

極低温の温度保持が コンクリートの劣化に与える影響

韓相黙¹・岩城一郎²・三浦尚³

¹正会員 工博 東北工業大学研究員 土木工学科ハイテクリサーチセンター (〒982-8577 仙台市太白区八木山香澄町 35-1)

²正会員 工博 東北大学講師 大学院工学研究科土木工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 06)

³フェロー 工博 東北大学教授 大学院工学研究科土木工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 06)

コンクリートは常温から極低温まで繰り返し冷却されると、コンクリート内部の水分凍結によって劣化する。このような劣化に影響を与える要因は様々であり、その一つに極低温下での温度保持が挙げられる。実際、極低温物質の貯蔵を目的とする構造物は一定期間ある温度で保持されるため、このような要因が劣化に及ぼす影響を調べることは重要なことである。また、温度保持によるコンクリートの劣化は、冷却速度や冷却最低温度といった他の劣化要因とも密接な関係があると予想される。したがって、本研究では水セメント比や空気量の異なる配合に対して、温度保持時間、冷却最低温度、冷却速度を変化させ、劣化に及ぼすこれら要因の相互関係を詳しく調査することとした。

Key Words: *very low temperature, storage at minimum temperature, cooling rate, deterioration, dynamic modulus of elasticity, moisture movement*

1. はじめに

エネルギー資源のほとんどを輸入に頼っている我が国では、エネルギーの貯蔵は重要な課題の一つである。また、1次エネルギー構成比のうち石油は年々減少すると予測されており、これに代わるエネルギーとして、LNG や LPG の需給量の増加が指摘されている¹⁾。現在の LNG 等の貯蔵タンクには鉄筋コンクリートが主として用いられており、温度荷重という特徴的な荷重が考慮されるとともに耐低温特性等の特殊な性能が要求される²⁾。また、将来のエネルギー政策として推進されている超電導技術が液体窒素の沸点(-196℃)よりも高い温度で実用化されれば、超電導を応用した電力貯蔵システムの関連施設等に、巨大なコンクリート製極低温関連構造物が作られるようになるものと予想される。一方、食品貯蔵をはじめとする冷凍施設も年々増加の傾向を示しており³⁾、これらの構造もほとんどがコンクリートで作られている。

このような極低温関連構造物の材料として、コンクリートを用いる場合、極低温にさらされるコンクリートの性質を十分把握しておかなければならない。

本研究では、一般的にコンクリート構造物の凍害の対象温度である常温から-20℃までを低温、それより低い-20℃から液体窒素の沸点である-196℃までの温度を極低温と定義し、研究の対象温度としている。このような温度にさらされたコンクリートにとって特に重要な問題は極低温まで繰り返し冷却を受けた場合の劣化性状である。このような劣化はコンクリート内部の水分の凍結時に生じたクラックによって発生するものであり、その劣化に影響を与える要因は様々で、その一つに極低温下での温度保持が挙げられる。実際、極低温物質の貯蔵を目的とする構造物は一定期間ある温度で保持されるため、温度保持が劣化に及ぼす影響を調べることは重要なことである。そこで、本研究では温度保持時間が劣化にどのような影響を及ぼすかについて検討することとした。

また、温度保持によるコンクリートの劣化は、冷却速度や冷却最低温度といった他の劣化要因とも密接な関係があると予想される。既往の研究結果より、極低温にさらされるコンクリートは、-20℃から-60℃までの温度範囲で水分の凍結によるコンクリートの劣化が最も顕著に現れ、-60℃以下では、温度

表-1 セメントの試験成績

区分	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	凝結			安定性	圧縮強度(MPa)				MgO (%)	SO ₃ (%)	L.O.I (%)	Cl ⁻ (%)
			水量(%)	始発(h-m)	終発(h-m)		1日	3日	7日	28日				
シリーズ1	3.13	4540	29.8	1-55	2-45	良	16.1	27.5	37.4	47.8	1.5	2.9	1.5	0.005
シリーズ2	3.14	4710	29.5	1-51	2-54	良	27.6	48.4	58.2	72.1	1.8	2.8	1.5	0.011

表-2 骨材の試験成績

項目	区分	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	粗粒率 (%)	単位容積質量 (kg/m ³)	洗い試験 (%)	有機不純物
細骨材	シリーズ1	2.53	2.64	2.71	1570	0.40	合格
	シリーズ2	2.60	2.05	2.82	1620	0.35	合格
粗骨材	—	2.85	0.98	7.01	1703	0.32	—

表-3 コンクリートの配合表

区分	G max (mm)	スランブ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤(g/m ³)	
						水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	a	b
シリーズ1	25	11±1	2±0.5	46	38	180	391	654	1194	978	
			4±0.5			171	372	670	1185	930	26.03
			2±0.5	56	40	180	321	711	1194	803	—
			4±0.5			171	305	705	1181	763	21.35
			6±0.5			160	286	697	1179	286	45.76
			2±0.5			180	273	818	1116	546	—
			4±0.5	66	45	171	259	810	1106	518	12.95
			6±0.5			160	242	800	1100	363	24.20
シリーズ2	25	11±1	4±0.5	56	40	171	305	714	1183	1007	21.35
			66	259			729	1209	855	15.54	

a : AE 減水剤, b : 空気調整剤

の低下による劣化の目立った増加は確認されていない^{4),5)}。したがって、本研究では水セメント比や空気量の異なる配合に対して、冷却最低温度を-20℃から-60℃に設定し、温度保持時間および冷却速度を変化させて、劣化に及ぼすこれらの要因による相互作用についても詳しく調査することとした。

尚、本論文は著者らによって行われてきた既往の研究成果^{6),7),8)}に、新たな実験データおよび更なる考察を加え、取りまとめたものである。

2. 実験概要

本論文は、多年にわたって行ってきた研究成果を取りまとめたものであり、使用材料であるセメント、細骨材は、2種類の組み合わせからなる。以下、この組み合わせをシリーズ1、シリーズ2と記し、区別する。セメントは表-1に示す早強ポルトランドセメントを使用した。細骨材は宮城県大和町鶴巣産山砂、粗骨材は宮城県丸森町産砕石である(表-2参照)。コンクリートの配合は表-3に示す。ここで、シリーズ1は、水セメント比や空気量といった配合上の要因が温度保持による劣化に及ぼす影響を調べるため

のものであり、シリーズ2は、冷却最低温度、冷却速度と温度保持による条件を組み合わせ、これらの要因が劣化に及ぼす影響を検討するためのものである。

実験に使用したコンクリート供試体は10×10×40cmの角柱供試体である。

供試体は動弾性係数測定用、温度測定用、ひずみ測定用の3種類からなる。このうち、温度測定用供試体は、コンクリート打込み時に中心部と表面部にそれぞれ熱電対を埋設した。供試体は材齢1日で脱型した後、材齢28日まで標準水中養生を行った。その後、ひずみ測定用供試体には側面にひずみゲージを貼付し、ひずみゲージに防湿効果も兼ねた外部からの断熱処理を施した。ひずみゲージの測定値には、温度変化によるコンクリートのひずみ以外に、ひずみゲージ自体の温度による変化量も含まれている。そこで、線膨張係数が既知であり、韌性、耐腐食性に優れたリン青銅にひずみゲージを接着し、温度変化に対するひずみの測定を行い、この影響を補正した。

