

論文 収縮低減剤による若材齢線膨張係数の抑制効果

石関 浩輔*1・丸山 一平*2・寺本 篤史*1

要旨: 高炉セメントを用いたコンクリートは、水和熱にともなう体積変化が大きくひび割れが生じやすいとされている。本研究では、高炉セメントコンクリートの体積変化のうち線膨張係数の経時変化に着目し、収縮低減剤による抑制効果について検討を行った。その結果、高炉セメントを用いたセメントペーストに収縮低減剤を用いることで、セメント硬化体の線膨張係数を抑制できること、セメント硬化体に生じる水和熱にともなう温度履歴後の自己収縮ひずみを低減すること、これらの効果は収縮低減剤の種類により異なることを実験的に示した。

キーワード: 高炉セメント, 温度ひずみ, 収縮低減剤, 線膨張係数

1. はじめに

鉄筋コンクリート部材において、ひび割れは美観低下、鉄筋腐食、漏水、コンクリート耐久性低下など様々な問題を引き起こす要因であり、コンクリートのひび割れを予測・制御することは大きな課題となっている。

高炉セメントコンクリートは、かつては初期発熱が少ないとされ、大断面部材に多く使用されてきた。現在でも、グリーン調達にともない利用が進み、セメント全使用量の約 25% を占めている。しかし近年、工期短縮などの要求からセメントの品質を変化させた結果、従来よりも自己収縮量が大きくなることや、また早期に乾燥収縮ひび割れが発生する危険性が指摘されている^{1),2)}。

一方、近年の報告で、若材齢において水和熱による温度履歴後の自己収縮増大をもたらす原因の 1 つとして、セメント硬化体の線膨張係数の経時変化が報告された。水和熱による温度履歴下では、温度上昇時には線膨張係数が小さく、温度降下時には線膨張係数が大きくなることにより、温度履歴後に収縮ひずみが生じることが指摘されている³⁾。

本研究では高炉セメントを用いたセメント硬化体の水和熱による温度履歴下での体積変化を抑制する目的で、収縮低減剤を用いて線膨張係数を制御する検討を行うこととした。

2. 収縮低減剤の作用に関する理論的背景

丸山らによれば、セメント硬化体の含水率による体積変化は、セメント硬化体の体積弾性率、比表面積、表面の親水性、統計的吸着厚さによって評価できる。表面の親水性と統計的吸着厚さにより、表面間に生じる分離圧 (=水和圧) を評価することで、セメント硬化体の体積変化を評価できることを実験的に示した⁴⁾。異なる鉱物

組成、水セメント比のセメント硬化体を対象とした場合でも、ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体での吸着水の統計的吸着厚さ (吸着水量を比表面積で除したものと水和圧 (セメントの空隙間にある水がもたらす体積変化の駆動力) は、ほぼ同一曲線上にあることを実験的に示した⁴⁾。今、この分離圧説の下で温度変化が生じた場合を想定する。温度上昇にともなう、セメント硬化体の表面に吸着した水分子の熱エネルギーが大きくなり、体積重心が表層から離れると、その結果、セメント硬化体表面から受ける作用力が減少し、水和圧が変化する。この水和圧の変化量は、セメント硬化体に生じる温度ひずみの駆動力の一部になると考えられる。その概念図を図-1 に示す。

丸山らはまた、図-2 に示すように、セメント硬化体に高炉スラグを用いることで、普通ポルトランドセメントと比較して、一般的な環境下で取りうる統計的吸着厚さの範囲では水和圧曲線の勾配が大きく、同一量の平均吸着厚さの変化に対する水和圧の変化が大きくなることを報告した⁵⁾。一方、収縮低減剤を用いた場合には、一般的な温度範囲に対応する統計的吸着厚さの下では水和圧曲線の勾配が緩やかとなり、統計的吸着厚さの変化に対する水和圧の変化が小さくなることも指摘した⁶⁾。これは、疎水基を持つ収縮低減剤がセメント硬化体の表面に沈殿あるいは吸着することで、見かけ上、一部の表面が疎水化するため、平均的な水和圧が疎水的に振る舞うためだと考えられる。

