

# 콘크리트의 凍害와 初期凍害機構에 관한 基礎的 考察

金 武 漢

〈忠南大學校 工科大學 建築工學科教授·工博〉

〈目 次〉

- |                                     |                |
|-------------------------------------|----------------|
| 1. 序 論                              | 3. 硬化 콘크리트의 凍害 |
| 2. 포틀랜드시멘트의 水和反應과 硬化<br>시멘트페이스트의 構造 | 4. 初期凍害의 機構    |
|                                     | 5. 結 論         |

## 1. 序 論

寒冷地에서는 콘크리트構造물의 耐久性이 현저하게 劣化한다거나 所定の 強度가 얻어지지 않는 등 한랭한 氣象條件에 의한 피해가 흔히 나타난다. 이것이 콘크리트의 凍害인데 콘크리트가 아직 굳지 않은 상태 또는 凝結 후 시간이 얼마 경과하지 않았을 때의 피해는 寒中工事に 있어서의 施工對策으로서 검토되지 않으면 안되어 「初期凍害」로서 구별하고 있다.<sup>1)</sup> 이때문에 단순히 「凍害」라고 하는 경우는 충분히 輕微한 콘크리트의 피해, 요컨대 耐久性의 문제로서의 피해를 가리킨다.

콘크리트 中の 水分이 凍結하여 콘크리트를 파괴하는 것은 의심할 바 없는 사실이다. 물은 凍結할 때에 體積이 약 9% 증가하는데 이것을 완전히 저지하기 위해서는 매우 강한 壓力을 필요로 하여 콘크리트의 強度는 무력하게 된다. 물과 얼음이 共存할 수 있는 壓力은 溫度가 저하함에 따라서 현저하게 증가한다. 예를 들면  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 물을 凍結시키지 않기 위해서는  $1000\text{ kg/cm}^2$ 를 넘는 壓力이 필요하여 기껏해야  $50\text{ kg/cm}^2$  정도의 콘크리트의 引張強度로서는 물의 凍結을 저지하는 것은 불가능하다. 또 콘크리트의 伸張能力이 작아서 9%의 體積膨脹에 대

응한 彈性變形은 무리로서 水分의 凍結로 膨脹破壞에 이른다. 凍結한 水分이 그것을 에워싼 硬化콘크리트를 내부에서의 壓力으로 파괴한다고 생각한다면 이해는 쉽게 되지만, 水分은 주위의 固體部分으로 완전히 融解되어 있지 않고, 더구나 보통의 물과 같은 舉動을 보이지 않는다. 이때문에 凍害는 물-얼음의 相變化에 의한 단순한 舉動으로는 설명하기 어려운 복잡한 機構를 보인다.

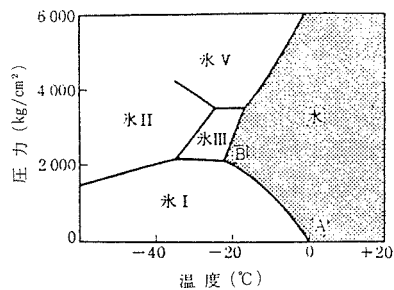


그림-1 물의 狀態圖

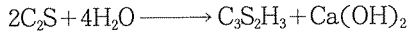
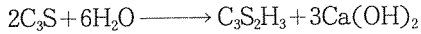
(玉虫文一：物理化學序論에서)<sup>2)</sup>

동해의 메카니즘(Mechanism)은 W. A. Cordon<sup>3)</sup>이 상세하게 해설하고 있고, H. Woods<sup>4)</sup>도 構造물의 耐久性을 凍結融解에 의한 劣化로 취급하고 있으며, 鎌田<sup>5)</sup>도 凍害와 初期凍害防止의 해설을 시도했다.

## 2. 포틀랜드시멘트의 水和反應과 硬化시멘트페이스트의 構造

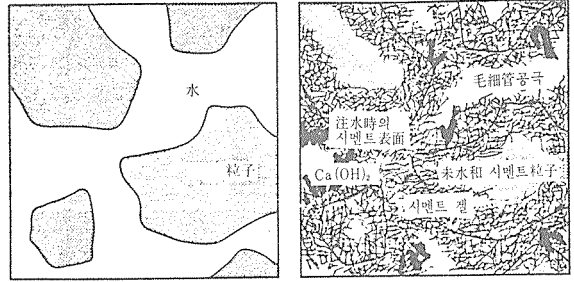
콘크리트의 凍害를 이해하기 위해서는 硬化시멘트페이스트구조, 특히 空隙構造를 알 필요가 있다.

포틀랜드시멘트는 表-1과 같이 규산칼슘, 알루미나化合物, 석고 등으로 組成되어 있고 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S의 2종류가 70~80%를 점유하고 있고 그 水和反應은 다음과 같다.



C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>는 구조가 천연의 토벨모라이트(tobermorite)와 유사하고, 多孔質로 콜로이드상태로 있기 때문에 토벨모라이트 겔(gel) 또는 시멘트 겔로 불리워지고 있다. 이는 水和物 내부에 空隙이 있음을 나타내 주고 있는데, 이 공극이 겔 공극(Gel pore)으로 직경은 15~20Å 정도이다.

포틀랜드시멘트의 水和反應은 원래 시멘트粒子的 위치에서 행해진다. 植田<sup>7)</sup>에 의하면 C<sub>3</sub>S가 완전히 수화하면 고체부분은 약 1.56배, C<sub>2</sub>S는 약 1.52배로 증가된다. 이때문에 注水직후 물로 가득차 있던 空間은 水和의 진행으로 좁아지고, 물이 소모하여 건조한다. 물로 채워져 있던 공간이 水和生成物으로 완전히 충전되지 않고 남은 공극을 毛細管空隙(Capillary, Capillary Cavity)이라고 하는데 그림-2는 그 形成過程을 模型的으로 나타낸 것이다. 毛細管空隙의 平均直徑은 5000Å 정도로 알려져 있지만 그 크기를 대표하는 것은 아니고, 材畧과 물시멘트비에 따라 차이가 있어 광범위하게 분포한다고 생각하는 것이 타당할 것이다.



(1) 비빔직후

(2) 어느 정도 水和後

그림-2 시멘트의 水和反應과 毛細管空隙의 形成 (시멘트協會: 시멘트의 常識<sup>8)</sup>에 의해 作圖)

비빔시에 발생하는 空氣泡은 경화 후의 시멘트페이스트에 氣泡(Air Void)를 생긴다. 이를 촉진시키기 위한 混和劑가 AE劑로 微細한 氣泡이 많이 발생되는데 AE劑에 의한 氣泡을 엔트레인에어(Entrained Air), AE劑를 사용하지 않은 경우에 생기는 氣泡을 엔트랩에어(Entrapped Air)로 구별하는데, 氣泡은 數 μ에서 數 mm까지 걸쳐 있어 毛細管空隙과 비교해서 현저하게 크다.

## 3. 硬化 콘크리트의 凍害

### 3.1 Powers의 水壓說(Hydraulic Pressure Theory)

1945년 T. C. Powers<sup>9)</sup>는 凍害가 직접적인 氷晶壓에 기인한다는 생각에 대하여, 동해는 氷晶의 體積膨脹에 의한 수분이동의 壓力에 의한다는 것을 前提로 한 理論을 제안했다.

얼음의 생성에 대응하는 공기는 9% 이상이

表-1 일본의 포틀랜드 시멘트의 組成(콘크리트 價覽)<sup>1)</sup>

	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub>
普通 포틀랜드 시멘트	53%(47~59)	23%(16~29)	8%(6~12)	10%(8~11)	3%(3~4)
早強 포틀랜드 시멘트	67%(57~75)	9%(4~17)	8%(7~10)	8%(7~10)	5%(4~5)
超早強 포틀랜드 시멘트	68%(65~70)	6%(5~8)	8%(7~10)	8%(7~9)	6%(6~7)
中庸熱 포틀랜드 시멘트	48%	30%	5%	11%	3%

다. 요컨대 공극의 91%까지 물로 채워지는 것이 한계라고 여겨지지만, 실제로는 보다 낮은飽水度에서도劣化가 생긴다. Powers는 통상의 동결과정에 있어서劣化過程을 다음과 같이 설명했다.

① 얼음은 온도가 낮은表層부터 형성되어 표면이 얼음으로 시일(Seal)된다.

② 따라서 표면에 가장 근접한毛細管중의水分이凍結하여相變化에 의한膨脹으로未凍結의수분은飽水度가 작은내부로 이동한다.

③ 이 수분은微細한細孔組織을 통과하기 때문에粘性抵抗으로水壓의勾配를 형성한다.

④ 이 수분이동에 대응하는抵抗反력이 콘크리트의引張強度를 초월하면凍害에 의한劣化가 일어난다.

