

論文

[1125] 細孔構造の変化に着目したコンクリートの低温劣化の診断法の基礎的研究

正会員 ○堀 宗朗 (東北大学土木工学科)
 多田 浩治 (東北大学大学院)
 斎藤 裕 (東北電力)
 正会員 三浦 尚 (東北大学土木工学科)

1. はじめに

コンクリート構造物が凍結融解の繰り返しを受ける場合、コンクリートに劣化が生じ、いわゆる凍害が引き起こされる¹⁾。このような低温劣化は、内部の水分が氷に相変化する際の約9%の体積膨張によってコンクリートの組織が緩むことが原因とされている。コンクリートの微細構造を考えた場合、組織の緩みは細孔構造の変化に対応すると予想される。したがって、低温劣化の定量的な目安としては相対動弾性係数の低下が耐久性試験で用いられることから、細孔構造の変化を表現する適当な指標を見いだして、それを用いて相対動弾性係数の低下を推定することができれば、合理的な低温劣化の診断が可能になると期待できる²⁾。

上記の考えに基づき、本研究では、細孔構造の変化に着目した低温劣化の診断の可能性を検討した。細孔の測定には、実際のコンクリート構造物から試料を採取する際、構造物に加わる損傷を低減することを念頭に、水銀圧入法を用いたが、低温劣化を受けたコンクリートの細孔構造を正確に測定するの測定法を検討した。ついで、種々の条件で凍結融解試験を行ってコンクリートの細孔を測定し、細孔構造の変化と低温劣化の関係を調べた。具体的には、低温劣化に伴って細孔全体の体積（総細孔容積）と細孔径毎の体積（細孔分布）が変わる可能性が考えられるため、この2つの劣化前後で変化を観察した。そして、その観察を基に、細孔構造の変化が水の相変化に伴う微小亀裂の発生に起因すると仮定して、細孔構造の変化を表わす指標を選び、それと劣化の目安である相対動弾性係数の低下との間の相関関係を調べた。

コンクリートの細孔構造は、他の原因（例えば、中性化³⁾）によっても変化するが、それは主に硬化セメントペーストの化学変化に起因すると考えられる。また、それが弾性低下を引き起こすとしても、水の相変化に伴う組織の緩みによる弾性低下とは、その性質が異なるとされる。したがって、本研究では、他の劣化による細孔構造の変化は対象から除くこととした。

2. 実験概要

コンクリートの低温劣化は、多種多様の内的・外的要因に影響される。種々の状態での低温劣化を考慮するため、内的要因として材料及び配合、外的要因として冷却加熱の温度範囲と速度、を適当に変えた凍結融解の繰り返しを施して供試体を劣化させ、その相対動弾性係数と細孔構造を測定した。配合と試験条件を表1と表2に示す。尚、セメントは2種類の市販の早強ポルトランドセメント、細骨材は宮城県白石川産川砂及び宮城県大和町産山砂（No.1とNo.2～No.4ではセメントと細骨材の種類が異なる）、粗骨材は宮城県丸森産碎石を使用し、混和剤としてナフタリンスルホン酸を主成分とする高性能減水剤を適用した。また、供試体は10cm×10cm×40cmの角柱であり、バイブレータで十分締め固めて、28日間の水中養生を施した。

表1 配合表

No.	Gmax (cm)	W/C (%)	Air (%)	S/A (%)	Unit Content (kg/m ³)					Slump (cm)
					W	C	S	G	Admix.	
1	25	56	2	42	194	346	725	1125	—	18.5
2	25	56	2	42	176	314	749	1170	—	6.0
3	25	46	2	40	175	383	689	1169	C×0.25%	6.0
4	25	36	2	38	174	489	622	1152	C×0.25%	8.0

適当な凍結融解のサイクルが終了後、供試体のたわみ振動数を測定して相対動弾性係数を計算した。

ついで、供試体の打設側面から試料（直径20mm長さ15mm程度の円柱）を採取し、適当な乾燥処理を加えた後、試料の細孔をMicromeritics 社製自動ポロシメータ（Auto Pore 9220）によって測定した。尚、ポロシメータで試料の体積が測定できるため、重量を測定して試料の密度を計算した。

