

博士論文

乾湿繰返しによる空隙構造の変化が 凍結融解抵抗性に及ぼす影響に関する研究

A study on the influence of repetition of dry-wet cycles
on concrete pore structure and freeze-thaw resistance.

宮 蘭 雅 裕

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
1.3 本論文の構成	3
第1章の参考文献	5
第2章 既往の研究調査	6
2.1 凍害劣化メカニズム	6
2.1.1 内部劣化メカニズム	6
2.1.2 スケーリング劣化メカニズム	8
2.1.3 空隙構造と凍結融解抵抗性	9
2.2 コンクリート構造物の凍害劣化	12
2.2.1 高い凍結融解抵抗性を有する事例	12
2.2.2 凍害劣化が確認された事例	14
2.3 環境要因が凍結融解抵抗性に及ぼす影響	16
2.3.1 乾燥・乾湿繰返し	16
2.3.2 コンクリートの炭酸化	18
2.4 混和材の使用が凍結融解抵抗性に及ぼす影響	21
2.4.1 養生程度が凍結融解抵抗性に及ぼす影響	21
2.4.2 高炉スラグ微粉末	22
2.4.3 フライアッシュ	24
2.4.4 シリカフェーム	25
2.5 まとめ	27
第2章の参考文献	27
第3章 乾湿繰返しによる空隙構造変化が凍結融解抵抗性に及ぼす影響	30
3.1 乾湿繰返し回数による影響評価	31
3.2 養生方法の違いによる影響評価	42
3.3 乾湿繰返しの乾燥期間による影響評価	51
3.4 3章のまとめ	57
3章の参考文献	57
第4章 空隙構造の変化や凍結融解抵抗性の低下を抑制する方法の検証	59
4.1 空隙構造変化の要因に関する検討	59
4.2 強制炭酸化の効果の検証	63

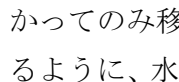
4.3 混和材使用の効果の影響	71
4.4 強制炭酸化とシリカフェームの併用	85
4.5 第4章のまとめ	88
4章の参考文献	88
第5章 気泡への水分浸透性評価	89
5.1 気泡が水分浸透性に及ぼす影響	89
5.2 気泡が凍結融解抵抗性に及ぼす影響	92
5.3 表面含浸材の効果の検証	95
5.4 5章のまとめ	102
第6章 結論	103
謝辞	

第1章

序論

1.1 研究背景

コンクリートはビルやダム、トンネル、橋など、さまざまな社会基盤を整備するための建設材料として、日本の繁栄に大きな役割を果たしている。また、コンクリートは、その構成材料のほとんどを国内で安定的に供給可能かつ安価であることから、今後とも重要な建設材料の地位を保つものと考えられる。我が国では、1964年の東京オリンピック前後に整備された高速道路、高度経済成長期以降に整備したインフラが今後一斉に老朽化し、今後20年間で、建設後50年以上経過する施設の割合が加速度的に高くなる見込みである。また、人口減少や少子高齢化に伴い財政状況がより一層厳しくなる事が予測されている^{1.1)}。このような社会情勢から、コンクリート構造物の長寿命化に注目が集まり、コンクリートの高耐久化に関する検討が進められている。コンクリート構造物の耐久性とは、構造物の性能の経時的な低下に対する抵抗性のことであり、気象作用や化学的浸食作用、物理的摩耗作用、その他の劣化作用などに抵抗し、構造物に要求される性能を長期間にわたって発揮する能力のことである^{1.2)}。コンクリートの劣化現象には、塩害、中性化、化学的浸食、ASR、凍害、すり減り作用などが挙げられる。特に、寒冷地域では凍害がコンクリート構造物の代表的な劣化現象であり、古くから研究されている。

コンクリートに凍害劣化が発生する基本的なメカニズムとしてはPowersの水圧説が広く支持されている。これは、水分の相変化に伴う体積増加が未凍結水の移動を生じさせて、移動の際に発生する水圧が内部組織を破壊し凍害劣化を発生させると考えるものである^{1.3)}。また、Powersは気泡間隔と凍結融解抵抗性を関連させた評価方法を提案している。それは、未凍結水がセメント硬化体に損傷を与えずに凍るためには、気泡に向かってのみ移動しなければならないとするものである^{1.3)}。つまり、に示されるように、水が充填されていない気泡もしくは空隙は、水圧を緩和させるバッファーと

なるため、凍結融解抵抗性を向上させるものと考えられている。さらに、コンクリートの内部水の凍結作用によるコンクリートの劣化は飽水度が限界飽水度(critical water content)に達すると急速に劣化することも知られており、水で満たされていない気泡を導入することが重要と考えられている^{1.4)}。

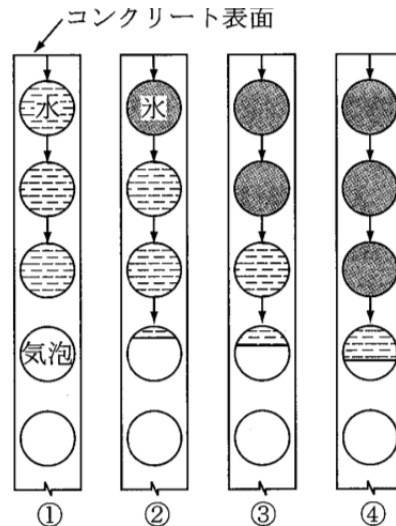


図 1. 1. 1 凍結融解モデル図^{1.5)}

コンクリートの凍結融解抵抗性は、一般的に JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法」に示される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。JIS A 1148 の注記によると、「この試験は、使用材料、配合などの異なるコンクリートの凍結融解抵抗性を相互に比較するものであり、コンクリート構造物における耐凍害性を直接的に評価したり、耐凍害性によって定まるコンクリート構造物の耐用年数を予測するためのものではない。」とされている。つまり、実際の気象条件に曝されるコンクリート構造物は、乾湿繰返しの作用を受けるため、JIS A 1148 では凍結融解抵抗性を相対的に評価するにとどまっている。

既往の研究では、標準養生を与え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、スケーリングが発生する例も報告されている^{1.6)}。一方、明治 30 年より北海道の小樽港で建設された港湾コンクリート構造物は、海水や凍結融解の影響のある過酷な条件にも拘らず、竣工後 100 年以上が経過した現代においても、外観上顕著な剥離やひび割れなど認められず、健全な状態であると評価されている。小樽港の港湾コンクリート構造物の特徴としては、セメントに適量の火山灰を混入し耐久性を向上させた配合、コンクリート施工の際の十分な突き固め、常に散水し湿潤状態を保つ養生を与えたことが挙げら

れる^{1.7)}。一般的に、凍結融解抵抗性を確保する為には、エントレインドエアを導入することが一番の対策とされるが、先述のように、実環境に曝される構造物の凍結融解抵抗性は、たとえ空気量を確保した場合においても凍結融解抵抗性が低下する場合もある。

1.2 研究目的

実環境に曝されるコンクリート構造物の凍結融解抵抗性を評価するためには、JIS A 1148 による耐久性指数で評価するのみならず、コンクリートに乾湿繰返しを与えた場合の凍結融解抵抗性の変化を明確にする必要がある。このような背景を踏まえて、本研究では、まず、乾湿繰返しを与えたコンクリートの空隙構造の変化を捉え、空隙構造の変化が水分移動性や凍結融解抵抗性に及ぼす影響を明確にすることを目的とした。次に、乾湿繰返しによる凍結融解抵抗性の低下を抑制するために、空隙構造の変化を抑制する方法の確認を第2の目的とした。

1.3 本論文の構成



図 1.3.1 本研究の構成

本論文の構成は図 1.3.1 に示すように、全 6 章から構成される。

第 1 章では、上記した本論文の背景及び目的について論じた。

第 2 章では、凍結融解抵抗性に関する既往の研究を調査した。コンクリート構造物の凍害劣化事例として、AE 剤を使用していないが高い凍結融解抵抗性を有する構造物や AE を導入したコンクリートにも拘らず凍結融解作用によってスケーリング等の表面劣化が確認されたコンクリート構造物に着目した。さらに、実験的検討として、乾湿繰返しが凍結融解抵抗性に及ぼす影響について調査した。

第 3 章では、乾湿繰返しを与えたモルタルやコンクリート供試体を対象に、水銀圧入ポロシメータによる空隙構造の分析と JIS A 1148 による凍結融解抵抗性の評価を実施した。空隙構造の評価手法は、水銀の圧力を段階的に増加させて圧入と排出を繰返し実施する漸次繰返し圧入法を採用した。これにより、水分移動特性を決定づける空隙の形状を、水銀の出入りが可能な比較的に連続性の高い箇所と、一度圧入された水銀が圧力を下げても排出されない比較的に独立性の高いインクボトル空隙に分離して評価した。

第 4 章では、乾湿繰返しを与えた場合においても凍結融解抵抗性を確保する方法を検討した。つまり、強制炭酸化を与えたコンクリートや混和材を使用したコンクリートについて、乾湿繰返しを与えたのちに、第 3 章と同様に空隙構造の評価、水分移動特性の評価、凍結融解抵抗性の評価を実施した。

第 5 章では、空気量が乾湿繰返しによる凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討した。空気量を実験水準として、乾燥または乾湿繰返しを与えたモルタルやコンクリート供試体の水分移動特性の評価、凍結融解抵抗性の評価を実施した。さらに、乾湿繰返しを与えた場合の、水分移動を抑制させる方法として、シラン系の表面含浸材の効果を評価した。

第 6 章では、本論文で得られた成果をまとめた。

第1章の参考文献

- 1.1) 国土交通白書 2017, 第1章, pp.2-14, 2017
- 1.2) コンクリート技術の要点'17, 公益社団法人日本コンクリート工学会, pp.80, 2017
- 1.3) T.C.Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 1.4) G.Fagerlund : Moisture Design with Regard to Durability with special reference to frost destruction, Report TVBM-3130 lund2006, pp.29-31, pp.55-59, 2006
- 1.5) コンクリート技術の要点'17, 公益社団法人日本コンクリート工学会, pp27, 2017
- 1.6) 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
- 1.7) 長瀧重義監修 : コンクリートの長期耐久性[小樽港百年耐久性試験に学ぶ], 技法堂出版, 1995

第2章

既往の研究調査

2.1 凍害劣化メカニズム

2.1.1 内部劣化メカニズム

コンクリートの凍害劣化メカニズムは、古くから様々な研究期間によって研究がされてきた。その基本的なメカニズムとしては、Powers が 1949 年に提案した水圧説^{2.1.1)}が広く支持されている。水圧説は、以下に示すように、水分の相変化による体積増加が未凍結水の移動を生じさせ、移動の際に発生する水圧が内部組織を破壊し凍害を発生させるものである。未凍結水の移動により発生する水圧は、コンクリート組織の透水性が低く、凍結速度が速く、水量が大きいほど大きい^{2.1.1)}。

- i. はじめに、コンクリートの表面に接する水が凍結し、コンクリートの表面が氷でシールされる。
- ii. 次に、最も表面に近い毛細管空隙中の水が凍結し、相変化に伴う体積膨張によって、未凍結水は飽水度が低くまだ凍結していない内部へと移動する。
- iii. この水の移動は、微細な空隙内で生じるので、移動の際に、コンクリートには Darcy 則に基づいた水圧が作用する。
- iv. ここで発生する水圧がコンクリートの引張強度を超えない範囲であれば、凍害劣化は生じない。しかし、通常の凍結速度では、この水の移動によって、当該破壊を引き起こすのに十分な圧力が形成される。

水または不凍液で飽和させたモルタル供試体について、凍結融解試験時の長さ変化を図 2.1.1 に示す^{2.1.2)}。不凍液で飽和させた供試体のモルタルの長さ変化は、線膨張係数による膨張収縮挙動であり、残留変形も認められないが、水で飽和させた供試体の場合、 $-2\sim-10^{\circ}\text{C}$ にかけて供試体内部の水分の凍結に伴う膨張挙動や、最終的な残留変形が認められた。この結果からも、水分の凍結が、凍害劣化の要因となることが分かる。

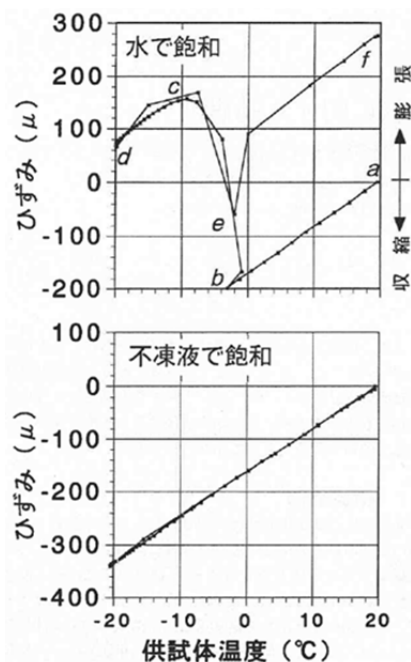


図 2.1.1 水または不凍液で飽和させたモルタルの長さ変化^{2.1.2)}

さらに、Powers はコンクリートの含水量が限界飽水点を超える場合に未凍結水の移動が発生し、これにより生じる圧力がコンクリートの引張強度を超過しないための流路の限界長さを示しており、これを満足するためにはエントレインドエアを導入する必要性を示している^{2.1.3)}。一方、図 2.1.2 に示すようにコンクリート中に適切な空気量を導入した場合、凍結時にコンクリートが収縮する現象が確認されている^{2.1.4)}。この原因は、温度低下に伴い比較的大きな気泡に氷が生成した場合、氷-水界面に曲率を有することで小さな毛細管空隙の未凍結水が氷のほうへ移動する為であると考えられている^{2.1.4) 2.1.5)}。

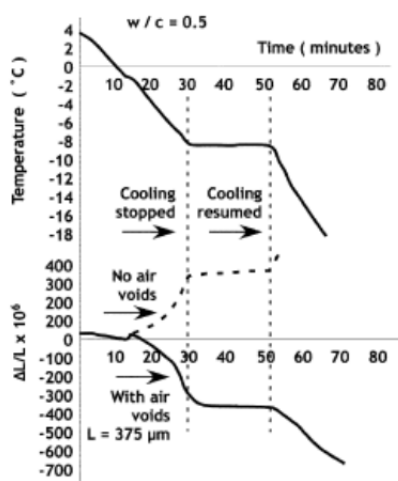


図 2.1.2 AE の有無による長さ変化^{2.1.4)}

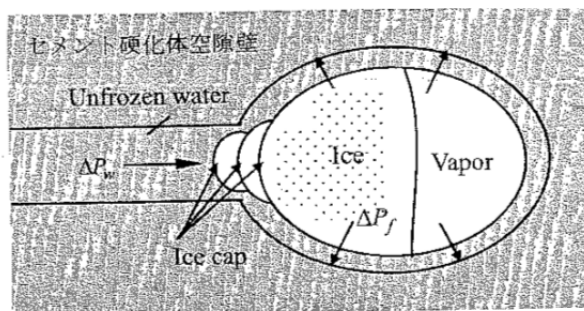


図 2.1.3 水分移動の概念図^{2.1.5)}

2.1.2 スケーリング劣化メカニズム

スケーリングは、コンクリートの表面がうろこ状に剥げ落ちる凍害劣化現象である。スケーリングは、寒冷地の沿岸地域や、凍結防止剤が散布される地域で数多く確認されており、凍結融解と塩化物の複合作用によるものとして議論される。スケーリングの発生メカニズムについては種々の解釈がされており、“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報告書”^{2.1.6)}には、コンクリート飽水度の上昇、表層の押し上げ現象、表層のクリープ現象、熱衝撃、化学作用が紹介されている。これらの中で、小山田らはコンクリートのスケーリング劣化をセメントの種類及び凍結防止剤の種類ごとに整理し、既往のメカニズムの妥当性を検討した結果から、John J. Valenza II らが提案するような表層のクリープ現象 (図 2.1.4)^{2.1.7)}を支持しており、スケーリング劣化を (式 2.1.1) のようにモデル化している^{2.1.8)}。

- i. 水の線膨張係数は 5.0×10^{-5} であり、コンクリートの 1×10^{-5} よりも大きい。、温度低下により氷とコンクリートは共に収縮するが、その収縮量は氷の方が大きい。
- ii. 氷とコンクリートの付着力が小さい場合は(b)のように、氷とコンクリートの界面にひび割れが進展する。
- iii. 実験の結果、氷と水和物の付着力は氷の強度よりも大きいため、線膨張係数の違いによって、氷に引張応力を発生させひび割れが発生する。この応力がコンクリート表面に達することで、コンクリートに引張応力が発生し、さらに収縮することによって、コンクリート表面が剥ぎ取られ、スケーリングが発生する。

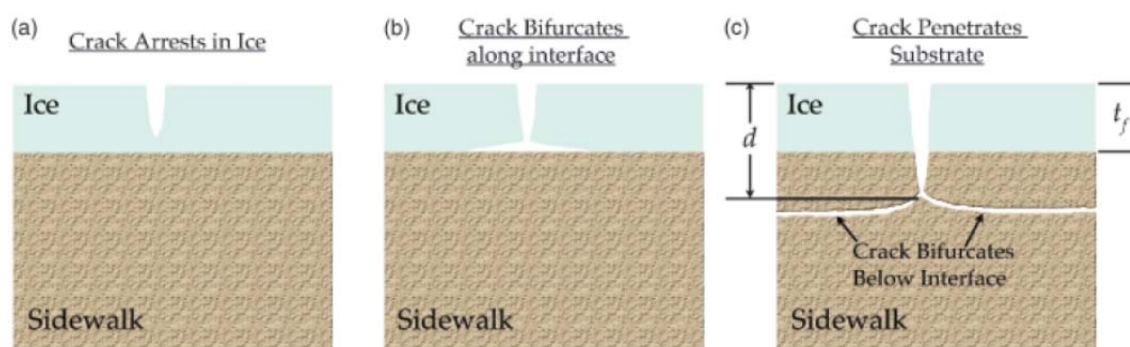
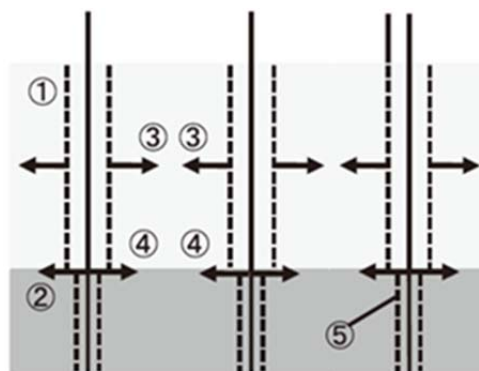


図 2.1.4 表層クリープに起因する表層劣化のモデル^{2.1.7)}



- ①: Ice
 ②: Surface of mortar
 ③: Strain of ice
 ④: Strain of mortar surface
 ⑤: Strain of mortar

図 2.1.5 スケーリング劣化のモデル化^{2.1.8)}

$$F_m = \mu \cdot F_i = \mu \cdot \epsilon_i \cdot E_i \quad (\text{式 2.1.1})$$

ここに、

F_m : モルタルに生じる引張応力

F_i : 凍結時氷が発生させる収縮応力

μ : 溶液氷の付着強度

ϵ_i : 溶液氷の収縮ひずみ

E_i : 溶液氷の弾性係数

2.1.3 空隙構造と凍結融解抵抗性

(1) 空隙構造の測定技術

コンクリート中には様々な大きさの空隙が存在しており、空隙径は図 2.1.6 に示すように数 nm から数 mm までに及ぶ。数 nm 程度の大きさで C-S-H ゲルの層間距離に対応するゲル空隙、10nm から数 μm の水和物によって充填しきれなかった箇所である毛細管空隙、数 μm 以上大きさの AE 剤等で導入されるエントレインドエア、それよりも大きなエントラップドエアに分類されている。これら、セメント硬化体の空隙構造が、コンクリートの物理的性質に及ぼす影響は大きく、コンクリートの強度・透水性・透気性・耐久性等を検討する上で重要な要因である。そのため、セメント硬化体の空隙量や細孔径分布の測定方法について、これまでに多くの研究がされている。現在では、空隙径に

適した様々な空隙構造の測定手段があり、直接法と間接法に分類される。電子顕微鏡などを用いる直接法は、材料表面の形状など二次元情報の視覚的評価を特徴とする。一方、空隙を液体や気体で置換し、その量を測定することによって行われる間接法は、材料全体の平均的な情報の取得を特徴としている。液体の例としては水や水銀が、気体の例としてはヘリウム、窒素、水蒸気が挙げられる。

空隙径	0.1nm	1nm	10nm	100nm	1μm	10μm	100μm	1mm
空隙名称	ゲル空隙			毛細管空隙			気泡	
空隙測定方法	間接法	ガス吸着法 0.4nm ← → 200nm			水銀圧入法(MIP) 3nm ← → 950μm			
	直接法	電子顕微鏡 1nm ← → 100μm			光学顕微鏡 500nm ← → 100μm		肉眼 70μm ← →	

図 2.1.6 空隙の測定手法

(2) 空隙構造と凍結融解抵抗性

2.1.1 節に示したように、コンクリートの凍害劣化は、コンクリート内部の空隙に含まれる水が凍結し、体積膨張することによって生じる。そのため、コンクリートの凍結融解抵抗性を議論するためには、コンクリートの空隙構造や水の存在およびその状態変化を把握する必要がある。空隙中に存在する水は、図 2.1.7 に示すように、硬化セメントペースト中の水分は、細孔径に応じて凝固点降下を示し、径の小さな細孔中の水ほど低い温度で凍結する。これは、微少な液滴はその表面エネルギーにより大きな内部圧をもち、圧力上昇により、凍結点が降下するためである^{2.1.9)}。また、図 2.1.8 に示すように凍結最低温度、最低温度の持続時間、冷却速度を試験水準とした実験の結果、小さな細孔空隙中の水分ほど凍結点が低下するため、最も大きな細孔空隙中の水から順に凍結し、温度の低下に伴って細孔空隙径の大きな順に凍結していくため、最低温度によって凍結水量がことなり、劣化程度に差異が生じる^{2.1.10)}。

以上のことから、コンクリートの耐凍害性は、そのコンクリート自体の持つ空隙構造に大きく関係すると考えられている。鎌田らは、水セメント比を変えた硬化セメントペーストの細孔径分布の測定と凍結融解試験結果より、耐凍害性に優れた供試体は何れも空隙構造が緻密なものであることを確認しており、空隙径と凍結融解抵抗性の関係について統計的な手法で解析し他結果、空隙径 178Å を下限とし 10000Å まで間の細孔量が凍結融解抵抗性に大きな影響を与えていることを確認した^{2.1.11)}。178~10000Å の空隙径

は、図 2.1.6 に示したコンクリート中の空隙や水和物の大きさの概念図と照らし合わせると、毛細管空隙の径に対応しているため、凍結融解抵抗性に寄与する細孔構造を議論するためには、毛細管空隙の特徴を十分に把握する必要があると考えられる。

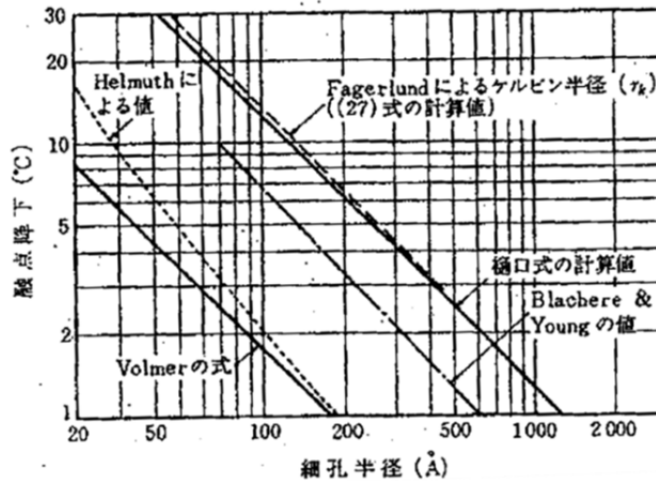


図 2.1.7 細孔径と凝固点降下の関係 ^{2.1.9)}

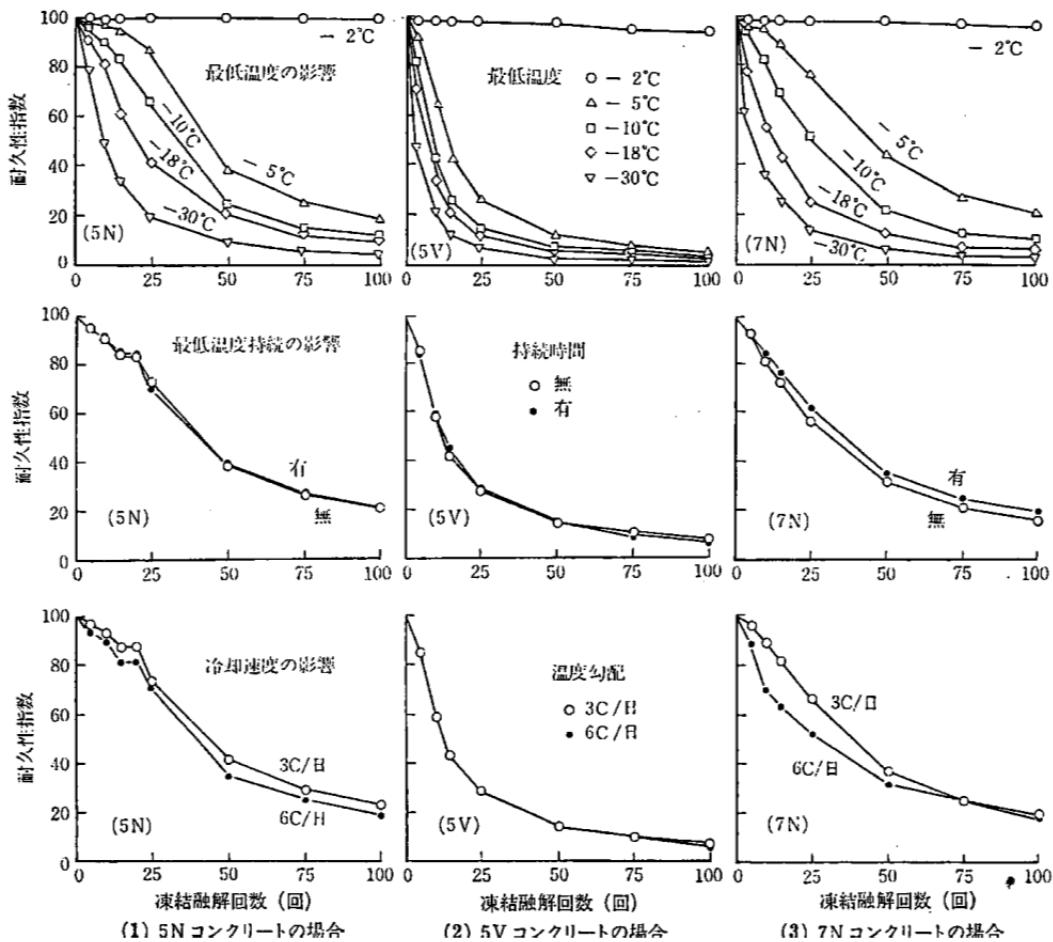


図 2.1.8 凍害劣化に及ぼす、最低温度、最低温度継続時間、冷却速度の関係 ^{2.10)}

2.2 コンクリート構造物の凍害劣化

2.2.1 高い凍結融解抵抗性を有する事例

コンクリートの凍結融解抵抗性を確保するためにはAE剤を使用しエントレインドエアを連行することが重要であるが、AE剤が普及する前に竣工したにもかかわらず、高い凍結融解抵抗性を有する小樽港防波堤の例を以下に示す。

小樽港は広井勇博士の指揮により諸調査や大試験工事が行われ、それらの結果をもとに設計がされた。第1期工事の防波堤延長1288mは、1897年に着工し現在に至るまで120年以上経過している。小樽港防波堤は図2.2.1に示すように、コンクリートブロックを斜め積みする構造であり、コンクリートブロックの配合は、容積比でセメント1、砂2、砂利・碎石4、1902年以降の配合は、火山灰を混和し、セメント1、火山灰0.8、砂3.2、砂利・碎石6.4とであり、水セメント比の記述はないが38~44%相当と推定されている。また、コンクリートブロックの製造手順は、まずセメント混合機により砂、セメント、火山灰を混合し、これをコンクリート混合機で砂利と混合した後、水を加えてコンクリートを練り上げる。締固めは、当初17kgまたは7kgの蝸を用いて人力で実施している。さらに、コンクリートブロックは1か月以上養生した後に、海中に設置されている。小樽港防波堤の特徴としては、先に施工された横浜港のひび割れ事故の要因である「締固め不足」、「養生不足」について徹底した品質管理がされたこと、良質の火山灰混入が耐久性向上に有効であることを確認したうえで仕様したことが挙げられる^{2.2.1)}。

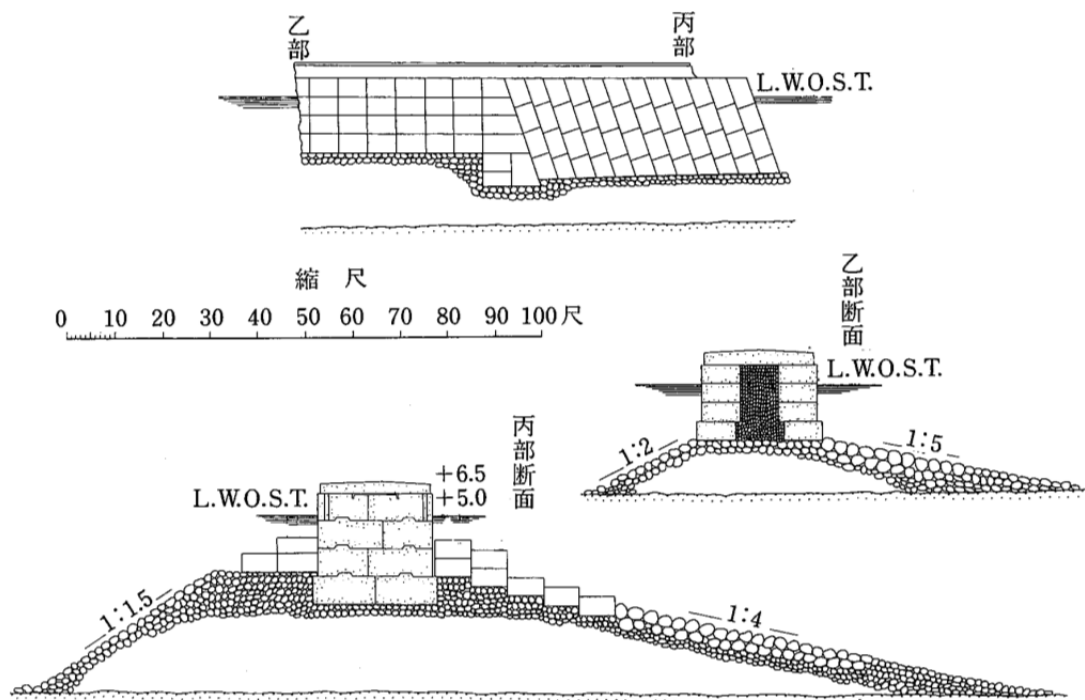
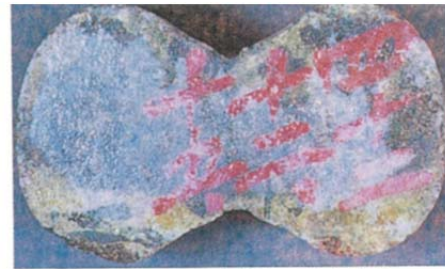


図 2.2.1 小樽港北防波堤構造図^{2.2.1)}

1990年に小樽港コンクリート耐久性調査委員会が組織され、小樽港百年耐久性試験を総合的に評価するために3年に渡り広範な研究調査が行われた。これによると、防波堤コンクリートは、非常に健全な外観状態が保持されており、コンクリートの強度低下も少ない結果が得られ、コンクリートはしかるべき品質が確保されればかなり過酷な環境下においても1世紀程度は極めて健全な状態で利用可能であるとされている(2.2.1)。



S-1-1 明治32年作製，海水保存
(北海道セメント1：試験砂2)



S-5-3 明治42年作製，海水保存
(北海道セメント0.8：小樽火山灰0.2：試験砂3)



S-1-2 明治32年作製，海水保存
(浅野セメント1：試験砂2)



W-2-2 明治42年作製，淡水保存
(北海道セメント0.8：小樽火山灰0.2：試験砂3)



A-5-2 明治32年作製，気中保存
(浅野セメント1：試験砂2)



A-1-5 明治42年作製，気中保存
(北海道セメント0.8：小樽火山灰0.2：試験砂3)



A-4-1 明治42年作製，気中保存
(北海道セメント1：試験砂3)

図2.2.2 百年余りが経過したモルタルブリケットの外観状況^{2.2.1)}

2.2.2 凍害劣化が確認された事例

2.2.1 節では 100 年以上も前に竣工されたコンクリートの凍結融解抵抗性について記述した。一方、AE コンクリートの使用が一般的となった近年では、コンクリートの凍結融解抵抗性は大幅に改善されたとはいえ、数年もたたないうちに凍害劣化が生じた構造物も報告されている。

今井^{2.2.2)}は、北海道開発局所管の土木のコンクリート構造物を対象に凍害程度を評価した。調査対象は、配合資料が明確なもの、構造物の種類や環境条件などが広範囲となるよう構造物を選定した。調査は目視して行い、スケッチあるいは写真によって状況を把握した。特徴としては、表 2.2.1 に示すようにコンクリート構造物の露出条件を構造物の面や飽水程度毎に分類したことである。露出条件による凍害程度を図 2.2.3 に示す。対象構造物は混合セメントで海水の作用を受ける AE コンクリートとしており、凍害度は 4：激度～1：軽度に分類されている。図より構造物の上面で大きく劣化していることが分かる。さらに、経過年数が 1 年と、初期の段階から凍害劣化が認められる点も特徴である。降雨、融雪水、排水など水が溜まりやすい構造物の上面では、AE コンクリートにも凍害劣化が生じやすく、露出条件の影響が大きいことを示している。

