

論文 凍結防止剤によるコンクリート劣化現象の実験的検討

久保 善司^{*1} 中田 正文^{*2} 森 寛晃^{*3} 久我 龍一郎^{*4}

要旨: 積雪寒冷地域において冬期に使用される凍結防止剤によるコンクリート構造物の劣化が顕在化しつつあり, それらの劣化が深刻な状態に至るものもある。実環境下においては凍結防止剤の直接的な作用以外にも複雑な影響下に置かれ, 実環境を考慮した劣化メカニズムと劣化過程を明らかにする必要がある。本研究では, 実環境における塩化カルシウムによる化学的作用 (劣化現象) について実験的に明らかにすることとした。その結果, 実環境下の冬期以外の乾湿作用は塩化カルシウムによる化学的劣化の発生を緩和する可能性が高いことが明らかとなった。

キーワード: 凍結防止剤, 塩化カルシウム, 複塩, 砂利化, 化学的劣化, 耐久性

1. はじめに

寒冷積雪地域においては, スパイクタイヤの禁止以降, 車両の走行安全性を確保するために使用されている凍結防止剤によるコンクリート構造物の劣化が顕在化しつつあり, 多量の散布を必要とするケースにおいては, それらの劣化が深刻な状態に至るものもある。走行車両によって凍結防止剤の飛沫を直接受ける部材, あるいはそれらを含む排水や漏水に接する部材では, 多量の塩化物イオンがコンクリート中に浸透, 蓄積することで, 鉄筋腐食の発生, かぶりの剥離, 剥落などが生じる。路面に散布された凍結防止剤の影響を受けた床版部材の損傷状況や塩化物イオン浸透状況に関する報告例がある^{1), 2)}。また, これらの塩化物イオンの浸透現象は, 海洋あるいは沿岸部での飛来塩分の場合と異なり, 直接的に高濃度の塩化物イオンを含む溶液が作用するため, その浸透予測手法の確立が重要な課題となっている^{3), 4)}。

さらに, 凍結防止剤が散布される環境条件においては, 凍害による劣化が同時に作用することもあり, その影響の把握を複雑なものとしている。凍結防止剤は凍害によるスケリングを助長することが知られており, そのメカニズムとしては, 塩化物イオン類の存在によってコンクリート中の飽和度が高まりやすくなることに加えて, 凍結時の水圧や浸透圧を高め, 乾湿環境下においては細孔溶液中の塩分濃度が高まり, 塩が結晶化する際に膨張圧が生じるとした説もある⁵⁾。他方, 凍結防止剤によって塩害あるいは凍害作用を助長するなどの影響以外にも, 凍結防止剤によってコンクリートが化学的に劣化することも知られており, 床版における砂利化の一要因として CaCl_2 による化学的劣化作用を示唆した報告もされている⁶⁾。

凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化については, 既往の報告がされており, 塩化カルシウム (CaCl_2), 塩化マグネシウム (MgCl_2), カルシウムマグネシウムアセテート (CMA) などは, 高濃度でコンクリートに作用する場合にはコンクリート (セメントペースト) を化学的作用によって崩壊させることが知られている。塩化カルシウムによる劣化メカニズム^{7), 8)} については, CaO と CaCl_2 を含む複塩の生成によるものとされており, 生成温度としては 20°C 以下で生じると報告されている。他方, 高濃度と低濃度で乾湿環境下においては, 低濃度の場合には顕著でなかったとの報告もある⁹⁾。

実環境下においては, 凍結防止剤の浸透以外にも, 季節的な温度変化, 散布時期以外の水の供給, さらに力学的作用, 直接的な化学的作用以外の劣化 (塩害, 凍害, ASR など) などの複雑な影響下に置かれる。そのため, 実構造物における劣化状況はきわめて複雑となり, 原因の特定と適切な対策の実施のためには, 実環境を考慮した劣化メカニズムと劣化過程を明らかにする必要がある。本研究では, 連続浸漬条件ではなく, 実環境における冬期以外の乾湿および雨水による洗流しが作用する条件において, 塩化カルシウム (凍結防止剤) による化学的作用 (劣化現象) を実験的に明らかにすることとした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) コンクリート

