

助成番号 0809

コンクリートの耐久性(凍結融解抵抗性)を考慮した融雪剤の検討

羽原 俊祐, 小山田哲也

岩手大学工学部建設環境工学科

概要 1. 研究目的 環境負荷低減の観点から、コンクリートへの混合セメントや鋼材腐食を抑制する融雪剤の使用に注目が集まり、実際に使用され始めている。そこで、本研究では、セメントの種類および融雪剤の種類によるスケーリング劣化の相違点の整理を一つ目の目的とした。さらに、これらのスケーリング劣化の程度が異なる原因について、氷の生成とコンクリート表面との温度低下に伴うひずみの差に着目した実験的検討を行い、融雪剤によるスケーリング劣化機構を解明することを目的とした。

2. 研究概要

(1)凍結融解試験 モルタル供試体には、普通ポルトランドセメント、フライアッシュセメントおよび高炉セメントを使用した。融雪剤には、現状で使用量の多い塩化ナトリウム、塩化カルシウム、酢酸カリウムおよび酢酸カルシウム・マグネシウムを3 mass% 溶液として使用した。水溶液は深さ1 cm に満たし、この供試体に対し -15~20°Cを1 サイクルとした凍結融解試験を実施し、5 サイクルおきに、計50 サイクルまでのスケーリング量を測定した。

(2)氷およびモルタルのひずみ測定 温度低下に伴う氷およびモルタル表面のひずみは、それぞれひずみゲージにより、凍結融解試験と同一の条件下で測定した。また、氷とモルタル表面のせん断強度を求め、付着の程度を評価した。

3. 研究結果および考察 本研究の結果を以下に要約する。

(1)真水で表面を満たした供試体にスケーリングが見られないのに対し、融雪剤水溶液ではいずれもスケーリングは助長される。

(2)酢酸カルシウム・マグネシウムは、コンクリートのスケーリング劣化を起こしにくいと考えられるのに対し、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムはスケーリング劣化を大きく生じさせる。

(3)セメントの種類により、スケーリング量およびその進行の過程には相違があり、これには、セメントや混和材の水和過程が影響するものと考えられる。

(4)融雪剤の種類によるスケーリング劣化の程度については、コンクリート表面と氷の境界面に生ずるひずみ差が影響するものと考えられる。

1. 研究目的

本研究では、コンクリートの耐久性(凍結融解抵抗性)を考慮した融雪剤の検討を行なう。融雪剤を散布した道路構造物には、表面からのモルタルの剥離、すなわちスケーリングが多く発生している。これまでの研究では、塩化ナトリウムなどの塩化物を含む融雪剤よりも、酢酸カリウムの方が、スケーリング量が大きいことを確認し、塩化物イ

オンが直接的な影響因子でないことを明らかにした。本研究の最終的な目的は、融雪効果を保持しつつ、スケーリングが起りにくい融雪剤を抽出することにあるが、本研究では、使用セメントや融雪剤の種類により、劣化が異なる原因について、氷の生成とコンクリート表面との相互作用に着目して、実験的検討を行い、融雪剤によるスケーリング劣化抑制機構を解明することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

2.1.1 モルタル

セメントには、普通ポルトランドセメント、フライアッシュセメントおよび高炉セメントを使用した。フライアッシュセメントは、II種灰を普通ポルトランドセメントに内割りで15%混合した。これはフライアッシュセメントのB種に相当する。高炉セメントには、市販品のB種セメントを用いた。細骨材には、盛岡市黒川産砕石(表乾密度:2.80 g/cm³, FM:2.89)を使用した。セメント以外の材料の影響を排除するため供試体はモルタルとし、化学混和剤等は使用していない。

2.1.2 融雪剤

使用した融雪剤を **Table 1** に示す。現状の融雪剤の使用実績から、現状で最も使用量が多い塩化ナトリウムに加え、塩化物として、塩化カルシウムを使用した。また、近年、道路構造物の塩害や周辺環境負荷軽減から酢酸系の融雪剤が検討されているが、本研究では、酢酸カルシウム・マグネシウムおよび酢酸カリウムを用い、計4種類の融雪剤が実験の対象となる。比較のため、真水も実験の対象としており、これらを3種類のセメントとそれぞれ組み合わせ、合計15種類の凍結融解試験を行った。いずれの融雪剤も、実験直前に、あらかじめ作成した3mass%の水溶液で供試体上面を満たして凍結融解試験を開始した。なお、昨年度の報告書との重複がある。これらは本研究で得られた現象を明確とするため、敢えて掲載している。

