

論文 乾湿繰返しがコンクリートの細孔構造と凍結融解抵抗性に及ぼす影響に関する検討

宮 菌 雅裕^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨：本研究では、乾湿繰返しがコンクリートの細孔構造と凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討した。水中浸漬や促進乾燥、乾湿繰返しをさせた供試体について、それぞれ細孔構造を評価した結果、乾湿繰返しをさせた供試体の場合、乾湿繰返し回数に従い毛細管空隙中のインクボトル空隙割合が減少し連続空隙割合が増加することを確認した。また、前養生条件が異なる供試体に凍結融解試験を実施した結果、乾湿繰返しをさせた供試体は、水中浸漬や促進乾燥をさせた供試体よりもスケールリングが顕著に生じることを確認した。

キーワード：乾湿繰返し、細孔構造、連続空隙、インクボトル空隙、凍結融解抵抗性

1. はじめに

コンクリートの凍結融解抵抗性は、一般的に JIS A 1148 に示される供試体実験によって得られる耐久性指数や質量減少率、長さ増加比で評価される。これは、標準養生を施した供試体について、凍結及び融解の急速な繰返しを与え、供試体の相対動弾性係数や質量、長さ変化率を測定する試験である。既往の研究では、標準養生を施した供試体において高い耐久性指数を示した配合にも拘わらず、実際の構造物が置かれる実環境に曝された場合、相対動弾性係数が低下したり、スケールリングが発生する例が報告されている¹⁾。実構造物に凍害劣化を与える外的・内的要因としては凍結融解回数、最低温度、海水の作用、凍結防止剤、日射条件、水分量、乾燥条件等が検討されている²⁾。これらの検討の中で、乾燥条件がコンクリートへ与える影響について、黒澤らは乾湿繰返しによって C-S-H のシリケートアニオンが縮合し、それに伴う globule の層間の緻密化により細孔が粗大化している³⁾。青野らは乾湿繰返しによって 40~2000nm の空隙が増加し、これが凍結融解抵抗性を低下させる要因であるとしている⁴⁾。実構造物の凍結融解抵抗性についても、乾燥や乾湿繰返しなど環境要因が作用した場合、コンクリートの細孔構造が変化することが考えられる。これが標準養生を施した供試体と実環境に曝される実構造物の耐久性指数に差異が生じる要因の一つであると考えられる。

コンクリートはセメント硬化体と骨材で構成されている。また、セメント硬化体部分には気泡、毛細管空隙、ゲル空隙などの空隙が存在する。各種空隙の形状について、AE 剤等によって導入される気泡は球状でそれぞれ独立した状態であり、ゲル空隙は C-S-H 層間に存在する。一方、毛細管空隙はセメント硬化体中の水和物によって

充填しきれなかった箇所であり、連続空隙となる箇所や水和の進行に伴い不連続となった箇所、さらには、インクボトル形状を有する箇所が存在する。毛細管空隙中の連続空隙およびインクボトル空隙が占める割合は、物質移動に影響を及ぼすと考えられる。既往の検討のように、乾燥や乾湿繰返しの作用によって、コンクリートの細孔構造が変化する場合^{3),4)}、連続空隙やインクボトル空隙の占有割合も変化することが推察され、これが水分移動や凍結融解抵抗性に影響を及ぼすと考えられる。

細孔構造の評価方法には様々な方法が用いられるが、毛細管空隙を評価するためには 3nm~30μm の範囲の測定範囲を持つとされる水銀圧入法が有効であると考えられる。水銀圧入法を用いる場合、水銀の圧入・排出の過程で生じるヒステリシスから連続空隙およびインクボトル空隙の量が定量可能であるとされている⁵⁾。インクボトル形状を有する空隙の凍結融解抵抗性について、酒井らはマイクロオーダーの模型水路を作製し水を注入する実験の結果、インクボトル形状の空隙を有する場合、ボトルネック箇所の径と比較してインクボトル箇所の径が大きい場合には、模型水路を水で満たした場合においてもインクボトル箇所に空気が残留することを確認しており、この場合、模型水路を凍結させた場合においても、気泡が膨張を緩和し、模型水路が損傷しないことを確認している⁶⁾。

本検討では、乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響について、毛細管空隙に着目し連続空隙とインクボトル空隙の割合の変化を評価した。さらに、乾湿繰返しによる細孔構造の変化が凍結融解抵抗性に及ぼす影響を確認した。

