

博士論文

コンクリートのソルトスケーリング劣化機構及び
その対策に関する研究

岩手大学大学院 工学研究科 機械・社会環境システム工学専攻

田中 舘 悠登

目次

<u>第1章 序論</u>	1
1.1 研究の背景.....	1
1.2 研究の目的.....	4
1.3 本研究の構成.....	6
第1章の参考文献.....	7
<u>第2章 ソルトスケーリング劣化に関する既往の研究</u>	9
2.1 諸言.....	9
2.2 ソルトスケーリング劣化の形態及び構造物における事例.....	9
2.2.1 ソルトスケーリング劣化の形態.....	9
2.2.2 構造物における劣化事例.....	10
2.2.3 供用環境下における凍害危険度の検証.....	11
2.3 ソルトスケーリングにおける劣化要因および特徴.....	12
2.3.1 供用環境の影響.....	12
2.3.2 材料および配合の影響.....	14
2.3.3 ソルトスケーリング劣化の特徴.....	16
2.4 ソルトスケーリング劣化の既往のメカニズム.....	17
2.4.1 内部ひび割れの劣化メカニズム.....	17
2.4.2 ソルトスケーリングの劣化メカニズム.....	20
2.5 既存のソルトスケーリング試験.....	24
2.5.1 諸外国のソルトスケーリング試験規格.....	25
2.5.2 日本国内におけるソルトスケーリング試験.....	27
2.5.3 既往の試験方法の課題.....	28
2.6 施工による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動.....	28
2.6.1 ポンプ圧送および振動締固めが空気量に及ぼす影響.....	29
2.6.2 ポンプ圧送および振動締固めがソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響.....	29
2.7 結言.....	31
第2章の参考文献.....	33
<u>第3章 新規のソルトスケーリング抵抗性試験の有用性に関する検討</u>	39
3.1 諸言.....	39
3.2 小片凍結融解試験の概要.....	39

3.2.1	供試体作製方法	39
3.2.2	試験条件	40
3.2.3	ソルトスケーリング抵抗性の評価指標	40
3.3	小片凍結融解試験の再現性の確認および改良	41
3.3.1	ソルトスケーリング劣化の再現性に関する評価	42
3.3.2	ふるい目の寸法の検討	46
3.3.3	骨材の粒度の検討	47
3.3.4	試験体寸法の検討	48
3.4	既往のソルトスケーリング試験との整合性	49
3.4.1	試験条件	49
3.4.2	凍結防止剤溶液の種類の影響	50
3.4.3	配合の影響（空気量）	55
3.5	結言	58
	第3章の参考文献	60
	<u>第4章 ソルトスケーリングの劣化メカニズムに関する検討</u>	61
4.1	諸言	61
4.2	配合の影響	61
4.2.1	使用材料	61
4.2.2	水セメント比の影響	61
4.2.3	細骨材セメント比の影響	63
4.2.4	空気量の影響	65
4.3	環境条件に基づくソルトスケーリングの発生条件に関する検討	66
4.3.1	冷却時の最低温度の影響	66
4.3.2	-10℃以上におけるソルトスケーリング劣化	68
4.3.3	氷点下における降温と昇温が及ぼす影響	72
4.4	凍結防止剤溶液の凍結状態に基づくソルトスケーリングの劣化メカニズムの検討	77
4.4.1	凍結防止剤溶液の凍結融解挙動	78
4.4.2	既存のソルトスケーリングの劣化メカニズム	80
4.4.3	ソルトスケーリングの劣化メカニズムの検討	82
4.5	結言	86
	第4章の参考文献	89

第5章	ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下に関する検討	91
5.1	諸言	91
5.2	ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性低下に関する検討	91
5.2.1	実験概要	91
5.2.2	加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変化	93
5.3	加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下の対策	102
5.3.1	中空微小球のソルトスケーリング抵抗性	102
5.3.2	中空微小球による加圧対策	105
5.4	結言	110
	第5章の参考文献	112
第6章	道路構造物のソルトスケーリング危険度マップの提案	113
6.1	諸言	113
6.2	ソルトスケーリング危険度マップ作成の概要	113
6.2.1	ソルトスケーリングの発生温度の定義	113
6.2.2	ソルトスケーリング危険度マップ作成手順	114
6.3	供用環境下における最低気温および凍結防止剤の散布量	115
6.3.1	気温データ	115
6.3.2	凍結防止剤の散布量	123
6.4	道路構造物のソルトスケーリング危険度マップ	124
6.4.1	ソルトスケーリング危険度の判定基準	124
6.4.2	岩手県における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップ	125
6.4.3	東北地方における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップ	126
6.4.4	既存のマップとの比較	127
6.5	結言	129
	第6の参考文献	130
第7章	結論	132

第1章 序論

1.1 研究の背景

セメント・コンクリートは、材料の調達が容易で、強度等の要求性能を満たし、耐久性や耐火性に優れるため、古くから土木構造物・建築構造物の建設材料として、最も広く使われている。コンクリートは大断面で安定性を必要とする構造物または大きい曲げモーメントに抵抗するような剛性の高い構造物を経済的に造ることができるため、土木分野では橋梁・トンネル・道路・ダム・などにコンクリートが用いられている。

わが国では、経済成長に伴い建設需要が高まり、1955年から1973年にかけての高度経済成長期以降に多くの構造物が建設された。現在橋長15m以上の橋梁は14万橋以上に達している。橋梁の寿命は、構造物の性能的な議論とは一線を画すものの「減価償却資産の耐用年数等に関する大蔵省令」等を引用して、一般に50年程度と言われることがあり、建設後50年以上経過する1970年代以前に建設された橋梁は約41,000橋にもものぼる¹⁾¹⁾。今後建設後50年以上を経過する橋梁は増加し続け、多くの構造物が寿命に差し掛かっていると見える。そのため、土木構造物の長寿命化が望まれており、コンクリート構造物の適切な劣化予測および維持管理が今後の重要な課題となっている。

そのため、構造物の長寿命化においてコンクリート構造物の耐久性向上が求められる。日本コンクリート工学会¹⁾²⁾では、「コンクリート構造物の耐久性とは、構造物の性能や機能の経時的な低下に対する抵抗性のことである。構造物（部材）の機能とは、目的または要求に応じて構造物（部材）が果たす役割であり、構造物（部材）の性能とは、目的または要求に応じて構造物（部材）が発揮する能力のことである。すなわち、コンクリート構造物の耐久性とは、気象作用、化学的侵食作用、物理的摩耗作用、その他の劣化作用などに抵抗し、構造物に要求される力学的ならびに機能的な性能を長期間にわたって発揮する能力のことをいう。」と定義している。そして、コンクリートの劣化現象として、塩害、中性化、化学的侵食、アルカリ骨材反応などの化学的なものと、凍害、すりへり作用などの物理的なものを挙げている。

コンクリート構造物の劣化現象は、気候などの環境条件が支配的であり、構造物の供用環境での地域特性が大きく反映される。東北地方や北海道などの積雪寒冷地域では凍害が主な劣化現象であり、コンクリート構造物の耐久性確保における重要な課題となっている。凍害とは、コンクリート中の水分の凍結膨張によって発生するものであり、長年にわたる凍結と融解の繰り返しによってコンクリートが徐々に劣化する現象である^{1)3,4)}。凍害は、大きく4つの劣化形態に分類されており、内部損傷の「ひび割れ」、ひび割れの進行により生じる「崩壊」、骨材の破壊により生じる「ポップアウト」、表面損傷の「スケーリング」である。ひび割れは空隙水の凍結膨張による生ずるコンクリートの膨張により生じる現象で、劣化を受ける部分や部材の拘束によってひび割れの形態が異なる。ひび割れが進行することでコンクリートの全体が粒状になって、崩壊が生じる。

ポップアウトは、骨材中の空隙水の膨張により骨材が破壊され、コンクリート表層付近の骨材とセメントペーストが剥離する現象である。スケーリング劣化は、凍結融解作用により、コンクリート表層からモルタル部が剥離する劣化現象である。凍害による構造物の劣化過程は概ね（図 1.1 表 1.1¹⁻⁴⁾、凍結融解作用によってコンクリート表面にスケーリング等の劣化が発生するまでの潜伏期、骨材が露出し剥離するまでの進展期、コンクリートのかぶりの減少により鋼材の腐食が露出するまでの加速期、鋼材腐食が進行する劣化期に区分される。一般的な維持管理においては、凍害による劣化を加速期および劣化期まで放置するのは望ましくない。

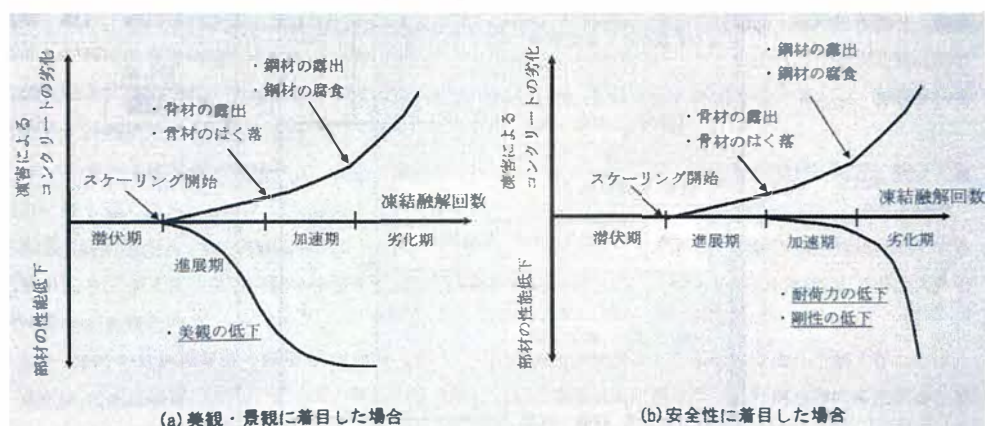


図 1.1 凍害による劣化進行過程の概念図¹⁻⁴⁾

表 1.1 部材の耐力および剛性低下を対処とした場合の各劣化仮定の定義と期間を決定する要因¹⁻⁴⁾

劣化過程	定義	期間を決定する要因
潜伏期	凍結融解作用を受けスケーリングが発生するまでの期間	凍害発生の可能性の有無、最低温度、凍結水量、凍結融解回数
進展期	コンクリート表面の劣化が進行し、骨材が露出、もしくははく離するまでの期間	最低温度、凍結水量、凍結融解回数
加速期	鋼材が露出したり、鋼材腐食が開始するまでの期間	凍害深さ、鋼材の腐食速度
劣化期	鋼材が腐食が進行し、耐荷性の低下が顕著な期間	凍害深さ、鋼材の腐食速度

構造物のデータベースに基づいた東北地方の県別の凍害健全度と供用年数の関係¹⁻⁵⁾によると、供用後 25 年程度でも健全度 2（劣化が鉄筋まで進行し劣化期の始まり）にまで低下するものや供用後 50 年以上経過しても健全度 3,4（粗骨材の露出または軽微なスケーリング）の構造物も存在しており、構造物の供用環境により劣化の進行度が異なることが報告されている。

長谷川・藤原¹⁻⁶⁾は、外気温、日射、風速、積雪量および降雨量の気象データを基に、日本各地のコンクリート構造物の凍害危険を算出して 6 段階に分類し、図 1.2 に示す日本の凍害危険度マップを作成した。この凍害危険度マップによると、岩手県は、北上山地において最高ランクの 5 から沿岸地域に最低ランクの 0 を有することが



図 1.2 凍害危険度マップ¹⁻⁶⁾

報告されている。凍害危険度 5 の地域は、日本国内に北海道と岩手のみに存在しており、岩手県の北上山地は日本で最も凍害が厳しい地域である事が想定されている。

凍害に対しては AE 剤（界面活性剤）により連行される直径 20-500 μm 程度の気泡（連行空気）が有効^{1-7,8)}であり、日本工業規格（JIS A 5308：レディーミクストコンクリート）が 1978 年に改訂され AE 剤および AE 減水剤を用いた AE コンクリートが標準となり対策が取られている。尚、骨材の空隙内部の水分が凍結する際の膨張圧で生ずるポップアウトについては、吸水率の高い低品質な骨材により起因するため、吸水率の低い骨材の使用が行われている。

1992 年に「スパイクタイヤ粉じんの発生防止に関する法律」¹⁻⁹⁾ 施行されて以降、冬期間の交通安全のため塩化ナトリウム（NaCl）などの塩化物系の凍結防止剤の散布量¹⁻¹⁰⁾が行われ、それに伴い沿岸部の構造物を中心に報告されていたスケーリング劣化が、内陸部の道路構造物でも報告されるようになった。近年では、凍結防止剤の散布の増大に伴い、道路構造物において主にスケーリング劣化が報告されている。岩手県および北海道の橋梁を中心とした構造物の凍害劣化を目視観察による調査を行った研究によると、スケーリング劣化の発生割合が高く、スケーリング深さが 10mm を超えるスケーリングが 4 割程度生じることが報告されている¹⁻¹¹⁾。このことから、スケーリング劣化は、ソルトスケーリング劣化とも呼ばれている。

ソルトスケーリング劣化は初期の段階では劣化自体がコンクリート構造物の耐久性に与える影響は小さく、構造物の美観の低下程度である。しかし、ソルトスケーリング劣化の進行により表面の緻密性の低下および断面の損失が生じ、塩化物イオンなどの物質移動抵抗性の低下が起るため鋼材の腐食の発生および腐食の進行が加速される。それゆえ、凍結防止剤の散布によるソルトスケーリング劣化の促進に起因する構造物の性能低下が懸念されている。

ソルトスケーリング劣化の対策として、コンクリートの使用材料や配合による材料設計による対策、表面含浸剤による表層品質を高める表面含浸工法等の対策が行われている。東北地方においては、2017年に国土交通省東北地方整備局が、凍結抑制剤（凍結防止剤）が散布される環境下における凍害（ソルトスケーリング劣化）を防止する目的で新設構造物の材料設計による対策手法を規定する「東北地方における凍害対策に関する参考資料（案）」^{1・12}を通知している。この資料では、気象条件と凍結防止剤の散布量とを基に各道路の路線の凍害危険度を種別し、その対策を規定しており、特に厳しい凍害環境（種別S）においては日本工業規格（JIS A 5308）に規定された空気量の範囲の適用を除外し、目標空気量を7%程度となるようにコンクリートの配合を定めることができるとしている。積雪寒冷地域の構造物の高耐久化に向け、ソルトスケーリング劣化の対策は急務である。

1.2 研究の目的

積雪寒冷地域に供用されるコンクリート構造物の耐久性向上のためには、耐凍害性の確保が不可欠である。1992年に「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」施行されて以降、塩化ナトリウム（NaCl）などの塩化物系の凍結防止剤の散布量が行われる様になり、凍結防止剤の散布の増大に伴い、道路構造物において主にソルトスケーリング劣化が報告されている。冬期間の交通安全を確保する上で凍結防止剤の散布は避けられないため、凍結防止剤により助長されるソルトスケーリング劣化の対策は急務である。

ソルトスケーリング劣化については、構造物の耐久性に関連する材料、配合および供用環境に関して様々な先行研究^{1・16, 17, 18, 19}が存在し、様々な劣化メカニズム^{1・17, 18, 19, 20}が提案されている。しかし、劣化メカニズムの本質や、発生条件については明らかになっていないことが多い。更に近年では、混和材や凍結防止剤の種類の多様化により、コンクリートのソルトスケーリング抵抗性に及ぼす要因は複雑、多岐にわたる。

このような現状において、ソルトスケーリング対策を講じるためには、根本的な劣化メカニズムの解明や、構造物の供用環境のソルトスケーリング危険度について適切に把握する必要がある。

ソルトスケーリング抵抗性の評価試験として米国規格で実績があるASTM C 672^{1・21}やヨーロッパ規格のRILEM CDF^{1・22}があるものの、これらの試験方法では大型供試体を必要とし、更に最終的な試験結果が出るまでに時間を要する。そのため、これらの試験方法では多くの水準の試験を行うのは不向きである。既存のソルトスケーリング試験方法の短所に着目し、2011年に小山田らは小片凍結融解試験^{1・23}を提案している。小片凍結融解試験では小型供試体を用いるため、簡便かつ省力的に、一度に多くの水準の試験が可能であり、ソルトスケーリング劣化の早期判定が可能である。更に、凍結融解試験終了後の試験体をそのままの状態を観察・解析することが可能である。そこで、本

研究では、一つ目の目的として、小片凍結融解試験の改良点を整理し、ソルトスケーリング劣化の再現および ASTM C 672 などの既存の試験方法との整合性について確認し、試験方法として有用性について確認することを目的とした。更に、この小片凍結融解試験により、ソルトスケーリング劣化に影響すると考えられる要因について整理し、ソルトスケーリングの劣化メカニズムを検討することを二つ目の目的とした。

ソルトスケーリング劣化の対策としては、主に AE 剤（界面活性剤）により連行される直径 20-500 μm 程度の連行空気（エントレインドエア）の導入が行われている。しかし、連行空気は、ポンプ圧送や振動締固めなどの施工の影響を受け変動することが報告^{1-24, 25)}されており、実構造物のソルトスケーリング抵抗性の低下が懸念されている¹⁻²⁶⁾。更に、一般の工事現場において、空気量の管理は現場到着時の荷卸し時点までで、ポンプ圧送および振動締固めの影響については管理されていない場合が多い。また、ポンプ圧送による空気量の変動メカニズムは検討が少なく、不明な点が多い。本研究では、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動について検討することを三つ目の目的とした。また、ソルトスケーリング抵抗性を加味したポンプ圧送の対策について検討した。

新設構造物の材料設計および既設構造物の維持管理において、ソルトスケーリング対策を講じるためには、構造物の供用環境のソルトスケーリング危険度について適切に把握する必要がある。これまで、気象データを基にコンクリート構造物の凍害劣化の危険度予測が行われ凍害危険度マップが提案されている。しかし、凍害危険度が 0 か 1 程度の地域において、主にソルトスケーリング劣化による凍害が報告されており、必ずしも構造物の凍害による損傷と自然環境から求めた凍害危険度が一致するわけではないことが報告¹⁻²⁷⁾されている。この要因としては、長谷川ら¹⁻⁶⁾や成田¹⁻²⁸⁾らが提案した凍害危険度マップは主に凍害によるひび割れを想定しているため、凍結防止剤の散布に伴い劣化が顕著となるソルトスケーリング劣化について適応が可能か不明であることが挙げられる。国土交通省東北地方整備局では、「東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)」¹⁻¹²⁾において、凍結防止剤の散布によるソルトスケーリング劣化の危険度について、岩城ら¹⁻²⁹⁾の GIS における気象データおよび地形データを基にした東北地方の凍害ハザードマップと、凍結防止剤散布量データマップとを掛け合わせて東北地方の凍害危険度を区分している。しかし、ソルトスケーリングの劣化メカニズムの観点に基づく判定がなされておらず、有用性につて懐疑的な面もある。そこで本研究では、二つ目のなったソルトスケーリング劣化の発生条件に基づき、岩手県をはじめとする積雪寒冷地域の東北地方におけるソルトスケーリング劣化の危険度を検討することを四つ目の目的とした。

以上より、本論文では、積雪寒冷地域における構造物のソルトスケーリング抵抗性向上を図るべく、ソルトスケーリングの劣化メカニズム、ソルトスケーリング劣化の対策の課題および構造物のソルトスケーリング劣化の発生の危険度について検討を行う。

1.3 本研究の構成

本論文は以下のように構成されている。

第1章 序論

第2章 ソルトスケーリング劣化に関する既往の研究

第3章 新規のソルトスケーリング抵抗性試験の有用性に関する検討

第4章 ソルトスケーリングの劣化メカニズムに関する検討

第5章 ポンプ圧送によるソルトスケーリング抵抗性の低下に関する検討

第6章 道路構造物のソルトスケーリング発生危険度マップの提案

第7章 結論

第1章では、本論文の背景および目的について述べる。

第2章では、ソルトスケーリング劣化に関する既往の研究についてとりまとめ、当該研究における現状の課題を明確にし、本研究の位置づけを明確にする。

第3章では、新規のソルトスケーリング抵抗性試験である小片凍結融解試験の有用性を確認するため、ソルトスケーリング劣化の再現性の確認。次いで、試験体寸法や評価指標の改良および、ASTM C672などの既存のソルトスケーリング抵抗性試験との整合性について検討する。

第4章では、第3章においてソルトスケーリング劣化の試験として有用性が確認された小片凍結融解試験により、ソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件を解明することを試みる。ソルトスケーリング劣化に影響すると考えられる水セメント比や空気量などの配合の影響および、冷却時の最低温度や凍結防止剤の濃度などの環境の影響について検討する。

第5章では、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動について検討する。フレッシュモルタルにポンプ圧送を模擬した一時的な加圧を行い、加圧による硬化体中の気泡組織の変化とソルトスケーリング抵抗性の変化について評価し、一時的な加圧の影響について考察する。また、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動の対策として、中空微小球型の混和材による空気の導入方法による対策の有効性について、AEモルタルと同様の試験を行い評価した。

第6章では、4章で明らかとなったソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件並びに、供用環境に基づき、岩手県をはじめとする積雪寒冷地域の東北地方におけるソルトスケーリング劣化の危険度を検討する。

第7章では、本論文で得られた知見を取りまとめる。

【第1章の参考文献】

- 1-1) 国土交通省：平成23年度道路構造物に関する基本データ集，国土技術政策総合研究所研究資料，第693号，2012
- 1-2) 日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'07，2007
- 1-3) 日本コンクリート工学会研究会 北海道支部：凍害と耐久性設計研究委員会 報告書，2008
- 1-4) 土木学会：2007年度制定 コンクリート標準示方書[維持管理編] 2007
- 1-5) 日本コンクリート工学会 東北支部：コンクリート構造物のLCC評価研究委員会，pp.59，2012
- 1-6) 長谷川寿夫，藤原忠司：“凍害 コンクリート構造物の耐久性シリーズ”，技報堂出版，pp.71-80，1988
- 1-7) T.C. Powers: The air requirement frost- resistance concrete. Proceedings of the Highway Research Board, 29, pp.184- 211, 1949
- 1-8) 坂田昇，菅俣匠，林大介，橋本学：コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察，コンクリート工学論文集，Vol.23, No.1, pp.35-47, 2012
- 1-9) 環境省：スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律施行令及びスパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律施行規則の施行について，法令・告示・通達<<https://www.env.go.jp/hourei/04/000033.html>> 2019年9月1日アクセス
- 1-10) NEXCO 東日本の橋梁に関する更新事業の概要 <<https://www.kozobutsu-hozen-journal.net/series/detail.php?id=21&page=2>>2019年9月1日アクセス
- 1-11) 袴田豊：コンクリートの耐凍害性に及ぼす骨材の影響に関する研究，岩手大学学位論文，2008
- 1-12) 国土交通省 東北地方整備局：東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)，2017.3
- 1-13) G.J. Verbeck, P. Klieger: Studies of “salt” scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp.1-17, 1957
- 1-14) S. Lindmark: Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: studies and hypothesis”, Ph.D. thesis (Report TVBN 1017), Lund Inst. Tech., Lund, Sweden, 1998.
- 1-15) D.J.Janssen, The influence of material parameters on freeze-thaw resistance with and without deicing salt, frost resistance of concrete, pp.3-11, 1997
- 1-16) 月永洋一，庄谷征美，阿波稔，植田孝行：コンクリートのスケーリング抵抗性に及ぼす粗骨材品質の影響に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.53, pp.785-790, 1999
- 1-17) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research 37, pp.1022-1034, 2007

- 1-18) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: スケーリング劣化に及ぼすコンクリート表面に発生する応力の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.817-822, 2017
- 1-19) M,Pigeon and R.Pleau, Durability of Concrete in Cold Climates, E & FN SPON, pp.11-30, 1995
- 1-20) Jochen Stack and Bernd Wicht (訳者: 大田利隆, 左伯昇): Dauerhaftigkeit Von Beton, 社団法人セメント協会, p.180, 1999
- 1-21) ASTM C672, Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals
- 1-22) RILEM Recommendation: CDF TEST –Test method for the freeze-thaw resistance of concrete– test with sodium chloride solution (CDF), 1996
- 1-23) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介: スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.935-940, 2011
- 1-24) 小山田哲也, 太田和彦, 林大介, 佐久間啓吾: トンネル覆工コンクリートのスケーリング抵抗性確保に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.847-852, 2015
- 1-25) 中田善久, 大塚秀三, 毛見虎雄: ポンプ圧送に伴う高性能 AE 減水剤コンクリートの圧送前後の品質, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.223-228, 2007
- 1-26) 小山田哲也, 平戸謙好, 山本英和: コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす施工による空気量の変化の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.803-808 2019
- 1-27) 日本コンクリート工学: 自然環境下のコンクリート劣化研究委員会 委員会報告書, pp. 6-17, 2018
- 1-28) 成田健, 小山慎一郎, 三橋博三: 実構造物群の調査結果に基づく凍害損傷リスクマップの作成に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.19, No.1, pp.29-38, 2008
- 1-29) 岩城一郎, 子田康弘, 石川雅美, 小山田桂夫: 東北地方におけるブリッジマネジメント支援ツールの構築, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.3, pp.75-87, 2013.9

第2章 ソルトスケーリング劣化に関する既往の研究

2.1 緒言

コンクリート構造物の劣化現象は世界各国で様々に報告されており、構造物の供用環境により起こる劣化現象は大きく異なるため、地域特性の把握が構造物の維持管理に欠かせない。我が国では、東北地方や北海道などの積雪寒冷地域においては、凍害がコンクリート構造物の高耐久性確保における課題の一つである。1992年に「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」施行されて以降、道路造物において主にソルトスケーリング劣化が報告されるようになり問題となっている。

本章では、ソルトスケーリング劣化の対策を講じる上での課題について、構造物における劣化事例、供用環境の危険度予測、環境や使用材料と配合がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響、既往の劣化メカニズム、ソルトスケーリング試験方法および施工によるソルトスケーリング抵抗性の低下の観点から取りまとめた。

2.2 ソルトスケーリング劣化の形態および構造物における事例

2.2.1 ソルトスケーリング劣化の形態

凍害とは、コンクリート中の水分が凍結融解作用によってコンクリートに劣化を生じさせる現象である。凍結融解作用を受けるコンクリートの硬化程度から以下の2つに大別されている^{2.1)}。

①コンクリートの打ち込み後から凝結硬化の初期段階に凍結融解作用を受け、コンクリートが劣化する（初期凍害）

②硬化後のコンクリートが凍結融解繰り返しにより被害を受ける凍害

①は、材齢初期のコンクリートが1～数回の凍結融解繰り返しにより被害を受けるもので、硬化が得られない場合のほか、たとえ硬化しても所要の強度が得られない場合がある。

②は、十分硬化したコンクリートが、毎年繰り返される冬期間の凍結融解作用によって被害を受けるものである。これは、コンクリート中に含まれる水が凍結することにより生じるが、水は外部からの供給によって増加する。コンクリート中の水が多く、0℃以下の温度が低いほどコンクリートの組織が緩み、劣化が著しくなる。本研究では、十分に硬化したコンクリートが受ける凍害作用②を対象として検討を行う。

スケーリングとは、凍結融解作用により、コンクリート表層からモルタル部が剥離する劣化現象である（図 2.1）。1975年に洪^{2.2)}はコンクリートの凍害形態をまとめ、その中でスケーリング劣化の定義を「コンクリート表面がフレーク状に剥げ落ちること。モルタルまたはコンクリートの表面の部分的なフレーク化、または剥げ落ちの現象」とした。

劣化は、コンクリート表層のセメントペースト、モルタルの剥離から始まり、粗骨材間のモルタル、さらには粗骨材の剥落と進行する。

スケーリング劣化は初期の段階では劣化自体がコンクリート構造物の安全性に与える影響は小さく、構造物の美観の低下程度である。しかし、スケーリングの進行により表面の緻密性の低下および断面の損失が生じ、これらにより鋼材の腐食の発生および腐食速度の加速化が生じ、スケーリングを起因とした構造物の性能低下が懸念される²⁻³⁾。

スケーリングは、NaCl, CaCl₂等の凍結防止剤散布環境下において、劣化が促進・増大する。そのため、凍結防止剤の散布環境下の構造物では、スケーリングによるかぶりコンクリートの損失と塩化物の供給による鉄筋腐食の促進が生じている²⁻⁴⁾。

日本では、1992年にスパイクタイヤ使用規制が施工されて以降、積雪寒冷地域では車両走行の安全性を確保するために凍結防止剤の散布が行われ、内陸部の道路構造物においてスケーリングが顕在化している。世界各国の積雪寒冷地においても同様な現象が報告^{2-5, 6)}されており、喫緊の課題である。スケーリング劣化は、ソルトスケーリングとも呼ばれている。

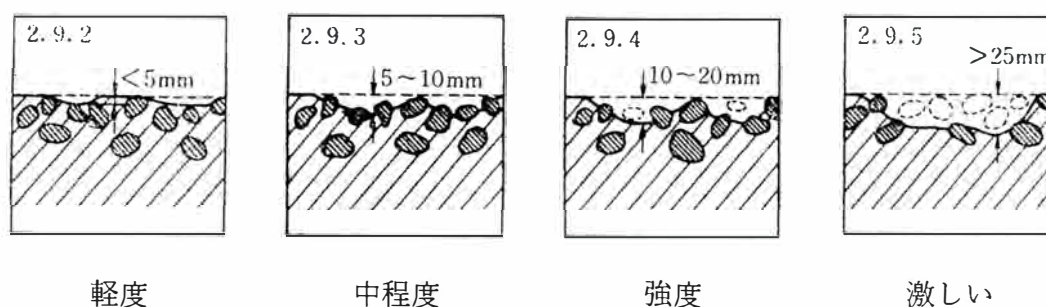


図 2.2 スケーリングによる劣化とその程度²⁻²⁾

2.2.2 構造物における劣化事例

岩手県および北海道の橋梁を中心とした構造物の凍害劣化について目視観察による調査を行った研究によると、スケーリングの発生割合が高く、スケーリング深さが10mmを超えるスケーリングが4割程度生じることが報告されている²⁻⁷⁾。

北海道開発局が管理する橋梁のうち、平成18年度に点検した695橋を対象として、主要な劣化機構についてまとめた報告によると、凍害単独で生じている橋梁数が92橋であった。また、凍害単独または凍害と塩害やASRといった他の劣化機構と複合的に劣化が進行している橋梁は120橋に上ることが報告されている²⁻⁸⁾。

近年東北地方のRC床版において、凍害、ASR、塩害と疲労破壊が複合的に発生する事で起こると考えられている砂利化（土砂化）が報告^{2-4, 9)}されており問題となっている。砂利化は、散布された凍結防止剤（塩化物）が床版の上縁に浸透することで、凍害、

ASR および塩害が促進され、そこに交通荷重が繰り返されることで起こると考えられている。

2.2.3 供用環境下における構造物の凍害危険度の検証

これまで、気象データを基にコンクリート構造物の凍害劣化の危険度の予測が行われている。長谷川ら²⁻¹⁰⁾は、外気温、日射、風速、積雪量および降雨量の気象データを基に、日本各地のコンクリート構造物の凍害危険度を算出し6段階に分類し、日本の凍害危険度マップ(図1.2)を作成した。成田ら²⁻¹¹⁾は、長谷川らの凍害危険度マップを基に、気象庁の「メッシュ気候値2000」を用いた気象データおよび、新潟県と東北地方7県の水力発電所構造物の凍害被害現地調査(176地点)の結果から、新たに凍害損傷リスクマップ(図2.2)を試作した。これらの地図によると、岩手県や北海道などの積雪寒冷地域では危険度4と5が存在しており凍害の危険度が高い事がわかる。岩手県では、山間部が凍害の危険度が高く、北上山地の区界地域においては危険度が5と本州で最も凍害の危険度が高いと考えられる。

上記の凍害危険度マップは主に内部ひび割れ劣化について予測したものであり、凍結防止剤の散布に伴い劣化が顕著となるスケーリングの危険度を検討するためには凍結防止剤の散布影響について兼ね合わせて検討する必要があると考えられる。

岩城ら²⁻¹²⁾は、凍結防止剤の散布によるスケーリングの危険度の予測において、GISにおける平均気温および地形データを基に東北地方の凍害ハザードマップと、凍結防止剤散布量が重なったときに劣化が顕著となることを示している。

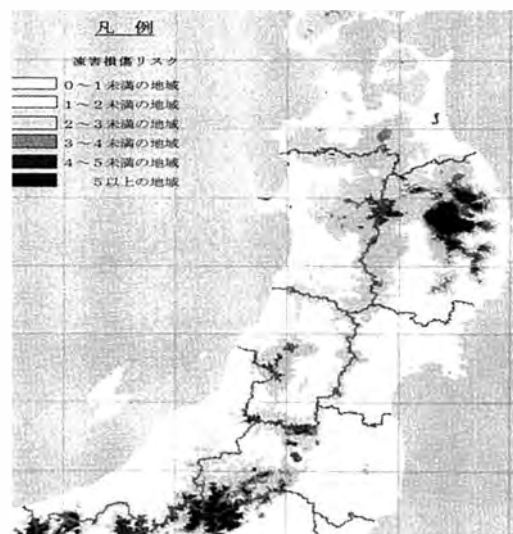


図 2.2 凍害損傷リスクマップ²⁻¹¹⁾

上記のマップらを用いて構造物の材料設計や維持管理が行われているものの、近年では長谷川らの提案する凍害危険度が0か1程度の中国地方や九州地方などにおいて、主にスケーリングによる凍害劣化が報告されており、必ずしも構造物の凍害による損傷

と自然環境から求めた凍害危険度が一致するわけではないことが報告²⁻¹³⁾されている。この要因としては、構造物の材料設計、施工の影響、供用環境と観測点との自然環境の乖離および凍結防止剤の散布などが影響していると考えられる。これまで提案された凍害の危険度予測マップでは、気象条件等の外的要因に注目しており、凍害（特にスケーリング）のメカニズムや構造物の耐凍害性（内的要因）の観点からの検討が行われていないことが課題として挙げられる。

2.3 ソルトスケーリングにおける劣化要因および特徴

スケーリング劣化には様々な要因が影響して生ずるとされている。そこで本節では、スケーリングに関連する因子を、劣化の生じる供用環境、構造物の耐久性に関連する材料および配合影響に分けて整理する。

2.3.1 供用環境の影響

スケーリングを含めた凍害劣化は、気温、水分供給および凍結防止剤などの供用環境の影響を強く受ける。そのため、凍結防止剤、温度、飽水度および吸湿度の影響については重点的に行われている。このことについて取りまとめる。

(1) 凍結防止剤の影響

凍結防止剤の散布環境下においてスケーリングが発生・促進されるため、古くから凍結防止剤種および濃度の影響をベースに検討している研究が多い。また、無機や有機といった凍結防止剤の種類に関わらずスケーリングが発生することから、物理的現象および化学的現象から凍結防止剤の影響について検討がなされている。

1957年に Verbeck²⁻⁶⁾らは、non-AEとAEコンクリートを対象に、凍結防止剤の種類および濃度がスケーリングに及ぼす影響について検討を行った。その結果を図2.3に示す。結果を考察し論文には、以下のように記載されている。①凍結防止剤として使用される化合物は、無機と有機、また塩化物と非塩化物の区別なくスケーリングが生じた。②コンクリート表面に溶液が存在しない場合にはスケーリングが発生しない。（真水の場合スケーリングは発生しない。）③いずれの凍結防止剤溶液の場合も、質量パーセント濃度2-4%で大きなスケーリング量を生ずる（ペシマム濃度の存在）。この結果は、多くの研究結果^{2-14, 15, 16)}と一致しており多くの支持を得ている。そのため、スケーリングの基本現象を表していると考えられる。

小山田ら²⁻¹⁴⁾は、凍結防止剤の種類および濃度によりスケーリング量は相違し、塩化物系より酢酸系の凍結防止剤によるスケーリング量が多いと述べた。また剥離片の形状は凍結防止剤の陽イオンの種類により異なる傾向にあることを示唆した。また、種類および濃度の凍結防止剤によるコンクリート表面の氷がコンクリートに作用する応力を考察して、スケーリング量との関係を検討している。

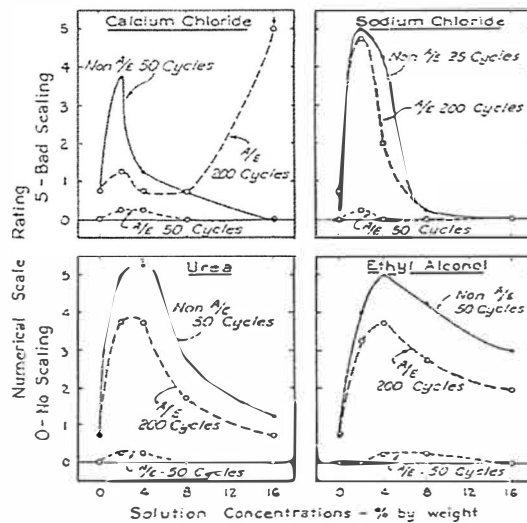


図 2.3 スケーリングに及ぼす濃度の影響²⁻⁶⁾

Lindmark²⁻¹⁶⁾ は、コンクリート表面から深さ方向に塩分浸透量を測定し、①内部の塩分濃度が高まらなくても、表層のスケーリングが見られたこと、②塩分濃度が高いものでもスケーリングが多いとは限らないことから、スケーリングは、コンクリート表面の塩分濃度が支配的であるとした。

凍結防止剤とコンクリート中の成分が化学反応を起こしてスケーリングの発生・促進を招く可能性も検討されている。藤井ら²⁻¹⁷⁾ は、塩化マグネシウムと塩化カルシウムを使用した場合に、コンクリート表面の水酸化カルシウムが化学反応し、細孔構造が多孔化してスケーリングが生ずると説明している。なお、低濃度（質量濃度 3%）の水溶液を使用する場合においても、凍結によって水溶液が濃縮されることにより、水酸化カルシウムの溶脱が起こると述べている。一方で、Stark ら²⁻¹⁸⁾ は、塩化ナトリウムを使用した場合、化学的な影響が他の凍結防止剤より小さく、一般的に物理的な作用のみが起こると説明した。

近年では、凍結防止剤溶液の凍結過程に注目し凍結膨張圧について着目している研究²⁻¹⁹⁾ も存在する。最終的な膨張圧は氷の方が大きいものの、膨張圧と時間を積算した値 S は、スケーリング量と正の相関があり、純水に比べて NaCl 水溶液の方がよりこの S が高いことを述べている。しかし、冷却速度が実環境に比べて高いことから有効性については懐疑的である。

(2) 温度の影響

Jacobsen ら²⁻²⁰⁾ は、高強度コンクリートにおける冷却速度および冷却最低温度影響について検討を行い、ひび割れでは冷却速度が速いほど劣化が進行し、スケーリングでは冷却速度が遅いほど劣化が進行することを明らかにしている。尚、冷却時の最低温度

で保持している時間が長いほど劣化が進行することを報告している。Studer²⁻²¹⁾は、最低温度-18℃、-16℃、-13℃、-11℃の4水準でスケーリング試験実施し、温度が低いものほど、スケーリング量が大きいことを示した。また、温度が2℃の差をもつ-18℃と-16℃、-13℃と-11℃の差分を検討した結果、低い温度(-18℃と-16℃)でのスケーリング量の差分が大きく、温度が低い程スケーリング量は多くなると述べた。

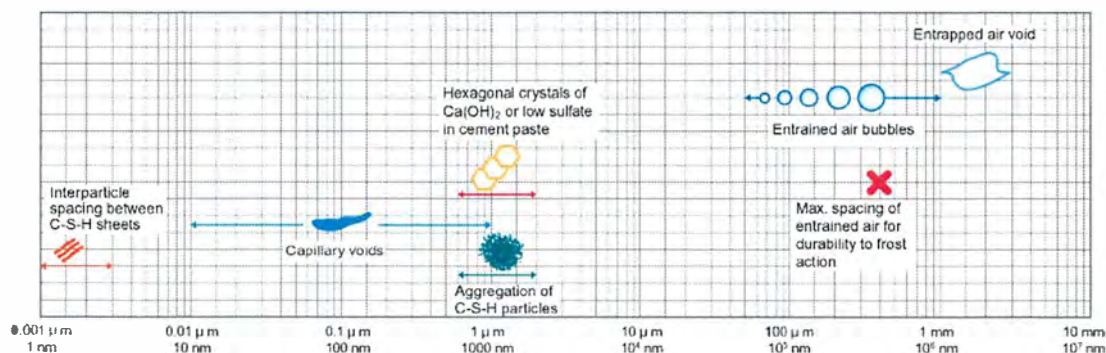
(3) 飽水度および吸水度の影響

凍害は、コンクリート内の細孔中の水分の凍結により生じるため、コンクリートの飽水度は、凍結融解抵抗性に大きく影響を与える^{2-16, 22)}。凍害劣化の内部ひび割れと飽水度との関係²⁻²²⁾によると、飽水度が85%以上で劣化が生じることが報告されている。夏期などの凍結融解が起こらない時期での乾燥と吸湿の繰返しにより、耐凍害性の低下が懸念されている^{2-23, 24, 25)}。青野ら²⁻²⁶⁾は、低水セメント比のコンクリートでは、乾燥によりC-S-Hのナノ構造レベルにおける空隙構造の粗大化し、耐凍害低下すると述べている。宮菌ら²⁻²⁷⁾は、乾燥湿潤繰返しの影響について、脱水と吸水作用によりインクボトル空隙のボトルネック部分の開口が起こり、連続空隙が増加し吸水量の増加が生じ、凍結融解抵抗性が低下することを報告している。そのため、乾燥による空隙構造の粗大化により、飽水度の増加により凍結融解抵抗性が低下する。特に表面劣化のソルトスケーリングは乾燥が大きく影響すると考えられる。

2.3.2 材料および配合の影響

セメント硬化体は、多孔質材料であるため、体積の数%空間が存在する。その空間は、図2.4²⁻²⁸⁾に示すように、直径はnmからmmオーダーと広い範囲に存在し、空気または水で充されている空隙(pore)および、空気が存在する気泡(air void)とに分けられる。空隙は、コンクリートを主要構成するセメント水和物であるケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)中の層間に生ずるゲル空隙(gel pore)と、水和物間に生ずるより大きな毛細管空隙(capillary pore)とからなる。毛細管空隙は、コンクリート表層部から内部まで連続しており、空隙内の水は乾燥などにより逸散し、周囲を湿潤状態にすることで再び水で充填される。気泡は、直径が数20-500 μ m程度で真球に近い形のエントレインドエアと、直径が500 μ m以上の歪な形をするエントラップドエア(entrapped air)に分けられる。現在、エントレインドエアとエントラップドエアの定性的な判別基準はない。更に、コンクリートおよびモルタルはセメントペースト部と骨材の界面に幅数10 μ m程度の遷移帯と呼ばれる空隙が存在する。これらの、空隙構造やセメント水和物がコンクリートの強度や耐久性等の物性を支配する^{2-29, 30)}。そのため、コンクリートの材料および配合がスケーリングに及ぼす影響を取りまとめる。

凍害において、空隙は水分の凍結サイトとなるため、ひび割れと空隙構造の関係について研究²⁻³¹⁾が行われており、空隙内の水分は0℃では凍結せず、空隙半径の低下によって凍結温度が低下することが明らかとなっている。



Dimensional range of solid and pores in a hydrated cement paste.

