

論文 温度及び塩化物イオン濃度勾配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}・西 祐宜^{*2}・名和 豊春^{*3}

要旨：温度及び塩化物イオン濃度の勾配が生じている円柱セメントペースト供試体の、給水の条件を変え凍結融解作用を与えた際、水分凍結に及ぼす影響を検討した。その結果、高炉セメントB種における凍結水分量は普通ポルトランドセメントより多く、スケーリング抵抗性が小さいことが示された。また、水分供給の条件をかえることによって、凍結水量の相違が示唆された。塩化物イオンが共存した際のスケーリング劣化は、温度勾配と塩化物イオン濃度の作用により生ずる局所的な水分凍結に起因するものと判断された。

キーワード：凍結融解, スケーリング, 塩化物濃度分布, 温度勾配

1. はじめに

北海道のような寒冷地において、コンクリート構造物における凍害は重要な課題となっており、凍害による劣化形態は組織の膨張や表面層の劣化として現れる。表面層の劣化であるスケーリングは、凍結融解繰り返しや塩化物の浸透が複合的に作用すると劣化が促進することが知られている。スパイクタイヤ禁止以降、塩化物を主成分とする凍結防止剤の使用が増大し、海岸構造物のみならず山間部の道路帯でのスケーリングによる被害が顕著に現れてきた。

凍害劣化メカニズムは一般的に、Powers¹⁾による「水圧説」や「浸透圧説」、Litvan²⁾による「未凍結水の氷晶に向かう拡散」などによって説明されてきた。コンクリート空隙中の水分が凍結する際、9%の体積膨張を伴い、膨張圧と未凍結水の移動圧によって亀裂が生じる。また、温度低下とともに生じた未凍結水間の濃度差による水分移動や、未凍結水と氷の飽和蒸気圧差による氷結晶に向かう微細空隙からの水分拡散によって氷が成長し、さらに劣化は促進される。系全体は非平衡状態だが、水分移動はゆっくりと進行するので、局所的平衡状態である部分系の

集合とみなすことによりこれらの説は可能である。

スケーリングによる劣化は、塩化物水溶液濃度0%から3%では、濃度に比例して多く発生する³⁾ことや、一般的にスケーリング劣化損傷が激しくてもコンクリート内部は健全な組織を形成している³⁾など、前述した説のみでは説明が困難である。また、普通ポルトランドセメントに有効であるAE剤の混入が、高炉セメントではスケーリング抵抗性の改善にほとんど寄与しない⁴⁾ことも指摘されている。

そこで本研究では、塩化物濃度勾配と温度勾配が同時に生じている高炉セメントB種及び普通ポルトランドセメントペーストの凍結挙動を温度履歴から検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体の作製

結合材には、普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³, 比表面積: 3460cm²/g)及び高炉セメントB種(密度: 3.08g/cm³, 比表面積: 4110cm²/g)を用いた。練混ぜ水は水道水を用いた。セメントペーストの水セメント比は0.5とし、ホバート

*1 北海道大学大学院 工学研究科環境循環システム専攻 (正会員)

*2 フローリック (株) 人事・総務部 (正会員)

*3 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)

ミキサーを用いて混練した。混練後ブリーディングを防ぐため 2 時間練り置きし、横打ちで型枠に投入した。供試体は、φ5×10cm の円柱供試体とし、3 日間水中養生を行った後、20℃、RH60%の恒温槽で 21 日間濃度 10%の NaCl 溶液を用いて上部から浸透させた。使用した塩化物は、研究用の塩化ナトリウム(NaCl 99%以上)である。

2.2 実験方法

供試体中の水分の凍結は、潜熱の発生による温度上昇を既報⁵⁾に示した熱電対を用いた簡易 DTA 装置で同定した。図-1 に本実験で用いた簡易 DTA 装置を示す。標準試料は、水セメント比 0.5 とし、真空乾燥させた OPC と BB の乾燥供試体を用いた。熱電対は図-1 に示すように供試体表面から深さ 1.25, 2.5, 5, 9cm の供試体中央部に埋設した。パイプは供試体上部に NaCl 溶液を貯留するために用いるものであり、シリコン系接着剤を用いて供試体上面と接着させ漏水を防止している。実験した測定項目及び養生条件を表-1 に示す。供試体上部から濃度 10%NaCl 溶液を浸透させた期間中は、乾燥を防ぐため供試体の周囲をポリエチレンフィルムで被覆し、水分の逸散を防いだ。所定の養生後は、表面の NaCl 溶液を取り除いたもの、NaCl 溶液に浸したままのもの 2 種類の供試体を作製し、5cm の厚さの断熱材で上面以外の三方を保護し、直ちに凍結・融解作用を与えた。なお、供試体周囲に巻いたポリエチレンフィルムは除去せず、測定中も封緘状態を保った。

