

論文 硬化セメントペーストの自己収縮に及ぼす混和剤の影響

張 英華*1・藤原 忠司*2・柴田卓也*3

要旨: 本研究では、使用目的の異なる7種類の化学混和剤を用いて、硬化セメントペーストを対象に、自己収縮に及ぼす混和剤の影響を調べた。その結果、混和剤の添加により、自己収縮は無添加と比べて同等以下となったものの、混和剤の種類により、自己収縮には比較的大きな違いが見られた。水和の進行や内部組織などに混和剤が影響を及ぼし、そのため、自己収縮にも差が生じると考えられる。

キーワード: 化学混和剤, 自己収縮, セメントペースト, 水和率, 細孔構造

1. はじめに

コンクリートの性能を高めるため、様々な化学混和剤が開発され、実用に供されている。それらの中には、目的とする性能を高めるとともに、副次的に別の性能を向上させる好ましい働きをするものもある。逆に、別の性能を損なうようであっては、使用に当たって注意を要する。

本研究では、自己収縮に及ぼす混和剤の影響を検討することとした。たとえば、高性能減水剤の場合、流動性を高めるため、単位水量と水粉体比の低減および粉体量の増加が可能となり、結果的に、自己収縮を大きくする方向に作用する。しかし、この間接的作用とは別に、高性能減水剤そのものが、自己収縮に直接関連する可能性を否定できない。本研究の目的は、この点の解明にある。高性能減水剤を含め、7種類の混和剤を用い、同一の実験条件のもとで、自己収縮を求めた。多くの種類の混和剤を同じ条件で比較すれば、自己収縮に対するそれぞれの作用が、より一層明瞭になると期待される。

これまで、個々の混和剤、たとえば収縮低減の作用に関する検討はなされている¹⁾が、本研究のような観点からの研究例は見当たらない。

表—1 使用混和剤およびペーストの配合

| 種類 | 記号 | 主成分 | W/C (%) | 添加率 (C×%) |
|----------|------|-----------------------|----------|-----------|
| | NA | | 30 35 | 0.0 |
| 収縮低減剤 | SR | 低級アルコールのアルキレンオキシド付加物 | 30 35 | 1.5 |
| 超遅延形減水剤 | WR | 変性リグニンとオキシカルボン酸化合物複合体 | 30 | 0.75 |
| 促進形AE減水剤 | AEWR | リグニンスルホン酸化合物、ロダン化合物 | 30 | 1.0 |
| 高性能減水剤 | SP | 高縮合トリアジン系化合物 | 30 | 1.0 |
| 増粘剤 | SER | 水溶性セルロースエーテル | 35 | 0.3 |
| 防水剤 | WP1 | パラフィン系 | 30 35 | 1.5 |
| 防水剤 | WP2 | 脂肪酸塩系 | 30 35 | 0.9 |

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本実験で対象とした化学混和剤を、表—1に示す。

測定の対象としたのは、コンクリートの自己収縮を左右すると考えられるセメントペーストである。セメントには、普通ポルトランドセメント（密度：3.15 g/cm³）を用い、練混ぜ水は水道水とした。セメントペーストの配合および

*1 中国大連理工大学 土木水利学院助教授 工博 (海外会員)
 *2 岩手大学 工学部教授 工博 (正会員)
 *3 安部工業所 東北支店

混和剤の使用量を表-1に示してある。混和剤の使用量は、それぞれのメーカーが示している標準値とした。混和剤を添加しない場合も設定しており、これが基準となる。

セメントペーストの水セメント比は、30%と35%の2水準としている。ただし、減水剤類(WR, AEW, SP)の場合、材料分離を考慮して30%のみとし、材料分離低減剤(SER)では、流動性に配慮して35%のみとした。同じ水セメント比とすれば、混和剤の種類によって、ペーストの流動性が異なる。本来であれば、たとえばフロー値が同一になるように、水セメント比をそれぞれに設定して比較すべきであり、それが、混和剤の特質を考慮した検討となる。しかし、水セメント比が異なれば、自己収縮は、その影響を強く受け、混和剤の特性との関連を解析しづらい。流動性を無視して、水セメント比を同一にしたのは、解析を容易にするためであり、流動性を合わせた場合は、別の検討課題となる。

