

論文 材齢, W/C 及び凍結融解の繰返しがセメント硬化体中水分の凍結挙動に及ぼす影響

赤堀 弥生^{*1}・光石 尚道^{*2}・長谷川 真吾^{*3}・名和 豊春^{*4}

要旨:円柱セメントペースト供試体($\phi 5 \times 10 \text{cm}$)において, 凍結融解繰返しによる細孔中水分の凍結挙動及び細孔組織への影響を W/C, 材齢, 内部相対湿度を変えて検討した。その結果, これまでの報告と同様に, セメント硬化体の細孔中水分の凍結水量と, W/C 及び材齢とには大きな相関があることが判明した。また, 内部相対湿度を変化させた供試体においても凍結融解繰返しによる細孔中水分の凍結の挙動が変化することが認められた。

キーワード:潜熱, 積算温度, 凍結水量, 凍結温度, 凍結融解サイクル

1. はじめに

コンクリートの凍害劣化機構は, T.C.Powers¹⁾の「水圧説」を基礎として, これまで多くの研究者によりコンクリートの凍害劣化と配(調)合, 気泡間隔係数, 飽水度, 凍結温度等との関係が明らかにされてきた。これらの研究成果は, セメント硬化体組織の緻密化, AE 剤による空気連行がコンクリートの耐凍害性に有効であることを示し, 現在までこれに基づいた対策により, 寒冷地におけるコンクリート構造物の耐久性の向上に大きな役割を果たしている。

一方近年では, 融雪剤散布によってアルカリ成分がコンクリート組織に侵入することが要因とされるスケーリング発生の報告や, 所定養生材齢終了後健全であった高強度コンクリートが経年暴露後の凍結融解繰返し試験で耐久性が低下しているとの報告が浜²⁾らによってされている。これらの報告は, 「水圧説」のみを基礎とした劣化機構だけでは説明できず, これまで重要とされてきた凍害劣化因子だけでなく, さらなる検討が必要と考える。本研究は, 浸透圧³⁾や G.G.Litvan⁴⁾が提唱する「水分の拡散移動」がもたらすセメント硬化体組織の損傷を, コンク

リートにおける凍害劣化の重要な一因子として考え, これに基づいた凍害劣化機構の解明することを目的としている。

本論文は, 基本的に凍害は細孔中の水分の凍結融解に起因することから, 飽水状態の異なる供試体を用いて材齢, W/C 及び凍結融解の繰返しによる細孔中水分の凍結挙動の変化について測定し, それらの要因の影響度について考察したものである。

2. 実験概要

2.1 供試体及び測定

供試体は, $\phi 5 \times 10 \text{cm}$ の円柱供試体とした。本実験では, セメント中の鉄分が凍結水量の測定のため使用した NMR(核磁気共鳴装置)に悪影響を与えるため, 白色ポルトランドセメント(密度: 3.05g/cm^3 , 比表面積: $3650 \text{cm}^2/\text{g}$)を用いてセメントペーストで行った。混練後, 型枠に投入し, 供試体内部温度の測定用熱電対を供試体中心に埋設後水の逸散を防ぐためポリエチレンフィルムで封緘した。供試体形成後 24 時間で脱型し, 所定材齢まで 20°C 水中養生とした。所定養生材齢の終了後, 水の逸散を防ぐためポリエ

*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 技術本部 課長 (正会員)

*3 東日本旅客鉄道(株)JR 東日本研究開発センター 課員 工修 (正会員)

*4 北海道大学大学院 工学研究科 環境循環システム専攻 教授 工博 (正会員)

チレンフィルムで封緘し、さらに塩化ビニルフィルムで完全密封して測定を開始した。材齢 1 日については脱型後直ちに測定を開始した。内部相対湿度を調整する供試体は、それぞれ各相対湿度に対応する飽和塩溶液を配置したデシケータ内で約 8 週間所定の内部相対湿度まで乾燥させた。乾燥期間中は供試体の中性化を防ぐため定期的に窒素ガスを充填した。また、乾燥による供試体のひび割れの有無を定期的に確認した。表 - 1 に供試体の種類を示す。

表-1 供試体の種類

W/C (%)	飽水状態				RH=92% 乾燥		RH=83% 乾燥	
	60	50	40	30	60	40	60	40
材齢 (日)	1, 3, 7, 28				28	28	28	28

