

論文 水溶性収縮低減剤が乾燥収縮および凍結融解に与える影響

西 祐宜^{*1}・中江 理^{*2}・橋爪 進^{*3}・名和 豊春^{*4}

要旨: 水溶性収縮低減剤の収縮抑制作用と耐凍害性の低下原因を考察した。乾燥収縮に関しては、収縮低減剤混和による細孔中水分の性質変化に伴い、長期にわたり内部相対湿度を保持し、分離圧差の減少を抑制していることが明らかとなった。また、平衡含水率の変化から空隙構造への影響が認められた。耐凍害性への影響は、示差走査型熱量計での相変化挙動、水中凍結水中融解時の相対動弾性係数およびひずみ履歴に着目し観察を行った。その結果、気泡の粗大化、凍結水量の増加に伴う著しい残留膨張ひずみの累積が耐凍害性の低下原因であることが示唆された。

キーワード: 収縮低減剤, 乾燥収縮, 平衡含水率, 相対湿度, 凍結融解, DSC

1. はじめに

有機系収縮低減剤 (以下 SRA) は 1970 年代に開発され、収縮低減方法として認知された材料であり、昨今のひび割れ対策の一方策として非常に期待されている。一方で、収縮抑制機構のみならず、セメントの水和反応に与える影響や種々の耐久性に与える影響は未だ不明な点が多い。SRA の収縮抑制原理については、コンクリートの変形挙動の作用機構として提案されている表面エネルギー、毛細管張力、分離圧、層間水の移動等の諸機構¹⁾の因子に何らかの影響を及ぼし収縮抑制に働いていると考えられる。例えば、細孔中水分のポテンシャルエネルギー、表面張力、飽和蒸気圧の変化である。これらの性質は、SRA が少量でも細孔中水分に残存するだけで大きく変化し、収縮駆動力を減衰させる。更に SRA を混入した硬化セメントペースト (以下 HCP) の体積変化は上記理論だけに由るものではなく、SRA がセメントの水和反応に影響を与え、水和生成物や細孔構造に変化をもたらす可能性も考慮しなければならない。また、乾燥収縮と同様に SRA が大きく影響を及ぼす耐久性として凍結融解抵抗性が挙げられる。多量の SRA を混入したコンクリートは良好な空気泡を連行しても耐凍害性が低下する傾向が認められている。凍害劣化は水の相転移による体積変化が主因であるが、氷晶生成圧説や水圧説、浸透圧説等²⁾で説明される劣化機構が、コンクリートの飽水度や空隙構造の相違により、複雑に複合して劣化が進行すると考えられる。SRA 混入した場合、氷晶生成後の未凍結水とゲル空隙中の水分の可溶性成分(SRA)濃度差が極端に大きな非平衡状態となる可能性が考えられる。この現象は局所的な飽水度の増加を促すと考えられる。筆者らは、細孔中水分に残存する SRA が、氷晶形成に伴い析出し、未凍結水を氷晶へ移動させる駆動力(浸透圧)

が増大すること³⁾を過去に示唆している。また、細孔中水分の(SRA)モル濃度増加に伴う融点降下や毛管凝縮理論に基づいた過冷却現象、凍結水量に影響を与える細孔構造の変化も考慮する必要がある。

本研究では、SRA が乾燥収縮および凍結融解に及ぼす影響を検討した。両耐久性とも影響因子が多岐にわたるため、支配的と考えられる要因を抽出し考察を行った。

2. 実験概要

2.1 実験シリーズ

シリーズ I は、セメントペーストの各湿度の平衡含水率を測定し、供試体の基本情報とした。また、モルタル試料を用いて 20℃, R.H.40%の恒温恒湿環境下での内部相対湿度とひずみを測定し、比較的高湿度領域での乾燥収縮機構および SRA の収縮抑制機構を考察した。シリーズ II では、セメントペースト試料を用いて低温 DSC にて相転移に伴う発熱ピークを確認した。また、凍害劣化は極端な体積変化を起動力としていることに立ち返り、JIS A 1148-2001「コンクリートの凍結融解試験方法 A 法」を行い、温度およびひずみ履歴の確認と相対動弾性係数との関係を考察した。また、SRA を混入したときの気泡組織を確認した。