ちなみに、水セメント比30%の場合、フロー値は180~200mmの範囲にあり、混和剤による比較的大きな差が見られた。

2.2 実験方法

セメントペーストの自己収縮ひずみの測定には、熱電対付きの埋込みゲージを用いた。供試体は4×4×16cmの角柱とし、型枠へのペースト充填時に、供試体中央にゲージを埋設して、ひずみと内部温度の測定を開始した。練混ぜ開始から、測定開始までの所要時間は、およそ10分である。ペーストの充填後は、型枠ごとポリ

エステル袋で包み、水分の逸散を防いだ状態で、温度20℃の恒温室に放置した。24時間後に脱型し、直ちに供試体全面をアルミ箔と粘着テープで覆って封緘状態とし、そのまま恒温室に放置して、材齢28日まで、ひずみと温度の測定を行った。ここでは、自己収縮ひずみを、凝結の始発以後のひずみと考える。

得られた自己収縮の結果を解釈するため、自己収縮に関わると思われるいくつかの項目も調べた。ひとつは、混和剤を溶かした練混ぜ水そのもの、およびこれを用いて練り混ぜたフレッシュペーストから遠心分離により採取した水の表面張力である。動的接触角測定装置を用いて、プレート法により、液体の表面張力の測定を行った。

フレッシュペーストについては、凝結時間を測定し、硬化ペーストに関しては、自己収縮測定用供試体と同じように封緘状態として、細孔径分布および水和率の経時変化を求めた。試料を4×4×16cmの角柱から採取し、それぞれ水銀圧入法および強熱減量法によって測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 自己収縮および内部温度変化