シリーズ1では標準養生後、その日のうちに実験を開始した。シリーズ2では、標準養生後、実験開始ま

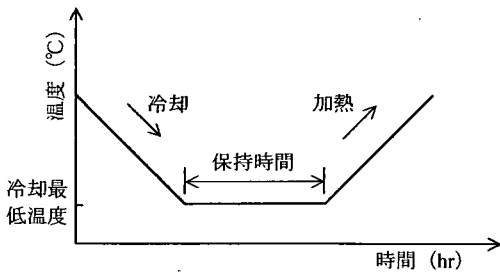


図-1 温度履歴の概念図

表-4 冷却条件の組み合わせ

冷却最低温度	冷却速度 (°C/min)											
	0.33				0.18				0.09			
	温度保持時間 (hr)											
	0	1	2	6	20	0	1	2	6	0	6	
-20°C	○	—	○	○	○	—	—	—	—	—	—	
-30°C	○	—	○	○	○	○	—	—	○	—	—	
-40°C	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	
-50°C	○	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	
-60°C	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	

(○は実際に行った実験条件)

での間(最大23日)、5°Cの恒温恒湿器内で湿潤養生を行い、水和の影響を極力避けるようにした。なお、本実験では早強ポルトランドセメントを使用しており、実験開始の圧縮強度試験結果より、実験開始時期の違いが圧縮強度(水和)に及ぼす影響は十分に小さいことを確認している。さらに、標準養生後すぐに実験を開始した場合と23日後に実験を開始した場合について、同一冷却加熱サイクルをかけ、相対動弾性係数の低下を調べた結果、両者にほとんど差が生じていないことを確認している。

冷却加熱は極低温恒温恒湿器を用いて、図-1に示すように、供試体を常温から等速で冷却し、各冷却最低温度に達した後所定の期間、供試体温度を一定に保ち、常温まで戻した。これを1サイクルとし、このサイクルを繰り返す要領で20サイクル、あるいは40サイクルまで行った。

冷却最低温度、冷却速度、温度保持時間の各条件の組み合わせを表-4に示す。ここで、冷却速度0.33°C/minは、本実験装置により得られる最大冷却速度である。加熱速度は、全ての条件で約0.52°C/minとした。温度管理は打込みのときに、温度測定用の供試体に埋め込んだ熱電対を計測装置に接続し、それらの平均温度により行った。測定の結果、供試体表面と中心の温度差は最大で3°C程度であり、この温度差が劣化に及ぼす影響は他の要因による影響に比べ、十分に小さいと判断される。

コンクリートの劣化は主として湿潤状態の際に生じるものであり、実際の構造物においても常に水が供給される状態になる場合があると考えられるので、常に水が供給される状態になるように実験を行った。具体的方法としては、簡便さを考え、以下のように行った。供試体は空中で凍結させた。また、融解過程においては恒温恒湿器が0°C以上に達した段階で湿度を98%に設定し、供試体表面に霜を発生させて、その後、霜の融解により供試体に水分供給を行うこととした。サイクルの経過とともに供試体中には微細なひび割れが発生し、水分供給を行ってもその空隙を完全に飽水させるには至らないと考えられるが、供試体の質量変化の測定結果より、供試体質量はサイクルの経過とともに着実に増加しており、配合および温度条件によって多少の違いはあるものの、20サイクル終了時において、冷却加熱を与える前に比べて5~10ml程度の水分が供給されていることが確認されている。なお、この方法と水中での凍結融解試験との比較を行い、両者は同じ劣化性状を示すことは確認してある。

劣化の指標としては、たわみ一次共鳴振動数から算出した相対動弾性係数の値を用いた。測定は初期1サイクルと、以後5サイクルごとに行った。また、初期5サイクルまでひずみ測定用供試体によりひずみ挙動を測定し、得られた結果に基づいて、劣化機構の究明を試みた。

3. 実験結果および考察

(1) 温度保持によるコンクリートの劣化に及ぼす配合の影響

はじめに、極低温下における温度保持がコンクリートの劣化に与える影響について、基本的な特性と問題点を把握するため、シリーズ1の材料を用いて、水セメント比や空気量の異なる様々な配合を対象に検討を行った。

コンクリートの配合は、表-3に示す通り、凍結融解作用を受ける実際のコンクリート構造物を想定した水セメント比46%と、凍結融解作用による劣化の影響が早期に現れると予想される水セメント比56%および66%の3種類に対して、空気量を2%から6%まで変化させた合計8種類である。

冷却条件として、冷却最低温度を-40°C、冷却速度を0.33°C/min一定とし、温度保持時間を、なし(0時間)、1時間、2時間、6時間の4段階に変化させて実験を行った。ここで冷却最低温度を-40°Cとした理由は、既往の研究により-70°Cまで冷却されるコンクリートのひずみ挙動⁴⁾において、-40°C付近

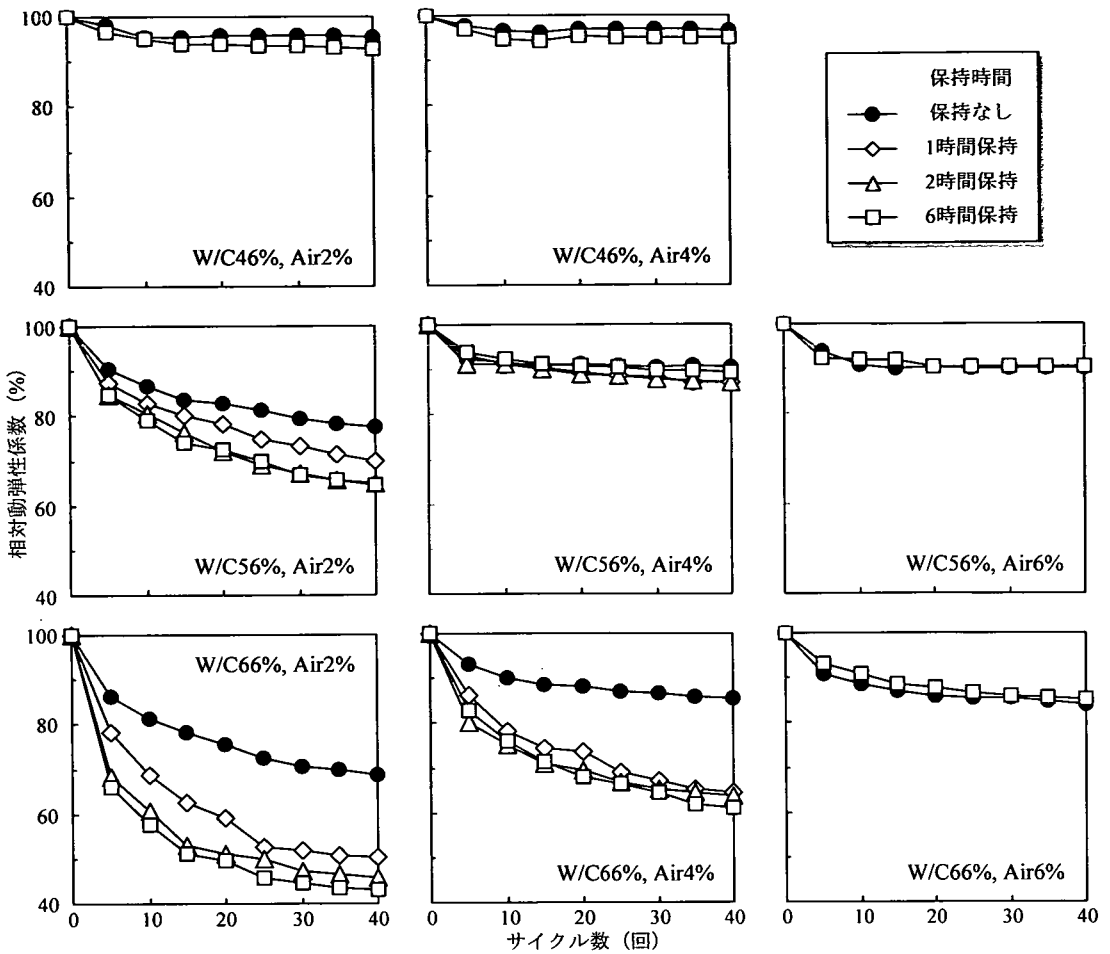


図-2 各配合における相対動弾性係数の低下

で膨張が著しく大きくなることや凍結水量が -40°C 付近で急激に増大する⁹⁾ことからである。

実験に使用した8種類の配合に対して -40°C で各時間温度保持を行った場合の相対動弾性係数の変化を図-2に示す。

これらの図より、サイクルを繰り返すにしたがって、全体的に相対動弾性係数が低下している。このような相対動弾性係数の低下はコンクリート供試体の剛性の低下、すなわち劣化が進行していることを表している。なお、グラフ上の1点は供試体3個、あるいは5個の平均値である。