2.2 使用供試体

モルタルの配合条件を **Table 2** に示す。コンクリートの凍結融解抵抗性には、強度が関連するものと考えられる。そこで、凍結融解試験の開始材齢の強度を同等とするため、水セメント比を普通ポルトランドセメントで55%、フライアッシュセメントで50%、高炉セメントで50%とした。セメント細骨材比は1:3とした。

同表には材齢28日の圧縮強度も示している。モルタルの圧縮強度試験には、φ50×100mmの供試体を、材齢まで水中養生して使用した。高炉セメントで若干強度が低い傾向があるものの、概ねこれらの圧縮強度を同等とみなして凍結融解試験を開始させた。

凍結融解試験用供試体の概略図を **Fig. 1** に示す。

φ153mmの塩化ビニルパイプを長さ120mmに切断し

Table 1. Used deicing agent

Deicing agent	Symbol
Sodium chloride	Na-Cl
Calcium chloride	Ca-Cl
Potassium acetate	P-A
Calcium magnesium acetate	CaMg-A

Table 2. Mix condition for mortar

Cement	W/C	C/S	Compressive strength (MPa)
Ordinary portland cement	0.55	1/3	53.2
Fly ash cement	0.5		52.5
Blast-furnace cement	0.5		49.2

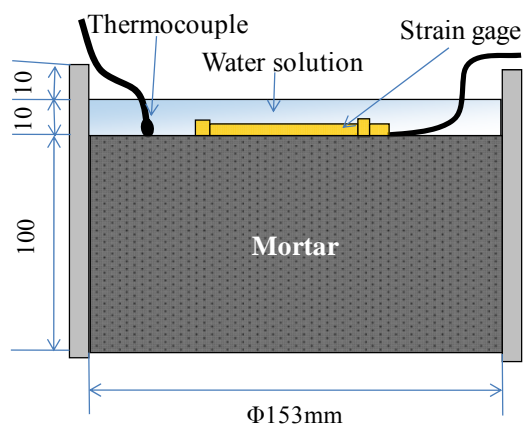


Fig. 1. Specimen of freeze and thaw test

てこれを型枠とし、この中にモルタルを高さ100mmまで打設した。この供試体を材齢1日から材齢28日まで型枠を取り付けたまま水中養生した。凍結融解試験の開始直前に、油圧ジャッキによりモルタル底面を押し上げて、底面側を図に示すように20mmの堤とし、10mmまで溶液を満たして凍結融解試験に供した。試験面を打設底面としたのは、ブリーディングや養生中の乾燥等による表面の脆弱化の影響を除外するためである。なお、供試体表面の縁と塩化ビニルパイプの境界部分は、モルタル隅角部あるいは側面部からのモルタルのスケールを防ぐため、シリコン樹脂で被覆した。

2.3 実験方法

2.3.1 凍結融解抵抗性

凍結融解試験は、供試体を -20°C の冷凍庫内で 12 時間凍結させた後、 15°C の室内で 12 時間で融解させる行程を 1 サイクルとした環境に晒し、50 サイクルまで行った。実験結果はスケーリング量で評価した。スケーリング量は 5 サイクルごとに測定した。表面からの剥離物をブラシで軽く掻きとり、濾紙上に採取して溶液を水道水で洗い流して、これを 105°C で乾燥させ、得られた残渣の質量を測定した。残渣の質量は、スケーリングを与えた表面積で除してスケーリング量とみなした。

2.3.2 凍結時の氷の長さ変化

スケーリング劣化は、コンクリート表面に特有の劣化であることから、本研究では、氷生成の際にコンクリート表面に生じる応力に着目して実験を行った。氷の凍結後の線膨張係数は、真水の場合、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲で、 51×10^{-6} 程度であり、コンクリートに比べて、約 5 倍もの大きな値を示す。このひずみが応力としてコンクリート表面に伝わり、コンクリートの引張強度を越えれば、コンクリート表面の破壊に繋がるものと想定した。

本研究では、凍結融解試験中の供試体表面にひずみゲージを置き、凍結時の氷の生成に伴うひずみ変化を測定した。用いたゲージは、硬化コンクリートの強度測定時のひずみ測定に使用される汎用の埋込み型のひずみゲージである。モルタル表面近傍の溶液部分に発生するひずみを求めるため、ゲージ端の突起部分は、モルタルに設置する側を削り取って使用した。配置は、Fig. 1 に示す

