

# 論文 乾湿繰り返し作用が養生の異なるセメント硬化体に与える影響

影山 雄哉\*1・鎌田 知久\*2・岸 利治\*3

**要旨：**異なる養生を与えたセメント硬化体を対象に、乾湿繰り返し作用が材齢初期の細孔構造に与える影響を検討した。1面開放の乾湿面から、深さ方向に細孔構造の変化を分析した結果、乾湿の初期サイクルでは養生方法による差異が確認されたが、サイクルの経過に伴い表層部では養生の差異が小さくなることを確認した。特に初期の細孔構造が緻密に形成される封緘養生を施した供試体では、乾湿繰り返し作用の影響を強く受け、細孔構造が気中養生など比較的質の悪い養生と同程度となることを確認した。

**キーワード：**乾湿繰り返し作用、細孔構造、養生、閾細孔径

## 1. はじめに

実環境のコンクリート構造物は塩害や中性化などの種々の劣化要因にさらされるが、その多くが乾湿繰り返し環境下にある。実環境のコンクリート構造物は乾湿繰り返し作用を受けることで、耐凍害性などの耐久性が低下することが報告されており<sup>1)</sup>、その要因として細孔構造の変化等が示されている<sup>2)</sup>。さらに、実験室レベルにおいても乾燥を与えた供試体では、塩分浸透抵抗性の低下や<sup>3)</sup>、細孔構造が粗大化することが知られている<sup>4)</sup>。ただし、細孔構造に与える影響は乾湿のうちでも乾燥のほうが大きいと言われている<sup>4)</sup>。このように、コンクリートの表層品質は経時的に大きく変化し、乾燥や乾湿繰り返し作用が与える影響は大きいものと考えられる。

以降の章で詳細な機構について検討を行うが、乾燥による細孔構造の粗大化には水分の逸散が関与していることが示されている<sup>4)</sup>。また、養生を変化させると、養生後に有している初期の細孔構造や内部に保有している水分量などが異なるため、養生後に同条件の外的環境(乾湿繰り返し作用)を与えても、細孔構造の変化の仕方が異なる可能性が考えられる。

以上の背景を踏まえて、本研究では、異なる養生を与えたセメント硬化体を対象に、乾湿繰り返し作用が細孔構造に与える影響を解明することを目的とした。乾湿繰り返し作用による細孔構造の変化を検討する際、一般に5mm角程度を対象に分析が行われることが多い<sup>4)</sup>。しかし、実際の構造物など厚みを有する供試体の場合、表面から内部へと深さ方向に不均質性を有しているため<sup>5)</sup>、実環境を想定した場合、深さ方向に物理特性を分析することが重要となる。したがって本研究では、養生を変えたモルタル供試体に乾湿繰り返しを与え、表層品質の指標の一つである細孔構造に加え含水率を表層から内部へ

と深さ方向に分析することで、乾湿繰り返し作用が養生の異なるセメント硬化体の細孔構造に与える影響を検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体作製及び前処理

本研究で用いたモルタル供試体の配合を表-1に、使用材料の物性値を表-2に示す。普通ポルトランドセメント(N)を用いて、W/C=0.55、S/C=2.0の円柱モルタル供試体(φ50×100mm)を作製した。打設後の供試体には、封緘(S)、水中乾燥(W)、気中(A)の3水準の養生を設定した。封緘養生は表面にラップをした状態で温度20°C、相対湿度60%の室内(以下室内)で28日間型枠内に存置した。水中乾燥養生は1日脱型後、4日間20°Cの水中に浸せきさせた後、室内に材齢28日まで静置した。気中養生は示方書で標準養生と定められているものに従い、5日脱型後、室内に材齢28日まで静置した。養生終了後の試体の処理の流れを図-1に示す。まず乾湿面以外からの水分の逸散・浸透を防ぐため、乾湿面(供試体底面)以外の面をエポキシ樹脂によりコーティングした。その後の処理は、以降の節で具体的に述べる。

### 2.2 乾湿繰り返し試験

乾湿繰り返し試験において、乾燥は温度40°C、相対湿度35%の恒温恒湿槽で行い、浸せきは20°Cの水を入れた水槽で行った。なお、浸せき時においては、析出する気泡の影響等を排除するため、供試体を水平方向に静置した。乾湿繰り返しのサイクルに関しては、1週間で1サイクルとして、乾燥期間を5日、浸せき期間を2日とした。各種測定は養生後の初期状態(0サイクル)、4、8、12サイクルの段階で行った。本研究では、乾燥と浸せきの影響を分離して把握するため、8、12サイクルについ