*1 住友大阪セメント（株）セメント・コンクリート研究所 修（工）（正会員）

*2 東京大学生産技術研究所 教授 博士(工学)（正会員）

表－1 使用材料

セメント	早強ポルトランドセメント(密度:3.13g/cm ³)
細骨材	山砂(表乾密度:2.57g/cm ³ , 吸水率:2.27%)
粗骨材	碎石(表乾密度:2.65g/cm ³ , 吸水率:0.64%, 最大寸法:20mm)
混和剤	AE減水剤(リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体)

表－2 モルタルおよびコンクリートの配合

供試体	W/C (%)	単位量(kg/m ³)				
		W	C	S	G	AD
モルタル	55	308	560	1120	—	—
コンクリート		168	305	799	1004	2.745

表－3 試験水準

試験水準	供試体	養生方法														
乾湿×0	モルタル	40℃水中 28日	評価													
乾湿×1		40℃水中 28日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	評価											
乾湿×2		40℃水中 28日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	評価									
乾湿×4		40℃水中 28日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	評価					
水中浸漬	コンクリート	20℃水中 14日	20℃湿 21日									→ 評価				
促進乾燥		20℃水中 14日	40℃乾 21日									→ 評価				
乾湿×6		20℃水中 14日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	40℃乾 3日	40℃湿 1日	40℃乾 2日	40℃湿 1日	40℃乾 1日	40℃湿 1日

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

(1) モルタル

乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響についてモルタル供試体で検討した。使用材料を表－1、配合を表－2に示す。モルタルの配合はW/C=55%, S/C=2とした。供試体は、試験の際に水和反応によって細孔構造が緻密化する影響を排除するため、結合材には早強ポルトランドセメントを使用し、40℃の水中で1か月間の前養生を施すことで水和反応を促進させた硬化体を用いた。

(2) コンクリート

乾湿繰返しが凍結融解抵抗性に及ぼす影響についてコンクリート供試体で検討した。コンクリートの配合は、早強ポルトランドセメントを用いたW/C=55%, s/a=45%のAEコンクリートとした。目標スランプは12±2.5 cm, 目標空気量は凍結融解抵抗性を持たせるために4.5～6.0%とした。

2.2 実験水準

(1) モルタル

表－2に示したモルタル配合で作製した試料を対象に、乾湿繰返し後に細孔径分布と質量変化を測定した。乾湿繰返しの条件は、乾燥工程として、相対湿度23±5%, 温度40℃の恒温恒湿槽に2～3日間静置、湿潤行程として、40℃の水酸化カルシウム飽和溶液中に1日間浸漬とした。温度条件は、国内で観測された最高気温を参考に40℃とした。湿潤工程において、試料を水酸化カルシウム飽和溶液に浸漬させたのは、試料からのカルシウムイ



写真－1 5mm 角モルタル供試体

オンの溶脱によって細孔構造の粗大化を回避するためである。なお、乾湿繰返しの回数は、0, 1, 2, 4回の4水準とした。

(2) コンクリート

表－2に示したコンクリート配合で作製した試料を対象に、水中養生を35日間施したケース、水中養生14日後に21日間の促進乾燥を与えたケース、水中養生14日後に乾湿繰返しを6回与えたケースの3水準について、凍結融解試験と細孔径分布の測定を実施した。乾湿繰返しの条件は、前述と同様である。

2.3 実験方法

(1) 細孔径分布測定

表－3に示す乾湿繰返しを与えた供試体の細孔構造を水銀圧入法により評価した。アセトン置換による水和停

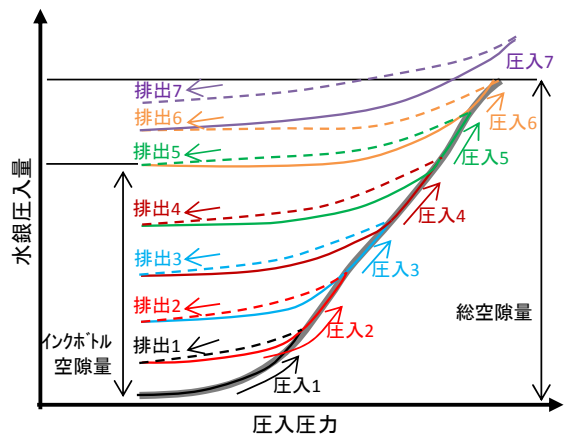
止と D-dry 乾燥を実施した試料について、水銀圧入ポロシメータにより細孔径分布を測定した。供試体形状について、モルタル供試体は、 $\Phi 50 \times 100\text{mm}$ 供試体の上下約 1 cm を除き、コンクリートカッターで 5mm 角に整形したもの（写真－1）とした。コンクリート供試体は、 $\Phi 100 \times 200\text{mm}$ 供試体について表－3 に示す養生を施した後に、供試体の上下約 2 cm を除き、表層部から 0~20mm 程度の範囲を採取し試験に供した。

