

論文 海水と凍結融解の作用を受けるモルタルの細孔構造と飽水度

王 欣*1・鮎田 耕一*2・小野 定*3

要旨: 微小モルタル供試体 ($\phi 1 \times 2\text{cm}$ と $\phi 0.5 \times 1\text{cm}$) を用いて, 海水と凍結融解の作用に伴う細孔構造と飽水度の変化が耐凍害性に及ぼす影響について検討した. その結果, 海水の作用によりセメントペーストが多孔化し飽水度が高くなることと, 凍結融解作用を受けると, 半径数 $10^2 \sim 10^3\text{nm}$ の細孔が粗大化するほか, 微細ひび割れが発生することが分かった. このため, 海水がさらに多く浸入し, 凍結融解サイクルの増加に伴い飽水度が高くなり, 組織を破壊させることを明らかにした.

キーワード: 海水, 凍結融解, スケーリング, 細孔構造, 飽水度, 微細構造

1. はじめに

寒冷地の海洋コンクリート構造物ではスケーリングの発生が激しいことが知られている. 著者らは, スケーリングの発生原因を解明するため, コンクリート表層部に着目し検討してきた^{1) 2)}. その結果, 海水の作用により凍結水量が増加し, 凍結融解作用を受けると凍結水量がさらに増加し, 劣化をもたらすことを明らかにした. しかし, 海水または凍結融解の繰返し作用によってコンクリートの凍結水量が増加するプロセスや, 耐凍害性を支配する基本的な要素である細孔構造の多孔化に伴う飽水度の変化などに関してはまだ明確にされていない.

そこで本研究では, 海水中における凍結融解の繰返し作用がスケーリングの発生に与える影響を明らかにすることを目的として, 細孔構造と質量の変化及び微細構造の観察から飽水度と凍害劣化の関係について検討した.

2. 実験概要

2.1 供試体

供試体は $W/C=50\%$ ($W=508\text{kg/m}^3$) の $\phi 1 \times 2\text{cm}$ と $\phi 0.5 \times 1\text{cm}$ の円柱モルタルを用いた.

このような供試体を用いたのは供試体寸法が小さいほどコンクリート構造物の露出面に近い性状を表すからであり, 同様の手法で行った筆者らの結合水量に関する実験³⁾ から, 本研究に用いている微小供試体はコンクリート部材露出面からおおよそ 5mm 程度以内の部分の性状を表すことが明らかになっている.

セメントは普通ポルトランドセメント, 細骨材は標準砂を使用し, AE 無添加, フロー目標値は $170 \pm 5\text{cm}$ とした. 供試体は型詰め後約 24 時間, 室温約 20°C , 湿度約 90% の室内で養生し, 型枠を取り外した後, 材齢 28 日まで約 20°C の海水あるいは淡水に浸してから, それぞれの浸漬水中における凍結融解試験を行い, 細孔構造と質量を測定し, 微細構造を観察した. 供試体は 1 条件につき 3 個とした.

2.2 実験項目

(1) 凍結融解試験

精密低温恒温水槽 ($215 \times 135 \times 145\text{mm}$) を用い, プログラム制御により供試体温度を図-1 に示すように, 最高温度 $+10^\circ\text{C}$, 最低温度 -20°C とし, 1 日 6 サイクル与えた.

*1 北見工業大学大学院 物質工学専攻 (正会員)

*2 北見工業大学教授 工学部土木開発工学科 工博 (正会員)

*3 (株) C&R コンサルタント社長 工博 (正会員)

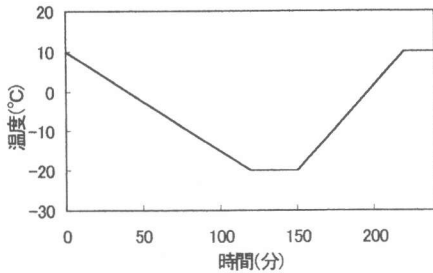


図-1 凍結融解試験の温度プログラム

(2) 細孔構造

凍結融解試験前後の供試体を 2.5~5mm の大きさに粉砕し、アセトン中で洗浄後 D-Dry (以後 D-乾燥) により水和を停止させ、水銀圧入式ポロシメータにより半径 $3.8\sim 5.6\times 10^4\text{nm}$ の範囲の細孔分布と総細孔容積を測定した。

