

論文 細孔構造からみた凍結融解による劣化機構に関する基礎研究

岡本修一*¹・魚本健人*²

要旨：モルタル供試体で凍結融解時の伸縮状況と細孔径分布の経時変化の測定を行い、凍結融解による劣化メカニズムについて実験的に検討を行った。その結果、劣化性状を見せた供試体では、標準養生のものと比較すると特に直径約 1.0~0.1 μm 付近の細孔が増加する傾向が認められ、その分布形状から直径約 0.05 μm 以下の細孔中の水は凍結しないと予測される。それに基づき凍結水量、凍結圧を試算し劣化への凍結水量の依存性が確認された。さらに、凍結融解 1 サイクル当たりの残留ひずみ増分量の減少は、凍結融解作用による微視的破壊による実質の空隙飽水度の低下によるものと考えられる。

キーワード：凍結融解、細孔径分布、凍結水量、飽水度

1. はじめに

コンクリートのみならず多孔質材料では、寒冷地における凍結融解の繰り返しによる劣化は重要な課題であり、劣化の機構・対策・評価方法等に関する多くの研究が現在も続けられている。これらの研究成果に基づき、コンクリートにおいては凍結融解による劣化防止対策として、AE 剤や AE 減水剤等を使用しコンクリート中に微細な独立気泡を適量混入させることという手法が確立されている。また耐凍害性の評価に関しては、ASTM C 666 に代表される促進凍結融解試験や RILEM の限界飽和度法によって行われているが、いずれも相対性能評価であり、実環境に対応した定量評価手法が望まれているのが現状である。一方、劣化の機構に関しては、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、コンクリート内部の細孔の構造・分布状況ならびに、毛細管空隙中に存在する水の挙動（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.）が重要であることは明らかにされている[1-3]が、全ての劣化挙動を合理的に説明するに至っていない。

そこで本研究では、凍結融解機構のモデル化を目標に、基礎資料を得ることを目的として、モルタル供試体を用い、凍結融解サイクルの進行とともに変化する伸縮挙動を細孔構造の変化と凍結水量の面から検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 供試体の作成

供試体は、試験時の断面内温度ならびに水分分布が比較的容易に均一にできる 4×4×16cm の供試体とした。配合は、W/C = 65%、30% (S/C = 2) の 2 ケースとし、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%、F.M.:2.76）を使用した。

長さ変化並びに細孔径分布測定用供試体は、いずれも打設後 1 日で脱型し、材齢 14 日まで 20°C 水中養生を行い、各測定項目における凍結融解開始直前の初期値を測定した後、厚さ 0.05mm のアルミテープでシールし、ポリエチレン袋に入れ封緘状態で凍結融解試験を行った。

* 1 大成建設(株)技術研究所、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）

2.2 凍結融解試験

凍結融解試験は、封緘状態の供試体を不凍液の入った温度可変槽に設置し試験を行った。温度条件は、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、50サイクルまで繰り返した。供試体の温度履歴については熱電対を、伸縮挙動については埋込み型ひずみゲージを供試体の中心部に設置し測定を行った。また、劣化の程度を知るために超音波法による相対動弾性係数の測定も行った。

2.3 細孔径分布及び見掛けの反応率の測定方法

細孔径分布及び見掛けの反応率の測定には、所定の凍結融解サイクル終了毎に、細孔径分布測定用供試体を2.5~5.0mmに粗粉碎し、アセトンに浸し水和を停止したものを使用した。

細孔径分布は、水銀圧入式のポロシメータにより、圧入圧0.4~420Pa（細孔直径で約400~0.0035 μm ）の範囲で行った。またセメントの見掛けの反応率は、水和を停止した試料から強熱減量法により結合水量を求め、細骨材単味の強熱減量相当分の補正を行い、セメントが完全に水和した場合の理論結合水量（今回は Powers の研究[4]を参考に0.227）に対する割合で表すものとした。

