

論文 塩化物作用下におけるスケーリング対策と評価試験法に関する基礎的研究

吉田 行*1・安中 新太郎*2

要旨：積雪寒冷地では、凍結防止剤等によるコンクリートのスケーリング劣化が顕在化しており対策が必要とされている。一方、スケーリング抵抗性を評価する標準的な試験法は現在規定されていない。本研究では、スケーリング抑制対策の効果を、ASTM C672 による方法と RILEM CDF 試験により評価した。その結果、いずれの試験においても、微細で良質な空気量の確保や水セメント比の低減により、塩分供給下でのスケーリング劣化を抑制できることを確認し、異なる試験法によるスケーリング量には相関があることを確認した。また、スケーリング抵抗性は、コンクリートの気泡組織に加え細孔構造の影響を受けることを確認した。

キーワード：スケーリング，凍結防止剤，評価試験方法，空気量，細孔構造

1. はじめに

近年、積雪寒冷地では、塩化物系凍結防止剤等により凍害が促進され、コンクリート表面がうろこ状に剥げ落ちるスケーリング劣化が顕在化している。スケーリングは、鉄筋までのかぶりコンクリートを減少させるとともに、コンクリート表層に微細なひび割れが生じれば、塩化物イオンの浸透が速まるため対策が必要である。一方、現状においては、スケーリング抵抗性を評価する標準的な試験法が JIS に規定されておらず課題となっている¹⁾。

日本での研究実績が多いスケーリング抵抗性の評価試験法としては、ASTM C672 による方法と RILEM CDF 試験がある。しかし、これらは凍結融解時の温度履歴や試験水の供給方法が異なるだけでなく、供試体の試験前養生条件や試験対象面も異なっている。両試験法によるスケーリング量を比較検討している研究^{2) 3) 4)}も行われており、各試験方法によるスケーリング量には直線的な関係があるものの、養生を含めた試験前の供試体の条件を揃えた場合でもスケーリング量には差異が生じ、給水方法の違いや凍結融解の温度条件の違いによるとする報告がある。しかし、どちらの試験方法でスケーリング絶対量が多くなるかについては結果が異なっており、必ずしも統一的な評価がなされていない状況にある。

本研究では、スケーリング抵抗性の標準的な試験方法の確立を念頭に、スケーリング抑制対策としての水セメント比の低減や空気量増加の効果を、これらの異なるスケーリング試験方法により評価し、それぞれの関係性を確認した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは、普通ポルトランドセメント（密度

3.16g/cm³，比表面積 3,420cm²/g，以下、普通セメント（記号 N）と記述）と、遮塩性は高いが、塩化物作用下での凍結融解作用によるスケーリング劣化が大きいとされる高炉セメント B 種（密度 3.05g/cm³，比表面積 3,750cm²/g，以下、高炉セメント（記号 B）と記述）を用いた。細骨材は、苫小牧樽前産の海砂（密度 2.70g/cm³，吸水率 0.90%，粗粒率 2.82）を、粗骨材は、小樽市見晴産砕石（密度 2.68g/cm³，吸水率 1.72%，粗骨材最大寸法 25mm）を用いた。また、スランブと空気量を調整するために、AE 減水剤（リグニンスルホン酸塩系）と AE 助剤（樹脂酸塩系）を適宜用いた。コンクリートの配合を表-1 に示す。水セメント比は 55% を中心に設定し、一部 45% と 65% でも試験を実施した。目標空気量は 3.0% を下限として、1.5% 刻みで 7.5% まで最大 4 水準とした。目標スランブは 8.0±2.5cm に設定したが、単位水量を全配合で統一したため、目標空気量が多いケースではスランブの実測値が一部目標管理範囲より大きかった。なお、スランブと空気量の実測値は表-1 に併記した。

2.2 実験方法と供試体

凍結融解作用によるスケーリング抵抗性を評価するための促進試験法については、検討実績が多い ASTM C672（以下、ASTM 法と記述）と RILEM CDF 法（以下、CDF 法と記述）に準拠した二つの試験法を採用した。

