論文　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

小柳　朋宏[*1]・大下　英吉[*2]

要旨：コンクリート中の R_2O 濃度が高いと，電荷を帯びた表面とアルカリイオンとの間に電気的反発が発生し，乾燥収縮挙動に影響を及ぼす可能性が考えられるが，そのことに関する定量的評価はなされていない。そこで本研究ではW/C，雰囲気温度，及びアルカリ含有量をパラメータとして，セメントペーストの乾湿変化に伴う体積変化挙動の測定を行い，アルカリ含有量が体積変化挙動に及ぼす影響評価を行った。その結果，セメントペースト中のアルカリ含有量の違いが，乾湿変化に伴うセメントペーストの体積変化挙動に影響を及ぼすことが判明した。

キーワード：乾燥収縮，湿潤膨張，アルカリ含有量

1. はじめに

乾燥収縮の影響は，多孔質材料の典型であるコンクリート構造物において避けられない問題である。従来，コンクリートの乾湿変化に伴う体積変化のメカニズムに及ぼす要因は，相対湿度，雰囲気温度，細孔構造，毛細管水やゲル水の移動であり，それらの影響評価に関して精力的な研究が遂行されてきた。

実環境に存在するコンクリート構造物は，使用するセメントの種類や大気中の炭酸ガスの影響による中性化，凍結防止剤の散布などによって，そのアルカリ含有量は異なる状態にあることが多い。しかしながら，既往の研究において，乾湿変化による体積変化に及ぼすアルカリ含有量(以下，R_2O 濃度)の議論をしているものは少ない[1)]。F.Beltzung は，コンクリート中の水和生成物は層状構造となっており，細孔表面は高い電荷を帯びていると指摘している[2)]。コンクリート中の R_2O 濃度が高いと，電荷を帯びた細孔表面と細孔溶液中に存在するアルカリイオンとの間に電気的反発が発生する。このことを乾湿変化に伴う体積変化挙動に関連付けると，コンクリート中の R_2O 濃度の差異に依存する電気的反発力の変化が，乾湿変化に伴う体積変化挙動に大きく影響している可能性が考えられる。

本研究ではW/C，雰囲気温度に加えて，アルカリ含有量を実験パラメータとして，セメントペーストの乾湿変化に伴う体積変化ひずみの測定を行い，アルカリ含有量が体積変化挙動に及ぼす影響評価を行った。さらに，細孔径分布を評価することにより，細孔組織構造に関連付けた体積変化とアルカリ含有量との関係についても議論した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合および練混ぜ方法

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^3，比表面積：3290cm^2/g）である。セメントペーストの配合は**表－1**に示す通りであり，R_2O 濃度の調整には JIS 特級の水酸化ナトリウムを使用した。雰囲気温度 20℃，40℃の場合において長さ変化試験を実施し，W/C は 30%，50%，60%の 3 水準とした。水酸化ナトリウムの添加量は，セメント質量に対して 0%，2%，4%を練混ぜ水に添加した。供試体名称は，**図－1**の一例に示す通りである。

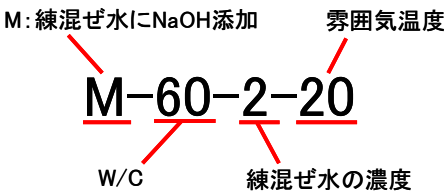
練混ぜにはモルタルミキサを使用し，練混ぜ方法は，セメントにあらかじめ水酸化ナトリウムを溶解させた練混ぜ水を投入し，低速で 60 秒間練混ぜて掻き落としを行い，その後，低速から高速に切り替え，再び始動させ 90 秒間練混ぜを行った。

供試体は 40mm×40mm×160mm 角柱供試体とし，各パラメータに対して，変位測定用を 3 体，内部温度測定用を 1 体作成した。セメントペースト角柱供試体は，打設後に表面仕上げを行い，水分の散逸を防止するためにガラス板にてキャップした。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