水壓은 콘크리트조직의透水性이 낮고,凍結速度가 빠르고,水量이 많은만큼 크다. 이機構는氣泡에 의한水壓의 완화가凍害의防止에 유효함을 설명하고 있고氣泡間距離가 기포의 양보다 중요하다는 결론이 된다. 그것은「凍結로 발생하는膨脹量을 넘는空氣로 채워진 공간이 있다면, 각각의 공간의 평균크기가 작은만큼凍害로부터 콘크리트를 보호하고, 같은 정도의 보호에서는 공기로 채워진 공간이 작은만큼所要의空氣量은 적은 것이 좋다」고 추론했는데 이空氣로 채워진 공간은氣泡(Air Void)로 대응된다.

그후 水壓說은 부분적으로 수정되고 있다. 이 경위에 대해서는 ACI 201 콘크리트의耐久性委員會의 요청에 대한 Powers의 회답<sup>10)</sup>에 의해 알 수 있다. Powers와 Helmuth의 硬化시멘트페이스트의 실험에서 처음의 水壓說로는 설명이 곤란한 거동이 관찰되었는데 그것은凍結過程에서 供試體溫度를 일정하게 유지한 경우, 氣泡를 함유하고 있는 供試體는 收縮하고, 함유하지 않은 供試體는 膨脹한다고 하는 것으로, 이 설명을 위해 毛細管내부에 氷晶이 생성 후 그것이 보다 작은 未凍結의 細孔에서 水分을 吸水한다고 하는 機構를 추가하는 것으로 되었다. 擴散의 에너지는 熱力學的으로 平衡狀態에 있던 물이 얼음으로 변화했기에, 혹은 氷

晶 형성 후 물의 알칼리濃度가 증가했기 때문으로 설명되고 있다.

Cordon의 해설에서는 氷晶으로 擴散하는 물은 隄水라고 하고 있다. 그러나 보다 작은 毛細管중의 물이라는 記述도 있고, 洪, 鎌田 등은 隄수의 擴散은 곤란한 것으로 여기고 있다.<sup>11)</sup>

### 3.2 限界飽水度和 氣泡間距離

氣泡內部는 콘크리트를 단순히 물로 적시는 정도로는 飽水되지 않는다. 따라서 물로 적신 콘크리트중의 空氣는 氣泡로 존재한다. 水分凍結에 의한體積膨脹을 완화하는 정도의 空氣가 콘크리트 내부에 있다면 凍害로부터 피할 수 있게 되고, 그것이 존재하지 않는다면 損傷을 당한다. 이와 같이 凍害는 콘크리트중의 空隙의 飽水度가 어느 限界值를 넘는 때에 발생한다고 하는 것이 限界飽水の 理論(Theory of Critical Saturation)이다. 移動水分이 파괴적인 수압을 가하지 않고 氣泡로 피하게 되면 限界飽水度는 91%로 되고, 隄水와 같이 동결불능의 물을 고려하면 보다 높은 限界值로 된다. 이때문에 壓力의 완화에 필요한 空氣量은 상당히 적다는 결론이 된다. B. Warris<sup>12)</sup>는 물시멘트비 60%, 단위시멘트량 300kg/m<sup>3</sup>의 콘크리트에 필요한 공기량을 凍結不能의 물을 고려하여 계산하면 0.75% 밖에 되지 않고 있음을 보여 주고 있는데 이 값은 보통의 콘크리트에서 耐凍害性を 얻기 위해 필요로 하는 空氣量과 비교해서 현저하게 작는데, 그는 限界飽水度에 水壓說의 機構를 추가하여 修正水壓說의 모델을 제안했다. 限界飽水度에 의한 凍害機構는 그의 설명을 인용한 G. Fagerlund<sup>13)</sup>도 관찰하고 있다. 日本에서는 濕潤係數로 耐凍害性を 평가하는 長谷川<sup>14)</sup>의 연구가 같은 형태의 연구이다.

「空氣量이 동일하다면 氣泡間距離가 짧은만큼 耐凍害성이 있다」고 하는 水壓說에서의 推論은 틀림없는 것으로 인정되고 있다. 小林<sup>15)</sup>은 거의 비슷한 空氣量을 갖는 AE劑 및 減水劑를 사용한 콘크리트의 耐凍害性の 차이를 氣泡間隔係數(Spacing Factor)로 설명했다. 氣泡間隔

係數는 중요한 指標이지만 보통 콘크리트의 범위에서는 보다 매크로(macro)적인 개념으로, 공기량과 耐凍害性의 관계가 간단하게 되어 있다. 그림-3은 Cordon과 Merrill의 결과<sup>16)</sup>인데 콘크리트의 耐凍害性을 空氣量 범위의와 관계로써 표시하고 있다.

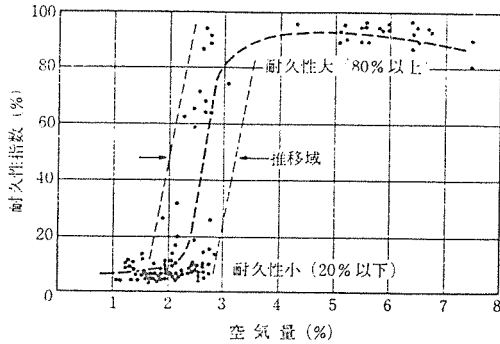


그림-3 콘크리트의 凍害와 空氣量의 關係 (여러종의 骨材, 시멘트 量, 물시멘트 比, 空氣量에 의한 結果, Cordon and Merrill)<sup>18)</sup>

日本の 急速凍結融解試驗 結果에서 공기량을 알고 있는 보통 포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트에 관해서 300 사이클의 耐久性指數와 空氣量의 關係를 조사한 것이 그림-4이다. 調合과 試驗條件이 다양하여 데이터는 다소 거칠지만, 空氣量이 콘크리트의 耐久性에 지배적 요인인 것은 그림-3과 같은 정상이다. 그림-4에서 空氣量이 4% 이상에서도 耐凍害性이 劣惡한 것은 모두 減水劑(分散劑, 濕潤劑)에 의한 것으로서 空氣泡의 質이 다르게 되면 氣泡間隔係數를 고려할 필요가 있다.

### 3.3 毛細管空隙에 있어서 水分의 凍結

凍害에 관여하는 水分은 毛細管水(Capillary Water)이다. Powers는 1945년의 논문<sup>9)</sup>에서 이미 콘크리트 내부의 凍結可能水量은 온도가 낮은 만큼 증대하는 것을 지적했다. 그러나 이론의 전개에서는 水分凍結量의 溫度依存性은 거의 무시했다. 1975년의 자신의 지적<sup>10)</sup>과 같이

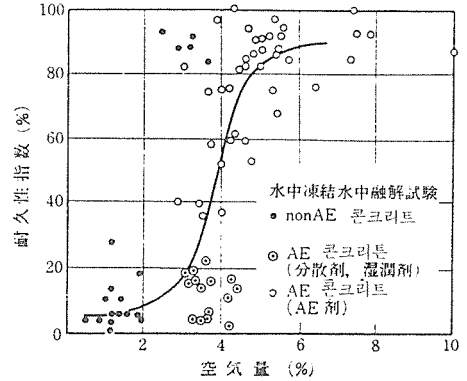


그림-4 콘크리트의 凍害와 空氣量의 關係 (다수의 研究機關에 의한 結果, 鎮田)

처음에 이론의 定量化에서 얼음의 생성량을 과대하게 계산했기 때문일 것이다. 당시의 想定에서는 대부분의 水分은 0°C 근처에서 凍結하고, 凍結可能水에의 온도영향은 적은 것으로 하고 있다.

콘크리트의 水分凍結量을 熱量計로 직접 측정하는 실험은 G. Verbeck과 P. Klieger<sup>17)</sup>가 행하였고 J. Vuorinen<sup>18)</sup>도 간단한 구조의 熱傳導型熱量計를 시험적으로 제작하여 水分凍結量을 측정했다. Fagerlund<sup>13)</sup>도 限界飽水度 理論에 필요한 凍結可能水量을 결정하기 위하여 독자적인 斷熱型熱量計로 실험하여 凍結機構를 설명했다. 이웃 日本에서는 鎌田<sup>19)20)</sup> 등이 Vuorinen과 같은 형식의 열량계로 凍結과 融解의 과정에 대하여 실험을 행하였고, 須藤, 秋葉<sup>21)</sup> 등은 示差熱量計에 의한 실험을 행하는 등, 水壓說의 설명이 불충분한 콘크리트중의 水分凍結의 연구가 활발하게 되고 있다.

