

論文 乾湿変化に伴うセメントペーストの体積変化に及ぼすアルカリ含有量の影響に関する研究

中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 学生会員 ○小柳 朋宏
中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 正会員 大下 英吉

1. はじめに

実環境に存在するコンクリート構造物は、使用するセメントの種類や大気中の炭酸ガスの影響による中性化などによって、アルカリ含有量は異なる状態にあることが多い。しかしながら、既往の研究においては、乾湿変化による体積変化に及ぼすアルカリ含有量(以下、 R_2O 濃度)の議論はほとんどなされていない。F.Beltzung は、コンクリート中の水和生成物は層状構造となっており、細孔表面は高い電荷を帯びていると指摘している¹⁾。このことはすなわち、コンクリート中の R_2O 濃度が高いと、電荷を帯びた細孔表面とアルカリイオンとの間に電氣的反発が発生し、 R_2O 濃度によっては乾湿変化に伴う体積変化に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

本研究では W/C、雰囲気温度に加えて、アルカリ含有量を実験パラメータとして、セメントペーストの乾湿変化に伴う体積変化ひずみの測定を行い、アルカリ含有量が体積変化挙動に及ぼす影響評価を行った。さらに、細孔径分布を評価することにより、細孔組織構造に関連付けた体積変化とアルカリ含有量との関係についても議論した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合および練混ぜ方法

セメントは、普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³，比表面積：3290cm²/g，アルカリ量：0.51%）を使用した。セメントペーストの配合は表-1に示す通りであり、 R_2O 濃度の調整には JIS 特級の水酸化ナトリウムを使用した。雰囲気温度は 20℃、40℃の場合において実施し、W/C は 30%、50%、60%の 3 水準とした。水酸化ナトリウムの添加量は、セメント質量に対して 0%、2%、4%を練混ぜ水に添加した。

練混ぜにはモルタルミキサを使用し、セメントにあらかじめ水酸化ナトリウムを溶解させた

練混ぜ水を投入し、練混ぜを行った。

供試体は 40mm×40mm×160mm 角柱供試体とし、各パラメータに対して、変位測定用供試体を 3 体、内部温度測定用供試体を 1 体作成した。セメントペースト角柱供試体は、打設後 24 時間で脱型し、6 日間 20℃の水槽にて水中養生を行った後、雰囲気温度 20℃、相対湿度 60%の恒温恒湿室に 21 日間放置し、材齢 28 日の時点で実験を実施した。

2.2 長さ変化と質量変化の測定

長さ変化は、1/1000mm 変位計を使用して測定し、設置面と供試体の摩擦を低減するために供試体の下にテフロンシートを敷いた。相対湿度の変化は湿潤過程、乾燥過程ともに相対湿度を 3 区間に分けて段階的に上昇または下降させた。各区間における相対湿度を表-2に示す。湿潤過程では I～III 区間においてそれぞれ 40%→60%、60%→80%、80%→95%、乾燥過程では I'～III' 区間は I～III 区間の逆の過程である。

表-1 実験パラメータ(その 1)

温度 (℃)	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				
		Water	Cement	AE剤	NaOH添加量	供試体名
20	30	469	1621	C×0.01	0	M・30・0-20
					C×0.02	M・30・2-20
					C×0.04	M・30・4-20
	50	602	1227		0	M・50・0-20
					C×0.02	M・50・2-20
					C×0.04	M・50・4-20
	60	645	1090		0	M・60・0-20
					C×0.02	M・60・2-20
					C×0.04	M・60・4-20
40	30	469	1621	C×0.01	0	M・30・0-40
					C×0.02	M・30・2-40
					C×0.04	M・30・4-40
	50	602	1227		0	M・50・0-40
					C×0.02	M・50・2-40
					C×0.04	M・50・4-40
	60	645	1090		0	M・60・0-40
					C×0.02	M・60・2-40
					C×0.04	M・60・4-40

表-2 各湿度区間の設定

	湿潤過程			乾燥過程		
	I 区間	II 区間	III 区間	I' 区間	II' 区間	III' 区間
相対湿度(%)	40→60	60→80	80→95	95→80	80→60	60→40
時間(hour)	24	28	28	28	28	28

