

収縮低減剤によるコンクリートの自己収縮低減機構に関する研究

Study on the mechanism of shrinkage reduce agent against autogenous shrinkage

広島大学工学研究科 助教 寺本 篤史

(研究計画ないし研究手法の概略)

コンクリート用の収縮低減剤はひび割れ発生の主要因であるコンクリートの体積変化（温度ひずみ，乾燥収縮ひずみ，自己収縮ひずみ）を抑制するとされており，乾燥収縮ひずみを対象とした研究は多数実施されているものの，コンクリートの硬化過程である若材齢時における効果に関しては知見が少ない。そこで本研究は，収縮低減剤がセメントの水和（水和生成物及び内部水分量の経時変化）に及ぼす影響を含めた若材齢時の体積変化抑制機構に関して，以下に示す二つのテーマに関して検討を行った。

① 自己収縮低減に効果があるとされる膨張性水和物（エトリンガイト及び水酸化カルシウム）に及ぼす収縮低減剤の影響

② 収縮低減剤が温度変動に起因するコンクリートの体積変化に及ぼす影響

①に関しては，膨張性水和物の生成を促進するためコンクリート用膨張材を使用した調合において，収縮低減剤の混和の有無が膨張性水和物の生成および膨張圧に及ぼす影響を明らかにするため，膨張材単体を使用した調合および膨張材と収縮低減剤を併用した調合に関して，材齢7日以前の若材齢における水和反応解析，自己収縮ひずみ・超音波伝播速度の経時変化の測定を実施した。

得られた結果より，水酸化カルシウム，エトリンガイトといった膨張性水和物の生成速度に及ぼす収縮低減剤混和の影響を明らかにし，加えて，収縮ひずみ成分と膨張ひずみ成分が混在する自己収縮ひずみの経時変化から，水和による自己乾燥によって生じる収縮駆動力の影響を取り除くことで，膨張ひずみ成分のみを抽出し，膨張性水和物が膨張ひずみ成分に及ぼす影響を示した。

また，収縮低減剤混和環境で生成された膨張性水和物と，そうでない膨張性水和物が有する膨張駆動力の比較を実施した。研究の流れを図1に示す。

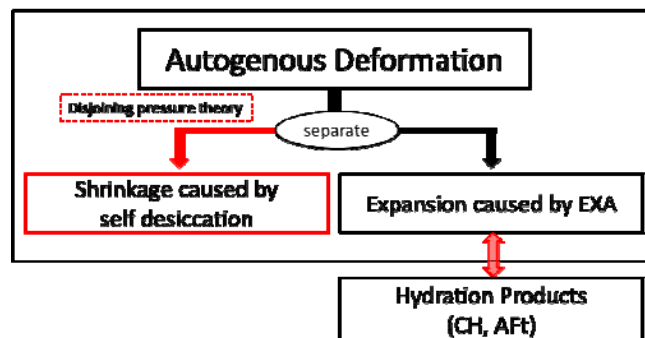


図1 膨張水和物に起因する膨張ひずみ成分に及ぼす収縮低減剤の影響に関する研究手法概要

②に関しては、セメント硬化体の温度変動に対する体積変化の度合いを表す物性値-線膨張係数に着目し、収縮低減剤の線膨張係数抑制効果の検証を実施した。

そもそも、若材齢時に生じる線膨張係数の経時変化は材齢によって大きく2つに段階に分けられる。一つ目の段階は、セメントと比べて大きな線膨張係数を持つ調合水が熱膨張に対して支配的である注水直後から、セメントペーストマトリクス形成に伴って急激に減少する段階であり、もう一つは線膨張係数が極小値を示したあとに訪れる自己乾燥によって増大傾向を示す段階である。(図2)

