

論文 収縮低減剤を用いたモルタルの収縮性状と耐凍害性に及ぼす空隙構造の影響

鳴海玲子*1・張文艶*2・岸本嘉彦*3・濱幸雄*4

要旨: 本研究では、主成分の異なる二種類の収縮低減剤を添加したモルタルの乾燥収縮および耐凍害性に関する実験を行い、空隙構造との関係について検討した。その結果、収縮低減剤の添加による良好な収縮低減効果と大幅な耐凍害性の低下が確認された。また、収縮量に影響する細孔径範囲が収縮低減剤の種類により異なること、比表面積が低下して収縮量が減少することが明らかとなった。さらに、収縮低減剤による耐凍害性低下の主要因は連行空気の減少によるものであるが、それに加えて細孔溶液の表面張力の変化に起因する凍結温度の上昇にともなう凍結水量の増加と浸透圧の上昇の影響も考えられることを示した。

キーワード: 収縮低減剤, 乾燥収縮, 耐凍害性, 細孔構造, 気泡組織, 表面張力

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の耐久性を向上させることが要求されている。また、2009年に改定されたJASS5¹⁾では、計画供用期間の級が長期及び超長期のコンクリートについて乾燥収縮率を 8×10^{-4} 以下に規制されるようになった。このような背景から、乾燥収縮に及ぼす骨材の影響や乾燥収縮の低減策に関する研究が盛んとなり、収縮低減剤の性能に関する関心が高まっている。

収縮低減剤はコンクリートの内在水分の表面張力を低下させ、毛細管張力を小さくすることで乾燥収縮を低減させることを期待して開発されたものである。また、丸山らは比表面積が小さくなると分離圧が低下するという関係を明らかにし、収縮低減剤を混和したセメント硬化体は比表面積が小さくなるため分離圧が低下して収縮量を減少させることを指摘している²⁾。一方、西らはミセル限界濃度以上で収縮低減剤が練り混ぜ水中に存在するため、収縮低減剤成分が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することで耐凍害性に有効な気泡を失い、収縮低減剤を混入したコンクリートの耐久性が低下すると指摘し³⁾、耐凍害性を改善するために疎水性化合物を組成した改良型収縮低減剤を開発した⁴⁾。しかし、これらの収縮低減剤がコンクリートの細孔構造に及ぼす影響から乾燥収縮や耐凍害性の関係を検討した研究は少ない。

本研究では、収縮低減剤混入によるモルタルの細孔構造の変化が乾燥収縮及び凍結融解抵抗性に及ぼす影響を解明することを目的とし、空隙量、細孔分布及び比表面積の測定を行い、乾燥収縮および耐凍害性との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調合

使用材料は、普通ポルトランドセメント（密度 3.17g/cm^3 ）、登別産陸砂（表乾密度 2.69g/cm^3 、吸水率 1.52% ）、アルキルエーテル系AE剤、ポリアルキレングリコール誘導体系消泡剤および2種類の収縮低減剤である。収縮低減剤は、従来のアルキレンオキンド重合体である非イオン系界面活性剤を主成分とした収縮低減剤（H）およびこれとは異なる炭化水素化合物およびグリコールエーテル系誘導体を主成分とした凍結融解抵抗性改良型収縮低減剤（S）とした。

実験に用いたモルタルの調合は、W/C=0.5、セメント：細骨材=1：3とした。また、収縮低減剤を添加しないベースモルタルの目標空気量を5.0%とし、AE剤および消泡剤により空気量の調整を行った。なお、収縮低減剤はベースモルタルへの後添加とし、調合の外割りで添加した。収縮低減剤の使用量は、メーカーによる推奨範囲内で3水準設定した。表-1に収縮低減剤およびAE剤、消泡剤の添加量を示す。試験項目は、フレッシュ性状として空気量およびフロー試験、硬化後性状として圧縮強度試験、乾燥収縮試験、凍結融解試験および空隙構造測定である。供試体は $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の円柱および $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ の角柱を作製し、打設後材齢1日で脱型し、所定の材齢まで 20°C 水中養生を行い各種試験に供した。