2.2 使用材料と調査

表-1 に使用 SRA の概要、表-2 に使用材料を示す。使用材料はシリーズを通し統一した。現在、市販されて

表-1 SRA の概要

Kind of SRA	Symbol	Composition
Marketed product	SRA①	Water solubility R-O-(EO) _n /(PO) _m -H
	SRA②	
Prototype	PTS①,②	Insolubility etc.
R:alkyl group,EO:ethylene oxide,PO:propylene oxide		

*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 (正会員)

*3 (株) フローリック 技術本部コンクリート研究所 博士(工学) (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)

表-2 使用材料

	Symbol	Physicality
Cement	C	OPC(density:3.16g/cm ³)
Fine aggregate	S	Mountain sand (density:2.59 g/cm ³)
Coarse aggregate	G	Crushed stone(density:2.65 g/cm ³ , percent of absolute vol:62.5%)
Chemical admixture	AD	Water reducing agent (lignin sulfonate,oxycarboxylicacid)

表-3 コンクリートの調合

W/C	s/a	Bulk vol	Unit content(kg/m ³)		Target amount	
			W	C	SL	Air
0.50	0.44	0.60	178	356	19.5 ±1.5	5.5 ±1.0

Temperature:20°C, means of mixing:1/2S+C+1/2S→10sec→W+AD→60sec→G→90sec→SRA→60sec

活性剤であるアルキレンオキシド重合体を主成分とするものが大半を占める。化合物中のエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの付加モル数は、疎水基部の炭素数や末端基により調整され、常温で液状、水溶性を保つように付加されている。表-1中のプロトタイプサンプルは市販 SRA とは異なる性質を有する新規収縮低減剤である。

2.3 試験項目

(1) 平衡含水率(HCP)

板状の W/C=0.5 のセメントペースト試験体を作製し、成型 24 時間後に脱型、8 週間 20°C 水中養生した後、5×5×3mm 程度に砕いた試片を検体とした。式(1)の平衡含水率は、飽水時および相対湿度 89, 79, 60, 45, 9%, 真空飽和乾燥時に測定した。相対湿度の調整方法は各種塩を用いた飽和塩水方式とし、質量変化が認められない平衡状態になるまでデシケーター内に残置した。

$$E = \frac{(W_w - W_v)}{W_v} \times 100 \quad (1)$$

W_w: 平衡状態に達した試片質量

W_v: 真空乾燥時の質量 E: 平衡含水率(%)

(2) ひずみ(HCP)

W/C=0.5 のセメントペーストを用い φ 12.5×38.0mm の円柱供試体を作製し、成型 24 時間後に脱型した。脱型後直ちにひずみ量測定のため、貼付け型ひずみゲージを貼り、8 週間 20°C 水中養生した後、平衡含水率と同方法で調湿した相対湿度 89, 79, 60%時のひずみ量を平衡状態になるまで確認した。

(3) ひずみおよび内部相対湿度(モルタル)

W/C=0.5, S/C=2.22, Air=9.4±1.0%のモルタルを用いて φ 50×100mm の円柱供試体を作製した。空気量の調整はロジンカリウム塩を主成分とする AE 剤を使用した。4 週間 20°C 水中養生後、KCl を用いたデシケーター内に 4 週間残置し、供試体内部相対湿度が 90±3%に調整された

段階で 20°C, R.H.40%恒温恒湿槽に静地した。ひずみ量は貼付け型ひずみゲージを使用し測定した。内部相対湿度は含水率セラミックセンサを使用した。名和らはこのセラミックセンサの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)を用いて内部相対湿度を算出した。

$$RH = -0.055(\rho - 372.8)^{0.47} + 100 \quad (2)$$

ρ: 電気抵抗値(Ω) RH: 内部相対湿度(%)

(4) 発熱ピーク(HCP)

低温 DSC を用いて凍結時の相転移熱の発生温度、発生量を確認した。DSC signal は基準物質と同温度を保持するための両者の補償エネルギー差分から算出したエネルギーであり、凍結水量と高い相関関係を示す⁴⁾。W/C=0.5 の HCP を試料とし、表乾状態にした試片 28mg を 10~-80°C まで 2.0°C/min の温度勾配で冷却した。

(5) 凍結融解(コンクリート)

表-3にコンクリートの調合を示す。SRA は調合の外割で添加した。凍結融解試験方法は JIS A 1148-2001A 法に準拠した。ひずみ履歴測定のため供試体側面中央に低温用貼付け型ひずみゲージを貼り、温度履歴測定には供試体内部中央およびゴム製供試体容器内に熱電対を設置した。サイクル環境は凍結過程 6.5~-19.0°C を 0.58°C/min で降温、-19.0°C で 70 分保持後、融解過程-19.0~6.5°C を 0.58°C/min で昇温、6.5°C を 85 分保持とした。