ASTM 法では、-18℃を 16 時間、23℃を 8 時間の 1 日 1 サイクルで凍結融解作用を与えた。供試体は、220×220×100mm の角柱供試体を用い、1 配合当たり 3 供試体で評価した。供試体の試験前養生については、ASTM 法の標準的な養生は、材齢 14 日まで湿潤養生（23±2℃）後、材齢 28 日まで 14 日間気中養生（23±2℃，相対湿度 44～55%）である。一方、2017 年制定コンクリート標準示方書〔施工編：施工標準〕に示されている混合セメント

*1 国立研究開発法人土木研究所寒地土木研究所 耐寒材料チーム主任研究員 博士（工学）（正会員）

*2 国立研究開発法人土木研究所寒地土木研究所 耐寒材料チーム上席研究員（正会員）

表-1 コンクリートの配合

記号	セメントの種類	水セメント比 (%)	目標空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)				AE減水剤 C×%	AE助剤 C×%	実測スラング (cm)	実測空気量 (%)
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G				
N45A45	N	45	4.5	43	155	344	802	1056	0.05	0.0075	8.7	4.5
N55A30			3.0				882	1070				
N55A45		55	4.5	864		1048	-	0.0075	9.6	4.6		
N55A60			6.0	846		1026	-	0.0125	9.8	6.8		
N65A45		65	4.5	47		238	920	1030	-	0.0075	9.0	4.9
B45A30	B	45	3.0	43	155	344	815	1073	0.20	0.0100	8.7	2.9
B45A45			4.5				798	1050				
B55A30		55	3.0	879		1066	0.10	0.0150	9.1	2.7		
B55A45			4.5	860		1045	0.05	0.0400	9.1	4.6		
B55A60			6.0	842		1022	-	0.0650	9.5	6.0		
B55A75			7.5	824	1001	-	0.1000	10.7	7.6			
B65A45		65	4.5	47	238	916	1026	-	0.0400	8.2	4.6	
B65A60			6.0			897	1005	-	0.0650	11.9	6.5	

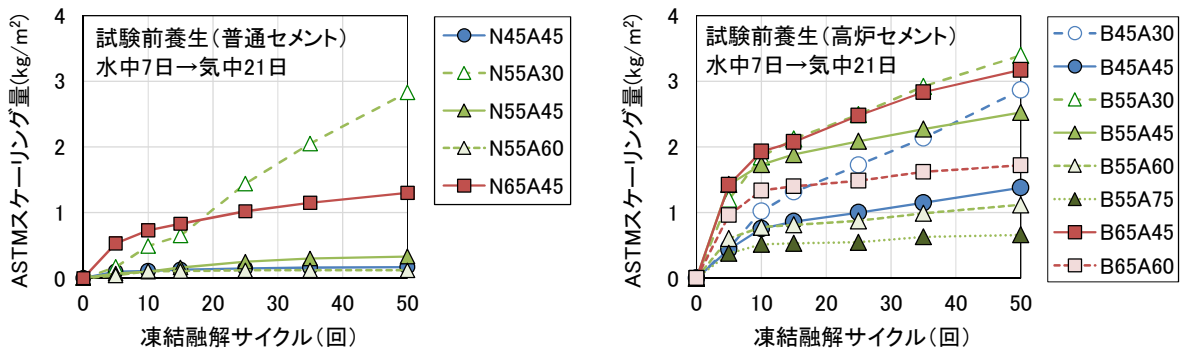


図-1 ASTM法によるスケーリング試験結果(凍結融解50サイクルまで)

B種の湿潤養生期間の標準日数は15℃以上の場合7日となっている。また後述するCDF法の試験前養生の湿潤養生期間は7日である。

ASTM法においてはこれらを考慮し、本研究では20℃水中養生を材齢7日まで行った後、温度20℃、相対湿度60%の恒温恒湿室内で材齢28日まで21日間気中養生することを標準とした。試験面は打込み面(220×220mm)とし、試験面には土手を設けて3%NaCl水溶液を湛水した。スケーリング量は、凍結融解5, 10, 15, 25, 35, 50サイクルで測定した。

