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 冬期間の交通安全の確保のため散布されている融雪剤を起因として近年、顕在化してきたスケー リング劣化(コンクリート表面がフレーク状に剝がれる現象)のメカニズムの解明と、その対処法の提案を目的とし、実験的 にスケーリング劣化を引き起こして、劣化の程度を定量化し、スケーリング劣化に関する既往の理論との検証を試みた。

2. 実験概要 普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュセメントを使用し、水セメント比をそれぞれ 55%、50%としたモルタル表面に3種類の融雪剤をそれぞれ3 mass%に調整した水溶液を深さ1 cm だけ張り、この供試体を冷凍庫の中に入れて凍結融解試験を実施した。15~20℃を1 サイクルとして、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。スケーリング量は、表面に剥離したモルタル片を濾紙で水と分離した後、105℃の乾燥機で、1 日乾燥させてその質量を測定し、供試体断面積で除して求めた。

3. 実験結果 モルタルのスケーリング量は、融雪剤を用いない場合で最も少なく、20 サイクル目まではスケーリングはほと んど見られない。これに対し、いずれの融雪剤を使用した場合にも、試験開始後 5 サイクル時からスケーリングが現れ、そ の後の変化も大きい。塩化カルシウムを使用した場合のスケーリング量は、サイクル数によらずほぼ一定である。これに対 し、塩化ナトリウムでは、25 サイクルから、急激にスケーリングが増大する傾向を示す。酢酸カリウムの場合にも傾向は塩化 ナトリウムと同様であるが、その程度は大きい。

4. 文献調査の結果 既往の研究より得られた塩分環境下におけるスケーリングの発生メカニズムについては種々の理論 があるが、①浸透圧の増大、②凝固点降下による水分浸透の増大、③組織の化学的変化、④熱衝撃、⑤層間凍結の発生、 ⑥Glue-Spall Mechanism の六つに分類できる。

5. 実験結果によるスケーリング発生メカニズムの検証本実験の条件および結果をもとに、これらのメカニズムを検証した。 その結果、①浸透圧の増大、②凝固点降下による水分浸透の増大、④熱衝撃が主因で劣化を引き起こしたとは考え難い ことが判った。今後は、③組織の化学的変化、⑤層間凍結の発生、⑥Glue-Spall Mechanism に関する検討を加え、コンクリ ート構造物の側面から見た融雪剤の種類およびその散布方法について検討したいと考えている。

1. 研究目的

積雪寒冷地域のコンクリートは、耐凍害性を確保するこ とが不可欠である。コンクリートの凍害の特徴的劣化は大 別して二つある。内部組織の弛緩およびスケーリングであ る。コンクリートには、強度が発現した後にも、セメントの水 和に寄与しない水分が存在し、凍結時にこれが体積膨張 し、膨張圧を発生させることにより組織が崩壊する。これが 内部組織の弛緩の原因であり、この対策としては、古くか ら AE 剤により連行する微細な空気泡をコンクリート中に混 入し、圧力を緩和する方法が採られている。この方法は、 効果が高く、この空気連行は常識的に使用されているの が現状である。一方、スケーリングは Fig. 1 に示すようなコ ンクリート表面がフレーク状に剥離する現象であるが、この スケーリングに関しては、特段の予防対策はとられていな い。内部組織の弛緩が、直ちにコンクリート構造物の崩壊 を招く危険性があるのに対し、スケーリングは、コンクリート 表面のみに発生し、構造物の耐力にはそれ程影響を及ぼ さないとの認識があるものと思われる。近年の研究により、 表面強度を高めることにより劣化を予防できるとの報告¹⁾ があるが、実用化されている例は少ない。そればかりか、 スケーリングのメカニズムは、種々の提案があるが、いず れのメカニズムも劣化全体を包含した内容ではない²⁾。



