

論文 モルタルの塩水中での凍結融解抵抗性に与える凍結速度および凍結時間の影響

岡崎 佳菜子*1・森脇 拓也*2・藤井 隆史*3・綾野 克紀*4

要旨: 塩水中では、コンクリートの凍結融解抵抗性は著しく低下する。本研究では、塩水の凍結速度と凍結時間に着目して塩分がモルタルの凍結融解作用による劣化を促進する現象について考察を行った。その結果、塩分が凍結水の凝固点を降下させ、凍結にかかる時間を長引かせることが、モルタルの凍結融解抵抗性を低下させる一因になっていることが示唆された。また、塩分が存在する状態では、凍結状態を保持している間にも、モルタルの劣化が進んでいることが明らかになった。

キーワード: 凍結融解抵抗性, 塩水濃度, 凍結速度, 凍結時間, 小片凍結融解試験

1. はじめに

積雪寒冷地のコンクリート構造物には、凍結融解作用による劣化が生じる。凍害の基本的な原因は、コンクリート内部の水分が凍結し、膨張することにある。わが国では塩化物系の凍結防止剤が多く使用されており、それらはコンクリートの凍害による劣化を著しく促進させている。塩が劣化を促進させるメカニズムについては、これまでに種々の説が提唱されているが、未だ完全には解明されていない。冷凍食品分野の既往の研究¹⁾²⁾³⁾では、氷結晶のサイズは凍結速度に依存し、凍結開始温度すなわち凝固点から、凍結終了温度まで温度が降下する時間が短いほど微細な氷晶が生成することが分かっている。そのため、高品質な冷凍食品を生産するためには、急速凍結が必要であると考えられてきた。また、氷結晶は、時間の経過とともに、比較的多数の小さな氷結晶が消失し、少数の大きな氷結晶へと成長する。この現象は再結晶化と呼ばれ、既往の研究⁴⁾より、塩化ナトリウムを添加すると再結晶化の速度が増加することが報告されている。冷凍食品分野における氷の結晶生成の知見は、純水や溶液中での結晶生成を実験、観察したもので、食品中における現象そのものではないが、この知見を活かしながら冷凍技術の改良がなされている。そこで本研究では、食品冷凍技術の知見を参考に、凍結速度、凍結時間に着目してモルタル小片の凍結融解試験を行い、塩分がモルタルの凍結融解作用による劣化を促進する現象について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

実験はモルタルを用いて行った。モルタルの配合は、

JIS A 1146 に示される配合を参考に、水：セメント：細骨材を質量比で 1：2：4.5 の割合で用いた。本研究では、凍結融解が作用するモルタルに生じる劣化現象を解き明かすことを目的としているため、AE 剤などの化学混和剤は用いずに行った。セメントには、普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm³, ブレーン値:3,350cm²/g)を、細骨材には、硬質砂岩砕砂(表乾密度:2.69g/cm³, 吸水率:1.53%, 粗粒率:3.08)を、練混ぜ水には上水道水を用いた。

2.2 試験方法

(1) 小片試験体の作製方法

凍結融解試験は、JSCE-C507「モルタル小片試験体を用いた塩水中での凍結融解による高炉スラグ細骨材の品質評価試験方法(案)」に示されるモルタル小片試験体を用いた試験方法で行った。モルタルを練り混ぜ後、40×40×160mm の型枠に打ち込み、18 時間室内で養生した後脱型した。脱型後は、温度 20±2℃ の水中養生を行った。材齢による試験体のばらつきを少なくするために、材齢 10 カ月以上経過したものを実験に用いた。小片試験体の作製方法の概要を図-1 に示す。水中養生を行ったモルタルを、湿式ダイヤモンドカッターを用いて 1 辺が 10±2mm となる小片試験体を作製した。この時、材料の均質性を確保するため、型枠端部から 10mm と、打込み面から 10mm の部分は破棄した。また、側面から 5mm 程度の型枠に接する部分も廃棄し、6 面全てが切断面になるようにした。

(2) 凍結融解試験方法

図-2 に示すように、容量が 100mL のポリプロピレン製の容器に小片試験体 3~6 個と凍結水を 50mL 入れ、所定の温度履歴を与えた。凍結水には、所定の濃度の塩化

*1 岡山大学 環境生命科学研究所社会基盤環境学専攻 (学生会員)

*2 アイサワ工業(株) 技術開発部技術課 修士(環境理工学) (学生会員)

