

論文 スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討

小山田 哲也*1・羽原 俊祐*2・高橋 拓真*3・高橋 俊介*4

要旨: コンクリートのスケーリングし易さを簡便かつ短期間で評価する試験方法の検討を行った。供試体には、所定材齢まで養生し 7mm 角に切断したモルタルを用いた。凍結防止剤の種類を換えた溶液に試験片を浸漬し、凍結融解繰返しを与えた。スケーリング抵抗性は、所定のサイクル後に取り出した試験片をふるい分け、残存量から評価した。得られた結果は ASTM C 672 法の結果と概ね相関があり、スケーリングによる硬化体組織の変状を直接観察することができることが判った。凍結融解作用によるひび割れは、試験片の表面から内部に進行し、骨材とペースト界面に伝播しやすいことが、空隙径分布の測定や硬化体の観察から判った。

キーワード: 凍結融解抵抗性, スケーリング, 凍結防止剤, ASTM C 672 法, 耐久性評価

1. はじめに

積雪寒冷地における凍結融解繰返し作用は、コンクリートの耐久性上、極めて重要な問題である。凍結融解による劣化現象は、ひび割れ、スケーリング、ポップアウト、崩壊の 4 つに分けられる¹⁾。このうち実構造物には特にひび割れとスケーリングの被害例が多い。ひび割れは、コンクリート内部の水の凍結融解の繰返しによる膨張とその拘束により、ひび割れが生ずる現象（コンクリート組織の全体あるいは部分的な劣化）である。一方、スケーリングは、コンクリートの表層面からペースト・モルタル組織がうるこ状に剥がれ落ちる劣化である。

我が国における凍結融解試験方法として JIS に規定されているのは、JIS A 1148:2010「コンクリートの凍結融解試験方法」²⁾であり、10×10×40cm 直方体のコンクリートに対して、1 サイクル+5~-20℃として、6 時間程度で 300 サイクル繰返し、コンクリートの動弾性係数の減少から、コンクリートの耐凍害性を評価する試験方法である。この方法は、内部ひび割れの伝播を評価するのに適する。

一方、スケーリングの評価試験法については JIS に規格化されていない。海外では、北米において ASTM C 672 法³⁾やヨーロッパにおいては、RILEM CDF 法⁴⁾等がある。ASTM C 672 法は、試験面積を 0.045m²以上とし、供試体厚さを 7.5cm 以上の供試体の上面から溶液を浸透させて試験する方法であり、RILEM CDF 法は、15×15×厚さ 7.5cm の供試体の下面から吸水させる方法で、何れの試験方法にしても、大型のコンクリート供試体が必要となる。道路凍結時の安全確保のために塩類を凍結防止剤と散布したことにより、コンクリートのスケーリング劣化が

顕在化したことから、これらの試験方法が提案された。

我が国においてもコンクリート構造物の長寿命化が求められている今日、スケーリング劣化の評価をしなければならないと考えられるが、ASTM C 672 法等の方法では、今後も多大な実験が必要とされる。これらの試験結果は、スケーリング抵抗性の相対評価に主眼が置かれ、労力を要する割には、材料科学的に有用なデータを得ることが難しい。そこで本研究では、小型供試体を用い、簡便かつ省力的な方法で、スケーリングのし易さの相対的かつ早期的な判定が可能となる方法を検討することとした。併せて ASTM C 672 法についても同様の温度条件で試験を行い、両者の結果の整合性の検討をした。また、小型供試体の利点は、その供試体の状態をそのまま観察できることにある。そこで、スケーリング試験後の硬化体を用いて、空隙径分布や硬化体組織の観察を行い、凍結防止剤の種類及び濃度によるスケーリング劣化現象の相違についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 材料および配合

セメントには市販の普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³）を使用し、細骨材には宮古市閉伊川産川砂（表乾密度：2.66g/cm³, FM:2.78）を用いた。供試体は AE 剤を用いないモルタルとした。スケーリングは粗骨材との境界で発生する懸念もあるが、凍結防止剤散布環境でモルタルに生ずる現象を抽出するためである。配合は、水：セメント：細骨材を 0.55：1：3 の質量割合とした。1 日間湿空養生した後、脱型し、27 日間の水中養生後、実験に供した。