熱力學的 平衡條件이 얻어진다면 얼음은 그 온도에서 용해한다. 그러나 같은 온도에서 凍結한다고는 할 수 없다. 순수한 물을 생각하는 경우, 0°C에서 동결하지 않고 마이너스 수°C까지 물의 상태로 있는 것이 종종 확인되고, 어떠한 쇼크 등 異物의 혼입에 돌연 동결을 시작하는 것이 있다. 동결의 과정에는 이러한 형태의 過冷却이 있지만, 融解過程에는 이런 현상은 없고 얼음은 0°C에서 용해한다. 한편, 물이

加壓狀態에 있다거나 鹽類가 들어 있는 경우는 凍結溫度, 融解溫度 공히 0°C를 밑돈다.

이 경우는 그 하회하는 온도가 熱力學的 平衡條件에 있기 때문이다. 洪, 鎌田 등은 凍結機構의 설명에 있어서 熱力學的인 安定, 不安定을 고려하여 전자에 의한 凍結溫도의 저하를 不安定過冷却, 후자의 경우를 安定過冷却이라고 불렀지만,<sup>11)</sup> 그후 雪氷研究 분야의 용어와 겹쳐서 過冷却(Super Cooling)과 融點 降下(Melting Point Depression)라고 부르고 있다.

硬化시멘트페이스트 중의 수분은 融點降下를 나타내지만 주로 毛細管空腔의 크기效果에 의한 것으로 여겨진다. R. H. Helmuth<sup>22)</sup>는 다음식에서 細孔半徑과 凍結溫도의 관계에서 Powers의 吸着層을 고려하여 融點降下の 毛細管徑의 관계를 고찰했다.

$$T_r = T_s \cdot \exp\left(-\frac{2\sigma M}{r_c Q d}\right)$$

여기에서

- $T_r$ : 細孔내의 수분의 相變化溫度
- $T_s$ : 273°K(0°C)
- $\sigma$ : 얼음-물의 界面張力(10.2dyne/cm)
- $M$ : 얼음의 물(mol)중량(18.02g/mol)
- $r_c$ : 얼음반경(細孔半徑)
- $Q$ : 分子融解熱(1440cal/mol)
- $d$ : 얼음의 밀도(0.917g/cm<sup>3</sup>)

한편, Helmuth가 이용한 식(Volmer의 식)에서 液-固體의 界面張力  $\sigma$ 를 액체의 表面張力으로 대체밀도를 액체밀도로 한 식은 桶口<sup>23)</sup>에 의해 제안되었다. 이 경우 Helmuth의 계산치의 7배의 크기에서 相變化가 생기고, 같은 크기의 細孔에 대해서는 7배의 融點降下로 된다. 洪, 鎌田 등은 간단한 실험으로 桶口の 식이 凍結機構로 설명하기 쉬운 것임을 확인하고, 0°C 이하에서 온도저하에 의해 크기가 큰 毛細管부터 차례로 凍結하는 機構가 중요하다고 주장하고 있다.<sup>11)</sup> Fagerlund<sup>13)</sup>도 桶口식과 유사한 값으로 되는 관계식으로 細孔 내의 水分凍結의 機構를 논하였고, Blachere와 Young<sup>24)</sup>은 이 양자의 중간에 위치하는 관계식을 제안하는 등, 細孔半徑과 내부의 물의 融點降下에는 일치된 견해는

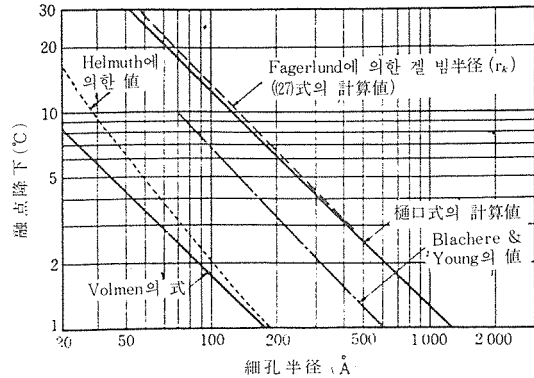


그림-5 融點降下에 관한 理論値와 比較(洪, 鎌田)

얻어지지 않고 있다(그림-5).

그림-6과 같이 실제 콘크리트의 凍結過程과 融解過程의 凍結水分量에는 꽤 큰 차이가 있지만, 이것을 定量的으로 설명한 견해는 아직 없다.

定性的인 범위에서 Helmuth<sup>22)</sup>는 이를 氷晶과의 접촉이 되지 않으면 凍結이 생기지 않는다는 過冷却의 機構로 설명하고 있고, 日本에서

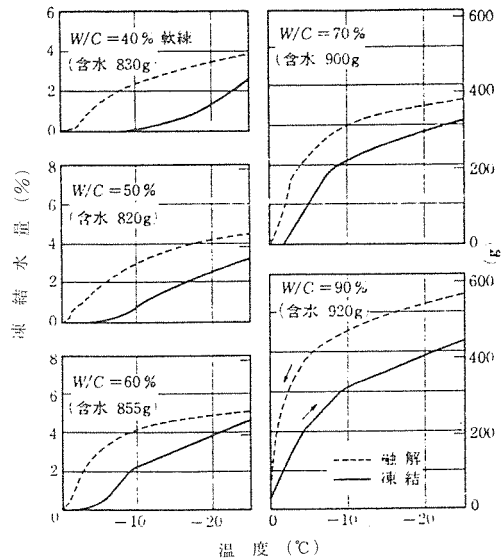


그림-6 묽은 비빔 콘크리트의 凍結水量의 測定値 (澤田, 鎌田)<sup>19)</sup>

는 須藤, 秋葉 등이 不均質核形成을 고려한 설명을 시도하고 있다. 이러한 생각의 기본이 된 須藤 등의 실험결과는 半徑 1400Å의 세공내의 수분이 -30°C에서는 凍結하지 않는다고 하는 것이다. 최근의 鎌田, 大內 등의 실험<sup>25)</sup>에서도 水中凍結融解試驗의 조건에서 半徑 320Å 정도의 세공내의 수분이 -18°C에서는 동결하지 않는다는 가정을 하면 해석이 용이한 결과를 얻었다.

材料的 耐凍害性和 細孔半徑의 相關關係도 融點以下の 立場에서는 설명할 수 없다. Trinker,<sup>26)</sup> Chekhovsky<sup>27)</sup> 등은 水銀壓入法으로 측정한 半徑 1000~10000Å 사이의 細孔이 硬化시멘트 페이스트의 주요한 缺陷이 되고, 洪, 鎌田<sup>28)</sup> 등도 半徑 750~7500Å 정도의 細孔量과 硬化시멘트 페이스트의 耐凍害性과의 사이에 相關性이 있는 것을 확인했다(그림-7). 세라믹스의 凍害에 관해서 Ravalioli<sup>29)</sup>는 半徑 1250~7000Å 사이의 細孔이 많은 재료가 凍害에 약하다고 지적했다. 이들의 실험결과는 融點降下가 가장 큰 桶口와 Fagerlund의 값에서도 750Å의 細孔 中の 水分은 겨우 -2°C에서 동결하는 것으로 되어 설명이 곤란하다. 今後의 목표는 相變化온도의 凍結, 融解과정의 相違함을 各種條件에서 검토하여 既應의 실험결과를 포함하여 설명하는 것이다.

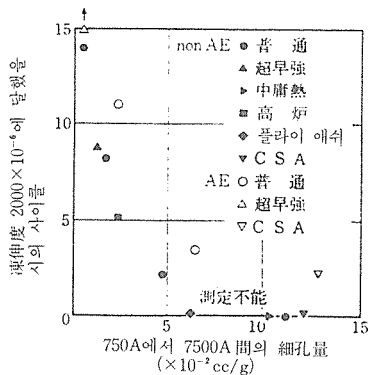


그림-7 硬化시멘트 페이스트의 細孔量과 耐凍害性的의 關係 (4週水中養生後凍結融解, 鎌田)<sup>28)</sup>

### 3.4 凍結膨脹舉動과 耐凍害性 指標에의 適用性

콘크리트의 凍害에는 膨脹舉動이 뒤따른다. 膨脹은 凍結에 의한 變形으로 응해 후에도 일부는 殘留한다. 殘留膨脹은 組織이 느슨해진 것으로 이것이 새로운 水分을 보급하여 凍結融解의 進行에 同行하여 累加된다. 이 累加殘留膨脹이 形상을 유지하는 限界를 초월하면 콘크리트의 崩괴가 일어나고 引張에 의한 限界伸張率보다도 훨씬 큰 伸張으로 된다. 凍結過程의 膨脹·收縮의 거동은 凍害機構에 중요하다. 이 舉動에는 그림-8과 같은 것이 있는데 이것은 凍害機構를 고려하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

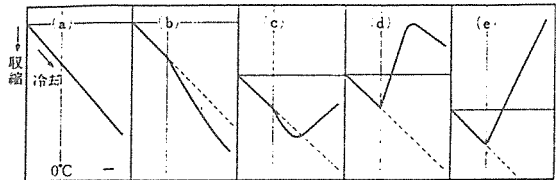


그림-8 凍結過程에 있어서 콘크리트의 舉動(鎌田)

(a)는 凍結可能한 물을 함유하지 않은 時의 舉動으로 단순히 熱膨脹收縮을 반복하는 경우로 殘留膨脹도 없고, 凍結融解에 의한 劣化도 생기지 않는다.

