<sup>1</sup>H NMRによる水分移動の評価が必要である。

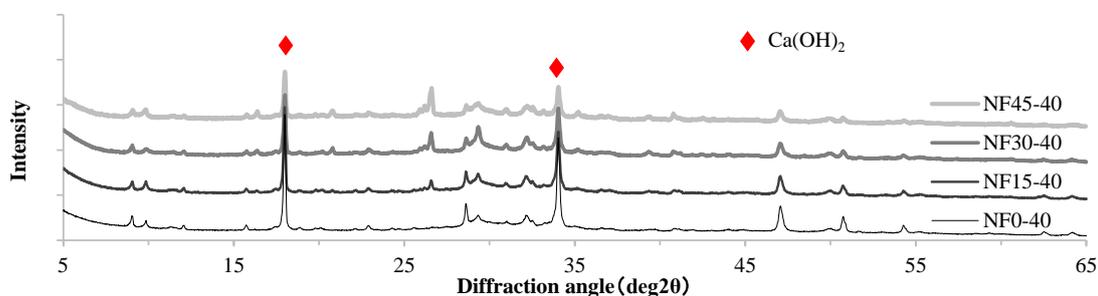
次に、線膨張係数のピーク位置が高湿度側に移動する原因について比表面積の観点から考察する。そもそも式(1)では比表面積について考慮されておらず、比表面積の影響は暗な

形で相対湿度に組み込まれている。丸山ら<sup>12)</sup>は、質量含水率を比表面積で除した値である統計的吸着厚さを用いて分離圧の観点から収縮挙動を評価しており、比表面積と収縮駆動力の関係を明な形で表現している。このモデルでは膨潤現象を吸着厚さが増加する膨張として考慮することができる。本モデルを用いて、著者らは収縮低減剤が線膨張係数抑制効果に及ぼす影響を定量的に評価しており、本実験系でも同様の検討を行うことでより明快な説明が可能となるかもしれない。

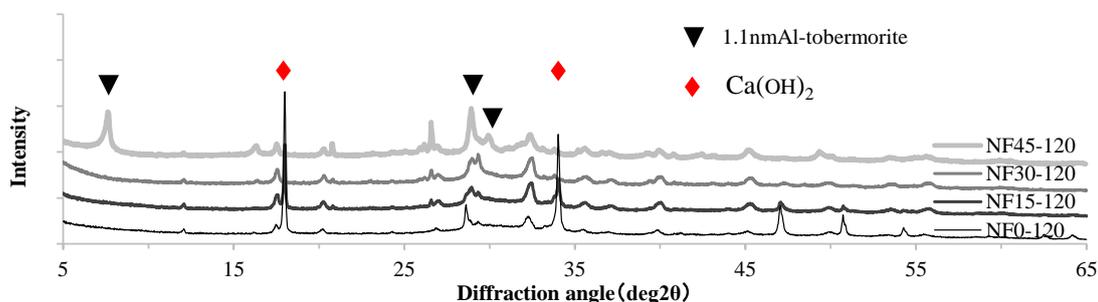
### 3.4.4 結晶化したセメント硬化体の線膨張係数

結晶化が固相そのものの線膨張係数に及ぼす影響について実験的検討を実施した。

結晶化の確認のために粉末 X 線回折による定性分析を行った。測定は、ターゲット CuK $\alpha$ 、管電圧 30kV、走査範囲 5 $\sim$ 65 $^{\circ}$  (2 $\theta$ )、ステップ幅 0.02 $^{\circ}$ 、スキャンスピード 1.2 $^{\circ}$ /min の条件で行った。図 3.4-4 に各試験体の 40 $^{\circ}$ C 養生および 120 $^{\circ}$ C 養生 5 週間行った試料の粉末 X 線回折の結果を示す。40 $^{\circ}$ C 養生を行った試験体では、置換率の増加とともに Ca(OH) $_2$  のピーク値が小さくなっており、ポズラン反応および単位セメント量の減少の影響であると考えられる。120 $^{\circ}$ C で高温高压養生を行った試料では、NF45 のみ、7 $\sim$ 8 $^{\circ}$ C 付近に 1.1nm Al-tobermorite の回折ピークがみられ C-S-H の結晶化が発生したことがわかる。しかし、フライアッシュ置換率が 15%と 30%の試験体については結晶化を確認できなかった。さらに、40 $^{\circ}$ C 封緘養生時にはみられた Ca(OH) $_2$  のピークがみられなくなった。



