

論文 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化とそのメカニズムに関する実験的研究

内田 寿久^{*1}・畑中 重光^{*2}・三島 直生^{*3}・前川 明弘^{*4}

要旨：本研究は、凍結防止剤の散布によるポーラスコンクリートの化学的劣化抵抗性を明確にすることを目的とする。本報では、凍結防止剤の一種である塩化カルシウムによるセメントペースト硬化体の劣化要因および劣化パターンについて検討した。その結果、打込みから脱型までの24時間の外気暴露、および標準養生期間の長期化がセメントペースト硬化体の劣化抵抗性の向上に寄与することが明らかとなった。また、ポーラスコンクリートを模した試験体によって、セメントペースト硬化体の劣化メカニズムの究明を試みたところ、表面劣化、層状劣化、および界面劣化の3種類の劣化パターンが確認された。

キーワード：ポーラスコンクリート、凍結防止剤、塩化カルシウム、劣化、セメントペースト、メカニズム

1. はじめに

ポーラスコンクリートは、その内包する多くの連続空隙により、透水性や保水性など、普通コンクリートにはない機能を持つことから、今後、建物外構や道路舗装などへの幅広い適用が期待されている。

ポーラスコンクリートの実用に際しては、耐久性に関する評価が不可欠であり、凍害¹⁾、摩耗²⁾および乾湿繰返し³⁾などに関する研究報告があるが、ポーラスコンクリートの適用先を道路舗装として考えた場合に問題となる、凍結防止剤の散布による化学的劣化に対する抵抗性については、わずかに筆者らの既報^{4,5)}があるだけで、未だ十分に検討されていない。

また、塩化物系凍結防止剤がセメントペースト硬化体やモルタルなどに及ぼす影響についても、国内外でその劣化条件や劣化メカニズムに関する研究⁶⁻⁸⁾が報告されているものの、未だに不明な点も多い。

普通ポルトランドセメントのセメントペースト硬化体を試料とした既報^{4,5)}において、写真-1に示すようなセメントペーストの打込面と底面の違い、および供試体作製

後の標準養生期間の違いによって、塩化カルシウム水溶液に浸漬後の劣化の進行状況が異なることを確認した。

本報では、このような劣化現象に対する影響要因を把握するための実験を行うとともに、ポーラスコンクリートを模した試験体による劣化メカニズムの検討を行った。

2. 実験概要

2.1 共通事項

(1) セメントペーストの使用材料および調合

表-1に使用材料を、表-2に調合表を示す。

水セメント比は、既報⁴⁾において、塩化カルシウム水溶液に浸漬することによって、底面が劣化を呈した50%から、劣化抵抗性が高かった20%までの範囲で4水準に変

表-1 使用材料

材料	種類	密度 (g/cm ³)	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.16	Opc
水	水道水	1.00	W
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.07	Hwa
	低W/C用高性能減水剤	1.08	Uwa
	高機能特殊増粘剤	1.06	Vt

表-2 セメントペーストの調合表

W/C (%)	単位量 (g/L)		化学混和剤		記号
	Opc	W	記号	添加率(%)	
50	1225	612	Vt	W×3.00	Cp50
40	1396	558	Vt	W×2.00	Cp40
30	1622	487	Hwa	C×0.15	Cp30
20	1936	387	Uwa	C×1.00	Cp20

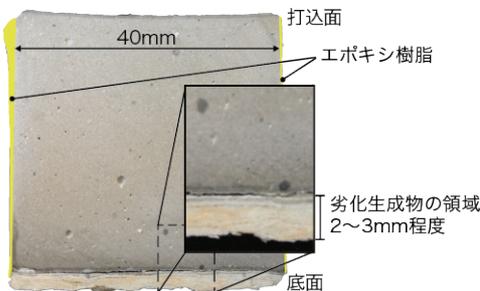


写真-1 CaCl₂aqに84日間浸漬した水セメント比50%のセメントペースト硬化体の断面⁴⁾

*1 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生 (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博 (正会員)

*3 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 准教授・博士(工学) (正会員)