表 2.2.1 コンクリート構造物の露出条件^{2.2.2)}

記号	構造物の面	飽水程度
(1)	上面	積雪や融雪水がたまる部分
(2)	側面	1) 水面付近でたえず水に浸っていないが水で飽和されているかもしくはときに飽和される部分 2) 排水管からの水その他で絶えず濡れる部分
(3)	側面	1) 水面から離れているがしばしば水に濡れる部分 2) 天端からの融雪水が流れ落ちてしばしば濡れる部分
(4)	側面	普通の露出状態(直接の雨、雪は受けるが他から流れた水の影響を受けない部分)

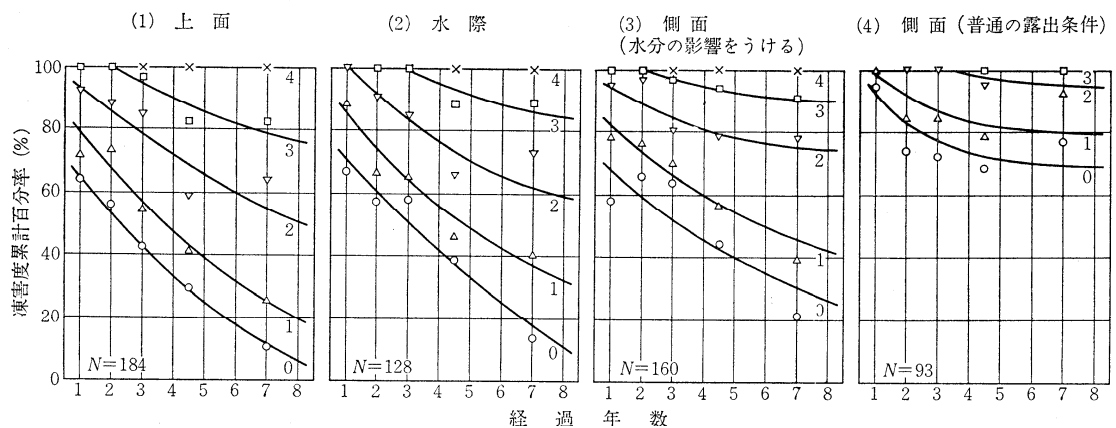


図 2.2.3 露出条件と凍害程度^{2.2.2)}

菅原^{2,2,3)}らは、供用後14年もしくは34年が経過した高架橋について、現地調査やコア分析を実施した。対象の高架橋は、北海道、東北地方に位置しており、耐凍害性を高めるためにAEコンクリートを使用したにも拘わらず、ひび割れやスケーリング、剥落といった凍害と思われる変状が確認されたことが特徴である。なお、目標空気量は $4.5\pm 1\%$ であり、関東地方と比較して空気量が0.5%加えられている。現地調査の結果、写真2.2.1に示すように、スラブの上面や、防音壁は天端のみスケーリングが確認された。上面の凍害程度が大きい傾向は図2.2.3と同様である。構造物から採取したコアについて、ASTM C 457のリニアトラバース法に従い、空気量と気泡間隔係数を測定し劣化状況との関係を示した結果を図2.2.4に示す。なお、コアは変状から少し離れた箇所から採取している。菅原らは、凍害劣化が生じた原因として、ブリーディング水等の影響でAEが破泡し、目標空気量よりも硬化後の空気量が大幅に低下し気泡間隔係数が増大したことを挙げている。しかしながら、図2.2.4において気泡間隔係数が2番目、4番目に小さな箇所においても劣化が認められることから、凍結融解抵抗性については、気泡間隔係数以外の要因があることも考えられる。



写真 2.2.1 スラブ上面、防音壁天端のスケーリング状況

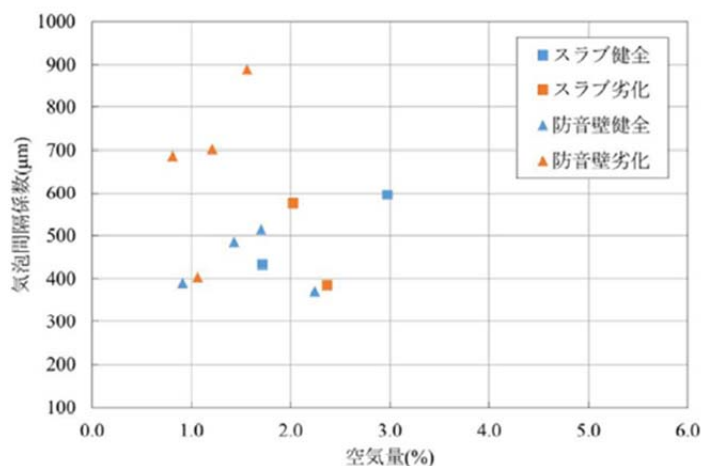


図 2.2.4 空気量と気泡間隔係数と凍害劣化の関係

2.2 節では、コンクリート構造物の凍害調査結果から、AE 剤を使用していないが高い凍結融解抵抗性を有する構造物やAEコンクリートにも拘らず凍結融解作用によってスケーリング等の表面劣化が確認された事例を示した。室内で凍結融解試験を実施した場合、図 2.2.5 に示すように AE コンクリートが高い耐久性指数を示す傾向にあるが、実際の環境に曝される構造物の場合、室内試験との結果と乖離する可能性がある。

さらに、一般的に凍結融解抵抗性を確保する為には、エントレインドエアを導入することが一番の対策とされている。しかし、屋外に曝される構造物の凍結融解抵抗性は、たとえ空気量を確保した場合においても凍結融解抵抗性が低下する可能性がある。

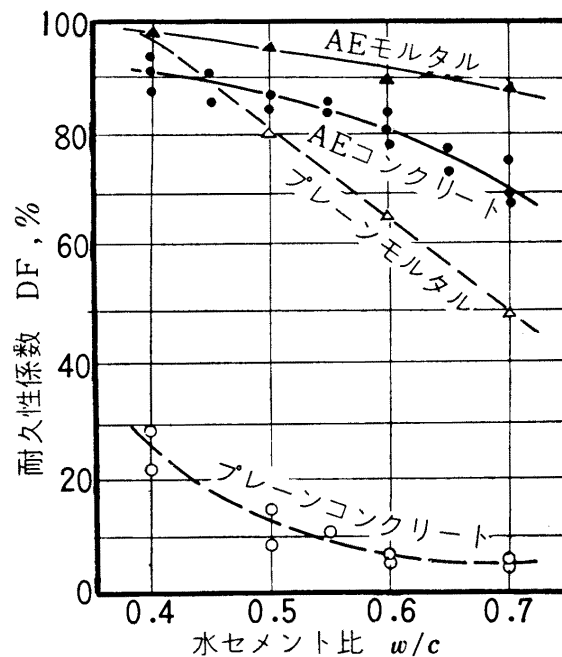


図 2.2.5 AEの有無と耐久性指数の関係^{2.2.4)}

2.3 環境要因が凍結融解抵抗性に及ぼす影響

2.3.1 乾燥・乾湿繰返し

田畑ら^{2.3.1)}は、促進凍結融解試験の結果と26・27年屋外曝露を与えたコンクリートの耐久性指数について、同時に作製したコンクリート供試体を用いて比較した結果、図 2.3.1 に示すように促進凍結融解試験では、AEコンクリートの方が高い耐久性指数を示すものの、屋外曝露を与えた場合、AEコンクリートとNonAEコンクリートの耐久性指数が同程度となる結果を示している。

濱ら^{2.3.2)}は、普通強度コンクリート(NSC)に加えて、高強度コンクリート(HSC)、高流動コンクリート(HFC)について、水中養生または水中養生後に7~12年間屋外曝露をさせた後に促進凍結融解試験を実施した結果、図 2.3.2 に示すように屋外曝露をさせたコンクリートの耐久性指数が大幅に低下する結果を示した。空気法の導入は凍

結融解抵抗性を得る為に重要な要因であるとされてきたが、この結果は、従来の見解とは異なる傾向を示している。

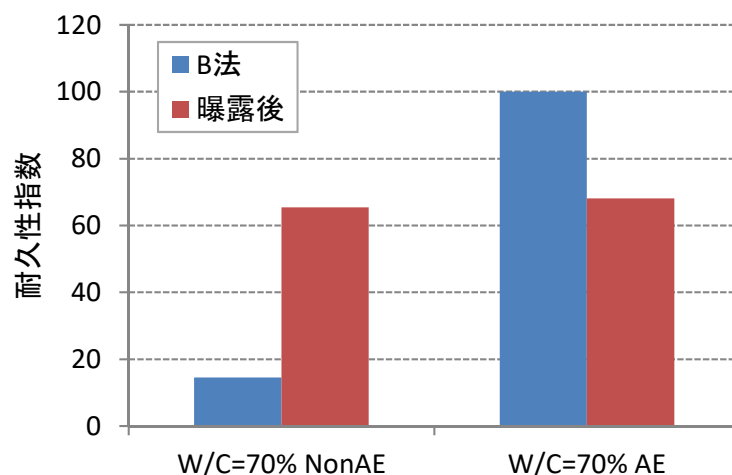


図 2.3.1 屋外曝露をさせたコンクリートの耐久性指数 (文献 2.3.2 表から作図)

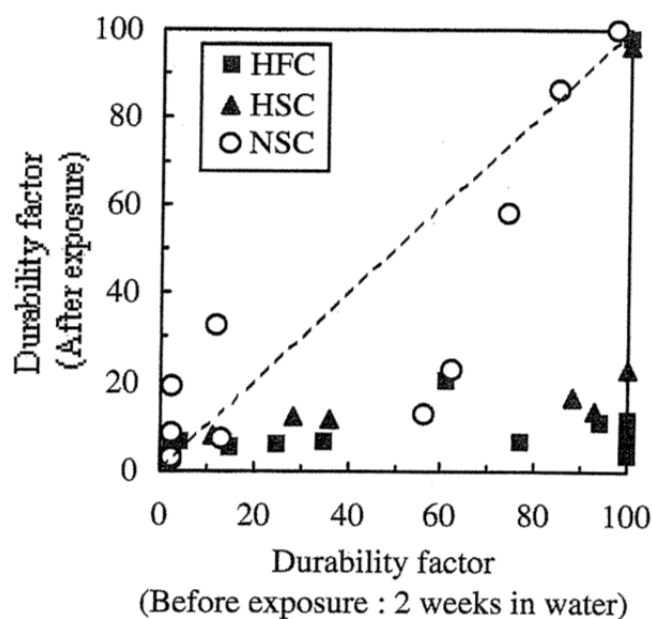


図 2.3.2 水中養生と水中養生後に屋外曝露をさせたコンクリートの耐久性指数^{2.3.2)}

青野ら^{2.3.3)}は、20°C、30°Cおよび 50°Cの乾湿繰返し条件を与えた硬化セメントペースト供試体について、Si-NMR 水蒸気蒸着および水銀圧入ポロシメータによって細孔構造を評価し、凍結融解抵抗性との関係を検討した結果、乾湿繰返しを与えた場合、C-S-H 同士のシリケートアニオン鎖の脱水縮重合によって、40~2000nm の細孔量が増加することで、図 2.3.3 に示すように水理半径が 5nm 以上の-20°C以下で凍結し得る含水量が増加し凍融解抵抗性が低下することを示している。

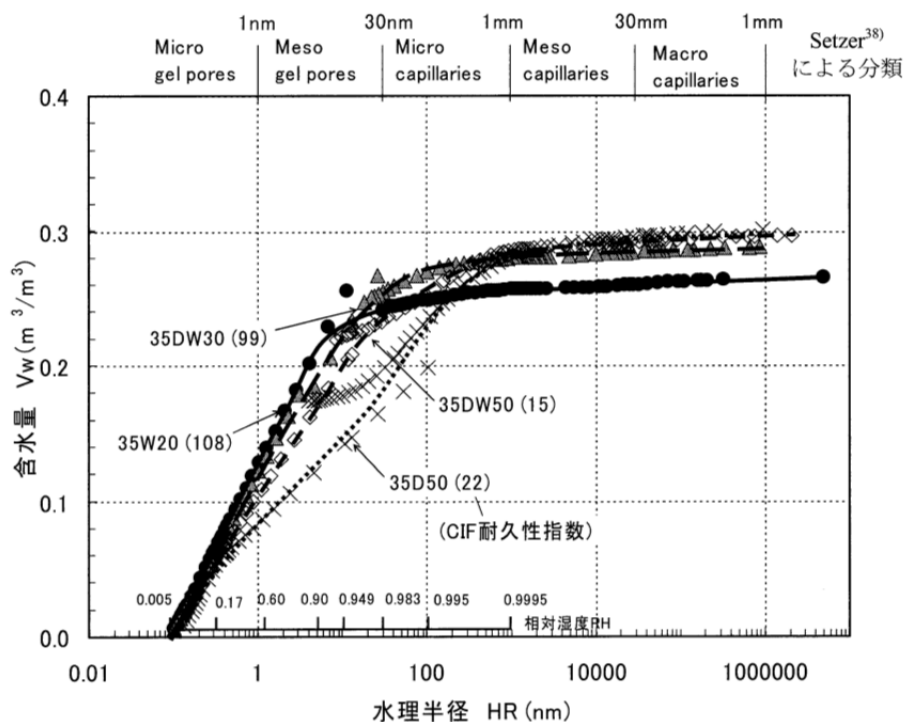
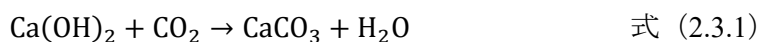


図 2.3.3 乾燥による細孔構造の変化^{2.3.3)}

2.3.2 コンクリートの炭酸化

(1) コンクリートの炭酸化

コンクリートの炭酸化は、一般に空気中の二酸化炭素の作用を受けて、式 (2.3.1) に示すように、コンクリート中の水酸化カルシウムが徐々に炭酸カルシウムになり、コンクリートのアルカリ性が低下する現象をいう。



コンクリートが炭酸化されると、炭酸化されていないコンクリートに比べて、強度の増加、重量の増加、吸水率の減少、ポロシチーの減少や空隙径が小さくなる等^{2.3.4)}、メリットが多い。一方、鉄筋コンクリートの場合、鋼材の周囲を包んでいるコンクリートが中性化すると鉄筋の不導体被膜が破壊されやすくなるため、水や酸素の浸透により、鉄筋の腐食を進行させることが一番のデメリットである。鉄筋腐食によりかぶりコンクリートが剥落すると、劣化因子の供給が増加し、劣化が加速される為、構造物の耐荷性や耐久性が損なわれることに繋がる。しかし、石橋ら^{2.3.5)}は、かぶりコンクリート剥落の主な原因を、かぶり（厚さ）の不足、中性化残り、雨水の順番に影響があると述べており、阿部ら^{2.3.6)}の統計分析の結果、高架橋の変状に対する支配的な要因は、かぶり（厚さ）であり、高架橋の変状リスク評価においては、かぶり（厚さ）を対象とした調査が効果的であると述べている。

以上のように、コンクリートの炭酸化は、必ずしもかぶりコンクリート剥落等の劣化の要因とならない為、効率的な維持管理を実施する上で、再度、炭酸化によるコンクリート性状の変化が耐久性に及ぼす影響を整理する必要があると言える。

(2) 炭酸化をさせたコンクリートの凍結融解抵抗性

コンクリートは炭酸化によって細孔構造が変化することが知られている。炭酸化による細孔構造の変化は、一般に、コンクリートを炭酸化させると新しく生成される炭酸カルシウムによって体積膨張が生じコンクリート組織の緻密さが増加し全空隙量が低下すると考えられる^{2,3,7)}。一方、セメント硬化体中のカルシウムシリケート水和物(C-S-H)のCa/Si比が小さいとき、炭酸化によるC-S-Hの組織の変化が細孔構造の粗大化を引き起こすことも報告されている。しかしながら、炭酸化がコンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検証した事例は少ない。

三輪ら^{2,3,8)}は、結合材として普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末(置換率0,15,45,60%)を使用したW/C=55%のコンクリートについて、材齢4週より17週間の気中養生(20°C、60%R.H.)をさせた供試体と、材齢4週より4週の気中養生の後13週の中酸化促進試験(20°C、60%R.H.、炭酸ガス濃度5%)をさせた供試体について、空隙測定(水銀圧入法)、凍結融解試験(JIS A 1148A法、RILEM CIF試験)を実施した。その結果、図2.3.4に示すように耐久性指数については、炭酸化によるスケーリング抵抗性は、セメント種別に係らず向上することを示した。コンクリートの炭酸化による凍結融解抵抗性の変化について、三輪らは細孔構造の変化から論じている。炭酸化による細孔構造の変化は、全空隙率はセメント種別に係らず減少すること、細孔径分布は、普通ポルトランドセメントの場合、細孔容積が減少し緻密化する、高炉スラグ微粉末で置換した場合は、細孔容積のピークが粗大化するものの細孔容積が減少することを示した。

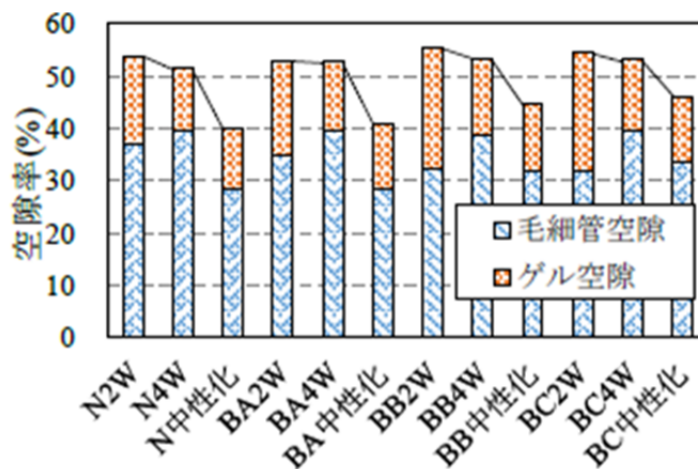


図 2.3.4a) 炭酸化をさせたセメントペーストの全空隙率^{2,3,8)}

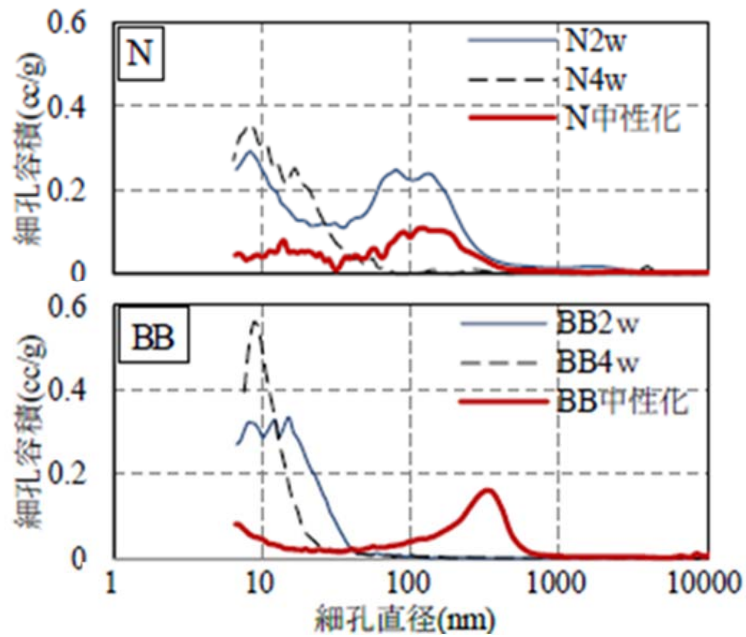


図 2. 3. 4b) 炭酸化をさせたセメントペーストの細孔径分布 ^{2.3.8)}

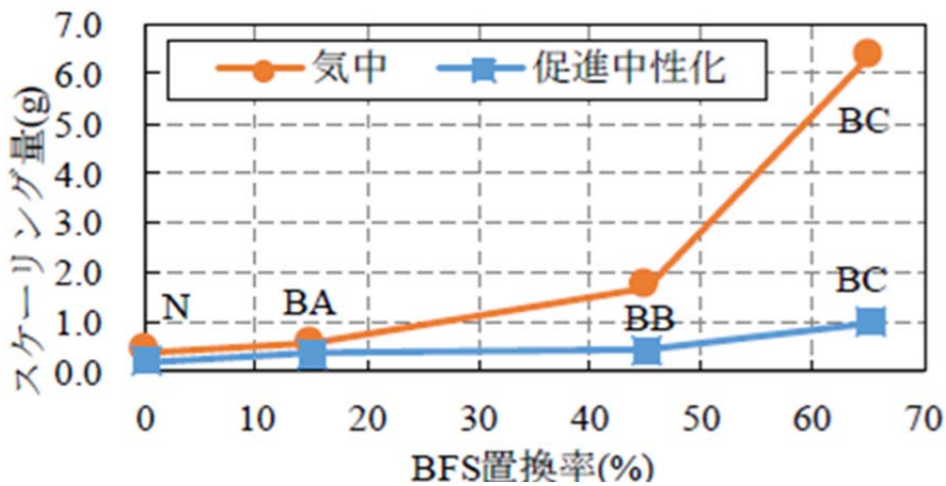


図 2. 3. 4c) 炭酸化させた供試体の凍結融解試験結果 ^{2.3.8)}

以上のように、乾燥や乾湿繰返しまたは屋外曝露を与えたコンクリートについて凍結融解試験を実施した結果を示した。その結果、2.2 節に先述した実構造物の凍害劣化事例と同様に AE コンクリートの場合においても凍結融解抵抗性が低下する結果を示した。コンクリート構造物の凍結融解抵抗性を検討する為に室内試験を実施する際は、乾湿繰返しの作用を考慮する必要があると考えられる。

2.4 混和材の使用が凍結融解抵抗性に及ぼす影響

コンクリートの高性能化や要求性能の多様化、産業副産物の有効利用の観点から多くの混和材が使用されている。混和材の使用によって、コンクリートの細孔構造が変化することが一般に知られている。混和材の種類と代表的な効果を図 2.4.1^{2.4.1)}に示す。本節では、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフェームに着目し、凍結融解抵抗性に及ぼす影響を調査した。

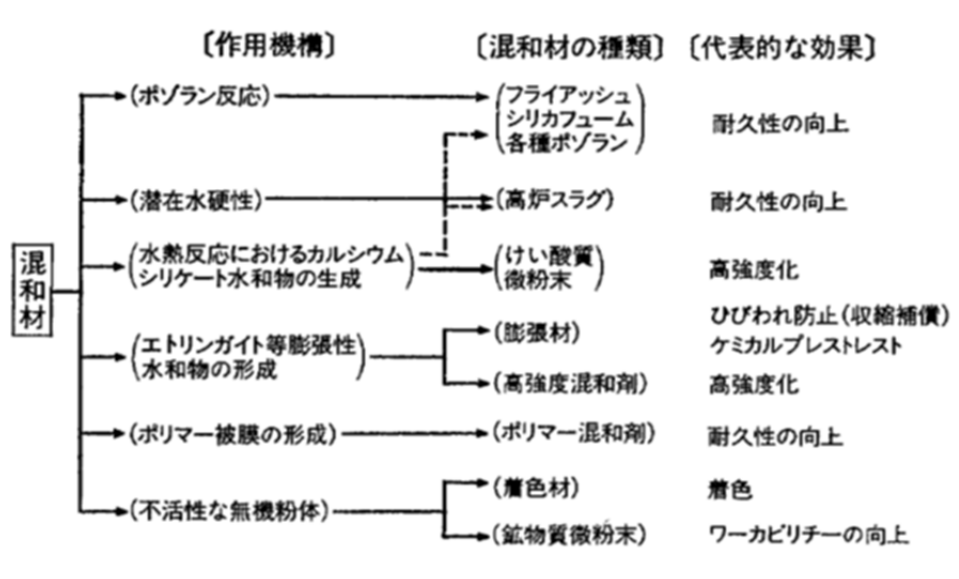


図 2.4.1 混和材の作用機構^{2.4.1)}

2.4.1 養生程度が凍結融解抵抗性に及ぼす影響

コンクリートの凍結融解抵抗性は、使用材料や配合、構造物の置かれる環境条件の他に、施工条件にも影響される。特に、混和材を使用した場合は、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合と比較して、材齢初期の強度発現が低く、養生程度が凍結融解抵抗性に及ぼす影響は大きい。前川ら^{2.4.2)}は、セメント種類と養生期間を試験水準として、屋外曝露試験を実施した。つまり、セメントとして普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種、フライアッシュB種を使用したW/C=0.6のコンクリートについて、養生期間を0~28日設定し、曝露期間6か月または18か月後に供試体質量を測定した結果を図2.3.10に示す。湿潤養生期間が0日から3日、7日と長くなるに従い、質量減少率が抑制されている。また、湿潤期間が0日、3日の場合、普通ポルトランドセメントの質量減少率が一番少ないが、湿潤期間が28日の場合、高炉セメントやフライアッシュセメントを用いたコンクリートの方が普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの質量減少率よりも抑制されていることが分かる。混和材を使用するうえで、初期の湿潤養生を十分に行うことが耐久性確保の上で重要であるといえる。

(単位：%)

セメント	湿潤養生期間 (日)	暴露期間(月)					
		6			18		
		供試体製造時期(月)			供試体製造時期(月)		
		7	8	11	7	8	11
普通	0	1.08	1.11	0.55	1.20	1.18	0.66
	3	0.93	1.00	0.56	0.84	1.15	0.74
	7	0.73	—	0.54	0.73	—	0.62
	28	0.62	1.74	0.75	0.76	1.84	0.81
高炉	0	2.12	2.27	2.25	2.72	2.71	2.90
	3	1.46	1.14	1.04	1.82	1.42	1.08
	7	0.88	—	0.73	1.00	—	0.61
	28	0.70	1.69	0.73	0.69	1.53	0.54
フライアッシュ	0	0.99	1.27	0.70	0.94	1.75	0.48
	3	0.95	1.48	0.63	0.84	1.16	0.45
	7	0.77	—	0.58	0.70	—	0.38
	28	0.80	0.67	0.88	0.73	0.61	0.55

図 2.4.2 セメント種類と湿潤養生期間が質量減少率に及ぼす影響^{2.4.2)}

2.4.2 高炉スラグ微粉末

(1) 高炉スラグ微粉末の特徴

高炉スラグ微粉末は、製鉄所の高炉から排出された熔融状態のスラグに水や空気を高速で多量に吹き付けて急冷粒状体とし、これを微粉碎し調整したものである。スラグの反応は、スラグの SiO_2 や Al_2O_3 の鎖状結合がpH12以上で切断され、固溶されていた CaO 、 Al_2O_3 、 MgO などが溶出し、カルシウムシリケート水和物およびカルシウムアルミネート水和物を生成して硬化すると言われており、これを潜在水硬性という。

(2) 高炉スラグを使用したコンクリートの凍結融解抵抗性

高炉スラグ微粉末または高炉スラグ細骨材を使用したコンクリートの凍結融解抵抗性に関しては、様々な検討されている。既往の研究では、高炉スラグ微粉末または高炉スラグ細骨材を使用した場合、凍結融解抵抗性が向上するという知見、逆に凍結融解手構成が低下するという知見など様々な成果が得られている。

凍結融解抵抗性向上の要因について、綾野ら^{2.4.3)}は、高炉スラグ細骨材と高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートについてAE剤を使用しない場合でも、高い凍結融解抵抗性を得ることができることを示した。さらに、高炉スラグ細骨材を用いたモルタル供試体を、低温でも凍結しないグリセリン水溶液に長期間浸漬させた場合の質量変化

率は、硬質砂岩砕砂を用いたモルタル供試体よりも質量変化が小さいことを示した。これらより、高炉スラグを使用した場合、粗骨材とモルタルの界面に析出する水酸化カルシウムの量が少ないために、温度の低下に伴う水酸化カルシウムの溶け出しが少ないこと、水酸化カルシウムの溶け出しの後にその隙間を埋める水が氷ることによって発生する膨張圧が少ないことを考察しており、高炉スラグの使用によって凍結融解抵抗性が向上するとしている。

次に、権ら^{2.4.4)}は高炉スラグ微粉末を用いた W/C=35%以下のコンクリートについて、添田ら^{2.4.5)}は高炉スラグ微粉末を用いた W/C=35%以下のコンクリートについて検討している。何れの研究においても、高炉スラグ微粉末の使用によって、0.03~0.1mm 程度の細かい気泡の割合が増加するため、凍結融解抵抗性が向上するとしている。

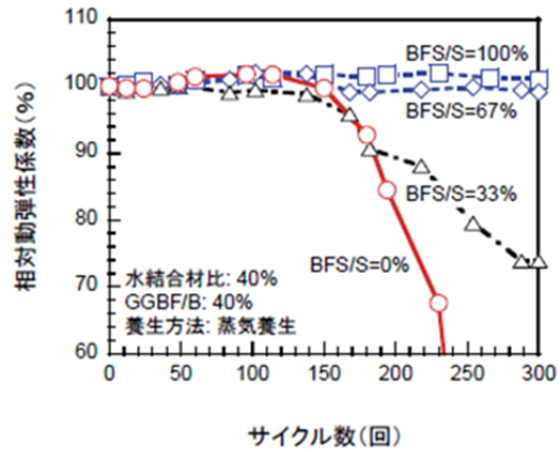
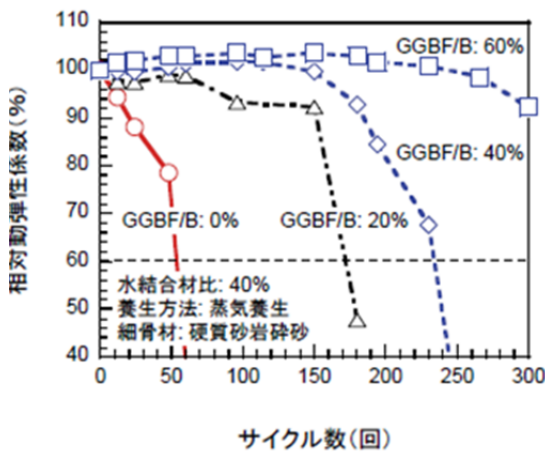


図 2. 4. 3a) 高炉スラグ微粉末の効果

図 2. 4. 3b) 高炉スラグ細骨材の効果

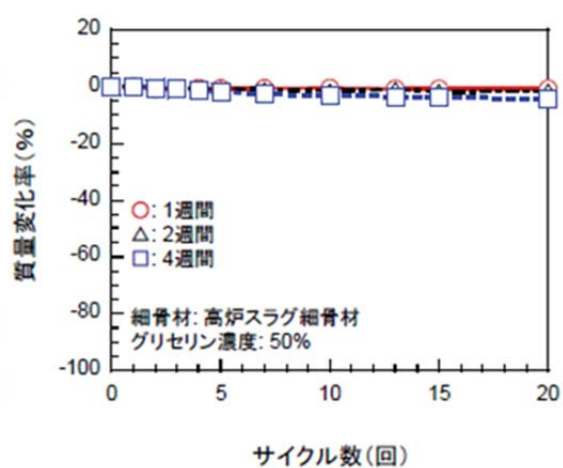
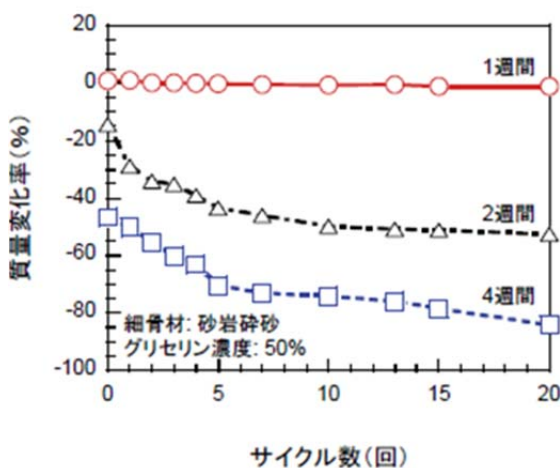


図 2. 4. 3c) 硬質砂岩砕砂使用モルタル 図 2. 4. 3d) 高炉スラグ細骨材使用モルタル^{2.4.3)}

2.4.3 フライアッシュ

(1) フライアッシュの特徴

フライアッシュは、石炭火力発電所において微粉炭を燃焼する際、溶解した灰分が冷却されて球状となったものを電気集塵機等で捕集した副産物である。フライアッシュの主な化学成分は SiO_2 (全体の50~60%) および Al_2O_3 (全体の25%程度) であり、 Fe_2O_3 やC等が少量含まれている。フライアッシュはそれ自体に水硬性はないが、これに含まれている可溶性の二酸化ケイ素がセメントの水和の際に生成される水酸化カルシウムと常温で徐々に化合して、不溶性の安定なケイ酸カルシウム水和物等を生成する。このような性質はポゾラン活性と呼ばれている。

(2) フライアッシュを使用したコンクリートの凍結融解抵抗性

フライアッシュに含まれる未燃炭素がAE剤を吸着するために、AE剤の効果が得られにくく、さらに、連行した空気が経過時間に伴って減少しやすいことが原因で耐凍害性が低下することが報告されている^{2.4.6)}。さらに、フライアッシュを用いたコンクリートの場合、凝結が遅れるためブリーディングが増加する傾向があり、ブリーディングが多いコンクリートほど耐凍害性が低下する傾向にあることが報告されている。これは、気泡がブリーディングによって破泡、合泡するなどの現象が生じる為であると考察がされている^{2.4.7)}。

一方、フライアッシュを用いたコンクリートの場合でも、適切な空気泡を連行することで凍結融解抵抗性が向上することや^{2.4.8)}、長期間養生することで凍結融解抵抗性が向上すること^{2.4.9)}で普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートと同程度の凍結融解抵抗性を示すことも報告されている。

