

論文 収縮低減剤添加がセメントペーストの凍結融解挙動に与える影響

中江 理^{*1}・西 祐宜^{*2}・光石 尚道^{*3}・名和 豊春^{*4}

要旨：収縮低減剤添加時の耐久性上の問題のひとつとして凍結融解抵抗性の低下がある。収縮低減剤添加時の硬化セメントペーストの凍結融解作用時の伸縮挙動および空隙内水分の凍結水量を測定し、その関係について考察を行った。その結果、耐凍結融解抵抗性は環境条件に左右されること、細孔内の水分は凍結過程と融解過程では水-氷界面が異なる曲率をとり、相転移している可能性が示唆された。また、飽水状態のセメントペーストは SRA 添加により凍結水量が増加し大きな膨張挙動を示した。再飽水させたセメントペーストでは SRA の混和の有無により飽水度が異なるため、凍結融解作用時の伸縮挙動が異なることが示唆された。

キーワード：収縮低減剤, 凍結融解, 残留ひずみ, DSC, 氷-水界面, 飽水度

1. はじめに

コンクリート構造物のひび割れは、直ちに耐久性を低下させるものとは言えないが、構造物の外観に損傷を与えると共に、物質移動を容易にするため長期にわたる耐久性の低下をもたらす。ひび割れの主要因としてセメント水和反応過程で発生する自己収縮、水分逸散に伴う乾燥収縮が挙げられる。収縮を低減するため、単位水量や粉体量の低減といった配合面の対策に加え、材料面からのアプローチも図られている。収縮を低減する材料として、自由水の表面張力を減少させることによって直接的に収縮を低減する収縮低減剤（以下 SRA）¹⁾、初期膨張により間接的に収縮を補償する膨張材等が挙げられる。

その中でも有機系界面活性剤を主成分とする収縮低減剤は、練り混ぜ時に混和することにより容易に収縮の低減が可能であるという利点を持つ一方で、収縮低減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 添加時の耐久性上の問題のひとつとして、寒冷地供用時の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。既往の研究では相対動弾性係数の低下といった性能評価はされているが、SRA が凍結融解性状に与えるメカニズムそのものは明らかにされていない。

コンクリートの凍結融解に伴う劣化は温度変化に伴い細孔中の水分が凍結融解し、これがセメントペーストの膨張収縮挙動につながり劣化へ至ると考えられる。そこで本研究では示差走査型熱量計（以下 DSC）を用い、SRA 添加時の硬化セメントペーストの空隙内部の水分の凍結水量を測定し、凍結融解作用時の伸縮挙動との関連性について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 、比表面積 $3460\text{cm}^2/\text{g}$ ）を用い、SRA は低級アルコールアルキレンオキシド付加物を主成分とするものを使用した。

2.2 乾燥収縮試験

SRA の収縮低減効果確認のため、モルタルの乾燥収縮試験を行った。モルタルの配合を表 1 に示す。空気量の測定は 400ml の容器を使用し、JIS A 1116 : 1998 に準拠し質量法により測定を行った。空気量の調整はロジン系の AE 剤を用い、細骨材として苦小牧樽前産海砂（密度 2.65g/cm^3 ）を使用した。

供試体は表 1 に示したモルタルを $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱型枠に打設後 1 日で脱型を行った。その後 20°C で 2 週水中養生を行なった後、 20°C 相対湿度 60% に調整した恒温恒湿槽内に静置し、乾燥開始時から 15 日後までの乾燥収縮ひずみを測定した。ひずみ測定は供試体側面鉛直方向に貼付型ひずみゲージを設置し測定を行った。

2.3 凍結融解作用時の伸縮挙動と凍結水量

凍結融解作用時の伸縮挙動と細孔内水分の凍結水量を把握するため、セメントペーストの長さ変化測定および低温 DSC による示差熱分析を行った。

表 1 モルタルの配合表

W/C	S/C	Air content (%)	Unit content(kg/m^3)			
			W	C	S	SRA
0.5	2.8	7.5 ± 1.0	270	540	1500	2.0% ×C wt