セメントには普通ポルトランドセメント (密度: $3.16\text{g}/\text{cm}^3$) を用いた。細骨材として掛川産骨材 (表乾密度 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ 吸水率 1.91%) を用いた。粗骨材には, 桜川産骨材 (表乾密度 $2.65\text{g}/\text{cm}^2$, 吸水率 0.59% , G_{max} : 20mm) を用いた。

*1 金沢大学大学院 理工学域環境デザイン学類 准教授 工博 (正会員)

*2 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*3 太平洋セメント (株) 中央研究所セメント化学チーム 工修 (正会員)

*4 太平洋セメント (株) 中央研究所セメント化学チーム 工修 (正会員)

混和剤には AE 減水剤および高性能 AE 減水剤および AE 助剤を用いた。塩化カルシウムの化学的劣化に対して、高炉スラグ、シリカフェームの混和などの混和材の使用および水セメント比の低減が効果的であるとされている¹⁰⁾。これらの効果を期待し、水セメント比 35%のものに加えて、高炉スラグ微粉末（密度：2.89g/cm³、比表面積 4380cm²/g）を使用するものを用意した。高炉スラグ微粉末を用いるものはセメント質量の 40% 置換し、水結合材比を 60% とした。コンクリート配合を表-1 に示す。

(2) 塩化カルシウム、塩化ナトリウム

浸漬溶液に用いる塩化カルシウム (CaCl₂・2H₂O) および塩化ナトリウム (NaCl) は試薬特級品を用いた。

2.2 乾湿条件

実環境下においては、凍結防止剤散布時期に凍結防止剤を含む排水の浸透が主に行われ、それ以外の時期では、気象作用の影響による乾湿を受ける。乾湿時には、雨水による表層部の浸透したイオン等が外部に移動すること、乾湿によって浸透した溶液の濃縮が予想される。

乾燥条件としては、20℃、60%R.H.において3日間水中に静置し、浸漬条件として、30% 塩化カルシウム溶液（固体散布による高濃度を想定）を用い、浸漬溶液の温度を5℃および20℃の2水準（散布時の低温と常温との比較）とし、4日間の浸漬を行うこととした。5℃の浸漬溶液のものについては浸漬終了1時間前に塩化カルシウム溶液の浸漬を中断し、20℃の水中に1時間浸漬するものも用意した（散布期以外の雨水の影響を想定）。比較のため、飽和塩化ナトリウム溶液を浸漬溶液として用いるものも用意した。なお、浸漬溶液は4サイクルごとに交換し、水については1サイクルごとに新しいものと交換した。乾燥条件と浸漬条件を組み合わせ、乾燥3日間、浸漬4日間を1サイクルとし、3種類の乾湿条件とした。乾燥サイクルより開始し、乾湿試験を14サイクルまで行うこととした。

2.3 供試体作製

供試体はφ100×50mmのコンクリートの円柱供試体を用いた。コンクリート打設・脱型後、28日間の水中養生（20℃）を行った。養生終了後、乾燥および浸漬時の溶液および気中との接する面（検討面）を上（φ100mm）のみとするため、側面および底面は樹脂コーティングを行った。コンクリートの種類と乾湿条件を組み合わせ、表-2に示す供試体を用意した。

2.4 測定項目

(1) 外観観察

検討面の変色やひび割れ、剥離などの外観的変状を目視観察した。また、試験終了後、供試体を割裂し、断面の生成物やひび割れ等を目視観察した。

表-1 示方配合

	W/C	W	C	BFS	S	G
N60	0.60	165	272	-	838	1009
BFS	0.60*	165	163	109	834	1005
N35	0.35	165	471	-	777	899

*：水結合材比、BFS：高炉スラグ微粉末使用 単位：kg/m³

表-2 供試体

浸漬条件	浸漬溶液	コンクリート
温度 5℃ - 4日間	CaCl ₂ , NaCl	N60
温度 20℃ - 4日間	CaCl ₂	N60
温度 5℃ - 4日間、水中 1hr.	CaCl ₂ , NaCl	N60, BFS, N35