2.2 測定方法

凍結融解時の温度は+10℃から-30℃とし、降温速度 2.5℃/hr、昇温速度 5.0℃/hr とした。また-30℃で 2 時間、+10℃で 3 時間それぞれ恒温槽内温度を保持し、1 サイクルに要した時間は 29 時間とした。供試体内部温度の測定間隔は 5 分/回とした。

2.3 凍結水量の推定方法

凍結水量の推定方法は長谷川らによる測定手法により得られた関係式(1)により求めた。凍結水量は 105℃で重量が一定になるまで乾燥させた試料 1g に対する質量(mg)で示している。

$$y = 15.233e^{0.0071x} \quad (1)$$

ここに y :凍結水量(mg/g)
 x :潜熱積算温度($t \cdot \Delta T$)

式(1)中に示す潜熱積算温度とは、細孔中水分の相変化時に発する潜熱を、乾燥供試体と凍結可能水を含む供試体を、凍結融解させた際検出した両供試体での温度差を積算したものである。

ここで基準となる乾燥供試体は、事前に W/C30% のセメントペーストを 7 日間 20℃水中養生後、相対湿度 30%以下のデシケータ内で 28 日間乾燥させ、ひび割れの有無及び 0℃から-30℃において潜熱の発生がないことを確認したものである。ただし、式(1)は材齢 28 日の値から得られたものであるため、本論文では初期材齢の 1, 3, 7 日における潜熱積算温度を凍結水量として扱っている。

3. 実験結果及び考察

3.1 W/C の影響

図 - 1 に材齢 7 日における凍結及び融解過程での乾燥供試体との温度差による W/C 比較例を示す。凍結過程において、細孔中水分の凍結は主に-5℃から-15℃までの範囲で行われ、W/C30%の供試体では-25℃付近より潜熱による 2 度目の凍結ピークが生じている。一般に凍結過程では氷晶形成における水の過冷却が生じ、また、多孔体中の水分は細孔径に依存した凝固

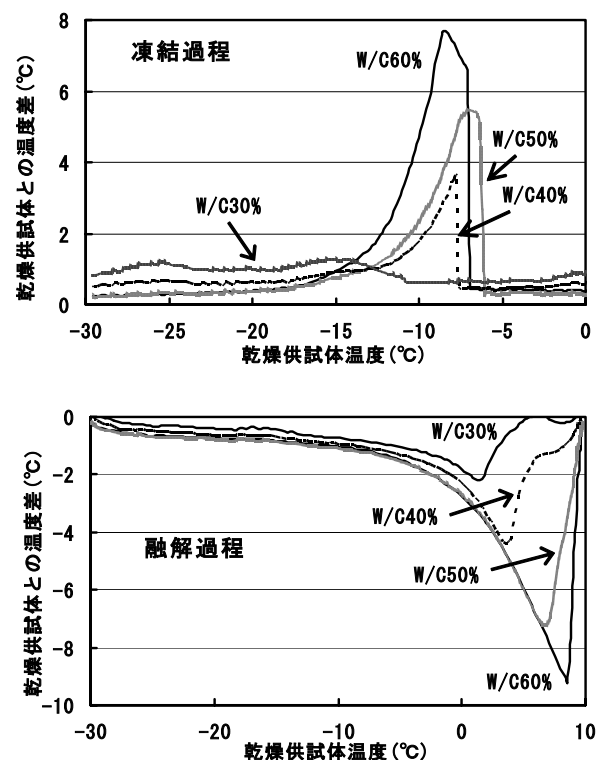


図 - 1 乾燥供試体との温度差 (材齢 7 日)

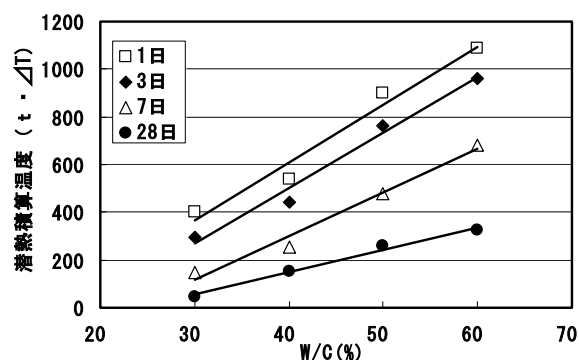


図 - 2 潜熱積算温度と W/C の関係

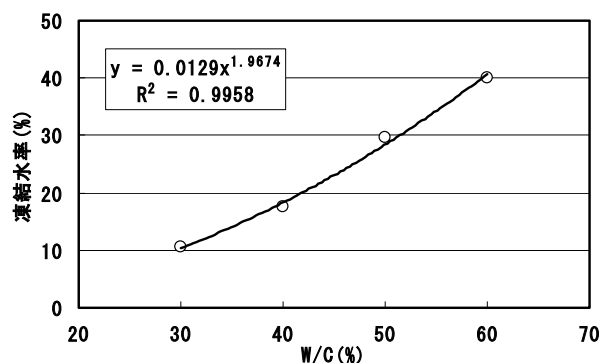


図 - 3 凍結水率と W/C の関係 (材齢 28 日)

