

論文 超吸水性ポリマーによる内部養生がセメントペーストの中性化に及ぼす影響

桑原 寛司*1・五十嵐 心一*2・石田 聡史*3

要旨: 超吸水性ポリマー(SAP)を混入することによる内部貯水が、セメントペーストの若材齢からの中性化の進行に及ぼす影響を明らかにし、中性化領域の微視的構造の特徴と関連付けながら論じた。その結果、気中養生下ではSAPによる水分供給は中性化を継続して進行させるが、中性化促進養生下では中性化の進行はより表面に近い領域に制限され、中性化の内部へのさらなる進行を抑制するような緻密な層が形成されることを確認した。

キーワード: 中性化, SAP, 反射電子像, 空隙構造, 内部養生

1. 序論

近年、要求性能の多様化に応じて様々なコンクリートが用いられるようになってきている。この開発の過程においては、新たな材料開発が行われる場合もあれば、従来は用いられていなかった材料や副産物がコンクリートに有効に利用できるようになった場合もある。超吸水性ポリマー(SAP: Super Absorbent Polymer)はそのような材料の一つであり、コンクリートへの適用が検討されるようになってまだ比較的に浅い材料である。SAPの優れた吸水性能に着目し、低水セメント比のコンクリートの自己収縮を低減する内部養生材としての有用性が示され¹⁾、それ以降、例えばRILEM内に研究委員会TC-225 SAP(委員長 V. Mechtcherine)が設置されるなど、欧米ではその有効利用法の確立に向けて現在も積極的に研究開発が進められている材料である。

SAPの内部養生材料としての開発が進められる一方において、SAPが内部水を周囲に放水した後は球状空隙として残存すること、および練混ぜ中でも失われることのない安定した球状粒子としてマトリックスに分散させることが可能であるという長所を生かした新たな用途展開が検討されている。例えば、Laustsen²⁾はSAPを凍結融解抵抗性の改善のための空隙連行を目的としてAE剤の代わりに使用することを提案している。SAPにより導入される空隙の粒径は、使用するSAPを適切に選択することにより調節が可能であり、またコンクリートの打ち込み時の締め固め中でも粒子が失われることがない。したがって、所定の空間構造、空隙量の配合設計が可能であり、また、コンクリートにおいてSAP中の水分を放出した後の空の球状空隙が気泡として機能することおよびSAPに付着している界面活性剤がさらに気泡を連行することなどにより、凍結融解抵抗性の改善に効果的であること

を実験的に示している^{2),3)}。

一方、SAPの内部貯水という性能に着目すると、セメントペーストマトリックスの水セメント比を変化させることなく、コンクリート内部に水分を保持させるという利点を生かした用途が検討されねばならない。例えばセメントペーストマトリックスから水分が失われるような環境下において、水和反応の進行の阻害が予想されるような場合や、乾燥によるマトリックスの性能低下が予想されるような場合などに対して、内部養生材として機能させることができれば、必ずしも低水セメント比とは限らない普通コンクリートレベルのコンクリートの性能改善策として利用することが考えられる。

本研究においては、内部からの水分供給がコンクリートの性能改善に結びつく場合として、SAPが中性化の進行に及ぼす影響を実験的に明らかにすることを目的としている。中性化の進行にはコンクリート中の水酸化カルシウムに加えて、二酸化炭素と水分を必要とする。しかし、二酸化炭素は気中に比べて水中ではほとんど拡散せず、また空隙中に水分がある程度存在しないと水酸化カルシウムと反応しない。そのため、中性化は完全な乾燥状態および飽水状態では起こらず、中程度の相対湿度環境で進行しやすい⁴⁾。つまり、中性化の進行においては適度な水分の存在を必要とし、SAPの水分は中性化を促進させる。その一方で、内部における水の存在はセメントの水和反応を進行させるので、乾燥等によってマトリックスから水分が失われるような環境下でもマトリックス中に水分を供給し、コンクリート内部の組織を緻密化させる効果を有すると考えられ、結果として中性化の内部への進行を妨げることも予想される。さらに、内部水分を効果的に機能させる環境条件を見出すことによって中性化の進行を表層だけに止め、その領域にて緻密な

