

論文 乾燥収縮低減剤を用いたモルタルの強度低下メカニズムの一考察

福島 浩樹*1・中江 理*2・胡桃澤 清文*3・名和 豊春*4

要旨: 収縮低減剤は乾燥収縮を低減するが、セメントの水和を遅延し圧縮強度が低下することが知られている。そこで本研究では XRD とリートベルト解析を組み合わせた手法を用いて、収縮低減剤添加時の詳細な水和反応の検討を行い、モルタルの強度発現性に及ぼす水和反応の影響を調べた。その結果、収縮低減剤は水和反応を遅延せず、強度低下との関連性は認められなかった。一方、細孔構造の測定を行った結果、収縮低減剤を添加することにより細孔構造の変化が認められ、強度低下の要因は細孔構造の粗大化であることを明らかにした。また、用いる収縮低減剤の種類により細孔構造が異なることが判明した。

キーワード: 収縮低減剤, 圧縮強度, 乾燥収縮, 水和反応, リートベルト解析, 含水率, 細孔構造

1. はじめに

コンクリート構造物のひび割れは、耐久性の低下や漏水をもたらすために古くから解決すべき研究課題とされてきたが、様々な要因が複雑に絡むため、未だその制御方法は確立されていない。最近ではコンクリート構造物の早期劣化が顕在化し、コンクリート構造物の構造安全性だけでなく耐久性がより重要視されており、コンクリートのひび割れ制御が社会的にも大きな関心を集めている。

コンクリートのひび割れ発生の主な要因として、乾燥収縮・自己収縮、施工不良、アルカリ骨材反応、凍結融解作用などが挙げられる。その中でも、セメントと水の水和反応に伴う自己収縮や、コンクリート構造物中の水分が表面から逸散することに起因する乾燥収縮は避けられない問題として、適切な対策が求められている。

現在、これら自己収縮や乾燥収縮によるひび割れの防止策として、有機系界面活性剤を主成分とする収縮低減剤や膨張材、石灰石の使用が推奨されている。

しかし、収縮低減剤を添加するとセメント硬化体中に空隙が多く残存し¹⁾、初期強度発現を阻害することが知られている。これは、収縮低減剤がセメントと水の水和反応を遅延しているためであると報告されているが²⁾、水和反応の遅延に関して詳細な検討がなされておらず、その遅延メカニズムも明らかにされていない。

そこで本研究では、収縮低減剤によってセメントの水和反応が遅延するか否かを明らかにし、それに基づいて収縮低減剤による強度低下原因について考察した。まず水和反応を正確に測定するために、XRD とリートベルト解析を組み合わせた手法を用いて、セメント鉱物の水和

率を算出するとともに、反応生成物を定量し比較した。さらに、収縮低減剤によってセメント硬化体の細孔構造が粗大化し、強度が低下した可能性が考えられるため、反射電子像の観察、水銀圧入法による空隙率の測定を行った。また、含水率の増加による強度の低下は古くから報告されているため³⁾、収縮低減剤添加時の含水率にも着目し検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメント(密度: 3.17g/cm³, 比表面積: 3460cm²/g), 細骨材には苦小牧樽前産海砂(密度: 2.65g/cm³)を使用した。

収縮低減剤(以後 SRA と記す)は、低級アルコール-アルキレンオキシド付加物を主成分とした SRA-1, ポリエーテル誘導体を主成分とした SRA-2 を使用した。これを、練り混ぜ水に外割りでセメント重量に対して 2.0%添加した。

本研究で用いたモルタルの調査を表-1 に示す。なお、SRA は空気連行性を有するため、AE 剤をセメント重量に対して所定の割合で添加し、目標空気量を 6.5±1.0% として空気量の調整を行った。AE 剤としてロジン系カリウム塩を使用した。

モルタルの練り混ぜは、公称容量 1.5L のモルタルミキサーを用い、低速でセメントと砂を 30 秒空練りした後、水と AE 剤を投入し、低速で 60 秒練り混ぜて掻き落としを行った後、さらに高速で 120 秒練り混ぜた。その後 SRA を投入し、低速で 30 秒練り混ぜて作製した。

供試体は、試料の打ち込み後水分の逸散を防ぐため、

*1 北海道大学工学部環境社会工学系 (正会員)

*2 北海道大学大学院工学研究科 (正会員)

