# 論文 各種セメントペーストの細孔構造と凍結性状に関する研究

中江 理\*1・西 祐宜\*2・光石 尚道\*3・名和 豊春\*4

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

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

## 1. はじめに

現在凍害の対応策として、細孔中水分凍結に より生じる未凍結水の水圧により材料内部が破 壊される T. C. Powers<sup>1)</sup>の水圧説に基づき, AE 剤 等を使用し適量の空気をコンクリート中に連行 させ、内部に発生する水圧を緩和させる方法を 一般に行なっている。しかしながら、凍害によ るコンクリートの劣化は現在も顕在化している 上に、空気を連行した AE コンクリートや乾燥状 態のコンクリートが凍結過程に収縮挙動が認め られる等の報告<sup>2)</sup>がされており, T. C. Powers の 水圧説だけでは凍害のメカニズムを説明するこ とは困難である。

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

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

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

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

#### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料, 配合

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

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

## 2.2 試験体

セメントペーストはモルタルミキサーを用い 低速で 60 秒練り混ぜ,かき落とし後,高速で 120 秒練り混ぜ,材料分離がなくなるまで練り置き した後,φ50×100mmの型枠に成型した。打設よ り 24 時間経過後に脱型し,所定の試験材齢まで

*1	北海道大学 工学部	資源開発工学科 (正会員)
*2	(株) フローリック	総務人事部 (正会員)
*3	(株) フローリック	東日本支店北海道営業所 (正会員)
*4	北海道大学 大学院]	L学研究科 資源循環システム専攻 教授 工博 (正会員)

20℃水中養生を行った。

## 2.3 凍結水量の測定

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

## (1) DSC 測定

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

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

## (2) NMR 測定

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

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

測定は 10℃と-30℃で行い,各温度における FID 信号の測定を行った。この FID 信号には 105℃で蒸発しない物理吸着水による FID 信号も 含まれているため,以下の補正を行った。凍結 融解サイクルを与えた試料を 105℃で 48 時間乾 燥させた後,再びポリエチレンフィルムで封緘 し,10℃,-30℃における FID 値を測定し,乾燥 させる前の試料の FID 値より減じた。補正後の 10℃から-30℃における FID 値の低下率を凍結水 率として算出した。

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

$$N_{f} = \left(1 - \frac{FID_{-30^{\circ}C, \ \underline{x}\underline{n}} - FID_{-30^{\circ}C, \ \underline{dy}}}{FID_{10^{\circ}C, \ \underline{x}\underline{n}} - FID_{10^{\circ}C, \ \underline{dy}}}\right) \times 100$$
(1)

$$N_{w} = \left(\frac{m_{\Xi \not k}}{m_{dry}} - 1\right) \times 100$$
 (2)

$$\boldsymbol{m}_f = \boldsymbol{N}_f \times \boldsymbol{N}_w \times 0.1 \tag{3}$$

ここに*N<sub>f</sub>* : 凍結水率(%), *FID* : FID 信号値, *N*<sub>w</sub> : 含水率(%), *m* : 質量(g),

*m<sub>f</sub>*:凍結水量(ml/g)

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

#### 2.4 細孔構造の測定

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

#### 3. 実験結果及び考察

### 3.1 凍結水量測定値の検討

図-1にDSCとNMR 測定による凍結水量の関係 を示す。凍結水量は 105℃で 48 時間乾燥させた 試料 1g あたりの値とし、0℃、大気圧下におけ る氷の密度 0.9168 (g/cm<sup>3</sup>)を用い算出した。

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

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

## 3.2 凍結融解性状と細孔構造の関係

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

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



図-1 DSC と NMR 測定による凍結水量の関係

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

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

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



図-2 各セメントペーストの細孔径分布

-1193-



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

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

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

### 3.3 融点降下と細孔半径の関係

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

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



図-4 細孔量と凍結水量の関係

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{2\sigma_{\rm lg}M}{\rho_{\rm l}\Delta H} \cdot \frac{1}{r} \tag{4}$$

ここに $\Delta T$ :融点降下度(K),  $T_0$ :通常の融点(K),  $\sigma_{lg}$ :液相一気相の表面張力(dyn/cm), M:分 子量(g/mol),  $\rho_l$ :液体の密度(g/cm<sup>3</sup>),  $\Delta H$ : 融解熱(erg/g), r:細孔半径(cm)

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

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

ここに $\sigma_{sl}$ :固体一液体の表面張力(dyn/cm),  $\rho_s$ :固体の密度(g/cm<sup>3</sup>),

 $\Delta S_f$ :融解比エントロピー変化(erg/g・K)

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



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

全体の傾向は図に示すように Blachere&Young の値に近いものとなった。光石ら<sup>90</sup>はセラミック センサを用い,セメント硬化体中の内部相対湿 度を測定し,半径 rの毛細管に生じるメニスカ スに適応された Kelvin 式より本実験結果と同様 に Blachere&Young の値に近い細孔半径と凍結温 度となる結果を示している。

# 3.4 水銀圧入法および DSC による細孔径分布の 比較

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



粗大径側に存在する結果となった。

水銀圧入過程において,インクボトル型細孔 が存在する場合には粗大径の細孔は実際の径よ り小さな細孔として測定される。すなわち,水 銀圧入法により測定された細孔径分布は実際よ り微小径側にシフトしたものであると考えられ る。一方,細孔中の水分は細孔の連続性やイン クボトル型細孔の影響を受けず,細孔径のみに 依存し融解すると考えられるため,上記の各測 定手法による相違はこれらに起因するものと考 えられる。

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

### 4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめて示す。

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

〔謝辞〕

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

# 参考文献

- T. C. POWERS : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. of ACI, vol. 41, 1945
- 2) 岡本修一,魚本健人:モルタルの凍結融解による劣化挙動に関する実験的研究,コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 609-614, 1996
- 3) 例えば, G.G.Litvan: The Mechanism of Frost Action in Concrete-Theory and Practical Implication, Canada / Japan Workshop on Low Temperature Effects on Concrete, 1988
- 4) 鎌田英治:コンクリートの凍害機構と細孔構
   造,コンクリート工学年次論文報告集,10-1, pp.51-60, 1988
- 5) 李長江, 依田彰彦, 横室隆: 高炉スラグ微粉 末を用いたセメントペーストの細孔量と強 度, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 369-374, 1996
- 6) V. A. Cordon: Freezing and Thawing of Concrete-Mechanisms and Control, ACI Monograph, No. 3, 1966
- 7) 多田眞作: ALC の空隙構造と凍結挙動, コン クリート工学論文集, Vol2, No1, pp95-103, 1991
- 8) 樋口泉:多孔体の毛管内に分散した物質の性 質と毛管構造(1),表面, Vol.6, No.3, pp.168-175, 1968
- 光石尚道,長谷川真吾,赤堀弥生,名和豊春: セメント硬化体細孔中水分の凍結挙動に伴 う内部相対湿度変化と変形挙動,コンクリ ート工学年次論文報告集,Vol.28,No.1, 2006