

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（B）
研究期間：平成 19 年度～平成 20 年度
課題番号：19360245
研究課題名（和文） 経年によるコンクリートの細孔構造粗大化と耐凍害性低下機構の解明
研究課題名（英文） Investigation of Coarsening of Micro-pore Structure and Degradation Mechanism of Frost Resistance of Concrete by Aging
研究代表者
濱 幸雄（HAMA YUKIO）
室蘭工業大学・工学部・准教授
研究者番号：70238054

研究成果の概要：本研究では、高強度コンクリートの耐凍害性が経年により低下する原因について、ひび割れおよび細孔構造変化の観点から検討した。その結果、コンクリートが夏期に乾湿繰返しおよび乾燥を受けることによってマイクロクラックが発生するだけでなく、セメント水和物であるC-S-Hのシリケートアニオン鎖の縮重合により数nm以下のナノ構造が変化して直径40～2000nmの細孔量が増加するとともに、インクボトル型細孔量の増加と入り口細孔径の粗大化などが原因となって凍結水量が増加することによりコンクリートの耐凍害性が低下することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
平成 20 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：

科研費の分科・細目：建築材料・構造

キーワード：コンクリート、耐凍害性、細孔構造、ナノ構造、マイクロクラック

1. 研究開始当初の背景

寒冷地のコンクリート構造物では凍結融解作用の繰返しによって生じる凍害が大きな問題であり、その劣化メカニズムの解明と耐凍害性向上技術の確立についての研究が古くから数多くなされている。耐凍害性を確

保する方策として、普通強度のコンクリートでは、良質の空気泡を連行したAEコンクリートの使用が一般的である。また、低水セメント比の高強度コンクリートの場合には、組織が緻密で凍結する水分が少ないためnon-AEでも耐凍害性に優れるといわれている。しか

しながら、最近の研究によって、経年の屋外暴露によって耐凍害性が大きく低下することが指摘されている。その原因として、経年による夏期の乾湿繰返しにより発生したマイクロクラックが影響しているものと推察されているが、具体的な検証はなされていなかった。

著者らの先行研究で、経年を想定した乾燥や乾湿繰返しを受けたコンクリートでは水銀圧入法で測定可能な直径40~2000nmの細孔量が増加する傾向にあることを見だし、この細孔構造の粗大化が経年による高強度コンクリートの耐凍害性低下の原因である可能性を指摘していた。しかしながら、コンクリートの細孔構造に関する既往の知見では、材齢の経過はセメントの水和を進行させ細孔構造は緻密になると考えるのが一般的であり、経年による細孔構造の粗大化の機構を説明することはできなかった。

これまで、コンクリート工学の分野では、セメント硬化体の緻密化の程度や耐久性に及ぼす影響について、水銀圧入法による直径10nm程度を下限とする細孔径分布で判定されてきた。一方、材料科学の分野では、硬化セメントペーストの主要構成成分であるC-S-Hのナノ構造に着目した解析が行われていた。本来、高強度コンクリートが低水セメント比による組織の緻密化を意図したものであるとの観点からは、セメント水和物のC-S-H自体の空隙構造および表面性状、結晶構造であるナノ構造の変化も含めて議論するべきと考えられ、材料科学の分野ではC-S-Hの構造モデルが古くから研究されているにもかかわらず、C-S-Hの構造がコンクリートの耐久性におよぼす影響についてはほとんど言及されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、水銀圧入法で得られる直径数n

mまでの構造を「細孔構造」、数nm以下のC-S-Hの空隙構造および表面性状、結晶構造を「ナノ構造」と定義し、経年による高強度コンクリートの耐凍害性低下の原因を珪酸カルシウム系水和物（C-S-H）のナノ構造変化から解明するために、以下の項目について明らかにすることを目的とした。

(1) 高強度コンクリートの耐凍害性が屋外暴露後に低下する原因として、乾燥および乾湿繰返しなどの環境変化の影響を想定し、経年による高強度コンクリートの耐凍害性低下に及ぼす環境変化の影響を明らかにする。

(2) 経年による高強度コンクリートの耐凍害性低下の原因として従来から指摘されているマイクロクラックの影響を検証する。また、気泡組織の影響についても検証する。

(3) 乾燥および乾湿繰返しなどの環境変化による細孔構造の変化を把握するとともに、耐凍害性への影響を明らかにする。

(4) 乾燥および乾湿繰返しなどの環境変化によるC-S-Hのナノ構造変化の挙動を把握する。

(5) C-S-Hのナノ構造、細孔構造および気泡組織を網羅するコンクリートの空隙構造特性を記述するモデルを構築するとともに耐凍害性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

