

論文 養生・乾燥温度に依存する混和材混入モルタルの収縮特性に関する研究

辻 貴大^{*1}・加藤 優典^{*2}・浅本 晋吾^{*3}・蔵重 勲^{*4}

要旨：本研究では養生あるいは乾燥に高温の履歴を与えた混和材混入モルタルの水分逸散，乾燥収縮特性を空隙分布の観点から検討した。常温の乾燥においては，気液界面のある空隙径以上の空隙での水分逸散を考慮することで，各配合の水分挙動が概ね把握でき，高温乾燥においては，層間水といった物理化学的な水分の挙動も考慮に入れる必要があることが分かった。また，毛細管張力のみを収縮駆動力と考え，各配合の収縮を比較した結果，毛細管張力のみでは，各収縮挙動を説明できず，他の収縮駆動力を考慮に入れる必要があることを示した。高温乾燥においては，層間水の逸散によって，混和材を混入した場合に収縮が大きく増大することが示唆された。

キーワード：混和材，高温養生，高温乾燥，水分逸散，空隙分布，乾燥収縮

1. はじめに

循環型社会の実現を見据え，産業廃棄物である高炉スラグ微粉末，フライアッシュの積極的な利用が工学的・社会的に求められている。これら混和材はコンクリートの水和反応を緩慢にし，水和発熱を低減させることから，ダムや地下構造物といった巨大構造物のマスコンクリートとして使用されることが現状多い。しかしながら配合や部材寸法などの条件によっては必ずしも水和発熱を大きく低減できるとは限らず，部材内部は材齢初期から中期にかけて発熱による高温履歴を経験することが考えられる。この高温履歴は，混和材混入による潜在水硬性やポゾラン反応を促進させ，空隙構造や内部水分状態，さらに強度，収縮などのコンクリートの材料特性に変化をもたらすため，長期に渡る劣化を予測するうえで高温の履歴を加味することは肝要である。

また今後の混和材の利用拡大の観点から，地下構造物だけでなく地上の部材への適用を考えた場合，日射などにより材齢中期以降も表層で高温乾燥を経験する可能性も考えられる。さらに，原子力発電所，地下放射性廃棄物処理の人口バリアなどでも，長期に渡って高温環境に曝される。40-60℃といったレベルの高温乾燥でも，常温とは水分挙動が異なり，層間空隙など微細な空隙の水分が逸散し得ることが既往の研究¹⁾で報告されている。また，著者らは混和材混入によって内部の空隙が緻密化し，層間水の保持量が増大し得ることを実験的に示しており²⁾，これらの水分が高温の表層で逸散した場合，層間空隙の吸着によって局所的に収縮が増大し，内部拘束などによるひび割れが誘発される可能性が考えられる。

そこで本研究では，フライアッシュ，もしくは高炉スラグを混入したモルタルを用いて，養生期あるいは乾燥

期に高温の履歴を与えた際の乾燥収縮特性を検討した。混和材混入，養生温度に依存する微細な空隙構造変化を水銀圧入法によって比較し，20℃，60℃の各乾燥環境下で，各スケールの微細空隙内の水分の逸散の違いについて着目した。さらに，各環境がもたらす剛性の変化，各スケールで考えられる収縮駆動力に基づき，混和材を混入したモルタルの各乾燥温度での収縮特性について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験に用いたモルタル供試体の示方配合を表-1に示す。水粉体比は50%で細骨材率を体積比で40%とし，普通ポルトランドセメントのみを用いた配合（以下，OPC），高炉スラグ微粉末を粉体質量比30%置換した配合（以下，SG），フライアッシュについては粉体質量比で20%置換した配合（以下，FA）で供試体を作製した。

2.2 実験方法

(1) 収縮試験

供試体は40×40×160mmの角柱供試体を用いた。材齢1日で脱型，その後材齢7日まで水中養生を施した後，相対湿度60%の恒温恒湿槽内で乾燥させた。養生→乾燥の条件は20℃→20℃，20℃→60℃，60℃→20℃，及び60℃→60℃の4種類とした。高温における水中養生，高温環境での長期的な乾燥といった極端な条件を与え，意図的に空隙構造の違い，水分逸散環境の違いを生み出し，それぞれの比較を行うことで，各現象の把握を試みたのである。乾燥開始から収縮，水分逸散量を経時的に測定した。収縮の測定は基長100mmとし精度1/1000mmのコンタクトゲージでひずみを測定した。水分逸散については，

