

論文 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化と耐凍害性への影響

青野 義道^{*1}・松下 文明^{*2}・柴田 純夫^{*3}・濱 幸雄^{*4}

要旨: 30°Cおよび50°Cの乾湿繰返しおよび50°Cの乾燥を与えた硬化セメントペーストの耐凍害性の変化について、20°Cの水中養生の場合と比較検討した。乾湿繰返しまたは乾燥を与えた供試体には何れもひび割れが生じたが、30°Cの乾湿繰返し後に耐凍害性は低下しなかった。50°Cの乾湿繰返しまたは乾燥によって、水銀圧入法による空隙構造が粗大化する傾向が認められるとともに、²⁹Si-NMRにより硬化セメントペースト中のC-S-Hのシリケートアニオン鎖の重合が示唆された。このことから、耐凍害性の低下の原因として、C-S-Hのナノ構造レベルの変化に伴う空隙構造変化が影響しているものと考えた。

キーワード: 乾湿繰返し, 乾燥, 硬化セメントペースト, 細孔径分布, C-S-H, 耐凍害性, CIF

1. はじめに

コンクリートの物性および耐久性は、骨材、硬化セメントペースト（以下、HCP）、空隙など多くの要因に支配される。耐久性の観点からは、化学的および物理的に比較的安定な骨材よりも、HCPの変化が支配的な要因となり、特にその空隙構造変化がおよぼす影響が最も大きい。

これまでに、筆者ら^{1,2)}は、実環境でも起こり得る代表的な環境変化条件として、乾燥および乾湿繰返しに着目し、そのHCPの微細構造変化への影響について観察してきた。その結果、50°Cの乾湿繰返しまたは乾燥によって、水銀圧入法（以下、MIP）による細孔径分布（以下、細孔径分布(MIP)）で測定される直径約8nm以上の細孔量が増加すること^{1,2)}、アルキメデス法からHCPの真密度が上昇すること²⁾、²⁹Si-NMRによりC-S-Hのシリケートアニオン鎖の重合が進行すること^{1,2)}を報告した。すなわち、乾湿繰返しまたは乾燥は、HCP中のC-S-Hをナノ構造レベルで変化させるとともに、HCPの空隙構造を粗大化させることを示すものである。このことは、実環境のコンクリートが乾燥や乾湿繰返しを受けた場合に、その耐久性に本質的な変化を生じている可能性を示唆するものと考えられる。

空隙構造の影響が大きいとされる耐久性の項目の一つに、耐凍害性が挙げられる。鎌田ら³⁾は、水セメント比（以下、W/C）や材齢を変化させたHCPの細孔径分布(MIP)と耐凍害性との関係について、中程度の大きさ（直径40~2000nm）の細孔量が多くなるほど耐凍害性が低下することを報告している。しかしながら、乾燥や乾湿繰返しに伴う細孔径分布(MIP)の影響については、これまで検討された例は見当たらない。

そこで、本報告では、筆者らが前報までに報告してきた乾湿繰返しおよび乾燥によるHCPの細孔径分布(MIP)の粗大化^{1,2)}が、耐久性の一つである耐凍害性にどのような影響をおよぼすか検討する。

また、従来から、夏期の乾燥や乾湿繰返しにより供試体に生じたひび割れが、耐凍害性を低下させているとの指摘があるが⁴⁾、ひび割れの発生量との関係は明確ではない^{5,6)}。そこで、本報告では、乾湿繰返しおよび乾燥によるHCPの相対動弾性係数の変化から、ひび割れ発生の有無を観察するとともに、その耐凍害性への影響についても検討する。

2. 実験概要

2.1 供試体

供試体は前報²⁾と同一のものである。実験は、骨材界面の影響や空気連衡による影響を避けるため、硬化セメントペースト系としている。表-1に、供試体の養生条件を示した。セメントは市販の普通ポルトランドセメント（密度3.16g/cm³、比表面積3250m²/g）を使用した。ブリージングの影響を極力避け、かつ混和剤無添加でもセメ

