

セメントペーストとオートクレーブ処理材料の細孔構造と耐凍害性に関する研究

正会員○ 三高信吾*1 同 青野義道*2
同 藤原佑美*1 同 松下文明*2
同 濱 幸雄*1 同 柴田純夫*2

1.材料施工-2.モルタル・コンクリートの物性

耐凍害性, 細孔構造, 乾湿繰り返し, セメントペースト, 珪酸カルシウム系水和物, オートクレーブ養生

1. はじめに

従来から劣化の評価は, ALCやコンクリートなどのそれぞれの材料を対象として研究されている。しかしながら, これらのセメント系材料は, 珪酸カルシウム系水和物を構成物質とした多孔質材料であるという点では共通である。したがって, 細孔構造に着目すれば, セメント系材料の劣化現象を統一的に説明できる可能性がある。セメント系材料の代表的なバインダーとしては, 硬化セメントペースト(以下, HCP)(普通コンクリート), 1.1nm-トバモライト(オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート(ALC)など), ゴノトライト(耐火不燃建材など)があげられる。これまでに, HCP, 1.1nm-トバモライト, ゴノトライトの微細構造を研究した例はあるが, これらを比較した研究例は無い。

セメント系材料の凍害劣化は, 凍結温度や凍結融解回数などの冬期の気象条件の影響も大きく受けるが, 夏期の影響も大きい。高温状態での乾燥, 降雨や相対湿度の上昇など, 実環境下で経年することによりコンクリートの耐凍害性が著しく低下する可能性が指摘されている¹⁾。これは環境変化によって発生する微細なひび割れが原因であると考えられている。しかしながら, 必ずしもひび割れだけでは説明できないとする報告²⁾もあり, 経年を想定した乾燥や乾湿繰り返しにより細孔構造が粗くなり, これにより吸水率が増加し凍害劣化につながっていると考えられている。つまり, セメント系材料の耐凍害性の評価には, 吸水性と細孔構造を併せて評価する必要があると考えられる。

本研究では, HCPを対象とし, 乾燥や乾湿繰り返し, 耐凍害性および細孔構造に及ぼす影響を明らかにするとともに, 1.1nm-トバモライト, ゴノトライトとの比較を行った。

2. 実験計画および方法

2.1 HCP 供試体の作製

表1にHCPの実験計画を示す。水セメント比(以

下 W/C) は 35%と 55%の 2 水準とした。初期養生条件は 20°C 4 週水中養生で共通とし, その後, 環境条件を変化させ養生を 4 週行った。環境変化条件は 20°C 水中, 50°C 乾燥, 50°C 乾燥 5 日と 20°C 水中 2 日の 50°C 乾湿繰り返し, 30°C 乾燥 5 日と 20°C 水中 2 日の 30°C 乾湿繰り返しの 4 水準とした。

セメントは, 普通ポルトランドセメント($\rho = 3.16\text{g/cm}^3$)を使用し, 混練後 8×4×16 (cm) の型枠に高さ 6cm まで打ち込んだ。1 日封緘養生後脱型し, プリーディング部分の影響を排除するために上部を切除し 4×4×16 (cm) に成形した。

2.2 オートクレーブ処理材料の作製

表2にオートクレーブ処理材料の調合表を, 表3に使用材料を示す。トバモライト系およびゴノトライト系の 2 種類において, 密度および吸水性に差を持たせるため, アルミニウム粉末および撥水剤を用い, 計 8 水準の試験体を作成した。

モルタルミキサーで混練後, 20×50 (cm) の型枠に打ち込み, 全体を有機発泡系断熱材で保温して 4 時間養生後, オートクレーブ養生した。オートクレーブ養生の条件は, 1.1nm-トバモライトは 180°C で 48 時間, ゴノトライトは 200°C で 96 時間とした。オートクレーブ養生終了後, コンクリートカッターで 4×4×16cm に成形した。

2.3 試験方法

HCP の環境変化終了後, これら 3 種類の試験体において, RILEM CIF 法に準じた凍結融解試験と

表1 実験計画 (HCP)

試験体記号	W/C	初期養生	初期養生後の環境変化条件
35-W	0.35	20°C水中 4W	20°C水中
35-50D			50°C乾燥
35-50DW			50°C乾湿(乾燥5day⇒20°C水中2day)
35-30DW			30°C乾湿(乾燥5day⇒20°C水中2day)
55-W	0.55		20°C水中
55-50D			50°C乾燥
55-50DW			50°C乾湿(乾燥5day⇒20°C水中2day)
55-30DW			30°C乾湿(乾燥5day⇒20°C水中2day)