図 2.4 コンクリート中の空隙と気泡の大きさ²⁻²⁸⁾

(1) 水セメント比とセメントの種類

スケーリングは、凍害劣化の内部ひび割れと同様に、水セメント比が低いほど、構造が緻密になり耐久性が向上することが報告^{2-32, 33, 34)}されている。高炉スラグやフライアッシュ等の混和材を使用した。混合セメントについては様々に研究がなされている。混和材の使用によりスケーリング抵抗性が向上するという報告²⁻³⁵⁾があるものの、スケーリング抵抗性の低下が多くの研究^{2-15, 36)}で指摘されている。その要因として、強度発現が遅いことや炭酸化の影響が指摘²⁻³⁶⁾されている。Endohら²⁻³⁷⁾は、炭酸化の影響が小さい高炉セメント・コンクリートについて検討を行っており、高炉セメントによる内部組織の緻密化により、内部への透水性が低下し、表層に水分が蓄積され凍結時の膨張圧が大きいと、スケーリング抵抗性が低いと述べている。

(2) 骨材の影響

月永ら²⁻³⁸⁾は、13種類の粗骨材を使用して粗骨材種の影響を比較した。粗骨材の種類によりスケーリング量は大きく異なり、最大で5倍程度のスケーリング量の差が生じたことが報告しており、骨材の吸水率が起因していると述べている。また、骨材のヤング係数の影響や線膨張係数などの物理的特性が耐凍害性に影響することも報告^{2-39, 40)}されている。高炉スラグを細骨材として使用したコンクリートは凍結融解抵抗性、硫酸塩抵抗性および硫酸抵抗性が向上することが報告^{2-41, 42, 43)}されている。その要因として高炉スラグ細骨材の表面での水和反応による、遷移帯の緻密化であると説明されている²⁻⁴³⁾。

(3) 連行空気の影響

連行空気導入はコンクリートの凍害による内部ひび割れの対策として有効である。空気量 3.5%以上である場合、凍結融解抵抗性が向上する²⁻⁴⁴⁾。空気量と耐凍害性の関係をもとに、日本工業規格 (JIS A 5308) では、AE コンクリートの標準空気量を $4.5 \pm 1.5\%$ に規定している。また、坂田ら²⁻⁴⁵⁾ は、耐久性指数と気泡径 0.15mm (150 μ m) 未満の気泡および 0.3mm (300 μ m) 未満の気泡の空気量との関係を検討し、耐久性指数と 0.15mm 未満の気泡の空気量との相関性が高いことを明らかにしている。

スケーリング劣化においてもひび割れ同様に連行空気が有効であると報告されている。Pigion ら²⁻⁴⁶⁾ は実構造物のスケーリング劣化度 (目視レーティング) と気泡間隔係数の関係を検討し、気泡間隔係数が大きいほど、目視レーティングは大きくなりスケーリング劣化が激しくなることを示している。内部損傷では、気泡間隔係数の目標は 200,あるいは 250 μ m と言われているが、この値でも目視レーティングで 2~3 (一部の粗骨材が露出する程度) のスケーリングが発生しており効果は限定的である。Giergiczny ら²⁻⁴⁷⁾ は高炉スラグ混入量を実験要因として耐凍害性について検討しており、気泡間隔係数が増加するとスケーリング量が増加する傾向にあると報告している。小山田ら^{2-48, 49)} も、同様に硬化体の空気量が高いほどスケーリング抵抗性が向上することを報告している。更に、80 μ m 以下の連行空気が増加することでスケーリング抵抗性が向上する報告²⁻⁴⁸⁾ している。

スケーリング抵抗性に対するエントレインドエアの効果としては、Powers らが発表した修正浸透圧説²⁻⁵⁰⁾ を拡大解釈することにより説明されるのが一般的である²⁻⁵¹⁾。NaCl 等の凍結防止剤が毛細管空隙に存在し、毛細管空隙とゲル空隙内の凍結防止剤溶液の濃度差が、水の引き寄せの駆動力となる。浸透圧を低減するために空気量は必要であると考えられるが、直接的に因果関係を論じた論文はなく、浸透圧と気泡の関係には不明な点が残っている。Sun ら²⁻⁵²⁾ は、スケーリングの劣化メカニズムの 1 つである Glue-Spall Theory から連行空気を導入したモルタルは、モルタル自体の温度変化に伴う変形量が大きいため、氷との変形量差が小さく作用する応力が高まらなると説明している。

これらの研究を基に、スケーリング対策として、国土交通省東北地方整備局では、「東北地方における凍害対策に関する参考資料 (案)」²⁻⁵³⁾ において、凍害の危険度を 4 段階に種別し、新設構造物の材料設計による対策手法を規定している。その中で、特に厳しい凍害環境 (種別 S) においては、日本工業規格 (JIS A 5308) に規定された空気量の上限値を引き上げ、目標空気量を 7%程度のコンクリート配合の選定を可能としている。

2.3.3 ソルトスケーリング劣化の特徴

本節でこれまで取りまとめた研究などを引用して、Valenza II ら²⁻⁵⁴⁾ は、スケーリン

グ劣化の特徴を、以下に示す 8 つの項目にまとめている。

- ① コンクリートの表面からペーストおよびモルタルがうろこ状に剥離する劣化現象である。
- ② 溶質（凍結防止剤）の種類に関係なく、塩水の濃度 3.0%で劣化が大きくなる。（ペシマム濃度）
- ③ コンクリートの表面に塩水がない場合、劣化が生じない。
- ④ 最低温度が -10°C 以上の場合、劣化が生じない。最低温度で保持している時間が長いほど、劣化が大きくなる。
- ⑤ 連行空気の導入により、コンクリートのスケーリング抵抗性は向上する。
- ⑥ 空隙に存在する塩水の濃度より、表面に湛水している塩水の濃度が重要である。
- ⑦ 内部損傷のひび割れとスケーリングとの劣化度は相互関係にない。
- ⑧ スケーリング抵抗性は、コンクリートの表面層のセメントペーストの強度に関連している。

以上の特徴において、④の最低温度が -10°C 以上ではスケーリングが発生しないことは、配合によるコンクリート表面層の強度の変化（⑧と関連）や、乾燥によるコンクリート表面層の空隙構造の変化が起こるため、必ず成り立つとは言えないと考えられる。また、劣化要因については、様々に検討がなされているものの、未だにソルトスケーリングの発生条件は不明である。

2.4 ソルトスケーリング劣化の既往のメカニズム

本節では、これまでさまざまに提案されているスケーリングの劣化メカニズムについて整理する。1990 年代初頭まではスケーリング劣化のメカニズムは、凍害の他の劣化形態である内部ひび割れ、ポップアウトおよび崩壊と同一であると考えられていた。そのような経緯を踏まえ、本節ではソルトスケーリングの劣化メカニズムと関連する、内部ひび割れの劣化メカニズムについて整理した後に、スケーリング劣化のメカニズムについて整理する。

2.4.1 内部ひび割れの劣化メカニズム

内部ひび割れの劣化メカニズムは、1950 年代頃までに提案された、氷晶生成圧説⁵⁵⁾、水圧説²⁻⁵⁶⁾、および浸透圧説²⁻⁵⁰⁾を基に発展している。現在は、空隙構造の違いによる凍結点低下（凝固点降下）、過冷却現象による未凍結水の存在や、細孔壁表面に付着する吸着水層（不凍水層）の状態を基に、水理学的観点²⁻⁵⁶⁾ および熱力学的観点²⁻⁵⁷⁾ から劣化メカニズムのモデル化が検討されている。その中で、本節では凍結融解抵抗性における連行空気の有効性について説明する水圧説および、空隙中に存在する可溶性成分の存在による影響を説明している浸透圧説について説明する。

(1) 水圧説²⁻⁵⁶⁾

1949年に Powers は、氷晶生成圧説²⁻⁵⁵⁾では説明できなかった凍害のメカニズムについて水圧説 (Hydraulic Pressure Theory)²⁻⁵⁶⁾を提唱した。本理論の概念図を図 2.5⁵¹⁾の①に示す。本理論は、凍結過程においてコンクリート内部に氷が形成されると、その体積膨張によって未凍結水が押し出され、氷とは反対側に未凍結水の移動が生じ、氷周辺の毛細管空隙内の水圧が高まり、この水圧がセメントペーストに作用することでコンクリート内部にひび割れが発生すると説明している。この際の未凍結水の移動は、ダルシー則により説明され、コンクリートの透水性に影響されると説明している。

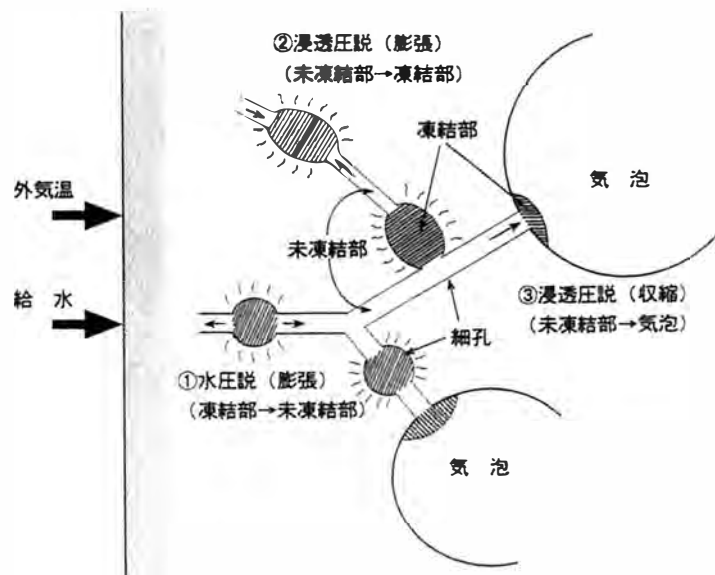


図 2.5 凍害メカニズム 概要図²⁻⁵¹⁾

更に、Powers は、気泡を連行することによりコンクリートの耐凍害性が向上することを、気泡が毛細管空隙から排水される未凍結水の逃げ場となり、このことにより水圧が緩和されることによると提唱している。Powers²⁻⁵⁷⁾は、凍結時に押し出された未凍結水が、セメントペーストの破壊を起こさず気泡に移動できる距離を求める理論式 (式 2.4.1) を提案した。その概念図を図 2.6⁵⁷⁾に示す。

$$\frac{L_{\max}^3}{r_b} + \frac{3L_{\max}^3}{2} = \frac{KT}{UR} \quad (\text{式 2.1})$$

L_{\max} : 水がペースト中を移動しなければならない最大距離, r_b : 気泡の半径

K : ペーストの透水係数, T : ペーストの引張り強度

U : 温度降下による凍結水量, R : 水の冷却速度

影響球と呼ばれ単一気泡 (白色) とそれを取り囲むセメントペースト (灰色) を想定し、このセメントペーストと気泡がコンクリート中に格子状に配置されている状態を想

定している。図 2.6²⁻⁵⁷⁾は、半径 r_b の気泡球を、厚さ L のセメントペーストで取り囲んでいる状態を示す。前提として、厚さ L のペースト中に存在する未凍結水は、すべて気泡に向かって排出される。式 2.4.1 より、ペーストの破壊を起こさず気泡に移動できる最大距離 L_{max} は、凍結速度が増加すると減少し、ペーストの引張り強度と透水係数が増加するほど増加する。コンクリートで、水が L_{max} 以上の距離を移動する条件の場合で、内部ひび割れが生じる。 L_{max} より短い距離に気泡が存在する場合、内部ひび割れは生じない。この理論を基に気泡間隔係数を提案しており、この指標は小さいほど気泡間が近接していることを示す。気泡間隔係数と耐久性指数の関係 (図 2.72²⁻⁵⁸⁾) によると、気泡間隔係数が小さいほど耐久性が向上することを説明している。一般に、気泡間隔係数を $250\mu\text{m}$ 以下に抑えることで劣化を防ぐことが出来ると言われている。

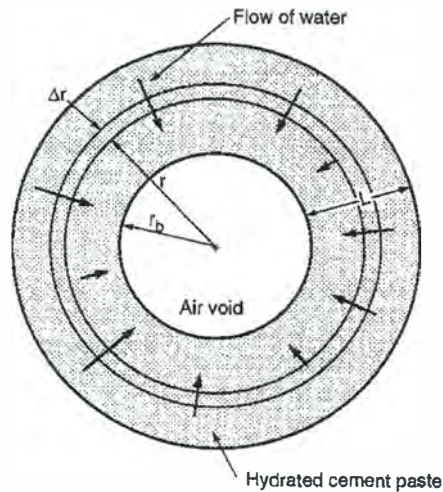


図 2.8 影響球²⁻⁵⁷⁾

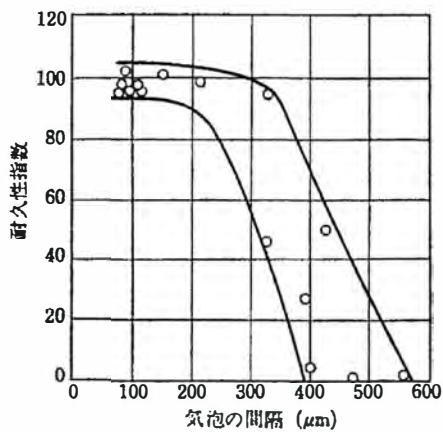


図 2.9 気泡の間隔と耐久性指数の関係²⁻⁵⁸⁾

更に、本理論に基づいて、桂ら²⁻⁵⁹⁾は過冷却水が凍結する際の急速な氷晶の成長により、水が氷に相変化する際の体積増が急激に生じ、体積増分に相当する不凍水が大きな流速で移動し、これにより生ずる圧力により組織破壊と変形が生じ、その結果が凍害として観察されるとした凍害機構を提案した。

(2) 浸透圧説^{2-50, 60)}

本理論²⁻⁶⁰⁾は、1956年に Powers により提案されたものである。本理論は、水圧説と同様に未凍結水の移動の際に生じる移動圧により破壊が生じるという理論である。しかし、水圧説は氷の形成による膨張圧が駆動力であるのに対し、本理論は氷-水-水蒸気の三相の化学ポテンシャルの差が駆動力として作用する。本理論のイメージを図 2.5 の②と③に示す。0℃以下で、一部の毛細空隙中で氷が形成される。氷の自由エネルギーは水の自由エネルギーよりも低いため、毛細管空隙とゲル空隙の平衡状態は消失し、ゲル空隙中の未凍結水は、氷が生成した毛細空隙への移動が誘発される。毛細管空隙に到達した未凍結水は、直ちに凍結する。その際に生じる移動水圧や凍結時の膨張圧がセメントペーストの破壊を引き起こす。

さらに Powers は、1975年に、細孔の空隙水中の Na₂O や K₂O などの可溶性成分の効果も考慮した修正浸透圧説²⁻⁵⁰⁾を発表している。水溶液の凍結は、純水を形成し、未凍結部の濃度の上昇を起こしながら凍結が進行する。毛細管空隙において水溶液が凍結した場合、毛細管空隙の未凍結部の濃度と、ゲル空隙内の溶液に濃度差が生じ、濃度の平衡を保つため、ゲル空隙からの水の移動が誘発される。

NaCl をはじめとする凍結防止剤は、可溶性成分であるため、凍結防止剤溶液により促進されるソルトスケーリング劣化は本理論を拡大解釈して説明されている。

2.4.2 ソルトスケーリングの劣化メカニズム

前述の通り近年では内部ひび割れとスケーリングの劣化メカニズムは異なると考えられ、コンクリート表面に凍結防止剤溶液の存在により起こるスケーリングの特徴を基にして、様々な劣化メカニズムが提案されている。本節では、スケーリングのメカニズムについてまとめる。スケーリングのメカニズムは、大きく4つに大別できる。1つ目はコンクリート表面上にできる氷の作用、2つ目はコンクリート表層部にできる氷の作用、3つ目は凍結防止剤散布時による融雪がコンクリートに及ぼす影響、4つ目は凍結防止剤や海水による化学的作用の影響である。

これらのメカニズムは対象としている状態・条件が異なる。それゆえ、各理論において、各理論の対象とすることについては説明することが可能であるが、他の条件などを対象とする場合では、包括的にソルトスケーリング劣化を十分には説明することができていない。現状では、ソルトスケーリング劣化を総合的に説明する理論は現状では存在しない。

(1) コンクリート表面上にできる氷の作用

Valenza II ら²⁻⁶¹⁾は、凍結時のコンクリート表面に存在する氷とコンクリートのひずみ差に起因してスケーリングが起こるとし、Glue-Spall theory を提唱している。本理論の基になるのは、Gulati ら²⁻⁶²⁾によって提案されたガラス表面の加工技術である。

この加工技術は、基盤のガラスとその上にショットブラストした高温のエポキシ樹脂との熱膨張率の違いにより、ガラス表面に独特の光沢を発生させる。

ガラスに比べエポキシ樹脂は熱膨張率が高いため、高温のエポキシ樹脂をショットブラストした後の冷却プロセス中では、ガラスによりエポキシ樹脂層の収縮が妨げられる。収縮を妨げられエポキシ樹脂層は、引張状態となって細分化され、島状にひび割れが発生する(図 2.8²⁻⁶¹⁾)。この応力がガラスに伝わって、ガラスの表面を剥ぎ取って、独特の光沢を生じさせる。

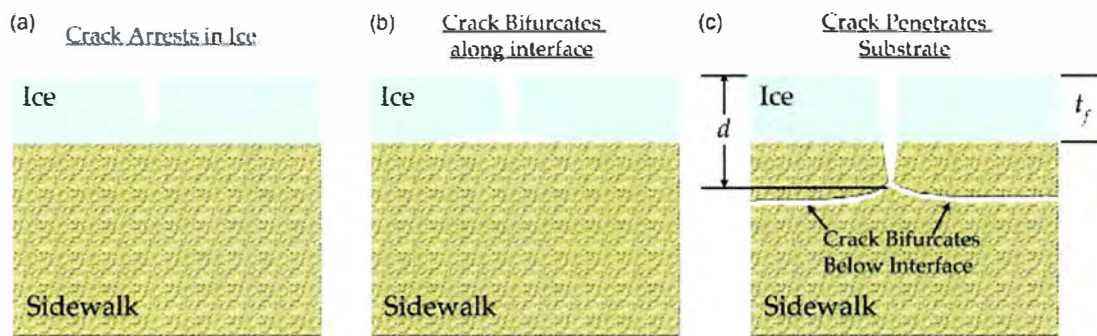


図 2.8 Glue-Spall theory による表層劣化モデル²⁻⁶¹⁾

この理論をコンクリートに援用する。コンクリートでは、凍結防止剤を使用する場合、溶液の凍結により溶質が未凍結水に排出され、温度低下とともに純氷の形成と未凍結水の高濃度化により凍結が進行する。共晶点に達しない場合、氷層には高濃度の未凍結水が存在するポケット(ブラインポケット)が形成される。氷層ができた後、温度さらに下がる過程で、氷は熱膨張係数に伴って収縮する。ブラインポケットは、周りの氷自体の収縮に耐えられなくなると圧壊し、大きい収縮を引き起こす。この収縮がコンクリート表面に作用してひび割れに至るとした。

本理論の妥当性については、ひずみゲージによる応力の測定や、破壊力学²⁻⁶³⁾や有限要素シミュレーション²⁻⁶⁴⁾による解析が行われている。

Sun ら²⁻⁵²⁾は Glue-Spall theory に基づいて、連行空気の効果について説明した。連行空気の導入により 0℃以下でのコンクリートの収縮量は増加し、表層とコンクリートのひずみ差が緩和される。これにより氷層のブラインポケットの圧壊が減少し、スケーリングが発生しないと説明している。この現象を図 2.9²⁻⁵²⁾に示して説明した。図中の Ice は氷の体積率を示し、Strength は氷の曲げ強度を示している。連行空気の無い 0%

と示したセメントペーストの表面に張られた氷は、 -10°C 付近で氷の曲げ強度に達して破壊する。一方、3%と6%のセメントペースト上の氷はセメントペーストが収縮して氷に追従するため供試体表面の氷層に働く応力が高まらず、氷が破壊しない。したがって氷の収縮にコンクリートが追従するため、スケーリング劣化が生じないとした。しかし、この結果は、解析が主であり硬化体のひずみおよび応力の測定は行われていない。

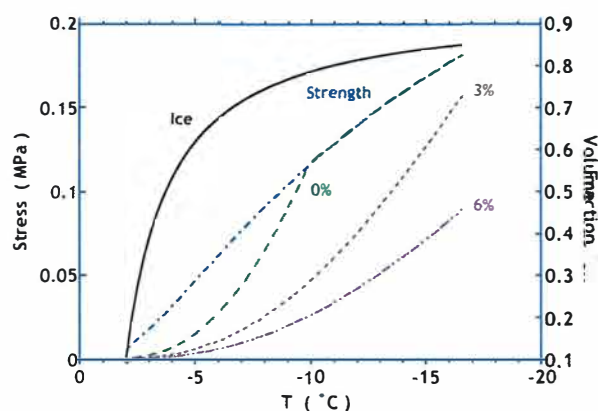


図 2.9 氷の曲げ強度と氷による応力の変化図²⁻⁵²⁾

小山田および樊ら^{2-14, 65, 66)}は、氷の収縮量とモルタルの収縮量からモルタル表層部に作用する応力を算出し、スケーリング量と応力において一定の関係が認められることを報告している。応力が小さい場合には、スケーリングは軽微であるものの、一定の応力を超えると、応力の増加に伴いスケーリング量は急増する。連行空気の効果もこの収縮ひずみの差から説明できるとしている。しかし、空気量が9%のモルタルの表面乾燥状態における -20°C での収縮量が 140μ 程度であり、一般的なコンクリートとモルタルの線膨張係数が $10\sim 11\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることからすると、気泡の連行による収縮量の増加が観察されているかは懐疑的である。

(2) コンクリート表層部にできる氷の作用

①飽水度の上昇（蒸気圧および浸透圧の作用）

Pigeon²⁻⁶⁷⁾らは、濃度の増加によって融点は降下し、氷は形成されにくくなるものの、蒸気圧は低下するため、水が吸収されやすくなることを指摘し、飽水度の上昇がスケーリング増大の一因としている。また、物理的な影響が大きいとする Verbeck らの考えを尊重する一方で、コンクリートを塩化物水溶液に長期間接触させると、化学的な影響が顕在化することを説明している。

② 層間凍結とアイスレンズ

- 1) 塩化物の濃度はコンクリートの表面が最も高く内部は低い、
- 2) 熱の放出は表面

から内部に伝達される。この 2 つの前提条件に基づき、Stark²⁻⁶⁸⁾ らは、コンクリートの層間凍結によるスケーリングの発生メカニズム (図 2.10²⁻⁶⁸⁾) を説明している。1) より、コンクリート内部では、内部方向 (深さ方向) への塩化物の濃度勾配と温度勾配が生じる。この塩化物の濃度勾配により、空隙内の水の凝固点が低下し、表面付近での凝固点の低下が大きく、深部ほど凝固点の低下が小さい状態となる。この凝固点の勾配と温度勾配の兼ね合いにより、冷却が開始すると、凍結層と未凍結層がコンクリート内部に形成される。最初に凍結する上層 (凍結層)、凝固点まで温度低下しておらず未凍結の状態の中層 (未凍結層)、凝固点の低下が少なく凍結している下層 (凍結層) が生じる。凍結層に未凍結層が挟み込まれた状態になる。さらに温度が低下して凍結が進行する場合、未凍結層が凍結し、その体積膨張が余剰水を押し出そうとするが、上下層の氷が余剰水の動きを制限し、中層の圧力が高まって膨張破壊に達し、上層部を持ち上げて、スケーリングに至る。しかし、これらの現象が、表面からどの範囲で生じているかは未だ解明されていない。

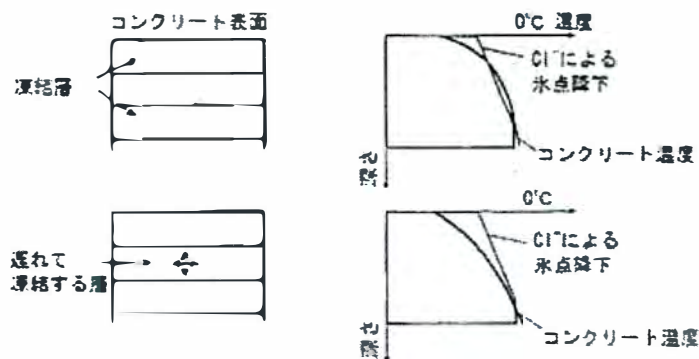


図 2.10 層間凍結モデル²⁻⁶⁸⁾

赤堀ら²⁻⁶⁹⁾ は、水が凍結すると潜熱が発生することに着目し、コンクリート中の潜熱量を測定し、深さ 1.25cm で潜熱量が最大値を示し、凍結水量が集中的に増大していることを報告している。このことについて、土壌の凍上 (下層からの水の吸い上げによって上層の氷晶が成長し、土壌が隆起する現象の主因であるアイスレンズの生成と類似した現象) が発生したことで、クラックを生じさせるのに十分な氷晶が生成され、スケーリングに至ったと述べている。しかし、これらの試験では、材齢初期のセメントペーストにより試験を行っており、透水性が高いと想定され、十分に硬化したコンクリートやモルタルに適用できるか不明である。

(3) 凍結防止剤散布時による融雪作用

本理論は、凍結防止剤の融雪作用により生ずるコンクリート表面と内部の温度差が発生する事を説明している。凍結防止剤が氷に接すると、融解と同時に飽和溶液が生成さ

れる。飽和溶液が生成された後、コンクリート内部から温度が低下したコンクリート表面に向かって熱の移動が起こり、コンクリートの熱量が急速に失われ、これに起因して収縮クラックが発生し、コンクリートがダメージを受けるとされている。

庄谷ら²⁻⁷⁰⁾のコンクリート表面に塩化ナトリウムを散布時のコンクリート内の温度変化およびひずみ変化を測定した実験によると、コンクリートの熱量が奪われて収縮ひずみが発生すること、そのひずみ量とスケーリング量は対応することを実験的に明らかにした塩化カルシウムを用いた散布実験については、佐野²⁻⁷¹⁾らの報告があり、同様にひずみが発生することを述べている。

本理論は凍結防止剤の散布時の影響を検討しており、凍結防止剤溶液とともにコンクリートを凍結融解させるスケーリングの促進試験規格とは対象とする状況が異なるため、本節で説明した(1)~(3)までのスケーリングの劣化メカニズムとの関係が不明である。

(4) 化学的作用

凍結防止剤とコンクリート中の成分が化学反応を起こしてスケーリングの発生・促進を招く可能性も検討されている。凍結防止剤の化学作用による主な原因は、凍結防止剤による水酸化カルシウムの溶脱によるコンクリートの多孔化である。凍結防止剤の溶液の影響した藤井²⁻¹⁷⁾は、塩化マグネシウムと塩化カルシウムを使用した場合に、コンクリート表面の水酸化カルシウムを化学反応によって別の化合物へ変化させ、スケーリングを引き起こすとした。塩化マグネシウムが作用する場合、化学反応によってコンクリートの表面に水酸化マグネシウムが析出し、コンクリート表面は緻密化する。ただし、緻密層より深部では水酸化カルシウムが溶脱するため、組織が多孔化してスケーリング抵抗性が低下すると説明した。塩化カルシウムが作用する場合には、濃度 5~30%の場合に、水酸化カルシウムが溶脱することと述べている。

コンクリートと化学反応しない尿素やエチレングリコールを凍結防止剤として用いた試験²⁻⁶⁾においてスケーリングが生じることや、スケーリングには塩分のペシマム濃度(3%)が存在することを本理論は説明することができないため、凍結防止剤の化学作用によりスケーリングが生じることが副次的な影響にとどまると考えられる。

2.5 既存のソルトスケーリング試験

本節では、これまで世界各国で提案されている耐凍害性の試験方法について整理し、凍結防止剤の作用を受けたコンクリートにおけるスケーリングの主要な試験方法について記載する。日本、ヨーロッパと北米において規格化されている各種凍結融解試験方法を表 2.1 に示す²⁻⁷¹⁾。ヨーロッパと北米では主に内部ひび割れを対象とする塩化物を用いない試験方法と、スケーリングについて対象とする塩化物を用いる試験方法が各々規格化されている。

一方、日本では日本工業規格において内部ひび割れを判定する試験方法 (JIS A 1148)²⁻⁷²⁾ のみが規格化されている。スケーリングを対象とする塩化物を用いる試験方法は、土木学会のコンクリート標準示方書に 2013 年に規定されたけい酸塩系表面含浸材の試験方法 (JSCE K 572)²⁻⁷³⁾ で部分的に規定されているだけである。この試験方法は、ヨーロッパの RILEM CDF²⁻⁷⁴⁾ を大きく取り入れたもので、けい酸塩系表面含浸材を塗布した試験体について行う試験である。JSCE K 572 は近年に規格化されているため、これまでの日本では、内部劣化を対象とする JIS A 1148 で質量変化を測定する方法、海外規格の RILEM CDF や ASTM C 672 によりスケーリング抵抗性の試験がなされている場合が多い。各種凍結融解試験方法は、内部劣化試験では相対動弾性係数による判定、スケーリング試験では試験面からのスケーリング量や表面の目視により判定することが一般的である。本節以下に各試験方法の詳細を記載する。

表 2.1 各地域において使用されている主なコンクリートの凍結融解試験方法の規格

実施地域 \ 対象	塩水を用いない 内部劣化試験	塩水を用いる スケーリング試験
日本	JIS A 1148	該当なし (JSCE K 572 一部)
ヨーロッパ	RILEM CIF	RILEM CDF (prEN 1230-9) German Cube SS 13 72 44
アメリカ	ASTM C 666	ASTM C 672

2.5.1 諸外国のソルトスケーリング試験規格

(1) 国際材料構造試験研究機関連合 RILEM CDF²⁻⁷⁴⁾

(Capillary Suction of De-icing Chemicals and Freeze-Thaw-Test)

本試験の試験体寸法は、種々のコンクリート寸法で実施することができる。通常は 15×15×15cm の立方体を作製し、打ち込み面に対し直角方向に切断した供試体 (15×15×7.5cm) を用いる。28 日養生終了後に、15×7.5cm の面 (試験体側面) をブチレンゴムあるいはエポキシ樹脂にて被覆する。被覆後、試験体を試験容器中のスペーサーの上に設置し、暴露面 (供試体下面) に 3%NaCl 水溶液が 5mm 浸かるように 7 日間

浸漬させる。その後、凍結融解試験を行う。スケーリング量は、凍結融解 28 サイクルまで、4 または 6 サイクル間隔で、試験液を濾紙により濾過し、ろ過分離した試験片を乾燥させ、その質量をスケール量 (kg/m^2) とする。判定はこのスケーリング量を用い、28 サイクル時の限界量として最大平均スケール量 $1500\text{g}/\text{m}^2$ としている。

(2) ドイツ工業規格 German Cube²⁻⁷⁵⁾

(Prüfung von Beton, Empfehlungen und Hinweise als Ergänzungen zu DIN 1048, Deutscher Ausschub für Stahlbeton)

本試験は、他の試験方法が試験体の一面を凍結防止剤水溶液に接触させ凍結融解試験を行うのに対し、試験体を 3%NaCl 水溶液中に浸漬させ全面が暴露した状態で凍結融解試験を行う。他の試験方法では温度管理を凍結防止剤溶液や試験槽で行うのに対し、本試験では凍結融解の温度管理は試験体内部で行われる。そのため、最低温度が他の試験方法よりも高い温度に設定されている。スケーリング抵抗性は、1,2,4,6 および 8 週で、供試体をブラッシングし、試験液を濾過し、残った試験片を 105°C で一定量になるまで乾燥させ、その質量をスケール量 (wt %) とする。

(3) スウェーデン規格 SS 13 72 44 (The Scandinavian Slab)²⁻⁷⁶⁾

「Concrete testing-Hardened concrete-Frost resistance Procedure, Method A」

本試験は、試験で作製される試験体や実構造物から採取したコア供試体について試験することが可能であり、室内試験供試体寸法は、 $15\times 15\times 15\text{cm}$ の立方体である。スケーリング抵抗性は、1,2,4,6, および 8 週で剥離した試験片を濾紙により濾過し、残ったろ過された試験片を 105°C で一定量なるまで乾燥させ、その質量をスケーリング量 (kg/m^2) として判定する。このスケール量をもとに、供試体のスケーリング抵抗性を 4 段階で評価し、最終スケール量が $0.10\text{kg}/\text{m}^2$ 以下の場合では非常に高いスケーリング抵抗性であると判定する。

(4) ASTM C 672/C672M-03²⁻⁷⁷⁾

「Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals」

本試験は、塩類がコンクリート表面のスケーリングに及ぼす影響を検討する試験であり、表面積が 0.045m^2 以上板状のコンクリート供試体の打設上面の上に枠等を用いて塩化ナトリウム水溶液等の塩化物水溶液を貯め、凍結時間約 17 時間、融解時間 7 時間を 1 サイクルとした。スケーリング抵抗性の判定は、5,10,15,25 および 50 サイクルにおいて、表 2.2²⁻⁷⁷⁾に示すスケーリングの進行度を 6 段階で分類した目視レーティングに基づき判定する。目視による判定であるため、試験実施者の熟練度等により、判定結果にばらつきが生じる可能性がある。

表 2.2 目視レーティング²⁻⁷⁷⁾

Rating	Condition of surface
0	No scaling
1	Very slight scaling (3mm depth, max, no coarse aggregate visible)
2	Slight to moderate scaling
3	Moderate scaling (some coarse aggregate visible)
4	Moderate to severe scaling
5	Severe scaling (coarse aggregate visible over entire)

2.5.2 日本国内におけるソルトスケーリング試験

(1) JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法」²⁻⁷²⁾

国内のコンクリートの耐凍害性は、本試験によって判定されるのが標準となっている。本試験は、凍結防止剤溶液（塩水）を用いない試験であり、コンクリート内部の劣化に着目したコンクリート内の水分凍結に起因する内部劣化を対象とする方法である。凍結融解サイクルに伴う動弾性係数の変動から劣化の進行度を判定する。動弾性係数の測定からは、その表層劣化に対しては評価ができない。スケーリングについては、試験体の質量変化から質量減少率を算出しスケーリングを判定する。

(2) JSCE K 572「けい酸塩系表面含浸材の試験方法」²⁻⁷³⁾

本試験方法は、コンクリート構造物に使用されるけい酸塩系表面含浸材の性能照査を行う試験の一つである。本試験方法は、RILEM CDF を大きく取り入れている。10×10×40cm の供試体を 10×10×10cm に切断し、型枠に接していた側面の 1 面にけい酸塩系表面含浸材を塗布し、塗布面について試験を行う。RILEM CDF と同様に、試験体を試験容器中のスペーサーの上に設置し、暴露面（供試体下面）に 3%NaCl 水溶液に浸かる様に設置し凍結融解試験を行う。外観観察と凍結融解 60 サイクル時点での累積スケーリング量 (g/m²) によりスケーリング抵抗性を判定する。累積スケーリング量は 6 体の試験体の平均値からとる。また、含浸材を塗布しない試験体（原状試験体）についても同様の凍結融解試験を行い、含浸材の塗布の有無での累積スケーリング量の比（質量損失比）から、けい酸塩系表面含浸材の効果を照査する。

(3) ASTM C 672 の簡便化法^{2-78, 79, 80)}

月永らは、ASTM C 672 の温度条件を自動制御し、供試体の試験対象面を変えることにより ASTM C 672 の省略化を試みている。スケーリング抵抗性の指標として、目視レーティングに加えて、ヨーロッパの試験方法と同様にスケーリング量 (kg/m²) を用

