

論文

[1116] 空気量、気泡分布、細孔分布が高強度コンクリートの耐凍結融解性に及ぼす影響

正会員 ○ 三浦 律彦 (大林組技術研究所)
 芳賀 孝成 (大林組技術研究所)
 正会員 中根 淳 (大林組技術研究所)

1. ま え が き

コンクリートの耐凍結融解性は、一般に空気量や気泡分布の影響を大きく受けることが知られているが、これら以外にもコンクリート強度(水セメント比)の影響もあることが報告されている¹⁾。耐凍結融解性を考慮してコンクリート中に空気を連行させることにより、圧縮強度は空気を連行しないものに比べて少し低くなるが、低下の程度は高強度になるほど大きい。近年、RC構造物の大型化、高層化に伴い、コンクリートの高強度化、超高強度化が進められているが、この場合に設計空気量をどのくらいにすれば十分耐久性のある高強度コンクリートが達成できるかに関しては、まだ十分に議論がつくされていない。

そこで、本研究では圧縮強度と、空気量を変化させた10種類の配合のコンクリートについて長期間(900サイクル以上)凍結融解試験を行なうとともに、気泡分布や細孔分布の測定を行ない、それらがコンクリートの耐凍結融解性に及ぼす影響について考察を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

実験に使用した各種材料の種類と性状を表-1に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを用い、混和剤はAE減水剤を標準量使用した。

また、中強度や高強度の配合では、所要の作業性を確保するために流動化剤を併用した。空気量の調整はAE助剤を用いて行なった。粗骨材の最大寸法は20mmである。

コンクリートの配合を表-2に示す。強度レベルは低強度L(W/C=62.5%)、中強度M(W/C=41%)、高強度H(W/C=28.5%)の3段階とし、AE助剤の添加量で空気量をそれぞれ3段階程度(約1~4%)に変化させた。目標スランプは作業性を考慮して、低強度Lシリーズで8cm、中強度Mシリーズで18cm、高強度Hシリーズで21cmとした。

表-1 使用材料とその特性

種類	略号	名称	銘柄・産地	比重	特性・主成分など
セメント	NP	普通ポルトランド	C社製	3.16	比表面積(ブレン) 3,200cm ² /g
細骨材	S	山砂	木更津産	2.60	吸水率 2.14%, FM 2.81
粗骨材	G	砕石	青梅産	2.64	G _{max} 20mm, 吸水率 0.66%, FM 7.66
混和剤	AE減	標準型AE減水剤	PZ社製	1.25	リグニンスルホン酸・ポリオール系
	流動化	標準型流動化剤	PZ社製	1.13	メラミンスルホン酸系化合物
	AE助剤	空気連行助剤	PZ社製	—	特殊アニオン系

表-2 コンクリートの配合 (設計空気量2.5%)

シリーズ	配合名	W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)					
				W	C	S	G	減水剤	AE助剤
L (低強度)	L-PL	62.5	43.5	158	253	833	1099	AE減	—
	L-A2.5							Cx0.25%	1.6A
	L-A4.0							—	3.0A
M (中強度)	M-PL	41.0	39.0	161	393	699	1111	同上	—
	M-A2.0							+ 流動化	1.8A
	M-A3.5							C×1.0%	3.5A
H (高強度)	H-PL	28.5	36.8	168	589	594	1035	同上	—
	H-A1.5							+ 流動化	2.3A
	H-A2.5							C×2.5%	4.0A
	H-A3.0							—	5.5A

*流動化剤の重量は全量の水としてWおよびW/Cの値に加えてある。

2.2 実験方法

(1) 練り混ぜ、フレッシュコンクリートの試験および硬化性状の確認試験

コンクリートの練り混ぜは1バッチ当り50ℓとし、容量100ℓの2軸強制練りミキサで2分間行なった。中強度Mシリーズではベースのスランプ、空気量の測定後流動化剤を所定量ずつ投入して

