

# 論文 乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化に及ぼす温度ならびにアルカリ含有量の影響に関する研究

小柳 朋宏<sup>1</sup>・大下 英吉<sup>2</sup>

要旨：本研究では、細孔構造が同一でアルカリ含有量のみが異なる供試体を作成し、異なる温度環境下で長さ変化試験を実施することにより、乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化に及ぼす温度ならびにアルカリ含有量の影響について検討を行った。また、水分吸脱着特性や細孔の比表面積の温度依存性に着目し、これらの要因とセメントペーストの長さ変化挙動との関連性についても検討した。その結果、乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化挙動はアルカリ含有量の影響を大きく受けることに加え、温度条件にも大きく依存し、その原因は異なる温度環境下におけるセメントペーストの吸着量および比表面積と密接に関連している可能性が示唆された。

キーワード：湿潤膨張, 乾燥収縮, 雰囲気温度, アルカリ含有量, 比表面積, 吸脱着性状

## 1. はじめに

セメント硬化体の乾燥収縮は、使用材料、配合および形状寸法などの内的要因ならびに環境条件等の外的要因に支配されるとともに、それらが複合して起こる現象である<sup>1)</sup>。その発生メカニズムに関しては現在も精力的な研究が遂行されている。そのメカニズムには毛細管張力説、分離圧機構、表面張力機構、層間水の移動説など幾つかの説があるが、いずれも統一的に表現するものはなく、依然として未解明な部分を多く残している。

一般に、コンクリート中のアルカリ量（以下、 $R_2O$ 濃度）は、乾湿変化に伴う長さ変化に大きな影響を及ぼすと言われている。既往の研究においては、練混ぜ水にアルカリを添加する手法によりコンクリート中の $R_2O$ 濃度を調整し、長さ積変化に大きな影響を及ぼすことが報告されている<sup>2)</sup>。しかしながら、練混ぜ水にアルカリを添加することにより作成したセメントペーストは、長期材齢において水和反応が抑制されるため、粗大な細孔が増大する傾向にある。したがって、練混ぜ水にアルカリを添加する手法により $R_2O$ 濃度を調整したセメントペーストによる長さ変化試験では、 $R_2O$ 濃度の影響に加えて細孔構造の変化の影響を複合して受けているため、 $R_2O$ 濃度のみが長さ変化挙動に及ぼす影響を議論できない。

一方、雰囲気温度に関しても、乾湿変化に伴う長さ変化に大きな影響を及ぼすことが、既往の研究によって報告されている。角田ら<sup>3)</sup>は、各種の雰囲気温度において湿潤膨張および乾燥収縮実験を実施し、その温度依存性に水分の吸脱着性状が密接に関連するとしている。しかしながら、細孔組織や吸脱着性状の温度依存性については、未解明のままであるとともに、 $R_2O$ 濃度との関連性も不明であった。

本研究では、細孔構造が同一で $R_2O$ 濃度のみが異なる供試体を作成し、各種の雰囲気温度においてセメントペーストの長さ変化試験を実施することにより、温度および $R_2O$ 濃度が長さ変化挙動に及ぼす影響を定量的に評価することを目的とした。さらに、異なる温度環境下においてセメントペーストの吸脱着量の測定を実施し、温度条件の違いがセメントペーストの吸脱着性状に及ぼす影響を評価することにより、吸脱着性状に関連付けた長さ変化とアルカリ含有量との関係についても併せて議論することとした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料と配合および練混ぜ方法

使用したセメントは、アルカリ量が $R_2O$ 換算( $N_2O+0.658K_2O$ )で0.51%含まれている普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm<sup>3</sup>、比表面積：3290cm<sup>2</sup>/g）である。セメントペーストの配合および実験パラメータを表-1に示す。W/Cは30%、50%、60%の3水準とし、雰囲気温度は20、40とした。

練混ぜにはモルタルミキサを使用した。練混ぜ方法は、セメントに練混ぜ水を投入し、低速で60秒間練混ぜて掻き落としを行い、その後、低速から高速に切り替え、再び始動させ90秒間練混ぜを行った。細孔構造が同一で $R_2O$ 濃度のみが異なる供試体の作成は、練混ぜ水にアルカリを添加せずに同バッチで作成したセメントペースト角柱供試体を材齢28日の時点でアルカリ濃度が0%、2%、4%の水酸化ナトリウム水溶液に所定の期間浸漬させることにより実施した。浸漬期間は表-2に示すように、W/Cが小さいほど長い期間浸漬させることとした。