いている。目視レーティングとスケーリング量との関係（図 2.11²⁻⁷⁸⁾は、スケーリングが軽微な範囲ではよい相関があり、目視レーティング 3（いくつかの粗骨材の露出状態）以上の劣化になるとバラツキが大きくなるものの、ある程度相関があると報告されており、スケーリング量による定量的な判定がなされている。しかし、SS 13 72 44（非常に良い場合は 0.10kg/m²以下）や CDF（限界値 1500 g/m²以下）のように劣化基準値はない現状である。

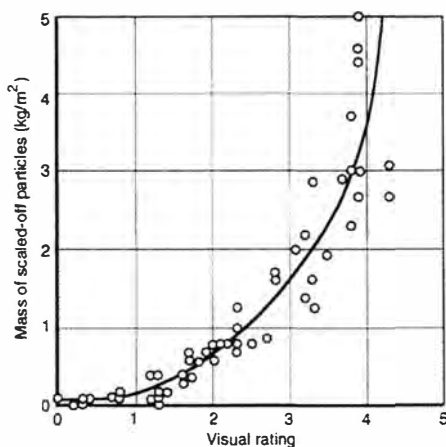


図 2.11 スケーリング量と目視レーティングの関係²⁻⁷⁸⁾

2.5.3 既往の試験方法の課題

これまで、ヨーロッパやアメリカでソルトスケーリング試験として規格化された試験方法について説明してきた。これらの試験方法は、15×15cm 以上の試験面を必要とし、試験体のバラツキの影響をなくするため同様の試験体を 3 体程度用いる。そのため、これらを格納できる比較的大きな冷凍装置が必要となる。また、温度プログラムも明確に規定されている試験が多いため、専用の試験装置が必要である。同一の配合条件で、様々な劣化因子について検討した研究が少ない。そのため、スケーリングの包括的な劣化メカニズムを解明するためには、簡易的かつ硬化体の解析が容易な試験方法の提案が求められる。

2.6 施工による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動

ソルトスケーリング劣化の主な対策は、主に AE 剤（界面活性剤）により連行される直径 20-500μm 程度の連行空気（エントレインドエア）の導入が行われている。しかし、フレッシュ時のコンクリート中の連行空気は不安定であるため、製造から運搬、ポンプ圧送、振動締固め等の各施工段階の影響を受け変動することが報告^{2-81, 82)}されている。それによる、実構造物やコンクリート製品の空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動が懸念されている²⁻⁸³⁾。本節では施工工程が空気量およびスケーリング抵抗性に及ぼす影響について取りまとめた。設定された要求性能を満足するコンクリート構造物を

つくるため、スランプや空気量等の試験方法により、施工現場ではコンクリートの受入れ検査²⁻⁸⁴⁾が行われている。生コンプラントから現場まででの空気量の変動は管理されている一方で、荷卸し時以降のポンプ圧送および振動締固めの影響については管理されていない場合が多い。そこで本節では、空気量の変動において不明な点が多いポンプ圧送および振動締固めの影響について取りまとめる。

2.6.1 ポンプ圧送および振動締固めが空気量に及ぼす影響

小山田ら²⁻⁸¹⁾は、レディーミクストコンクリートの製造から運搬、ポンプ圧送、振動締固め等の各施工段階でのフレッシュ時の空気量を測定した研究を行い、工場出発時に空気量約 6.5%だったコンクリートが、ポンプ圧送後に著しく低下し、振動締固めでも低下すると報告している。更に、硬化体の観察より空気量の損失は、ポンプ圧送にでは連行空気の消失、振動締固めではエントラップドエアの消失によるものが主であると報告している。

東北地方における凍害対策に関する参考資料²⁻⁵³⁾において、ポンプ圧送による空気量の低下を圧送時の水平換算距離と圧送高さそれぞれから整理し、水平換算距離に比べて、圧送高さの方が空気量の低下量に相関がある事が示されている。これは、圧送高さが高くなるほど、コンクリートを上昇させるため作用する圧力が増加し、空気量（気泡）が損なわれることが推察される。

一方で、中田ら²⁻⁸²⁾は、高強度・高流動コンクリートをはじめとした高性能 AE 減水剤を使用したコンクリートの圧送前後の品質変化について、日本建築学会と土木学会で発表された文献を取りまとめている。その調査結果では、いずれの強度レベル（水セメント比）においても、圧送前に比べて圧送後の空気量が概ね増加する傾向を示している。

細川ら⁸⁵⁾は、締固め方法等による影響について、スランプ $8.0 \pm 2.5\text{cm}$ のコンクリートを対象に振動締固めの影響を検討し、振動・締固め後の空気量は、練り上がり直後の空気量よりも低下するが、練り上がり直後の空気量が多いほど、振動後の空気量の減少が少なく、また、単位セメント量が多いものほど、振動・締固めによる空気量の減少量は少なくなる傾向にあることが示されている。振動締固めによる空気量の低下が生じるのは、振動による気泡どうしの合泡によるものと考えられる。

橋本ら²⁻⁸⁶⁾は、コンクリートの配合および打込み・締固めが、コンクリートの気泡径分布に及ぼす影響を把握するため、実構造物を模擬したマスブロック供試体の気泡径分布を測定した。締固めによって空気量が減少する結果となった。気泡径 0.30mm 未満の連行空気についても減少しており、この傾向はスランプが大きい建築用の配合に比べ、スランプが小さい土木用の配合がより顕著であることを示した。

ポンプ圧送および振動締固めにより、空気量が大きく変動することが分かった。しかし、使用材料、コンクリート配合、試験方法によりその空気量の増減の傾向は異なるこ

とが分かった。また、どのようなメカニズムで空気量が増減しているかはいまだ不明な状態である。

2.6.2 ポンプ圧送および振動締固めがソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響

小山田ら²⁻⁸³⁾は、連行空気がポンプ圧送により変動することから、ポンプ圧送の有無がスケーリング抵抗性に及ぼす影響について検討している(図 2.12)。において、ポンプ圧送を行った場合(a)と、ポンプ圧送無の場合(b)とを比較すると、同一の空気量の場合(凡例の数字がフレッシュ時の空気量)、ポンプ圧送によりスケーリング量が多くなる結果となった。硬化体の気泡径分布の結果を踏まえると、ポンプ圧送により連行空気が低下し、スケーリング抵抗性が低下することを明らかにしている。

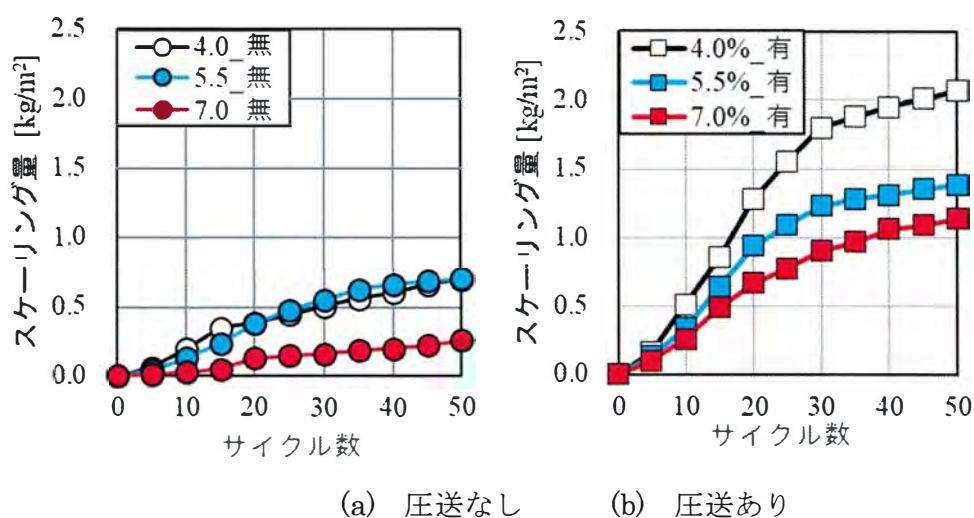


図 2.12 空気量とスケーリング抵抗性との関係²⁻⁸³⁾

片平ら^{2-87, 88)}は、空気量が振動締固めの影響によって低下することに着目し、空気量の低下がコンクリートの凍結融解抵抗性に与える影響について検討を行っており、振動締固めによって空気量は減少するが、真水に対する凍結融解抵抗性や塩水に対するスケーリング抵抗性に与える影響が小さいことを示した。さらに、硬化後の気泡分布の測定結果より、振動を与えても 300 μ m 以下の連行空気の残存率が比較的高く、凍結融解抵抗性やスケーリング抵抗性は連行空気の空気量とよく対応する結果が得られた。また、塩水が作用する場合、細骨材の品質もスケーリング量に大きな影響を与えることが明らかになった。

以上から、振動締固めや加圧によって連行空気が低下する場合では、スケーリング抵抗性が低下することが分かった。しかし、ポンプ圧送や振動締固めによる気泡径分布の変動から、凍結融解抵抗性の変動についての検討した実験が少なく、更なる検討が求められている。

2.7 結言

本章では、ソルトスケーリング劣化の対策を講じる上での課題について、構造物における劣化事例、供用環境の危険度予測、環境や使用材料と配合がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響、既往の劣化メカニズム、ソルトスケーリング試験方法および施工によるソルトスケーリング抵抗性の低下の観点から取りまとめた。以下に、ソルトスケーリング劣化における課題をまとめる。

① 供用環境の危険度予測

構造物の凍害の危険度に関する検討は古くから行われているものの、多くはひび割れ劣化を対象としたものである。凍結防止剤の散布に伴い劣化が顕著となるソルトスケーリングについて適応が可能か不明である。また、劣化メカニズムに即した検討は少なく、気象データに基づく危険度の照査と構造物の劣化状態が必ずしも一致するとは限らない。

② 環境や使用材料と配合が抵抗性に及ぼす影響および既往の劣化メカニズム

劣化要因については、様々に検討がなされているものの、ソルトスケーリングの発生条件が不明である。現状では、様々に劣化メカニズムが提案されているものの、ソルトスケーリング劣化を総合的に説明する理論は現状では存在しない。

③ ソルトスケーリング試験方法

わが国では凍結防止剤によりソルトスケーリング試験は、けい酸塩系表面含浸材の試験方法（JSCE K 572）において部分的には近年に規定されているのみである。海外のソルトスケーリング抵抗性の評価試験は大型試験体を必要とし、さらに最終的な試験結果が出るまでに時間を要する、そのため、これらの試験方法では多くの水準の試験を行うのは不向きである。

④ 施工によるソルトスケーリング抵抗性の低下

スケーリング劣化の対策として有効な連行空気は、施工により変動することが報告されているものの、変動に関する知見は少なく不明な点が多い。ポンプ圧送においては、空気量の減少が報告されている場合が多く、構造物のソルトスケーリング抵抗性の低下が懸念されている。

以上を踏まえると、気候や凍結防止剤の散布の影響によりソルトスケーリング劣化の危険度は、積雪寒冷地域内であっても地域によって差異が大きい可能性がある。そのような状況で、ソルトスケーリング劣化の対策を講じるためには、根本的な劣化メカニズムの解明が求められることが分かった。そのためには、スケーリングの発生条件を把握が欠かせず、適切に照査できる試験方法が必要である。また、対策方法としては連行空

気が有用であるものの、施工により空気量の変動することが報告されており、このことについて適切に理解することも求められることが分かった。

【第2章の参考文献】

- 2-1) 日本コンクリート工学会研究会 北海道支部：凍害と耐久性設計研究委員会 報告書，2008
- 2-2) 洪悦郎：コンクリートの凍害，コンクリート工学，13(3)，pp.33-44，1975
- 2-3) 日本コンクリート工学会：コンクリート技術の要点'07，2007
- 2-4) 佐藤和徳：東北地方の劣化状態を踏まえた復興道路事業におけるコンクリート構造物の品質および耐久性確保の実践的研究，日本大学学位論文，2017，pp.14-30
- 2-5) H. Arnfelt: Damage on Concrete Pavements by Wintertime Salt Treatment, Meddelande, vol. 66, Statens Väginstytut, Stockholm, 1943.
- 2-6) G.J. Verbeck, P. Klieger: Studies of "salt" scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp.1-17, 1957
- 2-7) 袴田豊：コンクリートの耐凍害性に及ぼす骨材の影響に関する研究，岩手大学学位論文，2008
- 2-8) 日本コンクリート工学協会 北海道支部：寒冷地コンクリート複合劣化要因研究報告書，2010年
- 2-9) 田中良樹，石田雅博，村越 潤：道路橋における凍結融解と ASR の影響を受けたコンクリートの劣化調査 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)，Vol.72, No.3 pp.214-233
- 2-10) 長谷川寿夫，藤原忠司：“凍害 コンクリート構造物の耐久性シリーズ”，技報堂出版，pp.71-80，1988
- 2-11) 成田健，小山慎一郎，三橋博三：実構造物群の調査結果に基づく凍害損傷リスクマップの作成に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.19, No.1, pp.29-38, 2008
- 2-12) 岩城一郎，子田康弘，石川雅美，小山田桂夫：東北地方におけるブリッジマネジメント支援ツールの構築，コンクリート工学論文集，Vol.24, No.3, pp.75-87, 2013.9
- 2-13) 日本コンクリート工学：自然環境下のコンクリート劣化研究委員会 委員会報告書，pp. 6-17, 2018
- 2-14) 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
- 2-15) 小山田哲也，羽原俊祐，高橋拓真，早坂洋平：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影響，セメント・コンクリート論文集，No.65, pp.354-359, 2011
- 2-16) S. Lindmark: Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: studies and hypothesis”, Ph.D. thesis (Report TVBN 1017), Lund

Inst. Tech., Lund, Sweden, 1998.

- 2-17) 藤井卓：塩分環境において凍結融解作用をうける硬化セメントペーストのスケーリング劣化機構に関する研究, 学位論文, 1984
- 2-18) Jochen Stark, and Bernd Wicht 著 (訳者：大田利隆, 下林清一, 佐伯昇)：コンクリートの耐久性—第2版—, pp.200-208, 2003
- 2-19) Haoxia.Ma, Hongfa.Yu, Jinliang.Tian, Yongshan.Tan , B.Da: The physical and mechanical properties of chloride-based deicers at 0~30°C, Construction and Building Materials 211 (2019) 721-729
- 2-20) Stefan Jacobsen, Dag H. Saether, Erik J.Sellevold: Frost testing of high strength concrete: frost/salt scaling at different cooling rates, Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 30, January-February 1997, pp 33-42
- 2-21) W. Studer, Internal comparative tests on frost-deicing salt resistance, International Workshop on the Resistance of Concrete to Scaling Due to Freezing in the Presence of Deicing Salts, Centre de Recherche Interuniversitaire sur le Béton, Université de Sherbrooke-Université Laval, Quebec, pp. 175-187 , August 1993
- 2-22) A.M. Neville (訳者：三浦向)：Properties of Concrete (和訳：ネビルのコンクリートバイブル), 技術堂出版, pp.665, 2004
- 2-23) 田畑雅雪, 鎌田英治, 宮崎重宗：コンクリートの耐凍害性に及ぼす乾燥の影響, セメント・コンクリート, No.383, pp.8-15, 1979
- 2-24) G. Fagerlund: The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete, Materials and Structures, Vol. 10, No. 58, July-August 1977
- 2-25) S.Jacobsen, J.Marchand, L.Boisvert, M.Pigeon, E.J.Sellevold: Frost Deicer Salt Scaling Testing of Concrete: Effect of Drying and Natural Weathering, Volume 19, Issue 1, June 1997, Pages 8-16
- 2-26) 青野 義道, 松下 文明, 柴田 純夫, 濱 幸雄, 乾湿繰り返しに及ぼすコンクリートの耐凍害性への影響とその劣化メカニズムに関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 2006, 71 巻, 607 号, p. 15-22
- 2-27) 宮菌雅裕, 岸利治：乾湿繰り返しに及ぼすコンクリートの細孔構造と凍結融解抵抗性に及ぼす影響に関する検討, コンクリート工学年次論文集 Vol.39/No.1, pp.787-792, 2017
- 2-28) P.K. Mehta, P.J. M. Monteiro: "Concrete-structure, properties and materials", 2nd edition, Prentice hall, 1993
- 2-29) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, セメン

- ト協会, pp.78-104, 1993
- 2-30) セメント協会：コンクリート中のケイ酸カルシウム水和物（C-S-H）とは何か
2018
- 2-31) 鎌田英治：凍結作用を受けたコンクリートの挙動と細孔構造，セメント・コンク
リート化学とその応用，セメント協会，pp. 13-19, 1987
- 2-32) Aneta Nowak-Michta, Water-binder Ratio Influence on De-icing Salt Scaling
of Fly Ash Concretes, *Procedia Engineering*, Volume 57, pp. 823-829, 2013
- 2-33) Zhichao Liu, Will Hansen, Freeze-thaw durability of high strength concrete
under deicer salt exposure, *Construction and Building Materials*, Vol. 102, Part
1, pp. 478-485, 2016
- 2-34) D.J.Janssen, The influence of material parameters on freeze-thaw resistance
with and without deicing salt, frost resistance of concrete, pp.3-11, 1997
- 2-35) Bilodeau, A., and Malhotra, V. M., "Deicing Salt Scaling Resistance of Concrete
Incorporating Supplementary Cementing Materials," *Proceedings*, pp. 189-228,
1993
- 2-36) A.Cwirzen, V.Penttala: Aggregate-cement paste transition zone properties
affecting the salt-frost damage of high-performance concretes, *Cement and
Concrete Research* 35, pp.671-679, 2005.4
- 2-37) H.Endoh, F.Taguchi and H.Shimada ·· Fundamental Study on Estimation of
Concrete Scaling Deterioration, *Concrete under Severe Conditions:
Environment & Loading*, Vol.1, pp.673-680, 2007
- 2-38) 月永洋一，庄谷征美，阿波稔，植田孝行：コンクリートのスケーリング抵抗性に
及ぼす粗骨材品質の影響に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.53，
pp.785-790, 1999
- 2-39) 木村信孝，千歩修，長谷川拓哉，相川葉月：暴露条件・粗骨材種別が高強度コン
クリートの耐凍害性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集 27(1), 745-750，
2005
- 2-40) 千歩 修，濱 幸雄，松村 光太郎，袴谷 秀幸：コンクリートの耐凍害性に及 ぼす
粗骨材の線膨張係数と石粉の影響，コンク リート工学年次論文集，Vol.22, No.2，
pp.787- 792, 2000
- 2-41) 綾野克紀，藤井隆史：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性
に関する研究，土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造)，Vol.70, No.4，
pp. 417-427, 2014
- 2-42) 山内守，中溝翔，藤井隆史，綾野克紀：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリート
のスケーリングに与える粒度分布の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，
No.1, pp. 963-968, 2016

- 2-43) 高橋克則, 渡辺圭児, 高橋晴香, 羽原俊祐 : 高炉スラグ細骨材がモルタルの塩分共存下の凍害複合環境の耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp. 835-840, 2017
- 2-44) 長谷川寿夫, 藤原忠司 : “凍害 コンクリート構造物の耐久性シリーズ”, 技報堂出版, pp.23-31, 1988
- 2-45) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学 : コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察, コンクリート工学論文集, Vol.23, No.1, pp.35-47, 2012
- 2-46) Pigion, M. and Pleau, R : Modern concrete technology Durability of Concrete in Cold Climates, E&FN SPON, pp.22-30, 1995
- 2-47) Zbigniew Giergiczny, Michal A. Glinicki, Marcin Sokotowski, Marek Zielinski : Air void system and frost-salt scaling of concrete containing slag-blended cement, Construction and Building Materials 23, pp.2451-2456, 2009
- 2-48) 小山田哲也, 羽原俊祐, 斎藤和秀, 早坂洋平 : コンクリートのスケーリング抵抗性における連行空気の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1048-1053, 2014
- 2-49) 高橋慧, 小山田哲也, 羽原俊祐, 樊小義 : スケーリング抵抗性を考慮したトンネル覆工コンクリートの配合に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, pp.378-383, 2017
- 2-50) T.C. Powers: Freezing Effects of Concrete, ACI Special Publication SP-47, American Concrete Institute, Detroit, MI, pp.1-11,1975
- 2-51) 日本コンクリート工学協会:融雪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, p.26, 1999
- 2-52) Zhenhua Sun, George W. Scherer: Effect of air voids on salt scaling and internal freezing, Cement and Concrete Research No.40, pp.260-270,2010
- 2-53) 国土交通省 東北地方整備局:東北地方における凍害対策に関する参考資料(案), 2017.3
- 2-54) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: I. Phenomenology, Cement and Concrete Research 37, pp.1007-1021, 2007
- 2-55) Collin, A.R., The Destruction of Concrete by Frost, Journal of the Institute of Civil Engineering, Vol.23, No.1, pp.29-41, 1944
- 2-56) T.C. Powers: A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 2-57) T.C. Powers: The air requirement frost resistance concrete. Proceedings of the Highway Research Board, 29, pp.184- 211, 1949
- 2-58) A.M. Neville (訳者: 三浦向) : Properties of Concrete (和訳: ネビルのコンクリ

- ートバイブル), 技術堂出版, pp.674-675, 2004
- 2-59) 桂修・吉野利幸・鎌田英治: 過冷却水の凍結を考慮したセメント硬化体の凍害機構, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.2, 1992.5
- 2-60) T.C. Powers: and R.A. Helmuth: Theory of Volume Changes in Hardened Portland Cement Pastes During Freezing, Proceeding of Highway Research Board, Vol.32, pp.285-297, 1956
- 2-61) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research 37, pp.1022-1034, 2007
- 2-62) S. T. Gulati and H. E. Hagy, "Analysis and Measurement of Glue-Spall Stresses in Glass-Epoxy Bonds," J. Am. Ceram. Soc., 65 [1], pp. 1-5, 1982
- 2-63) M.D. Drory, A.G. Evans, Experimental observations of substrate fracture caused by residually stressed films, J. Am. Ceram. Soc. 73 (3) (1990)634-638.
- 2-64) Oğuzhan Çopuroğlu, Erik Schlangen, Modeling of frost salt scaling, Cement and Concrete Research, Vol.38, I.1, pp.27-39, 2008
- 2-65) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: スケーリング劣化に及ぼすコンクリート表面に発生する応力の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.817-822, 2017
- 2-66) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: スケーリング劣化に及ぼす気泡径分布の影響とその原因, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.777-782, 2018
- 2-67) M,Pigeon and R.Pleau, Durability of Concrete in Cold Climates, E & FN SPON, pp.11-30, 1995
- 2-68) Jochen Stack and Bernd Wicht (訳者: 大田利隆, 左伯昇): Dauerhaftigkeit Von Beton, 社団法人セメント協会, p.180, 1999
- 2-69) 赤堀弥生, 西祐宣, 名和豊春: 温度及び塩化物イオン濃度勾配がセメント硬化体中の凍結挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1197-1202, 2007
- 2-70) 庄谷征美, 月永洋一, 阿波稔, 原忠勝: 塩化物の影響を受けるコンクリートのスケーリング発生過程における歪み挙動に関する 2,3 の実験, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.370-375, 2000
- 2-71) 佐野功, 三浦尚, 星喜晴: コンクリートの表面劣化に及ぼす塩化カルシウムの影響, 第 45 回土木学会年次学術講演会概要集, pp.454-455, 1990
- 2-72) 日本工業規格: コンクリートの凍結融解試験方法 (JIS A 1148:2010)
- 2-73) 土木学会: ケイ酸塩系表面含浸材の試験方法 (JSCE-K 572:2012)
- 2-74) RILEM Recommendation: CDF TEST —Test method for the freeze-thaw resistance of concrete— test with sodium chloride solution (CDF), 1996
- 2-75) Prüfung von Beton, Empfehlungen und Hinweise als Ergänzungen zu DIN

- 1048, Deutscher Ausschub fur Stahlbeton, Heft 422, Beuth-Verlag Berlin 1991
- 2-76) Swedish Standard SS 13 7244, Concrete testing —Hardened concrete— Frost resistance
- 2-77) ASTM C672, Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals
- 2-78) 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(1), pp.121-133, 1997
- 2-79) 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, Vol.20, No.1, pp.59—70 (2009)
- 2-80) 権代由範, 月永洋一, 庄谷征美, 阿波稔: 塩分環境下におけるコンクリートのスケーリング抵抗性評価試験の簡易化に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.2, pp.45-56, (2010.5)
- 2-81) 小山田哲也, 太田和彦, 林大介, 佐久間啓吾: トンネル覆工コンクリートのスケーリング抵抗性確保に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.847-852, 2015
- 2-82) 中田善久, 大塚秀三, 毛見虎雄: ポンプ圧送に伴う高性能 AE 減水剤コンクリートの圧送前後の品質, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.223-228, 2007
- 2-83) 小山田哲也, 平戸謙好, 山本英和: コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす施工による空気量の変化の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.803-808 2019
- 2-84) 土木学会: 2007年制定 コンクリート標準工学示方書 [施工編], 2007
- 2-85) 細川吉晴, 庄谷征美, 高橋秀: コンクリート製品の表面劣化に及ぼす振動締固め時間の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.793-798, 2005
- 2-86) 橋本学, 湯浅昇, 緒方英彦, 林大介: コンクリートの配(調)合および打込み・締固めが硬化後の気泡分布に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.1557-1562, 2016
- 2-87) 片平博, 古賀裕久: 振動締固めが凍結融解・スケーリング抵抗性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.999-1004, 2017
- 2-88) 片平博, 古賀裕久: 空気量, 振動締固め時間および細骨材の品質がスケーリング抵抗性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.771-776, 2018

第3章 新規のソルトスケーリング抵抗性試験の有用性に関する検討

3.1 諸言

ソルトスケーリング劣化については、構造物の耐久性に関連する材料、配合および供用環境に関して様々な先行研究^{3-1, 2, 3)}存在し、様々な劣化メカニズム^{3-4, 5, 6)}が提案されている。しかし、劣化メカニズムの本質や、発生条件については明らかになっていないことが多い。更に近年では、混和材や凍結防止剤の種類の多様化により、コンクリートのソルトスケーリング抵抗性に及ぼす要因は複雑、多岐にわたる。

このような現状において、ソルトスケーリング対策を講じるためには、根本的な劣化メカニズムの解明や、構造物の供用環境のソルトスケーリング危険度について適切に把握する必要がある。

スケーリング抵抗性の評価試験として米国規格で実績がある ASTM C 672³⁻⁷⁾ やヨーロッパ規格の RILEM CDF³⁻⁸⁾ があるものの、これらの試験方法では大型供試体を必要とし、更に最終的な試験結果が出るまでに時間を要する。そのため、これらの試験方法では多くの水準の試験を行うのは不向きである。既存のスケーリング試験方法の短所に着目し、2011年に小山田らは小片凍結融解試験³⁻⁹⁾を提案している。小片凍結融解試験では小型供試体を用いるため、簡便かつ省力的に、一度に多くの水準の試験が可能であり、ソルトスケーリング劣化の早期判定が可能である。更に、凍結融解試験終了後の試験体をそのままの状態を観察・解析することが可能である。そこで本章では、小片凍結融解試験の改良点を整理し、ソルトスケーリング劣化の再現および ASTM C 672 などの既存の試験方法との整合性について検証し、小片凍結融解試験のソルトスケーリング試験方法としての有用性について確認することを目的とした。スケーリング劣化の改良及び再現性については、これまで小片凍結融解試験によりスケーリング抵抗性を評価した試験結果^{3-9, 10, 11)}を引用して、J. Valenza II ら³⁻¹²⁾が取りまとめたソルトスケーリング劣化の特徴を再現するか検証した。

3.2 小片凍結融解試験の概要

本節では小片凍結融解試験における試験体の作製方法、試験条件、および評価手法について述べる。ここでは、ソルトスケーリング抵抗性の指標の1つである質量残存率の算出に用いるふるい目の寸法の検討、細骨材の寸法の検討および試験体の寸法の検討を行って決定した基準を記述している。この最適化に向けた検討の詳細は3.3節において述べている。

3.2.1 試験体作製方法

本試験方法では、モルタルを対象としてソルトスケーリング抵抗性の評価を行う。JIS R 5201 セメントの物理試験方法に従い、40×40×160mmの角柱供試体を作製する。供

試体は、1日型枠内で湿空養生後、材齢1日程度で脱型、その後材齢28日まで水中養生を行う。

材齢28日まで水中養生したモルタル角柱供試体(40×40×160mm)を湿式ダイヤモンドカッターにより、1辺が8±2mmの立方体に切り出し、これを試験体とした。試験体表面は切断面前の供試体表面(40×40mmまたは40×160mmの面)と切断面との2種類からなり、切断面前の供試体表面と切断面ではセメントペーストと骨材が占める面積が異なり、面の種類によりソルトスケーリング劣化の進行が異なることが懸念される。そのため、試験に使用する試験体は、立方体の5面以上を切断面とした。切断した試験体は、40℃に設定した電気恒温乾燥機に試験体を入れ24時間乾燥させ、気中の水分を吸湿しないよう密閉して保管する。

3.2.2 試験条件

凍結融解試験は、-20℃の冷凍庫で16時間放置の凍結工程と、20℃(室温)で8時間放置の融解工程から構成される凍結融解サイクルの繰返しにより行う。試験体を凍結防止剤溶液(例：質量濃度3% NaCl水溶液)に1日浸漬させ後に凍結融解試験を行う。凍結防止剤溶液量は、凍結防止剤溶液と試験体の質量比が10:1になるように計量する。試験体による誤差を減らすため、規定の凍結融解サイクル(例：1, 3, 5, 7, 10, 15, 20サイクル)毎に試験体を1組3粒とし、規定サイクル毎に3組について試験を行う。

3.2.3 ソルトスケーリング抵抗性の評価指標

試験体のソルトスケーリング抵抗性の評価は、下記に示す①目視観察評価、②質量残存率および③スケーリング耐久性指標(SDI)により行う。各評価方法について述べる。

①目視評価

規定の凍結融解サイクル終了後、試験体と凍結防止剤溶液をろ過分離し試験体を蒸留水で水洗し、40℃に設定した電気恒温乾燥機に試験体を入れ24時間乾燥させた後に、目視による試験体表面の観察を行う。凍結融解サイクルに伴う試験体の形状変化の例を図3.1に示す。

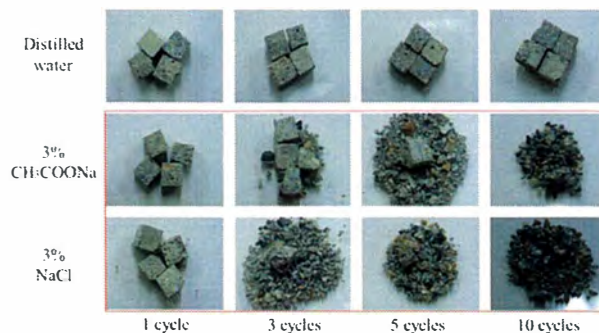


図 3.1 小片凍結融解試験による試験体の形状変化

②質量残存率

前述の目視観察は定性的にソルトスケーリングの劣化度を評価するものであるのに対し、本指標はソルトスケーリング抵抗性を定量的に示すものである。本指標の算出方法を式(1)に示す。

$$R_n = \frac{m_n}{m_0} \times 100 \quad (\text{式 3.1})$$

R_n : n サイクル時の質量残存率 (%)

m_0 : 試験前の試験体の質量 (g)

m_n : n サイクル後 2.5mm ふるい上に留まる試験体の質量 (g)

m_0 は試験前に凍結防止剤溶液に浸漬する前の 1 組 (試験体 3 粒) の質量を計量したものである。 m_n は規定の凍結融解サイクル終了後、目視評価を行うため乾燥させた状態の試験体を 2.5mm ふるいにより篩い分けし、ふるい上にとどまった試験体の質量である。各サイク終了時の質量残存率 (R_n) は、3 組の中央値から求める。本指標と凍結融解サイクル数の関係から凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移の図を作成する。

③スケーリング耐久性指標 (SDI: Scaling Durability Index)

前述の質量残存率により、凍結融解サイクルに伴うソルトスケーリング劣化の進行は定量的に示すことが可能である。質量残存率のみでは複数の配合や試験条件が異なる場合において比較が困難な場合があるため、試験結果を定量的に示す指標として本指標を提案する。本指標の算出方法を (式 3.2)、(式 3.3) に示す。

- ・ 基準とするサイクル数での質量残存率が 60% 以上の場合

$$SDI = \text{基準とするサイクル数の質量残存率 (\%)} \quad (\text{式 3.2})$$

- ・ 基準とするサイクル数での質量残存率が 60% 未満の場合

$$SDI = P \times N / M \quad (\text{式 3.3})$$

$$P = 60 (\%)$$

N = 質量残存率が P のときのサイクル数 (回)

M = 試験終了を予定しているサイクル数 (回) (本試験の場合 $M=10$)

3.3 小片凍結融解試験の再現性の確認および改良

本節では、初めにモルタル試験体について小片凍結融解試験を行い、ソルトスケーリング劣化の再現性について評価する。次いで、小片凍結融解試験を確立させるために行った、ソルトスケーリング抵抗性の指標の 1 つである質量残存率の算出に用いるふ

るい目の寸法の検討，細骨材の寸法の検討および試験体の寸法の検討について述べる。

3.3.1 ソルトスケーリング劣化の再現性に関する評価

本論文では，小片凍結融解試験のソルトスケーリング劣化の再現性を評価するため，以下のソルトスケーリング劣化の特徴³⁻¹²⁾（第2章2.2節記載），の8つの項目について示すか実験的検証を行う。

- 特徴① コンクリートの表面からペーストおよびモルタルがうろこ状に剥離する劣化現象である。
- 特徴② 最低温度が -10°C 以上の場合，劣化が生じない。最低温度で保持している時間が長いほど，劣化が大きくなる。
- 特徴③ 連行空気の導入により，コンクリートのスケーリング抵抗性は向上する。
- 特徴④ 空隙に存在する塩水の濃度より，表面に湛水している塩水の濃度が重要である。
- 特徴⑤ スケーリング抵抗性は，コンクリートの表面層のセメントペーストの強度に関連している。
- 特徴⑥ コンクリートの表面に塩水がない場合，劣化が生じない。
- 特徴⑦ 溶質（凍結防止剤）の種類に関係なく，塩水の濃度3.0%で劣化が大きくなる。（ペシマム濃度）
- 特徴⑧ 内部損傷のひび割れとスケーリングとの劣化度は相互関係にない。

特徴①については，小片凍結融解試験によりソルトスケーリング抵抗性を検証した本章および第4章の結果から確認を行った。劣化を示す試験体の多くは表面がうろこ状に剥離していることから，小片凍結融解試験では特徴①を示すことが確認できた。

特徴②については，第4.3節において行った環境条件の影響がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響についての検討結果から確認を行った。凍結防止剤溶液の濃度が3%以下の場合において， -10°C 以上においてもソルトスケーリング劣化が発生する事を示し，特徴②を示さない結果となった。このことについては，コンクリートのソルトスケーリング抵抗性は，材料および配合などにより大きく異なるため，必ずしも -10°C 以上ではソルトスケーリング劣化が発生しないと考えられる。そのため，特徴②について符合していなものの，本検討では小片凍結融解試験は試験方法として有用であると言える。

特徴③については，第3.4.3項および第4.2.4項について連行空気を導入したモルタルについてソルトスケーリング抵抗性についての検討結果から確認した。空気量が多くなるほどソルトスケーリング抵抗性が向上することから，小片凍結融解試験では特徴③を示すことが確認できた。

小片凍結融解試験は、試験体は1辺が $8\pm 2\text{mm}$ の立方体と体積が小さく、試験体を凍結防止剤溶液に浸漬させるため他の試験方法に比べ体積に対する試験表面の面積が大きい。この試験方法の特性上、試験体内部と試験体外部の水溶液濃度の差は小さいと想定され、特徴④の試験体内部と外部の試験体の凍結防止剤溶液の濃度差の影響については、試験方法の特性上評価することが難しいと考えられる。そのため、本論文では特徴④については検討を行わないこととした。

特徴⑤の試験体表面のセメントペーストの強度が及ぼす影響については、試験体表面の大半はカット面であり、ブリーディングや乾燥等による表面強度に作用する影響が小さいと想定されるため、評価することは難しいと考えられる。そのため、本論文では特徴⑤については検討を行わないこととした。

本節では、特徴⑥、⑦、⑧について確認するため、これらの特徴について実験的検証を行った。

(1) 凍結防止剤の有無がソルトスケーリング劣化に及ぼす影響

特徴⑥のコンクリートの表面に塩水がない場合では劣化が生じない事について確認するため、純水と凍結防止剤溶液に試験体を浸漬させ小片凍結融解試験を行った。凍結防止剤溶液として、酢酸ナトリウム水溶液 (Na-A)、塩化ナトリウム水溶液 (Na-C)、酢酸カルシウム水溶液 (Ca-A)、塩化カルシウム水溶液 (Ca-O) を用いた。各凍結防止剤水溶液の質量濃度は3%である。モルタル試験体の配合は、水セメント比 (W/C) =0.55、細骨材セメント比 (S/C) =3.0 であり、劣化を促進させるため AE 剤による空気連行は行っていない。

凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 3.2 に示す。純水の場合では、質量残存率は100%付近であり劣化が生じない。これに対し、凍結防止剤溶液に浸漬したいずれの試験体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。特に、陽イオンが Na の場合で劣化が顕著である。この結果より、小片凍結融解試験では特徴⑥を示すことが確認できた。

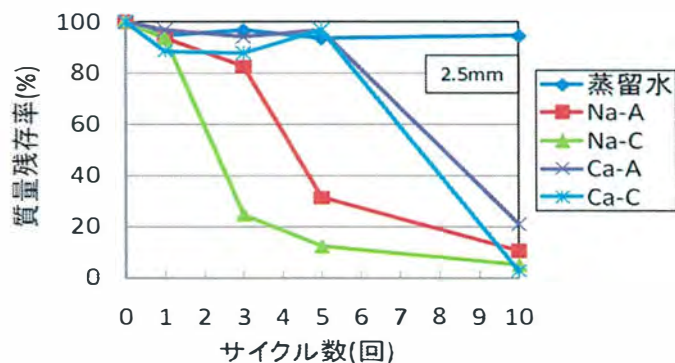


図 3.2 各種凍結防止剤溶液の影響

(2) 凍結防止剤溶液の濃度の影響

特徴⑦の溶質（凍結防止剤）の種類に関係なく、塩水の濃度 3.0%で劣化が大きくなる（ペシマム濃度）を確認するため、質量濃度 0.01~10%の塩化ナトリウム水溶液に試験片を浸漬させ、最低温度-20℃で小片凍結融解試験を行った。対象とするモルタル試験体の配合は、水セメント比 (W/C) =0.5, 細骨材セメント比 (S/C) =2.5 である。劣化を促進させるため AE 剤による空気連行は行っていない。凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移と塩化ナトリウム水溶液の濃度の関係を図 3.3 に、SDI と濃度の塩化ナトリウム水溶液の濃度の関係を図 3.4 に示す。試験体の表面剥離が観察される質量残存率 90%を下回る濃度は、3 サイクルで 0.3~8%の範囲、5 サイクルで 0.1~6%の範囲、7 および 10 サイクルで 0.05~10%の範囲となった。凍結融解サイクルの増加にともない質量残存率が低下する（劣化が発生する）濃度の範囲が拡大し、劣化が幅広い濃度で生じることが確認された。特に濃度 1~4%の範囲では、各サイクルで質量残存率の低下が著しく、劣化が激しい結果となった。この結果より、小片凍結融解試験では特徴⑦を示すことが確認できた。

