

論文 乾燥によるモルタルの細孔構造変化に起因する耐凍害性変化の予測式の提案

中村 暢^{*1}・濱 幸雄^{*2}・岸本 嘉彦^{*3}・Mohamed ZAKARIA^{*4}

要旨: 本研究では、室内環境変化および屋外暴露が細孔構造に及ぼすセメント種別の影響および耐凍害性との関係について検証を行った。その結果、高炉セメントの室内環境変化および屋外暴露による耐凍害性変化が普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュセメントと異なること、細孔構造変化に及ぼす温度の影響が小さいことを明らかにした。さらに、普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュセメントを用いたコンクリートの水結合材比および乾燥温度から細孔構造変化を考慮した耐凍害性の変化の予測式を提案した。

キーワード: 細孔構造, 耐凍害性, 屋外暴露試験, フライアッシュセメント, 高炉セメント

1. はじめに

低 W/C の高強度コンクリートは、微細な細孔が増加し、凍結時の凍結水量が少なくなるため、AE 剤無混入であっても優れた耐凍害性を示すと言われている。しかし、高温状態での乾燥、降雨や相対湿度の上昇などを受ける実環境下で経年することにより、耐凍害性が著しく低下することが指摘されている¹⁾。

これに関連して著者らは、乾燥条件などの環境条件を変化させて養生したセメントペーストの細孔量と細孔径分布の変化について検討を行い、乾燥により 6nm 以下の細孔を持つゲル状水和物に構造変化が起こることにより細孔構造が粗大化し、耐凍害性に影響があるとされる直径 40~2000nm の細孔量が増加して耐凍害性が低下することを明らかにした²⁾。さらに、普通ポルトランドセメント及びフライアッシュセメントを使用したモルタルの実験により、乾燥時の温度、湿度及び養生期間の影響について検証し、細孔構造の粗大化に対して湿度よりも温度の影響が大きいことを報告している³⁾。しかしながら、この乾燥による細孔構造変化及び耐凍害性変化を定量化する手法が示されていないのが現状である。

そこで本研究では、既往の普通ポルトランドセメント

とフライアッシュセメントの実験結果に加え、高炉セメントを用いた場合も含めて、モルタルの細孔構造変化及び耐凍害性に及ぼす乾燥の影響について、実験室実験と環境条件の大きく異なる国内 3カ所での暴露試験により検討を行った。実験室実験と暴露試験の結果から、細孔構造変化と乾燥時の温度の関係を明らかにするとともに、鎌田らが報告している細孔構造変化と耐凍害性の関係式⁴⁾を用いて、細孔構造の変化を考慮した耐凍害性の変化の予測式を提案している。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

調合表を表-1 に示す。セメントは、普通ポルトランドセメント (N) (密度 3.16g/cm³, 比表面積 3250cm²/g) を使用した。また、フライアッシュ II 種 (FA) (密度 2.20g/cm³, 比表面積 3890cm²/g) 及び高炉スラグ微粉末 (BFS) (密度 2.91g/cm³, 比表面積 4030cm²/g) をそれぞれ普通ポルトランドセメントにセメント質量比で 15%、45%内割り置換したフライアッシュセメント B 種相当のセメント (FB) 及び高炉セメント B 種相当のセメント (BB) を使用した。また、細骨材には登別産陸砂(表乾

表-1 調合表

試験体記号	W/B(%)	質量比				混和材	
		W	C	S	BFS	FA	
					-	-	
N	35	35	100	200	-	-	
	55	55	100	200			
FB	35	35	85	200	-	15	
	55	55	85	200		15	
BB	35	35	45	200	45	-	
	55	55	45	200	45		

表-2 環境変化養生の条件

試験体記号	初期養生	初期養生後の養生	
		養生条件	養生期間
4WK	20°C水中養生 ×4週	-	-
20D-4WK		20°C乾燥(60%RH)	4週
50DL-2W		50°C低湿度乾燥(5%RH)	2週
50DL-4W			4週
50DH-2W		50°C高湿度乾燥(60%RH)	2週
50DH-4W			4週
50DW-2W		50°C低湿度乾燥(5%RH)×3日 ⇔ 50°C水中×0.5日	2週
50DW-4W			4週

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科建設環境工学専攻 博士後期課程 修士 (工学) (学生会員)