ここで、^{2.4.10)}は結合材を普通ポルトランドセメント(N)もしくは、高炉セメントB種(BB)、フライアッシュ置換率15%(FB)、フライアッシュ置換率25%(FC)とし、配合強度を 27.9N/mm^2 として作製したコンクリートについて、室内試験としてJIS A 1148のA法に従った凍結融解試験、曝露試験として10年間暴露したコンクリートの相対動弾性係数を測定している。注目すべき点は、フライアッシュを使用したコンクリートの相対動弾性係数が、室内試験では最も小さいにも拘らず、曝露環境においては、最も高い値を示したことである。この要因について文献中では、フライアッシュのポゾラン反応は長期間ゆっくりと継続し、冬期の劣化が下記の間にも修復される作用(自己修復)が生じていると考察している。この結果は、室内試験と曝露試験の劣化傾向の差異を示すデータである。

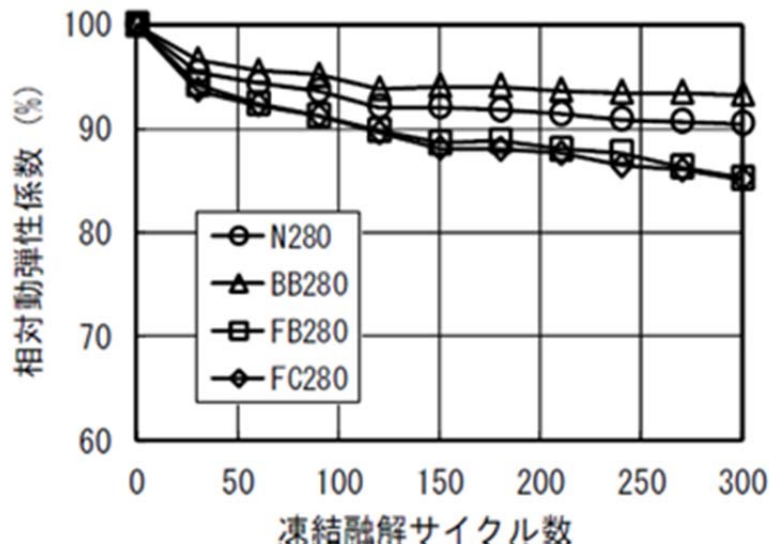


図 2.4.4 JIS A 1148(A法) ^{2.4.10)}

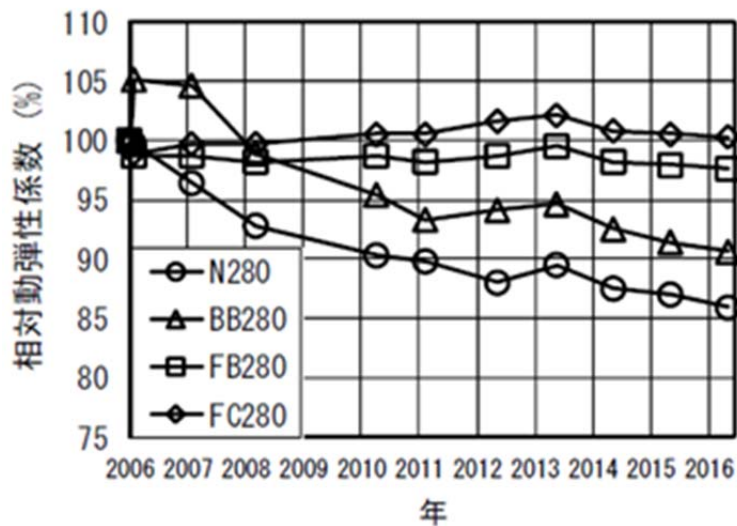


図 2.4.5 暴露試験による相対動弾性係数の推移 ^{2.4.10)}

2.4.4 シリカフューム

(1) シリカフュームの特徴

シリカフュームは、フェロシリコンやフェロシリコン合金を製造する際の副産物である。主成分は SiO_2 で、そのうち大部分が非晶質で、完全な球形で $1\mu\text{m}$ 以下、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、比表面積は $200,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度、密度は $2.1\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 程度、嵩密度 $0.25\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ で灰色である。セメントの一部をシリカフュームで置換することによって、ブリーディングや材料分離の小さいコンクリートを得ることができる。また、セメントペーストを密実にするため細孔容積が小さくなる等、シリカフュームを混和材として用いるとコンクリートの品質改善に効果があると言われている。

(2) シリカフュームを使用したコンクリートの凍結融解抵抗性

シリカフュームを使用したコンクリートの凍結融解抵抗性については、海外では比較的多く検討されており、シリカフュームを少量使用すると凍結融解抵抗性が向上するという知見、逆に、シリカフュームの置換率が 20~30%程度に多くなると凍結融解抵抗性が低下するという知見等が示されている。

国内においても同様に、添田ら^{2.4.11)}は、図のようにシリカフュームの置換率が 20~30%では、W/C=55%の AE コンクリートの場合においても、凍結融解抵抗性が低下すると述べている。一方、閻ら^{2.4.12)}は、シリカフュームの置換率が5~15%では、空気量が1%以下の場合においても、シリカフュームの置換率に応じて凍結融解抵抗性が向上すると述べている。

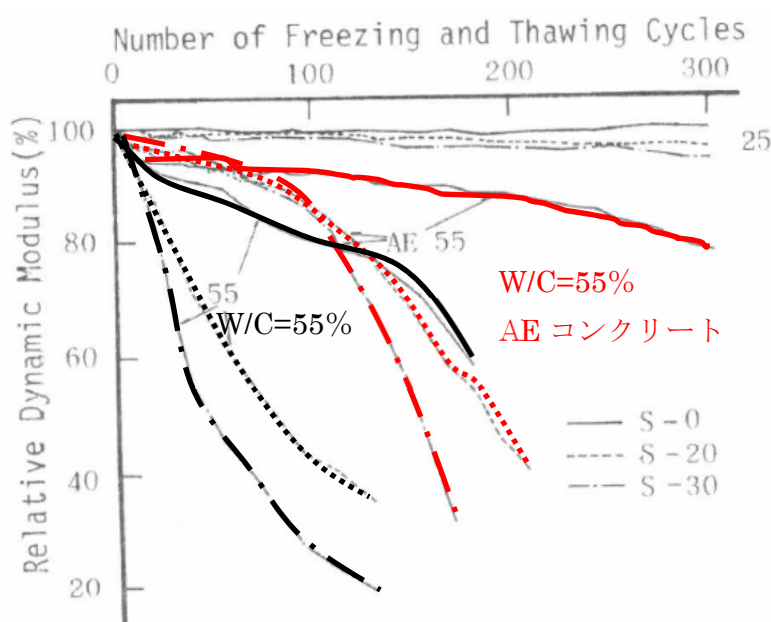


図 2.4.6 シリカフューム置換率 20~30%^{2.4.11)}

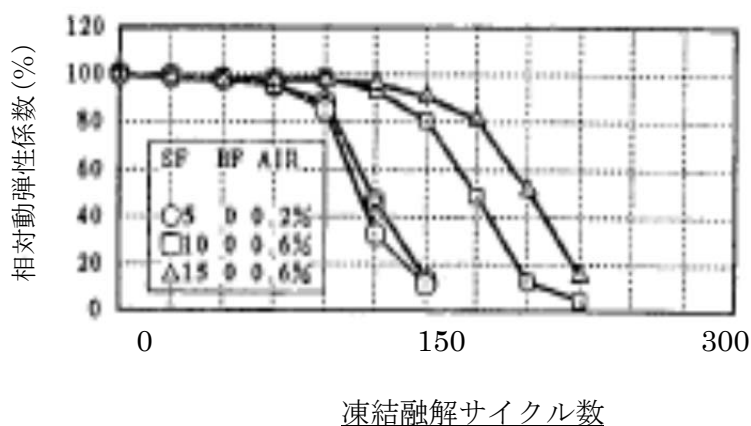


図 2.4.7 シリカフューム置換率 5~15%^{2.4.12)}

2.5 まとめ

2章では、コンクリートの凍結融解抵抗性に関する既往の研究を調査した。以下に2章のまとめを示す。

- (1) 2.1節では、コンクリートの凍結融解による劣化メカニズムとして「水圧説」と「表面層のクリープ現象」の概要を示した。
- (2) 2.2節では、コンクリート構造物の凍害劣化事例を調査し、AE剤を使用していないが高い凍結融解抵抗性を有する構造物やAEコンクリートにも拘らず凍結融解作用によってスケーリング等の表面劣化が確認された構造物を示した。
- (3) 2.3節では、環境要因が凍結融解抵抗性に及ぼす影響を調査した。乾燥や乾湿繰返し、屋外曝露をさせた供試体について凍結融解試験を実施した場合、AE剤を使用したコンクリートについても耐久性指数が低下した研究を示した。
- (4) 2.4節では、混和材の使用が凍結融解抵抗性に及ぼす影響を調査した。混和材を使用した場合、湿潤養生期間を十分に確保する必要性を示した。さらに、各種混和材を使用した場合の凍結融解抵抗性に関する研究を示した。

第2章の参考文献

- 2.1.1) T.C.Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp245-272, 1945
- 2.1.2) 岡本修一, 魚本健人 : コンクリートの凍結融解性状に関する基礎研究—モルタルの伸縮挙動と内部空隙の凍結状況—, 生産研究, Vol.48, No.10, pp.507-510, 1996
- 2.1.3) T.C.Powers : Void Spacing as a Basis for Producing Aire-Entrained Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.50, pp.741-760, 1954
- 2.1.4) George W.Scherer, John J.ValenzaII : Mechanisms of Frost Damage, Materials Science of Concrete VII, pp209-246, 2004
- 2.1.5) 三橋博三, 周志云, 多田眞作 : 微視的メカニズムを考慮したコンクリートの凍結作用による変形挙動の数理モデル, コンクリート工学論文集, Vol.14, No.3, pp.33-44, 2003
- 2.1.6) 社団法人 日本コンクリート工学協会 : 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報告書, pp143-147, 2008
- 2.1.7) John J. Valenza II, George W. Scherer : A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research, Vol. 37, pp.1022-1034, 2007
- 2.1.8) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 早坂洋平 : コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 65, pp.354-359,

2010

- 2.1.9) 洪悦郎, 鎌田英治: コンクリートの凍害と初期凍害—そのメカニズムについて—, コンクリート工学, Vol.16, No.5, pp.1-11, 1978
- 2.1.10) 鎌田英治: セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害, コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.36-42, 1981
- 2.1.11) 鎌田英治: 硬化コンクリート中の水分凍結, コンクリート工学, Vol.32, No.9, pp.43-48, 1994
- 2.2.1) 長瀧重義監修: コンクリートの長期耐久性 [小樽港百年耐久性試験に学ぶ], 技法堂出版, 1995
- 2.2.2) 今井益隆: コンクリート構造物の凍害調査, コンクリート工学, Vol.14, No.11, pp.16-22, 1976
- 2.2.3) 菅原寛文, 廣田元嗣: 寒冷地に位置する高架橋の劣化に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.2, pp.1219-1224, 2017
- 2.2.4) 永倉正: コンクリートの配合諸条件が凍結抵抗性におよぼす影響に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.98, pp.15-25, 1963
- 2.3.1) 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概要集, pp.635-636, 2009
- 2.3.2) 浜幸雄, 濱田英介, 千歩修, 友澤史紀: 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
- 2.3.3) 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
- 2.3.4) C&C エンサイクロペディア, 社団法人セメント協会, pp.195-196, 1996
- 2.3.5) 石橋忠良, 古谷時春, 浜崎直行, 鈴木博人: 高架橋等からのコンクリート片剥落に関する調査研究, 土木学会論文集, No.711, V-56, pp.125-134, 2002
- 2.3.6) 阿部睦樹, 岸利治: コンクリート高架橋の変状未発生部位の劣化リスク評価に向けたかぶり厚さと表層品質指標に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.2, pp.1261-1266, 2017
- 2.3.7) (著者) Jochen Stark, Bernd Wicht, (訳者) 太田利隆, 下林清一, 佐伯昇: コンクリートの耐久性 第2版, 社団法人セメント協会, pp.18-90, 2003
- 2.3.8) 三輪真也, 金準鎬, 崔亨吉, 濱幸雄: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの中性化による耐凍害性の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, pp.943-944, 2017
- 2.4.1) C&C エンサイクロペディア, 社団法人セメント協会, pp.195-196, 1996
- 2.4.2) 前川静雄, 今井益隆: 養生程度がコンクリートの耐久性に与える影響, セメン

- ト・コンクリート, No.345, pp.22-29, 1975
- 2.4.3) 綾野克紀, 藤井隆史: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.70, No.4, pp417-428, 2014
- 2.4.4) 権寧璣, 千歩修, 鎌田英治: 微粉末系の高流動コンクリートの気泡組織と耐凍害性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp207-212
- 2.4.5) 添田政司, 大和竹史, 左東有次, 江本幸雄: 高炉スラグ微粉末を用いた早強性を有する高流動コンクリートの耐凍害性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp153-158, 1996
- 2.4.6) 山崎舞, 千歩修, 長谷川拓哉: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの耐凍害性におよぼすブリーディングの影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp898-903, 2012
- 2.4.7) 阿波稔, 庄谷征美, 村田修一, 後藤努: コンクリートの組織構造に及ぼすブリーディングの影響に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp195-201, 2000
- 2.4.8) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学: 中庸熱フライアッシュセメントを用いたコンクリートの耐凍害性に及ぼす凝結過程の空気量変化の影響, コンクリート工学論文集, Vol.22, No.3, pp47-57, 2011
- 2.4.9) 成田健, 大高昌彦, 関野一男, 片柳学: フライアッシュ高流動コンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究
- 2.4.10) 齋藤敏樹, 関谷美智, 開洋介: フライアッシュコンクリートの室内試験および曝露試験による耐久性について, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp207-212, 2017
- 2.4.11) 添田政司, 江本幸雄, 辰本朋子, 大和武史: コンクリートの諸性質に及ぼすシリカフェームの影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.7, No.1, pp205-208, 1985
- 2.4.12) 閻学謙, 平井和喜, 三橋博三: 高炉スラグとシリカフェームを併用した高強度コンクリートの強度及び耐凍害性に関する研究, 第49回セメント技術大会講演集, pp222-227, 1995

第3章

乾湿繰返しによる空隙構造の変化が 凍結融解抵抗性に及ぼす影響

第3章では、乾湿繰返しによる空隙構造の変化、空隙構造の変化が水分浸透性や凍結融解抵抗性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

まず、乾湿繰返しを与えたセメント硬化体の空隙構造を評価した。セメント硬化体の空隙構造は、水分浸透性に直接影響を及ぼすため、水分移動特性や、凍結融解抵抗性に影響すると考えられるためである。空隙構造の評価には、水銀圧入ポロシメータを用いた漸次繰返し水銀圧入法を用いた。それは、水銀の圧入特性を利用し、漸次に上げる圧力段階で水銀の圧入と排出を繰返す測定方法^{3.1)}であり、連続性の高い空隙と、その周囲に存在するインクボトル空隙を分離して抽出する方法である。

次に、乾湿繰返しを与えたセメント硬化体の水分浸透性を評価した。乾湿繰返しを与えた供試体の質量変化を測定し、空隙構造の変化と併せて評価した。

さらに、乾湿繰返しを与えたセメント硬化体の凍結融解抵抗性を評価した。JIS A 1148のA法により得られた凍結融解試験結果を、空隙構造や水分移動特性と併せて考察した。

検討項目を表3.1に示す。乾湿繰返し回数、養生方法、乾湿繰返しサイクルの乾燥期間を変化させて、乾湿繰返しを与えたセメント硬化体を評価した。

表 3.1 検討項目

	検討項目
I	乾湿繰返し回数 (0回、1回、4回、6回)
II	養生方法 (水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返し)
III	乾湿繰返しサイクルの乾燥期間 (2~3日、6日)

3.1 乾湿繰返し回数による影響評価

3.1.1 使用材料と配合

使用材料を表 3.1.1、配合を表 3.1.2 に示す。モルタルの配合は、早強ポルトランドセメントを用いた W/C=55%、S/C=2 とした。早強ポルトランドセメントを使用した理由は、モルタル供試体の水和反応を早めるためであり、乾湿繰返しによる空隙構造の変化と、水和反応による空隙構造の変化を分離して検討するためである。

表 3.1.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度：3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度：2.57g/cm ³ , 吸水率：2.27%
消泡剤	DA	空気量調整剤 ポリアルキレングリコール誘導体

表 3.1.2 配合

供試体	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
			W	C	S	G	AD
モルタル	55	-	308	560	1120	-	-

3.1.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製モルタルミキサ (型式 AM20、練混ぜ容器容量 20L) を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、材料をセメント、細骨材、水の順序で投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上がったモルタルはφ50×100mm のサミットモールド缶に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 28 日間の水中養生を与えた。40℃の水中で養生した理由は、乾湿繰返しを与える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に、水和反応を促進させるためである。

空隙構造評価の為の供試体処理フローを図 3.1.1 に示す。水中養生終了後のφ50×100mm の供試体について、コンクリートカッターで供試体の上下端と型枠に接触する側面部分を除去し、一辺が 35mm 程度、高さが 80mm 程度の角柱供試体を切り出

し、その後 5mm 角の賽の目状に成形した。5mm 角に成形したモルタル供試体を写真 3.1.1 に示す。

水分移動特性評価の為の供試体は $\phi 50 \times 100\text{mm}$ モルタルを用いた。モルタル供試体には、気泡の影響を除くために、練混ぜ水に消泡剤を使用し作製した。

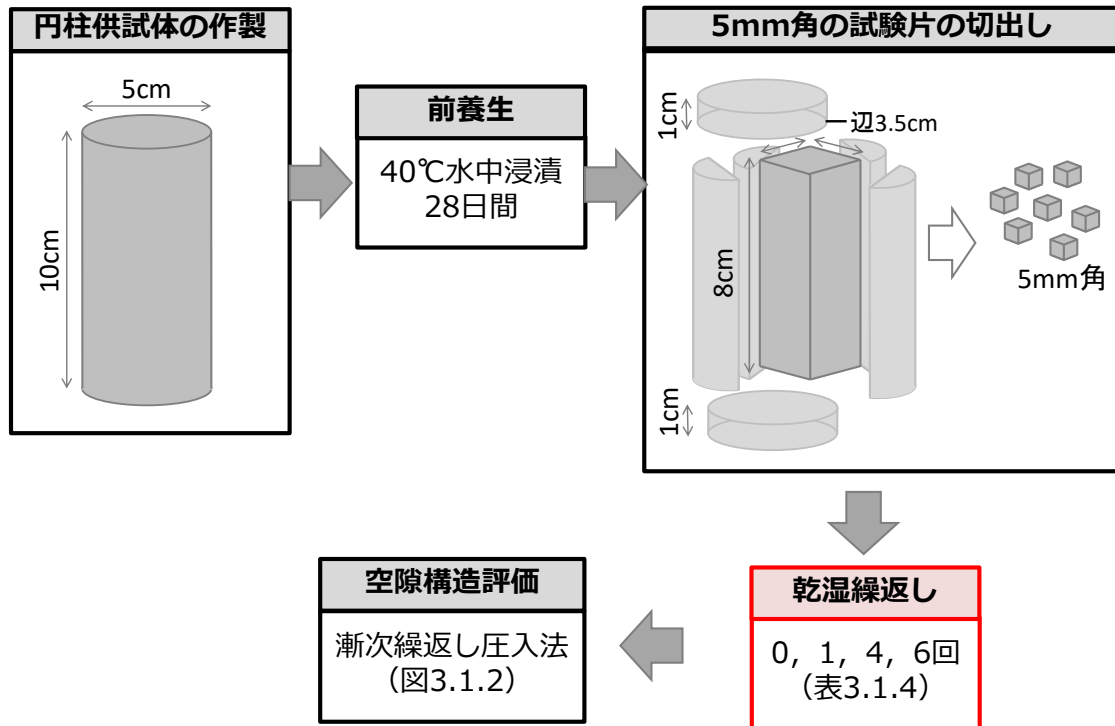


図 3.1.1 空隙構造評価のための供試体処理フロー



写真 3.1.1 5mm 角のモルタル供試体

3.1.3 実験水準

実験水準は乾湿繰返しの回数である。乾湿繰返しの方法を表 3.1.3 に示す。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°C の恒温恒湿槽に 2 日もしくは 3 日間静置、湿潤行程として、40°C 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°C 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。乾湿繰返しのサイクルは 1 週間で 2 回であり。乾湿繰返しの回数は、0, 1, 4, 6 回の 4 水準とした。

表 3.1.3 乾湿繰返し方法

実験水準	乾湿繰返し工程
乾湿×0	
乾湿×1	
乾湿×4	
乾湿×6	

3.1.4 実験方法

(1) 空隙構造の評価方法

乾湿繰返しを与えた供試体の空隙構造を水銀圧入法により評価した。測定には、Quantachrome Instruments 製の水銀圧入式ポロシメーター (Poremaster GT, 写真 3.1.2) を用いた。

水銀圧入法は、大抵の物質と反応せず濡れもしない水銀を用いて、圧力増加に伴う注入水銀量と注入圧力から算定される空隙径を対応させて、空隙構造を評価する方法である。空隙径の算出には、空隙形状を円筒形モデルと仮定し、式(3.1)で表される Washburn 式を適用した^{3.2)}。本検討では、水銀の接触角 θ は 130°、表面張力 γ は 485mN/m に設定した。

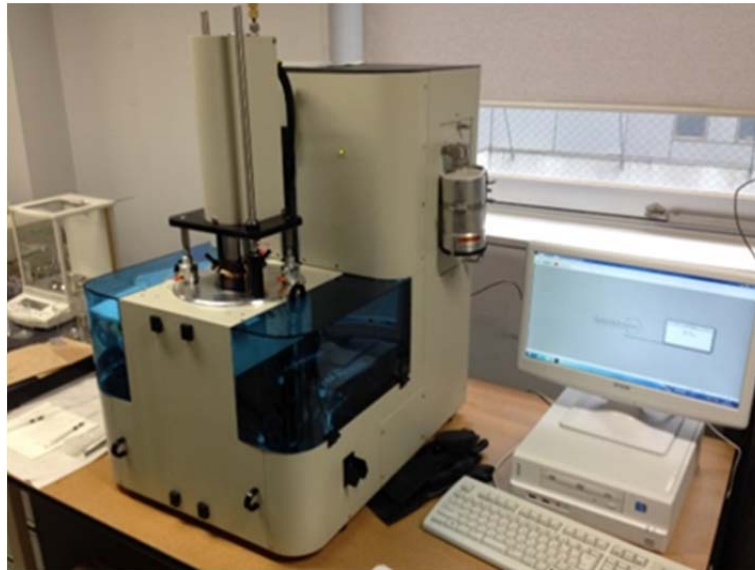


写真 3.1.2 空隙構造の測定装置

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (3.1)$$

ここに

ΔP : 設定圧力

γ : 表面張力 (水銀の表面張力: 485mN/m)

θ : 接触角 (水銀の接触角: 130°)

r : 管半径

モルタル供試体は、乾湿繰返しを与えた後に、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。

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^{3.1)}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性の高い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。水銀の圧入および排出の方法は、図 3.1.2 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、連続性の高い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。

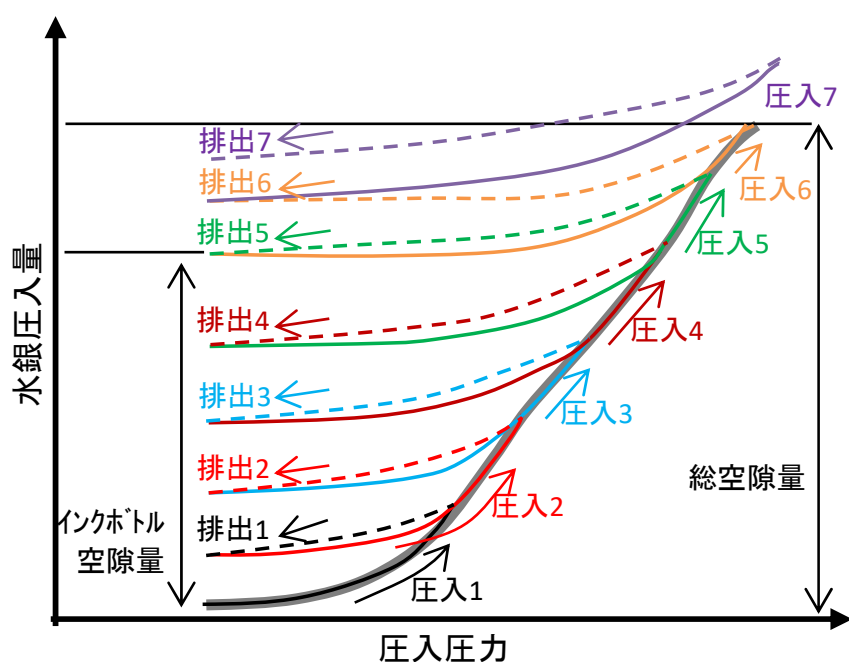


図 3.1.2 繰返し水銀圧入測定イメージ

次に、図 3.1.3 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、連続性の高い空隙を示しており、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取り残される。図 3.1.2 において、圧入過程 6 の後に供試体中に取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、連続性の高い空隙およびその周囲に存在するインクボトル空隙による空隙構造を評価する為、圧入原点は 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。

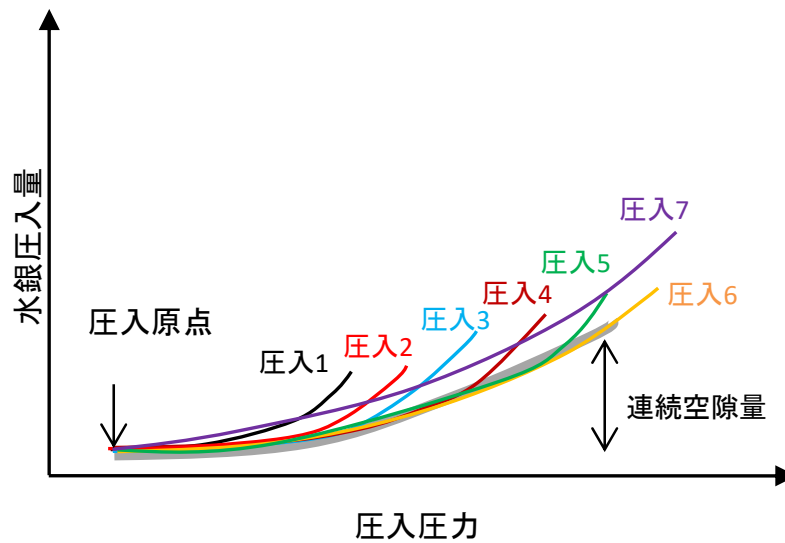


図 3.1.3 連続空隙分布のイメージ

(2) 水分浸透性の評価

a) 空気量測定

空気量の測定には、ASTM C 185 に示される容量 400ml の円筒型容器を用いた。練りさじを用いて 3 層に分けて試験容器に投入し各層タッピングを実施、単位容積重量を測定し、式 (3.2) に従い空気量を算出した。

$$\text{空気量(\%)} = 100[1 - (W_a / W_c)] \quad (3.2)$$

ここに

W_a : 実際に測定される単位容積重量(g/ml)

W_b : 計算上の空気量を含まない単位容積重量(g/ml)

b) 吸水量測定

φ 50×100mm の円柱供試体について、表 3.1.4 に示した乾湿×6 の乾湿繰返しサイクルの乾燥工程終了後および湿潤工程終了後の供試体質量をそれぞれ測定した。

3.1.5 実験結果

(1) 乾湿繰返しによる空隙構造の変化

乾湿繰返しによるモルタルの繰返し水銀圧入測定結果を図3.1.4a)～3.1.7b)に示す。また、圧入曲線のみを抽出し、圧入原点を3000nmに整理した包絡線を図3.1.4b)～3.1.7b)に示す。これらの包絡線は重複していることから圧入圧力が同じであれば、必ず同じ空隙構造に水銀が圧入されている。すなわち、包絡線は空隙の連続性の高い箇所を示す連続空隙分布であると考えられる。

次に、乾湿繰返し回数による連続空隙分布を図3.1.8に示す。連続空隙量は乾湿繰返し回数に従い増加する傾向であった。さらに、乾湿×1と乾湿×4を比較すると主に細孔径100nm以下の連続空隙量が増加しており、乾湿×4と乾湿×6を比較すると主に細孔径50nm以下の連続空隙が増加しており、乾湿繰返しによる連続空隙の変化は、細孔径が大きい空隙から順に連続性が増加する傾向であった。

総空隙量と連続空隙量とインクボトル空隙量の占有割合を図3.1.9に示す。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、総空隙量の変化は、乾湿繰返し回数には対応していない。

これら結果より、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。

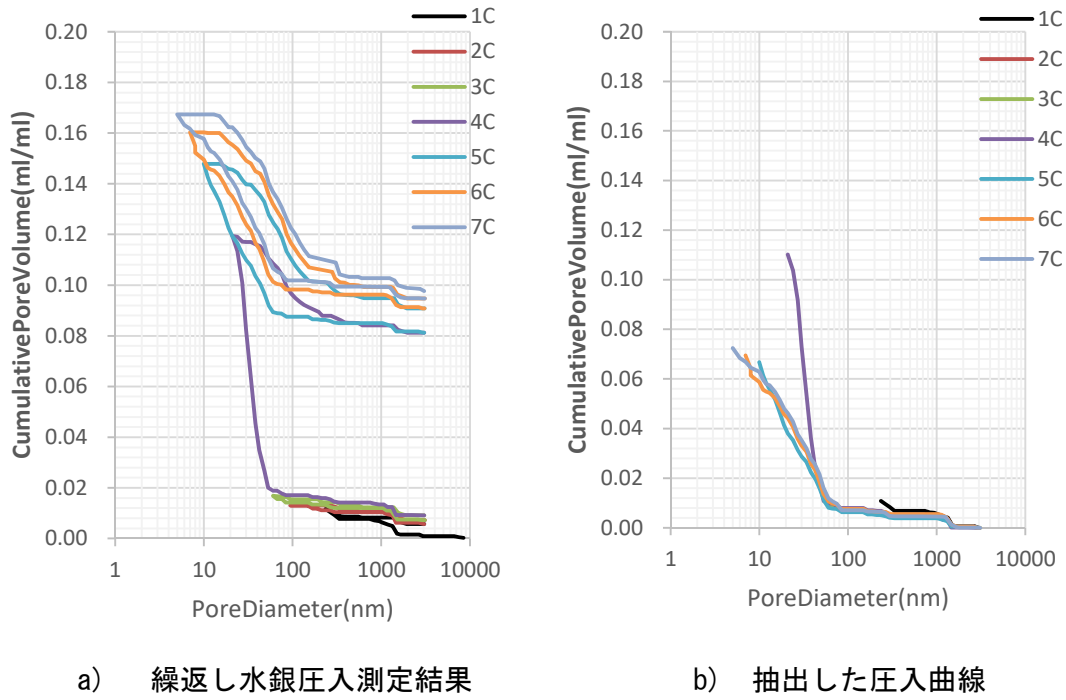


図 3.1.4 乾湿×0 測定結果

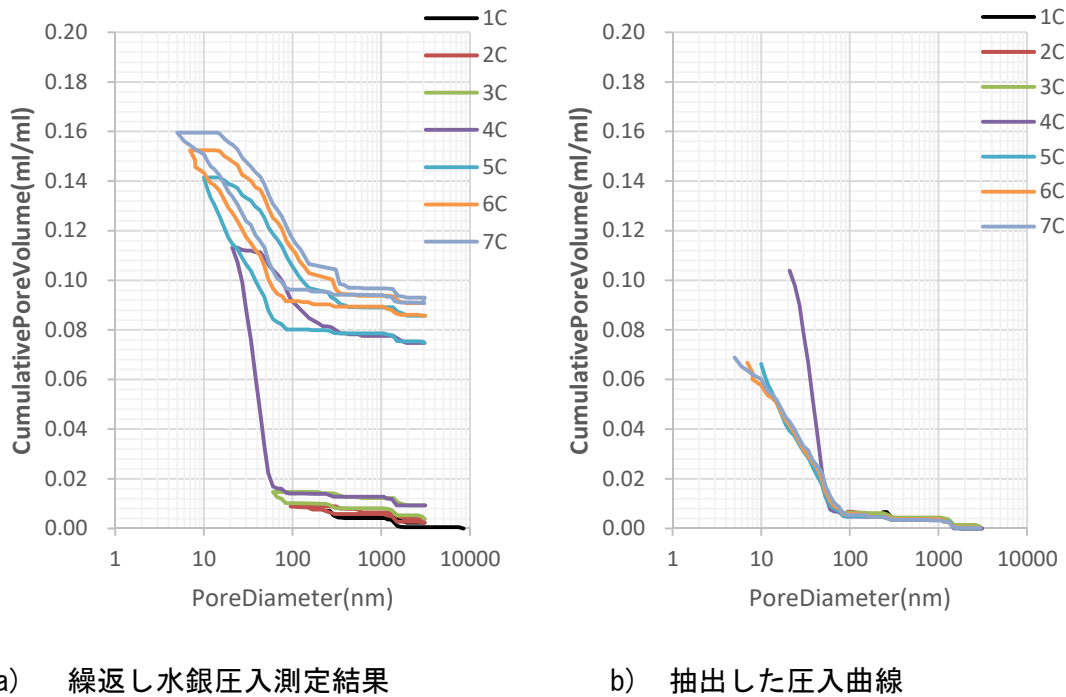
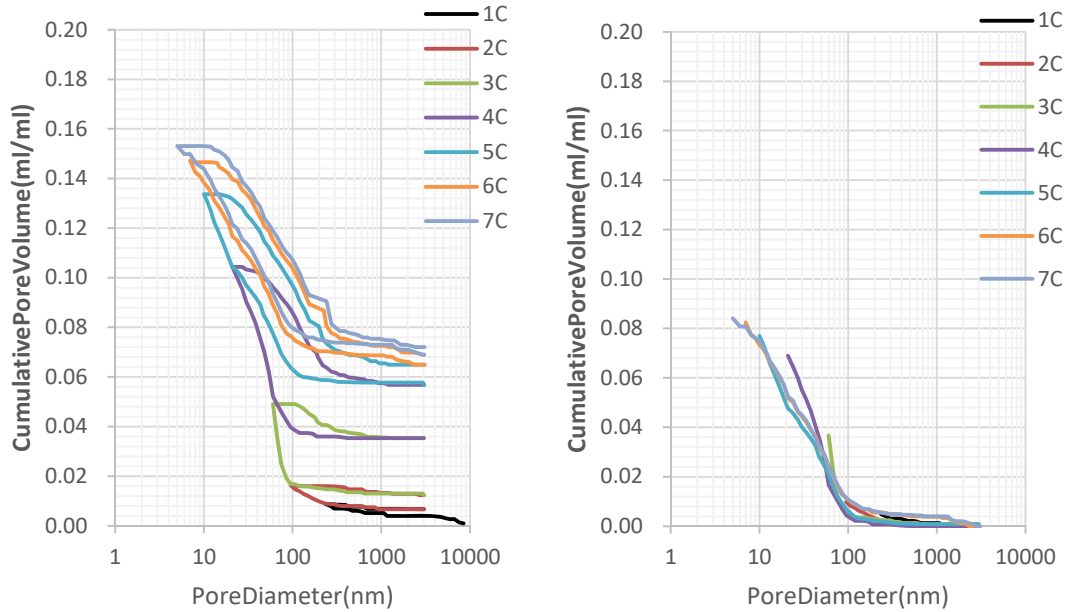