*3 北海道大学大学院工学研究科准教授 工博 (正会員)

*4 北海道大学大学院工学研究科教授 工博 (正会員)

表-1 モルタルの調査

	水セメント比	水 (kg/m ³)	セメント (kg/m ³)	砂 (kg/m ³)	SRA	AE 剤	目標空気量 (%)	空気量 (%)
					添加量(C×%)	添加量(C×%)		
N	0.5	250	500	1400	—	0.007	6.5±1.0	6.79
SRA-1					2.0	0.014		6.19
SRA-2						0.009		6.19

表-2 セメントペーストの調査

	水セメント比	水 (kg/m ³)	セメント (kg/m ³)	SRA
				添加量(C×%)
N	0.5	607	1214	—
SRA-1				2.0
SRA-2				

直ちに型枠上部をシールした。供試体作製直後から材齢 1 日まで 20℃で封緘養生を行った。その後脱型し、20℃水中養生とした。

また、結合水率、水和率、反応生成物量、水銀圧入法による細孔径分布、反射電子像、含水率の測定は、モルタルと同様の水セメント比、混和剤添加量で作製したセメントペーストを用いて行った。セメントペーストの調査を表-2 に示す。

2.2 試験項目および方法

(1) 乾燥収縮ひずみ

乾燥収縮ひずみの測定は、φ50×50mm のモルタル供試体を作製し、自己収縮の影響を低減するため、1 日脱型後 14 日間水中養生した。その後表面の余剰水をふき取り、ひずみゲージを円周に対して垂直方向に貼り付け、温度 20℃相対湿度 60%に保った恒温恒湿槽内に供試体を静置し 150sec 毎にひずみの変化を測定した。測定値は 2 本の供試体の平均値とした。

(2) 表面張力

表面張力の測定は、Wilhelmy 法(プレート法)の表面張力測定法により白金プレートを用いて行った。

試料溶液には、各 SRA を 0.1, 1.0, 2.0%添加した水溶液を用いた。

(3) 圧縮強度

圧縮強度の測定は、φ50×100mm のモルタル供試体を用い、材齢 3 日、7 日、14 日、28 日において測定を行った。

また、含水率の強度への影響を検討するため、材齢 14 日を起点として 0, 24, 48, 72 時間 40℃で乾燥させた供試体の圧縮強度を測定した。なお、40℃で乾燥後絶乾状態にしたときのモルタルの質量比を残留水分率とした。

(4) 結合水率

結合水率の測定は、材齢に到達したセメントペースト供試体を粉砕し、アセトンに浸漬させて水和を停止させ

た後真空乾燥させ試料とした。この試料を 105℃で乾燥させ、さらに 950℃強熱減量したときの質量変化より結合水を算出した。結合水率は、結合水量の 105℃乾燥した試料の質量に対する比として計算した。

(5) 水和率、反応生成物量

水和率、反応生成物量の測定は、結合水率用試料に内部標準物質としてコランダム(α -Al₂O₃)を 10%添加し試料とし、X 線回折を測定後リートベルト法⁴⁾により解析を行い残存セメント鉱物量、反応生成物量を定量した。水和率 α は式(1)より求めた。

$$\alpha = \frac{U - C}{U} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 α : 水和率(%)

U : 未水和セメント鉱物量(%)

C : 残存セメント鉱物量(%)とする。

(6) 反射電子像

反射電子像の観察は、水銀圧入試験用試料を低粘度のエポキシ樹脂で包埋し、樹脂の硬化後に表面を耐水研磨紙(500, 1000, 1500 番)にて研磨し、最後にダイヤモンドペースト(2.5, 1.25, 0.25 μ m)にて研磨を行った。観察の前に、電気伝導性を与えるために約 10nm のカーボンコーティングを試験体表面に施した。観察には反射電子検出器を付属している走査型電子顕微鏡を使用して、倍率 500 倍にて無作為に 10 枚撮影し反射電子像の観察を行った。なお、1 画素の大きさは 0.32 μ m である。反射電子像の輝度の違いから、ポイントカウンティング法^{5),6)}により空隙率を算出した。

(7) 水銀圧入試験

材齢に達したセメントペースト供試体から、一辺が 5mm 角程度の立方体をダイヤモンドカッターで切り出した。試験片はアセトンに浸漬して水和を停止させた後真空乾燥させ、水銀圧入法により細孔径 6.0nm から 150 μ m の細孔径分布を測定した。