*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 教授 博士 (工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士 (工学) (正会員)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科 博士研究員 博士 (工学) (正会員)

(Assistant Professor, Aswan Faculty of Engineering, Aswan University, Aswan, Egypt)

密度 2.69g/cm³, 吸水率 1.52%)を用い、モルタルの割合は W/B を 35%, 55% の 2 水準, 1 : 2 モルタルとし、試験体寸法は 4×4×16cm とした。

2.2 養生条件

1) 実験室実験

表-2 に環境変化養生の条件を示す。4 週間の 20℃水中の初期養生後、20℃・60%RH (D), 50℃・5%RH (DL) および 50℃・60%RH (DH) の乾燥養生と、50℃・5%RH での乾燥 3 日、50℃水中養生 0.5 日を 1 サイクルとする乾湿繰返し養生 (DW) の環境変化養生を 2 週または 4 週行った。

2) 暴露試験

実験室実験と同様に、4 週間の 20℃水中の初期養生後、北海道 (室蘭市), 東京, 沖縄において約 1 年間半屋外暴露を行った。また、表-3 に暴露地の温湿度条件を示す。暴露地の年平均気温および湿度は、気象庁のデータを用いた⁵⁾。暴露地の年平均気温は、沖縄>東京>室蘭の順に高く、年平均湿度は室蘭>沖縄>東京の順に高い。なお、本暴露試験では暴露による凍害劣化を評価するのではなく、環境温度の違いが細孔構造変化に及ぼす影響を把握することを目的としていることから、温度条件の大きく異なる 3 カ所を暴露地として選定した。

2.3 実験方法

所定の養生終了後の試験体を用いて、凍結融解試験と細孔構造の測定を行った。凍結融解試験は、RILEM CIF 法に準拠して行った。測定項目は質量変化、剥離量及びたわみ振動による一次共鳴振動数とした。細孔構造の測定は水銀圧入法により行った。試料は、2.5~5.0mm に粒度調整を行い、アセトン置換により水和停止させた後、D-dry 乾燥を行った。また、水銀圧入法の測定時に水銀の侵入と排出を 2 回繰返し、インクボトル細孔量を算定した⁶⁾。

さらに、暴露試験体については、試験体表面 (4×16cm) に蛍光塗料を塗布することで試験体表面のひび割れを際立たせ、顕微鏡 (倍率 175 倍) による観察により、リニアトラバース法に準じて合計約 3650mm の測線上を横切るひび割れ本数をカウントし、単位長さ当たりのひび割れ本数を算出した⁷⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解試験結果

図-1 に環境変化養生後の凍結融解試験結果を示す。セメント種別、W/B によらず 4WK と 20℃乾燥の試験体 (20D) はほぼ同等の耐凍害性を示した。また、W/B=0.35 の場合、N-0.35 は空気量が 3.7% と比較的多かったため、相対動弾性係数の低下が見られなかった。FB-0.35 では、50℃低湿度乾燥 4 週 (50DL-4W) および 50℃乾湿繰返し

表-3 暴露地の温湿度条件

暴露期間	記号	暴露地	気温 (°C)			相対湿度 (%RH)		
			年平均	月平均 (最高)	月平均 (最低)	年平均	月平均 (最高)	月平均 (最低)
約1年半	M	室蘭	8.9	23.4	-4.2	77	90	69
	T	東京	15.3	31.0	1.4	69	80	55
	O	沖縄	23.1	31.8	14.6	74	83	66

