

論文 膨張材種類が低水結合材比シリカフェームセメントペーストの若材齢体積変化に及ぼす影響

寺本 篤史*1・張 玉露*2・大久保 孝昭*3・丸山 一平*4

要旨: エトリンガイト石灰複合型 (EX1), 石灰系早強性 (EX2) の二種類の膨張材を用いて, 水結合材比 16.5% のシリカフェームセメントペーストの自己収縮ひずみの低減機構に関して実験的検討を実施した。その結果, 材齢 1 日以前の急激に自己収縮が進行する期間では, EX1 は EX2 と比較して水分消費量が大きいこと, その分剛性発現が大きいこと, EX2 の混和により水酸化カルシウム (CH) 生成量がより大きくなることが示された。一方材齢 1 日以降, EX1 は EX2 より膨張効果が大きくその要因の一つに CH の生成が考えられた。また EX1 と EX2 で生成される CH は, この期間において同程度の膨張効果を有すると推察された。

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

超高強度コンクリートで材齢初期に生じる自己収縮ひずみは, ひび割れの主要因となりえるため, ひび割れ抑制対策として, 膨張材や収縮低減剤の混和によって自己収縮ひずみを低減する手法が採られている。

従来, 多くの文献^{例え(ば)1)}では, 膨張材は, 膨張性を有するとされる水和生成物 (水酸化カルシウム, エトリンガイト) が空隙を作りながら生成することでコンクリートに膨張性を付与するとされており, 収縮低減剤は, 毛細管張力説で説明される乾燥収縮機構を根拠に, 水の表面張力を低減しメニスカス半径を大きくすることで毛細管水に働く負圧を低減し, 結果として乾燥による収縮駆動力の増大を抑制する, と説明されてきた。

しかしながら, 「膨張材」あるいは「収縮低減剤」と呼ばれる商品は世の中に複数種類存在し, それぞれの収縮低減機構が異なる可能性は否定できない。

例えば, 膨張材は主としてカルシウムサルフォアルミニネート系 (CSA 系) と石灰系とに大別されるが, 両者の膨張機構に関して統一的に説明を試みた研究事例は数が少なく²⁾, 収縮低減剤についても, 文献 1) でも触れられているように, 上述の毛細管張力説を根拠とした収縮低減機構において, 表面張力の低減量と収縮低減効果が必ずしも比例しない実験結果が報告³⁾されている。また, 収縮低減剤の自己収縮ひずみに対する収縮低減効果についても, 複数種類の収縮低減剤で効果の大小が異なるもの, あるいは逆に自己収縮を増大させる可能性があるものが存在することが明らかにされつつある。以上のように, 収縮低減効果を目的として使用される膨張材, 収縮低減剤には, メカニズムの観点から不明な点が多いの

が現状である。

そのような背景のなか, 著者らは既報⁴⁾において, 低添加型エトリンガイト石灰複合型膨張材を用いて, 水結合材比 16.5% の超高強度セメントペーストの自己収縮低減機構に関して実験的検討を実施し, 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ること, 材齢 24 時間以降のエトリンガイト量は収縮低減量と相関が小さいこと, 膨張材と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とセメントの水和反応時期が相対的に変化し, 結果としてより効果的な自己収縮低減効果を有する可能性があることを報告した。

本研究では, 既報と同様の検討を, 石灰系膨張材を使用した系で実施し, エトリンガイト石灰複合型膨張材と石灰系膨張材の自己収縮低減機構の差異を考察することを目的とする。

2. 実験概要

本実験では, 膨張材 2 種類に対して, 収縮低減剤の有無, 養生温度条件 2 種類の 8 水準のセメントペースト試験体を用意し, 長さ変化試験及び水和反応分析に供した。

2.1 使用材料及び調合

本実験で使用した膨張材は, 低添加型エトリンガイト石灰複合型膨張材 (EX1, 密度: 3.05g/cm³) および石灰系早強性膨張材 (EX2, 密度: 3.19g/cm³) である。母材セメントペーストの結合材は市販のシリカフェームプレミックスセメントである。ただし, EX1 と EX2 の実験時期は異なり, シリカフェームプレミックスセメントの

