

## 論文 セメント硬化体中水分の凍結水量測定手法の一提案

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

**要旨：** コンクリートの凍結融解過程における凍結水量を把握する手法として、DTA等の熱力学的手法が挙げられる。著者らは、凍結水量測定法をより簡便なものにするため、DTAの測定原理を基に、取扱いが容易で、かつ測定精度の高い熱電対を用いた方法を提案する。本測定手法は、凍結融解に伴う飽水セメントペースト供試体と乾燥供試体との温度差から検出される潜熱積算温度を基に、セメント硬化体中水分の凍結水量を測定するものである。本研究により求めた潜熱積算温度とNMRにより測定された凍結水量との間には高い相関性があることが実験的に示され、潜熱積算温度より凍結水量を求めることが可能となった。

**キーワード：** DTA, 熱電対, 潜熱, 積算温度, NMR, 凍結水量

## 1. はじめに

現在、コンクリートの耐凍害性に関する評価方法のうち一般的なものとして、ASTM C 666(A法)やJIS A 1148等がある。これらは、実構造物が受ける環境条件を考慮したものではなく、特定の条件下にある供試体に対して、材料の耐凍害性を相互に比較評価するものである。

これらを考慮して、実構造物が凍結融解を受ける際の耐久性を定量的に評価するRILEM試験法<sup>1)</sup>が提案されている。これは、温度変化による凍結融解の繰返し作用に加え、コンクリートへの吸水作用も合わせて実施する試験法である。しかしRILEMにより凍害を評価する場合でも、想定している環境条件は限られ、実構造物の受ける環境条件を全て網羅した形で評価できていない。

基本的に、コンクリートに凍害をもたらす劣化因子はコンクリートの凍結時に伴う未凍結水の移動である。コンクリートの凍結融解過程における凍結水量を定量的に把握することは、凍害のメカニズムを把握する上で重要である。

凍結融解に伴う供試体中の水分量を測定する方法の一つとして、DSC(Differential Scanning

Calorimeter)<sup>2)</sup>を用いる方法がある。これは、試料と基準物質を熱的に切り離し、別々にエネルギー入力することで、両者の温度を等しく保つために必要なエネルギーを補償し、エネルギー差を定量的に測定するものである。しかしDSCの場合、高精度であるが、一度に多数の検体を測定できないという短所がある。

そこで著者らは、DTA(Differential Thermal Analysis)の測定原理に基づいて、熱電対を埋設したセメント硬化体に凍結融解履歴を与え、相変化時に発生する潜熱を乾燥供試体との温度差により検出する。それにより、セメント硬化体中水分の凍結水量を継続的に測定する方法を考案する。

本測定手法を実構造物のコンクリート部材に適用することにより、構造物内部の凍結水量の挙動から細孔構造の変化を観察し、コンクリート部材の耐久性の評価が可能になると考える。

## 2. 実験概要

## 2.1 供試体の作製

本論文では、NMR(Nuclear Magnetic Resonance, 核磁気共鳴装置)による測定を行うことから、磁

|               |                  |       |       |
|---------------|------------------|-------|-------|
| *1 東日本旅客鉄道(株) | JR 東日本研究開発センター   | 課員 工修 | (正会員) |
| *2 (株)フローリック  | 技術本部             | 課長    | (正会員) |
| *3 北海道大学 工学部  | 資源開発工学科          |       | (正会員) |
| *4 北海道大学大学院   | 工学研究科 環境循環システム専攻 | 教授 工博 | (正会員) |

性の影響を及ぼさない白色ポルトランドセメント(密度  $3.05\text{g/cm}^3$ 、比表面積  $3650\text{cm}^2/\text{g}$ )を用いて、 $W/C=60, 50, 40, 30\%$ の、セメントペースト供試体( $\phi 5 \times 10\text{cm}$ )を作製した。

供試体は混練、型枠投入及び熱電対の埋設後、脱型時まで上面を封緘した。供試体成型後約 24 時間で脱型し、材齢 28 日まで  $20^\circ\text{C}$ 水中養生とした。水中養生終了後、予備実験ではラップフィルムにより完全密封、本実験ではラボ用ポリエチレンフィルムによる封緘及びラップフィルムにより完全密封し、測定を行った。