(a) 40 $^{\circ}$ C 封緘養生



(b) 高温高压養生

図 3.4-4 粉末 X 線回折

写真 3.4-1 に高温高压養生を行った試験体の写真を示す。乾燥の程度によって色の違いは

あるが，結晶化を確認できた NF45 は，その他の試験体と比較してわずかに青味がかった色をしており，きらきらと反射する結晶のようなものが表面にみられた。

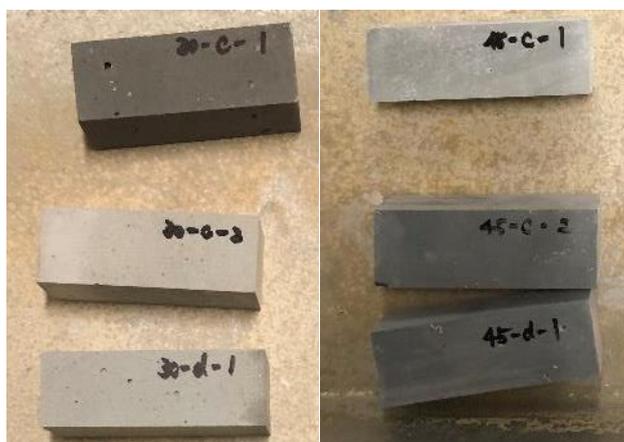


写真 3.4-1 試験体の様子（高温高圧養生）

40℃封緘養生を行った試験体と同様に、低圧下で質量増加が見られなくなるまで吸水し、これを飽水状態とした。その後アルミテープで封緘し飽水状態で線膨張係数を測定した。測定では温度サイクルを3回行った。図 3.4-5 に高温高圧養生を施した各試験体の温度-ひずみ関係を示す。図より、セメントペーストおよびフライアッシュ置換率 15%の結果は、線形となった。しかし、フライアッシュ置換率 30%および 45%については、線形にはならず、温度サイクルごとに同じような曲線を繰り返した。低温側では、温度上昇時と低下時でひずみ挙動がことなるが、高温側では温度上昇時と低下時でほとんど平行のひずみ挙動をしている。この要因については、低圧下で吸水を行ったが、水分が入り込めない空隙が存在し、試験体内が不飽和の状態となっており、温度変化によって水分移動が生じたためではないかと考えた。