乾燥条件：20℃、60%R.H. -3日間



図-1 浸漬後割裂面ひび割れ

(2) 質量測定

乾湿サイクル終了後（乾燥後）の質量をはかり（秤量 6200g、最小質量 0.01g）を用いて測定した。

(3) pH

pH メータ（分解能 0.01pH）を用いて、各サイクルの浸漬前後の浸漬溶液（塩化カルシウム溶液、水）の pH を測定した。

(4) 塩分浸透深さ

硝酸銀法（JCI 法）を用いて7サイクルおよび14サイクル後のコンクリート中の塩分浸透深さを測定した。

3. 結果および考察

3.1 外観観察

乾湿試験において CaCl₂ 溶液に浸漬したものでは、検討面の色が乾湿サイクルの進行とともに、濡れ色を示し、乾燥後においても濡れ色が保持されたままとなった。既往の研究⁹⁾においても CaCl₂ 溶液に接触したコンクリートの変色が確認されている。一方、14サイクル終了後まで検討面にはひび割れや剥離などはいずれのものにも確認されなかったものの、14サイクル終了後の供試体を割裂した断面には、表層部に1mm程度の変色した層が観察され、その直下にはひび割れが確認された（図-1参照）。また、ひび割れ部分は CaCl₂ との化学反応によって生じた複塩（3-1-15）¹¹⁾ と推定される白色の生成物によって充填されていた。なお、ひび割れと生成物は浸漬温度 5℃および 20℃の CaCl₂ 溶液（水中浸漬なし）を用いたのものみに確認され、それ以外のものでは確認されなかった。水中浸漬を行ったものは、浸透溶液の流出あるいはコンクリート中のイオン等の溶出による影響を受けたものと考えられる。

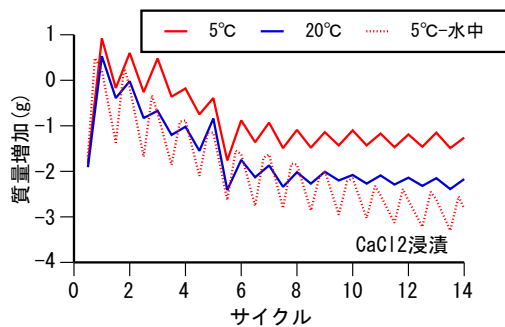


図-2 質量変化（乾湿条件の影響）

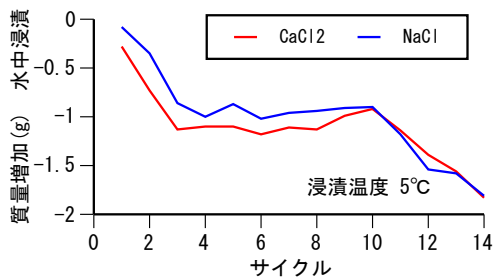


図-3 水中浸漬中の質量変化

3.2 質量変化

(1) 乾湿条件の影響

CaCl₂ 溶液を用いたものの乾湿条件が質量変化に与える影響を図-2に示す。吸水を正として、乾湿サイクル開始時の質量からの質量変化を質量増加として示した。乾湿条件にかかわらず、初期の2サイクルまでは質量増加を示すものの、その後は減少傾向を示した。浸漬溶液温度5°C、水中浸漬を行ったものは他のものより若干大きな質量減少を示した。水中浸漬を行ったものが若干大きな質量減少を示した原因として、水中浸漬中に表層部に浸透した溶液等（溶液および細孔溶液中のイオン）が水中に流出したことで、それによってその後の浸漬溶液の吸水および乾燥に影響を与えたものと考えられる。

水中浸漬におけるの質量変化（各サイクルの質量増加の累積）を図-3に示す（同一条件におけるNaCl溶液を用いたものも併記した）。浸漬溶液の種類にかかわらず、水中浸漬期間において質量減少が生じており、浸透した溶液あるいは内部に析出した塩化物等が水中へ溶出した証左であるものと考えられる。

