

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360220

研究課題名（和文）寒冷地における収縮ひび割れ抑制技術の開発

研究課題名（英文）Technological development for reducing shrinkage cracking in cold climates

研究代表者

名和 豊春（Nawa Toyoharu）

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30292056

研究成果の概要（和文）：寒冷地での収縮ひび割れ抑制技術の開発のために、収縮低減剤の乾燥収縮低減および凍害劣化メカニズムを解明し、凍結融解抵抗性を改善した新規収縮低減剤を開発した。また、乾燥収縮と凍結融解作用劣化に対する統合モデルを構築し、構築したモデルに従って収縮低減剤の分子構造の最適化を図り、試作した新規収縮低減剤がコンクリートの流動性、凝結、力学的特性、乾燥収縮抵抗性、中性化抵抗性、鉄筋腐食抵抗性および凍結融解抵抗性に及ぼす影響を確認し、無混和のコンクリートと同等であることを室内実験で確認した。さらに、レディーミクストコンクリート工場の実機ミキサによる製造試験および実構造物への適用も実施し、新規収縮低減剤の性能について検証を行った。

研究成果の概要（英文）：

For technological development of shrinkage cracking suppression in cold climates, we have elucidated the frost damage degradation mechanisms and drying shrinkage reduction of shrinkage reducing agent, and developed a new shrinkage reducing agent (SRA) with improved freeze-thaw resistance. In addition, our shrinkage reducing agents had been optimized the molecular structure of shrinkage reducing agent according to an integrated model for the freezing and thawing action deterioration and drying shrinkage. In laboratory we examined the properties of fresh and hardened concrete such as workability, setting, mechanical properties, drying shrinkage, carbonation, rebar corrosion and the freeze-thaw resistance, and confirmed that the properties of SRA concrete were equivalent to those of concrete without SRA. Finally, we had also manufactured SRA concrete at ready-mixed concrete plant and fabricated in the actual structures, and confirmed that the performance of SRA concretes satisfied the target requirements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築学・建築構造・材料

キーワード：乾燥収縮，収縮低減剤，凍結融解抵抗性，C-S-H，²H-NMR，²⁹Si MAS NMR，サーモポロメトリー，実構造物への適用

1. 研究開始当初の背景

最近、高品質骨材の枯渇によりコンクリートの乾燥収縮によるひび割れが顕在化している。乾燥収縮によるひび割れは、建築物の外観に損傷を与えると共に耐久性を大きく損ねる原因となる場合が多く、喫緊の重要課題となっており、日本建築学会および土木学会でも乾燥収縮ひずみの最大値を規定する方針が示されている。乾燥収縮ひび割れ対策として現在、①石灰石骨材の使用、②膨張材の使用、③収縮低減剤の使用が推奨されているが、石灰石骨材および膨張材については、それぞれ資源量および施工上の問題があり、収縮低減剤が有望と考えられている。

しかし一方で、収縮低減剤を寒冷地の凍結融解作用を受けるコンクリートに用いると著しいスケーリングを生じさせる短所があり、早急な解決が求められていた。

研究代表者は 1998 年以降、化学混和剤の吸着機構とコンクリート物性への影響の定量化、セメント硬化体の収縮機構とモデル化、セメントの水和反応のモデル化、水和反応生成物が形成する微細構造の定量化、塩化物イオンが共存するときの凍害メカニズムに関する一連の研究を行い、水和反応や無機イオン、化学混和剤がコンクリートの物性に及ぼす影響について材料科学的観点から取り組んできた。その研究の中で、表面張力を低下させずに乾燥収縮を低減できるポリマーを見出すとともに、従来の非吸着型の収縮低減剤では大きな凍結膨張を示し凍結融解抵抗性が低下することを明らかにした。本研究においては、これまでに得た知見に、 $^2\text{H-NMR}$ や $^{29}\text{Si MAS NMR}$ 、サーモポロメトリーなどの新しいセメント硬化体の微細構造の定量化手法を融合することにより、寒冷地における収縮ひび割れの抑制を可能とする収縮低減剤の開発を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究では、C-S-H の乾燥時での収縮および凍結融解時での膨張挙動に着目して、乾燥収縮および凍害メカニズムの解明を行い、さらに構築した作用メカニズムに基づいて収縮低減剤の開発を行う。さらに、開発した収縮低減剤の分子構造の最適化を行い、最終的には、これを添加したコンクリートの試験による実証を行い、寒冷地における収縮ひび割れ抑制技術の開発を行うものである。