供試体は40mm×40mm×160mmの角柱供試体とし、打設後に表面仕上げを行い、ガラス板にてキャップし

\*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻（正会員）

\*2 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博（正会員）

表 - 1 実験パラメータ

温度 ( )	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				供試体名称
		Water	Cement	AE剤	NaOH水溶液濃度 (%)	
20	30	469	1621	C × 0.01	0	P-30-0-20
					2	P-30-2-20
					4	P-30-4-20
	50	602	1227	-	0	P-50-0-20
					2	P-50-2-20
					4	P-50-4-20
	60	645	1090	-	0	P-60-0-20
					2	P-60-2-20
					4	P-60-4-20
40	30	469	1621	C × 0.01	0	P-30-0-40
					2	P-30-2-40
					4	P-30-4-40
	50	602	1227	-	0	P-50-0-40
					2	P-50-2-40
					4	P-50-4-40
	60	645	1090	-	0	P-60-0-40
					2	P-60-2-40
					4	P-60-4-40

表 - 2 水酸化ナトリウム水溶液浸漬期間 P: 同バッチで作成後NaOH水溶液に浸漬

W/C (%)	水酸化ナトリウム水溶液浸漬期間(Day)
30	36
50	28
60	16

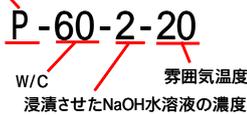


図 - 1 供試体名称一例

表 - 3 各湿度区間の設定

湿度区間	湿潤過程			乾燥過程		
	区間	区間	区間	区間	区間	区間
相対湿度 (%)	40 60	60 80	80 95	95 80	80 60	60 40
時間 (hour)	24	28	28	28	28	28

た。その後、24 時間で脱型し、6 日間 20 の水槽にて水中養生を行った後、雰囲気温度 20、相対湿度 60% の恒温恒湿室に 21 日間放置し、気中養生とした。材齢 28 日の時点で濃度が 0%、2%、4% の水酸化ナトリウム水溶液に所定の期間浸漬させた。浸漬期間は供試体中心部の濃度が水酸化ナトリウム水溶液濃度の 1/2 程度となるように浸漬期間を設定した。なお、供試体名称は図 - 1 に示す通りである。

## 2.2 長さ変化の測定

長さ変化の測定は、1/1000mm 変位計を使用し、供試体の下に厚さ 0.2mm のテフロンシートを敷いた。長さ変化測定の際の相対湿度変化は湿潤過程、乾燥過程ともに相対湿度を 3 区間に分けて上昇または下降させ、各区間の終了と同時に次区間の相対湿度に変化させた。測定は湿潤過程→乾燥過程の順で実施し、各区間における相対湿度ならびに各相対湿度区間に要した時間を表 - 3 に示す。湿潤過程では ~ 区間においてそれぞれ 40%→60%、60%→80%、80%→95% とし、乾燥過程では ' ~ ' 区間は ~ 区間の逆の過程である。なお、湿潤過程においては相対湿度 40% で、乾燥過程においては相対湿度 95% でひずみが一定になってから測定を始めた。また、長さ変化の測定は、供試体内部の温度が一定になった時点から実施した。

## 2.3 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定には、水銀圧入型のポロシメータを使用した。測定試料は、長さ変化試験実施後のセメ

ントペースト角柱供試体の中心部分を、2.5mm ~ 5mm の粒径に調整し、サンプルとした。前処理には凍結乾燥機を使用し、-45 で 3 日間、真空乾燥した。

## 2.4 吸脱着量ならびに比表面積の測定

吸脱着量の測定は、長さ変化試験実施後のセメントペースト角柱供試体の中心付近を、2.5mm ~ 5mm の粒径に調整し、質量は 30mg のものを使用することとした。前処理は、105 で 3 日間乾燥させることにより絶乾状態とした。そして、吸脱着量の測定は、絶乾状態から湿潤過程を開始し、相対湿度が 95% に達した時点から乾燥過程を開始した。なお、比表面積の測定は空気恒温槽内における水蒸気吸着測定により測定し、雰囲気温度は 20、40 とした。

## 2.5 R<sub>2</sub>O 濃度の測定

R<sub>2</sub>O 濃度の測定は長さ変化試験実施後のセメントペースト角柱供試体の中心付近を厚さ 5mm にスライスし、サンプルとした。測定には蛍光 X 線装置を使用し、アルカリ量は R<sub>2</sub>O 換算(N<sub>2</sub>O+0.658K<sub>2</sub>O)で算出した。