3. 実験結果および考察

3.1 伸縮挙動と細孔構造の変化

図-1に凍結融解試験時の供試体のひずみの状況を、図-2に相対動弾性係数の経時変化を示す。但し、ひずみに関しては線膨張係数相当分のひずみを補正して図示している。図-1からわかるように、W/C=65%の供試体では凍結融解の過程で残留ひずみを伴い、試験開始からのサイクルが進むにつれこの残留ひずみは大きくなるが、1回のサイクルで生ずるひずみの増分は次第に少なくなる。この挙動は図-2に示した相対動弾性係数の経時変化と良く対応し、W/C=65%の供試体では急激に残留ひずみ生ずる初期サイクルで相対動弾性係数は急激に低下するが、その後は増加する傾向を示している。一方、残留ひずみの見られないW/C=30%の供試体では初期サイクルから相対動弾性係数は増加する傾向を示している。

この相対動弾性係数の変化はモルタルの

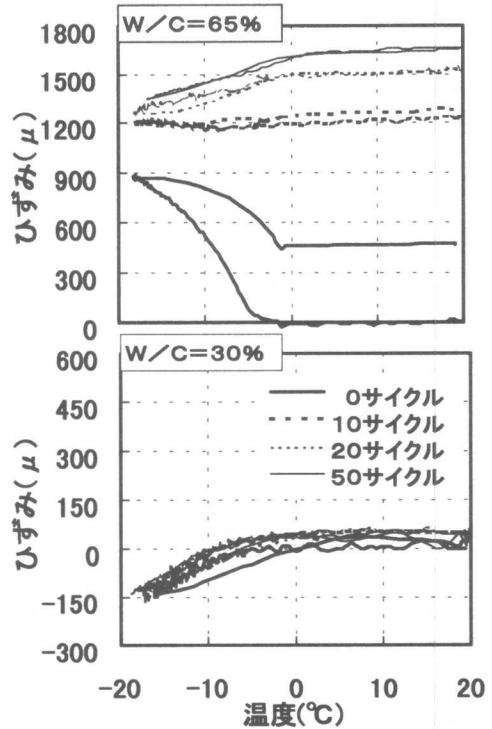


図-1 ひずみの経時変化

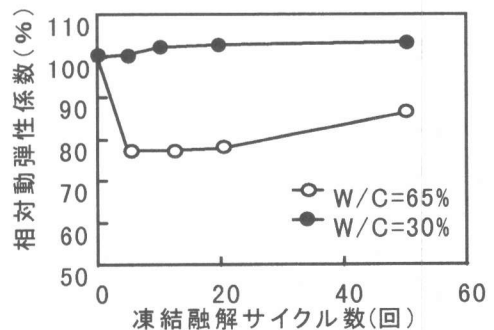
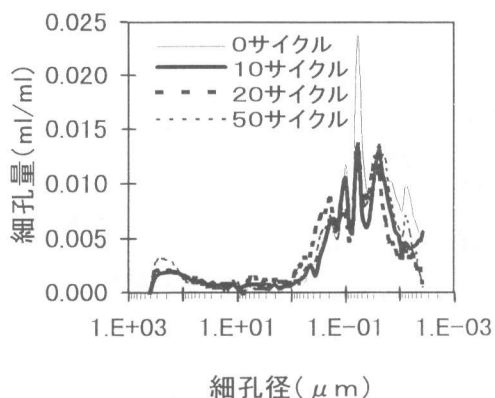
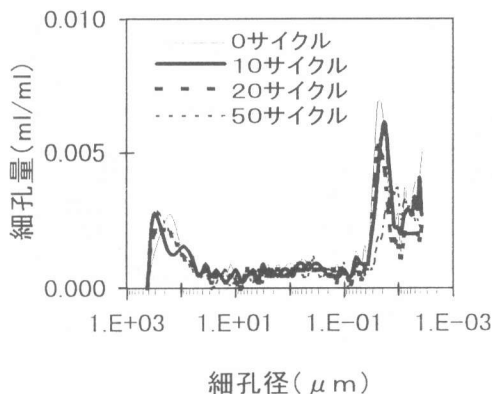