点降下⁵⁾が起こることが知られているため、W/C30%の供試体における潜熱による2度目の凍結ピークは、より微細な細孔中水分での凍結を意味している。

図 - 2 に各材齢における W/C と潜熱積算温度の関係を示す。本実験結果より W/C の低下に伴い潜熱積算温度が小さくなり、W/C と潜熱積算温度とに高い相関が示され、それぞれの W/C において関係式として表すことが可能である。例として材齢 28 日での潜熱積算温度と W/C の関係を式(2)に示す。

$$y_{28日} = 9.47x - 230.49 \quad (2)$$

$$(R^2 = 0.9904)$$

ここに $y_{28日}$: 潜熱積算温度 ($t \cdot \Delta T$)
 x : W/C (%)

図 - 3 では材齢 28 日、W/C60, 50, 40, 30%における供試体での自由水に対する凍結水の比率

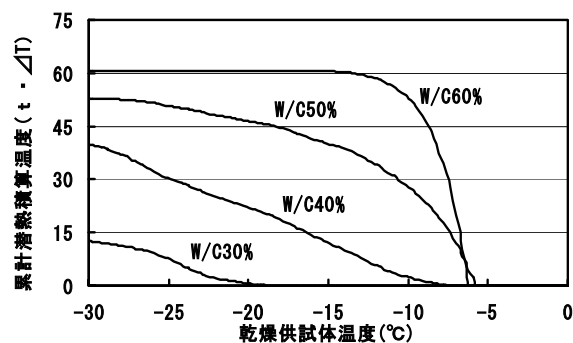


図 - 4 凍結挙動と W/C の関係 (材齢 28 日)

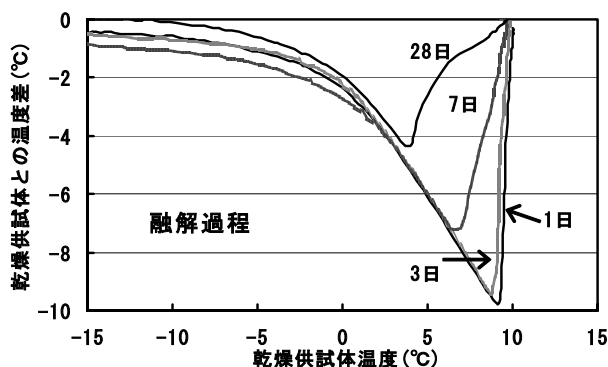
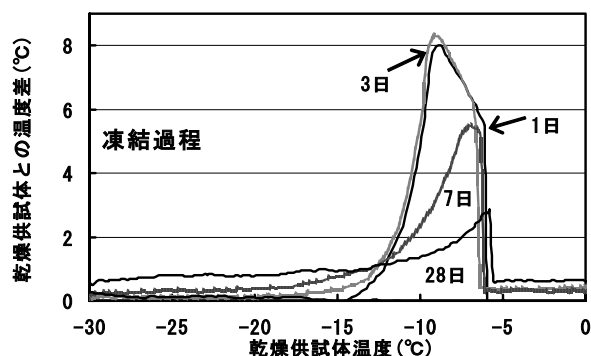


図 - 5 乾燥供試体との温度差 (W/C50%)

(以後凍結水率と呼ぶ)と W/C の関係を示す。図より W/C が低くなるにつれ凍結水率が減少していくことが認められ、凍結水率と W/C には高い相関があることが示された。これにより、凍結水量がセメント硬化体における含水量に依存しているだけでなく、細孔組織構造も関与することが認められた。

図 - 4 に材齢 28 日、1 サイクル目における凍結過程で算出した累計潜熱積算温度と W/C の関係を示す。図より W/C が小さくなるにつれ、凍結開始温度が低温側に移行する傾向があり、また累計潜熱積算温度は小さくなることが示された。凍結挙

