論文 収縮低減剤がモルタルの乾燥収縮および凍結融解挙動に及ぼす影響

西 祐宜^{*1}・名和 豊春^{*2}

要旨:収縮低減剤は乾燥収縮を低減する目的で使用されているが,水和阻害や凍結融解抵抗 性を損ない,乾燥収縮以外の諸物性に与える影響が危惧される。本研究は,収縮低減剤を混 入したときの細孔中水分の移動を駆動力とする体積変化に着目し,乾燥収縮および凍結融解 の作用機構を推察した。未吸着の収縮低減剤成分が細孔中水分に残存することで収縮応力を 緩和する一方,凍結収縮および凍結水量,残留ひずみの増加により凍結融解抵抗性を損なう ことが判明した。収縮応力の緩和や凍結融解抵抗性の低下は,収縮低減剤が細孔中水分に残 存し,細孔中水分の飽和蒸気圧が変化することに起因していると考えられる。 キーワード:収縮低減剤,乾燥収縮,凍結融解,凍結水量,内部相対湿度,飽和蒸気圧

1. はじめに

有機系界面活性剤を主成分とする収縮低減剤 (以下 SRA)は,ひび割れ発生の主要因となる 乾燥収縮を低減する目的で使用されているが, 収縮低減の作用機構およびその他の耐久性に与 える影響は明確となっていない。SRA を混入し たときの耐久性上の問題としては,水和阻害に 伴う凝結遅延や初期強度不足¹⁾,また,凍結融解 抵抗性の低下が懸念されており²⁾,実構造物への 適用が拡大されていないのが現状である。

硬化セメントペースト(以下 HCP)は細孔中 水分が大気中の温湿度と平衡状態となるように 凝縮拡散し体積変化をもたらす。一方,凍結環 境下では飽水度が高い場合は細孔中水分の凍結 に伴う約9%の体積膨張をもたらす。何れにし ても,細孔中水分の移動や相変化に伴う体積変 化が原因といえ,SRA 混入の影響も細孔中水分 の変化に起因していると考えられる。乾燥収縮 メカニズムは毛細管張力理論³⁾,分離圧理論⁴⁾⁵⁾, 表面張力理論⁶⁾,層間水移動理論⁷⁾,またそれら の複合理論⁷⁾等が提案されているが何れの理論 も細孔中水分の移動を生じさせる駆動力は濃度 勾配や圧力勾配,化学ポテンシャル勾配および HCP の空隙構造に大きく影響を受けていると考 えられる。また,凍害劣化メカニズムは細孔中 水分の凍結に伴う飽和水流の移動圧による引張 応力が組織破壊をもたらす水圧説⁵⁾,鎌田⁸⁾によ る融点降下を考慮した機構等⁹⁾が提案されてい るが,これらの水圧説は飽水度が低い場合には 適応できない。Litvan¹⁰⁾等は未凍結水と氷との化 学ポテンシャルの相違を駆動力ととらえ,未凍 結水の氷晶へ向かう拡散を凍害劣化機構と関連 付けている。上記に示すように凍害劣化メカニ ズムは飽水度により大きく変化し,氷晶形成に 伴う体積膨張と,氷晶へ未凍結水が移動する体 積収縮が複雑に作用していると考えられる。

本研究では,細孔中水分に SRA が残存する場 合の乾燥収縮および凍結融解性状を確認し,乾 燥収縮抑制と凍結融解抵抗性の低下原因を細孔 中水分の移動に着目し考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

表 - 1 に使用材料,表 - 2 に実験要因と水準, 表 - 3 にモルタルの調合を示す。表 - 3 に示す モルタルの調合は,スランプ18cm,空気量6.0%,

*1 (株)フローリック 技術本部コンクリート研究所 (正会員)

*2 北海道大学 大学院工学研究科 環境循環システム専攻 教授 工博 (正会員)

	我一下 医用物杯		
	使用材料	記号	種別等
	セメント	OPC	普通ポルトランドセメント
	細骨材	S	山砂 (密度:2.58g/cm ³)
	AE 剤	AE	ロジンカリウム塩
	収縮低減剤	SRA	低級アルコール
			アルキレンオキシド付加物
		SRA	グリコールエーテル系誘導体