(6) 気泡組織(コンクリート)

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。

3. 実験結果および考察

3.1 シリーズ I (乾燥収縮)

図-1に各湿度における平衡含水率を示す。凡例は種別と SRA 添加率である。調湿中の水和に伴う水分消費は考慮していない。また、図中の細孔半径は純水の物性値を用いた Kelvin 半径である。SRA は表面張力の低下により、Plane よりもより小さな Kelvin 半径で平衡するため、

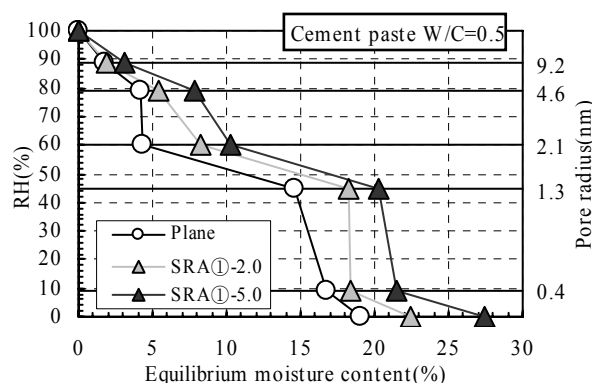


図-1 平衡含水率と湿度の関係

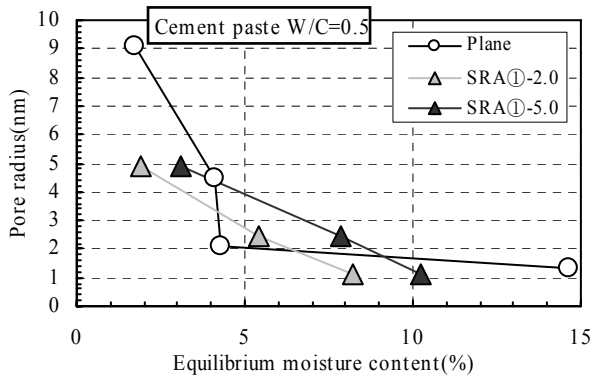


図-2 平衡含水率とKelvin半径の関係

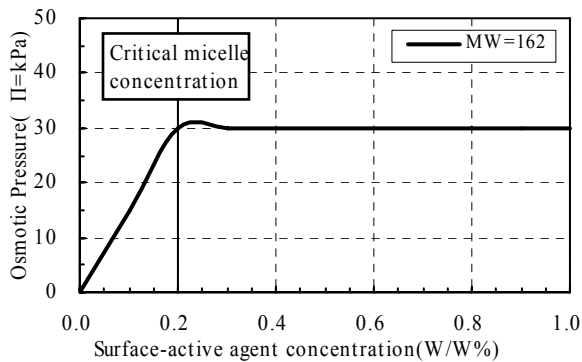


図-3 界面活性剤濃度と浸透圧の関係

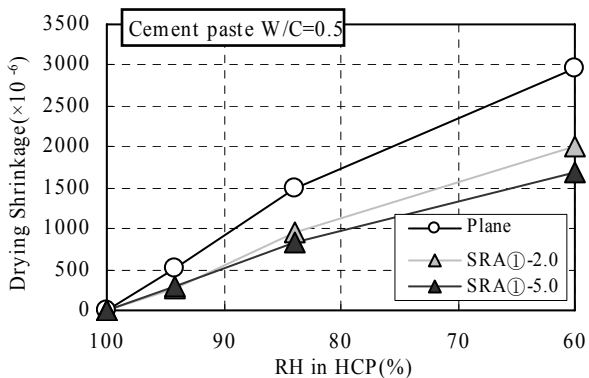


図-4 内部相対湿度と乾燥収縮の関係

同相対湿度における水分逸散量はSRAの方がPlaneよりも増加する。図-2はHCPの内部相対湿度の軸をKelvin半径に変換した図である。SRAの表面張力はSRA①-2.0の実測値39.21dyn/cmとし、SRA①-5.0についてもミセル限界濃度以上であるため同値を採用した。固体表面から強い影響を受ける5分子までの吸着水は自由水の気液界面と同様に扱うには無理があるため半径1nm未満では適用していない。SRAの混入量の増加に従って若干、空隙量の増加が認められる。また、Planeと比べると、半径5nm以上程度の空隙量は減少し、半径2~5nm程度の空隙量は増加している傾向が見受けられるが、僅かな湿度差で大きく含水量が変化するため確定的ではない。一方で、SRAの半径1~2nmの含水量がPlaneに比べ非常