CDF法では、+20℃から-20℃まで10K/hの定速で4時間冷却し、-20℃を3時間保持後、同じ定速で20℃まで4時間加熱した後、+20℃を1時間保持する、12時間1サイクルで凍結融解作用を与えた。供試体は、100×100×400mmの角柱供試体を中央で切断したものをを用い、1配合当たり2供試体で評価した。また、試験前養生として、供試体は、20℃水中養生を材齢7日まで行った後、温度20℃、相対湿度60%の恒温恒湿室内で材齢28日まで21日間気中養生した。なお、CDF法では試験規格に準じて、気中養生後に試験面(打込み面)を下向きにして3%NaCl溶液を7日間吸水(毛管浸透)させてから試験を開始した。試験面はASTM法と同様に打込み面とし、スケーリング量は、凍結融解6, 14, 28, 56サイクルで測定した。

併せて、硬化コンクリートの気泡組織を把握するため、同一配合で別途作製した100×100×400mm供試体を用いて、リニアトラバース法による気泡分布測定(測定面100×100mm)を行うとともに、組織構造を把握するため、水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。細孔容積は、試料体積から骨材体積を除いた硬化セメントペースト体積当たりの空隙率で表記した。

3. 実験結果および考察

3.1 各試験法によるスケーリング量

図-1にASTM法によるスケーリング量と凍結融解サイクルの関係を示す。凡例の記号は表-1と対応している。

凍結融解サイクルの進行に伴いスケーリング量は増加したが、セメントの種類によらず同一水セメント比では空気量が多いほどスケーリング量は減少し、特に空気量が3%程度と少ない場合、スケーリング量の増加が大きかった。また、同一空気量では、水セメント比が小さいほどスケーリング量は減少した。

一方、セメントの種類で比較すると、普通セメントでは、水セメント比65%や空気量3.0%程度の場合にスケーリング量が多く、それ以外の配合条件では著しく少なかったが、高炉セメントでは、どの配合条件においても普

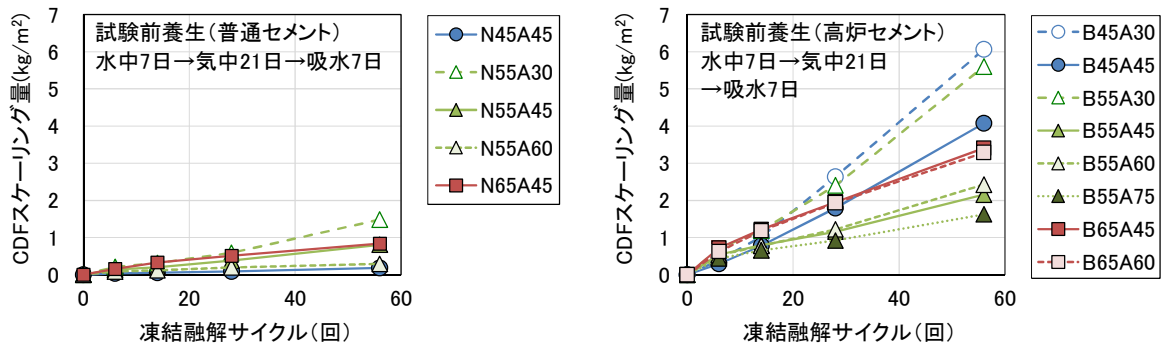
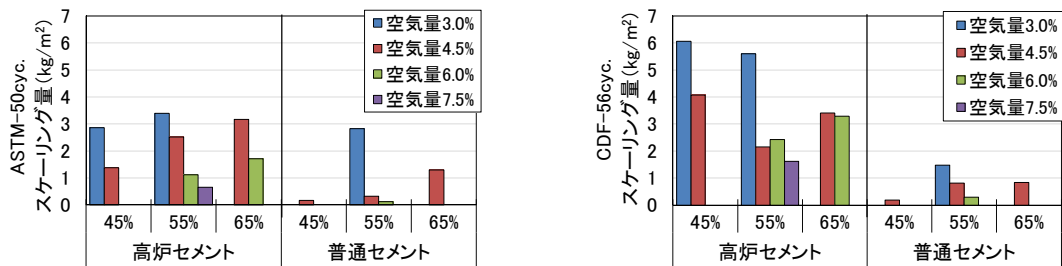