2.2 試験方法

圧縮強度試験は、 $\phi 5 \times 10\text{cm}$ の円柱供試体を用い、材齢7日および28日でJIS A 1108に準じて試験を行った。

乾燥収縮試験は、 $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ の角柱供試体を用い、JIS A

*1 室蘭工業大学 工学部建設システム工学科 (正会員)

*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科建設環境工学専攻 博士後期課程 (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士(工学) (正会員)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 教授 博士(工学) (正会員)

1129 に準じて、材齢 7 日から 20°C、60%RH の恒温恒湿室内での長さ変化をダイヤルゲージ法により測定した。

凍結融解試験は、4×4×16cm の角柱供試体を用い、JIS A 1148 A 法に準じて、材齢 28 日から最低温度 -18°C、最高温度 5°C の凍結融解を 1 日 6 サイクルの条件で繰返し、相対動弾性係数の変化を測定した。

空隙構造は、リニアトラバース法 (ASTM C 457-98) による気泡間隔係数、アルキメデス法による全空隙量、水銀圧入法による細孔径分布、水蒸気吸着による吸着等温線を測定することで評価した。なお、アルキメデス法、水銀圧入法および水蒸気吸着試験に供した試料は、4 週・20°C 水中養生後の供試体から 5mm 角の立方体を切り出し、アセトン置換による水和停止および D-dry 乾燥を行ったものを用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 フレッシュ性状

図-1 に収縮低減剤添加量とモルタルの空気量およびフロー値の関係を示す。収縮低減剤 H では大幅に空気量が減少し、それにもないフロー値も小さくなっている。添加量による変化は大きくなく、添加量が少なくても強い消泡性が確認された。一方、収縮低減剤 S では、添加することによりベースモルタルよりも空気量が増加しており、添加量が少ない場合に最も空気量が多くなっている。しかし、空気量が増加しているにもかかわらずフロー値は減少していることから、セメント粒子が分散しないため粒子間に水が入らず、粒子同士が付着するといった凝集作用が若干あるものと思われる。

3.2 圧縮強度

図-2 に圧縮強度試験の結果を示す。収縮低減剤 H ではベースモルタルに比べて圧縮強度が大きくなっている。これは、収縮低減剤 H の添加により空気量が減少したためである。一方、収縮低減剤 S では 1.2~3.8% も空気量は増加したにも関わらず、圧縮強度はベースモルタルと同程度となった。これは、収縮低減剤 S の添加量が少ないほど水分逸散量が減少し、モルタル内で水和反応が進行することで強度低下が抑制されたと推察される。

3.3 乾燥収縮性状

図-3 に乾燥収縮試験の結果を示す。どちらの収縮低減剤においても添加量が多いほど収縮量が減少していることがわかる。また、図-4 に質量減少率と長さ変化の関係を示す。収縮低減剤 S では、質量減少率 4% 前後にて、質量減少率に対する長さ変化率の割合は急に大きくなり、添加量が多いほどその傾向は顕著である。一方、収縮低減剤 H では、そのような傾向は見られない。収縮低減剤 S については、フレッシュ時のフロー値が小さくなったことから示唆される凝集作用により組織が粗く

表-1 混和剤の添加量

記号	収縮低減剤(C×%)		AE剤(C×%)	消泡剤(C×%)
	S	H		
ベース	0		0.005	0.04
S0.4	0.4	—		
S1.4	1.4	—		
S2.3	2.3	—		
H0.4	—	0.4		
H1.4	—	1.4		
H2.3	—	2.3		