(3) 微細構造

凍結融解試験前後の供試体 ($\phi 0.5\times 1\text{cm}$) を使用し、アセトン中で洗浄後 D-乾燥により水和を停止させ、金箔を表面蒸着してから走査型電子顕微鏡(SEM) により加速電圧 20kV で微細構造の観察を行った。

(4) 質量

供試体の凍結融解開始前(材齢 28 日)の表乾質量 (W_0)、凍結融解 2 サイクルごとの表乾質量 (W_1)、D-乾燥後の質量 (W_2)、及びスケーリング片の D-乾燥後の質量 (W_3) を計量し、式 (1) からスケーリング発生率 (H_n)、式 (2) から飽水度 (S_n) を求めた。

$$H_n = \frac{W_3}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 H_n : スケーリング発生率 (%)

$$S_n = \frac{V_w}{V_t} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 S_n : 飽水度 (%)

V_t : 供試体の総細孔容積 (mm^3)

$$= V \times W_1$$

V_w : 細孔中の水分の容積 (mm^3)

$$= (W_1 - W_2) / \rho$$

ρ : 水の密度 ($\approx 1.0 \times 10^{-3} \text{g/mm}^3$)

V : 1g あたりの供試体の総細孔容積 (mm^3/g)

3. 実験結果と考察

3.1 細孔構造

図-2、図-3 に材齢 28 日まで海水/淡水に浸漬した供試体 ($\phi 1\times 2\text{cm}$ と $\phi 0.5\times 1\text{cm}$) 各 3 個の細孔構造と総細孔容積の平均値を示す。

図-4 に凍結融解サイクルに伴う海水浸漬供試体 ($\phi 1\times 2\text{cm}$) の細孔構造の変化、図-5 に同じく海水/淡水浸漬供試体 ($\phi 1\times 2\text{cm}$) の総細孔容積の変化を示す。また、図-6 に凍結融解作用後の海水/淡水浸漬供試体 ($\phi 0.5\times 1\text{cm}$) の細孔構造、図-7 に海水/淡水供試体 ($\phi 0.5\times 1\text{cm}$) の凍結融解サイクルに伴う総細孔容積の変化を示す。

これらの結果から次のことがいえる。

- (1) 図-2、図-3 から材齢 28 日まで海水に浸漬すると、淡水の場合と比べて耐凍害性に影響を及ぼす半径数 $10^2\sim 10^3\text{nm}$ の細孔が多くなり、総細孔容積が増加する。総細孔容積は多い順から、 $\phi 0.5\times 1\text{cm}$ 海水 $>$ $\phi 0.5\times 1\text{cm}$ 淡水 $>$ $\phi 1\times 2\text{cm}$ 海水 $>$ $\phi 1\times 2\text{cm}$ 淡水である。このことからコンクリート露出面に近いほど多孔化しやすく、特に海水の作用を受けるとそれが顕著になるといえる。
- (2) 図-4 から海水中では凍結融解サイクルの増加に伴い、まず半径数 10^2nm 以上の細孔が増加し、さらにサイクルが進むと半径 10^3nm 以上の細孔も多くなり、海水中の凍結融解作用により細孔が破壊され細孔構造が徐々に粗大化している。一方、半径 10nm 前後のゲル空隙サイズの細孔も多くなっている。
- (3) 海水中で凍結融解作用を受けると、半径

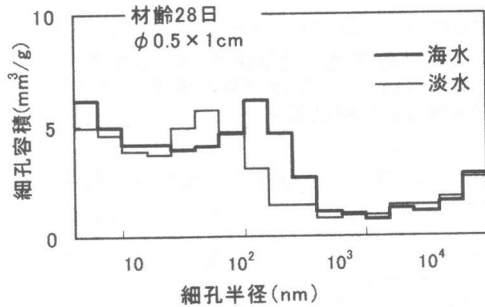
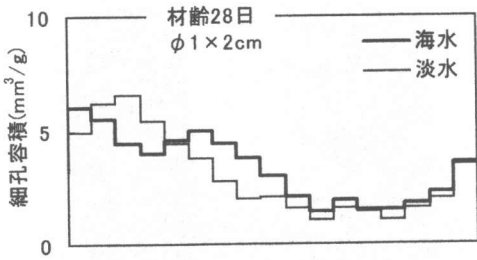