平成19年度は、硬化セメントペーストおよびモルタルを用いて経年を想定した30℃および50℃の乾湿繰返しおよび50℃の乾燥を与える環境変化養生を行い、水銀圧入法、アルキメデス法、²⁹Si-NMR、窒素および水蒸気吸着を用いたESW解析によって細孔構造およびナノ構造の変化を評価するとともに、耐凍害性の変化との関係について検討した。

平成20年度は、さらにフライアッシュセメントを用いたモルタルを対象に加え、養生材齢および温度・湿度の条件を変化させた乾燥または乾湿繰返し、水中養生を行った場合の

細孔構造およびナノ構造の変化、耐凍害性および両者の相関性について検討を行った。

4. 研究成果

本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) 硬化セメントペースト (HCP) を 50°C で乾燥することにより、水銀圧入法で測定される直径約 8nm 以上の細孔径分布(MIP)が粗大化した。このとき、アルキメデス法で測定した真密度は上昇し、窒素吸着による細孔径分布(N₂)における直径 8nm 以下の細孔径分布は減少した。すなわち、50°Cの乾燥によって、HCP の直径 8nm 以上の細孔が粗大化すると同時にそれ以下の細孔は減少し、固体部分は凝集または緻密化する。

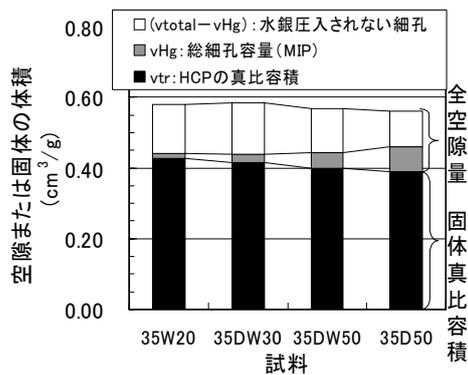


図1 乾燥・乾湿繰り返しによる硬化体中の空隙および固体堆積の変化

(2) ²⁹Si-NMR の結果から、50°Cの乾燥に伴い Q₁ が減少するとともに Q₂ が増加する。水和度とシリケートアニオン鎖の重合度に相関は認められなかった。TG による 500°C 付近までの重量減少率が減少しており、水和物の脱水が示唆された。また、IPC による Ca 量に差はなく、Ca²⁺イオンの溶脱は生じていない。これらから、Q₂ の増加は生成した C-S-H 同士のシリケートアニオン鎖の脱水縮重合に起因するものと考えられた。

(3) 水蒸気吸着等温線の結果から、50°Cの乾燥に伴い BET 法適用範囲外である相対圧

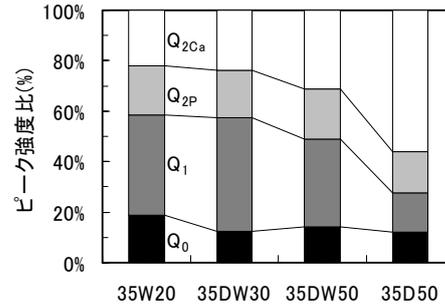


図2 乾燥・乾湿による ²⁹Si MAS NMR ピーク強度比の変化

0.4 以上の領域の水蒸気吸着量が減少するとともに、脱着側のヒステリシスも減少し、ナノ構造レベルでの変化が示唆された。

(4) 水蒸気吸着等温線の ESW 解析結果から、乾燥による Q₂ の増加に伴い、単分子吸着層における比表面積は BET 法と一致し大きな変化は認められないが、複層分子吸着層における比表面積が低下した。これは、層状構造への変化を示唆するものである。

(5) Jennings によるコロイドモデルに基づき ²⁹Si-NMR および ESW 解析結果を考慮し、乾燥に伴う C-S-H の変化に関して、シリケートアニオン鎖の重合と層状構造の形成を表す C-S-H の構造モデルを提案した。