*1 埼玉大学大学院 理工学研究科博士前期課程 (正会員)

*2 埼玉大学大学院 理工学研究科博士前期課程 (正会員)

*3 埼玉大学大学院理工学研究科 助教 博士(工学) (正会員)

*4 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 主任研究員 博士(工学) (正会員)

表-1 供試体の示方配合

配合	W/C (W/B)	水 (kg/m ³)	セメント (kg/m ³)	スラグ (kg/m ³)	フライアッシュ (kg/m ³)	細骨材 (kg/m ³)
OPC	50%	367	734	—	—	1028
SG	50%	363	509	218	—	1028
FA	50%	356	569	—	142	1028

セメント：普通ポルトランドセメント 密度 3.15g/cm³ 比表面積 3260cm²/g

スラグ：2.89g/cm³ 比表面積 4440cm²/g

フライアッシュ：密度 2.24g/cm³ 比表面積 4130cm²/g

細骨材：川砂 密度 2.57g/cm³

養生終了直後の質量を測定し、質量の減少量を供試体の体積で除した値を水分逸散量として定義した。なお、養生から乾燥へ異なる温度条件に移行する際の温度ひずみの影響を排除するために、供試体を乾燥させる前に、乾燥温度と同じ温度の水中に静置し、供試体の温度が内外で定常となるように約6時間浸漬させてから、初期の質量、基長を計測して乾燥暴露した。供試体は、各条件でそれぞれ3体作製し、結果はその平均とした。

(2) 水銀圧入試験

乾燥収縮試験で使用した試料を用いて水銀圧入試験を行った。試験の都合上、乾燥56日の計測終了後、封緘状態で乾燥100日目まで各温度の恒温恒湿庫内で静置したものをを用いた。4~5mm角に粉碎した試料に120時間D乾燥を施し、水銀圧入式ポロシメータを用いて測定した。水銀の表面張力を0.484N/m、水銀と試料との接触角を130°とした条件の円筒形モデルを用いて直径3.3nm~360μmの範囲を対象に算出し、2回の測定の平均値を結果とした。

(3) 圧縮試験

φ50×100mmの円柱供試体を用いてJIS A 1108及びJIS A 1149に準じ圧縮強度及び静弾性係数を測定した。試験は養生直後と収縮試験と同様の条件で作製した乾燥56日目の供試体で行った。供試体は3体作製し、結果はその平均とした。

(4) 微細ひび割れ観察試験

収縮供試体と同じ大きさの供試体を作製し、1面を縦1cmずつ、横2cmずつの計32個のメッシュに分割し、乾燥28日目にマイクロ스코ープにて各メッシュの微細ひび割れを観察し、ひび割れ発生箇所とひび割れ幅を計測した。なお本実験では、ひび割れ幅を3点計測しその平均が5μm以上のひび割れを微細ひび割れと定義し、ひび割れ発生としてカウントした。