*1 北海道大学 大学院工学研究科 環境循環システム専攻（正会員）

*2 （株）フローリック 技術本部 コンクリート研究所（正会員）

*3 （株）フローリック 東日本支店北海道営業所（正会員）

*4 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）

セメントペーストの配合は水セメント比0.5とし、SRAの添加量はセメント質量に対して 2%とした。材料を一斉に投入し練り混ぜ、材料分離がなくなるまで練り置きした後、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱型枠に打設した。打設より 24 時間経過後に脱型した後、材齢 1 週まで 20°C 水中養生を行った。その後、続けて 1 週水中養生を行なう飽水シリーズと 40°C の恒温槽内で 2 日静置後、再び 5 日間水中養生し乾湿を与える再飽水シリーズの 2 水準の養生条件について実験を行った。

(1) 長さ変化測定

ブリーディング水の影響を極力排除するため、円柱試験体上部 50mm を切り取り、下部 50mm をポリエチレンフィルムで封緘した後凍結融解サイクルを与えた。温度条件は 5 時間で 5°C から -18°C まで降温、 -18°C で 1 時間保持後、5 時間で 5°C まで昇温し、1 時間保持する計 12 時間を 1 サイクルとする凍結融解サイクルを繰り返し与えた。1 本の供試体側面鉛直方向に 180° 方向になるよう 2 枚の貼付型ゲージを設置し伸縮挙動を測定した。また、解析に際して 2 枚のゲージ測定値の平均値を算出し、供試体の長さ変化とした。

(2) 細孔内水分の凍結水量測定

DSC は試料とリファレンスを同温度に保つためにエネルギーを補償し、試料の反応熱や転移熱を測定する熱分析装置である。セメントペーストを測定した場合、検出される熱量は細孔内の水分の凍結融解に伴う相転移熱であり、相転移熱から凍結水量の算出が可能である。

試料はダイヤモンドカッターを用い、供試体中心より 30mg 程度採取した。試料を水に浸漬させた後、ペーパータオルで表面の水分をふき取り、表乾状態にした後、DSC 用ホルダーに封緘し測定を行った。リファレンスにはアルミナ粉末を用い、温度条件は 10°C から -60°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温し、 -60°C で 10 分保持、 10°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温する計 80 分間の温度変化を与えた。

装置はセイコーインスツル社製 EXSTAR6000 を用い、装置定数の較正はインジウム（融点 156.60°C 、融解熱 3.263kJ/mol ）を用い行った。

3. 実験結果および考察

3.1 乾燥収縮試験

図-1 に乾燥期間 15 日までのモルタルの乾燥収縮試験結果を示す。無混和（記号 N）の供試体と比較し SRA を添加した供試体（記号 SRA）の収縮ひずみが低減されており、SRA の乾燥収縮低減効果が確認された。