表-1 供試体の養生条件

記号	W/C	水中養生	環境変化条件
35W20	0.35	20°C × 4 週	20°C水中 × 4 週 (標準)
35DW30			(30°C乾燥 × 5 日 ⇄ 20°C水中 × 2 日) × 4 サイクル
35DW50			(50°C乾燥 × 5 日 ⇄ 20°C水中 × 2 日) × 4 サイクル
35D50			50°C乾燥 × 4 週

*1 住友金属鉱山シポレックス（株） 技術部開発推進グループ技術担当課長 博士（工学）（正会員）

*2 住友金属鉱山シポレックス（株） 技術部三重分室技術担当課長 博士（工学）（正会員）

*3 住友金属鉱山シポレックス（株） 技術部部长 工博（正会員）

*4 室蘭工業大学工学部 建設システム工学科准教授 工博（正会員）

ントペーストを作成可能とするため、W/Cは0.35とした。水道水とセメントをモルタルミキサーで混練した後、8×4×16cmの鉄製型枠に高さ6cmまで打ち込み、1日封緘養生後に脱型し、ブ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て4×4×16cmに成形したものを供試体とし、20℃で4週の水中養生を行った。次いで、20℃水中4週（記号35W20）の標準に対して、30℃および50℃乾燥5日と20℃水中2日の乾湿繰り返し（35DW30および35DW50）と、50℃乾燥（35D50）からなる4水準の環境変化を与えた。

2.2 環境変化過程のひび割れの評価

環境変化の各サイクルにおいて、たわみ振動法による相対動弾性係数を測定することによって、供試体のひび割れ発生の有無を評価した。

2.3 凍結融解試験

凍結融解試験は、RILEM CIF法⁷⁾にて行った。表-1の各環境変化条件で養生した供試体を20℃、65%RHの恒温恒湿室内で14日間気中乾燥した後、図-1に示したように供試体の側面をシールし、供試体の底面を試験面として20℃で7日間下面吸水させ、次いで図-2に示すCIF試験槽内で下面凍結融解試験を行った。凍結融解の条件は、最低温度 $-20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ （3時間保持）、最高温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ （1時間保持）、1日2サイクルとし、56サイクルまで評価した。測定項目は下面吸水時の質量、凍結融解時剥離量、たわみ振動法による相対動弾性係数の各変化とした。

3. 結果

3.1 環境変化過程のひび割れの評価

図-3に、環境変化過程の相対動弾性係数の変化を示した。標準の35W20では相対動弾性係数の低下は認められなかった。乾湿繰り返しおよび乾燥を与えた35DW30、35DW50および35D50は、初めの乾燥で相対動弾性係数が約30%まで減少し、その後横ばいで推移した。このことから、35W20を除いて、ひび割れを生じていたものと判断した。

図-4に、環境変化終了後にCIF試験における下面吸水を開始した数分後の供試体上面の様子を示した。35DW30および35DW50は、ひび割れに沿って下面から給水された様子からひび割れが目視でも観察できたが、35W20および35D50については確認できなかった。乾燥のみを与えた35D50については、乾燥開始後にひび割れの発生が目視で確認されており、相対動弾性係数の低下していることからひび割れは存在しているはずである。しかしながら、過度に乾燥された結果、吸水開始直後の吸水量が少なく、ひび割れが目視で観察できなかった可能性も考えられる。