キーワード：乾燥収縮，湿潤膨張，アルカリ含有量

連絡先：〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学大学院理工学研究科 TEL 03-3817-1892 FAX 03-3817-1803

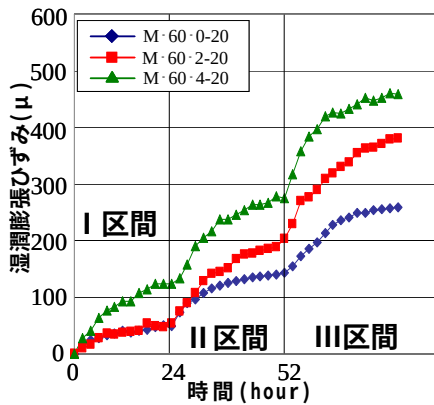


図-3 湿潤膨張ひずみ～時間

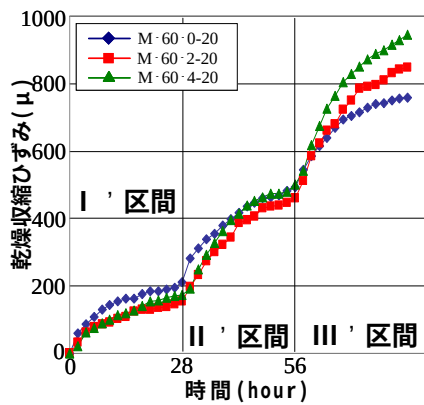


図-4 乾燥収縮ひずみ～時間

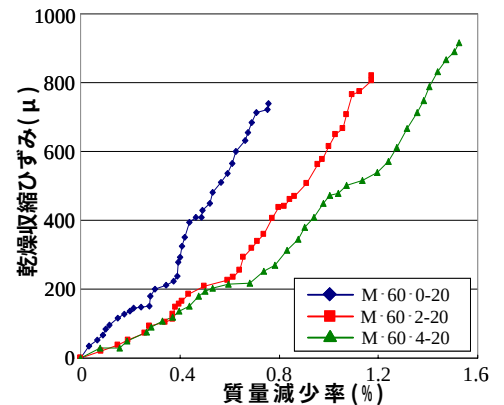


図-5 乾燥収縮ひずみ～質量減少率

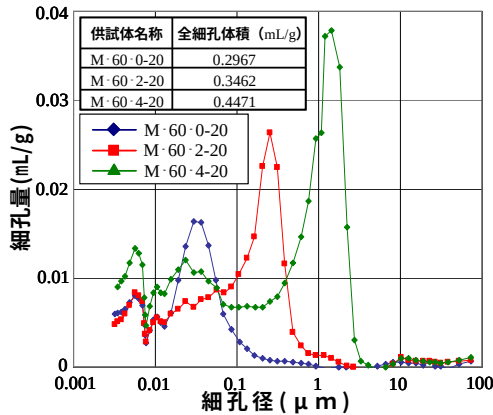


図-6 W/C60%セメントペーストの細孔径分布

また、長さ変化の測定と同時に質量変化の測定も行った。

2.3 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は、水銀圧入型のポロシメータを使用し、前処理には凍結乾燥機を用いて -45°C で3日間、真空乾燥した。

3. 練混ぜ水への水酸化ナトリウム添加によるセメントペーストの長さ変化

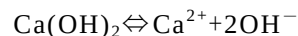
図-3および4は、W/C60%セメントペーストのひずみの経時変化であり、それぞれ湿潤過程および乾燥過程を示している。図-3に示す湿潤過程は、いずれのW/Cにおいても水酸化ナトリウム添加量が多いほど、ひずみが増加する。また、図-4に示す乾燥過程においても、この性状は同じである。

図-5は、W/C60%における乾燥収縮ひずみと質量減少率の関係を示したものである。いずれの水酸化ナトリウム添加量においても、乾燥初期の傾きが緩やかであり、その後、勾配が急になっていることが確認できる。

図-6に練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加したW/C60%セメントペーストの細孔径分布を示す。図より、練混ぜ水への水酸化ナトリウム

