HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	過冷却現象を考慮したコンクリートの凍害機構に関する研究
Author(s)	桂, 修
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4931号
Issue Date	1999-09-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3159794
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51622
Type	doctoral thesis
File Information	000000344985.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

過冷却現象を考慮したコンクリートの凍害機構に関する研究

1999年9月

桂　　修

論文要旨

コンクリートの凍害は、寒冷地のコンクリート構造物にとって大きな問題である。実際の環境下での耐凍害性を適切に評価し対応するためには、様々な要因が影響するコンクリートの凍害メカニズムを解明することが必要である。

凍害の根本的な原因は細孔中に存在する水の凍結であることから、本研究では、セメント硬化体の細孔構造とその中に存在する水の在り方を検討し、水銀圧入法による細孔径分布から相対湿度に対応した毛管水の存在を記述する手法を示した。また、セメント硬化体中の電気抵抗が温度と水分の化学ポテンシャルに依存する性質に着目した理論的な検討から、細孔中に存在する水の凍結を算定する手法を開発した。

次いで、これらの手法を用いてモルタルによる実験を行い、凍結融解作用下のモルタルの長さ変化挙動が、過冷却水の凍結による体積増とほぼ対応することを明らかとし、不凍水圧の発生と組織の変形を、急速な氷晶の成長を伴う過冷却状態にある水の凍結により説明する新たな凍害機構を提案した。

本研究は７章で構成され、各章の概要は以下の通りである。

第１章は序論であり、本研究の背景と目的について述べ、本研究の位置づけを行うとともに、各章の構成を記した。

第２章では、凍害を考える上で基本となるセメント硬化体中の水分の在り方と細孔構造の関係について述べた。水銀圧入法による細孔構造の測定手法に検討を加え、測定結果に含まれる試料表面、および、気泡の影響を除く手法を示した。さらに、円筒細孔を仮定した場合について、相対湿度と平衡する毛管凝縮半径と吸着水層厚さについて理論的な検討を行い、工学的に多用される水銀圧入法による細孔構造測定結果から脱着平衡時の細孔内水分量を算定する手法を導き、その適合を実験により検証した。

第３章では、凍害の根本的な原因となる凍結水量の温度による変化を非破壊で連続して測定する手法について述べた。セメント硬化体中の電気抵抗が温度と調湿時の平衡相対湿度に依存する性質に着目した理論的な検討を行い、セメント硬化体の比抵抗と温度、化学ポテンシャルの関係を明らかにした。さらに、その適用を低温域にまで広げた場合の比抵抗の増加を、不導体としての氷の増加と電解質伝導体としての不凍水量の減少としてとらえることで、セメント硬化体中の凍結水率を非破壊で連続して測定する手法を開発した。

第４章では、毛管水の凍結とモルタルの凍結融解挙動について述べた。第２章、第３章に示した手法を用いて行ったモルタルによる実験結果を解析し、最低温度を変化させた凍

結後の融解過程における凍結水量と温度の関係から、過冷却水の凍結率と温度の関係を統計的に記述し、また、融解時の化学ポテンシャルの変化から毛管水の融点降下と細孔径の関係を実験式として示した。さらに、これらの実験式をもとに過冷却水の凍結によるモルタルの長さ変化を算定し、これが、熱機械分析装置（TMA）を用いて測定した凍結融解作用下の長さ変化の実測値と対応することを明らかにした。

第５章では、凍害によるコンクリートの劣化程度におよぼす凍結最低温度の影響について述べた。水セメント比、空気量の水準を変化させたコンクリートを用いて、凍結最低温度を５水準に変化させた凍結融解試験を行い、コンクリートの凍害におよぼす凍結最低温度の影響を詳細に把握した。

第６章では、過冷却水の凍結を考慮した凍害機構を提案し、そのモデル化を行った。

ここで提案した凍害機構は、Powersの水圧説、及び、融点降下を考慮した鎌田の凍害理論に基礎を置いたものであるが、これらの理論では考慮されていない過冷却状態の水の急速な凍結と水分移動により凍害の原因を説明したものである。これは、細孔径に依存した融点よりも低い温度で液体として存在する過冷却水が凍結する際の急速な氷晶成長と急激な体積増により、不凍水が毛細管中を大きな流束で気泡へと移動し、この移動に伴い発生する不凍水圧によって組織の破壊と変形が生じるとした機構である。

提案した凍害機構に基づき、温度、乾燥程度、引張強度、細孔構造、及び、気泡組織から凍結融解挙動を算定するモデルを構築し、モルタルによる実験結果から適用を検証した。さらに、このモデルをコンクリートに適用し、凍結時の最大歪み度の計算値と凍結融解試験結果との対応から、コンクリートへの適用を検証している。その結果、本研究で提案した凍害機構、および、そのモデルにより、温度、細孔構造、強度、気泡組織、含水程度が複合してコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響を定量的に評価する事が可能となった。

第７章は総括であり、本研究の成果を要約した。

目　次

第１章　序論

1.1　本研究の背景と目的　1

1.2　コンクリートの凍害機構に関する既往の研究　2

1.3　本研究の構成　10

第２章　水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡

2.1　はじめに　16

2.2　細孔構造の測定に関する理論　17

2.3　水銀圧入法による細孔構造測定法の検討

2.3.1　試料形状の影響　19

2.3.2　気泡の影響　22

2.4　セメント硬化体中の水分と細孔構造

2.4.1　毛管中の水分に関する理論的検討　28

2.4.2　実験による検討　32

2.5　２章の結論　37

第３章　化学ポテンシャルを考慮した交流２電極法による凍結水率の算定

3.1　はじめに　39

3.2　理論的見地

3.2.1　含水率の算定　40

3.2.2　電極形状と測定方法　43

3.2.3　凍結水量の算定　43

3.3　実験による検討

3.3.1　実験計画および方法　46

3.3.2　実験結果および考察　48

3.4　３章の結論　54

第４章　毛管水の凍結とモルタルの凍結融解挙動

4.1　はじめに　58

4.2　毛管水の凍結融解とモルタルの凍結融解挙動

4.2.1　実験計画および方法　59

4.2.2　実験結果　61

4.2.3　考察

（１）過冷却現象下の毛管水の凍結　65

（２）毛管水の融点降下と細孔径　68

（３）水銀圧入法による細孔径分布と凍結水量　72
（４）凍結融解作用下の長さ変化と凍結水量　73
4.3　４章の結論　76

第５章　コンクリートの凍害におよぼす最低温度の影響
5.1　はじめに　79
5.2　実験計画および方法　80
5.3　実験結果　82
5.4　考察
5.4.1　凍結最低温度と耐久性指数　86
5.4.2　凍結最低温度と質量減少量　89
5.4.3　相対動弾性係数と長さ変化　90
5.3　５章の結論　92

第６章　過冷却水の凍結を考慮した凍害機構
6.1　はじめに　93
6.2　過冷却水の凍結を考慮した凍害機構の提案　94
6.3　過冷却現象を考慮した凍害モデル
6.3.1　モデル化の概要　97
6.3.2　過冷却水の凍結と不凍水の流束　98
6.3.3　セメント硬化体の透水性と細孔構造　100
6.3.4　気泡組織のモデル化　103
6.3.5　不凍水圧の発生と変形　105
6.3.6　乾燥による含水率低下の影響　109
6.4　凍害モデルの適用の検討
6.4.1　実験計画及び方法　110
6.4.2　実験結果　113
6.4.3　凍結融解作用下の長さ変化とモデルの対応　115
6.5　凍害モデルのコンクリートへの適用
6.5.1　最大変形量の計算値と凍結融解試験結果の対応　117
6.5.2　スケーリング　121
6.6　６章の結論　123

第７章　総括　125

第１章　序論

１．１　本研究の背景と目的

今日、コンクリートは建築、土木構造物の主要な構造材料として非常に多く使用されており、その供給の安定性、経済性や力学性能から今後とも重要な建設資材としての地位を保つものと考えられる。コンクリート構造物はその供用期間が長いことから高い耐久性が求められ、特に寒冷地では凍結融解作用に対する十分な抵抗性が必要とされる。そのため、凍害に関する多くの研究が行われており、温度、含水状態や凍結融解繰り返し回数といった外的条件と、水セメント比、空気量、骨材種類、細孔構造といった材料に関する内的条件がコンクリートの耐凍害性に影響を及ぼすことが知られている。現在では、連行空気を導入することや、低水セメント比の調合とすること、良質の骨材を使用することがコンクリートの凍結融解抵抗性を確保する技術として実務に用いられている。

コンクリートが持つ凍結融解抵抗性は凍結融解試験の結果により判断され、我が国ではＡＳＴＭ　Ｃ　６６６に準じた試験が多く行われているが、この試験は限られた条件下での性能を相対評価するにとどまり、温度や含水条件が変化する実際の気象条件下での耐久性との対応を知るには至っていない。また、近年実用化されている高強度コンクリートでは、連行空気の導入を行うことなしに高い凍結融解抵抗性が得られる場合があることも知られており、技術開発により広がりを見せている様々な調合のコンクリートについて実際の供用条件下での凍結融解抵抗性能を適切に評価し対応するためには、多くの要因が作用するコンクリートの凍害メカニズムを解明することが必要である。

凍害のメカニズムについては、コンクリート中の水の凍結に伴う体積増の結果引き起こされる不凍水の移動から不凍水圧が生じ、組織が破壊されるとしたT. C. Powersの水圧説[1]が知られており、現在でも気泡の影響を説明した基本的な凍害理論と考えられている。その後、コンクリートの細孔構造を考慮し、細孔径に依存する融点降下現象を取り入れることで凍結温度の影響を説明した鎌田の凍害理論[2]が示され、コンクリートの基本的な凍害機構は定性的には示されたものと考えられている。しかし、これらの凍害理論では、コンクリート構造物の凍害を引き起こす不凍水圧の発生と、組織のゆるみとして現れやがて剥落や崩壊につながる膨張挙動を定量的に評価するには至っていないのが現状である。

本研究は、温度、吸水条件といった外的要因とコンクリートの細孔構造、気泡組織、強度といった内的要因が複合して起きる凍害の機構を細孔内水分の凍結挙動に着目して解明することを目的としている。

1．2　コンクリートの凍害とその機構に関する既往の研究

コンクリートの凍害の根本的な原因はコンクリート中に含まれた水が凍結することにあり、コンクリート中の水はゲル孔や毛細管といった空隙内に存在することが知られている。ここでは、空隙中の水の存在と凍結に関する知見を概観した後、コンクリートの凍害に関する既往の研究を示した。

(1) 細孔構造と水分に関する既往の研究

セメント硬化体は多孔質材料であり、直径で数Åから数㎜の広い範囲の空隙を含むことが知られている。これらの細孔壁には相対湿度と平衡して水分子が吸着され、その厚さは相対湿度が高くなるほど大きくなり、ある相対湿度以上になると、毛管凝縮が起こり、細孔内部は水で満たされる。毛管凝縮が起きる細孔半径と相対湿度の関係は以下のKelvin式により記述されることが知られている。

$$r=-2\gamma V_M\cos(\theta)/(RT\ln(p/p_0)) \qquad (1)$$

ここに　p/p_0：相対圧　　V_M：水の分子容(cm^3/mol)

γ：水の表面張力(dyn/cm^2)　　θ：毛細管壁と水の接触角

r：細孔半径(cm)　　R：気体定数($dyn\ cm\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

T:絶対温度(K)

細孔内の水の状態を吸着と毛管凝縮の２段階で考えたのがWheeler、Shullによる多分子層吸着－毛管凝縮説であり、吸着等温線から多孔質材料の細孔径分布を定める方法の基礎となっている。飽和蒸気圧p_0における全吸着量Vは全細孔容積であり、圧pにおける吸着量をvとすると相対圧p/p_0に対応する脱着量（V－v）は細孔半径がrの細孔の総長をY(r)として(2)式で表わされる。

$$V-v=\pi\int(r-L)^2Y(r)dr \qquad (2)$$

ここに　L：多分子吸着層の厚さ(cm)　　r：細孔半径(cm)

細孔を全て円筒形と仮定すると、厚さLの多分子吸着層の存在により（１）式のKelvin半径は細孔径から吸着層の厚さを減じた値(r－L)となる。したがって、半径r以上の細孔中では、相対圧p/p_0で毛管凝縮が起きていないこととなり、その容積(V－v)は等温吸

着曲線の脱着側から得られる量となる。ここで、多分子吸着層の厚さＬは、表面積既知の平滑表面吸着剤である酸化チタン（TiO_2）の圧Ｐにおける吸着量から求めた値が使用できるとされている[3]。

この多分子層吸着－毛管凝縮理論に基礎を置き、多孔体中の比表面積、細孔径分布を求める方法にＢＥＴ法があるが、その適用範囲は比較的相対圧の低い範囲に限られている[3]。また、細孔径分布の測定法としてのＢＥＴ法は使用する気体により異なる結果が得られることが知られており、凍害で問題となる水を吸着物質とした場合には測定に長時間を要し、さらに、比較的相対圧が高い範囲での試験条件の管理が困難である。

これに対してコンクリート工学の分野では、細孔径分布を測定する手法として水銀圧入法が多く用いられている。水銀圧入法による細孔径分布の測定は細孔形状を円筒形と仮定したWashburn式により水銀の表面張力と圧力の平衡から細孔径を算定するもので、比較的径の大きな細孔の測定に適しているが、直径数nm以下の極微細な細孔については装置の限界により測定できない。

多分子層吸着－毛管凝縮理論も水銀圧入法も細孔形状を円筒形と仮定しているが、水蒸気を用いた等温吸着試験結果と水銀圧入法による結果は必ずしも対応が得られていないのが現状である。

これに対し多田はＡＬＣの空隙構造と水分特性に関する研究の中で、細孔形状を仮定しない熱力学的検討を行い、水理半径を用いて水蒸気吸着（吸着側）と水銀圧入法を連結する方法を示しているが、水理半径と従来用いられている細孔径は対応しない。

コンクリート中の水は気相の相対圧と平衡して空隙内に存在するが、その量は空隙の大きさと空隙量により大きく異なる。コンクリート工学の分野ではコンクリート中に含まれる水の量を扱う際に含水率を指標とし、また、水が存在する細孔構造は水銀圧入法により測定されることが多い。一方、細孔中の水についての物理的な解釈には、平衡する相対圧により記述される化学ポテンシャルが用いられており、工学的手法が物理的な解釈と十分に対応しているとはいえないのが現状である。

（２）細孔中の水の凍結に関する既往の研究

・融点降下と細孔構造

硬化セメントペースト中の水が細孔径に応じた凍結点降下を示し、径の小さな細孔中の水ほど低い温度で凍結することがHelmuth[6]により指摘され、樋口[7]によりKelvin式とClausius-Crapeyron式を用いて熱力学的に説明された。これは、微少な液滴はその表面

エネルギーにより大きな内部圧を持ち、圧力上昇により凍結点が降下するとしたものであった。その後、X線回折による研究から細孔中の氷はバルクの氷と同じＩｈ型の氷であり、この場合、氷の状態図からは圧力上昇による融点降下は－２０℃程度以上の範囲でしか成立しないことが明らかにされた。また、液滴の水と細孔中の水ではメニスカスの向きが逆になり、細孔中では水の上の飽和蒸気圧と液体内の圧力が減少することから圧力上昇による融点降下の説明は理論的に矛盾することが東[8]により指摘されている。

一方、Defayら[9]は大気圧下における凍結温度と細孔径の関係を化学ポテンシャルの凍結による変化（$\mu = -SdT$）とKelvin式とを組み合わせることで（３）式に示し、理論的な誘導が異なるものの、前述のHelmuth、樋口の式と同様な結果が得られている。

$$r = -2\sigma M/(\rho \Delta H \ln((T_0 - \Delta T)/T_0)) + t_a \qquad (3)$$

ここに

r：細孔半径（Å）　　σ：表面張力(N/m)　　M：分子量(kg/mol)

ρ：水の密度(kg/m^3)　　T_0：純水の凍結点(K)　　ΔT：凍結点降下(K)

ΔH：融解の潜熱(J/mol)　　t_a：不凍水層の厚さ（Å）

(3) 式中の融解の潜熱については、温度の低下とともに小さくなることが知られており、Radjy[5]はエンタルピー測定結果から得られた次の式を示している。

$$\Delta H = 333.94 + 2.26\,T \qquad (4)$$

ここに　ΔH：融解の潜熱(J/g)　　T：温度（℃）

（３）式中の表面張力σには、水－氷界面の表面張力、あるいは、水－蒸気界面の表面張力の値が用いられているが、水－氷界面の表面張力は直接測定されておらず、適当な値についての定見は得られていないようである。SellevoldとRadjy[10]はVycorガラスを用いた実験結果と（３）式の比較を行い、凍結過程では水－氷界面の表面張力、融解過程では水－蒸気界面の表面張力を用いた場合によく適合することを報告している。

生成した氷と細孔壁の間に不凍水の層が存在する理由については、微視的な立場からの明解な説明はなされていない。しかし、界面化学の立場からは氷と微粒子が直接接触した界面エネルギー密度よりも、両者が不凍水を挟んで接した界面自由エネルギー密度、すな

わち、氷と不凍水間の界面エネルギー密度と不凍水と微粒子間の界面エネルギー密度の和が小さいためと考えられている[12]。

不凍水層の厚さt_aについては、多様な考え方が示されている。Fagerlund[11]は、不凍水層の厚さはBET単分子層で３層程度であり、（３）式の結果に大きな影響を与えるものではないとした考え方を示している。

石崎[13]はパルス型核磁気共鳴装置(NMR)を用いた凍土の不凍水量の測定結果から不凍水膜厚さの温度依存性をDejarguin[14]による理論値と比較している。Dejarguinの理論では水膜中の水分子配列の構造化による表面力と水膜厚さの関係が明らかではないため、ファンデルワールス力と電気２重層による表面力による水膜厚さの２種類の表面力を用いた比較であるが、融点からの温度差が大きくなるほど分離圧が増加し、不凍水膜厚さは減少することが示されている。

Bager らは様々な相対湿度下で調湿した硬化セメントペーストによる熱量計を用いた実験から、ＢＥＴ単分子層で約３分子層以下に相当する吸着水は不凍水として存在し、含水率の増加に伴い不凍水量も増加する傾向が見られることを示している[15][16][17]。多田[18]は吸着水分子層数が０～２０となるように含水率を調整したＡＬＣ試料について、－７０℃までの示差走査熱量分析を行い、２分子層までは実用上不凍結水であること、３分子層から６分子層までの吸着水は－３７℃付近で凍結することを示し、この凝固点降下は固体表面からの拘束力によって生じるとしている。

・過冷却現象

過冷却状態にある液体の相変化についてFletcherはその著書[19]の中で、以下の記述を行っている。

凍結は不均質核生成もしくは均質核生成の過程で開始し、凍結が始まるためには、超えなければならない自由エネルギー障壁が存在し、熱揺動に依存する核生成過程が起こって初めてこの障壁を乗り超えることができる。不均質核生成の場合には、核生成粒子となる不溶性粒子が存在し、その粒子径と表面エネルギーによって決まる表面パラメーターに依存して１秒以内に核生成を起こす温度が決定され、また、この相変化は不連続には達成されず、まず極めて小さな体積の液体が結晶化し、次に、その結晶が成長し、最終的に液全体が結晶化する。過冷却度には限度があり、厳密な精製過程を経た非常に小さな液滴を用いても、平衡凍結絶対温度の約８０％でたいていの液体は自発的に凍結してしまう。さらに、氷が過冷却水の中で成長するときには、熱流の主方向は通常結晶からから液体へ向かっており、結晶界面において、少しでもまわりより飛び出した部分は結晶化潜熱を消散

する好都合な場所にあることになり成長速度が増す。

過冷却水の凍結に必要な核生成の頻度と過冷却度の関係は定量的には明らかとはされておらず、Setzerは融点降下は再現性がありかつ細孔の幾何学的特性と直接関係するのに対して、過冷却現象には確率的な取り扱いが必要であると記述している[20]。

過冷却状態では液体の化学ポテンシャルは結晶の化学ポテンシャルよりも高い状態にあり、両者の差$\Delta\mu$が液体からの結晶成長の駆動力となり、過冷却度ΔTが大きいほど結晶成長の駆動力も大きくなることが知られている[21]。

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_c = \Delta H \Delta T / Tm \qquad (4)$$

ここに　ΔH：１分子あたりの融解の潜熱　　ΔT：過冷却度

過冷却現象下の水は瞬時に凍結することが知られている。過冷却水中の氷晶の成長速度は James、Hillig、Hallet、Yang and Good らによって１９５０年代後半から１９６０年代後半に測定され、大きくは定性的な一致を示し、過冷却度の指数関数で記述されることが知られている[19]。

$$v = A (\Delta T)^m \qquad (5)$$

ここに　　v ：氷結晶の成長速度(cm/s)

ΔT：過冷却度（℃）　　A、m：定数

（５）式中の指数mは実験結果により１．３から２．２の間で変化し、この相違の一部はおそらく管壁の影響によるものであろうと考えられている。Hillig、Turnbullによるガラス管内での測定結果によるとA、mそれぞれ０．１６および、１．７という値が示されており、ガラス管内での氷晶の成長速度と樹枝状結晶（デンドライト）の自由成長の速さはほぼ同様な結果となる。また、溶液の濃度が0.1Nまでの電解溶質は成長径にも結晶化の運動論にも大きな影響は与えないが、溶質濃度が高くなると結晶化速度は減少するとされている[19]。

凍結融解作用を受けるセメント硬化体中の凍結水量は凍結過程と融解過程でヒステリシスループを描くことが知られており、この原因は過冷却と細孔のくびれによるとした鎌田[22]、Sellevoldら[23]の報告と、表面の相互作用によるとしたSetzer[20]の報告に見解が分かれている。鎌田は、熱量計を用いた実験結果から同一温度において耐凍害性に関係する細孔径は、樋口らの融点降下式で得られる値よりも微小径側にあるとし、さらに、融解過

程と凍結過程の水分凍結量に差があることから、毛管凝縮理論に過冷却機構を考慮した考察を行い、セメント硬化体細孔中の水分の凍結温度は水分の存在状態と細孔の連続性に依存すると推測している[22]。

Sellevoldらは、不連続な断面を持つ細孔中を氷晶が成長する場合には、最も狭まっている首の部分により凍結は制限されるが、融解の場合には細孔のサイズに制限され、凍結と融解のヒステリシスループは細孔構造の連続性に関する情報を与えるとしている[23]。

須藤らは硬化セメントペーストによる凍結融解試験、および、ＤＴＡによる実験結果から、細孔中に含まれる水分は樋口式で示される値よりもさらに低い温度で凍結すると予測されること、硬化セメントペースト中に含有される水分の凍結において過冷却現象が認められ、過冷却水の凍結温度は分布をもち、一定ではないことを示している[24][25]。

上記のように、細孔内の水分の融点降下、過冷却現象については理論的に明確にされていない部分が残されているのが現状である。

（３）コンクリートの凍害に関する既往の研究

内部劣化の形態を示すコンクリートの凍害では、凍結融解作用下で膨張収縮変形を起こし、劣化を受けたコンクリートは融解時に変形が残留することが知られている。鎌田は凍結融解時のコンクリートの長さ変化を測定し、凍結融解作用後の残留変形である凍伸度は凍結融解によってコンクリートが受けた劣化の履歴を表し、凍害による相対動弾性係数の低下と高い相関を示すとしている[26]。また、水中養生を行った試験体では凍結融解作用下の最大変形量の約５０％が残留膨張となり、内部劣化によるコンクリートの凍害は凍結融解作用下の長さ変化挙動と密接に関連すること、さらに、水セメント比、及び、含水率を変えた硬化セメントペーストについて実験を行い、熱量計により測定した凍結水量と変形挙動を比較し、凍結水量の増大は凍結膨張を増大させる傾向になるが両者に明確な相関性は認められないとしている[27]。

凍結最低温度が凍害の劣化程度におよぼす影響について、三浦ら[28]は－７０℃まで繰り返し冷却されたコンクリートの長さ変化を測定し、水中養生したNon AEコンクリートが低温の繰り返しを受けた場合に生じる冷却時の膨張や融解後の残留歪みは冷却温度が低いほど大きくなる傾向にあるが、－５０℃以下ではほぼ等しく、－３０℃になるとかなり小さくなり、－２０℃ではそれらとそれらと比べて無視できるほど小さくなるとしている。Setzer[20]による約－５０℃までの温度範囲での硬化セメントペーストの長さ変化の測定結果においても、約－５０℃以下の範囲での膨張が大きくならないことが示されている。

凍害の現象に及ぼす乾燥の影響についての検討も行われ、低温熱量計による測定から、

氷の生成量は含水量の低下とともに減少し、相対湿度９０％以下に対応する低い含水率の硬化セメントペーストでは良い耐凍害性が期待できることがBagerらにより示されている[15]。乾燥履歴が耐凍害性に及ぼす影響では、乾燥再吸水処理により０℃から－１０℃程度までの氷の生成量が増加することが報告されており、同様な傾向が緩速で脱着後再吸水した硬化セメントペーストでも認められている。この原因としては、乾燥により生じる小細孔中の毛管力の増加が比較的小さな細孔のいくつかを分けている薄い水和物の壁を破壊し、その結果大きな細孔が構成され細孔組織の連続性が増すためと考えられている[16]。これらの結果は、コンクリートを用いて乾燥の影響を検討した田畑の結果とよく一致し、田畑は、乾燥が進んだコンクリートほど水の浸透が容易な部分を形成しており、軽微な乾燥はそれに引き続く凍結融解作用に対して有利に働くものの、放出水量が含水量の１０％を超えるとその後の耐凍害性は急激に低下し、さらに乾燥を受けたコンクリートではスケーリングが増大することを示している[29]。

繰り返し条件下での外部からの水の供給による影響が鎌田[22]、岡本[30]により示され、封緘された飽水状態のコンクリートに凍結融解作用を繰り返し与えた場合には、数回の繰り返しで融解後の残留歪みは増加しなくなり、膨張がそれ以上大きくならないことが報告されている。

コンクリート中に連行空気を導入することや、低水セメント比とすることが凍害防止に効果的であることが知られていたが、空気の存在により劣化が緩和される凍害機構は、T. C. Powers が１９４５年に示した水圧説により説明されている。Powers の水圧説[1]は以下に要約される。

・０℃以下の温度においてコンクリート中の水が凍結し、水から氷となる際に約９％の体積増が生じる。

・氷が生成した空隙中に体積膨張に見合うだけの空間がない場合には、空隙中の未凍結の水が移動する。この水の移動にあたり、組織の緻密さ、移動する距離、移動速度に比例した圧力が発生し、この水圧によりコンクリートが破壊される。

・ここで発生する水圧がコンクリートの引張強度を超えない範囲内となるように体積膨張を緩和できる空間が存在するならばコンクリートは凍害を免れることができる。

Powersの水圧説では、コンクリートの凍害が氷の形成による直接的な膨張圧によるのではなく、水の移動圧によるとしており、圧力の発生をコンクリート全体の透水係数を用いたDarcy 則により説明している。また、コンクリート中の水の凍結は表面部から起こ

り、凍結によって表面部はシールされた状態となり、外部方向への水分の移動はなく、凍結する速さは熱の移動と平衡するものとして水圧を誘導している。この水圧説は気泡の働きを説明しており、現在でも基本的な凍害理論の一つとして扱われているが、この段階では、細孔構造の違いによる凍結点降下や過冷却現象による不凍水の存在等についての知見は十分に得られていなかった。

鎌田は、熱量形を用いた凍結水量の測定結果からコンクリート中の水分凍結量は温度が低下するに従い増大し、これによる凍害劣化への影響は通常の温度範囲において凍結最低温度が低いほど大きくなることを示し、これを、細孔径に依存した融点降下により説明しPowersの水圧説に凍結温度の違いを加えた凍害理論を示した[21]。また、凍結過程と融解過程で認められる凍結水量の違いは凍結過程の過冷却現象によるものであるとして、過冷却現象を考慮する必要性を示したが、温度低下による氷の生成に伴う不凍水の移動と水圧の発生を定性的に述べるにとどまっていた。

Powersの凍害機構とは異なる考え方も示されている。The microscopic ice lens growth mechanism（微視的氷層成長説）とも呼ばれる、Stephen Taberによる土の凍上理論をCollinsがコンクリートに適用した「Taber - Collinsの凍害機構」がある。これは、不凍結域から水を受け取ることによって、熱流の向きと平行に成長する氷晶の形成によって圧力が生じるとするものである[31]。この機構は極めて多孔質なＡＬＣで認められているが、十分に硬化したコンクリートでは起きやすくはないと考えられている[32]。

また、Setzer[20]は凍結過程の表面相互作用（Surface inter action）による水の化学ポテンシャルの差により不凍水圧が発生するとした考え方を示しているが、凍結融解作用下での膨張挙動については説明されていない。

このように、いくつかの凍害機構が提案されてはいるが、多くの要因が重なって起こる凍結融解作用時のコンクリートの膨張収縮挙動と圧力の発生を定量的に評価する理論は未だ得られていないのが現状である。

1．3　本研究の構成

本研究は７章から構成され、そのフローを図１に示す。

第１章は本研究の背景と目的である。

コンクリートの凍害の根本的な原因は細孔中に存在する水の凍結である。第２章、第

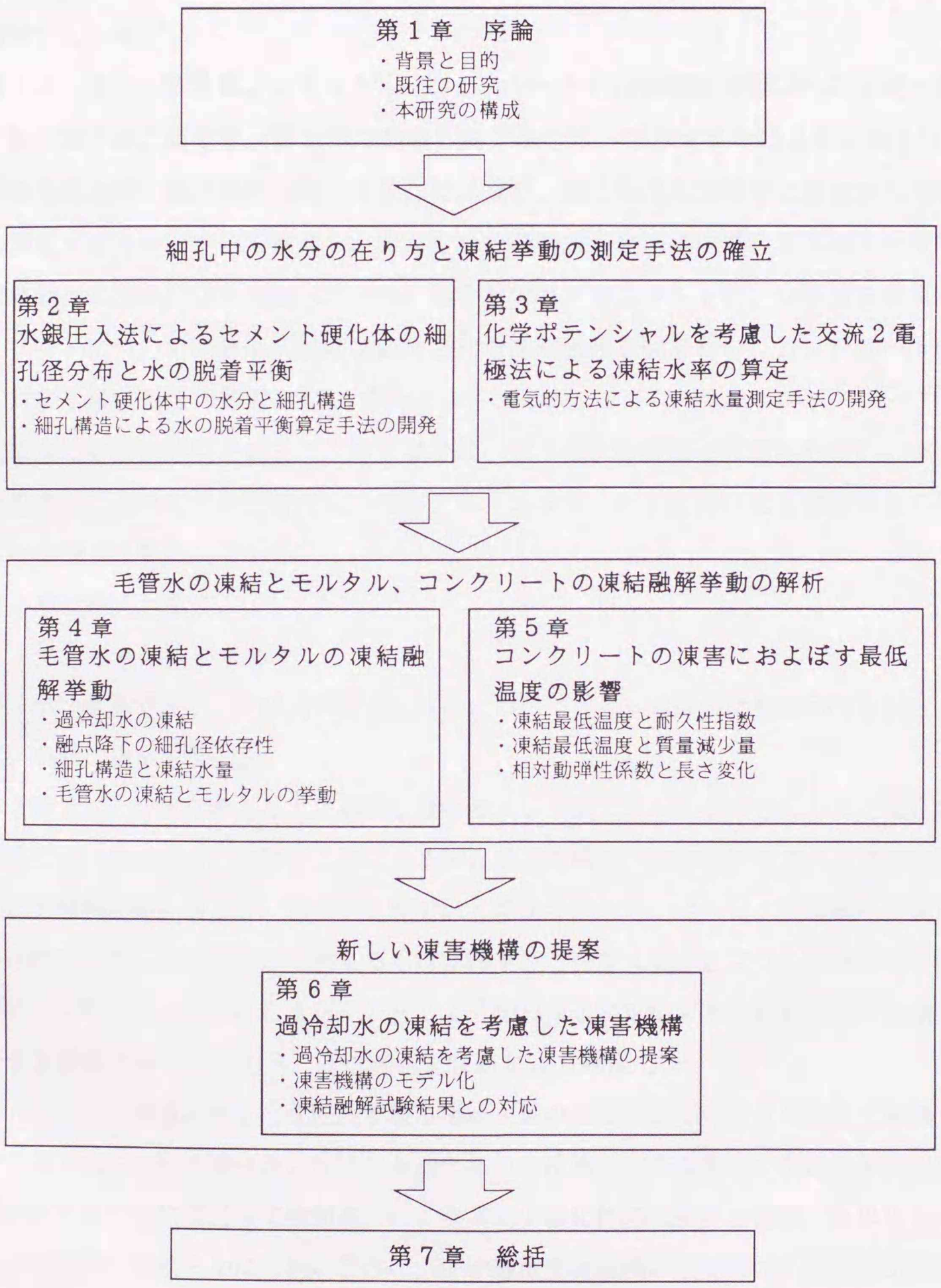


図１　本研究の構成

3章では、細孔中の水分の在り方と凍結挙動の測定手法について述べている。第2章では、セメント硬化体の細孔径分布と細孔中に存在する水分について熱力学的な検討を行い、水銀圧入法による細孔構造測定結果から水の脱着平衡を算定する手法を確立している。また、第3章では、セメント硬化体の電気抵抗の温度、含水率依存性について水の化学ポテンシャルを考慮した検討を行い、電気的な方法により凍結水量を測定する手法を確立している。

第4章、及び、第5章ではモルタル、コンクリートの凍結融解挙動について述べている。第4章では、第2章、第3章で提案した方法を用いてモルタルによる実験を行い、過冷却水の凍結、融点降下の細孔径依存性、及び、細孔構造測定結果と温度から凍結水量を算定する方法について検討し、算定された凍結水量と凍結融解作用下のモルタルの膨張挙動との対応について述べている。第5章では、水セメント比、空気量を変えたコンクリートについて凍結最低温度を変化させた凍結融解試験を行い、コンクリートの凍害に対する最低温度の影響について検討している。

前章までの検討結果をもとに、第6章では、過冷却水の凍結を考慮した新しい凍害機構を提案し、そのモデル化を行い、モルタル、コンクリートを用いた実験結果との対応からその適用を検証している。

第7章は総括である。

以下に、各章の概要を示す。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べ、本研究の位置づけを行うとともに、各章の構成を記した。

第2章では、凍害を考える上で基本となるセメント硬化体中の水分の在り方と細孔構造の関係について述べた。水銀圧入法による細孔構造の測定手法に検討を加え、測定結果に含まれる試料表面、および、気泡の影響を除く手法を示した。さらに、円筒細孔を仮定した場合について、相対湿度と平衡する毛管凝縮半径と吸着水層厚さについて理論的な検討を行い、工学的に多用される水銀圧入法による細孔構造測定結果から脱着平衡時の細孔内水分量を算定する手法を導き、その適合を実験により検証した。

第3章では、凍害の根本的な原因となる凍結水量の温度による変化を非破壊で連続して測定する手法について述べた。セメント硬化体中の電気抵抗が温度と調湿時の平衡相対湿度に依存する性質に着目して検討を行い、セメント硬化体の比抵抗と温度、水の化学ポテンシャルの関係を明らかにした。さらに、その適用を低温域にまで広げた場合の比抵抗の

増加を、不導体としての氷の増加と電解質伝導体としての不凍水量の減少としてとらえることで、セメント硬化体中の凍結水率を非破壊で連続して測定する手法を開発した。

第４章では、毛管水の凍結とモルタルの凍結融解挙動について述べた。第２章、第３章で示した手法を用いてモルタルによる実験を行い、凍結最低温度を変化させた場合の各融解過程における凍結水量と温度の関係から、過冷却水の凍結率と温度の関係を統計的に記述し、また、融解時の化学ポテンシャルの変化から毛管水の融点降下と細孔径の関係を実験式として示した。さらに、これらの実験式をもとに算定した過冷却水の凍結に起因するモルタルの長さ変化が熱機械分析装置（TMA）を用いて測定した凍結融解作用下の長さ変化と対応することを明らかにした。

第５章では、凍害によるコンクリートの劣化程度におよぼす凍結最低温度の影響について述べた。水セメント比、空気量の水準を変化させたコンクリートを用いて、凍結最低温度を５水準に変化させた凍結融解試験を行い、コンクリートの凍害におよぼす凍結最低温度の影響を詳細に把握した。

第６章では、過冷却水の凍結を考慮した凍害機構を提案し、そのモデル化を行った。

ここで提案した凍害機構は、Powersの水圧説、及び、融点降下を考慮した鎌田の凍害理論に基礎を置いたものであるが、これらの理論では考慮されていない過冷却状態の水の急速な凍結と水分移動により凍害の原因を説明したものである。これは、細孔径に依存した融点よりも低い温度で液体として存在する過冷却水が凍結する際の急速な氷晶成長と急激な体積増により、不凍水が毛細管中を大きな流束で気泡へと移動し、この移動に伴い発生する不凍水圧によって組織の破壊と変形が生じるとした凍害機構である。

提案した凍害機構に基づき、温度、乾燥程度、引張強度、細孔構造、及び、気泡組織から凍結融解挙動を算定するモデルを構築し、モルタルによる実験結果から適用を検証した。さらに、このモデルをコンクリートに適用し、凍結時の最大歪み度の計算値と凍結融解試験結果との対応からモデルの妥当性を検証している。その結果、本研究で提案した凍害機構、および、そのモデルにより、温度、細孔構造、強度、気泡組織、含水程度が複合してコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響を定量的に評価する事が可能となった。

第７章は総括であり、本研究の成果を要約した。

参考文献

1) T. C. Powers ; A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of American Concrete Institute, Vol. 16, No. 4, pp. 245-272, 1945

2) 鎌田英治：コンクリートの凍害機構に関する基礎的研究、北海道大学学位論文、1971

3) 吸着、慶伊富長、共立出版、1965

4) Dorsey, N. E. : Properties of Ordinary Water Substances, Reinhold, New York, 1940

5) Radjy, F. : Thermodynamic parameters for sorption of water by hardened cement, Paper N 6 presented at the Seventy - Seventh Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cements Division, Washington D.C. , pp. 10, 1975

6) Helmuth R. A : Capilary Size Restriction on Ice Formation in Hardened Portland Cement Paste, Proc. of 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, pp. 855, 1960

7) 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、 No. 3、pp. 168-176、1968

8) 東晃：寒地工学基礎論、古今書院、1981

9) Defay R. , Prigogine I. , Bellemans A. and Everett D. H. : Surface tension and adsorption, Longmans, London, pp. 243-255, 1966

10) Sellevold, E. J. and Radjy, F. :Low dynamic mechanical responce of porous Vycor glass as a function of moisture content - Part 1: The capillary transition, Journal of Materials Science, Vol. 11, pp. 1927-1938, 1976

11) Fagerlund G. : Frost resistance of high performance concrete - Some theoritical considerations, Report TVBM - 3056, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, 38p. 1993

12) Kuroda T. : Theoritical Study of Frost Heaving, 3rd International Symposium on Ground Freezing, 1, pp. 39-46、1985

13) 石崎武志：凍土中の不凍水膜厚さの温度依存性、雪氷、56-1、pp. 3-9、1994. 3

14) Dejarguin B. V. and Chauraev N. V. : Structural Component of Disjoining Pressure, Journal of Colloid and Interface Science, 49, pp. 249-255, 1974

15) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 1- Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 709-720, 1986

16) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 2 - Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 835-844, 1986

17) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 3 - Slow Resaturation of Room Temperature Cured Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 17, pp. 1-11, 1987

18) 多田眞作：ＡＬＣの空隙構造と凍結挙動、コンクリート工学論文集、Vol.2、No.1、pp. 95-103、1991.

19) Fletcher N. H.：氷の化学物理、前野紀一訳、共立出版、1974

20) M. J. Setzer : Basis of testing the freeze - thaw resistance : surface and internal deterioration, Frost Resitance of Concrete, E and FN Spon, pp. 157-173, 1997

21) 前野紀一、黒田登志雄：基礎雪氷学講座Ⅰ、雪氷の構造と物性、古今書院、1986

22) 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造、コンクリート工学年次論文報告集、10-1、1988

23) Sellevold E. J. , Bager D. H. : Low Temperature Calorimetry as Pore structure Probe, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 394-399, Paris, 1980.

24) 須藤儀一、秋葉徳二、新井和政：セメント硬化体の凍結融解抵抗性およぼす微細組織の影響、セメント技術年報、２８、pp.62-68、1974

25) 須藤儀一、秋葉徳二、新井和政：セメント硬化体の凍結融解に関するＤＴＡ方法による研究、セメント技術年報、29、pp.78-82、1975

26) 鎌田英治：コンクリートの耐凍害性に関する研究（凍伸度を指標とする耐凍害性の判定について)、日本建築学会論文報告集、166 号、pp.11-17、1969

27) 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

28) －７０℃まで繰り返し冷却されたコンクリートの劣化に関する研究、セメント技術年報、No. 42、pp. 243-246、1988

29) 田畑雅幸：コンクリートの凍害における環境条件の影響に関する研究、北海道大学学位論文、1986

30) 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、1998

31) A. R. Collins : The Destruction of Concrete by Frost, Institution of Civil Engineers (London), pp. 29-41, 1944

32) 寒中コンクリート施工指針・同解説、日本建築学会、pp.189-208、1998

第２章　水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡

2.1　はじめに

コンクリートは多孔質材料であり、気泡、毛細管空隙、ゲル孔といった大きさ、成因の異なる空隙を含み、これらの空隙中に存在する水の凍結が凍害の根本的な原因となる。細孔中の水は細孔径に依存して毛管凝縮や融点降下を起こすことが知られており、コンクリートの凍害機構を考える際には、これらの細孔内水分の存在と細孔構造の関係が基本となる。

多孔質材料中の水は、相対湿度と平衡して吸着水、毛管水として存在することが多分子層吸着－毛管凝縮説により説明されており[1)]、細孔形状を円筒と仮定することで等温吸着試験結果から細孔径分布、比表面積（BET 法）を算定する方法が知られている。しかし、BET 法の適用は相対湿度が比較的低い範囲に限られること、水蒸気を用いた場合には測定に長期間を要し、また、凍害に影響すると考えられている比較的大きな径の細孔を測定するには試験条件の厳密な管理が必要となるといった工学的な測定法としての不利がある。

これに対して、比較的大きな径の細孔構造を容易に知る方法として、水銀圧入法が多く用いられている。水銀圧入法により直接測定されるのは圧力と水銀の浸入量の関係であり、細孔半径は円筒細孔を仮定したWashburn 式により算定される。水銀圧入法による細孔径分布は厳密には敷居径と細孔量の関係であり、その測定値には毛細管空隙やゲル孔とは成因の異なる気泡や、試料の間隙、試料表面の凹凸も含まれ、手法としての問題が残されている。

凍害に影響する比較的大きな径の細孔を容易に測定することが可能な水銀圧入法により得られた細孔径分布に相対湿度に応じた吸着と毛管凝縮を考慮することで、理論的には水蒸気を用いた等温吸着試験と一致した水分の分布結果が得られるはずであるが、多分子層吸着理論による吸着水層厚を用いた場合には両者の対応が得られておらず、細孔内の水分の存在と細孔構造の関係は明確にされていないのが現状である。

本章では、水銀圧入法による細孔径分布の測定結果から試料形状と気泡の影響を除く

手法を実験により検討し、次いで、水銀圧入法による細孔構造測定結果と脱着過程の水の等温吸着試験結果との対応について円筒細孔を仮定した理論的考察を行い、実験によりその適用を検討した。

2．2　細孔構造の測定に関する理論

多孔質材料に対する蒸気吸着は蒸気が液体として細孔内に凝縮する現象であるとしたのがZigmondyによる毛管凝縮説であり、半径rの毛細管内には飽和蒸気圧p_0より低い蒸気圧pにおいて凝縮が起こり、細孔を円筒形と仮定した式（1）のKelvin式が成立するとされている[1)]。

$$\ln(p/p_0) = -2v_M \sigma_w \cos\theta_w / (rRT) \qquad (1)$$

ここに　p/p_0：相対圧

V_M：水分子のモル比容積($cm^3\ mol^{-1}$)

σ_w：水の表面張力($dyn\ cm^{-1}$)

θ_w：水の接触角

r：細孔半径(cm)

R：モル気体定数($dyn\ cm\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

T：絶対温度(K)

毛管凝縮説では、相対圧p/p_0に対応する半径r以下の全ての毛管に凝縮が起きるが、rより大きな半径の毛管内には全く凝縮が起こらないとしている。平滑表面に多分子層吸着が起こることから、細孔内の水分を吸着と毛管凝縮の2段階で捉えたのがWheeler、Shullによる多分子層吸着－毛管凝縮説[1)]であり、細孔径分布を吸着等温線から求める基礎となっている。飽和蒸気圧p_0における全吸着量をV、蒸気圧pにおける吸着量をvとすると、相対圧p/p_0における吸着量は、半径rの円筒細孔の全長をY(r)として式（2）で表される。

$$V - v = \pi \int_z^\infty (r - t_a)^2\, Y(r)\, dr \qquad (2)$$

ここに

z：毛管凝縮が起きない最小の細孔半径(cm)

$$z = t_a + 2V_M \sigma_w \cos\theta_w / (RT\ln(p_0/p))$$

t_a：多分子吸着層の厚さ(cm)

細孔を全て円筒形と仮定し、厚さt_aの吸着層が存在する場合、Kelvin式に従う半径は細孔半径と吸着層厚さの差$(r - t_a)$となる。従って半径z以上の細孔内では毛管凝縮は起きず、その容積は$(V - v)$となる。吸着層の厚さは、表面積既知の平滑表面吸着剤(T_iO_2)への吸着量から求めた値が使用できるとされている[1)]。一方、Everettは空隙の直径で３００水分子層（約９０nm）以下の範囲での毛管理論の成立に疑問を示している[3)]。

水銀圧入法による圧力と細孔径の関係は、次の Washburn 式を用いて算定される。

$$r = -2\sigma_m \cos\theta_m / P \qquad (3)$$

ここに　σ_m：水銀の表面張力(dyn cm^{-1})

θ_m：水銀の接触角

P：水銀に加える圧力(dyn cm^{-2})

式(3 ）は水銀が進入する細孔の周長に作用する表面張力と水銀に作用する圧力の平衡式であり、細孔の形状が真円の場合に対応する。スリット状の場合、式(3 ）中の定数である2.0は1.0となり、楕円形では扁平率に応じて1.0～2.0の間の定数となる。また、圧力と細孔径の関係は算定に用いる接触角、表面張力の値により異なり、セメント硬化体と水銀の接触角として、絶乾試料で117°、他の乾燥方法による試料で130～140°の値が多く使用されている[4)]。

多田[6)]は、ALCの空隙構造と水分特性について、熱力学的検討を行い、細孔形状を仮定しない水理半径を用いることにより水蒸気吸着法(吸着側）と水銀圧入法の結果を統一的に表現している。多分子層吸着－毛管凝縮説および水銀圧入法におけるWashburn式では円筒細孔を仮定しているのに対し、多田による方法は細孔形状を仮定していない。また、前述の多分子層吸着－毛管凝縮説では吸着層の厚さを平滑表面への分子間力により記述しており、Ｇｉｂｂｓの自由エネルギーにより平衡を記述する表面の熱力学による方法とは吸着に関する理論的な基礎が異なっている。

2．3　水銀圧入法による細孔構造測定法の検討

セメント硬化体について水銀圧入法により得られた細孔構造と水分の存在形態の関係を検討する際には、水が存在する毛細管空隙の構造を知ることが必要となり、試料形状や表面状態および気泡が細孔構造測定結果に及ぼす影響を測定結果から除くことが求められる。ここでは、試料形状、気泡の存在が水銀圧入法の測定結果に与える影響を実験により検討した。

2．3．1　試料形状の影響

(1)実験計画および方法

著者らは、これまで水銀圧入法の測定に破砕によって得た比較的径の大きな試料（2．5～5㎜）を用いており、この手法は多くの研究者によって用いられるようになってきた。しかし、破砕による場合には、大径側の細孔量が多く測定されることが報告されており[5]、ここでは、最初に試料形状による影響の検討を行った。

実験には試料内部の均一性が高い硬化セメントペーストを用いた。細孔構造を変化させる目的で水セメント比は３８から６０％のセメント水比でほぼ等間隔となる４水準とし、測定項目は水銀圧入法による細孔構造測定とリニアトラバース法による空気量の測定(ASTM C 457)とした。

セメントは普通ポルトランドセメント、混和剤は、水セメント比38%にはアルキルスルホン酸系高性能AE減水剤(non Air Type)、他の調合にはAE減水剤標準型(non Air Type)を使用した。試験体は10×10×20cmとし、材齢2日で脱型後、3ヶ月まで標準水中養生を行った。

試験体の垂直方向にはブリージングによる不均一性が考えられるため、図1に示すように断面中心部の6×8cmの部分から試料を採取した。試料の採取方法は、コンクリートカッターによる切断とジョークラッシャーによる破砕の2種類とし、寸法および粒度を変化させた。実験計画を表1に示す。

切断成形では、5×5×5㎜の立方体、3×10×15㎜の平板を、破砕成形では、JIS 5 ㎜ふるいを通り2.5㎜ふるいに留

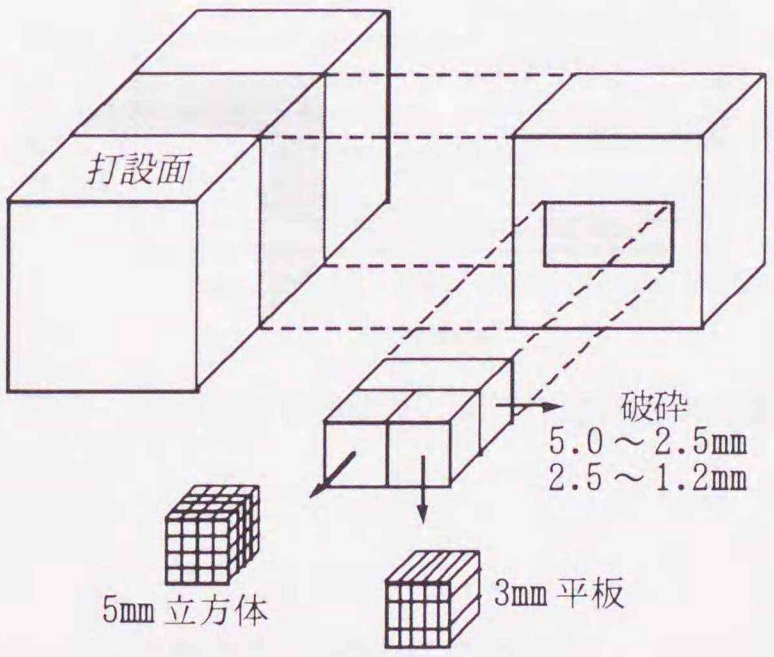


図1　試料の採取方法

まるもの、2.5㎜ふるいを通り1.2㎜ふるいに留まるものを採取し、D乾燥を行った後、水銀圧入法による測定用試料とした。

細孔径の算定に用いた水銀の接触角は130°、表面張力は484dyn/cmとした。

(2)実験結果および考察

リニアトラバース法による空気量の測定結果は水セメント比、38、43、50、60%でそれぞれ、3.6、1.6、2.6、1.5%であり、水セメント比38%の試料の空気量が比較的多い結果であった。