浸漬過程および乾燥過程における質量変化を詳細に検討するため、乾燥過程における質量減少と溶液浸漬中における質量増加に分け、各サイクルの累積の乾燥量および吸水量（浸漬溶液の吸収量）を図-4に示す。水中浸漬を行ったものは、他のものより乾燥量および吸水量が大きくなった。水中浸漬を行わないものでは、乾湿作用下のイオンの濃縮、およびCaCl₂と細孔溶液との反応生成物の影響によって溶液の吸水性が小さくなるとともに、反応生成物や濃縮された塩化物の影響によって保湿性が高まり、乾燥が生じにくくなったものと考えられる。

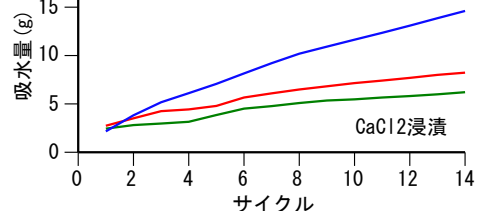
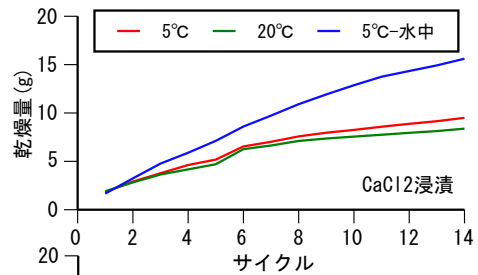


図-4 乾燥量・吸水量（乾湿条件の影響）

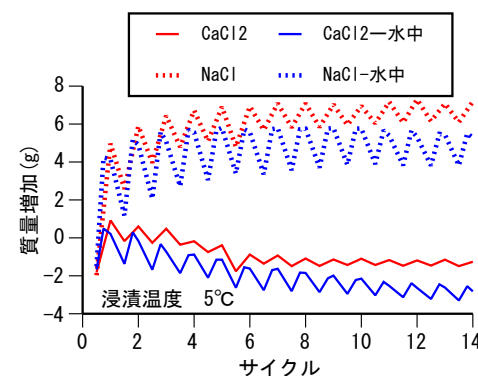


図-5 質量変化（浸漬溶液の影響）

なお、同様の理由によって水中浸漬を行ったものの質量増減が水中浸漬のものより小さくなったものと考えられる。

他方、溶液温度の影響については、温度が低い5°Cのものの方が若干乾燥量および吸水量が大きかった。温度によって溶液の浸透性が異なったこと、CaCl₂の反応が異なったことによるものと考えられる。

(2) 浸漬溶液の影響

NaCl 溶液浸漬のもの質量変化を図-5に示す。CaCl₂のものも併記した。水中浸漬の有無にかかわらず、NaClのものでは質量増加を示した。NaClのものの方がコンクリートへの浸透性が高いものと考えられる。塩化物イオンの共存下において細孔溶液中のCaイオンの溶解度は幾分かは高められるものの、Naイオンに比べて溶解しにくい。また、Caイオンは2価のイオンであるため、溶液の電気的中性を保つためにはカウンターイオンが必要となる。これらの要因によって、NaClの方がCaCl₂よりも浸透性が高くなり、質量増加を示したものと考えられる。