*3 岡山大学 学術研究院環境生命科学学域准教授 博士(工学) (正会員)

*4 岡山大学 学術研究院環境生命科学学域教授 博士(工学) (正会員)

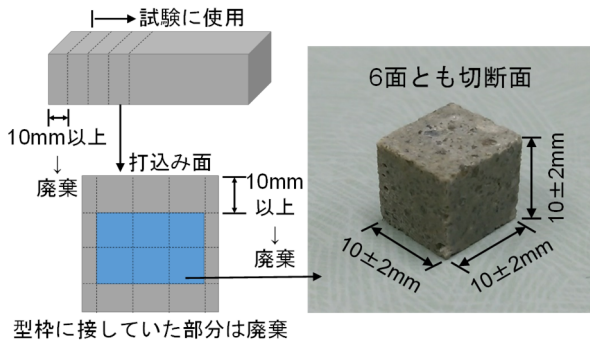


図-1 小片試験体の作製方法

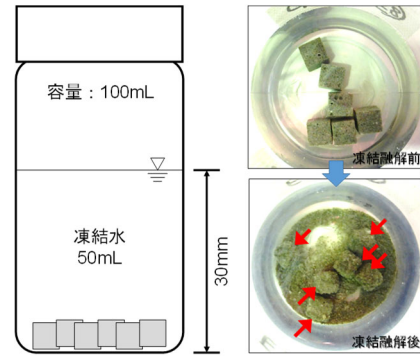


図-2 小片凍結融解試験に用いた容器と凍結融解試験中の小片の状態

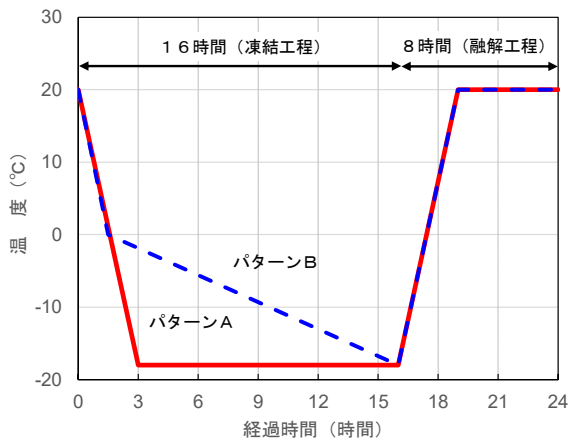


図-3 プログラム恒温器を用いた凍結融解試験における温度設定

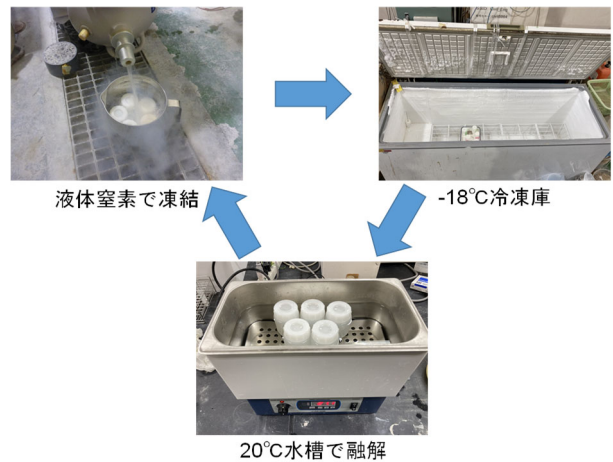


図-4 液体窒素を用いた凍結融解試験

ナトリウム水溶液（以下、塩水）を用いた。

凍結させる工程では、プログラム恒温槽を用いる方法、冷凍庫を用いる方法および液体窒素を用いる方法の3種類を行った。プログラム恒温槽を用いて凍結融解作用を与える実験では、図-3に示すように、16時間の凍結工程と、8時間の融解工程の計24時間を1サイクルとして小片試験体を凍結融解させた。凍結速度の影響を確かめるために、温度を0°Cから-18°Cに下げる工程を1.5時間と14.5時間の2パターンで実験を行った。冷凍庫を用いて凍結させる場合には、試験体を入れたポリエチレン製容器を-18°Cの冷凍庫に16時間静置させた後に、20°Cの水槽で融解させた。液体窒素を用いて急速凍結させる実験では、図-4に示すように、試験体を入れたポリエチレン製容器を5分50秒間液体窒素に浸漬させて凍結させた。液体窒素を用いて凍結させた後、所定の時間、-18°Cの冷凍庫に静置し、水温が20±2°Cの水槽で融解させた。いずれの方法で凍結させた場合も、融解工程が終了後、図-2中の矢印に示すモルタル小片を取り出し、表面の水分をペーパータオルで吸い取り、崩れ落ちた部分を取り除き、5mmのふるいに留まるものの質量を測定した。