*4 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

化させた。

W/C=40, 50%のセメントペーストについては、材料分離によるセメント粒子の沈下を防ぐ目的で高機能特殊増粘剤Vtを、W/C=20, 30%のものについては、ペーストフロー値が190±20mmとなるよう低水セメント比用高性能減水剤Uwa, または高性能AE減水剤Hwaを添加した。

(2) 練混ぜ

W/C=20%では、セメントと水とUwaを300秒間練り混ぜた。W/C=30%では、セメントと水とHwaを90秒間練り混ぜた。W/C=40, 50%では、セメントに徐々に水を加え、流動性が得られた時点で水を加えるのを止めて60秒間練り混ぜた後、残りの水を加えて60秒間練り混ぜて、更にVtを加えて90秒間練り混ぜた。

いずれの練混ぜにも、モルタルミキサを用いた。

(3) 塩化カルシウム水溶液

ポーラスコンクリート舗装の内部に浸入する可能性のある塩化カルシウム水溶液の濃度は、現時点では不明であるため、本実験では既報^{4,5)}や既往の研究^{6,8)}などで、水セメント比の高いセメント系硬化体に悪影響を及ぼすことが知られている20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液(以下, CaCl₂aq)を用いた。

2.2 供試体の部位が劣化に及ぼす影響 (実験1)

既報⁴⁾では、セメントペースト硬化体の供試体底面が劣化し、打込面はほとんど劣化しなかったのに対し、森ら⁸⁾は打込面を選択的に劣化させている。これらの結果から、劣化に対する影響要因として、供試体打込み時のブリーディング水の有無, および供試体作製から脱型までの期間における外気との接触の有無が考えられた。

このため、表-3に示すようなセメントペーストの打込み時期, および打込み後から脱型までの初期の養生条件を要因として、目視観察および削孔試験による劣化状況の評価を行った。

(1) 供試体の作製および脱型

練上り直後およびブリーディング水が消滅するまで間欠的に練直しを繰り返した後のセメントペーストを、図-1に示すように、40×40×160mmの角柱供試体型枠に打ち込み、打込面の半分をポリエチレン製ラップフィルム(以下, PEフィルム)で被覆することによって外気と遮断した。なお、練直しは、15分に1回の頻度で、モルタルミキサで30秒間練り混ぜた。また、ブリーディング水が生じなかったものについても、練直しを行い、1時間以上経過してから打ち込んだ。24時間後に脱型し、打込面および底面以外の面を、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

(2) 養生

材齢7日まで標準養生を行った後、CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 削孔試験

セメントペースト硬化体の表層部からの劣化深さを定量的に評価する目的で、供試体の打込面に対して、図-2に示す小径ドリル型削孔試験機⁹⁾を用い、φ3.0mmのダイヤモンドドリルビットを11.8Nの力で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、供試体の表面から深さ3mmまでの削孔抵抗を求めた。試験材齢は91日(CaCl₂aq浸漬後84日)とした。

2.3 標準養生期間が劣化に及ぼす影響 (実験2)

セメントペースト硬化体の標準養生期間を、既報⁴⁾では7日としたのに対し、既報⁵⁾では28日間とし、同じ濃度のCaCl₂aqに浸漬したところ、削孔試験⁹⁾による劣化深さに明らかな違いが生じた。

このため、表-4に示すように、標準養生期間を要因として削孔試験を行った。

(1) 供試体の作製および脱型

練上り直後のセメントペーストを、40×40×160mmの角柱供試体型枠に打ち込み、打込面を外気暴露した状態で放置した。24時間後に脱型し、打込面および底面以外の面を、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

表-3 実験1の要因と水準

要因	水準
セメントペーストの打込み時期	(1) 練上り直後 (2) ブリーディング水が消滅するまで練直しを繰り返した後(以下, プリ消後)
初期の養生条件(打込み後から脱型まで)	(1) PEフィルムによる被覆 (2) 外気暴露