他方、NaCl溶液を用いた場合にも、水中浸漬のものの方が質量増加は小さかった。CaCl₂溶液に浸漬したものと同様に、浸透した溶液、あるいは析出したNaCl等

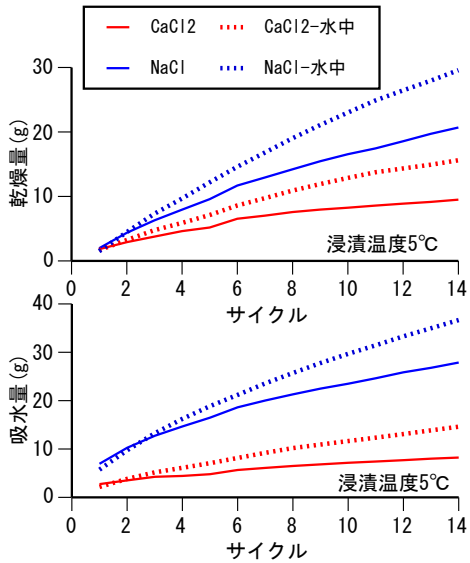


図-6 乾燥量・吸水量（浸漬溶液の影響）

が水中に流出し、質量減少が生じたためであるものと考えられる。

NaClおよびCaCl₂溶液浸漬のもの乾燥量および吸水量を図-6に示す。水中浸漬の有無にかかわらず、NaClのものの方が乾燥量および吸水量が大きい。NaClは上述したとおり、CaCl₂よりもコンクリート中への浸透性が高いため、吸水量が大きく、それに伴い乾燥量も大きくなったものと考えられる。なお、いずれの溶液でも水中浸漬のものの方が乾燥量および吸水量が大きくなるのは、水中浸漬によって表層部の塩化物およびその他のイオンの濃縮が緩和されたためと考えられる。

(3) コンクリート種類が与える影響

各種コンクリートの質量変化、乾燥量および吸水量を図-7に示す。W/C=35%のものは、質量減少、乾燥量および吸水量が他のものより小さかった。緻密性が高く、外部からの溶液の吸水も小さくなり、乾燥量も小さくなったものと考えられる。高炉スラグ微粉末を用いたものは、同一の結合材比の普通セメントを用いたものより若干吸水量が大きい程度であった。同一の水結合材比(60%)のものでは、高炉スラグの有無にかかわらず、溶液の浸透性は概ね同程度であった。

3.3 浸漬中のpH

(1) 乾湿条件の影響

CaCl₂浸漬溶液のpHの経時変化を図-8に示す。浸漬溶液は5,9,13サイクル時に新しいものと交換した。0サイクルおよび交換直後は溶液中に溶出したイオン等の影響によって、乾湿条件にかかわらず、pHが上昇した。水中浸漬を行ったものでは、他のものよりpHの上昇は小さかった。水中浸漬期間におけるコンクリート中からのイオンの溶出が生じたため、溶出するイオンが他のものより少なくなったものと考えられる。また、溶出した

