

論文 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

岡本修一^{*1}・魚本健人^{*2}

要旨：コンクリートの凍結融解による劣化機構の基礎資料を得るために、凍結融解時の伸縮状況および、ビデオ・マイクロスコープによる空隙の凍結状況観察を行った。その結果、飽水度の高い供試体では、凍結時に膨張挙動を示し、完全に内部を氷晶で充填された空隙が多く存在することが認められるとともに、周辺部に細かな氷晶を有する細骨材が数多く、凍結融解による相対動弾性係数低下の一要因が骨材周辺部の微小破壊である可能性が認められた。逆に、飽水度の低い供試体では、空隙凍結は認められるものの、巨視的な挙動は温度ひずみと同程度でしかない場合があることが判明した。

キーワード：凍結融解、伸縮挙動、飽水度、ビデオ・マイクロスコープ、空隙の凍結

1. はじめに

コンクリートの凍結融解による劣化は、寒冷地でのコンクリート構造物施工時の重要な課題であり、長年の研究の結果、劣化防止の対応策としてAE剤やAE減水剤等を使用しコンクリート中に適度な独立気泡を混入させることという手法が確立され現在に至っている。その劣化機構に関しては、T.C.Powersの研究を始め、我が国においても、洪・鎌田 両氏の研究成果等に代表されるように、コンクリート毛細管空隙中の水の挙動（相変化に伴う体積膨張や水圧、毛細管空隙中の水の過冷却、未凍結水の移動 etc.）が重要であることが明らかにされている[1][2]が、コンクリートの凍結融解による劣化挙動を全て説明するに至っていない。

その理由の一つに、コンクリート内部の凍結過程あるいは凍結状況を実際に確認することの困難性があると思われる。そこで本研究では、コンクリートの凍結融解による劣化の機構を解明する為の基礎資料を得ることを目的に、空隙の飽水度を变化させたモルタル供試体を用い、凍結融解時の伸縮状況を測定するとともに、ビデオ・マイクロスコープで断面観察を行い空隙の凍結状況を視覚的に捕らえることで検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメントを、細骨材には富士川産の川砂（比重:2.63、吸水率:2.01%）を使用した。配合はW/C = 65%、S/C = 2とし、モルタルの製造は、材料分離の影響を極力少なくするために分割混練により練りまぜを行った。

2.2 供試体の作成ならびに内部含水量の調整方法

試験は5ケースの飽水度の供試体について行なった。供試体寸法は4×4×16cmとし、各ケースとも凍結融解、凍結断面観察ならびに飽水度試験用供試体を各3本づつ、合計9本使用した。

供試体は、打設後1日で脱型し、材齢12日まで20℃水中養生を行い、50℃乾燥炉により乾燥

*1 大成建設（株）技術研究所 土木材料研究室、工修（正会員）

*2 東京大学教授 生産技術研究所 第5部、工博（正会員）

時間を調整することで内部含水量を強制的に変化させた後、ラップフィルムで包みポリエチレン袋に入れ材齢14日まで封緘養生を行った。材齢14日の時点で凍結融解試験ならびに飽水度の測定を開始した。

2.3 供試体の飽水度

測定はRIIEMの方法[3]に準拠し行った。つまり、本論文中の飽水度(S)は、供試体を105℃炉乾燥させた場合の蒸発水量(Vw)と、真空飽和法により求められた供試体中の総空隙量(Vp)から式(1)により計算された値である。

$$S = (Vw / Vp) \times 100 \quad (\text{vol.}\%) \quad \text{式(1)}$$

2.4 凍結融解試験

凍結融解試験用供試体は、1本づつラップフィルムで包みポリエチレン袋で封緘した状態で、不凍液の入った温度可変槽内に設置し凍結融解試験を行った。

試験は、約16時間で20℃から-20℃まで降温、約2時間温度を保持した後、約6時間で20℃まで昇温を1サイクルとし、20サイクルまで繰り返した。供試体の温度履歴は熱電対で、伸縮挙動については供試体の中心部に設置した埋込み型ひずみゲージ(KM-30；(株)東京測器研究所)若しくは、供試体の長手方向の2側面に張付けた表面ゲージ(ゲージ長60mm)により測定を行った。また、劣化の程度を知るため超音波法による相対動弾性係数の測定も行なった。