\*1 東京大学 工学部社会基盤学科 (学生会員)

\*2 東京大学 生産技術研究所特任助教 博士(工) (正会員)

\*3 東京大学 生産技術研究所教授 博士(工) (正会員)

表-1 配合表

名称	W/C (%)	単体量 (kg/m <sup>3</sup> )		
		W	C	S
N	55	308	560	1120

表-2 使用材料の諸元

セメント	普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm <sup>3</sup> )
細骨材	富士川産川砂 (表乾密度: 2.62g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 2.1%)

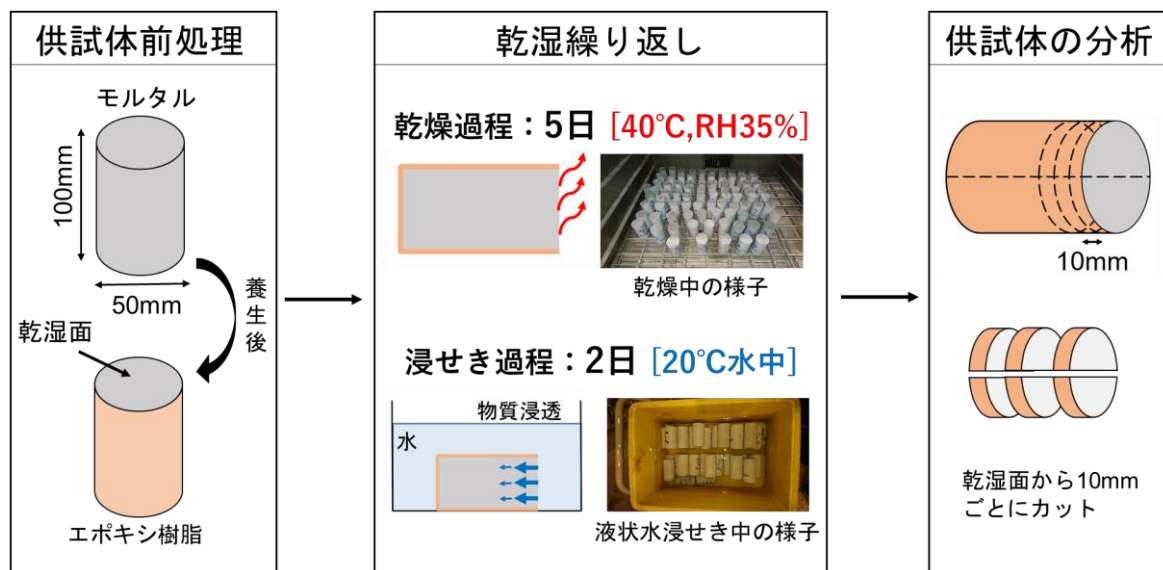


図-1 養生後の供試体の処理

ては、乾燥後 (D) と浸せき後 (W) にそれぞれ分析を行った。供試体の名称については、例えば NS-1C-D のように、初めに使用材料 (N)、次に養生条件 (S,W,A)、乾湿のサイクル (0C, 1C, , 12C)、最後は供試体の状態として乾燥後 (D) または浸せき後 (W) を示している。

供試体表層 (乾湿面) から 30mm の深さまで、10mm ごとに乾式コンクリートカッターを用いて試料片を採取し (図-1)、以下に述べる分析を行った。

### 2.3 含水率測定

表層から 10mm ごとにカットした試料の含水率を測定した。含水率は、カット後の試料片の重量に対する、カット後の試料片の重量とその後電気炉 (105°C) で絶乾状態にした後の試料片の絶乾重量との差分の割合 (%) として求めた。

### 2.4 細孔構造分析

養生直後の初期状態、乾燥後および浸せき後の細孔構造を把握するため、水銀圧入式ポロシメータ (以下 MIP) を用いて細孔構造の分析を行った。分析には、10mm ごとにカットした試料片を砕いて、約 5mm 角程度に成形した試料を用いた。採取した試料は分量のアセトンに 24 時間以上浸せきさせた後、D-dry 法により 24 時間真空乾燥させた。水和停止の方法には溶媒抽出、加熱、減圧などがあるが、細孔構造を測定する際には、水和反応を素早く停止させ、なおかつ細孔構造への影響を最小限に