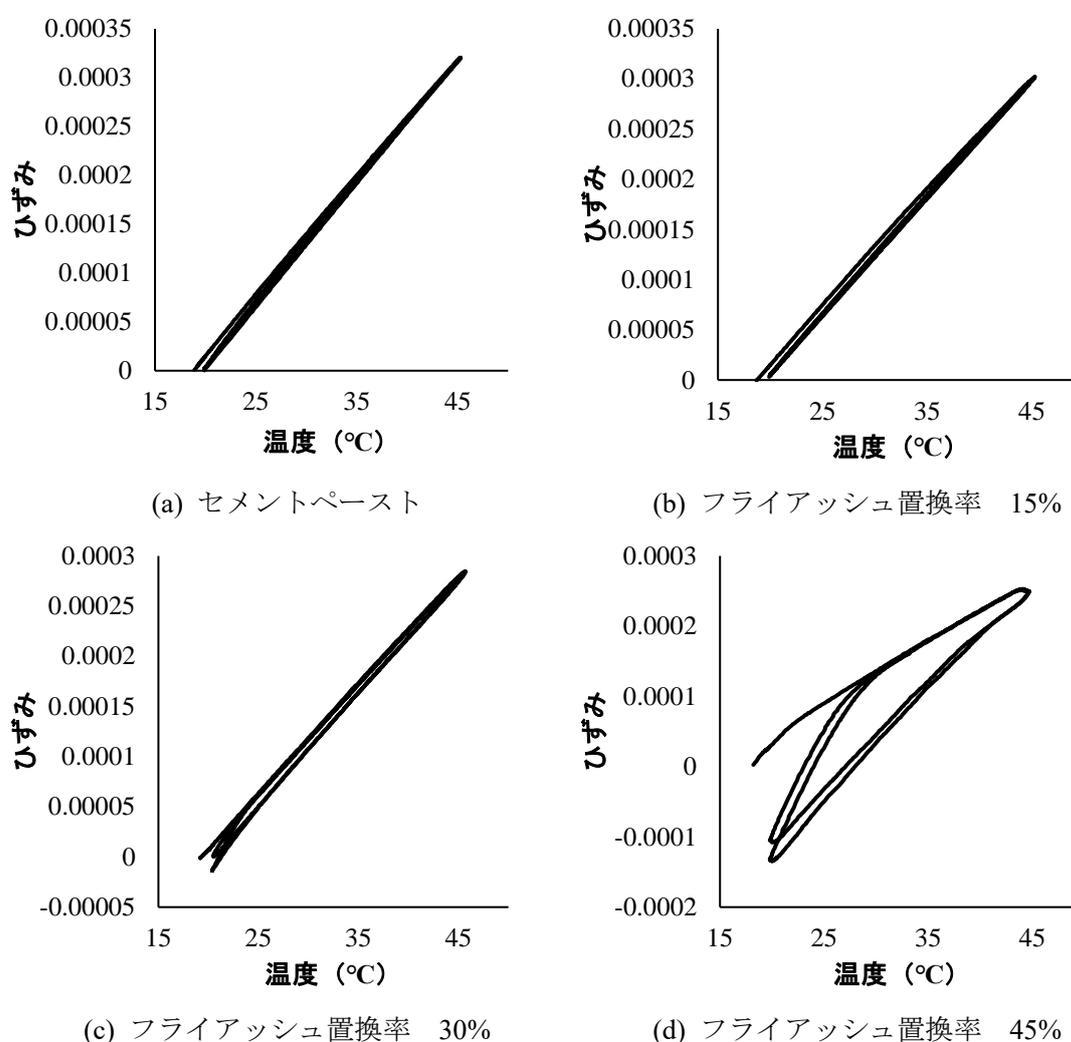


図 3.4-5 温度-ひずみ関係 (高温高圧養生)

図 3.4-6 に 120°Cで養生した試験体の飽水状態での線膨張係数を示す。図より、120°Cで養生し 1.1nm Al-tobermorite の回折ピークが確認された試験体では、線膨張係数が  $3 \times 10^{-6}$  程度低下する結果が得られた。

飽水状態では毛細管張力の影響がほとんど見られないため、この実験結果は固相そのものによる熱膨張によるものと考えられる。セメント硬化体の C-S-H は、分子動力学シミュレーション上は C/S によらず線膨張係数は変化しないとされているが、本実験では、結晶化後の試験体で線膨張係数が低下する傾向がみられた。

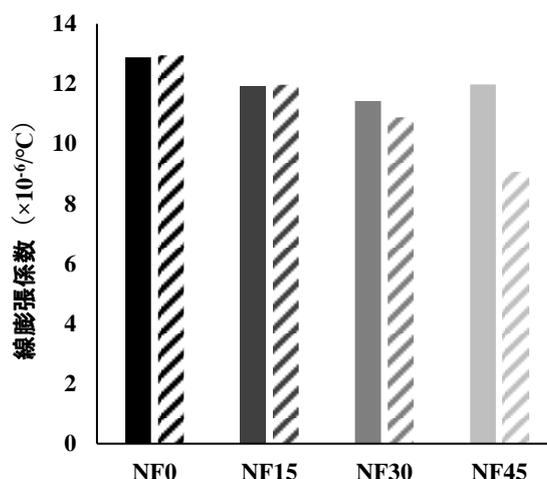


図 3.4-6 飽水時の線膨張係数

### 3.5 まとめ

本研究では、フライアッシュの混和及び高温高压養生を施したセメント硬化体について、線膨張係数の相対湿度依存性、温度変化時による相対湿度変化量について実験を行った。以下に、本研究で得られたことをまとめる。

- ・40°C養生を行った試験体は、フライアッシュ置換率の増加とともに、異なる初期相対湿度での線膨張係数のピーク位置は高湿度側に移動する。

- ・温度変化による相対湿度変化の測定結果より、線膨張係数の算出を行った。毛細管張力による影響を考慮することで、測定値と同様の傾向を示す結果となった。

- ・高温高压養生を行った試験体は、フライアッシュを 45%置換したもので、結晶性水和生成物であるトバモライトの生成を確認した。C-S-H が結晶化することにより線膨張係数が変化する可能性がある。

本研究では、フライアッシュの混和により、高湿度域で線膨張係数が増加する傾向があり、温度ひずみが増大する可能性が示された。また、毛細管張力の影響を考慮することで、定性的な検討はできるが体積弾性率に関して測定を行っていないことや、使用した式では線膨張係数に影響を与える要因について考慮できていないものがあると考えられるため、