図-2 CDF 法によるスケーリング試験結果 (凍結融解 56 サイクルまで)



(a) ASTM 法 50 サイクルのスケーリング量

(b) CDF 法 56 サイクルのスケーリング量

図-3 各試験法におけるパラメータ毎のスケーリング量

普通セメントに比べスケーリング量は多かった。

図-2に CDF 法によるスケーリング量と凍結融解サイクルの関係を示す。高炉セメントの水セメント比 65%では空気量による差がないものの、全体として空気量の増加によりスケーリング量は減少する傾向が確認できる。また、普通セメントに比べ高炉セメントの方がスケーリング量は多く、ASTM 法と同様の傾向を確認した。しかし、高炉セメントの水セメント比による違いをみると、本試験においては、同一空気量の条件では水セメント比 45%のスケーリング量が最大となるなど、水セメント比の低下による抑制効果が必要しも確認できなかった。

図-3 はここまで示した各試験方法におけるスケーリング量を各パラメータで比較できるように示したものである。なお、ASTM 法は凍結融解 50 サイクル後、CDF 法は凍結融解 56 サイクル後のスケーリング量である。

CDF 法における高炉セメントの水セメント比 45%のスケーリング絶対量が多い点を除くと、セメントの種類、水セメント比、空気量の違いによるスケーリング抵抗性について、いずれのスケーリング試験法においても概ね同様の傾向として評価可能なことが再確認できる。

3.2 ASTM 法と CDF 法によるスケーリング量の関係

図-4 に ASTM 法 50 サイクルと CDF 法 56 サイクルにおけるスケーリング量の関係を示す。

両試験には概ね右肩上がりの傾向があるが、直線近似した場合、セメントの種類により傾きが異なり、高炉セメントでは CDF 法が ASTM 法よりもスケーリング量は多いが、普通セメントでは ASTM 法が多く、逆の傾向を

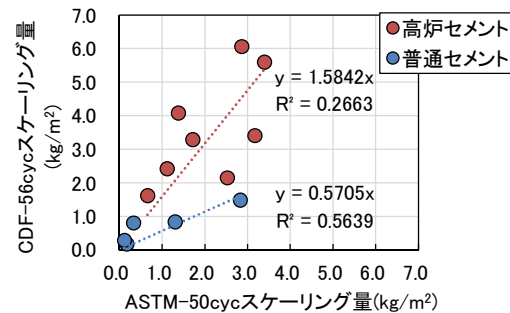


図-4 ASTM 法と CDF 法のスケーリング量の関係

示した。本研究では、スケーリングの試験面(打込み面)と材齢 28 日までの試験前養生も統一したが、CDF 法では、試験開始前に 7 日間の試験面の吸水を行っており、試験開始時の含水状態は両試験で異なっている。このため、セメントの種類により各試験法におけるスケーリング量の大小関係が逆の傾向を示したことについては、試験開始前の含水状態、試験時の給水方法および凍結融解の温度履歴等の試験条件の違いが影響していると考えられる。さらに、3.4 節で後述するが、セメントの種類により硬化コンクリートの細孔構造は異なり、凍結時にコンクリート内部に生じる水圧も異なると推察され、これらに起因してスケーリング量が異なっていると考えられることから、今後詳細な検討が必要である。

3.3 スケーリング量と空気量の関係

図-5 に各試験法におけるスケーリング量とフレッシュコンクリートの実測空気量の関係を示す。なお、ASTM 法は凍結融解 50 サイクル後、CDF 法は凍結融解 56 サイ

クル後のスケーリング量である。本研究においては、セメントの種類や試験法によりスケーリング量が異なっているため一つの近似直線では表せず、水セメント比の違いで上下するものの、いずれのセメントおよび試験方法においてもフレッシュコンクリートの空気量の増加によりスケーリング量が減少する傾向が確認できる。