(8) 含水率

SRA 添加時の含水率の変化を測定するため、材齢に達したセメントペースト供試体から約 50×50×300mm の直方体の試験体をダイヤモンドカッターで切り出した。表乾状態の質量と、105℃で質量が平衡に達した時の質量変化から含水率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 乾燥収縮ひずみ

図-1に、乾燥開始から15日までのSRAを添加したモルタルの乾燥収縮ひずみの挙動を示す。図より、どちらのSRAを添加してもほぼ同様の収縮低減効果が認められた。

図-2にSRA水溶液の表面張力を示す。SRAの作用機構はセメント硬化体中の空隙水の表面張力を低くすることによって、乾燥により生じる毛管張力を低減することであるという研究が数多く発表されている⁷⁾。しかし、本研究では表面張力の差による収縮低減効果の違いは確認されなかった。

3.2 圧縮強度、水和率および反応生成物量

図-3にSRAを添加したモルタルの圧縮強度を示す。図より、どちらのSRAを添加しても圧縮強度は低下することが確認され、SRA-2がSRA-1より低下量が大きくなった。材齢7日においてSRA-1は4.7N/mm²、SRA-2は5.7N/mm²低下した。堀ら⁸⁾は、SRAがセメントと水との水和反応を遅延し、その結果材齢初期における強度が低下すると報告している。しかし、材齢28日においてもどちらのSRAを添加したモルタルも強度は発現せず、SRA-1は3.4N/mm²、SRA-2は9.3N/mm²低下した。

SRAが材齢28日においても水和反応を阻害している可能性が考えられるため、強熱減量変化を測定した。さらに、SRAがセメントの水和反応に及ぼす影響について詳細に検討するため、XRDとリートベルト解析を組み合わせた手法を用いて水和率と反応生成物量の定量を行った。

図-4に強熱減量変化を示す。全ての材齢においてどちらのSRAも無混和と大きな差はみられず、±1.0%程度の範囲内に含まれた。

図-5にセメント鉱物の水和率の経時変化を示す。材齢1日において無混和と比べSRA-1は3.7%低下し水和遅延が認められるが、材齢3日以降は1.0%程度の差になり、水和率の顕著な低下はみられなかった。SRA-2は初期材齢においても顕著な低下はみられず、無混和とほぼ同程度の値を示した。水和率の傾向はSRA-1の材齢1日を除き強熱減量変化の結果とよく一致した。

図-6に水和した試料に対する反応生成物量の質量変化を示す。SRA-1は材齢1日において非晶質量が3.2%、Ca(OH)₂量が2.8%減少したが、材齢3日以降は無混和と顕著な差はみられなかった。SRA-2は材齢1日において非晶質量が3.4%減少したが、材齢3日以降は非晶質量、Ca(OH)₂量ともに無混和とほぼ同程度の値となった。