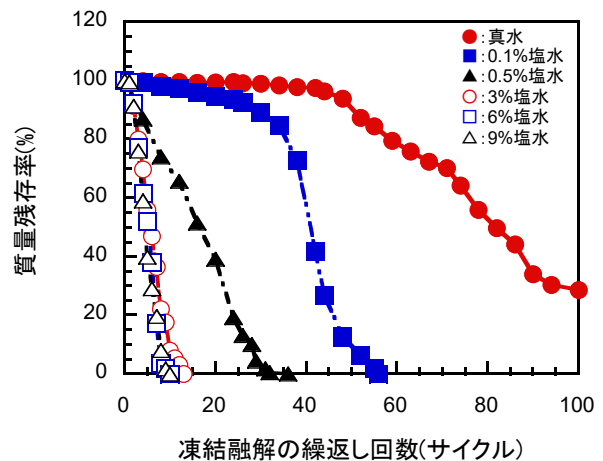


図-5 塩水の濃度が凍結融解抵抗性に及ぼす影響

3. 実験結果および考察

3.1 塩水濃度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響

図-5は、塩水の濃度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響を調べた結果である。プログラム恒温槽を用いて、図-3に示すパターンAの温度設定で凍結融解作用を与えた。図中の●、■、▲、○、□および△は、それぞれ、凍結水に真水、0.1%塩水、0.5%塩水、3%塩水、

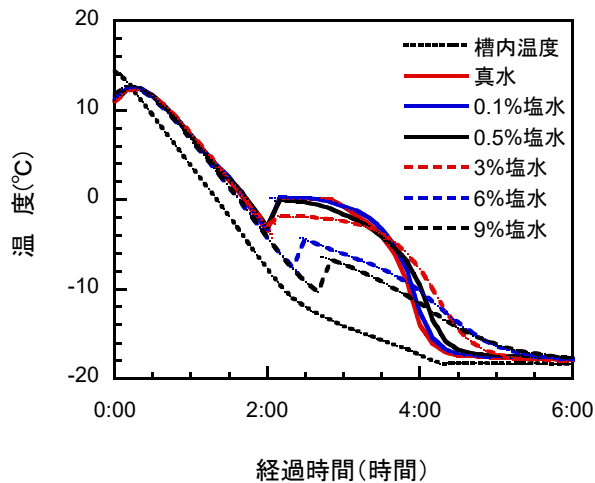


図-6 冷却時における凍結水の温度変化

6%塩水および9%塩水を用いて行った試験の結果を示している。凍結水に真水を用いたものは、50サイクルまでは、ほとんど劣化は生じておらず、50サイクルを過ぎてから、徐々に質量が減少した。これに対して、0.1%塩水を用いたものでは、30サイクル頃から質量が減少し、55サイクルで完全に消失した。0.5%塩水では、初期の段階から徐々に質量が減少し、30サイクルで消失し、濃度が3%以上のものは、試験開始後すぐに質量が急激に減少し10サイクルで消失した。塩水の濃度が高くなるにつれ、モルタルの劣化が早くなり凍結融解抵抗性は低くなること分かる。図-6は、冷却時の凍結水の温度変化の測定結果の一例を示したものである。真水や濃度が0.5%以下の塩水では、0°C付近で1.5時間ほどとどまった後に、30分ほどで槽内温度と同程度まで温度が低下している。これに対して、濃度が3%の塩水では、凝固点降下によって-2°C程度で温度がとどまった後に温度が低下するが、真水や0.5%以下の塩水に比べて、温度が槽内温度と同じになるまでに時間を要している。また、6%や9%の塩水では、ある温度で留まることなく温度が低下しているが、槽内温度と同程度となるまでに、真水に比べて1.5時間程度、時間を多く要している。塩水の濃度が高いものほど、温度の低下がなだらかになり、水の凝固にかかる時間が長くなっているといえる。