*1 金沢大学理工学域 環境デザイン学類 (学生会員)

*2 金沢大学理工研究域 環境デザイン学系 教授 (正会員)

*3 金沢大学大学院自然科学研究科 社会基盤工学専攻 (正会員)

中性化層を形成させることができれば、この層が遮断層として機能し、有害因子のコンクリート内部への侵入を制限する役割も果たすことができると考えられる⁵⁾。

本研究では、SAPを自己収縮の通減以外の目的に使用することを前提として、その内部水分が中性化の進行に関わる基本的な物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。所定量のSAPを混入したセメントペーストに対して積極的に表層に緻密な遮蔽層を形成させるための手段として促進中性化養生を位置づけ、SAPが中性化の進行および電気伝導特性に及ぼす影響について検討する。さらに、中性化の進行状況の相違を、表層に形成された中性化領域の微視的な構造の特徴と関連付けながら論じ、SAPの新たな用途展開の一つとするための基礎的な知見を得ることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

使用したセメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）である。JIS R 5201に準じて、水セメント比が0.50のセメントペースト円柱供試体（直径100mm、高さ200mmおよび直径50mm、高さ100mm）を作製した。使用した超吸水性ポリマー（SAP）はコンクリートの内部養生用に開発されたもので、アクリルアミド・アクリル酸共重合体（密度：1.25g/cm³）のほぼ単一粒度の粒子である。特徴として乾燥時の質量の約13倍の吸水能を有し、吸水前の平均粒子径は約200μm程度、吸水後には約500μm程度にまで膨潤する⁶⁾。図-1にSAPの吸水前および吸水後の様子を示す。SAPの混入量は、吸水後のSAPの体積率がセメントペースト体積に対して3%となるようにした。また、比較のためSAPを混入していないセメントペースト供試体も作製した。

打設後24時間で一部の供試体から直径100mm×高さ50mmの円盤供試体を切り出し、その他の円柱供試体とともに所定材齢まで水中養生（温度：20±2℃）、気中養生（温度：20±2℃、湿度：60±5%）、中性化促進養生（温度：20±2℃、湿度：60±5%、二酸化炭素：濃度5±0.2%）の3養生条件にて養生を行った。また、養生期間中は定期的に質量測定を行った。

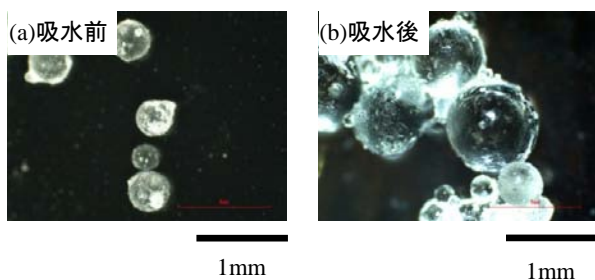


図-1 使用したSAPの吸水前後の様子

2.2 反射電子像観察および画像解析

円柱供試体高さの中央部から直径100mm×高さ50mm程度の円盤型試料を切り出し、所定材齢にてフェノールフタレインを噴霧し試料を呈色させた。呈色部分を注意深く観察し、中性化部および非中性化部のセメントペースト部分を採取した。また、切り出した中性化部および非中性化部の試料をエタノールに24時間含浸して水分と置換し、t-ブチルアルコールを用いてさらに溶媒置換を行い、試料内部の水分をt-ブチルアルコールと置換した。凍結真空乾燥を行った後にエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンド懸濁液を用いて試料表面の研磨を行った。さらに、研磨後の試料表面に金-パラジウム蒸着を施して走査型電子顕微鏡試料を得た。走査型電子顕微鏡を用いて観察倍率500倍にて1148×1000画素の反射電子像を取得した。このとき、1画素は約0.22μmに相当する。取り込んだ反射電子像に対し、グレースケールに基づく2値化処理を行い、未水和セメント粒子および分解能以上の大きさの毛細管空隙（以後、粗大毛細管空隙と称す）の2値画像を得た。