3.2 凍結融解作用時の伸縮挙動

(1) 飽水シリーズ

図-2 に飽水させたセメントペーストの凍結融解作用時の長さ変化を示す。温度変化させたセメントペース

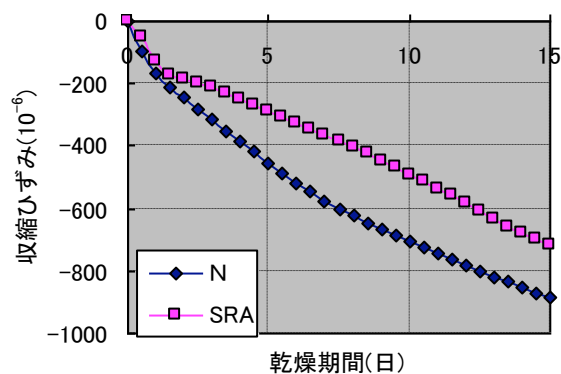


図-1 モルタルの乾燥収縮試験結果

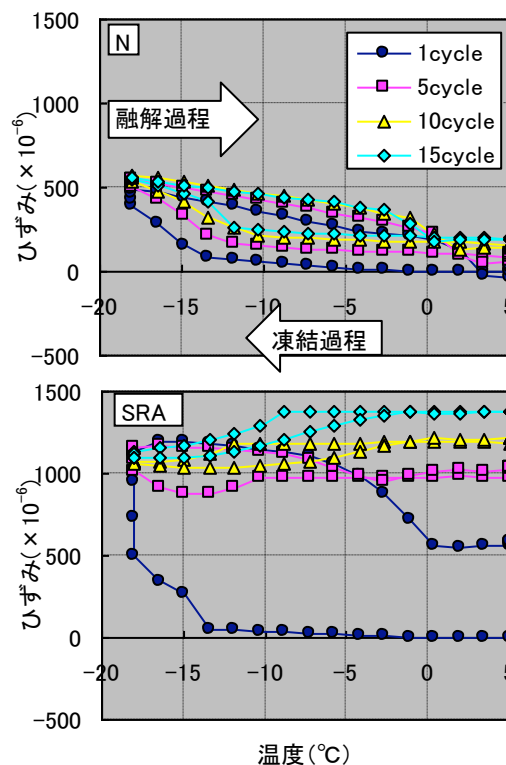


図-2 セメントペーストの凍結融解作用時の長さ変化（飽水シリーズ）

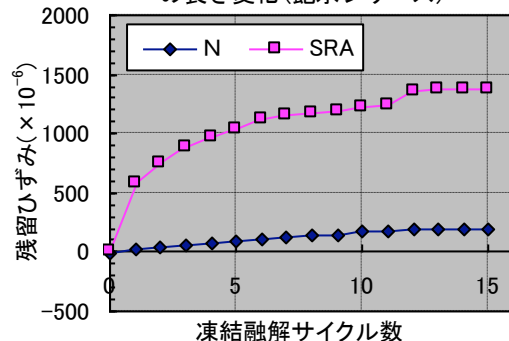
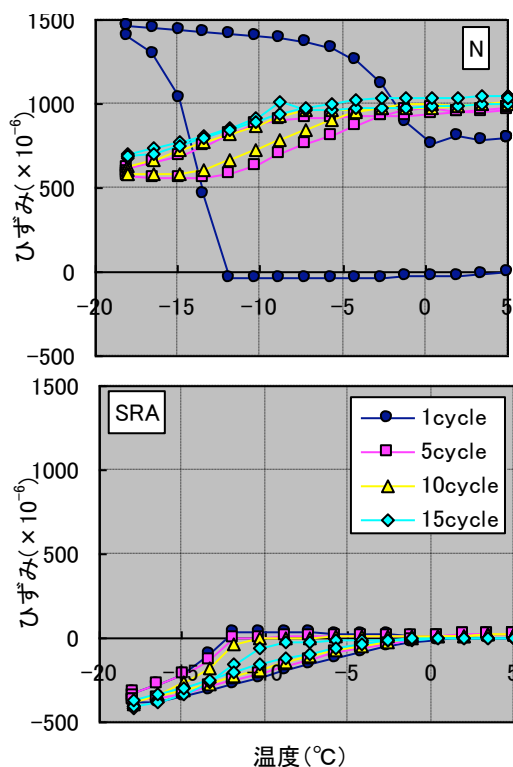
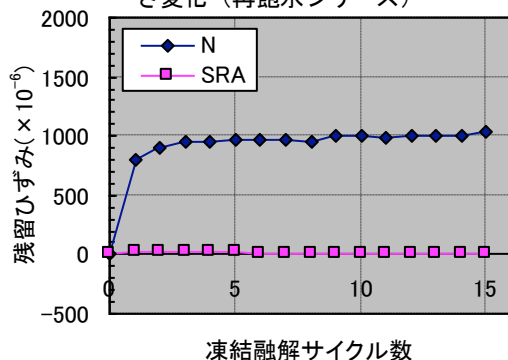