基準となる乾燥供試体は、事前に  $W/C=30\%$ のセメントペーストを 7 日間  $20^\circ\text{C}$ 水中養生後、相対湿度 30%以下のデシケータ内で 28 日間乾燥させた。これは、高温乾燥の場合、供試体にひび割れが生じる可能性があることを考慮してのものである。

## 2.2 測定条件

予備実験では  $10^\circ\text{C}$ から $-30^\circ\text{C}$ の温度範囲で、降温・升温速度は、構造物の凍結融解履歴を考慮して、降温速度  $2.5^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、升温速度  $5.0^\circ\text{C}/\text{hr}$ として行った。ここで、既往の研究<sup>3)</sup>より凍結過程で発生する潜熱は、 $-5^\circ\text{C}$ 及び $-20^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ 付近にピークとして現れることが知られている。本研究では、実構造物の曝される環境条件を考慮するだけでなく、 $-20^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ 付近で見られる潜熱を確実に検出することを目的として最低温度を $-30^\circ\text{C}$ に定めた。また本実験では、最低温度 $-30^\circ\text{C}$ 到達時に 2 時間、最高温度  $10^\circ\text{C}$ 到達時に 3 時間恒温槽内の温度を保持させ、1 サイクルを 29 時間とした。これにより、供試体内部を、設定した最高・最低温度に確実に到達させることとした。データはデータロガーを用いて、5 分間に 1 回記録した。

## 2.3 測定項目

### 2.3.1 温度履歴の測定

測定法を確立する上で、熱電対を用いて供試体中の温度分布を測定し、熱電対設置位置、す

なわち測温点位置による温度履歴の相違を確認した。図-1に、予備実験による測温点の位置(A~F)を示す。

### 2.3.2 潜熱積算温度の算出方法

相変化時における乾燥供試体との温度差を積分することにより、潜熱の発生量が求められる。本項では、本測定方法による潜熱積算温度の算出方法について述べる。

図-2に潜熱積算温度算出のための基本的な考え方を示す。凍結過程では細孔中水分の氷核形成に伴う過冷却の影響が卓越するため、真の潜熱を定量的に把握するのは困難である。そこで本論文では、図-2のように安定した曲線を描く融解過程において、潜熱(融解過程の場合は吸熱となる)の発生時から潜熱発生が終了するまでの間、すなわち図-2における斜線部で囲まれる部分を積分区間として定めた。これより、潜熱積算温度を算出した。

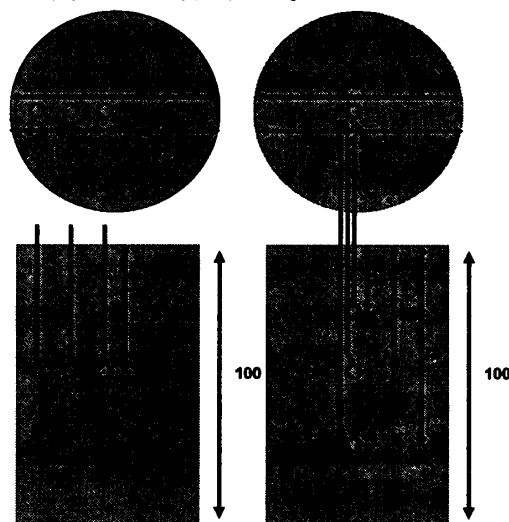


図-1 熱電対設置位置の検討(単位:mm)

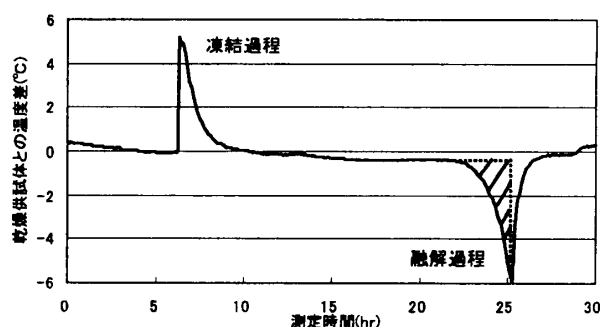


図-2 潜熱積算温度算出の考え方

### 2.3.3 NMRによる凍結水量の測定

#### (1) NMRによる測定方法

NMRとは、分子運動性を短時間で直接評価することのできる測定機器であり、測定原理<sup>4)</sup>の概要は次のとおりである。試料に静磁場をかけ、試料内の水素原子核を一定方向に揃えた上で回転磁場を与える。軸が90°回転するまでエネルギーを吸収させた上で回転磁場を止め、水素原子核が元の向きに戻る際に放出する電磁波エネルギーの強度 FID(Free Induction Decay)を測定する。これは水素原子数に比例し、氷や固着された水の水素原子は検出されないため、自由な水素原子数、すなわち固体でない水分量を測定できる。本論文では、試料中の自由水量を測定することを目的とし、FID 信号値を測定した。

