論文 モルタルの自己収縮に及ぼす無機電解質の影響

赤木 雅美*1·名和 豊春*2·堀田 智明*3

要旨:本研究では,異なる6種類の無機電解質を混入したモルタルの自己収縮ひずみと内部 温度,内部相対湿度を練り混ぜ直後から測定し,自己収縮に及ぼす無機電解質の影響につい て考察した。その結果,陽イオンおよび陰イオンともに自己収縮に大きな影響を与え,Ca²⁺ とNO₃⁻は自己収縮を低減する効果を有することを明らかにした。また,これより,イオン の効果はCSHゲル自体の構造,あるいはその2次凝集構造の変化に起因しているものと推 論された。

キーワード:自己収縮,無機電解質,水和生成物,CSHゲル,相対湿度

1. はじめに

近年,高性能コンクリートが普及し,構造物 の高層化・高耐久化などの技術が飛躍的に向上 しているが,この高性能コンクリートにおいて 自己収縮によるひび割れ発生の危険性が指摘さ れている。しかし自己収縮の発生メカニズムは 未だ明らかになっておらず,現在も有効な対応 策が確立されていない。

このような背景から,多くの自己収縮に関す る研究報告がなされており,その発生メカニズ ムとして,セメントの水和反応により水が消費 され,硬化体内部が乾燥状態になる自己乾燥が 最も有力であると考えられている¹⁾。しかし最 近の研究²⁾において,自己乾燥が進行している にも関わらず自己収縮が進行しない時期がある ことが報告されており,自己収縮には自己乾燥 以外の原因があることが示唆されてきている³⁾。

本研究では,自己収縮は基本的にはセメント の水和と関係している点に着目し,セメントの 水和に影響を与える無機電解質が自己収縮に及 ぼす影響について調べた。なお,水セメント比 は無機電解質を添加する前の液相濃度を低くす る必要から45%に固定し,異なる6種類の無機 電解質を混入したモルタルの自己収縮ひずみと 内部温度,内部相対湿度を練り混ぜ直後から測 定し,自己収縮に及ぼす無機電解質の影響につ いて考察した。

- 2. 実験計画
- 2.1 使用材料および調合

セメントには Na₂O 換算において水溶性アル カリを 0.25% 含む普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm³,ブレーン値: 3510cm²/g)を, 細骨材には浜厚真産の陸砂(表乾密度: 2.71g/cm³,吸水率:2.1%, 粗粒率:2.71)を 使用した。無機電解質には硫酸ナトリウム,硫 酸カリウム,硫酸カルシウム,水酸化ナトリウ ム,硝酸ナトリウム,酢酸ナトリウムの6種類 (特級)を使用し,それぞれセメント質量に対 して0~3%を添加した。モルタルの調合を表 -1に示す。ここで, Vs/Vm は全モルタル体積に 対する細骨材体積の比を表す。モルタルの練り 混ぜには公称容量 1.5L のモルタルミキサを用 い,低速で粉体と砂を60秒空練りし,各無機電 解質を溶解させた水を投入した後,低速で 90 秒練り混ぜて掻き落としを行い,さらに高速

- * 1 北海道大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻(正会員)
- * 2 北海道大学大学院 工学研究科 助教授 工博(正会員)
- * 3 北海道電力(株)土木部原子力建築グループ 工修(正会員)

表 - 1 モルタルの調合

セメントの種類	水セメン	細骨材	単位重量(kg/m ³)		
	ト比	混入率	水	セメント	細骨材
	(%)	Vs/Vm	W	С	S
普通ポルトランドセメント	45	0.47	311	691	1274

