

論文 モルタルの細孔構造および耐凍害性の屋外暴露による経年変化

中村 暢^{*1}・濱 幸雄^{*2}・山田 義智^{*3}・湯浅 昇^{*4}

要旨: 本研究では、普通ポルトランドセメントを対象として、既往研究で実施している北海道、東京、沖縄での屋外暴露試験の暴露 5 年目における細孔構造と耐凍害性の経年変化を把握するとともに、既報の環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径 40-2000nm の細孔量の変化率の関係式との対応についても検討を行った。その結果、5 年間経年した試験体を用いた場合であっても直径 40-2000nm の細孔量が増加するほど耐凍害性が低下することを確認し、既報の関係式は、細孔構造変化に及ぼす相対湿度の影響を把握することで、より精度を向上できる可能性があることを明らかにした。

キーワード: 屋外暴露試験, 細孔構造, 耐凍害性, ひび割れ密度, 乾湿繰り返し養生

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⁾。

これに関連して青野らは、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 C-S-H の構造変化が生じ、直径 6nm 以下のゲル空隙が粗大化して耐凍害性に影響があるとされる直径 40~2000nm の細孔量が増加することが耐凍害性低下の主要因であることを明らかにした²⁾。また、渋谷らは普通ポルトランドセメントを使用したモルタルについて、実験室での環境変化養生および北海道、東京、沖縄での屋外暴露試験（暴露期間 1.5 年）の結果から、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⁾。

著者らは⁴⁾、普通ポルトランドセメント、フライアッシュセメント B 種、高炉セメント B 種を対象として、細孔構造変化に及ぼす環境温度と乾燥期間の影響について検討し、セメント種別によらず細孔構造の粗大化は乾燥により生じることと温度依存性があることを確

認した。さらに、細孔構造の粗大化が生じる最低温度が存在し、その粗大化の程度には上限があることを明らかにした。その上で、環境温度と乾燥期間の影響を温度時間積で表し、温度時間積と直径 40-2000nm の細孔量の変化率の関係を表す実験式を提案している。なお、この実験式とあわせて鎌田らの細孔構造変化と耐凍害性の関係式⁵⁾を用いることで、細孔構造の変化を考慮した耐凍害性の変化を予測できると報告している。

しかしながら、上述の環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径 40-2000nm の細孔量の変化率の関係式は、実験室実験の結果から導いたものであり、実環境での結果との対応を検討する必要がある。本研究では、普通ポルトランドセメントを対象として、実環境での細孔構造と耐凍害性の経年変化を検証するために、文献³⁾で実施している北海道、東京、沖縄での屋外暴露試験での暴露 5 年目における細孔構造の測定と凍結融解試験を行い、細孔構造と耐凍害性の経年変化を把握するとともに、既報の環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径 40-2000nm の細孔量の変化率の関係式との対応についても検討を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

表-1 にモルタルの調合と練り上がり時の空気量を

表-1 モルタルの調合と練り上がり時の空気量

W/C (%)	単位水量 (kg/m ³)	単位質量(kg/m ³)		空気量 (%)
		セメント	細骨材	
35	248	709	1418	3.7
55	342	621	1242	1.4

表-2 暴露地の気温、風速、全天空日射量の年平均値

	年平均気温 (°C)	年平均風速 (m/s)	年平均全天日射量 (MJ/m ²)
北海道	9.0	4.6	12.2
東京	16.8	2.9	13.4
沖縄	23.3	5.3	14.7

*1 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 建築研究本部北方建築総合研究所 環境科学部 修士 (工学) (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) (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 琉球大学 工学部環境建設工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

*4 日本大学 生産工学部建築工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

示す。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 3250cm²/g）を，細骨材には登別産陸砂（表乾密度 2.69g/cm³，吸水率 1.52%）を使用した。W/C を 35%および 55%の 2 水準とし，暴露試験体は，AE 剤無混入のモルタルで 4×4×16cm の角柱とした。