*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)

ロットは異なる。なお、ロット差によってセメントの鉱物組成に大きな差異は見られないことを確認している。また、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% の超高強度セメントペーストとし、膨張材は結合材質量に対して内割で 3% 混和、収縮低減剤は結合材質量に対して 0.6% を水に内割置換した。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 3.1% 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。練混ぜ方法は既報⁵⁾と同様である。

2.2 長さ変化試験装置

本実験では、既報⁵⁾と同様に、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。本実験では、封緘状態の試験体 (試験体寸法 370mm, 評点間距離 290mm) を用い 20°C 一定及び 30°C 一定の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。線膨張係数は ±5°C の温度パルス中における試験体の、温度とひずみの変化から最小二乗法により求めた。この際、当該区間中の自己収縮ひずみは、当該区間中 (50 分間) は線形に進行すると仮定し自己収縮ひずみの影響を取り除いた。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とし、試験期間は概ね 165 時間程度である。

本論文では、20°C 条件、30°C 条件でそれぞれ試験体記号の末尾に “-20”, “-30” と表記する。

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°C 及び 30°C の恒温環境に静置し、以下の水和反応分析用試料とした。

(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°C 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°C 乾燥終了後の試験体を 1000°C で 3 時間加熱し、105°C 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 以下の小片に粉碎した後、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°C、11% RH に保たれたデシケータ中に保存した。

(3) 水酸化カルシウム量分析

水和停止試料を高速振動試料粉碎機を用いて微粉碎し、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。水酸化カルシウム量は、TG-DTA の 380-420°C 付近の減量分を水酸化カルシウム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。本論文では EX2 の 30°C 条件を除く 6 水準で実施した。

(4) エトリンサイト量

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

測定条件は、X 線源 Cu-Kα、管電圧 40kV、管電流 40mA、走査範囲 $2\theta = 5 \sim 65^\circ$ 、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。本論文では、EX1 の 4 水準で上記測定を実施した。

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、超音波伝播速度を得た。超音波伝播速度の測定には Pundit PL-200 を使用し、縦波及び横波を発するトランスデューサー (250kHz) を使用し、縦波伝播速度を得た。試験体寸法は 50×50×150mm の角柱とし、型枠は、セメントペーストと接触する部分をポリエステルフィルムで覆った断熱材、及びトランスデューサー設置部分は塩化ビニル板で作製した。

3. 測定結果及び考察

3.1 線膨張係数

各調合の若材齢における線膨張係数の経時変化を図-1、図-2 に示す。図-1 は 20°C 条件、図-2 は 30°C 条件の測定結果である。図より、いずれの試験体も既報⁵⁾と同様の傾向を示しており、膨張材種類によって線膨張係数の経時変化に大きな差異はみられなかった。

3.2 屈曲点以前の自己収縮ひずみ

次に、膨張材種類が自己収縮ひずみに及ぼす影響を確認するため、図-3 から図-6 に収縮低減剤の有無、養生温度別に整理した自己収縮ひずみの経時変化を示す。いずれの試験体についても材齢 18~28 時間程度まで、

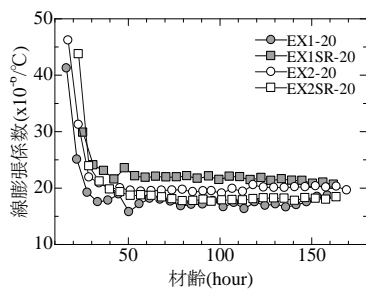


図-1 線膨張係数の経時変化 (20°C)

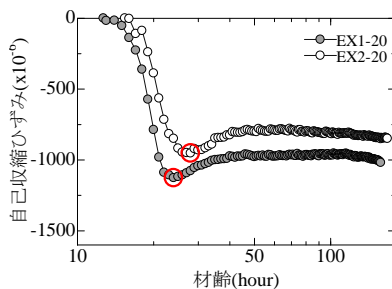


図-3 膨張材種類による自己収縮ひずみの比較 (膨張材単体, 20°C)