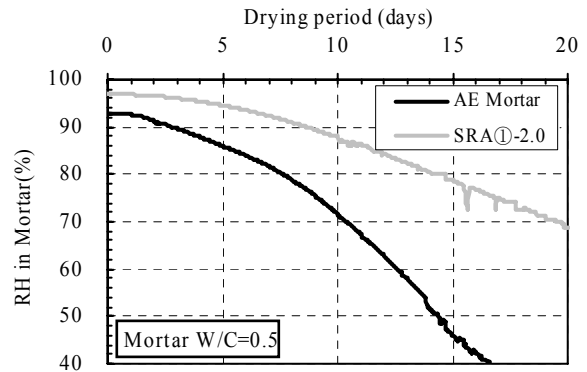


図-5 乾燥期間と供試体内部相対湿度の関係

に少ないが、SRAのミセル径が2~3nm程度であるから、物理的にこのような微細な細孔中にSRAは存在しないと考えられる。すなわち不揮発性のSRAを混入した場合、HCP内相対湿度45%程度になれば、吸着遮断領域といわれるゲル粒子間距離が水10分子相当の細孔以外はSRA純成分のみが存在することになる。

SRAを使用した場合に細孔構造が変化する理由として、SRAが物理的に存在できないセメント粒子のフロック内の吸蔵水や微細細孔中の水分とSRAミセルが存在するバルク中の水分の間に浸透圧が発生し、吸蔵水もしくは微細細孔中の水分の脱水を促していると推察できる。このようにSRA枯渇領域に浸透圧が発生し、固体が凝集する枯渇凝集作用が、図-2に示すSRAを用いたときの細孔構造の変化の原因と考えられる。例として図-3に非イオン系界面活性剤濃度と純水に対する浸透圧の関係を示す。図中の浸透圧は理想希薄溶液として導いており、HCP中の実在溶液としての振舞いからは外れるが、実効的な濃度においても少なからず浸透圧は働くと考えられる。この現象については今後仔細な検討を進める。

図-4に内部相対湿度とひずみの関係を示す。同内部相対湿度での収縮ひずみはSRA添加により抑制されている。図-1に示すように、内部相対湿度60%でのSRAの含水率はPlaneに比べ2倍以上であり、水分逸散量と収縮ひずみに明確な関係は認められない。また、PlaneとSRAは質量減少速度に差が認められないため、SRAの方が外湿度と平衡状態になるまで長期間を必要とし、同一乾燥期間では収縮遅延効果を発揮し、より大きな収縮低減効果を示す。結果として図-5に示すようにSRAを混入した場合、長期において高い内部相対湿度を保つことがわかる。ここで、式(3)から吸着遮断領域のみに水

$$\Pi = \frac{RT \ln(h)}{v} \quad (3)$$

R: 気体定数(JK⁻¹mol⁻¹)

T: 温度(K)

h: 相対圧

v: 1molの体積(cm³/mol)

Π: 浸透圧(×10²N/cm²)