図-1は、各種混和剤を使用したセメントペーストの材齢28日までの自己収縮ひずみの経時変化を水セメント比別に示している。

水セメント比による違いは比較的大きく、セメント量の大きい水セメント比30%で、自己収縮が大きいのは、当然の結果と言える。ここで

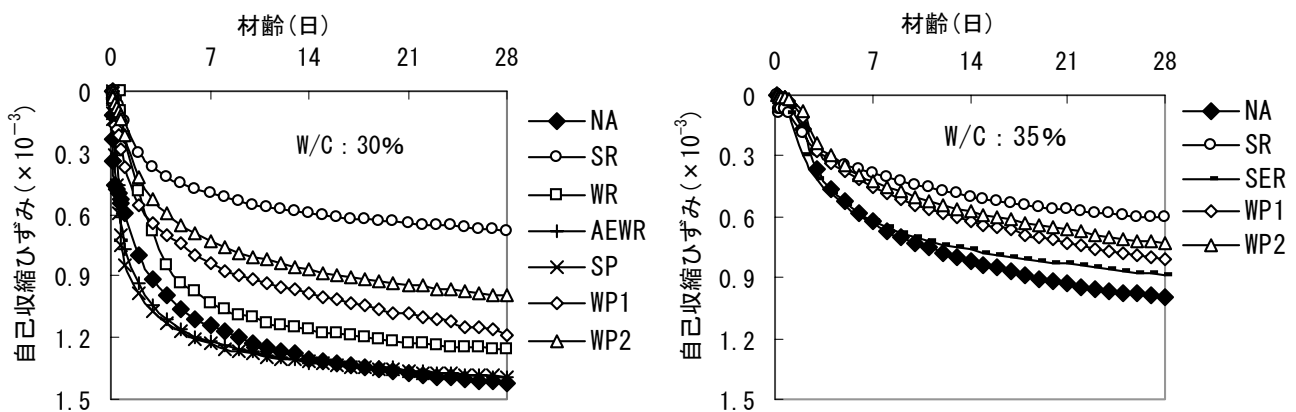


図-1 自己収縮の経時変化

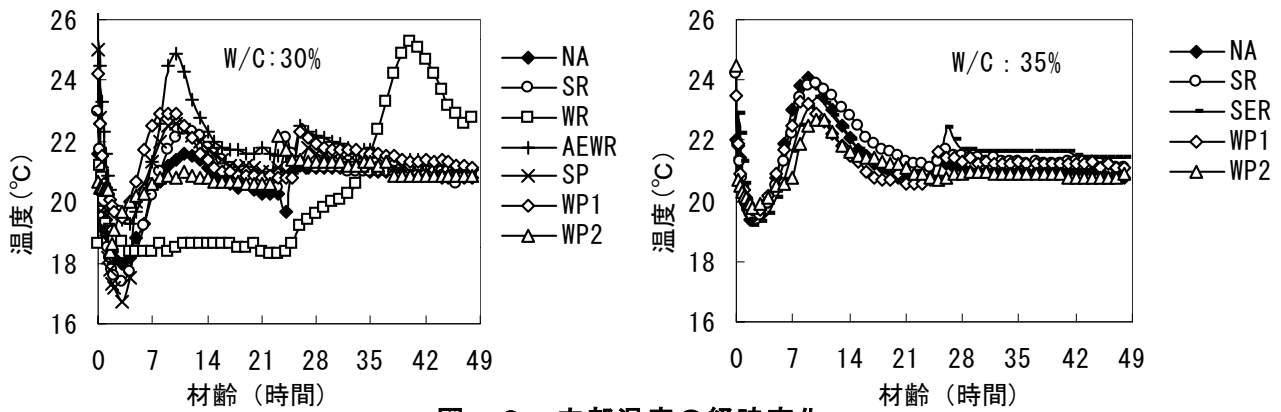


図-2 内部温度の経時変化

注目したいのは、同一の水セメント比であっても、混和剤によって、自己収縮に違いが見られる点であり、それは、水セメント比 30%の場合に、顕著に現れている。混和剤を添加しない基準(NA)に比べ、対象とした混和剤の中で、最も小さな自己収縮を示した例は、半分以上の値となっており、その差は大きい。したがって、混和剤は、それぞれの特性でもって、自己収縮に直接的な影響を及ぼすと言える。

最も小さな自己収縮を示したのは、両水セメント比ともに、収縮低減剤(SR)を用いた場合である。一般に、この混和剤は、乾燥収縮の抑制を目的として使われるが、自己収縮に対しても、低減効果があるとされており¹⁾、ここでも、その効果を確認したことになる。収縮低減剤以外では、防水剤(WP)、減水剤(WR)および増粘剤(SER)を使用した場合も、自己収縮ひずみが無添加の基準より小さくなっており、これらの混和剤には収縮を低減させる作用があることになる。ただし、減水剤(WR)の場合、初期における自己収縮の発現が遅れるものの、その後の進展が比較的著しい。AE減水剤(AEWR)および高性能減水剤(SP)を使用した場合、初期材齢においては、無添加の基準(NA)より大きな自己収縮を示しているが、その後、進行が鈍くなり、28日では基準(NA)とほとんど変わらない。

図-2は、セメントペーストの打込み後から材齢2日までの内部温度変化を、水セメント比別に示している。

この間、温度の上昇および下降が繰り返され

ており、変化は比較的著しい。いずれの混和剤も、傾向としては、ほぼ同様であり、3度にわたり、温度上昇を示している。各種セメント鉱物の水和に、時間差があるためと考えられ、温度上昇の程度や時期に、混和剤による差が存在していることから、混和剤は、セメント鉱物の水和に、それぞれ影響を及ぼしていると考えられる。

