

論文 異なる攪拌条件が初期収縮挙動に与える影響およびそのメカニズム

高橋 恵輔^{*1}・Thomas A. Bier^{*2}

要旨: 本研究では、ブリーディングを生じない高強度モルタル等で問題となる初期収縮に着目し、異なる攪拌条件が封緘および開放状態で養生したモルタルの初期収縮に与える影響を確認した。その結果、過剰な攪拌を与えたモルタルは養生条件によらず初期収縮量が大きくなった。この結果は、流動性および分散性の悪化に伴うモルタル表面水膜の減少や水和促進に伴う細孔構造の緻密化が引き起こす毛細管張力の増加により説明できる。

キーワード: 初期収縮, 毛細管張力, 攪拌, レオロジー, セメントモルタル

1. はじめに

攪拌やポンプ圧送などのせん断作用により、セメントモルタル（以降、モルタル）の物性は変化し、モルタルの作業性や構造物の耐久性に影響が生じる¹⁾。著者らは、セメント粒子の凝集・分散状態と併せてセメント粒子表面に形成される保護層の状態を考察することで、攪拌やポンプ圧送による水和反応の促進や流動性の低下に関するメカニズムの解明に取り組んでいる²⁾。水和反応の促進は、細孔構造を緻密化させ、自己収縮や乾燥収縮に影響を与えると考えられる。一方、Bierらはモルタルの流動性が塑性状態の乾燥収縮に影響を与えると報告している³⁾。以上のことから、攪拌による物性の変化は、収縮挙動に影響を与える可能性が示唆される。

モルタルの収縮挙動は打設直後から翌日までに生じる初期収縮（プラスチック収縮）と翌日以降に生じる長期収縮に大別できる。多くの研究事例は供試体成形翌日以降の長期収縮に着目しており、初期収縮への影響因子やそのメカニズムはほとんど研究されていない。しかしながら、近年需要が高まっている高強度モルタル・コンクリート等は初期収縮に起因するひび割れが問題となっている⁴⁾。これらの材料はブリーディングを生じないため、初期養生が十分に施されない場合は、ひび割れを生じる可能性が高い。初期収縮によるひび割れは2mm幅で構造物内部まで貫通する場合があると報告されている⁵⁾。

本研究では、ラボスケールにて異なる攪拌条件で調製したモルタルの初期収縮と毛細管張力を確認した。さらに初期収縮への影響因子として考えられるモルタルの流動性、分散性、流動化剤の吸着特性、液相の表面張力、水和発熱速度、蒸発水量およびセメント粒子のBET比表面積を測定し、初期収縮のメカニズムや攪拌により初期収縮が変化する原因を解明することを目的とした。

2. 試験の概要

2.1 使用材料および配合

試験に用いたモルタルは表-1に示す配合であり、それぞれ普通ポルトランドセメント（密度3.08g/cm³）、珪砂（粒径600~125μm）、ポリエーテルポリカルボン酸系流動化剤（以降、PCE）および水道水を用いた。

表-1 モルタルの配合（単位：g）

セメント	珪砂	PCE	水道水
430	570	0.80	180

2.2 モルタルおよびペーストの調製方法

混練水を入れたビーカーに手混合した粉体を入れ、回転数700rpmのケミカルスターラーを用い、2分間および7分間攪拌してモルタルを調製した。著者らは、2分間を最適な攪拌時間とし、流動性低下を引き起こす過剰な攪拌時間を7分間と定義している⁶⁾。調製および各種測定は20°C65%RHの恒温恒湿室にて行い、3回以上再現性を確認した。