図より、相対動弾性係数は水セメント比が高く、空気量が少ないものの方がより低下していることが分かる。また、保持なしの場合に比べ、保持を行うと相対動弾性係数の低下が大きくなる。相対動弾性係数の低下が大きかった供試体表面を冷却加熱終了時点で観察したところ、肉眼で確認できるひび割れ等は全く発生していなかった。そのため、この相対動弾性係数の低下は、供試体内部に微細なひび割れ

が起り、組織の緩みが生じたことを示すと思われる。このようなコンクリートの劣化現象は、気中で凍結した場合に現れる劣化現象の特徴であるとされている¹⁰⁾。

水セメント比46%の配合や空気量6%の配合の場合は、相対動弾性係数が高く、温度保持の有無に関わらずほぼ同じ値を示しているのに対し、水セメント比56%の空気量2%と水セメント比66%の空気量2%、4%のコンクリートは温度保持を行うことにより、保持なしの場合と比べ、相対動弾性係数が著しく低下している。つまり、温度保持の影響は水セメント比が高く、また空気量が少ないほどより顕著に現れる傾向を示している。

保持時間の長さによる劣化の程度を比較するため、横軸を保持時間の長さ、縦軸を40サイクル終了時における相対動弾性係数の値として表したのが図-3である。この図より注目すべきことは、水セメント比56%の空気量2%および水セメント比66%の空気量2%、4%の配合に対して、温度保持を行うと相対

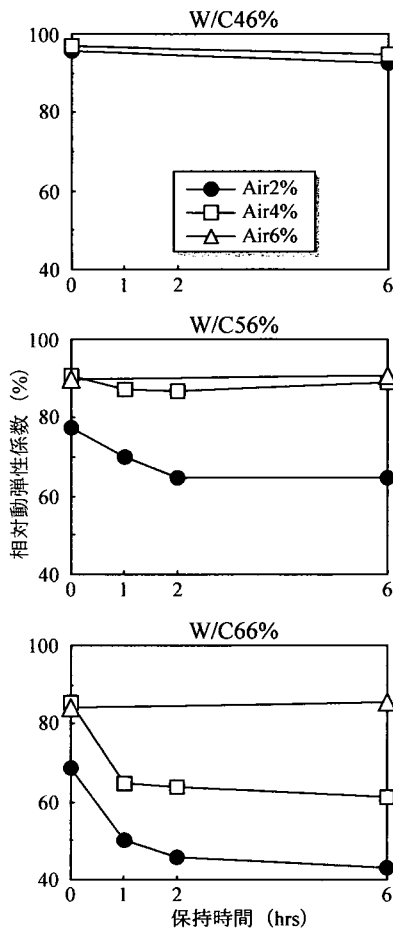


図-3 各配合における相対動弾性係数と保持時間の関係

動弾性係数の低下が非常に激しく、わずか1時間で温度保持の影響が明確に現れる点である。さらに、その低下は2時間まで続き、それ以上温度保持を行っても、相対動弾性係数の低下は2時間保持した場合とほぼ横ばいになっている。よって、本実験条件における -40°C での温度保持による劣化量の増加は、2時間程度で頭打ちになると考えられる。

これに対して、水セメント比 56%の空気量 4%、6%および水セメント比 66%の空気量 6%の場合は、温度保持の有無に関わらず相対動弾性係数がほぼ等しくなっているので、保持の影響は無視できると考えられる。さらに、これらの配合では、相対動弾性係数が85%を上回る高い値を示している。また、水セメント比が一番低い46%の場合は、空気量に関わらず相対動弾性係数が90%を上回る非常に高い耐久性を示し、6時間保持を行っても保持なしと比べ、相対動弾性係数の低下は認められなかった。したがって、本実験条件下では水セメント比46%の配合に関しては、温度保持の影響は十分に小さいと考えられたため、6時間以外の保持の影響は調べなかった。

水セメント比46%の場合や空気量6%のものに対して、温度保持の影響がほとんどみられなかった理由として、水セメント比46%の場合には、コンクリート中の自由水量が極端に少なくなり温度保持期間中に凍結可能な水分が減少したためであり、空気量6%の場合は十分なエントレインドエアが連行されたことにより、温度保持の間に水分凍結により発生する膨張圧が緩和されたためであると推察される。

以上の実験結果から、今回の実験で用いられた配

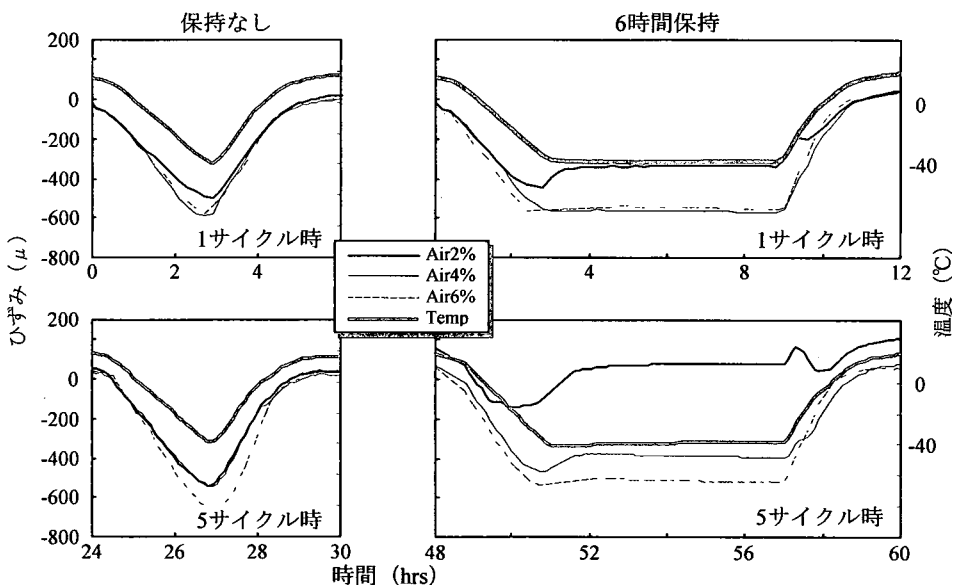


図-4 時間の経過に伴うひずみ挙動の変化 (W/C66%)

合のうち、 -40°C で温度保持の影響が明確に観察されたのは、水セメント比 56%の空気量 2%および水セメント比 66%の空気量 2%, 4%であった。また、温度保持と劣化の関係は、温度保持が 2 時間程度までは劣化が進み、それ以上の保持時間においては、温度保持による劣化の増加量が頭打ちになることが示唆される結果となった。