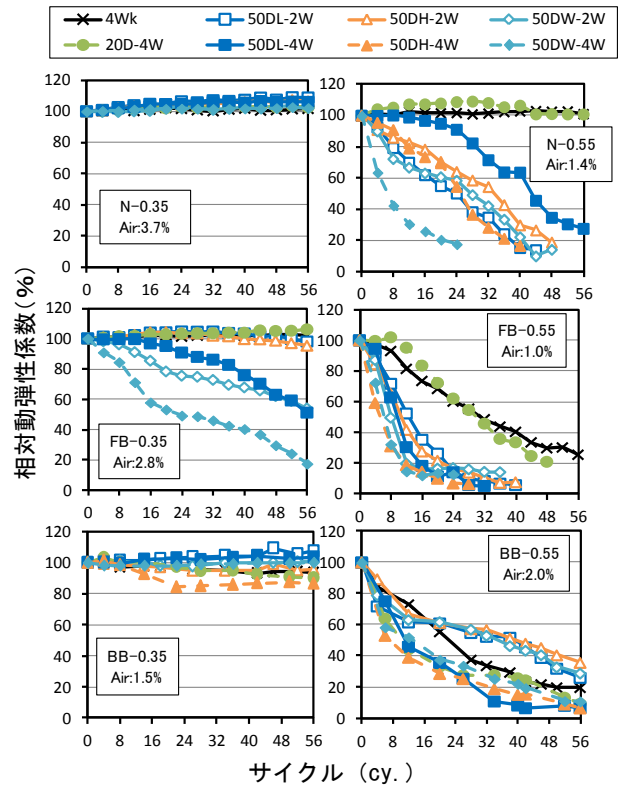


図-1 環境変化養生後の凍結融解試験結果

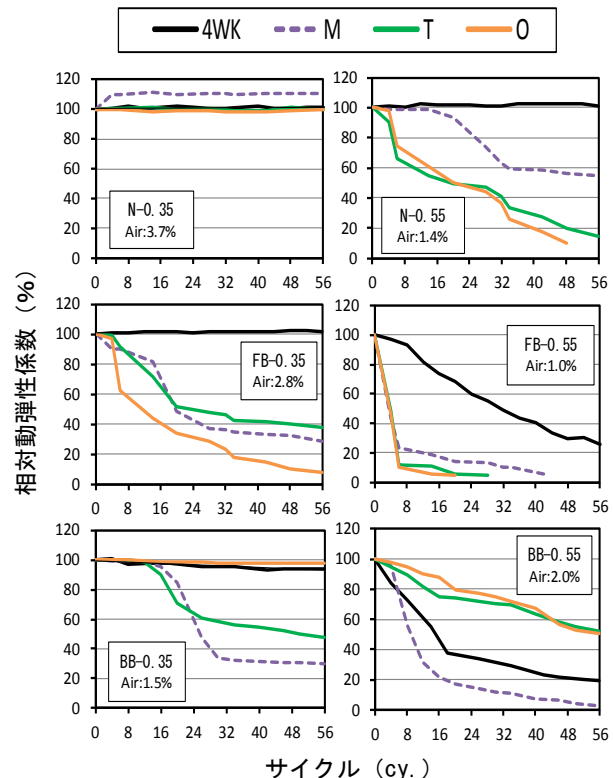


図-2 屋外暴露試験体の凍結融解試験結果

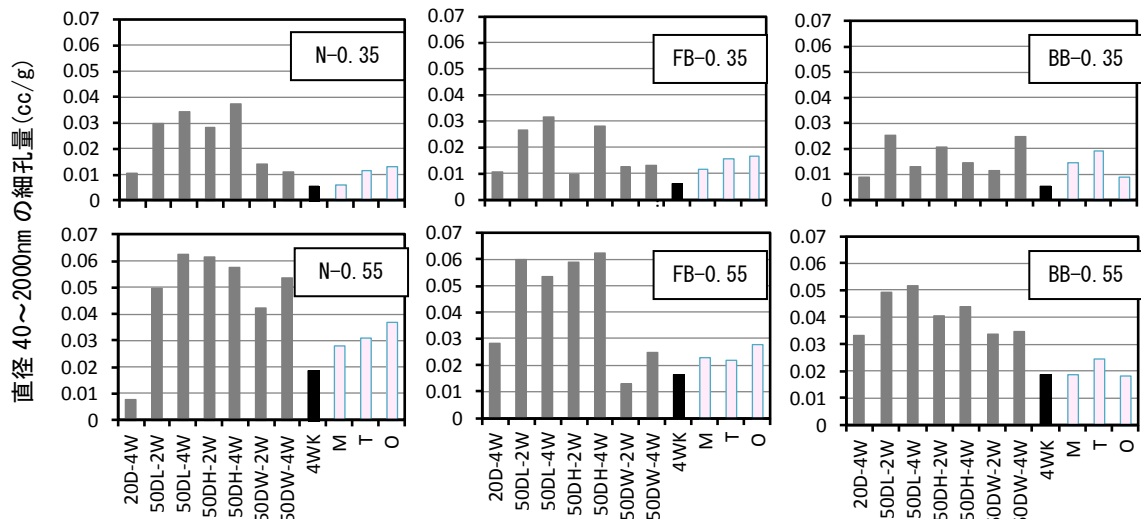


図-3 室内環境変化養生および屋外暴露試験体 (N, FA, BB) の直径 40~2000nm の細孔量

2 週と 4 週 (50DW-2W・4W) の環境変化養生の場合に相対動弾性係数の低下が見られた。しかし、BB-0.35 は空気量が 1.5%と低いにもかかわらず、いずれの養生条件においても相対動弾性係数の低下は見られなかった。

W/B=0.55 の場合には、N-0.55 と FB-0.55 の 50℃で環境変化養生を行った試験体 (50DL, 50DH, 50DW) は、4WK と比べて耐凍害性が低下した。しかし、BB-0.55 において、50℃での環境変化養生が 2 週の場合には 4WK より耐凍害性が高いが、環境変化養生期間が 4 週になると 4WK よりも耐凍害性が低くなった。

図-2 に暴露試験体の凍結融解試験結果を示す。BB-0.35 以外の耐凍害性の低下は、図-1 の環境変化養生後の結果と同様の傾向であった。BB-0.35 では、環境変化養生では相対動弾性係数の低下が見られなかったのに対して、室蘭と東京での暴露試験体で耐凍害性の低下が確認された。また N, FB では気温の高い沖縄での暴露試験体で耐凍害性の低下が大きいのに対し、BB では室蘭での暴露試験体の耐凍害性が最も低下している。さらに、BB-0.55 の東京と沖縄での暴露試験体の耐凍害性が 4WK よりも耐凍害性が向上している。これらの結果から、乾燥による耐凍害性の変化は、BB と N, FB とで異なる傾向にあることがわかった。