## 3. 既往の研究成果<sup>2)</sup>

### 3.1 R<sub>2</sub>O 濃度と細孔径分布

図 - 2 は、W/C60% のセメントペーストの細孔径分布と総細孔量を示したものである。同図より、同バッチで作成した後に濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させたセメントペーストの細孔径分布はほぼ一致しており、総細孔量もほぼ同一の値を示していることが確認できる。表 - 4 は W/C30%、50%、60% のセメントペーストの R<sub>2</sub>O 濃度を示したものであるが、浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液濃度が高いほどセメントペースト中の R<sub>2</sub>O 濃度が高い値を示している。したがって、これらのセメントペーストの長さ変化は、R<sub>2</sub>O 濃度のみの影響を受けることとなる。

### 3.2 温度ならびに R<sub>2</sub>O 濃度と長さ変化

図 - 3 は、雰囲気温度が 20 および 40 における W/C50%、60% のセメントペーストの湿潤膨張ひずみの経時変化を示したものである。同図より、雰囲気温度の違いに着目すると、R<sub>2</sub>O 濃度によらず、雰囲気温度が 20 で実施した湿潤膨張ひずみに比べ、40 で実施した湿潤膨張ひずみが大きくなる傾向が認められる。また、雰囲気温度が 20 および 40 のいずれの場合においても、R<sub>2</sub>O 濃度が高いほど、湿潤膨張挙動は大きくなっている。そして、この傾向はいずれの W/C においても同一である。

図 - 4 は、雰囲気温度が 20 および 40 における W/C50%、60% のセメントペーストの乾燥収縮ひずみの経時変化を示したものである。同図より、雰囲気温度の違いのみに着目すると、湿潤過程の場合と同様に、

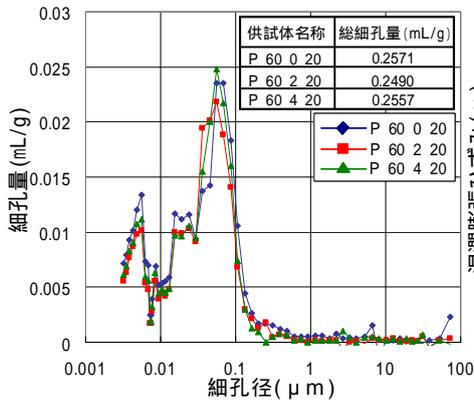


図 - 2 W/C60セメントペーストの細孔径分布

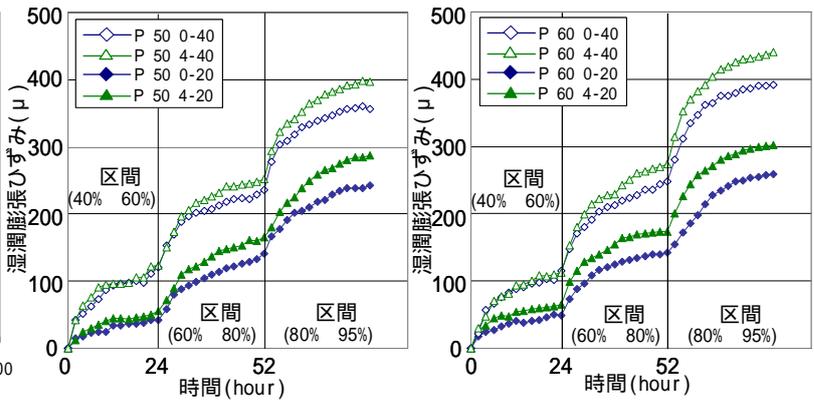


図 - 3 ひずみ～時間関係 (雰囲気温度 20 , 40 )

表 - 4 セメントペーストの R<sub>2</sub>O 濃度

供試体名称	R <sub>2</sub> O濃度 (Na <sub>2</sub> O+0.658K <sub>2</sub> O) (%)
P-30-0	0.50
P-30-2	1.48
P-30-4	2.08
P-50-0	0.48
P-50-2	1.10
P-50-4	2.87
P-60-0	0.49
P-60-2	1.27
P-60-4	2.39