図-2 材齢28日の海水/淡水浸漬供試体の細孔構造

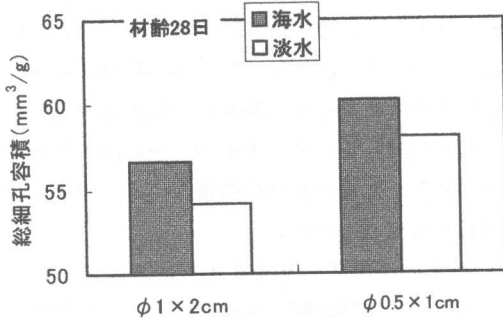


図-3 材齢28日の海水/淡水浸漬供試体の総細孔容積

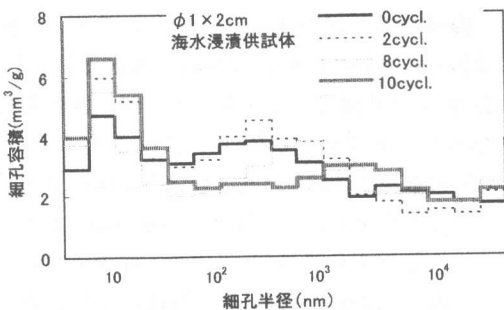


図-4 凍結融解サイクルに伴う海水浸漬供試体の細孔構造の変化

ものの、図-5に示すように凍結融解サイクルの増加に伴って総細孔容積は必ずしも増加していない。

この理由として次のことが考えられる。

ある最低温度での凍結融解作用により粗大径の細孔中の水分は凍結するものの、体積膨張により水分が未凍結の細孔へ排出されるため破壊的な水圧は発生しない。一方、小さい径の細孔中の水分は凍結点の低いため凍結していない。しかし、中程度の径の細孔中の水分は、それより大きい径の細孔がすでに凍結しているため未凍結の小さい細孔までの移動距離が長くなる。このため中程度の径の細孔は破壊されやすく⁴⁾、大きい径の細孔になるが、もとの径の細孔は少なくなる。このため、凍結融解サイクルに伴い細孔径が徐々に大きいほうに分布するにもかかわらず、総細孔容積は必ずしも増加しない。

- (4) しかし、図-6に示すように、0.5×1cmの海水浸漬供試体では、凍結融解サイクルの増加に伴い半径10³nm以上の細孔の増加が顕著であり、図-7に示す凍結融解サイクルの増加に伴い総細孔容積も明確に増加している。

このように供試体の寸法によって細孔構造や総細孔容積の変化は異なっており、凍結融解サイクルに伴い小さい寸法の供試体のほうが多孔化している。このことから、凍結融解作用を受けるコンクリート表層部は極めて劣化しやすい状態にあるといえよう。

写真-1にφ0.5×1cmの海水/淡水浸漬供試体に凍結融解作用を6サイクル与えた後の状況を示す。淡水の作用を受けた供試体にはほとんどスケーリングが生じていないのに対して、海水の作用を受けた供試体では表層部分がボロボロになりスケーリングが多く発生しており、細孔構造の実験結果を裏づけている。