以上の議論に基づくと、高炉スラグを使用したセメント硬化体に対し、収縮低減剤を用いることで、線膨張係数の経時変化に由来するセメント硬化体の温度ひずみを小さくできる可能性がある。

本研究では、この仮説を実証する目的で、収縮低減剤

*1 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 (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 准教授 博士 (工学) (正会員)

を混和したセメントペーストに温度履歴を与え、体積変化と線膨張係数を測定した。

3. 実験概要

3.1 使用材料および調合

本実験には市販の高炉セメント B 種を使用した。セメントの性質を表-1 に示す。調合は水セメント比 0.40 のセメントペーストとし、収縮低減剤無混和のもの（記号 BB），および 2 種類の収縮低減剤を混和したもの（それぞれ記号 SR1, SR2）の 3 種類を用いた。収縮低減剤は、セメント重量の 3% を水に置換して使用した。使用した収縮低減剤の概要を表-2 に示す。

練混ぜはモルタルミキサを用いて、注水後 3 分、掻き落としを行った後にさらに 3 分練り混ぜた。練混ぜ後、ブリーディングの影響が見られなくなる材齢 3 時間までの間、30 分毎に練返しを行った。本実験において、全てのデータは注水時を原点として取り扱った。また、初期の膨潤が落ち着いた材齢 6.3 時間に計測を開始した。

3.2 線膨張係数測定手法

(1) 測定装置

本実験で使用した長さ変化測定装置の概要を図-3 に示す。試験体は、試験体内部で温度分布が生じないように寸法を 10×60×370mm（評点間距離約 300mm）の薄肉試験体とし、試験体の長手方向の変形をレーザ変位計（精度 1/2000mm）によって測定を行うとともに、試験体中央部と端部に熱電対を設置して温度履歴の測定を行った。試験中、この 2 点の温度差は±0.2°C の範囲内であり、試験体内の温度分布はほとんどないものと考えられる。試験体温度には 2 点の平均値を用いた。

型枠には熱伝導性に優れた銅板を用い、銅板と試験体の摩擦の低減および試験体内の水分の逸散を防ぐことを目的として、試験体は厚さ 0.05mm のポリエステルフ

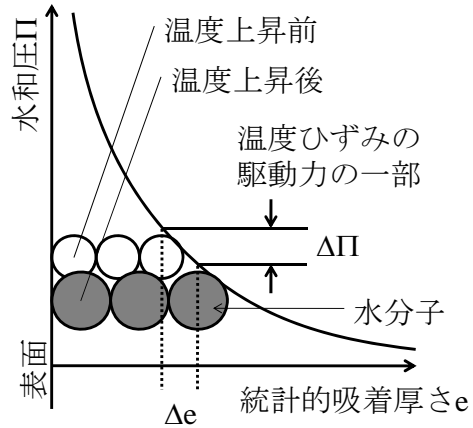


図-1 水和厚曲線(統計的吸着厚さ-水和厚関係)と温度ひずみの駆動力

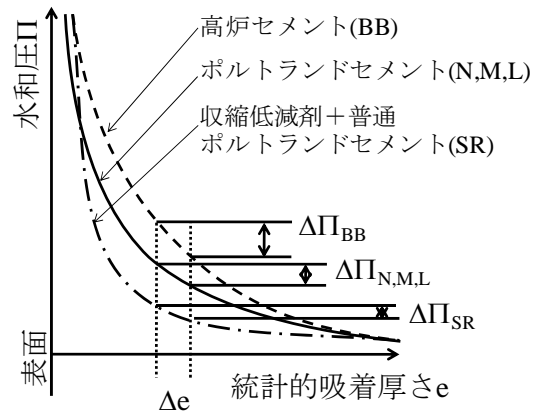


図-2 セメント種類、混和材の有無による水和厚曲線の変化と温度ひずみの駆動力の関係

イルムで作製した内型枠へ打設した。試験体端部は図-3 に示すように厚さ 5mm のスチレンボードによって試験体と外気との熱移動を防いでいる。銅板型枠内は空洞であり、ここに温度制御を行った水を流し、銅板型枠の