抑える必要があることから、上記のような手法を採用した。溶媒抽出に用いるアセトン等の有機溶媒は表面張力が小さく、沸点も低いことから、溶媒の蒸発に伴う硬化体への影響も小さく、その後の乾燥処理で容易に溶媒が除去できることが知られている<sup>6)</sup>。細孔径で 10nm に相当する圧力以上をかけると、細孔が破壊される可能性があることが報告されているため<sup>7)</sup>、本研究で測定する空隙の最小径は 10nm に設定した。MIP で取得される結果から算出される閾細孔径と物質移動抵抗性との間には相関があることが示されている<sup>8)9)</sup>。そのため本研究では、特に閾細孔径に着目し整理した。セメントペースト体積の 16% に相当する水銀が圧入された時点の細孔直径を閾細孔径として算出する、酒井ら<sup>9)</sup>の手法を参考にした。セメントペーストの体積は、表-1 に示した配合を基に、骨材質量を表-2 の密度を用いて体積に変換した残りの体積とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 細孔構造と含水率の推移

深さごとに整理した各サイクルにおける閾細孔径を図-2, 3, 4 に、含水率を図-5 に示す。物質移動、特に浸せき時における液状水の浸透は、乾燥後 (D) の細孔構造に依存する。そのため、乾燥後の閾細孔径について重点的に考察する。また物質浸透に関して、同サイクル

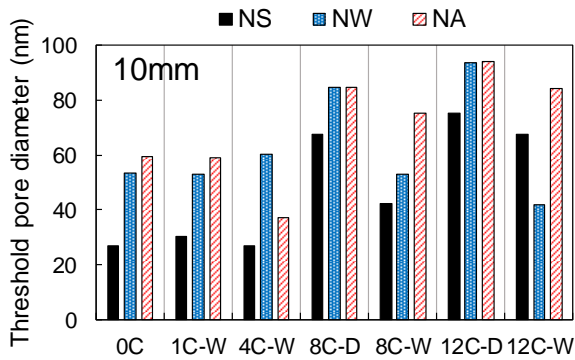


図-2 閾細孔径の推移 (表層から 10mm)

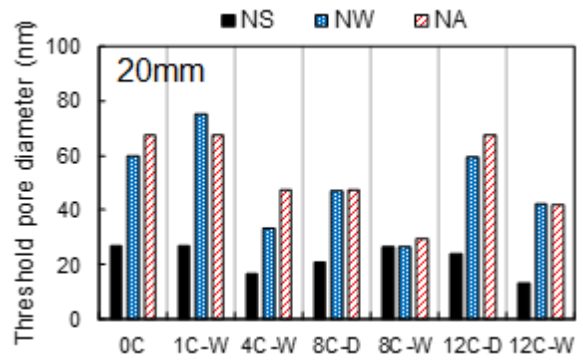


図-3 閾細孔径の推移 (表層から 20mm)

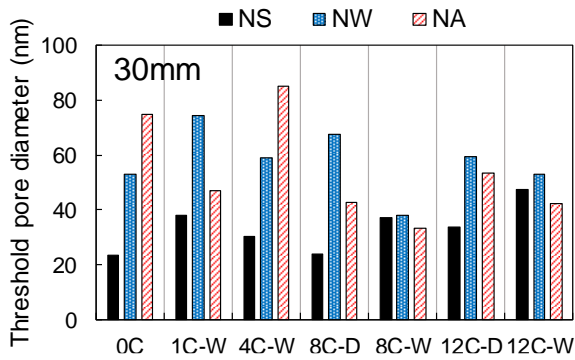


図-4 閾細孔径の推移 (表層から 30mm)