表 - 5 水酸化ナトリウムの溶解度

温度	20	40
NaOH溶解度	109g	129g

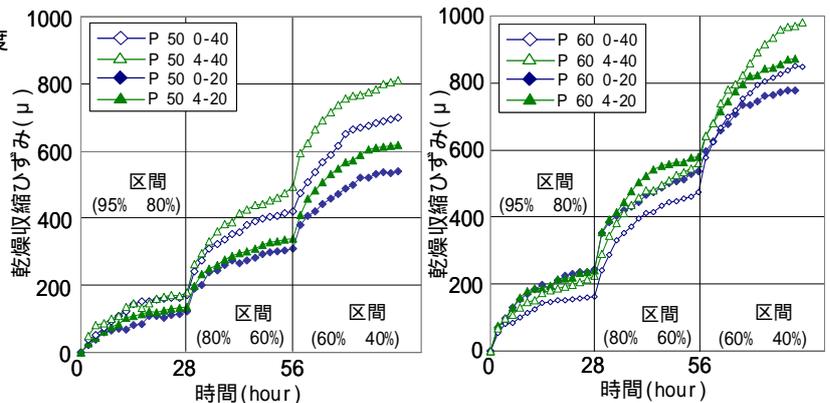


図 - 4 ひずみ～時間関係 (雰囲気温度 20 , 40 )

R<sub>2</sub>O濃度によらず雰囲気温度が40における乾燥収縮ひずみは20のものよりも大きくなる傾向が認められる。また、いずれの雰囲気温度においても、R<sub>2</sub>O濃度が高いほど乾燥収縮ひずみは大きくなり、この傾向はいずれのW/Cにおいても同一である。

図 - 5 に、水和生成物表面の様子を模式的に示す。水和生成物の細孔表面は SiO<sup>-</sup> 基の存在することにより、負の電荷を帯びていると言われている。そして、その負の電荷に引き寄せられたアルカリイオンが細孔表面に吸着することにより、吸着最外縁は見かけ上、正に帯電していると言われている。このことに、R<sub>2</sub>O濃度の増加に伴ってひずみが増大した現象を関連付けると、細孔溶液中に存在する自由アルカリの正の電位と、細孔表面の正の電荷との間に電気的反発力が発生し、長さ変化挙動に大きく影響を及ぼしている可能性が考えられる。

しかしながら、雰囲気温度の上昇に伴い乾湿変化に伴う湿潤膨張および乾燥収縮挙動が促進されるメカニズムに関しては、十分に解明されていないのが現状である。乾湿変化に伴うセメントペーストの湿潤膨張および乾燥収縮挙動メカニズムに及ぼす雰囲気温度の影響に関する主たる要因は、セメントペースト内部の細孔構造および吸着性性状の変化であると考えられる。一般に、コンクリートは温度変化に伴い膨張または収縮を引き起こす材料である。したがって、温度変化に

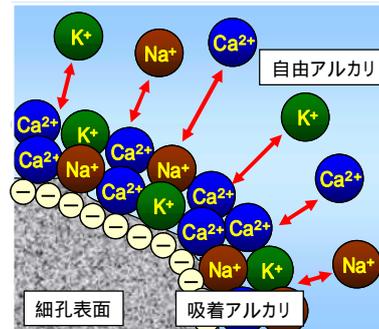


図 - 5 細孔表面における電気的反発のモデル

よってセメントペースト内部の細孔構造が変化し、それに起因して長さ変化挙動が異なったものと考えられるが、既往の研究では、その影響を議論しているものはない。一方、温度条件の違いが、コンクリート内部の水分の吸着性性状に大きな影響を及ぼすことは、既往の研究により報告されている<sup>5)</sup>。したがって、セメントペーストの細孔組織や吸着性性状の温度依存性を明らかにすることは、各種の雰囲気温度における乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化挙動のメカニズムを議論する上で必要不可欠である。

次に、細孔溶液中の R<sub>2</sub>O 濃度も、温度の影響を大きく受けることとなり、表 - 5 は、雰囲気温度が 20 ならびに 40 における水酸化ナトリウムの溶解度を示したものである。すなわち 雰囲気温度の上昇に伴い、水酸化ナトリウムの溶解度が大きくなっていることが確認できる。したがって、コンクリート中の R<sub>2</sub>O 濃度