3. 研究の方法

(1) 乾燥収縮メカニズムを解明するために、 $^2\text{H-NMR}$ や $^{29}\text{Si MAS NMR}$ 、サーモポロメトリーなどの新しいセメント硬化体の微細構造の定量化手法を用いて、乾燥に伴うセメント硬化体中の CSH ゲルの物性変化に関する

情報を収集し、乾燥収縮の機構を解明する。また、C-S-H 中の空隙をスリット型細孔と円筒形細孔でモデルし、その細孔中に存在する水分の自由エネルギー変化から乾燥収縮ひずみを推定するモデルを構築する。構築した乾燥収縮の作用メカニズムやその数理モデルに基づいて、収縮低減剤による収縮低減メカニズムを構築する。

(2) 収縮低減剤を添加したコンクリートの凍害促進のメカニズムを解明するために、従来の収縮低減剤を添加したセメント硬化体の凍結融解過程での凍結水量を低温 DSC により測定するとともに、膨張収縮挙動も測定し、収縮低減剤による凍害促進メカニズムを解明する。解明した凍害の劣化理論に基づき凍結融解抵抗性に優れる収縮低減剤を開発するために、分子構造や末端の官能基を組み替えたポリマーを合成し、収縮低減剤の最適な分子構造を見出す。

(3) 開発した新規の収縮低減剤を添加したコンクリートについて、流動性、凝結、乾燥収縮および凍結融解抵抗性などの耐久性について室内試験で確認する。また、実際にコンクリートをレディーミクストコンクリート工場で作製し、さらに実構造物にも適用して、新規の収縮低減剤の収縮ひび割れの抑制と凍結融解抵抗性の向上を検証し、寒冷地における収縮ひび割れ抑制技術を構築する。

4. 研究成果

(1) 乾燥収縮メカニズムの解明とモデル化を行うために、 $^2\text{H-NMR}$ による微細空隙中の水分の動的存在状態および $^{29}\text{Si MAS NMR}$ 、サーモポロメトリーによる C-S-H 構造の詳細解析を通じて、乾燥収縮メカニズムの解明を試みた。コンクリートの乾燥収縮機構は、それを構成するセメント水和物の主成分である C-S-H ゲルの構造と密接に関連している。C-S-H の構造は図 1 に示すような 3nm 程度の C-S-H 微粒子が 50nm 程度の大きさの 1 次凝集体を作り、さらに凝集して C-S-H ゲルを形成している。相対湿度 60% と平衡である細孔のケルビン直径は約 4nm であり、図 1 に示すグローブール凝集体と呼ばれる 1 次凝集体中の空隙 (LGP: Large gel pore) に相当し、乾燥により図 1 右下に示すように収縮する。 $^2\text{H-NMR}$ の結果から、相対湿度 (RH) 11% では small gel pore (図 1 の SGP) にのみ、RH33% と RH60% では small gel pore と一部の径の小さな large gel pore に水分子が充填されていることを確認した。さらに、 $^{29}\text{Si MAS NMR}$ とサーモポロメトリーの結果から、乾燥に伴い C-S-H 中の SiO_4 鎖の重合が進行し、その結果 1 次粒子であるグローブールの再配列がもたらされ、C-S-H 中の直径数 nm~10nm の gel pore が減少し、元々は水で占有されていた空