表－1　実験パラメータ（その 1）

温度(℃)	W/C (%)	単位量(kg/m^3)				
		Water	Cement	AE剤	NaOH添加量	供試体名
20	30	469	1621	C×0.01	0	M-30-0-20
					C×0.02	M-30-2-20
					C×0.04	M-30-4-20
	50	602	1227		0	M-50-0-20
					C×0.02	M-50-2-20
					C×0.04	M-50-4-20
	60	645	1090		0	M-60-0-20
					C×0.02	M-60-2-20
					C×0.04	M-60-4-20
40	30	469	1621	C×0.01	0	M-30-0-40
					C×0.02	M-30-2-40
					C×0.04	M-30-4-40
	50	602	1227		0	M-50-0-40
					C×0.02	M-50-2-40
					C×0.04	M-50-4-40
	60	645	1090		0	M-60-0-40
					C×0.02	M-60-2-40
					C×0.04	M-60-4-40

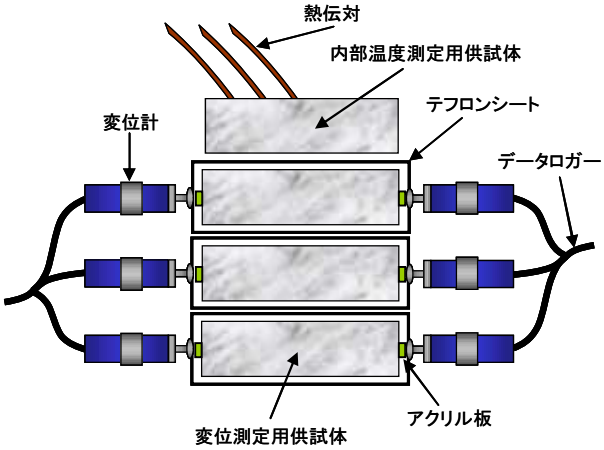
*1 中央大学大学院　理工学研究科土木工学専攻　(正会員)
*2 中央大学　理工学部土木工学科教授　工博　(正会員)



図－1　供試体名称一例

表－2　各湿度区間の設定

	湿潤過程			乾燥過程		
湿度区間	Ⅰ区間	Ⅱ区間	Ⅲ区間	Ⅰ'区間	Ⅱ'区間	Ⅲ'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



図－2　体積変化試験概要

囲気温度 20℃，相対湿度 60%の恒温恒湿室に 21 日間放置し，材齢 28 日の時点で実験を実施した。

2.2 長さ変化と質量変化の測定

長さ変化は，**図－2** に示すように 1/1000mm 変位計を使用し，設置面と供試体の摩擦を低減するために供試体の下に厚さ 0.2mm のテフロンシートを 2 枚敷いた。

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を**表－2** に示す。湿潤過程ではⅠ～Ⅲ区間においてそれぞれ 40%→60%，60%→80%，80%→95%とし，乾燥過程ではⅠ'～Ⅲ'区間はⅠ～Ⅲ区間の逆の過程である。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。なお，長さ変化の測定は，供試体内部温度が一定になった時点から実施した。

乾湿変化に伴う質量変化は，長さ変化試験で使用したセメントペースト角柱供試体を用いて測定した。質量変化の測定における湿度変化の時間の設定は，体積変化測定試験と同じ条件とした。質量変化率は，乾燥開始時の供試体の質量を基準とし，各測定時間における質量の百分率で表すこととした。

2.3 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は，水銀圧入型のポロシメータを使用した。測定試料は，体積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。サンプルの前処理には凍結乾燥機を用い，－45℃で 3 日間，真空乾燥した。

3. 練混ぜ水への水酸化ナトリウム添加によるセメントペーストの長さ変化

図－3 および **4** は，それぞれ湿潤過程および乾燥過程におけるひずみの経時変化を示している。**図－3** に示す湿潤過程は，いずれの W/C においても水酸化ナトリウム添加量が大きいほど，ひずみが増加する。また，**図－4** に示す乾燥過程においても，この性状は同じである。