表2 試験条件

No.	温度範囲 (°C)	冷却速度 (°C/min)	加熱速度 (°C/min)
1	+4~-20	0.35	0.90
2	+4~-70	0.35	0.90
3	+4~-70	0.18	0.45
4	+4~-70	0.09	0.23
5	-10~-70	0.35	0.90

3. コンクリートの細孔構造の測定に関する検討

水銀圧入法では、通常、コンクリートから粗骨材を除いたモルタルの細孔を測定するが、1)粗骨材とモルタルの界面の細孔の測定ができないこと、2)粗骨材を除く際、細孔構造に損傷を引き起こす可能性があること、の理由により、試料は破碎せずに用いた。この試料の乾燥方法と、試料の細孔からコンクリートの細孔構造を推定する方法について以下の検討を加えた。

3. 1 乾燥方法

水銀圧入法では、試料を十分に乾燥させる必要がある。乾燥のための熱処理を加えると、骨材とペーストの熱膨張係数の違いのために微細な亀裂が生じ細孔構造が変化する可能性がある⁴⁾。一方、シリカゲルのみを用いた乾燥は、付加的な細孔構造の変化はないものの、かなりの乾燥期間が必要となる。効率的に試料を乾燥するため、付加的な細孔構造の変化をもたらさない乾燥温度を設定することを試みた。表1のNo.1の配合のコンクリートについて、シリカゲルを用いて室温で真空乾燥させた試料（Nor.）を基準にして、40、60、80と110℃で乾燥させた

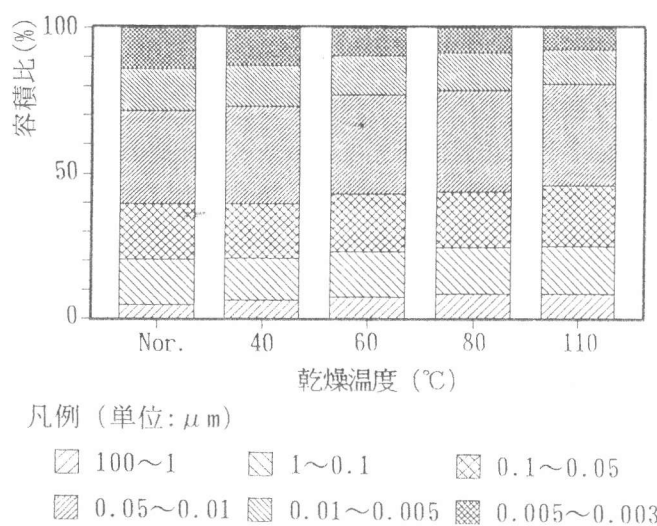


図1 熱乾燥による容積比変化

試料の細孔構造を比較した。図1に、各温度で乾燥された試料の細孔分布の容積比（細孔直径範囲の細孔容積／総細孔容積）を示す。4. で述べるように、低温劣化は100~0.01 μmの範囲の細孔に影響すると考えられるため、図から、この範囲の細孔の容積に大きな変化を与えない乾燥温度は40℃であると判断される。以下の実験では、試料は40℃で15時間の真空熱乾燥を施された。

3.2 コンクリートの細孔構造の推定

本研究で提案された測定方法では、試料に含まれる粗骨材とモルタルの割合が一定でないため、測定される試料の細孔構造に適当な補正を施してコンクリートの細孔構造を推定する必要がある。ここでは、粗骨材とモルタルの密度の違いを利用した次のような推定を試みた。モルタルと粗骨材の密度と単位単位体積当りの細孔容積が、各々 ρ_M と V_M 、と ρ_A と V_A である場合、試料中のモルタルの体積含有率が f であれば、測定される試料の密度 ρ と総細孔容積 V は、

$$\begin{aligned}\rho &= f\rho_M + (1-f)\rho_A, \\ V &= fV_M + (1-f)V_A\end{aligned}\quad (1)$$