3. 実験結果

3.1 水分逸散量と空隙分布

(1) 常温乾燥

常温乾燥における水分逸散量の経時変化を図-1, 2に示す。図-1によれば常温養生の場合、OPCの水分逸散

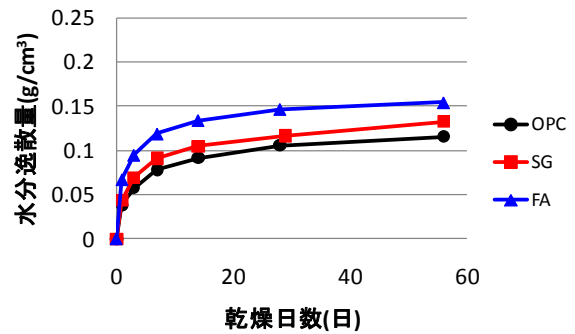


図-1 20°C養生 20°C乾燥の水分逸散量

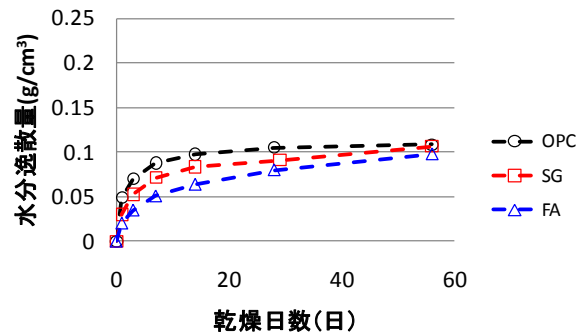


図-2 60°C養生 20°C乾燥の水分逸散量

量が最も小さく SG, FA の順で水分逸散量が大きくなった。また図-2 に示されるように高温養生を施した場合、図-1 とは逆に OPC が最も水分逸散量が大きく、SG, FA の順に水分逸散量が小さくなった。OPC に比べ、混和材を混入した供試体は常温での養生では水和反応が緩慢であるため、乾燥時の空隙分布は OPC より荒くなる一方で、高温養生を施した場合、混和材の潜在水硬性、ポゾラン反応などが促進され乾燥時に OPC より空隙が緻密化するため、上記のような水分逸散挙動になったと推察される。特にフライアッシュを混入した FA の供試体は、常温養生後の乾燥では最も水分逸散量が大きく、高温養生を施した場合は、最も水分逸散が小さいことから、高炉スラグ微粉末よりフライアッシュを混入した方が養生温度に敏感で、空隙の変化が大きいと推察される。

図-3, 4 に、各温度で養生したのち常温乾燥を施した供試体の空隙分布の結果を示す。空隙分布で比較すると、常温養生では 100nm 付近の比較的粗大な空隙は混和材混入モルタルの方が多く分布している (図-3)。また高

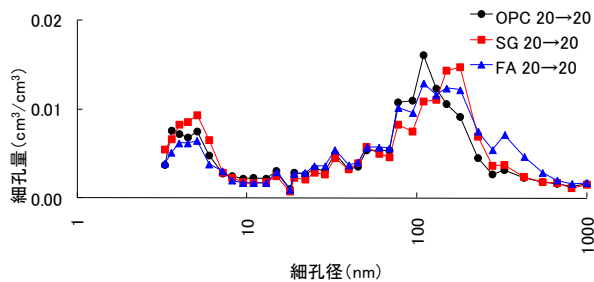


図-3 20°C養生 20°C乾燥の空隙分布

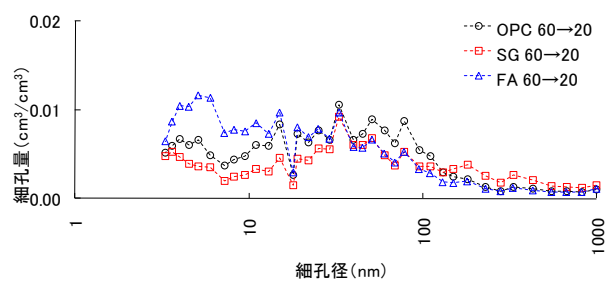


図-4 60°C養生 20°C乾燥の空隙分布

温養生を経験すると、混和材の反応によって100nm付近の空隙が OPC に比べ減少し、特に FA 配合は10nm以下の緻密な空隙が増加している (図-4)。これより空隙分布からも混和材の温度敏感性、また高温養生による空隙緻密化が確認された。

Maekawa et al.³⁾によれば、コンクリートがある乾燥条件で平衡に至ったとき、吸着水を含めた液状水の存在する最大の空隙半径は以下の式で計算される。

$$R_c = Cr_s \quad C = 2.15$$

$$r_s = \frac{2\gamma M_w}{\rho RT \ln h} \quad (1)$$

ここで、 R_c : 吸着水も含めた液状水が存在する最大の空隙半径、 r_s : Kelvin 式により与えられる平衡時に液状水が存在する最大の空隙半径、 γ : 水の表面張力、 M_w : 水の分子量、 ρ : 水の密度、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 h : 相対湿度である。

