論文 膨張材及び収縮低減剤を使用した低水結合材比シリカフュームセメ ントペーストの若材齢体積変化に関する研究

寺本 篤史*1・堀田 和宏*2・大久保 孝昭*3・丸山 一平*4

要旨:水結合材比 16.5%のシリカフュームプレミックスセメントペーストを用いて、エトリンガイト石灰複 合型の膨張材及び、低級アルコール系収縮低減剤の自己収縮低減効果、線膨張係数に及ぼす影響について検 討を実施した。その結果、膨張材及び収縮低減剤は、線膨張係数の経時変化に大きな影響を及ぼさないこと、 自己収縮低減効果は、膨張材単体で使用するよりも収縮低減剤と併用するほうが大きいことが分かった。ま た、自己収縮低減効果は、水和圧に類する収縮駆動力と、水酸化カルシウムやエトリンガイトという膨張作 用を有する水和生成物が生成・消費されるタイミングの両者が重要であると考えられた。 キーワード:超高強度セメントペースト、膨張材、収縮低減剤、自己収縮、線膨張係数、水酸化カルシウム

1. はじめに

材齢初期に生じるコンクリートの自己収縮ひずみは, 部材内外の拘束に伴い引張応力を発生させ,十分に引張 強度が発現していない若材齢においてひび割れ発生可 能性を増大させる。特に水結合材比が極めて小さい超高 強度コンクリートでは,打設後に自己収縮を低減する方 法がほとんどなく,調合計画段階で収縮低減について考 慮する必要がある。

自己収縮を低減する手法としては、膨張材、収縮低減 剤、あるいは高含水率骨材の使用といった対策が考えら れており、多数の実験的研究が実施されている。一方で、 実際の現場で使用する場合には、収縮低減効果が安定せ ず想定した自己収縮量を安定的に再現することが難し いといわれている。この原因として、実験時と実環境の 温・湿度等、環境が異なることや、数ある膨張材や収縮 低減剤の種類の組み合わせによって収縮低減について の相乗効果が異なる¹といった理由が考えられる。

本論文では、膨張材、収縮低減剤及び両者の併用時の 収縮低減効果について、セメントペーストの硬化過程に おける水和反応の観点から考察を加え、膨張材混和時に 生成される水和生成物が、収縮低減剤併用の系でどのよ うに変化し、結果としてどの程度の収縮低減効果が得ら れるかについて実験的検討を実施した。

また,膨張材や収縮低減剤を使用した調合における線 膨張係数の経時変化については過去の測定例が極めて 少ないことから,若材齢体積変化に関する基礎的データ の蓄積を目的として,自己収縮ひずみと併せて線膨張係 数の経時変化についても同時に取得した。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調合

本実験で使用した結合材は市販のシリカフュームプ レミックスセメントであり、リートベルト解析によって 得られた非晶質を除く鉱物組成はC₃S:44.2%,C₂S:37.4%, C₃A:3.05%,C₄AF:12.5%である。膨張材には低添加型 のエトリンガイト石灰複合型の膨張材(EX)を、収縮低 減剤には低級アルコールアルキレンオキシド付加物

(SR)を使用した。

調合条件は、すべての調合で水結合材比を16.5%のセ メントペーストとし、混和材・剤を加えないもの(PL) EX を結合材に対して内割で3%加えたもの(EX3)、SR を水の一部として結合材の0.6%を混和したもの(SR0.6)、 両者を併用したもの(EX3SR0.6)の4種類の調合を用い た。なお、これら混和材・剤の諸量は、超高強度コンク リートの自己収縮低減に関する既往の研究^{例えば2)}を参考 に決定した。

練混ぜにはホバート型ミキサを使用し,減水剤には, 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 3.3%添加した。調合に際し SP 質量の 30%を固形分,70%を水分として扱った。

2.2 長さ変化試験装置

本実験では、文献³⁾ と同様のレーザー変位計による非 接触方式の長さ変化試験装置を使用した。本装置は型枠 内部を流れる水の温度を調整することで、試験体を任意 の温度に制御することが可能であり、著者らの実験によ る多数の実績がある。本装置で得られるひずみの測定結 果は、例えば埋め込み型ひずみ計より材齢極初期のひず みに対して敏感であること、ある程度硬化した後は埋め

*1 広島大学	工学研究院社会環境空間部門	助教	博(工)	(正会員)
---------	---------------	----	------	-------