2.2 暴露試験条件

試験体は，打設後 4 週間の 20℃水中養生の初期養生を行った後，2008 年 4 月から北海道（室蘭市），東京（習志野市），沖縄（那覇市）の内陸部での屋外暴露を開始した。表-2 に各暴露地の気象庁のデータ⁹⁾による気温，風速，全天日射量の年平均値を示す。気温および全天日射量は北海道<東京<沖縄，風速は東京<北海道<沖縄となっている。なお，本研究では耐凍害性の変化を検討対象としているが，各暴露地での凍害劣化を比較，評価することが目的ではなく，耐凍害性に影響する細孔構造変化に対して環境温度の違いが及ぼす影響を把握することを目的としていることから，凍結融解作用の無い沖縄も含めて温度条件の大きく異なる 3 地点を暴露地として選定した。

2.3 実験方法

本研究では，初期養生終了時，暴露 1.5 年および 5 年目における水銀圧入法およびアルキメデス法による細孔構造測定，顕微鏡によるひび割れ観察および凍結融解試験の結果を用いて検討を行う。

水銀圧入法による細孔構造の測定は，試験体の暴露上面表面 10mm から 5mm 角の立方体を切り出し，アセトン置換により水和停止させた後，D-dry 乾燥を行った試料を用いて行った。

顕微鏡によるひび割れ観察は，試験体の暴露上面表面および中心部切断面（5 年暴露試験体のみ）について，倍率 175 倍の顕微鏡で観察してリニアトラバース法に準じて合計約 3650mm の測線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（ひび割れ密度）を算出した⁷⁾。

凍結融解試験は，RILEM CIF 法に準拠して行い，質量および JIS A 1127 に準じたたわみ振動による一次共鳴振動数を測定し，質量変化率および相対動弾性係数を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 相対動弾性係数およびひび割れ密度の経年変化

図-1 に相対動弾性係数の経年変化を示す。W/C=0.35 の場合，全ての暴露地において，暴露 5 年であっても低下がみられない。また，W/C=0.55 の場合，暴露 1.5 年で東京および沖縄でわずかに低下し，5 年目では地域による差がみられず全ての地域で 90%程度