Study on Pore Structure and Frost Resistance of Cement Past and Autoclaved Materials

MITAKA Shingo et al

表 2 調合表 (オートクレーブ処理材料)

試験体 記号	種類	気泡	撥水剤	(g)							水/固体比	密度 (g/cm ³)
				珪石	生石灰	消石灰	セメント	アルミ粉	撥水剤	EO		
T1	トバモライト系	有	無	562	0	0	960	1.15	0	2.40	0.79	0.53
T1S			有	562	0	0	960	1.15	6	2.40	0.79	0.51
T0		無	無	1112	0	0	1900	0	0	0	0.69	1.09
T0S			有	1112	0	0	1900	0	12	0	0.69	1.07
X1	ゾノライト系	有	無	714	384	373	59	1.15	0	2.40	0.76	0.44
X1S			有	714	384	373	59	1.15	6	2.40	0.76	0.46
X0		無	無	1339	720	699	110	0	0	0	0.73	0.82
X0S			有	1339	720	699	110	0	11	0	0.73	0.82

水銀圧入法による細孔構造の測定を行った。

CIF 試験は、恒温恒湿室中 (20℃ RH60%) での 7 日間の下面吸水試験と 56 サイクルの凍結融解試験から成っている。凍結融解の条件は、最高温度 +20℃を 1 時間保持, 最低温度 -20℃を 3 時間保持, 温度勾配 ±10K/hour で 1 日 2 サイクルとし, 下面吸水状態での一面凍結融解を行うものである。試験体は、下面吸水開始前に、恒温恒湿室で 14 日間の気中乾燥を行い、側面をブチルゴム付のアルミテープでシールしたものを使用した。測定項目は下面吸水時の質量変化, および凍結融解時の質量変化, 剥離量, たわみ振動法による一次共鳴振動数とした。

水銀圧入法による細孔径分布の測定は、HCP では、環境変化終了後の試験体を砕き、JIS 2.5mm ~ 1.2mm に粒度調整を行い、アセトンによる水和停止後 D-dry 乾燥を行ったものを試料とし、オートクレーブ処理材料では、成形した際の欠片を砕いたものを試料とした。

3. 実験結果および考察

3.1 環境変化中の HCP の物性変化

環境変化開始初期に乾燥の影響により全ての試験体で大きな内部拘束ひび割れが発生した。

図 1 に環境変化中の測定結果を示す。質量変化を見ると、乾湿繰り返しでは乾燥温度が高い方が乾燥の影響は大きい, 50℃と 30℃ともに乾燥時に蒸発した水分が、湿潤時にほぼ乾燥前の質量まで吸水していることがわかる。また、乾湿繰り返し回数が増えるにつれ変化量が増加する傾向があり、これはひび割れの幅や本数が増加し水分移動が容易になったためと考えられる。

長さ変化を見ると、乾湿繰り返しでは乾燥温度 50℃と 30℃ともに、初期の乾燥により著しく収縮し、その後徐々に収縮量が減少している。乾湿繰り返しの 2 日間の湿潤によって飽水状態まで吸水しているが、長さは水中養生終了時の状態まで戻りきっておらず、乾湿繰り返しのに伴い長さは増加している。このことから乾湿繰り返しによる収縮量の減少は、水分移動によるものではなく、乾湿繰り返しによって組織が変化したものと考えられる。

表 3 使用材料 (オートクレーブ処理材料)

使用原料	種類
セメント	早強ポルトランドセメント
珪石	マイクロシリカ 3500ブレン品(トバモライト)
	フジミンコーポレーテッド FQ3000(ゾノライト)
生石灰	ALC用生石灰
消石灰	工業用消石灰
アルミ粉	ALC用アルミニウム粉末
撥水剤	シリコーンオイル

