

V-23

海水の作用を受けるコンクリートの凍結水量と細孔構造について

北見工業大学大学院 学生会員 王 欣
 北見工業大学 フェロー 鮎田 耕一
 北見工業大学 正会員 猪狩平三郎
 北見工業大学 沢田 正剛

1. はじめに

海水の作用を受ける寒冷地のコンクリートの劣化が激しいことはすでによく知られている。その劣化メカニズムを究明するため数多くの研究がなされてきたが、解明されていない点も少なくない。

海水の作用状態などによってコンクリートの劣化状況は異なるが、既往の研究などによれば、海水中の塩化物や硫酸塩とセメント水和物との化学反応による劣化の主なものは、生成した CaCl_2 、 CaSO_4 の溶出による多孔化、エトリンガイトによる膨張破壊及びフリーデル塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)の生成による組織の弱体化などであるとされている。

本研究では、海水が特にコンクリート表層部の性状変化に与える影響を明らかにすることを目的として、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry、以下DSC)を行い、熱的挙動の面から凍結・融解温度及び凍結水量の変化について検討した。また、水銀圧入式ポロシメータにより細孔構造の変化を調べたほか、質量の変化についても検討した。

2. 試験方法

2.1 供試体

供試体は $\phi 1 \times 2\text{cm}$ の円柱モルタルとし、セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は標準砂を使用した。配合は表-1のように $W/C=45\% \cdot 50\% \cdot 55\%$ で目標フローは $170 \pm 10\text{mm}$ とした。練混ぜはモルタル練混ぜ機を使用し、すべての材料投入後4分間行った。供試体は型詰め後約24時間、室温約 20°C 、湿度約90%の室内で養生し、型枠を取り外した後、所定の材齢まで約 20°C の海水あるいは淡水に浸した。なお、海水、淡水ともに一週間ごとに取り替えた。

表-1 モルタルの配合

W/C (%)	単位量(kg)		
	セメント	水	細骨材
45	578	260	1454
50	520	260	1502
55	468	257	1552

2.2 試験概要

(1) DSC

DSCとは、試料と基準物質を熱的に切り離し、別々にエネルギー入力を与えることにより両者の温度を等しく保つために必要なエネルギーの入力差を測る方法をいう。DSCは、試料と基準物質との比熱の差を測定することから、試料内の熱伝導を考慮しなくてよいと、熱量のより正確な定量ができる¹⁾とされている。

表-2 温度制御プログラム

図-1の 番号	昇温・降温速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	保持温度 ($^\circ\text{C}$)	保持時間 (min)
①	2.0	10	30
②	0.5	-30	40
③	0.5	10	30

Quantity of Freezing Water and Pore Structure of Concrete Affected by Sea-Water

by Xin WANG, Koichi AYUTA, Heizaburo IGARI, and Seigo SAWADA

本研究では、冷却用の液体窒素を測定用容器の周辺に注入した後、昇温速度 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 10°C まで温度を上げ30分間保持した後、降温速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で -30°C まで温度を下げ40分間保持し、次に昇温速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で再び 10°C まで温度を上げ30分間保持する温度制御プログラムとした。温度制御プログラムを表-2、図-1に示す。基準物質には測定範囲で熱的特性が変化しない α -アルミナを用いた。

図-2にDSC曲線モデルを示す。モルタル中の水分の凍結による発熱ピークの基線の延長線とピークからの延長線の交点から凍結温度(図-2、④)、融解時に測定される吸熱ピークから同様に融解温度(図-2、⑤)を求めた。また、本研究では、吸熱ピーク面積(図-2、③)から求めた吸熱量($\mu\text{V}\cdot\text{sec}/\text{mg}$)を凍結水量として扱った。なお、本実験では同一条件の3個の供試体を使用してそれぞれDSCを行い、結果はその平均値を用いた。