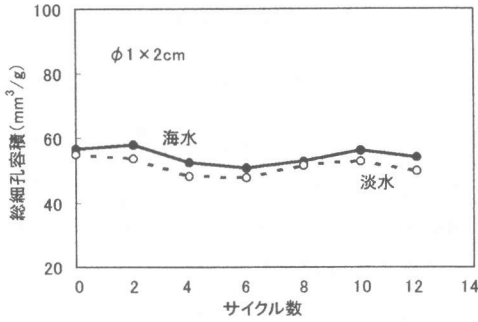


図-5 凍結融解サイクルに伴う総細孔容積の変化

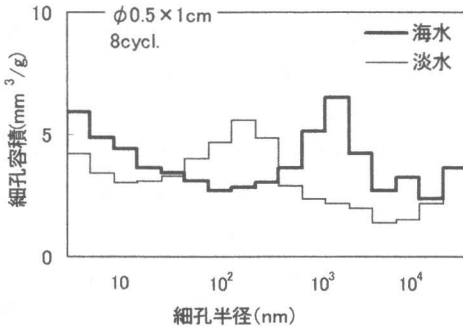
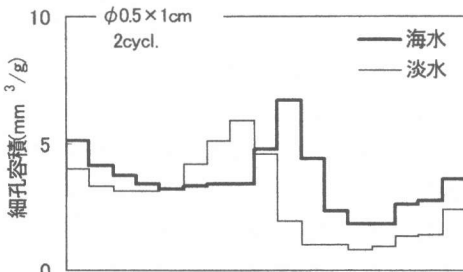


図-6 凍結融解作用後の海水/淡水浸漬供試体の細孔構造

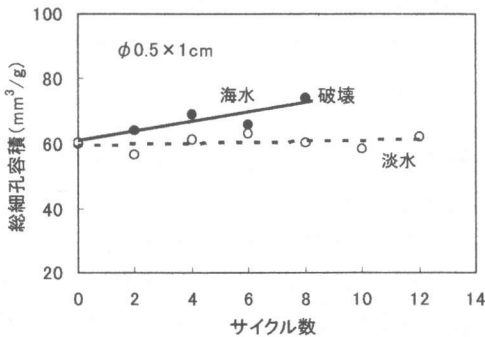


図-7 凍結融解サイクルに伴う海水/淡水浸漬供試体の総細孔容積の変化

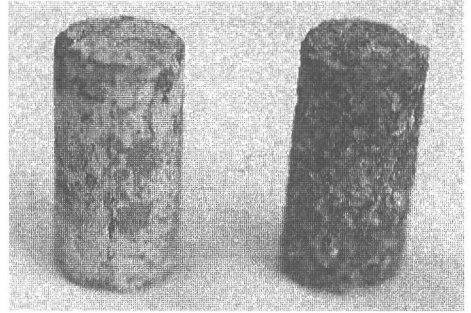


写真-1 供試体 (0.5×1cm) の劣化状況
(左, 28日間淡水浸漬後 6cycl. の淡水中凍結融解試験; 右, 28日間海水浸漬後 6cycl. の海水中凍結融解試験)

以上の結果から、海水と凍結融解の複合作用を受けると、コンクリート表層部の細孔構造は粗大化し、スケーリングが発生しやすい状態になっていることが明らかである。

3.2 微細構造

写真-2に材齢28日まで海水/淡水に浸漬した供試体及びそれぞれの浸漬水中で凍結融解を6サイクル与えた後の供試体 (φ0.5×1cm) の微細構造を示す。淡水浸漬供試体の微細構造は緻密であるのに対して、海水浸漬供試体のそれは比較的弛緩している。海水の中で凍結融解を6サイクル与えた後の供試体の場合には、微細ひび割れが発生している。

海水の作用により多孔化したコンクリート表層部は、凍結融解の繰返し作用により破壊され、微細ひび割れが発生し、これがスケーリングの発生原因になっていると考えられる。

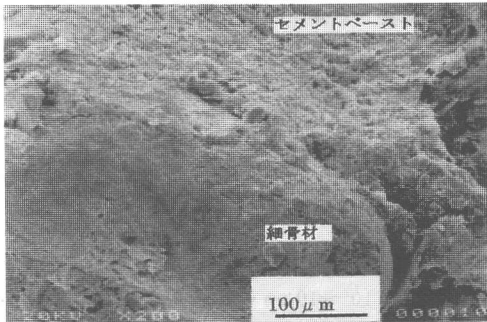
3.3 飽水度とスケーリング

図-8に材齢28日まで海水/淡水に浸漬した供試体 (φ1×2cm と φ0.5×1cm) の飽水度を示す。

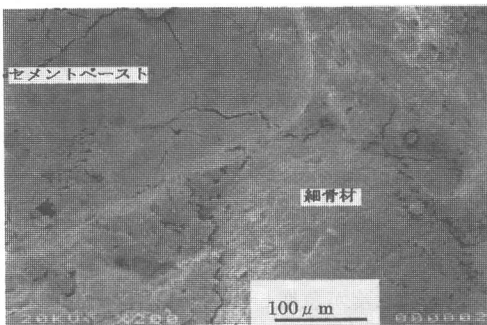
図-9に凍結融解サイクルに伴う飽水度の変化を示す。この結果から次のことがいえる。

