

## 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

### STUDY ON FROST RESISTANCE AND ITS DEGRADATION MECHANISM OF CONCRETE SUBJECTED TO DRYING AND WETTING CYCLES

青野義道\*, 松下文明\*\*, 柴田純夫\*\*\*, 濱 幸雄\*\*\*\*  
Yoshimichi AONO, Fumiaki MATSUSHITA, Sumio SHIBATA  
and Yukio HAMA

Effect of drying and wetting cycles on frost resistance of concrete was evaluated by the ASTM C666 A and the CIF. Both methods showed that drying and wetting cycles deteriorated the frost resistance of non-AE high performance concrete. Though the micro cracks were observed, the effect on the frost damage was not proven. Change in microstructure of hardening cement paste by drying and wetting cycles was also studied by means of mercury intrusion porosimetry and NMR. Micro pores around 50-100nm in diameter increased. The NMR spectra identified to  $Q_0$  and  $Q_1$  decreased, while  $Q_2$  increased, showing the condensation of silicate anion structure.

**Keywords :** High performance concrete, Frost resistance, Drying - wetting cycles,  
Micro-cracks, Pore size distribution, NMR

高強度コンクリート, 耐凍害性, 乾湿繰り返し, ひび割れ, 細孔径分布, 核磁気共鳴

#### 1. はじめに

凍害の発生メカニズムに関する最も基本的な理論である Powers による水圧説<sup>1)</sup>によると, 凍害を防止するためには硬化セメントペースト中の細孔の未凍結水の移動に伴い発生する粘性抵抗による静水圧を緩和する必要があり, 普通強度のコンクリートにおいては AE 剤により気泡を導入した AE コンクリートとするのが一般的である。一方, 低水セメント比 (W/C) の高強度コンクリートにおいては, 硬化セメントペーストの組織が緻密化されており, 凍害に関与するといわれる半径十〜数百 nm の細孔が少ないために未凍結水も少なく, 気泡を含まない non-AE でも耐凍害性に優れるとされている。

しかしながら, 浜ら<sup>2)</sup>は, 屋外暴露したコンクリートにおいて, 暴露前の凍結融解試験では耐凍害性に優れると評価されたコンクリートでも, 暴露後に凍結融解試験を行うと耐凍害性が低下しているものがあり, 特に低 W/C の non-AE の高強度コンクリートにおいてその傾向が著しいことを指摘している。

コンクリートの凍害は, 凍結温度, 凍結融解回数など, 冬期の気象条件のほか, 夏期の乾燥や養生の影響も大きいことが知られてお

り, 田畑ら<sup>3)</sup>は, 軽微な乾燥は耐凍害性を向上させるが, 過度な乾燥は耐凍害性を低下させることを示している。さらに, 田畑ら<sup>4)</sup>は, コンクリートに人為的なひび割れを導入して, ひび割れが耐凍害性に及ぼす影響を評価し, このひび割れが耐凍害性の低下には影響しないことから, ひび割れ中の凍結水がくさびの役割を持つことで耐凍害性を低下させるものではないとしている。また, 乾燥などにより発生した微細なひび割れについても少数では耐凍害性に影響しないこと, 凍害の進行に伴う目視し得るコンクリート表面のひび割れの増大は, コンクリート内部の凍害による膨張の影響により顕在化したものであることを示し, ひび割れは水道として水分の浸透を容易にする働きを持つことで耐凍害性を低下させているものと考察している。

凍結融解過程における水分の浸透に関して浜ら<sup>5)</sup>は, 凍結過程の水の押し込みと融解過程の水の吸い込みにより, 常温では吸水されない量の水がコンクリート中に供給されることを示している。これは, Setzer<sup>6)</sup>によって提案された熱力学的な考察に基づく micro-ice-lens pump 効果によるものと考えられ, コンクリートの

\* 住友金属鉱山シボレックス㈱技術部  
\*\* 住友金属鉱山シボレックス㈱技術部 工博  
\*\*\* 住友金属鉱山シボレックス㈱技術部 取締役部長・工博  
\*\*\*\* 室蘭工業大学建設システム工学科 助教授・工博

R&D Center, Sumitomo Metal Mining Siporex Co., Ltd.  
R&D Center, Sumitomo Metal Mining Siporex Co., Ltd., Dr. Eng.  
Technical Director, R&D Center, Sumitomo Metal Mining Siporex Co., Ltd.,  
Dr. Eng.  
Assoc. Prof., Muroran Institute of Technology, Dr. Eng.

耐凍害性の評価においては、凍結融解過程における吸水性状の変化も関連付けた評価が必要であることを示唆するものと考えられる。

コンクリートの耐凍害性の評価について、わが国では ASTM C666 A 法に準拠した JIS A 1148 A 法（コンクリートの凍結融解試験方法、以下、ASTM 法と略す）が広く用いられている。ASTM 法にも明記されているように、元来、この試験の目的はコンクリートの凍結融解抵抗性を相互に比較するためのものであって、コンクリート構造物の耐凍害性を直接的に評価したり、耐用年数を予測したりするものではない。また、凍結融解過程における吸水性状の変化については、測定項目に含まれていない。

ヨーロッパでは、コンクリートの凍害は、Fagerlund<sup>7)</sup>によるコンクリートの飽水度が限界値を越えた場合に生ずるという限界飽水度の考え方を基礎に耐凍害性が論じられ、限界飽水度法、CIF 法などが提案されている。Fagerlund による限界飽水度法は、人為的に飽水度を変えた試験体によって凍害が生ずる飽水度の限界値（限界飽水度）を求める試験と、吸水によってそのコンクリートの飽水度が限界飽水度に達するかどうかを検討する吸水試験からなるが、試験の手順において飽水度調整のために 50℃の乾燥処理が含まれており、浜ら<sup>5)</sup>はこれが耐凍害性の評価結果に影響を与えている可能性を指摘している。

CIF 法(Capillary suction Internal damage in Freeze-thaw-test)は、2001年に RILEM TC-176 で Setzer<sup>8)</sup>らによって提案された最も新しい試験方法である。下面吸水条件での一面凍結融解を行うもので、凍結融解条件下での吸水性状を測定することにより、限界飽水度も把握することが出来る。