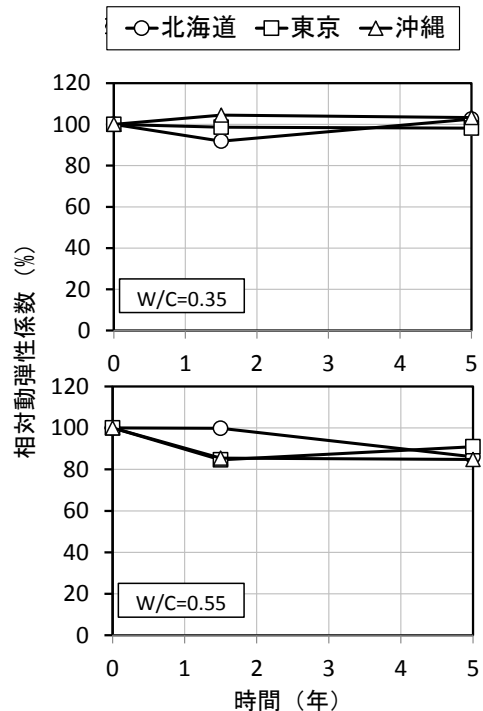


図-1 相対動弾性係数の経年変化

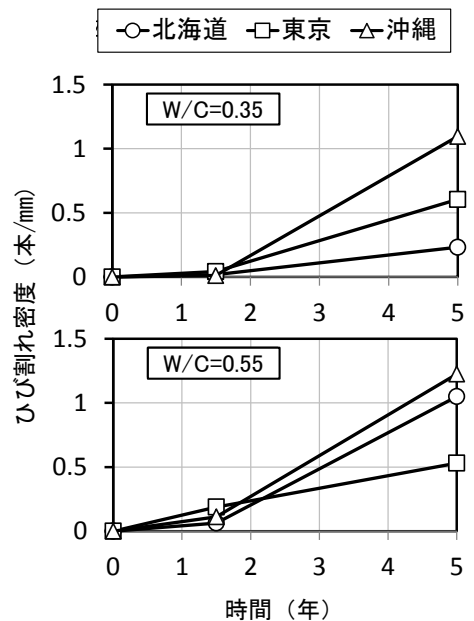


図-2 ひび割れ密度の経年変化

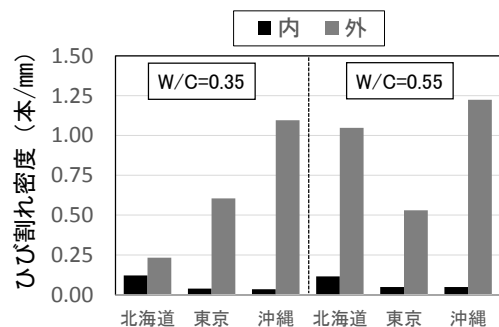


図-3 暴露 5 年での表面と内部のひび割れ密度の比較

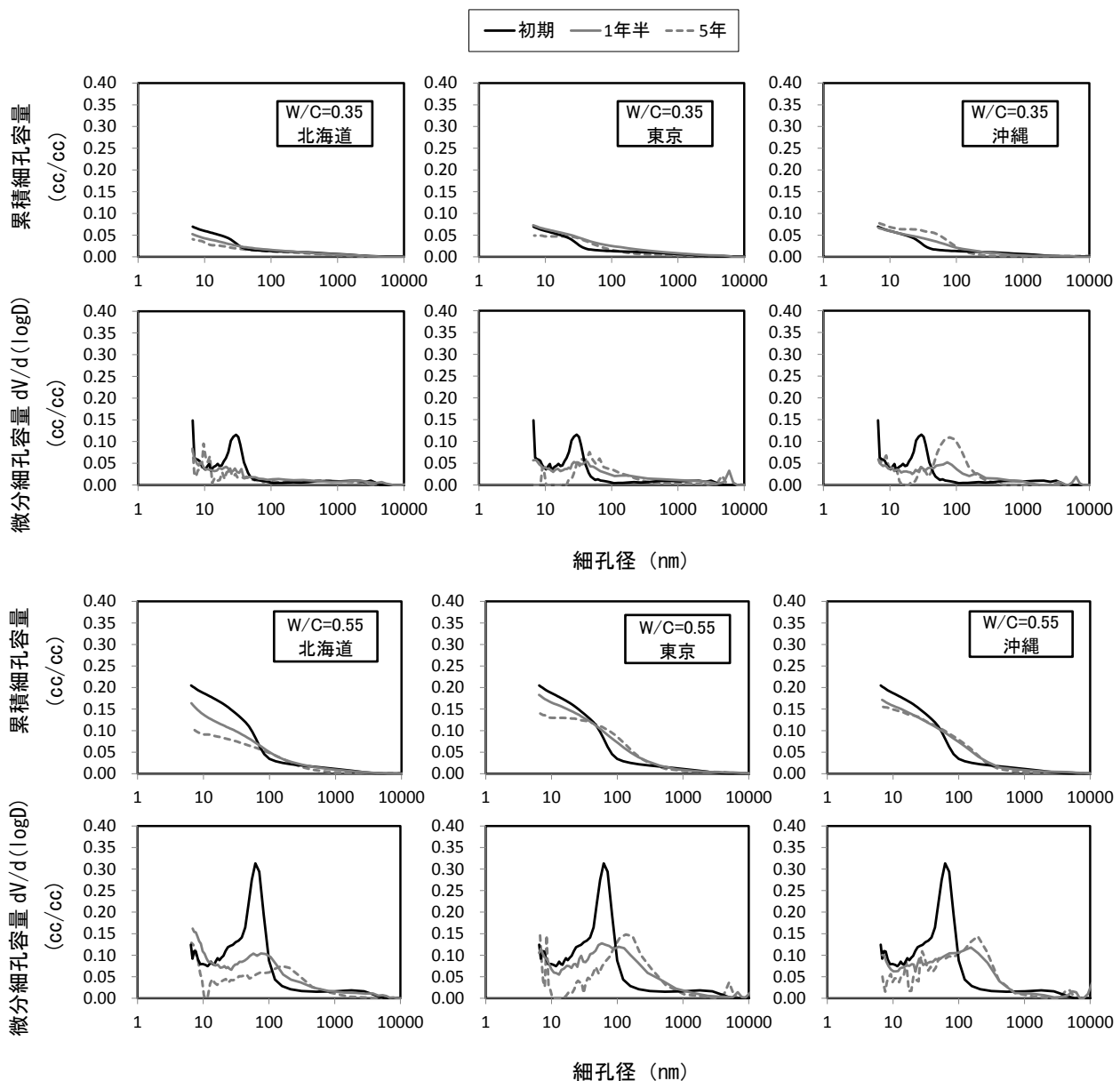


図-4 累積細孔容積および細孔径分布の経年変化

となっている。

図-2 にひび割れ密度の経年変化を示す。暴露 1.5 年ではほとんどひび割れの発生はみられず、W/C=0.55 の場合に 0.1~0.2 本/mm のひび割れがみられた程度である。しかし、暴露 5 年の段階では W/C によらず大幅なひび割れ密度の増加が認められた。また、気温が最も高い沖縄でひび割れが多い結果となった。ここで、既往の研究において凍結融解によるひび割れの場合にはひび割れ密度 0.5 本/mm で相対動弾性係数 60% に対応するという報告⁷⁾があるが、本研究では図-1 に示すように相対動弾性係数はほとんど低下していないことから、北海道の試験体も含めてひび割れの原因が凍結融解によるものではなく、乾湿繰り返しに起因するものと考えられる。また、図-3 に暴露 5 年での表面

と内部のひび割れ密度を比較して示すが、表面のひび割れは内部に到達していないことが明らかである。

図-4 に累積細孔容積および細孔径分布の経年変化を示す。暴露地、W/C によらず、経年による水和反応の進行により累積細孔容積は減少する傾向がみられる。また、細孔径分布は初期養生後にみられる数 10nm の細孔量のピークが経年とともにより大きな径に移動し、ブロードな分布になっている。ただし、北海道暴露の W/C=0.35 ではピークの移動は認められない。

3.2 細孔構造と耐凍害性の関係

図-5 に凍結融解試験結果を、図-6 に耐久性指数 DF の経年変化を示す。なお、ここでの耐久性指数は JIS A 1148 に準じて式(1)で算出した値である。