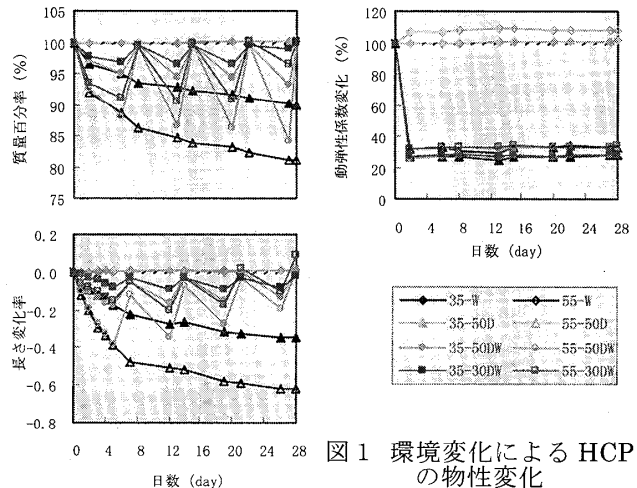


図 1 環境変化による HCP の物性変化

動弾性係数の変化を見ると、乾燥開始初期のひび割れの発生によって著しい低下が見られるが、その後の経過では大きな変化は見られなかった。

3.2 細孔構造の変化

図 2 に HCP の細孔径分布を示す。乾燥および乾湿繰り返しは、水中継続に比べ細孔容積が増加し構造が粗くなっており、乾湿繰り返しにおいては、乾燥温度が高いほど細孔容積が多い傾向が見られる。また、50℃乾燥と 50℃乾湿繰り返しでは 0.1 μm 付近の細孔量が増加しており、W/C55%の 50℃乾燥では約 0.05 μm 以下の細孔が全く見られない。これらは環境変化によって微細な細孔が粗い細孔に変化し、HCP のマトリクスに変化が起きたことを示している。

図 3 にオートクレーブ処理材料の細孔径分布を示す。気泡有りの試験体は気泡無しに比べて、総細孔量を見ると増加しており、細孔径分布を見るとトバ

モライトでは微細な細孔が粗い細孔に変化し、ゾノトライトでは 0.1~1 μ m の細孔量が増加している傾向が見られる。また、撥水剤の有無による差は確認できない。

HCP とオートクレーブ処理材料を比較すると、総細孔量は HCP35% < HCP55% < トバモライト (気泡無) \approx ゾノトライト (気泡無) < トバモライト (気泡有) < ゾノトライト (気泡有) という傾向にある。HCP は水和によって組織が緻密になり細孔が減少するが、トバモライトおよびゾノトライトは粒子間空隙に相当する 0.1 μ m 前後の空隙が残留すると考えられる。

3.3 CIF 試験による耐凍害性の評価

(1) HCP

図 4 に剥離量の変化を示す。水中継続と 50 $^{\circ}$ C 乾燥は目立った剥離は見られないが、乾湿繰り返しでは小さな欠片状となって剥落した。写真 1 に 50 $^{\circ}$ C 乾燥、写真 2 に 50 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返し時の CIF 試験終了時の様子を示す。50 $^{\circ}$ C 乾燥では、環境変化初期の乾燥によって大きなひび割れが発生し、凍結融解の繰り返しによってひび割れが拡大するだけで剥離は見られずに崩壊している。一方、乾湿繰り返しでは、初期のひび割れ発生後、乾湿繰り返しによって更に微細なひび割れが発生し、その微細なひび割れに沿った小さな欠片状となって剥落したと考えられる。

図 5 に相対動弾性係数の変化を示す。W/C55% では 50 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返し、50 $^{\circ}$ C 乾燥、30 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返し、水中継続の順に劣化した。W/C35% も 55% と同様に 50 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返し、50 $^{\circ}$ C 乾燥の順に劣化したが、30 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返しと水中継続は 56 サイクル終了時点では劣化が見られなかったことから、乾燥によって発生する比較的大きなひび割れが凍害劣化に及ぼす影響は小さいといえる。また、細孔容積が多いほど耐凍害性が劣っていること、W/C35% の 30 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返しは水中継続と比較して細孔容積にほとんど差が見られず CIF 試験で 56 サイクルを終えても劣化しなかったことから、環境変化による細孔構造の粗大化が耐凍害性を低下させていると考えられる。