水銀圧入法の測定結果を加圧および減圧過程の累加細孔量として図2に示す。加圧側の直径60000nm以上の細孔量は、水セメント比に関わらず破砕した試料で多く、特に2.5～1.2㎜と粒子が細かな場合に多いことから試料間の隙間が主に測定されたものと考えられる。

直径60000nm以上の細孔を除いた細孔径分布を図3に示す。水セメント比38%の試料で直径約50nmまでの累加細孔量が多いが、これは他の水セメント比の試料に比較して空気量が多いためと考えられる。切断した試料では直径が約100から60000nmの範囲において細孔が殆ど存在せず、試料形状による差も認められなかったのに対し、破砕試料ではこの範囲で累加細孔量の増加が認められ、試料の粒が小さいほど細孔量が多い結果となった。

表1　実験計画

W/C(%)	試料採取方法	寸法および粒度
60	切断	5×5×5mm
50	(コンクリートカッター)	3×10×15mm
43	破砕	5.0～2.5mm
38	(ジョークラッッシャー)	2.5～1.2mm

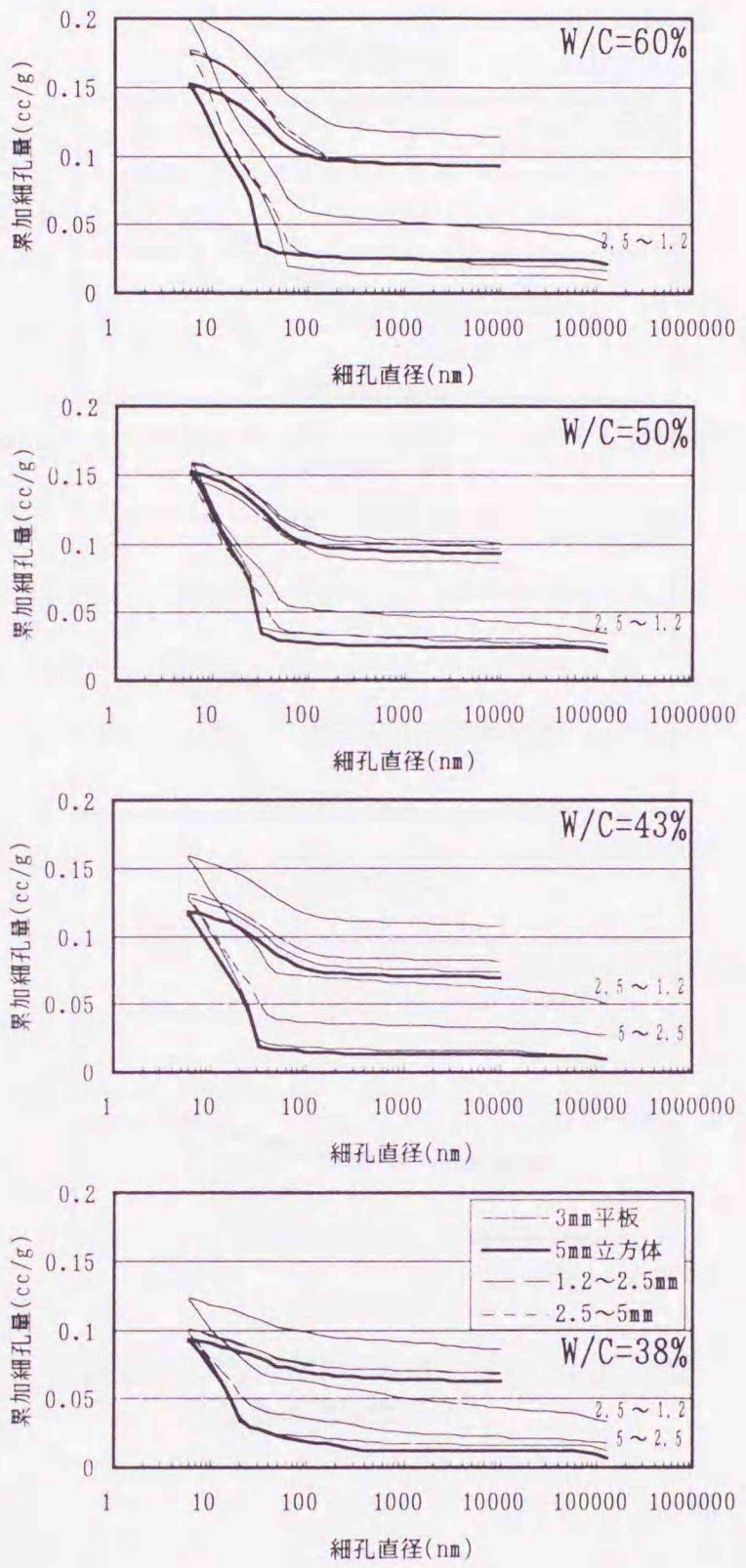


図2　水銀圧入法測定結果に及ぼす試料形状の影響

2.5～5㎜の破砕試料と2種類の切断試料との測定値の差を検討するために、細孔直径で100～60000nmの範囲の細孔量を求め、試料形状による平均値の差の検定を行った。

いずれの水セメント比においても試料採取方法による差は1%有意で、破砕試料と切断試料の平均値には差がある結果となった。また、総細孔量については試料形状による相違は明確なものではなく、破砕した試料では直径100nmから6.3nmの細孔量が切断試料の場合より少ない傾向となり、これは試料粒子が小さな場合に顕著となる。

硬化セメントペーストを試料としているため試料の内部は水セメント比ごとに均質であり、かつ、測定された単位質量あたりの総細孔量はほぼ同等であることから、試料形状によるこれらの細孔径分布の相違は試料の表面に表れた空隙に起因するものと考えられる。粒子の大きな試料においてはより小さな空隙で外部とつながっていた試料内部の空隙が、試料を小さくすることによって表面に表れ大きな径の細孔として測定され、破砕された粒子の小さな試料ほど表面に表れた空隙や凹凸の影響が顕著になるものと考えられる。これらのことから、破砕で得られた試料による水銀圧入法の測定では、吉野ら[7]が述べているように、試料寸法ができるだけ大きくなければならない。

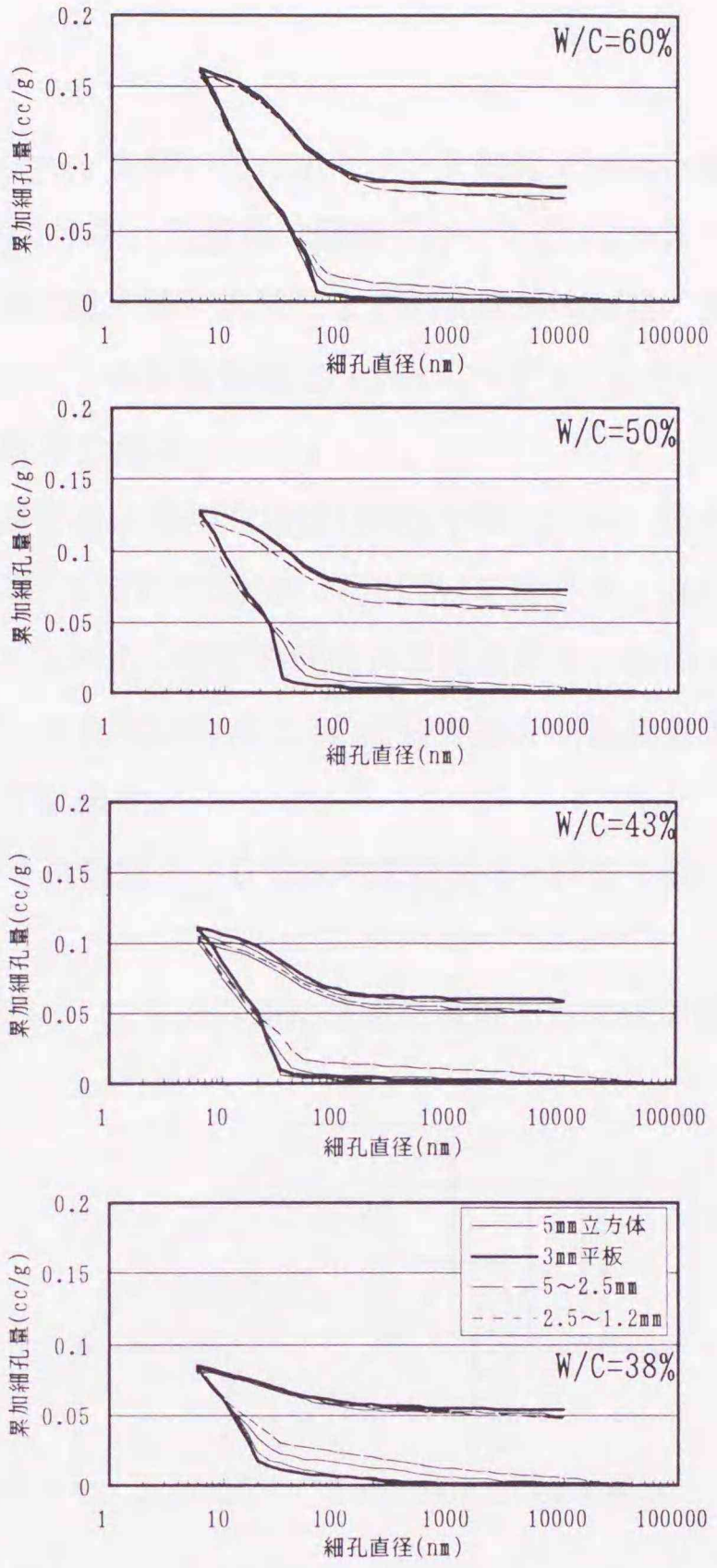


図3 水銀圧入法測定結果に及ぼす試料形状の影響
(直径60000nm以下)

表面が粗な破砕試料であっても試料寸法を大きくした場合には試料表面の影響と考えられる大径の細孔量は多くはなく、全体の細孔径分布に及ぼす影響も大きなものではないが、試料の外形に依存する細孔を試料内の細孔と区別し、比較的大きな細孔径の範囲でより安定した測定値を得るには、水銀圧入法の測定に用いる試料採取の方法としてコンクリートカッターによる切断を行わなければならない。

2.3.2　気泡の影響

(1)実験計画および方法

実験には気泡の安定性を考慮してコンクリートを用いた。水セメント比はセメント水比でほぼ等間隔となる38、43、50、60％の4水準、目標空気量は2.0、3.5、5.0％の3水準、目標スランプは18cmとした。測定項目は水銀圧入法による細孔構造の測定、及び、リニアトラバース法による硬化コンクリートの空気量測定(ASTM C 457)、および、強熱減量による結合水率、希塩酸による溶解率の測定とした。

セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は鵡川産陸砂(表乾比重：2.64、吸水率：1.96％)、粗骨材は常盤産砕石(表乾比重：2.67、吸水率：2.02％)を用いた。混和剤は水セメント比３８％の調合にはアルキルスルホン酸系高性能ＡＥ減水剤を、他の水セメント比の調合にはＡＥ減水剤を使用し、それぞれ専用のAE助剤で連行空気量を調整した。試し練りにより決定した調合を表2に示す。

試験体は10×10×20cmとし、材齢2日で脱型後、２０℃水中で材齢3ヶ月まで養生を行った。

水銀圧入法測定用試料は、図4に示すように、打ち込み面に垂直に採取した棒状の試料から一辺5mmの立方体を切り取り、D乾燥を行ったものを一回の測定に供した。測定は6回行いその平均値を水銀圧入法による測定結果として用いた。細孔半径は水銀の接触角を130°、表面張力を484dyn/cmとし、円筒形細孔を仮定したWashburn式により算定した。

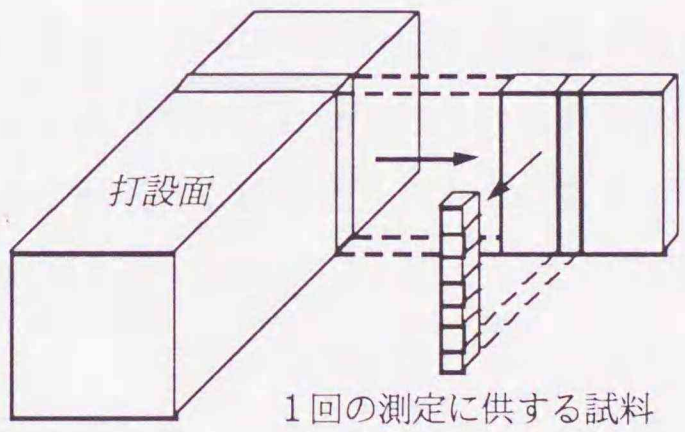


図4　試料の採取方法

600℃強熱減量および10％希塩酸による

表2　コンクリートの調合

記号	W/C (%)	目標空気量 (%)	s/a (%)	単位水量 (Kg/m³)	絶対容積(l/m³)			重量(Kg/m³)		
					C	S	G	C	S	G
60C2	60	2.0	47.5	179	94	336	371	298	887	990
60C3	60	3.5	45.8	174	92	314	371	290	828	990
60C5	60	5.0	46.8	176	93	326	371	293	859	990
50C2	50	2.0	45.8	181	115	314	371	362	828	990
50C3	50	3.5	45.0	178	113	304	371	356	802	990
50C5	50	5.0	44.1	176	111	292	371	352	771	990
43C2	43	2.0	43.7	185	136	288	371	430	761	990
43C3	43	3.5	42.6	184	135	275	371	428	726	990
43C5	43	5.0	41.5	182	134	263	371	423	695	990
38C2	38	2.0	46.6	156	130	323	371	411	854	990
38C3	38	3.5	44.3	155	129	295	371	408	780	990
38C5	38	5.0	45.6	155	129	310	371	408	819	990

溶解試験に用いた試料は水銀圧入法測定用試料と同様に採取した。採取した試料は１０５℃で定質量となるまで乾燥させ、１回の測定には約6gの試料(W_{105})を用いた。加熱温度600℃の電気炉で３時間加熱したのちデシケーター中で放冷し質量（W_{600}）を測定し強熱減量を求めた。強熱減量後の試料を約1000mlの10%希塩酸溶液に入れ２時間撹拌し、硬化セメントペースト部分を溶解させた。不溶残分を含む溶解液をろ過し、残留物をろ紙とともに950℃で30分間乾燥した後、デシケーター中で放冷し不溶残分量(W_i)を測定した。溶解率R_Sは、骨材は塩酸に溶解せず、硬化セメントペーストの全量が溶解すると仮定して式（４）により算定した。結合水率R_cは、試料の強熱減量全てをセメントの結合水と仮定し硬化セメントペースト質量に対する割合として式（５）により算出した[7)]。

$$R_S = (W_{105} - W_i)/W_{105} \tag{4}$$

$$R_C = (W_{105} - W_{600})/(W_{600} - W_i) \tag{5}$$

コンクリートは緻密な骨材と空隙の多い硬化セメントペーストにより構成されており、その物性を検討するためには骨材を除いた硬化セメントペーストに対応する細孔で表すのが便利である。ここでは吉野らの方法[7)]に従って式（６）によって得られる値を有効細孔量と称し、同様な考え方から、式（７）により得られる硬化セメントペーストの単位質量あたりの空気量を有効空気量と称することとした。

$$V_E = V / R_S \tag{6}$$

ここに　　V_E：有効細孔量(cc/g)　　R_S：試料の溶解率　(4)式

　　V：水銀圧入法による細孔量(cc/g)

$$A_E = A / (R_P \cdot \rho_P) \tag{7}$$

ここに

A_E：有効空気量(cc/g)　　A：単位体積当りの空気量(cc/cc)

R_P：調合から求めたペースト率(cc/cc)　　$R_P = (W/\rho_w + C_V) / 1000$

ρ_P：調合と結合水率から求めた硬化セメントペースト部の比重(g/cc)

$\rho_P = C_W(1 + R_C) / (W/\rho_w + C_V)$

W：単位水量(kg/m^3)

C_V：セメント絶対容積(　/m^3)

C_W：単位セメント量(kg/m^3)

(2)実験結果および考察

空気量、溶解率、結合水率の測定結果を表3に示す。水銀圧入法により得られた得られた細孔径分布を水セメント比ごとに図5に示す。水セメント比が大きくなるほど総細孔量は増加し、また、同一水セメント比では空気量が多いほど累加細孔量が多い結果となった。

空気量を変化させたことによる比較的径の大きな細孔量の違いを比較するため、通常の加圧過程の測定結果を小径側からの累加有効細孔量に換算して図6に示す。直径約200nm以下の範囲の細孔径分布は、空気量に関わらず各水セメント比ごとにほぼ同等であるが、直径約200nm以上の範囲では

表3　空気量、溶解率、結合水率測定結果

記号	空気量（%）			溶解率	結合水率
	質量法	圧力法	ﾘﾆｱﾄﾗﾊﾞｰｽ	(%)	(%)
60C2	1.4	2.9	2.3	18.3	18.9
60C3	2.4	4.1	2.9	17.3	18.9
60C5	4.4	6.0	5.0	17.8	20.4
50C2	0.6	2.5	1.5	22.0	19.7
50C3	1.9	3.6	2.5	20.1	19.6
50C5	2.7	4.2	3.4	22.1	19.4
43C2	1.5	3.3	2.5	20.1	18.3
43C3	3.2	4.9	3.8	24.2	18.7
43C5	3.6	5.6	4.6	23.9	17.0
38C2	1.7	2.9	2.3	21.8	17.0
38C3	3.0	4.6	3.3	22.3	18.9
38C5	4.8	6.1	4.6	21.6	19.1

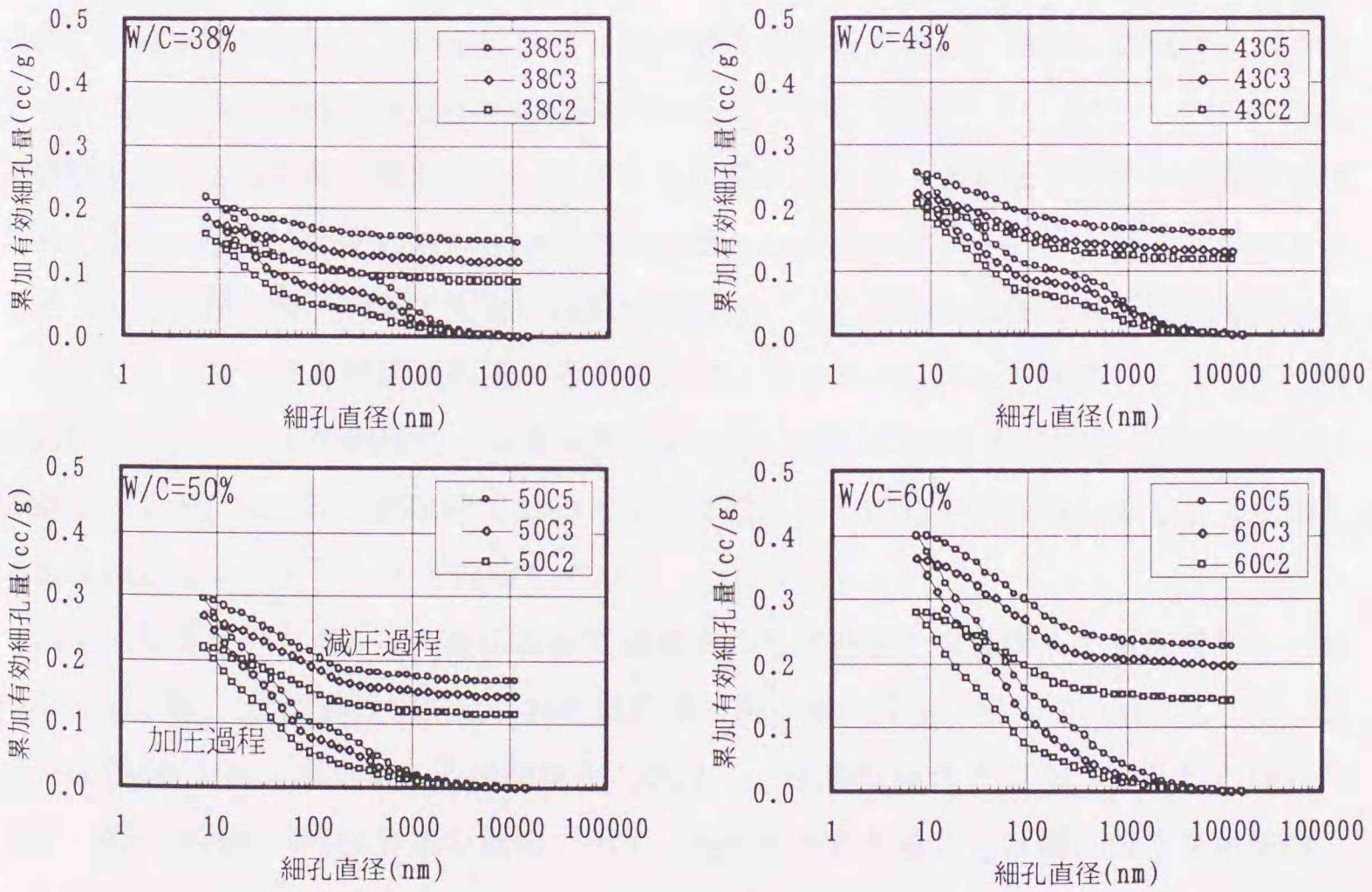


図5　水銀圧入法による細孔径分布(累加有効細孔量)

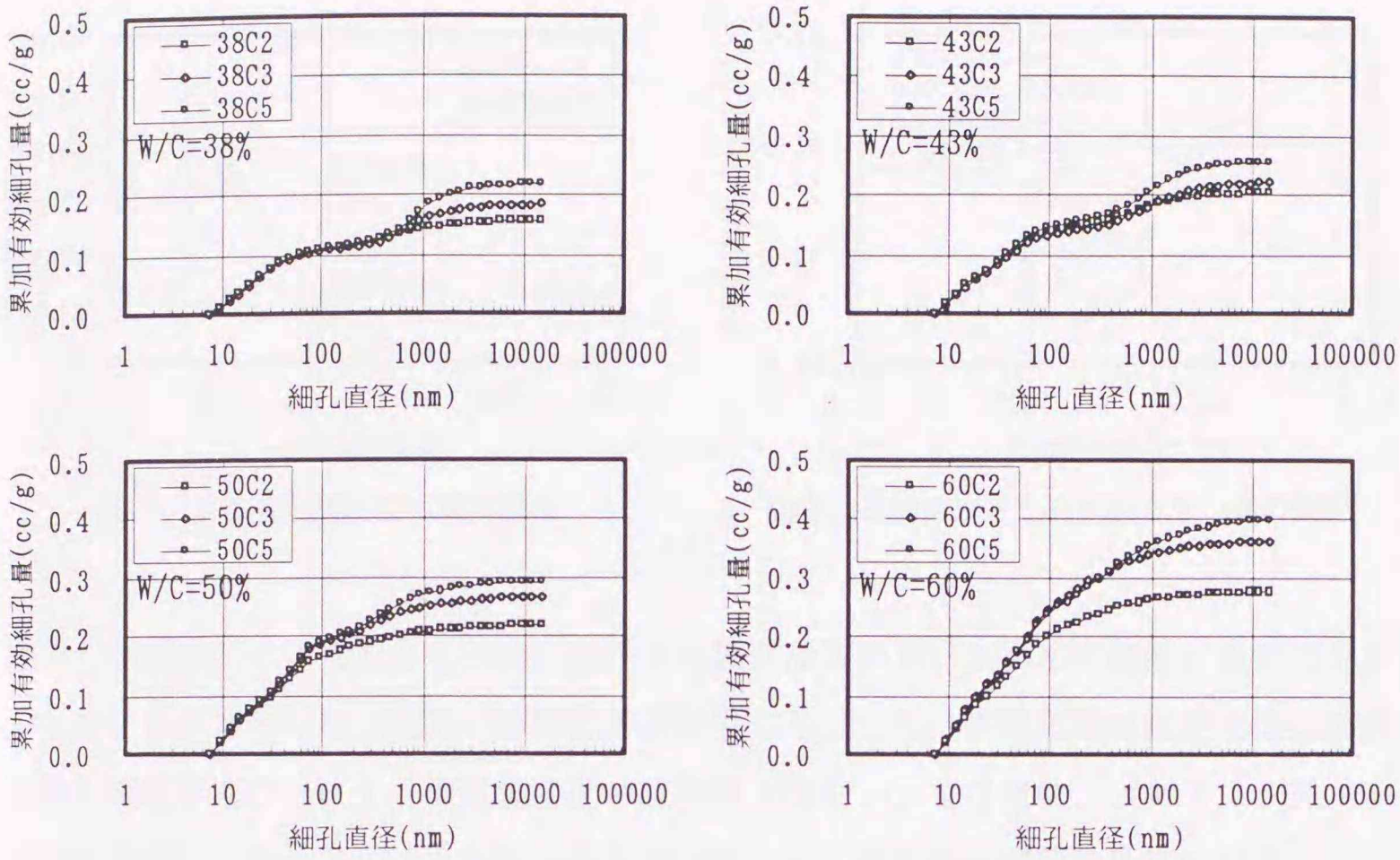


図６　有効細孔量の細孔径分布の空気量による変化

空気量が多いほど有効細孔量が増加する傾向がみられ、この傾向は低水セメント比の場合に顕著であった。

水銀圧入法による測定において、試料中に含まれる気泡の量は加圧過程の測定値に含まれ、毛細管空隙のみを求めるにはこれを分離する必要がある。気泡は混練時にセメントペースト部分に分散された球状の空隙であることから、硬化セメントペースト中では、毛細管空隙により外部と繋がるインクボトル状細孔となり、水銀圧入法の加圧過程では外部と繋がる最も直径が大きな毛細管空隙の量として測定される。一方、インクボトルに浸入した水銀は減圧過程で完全には排出されず、これが加圧過程と減圧過程で生じるヒステリシスループの原因であると考えられている。Lowell ら[11]はこれに加えて、加圧過程における水銀の接触角（前進接触角）と減圧過程における接触角（後退接触角）の違いにより、加圧時と減圧時では同一圧力に対応する細孔半径が異なるとして水銀圧入法におけるヒステリシスを説明している。

図７に概念を示すように、減圧過程で測定された細孔量を大径からの累加で表したものを「戻り量」、加圧過程で測定された細孔量と戻り量の差を「戻らない量」とする。図７中にLowell らに準じて前進接触角を138.6°、後退接触角を103.5°とした場合の加圧、減圧過程の細孔径分布を破線で示す。接触角が変わることは細孔直径を対数軸とした図７上で累加細孔径分布曲線が水平方向に平行移動することに相当し、図中、直径

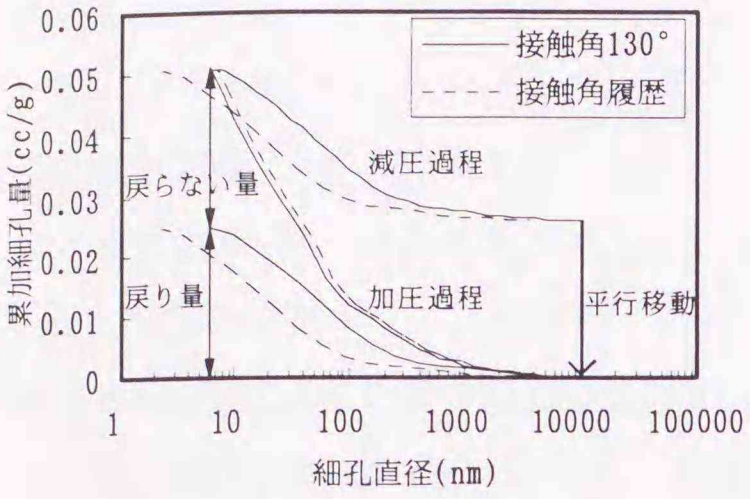


図7　戻り量と戻らない量の概念

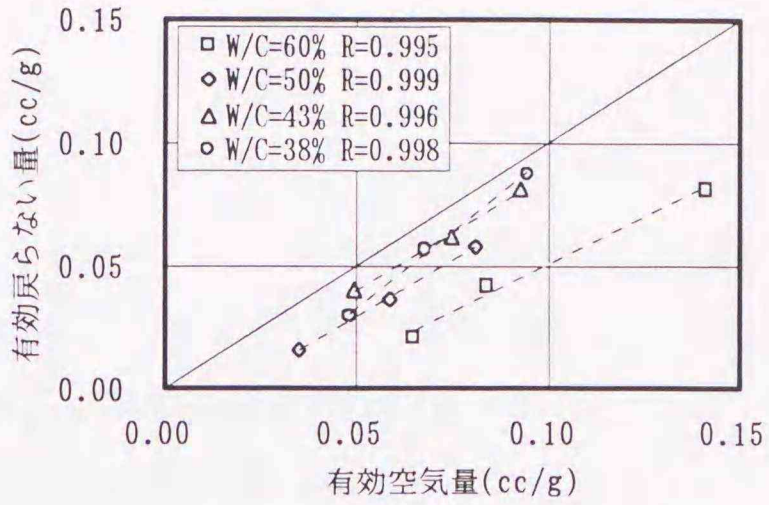


図8　有効空気量と有効戻らない量の関係

の小さな範囲に示されるように加圧過程で水銀が浸入していない小径細孔からの戻り量が存在することとなり、結果の解釈に矛盾が生じる。また、直径200nm程度では接触角履歴を考慮することによる細孔量の違いは大きくはない。ここでは、ヒステリシスループの原因がインクボトルの効果によるものと仮定し、戻り量は試料の外部に向かって開放した形状を持つ細孔の量であり、戻らない量はインクボトルの量に相当するものとする。図6に示されているように、空気量の違いによる有効細孔量の差が主として直径約200nm以上の範囲に表れることから、直径約２００nm以上の範囲の戻らない量が気泡の量に相当すると考えることとした。

リニアトラバース法による測定結果と調合表から（7）式により計算した有効空気量と、直径200nm以上の有効戻らない量の関係を図8に示す。有効空気量は105℃絶乾試料１g中の空気量であり、有効戻らない量はD乾燥試料１g中の空隙量であるが、試料の乾燥条件の違いは無視できるものとした。全体的には、有効戻らない量が有効空気量よりも少ない傾向が示されており、両者は厳密には対応していない。しかし、今回の実験では、水銀圧入法の測定範囲を大気圧以上としたために約１２μmより大きな径の細孔が含まれていないこと、特に組織の緻密な低水セメント比での対応がすぐれ、各水セメント比ごとに両者は非常に良い線形性を示すことから、直径200nm以上の有効戻らない量により、水銀圧入法の測定結果に及ぼす試料中の気泡の影響を除くことができるものと考えることにする。これは、セメント硬化体中の気泡と試料表面の間には最小の直径が２００nmを超える毛細管空隙があり、この細孔を通じて気泡中に圧入された水銀は、減圧過程ではすべてがその内部に留まることを想定したものといえる。

大径側から直径200nmまでの戻らない量を加圧過程の測定値から減じ、水銀圧入法の測定結果から気泡の影響を取り除いた毛細管空隙の細孔径分布を算定する方法を式（8）

に示す。

$$d > 200 \qquad V_d' = V_{Rd}$$
$$d < 200 \qquad V_d' = V_d - V_{N200} \tag{8}$$

ここに

d：水銀圧入法による細孔直径(nm)　V_d'：累加毛細管量(cc/g)

V_{Rd}：累加戻り量(cc/g)　V_d：加圧過程の累加細孔量(cc/g)

V_{N200}：直径200nmまでの累加戻らない量(cc/g)

式(８)を用いて得られた有効毛細管量の細孔径分布を図９に示す。図５に示した加圧過程の有効細孔量と比較すると、空気量による差が大幅に除かれている。

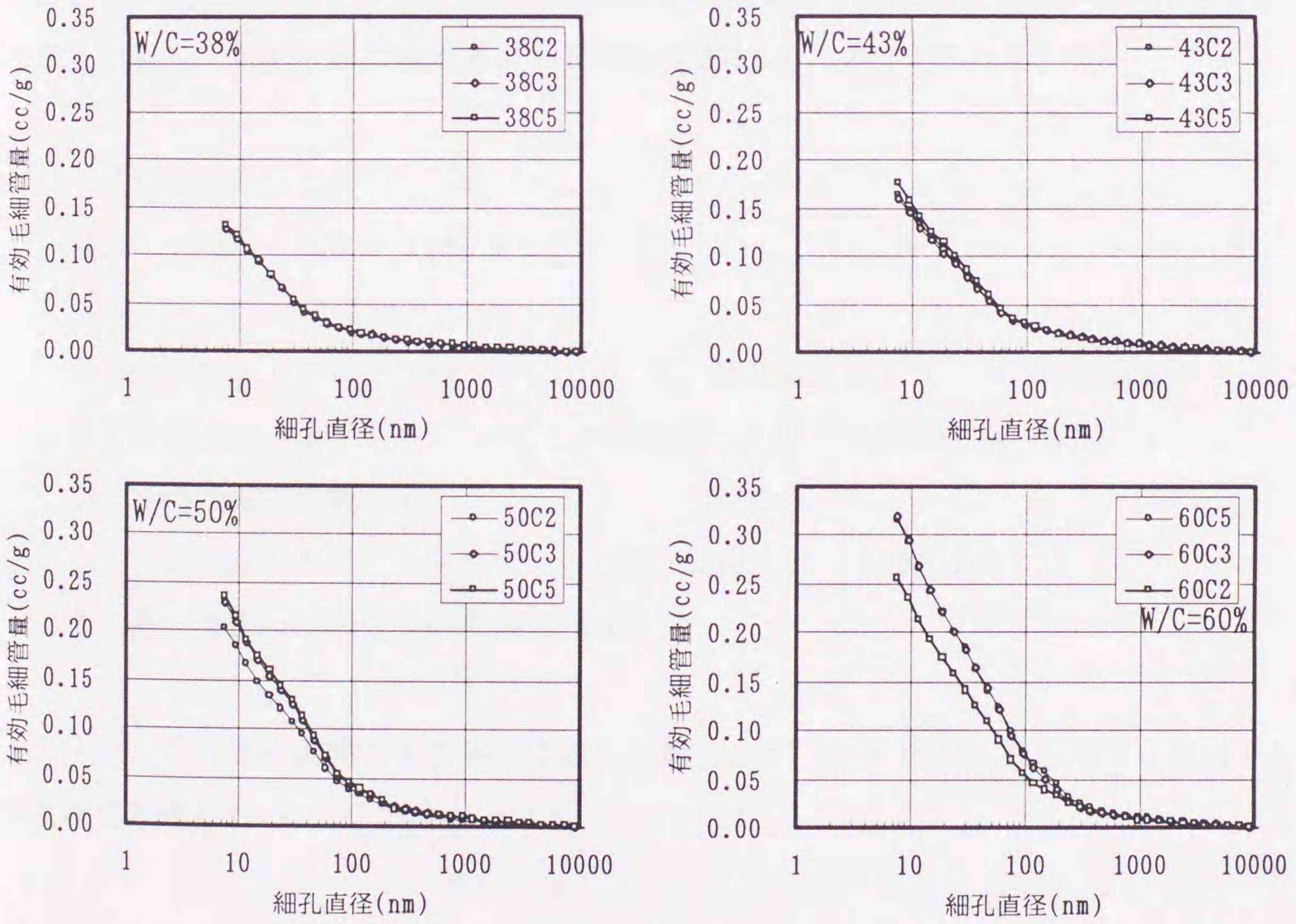


図９　気泡の影響を除いた細孔径分布

2．4　セメント硬化体中の水分と細孔構造

2．4．1　毛管中の水分に関する理論的検討

毛細管空隙内に存在する水は、平衡する相対湿度と細孔の半径に応じて吸着水、毛管凝縮水として存在することが多分子層吸着－毛管凝縮説として知られ、等温吸着曲線から細孔径分布を得る方法の基礎となっている。多分子層吸着では平滑平面上への分子間力による吸着を考えており、毛管凝縮については円筒細孔を仮定したKelvin式により記述されている。

ここでは、細孔形状を円筒と仮定し、Gibbs関数により記述される吸着と毛管凝縮により、細孔内の水分に関する理論的検討を行い、毛管凝縮が生じる条件での吸着水層の厚さと細孔半径、相対湿度の関係を検討する。

水分のみで形成される系について相境界の面積を変えるための仕事を含めた等温等圧条件での内部エネルギーの変化は次式で与えられる。

$$dU=TdS-P_l dV_l-P_g dV_g+\sigma dA+\mu_l dn_l+\mu_g dn_g$$

ここで、気相の体積V_g、及びモル数n_gの変化は液層のそれと比較して非常に小さいことから無視し、気液平衡に関する表面Gibbs関数は次式で与えられる[2)6)]。

$$G=U+PV-TS$$

$$dG=-SdT+VdP+\sigma_w dA+\mu_w dn \qquad (9)$$

ここに

S：系のエントロピー(erg K^{-1})　　T：絶対温度(K)　　V：体積(cm^3)

P：圧力(dyn cm^{-2})　　σ_w：水の表面エネルギー密度(erg cm^{-2})

A：気液界面の面積(cm^2)

μ_w：水分の化学ポテンシャル　$\mu_w=RT\ln(p/p_0)$　(erg mol^{-1})

n：系に浸入した水分子のモル数（mol）

ここで、等温等圧条件で吸着平衡に達した場合は$dT=dP=dG=0$となり、式（9）から次式が得られる。

$$0=\sigma_w dA+\mu_w dn \qquad (10)$$

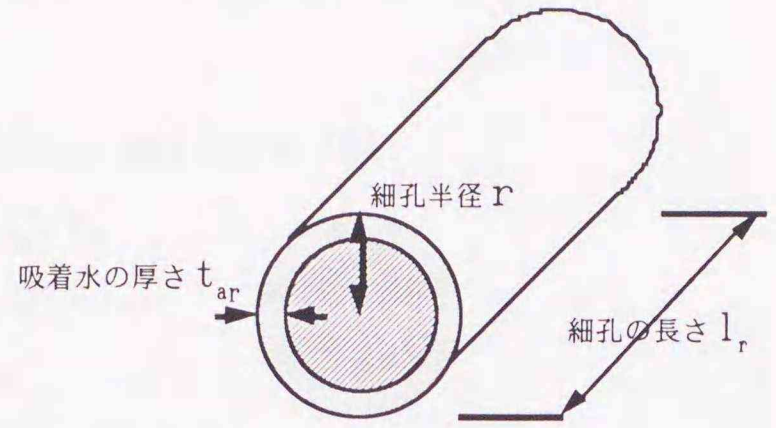


図１０　円筒細孔の概念

吸着平衡では吸着水の表面の自由エネルギーと水の自由エネルギーの変化量の和が０となることを意味している。大きさの異なる細孔内でも、バルクの水を基準とした水分の化学ポテンシャルμ_wは平衡する相対湿度により決定され、吸着水はその自由エネルギーと釣り合う表面自由エネルギーを持つ気液界面を形成すると考えられる。

ここで、図１０に示す円筒細孔内での吸着を上述のGibbs関数で考える。吸着水の厚さをt_{ar}、円筒細孔の長さをl_rとして、半径ｒの細孔内の吸着水の量V_wと吸着水の表面積Ａはそれぞれ式（１１）、式（１２）で与えられる。

$$V_w=n\cdot V_M=\pi(r^2-(r-t_{ar})^2)\cdot l_r \qquad (11)$$

$$A=2\pi(r-t_{ar})\cdot l_r \qquad (12)$$

吸着水のモル数ｎは吸着水量V_wをモル分子容V_Mで除することにより得られる。式（１１）、式（１２）から吸着水のモル数ｎ及び、気液界面の表面積Ａをそれぞれ半径ｒで微分すると次式が得られる。

$$dn/dr=2\pi L_r l_r/V_M$$
$$dA/dr=2\pi l_r$$

（１０）式と上式から、毛管凝縮が起きていない円筒細孔内の吸着平衡は（１３）式で記述され、これを整理すると、吸着水層厚さt_{ar}は水のモル分子容V_M、表面エネルギー

密度σ_w、相対圧p/p_0により（１４）式で得られる。

$$\sigma_w/\mu_w = -dn/dA = -dn/dr \cdot dr/dA$$
$$= -t_{ar}/V_M \qquad (13)$$

$$t_{ar} = -V_M \sigma_w/\mu_w$$
$$= -V_M \sigma_w/(RT\ln(p/p_0)) \qquad (14)$$

吸着水層厚さt_{ar}は細孔径によらず、相対圧により決定される。ここで、表面エネルギー密度σ_wにバルクの水の表面張力値を用いて（１４）式により算定した吸着水層厚さと相対圧の関係を図１１に示す。相対圧が0.95程度を越えると吸着水層厚は急激に増加することが示されている。

また、ある相対湿度下で毛管凝縮が起きる細孔の半径ｒは、毛管凝縮に関するKelvin半径r_kに式（１４）の吸着水厚さt_{ar}を加えることにより得られ、水の接触角を０として式（１５）で記述される。

$$r = r_k + t_{ar} = -3V_M \sigma_w/(RT\ln(p/p_0)) \qquad (15)$$

式（１５）の誘導にあたって、水分子と細孔壁の間の分子間力、重力の影響は考慮しておらず、相対湿度が非常に低く吸着水層厚さが数分子層となる範囲での適用は疑問であり、比較的大きな細孔を対象とした相対湿度の比較的高い範囲に限られるものと考えられる。このような条件ではケルビン半径の1.5倍の径を持つ細孔内で毛管凝縮が生じ、

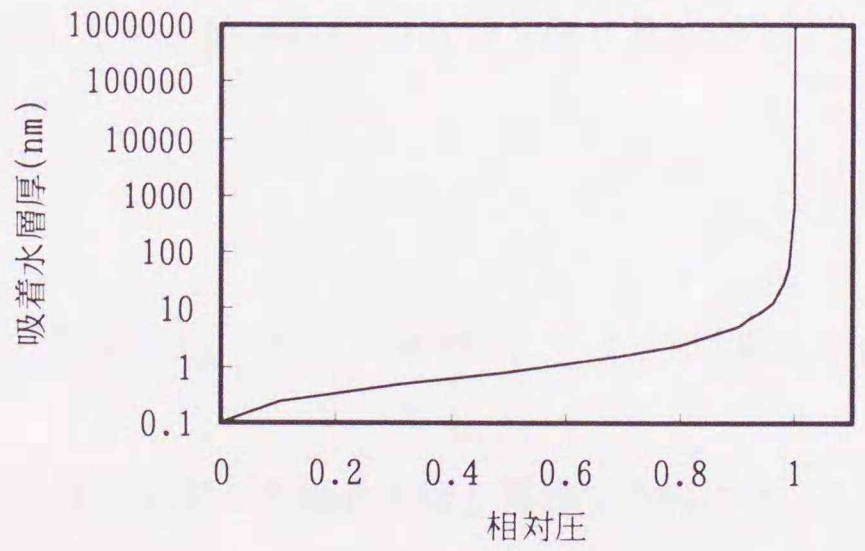


図１１　吸着水層厚さの相対圧による変化

その場合の吸着層厚は相対圧に対応するケルビン径の0.5倍となる。この値は、平滑平面の酸化チタンで得られる分子間力による値[8]よりも著しく大きい。

セメント硬化体の水蒸気を用いた等温吸着曲線、及び、水銀圧入法による細孔径分布はヒステリシスループを描くことが知られており、その原因はインクボトル状の細孔の存在にあると考えられている。

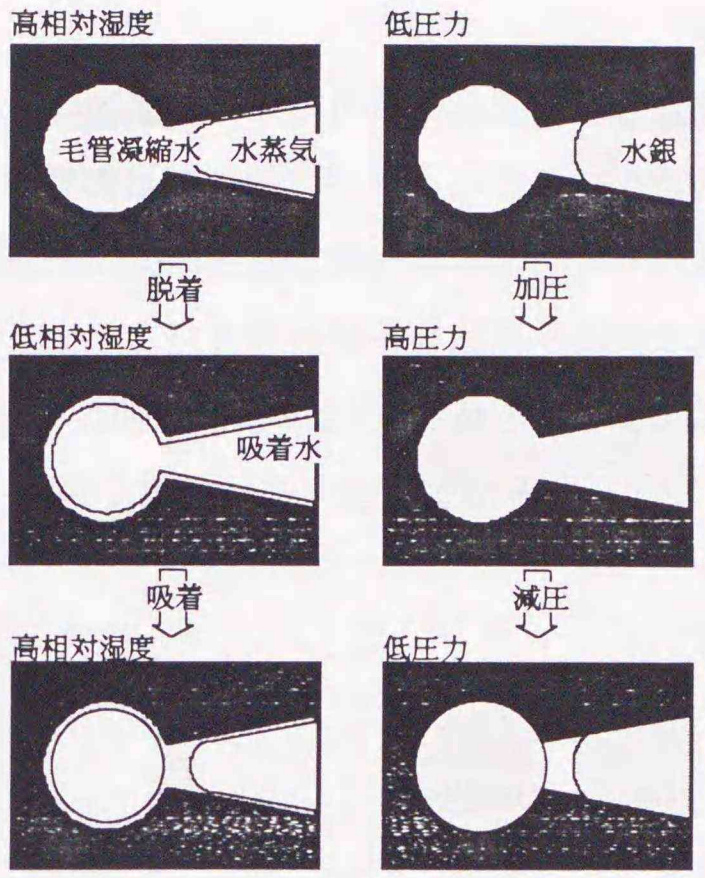


図１２　水蒸気等温吸着と水銀圧入法の対比

図１２にインクボトル状細孔における、水蒸気を用いた等温吸着と、水銀圧入法の対比を示す。飽水状態からの脱着過程において、相対湿度が高い場合にはインクボトル内は水で満たされているが、相対湿度が低下し、相対湿度と平衡する吸着水の厚さとKelvin半径の和が首部分の細孔半径より小さくなると内部の水が脱着し、インクボトル内の細孔量はその時の相対湿度に対応する量として測定される。一方、水銀圧入法の加圧過程では、首部分の細孔半径に対応する圧力を超えるとインクボトルに水銀が浸入し、インクボトルの容積は首の径を持つ細孔量として測定され、等温吸着の脱着過程と水銀圧入法の加圧過程では、インクボトルの存在が測定結果に及ぼす影響は同様となる。したがって、水銀圧入法により得られた細孔量から、相対湿度と平衡して式（１４）により記述される厚さを持った吸着水量を減じることにより、脱着側の等温吸着曲線が得られることとなる。

相対湿度p/p_0、水銀圧入法による細孔量V_pで、細孔半径ｒの円筒細孔における飽水状態から相対湿度p/p_0までの脱着量Vdは次式で得られる。

$$Vd=\pi(r-t_{ar})^2\ l_r \qquad (16)$$

ここに

lr：半径ｒの細孔長さ　$lr=V_p/(\pi r^2)$　　t_{ar}：吸着水厚さ　式(14)より得る

水銀圧入法による測定結果から細孔半径を算定する際に用いられるWashburn式中の水銀の接触角としては、通常130°が多く用いられるが、140°、119°が使用される場合

もある[4)]。

一方、式(14)中の水の表面エネルギー密度についても、バルクの水の表面張力の値を使用すべきかは明らかでない[6)]。前野らは、表面張力σは、同時にヘルムホルツの自由エネルギー密度でもあり、表面の分子は分子間結合が切断された分だけエネルギーの高い状態にあり、厳密には表面の自由エネルギー密度γには表面の分子の配置や振動のエントロピーも含まれ、γと表面エネルギー密度E_s/Aの間には式（17）で示される関係があるが、近似的にγを表面エネルギー密度として扱う場合が多いとしている[9)]。

$$\gamma = E_s/A + T\,d\sigma/dT \qquad (17)$$

ここに　$d\sigma/dT$：温度係数

T：温度（K）

ここで、水の温度係数の値として－０．１６dyn cm^{-1} K^{-1} が示されている[10)]。

2.4.2　実験による検討

2.4.1で示した理論的検討の適合を確認する目的でモルタルを用いた実験を行い、円筒細孔を仮定した算定方法における、接触角、表面エネルギー密度の最適値を実験結果から検討した。

（１）実験計画および方法

実験にはモルタルを用い、水セメント比は38、43、50、60％の水準とし、使用材料、調合は、2.3.2表２のコンクリートの調合(目標空気量２％)から粗骨材を除いたものとした。試験体は４×４×16cmとし、材齢２日で脱型後、２０℃水中で材齢２カ月まで養

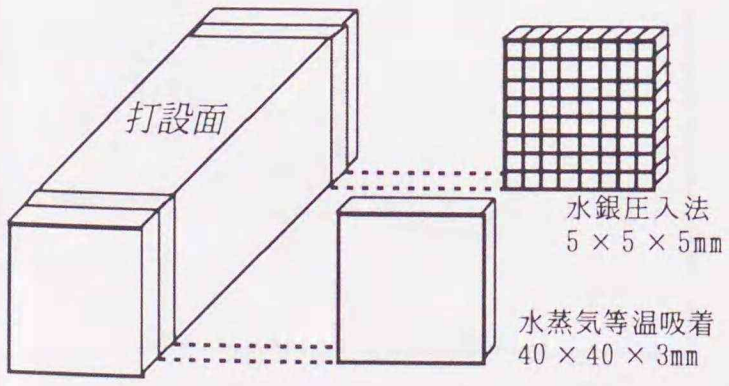


図１３　試料の採取方法

表４　調湿に用いた塩類

相対湿度(%)	使用した塩類	
10	$ZnCl_2$	塩化亜鉛
20	CH_3COOK	酢酸カリウム
32	$CaCl_2 \cdot 6aq$	塩化カルシウム
42	$K_2CO_3 \cdot 2aq$	炭酸カリウム
54	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$	硝酸マグネシウム
66	$NaNO_2$	亜硝酸ナトリウム
75	NaCl	塩化ナトリウム
80	$(NH_4)_2SO_4$	硫酸アンモニウム
85	KCl	塩化カリウム
90	$ZnSO_4 \cdot 7aq$	硫酸亜鉛
95	$Na_2SO_3 \cdot 7aq$	亜硫酸ナトリウム
98	$CaSO_4 \cdot 2aq$	硫酸カルシウム

生を行った。図１３に示すように、水蒸気吸着試験の試料は40 × 40 × 3㎜の薄片、水銀圧入法の試料は5 × 5 × 5㎜の立方体とし、１回の測定試料が打ち込み方向の全断面を含むように配慮した。

水蒸気等温吸着試験は、温度を20℃とし、相対湿度を100 ～ 32.3％の10水準とし、表４に示す塩類の過飽和溶液を用いて調湿したデシケータ中で飽水状態から順次乾燥させ、質量変化を測定することにより行った。相対湿度１００％の試料は表面の水を注意深くふき取った状態とし、吸着平衡は直近の３回の測定値から求めた質量変化比が3×10^{-6}/hr.以下となる段階とした。また、試験期間中の中性化を防ぐため、デシケータ中にはソーダライムを同封した。

