

論文 収縮低減剤の使用および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について

寺野宜成^{*1}・小田部裕一^{*2}・安本礼持^{*1}・鈴木康範^{*3}

要旨：本研究では、まず収縮低減剤の添加、および石膏量の増量がコンクリートの自己収縮ひずみに及ぼす影響について検討した。その結果、両者を併用することにより、コンクリートの自己収縮ひずみが大幅に低減されることを見出した。その低減メカニズムを解明するために、セメントペースト硬化体中の間隙水の表面張力、細孔径分布、X線回折による石膏の消費、エトリンガイトの生成過程を検討した。両者併用による低減メカニズムは、間隙水の表面張力の低下に加えて、エトリンガイトの生成が長期に渡り、モノサルフェートへの転化の遅れが作用していることが明らかとなった。

キーワード：自己収縮ひずみ、収縮低減剤、石膏、表面張力、エトリンガイト

1. はじめに

コンクリートの自己収縮ひずみを低減する方法として、①収縮低減剤等を添加し、セメントペースト硬化体に作用する間隙水の表面張力を低減する方法¹⁾、②石膏、膨張材を添加し、セメント硬化体の初期膨張によって収縮を補償する方法²⁾、③収縮低減剤と膨張材を併用する方法³⁾がある。

また、石膏の消費に伴うエトリンガイトの生成、そのモノサルフェートへの転化が自己収縮ひずみに影響することが報告されている⁴⁾。

現在、収縮低減剤の添加および石膏量を増量することによる、自己収縮ひずみの低減効果については、各々検討されているが、その両者を併用した場合の低減効果、およびその低減メカニズムは明らかにされていない。

本研究では、収縮低減剤の添加と石膏量の増量の、両者を併用することによる自己収縮ひずみ低減効果を、まずコンクリートにより検討した。そして、その自己収縮ひずみの低減メカニズムを、セメントペースト硬化体中の間隙水の表面張力、細孔径分布、X線回折による石膏

の消費、エトリンガイトの生成過程を検討することにより、解明するものである。

2. 実験概要

2. 1 実験項目

(1) 自己収縮ひずみの計測：自己収縮ひずみの測定は、コンクリートでは10×10×40(cm)、セメントペーストでは4×4×16(cm)の供試体中に、埋込み型ひずみ計を設置し、測定した。

(2) 細孔径分布の測定：自己収縮ひずみと細孔構造の関係を求めるため、水銀圧入式ポロシメータにより細孔径分布を測定した。なお、測定試料は、コンクリートと同じ配合比率のセメントペーストを用い、材齢48時間において測定した。

(3) 間隙水の表面張力の測定：試料としてセメントペーストを用い、材齢48時間において細孔溶液抽出装置により30MPa程度で加圧、間隙水を抽出した。抽出後、直ちにウィルヘルミー法による表面張力計により測定した。また、練混ぜ水についても測定を実施した。

(4) X線回折：X線回折によりエトリンガ

*1 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 研究員 工修 (正会員)

*2 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 研究員 (正会員)

*3 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 関東技術センター所長 工博 (正会員)

イトおよび二水石膏のメインピーク XRD 強度（エトリンガイト： $2\theta = 9.1^\circ$ ，石膏： $2\theta = 11.6^\circ$ ）を測定した。測定試料はセメントペーストを用い、所定の材齢において、アセトンにより水和を停止し、測定を実施した。

2. 2 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメント（比重：3.15，ブレン値 $3120\text{cm}^2/\text{g}$ ）を、また混和材としては高炉スラグ微粉末（比重：2.92，ブレン値 $5340\text{cm}^2/\text{g}$ ）を使用した。混合割合としては1：1（重量比）とした。

骨材としては、陸砂（比重：2.63，吸水率：1.32%），安山岩質の砕石（比重：2.65，吸水率1.24%）を使用した。

混和剤には、ポリカルボン酸塩系の高性能 AE 減水剤，および多価アルコール系の AE 剤を使用した。

収縮低減剤としてはアルキレンオキシド系のものを使用し、添加量は結合材量に対して0，2，4%（質量比）とした。また，石膏は二水石膏，無水石膏，半水石膏（すべて試薬）を，セメント中の SO_3 量で 0.8（石膏試薬無添加の場合），2.0，4.0%となるように添加した。