表 - 1 使用材料

耒.	2	宇騇亜因と水淮
78 -	2	天殿女凶仁小华

要因	水準				
W/C	0.5				
AE type	NonAE (1.5 ± 0.5%)	AE (9.4 ± 1.0%)			
SRA	SRA	SRA (NonAE type)			
内部相対湿度	90±3%、(-	90±3%、(一部飽水状態)			

表-3 モルタルの調合

	W/C S/C	S/C	設計	単位量(g/L)			
		5/C	Air	W	С	S	SRA
	0.5	2.22	9.4	270	540	1200	Cwt × 2.0%

単位粗骨材かさ容積 0.60m³/m³ のコンクリート の調合を想定したマトリックスモルタルを基と し,安定して空気が連行できるように細骨材量 を調整し軟度を一定とした。 空気量の測定は 400mlの容器を使用し,JIS A 1116:1998 に準拠 し質量方法にて測定した。空気量の調整は目標 空気量になるように AE 剤を添加した。

2.2 試験項目

供試体は 50×100mmの円柱供試体とし,供 試体成型 24 時間後に脱型し,4週間 20 水中養 生した後,デシケータ内で KCl を用いた飽和塩 水方式で目標内部相対湿度になるまで残置した。 残置期間は4週間であった。凍結融解試験は, 温度環境+10 ~-30 ,4.4 /h で降温,-30 で 3h 保持した後,4.4 /h で昇温,+10 で 2h 保持 する計 24h の凍結融解サイクルとした。試験体 は目標相対湿度調整後直ちにポリエチレンフィ ルムで封緘し試験を開始した。測定項目はひず み量および内部相対湿度,凍結水量を測定した。 乾燥収縮試験は 20, RH40%の恒温恒湿槽で目 標内部相対湿度調整後直ちに静置状態で測定を 開始した。測定項目はひずみ量および内部相対 湿度とした。両試験ともひずみ量の測定は貼付 型ひずみゲージを用いた。

2.3 測定方法

(1) 含水性状

供試体の含水性状として,内部相対湿度調整 後直ちに含水率,飽水度,結合水率の測定を行った。含水率は105 で48時間乾燥させた水分 逸散量を乾燥質量で除した百分率とした。飽水 度は式(1)に示す RILEM の方法3に準拠した。ま た,水和の進行を確認するため内部相対湿度調 整後の試験体を3×3mm 角に切断し,多量のア セトンにて水和を停止させた後,試料の 105-975 の減量分から求めた。

$$\mathbf{S} = \left(\frac{\mathbf{V}w}{\mathbf{V}p}\right) \times 100\tag{1}$$

 S
 : 飽水度(vol %)
 V_w: 105
 乾燥時の蒸発水量

 V_p
 : 真空飽和法による供試体中の総空隙量

(2) 凍結水量

凍結水量の測定は長谷川ら¹¹⁾が提案した測定 方法を用いた。DTA を応用した測定方法で,凍 結融解時に相転移熱を示さなくなるまで乾燥し た供試体(基準物質)と含水供試体の温度差か ら潜熱積算温度(*t*·*T*)を求め,これと核磁気 共鳴装置(NMR)を用いて求めた凍結水量との 関係から得られた検量線を用い凍結水量を算出 した。図 - 1 に NMR 凍結水量と潜熱積算温度の 関係を示す。



(3)供試体内部相対湿度

供試体内部相対湿度の測定は, 笠井ら¹²⁾が開発した含水率セラミックセンサを使用した。名和ら¹³⁾はこのセラミックセンサを使用し, 電気抵抗値と内部相対湿度の関係より式(2)を提案しており, 本実験においても式(2)を用い内部相対

湿度を算出した。

 $RH = -0.055(-372.8)^{0.47} + 100$ (2)RH:内部相対湿度(%) :電気抵抗値() (4) 表面張力

表面張力は Wilhelmy 法にて測定した。注水後 60 分の W/C=1.0 のセメントペーストを 3 分間 4000rpm で遠心分離機にかけ,採取した分離水を ろ過し, 濾液に SRA 濃度 0.1~4.0% となるよう SRA を添加したものを試料とした。図 - 2 に表 面張力測定結果を示す。