水銀圧入法による測定用試料は、成形後Ｄ乾燥を行ったものとし、細孔半径の算出では暫定的に水銀の接触角を130°、表面張力を484dyn/cmとした。

（２）実験結果および考察

図１４に脱着側の水蒸気等温吸着試験結果を、図１５に水銀圧入法による細孔径分布を示す。また、2.3.2に示した方法を用いて、試料中の気泡の影響を除いた加圧過程における毛細管空隙の細孔径分布を図１６に示す。

円筒細孔を仮定した場合に毛管凝縮が起きる液面の半径r_kは式（１）のKelvin式で与えられ、これにメニスカス部分の吸着水層の厚さを加えた細孔半径ｒは式（１５）で得られる。この細孔半径ｒと水銀圧入法における圧力Ｐの関係は式（３）のWashburn式で与えられる。これらの３式から、メニスカス部分での水銀圧入法にお

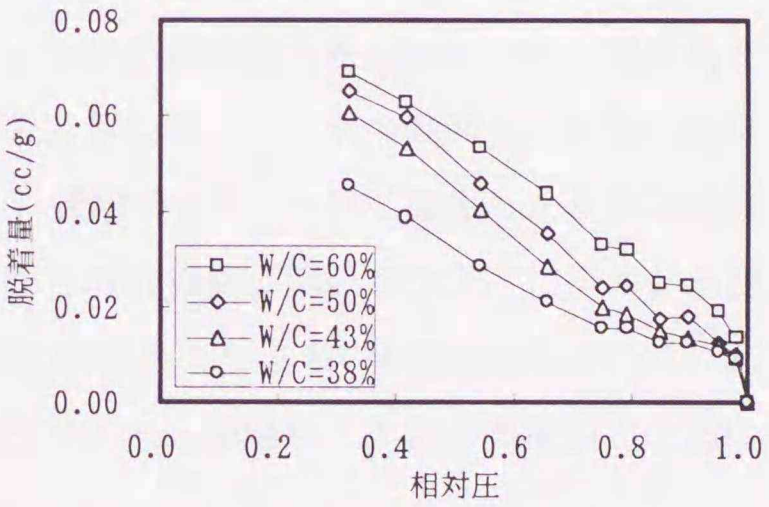


図１４　水蒸気等温吸着試験結果(脱着量)

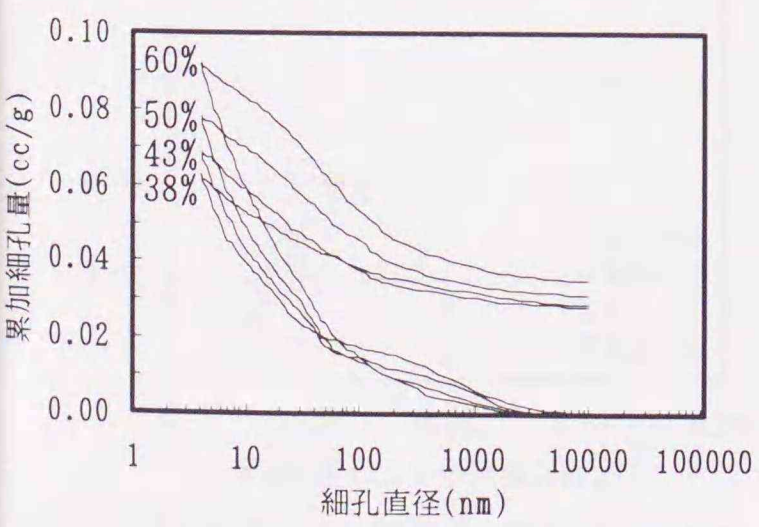


図１５　水銀圧入法による細孔径分布

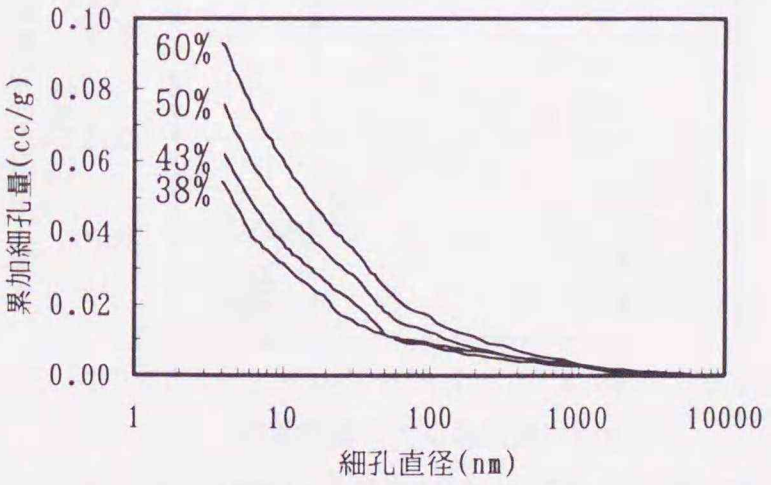


図１６　気泡の影響を除いたモルタルの細孔径分布

ける圧力Pと等温吸着における水蒸気の相対圧p/p_0の関係は式（１８）で記述される。

$$P = \frac{2\sigma_m \cos\theta_m RT \ln(p/p_0)}{3\sigma_w V_M \cos\theta_w} \tag{18}$$

相対圧p/p_0で0.01の区間に対応する水銀圧入法における圧力Pの区間を式（１８）により算出し、図１５に示した気泡の影響を除いた細孔径分布から区間細孔量ΔV_{ri}を補間により求めた。さらに、各区間内で同一とした円筒細孔の半径には区間平均半径r_iを用い、細孔長さl_{ri}を区間ごとに次式で求めた。

$$l_{ri} = \Delta V_{ri} / (\pi r_i^2) \tag{19}$$

等温吸着で用いた相対湿度ごとに、区間ごとの吸着水層厚さt_{ari}を式（１４）から求め、式（１６）から算出した区間脱着量V_{ri}の累加をその相対湿度における脱着量V_dとした。

円筒細孔モデル上で式（１８）が成立した場合に水銀圧入法による結果と水蒸気等温吸着における平衡を対応させることができる。

水銀圧入法による細孔半径の算出において、水銀の表面張力を484dyn/cm、接触角を130°とし、Kelvin半径および吸着水の厚さの計算において、水の表面エネルギー密度を水の表面張力の値である72.75dyn/cmとし、接触角を0°として算定した水蒸気等温吸着試験による脱着量の実測値と水銀圧入法からの計算値の関係を図１７に示す。水銀圧入法から算定した脱着量が水蒸気吸着による脱着量よりも多い傾向が示されている。算定に当たり用いた接触角、表面張力の値のうち、水の接触角、水銀の表面張力の値は

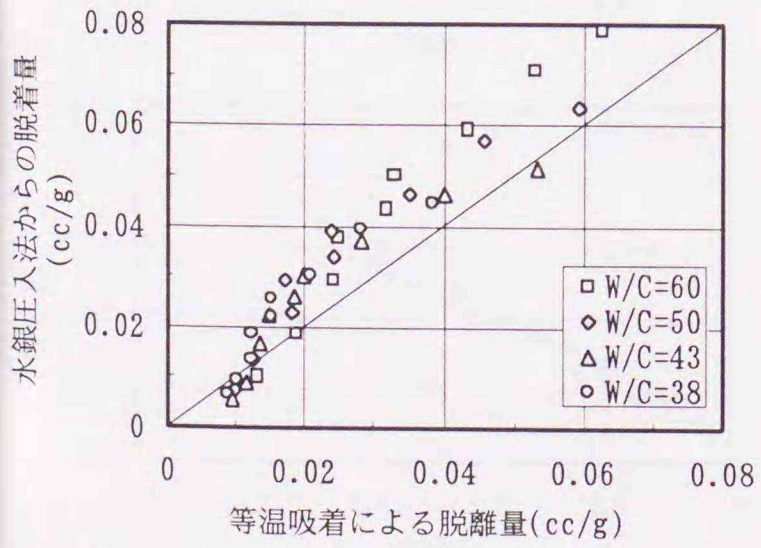


図１７　等温吸着による脱離量と細孔径分布からの計算値（θ_m：130°、σ_w：72.75dyn/cm）

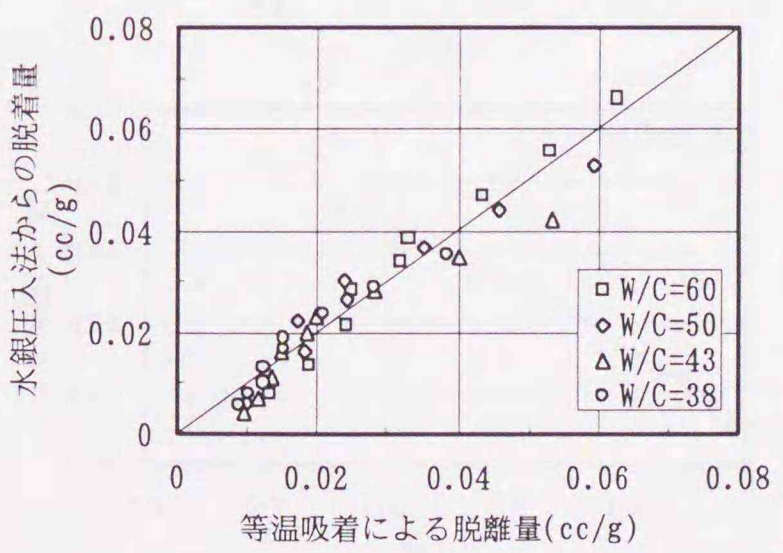


図１８　等温吸着による脱離量と細孔径分布からの計算値（θ_m：139.6°、σ_w：119.65erg/cm²）

確かな値と考えられるが、ここで用いた水銀の接触角には140°が用いられることもあり、さらに、水の表面エネルギー密度の値に表面張力値を用いることは理論的に必ずしも適当ではないことが考えられる。

式(１４)の吸着水の厚さt_{ar}は、Gibbs関数から導かれたエネルギーの釣り合い式である式（１０）に基づいていることから、バルクの水の表面張力の値に替えて式(１７)の表面エネルギー密度の値を用いることが理論上適当であると考えられる。表面エネルギー密度は、温度が２０℃での表面張力を72.75dyn/cmとして式（17）から119.65erg/cm^{2}となる。ここで、実験結果から非線形最小二乗法により水銀の接触角の最適値を求めた結果、水銀の接触角の最適値として比較的妥当な値である139.6°を得た。

水と水銀の接触角にそれぞれ０°、１３９．６°を、水の表面エネルギー密度に119.65erg/cm^2、水銀の表面張力に484dyn/cmの値を用いて水銀圧入法による細孔径分布から算定した脱着量と水蒸気吸着による脱着量の関係を図１８に示す。相関係数は０．９７と非常によい適合を示し、円筒細孔モデル上で吸着水厚さを考慮することにより水銀圧入法による細孔径分布と水蒸気を用いた等温吸着を対応させる理論的な検討の妥当性が確認されたものと考える。

また、図１９に水蒸気等温吸着による脱着量と相対圧の関係を○で、水銀圧入法によ

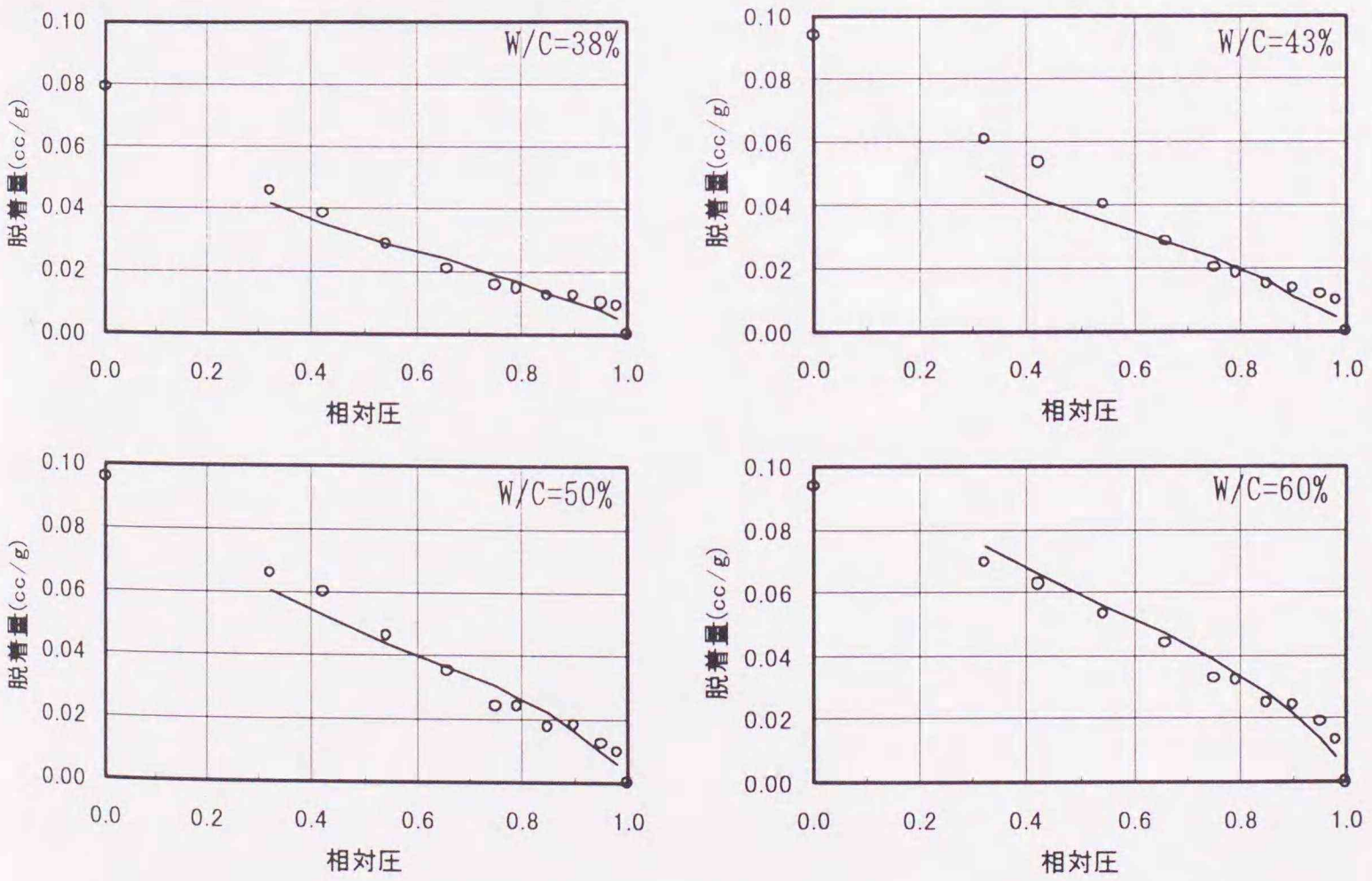


図１９　等温吸着による脱離量および細孔径分布から計算された脱離量と相対圧の関係

る細孔径分布から計算された脱着量と相対圧の関係を実線で水セメント比ごとに示す。相対圧0.42以上の範囲で水セメント比に関わらず良い適合が示されている。

水の表面エネルギー密度、および、接触角の値の物理的な意味での妥当性、毛管凝縮理論が成立する範囲については本研究の検討範囲を超えるものであるが、通常、等温吸着の解析に用いられる水の表面張力の値を表面エネルギー密度で置き換え、吸着水層厚さを式（１４）で得られた値とすることにより、水蒸気を用いた等温吸着により得られる脱着量が、水銀圧入法による細孔径分布から算定された値と良い一致を見た。この結果、本章で示した方法を用いることで、水銀圧入法による細孔構造測定結果から、水分の化学ポテンシャル（平衡相対湿度の関数）に対応した細孔内の水分量を容易に知ることが可能となった。

ここで示した方法は、円筒形を仮定した細孔内における気液平衡をGibbs関数で記述したものであり、液滴を対象としたKelvin式を円筒細孔壁に吸着する水に適用したものといえることから、多分子層吸着－毛管凝縮説で扱われている分子間力が卓越すると考えられる低相対圧の範囲では適用に疑問がある。逆に、多分子層吸着理論をもとにしたBET法の適用範囲は相対圧で0.35程度以下とされており[1)]、これは相対圧で0.35を超える範囲では分子間力以外の力が卓越するためと考えられる。これらの議論の詳細は本研究の検討範囲を超えるものであり、ここでは、図１９に示された対応関係から、相対圧で0.4程度以上を適用範囲とする。

2.5　2章の結論

本章では、水銀圧入法の試料採取方法、及び、測定結果に及ぼす気泡の影響を実験により検討したうえで、凍害機構の基本となる細孔内の水分の存在を水銀圧入法による細孔構造測定結果から知る方法を確立した。本章の結論は以下に要約される。

(1)水銀圧入法による細孔径分布の測定では試料の隙間、表面の粗さが測定結果に影響するため、細孔径の大きな範囲でより安定した測定値を得るためにはコンクリートカッターで切断成形した試料を用いなければならない。

(2)水銀圧入法の測定結果には気泡の量が含まれており、空気量による差は主として直径２００nm以上の範囲に現れる。インクボトルとみなした気泡の量は直径２００nm以上の範囲の「戻らない量」に対応し、これを測定結果から減じることで比較的よく気泡の影響を除くことができる。

(3)水蒸気を用いたセメント硬化体の等温吸着について、円筒細孔を仮定し、Gibbs関数による吸着平衡を用いた理論的考察から、相対圧に対応した吸着水の厚さを算定する式（１４）を提案した。

(4)円筒形を仮定した細孔に吸着水の厚さを導入することで、水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔構造測定結果から相対湿度（水分の化学ポテンシャル）に対応した毛管水の脱着量を知る手法を確立した。

参　考　文　献

1)慶伊富長：吸着、共立出版株式会社、1965

2) W. J. Moore: Physical Chemistry 物理化学第４版、藤代亮一訳、東京化学同人、1991

3) Everett, D. H. , Complementary Information to Capillary Properties of Some Model Pore Systems with Special Reference to Frost Damage, RILEM Bulletin No. 27, June 1965

4)Raymond A. Cook and Kenneth C. Hover : Mercury Porosimetry of Cement-Based Materials and Associated Correction Factors, ACI Materials Journal, March-April, pp.152-161, 1993

5)N. Hearn and R. D. Hooton : Sample Mass and Dimension Effects on Mercury Intrusion Porosimetry Results, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.970-980, 1992

6)多田眞作：ALC の空隙構造と水分特性、コンクリート工学論文集、Vol.1, No.1, pp.155～164, 1990

7)吉野利幸他：空隙構造依存性に基づくコンクリート強度推定法に関する研究、日本建築学会論文報告集、第312号、pp.9-17、1982. 2

8)高分子学会高分子と吸着委員会編：材料と水分ハンドブック、共立出版株式会社、1968

9)前野紀一、黒田登志雄：基礎雪氷学講座　、雪氷の構造と物性、古今書院、1986

10)小野周：表面張力、共立出版株式会社、 1980

11)Lowell, S. and Shields, J. E. : Hysteresis, Entrapament and Wetting Angle in Mercury Porosimetry, J. Colloid Interface Science, 83(1), 273-278, 1981

第3章　化学ポテンシャルを考慮した交流2電極法による凍結水率の算定

3.1　はじめに

コンクリートの凍害の根本的な原因は空隙中に存在する水分の凍結であり、凍害機構を考える際の基本となる。多孔質材料中に存在する水分の凍結を測定する方法として、熱量計やパルス型核磁気共鳴装置（NMR）を用いる方法が知られているが、コンクリート中の水分凍結を非破壊で連続的かつ容易に測定する方法とはいえない。

水を含むコンクリートの電気抵抗は、含水率と温度により変化し、氷点下の温度においては非常に大きくなることが知られている。コンクリート中の含水分布、及びその経時変化を電気抵抗と温度の変化から推定する方法として、古くは十代田ら[1]、その後、鎌田ら[2]、著者ら[3]、笠井ら[4]、小野ら[5][6]、田代ら[7]による研究があり、電気抵抗及び誘電率の測定による含水率測定法が報告されている。これらの研究によると、セメント硬化体の電気抵抗あるいは誘電率の測定値から温度に関する校正曲線を作成することにより含水率を知ることができるとされている。

著者らはセメント硬化体の電気抵抗と温度、含水率の関係を理論的に検討し、その適用範囲を低温域にまで拡大し、氷を電気的な不導体として扱うことで凍結水率を測定する試み[8][9]を行ってきた。しかし、その適用範囲には限界が認められ、また、比抵抗と不凍水率の関係には実験結果に基づく経験則を用いており、物理的な意味が必ずしも明確ではなかった。

本章では、著者らが行ってきた研究に物理的な解釈が明確な化学ポテンシャルの概念を導入した理論的考察を行い、電気抵抗と温度から含水率を算定する方法を検討した。さらに、この適用範囲を低温域にまで拡張することでセメント硬化体中の凍結水率を算定する方法を検討した。

3.2 理論的見地

物質の電気伝導機構には電子伝導と電解質伝導があり、金属に代表される電子伝導では温度の上昇とともに比抵抗が高くなるのに対し、電解質伝導では逆に比抵抗が低下する[10]。既往の研究によると、セメント硬化体の比抵抗は含水率が高いほど、また、測定時の温度が高いほど小さくなり、水分の存在する量と測定温度に依存することが示されている[1)2)3)4)5)]。セメント硬化体中の水分は各種の電解質を含み、また、比抵抗の温度依存性は電解質伝導体としての性質を示すことから、本節では、セメント硬化体の電気伝導はその空隙中に含まれる電解質溶液の電気的性質に依存するものとし、溶液の電気化学ポテンシャル、および水の化学ポテンシャルに着目した理論的見地を述べる。

3.2.1 含水率の算定

電解質溶液の電気伝導について以下に示す理論が知られている[10]。

ある電解質溶液の電気伝導度Kは比抵抗ρの逆数であり、電解質のモル電導率Λと濃度Cにより式（1）で記述される。溶液中の電解質が多種類である場合は、各電解質の電気伝導度Kの総和が溶液全体の電気伝導度となる。

$$K = 1 / \rho = \Lambda \times C \qquad (1)$$

ここに

Λ：電解質溶液のモル電導率（Ω^{-1} mol^{-1}）

C：電解質溶液濃度（$mol\ cm^{-3}$）

溶液中のイオンがBoltzmann分布によるものと仮定し、溶液の単位体積中にあるイオンiの平均数をC_iとすれば、平均よりEだけ大きいエネルギーを持つ単位体積中のイオンiの数C'_iは(2)式で与えられる。

$$C'_i = C_i \exp(-E/kT) \qquad (2)$$

k：ボルツマン定数（$J\ K^{-1}$）

ここで、セメント硬化体中に存在する電解質溶液としての細孔溶液を考える。等温等圧条件で相対圧p/p_0の蒸気と平衡する細孔溶液中において、(2)式中の自由エネルギーEは電解質溶液の電気化学ポテンシャルと水の化学ポテンシャルの和と考えると（3）式で記述されることとなる。

$$E=(\mu_e+\mu_w)/N_A=(RT\ln(\gamma C)+RT\ln(p/p_0)) \ / \ N_A \qquad (3)$$

ここに　　$\mu_e=RT\ln(\gamma_i C_i)$：電気化学ポテンシャル(J/mol)

γ_i：電解質iの活量係数　　Ci：電解質iの濃度

$\mu_w=RT\ln(p/p_0)$：水の化学ポテンシャル(J/mol)

N_A：アボガドロ数(mol^{-1})

R：気体定数($J\ mol^{-1}K^{-1}$) $=N_A \cdot k$

単位体積の溶液中に存在するイオンの平均数で表した(2)式の両辺をアボガドロ数N_Aで除したモル濃度で記述することで、(1)、(2)、(3)式より(4)式が得られる。

$$K_i=1/\rho_i=\Lambda_i' \cdot C_i \exp(-(\mu_e+\mu_w) \ / \ RT) \qquad (4)$$

細孔溶液の電気伝導度Kは温度T、細孔溶液の電解質濃度C_i、電気化学ポテンシャルμ_e、水の化学ポテンシャルμ_wに依存することとなる。

セメント硬化体中の水は、相対湿度と平衡して吸着水、および、毛管凝縮水として細孔中に存在し、これらの細孔溶液の組成は、ごく初期を除けばOH^-、Na^+、K^+、Ca^{2+}イオンを持続して含有し、あまり大きな変化は見られないとされている[12]。セメント硬化体の電気伝導はこれら細孔溶液の電気的性質によるものと考えられ、電解質の種類が複数の場合は（4）式により記述される各イオンの電気伝導度の総和が細孔溶液全体の電気伝導度となる。

セメント硬化体中の電気伝導度を厳密に知るには溶液中の各電解質の種類とその濃度を全て知る必要がある。細孔溶液中に含まれる各種イオンに関する情報と水の化学ポテンシャルが既知な場合には、温度と比抵抗から電気化学ポテンシャルが求められ、その結果、細孔溶液中の電解質濃度の変化を知ることも可能と考えられる。

細孔溶液中の電解質の種類と量は、飛来塩分や融雪剤により外部から電解質の浸入がある場合を除いて大きく変化することが無いと仮定すると、細孔溶液中の電解質の濃度は溶媒としての水の量に依存することとなる。しかし、細孔中に相対湿度と平衡して層状に存在する物理間力を受ける吸着水を対象とした場合に、溶液濃度をバルクの水の場合と同様に扱えるのかは現段階で明らかではなく、また、溶媒である水の絶対量が減少することにより電解質が析出する可能性も考慮しなくてはならず、これらを全て知るこ

とは本研究の範囲を超えている。ここで、個々の調合のセメント硬化体において、乾燥しても細孔溶液中の化学平衡が維持されていると仮定すると、乾燥に伴う細孔溶液中の電解質濃度変化はないと考えられ、(４)式中の電気化学ポテンシャルは一定とみなすことができ、式中の物理定数を実験定数にまとめて整理すると、電気伝導度Ｋは絶対温度と水の化学ポテンシャルによって(5)式で記述される。

$$\ln(K)=\ln(1/\rho)=a_1+a_2/T+a_3\mu_w/T \qquad (5)$$

ここに　　a_1、a_2、a_3：実験定数

これを水の化学ポテンシャルμ_wについて整理すると(6)式を得る。

$$\mu_w=(\ln(K)-a_1-a_2/T)T/a_3 \qquad (6)$$

(6)式により比抵抗（電気伝導度の逆数）と絶対温度から水の化学ポテンシャルが得られ、水蒸気による等温吸着曲線から求めた水の化学ポテンシャルと吸着量の関係を用いることでセメント硬化体中の水分量を知ることができる。

ここで、温度を一定とし相対湿度を数水準に変えたデシケーター中で平衡に達するまで乾燥させたセメント硬化体を考える。セメント硬化体中の水の化学ポテンシャルは平衡時の絶対温度と相対湿度で記述される。平衡に達したセメント硬化体を内外の水分の出入りが無い状態に保ちながら温度を変化させたときの温度と比抵抗を測定値として得る。得られた絶対温度の逆数と２０℃で各相対圧と平衡している水の化学ポテンシャルを説明変数とし、電気伝導度（比抵抗の逆数）の対数値を目的変数とした重回帰分析により(5)式中の実験定数を決定し、これを変形して、絶対温度、電気伝導度から水の化学ポテンシャルを推定する（６）式を実験式として得る。この場合の化学ポテンシャルは等温吸着を行った２０℃における相対湿度から求められた化学ポテンシャルであり、(７)式に示すように水の化学ポテンシャルを絶対温度（T=293K）と気体定数で除することによりセメント硬化体中の水が平衡する相対圧が算定され、等温吸着曲線から対応するセメント硬化体中の水分量を知ることができる。

$$\ln(p/p_0)=\mu_w/RT \qquad (7)$$

等温吸着曲線は吸着と脱着でヒステリシスループを描き、同一の相対圧に対し異なる吸着水量を持つため、（５）式の実験定数を定めるにあたり、等温吸着の吸着側、脱着側のいずれの値を使用するかで実験式は異なる結果となる。自然環境下に置かれたセメント硬化体が完全に乾燥され、再吸水するといった過程はごくまれであることから、ここでは脱着過程の値を用いることとした。

また、化学ポテンシャルから求められた相対圧に対応する脱着量を、前章で示した方法により水銀圧入法による細孔構造の測定結果から求め、これを全吸水量から減じることによってもセメント硬化体中の含水量を知ることが可能である。

3.2.2　電極形状と測定方法

本研究で用いた電極は鎌田らによるコンクリートの含水量を測定した研究[1]に基礎を置いており、それによると、使用する電極形状、測定抵抗値Ｒと比抵抗ρの関係は以下に示される。

$$R=\log(d/a) \,/\, (\pi \cdot l) \cdot \rho$$
$$=Sf \cdot \rho \qquad (8)$$

ここに　　ａ：電極棒の半径　　ｄ：電極間隔　　ｌ：通電部長さ

Ｓｆ：電極固有の形状係数　$Sf= \log(d/a) \,/\, (\pi \cdot l)$

測定にあたり、電解質溶液における測定と同様、電極における電解質の分極効果を避ける目的で、１kHz程度の比較的高周波の交流を３V以下の低電圧で印加する方法が望ましいとされている[13]。

3.2.3　凍結水量の算定

前野によると、氷の直流電気伝導度は温度の低下とともに指数関数的に減少し、－１０℃程度で約１０$^{-9}$（Ω^{-1}cm^{-1}）となり、１０$^{-4}$（Ω^{-1}cm^{-1}）程度の値を持つ水分を含んだセメント硬化体の電気伝導度と比較して著しく小さい。一方、交流電気伝導度は測定温度－１０℃、周波数１KHzの条件で約１０$^{-6}$（Ω^{-1}cm^{-1}）と低い値を示すが、これは周波数にも依存し、交流電場の周波数が高くなると電気伝導度も高くなる。この交流電気伝導度の周波数依存性は氷の誘電率と関連しており、氷の静電的誘電率は９９、高周波誘電率は３．２であり、誘電率の観点からは、氷は誘電体（絶縁体）とみなされている[14]。

低温下で、細孔中の水が氷へと相変化することにより、電解質伝導に寄与していた溶

液の一部が絶縁体である氷になる。氷は不純物をほとんど含まないことから、凍結による不凍水量の減少は溶媒である水の減少となる。凍結による不凍水量の変化と乾燥による含水率の変化は、ともに電解質溶液の溶媒としての水分量の変化とみなすことができ、濃度変化が無いと仮定できる範囲では、凍結による場合も乾燥による場合と同様、温度と電気伝導度から(７)式により不凍水の化学ポテンシャルを知ることが可能となる。

不凍水と氷が平衡する場合のGibbs関数は、水－蒸気界面の表面張力を水－氷界面の表面エネルギー密度に置き換えて次式で与えられる。

$$dG=-SdT + VdP + \sigma_{iw}dA_{iw} + \mu_w dn \qquad (9)$$

ここに　σ_{iw}：水－氷界面の表面エネルギー密度(erg/cm^2)

μ_w：不凍水の化学ポテンシャル

A_{iw}：水－氷界面の面積

等温等圧条件で平衡する(dG=dT=dP=0)場合は、（１０）式で記述される。

$$\sigma_{iw}dA_{iw} + \mu_{iw}d\,n_{iw} = 0 \qquad (10)$$

同様に、水蒸気と吸着水の平衡については次式が得られる。

$$-\sigma_{vw}dA_{vw} = \mu_{vw}\,dn_{vw} \qquad (11)$$

ここに　σ_{vw}：蒸気－水界面の表面エネルギー密度

μ_{vw}：吸着水の化学ポテンシャル

A_{iw}：蒸気－水界面の面積

同一の細孔構造を持つセメント硬化体で、氷と接する不凍水の化学ポテンシャルと、水蒸気と接する吸着水の化学ポテンシャルが等しい場合には（１０）式、（１１）式より（１２）式が導かれ、不凍水層の厚さL_{iw}は吸着水層の厚さL_{vw}と界面の表面エネルギーの比σ_{iw}/σ_{vw}に依存することになる。

$$\sigma_{iw} dA_{iw}/d\, n_{iw} = \sigma_{vw} dA_{vw}/dn_{vw} \qquad (12)$$

$$L_{iw}=L_{vw}\cdot \sigma_{iw}/\sigma_{vw}$$

交流２電極法では、不凍水あるいは、吸着水の化学ポテンシャルの変化を温度と比抵抗で記述している。不凍水の化学ポテンシャルと氷-不凍水界面の表面エネルギー密度が既知となれば不凍水層の厚さが算定され、前章に示した水蒸気吸着と水銀圧入法の対応と同様に、水銀圧入法による細孔構造の測定結果から凍結水量を知ることが可能となる。

ここで必要となる水－氷界面の表面エネルギー密度σ_{iw}の値は直接測定されておらず、Fletcher[20]によると物理的に妥当な値として10～30(erg/cm^2)が示されているが、蒸気－氷界面の表面張力が適当とする研究もあり[27]、現状では明確ではない。水－氷界面の表面エネルギー密度σ_{iw}はより詳細な物理化学的検討から明らかにされる必要がある。

以上のように、交流２電極法による凍結水率の測定は、小型の電極と熱電対を測定対象となる試験体中に埋設することにより行うものであり、カロリーメーター等による方法[15]とは異なり、実部材内部の凍結水量分布を非破壊で経時的に測定可能なことが大きな特徴である。

3.3 実験による検討

3.3.1 実験計画および方法

硬化セメントペースト中の含水率、および、凍結水率と比抵抗、温度の関係を記述した前節の理論的考察を検証することを目的とし、硬化セメントペーストによる実験を行った。実験計画を表１に示す。

試験体は、実験中のセメントの水和反応の進行による組織の変化を避けるため、材齢３ヵ月まで水中養生を行った。水セメント比は細孔構造の影響を把握する目的で、３０%、５０%の２水準とした。また、含水率は調湿に用いた相対湿度で６水準とし、各相対湿度下で定質量となるまで乾燥させることで、物理的な意味が明確な相対湿度と対応させた。

凍結水量測定のための測定温度範囲は２０℃から－４５℃とし、調湿相対湿度１００%のものについてのみ最低温度を－８０℃とした。

細孔構造の測定では、水蒸気を用いた等温吸着による比表面積の測定を行った。

（1）試験体

セメントは普通ポルトランドセメントを用い、試験体形状は４×４×１６cmの直方体とした。試験体中心部には打込み時に、温度測定用の熱電対を取り付けた電気抵抗測定用のステンレス製電極を注意深く埋設した。

打込み後の試験体はブリーディングが終了するまで２０℃封緘養生とし、その後、型枠ごと２０℃の水中で養生を行い、材齢２日で脱型した。脱型後の試験体は材齢３ヵ月まで２０℃の水中で養生を継続した。水中養生終了後の電気抵抗測定用試験体は表２に示す塩類の過飽和溶液を用いて所定の相対湿度に調湿したデシケーター中で定質量となるまで乾燥した。試験体の調湿に用いた相対湿度は１００、９５、９０、７５、６６、３２%としたが、ここで相対湿度１００%と記したものは水中養生直後に表面水を注意深くふき取ったものである。各デシケ

表１　実験計画

水セメント比	調湿相対湿度	最低温度
30%	100%	-80°C
	95%	-45°C
	90%	
50%	75%	
	66%	
	32%	

表２　所要の相対湿度と使用した塩類

相対湿度(%)	使用した塩類	
10	$ZnCl_2$	塩化亜鉛
20	CH_3COOK	酢酸カリウム
32	$CaCl_2 \cdot 6aq$	塩化カルシウム
42	$K_2CO_3 \cdot 2aq$	炭酸カリウム
54	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$	硝酸マグネシウム
66	$NaNO_2$	亜硝酸ナトリウム
75	NaCl	塩化ナトリウム
80	$(NH_4)_2SO_4$	硫酸アンモニウム
85	KCl	塩化カリウム
90	$ZnSO_4 \cdot 7aq$	硫酸亜鉛
95	$Na_2SO_3 \cdot 7aq$	亜硫酸ナトリウム
98	$CaSO_4 \cdot 2aq$	硫酸カルシウム

ーター中には調湿中の硬化セメントペーストの炭酸化を防止するためソーダ石灰を同封した。

（2）電気抵抗および試験体含水率の測定

所定の相対湿度下で定質量となるまで調湿した試験体は質量測定後、表面からの乾燥および吸湿を防ぐため直ちにポリエチレンフィルムで封緘し、電気抵抗の測定に供した。試験体内部に大きな温度勾配が生じないよう毎時１．７℃に温度の変化を制御したプログラム恒温槽内で冷却、昇温し、試験体中心部の温度および電気抵抗の経時変化を測定した。

測定に用いたシステムを図１に示す。温度測定には熱電対およびデータロガーを、電気抵抗の測定には２４点自動切り替えスイッチボックスおよびＬＣＲメーターを用い、コンピューター制御により測定間隔を１５分とした多点の自動測定を行った。電気抵抗の測定では、試験体中に埋設した電極における電解質の分極効果を避けるために１kHzの交流を用い、印加電圧は１Vとした。測定された電気抵抗は、あらかじめ比抵抗既知の塩化カリウム溶液を用いたキャリブレーションで得られた各電極の形状係数を用いて(８)式により比抵抗に換算した。

電気抵抗測定後の試験体は、質量測定後、１０５℃に調整した電気炉内で恒量となるまで乾燥し、質量変化から含水率を算定した。

（3）水蒸気を用いた等温吸着による細孔構造の測定

材齢３ヵ月まで水中養生を行った試験体をジョークラッシャーを用いて破砕した後、ＪＩＳ５mmふるいを全量通過し、２．５mmふるいにとどまるものを採取し、D乾燥を行ったものを細孔構造測定、比表面積測定用の試料とした。

比表面積は、水蒸気を用いた２０℃における等温吸着曲線からＢＥＴ法により算定し

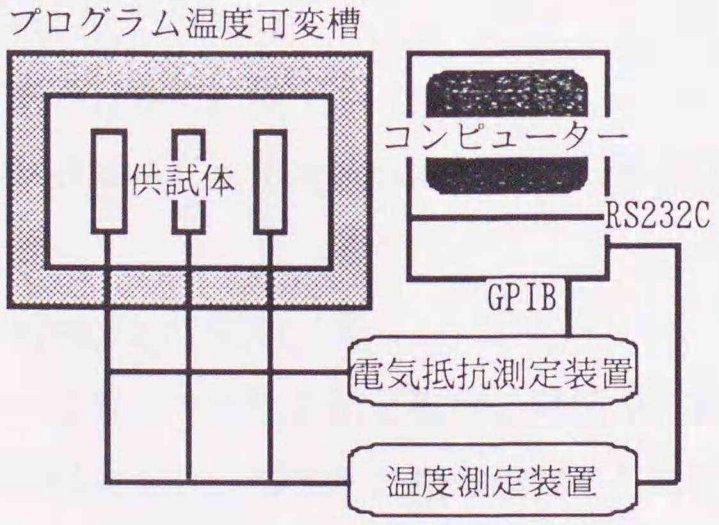


図１　交流２電極法による測定システムの概要

た。試料は約１０gとし、１週間のＤ乾燥後、表2に示す塩類の過飽和溶液を用いて相対湿度１０、２０、３２、４２、６６、９０%に調湿したデシケーター内で順次吸着、脱着を行い質量変化を測定した。ＢＥＴ法による比表面積の算定は相対湿度１０～４２%の吸着側の４データを用いて行った。

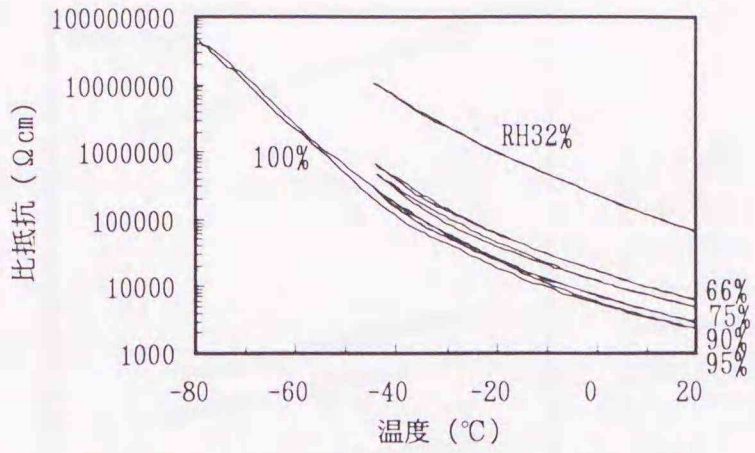


図２　温度と比抵抗の関係(W/C=30%)

3.3.2　実験結果および考察

(1)乾燥程度と水分の存在状態

実験の結果得られた温度と比抵抗の関係を水セメント比ごとに図２および図３に示す。同一温度では、調湿相対湿度が低く低含水率のセメント硬化体で比抵抗が大きくなる。また、各水セメント比、調湿相対湿度ごとに、温度の上昇にともない比抵抗値が低下する電解質伝導の特性が示されている。

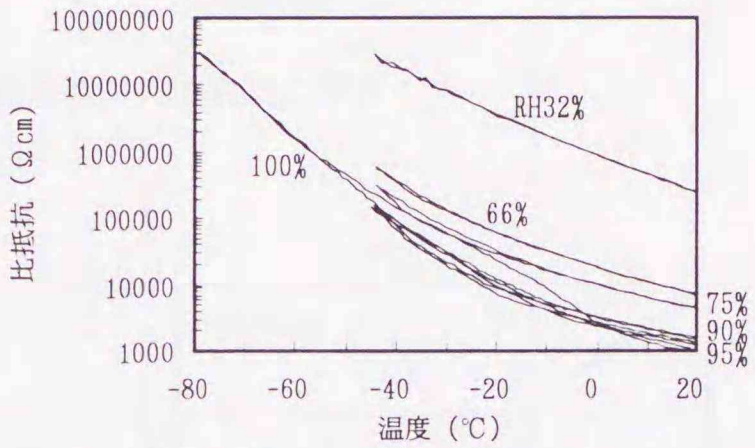


図３　温度と比抵抗の関係(W/C=50%)

図４に測定温度１０℃における調湿相対圧と比抵抗の関係を示す。図中、実線は水セメント比３０%、５０%の試験体について得られた回帰直線である。化学ポテンシャルμは$\mu=RTln(p/p_0)$で表され相対圧の対数値と比例することから、温度が一定の場合には（５）式に示した比抵抗の対数値と化学ポテンシャルの線形性が成立することが確認された。

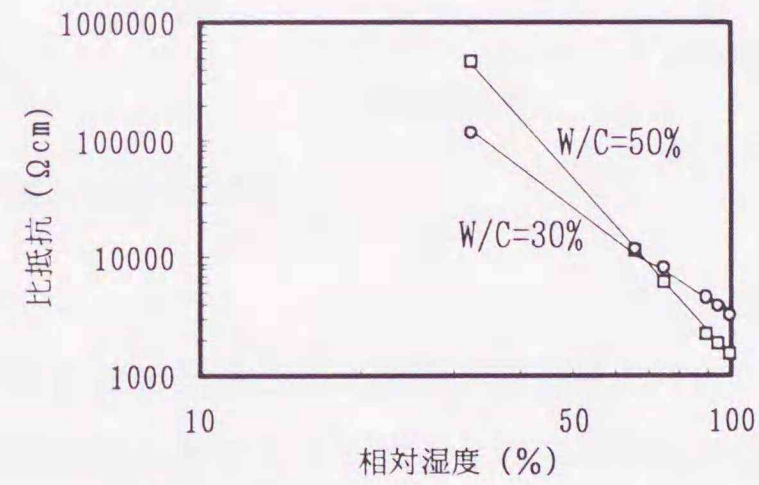


図４　相対湿度と比抵抗の関係
（測定温度 10℃）

$$ln(K)=ln(1/\rho)=a_1+a_2/T+a_3\mu_w/T$$

一方、測定温度範囲０～２０℃での比抵抗と温度の関係を、比抵抗の対数値を縦軸に、絶対温度の逆数値を横軸にとり、調湿した相対湿度ごとに図５に示す。調湿相対圧が一定、すなわち化学ポテンシャルが一定の場合には、各試験体ごとに、比抵抗の対数

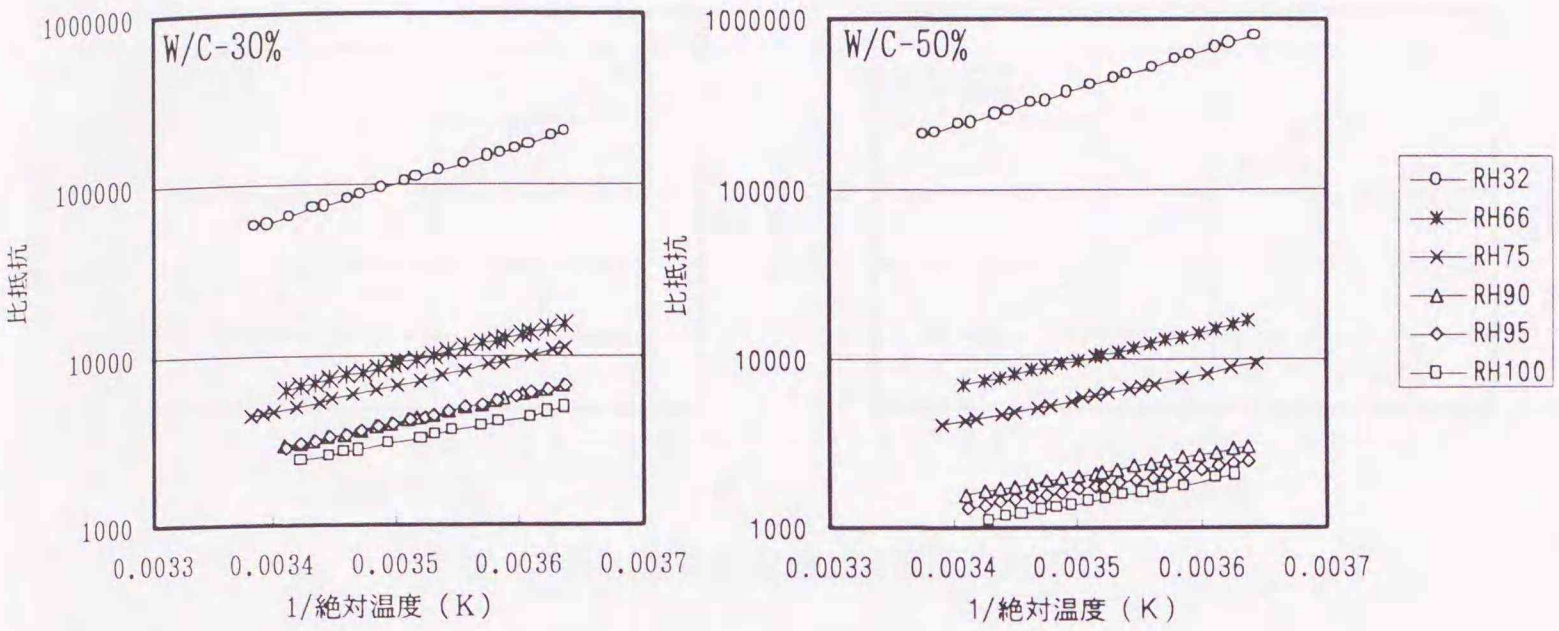


図５　比抵抗の対数値と絶対温度の逆数値の関係

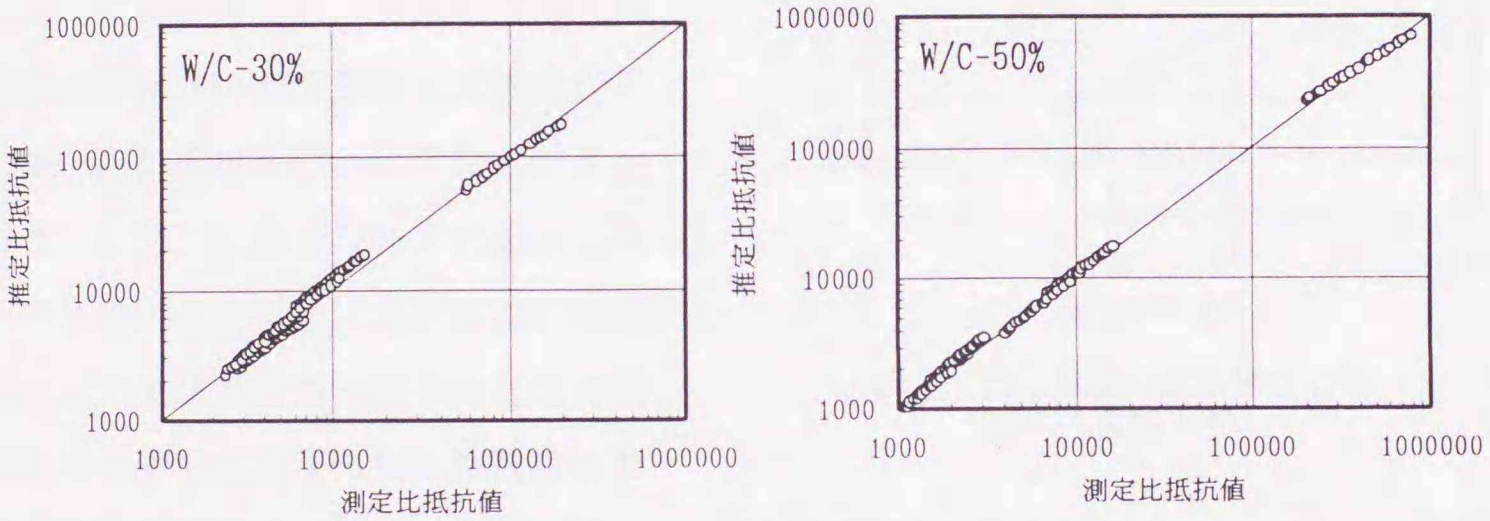


図６　比抵抗の計算値と実測値の対応

値と絶対温度の逆数の関係は線形となり、（５）式で記述された関係が確認された。

実験値から重回帰分析により（５）式の実験定数を水セメント比ごとに求め次式を得た。

$$\ln(K)=4.733-3631/T+0.3597\mu/T \qquad (W/C=30\%)$$

$$\ln(K)=3.449-3028/T+0.5912\mu/T \qquad (W/C=50\%)$$

上式により得られた比抵抗の計算値と実測値の関係を水セメント比ごとに図６に示す。比抵抗の実測値と推定値の相関係数は水セメント比３０％、５０％ともに0.998と非常に高い結果となり、乾燥による細孔溶液の電解質濃度の影響を無視できるものと仮定して誘導された（５）式の適用が確認された。