以上より、SRA-1の材齢初期においてのみ水和の遅延が認められ、反応生成物の減少が認められた。しかし、材齢が経過しても水和率は同等であり、反応生成物量に

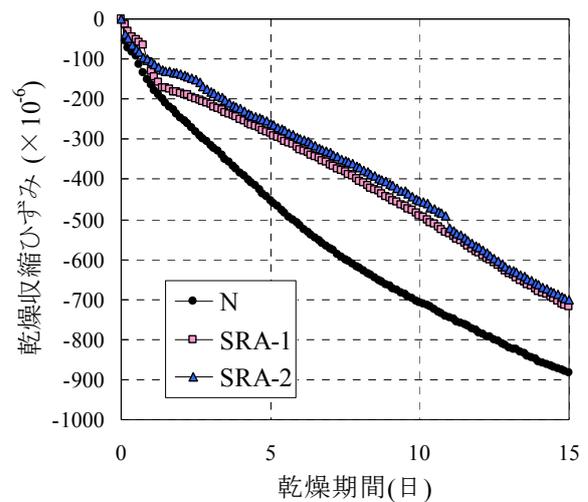


図-1 乾燥収縮ひずみ

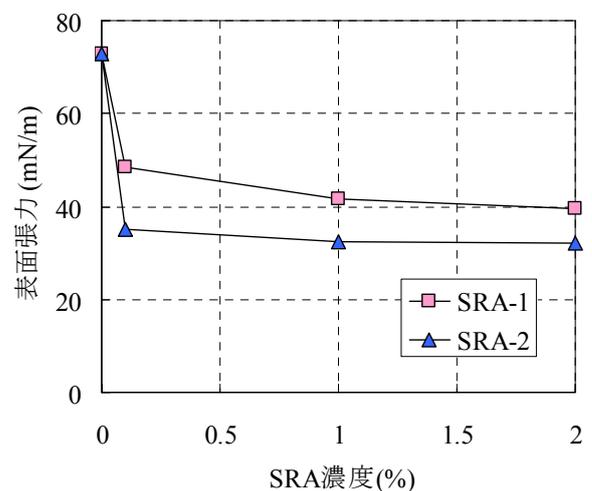


図-2 SRA水溶液の表面張力

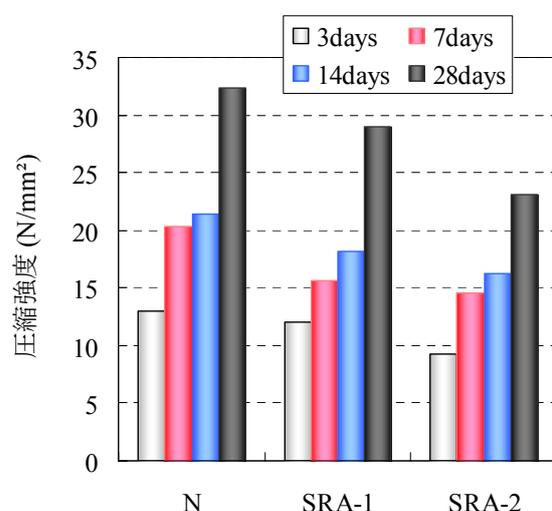


図-3 モルタルの圧縮強度

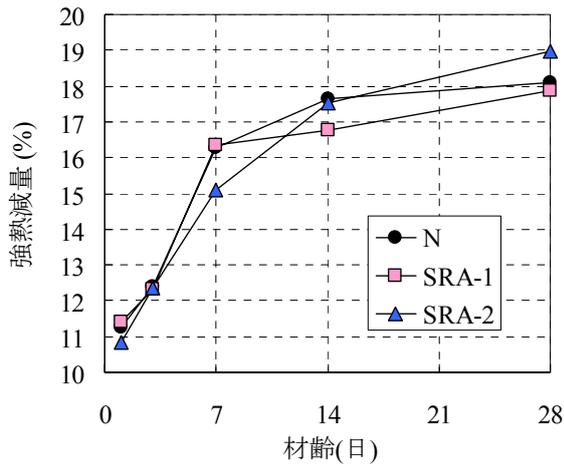


図-4 ペーストの強熱減量変化

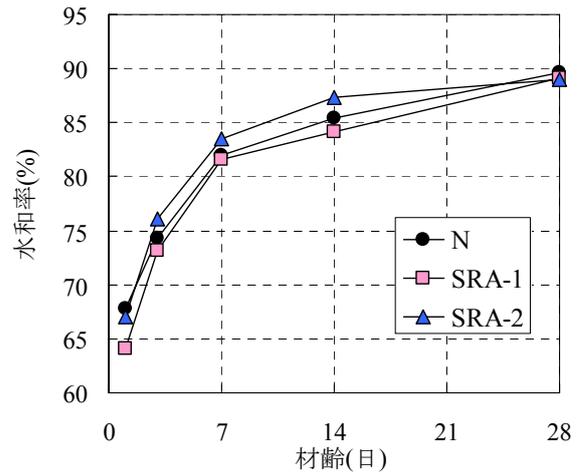


図-5 XRD-リートベルト法により求めたセメント鉱物の水和率の経時変化

差がみられないにも関わらず、強度の発現は認められなかった。これより、初期における水和の遅延はSRAを添加したモルタルの強度低下の明確な要因とは言えず、水和の遅延と強度との関連性を示すことができなかった。

3.3 SRAの細孔構造への影響

SRAを添加してもセメント鉱物の水和率・反応生成物量には顕著な違いが認められなかったため、強度低下の理由としてSRAによりセメント硬化体の細孔構造が粗大化した可能性が考えられる。そこで、SRAの細孔構造への影響を検討するため、反射電子像の観察・水銀圧入法による空隙率の測定・含水率の測定を行った。