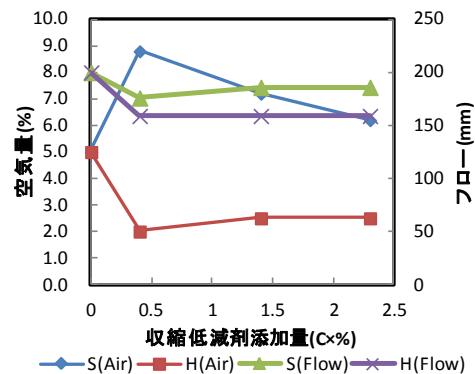


図-1 フレッシュ性状試験結果

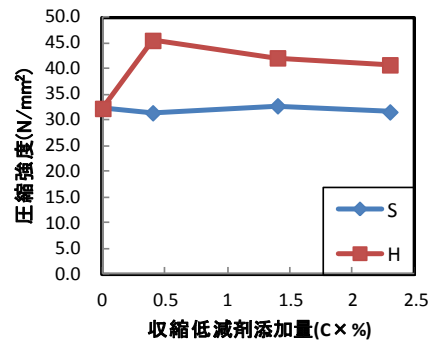


図-2 圧縮強度試験結果

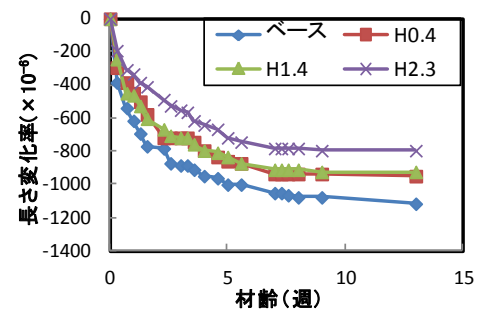
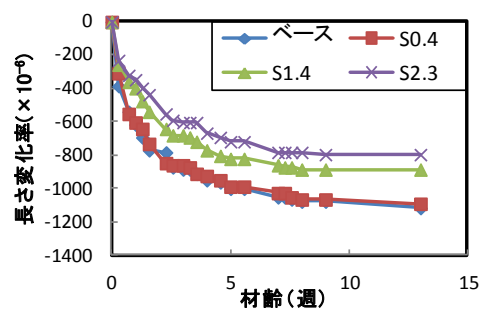


図-3 乾燥収縮試験結果

なっているためと考えられる。

図-5 に水銀圧入法による細孔径分布を示す。収縮低減剤 S では直径 20nm 以下の細孔がベースモルタルよりも少なく、添加量による違いは認められない。また、直径 20~30nm の細孔は添加量が多いほど多くなっている。しかし、細孔量がピークを示した後の大きな細孔径の範囲ではベースモルタルと大きな差は見られなかった。一方、収縮低減剤 H では全体的に細孔量が減少して緻密な構造になっており、直径 30nm 付近の細孔量はベースモルタルとほぼ同等、あるいは少なくなる傾向があり、細孔量がピークを示す細孔径から約 2000nm までの細孔量はベースモルタルよりも少ないが、その後同程度となっているものの、添加量の違いの影響は明らかではない。

一般に相対湿度 55~60%では細孔径 30nm 以下の細孔量と乾燥収縮には相関があるとされている。しかし、本実験で使用した水銀圧入法では直径 6nm 以下の細孔が測定不可能である。そこで、収縮低減剤 S で添加量によってピークに差の見られた直径 20~30nm の細孔量、およびケルビン式により本実験における条件では乾燥すると考えられる直径 6nm 以下のゲル孔に相当する細孔、つまりアルキメデス法による全空隙量から水銀圧入法による測定可能な全ての細孔量を引くことによって算出された細孔量⁷⁾と乾燥収縮の関係を検討する。図-6 に直径 20~30nm の細孔量と収縮量の関係、図-7 に直径 6nm 以下の細孔量と収縮量について示す。その結果、収縮低減剤 S では直径 20~30nm の細孔量と収縮量の関係の相関が高く、収縮低減剤 H では直径 6nm 以下の細孔量と収縮量の関係の相関が高い結果が得られた。