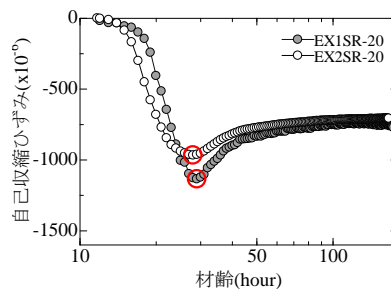


図-5 膨張材種類による自己収縮ひずみの比較 (SR併用, 20°C)

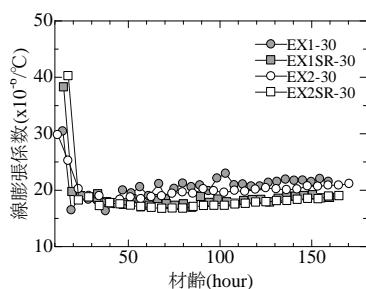


図-2 線膨張係数の経時変化 (30°C)

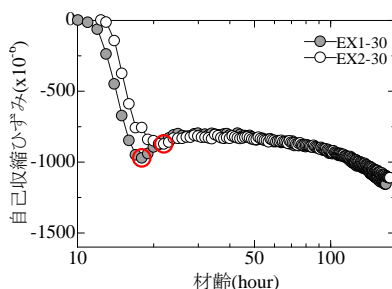


図-4 膨張材種類による自己収縮ひずみの比較 (膨張材単体, 30°C)

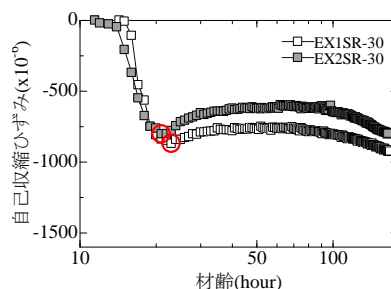


図-6 膨張材種類による自己収縮ひずみの比較 (SR併用, 30°C)

表-1 屈曲点時の自己収縮ひずみ

調合	EX1				EX2			
	20°C		30°C		20°C		30°C	
SRの併用	-	○	-	○	-	○	-	○
屈曲点材齢 (hour)	24	29	18	21	28	28	22	23
屈曲点時自己収縮ひずみ ($\times 10^{-6}$)	-1127	-1135	-973	-803	-953	-967	-874	-870
屈曲点時水酸化カルシウム量 (%)	2.29	1.71	3.98	3.43	3.67	3.00	未測定	未測定

急激な収縮の進行がみられ、極小値（以降、屈曲点と称する）を取ったあと膨張に転じている。このような自己収縮進行速度の急激な変化は、膨張材を混和していない超高強度セメントペーストでも確認されるものであるが、膨張材を混和することにより自己収縮進行速度の変化はより明確になる。

図中、赤丸で示した屈曲点の自己収縮ひずみ量を整理したものが表-1である。これまでの研究⁹⁾によって、屈曲点以前の自己収縮ひずみ量は、温度や水結合材比の影響を受け、有効材齢による自己収縮予測式では挙動を予測できないことが分かっているが、本実験の結果においても、20°C条件のほうが30°C条件より屈曲点以前の自己収縮ひずみは大きくなっており、既往の研究を再現するものであった。

また屈曲点以前の自己収縮ひずみ量に及ぼす膨張材種類の影響に関して、EX1の20°C条件とEX2の20°C条

件を比較すると、収縮低減剤の有無によらず石灰系膨張材のEX2を使用したほうが屈曲点時の自己収縮ひずみ量が小さいことが確認できる。この結果は屈曲点時の自己収縮ひずみ量は膨張材種類によっても影響を受ける可能性を示唆している。

一方で、30°C条件では20°C条件と異なり収縮低減剤の有無によって両者の大小関係が逆転している（SR無：EX1>EX2, SR有：EX1<EX2）。従来、膨張材は、反応する場の状況によって膨張効果が異なると言われていたが、屈曲点以前の膨張効果についても膨張材と母材セメントの温度依存性の相違、あるいは収縮低減剤の混和による水和遅延の影響の差異がこのような結果をもたらしたと推察される。