以上のように、暴露後に低 W/C の non-AE コンクリートの耐凍害性が低下する現象に関して、代表的な夏期の気象条件である乾湿繰返しによって発生したマイクロクラックが原因であると予想はされているものの、その影響について直接的に観察した例はない。また、従来から行われている ASTM 法に対して、凍害発生の指標である限界飽水度を考慮した評価方法によって検討した例も極めて少ない。さらに、凍害の基本的なメカニズムの観点から、硬化セメントペーストの細孔構造が深く関連していることが知られている<sup>9)</sup>が、乾湿繰返しに伴う細孔構造の変化についても観察した例は見当たらない。

そこで、本研究では、暴露後に低 W/C で non-AE の高強度コンクリートの耐凍害性が低下するメカニズムを考察することを目的として、2つのシリーズからなる実験を行った。

まずシリーズ1では、暴露過程で受ける夏期の気候変化を想定しコンクリートに乾湿繰返しを与え、耐凍害性に対する影響について検討した。耐凍害性の評価は、ASTM 法に加え、限界飽水度の観点から凍結融解過程での吸水性状の変化も観察するために CIF 法によっても評価した。さらに、耐凍害性低下の原因とされている微細なひび割れの影響を明らかにするため、マイクロ스코ープにて観察可能な微細なひび割れ（以下、マイクロクラック）の定量化を試みた。

シリーズ2では、凍害の基本的なメカニズムに立ち返り、マイクロクラック以外に、硬化セメントペーストの細孔構造変化に着目し、骨材を除いたセメントペースト系にてシリーズ1と同様の乾湿繰返しを与え、水銀圧入法により細孔構造変化を観察した。

硬化セメントペーストは、セメント水和物である C-S-H からなり、その化学構造が細孔構造と密接に関係すると考えられる。C-S-H は

結晶性が低く、粉末 X 線回折等による構造解析は困難であるとされてきたが、近年、結晶性が低い材料の構造解析をも可能とした固体核磁気共鳴装置（以下、NMR）を用いた解析が盛んに行われている<sup>9),10)</sup>。そこで、最も広く用いられている <sup>29</sup>Si-NMR (MAS) 法によって硬化セメントペーストの乾湿繰返しに伴う C-S-H の構造変化を解析し、硬化セメントペーストの細孔構造変化との関係を考察した。

## 2. 実験概要

本研究は、コンクリートを試験体としたシリーズ1と硬化セメントペーストを試験体としたシリーズ2からなる。

### 2.1 シリーズ1（コンクリート系）

表1に、シリーズ1の実験計画を示した。コンクリートの種類は、低 W/C (W/C = 0.35) で non-AE の高強度コンクリート（記号 H）および普通強度 (W/C = 0.55) の AE コンクリート（記号 N）の2種類とした。養生条件は、20℃で2週間水中養生した後、20℃、RH65%で5週の中気養生（記号 20）、および50℃で1週乾燥後に20℃の水中に6時間浸漬するサイクルを4回行い、さらに50℃で1週乾燥する乾湿繰返し（記号 50）の2水準とした。前者は、標準の試験環境、後者は夏期の高湿による乾燥と降雨による湿潤の繰返しを想定している。

セメントは、普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm<sup>3</sup>）、細骨材は登別産陸砂（表乾密度 2.67g/cm<sup>3</sup>、粗粒率 2.70、吸水率 1.52%）、粗骨材は白老産碎石（敷生川水系安山岩、表乾密度 2.67g/cm<sup>3</sup>、粗粒率 6.64、吸水率 1.83%）を使用し、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤および消泡剤にて空気量を調整した。表2にコンクリートの調合を、表3にコンクリートの諸性状を示した。

評価項目は、ASTM 法（ASTM C666 A 法、JIS A 1148 A 法、水中凍結融解方法）および CIF 法による凍結融解試験、マイクロSCOープによるマイクロクラックの観察とした。

ASTM 法については、7.5×7.5×40cm の試験体を用いて、所定の乾湿条件での処理後、20℃の水中で1週吸水した後、最低温度 -18℃、最高温度 5℃で1日6サイクルの凍結融解を300サイクルまで行った。測定項目は、たわみ振動法による相対弾性係数（以下、RDM と略）、長さ変化および質量変化とした。

CIF 法については、7.5×7.5×20cm の試験体の側面をシールした

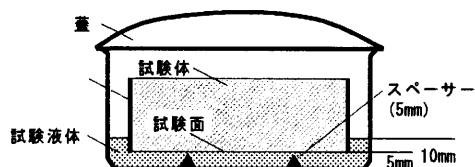


図1 CIF法における下面吸水試験

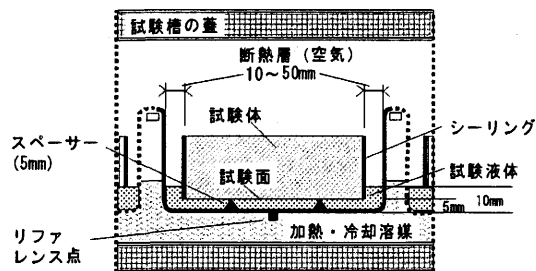


図2 CIF法における凍結融解試験

表 1 シリーズ 1 の実験計画

記号	W/C	目標空気量 (%)	養生条件	
			初期養生	乾湿養生
H20	0.35	2	(20°C・水中) × 2 週・	(20°C・RH65%) × 5 週
H50	0.35	2	(20°C・水中) × 2 週・	{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週
N20	0.55	4	(20°C・水中) × 2 週・	(20°C・RH65%) × 5 週
N50	0.55	4	(20°C・水中) × 2 週・	{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週

表 2 シリーズ 1 の調査

記号	水 (kg/m <sup>3</sup> )	セメント (kg/m <sup>3</sup> )	細骨材 (kg/m <sup>3</sup> )	粗骨材 (kg/m <sup>3</sup> )	高性能 AE 減水剤 (%)	消泡剤 (%)
H20	187	493	788	918	0.90	0.02
H50						
N20	180	328	858	952	0.25	-
N50						

表 3 シリーズ 1 のコンクリートの諸性状

記号	空気量 (%)	スランブ (cm)	スランブフロー (mm)	気泡間隔係数 ( $\mu\text{m}$ )	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
H20	0.5	-	600×650	437	77.7
H50					
N20	3.0	21.0	-	248	35.3
N50					

