

論文 有機系収縮低減剤を用いた硬化ペーストの長さ変化と微細構造

張 英華*1・張 金喜*2・藤原 忠司*3

要旨：低級アルコールアルキレンオキシド付加物を主成分とする市販の有機系収縮低減剤を用いて、硬化ペーストの長さ変化を調べた。その結果、収縮低減剤は、絶乾状態まで、収縮低減の効果を発揮することが認められた。水中養生中の長さ変化にも、収縮低減剤は影響を及ぼし、湿潤膨張を小さくする。水中養生中の吸水が少ないため、水和の程度が低くなり、微細構造がやや粗目となって、強度も若干低くなることが収縮低減剤の問題点のひとつと言える。

キーワード：収縮低減剤, 乾燥収縮, 湿潤膨張, 微細構造, 強度

1. はじめに

収縮低減剤は、コンクリートの乾燥収縮を小さくし、ひび割れの発生を抑制するために開発された混和剤である。現状では、使用実績が少なく、コストの問題を解決するとともに、使用効果に関する基礎的研究を積み重ね、技術的信頼を得ていくことが、普及にあたっての課題と言える。

本研究では、有機系収縮低減剤を対象として、これを用いた硬化ペーストの長さ変化を調べ、微細構造などとの関連で、得られた結果を考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

用いた収縮低減剤は、市販の有機系であり、低級アルコールアルキレンオキシド付加物を主成分としたものである。これを、セメントペーストの練混ぜ水に溶かして添加した。セメントには、普通ポルトランドセメント(密度： 3.15g/cm^3)を使用し、練混ぜ水は、水道水とした。

セメントペーストの水セメント比は、30%と35%の2水準とする。収縮低減剤の添加率については、メーカーの推奨する値が、コンクリー

トの場合、セメントの質量に対して1.5%であり、これを用いる。ただし、ペーストの場合、単位セメント量が大きいため、この添加率では過剰となる恐れがあり、セメントの質量に対して0.5%および1.0%の場合も検討することにした。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。

2.2 実験方法、測定方法および測定項目

硬化ペーストの長さ変化測定用の供試体は、 $4\times 4\times 16\text{cm}$ の角柱であり、28日間標準養生を行ったのち、温度 20°C 、相対湿度60%の恒温恒湿室に放置して乾燥を開始した。乾燥32週後、供試体を炉乾燥(110°C)して、絶乾状態にした。これら水中養生中、恒温恒湿中および絶乾後の長さ変化を、転倒式コンパレータ(ダイヤルゲージの最小読み： $1\mu\text{m}$)により測定した。同時に、感量 0.01g の秤を用いて質量変化も求めている。水中養生中の長さ変化および質量変化は、型枠を外した時点(材齢1日)の値を基準にして算出し、乾燥に伴う長さ変化および質量変化は、乾燥開始時を基準とした。

収縮低減剤の作用機構および微細構造の変化に関わるとされるいくつかの項目についても、主に収縮低減剤の添加率が1.5%の場合を対象として調べている。ひとつは、収縮低減

*1 岩手大学大学院 工学研究科生産開発工学専攻(正会員)

*2 岩手大学助手 工学部建設環境工学科 工博(正会員)

*3 岩手大学教授 工学部建設環境工学科 工博(正会員)

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、JIS R 5201の規定に準拠してフロー値を、JSCE-F 533にならってブリーディング率を測定した。

硬化ペーストに関しては、圧縮強度を求めた。JSCE-F 506の規定に準拠して供試体を作成し、JSCE-G 505の規定に従って、所定の材齢で圧縮強度の測定を行った。供試体は $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の円柱とした。

硬化ペーストについては、細孔径分布も調べている。供試体は $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ の角柱であり、所定の期間養生した後、粗粉碎し、 $2.5 \sim 5.0\text{mm}$ の粒子を採取して、 110°C の乾燥炉により24時間乾燥させたものを細孔径分布測定用試料として用いた。細孔径分布の測定には、水銀圧

入式ポロシメーターを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 硬化ペーストの長さ変化及び質量変化

図-1 および図-2 は、水中養生期間におけるペーストの長さおよび質量の変化を示している。練混ぜの翌日に脱型して水中に浸漬し、その時点を目安としており、脱型までの変化は定かでない。質量については、単位容積あたりのペーストに対する変化で示しており、水中養生中において、単位容積のペーストが吸水した量と考えてよい。