で与えらえると考えられる。式(1)から f を消去すると、 ρ と V の間に、 $(\rho - \rho_A)/(\rho_M - \rho_A) = (V - V_A)/(V_M - V_A)$ の関係が成立することが予想される。表1のNo.1の配合のコンクリートから採取された劣化前の試料の密度と総細孔容積を図2に示す。予想された関係が成立していることがうかがえる。尚、試料の密度の平均はコンクリートの密度とほぼ一致した。したがって、試料の測定値に式(1)を適用してコンクリートの密度に対応する細孔構造を求め、それをコンクリートの細孔構造と推定することが可能であると考えられる。この補正を加えても、 $100\mu\text{m}$ より径の大きい細孔は試料ごとのばらつきが大きいいため、検討の対象から外された。

4. 結果と考察

低温劣化の引き起こす総細孔容積の増加と細孔分布の変化を観察し、細孔構造の変化を表わす適当な指標を選定して相対動弾性係数の低下との相関を検討した。

4.1 総細孔容積の変化

劣化したコンクリートに対し、の前章で検討された密度と総細孔容積の関係を図3と図4に示

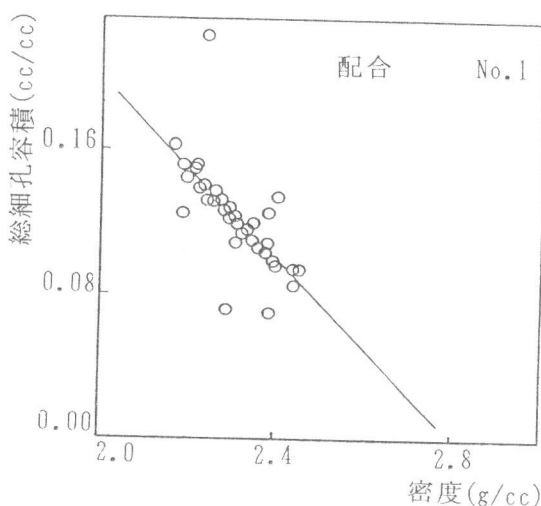


図2 劣化前の試料の密度と総細孔容積

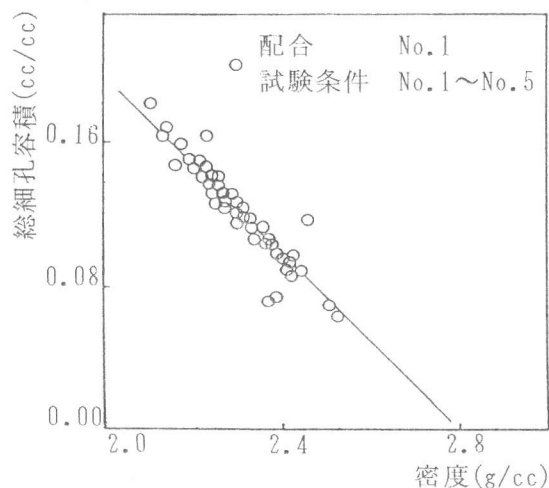


図3 試料の密度と総細孔容積
(外的要因が異なる場合)

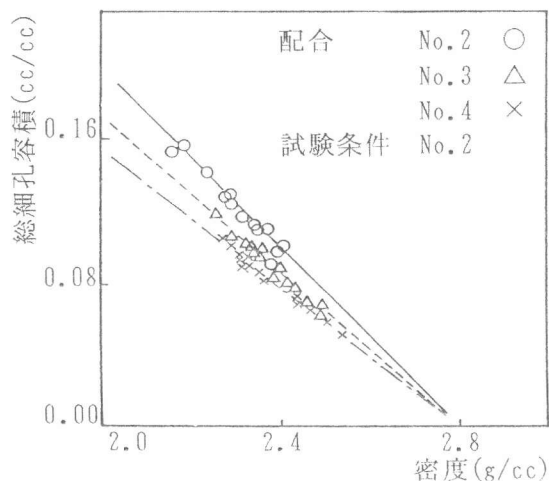


図4 試料の密度と総細孔容積
(内的要因が異なる場合)

す。図3は表1のNo.1の配合で表2のNo.1~No.5の試験条件（外的要因が異なる場合）、図4はNo.2~No.4の配合でNo.2の試験条件（内的要因が異なる場合）の結果で、供試体の劣化状態はさまざまであった。同一の配合のコンクリートには、密度と総細孔容積の間に特定の線形関係が成立していることがわかる。劣化の前後で供試体の体積増加と重量損失は小さく、密度の変化は無視できるため、劣化の程度によらず総細孔容積は変化が小さいことが推測される。