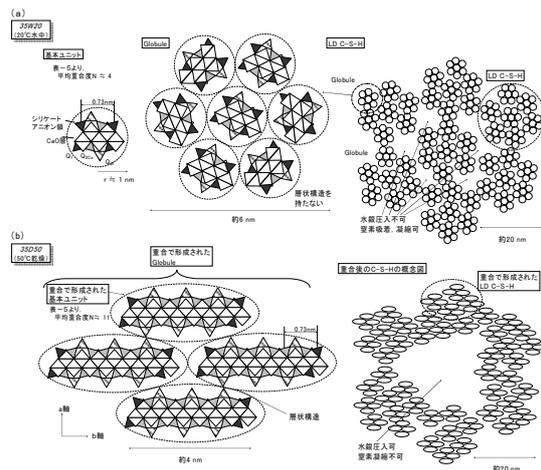


図3 乾燥による C-S-H のナノ構造変化モデル

(6) 30°C および 50°C の乾湿繰り返しまたは 50°C の乾燥後の HCP にひび割れが発生した。CIF 法の結果から、50°C の乾湿繰り返しおよび

50°Cの乾燥後は、耐凍害性が低下していたが、30°Cの乾湿繰返し後では低下しなかった。このことから、乾湿繰返しまたは乾燥後の耐凍害性低下の原因として、ひび割れの発生は考えにくい。

(7) 乾湿繰返しおよび乾燥に伴う細孔径分布(MIP)の直径 40~2000nm の細孔量の増加によって、耐凍害性が低下する。これは、従来の知見の水和度や W/C の違いによって得られた細孔量と耐凍害性との関係と一致する。

(8) セメント種別、試験材齢によらず、高温乾燥により細孔構造が粗大化するとともに、インクボトル細孔の増加と入り口径の粗大化が生じる。また、細孔構造およびインクボトル細孔の変化に対して、乾燥時の温度は湿度より影響が大きい。

(9) 水銀圧入法と水蒸気吸着等温線を連結した含水率分布曲線を求めた。水蒸気吸着等温線の高相対圧領域の回帰曲線は、ESW 解析が良く一致した。また、乾湿繰返しまたは乾燥に伴い、含水率分布曲線から求めた水理半径 5nm 以上の・20°Cで凍結し得る含水量が増加し、耐凍害性が低下する。これにより、ナノ構造レベルにおける変化に起因した空隙構造変化から、耐凍害性を論ずることが可能となる。

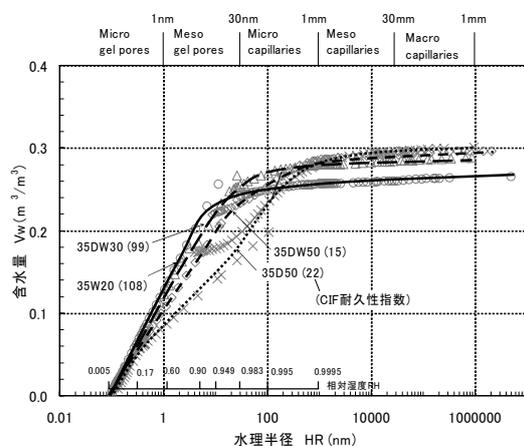


図 4 凍害劣化に影響する含水率分布曲線

本研究は、ひび割れおよび細孔構造変化に加え、セメント水和物であるC-S-Hのnmスケールでの微細構造変化について、核磁気共鳴(NMR)およびガス吸着等温線の測定を行い、コンクリート工学と材料科学を融合した新たなアプローチを用いたところに特色があり、国内外で高く評価されている。本研究の成果は、Journal of Advanced Concrete TechnologyのBest three papers of the year (2007年度) に選ばれるとともに、2008年度日本コンクリート工学協会論文賞を受賞した。

本研究で着目したコンクリートの細孔構造は、耐凍害性だけでなく中性化や塩分浸透等の物質移動性などコンクリートの物性・耐久性全般に影響することから、ここで確立した研究手法は今後のコンクリート研究の発展に幅広く応用できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Y.AONO, F.MATSUSHITA, S.SHIBATA, Y.HAMA : Study on Frost Resistance and Nano-Structural Changes in HCP subjected to Dry-Wet Cycles, Proceedings of 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures (Concreep 8), pp.965-970, 2008、査読有
- ② Y.AONO, F.MATSUSHITA, S.SHIBATA, Y.HAMA : Pore and Nano-Structural Changes in C-S-H during Drying at 50°C, Proceedings of 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete

and Concrete Structures (Concreep 8), pp.33-39, 2008、査読有

- ③ 青野義道、松下文明、柴田純夫、濱幸雄：乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化と耐凍害性への影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.30、No.1、pp.921-926、2008、査読有
- 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、19 (2)、pp.21 -34、2008、査読有
- ⑤ 青野義道、松下文明、柴田純夫、濱幸雄：乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.29、No.1、pp.993-998、2007、査読有
- ⑥ YAONO、F.MATSUSHITA、S.SHIBATA、Y.HAMA：Degradation Mechanism of Frost Resistance of Cement Paste subjected to Drying and Wetting Cycles、Transport in Concrete: Nano-to Macrostructure (TRANSCON07)、pp.285-296、2007、査読有
- ⑦ YAONO、F.MATSUSHITA、S.SHIBATA、Y.HAMA：Nano-structural changes in C-S-H during drying at 50°C、Journal of Advanced Concrete Technology、5 (3)、pp.313-325、2007、査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 新大軌：環境変化養生によるモルタルの細孔構造と耐凍害性の変化、第 63 回セメント技術大会、2009.5.22、ホテルメトロポリタン
- ② YAONO：Study on Frost Resistance

and Nano-Structural Changes in HCP subjected to Dry-Wet Cycles、

Concreep 8、2008.10.2、志摩観光ホテル

- ③ YAONO：Pore and Nano-Structural Changes in C-S-H during Drying at 50°C、Concreep 8、2008.10.2、志摩観光ホテル
- ④ 上田尚人：モルタルの硬化後の環境変化が細孔構造と耐凍害性に及ぼす影響—フライアッシュを用いた場合—、2008年度日本建築学会大会学術講演会、2008.9.20、広島大学
- ⑤ D.ATARASHI：Influence of Curing Condition on the Change of Pore Structure and Frost Resistance of Mortar、9th Korea / Japan Joint Symposium on Building Materials & Construction、2008.8.7、大田儒城観光ホテル/Korea
- ⑥ 青野義道：乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化と耐凍害性への影響、第 30 回コンクリート工学講演会、2008.7.11、福岡国際会議場
- ⑦ 上田尚人：モルタルの耐凍害性に及ぼす環境変化養生の影響—普通ポルトランドセメントとフライアッシュセメントの場合—、第81回日本建築学会北海道支部研究発表会、2008.6.28、北海道工業大学
- ⑧ 上田尚人：フライアッシュを用いたモルタルの細孔構造と耐凍害性に及ぼす硬化後の環境変化の影響、第62回セメント技術大会、2008.5.28、ホテルメトロポリタン
- ⑨ N.UEDA：Influence of Drying-Wetting and Autoclaved Curing to Micro-structure and Frost Resistance

of Mortar、The 1st International Symposium on the Performance Improvement of Concrete for Long Life Span Structure、2007.10.5、Cheonju University/ Korea

- ⑩ Y.HAMA : Degradation Mechanism of Potential Frost Resistance of Concrete by Aging、The 1st International Symposium on Improvement of Concrete performance for Long Life Span Buildings、2007.10.5、Cheonju University/ Korea
- ⑪ 上田尚人 : 環境変化養生による細孔構造変化がモルタルの中性化及び耐凍害性に及ぼす影響、2007 年度日本建築学会大会学術講演会、2007.8.29、福岡大学
- ⑫ 上田尚人 : 環境変化養生がモルタルの細孔構造および耐凍害性に及ぼす影響、第 80 回日本建築学会北海道支部研究発表会、2007.7.21、北海道職業能力開発大学校
- ⑬ 青野義道 : 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化、第 29 回コンクリート工学講演会、2007.7.11、仙台・江陽グランドホテル
- ⑭ Y.AONO : Degradation Mechanism of Frost Resistance of Cement Paste subjected to Drying and Wetting Cycles、TRANSCON07、2007.6.12、Duisburg-Essen University / Germany

6. 研究組織

(1)研究代表者

濱 幸雄 (HAMA YUKIO)
室蘭工業大学・工学部・准教授
研究者番号 : 70238054

(2)研究分担者

新 大軌 (ATARASHI DAIKI)
室蘭工業大学・工学部・助教
研究者番号 : 70431393

(3)研究協力者

青野義道 (AONO YOSHIMICHI)
住友金属鉱山シボレックス株式会社・
技術部・課長