Fig. 1. Picture of a severely scaled waterway

近年、コンクリートのスケーリング劣化が急務の課題とし て取り上げられるようになった。道路交通の安全確保のた め、散布された融雪剤がスケーリング劣化を助長するので ある。この現象は、従来、海岸構造物等で海水の塩分によ るスケーリング被害で注目されてきたが、1991年のスパイ クタイヤの規制以来、内陸部でも、橋梁構造物や道路付 帯構造物にスケーリングが顕著に認められるようになり、橋 梁の耐力を損なう原因となった事例もある。融雪剤の散布 は安全確保が大前提であり、コンクリート構造物の劣化は、 軽視されてきた感は否めないが、今後劣化の進行により 構造物に深刻な被害を与える可能性が高い。

本研究は、スケーリング劣化のメカニズムの解明と、そ の対処法の提案を最終目的に設定している。本稿では、 その前段として、基礎データを収集するため、実験的にス ケーリング劣化を引き起こし、その劣化を定量的に把握す るとともに、この劣化に関する幾つかの既往の理論と照合 することで、それらの妥当性を検証することとした。

2. 実験概要

本研究は、二つの実験から成る。

一つめは、融雪剤が散布されたコンクリートの劣化の特 徴の把握である。前述のように塩分環境下で凍害を受け たコンクリートはスケーリング劣化が特徴的であると考えら れているが、JIS A 1147 の A 法のような過酷な環境下でも 相対動弾性係数の低下に現れる組織の破壊の可能性に 関する検討を行った。JIS A 1147(A 法)とは、水中で凍結 融解を繰り返す方法であり、実験的には、供試体を挿入し たゴム容器に水を入れ、そのゴム容器の周りに張ったブラ イン液の温度を制御することで供試体に凍結融解を与え る方法である。実験に供した配合を Table 1 に示す。実験 には水セメント比を2段階としたコンクリートを使用した。コ ンクリートの空気量は 4.5±1.0%とした。供試体は 10×10 ×40 cm の角柱供試体であり、供試体を挿入した JIS A 1147(A法)の試験容器を真水中および3 mass%の塩化ナ トリウム水溶液で満たし、凍結融解試験を実施した。凍結 融解温度は、-18~5℃の範囲で行った。コンクリートの劣 化は、質量変化と相対動弾性係数の変化で判定した。そ れぞれの試験は、30 サイクル毎に供試体を容器から取り 出し、コンクリート表面部に付着したスケーリング片や水分 を取り除いて実施し、300 サイクルまで継続した。

二つめの実験は、融雪剤の種類によるスケーリングの相 違の有無である。実験には、コンクリートの配合から粗骨 材を除いたモルタルを使用した。コンクリートの場合、粗骨 材下面に溜まったブリーディング水により劣化が大きくなる との報告があり、本研究では、これを避けるための配慮で ある。配合条件をTable 2 に示す。セメントの種類は通常使 用されている普通ポルトランドセメントに加え、火力発電所 の飛灰であるフライアッシュを混合したフライアッシュセメン トを使用した。混合セメントは、スケーリング劣化を生じや すいとの報告があるが、実験的に検証するためである。劣 化を速やかに生じさせるため、いずれも AE 剤による空気 量の調整は行わないプレーンモルタルとした。一般にコン

SP

1.69

			1	1				
Target		W/C(0/)	a/a (0/)	Unit mass (kg/m ³)				
Slump (cm)	Air content	W/C (%)	s/a (%)	W	С	S	G	
8.0±2.5	4.5±1.5	49	42.0	165	337	755	1066	

 Table 1. Mix proportion of concrete

クリートは、圧縮強度で管理される。フライアッシュを混合 したセメントの場合、早期強度が発現し難いことが懸念さ れるため、混合しない場合と試験開始時の強度を同程度 とするよう、あらかじめ水セメント比を小さく設定した。

Table 2.Mix proportion of mortar

Cement	Symbol	C : F	W/(C+F)	(C+F) : S
Normal	Ν	-	0.55	1:3
Fly ash	F	85:15	0.50	1:3

モルタルは、 φ153 mm の塩化ビニルパイプを 120 mm に切断した型枠に、高さ 100 mm まで打設した。この型枠 は試験中にも使用する。モルタル打設面は、ブリーディン グ等が原因で、脆弱になるため、打設底面を試験面とした。 打設底面をジャッキで押し出して 2 cm のスペースをあけ、 供試体表面の縁と塩化ビニルパイプの境界部分をシリコ ン樹脂でシールした。

