

## 論文 セメント硬化体中水分の凍結に伴う内部相対湿度変化と変形挙動

光石 尚道<sup>\*1</sup>・長谷川 真吾<sup>\*2</sup>・赤堀 弥生<sup>\*3</sup>・名和 豊春<sup>\*4</sup>

要旨：所定材齢 20 水中養生直後，及び内部相対湿度を調整した封緘状態におけるセメントペースト供試体（5×10cm）を用いて，凍結融解に伴う内部相対湿度と変形挙動を細孔中水分の凍結量と対比させて考察した。その結果，飽水供試体において，凍結水量と変形挙動とに高い相関が認められた。また，内部相対湿度が約 90%及び 85%に調整した供試体においても，凍結融解の繰返しにより残留ひずみを生じ，また，内部相対湿度の挙動により，細孔中水分の存在形態の変化が示唆された。

キーワード：相対湿度，ひずみ，凍結水量，細孔径，凍結融解繰返し，毛管凝縮

### 1. はじめに

現在，コンクリートの凍害劣化機構は，T.C.Powers<sup>1)</sup>の「水圧説」を基本として，コンクリート細孔中水分の凍結に伴う飽和水流の移動圧により発生する引張応力が，コンクリート組織の破壊をもたらすことで説明されている。

また，凍害劣化形態の一つであるスケーリングの発生機構は，一般的に「浸透圧説」<sup>2)</sup>で説明され，これは，大きな細孔中水分凍結後のアルカリ成分析出により異径細孔間にアルカリ成分の濃度差が生じ，これにより発生する浸透圧は，未凍結である微小細孔中水分を，より高い温度で凍結した大きな細孔へと移動させ，その結果，移動後の微小細孔が収縮する現象である。

上述の「水圧説」及び「浸透圧説」は，コンクリートの凍害劣化機構を明確に説明するものであり，両説共にコンクリート細孔中水分の凍結に伴う未凍結水の移動が，凍害劣化要因となっている。しかし，この 2 つの機構による，氷晶に対する未凍結水の移動方向は逆となる。その結果，未凍結水の移動に伴うセメント硬化体組織に対する応力は，「水圧説」の引張応力に対し，「浸透圧説」では圧縮応力となる。

また，コンクリート細孔中水分の凍結に伴う未凍結水の移動は，氷晶と未凍結水との飽和蒸気圧の相違によっても考えられ，この場合未凍結水の移動方向は「浸透圧説」によるものと同様になる。

上述の，コンクリート細孔中水分における，浸透圧の発生，及び氷晶と未凍結水との飽和蒸気圧の相違によって生じる，氷晶へと向かう未凍結水の移動は，未凍結水が移動後の細孔に収縮応力を生じさせるものであり，この作用はセメントの水和反応に伴う自己乾燥機構に類似する。これは，コンクリートの微細構造への影響を示唆するものである。

本研究は，上述した「浸透圧説」，及び氷晶と未凍結水との飽和蒸気圧の相違によって生じる未凍結水の拡散に着眼し，セメント硬化体の凍害劣化機構を解明するための基礎的研究である。

本論文は，飽水状態の異なる供試体を用いて，凍結融解の繰返しによる，セメント硬化体における細孔中水分の凍結性状と存在形態を，内部相対湿度及び変形挙動の測定により考察したものである。

\* 1 (株)フローリック 技術本部 課長 (正会員)

\* 2 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)

\* 3 北海道大学 工学部 資源開発工学科 (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)

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体及び測定項目

供試体寸法は 5×10cm とし、白色ポルトランドセメント（密度：3.05g/cm<sup>3</sup>，比表面積：3650cm<sup>2</sup>/g）を用いてセメントペーストで行った。混練及び型枠に投入後，各測定項目に応じて熱電対，セラミックセンサ，ひずみゲージを供試体中心に位置するよう埋設し，水分の逸散を防ぐため脱型まで上面を封緘した。供試体成型後約24時間で脱型し所定材齢まで20 水中養生とした。

内部相対湿度を92%及び83%とする供試体については，材齢28日水中養生終了後，各目標調整湿度に対応した飽和塩溶液の入ったデシケータ内に約二ヶ月間静置して調整した。また，調整期間中，供試体の中性を防ぐ目的で定期的に窒素ガスをデシケータ内に充填した。