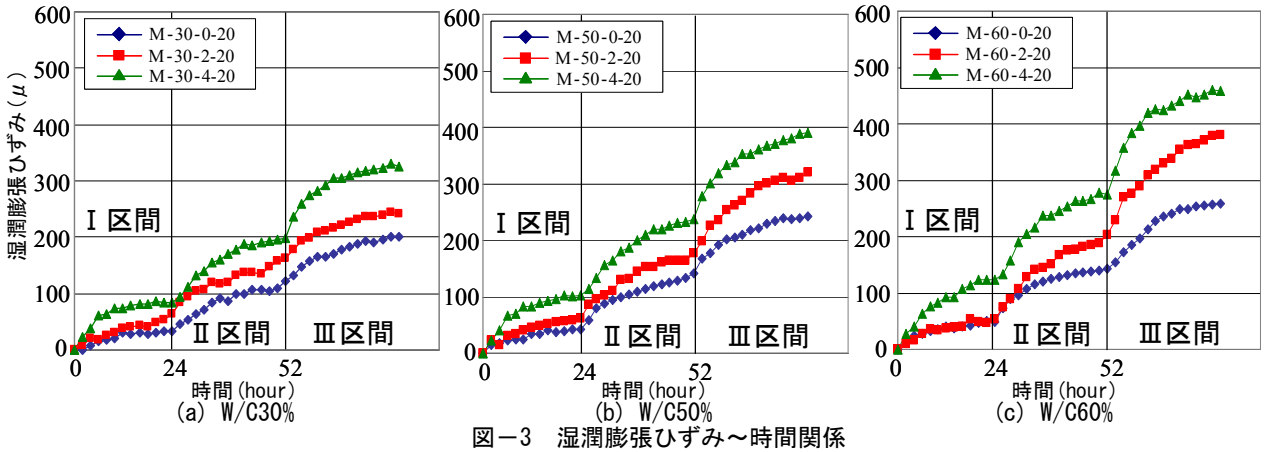
図－5 は，R_2O 濃度（N_2O+0.658K_2O）と，乾燥過程終了時における最終的な乾燥収縮ひずみの関係を示している。いずれの W/C においても，R_2O 濃度とともに乾燥収縮ひずみは大きくなっているが，その割合は水セメント比が大きいほど顕著である。

図－6 は，W/C60%における湿潤，乾燥過程における体積変化ひずみと質量変化率の関係を示したものである。湿潤過程においては，質量増加率の増加に伴い湿潤膨張ひずみがほぼ比例して増加している。一方，乾燥過程においては，いずれの水酸化ナトリウム添加量においても，乾燥初期の傾きが緩やかであり，その後，勾配が急になっていることが確認できる。さらに，練混ぜ水への水酸化ナトリウム添加量が少ないほど全体的な傾きが急になっている。これらのことから，水酸化ナトリウム無添加のセメントペーストは内部細孔組織が緻密化しているのに対し，水酸化ナトリウムを添加したセメントペーストは細孔組織が粗大化し，比較的大きな空隙から水分散逸が行われ，十分な毛細管張力が得られなかったことが推測される。

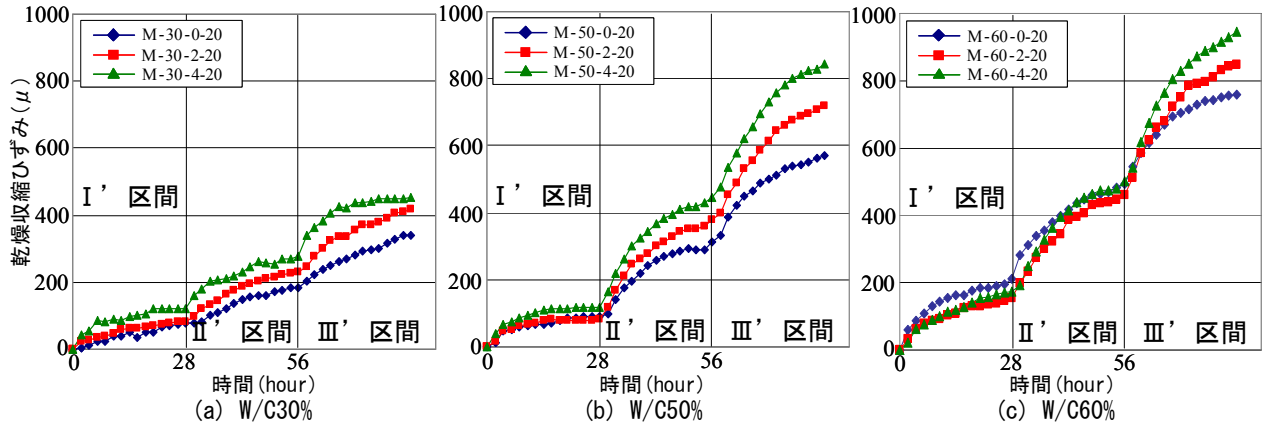
図－7 に練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加した W/C60%セメントペーストの細孔径分布を示す。**図**より，練混ぜ水への水酸化ナトリウム添加量が多いほど，セメントペーストの細孔構造が粗大な細孔を増す傾向があることが確認できる。