図-2 相対動弾性係数の経時変化



(1) W/C=65%の場合

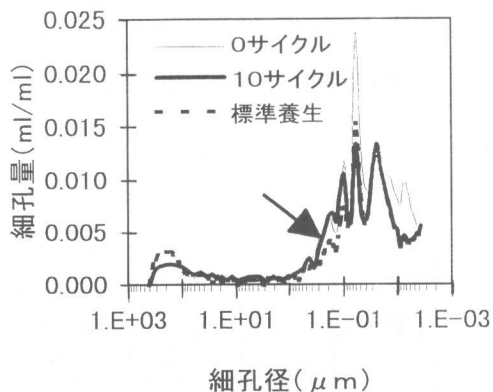


(2) W/C=30%の場合

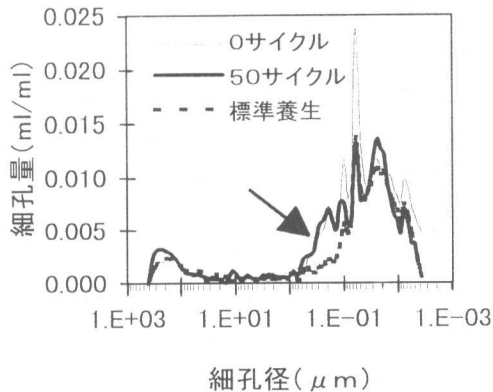
図-3 細孔径分布測定結果

内部組織の状態を反映しているものと考えられるので、次に実際に測定した細孔分布の結果を図-3に示す。W/C=65%では凍結融解サイクルが進むにつれ、約 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の細孔は減少する傾向が認められるものの、見掛け上、細孔構造には著しい差異は見とめられない。また、W/C=30%では凍結融解サイクルが進むにつれ、徐々に細孔量は減少しており水和の進行が伺える。

しかし、図-4に示すように、同一期間まで 20°C 封緘養生を行った供試体の細孔径分布測定結果と比較してみると、残留ひずみが認められたW/C=65%では、本来であれば時間の経過とともにセメントの水和反応が進み、比確の大きな細孔が少なくなり、全細孔容量も徐々に少なくなるはずのものが、凍結融解を受けることで特に約 $1.0\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 付近の細孔が増加する傾向が明確となる。また、凍結融解サイクル数が多くなるほど、この増加量も増大する傾向にある。つまり、モルタルの内部組織の緩みは、この細孔径の増加に対応するものと考えることができる。一方、

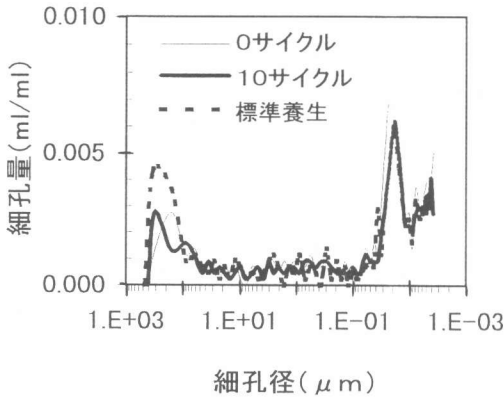


(1) 10サイクル終了時

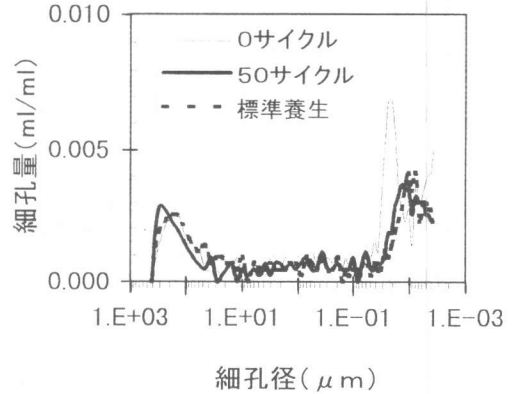


(2) 50サイクル終了時

図-4.1 標準養生との比較 (W/C=65%)



(1) 10 サイクル終了時



(2) 50 サイクル終了時

図-4.2 標準養生との比較 (W/C=30%)

W/C=30%の細孔径分布はいずれのサイクルにおいても 20℃封緘養生のものと同様な状態を示しており内部細孔構造の緻密化が確認でき、これからも水和は確実に進行したことがわかる。