さらに、取得した未水和粒子の面積率を計算し、対象材料のランダム性を仮定したモデルベースのステレオロジーの原理に従い、これを体積率に等しいとした。得られた体積率(V_c)および配合時のセメントの体積率(V_{c0})を用いて式(1)に基づき水和度 α を算出した。

$$\alpha = 1 - \frac{V_c}{V_{c0}} \quad (1)$$

また、得られた個々の粗大毛細管空隙の円相当径を求め、これを並べ替えて細孔径分布を求めた。この時の円相当径の計算においては単位厚さを仮定したのと同意であるが、これは必ずしも深さ方向に貫通することを意味するものではない⁷⁾。

2.3 中性化深さ

所定材齢にて供試体を切断し、JIS A 1152に従ってフェノールフタレインの噴霧を行い、中性化深さを測定した。

2.4 電気伝導率

所定材齢にて、直径100mm×高さ50mm程度の円盤型試料を切り出し、JSCE-G571およびASTM C 1202に準じて電気泳動法による測定を行った。供試体側面にエポキシ樹脂を塗布し、この硬化後24時間の真空飽水処理を施した。その後、セル溶液として0.3mol/lの水酸化ナトリウム溶液を用い、直流電源により30Vの電圧を負荷した後、15分後の電流値を測定し、式(1)より電気伝導率 σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)を得た⁸⁾。

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{V \cdot A} \quad (\mu\text{S}/\text{cm}) \quad (2)$$

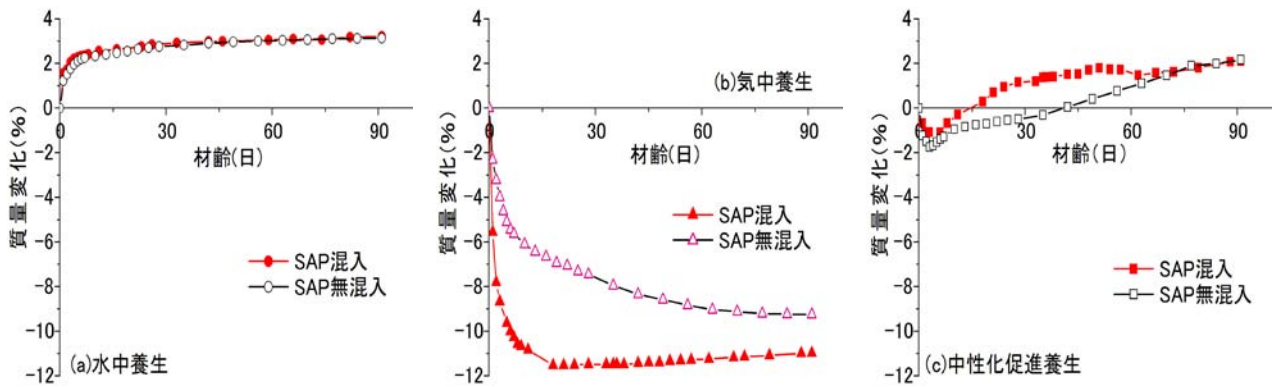


図-2 セメントペースト供試体の質量変化

ここに、 I は電流値(amperes), L は供試体長さ(cm), V は電圧値(V), A は供試体の投影面積(cm^2)を表す。

2.5 強度試験

所定材齢にて、直径 50mm×100mm の円柱供試体に対して JIS A 1108 に従い圧縮強度試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 SAP 混入が中性化の進行に及ぼす影響

図-2 は、SAP 混入および無混入供試体の質量変化を示したものである。水中養生を行った場合、SAP 混入および無混入の両者の差はほとんど見られない。気中養生を行うことにより、いずれの供試体においても質量は減少し、特に、SAP 混入供試体の初期材齢における質量減少が著しい。しかし、材齢 14 日以後はわずかに質量が増大しているものの、ほぼ平衡状態に達しているようである。このような若材齢における急激な質量減少は、SAP の吸水量相当の加水によって供試体内部の水分が増し、初期の内部構造がまだ疎なうちに内部の水分が乾燥によって急速に逸散したためと考えられる。一方、中性化促進養生を行った場合には、気中養生と同様の相対湿度環境であるにもかかわらず、質量は SAP の有無にかかわらず緩やかに増大していく。特に、SAP を混入した供試体の初期材齢からの質量増加が特徴的であるが、材齢 28