3.2 暴露および環境変化養生による細孔構造の変化と耐凍害性

図-3 に環境変化養生及び暴露試験体の直径 40~2000nm の細孔量を示す。セメント種別によらず 20D 以外の環境変化養生と暴露試験体で直径 40~2000nm の細孔量は 4WK に比べて増加している。

N, FB では 50DW の直径 40~2000nm の細孔量は 50DL, 50DH と比べて少ない傾向にあり、乾湿繰返しは乾燥より細孔構造変化に対する影響が小さいと言えるが、BB の場合にはこの傾向は明瞭ではない。

暴露試験体では、N, FB の直径 40~2000nm の細孔の

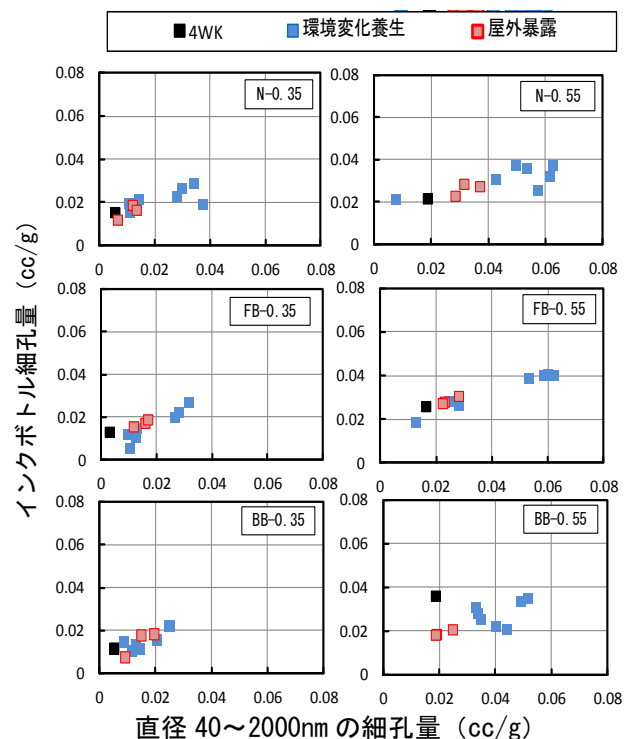


図-4 直径 40~2000nm の細孔量とインクボトル細孔量の関係

増加量は、沖縄>東京>室蘭の順になっているのに対して、BB では東京>室蘭>沖縄の順となり、N, FB とは異なっている。

環境変化養生試験体の直径 40~2000nm の細孔量は、暴露試験体と同等もしくは多くなっており、特に 50℃乾燥による環境変化養生の場合の増加量が多く、高温乾燥は実環境と比べて細孔構造変化が顕著になると言える。一方、暴露試験体の直径 40~2000nm の細孔量は、N-0.55, BB-0.55 を除き、50DW とほぼ同等であり、50DW は細孔構造変化に対する影響程度が屋外暴露と対応しているとみなすことができる。