(5) 気泡組織

ASTM C 457-98 に準拠し, リニアトラバース 法にて測定を行った。

実験結果および考察

3.1 試験体条件

表 - 4 に試験体条件を示す。試験結果は材齢 8W時の測定開始前の測定値である。種別ごとの 空隙構造や細孔中水分の相違により,目標供試 体内部相対湿度の調整は不可であるため,比較 対象用の(AE)が目標供試体内部相対湿度に達し たときに測定を開始した。また,(AE 飽)は材齢 8Wまで標準養生を行ったものである。

3.2 シリーズ - 乾燥収縮 -

図 - 3 に材齢と長さ変化の関係を示す。従来、 SRA の収縮低減機構は,毛管張力説に基づいて おり,細孔中水分の表面張力の低下から説明さ れていた。しかし,現在主流である比較的低分 子の界面活性剤を主成分とする SRA は,図-2 に示すように比較的低濃度で表面張力は頭打ち となるが,多量にSRAを混入した場合において

種別 含水率(%) 飽水度(%) 結合水率(%) R.H.(%) AE 92~93 9.17 80.4 9.7 94~97 9.9 AE 飽 12.44 87.9 NonAE 91~92 10.23 79.1 9.7 SRA 9.2 95~97 8.21 76.2 SRA 8.57 10.8 92~93 75.0 経過時間(days) 5 15 20 0 10 200 0 -⁹ -200 "∂±(×10 -400 -600 O AE -800 າວ - 800 ສ ລ - 1000 ○ AE飽 □ NonAE -1200 Δ SRA -1400 \triangle SRA -1600 図-3 材齢と長さ変化の関係 経過時間(days) 5 15 20 0 10 100 90 80 70 O AE ○ AE飽 60 □ NonAE F ∧ SRA 50

氏			
	図-4 材齢と供試体	本内部相対湿度の)関係
	2 $/r = -RTln$ (p/p ₀)/v	(3)
	:液状水の表面張力	r:界面の曲	率半径
F	R:気体定数	T:絶対温度	
I	p:水蒸気の分圧	$p_0:$ 飽和水蒸	気圧
v	v:水分子の mol 体積		

も、添加率に対応し収縮量が低減される報告も あり,細孔中水分の表面張力の低下だけでは SRA 濃度上昇時の収縮機構を説明できないとさ れている。また,名和ら¹⁴⁾は SRA の経時的な吸 着量が細孔中水分の表面張力を変化させること を指摘している。一方で多田¹⁵は,毛細管張力 説の基礎式であるメニスカスに適用された Kelvin 式である式(3)の右辺は分離圧を表してい ると説明している。本研究では SRA 混入による 収縮低減機構を解明するために, HCP 収縮の各 理論とも相対湿度の関数であることに着目し考 察を行った。図-4に示す供試体内部相対湿度 は、SRA2 種共に無添加に比べ高い結果となって

試体内部相対湿度(%)

表 - 4 試験体条件



- R: 気体定数 T: 絶対温度
- v:水分子の mol 体積
- Rh_i: 乾燥開始時の供試体内部相対湿度

Rh_t: 乾燥時の供試体内部相対湿度

いる。SRA が残存する細孔中水分は,表面張力 の低下に応じて相平衡となる液面の曲率半径は 小さくなり,同相対湿度での逸散水量は多くな るが,平衡となるまでの時間(乾燥遅延),または 細孔の影響も受けると考えられ、本実験では供 試体内部相対湿度に及ぼす SRA の影響は明確で はない。図 - 5 は図 - 4 に示す供試体内部相対 湿度の経時変化から式(4)に示す乾燥開始時から の分離圧差(P)とひずみの関係を示したもので ある。水和の進行や細孔組織の影響,弾性係数 は考慮していないにも関わらず,両者の関係に は高い関係性が伺える。分離圧に基づく式(4)か らも,R,T,vおよび外的要因である相対湿度 は一定であることから水蒸気の分圧も一定と考 えると, SRA が細孔中水分に残存していること により,細孔中水分の飽和蒸気圧が低下し収縮 応力を緩和していると考えられる。上述した添 加率に応じて収縮量が低下する原因も、細孔水 中の飽和蒸気圧の低下に起因すると推察される。 3.3 シリーズ - 凍結融解 -