測定方法は、水銀の圧入・排出を段階的に繰返し実施する方法を用いた。繰返し測定を実施することで、試料の総空隙量や、試料の表層から中心部へ繋がる連続空隙とインクボトル空隙を分離して抽出することが可能となる⁵⁾。水銀の圧入および排出は、図－1 に模式図を示すように、圧入原点を基準に水銀の圧入と排出を 7 段階に分けて実施する。圧入過程を実線、排出過程を破線、圧入過程において 1 つ前の圧入過程の最高圧力を超える範囲を太線で示す。圧力の増加に従い、連続空隙とインクボトル空隙の双方に水銀が圧入されるため、太線で示した範囲は総空隙を示しており、この時の水銀圧入量を総空隙量とする。次に、図－2 に各圧入過程の圧入曲線のみを抜き出し、圧入原点における水銀量が 0ml から始まるように揃えて整理した場合の模式図を示す。圧入過程 1~6 の圧入曲線の重複部である包絡線は、圧入段階が変わっても圧入圧力が同じであれば同じ量の水銀が圧入される挙動を示している。この包絡線は、連続空隙を示しており、この時の圧入水銀量を連続空隙量とする。一方、圧入過程 7 のように圧入曲線が乖離する場合、過剰な圧力によって細孔構造に何らかの変状が生じた可能性が考えられるため、測定範囲は圧入過程 6 について圧入圧力が圧入過程 5 の最高圧力を超えない範囲までとする。さらに、連続空隙を有する場合、除圧時に水銀は供試体から排出されるが、インクボトル状の空隙を有する場合、除圧後も水銀が空隙内に残り残される。図－1 において、圧入過程 6 の後に供試体中に残り残された水銀量をインクボトル水銀量とする。

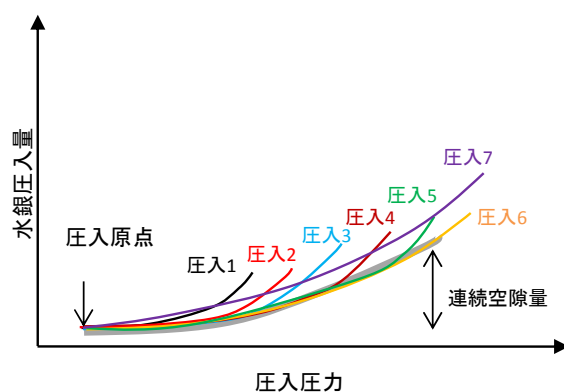
本検討では、圧入原点を 3000nm に設定し、測定範囲は、圧入曲線の包絡線に乖離が認められない範囲の細孔径 10~3000nm とした。総空隙量、連続空隙量は細孔径 10nm における水銀圧入量とし、総空隙量と連続空隙量の差分をインクボトル空隙量とした。

(2) モルタルの吸水量測定

乾湿繰返しによって連続空隙量が増加する場合、水分移動が容易となり供試体への吸水量が増加することも考えられる。表－3 に示す養生の後に吸水率を測定することで、細孔構造の変化が吸水率に与える影響を評価する。すなわち、所定の乾湿繰返し養生を施した $\Phi 50 \times 100\text{mm}$ 供試体について 40℃の乾燥機で 24 時間の乾燥を施した