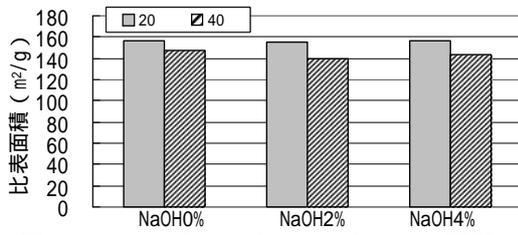


図 - 6 W/C30%セメントペーストの比表面積

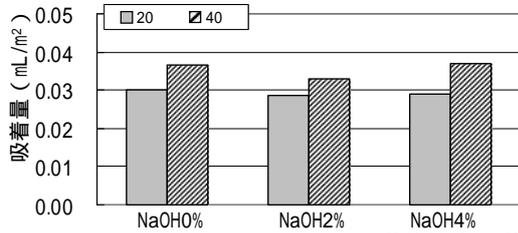


図 - 8 W/C30%セメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量

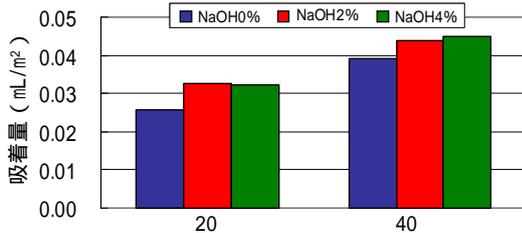


図 - 10 雰囲気温度 20, 40 の単位比表面積当たりの吸着量

も温度依存性を有するため、 $R_2O$  濃度が長さ変化挙動に及ぼす影響も温度条件により大きく異なる可能性が考えられる。

そこで、4 章ではセメントペーストの細孔組織および吸脱着性状の温度依存性に着目し、雰囲気温度および $R_2O$ 濃度が乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化挙動に及ぼす影響のメカニズムを明らかにすることを目的として、各種の雰囲気温度においてセメントペーストの吸脱着試験を実施した。そして、未解明であった細孔組織や吸脱着性状の温度依存性を定量的に評価することにより、雰囲気温度ならびに $R_2O$ 濃度と乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化挙動との関連性について検討を行った。

#### 4 細孔構造の比表面積に着目した長さ変化の温度依存性

##### 4.1 比表面積の温度依存性

図 - 6 および 7 に雰囲気温度が 20, 40 における W/C30%, 60% のセメントペーストの比表面積を浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液濃度毎に示す。図 - 6 より、雰囲気温度が 40 における W/C30% のセメントペースト内部の比表面積は雰囲気温度 20 のものに比べて小さくなる傾向があり、その傾向は水酸化ナトリウム水溶液濃度によらずほぼ同一である。さらに、図 - 7 に示す W/C60% のセメントペーストにおいても、ほぼ同一である。一般に、セメントペーストの線膨張

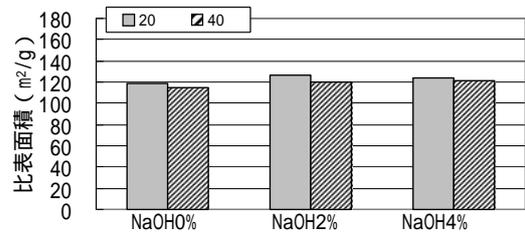


図 - 7 W/C60%セメントペーストの比表面積

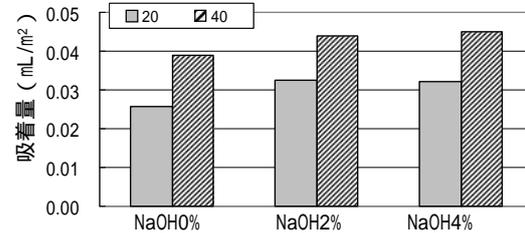


図 - 9 W/C60%セメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量

係数は  $20 \times 10^{-6}$  と言われている。このことから考えると、温度変化によって骨格自体の体積も変化し、その変化量を弱い部分である細孔が吸収するという現象が生じることは容易に理解できるとともに、このようなミクロ的挙動に立脚して議論した報告は見当たらない。すなわち、温度上昇にともなって、骨格が体積変化を生じ、それに見合う変形を細孔が吸収することになり比表面積が小さくなるものと考えられる。なお、前傾図 - 2 に示す細孔径分布は、一定の養生温度条件下で作成された試験体に対して実施されたため、細孔構造は同一である。