添加量が多いほど、セメントペーストの細孔構造が粗大な細孔を増す傾向があることが確認できる。

これは練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加したことにより、細孔溶液中における R_2O 濃度が上昇し、早期における水和反応が促進されたことが、一要因として挙げられる。 R_2O 濃度の高い液相中においては、急速な水和反応により生成された密度の高いC-S-Hゲルがセメント粒子表面に形成されることにより、未水和セメント部の水和反応が抑制され、水酸化カルシウムやC-S-Hの成長を阻害し、細孔構造の粗大化を引き起こしたと考えられる。また、溶解度積の観点に立脚して現象を論ずると、 Ca^{2+} は水和生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解して細孔溶液中に存在しており、(1)式により平衡が保たれている。



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{const} \quad (1)$$

すなわち、 OH^- 濃度が増加すると Ca^{2+} 濃度が減少し、セメントの水和反応が抑制され多孔質化したものと考えられる。

セメント硬化体の細孔構造の変化が、乾湿変化に伴う体積変化挙動に大きく影響することは、既往の研究によって報告されている²⁾。したがって、練混ぜ水に水酸化ナトリウムを添加した際のセメントペーストの長さ変化に及ぼす R_2O 濃度の影響は、それ自体に加えて細孔構造の変化によるものとが複合されているため、 R_2O 濃度のみの影響を議論したものではない。したがって、セメントペーストの長さ変化に及ぼす R_2O 濃度の影響評価を行うためには、細孔構造が同一のもので R_2O 濃度ののみが異なる供試体の作成が必要となる。

表－3 浸漬期間

W/C (%)	水酸化ナトリウム水溶液浸漬期間(Day)
30	36
50	28
60	16

4. 細孔構造一定のセメントペーストにおける長さ変化試験

4.1 実験概要

R₂O 濃度のみが異なる供試体の作成は、同バッチで作成したセメントペースト角柱供試体を濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液に所定の期間浸漬させることにより行った。浸漬は表－3に示すように、W/C が小さいほど長い期間とした。なお、セメントペーストの配合、浸漬させた水酸化ナトリウム水溶液の濃度を表－4に示す。実験に使用した供試体の寸法、練混ぜ方法、材齢、養生条件は2.1のセメントペーストと同じ条件とした。

4.2 R₂O 濃度と細孔径分布

図－7にW/C60%セメントペーストの細孔径分布、表－5にW/C50%, 60%セメントペーストのR₂O濃度を示す。図－7より、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後のW/C60%セメントペーストの細孔構造はほぼ一致しており、細孔構造の変化が長さ変化挙動に及ぼす影響は、いずれのパラメータも同じである。

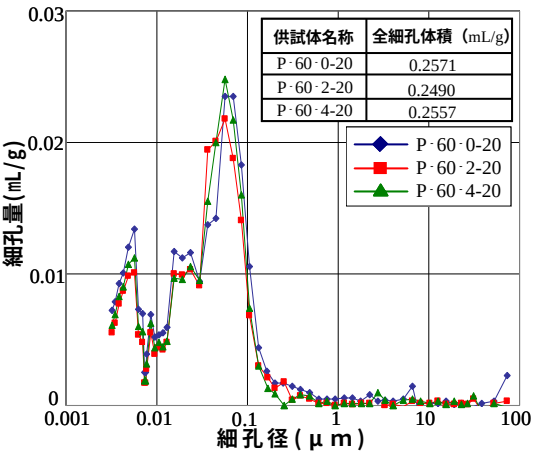
4.3 長さ変化

図－8および9は、雰囲気温度20℃におけるW/C50%のセメントペースト供試体のひずみの経時変化であり、それぞれ湿潤過程および乾燥過程を示している。図－8に示す湿潤過程において、いずれのW/CにおいてもR₂O濃度が高いほどひずみが大きくなっている。また、図－9に示す乾燥過程においても、この性状は同じである。