20°C湿度 60%という本実験の常温乾燥の条件で式(1)を計算すると、 R_c は約 4.5nm になり、本仮定に従えば、平衡時には直径約 9nm 以上の空隙では、凝縮水が逸散することになる。そこで、本実験で得られた空隙分布を測定値の区切りである 9.5nm を境界に分割し累積細孔量を求めると、表-2、3 のようになる。OPC と FA で比較すると、9.5nm 以上の空隙量の大小が養生温度で逆転している。この空隙量の比率を計算すると、OPC に対して、FA は、常温養生で、約 1.11 倍、高温養生で 0.93 倍となり、水分逸散で考えると、乾燥 56 日時点で、OPC に対して FA の水分逸散量は、常温養生で約 1.34 倍、約 0.900 倍である。9.5nm 以上の空隙と水分逸散量の OPC と FA の比率は必ずしも一致しないが、実際は、9.5nm 以下の空隙に閉じ込められた粗大空隙 (インクボトル空隙) も存在するため、相違が生まれていると推察される。スラグを混入した SG 供試体はいずれの養生条件においても 9.5nm 以上の空隙が最も小さいが、常温乾燥においては OPC とさほど変わらず、水和の進行が進んでいない養生直後の乾燥開始時点では、OPC より 9.5nm 以上の粗大空

表-2 9.5nm で分割した 20°C養生 20°C乾燥の累積細孔量

供試体	直径 3.3~9.5nm の空隙(cm ³ /cm ³)	直径 9.5nm~360μm の空隙(cm ³ /cm ³)
OPC	0.0429	0.1654
SG	0.0499	0.1647
FA	0.0367	0.1841

表-3 9.5nm で分割した 60°C養生 20°C乾燥の累積細孔量

供試体	直径 3.3~9.5nm の空隙(cm ³ /cm ³)	直径 9.5nm~360μm の空隙(cm ³ /cm ³)
OPC	0.0434	0.1673
SG	0.0306	0.1419
FA	0.0741	0.1548

隙が多かったために、水分逸散が若干大きくなったと推察される。60°C養生については、9.5nm 以下の空隙も最も小さく、インクボトル空隙の存在確率が R_c 以下の空隙量に依存する³⁾ことを考えると、インクボトル空隙に閉じ込められる 9.5nm 以上の空隙が少ないために、水分逸散が FA より増加したと推察される。ただし、水分逸散が必ずしも平衡に至っていないことも考えられるため、今後の詳細に検討する予定である。以上のことから、本乾燥条件では、平衡時の気液界面を概ね 10nm 付近と考えることで、図-1、2 の水分逸散の結果が説明される。

(2) 高温乾燥

図-5、6 に高温乾燥における水分逸散量の経時変化を示す。図-5 に示されるように、高温で乾燥させた場合、SG が全配合中最も水分逸散量が小さくなり、FA の水分逸散が OPC を若干上回るという結果になった。さらに、高温養生を施した場合であっても、図-6 に示されるように、同様に SG が最も水分逸散量が小さく、FA の水分逸散は乾燥初期に OPC より若干小さいものの、平衡に近くなると、さほど相違が見られない。この結果については、後の空隙分布の議論において考察する。

図-7、8 にそれぞれの養生温度の空隙分布を示す。いずれの養生温度、配合においても常温乾燥の際には存在していた 10nm 以下の緻密な空隙が消失し、100nm 付近の粗大な空隙が増大している。これは、高温乾燥を施した際の特有の現象と考えられ、湿度 RH40% で 60°C、80°C の高温乾燥を施したセメントペーストにおいても、しきい細孔径が 100nm 程度へ増大するという同様な報告⁴⁾が