*1 岩手大学 工学部社会環境工学科教授 博士（工学）（正会員）

*2 岩手大学 工学部社会環境工学科助教 博士（工学）（正会員）

*3 岩手大学 大学院工学研究科社会環境工学専攻

*4 岩手大学 工学部建設環境工学科

2.2 使用した凍結防止剤

本研究で使用した凍結防止剤は、塩化ナトリウム(図表中では Na-C)、塩化カルシウム(Ca-C)、酢酸ナトリウム(Na-A)および酢酸カルシウム(Ca-A)である。各凍結防止剤について、1%および3%の質量パーセント濃度で試験を実施した。

2.3 新規凍結融解試験方法

(1) 試験用供試体

試験方法の概要を図-1 に示す。4×4×16cm の角柱供試体について、材齢 28 日まで水中養生を行った後、ダイヤモンドカッターを用いて1辺が7mmの立方体となるように切断して、これを試験片とした。容器には、ポリプロピレン容器(容量 100ml)を用い、溶液と試料の質量割合を 10 : 1 として、凍結防止剤溶液に浸漬させ、蓋をして凍結融解試験を行った。容器に入れた 7mm 立方体供試体は 1 組 4 粒(約 3g)とした。

(2) 凍結融解試験

温度条件は、供試体を-20℃の冷凍庫内で12時間、15℃の室内で12時間を1サイクルとした環境に晒し、1,3,5,10回の凍結融解繰返しを与え、所定サイクルの後、1組4粒の容器を取り出し、ろ紙(5B)で凍結防止剤溶液と供試体を分離し、更に蒸留水で凍結防止剤を洗い流して除去した。その後 40℃の恒温乾燥機で乾燥させ、0.6, 1.2, 2.5mm で分級し、それぞれのふるい上の残存量を求めた。

試験片の作製	
練混ぜ:	ASTM C 672 に準拠
供試体:	4×4×16cm 供試体を 7mm 立方体に切断
凍結融解試験	
容器:	ポリプロピレン 100ml 容器
試験片:	1 組 4 粒 (約 3g) × 4 サイクル
溶液量:	30ml
サイクル:	-20℃ 12 時間, +15℃ 12 時間
	1, 3, 5, 10 サイクルで試料採取
試験の評価	
試料数:	各サイクル 1 組
試料の処理:	洗浄・ろ過し、40℃ 乾燥炉内で乾燥
	0.6, 1.2, 2.5mm ふるいで分級
結果:	ふるい上の残存量を測定
硬化体の観察	
組織観察:	電子顕微鏡による背面反射電子像
空隙径分布:	水銀圧入式ポロシメーター使用

図-1 試験方法

なお、ASTM C 672 に準拠した試験も行っているが、試験方法等については、既報⁵⁾の通りとした。

2.4 硬化体の評価

新規凍結融解試験方法により、凍結融解繰返しを与えた硬化体について、研磨面の観察を電子顕微鏡による背面反射電子像により行った。また、2.5mm ふるいに留まった供試体については、水銀圧入式ポロシメーターによって空隙径分布の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 新規凍結融解試験による耐凍害性の評価

新規試験方法による凍結融解試験結果を図-2 に示す。実験結果は各凍結防止剤の濃度 3% の場合である。比較のために行った蒸留水の場合にはほとんど劣化が生じない。これに対し、凍結防止剤溶液に浸漬したいずれの試料も表面からのモルタル片の剥離が認められ、サイクルの進行に伴い、質量残存率は小さくなる傾向にある。

