

モルタルの細孔構造と耐凍害性の関係に及ぼす養生条件・セメント種別の影響

正会員○ 澁谷 将*1
同 新 大軌*2
同 濱 幸雄*3
会員外 上田尚人*4
同 青野義道*5

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, インクボトル細孔, 乾燥, 乾湿繰り返し, 凍結融解試験

1. はじめに

一般に、低 W/C のコンクリートは Non-AE であっても優れた耐凍害性を示すと言われているが、実環境下で経年することにより耐凍害性が低下する可能性が指摘されている¹⁾。鎌田ら²⁾³⁾は、セメントペースト中の 40~2000nm 間の細孔量が増加し、耐凍害性が低下することを報告しており、これは細孔中での水分の凍結温度が細孔径によって異なり、直径 40~2000nm 間の細孔中の水分は凍結融解試験中に凍結し膨張圧を生じさせるためであるとしている。また、青野ら⁴⁾⁵⁾はセメントペーストによる実験において、実環境下で想定される乾燥や乾湿繰り返しによって耐凍害性が低下することを報告している。これは環境変化によってゲル状水和物の構造変化が起こり、細孔構造が粗大になるためであると考察しており、環境変化による細孔構造の変化が耐凍害性に大きな影響を与えているとしている。

これまでの研究では、細孔構造の変化と耐凍害性についてセメントペーストで検討したものが多く、モルタルを対象にした例は少ない。また、セメント種を変えた場合や環境変化養生時の温度、湿度を変化させた場合についてはデータの蓄積が十分ではない。本研究では、普通ポルトランドセメント及びフライアッシュセメントを用いたモルタルを対象とし、環境変化の種類を増やした場合の細孔構造の変化と耐凍害性の関係について検討を行った。

2. 実験及び方法

2. 1 試験体及び養生条件

表 1 に調合表を示す。セメントは普通ポルトランドセメント (N) 及びフライアッシュセメント B 種相当のセメント (FA) を用いた。細骨材は登別産陸砂 (表乾密度 2.69g/cm³, 吸水率 1.52%) を用いた。W/B は 35%・55% の 2 水準とし、4×4×16cm の供試

体を作製した。表 2 に養生条件を示す。初期養生は材齢 1 日で脱型後、材齢 4 週または 6 か月 20℃水中養生を行った。その後、環境変化養生として 20℃または 50℃で水中・乾燥・乾湿繰り返し養生を行った。50℃の乾燥養生においては湿度の異なる条件を 2 水準加えた。50℃養生では期間を 2 週・4 週とし、20℃養生では 4 週とした。

2. 2 実験方法

初期養生、環境変化養生後に、耐凍害性の評価を CIF 試験、細孔構造の測定を水銀圧入法、アルキメデス法を用いて検討した。凍結融解試験は RILEM CIF 法に準じて行った。測定項目は質量変化、剥離量、一次共鳴振動数とした。水銀圧入法およびアルキメデス法の試料はモルタルを 2.5~5.0mm に砕き、アセトン置換より水和停止を行った後、D-dry 乾燥を行った。水銀圧入法は JIS に準じて行った。アルキメデス法の測定は真空吸水させた試料の水中質量と表乾質量を測定し、その後 105℃で乾燥させて絶乾質量を測定し、真密度および全空隙量を求めた。

表 1 調合表

試験体	W/B (%)	単位水量 (kg/m ³)	質量 (kg/m ³)		
			普通ポルトランドセメント	フライアッシュ	細骨材
N	35	248	709	-	1418
	55	342	621	-	1242
FA	35	244	593	105	1396
	55	337	521	92	1225

表 2 養生条件および試験体記号

試験体記号	初期養生条件	環境変化条件	環境変化期間
4WK or 6MK	20℃水中養生 × 4週 or 6か月	-	-
20W-4W		20℃水中	4週
20D-4W		20℃乾燥 (RH60%)	4週
50W-2W		50℃水中	2週
50W-4W			4週
50DL-2W		50℃低湿度乾燥 (RH5%)	2週
50DL-4W			4週
50DH-2W		50℃高湿度乾燥 (RH80%)	2週
50DH-4W			4週
50DW-2W		50℃乾湿繰り返し*	2週
50DW-4W			4週

*繰り返し内容: 1サイクル=(50℃低湿度乾燥×3日)+(50℃水中養生×0.5日)
55-50DW-2W, 35-50DW-2W → 4サイクル
55-50DW-4W, 35-50DW-4W → 8サイクル