長さ変化に着目すれば、収縮低減剤を添加しないペーストの場合、いずれの水セメント比においても、同様の傾向を示している。すなわち、材齢3日（水中浸漬2日）では、膨張となっており、その後収縮に転じ、材齢5日（水中浸漬4日）からは、再び膨張となる。

ペーストを練り混ぜた後の長さ変化をもた

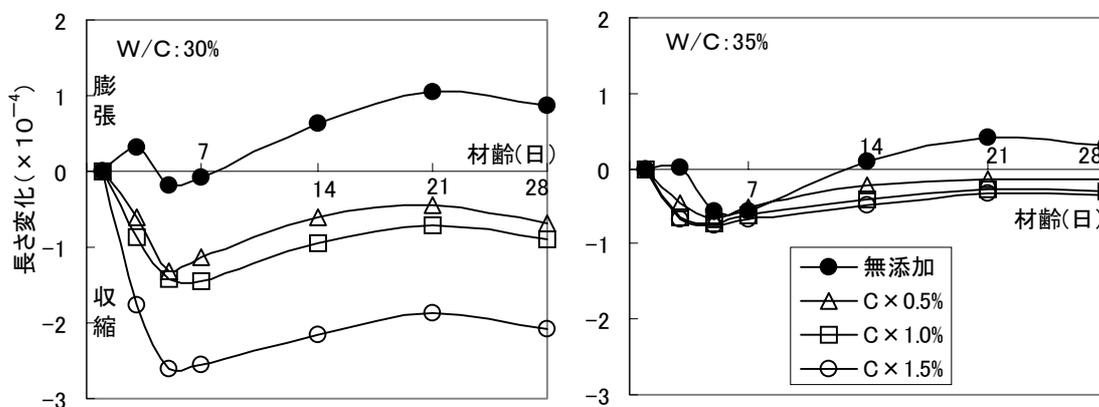


図-1 水中養生中の長さ変化

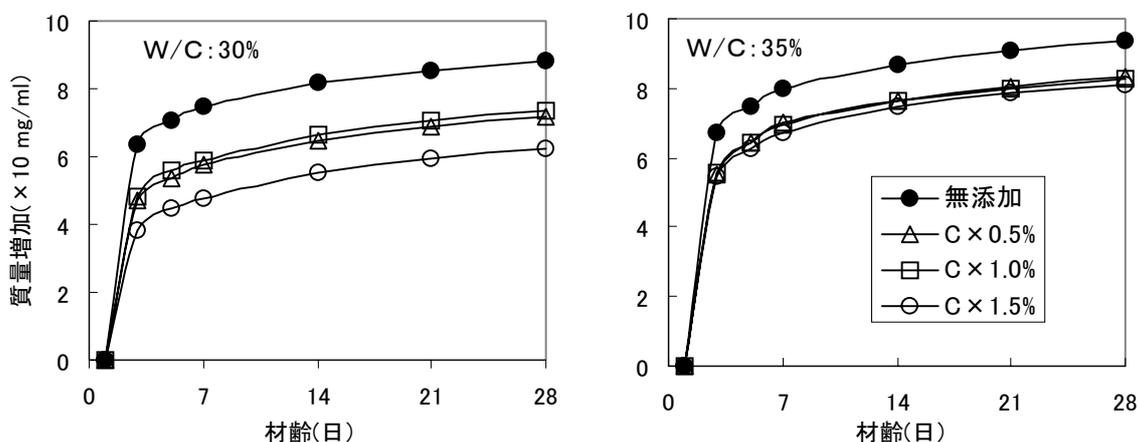


図-2 水中養生中の質量変化

らす要因としては、いくつか考えられる。ひとつは、水和収縮であり、セメントと水の反応により生成される水和物の体積が、反応前のセメントと水の体積の和より小さいことによる。しかし、これによる収縮は、フレッシュ時において生じるのみであり、凝結して硬化体の骨格が形成された後は、内部空隙の増加をもたらすとされている。脱型前は、水分の出入りがない状態にしており、硬化ペースト内には、水和収縮による空隙が形成されていたと推察される。