図－1 繰返し水銀圧入測定イメージ



図－2 連続空隙分布イメージ

後に、水に浸漬し、浸漬時間 0, 5, 10, 30, 60 分で供試体質量を測定した。

(3) 凍結融解試験

コンクリートの凍結融解試験は、JIS A 1148 A 法（水中凍結水中融解試験方法）に準じて実施した。供試体の寸法は $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の角柱供試体、供試体の個数は各水準 2 体とした。表－3 に示した養生を与えた後に 300 サイクルの凍結融解を与えた。凍結融解の温度の管理は、供試体中心部の温度によって行い、各サイクルにおける最高温度は $5 \pm 2^\circ\text{C}$ 、最低温度は $-18^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の範囲内、1 サイクルに要する時間は、3 時間以上 4 時間以内とした。測定項目は、たわみ振動の一次共鳴振動数と供試体の質量の測定、外観状況観察としており、材齢 14 日の水中養生終了直後に凍結融解 0 サイクルの値を測定した。

(4) 気泡間隔係数

気泡間隔係数は ASTM C-457 のリニアトラバース法に準じて測定した。 $\Phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体を材齢 14 日まで養生後、打込み面から 70mm, 130mm の位置をコンクリートカッターで切断し切断面に鏡面研磨を施し、CCD カメラを搭載した顕微鏡で $60\text{mm} \times 60\text{mm}$ の範囲を全長 2400mm でトラバースして気泡組織を測定した。