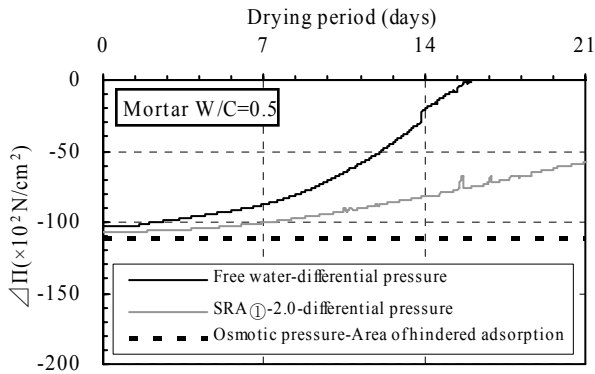


図-6 乾燥期間と浸透圧差の関係

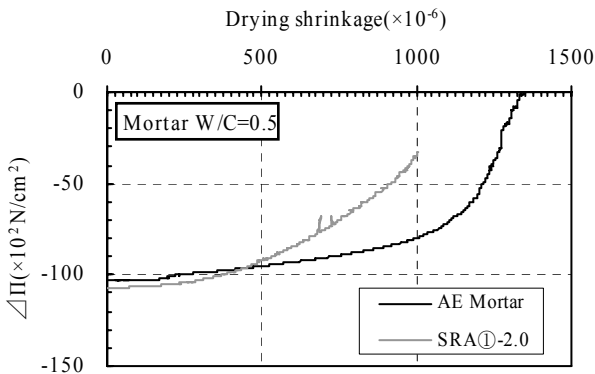


図-7 乾燥収縮と浸透圧差の関係

分が存在する RH44%時の細孔中水分の浸透圧と図-5から求めた細孔中水分の浸透圧の差圧を図-6に示す。SRAを混入することで吸着遮断領域との浸透圧(分離圧)差がなくなるまでの乾燥期間が自由水よりも長くなる。言い換えれば長期にわたり吸着遮断領域内の吸着水は移動せず、ゲル粒子間距離が保たれると考えられる。図-7に乾燥収縮と浸透圧(分離圧)差の関係を示す。浸透圧差の減少に伴い乾燥収縮は増大するが、AE mortarとSRA①-2.0では若干傾向が異なる。両者に弾性変形能力の差がないと考えると、SRAは浸透圧差を受け持つ作用面積(吸着遮断領域)の減少が想定でき、本実験結果から導いた分離圧差を受け持つ作用面積の減少率はAE mortarに比べ約25%減と推定できる。先述したような枯渇凝集作用による吸着遮断領域からの脱水により細孔構造が変化し、作用面積(微細細孔面積)が減少している可能性が考えられる。

3.2 シリーズⅡ(凍結融解)

図-9および10にDSCでの冷却過程における飽水状態のHCPの相変化挙動を示す。材齢1Wでは、SRA①はPlaneに比べ非常に大きな発熱ピークを示し、凍結水量が多いことがわかる。一方で非水溶性化合物を主成分とするPTS①の発熱ピークは若干の増加に留まる。また、SRA①の過冷却が最も大きく、SRA②はPlaneよりも高温で相転移している。低温相転移は、細孔径に依存した氷点降下と細孔中水分の性質変化に起因する。水溶性化

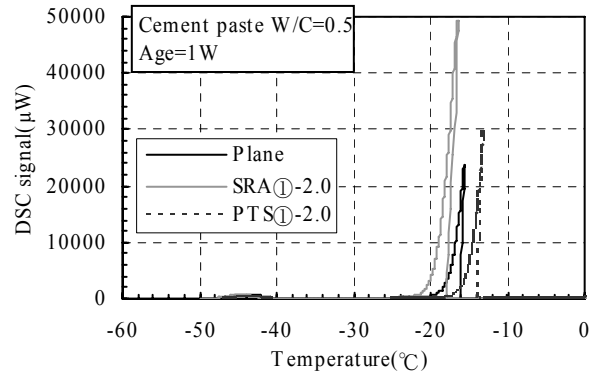


図-8 冷却過程における相変化挙動(1W)

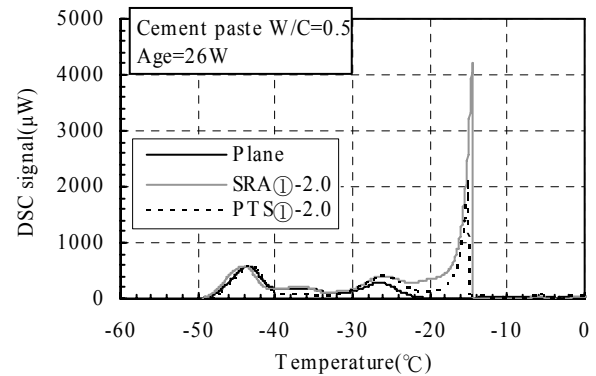


図-9 冷却過程における相変化挙動(26W)

合物であるSRA①は細孔中水分のモル濃度上昇により大きな過冷却を示したと考えられる。氷晶成長による未凍結水の移動圧は過冷却になるほど増大する⁵⁾とされ、初期材齢におけるSRA①の耐凍害性はPlaneに比べ著しく低いと推察できる。材齢26Wでは、-45°C近辺の吸着水に由来する発熱ピーク高さが増加し、水和の進行に伴い、より低温での相転移が確認できる。-15°C近辺の発熱ピークがPlaneのみ認められないことから、SRA混入により若干、粗大な細孔が増加していることが確認できる。

