

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560561

研究課題名(和文) 微細細孔と水分移動に着目したポーラスコンクリートの凍害劣化機構に関する研究

研究課題名(英文) A study on mechanism for deterioration of frost damage of porous concrete, focused micro pore and water-movement in the pore

研究代表者

徳重 英信 (TOKUSHIGE, Hidenobu)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80291269

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で行った結果を第一編および第二編に記載した。天然ゼオライトはその細孔径によってポーラスコンクリートおよびモルタル内部において、特に骨材に用いた場合にはAE剤によって連行される連行空気泡と同様な凍害抑制効果をもたらすことが明らかとなった。この挙動は微細空隙内の水分の凍結挙動による未凍結水のDriving-forceをコントロールする可能性があることが明らかとなり、今後はより詳細なこのDriving-forceに関する研究を継続すべく、貴重なデータを得た。

研究成果の概要(英文)：The results on the study are mentioned in the Part I and the Part II in the report. Natural zeolite caused frost resistance to porous concrete and cement mortar due to its nano-size-level pore, especially when it was used as an aggregate, as same as performance the AE agent used to the concrete.

That behavior explained that the pore may control the Driving-Force of unfrozen water, and then the study on the Driving-Force has to be carried out in near future. This study showed the basic date for the further study.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 天然ゼオライト 凍結融解抵抗性 骨材 混和材 変形 スケーリング AE剤

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) コンクリートの凍害劣化機構の理論的確立

セメントコンクリートの耐久性については、中性化、塩害、アルカリシリカ反応および化学的浸食などに関する劣化機構については、近年のコンクリート工学の発展を背景に徐々に明らかとなっており、これらの機構モデルを用いた様々な混和材料の使用による耐久性向上の研究・開発が充実してきていると考えられる。一方、これらの劣化機構に対して、コンクリートの凍害劣化機構は、T.C.Powers の水圧説を代表としたいわば古典的な劣化モデルを発展・脱却することが困難な状況である。特に近年の凍結防止剤などから供給される塩化物イオンの影響による劣化の増進などについては、水圧説で全ての劣化現象を説明することは難しいことが知られている。凍結防止剤の影響がない場合においても、スケーリングを代表とした劣化現象の理論的説明については、多様な研究者が多様な劣化機構を現象論的に説明している状況が継続しており、上述した他の劣化機構に関する理論的説明に比較して、凍害劣化機構の説明については整理されていない状況といえる。しかし、水分の相変化が強く影響する凍害劣化機構に対して、ヨーロッパをはじめとして、いわゆる Driving Force の劣化機構説明モデルへの適用が開始されている状況にある。他の劣化現象の説明についても国内を中心として物質移動モデルの適用がなされてきており、特に凍害劣化機構モデルに対しては、水-氷晶の相変化を考慮した Driving Force の適用が劣化機構モデルの理論的確立を進め、耐凍害性能の確保に対しても大きく影響するものと期待されている。

### (2) ポーラスコンクリートの凍害劣化とその機構

一方、ポーラスコンクリートは透・排水性舗装や河川護岸など多量の水分に接する環境に多く用いられてきており、積雪寒冷地においてもこの 10 年間、大幅に適用例が増加している。これまでのポーラスコンクリートの凍害劣化機構に関する研究では、1980 年代の Malhotra の研究以来、ASTM C666 法や JIS A 1248 法での急速水中凍結融解試験においては非常に低い耐凍害性能を呈するが、気中凍結水中融解試験法においては劣化の進行が大幅に改善されることが報告されており、1994 年～1995 に公表している申請者らの研究成果、および申請者の学位論文「透水性コンクリートの配合設計法と耐凍害性に関する基礎的研究」(1996、北海道大学)においても、原則として透・排水性が確保できる水分環境では凍害劣化の進行は大幅に抑えられることを報告している。実際に積雪寒冷地においても、透・排水性が確保できる環境では凍害による劣化があまり認められていない。これはポーラスコンクリートに用いられている結合材が、一般的に低水結

合材比であることが主要因であると考えられている。しかし、近年の国内の研究でも報告がなされているように、ポーラスコンクリートについてもスケーリングの発生の懸念が指摘されており、特に小粒形ポーラスコンクリートの凍害劣化機構については、畑中らによる毛管張力モデルを導入した説明等が行われている。一方、近年では積雪寒冷地の透・排水性舗装の劣化事例が確認されており、特に施工後に 10 年程度経過して舗装周囲の土壌由来の粘土分による目詰まりを起こしたポーラスコンクリート表層部が砂利状に崩壊する状況が認められている。