3. 2 細孔構造の変化から見た凍結水量と凍結圧

凍結融解による劣化性状を検討する場合、凍結温度に対する実際の凍結水量がどの程度あるのかが問題となる。そこで、凍結融解を受けることで劣化を示した W/C=65%の供試体の細孔構造の変化から凍結水量について検討を加えてみる。

図-5は凍結融解を受けた供試体と封緘養生を行った供試体のセメントの見掛けの反応率を示したもので、図より今回の試験条件のもとでは、凍結融解繰り返しとともにセメントの水和反応も確実に進行していることがわかる。この事を考慮して再度図-4.1 を見てみると、凍結融解を受けた供試体の細孔径分布は、低温養生期間が長いにも関わらず約 0.05 μm以下の分布は 20℃封緘養生を行った場合のものと同様な分布となっており、水分凍結による水和反応の阻害の影響は見られず、従って約 0.05 μm以下の細孔中の水は凍結しないと考えられる。

-18℃で凍結する細孔径の限界に関しては、鎌田らの研究[5]では約 0.04 μm、桂らの研究[6]によると 0.02~0.03 μm と報告されており、今回の設定値はこれらの値と同程度である。

そこで試験開始直前の供試体の飽水度(含水容量の全空隙容量に対する割合)を考慮し、最大含水細孔径(最小から 0.05 μmまでの細孔量の総和を凍結水量とし計算[7]した結果を表-1に示す。こ

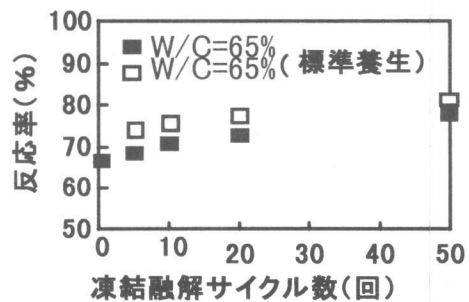


図-5 セメントの見掛けの反応率

表-1 凍結水量の算定値(初サイクル)

	W/C=65%	W/C=30%
含水量(ml/ml)	0.2845	0.0894
飽水度(%)	98.0	90.0
凍結水量(ml/ml)	0.1053	0.0181
凍結率(%)	37.0	20.0

れから、W/C=65%においては含水量の約 4 割が凍結するのに対し、W/C=30%においては含水量の 2 割程度しか凍結せず、同一体積当たりの凍結水量は約 1/6 倍となる事がわかる。

次に、このような凍結常態にある空隙の凍結圧について考えてみる。空隙が密閉状態の場合に、空隙内に氷が生成したとき空隙の容積変化は生じないものと仮定すると、空隙中の水分が凍結し発生する圧力 (P ; MPa) は飽水度 (s) と凍結率 (fs) を使い式 (1) で表せる。[8]

$$P = \frac{0.0905fs + s - 1 + \sqrt{(0.0905fs + s - 1)^2 - 524fs(s-1) \cdot 10^{-6}}}{26.2fs} \cdot 10^5 \quad (1)$$

ここで、単位体積中の細孔径分布を、実測した細孔量と同体積の円筒管が一方向に存在していると考え圧肉円筒管の単位要素を仮定すると、一つの細孔管内に内圧 P が生じた場合の、管の円周方向に生ずる引張応力 (σ_{max} ; MPa) の最大値は式 (2) のようになる。

$$\sigma_{max} = P \frac{(a^2 + b^2)}{b^2 - a^2} \cdot 10^5 \quad (2)$$

ただし、a : 単位体積中の細孔量と同体積の円筒管半径 (cm)

b : 単位要素断面積と等価な円の半径 (cm)

これらの式に、実測値を適用し凍結圧ならびに空隙円周方向の引張応力を計算した結果を表-2 に示す。表より W/C=65%ではかなりの応力が発生するのに対し、W/C=30%では凍結してもその発生応力は非常に小さいことがわかる。