3. 実験結果

3. 1 環境変化養生による細孔構造変化

(1) 普通ポルトランドセメントを使用した場合

図1に普通ポルトランドセメントのみを使用したモルタル（以下N）の乾燥を行った試験体の水銀圧入法による累積及び細孔径分布を示す。初期養生または環境変化養生の期間によらず、高温の乾燥を行った試験体（50DL、50DH）は初期養生のみ（4WK、6MK）より総細孔容積が多く、細孔径分布のピークが直径100nm付近にシフトしている。セメントペーストの実験で確認された高温乾燥による細孔構造の粗大化がモルタルでもみられた。また、乾燥時の養生条件で比較すると50℃の高湿度乾燥（50DH）は20℃の乾燥（20D）より細孔径分布のピークのずれが明確に確認され、細孔容積の増加量も多い。これより、乾燥時の温度が孔構造の粗大化に対して大きく影響するといえる。一方、50℃の低湿度乾燥（50DL）と高湿度乾燥（50DH）を比較すると細孔容積と細孔径分布のピークに明確な差はみられず、細孔構造の粗大化に対して乾燥時の温度は湿度より影響が大きいといえる。

図2にNの水中、乾湿繰り返し、低湿度乾燥を行った試験体の累積及び微分細孔径分布を示す。初期養生または環境変化養生の期間によらず水中養生（50W）は初期養生のみ（4WK、6MK）と比較して総細孔容積、細孔径分布のピークに差はみられなかった。乾湿繰り返し（50DW）は高湿度乾燥（50DL、50DH）と同様に初期養生のみ（4WK、6MK）より総細孔容積が多く、細孔径分布のピークが直径100nm付近にずれているのを確認できた。これより、水中養生より高温の低湿度乾燥による細孔構造の粗大化の影響が大きいと考えられる。

1. はじめにでも述べたように、これまでに鎌田や青野ら^{2,5)}の研究から、直径40~2000nmの中間

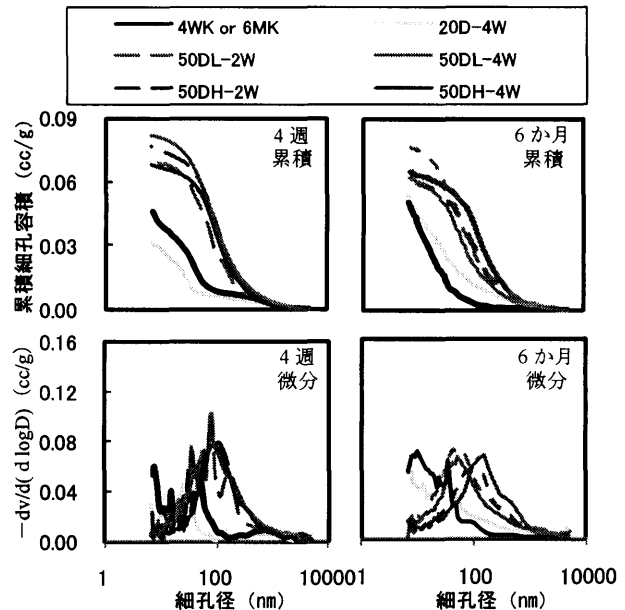


図1 乾燥の細孔径分布 (N-55%)

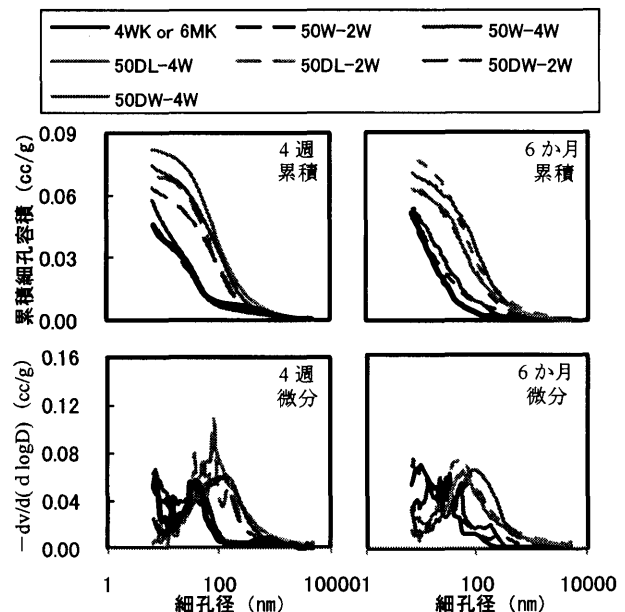


図2 水中・乾湿繰り返し・乾燥の細孔径分布 (N-55%)