ここで、直径 40~2000nm の細孔量と同様に凍害劣化に

影響があり、大小の径を持つ空隙が連続しているインクボトル型の細孔（インクボトル細孔）について検討を行う。本研究では、水銀圧入法の測定時に水銀の侵入と排出を2回繰返し、1回目の水銀侵入量と2回目の水銀侵入量の差をインクボトル細孔量として算定した⁶⁾。このインクボトル細孔量は、実環境下で凍結する可能性のある大きい径の空隙量を評価しており、増加と共に耐凍害性が低下すると報告されている⁶⁾。

図-4に直径40~2000nmの細孔量とインクボトル細孔量の関係を示す。BB-0.55を除いて、環境変化養生および暴露により直径40~2000nmの細孔量の増加とインクボトル細孔量の増加が見られた。しかし、BB-0.55では環境変化養生および暴露によるインクボトル細孔量の増加が見られなかった。

環境変化養生及び暴露試験での乾燥による耐凍害性の変化、直径40~2000nmの細孔量およびインクボトル細孔量の変化のいずれにおいても、BBがN、FBと異なる傾向を示しており、その理由については今後さらなる検討が必要であると考えられる。

図-5に直径40~2000nmの細孔量とCIF耐久性指数の関係を示す。なお、CIF耐久性指数はJIS A 1148に準じて(1)式で算出した。

$$\text{CIF 耐久性指数} = P \times N / M \quad (1)$$

ここで、P：Nサイクルのときの相対動弾性係数(%)

N：相対動弾性係数が80%になるサイクル数または56サイクルの小さいもの

M：56サイクル

セメント種別によらず、直径40~2000nmの細孔量が増加するほど、耐久性指数の値が小さくなり、耐凍害性が低下する傾向が確認され、暴露試験体も環境変化養生後試験体と同様の傾向を示している。