##### 4.2 比表面積と水分の吸脱着量

図 - 8 および 9 は、雰囲気温度が 20, 40 における W/C30%, 60% のセメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量を浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液濃度毎に示したものである。図 - 8 より、雰囲気温度の上昇に伴い W/C30% のセメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量は大きくなる傾向があることが確認できる。そして、図 - 9 に示す W/C60% のセメントペーストにおいても、その傾向は同一である。さらに、図 - 10 は、雰囲気温度が 20, 40 における W/C60% のセメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量を浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液濃度毎に示したものであるが、いずれの雰囲気温度においても  $R_2O$  濃度の上昇に伴い、単位比表面積当たりの吸着量が大きくなる傾向が認められる。

吸着量の観点に基づき、温度環境下における湿潤膨張および乾燥収縮ひずみが増大する現象を論ずると、雰囲気温度の増加に伴った単位比表面積当たりの吸着量の増加が、セメントペーストの長さ変化挙動に大きく影響を及ぼしている可能性が考えられる。すなわち、湿潤過程においては、雰囲気温度の上昇に伴って単位

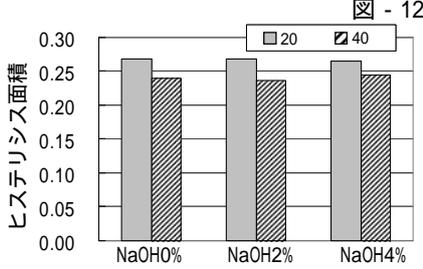
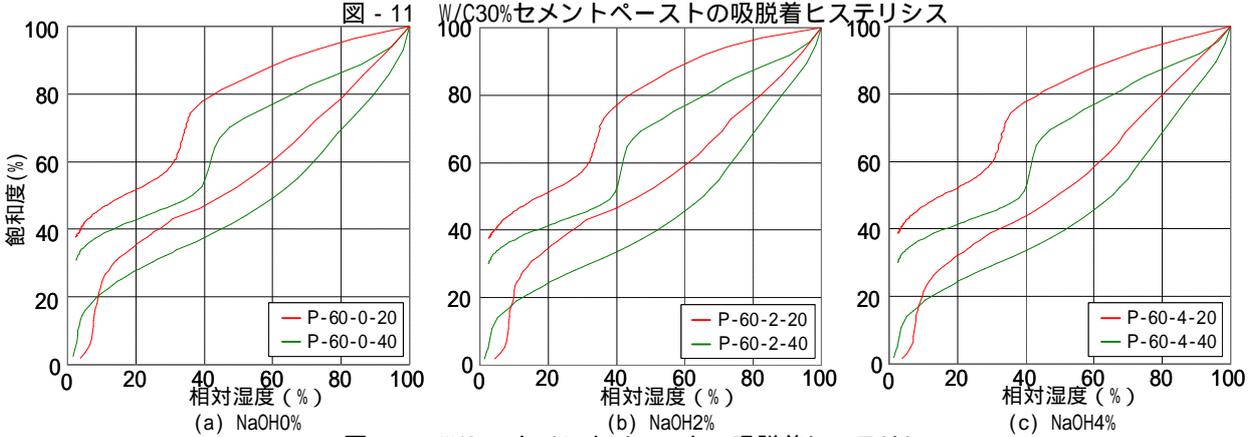
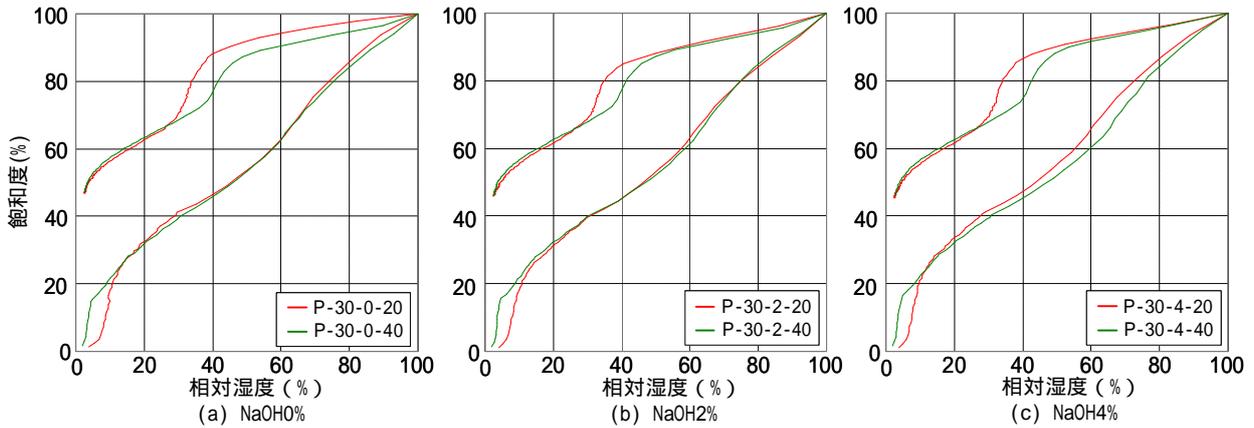