本研究が対象としている程度の低温劣化では、コンクリートに0.3%程度の残留体積膨張が発生することが報告されている⁵⁾。残留膨張が細孔の増加によると仮定しても、それは測定誤差の範囲程度の小さな増加にしか対応しない。この結果からも、100~0.003 μm の細孔の容積がポロシメータで測定される場合、低温劣化に伴う総細孔容積の変化は見られないと考えられる。

4.2 細孔分布の変化

劣化の前後での細孔分布の変化を図5と図6に示す。コンクリートにかけられた凍結融解のサ

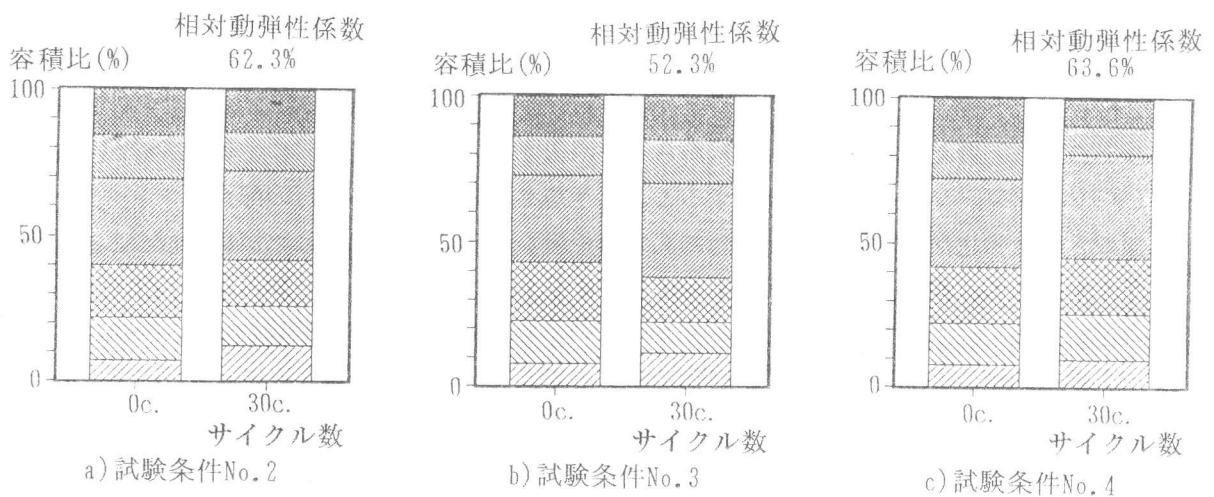


図5 劣化による容積比変化（外的要因が異なる場合）

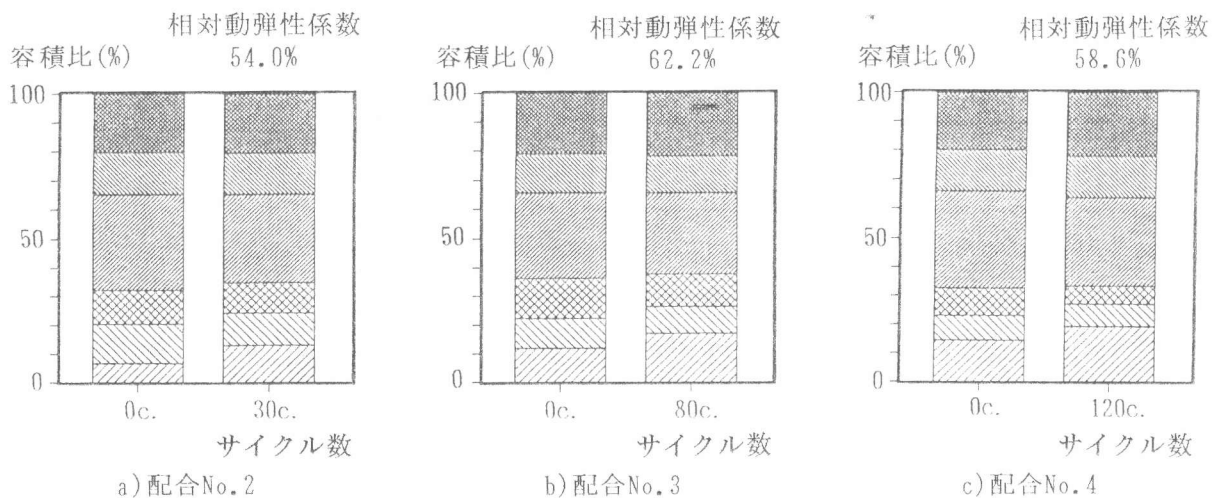


図6 劣化による容積比変化（内的要因が異なる場合）

凡例（単位： μm ）

100~1 1~0.1 0.1~0.05 0.05~0.01 0.01~0.005 0.005~0.003

イクル数とその時点での相対動弾性係数を付記した。図5のa)、b)、c)は表1のNo.1の配合で表2のNo.2、No.3、No.4の試験条件、図6のa)、b)、c)は表1のNo.2、No.3、No.4の配合で表2のNo.2の試験条件の結果である。低温劣化の外的・内的要因が異なる場合の図5と図6の両方において、直径 $100 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔容積は増加する傾向にあり、一方、直径 $1 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲の細孔容積は減少する傾向にあることがうかがえる。

4.3 細孔分布の変化を用いた相対動弾性係数の低下の推定

以上の実験結果を基に、本研究では、水の相変化に伴う膨張によって発生した微小亀裂が、小さな細孔を大きな細孔に連結させて、4.2で観察された比較的大きな細孔の容積の増加と比較的小きな細孔の容積の減少という細孔分布の変化を引き起こすと仮定した。尚、微小亀裂は体積が小さいので総細孔容積を増加させることはないと思われる。一方、この仮定と、低温劣化によるコンクリートの弾性の低下を結びつけるため、マイクロメカニクスの理論⁶⁾を適用した。