2.3 フロー値および凝結時間の測定

内径5cm×高さ10cmのフローコーン⁷⁾に攪拌直後のモルタルを流し入れ、振動を与えずにフローの広がり測定した。凝結試験はJISR5201に準拠した。

2.4 セメント粒子の粒度分布測定

レーザー回折式粒度分析計を用いて、モルタル中のセメント粒子の分散・凝集状態を把握した。75μm目開きの篩を用いて、混練直後のモルタルを珪砂とセメントペースト（珪砂を含まない）に分離し、篩下セメントペーストの粒度分布を測定した。アルコール系分散媒中ではセメントペーストが分散しにくいため、蒸留水を分散媒として使用した。粉末のセメントも同様に測定し、粒度分布に変化が生じなくなるまで超音波分散させ、良好な分散状態の指標とした。

*1 宇部興産（株） 技術開発研究所 建材開発部 SL・グラウト材グループ 工修（正会員）

*2 Prof., Institute of Construction Materials, Technical University Bergakademie Freiberg, Dr. Eng..

2.5 貯蔵弾性率の測定

レオストレスマーター（共軸円筒システム）を用いて、モルタルの粘弾性測定を行った。周波数一定（1Hz）条件下でひずみを $10^{-4}\%$ から100%まで上昇させて貯蔵弾性率を測定した⁸⁾。貯蔵弾性率（弾性応答）が小さいほどモルタルの流動性は良い。また、貯蔵弾性率は低ひずみ域では一定であるが、あるひずみ値 Structure Destruction Point（以降、SDP）に達すると急激に低下する。SDPが高ひずみ域にあるほど、モルタルの分散性は良い（安定している）と定義される⁹⁾。

2.6 収縮量、毛細管張力および蒸発水量の測定

図-1に収縮量、毛細管張力および蒸発水量を測定した装置の概要を示す。

水平方向および垂直方向の収縮量は、レーザー式変位センサーを用いて測定した。幅40mm、長さ250mm、深さ30mmのSUS製型枠にモルタルを流し込み、試料の片端に埋め込んだ可動式治具の水平移動距離およびモルタル表面の垂直変位を連続測定した。なお、型枠底面および側面にフッ化樹脂シートを張り、無拘束に近い状態で測定した。封緘養生する場合は、SUS製板蓋を開放部に被せて密封した。収縮をマイナスとして表記した。

毛細管張力の測定には、Radoceaが提案した毛細管張力測定システム¹⁰⁾を用いた。水で満たしたSUS製針をモルタル側面に挿込み、作用する負圧（プラス表記）を圧力センサーで連続計測した。

連続測定した質量減少量を開放部面積で除した値を蒸発水量とした。蒸発水による質量減少をマイナスとして表記した。

なお、これら全ての測定は型枠にモルタルを流し込んだ直後を測定開始点とした。

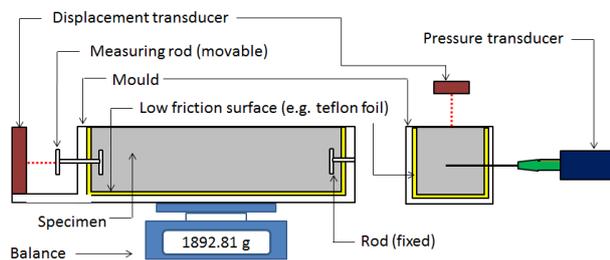


図-1 収縮量・毛細管張力・蒸発水量の測定装置

2.7 水和発熱速度の測定

水和挙動の指標として、等温型伝導熱量計を用いて水和発熱速度を測定した。攪拌した直後のモルタルを計器に設置して、24時間連続で発熱速度を測定した。

2.8 PCE吸着量、表面張力およびBET比表面積の測定

PCEの吸着挙動を測定するために、全有機体炭素（以降、TOC）分析計を用いて、モルタルの液相中のTOC

量を測定した。攪拌直後のモルタルを3000rpm、1880Gにて10分間遠心分離して得られた上澄み液を、 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを用いて吸引ろ過した溶液を測定に使用した。測定したTOC量からセメントから溶出したTOC量を差し引いて液相中のPCE残存量およびPCE吸着量を算出した。また、表面張力計を用いて同溶液の表面張力をWilhelmy法¹¹⁾にて測定した。