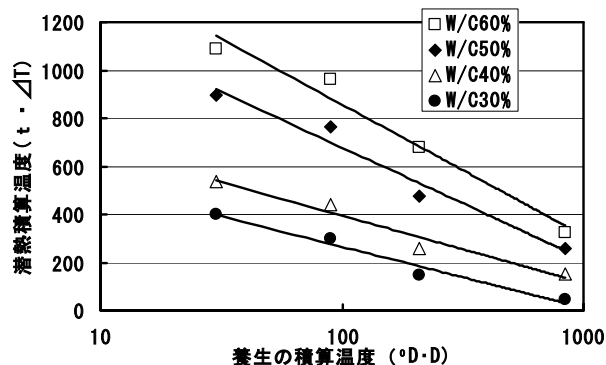


図 - 6 潜熱積算温度と養生積算温度の関係

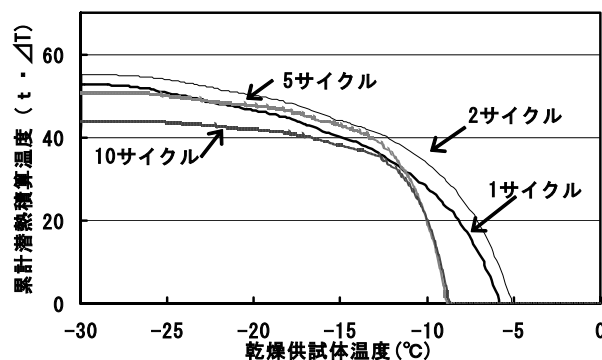


図 - 8 凍結挙動とサイクルの関係(材齢 28 日)

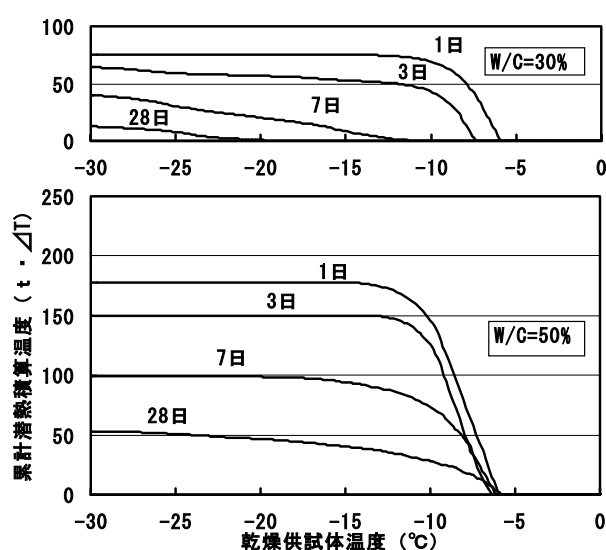


図 - 7 材齢と凍結挙動の関係(W/C50, 30%)

動もそれぞれの W/C で異なることも認められる。この時凍結水量は式(1)を用いて算出するとそれぞれ W/C60, 50, 40, 30%において 154.27mg/g, 94.34mg/g, 45.49mg/g, 20.94mg/g である。

3.2 材齢の影響

図 - 5 に W/C50%の材齢の異なる供試体の乾燥供試体との温度差を凍結及び融解過程で示す。この図より若材齢ほど潜熱積算温度が高くなることが明らかである。

図 - 6 は融解過程での潜熱積算温度と養生期間を積算温度(°D・D)として示した関係を W/C 毎に示したものである。図中で示すように両者の間には高い相関があった。例として図より得られた W/C=30%の供試体での関係式を式(3)に示す。

図 - 7 では W/C50 及び 30%1 サイクル目の凍

$$y_{30\%} = -94.655x + 432.093 \quad (3)$$

$$(R^2 = 0.9875)$$

ここに y : 潜熱積算温度 ($t \cdot \Delta T$)
 x : 養生積算温度 ($^{\circ}D \cdot D$)

結過程における累計潜熱積算温度の材齢比較を示す。W/C30%では、材齢に伴い硬化体組織が緻密になるにつれ、凍結温度が低温側に移行しており、累計潜熱積算温度が減少していることが示されている。他の W/C では異なる材齢による凍結温度の変化は認められなかった。