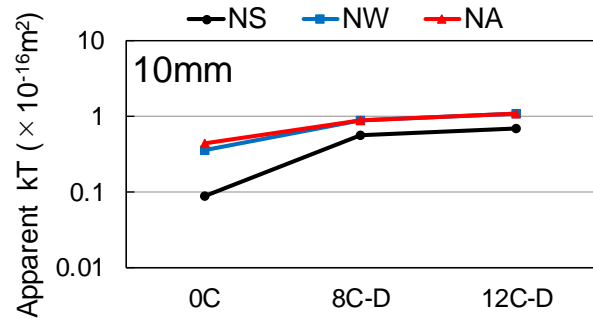


図-6 換算した見かけの表層透気係数の推移

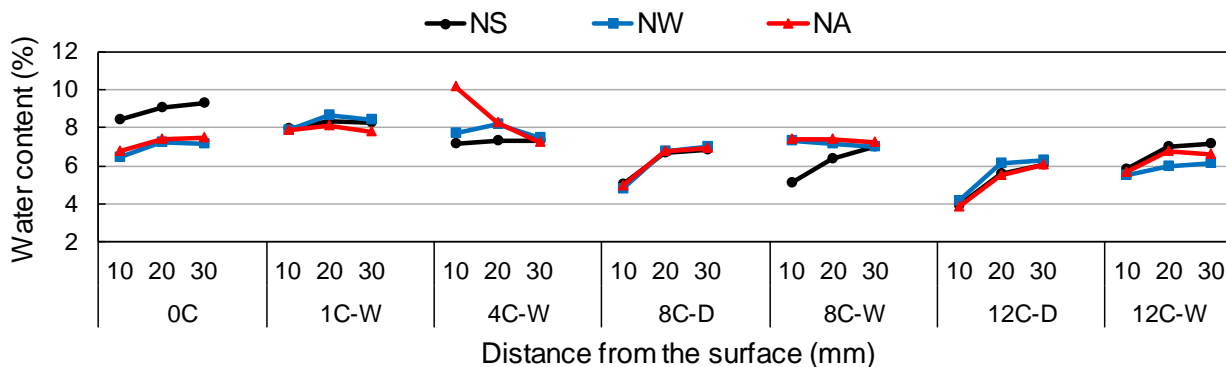


図-5 深さごとの含水率の推移

の乾燥後 (D) と浸せき後 (W) の含水率を比較することで把握できる。まず、図-2 に示した表層から 10mm の閾細孔径に着目すると、初期状態 (0C) では養生の差異が明確に表れており、封緘、水中乾燥、気中養生の順に閾細孔径が小さいことが分かる。最も密な封緘養生と、最も粗な気中養生の間には約 33nm の差があり、倍率にして約 2.2 倍であった。これは、封緘養生の場合、他の 2 つの養生と比較して、水和が十分に進行していたためと考えられ、これは図-5 に示す含水率を見ても封緘養生が最も含水率が高く、水和に必要な水分が十分に存在していたことから分かる。1C と 4C においては乾燥後 (D) の段階で測定を実施していないが、乾燥により細孔が粗大化してはいるものの、浸せきにより水分が再度供給さ

れたことで再び緻密化し、1C-W と 4C-W のような閾細孔径になったものと思われる。

その後、8C-D では、封緘と気中の差が約 17nm、倍率にして 1.3 倍程度にまで縮まり、初期に比べて養生の差異が小さくなっていることを確認できる。本来、気中養生など養生の段階で水和に必要な水分が不足する場合、浸せき時に再び水和が進行し、細孔が緻密化することが想定される。しかしながら、本実験では乾燥温度が高く、水和による緻密化よりも乾燥の影響が強く表れており、いずれの養生でも初期よりは閾細孔径が粗大化していた。ただし、乾燥による閾細孔径の粗大化は、封緘養生において最も顕著であり、気中養生など比較的質の悪い養生と同程度となった。また、図-5 に示す含水率について

も、8C-Dでは養生間の差異がほとんどなくなっている。これは、養生間で細孔構造が同程度に推移したため、乾燥による水分の逸散挙動も同様になったものと推察される。次に、図-5で8C-Dと8C-Wの含水率を比較すると、封緘養生に関してはDとWで概ね同程度の値を示しており、液状水の浸透が見られないのに対して、水中乾燥養生、気中養生に関しては浸せき後に含水率が増加しており、液状水が内部へ浸透していることを確認できる。封緘養生を与えた供試体に関しては、初期と比較して閾細孔径は粗大化しているため、液状水の浸透に対して何らかの抑制因子が作用したものと推察される。

一方、図-3に示した表層から20mmにおける閾細孔径では、12サイクル経過後も養生の差異が残っていることを確認できる。表層10mmより乾燥の影響は小さく、細孔からの水分の逸散量が少ないため、養生の差異が残存したものと考えられる。ただし、表層から20mmでは、図-5に示すように8C-Dや12C-Dでは養生間で含水率が同程度であったにも関わらず、閾細孔径には差異が確認された。本現象については、以降の節で詳細を考察する。図-4に示した表層から30mmにおいては、表層から20mmと同様の傾向を示しており、閾細孔径に関しては、養生の差異が確認された。