凍結融解サイクルは、1 サイクル目の凍結行程は周囲温度を-15℃で 24 時間保持し、融解行程は+10℃で 10 時間保持とし、2 サイクル目以降、凍

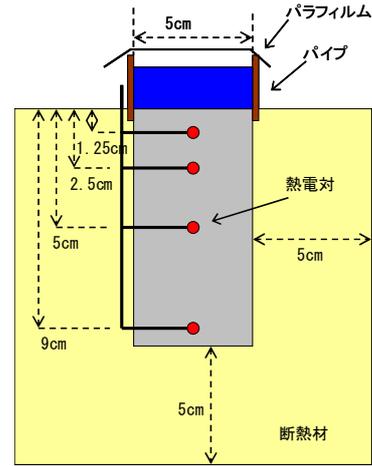


図-1 供試体測定条件

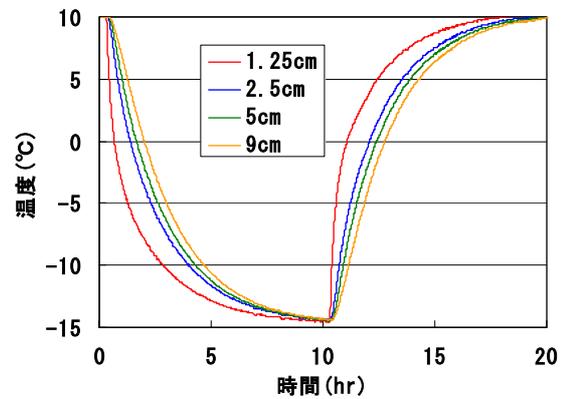


図-2 乾燥供試体における温度履歴(OPC)

結行程は-15℃で 10 時間保持、融解行程は+10℃で 10 時間保持とした。なお、断熱材の保温効果により供試体内部では温度勾配が生じることが予想される。図-2 に標準試料となる乾燥供試体 OPC における温度変化を示す。図より、供試体内部において大きな温度勾配が生じていることが確認できる。なお、温度測定間隔は 1 回/分としている。

所定の養生後、凍結融解開始前のセメント硬化体中の塩化物イオンの浸透状態について、土木学会⁶⁾の方法に従い EPMA を用いて測定した。

表-1 測定条件及び条件

セメント種類	普通ポルトランドセメント		高炉セメント B 種	
養生条件	3 日間水中養生後, 21 日間 NaCl 溶液を上部から浸透		3 日間水中養生後, 21 日間 NaCl 溶液を上部から浸透	
測定中の条件	NaCl 溶液除去	NaCl 溶液	NaCl 溶液除去	NaCl 溶液
測定	温度履歴測定, EPMA 測定			

分析条件は加速電圧 15 k V, プローブ電流 100nA, 測定時間 40msec/point, 測定間隔 (ピクセルサイズ) は 50 μ m, プローブ径は 20 μ m とした。

2.3 凍結水量の算出方法

細孔中の水分は, 細孔径及び細孔中塩化物濃度に依存した融点降下を示すことが知られている。既往の研究⁵⁾において, 乾燥供試体温度と所定の養生後の測定供試体との温度差の時間積分を潜熱積算温度とすると, 融解過程より求めた潜熱積算温度と凍結水量には高い相関があることが示されている。本研究でも, 融解過程での潜熱積算温度から凍結水量を定量化した。