ように、供試体中央とした。また、図のように熱電対を配置し、同時にコンクリート表面の温度を測定した。

融雪剤水溶液は、凍結点降下を示し、この点から氷が生成する。そこで溶液の凍結時に生ずるひずみは各溶液の凍結点から生ずるものとした。また低温時の真ひずみを求める場合には、実測値を温度補正する必要がある。そこで本実験では、常温で用いられるひずみゲージの補正式を低温部に援用し、得られた結果を真ひずみとした。

2.3.3 氷の付着強度

氷の応力が、モルタル表面に作用するには、氷とモルタルとの付着が重要となる。そこで本研究では、氷とモルタルの付着性状を、せん断強度を用いて評価することとした。 $\phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のモルタル供試体の円形切断面に高さ 10 mm に融雪剤溶液を満たし、温度 -20°C で氷を作成した。この供試体のモルタル部分を万力に固定し、 $\phi 50 \text{ mm}$ の型枠を切断して作成した支圧版を介して、氷部分のみを境界面に沿って水平に押し、剥離した際の荷重を、圧力計を用いて測定して、この荷重を断面積で除し、せん断強度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解抵抗性

3.1.1 融雪剤の種類

凍結融解試験により得られたスケーリング量の測定結果を Fig. 2 に示す。図の縦軸は、各サイクルのスケーリング量を積み重ねて、累積スケーリング量とした値である。いずれのセメントを使用した場合にも、50 サイクルでは、

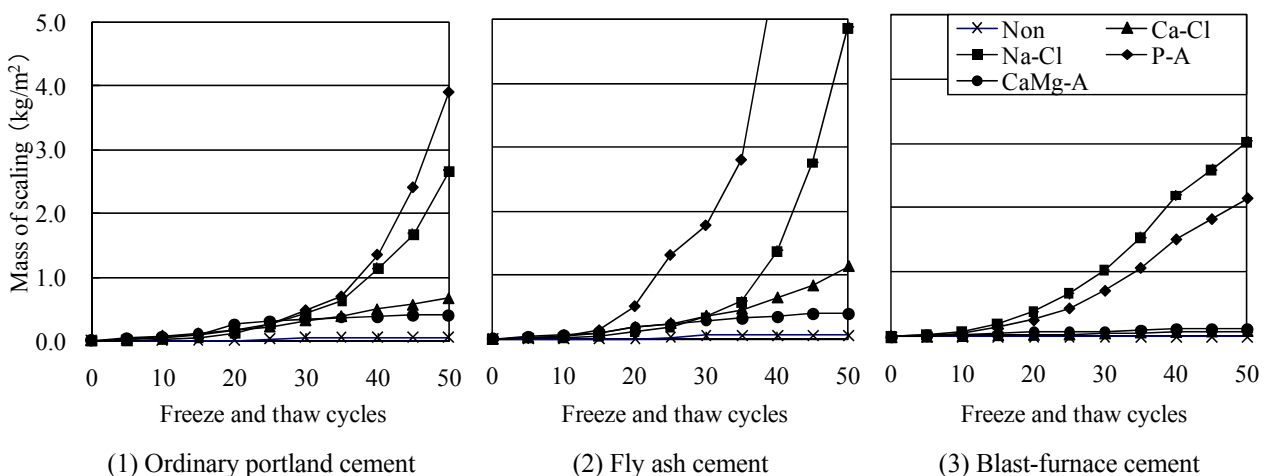


Fig. 2. Mass of scaling versus freeze and thaw cycles

真水はほとんど劣化を受けず、スケーリングはほとんど生じない。これに対し、いずれの融雪剤でも、スケーリングは試験サイクルに伴い、増加する傾向があり、本実験の結果は、融雪剤の使用によるスケーリング劣化の助長をあらためて確認できたことになる。

しかし、本実験で検討した融雪剤では、スケーリングの程度には大きな差がある。実際に濃度を管理して、散布している結果¹⁾をみれば、散布時には当然濃度は高くなるうが、1~2%程度の濃度で追加散布される。3%の濃度は、常用される範囲からも妥当である。さらに、既往の研究より、3 mass%の場合に、スケーリング量が最大となるとの結果²⁾を受けて試験を実施しており、この範囲でスケーリングは、明らかに融雪剤の種類によって異なるのである。