一般に、自己収縮ひずみの駆動力として水和による内部水分の消費が挙げられる。図-7、図-8は各養生温度における質量含水率の経時変化である。図-7の20°C

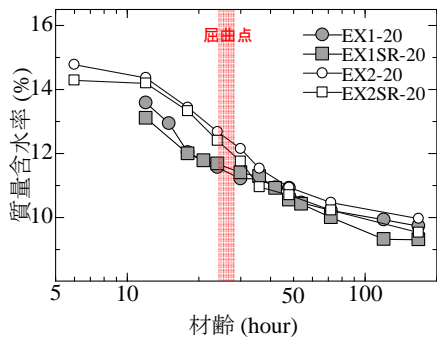


図-7 質量含水率の経時変化 (20°C)

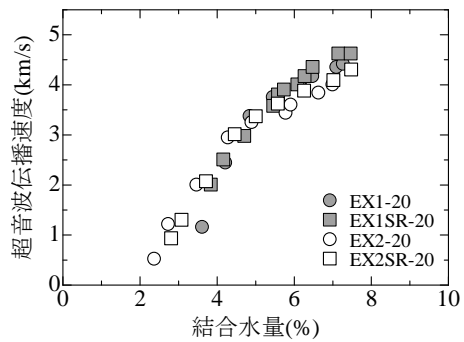


図-9 結合水量と超音波伝播速度の関係 (20°C)

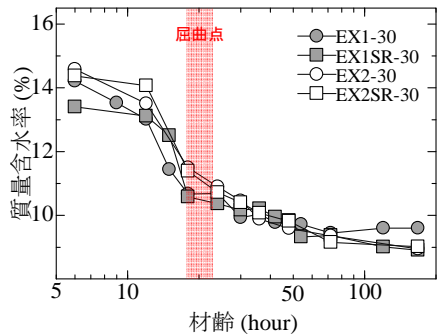


図-8 質量含水率の経時変化 (30°C)

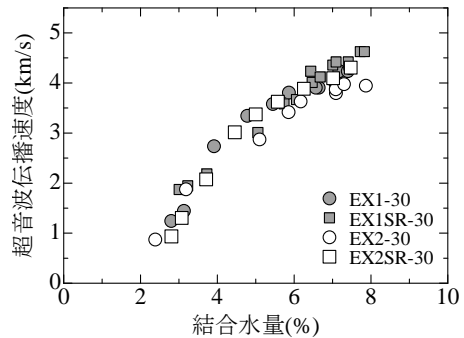


図-10 結合水量と超音波伝播速度の関係 (30°C)

条件をみると、材齢 36 時間までは、エトリンガイト石灰複合型膨張材の EX1 を混和した調合のほうが質量含水率が小さく、膨張材 EX1 の水和反応により多くの水が消費されていることがわかる。この結果は自己収縮ひずみを増大させる一つの要因となり得る。しかし、図-8 の 30°C 条件においては、若材齢における両者の質量含水率の差異は小さくなっており、図-4、図-6 の自己収縮ひずみの結果と符合している。

次に、自己収縮ひずみを抑制させる因子であるセメントペーストの剛性発現に関して、図-9 及び図-10 にそれぞれの測定材齢における結合水量と超音波伝播速度の関係を示す。図-9、図-10 によると、いずれの温度条件においても、膨張材種類によらず結合水量と超音波伝播速度は概ね一様な関係性を示しており、膨張材の水和に使用された水分は若材齢の剛性発現に寄与している可能性が高い。そのため、屈曲点以前の材齢において、水分消費を原因とする収縮の駆動力及び剛性発現による収縮抑止力はいずれも EX1 のほうが EX2 より大きくなっていると考えられる。