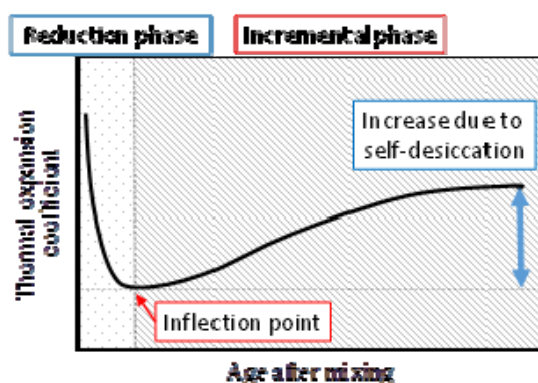


図2 若材齢におけるセメントペーストの線膨張係数の経時変化の模式図

セメントペーストの線膨張係数の経時変化は、相対湿度依存性を有するために生じる現象であるとされている。そのため、自己乾燥による増大傾向は必ずしもすべての調合でみられるわけではなく、水セメント比が比較的大きい調合では若材齢で線膨張係数の増大は生じない。

線膨張係数が相対湿度依存性を持つメカニズムに関して、既往の研究では、毛細管張力理論に基づいて水が熱膨張することによってメニスカス曲率が減少し収縮駆動力が減少することでみかけ上線膨張係数が大きくしているといわれている。しかしながら、収縮低減剤の作用機構は、毛細管張力説で重要な因子となる「細孔溶液の表面張力」の影響を受けないという実験結果も存在しており、機構の解明には至っていない。本研究では、自己乾燥の進展によって生じる線膨張係数の経時変化の発生機構を水和圧理論に基づき現象の再現を行ったうえで、収縮低減剤が線膨張係数の経時変化に及ぼす影響を再現することを試みた。

水和圧理論において、自己乾燥による線膨張係数の増大機構および収縮低減剤による線膨張係数の増大抑制機構は図3を使用して以下のように説明される。すなわち、セメントペーストの温度変化が統計的吸着厚さの変化をもたらし、それに伴って収縮駆動力に変化が生じる。温度上昇の場合は負の値を取り、温度下降時は正の値を取る。収縮駆動力の変化はセメントペーストに体積変化を生じさせるが、このような水の影響による体積変化がセメントペースト固相本来の熱膨張と合算されることにより、セメントペーストの見かけの線膨張係数が決定される。

また、収縮低減剤が混和されたセメントペーストでは、水和圧曲線における特性減衰長が小さくなることから、温度変化によって同じ量の統計的吸着厚さの変化が生じた場合、収縮駆動力に変化が小さくなるため、線膨張係数の増大が抑制される。あるいは収縮低減剤混和の系では同じ温度変化が生じた場合に、統計的吸着厚さの変化量そのものが小さくなる可能性も考えられる。

本研究では自己乾燥による線膨張係数の増大を水和圧理論によって検証することを目的に、線膨張係数の経時変化のほか、質量含水率、体積含水率、超音波伝播速度による動弾性係数、ポアソン比、水蒸気吸着によるBET比表面積の実験値を使用してモデル計算を実施し収縮低減剤の線膨張係

数抑制効果に関する検証を行った。

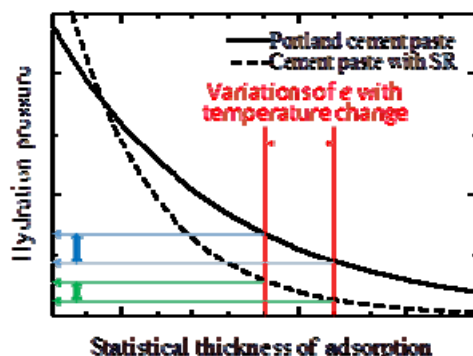


図3 水和圧理論による線膨張係数の経時変化機構に関する模式図

(実験調査によって得られた新しい知見)

図4, 図5はそれぞれ, 膨張材を混和した場合 (EX, EXSR) と, 混和していない場合 (PL, SR) における, 水結合材比16.5%のセメントペーストにおけるエトリンガイトおよび水酸化カルシウム含有量の経時変化である。