本研究の範囲内では、いずれのセメントでも酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムの劣化が顕著である。どちらも凍結融解初期には他と比較してもスケーリング量は同等であるものの、あるサイクルから急激にスケーリング量の増加が見られる。スケーリング量とASTM C 672の目視レイティングを比較した例³⁾によれば、累積スケーリング量が、1.5 kg/m²で、“いくらかの粗骨材が露出している”中度のスケーリングに該当し、本実験のスケーリングの程度は、軽視できるものではない。本研究では、AE剤を添加しておらず、また、モルタル供試体を使用しているため、実際のコンクリート構造物とは条件が異なり、絶対的な評価は難しいものの、相対的には、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムは、スケーリング劣化を助長する融雪剤といえ注意を要する。既往の研究によれば、酢酸カリウムを使用した場合のスケーリングは小さいとの研究⁴⁾も見られる。これは、実験方法の相違が原因であると考えられるが、条件によっては、スケーリングを助長する可能性があるものであり、使用に当たっては注意を要すると思われる。

一方、Fig. 3に示すように酢酸カルシウム・マグネシウムではスケーリング量が小さい。スケーリング抑制の観点から考えれば極めて利点が高く、融雪剤の種類を適切に選定して使用することで、コンクリートのスケーリングを抑制できることが示唆される。

以上のように、酢酸カルシウムで劣化が激しく、酢酸カルシウム・マグネシウムで劣化は緩慢であり、酢酸塩の中でもその程度に明瞭な差があることが分かった。一方、塩



(1) Ordinary Portland cement



(2) Fly ash cement



(3) Blast-furnace cement

Fig. 3. Test surface after freeze and thaw test

化物に関しては、塩化カルシウムは、塩化ナトリウムと比較し、それほどスケーリング量が多くはなかった。塩化カルシウムは、高濃度の水溶液で、水酸化カルシウムの溶脱が懸念される⁵⁾との指摘があるが、本研究の範囲では、目視による巨視的な劣化は確認されなかった。

3. 1. 2 セメントの種類

Fig. 2についてセメントの種類に着目すると、フライアッシュセメントは、普通ポルトランドセメントと比較して、いずれの融雪剤でもスケーリング量は大きくなる。

凍結融解試験の開始材齢は28日であり、圧縮強度は

普通ポルトランドセメントの場合と同等であった。フライアッシュのポズラン反応は、一般には長期強度の発現に効果があるものと考えられている。強度は十分であるものの、28日の水中養生ではセメントペースト中には、まだ多くの空隙が存在する可能性がある。この点に関しては、今後、細孔径分布の測定をするなど検討が必要であると考えている。

高炉セメントの場合、他のセメントと異なり、塩化ナトリウムおよび酢酸カリウムで試験開始からスケーリングが確認された。しかし、普通ポルトランドセメントで見られた塩化ナトリウムや酢酸カリウムの40サイクル程度からの急激な変化は見られず、ほぼ一定にスケーリングが起きている。

試験初期の段階でスケーリング量が多いのは、3種類のセメントの中で最も圧縮強度が低いことから、高炉セメントの水和が十分でなかったからと推察される。しかし試験中に高炉セメント特有の潜在水硬性が発揮され、組織を緻密化したために、表面の急激な剥離が生じなかったものと思われる。特に酢酸系の融雪剤を使用した場合、50サイクル終了時のスケーリングの抑制には、3種類のセメントの中で最も効果が高いといえる。ただし、高炉セメントを使用した場合、普通ポルトランドセメントに比較し、スケーリング量が多いとの指摘⁶⁾もある。これは、実験方法による相違と考えられるが、条件によっては、高炉セメントを使用した場合にも注意を要する。

Fig. 4には、凍結融解50サイクル終了時の塩化ナトリウムを使用した各供試体の表面の状況を示している。特に塩化ナトリウムの場合に、3種類のセメントを使用したスケーリング劣化の特徴が顕著に表れている。このセメントの違いによる特徴を模式的に表したのが、**Fig. 5**である。

普通ポルトランドセメントの場合、多少の凹凸があるものの、モルタル面はほぼ均一に剥離する傾向が見られる。これに対し、フライアッシュセメントでは、大きな凹凸となってスケーリングが生じており、これが試験後半のスケーリングの増大に繋がっている。この傾向からも組織が緻密でない点が状況的に裏付けられている。また、高炉セメントでは、図のように試験前のモルタル表面が残っている部分も見られる。これは、高炉セメントを使用した場合のモルタルの緻密な構造を反映したものと考えられる。