表 4 シリーズ 2 の実験計画

記号	W/C	水中養生	水中養生後の乾湿養生	
			初期養生	乾湿養生
P35W20	0.35	20°C × 1 週		(20°C・RH65%) × 5 週
P35W50				{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週
P35M20		20°C × 4 週		(20°C・RH65%) × 5 週
P35M50				{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週
P55W20	0.55	20°C × 1 週		(20°C・RH65%) × 5 週
P55W50				{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週
P55M20		20°C × 4 週		(20°C・RH65%) × 5 週
P55M50				{(50°C・乾燥) × 1 週 + (20°C・水中) × 6 時間} × 4 サイクル + 50°C・乾燥 × 1 週

後、20°C、65%RHの恒温恒湿室での7日間の下面吸水後、凍結融解を行った。図1に下面吸水試験の概念図を示した。凍結融解の条件は最低温度-20°C(3時間保持)、最高温度20°C(1時間保持)、1日2サイクルで60サイクルまでとした。図2にCIF法の概念図を示した。測定項目は下面吸水時の質量変化と凍結融解時の質量およびスケーリング量の変化、たわみ振動法によるRDMの変化とした。

ひび割れの観察は所定の養生が終了した試験体の表面および中心部の断面を研磨し超音波洗浄した後、軽質芳香族炭化物からなる赤色の染色浸透探傷剤を塗付し、リニアトラバース法に準じて、マイクロスコプの倍率を50倍、トラバース長を1397mm(骨材最大寸法4.8mm)として、測線上を横切るひび割れ本数をカウントした。

## 2.2 シリーズ 2 (硬化セメントペースト系)

表4に、シリーズ2の実験計画を示した。W/Cはシリーズ1と同様に0.35と0.55とした。セメントはシリーズ1と同じものを使用した。高性能AE減水剤等の混和剤は添加しなかった。ペーストはモルタルミキサーで混練した後、直径3cm、高さ5cmのプラスチック容器に打込み封緘し、ブリーディングを防止するため、直径30cmの回転体の円周上に固定し1分間に約1回転のスピードで24時間回転させた後、20°Cの水中養生を行った。セメントの水和度の影響も把握するため、水中養生は1週(記号W: Week)および4週(記号M: Month)とした。水中養生後の乾湿養生条件については、シリーズ1と同様とした。

養生後の試料は、-80°Cの冷却トラップを介した真空デシケータ中にて1週間真空乾燥した後粉碎し、保存期間中の炭酸化を避けるため各測定に供するまで再び真空下で保存した。

測定項目は、水銀圧入法による細孔径分布と<sup>28</sup>Si-NMR(MAS)法

(以下、NMR)によるC-S-H中のシリケートアニオン(SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>)鎖の構造解析とした。水銀圧入法による細孔径分布の測定は、篩で1.0~2.0mmに粒度調整したものを、Porous Materials, Inc. PMI 30K-A-1にて測定した。NMRは、乳鉢にて試料を微粉碎したものを、Buruker Biospin AVANCE400型にて、観測周波数79.45MHz、待ち時間10.0秒、積算回数5000回にて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 シリーズ 1 (コンクリート系)

#### (1) ASTM法による耐凍害性評価

図3に、ASTM法によるRDMの変化を示した。耐久性指数についても図3中表示した。non-AE、低W/Cの高強度コンクリート(記号H)については、H20は凍結融解150サイクル、H50は125サイクルからRDMが低下し、耐久性指数はH20で37、H50で25と耐凍害性に劣ると判定された。AEの普通コンクリートであるN20、N50については、300サイクルまでRDMの低下は認められず、耐凍害性に優れると判定された。

図4に、ASTM法による長さ変化率の変化を示した。H20は150サイクル、H50は125サイクルから膨張が顕著となり、RDMの低下のサイクルと一致した。

図5に、質量変化率を示した。H20は225サイクルから、H50は150サイクルから質量減少が認められスケーリングが発生する傾向を示した。N20およびN50については認められずスケーリングに対しても耐凍害性を有すると判定された。

#### (2) CIF法による耐凍害性評価

図6に、CIF法によるRDMの変化を示した。RILEMの推奨<sup>8)</sup>では、

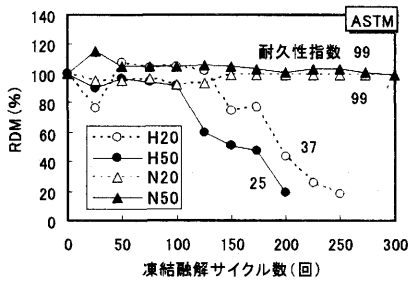


図3 ASTM法によるRDMの変化

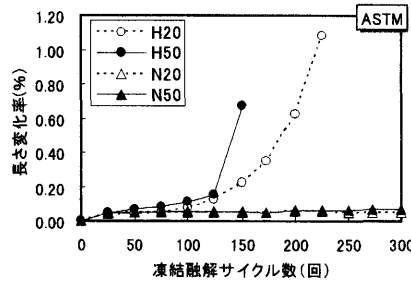


図4 ASTM法による長さ変化率

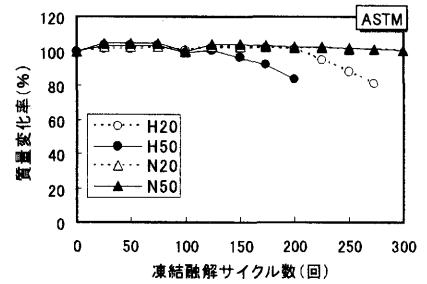


図5 ASTM法による質量変化率

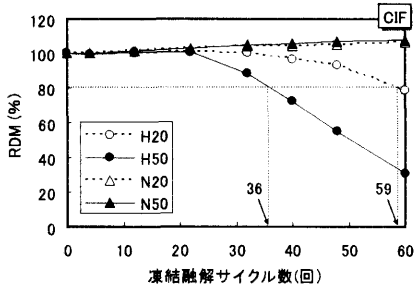


図6 CIF法によるRDMの変化

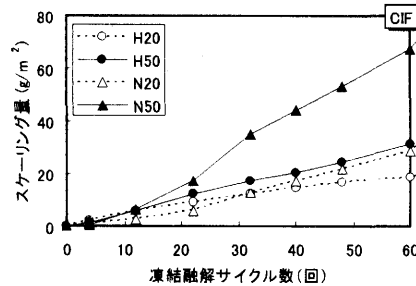


図7 CIF法によるスケーリング量の変化

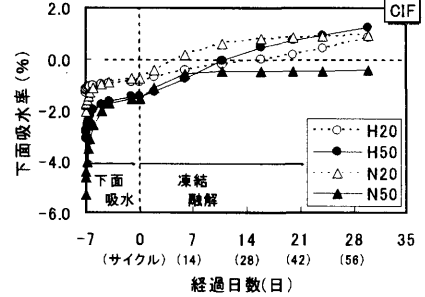


図8 CIF法による下面吸水率の変化

RDMが80%を下回った場合を内部劣化による耐凍害性低下の判定基準とし、そこに到達するまでの凍結融解サイクル数にて評価する。H50のRDMは36サイクルで80%まで低下し、60サイクルでは約30%となった。H20のRDMは59サイクルで80%まで低下した。一方、N20およびN50では60サイクルでもRDMの低下は認められなかった。