BET比表面積（以降、 S_{BET} ）は自動比表面積測定装置を用いて測定した。攪拌直後のモルタルをF-Dry法にて水和停止させて、細骨材を取り除いた後試験に供した⁶⁾。

3. 試験結果

3.1 フロー値および凝結時間

攪拌時間が異なるモルタルのフロー値および凝結時間を表-2に示す。攪拌時間を長くするとフロー値は小さくなり、凝結時間は始発、終結ともに短くなった。

表-2 フロー値および凝結時間

攪拌時間 (min)	フロー値 (mm)	始発時間 (h:min)	終結時間 (h:min)
2	249	5:50	7:45
7	138	4:45	6:45

3.2 粒度分布および貯蔵弾性率

モルタルの分散性を定量的に評価する指標として、モルタルの粒度分布および貯蔵弾性率を測定した。

図-2に2分間および7分間攪拌したモルタル中のセメント粒子の積算粒度分布を示す。攪拌時間が長いほど、セメント粒子の分散状態は、接水前の粒度分布（Cement powder、すなわち良好な分散状態）から平均粒子径が大きくなる方向に推移したため、分散から再凝集に移行したことがわかる。

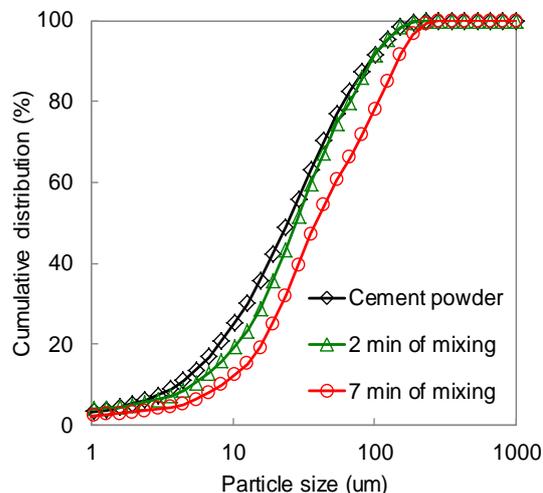


図-2 攪拌が粒子の凝集・分散状態に与える影響

図-3に2分間および7分間攪拌したモルタルの貯蔵弾性率とひずみの関係を示す。攪拌時間の長いモルタルの方が大きい貯蔵弾性率を呈したが、構造破壊を生じるひずみ値SDPは小さくなった。この結果は、攪拌時間の延長に伴い、モルタルが流動しにくく、またモルタル中の粒子の分散性が悪くなったことを示している。