図 6 に吸水率と相対動弾性係数の関係を示す。ここでの吸水率は水中養生終了時の質量を基準とした値である。凍結融解作用による Micro-Ice-Lens

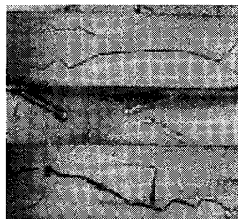


写真 1 50 $^{\circ}$ C 乾燥

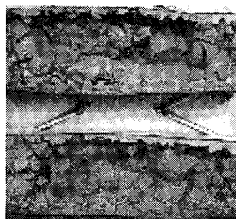


写真 2 50 $^{\circ}$ C 乾湿繰り返し

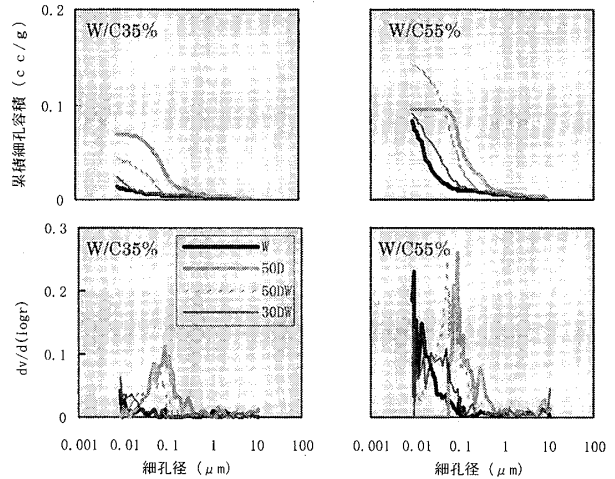


図 2 細孔径分布(HCP)

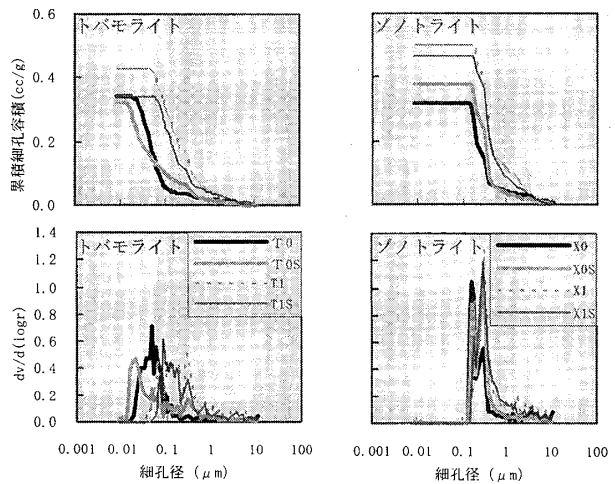


図 3 細孔径分布(オートクレーブ処理材料)

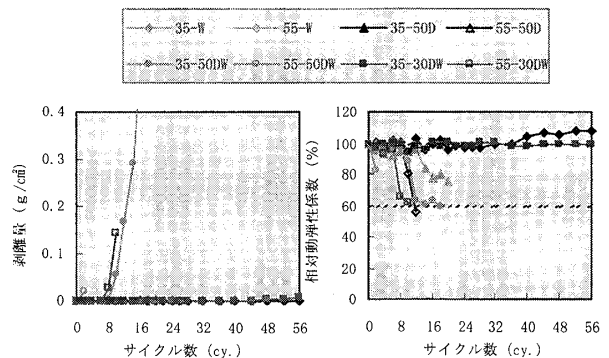


図 4 剥離量の変化 (HCP)

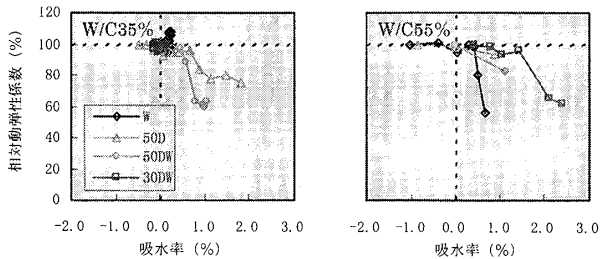


図 5 相対動弾性係数の変化

図 6 吸水率と相対動弾性係数の関係(HCP)

Pump 効果³⁾によって吸水率が增加すると、W/C や環境条件に関わらず相対動弾性係数が著しく低下し劣化の促進につながっている。

(2) オートクレーブ処理材料

図7に剥離量の変化を示す。気泡無しの試験体は凍結融解開始後すぐに崩壊しており剥離はほとんど見られなかったが、気泡有りの試験体は凍結融解サイクルの進行に伴い剥離量は増加している。また、撥水剤有りの試験体は無しに比べ、剥離量の増加量が大きい傾向にある。

図8に相対動弾性係数の変化を示す。気泡無しの試験体は、いずれも凍結融解開始後2~6サイクルで崩壊したが、気泡有りの試験体は劣化していない。このことから、気泡が凍害劣化を抑制していることがわかる。また、気泡有りの試験体においては、撥水剤無しより有りの方が、トバモライトよりゾノトライトの方が劣化が早い。

図9に吸水率の変化を示す。ここでの吸水率は下面吸水開始時の質量を基準にしたものである。トバモライトの気泡有りの試験体を除き、下面吸水開始後すぐにほぼ平衡状態に達している。また、撥水剤有りの試験体は無しに比べ、下面吸水中の吸水は少ないが凍結融解時の吸水が著しい傾向にある。このことから、撥水剤の混入により、凍結融解による Micro-Ice-Lens Pump 効果が促進されている可能性があり、それにより吸水率が増加し、凍害劣化も促進されていると考えられる。