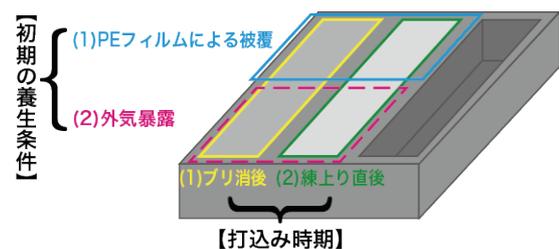


図-1 実験1の角柱供試体作製方法

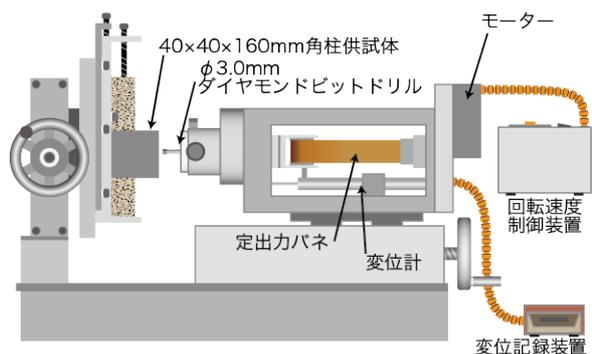


図-2 小径ドリル型削孔試験機

表-4 実験2の削孔試験を行う材齢（日）

型枠中	標準養生	CaCl ₂ aqに浸漬した日数			
1	1	5	12	26	89
	3	3	10	24	87
	6	---	7	21	84
	27	---	---	---	63
材齢		7	14	28	91

(2) 養生

表-4に示す所定の材齢まで標準養生を行い、その後CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 削孔試験

実験1と同様に、供試体の打込面および底面に対して、表面から深さ3mmまでの削孔抵抗を求めた。試験材齢は、表-4による。

2.4 模擬ポーラスコンクリート板の劣化の進行（実験3）

既報⁵⁾において、CaCl₂aqによるポーラスコンクリート製円柱供試体の劣化が、セメントペースト硬化体の表面からの劣化ではなく、セメントペースト硬化体が粗骨材の界面から剥離する現象として確認された。

このため、ポーラスコンクリートのセメントペースト硬化体と粗骨材を模した板（以下、模擬POC板）を作製し、CaCl₂aqによるポーラスコンクリートの劣化の進行を観察した。

(1) 試験体の作製

図-3に示すように、既報⁵⁾で粗骨材として使用した単粒度碎石の原石（硬質砂岩・密度2.73g/cm³）を厚さ10mmに切断した石板に、練上り直後のセメントペーストを厚さ1mm程度となるように塗布し、外気に暴露したものと表面をPEフィルムで被覆したものとを作製した。24時間後にPEフィルムを剥ぎ、石板とセメントペーストの接触する側面を、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

セメントペーストとしては、表-2に示すCp40、Cp30、Cp20の3種類を用いた。

(2) 養生

材齢7日まで標準養生を行い、その後CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 断面観察

実験3における模擬POC板の劣化状況を確認する目的で、試験体をコンクリート用精密カッターで切断し、切断面を顕微鏡で観察した。試験材齢は、浸漬7、14、21、28、35、49、91日とした。

3. 実験結果と考察

3.1 実験1における供試体の目視観察

写真-2に、CaCl₂aqに浸漬した供試体の材齢14、28、91

日の打込面の状況を示す。浸漬日数は、それぞれ7、21、84日である。

Cp50やCp40をCaCl₂aqに浸漬すると、外気暴露させた部分（以下、暴露部分）が次第に白色に変色したが、浸漬日数が進むにつれて、被覆部分との色差はなくなった。一方、Cp30やCp20の暴露部分および被覆部分には、明確な変色はなかった。更に、Cp20の表面は、浸漬21日まで塩化カルシウムと思われる透明な析出物で覆われていたが、次第に消滅した。また、いずれの水セメント比においても、打込み時期による明確な差を見いだすことはできなかった。

劣化の進行については、Cp50とCp40では、浸漬7日の時点で被覆部分から表面の劣化が開始し、遅れて84日で暴露部分にも劣化が始まっていた。また、Cp30では、浸漬7日で被覆部分と暴露部分がほぼ同時に劣化し始めた。一方、Cp20では、いずれの部分でも明確な劣化を観察することはできなかった。