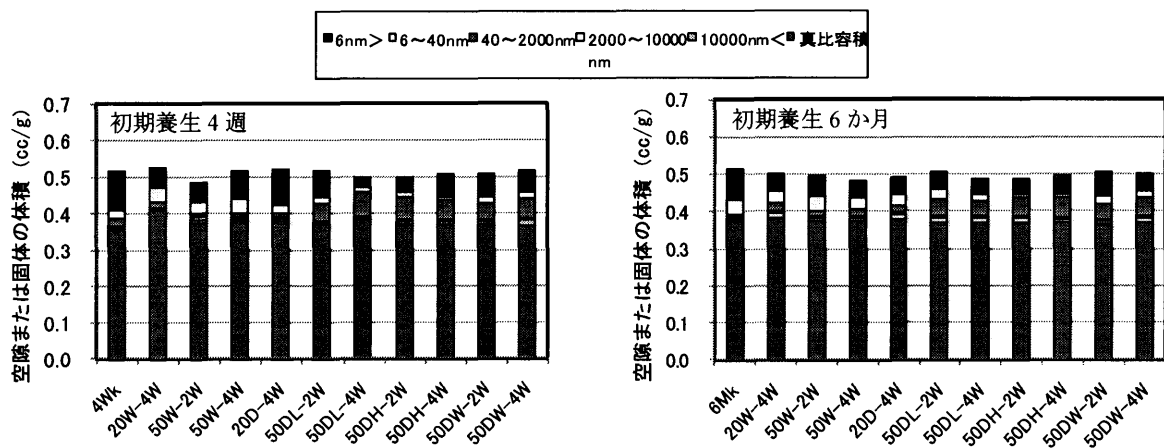


図3 空隙または固体の体積 (N-55%)

度の細孔が多いほど耐凍害性が低下することが報告されている。そこで、モルタルの全空隙量に対する中程度の細孔量の変化を調べるため、水銀圧入法及びアルキメデス法の結果から細孔直径 6nm 以下、6-40nm、40-2000nm、2000-10000nm、10000 nm 以上の 4 区間に分けて算出した。図 3 に N の場合の結果を示す。高温乾燥 (50DL、50DH)、乾湿繰り返し (50DW) は初期養生のみ (4WK、6MK) と比較して耐凍害性に影響を及ぼす直径 40~2000nm の細孔量の増加が確認され、細孔構造が粗大化したことにより直径 40~2000 nm の細孔量が増加したといえる。

コンクリート中の水分は細孔径が小さくなるにつれて氷に変わる相変化温度が低下していくといわれているが、インクボトル細孔中の水は過冷却が生じ、水から氷に相変化する温度が低下すると指摘されている²⁾。よって、耐凍害性を評価する上でインクボトル細孔の検討も必要である。図 4 にインクボトル細孔のモデルを、図 5 に N の乾燥を行った試験体のインクボトル細孔の累積及び細孔径分布を示す。本研究では、水銀の圧入と排出を 2 回繰り返して行い、1 回目の水銀圧入量と 2 回目の水銀圧入量の差をインクボトル細孔量とした。

初期養生または環境変化養生の期間によらず高温の乾燥を行った試験体 (50DL、50DH) は初期養生のみ (4WK、6MK) よりインクボトル細孔容積が多く、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークが直径 100 nm 付近にシフトしており、高温乾燥によりインクボトル細孔の容積が増加し、入り口細孔径を粗大にさせることが明らかになった。一方、20°C の乾燥 (20D) と初期養生のみ (4WK、6MK) 比較するとインクボトル細孔容積の増加、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークに差はみられず、乾燥時の温度は湿度より影響が大きいといえる。

図 6 に N の水中、乾湿繰り返し、低湿度乾燥を行った試験体のインクボトル細孔の累積及び微分細孔径分布を示す。初期養生または環境変化養生の期間によらず、水中養生 (50W) を行った試験体は初期養生のみ (4WK、6MK) と比較してインクボトル細孔容積、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークに差はみられなかった。乾湿繰り返し (50DW) では初期養生のみ (4WK、6MK) よりインクボトル細孔容積が多く、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークが直径 100 nm 付近にある。