図 - 13 W/C30%セメントペーストの吸脱着ヒステリシス面積

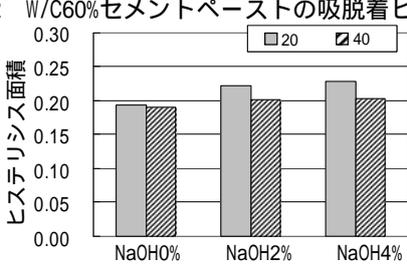


図 - 14 W/C60%セメントペーストの吸脱着ヒステリシス面積

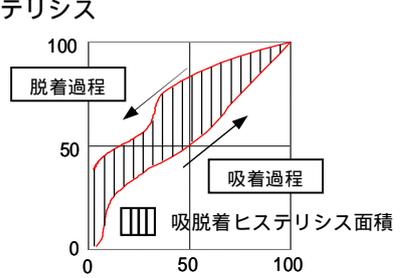


図 - 15 吸脱着ヒステリシス面積

比表面積当たりの吸着量が増加することにより、微細空隙内で発生する膨張圧が大きく働き、湿潤膨張挙動が促進した可能性が考えられる。さらに、 $R_2O$  濃度が高い場合には、雰囲気温度の上昇に伴う水酸化ナトリウムの溶解度の増加に起因して細孔溶液中へのアルカリイオンの溶解が活発化する。そして、細孔溶液中の  $R_2O$  濃度の上昇し、水和生成物の細孔表面の電位と細孔溶液中に存在するアルカリイオンとの間に発生する電気的反発力が増大することにより、セメントペーストの湿潤膨張挙動が促進した可能性が考えられる。

一方、乾燥過程においては、相対湿度の低下に伴いセメント水和生成物表面層に形成されていた吸着水膜が脱離することにより、水和生成物表面層における表面張力が増加する。高い雰囲気温度においては、温度変化に伴う体積変化に起因してセメントペースト内部の単位比表面積当たりの吸着量が大きくなるため、低い雰囲気温度の場合と比較して吸着水層の消失に伴う表面

張力の増大が大きくなる。したがって、この張力の増大が、乾燥収縮ひずみを大きくしたものと考えられる。しかしながら、本実験のみでは異なる温度条件における吸脱着性状に関するデータの蓄積が少ないため、より詳細な議論は継続的に実施したい。

#### 4.3 吸脱着性状の温度依存性

図 - 11 および 12 は、それぞれ W/C30%、60%のセメントペーストの飽和度と相対湿度の関係を表したものであり、各図(a)~(c)は、0%、2%、4%の水酸化ナトリウム水溶液濃度に浸漬させたものを示したものである。そして、各図中には雰囲気温度 20 および 40 の結果を掲載してある。なお、飽和度の算出には以下の式を用いた。

$$\text{飽和度} = \frac{V}{V_{sat} - V_{dry}} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