図-3 に潜熱積算温度の算出方法を示す。図では, 所定の養生後, 凍結融解時に NaCl 溶液を浸したままの OPC 供試体における測定結果を示している。図では, 位置 1.25cm での乾燥供試体と測定供試体との温度差を縦軸とし, 横軸を時間で示している。潜熱積算温度は, 乾燥供試体と測定供試体との温度差が 0 $^{\circ}$ C となった点を基準として求めることになるが, 乾燥供試体と測定供試体の熱容量の差から, 0 $^{\circ}$ C とならないことが多い。本研究でも既往の研究⁵⁾と同様に, 乾燥供試体の温度が 10 $^{\circ}$ C に到達した点を基準点とし, 横軸と平行な直線を引き温度差 - 時間曲線とで囲まれる斜線部の面積を, 潜熱積算温度として求めた。

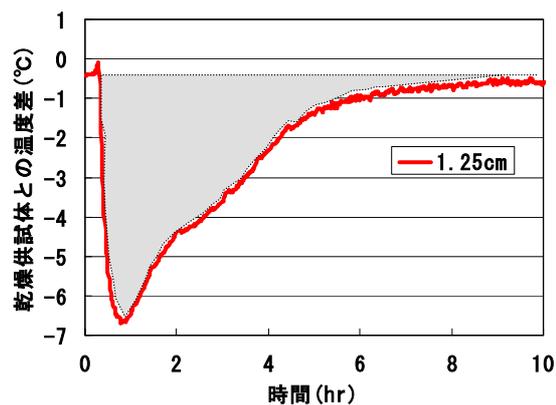


図-3 潜熱積算温度算出方法 (OPC-NaCl)

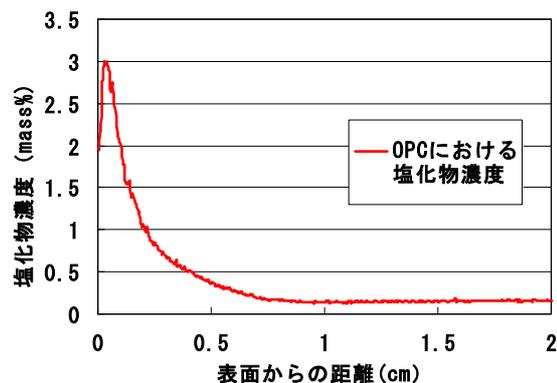


図-4 塩化物濃度勾配 (OPC)

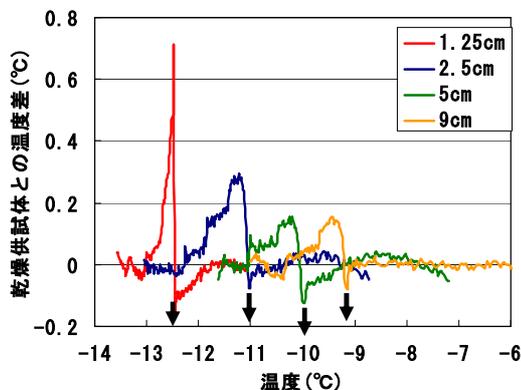


図-5 NaCl 溶液を除去した状態 2cycle (OPC)

3. 実験結果と考察

3.1 EPMA による Cl 分布測定結果

図-4 に, 所定の養生後, 凍結融解測定前の OPC 供試体について, Cl マッピングデータの Cl 濃度値を深さ方向に対してプロットした結果を示す。図-4 から, OPC ペースト表層における Cl 濃度は最大で 3mass%を示し, また浸透深さは表面から 1cm 程度であることが認められた。

3.2 凍結過程における水分の凍結挙動

3.2.1 OPC ペーストにおける凍結挙動

図-5 に 2 サイクル目の凍結過程での, 縦軸を乾燥供試体との温度差, 横軸を時間として示す。図では, 所定の養生後, 凍結融解時に NaCl 溶液

取り除いた OPC 供試体を示している。図より各点で氷晶の生成による潜熱の発生に起因する急激な温度上昇が認められ, これを凍結温度と呼ぶことにする。図より, 凍結温度は表面側よりそれぞれ, -12.5, -11.0, -10.0, -9.1 $^{\circ}$ C となり, 深さ方向に沿って凍結温度が変化している。しかし, 図-6 に示すように測定時間を横軸にとり, 乾燥供試体との温度差を縦軸にとると, 各温度測定点における氷晶の生成による潜熱の発生に