(2) フライアッシュセメントを使用した場合

図 7 に FA の乾燥を行った試験体の水銀圧入法による累積及び微分細孔径分布を示す。初期養生また

は環境変化養生の期間によらず高温の乾燥を行った試験体 (50DL、50DH) は初期養生のみ (4WK、6MK) より細孔容積が多く、細孔径のピークが直径 100 nm 付近にシフトしているのを確認できた。セメント

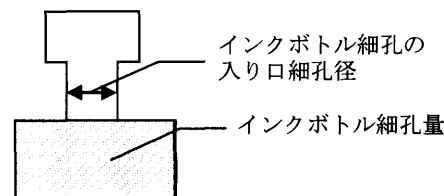


図 4 インクボトル細孔のモデル

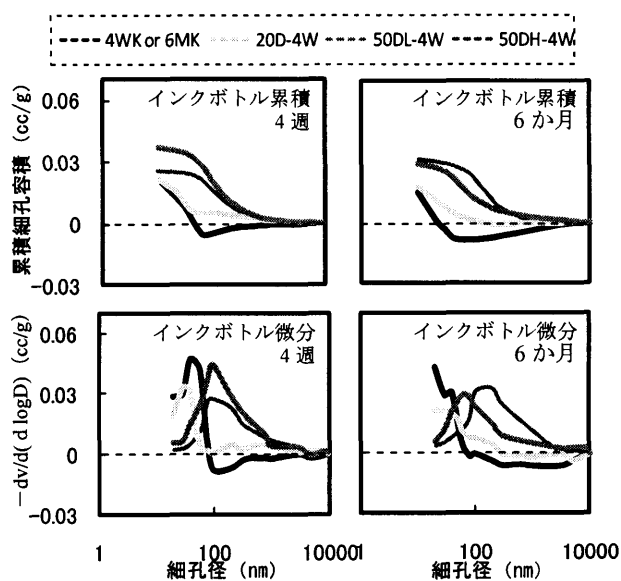


図 5 乾燥のインクボトル細孔の累積及び細孔径分布 (N-55%)

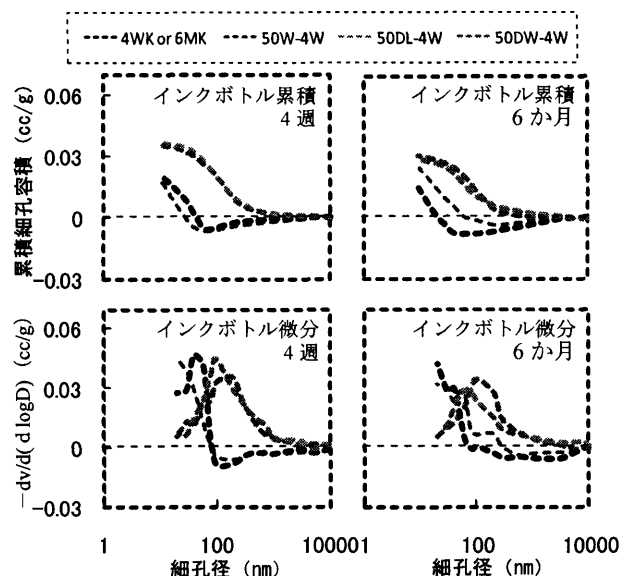


図 6 水中・乾湿繰り返し・乾燥のインクボトル細孔の累積及び細孔径分布 (N-55%)

種別、初期養生の期間によらず高温の乾燥により細孔構造が粗大化することが明らかになった。次に乾燥時の養生条件で比較する。Nと同様に50°Cの高湿度乾燥(50DH)は20°Cの乾燥(20D)より細孔径のピークのずれが明確に確認され、細孔容積の増加量も多い。また、50°Cの低湿度乾燥(50DL)と高湿度乾燥(50DH)を比較した場合でもNと同様に細孔容積と細孔径のピークに差が見られなかった。これより、セメント種に関わらず乾燥時の温度は湿度より影響が大きいことが明らかになった。