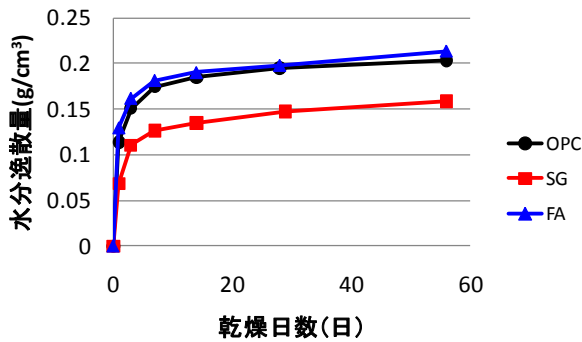


図-5 20°C養生 60°C乾燥の水分逸散量

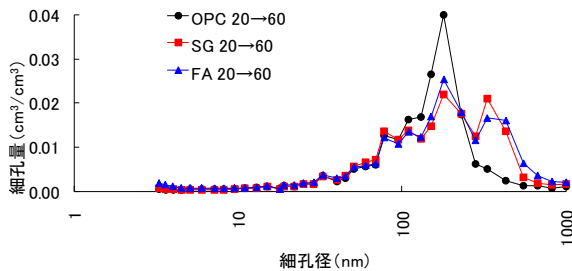


図-7 20°C養生 60°C乾燥の空隙分布

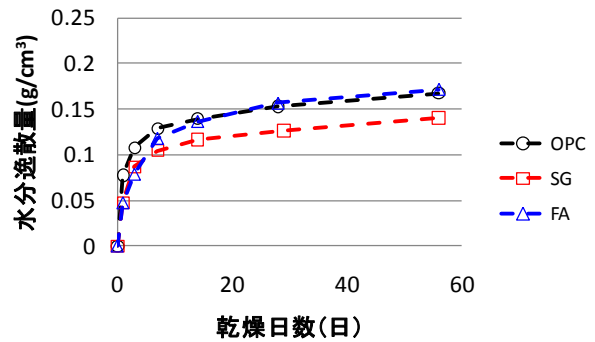


図-6 60°C養生 60°C乾燥の水分逸散量

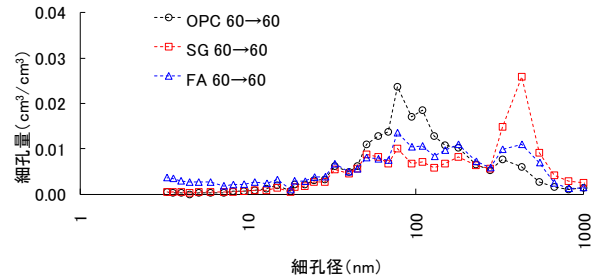


図-8 60°C養生 60°C乾燥の空隙分布

ある。高温乾燥という厳しい乾燥環境で、表層と内部における収縮の大きな相違による微細ひび割れの発生、層間水などの化学的とも考えられる水分の逸散によって局所的な収縮をもたらす内部の空隙の破壊などが原因として考えられるが、これについては今後詳細に検討していきたい。

式(1)に従い、60°C湿度 60%の条件の下、 R_c を計算すると約 4.0nm となることから、前節と同様に、空隙分布を 8nm に近い測定値の区切りで、平衡時に液状水が存在する空隙径で分割し累積した結果を表-4, 5 に示す。まず、OPC と FA で比較すると、常温養生、高温乾燥させたものは、FA の供試体は、直径 8.2nm 以上の空隙が若干 OPC より多く、水分逸散が OPC より大きいという結果と整合する。一方で、高温養生後では、8.2nm 以上の空隙が OPC より少ないにもかかわらず、水分逸散量はさほど変わらない。この理由の一つとして、層間水といった微細な空隙中に存在する水分の逸散が考えられる。すなわち、高温で養生することで、フライアッシュの反応が進み C-S-H ゲルが OPC より多く生成され、水銀圧入法では計測できない微細な空隙から化学的に結合した水分が FA 供試体で多く逸散し、結果的に OPC と水分の逸散量が概ね等しくなったことが考えられる。事実、十分養生させた場合は、フライアッシュを混入させると、エタノールで抽出できない微細空隙中の水分が増大することが示されている²⁾。常温養生では、FA の水和の進行が緩慢なため、C-S-H の生成も少なく、8.2nm 以上の物理的凝縮水の影響が水分逸散に顕著に現れたと推察される。一方、スラグを混入させた場合は、いずれの養生条件に

表-4 8.2nm で分割した 20°C養生 60°C乾燥の累積細孔径

供試体	直径 3.3~8.2nm の空隙(cm ³ /cm ³)	直径 8.2nm~360μm の空隙(cm ³ /cm ³)
OPC	0.0026	0.2241
SG	0.0031	0.2246
FA	0.0072	0.2329

表-5 8.2nm で分割した 60°C養生 60°C乾燥の累積細孔径

供試体	直径 3.3~8.2nm の空隙(cm ³ /cm ³)	直径 8.2nm~360μm の空隙(cm ³ /cm ³)
OPC	0.0016	0.2270
SG	0.0028	0.1965
FA	0.0194	0.1992