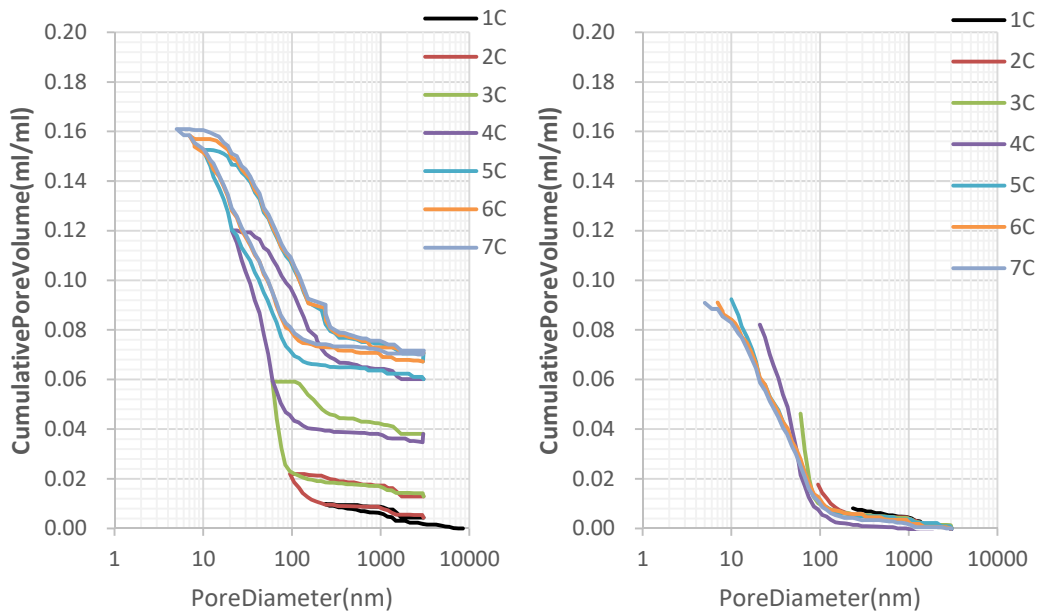
図 3.1.5 乾湿×1 測定結果



a) 繰返し水銀圧入測定結果

b) 抽出した圧入曲線

図 3.1.6 乾湿×4 測定結果



a) 繰返し水銀圧入測定結果

b) 抽出した圧入曲線

図 3.1.7 乾湿×6 測定結果

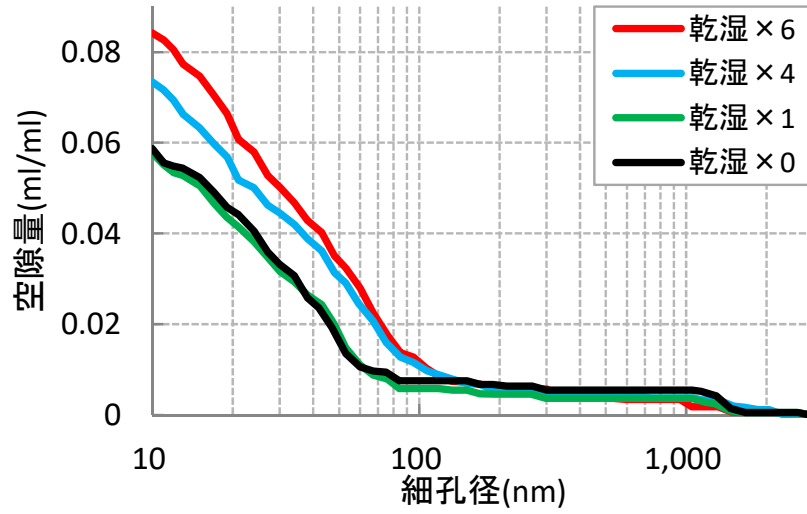


図 3.1.8 乾湿繰返し回数による連続空隙分布の比較

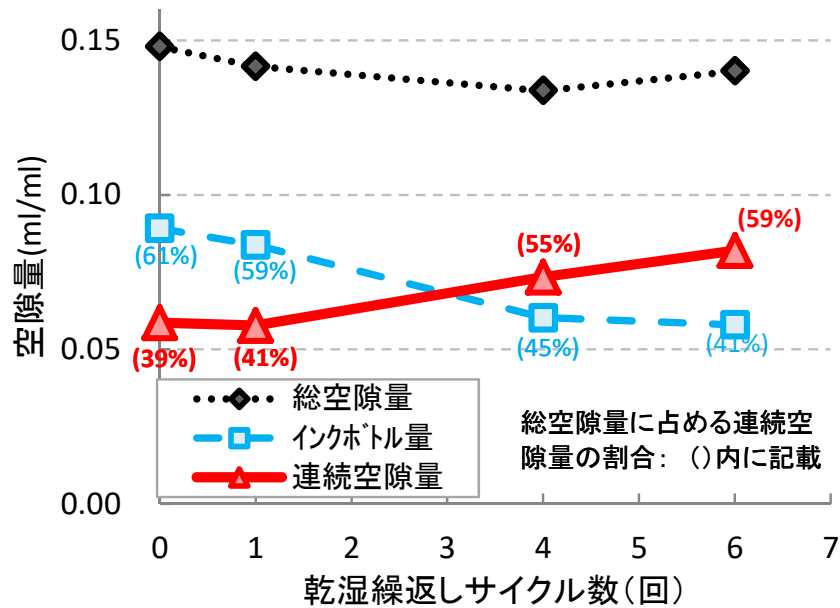


図 3.1.9 乾湿繰返し回数による細孔構造比較

(2) 乾湿繰返しによる水分浸透性の変化

乾湿繰返しによる水分浸透性の変化を測定する試験には、空気量が 1.8% のモルタル供試体を用いた。乾湿繰返しを与えたモルタル供試体の質量変化を図 3.1.10 に示す。湿潤工程終了時の供試体質量は乾湿繰返し回数に従い増加する傾向が認められた。一方、乾燥工程は乾燥期間 3 日と乾燥期間 2 日を交互に実施しており、乾燥期間が 3 日である経過日数 3、10、17 日の供試体質量と、乾燥期間が 2 日である経過日数 5、12、19 日の供試体質量はそれぞれ横ばいの傾向であった。これらの結果より、乾燥工程終了後の供試体質量が横ばいであるため、乾湿繰返しを受けても水分浸透が生じる範囲は変わらないが、湿潤工程終了後の供試体質量は増加傾向にあることから、乾湿繰返しによって供試体表面層部において水分浸透性が増加すると考えられる。

なお、乾湿繰返しによって水分浸透が生じた範囲は、乾湿繰返しによる質量変化が供試体表面層から一様に生じるとした場合 0.1 cm 程度であると考えられる（質量変化量は湿潤工程終了時と乾燥工程終了時の供試体質量から約 21 cm³、φ5×10 cm 供試体の表面積は 196 cm² として計算（=21 cm³/196 cm²））。

以上の結果から、乾湿繰返しが空隙構造の変化と水分浸透性に及ぼす影響は、乾湿繰返しによって空隙の連続性が増加し、連続空隙が増加することで供試体内部への水の浸透性が増加すると考えられる。

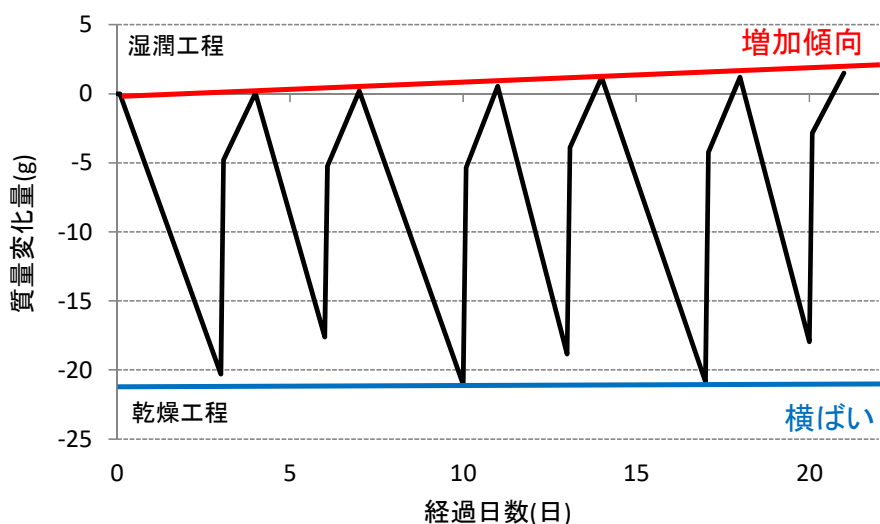


図 3.1.10 モルタル供試体の質量変化

3.2 養生方法の違いによる影響評価

前節では、乾湿繰返しが空隙構造の変化と水分移動特性に及ぼす影響として、乾湿繰返しによる空隙の連続性の増加、それによる供試体内部への水の浸透性の増加を確認した。本節では、乾湿繰返しを与えたコンクリートについて、空隙構造評価および凍結融解抵抗性の評価を実施し、乾湿繰返しによる空隙構造の変化が凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討する。

3.2.1 使用材料と配合

使用材料は表 3.2.1、配合は表 3.2.2 に示すとおりとした。乾湿繰返しが細孔構造や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を持たせるために 4.5～6.0%とした。

表 3.2.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度：3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度：2.57g/cm ³ , 吸水率：2.27%
粗骨材	G	茨城研岩瀬産・碎石 表乾密度：2.65g/cm ³ 吸水率：0.64%
AE減水剤	AD	AE減水剤標準型) 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
AE剤	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表 3.2.2 配合

供試体	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					AE
			W	C	S	G	AD	
コンクリート	55	45	168	305	799	1004	2.745	適量

3.2.2 供試体概要

コンクリートの練混ぜには、太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L の）を使用した。練混ぜ方法は、材料を粗骨材、細骨材（半分量）、セメント、細骨材（半分量）の順序で投入し 15 秒間練混ぜ、次いで、混和材を含む水を投入し 90 秒間練混ぜた後に排出した。練上ったコンクリートは、フレッシュ性状を確認した後、 $\phi 100 \times 200 \text{cm}$ のサミット缶、または $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ の鋼製型枠に打ち込み、打設翌日に脱型し、 20°C の水中で 14 日間の前養生を与えた。

空隙構造の評価には、寸法が $\phi 100 \times 200 \text{mm}$ のコンクリート供試体を用いた。供試体処理フローを図 3.2.1 に示す。供試体は、前養生を与えた後に、乾湿繰返しまたは促進養生、水中養生の 3 種類の養生を与えた。養生が終了した供試体は上下約 2 cm を除き、表層部から 0~20mm の範囲でモルタルを採取し、空隙構造を測定した。

凍結融解抵抗性の評価には、図 3.2.2 に示すように寸法が $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ のコンクリート供試体を用いた。供試体は、前養生を与えた後に、乾湿繰返しまたは促進養生、水中養生の 3 種類の養生を与え凍結融解試験を実施した。

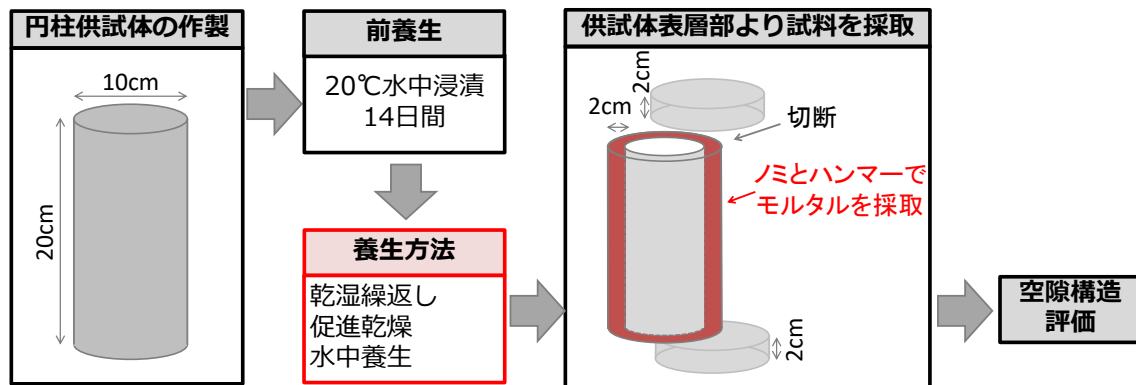


図 3.2.1 空隙構造評価のための供試体処理フロー

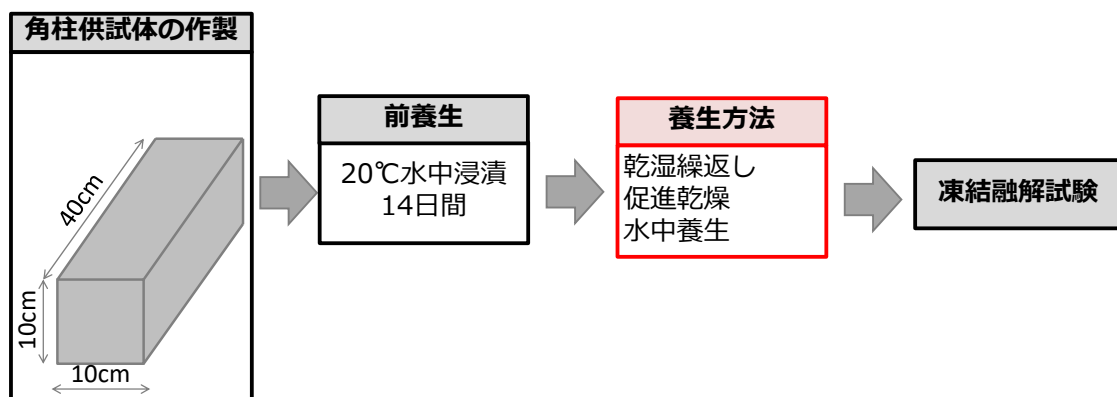


図 3.2.2 凍結融解抵抗性評価のための供試体処理フロー

3.2.3 実験水準

実験水準は、表 3.2.3 に示すように養生方法とした。それは、水中養生を 35 日間与えたケース、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 水準である。

乾湿繰返しの条件は、乾燥工程として、相対湿度 $23 \pm 5\%$ 、温度 40°C の恒温恒湿槽に 2 日もしくは 3 日間静置、湿潤行程として、 40°C の水酸化カルシウム飽和溶液中に 1 日間浸漬とした。

表 3.2.3 乾湿繰返し方法

実験水準	前養生	乾湿繰返し工程
水中浸漬	水中 14日	湿潤21日
促進乾燥	水中 14日	乾燥21日
乾湿×6	水中 14日	乾燥3日 乾燥2日 乾燥3日 乾燥2日 乾燥3日 乾燥2日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日

3.2.4 実験方法

(1) 空隙構造評価

モルタル供試体は、表 3.2.3 の方法で乾湿繰返しを与えた後に、コンクリート供試体の表層部から 0~20mm の範囲でモルタルを採取し、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は 3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

(2) 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 3.2.3 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、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。

(3) 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。前養生が終了したφ100×200mm のコンクリート供試体について、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 60mm×60mm の範囲を全長 2400mm でトラバースして気泡組織を測定した。

3.2.5 実験結果

(1) コンクリートの基礎物性

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、表 3.2.4 に示すように、スランプ 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 247μm 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 300μm 以下の場合、凍結融解抵抗性を有すると言われており^{3.3), 3.4)}、これを満足しているため、凍結融解抵抗性を有していると考えられる。また、凍結融解試験開始の材齢 35 日において、供試体をマイクロスコープで観察した結果、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。

表 3.2.4 コンクリート供試体の基礎特性

試験水準	AE 減水剤 C×%	AE剤 C×%	硬化前		硬化後		圧縮強度 N/mm ²
			スランプ cm	空気量 %	空気量 %	気泡間 隔係数 μm	
水中浸漬	0.9	0.001	11.5	4.9	3.4	247	39.2
促進乾燥							39.2
乾湿×6							41.5

(2) 空隙構造評価

水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返しをさせた円柱供試体の空隙構造を評価する。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 3.2.3 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、3.1 節に示した図 3.1.8 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 3.2.4 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、連続性の高い空隙の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。

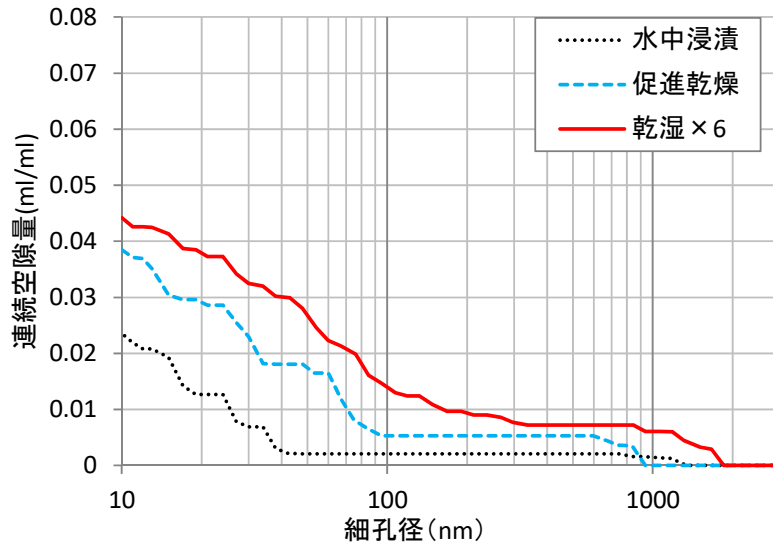


図 3.2.3 コンクリート中の空隙の連続空隙量の分布

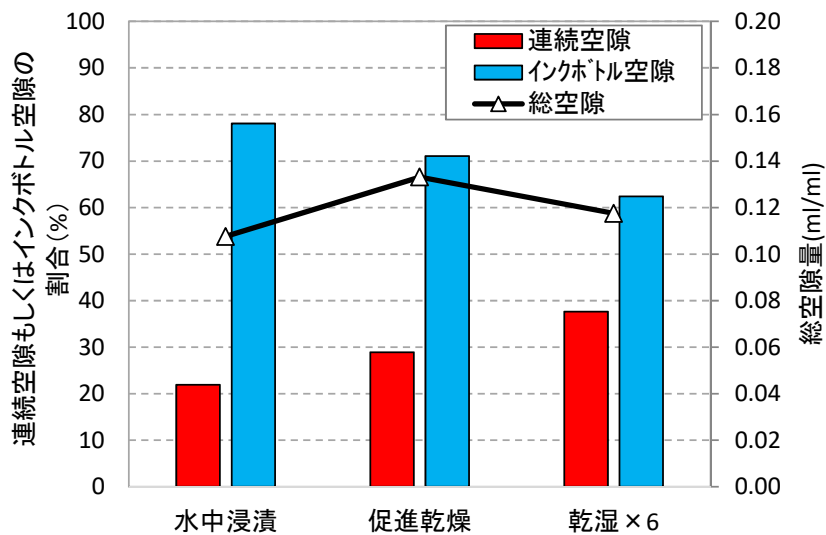


図 3.2.4 コンクリート供試体の空隙構造

供試体の質量変化率を図 3.2.5 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が繰返し生じることで、インクボトル空隙のボトルネック箇所を開口させ連続性の高い空隙が増加したと言える。

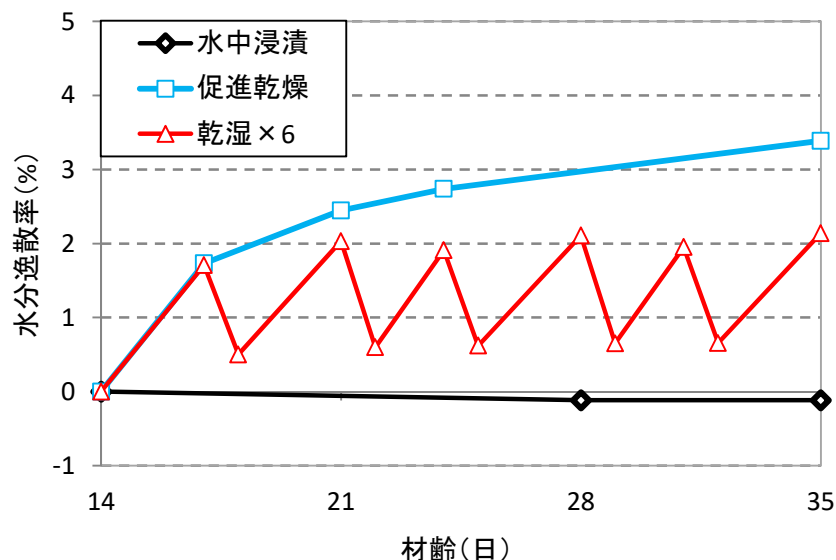


図 3.2.5 乾湿繰返しによる質量変化

(3) 凍結融解抵抗性評価

a) 供試体内部の劣化

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 3.2.6、図 3.2.7、写真 3.2.1 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。耐久性指数は、供試体内部の劣化を現わす指標とされる^{例えは 3.5)}。コンクリート供試体には、表 3.2.4 に示したように、AE 剤を用いて 4.9%の空気量を導入しており、エントレインドエアが凍結融解の際に発生する水圧を緩和するバッファーとして機能したため^{3.6)}、供試体内部の劣化が生じなかったことが考えられる。さらに、本実験条件において、促進乾燥や乾湿繰返しが供試体内部の劣化に及ぼす影響は小さかった。

b) 供試体表層部の劣化

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しい表面劣化が生じた。乾湿繰返しをさせた供試体は、AE 剤を用いて 4.9%の空気量を導入したにも拘わらず、供試体表層部の劣化が生じた。

以上の結果は、供試体表層部のエントレインドエアは乾湿繰返しの影響で凍結融解の際に発生する水圧を緩和するバッファーとしての機能を消失する可能性を示すものである。なお、2.2.2節において目標空気量を4.5%と設定したにも拘わらず表層劣化が生じた事例^{3.7)}を示したが、長期間外気に曝されることによって、乾湿繰返しの影響を受けたため、供試体表層部において劣化が生じた可能性も考えられる。

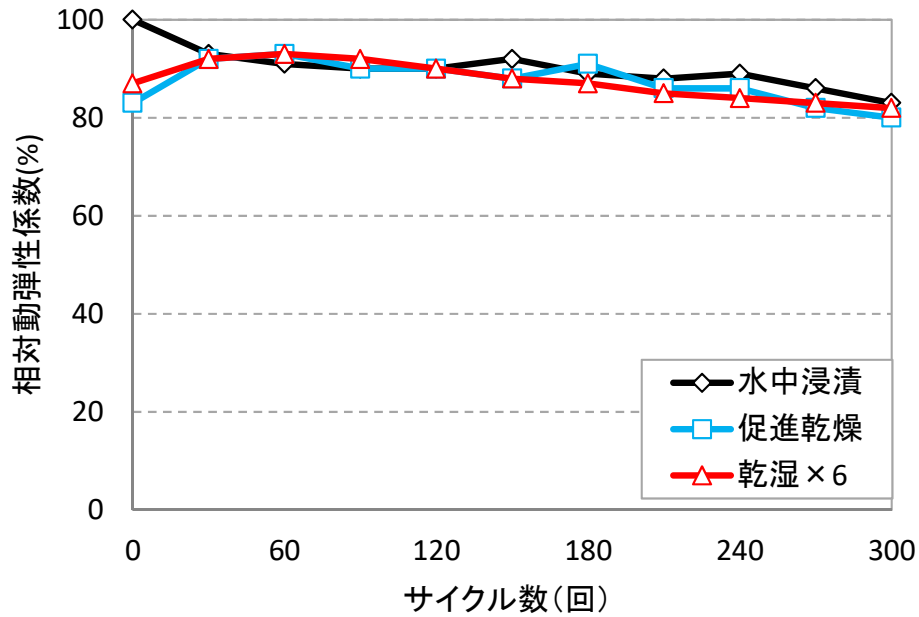


図 3.2.6 コンクリートの相対動弾性係数

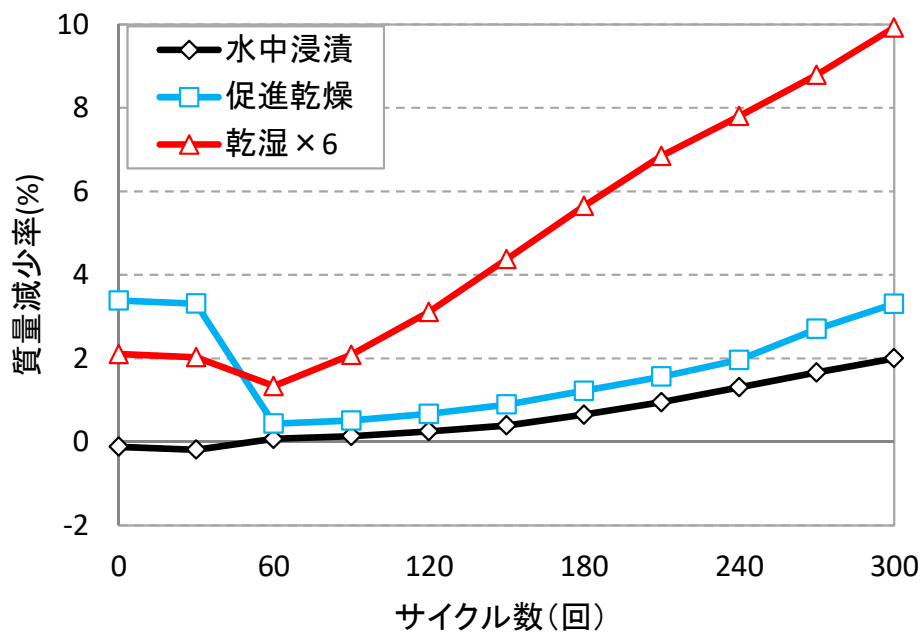


図 3.2.7 コンクリートの質量減少率

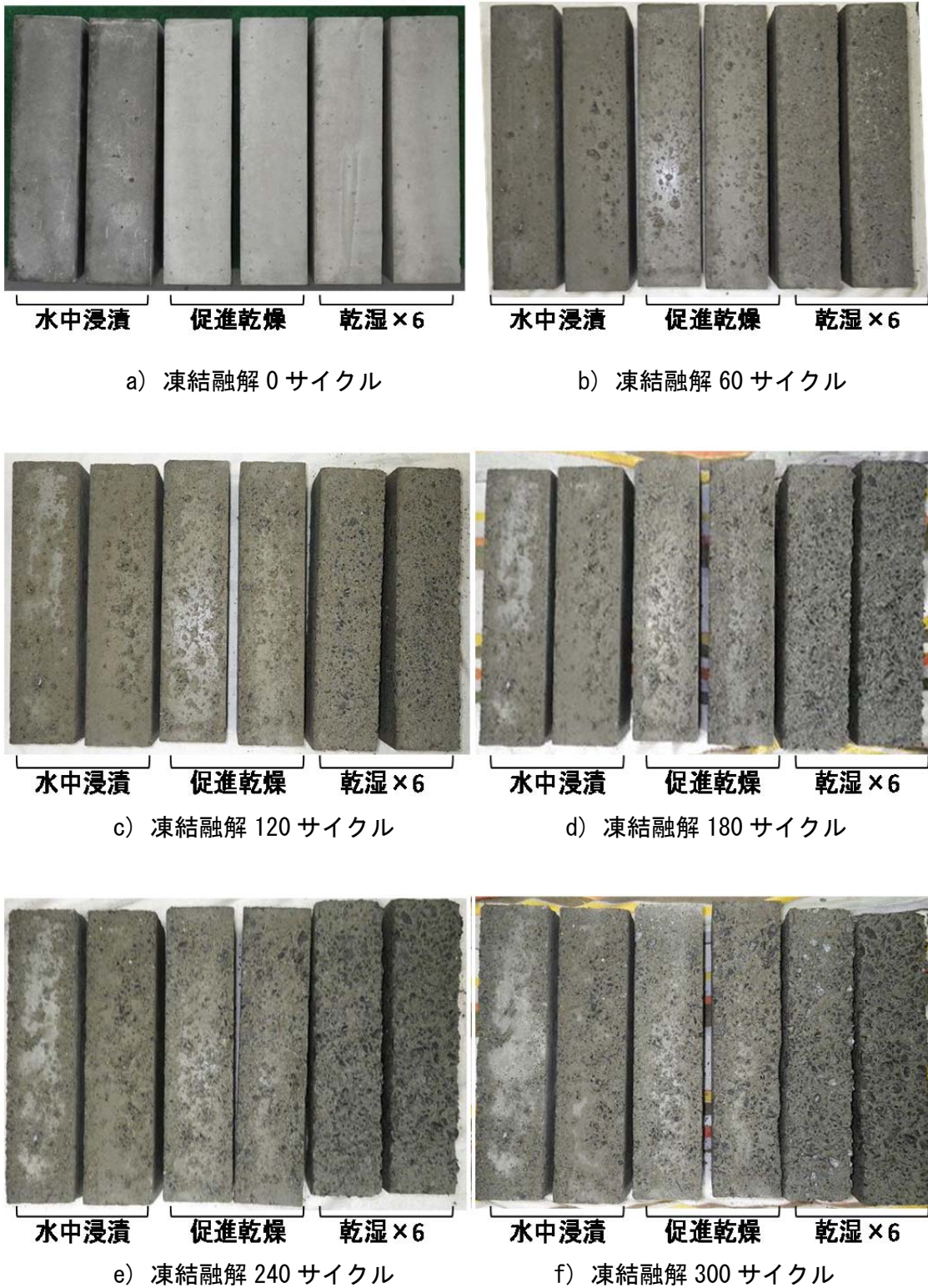


写真 3. 2. 1 凍結融解試験結果

(4) 空隙の連続性と凍結融解抵抗性の関係

凍結融解試験における質量減少率と総空隙量の関係を図 3.2.8 に、凍結融解試験における質量減少率と連続空隙の割合との関係を図 3.2.9 に示す。総空隙量と質量減少率は相関が低い一方で、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。

以上の結果より、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の高い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。

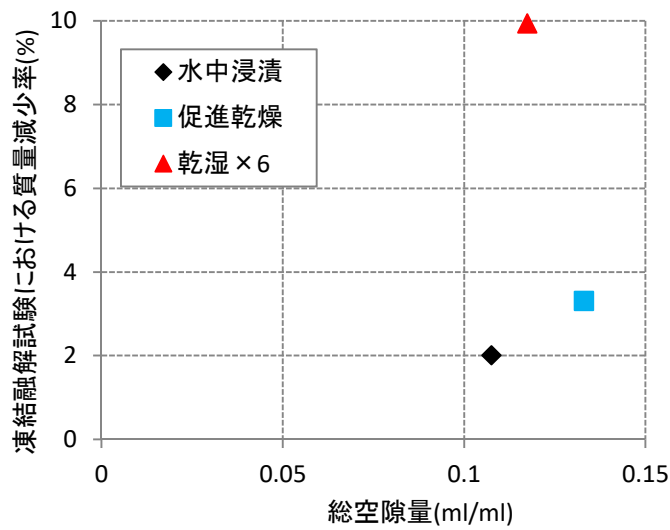


図 3.2.8 総空隙量と凍結融解試験による質量減少率の関係

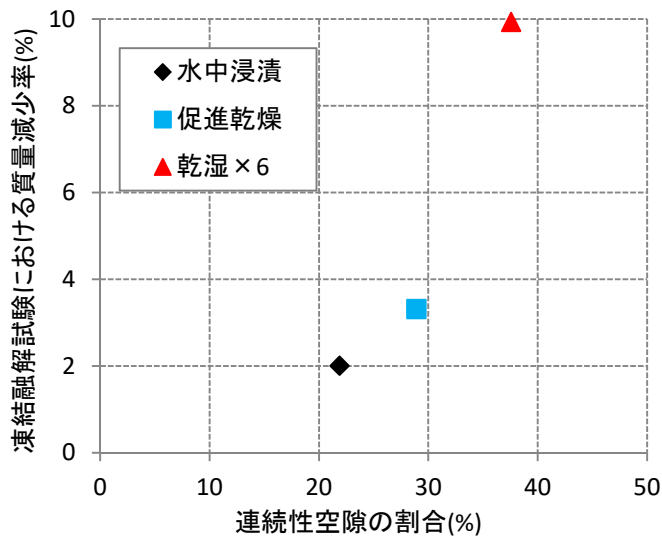


図 3.2.9 連続空隙割合と凍結融解試験による質量減少率の関係

3.3 乾湿繰返しの乾燥期間による影響評価

3.1 節、3.2 節の検討で、乾湿繰返しが空隙構造の変化が凍結融解抵抗性に及ぼす影響は、乾湿繰返しによって空隙の連続性が増加し、空隙の連続性が増加することで供試体内部への水の浸透性が増加し、凍結融解作用によって供試体表層部が劣化する結果が得られた。一方、供試体中心部分については、乾湿繰返しを与えても水分の移動が生じなかったため、凍害劣化が生じなかったと考えられる。本節では、乾湿繰返しの乾燥期間を延長した場合について、乾湿繰返しが凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討した。