さらなる検討が必要である。

#### 4 参考文献

- 1) H. F. W. Taylor : Cement chemistry 2nd edition, 1997
- 2) I.G. Richardson : Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research* 34, pp.1733-1777, 2004
- 3) 青野 義道・松下 文明・柴田 純夫・濱 幸雄 : ガス吸着等温線による硬化セメントペースト中の C-S-H の構造解析, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, 2009
- 4) K.S.W. Sing: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, Vol.57, No.4, pp.603-619, 1985
- 5) K.S.W. Sing: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, Vol.57, No.4, pp.603-619, 1985
- 6) H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, I, p. 183, 1964, London.
- 7) I.G. Richardson, Model structures for C-(A)-S-H ( I ), *Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B70, pp.903-923, 2014
- 8) T.C. Powers: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 9) R.F. Feldman, P.J. Sereda: A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption-Length Change and Mechanical Properties, *Matériaux et Constructions*, Vol.1, No.6, pp.509-520, 1968
- 10) H.M. Jennings: A Model for the Microstructure of Calcium Silicate Hydrate in Cement Paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.1, pp.101-116, 2000
- 11) H.M. Jennings: Refinements to Colloid Model of C-S-H in Cement: CM-II, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.3, pp.275-289, 2008
- 12) Mathew B Pinson et al. : Hysteresis from Multiscale Porosity: Modeling Water Sorption and Shrinkage in Cement Paste, *American Physical Society*, 064009, 2015
- 13) 土木学会 : コンクリート技術シリーズ 62 コンクリートの環境負荷評価 (その 2), p.39 の差替え表, 平成 16 年
- 14) 山本武志, 金津努 : フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, *土木学会論文集 E*, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007
- 15) 佐伯竜彦, 斎藤太佳裕 : フライアッシュが生成する C-S-H の組成に関する基礎的研

- 究, セメント・コンクリート論文集, 第 59, pp.8-13, 2005
- 16) H. Uchikawa : Proceeding of 8th ICCI, Vol. I, pp. 249-280, Rio de Janeiro (1986)
  - 17) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦 : C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.4, 528-544, 2010
  - 18) J. Feng et al. : The Influence of Ground Fly Ash on Cement Hydration and Mechanical Property of Mortar, Hindawi Advances in Civil Engineering, Volume2018
  - 19) 五十嵐豪, 丸山一平 : 水蒸気吸着による C-S-H の BET 比表面積と C-S-H が有する反応基との相関に関する基礎的考察, Cement Science and Concrete Technology, No.65, pp.140-145, 2011
  - 20) 須田裕哉, 斎藤豪, 佐伯竜彦 : セメント系硬化体の水和物の水蒸気吸着等温線に関する研究, Cement Science and Concrete Technology, Vol.66, pp.167-174, 2012
  - 21) Bazant Z. P. : Delayed Thermal Dilatations of Cement Paste and Concrete Due to Mass Transport, Nuclear Engineering and Design, Vol.14, pp.308-318, 1970
  - 22) Qomi M. J. A., Ulm F. J. and Pellenq R. J. M. : Physical Origins of Thermal Properties of Cement Paste, Physical review applied, Vol.3, 064010, pp.1-17, 2015
  - 23) Radjy F., Sellevold E. J. and Hansen K. K. : Isotherms Vapor Pressure-Temperature Data for Water Sorption in Hardened Cement Paste : Enthalpy, Entropy and Sorption Isotherms at Different Temperatures , Report BYG · DTU R-057 Technical University of Denmark, 2003
  - 24) Meyers S. L. : Thermal Expansion Characteristics of Hardened Cement Paste and of Concrete , Highway Research Board Proceedings, Vol.30, pp.193-203, 1950
  - 25) Grasley Z. C. and Lange D. A. : Thermal Dilation and Internal Relative Humidity of Hardened Cement Paste, Materials and Structures, Vol.40, pp.311-317, 2007
  - 26) Wyrzykowski M. et al. : Water Redistribution within the Microstructure of Cementitious Materials Due to Temperature Changes Studied with <sup>1</sup>H NMR, The Journal of Physical Chemistry, Vol.121, pp.27950-27962, 2017
  - 27) H. Matsuyama and J. F. Young : Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution, Adv. Cem. Res., Vol.12, pp.29-33, 2000
  - 28) 小早川 真, 黄 光律, 羽原 俊祐, 友澤 史紀 : 水比, 混合率及び養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, 1999
  - 29) K. Luke : Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C, Cement and Concrete Research, 34, pp.1725-1732, 2004
  - 30) 井上憲弘, 恒松修二, 野間弘昭, 原尚道 : フライアッシュ富配合セメントの加熱養生, セメント技術年報, Vol.42, pp.72-75, 1988
  - 31) 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

- 32) Mackenzie J. K. : The elastic constants of a solid containing spherical holes, Proc. R. Soc. A 224, 1950
- 33) 佐藤健, 後藤孝治, 酒井公武 : 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
- 34) P Bentz et al. : Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials : application to porous Vycor glass, Modelling Simul. Master. Sci. Eng. 6, pp.211-236, 1998