においても水分逸散量は明らかに最も小さくなったにもかかわらず、直径 8.2nm 以上の空隙で考えると、OPC もしくは FA と大きな相違は見られない。スラグを混入させた場合、クリープが小さいことが知られており、上述した高温乾燥による微細ひび割れをもたらす引張応力を緩和することができず、他の配合より損傷の影響が大きくなり、これらを水銀圧入法で計測してしまうために、見かけ上粗大な空隙量が大きくなったことが考えられる。またスラグの反応に関して、養生期あるいは乾燥期のいずれかに高温履歴を経験した場合、スラグは生成物内に水分を取り込むように反応する傾向があるため、8.2nm 以上の空隙にある自由水を取りこみ外部に逸散させず、結果的に水分逸散量を小さくしたことも推察される。これについては、養生直後また乾燥初期の空隙計測などで今後検証したい。

3.2 収縮ひずみと水分逸散

常温乾燥におけるそれぞれの養生温度の乾燥収縮ひず

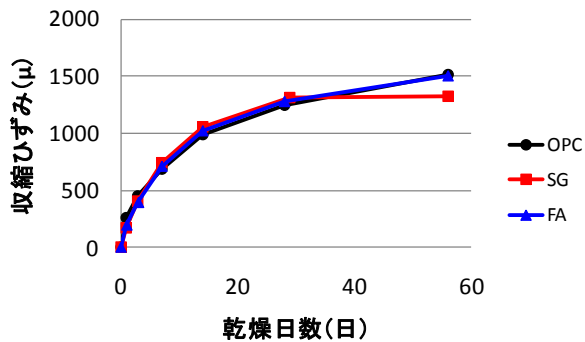


図-9 20°C養生 20°C乾燥の乾燥収縮ひずみ

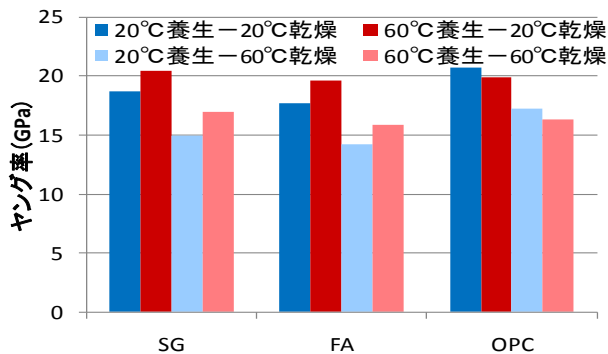


図-11 乾燥後の各ヤング率

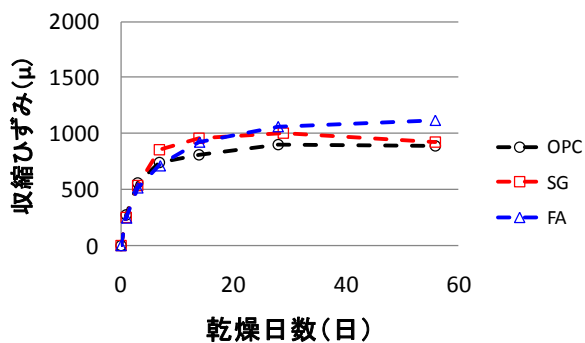


図-13 60°C養生 60°C乾燥の乾燥収縮ひずみ

みを図-9, 10 に示す。常温養生, 高温養生いずれの養生温度, またいずれの配合でも収縮ひずみに相違は見られないという結果になった。ここで, $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を用いて, 同一の養生, 56 日の乾燥を施したのちに圧縮試験によりヤング率を求めた結果を図-11 に示す。これによれば, 20°C 養生の後常温乾燥させた場合は, OPC, SG, FA の順で剛性が小さくなり, 60°C 養生の後常温乾燥させると, 各配合でさほど剛性に違いがないという結果になった。ここで, これらの剛性の結果と収縮駆動力の観点から, 概ね平衡状態である 56 日の収縮について考えてみる。各乾燥環境で, 平衡時の毛細管張力 P_c は, 式(1)の r_s と γ を用いると, 式(2)のようになる。