試験開始材齢は 28 日とし、材齢まで 20℃の水中で養 生した。このようにして作製した供試体の表面を、Table 3 に示す 3 種類の融雪剤をあらかじめ 3 mass%に調整した 水溶液で満たし、この供試体全体を冷凍庫の中に入れて 実験に供した。融雪剤の影響を明らかにするため、真水で 表面を覆った供試体も実験の対象とした。

Deicing chemicals	Symbol	Concentration (mass%)
Calcium chloride	Ca	3.0
Sodium chloride	Ν	3.0
Potassium acetate	K	3.0

Table 3. Used de-icing agent

供試体は各条件で3本ずつとした。試験方法は、 RILEM-CDF法に準拠した。使用した供試体をFig.2に示 す。RILEM-CDF法とは、この図のように供試体の周りに 水を溜める堰堤を設け、上面を真水あるいは融雪剤水溶 液で覆い、この供試体全体を装置に入れて凍結融解を繰 り返す方法である。凍結融解試験の温度範囲は、-15~ 20℃とし、1日1サイクルとして、5サイクルおきに、計30 サイクルまでのスケーリング量を測定した。スケーリング量 は、表面に剥離したモルタル片を濾紙で水と分離した後、



Fig. 2. Used specimens

105℃の乾燥機で1日乾燥させてその質量を測定し、供試体断面積で除して求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 融雪剤による劣化の特徴

Fig. 3 に JIS A 1147 に準拠した凍結融解試験をそれぞ れ真水および塩水中で行った場合の質量変化率と相対 動弾性係数の推移を示す。いずれの結果も、真水に浸漬 した試験の場合と比較し、塩水中に浸漬した供試体の質 量減少は大きく、相対動弾性係数の変化も大きい。塩分 環境下では、凍害が促進されることを、ここでも確認したこ とになる。ただし、絶対値を見ると、相対動弾性係数は、 300 サイクルでも 80%程度であり、低下の度合いは、それ ほど大きくはない。これに対し、質量の減少量は 9%となり、 換言すれば真水の 2 倍にも達する。本研究の条件は、 RELEM-CDF 法の試験と比較し、より過酷な劣化の進行 があると考えられるが、このような場合でも、スケーリング劣 化が大きいことを、本研究の結果は示している。

3.2 融雪剤の種類による劣化の相違

Fig. 4 に、普通ポルトランドセメントを使用したモルタル のスケーリング量を示す。測定結果は、5 サイクル毎の試 験値を積算して示している。図中の Non と示す融雪剤を 用いないモルタル表面のスケーリングは少なく、20 サイク ル目まではスケーリングはほとんど見られない。

これに対し、いずれの融雪剤を使用した場合にも、試験 開始後 5 サイクル時からスケーリングが現れ、その後の変 化も大きい。塩化カルシウムを使用した場合のスケーリン グ量は、サイクル数によらずほぼ一定であるのに対し、塩 化ナトリウムを用いた場合は、25 サイクルから、スケーリン グが急激に増大する傾向を示す。酢酸カリウムの場合にも 傾向は塩化ナトリウムと同様であるが、その程度は大きくな る。酢酸カリウムは劣化を起こしにくいとの研究結果³⁾も報 告されているが、本研究ではこれとは異なる結果となった。 コンクリートのスケーリングは、塩化物に特有の現象ではな く、それより大きいスケーリングを起こすものも存在すること が明らかとなった。









Fig. 4. Change in scaling amount (Normal portland cement)

Fig. 5 には、各融雪剤を使用した場合の凍結融解試験 50 サイクル終了時におけるモルタル供試体表面の状況を 示す。融雪剤を使用していない場合にはスケーリングは全 く見られない。一方、いずれの融雪剤の場合も、はじめに 供試体の縁部分からスケーリングが始まり、その後に表面 内側へスケーリングが広がる傾向を示した。この進展の度 合いの違いにより、Fig. 4 で前述したような各融雪剤による 明確な差が生じたものと考えられる。ただし、劣化の深さは 各融雪剤により若干の相違が見受けられた。スケーリング のメカニズム解明に有益な情報であると考えられるため、 今後鋭意検討する。