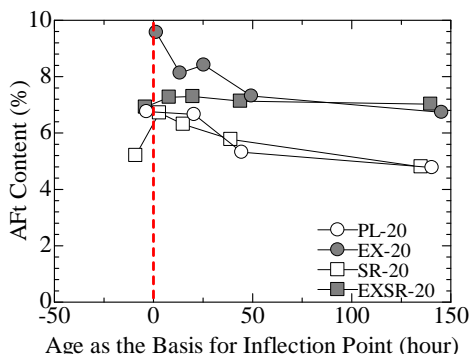


図4 エトリンガイトの生成に及ぼす収縮低減剤の影響

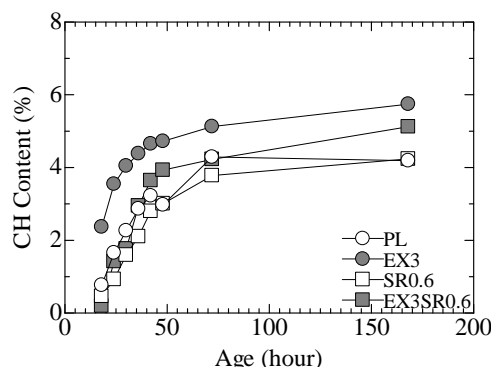


図5 水酸化カルシウムの生成に及ぼす収縮低減剤の影響

図より, 収縮低減剤が膨張性水和物の生成に及ぼす影響は, 膨張材が混和されていない調査ではほとんどみられないが, 膨張材混和の系においては, 材齢50時間以前において顕著な差異がみられる。一般に, 膨張材を混和することでエトリンガイト並びに水酸化カルシウムの生成量が增大するとされているが, 膨張材と収縮低減剤を併用することで, エトリンガイト並びに水酸化カルシウムが抑制されていることが確認できる。エトリンガイトに関しては, 収縮低減剤の混和によって硫酸塩の溶解速度が低下する可能性を指摘した既往の研究を支持する結果が得られている。また, TG-DTAから得られる水酸化カルシウム量が収縮低減剤の混和により低下する現象も既往の研究と同様である。このことより, 収縮低減剤が膨張性水和物の生成に影響を及ぼす調査が存在することが確認される。しかし, 膨張材を混和していない系では上記のような傾向は見られず, 本件に関しては, 今後の課題としたい。

次に, 膨張性水和物が実際に自己収縮の低減に寄与する割合を確認するため, 同一の含水率状態における自己収縮低減量と水酸化カルシウム量をプロットしたものが図6である。

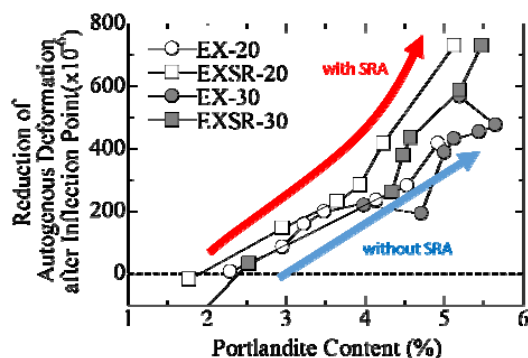


図6 自己収縮低減量と水酸化カルシウム量の関係

図に示される通り、水酸化カルシウム量の増大に従って、自己収縮低減量が増大していることから水酸化カルシウムが自己収縮の低減に寄与していることが確認される。そしてこの低減効果は、収縮低減剤を混和した系のほうが傾きが大きくなっており、収縮低減剤混和の系では、水酸化カルシウムがより膨張に寄与しやすいことが分かる。水酸化カルシウムの結晶化圧による膨張圧は、水酸化カルシウムの過飽和度や生成場所に左右されるとされていることから、収縮低減剤が両者に影響を与えた可能性が示唆される。