図－10に水和生成物表面の様子を模式的に示した。水和生成物の細孔表面はSiO⁻基が存在することにより、負に帯電していると言われている。そして、その電荷に引き寄せられたアルカリイオンが細孔表面に吸着することにより、吸着最外縁では見かけ上、正に帯電していると考えられている。このことに、関連付けるとひずみが増大した現象は、細孔溶液中に存在する

表－4 実験パラメータ(その2)

温度(℃)	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)				供試体名
		Water	Cement	AE剤	NaOH水溶液濃度(%)	
20	30	469	1621	C×0.01	0	P・30・0-20
					2	P・30・2-20
					4	P・30・4-20
	50	602	1227		0	P・50・0-20
					2	P・50・2-20
					4	P・50・4-20
	60	645	1090		0	P・60・0-20
					2	P・60・2-20
40	30	469	1621	C×0.01	4	P・30・4-20
					0	P・30・0-40
					2	P・30・2-40
	50	602	1227		4	P・50・4-40
					0	P・50・0-40
					2	P・50・2-40
	60	645	1090		4	P・60・4-40
					0	P・60・0-40
					2	P・60・2-40
					4	P・60・4-40



図－7 W/C60%セメントペーストの細孔径分布

表－5 セメントペーストのR₂O濃度

供試体名称	R ₂ O濃度 (Na ₂ O+0.658K ₂ O)(%)
P・50・0	0.48
P・50・2	1.10
P・50・4	2.87
P・60・0	0.49
P・60・2	1.27
P・60・4	2.39

自由アルカリと細孔表面に吸着した吸着アルカリとの電气的反発によるものであり、自由アルカリ濃度の増加とともにその反発力は大きくなる。

4.4 長さ変化と温度の関係

図－11および12は、雰囲気温度40℃におけるW/C50%のセメントペースト供試体のひずみの経時変化であり、それぞれ湿潤過程および乾燥過程を示している。図－11に示す湿潤過程は、いずれのパラメータにおいても雰囲気温度が高いほど、ひずみが大きくなる傾向にあり、図－12に示す乾燥過程においても、この性状は同じである。