図－8 は，R_2O 濃度（N_2O+0.658K_2O）と全細孔量の関係を示したものであるが，W/C30%セメントペーストにおいて R_2O 濃度が高いほど，全細孔量は大きくなっていることが確認でき，高い水セメント比の場合ほど，その傾向は顕著に現れている。

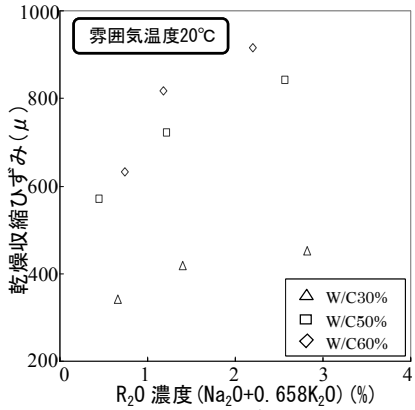
これは練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加したことにより，細孔溶液中における R_2O 濃度が上昇し，早期における水和反応が促進されたことが，一要因として



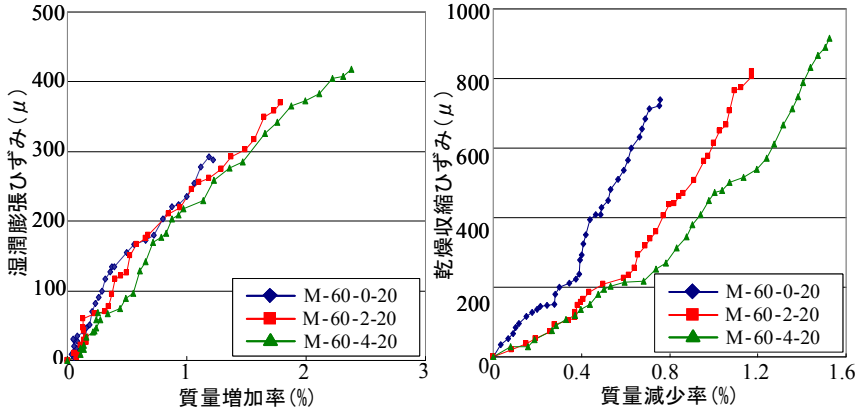
図－3　湿潤膨張ひずみ～時間関係



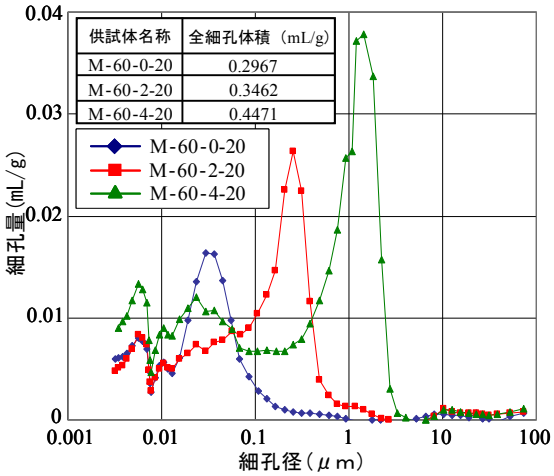
図－4　乾燥収縮ひずみ～時間関係



図－5　乾燥収縮ひずみ～R_2O 濃度



図－6　ひずみ～質量変化率関係



図－7　W/C60%セメントペーストの細孔径分布

挙げられる。R_2O 濃度の高い液相中においては，急速な水和反応により生成された密度の高い C-S-H ゲルがセメント粒子表面に形成されることにより，長期における未水和セメント部の水和反応が抑制され，水酸化カルシウムや C-S-H，エトリンガイトの成長を阻害し，細孔構造の粗大化を引き起こしたと考えられる [3)]。また，溶解度積の観点に立脚して現象を論ずると，Ca^{2+} は水和生成物である $Ca(OH)_2$ が溶解して細孔溶液中に存在しており，(1)式により平衡が保たれている。

