

論文 各種セメントペーストの細孔構造と凍結性状に関する研究

中江 理^{*1}・西 祐宜^{*2}・光石 尚道^{*3}・名和 豊春^{*4}

要旨：細孔構造の異なる飽水状態のセメントペーストが凍結融解作用を受けたときの凍結水量, 細孔径分布を測定し, 凍結融解性状と細孔構造の関係について考察を行った。その結果, 細孔構造の緻密化が凍結水量に影響を及ぼすことを確認し, 細孔中水分の凍結融解時の挙動と細孔構造が密接に関係していること, 飽水状態のセメントペースト中の水分が Blachere&Young の値に近い融点降下を示し, 凍結融解していることを明らかにした。また, 従来細孔径分布の測定に使用されてきた水銀圧入法による測定結果と DSC を用いて解析した細孔径分布を比較し検討を行った。

キーワード：凍結融解, 凍結水量, 細孔構造, DSC, 融点降下, インクボトル型細孔

1. はじめに

現在凍害の対応策として, 細孔中水分凍結により生じる未凍結水の水压により材料内部が破壊される T. C. Powers¹⁾ の水压説に基づき, AE 剤等を使用し適量の空気をコンクリート中に連行させ, 内部に発生する水压を緩和させる方法を一般に行なっている。しかしながら, 凍害によるコンクリートの劣化は現在も顕在化している上に, 空気を連行した AE コンクリートや乾燥状態のコンクリートが凍結過程に収縮挙動が認められる等の報告²⁾ がされており, T. C. Powers の水压説だけでは凍害のメカニズムを説明することは困難である。

近年, 細孔径に応じた水の融点降下とポテンシャルエネルギーの勾配を駆動力として生じる未凍結水の氷への移動を考慮した凍害メカニズムモデルが数多く提案されており³⁾, 細孔構造と凍結融解時の水の挙動は相互に関係していると考えられる。

このような背景から, 本研究では種類の異なるセメントを用い, 細孔構造の異なる飽水状態のセメントペーストが凍結融解作用を受けたと

きの凍結水量, 細孔径分布を測定し, 凍結融解性状と細孔構造の関係について考察を行った。

また, 従来細孔径分布の測定に広く使用されてきた水銀圧入法による細孔径分布と, DSC を用いて解析した結果から得られた細孔径分布との比較を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料, 配合

セメントは普通ポルトランドセメント (OPC), 高炉セメント B 種 (BB), フライアッシュセメント B 種 (FA), エコセメント (EC) を使用した。

セメントペーストの配合は水結合材比 0.5 とし, FA は OPC にフライアッシュ JIS II 種を混合材の分量 ($F/(OPC+F)$) が 0.2 になるように置換した。

2.2 試験体

セメントペーストはモルタルミキサーを用い低速で 60 秒練り混ぜ, かき落とし後, 高速で 120 秒練り混ぜ, 材料分離がなくなるまで練り置きした後, $\phi 50 \times 100$ mm の型枠に成型した。打設より 24 時間経過後に脱型し, 所定の試験材齢まで

*1 北海道大学 工学部 資源開発工学科 (正会員)

*2 (株) フローリック 総務人事部 (正会員)

*3 (株) フローリック 東日本支店北海道営業所 (正会員)

*4 北海道大学 大学院工学研究科 資源循環システム専攻 教授 工博 (正会員)

20℃水中養生を行った。

2.3 凍結水量の測定

凍結水量の測定は測定値の信頼性を高めるため、示差走査熱量計(DSC)と核磁気共鳴装置(NMR)の2つの異なる原理からなる測定装置を用い、凍結水量の測定手法に関する検討を行った。

(1) DSC 測定

測定に用いた試料はダイヤモンドカッターを用い、供試体中心より約30mg採取した。試料を水に浸漬させた後、ペーパータオルでふき取り、表乾状態にした後、DSC用ホルダーに封緘し測定を行った。リファレンス試料にはアルミナ粉末を用い、温度条件は80分で10℃から-30℃まで降温し、-30℃で30分保持、80分で10℃まで升温した後30分保持する計220分間の凍結融解サイクルとした。