さらに1分間練り混ぜた。高強度Hシリーズではベースの測定が困難なため、ベース製造後直ちに流動化剤を投入してさらに1分間練り混ぜ、練上り後スランプ、空気量、温度の測定を行なった。空気量の測定は同時に2回行ない、その平均値をフレッシュコンクリートの空気量とした。

材令に伴う硬化性状の変化を把握する目的で、標準養生の材令7日、14日、28日、3ヶ月で単位容積重量の測定と圧縮強度試験を行なった。供試体は $\phi 10 \times h 20$ cmの円柱供試体である。また、凍結融解試験を開始した材令14日では、コンプレッソメータによる静弾性係数の測定も行なった。

(2) 凍結融解試験

凍結融解試験は $10 \times 10 \times 40$ cmの角柱供試体を用いてASTM C 666 (水中凍結融解法) に準じて材令14日から開始した。凍結融解の繰返しは1サイクル3時間 (図-1の温度履歴で1日8サイクル) とし、300サイクルまでは30サイクルごとに重量変化と動弾性係数の測定を行なった。300サイクル以降は約50サイクルごとに測定を継続し、相対動弾性係数が20%未満になった時点で測定を終了した。凍結融解の繰返しは最長のものでも935サイクルで劣化が全く無いことを確認し終了した。

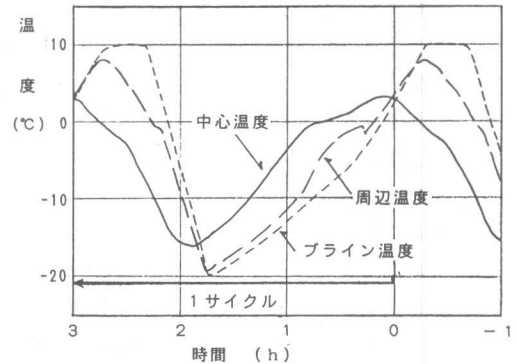


図-1 凍結融解試験の温度条件(1サイクル)

(3) 硬化後の気泡分布、細孔分布の測定 気泡分布の測定は、強度試験用と同じ円柱供試体をスライスしたものを用いて行なった (ASTM C 457に準拠)。試料面は高精度な研磨機で平滑に仕上げた後、白色顔料を混入したワックスを気泡の空隙に塗込み、周辺を黒色に着色して気泡部の測定が容易にできるよう調整した²⁾。気泡分布の測定はパソコン制御による画像解析装置を用いて行ない、独立気泡の大きさ、個数と面積を自動計測で行なった³⁾。各配合とも2試料ずつ測定を行ない、それらの測定結果から平均値を算出した。測定範囲は試料の中心付近の縦横 60×60 mmの範囲で、縦横それぞれ15等分ずつした 4×4 mmの視野ごとに計測を行ない、全225視野の測定結果から気泡を球体と想定した比表面積 α (cm^2/cm^3) を算出し、ASTM C 457の式により気泡間隔係数Lの値を求めた。

細孔分布の測定は、材令14日、28日でコンクリートを破砕し2.5~5mmの粒径に調整したものをアセトンに浸漬して水和反応を停止させ真空乾燥させた後、水銀圧入型のポロシメーター (マイクロメリティックス社製の自動計測機オートポア9200) を用いて行なった。測定範囲は細孔半径で0.0018 (最小) ~15ミクロン (最大) (18~150,000 μg ストロム) までとし、各配合、材令とも2試料ずつ測定を行なって、所定の細孔半径の区間ごとに細孔容積の平均を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 フレッシュコンクリートの試験結果および強度発現性状

フレッシュ性状および硬化性状の試験結果を表-3に示す。各強度シリーズごとに配合を一定としたため、流動化剤を使用していないLシリーズ (AE減水剤のみ) では空気量の増加に伴い連行空気の効果によりスランプが増加する傾向が認められる。流動化剤を併用したMシリーズ、Hシリーズでは概略一定のスランプが得られている。単位容積重量は富配合なものかつ空気量が少ないものほど、大きくなっている。圧縮強度は空気量が多いものほど低くなっているが、その程度は図-2に示すように高強度な配合ほどより顕著である。静弾性係数は単位容積重量、圧縮強度が大きいものほど大きくなっているが、粗骨材量が最も多いMシリーズではさらに若干大きめの値となっている。