一般に実環境のコンクリートの品質（養生の差異等）を非破壊で定量的に測定する手段として表層透気試験がある。酒井ら<sup>8)9)</sup>により、閾細孔径と表層透気試験から得られる表層透気係数の間には相関関係があることが報告されている。両者の関係は、式(1)により表現され、閾細孔径から表層透気係数を算出可能である。そこで、各サイクルにおける養生間の閾細孔径の差異を、式(1)により算出した見かけの表層透気係数を用いて考察する。図-6に養生ごとに算出した表層から10mmにおける見かけの表層透気係数の推移を示す。

$$kt_{ap} = \frac{D^2}{90^2} \quad (1)$$

ここで、 $kt_{ap}$ ：見かけの表層透気係数（ $\times 10^{-16}m^2$ ）、 $D$ ：閾細孔径（nm）である。図-6を見ると、養生直後の初期段階では、封緘養生に対して水中乾燥養生と気中養生を与えた供試体では、見かけの表層透気係数に4.9倍程度の差異があったが、8C-Dでは1.6倍程度まで小さくなっていることが分かる。このことから、乾湿繰り返し、特に乾燥を受けることで物質移動の代表的な指標である閾細孔径の差異が養生間で小さくなり、これに起因して表層品質における養生間の差異も小さくなる可能性を示した。

### 3.2 養生の差異が小さくなる機構の検討

養生の差異が小さくなる機構を解明するため、細孔量を径のサイズで分類して把握する。封緘養生のみである

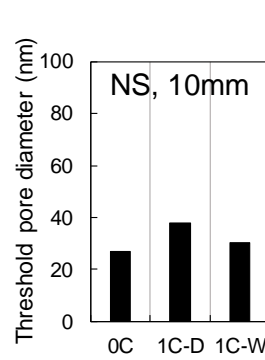


図-7 閾細孔径

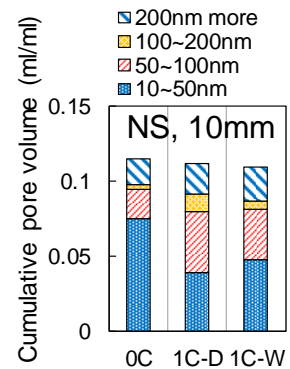


図-8 細孔量

が、0C,1C-D,1C-Wの表層から10mmにおける閾細孔径と細孔量を図-7および図-8に示す。まず図-8を見ると、乾燥を受けることで10-50nmの細孔量が減少し、50nm以上の細孔量が増加していることを確認できる。乾燥収縮が生じると硬化体が収縮しようとするが、内部拘束力や骨材間のかみ合いなどにより、収縮の動きが制限される。郭ら<sup>10)</sup>は、細孔の粗大化の要因としてマイクロクラックを挙げている。また、宮菌ら<sup>11)</sup>は、乾湿繰り返しによりインクボトル空隙のボトルネックが開く可能性を挙げている。したがって、拘束されたペースト部分は、(1)マイクロクラックが入る、(2)インクボトルのボトルネックが開くことにより、細孔が粗大化するのではないかと考えられる。黒澤ら<sup>12)</sup>はセメントペーストの場合も乾燥により細孔が粗大化することを報告していることから、骨材間の拘束がない状態では、(2)のような機構が支配的になるのではないかと考えられる。また、図-7で1C-Dと1C-Wを比較してみると、浸せきにより閾細孔径が小さくなっており、再緻密化している。これは、再水和等の影響もあるが、クラックのように不可逆的な変化のみならず、吸着水が戻ることによって収縮した細孔が回復し、再緻密化したのではないかと推察される。以上より、乾燥による閾細孔径の粗大化は、10-50nm程度の細孔が粗大化し、50nm以上の細孔として認識されるようになったことが原因であると考えた。本研究では、10nm以下の細孔は測定していないが、羽原ら<sup>13)</sup>により相対湿度55%程度では6nm以下の細孔は変化しないことが報告されている。また、本研究では乾燥は温度40°C、相対湿度35%という条件だが、平衡状態に達するまでにはより長期の時間を要することが想定され、5日間程度では10nm以下の細孔には乾燥の影響が及んでいないと考えられる。したがって、10nm以下の細孔の変化は小さいものと推察されるが、具体的な検討および考察は今後の検討課題である。