また、凍結水量の算出には大気圧における水の融解熱(333.8kJ/kg)を用いた。

(2) NMR 測定

NMRは静磁場中の試料に電磁波を与え、励起させた後、再び緩和するまでの試料中のH⁺のエネルギーをFID値として測定する。FID信号には氷を形成するH⁺の信号は含まれないため、FID値の低下率より凍結した水の割合を算出することが可能である。

試料は供試体中心よりダイヤモンドカッターを用い、NMR、含水率測定用としてそれぞれ約8.0、0.2g採取した。NMR測定用試料はポリエチレンフィルムで封緘後、9時間30分で10℃から-30℃まで降温、-30℃で3時間保持後、9時間30分で10℃まで升温し、2時間保持する計24時間の凍結融解サイクルを与えた。

測定は10℃と-30℃で行い、各温度におけるFID信号の測定を行った。このFID信号には105℃で蒸発しない物理吸着水によるFID信号も含まれているため、以下の補正を行った。凍結融解サイクルを与えた試料を105℃で48時間乾燥させた後、再びポリエチレンフィルムで封緘し、10℃、-30℃におけるFID値を測定し、乾燥

させる前の試料のFID値より減じた。補正後の10℃から-30℃におけるFID値の低下率を凍結水率として算出した。

また、含水率測定用試料は表乾状態の質量と105℃で48時間乾燥させ求めた質量より含水率を算出し、凍結水率と含水率より凍結水量を求めた。

$$N_f = \left(1 - \frac{FID_{-30^\circ\text{C}, \text{表乾}} - FID_{-30^\circ\text{C}, \text{dry}}}{FID_{10^\circ\text{C}, \text{表乾}} - FID_{10^\circ\text{C}, \text{dry}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$N_w = \left(\frac{m_{\text{表乾}}}{m_{\text{dry}}} - 1 \right) \times 100 \quad (2)$$

$$m_f = N_f \times N_w \times 0.1 \quad (3)$$

ここに N_f : 凍結水率(%), FID : FID信号値,
 N_w : 含水率(%), m : 質量(g),
 m_f : 凍結水量(ml/g)

なお、FID信号値と質量の添え字の表乾, dryはそれぞれ表乾状態、105℃で48時間乾燥させた状態を示す。

2.4 細孔構造の測定

供試体よりダイヤモンドカッターで5mm角の立方体型の試料を作成し、水銀圧入法による細孔径分布の観察を行った。試料は4日間D-dryした後、5mmのふるいにかかけ、水銀圧入式ポロシメーターを用い圧入圧0.01~410MPaで水銀圧入試験を行い、細孔半径1.5~600nmの範囲における細孔径分布を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 凍結水量測定値の検討

図-1にDSCとNMR測定による凍結水量の関係を示す。凍結水量は105℃で48時間乾燥させた試料1gあたりの値とし、0℃、大気圧下における氷の密度0.9168(g/cm³)を用い算出した。

NMR測定による値がDSC測定による値と比較すると大きくなる結果となったが、両測定値間に

図に示すような直線関係が認められた。低温における NMR 測定により得られる FID 信号の減衰挙動は常温と異なるため、通常の方法を行った本研究においては両測定値間に上記の差異が生じたと考えられる。絶対値に誤差が生じているが、両測定値は高い相関関係を示している。本稿では相転移時に発生する潜熱を直接測定することにより凍結水量を推定する DSC の方が絶対値の信頼性が高いと考え、以下では DSC 測定による凍結水量を用い考察を行った。

3.2 凍結融解性状と細孔構造の関係

セメントペーストのような多孔体中の水分は親水性の固体表面からの物理化学的影響により、ポテンシャルエネルギーが低下し、存在する細孔半径に応じて融点降下を起こして凍結融解していると考えられている。また、インクボトル型細孔の存在による凍結過程と融解過程間のヒステリシスも示唆されており⁴⁾、細孔径の分布や細孔の連続性といった細孔構造が凍結融解挙動を決める要因のひとつになっていると考えられている。

各セメントペーストの材齢ごとの細孔径分布を示したのが図-2である。図に示すように凍結融解作用前の OPC, BB, FA の細孔径分布は材齢の進行とともに、図中の点線が示す細孔半径 8nm 付近以上の粗大径の細孔が減少し、水和生成物中の空隙にあたると思われる微小径の細孔が