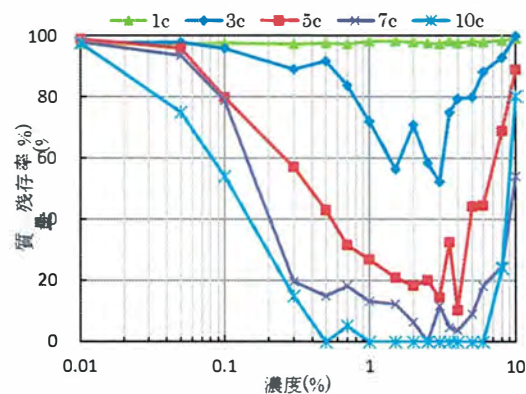


図 3.3 NaCl 水溶液濃度と質量残存率の推移との関係

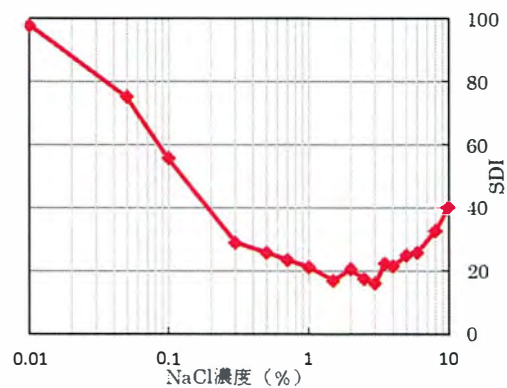


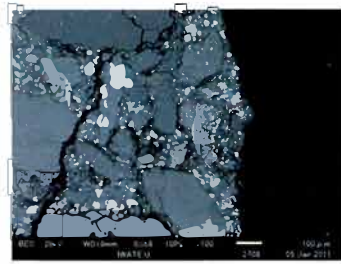
図 3.4 NaCl 水溶液濃度と SDI との関係

(3) 硬化体の観察

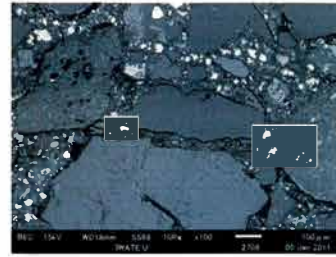
特徴⑧の内部損傷のひび割れとソルトスケーリングとの劣化度は相互関係にない事を確認する。小片凍結融解試験の利点の一つとして凍結融解試験終了後の試験体を直接観察することが可能である。本研究では、凍結融解試験を行った硬化体について、電子顕微鏡による形状観察および、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造の観察を行った。

電子顕微鏡による硬化体観察の一例を図 3.5 に示す。これは、塩化ナトリウムに浸漬し凍結融解を 3 サイクル行った試験体の外縁と内部の画像と、純水に浸漬させた試験体の画像である。ソルトスケーリング劣化が生じた塩化ナトリウムに浸漬した試験体は、サイクルの進行により残存する試験体は小さくなるものの、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、凍結融解により試験体内部に進展し、ペーストと骨材の境界面にひび割れが生ずる傾向が認められる。ソルトスケーリング劣化が起こらない純水の場合は、外縁部でのひび割れはほとんど確認できなかった。

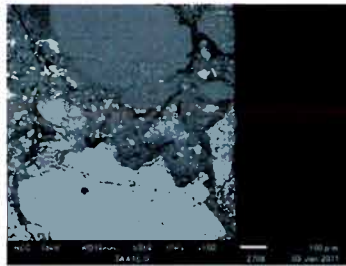
水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造の観察の一例を図 3.6 に示す。凍結融解を行っていない試験体（図中、0 サイクル）と、蒸留水に浸漬させて凍結融解を 3 サイクル行った試験体（図中、蒸留水 3 サイクル）では、50nm 以上の粗大な毛細管空隙量は同じである。一方、塩化ナトリウム（図中、NaCl 1,3,5 サイクル）および、酢酸ナトリウム（図中、Na-A 1,3,5 サイクル）に浸漬させた場合では、凍結融解を 1 サイクル行うだけで、1 μ m 以上の空隙量が増加する。凍結サイクルが増えるに従い、1 μ m 以上の空隙は減少し、さらに 50-100nm および 100nm-1 μ m の空隙も減少する。1 μ m 以上の空隙が減少するのは、1 μ m 以上の空隙は表面に生成されるひび割れで、凍結融解サイクルの進行によりひび割れの連結（合流）により剥離が生じ、試験体から粗大な空隙が減ると推察される。凍結防止剤溶液に浸漬した場合でも、50nm 以下の空隙部分の変化は少なく、剥離により変化する空隙は 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と想定される。凍結防止剤によるソルトスケーリング劣化は、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。この結果は電子顕微鏡による観察と一致する。この結果より、小片凍結融解試験では特徴⑧を示すことが確認できた。



(1) NaCl 3 サイクル後 外縁



(2) NaCl 3 サイクル後 内部



(3) 純水 3 サイクル後

図 3.5 電子顕微鏡による試験体の観察

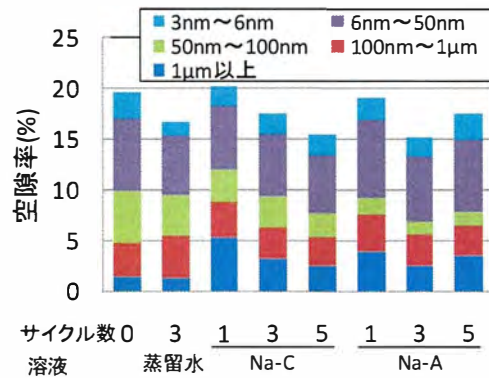


図 3.6 水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造の観察

以上の検討より、小片凍結融解試験は、J. Valenza II ら³⁻¹²⁾ がまとめたソルトスケーリング劣化の 5 つの特徴を示す結果となった。このことから、小片凍結融解試験は、ソルトスケーリング劣化を再現しておりソルトスケーリング抵抗性の試験方法として用いる事が可能であるとわかった。このことから、3.2.2 節以降では、小片凍結融解試験の有用性を向上させるため試験方法の最適化を行う。

3.3.2 ふるい目の寸法の検討

質量残存率は、本試験においてソルトスケーリング抵抗性を定量的に評価する上で重要な指標である。そのため、質量残存率を算定する際に用いる、凍結融解サイクル後の質量の計量が重要であり、損傷した試験体とスケーリングした剥離片とを適切に分離す

必要がある。そこで、ふるい目の寸法が質量残存率に及ぼす影響を評価し、適切なふるい目の寸法を明らかにすることを目的として行う。

5種類の凍結防止剤溶液に浸漬させ凍結融解サイクルを与えた試験体について、ふるい目の寸法が0.6、1.2および2.5mmのふるいにより、損傷した試験体とスケーリングした剥離片とを分離して、各々のふるいの質量残存率を算出した。各々のふるいによる質量残存率の凍結融解サイクルに伴う推移を図3.7に示す。純水以外の凍結防止剤溶液は質量濃度3%であり、凡例のNa-Aは酢酸ナトリウム水溶液を、Ca-Aは酢酸カルシウム水溶液を示す。純水以外での凍結防止剤溶液においては、凍結融解10サイクル後において試験体がほとんど剥離し試験体が残っていない状態である。試験後の試験体を各々のふるいで評価すると、すべてのふるい目において、純水以外で凍結融解サイクルにより質量残存率の低下が生じる。ふるい目の大きなものほど同一サイクルにおける質量残存率は低くなる傾向にあり、溶液の種類による差が明確になる傾向を示した。ふるい目の寸法が2.5mmの場合では、凍結融解10サイクル後の質量残存率が10%程度であり、ふるい目に殆ど試験体が残留しておらず、剥離片と試験体が適切に分類されている。一方、0.6および1.2mmふるいでは剥離片がふるいに剥離片が残留している状態であった。そのため、この試験結果から最適なふるい目を2.5mmと判断し、質量残存率の算出において2.5mmのふるいを用いることとする。

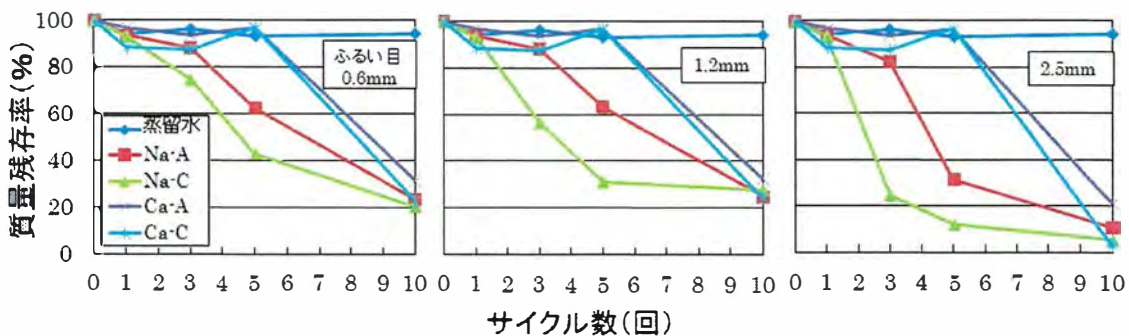


図 3.7 ふるい目の寸法と質量残存率の推移との関係

3.3.3 骨材の粒度の検討

本試験方法において、前述のように損傷した試験体とスケーリングした剥離片とを適切に分離する必要がある。そのため、モルタルに用いる細骨材の寸法影響について検討が必要である。細骨材の寸法の影響を検討するため、5.0mm以下の細骨材と、その細骨材を2.5mmふるいでふるい落としした細骨材を用いた2水準のモルタルについて本試験を行った。場合について、それぞれ試験体を作製し、小片凍結融解試験を行った。5.0mm以下の細骨材および2.5mm以下の細骨材を用いた場合についてそれぞれの質量残存率の変化を図3.8に示す。この試験結果は、純水および塩化ナトリウム水溶液3%

のものである。5.0mm以下の細骨材では、試験体から剥離した2.5mm以上の細骨材がふるい上に留まり、完全に硬化体が原形をとどめていないにもかかわらず、質量残存率は0%とはならない。これに対し、2.5mm以下の細骨材を用いた場合、凍結融解サイクルが増す毎に骨材が剥離し質量残存率が0%に到達する。この結果から、2.5mm以下の細骨材を用いることにより、損傷した試験体とスケーリングした剥離片とを適切に分離することが可能で、適切な評価が可能であることが分かった。したがって、小片凍結融解試験では2.5mm以下の細骨材を用いることとする。

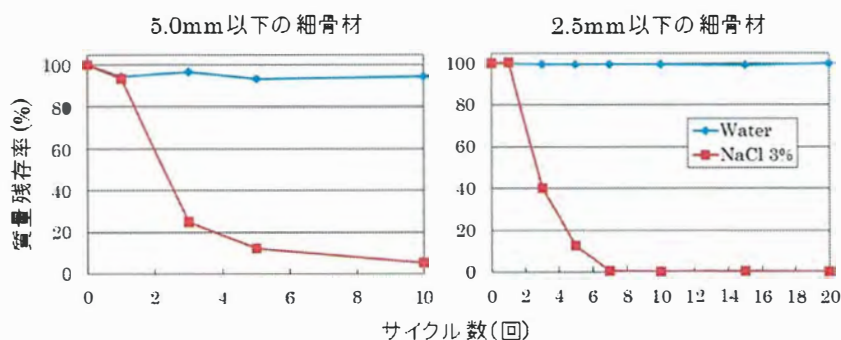


図 3.8 細骨材の粒度が質量残率の推移に及ぼす影響

3.3.4 試験体寸法の検討

本試験に用いる試験体の寸法について検討する。本検討では、1辺の寸法が7, 8, 9, 10, 12, 15 および 20mm に成形した試験体を対象とした。試験体の形成は、材齢 28 日まで水中養生したモルタル角柱供試体 (40×40×160mm) を湿式のダイヤモンドカッターにより各々の寸法に成形した。寸法の影響のみを比較するため、凍結防止剤溶液と試験体の質量比 10 : 1 を統一して試験を行った。凍結防止剤溶液は濃度 3% の塩化ナトリウムを用いた。試験体の大きさによる質量残存率の変化を図 3.9 に示す。7 サイクルでは、ほとんどの試験体の大きさにおいて試験体の形がなくなり、質量残存率が 0% に近い値になってしまったため、5 サイクルにおける質量残存率に着目し比較した。5 サイクルにおける各試験体の劣化状況を図 3.10 に示す。これらの結果から、試験体の大きさが小さいほど劣化が速く、大きいほど劣化が遅い傾向にあることがわかる。これは、モルタル表面の溶液の影響が及ぶ深さが関係しており、試験体が小さいほど凍結が試験体中心部まで及ぶことにより劣化が速くなることが推察される。試験体寸法により劣化速度が変わることから、試験体の表面から剥離し劣化するソルトスケーリング劣化が発生していることがわかる。いずれの試験体寸法においても、隅角部が丸みを帯び、最終的にはセメントペーストと骨材が剥離した。このことから、小型試験体でもソルトスケーリング劣化を再現することが可能である。劣化がより速く、再現性が高いことから本試験では 7~8mm 角の小型試験体を用いることとする。

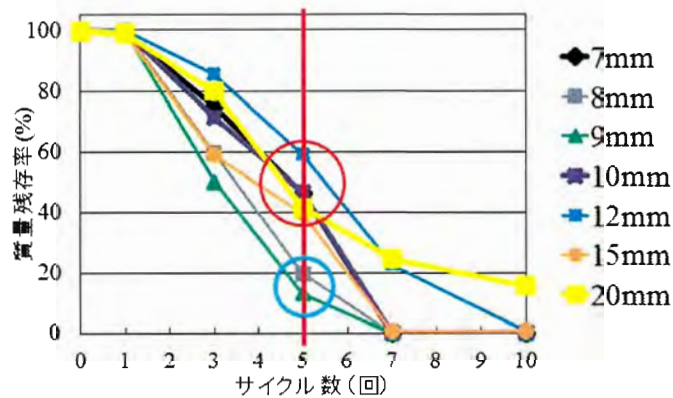


図 3.9 試験体寸法が質量残存率に及ぼす影響

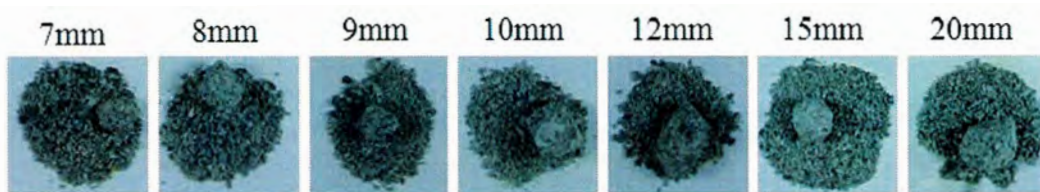


図 3.10 5 サイクル時における試験体の劣化状況

3.4 既往のソルトスケーリング試験との整合性

これまで、小片凍結融解試験の試験概要および試験方法の確立化について述べてきた。本節では、小片凍結融解試験によるソルトスケーリング抵抗性の評価および既往のスケーリング促進試験との整合性について評価する。小片凍結融解試験の有用性を評価するため、環境的要因による影響として凍結防止剤溶液の種類の影響および、配合的要因による影響として空気量の影響について検討する。

3.4.1 試験条件

(1) 使用材料および配合

本検討では、セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm^3 ）を、細骨材は 5.0mm 以下の表乾状態の岩手県盛岡市黒川産砕砂（粗粒率 2.89）を用いた。但し、小片凍結融解試験では、前述のように 2.5mm 以下の細骨材を用いて試験体を作製した。

(2) ASTM C 672^{3,7)} に準拠した促進試験

直径 153mm の塩化ビニルパイプを長さ 120mm に切断して型枠とし、これにモルタルを高さ 100mm まで打設したものを試験体として用いた。この試験体は型枠を外さずに使用した。28 日養生後、油圧ジャッキを用いてモルタル面を押し上げ底面側を 20mm の堤とし、高さ 10mm まで溶液を満たして凍結融解試験に供した。試験面を打

設底面として使用したのは、ブリーディングや養生中の乾燥等による表面の弱体化の影響を除外するためである。試験体表面の縁と塩化ビニルパイプの境界部は、モルタル隅角部あるいは側面からのスケーリングを防ぐため、シリコン樹脂で被覆した。-20℃の冷凍庫内で16時間、20℃の室内で8時間を1サイクルとし、50サイクルまで試験を行った。スケーリング量 (kg/m²) にて評価し、5サイクル毎に測定を行った。表面の剥離物をブラシで軽く掻きとりろ紙上に採取し、試験体表面を蒸留水で洗浄し、残渣を105℃で乾燥させたものの質量を試験体の表面積で除した値をスケーリング量とした。

(3) JIS A 1148 コンクリートの凍結融解試験³⁻¹³⁾

100×100×400mmの型枠にモルタルを打設し28日養生後、試験に供した。本来はコンクリート試験体、溶液を純水として凍結融解試験を行うが、比較する試験方法と条件をそろえるためモルタル試験体、凍結防止剤溶液を用いた。角柱試験体をゴム製の試験容器に入れ、各凍結防止剤溶液を試験体上面から高さ3mmまで貯留した。尚、凍結融解サイクルが進むにつれ試験体の体積が小さくなり、溶液の量を一定にすると試験体全体が溶液に浸からなかったため、測定の際に溶液の量を必要に応じて増やした。JIS A 1148の水中凍結融解試験法(A法)に基づき、試験体は試験容器の上部に設置した。凍結融解試験は、JIS A 1148における水中凍結融解試験方法(A法)に基づき、-20℃~20℃の凍結融解繰り返しを300サイクル与えた。質量減少率よりソルトスケーリング抵抗性を評価した。30サイクル毎に測定を行った。以下に、質量減少率の式を示す。

$$\text{質量減少率(\%)} = \frac{\text{試験前の試験体の質量 (g)} - \text{試験後の試験体の質量 (g)}}{\text{試験前の試料の質量 (g)}} \times 100 \quad (\text{式 3.5})$$

3.4.2 凍結防止剤溶液の種類の影響

(1) モルタル配合および使用凍結防止剤溶液

質量比で水：セメント：細骨材=0.5：1：2.5の配合のモルタルを作製した。本検討では、小片凍結融解試験、ASTM C 672に準拠した試験およびJIS A 1148の試験方法によりソルトスケーリング劣化について評価を行った。試験に用いた凍結防止剤溶液を表3.1および3.2に示す。本件検討では、単成分の凍結防止剤を用いた凍結防止剤溶液と、塩化ナトリウムと塩化マグネシウム、塩化ナトリウムと酢酸マグネシウムを混合した凍結防止剤溶液を使用した。全ての凍結防止剤溶液は質量濃度3%に調整して使用した。

表 3.1 使用した凍結防止剤（単一）

凍結防止剤	記号	濃度
純水	Water	-
塩化ナトリウム	NaCl	3%
塩化マグネシウム	MgCl ₂	
酢酸マグネシウム	Mg-A	

表 3.2 使用した凍結防止剤（混合）

凍結防止剤	記号	Mg 塩含有率 (%)	濃度
塩化ナトリウム	NaCl+MgCl ₂ (NCMC)	22.5	3%
塩化マグネシウム		45	
塩化ナトリウム	NaCl+Mg-A (NCMA)	30	
酢酸マグネシウム		52.5	

(2) 小片凍結融解試験によるソルトスケーリング劣化の評価

小片凍結融解試験による結果を図 3.11 に示す。純水では質量残存率が低下せず、塩化ナトリウムの使用により質量残存率が低下する結果となった。塩化マグネシウムおよび酢酸マグネシウムをそれぞれ単一で用いた凍結防止剤溶液の場合では、質量残存率がほとんど低下せず、純水に相当する結果となった。塩化ナトリウムとマグネシウム塩を混合した凍結防止剤溶液の場合では、いずれの種類でも質量残存率は低下し、マグネシウム塩含有率が高いほど劣化の進行速度が遅くなる傾向にある。純水、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウムで SDI が高い。この結果から、マグネシウム塩系凍結防止剤ではソルトスケーリング抑制効果が高いことがいえる。また、混合凍結防止剤溶液は、塩化ナトリウム単一の凍結防止剤溶液に比べ、SDI が高い結果となった。これらの結果より、マグネシウム塩が含まれていればソルトスケーリング劣化を抑制できることを示している。

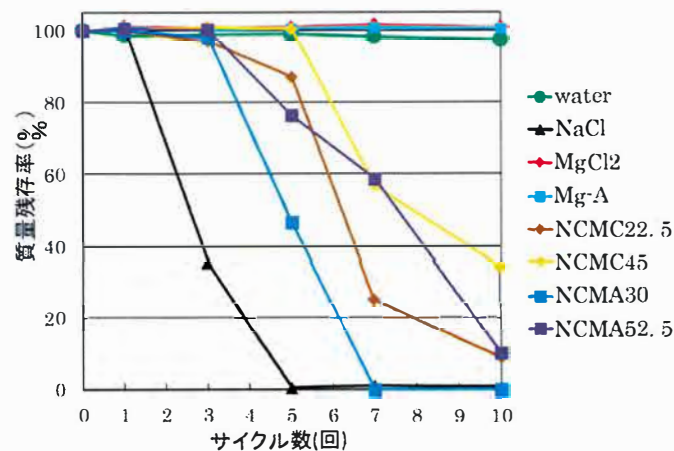


図 3.11 各種凍結防止剤溶液と質量残存率の推移との関係

(3) ASTM C 672 に準拠した試験によるソルトスケーリング劣化の評価

ASTM C 672 による結果を図 3.12 に示す。小片凍結融解試験と同様に、純水の場合にソルトスケーリング劣化が生じず、塩化ナトリウムの使用によりソルトスケーリング劣化が大きく生じる結果となった。塩化マグネシウムおよび酢酸マグネシウムをそれぞれ単一で用いた凍結防止剤溶液の場合では、スケーリング量が小さい結果となった。塩化マグネシウムおよび酢酸マグネシウムを混合した凍結防止剤溶液の場合では、NCMA30 が 50 サイクルで 0.2kg/m^2 を示すものの、スケーリングが小さい結果となった。ASTM C 672 による試験結果では、塩化ナトリウム単一の凍結防止剤溶液のみでスケーリング量が大きくなり、その他の凍結防止剤ではスケーリング量が小さい結果となった。

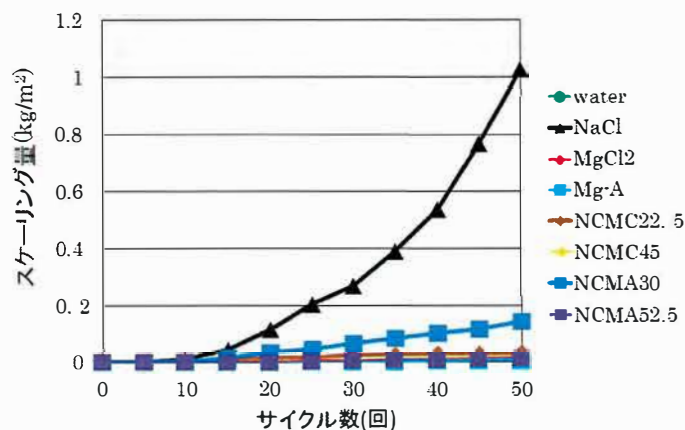


図 3.12 各種凍結防止剤溶液と累積スケーリング量との関係

(4) JIS A 1148 によるスケーリング劣化の評価

JIS A 1148 における質量減少率の変化を図 3.13 に示す。一般的にスケーリングの指標として用いられる質量減少率は、300 サイクルの段階で NCMC45 および NCMA30 が最も大きい。次いで塩化ナトリウム単一、NCMC22.5、NCMA52.5、マグネシウム塩の単一の順でスケーリング量が少なくなる結果となった。

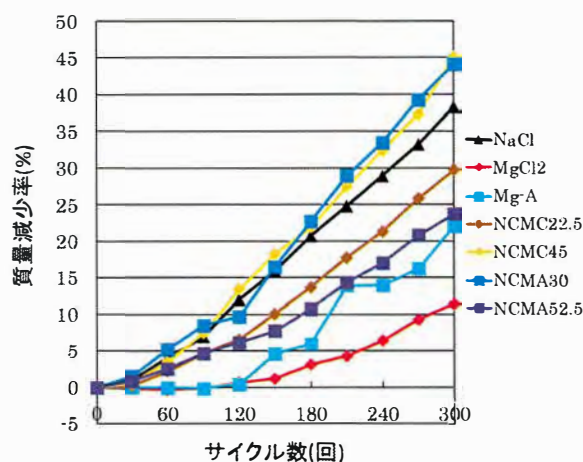


図 3.14 各種凍結防止剤溶液と質量減少率との関係

(5) 整合性の評価

小片凍結融解試験と、既存の ASTM C 672 および JIS A 1148 の試験結果との整合性について評価するため、小片凍結融解試験ではスケーリング耐久性指標 (SDI) を用いて、ASTM C 672 では凍結融解 50 サイクル後の累積スケーリング量、JIS A 1148 では凍結融解 300 サイクル後の質量減少量との相関関係について評価した。

小片凍結融解試験と ASTM C 672 の結果を図 3.14 に示す。相関係数が-0.52 と相関関係が弱い結果となった。ASTM C 672 のスケーリング量では、塩化ナトリウムでスケーリング量が多く劣化が大きいものの、その他の凍結防止剤では 0.2kg/m^2 以下となり、凍結防止剤による差がほとんどみられないが、小片凍結融解試験では塩化ナトリウム以外の凍結防止剤の種類による差が明確に表れている。これは、小片凍結融解試験での凍結融解 10 サイクルが、ASTM C 672 の凍結融解 50 サイクル後のスケーリング量よりも凍結融解の影響が大きいと推察される。そこで、SDI の算出基準となる凍結融解サイクルを 10 サイクルから 5 サイクルに変更した場合での SDI と ASTM C 672 との整合性について検討する。その結果を図 3.15 に示す。5 サイクル時の SDI 評価を用いた場合、10 サイクル時の評価に比べて相関係数が強い、結果が直線状に分布していることがわかる。このことから、小片凍結融解試験と ASTM C 672 は基準とするサイクルを調整することで、ある程度の相関が得られることが分かった。

小片凍結融解試験と JIS A 1148 の結果を図 3.16 に示す。相関係数が-0.85 と負の相

関係が強い。相関関係が強い理由として、両者とも試験体を凍結防止剤溶液に全体を浸漬させている事と、ソルトスケーリングの評価指標が試験前の質量に対する試験後の質量であることが挙げられる。

小片凍結融解試験は、比較する試験方法が異なると相関関係があるサイクル数が異なる結果となった。このことは、各試験方法の評価基準とする凍結融解サイクル数が、ASTM C 672 では 50 サイクルで、JIS A 1148 では 300 サイクルであり、異なることが影響していると考えられる。

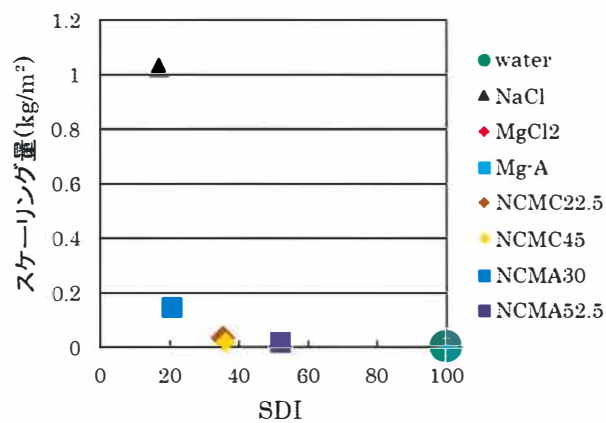


図 3.14 10 サイクル基準の SDI と ASTM C 67 の累積スケーリング量との関係

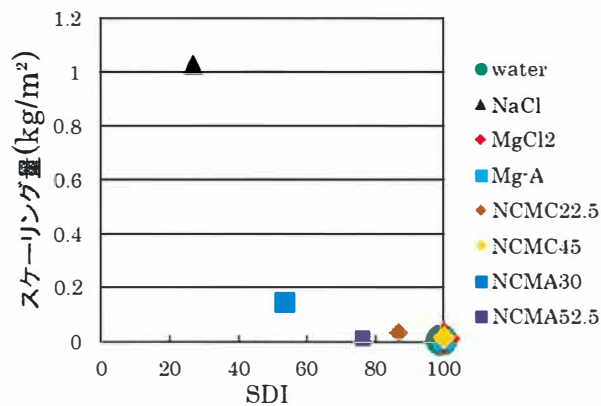


図 3.15 5 サイクル基準の SDI と ASTM C 67 の累積スケーリング量との関係

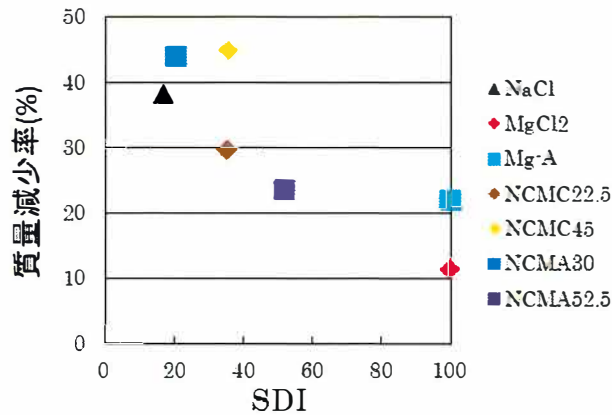


図 3.16 10 サイクル基準の SDI と JIS A 1148 の質量減少率との関係

3.4.3 配合の影響

(1) モルタル配合および使用凍結防止剤溶液

本項では、モルタルの空気量が異なる場合での小片凍結融解試験と ASTM C 672 との整合性について検討した。フレッシュ時の空気量を 5, 7.5 および 10% とする、水セメント比 (W/C) が 0.5, 細骨材セメント比 (S/C) 2.5 のモルタルについて検討を行う。また、比較として気泡を連行しない NonAE モルタルについても検討を行った。この NonAE モルタルは、3.4.2 節の NaCl 水溶液の条件と同一配合かつ同一条件である。

(2) 小片凍結融解試験によるソルトスケーリング劣化の評価

小片凍結融解試験による結果を図 3.17 に示す。3 サイクル以降、凍結融解サイクルに伴い質量残存率が低下する傾向にある。更に、空気量が増加するほど質量残存率の低下が緩やかであり、連行空気によりソルトスケーリング抵抗性が向上することが確認できる。それぞれの空気量の SDI を図 3.18 に示す。連行空気量の増加によるソルトスケーリング抵抗性の向上は、先行研究^{3)14, 15)}と一致する。

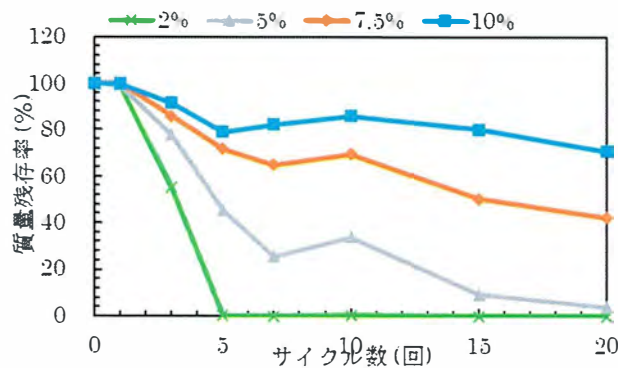


図 3.17 空気量と質量残存率の推移との関係

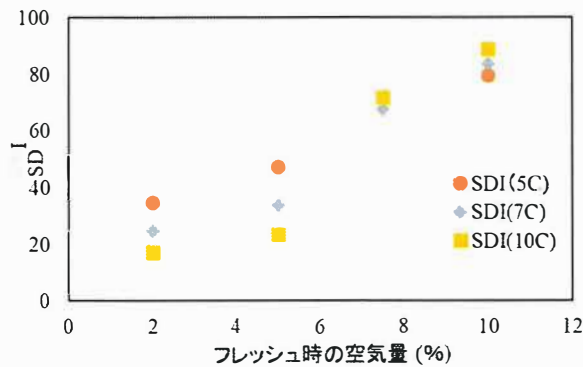


図 3.18 空気量と SDI との関係

(3) ASTM C 672 に準拠した試験によるソルトスケーリング劣化の評価

ASTM C 672 による結果を図 3.19 に示す。凍結融解サイクルに伴いソルトスケーリング劣化が進行する。スケーリング量は空気量の増加に伴い少ないため、ASTM C 672 においても連行空気によるソルトスケーリング抵抗性の向上が確認された。しかし、50 サイクル時のスケーリング量は全ての空気量において 2kg/m^2 以上であり、前節の検討に比べてスケーリング量が多い。特に、NonAE モルタルは前節の NaCl 水溶液と同一配合かつ同一条件であるものの、試験体作製の作製時期や試験開始時期が異なるとスケーリング量が大きく異なる結果となった。このことから、絶対的な評価は難しく、試験時期が同一の試験体を相対的に評価することが適切であると考えられる。

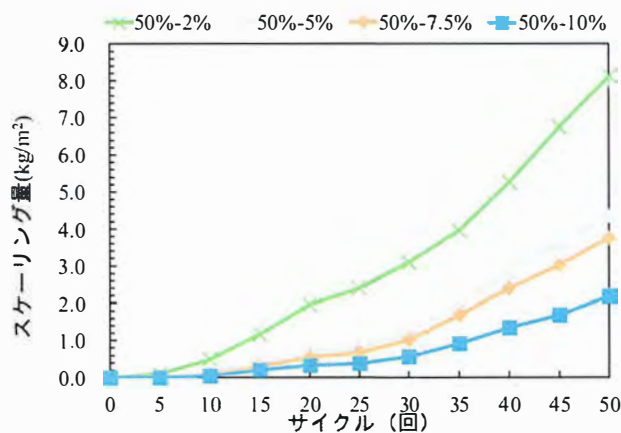


図 3.19 空気量と累積スケーリング量との関係

(4) 整合性の評価

小片凍結融解試験と ASTM C 672 の結果を図 3.20 に示す。決定係数が 0.68 と相関関係が弱い結果となった。ASTM C 672 のスケーリング量では、空気を連行しない条件ではスケーリング量が 8kg/m^2 以上となっている事が問題であると考えられる。更に、

空気量 5%と 7.5%では小片試験に比べて、ASTM C 672 は差が小さいことが要因として挙げられる。そこで、前項同様に、SDI の算出基準となる凍結融解サイクルを 10 サイクルから 5 サイクルに変更した場合での SDI と ASTM C 672 との整合性について検討する。その結果を図 3.21 に示す。5 サイクル時の SDI 評価を用いた場合、10 サイクル時の評価に比べて相関関係が強い結果となった。ASTM C 672 とある程度相関があることが分かった。小片試験凍結融解試験では空気量の増加によりソルトスケーリング抵抗性の増加を示し、既往の研究の傾向を示しており試験方法として有用である。ただし、本検討では、試験水準が 4 水準と少ないため、相関関係についてはまだ議論の余地があると考えられる。

以上より、小片凍結融解試験は、ASTM C 672 および JIS A 1148 とある程度相関があり、ソルトスケーリングの試験方法として有用であるといえる。本論文では、4 章においてこの小片凍結融解試験により、ソルトスケーリング劣化の発生条件について検討する。本試験法によるソルトスケーリング発生の有無の判定は、ソルトスケーリング劣化は凍結融解サイクルが増えると劣化が進行することとから、長期的な凍結融解サイクルの影響を考慮するため、本凍結融解 10 サイクルの質量残存率および SDI により行う。

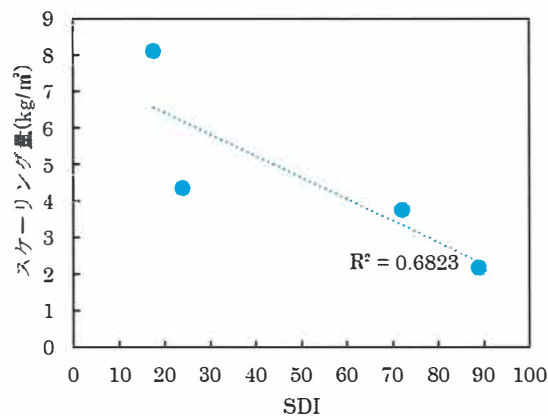


図 3.20 10 サイクル基準 SDI と累積スケーリング量との関係

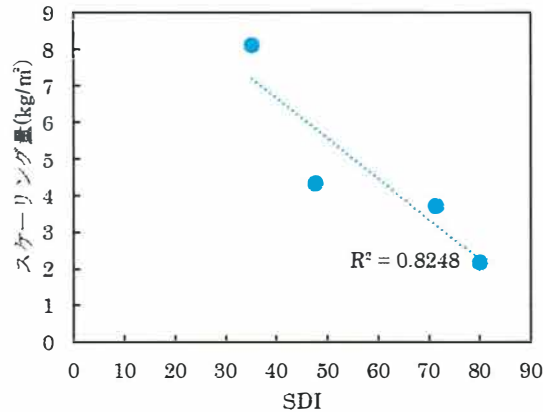


図 3.21 5 サイクル基準 SDI と累積スケーリング量との関係

3.5 結言

本章では、小片凍結融解試験について、ソルトスケーリング劣化の再現および ASTM C 672 などの既存の試験方法との整合性について確認し、試験方法として有用性について確認することを試みた。以下に、本章で得られた知見を取りまとめる。

(1) 再現性

J. Valenza II ら³⁻¹²⁾ がまとめたソルトスケーリング劣化の特徴の内、以下に示す 5 項目において小片凍結融解試験は特徴を示した。

特徴① コンクリートの表面からペーストおよびモルタルがうろこ状に剥離する劣化現象である。

特徴② 溶質（凍結防止剤）の種類に関係なく、塩水の濃度 3.0%で劣化が大きくなる。（ペシマム濃度）

特徴③ コンクリートの表面に塩水がない場合、劣化が生じない。

特徴⑤ 連行空気の導入により、コンクリートのスケーリング抵抗性は向上する。

特徴⑥ 内部損傷のひび割れとスケーリングとの劣化度は相互関係にない。

このことから、小片凍結融解試験はスケーリング劣化を再現できることが明らかとなった。

(2) 試験方法の最適化

小片凍結融解試験の適応化されるため決定した点は以下の通りである。

①ふるい目の大きさ：2.5mm ふるいを用いる

②2.5mm 以下の細骨材を用いる試験体の大きさは 7～8mm 角とする

③細骨材は表乾状態の 2.5mm以下の細骨材を用いる

(3) 既存のスケーリング抵抗性に関する試験方法との整合性

小片凍結融解試験と ASTM C 672 法では、小片凍結融解試験における 5 サイクルを基準とする SDI と ASTM のスケーリング量に整合した。これは、ASTM C 672 に比べて小片凍結融解試験は厳しい試験であることが推察される。小片凍結融解試験と JIS A 1148 では、質量減少率で強い直線の相関がみられた。質量減少率で相関がみられたのは、小片凍結融解試験の評価方法である質量残存率に定義が類似しており、質量減少がスケーリングに直接的に関係する指標であったためであると推察される。

以上の結果から、小片凍結融解試験は他のスケーリングに対する試験方法と相関があり、整合性が高いこと明らかとなった。小片凍結融解試験による結果は ASTM C 672 と同等の評価が可能である。