$$DF = P \times N / M \quad (1)$$

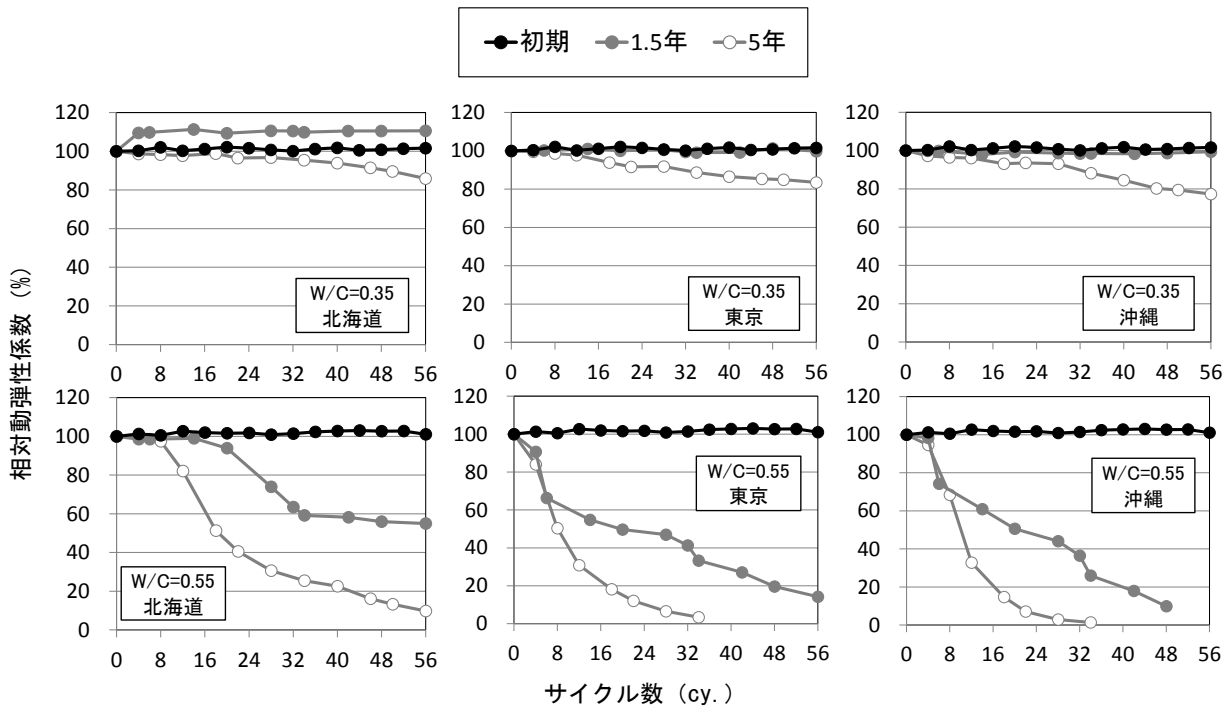


図-5 凍結融解試験結果

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

初期養生後の凍結融解試験結果は、 $W/C=0.35, 0.55$
 ともに凍結融解による相対動弾性係数の低下はみられ
 ず、耐久性指数は 100 である。暴露 1.5 年では、暴露
 地によらず、 $W/C=0.35$ では耐久性指数の低下はみられ
 なかったが、 $W/C=0.55$ では大幅な耐久性指数の低下が
 認められ、東京、沖縄での低下が顕著である。暴露 5
 年では、 $W/C=0.35$ でも暴露地によらず耐久性指数が低
 下している。 $W/C=0.55$ では、北海道暴露で耐久性指数
 が 1.5 年の 37 から 18 に低下し、東京、沖縄暴露では
 耐久性指数としては暴露 1.5 年と比べて大きな変化は
 ないが、これは相対動弾性係数が 80 まで低下する過程
 に差がないことを意味しており、それ以降の劣化の進
 行に大きな違いがあることが図-5 から見て取れる。

図-7 に暴露試験体表面のひび割れ密度と耐久性指
 数の関係を示す。ひび割れ密度が増加するほど耐久性指
 数が低下する傾向がみられるものの、その関係は
 W/C によって大きく異なっている。ただし、表面のひ
 び割れ密度は耐凍害性の変化の支配的要因ではなく、
 耐久性指数の変化をひび割れ密度のみで表すことは困
 難であり、ひび割れの幅、深さの影響や空隙構造の変
 化の影響も考慮する必要がある。

図-8 に直径 40-2000nm の細孔量の変化率の経年変
 化を示す。ここで用いた変化率は、初期養生時に対す
 る暴露終了後の直径 40-2000nm の細孔量の比である。
 $W/C=0.35$ の場合、1 年半では北海道<東京≒沖縄、5

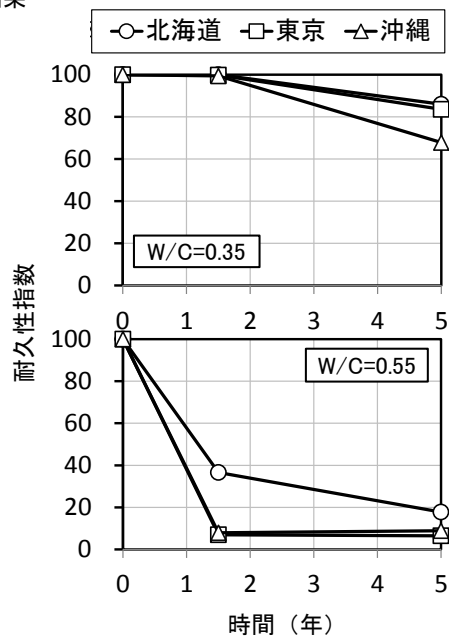


図-6 耐久性指数の経年変化

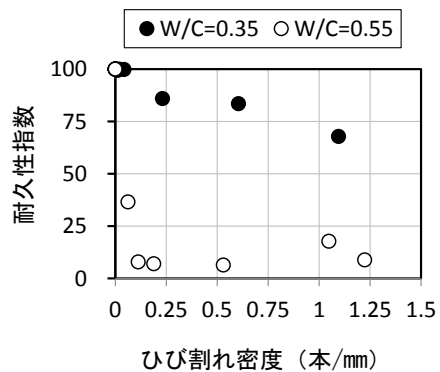


図-7 暴露試験体表面の
ひび割れ密度と耐久性指数の関係

年では北海道<東京<沖縄であり、W/C=0.55の場合、1年半では、暴露地の中で沖縄がわずかに高く、5年では北海道<東京≒沖縄であった。以上より、5年間経年した試験体を用いた場合でも、既報²⁾と同様に、年平均気温が高い地域ほど直径40-2000nmの細孔量が増加している結果が得られた。

図-9に耐凍害性に影響する直径40-2000nmの細孔量と耐久性指数の関係を示す。既往研究⁵⁾と同様に直径40-2000nmの細孔量が増加するほど耐凍害性が低下する結果が得られた。