図7に、CIF法によるスケーリング量の変化を示した。スケーリング量は絶乾重量で示した。H20、H50およびN20のスケーリング量はほぼ同等であったが、N50については、30サイクルからスケーリング量が著しく増加した。

図8に、CIF法による下面吸水率の変化を示した。下面吸水率は、RILEMの推奨<sup>8)</sup>に従い、20℃、2週の水中養生終了後の質量を基準(0%)とし、スケーリング量はその絶乾重量分を加えて補正した。凍結融解開始前の7日間の下面吸水において、いずれの試験体も基準の質量まで到達していないことから、乾燥によって失われた水分は常温の下面吸水ではその一部しか吸水できないことが分かる。凍結融解開始後の下面吸水率は、N50を除いて0%を超えており、Setzer<sup>6)</sup>によるmicro-ice-lens pump効果が観察された。N50は、図7で示したように凍結融解14サイクル(7日後)からのスケーリング量が著しく増加しており、RILEM推奨の方法<sup>8)</sup>では剥離片の吸水率が加算されないため、7日以降は見かけ上吸水率が上昇しない結果となったものと思われる。30日(60サイクル)における下面吸水率はN50を除く3試験体で大差はないが、凍結融解サイクルに対する吸水率の上昇はH50が最も速く進行した。

図9に、下面吸水率とRDMの関係を示した。Fagerlund<sup>7)</sup>による限界飽水度との定義と同様に、CIFにおいてもRDMが低下し始めるときの下面吸水率がそのコンクリートの限界飽水度に相当すると考えると、H20、H50ともに2週水中養生終了後の質量と等しくなる下面吸水率0%が限界飽水度となる。その後の下面吸水率に対するRDMの変化についても両者に大差は認められない。したがって、図6において、H50で内部劣化に対する耐凍害性が低下したのは、限界飽水度が低下したためではなく、図8で示したように凍結融解サイク

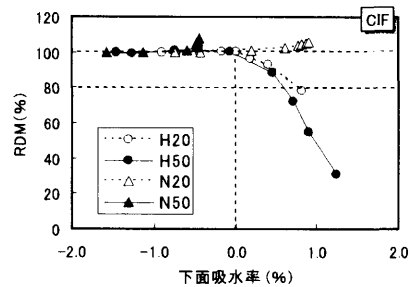


図9 CIF法による下面吸水率とRDMの関係

ルにおけるmicro-ice-lens pump効果による下面吸水が他に比較して速く進行したためと考えられる。CIF法は比較的新しい試験方法であり、コンクリートの性状変化が及ぼす限界飽水度や下面吸水への影響に関する研究例はほとんど見当たらず、限界飽水度は変わらずに下面吸水が速くなることで耐凍害性が低下する理由については今後の検討課題である。

ASTM法とCIF法を比較すると、内部劣化に関してはRDMの低下の傾向は両者で概ね一致することから、各々の試験方法内での相対比較は可能であると考えられる。しかしながら、H20についてはCIF法に比較してASTM法ではRDM低下が著しく、内部劣化が大きいと判定した。これは、ASTM法では凍害における内部劣化が比較的軽微であるコンクリートに対しても、劣化が大きいと判定する可能性があることを示唆するものであるが、一方では安全側で判定するとも言える。ASTM法では、凍結融解試験前に1週の水中養生を行い、その後も水中凍結融解の条件にあることで、凍結融解開始時から吸水率が高く限界飽水度に達しやすい試験条件にあったためと推察される。

一方、スケーリングに関するASTM法とCIF法の比較では、N50の場合のようにCIF法ではスケーリングによる劣化が著しいが、ASTM法では軽微であると判定され、内部劣化の場合と逆にCIF法が安全側で判定する傾向にあった。CIF法は元来、塩類によるスケーリングに対する抵抗性を判定するCDF試験(Capillary Suction, De-icing agent and Freeze-thaw Test)を発展させたものである<sup>8)</sup>ため、ス

ケーリングを敏感に感知することができると思われる。

以上のように、ASTM 法と CIF 法について、一概にどちらの方法が優れるかを判断することはできない。しかしながら、ASTM 法が元来耐凍害性を相対的に比較する方法であるのに対して、CIF 法は凍結融解過程での下面吸水と RDM との関係から限界飽水度を把握できることが特徴であり、実環境での凍結融解時の水分供給状態との比較検討から、実構造物におけるコンクリートの耐凍害性に関する耐久性予測へ展開できる可能性があるものと考えられる。

(3) マイクロクラック数の定量

図 10 に、所定の乾湿養生後（凍害試験前）のマイクログラック数の定量結果を示した。本研究の方法では、図 11 に示したマイクログラックの観察像の一例から分かるように、幅約 10 $\mu$ m 程度のマイクログラック数の定量はできたが、その幅、深さについては定量できなかった。W/C の違いにおいては、低 W/C（記号 H）でマイクログラック数が多い傾向が認められた。乾湿養生条件による違いについては、表面は H20 よりも H50 が少なく断面では逆の傾向となっている。また、N20、N50 でも同様に、表面は N50 が少なく断面は N50 が多い傾向にあるが、これらの差は小さい。凍害による内部劣化が最も大きかった H50 やスケリングが著しかった N50 のマイクログラック数が他と比較して著しく多く発生しているとも言えず、本研究で観察された幅約 10 $\mu$ m のマイクログラックに、乾湿繰り返しによる耐凍害性低下の原因を求めることは困難であった。