## 4 章

### まとめと今後の展望

## 5 まとめと今後の展望

### 5.1 まとめ

コンクリートの線膨張係数は、一般的に  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  として扱われるが、材齢や配合などによって値が変化する。各種仕様書においても、セメント種類によって値を定義することや、実験値などによって設定するようにするなど定められており、定量的な予測式は提案されておらず、温度による変形のマカニヰムは解明されてない部分が多い。

本論文では、セメント硬化体の線膨張係数制御について、セメント硬化体を構成する骨材およびセメントペーストの2つの面から実験を行った。

以下に各章で得られたことをまとめる。

2章では、骨材の影響について複合則理論から考え、パラメーターとして骨材種類と骨材体積率を設定した。また、複合則理論では考慮されていない骨材粒径および養生温度についても実験を行った。

1. 細骨材（黒瀨）と石灰石を使用したモルタルの線膨張係数に大きな違いはみられなかった。
2. 骨材の体積率を変化させると、セメントペーストとモルタルでは、モルタルの方が線膨張係数の方が小さくなり、骨材の影響が見られた。しかし、骨材体積率 20%と 40%では、大きな違いはみられなかった。
3. 体積率が一定で骨材粒径が異なる場合は、粒径が大きいモルタルの試験体ほど線膨張係数が小さくなる傾向が見られた。
4. 養生温度が異なる場合では、石灰石を使用したモルタルでは大きな違いはみられなかった。細骨材（黒瀨）を使用したモルタルでは、わずかではあるが、養生温度  $80^{\circ}\text{C}$  の試験体の線膨張係数が小さくなった。

3章では、セメントペーストの線膨張係数の相対湿度依存性について内部構造の異なる試験体を作成し実験を行った。

1.  $40^{\circ}\text{C}$  養生を行った試験体は、フライアッシュ置換率の増加とともに、異なる初期相対湿度での線膨張係数のピーク位置は高湿度側に移動する。
2. 温度変化による相対湿度変化の測定結果より、線膨張係数の算出を行った。毛細管張力による影響を考慮することで、測定値と同様の傾向を示す結果となった。
3. 高温高圧養生を行った試験体は、フライアッシュを 45%置換したもので、結晶性水和生成物であるトバモライトの生成を確認した。C-S-H が結晶化することにより線膨張係数が変化する可能性がある。

## 5.2 今後の展望

骨材の影響については、古くから複合則理論によるコンクリートのひずみ予測式が提案されている。乾燥収縮ひずみや弾性係数の予測式として多くの研究が行われており、線膨張係数への適用は少ないが同様の傾向を示すことが示された。より精度の高い予測式とするには、内部の微細ひび割れや骨材界面に生成される遷移体の影響、骨材の比表面積の影響などを考慮する必要があると考える。がデータの蓄積が必要である。

セメントペーストの線膨張係数については、Bazant が挙げている要因のうち、相対湿度変化に伴う毛細管張力の変化の影響について明らかにした。また、フライアッシュを混和することで内部構造が異なる試料の相対湿度の影響についても毛細管張力の変化による影響を考慮することで線膨張係数と同様の傾向が示されたが、本論文での検討は定量的な検討とは言えない。水分移動による体積変化の要因は毛細管張力のみだけではなく、低湿度域では分離圧や表面エネルギーの影響が支配的になることや、膨潤の影響も考えられる。水分移動については、層間空隙、ゲル空隙、毛細管空隙間での移動が考えられるが、C-S-H は構造が変化しやすいため、乾燥によって水分が入り込めない

丸山らは、平均的吸着厚さを考慮した分離圧の式により、吸着厚さの増加により膨潤の影響を考慮した。式の見直しとともに、混和材などによって C-S-H 組成が異なる、すなわち異なる物理特性を有する硬化体についての幅広い検討が必要であると考えられる。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、大久保孝昭教授や寺本篤史教授に、多くの助言を頂き本当に感謝しております。

大久保教授には、社会に出てリーダーとして活躍できるよう、研究だけでなく社会的な面についてもご指導いただきました。

寺本先生には、研究の面で厳しくご指導いただきました。疑問点について丁寧に教えていただき、研究に関して多くの助言をくださいました。

たくさんのご迷惑をおかけしましたが、お二方のおかげでさらに成長できたと感じています。ありがとうございました。

また、建築材料学研究室の先輩方や同輩には、お互いに意見を出し合いながら考察を深めていくことができました。この研究室の仲間と1年間、一緒に活動できたことをうれしく思います。

最後に、両親に感謝を申し上げ、謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。