(b)는 凍結可能한 물을 함유하고 있지만 凍結融解의 피해가 없는 것으로서, 水分의 補給이 없다면 동결응해의 초기 단계를 제외하고 殘留膨脹도 累加되지 않는다. 0°C 이하의 수축 경향은 3.1의 水分擴散機構에 의한 乾燥收縮으로 설명할 수 있다.

(c)는 凍害劣化를 나타내는 舉動으로, 온도가 0°C에 가까운 단계에서 수축의 경향을 보이지만 더욱 온도가 저하하면 팽창으로 바뀐다. 이것은 이 단계에서 발생하는 새로운 물의 凍結이 수압을 초래하는 것으로 생각된다. 凍害는 膨脹으로 바뀐 단계에서부터 발생하기 때문에 이와 같은 콘크리트에서는 凍結溫度가 0°C

에 근사하다면 凍害를 받지 않는다. 실험에서는 凍結融解반복의 진행에 따라 팽창개시의 온도가 상승하고 (e)의 거동에 가까운 경향을 보였다.

(d)는 극단적으로 함수율이 높은 人工輕量骨材를 사용한 물시멘트비가 작은 AE콘크리트에서 보여준 舉動으로 0°C 근처의 팽창은 骨材 중의 수분의 凍結을 나타내고, 경화시멘트페이스트보다 골재의 팽창 또는 골재에서의 水壓에 의한 凍害로 풀이된다. 단기재령의 콘크리트에서 유사한 거동이 확인되었다(4.4 참조). 이런 형태의 콘크리트에서는 (c)와는 다르게 0°C 근처에서 凍害가 발생하여 온도가 보다 낮아지는 것에 의한 영향은 그것만큼 크지 않다.

(e)는 凍害가 가장 현저한 형태의 거동으로 온도가 저하하는 것에 相當하여 劣化가 격심함을 나타낸다. (c)의 舉動을 나타낸 것이 반복이 계속됨에 따라 이 거동으로 이행하는 예가 있다.

膨脹舉動은 凍害劣化의 指標로 된다. Powers는 독자적인 凍結融解試驗法을 제안하고,<sup>30)</sup> 凍結時의 膨脹(Dilation)을 劣化의 指標로 했다. M. H. Wills<sup>31)</sup>는 Dilation과 殘留膨脹, 殘留膨脹의 積算値가 耐凍害性指標로 적합한지를 검토하고, 殘留膨脹과 Dilation 사이에는 相關性이 있지만 耐凍害性의 指標에는 Dilation이 좋고, 殘留膨脹과 그 積算値는 吸水와 冷却加熱에 의한 팽창의 영향을 받기 때문인 것으로서 劣化로 지적했다. Dilation의 측정은 劣化의 개시를 파악하는 것에는 가장 적합한 것이다. ASTM 규격에 Powers의 제안에 기초한 동결융해시험

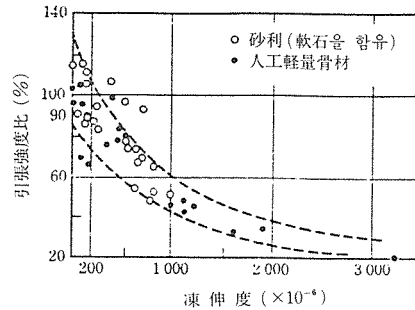


그림-10 引張強度의 低下와 殘留膨脹의 積算値(凍伸度)의 關係(鎌田)

법이 제정(ASTM C 671-T) 되었고, 1970년 말에公表된 RILEM도 Dilation을 사용하고 있다.

鎌田, 金 등은 水中凍結融解試驗 및 봉합상태의 凍結融解試驗에서 殘留膨脹積算値(累加殘留膨脹量)가 동결융해에 의한 인장강도와 동탄성계수의 저하와 명료한 相關性을 보이는 것을 확인하고(그림-9, 그림-10), 잔유팽창의 적산치를 凍伸度(Degree of Expansion by Frost: DEF)라 부르고, 耐凍害性指標로서 제안했다.<sup>38)</sup>

그림-11은 경화시멘트페이스트를 凍結速度를 달리하여 冷却加熱을 한 경우의 1사이클의 Dilation과 殘留膨脹의 관계인데 Wills의 콘크리트 결과와 상관성은 같다.

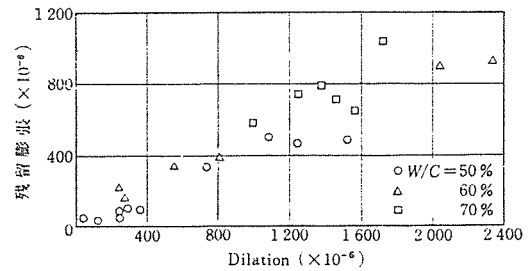


그림-11 Dilation과 殘留膨脹의 關係 (硬化·시멘트 페이스트, 標準養生, 材令 28日, 鎌田, 藤井)

### 3.5 骨材의 役割과 限界치수

骨材의 役割에는 耐凍害性向上과 劣化促進의

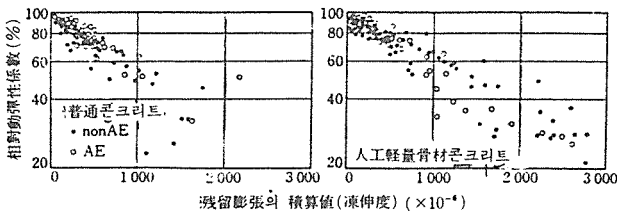


그림-9 相對動彈性係數와 잔유팽창의 積算値(凍伸度)의 關係(鎌田)

양면이 있다. 골재 기부에 공극이 없다면, 경화시멘트페이스트 부분을 凍害로부터 방지하는 역할을 하는데, 그 機構는 경화시멘트페이스트의 팽창에 의한 균열을 骨材表面에서 저지하는 것, 콘크리트전체로서의 함수량을 저하시키는 것 등으로 생각되고, 前者의 기구에 관하여는 경화시멘트페이스트와의 부착이 양호한 골재가 유리하다. 그러나 골재의 존재에 의한 耐凍害性 向上의 정도는 명확하지가 않다. 경화시멘트페이스트와 콘크리트의 耐凍害性을 비교해보면, 일반적으로 전자가 현저하게 열화하는 결과를 보이고 있는데 이 결과의 범위에서 骨材에 의한 耐凍害性 向上을 논하는 것은 불가능한데 콘크리트에는 현저하게 많은 氣泡가 도입되어 있어, 骨材와 氣泡의 영향이 混在하고 있다.

多孔質 骨材는 凍害를 촉진시키는 요소로서, 空隙構造가 경화시멘트페이스트의 毛細管空隙과 유사하게 있는 골재에서는 이 경향이 현저하다. 이와 같은 골재는 내부의 水分凍結로 水壓이 發生하고, 이 壓力이 骨材強度를 상회하면 파괴에 이른다. 水壓은 이동거리에 비례하기 때문에 골재크기가 큰 만큼 劣化의 가능성이 높아지고, 骨材치수에도 凍害를 받지않는 한계치가 있다. Woods<sup>4)</sup>는 多孔質의 脆弱한 골재를 양질의 골재로 置換한 Bluem의 실험에서 粒子가 큰 골재를 脆弱한 골재로 하면 劣化가 적심하다고 해설하고 있다.

콘크리트중의 골재가 동결하면 수분은 경화시멘트페이스트부분으로 이동하고, 물이 골재 표면에 달하기 전에 압력이 한계치로 간다면, 골재는 콘크리트중에서 팽창한다. 또 골재크기가 한계치수보다도 작더라도 이동수분이 치밀한 경화시멘트페이스트와의 계면에서 저지되면 계면이 파괴한다. 이 영향으로 콘크리트 표면이 파괴되는 현상은 팝아웃(Pop out)라고 부르며, 경화시멘트페이스트를 健全化하여도 동해의 방지는 곤란하다. 골재의 팽창에 의해 동해가 발생한다고 판단하는 경우, 팝아웃(Pop out), AE제의 효과를 고려하지 않으면 안된다.