所定材齢及び調整終了後，各供試体をポリエチレンフィルムで封緘して測定を開始した。

なお，本実験において白色ポルトランドセメントを用いた理由は，凍結水量の測定のため使用したNMR（核磁気共鳴装置）にセメント中の鉄分が悪影響を与えるためである。

表-1に供試体種類及び測定項目を示す。表中の数値は測定材齢を示す。

表-1 測定項目

供試体種類	測定項目			
	温度履歴	内部相対湿度	ひずみ	凍結水量
W/C60%	3.7.28	28	3.7.28	28
W/C50%	3.7.28	-	3.7.28	28
W/C40%	3.7.28	28	3.7.28	28
W/C30%	3.7.28	-	3.7.28	28
RH92-60%	28	28	28	-
RH92-40%	28	28	28	-
RH83-60%	28	28	28	-
RH83-40%	28	28	28	-

### 2.2 測定方法

#### 2.2(1) 温度勾配

凍結融解時の温度は 10 ~ -30 とし，降温 2.5 /hr，昇温 5.0 /hr の温度勾配とした。ま

た，10 で3時間，-30 では2時間保持して，凍結融解1サイクルを29時間とし，温度，相対湿度，ひずみの測定間隔は5min/回とした。

#### 2.2(2) 凍結水量の測定

セメント硬化体細孔中水分の凍結水量は，長谷川らが報告しているNMRを用いて測定した。測定は供試体中心部より5~7g試料を採取し，他の測定項目と同様の温度勾配を与え，1hr/回の間隔で実施した。

#### 2.2(3) 内部相対湿度

供試体内部の相対湿度の測定は，湯浅<sup>3)</sup>らが開発した含水率セラミックセンサを使用した。名和<sup>4)</sup>らはこのセラミックセンサを用いた実験により，セラミックセンサから測定される電気抵抗値( )と供試体内部相対湿度の関係式(1)を求めた。

$$RH = -0.055( \quad -372.8 )^{0.47} + 100 \quad (1)$$

ここに RH: 相対湿度(%)

: 電気抵抗( )

本研究においても式(1)を用いて，内部相対湿度として適用した。本研究では，内部相対湿度の変化を，水分蒸発による乾燥ではなく，凍結融解過程における未凍結水と氷晶との飽和蒸気圧の相違に起因する水分移動として捉えたものであり，これにより細孔組織及び細孔中水分の存在形態の挙動を観察することが可能である。

また，細孔中水分の凍結融解過程における，内部相対湿度に対応するKelvin半径rとセメント硬化体温度との関係により，細孔中水分の細孔径に依存した融点降下( )を示す樋口式<sup>5)</sup>等と，本実験により示される融点降下( )とを比較検討することができる。

#### 2.2(4) 供試体内部温度及び変形挙動

供試体内部温度は，熱電対により測定した。供試体の変形挙動は，水分凍結時の急激な膨張に追従させるため，堀田<sup>6)</sup>らの提案する低弾性型埋め込みゲージ（ヤング係数 1.2N/mm<sup>2</sup>）によ

りひずみを測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 変形挙動

##### 3.1(1) 飽水供試体

本実験では、材齢3日のW/C60%について、本実験で使用したひずみゲージの測定限界を超えた変形挙動のため、最終変形まで測定することが不可能であった。また、飽水供試体においても、凍結融解繰返し作用における変形挙動に追隨した測定が行なえなかった。

図-1に材齢28日における飽水供試体の温度ひずみを含めた見掛けのひずみを示す。図中には飽水供試体与えられる温度履歴を示すため、細孔中水分の相変化時に発生する潜熱の影響を受けない乾燥供試体の内部温度も示している。

図-2に材齢28日の温度ひずみを補正した変形挙動を示す。温度ひずみの補正は、各飽水供試体の10~0における線熱膨張係数を用いた。本項における図-2~図-4の変形挙動は全て温度ひずみ補正後の値で示している。図-2より、融解後に残留ひずみが観察できる。また、これまで報告されている凍結時の変形挙動と同様に、凍結と同時に大きな膨張挙動を示し、融解と共に収縮に転じていることが示されている。