通常、コンクリートの耐凍害性は、JIS A 1148-2001「コンクリートの凍結融解試験方法A法」での水中凍結水中融解時の結果を基に評価されている。試験の特徴として、養生行程に乾燥期間がなく、ほぼ飽水状態で試験を開始するため、スケールリングが先行し含水率(凍結水量)が増加しやすい厳しい試験⁶⁾と言える。このような試験条件においてSRAを混入することで著しく耐凍害性が低下する原因を体積変化に着目し考察した。表-4に気泡組

表-4 気泡組織

	Base	SRA①	SRA②	PTS③
Avg. air bubble diameter	241μm	339μm	411μm	235μm
Air-void spacing factor	203μm	282μm	342μm	196μm
Fresh Concrete Air content	5.5%	5.4%	5.2%	5.5%
Hardened concrete Air content	4.8%	5.2%	5.2%	5.1%

Traverse length:2450mm

織の結果を示す。SRA①および②を用いた場合、所定の空気量を連行しているにも関わらず、良好な耐凍害性を示すとされる気泡間隔係数 $250 \mu\text{m}$ を満たさない結果となった。コンクリートの調合や使用材料、消泡剤添加の有無により導入される気泡組織は変化するため、SRAを混入すると必ずしも粗大気泡を連行するとは限らないが、SRAの耐凍害性の低下原因は気泡の粗大化も関連していると考えられる。AE剤添加により表面張力が低下した練混ぜ水は、練混ぜ時の機械的せん断力を受け単分子気泡をコンクリート中に導入する。 $10 \mu\text{m}$ 以下の微細に分断された気泡は内圧が高まり過ぎて溶解してしまうので、安定した径の気泡にAE剤成分は拡散し、粗大な気泡を形成する⁷⁾といわれている。SRAを混入して気泡が粗大化する理由は、ミセル限界濃度以上でSRAが練混ぜ水中に存在するため、SRA成分がAE剤で導入された気泡に拡散し、気泡を粗大化もしくは破泡してしまうと推察される。図-10に模式図を示す。

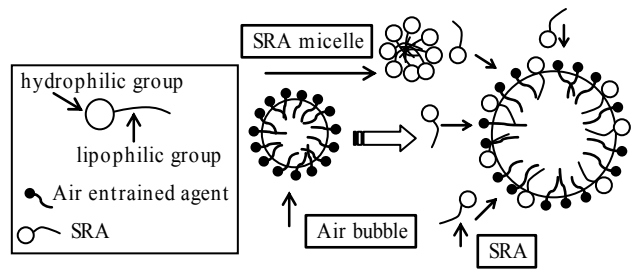


図-10 気泡の粗大化(模式図)