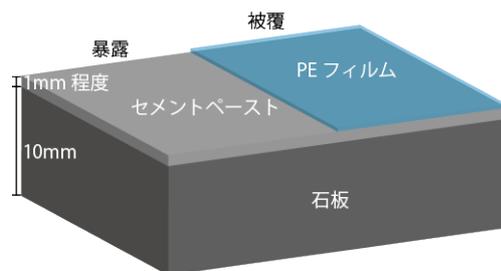
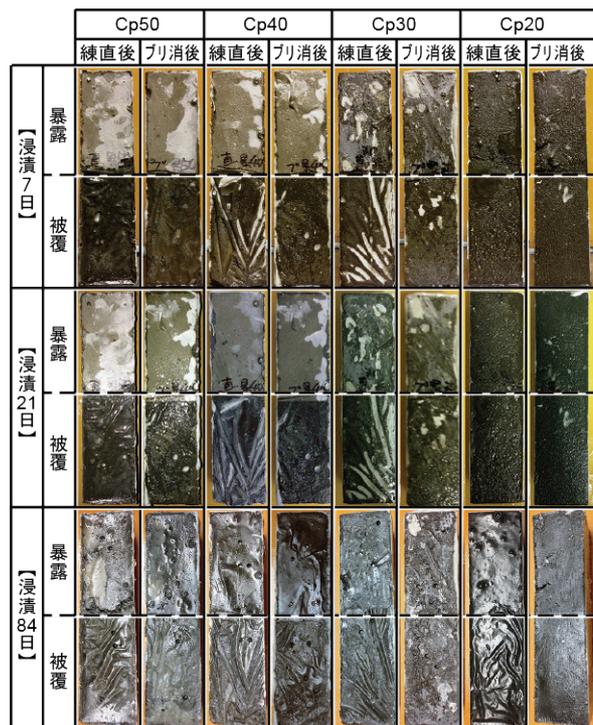


図-3 模擬POC板の概要



※練直後:練上り直後

写真-2 打込み時期と養生条件による劣化状況の差

以上の結果から、劣化の進行に対しては、打込み時期、すなわち、ブリーディングの有無の影響は小さく、打込み後の養生として外気に暴露したことによる炭酸化の影響が大きいと考えられる。この原因として、セメントペースト硬化体表面の水酸化カルシウムが、炭酸化することによって、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成が抑制されたと考えられる⁴⁾。

3.2 実験1における削孔試験による劣化深さの測定

図-4に、 CaCl_2aq に84日間浸漬したCp30、Cp40およびCp50の削孔試験結果を示す。

削孔速度が低下し、一定になった箇所を劣化深さ（図中の▲印）とし、セメントペーストの打込み時期、すなわち練上り直後とブリ消後とを比較（図a）と図b）との比較、並びに図c）と図d）との比較）すると、劣化深さに大きな差がないことがわかる。すなわち、3.1節の目視の結果と併せて、セメントペーストの打込み時期によるブリーディング水の有無が劣化に及ぼす影響は小さいと言える。

また、初期の養生条件の影響、すなわち、被覆部分と暴露部分（図a）と図c）との比較、並びに図b）と図d）との比較）について注目すると、Cp30は、ほぼ同じ劣化深さとなっている。一方で、Cp50では、被覆部分の劣化深さが1.5mm程度まで進行しているのに対し、暴露部分は0.3mm程度と、全く異なる傾向を示している。Cp50と同様にCp40でも、わずかに被覆部分よりも暴露部分の方が、劣化抵抗性が高くなっている。

一般に同一材料であれば、水セメント比が小さい方が劣化抵抗性は高いと考えられるが、本実験の暴露部分（図a）や図b）では、水セメント比の大きいCp50やCp40の劣化深さの方がCp30よりも浅くなっている。

実験1における目視観察および削孔試験の結果から判断すると、この原因として、材料分離を防ぐ目的で混和した高機能特殊増粘剤Vtの影響と、打込み後の外気接触による炭酸化との相乗効果によって、劣化抵抗性が向上したと考えられるが、本件の検証については、今後の課題としたい。