表-1 セメントの物理的性質

化学組成(%)														
Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
2.27	0.09	24.74	9.27	2.03	0.12	55.44	2.83	1.90	0.33	0.38	0.08	0.23	0.38	0.019

ベースセメントの鉱物組成(%)							BFS 混合率	粉末度	密度
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gyp	Hemi	Calcite	(%)	(cm ² /g)	(g/cm ³)
60.4	11.3	9.0	8.2	2.2	4.3	3.3	41.5	3630	3.05

※C₃S : 3CaO·SO₂, C₂S : 2CaO·SO₂, C₃A : 3CaO·Al₂O₃, C₄AF : 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃

Gyp : CaSO₄·2H₂O, Hemi : CaSO₄·1/2H₂O, Calcite : CaCO₃

表-2 使用した収縮低減剤

SR1	ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールと ポリオキシプロピレンモノアルキルエーテルの混合物
SR2	低級アルコールのアルキレンオキシド付加物

間に試験体を設置することで、試験体の温度制御を行った。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。

(2) 高温履歴条件

試験体に与えた温度履歴を図-4 に示す。温度履歴は、20°C 一定のもの（記号 20-20）と、最高温度 60°C（記号 20-60）の 2 種類である。試験体数は、各温度履歴に対して 1 体ずつである。最高温度 60°C のものは水和熱によるコンクリート部材内部の温度履歴を模擬したもので、材齢 10 時間まで 20°C 一定を継続し、その後 12 時間かけて最高温度に到達する。この際、温度上昇速度は 3.33°C/hour である。その後、最高温度を 10 時間保持し、材齢 32 時間から温度降下を開始し、材齢 144 時間において 20°C になるようにした。この際、温度降下速度は 0.357°C/hour である。

このベースとなる温度履歴に対して、線膨張係数を測定する目的で、±5°C の温度パルスで温度変化 0.2°C/min で所定の材齢で与えた。20°C 一定条件の場合は、340 分おきに、また、最高温度 60°C のものについては、材齢 7, 13, 18, 23, 28, 33, 52, 77, 102, 127, 152, 159, 166 時間において、温度パルスを与えた。

この温度パルス区間では図-5 に示すように Step1)+5°C の温度上昇、Step2)-5°C の温度降下、Step3)-5°C の温度降下、Step4)+5°C の温度上昇の 4 ステップに分けて考え、各ステップにおける温度変化量と温度ひずみから線形回帰し、4 ステップの平均を算出して線膨張係数を求めた。

3.3 温度ひずみの算定

3.2 節で求めた線膨張係数と温度変化量から得られる温度ひずみを、式(1)、(2)に示す増分による手法を用いて算定した。

$$\varepsilon_{T,i} = \Sigma(\Delta\varepsilon_{T,i}) \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon_{T,i} = \frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{2} \cdot (T_i - T_{i-1}) \quad (2)$$

ここで、 $\varepsilon_{T,i}$: i ステップにおける温度ひずみ ($\times 10^{-6}$)、 $\Delta\varepsilon_{T,i}$: i ステップにおける増分温度ひずみ ($\times 10^{-6}$)、 α_i : i ステップにおける線膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、 T_i : i ステップにおける試験体温度 ($^\circ\text{C}$) である。さらに、各ステップにおいて全ひずみから温度ひずみを差し引くことで自己収縮ひずみを算定した。