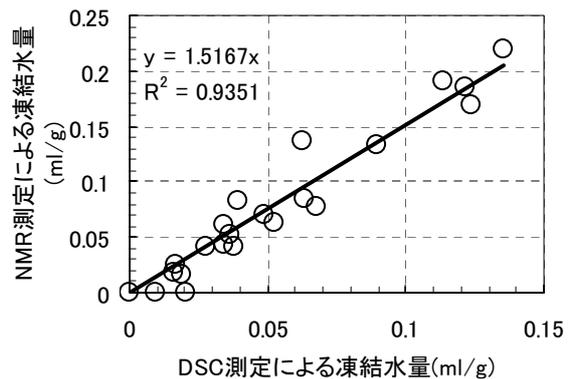


図-1 DSC と NMR 測定による凍結水量の関係

増加する結果となり、水和反応に伴う内部組織の緻密化が認められた。特に、BB は既往の研究⁵⁾で示されているように顕著な緻密化が確認された。

図-3に材齢と凍結水量の関係を示す。材齢が進行し、内部組織が緻密になるのに伴い、凍結水量の減少が確認された。セメント種別に比較すると BB は材齢 28 日以降の長期にわたる凍結水量の減少が認められ、FA はポズラン反応が活性化する 56 日以降の長期材齢、EC は初期材齢において同様であり、先に示した細孔径分布の変化傾向と一致する。

一方、細孔量と凍結水量の関係について検証を行った結果、粗大径から半径 5.5~10.0nm の細孔量の総和と凍結水量の間に高い相関関係が

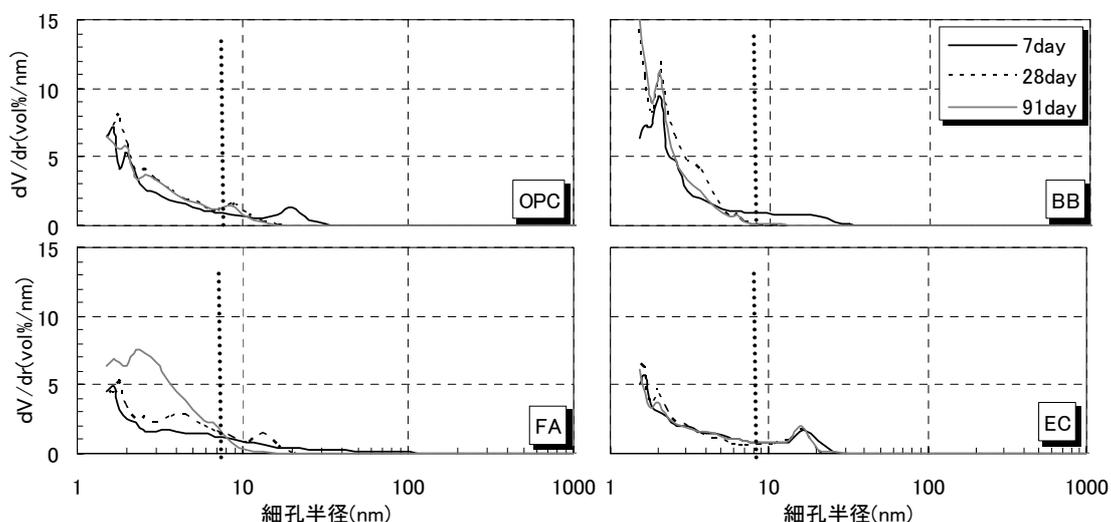


図-2 各セメントペーストの細孔径分布

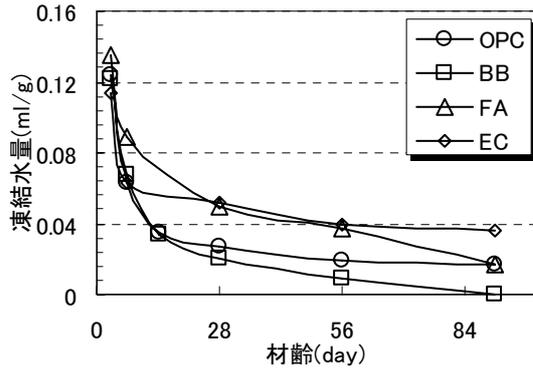


図-3 材齢と凍結水量の関係

認められた。例として粗大径から半径 8.5nm および、1.5, 20.0nm の細孔量の総和と凍結水量の関係を図-4 に示す。

凍結水量が 105°C で 48 時間乾燥させた試料 1g あたりの値となっているのに対し、細孔量は D-dry 乾燥をかけた試料 1g あたりの値としているため、凍結水量が半径 8.5nm までの細孔量と比較し小さいものとなっている。今後、基準となる試料を統一させた比較が課題となると考えられる。