図-3に材齢、W/Cの相違による凍結時の膨張量、図-4に凍結水量と膨張量との関係を示す。凍結水量は、105( ), 92時間乾燥試料1g当りの質量(mg)として示している。材齢及びW/Cと凍結時の膨張量には高い相関があり、これらは凍結水量と密接な関係にあることが、これまでの報告と同様、本実験においても示された。

##### 3.1(2) 内部相対湿度調整供試体

図-5及び図-6に内部相対湿度を調整した供試体のひずみの挙動を示す。図タイトル中のRHの後に続く数値は調整する上で目標とした相対湿度であり、測定時の各供試体の20における相対湿度は表-2に示すものであった。RH92及びRH83のW/C60%では融解後に明確な残留ひずみが示され、また、W/C40%の供試体でもわず

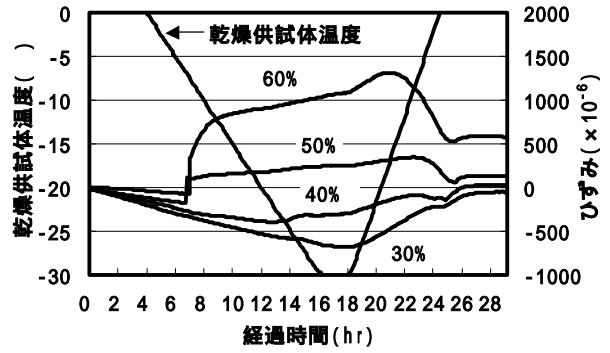


図-1 材齢28日見掛けひずみの挙動

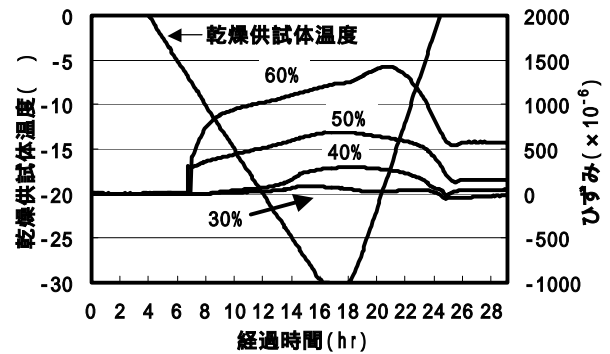


図-2 材齢28日ひずみ(補正後)の挙動

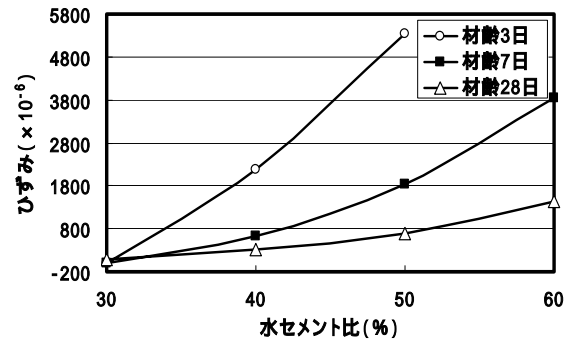


図-3 材齢及びW/Cと膨張量の関係

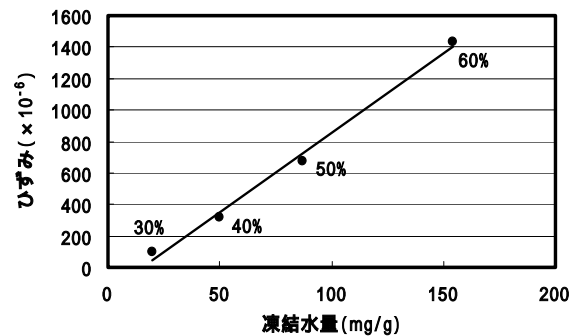


図-4 材齢28日 凍結水量と膨張量の関係

かに残留ひずみを生じている。この残留ひずみが生じた要因としては、この結果が真の結果と仮定した場合、次のことが推測される。ある程度乾燥状態にあるセメント硬化体には、Kelvin の Laplace 式 (2) に示されるように、毛管凝縮水の曲率半径に応じた毛細管張力により圧縮応力が作用している。このセメント硬化体の微細組織が凍結環境下により、損傷を受け粗大化すると、同じ含水率であっても細孔中水分の気液界面における曲率半径は大きくなり、圧縮応力は低下し、その結果として膨張することになる。

$$P = P_v - P_w = 2 \gamma / r \quad (2)$$

ここに  $P$  : 毛細管張力,  $P_v$  : 蒸気圧,  
 $P_w$  : 水圧,  $\gamma$  : 間隙水表面の表面張力,  
 $r$  : 間隙水表面の曲率半径