### (3) 多孔質骨材を用いたポーラスコンクリート

申請者はこれまで秋田県産天然ゼオライトをポーラスコンクリートへ骨材および混和材として用い、基礎的な物理的および力学的性質、複層平板としての強度特性、耐酸性、吸着特性などについて検討を行ってきており、植栽基盤としての応用や水質浄化材料への応用などを想定した研究・開発を継続してきている。この応用的研究・開発での課題ともなっているのが耐久性である。ポーラスコンクリートの耐凍害性については、適切な量の AE 剤の混和が耐凍害性能の向上に影響することが様々な研究者により報告されている。しかし、多孔質骨材を用いる場合は、軽量骨材を用いた普通コンクリートに対する凍害劣化機構に関する検討はあるものの、多量な水分に接する機会が多いポーラスコンクリートについては皆無である。一方、天然ゼオライトは吸水率が 20% 程度の多孔質材料である。しかし、空隙径は数ナノ～数ミクロンと一般的な軽量骨材の細孔径よりも遙かに小さい。したがって、骨材または混和材として用いた場合のペースト内あるいはペースト骨材間の水分移動に与える影響は、一般の軽量骨材などの多孔質材料とは異なることが想定される。例えばマイクロバブルを混和したコンクリートは高い耐凍害性能を有することも報告されており、これと同様に天然ゼオライトの細孔構造が耐凍害性能の向上に寄与することが期待できる。

## 2. 研究の目的

多量な水分に接する機会が多い、ポーラスコンクリートの耐凍害性能の向上のために、ナノ～マイクロレベルの空隙を持つ多孔質材料である天然ゼオライトを、ポーラスコンクリートの骨材や混和材として用いた場合の凍害劣化機構について明らかにする。特に結合材～骨材～コンクリートとしての細孔構造と、水-氷晶間の相変化に伴う空隙中の水分の Driving Force に対して実験と理論から検証を行う。さらに積雪寒冷地での水際に適用することを想定した凍結融解試験を実施し、適切な材料と配合の選定を行うべく、凍害劣化機構の確立を行う。

### 3. 研究の方法

(1)配合をパラメータとした天然ゼオライトを用いたポーラスコンクリートの結合材～骨材～コンクリートとしての、ミクロレベルからマクロレベルの空隙分布の定量化を行う。結合材～骨材の細孔分布の計測には秋田大学共同利用施設内にある窒素ガス吸着装置を用いて計測する。また、ポーラスコンクリートのマクロレベルの空隙は現有の画像解析装置を用いて評価を行う。

(2)上記(1)と平行して、各種配合により作製するポーラスコンクリート供試体を用い、RILEM CIF 試験を改良し、実環境を想定した凍結融解試験を実施し、配合要因と凍害劣化程度の相関を定量的に明らかにする。

(3)上記(1)と(2)の測定結果、および水分移動に対する熱力学を用いた理論的検討から、凍害劣化に対して過酷な環境、つまり水分がポーラスコンクリート内のマクロレベル空隙に多量に有る場合において、天然ゼオライトが骨材あるいは混和材として用いた場合にどのような凍害劣化機構となるかについて明らかにする。

(4)上記(3)の理論的検討を基に、普通骨材を用いた場合のポーラスコンクリートのマクロレベル空隙径が、凍害劣化機構に及ぼす影響について明らかにする。なお、普通骨材を用いたポーラスコンクリートの耐凍害性についての実験的評価は、上記(1)と(2)の実験において行う。

### 4. 研究成果

(1)上層部にポーラスコンクリート、下層部をモルタルとした複層供試体の凍結融解を受けた劣化挙動はポーラスコンクリート単体の劣化挙動と同様な結果となることが明らかとなった。

(2)ポーラスコンクリートの凍結融解におけるスケーリング抵抗性は砕石、天然ゼオライト骨材に関わらず基準値を満たしていた。しかし、天然ゼオライト粉末の混和率を上げることにより、スケーリング抵抗性は失われてしまう。これは天然ゼオライト粉末を混和させることにより、単位セメント量が減少することに起因する。しかし、ゼオライト粗骨材を用いたポーラスコンクリートはゼオライト粉末混和のスケーリングにおける影響を抑制することがわかった。

(3)ゼオライト細骨材を用いたポーラスコンクリートの内部損傷の指標である内部ひずみは蓄積しやすく劣化が顕著である。すべての供試体の  $p/a$  が一定であることから総表面積の大きい細骨材ではペースト厚が薄くなってしまふ。このペースト厚が薄いことによりペースト部分の劣化が進み、内部損傷抵抗性の低下につながったと考えられる。ゼオライト細骨材を実用化に用いることを考えると配合の改良が必要であると考えられる。

(4)天然ゼオライト粉末混和と残留ひずみの関係性から明確な傾向は得られなかったが、スケーリングと同様に天然ゼオライト粉末混和 30%では大きく残留ひずみが増大し、またゼオライト粗骨材を用いたポーラスコンクリートは天然ゼオライト粉末混和率 30%の条件下でも残留ひずみを抑制した。