2. 3 コンクリートの配合

コンクリートの基本配合を表-1に示す。

この配合を基準とし，スランプフロー $65 \pm 5\text{cm}$ ，空気量 $4.5 \pm 0.5\%$ となるよう高性能 AE 減水剤および AE 剤添加量を調整し，自己収縮ひずみ測定用供試体を作製，計測を実施した。

表-1 コンクリートの基本配合

水結合 材比 (%)	単位量 (kg/m ³)					
	水 W	セメント C	混和 材 BS	細骨 材 S	粗骨 材 G	混和 剤 A
25.0	143	287	287	884	760	9.2

また，同時にウェットスクリーニングによりモルタル試料を採取し，プロクター貫入抵抗試験によりコンクリートの凝結時間（始発，終結）を測定した。

2. 4 セメントの石膏量および収縮低減剤の添加量

表-2に，試薬により増量したセメントの石膏量と収縮低減剤添加量の組み合わせと略号を示す。

表-2 実験の組み合わせと略号

石膏種類	SO_3 量 (%)	収縮低減剤添加量 (B×%)		
		0	2.0	4.0
二水石膏	0.8	SOG08		S4G08
	2.0			S4G2
	4.0	SOG4	S2G4	S4G4
無水石膏	4.0			S4A4
半水石膏	4.0			S4H4

石膏形態の影響を把握するために，収縮低減剤を4%添加した場合において，無水石膏および半水石膏により SO_3 量を4%に増量したものを一部実施したが，その他のものはすべて二水石膏により増量した。

3. 実験結果および考察

3. 1 コンクリートの自己収縮ひずみ

表-3に材齢28日の自己収縮ひずみを示す。また，図-1に石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響（収縮低減剤4.0%添加）を，図-2に収縮低減剤添加量が自己収縮ひずみに及ぼす影響（ SO_3 量：4.0%）を，図-3に石膏形態が自己収縮ひずみに及ぼす影響をそれぞれ示す。なお，図中の材齢は凝結始発時間以降の経過時間（日）により示したものである。

表-3 材齢28日におけるコンクリートの自己収縮ひずみ

石膏種類	SO_3 量 (%)	収縮低減剤添加量 (B×%)		
		0	2.0	4.0
二水石膏	0.8	-270		-300
	2.0			-180
	4.0	-348	-171	-59
無水石膏	4.0			-108
半水石膏	4.0			-156

(単位：μ)

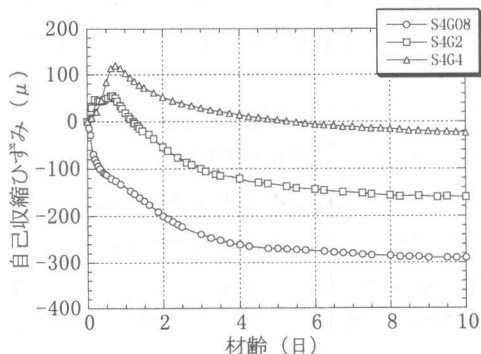


図-1 石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響 (収縮低減剤 4.0%添加)

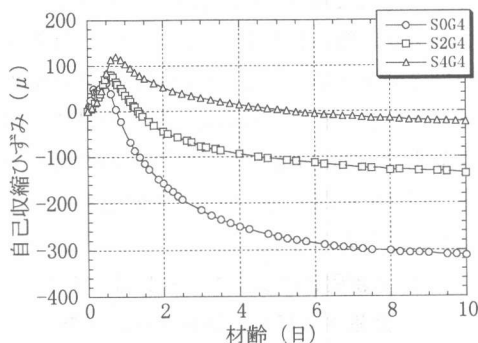


図-2 収縮低減剤添加量が自己収縮ひずみに及ぼす影響 (SO₃ 量 : 4.0%)

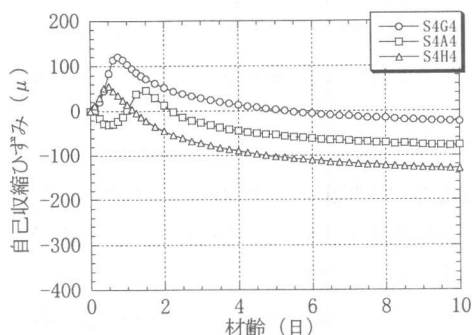


図-3 石膏形態が自己収縮ひずみに及ぼす影響 (収縮低減剤 4.0%添加)