脱型後、水中に浸漬すれば、形成されていた空隙に水分が供給され、湿潤膨張を生じる。収縮低減剤を添加していないペーストに見られる水中初期の膨張は、この機構によると考えられる。水和過程では、自己収縮も生じる。自己収縮は、凝結後から生じ、水中浸漬でも継続する。水中初期の膨張に続く収縮は、この自己収縮によってもたらされたと推察される。より厳密には、湿潤膨張よりも、自己収縮が卓越するため、収縮に転じたことになる。この収縮量は、水セメント比 30%において、若干小さい。本来、水セメント比が小さいほど、自己収縮は大きくなるはずであるが、この水セメント比で、湿潤膨張が大きいため、見かけ上、収縮が小さくなった可能性もある。収縮の後、再び膨張に転じるのは、自己収縮が緩慢となり、湿潤膨張が卓越するためと考えられる。

収縮低減剤を添加した場合には、水中初期の膨張が見られず、材齢 5 日（水中浸漬 4 日）ま

で収縮し、続いて膨張に転じる。収縮は自己収縮によると考えざるを得ない。セメント量の大きい水セメント比 30%の収縮が、35%より大きな値を示しているのは、それを裏付けている。一般に、収縮低減剤は自己収縮を抑制すると考えられており¹⁾、添加しない場合に比べ、添加した場合の収縮が大きいとの本結果は、一見して、これに矛盾する。

水中浸漬に伴う質量増加に着目すれば、収縮低減剤を添加した場合に、増加が小さい。すなわち、吸水が少ない。しかも、収縮低減剤は、内部の溶液の表面張力を低下させ、吸水に伴う膨張を小さくするので、吸水量が小さいことと併せ、収縮低減剤を用いない場合に比べ、湿潤膨張量をきわめて小さくすると推察される。そのため、自己収縮が卓越し、水中初期に収縮を示したことになる。収縮低減剤は、自己収縮を小さくするはずであり、換言すれば、収縮低減剤を用いない場合、より大きな自己収縮を生じていたにもかかわらず、湿潤膨張が大きいため、収縮が目立たなかったと考えられる。事実、収縮から膨張に転じてからの膨張量は、収縮低減剤を用いない方が著しい。この考察において、収縮低減剤を添加した場合に、吸水量が小さい理由については、今後の検討課題である。

このように、水中養生期間においても、収縮低減剤はペーストの長さ変化に大きな影響を及ぼすことが認められた。なお、本実験では、装置の都合上、脱型後の長さ変化を測定したが、