$$P_c = -\frac{2\gamma}{r_s} \quad (2)$$

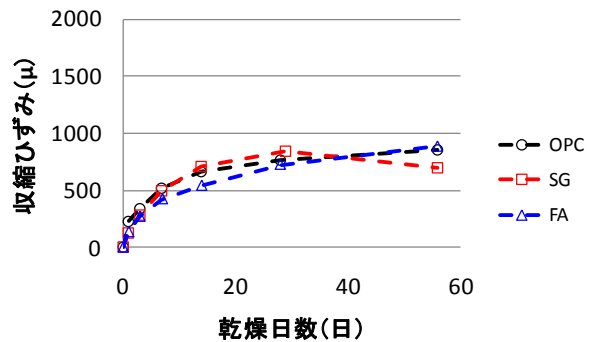


図-10 60°C養生 20°C乾燥の乾燥収縮ひずみ

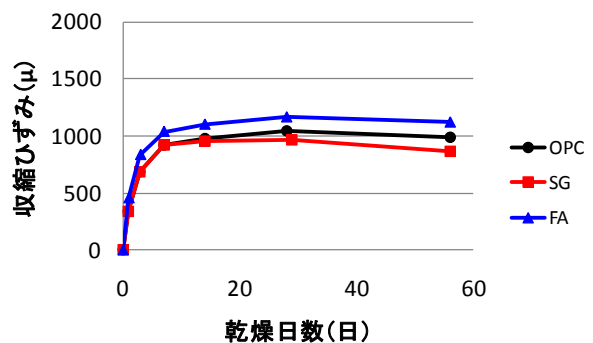


図-12 20°C養生 60°C乾燥の乾燥収縮ひずみ

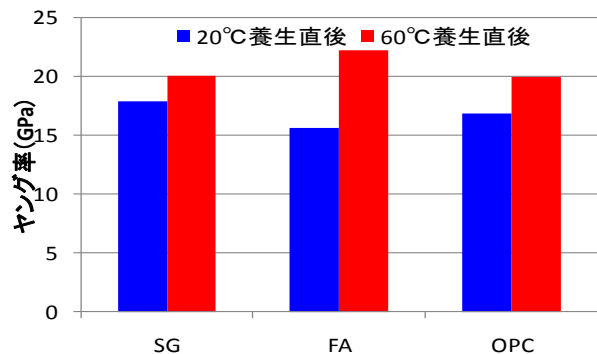


図-14 養生直後の各ヤング率

まず, 毛細管張力のみならず, 収縮の駆動力を求めるとして以下議論をすすめる。この場合, 収縮をもたらす力としては, 式(2)の応力に液状水が存在する空隙の表面積に比例して大きくなるはずである。常温養生後に乾燥させた場合, 表-2 によれば, 液状水が存在する空隙量 (ここでは, 体積で考える。 R_c 以上のインクボトル空隙中の水分は R_c 以下の空隙に依存するので, R_c 以下の空隙量を考えるだけで以下の議論に支障はない。) としては, SG, OPC, FA の順で小さくなり, これに剛性を考慮すると, 収縮は SG が最も大きくなるはずである。また, 60°C で養生させた場合で考えると, 表-3 によれば, FA の平衡時の液状水の量は他に比べ 1.5 倍以上大きいこととなり, 収縮は大きく増大するはずであるが, そうした傾向は見られない。したがって, RH60% といった中高湿度域でも表面エネルギーの影響も考慮した収縮駆動力の検討が必要であることがこの結果から示唆される。

次に、高温乾燥の収縮の経時変化を図-12, 13に示す。いずれの養生温度でも OPC と SG の収縮ひずみはさほど相違はなく、FA が他の配合に比べ収縮ひずみが大きくなっている。図-11 に示されるように常温で養生した場合は、常温乾燥と同様に、OPC, SG, FA の順で剛性が小さくなる。高温で乾燥させた場合は、表-4, 5 によれば、水銀圧入法で計測される液状水の存在する空隙量は、わずかではあるが、FA が最も大きく、剛性、毛細管張力の観点からも FA が大きくなることが示唆される。表面エネルギーの寄与は本実験結果からは定量的に示すことはできないが、表面エネルギーが影響すると考えられる乾燥した Rc 以上の空隙量を比較しても、常温養生で FA が最も大きく、高温養生でも SG とさほど差がないため、収縮を大きく低減させる要因にはならない。さらに、FA は高温で層間水が逸散することが前述の水分逸散の議論からも示唆されており、これらの水分が逸散すると、骨格であるゲル自体が大きく縮むため、剛性に関係なく、収縮を増大させると考えられる。高温養生後に高温乾燥を施した場合は、常温養生後に高温乾燥を行った場合と比較すると、若干ではあるが OPC と FA の収縮ひずみの差が増大している。これは高温により FA の緩慢な反応が促進されたことで常温養生に比べ層間空隙が多く生成され、その空隙の水分が多く逸散するために、FA の収縮がより増大し、OPC との相違をもたらしたと推察される。