温度の測定開始は、練混ぜを開始してから、およそ10分後であるが、多くの場合、既に、温度が上昇していた。間隙相の水和に伴う温度上昇と推察される。

第2の温度上昇の始まりは、凝結の始発にほぼ一致する。始発が大幅に遅れる超遅延形減水剤(WR)を除けば、材料分離低減剤(SER)がやや遅れる程度で、他は始発の時期に大差ない。始発後の温度上昇は、エーライトなどの水和によると考えられ、この温度上昇の程度には、混和剤によって、差が見られる。AE減水剤(AEWR)および高性能減水剤(SP)の場合は、基準(NA)と比べ、温度上昇幅が大きくなっており、分散作用によってセメント粒子がよく分散し、この段階での水和が活発になるためと考えられる。前掲の図-1は、始発後のひずみであり、これを自己収縮とした。自己収縮は、水和に伴って発生するのであり、前述のように、両混和剤の自己収縮の発現が速やかであるのは、水和の進行が早いためと推察される。同じく図-1で、減水剤(WR)の場合、自己収縮の発現が遅れるのは、凝結が遅れ、他に比べて、後から水和が活発にな

るためであると言える。

最も小さな自己収縮を示した収縮低減剤(SR)の場合は、基準(NA)と同等か、やや大きい温度上昇を示す。それにもかかわらず、自己収縮が小さいのは、水和以外の要因が作用しているためである。

第3の温度上昇は、ビーライトなどの水和によると思われるが、おしなべて上昇量が小さく、自己収縮との関連を検討するのは難しい。

3.2 水和率

温度変化の傾向より、自己収縮の発現には、水和の程度が、密接に関連すると推察された。水和の程度を示すのが、水和率であり、水セメント比30%の場合の経時変化を、**図-3**に示す。

同じ減水剤でも、促進形(AEWR)と超遅延形(WR)とでは、水和の進行に、大きな違いが見られるなど、大略的には、温度変化での考察と符合している。

図-4は、水和率と自己収縮の関係を示している。水和率の増加に伴って、自己収縮が増大する傾向は明らかである。ただし、同程度の水和率でも、自己収縮には、混和剤による大きな差が見られ、また、同じ混和剤で、同じ水和率であっても、水セメント比によって、自己収縮が大きく異なるなど、水和の程度のみでは、自己収縮を解釈できない結果となっている。

3.3 細孔構造

図-5は、水銀圧入法によって求めたペーストの総細孔量を示している。いずれの混和剤でも、材齢とともに、総細孔量が減少しており、

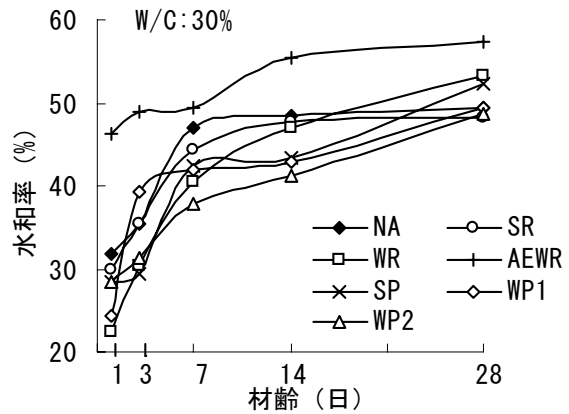


図-3 水和率の経時変化

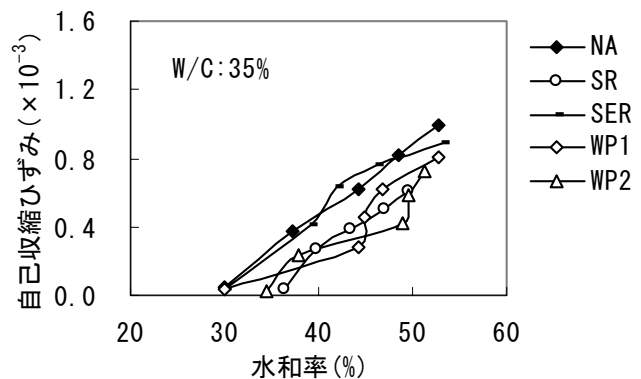
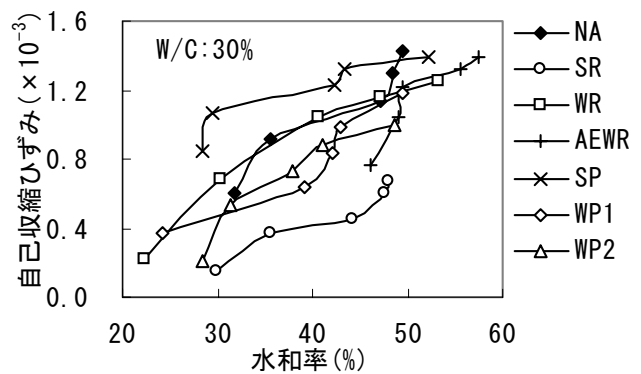