3.3 細孔構造および耐凍害性変化の予測式の検証

既報⁴⁾において、著者らはW/C=0.35の場合について環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径40-2000nmの細孔量の変化率の関係式(2)~(4)を提案している。

$$\ln\left(\frac{PV_d}{PV_i}\right) = a\sqrt{Mp} \quad (2)$$

$$Mp = \sum(\theta_d - DT_d) \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{PV_d}{PV_i}\right)_{max} = 1.393 \quad (4)$$

ここで、 PV_d/PV_i ：乾燥による直径40-2000nmの細孔量の変化率、 a ：実験定数(0.060)、 Mp ：乾燥による細孔構造変化に寄与する温度時間積(°C・日)、 θ_d ：乾燥温度(コンクリート温度)(°C)、 DT_d ：乾燥による細孔構造の粗大化が生じる最低温度(°C)(30°C)、 n ：乾燥期間(日)、 $\ln(PV_d/PV_i)_{max}$ ：乾燥による直径40-2000nmの細孔量の変化率の上限値

図-10に細孔構造変化の予測式と実測値および乾湿繰り返し養生の対応を示す。ここで、暴露試験体の温度については実測値が無いため、富板ら⁸⁾によるコンクリート温度の推定式を利用して暴露試験体の水平面の温度を算出して、温度時間積の算定を行っている。なお、富板らの推定式は、コンクリート表面温度を外気温、日射量および風速から求めるものであり、本研究では気象庁データ⁹⁾を使用した。また、図中に実験室実験において、W/C=0.35のモルタル試験体を用いて50°C乾湿繰り返し養生(50°C乾燥養生3日、50°C水中養生半日を26週間まで繰り返し)を行った既報の結果⁹⁾をあわせて記載している。暴露試験体の PV_d/PV_i の実測値は、予測式よりも緩やかに増加し上限値に達する傾向にあり、これは実験室での乾湿繰り返し養生の傾向とほぼ同様である。ここで、実験室実験における乾湿繰り返し養生は降雨等による水分供給と乾燥が繰り返し生じる実環境を想定した条件である。水分の供給