比表面積は BET 理論により算出するのが一般的であるが、本研究では ESW (Excess Surface Work) 理論^{8), 9)}による比表面積を用いて検討する。BET 理論は相対圧 0.05~0.35 の範囲の吸着量から比表面積を算出するのに対して、ESW 理論は全範囲の相対圧の吸着量を対象として比表面積を算出するものである。つまり、相対圧が上昇することで固体表面を吸着質が覆って単分子吸着が起きている場合、固体表面の自由エネルギーが減少し、その減少した分は吸着質が等温、等圧の状態でした仕事量に匹敵することから、単分子吸着が完了するとき固体表面の自由エネルギーが最小となり、このときの吸着量から比表面積を算出するもので、ESW による比表面積は式 (1) で示される。

$$A = n_{mono} \cdot N_A \cdot A_{mol} \quad (1)$$

ここに、A : 比表面積 (m²/g)

N_A : アボガドロ数 (6.02×10²³mol⁻¹)

n_{mono} : 単分子吸着量 (単分子吸着時の含水率)

A_{mol} : 分子占有面積 (水分子 : 0.125nm²)

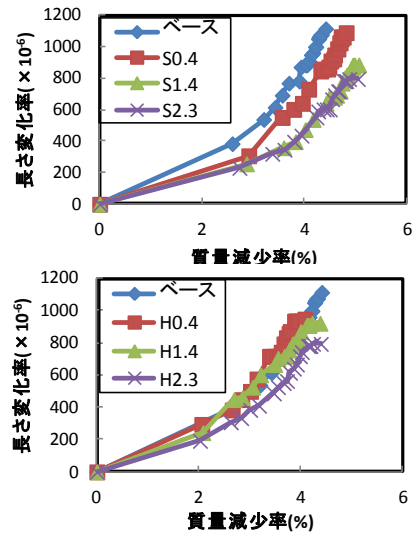


図-4 質量変化率と長さ変化率の関係

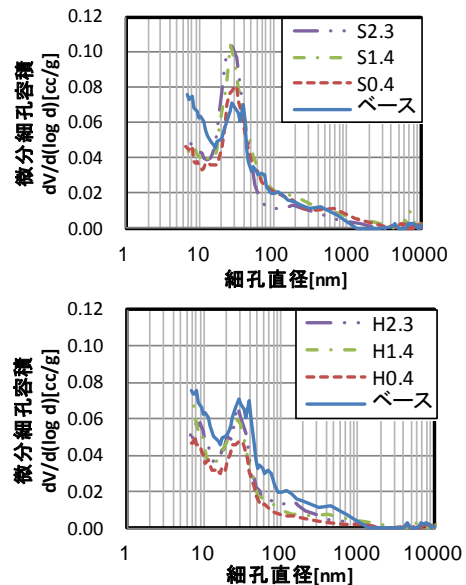


図-5 細孔径分布測定結果

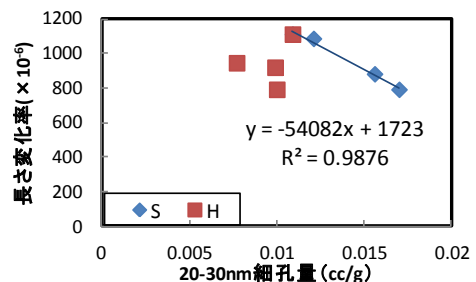


図-6 20-30nm の細孔量と収縮量の関係

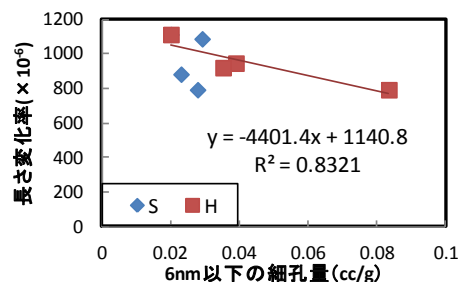


図-7 6nm 以下の細孔量と収縮量の関係

図-8 に比表面積と収縮量の関係を示す。収縮低減剤 S では添加量が多いほど比表面積が小さくなり、収縮量が減少している。これは丸山ら²⁾が述べている結論と一致している。一方、収縮低減剤 H では添加量の最も少ない条件 (H0.4) で比表面積が最小になったため、異なる傾向を示している。