$$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = const \qquad (1)$$

すなわち，OH^- 濃度が増加すると Ca^{2+} 濃度が減少し，セメントの水和反応が抑制され多孔質化したものと考

えられる。

セメント硬化体の細孔構造の変化が，乾湿変化に伴う体積変化挙動に大きく影響することは，既往の研究によって報告されている[4)]。したがって，練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加した際のセメントペーストの長さ変化に及ぼす R_2O 濃度の影響は，それ自体に加えて細孔構造の変化によるものとが複合されているため，R_2O 濃度のみの影響を議論したものではない。したがって，セメントペーストの長さ変化に及ぼす R_2O 濃度の影響評価を行うためには，細孔構造が同一のもとで R_2O 濃度のみが異なる供試体の作成が必要となる。

4. 細孔構造一定のセメントペーストにおける長さ変化試験

4.1 実験概要

R_2O 濃度のみが異なる供試体の作成は，同バッチで作成したセメントペースト角柱供試体を濃度の異なる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行った。浸漬は**表－3** に示すように，W/C が小さいほど長い期間とした。なお，セメントペーストの配合，浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液の濃度を**表－4** に示す。供試体名称は，**図－9** の一例に示すとおりである。実験に使用した供試体の寸法，練混ぜ方法，材齢，養生条件は 2.1 のセメントペーストと同じ条件とした。

4.2 浸漬による供試体の R_2O 濃度と細孔径分布

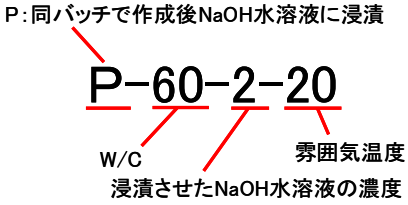
図－10 に W/C60%セメントペーストの細孔径分布，**表－5** に W/C50%，60%セメントペーストの R_2O 濃度を示す。**図－10** より，水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の W/C60%セメントペーストの細孔構造はほぼ一致しており，細孔構造の変化が長さ変化挙動に及ぼす影響は，いずれのパラメータも同じである。

4.3 長さ変化

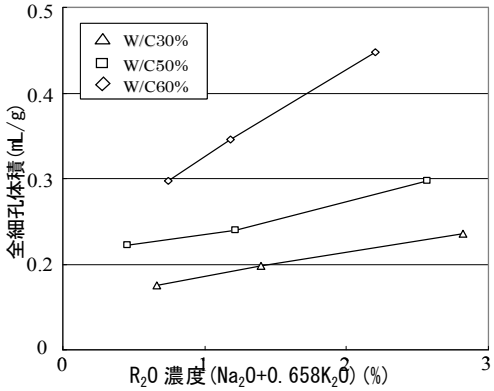
図－11 および 12 は，雰囲気温度 20℃における W/C50%，60%のセメントペースト供試体のひずみの経時変化であり，それぞれ湿潤過程および乾燥過程である。

表－3　浸漬期間

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－9　供試体名称一例



図－8　R_2O 濃度と全細孔量

図－11 に示す湿潤過程において，いずれの W/C においても R_2O 濃度が高いほどひずみが大きくなっている。また，**図－12** に示す乾燥過程においても，この性状は同じである。