3.2 凍結融解試験結果

凍結融解試験における相対動弾性係数の測定結果を図-3に (各試験サイクルにおける耐久性指数

表-3 フレッシュ性状および硬化後の強度発現性状

シリーズ	配合名	フレッシュ性状		単位重量 (ton/m ³)		圧縮強度 (kgf/cm ²)				静弾性係数 10 ⁴ kgf/cm ² 材令 14日
		Air (%)	スラブ (cm)	14日	28日	7日	14日	28日	3ヶ月	
L (低強度)	L-PL	1.2	6.5	2.40	2.40	285	342	364	420	3.39
	L-A2.5	2.5	8.0	2.37	2.37	277	320	351	403	3.20
	L-A4.0	3.9	10.0	2.34	2.35	245	295	318	352	3.04
M (中強度)	M-PL	1.3	4.5⇒16.0	2.42	2.41	463	536	570	665	3.78
	M-A2.0	2.1	6.0⇒18.0	2.41	2.41	459	508	534	638	3.66
	M-A3.5	3.5	5.0⇒17.0	2.39	2.39	474	518	548	650	3.56
H (高強度)	H-PL	0.9	19.5	2.47	2.47	763	865	906	1037	4.02
	H-A1.5	1.7	20.5	2.44	2.45	711	785	857	982	3.88
	H-A2.5	2.5	18.5	2.43	2.44	694	742	821	962	3.86
	H-A3.0	2.9	18.5	2.42	2.43	666	735	816	906	3.77

の値は表-4に示す。この結果より、LシリーズやMシリーズの配合では空気量の少ない配合ほど劣化が速く、特に、AE助剤を全く使用していないL-PL、M-PL配合では著しく速く劣化が生じている。この場合、AE助剤を用いて空気量を2.5%以上とした配合では何れも300サイクルで60%以上の耐久性指数が得られており、空気量が多いものほどまた強度が高いものほど高い耐久性が得られている。しかし、高強度のHシリーズでは異なった性状となっていて、空気量の多少にかかわらず何れの配合も極めて良好な結果(900サイクルでもD.F. ≥ 100%)となっている。このことから、高強度コンクリートの耐凍結融解性は空気量の多少だけでは判定できないと思われる。