*2 広島大学 工学研究科 (非会員)

^{*3} 広島大学 工学研究院社会環境空間部門 教授 博(工)(正会員)

^{*4} 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)

込み型ひずみ計やメタルベースゲージの測定結果と概 ね同様の結果が得られることが分かっている⁴。本実験 では、封緘状態の試験体を用い20℃一定養生温度をベー スとして、所定の材齢において試験体に温度パルスを導 入し、所定材齢の線膨張係数を得た。線膨張係数の算定 方法については文献³⁾と同様である。

得られた線膨張係数値を使用して,温度パルス部分の 温度ひずみをキャンセルし,任意の材齢で自己収縮ひず みを得られるようにした。また,既往の研究と同様,自 己収縮ひずみの原点は収縮開始時点をとし,試験期間は 概ね材齢 165 時間程度である。

2.3 水和反応分析

セメントペーストの練混ぜ直後に各調合のセメント ペーストを,試験材齢の数だけアルミバッグに打設し, アルミテープで封緘処理を施したあと 20℃の恒温室に 静置し,以下の水和反応分析用試料に使用した。

(1) 質量含水率,結合水量

所定の材齢において、各養生温度で封緘中のセメント ペーストをハンマーで約 1g 程度に砕き、その時点の質 量を測定した。次に、定温乾燥機により 105℃で 24 時 間以上乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定した。秤量に は0.1mg まで測定可能な電子天秤を用いて、質量含水率 を求めた。また、105℃乾燥終了後の試験体を 1000℃で 3 時間加熱し、105℃乾燥後の試験体質量との差分を取る ことで強熱減量を算出し、その材齢の結合水量とした。 質量含水率、結合水量の算出は、試験片 3 体の平均値と してそれぞれ有効数字 3 桁にて算出した。

(2) 水和停止

所定の材齢において、ハンマーで厚さ 5mm 以下の小 片に粉砕した後、アセトンに 30 分程度浸漬させ、吸引 濾過により粉末試料とアセトンを分離した。その後、再 度アセトンに6時間浸漬後、アセトンの分離作業を行い、 水和停止試料とした。水和停止試料は、密閉容器に詰め、 20℃、11% RH に保たれたデシケータ中に保存した。

(3) Ca(OH)2量

水和停止試料を高速振動試料粉砕機を用いて微粉砕 し、90μm以下に粒度調整を行った後、示差熱重量計

(TG-DTA)に供した。Ca(OH)2量は,TG-DTAの380-515℃ 付近の減量分をCa(OH)2の脱水による減量と仮定し,TG 曲線から脱水範囲を設定することで算出した。

(4) エトリンガイト量

粉末 X 線回折 (XRD) /リートベルト解析によってエ トリンガイト量を定量した。XRD の測定には,水和停止 試料を微粉砕して 90μm 以下に分級した試料を供した。

測定条件は、X 線源 Cu-K α ,管電圧 40kV,管電流 40mA, 走査範囲 2 θ =5~65°,ステップ幅:0.02°,スキャンス ピード:0.5°/min.の条件とした。試料には、内部標準試 料としてα-Al₂O₃を内割で 10wt%混合した。非晶質物質 量は内部標準α-Al₂O₃の定量値から下式(1)に従い算出し た。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\}$$
(1)

ここで, A:非晶質量 (%), S: α -Al₂O₃の混合率 (%), S_{R} : α -Al₂O₃の定量値 (%)である。

XRD/リートベルト解析は各材齢の試料について 2 回の測定,解析を実施し平均値を採用した。

2.4 超音波伝播速度試験

セメントペーストの硬化性状を確認するため,水和停 止を実施した材齢において,超音波伝播速度の経時変化 を得た。試験体は表層をポリエステルフィルムでラップ したアルミ板を型枠に使用し厚さ30mmとなるようにし たうえで,硬化前はアルミ板越しに,硬化後は試験体に 直接トランスデューサーを押し当てて測定を実施した。 いずれの状態においても試験体は拘束されていない状 況であると考えられる。送受信のトランスデューサーに は縦波測定用(54kHz),横波測定用(150kHz)の2種類 とした。横波測定用トランスデューサーでは縦波も同時 に発生するため縦波,横波を同時に測定することが可能 であるが,本実験では,若材齢で横波の明確なピークが 確認されなかったため,以下の考察には縦波の測定値の みを使用した。