図 - 8 に材齢 28 日, W/C50%, サイクル数が 1, 2, 5, 10 回による凍結過程での累計潜熱積算温度を示す。図より全ての凍結融解サイクルで凍結開始温度が異なるがこれは水の凍結が突発的に開始するためと考えられる。しかし材齢 28 日, W/C30, 40, 60%での供試体における凍結開始温度は、凍結融解繰返しによる変化が認められなかった。

3.3 内部相対湿度の影響

目標内部相対湿度を 92 及び 83%とした, W/C60 及び 40%の測定時における実測内部相対湿度を表 - 2 に示す。これより各ペーストでの内部相対湿度は外部相対湿度と同じ値を示しほぼ平衡に達しているものと考えられる。

図 - 9 には W/C60%, 内部相対湿度が 90.5, 85.4%の供試体における凍結融解繰返しによる凍結過程の温度履歴測定結果を示す。

表 - 2 実測内部相対湿度

目標相対湿度	92.0	83.0
W/C60%	90.5	85.4
W/C40%	92.7	82.6

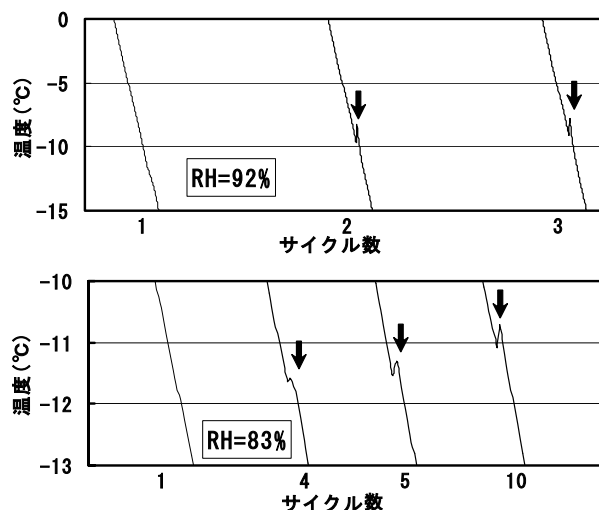


図-9 温度履歴とサイクルの関係 (RH=92, 83%)

図より内部相対湿度が90.5%における供試体では、凍結融解繰返しによって凍結の挙動が2サイクル目より明確化し、凍結温度も矢印で示すよう高温側に移動していることが認められる。また内部相対湿度が85.4%における供試体では、4サイクル目から明確な凍結挙動の変化が見られ、矢印で示される凍結温度も高くなっている。この現象は凍結融解繰返しにより、内部相対湿度が90.5、85.4%の低い湿度であっても細孔組織が変化したことを示唆している。細孔中の水分は氷核が形成するまでの過冷却と細孔径に依存した凝固点降下両方の影響を受けるが、本実験の結果は乾燥を受けたペーストでは凍結融解繰返しにより凍結温度が高くなることが認められ、細孔径が粗大化しているものと考えられる。

図 - 10 で凍結融解繰返しによる材齢 28 日、W/C60%、内部相対湿度 90.5%の供試体における乾燥供試体との温度差を示す。この図においても凍結温度が凍結融解繰返しによって高温側に移行していくことが示されている。また凍結

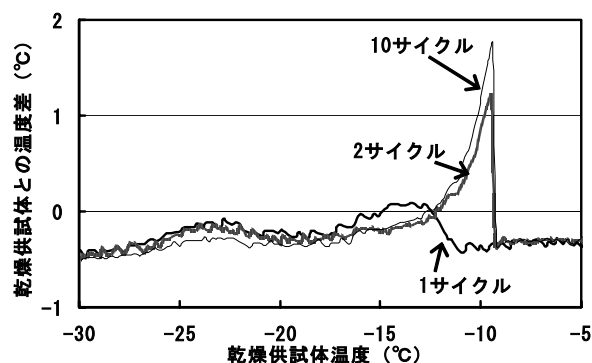


図 - 10 凍結挙動とサイクルの関係 1 (RH=92%)

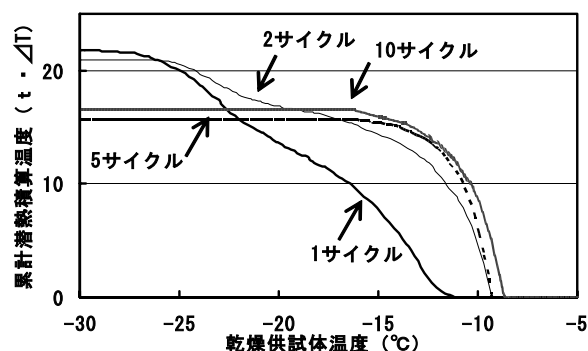


図 - 11 凍結挙動とサイクルの関係 2 (RH=92%)