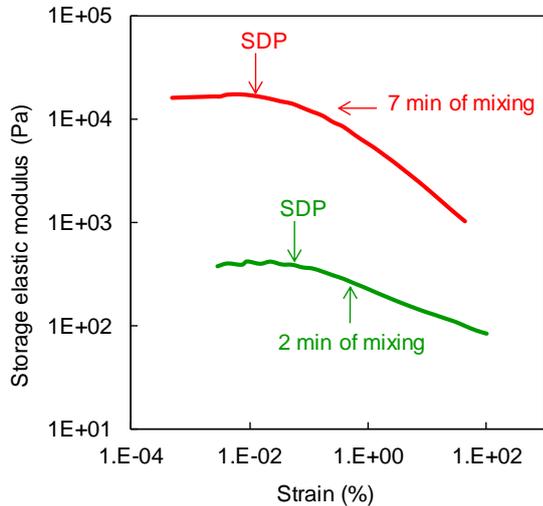


図-3 攪拌がモルタルの貯蔵弾性率に与える影響

3.3 水和発熱速度

図-4に所定時間攪拌したモルタルの水和発熱速度と経過時間の関係を示す。攪拌時間の増加に伴い、加速期の開始が早まり、発熱速度の第2ピーク値が上昇した。

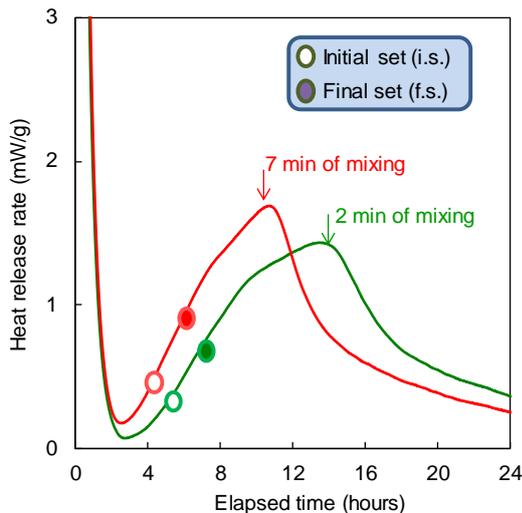


図-4 攪拌が水和発熱速度に与える影響

3.4 水平方向および垂直方向の収縮量

図-5に封緘条件下で測定した水平方向の収縮（以降、水平収縮）および垂直方向の収縮（以降、垂直収縮）の

経時変化を示す。図-6に開放条件下で測定した水平収縮および垂直収縮の経時変化を示す。封緘条件下では自己収縮が生じ、開放条件下では自己収縮と乾燥収縮の両方が生じる。封緘条件下と比較して、開放条件下では水平収縮、垂直収縮ともに約5倍大きくなった。

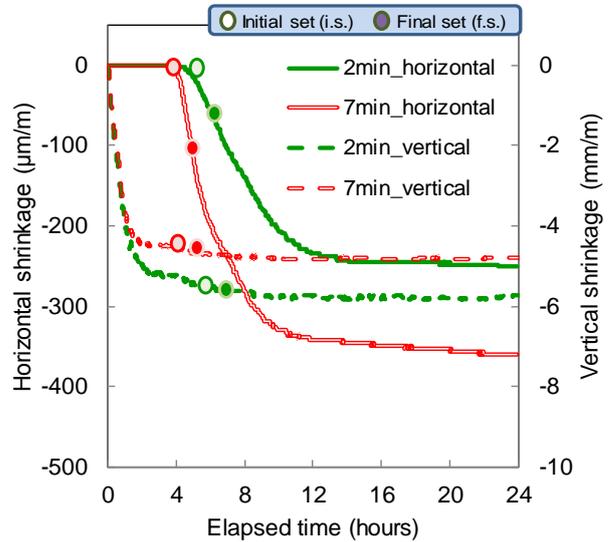


図-5 封緘条件下の水平収縮および垂直収縮

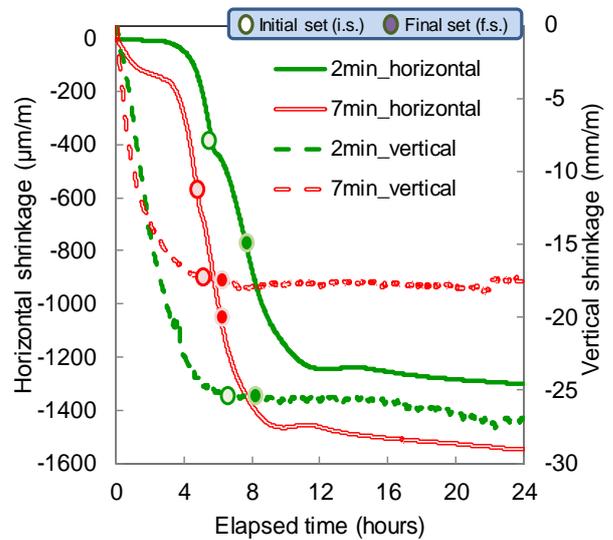


図-6 開放条件下の水平収縮および垂直収縮

水平収縮は、封緘条件下では始発頃に始まったが、開放条件下では始発より前、すなわち骨格が形成された頃（打設数時間後）から始まった。開放条件下で水平収縮の開始が早くなったことは、乾燥収縮が自己収縮より早い時期から生じたことを意味する。また、封緘・開放条件に関わらず攪拌時間の長いモルタルは、水平収縮の開始が早くなり、水平収縮量が大きくなった。