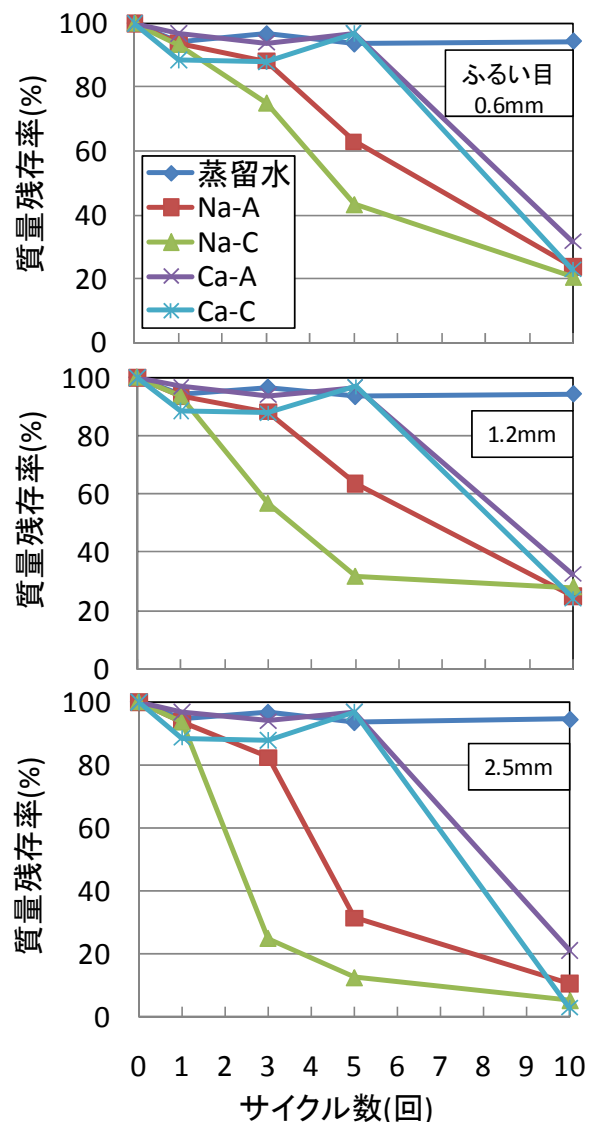


図-2 新規試験方法による剥離量の推移



図-3 凍結融解後の試験片

凍結防止剤の種類に着目すると、剥離の進行には差が見られ、ナトリウム塩での劣化が大きく、特に塩化ナトリウムではサイクルの経過に伴い剥離量が顕著となる。また、ふるい目に関しては、ふるい目の大きなものほど、残存率は小さくなり、溶液の種類による差が、より明確となる。本実験では、7mm 角の供試体を使用している。また細骨材に剥離が生じた際にそれを取り除く必要があること等を考慮し、この試験結果から最適なふるい目を判断すると、2.5mm であると考えられる。

凍結融解サイクルの進行に伴う供試体の状況を図-3 に示す。例として、塩化ナトリウムと酢酸ナトリウムの場合を示す。劣化の状況は、1 組 4 粒の中で違いが見られるものの、概ね初期の段階でモルタル片が剥がれ、後期において、ペーストや細骨材が単独で剥離する傾向が見られる。同程度の剥離量の場合、例えば酢酸ナトリウムで 5 サイクルと塩化ナトリウムで 3 サイクルでは、剥離片および残留試験片の形状に違いは見られなかった。図示していない他の試験片についても同様であり、凍結防止剤の種類の変更により同程度の劣化の場合の剥離の状況には相違は見られなかった。一方、残存する供試体の残存片は、隅角部が剥がれ落ち、丸味を呈する傾向が見られ、これも凍結防止剤の種類による違いは見られなかった。このように本研究で提案した試験方法は、スケーリングによる変状を観察するのに適した方法であるといえる。