3.4 耐凍害性

図-9 に凍結融解試験の結果を示す。収縮低減剤 H を添加したものは添加量によらず大幅な耐凍害性の低下を示した。一方、収縮低減剤 S の場合には、収縮低減剤 H に比べて耐凍害性の改善効果が認められ、添加量が少ないほど耐凍害性が高い結果を示した。

図-10 に空気量と耐久性指数の関係を示す。図-11 に気泡間隔係数と耐久性指数の関係を示す。収縮低減剤 H の耐凍害性低下の主要因は、収縮低減剤添加による消泡作用で空気量が大幅に低下し、気泡間隔係数が大きいためであることは明らかである。一方、収縮低減剤 S ではベースモルタルよりも空気量が多いにもかかわらず耐久性指数が低くなっているが、空気量が多いほど耐久性指数が高くなっており、収縮低減剤を用いた場合においても耐凍害性確保のためには空気量の確保が重要であることがわかる。また、収縮低減剤 S を添加した場合の気泡間隔係数はすべて 250 μm 以下であるにもかかわらず耐凍害性が低いものも存在していることから、良質な気泡だけで耐凍害性を確保するのに限界があることが推察される。

図-12 に直径 40~2000nm の細孔量と耐久性指数の関係を示す。耐凍害性には細孔構造の影響が大きく、特に直径 40~2000nm の細孔量が増加すると耐凍害性が低下する¹²⁾とされているが、ベースモルタルと比べて収縮低減剤 S を添加した時の直径 40~2000nm の細孔量は大きな差はないにもかかわらず耐久性指数が低くなっている。

以上のように、収縮低減剤による耐凍害性低下の主要因は、その消泡作用による空気量の不足であり、空気連行作用を付加することでその耐凍害性を向上させることは可能であるものの、収縮低減剤を添加しないものと同等以上の良質な空気量が連行されていても、耐凍害性が低下する可能性があることが明らかとなった。さらに、収縮低減剤の添加によって耐凍害性に影響する範囲の細孔構造は大きく変化していないことが明らかとなった。このことから、収縮低減剤が耐凍害性に及ぼす別な要因が存在することが考えられる。

そもそも収縮低減剤は、毛管張力説に基づいて細孔内の水の表面張力を低下させることを期待して開発されたものである。収縮低減剤による収縮低減機構が表面張力だけで説明できないことは多くの研究者によって示

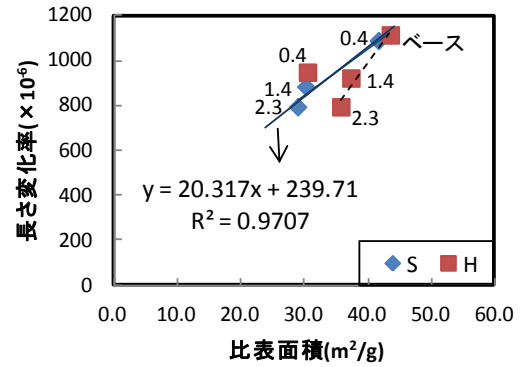


図-8 比表面積と収縮量の関係

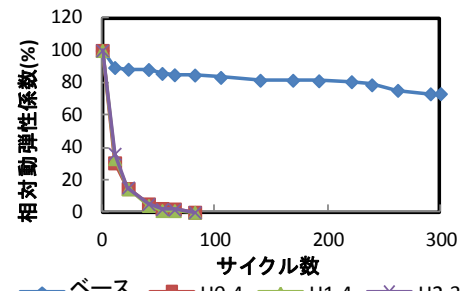
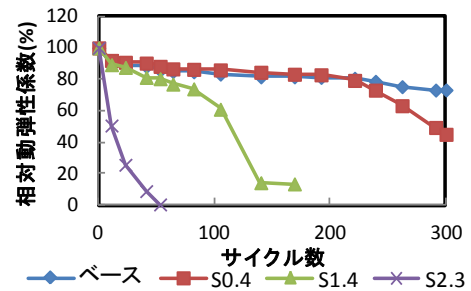