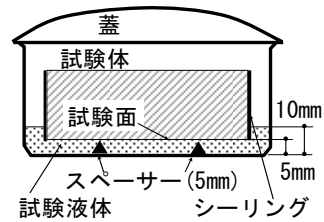


図-1 下面吸水試験

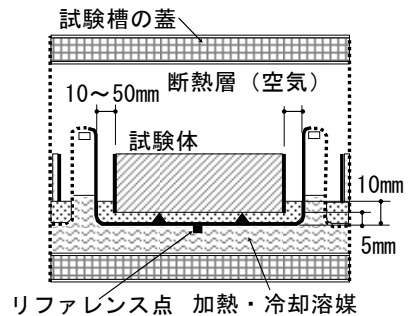


図-2 CIF試験

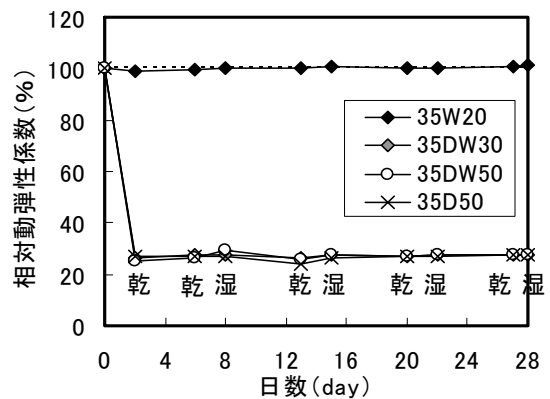


図-3 環境変化に伴う相対動弾性係数の推移



図-4 環境変化後（下面吸水開始直後）の供試体上面の様子

3.2 凍結融解試験

図-5 に下面吸水率の経時変化, 図-6 にスケーリング量の経時変化を示した。ここでの下面吸水率は, 20°C の水中養生 4 週後の重量を基準の 0% としている。

35W20, 35DW30 は, 凍結融解過程でも下面吸水率はほとんど上昇せず, スケーリングによる凍害も認められなかった。一方, 35DW50 および 35D50 は, 凍結融解繰返しに伴い含水率が上昇するとともに, スケーリングによる凍害が発生した。下面吸水率の上昇は, Setzer⁸⁾⁹⁾が提唱する micro-ice-lens pump (微小氷レンズポンプ) 効果と考えられる。これは, 凍害劣化を熱力学的に説明したモデルであり, 凍結の過程で形成されたコンクリート中の微小氷 (micro-ice-lens) の作用によって, 凍結融解繰返しがあたかもポンプのように吸水を促進する働きを行い, コンクリートの飽水度が高まり, 凍害劣化を生ずるとしたものである。なお, 35DW50 については, 凍結融解過程での下面吸水率が一旦上昇した後, 減少に転じているが, これは供試体の一部がスケーリングによって欠損したことが影響している。

図-7 に, 相対動弾性係数の経時変化を示した。35W20 および 35DW30 では相対動弾性係数の低下は認められなかったが, 35DW50 および 35D50 では十数サイクル目から急激に低下し, 内部劣化による凍害が発生した。

図-8 に, 下面吸水率と相対動弾性係数の関係を示した。35DW50 および 35D50 は下面吸水率が 0% を超えたあたりから, 相対動弾性係数が低下する傾向が認められた。Palecki¹⁰⁾は, CIF 法において観察される相対動弾性係数の低下を伴う micro-ice-lens pump 効果は, ひび割れの発生や直径 120nm 以下の空隙構造に依存するとしている。このことから, 35DW50 や 35D50 で観察された耐凍害性の低下には, ひび割れや空隙構造の変化が関係していることが予想される。これについては, 次項で考察する。

4. 考察

前報²⁾で報告した, 環境変化による供試体の空隙構造変化と本報告で得られたひび割れおよび耐凍害性の変化の関係について考察する。

4.1 空隙構造変化²⁾

前報²⁾で報告した, 細孔径分布(MIP)による測定結果を図-9 に示した。乾湿繰返しおよび乾燥に伴い, MIP で測定される直径 8nm 以上の総細孔容量 v_{Hg} が増加する傾向が認められている。

図-10 には, 同じく前報²⁾で報告したアルキメデス法および細孔径分布(MIP)から得られた空隙または固体の体積の比較を示した。乾湿繰返しおよび乾燥に伴い, アルキメデス法で測定される全空隙量 v_{total} はほぼ一定であ