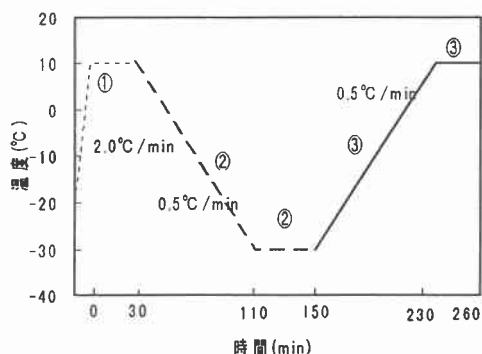


図-1 温度制御

(2) 細孔構造

供試体を $2.5\sim 5\text{mm}$ の大きさに粉砕し、アセトン中で洗浄後D-Dryにより水和を停止させ、水銀圧入式ポロシメータにより測定した。

(3) 質量

材齢1、3、7、14、28、56、91、182日に供試体を水中から取り出し、表面の水分を拭き表面乾燥飽水状態として測定した。

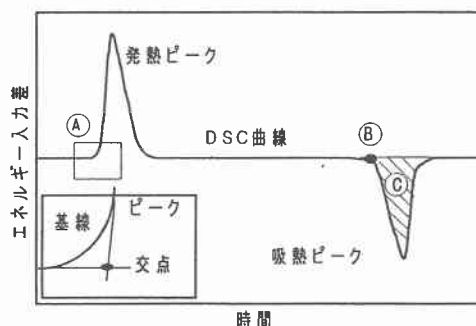


図-2 DSC曲線モデル

3. 実験結果及び考察

3.1 DSC曲線

図-3に海水浸漬と淡水浸漬供試体用いて測定したDSC曲線の例を示す。発熱ピークは、海水、淡水浸漬供試体ともにシャープで急激な立ち上がりのカーブであり、ピークの高さは吸熱ピークに比べて大きい。つまり、供試体中の水分は降温過程でかなり低温になった後に急激に氷晶を形成していると思われる、きわめて過冷却を起こしやすい状態にあるといえよう。一方、吸熱ピークは海水、淡水浸漬供試体ともにブロードに現れており、発熱ピークのような立ち上がり(過冷却現象)は見られない。この結果、凍結温度の上限値は融解温度にほぼ等しい²⁾と考えられる。

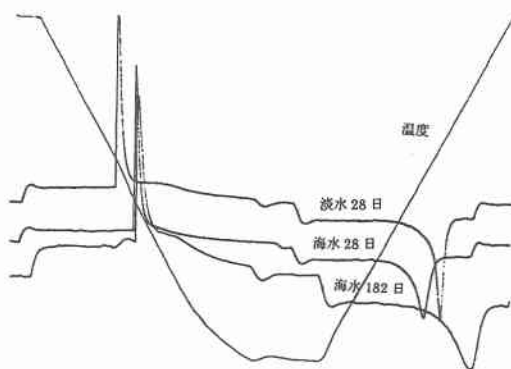


図-3 DSC曲線例 (W/C=55%)

また、海水浸漬供試体の吸熱カーブは、淡水浸漬供試体のそれに比べてよりブロードに現れている。海水浸漬供試体の融解温度の分布が広いのは海水の結晶が淡水に比べ不完全であることと海水の熱伝導率が淡水より小さい³⁾ためと考えられる。また、海水浸漬供試体の吸熱カーブは長期材齢(182日)の

ほうが短期材齢(28日)よりブロードであり、これは海水が材齢の進行とともに多く侵入し塩などの結晶が多くなったためと思われる。

3.2 細孔構造

図-4に淡水、海水に浸漬したW/C=55%の供試体の細孔容積を示す。どの材齢においても海水中では数百Åから数万Åの半径の細孔が淡水中より多くなっていることが認められる。

鎌田ら⁴⁾は、硬化セメントペーストの耐凍害性は、凍結最低温度が -18°C の場合、半径 $200\text{\AA}$ 程度を下限とする $750\sim 75000\text{\AA}$ の中程度の細孔の量と相関し、凍結最低温度がより低い条件では細孔半径の下限値は微小径側に移動することを指摘している。また、実際のコンクリート構造物の凍害調査⁵⁾によれば凍害を受けたコンクリートは、 $10^2\sim 10^5\text{\AA}$ の細孔の割合が増加する傾向にあるという結果が出ている。海水浸漬供試体で中程度の細孔が多く増加することは、海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進している要因の一つと思われる。