NMR 測定では、凍結融解試験とあわせて10℃から-30℃の温度範囲で凍結・融解履歴を各1回ずつ与えた。凍結過程では降温速度と一致するよう2.5℃ごとに、一方融解過程では凍結過程と同様の考え方で、5.0℃ごとにFID 信号値を測定した。このとき、所定の測定温度に達するまで試料を1時間、恒温槽内で静置させてから測定を行った。各測定における未凍結水量は、FID 信号値の最大値とした。凍結水量は、セメント硬化体中水分の凍結による、FID 信号値の低下率と各試料における含水量から求めることができる。

#### (2) NMR 測定用試料の作製

凍結融解試験で用いた供試体と同じ条件で、NMR 測定用供試体を作製した。NMR 測定用試料は、試料中の水分量を適切に測ることができる約5~7gの質量となるよう、供試体中心部からダイヤモンドカッターにより切断したものとした。

### 2.3.4 含水率の測定

含水率の測定は、NMR 測定後の試料を105℃で92時間乾燥させた後の脱水量と絶乾質量との質量比を、供試体の含水率( $\text{mg/g}_{\text{Dry}}$ )<sup>5)</sup>として求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 予備実験結果(測温点の検討)

硬化前の材料分離、熱拡散等の影響による熱電対の設置位置の違いにより、測定される温度履歴が異なることが考えられる。予備実験では、W/C=50%でセメントペースト飽水供試体により、供試体内部の温度分布を確認した。

実験結果を図-3に示す。図より、高さ方向ではほぼ同じ挙動を示すものの、直径方向に配置した場合、若干の温度差が認められる。また、融解時における乾燥供試体との温度差から求めた積算温度の誤差は、最大10%であった。これは、封緘状態の不完全さによる水分の逸散と考えられる。各測温点における温度降下・上昇率は、乾燥供試体と相違は認められなかった。

よって水分の逸散及び熱の拡散の影響を考慮し、本実験における供試体内における熱電対の埋設位置、すなわち測温点を供試体中心部に決定した。また、「2.1 供試体の作製」に示したように、供試体の封緘を異なるフィルムを用いて二重とした。

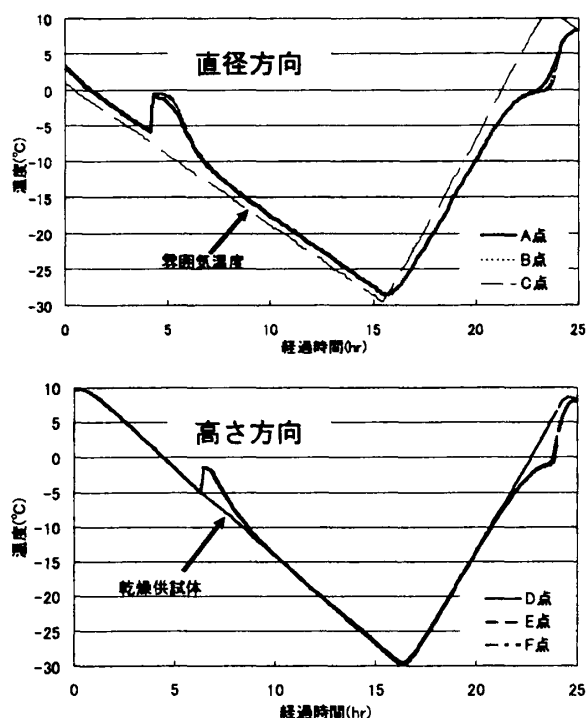


図-3 測温位置の相違による温度履歴

### 3.2 熱電対を用いた潜熱積算温度

図-4に本実験で得られた温度履歴の測定結果を示す。この図から、凍結過程において、 $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ の範囲で急激な潜熱の発生が見られる。