図-9 凍結融解試験結果

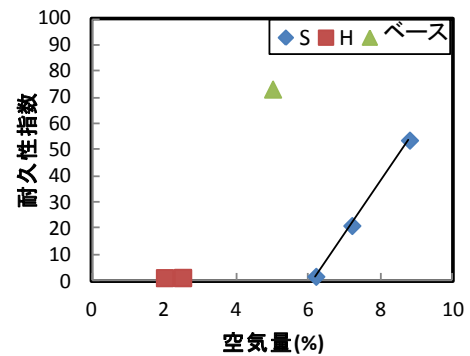


図-10 空気量と耐久性指数の関係

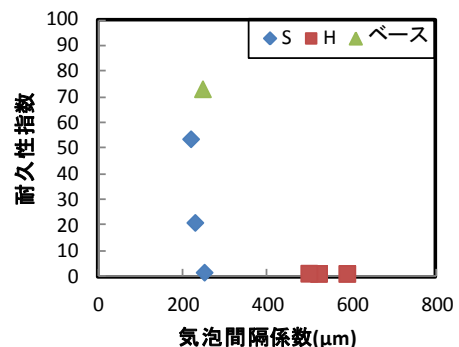


図-11 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

されているものの、収縮低減剤による水の表面張力の低下が大きいことは事実である。また、他の表面張力の小さな混和剤と異なり、細孔溶液自体の表面張力を下げる作用があることが指摘されている¹³⁾。一方、凍害劣化機構において水の凍結温度が重要な役割を果たしているのは一般によく知られており、細孔構造に依存する凍結点降下式がその裏付けとして用いられている。凍結点降下に関する理論式として、Helmuth による固体-液体の界面張力、固体の密度を用いた式を液体の表面張力と液体の密度に置き換えた樋口式(式(2))がある¹⁴⁾。

$$\ln\left(\frac{T_r}{T_s}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V}{Q \cdot r} \quad (2)$$

- ここに、 T_r : 細孔内の水分の凍結温度 (K)
- T_s : バルク水の凍結温度 (273K)
- γ : 液体の表面張力 (dyn/cm)
- V : 液体のモル体積 (18.02cm³/mol)
- Q : 分子融解熱 (6.011 × 10¹⁰erg/mol)
- r : 細孔半径 (cm)

ここで、ある径の細孔中の水の凍結温度は表面張力によっても変化することは明らかである。図-13 に樋口式によって求めた表面張力と凍結点降下 ($T_s - T_r$) の関係について細孔半径をパラメーターとして示す。細孔半径が大きいと凍結点降下への影響が小さいため、細孔半径が20~200nm の範囲で検討する。表面張力が低下すると凍結点降下は小さくなる。また、細孔半径が大きくなるほど凍結点降下は小さく、0°Cにより近い温度で凍結が始まる。また、図-14 に収縮低減剤 H および S の濃度と表面張力の関係を示す。さらに、水の表面張力を75.62dyn/cm、収縮低減剤の表面張力を35dyn/cmとして、実測した細孔径分布に対応した凍結水量の変化を算定した結果を図-15 に示す。収縮低減剤 S および H の表面張力はほぼ同等であるにも関わらず、凍結水量に差が生じている。収縮低減剤 S の場合には、ベースモルタルと細孔量はほとんど変わらないため、表面張力の低下により凍結水量が増加している。一方、収縮低減剤 H ではベースモルタルよりも細孔量が減少しているが、表面張力が低下したことで凍結水量はベースモルタルと同程度になっている。厳密には細孔の連続性、インクボトル細孔の存在、過冷却現象の影響を考慮しなければならないが、それらの影響程度が収縮低減剤の添加の有無で大きく変わらないものと仮定すると、表面張力が凍結水量に及ぼす影響は意外に大きく、収縮低減剤が耐凍害性を低下させる要因として表面張力の影響は無視できない可能性がある。しかし、それぞれの収縮低減剤の一般的な添加量での濃度はミセル限界濃度以上であるため、添加量による表面張力の差はないものと考えられ、この理