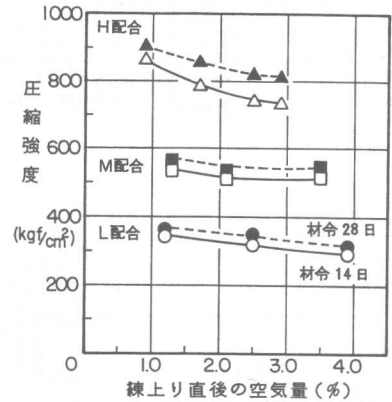


図-2 空気量と圧縮強度の関係

3.3 気泡分布、細孔分布の測定結果

硬化コンクリートの気泡分布、細孔径分布の測定結果の一例を表-4、図-5、図-6に示す。

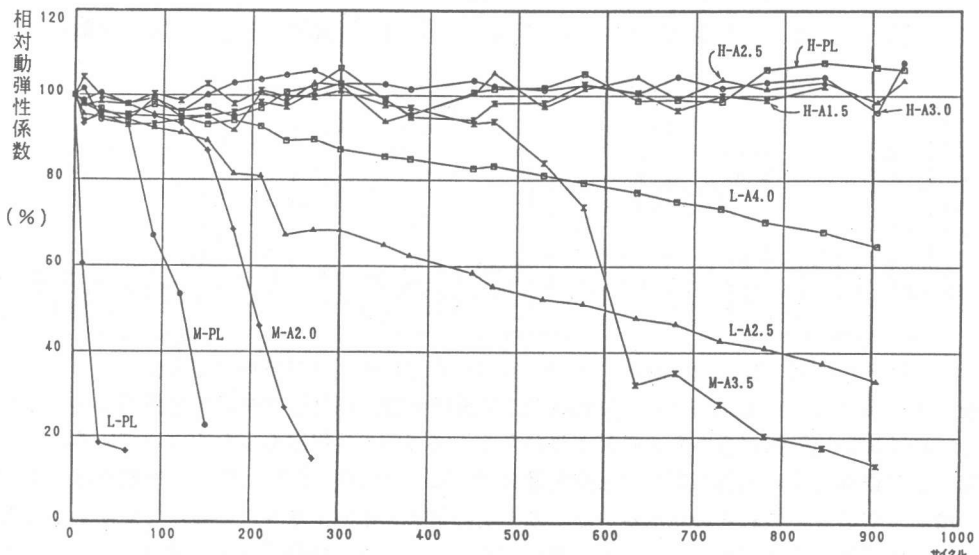


図-3 各種コンクリートの凍結融解試験結果(相対動弾性係数)

表-4 気泡分布、細孔分布の測定結果と耐久性指数

シリーズ	配合名	気泡分布測定結果 (材令28日)				細孔分布測定結果 (上14日, 下28日)				上: 耐久性指数%, 下: 重量変化		
		空気量 (%)	気泡個数 (個/cm ³)	比表面積 (cm ² /cm ³)	間隔係数 (μm)	全細孔量 (cc/g)	M細孔量 (cc/g)	L細孔量 (cc/g)	平均半径 (μm)	300 μm	600 μm	900 μm
L (低強度)	L-PL	1.2	39.9	260	346	0.0894 0.0782	0.0331 0.0284	0.0077 0.0101	0.0054 0.0066	2.0 97.8	—	—
	L-A2.5	1.9	64.5	310	275	0.0932 0.0886	0.0343 0.0292	0.0108 0.0156	0.0059 0.0067	68.2 89.9	50.0 87.4	33.6 83.8
	L-A4.0	3.2	175.5	335	175	0.1022 0.0891	0.0355 0.0292	0.0152 0.0198	0.0061 0.0073	87.2 92.0	78.6 88.4	65.2 84.2
M (中強度)	M-PL	1.1	47.8	280	361	0.0541 0.0481	0.0165 0.0111	0.0064 0.0077	0.0064 0.0061	21.0 99.4	—	—
	M-A2.0	1.6	56.8	290	318	0.0555 0.0534	0.0160 0.0108	0.0081 0.0105	0.0066 0.0061	38.4 98.4	—	—
	M-A3.5	2.3	177.4	385	186	0.0570 0.0532	0.0146 0.0109	0.0107 0.0130	0.0073 0.0068	101.2 98.6	56.2 96.4	13.4 94.7
H (高強度)	H-PL	0.9	68.9	390	305	0.0361 0.0305	0.0060 0.0048	0.0055 0.0057	0.0073 0.0066	106.5 99.9	102.5 100.1	106.8 100.1
	H-A1.5	1.6	107.4	405	297	0.0394 0.0335	0.0070 0.0057	0.0057 0.0073	0.0076 0.0072	102.9 99.4	101.9 100.0	103.2 100.3
	H-A2.5	1.9	139.2	415	245	0.0401 0.0382	0.0076 0.0065	0.0070 0.0085	0.0083 0.0072	102.5 100.0	102.7 100.0	98.6 98.8
	H-A3.0	2.1	197.8	430	191	0.0415 0.0372	0.0076 0.0067	0.0085 0.0095	0.0085 0.0077	102.9 99.5	101.7 99.9	96.8 100.0

* M細孔量とは細孔半径が 140~2,400μm の範囲にある中間サイズの細孔の容積を意味する
 † L細孔量とは細孔半径が 2,400~150,000μm の範囲にある比較的大きな細孔の容積を意味する