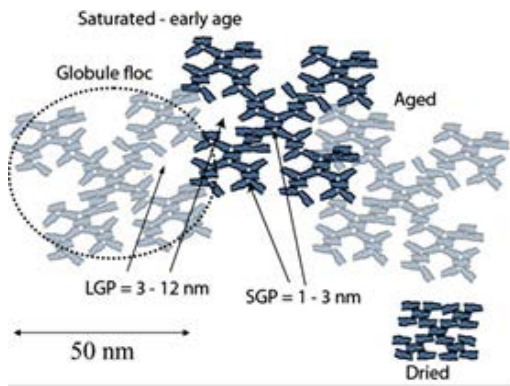


図1 C-S-Hゲルの模式図

(Jennings, Cement and Concrete Res., 2008)

間の残りである10~100nmの粗大なcapillary poreが増加することが示された。

これらの測定結果から、乾燥収縮メカニズムは以下であると推定された。すなわち、乾燥過程ではsmall gel pore中の水が逸散し、これによってグローブクルが収縮する。水中への浸漬のような相対湿度が高い場合にはsmall gel poreへ再吸水はされるが完全には元の状態には戻らず、言い換えるとsmall gel poreが存在しなくなり非回復性の収縮が生じる。また、この非回復性の収縮は、乾燥によりSiO₄鎖の脱水重合に起因し、ゲル全体の体積を縮小させるため、元々水で占められた空間から析出したC-S-Hゲルの体積を差し引いた残りの空間であるcapillary poreを増大させることになる。

一方、large gel poreから水が逸脱する時には、これと連結するcapillary poreの水も逸脱する。large gel poreと連結したcapillary pore中の水はlarge gel pore中の水と同じ高い化学ポテンシャルを有しており、脱水量が同じでも細孔壁面に大きな応力を作用させることになる。したがって、large gel poreが収縮して閉塞すると、それが入口になっているインクボトル細孔の内部のcapillary poreが増大し、収縮ひずみが大きくなる。

この乾燥収縮の作用メカニズムは、図2に示した乾湿繰返しによるlarge gel poreの変化量と収縮ひずみの関係が最も相関が高いという実験結果をよく説明し、妥当性が検証された。

なお、この収縮の駆動力はC-S-H粒子表面に作用する水合力、静電作用力、ファンデルワールス力などの相互作用引力である。これより、large gel pore中にポリマーが安定して存在するならば、その立体反発力の効果によってlarge gel poreの低減が抑制されると推論される。

また、ポリマーに疎水基を導入すると、静電作用より大きな疎水性反発力を得ると同時にlarge gel poreからの水分の逸散を抑制することが期待され、large gel pore中に収縮低

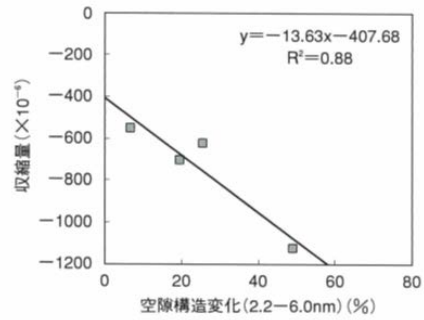
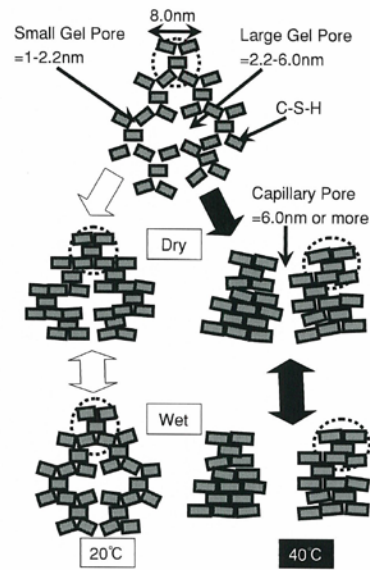
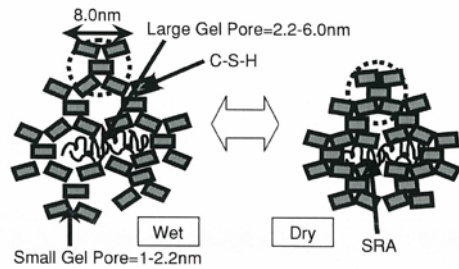