表 - 5 に気泡組織の測定結果を示す。本実験 では実構造物と同様に AE 剤を使用して HCP 中 に空気泡を混入している。氷晶形成の場所とし ての空気泡は,微細空隙と連続するため毛管凝 集は起こらない空隙であり,空気泡壁に吸着水 膜は存在するものの水中養生中であっても完全



に水で満たされることはない。図 - 6 にサイク ルとひずみ量の関係,図 - 7 にサイクルと内部



相対湿度の関係,図-8にサイクル数と残留ひ ずみ,図-9にサイクル数と凍結水量を示す。 図 - 6 に示すように十分に氷晶を形成できる空 気泡を連行していることで, 飽水度の高い(AE 飽)が最も大きい凍結収縮を示した。また,SRA 2種類共に(AE)よりも大きな凍結収縮を示した が,図-7に示すように(AE)に比べ凍結に伴う 供試体内部相対湿度低下は小さい結果となって いる。この結果は内部相対湿度の低下と収縮量 に高い関係性がある乾燥収縮での試験結果とは 異なっている。図 - 8 に示すサイクル数と残留 ひずみの関係は, (NonAE)(SRA)(SRA)は1 サイクル目で大きな残留ひずみを示した。 NonAE は従来通りの結果であるが, SRA は (AE)と同量の空気泡を連行しているにも関わら ず大きな残留ひずみを生じた。また,(AE (BRA))を除いた全てが, サイクル数に伴う 残留ひずみ量の増加はなく,これは空気泡内で 常に一定の水量が相転移をしているためと考え られる。一方で,残留ひずみが増加した(AE 飽)(SRA)は,図-9に示すようにサイクル数 に伴う凍結水量の増大はないため,空気泡が機 能していないと考えられる。これらは,細孔中 水分の移動箇所,あるいは氷晶形成の場の変化 が生じ,累積型の凍結融解劣化が生じた可能性 を示唆するものであり、今後の検討課題である。

大気中に細孔中水分を拡散する乾燥収縮と, 空気泡に形成された氷晶に向かいキャピラリー の未凍結水が移動する飽水度が低い場合の凍結 融解は,何れもキャピラリー中の水分が移動す ることにより収縮を引き起こす。経過時間を考





慮していないが,図-10に示すように凍結融 解時における供試体内部相対湿度とひずみ量の 関係性はない。ここで,凍結収縮の駆動力は式(5) に示す過冷却水と氷の飽和蒸気圧の差(図-1 1)から生じる浸透圧といえる。固体表面からの 力により細孔中水分のポテンシャルエネルギー が低下することで吸着膜厚に応じた凝固点(融 点)降下を生じるため¹⁶⁾,細孔径に依存して凝固 のタイミングがずれ,式(5)を駆動力として未凍 結水が氷晶に移動する。しかし SRA を混入した HCP は,凍結収縮が(AE)に比べて大きく,また, 空気泡を連行している(SRA)に関しては凍結 水量も(AE)より多い結果となっており,式(4)の 駆動力以上に氷晶に未凍結水を移動する力があ ると推察できる。

空気泡内で形成した氷晶周囲には高濃度の SRA が存在し,キャピラリーの未凍結水との濃 度勾配が生じる非平衡状態である。このときの キャピラリー中の未凍結水を移動させる駆動力 は,氷 - 過冷却水よりも SRA 純物質 - SRA 希薄 溶液のほうが大きく,凍結収縮,凍結水量,残 留ひずみが増加し,SRA は凍結融解抵抗性を損 なうと考えられる。この作用機構は,塩化物イ オンが浸透した場合の凍害劣化と同様である。 細孔構造や飽水度により凍結融解時の細孔中水