4. 実験結果および考察

図-6 に試験体温度、試験体の全ひずみおよび線膨張係数の経時変化を、図-7 に同一の温度履歴を与えた試

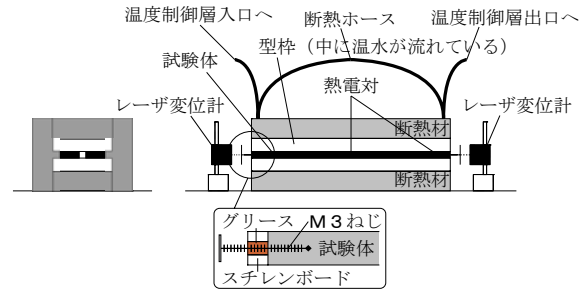


図-3 長さ変化測定装置

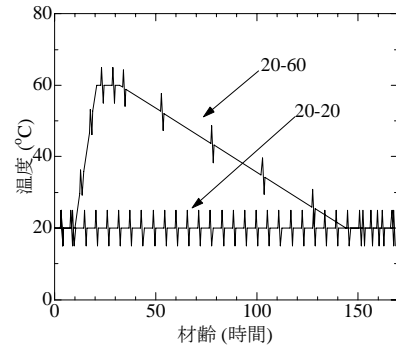


図-4 試験体に与えた温度履歴

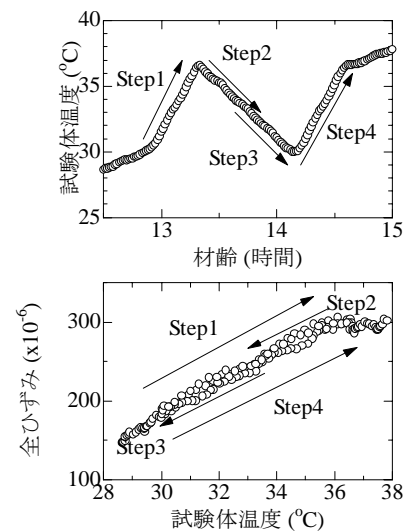


図-5 試験体の長さ変化と時間、温度の関係

験体の全ひずみの経時変化をそれぞれ示す。試験体の全ひずみを見ると、20-20 では BB と比較して SR1, SR2 のいずれも収縮側のひずみが小さいことがわかる。これは収縮低減剤の自己収縮への影響を示している。また 20-60 では、膨張側の最大ひずみは BB, SR1 および SR2 がほぼ等しいものの、材齢 168 時間での収縮側の最大ひずみは BB よりも SR1 および SR2 が小さい値を示しており、収縮低減剤の効果が発揮されていると言える。この傾向は、20-20 と 20-60 において一貫しており、SR1 の方が SR2 よりも収縮低減効果があることを示している。