また、収縮を抑制させる因子の一つとして水酸化カルシウムの生成が挙げられる。図-11 は各調合における 20°C 条件の水酸化カルシウム量の経時変化である。図には参考として既報の膨張材を混和していない調合の結果についても併せて示した。加えて、表-1 下部には屈曲点時の水酸化カルシウム量を記載している。このとき EX1-20 以外は屈曲点の材齢と水酸化カルシウムの測定

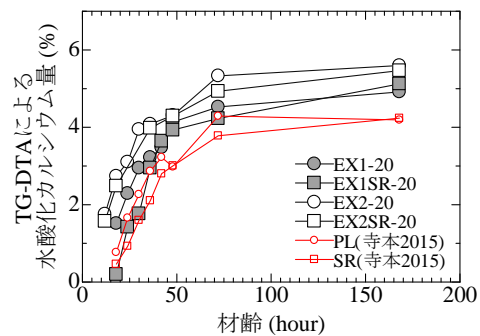


図-11 各調合の水酸化カルシウム量の経時変化 (20°C)

材齢が一致しないため、近接する測定材齢を線形補完することによって求めた推定値である。本論文では EX2 の 30°C 条件の測定は実施しておらず、今後実施する予定である。

図-11 より、膨張材の混和により水酸化カルシウムの生成量が大きくなっていることが分かるが、石灰系早強性膨張材の EX2 は、EX1 と比較して、材齢極初期からさらに水酸化カルシウムの生成量が大きくなっている。表-1 に示した屈曲点時の水酸化カルシウム量も 20°C 条件では EX2 > EX1 となっており、極若材齢時の水酸化カルシウムの生成も屈曲点以前の自己収縮ひずみの抑制に寄与している可能性が考えられる。しかしながら上記は推論の域を出ず、水酸化カルシウムが屈曲点以前の自己収縮挙動に及ぼす影響に関しては、結晶化圧説に基づいた過飽和度の実測など詳細な調査が必要である。

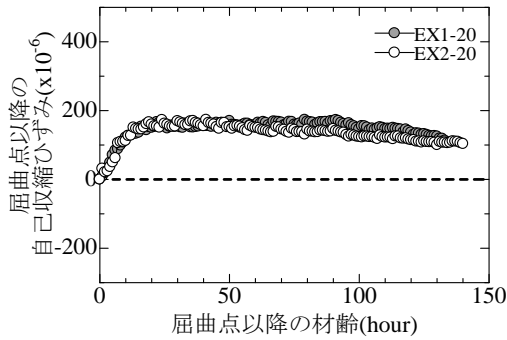


図-12 膨張材種類による自己収縮ひずみ差異
(膨張材単体, 20°C)

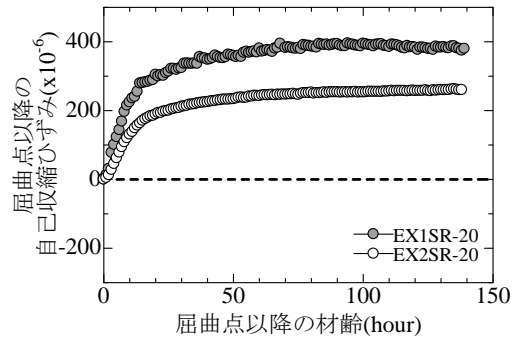


図-14 膨張材種類による自己収縮ひずみ差異
(収縮低減剤併用, 20°C)

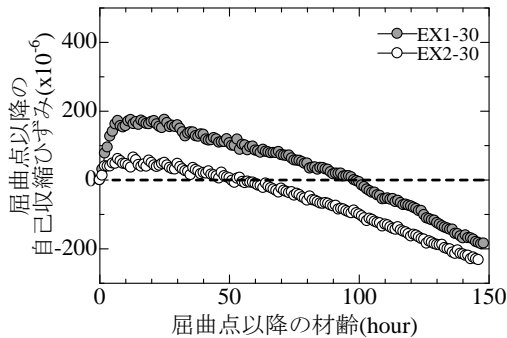


図-13 膨張材種類による自己収縮ひずみ差異
(膨張材単体, 30°C)