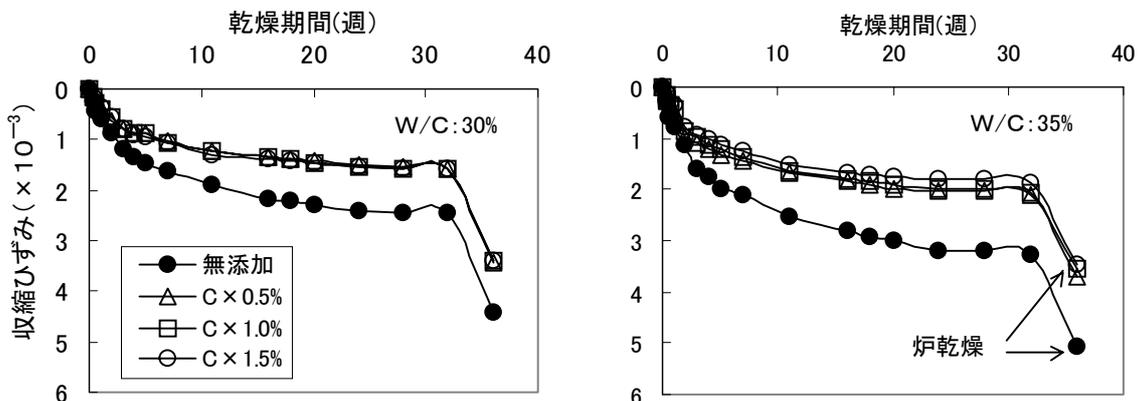


図-3 乾燥に伴う収縮ひずみ

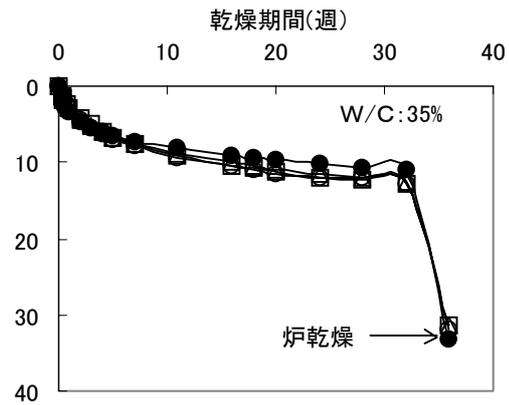
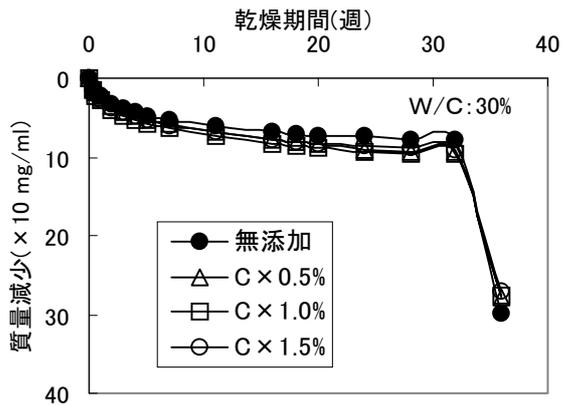


図-4 乾燥に伴う質量変化

凝結後から脱型までの間に、自己収縮が生じているはずであり、これを加味しなければ、真の定量的検討に耐え得ない。この点についても、今後の検討課程としたい。養生後の乾燥に伴う長さおよび質量の変化を示したのが、図-3 および図-4 である。

収縮低減剤により、乾燥収縮が小さくなる傾向は明らかであり²⁾、この実験でも、効果を追認できたことになる。本結果の特徴的な点としては、設定した収縮低減剤の添加量の範囲で、収縮や質量変化に、それほど差のないことが挙げられる。また、絶乾状態としても、収縮低減剤を用いた場合に最終収縮が小さいのは変わりなく、ペースト中の水が逃げ切るまで、収縮低減効果を期待できることになる。質量減少の場合、恒温恒湿室時では、収縮低減剤を用いた方が若干大きく、炉乾燥後では、無添加の方がやや大きいのも特徴的である。

3.2 練混ぜ水等の表面張力およびフレッシュペーストの性質

収縮低減剤を添加した硬化ペーストの各段階での長さ変化と質量容積変化率を他の実験結果から考察してみる。

図-5 は、収縮低減剤を添加した練混ぜ水の表面張力を示している。収縮低減剤の添加により、練混ぜ水の表面張力は大幅に低下するが、添加量による違いはほとんど見られない。表面活性剤の濃度が、ミセル臨界濃度以上に達すれば、表面張力の変化が少なくなる性質はよく知られている。ここで設定した添加量の場合、いずれも、このミセル臨界濃度を超えていた可能性がある。練混ぜ水の表面張力がほぼ同等であったため、添加量が違って、乾燥収縮に差が生じなかったと考えられる。

図-6 は、添加量を 1.5%にした時の練混ぜ水および練り混ぜたフレッシュペーストから遠

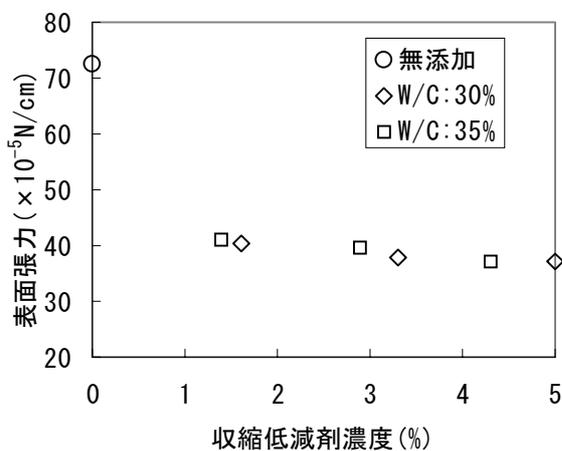


図-5 練混ぜ水の表面張力

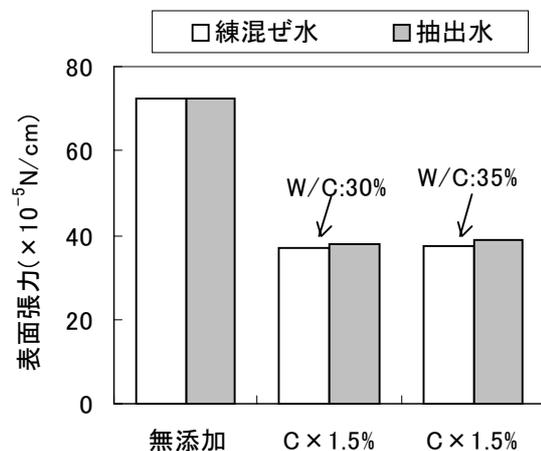


図-6 抽出水の表面張力

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、練り混ぜてから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。