3.3.1 使用材料および配合

使用材料は表 3.3.1、配合は表 3.3.2 に示すとおりとした。モルタル供試体とコンクリート供試体ともに結合材には早強ポルトランドセメントを用いた。モルタルの配合は W/C=55%、S/C=2 とした。コンクリートの配合は W/C=55%、s/a=45%としており、目標スランプは 12±2.5cm、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。

表 3.3.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度：3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度：2.57g/cm ³ , 吸水率：2.27%
粗骨材	G	茨城研岩瀬産・碎石 表乾密度：2.65g/cm ³ 吸水率：0.64%
AE減水剤	AD	AE減水剤標準型) 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
AE剤	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表 3.3.2 配合

供試体	W/C (%)	s/a (%)	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	55	45	168	305	799	1004	2.745

3.3.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L の）を使用した。練混ぜ方法は、材料を細骨材、セメントの順序で投入し 15 秒間練混ぜ、次いで、練混ぜ水を投入し 120 秒間練混ぜた後に排出した。練り上ったモルタルは、フレッシュ性状を確認した後、 $\phi 100 \times 200 \text{mm}$ のサミット缶、または $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ の鋼製型枠に打ち込み、打設翌日に脱型し、 20°C の水中で 14 日間の前養生を与えた。

空隙構造評価の評価には $\Phi 100 \times 200 \text{mm}$ の供試体を用いた。図 3.3.1 に示すように乾湿繰返し期間を 2 種類の養生を与えた後に、乾湿繰返しの供試体への影響範囲を確認するために、供試体の表層部として表層から 0~10mm の範囲、中心部として表層から 20~50mm の範囲からそれぞれ試料を採取した。

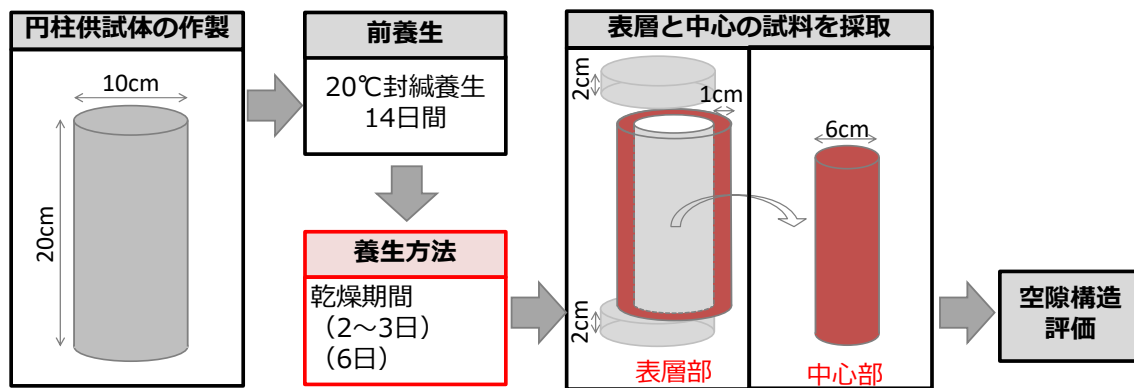


図 3.3.1 空隙構造評価のための供試体処理フロー

コンクリートの練混ぜには、太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L の）を使用した。練混ぜ方法は、材料を粗骨材、細骨材（分量）、セメント、細骨材（分量）の順序で投入し 15 秒間練混ぜた。次いで、混和材を含む水を投入し 90 秒間練混ぜた後に排出した。練り上ったコンクリートは、フレッシュ性状を確認した後、または $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ の鋼製型枠に打ち込み、打設翌日に脱型し、 20°C の水中で 14 日間の前養生を与えた。

凍結融解抵抗性評価には、図 3.3.2 に示すように寸法が $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ のコンクリート供試体を用いた。供試体は、乾湿繰返し期間を 2 種類の養生を与えた後に凍結融解試験を実施した。

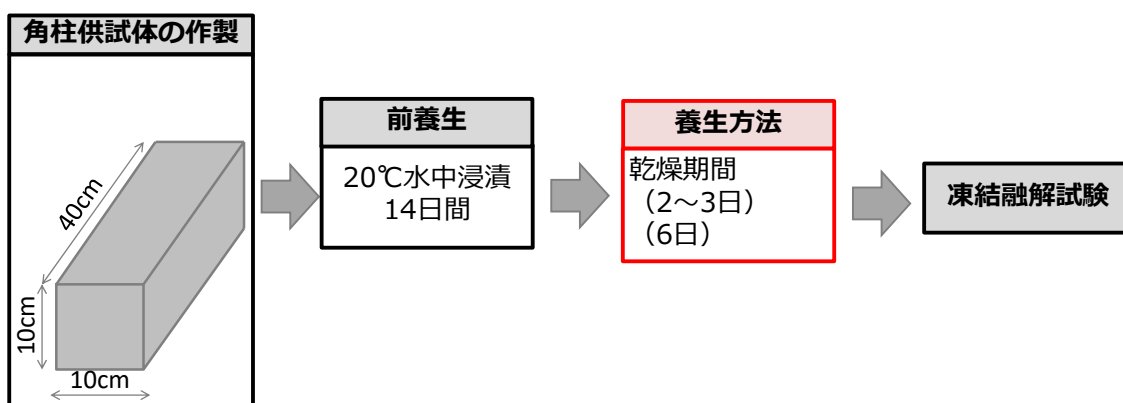


図 3.3.2 凍結融解抵抗性評価のための供試体処理フロー

3.3.3 実験水準

実験水準は乾湿繰返しサイクルの乾燥期間であり、表 3.3.3 に示すように、乾燥（2～3日）および乾燥（6日）の2水準を設定した。何れのケースも湿潤期間は1日であり、乾湿繰返し回数は6サイクルであり、乾燥期間のみ変更している。乾燥の条件は、相対湿度 23±5%、温度 40℃の恒温槽に静置、湿潤の条件は、40℃の水酸化カルシウム飽和溶液中に浸漬とした。

表 3.3.3 実験水準

実験水準	前養生	乾湿繰返し工程
乾燥 (2～3日)	水中 14日	乾燥3日 乾燥2日 乾燥3日 乾燥2日 乾燥3日 乾燥2日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日
乾燥 (6日)	水中 14日	乾燥6日 乾燥6日 乾燥6日 湿潤1日 乾燥6日 乾燥6日 乾燥6日 湿潤1日

3.3.4 実験方法

(1) 空隙構造評価

モルタル供試体は、表 3.3.3 の方法で乾湿繰返しを与えた後に、モルタル供試体の表層部から 0～10mm、または表層部から 20～50mm の範囲でモルタルを採取し、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は 3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

(2) 吸水量測定

100×100×400mm 供試体について、表 3.1.4 に示した乾湿×6 の乾湿繰返しサイクルの乾燥工程終了後および湿潤工程終了後の供試体質量をそれぞれ測定し、吸水量はその差分とした。

(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 100×100×400mm の角柱供試体、供試体の個数は各水準 2 体とした。表 3.3.3 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、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。

3.3.5 実験結果

(1) 乾湿繰返しの乾燥期間が細孔構造に及ぼす影響

モルタル供試体の細孔構造として、総空隙量とインクボトル空隙量および連続空隙量を図 3.3.3 に示す。まず、供試体中心部の細孔構造は、乾燥期間の長短によらず、ほぼ同様であった。乾湿繰返しの乾燥期間を長くした場合においても、供試体中心部の細孔構造に及ぼす影響は僅かであるといえる。一方、供試体表層部については、乾燥期間が長い場合、連続空隙の量と割合ともに大幅に増加しており、顕著な差異が認められた。以上の結果より、乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響は、供試体表層部の空隙構造について、空隙の連続性が増加することにあると考えられる。

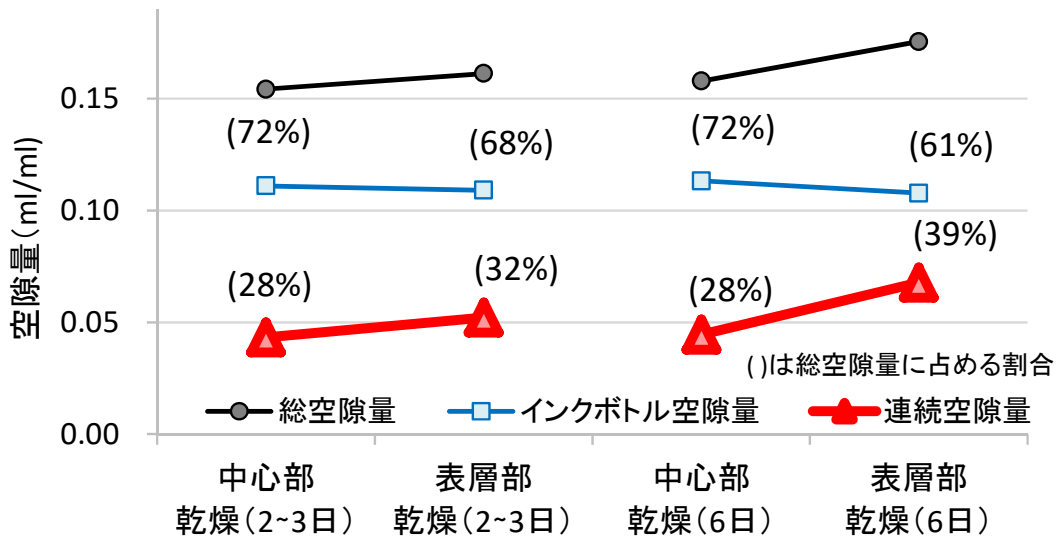


図 3.3.3 モルタル供試体の細孔構造

(2) 乾湿繰返しの乾燥期間が吸水量に及ぼす影響

モルタル供試体の乾湿繰返し回数による吸水量の変化を図 3.3.4 に示す。吸水特性は、乾燥期間が長い場合、乾湿繰返し 1 回目の吸水量と乾湿繰返し回数に伴う吸水量の増加割合が共に大きい傾向であった。乾燥(長)の乾湿繰返し 1 回目の吸水量が大きい理由は、乾燥期間が長い場合多くの毛細管空隙中の水分が蒸発したことが原因と考えられる。乾燥(長)の乾湿繰返し回数に伴う吸水量の増加割合は、乾燥(短)の約 3 倍と顕著な差異であった。これは、乾燥期間が長い場合、図 3.3.3 に示したように表層部の連続空隙量が増加したため、より多く吸水したと考えられる。

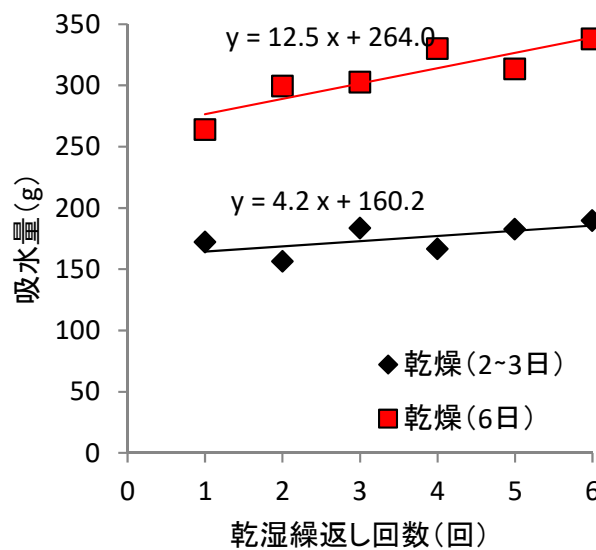


図 3.3.4 モルタル供試体の吸水量

(3) 乾湿繰返しの乾燥期間が凍結融解抵抗性に及ぼす影響

コンクリート供試体の凍結融解試験による相対動弾性係数を図 3.3.5 に示す。乾燥期間の長短によらず、耐久性指数は 90%以上であり、乾燥期間による差異は認められなかった。一方、質量減少率は、図 3.3.6 に示すように乾燥期間が長い場合 30 サイクル以降の質量減少率が大きい傾向にあった。また、300 サイクル終了後の外観状況は、写真 3.3.1 に示すように乾燥期間が短い場合、表面のモルタルが一部損失する程度であるが、乾燥期間が長い場合、モルタルの損失は全面であった。つまり、乾湿繰返しの乾燥期間を長くした場合の凍結融解抵抗性に及ぼす影響は、供試体表層部の劣化として現れた。

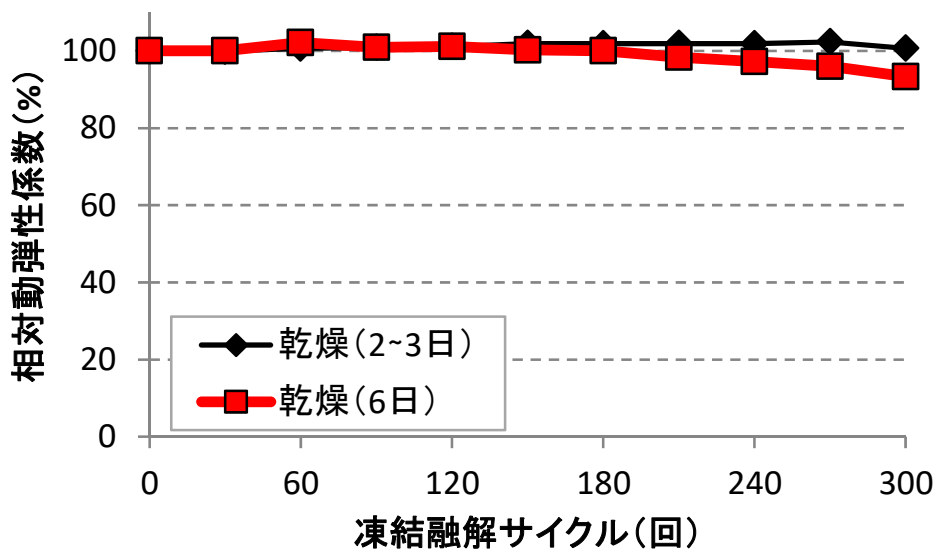


図 3.3.5 凍結融解試験によるコンクリートの相対動弾性係数

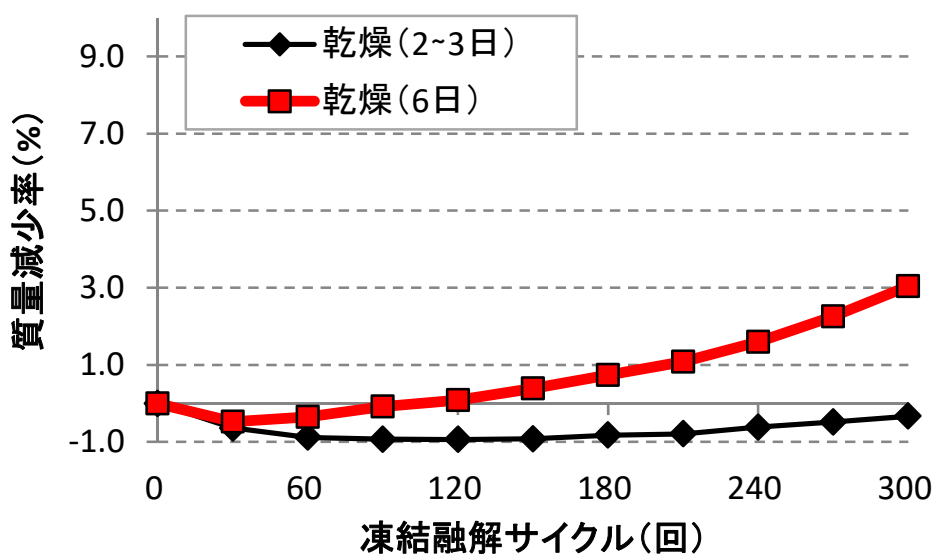


図 3.3.6 凍結融解試験によるコンクリートの質量減少率

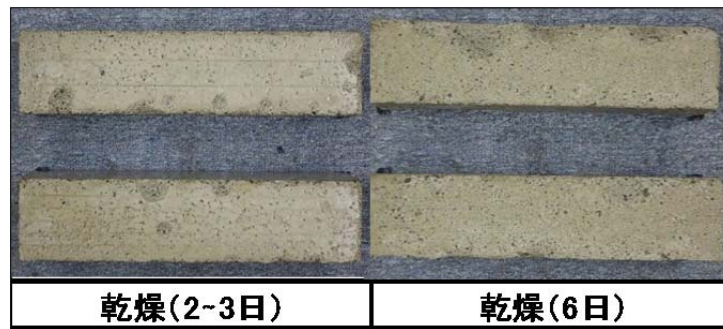


写真 3.3.1 凍結融解試験 300 サイクル後の外観状況

3.4 3章のまとめ

3章では、乾湿繰返しを与えたモルタルやコンクリート供試体を対象に、水銀圧入ポロシメータによる空隙構造の評価、吸水量測定による水分移動性の評価、JIS A 1148 による凍結融解抵抗性の評価を実施した。3章で得られた知見を以下に示す。

- (1) 乾湿繰返しによる空隙構造の変化は、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。
- (2) 乾湿繰返しによって供試体表層部への水分浸入量が増加した。
- (3) 乾湿繰返しによる凍結融解抵抗性の変化は、相対動弾性係数で現わされる供試体内部の劣化よりも、供試体表層部の劣化として現れた。
- (4) 乾湿繰返しの乾燥期間を長くした場合の空隙構造の変化は供試体表層部に現れ、凍結融解抵抗性の変化は、供試体表層部の劣化として現れた。

3章の参考文献

- 3.1) 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, No.5, pp.516-519, 2008
- 3.2) Washburn E.W: The Dynamics of Capillary Flow, Physical Review, Vol.17, pp.273-283, 1921
- 3.3) 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
- 3.4) 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
- 3.5) 片平博, 渡辺博志: 凍結融解作用を受けたコンクリート供試体の力学特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.861-866, 2008

- 3.6) T.C.Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 3.7) 菅原寛文, 廣田元嗣 : 寒冷地に位置する高架橋の劣化に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.2, pp.1219-1224, 2017

第4章 空隙構造の変化や凍結融解抵抗性の低下を抑制する方法の検証

第4章では、乾湿繰返しによる凍結融解抵抗性の低下を抑制する方法を検証する。

まず、乾湿繰返しによって空隙構造の変化を引き起こす要因について検討した。次に、強制炭酸化による炭酸カルシウムの生成、混和材の使用による水酸化カルシウムの消費によって、乾湿繰返しによる空隙構造の変化を抑制させて、これらが凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討した。

表 4.1 検討項目

	検討項目
I	混和材の効果 (HC、HC+BFS、HC+SF)
II	炭酸化の効果 (炭酸化無、炭酸化有)

4.1 空隙構造変化の要因に関する検討

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。気泡はAE剤等によって導入される独立した空隙、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、ゲル空隙はC-S-H層間に存在する。空隙の壁面は、主に水和生成物であるC-S-Hや水酸化カルシウムで構成されると考えられる。

3章では、乾燥条件として温度40℃湿度20%RH、湿潤条件として、水温20℃の水中に浸漬の乾湿繰返しを与えた。この条件の場合、乾湿繰返しの影響を受けと考えられる空隙の範囲は、ケルビン方程式(4.1)によると、空隙径3nm以上の主として毛細管空隙であり、C-S-H層への影響は小さいと考えられる。

従って、本節では空隙構造の変化を引き起こす要因として、毛細管空隙の壁面を構成する C-S-H と水酸化カルシウムについて、水酸化カルシウムに着目し、乾湿繰返しによる空隙構造の変化が溶脱等の化学的要因か、それ以外の要因であるかを検証した。

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (4.1)$$

ここで、P:蒸気圧、P₀:飽和蒸気圧、γ:表面張力 (N/m)、V_m:モル体積 (m³/mol)、r:液滴半径 (m)、R:気体定数 (J/mol・K)、T:絶対温度 (K)

4.1.1 使用材料および配合

使用材料を表 4.1.1、モルタルの配合を表 4.1.2 に示す。使用材料、配合ともに第 3 章までの検討と同様である。

表 4.1.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度: 2.57g/cm ³ , 吸水率: 2.27%

表 4.1.2 モルタルの配合

供試体	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)		
			W	C	S
モルタル	55	2.0	308	560	1120

4.1.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製モルタルミキサ (型式 AM20、練混ぜ容器容量 20L) を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、材料をセメント、細骨材、水の順序で投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上がったモルタルは φ50×100mm のサミットモールド缶に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 28 日間

の水中養生を与えた。水中養生終了後の供試体については、3.1.2節と同様の手順で5mm角の賽の目状に成形した。

4.1.3 実験水準

実験水準は、乾湿繰返しの湿潤工程に用いる水溶液の種類であり、3.1節と同様に水酸化カルシウムの飽和溶液を用いるケース、蒸留水を用いるケースの2水準を設定した。蒸留水を用いた理由としては、乾湿繰返しによる水酸化カルシウムの溶脱の影響を確認する為である。乾湿繰返しの湿潤工程に用いる水溶液の種類以外の乾湿繰返しの条件、乾湿繰返しのサイクル、乾湿繰返しの回数は、3.1.3節と同様である。

表 4.1.3 実験水準

実験水準	備考
蒸留水	乾湿繰返しの湿潤工程に蒸留水を使用
CH水	乾湿繰返しの湿潤工程に水酸化カルシウム飽和水溶液を使用

4.1.4 実験方法

細孔径分布測定

モルタル供試体は、乾湿繰返しを与えた後に、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

4.1.5 実験結果

乾湿繰返しによる空隙構造の変化

乾湿繰返しの湿潤工程に用いる水溶液を蒸留水または水酸化カルシウムの飽和溶液とした場合の空隙構造として、総空隙量を図4.1.1、連続空隙量を図4.1.2、インクボトル空隙を図4.1.3にそれぞれ示す。まず、3.1節と同様に湿潤工程にCH水を用い場合、乾湿繰返し回数と総空隙量の関係には明確な傾向がないことと、乾湿繰返し回数に従い連続空隙量が増加し、インクボトル空隙が減少する傾向が認められた。この傾向は図3.1.9と同様であり、3章に示した実験結果の再現性を得ることが出来た。さらに、湿潤工程に蒸留水を用いた場合、乾湿繰返しによる空隙構造の変化は、CH水を使用した場合とほぼ一致する傾向であった。

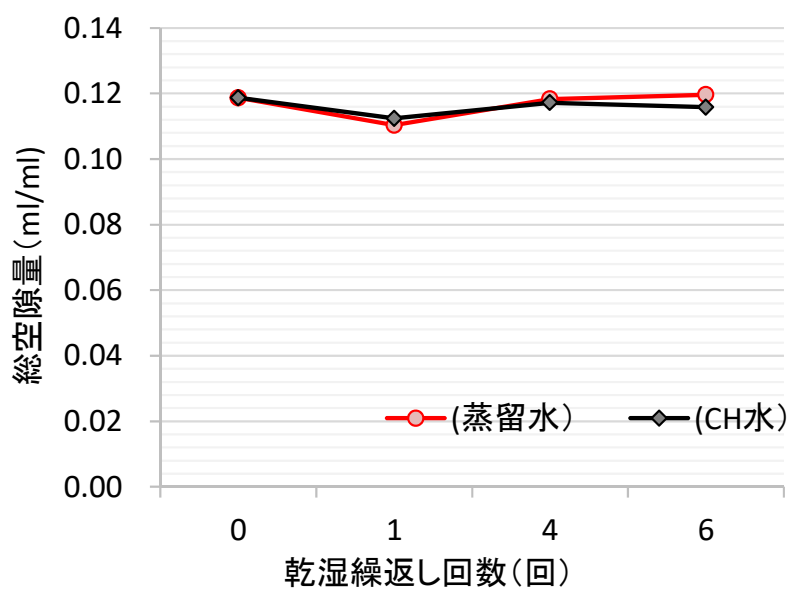


図 4.1.1 総空隙量

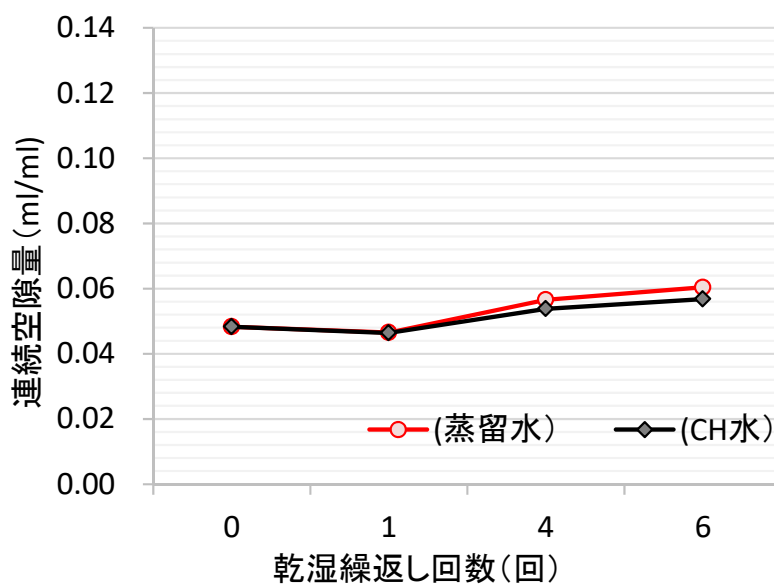


図 4.1.2 連続空隙量の比較

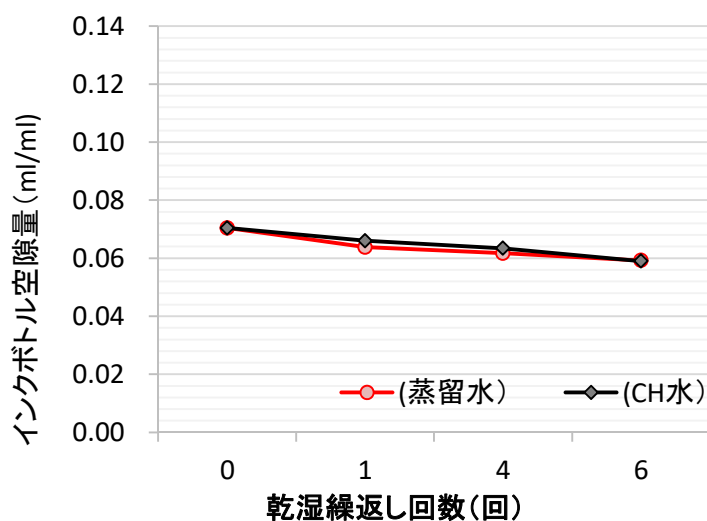


図 4.1.3 インクボトル空隙量の比較

4.1.6 4.1節のまとめ

蒸留水を使用した理由は、水酸化カルシウムが溶脱の影響を検証する為である。水酸化カルシウムの水への溶解度は $0.17\text{g}/100\text{cm}^3$ と非常に小さいので、水酸化カルシウムの飽和溶液を使用した場合と比較して、実験結果に差異が生じなかったものと考えられる。つまり、乾湿繰返しによる空隙構造の変化の要因は、少なくとも化学的要因である溶脱ではないためことを確認した。次に、物理的要因による空隙構造の変化を確認する為、4.2節では供試体に強制炭酸化を与える方法、4.3節では、混和材を使用する方法によって、水酸化カルシウムを消費させた供試体について、乾湿繰返しが、空隙構造や水分移動特性、凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検証する。

4.2 強制炭酸化の効果の検証

コンクリートの炭酸化は、一般に空気中の二酸化炭素の作用を受けて、コンクリート中の水酸化カルシウムが徐々に炭酸カルシウムになり、コンクリートのアルカリ性が低下する現象である。炭酸化による水酸化カルシウムから炭酸カルシウムへの変化は空隙構造に影響を及ぼす可能性も考えられる。本節では、強制炭酸化の有無を実験水準に、強制炭酸化が、乾湿繰返しによる空隙構造の変化に及ぼす影響を検証する。

4.2.1 使用材料および配合

使用材料を表 4.2.1、モルタルの配合を表 4.2.2 に示す。使用材料、配合ともに第3章までの検討と同様である。

表 4.2.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度: 2.57g/cm ³ , 吸水率: 2.27%

表 4.2.2 モルタルの配合

供試体	W/C (%)	S/C	単用量(kg/m ³)		
			W	C	S
モルタル	55	2.0	308	560	1120

4.2.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製モルタルミキサ (型式 AM20、練混ぜ容器容量 20L) を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、材料をセメント、細骨材、水の順序で投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上がったモルタルはφ50×100mm のサミットモールド缶に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 28 日間の前養生を与えた。

空隙構造評価のための供試体は、図 4.2.1 の手順で作製した。前養生が完了したφ50×100mm 供試体を、5mm 角の賽の目状に成形し、強制炭酸化を与えた試験片について、乾湿繰返しをさせて空隙構造の変化を評価した。

凍結融解抵抗性評価のための供試体は、図 4.2.2 の手順で作製した。前養生終了後の 40×40×160mm 供試体に、強制炭酸化を与えた後に、乾湿繰返しをさせて凍結融解抵抗性を評価した。

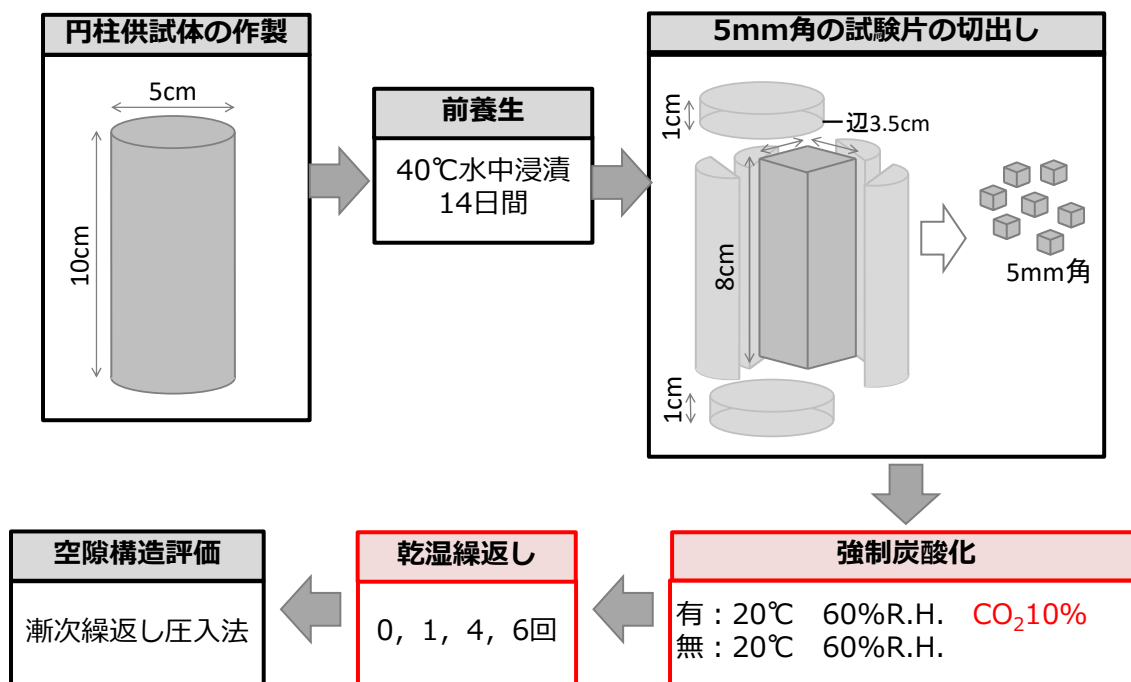


図 4. 2. 1 空隙構造評価のための供試体処理フロー

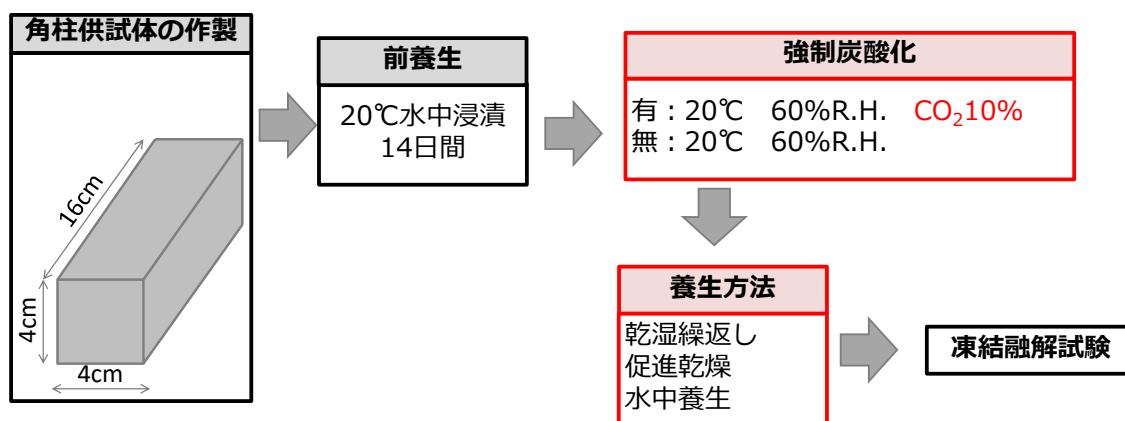


図 4. 2. 2 凍結融解抵抗性評価のための供試体処理フロー

4. 2. 3 実験水準

実験水準は炭酸化の有無とその後の乾燥・湿潤条件とした。炭酸化の有無の条件を表 4. 2. 3 に示すように、炭酸化有としたケースは、温度 20°C、相対湿度 60%、CO₂ 濃度 10%の促進中性化試験槽に 28 日間供試体を静置した。強制炭酸化を与えた供試体の中性化深さは約 8mm であった。炭酸化無としたケースは、温度 20°C、相対湿度 60%の室内に 28 日間供試体を静置した。乾燥・湿潤サイクルを表 4. 2. 4 に示す。乾燥の条件は、相対湿度 23±5%、温度 40°Cとした。湿潤の条件は、40°Cの水酸化カルシウム飽和溶液中に浸漬とした。乾湿繰返しは、先述の乾燥、湿潤と同様の条件で、乾燥 2 日もしくは 3 日間と湿潤 1 日間を 1 サイクルとして 0, 1, 4, 6 回の乾湿繰返しを与えた。

表 4.2.3 強制炭酸化の方法

試験水準	炭酸化の条件
炭酸化有	促進中性化：28日間 温度：20℃ 湿度：60%R.H. CO₂：10%
炭酸化無	気中養生：28日間 温度：20℃ 湿度：60%R.H.