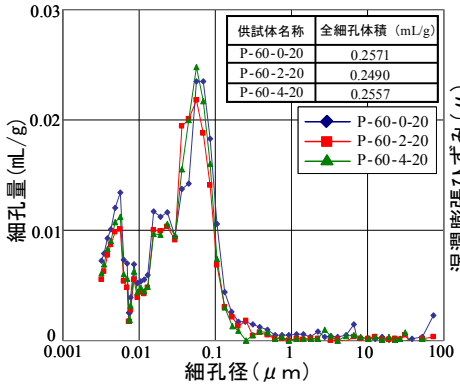
図－13 に水和生成物表面の様子を模式的に示した。水和生成物の細孔表面は SiO^- 基が存在することにより，負に帯電していると言われている。そして，その電荷に引き寄せられたアルカリイオンが細孔表面に吸着することにより，吸着最外縁では見かけ上，正に帯電していると言われている[5)]。このことに，ひずみが増大した現象を関連付けると，細孔溶液中に存在する自由アルカリの正の電位と，細孔表面の正の電荷との電気的反発力が，体積変化ひずみの増加に寄与している可能性が考えられる。そして，供試体内部の細孔溶液に存在する自由アルカリ濃度の増加とともにその反発力は大きくなり，体積変化ひずみが増加した可能性が考えられる。

4.4 R_2O 濃度の違いによる長さ変化と温度の関係

図－14 および 15 は，雰囲気温度 40℃における W/C50%，60%のセメントペースト供試体のひずみの経時変化であり，それぞれ湿潤過程および乾燥過程で

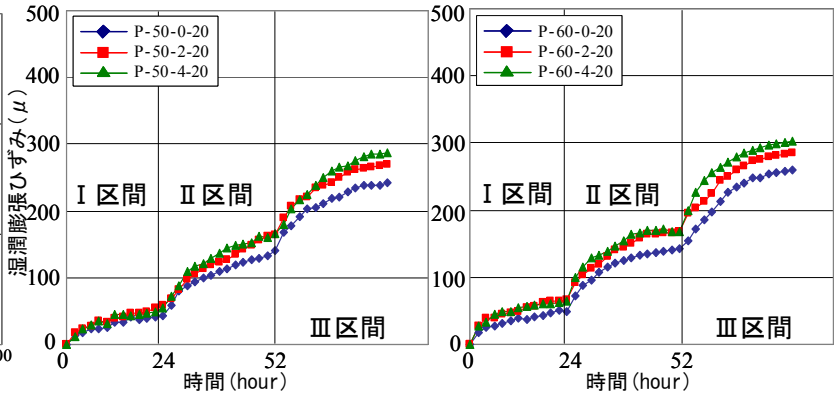
表－4　実験パラメータ（その 2）

温度 (℃)	W/C (%)	単位量(kg/m³)				
		Water	Cement	AE剤	NaOH水溶液濃度(%)	供試体名
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



供試体名称	全細孔体積 (mL/g)
P-60-0-20	0.2571
P-60-2-20	0.2490
P-60-4-20	0.2557

図－10　W/C60%セメントペーストの細孔径分布

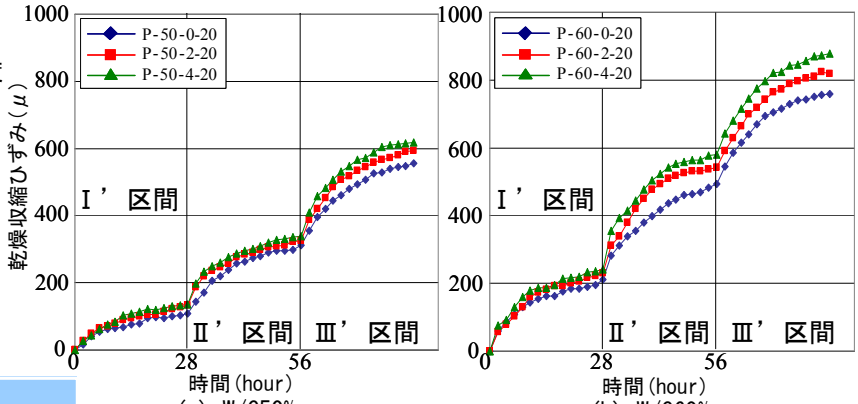


(a) W/C50%　(b) W/C60%

図－11　細孔構造一定のセメントペーストの湿潤膨張ひずみ～時間関係

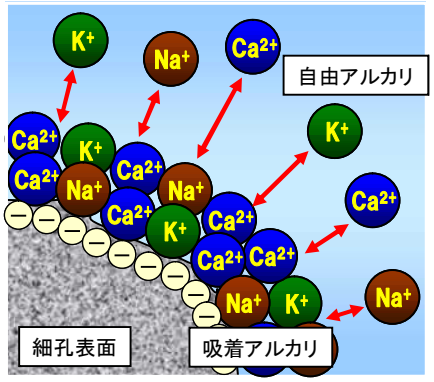
表－5　セメントペーストの R_2O 濃度

供試体名称	R_2O濃度 (Na_2O+0.658K_2O)(%)
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