表-2 内圧と引張応力

	W/C=65%	W/C=30%
P (MPa)	264	0.117
σ_{max} (MPa)	479	0.143

以上のように、上述の初期サイクルの残留ひずみ量や相対動弾性係数の低下量の相違には、初期の凍結水量の相違が大きく影響しているものと考えられる。

3. 4 凍結融解試験中の空隙率と飽水度の変化

既報[7]でも述べたように、凍結融解時のひずみの挙動は供試体の飽水度に大きく依存する。図-6 は、予備供試体により測定した供試体の空隙率 (供試体体積に対する空隙容量の割合) と飽水度の経時変化を W/C=65%について示したものである。図より、凍結融解サイクルを重ねるにつれ空隙率は増加するが、飽水度は逆に低下しており、凍結融解 20 サイクル終了時には、水の体積膨張率から求められる限界飽水度 (水が完全に凍結しても凍結圧を生じない限界) 程度まで低下して

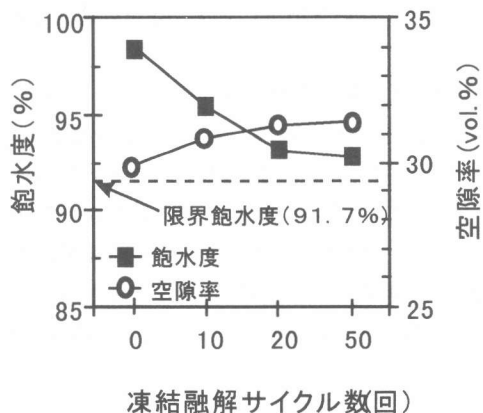


図-6 空隙率と飽水度の経時変化 (W/C=65%)

いる。

今回の試験のように供試体を封緘した状態での凍結融解試験、つまり凍結融解中に水分の供給が無い場合においては、凍結融解作用による微視的破壊による空隙量の増大と、セメントの水和反応による自由水の消費の影響もあり、実質の空隙の飽水度は低下し、結果として空隙中水分の凍結による膨張圧が緩和されることとなる。

従って、図-1 で見られたような、凍結融解サイクルの進行に伴う1サイクル当たりの残留ひずみ増分量の減少が生じたものと考えられる。

4. あとがき

モルタル供試体の凍結融解時の伸縮状況の測定と細孔径分布の経時変化の測定を行い凍結融解による劣化メカニズムについて実験的に検討をおこなった。その結果得られた知見を以下に示す。

- (1) 凍結融解を受け劣化性状を見せた供試体の細孔径分布は、同一期間標準養生を行った供試体のそれと比較を行うと、特に約 $1.0\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 付近の細孔が増加する傾向が認められ、この影響が相対動弾性係数の低下に現れているものと推察される。
- (2) また、その細孔径分布形状から約 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下の細孔中の水は凍結しないと考えられ、それに基づき試算した凍結水量並びに凍結圧は、劣化性状を見せた $W/C=65\%$ と劣化性状を示さなかった $W/C=30\%$ の供試体では大きく相違し、凍結融解による劣化への凍結水量の依存性が確認された。
- (3) さらに、供試体を封緘した状態での凍結融解試験に見られる、凍結融解サイクル進行に伴う1サイクル当たりの残留ひずみ増分量の減少は、凍結融解作用による微視的破壊による実質の空隙飽水度の低下によるものと考えられることが判明した。

[謝 辞]本研究を実施するにあたり多大なご協力を頂いた研究室の皆様方、特に芝浦工業大学学生・大崎奈英子君に感謝の意を表します。

[参考文献]

- [1] Powers, T.C. : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. of ACI, Vol.41, pp.245-272, 1945
- [2] Powers, T.C. and Helmuth, R.H. : Theory of Volume Changes in Hardend Portland-Cement Paste During Freezing, Proc. of Highway Research Board, Vol. 32, pp.285-297, 1953
- [3] 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
- [4] T.C.Powers: The Chemistry of Cements, edited by H.F.W.Taylor Vol.1, 1964
- [5] 鎌田英治 : 硬化コンクリート中の水分凍結, コンクリート工学, Vol. 32, No. 9, pp. 43-48, 1994
- [6] 桂 修ほか : 交流2電極法によるセメント硬化体中の凍結水量測定と水分凍結の細孔構造依存性, コンクリート工学論文集, Vol. 7, No. 1, pp.57-66, 1996
- [7] 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
- [8] 村田二郎ほか : コンクリートの科学と技術、山海堂書店、1996