図-3 凍結融解サイクル毎の残留ひずみ変化（飽水シリーズ）

トの長さ変化は水分の凍結融解による伸縮ひずみおよび温度ひずみに起因するものが同時に含まれる。そのため、水分の凍結融解に伴う伸縮挙動を観察するためには温度ひずみによる長さ変化の影響を取り除く必要があ



図－４ セメントペーストの凍結融解作用時の長さ変化（再飽水シリーズ）



図－５ 凍結融解サイクル毎の残留ひずみ変化（再飽水シリーズ）

る。そこで水分が相転移しない $5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲におけるひずみ勾配を全体から引いて温度ひずみの影響を補正した。また、試験体の温度が恒温槽で設定した雰囲気温度と一致するとみなし、試験体温度と長さ変化の関係を示した。1 サイクル時に着目するといずれの試験体も凍結過程において $-10 \sim -15^{\circ}\text{C}$ 付近で水分凍結に伴う膨張挙動が認められ、サイクル終了後に残留ひずみが発現する。無混和(記号 N)と比較し、SRA を添加した供試体(記号 SRA)は凍結時の膨張量が大きく、顕著な残留ひずみが認められる。また、SRA は 10 サイクル以降凍結時に収縮傾向を示す。岡本ら³⁾ は本研究同様に封緘した状態におけるモルタルの凍結融解試験において、微視的破壊に伴う空隙量の増加が飽水度を低下させ、膨張圧の緩和および収縮挙動を示すと考察している。SRA は N と比較

して 1 サイクル時の膨張量が大きいため、劣化による空隙量の増大が顕著であることが推察され、サイクルを重ねたとき、飽水度が低下し収縮挙動を示すと考えられる。

図－3 にサイクル毎の残留ひずみを示す。凍結時の膨張量が大きい SRA の残留ひずみはサイクルを重ねる毎に増加する傾向にある。残留ひずみの増加と引張強度および相対動弾性係数の低下には密接な関係がある報告がされている⁴⁾。したがって、SRA を混和したセメントペーストは凍結時の膨張量が増加し、内部組織の緩みが生じ、凍結融解に伴う劣化が進行したものと考えられる。

また、SRA は 10 サイクル以降明確な膨張挙動を示さないが、残留膨張の増加が認められる。これは 1 サイクル時の大きな膨張挙動により、組織の弛みが生じ弾性的に変形せず、わずかな膨張でも残留ひずみが蓄積されるためと推察される。

(2) 再飽水シリーズ

図－4 に再飽水させたセメントペーストの凍結融解作用時の長さ変化を示す。1 サイクル時に N は水分凍結とともに大きな膨張挙動を示す挙動を示す一方、SRA は収縮挙動を示し、いずれの供試体も膨張挙動を示す飽水シリーズとは異なる様相を呈する。

図－5 にサイクル毎の残留ひずみ量を示す。膨張挙動を示す N は 1 サイクル目に残留ひずみの増大が見られるのに対し、収縮挙動を示す SRA は認められない。上述のよう、残留ひずみと凍結融解に伴う劣化には相関があることが知られており、 40°C の乾燥行程を加えたことにより、N の凍結融解抵抗性が低下したのに対し、SRA は向上したといえる。