相対動弾性係数の測定結果から、温度保持によるコンクリートの劣化が大きかった水セメント比 66%に対し、保持なしと 6 時間保持したものの 1 サイクル時と 5 サイクル時のコンクリートの温度とひずみとの関係を図-4 に示す。図より、1 サイクル時の保持なしと 6 時間保持のひずみ挙動を比較してみると、温度保持の有無に関わらず -40°C までの冷却に伴い供試体は同様に収縮し、加熱に伴い膨脹に転じている。また、温度保持を行った場合、はじめ顕著な膨脹傾向を示し、その後はひずみの変化が見られない。空気量の違いに着目すると、 -40°C までの冷却に伴う収縮量は、空気量が少ないほど小さいことが分かる。このことは、空気量の少ない場合ほど冷却に伴う水分の凍結による膨脹作用を受けて、見かけ上収縮量の減少につながったと考えられる。

次に、5 サイクル時の空気量 2%の配合に着目すると、保持なしの場合、1 サイクル時とほぼ同じひずみ挙動を示すものの、温度保持を行った場合、より高い温度(約 -20°C)で収縮から膨脹に転じている。また、温度保持による膨脹量がより大きくなっている。

6 時間保持した場合の 5 サイクル時のひずみ挙動から、相対動弾性係数の低下によって温度保持によるコンクリートの劣化が認められなかった空気量 6%の場合、 -40°C までの温度の低下に対し、ほぼ線形的に収縮する挙動を示している。また、保持の間も膨脹が確認されず、加熱とともに膨脹し、サイクル終了時には元のひずみに戻り、残留ひずみは生じていない。逆に、劣化が大きかった空気量 2%の場合は、 -10°C 以下の冷却の間に収縮が緩やかになり、保持の間に大きな膨脹を示している。また、常温に戻したときにはひずみは元の位置に戻らず、顕著な残留ひずみが発生している。以上のことから、保持期間中の膨脹やサイクル終了時の残留ひずみは水セメント比が高いほど、また、空気量が少ないほどより大きくなっていることが分かる。

図-3 より、 -40°C において、保持時間の長さによる相対動弾性係数の低下は 2 時間までの間に起こるということを説明したが、図-4 のひずみ挙動を見ると、 -40°C で各保持段階に入ってから約 1 時間まで大きく膨脹し、2 時間以上の保持時間においては、

膨脹がほとんど見られなかった。つまり、本実験条件下においては、温度保持による水分の凍結に伴う膨脹は 1 時間前後で終了することが確認された。

(2) 冷却最低温度と温度保持の関係

これまでの検討結果より、 -40°C で温度保持を行った場合、コンクリートの劣化を助長することが明らかになった。このような温度保持の影響は、温度保持を行う冷却最低温度により大きく異なることが予想されるため、次に、冷却最低温度を -20°C から -60°C の温度範囲において温度保持の影響を詳しく調べることにする。

本実験はシリーズ 2 の材料および配合を使用した(表-1, 2, 3 参照)。実際には、Non-AE コンクリートについても実験を行ったが、冷却最低温度が -40°C 以下の場合、温度保持を行わなくても劣化が非常に激しくなり、温度保持の有無や冷却最低温度による影響が現れなくなるまで相対動弾性係数が低下してしまつたため⁷⁾、ここでは水セメント比 56%および 66%、空気量 4%の結果で各冷却最低温度における温度保持の影響を考察することにする。

表-4 の冷却速度 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の温度条件に対する実験結果を図-5 に示す。

図より、サイクルを繰り返すにしたがって相対動弾性係数は低下し、その傾向は水セメント比 56%に比べ、66%の方が、また、冷却最低温度が低いほど顕著に現れている。

-40°C では、水セメント比に関わらず、温度保持を行うことにより、保持なしに比べて大きく劣化しているが、1 時間温度保持を行った相対動弾性係数の低下曲線と、それ以上温度保持を行った曲線はほぼ同じ値を示している。これは前の実験結果と同様である(図-2 参照)。

これに対し、 -30°C の場合は 6 時間温度保持を行っても -40°C の場合に比べ相対動弾性係数の低下が少なく、さらに 20 時間温度保持を行っても 6 時間保持した曲線とほぼ同じである。一方、本研究の温度範囲で一番低い -60°C の場合は、5 つの温度条件の中で温度保持の影響が最も少なく、保持時間を変えてもほぼ同じ相対動弾性係数の低下曲線を辿っている。

図-6 に保持時間の長さによる劣化の程度を比較するため、横軸を保持時間の長さ、縦軸を 20 サイクル終了時における相対動弾性係数の値として表した結果を示す。 -40°C の場合、図-3 で表した結果と同様に、温度保持が劣化に及ぼす影響は約 2 時間で頭打ちの傾向を示している。