食品を冷凍保存する際、急速に冷凍すれば、生じる氷の結晶は小さくなり、食品の組織が壊れずに品質を保つことができるといわれている²⁾。塩水中でモルタルの凍害による劣化が促進されるのは、モルタル内部の水分が凝固するのにかかる時間が長くなったことで生成する氷結晶が大きくなり、モルタルに生じる圧力が大きくなったことが一因であると考え、それを確かめるために、凍結速度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響を調べることとした。

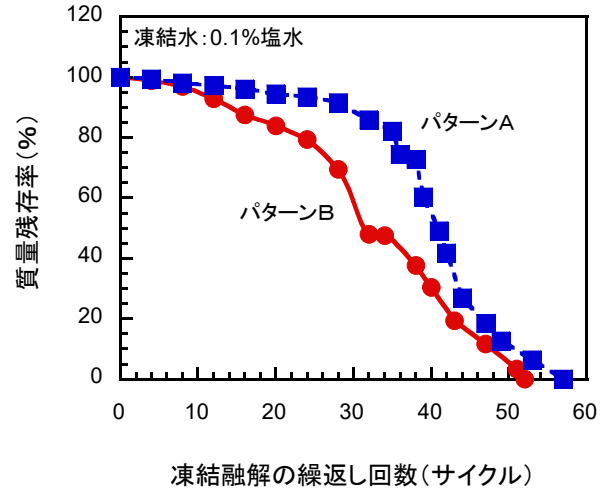


図-7 凍結速度が凍結融解抵抗性に及ぼす影響 (0.1%塩水の場合)

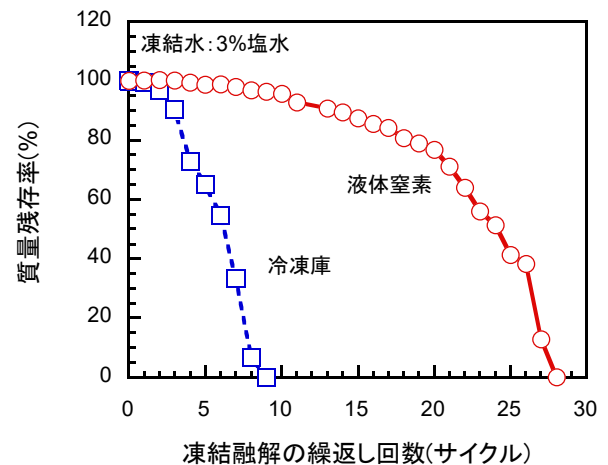


図-8 凍結速度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響 (3%塩水の場合)

3.2 凍結速度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響

図-7は、凍結水に0.1%塩水を用いた小片凍結融解試験において、温度設定の違いがモルタル小片の質量残存率に与える影響を調べた結果である。0°Cから-18°Cまで1.5時間で下降させたパターンAに比べて、14.5時間で下降させるパターンBの方が、モルタルの質量残存率が早く低下していることが分かる。温度低下が緩慢な方が、モルタルの劣化が早期に進んでいるといえる。

一方、図-8は、液体窒素を用いて急速に凍結させた場合と、-18°Cの冷凍庫で凍結させた場合の小片凍結融解試験のモルタル小片の劣化を比較した結果である。ただし、凍結水には3%塩水を用いている。液体窒素を用いて凍結させる場合には、試験体を入れたポリエチレン製容器を5分50秒間液体窒素に浸漬させて凍結させた後、-18°Cの冷凍庫に16時間静置させてから、20°Cの水槽で融解させた。冷凍庫を用いて凍結させる場合には、試験