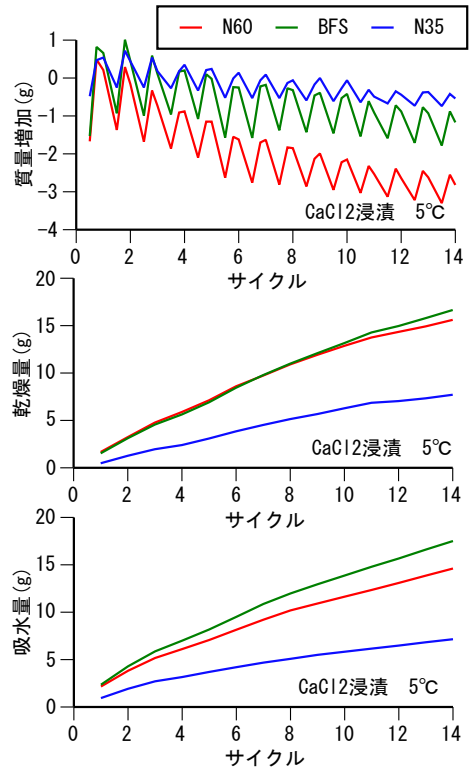


図-7 質量変化、乾燥量、吸水量（コンクリートの影響）

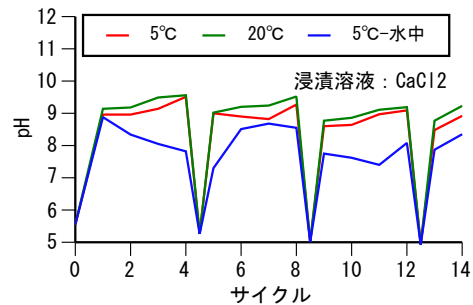


図-8 pHの経時変化（乾湿条件の影響）

イオンとしては、Ca, Na, およびKイオン等が推察される。

(2) 浸漬溶液の影響

NaCl溶液のpHの経時変化を図-9に示す。CaCl₂のものも併記した。浸漬条件にかかわらず、サイクル初期のpHはNaCl溶液のものの方が高くなった。その後、pHはサイクル数の増加に伴い低下した。NaCl溶液の方がコンクリート中からのイオン溶出が大きい可能性が示唆される。サイクル初期以降にpHの上昇が顕著でなくなった原因として、早期にイオンの溶出が生じたことと、表層部の細孔溶液がNaCl溶液と置換が進行したことなどが推察される。これに対して、CaCl₂溶液のものでは、水中浸漬のものでは若干サイクル数の増加に伴い、pHの上昇が小さくなるものの、ほぼ一定のpHの上昇が維持された。NaClよりもイオンの流出速度が小さいこと、あるいはCaCl₂溶液のpHが低いことによって、コンクリート中からのイオン等の溶出が継続されたものと考え

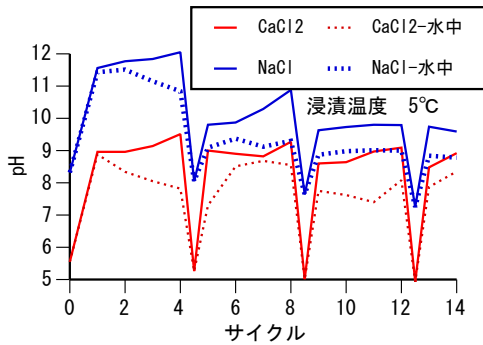


図-9 pHの経時変化（浸漬溶液の影響）

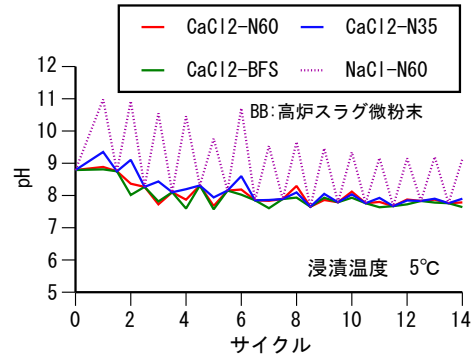


図-11 pHの経時変化（水中浸漬）

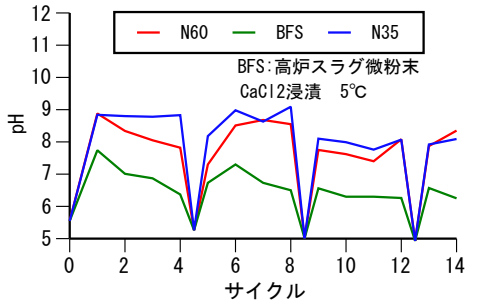


図-10 pHの経時変化（コンクリートの影響）

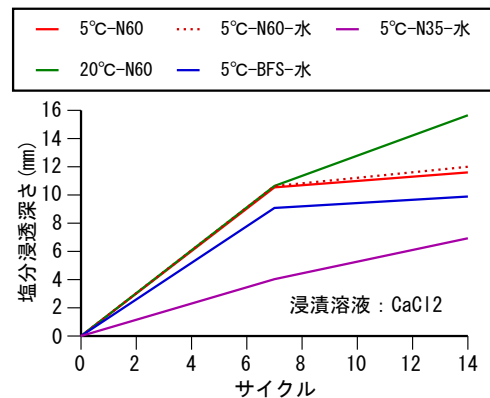


図-12 塩分浸透深さ（CaCl₂浸漬）

られる。

他方、浸漬溶液にかかわらず、水中浸漬を行ったものの方がpHの上昇は小さかった。水中浸漬中のイオンの溶出が原因であると考えられる。なお、水中浸漬中においてはCa、Na、K等のイオン、および浸透した溶液の両者が流出しているものと考えられる。