## 4. 初期凍害의 機構

### 4.1 콘크리트의 凍害와 初期凍害

初期凍害의 機構도 경화콘크리트의 경우와 거의 같은 양상의 설명이 가능하지만 유동상태부터 어느 정도 경화한 단계까지의 콘크리트를 대상으로 하기 때문에 단일 기구로 설명할 수 없다. 아직 굳지 않은 콘크리트에 경화콘크리트의 凍害機構를 적용할 수 없고, 어느 정도 경화단계에서도 다른 배려가 필요한데 이것은 주로 경화함으로써 毛細管構造가 변화하기 때문이다.

### 4.2 Taber-Collins의 凍害機構(Frost Heaving Theory)

경화콘크리트의 凍害를 대상으로 하여 1944년 A. R. Collins<sup>34)</sup>는 흙의 凍上에 관한 Taber의 이론에 의해서 설명을 행하였다. 그 機構는 다음과 같다.

① 冷却은 노출표면부터 서서히 내부로 진행된다.

② 표면보다 내측의 어떤 층이 충분히 낮은 온도로 되면 가장 큰 세공내의 물이 凍結한다.

③ 이 부분은 潛熱에 의해 凍結하는 사이에 일정온도를 유지하고 형성된 얼음의 결정은 보다 작은 細孔 중의 未凍結 물과 접촉하여 물을 흡수하여 성장을 계속한다(Ice Lense의 형성).

④ 콘크리트의 강도가 약하다면 콘크리트의 劣化面은 同一平面上에서 형성되고 水分의 補給이 끝난 단계에서 冷却은 보다 하부으로 진행된다.

⑤ 다음의 凍結은 전의 凍結層의 영향이 없는 부분, 즉 어느 정도 떨어져 보다 내측의 위치에서 생긴다.

이 機構에서 劣化는 層狀으로 된다. 劣化를 심하게 하는 요인은 機構가 서로 다르기 때문에 당연히 水壓說과는 다른데 예를 들면 수압설에서는 凍結速度가 빠른 만큼 劣化는 심하지



만 이 이론에서는 역으로 된다. 또 AE劑의 効果는 설명이 곤란하다.

이 이론에 대하여 Powers가 상세히 검토하여 제안한 이론이 3.1의 水壓說인데 당연히 검토결과 是 충분히 精確한 콘크리트에서 이 機構는 적절하지 않은 것으로 되어 있다. 그 후 Nerenst 등은 단기재령의 콘크리트의 초기동해에서 水和의 開始段階의 동결을 이 기구로 설명할 수 있다고 하고, 1956년 RILEM의 寒中콘크리트 심포지움에서 Powers도 다시 이 機構를 인정하고,<sup>35)</sup> 주로 아직 굳지않은 (fresh)콘크리트, 특히 통상의 온도에서 2~3일 사이에서 발생하는 것으로 했다. 水壓說과 이 이론의 관계에 대하여 Powers는 조건에 따라서 그 한편이 성립하면 兩者가 콘크리트의 初期凍害로 구성된다 고 하고 있다.

이상의 이론에서도 명확히 나타난 바와 같이, Taber-Collins의 이론은 精確콘크리트의 凍害 機構를 설명하기 위한 이론으로서 제안된 것이지만 아직 굳지 않은 단계에서 초기의 精確단계까지의 콘크리트에 관한 初期凍害理論으로서 받아들이는 것이 좋다. 이 理論에서 유추되는 初期凍害는 콘크리트강도가 약하고 冷却이 지연되는 만큼 생기기 쉽고 또 피해를 받은 콘크리트는 氷層(Ice Lense)이 남는다.

#### 4.3 初期凍害에 견디는 壓縮強度

凍結作用을 받은 콘크리트의 壓縮強度에 대해서는 1934년 Timms와 Withey가 광범위한 실험연구<sup>36)</sup>를 행하였고 그즈음 남만주 철도 중앙연구소에서 布施<sup>37)</sup>도 폭넓은 실험을 행하였다. Mcneese(1952년)<sup>38)</sup>는  $-4\sim-26^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 1회씩 동결을 행한 타설직후에서 6시간까지의 양생에서 凍結의 時期(初期養生期間)과 凍結開始時間의 온도는 劣化에 영향을 주지만 1회 동결시키면 凍結溫度도 凍結持續時間도 그다지 압축강도에는 관계가 없음을 확인했다. Bernhardt(1956년)<sup>39)</sup>는 凍結溫度를  $-6^{\circ}\text{C}$ ,  $-18^{\circ}\text{C}$ 로 한 동결개시재령 4시간~2일까지의 실험에서 Mcneese의 결과를 확인하고 재령 2일 이

후에서는 피해가 없고 열화는 Ice Lense의 생성에 기인한다고 했는데, AE劑는 효과가 없었다고 지적하였다(그림-12).

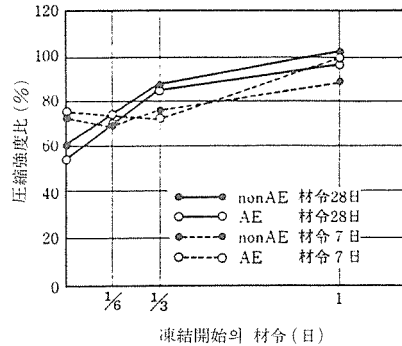


그림-12 프레쉬 콘크리트의 凍害는 AE劑로는 保護되지 않음(Bernhardt)<sup>39)</sup>

1956년 RILEM의 寒中콘크리트 심포지움에서 I. Lyse의 견해<sup>40)</sup>는 상기의 양자의 실험을 기초로 한 것으로 최초의 24시간에 적절한 養生을 행한다면 凍結은 강도에 영향을 주지 않고 fresh콘크리트의 동해에 AE제는 효과가 없다고 서술했다. 한편 G. Möller<sup>41)</sup>는 1사이클의 실험외에 동결응해를 반복한 실험결과를 발표하여 1회의 동결에서의 팽창에 대하여는  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간, 20회 반복에 대한 殘留膨脹에 대하여는 36시간; 強度, 彈性係數에 대하여는 24시간 이상의 養生이 필요함을 보여주었다. 그 후의 Möller의 실험(1962년)은  $20^{\circ}\text{C}$ 의 초기양생후  $-5.5^{\circ}\text{C}$ 와  $+5.5^{\circ}\text{C}$ 의 1일 1사이클로 大氣凍結融解를 21사이클까지 행하여  $20^{\circ}\text{C}$ 에서의 強度增進을 조사한 것으로써,  $25\sim30\text{kg/cm}^2$ 의 壓縮強度가 필요하다는 것을 나타내고 있다.

일본에서는 洪이  $-15^{\circ}\sim-20^{\circ}\text{C}$ 의 氣中凍結과  $6\sim8^{\circ}\text{C}$ 에서의 水中融解를 반복한 실험에서  $50\text{kg/cm}^2$ 의 壓縮強度를 요구하는 提案을 1959년에 실시했다.<sup>42)</sup> 1963~1964년의 神田의 연구<sup>43)</sup>는 1사이클의 동결로 판단하는 것인데, 壓縮強度가  $5\text{kg/cm}^2$ 로 된다면 강도손실은 약 5%로 된다는 관점에서 安全率을 3으로 하여  $15\text{kg/cm}^2$ 의 압축강도를 初期硬化時間으로 제안했다. 1968년에 발표한 笠井의 연구<sup>44)</sup>에서는  $-8^{\circ}\text{C}$ 와  $+5^{\circ}\text{C}$

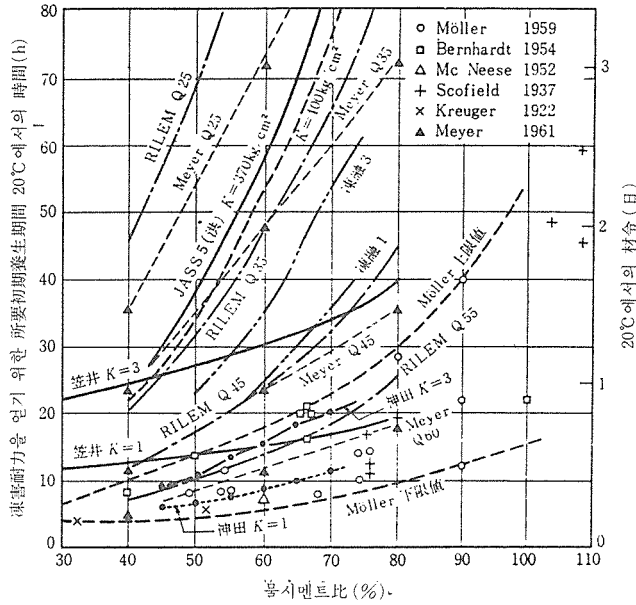


그림-13 Möller의 연구와 初期養生期間(洪)

에서 氣中凍結融解 1~16회의 실험 및 所定の 初期強度를 얻은 후  $-5^{\circ}\text{C}$ 에서 1~28회 동결하고, 동시에  $-10^{\circ}\text{C}$ 와  $+5^{\circ}\text{C}$ 에서 4회 동결융해를 한 실험의 매우 광범위한 실험결과를 정리하여 安全率을 3으로 初期凍害防止에 필요한  $T^{\circ}\cdot T$ 를 제안했다. 그림-13은 Möller의 연구를 중심으로 洪, 神田, 笠井의 제안식을 같이 표시했는데 洪, 神田, 笠井의 초기동해방지에 필요한 압축강도에는 큰 차이가 있는데 실험조건 및 대상으로 하는 기상조건이 서로 다르기 때문인 것으로 氣中凍結 水中融解의 반복이 이 3者중에서 가장 심하고 1회의 氣中凍結이 가장 완만한 조건이다. 실험적으로 동해에 견디는 압축강도를 정하는 것은 한중콘크리트의 初期凍害의 條件을 어떻게 想定하는가가 중요하다. 그림-14는 기중동결, 기중융해 및 수중동결, 수중융해의 劣化경향의 차이를 표시한 일례이다.