これらの他、さらに微細なマイクログラック、もしくは硬化セメントペースト部の細孔構造の変化が影響している可能性があるが、本研究においては従来から耐凍害性への影響が大きいこと<sup>9)</sup>が知られている細孔構造の変化について着目し、シリーズ 2 にて観察することとした。

3.2 シリーズ 2（硬化セメントペースト系）

(1) 細孔径分布

図 12 に、水銀圧入法による細孔径分布を示した。

水中養生期間の影響に関しては、水中養生 1 週の P35W20 に比較して水中養生 4 週の P35M20 は、直径 50~100nm 付近の細孔が減少し、水銀圧入法で測定可能な 7.5nm 以上の総細孔容量も減少し、セメン

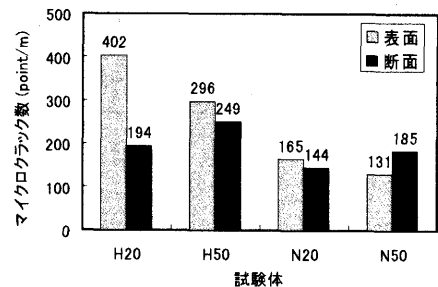


図 10 乾湿養生後のマイクログラック数

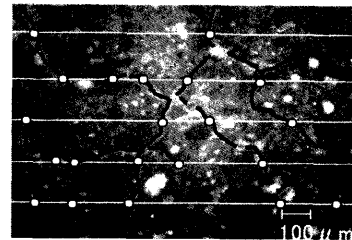


図 11 ひび割れの観察像の一例

(クラックは、発生状態を判別しやすくするため黒線でトレースした。実線は測線、○印はクラックの測定ポイントを示す。)

トの水和の進行に伴うと考えられる細孔構造の緻密化が認められた。P55W20 と P55M20 についても同様であった。

W/C の影響に関しては、7.5nm 以上の総細孔容量は、P35M20 が P55M20 の約 1/2 で、低 W/C による細孔構造の緻密化も確認された。

乾湿養生条件の影響に関しては、水中養生 1 週後の P35W20 と P35W50 の比較では、乾湿繰り返しを与えた後で直径 20nm と 100nm 付近の細孔が増加し、総細孔容量も増加した。P55W20 と P55W50 でも同様であった。一方、水和が進行した水中養生 4 週後の場合は、50 $^{\circ}$ C の乾湿繰り返しを与えた P35M50 は、P35M20 に比較して特に 50~100nm 付近の細孔が著しく増加し、総細孔容量の増加も水中養生 1 週の P35W20 と P35W50 の差よりも顕著であった。P55M20 と P55M50 の場合も同様に、水中養生 1 週の場合よりも総細孔容量の増加が顕著であった。50~100nm 付近の細孔は材齢の進行および W/C の低下に伴い減少していることからセメント水和物が析出し得る毛細管空

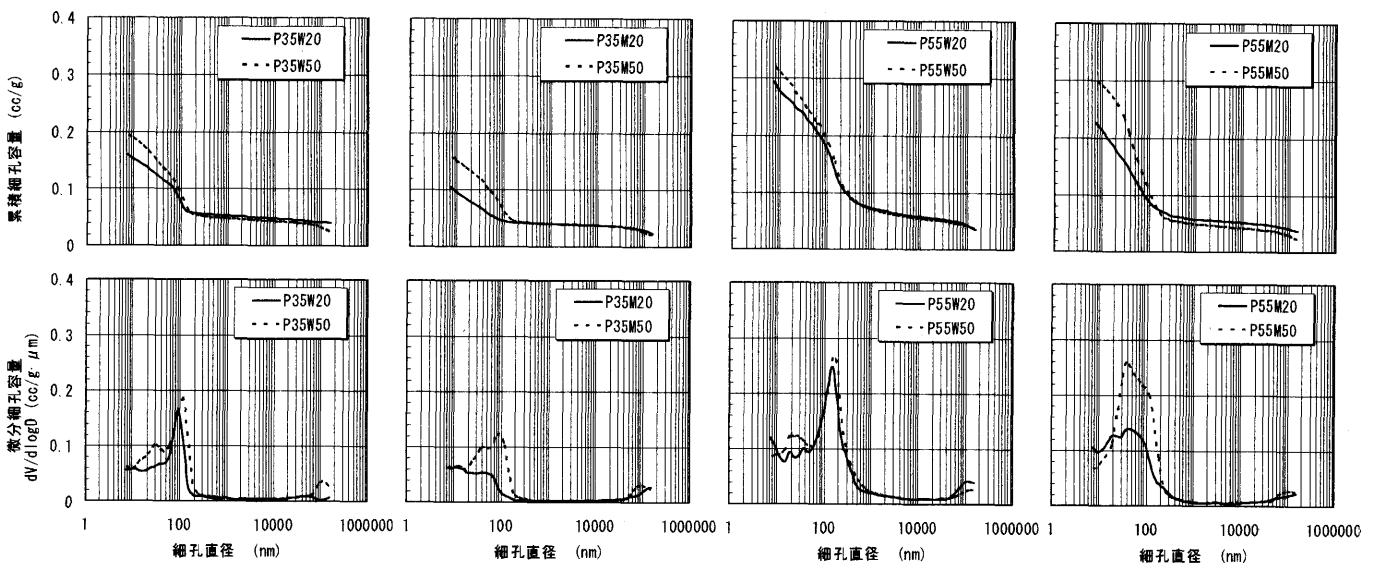


図 12 細孔径分布（上段：累積細孔容量、下段：微分細孔容量）

隙の領域であり、乾湿繰返しによってこの毛細管空隙の領域に相当する細孔が増加し、細孔構造が粗くなるのがわかった。

鎌田ら<sup>9)</sup>は-18℃までの凍結温度では細孔直径40nm程度を下限とする細孔が多いほど耐凍害性が低下することを示したが、シリーズ2の乾湿繰返しで増加した細孔径はこの範囲であった。よってシリーズ1で、non-AEで低W/Cの高強度コンクリートに50℃の乾湿繰返しを与えたH50が内部劣化に対する耐凍害性が特に低下した原因として、乾湿養生過程でコンクリート中の硬化セメントペーストの毛細管空隙に相当する50~100nm付近の細孔が増加し組織が粗くなったためと考察される。また、CIF法においてN50でスケーリングが著しく増加した原因についても、同様に細孔径の粗大化の影響が考えられる。さらに、浜ら<sup>2)</sup>が示したnon-AEで低W/Cの高強度コンクリートで屋外暴露後に耐凍害性が低下した現象についても、夏期の乾湿繰返しにより、硬化セメントペーストの組織が粗くなったことが原因の一つとして考えられる。