日以後の変化は小さく、材齢 91 日では、両者の質量変化はほぼ等しくなる。

図-3 は、材齢の進行にともなう中性化深さの変化を示したものである。気中養生を行うと、SAP 無混入供試体では単調に中性化深さが増大していく。しかし、SAP 混入供試体は材齢 28 日にて急激な中性化深さの増大を生じ、それ以降にも顕著な増加がみられ、材齢 91 日においては無混入の供試体よりも大きな中性化深さに達している。SAP を混入したことにより供試体内部から表層に向かってより長期間にわたって適度な水分が供給され、その結果中性化の進行を継続させたためと推察される。一方、中性化促進養生を行った供試体では、SAP 無混入では材齢初期から乾燥による水分逸散を生じるにもかかわらず、中性化深さは増大し、材齢 91 日では 2mm 以上の深さに達する。一方、SAP を混入した供試体では、中性化深さは他に比べてかなり小さく、材齢 91 日でも 0.5mm 程度でしかない。気中養生と同様の相対湿度環境であっても、中性化促進養生下では SAP の内部水分が中性化の内部への進行を促進してはいることになり、SAP の貯留する内部水分が中性化の進行に果たす役割は、養生条件により異なっている。

中性化促進養生を行った場合に着目し、フェノールフタレインにより呈色しなかった供試体表層部と呈色した

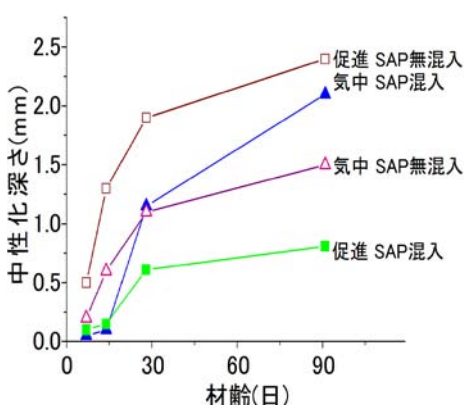


図-3 中性化深さの変化

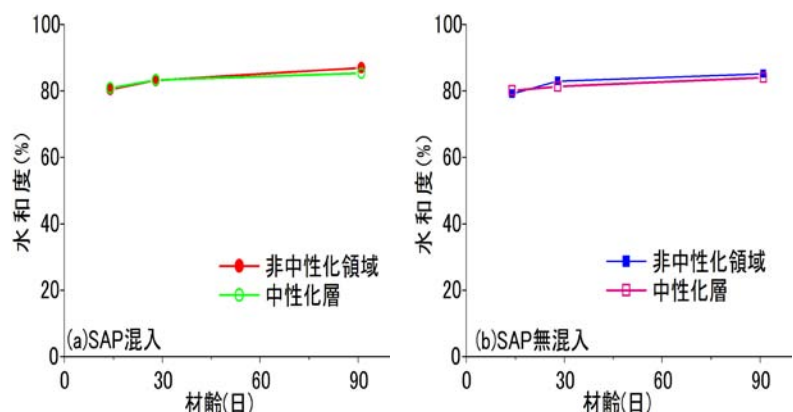


図-4 中性化促進養生を行った供試体の水和度

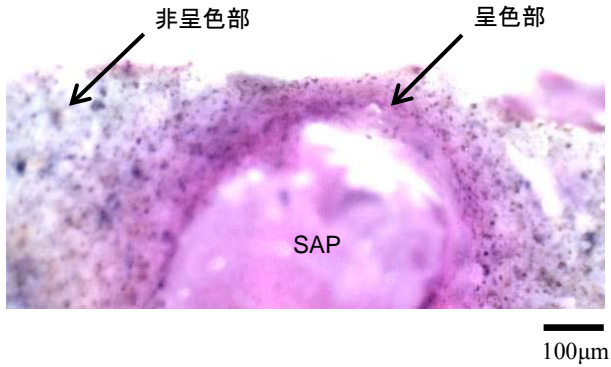


図-5 SAP粒子周囲のフェノールフタレイン呈色状況
(中性化促進養生, 材齢91日)