起因する急激な温度上昇は、全て 38.6 時と同時であった。その後の凍結融解サイクルの繰り返しのにおいても同様の結果が示された。このことから、表面からの深さ 1.25cm で生成した氷晶が成長し、表面からの深さ 9cm までほぼ同時刻に到達していることが推定される。Hilling と Turnbull⁷⁾ は、氷晶の成長速度は過冷却度の関数となり、式 (1) で与えられることを報告している。

$$v_i = 1.6 \times 10^{-3} (T_m - T_f)^{1.7} \quad (1)$$

ここに v_i : 氷晶の成長速度(m/s), T_m : 融点(K), T_f : 凍結温度(K)

式(1)より凍結温度 -12.5°C における氷晶の成長速度は 11.7cm/s であり、供試体の上面から下面まで約 1 秒で氷晶が成長することになり、本実験で得られた結果と良く一致する。

なお、凍結融解サイクルとともに表面から深さ 1.25cm での凍結温度が低下することが認められた。これは、凍結融解作用によって、セメント硬化体中に固定化された塩化物イオンが細孔溶液中に溶け出してきたものと考えられ、溶液中の塩化物イオンモル濃度の変化も水分凍結に寄与することが示唆された。

3.2.2 BB ペーストにおける水分の凍結挙動

図-7 に 3 サイクル目における凍結過程の、縦軸を乾燥供試体との温度差、横軸を温度として示す。図では、所定の養生後、凍結融解時に NaCl 溶液を浸したままの BB 供試体を示している。凍結温度は表面からの深さ 1.25, 2.5, 5, 9cm で、図-5 と同様に、それぞれ $-9.8, -8.4, -6.81, 8.22^{\circ}\text{C}$ と異なる。なお、図-8 では、縦軸を乾燥供試体との温度差、横軸を時間として示している。図より、所定の養生後 NaCl 溶液を取り除いた OPC 供試体における測定結果と違い、潜熱の発生する時間が測定点ごとに異なることが分かる。表面からの深さが 1.25, 2.5cm では 57.8 時に同時に凍結しており、それより遅れて、5, 9cm では

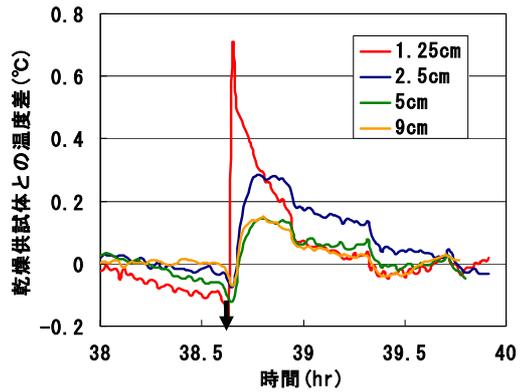


図-6 NaCl 溶液を除去した状態 2cycle (OPC)

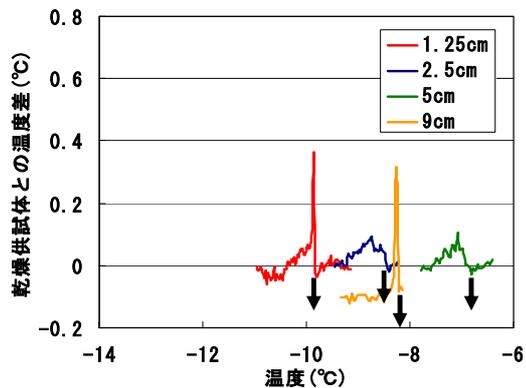


図-7 NaCl 溶液に浸した状態 3cycle (BB)

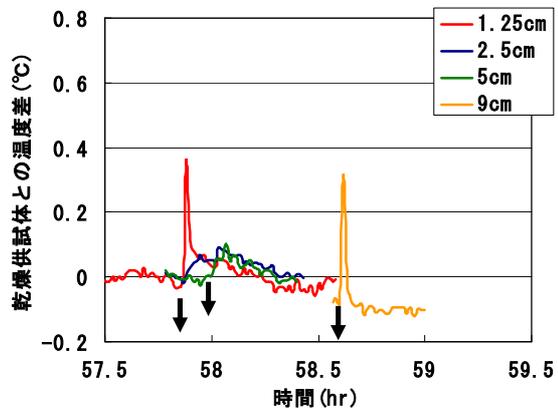


図-8 NaCl 溶液に浸した状態 3cycle (BB)