2.5 凍結時の断面観察

凍結断面観察は、ビデオ・マイクロ스코プ(VMS-5000；明伸工機(株))により行った。装置の主な仕様を表-1に示す。測定方法としては、凍結融解20サイクル終了後に、再度-20℃に凍結させた供試体を凍結融解試験槽から取り出し、凍結した状態で三点曲げ試験を行い、直ちにその破断面を観察するものとした。

表-1 ビデオ・マイクロ스코プ仕様

型式	VMS-5000
撮像素子	1/2インチCCDイメージ・センサー
画素数	41万画素(有効画素 768H×494V)
解像度	水平 470TV本以上 垂直350TV本以上
S/N	46dB以上

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解時の伸縮挙動

各飽水度の供試体における凍結融解時の長さ変化の測定結果のうち、埋込み型ひずみゲージによる測定結果例を図-1に示す。図中のひずみは温度ひずみも含んだ見掛けひずみを示すものである。いずれの飽水度の供試体においても、20～0℃付近までのひずみ変化の勾配は8～10・10⁻⁶と一般的なモルタルの線膨張係数に等しい値となっており、この部分の挙動の殆どは温度変化によるものと考えることができる。

そこで、0℃以下での供試体の挙動をより明確とするために、0℃までのひずみの勾配から算定した線膨張係数を用いて温度ひずみの影響を補正すると図-2のようになる。まず、飽水度が99%の供試体においては、凍結過程では-5℃付近までは温度収縮以上の収縮を示し、更に温度

が低下すると膨張に転ずるが、凍結融解の回数が進むにつれ膨張の度合は小さくなる。鎌田らの研究[4]によると、この変化点は内部水の凍結開始温度に一致するとされており、これによると、今回の試験条件での内部水凍結開始温度は -5°C 付近であると考えられる。融解過程ではヒステリシスとともに残留膨張が認められ、サイクルが進むにつれ残留ひずみは大きくなっており、徐々に内部組織の緩みが進行していることが伺える。

次に、飽水度が93~72%の供試体では、温度降下に伴う膨張現象は認められず、逆に温度ひずみ以上の収縮を示す。また融解時の残留ひずみは、1サイクル目に大きなひずみが発生した後は殆ど増大しない。

飽水度が49%の供試体は、他の飽和度のものと比較して特徴的であり、 0°C 以下の温度領域では若干温度低下に伴い膨張する傾向にはあるが、その変化量は小さく、ひずみの殆どは温度ひずみであると思われる。

以上のようなひずみ挙動を示した供試体の劣化状況を把握するため、図-3に20サイクル終了時の相対動弾性係数と飽水度の関係を示す。残留ひずみの認められた高飽水度供試体ほど相対動弾性係数の低下は大きくなっており、飽和度が大きいものほど、凍結融解による内部組織劣化の度合が大きくなる傾向が認められる。

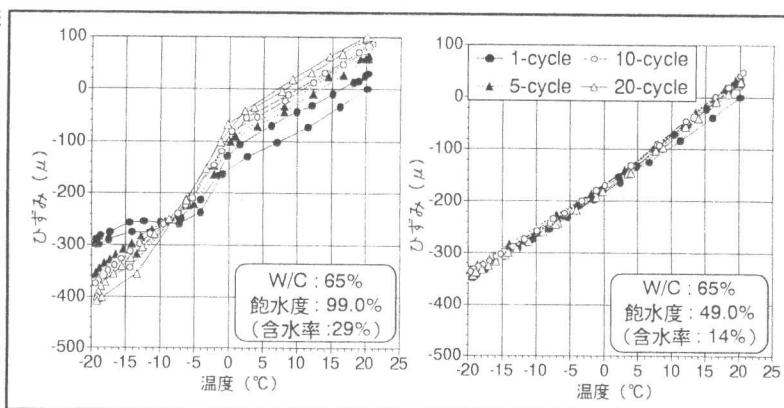


図-1 供試体のひずみ (温度補正前)