垂直収縮に関しては、打設直後から増加し、ある一定時間後に収縮曲線の傾きは緩やかになった。また、垂直

収縮の増加が緩やかになった頃に水平収縮が増加し始めた。封緘・開放条件に関わらず攪拌時間の長いモルタルは、垂直収縮量が小さくなったが、垂直収縮の開始時期には差異が無かった。

3.5 毛細管張力

図-7に封緘したモルタルに生じた毛細管張力の経時変化を、図-8に開放条件下のモルタルに生じた毛細管張力の経時変化を示す。

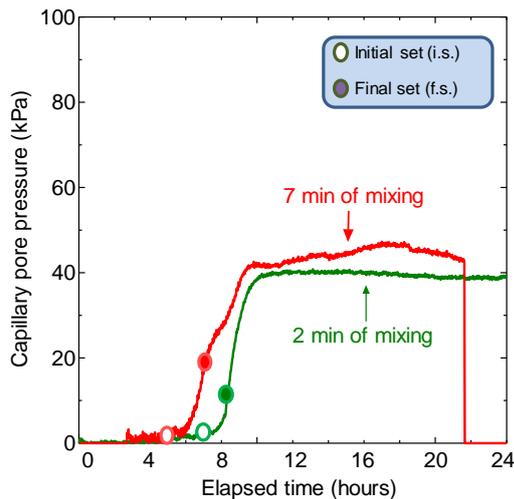


図-7 封緘条件下の毛細管張力

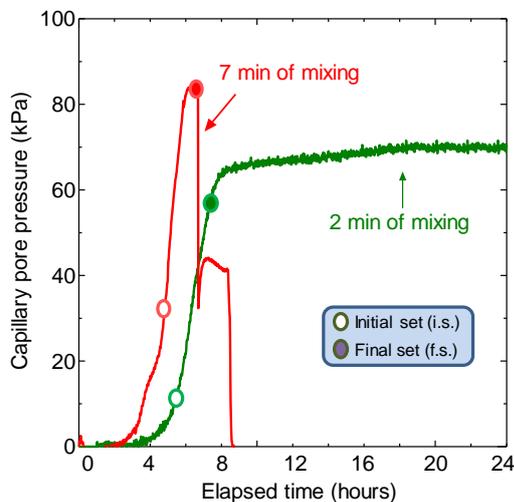


図-8 開放条件下の毛細管張力

理論上、毛細管張力は低下することなく経時増加する。しかしながら、7分間攪拌したモルタルの張力曲線が示すような負圧消滅が高い頻度でランダムに発生する。WittmannがBreakthrough Pointと定義したこの負圧消滅点は、測定対象のメニスカスが他の大きな気泡もしくはモルタル表面と繋がり、負圧が開放されるために生じると言われている¹²⁾。

毛細管張力が発生する時期に関して、封緘条件下では

始発頃であったが、開放条件下では骨格が形成された頃から始まった。また、封緘・開放条件に関わらず攪拌時間の長いモルタルは、同一経過時間後の毛細管張力値が大きくなった(ただし、負圧消滅以前)。これらの結果から、毛細管張力の発生および増加は、水平収縮の開始および増加とほぼ一致していると言える。