3.3 実験2における削孔試験による劣化深さの測定

3.2節と同様に、削孔試験によって求められた劣化深さと CaCl_2aq 浸漬日数の関係を、図-5に示す。

図より、劣化抵抗性は底面より打込面の方が高いこと、底面の劣化深さは浸漬日数に比例して増大すること、および水セメント比が大きいほど劣化抵抗性が低いことが明らかとなり、これらは既報⁴⁾のOpcを用いたセメントペーストの劣化の傾向と一致している。また、標準養生の期間を長くすることによって、底面側は、概ね劣化抵抗性が向上することがわかる。これは、標準養生によってセメント硬化体組織が密実となり、 CaCl_2aq の浸入を抑制したためと考えられる。一方、打込面では、標準養生期

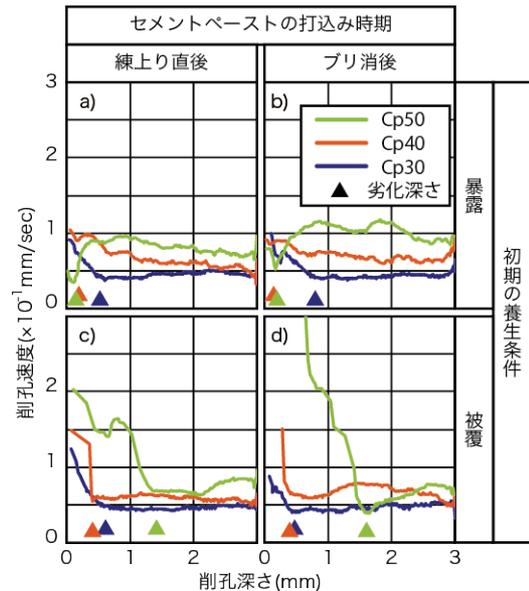


図-4 打込み時期および初期の養生条件が CaCl_2aq 浸漬84日後のセメントペーストの劣化に及ぼす影響

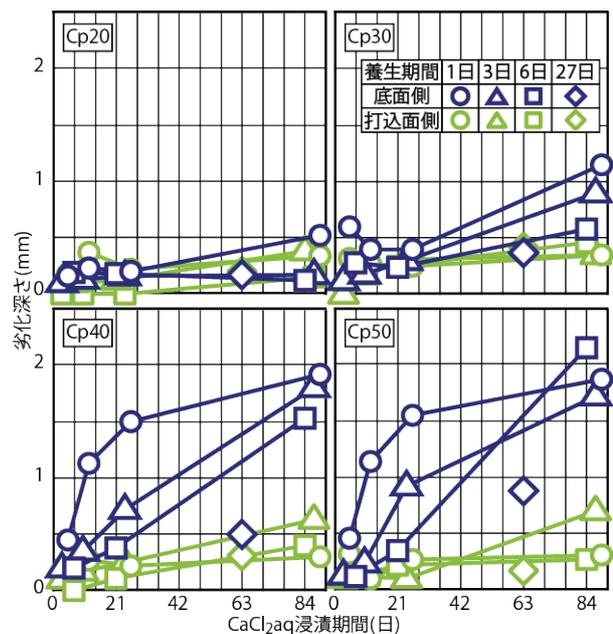


図-5 CaCl_2aq に浸漬した日数と劣化深さの関係

間の影響を確認することはできず、劣化抵抗性に対しては、標準養生期間よりも炭酸化の影響が大きいたことがわかる。

3.4 実験3による模擬POC板の劣化の観察

CaCl_2aq に浸漬した模擬POC板の切断面をマイクروسコープで観察したところ、3種類の劣化パターンおよびそれらの複合劣化が確認された。写真-3に、劣化が生じる前の断面、および代表的な劣化パターンの例を示す。

写真(b)は、被覆したCp20を CaCl_2aq に28日間浸漬した時の状態で、セメントペースト硬化体が表面から徐々に溶け出すように劣化し、セメントペースト硬化体の層が