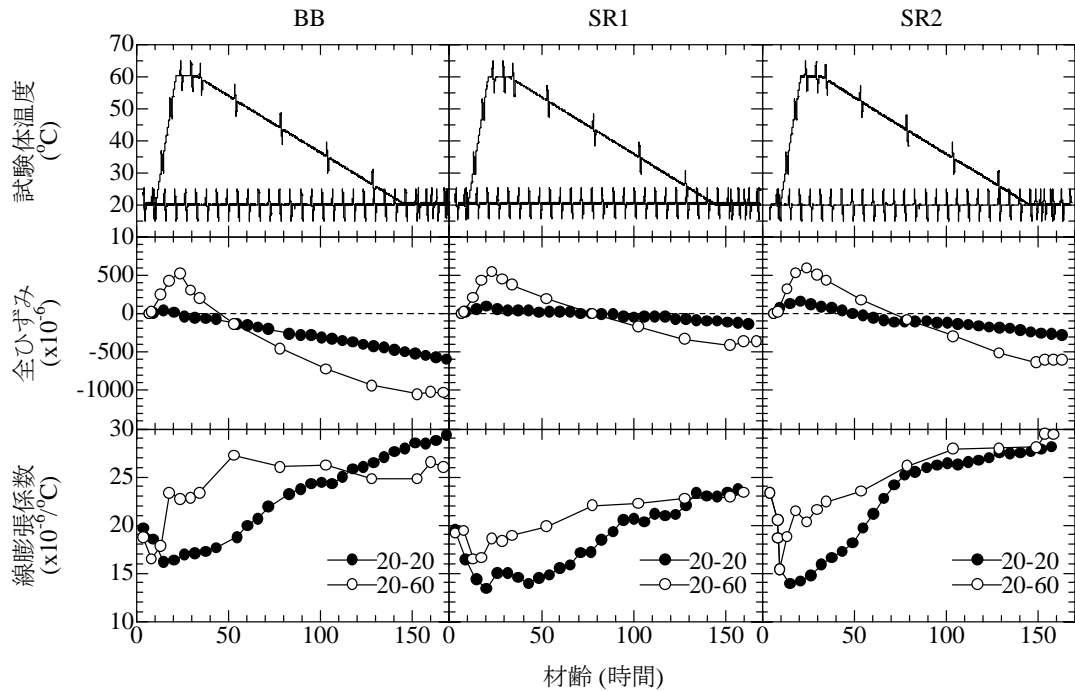


図-6 試験体温度，全ひずみ，線膨張係数の経時変化

20-60 の全ひずみを，膨張側最大ひずみから縮小側最大ひずみへの変化量で考えると，マスコンクリート条件下ではSR1 のピークからの収縮量が，SR2 やBB のそれよりも小さいことがわかる。これは，硬化後の体積収縮が小さいことを示し，温度応力低減に対して有利と考えられる。

図-8 に，同一の温度履歴を与えた試験体の線膨張係数の経時変化の比較を示す。図から，SR1 では20-20，20-60 のいずれの条件下でも線膨張係数が抑制されている。一方，SR2 は20-20，20-60 のいずれの条件下でも，BB に対して線膨張係数がある材齢から大きくなる現象が確認された。20-20 条件では，材齢50時間付近，20-60 では，材齢80時間付近から，そのSR2 の線膨張係数はBB のそれを上回っている。

また，20-60 の材齢10~20時間付近でBB，SR2 は線膨張係数の急激な増大が見られるが，SR1 ではそのような増大は見られず，線膨張係数を低く抑える点においても，SR1 は効果的であることがわかる。

図-9 に，20-60 の温度ひずみ，および全ひずみから温度ひずみを差し引いた自己収縮ひずみの経時変化を示す。

温度ひずみに着目すると，SR1 は膨張側の最大ひずみ，および収縮側の最大ひずみはともにBB より小さい。これは，マスコンクリートで考えた場合に，特に温度ピーク時からの温度変化による体積変化が小さく，外部拘束・内部拘束，両者にとって有益な効果をもたらすものと考えられる。

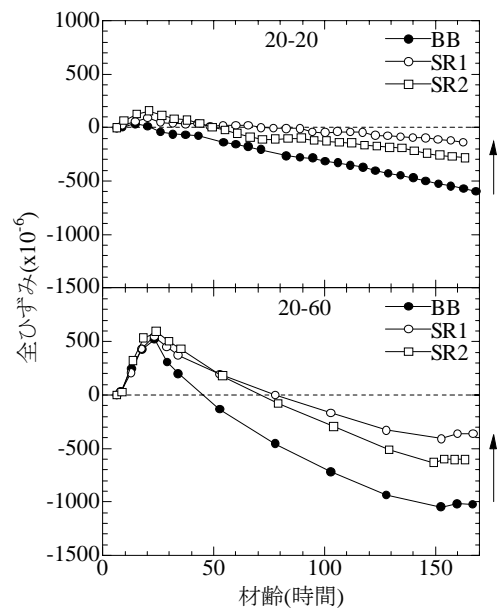


図-7 全ひずみの経時変化の比較

一方，SR2 は，膨張側の最大ひずみはBB とほぼ同等であり，収縮側の最大ひずみがわずかにBB を上回っている。つまり，膨張側ピークからの収縮量では，SR2 がBB を上回っており，これは，マスコンクリート環境下では，上述のSR1 とは逆に，温度変化による内外拘束に対して問題を生じさせる可能性がある。

これらは，収縮低減剤の含有物の差異がもたらす収縮低減剤とセメントとの相性が原因であると考えられる。本研究の範囲では，自己収縮をより低減するSR1 は，線膨張係数も抑制する結果となった。このことから，水和

圧理論から予見されていた、疎水基によってセメントペースト表面を飾し、収縮を小さくする作用を持つ場合は、表面-吸着水間の相互作用が小さいために線膨張係数が小さくなる現象が実証されたといえよう。