図10にHCPおよびオートクレーブ処理材料の総細孔量と相対動弾性係数が60%を下回った時の吸水率の関係を示す。総細孔量の増加に伴い、吸水率も増加する傾向が見られる。特に、総細孔量が多いトバモライト、ゾノトライトの吸水率が非常に高い。

また、写真3にCIF試験中のXOSの様子(5サイクル、-20℃保持中)を示す。試験体上面に霜柱が発生し、冷却中、時間の経過とともに成長していった。この現象は、外部水と比べ氷点の低いため過冷却状態となった試験体内部の水分が、温度低下による下部(劣化面)からの凍結により試験体上部へと押し上げられ、外部(上面)へ達

【参考文献】

- 1)濱幸雄ら:高強度・高流動コンクリートの耐凍害性に及ぼす養生条件の影響と評価方法に関する研究,セメント・コンクリート,№697,2005
- 2)青野義道ら:高強度コンクリートの耐凍害性に及ぼすマイクロクラックの影響,コンクリート工学年次論文集,2005
- 3)M.J.Setzer-Modeling and Testing the Freeze-Thaw Attack by Micro-Ice-Lens Model and CDF/CIF Test, Durability of High-Performance of Concrete,2004

した際、氷点降下がなくなり凍結したものと考えられる。霜柱はXOでも確認できるがXOSほど顕著ではない。これは撥水剤により水分移動が容易になったためと考えられる。なお、この現象は他の試験体では確認できなかった。

4. まとめ

- 1)50℃での乾燥及び乾湿繰り返しによって、低W/CのHCPの耐凍害性は著しく低下した。
- 2)乾湿繰り返しや乾燥の影響でHCPの細孔構造が粗大化し、耐凍害性が低下している。
- 3)凍結融解作用によるMicro-Ice-Lens Pump効果での吸水率の上昇によって凍害劣化が生じている。また、オートクレーブ処理材料では、撥水剤を入れることによってその効果が大きくなる。
- 4)アルミニウム粉末混入によって発生する気泡は、凍害劣化を抑制し、オートクレーブ処理材料の耐凍害性を向上させる。
- 5)コンクリート系材料は細孔構造が粗大化することで吸水率が増加し、凍害劣化が促進される。

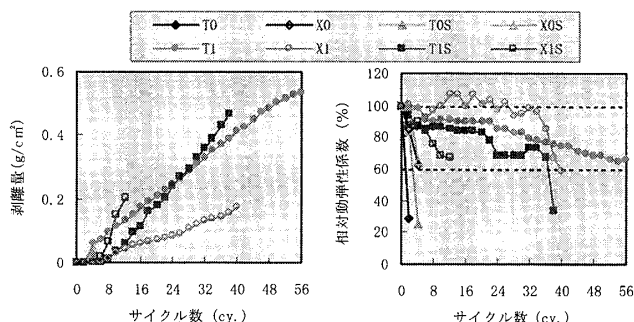


図7 剥離量の変化(オートクレーブ処理材料)

図8 相対動弾性係数の変化(オートクレーブ処理材料)

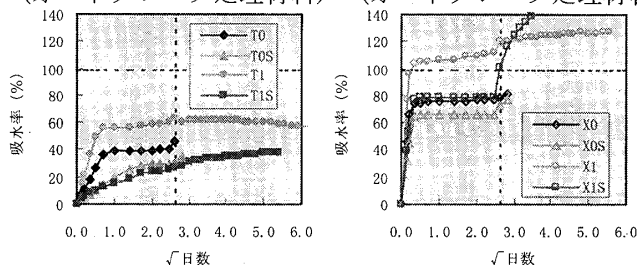


図9 吸水率の変化(オートクレーブ処理材料)

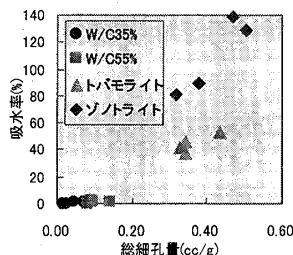


図10 総細孔量と吸水率の関係

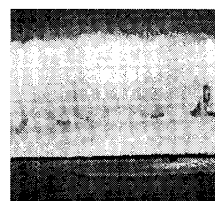


写真3 XOS-2 (-20℃保持中)

*1 室蘭工業大学

*2 住友金属鉱山シボレックス(株)

*1 Muroran Institute of Technology

*2 Sumitomo Metal Mining Siporex CO., LTD