図-5は、図-4で得られた結果について飽水供試体と乾燥供試体との温度差を凍結及び融解過程に対して示したものである。この図より、 $\text{W/C}=60\%$ 及び  $50\%$ での凍結過程では、 $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $-7^{\circ}\text{C}$ 付近で急激な潜熱の発生が認められる。これは、氷核形成までの過冷却による影響と考えられる。また  $\text{W/C}=40\%$ では、低温側の温度領域で広範囲に乾燥供試体との温度差が見られ、各  $\text{W/C}$  により凍結性状が異なることを示している。

一方融解過程においては、 $-15^{\circ}\text{C}$ 程度から各供試体において緩やかな曲線が示されている。融解過程では、凍結過程に見られる氷核形成までの凝固点降下の影響を受けず、細孔径に依存する融点降下のみの影響により、融解温度が変化するためと考えられる。また  $\text{W/C}$  の相違による、潜熱の発生挙動の相違も明確に読み取れる。

図-6に、融解過程における  $\text{W/C}$  と潜熱積算温度の関係を示す。これより、 $\text{W/C}$  と潜熱積算温度との間には高い相関が認められた。

### 3.3 NMR による凍結水率

図-7に、 $\text{W/C}=50\%$ の試料に対して、NMRを用いて不凍水分量を測定した結果の例を示す。図中では、測定された FID 信号値を試料 1g 当たりの FID 信号値として示している。図より、凍結過程と融解過程において、凍結水量の相違によるヒステリシスを描いていることが読み取れる。これは、セメント硬化体中水分の凍結挙動としての既往の報告<sup>6,7)</sup>と同様のものである。

図-8に、凍結前及び $-30^{\circ}\text{C}$ における各飽水供試体の FID 信号値を示す。凍結前の FID 信号値は、凍結するまでに測定された FID 信号値を平均した値を用いた。また、図-8中に示す全ての FID 信号値は、 $105^{\circ}\text{C}$ 乾燥条件下での含水量測定において、含水量として測定できない物理