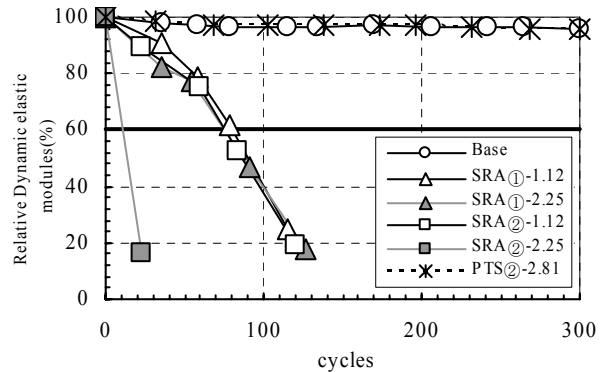


図-11 サイクル数と動弾性係数の関係

図-11にサイクル数と相対動弾性係数の関係を示す。SRA①および②は試験開始直後から動弾性係数が低下し、性能指標上、耐凍害性が良好とされる動弾性係数60%を100サイクル以内に下回った。PTS②はBaseと同程度の良好な動弾性係数を示した。動弾性係数と体積変化の関係を確認するため、図-12に示すサイクル数とひずみの関係を確認した。Baseは1~200サイクルまでSRAに比べサイクル中の体積変化量が少ない。また、200サイクル以降、凍結膨張量が増加するものの相対動弾性係数を低下させる残留ひずみの累積⁸⁾は認められない。SRA①は初期サイクル時から凍結融解後に膨張ひずみが残留し、サイクルを重ねるとともに残留ひずみが累積して早期に膨張破壊に至っている。この傾向はNonAEコンクリートに類似している。PTS②はBaseと類似した体積変化傾向である。このように種別によりひずみ挙動が異なる原因を観察すべく、図-13に示す各サイクル時の温度およびひずみ履歴を確認し、体積変化に起因する水の動きを考察した。図中の体積変化は温度ひずみを考慮していない。また、温度履歴はゴム枠内の水の測定値である。1サイクル目は種別に関わらず凍結過程において明確な収縮を示す。凍結収縮は、未凍結水が気泡で生成された氷晶へ移動することで説明⁹⁾されている。本実験におけるサイクル環境では種別に関わらず凍結膨張のピークは1度のみであり、氷晶形成場は気泡およびエントラップドエア、毛細管空隙に限られる。凍結膨張が確認されるピーク時において、上記の氷晶生成場は瞬時に連続して氷晶を形成していると考えられる。必ずしも未凍結水は気泡へ移動するのではなく、ゲルが近接する気泡もしくはエントラップドエア、毛細管空隙で形成された最も身近な氷晶へゲル水が移動し¹⁰⁾、凍結収縮を引

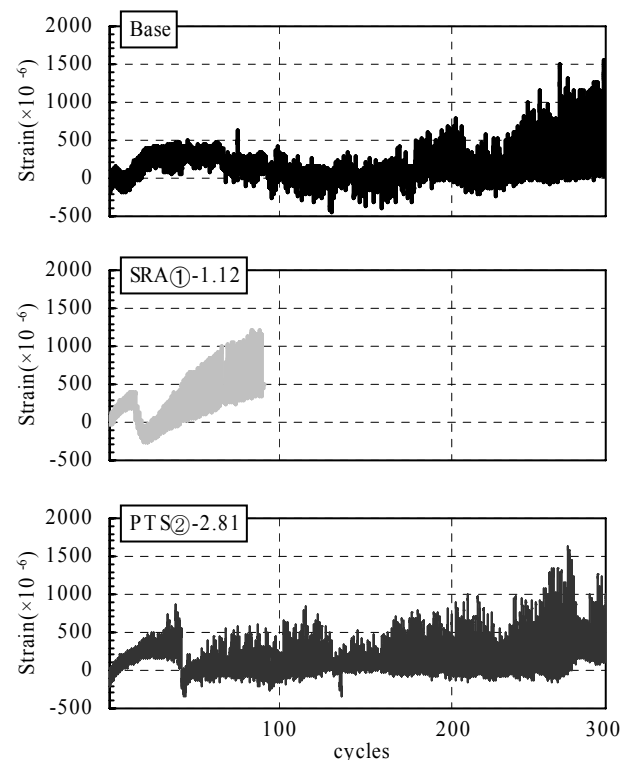


図-12 サイクル数とひずみの関係

き起こす。気泡内であれば気泡を氷晶で満たすまで膨張はしないが、その他の空隙での凍結は直ちに膨張を示し、組織を破壊する。また、気泡の役割は連続した氷晶の成長を妨げる役目が大きいと考えられる。上記作用に立脚すると、膨張に直結する粗大な空隙量が少なく、気泡が氷晶の連続した生長を妨げるため、BaseおよびPTS②は1サイクル目に大きな凍結収縮を示したと考えられる。SRA①に関しては粗大な空隙量が多く、粗大な気泡を形