さらに、（５）式を水の化学ポテンシャルについて整理した（６）式と、外部との水

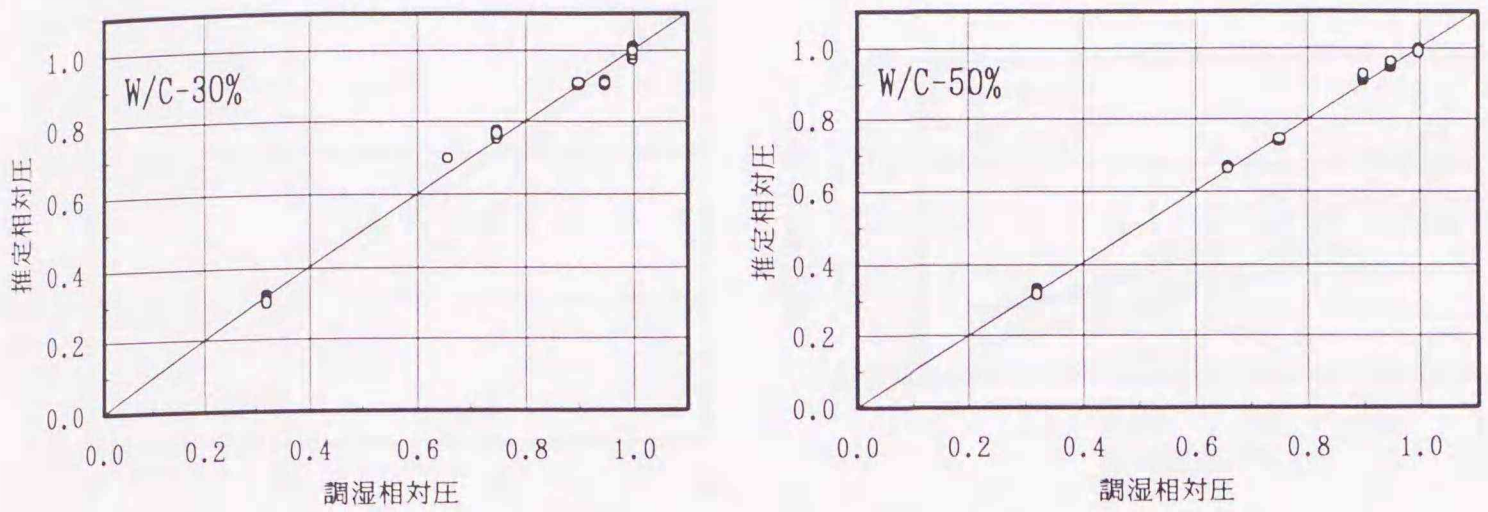


図７　相対圧の計算値と実測値の対応

の移動が無く細孔溶液の量が変化しないと仮定した（７）式により、２０℃での平衡相対圧を算定した。その結果得られた細孔内の相対圧の計算値と試験体が平衡に達した調湿相対圧の関係を水セメント比ごとに図７に示す。いずれの水セメント比においても両者は非常によい対応を示し、比抵抗と温度から求めた相対圧の推定値と調湿相対圧の相関係数は水セメント比３０％で０.９９３、水セメント比５０％では０.９９９であった。また、標準誤差は水セメント比３０％で0.027、水セメント比５０％では0.010であった。

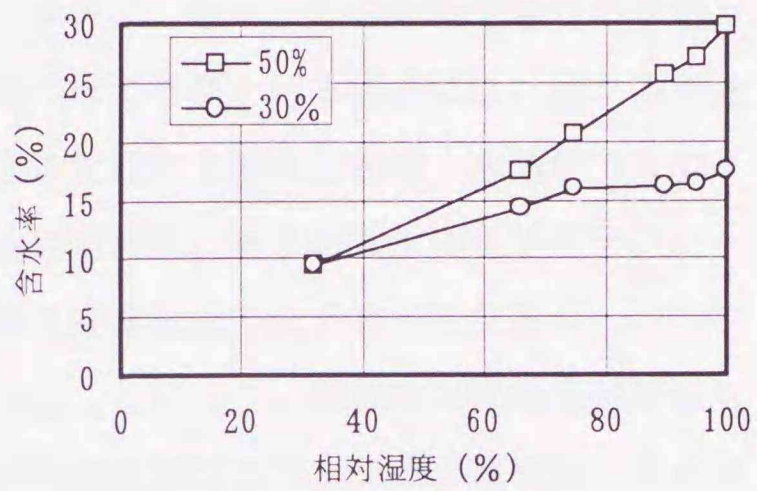


図８　相対湿度と試験体含水率
（105℃乾燥基準）

以上の結果、化学ポテンシャルを考慮することでセメント硬化体中の細孔に含まれる水が平衡する相対圧をセメント硬化体の比抵抗と温度から求める方法が検証されたものと考える。

１０５℃絶乾質量を基準として求めた含水率と相対湿度の関係を図８に示す。比抵抗と温度から計算された平衡相対圧に対応する試験体含水率はこの図から求めることができる。算定した含水率と質量変化から求めた実測値の関係を図９に示す。

図１０に、試験開始前にＤ-Ｄｒｙ乾燥を行い、吸着、脱着の順で測定を行った２０℃における水蒸気を用いた等温吸着曲線を示す。ＢＥＴ多点法によって算定された比表面積は、水セメント比３０％、５０％でそれぞれ７０.５１、８３.０１㎡/gであり、BET単分子吸着量はそれぞれ0.0217、0.0255cc/gであった。

コンクリート工学の分野では、セメント硬化体内部の水の特性を表すのに１０５℃絶

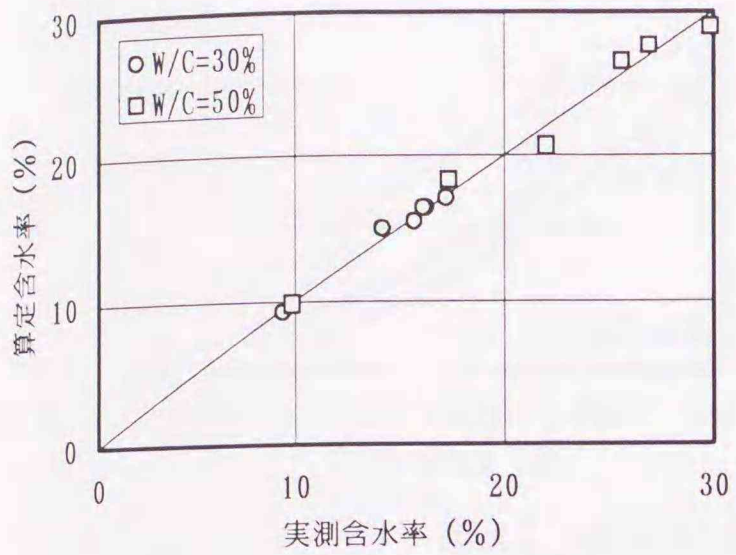


図９　実測含水率と算定含水率

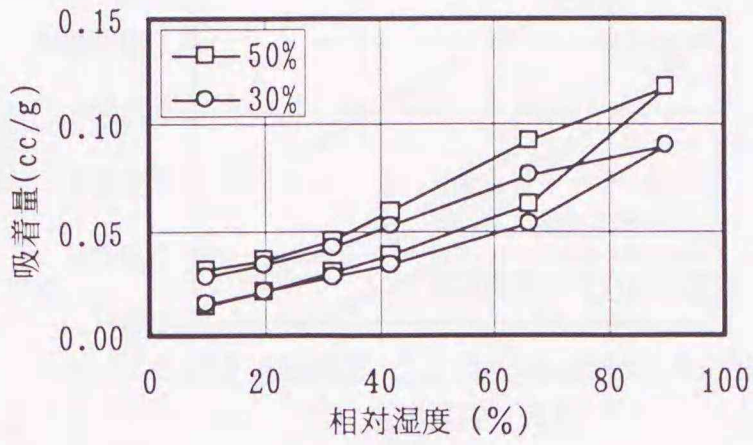


図１０　水蒸気等温吸着曲線

乾状態の質量を基準とした含水率を多く用いてきた。しかし、乾燥収縮や中性化の進行といったコンクリートの性状を水の存在と関連づけて考察を行う場合には、個々のセメント硬化体試料で異なる含水率により水の存在を記述する方法は必ずしも適切ではない。現象を物理的に説明する過程では平衡する相対湿度、あるいは水の化学ポテンシャルでの記述が適当であり、その際には、本研究で提案した方法が有用となる。

以上の結果、水の化学ポテンシャルを考慮することにより、理論的な見地を明確にした上で、既往の研究で適用が困難とされていた低含水域にまで、交流２電極法による含水率測定範囲を精度よく広げることができた。

(2)凍結水量

交流２電極法による測定から得られた比抵抗の対数値と絶対温度の逆数の関係を水セメント比ごとに図１１に示す。試験体の比抵抗は温度の低下とともに増大し、調湿に用いた相対湿度が１００％の試験体では凍結過程と融解過程で明瞭なヒステリシスループが観察されている。

理論的見地で示したように、水の凍結による不凍水率の低下は電気的には見かけの含水率の低下と等価とみなされ、ある相対湿度で平衡となるまで調湿された試験体中で水の相変化がない場合には、比抵抗の対数値は絶対温度の逆数に対して線形となる。図１１中、相対湿度３２％の試験体では線形性が認められることから、本実験の測定温度範囲で水分の凍結は無いものと考えられる。図１０に示した等温吸着結果から求めたBET単分子吸着量は、水セメント比３０％、５０％でそれぞれ0.0217、0.0255(cc/g)であり、相対湿度３２％で平衡に達した試験体のBET吸着層数は水セメント比３０％、５０％でそれぞれ3.13、2.71となる。これは、カロリーメーターによる実験から「それ以下の含水率では水が凍結しない様な含水率が存在し、それは近似的にＢＥＴ単分子層で３

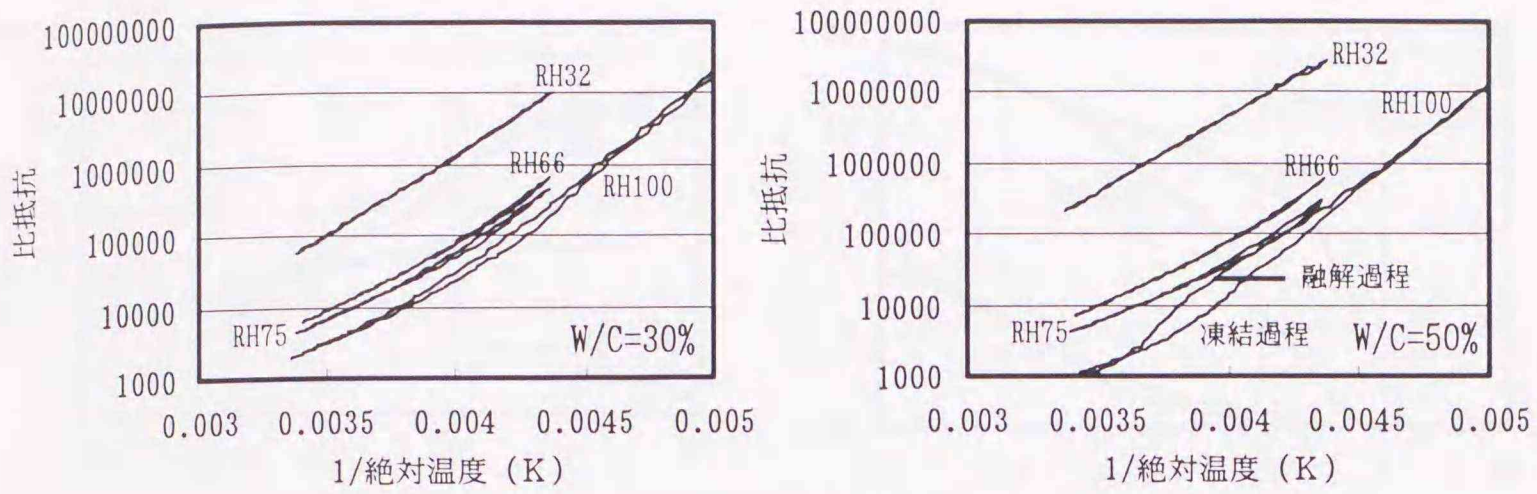


図１１　比抵抗と絶対温度の逆数の関係

.１分子層に対応する」としたBager らの熱量計による実験結果とほぼ一致する。

相対湿度６６％以上の試験体では、温度の低下とともに比抵抗の対数値と絶対温度の逆数の関係が非線形となり、水分の凍結による比抵抗の増大が認められる。図１１中の水セメント比５０％、相対湿度１００％の試験体では、凍結過程と融解過程で明らかなヒステリシスループが認められ、かつ、同一の温度では凍結過程における比抵抗値が低くなることから凍結過程での凍結水量が少ないものと考えられる。これは、水分の一部が過冷却状態にあることで説明される。また、－４５℃程度以下の温度範囲では凍結および融解過程の曲線がほぼ一致し、このことは熱平衡温度の約８０％である－５５℃程度で氷晶の核生成が自発的に起きるため過冷却現象には限界が存在するとしたFletcherの記述とほぼ一致する。

図１２に前節に示した方法により算定した不凍水率の温度による変化を示す。

本研究で用いた交流２電極法は凍結水量を直接測定するものではないため、他の方法による結果と比較することで、算定に用いた氷－水界面の表面エネルギー密度の値を検証する必要がある。セメント硬化体中の水の凍結については、熱量計を用いた研究が多く行われており、Bagerら[17]は低温熱量計を使用した測定結果から、飽水状態の硬化セメントペーストについて－５５℃で不凍水として存在するのはBET単分子層で約５．２層に相当することを示している。先に示した本章の実験結果によると、吸着側の等温吸着曲線から求めたBET単分子吸着量は水セメント比３０％、５０％でそれぞれ0.0217、0.0255(cc/g)であり、Bagerらが示した５．２BET分子層に相当する量は水セメント比３０％、５０％でそれぞれ0.113、0.1326(cc/g)となる。この値を不凍水率に換算し図１２中にあわせて示す。Bagerらは基準となる試料質量を92.5℃で真空乾燥した質量としているため厳密な意味での直接比較はできないが、１０５℃で乾燥した質量を基準として算出した含水率にほぼ相当するとみなすと、氷－水界面の表面エネルギー密度に蒸気

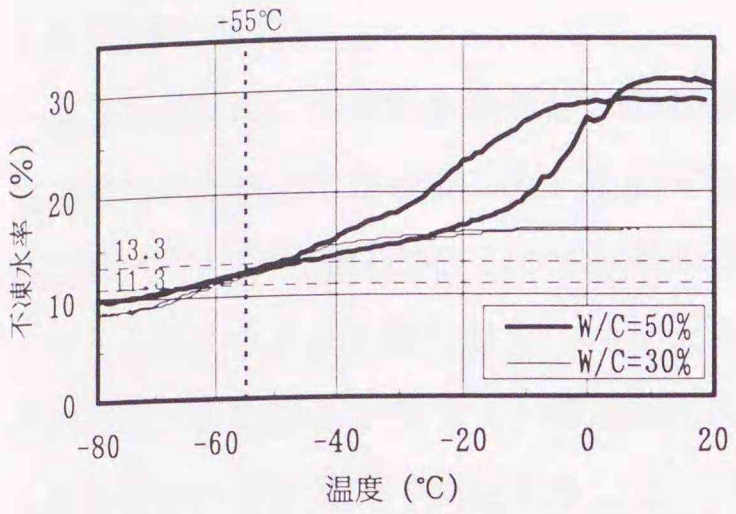


図１２　不凍水率と温度の関係

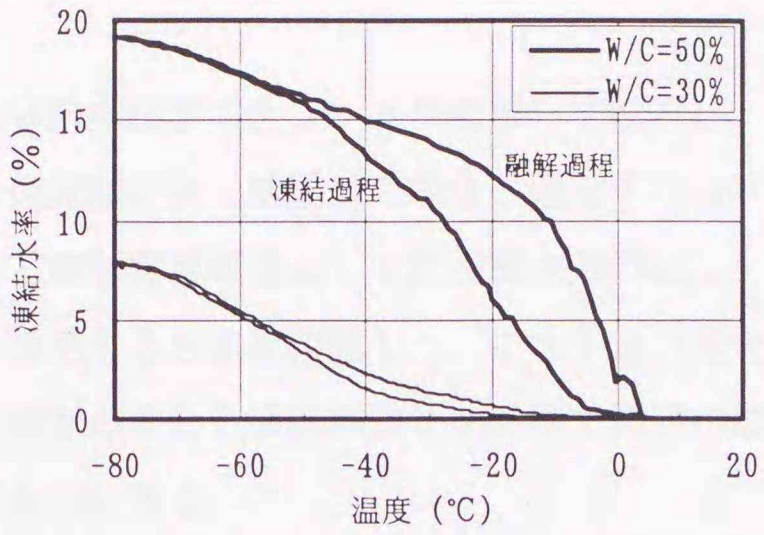


図１３　凍結水率と温度の関係

－水界面の表面エネルギー密度を用いて算定した不凍水率とBagerらによる結果は良い一致を示す。

図１３に凍結水率と温度の関係を示す。水セメント比３０％の硬化セメントペーストでは通常の凍結融解試験(ASTM C 666)の最低温度である－１８℃において凍結水量がほとんど認められず、コンクリートの耐凍害性に対する水セメント比の影響が凍結水量の相違として示されている。

3.4　3章の結論

交流２電極法による含水率算定法の理論的背景を化学ポテンシャルを用いて検討し、その適用を実験により確認した。この方法を低温域にまで拡張した場合の低温下における比抵抗増大を不導体としての氷の量の増加と電解質電導体としての不凍水量の減少としてとらえ、セメント硬化体中の凍結水率を算定する方法を開発した。この手法の最大の利点は、実際のコンクリート構造物内の含水率の変化と凍結挙動を非破壊で経時的にしかもその分布も含めて測定することが可能な点にある。

提案した凍結水率算定法を用いて硬化セメントペースト中の水分凍結挙動を測定した結果は以下に要約される。

1）比抵抗は凍結過程と融解過程でヒステリシスループを描くが過冷却現象の限界温度以下では一致することから、セメント硬化体中の水分の凍結挙動は細孔径に応じた融点降下と過冷却現象により説明することが可能である。

2）低水セメント比のセメント硬化体ではＡＳＴＭ Ｃ ６６６による凍結融解試験の最低温度である－１８℃の範囲で凍結する水分が極めて少ない。

参考文献

(1) 十代田三郎・十代田三知男・田村恭：モルタル及コンクリートの含水率の電気的測定法、日本建築学会研究報告、第３４号、１９５５.１１

(2) 鎌田英治・田畑雅幸・中野陽一郎：コンクリート内部の含水量の測定、セメント技術年報　No.３０、１９７６

(3) 桂修・鎌田英治・田畑雅幸：電極法によるコンクリート中の水分凍結量測定法、日本建築学会材料施工委員会コンクリート構造物の凍害とその対策シンポジウム論文集、１９９２.２

(4) 笠井芳夫他：埋め込みセラミックセンサによるコンクリートの含水率測定方法、第２０回セメント・コンクリート研究討論会、論文報告集、１９９３.１１

(5) 小野博宣他：「セメントモルタルの電気抵抗に及ぼす測定条件の影響」、セメントコンクリート論文集、No.４６、1992

(6) 加藤聡他：「電気抵抗法によるセメントモルタルの含水特性の評価」、日本建築学会大会学術講演講概集、１９９３

(7) C.Tashiro, et al.:Dependence of the electrical resistivity on evaporable water content in hardened cement pastes,JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS,6,1987

(8) 桂修他：交流２電極法によるコンクリート中の含水率測定についての理論的検証、コンクリート工学年次論文報告集第１６巻第１号、pp. 735-740、1994.6

(9) 桂修、吉野利幸、鎌田英治：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、第７巻第１号、pp. 57-66、１９９６

(10) ムーア　物理化学：W.J.Moore著、藤代亮一訳、東京化学同人第４版、１９９１

(11) 化学ポテンシャル：君塚英夫、共立出版、１９８４

(12) Diamond, S., Effect of Two Danish Flyashes on Alkali Contents of Pore Solution of Cement-Flyash Pasts, Cement and Concrete Research, Vol. 11, PP. 383, 1981

(13) 電気化学（第２版）：玉虫伶太、東京化学同人、１９９１

(14) 前野紀一：氷の科学、北海道大学図書刊行会、pp. 94-107、1990. 11

(15) 多田眞作：ＡＬＣの空隙構造と凍結挙動、コンクリート工学論文集、Vol.2、No.1、pp. 95-103、1991.

(16) 材料と水分ハンドブック－吸湿・防湿・調湿・乾燥：高分子学会、高分子と吸湿委員会編、共立出版株式会社、１９６８

(17) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 1- Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 709-720, 1986

(18) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 2 - Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 835-844, 1986

(19) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 3 - Slow Resaturation of Room Temperature Cured Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 17, pp. 1-11, 1987

(20) Fletcher N. H.：氷の化学物理、前野紀一訳、共立出版、1974

(21) 多田眞作：ＡＬＣの空隙構造と水分特性、コンクリート工学論文集、第１巻第１号、pp. 155-164、1990

(22) 田中秀樹：過冷却水の構造と液－液相転移、日本雪氷学会誌雪氷、５９巻３号、pp. 168-170、1997. 5

(23) 多田眞作：ＡＬＣの平衡含水率と凝固点降下、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14、No. 1、pp. 627-630、1992

(24) 石崎武志：凍土中の不凍水膜厚さの温度依存性、日本雪氷学会誌雪氷、５６巻１号、pp. 3-9、1994. 3

(25) 笠井芳夫、松井勇、湯浅昇、佐藤弘和：小ステンレス電極を用いたコンクリートの含水率測定、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 17、No.1、pp. 671-676、1995

(26) Defay R. , Prigogine I. , Bellemans A. and Everett D. H. : Surface Tension and Adsorption, Longmans, London, 1966

(27) Sellevold, E. J. and Radjy, F. : Low Dynamic Mechanical Response of Porous Vycor Glass as a Function of Moisture Content - Part 1; The Capillary transition, Journal of Materials Science, Vol. 11, pp. 1927-1938, 1976

(28) Radjy, F. : Thermodynamic Parameters for Sorption of Water by Hardened Cement, Paper No. 6, Seventy Seventh Annual Meeting of The

American Ceramic Society, Dements Division, pp. 10, 1975

(29)　物理学One Point-9 表面張力、小野周、共立出版株式会社、1980

第４章　毛管水の凍結とモルタルの凍結融解挙動

4.1　はじめに

凍結融解作用下のコンクリートは氷点下の温度域で特異な膨張収縮挙動を示し、凍害を受けたコンクリートでは、融解後に組織のゆるみである膨張が残り、この長さ変化は凍害による劣化の履歴を示すものと考えられている[14]。膨張収縮挙動を伴う凍害の機構は、水の凍結に伴う体積増により不凍水の移動が生じ、その際に生じる圧力により組織が破壊されるとしたT．C．Powersの水圧説[1]により説明されるものと考えられている。その後、過冷却現象下の氷晶の成長速さ[3]、細孔壁と氷との間の不凍水層の存在[4][5][6][7]、融点降下度の細孔径依存性[8][9][10][12][13]といった水の凍結に関する熱力学的な知見が多く得られている。鎌田は、凍結最低温度が低下することにより凍害が激しくなる現象を、融点降下度の細孔径依存性のために温度の低下に伴って凍結水量が増すことで説明しているが、熱量計を用いたコンクリート中の凍結水量測定結果と凍結融解作用下のコンクリートの膨張収縮挙動には明確な対応は認められないとしている[15]。また、三浦ら[16]は最低温度を－５０℃以下で変化させた場合には凍害による劣化の程度に差がないことを報告しており、融点降下の細孔径依存性による凍結水量の変化だけでは、凍害を起こす圧力発生と膨張収縮挙動の機構を説明しきれていない。

著者らは、セメント硬化体中の凍結水量と凍結融解作用下の長さ変化挙動を比較し、凍結過程と融解過程の凍結水量にヒステリシスループが認められなくなる温度と、長さ変化が認められなくなる温度がほぼ一致し、これは水の過冷却限界温度ともほぼ一致することから、温度の低下に伴う膨張は過冷却水の急激な凍結により生じる不凍水圧による可能性が考えられることを示したが[17]、過冷却現象下での水の凍結と長さ変化の対応は確認されていない。

本章では、第２章、第３章で示した新しい手法を用いてモルタルによる実験を行い、過冷却水の凍結確率の温度依存性、及び、不凍水層厚さを考慮した融点降下度の細孔径依存性を検討し、これらの検討結果から過冷却現象下での凍結水量を算定し、凍結融解作用下のモルタルの膨張収縮挙動との対応を検討した。

4．2　毛管水の凍結融解とモルタルの凍結融解挙動

セメント硬化体中の毛管水の凍結融解と凍結融解作用下の変形挙動との対応を検討することを目的とし、モルタルによる実験を行った。コンクリートと同様に遷移帯を含む細孔構造を持ち、測定機器の仕様による制限から比較的小さな試料による場合でも試料としての代表性を失わないことを考慮してモルタルによる実験としたものである。

4．2．1　実験計画および方法

水セメント比はモルタルの細孔径分布を変化させる目的でセメント水比でほぼ等間隔となる38、43、50、60%の４水準とした。

測定項目は、水銀圧入法による細孔径分布、水蒸気を用いた等温吸着、交流２電極法による凍結水量、及び、熱機械分析装置(TMA)による変形挙動の測定とした。

試験中の水和反応の進行による細孔構造の変化を避ける目的で試験材齢は２カ月以降とした。

(1)試験体

試験体は目標スランプ１８cmのコンクリートの調合から粗骨材を除いたモルタルとした。表１に調合を示す。

セメントは普通ポルトランドセメント、砂は鵡川産砂(表乾比重2.64、吸水率1.96%)、混和剤は水セメント比38%の調合にはアルキルスルホン酸系高性能AE減水剤を、他の調合にはAE減水剤を使用した。

交流２電極法による電気抵抗、温度測定用試験体は２×２×5cmの直方体とし、試験体中心部には電気抵抗測定用の電極と温度測定用の熱電対を埋設した。試験体が小さいことから、埋設した電極には笠井ら[18]により開発された測定範囲5mmの小電極を用いた。水銀圧入法による細孔径分布、水蒸気吸着による脱着量測定用の試料は４×４×１６cmの梁型から所要の寸法に切断、成形したものとした。打ち込み後の試験体は２０℃の室内で封緘養生し、材齢２日で脱型後直ちに２０℃水中で養生を継続した。

(２)細孔構造測定

水銀圧入法による細孔構造測定用の試料形状は５×５×5mmとし、水中養生終了後の試験体をコンクリートカッターを用いて切断し、上下方向に均等になるよう試料を採取し、D乾燥後、水銀圧入法による測定に供した。細孔半径の算定はWashburn式により行い、水銀の接触角

表１　モルタルの調合

水セメント比(%)	単位量(kg/m³)			絶対容積(ℓ/m³)	
	水	セメント	砂	セメント	砂
38	251	661	1373	209	520
43	298	692	1223	219	463
50	184	583	1332	184	505
60	152	480	1426	152	540

と表面張力はそれぞれ139.6°、484dyn/cmとした[19]。

水銀圧入法による測定結果には気泡の影響が含まれ、水を含む細孔量を算定するにはこの影響を除く必要がある。コンクリートを用いた実験結果から、水銀圧入法で測定される直径200nm以上のインクボトル細孔の量が気泡にほぼ相当するものとし、この量を加圧側の累加細孔量から減じることで水銀圧入法による細孔径分布から気泡の影響を除くことができるとした第2章の方法に準じ、(1)式により気泡の影響を除いた累加毛細管量を算定した。

$$d \geqq 200nm \quad V_d' = V_{Rd}$$
$$d < 200nm \quad V_d' = V_d - V_{N200} \qquad (1)$$

ここに

d：水銀圧入法による細孔直径(nm)　　V_d'：累加毛細管量(cc/g)

V_{Rd}：累加戻り量(cc/g)　V_d：加圧過程の累加細孔量(cc/g)

V_{N200}：直径200nmまでの累加戻らない量(cc/g)

水銀圧入法に用いたものと同一形状の試料を用いて、表乾比重および、D乾燥後の比重の測定を行った。

水蒸気による等温吸着の測定には水中養生終了後の試験体からコンクリートカッターを用いて切断した4×4×0.3cmの試料を用い、表2に示す塩類の過飽和溶液を封入した密閉容器中で一定質量となるまで順次乾燥し、質量変化と相対湿度の関係を求めた。調湿中の試料の炭酸化を避ける目的でデシケーター内にはソーダライムを同封した。

(3)交流2電極法による凍結水量の測定

過冷却現象下での凍結水量と温度の関係を得るため、凍結最低温度を変化させた凍結融解を繰り返し、温度と電気抵抗の測定を行った。

セメント硬化体中の水の凍結は凍結過程では過冷却と融点降下の両方に依存し、融解過程では融点降下のみに依存する[20]。また、融点降下度は細孔径に依存するものとする。この考え方をある融点に対応

表2　調湿に用いた塩類と相対湿度

相対湿度(%)	使用した塩類	
10	$ZnCl_2$	塩化亜鉛
20	CH_3COOK	酢酸カリウム
32	$CaCl_2 \cdot 6aq$	塩化カルシウム
42	$K_2CO_3 \cdot 2aq$	炭酸カリウム
54	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$	硝酸マグネシウム
66	$NaNO_2$	亜硝酸ナトリウム
75	$NaCl$	塩化ナトリウム
80	$(NH_4)_2SO_4$	硫酸アンモニウム
85	KCl	塩化カリウム
90	$ZnSO_4 \cdot 7aq$	硫酸亜鉛
95	$Na_2SO_3 \cdot 7aq$	亜硫酸ナトリウム
98	$CaSO_4 \cdot 2aq$	硫酸カルシウム

した細孔中の水に適用した場合、水の一部は過冷却により融点以下の温度で凍結し、凍結最低温度の相違による過冷却水の凍結量の変化は、融解曲線上におけるその融点での融解量の変化として測定され、これにより過冷却水の凍結の温度依存性を知ることができる。そこで、凍結最低温度と各融点における融解量との関係が得られるよう凍結時の最低温度を変化させた実験を計画した。

水中養生終了後の表面水を注意深くふき取った状態の試験体について、1サイクルごとに凍結最低温度を変化させ、試験体中の温度と電気抵抗を交流2電極法[2]により測定した。目標凍結最低温度は、-5℃から-30℃の範囲では2.5℃きざみの11水準とし、以下、-40、-50、-70℃とし、全体で14水準とした。融解温度は+10℃とした。温度変化の速さは、試験体内の温度勾配を無視でき、かつ、実験上可能な範囲で緩速となるよう考慮した予備実験の結果から1.7℃/時とした。

水中養生終了後の表面水を注意深くふき取った状態の試験体、および、２０℃、相対湿度５５、４２、３３％で定質量となるまで調湿した試験体を用いて、５～２０℃の範囲で温度と電気抵抗の測定を行い、その結果から第２章に準じ、温度、比抵抗と水分の化学ポテンシャルの関係を求めた。

(4)TMAによる長さ変化の測定

凍結融解作用下のモルタルの長さ変化測定には熱機械分析装置(TMA)を使用した。測定用試料は、水中養生終了後の梁型試験体から水中で切り取った直径８㎜、高さ約２０㎜の円柱とした。測定中の含水変化を防ぐ目的で、２枚のアルミ箔で上下から試料を包み、その上から側面を熱収縮チューブで封緘した。測定温度範囲は２０～－６０℃とした。温度変化は予備実験の結果から毎分０．５℃とし、凍結最低温度である－６０℃で１５分間保持した後融解した。試料の熱膨張係数は１０５℃で乾燥した試料について測定を行い求めた。得られた測定結果は、試験体長で除し歪み度に換算した。

4.2.2 実験結果

(1)細孔構造

水銀圧入法による細孔径分布から（１）式により気泡の影響を除いた毛細管の細孔径分布を図１に示す。水蒸気を用いたモルタルの等温吸着試験結果を脱着量で図２に示す。表面水を注意深くふき取った状態、および、Ｄ乾燥後の試料の比重を表３に示す。

(2)交流２電極法による凍結水量

温度２０℃で各相対圧下で平衡した試料について得られた温度と比抵抗の測定結果を用いて、比抵抗の対数値を目的変数とし、絶対温度の逆数と調湿に用いた相対圧から

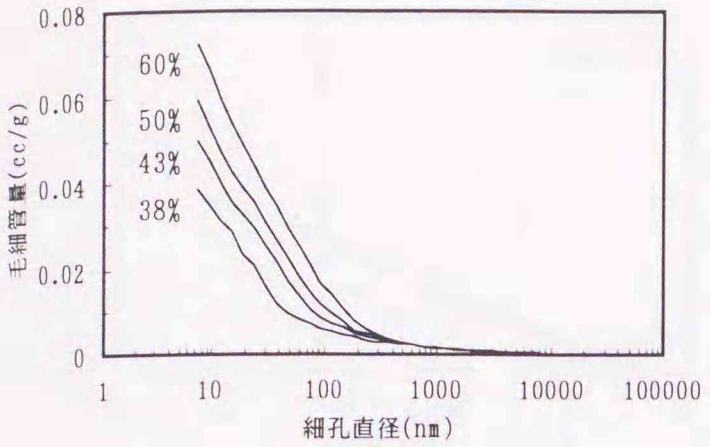


図１　気泡の影響を除いた細孔径分布

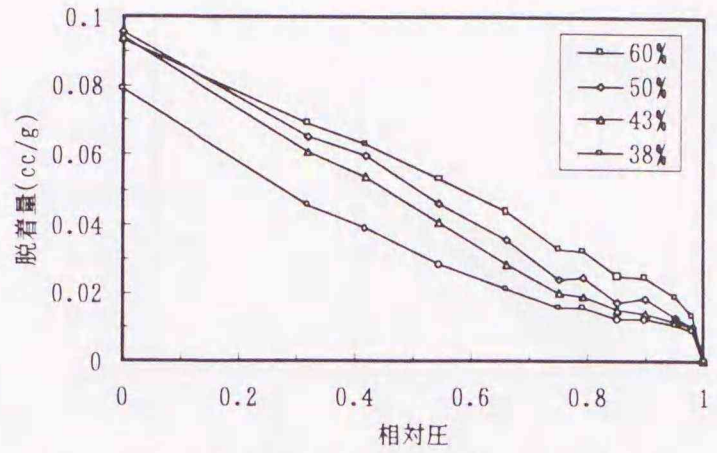


図２　水蒸気を用いた等温吸着試験結果

算定した化学ポテンシャル（$\mu_T=RTln(p/p_0)$）を説明変数とした重回帰分析を行った。得られた実験式を化学ポテンシャルμ_Tについて整理し、水セメント比ごとに以下に示す。

表３　モルタルの比重

	60%	50%	43%	38%
表乾比重	2.29	2.26	2.26	2.24
D乾燥比重	2.09	2.06	2.07	2.07

$$\mu_T=(\ln(K)-3.5115+3351.4/T)T/0.40582 \qquad (38\%)$$
$$\mu_T=(\ln(K)-3.5344+3226.3/T)T/0.50958 \qquad (43\%)$$
$$\mu_T=(\ln(K)-3.0840+3059.1/T)T/0.66710 \qquad (50\%)$$
$$\mu_T=(\ln(K)-2.4040+2893.3/T)T/0.70297 \qquad (60\%)$$

第３章において、氷は絶縁体であり、かつ、氷－水界面の界面エネルギー密度は水－蒸気界面の値と等しいと仮定し、化学ポテンシャル（$RTln(p/p_0)$）と凍結水量の関係が等温吸着線上の相対圧（p/p_0）と脱着量の関係に対応するものとして凍結水量を算定し、その結果がBagerらの熱量計を用いた測定結果とよく一致することを示した[2]。ここでは、円筒細孔モデル上で表面エネルギーと化学ポテンシャルの平衡から毛管凝縮半径と吸着水層厚さを考慮することで細孔径分布と等温吸着における脱着量の対応を示した第２章の方法により、図１に示す気泡の影響を除いた細孔径分布から相対圧p/p_0に対応する脱着量を算定し、これを凍結水量に読み替えることとした。上記の方法で得られた凍結水量と温度の関係を水セメント比ごとに図３に示す。

凍結水量は凍結過程と融解過程でヒステリシスループを描き、これは凍結最低温度が低くなるほど明瞭となるが、温度が約－４５℃以下の範囲では凍結過程と融解過程の曲線は一致する。凍結過程の－５℃近辺で凍結水量の急激な増加が認められ、また、水セメント比が高いものでは凍結水量が多い結果が示されている。

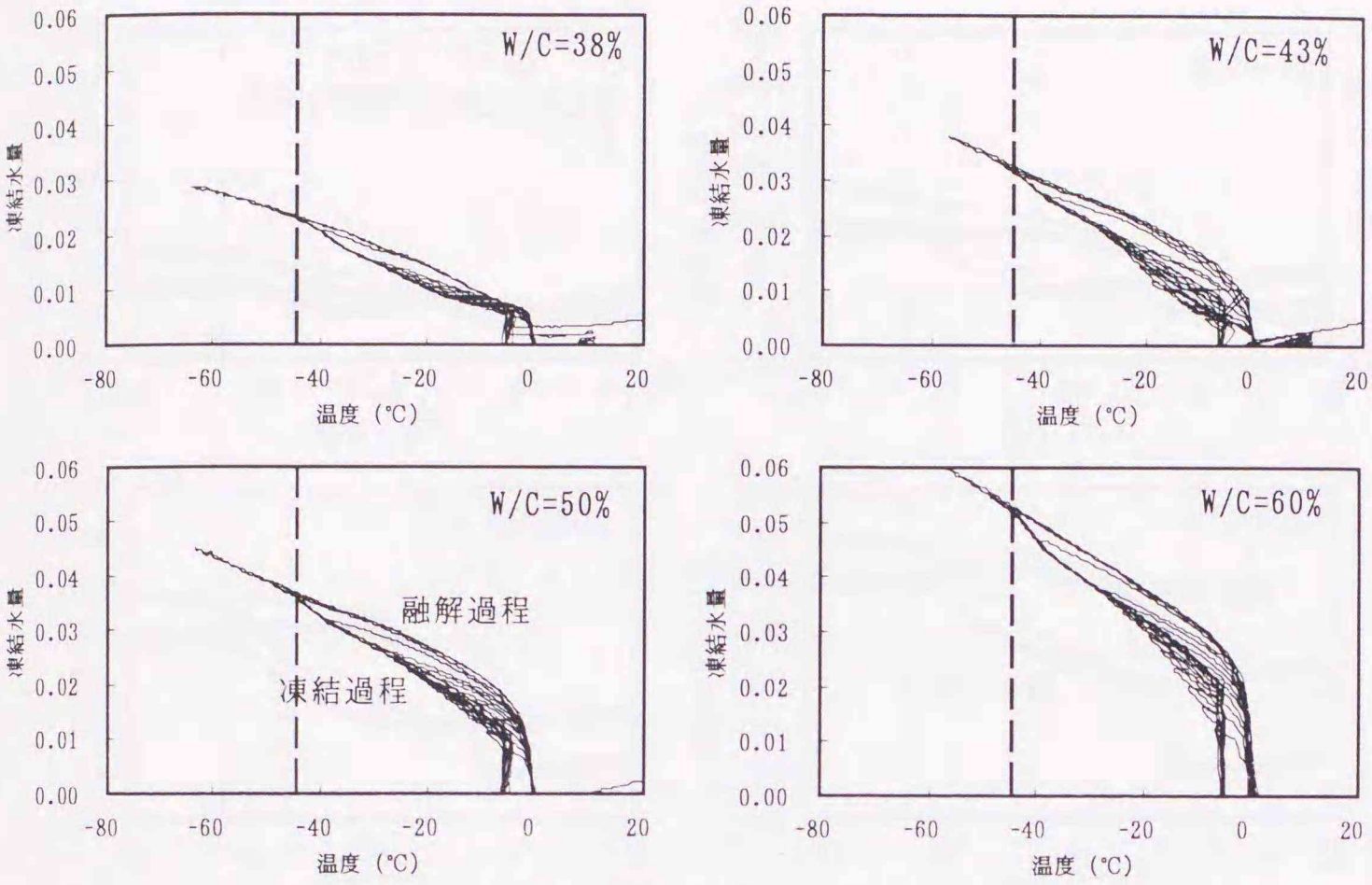


図３　交流２電極法による凍結水量測定結果

融解過程の各融点における凍結水量は凍結時の最低温度により異なり、凍結時の最低温度が低いほど同一融点での凍結水量は多くなるが、約－４５℃以下に冷却された後の融解過程の曲線に差は認められない。

(3)TMAによる長さ変化の測定結果

図４に熱機械分析装置（ＴＭＡ）により測定された凍結融解作用下での歪み度と温度の関係を水セメント比ごとに○印で示す。

凍結過程の正温度域では温度の低下に伴い収縮が認められ、約－５℃で急激な膨張が起きる。その後、－４５℃程度までは膨張傾向が続き、－４５℃以下では収縮に転じる。－４５℃以下での歪み度の温度に対する傾きは、０℃以上の範囲での傾きとほぼ等しい。融解過程では、－６０から－３０℃までは膨張し、さらに温度が上昇すると収縮に転じる。凍結過程と融解過程の曲線は約－４５℃以下の範囲でほぼ一致し、この傾向は図３に示した凍結水量のヒステリシスループの場合と一致する。また、水セメント比が３８％の試験体を除いて、融解後の残留変形が認められた。

最大歪み度は水セメント比が大きい試料ほど大きくなり、また、水セメント比が低い試料では凍結過程の－５℃付近で急激に膨張した後に収縮する傾向が認められる。

図４に示したTMAによる長さ変化挙動測定結果には、セメント硬化体自体の温度変化

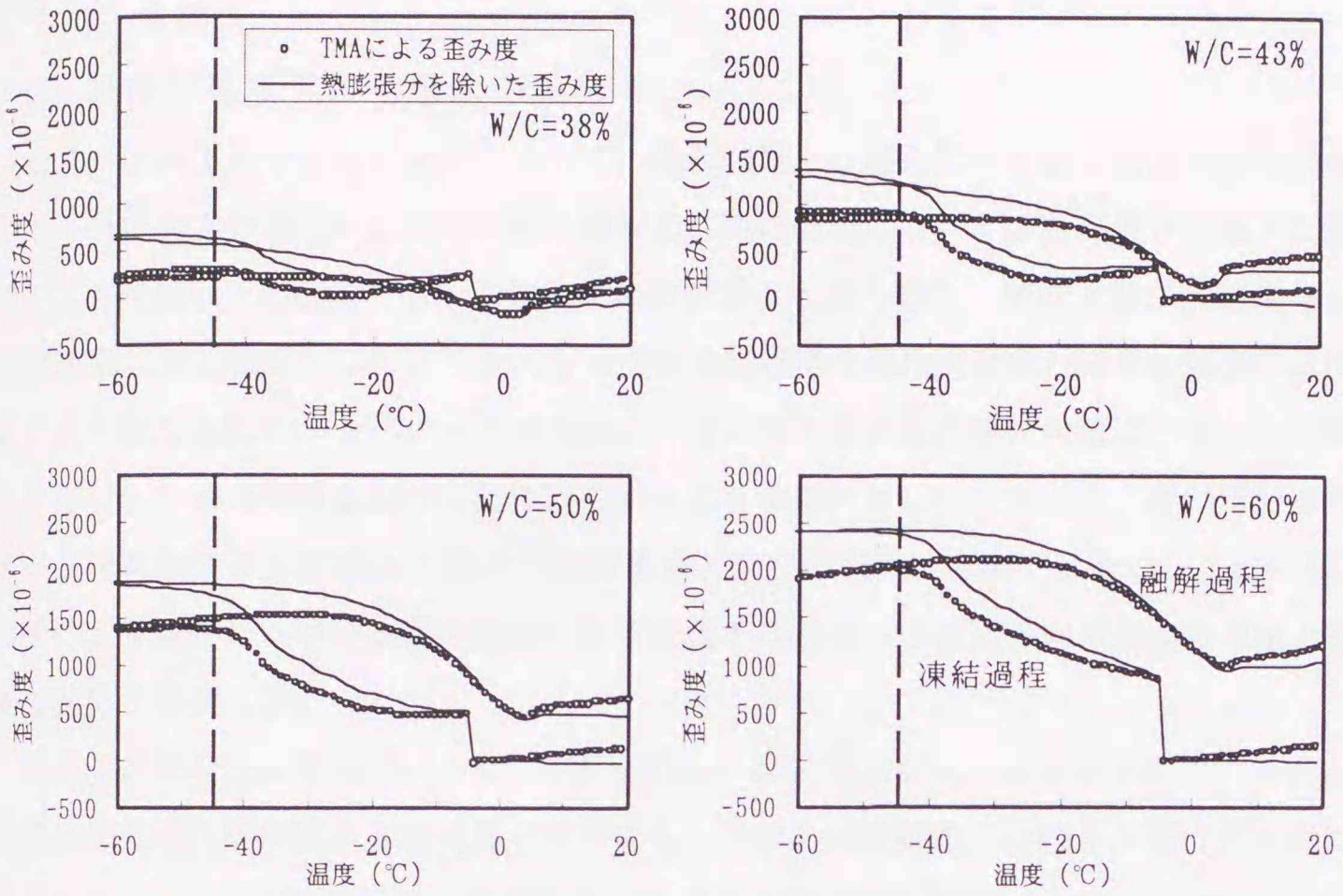


図４　歪み度と温度の関係

による変形が含まれる。ここでは、鎌田らの方法に準じて（２）式により熱変形分を除いた変形を求めた。１０５℃で乾燥した試料で測定された結果から最小２乗法により得られた熱膨張係数βは、水セメント比６０，５０，４３，３８％でそれぞれ8.55、8.28、7.81、7.71（$\times 10^{-6}$/℃）であった。

$$S=S_0-(T-T_0)\beta \qquad (2)$$

ここに

S：熱変形分を除いた歪み度　　S_0：TMAによる歪み度の測定値

T：凍結温度（℃）　　T_0：基準温度（０℃）

熱変形分を除いた凍結過程の歪み度と温度の関係を図４中に実線で示す。水が凍結しない状態と－４５℃以下の温度範囲では、熱変形分を除いた歪み度の温度による変化が他の温度範囲の場合と比較して極めて少ない傾向が示されている。

4.2.3 考察

(1) 過冷却現象下の毛管水の凍結

セメント硬化体中の水の凍結について、融解過程では細孔径に依存した融点降下現象により径が小さな細孔中の水から順に融解し、凍結過程においては融点降下と過冷却現象により融点以下の温度でも一部の水が過冷却水として存在し、凍結水量が凍結過程と融解過程で描く明瞭なヒステリシスループは凍結過程の過冷却現象と細孔の連続性に依存すると考えられている[20]。一方でSetzerはこれらを表面の相互作用によるとした考えを示し[21]、過冷却現象は統計的に取り扱うことが適当としている[22]が、現段階ではセメント硬化体中の水の過冷却現象下での凍結と温度の関係は明確ではない。ここでは、実験により得られた凍結水量の温度による変化を統計的に解析し、過冷却水の凍結と温度の関係を考察した。

過冷却状態の液体の相変化についてFletcherは、過冷却度には限界があり、厳密な精製過程を経た非常に小さな液滴を用いても、平衡凍結絶対温度の約８０％で自発的に凍結してしまうとしている[31]。大気圧下における水の過冷却の限界温度をFletcherに準じて平衡凍結絶対温度の約８０％とした場合には約－５５℃となるが、田中[23]は２３３Kという値を示し、さらに、JIS Z 8806「湿度測定法」では－５０℃を限界温度としており、定見が得られていない。本研究では、図３に示した温度と凍結水量の関係において、凍結過程と融解過程の曲線が一致し、過冷却現象により生じると考えられるヒステリシスループが認められなくなる温度がいずれの水セメント比でも約－４５℃であることから、－４５℃を過冷却の限界温度として扱うこととした。

融解は凍結した氷に熱が供給され、固相から液相へ相変化する現象であり、融解量はそれに先立つ凍結量により決定される。融解過程においては細孔径に依存した融点降下現象により、径が小さな細孔中の水から順に融解すると考えられており、図３中の融解曲線は各凍結最低温度で凍結した水量の融点による分布と解釈することができ、融解曲線の傾き（dV/dT）は、各融点での融解量となる。図３に示されるように、最低温度が低く凍結水量が多い場合に、同一融点における融解曲線の傾きが急になる傾向が認められることから、融点以下のかなり低い温度まで過冷却水が存在すると考えられる。

そこで、凍結最低温度T_fからの融解曲線を融点１℃ごとに区分し、各区間の融解量$\Delta_{Tf}V_{Tm}$を凍結最低温度ごとに求めた。凍結最低温度が－４５℃以下の場合には過冷却水が存在しないことから、その温度で凍結可能な水は全て凍結していると考えられ、凍結最低温度が－４５℃以下の融解曲線から求めた区間融解量$\Delta_{ns}V_{Tm}$は凍結可能な全水量の融点

による分布を意味することとなる。ある融点T_mを持つ水のうち最低温度T_fで凍結する割合を凍結率${}_{Tf}R_{Tm}$とし、（３）式により各融点区間ごとに算出した。

$$ {}_{Tf}R_{Tm} = \Delta_{Tf}V_{Tm} \ / \ \Delta_{ns}V_{Tm} \qquad (3) $$

ここに

$\Delta_{Tf}V_{Tm}$ ：凍結最低温度Tfからの融解曲線の融点T_mにおける凍結水量の増分

$\Delta_{ns}V_{Tm}$ ：過冷却限界温度以下からの融解曲線の融点T_mにおける凍結水量の増分

算定した凍結率の凍結最低温度による変化を融点区間で5℃ごとに図５に示す。凍結最低温度の低下にともない凍結率は増加する傾向を示し、凍結最低温度が－４５℃以下の範囲では、融点に関わらず凍結率は１程度となることが示されている。また、水セメント比によりばらつきはあるものの、凍結率の増分は融点付近で大きい傾向が認められる。これらの結果から、過冷却水の多くは融点近くで凍結するものの、一部は過冷却の限界温度とした－４５℃に達するまで過冷却水として存在すると考えられる。

過冷却水からの氷晶生成の詳細な論議は本研究の範囲を超えるものであり、ここでは、Setzer[22]が述べているように統計的な扱いを行い、過冷却現象下の凍結水量と温度の関係を実験式で記述することとした。