3.3 細孔内水分の凍結融解挙動

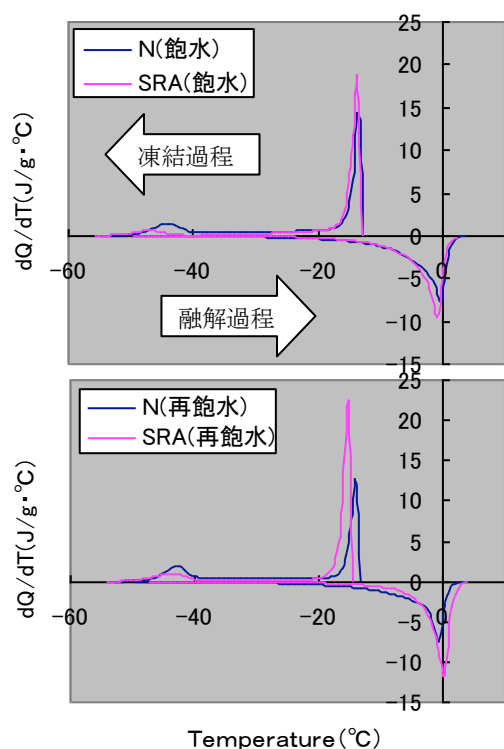
空隙内部の水分の凍結融解挙動を明らかにすることを目的とし DSC による測定を行った。図－6 に DSC 測定結果を示す。降温過程においては $-10 \sim -55^{\circ}\text{C}$ の間に水分凍結に伴う発熱反応が見られる一方、昇温過程においてはより高温での水の融解による吸熱反応が認められ、凍結および融解過程の曲線はヒステリシスを示す。

(1) 氷-水界面の曲率と凍結水量

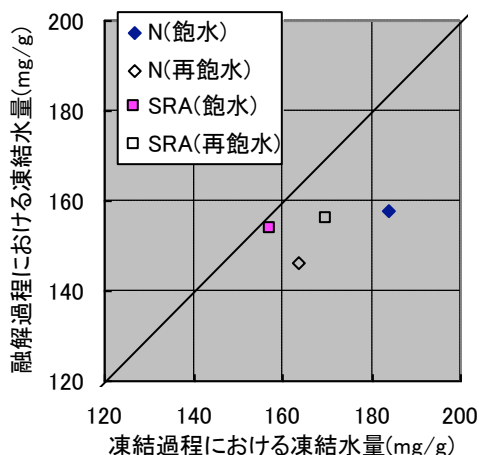
セメントペースト内のような多孔材料中の水分は、自由水が凍結する温度においても未凍結のままで水、氷、水蒸気の三相が共存することが知られており⁵⁾、相変化に伴う各物性値は自由水の値と異なる。

氷-水の相変化を考えると、融解エンタルピー $\Delta H_f (\text{J/g})$ は以下のように表わすことができる。

$$\Delta H_f = T\Delta S_f + v\Delta p \quad (1)$$



図－６ DSC 測定結果



図－７ 凍結および融解過程における凍結水量 (mg/g)

ここで、 T ：凍結点(K)， ΔS_f は融解エントロピー(J/g・K)， v は比体積(m³/g)， Δp は圧力変化 (Pa) である。
二相間の圧力差 Δp は次の Laplace 式で与えられ、

$$\Delta p = p_s - p_l = \gamma_{sl} \frac{dA_{sl}}{dV_l} \quad (2)$$

ここで、 γ_{sl} は氷-水の界面自由エネルギー(J/m²)， dA_{sl}/dV_l (m⁻¹) は氷-水界面の曲率であり、氷-水界面における面積変化 dA_{sl} (m²)，および体積変化 dV_l (m³) の比で表わすことができる。

したがって、(1)，(2) 式より

表－２ Brun¹⁰⁾ らによる各変数

変数	数値
v_l (cm ³ /g)	$1.000132(1-9.10 \cdot 10^{-5} \theta + 1.035 \cdot 10^{-5} \theta^2)$
γ_{sl} (J/m ²)	$(40.9 + 0.39 \theta) \cdot 10^{-3}$
ΔS_f (J/g・K)	$\frac{-1.2 - 4.9 \ln(T/T_0) - 10.1 \cdot 10^{-3} \theta + 1.3 \cdot 10^{-5} \theta^2}{1 - 4.6 \cdot 10^{-5} (\theta - 0.227 \theta^2)}$