練り混ぜた後のペーストから採取した水に着目すれば、無添加の場合は水の表面張力とほとんど同じ値を示している。収縮低減剤を添加した場合、いずれの水セメント比においても、表面張力はその配合の練混ぜ水とほぼ同じ値となっている。すなわち、収縮低減剤は、初期水和の段階でセメント粒子に拘束されず、水と一緒に分離して水に含まれるため、依然として低い表面張力を示したと推察される。ペーストが硬化した後も細孔溶液中に残留し、溶液の表面張力を小さいままにして、ペーストの乾燥収縮を小さくすると考えられる。炉乾燥の段階まで収縮が低減されたのは、その裏付けと言える。

図-7は、添加量を1.5%にした時のフレッシュペーストのフロー値とブリーディング率を示している。無添加と比べると、いずれの水セメント比においても、収縮低減剤の添加によりフロー値とブリーディング率は小さくなるが、その差は顕著でない。フレッシュペーストの性質にほとんど変化がないことから、練混ぜ水に溶かされた収縮低減剤が、練混ぜの過程で、セメント粒子に拘束されることなく、液体中に

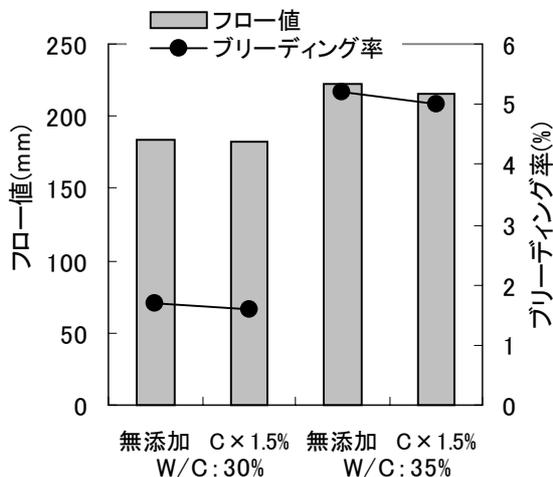


図-7 フレッシュペーストの性質

残され、持続的にペースト中の液体の表面張力を下げると推察できる。

3.3 硬化ペーストの強度および微細構造

図-8に、硬化ペーストの圧縮強度を示す。材齢1日、すなわち脱型直後の圧縮強度は、無添加と添加とで、ほぼ同じ値を示している。ところが、材齢7日および材齢28日では、比較的大きな差が生じ、収縮低減剤を添加した場合の圧縮強度が低い。

前掲の図-2によれば、脱型して水中浸漬した後の質量増加は、収縮低減剤を添加した場合の方が小さい。吸水された水分が、その後の水和に寄与すると考えれば、吸水量が小さい分、強度の発現に劣ることになる。