図8にFAの水中、乾湿繰り返し、低湿度乾燥を行った試験体の水銀圧入法による累積及び微分細孔構造測定結果を示す。初期養生4週では環境変化養生の期間によらず水中養生(50W)は初期養生のみ(4WK)と比較して細孔容積が減少し、細孔径のピークが緻密な径にシフトしている。一方、初期養生6か月では初期養生のみ(6MK)と比較して細孔容積、細孔径のピークに差はみられなかった。これは、材齢4週では反応が進んでいなく、その後の水中養生(50W)により反応が進んだためと考えられる。乾湿繰り返し(50DW)はNでは初期養生のみ(4WK、6MK)より細孔容積が多く、細孔径のピークが直径100nm付近にあったが、FAでは細孔容積の増加、細孔構造の粗大化が確認できなかった。

図9にFAの区間細孔量と固体体積を示す。Nと同様に高温乾燥(50DL、50DH)は初期養生のみ(4WK、6MK)と比較して耐凍害性に影響を及ぼす直径40~2000nmの細孔量の増加を確認できた。しかし、乾湿繰り返し(50DW)は直径40~2000nmの細孔量の増加を明確に確認できなかった。初期養生4週では10000nm以上の細孔がみられ、初期養生6か月で

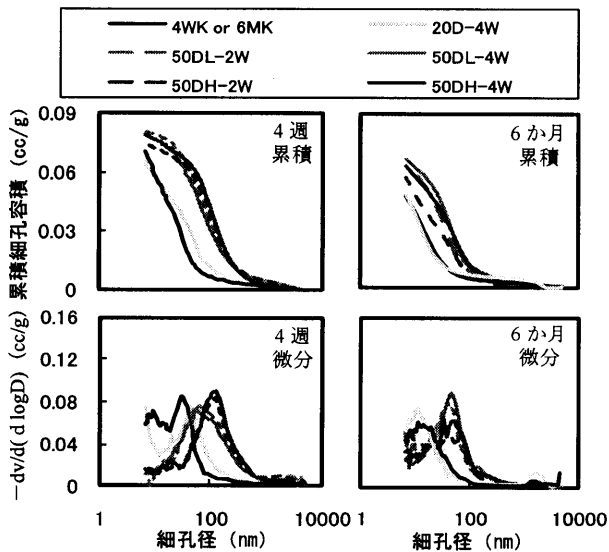


図7 乾燥の累積及び細孔径分布 (FA-55%)

は2000~10000 nmの細孔がみられた。

図10にFAの乾燥を行った試験体のインクボトル細孔の累積及び微分細孔径分布を示す。FAでも初期養生または環境変化養生の期間によらず高温の乾燥を行った試験体(50DL、50DH)は初期養生のみ(4WK、6MK)よりインクボトル細孔容積が多

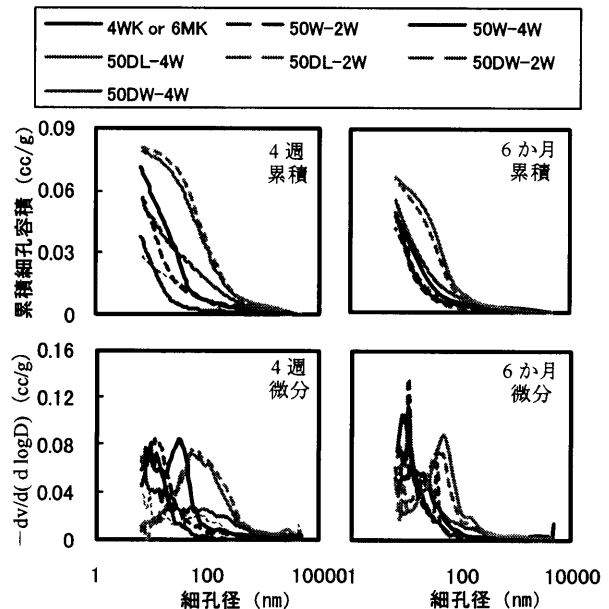


図8 水中・乾湿繰り返し・乾燥の累積及び細孔径分布 (FA-55%)