초기동해에 견디는 압축강도를 凍害機構의 관점에서 보면 2가지의 관점에서 해설이 가능하다. 그 하나는 Powers에 의해서 이론적으로 다루어진 것으로 타설시의 콘크리트가 갖고 있던 물이 自己乾燥에 의하여 감소하고 대신 공

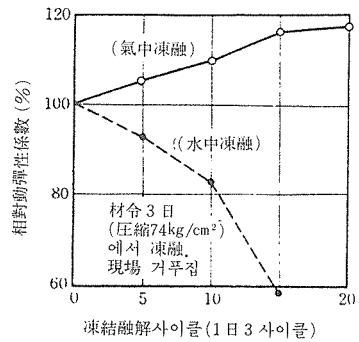


그림-14 凍結融解條件에 의한 劣化의 差 (洪, 笠井)<sup>18)</sup>

기로 찬 공간이 생기기 때문에 한계로 되는 것이다. 그는 水和의 진행과 압축강도의 관계를 계산하여 압축강도  $29\text{kg}/\text{cm}^2$ 가 한계임을 결론짓고 ACI규준치를  $35\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 했다. 전제조건에서 명확하게 한 바와 같이 콘크리트강도가 이 값을 만족하는 것은 初期凍害가 생기지 않았다는 것을 보증하는 것은 아니다. 凝結硬化시에 水分이 외부에서 보급된다면 전제는 소용없게 되고 이 값을 만족한 콘크리트에서도 그

후의 물보급에 의한 어떤 동결융해조건에 대해서는 충분히 경화한 콘크리트보다는 脆弱하기 때문이다. 그림-15는 봉합양생의 콘크리트보다도 수중양생 경우의 劣化가 격심하고, 수중양생에 의한 압축강도의 증대가 초기동해에 견디는 능력과 밀접한 관계가 있음을 나타낸다.

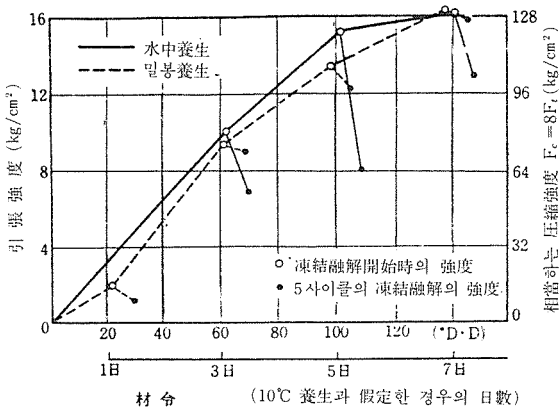


그림-15 強度의增加와凍結融解後強度(廣島骨材, non AE, 1日 6, 사이클)<sup>8)</sup>

Taber-Collins의 기구에서는 강도의 증가는 凍害防止에 유리한 조건이 된다. 이 때문에 초기동해에 견디는 압축강도는 Taber-Collins의 凍害機構에서 Powers의 水壓說의 기구로 移行하는 단계라고 하는 견해도 성립된다. AE劑 효과가 없다고 하는 Bernhardt의 실험에서 Taber-Collins의 동해기구가 성립하는 조건에서는 초기동해방지가 매우 곤란하지만 水壓說이 성립하는 조건에서는 AE제의 사용으로 동해에 견딜 수 있다. 이 때문에 콘크리트 경화의 정도를 水壓說이 성립하는 조건으로 하는 것이 의미가 있다. 이러한 생각으로 初期凍害에 견디는 壓縮強度를 정하는 것은 Taber-Collins의 기구가 가장 성립하기 쉬운 조건으로서의 실험이 필요한데 그러한 실험이 아직 행하여 지지 않고 있다.

#### 4. 4 日本 北海道大學 建築材料研究室에서의 初期凍害에 관한 일련의 實驗

人工輕量骨材콘크리트에 의한 洪, 鎌田의 실험

험<sup>46)</sup>은 初期凍害를 대상으로 해서도 AE제는 두드러진 효과가 있어 Powers의 水壓說로 설명할 수 있음을 시사하고 있다. 이런 생각에 근거한 실험이 金, 橫山, 野越 등에 의해서 계속되었다.<sup>47)</sup> 그림-16은 초기동해에서도 AE劑에 의한 空氣量이 지배적인 요인임을 나타내고, 이러한 결과는 공기량의 범위를 지표로 그림-17과 같이 된다.

초기재령 콘크리트의 凍結時의 舉動은 경화 콘크리트의 일반적인 거동에서는 나타나지 않고, 그림-8(d)의 舉動을 나타낸다(그림-18).

이는 초기재령 콘크리트의 細孔構造가 커서(그림-19), 대부분의 毛細管내의 수분동결은도가 0°C 근처이기 때문이다. AE제를 사용하지 않은 그림-18의 콘크리트에서는 새로운 水分供給이 없더라도 劣化하는데 재령이 적은 만큼 凍結最低溫度의 영향은 적게 된다(그림-20). 그러나 AE劑를 사용한 콘크리트에서도 동결융해의 반복에 따른 물補給으로 열화가 생기고 동결속도가 빠르게 되면 劣化가 심하게 되는 경향이 있다(그림-21).

이러한 실험은 壓縮強度 15kg/cm<sup>2</sup> 정도에 상당하는 20°D 이상 養生한 콘크리트에 대하여 행한 것이지만, 실험결과 해석은 경화콘크리트의 동해와 기본적으로 다를 것이 없다. 결국 이러한 실험은 실시한 조건의 범위에서 水壓說에 凍結點 降下를 고려한 경화콘크리트 理論이 성립함을 뒷받침하고 있다.

## 5. 結 論

콘크리트의 凍害와 初期凍害를 설명하는 기구를 계통적으로 考察해 보았다. 鎌田 등의 연구에서는 경화콘크리트의 凍害및 어느 정도의 초기단계를 제외한 初期凍害機構는 Powers의 水壓說을 기본으로 하여 融點降下, 過冷却을 고려한 機構로 설명할 수 있게 되었다. 아울러 기술한 限界飽水의 理論도 水壓說과 대립하는 것은 아니다. 오히려 Warris에 의해 다른 입장에서 일치한다고 여겨질 수도 있을 것이다. 그