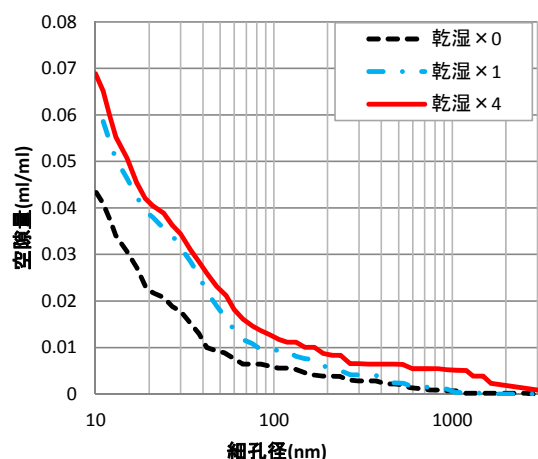


図-3 モルタルの連続空隙分布

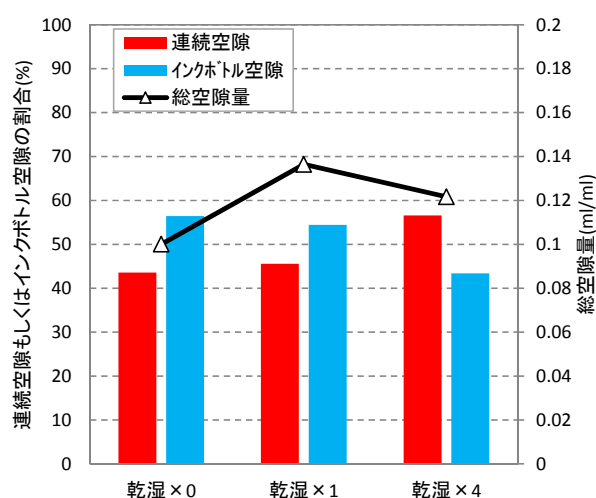


図-4 モルタルの細孔構造

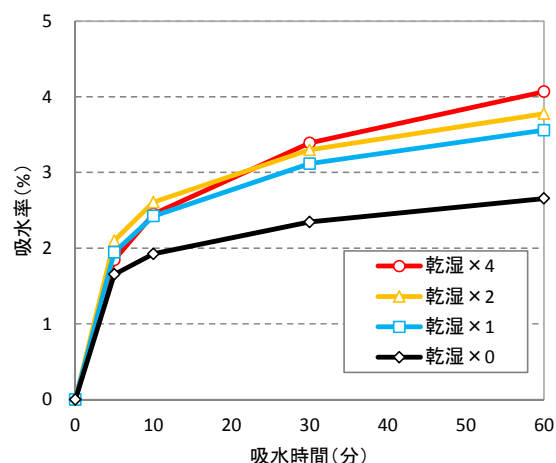


図-5 モルタルの乾湿繰返し回数による吸水率

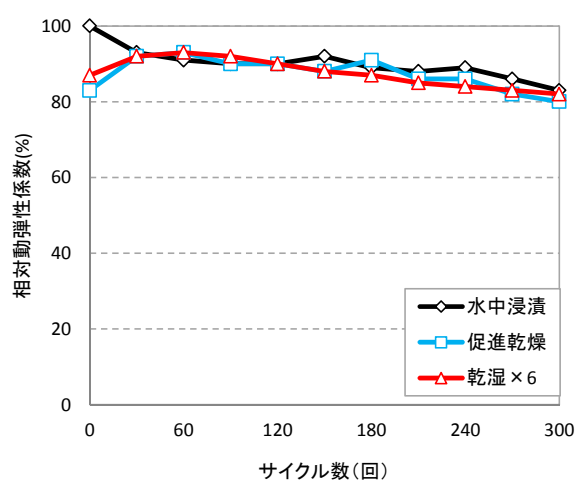


図-6 コンクリートの相対動弾性係数

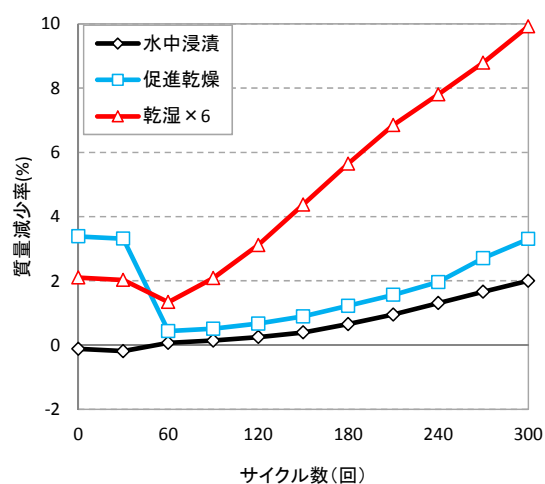


図-7 コンクリートの質量減少率

3. 実験結果

3.1 乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響

乾湿繰返し回数によるモルタル供試体の連続空隙分布を図-3 に、総空隙量と連続空隙もしくはインクボトル空隙の占有割合を図-4 に示す。連続空隙量は乾湿繰返し回数に従い増加した。また、空隙の占有割合は、乾湿繰返し回数に従い連続空隙割合が増加し、インクボトル空隙割合が減少する傾向が認められた。一方、総空隙量は、乾湿繰返しを与えることで乾湿繰返しを与えない場合よりも増加するが、乾湿繰返し回数には対応していない。この結果より、乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響は、総空隙量を増加させるよりも、インクボトル形状を有する空隙部分と、それに接続する連続空隙から構成される毛細管空隙について、インクボトル空隙のボトルネック箇所を開口させて連続空隙を増加させる影響が大きいと考えられる。また、乾湿繰返し回数による供試体の吸水率を図-5 に示す。乾湿繰返し回数に従い水中浸漬後 60 分までの吸水率が増加する傾向が認められた。このことは、乾湿繰返しによって、インクボトル空隙のボ

トルネック箇所が開口し連続空隙が増加したことが要因となり、供試体表層部から内部への水分移動が容易になったことを裏付けている。

3.2 乾湿繰返しが凍結融解抵抗性に及ぼす影響

水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返しをさせたコンクリー



a) 水中浸漬



b) 促進乾燥



c) 乾湿繰返し

写真-2 コンクリートの外観状況 (300 サイクル)

ト供試体について凍結融解抵抗性を検討した。供試体作製に用いたコンクリートのフレッシュ性状は、スランブ 11.5 cm、空気量 4.9%であり、硬化後の空気量は 3.0%、気泡間隔係数は 247 μ m であった。既往の研究によると硬化後の空気量が 3.0%以上、気泡間隔係数が 300 μ m 以下の場合、凍結融解抵抗性を有すると言われており^{7), 8)}、これを満足している。また、凍結融解試験開始の材齢 35 日において、供試体を目視観察した結果、表面ひび割れは認められなかった。さらに、圧縮強度は、水中浸漬の場合 39.2N/mm²、促進乾燥の場合 39.2N/mm²、乾湿繰返しの場合 41.5 N/mm²であり、養生方法に拘わらず水中浸漬の供試体と同等あり、促進乾燥や乾湿繰返しによって圧縮強度に影響を及ぼすような変状は生じていない。