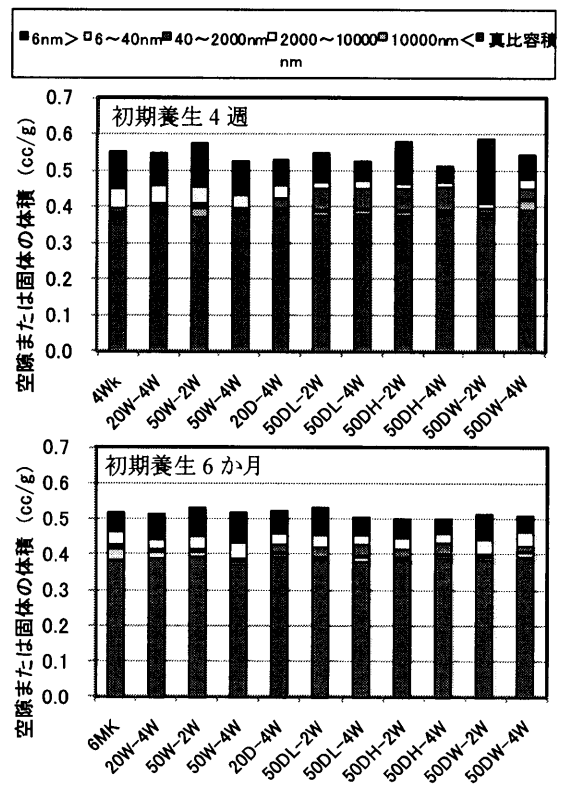


図9 空隙または固体の体積 (FA-55%)

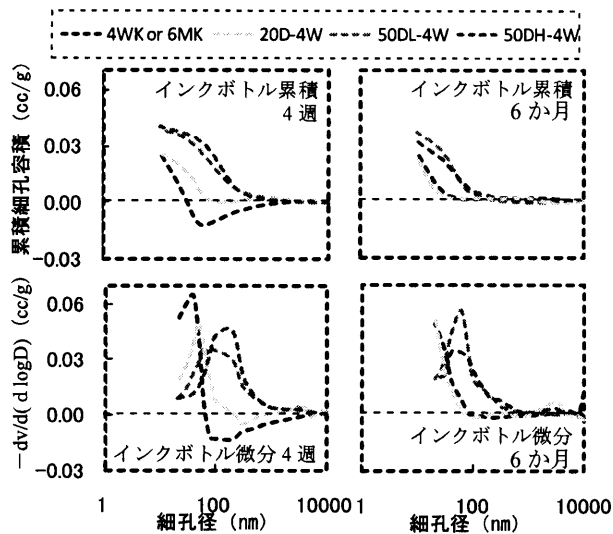


図10 乾燥のインクボトル細孔の累積及び細孔径分布 (FA-55%)

く、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークが直径 100 nm 付近にシフトしたことを確認した。セメント種別によらず高温乾燥によりインクボトル細孔の容積を増加させ、入り細孔径を粗大化させるといえる。また、20℃の乾燥 (20D) はインクボトル細孔容積の増加、インクボトル細孔の入り口細孔の粗大化がみられなかった。図 11 に FA の水中、乾湿繰り返し、低湿度乾燥を行った試験体のインクボトル細孔の累積及び微分細孔径分布を示す。初期養生または環境変化養生の期間によらず水中養生 (50W) を行った試験体は初期養生のみ (4WK、6MK) と比較してインクボトル細孔容積、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークに差はみられなかった。また、乾湿繰り返し (50DW) でもインクボトル細孔容積、インクボトル細孔の入り口細孔径のピークに差はみられなかった。

3. 2 養生条件による耐凍害性に及ぼす影響

図 12 に N の凍結融解時の相対動弾性係数の変化を示す。初期養生、環境変化養生によらず水結合材比 35% では相対動弾性係数の低下はみられなかった。これは non-AE モルタルとしているが試験体作製時に空気量が 3.8% と多量に入ってしまった事が原因と考える。水結合材比 55% の場合は、初期養生によらず高温の乾燥を行った試験体 (50DL、50DH、50DW) は初期養生のみ (4WK、6MK) に比べ相対動弾性係数の低下が激しい。初期養生 4 週では、高温の乾燥を 4 週行ったものを比較すると、乾湿繰り返し (50DW-4W)、高湿度乾燥 (50DH-4W)、低湿度乾燥 (50DL-4W) の順で相対動弾性係数の低下が大きい。一方、初期養生 6 か月では、高温乾燥を行