Fig. 6 にフライアッシュを混合したモルタルのスケーリン グ量の推移を示す。全体的な劣化の傾向は、普通ポルト ランドセメントの場合とほぼ同様であるが、いずれの融雪 剤を使用した場合でも、劣化の程度はフライアッシュを混 合した場合に格段に大きくなる。

4. 文献調査の結果

以上の実験と並行して既往の文献の調査および整理を 行った。概要を以下にまとめる。

4.1 融雪剤の種類

一般に使用されている融雪剤は、塩化ナトリウム、塩化 カルシウム、尿素、カルシウム・マグネシウム・アセテートや 酢酸カリウム等であり、最も多く使用されているのは、Fig. 7 ⁴⁾に示すように塩化ナトリウム、次いで塩化カルシウムで、 総散布量の 90%以上を占める。

4.2 融雪剤の散布量

Fig.8に東北地方の国道4号線と二ケタ国道に散布され た融雪剤の年推移を示す。1991年のスパイクタイヤ規制 以前にも融雪剤の散布はあったものの、これ以後の散布 量には急激な増加が見られる。また、スパイクタイヤ規制 後の散布量は、積雪や温度による変動はあるが、総体的 に増加の傾向にあり、規制後15年を経過した現在でも、こ の傾向は変わらない。

4.3 融雪剤散布によるスケーリング劣化の特徴

Fig. 9⁵ に種々の凍結防止剤溶液を用いて凍結融解試 験を行った場合の溶液濃度とスケーリングの関係を示して いる。溶液の種類に関わらず、質量濃度 3%程度で最大 値を示しており、それより濃度が高まると、スケーリングの 割合は低下する。





(3) N-Na

(4) N-K

Fig. 5. Overall views of deteriorated specimen (after 50 cycles)



Fig. 6. Change in scaling amount (Portland fly ash cement)



Fig. 8. Spreading amount of deicing chemicals on national highway in the Tohoku area



Fig. 7. Spreading amount of deicing chemicals in the Tohoku area $^{4)}$



Fig. 9. Result a maximum amount of damage occurs at a solute concentration $^{4)}$

4.4 融雪剤を散布したコンクリートの凍害劣化のメカニ ズム

融雪剤を散布したコンクリートのスケーリング劣化の解 釈には種々の理論があるが、全容については、完全には 理解されていない。塩分が介在する凍害劣化の促進例と しては、古くから海岸のコンクリートのスケーリング劣化が あるが、このメカニズムは、浸透圧の増大、凝固点降下に よる水分浸透の増大、組織の化学的変化²⁾として説明さ れている。これに対し、融雪剤のみに特有の原因として、 熱衝撃⁶、層間凍結^{7),8)}の発生または Glue-Spall Mechanism⁴⁾も指摘されている。これらの海水の場合と異 なる原因について以下に概略を説明する。

(1)熱衝撃

Fig. 10⁶は、コンクリートの表面に氷を形成した後に、 塩化物を3 kg/m²散布した場合の断面内の温度変化を示 したものである。散布直後の温度変化は、NaCl の場合は 低下し、CaCl₂の場合は上昇するという異なる傾向を示し ている。NaCl の場合、水溶時には -20.7 cal/g の吸熱反応 を示して周辺から熱を吸収するため周囲の温度は低下す るが、CaCl₂の場合、水溶時には +68.0 cal/g の発熱反応 を示して周囲の物体に熱を供給することによると考えられ る。いずれにせよ、Fig. 10 にみられる散布直後の数分間 で生じるごく表層の急激な温度変化は、コンクリートに熱衝 撃を発生させる可能性があることを示している。