以上より、セメントの種類および融雪剤の種類によるス



(1) Ordinary Portland cement

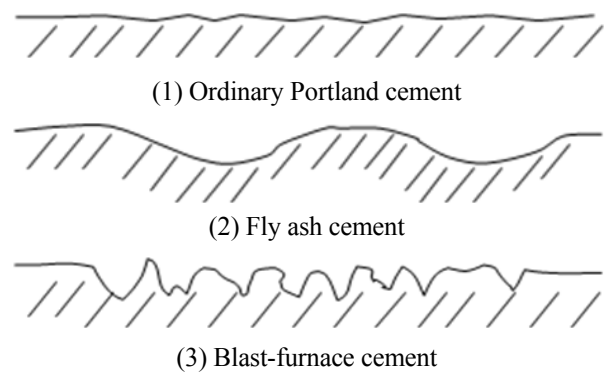


(2) Fly ash cement



(3) Blast-furnace cement

Fig. 4. Test surface after freeze and thaw test



(1) Ordinary Portland cement

(2) Fly ash cement

(3) Blast-furnace cement

Fig. 5. Images of scaled surface

ケーリング現象を明らかとした。特にセメントの種類に関するスケーリングの相違は、セメントの水和反応の過程およびモルタル表面の緻密性により考察が可能であることが判った。ただし融雪剤によるスケーリング量の違いについては、十分な考察ができていない。そこで本研究では、次なる実験を試みた。

3.2 凍結時の氷の長さ変化

Fig. 6 には、凍結過程における氷の長さ変化を示している。各溶液の氷のひずみは、凝固点から始まるものとし、得られたデータから、-5、-10、-15℃の値について取り上げ、それぞれ温度補正して図示した。また、本実験で凍結融解試験の条件とした3 mass% 濃度の水溶液に加え、比較のため、6 mass% 濃度の溶液も実験の対象としている。なお、ひずみ0の点が各溶液の凍結点を示しているが、この値は、直接的にスケーリング量とは相関がないことを確認している⁷⁾。

水は凍結すれば体積膨張する。プラスチック容器を用いて凍結環境に晒すと、真水をはじめ、いずれの融雪剤溶液についても膨張が確認された。ただし、コンクリート表面のひずみゲージ部では、溶液の種類によらず、いずれの温度でも収縮のみが確認された。

真水と各水溶液を比較すると、真水のひずみが最も小さい。また、溶液濃度に着目すると、3 mass% 濃度の水溶液が、6 mass% 濃度の溶液より、大きくひずみが生ずることが判る。さらに、凍結後の温度低下に関するひずみの傾向は、ほぼ平行に推移しており、温度に対する各ひずみの傾きには、融雪剤の種類や濃度による大差は見られない。従って、この水溶液濃度の範囲では、真水以外の融雪剤水溶液を凍らせた氷のひずみは、凍結点が影響している。すなわち凍結点降下の小さい溶液では、氷のひずみは大きくなると言える。

各融雪剤水溶液で最もひずみの大きい -15℃のひずみに着目し、前述のスケーリング量との関係を見たのが **Fig. 7** である。大略的には氷のひずみが大きいほど、スケーリングは大きくなる傾向が伺える。ただし、氷のひずみがコンクリート表面に伝わるのには、氷とコンクリートの境界面の付着の程度が重要な要素となり得る。そもそも氷とコンクリート表面との付着が十分でなければ、氷からの応力はコンクリート表面には伝わらない。そこで、氷とコンクリート表面の付着について検討することにした。