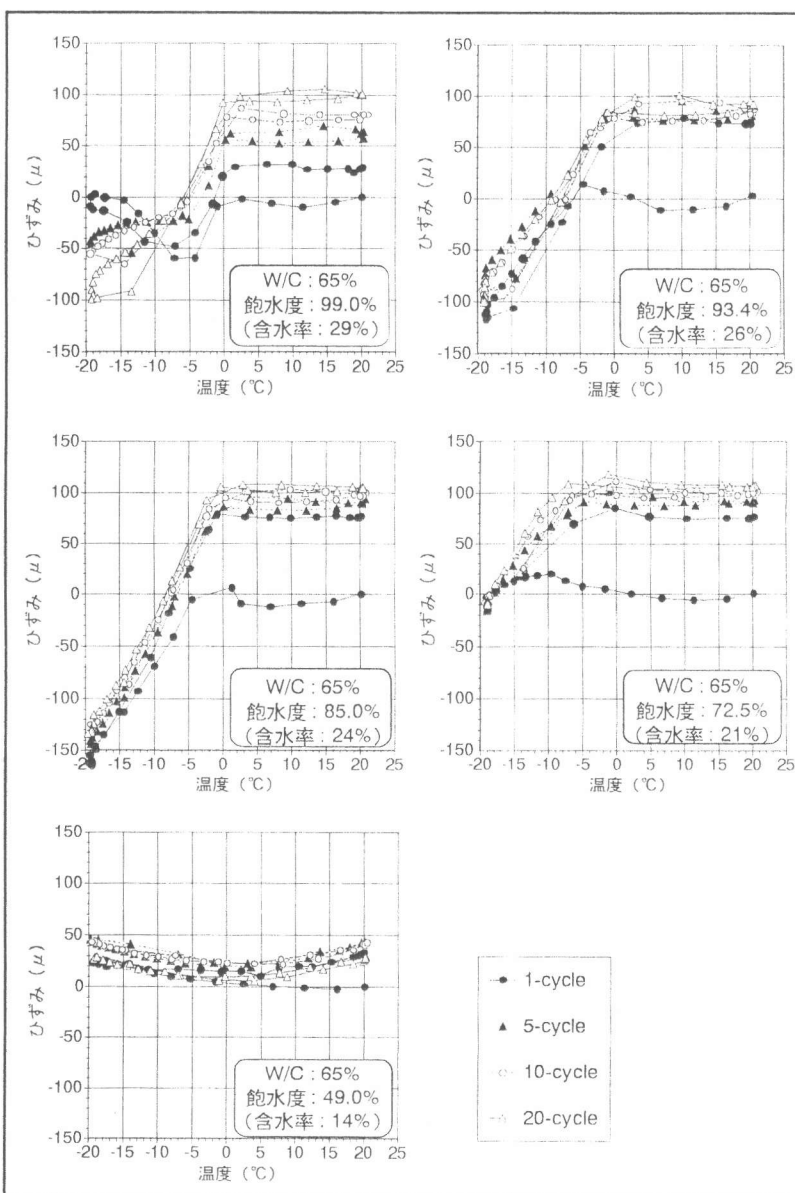


図-2 供試体のひずみ (温度補正後)