吸着水の影響を除くため、各乾燥試料により検出した FID 信号値(約 100)を差引いた値で示している。

NMR による凍結水率の算出は、凍結前の FID 信号値に対する、 $-30^{\circ}\text{C}$ における FID 信号値の低下率として求めた。

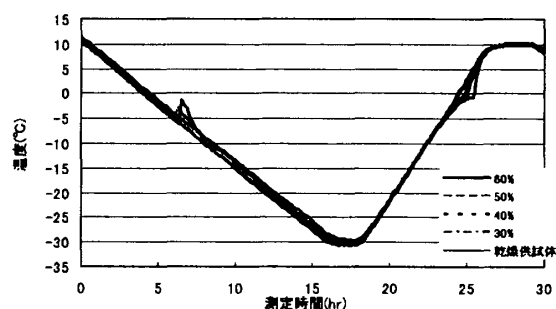


図-4 凍結融解試験結果

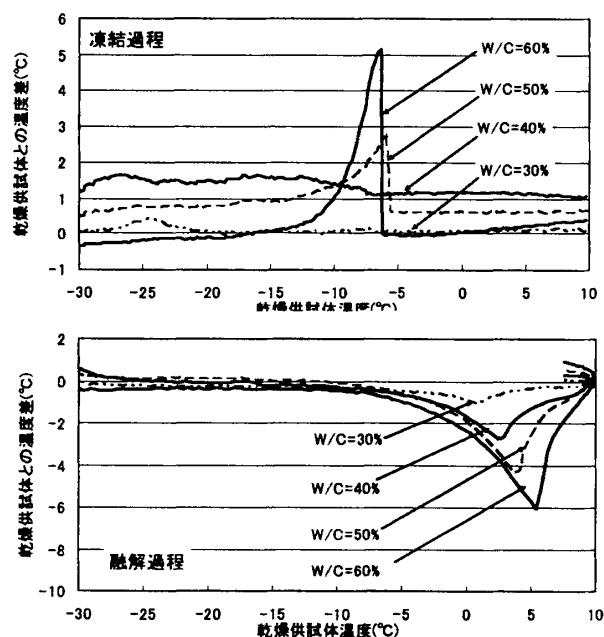


図-5 乾燥供試体温度と  
乾燥供試体との温度差

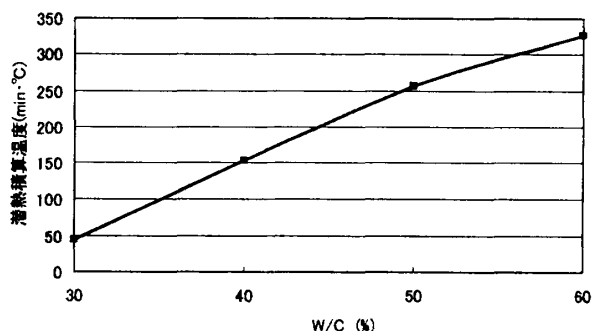


図-6  $\text{W/C}$  と潜熱積算温度の関係

図より、-30℃における細孔中水分の凍結水率は、W/C=60%において約40%、W/C=30%において約10%であることがわかり、W/Cが大きいほど凍結水率が大きくなることが認められる。

### 3.4 含水量及び凍結水量

図-9に、W/Cと養生終了時における飽水供試体中の乾燥後の質量1gに対する含水量( $\text{mg/g}_{\text{dry}}$ )の関係を示す。また図-10に、NMR測定結果から求めた-30℃における凍結水率及び図-9による含水量との関係から求めた凍結水量を示す。

図-9より、W/C=30%試料とW/C=60%試料において、前者の飽水供試体中の含水量は後者の約50%になることが読み取れる。また、図-10の-30℃における凍結水量では、前述の含水量と同様にW/C=30%試料とW/C=60%試料で比較した場合、前者の凍結水量は後者の約13%になることがわかる。

NMRによる凍結水量の測定結果において示されるように、W/Cの低下に伴う含水量及び凍結水量の低下率は、後者の方が大きい。従って本実験より、セメント硬化体における細孔中水分の凍結は細孔構造の緻密さ、すなわち細孔径に依存した凝固点降下<sup>7)</sup>に大きく影響されることが、既往の知見と同様に明確に示された。

### 3.5 潜熱積算温度とNMR測定結果との相関性

潜熱積算温度を算出した結果とNMRにより求めた凍結水量との相関性について検討した。両者の関係を示す図-11より、両者の間には高い相関性があることが認められ、その関係式は式(1)で表わせる。

$$y = 15.233e^{0.0071x} \quad (1)$$

$$(R^2=0.9922)$$

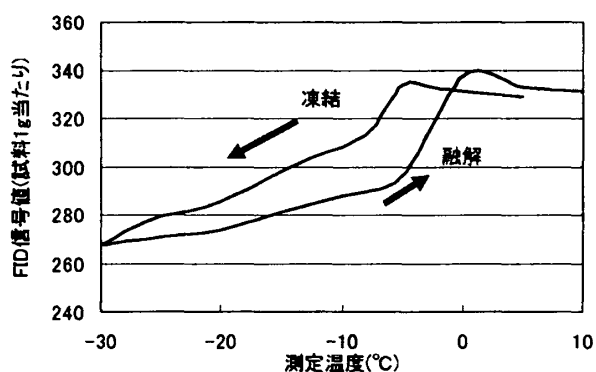


図-7 NMRによる測定結果例(W/C=50%)