(1) 反射電子像

図-7に材齢14日の硬化セメントペーストの、500倍の反射電子像を測定した結果を示す。測定した反射電子像からポイントカウンティング法により算出した $0.3\mu\text{m}$ 以上の大きさの空隙率を表-3に示す。 $0.3\mu\text{m}$ 以上の空隙率には顕著な違いが認められなかった。

(2) 水銀圧入法による空隙率

図-8に水銀圧入法による空隙率の測定結果を示す。SRA-1は無混和より水銀圧入試験により測定された 6.0nm 以上の空隙率が1.1%減少し、 50nm 以上の空隙率も0.65%減少している。既往の研究から、圧縮強度に寄

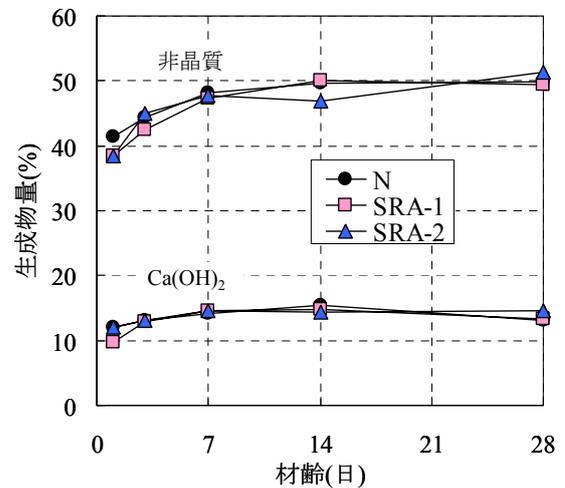


図-6 XRD-リートベルト法により求めた反応生成物量の経時変化

表-3 ポイントカウンティング法により求めたセメントペーストの空隙率(材齢14日)

	N	SRA-1	SRA-2
0.3 μm 以上の空隙率 (%)	2.43	2.83	2.63

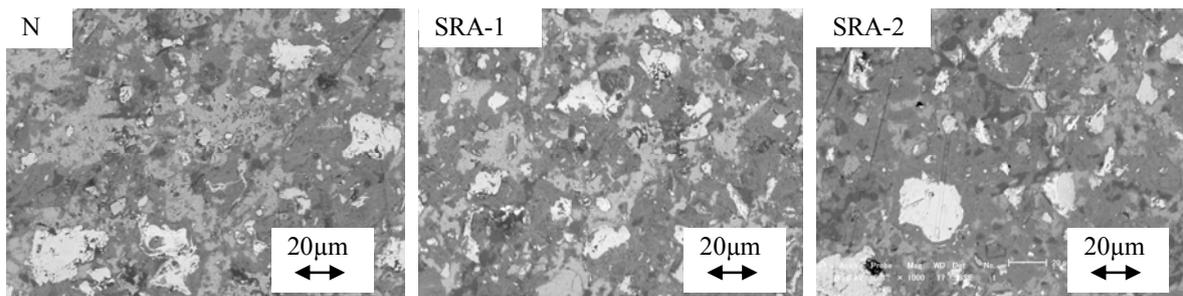


図-7 セメントペーストの反射電子像(材齢14日)

与するのは主として 50nm 以上の径を持つ毛細管空隙であることが、普通セメントモルタル及びコンクリートについて明らかにされている⁹⁾。そのため、SRA-1 は無混和と比べ水銀圧入試験により測定した 6.0nm から 150 μ m の範囲の細孔構造の粗大化は確認されず、強度低下の要因を明らかにすることはできなかった。一方、SRA-2 は無混和より水銀圧入試験により測定された空隙率が 1.3%増加し、50nm 以上の空隙率も 0.89%増加したために、細孔構造の粗大化が強度低下の要因であることが示唆された。

(3) 含水率

図-9 に各材齢におけるセメントペーストの含水率の変化を示す。図より、どちらの SRA を添加しても無混和より含水率が増加することが確認された。含水率は同時に全空隙率と考えることができるため、SRA を添加すると全空隙率が増加し、細孔構造が粗大化していることが確認された。無混和と比較すると、材齢 28 日において SRA-1 は 0.94%、SRA-2 は 1.57%含水率が増加し、SRA-1 と比べ SRA-2 の方が大きく増加した。この結果は圧縮強度が SRA-2 の方が大きく低下することと一致した。図-10 に含水率と圧縮強度の関係を示す。セメントペーストの含水率とモルタルの圧縮強度には良い相関がみられ、SRA を添加すると含水率、すなわち全空隙率が増加し細孔構造が粗大化するため、圧縮強度の低下が生じたことが示唆された。