それぞれ 57.95, 58.6 時に凍結していることが確認できた。式 (1) によれば、 -9.8°C における氷晶の成長速度は 7.3cm/s であり、氷晶の成長速度は十分大きいですが、測定点での凍結時間にずれが生じた。このような現象が起きたのは、OPC と比較すると BB では細孔の屈曲度が大きく、上面から下面まで氷晶が成長する細孔長さが増大するため、氷晶が下面まで到達するのに要する時間が長くなったことが考えられる。

3.3 融解過程における凍結挙動

融解過程では、潜熱の発生により測定供試体が冷却されるため、乾燥供試体温度が0°Cに達しても測定供試体中では氷が存在している。このことは乾燥供試体温度から正確な融解温度を測定することはできないことを示唆しており、融解温度について本研究では考察しない。

図-9 に、所定の養生後、凍結融解時に NaCl 溶液を除去した際の OPC 及び BB における潜熱積算温度と凍結融解サイクルの関係を示す。BB における潜熱積算温度は 1 サイクル目で、表層からの深さ方向に 795, 373, 580, 748 min・°C となり、表層近傍と下面近傍で水分凍結量が増大していることが分かり、供試体内部での凍結水量は不均一であるとともに、深さを変数とした線形関係で表されないことが分かる。

他方、OPC の 1 サイクル目における潜熱積算温度は、表層から深さ方向に 293, 279, 438, 436 min・°C であり、BB に比べ全体的に水分凍結量が少なく、かつ表層部での水分凍結量が他の深さと比較すると 40%以下と著しく少ないことが認められた。OPC の方が BB に比べ Cl の浸透深さが大きくなることは良く知られており⁸⁾、これよりセメント種類での凍結水量の差異は、供試体中の Cl 濃度に起因することが考えられる。

また、BB では表面からの深さ 1.25cm で凍結水量が最大であるが、深さ 2.5cm での凍結水量は最小となっていることが確認される。養生中に NaCl 溶液の浸透が表面から進行しているため、

供試体における含水量は表面に近いほど大きいことが予想され、実験結果と異なる。ここで、Pigeon ら⁹⁾は、塩化物の存在時において、凍結時の濃度差によって浸透圧が生じ、水分移動を起こすことを報告している。つまり、本実験でも BB の上面近傍の塩濃度が大きく、塩化物イオンを駆動力として深さ 2.5cm の水分が表層近くに移動したものと考えられる。一般にコンクリート表面に水分が存在しない場合、スケーリング劣化は生じないことが報告されている³⁾。この経験則に基づくならば潜熱積算温度 800 min・°C までは、スケーリング劣化を導く凍結水量ではないものと判断される。

図-10 に、所定の養生後、凍結融解時に NaCl 溶液を浸したままの OPC 及び BB における潜熱積算温度と凍結融解サイクルの関係を示す。1 サイクル目の BB での潜熱積算温度は、表面から 1486, 1059, 1017, 987 min・°C であり、OPC では 892, 302, 395, 255 min・°C となった。

図より、各供試体において位置 1.25cm の潜熱積算温度が最大を示した。また、他の深さではほぼ同じ値を示した。各供試体における深さ 2.5, 5, 9cm での潜熱積算温度は、前述したスケーリング劣化に寄与しないと判定した上限の値 800 min・°C と比較すると、OPC では表面からの深さ 1.25cm まで、BB では全ての深さでこの値を超えており、劣化を導く凍結が生じている可能性が示唆される。

スケーリング劣化は劣化した部分の下部組織

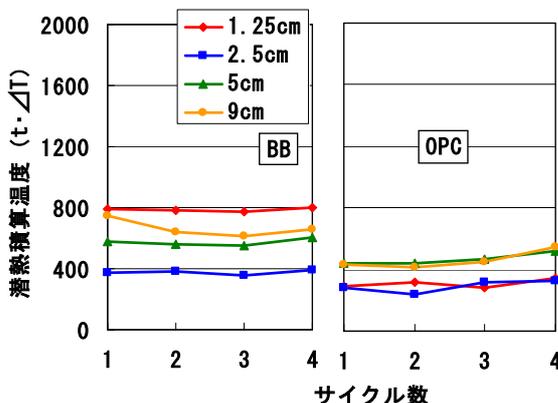


図-9 潜熱積算温度とサイクル (NaCl 溶液除去)