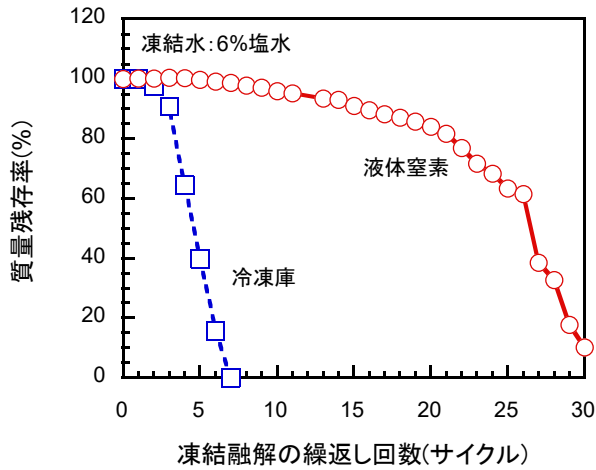


図-9 凍結速度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響（6%塩水の場合）

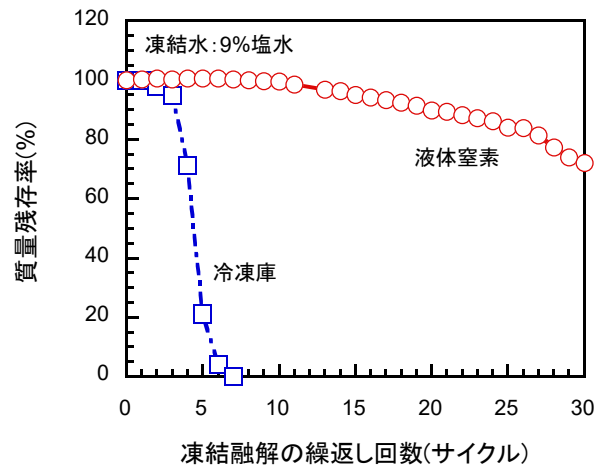


図-10 凍結速度がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響（9%塩水の場合）

体を入れたポリエチレン製容器を -18°C の冷凍庫に16時間静置させた後に、 20°C の水槽で融解させた。この図より、冷凍庫を用いて凍結させた場合には、9サイクルですべての小片が崩れ落ちたのに対し、液体窒素を用いて凍結させた場合には、20サイクル時点でも60%以上の小片が残存していることがわかる。また、図-9および図-10は、それぞれ、凍結水に6%および9%の塩水を用いて、液体窒素を用いて急速に凍結させた場合と、 -18°C の冷凍庫で凍結させた場合の小片凍結融解試験におけるモルタル小片の劣化を比較した結果である。凍結水が6%塩水の場合でも9%塩水の場合でも、冷凍庫を用いて凍結させた場合には、7サイクルですべての小片が崩れ落ちたのに対し、液体窒素を用いて凍結させた場合には、20サイクル時点でも80%以上の小片が残存している。図-11は、液体窒素を用いて急速に凍結させた場合のモルタルの凍結融解抵抗性に塩水濃度が及ぼす影響を調べた結果である。これらの結果は、液体窒素を用いて凍結させた後、直ちに 20°C の水槽で融解させたものである。液体窒素を用いて凍結させた場合には、図-5に示すプログラム恒温槽を用いて凍結を行った場合に比べて、塩水濃度の影響が少なくなっている。急速に凍結させた場合には、高濃度の塩水を用いた場合であっても、モルタル小片の劣化が少ないといえる。

水が氷になるときは、まず、氷の結晶核が生成し、その結晶が成長することで氷となる。氷晶核の生成は、新たに固体表面を形成するためにエネルギー障壁を乗り越える必要があるため、比較的低い温度で発生する⁵⁾。一方、氷結晶の成長は、 -1°C から -5°C 付近の比較的高い温度帯で進みやすいと言われている³⁾。よって、急速に冷却すると小さな氷の結晶がたくさん生じ、ゆっくり冷却すると核の生成よりも成長過程が優先されて大きな氷の結晶ができる²⁾。濃度の高い塩水では、ゆっくり温度が下