(2)層間凍結

現場コンクリートのごく表層の塩は、流出する傾向にあり、 Fig. 11⁷⁾に示すように、最大の濃度は、表面から1 cm 程 度に位置する。ごく表層では、塩分濃度が低いため氷の 形成が可能であるが、それより下の層では塩分濃度が高 いため、氷は形成されにくい。ごく表面における氷の形成 は、浸透圧などの熱力学現象に起因した水の流動を妨げ、 高い応力を発生して損傷を増大させる可能性がある。 また、スケーリングの主要な原因は、単に、乾燥したコンク リート表層が、塩の存在によって飽和され、Fig. 12⁸⁾に示 すように、ウオーターフロントを生じるため、飽和した上層 だけが凍結して下層の未凍結部と応力差を生じ、損傷す るという説明がある。



Fig. 10. Change of temperature in ice-covered concrete after deicing chemicals



Fig. 11. Relation between depth from surface and Cl⁻ concentration⁷⁾

(3) Glue-Spall Mechanism

Glue-Spall Mechanismの概要をFig. 13⁵⁾に示す。(a)の ようにサンドブラストしたガラス表面にエポキシ樹脂を塗布 し、この複合体を凍結させると、熱膨張の割合の違いによ る応力が、エポキシ樹脂に引張応力を発生させ、ひび割 れが生じる。この応力が、ガラス表面に達することで、フレ ーク状のスケーリングが発生するというものである。このメ カニズムから、スケーリングは、コンクリート表面の水が存 在するところで起こる現象であり、特に表面にブリーディン グや乾燥収縮により、脆弱層またはひび割れを有している 場合には、ブリーディングの発生確率は高まると考えてい る。

以上を整理すると、既往の研究より得られた塩分環境下 におけるスケーリングの発生メカニズムは、①浸透圧の増 大、②凝固点降下による水分浸透の増大、③組織の化学



Fig. 13. Schematic representation of glue-spall mechanism⁵⁾



Fig. 12. Relation between distance from the surface and water content ⁸⁾ concentration

的変化、④熱衝撃、⑤層間凍結の発生、⑥Glue-Spall Mechanism である。

これらのメカニズムと、本実験の結果との比較を行う。なお、④は固体の融雪剤を氷上に散布した直後に起こる現象であり、あらかじめ水溶液を作製した本実験の場合には該当しないことより除外することとした。

本研究では、①浸透圧の増大、②凝固点降下に着目し て、実験結果を検討した。

浸透圧は、内部への融雪剤の浸透が大きい場合に、大 きく働くものと考えられる。そこで、塩化ナトリウムおよび塩 化カルシウムを対象に、塩化物イオン濃度を測定した。塩 化物イオン濃度は、50 サイクル終了後の供試体をドリルに より削孔し、その削孔粉に含有している塩化物イオン量を、 電量滴定法により調べた。なお、ドリル削孔は1 cm 毎に5 cm まで行った。すなわち得られる結果は、1 cm 区間の平 均値であり、これを5 点測定したことになる。結果を Fig. 14 に示す。表面(0~1 cm)の塩化物イオン濃度は、塩化カル シウムの場合で大きいが、2~3 cm でほぼ同様となり、それ より深い部分への浸透は見られない。前述のように、スケ ーリング量は、塩化カルシウムと比較し、塩化ナトリウムで 大きくなる傾向を示しており、塩化物イオン濃度のみが、ス ケーリング量を支配する要因とはならないものと推察され る。

次に凝固点降下について検討した。結果をFig. 15 に示 す。凝結点降下は塩化ナトリウム、塩化カルシウム、酢酸 カリウムの順に高くなるが、スケーリング量は、これに一致 していない。従って、本実験で得られた結果の範囲では、 凝結点降下もスケーリング劣化をもたらす主因とはならな いと推察される。





5. まとめ

本研究では、融雪剤環境下の凍害に関する既往の研 究の整理を行い、実験的検討の結果より、その妥当性に 関する考察を行った。得られた結果は、以下のようにまと めることができる。