水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返しをさせたコンクリート供試体の凍結融解試験結果を図-6, 7, 写真-2 に示す。相対動弾性係数は養生方法によらず、同様の挙動を示しており、耐久性指数はすべての供試体で 80%以上であった。一方、乾湿繰返しをさせた供試体は質量減少が顕著に生じた。なお、0 サイクルにおける相対動弾性係数が 100%、質量減少率が 0%ではない理由は、初期値を材齢 14 日の水中養生終了直後に測定したためである。外観状況は、水中浸漬をさせた供試体の場合は表面のモルタルが一部損失する程度であるが、乾湿繰返しをさせた供試体の場合は粗骨材の露出や損失が生じるほどの激

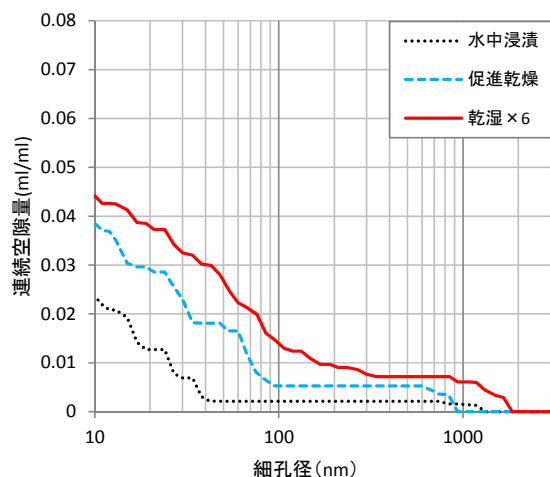


図-8 コンクリートの連続空隙分布

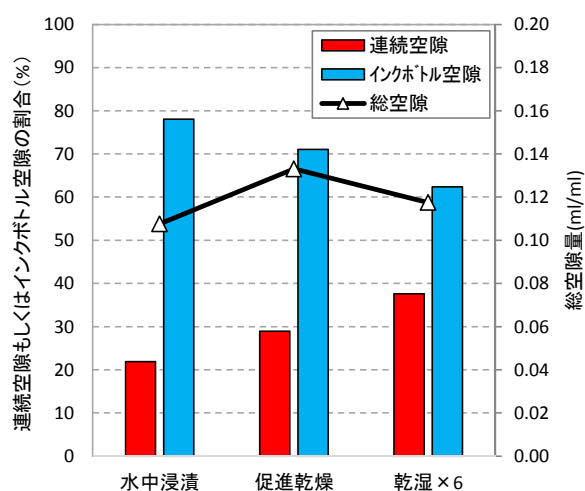


図-9 コンクリート供試体の空隙構造

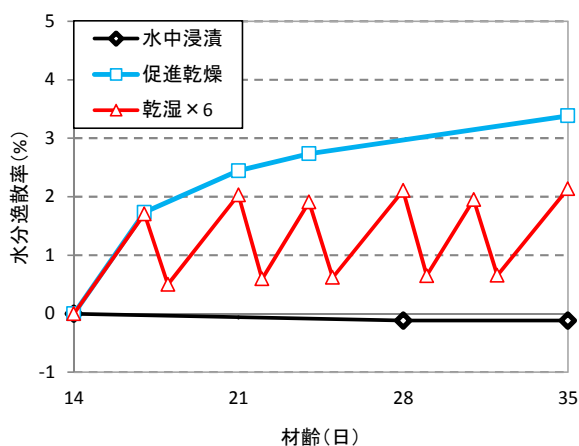


図-10 コンクリート供試体の質量変化

しいスケーリング生じた。以上の結果より、本検討における乾湿繰返しが凍害劣化に及ぼす影響は、相対動弾性係数で現わされる供試体内部の劣化よりも、供試体表層部にスケーリングとして顕著に生じた。

凍結融解試験を実施した供試体と同じロットから採取した円柱供試体について細孔構造を評価した。水中浸

漬，促進乾燥，乾湿繰返しをさせたコンクリート供試体について連続空隙分布を図-8 に示す。水中浸漬をさせた供試体よりも，乾湿繰返しをさせた供試体は，連続空隙量が増加した。これはモルタル供試体と同様の傾向である。一方，常に促進乾燥をさせた供試体は，水中浸漬をさせた供試体に対して，連続空隙量は増加したが，乾湿繰返しをさせた供試体ほどではなかった。