で 90 秒練り混ぜた。なお,練り上がり温度は 20±2 であった。

2.2 試験項目および方法

(1) 自己収縮ひずみおよび供試体内部温度

自己収縮ひずみは堀田ら⁴⁾の提案する低弾性 埋め込み型ひずみゲージ(ヤング係数 1.2N/mm²)を用いる方法により測定した。供試 体は 5×10cmの鋼製型枠を用いて作製し,型 枠に試料を投入すると同時に,供試体中央部に ひずみゲージ(熱電対付き)を埋設した。試料 が長さ変化を起こす際に型枠と試料との間に生 じる摩擦を低減するため,型枠の内側に厚さ 0.1mmのテフロンシートを敷いた。試料の打ち 込み後は,水分の逸散を防ぐため直ちに上端面 を封緘し,20 恒温槽中で脱型せずに養生し, 供試体作製直後から材齢 28 日までのひずみと 内部温度の変化を測定した。なお,自己収縮ひ ずみの測定値は2本の供試体の平均値とした。

(2) 内部相対湿度

相対湿度の測定は湯浅ら⁵⁾が提案するセラミ ックセンサーを用い,既報³⁾に示した電気抵抗 と相対湿度の関係を示す式(1)により相対湿度 を求めた。供試体はひずみの測定と同様に 5 ×10cmの型枠で作製し,セラミックセンサーは 供試体の中央に埋設した。試料の打ち込み後は, 水分の逸散を防ぐため直ちに上端面を封緘し, 20 恒温槽中で供試体作製直後から材齢 28 日 までの相対湿度変化を測定した。なお,相対湿 度の測定値は2本の供試体の平均値とした。

 $\phi = -0.055(\rho - 327.5)^{0.47} + 100.0 \quad (1)$

ここに, :相対湿度(%), :セラミックセンサーの電気抵抗()

3. 実験結果および考察

3.1 自己収縮に及ぼす無機電解質の影響

(1) 陽イオンの影響

硫酸塩の陽イオンを変えた時の,モルタルの自 己収縮を図 - 1 に示す。図より,陽イオンが Na⁺ および K⁺の場合,添加量の増加に伴い極初期の 膨張量が減少し,その後の収縮量は増加した。 また,Na⁺と比較して,K⁺の方が収縮を増加さ せることがわかる。一方,Ca²⁺の場合は,添加 量の増加に伴い極初期の膨張量が増加し,その 後の収縮量は添加量とともに増大するが,材齢 28 日ではひずみは膨張を示しており,自己収縮 が著しく低減することが分かった。



(2) 陰イオンの影響

ナトリウム塩の陰イオンを変えた時の,モル タルの自己収縮を図 - 2 に示す。図より,陰イ オンを OH⁻とした場合,添加量と自己収縮との 間には明確な関係がみられないが,無機電解質 の添加によって自己収縮が増加していることが 分かる。さらに, SO4²⁻と比較して OH⁻を添 加した方が収縮量は少ないことがわかる。また,

図より,CH₃COO⁻を添加した場合には極初期 の膨張量が増加し,添加量 1%においてはわず かに自己収縮を低減するが,添加量が増加する と材齢1日以降の収縮量が増大し,自己収縮量 が増加するのが認められる。一方, NO₃⁻を添 加した場合には,添加量の増加に伴い極初期の 膨張量が増加し,自己収縮を大幅に低減するこ とが認められた。

3.2 水和反応に及ぼす無機電解質の影響

自己収縮は,基本的にはセメントの水和に起 因するため,ここでは水和発熱に伴うモルタル の温度上昇と無機電解質の関係を調べた。図-3および図-4に無機電解質の添加量と発熱ピ ークが発現する材齢の関係を示す。図より,発 熱ピークに到達する材齢,つまりC₃Sの水和反 応が最も活発に起こる材齢が無機電解質の種類 と添加量により異なっており,水和反応の進展 速度が異なることがわかる。

図 - 3より,硫酸カルシウムを添加した場合 はピーク到達時間が変化せず,水和反応の速度 が変化しないことがわかる。一方,硫酸ナトリ ウムと硫酸カリウムの場合は,どちらも添加量 の増加に伴いピーク到達時間が早くなり,水和 が促進されていることがわかる。また,Na⁺と 比較して,K⁺を添加した場合の方が水和反応の 進展速度が遅いことがわかる。