シリーズ1のCIF法で観察されたH50でmicro-ice-lens pump効果による下面吸水が速くなる理由について、定性的には細孔径が粗くなったことが影響しているとは考えられるものの、限界飽水度に変化しなかった理由は説明が困難であり、今後更なる検討が必要である。

乾湿繰返し後に細孔構造が粗くなる原因について、中性化もしくは炭酸化の影響も考えられる。塚山<sup>12)</sup>は、7年間暴露したコンクリートの細孔構造の変化について、中性化した試験体表面層部と中性化が進んでいない内部を比較し中性化した表面層部で細孔構造が粗くなっていることを見出している。促進炭酸化に関して、佐伯<sup>13)</sup>らは、炭酸ガス濃度15%の促進炭酸化で細孔構造が緻密になることを示している。促進炭酸化による細孔構造の緻密化はKondoら<sup>14)</sup>によっても示されている。促進炭酸化の場合は、炭酸化に伴い細孔に炭酸カルシウムが析出することで細孔構造が緻密化するとされている。本研究においては、乾湿養生期間中の炭酸化の防止策は特に講じておらず、炭酸ガス濃度は大気中と同じであり、細孔構造の変化も粗くなる方向と異なることから、少なくとも促進炭酸化の状態にはなかったものと考えられる。また、乾湿養生期間は5週と短期間であることから、細孔構造が粗くなった理由として、経年による炭酸化も考えにくい。

乾燥による細孔構造への影響について、田中ら<sup>15)</sup>は、細孔径分布測定前の乾燥または減圧処理により、水分が逸脱し、細孔径分布が粗く測定されることを示している。本研究では、全ての試料を真空乾燥しているため、測定前の水分の逸脱により細孔径分布が粗く測定されたことは考えにくい。

乾燥の影響に関して地濃ら<sup>16)</sup>は、脱型時間および気中養生期間を変えた場合の細孔構造の変化について、試料の表面層部と内部に分けて観察し、脱型時間が遅いほど気中養生後の中心部の細孔構造が緻密化するとともに細孔構造が粗い表面層部との差が大きくなることを示し、細孔構造が粗くなる理由として水分の散逸に伴い水和が停止したためとしている。本研究においても、20℃、RH65%の場合の水分の散逸量に比較して、50℃の乾湿繰返しにおける50℃乾燥での水分散逸量が多くなり、セメントの水和が停止したことで細孔構造の緻密化が進まなかったとも考えられる。乾湿繰返しの過程におけるセメントの水和停止の影響の有無については、次項のNMRによる

表5 シリケートアニオン鎖の構造とケミカルシフト

記号	構造名	構造	ケミカルシフト <sup>10)</sup> (ppm)
Q <sub>0</sub>	単鎖 (Monomer)	Q <sub>0</sub>	-60~-74
Q <sub>1</sub>	端鎖 (Dimer)	Q <sub>1</sub> -Q <sub>1</sub>	-68~-76
Q <sub>2</sub>	鎖中 (Chain)	Q <sub>1</sub> -Q <sub>2</sub> -Q <sub>1</sub>	-74~-92
Q <sub>3</sub>	分岐鎖 (Sheet)	Q <sub>1</sub>   Q <sub>1</sub> -Q <sub>3</sub> -Q <sub>1</sub>	-92~-98
Q <sub>4</sub>	網目状 (Three Dimensional)	Q <sub>1</sub>   Q <sub>1</sub> -Q <sub>4</sub> -Q <sub>1</sub>   Q <sub>1</sub>	-107~-120

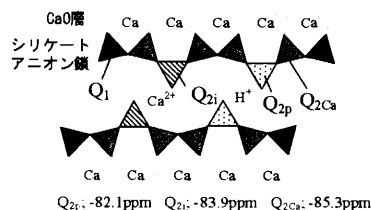


図13 シリケートアニオン鎖構造の概念図

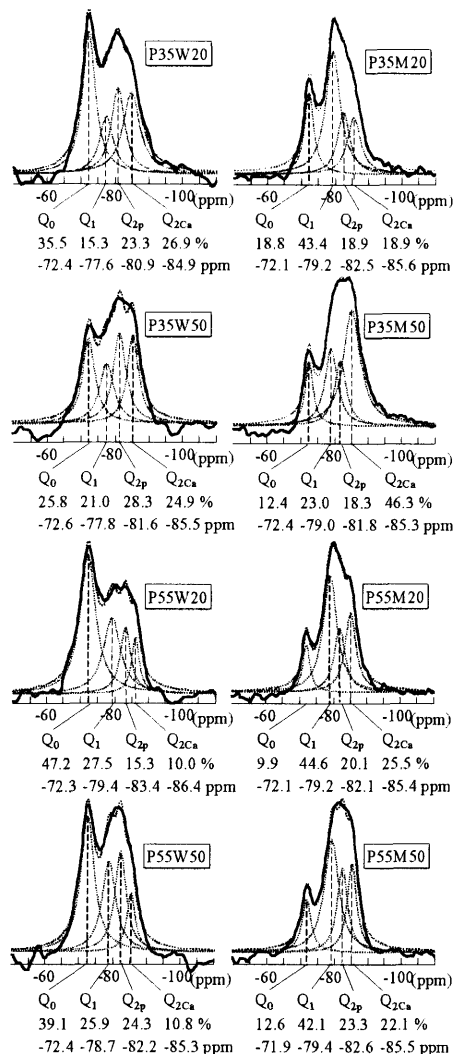


図14 <sup>29</sup>Si-NMR (MAS) 法によるシリケートアニオン鎖のスペクトル

結果から考察する。

## (2) NMR

$^{29}\text{Si}$ -NMRでは、C-S-Hのシリケートアニオン ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) 鎖の構造を示すスペクトルとして、 $Q_0 \sim Q_4$ のピークを示すことが知られている<sup>10)</sup>。表5に、それぞれの構造とおおよそのスペクトル位置(ケミカルシフト)をまとめた。Grimmer<sup>11)</sup>によると、C-S-Hにおいては、 $Q_1$ (端鎖)、 $Q_2$ (鎖中)が主体であり、 $Q_3$ (分岐鎖)、 $Q_4$ (網目状)は観察されない。さらに、Klurら<sup>17)</sup>は、 $Q_2$ への配位子により $Q_2$ のピークを、 $Q_{2p}$ (H<sup>+</sup>へ配位)、 $Q_{2i}$ (層間の $\text{Ca}^{2+}$ イオンに配位)、 $Q_{2Ca}$ (CaO層に配位)に分離している。図13に、これらの配位の概念図を示した。Klurらによると、 $Q_{2i}$ のピーク強度は弱く、 $Q_{2Ca}$ のピークに重なるため分離が困難であると考えられることから、本研究においては、 $Q_2$ については $Q_{2p}$ と $Q_{2Ca}$ に分離した。