ここで、 $V_{sat}$  は湿潤過程において相対湿度を 95% に設定した後に水分平衡（飽和）に到達した時点でのサ

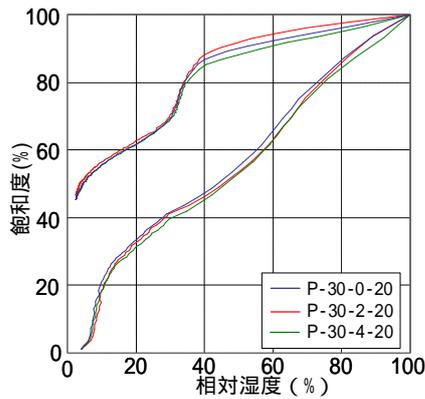


図 - 16 W/C30%セメントペーストのNaOH水溶液濃度毎の吸脱着ヒステリシス

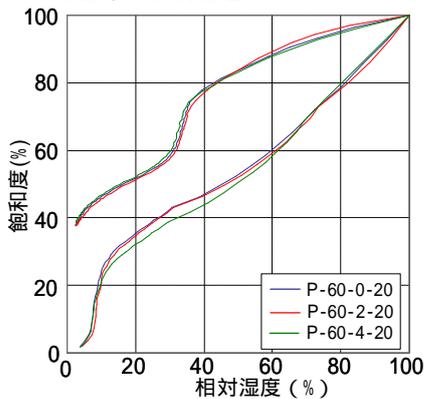


図 - 17 W/C60%セメントペーストのNaOH水溶液濃度毎の吸脱着ヒステリシス

サンプル質量 $[mg]$ ,  $V_{dry}$  はサンプルの乾燥質量 $[mg]$ であり,  $v$  は各相対湿度に対応する平衡吸着水分量 $[mg]$ である。図 - 11 より, W/C30%のセメントペーストの吸着過程に着目すると, 雰囲気温度によらず, 吸着経路はほぼ同一の経路をたどっていることが確認できる。そして, この傾向はいずれの水酸化ナトリウム水溶液濃度によらずほぼ同一である。一方, 図 - 12 に示す W/C60%のセメントペーストの吸着過程では, 相対湿度が 0~20%の湿度区間において, 雰囲気温度 40 の場合に比べて急激に飽和が進行する傾向がある。その後, 相対湿度が 20~60%の湿度区間においては, 雰囲気温度によらず飽和度の傾きはほぼ同じである。そして, 相対湿度が 60%以上の高い湿度区間においては, 雰囲気温度が 40 において, 20 の場合に比べて, 急激に飽和が進行している。

図 - 13 および 14 は, 雰囲気温度が 20, 40 における W/C30%, 60%のセメントペーストの吸脱着ヒステリシス面積を浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液濃度毎に示したものである。ここで, 吸脱着ヒステリシス面積とは, 吸着経路と脱着経路で囲まれた領域の面積(図 - 15 参照)であり, 図 - 13 に示す W/C30%のセメントペーストにおいて, 雰囲気温度の上昇に伴い吸脱着ヒステリシス面積が減少する傾向があることが確認できる。また, 図 - 14 に示す W/C60%のセメントペ

ーストにおいても, この傾向は同一である。この現象には, 雰囲気温度の上昇に伴った細孔構造の変化が大きく影響しているものと考えられる。雰囲気温度が高い場合においては, 温度が低い場合と比較して細孔構造が粗大化し, セメントペースト内部の水分保持性能が大きく変化し, 脱着経路と吸着経路が漸近した可能性が考えられる。

図 - 16 および 17 は, W/C30%, 60%のセメントペーストにおける, 水酸化ナトリウム水溶液濃度毎の飽和度と相対湿度の関係に示したものである。図 - 16 より, W/C30%のセメントペーストの飽和度と相対湿度の関係は吸着経路, 脱着経路ともに水酸化ナトリウム水溶液濃度によらずほぼ同一である。また, 図 - 17 に示す W/C60%のセメントペーストにおいても, ほぼ同一の経路をたどっており, 飽和度と相対湿度の関係に及ぼす  $R_2O$  濃度の影響はパラメータによらず一定である。

## 5. まとめ

以下に本研究により得られた知見を示す。

- (1)  $R_2O$  濃度の増加にしたがって, 乾湿変化に伴う長さ変化挙動が増加する傾向が認められた。
- (2) 異なる温度環境下において, セメントペーストの比表面積の測定を実施することにより, 雰囲気温度が高いほどセメントペースト内部の比表面積が小さくなることが明らかとなった。
- (3) セメントペーストの単位比表面積当たりの吸着量は温度条件に大きく依存し, 異なる温度環境下における乾湿変化に伴うセメントペーストの長さ変化挙動に大きな影響を及ぼす可能性が示唆された。
- (4) 異なる温度環境下における飽和度と相対湿度の関係から, 吸着過程は相対湿度が 0~20%の湿度区間および 60%以上の湿度区間において飽和の進行が異なった。また, 雰囲気温度の違いがセメントペーストの空隙構造に大きな影響を及ぼす可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) クリープ・乾燥収縮小委員会(308): コンクリートのクリープおよび乾燥収縮 1997, 0
- 2) 小柳朋宏, 大下英吉: 乾湿変化に伴うセメントペーストの体積変化に及ぼすアルカリ含有量の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集 Vol.30, No.1 pp.477-482, 2008
- 3) 角田洋, 大下英吉: 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究, コンクリート工学年次論文集 Vol.26, No.1 pp.525-530, 2004