3. 2 凍結時の供試体断面観察

ビデオ・マイクロスコープによる断面の観察状況を写真-1~4に示す。いずれの飽水度の供試体についても、 -20°C の時点で内部に氷晶を持つ空隙（気泡）が確認された。写真-1、2は飽水度の異なった供試体において、ほぼ同程度の大きさの気泡の状況を示したものである。飽水度が大きいものほど気泡内部の氷晶量が多く、その形態はある程度成長した結晶が集合したようになり、気泡内部へと氷が成長した様にも受け取れる。このような供試体断面の凍結状況を、即、供試体の挙動と単純には結びつけられないが、今回凍結時に膨張挙動を示した飽水度99%供試体では、気泡の内側に氷晶を持つものばかりではなく、完全に内部を氷晶で充填されたものもあり、場所によっては写真-3に示すように周辺の大小の気泡のほとんどが氷晶で完全に充填されている箇所も認められ、氷の成長が可能な空間が内部水量に対して少ない場合には巨視的な膨張に繋がることは確かなようである。また、写真-4に示すように細骨材の周辺部分では細かな氷晶を有する場合は認められたが、飽水度99%供試体ではこのような状態の細骨材が数多く確認できた。骨材の周辺部分は、いわゆる遷移帯と呼ばれる箇所であり、比較的ポーラスなばかりでなくペースト部分よりも強度が小さいと言われている[5]。この箇所に氷晶が生成した場合には微小破壊を起こしやすいと考えられ、図-3に示した相対動弾性係数の低下をもたらした原因が遷移帯の微小破壊である可能性を示唆しているものと思われる。

3. 3 飽水度から見た凍結時の膨張

水は氷へと相変化した場合に体積は1.091倍に増加する。従って、内部水が凍った場合にはかなりの体積膨張を示すはずであるが、実際の挙動は前述のひずみの測定結果のように複雑で、空隙の飽水度により温度低下に伴い膨張したり、温度収縮以上の収縮を示したりする。一般的には、温度低下に伴う膨張は、毛細管張力の影響により氷点降下がおこり、毛細管空隙中の水が徐々に凍結するためと説明され、一方、凍結時の収縮は、凍結

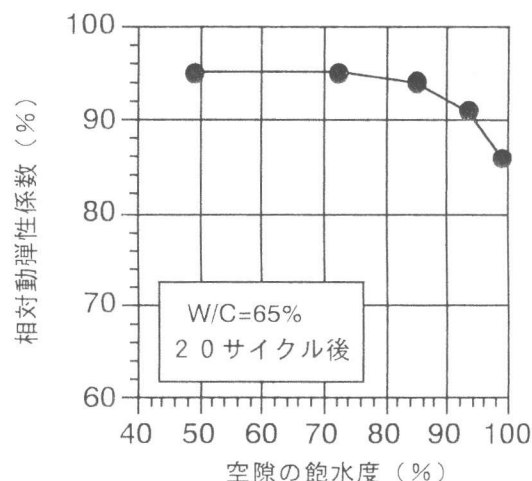


図-3 空隙の飽水度と相対動弾性係数の関係

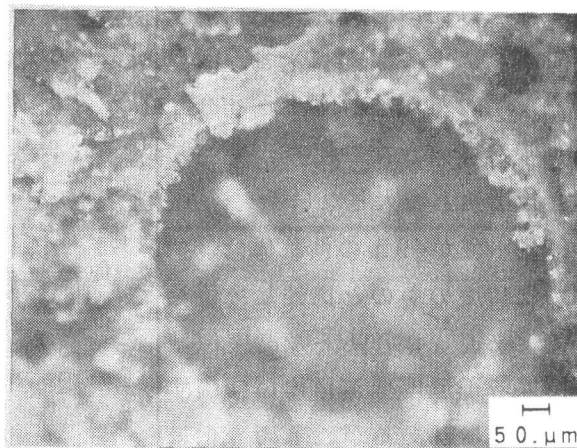


写真-1 飽水度：99% (×200)