図 - 4より,酢酸ナトリウムを添加した場合 は,添加量が1%までは水和が促進されている が,その後は添加量の増加に伴いピーク到達時 間が遅くなり,水和が遅延されていることがわ かる。一方,硝酸ナトリウムと水酸化ナトリウ ムの場合は,どちらも添加量の増加に伴い水和 が促進されていることがわかる。また,OH⁻と 比較して,SO4²⁻を添加した場合の方が水和反応の進展速度が遅いことがわかる。

3.3 相対湿度に及ぼす無機電解質の影響

(1) 陽イオンの影響

硫酸塩の陽イオンを変えた時の,モルタルの 相対湿度の変化を図 - 5に表す。図より,材齢 2日以降においては陽イオンを Na⁺とした場合, 添加量が増加するのに伴い相対湿度の低下速度 が遅くなり,乾燥が進みにくくなる傾向が確認 できた。また,陽イオンを K⁺とした場合,添加 量が増加するのに伴い材齢2日までの相対湿度 の低下速度が速くなっており,乾燥が促進して いる。しかし,材齢2日以降のモルタル中の相 対湿度は,無添加の場合と比較して相対湿度の 低下速度が遅くなっており,乾燥が遅延する傾 向を示した。さらに,材齢14日までは添加量



図 - 2 自己収縮に及ぼす陰イオンの影響



図 - 3 無機電解質添加量と発熱ピーク材齢



図 - 4 無機電解質添加量と発熱ピーク材齢

の増加に伴い相対湿度の低減速度が大きくなり, 一旦乾燥しやすくなった後,乾燥が抑制される のが認められた。

他方,陽イオンを Ca²⁺とした場合,添加量が 2%までは,材齢3日までの相対湿度の低下速度 が無添加に比べ大きくなっており,初期材齢に おいて乾燥が速く進行することが分かる。なお, 材齢3日以降の相対湿度の低下速度は,添加量 が増すと低減する傾向が認められたが,その低 減の程度は Na⁺や K⁺に比べ小さい。

以上より, SO4²⁻共存下ではいずれの陽イオンも添加量の増加に伴い相対湿度の低下を抑制し,特に Na⁺と K⁺は乾燥を進行させないことが認められた。

(2) 陰イオンの影響

モルタルの相対湿度変化に及ぼす陰イオンの 影響を図 - 6 に表す。図より,Na⁺共存下では いずれの陰イオンも添加量の増加に伴い相対湿 度の低下を抑制し 材齢 28 日の相対湿度は高い ことが認められる。しかし,図 - 5 に示した SO₄²⁻と比較して,OH⁻,CH₃COO⁻および NO₃





・の陰イオンは初期材齢から乾燥が進行する ことがわかる。

- 4. 無機電解質が自己収縮に及ぼす影響とメカ ニズムに関する考察
- 4.1 相対湿度と自己収縮の関係

図 - 7 に無機電解質添加時の自己収縮と相対 湿度変化との関係の一例を示す。図より,相対 湿度の低下に関わらず一度膨張し,その後,相 対湿度の低下に伴って膨張量が減少していくこ とが確認できる。この現象はいずれの無機電解 質の場合にも生じている。図 - 8 に自己収縮が 開始する相対湿度と無機電解質添加量との関係 を示す。図より,膨張量が減少し始める相対湿 度は無機電解質の添加によって変化し,添加量 が多いほど収縮開始の相対湿度が高いことがわ かる。なお,自己収縮開始後のグラフの勾配は 式(2)に示す相対湿度の一次関数で良く近似で き,図 - 9 に式(2)の勾配 と無機電解質添加量 との関係を示す。