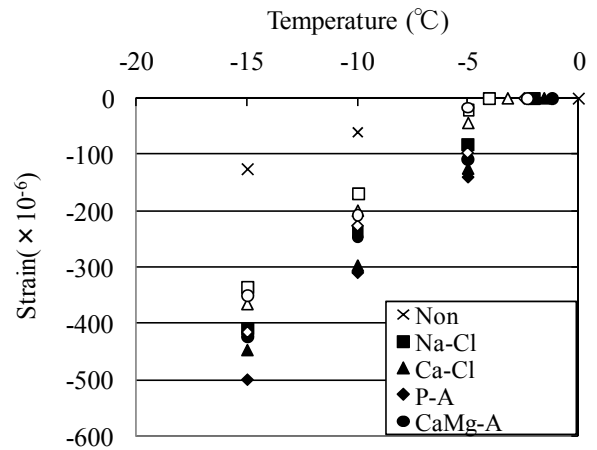


Fig. 6. Relation between temperature and strain of ice

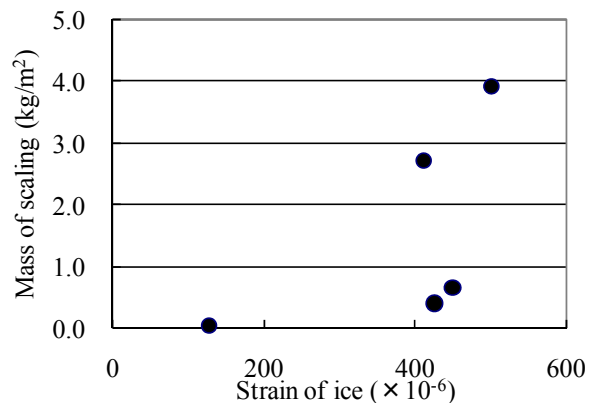


Fig. 7. Relation between strain of ice and mass of scaling

3.3 氷の付着強度

氷とコンクリート表面との境界部分で長さ差が生じ、応力が発生するとすれば、応力はこの境界面に沿って生ずるものと考えられる。そこで、この境界面にせん断力を与えて、付着の程度を評価した。結果を **Table 3** に示す。結果は実験により得られた最大荷重を付着面積で除して求めた。なお、真水は使用した実験機材では、最大荷重でも氷が供試体に堅固に付着して剥離しなかった。ただし付着強度はこれらの溶液の中で最も大きいことが判った。表中に示す結果は、融雪剤の種類により様々であり、これらがスケーリング量に影響を与える可能性がある。

これらの結果とスケーリング量との関係を見たのが、**Fig. 8** である。なお、真水の強度は、前述のように測定できなかったため 35 N/mm² として記載している。これらの傾向は反比例の関係にあり、付着強度が大きい場合に、スケ

ーリング量は小さい。

Fig. 7 および Fig. 8 の現象が、現実には相乗して作用している可能性がある。そこで、スケーリング量と氷のひずみを正比例、せん断強度との関係を反比例として、それらに乗じて検討したのが、Fig. 9 である。

Table 3. Shear strength between mortar surface and ice

Deicing agent	Shear strength (MPa)
Non	> 30.0
Na-Cl	5.6
Ca-Cl	10.9
P-A	12.6
CaMg-A	25.3

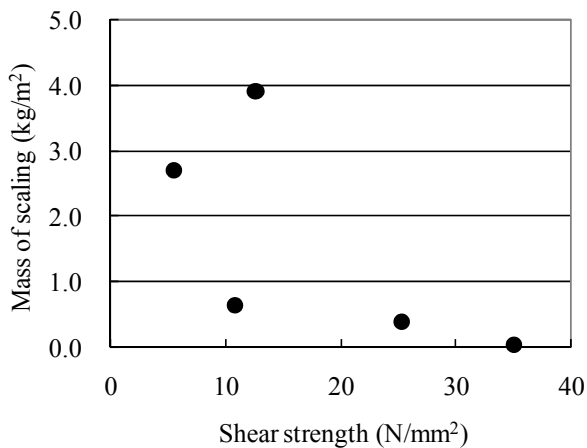


Fig. 8. Relation between shear strength and mass of scaling

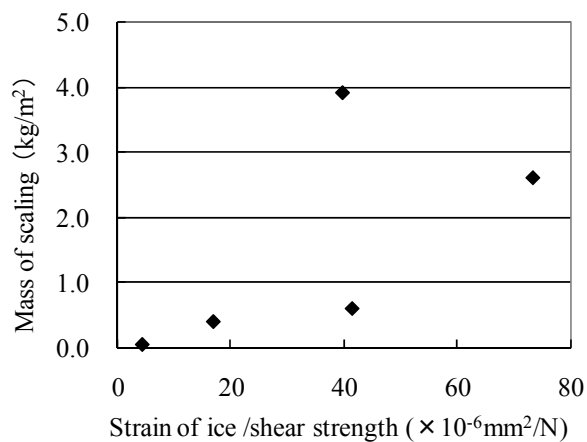


Fig. 9. Relation between strain of ice / shear strength and mass of scaling

酢酸カリウムが特異点ではあるが、氷のひずみ量が大きいほど、付着強度が小さいほどスケーリング量が大きくなる傾向が読み取れる。

以上より、氷とコンクリート表面の温度による応力差が、スケーリングの一因である可能性が示唆された。ただし、この実証には、今後更なる実験結果の蓄積による検討を要すると考えている。