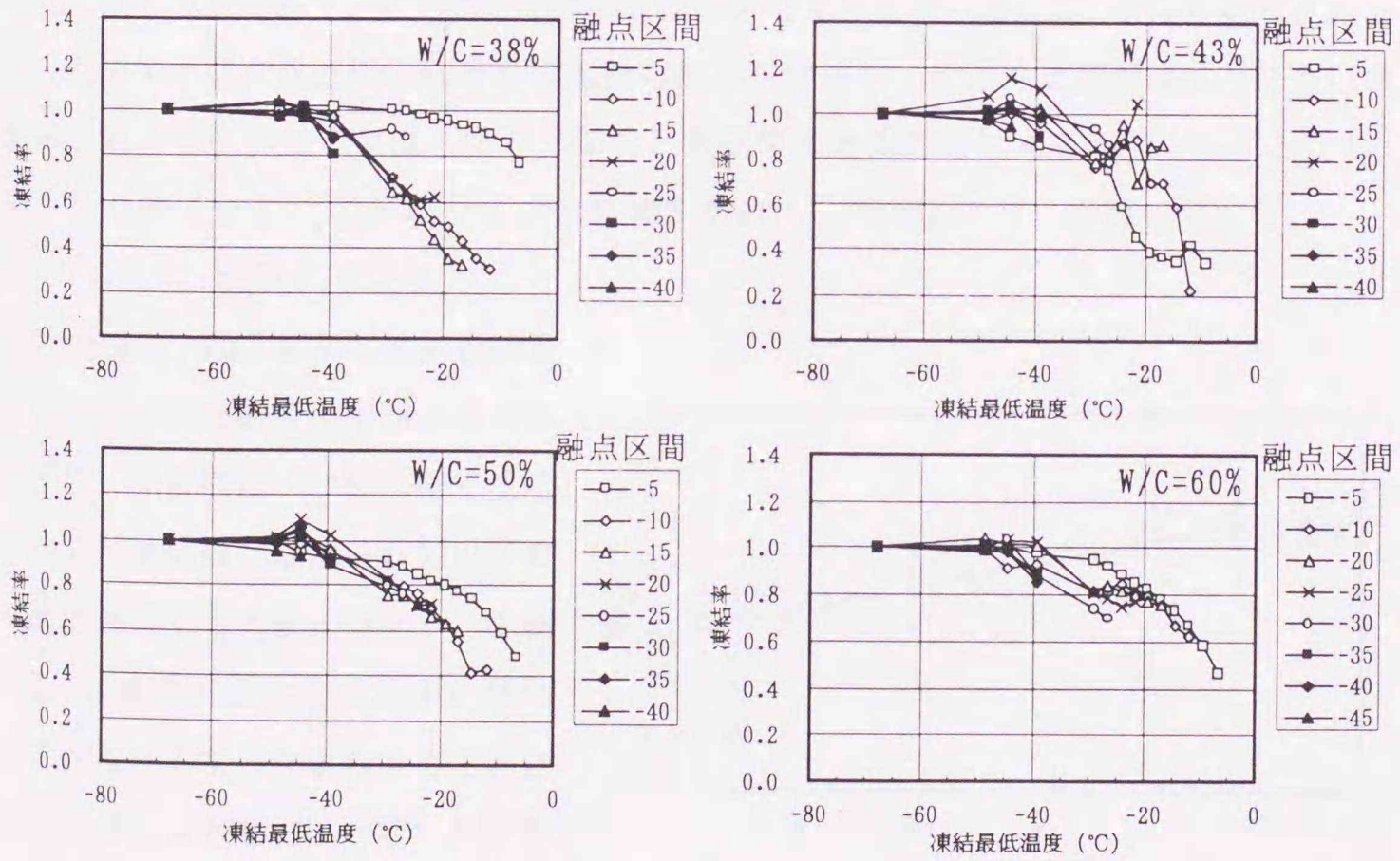


図５　凍結率の凍結最低温度による変化

ある径の細孔中の水は細孔径に対応した融点降下のために融点以上の温度範囲では凍結せず、融点以下の温度でも一部は過冷却水として存在し、また、過冷却には限界の温度が存在することから、過冷却水が存在するのは融点から過冷却の限界温度までの範囲に限られる。そこで、細孔中に存在する過冷却水の過冷却度を凍結温度と融点の差として扱うこととした。その場合には、取りうる過冷却度の幅が融点により大きく変化し、融点が過冷却の限界温度に近い場合にはわずかな過冷却度の変化で凍結率が大きく変化することとなり、凍結率全体を温度、あるいは過冷却度で記述することは困難である。そこで、融点にかかわらず過冷却の程度を相対的に記述する指標として過冷却限界温度と融点の差（過冷却可能な温度範囲）に対する過冷却度の比を（４）式により求め、これを比過冷却度と称し、凍結率との関係を検討した。過冷却の限界温度は－４５℃（228 K）とし、凍結最低温度が－４５℃以下の場合の比過冷却度は１とした。

$$R_s=(T_f-T_m)/(223-T_m) \qquad (4)$$

ここに　　R_s：比過冷却度　　T_m：融点(K)　　T_f：凍結最低温度(K)

全ての水セメント比について得られた融点区間１℃ごとの比過冷却度と凍結率の関係を図６に示す。データには実験誤差と過冷却水からの氷晶成長の不確実さによると考えられるばらつきがあり、現段階では詳細な傾向は明確とはならないが、全体の傾向としては、比過冷却度が０近傍で約半分の凍結可能水が凍結し、比過冷却度が増すとともに凍結率は高くなる。ここでは、比過冷却度と凍結率の全体的な傾向を記述することとし、最小２乗法により(５)式に示す近似直線を求め、これを図６中に実線で示した。

$$R_f=0.587+0.413\ R_s \qquad (5)$$

（５）式は、図３に示す凍結最低温度が異なる融解過程の凍結水量から導かれ、厳密には、凍結過程で凍結が生じた凍結最低温度－５℃以下の範囲で成立する実験式であり、凍結率R_fは凍結最低温度の低下に伴い既に存在する氷晶が成長することによる凍結水量の増加に、新たな核生成による過冷却水の凍結を加えた割

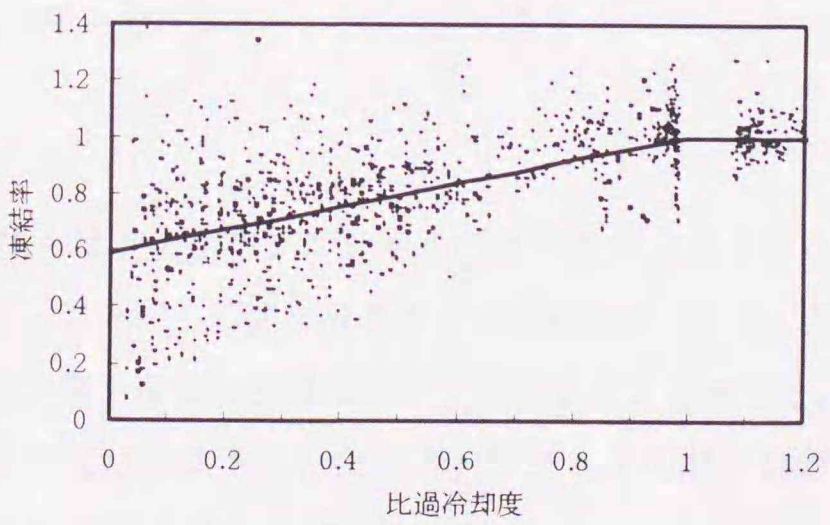


図６　凍結率と比過冷却度の関係

合となる。近似直線の相関係数はR=0.7と高いものではなく、現段階では平均的な値を示すにとどまるが、融点で約60%の水が凍結し、残りの40%が過冷却水となり過冷却限界温度までに徐々に凍結するものと考えることとする。図３の凍結過程では、約－５℃での急激な凍結があり、氷晶が全く存在しない過冷却状態からの核生成はこの考え方に対応していない。しかし、一度凍結した場合には、融解曲線から得られた（５）式により凍結率の傾向が表され、核生成が起きた温度において（５）式の比過冷却度に対応する凍結率に達するものと考えられる。

（２）毛管水の融点降下と細孔径

毛管水の融点降下度の細孔径依存性は樋口[24]によりKelvin式と圧力上昇による融点降下を記述するClausius-Crapeyron式を用いて熱力学的に示されている。しかし、氷の状態図からは、圧力上昇による融点降下度は２０℃程度が限度であることが示されており、また、球状の液滴と細孔中の水ではメニスカスの向きが逆であることから細孔中では水の上の飽和蒸気圧と液体内の圧力が減少し圧力上昇による融点降下の説明には理論的な矛盾があることが東[25]により指摘されている。

それに対し、Defay[9]らは氷相の生成と存在が大気圧下で行われる場合の凍結点降下度と細孔半径の関係を界面エネルギー密度と化学ポテンシャルを用いて記述する（６）式を示している。

$$r = -2\sigma V_M / \mu + t_a$$
$$= -2\sigma V_M / (\Delta H \ln((T_0 - \Delta T)/T_0)) + t_a \qquad (6)$$

ここに　r：細孔半径　　σ：表面エネルギー密度

V_M：モル分子容(cm³/mol)

μ：化学ポテンシャル(J/mol)　$\mu = \Delta H \ln((T_0 - \Delta T)/T_0)$

ΔH：潜熱　　ΔT：凍結点降下度（K）　　T_0：273.15 K

t_a：不凍水層厚さ

（６）式は凍結点降下度ΔTが大きくなるほど化学ポテンシャルの低下量が大きくなり対応する細孔径が小さくなることを示し、さらに、不凍水層の厚さが考慮されている。ここでは、Defayによる（６）式により融点降下度と細孔径の関係を検討することとした。

（６）式では潜熱ΔHを知ることにより凍結点降下度と化学ポテンシャルの関係が記述される。潜熱については、バルクの氷の潜熱の値として6013.9J/molが知られてい

る。また、Radjy[10]はエンタルピーの測定結果から凍結の潜熱ΔHが温度の低下とともに減少することを(7)式に示している。

$$\Delta H=6015.93+40.71\ T \qquad (7)$$

ここに　ΔH：凍結の潜熱(J/mol)　　T：凍結温度（℃）

本章では交流二電極法による測定から凍結融解作用下の温度と化学ポテンシャルの関係が得られており、これを水セメント比ごとに図7に示す。水セメント比43%のモルタル試験体で化学ポテンシャルの低下量がやや大きいものの、温度と化学ポテンシャルの関係は、水セメント比によらずほぼ同様となる。－5℃から－45℃程度の範囲で示されている凍結過程の化学ポテンシャルが融解過程よりも高い結果は、凍結過程で過冷却状態にある液体の化学ポテンシャルは結晶の化学ポテンシャルよりも高く、この化学ポテンシャルの差が結晶成長の熱力学的駆動力となる[7]ことで説明される。

バルクの氷の融解の潜熱6013.9J/molと、温度の影響を含む（7）式のRadjyによる潜熱を用いて算定した化学ポテンシャルを図7中に併せて示す。図中点線で示したRadjyの潜熱を用いた化学ポテンシャルは、約－30℃以上の温度範囲では凍結過程

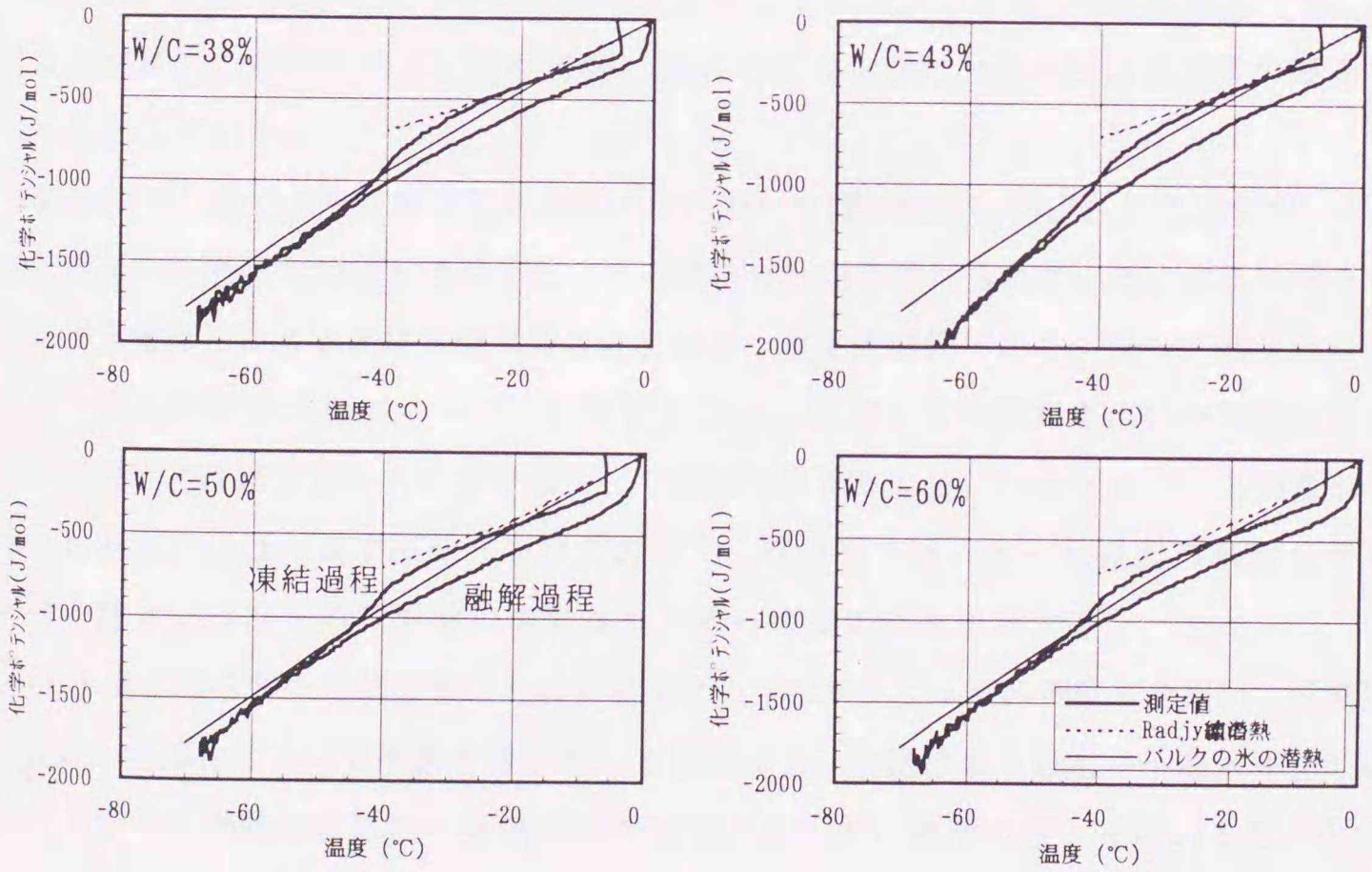


図7　凍結融解作用下の化学ポテンシャルと温度の関係

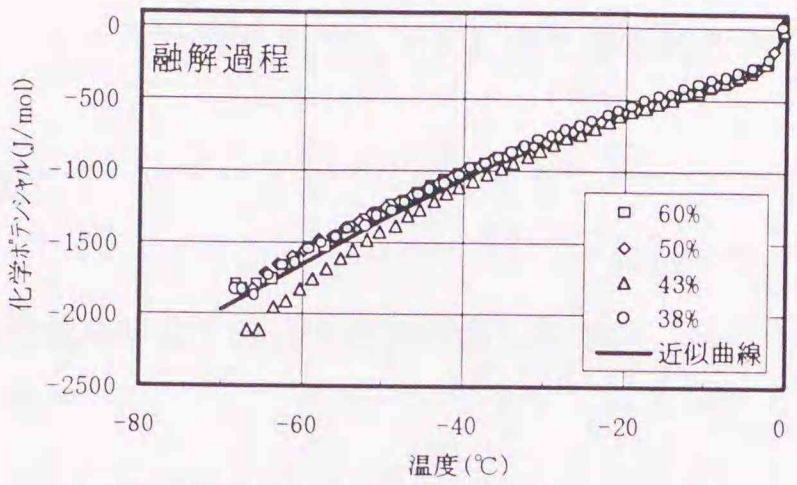


図８　化学ポテンシャルと温度の関係

における交流２電極法による実験結果とほぼ一致する。

ここでは、融点降下度と細孔径の関係を得るため、交流２電極法により得られた融解側の実験結果から融点と化学ポテンシャルの関係を統計的に解析し、（８）式に示す近似式を得た。

$$\mu_T=\ln(T_m/273)\cdot(6661.4+1.51\cdot10^{24}\exp(-12406.7/T_m)) \qquad (8)$$

ここに　T_m：融点（K）　μ_T：不凍水の化学ポテンシャル(J/mol)

図８に、交流２電極法により得られた融解側の化学ポテンシャルの測定値と（８）式による計算値の対応を示す。図中に太い実線で示すように、近似式は測定値の傾向をよく記述している。

また、（６）式中の氷－水界面の表面エネルギー密度σは直接測定されておらず、水－蒸気界面の表面張力の値を適用することを含めた検討が続けられている。本研究第３章の交流２電極法による凍結水量の算定において、氷は絶縁体であり、かつ、氷－水界面と水－蒸気界面の表面エネルギー密度が等しいと仮定して水蒸気を用いた等温吸着曲線の脱着量と凍結水量を対応させることで凍結水量を算定し、Bager らによる熱量形を用いた測定とほぼ一致する結果を得ており[21]、現段階では、氷－水界面の表面エネルギー密度σには水－蒸気界面の表面エネルギー密度の値を適用する。

（８）式に得られた融解過程における温度と化学ポテンシャルの近似式を用い、円筒形を仮定した細孔について不凍水層厚さ t_a を検討する。前述のように氷－不凍水界面の表面エネルギー密度の値に水－蒸気界面の界面エネルギー密度の値σを用いると、化学ポテンシャル μ_T の不凍水層厚さ t_a は、円筒細孔モデルにおける表面エネルギーと化学

ポテンシャルの平衡からモル比容を$V_{M\text{として}}$（９）式で得られる[19]。

$$t_a=-V_M\sigma/\mu_T \tag{9}$$

氷晶半径r_kは水の接触角を０°として次式で得られる。

$$r_k=-2\sigma V_M/\mu_T \tag{10}$$

円筒細孔を仮定した場合に氷晶が融解する細孔半径rは、氷晶半径r_kと不凍水厚さt_aの和として得られ、Defayによる（６）式は次式に書き換えられ、円筒形を仮定した細孔径と融点の関係が得られる。

$$r=r_k+t_a=-3\sigma V_M/\mu_T \tag{11}$$

ここに

μ_T:化学ポテンシャル　　$\mu_T=\ln(T_m/273)\cdot(6661.4+1.51\cdot10^{24}\exp(-12406.7/T_m))$

T_m：融点（K）

（１１）式により求めた不凍水層厚さを含めた細孔半径ｒと融点降下度の関係を図９に示す。図中、氷晶半径r_kと融点降下度の関係、Fagerlundの実験式[12]、樋口式[24]を併せて示した。（１１）式に示された近似曲線は融点降下度６℃程度でFagerlund、樋口の式と交差し、その際の細孔半径は20nm程度となる。鎌田らの熱量計を用いた研究[15]では、同一径の細孔内の水分が凍結する温度は樋口による融点降下式で示される値より

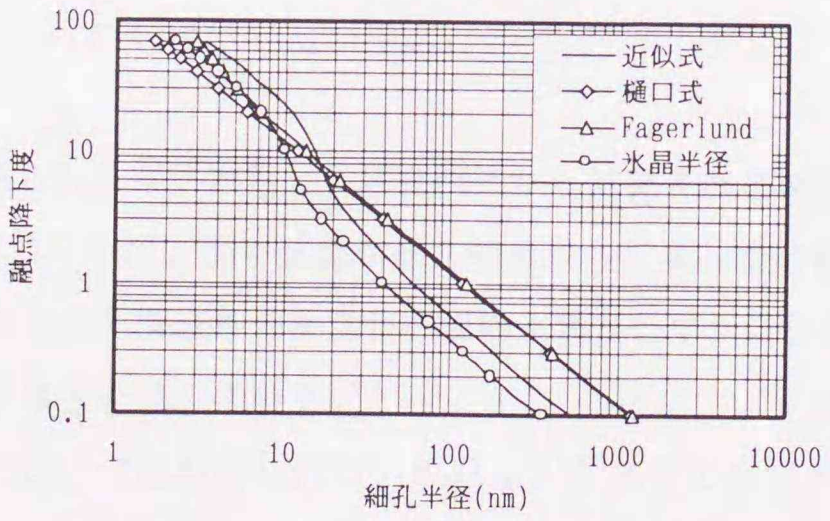


図９　融点降下度と細孔半径の関係

も低いとされており、図９に示した結果は細孔径の小さな範囲ではこの結果と一致する。

（３）水銀圧入法による細孔径分布と凍結水量

円筒細孔モデルにおける融点と細孔径の関係が不凍水層厚さを考慮して（１１）式により記述され、同じく円筒細孔を仮定した水銀圧入法による細孔径分布と合わせることにより過冷却の限界温度以下にまで冷却された状態からの融解過程における温度と凍結水量の関係を試算することが可能となる。さらに、（４）式の比過冷却度と凍結率の関係から過冷却現象下での凍結率が得られており、これらを組み合わせることにより、水銀圧入法による細孔径分布から過冷却現象下にある凍結水量を算定することが可能となる。

融点を１℃ごとの区間に区切り、（１１）式から各融点に対応する細孔半径の区間と平均半径ｒを求め、水銀圧入法による区間細孔量ΔV_rから半径ｒの細孔長さΔl_rを次式により求めた。

$$\Delta l_r = \Delta V_r / (\pi r^2) \tag{12}$$

（９）式による不凍水層厚さt_aを用いて融解過程の凍結水量V_{lh}は次式で得られる。

$$V_{lh} = \Sigma \Delta l_r \ \pi (r - t_a)^2 \tag{13}$$

次に凍結過程における凍結水量を求める。過冷却現象を考慮した凍結率R_fは（５）式から得られ、凍結過程における凍結水量V_{fr}は次式で計算される。

$$V_{fr} = \Sigma R_f \cdot \Delta l_r \ \pi (r - t_a)^2 \tag{14}$$

交流２電極法から得られた凍結水量と、細孔構造から計算された凍結水量の対比を水セメント比ごとに図１０に示す。図中実線が細孔構造から計算した凍結水量である。水セメント比60％の試料で細孔構造から算定した凍結水量がわずかに少ないものの、全温度範囲にわたって良い適合を示している。

ここで示した方法では、定見が得られていない水－氷界面の表面エネルギー密度の値に、交流２電極法による凍結水量とBagerらの熱量計による結果の対応から、水－蒸

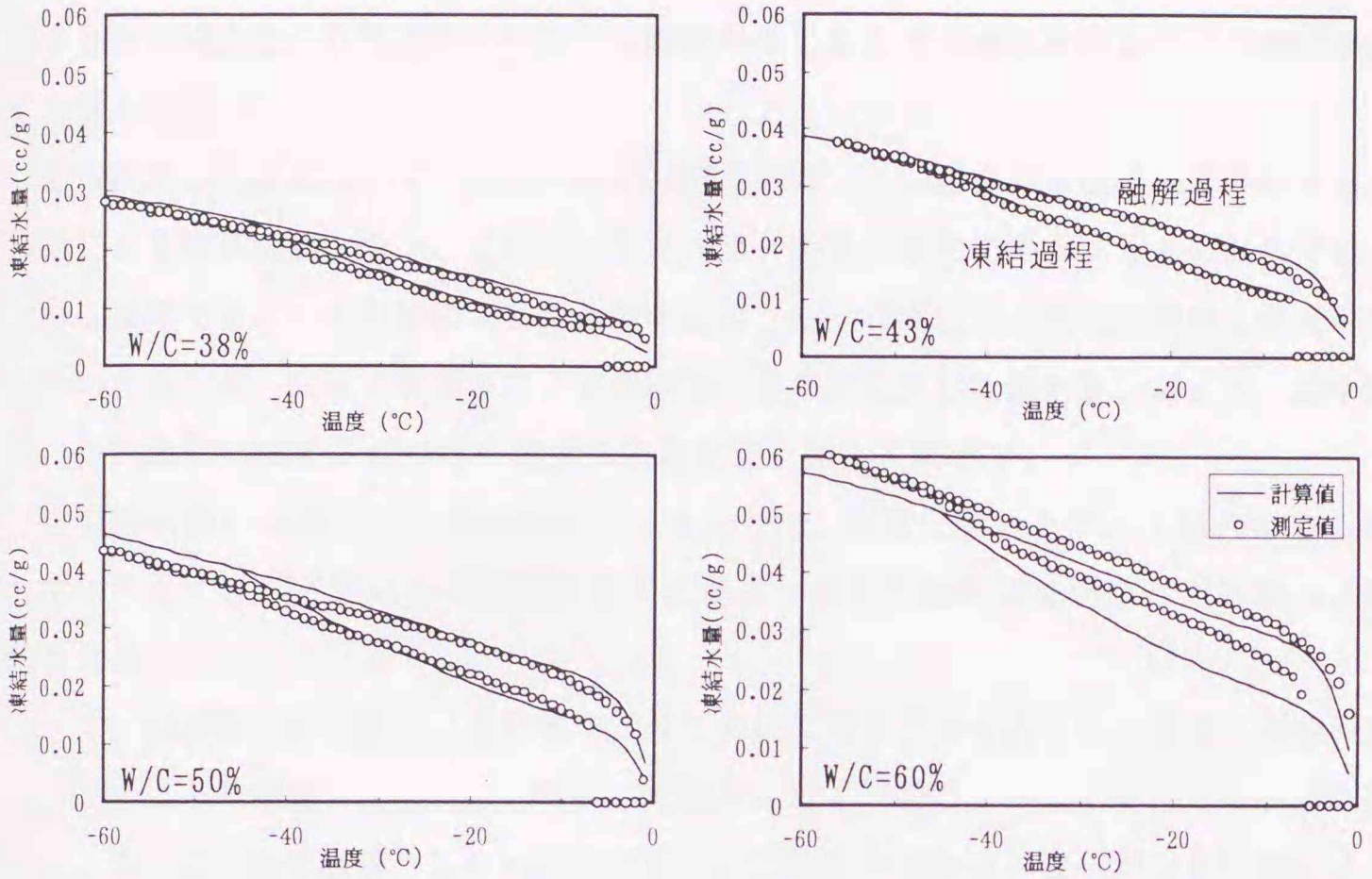


図１０　交流２電極法による凍結水量測定値と水銀圧入法による細孔径分布からの計算値の対応

気界面の表面エネルギー密度の値を用い、また、過冷却水の凍結率と融解側の化学ポテンシャルの算定には実験結果から統計的解析により得られた実験式を用いており、理論的には不明確な部分を含んでいる。しかしながら、これらの条件下で水銀圧入法による細孔径分布から算定した凍結水量は交流２電極法による凍結水量と全温度範囲にわたって良い適合を示すことから、現段階では妥当な方法であると考えている。

（４）凍結融解作用下の長さ変化と凍結水量

凍結融解作用下の凍結水量と長さ変化挙動の関係を過冷却現象を考慮して検討する。前項において得られた凍結水量は、Ｄ乾燥を行ったモルタル単位質量あたりの凍結水量であるため、これに表３に示したモルタルのＤ乾燥時の密度を乗じることで単位体積あたりの凍結水量に換算した。

モルタル単位質量あたりの過冷却水の凍結量は（５）式で得られた凍結率R_fを過冷却水の凍結分に相当する$(R_f-0.587)$と置き換え、（１５）式から得られる。

$$V_{fr}=\Sigma(R_f-0.587)\cdot\Delta l_r\pi(r-t_a)^2 \qquad (15)$$

ただし、－５℃付近での急激な凍結は全て過冷却水の凍結とみなして算定を行った。

得られた凍結水量にＤ乾燥時のモルタル密度を乗じることで単位体積あたりの凍結水量に換算した。

飽水状態の試料について、気泡の緩和機構を考慮しない場合には凍結水量の約９％が凍結による体積増分となり、これが全てモルタルの長さ変化に寄与するものとして長さ増分に換算することで凍結による歪み度を試算した。TMA による測定結果から熱変形分を除いた歪み度、交流２電極法による全凍結水量から算定した歪み度、および、過冷却水の凍結量に対応する歪み度の温度による変化を図１１に示す。

全凍結水量から算定した歪み度は水セメント比、温度に関わらず、ＴＭＡによる歪み度よりも大きく、鎌田らの実験結果[15]と同様、両者の関係には明確な対応傾向は認められない。

一方、過冷却水の凍結による体積増が全て変形に寄与するものとして算定した歪み度は、TMA により測定した歪み度と類似した傾向を示す。特に、－５℃付近での急激な膨張と、過冷却の限界温度とした-45℃以下の温度範囲で歪み度の変化が少ない傾向はよく一致する。

これらの結果から、凍結融解作用下のセメント硬化体の変形挙動は過冷却水の凍結に

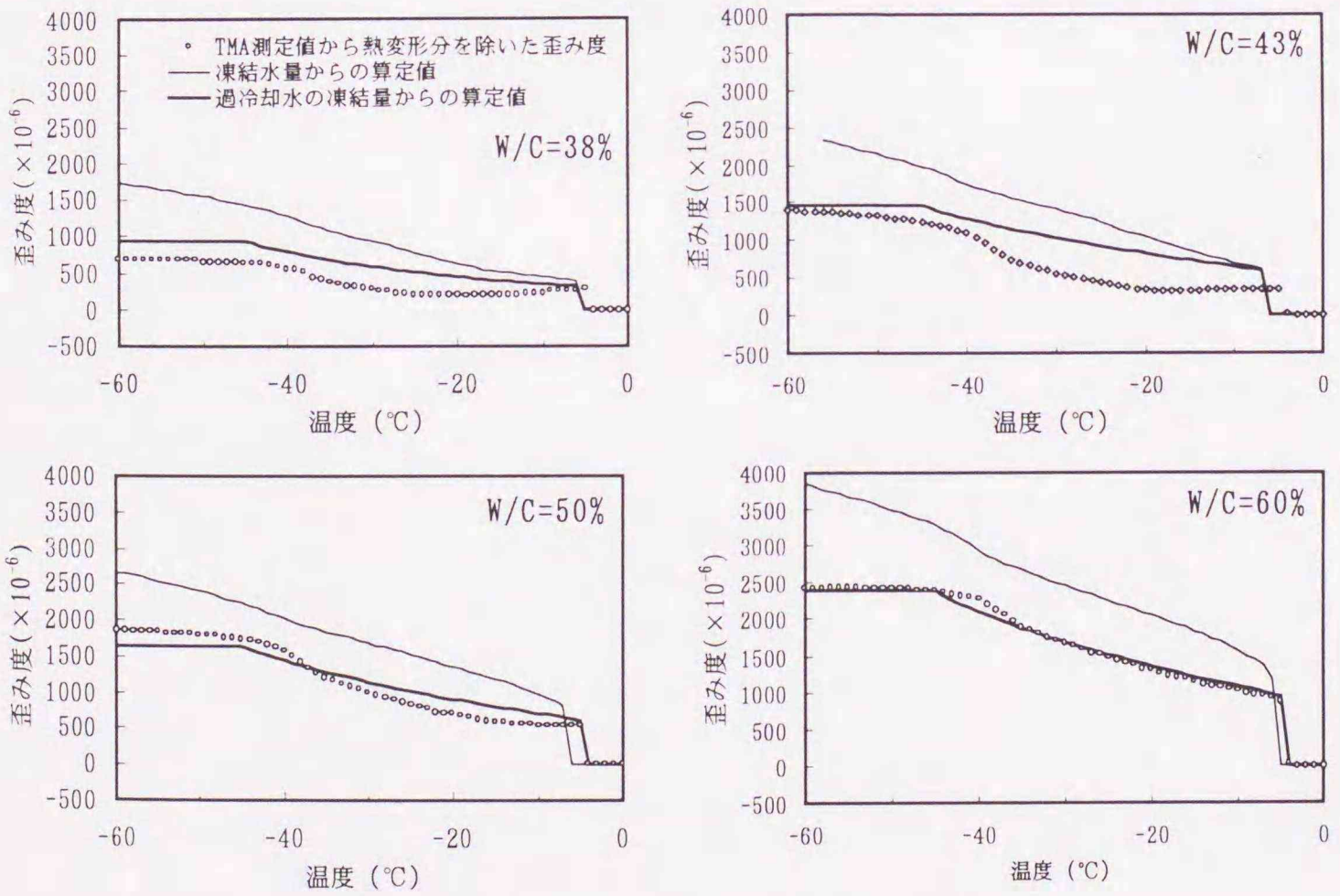


図１１　TMA による歪み度、全凍結水量から算定した歪み度、
および、過冷却水の凍結量に対応する歪み度の比較

依存するものと考えることができる。凍害が、－４５℃を限界温度とする過冷却水の凍結に依存するものと考えることで、三浦ら[16]による－５０℃以下にまで冷却した場合の凍害による劣化程度には差がないとした結果も説明することができる。

4．3　4章の結論

本章の結果は以下に要約される。

(1)モルタルを用いて凍結水量の測定を行い、凍結最低温度を変化させた場合のある同一温度における融解量の変化を統計的に解析し、過冷却現象下にある水分の凍結率と温度の関係を実験式（(５）式）により記述した。実験結果にばらつきがあるものの、平均的には凍結可能な水のうち約６０％が融点で凍結し、残りの約４０％が過冷却水となり、－４５℃までに徐々に凍結する傾向が示された。

(2)交流２電極法による測定結果から、凍結融解作用下の化学ポテンシャルと温度の関係が水セメント比に関わらず等しく成立することを明らかにし、化学ポテンシャルと融点の関係を実験式（(８）式）により記述した。さらに、ここで得られた化学ポテンシャルと表面エネルギーとの平衡から円筒細孔モデル上で氷晶半径と不凍水層厚さを算定し、その結果より、不凍水層厚さを考慮した融点降下度と細孔半径の関係を新たに提案した。

(3)本研究で得られた過冷却現象下における凍結率、および、融点降下度の細孔半径依存性から、凍結融解作用下の凍結水量を水銀圧入法による細孔径分布から算定した。さらに、凍結水量から試算した変形量とＴＭＡによる凍結融解作用下の長さ変化を比較し、凍結過程のモルタルの膨張収縮挙動が過冷却水の凍結に起因する変形と対応することを明らかにした。

参考文献

1) T. C. Powers: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. American Concrete Institute, Vol. 41, pp.245-272, 1945

2) 桂修、吉野利幸、漆崎要、鎌田英治：化学ポテンシャルを考慮した交流２電極法による含水率、凍結水率の算定、コンクリート工学年次論文報告集、第２０巻第２号、pp.781-786、1998

3) Fletcher N. H.：氷の化学物理、前野紀一訳、共立出版、1974

4) Kuroda T. : Theoritical Study of Frost Heaving, 3rd International Symposium on Ground Freezing, 1, pp. 39-46

5) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 1- Room Temperature Cured Pastes with Variable Moisture Contents, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 709-720, 1986

6) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part 2 - Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes, CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 835-844, 1986

7) 前野紀一、黒田登志雄：基礎雪氷学講座Ⅰ、雪氷の構造と物性、古今書院、1986

8) 桂修、吉野利幸、鎌田英治：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、第７巻第１号、pp.57-66、1996

9) Defay R. , Prigogine I. , Bellemans A. and Everett D. H. : Surface tension and adsorption, Longmans, London, pp. 243-255, 1966

10) Radjy, F. : Thermodynamic parameters for sorption of water by hardened cement, Paper N 6 presented at the Seventy - Seventh Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cements Division, Washington D.C. , pp. 10, 1975

11) Fagerlund G. : Frost resistance of high performance concrete - Some theoritical considerations, Report TVBM - 3056, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, 38p. 1993

12) Fagerlund G. : Determination of Pore size Distribution from Freezing Point Depression, Materials and Structures, Vol. 6, No. 33, pp. 215, 1973

13) M. A. Salcedo, C. F. Scholer and W. L. Dolch : Freezing Point Depres-

sion of Water in Concrete Aggregates, Concrete Under Severe Conditions, Sapporo, pp. 211-220, 1995

14） 鎌田英治他：耐凍害性指標としての長さ変化の適用性､ｾﾒﾝﾄ技術年報、２５、pp.313-316、1971

15） 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

16） 中村誠、岩城一郎、三浦尚：繰り返し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最低温度の影響、セメントコンクリート論文集、No.51、pp.702-707、1997

17)漆崎要、桂修、鎌田英治：セメント硬化体の凍結水量と凍結変形挙動、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp. 159-160、1997

18） 笠井芳夫、松井勇、湯浅昇、佐藤弘和：小ステンレス電極を用いたコンクリートの含水率測定、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 17、No. 1、pp. 671-675、1995

19） 桂修、漆崎要、吉野利幸、鎌田英治：水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.1、pp.65-77、1999

20） 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造、コンクリート工学年次論文報告集、10-1、1988

21） M. J. Setzer: Basis of testing the freeze-thaw resistance - Surface and internal deterioration, Frost Resistance of Concrete, Proceedings of the International RILEM Workshop, pp. 157-173, 1997

22)M. J. Setzer: Basic Phenomena of Frost Action, Proceedings of RILEM TC-117 Research Seminar, Lund, pp. 5-17

23)田中秀樹：過冷却水の構造と液－液相転移、雪氷、59巻3号、pp.168-170、1997

24)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、No.3、pp.168-176、1968

25)東晃：寒地工学基礎論、古今書院、1981

第５章　コンクリートの凍害におよぼす最低温度の影響

5.1　はじめに

コンクリートの凍害は寒冷地において深刻な劣化の一つであり、実際の気象条件に対応する凍結融解抵抗性を適切に評価することが必要となる。コンクリートの耐凍害性はASTM C 666に基づく促進凍結融解試験により評価されることが多いが、この試験法は、一定の試験条件下におけるコンクリートの凍結融解抵抗性の良否を相対的に評価するものであり、温度条件や含水条件が多様に変化する実環境下のコンクリート構造物の凍害と凍結融解試験結果との対応を明らかにするものではない。田畑[1]は、コンクリートの凍害に対する環境条件の影響に関する検討を行い、凍結時の最低温度、温度勾配、および、最低温度の保持時間といった凍結時の温度条件の中で、凍結最低温度がコンクリートの耐凍害性に最も大きく影響することを示した。しかし、凍結最低温度とコンクリートの耐凍害性との詳細な関係については示されていない。

本章では、水セメント比および空気量の水準を変化させた耐凍害性の異なるコンクリートを用いて凍結最低温度を変化させた凍結融解試験を行い、コンクリートの凍害に及ぼす凍結最低温度の影響を検討した。

5.2　実験計画および方法

(1)実験計画

実験には、細孔構造および気泡組織を広範囲に変化させる目的で、水セメント比4水準、目標空気量3水準の12調合のコンクリートを用いた。

測定項目は、凍結最低温度を変化させた促進凍結融解試験（ASTM C 666 A法)、硬化コンクリートの気泡組織（ASTM C 457、リニアトラバース法)、水銀圧入法による細孔構造の測定、および、圧縮強度、引張強度とした。

凍結融解試験における凍結最低温度の水準の決定方法は以下の通りである。まず、ASTM C 666 A法の試験条件である凍結最低温度－18℃、および、これより3℃低い－21℃で全ての調合について凍結融解試験を行う。凍結最低温度－18℃において耐久性指数80以下のものについてはより温度の高い範囲に、－21℃において耐久性指数60以上のものについてはより温度の低い範囲に、その他のものについては両方の温度範囲に凍結最低温度を3℃刻みで設定し、最終的に－30℃～－9℃(3℃間隔)の範囲で各調合ごとに5水準の凍結最低温度に対する凍結融解試験結果が得られるよう計画した。

(2)実験方法

1)調合および使用材料

水セメント比は、セメント水比でほぼ等間隔となる60、50、43、38％の4水準、目標空気量は、2.0、3.5、5.0％の3水準とし、目標スランプを18cmとした試し練りにより調合を決定した。実験に用いたコンクリートの調合を表1に示す。

セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は鵡川産陸砂(表乾比重：2.64、吸水率：1.96％)、粗骨材は常盤産砕石(表乾比重：2.67、吸水率：2.02％)を用いた。

混和剤は、水セメント比38％の調合にはアルキルスルホン酸系高性能AE減水剤、他

表1　コンクリートの調合

記号	W/C (％)	目標空気量 (％)	s/a (％)	単位水量 (Kg/m^3)	絶対容積(*l*/m^3)			重量(Kg/m^3)		
					C	S	G	C	S	G
60C2	60	2.0	47.5	179	94	336	371	298	887	990
60C3	60	3.5	45.8	174	92	314	371	290	828	990
60C5	60	5.0	46.8	176	93	326	371	293	859	990
50C2	50	2.0	45.8	181	115	314	371	362	828	990
50C3	50	3.5	45.0	178	113	304	371	356	802	990
50C5	50	5.0	44.1	176	111	292	371	352	771	990
43C2	43	2.0	43.7	185	136	288	371	430	761	990
43C3	43	3.5	42.6	184	135	275	371	428	726	990
43C5	43	5.0	41.5	182	134	263	371	423	695	990
38C2	38	2.0	46.6	156	130	323	371	411	854	990
38C3	38	3.5	44.3	155	129	295	371	408	780	990
38C5	38	5.0	45.6	155	129	310	371	408	819	990

の調合にはAE減水剤標準型を使用し、それぞれ専用のAE助剤で連行空気量を調整した。

2)試験体

凍結融解試験用供試体は7.5×7.5×40cmとし、同一調合2本の供試体を用いて凍結融解試験を行った。

リニアトラバース法による気泡組織測定、水銀圧入法による細孔構造測定用供試体は10×10×20cmの梁型とし、所要の断面、試料をコンクリートカッターにより切り取り測定を行った。圧縮強度、引張強度試験用供試体は10φ×20cmの円柱とした。

打設後の試験体は材齢2日で脱型し、直ちに20℃水中で養生を行った。凍結融解試験期間中の水和の進行に伴う組織変化の影響を避けるため、試験開始材齢は3ヶ月以降とし、所定の材齢まで水中養生を継続した。なお、材齢3カ月以降は、水和反応の進行に伴う影響を避ける目的で4℃の低温水槽中で試験体を保管し、凍結最低温度の水準を変えた凍結融解試験を順次行った。

3)圧縮強度、割裂引張強度の測定

凍結融解試験開始時に圧縮強度（JIS A 1108)、割裂引張強度（JIS A 1113）の測定を行った。

4)気泡組織の測定

硬化コンクリートの気泡組織は、材齢4週以降の10×10cmの2断面を用いて、ASTM C 457(リニアトラバース法)により測定し、その結果から空気量および気泡間隔係数を求めた。

5)細孔構造の測定

硬化コンクリートの細孔構造は水銀圧入法により測定した。試料形状は5mmの立方体とし、養生終了後の試験体からコンクリートカッターを用いて切り取ったものをD乾燥し、測定に供した。細孔半径は、水銀の接触角を139.6°、表面張力を484dyn/cmとしてWashburn式により算定した。

6)凍結融解試験

凍結融解試験はASTM C 666 A法(急速水中凍結水中融解法)に準じ、試験槽2台を用いて行った。試験条件は、凍結過程2.5時間、融解過程1.5時間を固定し、凍結最低温度を各調合ごとに5水準とし、最高温度を5℃とした凍結融解を300サイクルまで繰り返し行った。

測定項目は、質量、長さおよび動弾性係数とし、30サイクルごとに測定を行った。なお、温度管理には、中心部に熱電対を埋設した温度測定用試験体を用いた。

5.3　実験結果

(1)圧縮強度、割裂引張強度

圧縮強度試験、割裂引張強度試験の結果を表２に示す。

(2)気泡組織

リニアトラバース法による硬化コンクリートの気泡組織測定結果を表２に示す。

(3)細孔構造測定結果

水銀圧入法による細孔構造測定結果を水セメント比ごとに図１に示す。

表２　圧縮強度、引張強度、気泡組織測定結果

試験体	総気泡数 (個)	総測線長 (mm)	気泡総弦長 (mm)	空気量 (%)	気泡間隔係数	圧縮強度 (N/mm^2)	引張強度 (N/mm^2)
60C2	557	4934.62	111.518	2.3	0.345	41.9	3.3
60C3	895	4962.89	143.681	2.9	0.245	38.0	3.2
60C5	1244	4927.28	244.780	5.0	0.236	34.3	2.7
50C2	498	5022.67	77.847	1.5	0.329	52.0	3.5
50C3	763	4986.13	125.262	2.5	0.278	49.7	3.4
50C5	1114	5004.62	169.696	3.4	0.224	47.9	3.5
43C2	784	4978.11	122.462	2.5	0.279	62.9	4.2
43C3	1083	4967.89	190.240	3.8	0.257	54.7	4.1
43C5	1606	4955.27	228.485	4.6	0.190	51.2	4.0
38C2	536	4950.34	113.652	2.3	0.370	71.5	4.4
38C3	1280	4931.32	163.617	3.3	0.189	69.8	4.6
38C5	2126	5026.40	233.019	4.6	0.139	63.1	4.1

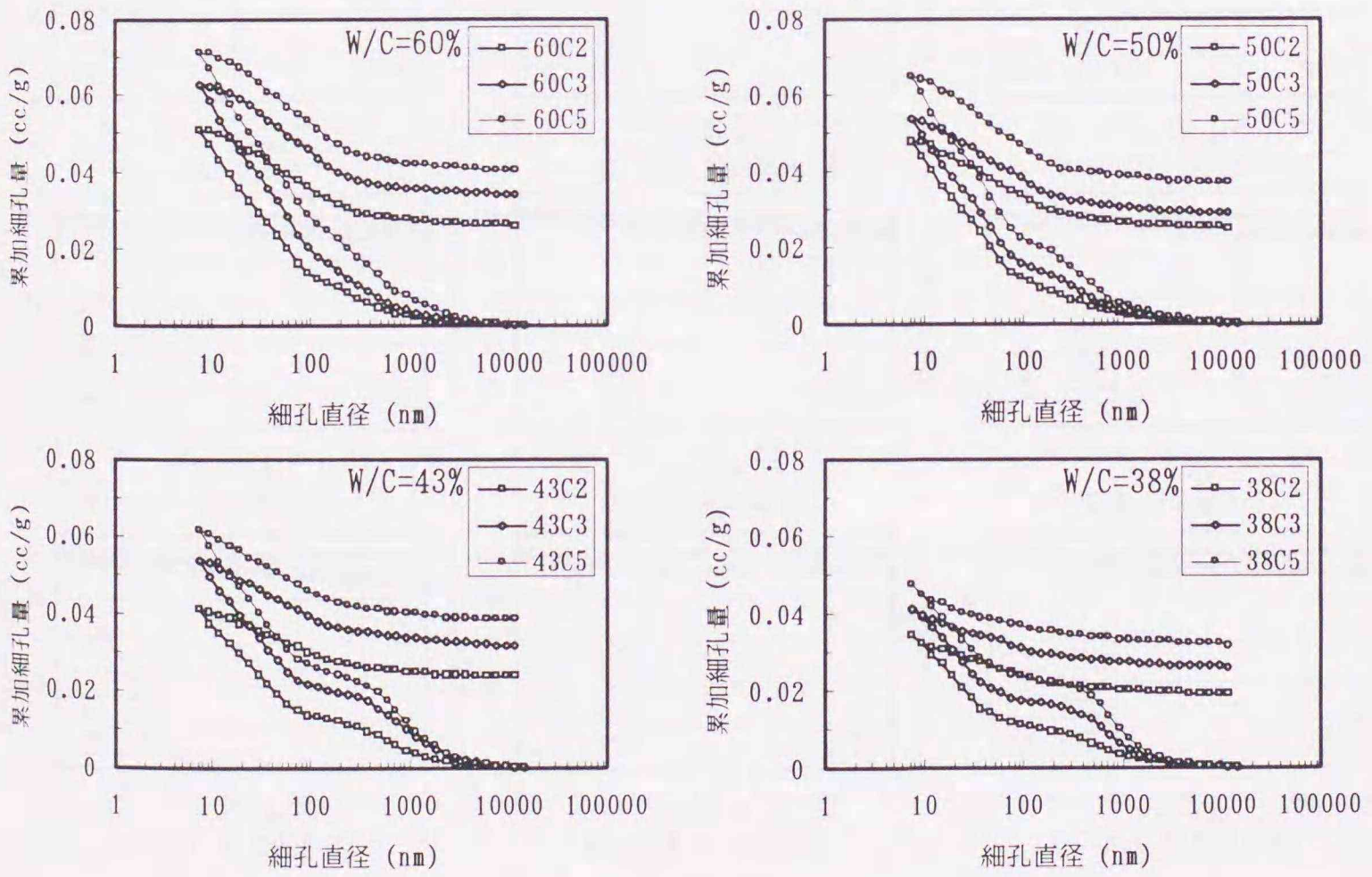


図１　細孔構造測定結果

(4) 凍結融解試験結果

凍結融解試験の結果を、相対動弾性係数、長さ変化、質量変化についてそれぞれ図2から図4に示す。

図2の相対動弾性係数の凍結融解回数による変化では、水セメント比60%および50%の目標空気量が少ないコンクリートでは、凍結最低温度の水準による劣化の違いが明瞭に示されており、凍結最低温度が低い場合に大きな劣化がみられる。一方、水セメント比43%および38%の場合は、空気量に関わらず、凍結融解300サイクルまでの繰り返しにおいて凍害劣化をほとんど受けなかったものの、凍結最低温度が低いほど劣化がやや大きい傾向が示されている。

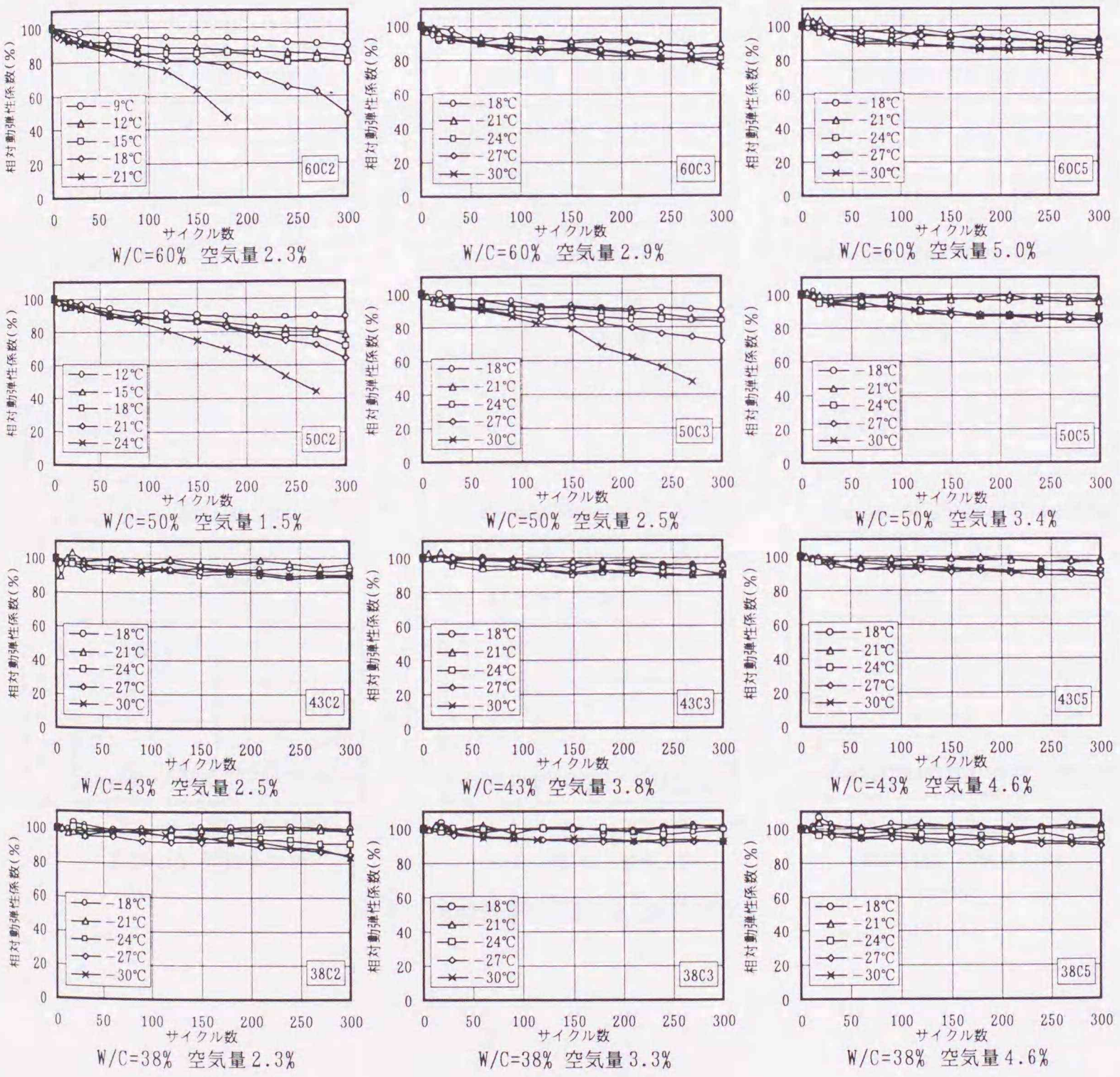


図2　凍結融解試験結果

図３に示した長さ変化は、水セメント比が大きく、空気量の少ないもので大きくなる結果となった。水セメント比４３％、３８％の試験体、および、目標空気量が５％の試験体では凍結融解作用の繰り返しによる長さ変化は認められず、劣化に関するこの傾向は図２に示した相対動弾性係数の場合と一致する。また、凍結時の最低温度が低いもので長さ変化が大きな結果が示されている。