図 - 7, 図 - 8 に RH92%, RH83% の 10 サイクルまでの見掛けのひずみを示す。全て 1 サイクル目終了時点で大きな残留ひずみが生じている。

RH83%, W/C60% の供試体では RH92% よりも残留ひずみが大きく、5 サイクル程度までわずかな増加が観察できる。これは、上述の現象に起因したものと考えられ、また、徐々に細孔構造が変化している可能性を示すものである。

表 - 2 供試体内部相対湿度 20 実測値

W/C (%)	RH92	RH83
60	90.5%	85.4%
40	92.7%	82.6%

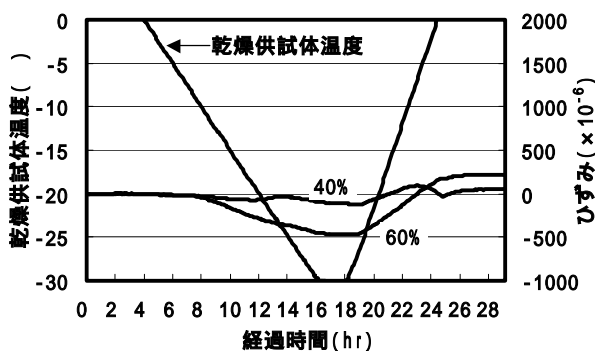


図 - 5 RH92%ひずみの挙動

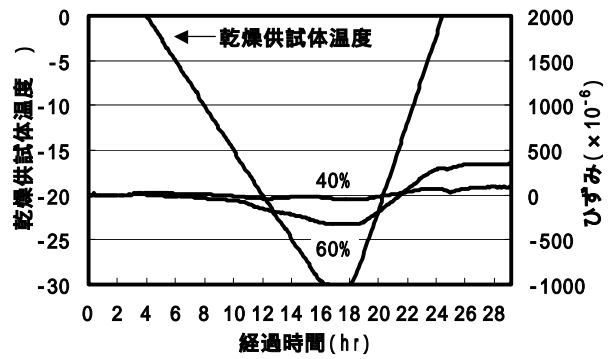


図 - 6 RH83%ひずみの挙動

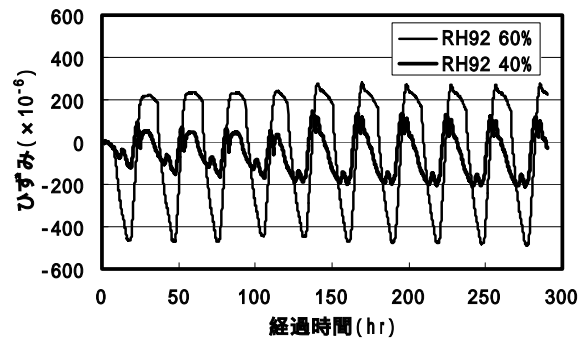


図 - 7 RH92%見掛けひずみの挙動 (10C ~ 100C)

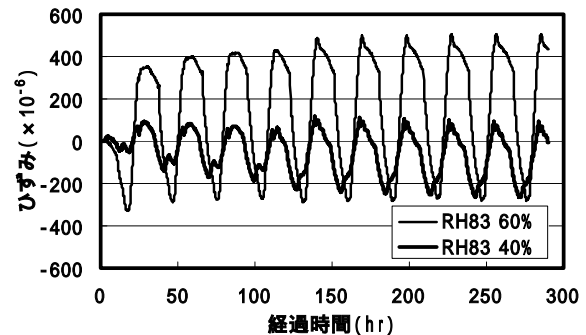


図 - 8 RH83%見掛けひずみの挙動 (10C ~ 100C)

### 3.2 内部相対湿度の挙動

#### 3.2 (1) 飽水供試体

セラミックセンサより得られる電気抵抗にて内部相対湿度を算出する際には、温度変化に伴う電気抵抗値の変化を考慮し、各供試体における 10 ~ 0 までの抵抗値の勾配により得られた補正式を用いた。