3. 測定結果

3.1 線膨張係数,自己収縮ひずみ

若材齢における線膨張係数及び自己収縮ひずみの経時変化を図-1及び図-2に示す。また、PLに対する各調合の自己収縮ひずみ差を図-3に示す。

図-1に示されるように、本実験で得られた線膨張係 数の測定結果は、既往の研究同様、すべての調合条件に おいて極若材齢で急激に減少し、その後は概ね 20 ×



図-1 各調合の線膨張係数の経時変化

10%C程度の値を示した。セメントペーストの線膨張係 数は内部の含水状態の影響を大きく受け,内部相対湿度 の低下に伴って線膨張係数が増大することが知られて おり⁵,膨張材混和の調合では,材齢極初期から水和反 応が進行し内部含水率が低下することでセメントペー ストの線膨張係数が増大することが考えられたが,本検 討の調合範囲内では,線膨張係数の経時変化に及ぼす膨 張材の影響は明確に確認されなかった。

また、収縮低減剤が線膨張係数の経時変化に及ぼす影響については、線膨張係数の急減する材齢が、収縮低減 剤の水和遅延効果に伴って遅延しているものの、硬化後 の値に及ぼす影響は小さく、本検討の調合範囲内では、 線膨張係数の測定結果にほとんど差異は生じなかった。

次に、図-2に示される自己収縮ひずみの測定結果を みると、何も混和していない調合(PL)に対して、膨張 材(EX3)、収縮低減剤(SR0.6)の使用、及び両者を併 用(EX3SR0.6)することで、自己収縮ひずみが低減され ていることがわかる。図-3に、PLに対する自己収縮ひ ずみのひずみ差を示す。自己収縮の急激な進行が生じる 材齢24時間以前では、自己収縮の進行が開始する材齢 の差によって、EX3、EX3SR0.6でひずみ差が負の方向に 突出しているが、その後はいずれの調合についても自己 収縮の低減を意味する正側へ移行し、材齢160時間時点 でそれぞれ、EX3:405×10⁻⁶、SR0.6:315×10⁻⁶、 EX3SR0.6:677×10⁻⁶の収縮低減効果が確認された。

3.2 質量含水率及び結合水量

図-4及び図-5に、各調合における質量含水率と結 合水量の経時変化をそれぞれ示す。膨張材の混和によっ て、EX3、EX3SR0.6では測定開始材齢から質量含水率は 低下し、結合水量が増大していることがわかる。ただし、 膨張材の有無による結合水量の差は徐々に小さくなり、 材齢 168 時間時点でほとんどその差異がなくなっている。 一方、収縮低減剤の影響は、材齢 24 時間と 36 時間の測 定で若干見られるものの、材齢 168 時間以前において、 それほど大きくない結果であった。

3.3 水酸化カルシウム量及びエトリンガイト量

本実験で使用したエトリンガイト石灰複合型の膨張 材は、水和反応によって水酸化カルシウムとエトリンガ イトを生成し両者が膨張作用を負担していると考えら れている⁰。そこで、所定の材齢で水和停止を行った試 料を用いて、水酸化カルシウム量及びエトリンガイト量 の定量を試みた。

図-6,図-7にそれぞれ,TG-DTA 及び XRD/リー トベルト解析によって得られた水酸化カルシウム量の 経時変化を示す。いずれの調合についても水和の進行に 伴い水酸化カルシウム量は増大しているが、特に、膨張 材を混和した調合において、より多量の水酸化カルシウ



ムが生成されており,膨張材による水酸化カルシウムの 生成効果が確認される。また,膨張材無混和の PL 及び SR0.6 では,材齢 72 時間以降水酸化カルシウム量が停滞

材齢 (hour)

各調合の結合水量の経時変化

図-5





しており、シリカフュームのポゾラン反応の影響がみられる。両者の測定方法を比較するため、同一材齢の定量結果をプロットしたものが図-8であるが、全体的に TG-DTAのほうが大きな値を示していることがわかる。 この原因は、XRDでは非晶質の水酸化カルシウムが測定 されないことによるものと考えられる^{例えば7)}。