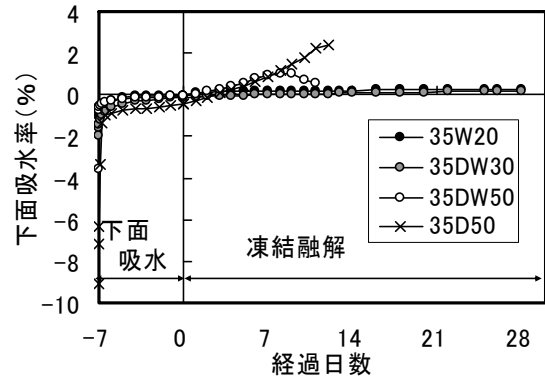


図-5 下面吸水率の変化

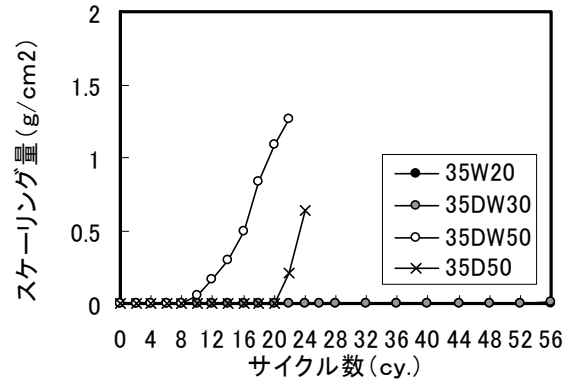


図-6 スケーリング量の変化

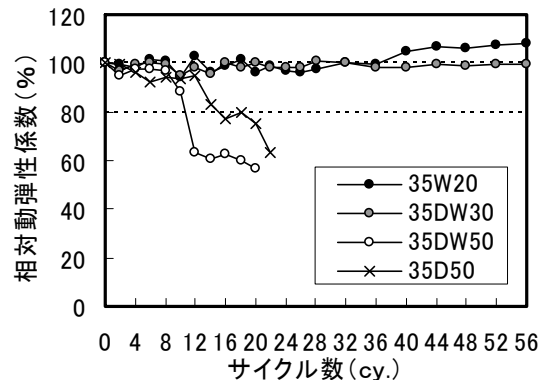


図-7 相対動弾性係数の変化

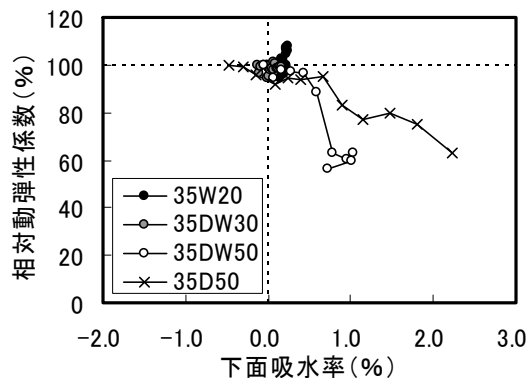


図-8 下面吸水率と相対動弾性係数の関係

るが、MIPによる総細孔容量 v_{Hg} が増加し、一方で水銀圧入されない領域($v_{total}-v_{Hg}$)が減少するとともに、固体部分の真比容積が減少している。乾湿繰返または乾燥の過程で、HCPの固体部分の真比容積が小さくなったこと、すなわちセメント水和物が収縮もしくは凝集するとともに、水銀圧入が可能な空隙が形成された可能性が示唆される。

図-11に、前報²⁾で報告した、²⁹Si-NMRにより測定した乾湿繰返または乾燥によるシリケートアニオン鎖のピーク強度比の変化を示した。C-S-H中のシリケートアニオン鎖の構造¹¹⁾については、図-12に示した。Q₀(単鎖)は未反応セメントに由来し、セメントの水和によって生成したC-S-HはQ₁(端鎖)およびQ₂(鎖中)からなる直鎖であり、CaO層に配位したQ₂は、Q_{2Ca}として観察される。

図-11から、35W20と比較すると、乾湿繰返または乾燥を与えたものは何れもQ₀が減少していることが分かる。これは、残存している水分によってセメントの水和が幾分進行していたことを示すものと考えられる。35DW50および35D50では、Q₁が減少するとともに、Q_{2Ca}が増加している。これは、乾湿繰返または乾燥によって、シリケートアニオン鎖の重合が進行していることを示すものである。また、35DW30については、35W20と比較してQ₁が増加していることが分かる。これは、乾湿繰返しの過程でセメントの水和が進行したためと考えられる。

シリケートアニオン鎖の重合について、セメントの水和に伴い進行する場合と、乾燥に伴い進行する場合について、図-13に比較した。セメントの水和に伴う重合では、単鎖であるQ₀が減少し、Q₁およびQ₂が増加することとなる。一方、セメント水和物であるC-S-H同士が重合する場合は、端鎖であるQ₁同士の脱水縮重合(-Si-OH + OH-Si- → -Si-O-Si + H₂O)によりQ₂となるため、水和の進行に伴う重合に比較してQ₂の増加が著しくなるものと考えられる。