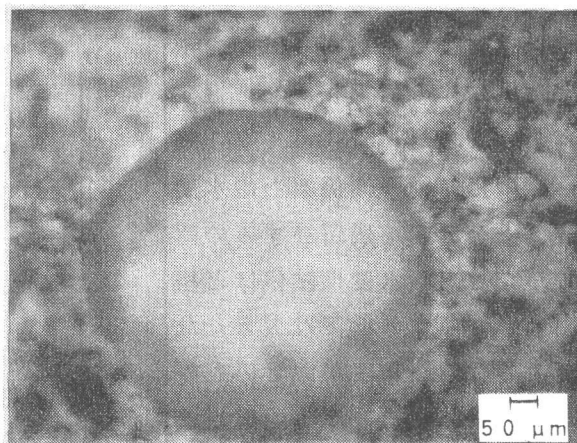


写真-2 飽水度：45% (×200)

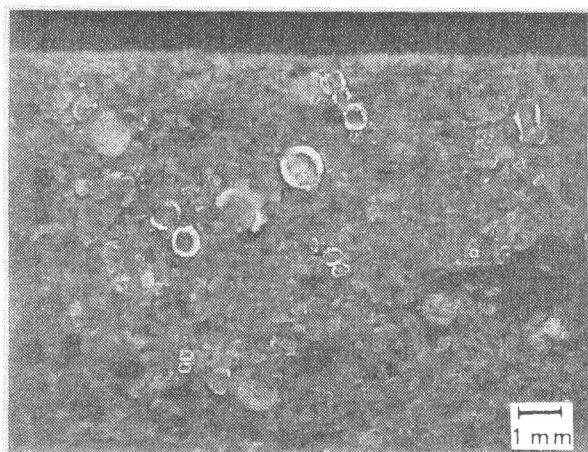


写真-3 飽水度：99% (×25)

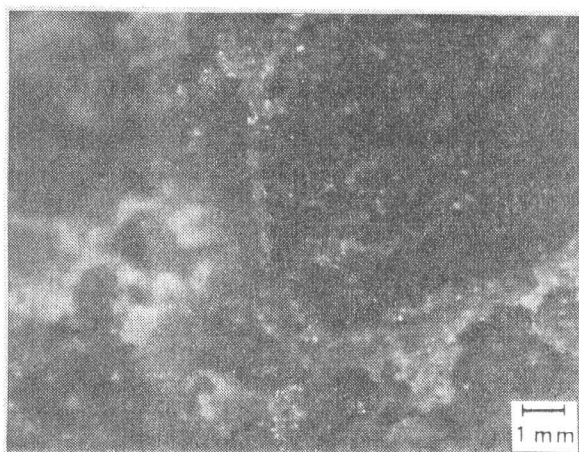


写真-4 飽水度：99% (×25)

部の氷晶表面へ未凍結水が移動するためであると説明されている[6]。

そこで、これまで述べてきた状況について、細孔径の分布と凍結細孔径の関係をみるため水銀圧入法により実測した供試体の細孔径分布上に、毛細管張力による融点降下を考慮した温度と凍結細孔径の関係をプロットしたものを図-4に示す。融点降下は、毛細管に発生するメニスカスと水と氷の飽和蒸気圧と温度の関係に基づいた式(2)より算定したものであり、

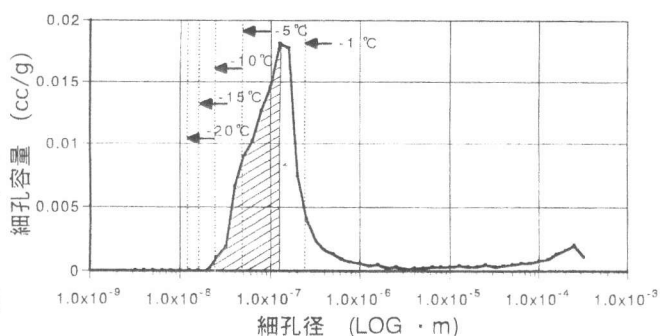


図-4 細孔径分布と凍結半径

$$\delta T / T_0 = (2 * \gamma * M) / (\rho * Q * (d/2)) \quad \text{式(2)}$$

ここで、 δT : 融点降下 (°K), T_0 : 水の氷点温度 (°K)