次に図-9のエトリンガイト量の経時変化をみると, 水酸化カルシウム量と同様に,膨張材の混和によってエ トリンガイト量の生成量が増大していることが確認で きる。また,PL,SR0.6では,材齢24,36時間以降エト リンガイトが減少していく傾向がみられるが,膨張材を 混和した系では,材齢168時間までの間,エトリンガイ ト量は膨張材無混和の調合と比較して高い値を有して いる。なお,材齢36時間から材齢168時間の,エトリ ンガイト量の減少がみられる期間において,XRD 測定で はモノサルフェートのピークは確認されなかった。

3.5 超音波伝播速度

図-10 に,超音波伝播速度試験結果を示す。図-10 から,結合水量の傾向と同様に,膨張材混和の系のほう が超音波伝播速度の発現が早いことがわかる。その後, 材齢 30 時間程度以降は,PL がやや小さい値を示してい るものの,いずれの調合でも概ね同程度の値を示してお り,収縮低減剤の影響はほとんどみられなかった。

次に,図-11に同一材齢における結合水量と超音波伝



図-8 TG 及び XRD/リートベルト解析による 水酸化カルシウム量の定量結果の比較



図-9 各調合のエトリンガイト量の経時変化



図-11 結合水量と超音波伝播速度の関係

播速度の関係を示す。図から、結合水量と超音波伝播速 度はいずれの調合についても概ね同一曲線上にのって いるものの,結合水量が 4%以下の領域では,膨張材混 和の系で,やや伝播速度の小さい生成物が生成されてい るように見受けられる。

4. 考察

4.1 統計的吸着厚さに関する考察

Maruyama⁸)は、セメントペーストに働く収縮駆動力 (Hydration Pressure)がセメントペースト表層の水の吸 着厚さに依存するという立場でセメントペーストの体 積変化の評価を行った。水の吸着厚さは、質量含水率を セメントペーストの比表面積で除した値で統計的吸着 厚さと呼ばれている。上記文献では、セメントペースト 中の水分状態と体積変化から力の釣り合いにより統計 的吸着厚さと収縮駆動力の関係を導き、両者の関係は、 ポルトランドセメント系では、セメント種類や水セメン ト比によらず同一の曲線を描くことが確認されている。

膨張材が混和されている系では、上記傾向の確認は未 だなされていないが、同様の傾向を有すると仮定すると、 膨張材を含む場合にも、統計的吸着厚さが自己収縮の駆 動力の重要な決定要因になっていると考えられる。

本研究では、体積含水率や体積弾性率、比表面積といった諸量を得ていないため、Hydration Pressure を求めることはできないが、統計的吸着厚さに代わる指標として、 質量含水率を結合水量で除した値(以下、仮想統計的吸 着厚さ)を考察に用いることとする。これは、ポルトラ ンドセメント系セメントペースト及び高炉スラグ微粉 末混和セメントでは、セメント種類、水セメント比によ らず、比表面積と結合水量が高い相関を有している⁹こ とから、比表面積の代用として結合水量が使用できると 考えたためである。

図-12 は,各調合の仮想統計的吸着厚さの経時変化で ある。図より,材齢 24 時間程度以前までは,膨張材の 混和により仮想統計的吸着厚さは未混和のものと比べ て明らかに小さい値を示しており,この期間のセメント ペースト表層の水に起因する自己収縮の駆動力だけを 考えると,膨張材混和の系のほうがむしろ自己収縮を大 きくする要因を有している。一方で,図-6,7,9に 示したように,膨張作用を有する水和生成物は,膨張材 を混和することによって生成量が増大されており,こ れらのバランスによって膨張材による自己収縮の低減 効果が決定されると考えられる。

4.2 膨張性物質による膨張量の抽出

全体の膨張収縮挙動から水に関する収縮駆動力の影響を分離するため,以下の作業を行った。

同一の水和圧曲線を有する調合では,統計的吸着厚さ (ここでは質量減水率/結合水量)が同じであれば収縮 駆動力が同じであり,図-11に示すように,結合水量あ



たりの剛性(超音波伝播速度)がほぼ同程度であるため, 仮想統計的吸着厚さと自己収縮ひずみは大きな相関が あると考えられる。図-13に仮想統計的吸着厚さと自己 収縮ひずみの関係をプロットした。このとき,質量含水 率,結合水量には図-4,図-5に示した数式を使用し た。さらに同一の仮想統計的吸着厚さでの EX3 と EXSR0.6 の自己収縮ひずみ量と PL との差分をとったも のが 図-14,図-15 である。