本研究のコンクリート構造物の施工への展開について、以下コメントを付記する。石灰石骨材の利用は、乾燥収縮を小さくしたり、あるいは、線膨張係数が小さいために、巨視的にマスコンクリートの温度応力を低減したりすると認識されている^{たとえ7)}。しかし、そのような材料を用いることは、母材のペーストマトリクスと骨材間に体積変化の差異に起因する応力を生じさせ、内部に損傷を蓄積させる可能性がある。

石灰石骨材を用いて、初期高温履歴を与えたコンクリートは、封緘養生の 20°C 一定条件下強度よりも小さくなる^{8), 9), 10)}。マクロなひび割れにとらわれ、内部に損傷を抱えてしまったのでは、耐久性確保に懸念が残る。

図-10 は、本研究と同じ温度履歴を与え、石灰石骨材を用いた水結合材比 0.55 の高炉セメントコンクリートと普通コンクリートの骨材周囲の損傷を可視化させる目的で、材齢 28 日において蛍光塗料を含む低粘性エポキシ剤を高真空状態で含浸させた結果である。含水手法については文献 11)を参考にした。ここに示されるように、高炉セメントコンクリートは、線膨張係数が大きく、石灰石骨材では線膨張係数が小さいことに起因して、骨材周囲に剥離されたような空間が生じてしまっていることが実験的に確認された。一方で、普通コンクリートでは、その影響は小さく、剥離はほとんど見られていない。普通セメントを用いたペーストマトリクスの線膨張係数は、高炉セメントのペーストの線膨張係数よりも小さいことによって、その損傷が緩和されたこと、また、石灰石骨材表層においては、カルシウム濃度が高くなることにより水和物が析出されやすい環境が造られたことから、それによる遷移帯を低減する効果が現れた結果

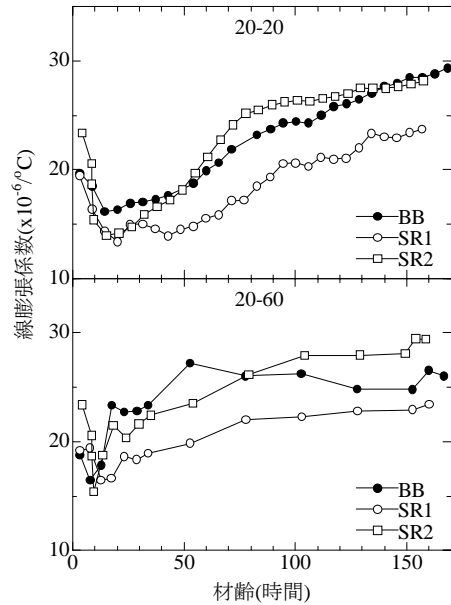


図-8 線膨張係数の経時変化の比較

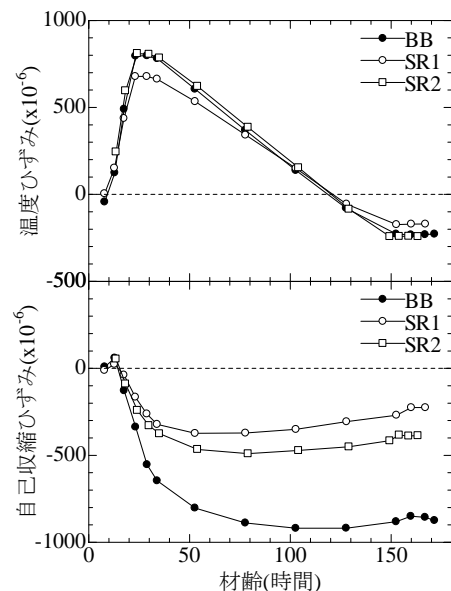
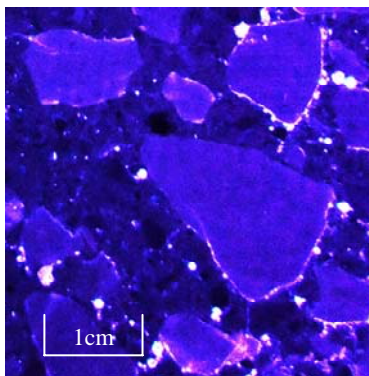
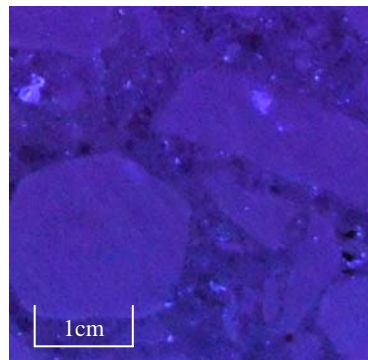