図-9および図-10から、35DW50および35D50で、総細孔容量(MIP)が増加した原因として、C-S-Hのナノ構造レベルでの変化、すなわち乾燥に伴う脱水縮重合に起因することが考えられる。一方、35W20と比較して35DW30の直径8nm以上の細孔容量が若干ではあるが増加しているにも関わらずQ₁が増加していたのは、乾燥温度が30℃と比較的低く、乾燥に伴う脱水縮重合の進行は比較的緩慢で、残存する水分による未反応のセメントの水和の進行が支配的であったためと推察される。

4.2 ひび割れと耐凍害性の関係

表-2に、図-3の相対動弾性係数の変化から判断した

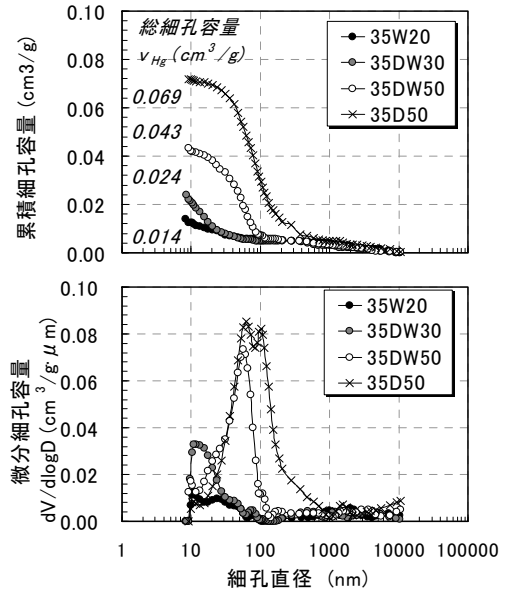


図-9 細孔径分布(MIP)²⁾

(上)累積細孔容量, (下)微分細孔容量

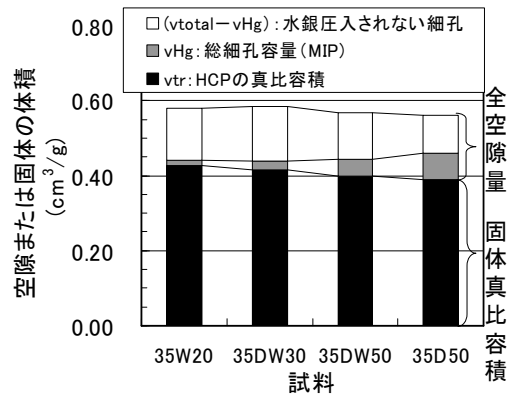


図-10 HCP中の空隙または固体の体積の比較²⁾

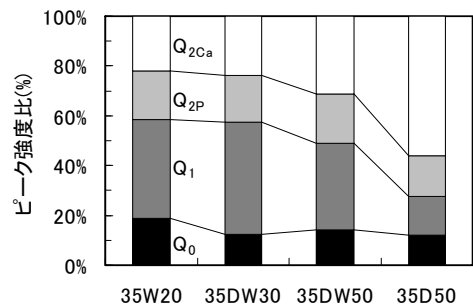


図-11 ²⁹Si MAS NMR ピーク強度比の比較²⁾

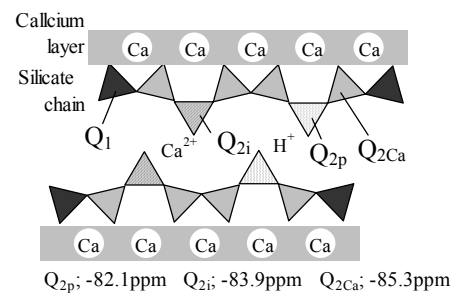


図-12 Q₁およびQ₂の配位概念図¹¹⁾

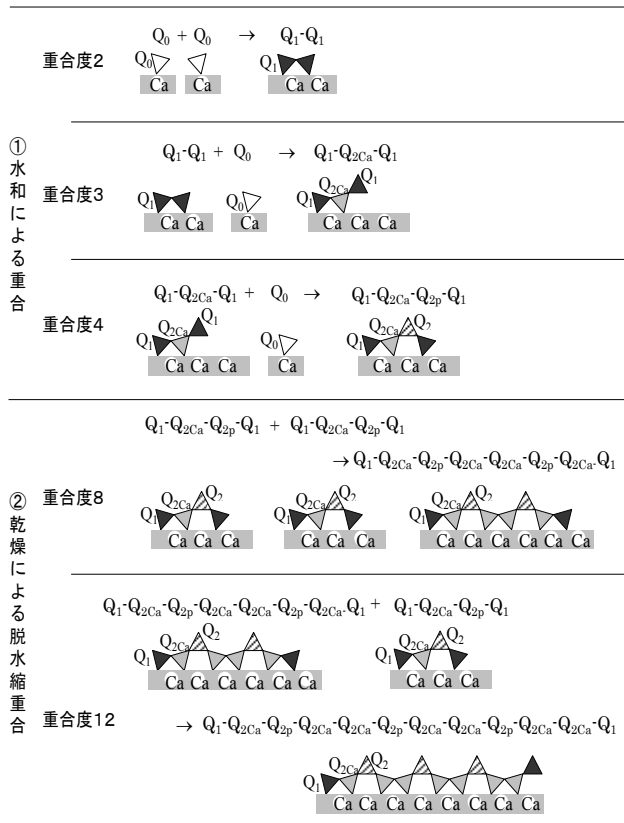


図-13 C-S-H中のシリケートアニオン鎖の重合の模式図

環境変化時のひび割れの発生有無と、図-7 から判定した耐凍害性の関係をまとめた。35DW30については、ひび割れが発生していたにも関わらず、耐凍害性に優れると判定された。このことから、少なくとも本研究の範囲において、相対動弾性係数の低下から発生したと判断されるひび割れが耐凍害性低下の原因であるとは言えない。