これに対し、より高い温度である -30°C の場合、

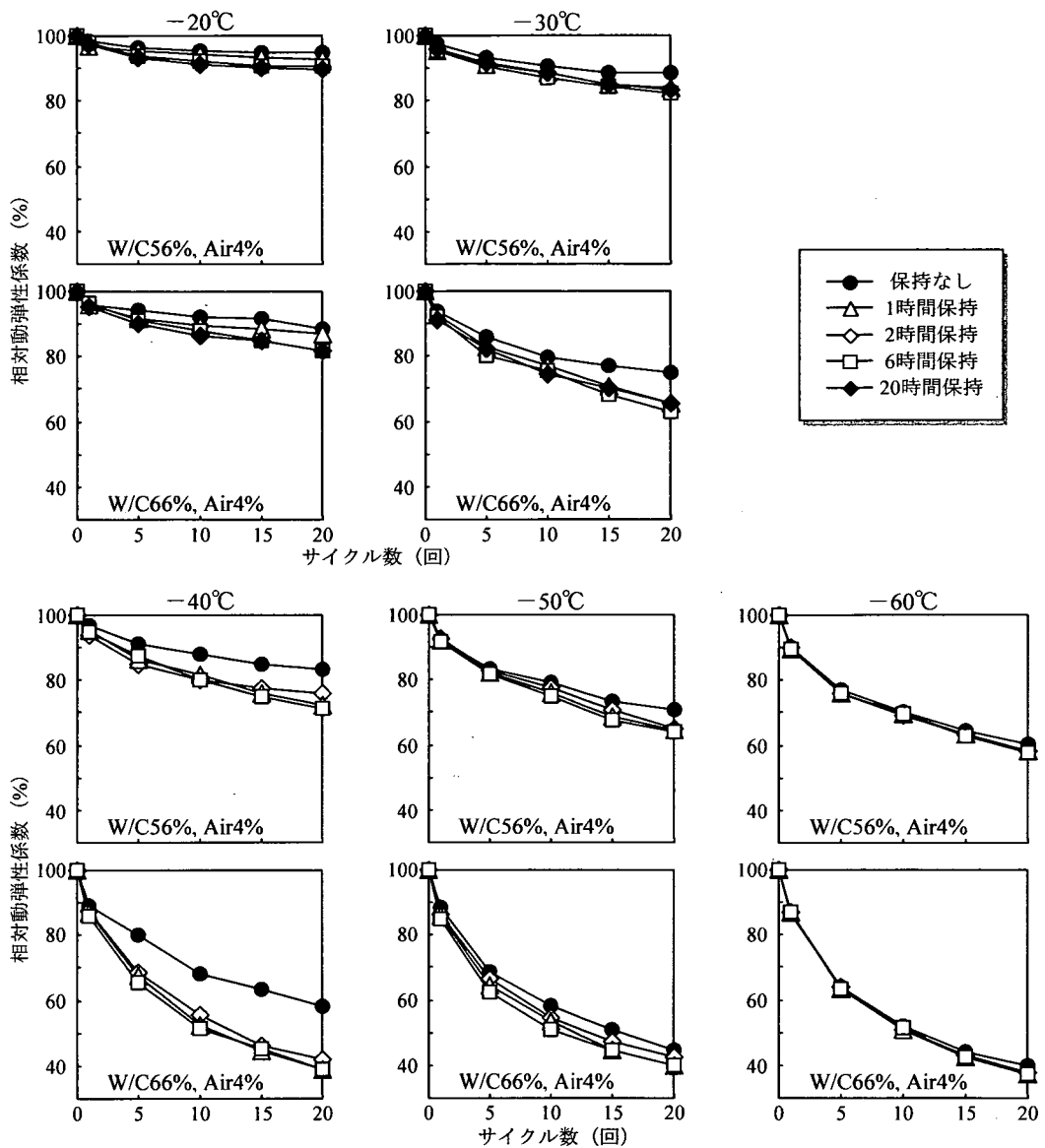


図-5 各冷却最低温度における相対動弾性係数の低下

保持時間 6 時間までは少しずつ劣化が増加している。ただし、20 時間温度保持を行うと 6 時間とほぼ同様の劣化量となっており、6 時間前後で劣化が頭打ちになると判断される。また、 -20°C の場合、保持による影響は少ないものの、2 時間よりも 6 時間の方がより劣化している。このことは -20°C および -30°C の場合、 -40°C の場合に比べて温度保持の劣化に及ぼす影響は少ないが、より長時間にわたって保持の影響が現れることを示している。一方、 -50°C においては配合によって少し異なる傾向を示している。すなわち、水セメント比 56% の場合は保持時間 1 時間で劣化が大きくなり、それ以上保持を行って

も、コンクリートの劣化は頭打ちになるのに対し、水セメント比 66% の場合は、保持時間 2 時間で劣化の増加量が頭打ちになっているように見えるが、保持時間の違いによる劣化の違いが少ないため、明確に保持時間の影響を判断することは難しい。 -50°C での水セメント比 56%、66% 両配合における保持なしと 6 時間保持での相対動弾性係数の差はそれぞれ 6%、5% 程度であり、 -40°C の場合の 12%、20% に比べると保持による劣化への影響は明らかに少ないことが分かる。また、本研究の中で最も低い -60°C の場合は温度保持の有無に関わらず、その値がほぼ横ばいになっており、保持による相対動弾性係数の

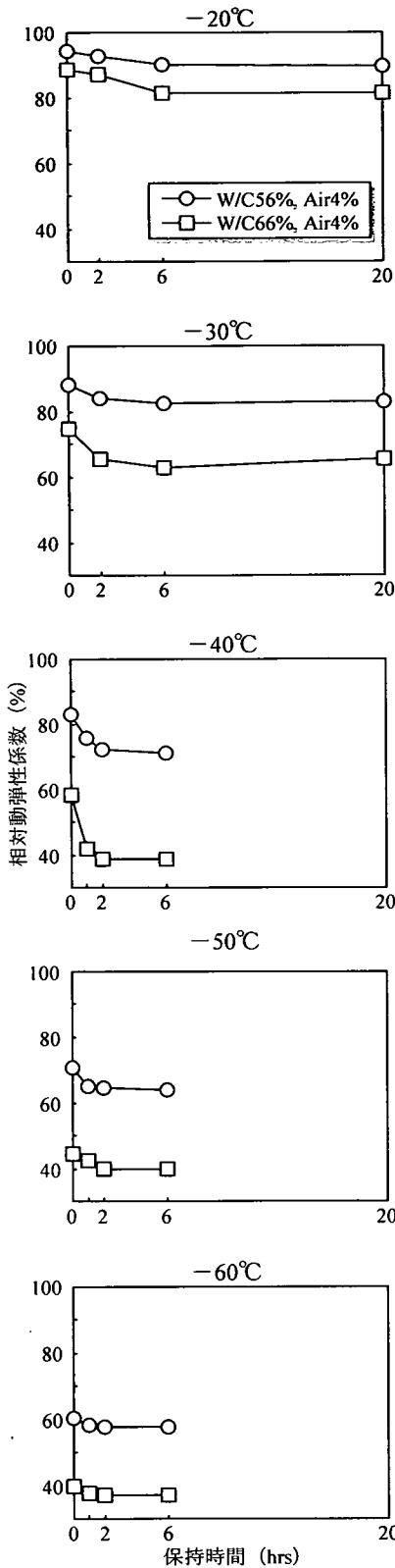


図-6 各冷却最低温度における相対動弾性係数と保持時間の関係

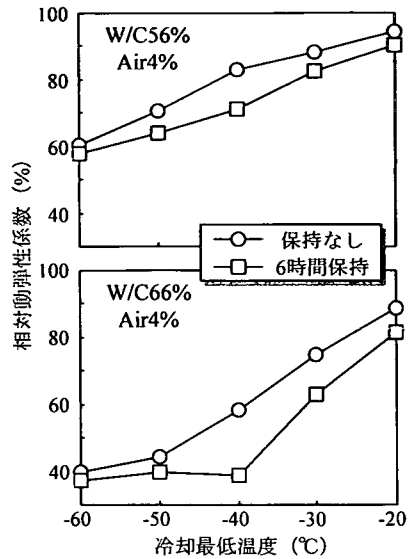


図-7 冷却最低温度と温度保持の関係

低下は認められなかった。

各冷却最低温度における温度保持の劣化に及ぼす影響を図-7 に示す。この図は 20 サイクル終了時の保持なしの相対動弾性係数の値と 6 時間温度保持を行った値を表したものであり、両者の相対動弾性係数の開きが大きいほど、保持の間にコンクリートの劣化が進行したことになる。上図が水セメント比 56% で、下図が 66% の結果である。

この図より、温度保持を行わなかった場合、冷却最低温度が低下するにしたがい、コンクリートはより劣化する傾向を示している。これは三浦・李⁴⁾が行った実験結果とよく一致している。このような結果が得られた理由は、コンクリート中に存在する自由水の凍結温度は毛細管空隙の大きさによって異なり、径が小さいほど低い温度で凍結する¹¹⁾ことが主たる原因であると思われる。一方、温度保持による劣化の増加量は-40°Cで最も顕著に現れており、その前後の温度である-50°Cおよび-30°Cでは、-40°Cに比べ、温度保持の影響が少ない。このように、温度保持の影響が-40°Cにおいて最も顕著に現れた原因について考察を行う。

極低温下におけるコンクリート中の未凍結水分の挙動については、様々な説^{12), 13), 14), 15)}があるが、温度保持の間に未凍結水分が遅れて氷晶に変化する影響と、未凍結水が氷晶に向かって移動^{12), 15)}し、氷の成長を助長する影響に大別されると考えられる。これらの要因が劣化に及ぼす割合を特定することは現段階では難しいが、温度保持の間に未凍結水が氷晶に向かって移動すると、以下のようなメカニズム