写真(a)の半分程度まで薄くなっていることがわかる（以下、表面劣化）。

一方、写真(c)(d)は、暴露したCp30をCaCl₂aqにそれぞれ49日および91日間浸漬した時の状態で、写真(c)では表面から0.2mm程度のセメントペースト硬化体層の下に、白色化した結合材の層（以下、変性層）が生じ、この変性層が生成と消失を繰り返すことによって、写真(d)のよ

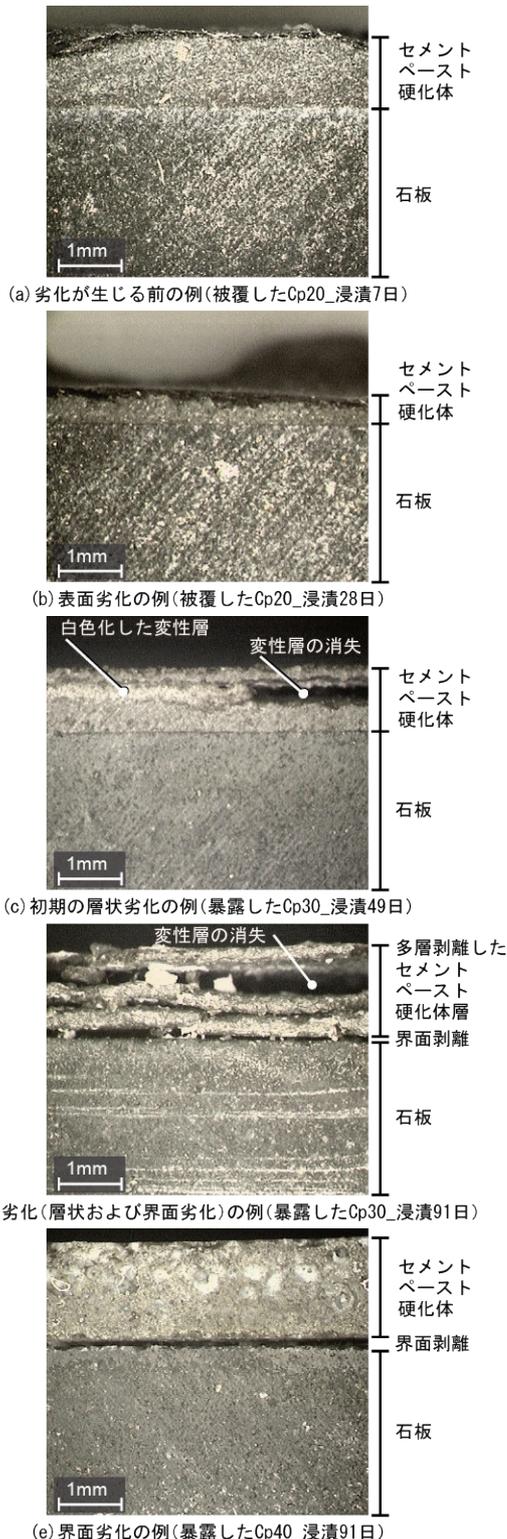


写真-3 模擬POC板の劣化前および劣化パターン例

表-5 CaCl₂aqに浸漬した模擬POC板の劣化状況の評価

浸漬日数	初期養生条件					
	被覆			暴露		
	Cp20	Cp30	Cp40	Cp20	Cp30	Cp40
7日	○	○	○	○	○	○
14日	○	○	○	○	○	○
21日	○	□	○	○	○	○
28日	□	□	○	○	○	○
35日	×	□	△	○	○	○
49日	×	□・◇	△	○	◇	△
91日	×	×	△	○	×	△

[注] ○:劣化なし ◇:層状劣化
 □:表面劣化 △:界面劣化
 ×:複合劣化（表面および界面劣化）
 :または（層状および界面劣化）

うにセメントペースト硬化体層が多層化したと考えられる（以下、層状劣化）。

また、写真(e)は、暴露したCp40をCaCl₂aqに91日間浸漬した時の状態で、明確な表面劣化や層状劣化を生じていないにもかかわらず、セメントペースト硬化体が石板との界面から剥離している（以下、界面劣化）。