図-4 水和率と自己収縮の関係

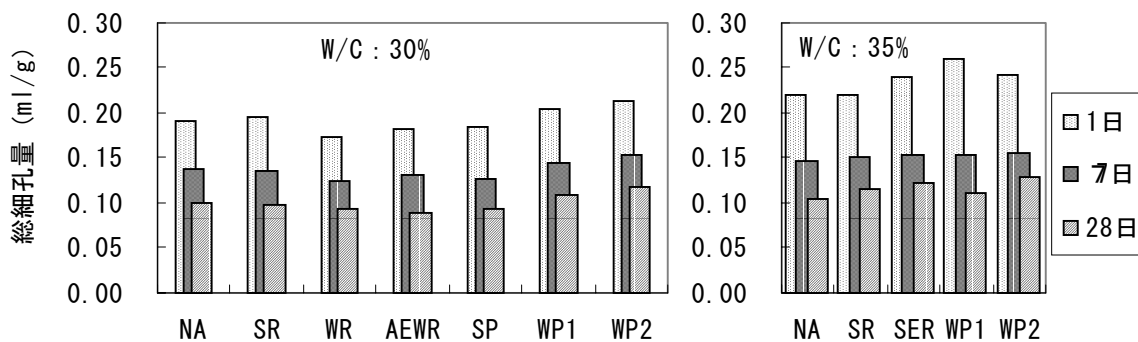


図-5 硬化ペーストの総細孔量

組織が緻密化することを示している。

図-6に、水和率と総細孔量の関係を示す。同程度の水和率であっても、総細孔量には、混和剤による差が見られ、ペーストの内部組織は、用いる混和剤の種類によって、異なることになる。上述のように、同一の水セメント比で、同程度の水和率であるにもかかわらず、自己収縮には、混和剤によって差がある。それは、主として、内部組織が異なるためと考えられる。

総細孔量と自己収縮の関係を示したのが、図-7である。収縮低減剤を除けば、材齢1日で、水セメント比30%の場合、総細孔量が大きくなるほど、自己収縮が小さくなるという一定の関係にある。一方、水セメント比35%では、総細孔量が相対的に大きいにもかかわらず、自己収縮は、ほとんど発現していない。この段階では、自己収縮に関連しない細孔が形成されたことになり、細孔には、自己収縮に関連する細孔と、そうでない細孔とが存在することになる。

材齢7日になれば、収縮低減剤と水和の遅い減水剤を除き、水セメント比30%と35%を包括した逆比例の関係が成り立つようになり、水セメント比35%でも、自己収縮に関連する細孔が形成されつつあることになる。材齢28日では、この傾向が、より明確になる。

水和が組織の緻密化をもたらす、細孔量は、その緻密化に伴って減少する。自己収縮は、水和によって増大する。したがって、自己収縮が、細孔量に逆比例するのは、ある意味で、当然と言える。しかし、緻密化によって、なぜ自己収

縮するかは、別の検討を要する。

細孔径分布の測定結果から、細孔径を幾つかの範囲に区分し、それぞれの細孔量と自己収縮の相関をトライアルに求めてみた。その結果、図-8に示すように、収縮低減剤(SR)の場合を除き、30~70nmの範囲の径の細孔量と自己収縮との間に、比例の関係を見出した。比較的小さな細孔径であり、自己収縮をもたらす原動力が、このような径の細孔で作用している可能性のあることを示唆しているが、詳細は定かでない。いずれにしろ、この範囲の細孔量は、混和