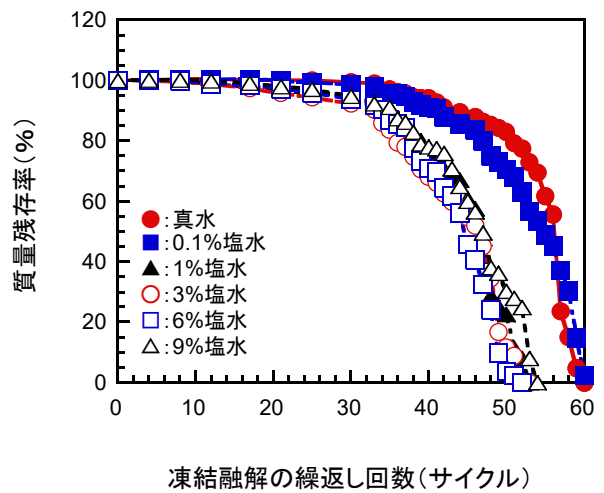


図-11 液体窒素を用いた場合の凍結融解抵抗性に及ぼす塩水濃度の影響

がるために、モルタルの中で水が大きく成長し、劣化が促進されたと考えられる。

3.3 凍結保持時間がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響

図-12は、液体窒素を用いて急速に凍結させた後に、直ちに融解させた場合と、8時間または16時間、 -18°C の冷凍庫に静置させた後に融解させた場合のモルタル小片の劣化を比較したものである。ただし、凍結水には、3%塩水を用いている。また、融解は、 20°C の水槽に容器を浸漬させて行った。この図より、液体窒素を用いて凍結させた後に直ちに融解させた場合の方が、凍結後に冷凍庫で8時間以上静置した場合に比べて、モルタル小片の劣化が遅くなっていることが分かる。また、図-13および図-14は、それぞれ、凍結水に6%塩水および9%塩水を用いて、液体窒素を用いて急速凍結させた後の凍結状態の保持時間がモルタル小片の劣化に与える影響を示