しかし、既往の研究よりゲル水の凍結は -78°C まで発生しないと言われており⁶⁾、多田⁷⁾は吸着水分子層を調整した ALC 試料を用いて、6 分子層までの吸着水は -37°C 付近まで未凍結であることを明らかにしている。したがって、-30°C までの温度変化に影響するのは自由水の凍結だと考えられ、一般に毛細管空隙の下限にあたりと考えられている半径 5.5~10nm 以上の細孔量と凍結水量の間に相関関係が認められた本実験の結果は妥当なものであると考えられる。

3.3 融点降下と細孔半径の関係

前述の結果は従来の研究で示されているように細孔構造と凍結融解性状が密接に関係していることを示している。そこで、細孔半径と融点降下の関係について考察を行った。

細孔半径と融点降下に関する研究は界面性状の相違等を考慮し数多く行われてきた。それらの中で樋口⁸⁾は式(4)のような細孔半径と融点降下の関係を示している。

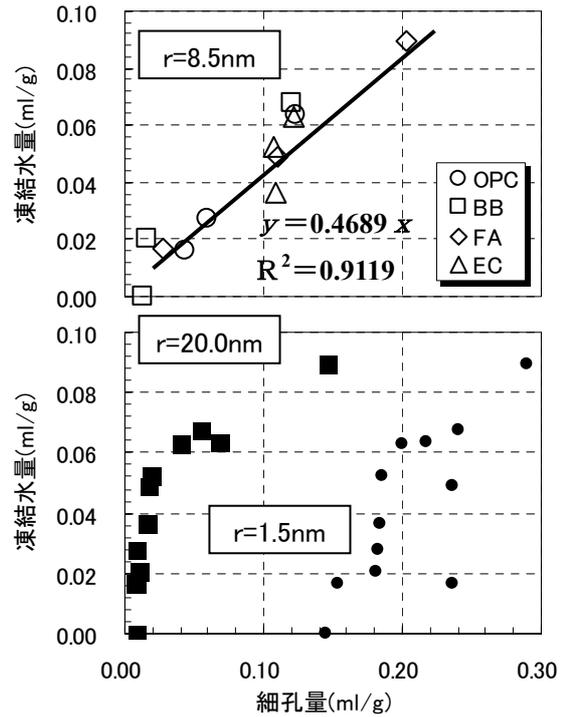


図-4 細孔量と凍結水量の関係

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{2\sigma_{lg}M}{\rho_l \Delta H} \cdot \frac{1}{r} \quad (4)$$

ここに ΔT : 融点降下度 (K), T_0 : 通常の融点 (K), σ_{lg} : 液相-気相の表面張力 (dyn/cm), M : 分子量 (g/mol), ρ_l : 液体の密度 (g/cm³), ΔH : 融解熱 (erg/g), r : 細孔半径 (cm)

また, Blachere と Young による細孔半径と融点降下の関係を式(5)に示す。

$$\Delta T = \frac{2\sigma_{sl}M}{\rho_s \Delta S_f} \cdot \frac{1}{r} - \frac{RT}{\Delta S_f} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

ここに σ_{sl} : 固体-液体の表面張力 (dyn/cm),

ρ_s : 固体の密度 (g/cm³),

ΔS_f : 融解比エントロピー変化 (erg/g · K)

両式ともに細孔半径が微小であるほどより大きな融点降下を起こすことを示している。すなわち、粗大径の細孔から凍結し、微小径の細孔から融解すると考えられる。そこで供試体を飽水状態と仮定するとき、図-5 に示すように水銀圧入法から得られた細孔径分布における粗大径からの累加細孔量 ΔV_p と、融解過程における高