以上より、小片凍結融解試験は、ASTM C 672 および JIS A 1148 とある程度相関があり、スケーリングの試験方法として有用であるといえる。本論文では、4 章においてこの小片凍結融解試験により、スケーリングの発生条件について検討する。本試験法によるソルトスケーリング発生の有無の判定は、ソルトスケーリング劣化は凍結融解サイクルが増えると劣化が進行することとから、長期的な凍結融解サイクルの影響を考慮するため、凍結融解 10 サイクル後の質量残存率および SDI により行う。

【第3章の参考文献】

- 3-1) G.J. Verbeck, P. Klieger: Studies of “salt” scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp.1-17, 1957
- 3-2) S. Lindmark: Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: studies and hypothesis”, Ph.D. thesis (Report TVBN 1017
- 3-3) D.J.Janssen, The influence of material parameters on freeze-thaw resistance with and without deicing salt, frost resistance of concrete, pp.3-11, 1997
- 3-4) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research 37, pp.1022-1034, 2007
- 3-5) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: スケーリング劣化に及ぼすコンクリート表面に発生する応力の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.817-822, 2017
- 3-6) M,Pigeon and R.Pleau, Durability of Concrete in Cold Climates, E & FN SPON, pp.11-30 , 1995
- 3-7) ASTM C672, Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals
- 3-8) RILEM Recommendation : CDF TEST –Test method for the freeze-thaw resistance of concrete– test with sodium chloride solution (CDF), 1996
- 3-9) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介: スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.935-940, 2011
- 3-10) 菅野華果, 羽原俊祐, 小山田哲也, 越後貴司: 既存スケーリング試験方法に対する小片凍結融解試験方法の整合性, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.419-425, 2014
- 3-11) 羽原俊祐, 小山田哲也, 我満俊文, 中村大樹: ソルトスケーリングにおよぼす冷却最低温度と凍結防止剤濃度及びモルタル配合の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol. 69, pp. 433-439, 2015
- 3-12) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: I. Phenomenology, Cement and Concrete Research 37, pp.1007-1021, 2007
- 3-13) 日本工業規格: コンクリートの凍結融解試験方法 (JIS A 1148:2010)
- 3-14) Zbigniew Giergiczny, Michal A. Glinicki, Marcin Sokotowski, Marek Zielinski : Air void system and frost-salt scaling of concrete containing slag-blended cement, Construction and Building Materials 23, pp.2451-2456, 2009
- 3-15) 小山田哲也, 羽原俊祐, 斎藤和秀, 早坂洋平: コンクリートのスケーリング抵抗性における連行空気の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1048-1053, 2014

第4章 ソルトスケーリングの劣化メカニズムに関する検討

4.1 諸言

ソルトスケーリング劣化については、構造物の耐久性に関連する材料、配合および供用環境に関して様々な先行研究^{4)1,2,3,4)}が存在し、様々な劣化メカニズム^{4)5,6,7)}が提案されている。しかし、劣化メカニズムの本質や、発生条件については明らかになっていないことが多い。更に近年では、混和材や凍結防止剤の種類が多様化により、コンクリートのソルトスケーリング抵抗性に及ぼす要因は複雑、多岐にわたる。このような現状において、ソルトスケーリング対策を講じるためには、根本的な劣化メカニズムの解明や、構造物の供用環境のソルトスケーリング危険度について適切に把握する必要がある。

そこで本章では、第3章でソルトスケーリング抵抗性の評価として有効であることを確認した小片凍結融解試験により、ソルトスケーリング劣化に影響すると考えられる水セメント比や空気量などの配合の影響および、冷却時の最低温度や凍結防止剤の濃度などの環境の影響について検討し、ソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件を解明することを試みた。

4.2 配合の影響

本節では、構造物の耐久性に関連する配合的要因がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響について検討する。要因として、水セメント比、細骨材セメント比、空気量、中空微小球および高炉スラグ細骨材の有効性について検討する。これらの検討よりソルトスケーリング抵抗性に影響する硬化体の細孔構造を評価する。

4.2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³）を、細骨材は 5.0mm 以下の表乾状態の岩手県盛岡市黒川産砕砂（角閃岩質砕石：粗粒率 2.89）を用いた。但し、小片凍結融解試験では前述のように 2.5mm 以下の粒径の細骨材を用いるため、公称 2.5mm ふるいによりふるい落とされた細骨材のみを使用した。

4.2.2 水セメント比の影響

本項では、水セメント比の影響を評価するため、細骨材セメント比 (S/C) を 1.5 一定で水セメント比 (W/C) が 0.25~0.7 のモルタルについてソルトスケーリング抵抗性を評価した。凍結防止剤溶液として純水および質量濃度 3%の NaCl 水溶液を用い、最低温度・20℃で小片凍結融解試験を行った。

凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 4.1 に、スケーリング耐久性指標 (SDI) を図 4.2 に示す。純水の場合、水セメント比にかかわらず、試験体表面の剥離は見られずソルトスケーリング劣化は認められない。そのため、質量残存率は全てで 100%であ

り、SDI も 100 である。水セメント比 0.7 の様な高水セメント比においては、内部ひび割れが生じている可能性があるものの、ソルトスケーリング劣化は生じない結果となった。

濃度 3% の NaCl 水溶液の場合、水セメント比によって劣化の進行度は異なるものの、全ての水セメント比においてソルトスケーリング劣化が生じる。水セメント比 0.25 においては、わずかであるが小片試験体隅角部からわずかな剥離である。凍結融解のサイクルに伴う質量残存率の推移かおよび SDI から水セメント比の影響を比較すると、水セメント比 0.35 以下の範囲では、水セメント比の低下に伴いソルトスケーリング抵抗性は向上し、水セメント比 0.35 以上の範囲ではほとんど同じ劣化状態となる結果となった。高強度コンクリートなどの低水セメント比におけるソルトスケーリング抵抗性の向上は既往の研究^{4,8,9)}と一致する結果となった。水セメント比 0.4 以上において水セメント比によるソルトスケーリング抵抗性の差が小さいのは、第 3 章に示した様に小片凍結融解試験方法は ASTM C 672 などの既存のソルトスケーリング抵抗性評価試験に比べて厳しいことが要因であると考えられる。本結果より、毛細管空隙がソルトスケーリング抵抗性に負の影響を及ぼすことが明らかである。水セメント比の調整によるソルトスケーリング劣化の抑制は、超高強度コンクリートの様に水セメント比 0.3 以下にする必要があり、現場打の道路構造物や橋梁に用いるには実用的でないと考えられる。

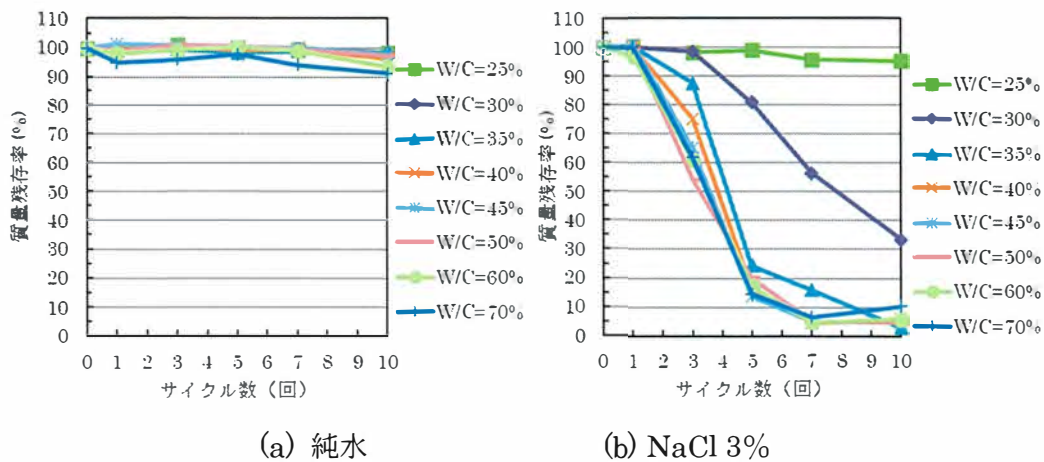


図 4.1 水セメント比と質量残存率の推移との関係

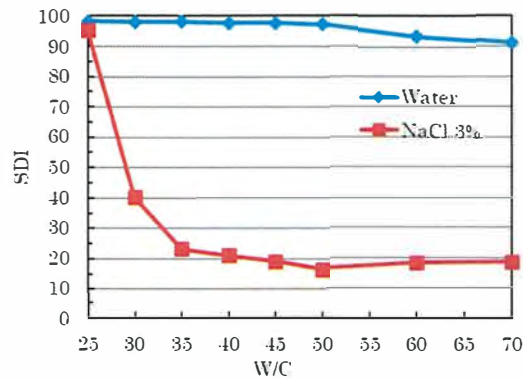


図 4.2 水セメント比と SDI との関係

4.2.3 細骨材セメント比の影響

本項では、細骨材セメント比の影響を評価するため、細骨材セメント比 (S/C) 0～3.0 のセメントペーストまたはモルタルについてソルトスケール抵抗性を評価した。水セメント比 (W/C) は 0.35 および 0.45 とした。凍結防止剤溶液として純水および質量濃度 3% の NaCl 水溶液を用い、最低温度 -20°C で小片凍結融解試験を行った。

10 サイクル後の形状観察を図 4.3 に、凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 4.4 に示す。細骨材セメント比と SDI の関係を図 4.5 に示す。純水の場合、モルタルでは細骨材セメント比に関わらずほとんど劣化が見られない。一方、S/C=0 のセメントペーストでは、水セメント比に関わらず、ソルトスケール劣化ではなく破断するように壊れる結果となった。この破断した試験体は 2.5mm より大きく、2.5mm 以上のふり上にとどまるため、セメントペーストの質量残存率は 100% であり、質量残存率と SDI には破断の影響が反映されない結果となった。セメントペーストは骨材の混入が無い場合、モルタルに比べ均質であり、ガラスのように歪みが全体に伝播し、セメントペーストが脆性的な破壊をしたと考えられる。一方、モルタルでは、骨材が入るため骨材によりひび割れ伝播が抑制され、表面剥離が生じたと考えられる。

濃度 3% の塩化ナトリウム水溶液の場合、純水と同様にセメントペースト (S/C=0) において破断するように壊れており、細骨材率が少ない細骨材セメント比 0.11 についても同様に破断している。また、破断は凍結融解 1 サイクル後から観察され、純水と比べて塩化ナトリウム水溶液により劣化が促進されていると考えられる。細骨材セメント比が 0.25 以上の範囲では細骨材セメント比および水セメント比に関わらず、SDI が 40 以下とソルトスケール劣化に対する抵抗性は低い結果となった。細骨材セメント比が 0.25 以下の範囲では細骨材セメント比が低いほど SDI が高くなり、ソルトスケール抵抗性の向上が見られる。また水セメント比の影響について比較すると、前項と同様に水セメント比が低いほど、同一細骨材率において SDI が高く、ソルトスケール抵抗性が高いことが分かる。

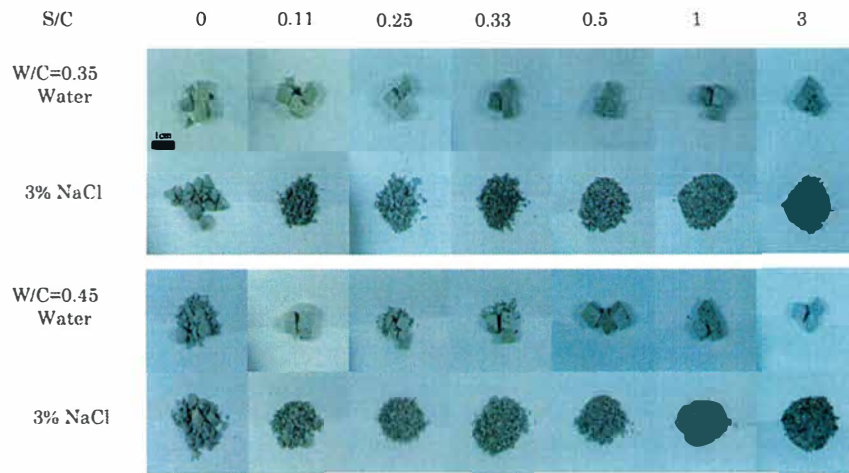
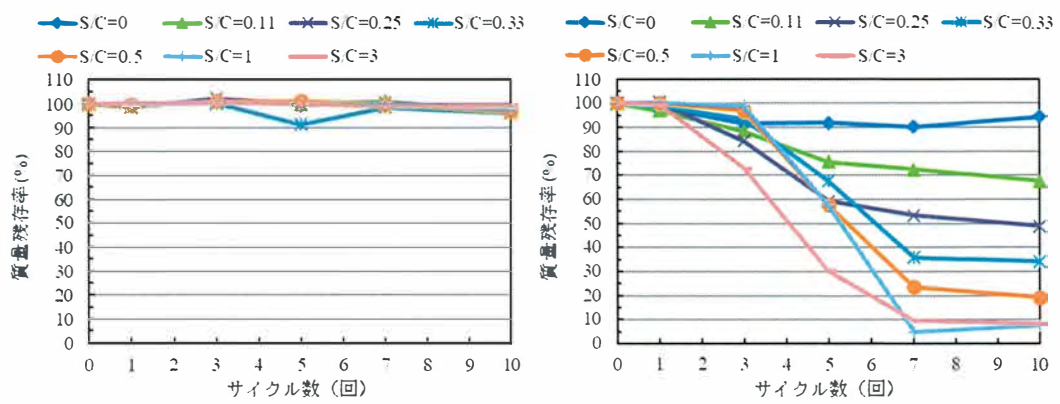
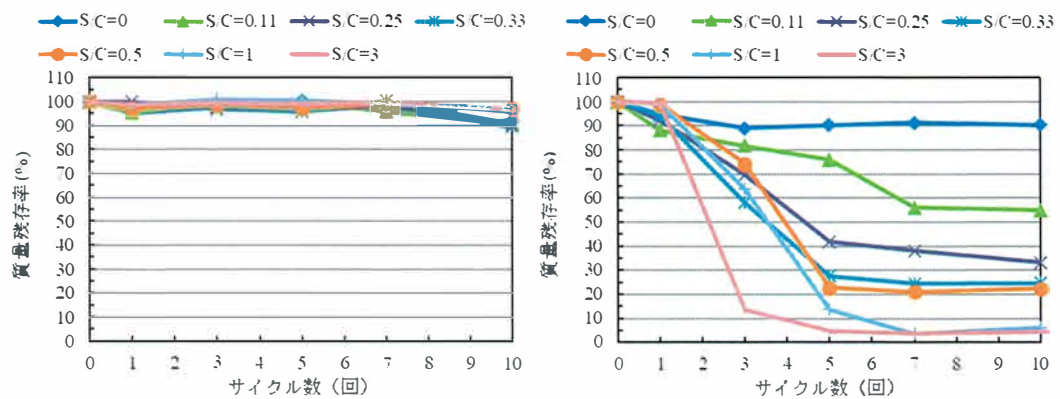


図 4.3 10 サイクル後の形状観察



(a) W/C=35% Water

(b) W/C=35% NaCl 3%



(c) W/C=45% water

(d) W/C=45% NaCl 3%

図 4.4 細骨材セメント比と質量残存率の推移との関係

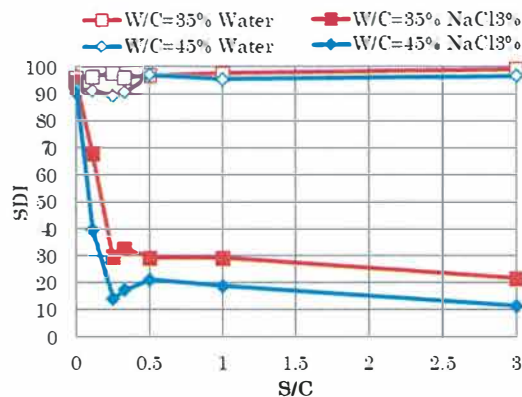


図 4.5 細骨材セメント比と SDI との関係

4.2.4 空気量の影響

本項では、モルタルの空気量の影響を評価するため、フレッシュ時の空気量を 4,6 および 8%とするモルタルについて検討を行った。水セメント比 (W/C) は 0.55 とし、細骨材セメント比 (S/C) 2.8 である。凍結防止剤溶液として、質量濃度 3%の NaCl 水溶液を用い、最低温度 -20°C で小片凍結融解試験を行った。また、比較として気泡を連行しない Plian モルタルについても検討を行った。AE 剤として、I : アルキルエーテルサルフェート系、II : アルキルリン酸エステル系の 2 種類を使用した。

凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 4.6 に示す。点線で示す Plain モルタルでは、1 サイクル目よりわずかに減少し、3 サイクルでは 20%以下に低下し、5 サイクル以降は 0%となる。AE 剤 I および II とともに、空気量が増加するにつれて、質量残存率は高くなる。AE による空気の連行は、ソルトスケーリング抵抗性を向することを示している。

硬化後の空気量とスケーリング耐久性指数 (SDI) の関係を図 4.7 に示す。SDI の基準とするサイクル数は 5 サイクルとした。5 サイクルを基準にした根拠は、前章で述べたように 5 サイクル時の SDI と、ASTM C 672 法による 50 サイクル時の累積スケーリング量との相関が高い事に由来する。凍結融解抵抗性の確保のためには、気泡間隔係数を $250\mu\text{m}$ 以下にする必要があると言われている。本実験では、空気を導入した水準全てで、気泡間隔係数が $250\mu\text{m}$ 以下であった。硬化後の空気量と SDI の関係では、空気量の増加に伴い、ソルトスケーリング抵抗性が高くなる傾向にある。硬化後の空気量の結果では、AE 剤の種類による影響は少ない。この研究結果は、前章での結果および先行研究^{4,10,11)}の知見と一致する。このことからソルトスケーリング抵抗性には連行空気が有効であることが分かる。しかし、空気を連行した場合でも、本凍結融解条件ではソルトスケーリング劣化が生じることが分かる。

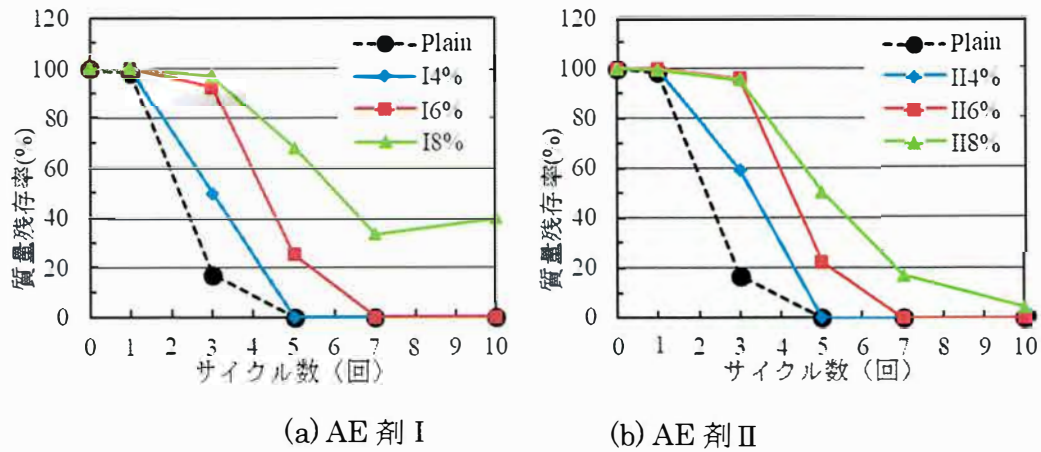


図 4.6 空気量と質量残存率の推移との関係

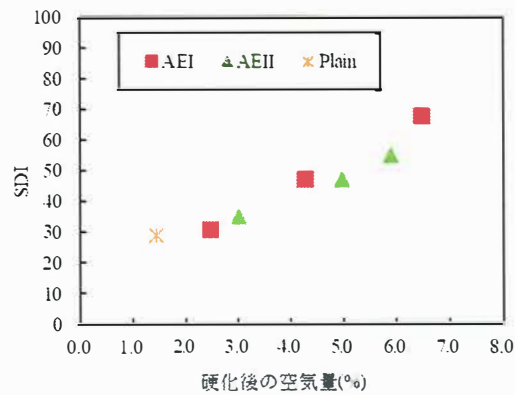


図 4.7 5 サイクル基準 SDI と硬化後の空気量との関係

4.3 環境条件に基づくソルトスケーリングの発生条件に関する検討

本節では、劣化の生じる環境的要因がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響について検討する。要因として、最低温度および凍結防止剤溶液の濃度について検討する。これらの結果より、ソルトスケーリング劣化が発生する条件について把握することを試みる。本検討で使用する材料は、前節で検討した材料と同一のものを使用した。

4.3.1 冷却時の最低温度の影響

本項では、凍結時の最低温度の影響を評価するため、凍結時の最低温度を $-5\sim-40^{\circ}\text{C}$ において -5°C ごとに設定し、純水と質量濃度 1 および 3%の NaCl 水溶液に試験片を浸漬させ小片凍結融解試験を行った。対象とするモルタル試験体の配合は、水セメント比 (W/C) は 0.5, 細骨材セメント比 (S/C) 2.5 であり、劣化を促進させるため AE 剤による空気連行は行っていない。

最低温度と凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移との関係を図 4.8 に、最低温度と SDI との関係を図 4.9 に示す。純水の場合、 $-5\sim-40^{\circ}\text{C}$ のいかなる最低温度の範囲で、凍結融解 10 サイクルでも質量残存率が 100%に近い値を示した。この結果より、純水ではソルトスケーリング劣化が生じないことがわかる。

NaCl 水溶液では、凍結融解 3 および 5 サイクルでは、濃度 1%では -10°C を上回る温度で、濃度 3%では -10°C 以上での温度で、ソルトスケーリング劣化が生じていないまたは軽微である。凍結融解 10 サイクル後の質量残存率をみると、 -10°C 以下では質量残存率の相違は少なく、凍結最低温度の影響は同じ傾向を示している。本配合においては、濃度 1%では -7°C 以下の温度で、濃度 3%では -9°C 以下の温度で、SDI が 60%以下となり、ソルトスケーリング劣化が生じていることが確認できる。濃度によってソルトスケーリング劣化が発生する最低温度が異なることが推察される。 -15°C 以下においては 1 および 3%では最低温度による SDI の変化は小さい結果となった。

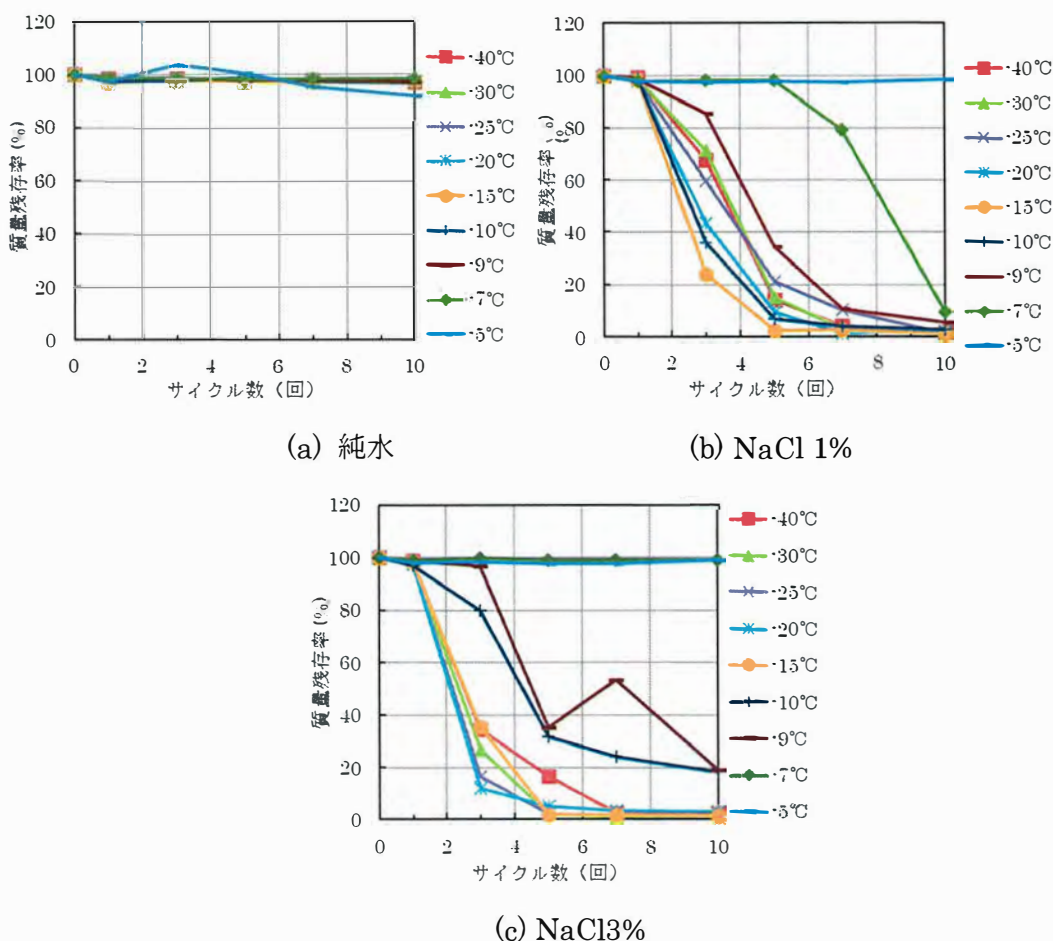


図 4.8 最低温度と凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移との関係

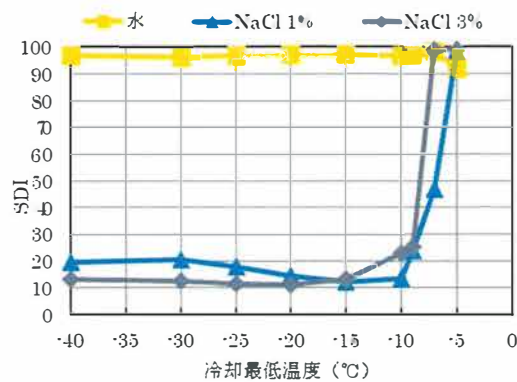


図 4.9 最低温度と SDI との関係

4.3.2 -10°C以上におけるソルトスケーリング劣化

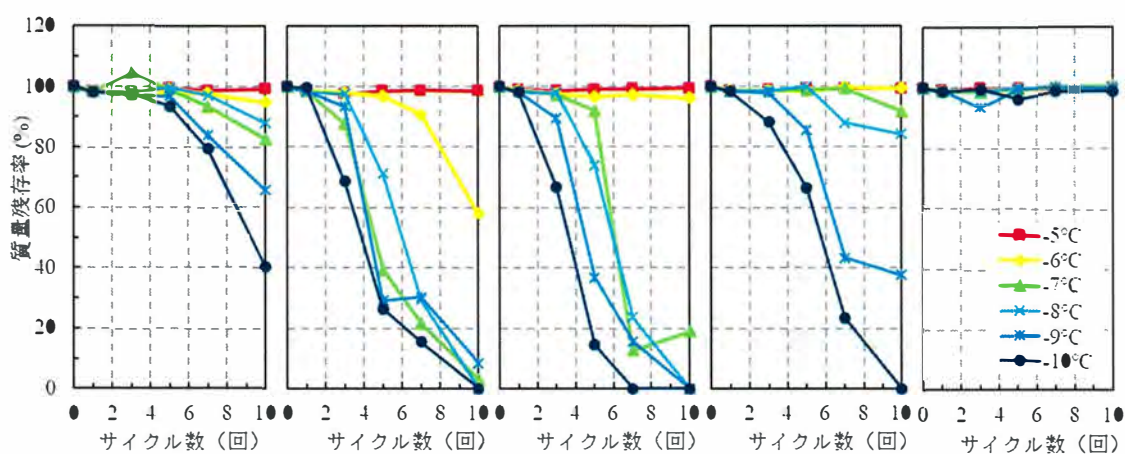
前項の最低温度の影響から、NaCl 水溶液の濃度によりソルトスケーリング劣化が発生する最低温度が異なることが分かった。そのことから、温度と凍結防止剤溶液の濃度との関係からソルトスケーリング抵抗性が大きく異なると想定される。そこで、本項では、ソルトスケーリング劣化度が大きく変化した-10°C以上について最低温度と凍結防止剤溶液の濃度との関係から検討する。凍結時の最低温度を-5~-10°Cにおいて-1°Cごとに設定し、質量濃度 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 および 6.0%の NaCl 水溶液に試験片を浸漬させ小片凍結融解試験を行った。更に、NaCl 以外の凍結防止剤溶液、塩化カリウム (KCl) 水溶液および塩化カルシウム (CaCl₂) 水溶液についても同様の検討を行った。モルタル配合は前項と同一である。

(1) 塩化ナトリウム水溶液

各濃度における最低温度と凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移との関係を図 4.10 に示す。NaCl 水溶液の濃度ごとに、冷却最低温度の違いによる質量残存率の推移を示す。凍結融解サイクルを受けた試験体は、質量残存率 90%でも試験体が微量に剥離しソルトスケーリング劣化が発生している。このことから、SDI の基準となる 10 サイクルで質量残存率が 90%以下になった場合では、ソルトスケーリング劣化が発生する条件と判定する。この基準によると、ソルトスケーリング劣化が発生するのは、濃度 0.1% (a)では-5°C以下、濃度 0.5% (b)では-6°C以下、濃度 1.0% (c)では-7°C以下、濃度 3% (d)では-9°C以下の条件で発生する。一方、濃度 6%の場合(e)、-10°C以上ではソルトスケーリング劣化が発生しなかった。第 3 章で凍結防止剤溶液の濃度の影響について検討した試験によると、-20°Cでは濃度 6%でもソルトスケーリング劣化が生じていることから、最低温度が-10°Cよりも低い条件においてソルトスケーリング劣化が生じると考えられる。

NaCl 水溶液の濃度で異なるが、冷却最低温度がある温度以下の場合にソルトスケーリング劣化が発生することがわかった。その温度は、NaCl 水溶液の濃度が高くなるほ

ど低くなる傾向にある。このことから、ソルトスケーリング劣化は、劣化発生の温度の閾値があると考えられる。本研究では、劣化が発生する温度の閾値をスケーリング温度と定義する。冷却時のスケーリング温度以上の高い温度では、ソルトスケーリング劣化は発生しないが、その温度以下の低い温度ではソルトスケーリング劣化が発生する。スケーリング温度は、NaCl 水溶液の濃度によって異なり、濃度が高くなるほど、スケーリング温度は低温になる傾向がある。



(a) NaCl 0.1% (b) NaCl 0.5% (c) NaCl 1% (d) NaCl 3% (e) NaCl 6%

図 4.10 各濃度における最低温度と凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移との関係

スケーリング温度について定量的に示すため、10 サイクルを基準としたスケーリング耐久指数 (SDI) を用いて検討する。ここでは、NaCl 水溶液の濃度ごとに各冷却最低温度について SDI を算出し、算出した SDI より各濃度において SDI が 90 になる温度を算出し、この温度をスケーリング温度とした。濃度 0.1% において、すべての冷却最低温度の SDI が 90 以下であるため、濃度 0.1% のスケーリング温度を -5°C とした。NaCl 水溶液の濃度とスケーリング温度との関係を図 4.11 に示す。NaCl 水溶液の凍結では Na^+ および Cl^- の存在により凝固点降下が生じ、濃度によりこれが異なり、凝固点降下がスケーリング温度に影響すると考えられるため、NaCl 水溶液の凝固点を破線で示した。純水ではソルトスケーリング劣化が発生しないため、純水のスケーリング温度は存在しない。SDI により求めたスケーリング温度は、0.1% で -5°C 、0.5% で -5.3°C 、1.0% で -6.3°C 、3.0% で -8.1°C を示しており、質量残存率および形状観察の結果と反映している。各濃度のスケーリング温度は、その濃度の凝固点よりも低い値を示す。また、凝固点とスケーリング温度との温度差は、0.1% で 4.9°C 、0.5% で 4.9°C 、1.0% で 5.6°C 、3.0% で 6.2°C であり、濃度が高いほど大きくなる。

冷却最低温度がスケーリング温度と凝固点の間の温度域の場合、NaCl 水溶液は凝固点以下であるため、溶液の凍結は起こるが、スケーリング温度よりも温度が高いため、ソルトスケーリング劣化は発生しない。冷却最低温度が -7°C の場合、濃度が $0.1\sim 1.0\%$ では、ソルトスケーリング劣化が発生するが、濃度 3.0% ではソルトスケーリング劣化が発生せず、同じ冷却最低温度で凍結しても、ソルトスケーリング劣化の発生の有無が明確にわかる。

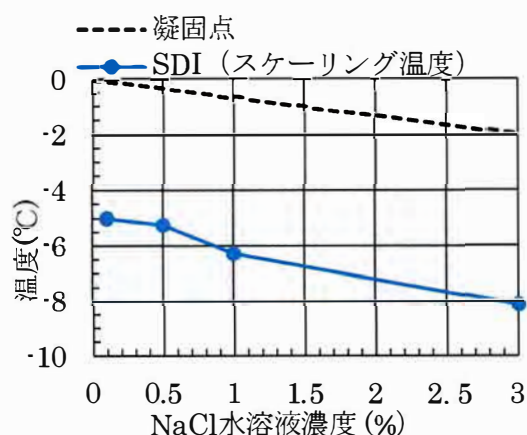
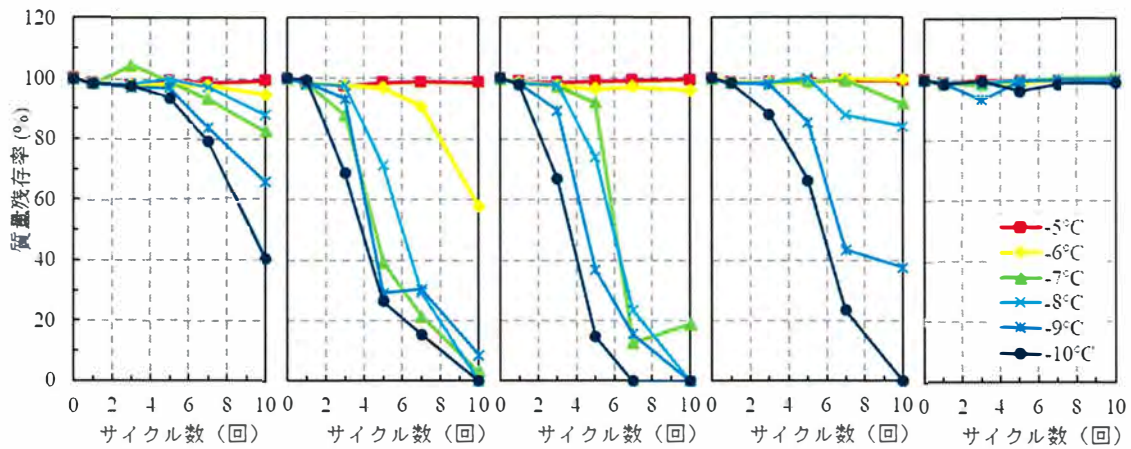


図 4.11 NaCl 水溶液の濃度とスケーリング温度との関係

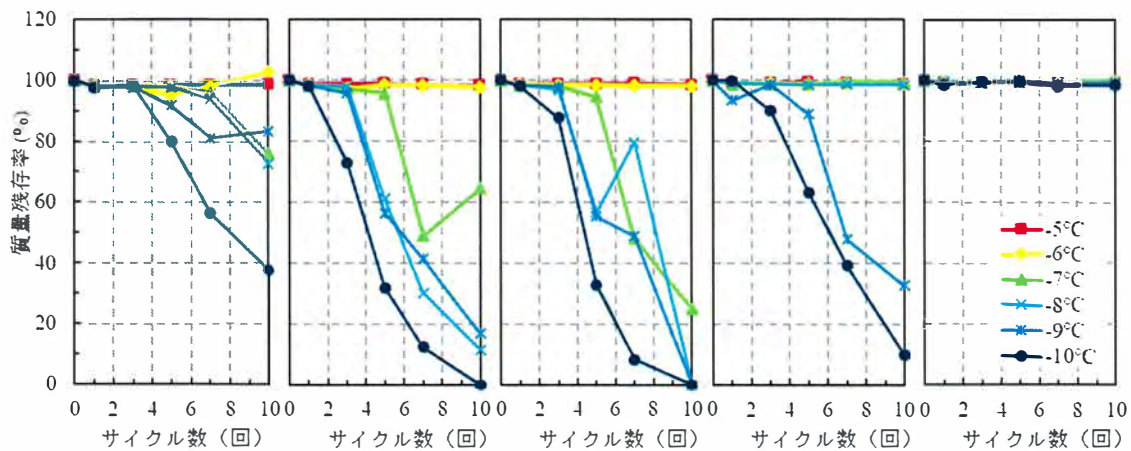
(2) 種々の凍結防止剤溶液

凍結防止剤は凝固点降下により融雪させるため、NaCl と異なる凍結防止剤においても、NaCl と同様にスケーリング温度が存在すると考えられる。そこで、塩化カリウム (KCl) 水溶液と塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液について同様に検討する。凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 4.12 と図 4.13 に示す。KCl の場合、濃度 0.1% では最低温度が -7°C 以下で、 0.5% では最低温度が -6°C 以下で、 1.0% では最低温度が -7°C 以下で、 3.0% では最低温度が -8°C 以下で、質量残存率が 90% 以下となっている。 CaCl_2 の場合、濃度 0.1% では最低温度が -7°C 以下で、 0.5% では最低温度が -7°C 以下で、 1.0% では最低温度が -7°C 以下で、 3.0% では最低温度が -9°C 以下で、質量残存率が 90% 以下となっている。水溶液の濃度が 6.0% の場合では、凍結防止剤の種類に関わらず、冷却時の最低温度が -10°C 以上において質量残存率の低下が起こっていないため、この条件ではソルトスケーリング劣化が生じていないことが分かる。



(a) KCl 0.1% (b) KCl 0.5% (c) KCl 1% (d) KCl 3% (e) KCl 6%

図 4.12 塩化カリウム水溶液における最低温度と質量残存率の推移との関係



(a) CaCl₂ 0.1% (b) CaCl₂ 0.5% (c) CaCl₂ 1% (d) CaCl₂ 3% (e) CaCl₂ 6%

図 4.13 塩化カルシウム水溶液における最低温度と質量残存率の推移との関係

各種凍結防止剤の凝固点とスケーリング温度との関係を図 4.14 に示す。全ての凍結防止剤溶液において、質量濃度 6%以上では-10°C以上の範囲においてソルトスケーリング劣化は発生しない結果となった。そこで、温度-10°C以上で、濃度 3%以上の範囲においてスケーリング温度を求め作図した。KCl は NaCl および CaCl₂ に比べてソルトスケーリング劣化が起こる温度が 1°C 程度高い傾向がある。以上の試験結果より、凍結防止剤の種類が異なる場合でも、ソルトスケーリング劣化が生じる冷却時の最低温度の条件は、凍結防止剤水溶液の濃度により定まることが分かった。凝固点よりもソルトスケーリング劣化が発生する温度が 5°C 以上低い結果となった。凝固点よりもソルトスケーリング劣化が発生する温度が低いことは、ソルトスケーリング劣化が生じる凍結防止剤の特徴であると考えられる。