表 4.2.4 乾燥・湿潤の方法

実験水準	乾湿繰返し工程
乾湿×0	
乾湿×1	乾燥3日 → 湿潤1日
乾湿×4	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日
乾湿×6	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日
水中浸漬	湿潤21日
促進乾燥	乾燥21日

4.2.4 実験方法

(1) 細孔径分布測定

モルタル供試体は、表 4.2.3 の方法で乾湿繰返しを与えた後に、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は 3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

(2) 凍結融解試験

凍結融解試験は、4×4×16 cm供試体をゴム製の容器内に、供試体全体が水に覆われる状態として設置し、ブライン液により温度履歴を与えた。試験条件は、図 4.2.3 に示すように温度範囲を 20℃～-20℃とし、凍結融解の 1 サイクルを 12 時間で与え、合計 15 回の凍結融解サイクルを与えた。測定項目は、供試体の質量の測定、外観状況観察であり、測定は凍結融解 0、2、6、10、15 サイクルで実施した。

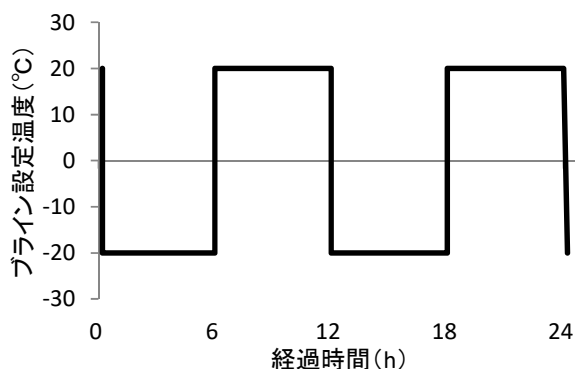


図 4.2.3 1 日の凍結融解サイクル

4.2.5 実験結果

(1) 炭酸化と乾湿繰返しが空隙構造に及ぼす影響

炭酸化有の供試体と炭酸化無の供試体それぞれについて、乾湿繰返し回数 0,1,4,6 回において細孔径分布を測定した。なお、炭酸化有の場合、5mm 角の供試体は全体が炭酸化したことを確認している。図 4.2.4、図 4.2.5 に総空隙量および総空隙量に占める連続空隙の割合を示す。連続空隙の割合は、炭酸化無の場合、乾湿繰返し回数に従い増加した。一方、炭酸化有の場合、乾湿繰返し 1 回目以降はほぼ横ばいであった。さらに、炭酸化有の場合、乾湿繰返しによる総空隙量の変化は炭酸化無と比較して小さかった。既往の研究では、コンクリートの微細構造は炭酸化に伴い、変化することが指摘されている。養生が十分進んだコンクリートにおいて、そのコンクリートが中性化されることによって内部の細孔量が増える知見^{4.1)}や、逆に、細孔量が減少する知見^{4.2)4.3)}が報告されている。また、コンクリートは中性化の進行に伴い、細孔量が減少して緻密になり中性化速度が遅くなると考えられている^{4.2)}。本研究では、強制炭酸化によって、総空隙量の変化は小さいが乾湿繰返しを与えても空隙構造の変化が生じ難い組織となったと考えられる。

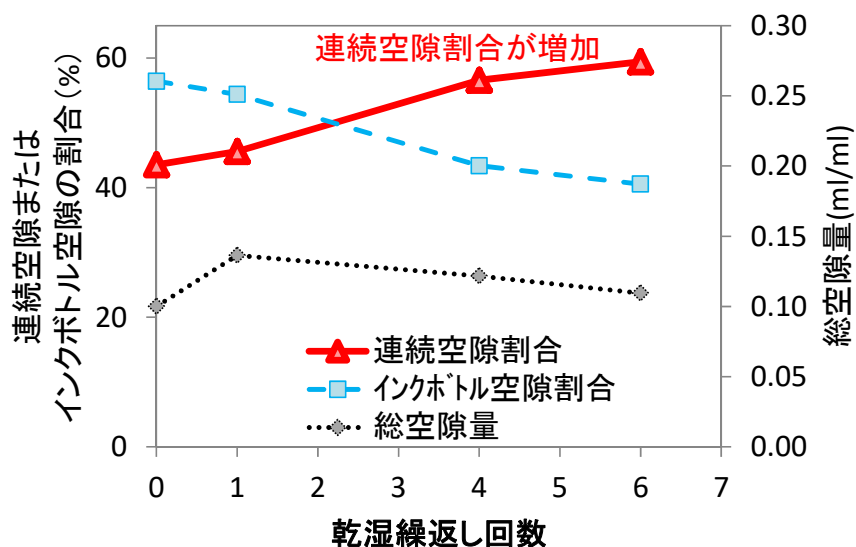


図 4.2.4 供試体の空隙構造（炭酸化無）

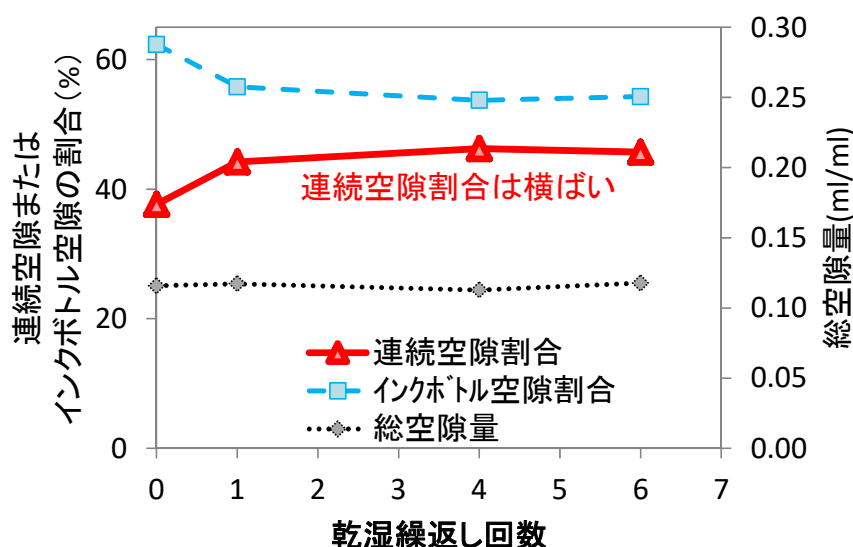


図 4.2.5 供試体の空隙構造（炭酸化有）

(2) 炭酸化と乾湿繰返しが凍害抵抗性に及ぼす影響

炭酸化有の供試体と炭酸化無の供試体それぞれについて、水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返し7回を与えた後に凍結融解試験を実施した。なお、炭酸化有供試体の凍結融解試験時の中性化深さは約8mmであった。質量減少率を図4.2.6、4.2.7、試験終了後の外観状況を写真4.2.1に示す。炭酸化無の場合、乾湿繰返しをさせた供試体は、凍結融解10サイクル以降、供試体の隅角部を起点に表層部の劣化が発生した。一方、炭酸化有の場合は、何れの供試体についても表層部の劣化は認められなかった。既往の研究では、炭酸化は凍結融解抵抗性に及ぼす影響は小さいとする知見^{4.4)}や、炭酸化によって凍結

融解抵抗性が向上するとした知見^{4.3)}が報告されている。炭酸化によって凍結融解抵抗性が向上するとした三輪ら^{4.3)}は、併せて細孔構造も評価しており、中性化によって細孔構造が緻密化することが凍結融解抵抗性変化の原因の一つと考察している。本研究では、強制炭酸化によって、乾湿繰返しを与えても空隙構造が変化し難くなったため凍結融解抵抗性の低下を抑制したと考えられる。

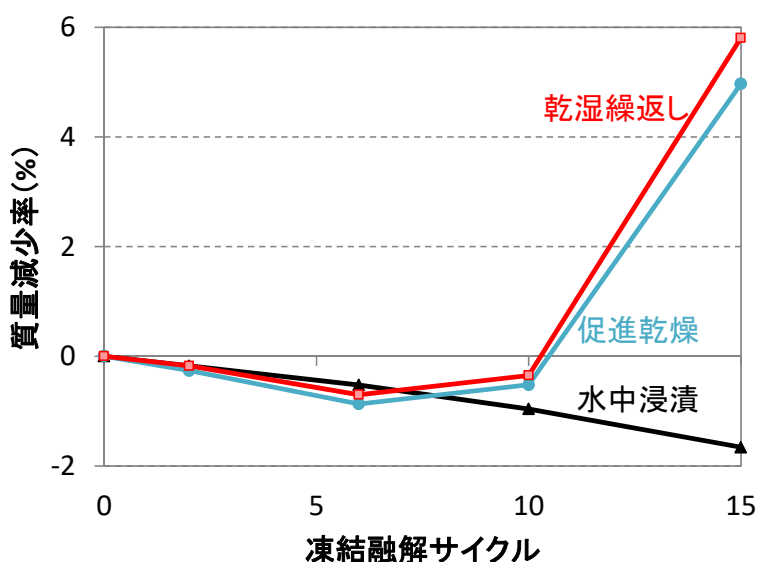


図 4.2.6 炭酸化無供試体の凍結融解試験による質量減少率

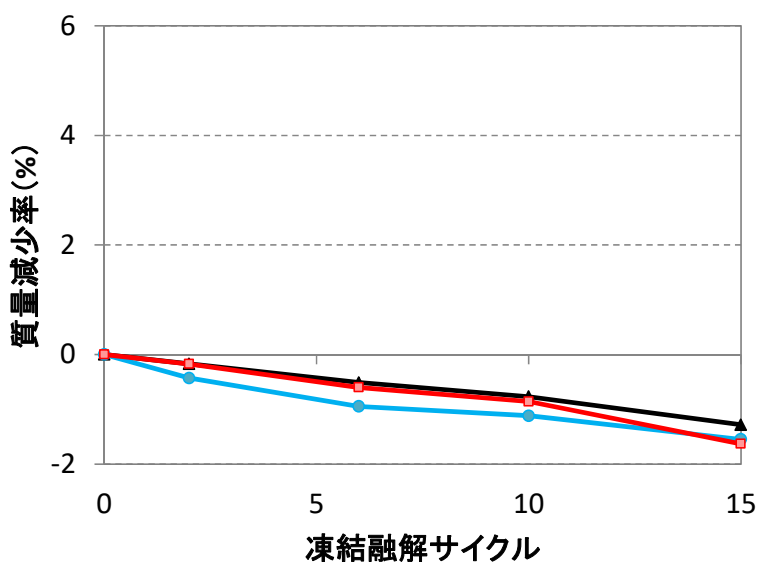


図 4.2.7 炭酸化有供試体の凍結融解試験による質量減少率

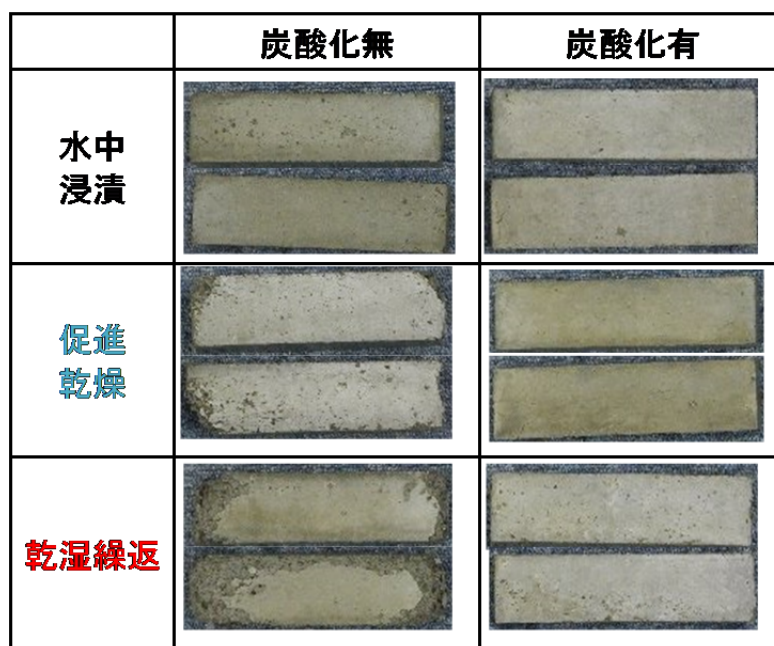


写真 4.2.4 試験終了後の外観状況

4.2.6 4.2節のまとめ

本節では乾湿繰返しによる空隙構造や凍結融解抵抗性に及ぼす水酸化カルシウムの影響を検証する為に、炭酸化の有無を実験水準とした検討を実施した。実験の結果、強制炭酸化を与えた場合、モルタル供試体に乾湿繰返しを与えても、毛細管空隙の連続性の増加を抑制することが出来た。さらに、強制炭酸化を与えた場合、凍結融解作用による供試体表層部の劣化は認められず、スケーリングが減少することを示した。つまり、水酸化カルシウムを消費し炭酸カルシウムが生成された供試体について、乾湿繰返しを与えても空隙構造の変化や凍結融解抵抗性の低下を抑制する可能性を示した。

4.3 混和材使用の効果の検証

4.3.1 使用材料および配合

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 4.3.1 に示す。混和材としてシリカフューム、もしくは高炉スラグ微粉末を使用した。それは、セメントの水和反応の生成物である水酸化カルシウムと反応させて、安定なケイ酸カルシウム水和物を生成させることで、硬化体の組成を変化させることを意図した。

表 4.3.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
混和材	SF	シリカフューム (密度: 2.25g/cm ³)
	BFS	高炉スラグ微粉末 (密度: 3.04g/cm ³)
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度: 2.57g/cm ³ , 吸水率: 2.27%
粗骨材	G	茨城研岩瀬産・碎石 表乾密度: 2.65g/cm ³ 吸水率: 0.64% 最大寸法: 20mm
混和剤	AD	AE減水剤 高機能タイプ 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
	SP	高性能AE減水剤 ポリカルボン酸コポリマー
	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

モルタル供試体の配合は表 4.3.2 に示すように、W/B=55%、S/B=2 とした。供試体には、乾湿繰返しを与える際に水和反応によって細孔構造が変化する影響を排除するため、40℃の水中で前養生を施しており、試験の起点は材齢 14 日とした。

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。配合は、表 4.2.3 に示すように W/B=55%、s/a=45%であり、混和材をモルタルと同様の置換率で使用した。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。

表 4.3.2 モルタル供試体の配合

モルタル	単体量(kg/m ³)				
	W	HC	BFS	SF	S
HC	308	560	-	-	1120
HC+SF	308	448	-	112	1120
HC+BFS	308	280	280	-	1120

表 4.3.3 コンクリート供試体の配合

コンクリート	単体量(kg/m ³)							
	W	HC	BFS	SF	S	G	AD	SP
HC	168	305	-	-	797	1005	3.360	-
HC+SF	168	244	-	61	788	994	-	3.055
HC+BFS	168	153	153	-	796	1003	3.360	-

4.3.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L の）を使用した。練混ぜ方法は、材料を細骨材、セメントの順序で投入し 15 秒間練混ぜた。次いで、練混ぜ水を投入し 120 秒間練混ぜた後に排出した。練り上ったモルタルは、φ50×100cm のサミット缶に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 14 日間の前養生を与えた。

空隙構造評価のための供試体は、図 4.3.1 の手順で作製した。コンクリートカッターで供試体の上下端と型枠に接触する側面部分を除去し、一辺が約 35mm で高さが 80mm の角柱供試体を切り出した後に、5mm 角の賽の目状に成形し、乾湿繰返しをさせて空隙構造の変化を評価した

コンクリートの練混ぜには、モルタルの練混ぜと同様に太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L の）を使用した。練混ぜ方法は、材料を粗骨材、細骨材（半分量）、セメント、細骨材（半分量）の順序で投入し 15 秒間練混ぜた。次いで、混和材を含む水を投入し 90 秒間練混ぜた後に排出した。練り上ったコンクリートは、フレッシュ性状を確認した後、または 100×100×400mm の鋼製型枠に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 14 日間の前養生を与えた。

凍結融解抵抗性の評価には、図 4.3.2 に示すように寸法が 100×100×400mm のコンクリート供試体を用いた。供試体は、前養生を与えた後に、乾湿繰返しまたは促進養生、水中養生の 3 種類の養生を与え凍結融解試験を実施した。

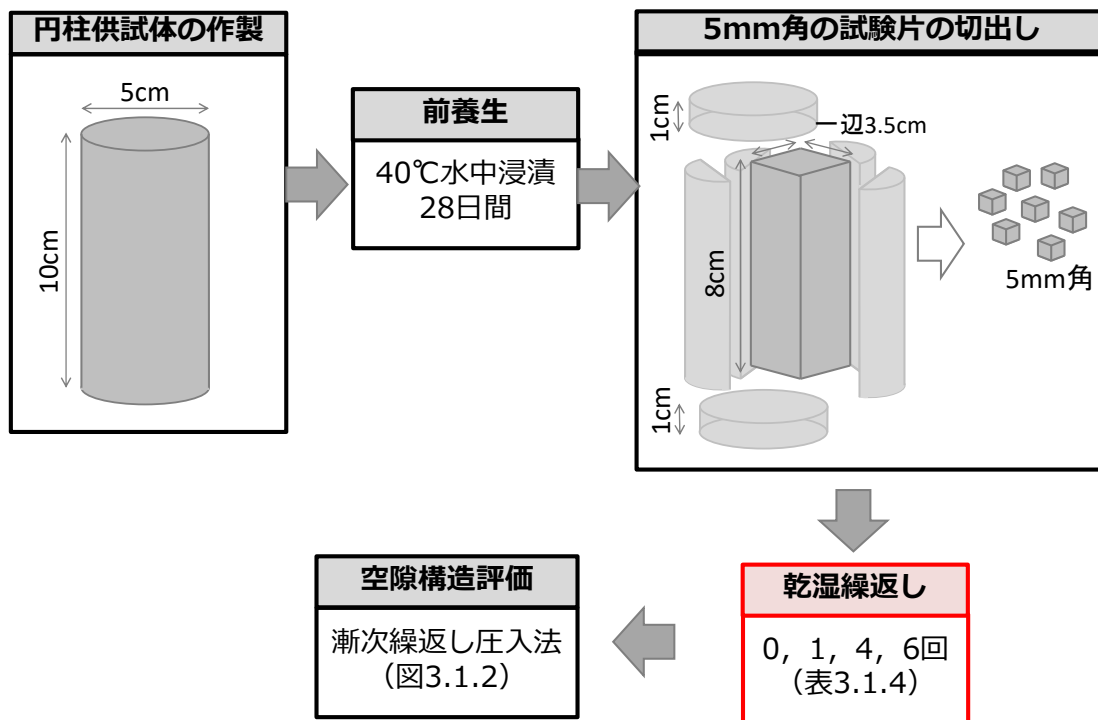


図 4.3.1 空隙構造評価のための供試体処理フロー

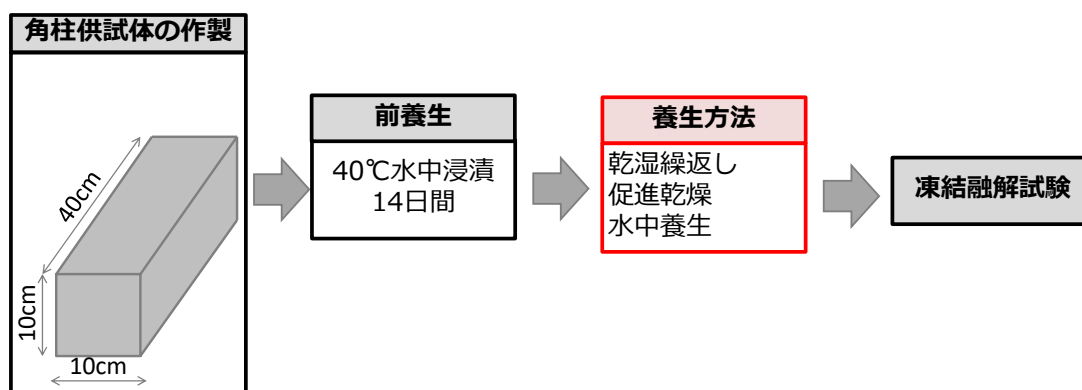


図 4.3.2 凍結融解抵抗性評価のための供試体処理フロー

4.3.3 実験水準

(1) モルタル

実験水準は、配合と乾湿繰返し回数である。配合は、表 4.3.2 に示すように、結合材として早強ポルトランドセメント 100%使用、結合材質量の 20%をシリカフェームで置換、結合材質量の 50%を高炉スラグ微粉末で置換の 3 水準とした。乾湿繰返しの条件は、乾燥工程を相対湿度 $23 \pm 5\%$ 、温度 40°C の恒温恒湿槽に静置、湿潤行程を 40°C の水酸化カルシウム飽和溶液中に浸漬として、表 4.2.4 に示す乾湿繰返しのサイクルを与えた。乾湿繰返しの回数は 0, 1, 4, 6 回の 4 水準とし、乾湿繰返しを与えた後に細孔構造を評価した。

(2) コンクリート

実験水準は、配合と養生方法である。混和材の置換率はモルタル供試体と同様に3水準である。養生方法は、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を実施した。

表 4.3.4 空隙構造評価のための実験水準

実験水準	乾湿繰返し工程
乾湿×0	
乾湿×1	乾燥3日 → 湿潤1日
乾湿×4	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日
乾湿×6	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日

表 4.3.5 凍結融解抵抗性評価のための実験水準

実験水準	乾湿繰返し工程
水中浸漬	湿潤21日 →
促進乾燥	乾燥21日 →
乾湿×6	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日 湿潤1日

4.3.4 実験方法

(1) 細孔径分布測定

モルタル供試体は、表 4.3.4 の方法で乾湿繰返しを与えた後に、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は 3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

(2) コンクリートの吸水量測定

吸水量は、表 4.2.5 に示した乾湿×6 の試験水準にある供試体について、乾燥工程終了後の質量と湿潤工程終了後の質量の差とし、乾湿繰返し回数によるコンクリート供試体の吸水量の変化を評価した。

(3) コンクリートの凍結融解試験

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 100×100×400mm の角柱供試体、供試体の個数は各水準 2 体とした。表 4.3.5 に示した乾湿繰返しを与えた後に 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。

4.3.5 実験結果

(1) 乾湿繰返しが細孔構造に及ぼす影響

HC 供試体の総空隙量とインクボトル空隙量および連続空隙量の乾湿繰返し回数による変化を図 4.2.3 に、連続空隙分布を図 4.3.4 に示す。HC 供試体の細孔構造は、乾湿繰返し回数に従い連続空隙量が増加し、インクボトル空隙量が減少した。一方、総空隙量は、乾湿繰返し回数による明確な傾向は認められない。

連続空隙分布に着目すると、乾湿繰返し回数に従い、細孔径 10~100nm 連続空隙が増加した。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。

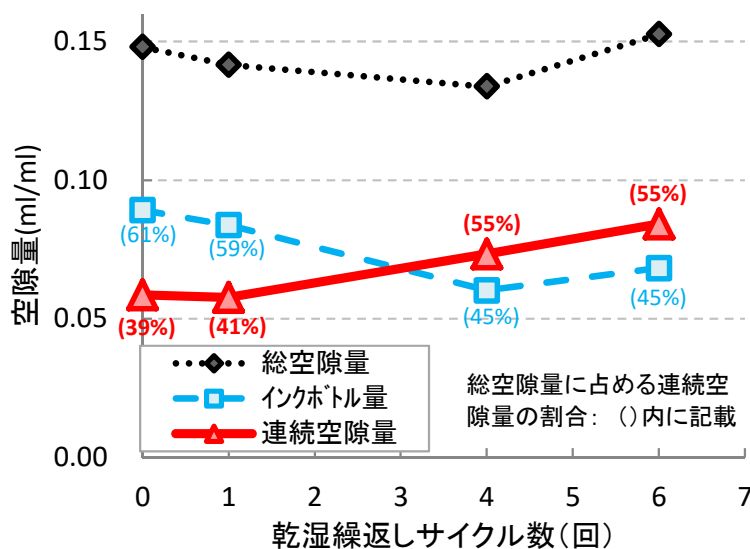


図 4.3.3 HC 供試体の細孔構造

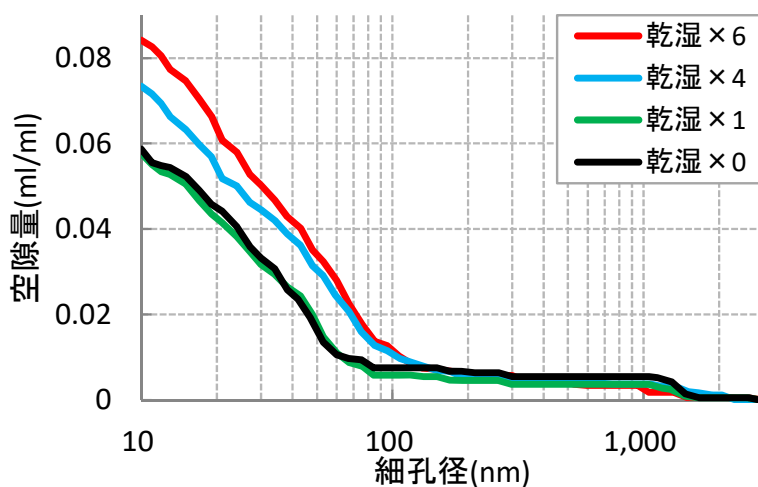


図 4.3.4 HC 供試体の連続空隙分

次に、混和材を使用した供試体について、HC+SF 供試体の総空隙量とインクボトル空隙量および連続空隙量の乾湿繰返し回数による変化を図 4.3.5 に、連続空隙分布を図 4.3.6 に示す。HC+SF 供試体の場合、着目すべきは、乾湿繰返しを与えても連続空隙量および連続空隙分布の変化が殆ど認められない点である。この原因として、シリカフェームはセメント硬化体中の水酸化カルシウムとのポゾラン反応によって、CaO/SiO₂比が 1.3 程度の不溶性で安定なケイ酸カルシウム水和物を生成させる^{4.5)}。このため、毛細管空隙の壁面が強固な構造となり、乾湿繰返しを与えた場合においても細孔構造の変化が小さく、連続空隙が増加しなかったと考えられる。

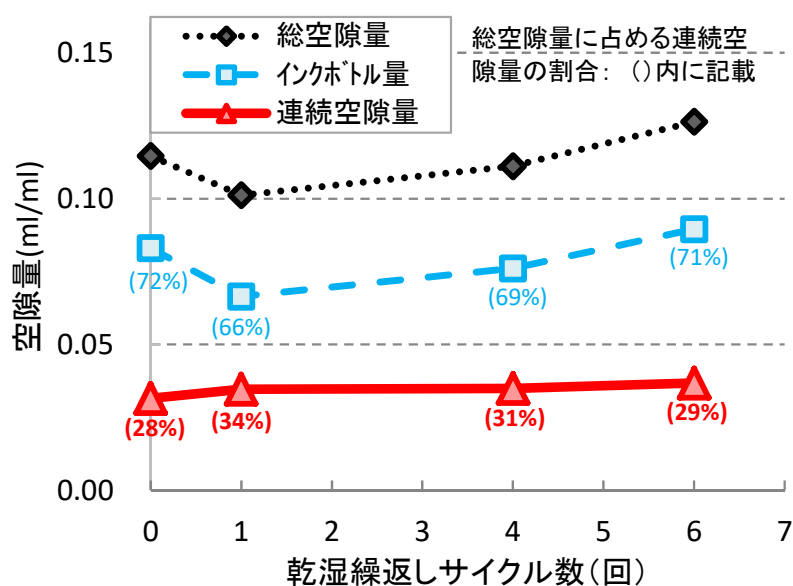


図 4.3.5 HC+SF 供試体の細孔構造

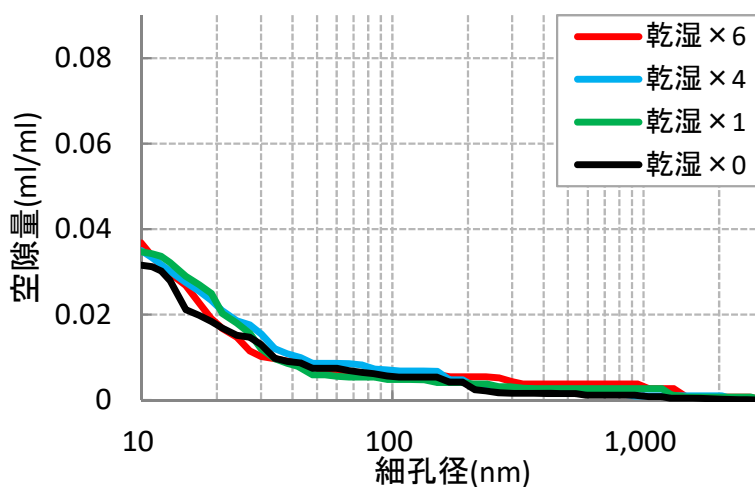


図 4.3.6 HC+SF 供試体の連続空隙分布

HC+BFS 試体の総空隙量とインクボトル空隙量および連続空隙量を図 4.3.7 に、連続空隙分布を図 4.3.8 に示す。HC+BFS 供試体の場合、乾湿繰返し回数に従い連続空隙量が増加する傾向にあるが、その増加量は HC 供試体ほどではない。高炉スラグ微粉末は、潜在水硬性を有するとともに、セメント硬化体中の水酸化カルシウムとも反応することで、ポルトランドセメントよりも CaO/SiO_2 比の小さいケイ酸カルシウム水和物を生成させるため^{4,6)}、毛細管空隙の壁面が強固な構造となると考えられる。このため、乾湿繰返しを与えても、細孔構造の変化が抑制される傾向であったと考えられる。

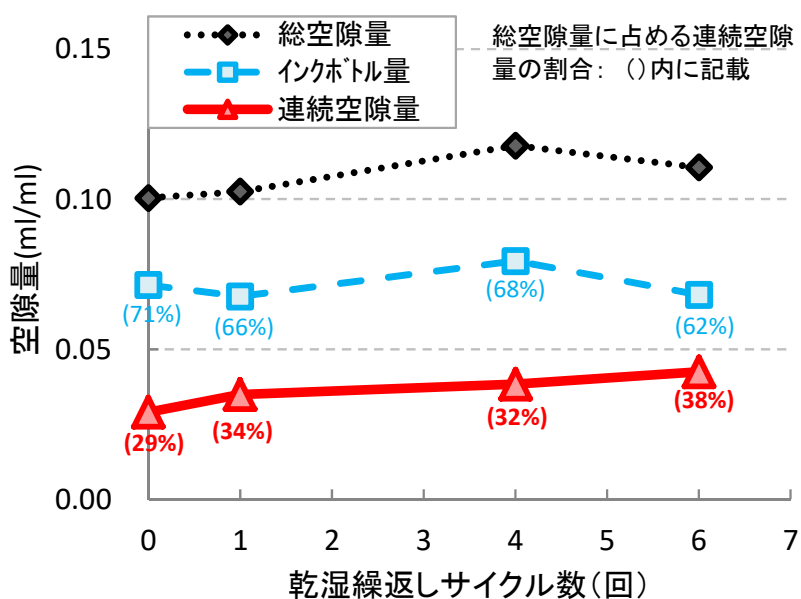


図 4.3.7 HC+BFS 供試体の細孔構造

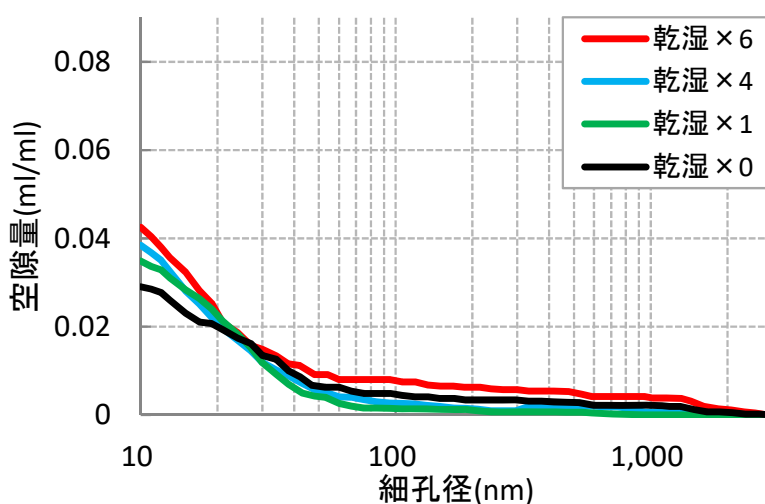


図 4.3.8 HC+BFS 供試体の連続空隙分布

乾湿繰返し回数による吸水量の変化を図4.3.9に示す。図にはそれぞれの近似直線を併記した。HC 供試体の吸水量は、近似直線の切片、傾きともに一番大きい。この結果は、HC 供試体の細孔構造を図4.3.3に示したように、連続空隙量およびその占有割合が多いことや、乾湿繰返し回数による連続空隙の増加の傾向と対応している。一方、HC+SF 供試体の吸水量は、同様に図4.2.5に示した連続空隙量およびその占有割合が少なく、乾湿繰返し回数による変化が小さい結果と対応している。従って、HC 供試体は、乾湿繰返しによって供試体の連続空隙量が増加したことが要因で、水分の移動が容易となり供試体表層部からの吸水量が増加したが、混和材を使用した供試体の場合、連続空隙量の増加を抑制するため、吸水量の変化も小さかったと考えられる。