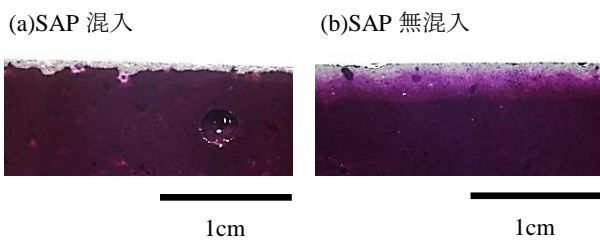


図-6 SAPの有無による中性化深さの相違
(中性化促進養生, 材齢91日)

内部における水和度の比較を図-4に示す。SAP混入の有無にかかわらず、中性化を生じていた表層部と内部の水和度にほとんど差はない。また、SAPの有無による水和度の差も小さい。これより、中性化促進養生下における表層部では、SAPの有無によらず表面からの厳しい中性化促進環境および乾燥環境にありながらも、同時に水和反応も内部と同じように進行していたことになる。

図-5は、材齢91日まで中性化促進養生を行った供試体において、中性化を生じた表層のSAP粒子近傍の呈色状況を示したものである。SAP粒子から離れたセメントペーストマトリックス領域は全く呈色しないが、SAP粒子の直近領域では呈色している。つまり、表層全体としては中性化を生じていると判断される場合でも、局所的

に中性化していない領域が存在すると考えられ、SAPからの給水により水和が進行して周囲に比べて緻密な組織が形成されたことにより、SAP近傍では中性化が遅れたことが考えられる。

また、図-6は材齢91日まで中性化促進養生を行った供試体の表層におけるフェノールフタレインの呈色状況を示したものである。SAPを混入した供試体の方が呈色の境界が明瞭であり、図-3に示したように、中性化深さが明らかに小さい。これに対して、SAPを混入していない場合は、表層部は中性化しているが呈色が深さ方向に徐々に変化していく様子が認められ、SAP混入の有無によって中性化深さの増大の特徴は異なる。

3.2 SAP混入による電気伝導率の変化

図-7は、電気伝導率の材齢の進行にともなう変化を示したものである。水中養生を行った供試体においては、内部の飽水したSAP空間が付加的な伝導経路となりうるため、SAPを混入した供試体の方が電気伝導率が大きくなっているが、材齢の進行にともなう電気伝導率の変化の傾向はSAP無混入の場合と同様である。気中養生においては、SAP無混入の場合は水中養生よりも大きな電気伝導率を示すが、材齢の進行にともない緩やかに減少していく。これに対して、SAPを混入した供試体は、材齢28日までは無混入よりも大きな電気伝導率を示すが、その後も直線的に電気伝導率は低下して、材齢91日においては無混入よりも小さな電気伝導率を示し、またこの値は水中養生を継続した場合よりも小さい。これらの供試体に対して、中性化促進養生を行った場合は異なる傾向を示す。SAP無混入のものは初期において水中養生よりも大きな電気伝導率を示し、内部は疎な組織で、主たる電気伝導経路である毛細管空隙の連続性も高いものと思われる。しかし、その後の養生より電気伝導率は急激に低下し、材齢28日では水中養生を行ったセメントペーストよりも低い値を示す。これに対して、SAPを混入すると、さらに電気伝導率は低下し、材齢91日における値