前述 (1) 式により算出される内部相対湿度は、セメント硬化体組織の細孔径分布が連続したものであれば、含水率や細孔組織が相違した供試体

であっても、融解過程で得られる内部相対湿度と供試体温度の関係は同等になるはずである。

飽水供試体の温度と内部相対湿度の関係を図-9に示す。本実験結果ではW/C60%とW/C40%の融解過程において、内部相対湿度が65%程度以上では、ほぼ一致した挙動を示している。しかし、内部相対湿度が60%程度以下では両供試体の相違は増大していく傾向にある。

名和<sup>4)</sup>らによると、固体表面に吸着した2~3分子までの水の吸着層ではファンデルワールス力の影響が大きいため、氷の誘電率に近づく。これが、電気伝導度に関与している水との比率が大きくなると、電気抵抗の値が著しく増大するため、セラミックセンサを用いた実験では相対湿度54%に調整した供試体の抵抗値は、式(1)より大きく逸脱した結果が得られたとある。本実験結果もこれと同様の現象によるものと考えられる。

図-10に供試体温度に対応する、NMRより得られた未凍結水量と内部相対湿度の関係を示す。図-9との関係から、任意の温度で凍結した細孔径と凍結水量の関係が把握できる。例えば図-9中より、W/C60%の-17.5における内部相対湿度は約80%であり、この時、Kelvin半径 $r$ は約5nmである。また、図-10より相対湿度80%における凍結水量は約130(mg/g)である。よって、本実験でのW/C60%における-17.5までの凍結水量は130(mg/g)、凍結部分の細孔半径は最小で約5nmとなる。

ここで、本実験で得られた細孔中水分の融点降下( )を、これまで示されている融点降下式の例と細孔半径5nmにより比較すると、本実験の-17.5( )に対し樋口式では-24.5( )、また、Blachere & Young<sup>7)</sup>の式では参考文献図中より、約-15( )となり後述の値と近いものであった。

図-11に飽水供試体W/C60%の凍結融解1及び10サイクルの温度と抵抗値の関係を示す。ここでは、各サイクルの相違を明確にするため抵抗値で示した。1~10サイクルにかけ、同温度における抵抗値が上昇していることが示されている。これは、細孔中水分の凍結膨張と残留ひずみにより、