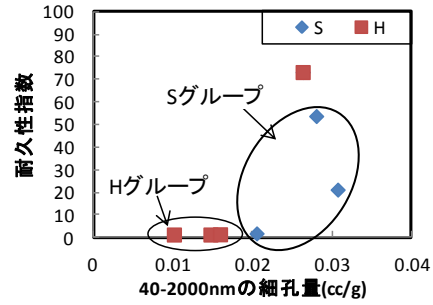


図-12 40-2000nm の細孔量と耐久性指数の関係

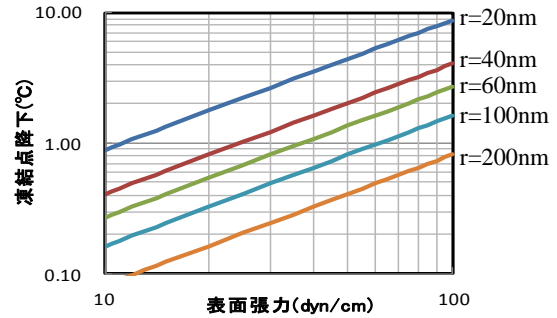


図-13 表面張力と凍結点降下の関係

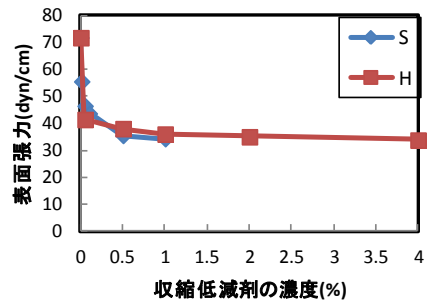


図-14 収縮低減剤の濃度と表面張力の関係

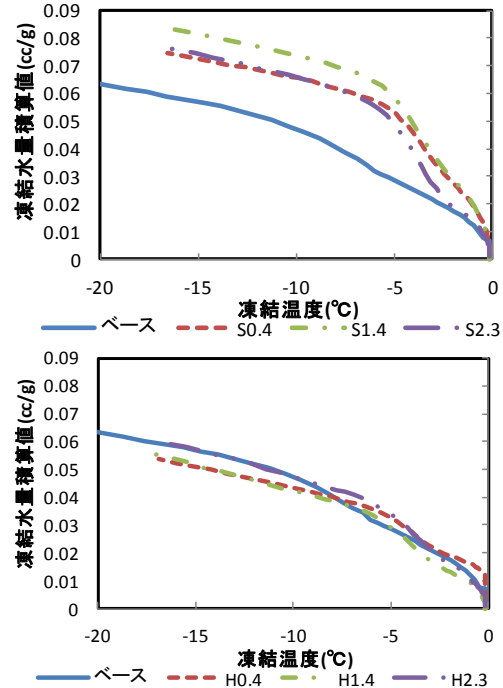


図-15 細孔径分布および表面張力を考慮した凍結水量の算定結果

論のみでは収縮低減剤の添加量により耐凍害性に差が生じる原因は説明できない。これについては、収縮低減剤の添加量が多いほど、凍結時に収縮低減剤の濃度が高くなることによる浸透圧の上昇により説明できる可能性がある。つまり、気泡および空隙内で水が凍結し始めることで収縮低減剤が濃縮されて、それにとまなう浸透圧が発生し、気泡や空隙と連結した毛細管から未凍結水またはゲル水が氷晶に向かって移動することによって毛細管は収縮し、気泡や空隙が氷晶で満たされると膨張して組織を破壊すると考えるもので、西ら⁹⁾による収縮低減剤を添加した場合の未凍結水およびゲル水の移動は過冷却水と氷の飽和水蒸気圧の差による浸透圧よりも収縮低減剤の濃度による浸透圧の影響のほうが大きいという指摘から推察されるものであるが、今後これらの検証のための実験が必要と考えている。