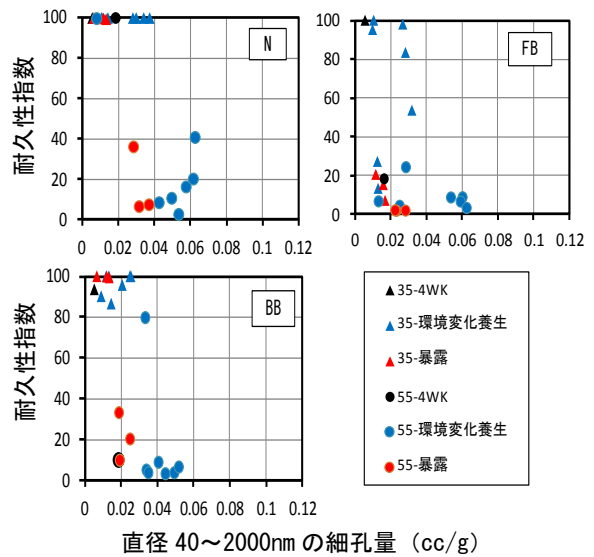


図-5 直径40~2000nmの細孔量と耐久性指数の関係

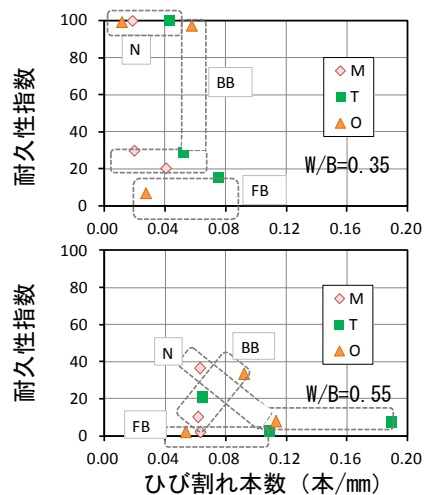


図-6 暴露後のひび割れ本数と耐久性指数の関係

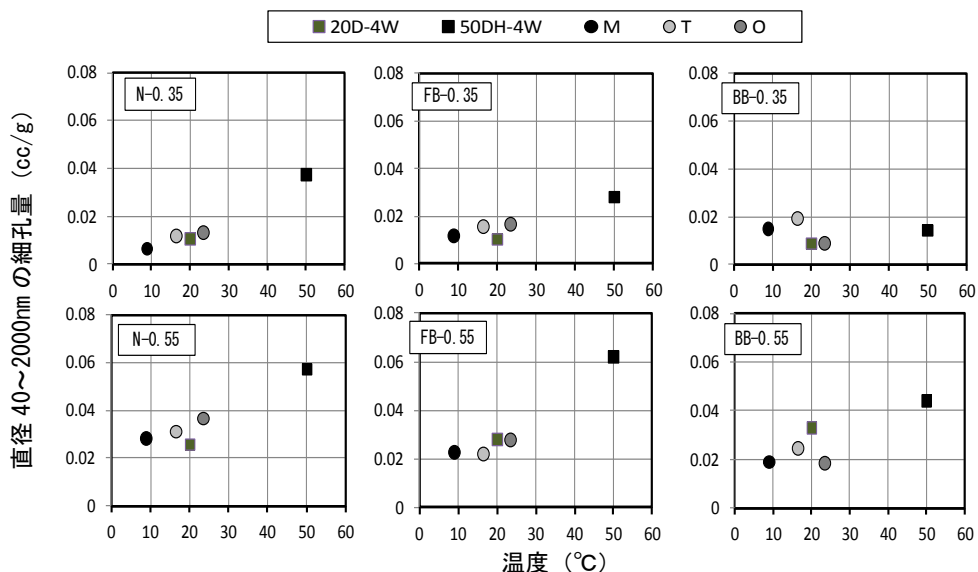


図-7 直径40~2000nmの細孔量と温度の関係

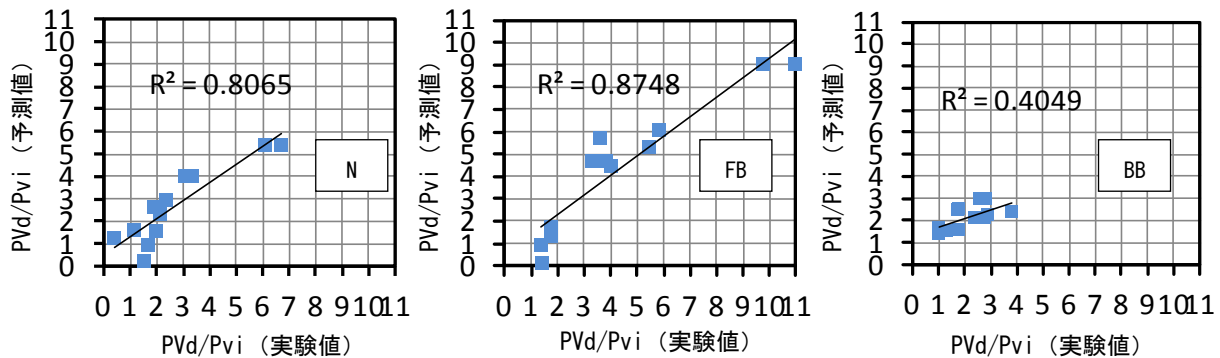


図-8 PVd/PVi の予測値と実験値の比較

図-6 に暴露後のひび割れ本数と耐久性指数の関係を示す。まず、地域毎に見ると、室蘭、東京および沖縄において特定の傾向が無いことがわかる。次に、水結合材比毎に見ると、W/B=0.35 より W/B=0.55 のひび割れ本数が多く、ひび割れ本数の多少において、セメント種別の差は顕著ではないことがわかる。また、耐久性指数は、ひび割れの本数の多少によらず、セメント種別の違いによる影響の方が強い。マイクロスコープで目視できるひび割れ幅は数 μm 以上のものであり、そのようなひび割れに水が満たされ凍結することで、楔のようにひび割れを広げて劣化を進行させるよりも、直径 40~2000nm の細孔中の水が凍結することで生じる相対動弾性係数の低下の方が卓越しているものと考えられる。しかし、これはひび割れが耐凍害性を低下させることを否定するものはない。