θ ：温度 (°C)

$$\Delta H_f = T \Delta S_f + v \gamma_{sl} \frac{dA_{sl}}{dV_l} \quad (3)$$

ここで界面が平面つまり曲率 $dA_{sl}/dV_l = 0$ としたとき、式 (3) は次式のように求められる。

$$\Delta H_f = T \Delta S_f \quad (4)$$

式 (4) を用いて求めた凍結および融解過程における凍結水量の関係を図－７に示す。なお、式 (4) 中の融解エントロピー ΔS_f は表－２に示す Brun ら⁶⁾ の値を用いた。凍結過程における凍結水量は、融解過程における凍結水量と比較し大きな値をとる。一度凍結した水分が融解する際に異なる質量を示すことは考えられない。したがって、この見かけの凍結水量の差異は凍結水量を算出する際に用いた式 (4) の融解エンタルピー ΔH_f に起因することが推察される。

式 (3) より融解エンタルピーは氷-水界面の曲率の影響を受けるが、式 (4) においては界面が平面、つまり曲率 $dA_{sl}/dV_l = 0$ と仮定したため、上記のように見かけの凍結水量が異なる結果となったと考えられ、凍結過程と融解過程で異なる曲率界面を持って相変化すると考えられる。

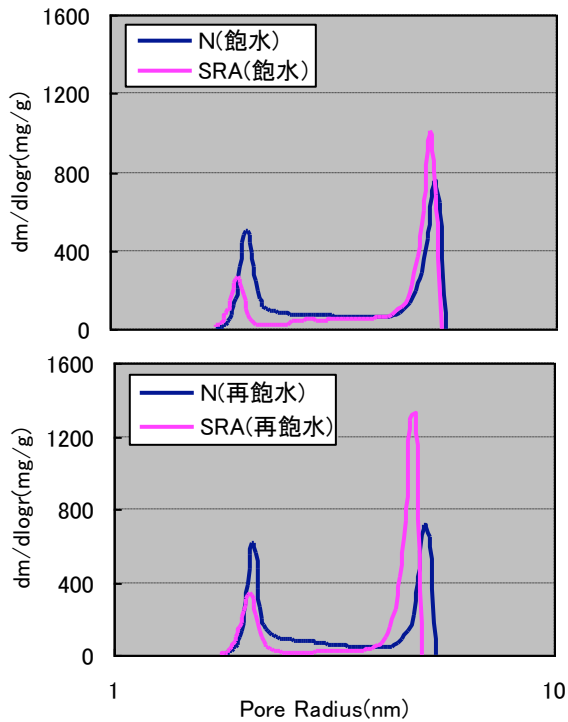
(2) 界面の曲率と凍結点降下

平衡状態にある三相は三重点と呼ばれるある温度で共存する。Brun ら⁶⁾ は曲率 dA_{sl}/dV_l と凍結点の降下 $\Delta T = T - T_0$ について以下の様に示している。

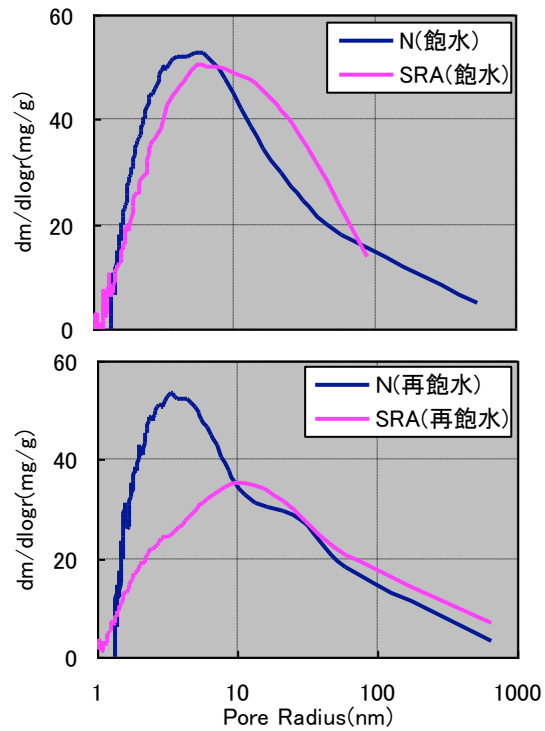
$$\frac{dA_{sl}}{dV_l} = -\frac{1}{\gamma_{sl}} \int_{T_0}^T \frac{\Delta S_f}{v_l} dT \quad (5)$$