3.6 蒸発水量

図-9に2分間および7分間攪拌したモルタルの蒸発水量と経過時間の関係を示す。攪拌時間を長くした場合、蒸発水量は少なくなった。

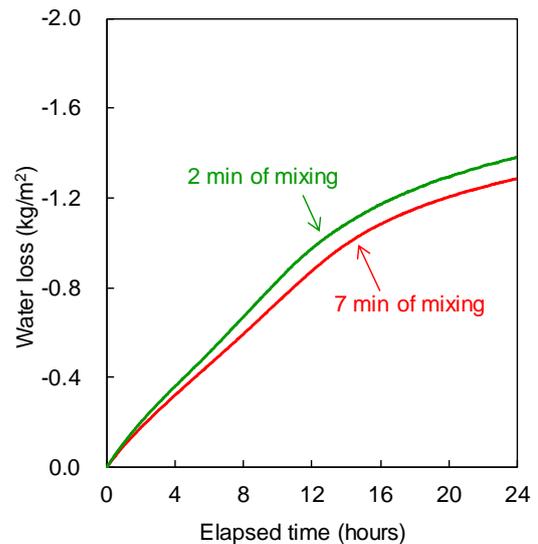


図-9 攪拌が蒸発水量に与える影響

3.7 PCE 吸着量、液相の表面張力および S_{BET}

モルタルの混練水 1L あたりの PCE 吸着量、液相中の PCE 残存量および液相の表面張力値を表-3に示す。

攪拌時間が長いほど、セメント粒子へ吸着する PCE 量が増えたため PCE 残存量は少なくなった。しかしながら、この差異が表面張力値に与える影響は非常に小さかった。これは用いた PCE の臨界ミセル濃度が $271\text{mg/L}_{\text{water}}$ よりも低いためであると考えられる。

表-4にセメント 1g あたりの PCE 吸着量、 S_{BET} および単位 S_{BET} あたりの PCE 吸着量を示す。攪拌時間が長いほど、 S_{BET} は著しく大きくなったため、単位 S_{BET} あたりの PCE 吸着量は小さくなった。

表-3 PCE 吸着量、PCE 残存量および表面張力

攪拌時間 (min)	PCE 添加量	PCE 吸着量	PCE 残存量	表面張力 (mN/m)
	(mg/L _{water})			
2	2136	1733	410	47.1
7		1872	271	47.5

表-4 S_{BET} および単位 S_{BET} あたりの PCE 吸着量

攪拌時間 (min)	PCE 吸着量 (mg/g _{cement})	S_{BET} (m ² /g)	PCE 吸着量/ S_{BET} (mg/m ²)
2	4.14	1.93	2.15
7	4.47	4.11	1.09

4. 考察

4.1 封緘条件下の収縮挙動

はじめに、攪拌が封緘条件下の収縮（自己収縮）に与える影響を考察する。自己収縮は水和反応による水和物の析出に伴い、細孔中の水分が消費され、毛細管張力が発現することで生じる。毛細管張力の値はラプラス・ケルビン式¹³⁾で表され、メニスカス半径が小さいほど、また液相の表面張力が大きいほど大きくなる。なお、表面張力の値は攪拌時間を延長しても差異が無かった（表-3）ため、本研究では表面張力を収縮への影響要因として考慮しない。

攪拌時間を長くすると、水和反応は促進および増進し（図-4）、同一時間水和後のセメント粒子の BET 比表面積は大きくなった（表-4）。著者らは過剰な攪拌により水和反応が促進および増進することで、結晶状態も緻密化すると報告している^{14,15)}。このように細孔構造が緻密化することでメニスカス半径は小さくなり、毛細管張力の発現が早まり、また値も大きくなる（図-7）。この結果、長時間攪拌したことでモルタルの水平収縮の開始は早まり、水平収縮量も大きくなったと考えられる（図-5）。

垂直収縮は流し込み直後から著しく増加し、その後の増加は緩やかになった（図-5）。流し込み直後から始発までは、毛細管張力がほとんど発生していないため、初期の著しい垂直変位は、自己収縮ではなく、モルタル中の空気が抜けたことによる表面沈下と考えられる。