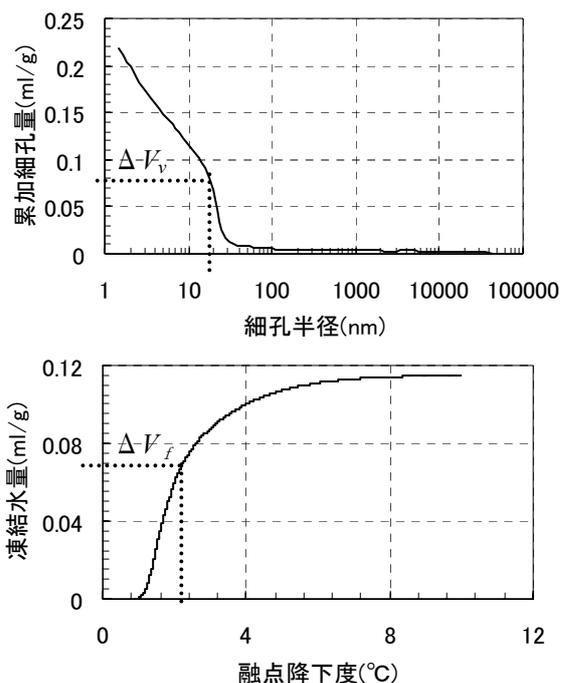


図-5 凍結水量と融点降下度および
累加細孔量と細孔半径の関係

温から積算した凍結水量 ΔV_f が等しくなるときの細孔半径と融解温度をプロットしたものが図-6である。なお、凍結水量 ΔV_f は図-4の結果に基づき、0.4689 除して補正を行った値を用いた。

全体の傾向は図に示すように Blachere&Youngの値に近いものとなった。光石ら⁹⁾はセラミックセンサを用い、セメント硬化体中の内部相対湿度を測定し、半径 r の毛細管に生じるメニスカスに適應された Kelvin 式より本実験結果と同様に Blachere&Young の値に近い細孔半径と凍結温度となる結果を示している。

3.4 水銀圧入法および DSC による細孔径分布の比較

細孔中水分が Blachere&Young の値にしたがって融解すると仮定し、DSC から得られた融点降下度を細孔半径に変換し、水銀圧入法による細孔径分布と比較した解析した結果の一例を示したのが図-7である。ここで凍結水量を細孔量とみなし比較を行っている。水銀圧入法による細孔径分布の粗大径側のピーク(図中における細孔半径 20nm 付近)が DSC による解析結果ではより