ここで T ：凍結点(K)， T_0 ：自由水の凍結点(273K)である。

水分が凍結するとき、はじめに結晶核が形成され、その後放射円状に結晶が成長する。そのため、氷-水界面は球形の表面とみなすことができ、このときの曲率 dA_{sl}/dV_l は球の半径 R_s (m) を用いて、次式のように表



図－８ 凍結水の半径と凍結水量の関係(凍結過程)



図－９ 凍結水の半径と凍結水量の関係(融解過程)

わすことができる。

$$\frac{dA_{sl}}{dV_l} = -\frac{2}{R_s} \quad (6)$$

これを式 (5) に代入すると、球状に成長した氷の半径 R_s と凍結点の降下 $\Delta T = T - T_0$ の関係を表わす。

$$\frac{2}{R_s} = \frac{1}{\gamma_{sl}} \int_{T_0}^T \frac{\Delta S_f}{V_l} dT \quad (7)$$

Brun ら⁶⁾ は式 (7) について各変数を数値的に求めており (表－２)，以下のような関係式を示している。

$$R_s = -\frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (8)$$

一方、融解過程において界面が凍結時と同様に球状の曲率を持って相転移するならば、凍結過程と同温度で吸熱曲線が得られるはずである。しかし、図－６より融解時に示す曲線と凍結時に示す曲線はヒステリシスを示し明らかに一致しない。つまり、凍結時に球状の界面を持って相変化するのに対して、融解時は異なる曲率界面を持つと考えられ、これは前項で示した結果を支持する。

多田⁷⁾ はセメントペーストのような多孔材料中の水は

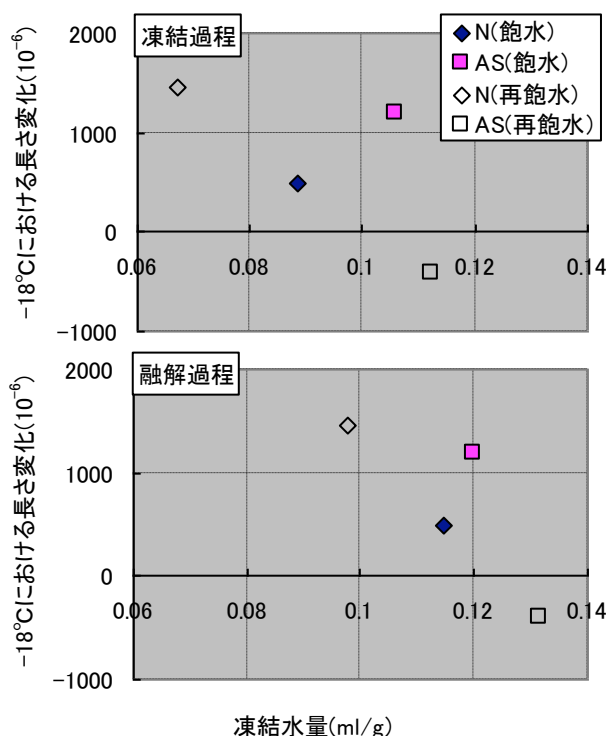
固体表面からの影響により、表面からの距離に応じて凍結点が降下するとしている。そこで細孔の形状を円筒状と仮定し固体表面から融解すると考えると、その界面の曲率は円筒状の氷の半径 R_c を用いて以下のように表わすことができる。

$$\frac{dA_{sl}}{dV_l} = -\frac{1}{R_c} \quad (9)$$

円筒形の氷を仮定したとき、その曲率は同一半径の球状の界面を想定したときの 1/2 になるので、式 (4) は次式で示される。

$$R_c = -\frac{32.33}{\Delta T} + 0.28 \quad (10)$$

凍結側の曲線を球状の界面の式 (8)、融解側の曲線を円筒状の界面の式 (10) を用い、凍結水の半径と凍結水量の関係を求めたのが図－８、図－９である。N と比較し SRA は低温の凍結にあたる微小径細孔の凍結水量が少なく、高温の凍結にあたる粗大径の凍結水量が多い。－18℃で凍結する細孔の半径は式(8)より求めることができ、およそ 4.2nm である。この半径以上の細孔の水分は凍結すると考えられ、これより求めた凍結水量と 3.2 節で示した 1 サイクル時の－18℃における長さ変化を示したのが図－１０である。飽水シリーズにおいて SRA