図14に $^{29}\text{Si}$ -NMR(MAS)のスペクトル、図15にシリケートアニオン鎖のピーク強度比を比較した。

図15において、水中養生期間の影響に関して、P35W20とP35M20の比較では、後者で $Q_0$ のピークが低く、 $Q_1$ は高くなっていることが分かる。 $Q_0$ は、未反応のセメント鉱物に由来するとされており、水和の進行に伴い $Q_0$ が低下し、セメント水和物であるC-S-Hに由来する $Q_1$ が増加したものと考えられる。P55W20とP55M20の場合においても、同様の傾向が認められる。

乾湿養生の影響について、水中養生1週後のP35W20とP35W50では、乾湿繰返し後に $Q_0$ が減少し、 $Q_1$ と $Q_{2p}$ が増加、 $Q_{2Ca}$ はほとんど変化していない。P55W20とP55W50では、乾湿繰返し後に $Q_1$ はほとんど変化していないが、 $Q_{2p}$ が増加し $Q_{2Ca}$ が変化しない傾向はP35W20とP35W50の場合と一致した。

水和が進行した水中養生4週後の乾湿養生の影響について、P35M20とP35M50では、 $Q_0$ の減少は僅かではあるが認められ、少なくとも50℃の乾湿繰返しの過程での水分の散逸による水和停止は生じていないことが分かる。よって、前項で述べた細孔構造が粗くなる理由として、水分散逸による水和の停止は考えにくい。さらに、水中養生1週後とは異なり $Q_1$ が減少し、 $Q_{2Ca}$ が増加するという特異的な変化が認められる。これは、水和がある程度進行した後に乾湿繰返しを与えると、シリケートアニオン鎖の縮合が進むと共に、CaO層がシリケートアニオン鎖に配位した構造、すなわちより結晶性が高いC-S-Hに変化する可能性を示唆するものと考えられる。W/Cが高いP55M20とP55M50の場合は、 $Q_0 \sim Q_{2Ca}$ のいずれのピーク強度比にも大きな変化は認められず、低W/Cの場合とは異なる。

乾湿繰返し過程のうち、乾燥の影響に関してThomasら<sup>18)</sup>は、過去の研究をレビューし、シリケートアニオン鎖の縮合について異なる研究結果が報告されていることを指摘している。例えば、TMS法(トリメチルシリル法)による結果ではあるが、Benturら<sup>19)</sup>は、水和が比較的進んでいない若材齢のC-S-Hは乾燥に伴い縮合が進むが、水和が比較的進んでいる場合は逆にシリケートアニオン鎖が短くなることを示し、Parrott<sup>20)</sup>は、乾燥によるシリケートアニオン鎖の縮合は認められないとしている。一方、Milestone<sup>21)</sup>は、水和度によらず乾燥に伴い縮合が進行することを報告している。また、NMRの結果では、廣永ら<sup>22)</sup>は、恒温槽中における熱処理によって、 $Q_1$ および $Q_2$ が少なくなる結果を示している。

Jennings<sup>23)</sup>は、C-S-Hはコロイド粒子の凝集体からなるとし、

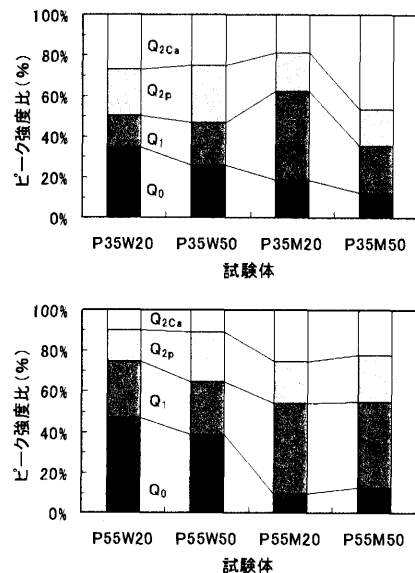


図15 シリケートアニオン鎖のピーク強度比

Thomasらと共にシリケートアニオン鎖のコロイド粒子としての縮合によって硬化セメントペーストの収縮、クリープ、細孔構造変化などの現象を説明しており、縮合の進行は高密度の凝集体と共に毛細管空隙を形成するとしている。図12で示したように、4週水中養生後に乾湿繰返しを行ったP35M50の毛細管空隙に相当する細孔が顕著に粗くなったのは、乾湿繰返し過程でのシリケートアニオン鎖の縮合によるものと考察できる。ただし、既往の研究<sup>18)~21)</sup>で乾燥によるC-S-Hのシリケートアニオン鎖の縮合について異なる結果が報告されており、本研究でも水和度やW/Cの違いで異なる傾向が得られたことから、これらの影響に加え、乾燥または乾湿繰返し条件の影響についても更なる検討が必要である。

浜ら<sup>2)</sup>が示した低W/Cでnon-AEの高強度コンクリートが暴露後に耐凍害性が低下する原因が、夏期の乾湿繰返しによりもたらされるnmオーダーでのC-S-Hのシリケートアニオン鎖の構造変化に起因する細孔構造の粗大化が原因であるとするならば、その影響を避けるための乾燥防止等の方策が必要である一方で、耐凍害性の観点からは高強度コンクリートでもAEコンクリートとすることが望ましいものと考えられる。