図 - 1 2 空気泡内の凍結模式図

分の移動に伴う体積変化は複雑に変化すると考 えられるが,本実験のように十分に氷晶が形成 されるような飽水度の場合,図-12に示す模 式図が予想される。空気泡が水で満たされてい ない場合,細孔径に依存し,まず気泡内で氷晶 が生成され,空気泡と連結したキャピラリーか ら未凍結水が氷晶へ向かい収縮を引き起こす。 未凍結水は氷晶の吸着水膜を移動経路とし,空 気泡内部に向かい氷晶が成長する。このような 氷晶生成の過程はキャピラリーと連結する空気 泡全周から進行するため,多田¹⁷⁾が示したよう に最終的には空気泡内の氷晶は中空球の形状を とるものが観察されると考えられる。氷晶形成 の成長場がなくなった時に HCP は膨張に転じる, または空気泡にも大小様々な径と間隔,連続性 があるため HCP は収縮と同時に膨張していると 考えられる。

4.まとめ

- (1) 乾燥収縮においては,細孔中水分の飽和 蒸気圧(分離圧差)が低下し収縮応力を 緩和していると考えられる。
- (2) 凍結融解においては、氷晶周囲の SRA 濃度の上昇に伴い未凍結水を移動させる 駆動力が増大することで,凍結融解抵抗 性を損なうことを示唆した。

参考文献

- 岸谷孝一ほか:乾燥収縮低減剤を添加した コンカリートの諸物性について、日本建築学会大会 学術講演梗概集、1254,pp.507-508,1985.10
- 2) 日本建築学会シンポジウム資料:セメント・コンクリート

用混和材料およびそれらの基準化に関す る技術の現状と論文集,2006.9

- 3) 下村匠:細孔容積分布密度関数に基づくコン *切*-トの乾燥収縮モデル,東京大学博士論 文,1993
- Powers,T.C. : Mechanism of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement Paste,Proc.Conf.Structure of Concrete and Its Behavior Under Load,London,Cement and Concrete Association,pp319-344,1968
- 5) 多田眞作:空隙中の水の性質,コンクリート中の水 の挙動,セメント・コンクリート研究会水委員 会,pp.233-243,1993
- 6) E.Tazawa and S.Miyazawa : Autogeneous shrinkage caused by self desiccation in cementutious material,9th,Int.Cong.on the Chemistry of Cement, ,pp.712-718,New Deli,1992.11
- Feldman,R.F. : Sorption and Length Change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement,Proc.Stmp.Chem.Cement Tokyo,3,pp.53-66,1968
- 3) 鎌田英治:コン/リートの凍害機構と細孔構造,コン /リート工学年次論文報告 集,Vol.10,No.1,pp.51-60,1988
- 9) 桂修,吉野利幸,鎌田英治:過冷却水の凍結を 考慮したセメント硬化体の凍害機構,コンクリート工学 論文集,Vol.10,No.2,pp.51-63,1999
- 10) G.G.Litvan: The Mechanism of Frost Action in Concrete Theory and Practical Implication, Canada/Japan Workshop on Low Temperature Effects on Concrete, 1988
- 11) 長谷川真吾,光石尚道,赤堀弥生,名和豊春: ないでで、 水いで化体中水分の凍結水量測定手法の一 提案,コングリート工学年次論文 集,Vol.28,No.1,pp.851-856,2006
- 12) 笠井芳夫,松井勇,湯浅昇,小井戸純司:埋め込 みセラミック素子によるコンクリート含水率測定方法 に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論文報 告集,Vol.13,No.1,pp.397-402,1991
- 13) 堀田智明,名和豊春,大沼博志,森吉昭博: セメント^ヘーストの自己収縮に関する実験的研究,セメント・コンクリート論文集,No.53,pp.711-716,1999
- 14) 堀伸介,名和豊春,正長眞理:有機混和剤の種 類がモルタルの収縮挙動に及ぼす影響,Cement Science Concrete Technology No.59,2005
- 15) 多田眞作:水分移動と乾燥収縮機構,コンクリート 工学, Vol.43, No.5, pp.43-50, 2005.5
- 16) 樋口泉:多孔体の毛管内に分散した物質の 性質と毛管構造(1),表 面,Vol.6,No.3,pp.168-175,1968
- 17) 多田眞作: ALC の空隙構造と凍結挙動, コン リート工学論文集, Vol2, No.1, pp95-103, 1991