4. まとめ

本研究をまとめれば、以下のようになる。

(1) 真水で表面を満たした供試体にスケーリングが見られないのに対し、融雪剤水溶液ではいずれもスケーリングは助長される。

(2) 酢酸カルシウム・マグネシウムは、コンクリートのスケーリング劣化を起こしにくいと考えられるのに対し、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムはスケーリング劣化を大きく生じさせる。

(3) セメントの種類により、スケーリング量およびその進行の過程には相違があり、これには、セメントや混和材の水和過程が影響するものと考えられる。

(4) 融雪剤の種類によるスケーリング劣化の程度については、コンクリート表面と氷の境界面に生ずるひずみ差が影響するものと考えられる。

参考文献

- 1) 青山實伸、松田哲夫: 融雪剤によるコンクリート構造物への塩分浸透性状、コンクリート工学年次論文集 Vol.26、No.1、pp.807812-134 (2004)
- 2) G.J. Verbeck, P. Klieger: Studies of "salt scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp.1-17 (1957)
- 3) 月永洋一、庄谷征美、笠井芳夫: 融雪剤によるコンクリートのスケーリングの性状とその評価方法に関する基礎的研究、コンクリート工学論文集、Vol.8、No.1 pp.121-134 (1997)
- 4) 桐生宏ほか: 酢酸カリウムを主成分とした融雪剤がコンクリートのスケーリングに及ぼす影響について、セメント・コンクリート論文集、No.52、pp.200-205 (1998)
- 5) 笹谷輝彦、鳥居和之、川村満紀: 塩化カルシウム溶液によるコンクリートの化学的腐食、セメント・コンクリート論文集、No.49、pp.720-725 (1995)

- 6) 子田康弘、岩城一郎:融雪剤によるコンクリートのスケーリング劣化評価に関する一検討、セメント・コンクリート論文集、No.60、pp.367-373、(2006)
- 7) 浅野伸吾、小山田哲也、羽原俊祐:融雪剤の種類がコンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす影響、平成19年度土木学会東北支部技術研究発表会、V-34（2008）

No. 0809

Study on Effect of Deicer on the Durability (Freezing Thawing Resistance) of Concrete

Shunsuke Hanehara, Tetsuya Oyamada

Iwate University, Department of Civil and Environmental engineering

Summary

From a viewpoint of environmental impact reduction, attentions have gathered for use of blended cement to concrete and deicing chemicals for controlling steel corrosion, these are actually beginning to be used. In this research, the difference of scaling degradation by the kind of cement and deicing chemicals was arranged. Furthermore, experimental study which paid its attention to the difference of the strain accompanying a temperature reduction with ice and concrete surface about the cause by which the grades of these scaling differ was performed. From these results, the elucidation of the scaling degradation mechanism by deicing chemicals was attempted.

Ordinary portland cement, fly ash cement, and blast furnace cement were used for cement. Moreover, chloride sodium, calcium chloride, potassium acetate and calcium magnesium acetate were used for the deicing chemicals.

On the mortar specimens, Solution of 3 mass % of deicing chemical was poured out so that it might become a depth of 1 cm. Freezing-thawing test of these mortars was carried out by use of freezer. After separating the piece of mortar removed through filter paper, the amount of scaling was dried for one day by a drier, and scaling ratio (g/cm^2) is determined by the amount of scaling / cross-section area of specimens.

The strain of the ice and the mortar surface was measured under the same conditions as a freezing and thawing test with the strain gauge, respectively. Moreover, it searches for the shear strength on ice and the surface of mortar, and the grade of the bond was estimated.

Reference mortar dipped in water without deicing chemical has lowest scaling ratio. The scaling ratio in sodium chloride solution and potassium acetate solution increases rapidly. On the other hand, it is thought that calcium magnesium acetate cannot cause scaling of concrete easily. When its attention was paid to the kind of cement, it became clear that the quantity and transition of scaling could be explained by hydration of cement and admixture mineral. With change of the kind of deicing agent, the amounts of scaling differ greatly. These causes were considered that the strain difference of the border plane between the concrete and the ice due to a temperature reduction.