膨張材を混和した調合では,仮想統計的吸着厚さがそ れぞれ EX3 では 2.8 以下, EX3SR0.6 では 2.3 以下の領域 において,緩やかに PL との自己収縮ひずみ差が増大し ている。この間,結合水量と剛性(超音波伝播速度)の 関係は膨張材の影響を受けないため(図-11),剛性,仮 想統計的吸着厚さが同じであるにも関わらず膨張が進 行していることになる。

この間の膨張性物質の推移をみると、水酸化カルシウ ムが一様に増大を続けていることが分かる。すなわちこ の間の膨張の駆動力として水酸化カルシウムが寄与し ている可能性が考えられる。また、この間の結合水量あ たりの水酸化カルシウムの生成量が EX3 に比べ EX3SR0.6 のほうが大きくなっており、その分 EX3SR0.6 のほうで自己収縮ひずみの低減効果も大きくなったも のと考えられる。 一方,当該区間のエトリンガイト量の推移をみると, EX3 では一様減少を示し,EX3SR0.6 ではほぼ一定値を 保っている,このエトリンガイト量の推移も EX3SR0.6 の収縮低減効果の増大に寄与している可能性があるが, エトリンガイトについては,それ以前の生成過程での測 定が行えていないため,エトリンガイトの生成による膨 張圧に関しては考察を行うことができなかった。また, 若材齢では剛性の発現に及ぼす膨張材の混和の影響も 含まれる可能性があるため,材齢 24 時間以前程度の極 若材齢の検討については今後の課題としたい。

以上から,膨張材の混和によって材齢 24 時間以降の 水酸化カルシウムの生成が,自己収縮の低減に貢献して いる可能性があり,膨張材と収縮低減剤を併用したとき には,結合水量あたりの水酸化カルシウムの生成時期が 遅延し,また,エトリンガイトの減少が停滞することも あり,膨張材と収縮低減剤の併用による相乗効果が得ら れたものと考えられる。

5. まとめ

水結合材比 16.5%のシリカフュームプレミックスセメ ントに,膨張材及び収縮低減剤を混和したセメントペー ストを用いて,若材齢の体積変化に関する実験的検討を 実施した。その結果,以下の知見が得られた。

- (1) 水結合材比 16.5%で、膨張材が結合材の 3%、収縮低 減剤が 0.6%のセメントペーストにおいて、膨張材と 収縮低減剤は線膨張係数の経時変化にほとんど影響 を及ぼさない。
- (2) エトリンガイト石灰複合型の膨張材を混和することで、材齢極初期から、膨張作用を有する水酸化カルシウムとエトリンガイトの生成量が増大するが、同時に含水率が低下し、仮想統計的吸着厚さが低下するため、セメントペーストに働く収縮駆動力は増大している可能性がある。
- (3) 収縮低減剤を使用することで、水酸化カルシウムや エトリンガイトの生成時期が変化し、結果として、

より効果的な自己収縮低減効果を有する場合がある。 謝辞:本研究は、日本学術振興会の平成 26 年度「研究 活動スタート支援」の補助金によって実施した。また、 実験には広島大学 川本彩瑛氏の助力を得た。ここに記 して謝意を表する。

参考文献

- 樋口隆行ほか:膨張材を混和したモルタルの物性に およぼす収縮低減剤種の影響,セメントコンクリー ト論文集, No.65, pp.196-202, 2011.3
- 2) 鈴木雅博ほか:超高強度コンクリートを用いた RC 柱の膨張材と収縮低減剤による初期応力・初期欠陥 低減に関する研究,日本建築学会構造系論文集,



Vol.74, No.635, pp.1-10, 2009.11

- 3) 寺本篤史,丸山一平:超低水セメント比シリカフュ 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) 寺本篤史ほか:自己収縮ひずみの測定方法に関する 検討,日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), pp.799-800, 2012.9
- 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
- 6) 日本建築学会:膨張材・収縮低減剤を使用したコン クリートに関する技術の現状,2013
- V.S.Ramachandran : Differential Thermal Meshodo of Estimating Calcium Hydroxide in Silicate and Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol.9, pp.677-684, 1979
- I. Maruyama, Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration pressure, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 8, No. 2, pp.187-200, 2010.6
- 9) 五十嵐豪ほか:各種ポルトランドセメントおよび高 炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の結合水 量と水蒸気 BET 比表面積の関係,日本建築学会構造 系論文集, Vol.77, No.682, pp.1819-1828, 2012.12