図－１０ 凍結水量と－１８℃における長さ変化の関係

添加により凍結水量が増大し、より大きな膨張量を示しており、内部に大きな応力が生じていると考えられる。

再飽水シリーズにおいては凍結水量の少ない N が膨張挙動、凍結水量の多い SRA が収縮挙動を示し、飽水シリーズで見られたような傾向は認められない。既往の研究より、飽水度の高い供試体は膨張挙動を示す一方、飽水度が低いとき、粗大空隙内の既凍結部に対して化学ポテンシャル差を駆動力として微小空隙内の未凍結水が移動し、温度収縮以上の収縮挙動を示すとされている⁸⁾。したがって、上述の N と SRA 間の膨張と収縮挙動の差異は乾燥、再飽水過程において生じる飽水度の差に起因すると思われる。

４０℃の乾燥行程を加えた場合、固体表面のシラノール基同士が脱水縮合 ($-\text{Si}-\text{OH}+\text{OH}-\text{Si}-\rightarrow-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-+\text{H}_2\text{O}$) し、シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) を形成する⁹⁾。その結果、細孔の連続性が失われ、細孔の一部が吸水することにより局部的に飽水度が高まり、膨張挙動を示すと考えられる。

一方、SRA を混和した場合、親水性の SRA 分子が固体表面に吸着されるため、乾燥によるシラノール基同士の縮合の影響がないと考えられる。その結果、吸水時に細孔の連続性が保たれており、供試体全体の飽水度が低く、収縮挙動を示すと考えられる。しかし、これら局部的な飽水度の相違について実証はされておらず、今後の検討課題としたい。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1) SRA 添加した飽水状態のセメントペーストは凍結水量が増加し、凍結に伴う膨張量および残留膨張が大きく、凍結融解抵抗性が低下することが確認された。
- (2) 乾燥条件を与えた場合、SRA を混和したセメントペーストは耐凍結融解抵抗性が向上することがわかった。その理由として SRA の有無により乾燥を受けたときの細孔の連続性が異なることにより飽水度の違いに起因していると考えられる。
- (3) 細孔内の水分は凍結過程と融解過程では水-氷界面が異なる曲率をとり、相転移している可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 富田 六郎, 竹田 邦夫, 城所 卓明: 収縮低減剤を用いたコンクリートの乾燥収縮性状, セメント技術年報, No.37, pp.386-389, 1983
- 2) 西 祐宜, 名和 豊春: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1173-1179, 2007
- 3) 岡本修一, 魚本健人: 細孔構造からみた凍結融解による劣化機構に関する基礎研究, コンクリート工学論文集, Vol.19, No.1, pp.901-906, 1997
- 4) 鎌田 英治: コンクリートの耐凍害性に関する研究, 日本建築学会論文報告集, No.166, 1969
- 5) 例えば, 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
- 6) M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, Thermochimica Acta 21, 1977, pp.59-88
- 7) 多田 眞作: ALC の平衡含水率と凝固点降下, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.14, No.1, 1992
- 8) T. C. Powers, R. H. Helmuth: Theory of Volume Change in Hardened Portland Cement Paste During Freezing, Proc. Of highway Research Board, Vol. 32, pp.285-297, 1953
- 9) 青野 義道, 松下 文明, 柴田 純夫, 濱 幸雄: 乾燥および乾湿繰り返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化と耐凍害性への影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.921-926, 2008