3.3 環境条件と細孔構造の関係

図-7 に環境変化養生時の温度および各暴露地の年平均気温と直径 40~2000nm の細孔量の関係を示す。BB-0.35 を除いて温度が高くなるほど直径 40~2000nm の細孔量が増加する傾向が見られた。一方、BB-0.35 では温度によらず、直径 40~2000nm の細孔量は一定である。BB-0.35 では高温の環境変化養生後でも耐凍害性が低下していないにも関わらず、室蘭と東京暴露のみ暴露後の耐凍害性が低下した理由は、直径 40~2000nm の細孔量の増加では説明することが出来ない。そのため、セメント種別毎の結果から予測式を作成し、比較を行った。4WK に対する環境変化養生および暴露後の直径 40~2000nm の細孔量の比を目的変数とし、環境変化養生温度または暴露地点の温度、W/B およびセメント種を説明変数とし、重回帰分析を行った。回帰式を以下に示す。(2)、(3)、(4)式は、それぞれ、N、FB、BB の結果である。

$$PVd/PVi = 0.092Temp. - 0.069W/B + 3.232 \quad (2)$$

$$PVd/PVi = 0.111Temp. - 0.218W/B + 11.10 \quad (3)$$

$$PVd/PVi = 0.173Temp. - 0.044W/B + 3.661 \quad (4)$$

ここで、PVd : 乾燥後の 40~2000nm 細孔量 (cc/g)

PVi : 初期の 40~2000nm 細孔量 (cc/g)

Temp. : 環境変化養生時の温度、暴露時の年平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)

W/B : 水結合材比 (%)

図-8 に PVd/PVi の予測値と実験値の比較を示す。決定係数は、FB > N > BB の順であった。さらに、N、FB は 0.8 以上であり高い精度で予測できていると考えられるが、BB の決定係数が非常に低い値であった。これは、BB が N、FB と比べて、乾燥後の直径 40~2000nm の細孔量 (PVd) が小さいことが理由と考えられる。

このことから、BB の水和反応の速度が N、FB と異なることが細孔構造に影響を及ぼしている可能性が考えられる⁸⁾。そのため、今後、セメント種別による水和反応の速度の違いについて検討を行う必要がある。

また、セメント種別毎に乾燥による細孔構造変化の速度が異なっている可能性があり、今後、長期間養生を行う必要があると考えられる。

4. 細孔構造変化を考慮した凍害劣化予測手法

4.1 細孔構造変化と耐凍害性の関係

3.3 において決定係数が高かった N、FB の結果を用いて、細孔構造変化を考慮した耐凍害性変化の予測式の提案を行う。鎌田らは、耐凍害性に影響する細孔径の範囲が直径 40~2000nm であることを指摘すると同時に、耐久性指数と直径 40~2000nm の細孔量および空気量/ペースト比と間の関係を表す (5) 式を提案している⁴⁾。

$$\log(DF) = -0.317 - 1.209 \log(PV) + 1.799A/P \quad (5)$$

ここで、DF : 耐久性指数

PV : 直径 40~2000nm の細孔量(cc/g)

A/P : 空気量/ペースト比

また、初期の耐久性指数を DF_i、乾燥により細孔構造が変化した時の耐久性指数を DF_d とすると、(2)、(3)式および(5)式から細孔構造が変化する前後の耐久性指数の比を (6)式で表わすことができる。

$$DFd/DFi = (PVd/PVi)^{1.209} \quad (6)$$

ここで、(2)式および(3)式を(6)式に代入し、図-9 に

N および FB の温度と細孔構造が変化する前後の耐久性指数の比の関係を W/B 毎に示す。N および FB を用いた場合、W/B および環境条件として温度条件を用いて、細孔構造を考慮した耐凍害性の変化を予測することが可能となる。N, FB は、W/B によらず高温であるほど耐久性が低下していた。また、W/B が低いほど乾燥による細孔構造変化の影響が大きい結果が得られた。さらに、寒冷地で屋外暴露したコンクリートは、普通ポルトランドセメントよりフライアッシュを混入した方が、乾燥による耐凍害性の低下が見られることが報告されている⁹⁾。そのため、本研究で提案した予測式は、乾燥による耐久性の低下を評価できていると考えられる。しかし、(6)式は普通ポルトランドセメントの結果から得られた式であり、フライアッシュの結果を用いた式の妥当性については、今後さらに検討が必要である。