次に目的②に関して、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述べる。

図7に示されるとおり、水セメント比30%の油性セメントを使用した場合、自己乾燥による質量含水率の減少は、材齢7日時点において収縮低減剤を混和したもののほうが大きくなっていることが分かる。一方で自己収縮ひずみの進行や、線膨張係数の増大傾向は収縮低減剤の混和により抑制されていることが確認でき、このことから、自己収縮量や線膨張係数の増大量は水分の消費量のみでは決定されないことは明らかである。

ここで収縮低減剤の混和の影響について水和圧理論を用いて整理する。既往の研究によって収縮低減剤の混和が水和圧曲線の形状が変化することは明らかになっている。また、本実験で使用した収縮低減剤は材齢7日時点で比表面積を10%程度低下させることが分かっているため、すべての材齢において比表面積が10%低下すると仮定して各材齢において、温度変動に起因して変化する収縮駆動力を計算し得られた線膨張係数の計算値と、図7に示した線膨張係数の実験値について極小値を基準とした値を比較したもの

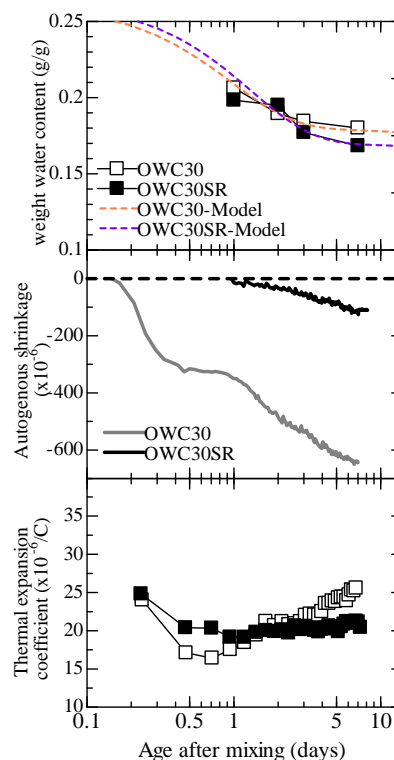


図7 含水率、自己収縮、線膨張係数の経時変化に及ぼす収縮低減剤の影響

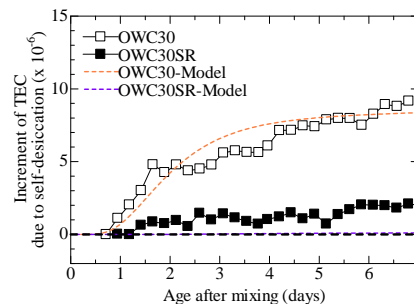


図8 線膨張係数の経時変化に及ぼす収縮低減剤の影響に関する実験値と推定値の比較

が図8である。

図より、収縮低減剤を混和していないものでは、普通ポルトランドセメントと同様に線膨張係数の増大傾向が見られるのに対し、収縮低減剤を混和した系では線膨張係数の増大がほとんど見られないことがわかる。また、計算結果はこの傾向を再現している。

以上より、自己乾燥によって生じる線膨張係数の増大傾向に関して、セメント硬化体の収縮理論の一つである水和圧理論において、水蒸気吸着によるBET比表面積が温度によって変化するという仮定を導入することによって線膨張係数の自己乾燥による増大傾向を再現可能であることが分かった。また、収縮低減剤の混和により、水和圧曲線の形状が変化すること、比表面積が1割程度低減されることを考慮することによって、実験値のとおり線膨張係数の増大抑制を再現可能であることが示された。

（ 発 表 論 文 ）

寺本 篤史，丸山一平：水和反応に起因する線膨張係数の経時変化に及ぼす収縮低減剤の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 70，No. 1 p. 236-243，2016

寺本篤史，張玉露，大久保孝昭，丸山一平：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.525-530，2016

A. Teramoto, K. Hotta, T. Ohkubo, I. Maruyama, Study on the Effect of Expansive Additive on Autogenous deformation, International Concrete Sustainability Conference, Washington D. C. , 2016.3