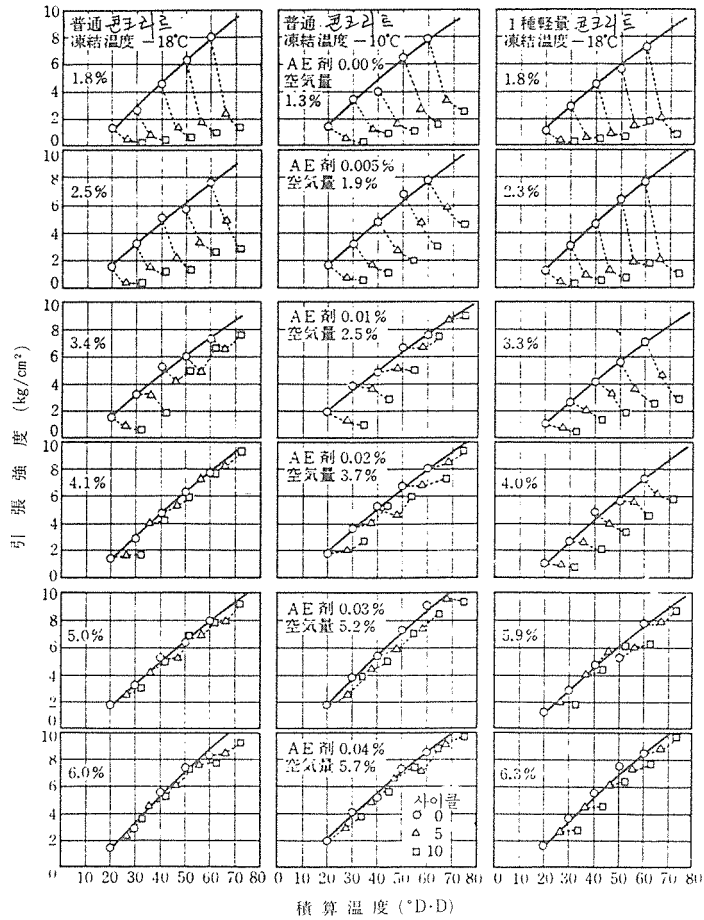


그림-16 5회 혹은 10회의 初期凍害를 받은 콘크리트의 引張強度에 대한 空氣量의 效果(金, 橫山)<sup>47)</sup>

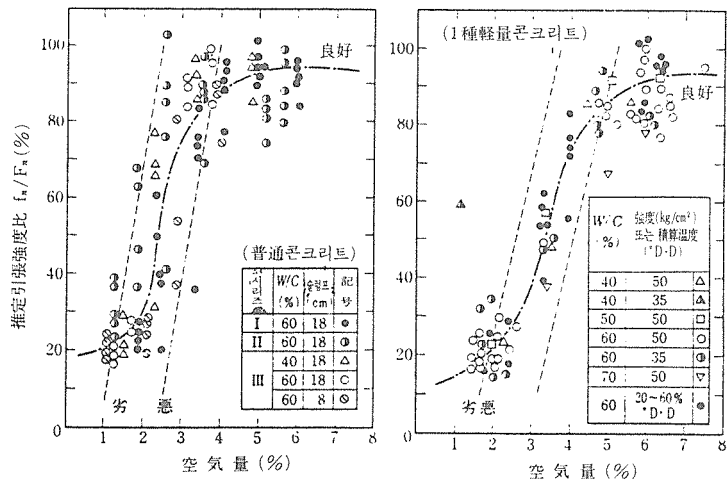


그림-17 空氣量과 推定引張強度比와 相關關係(金, 橫山)<sup>47)</sup>

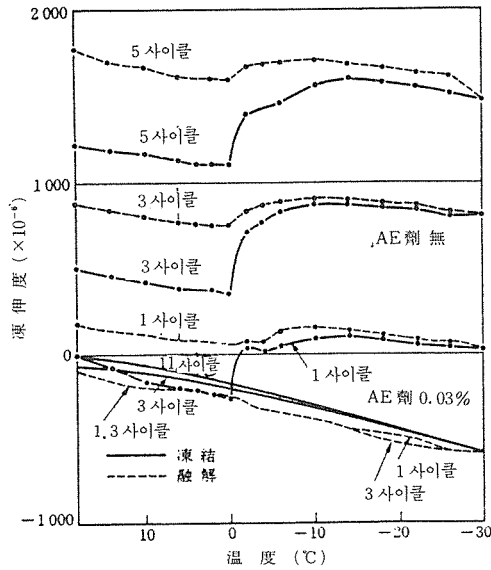


그림-18 初期材令의 콘크리트와 凍結融解時의 舉動(廣島骨材, WC 60%, 40D.D에서 凍結, 金, 野越)

러나 凍結에 따른 水分의 擴散은 부정할 수 없지만 氷水の 확산에 대해서는 異論이 있고, 확산에 의한 水分이동이 온도저하에 따르는 劣化를 설명한다고는 할 수 없다. 이것은 融點降下, 過冷却의 機構에서 보다 이해하기 쉬운 설명이 가능하기 때문이다. 水分凍結量, 膨脹舉動은 毛細管空隙의 구조와 밀접한 관계가 있다. 이 관계를 보다 定量的으로 설명할 수 있다면 硬化 콘크리트의 凍害機構를 보다 明確하게 설명할 수 있을 것이다.

初期凍害에서 아직 굳지 않은 단계로부터 水壓說이 성립하는 단계까지의 機構는 Taber-Collins의 理論으로 설명할 수 있다고 생각하는 데 현재 이 단계의 동해에 대해서는 자료를 갖고 있지 않고 있으며 흙의 凍上이 그와 같을 것으로 여겨지며 그 機構는 조건에 의해서 상당히 다른 舉動으로 된다고 상상할 수 있다.

마지막으로 Powers의 水壓說에 의거하지 않

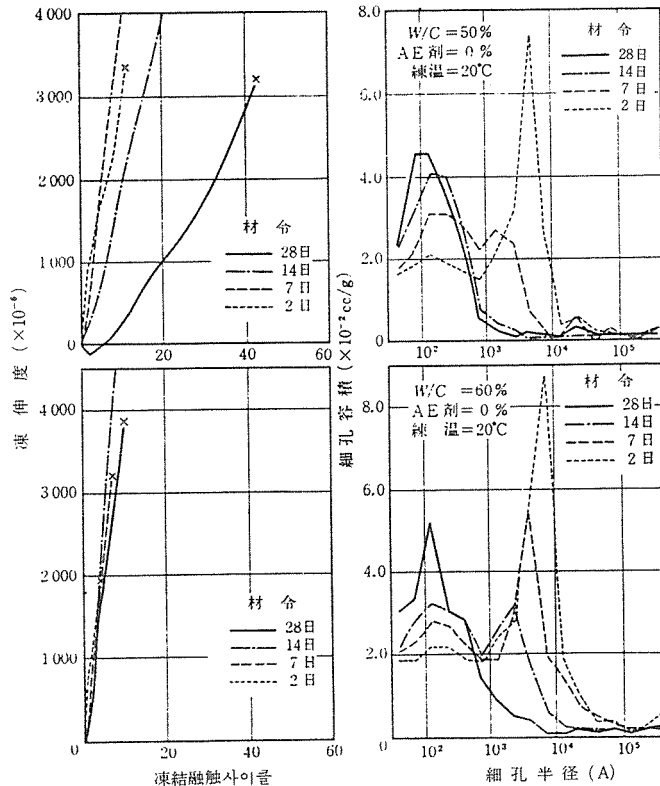


그림-19 材令이 다른 硬化시멘트·페이스트의 耐凍害성과 細孔構造(椋田, 大内)

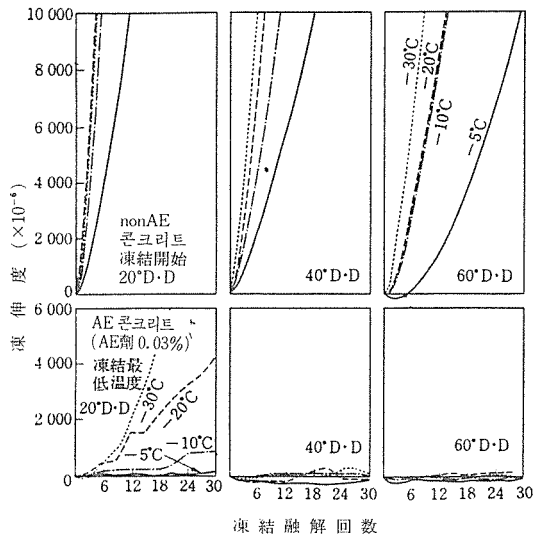


그림-20 AE劑를 사용한 콘크리트와 無使用 콘크리트의 初期凍害에 미치는 凍結最低溫度의 影響

(廣島骨材, WC 60%, 1일 6사이클, 金, 野越, 宮下)

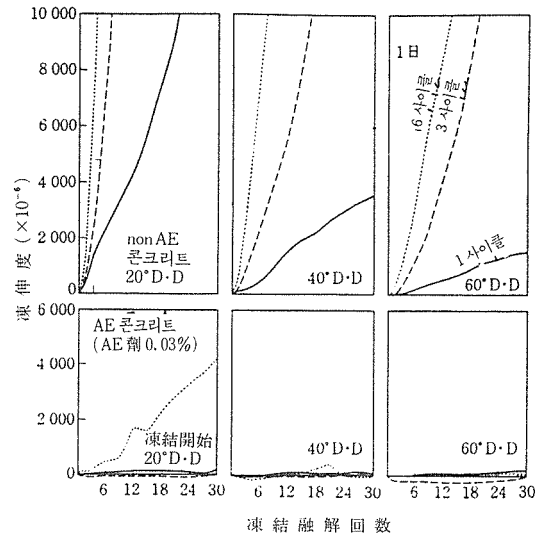


그림-21 AE劑를 사용한 콘크리트와 無使用한 콘크리트와 初期凍害에 미치는 凍害速度의 影響

(廣島骨材, WC 60%, 凍結最低溫度 -20°C, 金, 野越, 宮下)