- (1)融雪剤環境下の凍害劣化は、スケーリングが卓越する ことを実験的に確認した。
- (2)本実験の範囲では、セメントの種類に関わらず、スケ ーリング量は、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、酢酸カ リウムの順に大きくなった。
- (3) 普通ポルトランドセメントに比較し、フライアッシュセメン トを用いたモルタルのスケーリングが大きくなった。
- (4)既往の研究を整理した結果、融雪剤の散布量は年々 増加する傾向にある。
- (5)融雪剤は種々のものがあるが、最も多く使用されてい るのは、塩化ナトリウムである。
- (6)融雪剤環境下のスケーリングには、溶液の明確なペシ マム濃度が存在し、溶液の種類に関わらず、3 mass%程 度である。
- (7)本研究の文献収集の範囲で、現在、スケーリングのメ カニズムとして六つの理論が存在する。
- (8) 六つのメカニズムのうち浸透圧の増大および凝固点降下による水分浸透の増大については、本実験の結果との比較を行ったが、いずれも本実験の結果を説明できない。

6. 今後の展開

以上の検討は、前述したメカニズムの③組織の化学的 変化、⑤層間凍結の発生、⑥Glue-Spall Mechanism には、



Fig. 15. Relation between scaling amount and depression of freezing point

対応していない。今後は、これらのメカニズムに関する検 討を加えながら、コンクリート構造物の側面から見た融雪 剤の種類およびその散布方法について検討したいと考え ている。

参考文献

- J. J. Valenza II, G.W. Scherer: A Review of Salt Scaling: I. Phenomenology, Cement and concrete Research, No.37, pp.1007-1021, 2007
- 2) 社団法人日本コンクリート工学協会編、凍結防止剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文 集、pp32-38、1999
- 注谷征美、月永洋一:東北地方のコンクリート構造物の 凍害について、コンクリート工学、Vol.42、No.12、pp3-8、 2004.12
- John J. Valenza II, George W. Scherer: Mechanism for Salt Scaling, Journal of the American Ceramic Society, Vol.89, No.4, pp1161-1179, 2006
- 5) 庄谷征美、月永洋一、川守田昇:凍結防止剤の影響を 受けるコンクリートのスケーリング抵抗性に関する研究、 セメント・コンクリート論文集、No.52、pp212-217、1998
- Marchard,E. J. Sellevold, Pigeon M.: The Deicer Salt Scaling Deterioration of Concrete - An Overview, ACI Special Publication SP-145, pp.46, 1994
- 7) Pigeon, M., Pleau, R. : Modern Concrete Technology 4, Durability of concrete in cold climates, Chapter 2, Theories of frost action and de-icer salt scaling mechanisms, E&FN SPON, pp.11-30,1995

No. 0708

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

Concrete deterioration of scaling, that is, the phenomenon of removal of small flakes or chips of binder apart to the shape of flakes from surface of concrete is becoming remarkable with the increases of spraying the deicing chemicals. In order to clarify the mechanism of concrete scaling by deicing chemicals and to propose the countermeasure against scaling, concrete scaling by three kinds of deicing chemical was reproduced experimentally and the grade of degradation was quantified. The results were discussed for the reference of the previous papers.

In this study, mortar specimens by the water cement ratio 55% and 50% using Portland cement and fly ash cement were prepared. On the mortar specimens, Solution of 3 mass % of deicing chemical was poured out so that it might become a depth of 1cm. 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/cm²) is determined by the amount of scaling / cross-section area of specimens

Reference concrete dipped in water without deicing chemical has lowest scaling ratio and most scaling is not observed to 20 cycles. In case of dipping concrete into deicing chemicals, scaling appears after 5 cycles, and a subsequent change is also large. The scaling ratio in chlorination calcium solution increased proportionally to the number of cycles. The scaling ratio in sodium chloride solution and potassium acetate solution increases rapidly, from 25 cycle.

Although there are various theories about the mechanism of scaling under the salt environment acquired from previous researches, we can divided into six kinds of mechanisms, there are as follows: i) increase of osmotic pressure, ii) increase of the moisture osmosis by freeze point depression, iii) chemical change of deicing chemicals attack, iv) thermal shock, and v) layers by layers freezing, and vi) Glue-Spall mechanism. These mechanisms were verified the conditions of this experiment, and based on the result. Consequently, it turns out that it is hard to think that i) increase of the osmotic pressure, ii) increase of the moisture osmosis by freeze of the moisture osmosis by freeze point depression and iv) heat shock mainly causes degradation of concrete scaling.