(a) W/C50%　(b) W/C60%

図－12　細孔構造一定のセメントペーストの乾燥収縮ひずみ～時間関係



図－13　細孔表面における電気的反発のモデル

表－6　温度の増加に伴うひずみの増分

供試体名称	湿潤過程	乾燥過程
P-50-0	1.46	1.29
P-50-4	1.38	1.31
P-60-0	1.51	1.10
P-60-4	1.45	1.12

ある。図－14 に示す湿潤過程は，いずれのパラメータにおいても雰囲気温度が高いほど，ひずみが大きくなる傾向にあり，図－15 に示す乾燥過程においても，この性状は同じである。

表－6 に図－14，15 を基に，(2)式により算出した温度の増加に伴う最終的なひずみ増分割合を示す。

$$\frac{\varepsilon_{f-40}}{\varepsilon_{f-20}} = \Delta\ \varepsilon_T \qquad (2)$$

ε_{f-40}：雰囲気温度40℃における供試体の最終ひずみ
ε_{f-20}：雰囲気温度20℃における供試体の最終ひずみ
$\Delta\ \varepsilon_T$：温度の増加に伴うひずみの増分

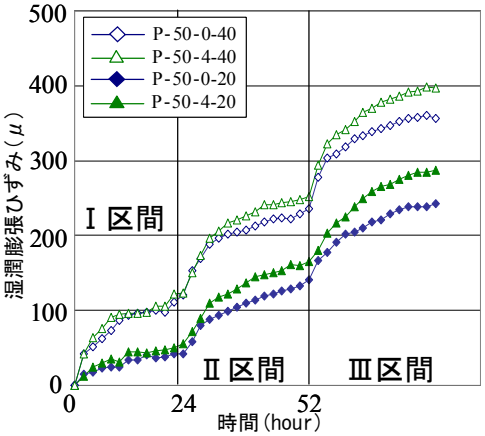
乾燥過程においては，アルカリ濃度によらず温度による差異はないが，湿潤過程においては温度の影響は大きい[6)]。

表－7 は、(3)式により算出した単位アルカリ量に対するひずみ増分を示している。

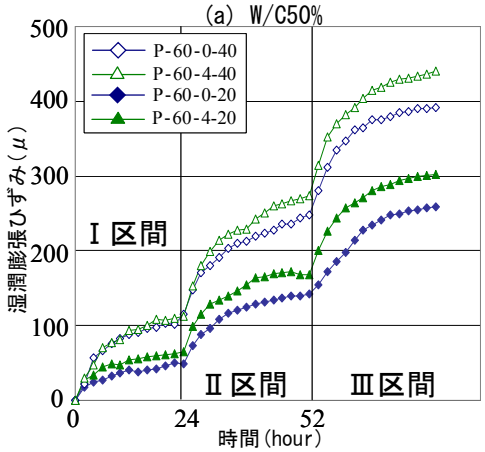
$$\frac{\varepsilon_{fD-4} - \varepsilon_{fD-0}}{R_2O} = \Delta\ \varepsilon_A \qquad (3)$$

ε_{fD-4}：4%NaOH水溶液に浸漬させた供試体の最終ひずみ
ε_{fD-0}：0%NaOH水溶液に浸漬させた供試体の最終ひずみ
$\Delta\ \varepsilon_A$：単位アルカリ量に対するひずみ増分