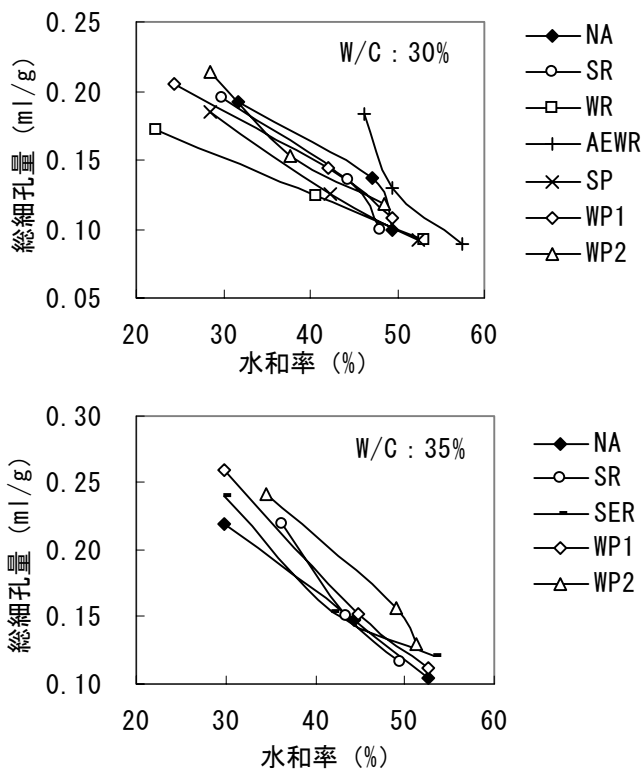


図-6 水和率と総細孔量の関係

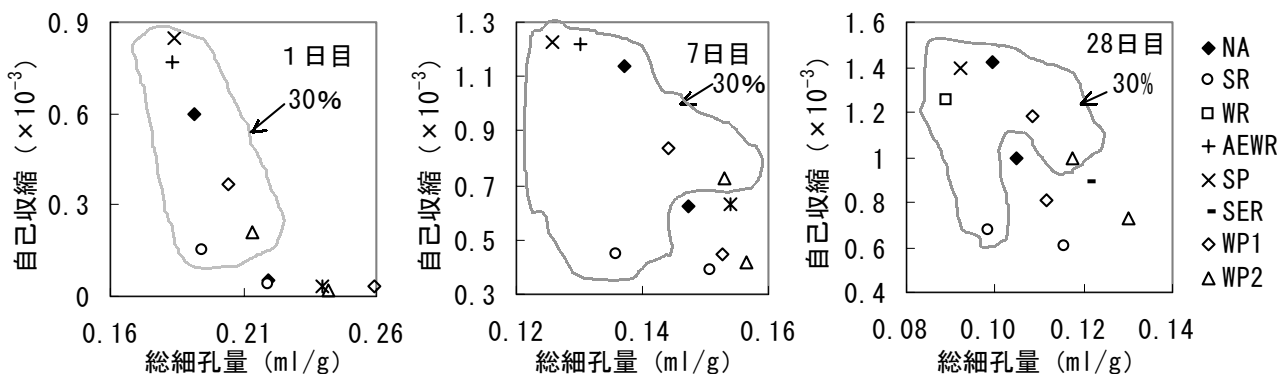


図-7 総細孔量と自己収縮の関係

剤によって異なっており、それが、混和剤によって自己収縮に差のあるひとつの理由と受け止められる。

3.4 練混ぜ水等の表面張力

収縮低減剤(SR)の場合、自己収縮の値が、いずれの図においても、他から離れていた。この理由を考察する。図-9は、混和剤を溶かした練混ぜ水そのもの、およびこれを用いて練り混ぜたフレッシュペーストから遠心分離により採取した水の表面張力を示している。遠心分離をかけたのは、練混ぜてから15分程度経過した後であり、初期の水和が進んでいると考えられる。絞り出した水は、濾紙によって濾過した。