図2 Large gel poreの空隙量変化と乾湿繰返しによる収縮量との関係



(a)収縮低減剤 (SRA) 無添加の場合



(b)収縮低減剤 (SRA) 添加の場合

図3 乾湿繰返しによるセメント硬化体中のC-S-Hの収縮・膨張を示す模式図

減剤が存在することで脱水による重合を抑制して構造の粗大化を防ぎ、収縮を低減することも期待される。

なお、以上の研究成果を得るにあたっては、細孔表面と水との相互作用を導入して従来のサーモポロメトリーでは測定不可能であった半径2nmのごく微小な細孔までの測定に成功したことの貢献が大きい。

図4に特殊ポリオキシアルキレングリコール誘導体を主成分とした新しい収縮低減剤

(新 SRA) と既存の収縮低減剤 (既存 SRA) による水溶液の表面張力の測定結果を示す。

既存 SRA の表面張力は、水の 72.4mN/m に対して、0.1~5wt% の濃度で約 35mN/m まで低下しているが、新 SRA の表面張力は 1wt% 以上の濃度で約 61mN/m 一定となり毛細張力を低減する効果は既存 SRA に比べて小さい。しかし、新 SRA を 20kg/m³混和すると既存 SRA 添加コンクリートの収縮ひずみとほぼ同等になり、新 SRA の開発に成功した。

さらに、本研究では収縮低減に最適なポリマーの分子構造中の疎水成分の最適な量と配置を作用機構に基づいて決定した。その中で、²H-NMR の測定結果から収縮低減剤が C-S-H 中の large gel pore および capillary pore 中に存在することを明らかにするとともに、²⁹Si-NMR の結果から C-S-H の乾湿繰返しによる構造変化の原因として C-S-H 中のシリケートモノマーの効果を示す数理モデルとして熱力学に立脚したセメント硬化体中の吸脱着モデルおよび乾燥収縮モデルを構築し、図 6 のように従来の理論では再現できなかったセメント硬化体の RH-収縮曲線のヒステリシスを再現することができた。

(2) 収縮低減剤添加コンクリートの凍害促進のメカニズムを解明するために、セメント硬化体の凍結融解過程での凍結水量を測定するとともに膨張収縮挙動も測定した。

その結果、既存の SRA を混入した場合、①氷晶生成後の未凍結水とゲル空隙中の水分の可溶性成分(SRA)濃度差が極端に大きな非平衡状態となり、局所的な飽水度の増加を促す、②さらに細孔中水分に残存する SRA が、氷晶形成に伴い析出し、このときの未凍結水を gel pore から氷晶へ移動させる駆動力(浸透圧)が、氷-過冷却水よりも SRA 純物質-SRA 希薄溶液のほうが大きく、図 7 に示すように気泡内の氷晶が成長し、成長場がなくなった時にセメント硬化体が膨張し、SRA は凍結融解抵抗性を損なうことが推論された。なお、図 7 に示す氷晶生成場は瞬時に連続して氷晶を形成していると考えられる。これより、未凍結水は必ずしも気泡のみへ移動するのではなく、C-S-H 中の gel pore に近接する capillary pore にも移動することになる。

このような氷晶の生成による膨張の抑制には、収縮低減剤が gel pore から移動しないように細孔壁面に吸着することが必要であり、かつ収縮低減のために疎水基を有する必要がある。このため、収縮低減剤を構成するポリマーの分子量・分子構造や官能基の種類・比率を変えて材料開発を進め、数十種類の合成した高分子についてモルタルによるスクリーニングを行い、最適化を図った。