図-5、図-6に淡水、海水に浸漬したW/C=45%の供試体の細孔構造をそれぞれ示す。図-5の淡水浸漬供試体の細孔半径の分布を詳細に見ると、材齢が進むにつれてピークが微小径側に移動する傾向にあり、細孔構造が緻密になっている。特に材齢182日では緻密化の傾向が大きく現れている。図-6によれば $10^2\text{\AA}$ 程度の小さい細孔が多いが、特に材齢56日で細孔容積が最も多くなっている。図-7に材齢と総細孔容積の関係を示す。総細孔容積はW/C=45%、50%、55%の供試体の平均

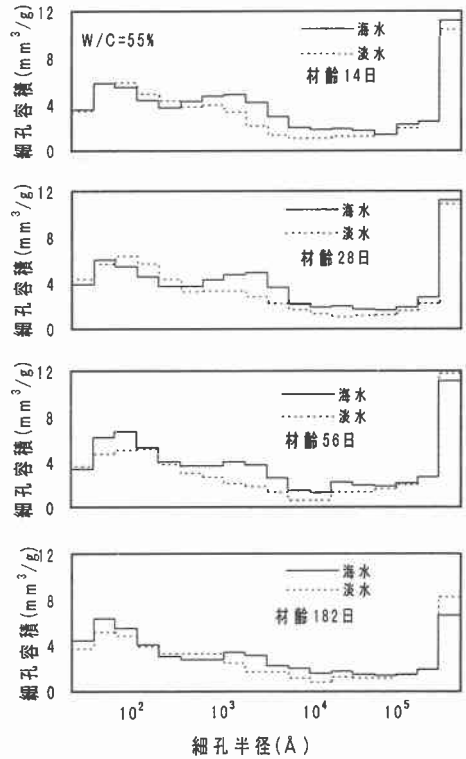


図-4 細孔構造(W/C=55%)

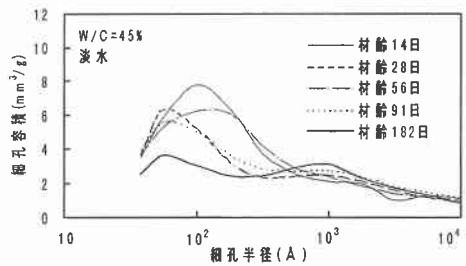


図-5 淡水浸漬供試体の細孔構造

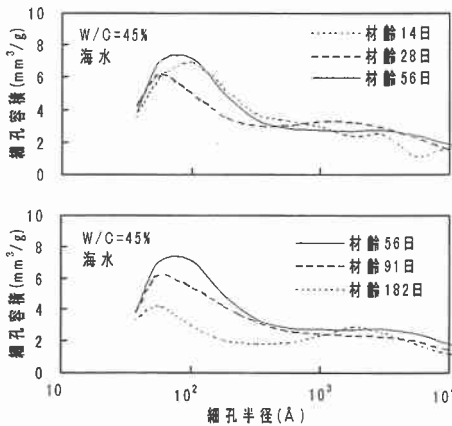


図-6 海水浸漬供試体の細孔構造

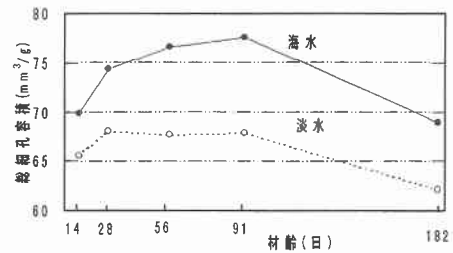


図-7 総細孔容積

値である。淡水浸漬供試体の総細孔容積は、材齢91日までほぼ同じである。水和反応が進行しているにもかかわらず総細孔容積が少なくなっていないのは、本研究ではモルタル供試体を用いているため砂分の容積が多く、その細孔容積の影響を受けているためと思われる。