図-6 に硬化コンクリートの気泡分布を示す。なお、各グラフの縦軸はそれぞれで傾向を確認しやすいように目盛の設定を変えて表示している。

セメントの種類による気泡数の違いに着目すると、高炉セメントでは、上段左図に示すように、空気量の増加とともに200 μm 以下の気泡数が増加し、特に空気量6.0%以上では100 μm 以下の微細な気泡が大きく増加した。また、上段右図に示すように、空気量が同じ場合、水セメント比によらずほぼ同数の気泡が混入していることを確認した。一方、普通セメントにおいても、概ね高炉セメントと同様の傾向ではあるが、下段左図に示すように、空気量を4.5%とすることで気泡数は増加したが、6.0%とした場合でも気泡数はほぼ同じだった。また、下段右図に示すように、空気量が4.5%と同じ場合、水セメント比65%で僅かに気泡数が少なかった。空気量が同程度でも

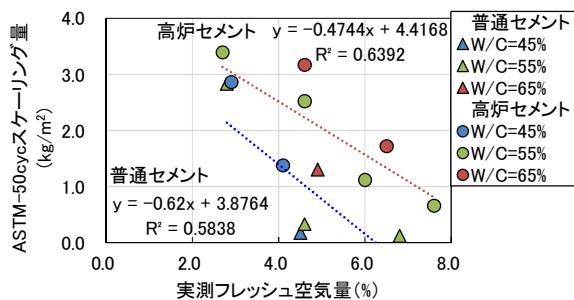
セメントの種類により気泡数が異なっていたことについては、表-1 に示したように、高炉セメントは目標空気量を確保するために必要なAE 助剤の添加量が多く、相対的に普通セメントの方が少ない。このことが硬化コンクリートの気泡形成に影響したこと、および水セメント比65%については、ブリーディングに伴う気泡の合泡、破泡の影響が考えられる。

図-7 に各試験法におけるスケーリング量と気泡間隔係数の関係を示す。いずれのセメントおよび試験法においてもスケーリング量と気泡間隔係数には良い相関があり、気泡間隔係数が小さいほどスケーリング量は減少した。このことから、微細で良質な空気がスケーリングの抑制に効果があることがわかる。一方、気泡間隔係数が同じ場合、普通セメントより高炉セメントの方がスケーリング量は多くなることを確認でき、気泡組織だけで統一的にスケーリング抵抗性を評価できないことが確認された。