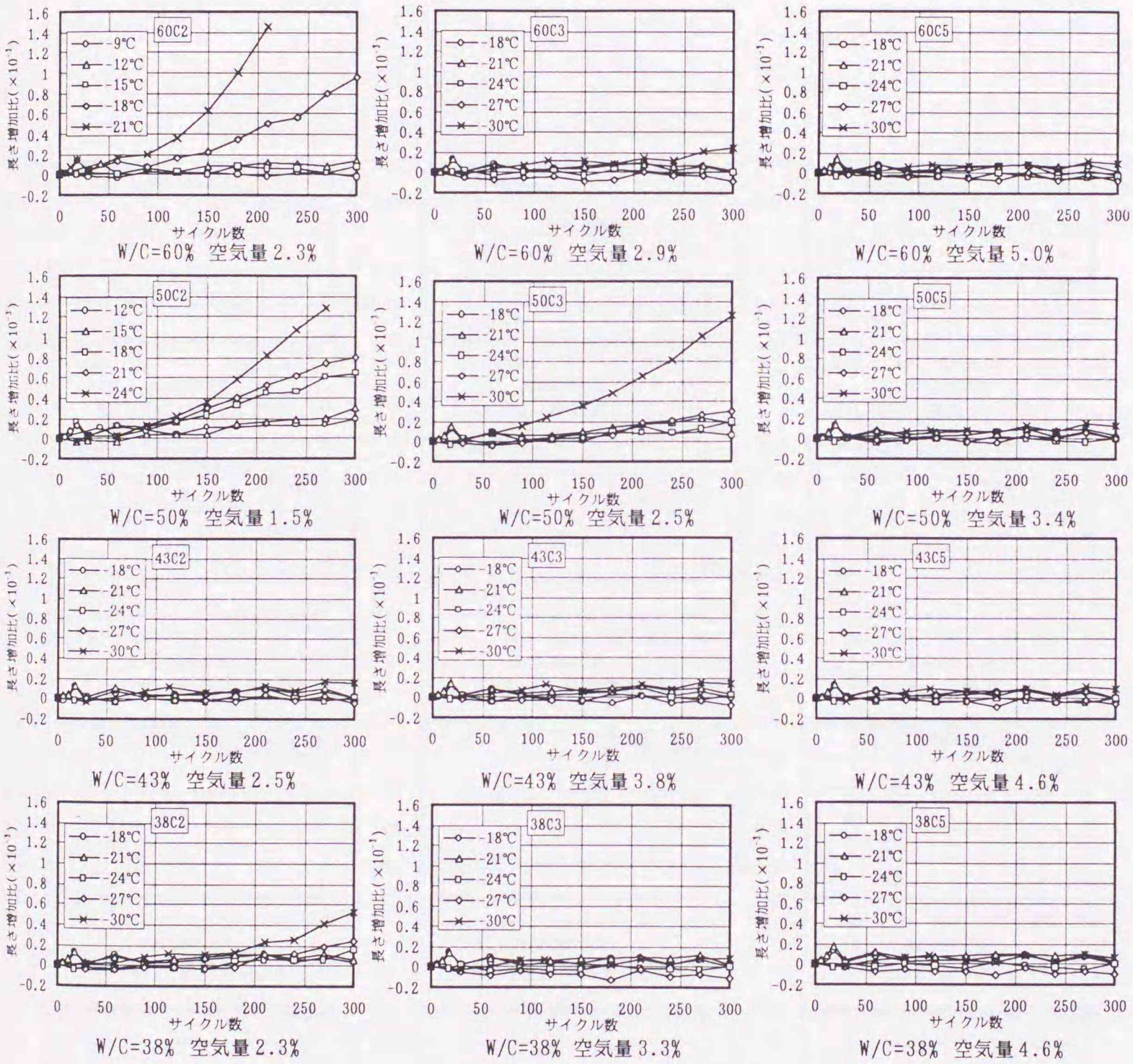


図３　凍結融解試験結果(長さ変化)

図４に質量減少量と凍結融解回数の関係を示す。各調合のコンクリートで、凍結最低温度が低い場合に質量減少量が多くなる傾向が示されている。また、水セメント比が大きな場合に質量変化が大きく、空気量による影響は明確ではない。質量減少と凍結融解回数の関係は各調合ごとにほぼ直線的ではあるが、水セメント比が６０％、目標空気量２％とのコンクリートで、凍結最低温度が低い場合に、質量減少量が０．０５程度に達した後に急増する傾向が見られ、これは相対動弾性係数が８０程度となる段階にほぼ対応する。

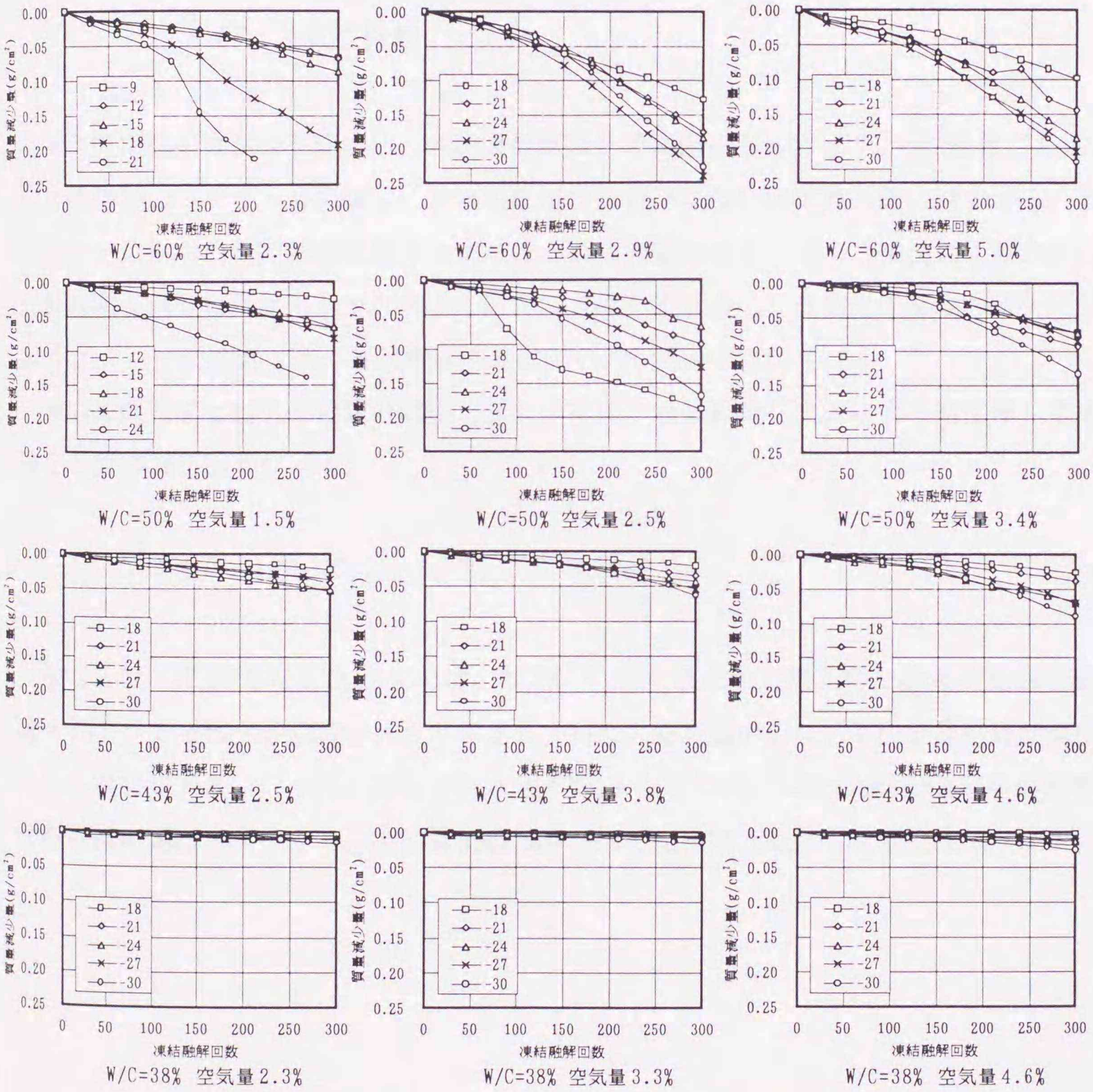


図４　凍結融解試験結果(質量変化)

5.4　考察

5.4.1　凍結最低温度と耐久性指数

膨張から組織の崩壊へとつながる内部劣化の形態を示す凍害の評価指標として耐久性指数が通常用いられている。耐久性指数は、0～100%の範囲に限定された値を持ち、単純計量値ではないため、0あるいは１００%に近い範囲と中間の範囲ではデータの加法性が成立しない。そのため、凍結最低温度と耐久性指数の関係を検討するための指標として、(１) 式に示す耐久性指数のロジット(オメガ)変換値を用いることとした。

$$DFL = \log_{10}(DF / (100 - DF)) \qquad (1)$$

ここに　DFL：耐久性指数のロジット変換値

DF：耐久性指数

耐久性指数のロジット変換値と凍結最低温度との関係を図５に示す。各試験体ごとに、耐久性指数のロジット変換値は、凍結最低温度の低下に伴いほぼ直線的に減少する。各調合ごとに得られた凍結最低温度の異なる５点の実験結果から最小二乗法により求めた近似直線を図５に併せて示す。多少のばらつきはあるものの、凍結最低温度と耐久性指数のロジット変換値には、各試験体ごとに高い線形性が認められる。

凍結最低温度と耐久性指数の関係、および前述の近似直線を次式により逆変換して求めた近似曲線を図６に示す。

$$DF = 100 \cdot 10^{DFL} / (1 + 10^{DFL}) \qquad (2)$$

水セメント比60%および50%では、ASTM C 666 A法の試験条件である凍結最低温度－18℃付近で耐久性指数が大きく変化し、特に、空気量の少ないもので凍結最低温度による影響が大きい。一方、水セメント比43%および38%では、凍結最低温度の影響は空気量に関わらず小さく、凍結最低温度が-18℃以上ではほとんど劣化しない。

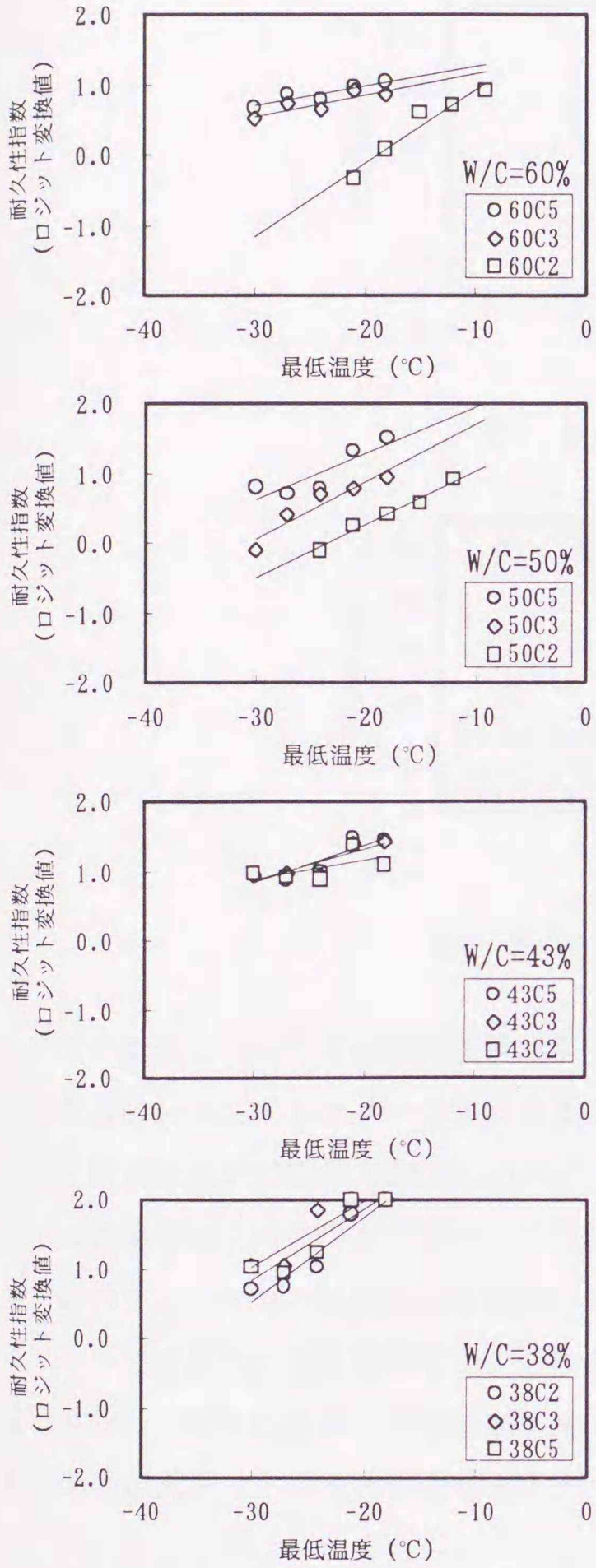


図5　耐久性指数のロジット変換値と最低温度

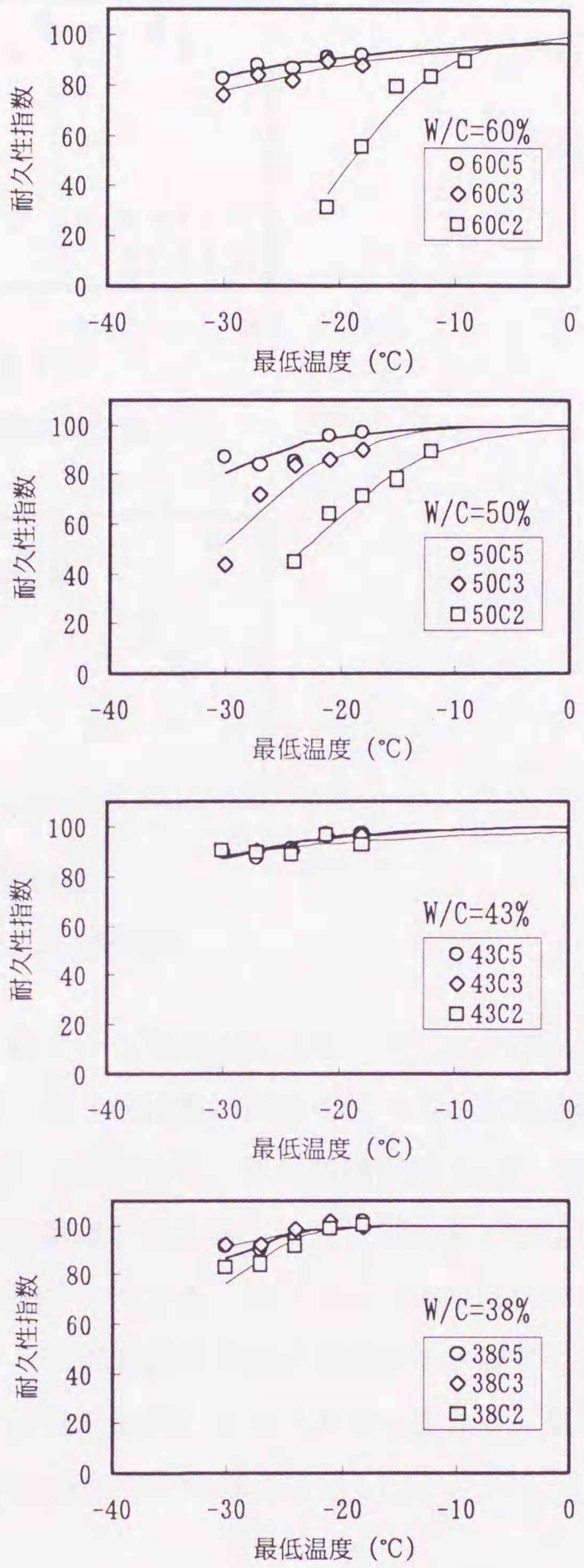


図6　耐久性指数と最低温度

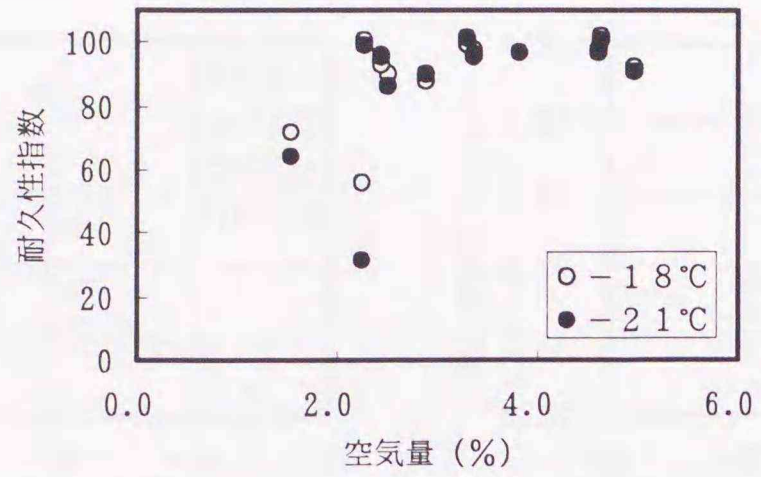


図7　耐久性指数と空気量

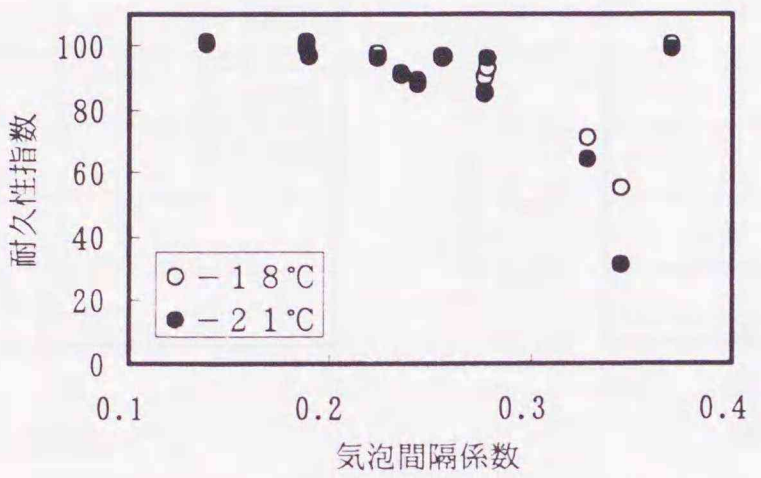


図8　耐久性指数と気泡間隔係数

全ての調合について凍結融解試験結果が得られている凍結最低温度－18℃および－21℃の場合の、リニアトラバース法による空気量と耐久性指数の関係を図7に、気泡間隔係数と耐久性指数の関係を図8に示す。空気量では3%以上、気泡間隔係数では0.3㎜以下の気泡組織を持つコンクリートでの耐久性指数は、水セメント比に関わらず80%以上であった。しかし、気泡間隔係数が0.3㎜以上であっても、水セメント比の低いコンクリートでは高い耐久性指数を示すものもあり、気泡組織のみで耐凍害性を評価する事はできない。耐久性指数と凍結最低温度の関係は気泡組織によって大きく異なり、気泡間隔係数が大きく、耐凍害性に劣るもので凍結最低温度の影響が大きい。

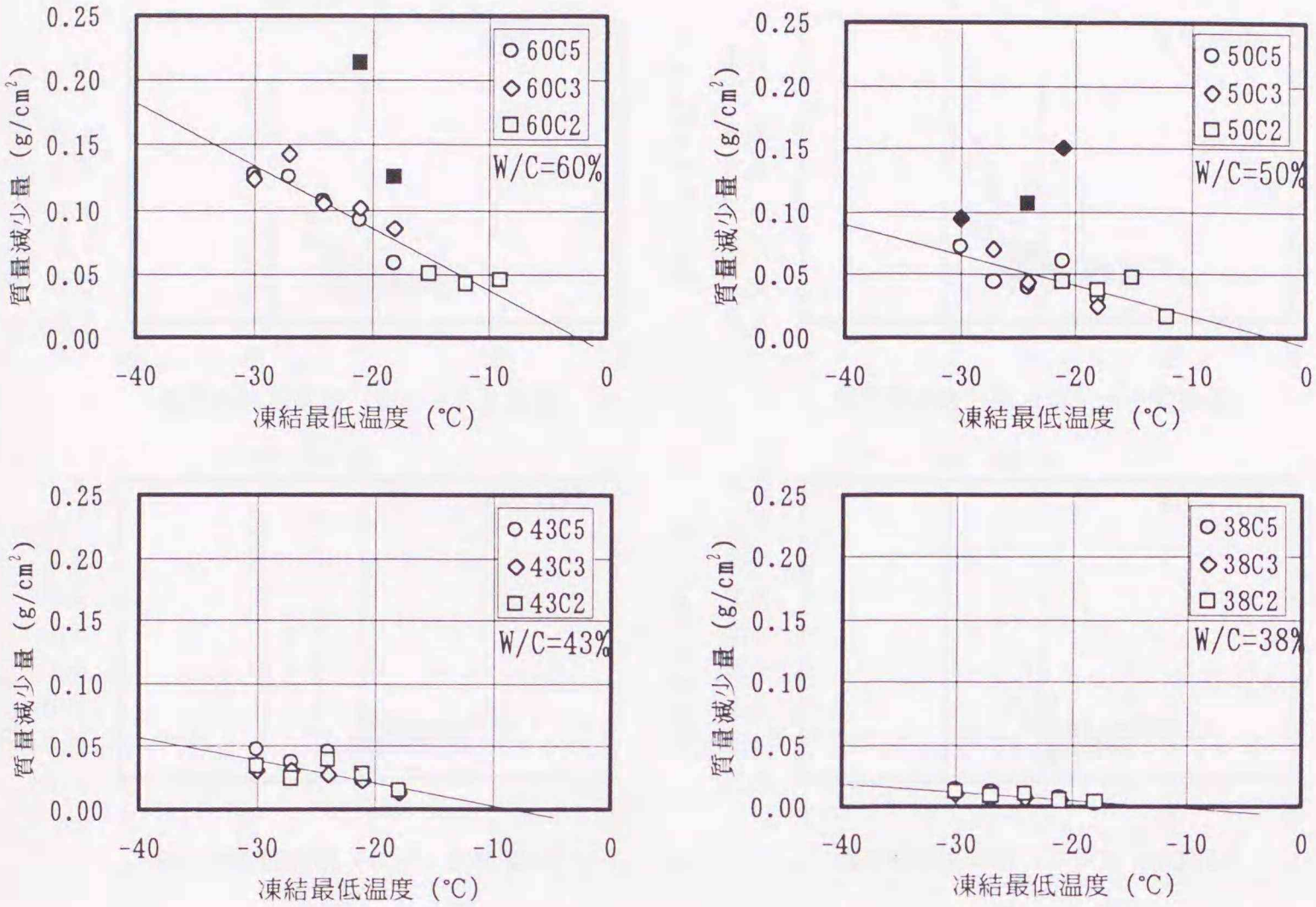


図９　質量減少量と凍結最低温度

5.4.2　凍結最低温度と質量減少量

全ての供試体について結果が得られている凍結融解 210 サイクル時までの質量減少を試験体の表面積で除し単位表面積当たりの質量減少量を求め、凍結最低温度との関係を図９に示した。

スケーリングの検討に際し、相対動弾性係数が 80％以上の供試体は、内部劣化が起きずに表面層の剥離のみが生じているものとし、80％以下の供試体はスケーリングに加えて内部劣化の影響による質量減少が含まれるものと解釈した。図９において黒塗りで示した内部劣化の生じている供試体を除くと、凍結最低温度が低いほど供試体の質量減少量が多く、その関係は各水セメント比ごとにほぼ直線的である。水セメント比の大きいものほど質量減少の割合が大きく、また、空気量による明確な相違は認められなかった。各水セメント比ごとに求めた近似直線を図９中に実線で示す。水セメント比が大きいほど近似直線の勾配が大きく、凍結最低温度の影響を大きく受ける傾向が認められ、凍結最低温度のわずかな低下でスケーリングが大きくなる。

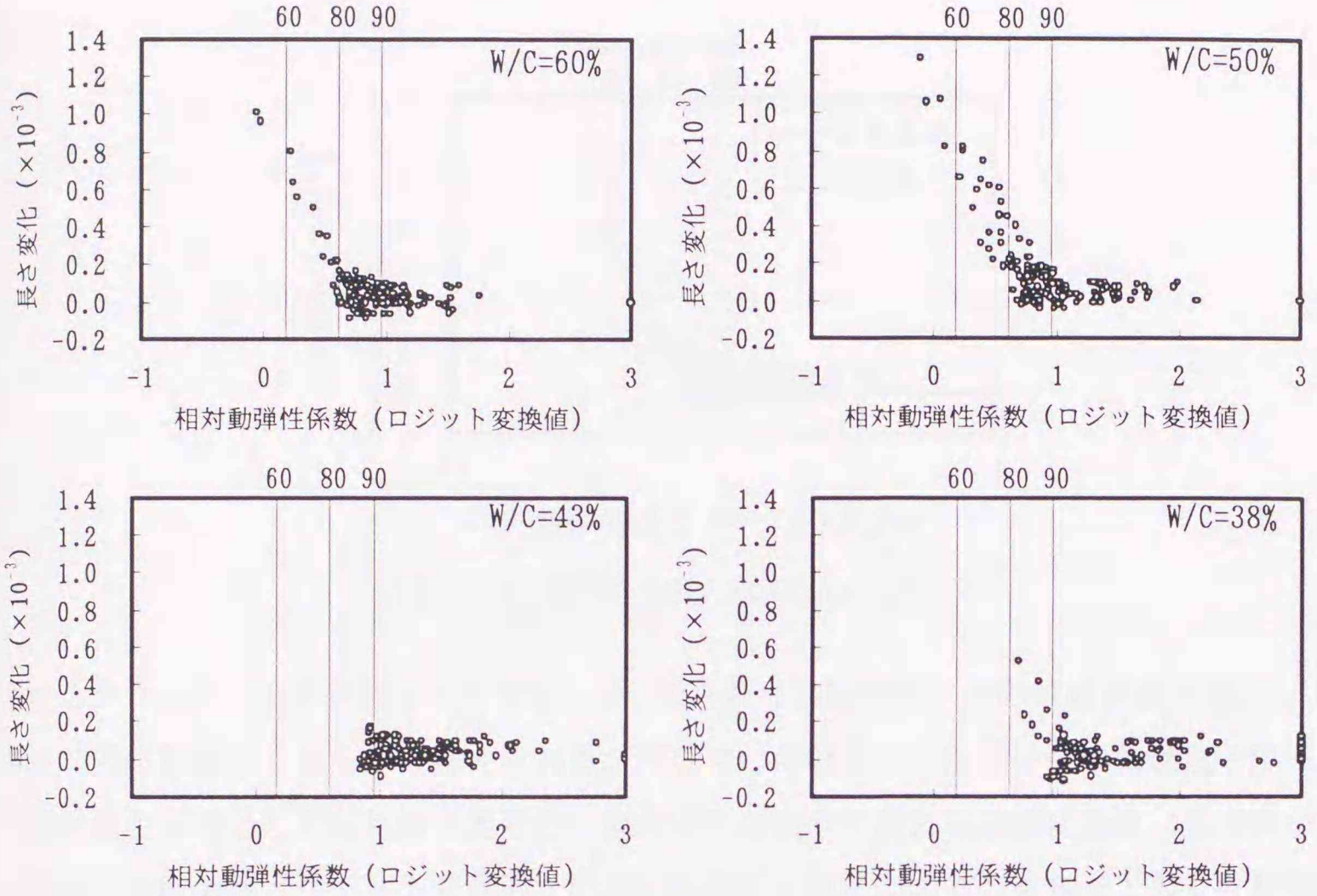


図１０　相対動弾性係数と長さ変化

5.4.3　相対動弾性係数と長さ変化

凍害を受けたコンクリートの相対動弾性係数の低下と長さ変化には対応関係が認められ、相対動弾性係数で６０程度にまで劣化したコンクリートでは約0.1%の膨張が生じることが知られている。

本実験で得られた相対動弾性係数のロジット変換値と長さ変化の関係を図１０に水セメント比ごとに示す。水セメント比４３%の試験体では、本実験の範囲で相対動弾性係数が大きく低下したものが無く、長さ変化もほとんど認められなかった。他の水セメント比の試験体では、相対動弾性係数で９０程度以上で長さ変化がほとんど認められないものの、相対動弾性係数が８０程度より低い場合に長さ変化が大きくなる傾向が示されている。

第４章で示したように、凍害は細孔中の過冷却水が凍結する際に発生する不凍水圧により硬化セメントペースト部の組織が破壊されて起こると考えると、融解後の試験体の膨張は、破壊により生じたマイクロクラックの累加と考えることができる。破壊により生じたマイクロクラックの幅が小さい場合には、融解後にこれらのクラックは閉じ、組織のゆるみにより相対動弾性係数は低下するものの残留変形としての膨張は現れないが、マイクロクラックの幅がある値を超えると融解後にも開いたクラックが残り、これらの

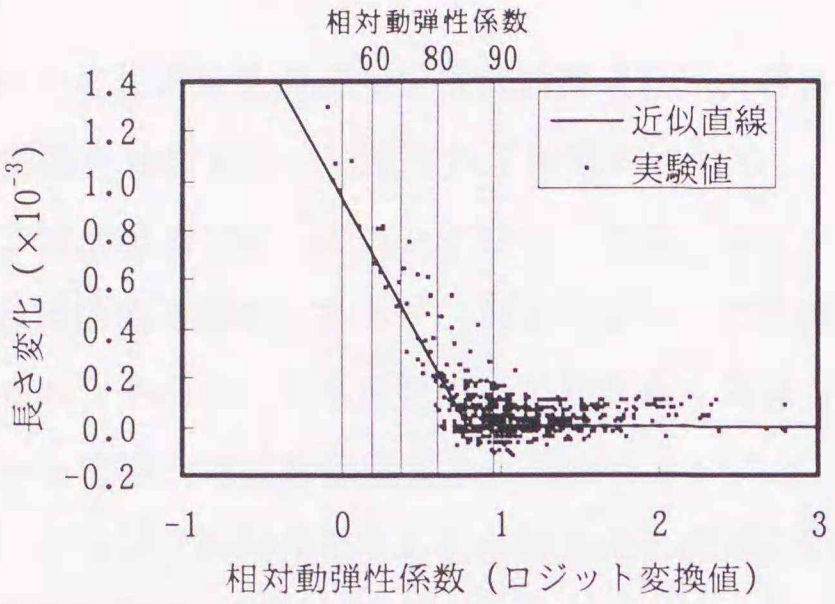


図１１　相対動弾性係数と長さ変化の近似

開いたクラックに水が供給された場合には、引き続く凍結作用下での凍結水量が増加し、さらに劣化が進行するものと考えられる。そこで、全体を、相対動弾性係数は低下するが長さ変化がほとんど現れない範囲と、長さ変化が大きく現れる範囲に分け、長さ変化と相対動弾性係数（ロジット変換値）の関係を最小２乗法により２直線で近似した結果を図１１に示す。２つの近似直線は、相対動弾性係数のロジット変換値DFL=0.7436（相対動弾性係数で84.7)、長さ変化L=0.0099 × 10^{-3}で交わる次式で記述される。

$$L=-0.01901DFL+0.05702 \qquad (DFL>0.7436)$$

$$L=-1.314DFL+1.020 \qquad (DFL<0.7436)$$

相対動弾性係数で約８５％以上では相対動弾性係数が低下しても融解後の長さ変化は現れず、相対動弾性係数が約８５％を下回る程度に劣化が進行すると融解後の長さ変化が現れ、相対動弾性係数がさらに低下した場合に長さ変化が大きくなることが記述されている。

融解後に測定される長さ変化をマイクロクラックの累加による変形と考え、コンクリートの耐久性全般に対する開いたクラックの影響を考慮した場合に、劣化の程度としては相対動弾性係数で８５％が耐凍害性の目安と考えられる。

5.5　5章の結論

凍結最低温度の水準を変化させた促進凍結融解試験を行い、凍害による劣化程度に及ぼす凍結最低温度の影響を検討した。結果は以下に要約される。

1)水セメント比および気泡組織が同一のコンクリートでは、ロジット変換した耐久性指数と凍結最低温度はほぼ直線関係にあるが、コンクリートの耐凍害性に及ぼす凍結最低温度の影響は水セメント比および気泡組織により大きく異なり、いわゆる耐凍害性に優れたコンクリートでは、凍結最低温度の影響が小さいことが明らかとなった。

2)コンクリートのスケーリングの指標となる質量減少量と凍結最低温度の関係は、内部劣化が生じているものを除くと直線で近似される。水セメント比が大きいほど、質量減少量に及ぼす凍結最低温度の影響は大きく、気泡組織の相違による明確な差は認められない。

3)ロジット変換した相対動弾性係数と長さ変化の対応関係から、相対動弾性係数が約８５％以上の範囲では長さ変化はほとんどなく、相対動弾性係数が８５％を下回ると融解時の長さ変化が観察され、両者の関係は相対動弾性係数８５％で交差する２直線でほぼ近似される。凍害による長さ変化をマイクロクラックの累加による変形と考え、コンクリートの耐久性全般に対するクラックの影響を考慮すると、相対動弾性係数で８５％が凍害による劣化程度の１つの目安となる。

参考文献

1)田畑　雅幸：コンクリートの凍害における環境条件の影響に関する研究、北海道大学博士論文、1986

第６章　過冷却水の凍結を考慮した凍害機構

６．１　はじめに

凍害の基本的な原因は細孔中の水の凍結にあり、凍害による劣化を受けるセメント硬化体では、凍結融解作用下で膨張収縮挙動を示し、融解後の残留変形は劣化の履歴を表すと考えられている。鎌田らの硬化セメントペーストを用いた実験やＷｉｌｌｓのコンクリートを用いた実験によると凍結融解作用時の最大変形量の約５０％が融解後に残留することが示され、組織がゆるみ、崩壊へとつながる内部劣化の凍害形態はその変形挙動と関連することが知られている[1]。この凍害機構について、Powers[2]の水圧説では水の相変化による体積増が不凍水の移動を起こし、その際に不凍水圧が発生するものとし、また、鎌田[3]は凍害劣化に対する凍結温度の影響を融点降下による凍結水量の変化で説明しているが、組織破壊を起こす水圧とその結果起こる変形についての定量的な記述は行われていない。

一方、コンクリートの凍害は多くの要因の影響を受けることが知られており、大きく内的要因と外的要因に分けられる。内的要因は水セメント比、使用骨材、空気量といった材料自身に関する要因であり、外的要因は温度、含水状態、湿度といった周囲の環境条件である。これら個々の要因の影響については多くの研究があるものの、自然環境下のように多くの要因が複合して作用する場合の影響程度を総合的に定量評価する方法は示されていないのが現状である。

本章では、第４章において示した過冷却水の凍結に起因する変形とモルタルの凍結融解挙動の対応、および、第５章で示したコンクリートの凍害におよぼす凍結温度の影響に関する結果をもとに、凍結融解作用により水圧と変形が発生する凍害機構を過冷却状態にある水の凍結に着目して検討した。また、凍結融解作用下の長さ変化挙動を温度、乾燥程度、セメント硬化体の細孔構造、気泡組織、引張強度から定量的に記述するモデルを構築し、モルタルを用いた実験によりその適用を検討した。さらに、コンクリートの凍結融解試験結果とモデルによる長さ変化挙動の対応について検討した。

6．2　過冷却水の凍結を考慮した凍害機構の提案

第４章において、凍結過程の長さ変化挙動と過冷却水の凍結に起因する変形との対応を明らかとした。ここでは、過冷却水の凍結に着目した検討を行い、セメント硬化体組織を破壊する水圧の発生と組織の変形を生じる機構を提案した。

過冷却現象下にある水が凍結する際の氷晶の成長速さはバルクの水の凍結と比較して非常に速いことが知られており、多くの測定結果は過冷却度の指数関数で表現され、その１つであるHilligによるガラス管内の氷晶の成長速度dr/dt(mm/s)は次式で与えられている[1]。

$$dr/dt=1.6\,\Delta T^{1.7}(mm/s)$$

Hillig式によると、過冷却水が凍結する際の氷晶成長速さは、過冷却度を５℃とした場合には約２５mm/s、過冷却度が１℃でも１．６mm/sと氷晶が存在する細孔と比較して非常に大きい値を示す。Powersは水セメント比６０％のコンクリートについて組織破壊が起きる不凍水圧を発生する氷の凍結速さをDarcy則を用いて試算し、0.7mm/s（１００in./hr.）[2]という値を得、このような凍結速さは実験室環境下でも起こりそうにないとしている。過冷却現象下にある水が凍結する際の氷晶の成長速さはPowersの試算値を大きく上回るものであり、過冷却水が凍結する際の氷晶の急激な成長と体積増が不凍水の移動を起こし、それに伴い組織を破壊する水圧が発生すると考えられる。

過冷却現象下の水が氷へと相変化する際の体積増分を約9%とすると、半径がr_i(mm)の球状の氷晶が成長する際の体積増の速さdV/dt(mm³/s)は次式で得られる。

$$dV/dt=dV/dr_i\cdot dr_i/dt=0.09\cdot 4\pi r_i^2\cdot 1.6\,\Delta T^{1.7} \qquad (1)$$

セメント硬化体中で成長しうる氷晶の半径r_iは細孔の大きさにより規定され、過冷却度が同じ場合には大きな細孔中の過冷却水が凍結する場合に氷晶の体積増が急速になる。過冷却度ΔＴは融点と凍結温度の差であり、融点は細孔径に依存し、融点以上の温度では凍結は起き得ない。ある凍結温度で過冷却水が凍結する場合には、径が大きな細孔中の水で融点が高いほど過冷却度が大きくなり、氷晶の体積増が急速になる。従って、過冷却現象下で氷晶が成長する際の体積増の速さは、細孔径とそれに対応した融点、及び、凍結する温度により決定されることとなる。

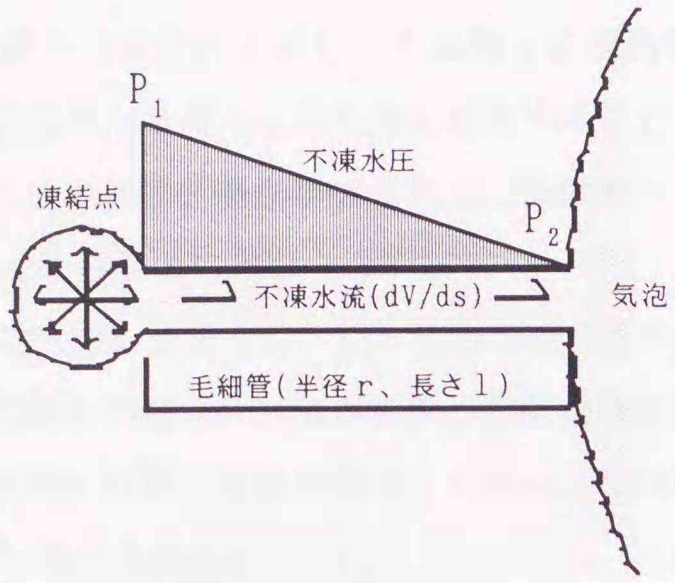


図1　不凍水圧発生の概念図

過冷却現象下にある水が凍結する際の急速な氷晶の成長は、急激な体積変化につながり、この体積増分に相当する不凍水が未凍結の空隙中を非常に大きな流速で移動することとなる。

単純化した不凍水圧発生の概念を図１に示す。凍結点から押し出された不凍水は毛細管中を移動し、気泡に排出される。凍結点が存在する細孔と気泡表面の間が、長さｌで半径ｒの直管により結ばれているとして、これに、定常非圧縮性粘性流に関するPoiseulleの式を適用すると、管内の流速Ｇは圧力勾配dP/dxと管の半径の４乗に比例することとなる。

$$G = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{dP}{dx} \qquad (2)$$

ここに　　η：水の粘性係数(N mm^{-2}sec)

過冷却度ΔＴで半径ｒの氷晶が成長する際に凍結点から排出される不凍水の流速は(１)式で記述され、気泡表面では不凍水にかかる水圧が０であるとする。気泡へつながる半径ｒの細孔がｎ本あるとした場合に、凍結点が存在する細孔で発生する不凍水圧は次式で得られる。

$$P = \frac{8\eta Gl}{n\pi r^4} \qquad (3)$$

ここに　$G=dV/dt=0.09\cdot 4\pi r_i^2\cdot 1.6\,\Delta T^{1.7}$　　（１）式

発生する不凍水圧は凍結点から排出される不凍水の流速Ｇと気泡までの距離ｌに比例

し、不凍水が移動する細孔の半径の４乗と細孔本数ｎに反比例することとなる。通常のコンクリートではＡＥ減水剤を使用して気泡を連行することで耐凍害性が大きく向上することが知られており、これは、小さな独立気泡を多数連行することにより図１中の気泡までの距離ｌが短くなることに他ならない。

図１中の不凍水圧P_1は（３）式で記述され、この不凍水圧がセメント硬化体の引っ張り強度を超えた段階で組織が破壊され変形が起き、組織破壊後の凍結水量が多いほど変形量も多くなる。この微視的な変形の累加がコンクリートの巨視的な膨張となり、凍害として観察されるものと考えられる。

本研究で示した凍害機構はT.C. Powersの水圧説、および、鎌田による融点降下を考慮した凍害理論に基礎を置いたものであるが、これまで考慮されていなかった過冷却水の急激な凍結とそれに伴う不凍水の移動により不凍水圧の発生を説明したものである。

気泡と凍結点を結び、その中を不凍水が移動する細孔の構造を的確に評価することにより定量化が可能であると考えられる。気泡へとつながる細孔の径と本数によりセメント硬化体組織の透水性と不凍水圧の大きさが決定される。温度低下に伴い生成した氷は細孔を閉塞し、氷でふさがれた細孔が増加することは透水性を低下させ、発生する不凍水圧を増大させることとなる。

また、相対湿度９０％以下の湿度で乾燥した状態では凍害が問題とならないことも知られており、これは、大きな径の細孔中に毛管凝縮水が存在しなくなり、凍結水量が減少するとともに凍結による体積増分を吸収する空間ができるためと考えられている。

不凍水の移動に寄与する細孔を的確に記述し、凍結や乾燥の影響を含めて、凍結融解作用下の変形挙動と細孔構造、温度、気泡との関係を定量化することが課題となる。

6．3　過冷却現象を考慮した凍害モデルの提案

6．3．1　モデル化の概要

ここでは、前節で提案した凍害機構をもとに凍結過程の変形を算定するモデルを検討する。

前節で提案した新しい凍害機構は以下に要約される。過冷却水の凍結に伴う急激な氷晶の成長は、急激な体積増を起こし、体積増に相当する水が気泡へと非常に大きな流束で排出される。この際、水の粘性抵抗により発生した水圧がセメント硬化体の引張強度を超えた場合に破壊が生じ、その後の凍結に伴う体積増により変形が生じる。

これらの過程について、不凍水の流束、セメント硬化体の透水性、気泡組織、不凍水圧の発生と変形の順にモデル化を行った。モデル化のフローを図２に示す。モデル化にあたり、温度区間を１℃ごとに区切り、各区間ごとの算定とすることで単純化を図ることとした。ここで示す凍害機構のモデルは、細孔構造、気泡組織、凍結温度、引張強度により１回の凍結過程を対象とした変形挙動を記述するもので、骨材種類の影響や外部

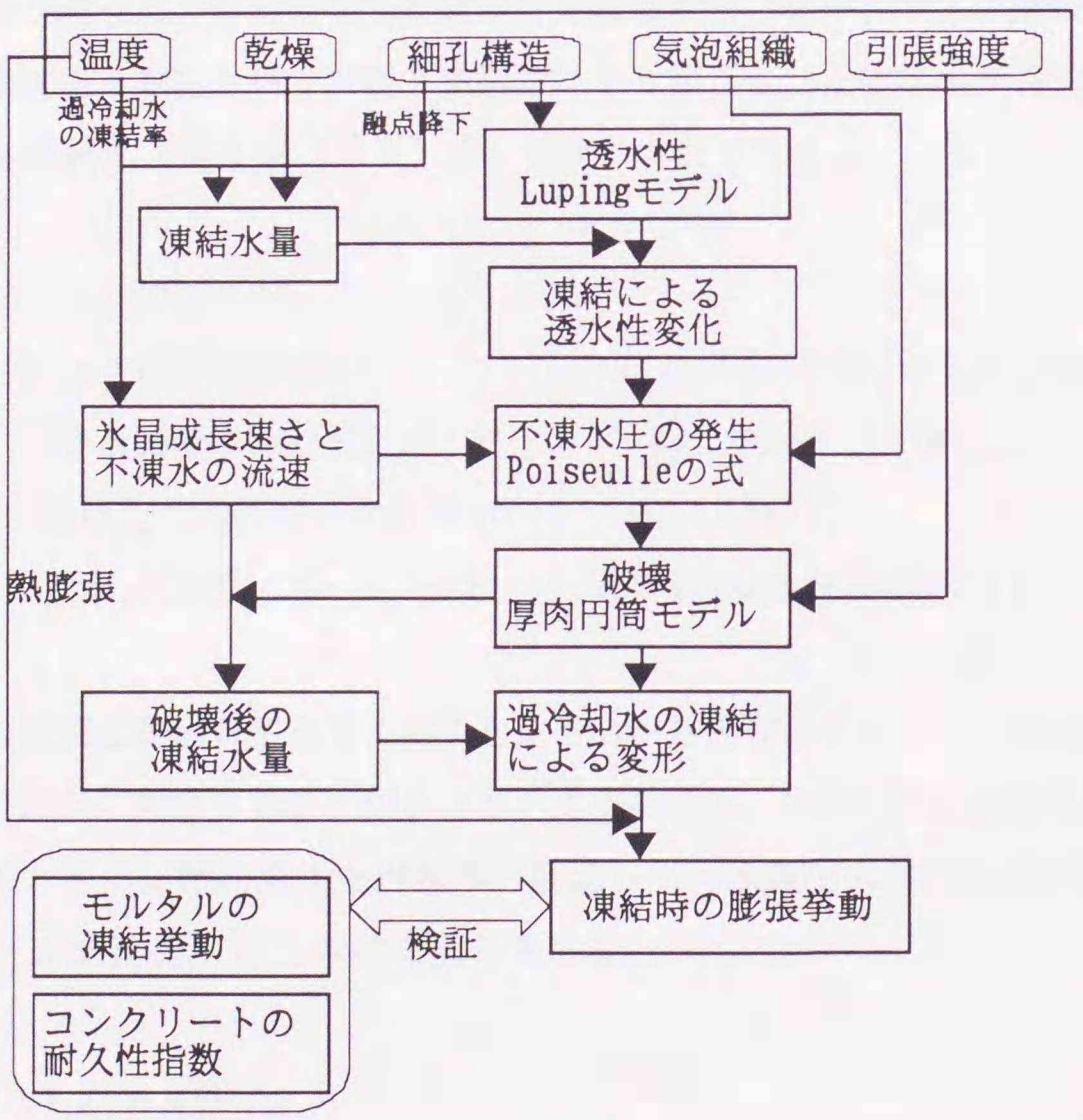


図２　モデル化のフロー

からの水の供給、繰り返しの効果については考慮していない。

6．3．2　過冷却水の凍結と不凍水の流束

コンクリートの細孔中に存在する水は細孔径に応じた融点以下の温度で凍結するが、一部は過冷却状態となり液体のまま存在し続け、氷晶核の生成を契機に急速に凍結する。この過冷却水の凍結率は異なる凍結最低温度からの融解曲線を解析した第４章の実験式((5)式）で記述される。また、過冷却現象下の凍結水量は第４章に示した方法で算定することができる。過冷却水が凍結する際の氷晶成長速度はHilligの式で表されるものとした[4]。過冷却水の凍結に伴う急速な体積増加は氷晶の成長速さの関数として記述することとし、凍結による氷晶の成長は等方性を持つものと仮定した。細孔中の過冷却水の凍結にともなう急激な体積増分に相当する不凍水が凍結点から押し出されるものとしてその流束を算定した。

（１）過冷却水の凍結

毛細管中の水は細孔半径に依存して融点降下を示し、融点T_mに対応する半径r_mの細孔中の水は融点T_mより高い温度では凍結しない。さらに、凍結過程では過冷却現象のために、一部の水が融点以下の温度でも凍結せず過冷却水として存在する。融点降下度と細孔半径の関係は第４章において交流２電極法により測定された化学ポテンシャルの変化から得られた実験式（第４章（１１）式）を用いて記述した。

$$r=r_k+t_{af}=-3V_M\sigma/\mu_T \qquad (4)$$

ここに　r：細孔半径(m)　　r_k：Kelvin半径$=-2V_M\sigma/\mu_{Tm}$(m)

t_{af}：不凍水層厚さ(m)$=-V_M\sigma/\mu_{Tm}$　　V_M：モル分子容(m^3/mol)