練混ぜ水そのものに着目すれば、混和剤無添加(NA)より、混和剤を添加した場合の表面張力がおしなべて低下しており、混和剤は水の表面張力を下げることになる。とくに、収縮低減剤(SR)で表面張力の低下が著しい。練り混ぜた後のペーストから採取した水では、練混ぜ水の表面張力を低下させた混和剤のうち、収縮低減剤(SR)とパラフィン系防水剤(WP1)を除いて、水道水の表面張力に近い値に戻っている。パラフィン系防水剤(WP1)の場合も、この時点で、表面張力が増大気味であり、いずれ水道水の値に戻ると推察される。これに対し、収縮低減剤(SR)の場合、ペーストが硬化した後も、細孔溶液の中に残留し、溶液の表面張力を小さいままにすると考えられる。

自己収縮のメカニズムに関しては、乾燥収縮と同様に、一定の見解が確立していないように見受けられる。収縮低減剤(SR)の場合、他と異なるのは、細孔溶液の表面張力を下げる作用があることであり、これが、乾燥収縮のみならず、自己収縮を低減する主因となっているのは疑いない。この作用が、自己収縮のメカニズムと、どうかかわるかを究明することは、今後の検討課題である。

4. おわりに

本研究では、使用目的が異なる7種類の化学

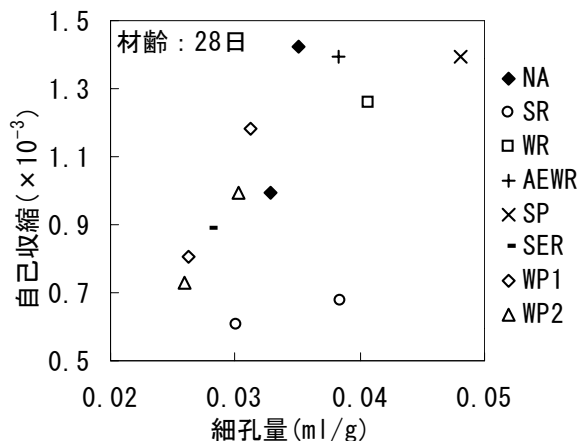


図-8 30nm~70nmの細孔量と自己収縮の関係

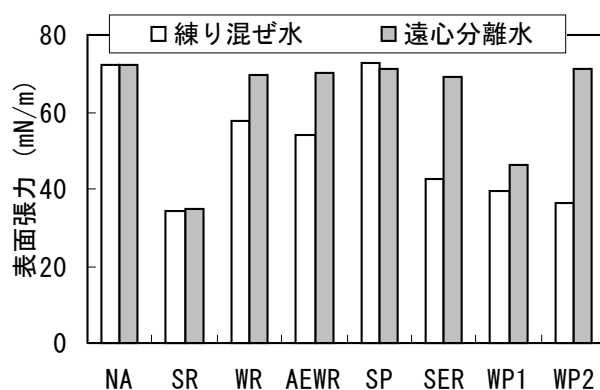


図-9 溶液の表面張力

混和剤を使用したセメントペーストの自己収縮を調べ、自己収縮に及ぼす混和剤の種類の影響を検討した。その結果、混和剤は、自己収縮に対し、比較的強い影響を及ぼすことが判明した。水和の進行、硬化後の内部組織などが、混和剤によって異なるため、自己収縮にも、差が生じると考えられる。なぜ、水和の進行や内部組織などが、混和剤によって異なるかを、本論文の範囲では、十分に検討しておらず、この点は、今後の課題としたい。いずれにせよ、得られた結果の範囲では、自己収縮を過度に促進するような混和剤は、見当たらず、その点では、好ましいと言える。

参考文献

- 1) 寺野宜成ほか：収縮低減剤の使用および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について、コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 21, No. 2, pp. 727-732, 1999