図-1より、収縮低減剤を添加した場合、石膏量が増えるに従い、自己収縮ひずみが低減することがわかる。また、石膏量を増量せずに

収縮低減剤添加のみの場合、収縮低減剤無添加のものより自己収縮ひずみが大きくなることが認められた。

次に、図-2より、石膏量を4%に増量した場合、収縮低減剤の添加量を増やすことにより、自己収縮ひずみが低減される。

以上の結果より、自己収縮ひずみの低減には、セメント中の石膏量を増量し、収縮低減剤を使用することが、大幅な自己収縮ひずみの低減につながる事がわかる。

図-3より、石膏形態により、自己収縮ひずみの低減効果が異なることが認められる。その中でも二水石膏による低減効果が大きいことから、以後の自己収縮ひずみ低減メカニズムの解明についての実験は、二水石膏による増量についてのみ実施した。

3.2 細孔径分布

次に、収縮低減剤の添加および石膏量の増量による自己収縮ひずみ低減効果は、その細孔構造の変化によるものと思われるため、セメントペーストにより、その細孔径分布を測定した。

表-4に、各セメントペーストの平均細孔直径の測定結果を、図-4に平均細孔直径と材齢28日での自己収縮ひずみの関係を示す。

表-4 材齢28日における平均細孔直径

石膏種類	SO ₃ 量 (%)	収縮低減剤添加量 (B×%)		
		0	2.0	4.0
二水石膏	0.8	17	25	
	2.0		29	
	4.0	18	21	34

(単位 : nm)

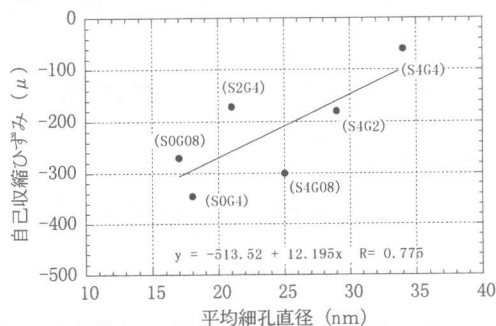


図-4 平均細孔直径と自己収縮ひずみの関係

この結果より、収縮低減剤の添加量および石膏量の増量は、平均細孔直径に代表されるような細孔構造に影響を与え、最終的な自己収縮ひずみ量を変化させるものといえる。

文献⁵⁾によると、50nm 以上の細孔容量と自己収縮ひずみの間に良好な相関関係が認められていることから、**図-5**に 50nm 以上の細孔容量と自己収縮ひずみ量の関係を示す。

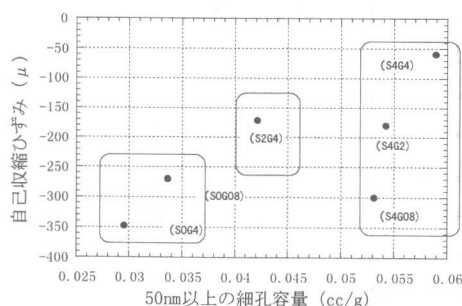


図-5 50nm 以上の細孔容量と自己収縮ひずみの関係

この図より、収縮低減剤を添加することにより、50nm 以上の細孔容量が増えることがわかる。しかし、石膏量の増量による効果は明確ではない。

3. 3 間隙水の表面張力

図-6に、材齢 48 時間において、セメントペーストより抽出した間隙水の表面張力と自己収縮ひずみの関係を示す。

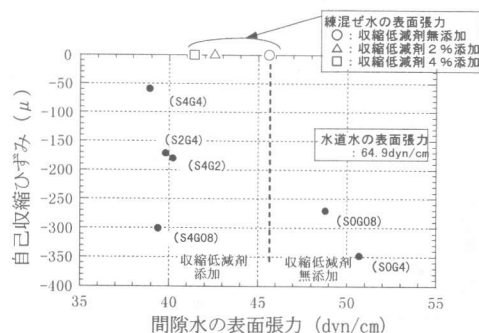


図-6 間隙水の表面張力と自己収縮ひずみの関係

この図より、練混ぜ水と抽出した間隙水を比較すると、収縮低減剤を添加していない場合では、セメントペースト内の間隙水となると表面張力が上昇するのに対し、収縮低減剤を添加している場合では、低下する傾向が認められる。このことは、収縮低減剤無添加のものは、減水剤成分が吸着され、表面張力が大きくなるのに対し、収縮低減剤を添加しているものは、収縮低減剤自体が吸着されにくく、間隙水中に残るため、表面張力が低下しているものと考えられる。