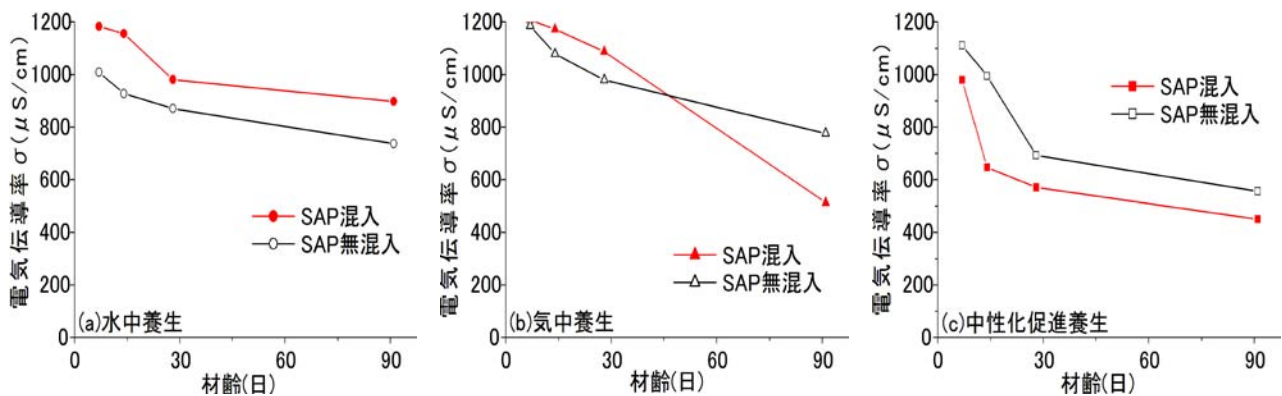


図-7 電気伝導率の変化

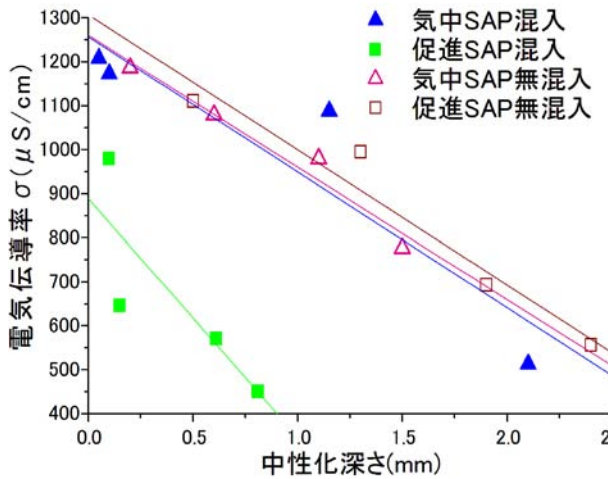


図-8 電気伝導率と中性化深さの関係

は気中養生を行ったものと同程度の値を示している。

図-8 は中性化深さと電気伝導率の関係を示したものである。中性化深さが増大するにともない電気伝導率が低下する負の相関が認められる。図-4 に示したようにセメントの水と反応の程度には大きな相違はないことを考えあわせると、表層に形成された中性化領域が電気伝導率を低下させるような遮断層として機能していると考えられる。特に、他の3条件のものと比較して中性化促

進養生を行った SAP 混入供試体は同じ中性化深さにおける電気伝導率が明らかに小さく、また、中性化深さに伴う電気伝導率の低下が顕著であり、相関の傾向が大きく異なる。この結果から、SAP を混入したセメントペーストに中性化促進養生を行うことによって、表層に電気伝導性を大きく低下させる効果を持つより薄い中性化層が形成されたものと考えられる。

3.3 中性化領域の粗大毛細管空隙構造

上述の結果より、中性化領域は電気伝導性を低下させる層として機能するものと考えられるが、同程度の遮断層としての機能を発揮する場合でも、SAP の混入と養生条件により中性化領域の厚さが異なる。このことは中性化領域自体の内部組織が相違することを示唆することから、粗大毛細管空隙の細孔径分布の特徴を比較することとした。

図-9 は、中性化促進養生を行った供試体表層の中性化領域における空隙径分布を示したものである。SAP を混入することにより、SAP 無混入よりも明らかに粗大毛細管空隙率は低下し、SAP 混入下にて形成された中性化領域の方が組織は緻密である。一方、図-10 は材齢 91 日まで気中養生を行った供試体における中性化領域の空隙径分布を示したものである。SAP の有無による細孔径