50nm以上の細孔に存在する水分は壁面と物理的な結合をしていないため、水分が逸散した場合においても収

縮には影響しないが、50nm 以下から水分が逸散した場合、収縮に与える影響が大きいことが知られている<sup>14)</sup>。このため、比較的粗大な細孔から水が抜けたとしても、細孔の粗大化には大きく寄与しないものと考えられる。また、乾燥前の総細孔量に対する 50nm 以下の細孔量の割合と、乾燥による 50nm 以上の細孔量の増加率との間には相関があることを示されており、緻密なほど乾燥による影響を受けやすいとされている<sup>10)</sup>。つまり、本実験において封緘養生のような初期に緻密な細孔構造を有している場合は、水分逸散時に働く毛細管張力も大きくなり、乾燥による粗大化の影響を強く受けるが、水中乾燥養生や気中養生のように初期の細孔がすでに粗大なものに関しては、乾燥による影響は小さいものと考えられる。このため、乾湿繰り返し、特に乾燥の影響を受けることで養生間の差異が小さくなったものと考察した。

表層から 10mm 以深では少なくとも 12 サイクル (3 か月) の段階で養生の差異は認められた。これは、表層と内部では乾燥程度が異なることに起因すると考える。内部は乾燥の影響が小さく、50nm 以下の細孔に水分が残存しているものと推察される。ただし本実験では、実環境で想定される乾燥環境よりも厳しい条件を与えたため、乾燥後 (D) では表層から 10mm の深さで含水率が極端に低下しているが、実環境においては、軽度な乾燥を長期にわたって受けるため、含水率の低下が表層から内部にわたってなだらかに表れ、養生の差異が小さくなる速度は低下するが、その領域はより内部にまで進行することが想定される。乾燥温度による内部への影響速度や程度を把握するために、今後より実環境に近い状態を模擬して、本研究で確認した現象及び考察した機構の妥当性を検証する予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、養生条件を変えたセメント硬化体を対象に乾湿繰り返しを与え、細孔構造、含水率を深さ方向に分析することで、乾湿繰り返し作用が特に細孔構造に与える影響について検討した。以下に得られた知見をまとめる。

- ・乾燥の影響が大きい極表層部においては養生の差異が小さくなっていく傾向にあったが、内部においては養生の差異が残っていた。

- ・初期に密な細孔構造を有している場合、粗な細孔を有するものに比べ、乾湿繰り返し作用の影響を強く受け、細孔の粗大化の程度が大きいことを確認した。これは、緻密な細孔ほど水分逸散時に働く毛細管張力も大きくなり、乾燥による粗大化の影響を強く受けるためであると考えられる。

本研究では温度 40°C、相対湿度 35% という乾燥条件だ

ったが、今後より実環境に近い状態を模擬して、本研究で確認した現象及び考察した機構の妥当性を検証する予定である。

#### 参考文献

- 1) 田畑雅幸, 平野彰彦, 濱幸雄: 北見市に 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, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.635-636, 2009
- 2) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄: 乾湿繰り返し及ぼすコンクリートの耐凍害性への影響とその劣化メカニズムに関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.71, pp.15-22, 2006
- 3) 志村雅仁, 岸利治, 鎌田知久: コンクリートへの塩分浸透に支配的な影響を与える停滞現象に関する実験的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.478-483, 2015
- 4) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄: 乾燥および乾湿繰り返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.993-998, 2007
- 5) 湯浅昇, 笠井芳夫, 松井勇: 乾燥を受けたコンクリートの表層から内部にわたる含水率, 細孔構造の不均質性, 日本建築学会構造系論文集, Vol.63, pp.9-16, 1998
- 6) セメント協会: セメント化学専門委員会報告 C-11 セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, pp.13-17, 81, 2008
- 7) 吉田亮, 岸利治: 水銀の漸次繰り返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究, 生産研究, Vol.60, No.5, pp.126-129, 2008
- 8) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.70, No.4, pp.390-401, 2014
- 9) 酒井雄也, 岸利治: 臨界浸透確率に基づく閾細孔径の抽出とコンクリート中の液状水移動の定量評価, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.72, No.2, pp.83-96, 2016
- 10) 郭度連, 宇治公隆, 國府勝郎, 上野敦: 乾燥によるコンクリート組織の不均質化, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.711-716, 2002
- 11) 宮菌雅裕, 岸利治: 乾湿繰り返しがコンクリートの細孔構造と凍結融解抵抗性に及ぼす影響に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.787-792, 2017
- 12) 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, Vol.65, No.1, pp.146-152, 2011

13) 羽原俊祐, 沢木大介, 内川浩: 硬化モルタルの組織, 空隙構造と乾燥収縮との関係 (水セメント比と前養生期間の影響), セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.280-285, 1991

14) P. Kumar Mehta and Paulo J. M. Monteiro : Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, Fourth Edition, McGraw-Hill Professional, pp.31-33, 2014