また、ほぼ同程度の間隙水の表面張力であっても、自己収縮ひずみに差異が見られる。このことより、**図-5**の結果においても、細孔構造がほぼ同程度であっても自己収縮ひずみが異なることから、収縮低減剤および石膏量増量の相乗効果は、細孔構造および間隙水の表面張力の影響だけではなく、他の要因の影響を受けているものと考えられる。

3. 4 X線回折によるエトリンガイトの定量およびセメントペーストの自己収縮ひずみ

文献⁴⁾においては、セメントペーストの自己収縮ひずみと水和反応の関係を検討した結果、セメントペースト中の石膏の消費、エトリンガイトの生成過程、モノサルフェートへの転化が自己収縮ひずみに影響することが報告されている。

そこで、セメントペーストを用い、その自己収縮ひずみ挙動と、X線回折によるエトリンガイトの生成量を経時的に把握し、その両者の関係を検討することとした。

試料として、コンクリートと同じ配合比率のセメントペーストを用い、そのエトリンガイトの生成および二水石膏量を、X線回折のXRD強度により定量的に検討した。また、同じ試料により供試体を作製し、その自己収縮ひずみを測定した。

図-7にセメントペーストの自己収縮ひずみの挙動を、**図-8**に、二水石膏のXRD強度

の経時変化を、**図-9**にエトリンガイトのXRD強度の経時変化を示す。

なお、凝結以前の性状変化を把握するため、ここでは注水からの経過時間により示している。

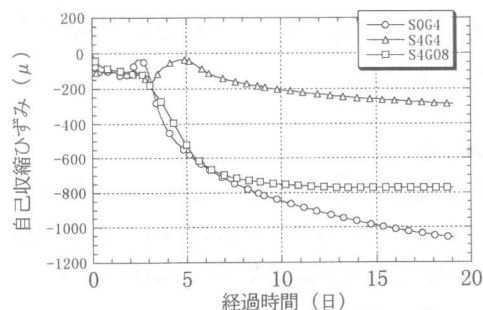


図-7 セメントペーストの自己収縮ひずみの経時変化

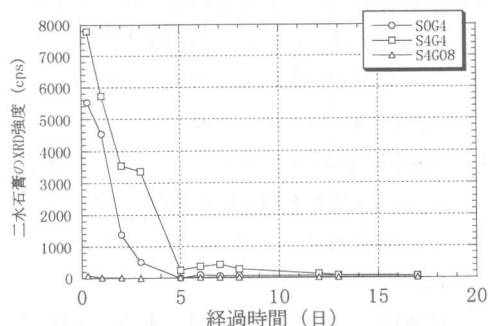


図-8 二水石膏のXRD強度の経時変化

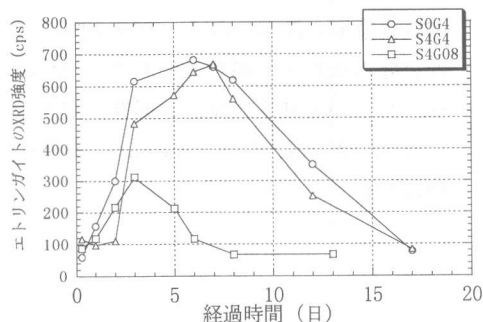


図-9 エトリンガイトのXRD強度の経時変化

図-7の結果より、収縮低減剤添加のみの場合 (S4G08)、および石膏量増量のみの場合 (S0G08) に比べて、両者を併用したもの (S4G4)

は大幅に自己収縮ひずみが小さく、セメントペーストにおいても、コンクリートと同様の効果が認められた。

得られた結果より、次のことが考えられる。

(1) 収縮低減剤添加のみの場合 (S4G08)