更に、写真(d)(e)のCp30とCp40は、同一条件下での劣化にもかかわらず、明らかにCp30の方が劣化しており、3.2節と同様に、Vtの混和によって劣化抵抗性が向上した可能性が考えられる。

表-5に、7日間の標準養生後、91日までCaCl₂aqに浸漬した模擬POC板の劣化パターンの評価を示す。

被覆したものと暴露したものの劣化の開始時期を比較すると、被覆したものでは、浸漬21日から35日に表面劣化または界面劣化が開始しているのに対し、暴露したものでは、浸漬49日以降に劣化が開始している。これは、実験1と同様に、外気に暴露したことによって炭酸化の影響を受け、劣化抵抗性が向上したためと考えられる。

一方、暴露したCp40の劣化に注目すると、実験1の練上り直後-暴露の削孔試験結果（図-4）では、暴露したCp40の劣化深さは0.2mm程度であったのに対し、ほぼ同期間CaCl₂aqに浸漬していた実験3の写真(d)には、その深さに劣化した層は存在せず、界面劣化を呈したのみであった。

この原因については不明であるが、既報⁵⁾でポーラスコンクリートのセメントペースト硬化体の水セメント比を40, 35, 30%とした円柱供試体も、CaCl₂aqによってセメントペースト硬化体に表面劣化が生じるのではなく、セメントペースト硬化体が骨材の界面から剥離することによって、供試体が崩壊したことから、セメントペースト硬化体の厚さが、劣化機構に影響している可能性が考えられる。

以下、3つの劣化パターンの発生メカニズムについて考える。

層状劣化を呈した試験体では、セメントペースト硬化体層の下に、白色化した変性層が生じていることから、セメントペースト硬化体に塩素元素が浸入したことによって、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ が生成したと考えられる⁴⁾。

表面劣化を呈した試験体では、層状劣化と同様に極めて薄い複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の層が表面に生成し、薄片が CaCl_2aq 中に剥離したと推察することもできる。ただし、3.1節では、被覆したCp20が明確な劣化を呈することはなかったことから、この原因については、今後更に検討し、慎重に判断したい。

界面劣化を呈した試験体では、層状劣化を生じていないCp40に界面劣化が生じていること、および表面からの深さ方向に対して、塩素濃度が低くなる傾向がある⁴⁾ことから、界面劣化は複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成ではなく、他の物質の生成による劣化である可能性も考えられる。今後、X線回折分析等を行い原因物質の同定を行いたい。

4. まとめ

本報では、塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の化学的劣化の要因およびポーラスコンクリートの劣化メカニズムについて検討した。その結果、以下のような知見が得られた。なお、セメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を50, 40, 30, 20%とした。

- (1) セメントペーストから生じるブリーディング水が、劣化に及ぼす影響は小さく、セメントペーストを打ち込んでから脱型するまでの期間に、外気と接触したことによる炭酸化が劣化に及ぼす影響が大きい。
- (2) 標準養生の期間を長く設定することによって、セメント硬化体組織が密実となり、塩化カルシウム水溶液に対する劣化抵抗性が向上すると考えられる。
- (3) ポーラスコンクリートのように、セメント硬化体層が薄い構造の劣化を調べたところ、表面劣化、層状劣化、および界面劣化の3種類の劣化パターンが確認された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、長谷川哲也氏（日本診断設計(株)）、馬永寿君、夏目実穂さん（三重大学大学院生）

のご協力を得た。本研究費の一部は科学研究費補助金基盤研究(B)（研究代表者：畑中重光）によった。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光: 小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1487-1492, 2011.7
- 2) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.169-176, 2007.2
- 3) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 4) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.733-738, 2013
- 5) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.697, pp.341-347, 2014.3
- 6) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: 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, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 7) 森寛晃: 塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究, コンクリート工学, Vol.49, No.8, pp.43-49, 2011.8
- 8) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 9) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集, No.621, pp.1-8, 2007.11