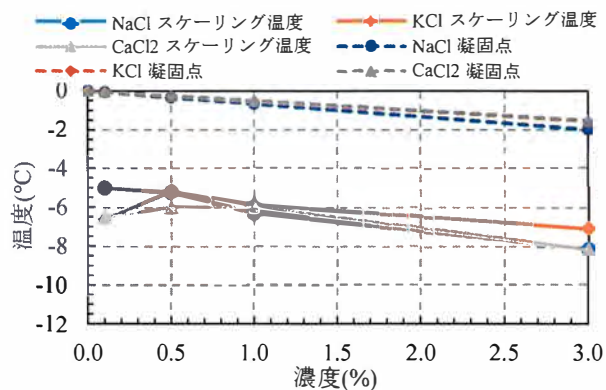


図 4.14 各種凍結防止剤溶液とスケーリング温度との関係

4.3.3 氷点下における降温と昇温が及ぼす影響

前節の検討により明らかになったスケーリング温度の存在は、冷却時の最低温度が -18°C 以下で濃度の影響を検討した先行研究^{4.1,2)}や、第3章での冷却時の最低温度 -20°C における濃度の影響の検討において、濃度3%でソルトスケーリング劣化が激しいこととは符合しない。そのため、凍結時の最低温度が異なる場合では、ソルトスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤溶液の濃度の影響が異なることを示唆していると考えられる。スケーリング温度が存在する要因は、NaCl水溶液等の凍結防止剤溶液の凍結過程に影響していると考えられる。 $\text{H}_2\text{O}\text{-NaCl}$ の2成分系の相状態図を図4.15^{4.12)}に示す。相状態図より、主にソルトスケーリング劣化について議論している領域は、不飽和(質量濃度10%以下)で低温域($-20\sim 0^{\circ}\text{C}$)であり、純氷と高濃度のNaCl水溶液が共存する状態(Ice+NaCl solution)である。この条件においてコンクリート表面(表層)では、純氷と高濃度のNaCl水溶液が共存する状態(Ice+NaCl solution)である。この凍結防止剤溶液の状態では、温度が低いほど、凍結が進行して、全体に占める純氷の割合が増加する。それに伴い、水溶液の濃度は、液相線に沿って増加する。純氷の生成と水溶液の濃縮は、共晶点(-21.1°C)まで起こる。一方、ソルトスケーリング劣化が発生しない純水の場合では、 0°C で凍結し固体となり状態変化が起こらず、固体の状態温度低下が生じる。そのため、NaCl水溶液の温度低下に伴い凍結が進行することがソルトスケーリング劣化に影響していると推察できる。

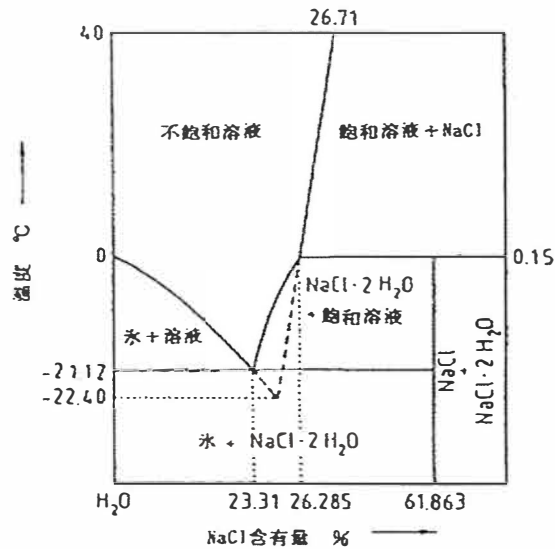


図 4.15 H₂O-NaCl の 2 成分系の相状態図⁴⁻¹²⁾

図 4.15 に基づくと、NaCl 水溶液の凍結および融解過程では、凝固点から共晶点（-21.1°C）の範囲において純氷と高濃度の NaCl 水溶液が共存する状態と、共晶点以下範囲において純氷と NaCl·2H₂O（固体）の 2 成分の固体となる状態の 2 つの状態が存在する。純氷と NaCl·2H₂O（固体）の 2 成分固体となる状態は、共晶点以上の範囲とは異なり、温度変化により状態が変わることがなく 2 成分の固体として温度変化に対応する。この状態は純氷と同様である。本項では NaCl 水溶液の凍結と融解過程において起こるこの 2 つの状態がソルトスケーリング劣化に及ぼす影響について検討する。

(1) 実験条件

温度条件については、-40~3°Cの間で最高温度と最低温度を定め、降温と昇温を行った（例：-40⇔-25°C, -20⇔-10°C, -15⇔-5°C）。温度条件の例を図 4.16 に示す。降温昇温のサイクルは、最低温度で 16 時間保持と最高温度で 8 時間保持の 1 サイクル 24 時間として、5 サイクル行った。温度切替えは、プログラム式冷凍庫（設定可能温度：-15~20°C）および薬品保管用冷凍庫（設定可能温度：-40~-15°C）により、温度プログラムまたは試験体の出し入れにより行った。そのため、温度変化時の温度勾配は試験条件により異なり、本研究では温度勾配の影響については検討していない。降温と昇温によるソルトスケーリング抵抗性の変化の比較として、最低温度（-5,-8,-10,-15,-20,および 40°C）で 5 サイクルに相当する 5 日間冷凍庫内で放置する試験を行った。また、通常の小片凍結融解試験と同様に最高温度を 20°C（室温）とする試験条件についても行った。冷凍庫は温度を一定に保持するため、冷却ファンの ON と OFF を自動的に行っており、試験中の冷凍庫内の温度は設定温度を 2°C 程度上下している。

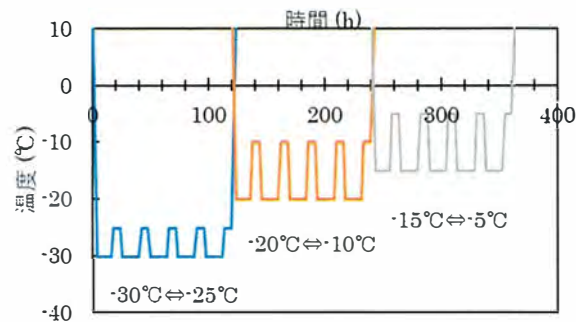


図 4.16 凍結融解試験の温度条件例

(2) 塩化ナトリウム水溶液

小片凍結融解試験の結果を図 4.17 に示す。質量残存率の値が低いほどスケーリングが進行している事を表す。凡例の線は、最低温度が同じで最高温度（横軸、プロット）を変更した場合での質量残存率の変化を示す。 -40°C の線でプロットが -3°C の場合は、最低温度を -40°C 、最高温度を -3°C に設定して降温と昇温を繰り返し行ったことを表す。また、凡例の線と最高温度のプロットが同じ場合は、温度一定で5日間冷凍庫内に保管した結果を示す。また、紫色の破線は NaCl 水溶液の共晶点を示している。黒色の破線は純水または NaCl 水溶液の凝固点を示している。赤色の破線は、前項で SDI を基に得られたスケーリングが生じる温度の閾値（スケーリング温度）を示している。

純水の場合（図 4.17 (a)），すべての試験条件において、質量残存率が 95%以上でありスケーリングが起こっていない。この結果は、第 4.3.1 項の冷却時の最低温度の影響を検討した際の最低温度 -40°C で純水の試験結果と一致する。

NaCl 水溶液の場合では、濃度に関係なく共通して、最低温度が -40°C で最高温度が -20°C 以下の条件では、質量残存率が 90%以上であり、ソルトスケーリング劣化が起こらない結果となった。最低温度で 16 時間凍結と室温で 8 時間融解させた試験では、1cycle 後でソルトスケーリング劣化は起こらず、2cycle 以降でソルトスケーリング劣化が起こった。また、比較として実施した最低温度 -20 、 -15 、 -10°C で 5 日間放置した場合には、凍結融解 1 サイクルにも関わらず、濃度によっては質量残存率が 90%以下となりソルトスケーリング劣化が発生している。温度一定で放置した条件でソルトスケーリング劣化が発生しているものは、降温と昇温を繰り返し行った場合に比べ質量残存率が高い。このことから、降温と昇温の繰り返しによりスケーリングが激しくなることを示唆している。温度一定で放置した場合でソルトスケーリング劣化が生じるのは、試験中の冷凍庫内の温度が設定温度を 2°C 程度上下していることが影響していると考えられる。温度一定の条件において温度の影響を比較すると、すべての濃度において -20°C が質量残存率の低下が大きいことから、 -20°C での温度付近での温度上下の影響は大きいと考えられる。

NaCl 水溶液 1% の場合 (図 4.17 (b)) では、最低温度がスケーリング温度 (約 -7°C) 以上の -5°C では、ソルトスケーリング劣化が起こらない。最低温度が -8°C の場合では、質量残存率が 80% 以上であり軽微なソルトスケーリング劣化が起こっている。最低温度が $-40\sim-8^{\circ}\text{C}$ かつ最高温度が -20°C 以上の場合でソルトスケーリング劣化が起こる。

NaCl 水溶液 3% の場合 (図 4.17 (c)) では、最低温度がスケーリング温度 (約 -8°C) 以上の -5 および 8°C では、ソルトスケーリング劣化が起こらない。最低温度が $-40\sim-10^{\circ}\text{C}$ かつ最高温度が -20°C 以上の場合でソルトスケーリング劣化が起こる。形状観察からも共晶点以下での降温と昇温 (最低温度 -40°C で最高温度 -25°C) ではソルトスケーリング劣化しないことがわかる。また、最低温度 -20°C でソルトスケーリング劣化が激しいことがわかる。

NaCl 水溶液 6% の場合 (図 4.17 (d)) では、最低温度が -10°C 以上では、ソルトスケーリング劣化が起こらない。最低温度が $-40\sim-15^{\circ}\text{C}$ かつ最高温度が -20°C 以上の場合でソルトスケーリング劣化が起こる。

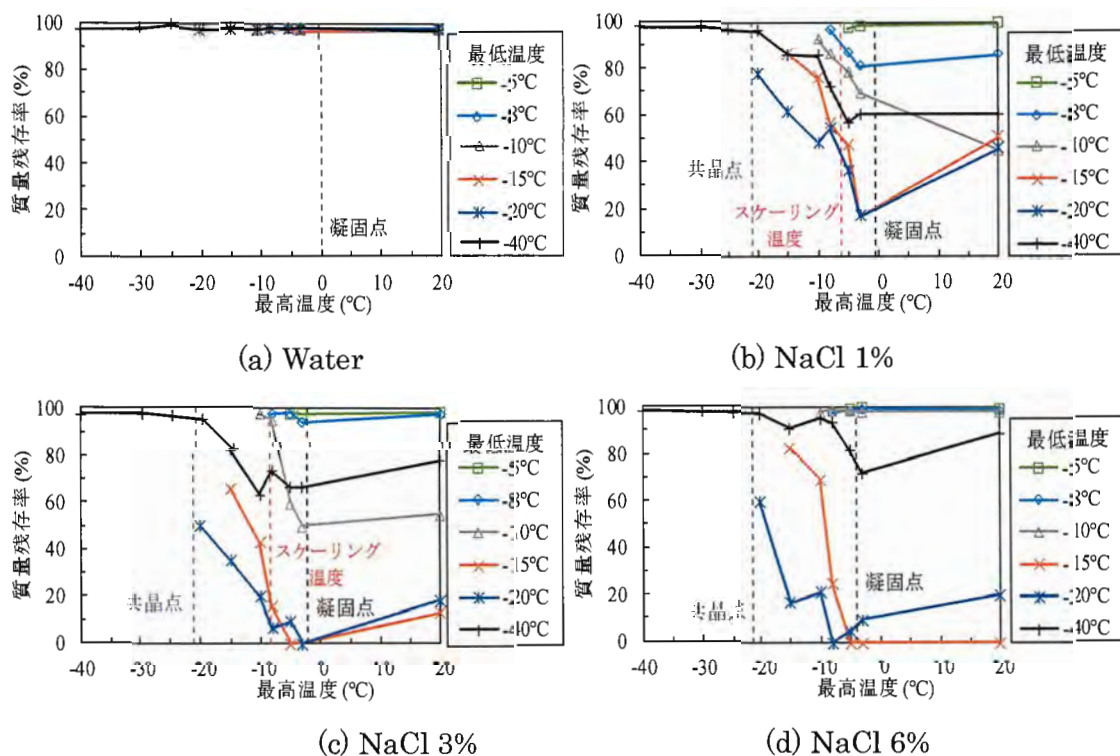


図 4.17 NaCl 水溶液の各濃度と 5 サイクル時の質量残存率との関係

ソルトスケーリング劣化が起こる条件において、最低温度が同じであれば、最低温度と最高温度の温度差が大きくなるほどソルトスケーリング劣化が大きくなる傾向がある。全ての濃度で $-20\sim-10^{\circ}\text{C}$ の範囲で降温と昇温の繰り返す場合、または、この温度範囲を降温と昇温の際に通過する場合にはソルトスケーリング劣化が起こる。

(3) 種々の凍結防止剤溶液

小片凍結融解試験の結果を図 4.18 に示す。各凍結防止剤溶液の共晶点については、凍結防止剤溶液の凍結試験で得られた温度データより確定した。

KCl 水溶液 (図 4.18 (a)) の場合では、 $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$ (凝固点以下) を降温と昇温の繰り返しの場合、または、この温度域を降温と昇温の際に通過する場合にはソルトスケーリング劣化が起こった。一方、共晶点以下 $-30\sim-15^{\circ}\text{C}$ の温度域での降温と昇温ではソルトスケーリング劣化が起こらなかった。ソルトスケーリング劣化が起こる温度域は、NaCl 水溶液よりも狭いものの、 $-10\sim-5^{\circ}\text{C}$ にかけて大きく質量残存率が低下しており、この温度域がソルトスケーリング劣化に影響していることが分かる。

CH_3COONa 水溶液 (図 4.18 (b)) の場合、 $-15\sim-5^{\circ}\text{C}$ (凝固点以下) の温度域で降温と昇温の繰り返しの場合、または、この温度域を降温と昇温の際に通過する場合にはソルトスケーリング劣化が起こった。一方、共晶点以下 $-30\sim-20^{\circ}\text{C}$ での降温と昇温ではソルトスケーリング劣化が起こらなかった。

CH_3COOK 水溶液 (図 4.18 (c)) の場合、 $-15\sim-5^{\circ}\text{C}$ (凝固点以下) の温度域で降温と昇温の繰り返しの場合、または、この温度域を降温と昇温の際に通過する場合にはソルトスケーリング劣化が起こった。一方、 $-30\sim-25^{\circ}\text{C}$ での降温と昇温ではソルトスケーリング劣化が起こらなかった。

試験片の形状観察からも、共晶点以下から凝固点の間の温度域において、最高温度が高くなるほどソルトスケーリング劣化が激しい。また、共晶点以下において剥離がみられるものの、ソルトスケーリング劣化が軽微であることが目視からもわかる。

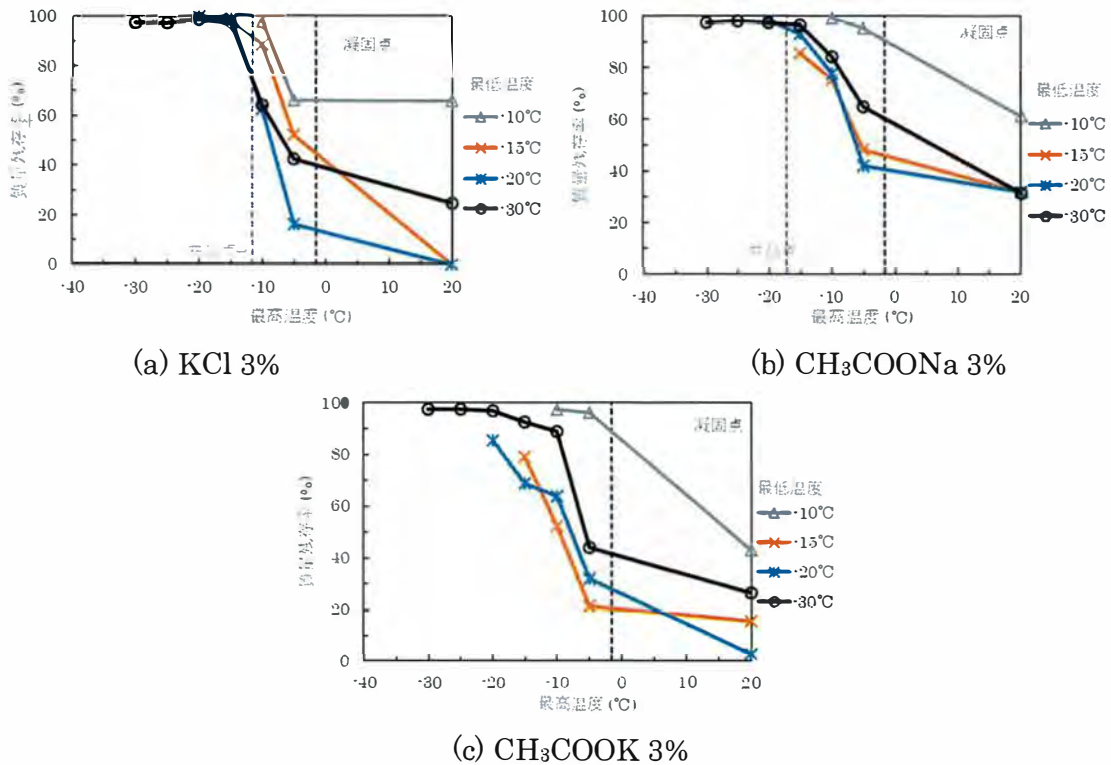


図 4.18 各種凍結防止剤溶液と各種凍結防止剤溶液とスケーリング温度との関係

4.4 凍結防止剤溶液の凍結状態に基づくソルトスケーリングの劣化メカニズムの検討

本章の温度条件および凍結防止剤の濃度の関係がソルトスケーリング劣化に及ぼす影響の検討より以下の結果が得られた。

結果①: 凍結防止剤溶液の濃度によってソルトスケーリング劣化が発生する温度の閾値が異なり、濃度に依存してソルトスケーリング劣化が発生する温度の上限の閾値が存在する。この温度をスケーリング温度と定義した。スケーリング温度は、凍結防止剤溶液の濃度が高いほど低くなり、凍結防止剤溶液の凝固点よりも低い。

結果②: ソルトスケーリング劣化が起こる条件では、コンクリート表面に高濃度の凍結防止剤溶液と純氷が混在する状態である。

以上の結果より、ソルトスケーリング劣化の発生条件は、コンクリート表面に存在する凍結防止剤溶液の凍結状態に依存する可能性が示唆された。そこで、本節では凍結防止剤溶液の代表として NaCl 水溶液の凍結挙動について整理する。本検討では主に、凍結防止剤溶液の代表として、NaCl 水溶液について検討する。次いで、本検討で得られた結果および NaCl 水溶液の凍結挙動より、ソルトスケーリングの劣化メカニズムについて検討することとする。

4.4.1 凍結防止剤溶液の凍結融解挙動

本検討では、凍結防止剤溶液として NaCl 水溶液について検討する。図 4.15 に示す H₂O-NaCl の 2 成分系の相状態図から、ソルトスケーリング劣化が生じるのは、純氷と高濃度の NaCl 水溶液が共存する状態 (Ice+NaCl solution) である。この状態では、凍結防止剤溶液は、温度が低いほど凍結が進行して、全体に占める純氷の割合が増加する。それに伴い、水溶液の濃度は、液相線に沿って増加する。温度低下に伴う凍結の進行は、温度低下に伴う氷の形成に起因した体積変化が生じていると推察される。そこで、NaCl 水溶液の温度変化に伴う凍結の進行について検討することにする。

まず初めに、H₂O-NaCl の 2 成分系の相状態図の液相線を基準としたこの原理より、式 4.1 から各濃度の NaCl 水溶液にける氷の質量割合を計算した。その計算結果を図 4.19 に示す。この計算は 0°C から共晶点 (-21.1°C) まで 0.1°C ごとに繰り返し行った。

$$\theta = \frac{C}{C_i} \times 100 \quad (\text{式 4.1})$$

θ : 氷の質量割合 (%)

C : 元の NaCl 水溶液の質量濃度 (%) , C_i : 凝固点の質量濃度 (%)

次に、凍結の進行による NaCl 水溶液の体積変化を式 4.2 から計算した。

$$\begin{aligned} V &= V_{LT} + V_{IT} \\ &= V_{LT} + V_{I\Delta T} - 3.0 \times 51 \times 10^{-6} \times V_{IT-1} \end{aligned} \quad (\text{式 4.2})$$

V : 全体の体積 (mL) V_{LT} : T 度での水溶液の体積 (mL)

V_{IT} : T 度での水溶液の体積 (mL) V_{IT-1} : T-1 度での氷の体積 (mL)

$V_{I\Delta T}$: T-1 度から T 度に変化したときの形成される氷の体積 (mL)

ここでは凍結前の NaCl 水溶液の体積を 100ml, 温度低下により形成される氷の膨張を 1.09 倍, 形成された氷の膨張率を $3 \times 51 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と設定して計算した。温度変化に伴う体積変化は、形成される氷の体積に大きく依存している。その計算結果を図 4.20 に示す。共晶点までの体積変化をみると、純水に比べて NaCl 水溶液の方が体積は小さく、NaCl 水溶液濃度が高くなるほど体積は小さくなる結果となった。0.1°C ごとに温度を下げた際の体積変化をみると、純水では -0.1°C 以下で熱収縮を示し、NaCl 水溶液においては濃度 0.1% で -12.5°C 程度以下、濃度 1.0% で -18°C 以下で収縮を示す結果となった。NaCl 濃度 3% 以上では共晶点まで膨張が起こる結果となった。NaCl 水溶液の場合では、氷の質量割合が約 95% 以上になると、氷の熱収縮の絶対値が、凍結膨張量による体積増加の絶対値より大きくなる傾向にある。濃度が高くなるほど -10°C 以下の膨張が大

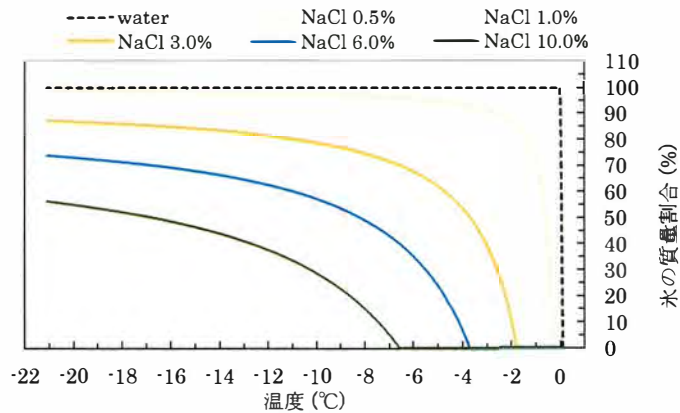


図 4.19 NaCl 水溶液中の氷の質量割合と温度の関係

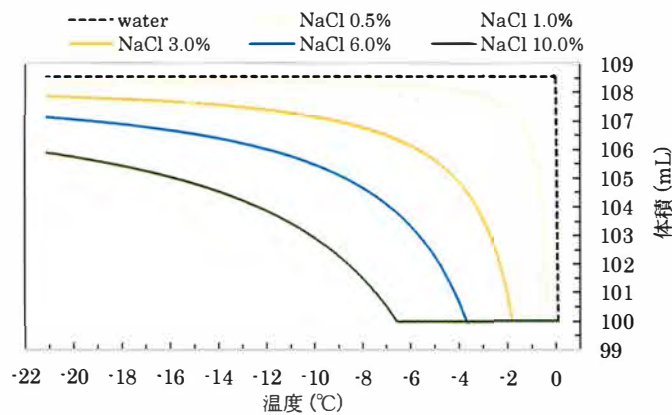


図 4.20 NaCl 水溶液中の体積変化と温度の関係

きくなる傾向にある。

Yuan⁴⁾¹³⁾らは、各濃度の NaCl 水溶液を -20°C の冷凍庫で凍結させ、凍結時に生じる体積変化および膨張圧力を測定し、NaCl 水溶液は凍結により体積が増加し、体積増加率と膨張圧力とは相関があることを示している。このことから、NaCl 水溶液の凍結過程において膨張圧が生じることが分かる。この体積増加率の結果と、図 4.20 の凍結時の体積変化の -20°C 時点での計算結果とはある程度一致している。NaCl 水溶液の膨張圧は、濃度 2%で約 39MPa、濃度 4%で約 36MPa、濃度 10%で約 24MPa となっており、水の膨張圧 40.3MPa に比べて小さく、NaCl 水溶液の濃度が高くなるほど低下する。

Ma⁴⁾¹⁴⁾らは Yuan⁴⁾¹³⁾らと同様の試験方法で、NaCl 水溶液の凍結時の膨張圧を測定しており、同様の結果がえら得ることを示している。更に、膨張圧力を時間により積分した値は、水よりも濃度 3.5%の NaCl 水溶液の方が高く、NaCl 水溶液によるスケールリング量とある程度相関があることを示している。また、NaCl 水溶液の凍結膨張圧は、同一の濃度の CaCl_2 や MgCl_2 に比べて凍結膨張圧が高い結果を得ている。

これらの試験結果や解析の結果より、NaCl 水溶液は凍結により膨張が起こり、その際に膨張圧力が起こることが分かる。一方で、水は、NaCl 水溶液に比べて、凍結膨張量や凍結膨張圧が高いことが分かる。

次に、NaCl 水溶液を凍結させた状態の物理的特性について検討する。NaCl 水溶液が純氷と高濃度の NaCl 水溶液が共存する状態では、複合材料である。NaCl 水溶液の凍結過程による引張強度について整理した weeks⁴⁻¹⁵⁾ の研究によると、水溶液中の氷の割合に依存して強度が変化するとしている。図 4.21 に各濃度の NaCl 水溶液の引張強度の温度依存性と濃度の関係を示す。縦軸の値は引張強度の基準となる 24.7kg/cm² に対する比率であり、各濃度において、温度低下に伴い氷の割合が高くなるため強度が増していく。共晶点以下では、濃度の差はない。

次に、氷とコンクリートの付着について検討する。各種材料と氷の付着力（着氷力）について、種々の材料について検討した吉田らの研究⁴⁻¹⁶⁾ による、コンクリートやレンガ等の無機材料は、氷との物理的付着により高い付着強度を示している。氷とコンクリートの付着は物理的であることから、NaCl 水溶液とのコンクリート付着は、水溶液中の氷の量に支配されると考えられる。そのため、低温になるほどコンクリートと NaCl 水溶液の氷との付着が強くなると想定される。

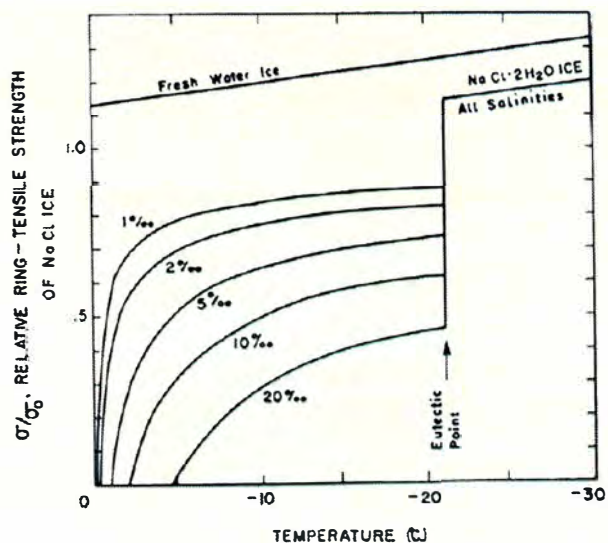


図 4.21 NaCl 水溶液の引張強度の温度依存性と濃度の関係⁴⁻¹⁵⁾

4.4.2 既存のソルトスケーリングの劣化メカニズム

この結果を踏まえて、スケーリング劣化のメカニズムについて考察する。これまで提案されたソルトスケーリング劣化のメカニズムは、主に 4 つの事象に基づいて提案されている。

メカニズム①：コンクリート表面上にできる氷の作用⁴⁻⁴⁾

メカニズム②：コンクリート表層部の空隙にできる氷の作用^{4.6)}

メカニズム③：凍結防止剤散布時による融雪がコンクリートに及ぼす影響^{4.17)}

メカニズム④：凍結防止剤や海水による化学的作用の影響^{4.18)}

メカニズム①のコンクリート表面上にできる氷の作用（Glue-Spall theory）は、コンクリート表面にできる氷の層とコンクリートの線膨張係数の差に基づき、ソルトスケーリング劣化が生じることを説明している。凍結防止剤溶液の場合では、氷層中に高濃度の凍結防止剤溶液（ブラインポケット）が存在しており、氷とコンクリートの線膨張係数差により生ずる収縮差により、このブラインポケットが起点となり氷層の圧壊が生じて、コンクリートに作用する大きな収縮によりスケーリングが起こるといいう理論である。

結果①の濃度によってソルトスケーリング劣化が生じる温度の閾値が変わるスケーリング温度については、凍結による氷の形成により強度が発現した後に、スケーリングが発生する条件となる事を説明しており、スケーリング温度の存在をある程度説明できる。

結果②の共晶点以下においてソルトスケーリング劣化が発生しないことについては、共晶点以下ではブラインポケットが存在しないため、氷の圧壊は起こらないことからソルトスケーリングが起こらないと説明できると考えられる。

以上のように、劣化メカニズム①は、本章の検討で得られた結果を説明することが可能であると考えられ、ソルトスケーリングの劣化メカニズムとしての妥当性が高い。しかし、Glue-spall theory は温度低下に伴う氷の収縮による破壊を提案しているが、凍結防止剤溶液が凍結膨張を示すこととは矛盾している。Glue-spall theory によるスケーリングが発生する際の応力の計算では、コンクリートその上に存在する氷の 2 層の固相について検討しており、凍結による膨張の影響が加味されていない。NaCl 水溶液の膨張量は 7%程度と、線膨張係数に比べると大きいと、Glue-spall theory については検討の余地があると考えられる。

メカニズム②のコンクリート表層部の空隙にできる氷による作用は、凍結防止剤溶液の浸透圧、凍結膨張圧および凍結防止剤の浸透が濃度 3%において劣化が最大になる事を説明している。しかし、メカニズム②では結果①の濃度によってソルトスケーリング劣化が生じる温度の閾値が変わるスケーリング温度を説明できないと推察される。

メカニズム③の凍結防止剤の散布影響は、凍結した氷晶に凍結防止剤を散布することで、氷の融解で生ずる熱の移動がコンクリートの収縮を起こすと説明する理論である。本検討で行った小片凍結融解試験では凍結防止剤の散布を行っていないことから、メカニズム③は本検討における結果に及ぼす影響は限定的であると考えられる。

メカニズム④の化学的作用の影響は、凍結防止剤とコンクリートが化学反応することにより、コンクリートの多孔化が発生しソルトスケーリング劣化が起こるとする理論であり、凍結防止剤溶液の濃度が高くなるほどスケーリングが激しくなる事が想定される。

しかし、ソルトスケーリングの特徴⁴⁴⁾や本論文の凍結防止剤溶液の濃度の影響において、質量濃度3%程度でソルトスケーリングが顕著になる事から、メカニズム④はスケーリング劣化に及ぼす影響は限定的であると考えられる。

このように本論文で得られた実験結果は、ソルトスケーリング劣化の既往の劣化メカニズムでは説明できない点が存在する。そこで本論文では、コンクリート表面での凍結防止剤溶液の凍結融解の過程を想定し、ソルトスケーリング劣化のメカニズムを考察する。

4.4.3 ソルトスケーリングの劣化メカニズムの検討

本検討では、コンクリート表面およびコンクリート極表層の空隙に存在する純水または凍結防止剤溶液の凍結融解の過程について推察し、ソルトスケーリングの劣化メカニズムについて考察する。本検討では、コンクリート上面に純水または凍結防止剤溶液が湛水してある状態を想定し、コンクリート上面に湛水されている液体の上部のみから熱交換が行われると仮定して検討する。つまり、湛水されて液体から温度低下が起こり、凍結および融解が進行していくことを想定している。加えて、コンクリート表面近傍に存在する液体と、コンクリート極表層の空隙に存在する液体とでは、温度差がないことを仮定する。

(1) 純水でのコンクリート表面での凍結融解モデル

はじめに純水の試験結果から検討する。凍結融解の模式図を図4.22に示す。冷却過程では、湛水されている純水0°Cで水面部分が凍結し、氷の層が形成される(図4.22(b))。上部から冷却が行われるため、氷の層はコンクリート表面に向かって凍結により成長していく。その際に凍結時の膨張が生じる。最終的に0°Cで、コンクリート表面近傍の純水が凍結する(図4.22(c))。このコンクリート表面近傍での凍結時に、コンクリートと氷の物理的な付着が生じる。氷の形成時には氷とコンクリートとが付着していないため、氷の形成により生じる膨張圧は拘束されておらず、氷層の上部への自由膨張が発生すると推察される。そのため、コンクリート表面に作用する圧力は小さいと想定される。

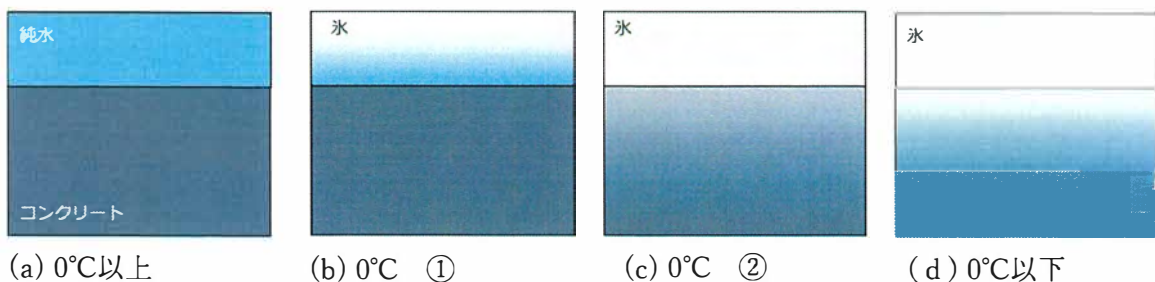


図 4.22 純水の凍結融解の模式図

その後、氷の層とコンクリート表面が付着した状態で温度低下する。コンクリートの空隙内の水分は、細孔径によって凍結温度が低下⁴⁾¹⁹⁾するため、0°C以下において凍結が起こる(図 4.22 (d))。

加熱過程では、コンクリート表面の氷およびコンクリートの温度が上昇する。コンクリートの空隙内の水分は、細孔径によって凍結温度が低下するため、0°C以下において融解が起こる。コンクリート表面の氷の表面が0°Cに到達すると上部から融解が進行し、最終的に氷全体が融解する。

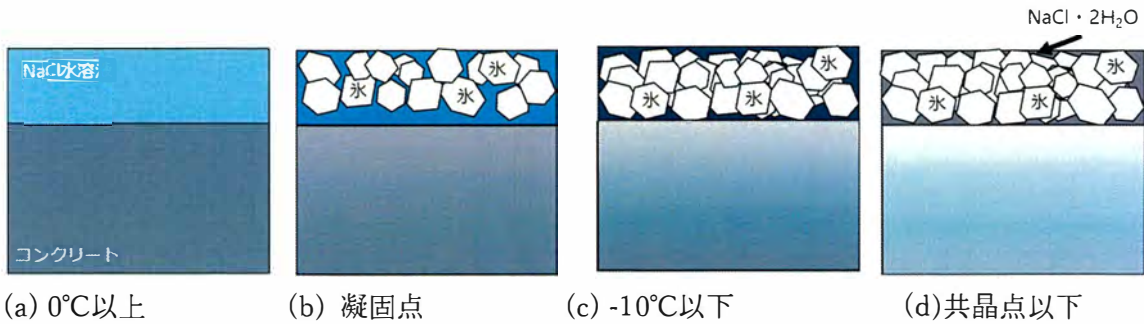
(2) NaCl 水溶液でのコンクリート表面での凍結融解モデル

次に NaCl 水溶液の試験結果から検討する。凍結融解の模式図を図 4.23 に示す。冷却過程では、湛水されている NaCl 水溶液の凝固点において、水面で部分的に無数の氷が生成され、凍結が開始される(図 4.23 (b))。温度低下に伴い、氷の体積増加と未凍結の NaCl 水溶液の減少により、コンクリート表面に向かって NaCl 水溶液の凍結が進行する(図 4.23 (c))。温度低下に伴う凍結の進行により、表面の氷の強度およびコンクリートと氷の付着強度が増加する。

コンクリート表面近傍では、コンクリートと氷が付着し、氷と氷の間、氷とコンクリートの間およびコンクリートの空隙に高濃度の未凍結の NaCl 水溶液の塊が閉じ込められた状態となる(図 4.23 (e))。この状態は、同一の温度であれば、凍結前の NaCl 水溶液の濃度が低いほど、表面の氷の強度および付着強度は大きく、高濃度の未凍結の NaCl 水溶液は少ない状態である。この状態で温度が低下することにより、未凍結の NaCl 水溶液の凍結が起こる。この時に氷の先端部分に新たな氷が形成され、氷の結晶の成長が起こる。氷の形成により、未凍結の NaCl 水溶液の塊は小さくなる(図 4.23 (f) 黒色の矢印)。この時に、未凍結の NaCl 水溶液の塊が小さいところでは、未凍結水の塊が消滅し、氷の結晶の膨張により、未凍結水を覆っている氷が互いを押し合う、それにより圧力が生じる。氷とコンクリートの間に存在する未凍結水が凍結する場合には、氷とコンクリートが付着しているため、凍結時の膨張圧がコンクリートに作用し応力を発生させる。未凍結水は氷とコンクリート表面に不規則に分布しているため、未凍結水の凍結により生じる膨張圧はコンクリート表面に局所的に作用すると考えられる(図 4.23 (f) 赤色の矢印)。

平衡状態を仮定した体積変化を計算した図 4.20 によると、氷の質量割合が 95%未満の範囲においては、温度低下に伴う氷の形成による膨張は、形成された氷の熱収縮より大きいため、氷やコンクリートに膨張圧力が作用すると考えられる。これにより部分的な膨張圧力が作用したコンクリート表面に、不規則な応力が生じるため、ひび割れが発生する。温度低下に伴う凍結膨張圧や、結融解サイクルの繰返しにより、このひび割れが進展することで、ひび割れ同士の結合や、ひび割れと空隙の結合により、表層からセメントペーストおよびモルタルが剥離して、ソルトスケーリングが進行すると推測され