- (1) 海水浸漬供試体は淡水浸漬供試体と比べ、飽水度が高い。これは、海水中の Cl^- イオンとセメントペースト中の OH^- イオンが交換し、海水が内部に多く浸透した⁵⁾ためと思われる。28日間海水に浸漬したφ0.5×1cmの供試体の飽水度は95%に達しており、

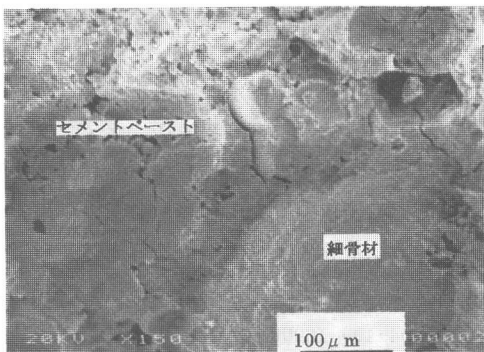
淡水浸漬供試体 (材齢 28 日)



海水浸漬供試体 (材齢 28 日)



淡水中凍結融解 6cycl. 後の供試体



海水中凍結融解 6cycl. 後の供試体

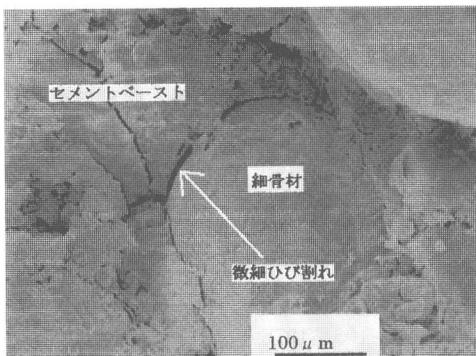


写真-2 凍結融解試験前後の海水/淡水浸漬供試体の微細構造

海洋コンクリート構造物の表層部は飽水度が高く凍結融解作用により破壊されやすい状態にあるといえよう。

- (2) 海水浸漬供試体は淡水浸漬供試体と比べ、凍結融解サイクルの増加に伴う飽水度の増加が大きい。

供試体が 12 サイクルまでの凍結融解の繰返しを受けるのに要するのは 2 日間なので、飽水度の増加の原因は凍結融解作用によるものと考えられる。したがって、海水中では凍結融解サイクルの増加に伴い、高い凍結圧と浸透圧を受けるとともに、大きな残留ひずみ²⁾と微細ひび割れの発生により、海水が多く浸入し飽水度が増加したと考えられる。

これに対して淡水浸漬供試体の飽水度は凍結融解サイクルに伴ってほとんど変化していない。これは、比較的健全な組織であることと、淡水は海水より内部に侵入しにくいからであろう。

- (3) 海水浸漬供試体では、凍結融解を 2 サイクル受けたときの飽水度が 0 サイクルのときより低下している。これは、凍結融解作用を受け多孔化したものの短時間のため海水が十分に浸入しなかったものと考えられる。凍結融解サイクルが増加するに伴い飽水度が急激に増加する。
- (4) 海水浸漬供試体の飽水度が凍結融解 4 サイクルから 100%を超えているのは、測定された細孔のほか微細ひび割れにも海水が浸入したためと考えられる。このことから微細ひび割れの発生はスケーリング発生の大原因になっていると考えられる。

図-10 に飽水度とスケーリング発生率の関係を示す。飽水度が 100%以上になると、すなわち、微細ひび割れが発生するとともにスケーリング発生率が急増し、供試体が破壊に至っている。凍結融解作用による微細ひび割れの発生によってスケーリングが始まると考えられる。