4.2 開放条件下の収縮挙動

次に、開放条件下の収縮のメカニズムを考察する。図-10および図-11は、2分間および7分間攪拌したモルタルの水平収縮、垂直収縮、毛細管張力、水和発熱速度および蒸発水量と経過時間の関係を示す複合グラフである。毛細管張力が発現する以前の垂直変位は、前述の抜泡だけでなくモルタル表面に形成される水膜（薄いブリーディング層）からの蒸発が原因と考えられる。塑性状態ではモルタル表面が水膜で覆われている限り、メニスカスはほぼ形成されないため、毛細管張力は生じない。表面水膜は時間経過とともに消失し、モルタル表面にメニスカスが形成され始めることで（流し込み約2~4時間後）、毛細管張力が発現して乾燥収縮が始まる。その後、水和反応の加速期頃から自己収縮も増加する。

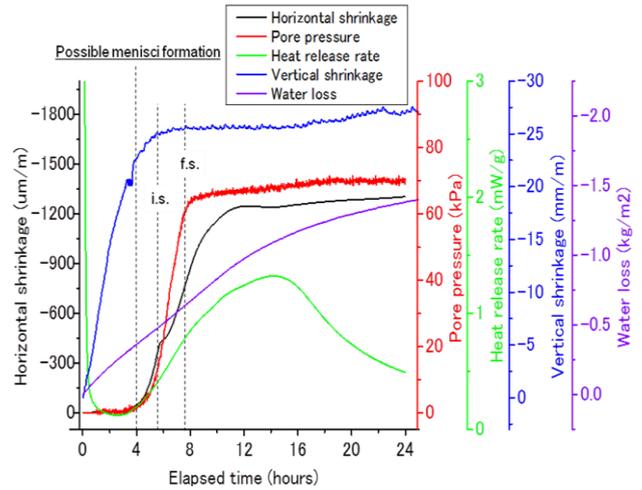


図-10 収縮・毛管張力・水和・蒸発挙動（2分攪拌）

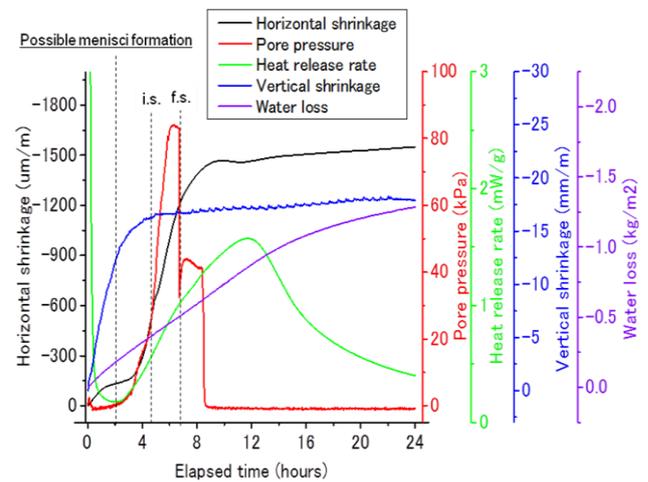


図-11 収縮・毛管張力・水和・蒸発挙動（7分攪拌）

最後に、攪拌により開放条件下の収縮挙動が変化する原因を考察する。表面水膜の形成および蒸発は、液相の移動しやすさと関係がある。液相の移動はモルタルの分散性や流動性が良いほど顕著になる³⁾。表-3および表-4は攪拌時間の延長による水和促進に伴い、単位比表面積あたりの PCE 吸着量の低下や液相中の PCE 残存量の減少が生じたことを示しており、その結果、モルタルの分散性や流動性が悪化する（表-2および図-3）。また長時間攪拌により、 S_{BET} が大きくなったにも関わらず、平均粒径が大きくなったこと（図-2）は、セメント粒子が見かけ上凝集していたためと考えられる。このようなモルタルの場合、表面水膜は形成され難いため、メニスカス形成に伴う毛細管張力の発現が早まり、さらに大きく増加する（図-8）。図-9は、7分間攪拌したモルタルは表面水膜が少ないため蒸発水量が少なくなったことを示している。以上の理由から、2分間攪拌したモルタルと比較して、7分間攪拌したモルタルは骨格