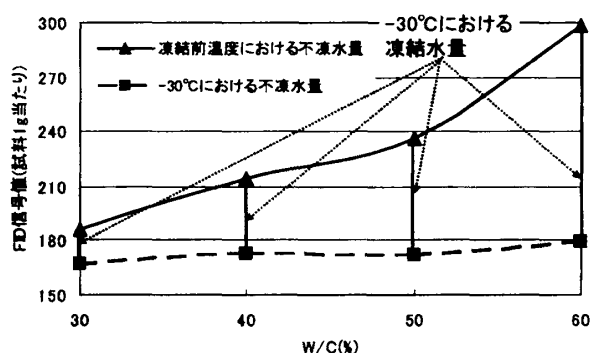


図-8 凍結前温度と-30℃におけるFID信号値

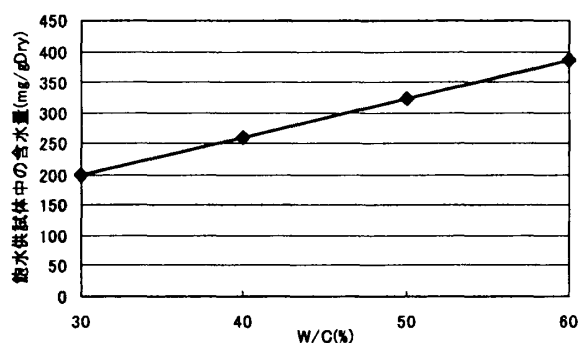


図-9 W/Cと供試体中含水量の関係

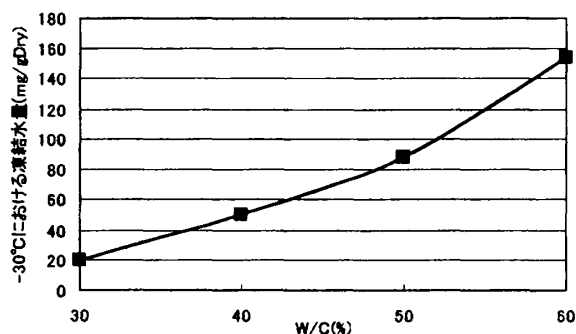


図-10 W/Cと-30℃における凍結水量の関係

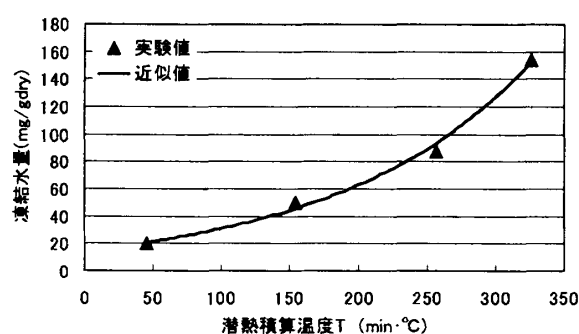


図-11 潜熱積算温度と凍結水量の関係

ここに、

$y$  : 凍結水量 (mg/g<sub>dry</sub>)

$x$  : 潜熱積算温度 (min・℃)

以上より、本実験の手法により得られる潜熱積算温度は、セメント硬化体細孔中水分の凍結量と密接な関係があることが示された。また式(1)により、本実験で得られた潜熱積算温度の範囲内を示すセメントペースト供試体に対して、細孔中の凍結水量、及び凍結融解の繰返しによる凍結性状の挙動を推定することができると言える。

#### 4. 終わりに

本論文において、著者らは潜熱積算温度と測定機器を用いた凍結水量の関係から、熱電対によるセメントペースト供試体中の凍結水量を算出する方法について提案した。

本実験で求められた潜熱積算温度と凍結水量の関係は、前節で述べた範囲内でのみ適用できるものである。しかし本実験と同様に、NMR等の測定機器により測定される凍結水量と潜熱積算温度との関係を、材齢、W/Cに加え、モルタル等供試体諸条件の範囲を広げて求めることで、本測定手法の適用範囲の拡大が図れると考える。

本測定手法を用いることにより、一度に多数の検体に対し凍結水量を測定することができ、更に、凍結融解の繰返しによる凍結性状の挙動を継続的に観察することが可能となる。

また本実験結果においても、凍結水率はセメント硬化体の細孔組織の緻密さと密接な関係があることが示された。凍結環境下における実構造物のコンクリート部材に対し、熱電対を用いた凍結性状の挙動を潜熱発生性状から継続的に観察することにより、細孔構造の経年変化や凍害劣化度の予測に応用できるものとする。

謝辞 本測定手法の確立に当たり、実験データの取りまとめにおいて、JR 東日本 中村大輔氏及び池津大輔氏のご助力を頂きました。また北海道大学大学院 赤川敏教授には、本実験結果の解釈に当たり貴重なご助言を頂きました。記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) RILEM Recommendation TC 176-IDC : Test method of frost resistance of concrete, Materials and Structures, Vol.34, pp.515-531, 2001
- 2) 神戸博太郎, 小澤丈夫編書 : 新版熱力学, 講談社サイエンティフィック, pp.10-15, 1996.5
- 3) Dirch H. Bager , Erik J. Sellevold : Ice Formation hardened cement paste( I ~ III), CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.16, pp.709~720, 1986
- 4) R.M.E. Valckenborg, L. Pel et.al : Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR, Materials and Structures/ Materiaux et Constructions, Vol.34, pp.599-604 , December 2001
- 5) 笠井芳夫編書 : コンクリート総覧, 技術書院, p. 437, 1998.6
- 6) 鎌田英治 : コンクリートの凍害とは一その現象とメカニズムについて一, 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, 1992.2
- 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, 1968