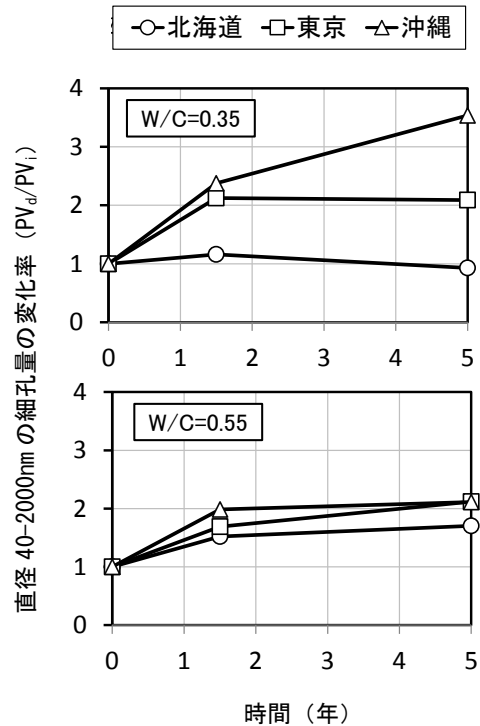


図-8 直径40-2000nmの細孔量の変化率の経年変化

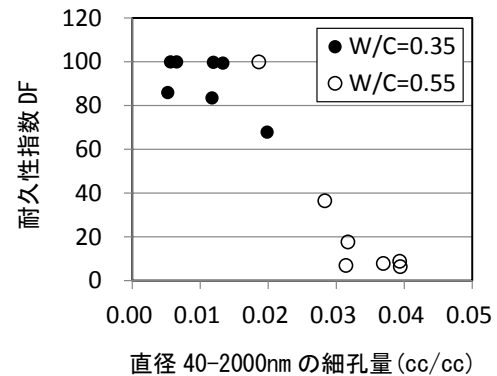


図-9 直径40-2000nmの細孔量と耐久性指数の関係

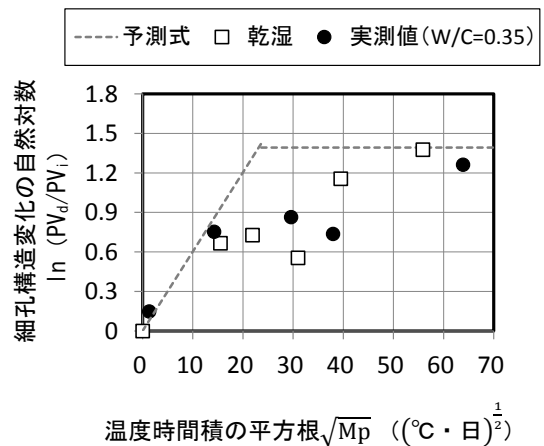


図-10 細孔構造変化の予測式と実測値および乾湿繰り返し養生の対応

がある高湿度の環境では水和の進行により細孔構造は緻密化するが、乾燥状態で湿度が低い場合には細孔構造の粗大化が生じる。実環境や乾湿繰り返し条件では、この水和による組織の緻密化と乾燥による粗大化が繰り返し生じており、緻密化と粗大化のどちらかが卓越する水分（湿度）条件が存在するものと考えられる。ここでは、暴露試験体については暴露全期間の温度から乾燥による細孔構造変化に寄与する温度時間積 Mp を算出しており、実際には降雨などで水分供給があり水和による緻密化が卓越する高湿度の期間も含んだ値となっている。また、乾湿繰り返しにおいても同様に試験体が高湿度の環境にある時間も Mp に含まれていると考えられ、細孔構造の粗大化に寄与する温度時間積 Mp が多めに見積もられている可能性がある。これが実測値と予測式との差の原因と思われる。今後は、細孔構造変化に及ぼす相対湿度の影響を明らかにすることで、乾燥による細孔構造の粗大化の程度をより精度よく推定できるのではないかと考えている。

4. まとめ

本研究では、既往研究で実施している北海道、東京、沖縄での普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの屋外暴露試験の暴露5年目における細孔構造の測定と凍結融解試験を行い、その経年変化を把握するとともに、既報の環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径40-2000nmの細孔量の変化率の関係式との対応についても検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) $W/C=0.35$ の場合、全ての暴露地において、暴露5年であっても相対同弾性係数の低下はみられないが、 $W/C=0.55$ の場合、暴露1.5年で東京および沖縄でわずかに低下し、5年目では地域による差がみられず全ての地域で90%程度であった。
- (2) 5年暴露試験体では W/C によらず大幅なひび割れ密度の増加が認められ、気温が最も高い沖縄でひび割れが多い結果が得られた。
- (3) 暴露地および W/C によらず、経年による水和反応の進行により累積細孔容積は減少する傾向がみられた。また、北海道暴露の $W/C=0.35$ を除き、細孔径分布は初期養生後にみられる数10nmの細孔量のピークが経年とともにより大きな径に移動し、ブロードな分布であった。
- (4) 表面のひび割れ密度は耐凍害性の変化の支配的要因ではなく、耐久性指数の変化をひび割れ密度のみで表すことは困難であることを示唆する結果が得られた。

- (5) 5年暴露試験体においても直径40-2000nmの細孔量が増加するほど耐凍害性が低下することを確認した。
- (6) 暴露試験体の乾燥による直径40-2000nmの細孔量の変化率は、予測式よりも緩やかに増加し上限に達する傾向があり、実験室での実環境を想定した乾湿繰り返し養生（50℃乾燥養生3日、50℃水中養生半日を26週間まで繰り返し）の傾向とほぼ同様である。
- (7) 環境温度と乾燥期間の温度時間積と直径40-2000nmの細孔量の変化率の関係式は、細孔構造変化に及ぼす相対湿度の影響を把握することで、より精度を向上できる可能性があることを明らかにした。

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) 中村暢, 羅承賢, 岸本嘉彦, 濱幸雄: 乾燥によるモルタルの細孔構造粗大化に及ぼす乾燥温度および期間の影響, コンクリート構造物の補修・補強、アップグレード論文報告集, pp.467-472, 2013
- 5) 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
- 6) 気象庁 HP, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 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) 冨板崇, 濱幸雄, 濱崎仁: コンクリート供試体表面温度の気象因子による推定とその応用, 自然環境とコンクリート性状評価に関するシンポジウム委員会報告書・論文集, pp.203-214, 2005.6