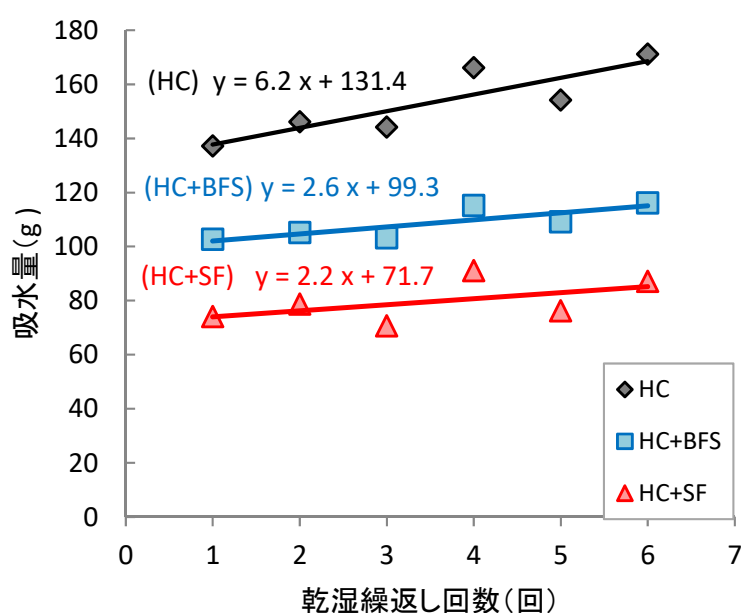


図4.3.9 乾湿繰返し回数と吸水量の関係

(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、乾湿繰返しを与えた HC 供試体、HC+SF 供試体および HC+BFS 供試体について、コンクリートの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を表4.3.6に示すように、空気量は、HC 供試体の場合 5.8%、HC+SF 供試体の場合 5.9%、HC+BFS 供試体の場合 5.5%と、何れの供試体についても空気量は目標の上限値に近い値とした。また、凍結融解試験開始の材齢 35 日において、供試体をマイクロスコップで観察した結果、何れの供試体についても表面ひび割れは認められなかった。

表 4.3.6 コンクリートのフレッシュ性状

コンクリート 供試体	フレッシュ試験結果		
	SL (cm)	Air (%)	C.T (℃)
HC	16.5	5.8	22.6
HC+SF	8.5	5.9	21.9
HC+BFS	16.5	5.5	21.7

水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返しを与えたコンクリート供試体の相対動弾性係数を図 4.3.10~4.3.12 に示す。すべての供試体について、耐久性指数はすべての供試体で 90% 以上であり、養生方法や配合条件による特筆すべき差異は認められなかった。コンクリートには、十分な量のエントレインドエアを導入したため耐久性指数で現わされるコンクリート内部の劣化は生じず、さらに、乾湿繰返しがコンクリート内部の劣化に及ぼす影響は僅かであったと考えられる。

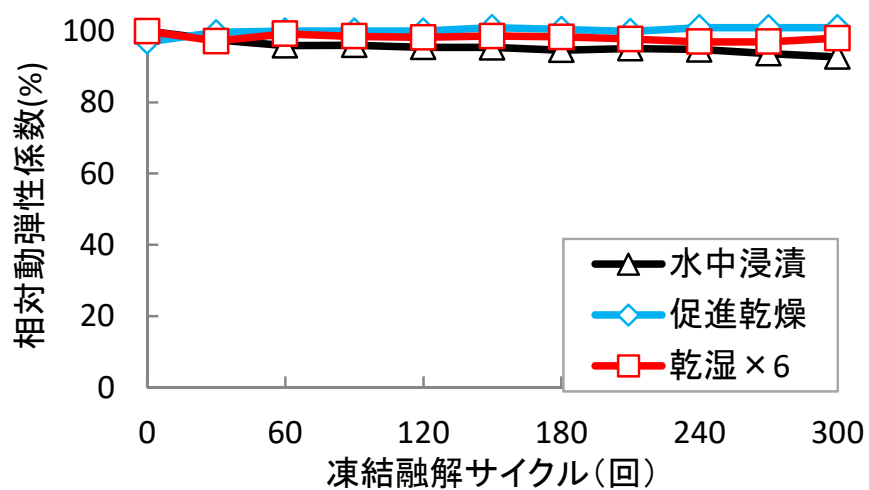


図 4.3.10 HC 供試体の相対動弾性係数

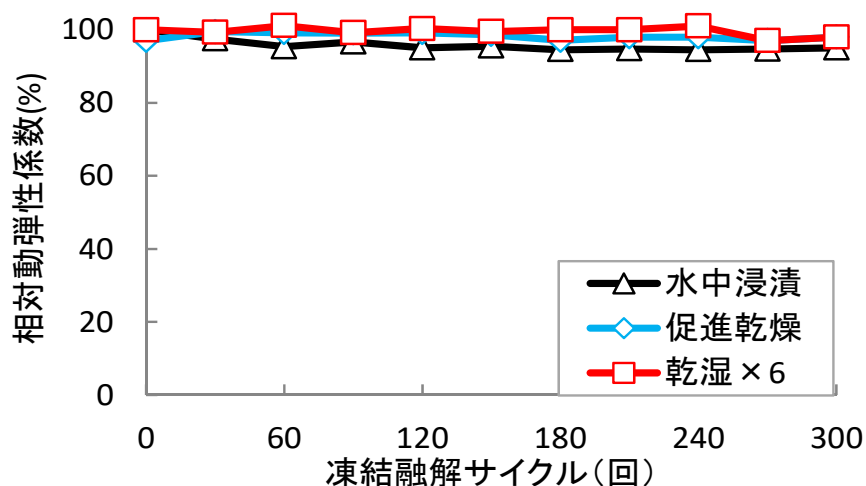


図 4.3.11 HC+SF 供試体の相対動弾性係数

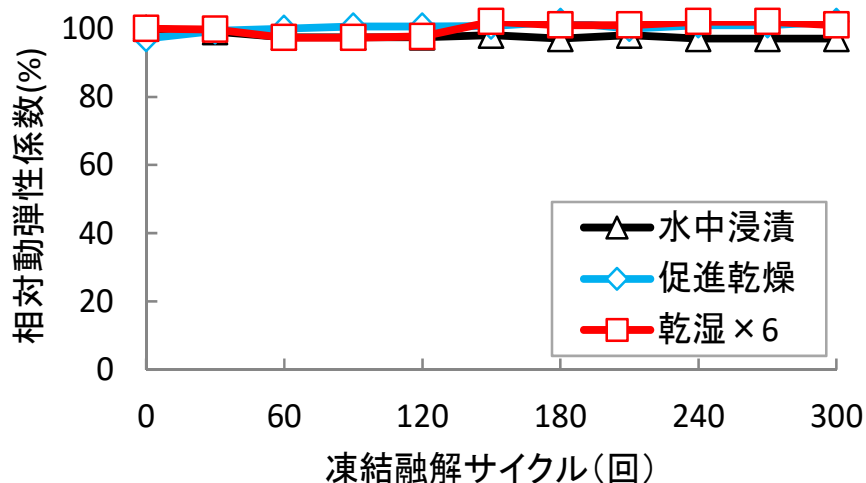


図 4.3.12 HC+SF 供試体の相対動弾性係数

次に、水中浸漬、促進乾燥、乾湿繰返しを与えたコンクリート供試体の質量減少率を図 4.3.13～4.3.15 に、300 サイクル終了後の外観状況を写真 4.3.1～4.3.3 にそれぞれ示す。供試体の質量減少は、養生方法、または配合条件によって顕著な差が現れた。まず、養生方法に着目すると、何れの配合においても乾湿×6 の質量減少率が一番大きかった。図 4.3.9 に示したように、乾湿繰返しによって供試体の連続空隙量が増加するため、水分の移動が容易となったため、供試体表層部の吸水量が増加し、質量減少が顕著に表れたものと考えられる。配合条件に着目すると、質量減少は、HC 供試体が一番大きく、次いで、HC+BFS 供試体、HC+SF 供試体の順であった。さらに、HC+SF 供試体に乾湿×6 を与えた場合、凍結融解 90 サイクルまでは質量が減少するが、120 サ

イクル以降は横ばいとなる特徴的な挙動を示した。これについて、HC+SF 供試体は、**図 4.3.3** に示したように乾湿繰返しを与えても連続空隙が増加しないため吸水量が少なかったこと、水で満たされていないインクボトル空隙が多いため、凍結時に未凍結水の移動により発生する膨張圧を緩和したこと等が要因で、凍結融解試験の際に質量減少が生じる範囲が限定的であり、質量変化が横ばいになったと考えられる。

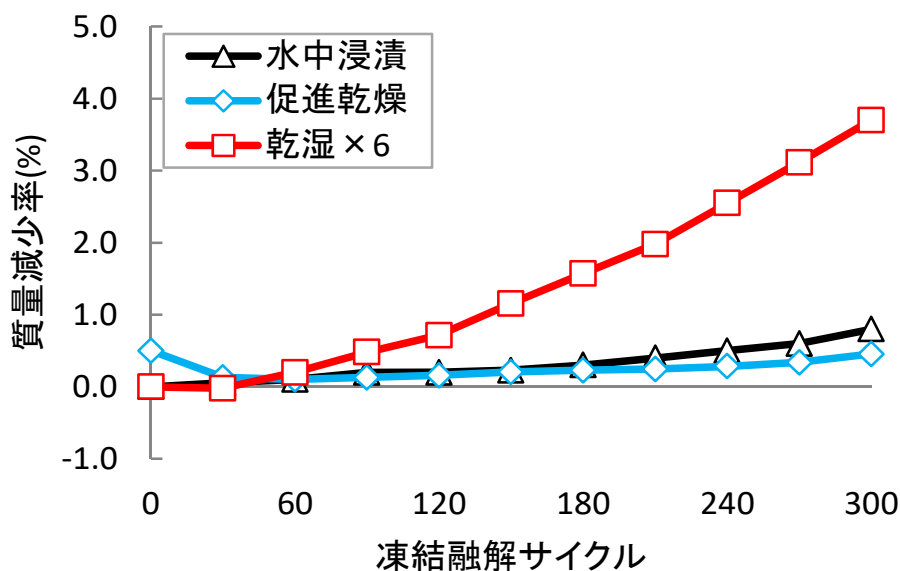


図 4.3.13 HC 供試体の質量減少率

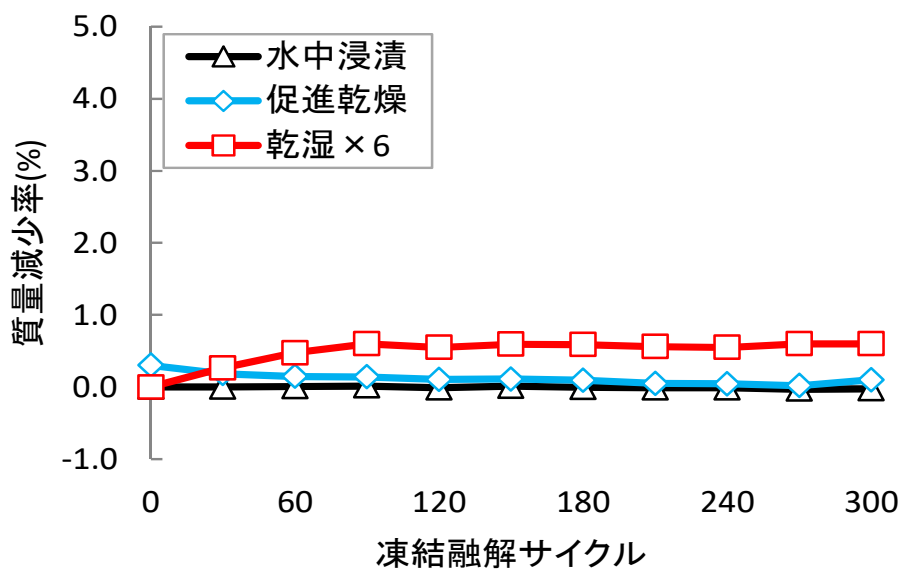


図 4.3.14 HC+SF 供試体の質量減少率

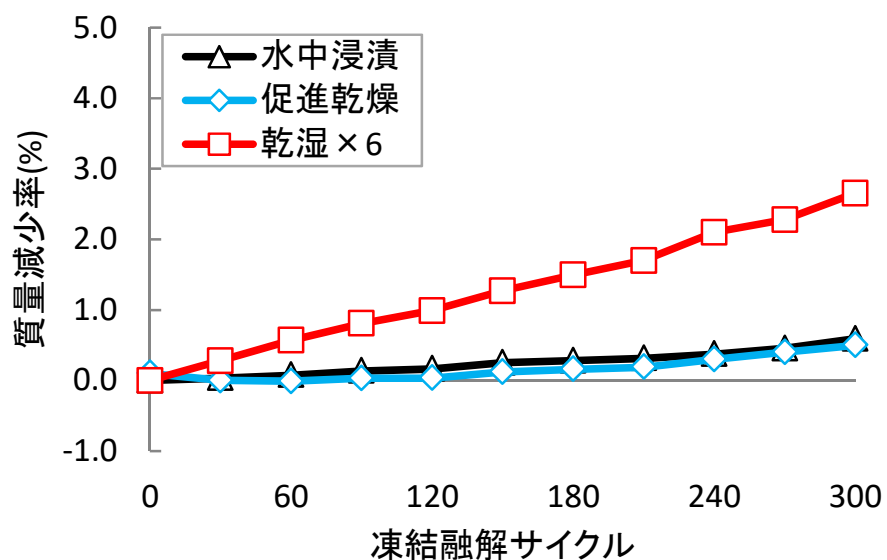


図 4.3.15 HC+BFS 供試体の質量減少率



写真 4.3.1 HC 供試体の 300 サイクル終了後の外観状況



写真 4.3.2 HC+SF 供試体の 300 サイクル終了後の外観状況



写真 4.3.3 HC+BFS 供試体の 300 サイクル終了後の外観状況

コンクリートの凍害劣化は飽水度が限界飽水度に達すると急速に進行することがよく知られている^{例えば 4.7)}。本検討では、乾湿繰返しによって連続空隙量が増加し、特に供試体表層部の飽水度が高くなると考えられることや、何れの試験水準においても同じ W/C であることから、図 4.3.16 に示すように吸水量と凍結融解抵抗性の関係を考察する。吸水量は図 4.3.9 に示した乾湿繰返し 6 回目の吸水量としており、凍結融解抵抗性は凍結融解 300 サイクル終了時点の質量減少量とした。図より、吸水量の多い供試体のほうが凍結融解 300 サイクル時の質量減少量が高い傾向が認められた。この結果は、乾湿繰返しによって吸水量の増加で現わされる細孔構造の変化と、細孔構造が変化することによる凍結融解抵抗性の低下を関連づけるものであると考えられる。また、混和材の使用は、乾湿繰返しによる細孔構造の変化を抑制するため、凍結融解試験による質量減少を抑制させる効果があると考えられる。

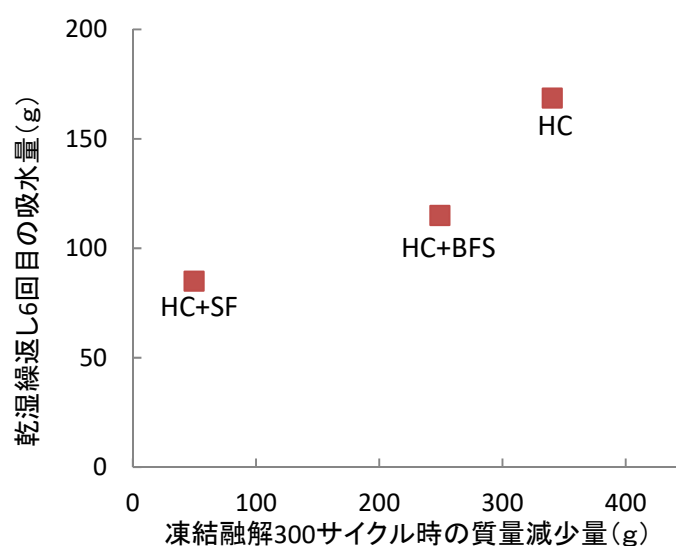


図 4.3.16 吸水量と凍結融解抵抗性の関係

4.3.6 4.2節のまとめ

本節では水酸化カルシウムの影響を検証する為に、混和材の使用を実験水準に検討した。実験の結果、混和材を使用した場合、モルタル供試体に乾湿繰返しを与えても、毛細管空隙の連続性の増加を抑制することが出来た。さらに、混和材を使用したコンクリートは、乾湿繰返しによる連続空隙量の増加を抑制するため、供試体表層部からの吸水を抑制し、凍結融解試験による質量変化を抑制する結果が得られた。シリカフェームはポゾラン反応によって、高炉スラグ微粉末は、潜在水硬性を有するとともに、セメント硬化体中の水酸化カルシウムとも反応するため、ともに、水酸化カルシウムは消費される。水酸化カルシウムが消費された供試体について、乾湿繰返しを与えても空隙構造の変化や凍結融解抵抗性の低下を抑制することを確認した。

4.4 強制炭酸化とシリカフェームの併用

強制炭酸化や混和材の使用は、それぞれ、乾湿繰返しを与えても、毛細管空隙の連続性の増加を抑制すること、供試体表層部からの吸水を抑制し、凍結融解試験による質量変化を抑制する効果を確認している。本節では、強制炭酸化と混和材を併用が乾湿繰返しを与えた場合の吸水量に及ぼす影響を確認した。

4.4.1 使用材料および配合

使用材料を表 4.4.1 に示す。モルタル供試体の配合は表 4.4.2 に示すように W/C=55%、s/a=45 とした。使用材料、配合ともに第3章までの検討と同様である。

表 4.4.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度：3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
混和材	SF	シリカフェーム (密度：2.25g/cm ³)
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度：2.57g/cm ³ , 吸水率：2.27%
粗骨材	G	茨城研岩瀬産・碎石 表乾密度：2.65g/cm ³ 吸水率：0.64% 最大寸法：20mm
混和剤	SP	高性能AE減水剤 ポリカルボン酸コポリマー
	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表 4.4.2 配合

コンクリート	単用量(kg/m ³)							
	W	HC	BFS	SF	S	G	AD	SP
HC	168	305	-	-	797	1005	3.360	-
HC+SF	168	244	-	61	788	994	-	3.055

4.4.2 供試体概要

コンクリートの練混ぜには、太平洋機工製の強制練り水平二軸型ミキサ（容量 55L）を使用した。練混ぜ方法は、材料を粗骨材、細骨材（半分量）、セメント、細骨材（半分量）の順序で投入し 15 秒間練混ぜた。次いで、混和材を含む水を投入し 90 秒間練混ぜた後に排出した。練り上がったコンクリートは、フレッシュ性状を確認した後、または 100×100×400mm の鋼製型枠に打ち込み、打設翌日に脱型し、40℃の水中で 14 日間の前養生を与えた。

前養生終了後の 100×100×400mm 供試体に、強制炭酸化を与えた後に、乾湿繰返しをさせて吸水特性を評価した。

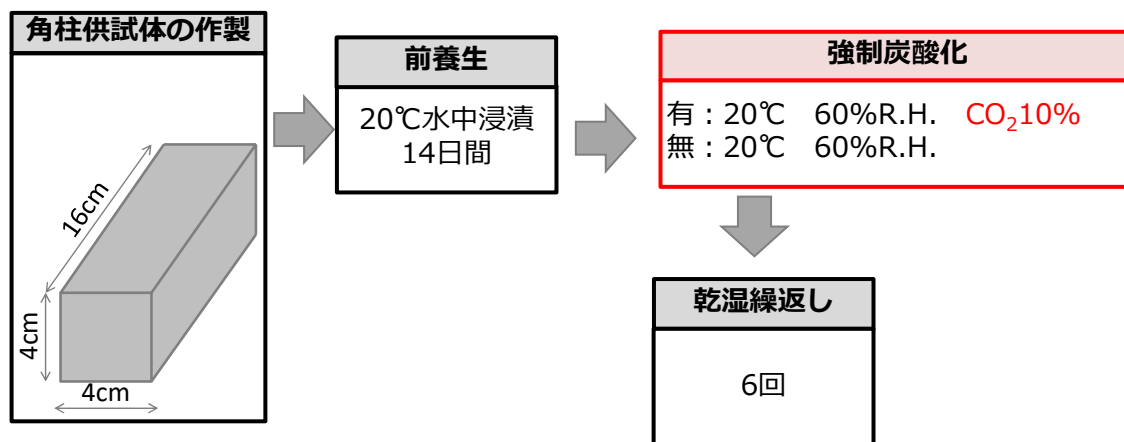


図 4.4.1 吸水量測定のための供試体処理フロー

4.4.3 実験水準

実験水準は、強制炭酸化の有無と混和材使用の有無とした。炭酸化有としたケースは、温度 20℃、相対湿度 60%、CO₂濃度 5%の促進中性化試験槽に 28 日間供試体を静置した。炭酸化無としたケースは、温度 20℃、相対湿度 60%の室内に 28 日間供試体を静置した。配合は、表 4.3.2 に示すようにシリカフェームの使用の有無とした。

乾燥の条件は、相対湿度 23±5%、温度 40℃とした。湿潤の条件は、40℃の水酸化カルシウム飽和溶液中に浸漬とした。表 4.3.3 に示すように 6 回の乾湿繰返しを与えた。

表 4.4.3 乾湿繰返しサイクル

実験水準	乾湿繰返し工程
乾湿×6	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日

4.4.4 実験方法

吸水量測定

100×100×400mm 供試体について、表 3.1.4 に示した乾湿×6 の乾湿繰返しサイクルの乾燥工程終了後および湿潤工程終了後の供試体質量をそれぞれ測定し、吸水量はその差分とした

4.4.5 実験結果

乾湿繰返し回数による吸水量の変化を図 4.3.2 に示す。図にはそれぞれの近似曲線を併記した。結合材の早強ポルトランドセメントを使用した供試体の吸水量は近似曲線の切片、傾きともに一番大きい。この傾向は、図 4.2.9 と同様である。一方、強制炭酸化または混和材としてシリカフュームを使用した場合は、乾湿繰返しによる吸水量の増加を抑制させる効果を確認した。強制炭酸化とシリカフュームを併用した場合に至っては、乾湿繰返しをさせても吸水量の変化は横ばいであった。強制炭酸化とシリカフュームの併用は、乾湿繰返しによる空隙構造の変化を抑制したため、吸水量が変化しなかったと考えられる。

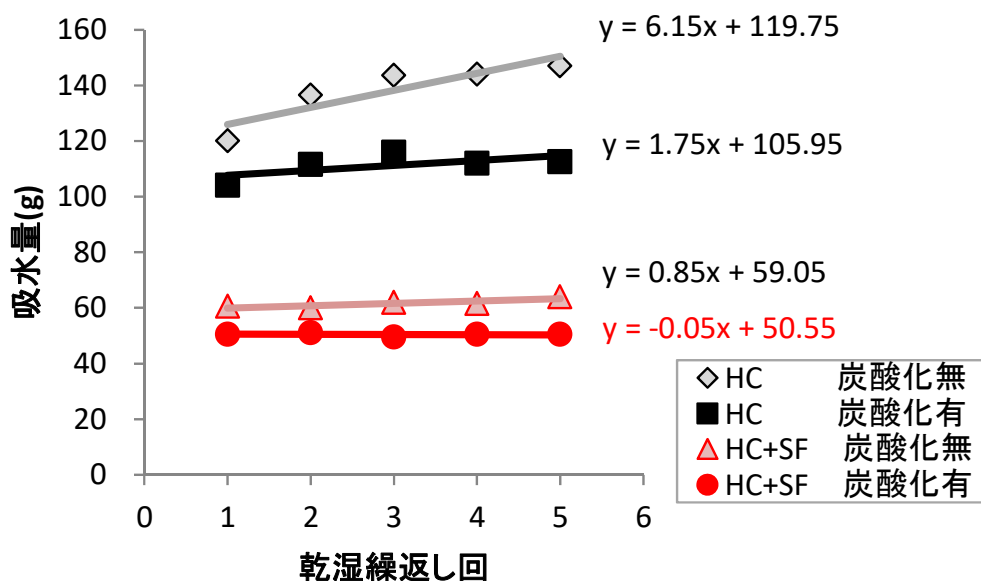


図 4.3.2 乾湿繰返し回数と吸水量の関係

4.5 第4章のまとめ

- (1) 強制炭酸化を与えた場合、モルタル供試体に乾湿繰返しを与えても、毛細管空隙の連続性の増加を抑制することが出来た。さらに、強制炭酸化を与えた場合、凍結融解作用による供試体表層部の劣化は認められず、スケールリングが減少することを示した。
- (2) 混和材の使用を使用した場合、モルタル供試体に乾湿繰返しを与えても、毛細管空隙の連続性の増加を抑制することが出来た。さらに、混和材を使用したコンクリートは、乾湿繰返しによる連続空隙量の増加を抑制するため、供試体表層部からの吸水を抑制し、凍結融解試験による質量変化を抑制する結果が得られた。
- (3) 強制炭酸化とシリカフュームを併用した場合、乾湿繰返しによる吸水量の変化を大幅に抑制することを確認した。

第4章の参考文献

- 4.1) 塚山隆一：中性化したコンクリートのポロシチー，セメントコンクリート，No.274, pp28-33, 1969
- 4.2) 鄭載東，平井和喜，三橋博三：中性化速度に及ぼすコンクリートの配合及び細孔構造の影響に関する実験的検討：コンクリート工学論文集，Vol.1, No.1, pp61-73, 1990
- 4.3) 三輪真也，金準鎬，崔亨吉，濱幸雄：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの中性化による耐凍害性の変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.39, pp943-944, 2017
- 4.4) 竹田宣典，十河茂幸：凍結融解と中性化の複合劣化作用を受けるコンクリートの耐久性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, pp735-740, 2002
- 4.5) C&C エンサイクロペディア，社団法人セメント協会，pp104-106, 1996
- 4.6) C&C エンサイクロペディア，社団法人セメント協会，pp98-100, 1996
- 4.7) 岡本修一，魚本健人：コンクリートの凍結融解性状に関する基礎研究－モルタルの伸縮挙動と内部空隙の凍結状況－，生産研究，Vol.48, No.10 pp.507-510, 1996

第5章

気泡への水分浸透性評価

第2章においてコンクリート構造物の劣化事例を調査した結果、AE剤を使用したにも拘わらず表層劣化が生じた例を示した。さらに、第3章においてエントレインドエアを導入したコンクリートに乾湿繰返しを与えた後に、凍結融解試験を実施した結果、供試体の表層部の劣化が認められた。これらの結果は、凍結融解抵抗性を確保する為に導入したエントレインドエアが乾湿繰返しの影響で効果を消失する可能性を示唆するものである。そこで、本章では、空気量を実験水準として、供試体の乾湿繰返しによる吸水量の変化や凍結融解抵抗性を評価することによって、空気量の効果を検証することを目的とした。

5.1 気泡が水分浸透性に及ぼす影響

5.1.1 使用材料と配合

使用材料は表5.1.1、配合は表5.1.2に示すとおりとした。モルタルの配合は、早強ポルトランドセメントを用いたW/C=55%、S/C=2とした。本検討では、AE剤または消泡剤を用いて、供試体に含まれる空気量を調整した。

表5.1.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度：3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度：2.57g/cm ³ , 吸水率：2.27%
AE剤	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤
消泡剤	DA	空気量調整剤 ポリアルキレングリコール誘導体

表 5.1.2 配合

供試体	W/C (%)	s/a (%)	単体量(kg/m ³)					AE	DA
			W	C	S	G	AD		
モルタル	55	-	308	560	1120	-	-	適量	適量

5.1.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製ミキサ（練混ぜ容器容量 20L）を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、材料をセメント、細骨材、水の順序で投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上ったモルタルはφ50×100mm のサミットモールド缶に打ち込み、材齢 14 日まで封緘養生とした。

5.1.3 実験水準

実験水準は、表 5.1.3 に示すようにモルタル供試体の空気量とした。空気量は、練混ぜ水に消泡剤を添加して 1.8%、または AE 剤を添加して 9.7%とした。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 日もしくは 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、計 6 回の乾湿繰返しを与えた。

表 5.1.3 実験水準

実験水準	空気量	備考
NA	1.8%	消泡剤使用
AE	9.7%	AE剤使用

表 5.1.4 乾湿繰返しの条件

実験水準	前養生	乾湿繰返し工程
乾湿×6	封緘 14日	乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 → 乾燥3日 → 乾燥2日 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日 → 湿潤1日

5.1.4 実験方法

(1) 空気量測定

空気量の測定には、ASTM C 185 に示される容量 400ml の円筒型容器を用いた。練

りさじを用いて3層に分けて試験容器に投入し各層タッピングを実施、単位容積重量を測定し、式(5.1)に従い空気量を算出した。

$$\text{空気量(\%)} = 100[1 - (W_a / W_c)] \quad (5.1)$$

ここに

W_a : 実際に測定される単位容積重量(g/ml)

W_b : 計算上の空気量を含まない単位容積重量(g/ml)

(2) 吸水量測定

吸水量の測定には、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ 供試体を用いた。供試体の個数は各水準2体とした。表5.1.4に示した乾湿 $\times 6$ の乾湿繰返しサイクルにおいて、乾燥工程終了後および湿潤工程終了後の供試体質量をそれぞれ測定した。

5.1.5 実験結果

(1) 水分移動特性評価

乾湿繰返しを与えたモルタル供試体の質量変化を図5.1.3に示す。何れの供試体も、湿潤工程終了時の供試体質量は乾湿繰返し回数に従い増加する傾向が認められた。これは第3章の図3.1.10と同様の傾向である。毛細管空隙の連続性が増加することで供試体表層部への水の浸透性が増加したと考えられる。さらに、着目すべきは、空気量が多い供試体程、湿潤工程終了時の供試体質量の増加傾向が大きいことである。つまり、乾湿繰返しによって毛細管空隙の連続性が増加し供試体内部への水分の浸透性が増加することに加えて、毛細管空隙の連続性が増加することで気泡へ水が浸入することを示唆するものである。

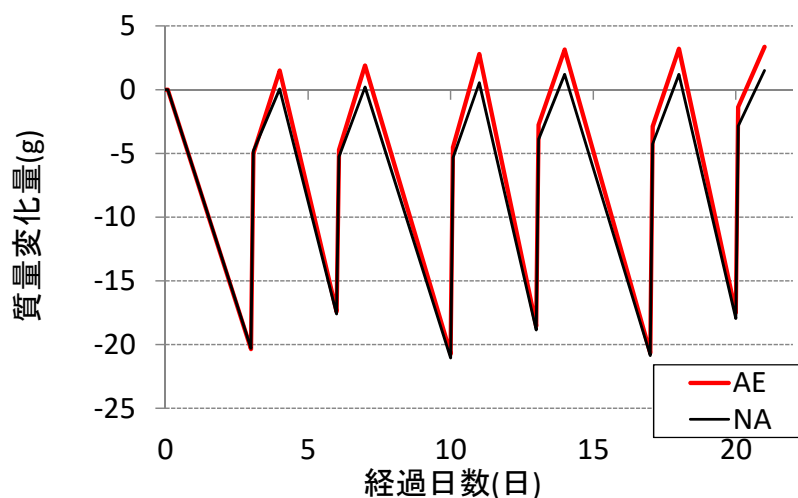


図5.1.3 供試体の質量変化

5.2 気泡が凍結融解抵抗性に及ぼす影響評価

5.2.1 使用材料と配合

使用材料を表 5.2.1 に示す。本検討はペースト供試体を対象としており、早強ポルトランドセメントを用いた W/C=40%の配合とした。また、AE 剤または消泡剤を用いて、供試体に含まれる空気量を調整した。

表 5.2.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
AE剤	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤
消泡剤	DA	空気量調整剤 ポリアルキレングリコール誘導体

5.2.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製ミキサ（練混ぜ容器容量 20L）を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、セメントおよび水を投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上がったモルタルはφ50×100mm のサミットモールド缶に打ち込み、前養生として材齢 18 日まで水中養生を与えた。

5.2.3 実験水準

実験水準は、表 5.2.2、表 5.2.3 に示すように供試体の空気量と乾燥の有無とした。空気量は、練混ぜ水に消泡剤を添加して 1.8%、または AE 剤を添加して 9.7%とした。前養生終了後の乾燥の条件は、乾燥ありの場合、相対湿度 60%、温度 20℃の条件で 3 日間静置した後に、相対湿度 10%、温度 40℃の条件で 4 日間静置することで乾燥を与え、その後は水温 20℃で 2 日間の水中養生とした。乾燥なしの場合は、水温 20℃で 9 日間の水中養生とした。

表 5.2.2 供試体の空気量

	空気量		
実験水準	0.0%	3.6%	5.3%

表 5.2.3 供試体の乾燥条件

実験水準	前養生	乾燥または湿潤の条件			凍結融解試験
乾燥あり	20°C水中 18日	20°C, 60%R.H. 3日	40°C, 10%R.H. 4日	20°C水中 2日	20°C→-20°C 60サイクル
乾燥なし	20°C水中 18日	20°C水中 9日			20°C→-20°C 60サイクル

5.2.4 実験方法

(1) 空気量測定

空気量の測定方法は 5.1.4 節と同様の方法とした。

(2) 凍結融解試験

凍結融解試験にはφ50×100mm 供試体を用いた。供試体の個数は各水準 2 体とした。試験装置は槽内温度をプログラムで制御できる恒温装置を使用し、温度の設定値は、図 5.2.2 に示すように、最高温度 25°C、最低温度 -20°C、1 日に 2 回の凍結融解サイクル 60 サイクル与えた。測定項目は、供試体の質量測定と外観状況観察とした。