図-9は、脱型後、通常のように水道水で養生した場合と、練混ぜ水と同じ収縮低減剤の濃

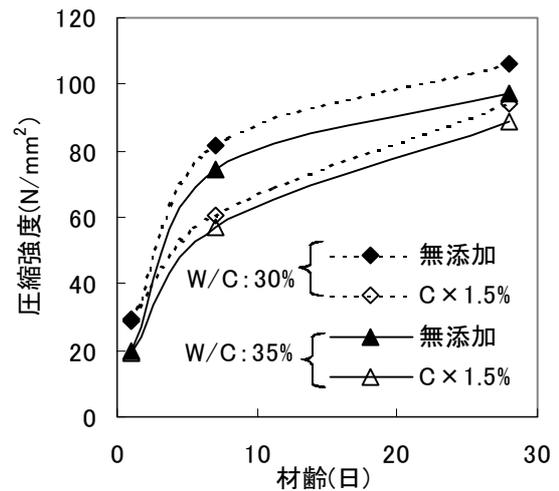


図-8 硬化ペーストの圧縮強度

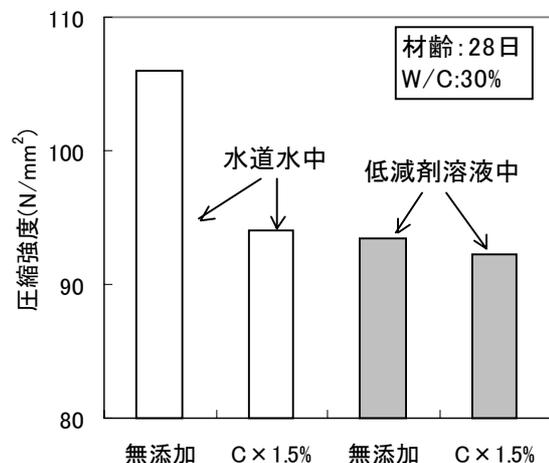


図-9 養生水による圧縮強度の違い

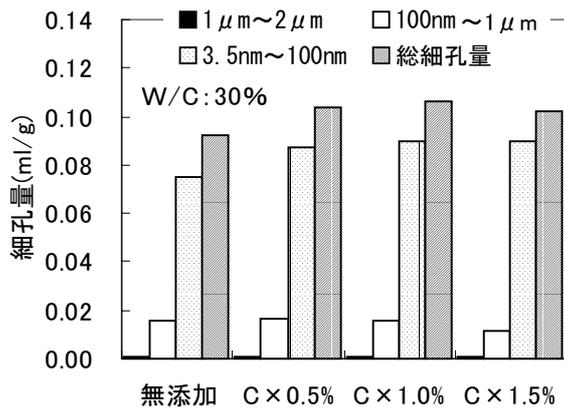
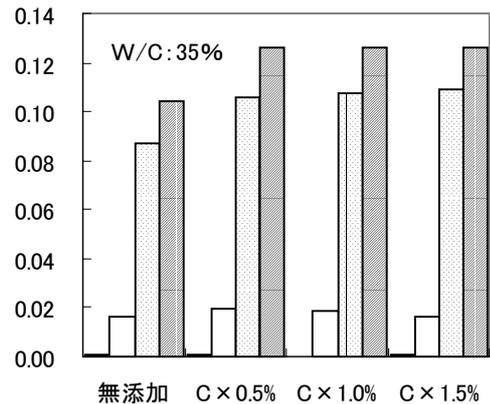


図-10 硬化ペーストの細孔量(材齢28日)

度とした溶液を養生水とした場合の材齢 28 日における圧縮強度を示している。水道水で養生した場合には、図-8 と同じ結果であり、収縮低減剤を添加した場合の強度が低い。これに対し、収縮低減剤を溶かした養生水の場合は、無添加の強度が水道水養生に比べて低くなっており、収縮低減剤を添加した場合と同程度になっている。養生期間中の質量増加は、無添加の場合、水道水養生で 88mg/ml、収縮低減剤を溶かした溶液の養生で 78mg/ml であった。収縮低減剤を溶かした溶液の養生で、質量増加が小さく、その分、強度の発現が劣ったことになる。

図-2 および図-9 の結果によれば、収縮低減剤が溶けている溶液は、通常の水とは異なる挙動を示し、長さ変化や強度などに影響を与えると言える。

図-10 は、材齢 28 日における硬化ペーストの細孔量を示している。差があるのは、比較的微細な細孔の量であり、収縮低減剤を添加した場合に、この量が大きい。測定できた直径 3.5nm 以上の細孔では、総細孔量も、収縮低減剤を添加した場合で大きい。図-4 の乾燥に伴う質量減少で、恒温恒湿中での質量減少が収縮低減剤を添加した場合にやや大きいのは、この細孔構造によると考えられる。炉乾燥で絶乾にしたときには、無添加の質量減少が大きい。これは、測定できなかったさらに微細な細孔からの水分逸脱が、無添加の場合に著しいことを示



唆している。換言すれば、無添加の組織がより緻密であり、そのため強度も相対的に高くなると推察される。

4. おわりに

本研究では、市販の低級アルコールアルキレンオキシド付加物を主成分とする有機系収縮低減剤を用いて、それが硬化ペーストの長さ変化などに及ぼす影響を調べた。得られた結果の主なものは、次の通りである。

- 1) 収縮低減剤は、たしかに乾燥に伴う収縮を低減させ、その効果は、空隙中の水がなくなるまで持続する。水中養生中の長さ変化にも、収縮低減剤は影響を及ぼし、湿潤膨張を小さくする。
- 2) 収縮低減剤を添加すれば、養生中の吸水が少なくなり、水和率が劣って、硬化後の組織を多少粗くする。そのため、強度に若干の悪影響を及ぼす。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会 クリープ・乾燥収縮小委員会：コンクリートのクリープおよび乾燥収縮Ⅱ，土木学会，pp. 14-16，2000.10
- 2) シーエムシー編集部：コンクリート混和剤の開発技術，シーエムシー，pp.146-163，1998