総空隙量と連続空隙もしくはインクボトル空隙の占有割合を図-9 に示す。促進乾燥や乾湿繰返しをさせた供試体は，水中浸漬をさせた供試体よりも総空隙量が増加した。さらに，促進乾燥や乾湿繰返しをさせた供試体は，連続空隙割合が増加しインクボトル空隙割合が減少した。細孔構造の変化は，供試体からの脱水や吸水などの水分の移動が一因にあると考えられる。供試体の質量変化率を図-10 に示す。材齢 35 日における水分逸散率の多少は，総空隙量や連続空隙量の多少とは対応していない。このことから，促進乾燥による水分逸散による影響に加えて，乾湿繰返しによる脱水と吸水によって生じる水分の移動によっても，インクボトル空隙のボトルネック箇所を開口させ連続空隙の増加が生じたと言える。

連続空隙とインクボトル空隙の割合と 300 サイクルにおける質量減少率の関係を図-11 に示す。連続空隙割合の増加に従い質量変化率が増加する傾向が認められた。乾湿繰返しをさせた供試体の場合，インクボトル空隙が開口し連続空隙の割合が増加する。これによって水分の移動が容易となり表層部からの水の浸透量が増加したため，スケーリングが顕著に生じたものと考えられる。一方，相対動弾性係数で現される供試体内部の劣化は養生方法によらず同程度であり，乾湿繰返しがコンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす影響は，供試体表層部に顕著に生じた。

以上の結果より乾湿繰返しによって毛細管空隙中のインクボトル空隙が開口し連続空隙割合が増加することがスケーリング量を増加させる要因の一つであることを確認した。

4. まとめ

- (1) 供試体に乾湿繰返しをさせた場合，脱水や吸水によって生じる水分の移動によってインクボトル空隙のボトルネック部が開口し連続空隙割合が増加する。
- (2) 乾湿繰返しを受ける前は凍結融解抵抗性を有するコンクリートであっても，乾湿繰返しをさせることによって，インクボトル空隙割合が減少し連続空隙割合が増加するため，供試体表層部からの水の侵入量が増加し，スケーリング量が増加する。

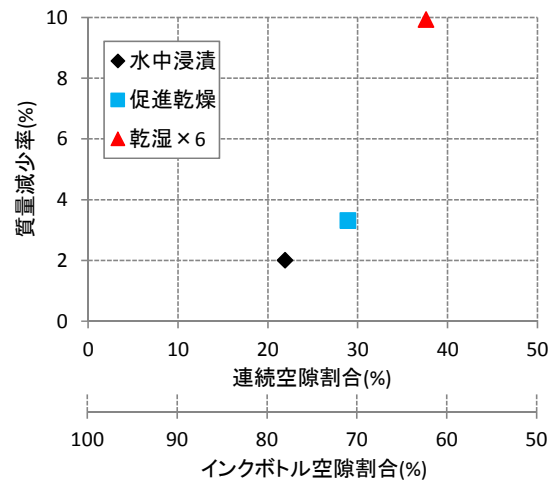


図-11 連続空隙割合と質量減少率の関係

参考文献

- 1) 田畑雅幸，平野彰彦，濱幸雄：北見市に 26・27 年屋外暴露したコンクリートの耐凍害性に関する研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.635-636，2009.8
- 2) 河野広隆，千歩修，田口史雄，名和豊春，阿波稔，近松竜一，片平博：コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関する研究委員会，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.41-50，2008
- 3) 黒澤利仁，湊大輔，服部廉太，名和豊春：C-S-H の構造変化に及ぼす外的要因の影響，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.146-152，2011
- 4) 青野義道，松下文明，柴田純夫，濱幸雄：乾燥による硬化セメントペーストのナノ構造変化と耐凍害性への影響，コンクリート工学論文集，Vol.19，No.2，pp.21-34，2008.5
- 5) 吉田亮，岸利治：水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究，生産研究，Vol.60，pp.516-519，2008
- 6) Yuya Sakai, Tomohisa Kamada, and Toshiharu Kishi: Freezing damage mechanism in model microchannels and vacuum curing on cement paste to improve frost damage resistance, The 4th International Conference in Sustainable Construction Materials and Technologies (SCMT4), Las Vegas, USA, Aug. 7-11, 2016
- 7) 藤原忠司，佐藤匡昭，鈴木昭彦，中沢岩男：実際に製造されている生コンクリートの耐凍害性，セメント・コンクリート論文集，No.49，pp.668-673，1995
- 8) Jochen Stark ほか，(訳) 太田利隆ほか：コンクリートの耐久性，セメント協会，pp.668-673，1995