(5)ゼオライト粗骨材を骨材に用いたポーラスコンクリートは普通ポーラスコンクリートに比べ水分吸収率が高く、水分をより多く吸水していながら普通ポーラスコンクリートと同程度またはそれ以上のスケーリング抵抗性、内部損傷の抵抗性が得られた。これはゼオライトの微細空隙の構造が原因と考えられる。ゼオライトは空隙が微細で尚且つ大量に存在する。水が氷になるまでには融点より温度が低くなければならないが、水の状態を安定させることにより融点が 0 以下になる。ゼオライトの細孔は数ナノ～数十ナノメートルで氷の核を作らせず、融点が降下したことが考えられる。またゼオライトの空隙がペースト中の水分の逃げ道となって氷圧を抑えたとも考えられる。

(6)天然ゼオライト骨材を用いた天然ゼオライト粉末無混和の配合は、天然ゼオライト骨材の吸水率は川砂骨材の吸水率の約 26 倍であるのにもかかわらず川砂骨材を用いた配合とほぼ同程度のスケーリング抵抗性、内部ひずみの抑制を示しており、凍結融解抵抗性を有することが示唆される。また、凍結融解抵抗性を有したことから仮説として挙げた天然ゼオライト骨材内の細孔には AE 剤の様な効果が期待できることが明らかとなった。

(7)川砂骨材は凍結融解によるスケーリング抵抗性、内部ひずみを抑制する結果となり高い凍結融解抵抗性を有している。

(8)天然ゼオライト骨材を用いた天然ゼオライト粉末混和の配合は、スケーリング量が非常に多く、内部ひずみが蓄積し内部の損傷がみられたことから、スケーリング量と内部ひずみは凍結融解抵抗性に関する指標として相関関係にあると考えられる。

(9)スケーリング試験について、天然ゼオライト骨材を用いた配合は天然ゼオライト粉末混和率の増加に伴いスケーリング量が増加した。さらに、粉末混和率 15%の配合は供試体にひび割れが入り破壊に至った。しかし、川砂骨材を用いた配合では天然ゼオライト粉末混和率、AE 剤の有無によらずスケーリング量はほとんど変わらなかった。

(10)内部ひずみ測定について、天然ゼオライト骨材を用いた配合は天然ゼオライト粉末混和率 15%、30%の順に内部ひずみが顕著に

増大した。しかし、川砂骨材を用いた配合では天然ゼオライト粉末混和率、AE 剤の有無によらず内部ひずみはほとんど変わらなかった。

(11)凍結融解により劣化を発生させる原因として、骨材の粒度、供試体内の水分吸水、適切な空気量、単位セメント量、骨材の吸水率が挙げられる。

(12)天然ゼオライト骨材と天然ゼオライト粉末と一緒にモルタル材料として用いると、表面の劣化と、内部の劣化である変形挙動を促進する。

(14)天然ゼオライト骨材と天然ゼオライト粉末の内部に存在する微細な細孔は、凍結融解作用時では異なる作用をする。

以上の結果より、本研究では天然ゼオライトを骨材、混和材としてポーラスコンクリートおよびモルタルの凍結融解試験を行い、その性能の評価と凍害劣化機構へのアプローチを行った。天然ゼオライト骨材には AE 剤の様な効果が期待できることが明らかになったことから、天然ゼオライト骨材の細孔が凍結融解抵抗性にどのように影響しているのかを明らかにする必要がある。また、天然ゼオライトの影響を詳細にするには微細空隙に着目し凍結融解における影響を検討する必要がある。また、凍結融解による劣化の要因である水 氷の相変化と未凍結水の移動に関する詳細な検討も必要であることが明らかとなった。

#### 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 1 件)

徳重英信、木村渉、川上洵：凍結融解を受ける天然ゼオライトを用いたポーラスコンクリートのスケーリングと変形挙動、セメント・コンクリート論文集、Vol.67、pp.434-440 (2014)(査読付き)。

〔学会発表〕(計 2 件)

・高橋慶、徳重英信、永須巨、梅原善隆：天然ゼオライト混和モルタルの凍結融解挙動に関する研究、平成 26 年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集、V-33(2015)。  
・齋藤憲寿、徳重英信：凍害を受けたコンクリート橋の表層部劣化評価に対する算術平均粗さの適用に関する研究、平成 26 年度土木学会東北支部技術研究発表会講演概要集、V-37(2015)。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等：準備中

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

徳重英信(TOKUSHIGE, Hidenobu)  
秋田大学・大学院工学資源学研究所・教授  
研究者番号：80291269

##### (2)研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3)連携研究者

( )

研究者番号：