(1) 巨視的な模式図



(2) スケーリング温度付近でのコンクリート極表層の模式図

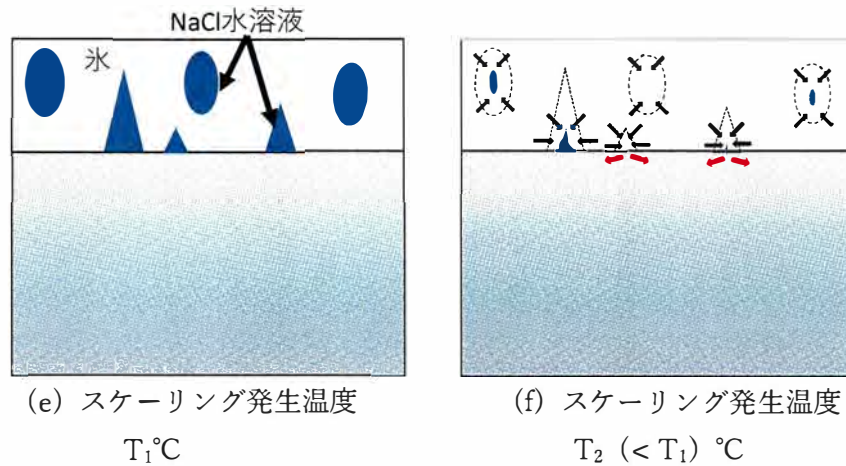


図 4.23 NaCl 水溶液の凍結融解の模式図

る。純水の場合では、氷の層の形成の後に氷の付着が起こるため、凍結による膨張圧の影響は小さいと推測される。そのため、ソルトスケーリングが発生しないと推測される。

空隙内の凍結は、空隙の大きさに依存して凍結温度が変わるため、表面よりも低い温度で起こる。この時、コンクリート表面に高濃度の NaCl 水溶液が存在することにより、表面とコンクリート表層の細孔内の水分との濃度差が生じ、化学ポテンシャルが崩れ、平衡を保つため、コンクリート内部の空隙水が表面に向かって移動する。この水分移動は、凍結前の NaCl 水溶液の濃度が高いほど高濃度の液体量が多いため、凍結前の NaCl 水溶液の濃度が高いほど多くなると想定される。また、細孔から移動してきた水が凍結することにより、更に凍結膨張が作用する。冷却はコンクリート表面から起こるため、空隙内の液体の凍結はコンクリート内部に向かって進行する。

共晶点において、コンクリート表面において $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶が形成される（図 4.23(d)）。その後冷却により、コンクリート表面の氷と $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （固体）の状態温度低下する。表面の状態に関わらず、コンクリートの細孔内の水が細孔径の大きさお

よび NaCl 水溶液の濃度に依存して凍結する。

加熱過程では、コンクリート表面の氷と $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (固体) は温度上昇し、共晶点で $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (固体) の融解 (液化) が生じ、共晶点以上の温度で氷が融解する。融解過程では、氷が水となるため、コンクリート表面では、体積収縮が生じる。コンクリートの細孔内の氷が細孔径の大きさおよび NaCl 水溶液の濃度に依存して融解する。

(3) ソルトスケーリングの劣化メカニズムの考察

ソルトスケーリング劣化が発生するのは、凍結防止剤水溶液が高濃度の凍結防止剤溶液と純氷が混在している状態である。この事象と、NaCl 水溶液のコンクリート上面での凍結融解過程に関する検討より、氷と氷の間、氷とコンクリートの間およびコンクリートの空隙に高濃度の未凍結の NaCl 水溶液が閉じ込められた状態において、温度低下に伴い凍結膨張が発生することでソルトスケーリング劣化が発生すると考えられる。つまり、ソルトスケーリング劣化の駆動力となるのは温度低下に伴う氷の形成であり、その膨張圧力がコンクリートに作用するためには氷とコンクリートの付着状態が重要である。

スケーリング温度が凝固点よりも 5°C 程度低いのは、凝固点よりも $1, 2^\circ\text{C}$ 程度低い状態では、NaCl 水溶液の凍結量が少ないため、氷の強度および付着強度が低く、水溶液の拘束量が弱いため、凍結膨張圧がコンクリートに作用せずソルトスケーリング劣化が生じないと考えられる。

凍結前の NaCl 水溶液の濃度が低い場合では、未凍結水の拘束に作用する氷の強度および付着強度が高く、温度低下による凍結膨張量は少ない、つまり拘束力が高く駆動力が少ない状態である。一方、凍結前の NaCl 水溶液の濃度が高い場合では、未凍結水の拘束に作用する氷の強度および付着強度が低く、温度低下による凍結膨張量は多い、つまり拘束力が高く駆動力が少ない状態である。そのため、未凍結水の拘束に作用する氷の強度および付着強度がある程度高く、温度低下による凍結膨張量がある程度多い、中間の濃度でソルトスケーリング劣化が激しくなると考えられ。このことから、最低温度 -20°C において濃度が 3% でソルトスケーリング劣化が激しくなることが推察される。

凍結融解サイクルを繰り返し与えることで、凍結膨張圧によるひび割れが形成され、これにより、表層からソルトスケーリング劣化が進行しすると考えられる。

純水の場合では、 0°C 温度一定で、上部から冷却されるため、コンクリートとの付着はコンクリート表面で全てが凍結した時である。そのため、NaCl 水溶液に比べコンクリート極表層での未凍結水は、空隙水に限られる。そのため、温度低下に伴う凍結膨張が起こらずソルトスケーリング劣化が発生しないと考えられる。また、 -40°C においても純水ではソルトスケーリング劣化が起こらないことから、細孔径によって凍結温度が低下する細孔径が 100nm 以下の細孔水の凍結と融解⁴⁾¹⁹⁾がソルトスケーリング劣化に及ぼす影響は小さいと考えられる。また、氷の線膨張係数は約 $50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ で、コンクリ

ートの線膨張係数 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と 5 倍程異なるものの、純水ではソルトスケーリング劣化が起こらないことから、コンクリート表面の氷とコンクリートとの線膨張係数の差によるひずみ差により生ずる応力は、ソルトスケーリング劣化に及ぼす影響は小さいと考えられる。

凍結防止剤溶液の共晶点以下ではソルトスケーリング劣化が生じないことは、図 4.21 に示すように共晶点以下では、NaCl 水溶液の引張強度が高いため、コンクリート表層部での凍結膨張圧が抑制されソルトスケーリング劣化が発生しないと考えられる。

低温域におけるコンクリートの体積変形を調べた Powers^{4,20)}、堀江ら^{4,21)}の研究によると、気泡間隔係数や空隙組織の違いにより、膨張・収縮の挙動は異なるものの、温度変化によりコンクリートの細孔内の凍結により体積変形が起こる。しかし、凍結防止剤溶液の共晶点以下においてソルトスケーリング劣化が発生しない。このことから、共晶点以下では温度低下による大きな膨張が生じないため、純水と同様に、細孔内で発生する凍結による体積変形がソルトスケーリング劣化に及ぼす影響は小さいと考えられる。

配合がソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響では、水セメント比が高いほど、細骨材セメント比が高いほどソルトスケーリング抵抗性が低下する。水セメント比が高いほど毛細管空隙が増加し、細骨材セメント比が高いほど遷移帯の量が増加するため、空隙がおおくなるほど、ソルトスケーリング劣化が発生する温度域において、コンクリート表層部の空隙において、凍結する空隙水が多くなることにより、ソルトスケーリング抵抗性が低下すると考えられる。

一方、空気量が高い AE モルタルにおいてソルトスケーリング抵抗性が向上するのは、水圧説および浸透圧説にしたがい、毛細管空隙で形成された氷により移動する未凍結水が気泡に、流れ込むことにより、コンクリート表層部の凍結膨張圧を緩和されていると考えられる。AE モルタルでサイクルの進行により、ソルトスケーリング劣化が発生するのは、凍結融解の繰返しにより、表層近傍の連行空気に水が蓄積され、気泡内部でも凍結膨張が作用してソルトスケーリング劣化が発生すると想定される。

4.5 結言

本章では、第 3 章でソルトスケーリング抵抗性の評価として有効であることを確認した小片凍結融解試験により、ソルトスケーリング劣化に影響すると考えられる水セメント比や空気量などの配合の影響および、冷却時の最低温度や凍結防止剤の濃度などの環境の影響について検討し、ソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件を解明することを試みた。以下に本章で得られた知見を示す。

- ① 水セメント比および細骨材セメント比の影響の検討より、毛細管空隙および遷移帯は、ソルトスケーリング抵抗性に負の影響を及ぼしていることが明らかとなった。
- ② 連行空気の連行によりソルトスケーリング抵抗性が向上する。

- ③ 凍結防止剤溶液の濃度によってソルトスケーリング劣化が発生する温度の閾値が異なり、濃度に依存してソルトスケーリング劣化が発生する温度の上限の閾値が存在すると考えられる。この温度をスケーリング温度と定義した。スケーリング温度は、凍結防止剤溶液の濃度が高いほど低くなり、凍結防止剤溶液の凝固点よりも低い。
- ④ 凍結防止剤溶液の試験結果より、ソルトスケーリング劣化が起こる温度域と起こらない温度域が存在することが分かった。ソルトスケーリング劣化が起こらない低温域は、凍結防止剤溶液の共晶点以下の温度である。ソルトスケーリング劣化が進行する温度域では、水溶液の一部において凍結と融解が起こる。この結果より、凍結防止剤溶液の温度低下に伴い凍結が進行する現象がソルトスケーリングに影響していると考えられる。

次に、ソルトスケーリングの劣化メカニズムをまとめる。

(1) 凍結防止剤溶液によるソルトスケーリング劣化

ソルトスケーリング劣化が発生するのは、凍結防止剤水溶液が高濃度の凍結防止剤溶液と純氷が混在している状態である。氷と氷の間、氷とコンクリートの間およびコンクリートの空隙に高濃度の未凍結の NaCl 水溶液が閉じ込められた状態において、温度低下に伴い凍結膨張が発生することでソルトスケーリング劣化が起こると考えられる。つまり、ソルトスケーリング劣化の駆動力となるのは温度低下に伴う氷の形成であり、その膨張圧力がコンクリートに作用するためには氷とコンクリートの付着状態が重要である。凍結融解サイクルを繰り返し与えることで、凍結膨張圧によるひび割れが形成され、これにより、表層からソルトスケーリング劣化が進行すると考えられる。

スケーリング温度が凝固点よりも 5℃程度低いのは、凝固点よりも 1, 2℃程度低い状態では、NaCl 水溶液の凍結量が少ないため、氷の強度および付着強度が低く、水溶液の拘束量が弱いため、凍結膨張圧がコンクリートに作用せずソルトスケーリング劣化が生じないと考えられる。

未凍結水の拘束に作用する氷の強度および付着強度がある程度高く、温度低下による凍結膨張量がある程度多い、中間の濃度でソルトスケーリング劣化が激しくなると考えられ。このことから、最低温度-20℃において濃度が 3%でソルトスケーリング劣化が激しくなることが推察される。

コンクリート表層部の空隙水も凍結することから、水セメント比や細骨材セメント比が高い場合では、空隙水の増加し凍結膨張圧の増加によって、ソルトスケーリング劣化が顕著になると想定される。

(2) ソルトスケーリング劣化が発生しない純水について

純水の場合では、0℃温度一定で、上部から冷却されるため、コンクリートとの付着

はコンクリート表面で全てが凍結した時である。そのため、NaCl 水溶液に比べコンクリート極表層での未凍結水は、空隙水に限られる。そのため、温度低下に伴う凍結膨張が起こらずソルトスケーリング劣化が発生しないと考えられる。

【第4章の参考文献】

- 4-1) G.J. Verbeck, P. Klieger: Studies of "salt" scaling of concrete, Highw. Res. Board Bull. 150, pp.1-17, 1957
- 4-2) S. Lindmark: Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: studies and hypothesis", Ph.D. thesis (Report TVBN 1017
- 4-3) D.J.Janssen, The influence of material parameters on freeze-thaw resistance with and without deicing salt, frost resistance of concrete, pp.3-11, 1997
- 4-4) John J. Valenza II, George W. Scherer: A review of salt scaling: II. Mechanisms, Cement and Concrete Research 37, pp.1022-1034, 2007
- 4-5) 樊小義, 小山田哲也, 羽原俊祐: スケーリング劣化に及ぼすコンクリート表面に発生する応力の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.817-822, 2017
- 4-6) M,Pigeon and R.Pleau, Durability of Concrete in Cold Climates, E & FN SPON, pp.11-30, 1995
- 4-7) Jochen Stack and Bernd Wicht (訳者: 大田利隆, 左伯昇): Dauerhaftigkeit Von Beton, 社団法人セメント協会, p.180, 1999
- 4-8) Aneta Nowak-Michta, Water-binder Ratio Influence on De-icing Salt Scaling of Fly Ash Concretes, Procedia Engineering, Volume 57, pp. 823-829, 2013
- 4-9) Zhichao Liu, Will Hansen, Freeze-thaw durability of high strength concrete under deicer salt exposure, Construction and Building Materials, Vol. 102, Part 1, pp. 478-485, 2016
- 4-10) Zbigniew Giergiczny, Michal A. Glinicki, Marcin Sokotowski, Marek Zielinski : Air void system and frost-salt scaling of concrete containing slag-blended cement, Construction and Building Materials 23, pp.2451-2456, 2009
- 4-11) 小山田哲也, 羽原俊祐, 斎藤和秀, 早坂洋平: コンクリートのスケーリング抵抗性における連行空気の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1048-1053, 2014
- 4-12) G. Westphal et al.: Sodium chloride, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 33, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 319-365 (2000)
- 4-13) Jie.Yuan, Hang.Lu, Quanbing.Yang and Jianming.Ling: Mechanisms on the Salt-Frost Scaling of Concrete 2Journal of Materials in Civil Engineering 29(3) (2015)
- 4-14) Haoxia.Ma, Hongfa.Yu, Jinliang.Tian, Yongshan.Tan, B.Da: The physical and mechanical properties of chloride-based deicers at 0~-30°C, Construction and Building Materials 211 (2019) 721-729
- 4-15) W. F. Weeks : Tensile Strength of NaCl Ice, J. Glaciol., 4, 25-52 (1962)

- 4-16) 吉田光則ほか：着雪氷防止技術に関する研究（第 1 報）－各種材料の着氷力について－，北海道立工業試験場報告 No.292, pp.13-22 (1993)
- 4-17) 庄谷征美, 月永洋一, 阿波稔, 原忠勝：塩化物の影響を受けるコンクリートのスケーリング発生過程における歪み挙動に関する 2,3 の実験, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.370-375, 2000
- 4-18) 藤井卓：塩分環境において凍結融解作用をうける硬化セメントペーストのスケーリング劣化機構に関する研究, 学位論文, 1984
- 4-19) 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.1, pp.51-60 (1988)
- 4-20) T.C. Powers, R.A. Helmuth: Theory of volume changes in hardened Portland cement paste during freezing, Proc. Highway Res. Board 32, pp.285-297 (1953)
- 4-21) 堀江諒ほか：セメント硬化体の凍結融解時に発生する内部応力に及ぼす W/C の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol. 70, pp. 16-23 (2016)

第5章 ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下に関する検討

5.1 諸言

ソルトスケーリング劣化の対策としては、主に AE 剤（界面活性剤）により連行される直径 20-500 μm 程度の連行空気（エントレインドエア）の導入が行われている。国土交通省東北地方整備局^{5.1)}は、東北地方の特に厳しい凍害環境（種別 S）においては、日本工業規格（JIS A 5308）に規定された空気量の上限值を引き上げ、目標空気量を 7% 程度のコンクリート配合を推奨している。しかし、連行空気は、ポンプ圧送や振動締固めなどの施工の影響を受け変動することが報告^{5.2, 3)}されており、実構造物のソルトスケーリング抵抗性の低下が懸念されている^{5.4)}。更に、一般の工事現場では、空気量の管理現場到着時の荷卸し時までで、ポンプ圧送および振動締固めの影響については管理刺されていない場合が多い。また、ポンプ圧送による空気量の変動メカニズムは検討が少なく、不明な点が多い。本章では、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動について検討することを目的とした。

本検討では、フレッシュモルタルにポンプ圧送を模擬した一時的な加圧を行い、加圧による硬化体中の気泡組織の変化とソルトスケーリング抵抗性の変化について検証し、一時的な加圧の影響について考察した。また、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動の対策として、中空微小球型の混和材による空気の導入方法による対策の有効性について、AE モルタルと同様の試験を行い検討した。

5.2 ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下に関する検討

5.2.1 実験概要

(1) 使用材料およびモルタル配合

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³）を使用し、細骨材は、粒度が 2.5mm 以下の岩手県盛岡市黒川産砕砂（表乾密度：2.80g/cm³）を使用した。水：セメント：細骨材比は 0.55：1：2.8 とした。空気量については、練混ぜ直後が 8.0 \pm 0.5% となるように AE 剤および中空微小球の添加量により調節した。AE 剤は、アルキルリン酸エステル系を使用した。比較のために混和剤（材）を添加しない Plain のモルタルについても試験を行った。 ϕ 5cm \times ℓ 10cm の円柱型枠にモルタルを打設し、1 日間型枠内で初期養生を実施し、脱型して 27 日間水中養生を行った。

(2) 試験装置と加圧方法

本研究では、図 5.1 に示すステンレス製加圧容器（内径：208mm，容量：10.1L，鋼厚：4mm，最大使用圧力：0.49MPa）に、モルタルを充填したモルタル用エアメータ容器（内径：110mm，容量：約 1.05L）および ϕ 5cm \times ℓ 10cm の円柱型枠を、加圧容器内

に収納し、加圧容器のふたを閉め加圧を行った。加圧気体として不活性な窒素ガスを使用し容器内を高圧環境にすることで、モルタルの加圧を行った。加圧圧力（ゲージ圧）は、加圧容器の圧力計の値をもとに、窒素ガスの封入量でコントロールした。ゲージ圧は大気圧を0とする相対的な圧力であり、ゲージ圧の0.1MPaは、絶対圧で0.2MPa（2気圧）となる。

圧力の影響を検討するため、加圧時間を10分で一定にし、加圧圧力を5段階に設定した。加圧圧力は、コンクリートの密度を約 2.5t/m^3 とし、圧送で20m上昇させるのに必要な圧力約0.49MPa（5気圧）と加圧容器の最大使用圧力0.49MPaを考慮し、ゲージ圧0.1-0.45MPaの範囲で設定した。



(a) ガスボンベと加圧容器の外観 (b) 加圧容器の内部とエアメータの容器

図 5.1 加圧容器

(3) 空気量測定方法

空気室圧力法のモルタル用エアメータを用いて、フレッシュ時の空気量を測定した。加圧によってモルタルが沈下することを考慮し、モルタルを充填する際に、モルタルをエアメータ用容器の上端よりも高く充填させ加圧容器内で加圧を行った。練混ぜ直後と加圧直後の空気量の比較は、同じ体積のモルタルに含まれる空気量の比較である。エアメータによる空気量測定時の加圧が測定結果に及ぼす影響については、測定時の加圧は数秒であることから加圧容器内での加圧と異なり結果に影響がないと想定して試験を行った。

硬化後の気泡組織の測定は、画像処理を駆使した面積比法⁵⁾⁵⁾により行った。測定用試料は、養生が終了した試料を湿式ダイヤモンドカッターにより切断し、切断面を測定

面とした。本章の実験では、 $\phi 5\text{cm} \times \ell 10\text{cm}$ のモルタル供試体を、 $\phi 5\text{cm} \times \ell 2\text{cm}$ の試験片となるように、下端から高さ 2cm のところをダイヤモンドカッターで切断し、測定試料とした。測定面の処理は、西山らの方法⁵⁾⁶⁾を参考にして行った。直径 20-1500 μm 程度の真円に近い形の気泡を測定した。

(4) ソルトスケーリング抵抗性試験

ソルトスケーリング抵抗性に関する検討では、水：セメント：細骨材比は 0.5：1：2.8 で空気量 8% の AE モルタルについて検討した。比較として、AE 剤単独で空気量 6.0% のモルタル試料に空気量換算 2.0% 分の中空微小球 (SBD) を添加し合計の空気量が 8.0 \pm 0.5% となるモルタル試料を作製した試験体についても検討した。

ASTM C 672 に準拠した凍結融解試験を行い、モルタルのソルトスケーリング抵抗性を評価した。実験の詳細は第 3 章に記述している。

5.2.2 加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変化

(1) 加圧によるフレッシュ時の空気量の変化

本配合は、経時による空気量の変化が小さく、加圧試験での空気量の変化は加圧操作によるものと言える。

練混ぜ直後の加圧前の空気量と加圧直後の空気量の測定結果を図 5.2 に示す。練混ぜ直後の加圧前の空気量と加圧直後の空気量の差を減少空気量とし、加圧圧力との関係性を求めた結果について図 5.3 に示す。Plain と AE モルタルのどちらにおいても、練混ぜ直後の加圧前の空気量よりも加圧直後の空気量が小さい値を示した。Plain の場合、減少量は 0.3-0.6% で、0.3MPa までの範囲では加圧する圧力に比例して大きくなるが、0.3MPa 以上では 0.5-0.6% の低下となった。AE モルタルでは、Plain と比べて練混ぜ直後の空気量が多いため、0.4MPa および 0.45MPa で 1.5-1.6% 程度の減少となる。このように、10 分間程度の加圧においても、フレッシュなモルタルに圧力を加えると空気量が減少することがわかる。外部からの加圧する圧力が高いほど、フレッシュなモルタルの空気量の減少は多くなる傾向を示している。

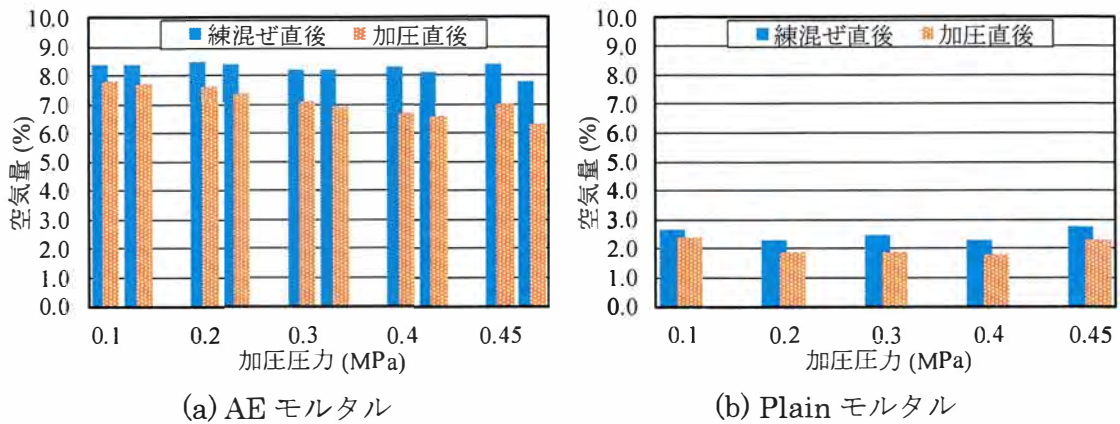


図 5.2 加圧圧力とフレッシュモルタルの空気量の関係

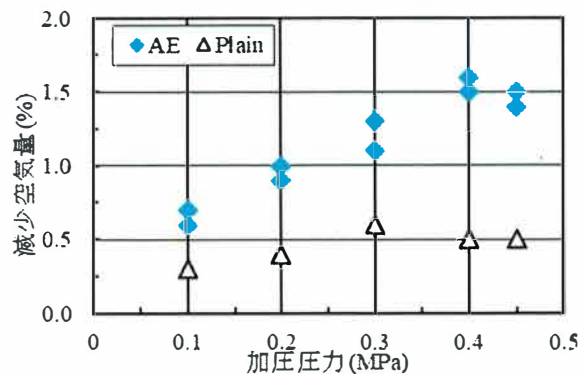


図 5.3 加圧圧力と空気量の減少量の関係

(2) 加圧による硬化体中の空気量および気泡組織の変化

加圧したモルタル試料の空気量を表 5.1 に示す。全てのモルタル試料で硬化により空気量の減少が生じる。これは、硬化後の空気量の測定方法では $1500\mu\text{m}$ 以上の気泡を測定しないため、エントラップエアおよび硬化過程に合一して径が増大した気泡が、測定されなかったことによると考えられる。硬化による空気量の減少は、加圧なしに比べ、加圧有りの方が少ない。硬化後の AE モルタルでは、加圧有り と加圧無しとを比較すると、空気量の減少量は 0.5% 程度である。

加圧を行った硬化体の気泡組織（気泡間隔係数、平均気泡径、気泡数）の測定結果を図 5.4 に示す。気泡間隔係数においては、加圧を行っていないモルタルは $160\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、 0.1MPa で $173\mu\text{m}$ 、 0.2MPa で $180\mu\text{m}$ 、 0.3MPa で $188\mu\text{m}$ 、 0.4MPa で $196\mu\text{m}$ 、 0.45MPa で $199\mu\text{m}$ を示し、加圧圧力が大きくなるほど増大する。平均気泡径においては、加圧を行っていないモルタルは $119\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、 0.1MPa で $121\mu\text{m}$ 、 0.2MPa で $180\mu\text{m}$ 、 0.3MPa で $131\mu\text{m}$ 、 0.4MPa で $134\mu\text{m}$ 、 0.45MPa で $151\mu\text{m}$ を示し、加圧圧力が大きくなるほど増大する。 1mm^2 当たりの気泡数は、加圧を

行っていないモルタルは 3.54 個程度であるのに対し、0.1MPa で 3.17 個、0.2MPa で 2.88 個、0.3MPa で 2.67 個、0.4MPa で 2.44 個、0.45MPa で 2.39 個を示し、加圧圧力が大きくなるほど減少する。加圧により気泡数が減少し、凍結融解抵抗性の指標となる気泡間隔係数および平均気泡径の増大が生じている。

加圧を行った気泡径分布を図 5.5 に示す。加圧を行っていない AE モルタルは、直径 20 μ m 程度で気泡数の最大値を示し、凍結融解抵抗性に効果があるとされる 150 μ m 以下の気泡は全体の 8 割程度である。加圧を行っていない AE モルタルに比べて、加圧したモルタルは、加圧圧力が大きくなるほど、20・150 μ m 程度の気泡数が減少した。特に、0.45MPa で加圧したモルタルは、140 μ m で最大値を示し、150 μ m 以下の気泡は全体の 6 割程度に減少する。

表 5.1 加圧圧力とモルタル試料の空気量の関係

混和剤 (材)	加圧圧力 (MPa)	空気量(%)			
		フレッシュ時		硬化後	
		練混ぜ	加圧後	加圧無し	加圧有り
AE	0.1	8.4	7.8	7.0	6.6
	0.2	8.5	7.6	6.8	6.3
	0.3	8.2	7.1	6.8	6.2
	0.4	8.3	6.7	6.7	6.1
	0.45	8.4	7.0	6.8	6.3
Plain	0.1	2.7	2.4	1.5	1.2
	0.2	2.3	1.9	1.6	1.3
	0.3	2.5	1.9	1.8	1.2
	0.4	2.3	1.8	1.6	1.3
	0.45	2.8	2.3	1.7	1.5

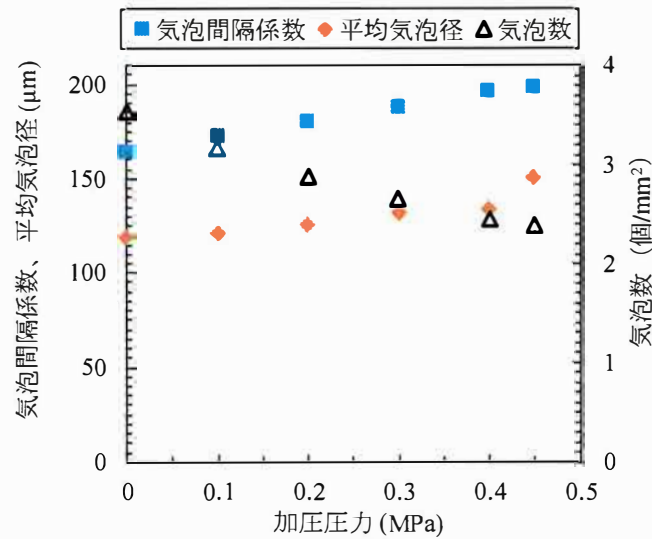


図 5.4 AE モルタルの気泡組織

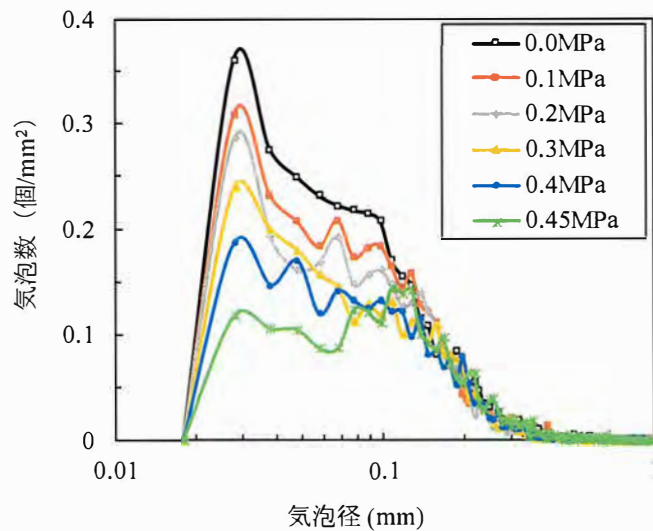


図 5.5 AE モルタルの気泡径分布

AE モルタルの 80 および 150 μm 以下の気泡の空気量と加圧圧力の関係を図 5.6 に示す。80 μm 以下の微細な気泡を多く混入することよりソルトスケーリングを抑制できるとの結果⁵⁾⁶⁾が得られているため 80 μm 以下の空気量についても示す。加圧を行っていない AE モルタルに比べ、80 μm 以下および 150 μm 以下の空気量は、加圧圧力が高くなるほど減少する。0.45MPa で加圧したモルタルの 80 μm 以下の空気量は、加圧を行っていない AE モルタルの半分程度に減少する。150 μm 以下の空気量では、0.4, 0.45MPa で加圧したモルタルは加圧を行っていない試料より 0.4%程度減少する。前述のとおり、硬化体の加圧による空気量の減少は、0.5%程度であることから、加圧圧力が

大きくなるほど、150 μm 以下の空気量の減少量が全体の減少量に占める割合が大きくなる。この結果は、実際の施工を再現した試験結果の知見と一致する。

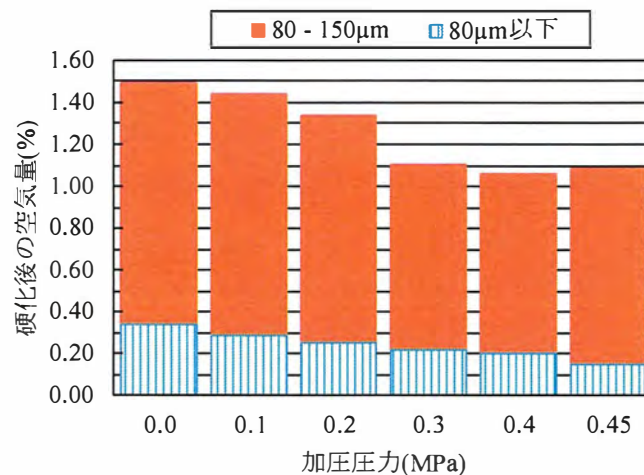


図 5.6 AEモルタルの気泡径 80 および 150 μm 以下の空気量

(3) 気泡の減少メカニズムについて

加圧が連行空気に及ぼす影響の試験結果より、加圧により連行空気は減少することがわかった。圧力が高いほど、フレッシュ時の空気量の減少は大きく、平均気泡径および気泡間隔係数はいずれも大きくなる傾向があり、気泡数が減少する。気泡径分布および微細な気泡の空気量の測定結果より、微細な気泡の減少が生じている事が分かる。以上の測定結果を元に、加圧時での連行空気の挙動を推測して、加圧による減少のメカニズムについて考察する。

加圧による連行空気（気泡の）減少は以下に示す。3つの法則により説明ができる。

Young-Laplace の法則：気泡の安定性について

ボイルの法則：気体の圧力と体積の関係について

ヘンリーの法則：圧力と気体の溶解度の関係について

初めに、大気圧下における気泡の安定性について Young-Laplace の法則を用いて説明し、3つの法則を用いて、加圧により連行空気が減少する考察する。

①大気圧下の気泡の安定性について

気泡の安定性は、気泡外部の液体の圧力、気泡内部の気体の圧力および気体-液体界面の表面張力の関係により決まる。その関係は、Young-Laplace の式 5.1 により示されている。

Young-Laplace の法則

$$P = P_0 + \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{式 5.1})$$

P : 気泡内部の気体の圧力 (内圧) (Pa), P_0 : 気泡外部の液体の圧力 (外圧) (Pa),
 γ : 表面張力 (N/m), R : 気泡の直径 (m)

式 5.1 より, 内部の圧力は, 外部の圧力よりも大きく, 外部との圧力の差は気泡の径と反比例の関係にあることがわかる。

服部は, コンクリート中の気泡の安定性について解説している^{5,7)}。気泡の径と内部と外部の圧力の差を表 5.2 に示す。服部は, 内部と外部の圧力差が 0.01MPa (0.1 気圧) 以上になると気泡が不安定となると説明している。また, 不安定になった気泡は, 気泡どうしが一つの気泡を形成し安定化を図る合泡 (合一) や, 気泡が周囲の水に溶解するなどの過程を経て気泡が減少すると解説している。Plain コンクリートの場合, 水の表面張力は 73×10^{-3} N/m であるため, 気泡の径が 20 μ m 程度では, 表 5.2 より, 圧力差が 0.014MPa と 0.01MPa (0.1 気圧) 以上になり不安定となる。このことから, Plain コンクリート中では, 径が 20 μ m 以下の気泡は存在しないことになる。AE コンクリートの場合, AE 剤は界面活性剤であるので, 水の表面張力は低下する。混練水中の表面張力を 45×10^{-3} N/m とすると, 径が 20 μ m の気泡の圧力差は約 0.009MPa と 0.01MPa (0.1 気圧) 以上になり安定となる。そのため, AE コンクリートは, Plain コンクリートに比べ微細な気泡 (連行空気) を導入することが出来る。

表 5.2 気泡径と圧力差の関係^{5,7)}

気泡径 (μ m)	圧力差 (MPa)		
	$\gamma=73$	$\gamma=45$	$\gamma=30$
10	0.029	0.018	0.009
20	0.014	0.009	0.006
30	0.010	0.006	0.004
50	0.006	0.004	0.0018
100	0.003	0.002	0.0009
200	0.0012	0.0007	0.0004

γ : 表面張力 (10^{-3} N/m)

②加圧による影響

加圧操作の影響を検討するためには, 大気圧下と加圧状態の気泡について検討する必要がある。そのため, 加圧が気泡に及ぼす影響について, 大気圧下から加圧状態へと移行する加圧過程と加圧状態から大気圧下へと移行する減圧過程について分けて考察する。

大気圧下から加圧状態へと移行する加圧過程で生じる気泡の変化について考察する。気体（気泡）と圧力との関係は、②ボイルの法則と③ヘンリーの法則に従う。

ボイルの法則

ボイルの法則は、気体の体積と圧力との関係を示すもので、圧力が高くなるほど体積が収縮することを示す。

$$PV=\text{一定} \quad (\text{式 5.2})$$

P : 気体の圧力 (Pa), V : 気体の体積 (m³)

ヘンリーの法則

ヘンリーの法則は、液体中の気体の圧力（気圧）と液体の溶解度との関係を示すもので、圧力が高くなるほど液体の溶解度が高くなる

$$P = \frac{c}{K_c} \quad (\text{式 5.3})$$

C : 溶液中のモル濃度 (mol/m³), P : 気体の圧力 (Pa),
K_c : 平衡定数

ゲージ圧 0.3MPa の加圧を行った場合、ボイルの法則（式 5.2）より、気泡の体積は大気圧下の 0.25 倍になり、径は約 0.63 倍になる。大気圧下で径が 30μm の気泡は、加圧状態で、径が約 18.9μm になる。このようにコンクリート中の気泡径分布は、気泡の径が小さくなる方向に平行移動する。加圧により気泡の径が小さくなることで、Young-Laplace の法則（式 5.1）より、気泡内部と外部の圧力差は、大気圧下と比べて大きくなる。このことから、加圧状態では、大気圧下と比べて、不安定な状態の気泡が多くなる。ヘンリーの法則（式 5.3）より、圧力が高いほど気体の溶解度は高くなるため、気泡内部の圧力が高くなった微細な気泡から接する周囲の水に溶解すると考えられる。そのため、加圧時に微細な気泡から溶解し、空気量が減少したと考えられる。

次に、加圧状態から大気圧下に戻る減圧過程について考察する。加圧状態で周囲の混練水中に溶解しなかった気泡は、ボイルの法則（式 5.2）より、加圧前と同程度の気泡の大きさに戻る（膨張する）。このことから加圧状態で安定な気泡は、加圧による空気量の減少には含まれない。加圧による空気量の減少に影響するのは、加圧により不安定となり周囲の混練水に溶解した気泡である。加圧状態から大気圧下に戻る減圧過程では、ヘンリーの法則（式 5.3）に従い、気体の溶解度が小さくなるため、溶解している気体分子の飽和度が重要になる。通常の場合は不飽和であるため、溶解した気体は、水の中に溶解したままである。したがって、加圧状態で溶解した気泡の体積が、空気量の減少に影響する。飽和および過飽和状態の場合、溶解していた空気の一部は気体に戻る。一度溶解した気泡がどの程度の大きさで生成されるかは不明である。界面活性剤を含む

水は攪拌により微細な気泡を安定させる事を考慮すると、混練時のような攪拌が起こらない静的な状態では、再生成される気泡は大きい気泡が多くなると考えられる。

(4) 気泡の減少メカニズムの傍証

ポンプ圧送を模擬した加圧による空気量の減少について考察し、気泡の減少のメカニズムを提案した。圧力と気泡の関係を基にこのメカニズムを構築しているため、圧力と気泡の関係について評価している研究についても、このメカニズムを用いて説明が可能であると考えられる。圧力と気泡の関係を示している既往の研究に、このメカニズムを適用し、メカニズムの有用性について検討する。

清野ら^{5,8)}は、地下構造物等の高圧環境下に打設されるコンクリートの凍結融解抵抗性について評価するため、加圧容器内を高圧状態に保ちコンクリートを硬化させ、加圧が硬化後の空気量、気泡組織および凍結融解抵抗性に及ぼす影響を検討した。加圧圧力が高くなるほど、硬化体の空気量、気泡数および平均気泡径が減少し、気泡間隔係数が増大することを示した。この結果は、圧力と空気量、気泡数および気泡間隔係数の関係は本研究と一致し、圧力と平均気泡径の関係は本研究と逆の結果になった。一時的な加圧の場合では、加圧と減圧過程により、小径の気泡が溶解するため、大径の気泡の割合が増加し、平均気泡径が増大する。一方、加圧状態での硬化の場合では、加圧により気泡が小さくなり、不安定になった気泡は周囲の混練水中に溶解し、安定している気泡は小径の状態を保ち硬化体中に残る。そのため、気泡径分布が小径の方に移行し、平均気泡径が小さくなる。不安定な気泡が溶解するため、空気量および気泡数の減少が生じ、これらが相乗し気泡間隔係数が増大する。

以上より、高圧環境下で硬化させたコンクリートにおいても、提案した気泡の減少メカニズムにより説明が可能である。そのため、提案した気泡の減少メカニズムは有用であると言える。

(5) 加圧によるソルトスケーリング抵抗性の変化

ソルトスケーリング試験の結果を図 5.7 に示す。無加圧と、加圧圧力 0.2, 0.3 および 0.4MPa で加圧を行った 4 水準について試験を行った。無加圧 (Base) の場合 30 サイクル程度ではほとんどソルトスケーリングが生じないものの、30 サイクル以降に大きく進行する傾向にある。加圧圧力が 0.2, 0.3MPa の場合では無加圧に比べてソルトスケーリングが大きくなるのが分かる。加圧圧力 0.4MPa では、0.4MPa の場合では 0.7kg/m² 程度と無加圧の 2 倍程度ソルトスケーリングが起こっている。このことから、加圧によりソルトスケーリング抵抗性が低下していることが分かる。特に加圧圧力が大きい 0.4MPa ではその傾向が大きい。50 サイクル時の累積スケーリング量と 150 μ m 以下の気泡の空気量との関係を図 5.8 に示す。加圧により 150 μ m 以下の気泡の減少量が大きいことから、加圧圧力を 150 μ m 以下の空気量から検討する。加圧により空気量が