また、セメント硬化体は組成や細孔構造が同一でも含水率によって強度が大きく変化することは古くから報告されている³⁾。そこで含水率の影響を排除するため、SRA を添加したモルタルを 40 $^{\circ}$ C で乾燥させ残存水分率を変えた時の圧縮強度を測定した。結果を図-11 に示す。図より、同等の残存水分率においても SRA を添加すると強度が発現しないことが分かる。これより、強度低下の要因は含水率による影響ではなく細孔構造の粗大化である可能性が示唆される。

ここで、含水率を全空隙率に相当すると考え、水銀圧入法により測定した空隙率の差から 6.0nm 以下の空隙率を算出した。結果を表-4 に示す。表より SRA-1 は 6.0nm 以下の微細な空隙が増加していることが確認された。一般的には強度に寄与するのは主に 50nm 以上の粗大な空隙であると報告されている⁹⁾。6.0nm 以下の空隙が C-S-H ゲルの空隙と考え、SRA-1 を添加すると C-S-H ゲルの空隙が増加したことから、水和率・反応生成物が無混和と変わらないため C-S-H 自体の組織の変化が示唆される。つまり C-S-H の組織が変化したため、C-S-H 自体の強度が低下し圧縮強度が低下したと推測できる。一方 SRA-2 は水銀圧入法により測定した空隙率は増加したが、

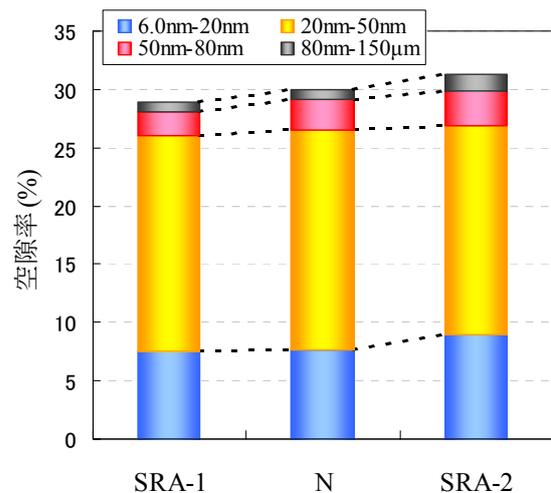


図-8 水銀圧入法により測定した硬化ペーストの空隙率 (材齢 14 日)