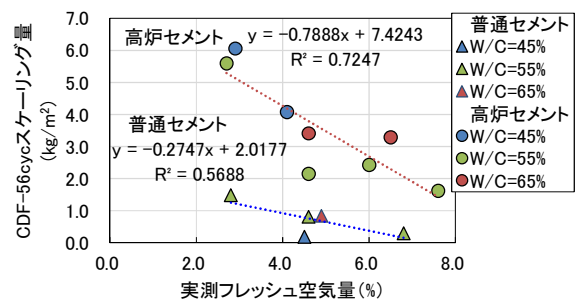
3.4 細孔構造とスケーリング抵抗性

(1) 水中養生材齢28日における細孔構造

図-8 に同一水セメント比で空気量が異なるコンクリートの水中養生材齢28日における細孔径分布を比較し



(a) ASTM 法 50 サイクルのスケーリング量との関係



(b) CDF 法 56 サイクルのスケーリング量との関係

図-5 各試験法におけるスケーリング量とフレッシュコンクリートの実測空気量の関係

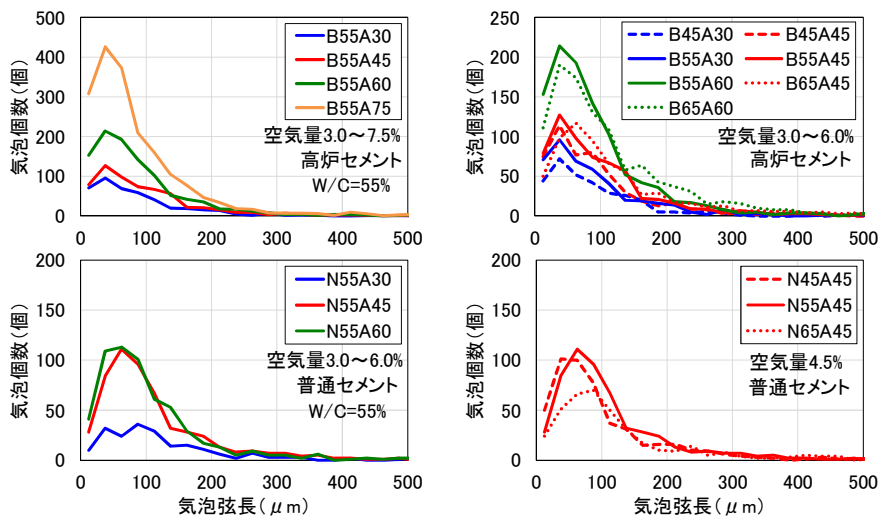
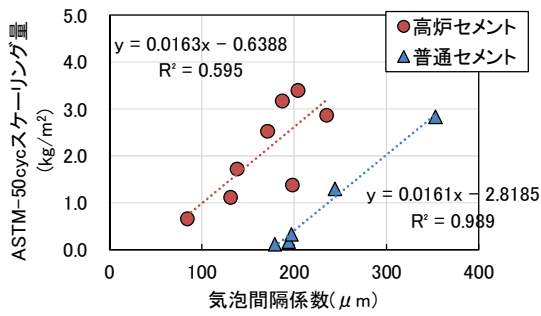
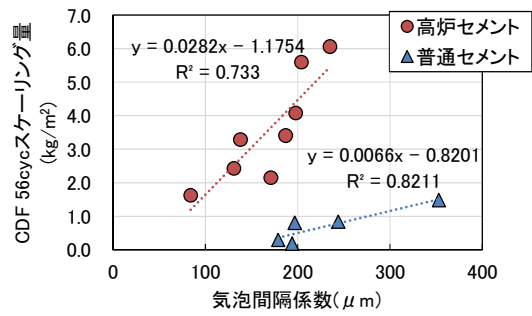