## 4. まとめ

- (1) ASTM法およびCIF法による耐凍害性評価の結果から、低W/C(=0.35)でnon-AEの高強度コンクリートは、50℃の乾燥と20℃水中養生からなる乾湿繰返しによって、内部劣化に対する耐凍害性が著しく低下する傾向を示した。普通強度(W/C=0.55)のAEコンクリートでは、同様の乾湿繰返しを行っても内部劣化は生じなかった。
- (2) ASTM法とCIF法で得られた結果の比較では、内部劣化に関しては、前者の方が厳しく判定する傾向が認められた。一方、スケールに関しては、ASTM法では観察されない場合があった。
- (3) CIF法においては、乾湿繰返しの有無およびW/Cによらず、凍結融解サイクルに伴うmicro-ice-lens効果による下面吸水率の上昇が観察された。低W/Cでnon-AEの高強度コンクリートに乾湿繰返しを与えた場合は、下面吸水率の上昇が他に比較し

て速く進行した。

- (4) CIF法では、凍結融解により RDM が低下し始める限界飽水度を知ることが可能である。本研究で評価した低 W/C, non-AE の高強度コンクリートの場合においては、乾湿繰返しの有無によらず、基準の水中養生 2 週後と同じ質量となる下面吸水率(0%)が限界飽水度であった。よって、低 W/C で non-AE の高強度コンクリートに乾湿繰返しを与えた場合の耐凍害性の低下は、限界飽水度の低下によるものではなく、(3)で述べたようにそれに達するまでの吸水の進行が促進されたためと考えられた。
- (5) マイクロスコープで観察可能な幅約 10  $\mu\text{m}$  程度のマイクロクラック数の定量結果から、乾湿繰返しに伴うマイクロクラック数の変化の傾向は表面と断面で異なり、また発生数にも著しい差は認められず、耐凍害性低下との関係は認められなかった。
- (6) 水銀圧入法による細孔径分布の測定結果から、硬化セメントペーストに乾湿繰返しを与えた場合、毛細管空隙に相当する直径 50~100nm の細孔が増加し組織が粗くなった。その傾向は、より水和が進行した水中養生期間が長い場合で顕著であった。
- (7)  $^{29}\text{Si}$ -NMR (MAS) 法による C-S-H のシリケートアニオン鎖の構造解析結果から、低 W/C の硬化セメントペーストにおいて、乾湿繰返し後のシリケートアニオン鎖の縮合が観察された。これが毛細管空隙に相当する直径 50~100nm の細孔増加の原因と考察した。
- (8) 低 W/C で non-AE の高強度コンクリートが暴露後に耐凍害性が低下する理由として、nm オーダーの C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮合に伴い C-S-H が収縮し、毛細管空隙に相当する直径 50~100nm の細孔が増加したことが原因と考察した。

## 謝辞

本研究は、東京工業大学建築物理研究センター共同利用研究の一部として行ったものである。また、実験の実施にあたり、北海道職業能力開発大学校・田畑雅幸教授、北海道立北方建築総合研究所・谷口円研究職員の協力を得た。記して、謝意を表す。

## 参考文献

- 1) Powers, T. C.: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, *Journal of American Concrete Institute*, Vol. 16, No. 4, pp. 245-272, 1945
- 2) 浜幸雄, 他 3 名: 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
- 3) 田畑雅幸, 他 2 名: コンクリートの耐凍害性におよぼす乾燥の影響, *セメント技術年報*, No. 32, pp. 365-368, 1978
- 4) 田畑雅幸, 他 2 名: コンクリートの凍害におけるひび割れの役割の考察, *日本建築学会構造系論文集*, 第 366 号, pp. 11-17, 1986. 8
- 5) 浜幸雄, 他 2 名: 乾燥の影響と吸水性状を考慮したコンクリートの耐凍害性の評価方法, *セメント・コンクリート論文集*, No. 57, pp. 266-272, 2003
- 6) Setzer, M. J.: Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, pp. 193-201, 2001
- 7) Fagerlund, G.: The Critical Degree of Saturation Method of

Assessing the Freeze/Thaw Resistance of Concrete, *Materials and Structures*, 10, pp. 217-230, 1978

- 8) RILEM TC 176-IDC, Setzer, M. J., et al: Final Recommendation of RILEM TC 176-IDC 'Internal Damage of Concrete due to frost action' Test methods of frost resistance of concrete: CIF-Test (Capillary suction, internal damage and freeze thaw test)- Reference method and alternative methods A and B, *Materials and Structures*, 37, pp. 743-753, 2004
- 9) 鎌田英治, 他 3 名: コンクリートの凍害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. 9
- 10) 日本化学会編: NMR, 第 4 版実験化学講座 5, 丸善, pp. 231, 1991
- 11) Grimmer, A-R.: Structural investigation of calcium silicates from  $^{29}\text{Si}$  chemical shift measurements, *Application of NMR spectroscopy to cement science*, Gordon and Breach Science Publishers, pp. 113-151, 1994
- 12) 塚山隆一, 中性化コンクリートのポロシチー, *セメント・コンクリート*, No. 274, pp. 28-33, 1969
- 13) 佐伯竜彦, 他 2 名: ジェットセメントを用いたコンクリートの中性化, *セメント・コンクリート論文集*, No. 44, pp. 464-469, 1990
- 14) Kondo, et al.: Pro. 5th International Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. III, pp. 402-409, 1968
- 15) 田中享二, 他 2 名: 若材齢モルタルの乾燥途中における細孔構造と水分状態, *日本建築学会構造系論文集*, NO. 460, pp. 11-18, 1994. 6
- 16) 地濃茂雄, 他 2 名: 養生条件とコンクリート表層部の細孔構造, *セメント技術年報*, 38, pp. 266-269, 1984
- 17) Klur, I. et al.: C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer, pp. 119-141, 1998
- 18) Thomas, J. et al.: A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 36, pp. 30-38, 2006
- 19) Bentur, A. et al.: Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes: III, A hypothesis of irreversible strains, *Cem. Concr. Res.*, 9, pp. 83-96, 1979
- 20) Parrott, L. J. et al.: Effect of prolonged drying upon the silicate structure of hydrated alite pastes, *Cem. Concr. Res.*, 11, pp. 11-17, 1981
- 21) Milestone, N. B.: Ageing and drying of tricalcium silicate pastes, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International congress on the chemistry of cement*, vol. 3, Paris, pp. VI-61-66, 1980
- 22) 廣永道彦, 関口陽.: 高温度下におけるケイ酸カルシウム水和物の変質について, *土木学会年次学術講演会講演概要集*, 第 5 部, Vol. 54th: pp. 70-71, 1999
- 23) Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 30, pp. 101-116, 2000

(2006年2月10日原稿受理, 2006年6月1日採用決定)