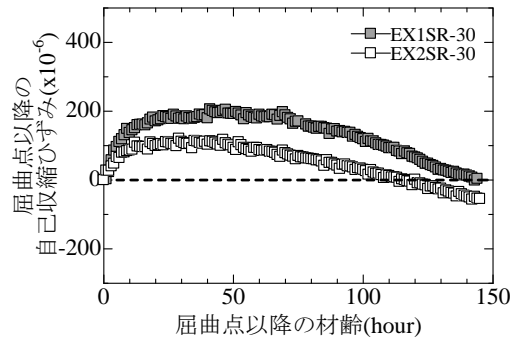


図-15 膨張材種類による自己収縮ひずみ差異
(収縮低減剤併用, 30°C)

3.3 屈曲点以降の自己収縮ひずみ

次に、表-1の値を基に、屈曲点以降の自己収縮挙動を整理しなおしたものが、図-12から図-15である。

これらのひずみ挙動は膨張材による膨張効果と、水分消費による自己収縮が同時に計測されているため、水和の進行が促進される30°C条件では、膨張傾向の後、収縮側へ推移している。

各種膨張材の膨張効果を厳密に議論する場合には、測定されるひずみの収縮成分と膨張成分を分離する必要がある。既報⁵⁾で著者らは、水和圧理論に則り、水和生成物に吸着する水分吸着厚さが同一、すなわち収縮成分が同一量と想定される状態において、各調合の膨張成分を抽出し、膨張効果を比較した検討を実施している。

本論文のように、異なる膨張材種類において、上記の検討を実施するためにはEX1及びEX2、或いは両者に収縮低減剤が含まれた条件での水蒸気吸着挙動の測定など詳細な検討が必要である。本論文では上記のような詳細な検討を行っていないことから、屈曲点以降の材齢において膨張材種類の相違による水分消費の影響は小さいと仮定して、以下では材齢を基準として議論を進める。

各水準の屈曲点以降の自己収縮挙動をみると、すべての水準で屈曲点直後から膨張挙動が確認できる。また、膨張材種類の影響に着目して、各水準の屈曲点以降の自己収縮挙動を比較すると、図-12の膨張材単体、20°C条

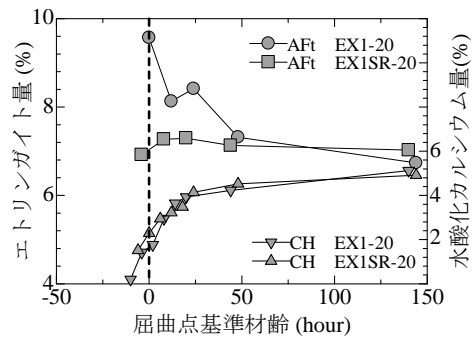


図-16 屈曲点材齢を基準としたエトリンガイト及び水酸化カルシウムの経時変化 (20°C)

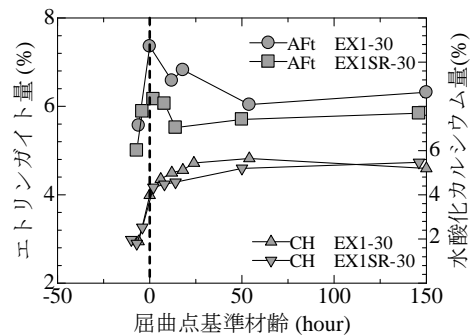


図-17 屈曲点材齢を基準としたエトリンガイト及び水酸化カルシウムの経時変化 (30°C)

件を除いて、屈曲点以降の膨張挙動はいずれもEX1>EX2となっている。

この区間の膨張効果に寄与する水和生成物の経時変化を確認するため、EX1の20℃条件、30℃条件の水酸化カルシウム量、エトリンガイト量（AFt）の経時変化を示したものが図-16、図-17である。横軸には材齢をとり、各水準の屈曲点材齢がゼロとなるよう整理した。