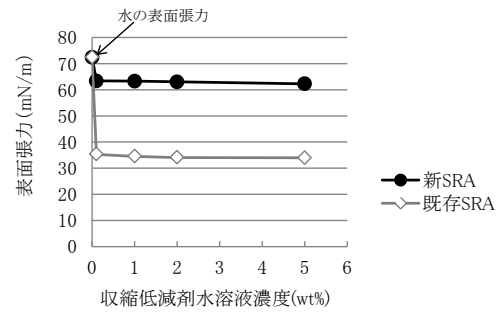


図 4 収縮低減剤水溶液の表面張力

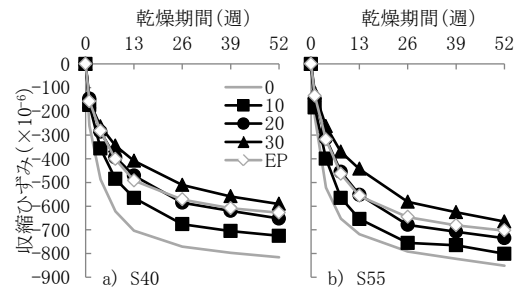


図 5 乾燥収縮ひずみの経時変化

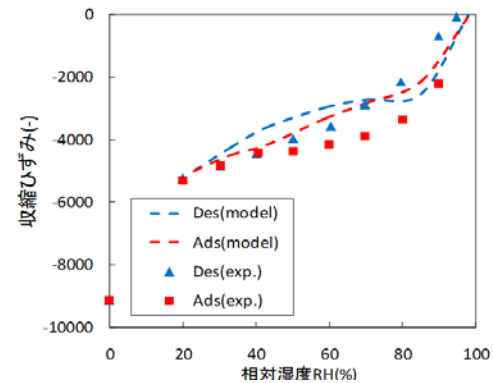


図 6 セメント硬化体の RH-収縮ひずみ曲線

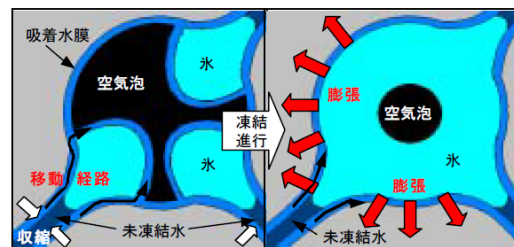


図 7 セメント硬化体中の空気泡内への水分移動の模式図

このようにして開発された新 SRA を混入した場合にも、図 8 に示すように膨張が認められたが、既存 SRA のように 1 サイクル中の凍結膨張・融解収縮の差異が小さく、氷晶の成長は認められず、先に示した既存 SRA