μ_{Tm}：融点T_mでの不凍水の化学ポテンシャル(J/mol)

$$\mu_{Tm}=\ln(T_m/273)\cdot(6661.4+1.508\cdot10^{24}\exp(-12406.7/T_m))$$

凍結水量の算定は融点降下度で１℃ごとに区分した区間ごとに行い、その総計を凍結水量とした。融点に対応する細孔径を（４）式から求め、平均の半径を各区間を代表する区間半径ｒとする。細孔形状を円筒形と仮定して、水銀圧入法による区間細孔量ΔV_rから半径ｒの細孔長さl_rを次式により求める。

$$l_r=\Delta V_r/(\pi r^2) \qquad (5)$$

融点T_mでの融解量V_mは(4)式中の不凍水層厚さt_{af}を考慮して次式で得られる。

$$V_m = l_r \pi (r - t_{af})^2 \qquad (6)$$

温度T_fにおける半径rの細孔中の過冷却水の凍結確率${}_fR_{Fm}$は、過冷却可能な温度範囲に対する過冷却度の比を比過冷却度${}_fR_{Sm}$として次式で得られる（第４章（５）式)。

$${}_fR_{Fm} = 0.587 + 0.413 \cdot {}_fR_{Sm} \qquad (7)$$

ここに

${}_fR_{Fm}$：融点T_mの水の凍結最低温度Tfでの凍結率

${}_fR_{Sm}$：融点T_mの水の凍結最低温度T_fでの比過冷却度

$${}_fR_{Sm} = (T_f - T_m)/(228 - T_m)$$

T_m：融点(K)　　T_f：凍結最低温度(K)

半径r_mの細孔中の過冷却水の、温度T_fにおける凍結量の増分$\Delta {}_fV_m$は、融点T_mで融解する水量ΔV_mに凍結率の増分ΔR_fを乗じることで(8)式により得られる。

$$\Delta {}_fV_m = \Delta V_m \cdot \Delta {}_f R_{Fm} \qquad (8)$$

（２）過冷却水の凍結に起因する不凍水の流束

過冷却した水が凍結する際の急速な氷晶の成長により、水が氷へと相変化する際の体積増が急激に起こり、その体積増分に相当する不凍水が急速に移動するものとして、不凍水の流束についてモデル化を行う。

細孔溶液中の溶質の種類、濃度による氷の構造、融点への影響については一定であるものとみなして考慮せず、細孔溶液中で均質、あるいは不均質核生成が起きて開始する氷晶の成長は等方性を持ち細孔壁に達するまで球状に成長するものとし、凍結点細孔の形状も球形を仮定した。

過冷却水が凍結する際の氷晶の成長速度は過冷却度の指数関数で記述されることが知られており[4]、ここでは、測定した過冷却度の範囲が比較的広いHillig とTurnbullのガラス管内の氷晶の成長速さについての測定結果から得られた（9）式を用いることとした。

$$v_i=1.6\times10^{-3}(T_m-T_f)^{1.7} \quad (9)$$

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

氷晶の成長速さが同じ場合には、球体と仮定した氷晶が大きいほど氷晶の成長による体積増の速さは大きくなり、その結果、単位時間に移動する不凍水の量も多くなる。氷晶の体積をV_i、氷晶半径をr_i、凍結した水の体積をV_wとすると水が氷へ相変化する際の体積増を９％として以下の関係が得られる。

$$V_i=4\pi r_i^3/3=1.09\cdot V_w$$

$$r_i=v_i\cdot t$$

$${}_fG_m=d(V_i-V_w)/dt=0.09/1.09\cdot dV_i/dt=0.0826dV_i/dt$$

ここに　${}_fG_m$：単位時間に排出される不凍水の量(m^3/s)

上の３式から単位時間に凍結点から排出される不凍水の量${}_fG_m$は（10）式で得られる。

$${}_fG_m=0.0826\ dV_i/dt=0.0826dV_i/dr_i\cdot dr_i/dt=0.0826\cdot4\pi r_i^2\cdot v_i \quad (10)$$

流束${}_fQ_m$(m/s)は単位時間に排出される不凍水の量${}_fG_m$を、球形と仮定した凍結点の細孔表面積で除して次式で得られる。

$${}_fQ_m=0.0826\cdot4\pi r_i^2\cdot v_i/(4\pi r^2) \quad (11)$$

ここに　${}_fQ_m$：不凍水の流束($m\ s^{-1}$)

r：球形を仮定した凍結点の細孔半径(m)

6．3．3　セメント硬化体の透水性と細孔構造

凍害の原因となる不凍水圧は不凍水の移動に伴い発生し、両者の関係は透水性に大きく依存する。不凍水で充たされた管内の水分移動は毛管流が卓越するものと考えると、温度が低下するに従いセメント硬化体中の凍結水量が増加し、氷で塞がれた状態の細孔が増加することは不凍水が移動できる細孔の減少につながり、透水性が低下するものと考えられる。凍害の原因となる不凍水圧の発生をモデル化するにはこの点を考慮する必要がある。ここでは、水銀圧入法による細孔構造測定結果を細孔径ごとにｎ本の直管に

置き換えPoiseulleの式により流束と水圧の関係を記述したLupingの３次元交差モデル[51]を適用し、細孔中の水が凍結することによる透水性の変化をモデル化した。

非圧縮性の液体の移動はPoiseulle の式により記述されるが、これは定常状態にある液体の移動を記述するものであり、本研究で扱う不凍水流は実際には非定常流と考えられることから、厳密な意味では適用できない。しかし、モデルの単純化を考慮し、不凍水圧と流速、気泡分布、細孔構造の関係を以下のPoiseulleの式で記述することとした。

$$G = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{dx} \qquad (12)$$

ここに　G：流速(m^3/s)　　r：水が移動する管の半径(m)

dP/dx：圧力勾配(N/m^3)　　η：水の粘性係数($N\ s\ m^{-2}$)

（12）式は、管が長いほど、径が細いほど、また、流速が大きいほど毛細管内の圧力は大きくなることを示している。

図１に示すように、水が凍結する細孔内の不凍水圧をP_1、圧力緩和の場である気泡への出口での不凍水圧P_2を０とすると、凍結点と気泡の距離を１として圧力勾配はP_1/lとなる。また、この場合、気泡へつながる半径ｒ、長さｌの直管がｎ本ある場合には、不凍水の流速Ｇと凍結点での圧力P_1の関係は次式で記述されることが知られている。

$$P_1 = \frac{8\eta G l}{n\pi r^4} \qquad (13)$$

ここで、P_1を凍結点周囲の硬化セメントペーストが破壊される圧力とすると、組織が破壊されずに凍結点から排出可能な流速は気泡への距離ｌと管の径ｒおよび本数ｎに依存することとなる。換言すると、気泡への距離ｌと管の径および本数が一定の場合に、凍結による体積増にともない排出される水の流速Ｇがある値を超えると組織破壊が起きることになる。

Poiseulleの式から導かれた（13）式において、気泡へつながる管路の半径ｒとその本数ｎは硬化セメントペースト部分の細孔構造に依存し、圧力勾配を駆動力とする水分の移動係数が決定される。

Lupingらは水銀圧入法による測定結果から、細孔径ごとにその本数を算定する方法を示している。それによると、１次元における細孔半径ｒと空隙率ε、単位長さあたり

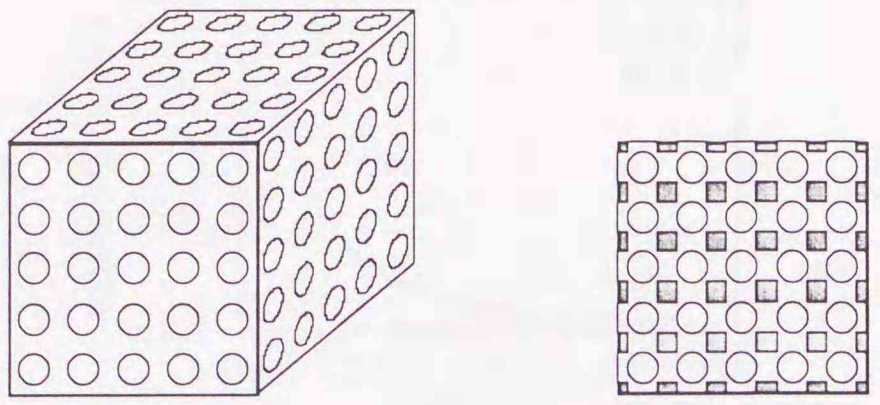


図３　Lupingの３次元交差円筒細孔モデルの概念図（半径r_i）

の細孔数Ｎの数学的な精密解は次式で得られる。

$$rN=\frac{\pi}{8\sqrt{2}}\left(2\cos\left(\frac{1}{3}\arccos\left(1-\frac{64\,\varepsilon}{\pi^3}\right)+\frac{4\pi}{3}\right)+1\right) \tag{14}$$

ここに　ｒ：細孔半径　　ε：空隙率

（14）式中のＮは単位長さあたりの半径ｒの細孔本数であり、単位面積あたりの半径ｒの細孔本数はN^2で得られることとなる。

Lupingの３次元交差円筒モデルでは、総細孔率をε_tとした場合に、単位面積あたりの細孔本数はε_tに比例し、細孔の有効長は（１－ε_t）倍に減じられるものとして交差部分、および、多孔体中に複雑に配置されている大きな細孔の影響を考慮しており、セメント硬化体内部の流束は実験定数βをとりいれた（15）式で記述されている。

$$Q=\frac{\pi}{8\eta}\frac{dP}{dx}\frac{\beta\ \varepsilon_t}{(1-\varepsilon_t)}\sum N_i^{\,2}r_i^{\,4} \tag{15}$$

（14）式、（15）式により、水銀圧入法による細孔径分布から流束と圧力の関係を記述したのがLupingの３次元交差モデルである。

Lupingモデルをもとに細孔中の水が凍結した場合の透水性の変化を検討する。（14）式の単位長さあたりの細孔本数Ｎを算定する際に用いた空隙率εに、内部に氷が存在せず不凍水で満たされている細孔量から算定した空隙率を用いることで凍結による透水性の変化を表現することとした。

半径ｒの細孔のうち不凍水の移動が可能な部分の空隙率は、水銀圧入法により得られた空隙率εに（7）式の凍結率${}_fR_{Fm}$から求めた不凍水率（１－${}_fR_{Fm}$）を乗じることで得られる。細孔半径ｒ、単位長さあたりの細孔本数Ｎと不凍水の移動が可能な細孔の空隙率

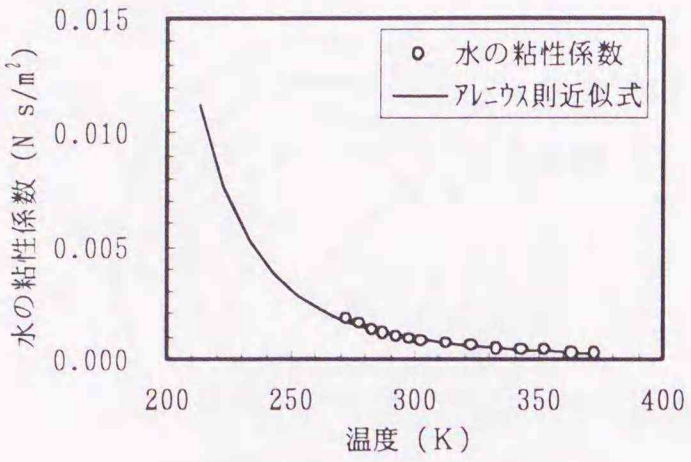


図４　粘性係数の温度変化

の関係は凍結率の変化を考慮して（14）式を書き換えた（16）式により得られる。

$$rN' = \frac{\pi}{8\sqrt{2}}\left(2\cos\left(\frac{1}{3}\arccos\left(1-\frac{(1-{}_{f}R_{Fm})\,\varepsilon}{\pi^{3}}\right)+\frac{4\pi}{3}\right)+1\right) \qquad (16)$$

不凍水の移動が可能な総空隙率ε_{t}'と細孔本数N'を(15)式に適用すると、氷の生成による影響を考慮した流束と圧力の関係を記述する（17）式が得られる。

$$Q = \frac{\pi}{8\eta}\frac{dP}{dx}\frac{\beta\,\varepsilon_{t}'}{1-\varepsilon_{t}'}\sum N_{i}'^{2} r_{i}^{4} = K_{P}\frac{dP}{dx} \qquad (17)$$

（１７）式中の水の粘性係数ηは温度により変化し、０℃における粘性係数は２０℃における値の約２倍になることが知られており[6]、０℃から１００℃までの範囲での水の粘性係数の温度依存性は（18）式で精度よく近似することが出来る。水の粘性係数と絶対温度の関係[6]を図４に示す。図中実線は（18）式で得られた近似曲線である。

$$\eta = 1.80\times10^{-6}\ \exp(1860.6/T) \qquad (18)$$

ここに　η：水の粘性係数(N s m^{-2})　　T：絶対温度(K)

ここでは、マイナスの温度域であっても不凍水の粘性係数にはこの温度依存性が成立するものと仮定し、（１８）式により補外した値を用いることとした。

６．３．４　気泡組織のモデル化

水が氷へと相変化する際の体積増分に相当する不凍水が気泡へと移動する際に生じる

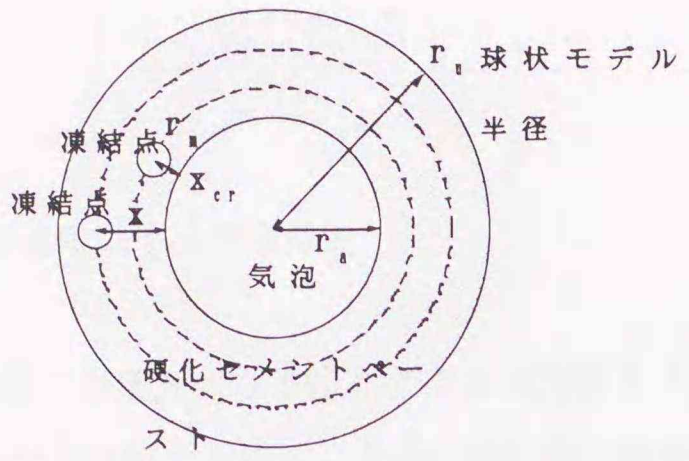


図5　気泡を含む硬化セメントペーストの概念

不凍水圧は凍結点と気泡との距離に依存する。独立した微細な気泡を多く連行し気泡の間隔を短くすることによりコンクリートの耐凍害性が向上することは広く知られており、気泡組織の指標として気泡間隔係数が用いられているが、ここでは、気泡との距離による影響を考慮しやすくするため1気泡を中心とする球状セルについて検討することとした。気泡の分布についてはASTM C 457リニアトラバース法により測定された結果を用いてモデル化を行った。

硬化セメントペースト部分は均質であると仮定し、図5に概念を示す1気泡を中心とした球状モデルを考える。リニアトラバース法(ASTM C 457)に準じて求めた平均気泡半径r_aと空気量Aから硬化セメントペーストの単位体積あたりに含まれる気泡数を算定し、図5に示す気泡1個あたりの球状モデル半径r_uを次式により算定した。

$$r_a = 3l/4$$

$$A = 100nl$$

$$r_u = (p/nl)^{1/3} r_a$$

ここに　r_a：平均気泡半径(mm)　A：空気量(%)

l：気泡の平均弦長(mm) $l=L/N$　n：単位長さあたりの気泡数(個/mm) $n=N/T$

L：気泡の総弦長(mm)　N：気泡の個数（個）

T：トラバース全長(mm)　p：気泡を含むペースト率

融点T_mに対応する半径r_mの球状凍結点内部の水が温度T_fで過冷却状態から凍結する際に、氷晶の成長により押し出される不凍水の流束$_fQ_m$が最大となるのは、氷晶の大きさが細孔径から不凍水層厚さを除いた値に達した時点であり、その際の氷晶半径r_iは次式

で得られる。

$$r_i = r_m - t_{af} \tag{19}$$

ここに　t_{af} :(4)式中の不凍水層厚さ

押し出される不凍水の流束が最大となる時点で凍結点内の不凍水圧も最大となる。成長した氷晶の半径がr_iとなった時点でセメント硬化体組織の破壊強度に等しい最大不凍水圧を生じる気泡と凍結点の距離を限界距離x_{cr}とする。半径r_mの球状凍結点と気泡との距離xが限界距離x_{cr}より小さい場合には不凍水圧Pは常に破壊強度P_fを下回り、組織破壊は起きない。しかし、気泡との距離xが限界距離x_{cr}より大きな場合には破壊強度P_fに相当する不凍水圧は、氷晶の成長がより小さな段階で生じることとなり、組織が破壊された以後の氷晶成長に伴う体積増分が変形を支配すると考えることとした。

気泡表面での不凍水圧を0とすると、氷晶の大きさが細孔径から不凍水層厚さを除いた値に達した時点で生じる不凍水圧が破壊強度と等しい場合の圧力勾配はP_f/x_{cr}で得られる。この場合、凍結点から排出される不凍水の流束${}_fQ_m$（（１１）式）とセメント硬化体中を気泡へ移動する不凍水の流束Q（（１５）式）とは等しく、限界距離x_{cr}は融点と凍結温度ごとに次式により求められる。

$$
\begin{aligned}
{}_fQ_m &= Q \\
0.0826 \cdot 4\pi r_i^2 \cdot v_i/(4\pi r_m^2) &= K_P P_f/x_{cr} \\
x_{cr} &= K_P P_f r_m^2/(0.0826 v_i (r_m - t_{af})^2)
\end{aligned}
\tag{20}
$$

６．３．５　不凍水圧の発生と変形

凍結点で発生する不凍水圧は、気泡までの距離、透水性を決定する細孔構造、氷晶の成長に伴う不凍水の流束によって記述される。この不凍水圧がセメント硬化体組織の引張強度を超えると組織破壊が生じ、破壊後のセメントペースト部の応力は急激に低下し、破壊後に引き続き過冷却水が凍結する際の約９％の体積増によって組織が変形するものとし、不凍水圧の発生による破壊と変形をモデル化した。細孔壁の応力は圧肉円筒の応力を適用して算定した。組織破壊後の変形の累計が最終的にはセメント硬化体全体の体積変化となり、これを長さに変換することで、凍結過程の膨張収縮挙動を記述した。さらに、セメント硬化体の熱変形を加えたものを凍結融解作用下の膨張収縮挙動とした。

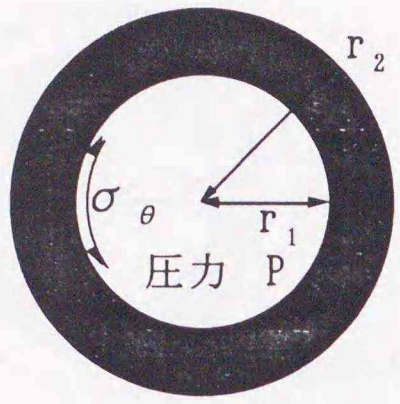


図６　厚肉円筒の応力の概念図

凍結点内の不凍水圧がある値に達したときに細孔壁が破壊され、ひび割れが生じ、そのひび割れ幅がある大きさを越えた場合に融解後の残留変形が表れると考える。ここでは、細孔壁に作用する応力が引張強度を超えると細孔壁の応力は急激に低下し変形が増大するものと仮定し、図６に示す厚肉円筒の応力を適用することとした。

図６に示す内径r_1、外径r_2の厚肉円筒内部に圧力Ｐが作用するとき、内壁に生じる応力は（21）式により記述される。

$$\sigma_\theta = P(r_2^2 + r_1^2)/(r_2^2 - r_1^2) \qquad (21)$$

$r_2 \gg r_1$　であれば$r_1^2/r_2^2 \fallingdotseq 0$となり、（22）式が近似的に成立し、細孔壁に作用する応力σ_θと圧力Ｐは近似的に等しくなる。

$$\sigma_\theta = P \qquad (22)$$

細孔壁が破壊する応力は直接測定されておらず明らかではない。ここでは、細孔壁の応力が巨視的なセメント硬化体の引張強度σ_tを超えるときに破壊が起きるものとした。

細孔壁の引張り強度σ_tと等しい不凍水圧が発生する際の氷晶半径をr_{cr}とし、細孔壁の破壊後、引き続き氷晶が成長するのに伴う体積増分がセメント硬化体の体積変化に相当するものとする。この体積増分は細孔壁の引張り強度σ_tと等しい不凍水圧が発生する際の氷晶半径r_{cr}と凍結点細孔の半径r_m、不凍水の厚さt_{af}から求めることができる。図７に変形に寄与する凍結水量の概念を示す。

気泡までの距離がｘである凍結点でセメント硬化体の引っ張り強度σ_tと等しい不凍

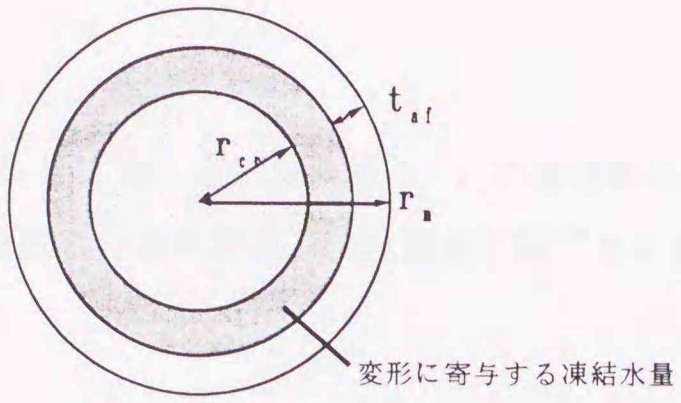


図7　変形に寄与する凍結水量の概念図

水圧を発生させうる氷晶半径r_{cr}は凍結点から排出される不凍水の流束${}_fQ_m$とセメント硬化体中を気泡へ移動する不凍水の流束Qから次式で得られる。

$$
\begin{aligned}
&{}_fQ_m=Q\\
&0.0826\cdot 4\pi r_{cr}^{2}\cdot v_i/(4\pi r_m^{2})=K_P P_f/x\\
&r_{cr}=(K_P P_f/(0.0826\quad v_i x))^{0.5} r_m \qquad \text{ただし} r_{cr}>0
\end{aligned}
\tag{23}
$$

温度T_fで、気泡からxの距離にある半径r_mの細孔内の過冷却現象下にある水が凍結する際に、変形に寄与する凍結水量の割合R_{fr}は、氷晶半径r_{cr}から不凍水層内側までに存在する水量の凍結点内の全水量に対する比として次式で得られる。

$$
R_{fr}=((r_m - t_{af})^{3}-r_{cr}^{3})/r_m^{3} \tag{24}
$$

気泡までの距離がx以内の部分に凍結点が存在する確率Rは次式で記述される。

$$
R=((x+r_a)^{3}-r_a^{3})/(r_u^{3}-r_a^{3}) \tag{25}
$$

気泡からの距離x+dxに凍結点が存在する確率密度R_{fv}は$R_{fv}=dR/dx$で得られる。気泡からの距離が限界距離x_{cr}以上の位置に半径r_mの凍結点細孔がある場合の変形に寄与する水の割合R_{fv}は、凍結点の存在確率と変形に寄与する水量の割合の積をxについて積分した(26)式で得られる。

$$R_{fw} = \int_{x_{cr}}^{T_u - T_s} R_{fr} R_{fv} \, dx \qquad (26)$$

凍結温度T_fまでの凍結変形量D_dは、区間細孔量ΔPV_mに凍結率の増分$\Delta_f R_{Fm}$と変形を起こす過冷却水の割合R_{fw}を乗じた値を融点、凍結温度区間ごとに算定したものの総計として（27）式で得られる。

$$D_d = \sum_{T_f} \sum_{T_m} (0.09 \Delta PV_m \Delta_f R_{Fm} R_{fw}) \qquad (27)$$

ここで得られたセメント硬化体の体積変化D_dを、次式により一次元の歪み度S_tに換算する。

$$S_t = (1+D_d)^{1/3} - 1 \qquad (28)$$

（28）式で記述される過冷却水の凍結による変形に加えて、セメント硬化体組織の熱変形挙動を考える。セメント硬化体の熱変形ΔS_cは、線膨張係数α_cを知ることにより温度Tの関数として得られる。熱膨張係数は鎌田らに準じて絶乾試料についての測定結果を用いることとし、次式により求めることとした。

$$\Delta S_c = \alpha_c \Delta T \qquad (29)$$

本モデルにより算定する凍結融解作用下のセメント硬化体の変形挙動Sは過冷却水の急激な凍結により生じる変形とセメント硬化体の熱変形の和として（30）式で得られる。

$$S = S_t + S_c \qquad (30)$$

ここに　　S_t：過冷却水の急激な凍結により生じる変形

　　S_c：セメント硬化体の熱変形　$= \Sigma \Delta S_c$

（30）式により得られる凍結融解作用下のセメント硬化体の変形は、凍害の劣化の履歴を記述すると考えられる残留変形と比例すること[1]が知られている。従って、凍結融解作用下のセメント硬化体の変形を知ることで耐凍害性の評価が可能になるものと考える。

ここまでに示したモデルにおいて、水銀圧入法による細孔径分布からセメント硬化体の透水性を記述するために用いたLupingモデル中の実験定数βが未知数となっており、これは実験結果から最適値として決定される。

6．3．6　乾燥による含水率低下の影響

実環境下におかれるセメント硬化体の細孔中では相対湿度に平衡した吸着水は存在するものの毛管凝縮が起こらない空隙が生じる。これらの空隙は過冷却水の急激な凍結により発生した不凍水流の逃げ場として気泡と同様に機能しうると考える。その場合には、不凍水圧の発生の算定に用いた（23）式中の気泡までの距離xは、毛管凝縮水が存在せず気泡と同様に機能する細孔までの距離に相当する。吸着水層の凍結に起因する水分移動はないものとみなし、「6.3.4気泡組織のモデル化」に示した方法でこれらの細孔を気泡と同様に扱うことで乾燥による影響を検討した。

相対湿度に対応して毛管凝縮が起きる細孔の半径rは（4）式から算定される。半径rの細孔量をPV_rとし、毛管凝縮水を含まない空隙の形状を球状と仮定し、その個数をnとする。個数nは水銀圧入法による半径rの区間細孔量ΔPV_r(cc/cc)、区間を代表する平均半径r_iにより次式で計算する。

$$n= \Sigma(\Delta PV_i/(4 \pi r_i^3/3))$$

ここで得られた球状空隙個数nは径が異なる空隙の総数であるが、ここでは、平均空隙半径r_{pv}を持つn個の空隙として扱い、図5に示した気泡と同様にモデル化した。その場合の平均空隙半径r_{pv}、および、単位球状モデルの半径r_{cu}は次式で得られる。

$$4 \pi r_{pv}^3/3=(\Sigma \Delta PV_i)/n$$
$$4 \pi r_{cu}^3/3=1/n$$

毛管凝縮水が存在しなくなる空隙は、気泡と比較して非常に小さくその数は多いため、凍結点から空隙までの距離は非常に短いものとなり、モデル上では非常に微少な気泡が多数連行された状態となる。従って、(26）式に示した変形に寄与する凍結水量の割合も非常に低いものとなり、凍害による劣化は大きく軽減される。

以上に記述した凍害機構モデルは、凍結融解作用の繰り返しの効果、凍結融解作用中の給水の影響、骨材の種類による影響については考慮していない。しかし、セメント硬化体の細孔構造、気泡組織、凍結最低温度、引っ張り強度を過冷却水の凍結と不凍水移動にともなう圧力発生で定量的に関連づけることで耐凍害性に及ぼすこれらの複合した影響を総合的に評価するものと考えている。

6．4　凍害モデルの適用の検討

前節に示した凍害機構モデルの適用を検証することを目的とした実験を行った。コンクリートと同様に遷移帯を含む細孔構造を持つこと、測定機器の仕様による制限から比較的小さな試料による場合でも試料としての代表性を失わないことを考慮して、モルタルによる実験とした。

6．4．1　実験計画及び方法

水セメント比はモルタルの細孔径分布を変化させる目的でセメント水比でほぼ等間隔となる38、43、50、60%の４水準とした。

測定項目は、割裂引張強度、水銀圧入法による細孔径分布、硬化後のモルタルの気泡組織、水蒸気を用いた等温吸着、及び、熱機械分析装置(TMA)による変形挙動の測定とした。

試験中の水和反応の進行による細孔構造の変化を避ける目的で試験材齢は２カ月以降とした。凍害機構モデルで記述した乾燥による含水の変化が耐凍害性に及ぼす影響の適用は養生終了後の試験体を所定の相対湿度下で一定質量となるまで乾燥した試料について熱機械分析装置(TMA)による変形挙動の測定を行った。

(１)試験体

試験体は目標スランプ１８cmのコンクリートの調合から粗骨材を除いたモルタルとした。表１に調合を示す。

セメントは普通ポルトランドセメント、砂は鵡川産砂（表乾比重２．６４、吸水率

表１　モルタルの調合

水セメント比(%)	単位量(kg/m³)			絶対容積(ℓ/m³)	
	水	セメント	砂	セメント	砂
38	251	661	1373	209	520
43	298	692	1223	219	463
50	184	583	1332	184	505
60	152	480	1426	152	540

1.96%)、混和剤は水セメント比38%の調合にはアルキルスルホン酸系高性能AE減水剤を、他の調合にはAE減水剤を使用した。

割裂引張強度の測定に用いた試験体は5φ×10cmのシリンダーとし、硬化後のモルタルの気泡組織測定用試料は10×10×20cmの梁型から所要の寸法に切断、成形したものとした。また、水銀圧入法による細孔径分布、水蒸気吸着による脱着量、及び、熱機械分析装置(TMA)による変形挙動の測定用の試料は4×4×16cmの梁型から所要の寸法に切断、成形したものとした。打ち込み後の試験体は20℃の室内で封緘養生し、材齢2日で脱型後直ちに20℃水中で養生を継続した。

(2)割裂引張強度の測定

試験体は20℃水中で2ヶ月間養生を行った5φ×10cmのシリンダーとし、コンクリートの引張強度試験方法(JIS A 1113)に準じて行った。

(3)細孔構造測定

水銀圧入法による細孔構造測定用の試料形状は5×5×5mmとし、水中養生終了後の試験体をコンクリートカッターを用いて切断し、上下方向に均等になるよう試料を採取し、D乾燥後、水銀圧入法による測定に供した。細孔半径の算定はWashburn式により行い、水銀の接触角と表面張力はそれぞれ139.6°、484dyn/cmとした[19]。

水銀圧入法による測定結果には気泡の影響が含まれ、水を含む細孔量を算定するにはこの影響を除く必要がある。コンクリートを用いた実験結果から、水銀圧入法で測定される直径200nm以上のインクボトル細孔の量が気泡にほぼ相当するものとし、この量を加圧側の累加細孔量から減じることで水銀圧入法による細孔径分布から気泡の影響を除くことができるとした第2章の方法に準じ、次式により気泡の影響を除いた累加毛細管量を算定した。

$d \geqq 200nm$　　$V_d' = V_{Rd}$

$d < 200nm$　　$V_d' = V_d - V_{N200}$

ここに　d：水銀圧入法による細孔直径(nm)　　V_d'：累加毛細管量(cc/g)

V_{Rd}：累加戻り量(cc/g)　　V_d：加圧過程の累加細孔量(cc/g)

V_{N200}：直径200nmまでの累加戻らない量(cc/g)

水銀圧入法による測定と同一形状の試料を用いて、表乾比重および、D乾燥後の比重の測定を行った。

表２　相対湿度と調湿に用いた塩類

相対湿度(%)	使用した塩類	
10	$ZnCl_2$	塩化亜鉛
20	CH_3COOK	酢酸カリウム
32	$CaCl_2 \cdot 6aq$	塩化カルシウム
42	$K_2CO_3 \cdot 2aq$	炭酸カリウム
54	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6aq$	硝酸マグネシウム
66	$NaNO_2$	亜硝酸ナトリウム
75	NaCl	塩化ナトリウム
80	$(NH_4)_2SO_4$	硫酸アンモニウム
85	KCl	塩化カリウム
90	$ZnSO_4 \cdot 7aq$	硫酸亜鉛
95	$Na_2SO_3 \cdot 7aq$	亜硫酸ナトリウム
98	$CaSO_4 \cdot 2aq$	硫酸カルシウム

水蒸気による等温吸着の測定には水中養生終了後の試験体からコンクリートカッターを用いて切断した４×４×0.3cmの試料を用い、表２に示す塩類の過飽和溶液を封入した密閉容器中で一定質量となるまで順次乾燥し、質量変化と相対湿度の関係を求めた。調湿中の試料の炭酸化を避ける目的でデシケーター内にはソーダライムを同封した。

（４）硬化後のモルタルの気泡組織

試料は１０×１０×２０cmの試験体から切り取った断面を研磨したものとし、ASTM C 457 リニアトラバース法に準じて測定を行った。

（５）TMAによる長さ変化の測定

凍結融解作用下の長さ変化の測定には熱機械分析装置(TMA)を使用した。測定用試料は、水中養生終了後の梁型試験体から水中で切り取った直径８mm、高さ約２０mmの円柱とした。含水の変化による影響を検討するための試料は切り取った円柱を温度２０℃、相対湿度９５，９０，８５％のデシケーター内で一定質量となるまで乾燥したものとした。

TMAによる測定中の含水変化を防ぐ目的で、２枚のアルミ箔で上下から試料を包み、その上から側面を熱収縮チューブで封緘した。測定温度範囲は２０～－６０℃とした。温度変化は毎分０．５℃とし、凍結最低温度である－６０℃で１５分間保持した後融解した。試料の熱膨張係数は１０５℃で乾燥した試料について測定を行い求めた。得られた測定結果は、試験体長で除し歪み度に換算した。

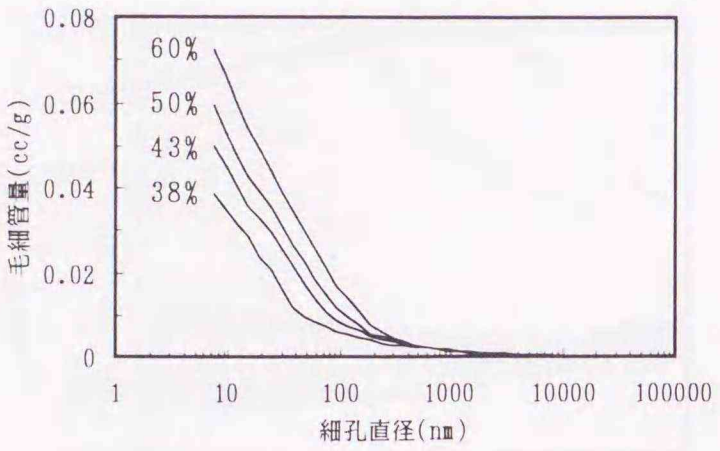


図８　気泡の影響を除いた細孔径分布

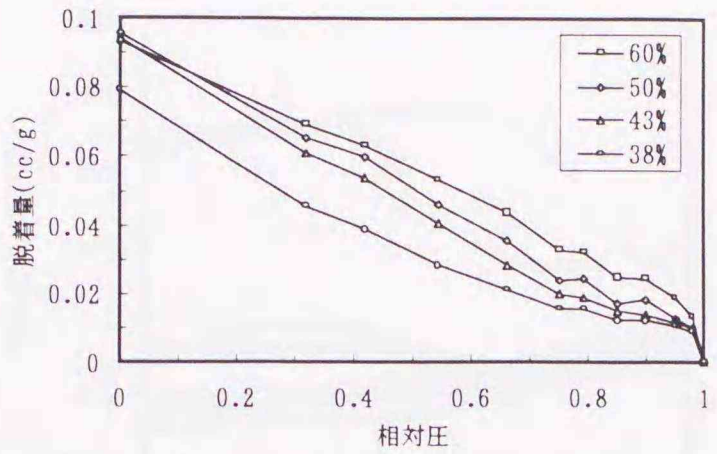


図９　水蒸気を用いた等温吸着試験結果

表3　モルタルの比重

	60%	50%	43%	38%
表乾比重	2.29	2.26	2.26	2.24
D乾燥比重	2.09	2.06	2.07	2.07

6.4.2　実験結果

(1)細孔構造

水銀圧入法による細孔径分布から（1）式により気泡の影響を除いた毛細管の細孔径分布を図８に示す。水蒸気を用いたモルタルの等温吸着試験結果を脱着量で図９に示す。表面水を注意深くふき取った状態、および、D乾燥後の試料の比重を表３に示す。

(2)TMA による長さ変化の測定結果

図１０に熱機械分析装置（TMA）により測定された凍結融解作用下での歪み度と温度の関係を水セメント比ごとに示す。

飽水状態の試料については、凍結過程の正温度域では温度の低下に伴い収縮が認められ、約－５℃で急激な膨張が起きる。その後、－４５℃程度までは膨張傾向が続き、－４５℃以下では収縮に転じる。－４５℃以下での歪み度の温度に対する傾きは、０℃以上の範囲での傾きとほぼ等しい。融解過程では、－６０から－３０℃までは膨張し、さらに温度が上昇すると収縮に転じる。凍結過程と融解過程の曲線は約－４５℃以下の範囲でほぼ一致する。また、水セメント比が３８％の試験体を除いて、融解後の残留変形が認められた。最大歪み度は水セメント比が大きい試料ほど大きくなり、また、水セメント比が低い試料では凍結過程の－５℃付近で急激に膨張した後に収縮する傾向が認められる。

乾燥により含水状態が変化することの影響については、相対湿度９５％で平衡する乾燥状態の試料で凍結過程の－４０℃付近でわずかな膨張傾向が認められるが、相対湿度

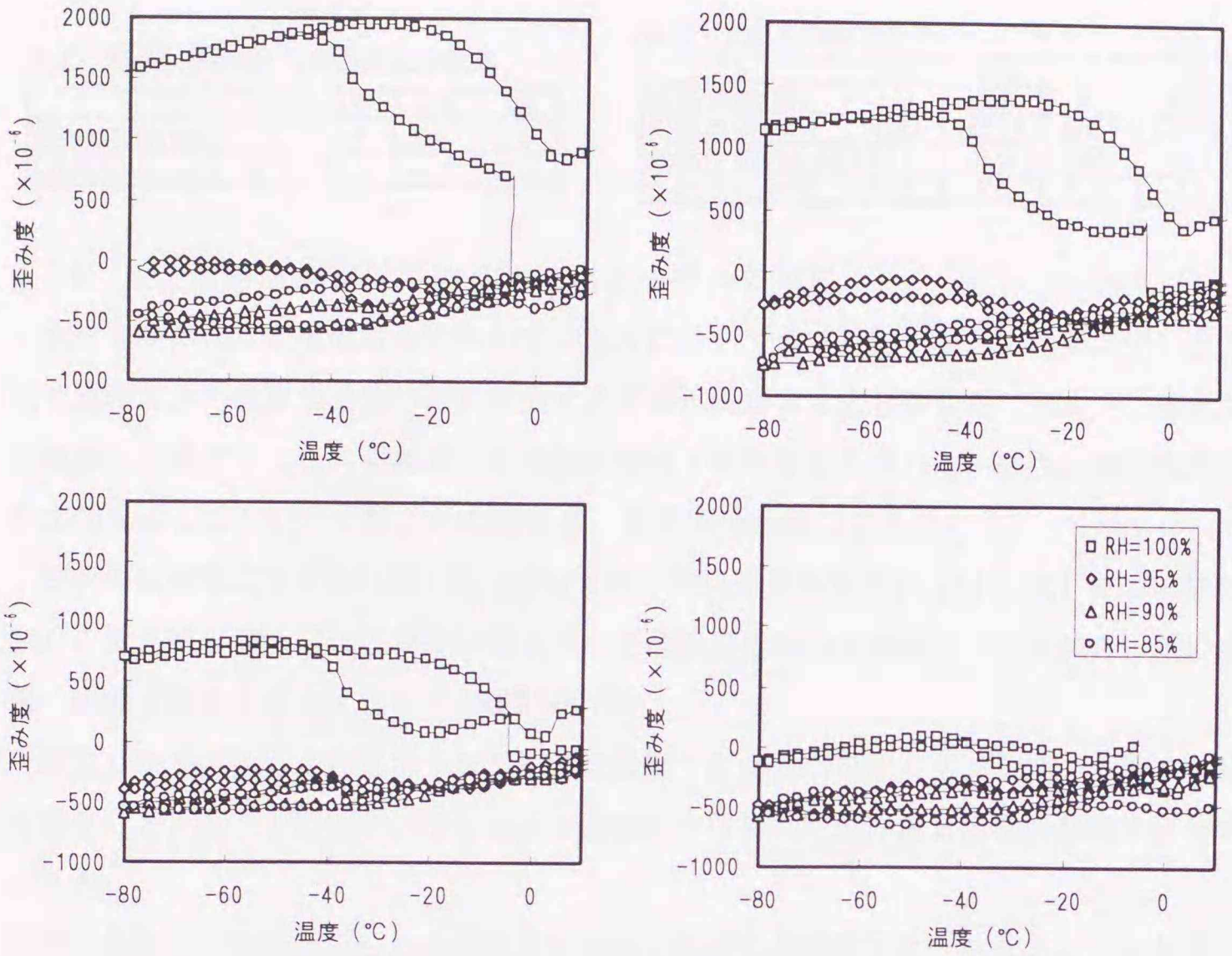


図１０ 凍結融解作用下における変形挙動

９０%、８５%で平衡するまで乾燥した試料では凍結融解作用によると考えられる明確な歪み度の変化は認められない結果となった。

（４）モルタルの熱膨張係数

計算に用いたモルタルの熱膨張係数は、鎌田らの方法[1]に準じて絶乾試験体の挙動から求めた。105℃で質量が一定となるまで乾燥したモルタル試料について、温度範囲３０～６０℃でＴＭＡを用いて測定された熱膨張係数を用いた。得られた熱膨張係数は水セメント比38、43、50、60%でそれぞれ、7.71、7.81、8.28、8.55(×10⁻⁶/℃)であった。

（５）割裂引張強度および圧縮強度

割裂引張強度、および、圧縮強度の測定結果を表４に示す。

（６）気泡組織

硬化後のモルタルについてリニアトラバース法による気泡組織測定結果を表５に示す。

表４　割裂引張強度、圧縮強度試験結果

	60%	50%	43%	38%
引張強度(N/mm^2)	3.1	3.7	3.7	3.4
圧縮強度(N/mm^2)	42.8	56.2	66.7	57.4

表５　気泡組織測定結果(リニアトラバース法)

	60%	50%	43%	38%
総気泡数(個)	214	289	313	622
総測線長(mm)	1456.5	1421.1	1408.7	1408.3
気泡総弦長(mm)	34.2	44.0	44.9	110.2
ペースト率(%)	43.4	47.0	51.0	45.4

６．４．３　凍結融解作用下の長さ変化とモデルの対応

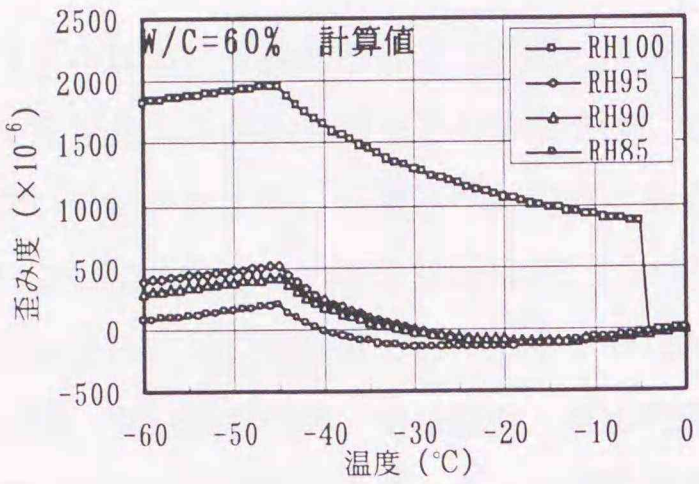
水セメント比４水準の飽水状態のモルタルについての実験結果から、前節に示した方法で過冷却水の急激な凍結に伴い発生する不凍水圧により生じる変形、セメント硬化体の熱変形を算定し、これを累加して凍結時の長さ変化挙動を求めた。融点、凍結温度の算定間隔は１℃とし、区間ごとの細孔量、平均半径を用いて計算した。

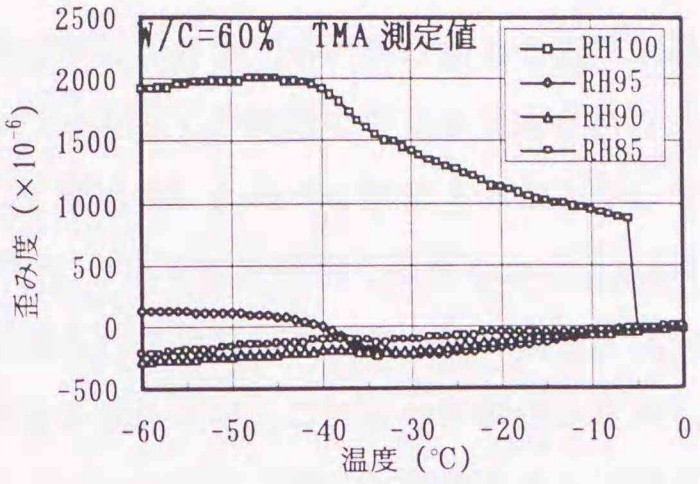
透水係数を算定する際に用いたLupingの３次元交差モデル式（(15)式）中の実験定数βの最適値をTMAによる測定結果を用いて非線形の最小２乗法により求めた。その結果、実験定数βの最適値として69957を得た。

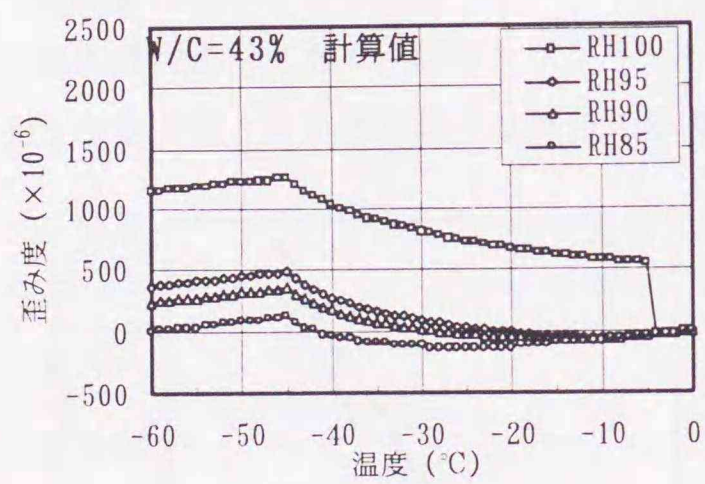
提案したモデルにより算定した歪み度の温度による変化を水セメント比、平衡する相対湿度ごとに図１１に示す。TMAによる測定から得られた歪み度と温度の関係を併せて示した。

相対湿度１００％と記した表面水をふき取った状態の試料では、水セメント比が低いもので計算値が大きくなる結果となった。低水セメント比のモルタルのＴＭＡ測定結果では－５℃付近で急激に膨張した後の収縮が観察されるが、モデルによる計算値ではこの傾向が表現されていない。Feldmanが凍結環境下で乾燥収縮と同様な収縮が起こることを指摘している[7]が、これについては現段階では明確ではない。しかし、本研究で提案したモデルにより計算した凍結過程の変形とＴＭＡによる測定結果は全体的な傾向としてはほぼ一致している。

乾燥した試料では水セメント比に関わらず、平衡する相対圧が低い場合ほど変形量も小さく算定されており、凍結する水量が減少することに加え、凍結点近傍の不飽和空隙が気泡と同様に機能し、不凍水の移動経路が短くなるため不凍水流束が低下し、細孔壁の引張強度を超える圧力が生成しづらくなることが計算結果に反映されていると考えられる。特に、－２０℃程度までの範囲では計算値と実測値はよい対応を示し、わずかな乾燥が凍結融解抵抗性を大きく向上し、凍害が問題となるのは相対湿度９０％以上の水分環境下であるとした既往の研究結果[8]とよく一致する。平衡する相対湿度で９０％以下に乾燥した場合では、－２５℃程度以下の温度範囲でモデルによる長さ変化が大きく算定されており、広い温度範囲では実験値との対応が必ずしも十分ではない。これは、







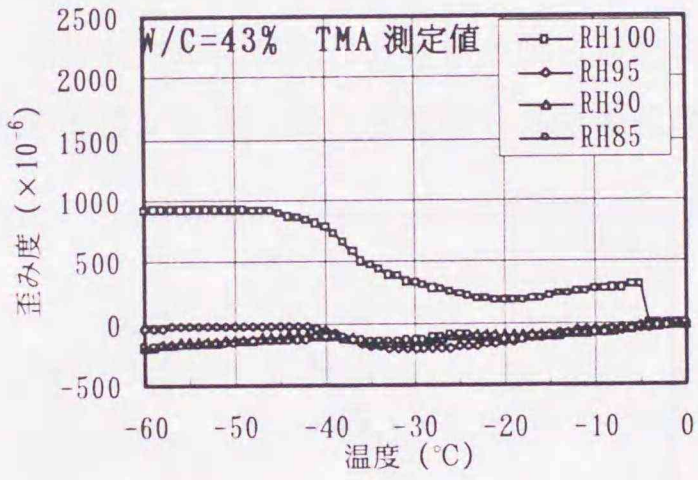


図１１　歪み度算定結果とＴＭＡによる測定結果

モデルにおける透水性の算定において微細な径の側に測定法上の限界がある水銀圧入法で測定された細孔径分布を用いており、直径約7 nm 以下の微細な細孔が考慮されていないこと、および、毛管流が支配的であるとして表面流による水の移動を考慮していないことによるものと考えられるが、これらの詳細については現段階では明らかではない。

以上の結果、現段階で必ずしも十分な対応は得られていないものの、細孔構造、気泡組織、引っ張り強度、凍結温度、含水程度が異なる条件下で、これらの影響がが複合して作用する凍結過程のモルタルの変形挙動を本モデルにより定量的に評価する可能性が示されたと考える。

6．5　凍害モデルのコンクリートへの適用

ここでは、前節で示した凍害モデルによる凍結融解挙動を、第５章で扱ったコンクリートについて試算し、凍害モデルと凍結融解試験結果の対応からコンクリートへの適用を検討する。

6．5．1　最大変形量の計算値と凍結融解試験結果の対応

水銀圧入法による測定結果から得られた細孔径分布には、毛細管空隙以外に径の大きな気泡が含まれており、硬化セメントペースト部分を対象に細孔径分布から圧力勾配による移動係数を算定する際には気泡の影響を除く必要がある。第５章で得られた細孔径