(3) コンクリートが与える影響

各種コンクリートにおける浸漬溶液pHの経時変化を図-10に示す。高炉スラグ微粉末を用いたものが最もpHの上昇が小さく、W/C=35%のものが最もpHの上昇が大きかった。W/C=60%の普通ポルトランドセメントを用いたものはW/C=35%のものよりpHの上昇は若干小さかった。高炉スラグ微粉末を用いたものは、細孔溶液中のOH⁻濃度が他のものよりも小さく、pHも低いため、浸漬溶液中へのイオンの溶出が小さくなったものと考えられる。他方、W/C=35%のものでは、細孔溶液中のOH⁻濃度がW/C=60%のものより高いため、pHの上昇が若干大きくなったものと考えられる。

(4) 水中浸漬の影響

水中浸漬中のpHの経時変化を図-11に示す。CaCl₂溶液に浸漬したものでは、コンクリートの種類にかかわらず、pHはほぼ一定の値を示した。これに対して、NaCl溶液に浸漬したものは、pHの上昇を示した。CaCl₂溶液浸漬のものでは、浸透したCaCl₂溶液と細孔溶液中のCa等のイオンが溶出し、pHの上昇と低下が相殺され、ほぼ一定のpHを示したものと考えられる。NaCl溶液浸漬のものでは、同様に浸透したNaClとCa等のイオンが溶出するものの、NaClはpHを低下させな

いため、溶出したCa(OH)₂等の影響によってpHが増加したものと考えられる。

3.4 塩化物イオン浸透深さ

(1) CaCl₂ 溶液浸漬

CaCl₂ 溶液浸漬したものの7および14サイクル後の塩化物イオン浸透深さを図-12に示す。乾湿条件の影響については、水中浸漬を行わない20°Cのものが他のものより若干浸透深さが大きかった。5°Cのものでは、水中浸漬の有無にかかわらず同程度の浸透深さとなった。浸漬温度の高いものの方がイオンの拡散速度が大きくなり、若干浸透深さが大きくなったものと考えられる。水中浸漬を行ったものでは、吸水量は他のものより大きいものの、水中浸漬期間中に浸透したCaCl₂が溶出することによって、水中浸漬を行わないものと同程度の浸透深さとなったものと考えられる。

他方、コンクリート種類の影響については、W/C=35%のものが最も小さな浸透深さを示した。高炉スラグ微粉末を使用したものはW/C=60%のものより若干小さくなった。コンクリート組織が緻密なものほど浸透が小さくなったものと考えられる。なお、3.2(3)で述べたとおり、同一水結合材比の場合には溶液の浸透性は同程度であり、高炉スラグ微粉末を用いた場合のCaCl₂に対する抵抗性については、細孔溶液の性質の相違による可能性が高いものと推察される。CaCl₂ 溶液中でのpHの上昇が小さいことと密接な関係にあり、細孔溶液中

の pH が普通セメントのものより小さいこと、すなわち pH およびカルシウム濃度が低いことによって CaCl_2 に対する抵抗性が得られているものと推察される。

(2) NaCl 溶液浸漬

NaCl 溶液に浸漬したものの塩化物イオン浸透深さを図-13 に示す。水中浸漬の有無にかかわらず、NaCl 溶液浸漬のものの方が浸透深さが大きくなった。3.2.(2) で述べたとおり、NaCl は CaCl_2 よりもコンクリート中に浸透しやすいため、浸透深さが大きくなったものと考えられる。なお、水中浸漬の有無にかかわらず、同程度の浸透深さを示した原因は、 CaCl_2 と同様に、水中浸漬中における浸透した NaCl 溶液の溶出によるものと考えられる。