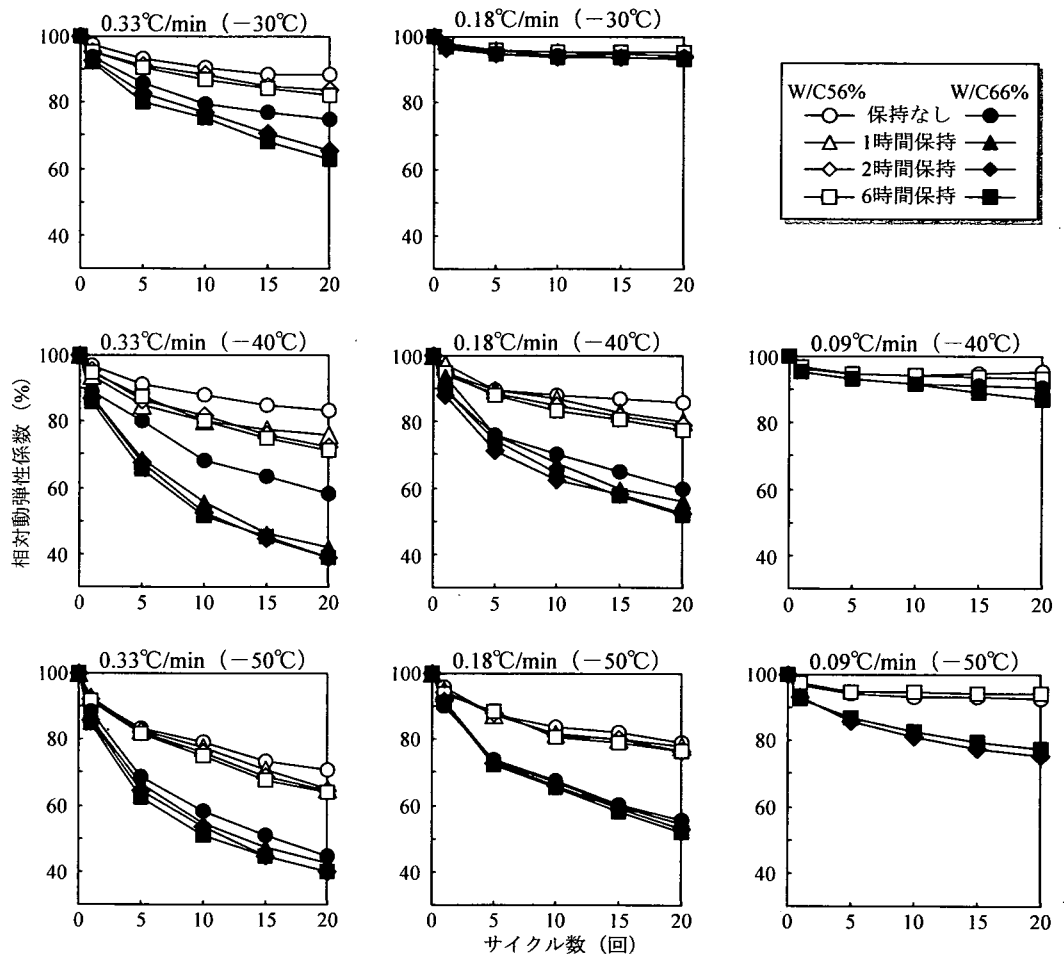


図-8 各冷却速度における相対動弾性係数の低下

により本実験結果が得られたと推察される。

-40°C付近では、温度の低下に伴う膨張ひずみの増加が最も大きくなることが知られており⁴⁾、温度保持を行うことにより未凍結水が氷晶に向かって移動し、氷の成長を促すことにより、膨張ひずみが一層助長したと考えられる。-40°Cにおいて温度保持を行うことにより、膨張ひずみが増加することは図-4においても確認されている。一方、-50°C以下では、未凍結水分量が少なくなり^{16),17)}、温度保持を行っても氷晶への移動可能な水分がほとんど存在しないため、コンクリートの劣化にそれほど影響を及ぼさなかったと考えられる。さらに、-20°Cおよび-30°Cでは、移動可能な未凍結水は存在するものの、-40°Cと比較して、凍結可能な細孔径が大きなものに限定され、膨張ひずみもそれほど大きくないため、温度保持による影響は、顕著に現れなかったと考えられる。

図-7 の下図において、水セメント比 66%の配合

に対して-40°Cで6時間温度保持を行った場合と-50°C以下であれば保持の有無に関わらず劣化はほぼ等しくなるという結果が得られた。このことは、ある温度以下(本実験の場合-40°C以下)では、劣化が頭打ちになる条件は冷却最低温度だけでなく保持時間によって決まる可能性があり、今後詳しく調べる必要がある。ただし、水セメント比56%では、-60°Cまで、冷却最低温度による明確な劣化の差が現れており、配合によって、冷却最低温度と温度保持の影響が異なる可能性があると考えられる。

(3) 冷却速度と温度保持の関係

実験に用いた3種類の冷却速度における、各配合、保持時間、冷却最低温度に対する相対動弾性係数の測定結果を図-8に示す。これらの実験結果は図-1に示された温度履歴に基づき、シリーズ2の材料および配合を使用し(表-1, 2, 3参照)、各冷却速度に対する温度保持の劣化に及ぼす影響を調べたもの

である。ここで、冷却速度 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の結果は、各冷却最低温度における温度保持の影響を調べた実験データと同じであり（図-5 参照）、その冷却速度を約半分とした $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、さらに $0.09^{\circ}\text{C}/\text{min}$ まで遅くした場合のデータを加え、極低温下におけるコンクリートの劣化に及ぼす、冷却速度と温度保持の影響を調べることにする。

これまでで示してきたように、相対動弾性係数の低下傾向は、水セメント比 56% に比べて 66% の方が、また、冷却最低温度が低下するにしたがい、より顕著に現れている。さらに、同じ冷却最低温度で比較すると、冷却速度を小さくすることにより、相対動弾性係数の低下が抑制される傾向を示している。

続いて、図-9 に各冷却最低温度での保持時間の長さによる劣化の程度を比較するため、横軸を保持時間の長さ、縦軸を 20 サイクル終了時における相対動弾性係数の値として表した結果を示す。

冷却速度 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合、 -40°C で温度保持を行うことにより、温度保持を行わなかった場合と比較して、相対動弾性係数が顕著に低下し、わずか 1 時間で温度保持の影響が明確に現れることは既に述べたが、冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では、 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合ほど劣化に及ぼす影響が顕著には現れないものの、やはり温度保持により劣化が助長される傾向を示している。また、冷却速度 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では、保持時間を 6 時間にしても、相対動弾性係数の低下は 2 時間保持したものとほぼ同じ値になっていることから、この程度の冷却速度であれば、 -40°C の温度保持による劣化への影響は 2 時間ぐらいで頭打ちになると判断される。一方、冷却速度が最も小さい $0.09^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合、保持の有無によらず相対動弾性係数の値は、 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と比べて非常に高く、水セメント比 66% でさえ、85% を上回る非常に高い値を示している。また、保持なしと 6 時間温度保持を行った場合の相対動弾性係数の差はわずか 2.5% である。以上の結果より、冷却最低温度を -40°C とした場合、冷却速度が大きいほど、温度保持を行った場合と行わなかった場合の劣化の差が大きく現れることが明らかになった。

これに対し、冷却最低温度がより高い -30°C の場合、温度保持の有無による相対動弾性係数の差は -40°C の場合と比較して少なく、冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ において、相対動弾性係数が 90% を超える非常に高い値を示している。

一方、 -50°C においては保持なしの場合、 -40°C 、 -30°C と比べて相対動弾性係数が低い値を示しており、温度保持を行っても温度保持を行わなかった場合の相対動弾性係数の値と大きく変わらない。また、