図-6 硬化コンクリートの気泡分布



(a) ASTM 法 50 サイクルのスケールリング量との関係



(b) CDF 法 56 サイクルのスケールリング量との関係

図-7 各試験法におけるスケールリング量と気泡間隔係数の関係

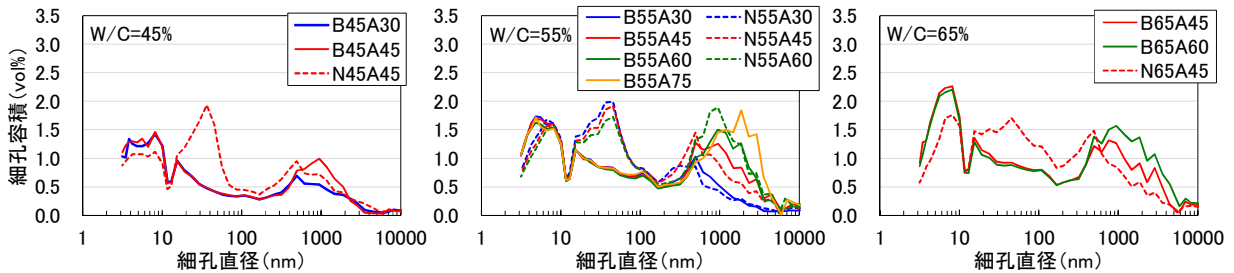


図-8 空気量が異なるコンクリートの細孔径分布の比較（水中養生材齢 28 日）

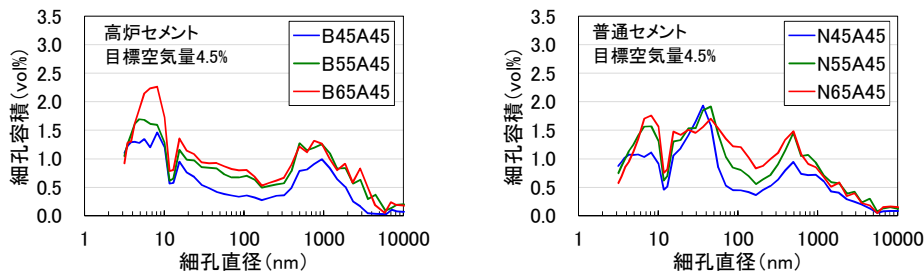


図-9 水セメント比が異なるコンクリートの細孔径分布（水中養生材齢 28 日）

たものを示す。同一セメントでは、水セメント比が同じ場合、概ね細孔径 200nm 以下の範囲の細孔容積は空気量の違いによらず差はないが、200nm 以上の範囲の細孔容積は空気量が多いほど多くなった。これについて、桂ら⁵⁾は、水銀圧入法による細孔径分布の測定結果には気泡の影響が含まれ、空気量による差は主として細孔径約 200nm 以上の範囲に現れることを示しており、本研究において細孔径 200nm 以上の範囲でみられた細孔容積の増加についても、空気量の多少によるものと考えられる。以上より、同一セメントで水セメント比が同じ場合、空気量の影響を除けば細孔構造は変化が無いと考えられる。

図-9 は同一空気量で水セメント比が異なる場合の細孔径分布を比較したもののだが、水セメント比の低減により全体に細孔容積が減少している。鎌田ら⁹⁾は、コンクリートの耐凍害性におよぼす細孔構造の役割について統計的に解析した結果、細孔半径 17.8nm~1000nm の範囲の細孔量と耐凍害性に相関があり、凍結最低温度が-18℃で行われる ASTM C666 A 法による耐凍害性は、この範

囲の細孔量が多いほど耐凍害性が低下することを示している。本研究で実施したスケールリング試験とは試験条件が異なるが、水セメント比の低減によりこの範囲の細孔容積は減少しており、水セメント比低減によるスケールリング劣化の抑制要因として細孔構造があると考えられる。

他方、セメントの違いでみると、図-8 で示したように普通セメントと高炉セメントでは細孔径分布が異なり、普通セメントは細孔径 20nm 程度から 500nm 程度の範囲の細孔容積が高炉セメントよりも多く、20nm 以下の範囲の細孔容積は普通セメントの方が少ない傾向がみられる。前述した耐凍害性に影響を及ぼすとされる細孔径範囲の細孔容積は、普通セメントの方が高炉セメントよりも多いが、スケールリング量は高炉セメントの方が多く、これだけではスケールリング量の違いを説明できない。

遠藤ら⁷⁾は、コンクリート表面強度が低いほど表層部に水分が蓄積されやすく、かつ透水係数が低いほど表面からの凍結に伴う未凍結水の移動時に生じる水圧が高まるため、スケールリングが生じやすくなると報告している。これを細孔構造で考えると、コンクリート表層部の細孔