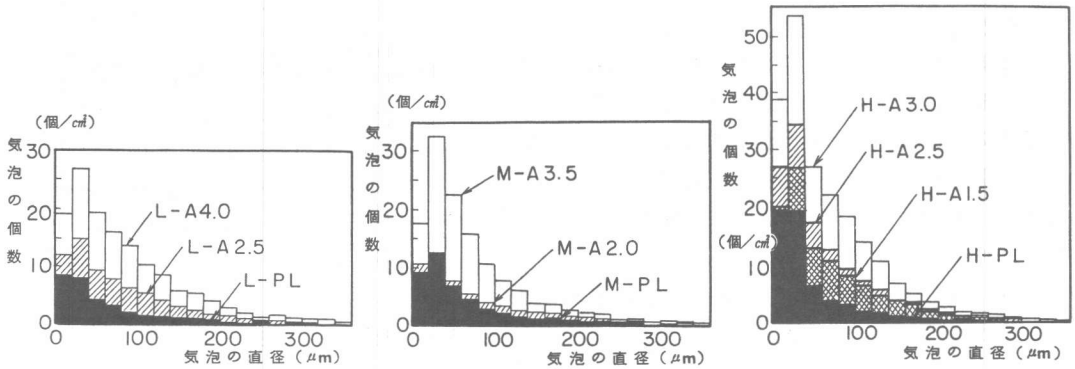


図-5 硬化コンクリートの気泡分布 (気泡の直径と個数の分布)

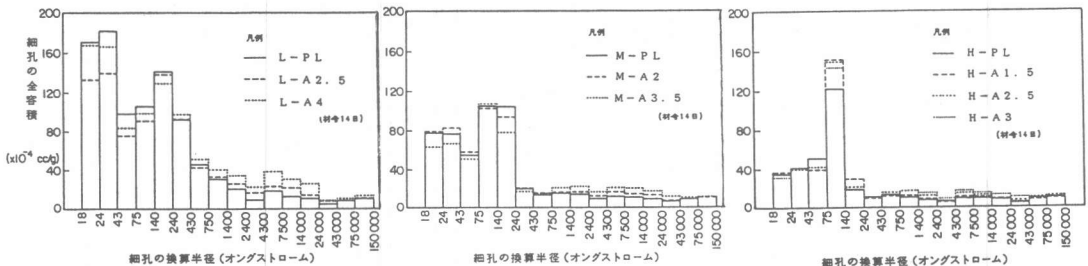


図-6 硬化コンクリートの細孔分布 (材令14日の場合)

表-4の気泡分布測定結果より、硬化後の空気量は全般に練り混ぜ直後の空気量より少なく、特に、AE助剤の使用量が多いものほど変化が多く、0.5~1%程度も少なくなっている。

図-5の結果より、何れの配合でも空気量の増加に伴い直径100μm以下の微細な独立気泡の数が増加しており、これらの気泡がコンクリートの耐久性を向上させていることが明らかである。また、ほぼ同じ空気量であっても強度が高い配合ほど、つまり単位ペースト量が多いものほど微細な気泡の数がより多くなっていることが分かる。これは、高強度で富配合なものほど、練り混

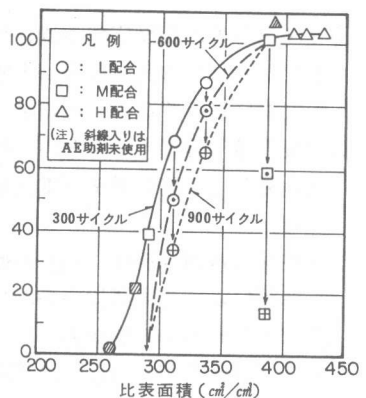
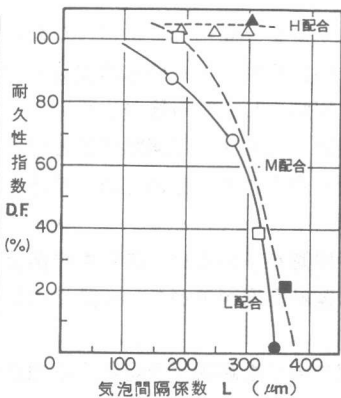
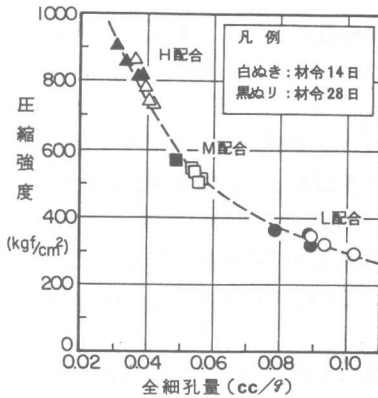