3.2 ASTM C 672 法による耐凍害性の評価

ASTM C 672 法による凍結融解試験結果を図-4 に示す。

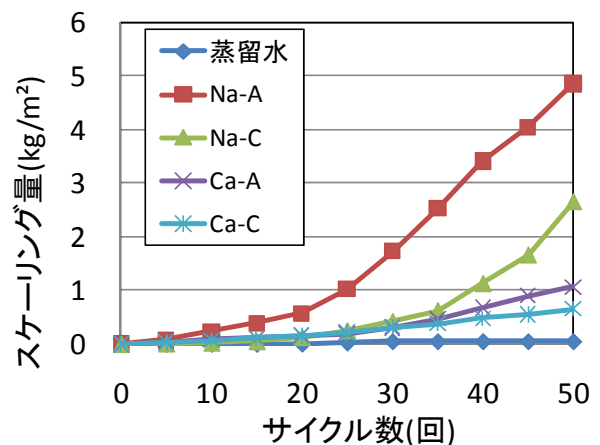


図-4 ASTM C 672 による累積スケーリング量の変化

蒸留水の場合にスケーリングがほとんど生じないこと、およびナトリウム塩でスケーリングが大きく生じ、カルシウム塩で小さい傾向が認められ、新規試験法による結果と一致する。一方、最もスケーリング量が大いなのは酢酸ナトリウムであり、この点は、前述の新規試験法の結果と異なる。

3.3 試験方法の違いによる評価の比較

新規試験法と ASTM C 672 法の結果との相関を図-5 に示す。新規試験法の結果は、図-2 に示したように、検討する凍結融解サイクルによっては、評価に相違が生ずることが懸念されるため、以下に示す式により、劣化の程度を定量化した。