4. まとめ

本研究では、主成分の異なる二種類の収縮低減剤を添加したモルタルの空隙構造と乾燥収縮および耐凍害性の関係について検討し、以下の結論を得た。

- (1) 収縮低減剤 H は消泡作用が大きく、添加により空気量が大幅に減少するため、ベースモルタルに比べて圧縮強度が増大し、耐凍害性も低下した。一方、収縮低減剤 S は添加により空気量が増加したものの、強度低下は認められなかった。また、いずれの収縮低減剤においても良好な収縮低減効果が認められ、添加量が多いほど収縮量が低減した。
- (2) ベースモルタルに比べて、収縮低減剤 S では添加量によらず直径 20nm 以下の細孔が少なく、直径 20~30nm の細孔量が添加量が多いほど多くなり、直径 20~30nm の細孔量と収縮量の相関が高い。一方、収縮低減剤 H では全体的に細孔量が減少して緻密な構造になっており、直径 6nm 以下の細孔量と収縮量の相関が高い結果が得られた。また、収縮低減剤 S では添加量が多くなるほど比表面積が小さくなり、収縮量が低下した。
- (3) 収縮低減剤による耐凍害性低下の主要因は、その消泡作用による空気量の不足であり、空気連行作用を付加することでその耐凍害性を向上させることは可能であるものの、収縮低減剤を添加しないものと同等以上の良質な空気量が連行されていても、耐凍害性が低下する可能性があること、収縮低減剤の添加によって耐凍害性に影響する範囲の細孔構造は大きく変化していないことが明らかとなった。
- (4) 収縮低減剤による耐凍害性低下の要因として、耐凍害性に影響する孔径の細孔量と表面張力の低下による凍結点の上昇にとまなう凍結水量の増加およ

び浸透圧の上昇の可能性を示した。

謝辞

本研究の遂行にあたり、(株)フローリックの西祐宜氏、光石尚道氏には貴重な助言を頂いた。記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事，2009
- 2) 丸山一平，岸 直哉：収縮低減剤の作用機構，日本建築学会構造系論文集，第 74 巻，第 645 号，pp.1895-1903，2009.11
- 3) 西祐宜，中江理，橋爪進，名和豊春：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.1099-1104，2009
- 4) 西祐宜，橋爪進，名和豊春：凍結融解抵抗性を改善した収縮低減剤の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.143-148，2009
- 5) 多田眞作：水分移動と乾燥収縮機構，コンクリート工学，Vol.43，No.5，pp.43-50，2005.5
- 6) 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.1173-1178，2007
- 7) 青野義道，松下文明，柴田純夫，濱幸雄：乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.993-998，2007
- 8) J.Adolphs：Excess surface work-A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms，Surface Science，Vol.253，No.13，pp.5645-5649，Apr.2007
- 9) 松下文明，青野義道，柴田純夫：水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.573-578，2004
- 10) J.Adolphs，M.J.Setzer，J.Colloid Interf.：Sci. Vol.184，pp.443，1996
- 11) ACI Commite，212：Admixture for Concrete，Jour ACI，Vol.11，No.11，pp.1481-1524，1963
- 12) 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造，コンクリート工学年次論文報告集，10-1，1988
- 13) 張英華，藤原忠司，柴田卓也：硬化セメントペーストの自己収縮に及ぼす混和剤の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.459-464，2004
- 14) 樋口泉：多孔体の毛細管に分散した物質の特性と毛管構造，表面，Vol.6，No.3，1968