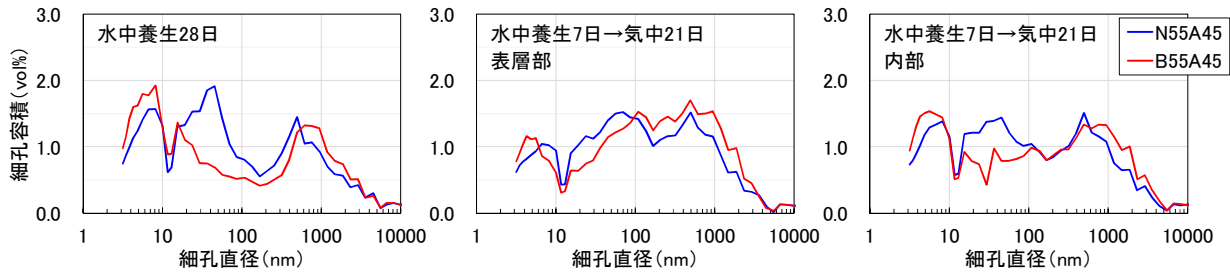


図-10 各試験法におけるスケーリング量と気泡間隔係数の関係

が粗大で、内部の細孔が緻密なほどスケーリングは生じやすくなると考えることができる。本研究で用いたスケーリング試験用供試体は、試験前養生として材齢7日まで水中養生後、材齢28日まで気中養生を21日間行っているため、コンクリート表層部と内部の細孔構造は異なると考えられる。これを確認するため、一部の配合について、スケーリング試験用供試体と同様に養生した供試体について、打込み面表層5mm部分から採取した試料と、供試体高さ(100mm)の中間高さの内部から採取した試料について細孔径分布の測定を行った。

(2) 気中養生の影響を受けたコンクリートの細孔構造

図-10に各セメントを用いた水セメント比55%、目標空気量4.5%のコンクリートの表層部と内部の細孔径分布をそれぞれ示す。なお、比較として水中養生28日の細孔径分布を併記した。

いずれのセメントにおいても、気中養生を実施したものは、水中養生28日に比べて細孔径20~1000nmの範囲の細孔容積が多く、特に表層部の細孔容積が多かった。また、高炉セメントの細孔容積は、水中養生28日では普通セメントより少なかったが、気中養生の影響を受けた場合、表層部は普通セメントとほぼ同程度か細孔径100nm以上の範囲では多く、逆に内部は普通セメントより少なかった。このことから、高炉セメントは普通セメントより表層部は水分を蓄積しやすく、表面から凍結した場合、未凍結水の内部方向への移動時に発生する水圧は相対的に大きくなると考えられ、このことが高炉セメントでスケーリング量が増大した一要因と考えられる。なお、本研究においては、供試体の一部でしか確認していないことから、スケーリング抵抗性の標準的な評価試験方法の確立に向けては、試験前の養生の影響のほか、試験面の影響等を含めてさらに精緻な検討が必要である。

4. まとめ

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- (1) 微細で良質な空気量の増加や水セメント比の低減により、塩分供給下での凍結融解作用によるスケーリング劣化の抑制が可能である。
- (2) ASTM法とCDF法により、配合によるスケーリン

グ対策の効果を概ね同様の傾向として評価することが可能であり、両試験によるスケーリング量には相関が認められる。

- (3) セメントの種類により各試験法におけるスケーリング量の大小関係が逆の傾向を示したことについては、試験条件の違いのほか、コンクリートの細孔構造の違いが影響していると考えられる。
- (4) スケーリング抵抗性は気泡組織と細孔構造の影響を受け、特に、コンクリート表層部の細孔が粗大で内部の細孔が緻密なほどスケーリングは増大する可能性がある。

参考文献

- 1) 土木学会：2012年制定コンクリート標準示方書設計編，pp.157-160，2013.3
- 2) 権代由範，庄谷征美，月永洋一，子田康弘：塩化物環境下におけるスケーリング抵抗性の評価試験法に関する基礎的研究，コンクリート工学論文集，第20巻第1号，pp.59-70，2009.1
- 3) 山口裕貴，澤部智子，中村拓郎，堀口敬：凍結融解作用によるコンクリートのスケーリング試験方法に関する研究，土木学会第65回年次学術講演会講演概要集，V-436，pp.871-872，2010.9
- 4) 高橋幹雄，宮里心一：RILEM CDFとASTM C 672の温度条件がスケーリングに及ぼす影響，土木学会第65回年次学術講演会講演概要集，V-437，pp.873-874，2010.9
- 5) 桂修，漆崎要，吉野利幸，鎌田英治：水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡，コンクリート工学論文集，第10巻第1号，pp.65-77，1999.1
- 6) 鎌田英治，千歩修，田畑雅幸，田中宏和：コンクリートの耐凍害性におよぼす細孔構造の役割についての統計的解析，日本建築学会構造系論文集，第487号，pp.1-9，1996.9
- 7) 遠藤裕丈，田口史雄，嶋田久俊：スケーリング劣化の予測に関する基礎的研究，コンクリート工学論文集，Vol.27，No.1，pp.733-738，2005.7