注水直後に石膏は消費され、エトリンガイトは生成されるが、経過時間3日程度よりモノサルフェートへの転化が始まり、収縮量が大きくなる。この場合、間隙水の表面張力は低いにもかかわらず、大きい収縮量を示している。

(2) 石膏量の増量のみの場合 (S0G4)

注水直後より、石膏の消費が多く、エトリンガイトの生成量が増え、石膏量を増量していないもの (S4G08) に比べて、最大で2倍以上の生成量を示している。特に経過時間3日前後のエトリンガイトの生成量増加は大きく、そのことが膨張側へのひずみ変化として現れている。

その後、生成量のピークをむかえ、経過時間6日程度より、モノサルフェートへの転化が始まる。

しかし、自己収縮ひずみの挙動は、エトリンガイトの生成量が経過時間6日程度まで増加しているにもかかわらず、経過時間3日以降、一貫して収縮を示している。このことから、モノサルフェートへの転化が収縮量を増大させているのではなく、間隙水の表面張力が大きく、水和の進行にともない自己収縮ひずみが増大しているものと思われる。

(3) 収縮低減剤を添加、石膏を増量した場合 (S4G4)

収縮低減剤を添加、石膏量の増量の併用は、間隙水の表面張力を低下させる作用はもとより、エトリンガイトの生成が長期に継続するものと思われる。

材齢初期におけるエトリンガイトの生成およびモノサルフェートへの転化は、上述の結果 (S0G4) のように、自己収縮ひずみを増大させるため、石膏量増量によるエトリンガイトの生成量を増大させ、長期に渡り継続することが効果的である。しかし、石膏量の増量だけでは水

和の進行に伴う収縮が大きくなるため、間隙水の表面張力を低下させる収縮低減剤の添加が効果的であり、そのため、石膏量増量と収縮低減剤添加の相乗効果が生まれるものと思われる。

以上の結果より、低減メカニズムが定性的に説明可能であるといえる。しかしながら、コンクリートとセメントペーストにおいて、そのひずみ挙動に大きな時間の差が現れている。

このことは、文献⁶⁾に示されているような、コンクリートとセメントペーストの練混ぜ効率の違い、およびその影響、また、コンクリートにおいては細骨材に含まれる微粒子に減水剤成分が吸着されたことなどが考えられる。今後、その差が何に起因するものであるか明確にすることが必要である。

また、本実験では、高炉スラグ微粉末を用いた低水結合材比での検討であり、同様なことが他の材料(使用するセメント、結合材、収縮低減剤の種類)を用いた場合にいえるものか、検討の余地がある。

4. まとめ

コンクリートの自己収縮低減方法として、収縮低減剤の添加、および石膏量増量の併用の効果を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 収縮低減剤の添加、および石膏量の増量の両者を併用することにより、大幅な自己収縮ひずみ低減効果が認められた。

(2) その低減効果のメカニズムは、以下のよう to 考えられる。

- ①収縮低減剤の添加により、間隙水の表面張力を低下することができ、水和の進行に伴う収縮を抑制することができる。
- ②石膏量増量によりエトリンガイトの生成が長期に渡り継続するため、材齢初期でのモノサルフェートへの転化が起きない。
- ③収縮低減剤の添加、および石膏量増量の併用のメカニズムは、これら各々の低減メカニズムの組み合わせによるものであるとい

える。

謝辞

本研究を進めるにあたり、(株)中研コンサルタント 中山公彦、宮脇賢司両氏に多大なご協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

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検討，土木学会論文集，No. 502/V-205，pp. 43-52，1994
- 2) (社)日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書，pp. 72-76，1996
- 3) 田中敏嗣ほか：混和材料を組合せて使用した高流動コンクリートの諸性質，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 17，No. 1，pp. 157-162，1995
- 4) 高橋俊之ほか：セメントペーストの自己収縮に及ぼす水和反応の影響，コンクリート工学論文集，Vol. 7，No. 2，pp. 137-142，1997
- 5) 岡本修一・松岡安訓：細孔構造からみたセメントペーストの自己収縮に関する一考察，土木学会第51回年次学術講演会講演概要集第5部，pp. 1018-1019，1994
- 6) 岡村隆吉ほか：練混ぜ温度が高ピーライトセメントの流動性に及ぼす影響，コンクリート工学論文集，Vol. 6，No. 2，pp. 127-137，1995