図-16に示す20℃条件及び図-17に示す30℃条件いずれについてもエトリンガイトの経時変化は、屈曲点をピークとして、それ以降の材齢では減少傾向を示している。EX1SR-20では、測定材齢の都合上、屈曲点直後までエトリンガイトが増大していた可能性は否定できないが、図-14に示す膨張傾向とエトリンガイト量の経時変化は一致していない。

一方、同図中の水酸化カルシウムの経時変化は、20℃条件では、屈曲点材齢以降も増加傾向を示しており、30℃条件でもポズラン反応の影響と見られる増加の停滞はあるものの、図-13、図-15の収縮挙動と類似している。以上のことから、本実験のような低水結合材比の条件において、屈曲点以降から材齢165時間の期間の自己収縮低減効果は、主にエトリンガイトではなく水酸化カルシウムによるものと考えられる。

EX1及びEX2で屈曲点以降の水酸化カルシウムによる膨張効果を確認するため、屈曲点以降の水酸化カルシウムの増分と自己収縮ひずみの関係をプロットしたものが図-18である。

図-18より、収縮低減剤を混和していない系では、水酸化カルシウムが増加しているにも関わらず、膨張効果は減少を示している材齢がみられる。先に述べたように、本論文の検討では、収縮要因と膨張要因を明確に分離できていないため、当該期間において、水和の進行に伴う自己収縮ひずみの増大が膨張効果を上回った結果、上述の傾向が見られたものと考えられる。一方、収縮低減剤を併用した系では、ベースとなるセメントペーストの自己収縮の進行が屈曲点以降緩やかであるため、水酸化カルシウムの生成とそれに伴う膨張傾向の相関を確認しやすくなっている。今後、膨張材を加えていない系でも同様の実験を実施し、図-18の縦軸の値から自己収縮成分を取り除くことで、より厳密な相関性が確認されることが期待される。

また、図-18の範囲でも、収縮低減剤の条件が同じ場合にEX1とEX2は似通った傾向を示しており、生成される水酸化カルシウムの膨張効果は、生成元の膨張材種類によらないと考えられる。

4. まとめ

水結合材比16.5%のシリカフェ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

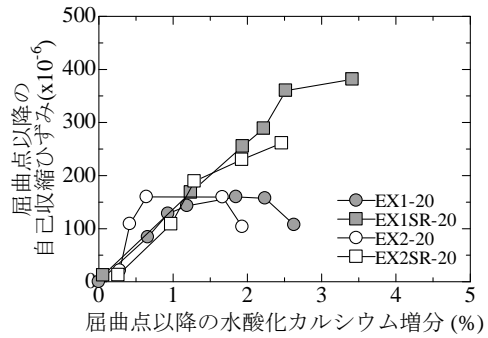


図-18 屈曲点以降の水酸化カルシウムの増分と自己収縮ひずみの関係

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%の場合、膨張材種類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（EX1）は石灰系早強性膨張材（EX2）と比較して、材齢初期により水分を消費するが、それに伴い剛性の発現に寄与する。
- (3) 本実験条件の場合、屈曲点以降の材齢における膨張材の収縮低減効果は、主として水酸化カルシウムの生成によると考えられる。
- (4) 水酸化カルシウムによる屈曲点以降の収縮低減効果は、生成元である膨張材の種類によらない。

謝辞：本研究は科学研究費補助金（15K18156、代表：寺本篤史）の助成を受け実施した。また実験には広島大学森元悠太氏の助力を得た。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 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
- 2) 戸川一夫，中本純次：膨張コンクリートの拘束膨張特性に及ぼす温度の影響，土木学会論文報告集，No.321，pp177-187，1982.5
- 3) 佐久田昌治，齊藤俊夫，大野定俊，嵩英雄：コンクリート乾燥収縮低減剤の実用化に関する研究（その2 収縮低減剤の作用機構に関する一考察），日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），pp.489-490，1984
- 4) 寺本篤史，堀田和宏，大久保孝昭，丸山一平：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ェームセメントペーストの若材齢体積変化に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.439-444，2015.7
- 5) 寺本篤史，丸山一平：超低水セメント比シリカフェ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