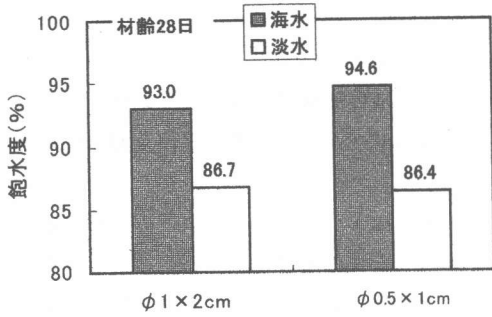


図-8 材齢 28 日の海水/淡水浸漬供試体の飽水度

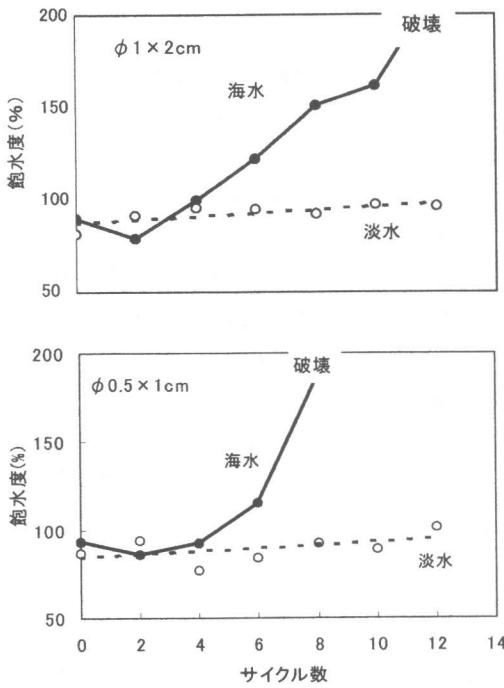


図-9 凍結融解サイクルに伴う飽水度の変化

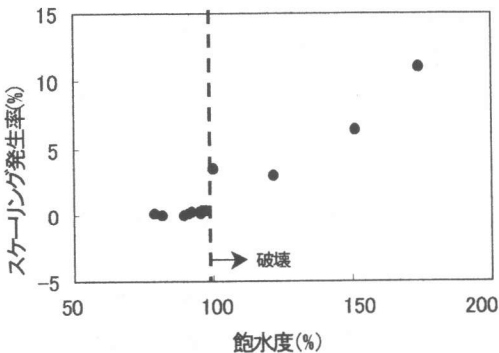


図-10 飽水度とスケール発生率の関係

4. 結論

海洋環境下で凍結融解の繰返し作用を受けるコンクリートのスケールリングの発生メカニズムを明らかにするために、微小モルタル供試体(φ1×2cm, φ0.5×1cm)を用いて細孔構造と含水状態の変化を検討するとともに微細構造を観察した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 海水の作用を受けると淡水の場合と比べ、半径数 $10^2 \sim 10^3 \text{nm}$ の細孔が多くなり、総細孔容積が多くなる。これによって海水が浸入し飽水度が高くなり、凍害を受けやすい状態になる。
- (2) さらに凍結融解作用を受けると、サイクルの増加に伴い半径 10nm 前後の細孔と $10^2 \sim 10^3 \text{nm}$ の細孔が徐々に増加し、セメントペースト組織が弛緩するとともに微細ひび割れが発生する。これによって海水が多く浸入し飽水度が急増しスケールリングを発生させる。

参考文献

- 1) 王欣, 鮎田耕一: 海水の作用を受けるコンクリートの凍結水量と細孔構造, セメント・コンクリート論文集, No. 52, pp. 684-691, 1998
- 2) 王欣, 鮎田耕一, 太田利隆: 海水の作用を受けるコンクリートの凍結水量と凍結変形挙動, セメント・コンクリート論文集, No. 54, pp. 404-409, 2000
- 3) 鮎田耕一, 林正道: 乾燥に伴うコンクリート露出面の強度性状に関する実験的研究, 土木学会論文報告集, 第 338 号, pp. 187-195, 1983
- 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, pp. 36-42, 1981
- 5) 尾野幹也, 永嶋正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明: セメント硬化体に与える海水の化学的侵食のメカニズム, セメント技術年報 32, pp. 100-103, 1978