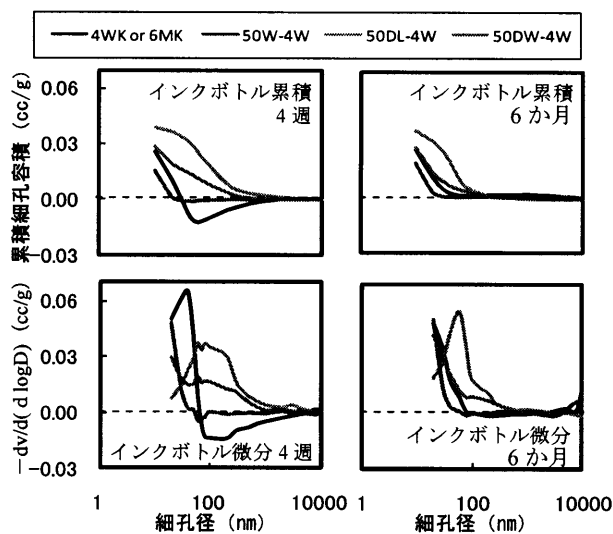


図11 水中・乾湿繰り返し・乾燥のインクボトル細孔の累積及び細孔径分布 (FA-55%)

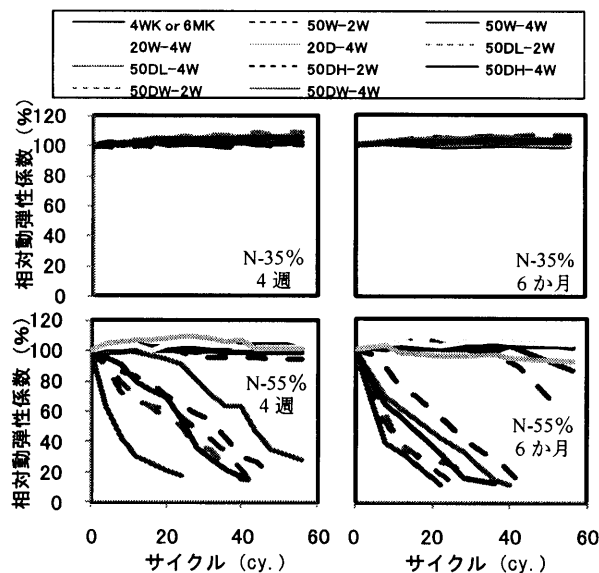


図12 相対動弾性係数の変化 (N)

ったものに相対動弾性係数の低下の差はみられなかった。これより、乾湿繰り返し (50DW) は耐凍害性の低下に及ぼす影響が大きいといえる。

図 13 に FA の凍結融解時の相対動弾性係数の変化を示す。N と同様に高温乾燥を行ったものは相対動弾性係数の低下が激しい。高温乾燥を行った試験体と比較すると、水結合材比 35% では初期養生の期間によらず乾湿繰り返し (50DW)、低湿度乾燥 (50DL)、高湿度乾燥 (50DH) の順で相対動弾性係数の低下が大きく、内部劣化が激しいといえる。初期養生の期間で比較すると、6 か月は 4 週より相対動弾性係数の低下が緩やかになっている。材齢が進行するにつれフライアッシュの反応がすすみ、耐凍害性が向上したと考えられる。

3. 3 細孔構造と耐凍害性の関係

図14に直径40~2000nmの細孔量と耐凍害性の関係を示す。試験体作製時に空気量の差が出てしまったので一様に細孔構造で評価することができないが、セメント種別、初期養生の期間に関係なく直径40~2000nmの細孔量が増加すると耐凍害性が低下した。図15に直径40~2000nmの細孔量とインクボトル細孔量の関係を示す。直径40~2000nmの細孔量だけでなく、インクボトル細孔量も増加していることが確認できる。高温の乾燥(50DL、50DH)ではインクボトル細孔量の増加だけでなく、入り口径の粗大化も確認されており、インクボトル細孔中の水は凍結しやすくなると考えられる。

4. まとめ

- (1) 高温乾燥を行うと、細孔構造の粗大化すると共にインクボトル細孔の増加、入り口径を粗大化させ、直径40~2000nmの細孔量が増加する。
- (2) 細孔構造およびインクボトル細孔の変化に対して乾燥時の温度は湿度より影響が強い。
- (3) 高温乾燥を行うと耐凍害性を低下させ、とくに、乾湿繰り返しを行うと耐凍害性の低下が激しい。
- (4) セメント種別、試験材齢によらず直径40~2000nmの細孔量が増加すると、耐凍害性が低下する。
- (5) 高温乾燥により直径40~2000nmの細孔量だけでなく、インクボトル細孔の増加も確認した。耐凍害性を評価する上で、インクボトル細孔が凍結水量及び耐凍害性に与える影響について今後検討が必要であると考えられる。