海水浸漬供試体の場合は、材齢91日までは材齢が進むにつれて総細孔容積が増加し細孔構造が粗大化しているが、材齢182日では少なくなっている。材齢初期(28日まで)で総細孔容積が急激に多くなり、多孔化しているのは海水中の Cl^- の作用によりセメントペースト中の CaCl_2 が溶出しているためであろう。次に材齢91日まで総細孔容積が漸増しているのは海水中の Mg^{2+} 、 Cl^- の侵入量が多くなり、表層付近が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の蓄積により緻密化する一方、表層直下が多孔化しているためであろう。また、材齢182日で総細孔容積が少なくなるのは表層部に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶が析出し、緻密部が充実するに伴って、 Cl^- の侵入を抑制するため⁶⁾と考えられる。

後述の3.3で明らかなように材齢6ヵ月までの範囲では海水浸漬供試体の凍結温度が上昇せず凍結水量もほとんど増加していないので、一般にいわれている海水中の SO_4^{2-} イオンの浸食によりエトリンガイトが生成されセメントペースト組織が弛緩し細孔径が大きくなっているとは思われない。既往の研究⁷⁾と併せて考えると、モルタルの細孔構造は、材齢6ヵ月までは主に海水中の Cl^- イオンの作用を受けていると考えられる。

図-8に淡水、海水浸漬供試体の総細孔容積に及ぼす水セメント比の影響を示す。水セメント比が小さいほど総細孔容積が少なく細孔構造が緻密になっていることが認められる。

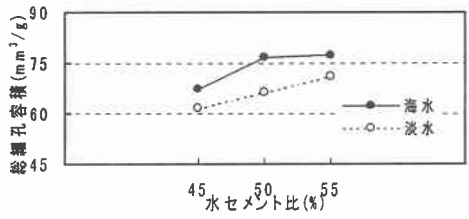


図-8 水セメント比と総細孔容積の関係

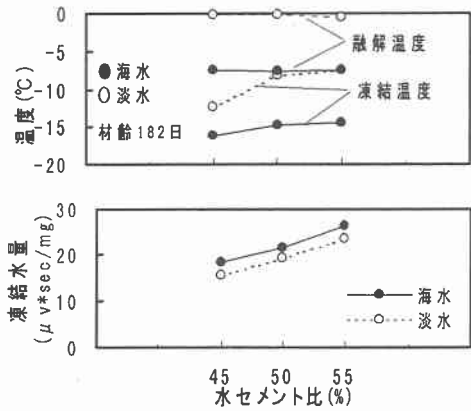


図-9 W/Cと凍結・融解温度、凍結水量の関係

3.3 凍結・融解温度と凍結水量

図-9に淡水、海水に浸漬した供試体の凍結・融解温度と凍結水量に及ぼす水セメント比の影響を示した。水セメント比が小さいほど凍結温度が低くなり、凍結水量が少なくなる傾向が認められる。

図-10に海水浸漬供試体の凍結・融解温度と材齢の関係を示した。凍結・融解温度は材齢が進むにつ

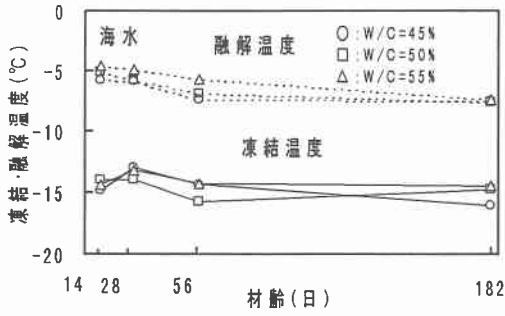


図-10 海水浸漬供試体の凍結・融解温度

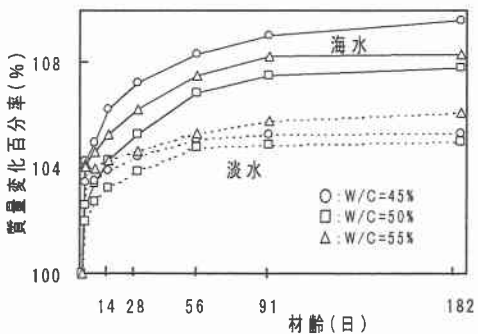


図-11 質量変化

れてやや降下する傾向を示している。これは、海水の作用により融点降下が生じたためと思われる。

図-11に淡水、海水浸漬供試体の質量変化百分率を示す。海水浸漬供試体の質量が淡水に比べて大きくなっている。これは結晶の生成及び多孔化によるほか、海水が淡水より蒸気圧が低いので吸水率が高く浸透しやすいためと考えられる。このことが海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進させる要因になっていると考えられる。