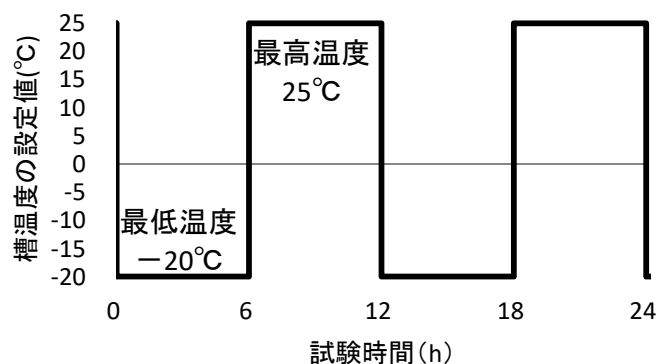


図 5.2.1 凍結融解試験装置の槽内温度の設定値

5.2.5 実験結果

乾湿繰返しまたは水中浸漬をさせた供試体の凍結融解試験結果を図 5.2.2 に示す。水中浸漬を継続した乾燥なし供試体について、空気量が多い供試体は 60 サイクルの凍結融解を質量減少率は僅かであり、高い凍結融解抵抗性を示した。耐凍害性を向上させる最も重要な要素はコンクリート中にエントレインドエアを導入すること^{5.1)}であり、本実験の傾向は一致した。一方、乾燥ありの供試体は、逆に、空気量が 5.3%の供試体の質量減少率が大きく、凍結融解抵抗性が低下する結果が得られた。乾湿の影響で供試体

表層部の気泡へ水分が浸透したため供試体の表層部分が劣化したもの考えられる。さらに、空気量が 0.0%の供試体は、質量減少が生じないという特徴的な挙動を示した。これは、乾燥によって供試体の含水率が減少したことと、水セメント比が 40%と小さく緻密な構造であったため、水で満たされない空隙が存在したものと考えられる。つまり、空隙が水で満たされていないならば、凍結時の未凍結水の移動により発生する水圧を緩和するが、気泡を導入した場合においても、気泡内部へ水が浸入する場合、気泡が起点となり供試体表層部において劣化を促進させる可能性を示すものと考えられる。

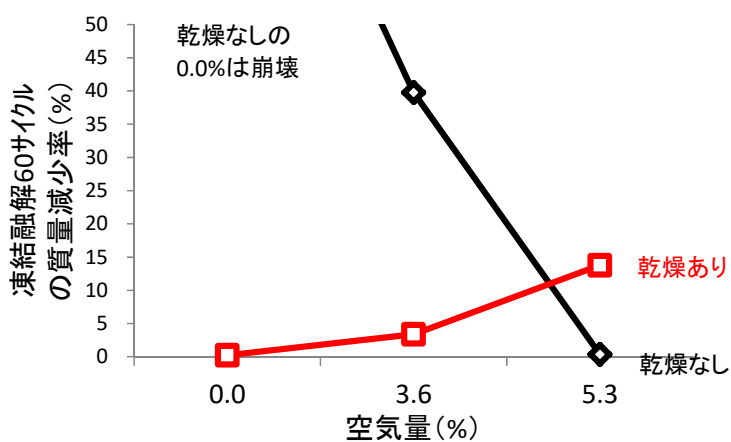


図 5.2.2 凍結融解試験結果

5.3 表面含浸材の効果の検証

シラン系の表面含浸材による撥水効果によって水分の移動を抑制し、乾湿繰返しの影響を低減する方法を検証した。

5.3.1 使用材料および配合

使用材料を表 5.3.1 に示す。モルタル供試体の配合は表 5.3.2 に示すように W/C=55%、S/C=2 とした。表面含浸材は、成分がシラン系であり撥水効果を有するものを使用した。

表 5.3.1 使用材料

材料	記号	詳細
セメント	C	早強ポルトランドセメント (密度: 3.13g/cm ³)
水	W	上水道水
細骨材	S	掛川市上内田地内上内田産・山砂 表乾密度: 2.57g/cm ³ , 吸水率: 2.27%
粗骨材	G	茨城研岩瀬産・碎石 表乾密度: 2.65g/cm ³ 吸水率: 0.64% 最大寸法: 20mm
AE減水剤	AD	AE減水剤 高機能タイプ 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
AE剤	AE	AE剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤
表面含浸材	SP	シラン・シロキサン系表面含浸材

表 5.3.2 モルタルまたはコンクリートの配合

供試体	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					AE
			W	C	S	G	AD	
モルタル	55	-	308	560	1120	-	-	-
コンクリート	55	45	168	305	799	1004	2.745	適量

5.3.2 供試体概要

モルタルの練混ぜには、愛工舎製作所製ミキサ（練混ぜ容器容量 20L）を使用した。モルタルの練混ぜ方法は、材料をセメント、細骨材、水の順序で投入し、100round/min の回転速度で 60 秒間練混ぜを行い、搔落しを実施した後、さらに 100round/min の回

転速度で 60 秒間練り混ぜた。練り上ったモルタルは $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ のサミットモールド缶に打ち込み、打設翌日に封緘処理を施し、 40°C で 28 日間の前養生を与えた。

空隙構造を評価する供試体は、図 5.3.1 に示すように養生終了後の $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の供試体を、コンクリートカッターで供試体の上下端と型枠に接触する側面部分を除去し、一辺が 35mm 程度、高さが 80mm 程度の角柱供試体を切り出し、表面含浸材を刷毛により塗布（塗布量： 0.8kg/m^2 ）した後、5mm 角の賽の目状に成形した。

水分移動特性を評価する供試体は、図 5.3.2 に示すように前養生終了後の $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の供試体に表面含浸材を刷毛により塗布（塗布量： 0.8kg/m^2 ）した。

凍結融解抵抗性を評価する供試体は、図 5.3.3 に示すように前養生終了後の $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ 供試体に表面含浸材を刷毛により塗布（塗布量： 0.8kg/m^2 ）した。

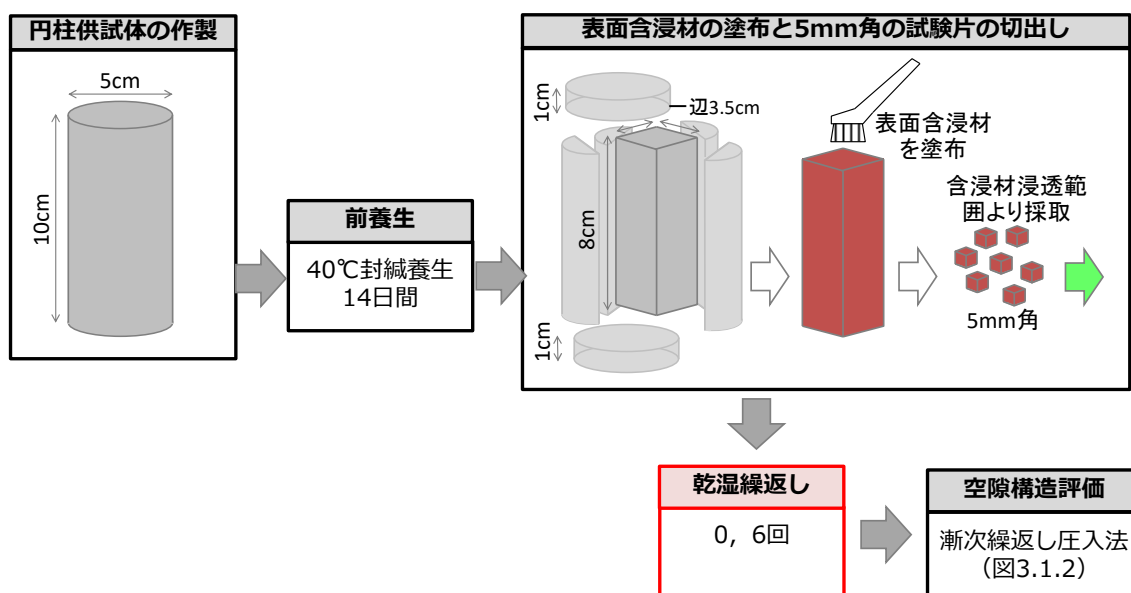


図 5.3.1 空隙構造評価のための供試体処理フロー

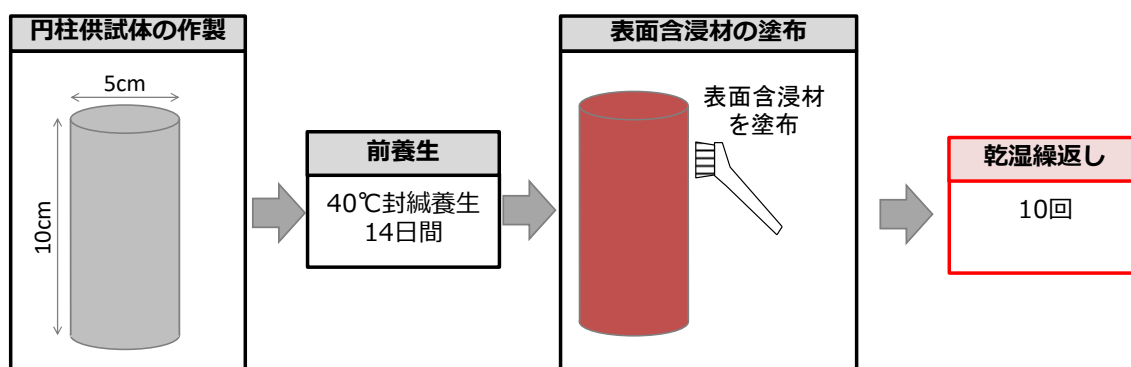


図 5.3.2 水分移動性評価のための供試体処理フロー

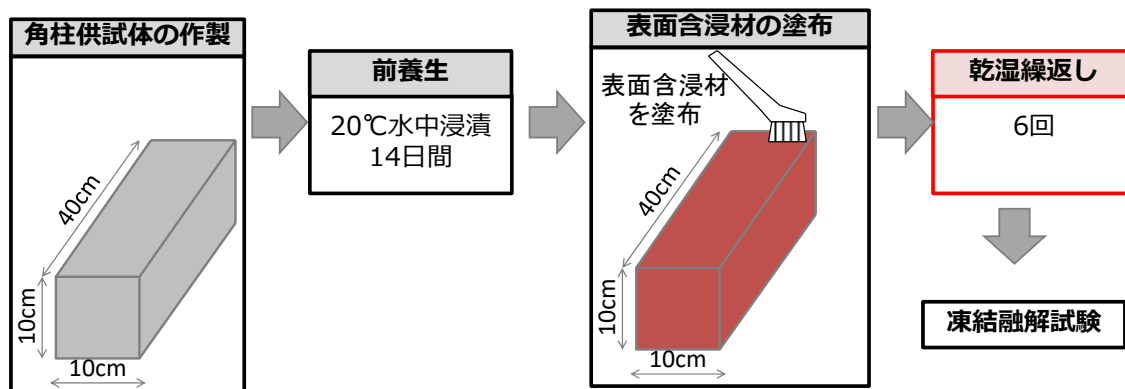


図 5.3.3 凍結融解抵抗性評価のための供試体処理フロー

5.3.3 実験水準

実験水準は、表面含浸材の有無とした。前養生が終了した供試体について表面含浸材を刷毛で5回に分けて塗布した。塗布量は表 5.2.3 に示すように $0.8\text{kg}/\text{m}^3$ であり、表面含浸材の含浸深さは写真 5.3.1 に示すように約 8mm であった。乾湿繰返しの乾燥の条件は、相対湿度 $23\pm 5\%$ 、温度 40°C とした。湿潤の条件は、 40°C の水酸化カルシウム飽和溶液中に浸漬とした。乾湿繰返しは、乾燥 2 日もしくは 3 日間と湿潤 1 日間を 1 サイクルとして 0, 6, 10 回の乾湿繰返しを与えた。

表 5.3.3 実験水準

実験水準	表面含浸材の塗布量
表面含浸材有	塗布量： $0.8\text{kg}/\text{cm}^3$
表面含浸材無	塗布量： $0.0\text{kg}/\text{cm}^3$

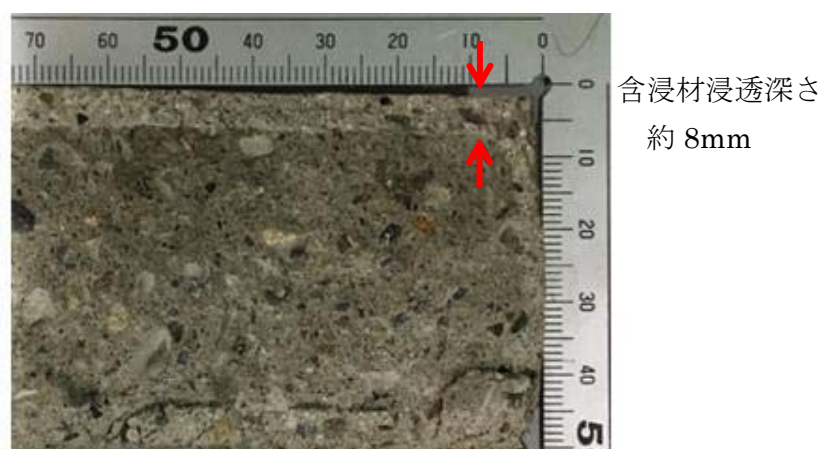


写真 5.3.1 表面含浸材の含浸状況

5.3.4 実験方法

(1) 空隙構造評価

モルタル供試体は、乾湿繰返しを与えた後に、直ぐにアセトン置換による水和停止を施した。その後、D-dry 乾燥を施したものを水銀圧入法による測定用の試料とした。空隙構造の測定手法は 3.1.4(1)に示した方法と同様であり、漸次繰返し圧入法によって総空隙量、連続空隙量、インクボトル空隙量を測定した。

(2) 吸水量測定

Φ50×100mm 供試体について、乾湿繰返しサイクルの乾燥工程終了後および湿潤工程終了後の供試体質量をそれぞれ測定し、吸水量はその差分とした。

(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 100×100×400mm の角柱供試体、供試体の個数は各水準 2 体とした。表 5.3.3 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、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。

5.3.5 実験結果

(1) 空隙構造評価

表面含浸材を使用していない場合の乾湿繰返しによる空隙構造の変化を図 5.3.4 に、表面含浸材を使用した場合の乾湿繰返しによる空隙構造の変化を図 5.3.5 にそれぞれ示す。表面含浸材無の場合、乾湿繰返しを与えることで毛細管空隙の連続性が高くなった。これは、第 3 章の図 3.1.8 で示した結果と同様の傾向である。一方、表面含浸材有の場合は、総空隙量と連続空隙量ともに減少した。本検討に用いた表面含浸材は空隙を充填する効果があるものと考えられる。さらに、注目すべきは、乾湿繰返しを与えた後の連続空隙量の増加量が小さいことである。表面含浸材の使用によって空隙構造の変化が抑制されることが確認された。

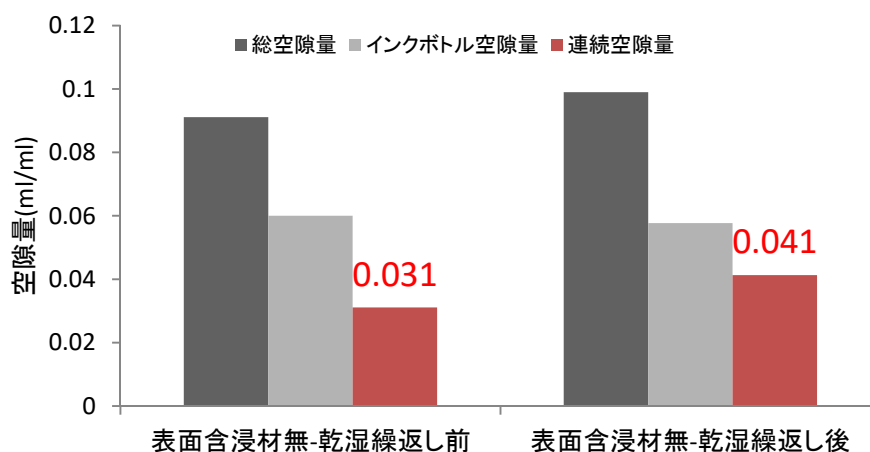


図 5.3.4 乾湿繰返し前後の空隙構造（表面含浸材無）

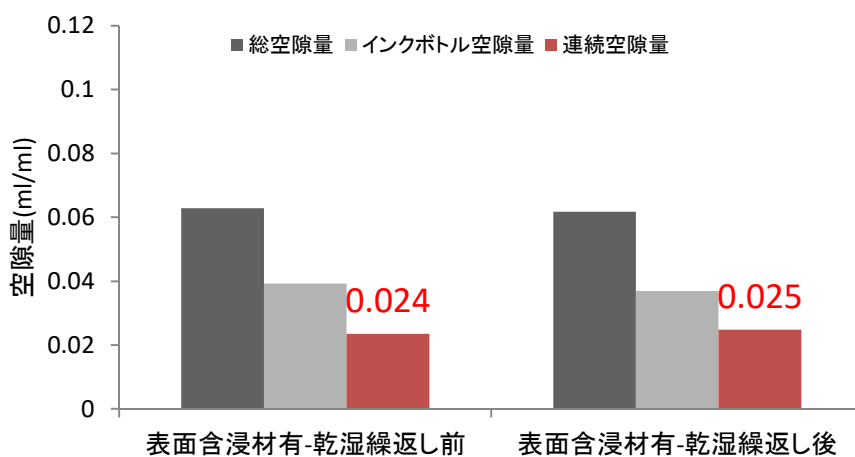


図 5.3.5 乾湿繰返し前後の空隙構造（表面含浸材有）

(2) 水分移動特性評価

乾湿繰返しによる供試体の吸水量の変化を図 5.3.6 に示す。表面含浸材無の場合は乾湿繰返しによって吸水量が増加する傾向にあるが、表面含浸材を使用した場合、吸水量が少なく、乾湿繰返しを与えても吸水量の変化は僅かであった。

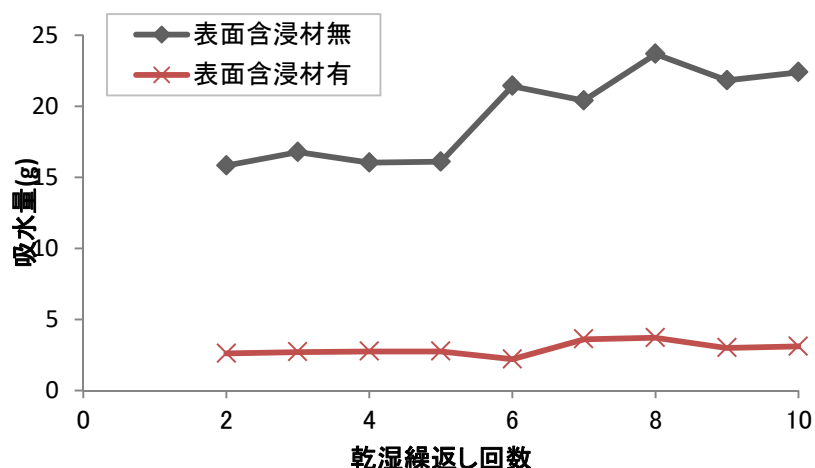


図 5.3.6 乾湿繰返しによる吸水量の変化

(3) 凍結融解抵抗性評価

表面含浸材を塗布し乾湿繰返しを与えた供試体の相対動弾性係数を図 5.3.7 に示す。図には 4 章の図 4.1.10 に示した表面含浸材を塗布していない供試体の凍結融解試験結果を併記した。耐久性指数はすべての供試体で 90%以上であり、表面含浸材による特筆すべき差異は認められなかった。コンクリートには、十分な量のエントレインドエアを導入したため耐久性指数で現わされるコンクリート内部の劣化は生じず、さらに、乾湿繰返しがコンクリート内部の劣化に及ぼす影響は僅かであったと考えられる。

表面含浸材を塗布し乾湿繰返しを与えた供試体の質量減少率を図 5.3.8 に、300 サイクル終了後の外観状況を写真 5.3.2 に示す。表面含浸材の使用は、乾湿繰返しを与えた場合においても、供試体の質量減少を大幅に抑制する効果が認められた。外観状況についても表面劣化が殆ど認められない。表面含浸材は、その撥水効果によって図 5.3.6 に示したように水分移動を抑制する為、図 5.3.4 に示したように乾湿繰返しを与えた場合においても空隙構造の変化を抑制したため、凍結融解抵抗性が低下しなかったと考えられる。

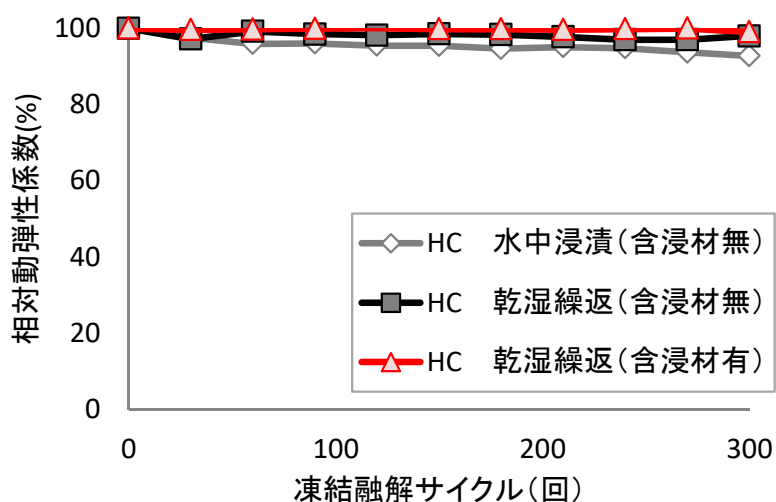


図 5.3.7 乾湿繰返しによる吸水量の変化

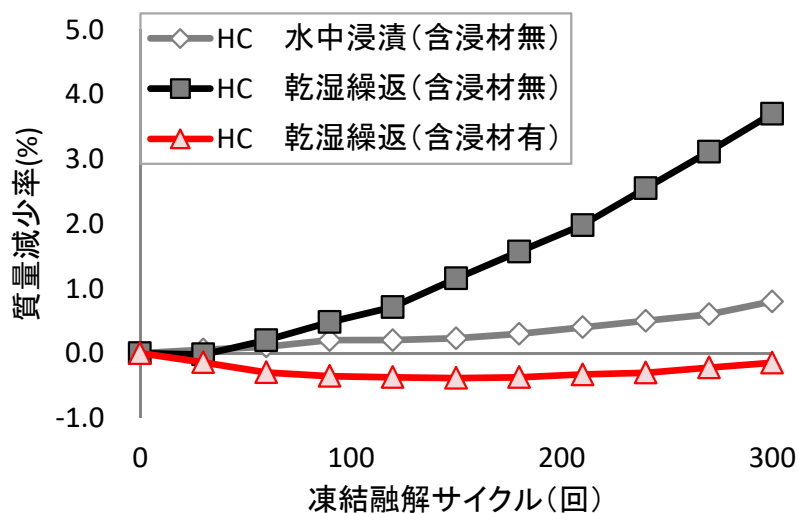


図 5.3.8 乾湿繰返しによる吸水量の変化



写真 5.3.2 凍結融解 300 サイクル後の外観状況 (表面含浸材有、乾湿繰返し)

5.4 5章のまとめ

5章では、空気量が乾湿繰返しを与えた供試体の凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検証するために、水分移動特性と凍結融解抵抗性を検証した。さらに乾湿繰返しによる水分の移動を抑制するために、シラン系の表面含浸材を塗布し、空隙構造の評価、水分移動特性の評価、凍結融解抵抗性の評価を実施した。5章のまとめを以下に示す。

- (1) 乾湿繰返しを与えず水中浸漬をさせた供試体は、空気量が多い供試体ほど凍結融解抵抗性が高い傾向を示した。
- (2) 乾湿繰返し与えた供試体は、空気量が多い供試体ほど質量減少率が増加し凍結融解抵抗性が低下する傾向を示した。
- (3) 表面含浸材を使用していない供試体に乾湿繰返しを与えた場合、連続空隙量が増加し、供試体の吸水量が増加するが、表面含浸材を使用した場合、乾湿繰返しを与えても吸水量が少なく、空隙構造の変化を抑制する効果を確認した。

コンクリート構造物は、供用期間中に外気に曝されることで度重なる乾燥や湿潤の履歴を受ける。一般的に、凍結融解抵抗性を確保する為には、エントレインドエアを導入することが一番の対策とされている。しかし、エントレインドエアの効果は、水中養生を施した供試体において十分な効果が発揮されるものの、乾湿繰返しを与えた場合、空気量が多い供試体ほど消失し、凍結融解抵抗性は低下する傾向にある。

つまり、本研究の成果として、長期間供用されるコンクリート構造物の凍結融解抵抗性を維持し続けるためには、乾湿繰返しによって効果が消失する可能性のあるエントレインドエアを導入するだけでは十分ではないことを示すものである。さらに、凍結融解抵抗性を確保する為には、混和材の適切な使用によって乾湿繰返しを受けても空隙構造の変化が生じにくい構造とすることや、撥水効果を有する表面含浸材を使用し乾湿繰返しの影響を受けない状態とする対策が有効であると考えられる。

5章の参考文献

- 5.1) コンクリート技術の要点'17, 公益社団法人日本コンクリート工学会, pp89, 2017

第6章

結論

本研究では、乾湿繰返しによる空隙構造の変化が凍結融解抵抗性に及ぼす影響について検討した。各章の検討内容および得られた知見は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。実環境に曝されるコンクリート構造物の凍結融解抵抗性を評価するためには、JIS A 1148 による耐久性指数で評価するのみならず、コンクリートに乾湿繰返しを与えた場合の凍結融解抵抗性の変化を明確にする必要がある。このような背景の下、本論文では、乾湿の繰返しがコンクリートの空隙構造の変化に与える影響について水銀圧入法を用いて検討した上で、空隙構造の変化が水分移動特性や凍結融解抵抗性に与える影響を明らかにすることを目的とした。また、乾湿繰返しによる凍結融解抵抗性の低下を抑制する方法についての検討と、従来、凍結融解抵抗性を高める目的で使用されている AE 剤によってコンクリートに導入されるエントレインドエア（連行空気）の効果に及ぼす乾湿繰返しの影響についても検討することとした。

第2章では、凍結融解抵抗性に関する既往の研究を調査した。まず、コンクリート構造物の凍害劣化事例を調査し、AE 剤を使用していないが高い凍結融解抵抗性を有する構造物や AE コンクリートにも拘らず凍結融解作用によってスケーリング等の表面劣化が確認された結果を示した。この結果は、実環境に曝される構造物の凍結融解抵抗性は、たとえ空気量を確保した場合においても凍結融解抵抗性が低下する可能性を示すものである。

第3章では、乾湿繰返しを与えたモルタルやコンクリート供試体を対象に、水銀圧入ポロシメータによる空隙構造の分析と JIS A 1148 による凍結融解抵抗性の評価を実施した。空隙構造の評価手法は、水銀の圧力を段階的に増加させて圧入と排出を繰返し実施する漸次繰返し圧入法を採用した。これにより、水分移動特性を決定づける空隙の形状を、水銀の出入りが可能な比較的に連続性の高い箇所と、一度圧入された水銀が圧力

を下げてでも排出されない比較的に独立性の高いインクボトル空隙に分離して評価した。その結果、乾湿繰返しを与えたモルタルやコンクリート供試体の空隙構造は、空隙の連続性が高まり、インクボトル空隙の割合が減少することを確認した。また、乾湿繰返しを与えた供試体に凍結融解試験を実施した結果、水中浸漬や促進乾燥だけを与えた供試体よりも、供試体表層部の劣化が顕著に現れることを確認した。以上の結果より、セメント硬化体に乾湿繰返しを与えると、空隙の連続性が徐々に高まって供試体表層部の空隙中への水の浸入が容易となり、凍結融解抵抗性が低下する機構を明らかにした。

第4章では、乾湿繰返しを受けた場合においても凍結融解抵抗性を維持する為の方法を検討した。ここでは、明治30年より北海道の小樽港で建設された火山灰を混入した港湾コンクリート構造物が、海水や凍結融解の影響のある過酷な条件にも拘らず、竣工後100年以上が経過した現在においても、外観上顕著な剥離やひび割れなどが認められず、健全な状態を保っていることにヒントを得て、セメント硬化体中の水酸化カルシウムを安定化させることが凍結融解抵抗性の維持に有効であると考えて、強制炭酸化や混和材を使用することを着想した。その結果、強制炭酸化をさせた場合や、混和材として高炉スラグ微粉末もしくはシリカフュームを使用した場合には、乾湿繰返しを与えても、空隙構造の変化と凍結融解試験実施時の表層劣化が抑制されることを明らかにした。

第5章では、乾湿繰返しの履歴がコンクリート中の連行空気の効果に及ぼす影響について検討した。その結果、AE剤によって連行空気を導入した供試体の方が、消泡剤を用いて空気量を減少させた供試体よりも、乾湿繰返しの影響によって吸水量の増加する割合が大きく、さらに、乾燥を与えた後の凍結融解試験において、表層劣化の程度が大きいことを確認した。本来の連行空気の役割は、凍結時に空隙中の水の凍結膨張圧を空気泡に吸収させて凍結膨張圧を緩和するというものであるが、乾湿の繰返しによって連行空気の壁面を形成している空隙構造中のボトルネック空隙径の粗大化が生じると、本来は液状水の浸入を許さないはずの空気泡中への液状水の浸入が生じてしまい、空気泡サイズの結氷による逃げ場のない極めて大きな凍結膨張圧の発生が生じる可能性があることを明らかにした。また、撥水作用を有する表面含浸材の使用も、乾湿繰返し作用下での凍結融解抵抗性の維持に有効であることを確認した。

第6章では、本論文で得られた成果をまとめた。

謝辞

本論文は、筆者が住友大阪セメント株式会社セメント・コンクリート研究所および東京大学生産技術研究所にて行った研究成果を取り纏めたものです。

本論文を主査として審査頂きました、東京大学生産技術研究所 人間・社会系部門教授 岸 利治博士に感謝致します。副査として審査頂きました、室蘭工業大学大学院 工学研究科 教授 濱 幸雄博士、東京大学大学院工学系研究科 教授 石田哲也 博士、東京大学生産技術研究所 講師 酒井雄也博士、東京大学大学院工学系研究科 講師 高橋佑弥博士に感謝致します。

主査である岸先生は、常識に捉われ過ぎると真実・真理が見えなくなる、時には常識を疑うことも大切であると仰っており、物事の本質を追求する研究者の姿勢を教えてくださいました。また、先生には、コンクリートの空隙構造や耐久性など広範囲に渡ってご指導頂きました。粘り強くご指導頂きました結果、本研究は充実した内容となりました。ご指導下さいましたことに深く感謝を申し上げます。

濱先生、石田先生、酒井先生、高橋先生には、本研究の副査をお引き受け頂き、ご多忙にも拘らず議論に多くの時間を割いて頂きました。また、研究の取り纏めにあたって貴重なご意見を頂きました。濱先生には凍害に関する様々な助言を頂きました。石田先生には、研究の内容を向上させる理論的な考察の助言を頂きました。酒井先生には、参考となる研究の紹介や実験方法など幅広くご指導頂きました。高橋先生には的確な質問や助言を頂きました。深く感謝致します。

本研究の機会を与えて頂きました住友大阪セメント株式会社の関根福一社長をはじめとし、山本繁実取締役専務執行役員、セメント・コンクリート研究所長である執行役員 榊原弘幸博士（現 株式会社中研コンサルタント）、株式会社中研コンサルタントの岡本英明社長（現 ふたば復興生コン）に深く感謝致します。

住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所の副所長 草野昌夫博士、同 コンクリート技術センターの直属の上司である小田部裕一博士には、研究に専念できる環境を整えて頂き、様々な配慮と激励、助言を頂きました。深く感謝致します。

山口大学 名誉教授 後藤誠史博士にはセメント化学に関する広範の知見とご助言を頂きました。名古屋工業大学大学院 准教授 吉田亮博士には、空隙構造の評価方法のご指導ご助言を頂きました。東京大学生産技術研究所 准教授 長井宏平博士、岸研究室の特任助教 鎌田知久博士、秘書の田畑和泉氏には、生産技術研究所における受託研究における様々なご助言とご協力を頂きました。深く感謝致します。

Tarekegne Biruktawit Taye 氏、横山勇氣氏、志村雅仁氏、影山雄哉氏、Iwvananji Sikombe 氏、Tep Meta 氏、LiyantoEddy 氏をはじめとする研究室の学生各位には、実験など様々な協力を頂きました。深く感謝致します。

東日本旅客鉄道株式会社の阿部睦樹氏、永野匡敏氏らには、岸研究室における同じ社

会人研究員として公私にわたり様々な議論ができ、大いに励まされました。深く感謝致します。

住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所の大野晃氏、小澤聡氏、小西正芳氏、金井謙介氏、中村士郎氏、中田裕伸氏、明石昌之氏には、様々なご助言を頂きました。上原伸郎氏、城田昌泰氏、中島有一氏、福田道也氏、中上明久氏、齋藤尚氏、神部直也氏、宮原健太氏、亀島博之氏、武藤貴彦氏、西山沙友里氏、には様々なご配慮、ご助言、実験サポートを頂きました。同 広島支店技術センターの小出貴夫氏には、本論文の取り纏めに際してご助言頂きました。深く感謝致します。

株式会社中研コンサルタントの喜岡一三氏、鈴木宏信氏には筆者が株式会社中研コンサルタントへ出向時に、研究に専念できる環境を整えて頂き様々な配慮を頂きました。深く感謝致します。同 近藤英彦氏、青山曜一氏、岡崇司氏、阪田隼也氏には凍結融解試験などの試験でご協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。

最後に、本論文を纏めるにあたり、常に暖かく見守ってくれた最愛の妻 泰子に心から感謝致します。

本論文は、数多くの方々のご指導およびご支援があって完成したものです。改めて感謝の意を表し、謝辞と致します。

2018年11月

宮 蘭 雅 裕