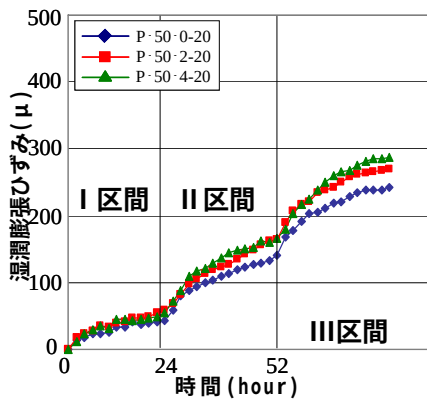


図-8 湿潤膨張ひずみ～時間

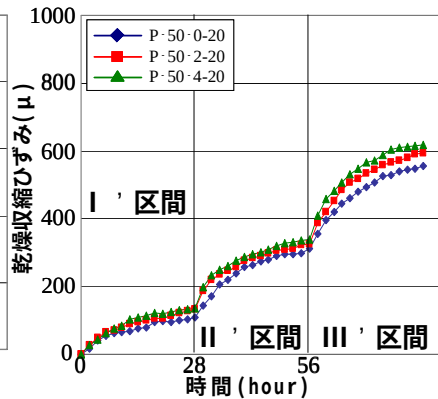


図-9 乾燥収縮ひずみ～時間

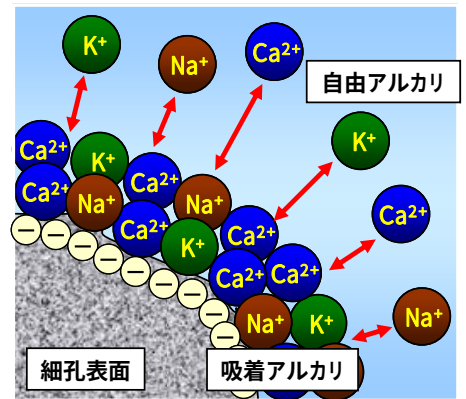


図-10 電気的反発のモデル

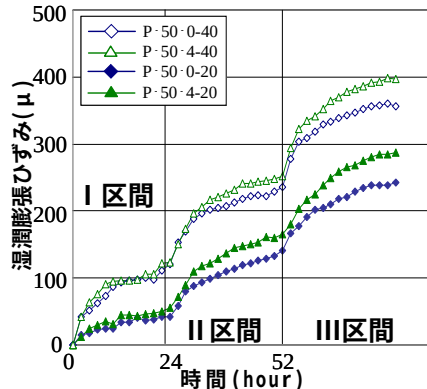


図-11 湿潤膨張ひずみ～時間

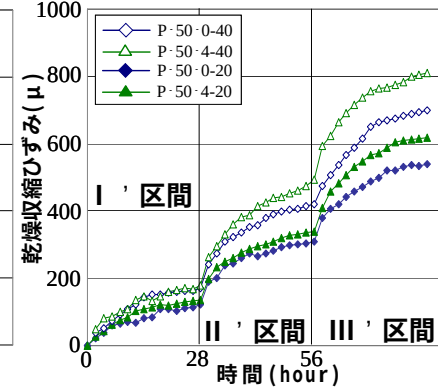


図-12 乾燥収縮ひずみ～時間

表-6 単位アルカリ量に対するひずみの増分

湿度過程	W/C (%)	温度 (°C)	単位アルカリ量に対するひずみ増分
湿潤過程	50	20	18.4
		40	17.2
	60	20	22.6
		40	25.3
乾燥過程	50	20	33.1
		40	46.0
	60	20	51.6
		40	68.9

表-6 は、(2)式により算出した単位アルカリ量に対するひずみ増分を示している。

$$\frac{\varepsilon_{fD-4} - \varepsilon_{fD-0}}{R_2O} = \Delta \varepsilon_A \quad (2)$$

ε_{fD-4} : 4%NaOH水溶液に浸漬させた供試体の最終ひずみ
 ε_{fD-0} : 0%NaOH水溶液に浸漬させた供試体の最終ひずみ
 $\Delta \varepsilon_A$: 単位アルカリ量に対するひずみ増分

湿潤過程、乾燥過程のいずれにおいても、W/Cが高いほど単位アルカリ量に対するひずみ増分は大きくなっている。また、温度の差異に着目すると、雰囲気温度が高いほど、単位アルカリ量に対するひずみ増分も大きくなる傾向にある。これは、ひずみの増加の一要因として、雰囲気温度の増加に伴った Na^+ 、 K^+ 等のアルカリイオンの溶解度の変化が影響しているものと考えられる。すなわち、雰囲気温度が高いとアルカリイオンの溶解度は上昇し、セメントペースト内部での細孔溶液中へのアルカリイオンの溶解が活発化する。細孔溶液中の R_2O 濃度の上昇に伴い、水和生成物の細孔表面の電位とアルカリイオンの間に発生する電気的反発が増大し、長さ変化挙動の促進に寄与しているものと考えられる。また、W/Cが大きくなると、細孔表面が大きくなるため、吸着アルカリ量は多くなる。し

たがって、アルカリ濃度が高い状態では、電気的反発に寄与する自由アルカリ量が多くなることとなる。しかしながら、このメカニズムに関しては十分に解明されていないのが現状であり、今後も検討していく必要がある。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 練混ぜ水への水酸化ナトリウム添加により、セメントペースト内部の細孔構造は粗大な細孔が増す傾向があり、乾湿変化に伴う体積変化挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。
- (2) 細孔構造が同一で R_2O 濃度のみが異なる供試体を作成し長さ変化試験を実施することにより、セメントペースト内部の R_2O 濃度の増加が乾湿変化に伴う長さ変化挙動が増加する傾向が認められた。また、雰囲気温度が高い程、その傾向は顕著に現れた。

参考文献

- 1) F.Beltzung, F.H.Wittmann : Colloidal Mechanisms of Hygral Volume Change of Hardened Cement Paste, pp.139-150, 2005
- 2) 羽原俊祐, 沢木大介, 内川浩 : 硬化モルタルの組織, 空隙構造と乾燥収縮との関係, セメント・コンクリート論文集 No.45, pp.280-285, 1991