融解繰返しにより、 -20°C から -30°C の低温側での凍結水量が減少し、 -10°C から -20°C における凍結水量が増加していることが認められた。図 - 11 と図 - 12 では凍結融解繰返しによる、W/C60%、内部相対湿度が90.5及び85.4%における供試体の凍結過程での累計潜熱積算温度の変化を示す。図 - 11 では2サイクル目で凍結の際の形状が大きく変わっているがその後の凍結挙動に大きな変化は見られなかった。また図 - 12 で示されるように内部相対湿度が85.4%の供試体では、5サイクル目での凍結挙動が1サイクル目と明らかに異なることが示されている。

図 - 13 に W/C60%, 40%, 内部相対湿度を90.5及び85.4%に調整された供試体の、融解過程より算出された潜熱積算温度をサイクル比較で示す。各供試体の潜熱積算温度が凍結融解繰返しで増加しており、細孔組織が変化していることが示唆される。W/C40%、内部相対湿度が92.7、82.6%の供試体では10サイクル目の終了時点で凍結時における形状の変化は確認されなかつ

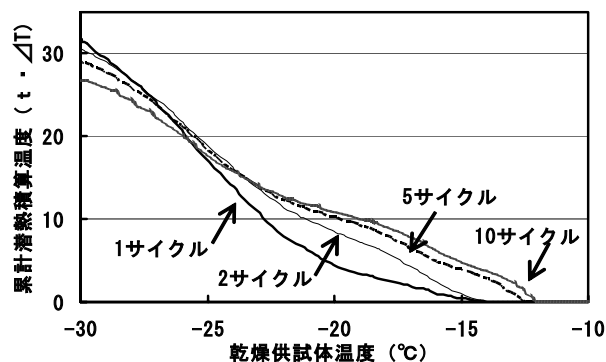


図 - 12 凍結挙動とサイクルの関係 (RH=83%)

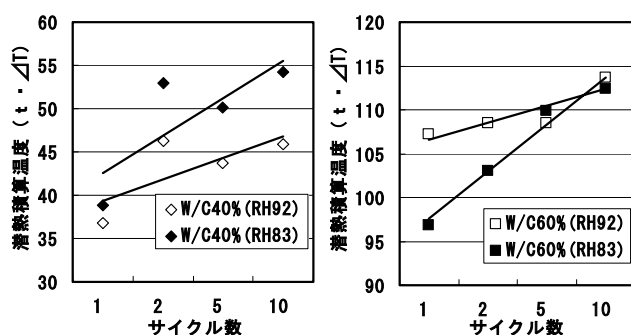


図 - 13 潜熱積算温度とサイクル数の関係

たが、融解過程では徐々に潜熱積算温度が増加傾向であるため今後さらに凍結融解繰返しによる影響を検討する必要がある。

Powers¹⁾ の理論によると飽水度が 0.917 以下では水分凍結時に伴う膨張圧は生じず、凍害は生じないことになるが、本実験結果では W/C60% の内部相対湿度が 90.5 及び 85.4% の供試体において凍結融解繰返しにより細孔中水分の凍結挙動の変化が示されており、これはセメント硬化体の諸物性変化(透水性等)を示唆する。

4. おわりに

本実験において以下の結果が示された。

- 1) W/C と凍結水量には大きな相関がある。
- 2) 材齢と凍結水量には大きな相関がある。
- 3) W/C60%, 内部相対湿度を 90.2 及び 85.4% のセメント硬化体において凍結融解繰返しによる凍結挙動の変化が確認された。

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) 浜幸雄: 高強度・高流動コンクリートの耐凍害性に及ぼす養生条件の影響と評価方法に関する研究, Cement and Concrete, No.697, pp. 44-50, 2005
- 3) 庄谷征美: 東北地方のコンクリート構造物の凍害について, コンクリート工学, Vol.42, No.12, pp.3-8, 2004
- 4) G.G.Litvan: The Mechanism of Frost Action in Concrete- Theory and Practical Implication, Canada/Japan Workshop on Low Temperature Effects on Concrete, 1988
- 5) 鎌田英治: コンクリートの凍害と細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.1, pp.51-60, 1988