図-7 全細孔量と圧縮強度 図-8 気泡間隔係数と耐久性 図-9 気泡の比表面積と耐久性
 ぜ中の気泡の分散が容易となることや、流動化剤の成分による分散効果が原因と推定される。

図-6および表-4の細孔分布の測定結果より、全細孔量は高強度の配合シリーズほど、また空気量が少ないものほど少なくなっており、微細組織がより緻密な構造となっているのが分かる。コンクリートの圧縮強度と全細孔量(容積)との関係を図-7に示す。配合、空気量、材令にかかわらずほぼ1本の双曲線に乗った負の相関関係となっている。このことから、コンクリートの圧縮強度は全細孔量の値で概略推定できると思われる。

ところで、同一配合でも空気量の増加に伴い細孔量も増加する傾向があるが、表-4の結果から明らかなように、半径が0.2400~15.0000ミクロン程度の比較的大きな細孔量(「L細孔量」と呼ぶ)が増加する傾向にある。この程度の大きさの細孔の量も後述するように耐凍結融解性に影響を及ぼしている可能性⁴⁾・⁵⁾が高い。また、材令に伴い全細孔量は減少するがL細孔量は若干増加し、その割合(「L細孔率」)は大きくなり、それに伴って耐久性も変化すると思われる。

4. 耐凍結融解性に関する一考察

4.1 気泡分布、細孔分布と耐凍結融解性

一般に、コンクリートの耐凍結融解性は空気量あるいは気泡の間隔係数によって左右されるものと考えられている。表-4の結果から明らかなように、空気量と気泡間隔係数の間には比較的良好な相関関係がある。そこで、代表的な気泡間隔係数と耐久性指数の関係を図-8に示したが、高強度シリーズだけは気泡間隔係数(すなわち空気量)に関係なく何れもD.F. ≥ 100%の高い耐久性を示しており、中強度、低強度シリーズの配合とは異なった性状を示している。つまり、高強度コンクリートの耐久性は気泡間隔係数だけの評価が難しく、例えば図-9に示すように、空気量やペースト量の多少の影響を受けない気泡の比表面積 α (気泡の平均的なサイズや分布状態のみを示す)などを用いた方がよりうまく評価できるようである。

一方、細孔の大きさとその中の水の凍結温度に一定の関係があり、細孔半径が数百~数千ナノメートルの大きさの細孔量の多少が耐凍結融解性に影響を及ぼすとの報告⁴⁾もあることから、気泡の量や分布状態による評価だけでは耐凍結融解性を適正に判定できず、細孔の分布状態からの検討も極めて重要である。すなわち、気泡の分布状態が同じであっても細孔分布が異なれば耐凍結融解性も変化するものと判断される。細孔量の多少がどのような影響を及ぼすかについては、少ない方が良いという考え方⁴⁾が一般的であるが、ある大きさ以上の細孔の量が多い方が良くなる場合もあるとの報告⁵⁾もあり、まだ議論が残されている。