表-2 ひび割れと耐凍害性の関係

供試体	ひび割れ*1	耐凍害性*2
35W20	無	優
35DW30	有	優
35DW50	有	劣
35D50	有	劣

*1: 相対動弾性係数の低下が見られた場合、ひび割れ有とした。

*2: CIF試験にて、相対動弾性係数が80%を下回った場合を劣とした。

4.3 細孔径分布(MIP)の影響

既往の研究³⁾で報告されている中程度の大きさ(直径40~2000nm)の細孔量と耐凍害性の関係を検討する。既往の研究³⁾では、W/Cや水和期間による細孔径分布(MIP)の影響が検討されていたが、本研究では乾湿繰返しや乾燥による細孔径分布(MIP)の変化の影響を考察することとなる。

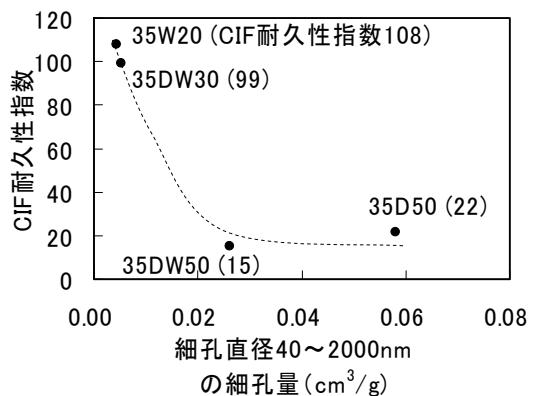


図-14 細孔量と耐凍害性の関係

図-14に、水銀圧入法で求めた細孔直径40~2000nmの細孔量とCIF耐久指数の関係を示した。ここで、CIF耐久指数は、(1)式で求めた。

$$\text{CIF 耐久指数} = P \times N / M \quad (1)$$

ここで、PはNサイクルのときの相対動弾性係数(%), Nは相対動弾性係数が80%になるサイクル数または56サイクルの何れか小さいもの、Mは56サイクルとした。

図-14から、細孔直径40~2000nmの細孔量が0.02cm³/g付近から急激に低下する傾向が認められた。この傾向は、既往の研究³⁾であるW/Cや水和期間による細孔径分布(MIP)の変化がおよぼす耐凍害性への影響と一致した。このことから、乾湿繰返しや乾燥によりもたらされる細孔径分布(MIP)の変化も耐凍害性に影響をおよぼすことが分かる。加えて、35DW30のように、ひび割れが生じて、凍害に影響する範囲の細孔径が粗大化しなければ、耐凍害性が低下しない場合もあるといえる。