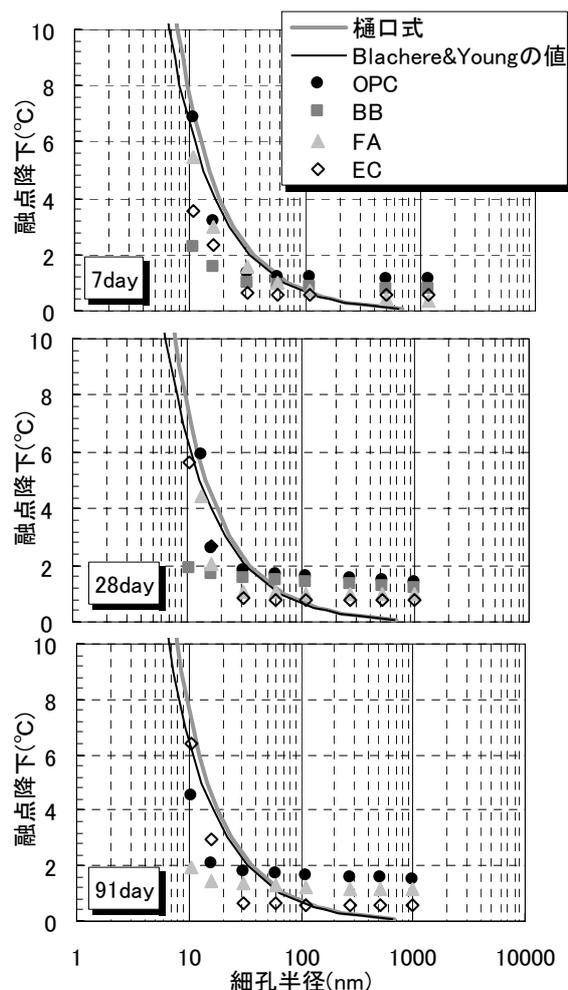


図-6 細孔半径と融点降下の関係

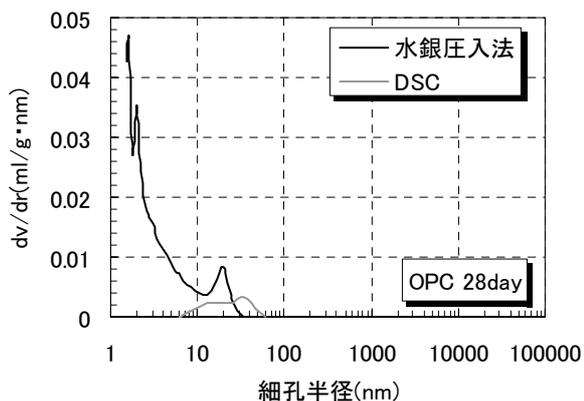


図-7 DSC と水銀圧入法による
細孔径分布測定の解析例

粗大径側に存在する結果となった。

水銀圧入過程において、インクボトル型細孔が存在する場合には粗大径の細孔は実際の径より小さな細孔として測定される。すなわち、水銀圧入法により測定された細孔径分布は実際より微小径側にシフトしたものであると考えられ

る。一方、細孔中の水分は細孔の連続性やインクボトル型細孔の影響を受けず、細孔径のみに依存し融解すると考えられるため、上記の各測定手法による相違はこれらに起因するものと考えられる。

今日までセメント硬化体の細孔構造のキャラクターを評価する際に、測定する範囲が広い、簡単な原理なため解析が容易である等の理由から水銀圧入法による細孔径分布の測定が広く行われてきた。しかしながら、本実験の結果は従来指摘されてきたように水銀圧入過程におけるインクボトル型細孔の細孔径分布への影響を示すものであり、水銀圧入法では総細孔量は得られるが、厳密な細孔径分布の測定には不適であると考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1)凍結水量の測定として、DSC と NMR の2つの異なる原理からなる測定には高い相関関係が認められた。
- (2)粗大径から半径 5.5~10nm の細孔量の総和と凍結水量の間に高い相関関係が認められ、細孔構造が凍結融解性状に影響を及ぼすことが確認された。
- (3)セメントペースト内の細孔中水分はその存在する細孔半径によって、Blachere&Young の値に近い融点降下を示し、凍結融解していることが示唆された。
- (4)水銀圧入法による細孔径分布測定の水銀圧入過程におけるインクボトル型細孔の影響を示した。また、DSC を用いた細孔構造測定の可能性を示唆した。

〔謝辞〕

水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うにあたり、日鐵セメント株式会社の皆様に多大な御協力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) T. C. POWERS : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. of ACI, vol. 41, 1945
- 2) 岡本修一, 魚本健人 : モルタルの凍結融解による劣化挙動に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 609-614, 1996
- 3) 例えば, G. G. Litvan : The Mechanism of Frost Action in Concrete—Theory and Practical Implication, Canada / Japan Workshop on Low Temperature Effects on Concrete, 1988
- 4) 鎌田英治 : コンクリートの凍害機構と細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集, 10-1, pp. 51-60, 1988
- 5) 李長江, 依田彰彦, 横室隆 : 高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストの細孔量と強度, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 369-374, 1996
- 6) V. A. Cordon : Freezing and Thawing of Concrete—Mechanisms and Control, ACI Monograph, No. 3, 1966
- 7) 多田眞作 : ALC の空隙構造と凍結挙動, コンクリート工学論文集, Vol. 2, No. 1, pp. 95-103, 1991
- 8) 樋口泉 : 多孔体の毛管内に分散した物質の性質と毛管構造 (1), 表面, Vol. 6, No. 3, pp. 168-175, 1968
- 9) 光石尚道, 長谷川真吾, 赤堀弥生, 名和豊春 : セメント硬化体細孔中水分の凍結挙動に伴う内部相対湿度変化と変形挙動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 28, No. 1, 2006