図-9 最高温度 60°C の初期温度履歴下での温度ひずみ、自己収縮ひずみの経時変化



高炉セメントコンクリート



普通コンクリート

図-10 初期高温履歴条件下で生じる石灰石骨材周囲の損傷可視化検討の結果

ではないかと推察される。

骨材と母材ペーストマトリクスの線膨張係数の差異を縮めることはこのような損傷を避けられる可能性があり、それと同時に、骨材によるコンクリートの収縮低減と混和材・剤による収縮低減は、ミクロな視点では異なる意義を持つと考えられる。

このことは、高耐久なコンクリートを造る上で、マクロなひび割れ幅低減にも、ミクロな微細損傷の低減にも重要な観点ではないかと考えられる。

今後、様々な収縮低減剤を用い、セメントと収縮低減剤の組合せから、収縮低減メカニズムと線膨張係数の影響を評価し、高品質なコンクリート部材の施工を材料面から検討していきたいと考えている。

5. 結論

高炉セメントを用いたセメント硬化体の線膨張係数について、2種類の収縮低減剤を混和した場合の差異を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 高炉セメント B 種を用いたセメント硬化体に収縮低減剤を用いることで、線膨張係数の変化量、および線膨張係数の最大値を抑制できることが示された。
- 2) 本研究の範囲では、自己収縮を低減する効果の大きい収縮低減剤は、線膨張係数を小さくするものがあることが確認された。しかし、線膨張係数の経時的な増大を抑制できないものもあった。前者の傾向は、著者らの提案している水和厚理論と整合するものであった。
- 3) 収縮低減剤の利用による線膨張係数の低減は、微視的な損傷を避けることを通じて、高耐久コンクリートの施工に貢献する可能性があることが示唆された。

謝辞：本実験で使用した高炉セメント、および収縮低減剤は電気化学工業株式会社に提供をいただいた。また、盛岡実博士、樋口隆行氏に材料に関するコメントをいただいた。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 田澤栄一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に

及ぼす結合材および配合の影響，土木学会論文集，No.502，Vol.205，pp43-52，1994

- 2) 日本コンクリート工学協会，混和材料から見た収縮ひび割れ低減と耐久性改善研究委員会報告書，2010.9
- 3) 丸山一平，寺本篤史：セメント硬化体の若材齢体積変化と線膨張係数の経時変化，セメント・コンクリート論文集，Vol.63，pp77-84，2010.2
- 4) 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
- 5) 丸山一平，岸直哉，五十嵐豪：高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の分離圧曲線，混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会（333委員会）No.2：シンポジウム講演概要集，pp.385-392，2010.5.24
- 6) 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
- 7) 日本コンクリート工学協会，マスコンクリートのひび割れ制御指針2008，2008.11
- 8) 三井健郎，小島正朗，米澤敏男：初期材齢での高温養生条件における超高強度コンクリートの初期強度発現に及ぼす骨材品質の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.17，No.1，pp.1025-1030，1995
- 9) 閑田徹志，桜本文敏，鈴木清孝：水和熱に起因する高温履歴を受ける超高強度コンクリートの強度性状，日本建築学会大会学術講演梗概集（東北），pp.721-724，1991.9
- 10) 細田 暁，藤原浩一，青木千里：高炉スラグ微粉末含有コンクリートの力学的特性に対する微視的溫度応力の影響，土木学会論文集 E，Vol.63，No.4，pp.549-561，2007.10
- 11) 岩城圭介，加藤淳司，平間昭信，塩谷智基：微視的断面観察による酸劣化したコンクリートの微細構造の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.999-1004，2004