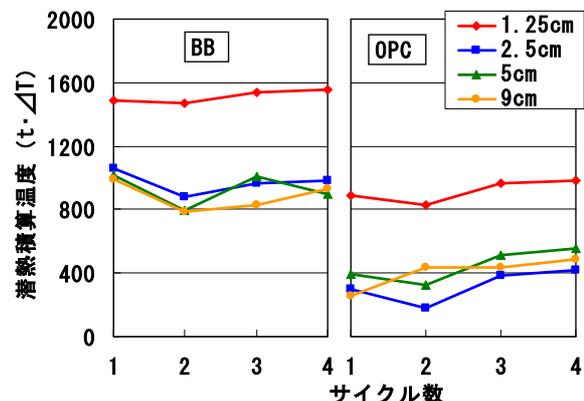


図-10 潜熱積算温度とサイクル (NaCl)

が劣化していないことが多く、局部的にクラックを生じさせるのに十分な量の氷晶が生成したとき、つまり土壌の凍上現象におけるアイスレンズが生成したときに発生することが予想される。図-10 に示す局所的な凍結水量の増大は、スケーリング劣化メカニズムがアイスレンズ生成によることを示唆する。

なお、本実験の結果から BB における潜熱積算温度は OPC よりも大きな値であることを示し、BB のスケーリング抵抗性が小さいことが予想される。これは既往の研究成果¹⁰⁾と一致する結果となった。さらに、スケーリング劣化を最大とする塩化物水溶液濃度が0から3%までに存在することが知られている³⁾。本実験で濃度10% NaCl 溶液を用いた BB ではクラックを生じさせるに十分な量の氷晶が供試体全体に生成しており、局所的なスケーリング劣化でなく全面的な劣化が進行することが推測され、これより既知の事実をよく説明することができた。

以上、温度勾配と塩分勾配を有するセメント硬化体中では、水分の凍結は塩分による凍結温度降下や水分移動を伴い、不均一となり局部的に凍結水量が増大し、これがスケーリング劣化の発生機構と推論された。今後は、スケーリング劣化程度との比較を実施し、更なる劣化機構の解明を行う予定である。

4. おわりに

本研究において以下のことが示された。

- 1) BBはOPCにおける潜熱積算温度と比較すると各位置において大きい値をとり、これはBBのスケーリング抵抗性が小さいことに起因する。
- 2) 凍結融解時にNaCl溶液を取り除いた供試体において、表面での塩化物濃度分布と温度勾配を駆動力とした水分移動が示唆される。
- 3) 凍結融解時にNaCl溶液を浸したままのOPC及びBB供試体における潜熱積算温度は、表面付近のみにおいて大きくなり、局所的な凍結に伴うスケーリング劣化を示唆する。

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) G. G. Litvan.: The Mechanism of Frost Action in Concrete- Theory and Practical Implication, Canada/Japan Workshop on Low Temperature Effects on Concrete, 1988
- 3) John J. Valenza II. And George W. Scherer.: Mechanism for salt scaling, J. Am. Ceram. Soc., Vol.89, No.4, pp.1161-1179, 2006.
- 4) Jochen Stark, Bernd Wicht: コンクリートの耐久性 第2版, 社団法人セメント協会, 2003.8
- 5) 長谷川 真吾 他: セメント硬化体中水分の凍結水量測定手法の一提案, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp.751-856, 2006.
- 6) EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案) (JSCE-G574-2005), 土木学会, No.69, 2006.4
- 7) Fletcher N. H.: 氷の物理化学, 前野紀一訳, 共立出版, 1974
- 8) 大賀 宏幸 他: 塩化物透過性に及ぼす高炉スラグ微粉末混和の影響, 土木学会第50回学術講演概要集, V-122, pp.244-245, 1995
- 9) M. Pigeon and R. Pleau: Durability of Concrete in Cold Climate, E&FN SPON, pp.11-30, 1995
- 10) 遠藤 裕丈 他: 凍結防止剤及び海水によるスケーリング劣化の予測に関する基礎的研究, 北海道開発土木研究所月報, No.610, pp.23-29, 2004.4