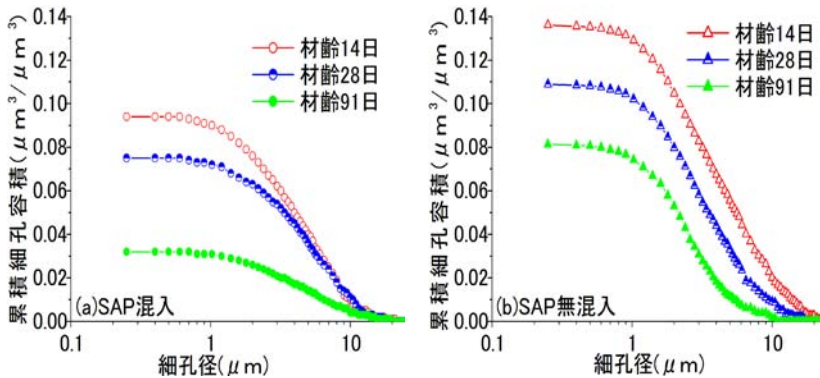


図-9 中性化領域の粗大毛細管空隙の細孔径分布 (中性化促進養生)

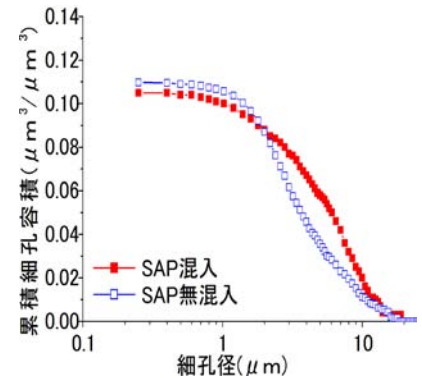


図-10 中性化領域の粗大毛細管空隙の細孔径分布 (気中養生, 材齢 91 日)

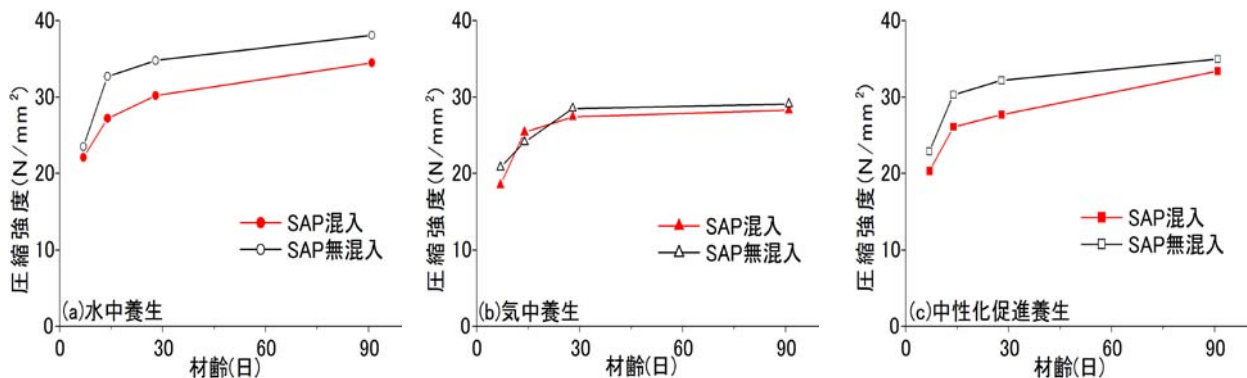


図-11 圧縮強度の変化

分布の差異は小さく、SAPを混入した方が大きな空隙をより多く含むが、粗大毛細管空隙率はSAP混入の方がわずかに小さい。また、この粗大毛細管空隙率の絶対値は、**図-9**に示したSAP無混入の中性化促進養生中性化領域のそれに近い値となっている。**図-7**に示した電気伝導率の変化の傾向と**図-3**に示した中性化領域の厚さおよび中性化領域内の組織より、SAPを混入して中性化促進養生を行った場合には、表層に中性化領域が早期に形成されてこれが水分逸散を抑制しながら表層領域をさらに緻密化させ、中性化深さとしては小さいにもかかわらず電気伝導率を大きく低下させたと考えられる。一方、気中養生を行った場合は、SAPによる内部水分が継続的な中性化の進行を助長するがその領域内は緻密さの程度は低いため、結果としてある程度の厚さの中性化領域が形成されることによって電気伝導率を低下させることができたものと考えられる。