図-12に淡水、海水浸漬供試体の材齢に伴う凍結水量の変化を示す。淡水の場合、凍結水量は材齢14日から材齢28日にかけて増加し、その後材齢182日まではほぼ同じか漸減する傾向にある。海水の場合も同様の傾向を示しているが、長期材齢では淡水浸漬供試体より凍結水量が多くなっている。海水浸漬で凍結水量が淡水より増加している理由の一つは海水浸漬により飽水度が大きくなり、 Cl^- の侵入により凍結核の生成が容易になるため²⁾と考えられる。以上のいずれの凍結水量の変化も総細孔容積及び質量変化率と対応している。

図-13に海水浸漬供試体の総細孔容積と凍結水量の関係を示す。総細孔容積が凍結水量に影響を及ぼしていることがわかる。

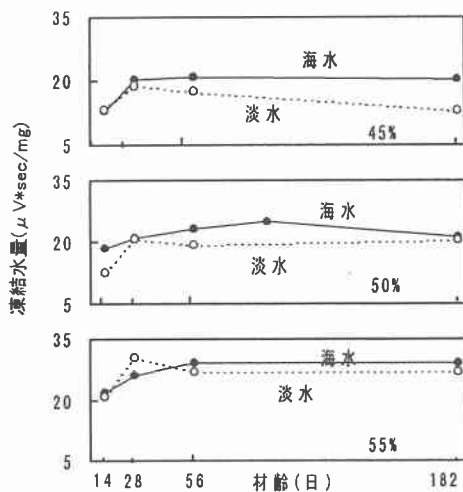


図-12 凍結水量

3.4 水圧、氷圧の発生

冷却過程では、水の凍結による体積膨張が水を移動させることによりセメントペースト内に水圧を発生させる。一方、加熱過程では加熱温度が融解温度より低い場合には水の熱膨張量がセメントペーストのそれよりも大きいため氷圧⁹⁾が発生する。この冷却過程の水圧及び加熱過程の氷圧がコンクリートに凍害を発生させていると考えられる。海水浸漬供試体で凍結水量が多いことが、淡水の場合より大きな冷却過程の水圧、加熱過程の氷圧を生じ、凍害を促進させていると思われる。

また、海水が淡水に比べて増加させている中程度の細孔は温度低下に伴いほとんど凍結し、水圧を発生させるとともに海水のほうが淡水より熱膨張率が高い¹⁰⁾ことから、海水浸漬供試体では冷却、加熱過程で大きな破壊的水圧、氷圧の作用を受けるとと思われる。

図-6に示したように海水浸漬供試体の細孔容積の増加はほとんど半径 $10^2 \text{ \AA}$ 程度の細孔である。N. H. Fletcher¹⁰⁾は、粒子が凍結によって1秒以内に氷晶を核生成する温度と粒子の大きさとの関係を表面パラメータごとに示し、表面パラメータの範囲を氷に対して非適当な表面の-1から適当な表面の+1までとした。また、須藤ら²⁾は人工海水浸漬供試体を用いて実験を行い、 Cl^- イオンとセメント水和物との反応により細孔表面の表面パラメータが増加することを明らかにし、海水浸漬供試体では石灰飽和溶液浸漬供試体より微細な細孔内で水分が凍結していることを示した。本研究においても同様に、海水浸漬供試体は淡水浸漬供試体より微細な細孔中の水分が凍結していると思われる。また、 -20°C で凍