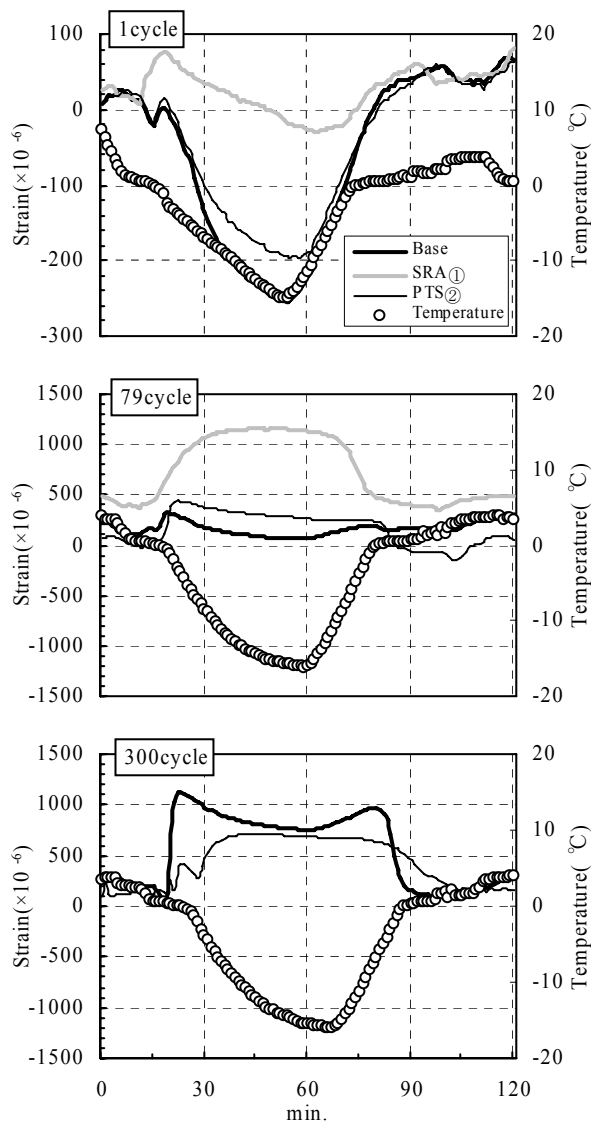


図-13 各サイクルにおける温度およびひずみ履歴

成しているため、凍結水量の増加や氷晶の連続した成長により、大きな凍結膨張を示す。そのため、凍結後の収縮は非常に小さくなる。また、1サイクル目の凍結膨張の結果はDSCの相変化挙動時のピーク量と類似する。79サイクル目においては、1サイクル目と比べBaseおよびPTS②の凍結膨張量は増加し、凍結収縮量は非常に小さくなっている。残留ひずみの発生も確認できるが、相対動弾性係数は1サイクル目とほぼ同値である。SRA①は既に膨張破壊に至り、非常に大きな凍結膨張および残留ひずみを示す。良好な相対動弾性係数を保ったBaseおよびPTS②の300サイクル目の体積変化は、両者ともSRA①が破壊前に示した凍結膨張よりも大きな膨張を示しているにも関わらず、残留ひずみは初期サイクルと変わらない。この結果は、凍結膨張量が必ずしも残留ひずみ量に関係しないことを示唆している。また、相対動弾性係数はほとんど変化しなくても、ひずみ挙動は各サイクルで著しく異なる。

残留ひずみの発生の有無は、形成された細孔構造の変化によるものと推察すると、シリーズIの考察中に述べたようにSRA混入に伴う細孔組織の変化が、水和生成物自体の弾性変形能力を低下させていると考えられる。SRAは膨張と同時に組織が破壊に至り、元の体積には戻らずに残留ひずみを累積していくと推察される。BaseやPTS②は膨張時にも破壊に至らない変形能力を有するため、良好な耐凍害性を保っていると考えられる。

4. まとめ

水溶性SRAの比較的高湿度領域での収縮抑制作用は、細孔中水分の性質変化に起因する浸透圧(分離圧)差減少の遅延と細孔構造の変化が影響していることが示唆された。水溶性SRAの凍結融解に関しては、残留ひずみの増加および累積により、飽水状態での耐凍害性は著しい低下を示す。細孔構造の変化や気泡の粗大化、凍結水量の増加が影響していると考えられる。

参考文献

- 1) 岸谷孝一, 馬場明生: 建築材料の乾燥収縮機構, セメントコンクリート, No.346, pp.30-40, 1975, 12
- 2) 中村雅彦: 無機多孔質建材の凍害, 粉体工学会誌, vol.26, No.8, pp.30-37, 1989
- 3) 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
- 4) 中江 理ほか: 各種セメントペーストの細孔構造と凍結性状に関する研究, 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会報告書ならびにシンポジウム講演概要集, コンクリート技術シリーズ74, pp.Ⅱ85-Ⅱ88, 2007
- 5) 桂 修ほか: セメント硬化体の凍害機構モデル, コンクリート工学論文集, Vol.11, pp.49-62, 2000
- 6) 田畑雅幸, 洪 悦郎, 鎌田英治: コンクリートの凍害の環境要因効果に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.367, pp.8-15, 1986, 9
- 7) 服部健一: 洗剤の泡とコンクリートの泡, セメント化学雑論, pp.75-81, 1983
- 8) 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
- 9) 岡本修一, 魚本健人: モルタルの凍結融解による劣化挙動に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, vol.18, No.1, pp.609-614, 1996
- 10) Max J.Setzer, Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Jprnal of Colloid and Interface Science 243, pp.193-201, 2001