$$y = -\alpha x + \beta \tag{2}$$

ここに, y:自己収縮ひずみ(×10⁻⁶), x:相
対湿度(%), ;:実験定数

また,図-10および図-11に,無機電解 質添加モルタルにおける材齢28日における自 己収縮ひずみと発熱ピークが発現する材齢との 関係を示す。



- 4.2 自己収縮に及ぼす無機電解質の影響
- (1) 自己収縮に及ぼす陽イオンの効果

図 - 9より,勾配 は $Na^+>K^+>Ca^{2+}$ の順に 小さくなっており,相対湿度の低下に伴う自己 収縮は Na^+ が最も急激に進行させるものと判断 される。ここで,図 - 10より, Na^+ と K^+ を比 較すると, K^+ の方が添加量の増加に伴う水和 の進展速度は遅いが,自己収縮の進展速度は速 くなっており, C_3S の水和に伴う自己収縮への 影響が大きいことがわかる。したがって,自己 収縮は水和によって C_3S 粒子表面に CSH ゲル が生成し,その後相対湿度の変化に伴って CSH ゲル自体の構造,あるいはその2次凝集構造が 変化して起こるものと推論される。

(2) 自己収縮に及ぼす陰イオンの効果

図 - 9より,勾配 は SO₄²⁻ > NO₃⁻ > OH > CH₃COO⁻の順に小さくなっており,相対湿度の 低下に伴う自己収縮は SO₄²⁻が最も急激に進行 させることがわかる。また,添加量の増加に伴





図 - 10 自己収縮ひずみ(材齢 28 日)と発 熱ピーク発現時間との関係に及ぼ す陽イオンの影響

い膨張した硝酸ナトリウム以外は収縮の傾向に 特に差異はなかった。ここで,図-11より, 酢酸ナトリウムは添加量の増加に伴い水和が遅 延しているが特に自己収縮の抑制が認められな い。したがって,ここでも陽イオンの場合と同 じく,自己収縮はC₃Sの水和反応に伴う自己乾 燥だけではなく,CSHゲル自体の構造,あるい はその2次凝集構造が変化して起こり,これら に対し陰イオンが影響するものと考えられる。

5. まとめ

本研究のまとめを以下に示す。

- (1) 無機電解質は自己膨張・自己収縮挙動に大きな影響を及ぼし、その種類と添加量によって挙動が大きく異なることがわかった。また、硫酸カルシウムと硝酸ナトリウムは自己収縮を低減させることがわかった。
- (2) 無機電解質の種類と添加量によって発熱ピ ーク材齢が異なり,セメントの水和機構が異 なることが推察された。
- (3) 無機電解質の添加量が多いほど相対湿度の 低下速度が低減され,セメントの水和機構が 異なることが推察された。
- (4) いずれの無機電解質の場合も,相対湿度の 低下に関わらず膨張し,その後,相対湿度の 低下に伴い,添加量の多いものほど相対湿度 の高い段階から膨張量が減少した。



- 図 1 1 自己収縮ひずみ(材齢 28 日)と発 熱ピーク発現時間との関係に及ぼ す陰イオンの影響
- (5) 陽イオンと陰イオンの両方の効果から,自 己収縮は水和によって C₃S 粒子表面に CSH ゲルが生成し,その後相対湿度の変化に伴っ て CSH ゲル自体の構造,あるいはその2次凝 集構造が変化して起こるものと推論された。

参考文献

- 1)田代忠一ほか:セメント・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.53-55,1993
- 2) 矢野めぐみほか:高流動コンクリートの自 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.54,pp.672-679, 2000
- 3) 名和豊春ほか:モルタル硬化体中の湿度変 化と自己収縮の関係,セメント・コンクリ ート論文集,No.55,pp.218-225,2001
- 4) 堀田智明,名和豊春:セメント系材料の自 己収縮に関する研究,日本建築学会構造系 論文集,No.542,pp.9-15,2001
- 5)湯浅昇,笠井芳夫,松井勇:埋め込みセラ ミックセンサーの電気特性によるコンクリ ートの含水率測定方法の提案,日本建築学 会構造系論文集,No.498,pp.13-20, 1997