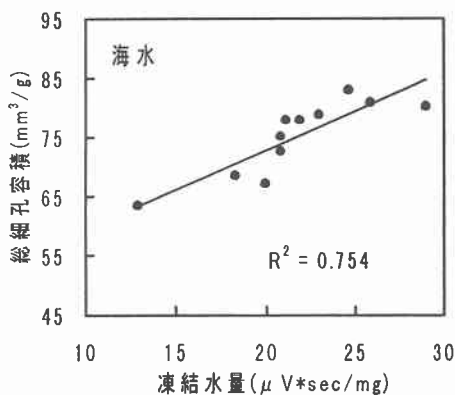


図-13 凍結水量と総細孔容積の関係

る細孔半径は理論的には $10^2 \text{ \AA}$ 程度であるとされている¹¹⁾。この説によれば、本実験の最低温度は -30°C であることから、 $10^2 \text{ \AA}$ 程度以上の細孔中の水は凍結と融解を繰り返すことになる。しかも、 $10^2 \text{ \AA}$ 程度の細孔が著しく多くなるので、この程度の大きさの細孔中の水分が凍結すると激しい劣化を生じると思われる。このことに加え、前述のセメントペースト組織の多孔化により微細な細孔が増加し、海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進させていると考えられる。

4. まとめ

海水の作用を受けるコンクリートの凍結挙動を検討するために、モルタル供試体を用いてDSCなどを行った結果、本研究の範囲で以下のことが明らかになった。

- (1) DSCによれば、海水に浸漬した供試体の吸熱カーブは淡水に比べブロードに現われ、海水の作用により融解温度の分布が広がった。この融解温度の分布は材齢が進むにつれてさらに広がる傾向にある。
- (2) 材齢6ヵ月までの結果によれば、海水の作用によりセメントペーストの多孔化と緻密化が複合して生じ、細孔容積と凍結水量がこれに伴い変化する。材齢6ヵ月で海水浸漬供試体の凍結水量が多いのは、主に海水中の Cl^- イオンの侵食を受けたためと考えられる。
- (3) 海水に浸漬した場合、淡水に比べて材齢が進むにつれて数百 $\text{ \AA}$ から数万 $\text{ \AA}$ の径の細孔が多くなり、これらの微細な細孔中の水分が凍結可能な状態になっていると思われる。このことが海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進させる要因の一つになっていると考えられる。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金(基盤(A)、試験(2)課題番号08555106)の交付を受けて行われたものである。

《参考文献》

- 1) 神戸博太郎：熱分析、講談社、pp. 70～87、pp. 121～207、1975
- 2) 須藤儀一、秋葉徳二、新井政和：セメント硬化体の凍結融解に関するDTA法による研究、セメント技術年報 XXIX、pp. 78～81、1975
- 3) 第4版 実験化学講座4 熱・圧力、日本化学会、丸善、pp. 59～93、1992
- 4) 鎌田英治、千歩修、田畑雅幸：コンクリートの耐凍害性に及ぼす細孔構造の役割についての統計的解析、日本建築学会構造系論文集、第487号、pp. 1-9、1996
- 5) 山下英俊、堺孝司、超音波伝播速度を用いた凍害深さの推定、コンクリート工学論文集、第7巻第2号、pp. 179～186、1996
- 6) 藤井卓、藤田嘉夫：硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす塩化物の影響、土木学会論文報告集、第343号、pp. 209～217、1984
- 7) 尾野幹也、永嶋正久：セメント硬化体に与える海水の化学的侵食のメカニズム、セメント技術年報 XXXII、pp. 100～103、1978
- 8) 藤井卓、藤田嘉夫：低温域で温度サイクルを受ける硬化セメントペーストの劣化について、セメント技術年報37、pp. 345～348、1983
- 9) 藤井卓：塩分環境において凍結融解を受ける硬化セメントペーストのスケーリング劣化機構に関する研究、学位論文、p. 238、1984
- 10) N. H. Fletcher著、前野紀一訳：氷の物理化学、共立出版、pp. 64～91、1974
- 11) 樋口泉：多孔体の毛細内に分散した物質と毛管構造 (I)、表面、Vol. 6、No. 3、pp. 168～176、1968