3.4 SAP混入の有無による圧縮強度の低下

図-11は、セメントペースト供試体の圧縮強度の変化を示したものである。いずれの養生を行った場合も、SAPを混入することにより圧縮強度は低下する。しかし、長期材齢においては、気中養生および中性化促進養生を行った供試体のSAPの有無による強度差は小さくなる。特に、中性化促進養生を行った場合には、SAP混入供試体は材齢28日以降にも強度増大が認められ、水中養生との強度差も小さくなる。

SAPの内部貯水により水和度が増して空隙の導入による強度低下を補うことが期待されるが、本研究のように水セメント比が低くない場合においては、未水和セメントも少なく、SAPの内部貯水による水和度の増大効果は小さいようである。SAPの混入率が中性化の進行や表層の緻密化に及ぼす影響およびセメントペーストの物性との関連からのSAPの最適混入率の決定は今後の課題であるが、少なくとも本研究にて用いた普通コンクリートの連行空気量程度のSAPを混入しても、中性化が進行するような乾燥条件下において水中養生と同程度の圧縮強度を発現しうることは、SAPを普通コンクリートに適用する際の重要な特性と考えられる。

4. 結論

SAPによる内部貯水が、若材齢から中性化環境に置かれるセメントペーストの中性化の進行および物性に及ぼす影響を実験的に検討した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 中性化環境においてSAPをセメントペースト内に混入させることにより、供試体表層が緻密化されることが明らかとなった。
- (2) SAPを混入した供試体において材齢初期から中性化

促進養生を行うことにより、中性化の進行を抑制して中性化深さは小さいまま、電気伝導率を大きく低下させることが可能であった。

- (3) SAPを混入した供試体において材齢初期から気中養生を行うと、SAPによる内部からの水分供給により中性化の進行が助長される。
- (4) SAPを混入して若材齢から気中養生を行うことにより形成された中性化領域は、中性化促進養生下に比べて多孔質であり、電気伝導を妨げる効果は中性化促進養生下のそれよりも小さい。
- (5) SAPを混入すると圧縮強度は低下するものの、中性化環境におかれる場合では長期材齢におけるSAPの有無による強度差は小さい。

謝辞：

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究C，課題番号：21560482，研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

5. 参考文献

- 1) Jensen, O.M. and Hansen, P.F.: Water-entrained cement based materials: I. Principles and theoretical background, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.4, pp.647-654, 2001
- 2) Laustsen, S.: Engineered Air-Entrainment of Concrete, PhD Thesis, Technical University of Denmark, 2011
- 3) Laustsen, S., Hashholt, M.T. and Jensen, O.M.: A new technology for air-entrainment of concrete, Proc. of the International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, RILEM Proceedings, PRO61, pp.1223-1230, 2008
- 4) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414, V-12, pp.99-108, 1990
- 5) Neville, A.M.: Properties of Concrete, Wiley, 1995
- 6) 荒金延明, 五十嵐心一, 小池祐輝: 空間分布特性から見た超吸水性ポリマーの内部養生効果, コンクリート年次論文集, Vol.32, No.1, pp.449-454, 2010
- 7) Diamond, S. and Leeman, M.: Pore size distribution in hardened cement paste by SEM image analysis, Microstructure of cement-based systems/ Bonding and interfaces in cementitious materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.370, MRS, Pittsburgh, pp.217-226, 1995
- 8) Nokken, R.M. and Hooton, D.R.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41, No.1, pp.1-16, 2008