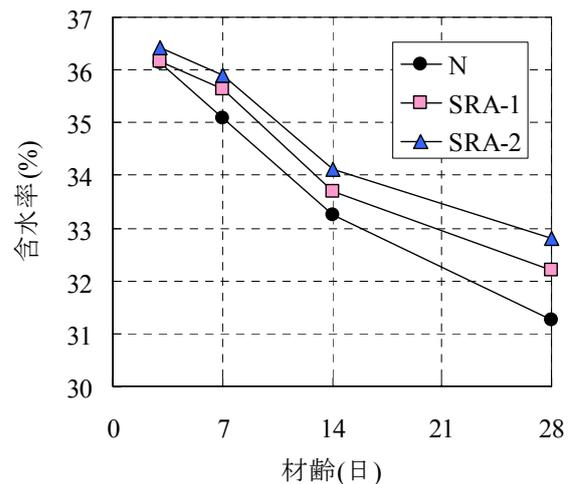


図-9 セメントペーストの含水率変化

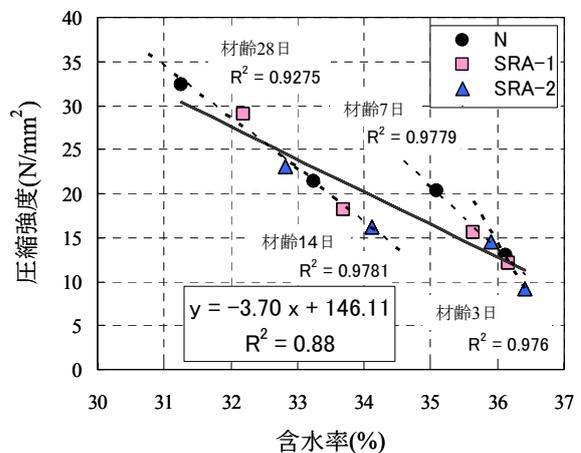


図-10 含水率と圧縮強度の関係

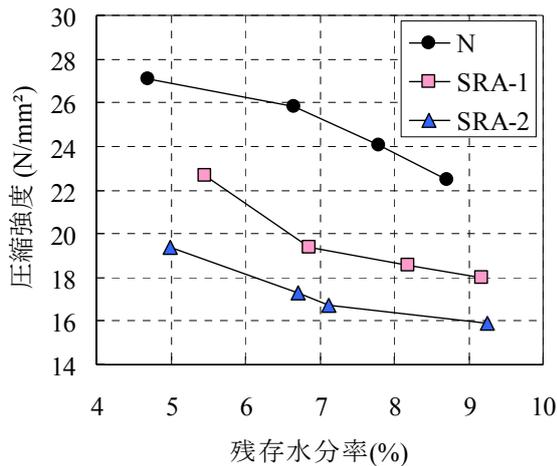


図-11 モルタルの残存水分率と圧縮強度の関係

表-4 6.0nm以下の空隙率

	N	SRA-1	SRA-2
6.0nm以下の空隙率 (%)	3.25	4.78	2.81

6.0nm以下の空隙は逆に減少することが確認され、用いるSRAによりセメント硬化体の細孔構造が変化することが示唆された。なお、これら細孔構造や組織の相違が生じた理由については水蒸気吸着などによる精密な測定を行う必要があり、今後の検討課題としたい。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) SRAを添加すると材齢1日においてのみ水和の遅延が確認されたが、それ以降は水和の遅延は確認されず水和率・反応生成物量の顕著な低下は認められなかった。しかし圧縮強度は大きく低下したため、SRA添加時の圧縮強度と水和率・反応生成物量との間に明確な関連性はみられなかった。
- (2) SRAを添加すると含水率の増加、すなわち空隙率の増加による細孔構造の粗大化が確認され、これが強度発現に影響を及ぼすことが示唆された。また、SRA-1は微細な空隙が増加していることが確認されたが、SRA-2は微細な空隙の減少が確認され、用いるSRAによって細孔構造が異なることが示唆された。

謝辞

本研究を行うにあたり、北海道電力株式会社 水野秀太郎氏、北海道電力総合設計株式会社 齋藤敏樹氏に多大なるご協力をいただきましたことをここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 張 英華, 張 金喜, 藤原 忠司: 有機系収縮低減剤を用いた硬化ペーストの長さ変化と微細構造, コンクリート工学年次論文集, vol.24, No.1, pp.189-194, 2002
- 2) 池尾 陽作, 三井 健郎, 井上 和政, 木之下 光男, 三浦 豊司, 稲垣 順司: コンクリートの乾燥収縮に及ぼすセメントと収縮低減剤の影響 (その1 コンクリートの乾燥収縮率と強度特性), 日本建築学会大会学術講演梗概集.構造系, No.A-1, pp.543-544, 2002
- 3) 岡島 達雄, 石川 時雄: セメント硬化体の力学的性質に及ぼす含水率の影響に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.2, pp.101-104, 1980
- 4) 藤沢 純之介, 湊 大輔, Pipat.T, 名和 豊春: XRD-リートベルト法によるC₃Sの初期水和反応速度モデル, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.19-24, 2007
- 5) 渡辺 暁央, 五十嵐 心一, 川村 満紀: 鉱物質混和剤を混入したセメントペーストおよびモルタルの毛細管空隙構造の特徴と力学的特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.483-488, 2002
- 6) X. Feng, E.J. Garboczi, D.P. Bentz, P.E. Stutzman, T.O. Mason: Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1787-1793, 2004
- 7) 富田 六郎: コンクリート用有機系収縮低減剤の作用機構およびその効果に関する実証的研究, 東京工業大学博士論文, 1994
- 8) 堀 伸介, 名和 豊春, 正長 眞理: 有機混和剤の種類がモルタルの収縮挙動に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.102-108, 2005
- 9) 内川 浩, 羽原 俊祐, 沢木 大介: 混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント技術大会講演集, Vol.44, No.53, pp.398-403, 1990