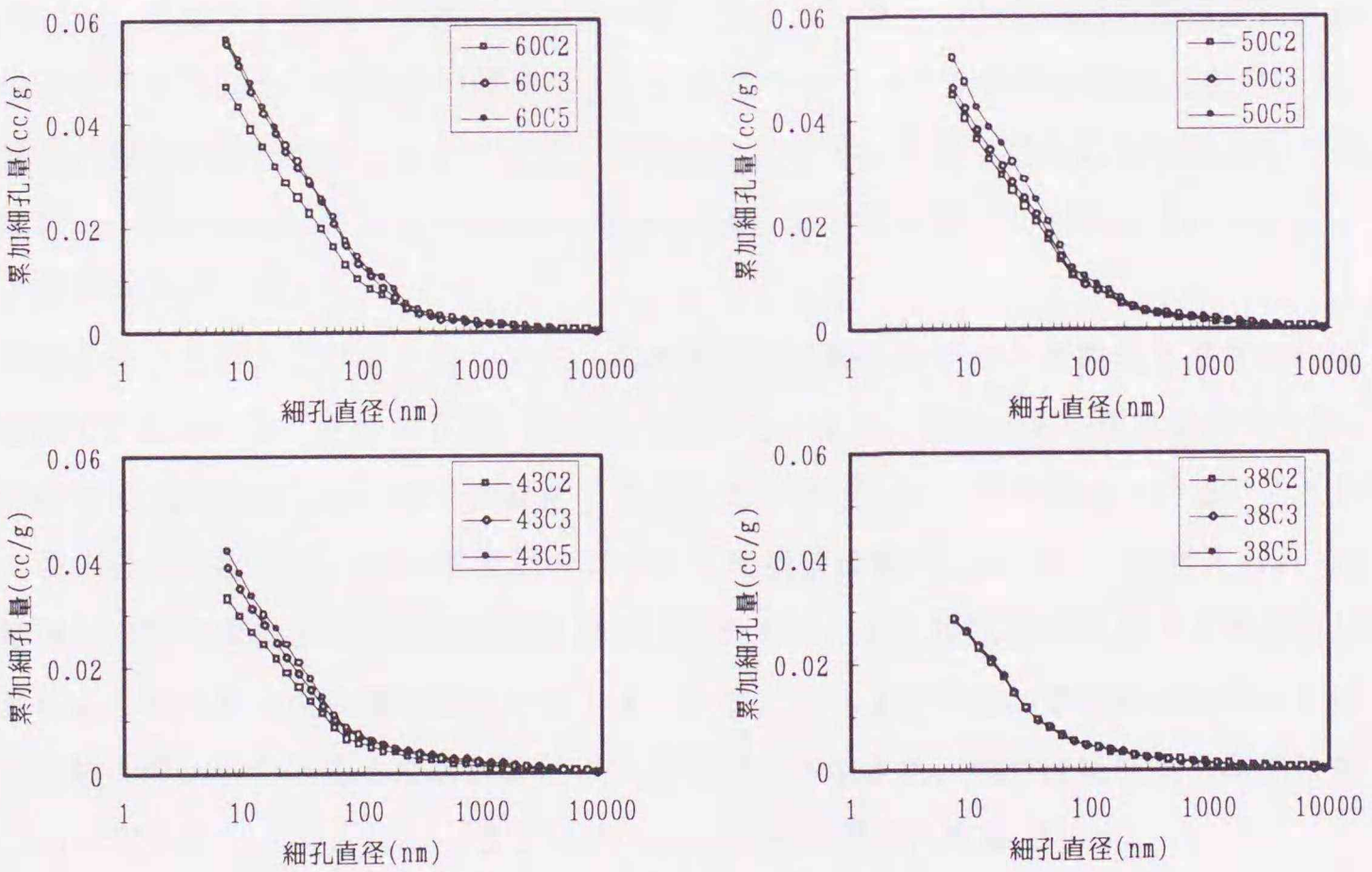


図12　気泡の影響を除いた細孔径分布

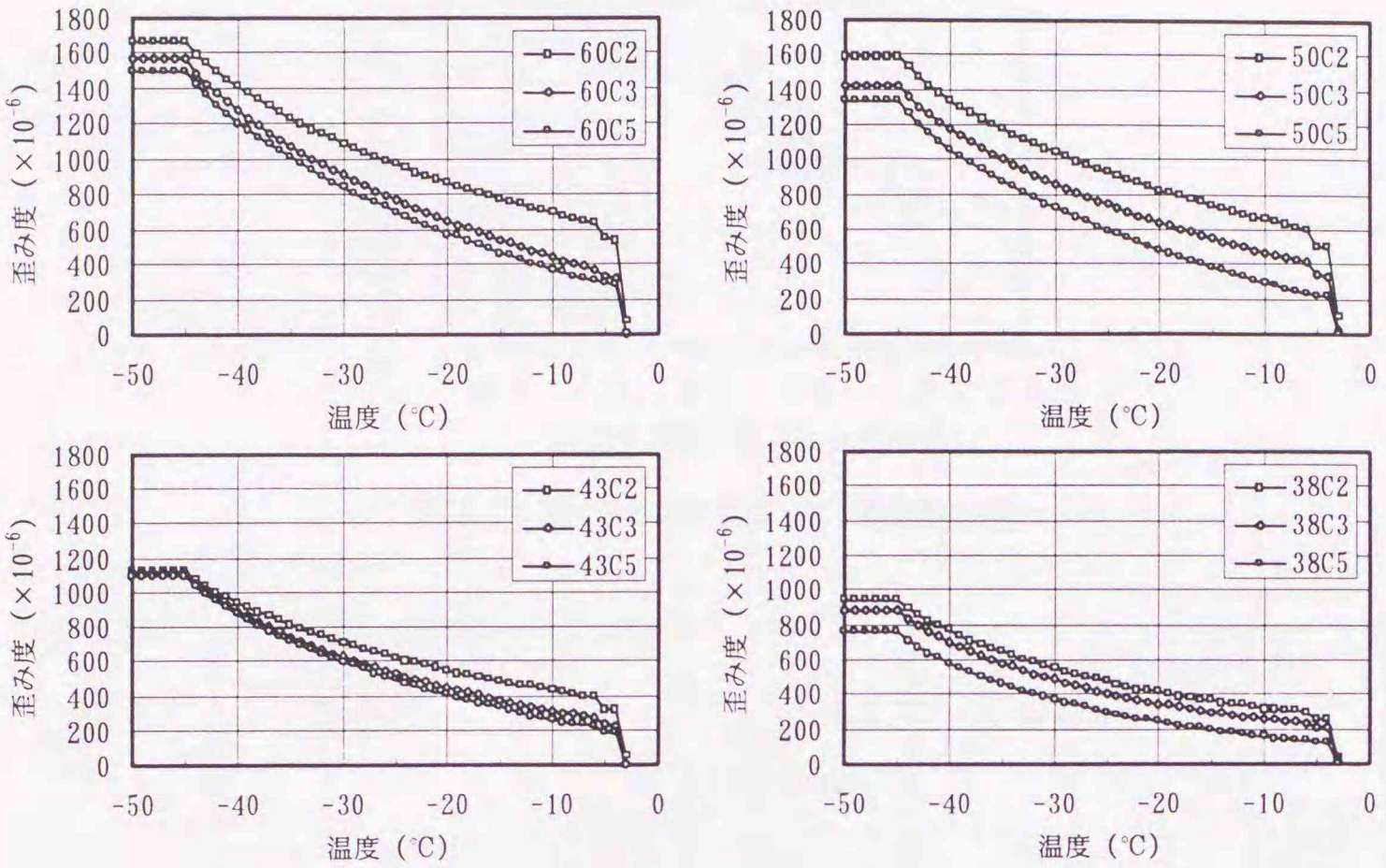


図13　凍結過程における歪み度の計算値と温度

分布から２章に示した方法により、気泡の影響を除いた細孔径分布を水セメント比ごとに図１２に示す。

気泡の影響を除いた細孔径分布に凍害機構モデルを適用して凍結時の膨張収縮挙動を算定した。リニアトラバース法により得られた硬化コンクリートの気泡組織測定結果から気泡をモデル化し、組織の引張強度としてはコンクリート全体の引張強度を用いた。計算値と温度の関係を水セメント比ごとに図１３に示す。計算で得られた凍結過程の歪み度は、１回の凍結によるものであり、試験以前には劣化を受けていない試料を対象として算定されている。

凍害を受けたコンクリートについて、相対動弾性係数のロジット変換値と長さ変化は２直線で近似されることが第５章で明らかとなった。また、残留変形が現れる範囲では、凍結時の最大変形量と残留変形が線形であることが鎌田らにより示されている[11]ことから、最大歪みの計算値と耐久性指数のロジット変換値は線形となることが考えられる。凍結最低温度を変化させた凍結融解試験の結果得られた耐久性指数のロジット変換値と計算により得られた歪み度の関係を図１４に示す。水セメント比、空気量に関わらず耐久性指数が低いもので歪み度の計算値が大きい傾向が示され、両者はほぼ線形関係にある。線形回帰により得られた（３１）式の近似直線を図中に実線で示す。

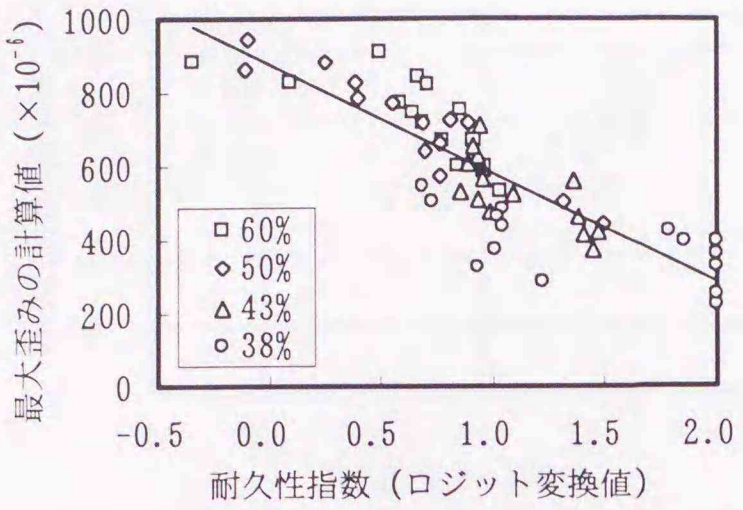


図１４　最大歪みの計算値と耐久性指数の関係

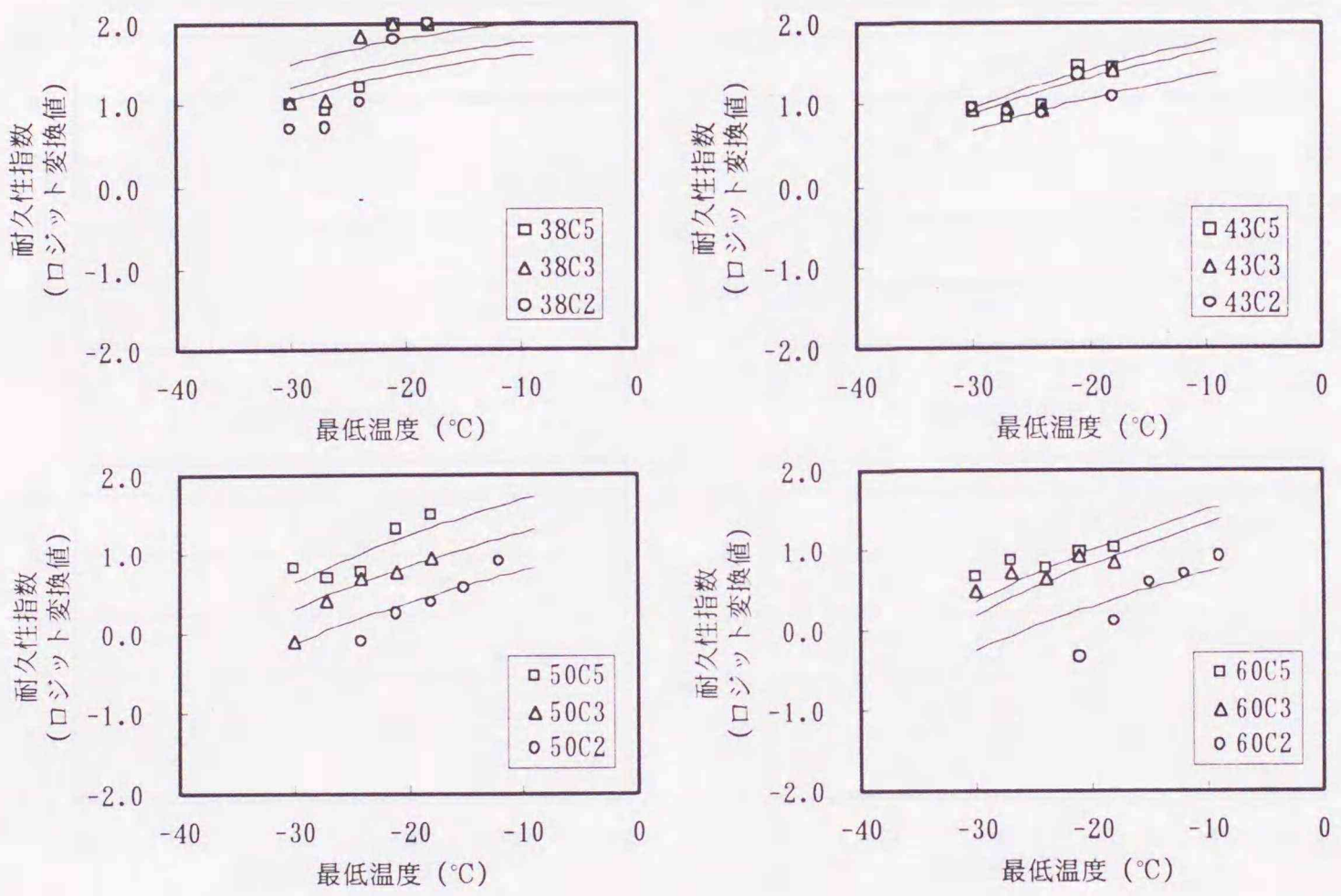


図１５　耐久性指数の実験値と計算値の関係

$$RS=-297.96 \times DFL+876.47 \qquad (31)$$

ここに　RS：凍結過程の歪み度（$\times 10^{-6}$）　　DFL：耐久性指数のロジット変換値

モデルにより算定された凍結過程の歪み度を（31）式により耐久性指数のロジット変換値に換算し、凍結最低温度による変化を実験値との対比で図１５に示す。第５章で行った凍結融解試験の範囲で、耐久性指数のロジット変換値と凍結温度の関係はほぼ直

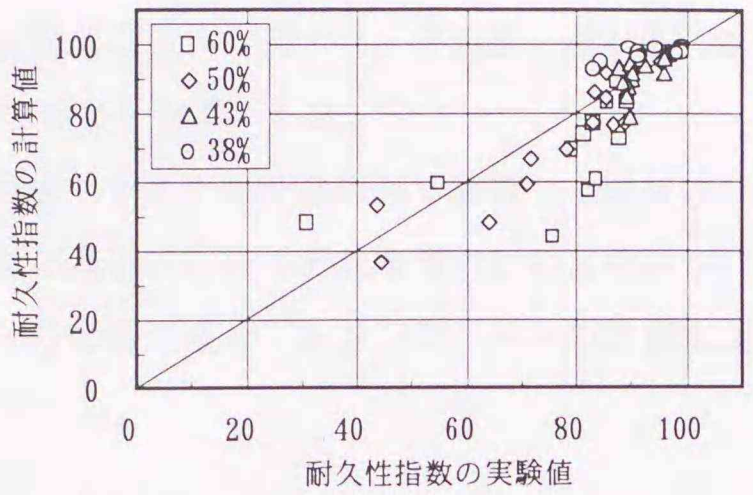


図１６　耐久性指数の実験値と計算値

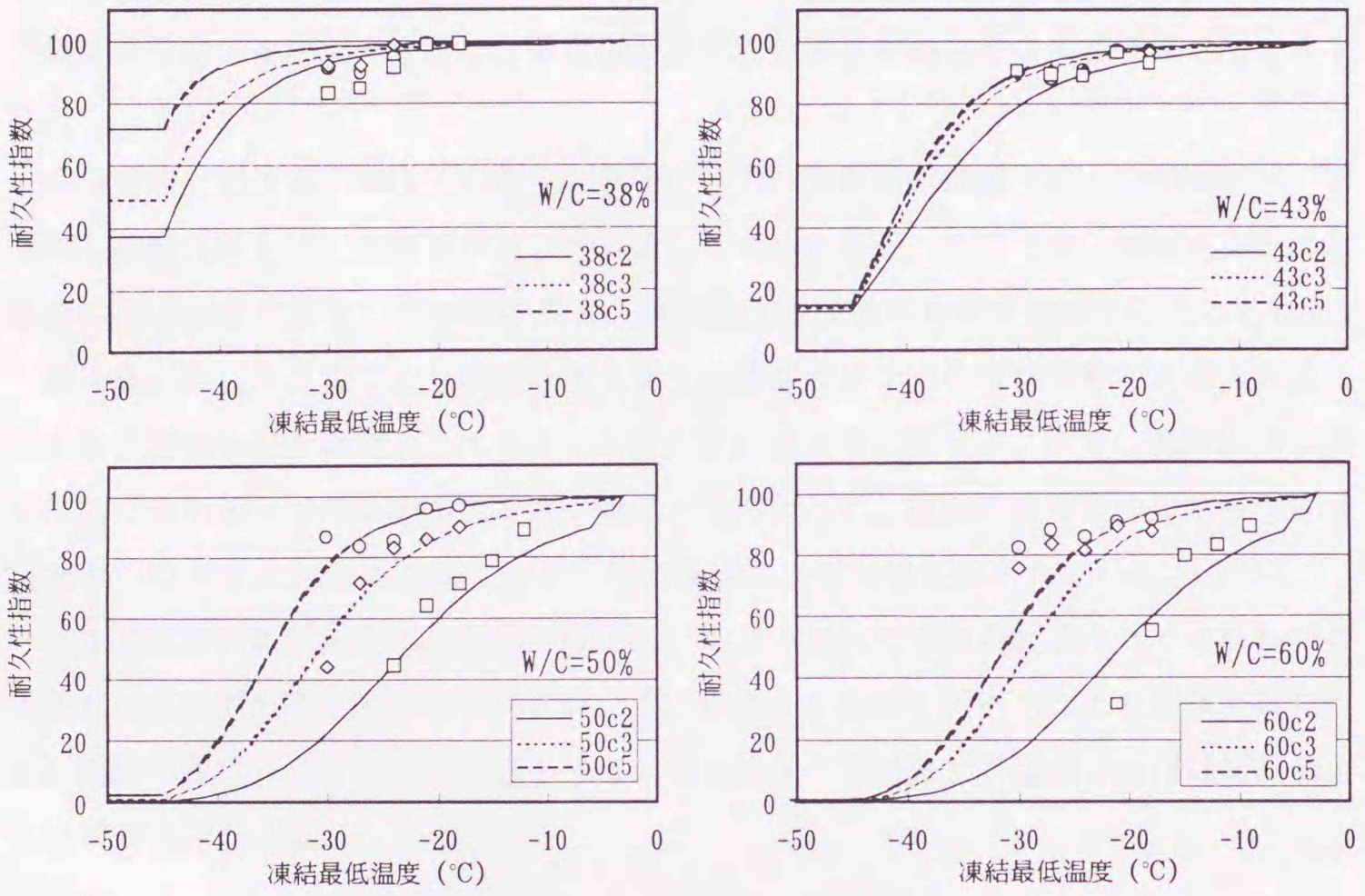


図１７　耐久性指数の計算値と実験値の温度による変化

線となることが示されている。図中実線で示したモデルによる計算値はこれらの実験結果と一致した傾向を示し、凍結温度の変化に伴う全体的な傾向はよく記述されている。

さらに変換して得られた耐久性指数の計算値と実験値の対応を図１６に示す。耐久性指数が６０以下の範囲では計算値が大きくなる傾向が認められるが、実験値と計算値は水セメント比に係わらずほぼ対応し、相関係数は０．８５であった。モデルによる計算値と実験値の対応を水セメント比ごとに図１７に示す。図中、線で示したものがモデルによる計算値である。耐久性指数の実験値が６０以下と低い範囲では計算値が大きい結

果が示されているが、計算値は水セメント比、空気量、凍結最低温度が耐久性指数に及ぼす影響をほぼ記述していると考えられる。

現段階で、本研究で提案したモデルを適用して計算した結果はコンクリートの凍結融解抵抗性を判断するためには必ずしも十分な精度とはいえないが、細孔構造、気泡、引張強度、凍結温度といった要因が複合したコンクリートの凍害に及ぼす影響を総合的に評価しうるものと考えられる。

6.5.2 スケーリング

表面の劣化であるスケーリングは、空気量による影響を受けずに、水セメント比と凍結温度にほぼ依存することが第5章の実験結果から示されている。従って、スケーリングの評価には、本研究で提案した気泡の影響を含む凍害機構はそのままでは適用できない。

毛細管中における不凍水圧の発生と組織の破壊、表層部の剥落といった現象には、微視的な破壊力学を用いた解析が適していると考えられるが、ここでは、水セメント比と温度にほぼ依存するとした実験結果と、過冷却水の凍結の対応を検討することとした。

第4章に示した方法により温度低下に伴う過冷却現象下での凍結水量を水銀圧入法による細孔径分布から算定し、水セメント比ごとに図18に示す。ここで、温度低下に伴い最初に過冷却水が凍結する温度は一様に－3℃とした。試料により多少のばらつきはあるものの水セメント比ごとにほぼ同等の過冷却水の凍結が示されている。

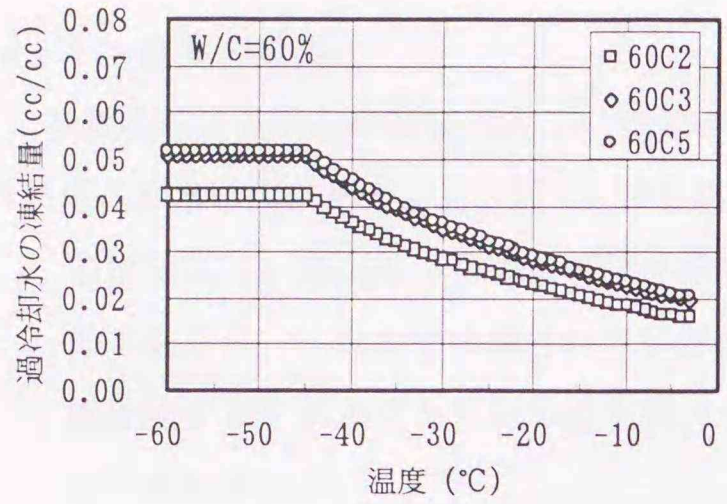
図19に凍結融解試験の各最低温度における過冷却水の凍結量と210サイクル時の質量減少量の関係を示す。図中実線は、(32)式による全てのデータによる近似直線であり、相関係数は0.93と高い相関を示し、過冷却水の凍結量と質量減少量はほぼ比例する結果が示された。

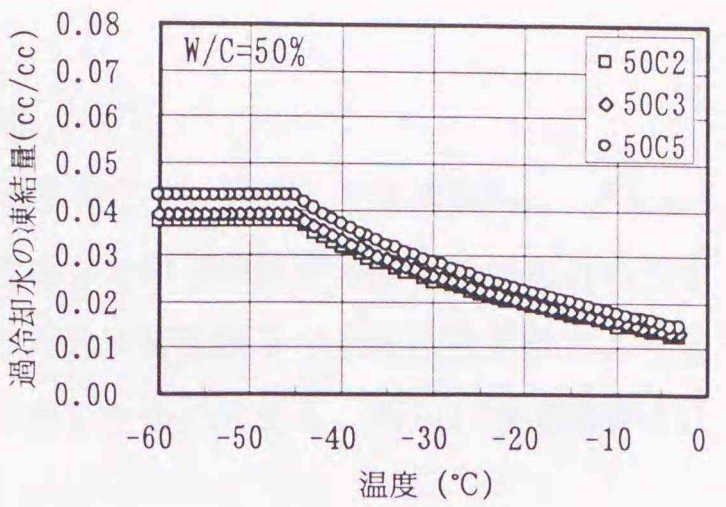
$$WL=3.544FW-0.0351 \qquad (32)$$

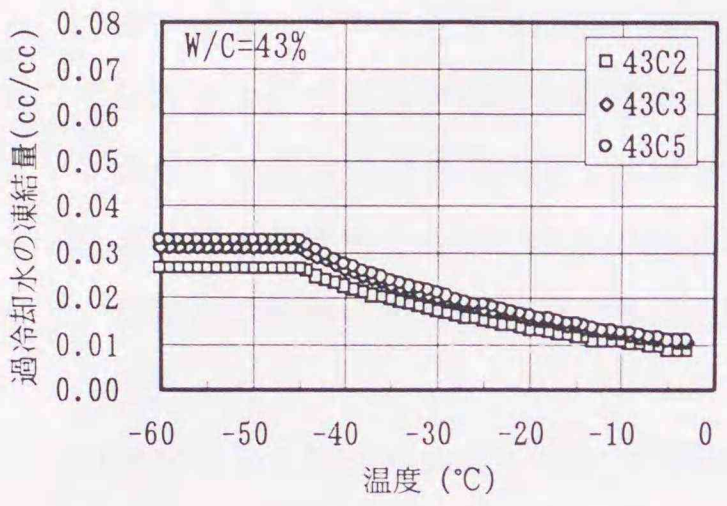
ここに

WL：質量減少量（210サイクル） FW：過冷却水の凍結量

過冷却水の凍結水量から（32）式の近似直線を用いて求めた質量減少量の計算値と実験値の対応を図20に示す。水セメント比に関わらず良い対応が示されており、コンクリートの細孔径分布から第4章に示した方法により過冷却現象下での凍結水量を算定することで飽水状態の試験体についてのスケーリングによる質量減少量を推定することが可能と考えられる。







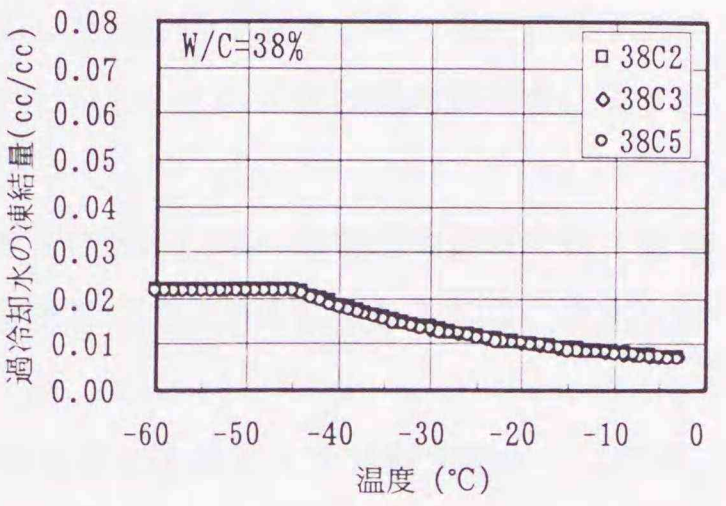


図１８　過冷却水の凍結量と温度

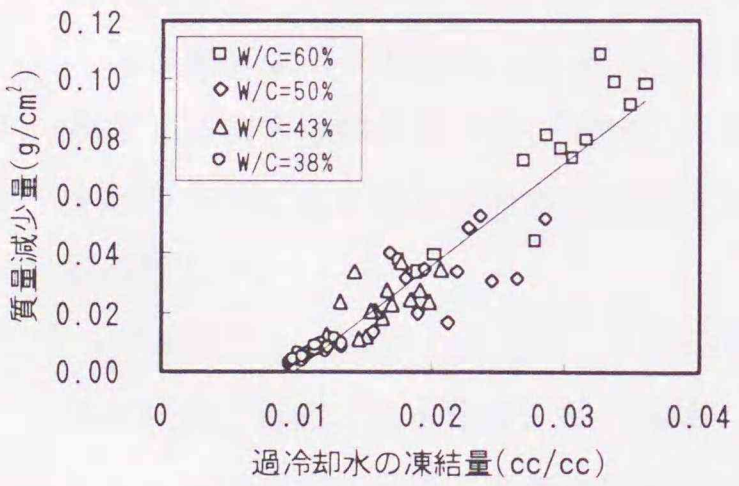


図１９　質量減少量と過冷却水の凍結量

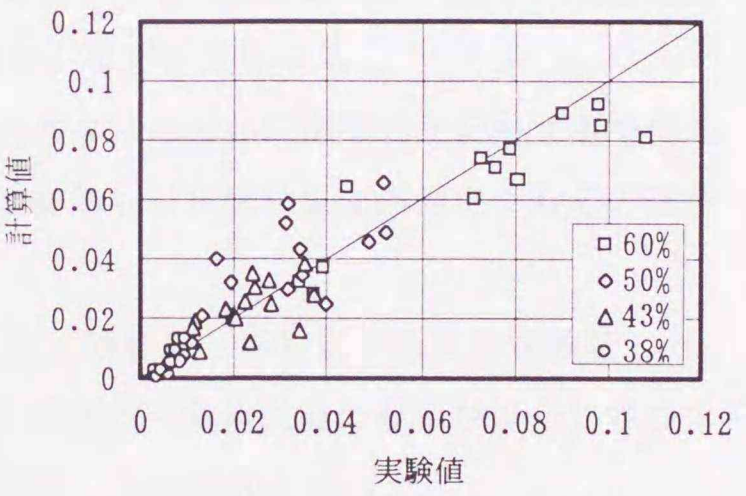


図２０　質量減少量の計算値と実験値

6．6　6章の結論

本章における検討の結果は以下に要約される。

(1)過冷却水の凍結を考慮した新しい凍害機構を提案した。提案した凍害機構は、Powersの水圧説と、融点降下の細孔径依存性を考慮した鎌田の凍害理論に基礎をおいたものであるが、これまで考慮されていなかった過冷却現象下の水の凍結挙動により組織破壊を起こす水圧と変形の発生機構を説明したものである。新しい凍害機構は以下に要約される。

1)コンクリート中の毛管水は細孔径に依存した融点降下度を持ち、温度の低下に伴い大きな径の細孔中の水から凍結する。しかし、その一部は過冷却現象により融点以下の温度で過冷却水として存在する。

2)過冷却水が凍結する際の氷晶の成長は非常に速く、氷へ相変化する際の約９％の体積増が急激に起こり、体積増分に相当する不凍水が凍結点から急速に排出される。

3)凍結点から排出された不凍水は連続する毛管中を気泡へと移動するが、ここで、気泡への距離とその間の細孔構造に依存した不凍水圧が発生する。

4)発生した不凍水圧が引っ張り強度を超えた段階で組織が破壊され、引き続き起きる凍結による体積増分が組織を変形させ、凍害が発生する。

(2)提案した凍害機構に基づき、凍結によるモルタルの膨張収縮挙動を記述するモデルを氷の生成による透水性の変化を考慮して構築し、実験結果との対応からその適合を検証した。

(3)モデルをコンクリートに適用し、凍結融解試験結果との対応から適合を検証した。その結果、温度、含水程度、細孔構造、引張強度、気泡組織の要因が複合してコンクリートの凍害に及ぼす影響を定量的に表すことが可能となった。

本章で提案した凍害機構では、使用する骨材による影響および、外部から供給される水分の移動の影響、繰り返しの効果は考慮しておらず、これらの解明が今後の課題となるが、凍害の現象を説明する基礎的な機構を示すことができた。

参考文献

1) 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

2) T. C. Powers ; A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of American Concrete Institute, Vol. 16, No. 4, pp. 245-272, 1945

3) 鎌田英治：コンクリートの凍害機構に関する基礎的研究、北海道大学学位論文、1971

4) Fletcher N. H.：氷の化学物理、前野紀一訳、共立出版、1974

5) Luping T., Nilson L. O. ; A Study of The Quantitive Relationship between Permeability and Pore Size Distribution of Hardened Cement Paste, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.22, No. 4, pp. 541-550, 1992

6) 物理定数表：飯田修一他、朝倉書店、1976

7) 近藤連一：多孔材料、株式会社技報堂、1973

8) Bager D. H., Sellevold E. J. : Ice Formation in Hardened Cement

第７章　総括

コンクリートの凍害は寒冷地のコンクリート構造物にとって大きな問題であり、実際の環境下での耐凍害性を適切に評価し対応するには様々な要因が影響するコンクリートの凍害メカニズムを解明することが必要である。本研究は、凍害の発生機構を細孔内水分の凍結挙動に着目して検討し、従来の凍害理論では考慮されていなかった過冷却水の凍結挙動により凍害を起こす圧力の発生と変形を説明する新たな凍害機構を提案したものである。

凍害の根本的な原因は空隙中に含まれる水の凍結にあり、本研究では材料中の水の存在状態と凍結に関する理論的、実験的な検討を行い、毛管水の量と状態を水銀圧入法による細孔径分布から知る方法、凍結水量を連続的に測定する手法を開発した。続いて、これらの手法を用いて、毛管水の凍結挙動を実験により明らかとし、水の凍結とモルタルの凍結融解挙動の関係を示した。また、コンクリートによる凍結融解試験結果から耐凍害性に及ぼす凍結温度の影響を明らかにした。

これらの結果を基に、過冷却水の凍結性状に着目した新たな凍害機構を提案し、その数値解析を目的としたモデル化を行い、コンクリートを用いた凍結融解試験結果との対応を明らかとした。

本研究のまとめとして、各章で得られた結論を以下に示す。

第１章　序論

本研究の背景と目的、既往の研究、ならびに、本研究の構成を記した。

第２章　水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡

本章では、水銀圧入法の試料採取方法、及び、測定結果に及ぼす気泡の影響を実験により検討したうえで、凍害機構の基本となる細孔内の水分の存在を水銀圧入法による細孔構造測定結果から知る方法を確立した。本章の結論は以下に要約される。

(1)水銀圧入法による細孔径分布の測定では試料の隙間、表面の粗さが測定結果に影響

するため、細孔径の大きな範囲でより安定した測定値を得るためにはコンクリートカッターで切断成形した試料を用いなければならない。

(2)水銀圧入法の測定結果には気泡の量が含まれており、空気量による差は主として直径２００nm以上の範囲に現れる。インクボトルとみなした気泡の量は直径２００nm以上の範囲の「戻らない量」に対応し、これを測定結果から減じることで比較的よく気泡の影響を除くことができる。

(3)水蒸気を用いたセメント硬化体の等温吸着について、円筒細孔を仮定し、Gibbs関数による吸着平衡を用いた理論的考察から、相対圧に対応した吸着水の厚さを算定する式（１４）を提案した。

(4)円筒形を仮定した細孔に吸着水の厚さを導入することで、水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔構造測定結果から相対湿度（水分の化学ポテンシャル）に対応した毛管水の脱着量を知る手法を確立した。

第３章　化学ポテンシャルを考慮した交流２電極法による凍結水率の算定

交流２電極法による含水率算定法の理論的背景を化学ポテンシャルを用いて検討し、その適用を実験により確認した。この方法を低温域にまで拡張した場合の低温下における比抵抗増大を不導体としての氷の量の増加と電解質電導体としての不凍水量の減少としてとらえ、セメント硬化体中の凍結水率を算定する方法を開発した。この手法の最大の利点は、実際のコンクリート構造物内の含水率の変化と凍結挙動を非破壊で経時的にしかもその分布も含めて測定することが可能な点にある。

提案した凍結水率算定法を用いて硬化セメントペースト中の水分凍結挙動を測定した結果は以下に要約される。

１）比抵抗は凍結過程と融解過程でヒステリシスループを描くが過冷却現象の限界温度以下では一致することから、セメント硬化体中の水分の凍結挙動は細孔径に応じた融点降下と過冷却現象により説明することが可能である。

２）低水セメント比のセメント硬化体ではＡＳＴＭ　Ｃ　６６６による凍結融解試験の最低温度である－１８℃の範囲で凍結する水分が極めて少ない。

第４章　毛管水の凍結とモルタルの凍結融解挙動

本章の結果は以下に要約される。

(1)モルタルを用いて凍結水量の測定を行い、凍結最低温度を変化させた場合のある同

一温度における融解量の変化を統計的に解析し、過冷却現象下にある水分の凍結率と温度の関係を実験式（(５）式）により記述した。実験結果にばらつきがあるものの、平均的には凍結可能な水のうち約６０％が融点で凍結し、残りの約４０％が過冷却水となり、－４５℃までに徐々に凍結する傾向が示された。

(2)交流２電極法による測定結果から、凍結融解作用下の化学ポテンシャルと温度の関係が水セメント比に関わらず等しく成立することを明らかにし、化学ポテンシャルと融点の関係を実験式（(８）式）により記述した。さらに、ここで得られた化学ポテンシャルと表面エネルギーとの平衡から円筒細孔モデル上で氷晶半径と不凍水層厚さを算定し、その結果より、不凍水層厚さを考慮した融点降下度と細孔半径の関係を新たに提案した。

(3)本研究で得られた過冷却現象下における凍結率、および、融点降下度の細孔半径依存性から、凍結融解作用下の凍結水量を水銀圧入法による細孔径分布から算定した。さらに、凍結水量から試算した変形量とＴＭＡによる凍結融解作用下の長さ変化を比較し、凍結過程のモルタルの膨張収縮挙動が過冷却水の凍結に起因する変形と対応することを明らかにした。

第５章　コンクリートの凍害に及ぼす最低温度の影響

凍結最低温度の水準を変化させた促進凍結融解試験を行い、凍害による劣化程度に及ぼす凍結最低温度の影響を検討した。結果は以下に要約される。

(1)水セメント比および気泡組織が同一のコンクリートでは、ロジット変換した耐久性指数と凍結最低温度はほぼ直線関係にあるが、コンクリートの耐凍害性に及ぼす凍結最低温度の影響は水セメント比および気泡組織により大きく異なり、いわゆる耐凍害性に優れたコンクリートでは、凍結最低温度の影響が小さいことが明らかとなった。

(2)コンクリートのスケーリングの指標となる質量減少量と凍結最低温度の関係は、内部劣化が生じているものを除くと直線で近似される。水セメント比が大きいほど、質量減少量に及ぼす凍結最低温度の影響は大きく、気泡組織の相違による明確な差は認められない。

(3)ロジット変換した相対動弾性係数と長さ変化の対応関係から、相対動弾性係数が約８５％以上の範囲では長さ変化はほとんどなく、相対動弾性係数が８５％を下回ると融解時の長さ変化が観察され、両者の関係は相対動弾性係数８５％で交差する２

直線でほぼ近似される。凍害による長さ変化をマイクロクラックの累加による変形と考え、コンクリートの耐久性全般に対するクラックの影響を考慮すると、相対動弾性係数で８５％が凍害による劣化程度の１つの目安となる。

第６章　過冷却水の凍結を考慮した凍害機構とそのモデル

本章における検討の結果は以下に要約される。

(1)過冷却水の凍結を考慮した新しい凍害機構を提案した。提案した凍害機構は、Powersの水圧説と、融点降下の細孔径依存性を考慮した鎌田の凍害理論に基礎をおいたものであるが、これまで考慮されていなかった過冷却現象下の水の凍結挙動により組織破壊を起こす水圧と変形の発生機構を説明したものである。新しい凍害機構は以下に要約される。

1)コンクリート中の毛管水は細孔径に依存した融点降下度を持ち、温度の低下に伴い大きな径の細孔中の水から凍結する。しかし、その一部は過冷却現象により融点以下の温度で過冷却水として存在する。

2)過冷却水が凍結する際の氷晶の成長は非常に速く、氷へ相変化する際の約９％の体積増が急激に起こり、体積増分に相当する不凍水が凍結点から急速に排出される。

3)凍結点から排出された不凍水は連続する毛管中を気泡へと移動するが、ここで、気泡への距離とその間の細孔構造に依存した不凍水圧が発生する。

4)発生した不凍水圧が引っ張り強度を超えた段階で組織が破壊され、引き続き起きる凍結による体積増分が組織を変形させ、凍害が発生する。

(2)提案した凍害機構に基づき、凍結によるモルタルの膨張収縮挙動を記述するモデルを氷の生成による透水性の変化を考慮して構築し、実験結果との対応からその適合を検証した。

(3)モデルをコンクリートに適用し、凍結融解試験結果との対応から適合を検証した。その結果、温度、含水程度、細孔構造、引張強度、気泡組織の要因が複合してコンクリートの凍害に及ぼす影響を定量的に表すことが可能となった。

本章で提案した凍害機構では、使用する骨材による影響および、外部から供給される水分の移動の影響、繰り返しの効果は考慮しておらず、これらの解明が今後の課題となるが、凍害の現象を説明する基礎的な機構を示すことができた。

著者の既発表の報告

1．論　文（学位論文関係）

(1)桂修、吉野利幸、田畑雅幸、鎌田英治：交流２電極法によるコンクリート中の含水率測定についての理論的検証、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.16,No. 1、pp.735-740、1994

(2)桂修、吉野利幸、鎌田英治：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第７巻第１号、pp.57-66、1996.1

(3)桂修、鎌田英治、田畑雅幸：電極法によるコンクリート中の水分凍結量測定法、日本建築学会材料施工委員会コンクリート構造物の凍害とその対策シンポジウム論文集、pp.13-18、1992.2

(4)桂修、吉野利幸、田畑雅幸、鎌田英治、住学：交流２電極法によるコンクリート中の含水率分布測定に関する研究、韓国・日本建築材料 Joint Symposium 論文集、pp.61-70、1994.8

(5)O. Katsura and E. Kamada : A mechanism of frost damage of concrete under supercooling, Proceedings of the International RILEM Workshop, pp. 202-211, Essen, 1997

(6)桂修、吉野利幸、漆崎要、鎌田英治：化学ポテンシャルを考慮した交流２電極法による含水率、凍結水率の算定、コンクリート工学年次論文報告集 Vol.20、No.2, 1998

(7)漆崎要、桂修、鎌田英治：コンクリートの凍害に及ぼす凍結最低温度の影響に関する実験、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20, No.2, pp. 919-924, 1998

(8)桂修、漆崎要、吉野利幸、鎌田英治：水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡、コンクリート工学論文集、第１０巻第１号、pp.65-77、1999

(9)桂修、吉野利幸、鎌田英治：過冷却水の凍結を考慮したセメント硬化体の凍害機構、コンクリート工学論文集、第１０巻第２号、pp.51-63、1999

2．論　文（その他）

(1)桂修、吉野利幸、鎌田英治：セメントの水和度と空隙率の変化を考慮したコンクリートの強度増進モデル、セメントコンクリート論文集 No.44、pp.324-329、1990

(2)桂修、吉野利幸、鎌田英治：セメントの水和機構を考慮したコンクリート強度増進の検討、セメントコンクリート論文集No.45、pp.286-291、1991

(3)桂修、鎌田英治、吉野利幸：高強度コンクリートの初期凍害に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集Vol.14、No.1、pp.1027-1032、1992

(4)Osamu KATSURA, Eiji KAMADA and Toshiyuki YOSHINO : A Model Describing Strength Development of Concrete Considering Porosity and Hydration of Cement, Low temperature Effects on Concrete Proceedings, Second Canada/ Japan Workshop, pp.255-268, Ottawa,1991

(5)桂修、鎌田英治、洪悦郎：高強度コンクリートの低温強度増進特性について、日本コンクリート工学協会、自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集、pp.41-48、1993.5

(6)桂修、森本丈太郎、名和豊春：セメントの水和反応を考慮した強度発現モデルに関する一考察、日本コンクリート工学協会、セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集、pp. 109-114、1996.5

(7)吉野利幸、鎌田英治、桂修：空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証、コンクリート工学論文集、Vol. 7、No.2、pp. 65-78、1996. 7

(8)桂修、吉野利幸、鎌田英治：高強度マスコンクリートモデルの強度増進と温度・含水履歴、コンクリート工学年次論文報告集、第18巻第1号、pp. 243-248、1996

3．講　演（学位論文関係）

(1)漆崎要、桂修、鎌田英治：セメント硬化体の凍結水量と凍結変形挙動、日本建築学会、平成9年度材料施工部門、大会学術講演会　(1997)

4．講演（その他）

(1)桂修、鎌田英治、阿部宏侑、吉野利幸、西川忠：高強度コンクリートの耐凍害性及び力学性状に影響を与える要因とその効果に関する研究（その１．耐凍害性に関する検討)、日本建築学会、平成３年度材料施工部門、大会学術講演会（1991)

(2)桂修、洪悦郎、鎌田英治、吉野利幸、韓千求：高強度コンクリートの圧縮強度増進性状に関する研究（その２．積算温度を用いた高強度コンクリートの圧縮強度増進曲線の誘導)、日本建築学会、平成４年度材料施工部門、大会学術講演会（1992)

(3)桂修、吉野利幸、鎌田英治：再生コンクリートの諸性状に関する研究（その2.耐

久性に関する検討)、日本建築学会、平成６年度材料施工部門、大会学術講演会
(1994)
(4)桂修、関口岳彦、吉野利幸、鎌田英治：再生コンクリートの凍害・初期凍害に関する研究（その3.耐凍害性と骨材の物性)、日本建築学会、平成７年度材料施工部門、大会学術講演会（1995)
(5)その他、コンクリートの圧縮強度の研究に関連した講演８回
コンクリートの凍害の研究に関連した講演９回

謝　辞

本研究は、１９９２年から１９９９年までの間に行ったコンクリートの凍害に関する研究成果をとりまとめたものです。

北海道大学の学生時代から清水建設株式会社を経て寒地住宅都市研究所に勤務し、今日に至るまで、公私にわたり終始適切で懇切なるご指導をいただきました北海道大学教授　鎌田英治先生に心から感謝いたします。本論文の作成にあたり、病床においてまでご指導をいただき、先生には最後までご心配をおかけしました。公開論文説明会を間近にご逝去され、感謝と哀惜と無念で未だに整理のつかぬ心持ちながら、謹んでご冥福をお祈りいたします。本当にありがとうございました。

北海道大学教授　佐伯昇先生には主査代理としてご指導賜り深く感謝いたします。

北海道大学名誉教授　洪悦郎先生には、筆者の学生時代から公私にわたりご指導ご鞭撻いただき、研究を進めるにあたり貴重なご教示をいただきました。ここに、深く感謝いたします。

また、論文の最後のとりまとめにあたり多くのご助言をいただくとともに筆者の学位取得のためにご配意いただきました北海道大学助教授　千歩修先生に深く感謝申し上げます。北海道大学助手　長谷川寿夫先生、浜幸雄先生、北海道職業能力開発短期大学校建築科教授　田畑雅幸先生には、研究の遂行にあたり多くのご助言、激励をいただき感謝いたします。

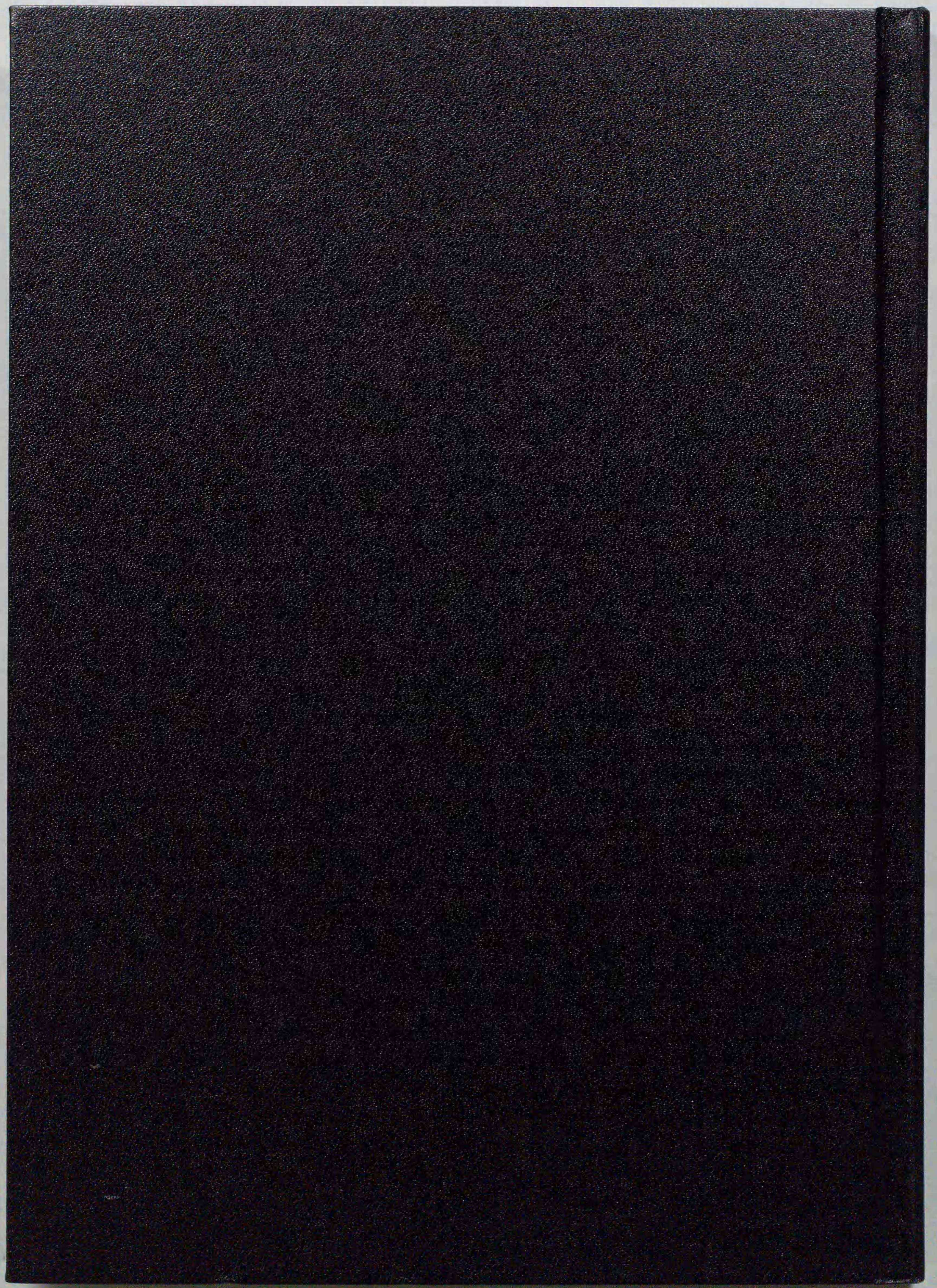
元事務官の二宮嘉子さんには学生時代から公私にわたり終始暖かいご配慮をいただき、また、事務補佐員の黒瀬憲子さんには笑顔で励まされました。感謝申し上げます。

北海道立寒地住宅都市研究所　千葉純　元所長、坂田輝広所長、阿部宏侑生産技術部長には、北海道大学大学院への社会人入学時から終始暖かな激励とご助言をいただきました。また、吉野利幸主任研究員にはいつも身近でご助言、激励いただきました。心より感謝の意を表します。

本論文に関連する実験と解析の多くに携わっていただいた戸田建設の漆崎要君に感謝します。

最後に、社会人入学に際し学生となる筆者の保護者となり支え続けてくれた妻　晴子、暖かく見守って下さった義父母、そして両親に深い感謝を捧げます。

（１９９９年８月）



inches 1 2 3 4 5 6 7 8

cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale

C Y M

© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19