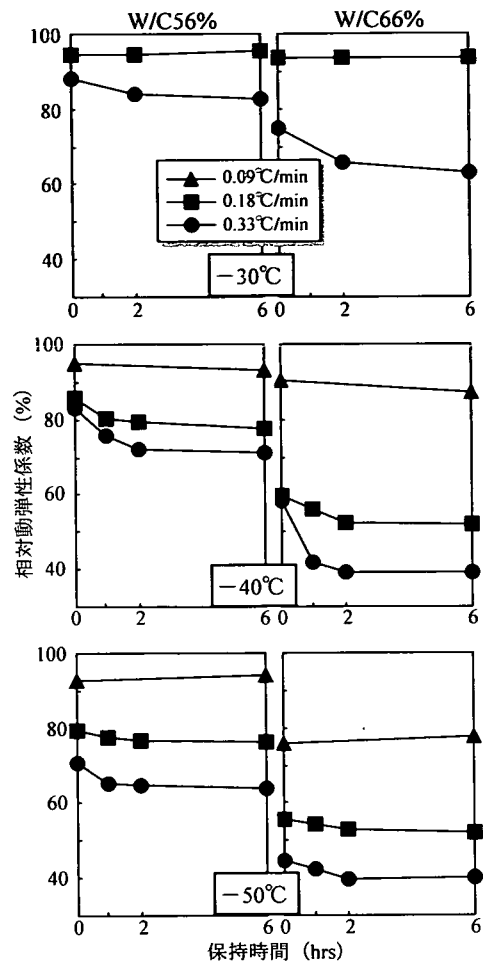


図-9 冷却速度の違いによる相対動弾性係数と保持時間の関係

冷却速度を $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $0.09^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と低下させると、温度保持による劣化への影響はさらに小さくなる。

水セメント比 56%、66% の各配合に対して、各冷却最低温度における温度保持の影響を冷却速度ごとに表したものを図-10 に示す。このグラフは冷却速度ごとに、20 サイクル終了時における温度保持を行わない場合において低下した相対動弾性係数と、劣化が頭打ちになるまで十分温度保持を行ったものと思われる 6 時間保持した場合において低下した相対動弾性係数を示したものである。ここで、相対動弾性係数の低下とは、100% から各サイクルでの相対動弾性係数の実測値を引いた値であり、この値が大きいほど劣化していることを表す。

この図によると、程度の違いはあるものの、本実験の範囲では冷却速度の増加に伴い相対動弾性係数の低下量も増加している。これは既往の研究結果¹⁸⁾

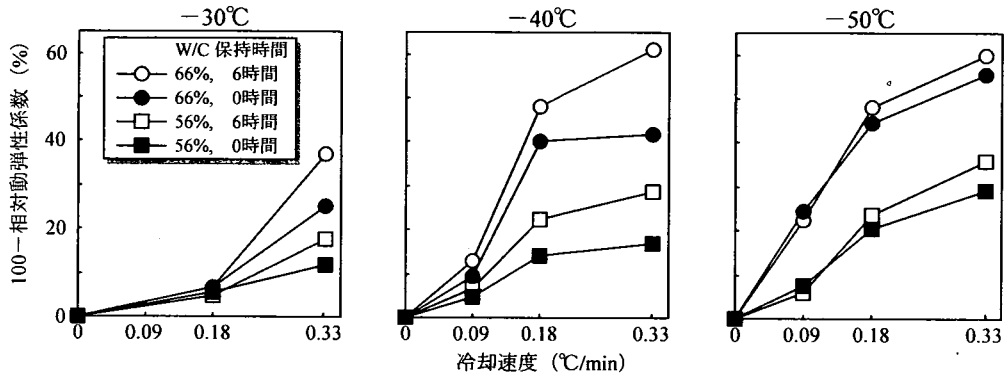


図-10 各冷却最低温度における冷却速度の増加に伴う相対動弾性係数の低下傾向

と一致するものであり、その理由は、冷却速度の増加に伴い氷の形成速度が大きくなることにより、膨張圧が緩和されることなく細孔壁に作用したためであると考えられる。

次に、各冷却最低温度における冷却速度の増加に伴う相対動弾性係数の低下傾向を詳細に分析すると、両者の関係は冷却最低温度や温度保持の有無によって複雑に変化していることが分かる。例えば -40°C の場合、冷却速度 $0.09^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間で相対動弾性係数の低下の割合が最も大きくなっている。また、温度保持を行わない場合、冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間においては、冷却速度の増加による相対動弾性係数の低下の割合が小さくなり、特に水セメント比66%では、冷却速度の増加に伴うコンクリートの劣化が頭打ちになる傾向を示している。これに対し、温度保持を行った場合においては、 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間で相対動弾性係数の低下の割合が、温度保持を行わない場合に比べて明らかに大きくなっており、その結果、温度保持による劣化への影響、すなわち相対動弾性係数の低下量の差が大きく現れている。

これに対して、 -50°C の場合、 -40°C と比較し冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間、保持なしの相対動弾性係数の低下の割合が大きくなっており、その結果、温度保持を行っても、保持の有無による劣化の差はそれほど大きくならない結果になっている。

一方、 -30°C の場合、冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ までの相対動弾性係数の低下の割合が非常に少なく、 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の間で急に増加している。また、温度保持による劣化の差も、この間で増加している。

このように、冷却速度の増加に伴い、各冷却最低温度によって温度保持の有無による相対動弾性係数

の低下に大きな差が現れた原因について考察を行う。

通常の凍害の温度対象である -20°C までの温度範囲においては、氷晶の成長による膨張により、余分の未凍結水は飽水度の低い細孔へと移動し、そのときの水分移動に伴う水圧の発生がコンクリートを劣化させる原因であるとしている¹⁹⁾。一方、極低温まで冷却されるコンクリートのひずみ挙動を調べた実験結果より、 -20°C から -50°C にかけて大きい膨張が確認されている⁴⁾。これは毛細管空隙中に氷が生成されると、より小さな細孔から水を吸収して成長する^{12), 15)}との機構により説明されている。つまり、その温度範囲において大きな膨張が確認されたことは、より小さい細孔中の未凍結水が、温度の低下に伴い熱力学的により安定な大きい細孔に移動し、そこで凍結するためであると考えられる。このように、コンクリート中の細孔の水分移動は氷晶から追い出される動きと、氷晶に向かって引っ張られる動きの相反する2つの動きがあると考えられる。

本研究の範囲において、冷却速度の増加に伴い、温度保持を行わない場合の劣化量が大きくなる理由は、冷却速度を上げることにより、コンクリート内部の細孔水の凍結速度が大きくなり、それに伴う膨張が緩和されることなく、細孔壁に作用したためであると考えられる。一方、冷却速度が大きいほど、未凍結水が増加し凍結水量が減少する²⁰⁾との報告に基づくと、冷却速度をより大きくすると、逆に劣化が抑制される可能性があり、本研究のように -40°C で冷却速度 $0.18^{\circ}\text{C}/\text{min}$ および $0.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の保持なしの実験条件において、その劣化量の増加が頭打ちになったのも、このような機構が作用したためと考えられる。

さらに、温度保持を行うことにより、コンクリートの劣化が大きくなった理由は、温度保持を行うと、細孔中の未凍結水が氷晶に向かって移動し、保持を

行わない場合と比較して、凍結水量が増加したためであると考えられる。この温度保持によるコンクリートの劣化への影響は、冷却速度が大きくなるほど未凍結水が増加し、温度保持期間中に氷晶への移動可能な水分が増加するため、より大きく現れたと考えられる。しかしながら、温度保持の間に移動可能な水分量には限界があるため、図-9で示したように、保持時間を長くするといずれその影響は頭打ちになると考察される。

-50℃で温度保持が劣化に及ぼす影響が少なくなった理由は、-50℃まで冷却されると未凍結水がほとんど存在しなくなり^{16),17)}、温度保持の間に氷晶に向けて移動可能な水分量が少なくなったためであると考えられる。