4.2 高強度コンクリートの耐凍結融解性

高強度配合で空気量が少なく、気泡間隔係数大きいにもかかわらず耐凍結融解性が良好である理由として、以下のことが考えられる。

- ①セメントの水和反応で消費されずコンクリート中に残った余剰水の量が少なく、また、セメントマトリクスの透水係数が小さいため外部からの水の浸透も少ないことから、凍結時の膨張圧の発生に寄与する水（凍結水+移動水）の絶対量が少ない。
- ②全細孔量（容積）が少ない、特に -18°C までで凍結すると思われる半径が数百 μm 以上の細孔量⁹⁾（L細孔量+M細孔量）が極めて少ないため、凍結して膨張する水の絶対量が極めて少ない。
- ③高性能減水剤（流動化剤）の使用量が多いため、細孔中の溶液の濃度が高くなっており、凝固点降下によって供試体中の水の凍結温度が下がり、実際に凍結している水の割合がさらに少なくなっている可能性がある。
- ④半径が数千 μm 以上の空隙の中にも膨張圧を緩和する独立気泡と同様な役割をする微細な空隙が存在する可能性があり、厳密には気泡間隔係数の計算にこの値も考慮する必要がある。

このうち、④については3.3で述べたL細孔量の増加分がこの空隙の量（超微細気泡と呼ぶ）を表わしているものと思われる。すなわち、この大きさ（半径で数千 μm 以上）の細孔の一部は水で飽和しておらず、凍結過程における体積膨張で発生した水圧を解放する独立気泡に類似した役割をしているのではないかと推察される。もし、細孔量の一部がこのような働きをするなら、例えば、気泡（通常は数十 μm 以上しか測定できない）の間隔係数が同じであったとしても、この超微細気泡の量が多いものほど凍結過程における組織の破壊作用が緩和され、耐久性が改善される場合があることが容易に推察される。

凍結融解試験の開始材令によっても試験結果が異なるようであるが、材令に伴う気泡分布の変化はあまり認められず、これも細孔分布の変化が主な原因と考えることが合理的である。

5. ま と め

本研究により明らかになったことをまとめると以下の通りである。

- 1) 高性能減水剤を併用した圧縮強度が $800\text{kgf}/\text{cm}^2$ 程度の高強度コンクリートは、練上り時の空気量が1%以下と少なくとも十分な耐凍結融解性を示すが、これは全細孔量が極めて少ないことから凍結膨張圧を発生させる余剰水が少ないことや、気泡が大変細かく分散させられていること、マトリクス強度が高くなっていることなどの理由による。
- 2) 数十 μm 以下の超微細な気泡の量を精確に計測できないため、従来の方法で求められる気泡間隔係数は高強度コンクリートの気泡の分布状態を正しく判定できていない可能性がある。
- 3) 空気量の増加や材令に伴い、数千 μm 以上のL細孔量が増加する傾向があり、このL細孔量の増分（気泡に類似したもの）が耐凍結融解性を改善するのに役立っている可能性がある。
- 4) 耐凍結融解性の高い高強度コンクリートを作るには、気泡の分布状態を細かくすることが重要であり、細孔分布についても全細孔量やL細孔量が適正な値になるようにする必要がある。

[参考文献]

- 1) 服部、岡田、飛坂、柳：高性能減水剤を使用した高強度コンクリートの耐凍結融解性，セメント技術年報，昭和55年，PP.329~332
- 2) 原田、地頭園、仁木：画像解析装置を用いた硬化コンクリートの気泡組織測定方法，セメント・コンクリート No.471，May 1986，PP.22~28
- 3) 太田、大橋、小長井、根本：自動画像解析システムを用いた硬化コンクリートの気泡パラメータの測定方法について，第8回コンクリート工学年次講演会論文集，1986.6，PP.389~392
- 4) 鎌田英治：セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害，コンクリート工学 Vol.19，No.11，Nov.1981，PP.36~42
- 5) Litvan, G.G.: Air Entrainment in the Presence of Superplasticizers, A C I Journal, July-August 1983
- 6) 鎌田英治：凍結融解抵抗性（耐凍害性），コンクリート工学 Vol.22，No.3，March 1984，PP.38~46