γ : 界面張力 (N/m, 0°Cの値), M : 水の分子量 (g/mol)

ρ : 水の密度 (kg/m³), Q : 水の分子溶解熱 (kJ/mol, 0°Cの値)

d : 細孔径 (m)

図中の斜線部は、水はより小さい細孔に存在すると仮定した場合の、ある飽水度での細孔の含水範囲を示している。この斜線部の境界と凍結細孔径を示す線で囲まれた範囲の水が凍結すると考えることができる。図より、温度低下にともない凍結する細孔水量が増大してゆき、今回の実験の範囲では、-15°C以下でほとんどの細孔は凍結してしまうことがわかる。

さらに、凍結した水は空隙部を充填しながら体積膨張をすると仮定すると、圧力が発生する限界飽水度は、水が氷へと相変化した場合の体積膨張率 (=0.0901) をもちいて、 $1 / (1 + 0.0901) = 0.917$ と求められる。従って飽水度約92%以上の場合においては、径の大きな気泡も氷晶で充填されることとなり、高飽水度での凍結断面観察の結果ならびに膨張現象は、この状況に対応するものと思われる。

4. まとめ

コンクリートの凍結融解による劣化メカニズムを解明するための基礎的資料を得ることを目的に、飽水度を変化させたモルタル供試体の凍結融解時の伸縮状況の測定と、ビデオ・マイクロスコープで観察を行った。その結果得られた知見を以下にまとめる。

- (1) モルタルの伸縮状況は飽水度により相違し、氷点下での温度低下に伴い飽水度が大きいものは膨張し、飽水度が小さくなると、温度ひずみ以上の収縮を示すことが、既往の研究と同様に今回の実験においても確認できた。特に飽水度が49%の供試体では、ひずみの殆どは温度ひずみであると見なせる挙動を示した。
- (2) 断面観察の結果、飽水度が大きいものほど気泡内の氷晶量が多く、凍結時に膨張挙動を示す供試体では、完全に内部を氷晶で充填されたものも観察され、氷の成長できる空間が内部水量に対して少ない場合には巨視的な膨張につながることは事実のようである。
- (3) また、凍結融解により相対動弾性係数の低下した飽水度の大きな供試体では、セメントペーストとの境界部分に細かな氷晶を有する細骨材が数多く確認された。

〔謝辞〕

本研究を実施するにあたり、ご協力を頂きました研究室の各位、ならびに一緒に実験を進めてくれました芝浦工業大学・卒論生の片岡秀一郎君に感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- [1] T.C.Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. of ACI, Vol.41, pp.245-272, 1945
- [2] 洪 悦郎、鎌田英治 : コンクリートの凍害と初期凍害、コンクリート工学、Vol.16、No.5、PP.1-11、1978
- [3] An introduction to RILEM methods of testing resistance of concrete to freezing and thawing and the international cooperative tests on the critical degree of saturation method, MATERIALS AND STRUCTURES, Vol.10, No.5, pp.205-253, 1977
- [4] 鎌田英治、名和豊春、藤井弘司、洪 悦郎 : 硬化セメントペーストの凍結水量と凍結挙動の測定、セメント技術年報、33、pp.298-301、1979
- [5] 内川 浩 : 組織構造の観点から見た硬化セメントペースト、モルタル、およびコンクリートの類似点と相違点、セメント・コンクリート、No.507、May、1989
- [6] T.C.Powers, R.H.Helmuth : Theory of Volume Changes in Hardend Portland-Cement Paste During Freezing, Proc. of Highway Research Board, Vol.32, pp.285-297, 1953