表-6 に微細ひび割れ観察試験の結果を示す。表-6 に示されるように、高温乾燥を経験した FA, SG は OPC と比較して、微細ひび割れを多く有している。また、各配合の養生直後のヤング率を図-14 に表す。図-14 と図-11 を比較すると、高温乾燥を施した混和材混入供試体はヤング率の低下が起り、特に高温養生後に高温乾燥を施した FA のヤング率 (60°C養生-60°C乾燥) は、養生直後のヤング率 (60°C養生直後) と比較すると、約 30% 低下している。微細ひび割れは表面の局所的な乾燥に起因すると考えられ、高温乾燥で最も収縮ひずみが大きい FA が最も微細ひび割れを発生しやすく、そのために養生後から最もヤング率が低下したと考えられる。更に、この微細ひび割れは、表層での応力伝達を妨げ、ひび割れ幅自身が体積を増やすため、微細ひび割れが多いほど、見かけ上の表面の収縮ひずみより小さくなると考えられる。特に、微細ひび割れが収縮ひずみを計測しているコンタクトチップ間に発生した場合、ひび割れの方向にも依存すると思われるが、ひび割れ幅の大きさ、数に応じて収縮量が小さくなると推察される。図-13 では OPC と FA の収縮ひずみの差は若干であり、OPC と SG とでも相違が見られなかったが、OPC では微細ひび割れが SG, FA に比べ少ないことを考えると、混和材を混入した場合、高温乾燥下では、実際の収縮は OPC より大きく、層間水

表-6 乾燥 28 日目における微細ひび割れ発生個所

養生一乾燥温度	OPC	SG	FA
20°C—20°C	0	0	0
60°C—20°C	0	0	0
20°C—60°C	9	11	18
60°C—60°C	10	14	22

などの逸散がそれに大きく影響すると推察される。図-13 を図-10 と比較しても、微細ひび割れが存在しているにもかかわらず、混和材混入供試体の収縮ひずみがわずかながら増大していることから、この影響が大きいことが推測される。一方で、混和材の反応が緩慢である常温養生の場合、層間空隙がさほど生成されないため、層間水の逸散の影響より微細ひび割れの影響が顕著に表れ、収縮ひずみが減少したと推察される (図-9, 図-12)。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 常温乾燥における水分逸散量は、吸着水を含めた液状水の存在する最大の空隙径より大きな空隙の累積細孔量に概ね比例する。
- (2) 毛細管張力のみを収縮駆動力と考え、液状水の存在する空隙の総量とヤング率のデータをもとに、各配合の平衡時の収縮の大小を議論することは困難であり、表面エネルギーなど他の収縮駆動力を考慮に入れる必要があることを示唆した。
- (3) 混和材の緩慢な水和反応が高温で促進され層間空隙が多く生成された場合、高温乾燥では、この層間水が逸散することで、収縮に大きく増大させると推察された。

参考文献

- 1) 石田哲也他：温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化，土木学会論文集，No.795/V-68，pp.39-54，2005
- 2) 加藤優典他：混和材を用いたセメントペーストの空隙分布および水分保持性能の検討，土木学会第 65 回年次学術講演会，土木学会第 65 回年次学術講演会講演概要集 V，pp.839-840，2010
- 3) K. Maekawa et al.: Modelling of concrete performance, London: E & FN Spon, 1999
- 4) 蔵重勲他：高温負荷による普通・低熱ポルトランドセメント硬化体の細孔構造変化とイオン拡散性に及ぼす影響，電力中央研究所報告，N07041，2008.7