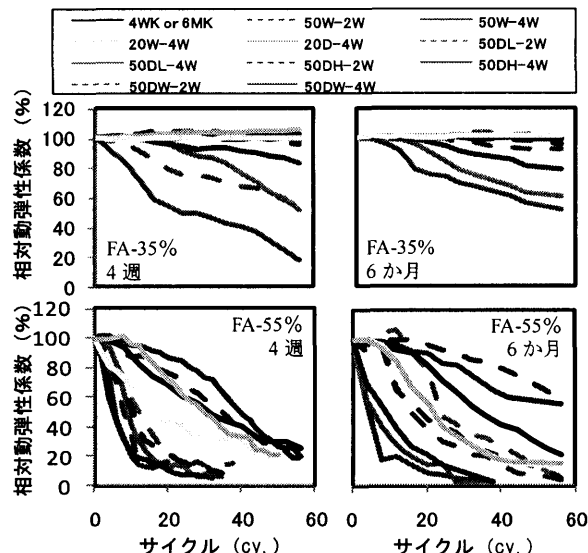


図13 相対動弾性係数の変化 (FA)

- *1 室蘭工業大学大学院
- *3 室蘭工業大学助教・工博
- *3 室蘭工業大学准教授・工博
- *4 株式会社竹中工務店
- *5 住友金属鉱山シボレックス(株)

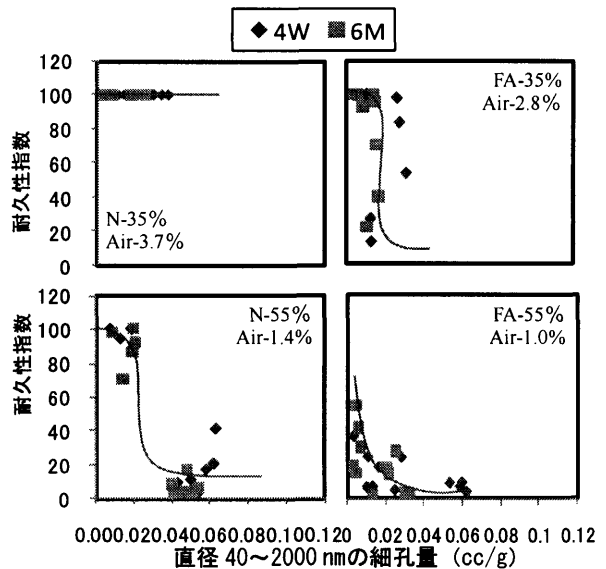


図14 直径40~2000nmの細孔量と耐凍害性

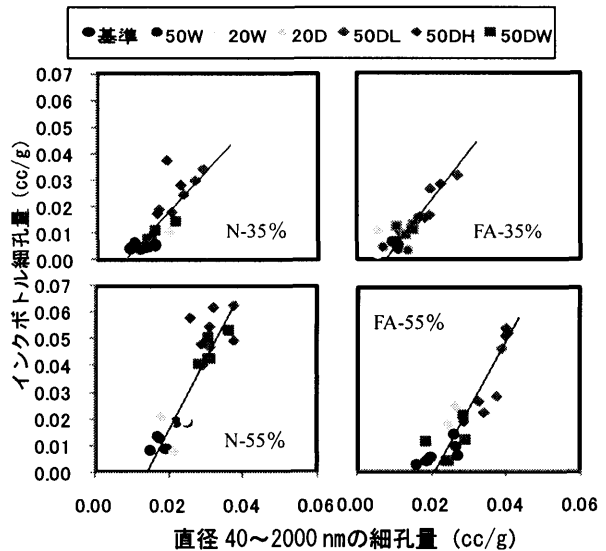


図15 直径40~2000nmの細孔量とインクボトル細孔量

【参考文献】

- 1) 濱幸雄ほか：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、No.697, pp.44-50(2005)
- 2) 鎌田英治ほか：コンクリートの凍害と細孔構造コンクリート工学年次論文集、Vol.10(1), pp51-60 (1988)
- 3) 鎌田英治ほか：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)
- 4) Y.Aono et al.: Degradation Mechanism of Frost Resistance of Cement Paste Subjected to Drying and Wetting Cycles, Proc. of 5th international Essen Workshop "Transport in concrete: Nano-to Macrostructure", pp.285-306 (2007)
- 5) 青野義道ほか：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報告集、Vol.29(1), pp.993-998 (2007)