その理論では、微少な亀裂が材料の内部に発生し損傷を与えた場合、材料の密度は大きな変化がなくとも弾性がかなりの程度低下することが予測されている。種々の解析により、1)材料中の亀裂の密度の変化と2)材料の相対的な弾性の低下との間にほぼ線形の関係があることが予測されている。ここで、相対的な弾性とは、亀裂が無い健全な場合の材料の弾性に対する、亀裂が発生し劣化した場合の材料の弾性の比を意味する。

上記の理論を参考にし、低温劣化による細孔構造の変化を表現する適当な指標として、比較的大きな径の範囲の細孔の体積変化(X)と比較的小きな径の範囲の細孔の体積変化(Y)を選定した。これは、亀裂が小さな細孔を大きな細孔に連絡させるという仮定に基づき、両者が上記1)の亀裂の密度の変化に対応すると考えられるためである。一方、相対動弾性係数は、健全なコンクリートの動弾性係数に対する劣化後のコンクリートの動弾性係数の比であるため、その低下(Z)は上記2)の材料の相対的な弾性の低下に対応すると考えることができる。マイクロメカニクスの理論から、細孔構造の変化の指標、XとY、と弾性低下の指標、Z、の間に

$$Z = AX + BY + C \quad (2)$$

の関係が成立することが予想される。ここで、A、B、Cは適当な定数である。

式(2)で与えられる、測定された細孔構造の変化と相対動弾性係数の低下の間の相関を検討した。低温劣化の外的要因と内的要因が異なる場合について、X・YとZの測定値を各々図7と図8に示す。尚、XとYに選定された細孔の径の範囲は、図7においては $10 \sim 1 \mu\text{m}$ と $0.05 \sim 0.025 \mu\text{m}$ 、図8においては $50 \sim 1 \mu\text{m}$ と $0.25 \sim 0.025 \mu\text{m}$ である。この細孔径の選択により、X・YとZの間の相関係数は図7で0.89、図8で0.70となった(式(2)の関係は、低温劣化によって発生した亀裂が細孔分布を変化させ、同時に弾性の低下を引き起こすという仮定に基づいて、硬化セメントペースト等の化学的变化によって引き起こされる細孔構造の変化や弾性の低下に