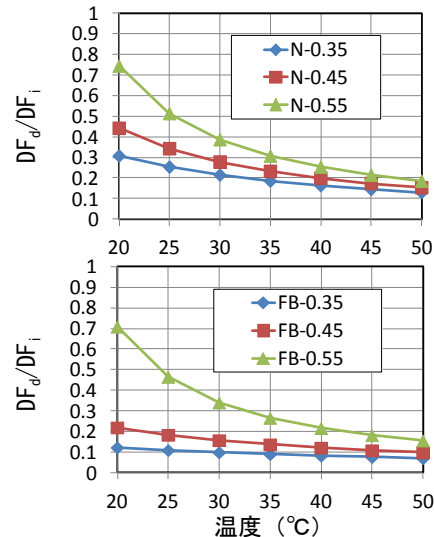


図-9 温度と細孔構造変化前後の耐久性指数の比

5. まとめ

本研究では、室内環境変化および屋外暴露が細孔構造に及ぼすセメント種別の影響および耐凍害性との関係について検証を行い、以下の結論を得た。

1. 実環境を想定した 50°C 乾燥、乾湿繰返し、屋外暴露による高炉セメント (BB) の耐凍害性の変化は普通ポルトランドセメント (N)、フライアッシュセメント (FB) とは異なることを確認した。
2. 高炉セメント (BB) を用いたものは暴露、環境変化養生による直径 40~2000 nm の細孔量の増加が小さく、水結合材比 55%ではインクボトル細孔量が減少し、普通ポルトランドセメント (N)、フライアッシュセメント (FB) とは異なる結果が得られた。
3. セメント種別によらず、直径 40~2000nm の細孔量が増加するほど、耐久性指数の値が小さくなり、耐凍害性が低下した。
4. 高炉セメント (BB) は普通ポルトランドセメント (N)、フライアッシュセメント (FB) とは異なり、細孔構造変化に及ぼす温度の影響は小さい。
5. 普通ポルトランドセメント (N)、フライアッシュセメント (FB) を用いたコンクリートの水結合材比および乾燥温度から細孔構造の変化を考慮した耐凍害性の変化の予測式を示した。

謝辞

本研究は、実験実施にあたり、室蘭工業大学大学院山下紘太郎氏、同大学院卒業 澁谷将氏 (現 株式会社竹中工務店)、さらに、屋外暴露試験実施にあたり、日本大学教授 湯浅昇先生、琉球大学教授 山田義智先生の協力を得た。記して、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 濱幸雄, 濱田英介, 千歩修, 友澤史紀: 高強度・高流動コンクリートの耐凍害性におよぼす凍結融解試験前の養生条件の影響, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.425-430, 2002
- 2) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄: 乾燥による硬化セメントペーストのナノ構造変化と耐凍害性への影響, コンクリート工学論文集, Vol.19, No.2, pp.21-34, 2008
- 3) 澁谷将, 濱幸雄, 新大軌, 岸本嘉彦: 屋外暴露したモルタルの細孔構造変化と耐凍害性の関係, 日本建築学会大会学術講演梗概集, No.1638, pp.1275-1276, 2010
- 4) 鎌田英治, 千歩修, 田畑雅幸, 田中宏和: コンクリートの耐凍害性におよぼす細孔構造の役割についての統計的解析, 日本建築学会構造系論文集, No.487, pp.1-9, 1996
- 5) 気象庁 HP, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 6) 新大軌, 濱幸雄, 澁谷将, 青野義道: 環境変化養生によるモルタルの細孔構造と耐凍害性の変化, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.155-160, 2009
- 7) 松村宇, 桂修, 吉野利幸: 凍害を受けたコンクリートの性状と劣化度評価法に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.563, pp.9-13, 2003
- 8) 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, Vol.75, No.652, pp.1029-1037, 2010
- 9) 田畑雅幸, 平野彰彦, 濱幸雄: 寒冷地に 26・27 年屋外暴露したコンクリートの耐凍害性に関する研究, 学術講演梗概集, pp.981-982, 2008