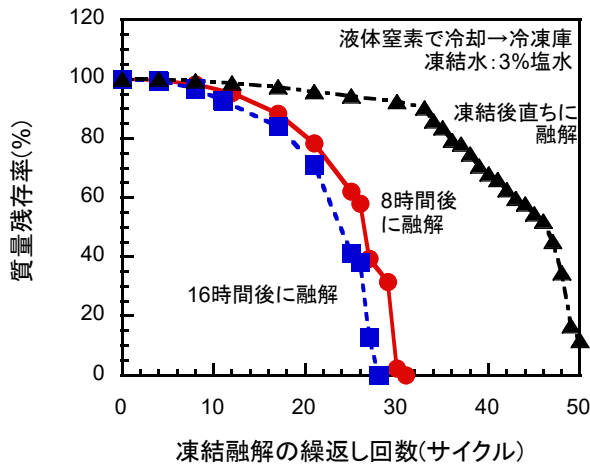


図-12 凍結状態を保持した時間がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響（3%塩水の場合）

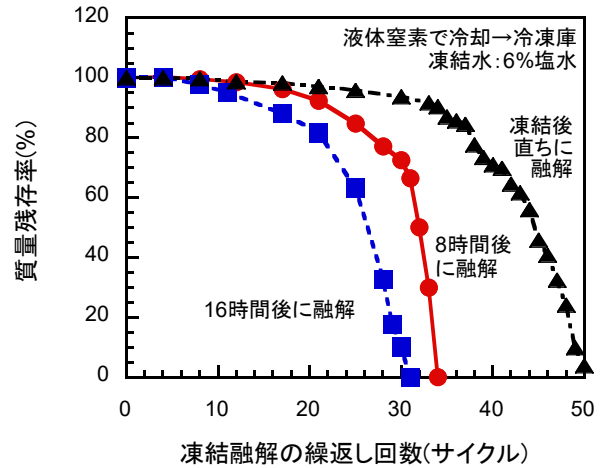


図-13 凍結状態を保持した時間がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響（6%塩水の場合）

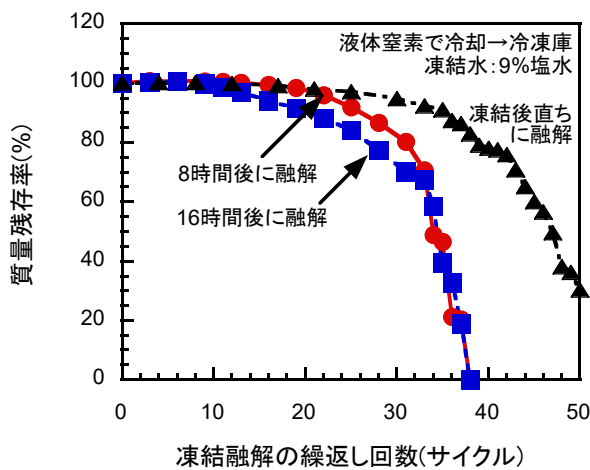


図-14 凍結状態を保持した時間がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響（9%塩水の場合）

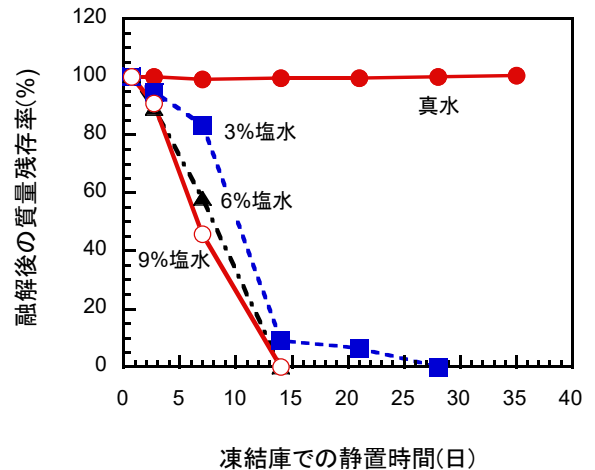


図-15 冷凍庫での静置時間と融解後のモルタル小片の質量残存率の関係

したものである。凍結水に3%塩水を用いた場合と同様に、液体窒素を用いて凍結させた後に直ちに融解させた場合に比べて、凍結後に冷凍庫で静置した場合の方が、劣化が早く進んでいることが分かる。また、静置時間が8時間と16時間で比較すると、長く静置した方が、劣化が早くなる傾向にある。

図-15は、モルタル小片を凍結水中で、 -18°C の冷凍庫に所定の時間静置した後に融解させたときの質量残存率と冷凍庫に静置した時間の関係を示したものである。真水では、凍結させた状態を長時間保持しただけでは、モルタルの劣化はほとんど生じていない。これに対して、塩水では、凍結させた状態を保持しただけで、モルタルが崩れており、14日間冷凍庫に静置した後は、質量残存率は10%を下回るまで劣化が生じていた。図-16は、 -18°C の冷凍庫に所定の時間静置した後に融解させたときのモルタル小片を撮影したものである。真水および3%塩水を用いた場合は、14日間冷凍庫に静置した後の状態

塩水濃度	凍結後の劣化状況	
	4.75mm 以上	4.75mm 未満
0%		
0.5%		
3%		

図-16 凍結状態を保持したのちのモルタル小片

を、0.5%塩水を用いた場合は11日間冷凍庫に静置した後の状態をそれぞれ示している。0.5%でも塩分が入ると劣化が進んでいることが分かる。凍結と融解を繰り返さず、塩分を含んだ水中でモルタルを凍結状態で保持した

場合でも、劣化は促進するといえる。

凍結状態を長時間保持した場合、比較的多数の小さい氷結晶が消失し、少数の大きな氷結晶へと成長していく再結晶化が生じることが知られている⁴⁾。再結晶化による氷結晶の成長が生じることで、モルタルの劣化が促進すると考えられる。萩原の研究⁴⁾によると、28.6%スクロース水溶液と、それに3%の塩化ナトリウムを添加した試料を凍結したときの凍結時間と氷の体積の関係を調べた結果、塩化ナトリウムを添加したものの方が、時間の経過とともに氷結晶が大きくなると報告している。再結晶化がモルタルの中でも起こるとすれば、塩水のほうが氷結晶の成長速度が速いことで、劣化が促進されたと考えられる。

4. まとめ

本実験によって得られた知見を以下に示す。

- (1) 温度の降下を緩慢にさせた場合、モルタル小片の劣化が生じやすい傾向にある。一方で、液体窒素を用いて急速に凍結させると、高濃度の塩水を用いても、モルタルの劣化は緩やかになる。
- (2) 塩水中では、凍結状態の保持時間が長いほど、モルタルの劣化が著しくなる。

以上のことから、水が氷になるときにモルタルの破壊

が生じており、塩水濃度が高くなるにつれて劣化が激しくなるのは、塩水濃度が高いほど緩慢に温度が下がって大きい氷の結晶ができるためであると考えられる。さらに、塩水中では氷晶の再結晶化速度が早くなるため、モルタルの劣化が促進されると考えられる。

参考文献

- 1) D. Chevalier, A. Le Bail, M. Ghoul: Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part1. Freezing at atmospheric pressure, journal of Food Engineering, 46, pp. 277-285, 2000
- 2) 鈴木徹: 食品の冷凍と水の挙動, 学術の動向, Vol.21, No.2, pp.54-61, 2016.2
- 3) 鈴木徹: 最近の食品冷凍技術について, 冷凍食品技術研究, No.76, pp.1-15, 2007.9
- 4) 萩原知明: 冷凍食品中の氷結晶の再結晶化挙動におよぼす添加塩の影響, 公益財団法人ソルト・サイエンス財団法人平成18年度助成研究報告集2, pp.199-203, 2008.3
- 5) 宮脇長人: 食品凍結における氷結晶構造の解析・制御とその食品加工への応用, 日本食品科学工学会誌, Vol.42, No.3, pp.210-217, 1995.3