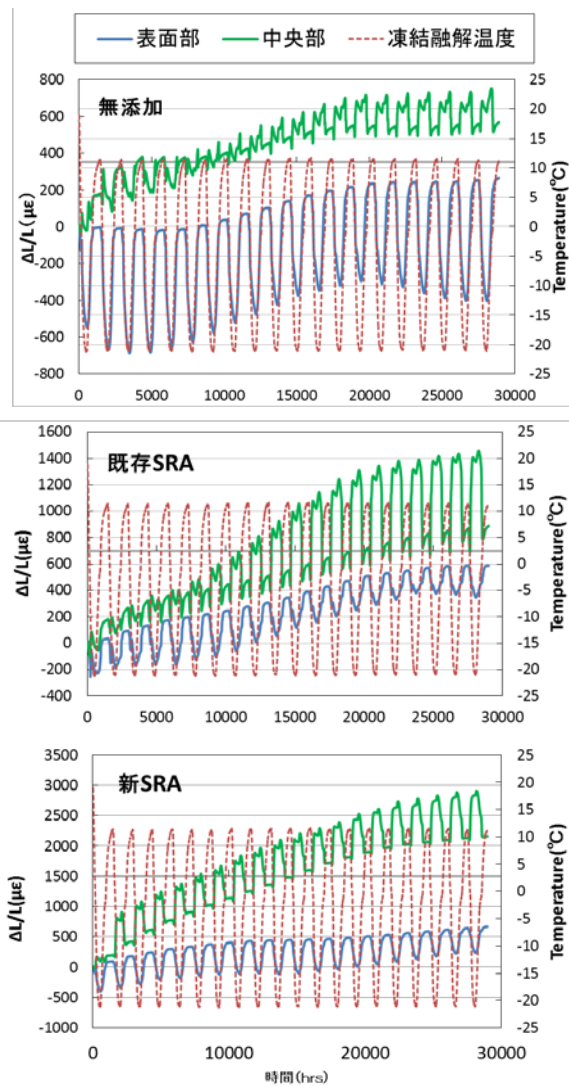


図8 凍結融解サイクルとセメント硬化体のひずみの関係

の凍害劣化促進メカニズムを検証することができた。なお、図8に示すように新SRAの残留ひずみは無添加や既存SRAよりも大きくなることが確認され、凍結膨張量が必ずしも残留ひずみ量に関係しないことを示唆している。これは、新SRAの混入により閉塞したsmall gel poreが、凍結・融解過程での水分の移動中に開放され、その結果として残留ひずみが増大したと解釈することができる。

(3) 新規に開発した優れた凍結融解抵抗性を有する収縮低減剤を混和したコンクリートの特性について実験・検討を行った。

その結果、①乾燥収縮は新SRAの使用量に応じて低減できる。また、軽量コンクリートでも発生応力の低減とひび割れ材齢が増進が認められる、②新SRAの混和によりブリーディング量は低減傾向を示し凝結時間はやや遅延する、③圧縮強度はやや低下するが材齢に従い改善する、④低温でも強度低下や異常膨張が認められない、⑤凍結融解抵抗性は、

使用量 20kg/m^3 (固形分 10kg/m^3) 以下の範囲において、無混和のコンクリートより大きく劣ることはない、⑥中性化抵抗性は無混和のコンクリートと比べて同等かやや改善されることを確認した。

さらに、レディーミクストコンクリート工場で実際に製造し、実構造物へ適用した結果、①次バッチのコンクリート品質に悪影響がなく、排水の泡立ちもない、②膨張材と組み合わせた場合も含めて微細なひび割れが発生しない、③工事現場でのアジテート車への添加・攪拌でも同等の効果が得られる、④様々な骨材や調合に対して優れた対凍害性が得られることを確認することができ、収縮低減剤を用いた寒冷地での収縮ひび割れ対策技術を構築することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計15件) すべて査読付き

- 1) 黒岩秀介, 正長眞理, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートに関する実験的研究, 日本建築学会 構造系 論文集, Vol.78, No.686, pp.638-646, 2013
- 2) K. Kurumisawa, T. Nawa, H. Owada: Prediction of the diffusivity of cement-based materials using a three-dimensional spatial distribution model, Cement and Concrete Composites, Vol.34, pp. 408-418, 2012
- 3) 栗山広毅, 黒澤利仁, 後藤卓, 名和豊春: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体の細孔構造解析, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.119-126, 2012
- 4) 新戸雄介, 古川洋介, 後藤卓, 名和豊春: 熱力学的アプローチによる硬化セメントペーストの乾燥収縮モデル, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.382-389, 2012
- 5) 浅本晋吾, 加藤優典, 牧剛史, 蔵重勲: 改良型収縮拘束試験による収縮ひび割れ抵抗性に及ぼす養生温度および混和材置換の影響評価, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.382-389, 2012
- 6) 湊大輔, 平沖敏文, 名和豊春, 後藤卓: 収縮低減剤がセメントペースト中の水の動的な存在状態に与える影響: ^2H NMRによる考察, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp. 61-68, 2011
- 7) 黒澤利仁, 湊大輔, 服部廉太, 名和豊春: C-S-Hの構造変化に及ぼす外的要因の影響, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.146-152, 2011
- 8) 栗山広毅, 永谷佳之, 名和豊春: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量化, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.153-160, 2011