은 凍害理論을 소개한다. G. G. Litvan<sup>48)</sup>은 凍害의 原因은 0°C 이하에서의 多孔體의 吸着能力의 變化에 의한다는 견해를 갖고 있다. Dunn과 Hudec의 가설<sup>49)</sup>(1965년)은 냉각시에 吸着水가 팽창한다고 하는 것이고, T. D. Larson 및 P. D. Cady<sup>50)</sup>는 水壓形成후에 未凍結水가 얼음 표면과 細孔표면에 흡착하여 그 과정에서 체적이 증대한다고 하고 있다. 이러한 이론이 水壓說에서 바뀌어 定說로 되는가 혹은 버려지는가는 今後の 판단에 달려 있다. \*

#### <參考文獻>

- (1) 洪, 長島, 寒中콘크리트, 技術書院(1968)
- (2) 玉虫文一, 物理化學序論, 培風館, p. 145(1961)
- (3) W. A. Cordon, Freezing and Thawing of Concrete—Mechanisms and Control, ACI Monograph No. 3(1966)
- (4) H. Woods, Durability of Concrete Construction, ACI Monograph No. 4(1968)

- (5) 鎌田英治, 콘크리트의 初期凍害防止의 基礎理論について, 寒中콘크리트施工指針案・同解説, p. 336 (1978)
- (6) 白山, 他, 콘크리트 概覽(材料, 配合), 技報堂, pp. 166~167(1976)
- (7) 植田俊朗, ゆかりやすいセメントと콘크리트의 知識(ポルト랜드セメント의 水和反應と 水和生成物), 鹿島出版會, pp. 37~76 (1976)
- (8) セメント協會パンフレット, セメント의 常識 (1975)
- (9) T. C. Powers, A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Proc. ACI Vol. 41, pp. 245~272 (1945)
- (10) T. C. Powers, Freezing Effects in Concrete, ACI Committee 202, Durability of Concrete in Service, SP 47-1, pp. 1~11(1975)
- (11) 鎌田, 洪, 人工輕量骨材콘크리트의 凍害 機構關する考察, セメント技術年報, XXV,

- pp. 285~290 (1971)
- (12) B. Warris, Model Describing the Process of Frost Deterioration, RILEM Symposium Durability of Concrete, Part I, pB. 49~61.
  - (13) G. Fagerlund, Non-Freezable Water Contents of Porous Building Materials, Report 42, Lund Sweden (1974)
  - (14) 長谷川, 洪, コンクリートの湿潤程度と耐凍害性の関係について, セメント技術年報, XX VIII, pp. 311~314
  - (15) 小林正凡, コンクリートの凍結融解作用による劣化に関する 2, 3, の考察, コンクリート・ジャーナル, Vol. 7, No. 9, pp. 13~19 (1969)
  - (16) W. A. Cordon, D. Merrill, Requirements for Freezing-and-Thawing Durability for Concrete, Proc. ACI, Vol. 63, pp. 1026~1036 (1963)
  - (17) G. Verbeck, P. Klieger, Calorimeter-Strain Apparatus for Study of Freezing and Thawing Concrete, Highway Research Board, Bulletin 176, pp. 9~22 (1958)
  - (18) J. Vuorinen, On the Freezable Water in Concrete, RILEM Symposium Durability of Concrete Part III pB 115~122 (1969)
  - (19) 澤田, 鎌田, コンクリートの水分凍結量の測定, セメント技術年報, XX VIII, pp. 298~301 (1974)
  - (20) 鎌田, 吉野, コンクリートの凍結水量測定のための熱量計の試作とその特性, 建築學會大會講演梗概集(中國), pp. 451~452 (1977)
  - (21) 須藤, 秋葉, 新井, セメント硬化体の凍結融解に対する DTA 方法による研究, セメント技術年報, XXIX, pp. 78~82 (1975)
  - (22) R. A. Helmuth, Capillary Size Restriction on Ice Formation in Hardened Portland Cement Pastes, Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, pp. 855~869 (1960)
  - (23) 桶口泉, 多孔体の毛細管に分散した物質の性質と毛細構造, 表面, Vol. 6, No. 3, pp. 168~176 (1968)
  - (24) J. R. Blachere and J. E. Young, The Freezing Point of Water in Porous Glass, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, No. 6, pp. 306~308 (1972)
  - (25) 大内, 鎌田, 吉野, 硬化セメントペーストの耐凍害性・凍害劣化の様相と細孔構造, 建築學會大會講演梗概集(東海), pp. 143~144 (1976)
  - (26) B. D. Trinker et al., Methods of Structure Research in Estimating the Life of Heavy Concretes, RILEM Symposium Durability of Concrete, Part I pA 69~86 (1969)
  - (27) J. V. Chekhovskiy et al., Investigation into Cement Concrete Porous Structure and Its Relationship with Technological Factors and Physical Properties of Concrete, RILEM/IUPAC Symp. Pore Structure and Properties of Materials, Part I, pB 51~71 (1973)
  - (28) 鎌田, 洪, 高橋, 各種セメントを用いた硬化セメントペーストの耐凍害性と内部細孔構造, 建築學會北海道支部論文集, 第 35 回, pp. 7~10 (1971)
  - (29) A. Ravaglioli, G. Vecchi, Assessment of the Frost Resistance of Ceramic Bodies by Means of Porosity Meter Tests, RILEM/IUPAC Symp. Pore Structure and Properties of Materials, Part IV pF 117~127
  - (30) T. C. Powers, Basic Considerations Pertaining to Freezing-and-Thawing Tests, Proc. ASTM Vol. 55, pp. 1133~1155 (1955)
  - (31) M. H. Wills et al., Volume Change as a Measure of Freezing-and-Thawing Resistance of Concrete Made with Different Aggregates, Proc. ASTM Vol. 63, pp. 946~965 (1963)
  - (32) 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), 建築學會論文報告集, No. 166, pp. 11~17 (1969)
  - (33) 鎌田, 洪, 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 XX V, pp. 313~316
  - (34) A. R. Collins, The Destruction of Concrete by Frost, Institution of Civil Engineers

- (London), pp. 29~41(1944)
- (35) T. C. Powers, Resistance of Concrete to Frost at Early Ages, RILEM Symposium Winter Concreting, Session C pp.1~47(1956)
- (36) A. G. Timms, N. H. Withey, Further Studies of Temperature Effects on Compressive Strength of Concrete, Proc. ACI, Vol. 42, p. 165(1984)
- (37) 布施忠司, コンクリートにおける養生温度(空中養生)と硬化(圧縮強度)の関係, 南満洲鐵道技年報告, No. 246, No. 6, p. 93(1944)
- (38) D. C. Mcneese, Early Freezing of Non-Air-Entraining Concrete, Proc. ACI, Vol. 49, pp. 293~300(1952)
- (39) C. J. Bernhardt, Damage Due to Freezing of Fresh Concrete, Proc. ACI, Vol. 52, pp. 573~581.
- (40) I. Lyse, Laboratory Experiments of Winter Concreting, RILEM Symposium Winter Concreting, Session BI pp. 3~9(1956)
- (41) G. Müller, Tests of Resistance of Concrete to Early Frost Action, RILEM Symposium Winter Concreting, Session BI pp. 3~26
- (42) 洪, 悦郎, 北海道におけるコンクリートの冬季施工に関する研究, 學位論文, 1959, JASS 5(昭和 40年 版)
- (43) 神田 衛, 早期凍害とその防止, コンクリートジャーナル, Vol. 4, No. 10, pp. 15~20(1966)
- (44) 笠井芳夫, コンクリートの初期強度初期養生に関する研究, 學位論文, 1968
- (45) T. C. Powers, Prevention of Frost Damage to Green Concrete, Bulletin RILEM No. 14, pp. 120~124(1964)
- (46) 洪, 鎌田, 人工軽量骨材コンクリートの初期凍害, セメント技術年報XXVIII, pp. 302~306 (1974)
- (47) 金, 横山, 他, コンクリートの初期凍害耐力に及ぼす空気量の効果に関する研究(第1報, 第2報), 日本建築學會論文報告集, No. 266, No. 277(1978), 他
- (48) G. G. Litvan, Freezing of Water in Hydrated Cement Paste, RILEM Symposium Durability of Concrete, Part I, pp. 153~160(1969)
- (49) J. R. Dum, P. P. Hudec, The Influence of Clay on Water and Ice in Rock Pore, Report RR 65-5, N. Y. state Department of Public Works, (1965)(by (50))
- (50) T. D. Larson, P. D. Cady et al., Methods for Aggregate Evaluation, Technical Report by the Pennsylvania State University(1969)