湿潤過程，乾燥過程のいずれにおいても，W/C が高いほど単位アルカリ量に対するひずみ増分は大きくなっている。また，温度の差異に着目すると，雰囲気温度が高いほど，単位アルカリ量に対するひずみ増分も大きくなる傾向にある。これは，ひずみの増加の一要因として，雰囲気温度の増加に伴った Na^+，K^+等のアルカリイオンの溶解度の変化が影響しているものと考えられる。すなわち，雰囲気温度が高いとアルカリイオンの溶解度は上昇し，セメントペースト内部での細孔溶液中へのアルカリイオンの溶解が活発化する。細孔溶液中の R_2O 濃度の上昇に伴い，水和生成物の細孔表面の電位とアルカリイオンの間に発生する電気的反発が増大し，長さ変化挙動の促進に寄与しているものと考えられる。また，W/C が大きくなると，細孔表面積

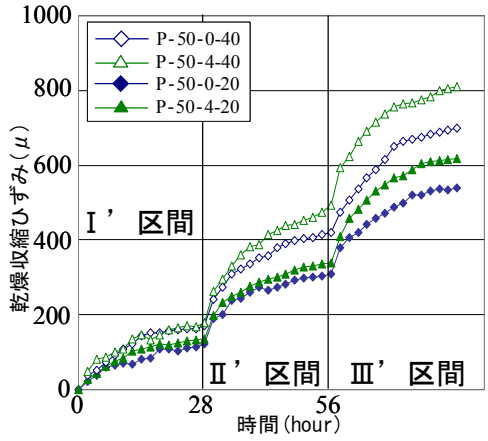


(a) W/C50%

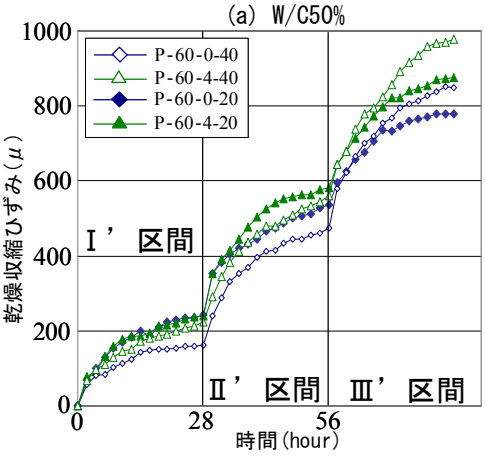


(b) W/C60%

図－14　湿潤膨張ひずみ～時間関係



(a) W/C50%



(b) W/C60%

図－15　乾燥収縮ひずみ～時間関係

表－7　単位アルカリ量に対する
ひずみの増分

湿度過程	W/C (%)	温度 (℃)	単位アルカリ量に対するひずみ増分
湿潤過程	50	20	18.4
		40	17.2
	60	20	22.6
		40	25.3
乾燥過程	50	20	33.1
		40	46.0
	60	20	51.6
		40	68.9

が大きくなるため，吸着アルカリ量は多くなる。したがって，アルカリ濃度が高い状態では，電気的反発に寄与する自由アルカリ量が多くなることとなる。しかしながら，この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り,今後も検討する必要がある。

5. まとめ

本研究によって得られた知見は,以下の通りである。

(1) 練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加することにより，セメントペースト内部の細孔構造は粗大な細孔が増す傾向があり，乾湿変化に伴う体積変化挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

(2) 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長さ変化試験を実施することにより，セメントペースト内部の R_2O 濃度の増加が，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。また，雰囲気温度が高い程，その傾向は顕著に現れた。

参考文献

1) Inam Jawed, Jan Skalny, Effects of Alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement, Cement and Concrete Research

2) F.Beltzung, F.H.Wittmann : Colloidal Mechanisms of Hygral Volume Change of Hardened Cement Paste, pp.139-150, 2005

3) 小林一輔, 小倉盛衛, 野村健二, 宇野祐一 : コンクリートの細孔構造に及ぼすセメントのアルカリの影響, 生産研究, No.40, pp.38-39, 1988

4) 羽原俊祐, 沢木大介, 内川浩:硬化モルタルの組織, 空隙構造と乾燥収縮との関係, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.280-285, 1991

5) T.Muhua, D.M.Roy : An Investigation of the effect of Organic Solvent on the Rheological Properties and Hydration of Cement Paste, Cement and Concrete Reseach, pp.983-994, Aug.1987

6) 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