以上の結果から、乾湿繰返しまたは乾燥によるHCP中のC-S-Hのシリケートアニオン鎖の重合の進行に伴い、細孔径分布(MIP)が粗大化し、耐凍害性が低下する可能性があること、すなわち、耐凍害性の変化がHCPのナノ構造レベルでの変化に起因することが考えられる。

浜ら¹²⁾は、屋外暴露前後でコンクリートの耐凍害性を比較し、初期には優れた耐凍害性を有していた低W/Cのnon-AEコンクリートが、暴露後にその性能が著しく低下する現象を報告している。その原因の一つとして、屋外暴露期間中に発生したひび割れの影響を挙げている。本研究の結果からは、夏期の高温状態における乾燥によって、細孔径分布が粗大化した可能性も考えられる。今後、本研究の妥当性について検証するためには、屋外暴露後のコンクリートの空隙構造変化と耐凍害性の関係について検証していく必要がある。

また、乾湿繰返しまたは乾燥によって、コンクリート中のC-S-Hのシリケートアニオン鎖の構造と空隙構造が

変化することは、耐凍害性以外にも、例えば塩素イオンの拡散や中性化の進行等の様々な耐久性にも影響することが考えられ、さらなる検討が必要である。

5. まとめ

乾湿繰返しまたは乾燥を与えた HCP の耐凍害性の変化とその原因について、以下のようにまとめられる。

- (1) 30°Cおよび50°Cの乾湿繰返し、50°Cの乾燥によって、相対動弾性係数が低下したことから、HCP にひび割れが発生した。
- (2) 50°Cの乾湿繰返しおよび50°Cの乾燥によって、HCP の耐凍害性が低下した。20°Cの水中養生（標準）および30°Cの乾湿繰返しにおいては、耐凍害性の変化は認められなかった。上述の(1)を考慮すると、本研究の範囲における相対動弾性係数の低下を伴うレベルのひび割れの発生は、耐凍害性の低下に影響しているとは言えない。
- (3) 乾湿繰返しおよび乾燥により、細孔径分布(MIP)が粗大化し、細孔径40~2000nmの範囲の細孔量が多いほど、耐凍害性が低下する傾向が認められた。これは、既往の研究であるW/Cや養生期間の変化による細孔量の違いと耐凍害性との関係と一致した。よって、乾湿繰返しおよび乾燥による耐凍害性の変化は、細孔径分布(MIP)の変化に起因するものであると考えられる。
- (4) 前報^{1),2)}までの結果も踏まえると、乾湿繰返しまたは乾燥による細孔径分布(MIP)の変化は、HCP中のC-S-Hのナノ構造レベルでの変化に起因するものであり、耐凍害性の変化の本質的な原因も、ナノ構造レベルでの変化に起因する可能性が考えられる。

参考文献

- 1) 青野義道ほか：乾湿繰返しによるセメントペーストの細孔構造変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.731-736, 2006
- 2) 青野義道ほか：乾燥および乾湿繰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
- 3) 鎌田英治ほか：コンクリートの凍害におよぼす空隙

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，No487, pp1-9, 1996

- 4) 鎌田英治ほか：低水セメント比高強度コンクリートの耐凍害性と養生条件の影響，第20回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp13-18, 1993
- 5) 千歩修ほか：乾湿繰返しがコンクリートの吸水性状と耐凍害性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.731-736, 2003
- 6) 青野義道ほか：乾湿繰返しに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，No.607, pp.15-22, 2006
- 7) 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, pp743-753,2004
- 8) Setzer, M. J.: Modeling and Testing the Freeze- Thaw Attack by Micro-Ice-Lens Model and CDF/CIF Test, Proceedings of the International Workshop on Microstructure and Durability to Predict Service Life of Concrete Structures, pp.17-28, 2004
- 9) Setzer, M. J.: Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Journal of Colloid and Interface Science, 243, pp.193-201, 2001
- 10) Palecki, S. and Setzer, M.J.: Description of damage process of HPC due to frost attack, Proceeding of International Conference on Durability of High-Performance Concrete and Final Workshop of CONLIFE, pp.231-244, 2004
- 11) 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
- 12) 浜幸雄ほか：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