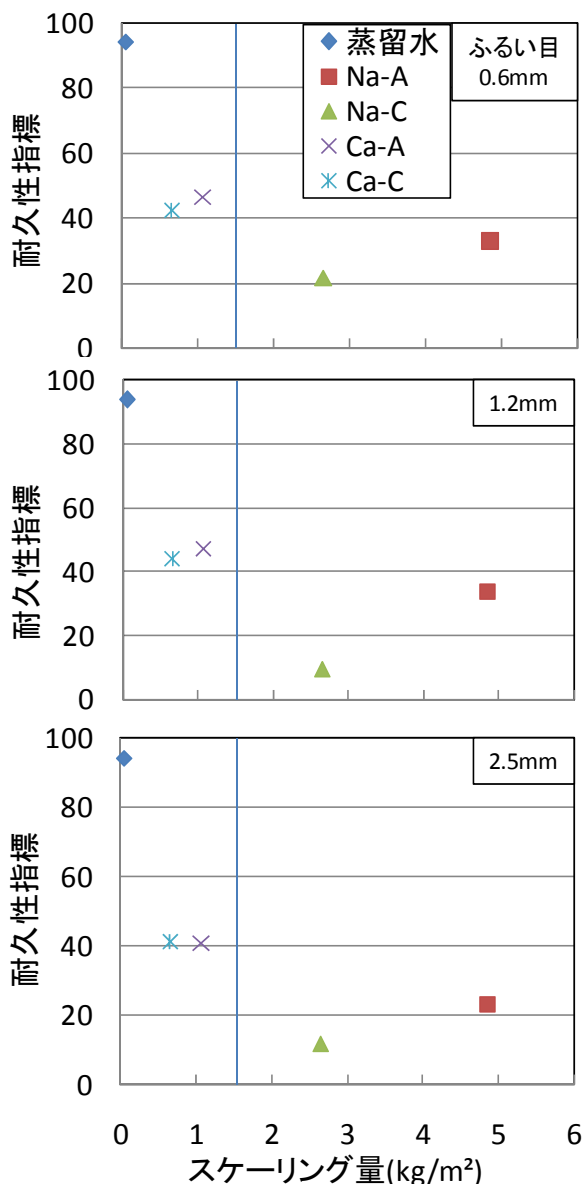


図-5 ASTM C 672 法と新規試験法の結果の相関

$$SDI = P \times N / M \quad (1)$$

SDI=スケーリング耐久性指標

P=凍結融解サイクルを N 回加えた時の質量残存率

N=P が質量残存率 60%に達した時のサイクル数ま

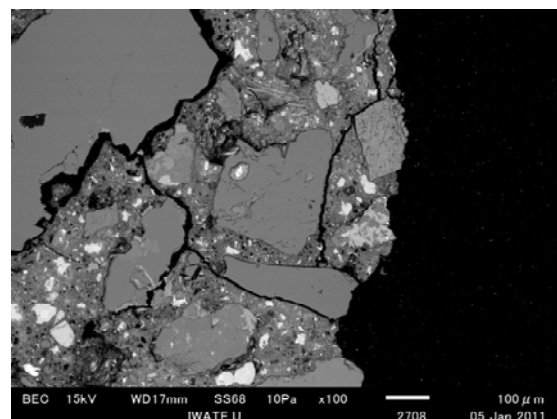
たは試験終了を予定しているサイクル数のうちの小さいほうの値

M=試験終了を予定しているサイクル数

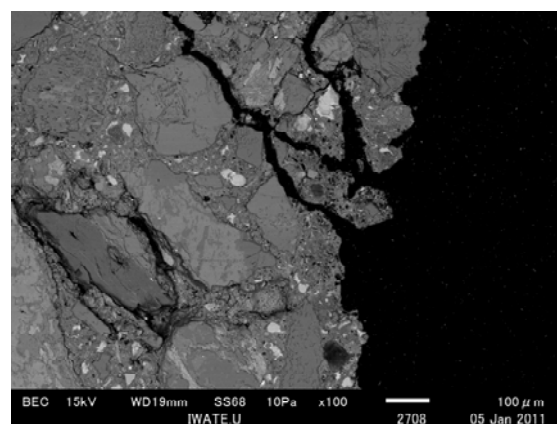
(本研究では、M=10 とする。)

上式は、凍結融解試験における耐久性指数を求める既往の式を本研究の結果に置き換えたものであるが、図-2の劣化速度を定量化できるものと考えて採用した。

図-5 を見ると、新規試験法と ASTM C 672 法では、いずれのふるい目の場合にも、総体的に相関が見られる。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⁶⁾によれば、累積スケーリング量が、1.5kg/m²



(1) 1 サイクル



(2) 10 サイクル

図-6 背面反射電子像 (塩化ナトリウム)

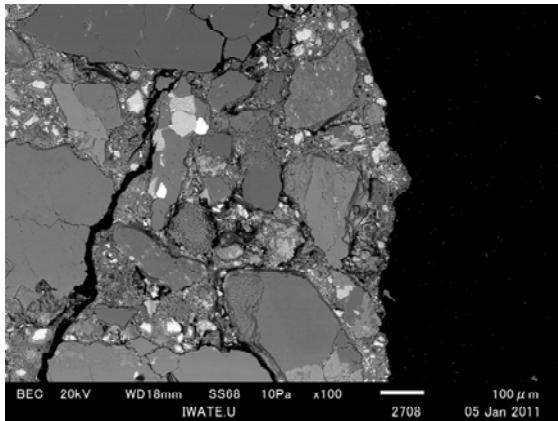
で、“いくらかの粗骨材が露出している” 中度のスケーリングに該当する。図中にはこのスケーリング量を示しており、新試験方法では、この限界値までの範囲で ASTM C 672 法との相関が高いことが望ましい。累積スケーリング量が、1.5kg/m² までの範囲で、結果を良く反映できるのは、ふるい目が 2.5mm の場合であり、前述の試験条件とも併せ、以降の試験はすべて 2.5mm でふるい分けすることとした。

3.4 硬化体の観察

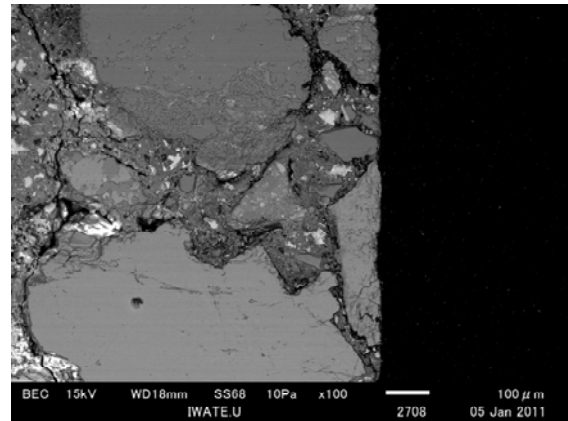
(1) 硬化体の組織観察

本研究で提案する試験方法の一つの利点は、前述の通り、小型試験片であるため、試験片を直接観察できることにある。この試験片の観察により、これまで検討してきた劣化のし易さのみならず、劣化の進捗状況を供試体レベルで確認できる。