また、-40℃で6時間温度保持を行った場合と、-50℃の保持なしの相対動弾性係数の低下傾向が類似している点については(図-7参照)、-40℃から-50℃までの冷却の間と-40℃で温度保持を行った場合で未凍結水の水分移動とそれに伴う氷晶の成長が同程度に発生したためであると考えられる。

また、-30℃の場合、-40℃、-50℃で見られるような冷却速度0.18℃/minから0.33℃/minの間での相対動弾性係数の低下割合の減少が見られないが、この理由は、未凍結水の移動に伴う氷晶の成長による影響が、-40℃、-50℃に比べて小さいことが影響していると考えられる。-30℃では、より冷却速度を大きくすることにより、相対動弾性係数の低下割合の減少が現れるものと推察される。

4. 結論

本研究により得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 本研究の範囲において、極低温下で温度保持を行った場合、温度保持を行わなかった場合に比べ、コンクリートはより劣化することが確認された。
- (2) 劣化に及ぼす温度保持の影響は、水セメント比が高く、空気量が少ないコンクリートの方がより顕著に現れた。その理由として、水セメント比が高い場合には、コンクリート中の自由水量が多くなり温度保持期間中に凍結可能な水分が増加したためであり、空気量が少ない場合には、エントレインドエアの連行が少なくなることにより、温度保持の間に水分凍結により発生する膨張圧が緩和されることなく、細孔壁に作用したためであると推察される。
- (3) 温度保持により大きな劣化が確認された供試体のひずみ履歴を測定した結果、温度保持の間に

大きな膨張ひずみが発生し、常温に戻したときに残留ひずみとして残ることが確認された。

- (4) 温度保持による劣化への影響は-40℃で最も顕著に現れており、その前後の温度である-30℃および-50℃では-40℃に比べ、温度保持の影響が少なかった。また、本研究の中で最も低い-60℃の場合は保持による影響がほとんど認められなかった。このことから、温度保持の間の未凍結水による氷晶の成長に伴う膨張量は-40℃付近で最大になることが予想される。
- (5) 本研究の範囲において、温度保持による劣化の増加量が頭打ちになる保持時間は-40℃の場合2時間までであり、-40℃より高い温度である-20℃、-30℃の場合は、6時間まで劣化が増加する傾向を示した。
- (6) 極低温まで繰り返し冷却されるコンクリートの劣化は、冷却速度が大きいほど顕著に現れた。また、冷却速度が増加すると温度保持が劣化に及ぼす影響も大きくなることが確認された。その理由として、冷却速度が大きくなるほど未凍結水が増加し、温度保持の間に未凍結水の凍結に伴う膨張量が大きく発生したことが考えられる。
- (7) 極低温下において温度保持を行うことにより、コンクリートの劣化が大きくなった理由は、温度保持期間中に、細孔中の未凍結水が氷晶に向かって移動し、保持を行わない場合と比較して、凍結水量が増加したことに起因すると考えられる。

本研究により、極低温下での温度保持がコンクリートの劣化に及ぼす影響を詳細に究明することができた。その結果、温度保持が劣化に及ぼす影響はその他の劣化要因である冷却最低温度、冷却速度と密接に結びついていることが明らかになった。

今後は温度保持の間に未凍結水分がどのような挙動を示すかについて、さらに詳しく調べる必要があると思われる。具体的には温度保持の間に未凍結水分が遅れて氷晶に変化する影響と、未凍結水の氷晶への移動による影響がコンクリートの劣化に及ぼす割合を特定できれば、極低温下での温度保持の劣化メカニズムの解明が可能となり、あらゆる温度条件に適合した劣化モデルの構築が実現するものと思われる。

謝辞：本研究に際し、多大な協力を得た元東北大学大学院博士課程前期2年の山本高士君と同博士課程前期2年の小原拓也君に謝意を表します。

参考文献

- 1) エネルギー庁監修：90 資源エネルギー年鑑，pp.269-270，1989.
- 2) 頼千元：鉄筋コンクリートの歴史・エネルギー施設(ガス)，土木学会論文集，No.433，V-15，pp.19-25，1991.
- 3) 農林水産省経済統計情報部編集：ポケット農林水産統計，pp.36-37，1988.
- 4) 三浦尚，李道憲：極低温下におけるコンクリートのひずみ挙動と劣化，土木学会論文集，No.420，V-13，pp.191-200，1990.
- 5) Rostásy, F.S., Schneider, U. and Wiedemann, G. : Behavior of mortar and concrete at extremely low temperature, *Cement and Concrete Research*, Vol.9, No.3, pp.365-376, 1979.
- 6) 韓相黙，岩城一郎，三浦尚：極低温下における温度保持がコンクリートの劣化に与える影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.931-936，1998.
- 7) 韓相黙，岩城一郎，三浦尚：極低温下での温度保持がコンクリートの耐久性に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.423-428，1999.
- 8) 韓相黙，小原拓也，岩城一郎，三浦尚：極低温まで冷却されるコンクリートの劣化に及ぼす冷却速度と温度保持の関係，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.376-382，2000.
- 9) 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.
- 10) Pigeon, M., Prevost, J., Simard, J.M. : Freeze-Thaw durability versus freezing rate, *ACI Journal*, Vol.82, No.61, pp.684-692, 1985.
- 11) Zech, B. and Setzer, M.J. : The dynamic modulus of hardened cement paste, Part 2 : Ice formation, drying and pore size distribution, *Materials and Structures*, Vol.22, pp.125-132, 1989.
- 12) Powers, T.C. : A Working hypothesis for further studies for frost resistance of concrete, *Journal of the ACI*, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945.
- 13) 栗山寛，吉岡丹，平井和喜：凍結融解時における材料内の水分移動の現象(その2)，日本建築学会論文報告集，第63号，pp.141-144，1959.
- 14) Wiedemann, G. : Zum Einfluss tiefer Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton, *Dissertation Technische Universität Braunschweig*, p.149, 1982.
- 15) Setzer, M. J. : Eirfluss des wassergehaltes auf die eigenschaften des erhärteten Betons, *Deutscher ausschuss fur stahlbeton*, 280, p.103, 1977.
- 16) 三浦尚：超低温下における鉄筋コンクリートの性質に関する基礎的研究，東北大学博士論文，1980.
- 17) 長谷川明巧，三浦尚，藤原正雄：冷却加熱を受けるコンクリートの歪と劣化との関係について，土木学会第35回年次学術講演会講演集第V部，pp.341-342，1980.
- 18) 児玉浩一，三浦尚，李道憲：繰り返し冷却されたコンクリートの劣化に及ぼす外部要因の影響，土木学会第45回年次学術講演会，V-225，pp.476-477，1990.
- 19) 洪悦郎，鎌田英治：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.
- 20) 平井和喜：セメントモルタルの凍害に及ぼす凍結温度勾配の影響に関する実験的研究(Ⅰ)，日本建築学会論文報告集，No.258，pp.9-17，1977.

(2000.11.6 受付)

THE INFLUENCE OF STORAGE AT VERY LOW TEMPERATURES ON THE DETERIORATION OF CONCRETE

Sang-Mook HAN, Ichiro IWAKI and Takashi MIURA

Concrete cooled to very low temperature cyclically is deteriorated by ice formation in micro-pores. Although the factors to the deterioration are various, storage at very low temperature is mentioned as one of the factors. In practice, storage of cryogenic structure is kept at very low temperatures, and as such, it is important to take into consideration the influence of storage at such low temperature on the deterioration of concrete. It is expected that the cooling rate and minimum temperature have a close relationship to each other in the concrete deterioration process. Thus, in this study, the influence of storage on the deterioration of concrete at various minimum temperatures and cooling rates was researched on, taking into consideration the different W/C and air content.