形成までに生じる垂直収縮（表面水膜の蒸発および抜泡による表面沈下）が小さくなり、水平収縮が大きくなったと考えられる。

5. まとめ

本研究では、ラボスケールにて異なる攪拌条件で調製したモルタルの初期収縮を確認し、毛細管張力、流動性、分散性、流動化剤の吸着特性、液相の表面張力、水和発熱速度、蒸発水量およびセメント粒子の BET 比表面積と併せて考察することで、初期収縮のメカニズムや攪拌により初期収縮が変化することの原因の解明を行った。長時間攪拌したモルタルに関して、

1. 封緘条件下の水平収縮が大きくなった。これは、水和促進および増進に伴う細孔構造の緻密化により、毛細管張力が増加したためと考えられる。
2. 開放条件下の水平収縮も大きくなった。これは、水和促進および増進に伴う細孔構造の緻密化の他に、モルタルの流動性や分散性が悪化し、表面に水膜が形成され難くなり（メニスカスが形成されやすくなり）、毛細管張力が増加したことが原因であると考えられる。
3. なお、攪拌時間を変えた場合でも、液相の表面張力には変化がなかった。

一般に、初期収縮量が約 700 μm を超えるとひび割れ発生の危険性が高まるとされている¹⁶⁾。初期収縮を低減してひび割れの発生頻度を抑制するために、今後は本研究で得られた初期収縮メカニズムをもとに、細孔構造の適正化や表面張力の低減する技術を研究していく必要があると考える。

参考文献

- 1) 中山知大, 大内雅博 : 水セメント比と練混ぜ方法の違いが外力の作用による自己充填モルタルの流動性変化に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1471-1476, 2009
- 2) 高橋恵輔, Bier T., 平野義信, 戸田靖彦 : 攪拌や圧送などの外力がセメント系モルタルの流動性および水和特性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.52-57, 2012
- 3) Bier T., Rizwan A. : Early shrinkage in self-compacting mortars using secondary raw materials, Proceedings of 9th International High Performance Concrete Symposium, DVD, 2011
- 4) Esping O., Löfgren I. : Investigation of early age deformation in self-compacting concrete, Proceedings of 2nd International Symposium on Advances in Concrete Science, pp.11-15, 2006
- 5) Slowik V. et al. : Simulation of capillary shrinkage cracking in cement-like materials, Cement and Concrete Composite, Vol.31, pp.461-469, 2009
- 6) 高橋恵輔, Bier T., 平野義信, 戸田靖彦 : 攪拌によりセメントモルタルの流動性や水和特性が変化することの原因およびそのメカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.31-36, 2013
- 7) (財)建築保全センター : 建築改修工事監理指針 (下巻) 平成 19 年版, pp. 228-229, 2008
- 8) Atzeni C. et al. : Comparison between rheological models for Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp. 511-519, 1985
- 9) 上田隆宣 : レオロジーなんかこわくない! 数式のないレオロジー入門 (第 2 版), サイエンス&テクノロジー, ISBN978-903413-68-6
- 10) Radocea A. : A study on the mechanisms of plastic shrinkage of cement-based materials, PhD thesis, Chalmers University of Technology, Goeteburg, 1992
- 11) 松下博通ら : セメント硬化体内部空隙中の液体の表面張力が圧縮強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.1, pp.9-18, 2006
- 12) Wittmann F. : On the action of capillary pressure in fresh concrete, Cement and Concrete Research Vol.15, pp.49-56, 1976
- 13) 名和豊春ら : モルタル硬化体中の湿度変化と事故収縮の関係, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.218-224, 2001
- 14) Takahashi K., Bier T., Westphal T., : Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars, Cement and Concrete Research, Vol.41, pp.1167-1176, 2011
- 15) Takahashi K., Bier T. : Effects of mixing and pumping on technological properties of cement-based grouts and mechanisms for changes in these technological properties, Drymix Mortar Yearbook 2013, pp. 40-47, 2013
- 16) Slowik V. et al. : Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value, Cement and Concrete Composite, Vol.31, pp.461-469, 2008