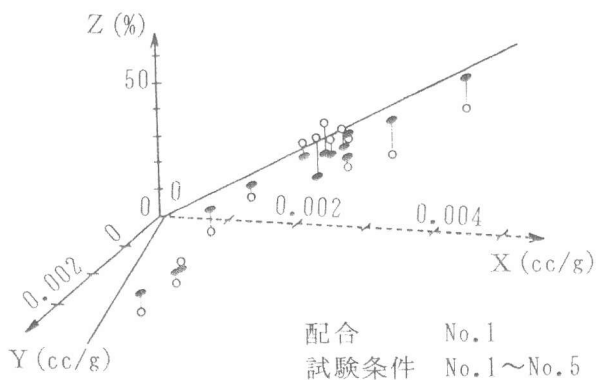


図7 細孔分布の変化と相対弾性係数の低下の関係(外的要因が異なる場合)

は直接適用することは必ずしも正しいことではないと思われる)。

同一の供試体から採取した試料の劣化の程度にはばらつきがあることや、ポロシメータによる細孔の測定の精度に限界があることを考慮すると、本研究で検討された細孔構造の変化を表わす指標と相対動弾性係数の低下の相関は十分高いと考えられる。したがって、例えば、コンクリート構造物からコアを引き抜き、表面から適当な深さ毎に小型の試料を取り出し、上記のXとYの範囲の径の細孔容積の変化を調べてその地点での弾性の低下を推定することによって、構造物の表面からの

深さ毎の劣化の程度を診断できる可能性が十分考えられる²⁾。尚、コンクリートの微視構造の観察によって、低温劣化の原因が、本研究で選定された程度の大きさの細孔に対応する亀裂であることが確認されれば、仮定された理論の妥当性が裏付けされることになり、細孔構造の変化と弾性の低下の間の相関の信頼性が増すことが期待できる。

5. 結論

凍結融解作用による劣化を受けたコンクリートに対し、水銀圧入法を用いた合理的な細孔構造の測定方法を検討し、特定の大きさの細孔の容積の変化が劣化によって引き起こされる細孔構造の変化を表現するのに適当な指標となる可能性を示した。これは、その指標が、低温劣化の目安である相対動弾性係数の低下と比較的高い相関関係をもつことが示されたためである。したがって、このような細孔構造の変化に着目した、低温劣化を受けるコンクリート構造物の劣化度の診断が可能であると考えられた。

本研究は、文部省平成2年度科学研究費補助金、奨励研究(A) 02750397、を受けて行なった。ここに記して謝意を表する。

6. 参考文献

- 1) 長谷川・藤原：凍害、技報堂出版、1988。
- 2) 多田・堀・斎藤：コンクリートの劣化と細孔分布に関する基礎的研究、土木学会第45回年次学術講演会講演概要集、第5部、pp.278-279、1990。
- 3) 佐伯・大賀・長滝：中性化によるコンクリートの微細組織の変化、土木学会論文集、第420号、pp.33-42、1990。
- 4) Rostasy, F.S., Weiss, R.U., and Wiedemann, G.: Changes of Pore Structure of Cement Mortars Due to Temperature, Cement and Concrete Research, Vol.18, No.5, pp.745-752, 1988。
- 5) 三浦・李：低温下におけるコンクリートのひずみ挙動と劣化、土木学会論文集、第420号、pp.191-200、1990。
- 6) M. Hori and T. Miura: Overall Moduli of Heterogeneous Elastic Materials, 土木学会論文集(印刷中)。

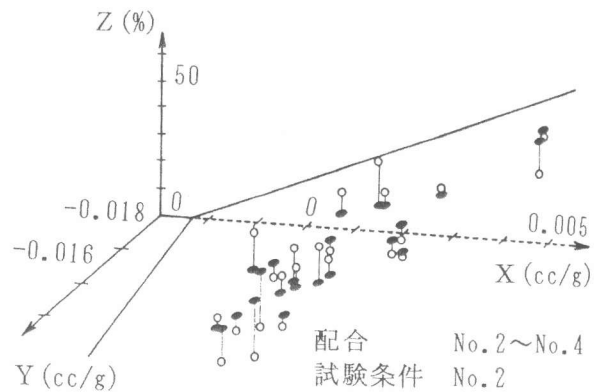


図8 細孔分布の変化と
相対弾性係数の低下の関係
(内的要因が異なる場合)