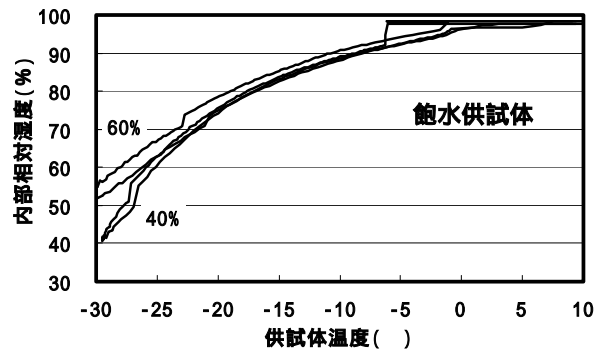


図-9 供試体温度と内部相対湿度の関係

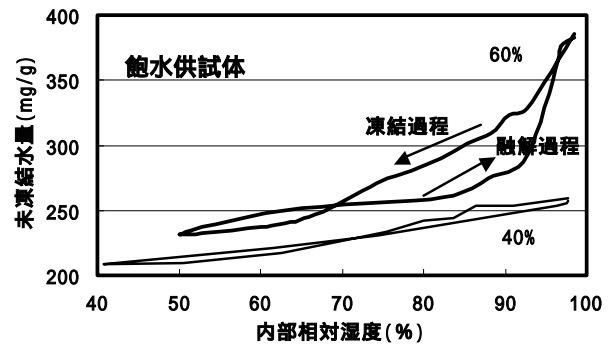


図-10 未凍結水量と内部相対湿度の関係

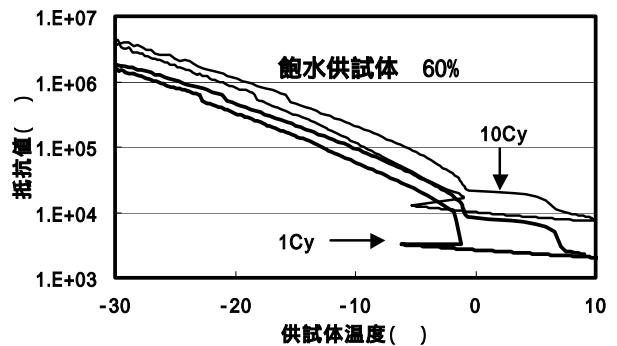


図-11 凍結融解サイクルと抵抗値の変化

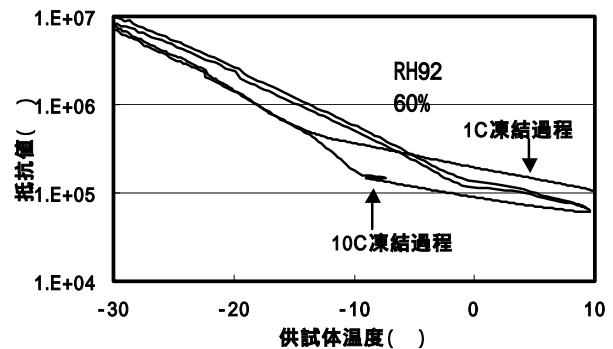


図-12 RH92 凍結融解サイクルと抵抗値の変化

細孔組織が粗大化し、その結果内部相対湿度が低下したものと推測する。

### 3.2(2) 内部相対湿度調整供試体

図-12にRH92%（内部相対湿度の実測値は表-2中に示す）、W/C60%の1及び10サイクル目の抵抗値を示す。ここで注目すべき点は、1サイクル目の凍結融解前の抵抗値と、同温度における凍結融解後の抵抗値が相違していることである。10付近では凍結融解前と比較し、凍結融解後で約3%相対湿度が高くなっていることになる。これは、内部相対湿度を調整した他の供試体においても、相違幅の違いはあるが同様の傾向が示されている。この現象要因を断定することは困難であるが、凍結前には電気伝導度を示さなかった水分子が、凍結環境下による存在形態の変化により、融解後に電気伝導度を示した可能性がある。

これらは、凍結環境下における水分の拡散と、内部相対湿度が85%程度に乾燥しているセメント硬化体においても、凍結融解の繰返しによる細孔組織に損傷を与えることを示唆しているものと考えられる。

## 4. おわりに

本実験では、凍結融解繰返しによる、セメント硬化体の物性変化を、変形挙動と内部相対湿度に注目し、飽水性状の異なる供試体を用いて観察した。以下に本実験より得られた結果を述べる。

- (1) セメント硬化体の凍結時の膨張挙動と凍結水量に高い相関が認められた。
- (2) 内部相対湿度が90%以下の供試体においても、凍結融解繰返しによる残留ひずみが観察された。
- (3) セラミックセンサによる電気抵抗値の計測値により、細孔中水分の凍結挙動及び細孔構造の変化を観察できた。
- (4) 内部相対湿度が90%以下の供試体においても、凍結融解の繰返しにより細孔構造が変化することが示唆された。

本実験より得られた結果は、これまで凍害劣化機構の中で、軽視されてきた傾向にある、未飽水

状態のセメント硬化体であっても、凍結融解の繰返しにより微細構造に変化を及ぼすことを示唆するものである。

本実験では、凍結環境下でのセラミックセンサによる細孔構造の観察手法を適用したが、物理吸着水や、細孔水分中の電解質濃度変化等の影響を考慮していない。しかし、これらの把握による測定手法精度の向上は、凍結環境下における細孔中水分の存在形態を明確化できる可能性があり、これはセメント硬化体における凍害劣化機構をより正確に解明する手段に成り得ると考える。

## 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) 庄谷征美ほか : 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
- 3) 湯浅昇ほか : 埋め込みセラミックセンサの電気特性によるコンクリートの含水率測定法の提案, 日本建築学会構造系論文集, No.498, pp.13-20, 1997
- 4) 名和豊春ほか : モルタル硬化体中の湿度変化と自己収縮の関係, Cement Science and Concrete Technology, No55, 2001
- 5) 樋口泉 : 多孔体の毛細管に分散した物質の性質と毛管構造, 表面, Vol.6, No3, 1968
- 6) 田智明ほか : セメントペーストの自己収縮に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.881-886, 1997
- 7) 悦郎ほか : コンクリートの凍害と初期凍害 - そのメカニズムについて, コンクリート工学, Vol.16, No.5, pp.1-11, 1978