3.5 実環境下における CaCl_2 の化学的作用

外観観察結果からは水中浸漬を行わなかったもののみ CaCl_2 の影響によるひび割れおよび生成物が確認された。質量変化、浸漬中の pH の挙動から、水中浸漬における溶液の流出およびイオン等の溶出が CaCl_2 による化学的劣化（複塩生成）に大きな影響を与えたものと考えられる。凍結防止剤として NaCl が使用された場合に、冬期以外の乾湿作用によって塩化物イオンがコンクリート外部へ流出し、表面塩化物イオンが季節的に変動することを指摘した報告もされている⁴⁾。実環境下における冬期以外の乾湿作用によって上記と同様のことが生じる可能性は高く、 CaCl_2 による劣化の発生を緩和するものと考えられる。

他方、既往の研究¹⁰⁾では、 CaCl_2 による化学的劣化を抑制するためには、高炉スラグの使用、W/C の低減が効果的であるとされている。今回の質量変化、塩化物イオンの浸透深さ、および pH の挙動の相違から高炉スラグを用いる場合と低水セメントのものではその抑制メカニズムが異なる可能性が高いものと推察される。

4. まとめ

本研究の範囲内で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 浸漬溶液の温度にかかわらず、水中浸漬を行わないものでは、 CaCl_2 による化学的劣化が生じた。
- (2) 水中浸漬中の浸透した溶液の流出および細孔溶液中のイオンの溶出が CaCl_2 の化学的劣化を発生させないための大きな要因であった。
- (3) 実環境下における冬期以外の乾湿作用は、 CaCl_2 による劣化の発生を緩和する可能性が高い。
- (4) CaCl_2 による化学的劣化を抑制するメカニズムは高炉スラグ微粉末の使用と水セメント比の低減では異なる可能性がある。

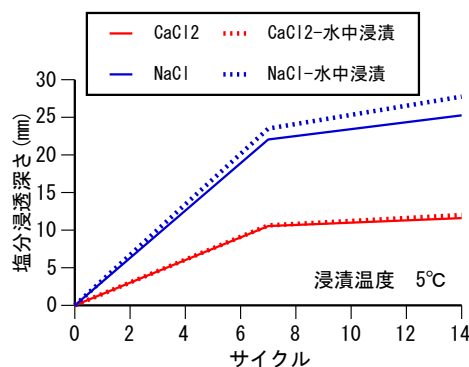


図-13 塩分浸透深さ (NaCl 浸漬)

参考文献

- 1) 本荘清司ら：凍結防止剤によって塩害劣化した鋼橋 RC 床版の詳細調査，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol. 10, pp. 51-56, 2010. 10
- 2) 石川裕一ら：劣化した道路鋼橋 RC 床版の凍結防止剤による塩分浸透特性，コンクリート工学年次論文集，Vol. 32, No. 2, pp. 1393-1398, 2010. 7
- 3) 桑原伸夫ら：高速道路橋における床版の塩化物イオン浸透予測に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 32, No. 1, pp. 791-796, 2010. 7
- 4) 平野誠志ら：凍結防止剤による塩化物イオンの季節変動に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol. 32, No. 1, pp. 815-820, 2010. 7
- 5) M. Pigeon and R. Pleau: Durability of Concrete in Cold Climates, Modern Concrete Technology Series 4, E&FN Spon, pp. 23-31, 1995
- 6) 森寛晃ら：劣化した RC 床版から採取した砂利化試料の分析について、第 65 回セメント技術大会講演要旨, pp. 296-297, 2011.5
- 7) S. Chatterji: Mechanism of the CaCl_2 attack on Portland cement concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp. 461-468, 1978.7
- 8) 鳥居和之ら：NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化，セメント・コンクリート論文集，No. 46, pp. 504-509, 1992.12
- 9) D. Darwin et.al.: Effect of Deicers on concrete Deterioration, ACI Material Journal, pp. 622-627, 2008
- 10) K Torii et.al.: Effects of fly ash, blast furnace slag, and silica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack, Proc. of 5th Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP153-49, pp. 931-949, 1995
- 11) S. Monosi and M. Collepardi: Research on $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ identified in concretes damaged by CaCl_2 attack, II Cement, Vol. 87, No. 1, pp. 3-8, 1990