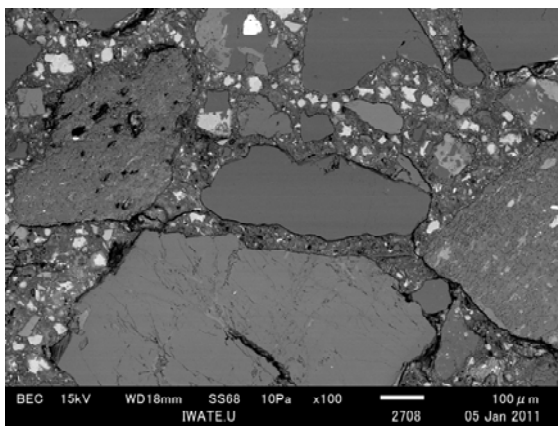
一例として凍結融解サイクルの推移における試験片の電子顕微鏡写真を図-6 に示す。図は、凍結防止剤として酢酸ナトリウムを使用し、濃度 1% の水溶液で凍結融解試験を与えた試験条件のものであり、1, 10 回の凍結



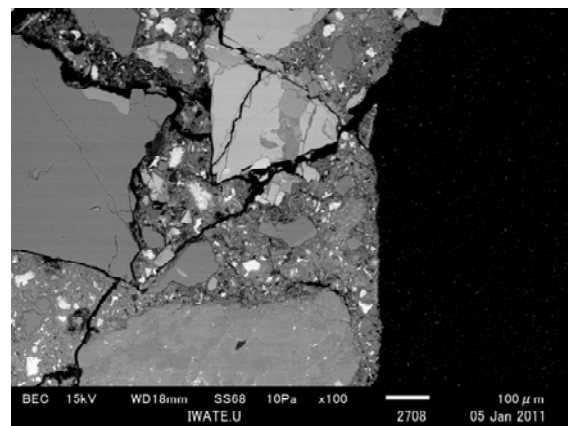
(1) 供試体外縁



(1) 蒸留水



(2) 供試体内部



(2) 酢酸ナトリウム

図-7 背面反射電子像（塩化ナトリウム 3 サイクル）

図-8 背面反射電子像（3 サイクル）

融解サイクルの供試体を観察した。観察には供試体残存片の硬化体を使用し、観察面は研磨して使用した。図は供試体表面付近を示しているが、1回の凍結融解作用であっても大きなひび割れが生じている。また、骨材とペーストの界面に沿った多くの剥離が見られるが、サイクルの進行に伴い、この状況がより広範囲となる。逆に骨材は取り残されているものが多く観察されることから、劣化はペースト部から進むことがわかる。

図-7に塩化ナトリウムを使用し、3サイクルの凍結融解繰返しを与えた場合の供試体外縁と内部の電子顕微鏡写真を示す。凍結防止剤溶液中で凍結融解を繰り返す場合、サイクルが進むにつれ、残存する供試体は小さくなるが、大きなひび割れは外縁部に認められ、組織内部まで達するひび割れは少ないことがわかる。また、外縁部の表面には、ほぼ垂直にひび割れが生じ、これが徐々に供試体内部に入り込んでペーストと骨材の境界面にひび割れが進展する傾向が認められる。

図-8に凍結防止剤を使用しない蒸留水の場合と、酢酸ナトリウムを使用した場合の凍結融解3サイクル目の供

試体の電子顕微鏡写真を示す。結果を見ると、蒸留水ではほとんど表面が劣化していない。また、図-7(1)と図-8(2)を比較すると、前述のように凍結防止剤の種類により、ひび割れの程度には差があるものの、ひび割れそのものには違いは見られず、同様の現象で剥離が生じているものと考えられる。

(2) 硬化体の空隙径分布の変化

小試験片による試験では直接、空隙径分布を測定できる利点もある。塩化ナトリウムおよび酢酸ナトリウムについて、濃度1%の水溶液で新規試験方法で凍結融解試験を行った場合の2.5mmふるい上の試料の空隙径分布を図-9に示す。凍結融解を行っていない試料（図中、0サイクル）および蒸留水中で凍結融解を3回与えた試料（図中、蒸留水3サイクル）では、50nm以上の粗大な毛細管空隙量は同じであるが、いずれの凍結防止剤に浸漬した場合も、凍結融解作用を1回与えると、1μm以上の空隙量が増加する。凍結融解回数が増すに従い、この1μm以上の空隙は減少し、さらに50-100nmおよび100nm-1μmの空隙も減少する。1μm以上の空隙が減少す