- 9) 古川洋介, 中村知広, 福島浩樹, 名和豊春: 熱力学的アプローチによる硬化セメントペーストの水蒸気吸脱着等温線モデル, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.392-398, 2011
- 10) 辻貴大, 加藤優典, 浅本晋吾, 蔵重勲: 養生・乾燥温度に依存する混和材混入モルタルの収縮特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.509-514, 2011
- 11) 松井久仁雄, 浅本晋吾: 浸漬熱と吸着測定によるセメントペーストと軽量気泡コンクリートの細孔構造の比較, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.605-610, 2011
- 12) S. Asamoto, A. Ohtsuka, Y. Kuwahara and C. Miura, Study on effects of solar radiation and rain on shrinkage, shrinkage cracking and creep of concrete, Cement and Concrete Research, Vol.41, pp.590-601, 2011
- 13) 佐川 孝広, 名和豊春: ポルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応-微細構造形成と乾燥収縮, 日本建築学会構造系論文集, No.652, pp.1029-1037, 2010
- 14) 福島浩樹, 石森正俊, 胡桃澤清文, 名和豊春: 乾湿繰返しによるセメント硬化体の収縮・膨張挙動, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.74-81, 2010
- 15) 湊大輔, 平沖敏文, 名和豊春, 後藤卓: カルシウムシリケートハイドレート中の水の動的存在状態と相対湿度の関係: ^2H NMR による考察, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp. 82-88, 2010

[学会発表] (計9件)

- 1) 黒岩秀介, 吉田泰, 辻谷薫, 陣内浩, 山本佳城, 並木哲, 正長眞理, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その6 製造方法の確認実験), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), 名古屋大学, pp.699-700, 2012.9.12
- 2) 百瀬晴基, 閑田徹志, 正長眞理, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その7 デッキスラブへの適用結果), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), 名古屋大学, pp.701-702, 2012.9.12
- 3) 西田朗, 辻埜真人, 片山行雄, 正長眞理, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その8 建築構造物への適用), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), 名古屋大学, pp.703-704, 2012.9.12
- 4) 辻埜真人, 西田朗, 片山行雄, 正長眞理, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その

9 建築構造物でのひずみおよびひび割れ抑制効果), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), 名古屋大学, pp.705-706, 2012.9.12

- 5) 正長眞理, 閑田徹志, 黒岩秀介, 西田朗, 名和豊春: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その1: モルタル物性), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), 早稲田大学, pp.453-454, 2011.8.23
- 6) 黒岩秀介, 西田朗, 閑田徹志, 正長眞理, 名和豊春, 辻谷薫: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その2. コンクリートの耐久性に及ぼす影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), 早稲田大学, pp.455-456, 2011.8.23
- 7) 百瀬晴基, 閑田徹志, 黒岩秀介, 西田朗, 正長眞理, 名和豊春, 辻谷薫: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その3 ひび割れ抵抗性試験および鉄筋腐食試験), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), 早稲田大学, pp.457-458, 2011.8.23
- 8) 西田朗, 閑田徹志, 黒岩秀介, 正長眞理, 名和豊春, 片山行雄: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その4 実機ミキサでの製造), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), 早稲田大学, pp.459-460, 2011.8.23
- 9) 名和豊春, 黒岩秀介, 西田朗, 閑田徹志, 正長眞理: 保水性を有する新収縮低減剤を混和したコンクリートの実用化 (その5 コンクリートの微細構造に及ぼす影響), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), 早稲田大学, pp.461-462, 2011.8.23

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名和 豊春 (Nawa Toyoharu)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 30292056

(2) 研究分担者

胡桃澤 清文 (Kurumisawa Kiyofumi)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 40374574

浅本 晋吾 (Asamoto Singo)
埼玉大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 5043633