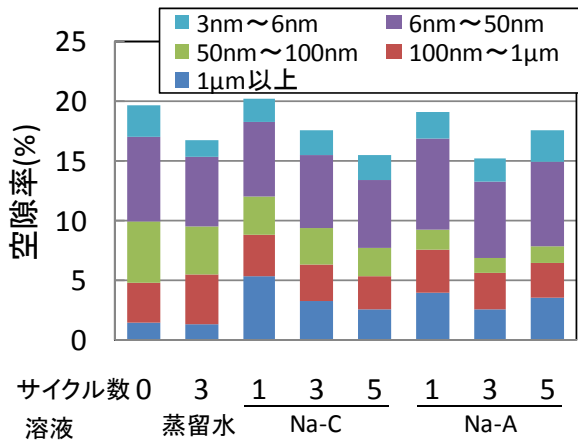


図-9 ナトリウム系凍結防止剤における空隙径分布の変化

るのは、これらの空隙が氷の体積膨張により、剥離となってふるい下になったことに関係する。

酢酸塩と塩化物塩を比較すると、回数が増すにつれ、酢酸塩では50-100nmの空隙の減少が大きい特徴がある。空隙径分布から判断すると、たとえ凍結防止剤溶液で凍結融解を繰り返しても、50nm以下の空隙部分の変化は少なく、剥離が起こって変化する空隙は50nm以上の空隙部分であることが分かる。50nm以下の空隙はペーストマトリックス部分に存在するゲル空隙と微細な毛細管空隙である。50nm以上の空隙は骨材とペーストマトリックス部分の境界である遷移帯部分に存在する。凍結防止剤によるスケーリングは、50nm以上の毛細管空隙に多く影響することから、骨材とセメントペースト間の遷移帯部に破壊をもたらしていると考えられ。この結果は研磨面の観察結果と一致する。

4. まとめ

本研究では、7mm立方体に切断したモルタルを用い、水または凍結防止剤溶液に浸漬して、凍結融解サイクルを加え、ふるい上に残った量により、コンクリートのスケーリング抵抗性を評価する試験方法を提案した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 本試験方法の結果はASTM C 672法とある程度の対応関係があった。
- 2) 本試験方法は、供試体の寸法が小さく、さらに10回程度の凍結融解サイクルで耐凍害性の評価が可能であり、簡易法、迅速法として優れている。
- 3) スケーリング劣化した硬化体観察から、亀裂の発生は内部からではなく、表面層から伝播することが判った。また、空隙径分布からも、ペーストマトリックス部分は健全であり、骨材とペースト界面の遷移帯部が弱面となると考えられる。
- 4) 酢酸塩と塩化物塩では、凍結融解繰返しにより変化する空隙径分布に相違があり、酢酸塩ほど、50-100nmの毛細管空隙が壊れやすい特徴がある。

謝辞：本研究は株式会社ネクスコ東日本エンジニアリングからの研究助成により実施したものである。関係各位に深甚の謝意を表す。

参考文献：

- 1) 社団法人日本コンクリート工学協会：コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関する研究委員会報告書，pp.2-7, 2008.8
- 2) JIS A 1148:2010：コンクリートの凍結融解試験方法
- 3) ASTM C 672：Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals
- 4) RILEM Recommendation: CDF Test-Test method for the freeze-thaw resistance of concrete-test with sodium chloride solution (CDF), 1996
- 5) 小山田哲也，高橋拓真，羽原俊祐，藤原忠司：コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の種類とセメントの種類の影響，セメント・コンクリート論文集，No.63, pp.450-457, 2009
- 6) 月永洋一，庄谷征美，笠井芳夫：凍結防止剤によるコンクリートのスケーリング性状とその評価に関する基礎的研究，コンクリート工学論文集，Vol.8, No.1, pp121-133, 1997