低下し、それに伴いソルトスケーリング抵抗性工が低下することが分かる。ソルトスケーリング抵抗性の低下の一因として、コンクリートを移動させるために作用する加圧があげられる。

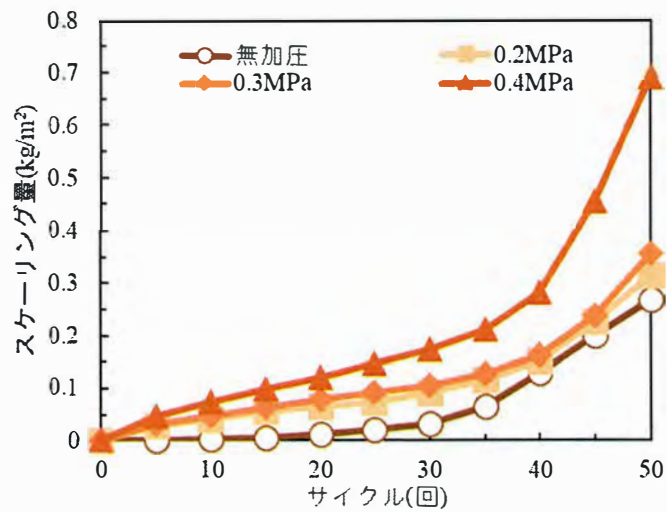


図 5.7 AE モルタル加圧圧力と累積スケーリング量との関係

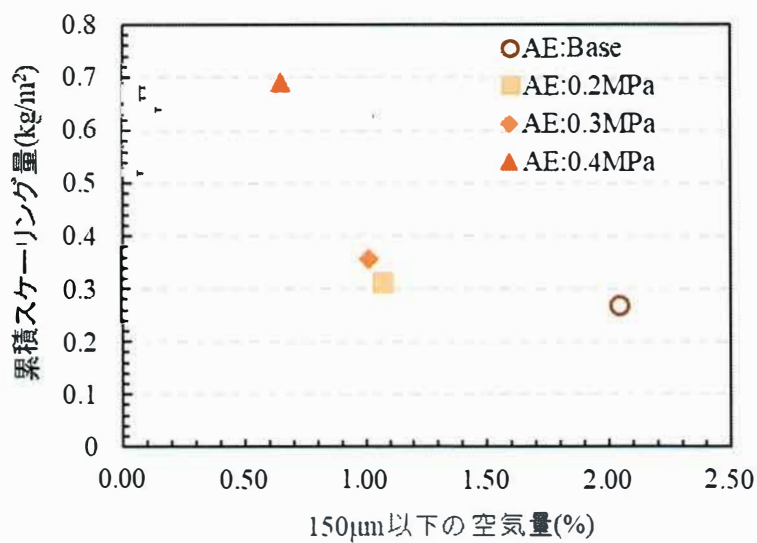


図 5.8 50 サイクル時の累積スケーリング量と 150µm 以下の気泡の空気量との関係

5.3 加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下の対策

前節の検討により、施工工程のポンプ圧送による加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下は、加圧時の外部からの圧力による気泡の溶解現象であることが分かった。本節では、この加圧による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の低下の対策を行うべく、中空微小球型の混和材による空気の導入方法による対策の有効性について検討を行う。中空微小球は、空気を内包する風船のような球体の混和材で連行空気と同程度の大きさである。ブリーディングによる破泡や中空微小球同士の合泡が起これず、フライアッシュを用いたコンクリートでも安定した気泡の確保が可能である^{5-9,10)}。加えて、宇城ら⁵⁻¹¹⁾の研究によると、塩化ビニルアクリロニトリル系の中空微小球を添加したコンクリート (Microspheres) では凍結融解を 300 サイクル行った場合でも相対動弾性係数が低下せず、内部ひび割れに有効であることが報告されている。

本節では、初めに、中空微小球のソルトスケーリング抵抗性の有効性について評価するべく、2 種類の中空微小球のソルトスケーリング抵抗性について検討する。次いで、ソルトスケーリング抵抗性の向上に有効である中空微小球 (SBD) を用いたモルタルについて、前節で AE モルタルにおいて検討した加圧試験と同様の試験を行い加圧に対する有効性について検討する。

5.3.1 中空微小球のソルトスケーリング抵抗性について

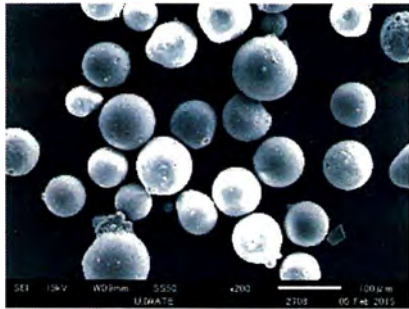
(1) 中空微小球およびモルタル配合

空気を導入する目的で、添加した中空微小球は、分級した中空の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス FA および塩化ビニルアクリロニトリルを主成分に発泡させた SBD を使用した。それぞれの性状を表 5.3, 図 5.9 に走査電子顕微鏡により観察した形状を示す。FA は中空フライアッシュであり、粒径は $20\text{-}300\mu\text{m}$ の範囲で、平均粒径は $130\mu\text{m}$ であるが、殻自体が厚いため嵩密度は高い。SBD は、発泡条件により、粒径が比較的均一になり $100\mu\text{m}$ と幾分小さくなる。嵩密度も低く、殻の部分が薄い。

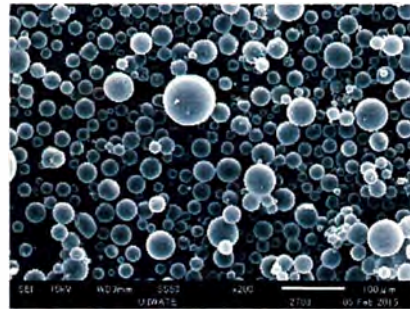
モルタル配合は、水：セメント：細骨材比は $0.55 : 1 : 2.8$ とし、中空微小球のかさ密度等からモルタルの空気量が 4, 6 および 8% となる様に中空微小球の添加量を調整した。また、比較として、空気を連行しない Plain モルタルおよび、AE 剤により空気量が 4, 6 および 8% となる様に調整して作製した AE モルタルの両者についても同様の試験を行った。

表 5.3 中空微小球の物性

種類	成分	粒度範囲 (μm)	平均粒径 (μm)	嵩密度(g/L)
FA	フライアッシュ ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)	20-300	130	392
SBD	塩化ビニルアクリロニトリル	10-100	40	20



(a) FA



(b) SBD

図 5.9 中空微小球の形状

(2) モルタルの空気量について

フレッシュ時の空気量と中空微小球の添加量との関係を図 5.10 に示す。FA では、硬化体中の空気量が 4, 6, 8% になるように添加したが、のフレッシュ時の空気量では添加量が増加しても空気量は変わらず、Plain と同程度の 3% 前後の値を示した。SBD では、添加量とフレッシュ時の空気量は比例関係にあり、添加量とともに空気量は増加し、目標 8% に対して 7.5% の空気量が確保された。

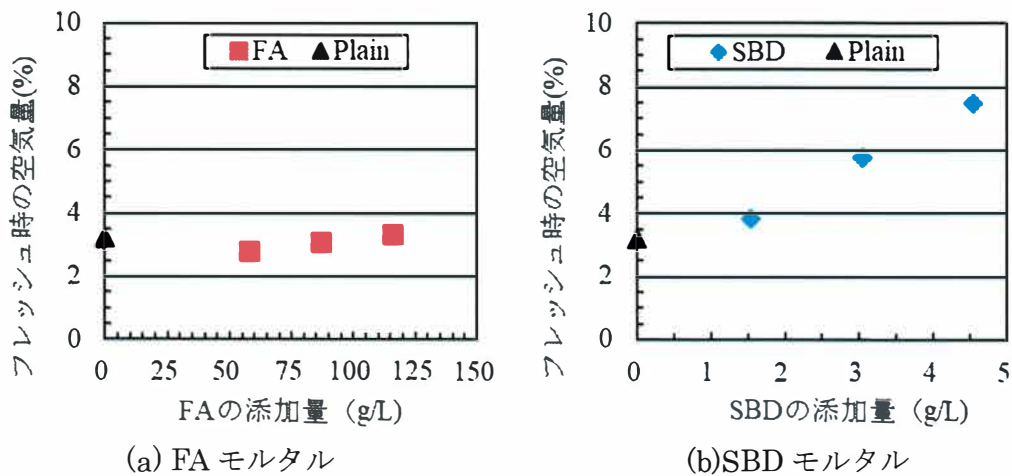


図 5.10 中空微小球の添加量とフレッシュ時の空気量との関係

フレッシュ時と硬化後の空気量の関係を図 5.11 に示す。AE モルタルの場合、前述の通り、硬化過程で 2 割程度の 1-2% の空気量が低下している。FA の場合は、フレッシュ時の空気量が 3.0% であるのに対し、硬化後の空気量は目標の 4, 6, 8% に近い値であった。SBD の場合、フレッシュ時と硬化後の空気量の差は、 $\pm 0.5\%$ 程度と AE モルタルに比べて少ない。

硬化後の FA モルタルの空気量がフレッシュ時の空気量よりも多くなった事は、測定方法の影響によるものであると考える。FA の中空部分に蛍光塗料が塗布され、塗布部を測定しているため、FA により空気が十分に導入されていることは、硬化体の空気量の測定結果からわかる。フレッシュ時の空気量の測定方法の圧力法は、容器内のコンクリートの空気圧を高め、生じた体積変化にともなう圧力差から空気量を測定する方法である。FA モルタルと Plain モルタルの空気量がほぼ同程度であることは、FA が外部からの圧力により変形しなかったためと考えられる。このことから、FA は空気を包む殻が厚いため外部からの圧力で変形し難いと推測される。

SBD モルタルの場合、空気を包む薄膜が変形するため、フレッシュ時の空気量が測定されたと考えられる。また、硬化過程の空気量の変化が AE モルタルよりも小さいことから、連行空気に比べ、破泡や合泡が生じ難いと推測される。

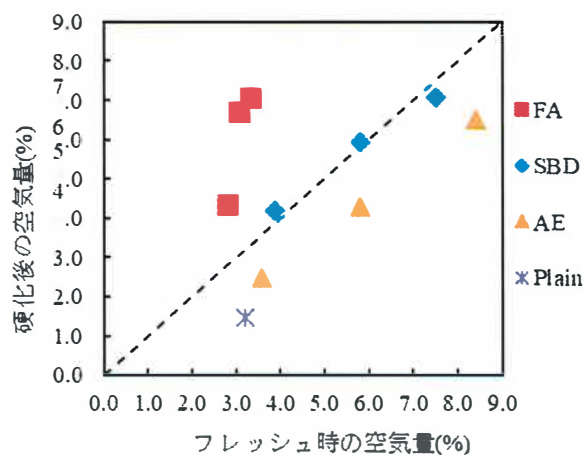


図 5.11 フレッシュ時と硬化後の空気量の関係

(3) ソルトスケーリング抵抗性

ソルトスケーリング抵抗性は小片凍結融解試験により評価した。凍結融解サイクルに伴う質量残存率の推移を図 5.12 に示す。FA モルタルおよび SBD モルタルの結果に、Plain モルタルの結果を点線で示す。FA の場合、添加量にかかわらず、無添加の Plain モルタルと同程度のソルトスケーリング抵抗性を示す。FA モルタルでは、硬化体中に空気が確保されるが、ソルトスケーリング抵抗性にはほとんど効果がないと言える。FA

は、気泡として機能しないため、ソルトスケーリング抵抗性に効果がないと言える。SBD モルタルの場合は、添加量に応じて、質量残存率は増加している。Plain モルタルは 3 サイクル目から質量残存率が 20%であるのに対し、SBD4%で 40%、SBD6%で 75%、SBD8%で 60%になる。空気量が一番少ない SBD4%は、AE モルタルの空気量 4%と同程度になる。SBD6%およびSBD8%は、AE モルタルの空気量 6%と同程度の質量残存率を示すことから、同程度のソルトスケーリング抵抗性であることが分かる。

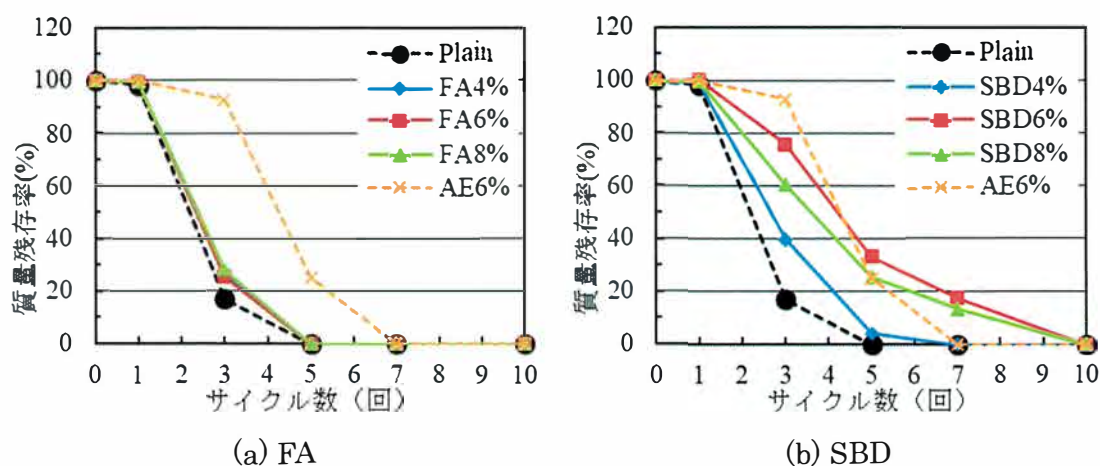


図 5.12 中空微小球を用いたモルタルの質量残存率の推移

5.3.2 中空微小球による加圧対策について

(1) 使用材料およびモルタル配合

セメント、細骨材、水：セメント：細骨材比および空気量等のモルタルの使用材料および配合は、前節で加圧の影響を調べた AE モルタルと同様の条件とした。空気量については、練混ぜ直後が $8.0 \pm 0.5\%$ となるように中空微小球の添加量により調節した。中空微小球は、前項の検討でソルトスケーリング抵抗性向上に有効であった塩化ビニルアクリルニトリルを発泡させた SBD を使用した。

(2) 加圧によるフレッシュ時の空気量の変化

練混ぜ直後と加圧直後の空気量測定結果を図 5.13 に示す。また、練混ぜ直後の空気量から加圧直後の空気量の差と加圧圧力との関係について図 5.14 に示す。SBD の場合でも、練混ぜ直後の空気量よりも加圧直後の空気量が小さい値を示した。減少量は、0.1MPa で 0.3%、0.2MPa で 0.4%、0.3MPa で 0.6%、0.4MPa で 0.8%、0.45MPa で 1.0%を示し、加圧圧力の増加に伴い増加する傾向を示した。空気量の減少量について、全ての加圧圧力で、AE モルタルよりも小さいことから、加圧による影響は AE モルタルよりも小さいことがわかる。また、0.1-0.3MPa の範囲内では、Plain モルタルと同じ

減少量であることから、SBD 内の空気量の低下ではないと考えられる。このことから、加圧圧力 0.1-0.3MPa の範囲で、SBD は気体-液体界面がないため、SBD 内部の空気が高圧状態になっても溶解することなく弾性変形をすることで加圧の影響を受けなかったと考えられる。0.4, 0.45MPa では、SBD が圧力によって破れたため、空気と水が接する界面が発生し、空気が水の中に溶解したと考えられる。

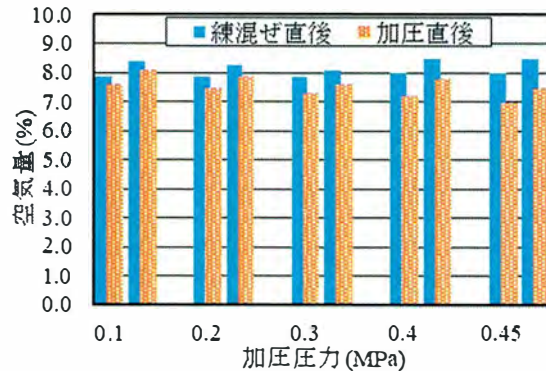


図 5.13 SBD モルタルの加圧圧力と空気量の関係

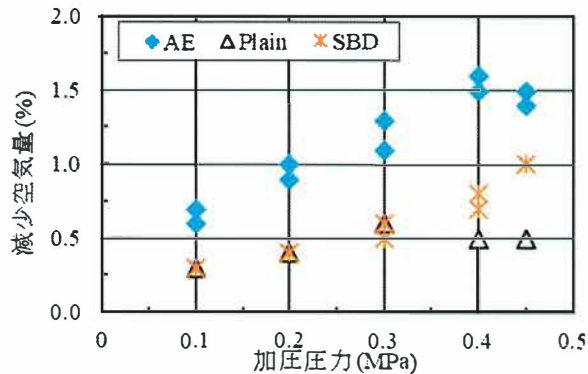


図 5.14 モルタルの加圧圧力と空気量減少の関係

(3) 加圧による硬化体中の空気量および気泡組織の変化

加圧したモルタル試料の空気量を表 5.5 に示す。硬化後の SBD モルタルでは、加圧有りとは加圧無しとを比較すると、0.45MPa で加圧したモルタルの空気量の減少量が、1.3%であり空気量の減少が多い。0.4MPa 以下で加圧した場合には、AE モルタル同様に、加圧圧力による空気量の減少量の差は小さい結果となった。

SBD モルタルの硬化体の気泡組織（気泡間隔係数、平均気泡径、気泡数）の測定結果を図 5.16 に示す。加圧無しおよび 0.3MPa 以下で加圧したモルタルは、気泡間隔係数が 100 μ m 程度、平均気泡径が 60-70 μ m の範囲内、気泡数が 9 個/mm²程度であるため、0.3MPa 以下の加圧では、気泡組織に及ぼす影響は小さいと考えられる。0.4MPa 以上

での加圧では、AE モルタルと同様に、加圧圧力が高くなるほど、気泡間隔係数および平均気泡径の増大、気泡数の減少が生じる。

SBD モルタルの気泡径分布を図 5.17 に示す。すべてのモルタルにおいて直径 20 μ m 程度で気泡数が最大値を示し、加圧を行っていない SBD モルタルあるいは 0.1-0.3MPa の範囲で加圧を行った SBD モルタルは、同程度の気泡径分布を示した。0.4 および 0.45MPa では、100 μ m 以下の SBD の減少が生じており、0.4MPa に比べ、0.45MPa の方がより減少している。

SBD モルタルの 80 および 150 μ m 以下の気泡の空気量と加圧圧力の関係を図 5.18 に示す。加圧を行っていない SBD モルタルと 0.1-0.4MPa のモルタルでは、80 および 150 μ m 以下のどちらにおいても、差が 0.2%程度である。AE モルタルと同程度の減少量であるが、各範囲の空気量の割合から見ると、加圧の影響が小さいと考えられる。0.45MPa では、80 μ m 以下の空気量が 0.6%程度減少する。

以上の気泡組織の測定結果より、0.4MPa 以上では、80 μ m 以下の気泡数の減少量が大きいため、加圧により SBD の一部が破れ、空気が周囲の混練水中に溶解したと考えられる。0.3MPa 以下の加圧では影響が小さいことがわかる。これは、SBD モルタルのフレッシュ時の空気量の変化と同様であり、空気を包む膜が存在するため、圧力に対して弾性変形し気泡の溶解が生じなかったと考えられる。0.3MPa 以下で加圧したモルタルと、0.4MPa 以上の圧力で加圧したモルタルとの 150 μ m 以上の気泡数および空気量を比較すると、差が少ないため、加圧の影響を受けるのは小径の気泡（中空微小球）であると考えられる。

表 5.5 SBD モルタルの空気量と加圧圧力の関係

混和剤 (材)	加圧圧力 (MPa)	空気量(%)			
		フレッシュ時		硬化後	
		練混ぜ	加圧後	加圧無し	加圧有り
AE	0.1	8.4	7.8	7.0	6.6
	0.2	8.5	7.6	6.8	6.3
	0.3	8.2	7.1	6.8	6.2
	0.4	8.3	6.7	6.7	6.1
	0.45	8.4	7.0	6.8	6.3
SBD	0.1	7.9	7.6	7.7	7.4
	0.2	7.9	7.5	7.8	7.3
	0.3	7.9	7.3	7.7	7.3
	0.4	8.0	7.2	7.8	7.2
	0.45	8.5	7.5	7.9	6.6

実施工を再現してポンプ圧送および振動締固めの影響を検討した水野らの研究⁵⁻¹²⁾によると、SBD と同一の中空微小球を用いたコンクリートでは、連行空気のみ比べて、施工による空気量の減少が小さく施工の影響を低減できることが示されている。このことから、中空微小球を用いる事により施工の影響を低減できることが分かる。

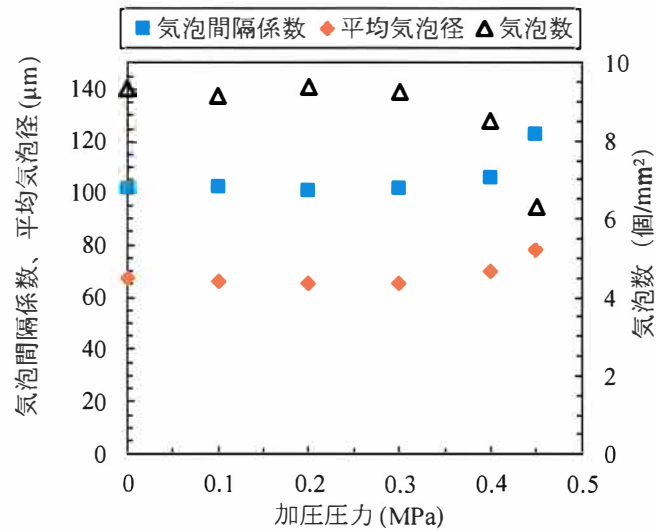


図 5.16 SBD モルタルの気泡組織

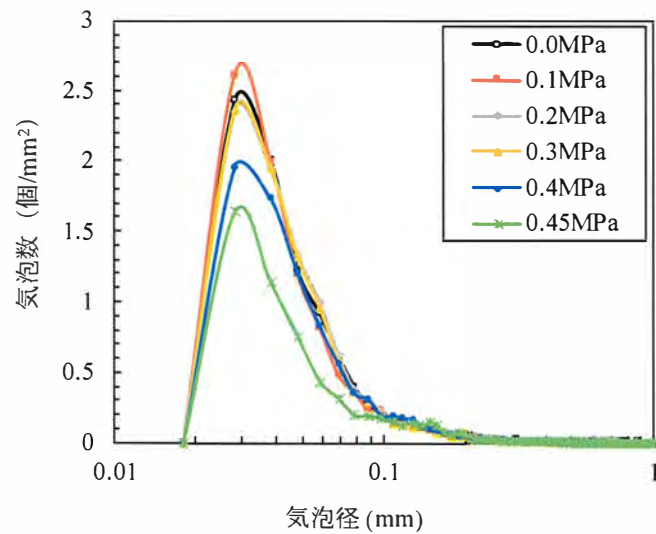


図 5.17 SBD モルタルの気泡径分布

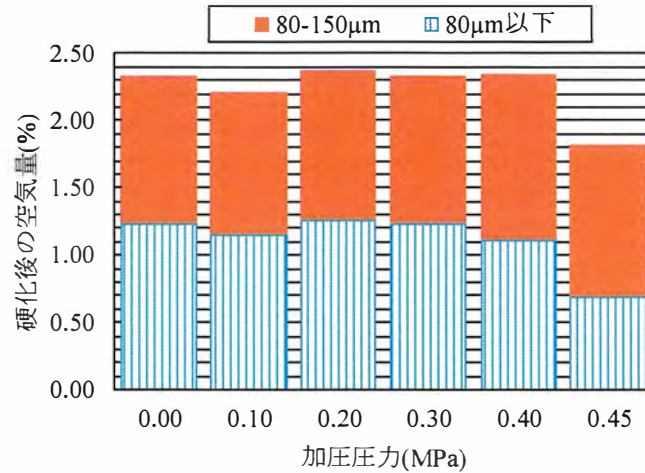


図 5.18 SBD モルタルの 80 および 150µm 以下の空気量

(3) 加圧によるソルトスケーリング抵抗性の変化

ASTM C 672 に準拠した凍結融解試験を行い、モルタルのソルトスケーリング抵抗性を評価した。無加圧と、加圧圧力 0.2, 0.3 および 0.4MPa で加圧を行った 4 水準について試験を行った。ソルトスケーリング試験の結果を図 5.19 に示す。AE 剤と中空微小球を併用した場合には、加圧の有無に関係なく、全ての水準でスケーリング量が 0.2kg/m^2 と高いソルトスケーリング抵抗性を示している。加圧圧力 0.3, 0.4MPa の加圧によりスケーリング抵抗性が低下するものの、無加圧とスケーリング量は大きく変わらない。また、0.2MPa では無加圧と同程度のスケーリング量であり加圧の影響が小さい。50 サイクル時の累積スケーリング量と 150µm 以下の気泡の空気量との関係を図 5.20 に示す。150µm 以下の気泡の空気量とスケーリング量との間には、負の相関関係がある。この負の相関関係より、加圧によるソルトスケーリング抵抗性の低下は、加圧により 150µm 以下の微細な気泡が減少することによりソルトスケーリング抵抗性が低下していると考えられる。AE 剤と中空微小球を併用した場合には、加圧による 150µm 以下の気泡の空気量の低下が小さいため、加圧による空気量低下が軽微であると考えられる。中空微小球の使用により、加圧の影響が小さく、ソルトスケーリング抵抗性に有効であることから、中空微小球はポンプ圧送の対策として期待される。

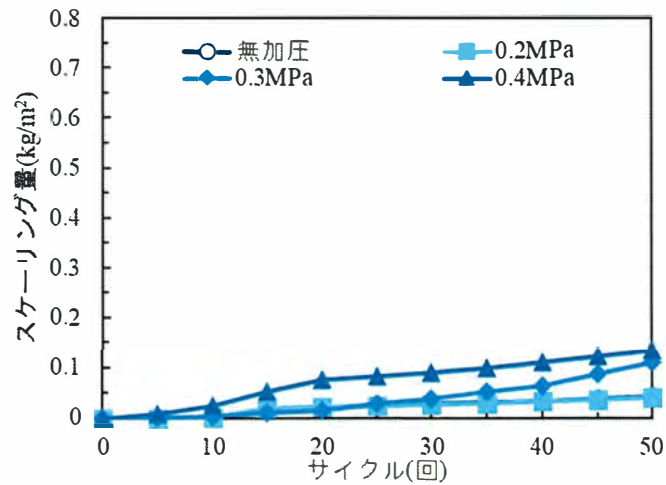


図 5.19 AE モルタルと中空微小球併用モルタルの加圧圧力と累積スケーリング量との関係

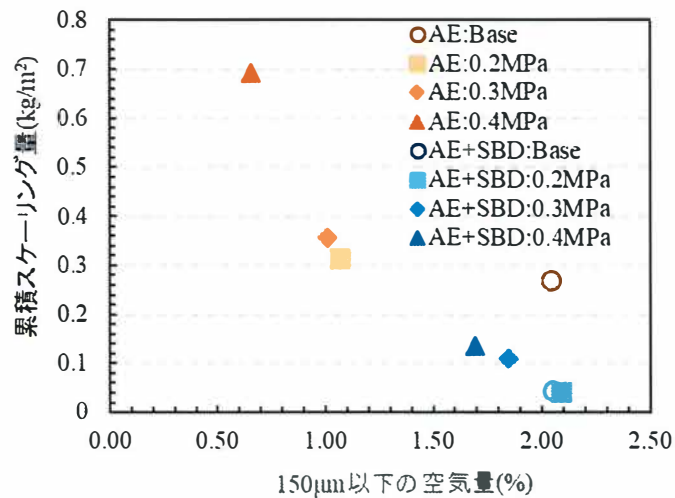


図 5.20 50 サイクル時の累積スケーリング量と 150µm 以下の気泡の空気量との関係

5.4 結言

本章では、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動について検討することを目的とした。フレッシュモルタルにポンプ圧送を模擬した一時的な加圧を行い、加圧による硬化体中の気泡組織の変化とソルトスケーリング抵抗性の変化について検証し、一時的な加圧の影響について考察した。また、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動の対策として、中空微小球型の混和材による空気の導入方法による対策の有効性について、AE モルタルと同様の試験を行い検討した。以下に本章で得られた知見を示す。

- ① AE モルタル（コンクリート）の場合、フレッシュ時の空気量は、外部から圧力により減少する。加圧圧力が高くなるほど減少する。硬化後の気泡組織の変化は、加圧圧力が高くなるほど、連行空気が減少し、気泡数の減少、平均気泡径および気泡間隔係数の増大が生じる。
- ② 加圧により空気量が減少する現象のメカニズムは、気泡内部にはたらく Young-Laplace 則、圧力と気泡体積に関するボイル則、圧力による気体の溶解に関するヘンリー則に従い説明できる。外部から圧力が作用した場合、気泡は大気圧下の状態よりも小さくなる。径が小さい気泡ほど、内部の圧力と外部からの圧力差が大きくなるため、不安定となる。その不安定になった気泡が周囲の水に溶解し、気泡数の減少が生じる。そのため、空気量の減少が生じる。
- ③ 気泡の代替として中空微小球を導入した場合には、種類によりソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響は異なり、弾性変形できる種類がソルトスケーリング抵抗性を向上させる。
- ④ 中空微小球（SBD）を用いて空気を導入した場合、フレッシュ時の空気量は、加圧圧力 0.3MPa 以下の加圧では、加圧による空気量の減少は少ない。硬化後の気泡組織の変化は、0.4MPa 以上では、加圧により空気量の減少および気泡組織の変化が生じるものの、AE モルタルに比べて影響は小さい。AE モルタルに比べて、圧力の影響が小さいのは、空気を包む膜が存在するため、気体-液体界面が存在せず、加圧による気泡の溶解現象が生じなかったためと考えられる。
- ⑤ 加圧によるソルトスケーリング抵抗性の影響を評価すると、加圧によりソルトスケーリング抵抗性が低下する結果となった。特に、加圧圧力が 0.4MPa の場合でスケーリング抵抗性の低下が顕著となった。このことは、加圧により耐凍害性に有効な 150 μ m 以下の気泡が減少したためと考えられる。AE 剤と中空微小球を併用して空気を導入した場合には、AE 剤単独に比べ、加圧による空気量の低下が小さく、ソルトスケーリング抵抗性の低下も小さい。この事は、中空微小球の粒径に相当する 80 μ m 以下の空気量が加圧による低下が小さいためと考えられる。

【第5章の参考文献】

- 5-1) 国土交通省 東北地方整備局：東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)，2017.3
- 5-2) 小山田哲也，太田和彦，林大介，佐久間啓吾：トンネル覆工コンクリートのスケーリング抵抗性確保に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37, pp.847-852, 2015
- 5-3) 中田善久，大塚秀三，毛見虎雄：ポンプ圧送に伴う高性能 AE 減水剤コンクリートの圧送前後の品質，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.2, pp.223-228, 2007
- 5-4) 小山田哲也，平戸謙好，山本英和：コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす施工による空気量の変化の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.41, No.1, pp.803-808 2019
- 5-5) 小山田哲也，羽原俊祐，斎藤和秀，早坂洋平：コンクリートのスケーリング抵抗性における連行空気の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.36, No.1, pp.1048-1053, 2014
- 5-6) 西山孝，前川慎喜，日下部吉彦，中野錦一：シアノアクリレートによる硬化コンクリート中の気泡組織の染色と観察，セメント技術年報，Vol.42, pp. 212-214, 1988
- 5-7) 服部健一：洗剤の泡とコンクリートの泡，コンクリート技術者のためのセメント化学雑論，セメント協会，pp. 75-81, 1985
- 5-8) 清野和徳，菅田紀之，尾崎昶，鮎田耕一：圧力環境下で養生されたコンクリートの気泡組織と細孔構造について，土木学会北海道支部論文報告集，55A, V-1, pp.428-436, 1999
- 5-9) 子田康弘，寺崎聖一，樋口隆行，岩城一郎：凍結防止剤散布下における中空微小球を添加したコンクリートの気泡特性と耐凍害性に及ぼす影響，第 69 回セメント技術大会講演要旨，pp. 284-285, 2015
- 5-10) 寺崎聖一，樋口隆行，子田康弘，岩城一郎：フライアッシュと膨張材を配合したコンクリートの凍結防止剤散布下での耐凍害性に及ぼす中空微小球の効果，第 69 回セメント技術大会講演要旨，pp. 286-287, 2015
- 5-11) 宇城将貴，樋口隆行，盛岡実，岸利治：中空微小球の混和による耐凍害性の向上のメカニズムの検討，セメント・コンクリート論文集，Vol. 69, pp. 490-495 (2015)
- 5-12) 水野浩平，林大介，橋本学，五十嵐数馬：中空微小球が圧送および締固め前後におけるコンクリートの空気量の変化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.40, No.1, pp.1935-1940, 2018

第6章 道路構造物のソルトスケーリング危険度マップの提案

6.1 諸言

新設構造物の材料設計および既設構造物の維持管理において、ソルトスケーリング対策を講じるためには、構造物の供用環境のソルトスケーリング危険度について適切に把握する必要がある。これまで、気象データを基にコンクリート構造物の凍害劣化の危険度予測が行われ凍害危険度マップ^{6.1, 2)}が提案されている。しかし、凍害危険度が0か1程度の地域において、主にスケーリングによる凍害劣化が報告されており、必ずしも構造物の凍害による損傷と自然環境から求めた凍害危険度が一致するわけではないことが報告^{6.3)}されている。この要因としては、長谷川ら^{6.1)}や成田^{6.2)}らが提案した凍害危険度マップは主に凍害によるひび割れを想定しているため、凍結防止剤の散布に伴い劣化が顕著となるソルトスケーリング劣化について適応が可能か不明である。また、国土交通省東北地方整備局では、「東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)」^{6.4)}において、凍結防止剤の散布によるソルトスケーリング劣化の危険度について、岩城ら^{6.5)}のGISにおける気象データおよび地形データを基にした東北地方の凍害ハザードマップと、凍結防止剤散布量データマップとを掛け合わせて東北地方の凍害危険度を区分している。しかし、ソルトスケーリング劣化のメカニズムの観点に基づく判定がなされておらず、有用性につて懐疑的な面もある。

そこで本章では、4章で明らかとなったソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件並びに、供用環境に基づき、岩手県をはじめとする積雪寒冷地域の東北地方におけるスケーリング劣化の危険度を検討することを目的とした。

本検討では、構造物の供用環境におけるソルトスケーリングの危険度を評価するため、気象庁の自動気象データ収集システムであるアメダス(AMeDAS)^{6.6)}の観測データから各地域の日最低気温並びに、各道路の凍結防止剤の散布量を用いた。これらより、岩手県および東北地方におけるスケーリング劣化の危険度マップを提案した。

6.2 ソルトスケーリング危険度マップ作成の概要

6.2.1 ソルトスケーリングの発生温度の定義

実験室レベルの促進試験であるが、本論文の試験結果(図4.11)より、 -5°C 以下の環境においてコンクリートのソルトスケーリング劣化が生じることが分かった。ソルトスケーリング劣化の発生条件は、凍結時の最低温度および凍結防止剤溶液の濃度によりある程度整理することができた。このことを念頭に置き、実構造物の供用環境下におけるソルトスケーリングの危険度について検証する。

凍結防止剤溶液の濃度により凝固点降下が異なるため、気象データや凍結防止剤の散布量等のデータでは、実際の構造物における凍結融解の繰返し回数の適切な算出が難しい。そのため、既往の凍害危険マップ^{6.1)}で用いられる凍結融解サイクルの算出手法は

使用せず、本論文では独自の指標によりソルトスケーリング劣化に影響する凍結融解サイクルを検討する。更に、本論文の凝固点以下における降温と昇温がソルトスケーリング抵抗性に与える影響に関する検討（図 4.18）によると、NaCl 水溶液が完全に融解しない条件下での降温と昇温の繰返しによりソルトスケーリング劣化が生じることが明らかになっており、自然環境下での凍結融解サイクル数および、その影響を定量的に評価するのは非常に困難である。

そこで本検討では、自然環境の簡便な評価方法として、図 4.11 で示したスケーリング発生 の 閾 値 温 度 に 基 づ き、凍 結 融 解 の 作 用 の 影 響 を 評 価 す る。ソルトスケーリング劣化の発生条件は、凍結時の最低温度および凍結防止剤溶液の濃度によりある程度整理することができる。このことから、凍結時の最低温度の影響を1日の最低気温、凍結防止剤溶液の濃度を凍結防止剤の散布量から検討することで、道路構造物のソルトスケーリングの危険度を評価する。1日に最低気温がスケーリング発生 の 閾 値 温 度 より 低 くな っ た 日 数 を カ ウ ン ト す る こ と で、ソルトスケーリング劣化に影響する凍結融解の回数を求める。本検討では、凍結融解の回数の基準となる温度を -7°C とする。NaCl 水溶液濃度3%の場合 -7°C ではソルトスケーリング劣化が起こらないものの、濃度が低い0.1%や0.5%において、小片と結融解試験の10サイクル時点で -7°C 以下での質量残存率の低下が顕著であることと、濃度1%において7サイクル時点で質量残存率が低下していることを考慮して、基準となる温度を -7°C に定めた。同一の凍結防止剤の散布量であっても、道路の車線数や排水構造などの道路構造物の構造により、ソルトスケーリング劣化の進行が異なることが考えられる。そのため、凍結防止剤の散布の影響を定量的に示すことが難しいことから、幅広い低濃度でもソルトスケーリング劣化が起こりうる温度に設定した。

6.2.2 ソルトスケーリング危険度マップ作成手順

図 6.1 に道路構造物のソルトスケーリング危険度マップを作成の概要を示す。まず初めに、東北地方全体の最低気温日数を算出するため、気象庁の自動気象データ収集システムであるアメダス (AMeDAS) ⁶⁶⁾ の1日の最低気温の観測データを引用した。対象とするの観測点は、東北地方に点在する161の観測点と、東北地方周辺の茨城県、群馬県、栃木県および新潟県のうち18の観測点とした。東北以外の観測点についても対象としたのは、1日の最低気温が規定温度に達した日数のマップ (コンター図) を東北地方全域で作成するためである。2013年10月1日から2018年5月31日までの5年間の観測データを引用した。観測点において、対象とした5年間で、1年間ごとに -5 、 -7 、 -10°C 以下になる日数を算出し、平均を算出した。

次に、1年間に -5 、 -7 、 -10°C 以下となった日数のマップを作成した。前のステップで得られた -5 、 -7 、 -10°C 以下となった日数データと、各観測点の座標 (緯度、経度) より、

QGIS の不整形三角網補間(TIN 補間: Triangular Irregular Network)^{6,7)}により、東北地方全体の-5, -7, -10℃以下となった日数のマップ (コンター図) を作成した。

次に、-7℃以下となった日数のマップについて緯度および標高の影響により補正する。アメダスの観測点の多くが平野の都市部に集中しているため、山地の観測点が少ない傾向にある。このことから、山地を通過する路線において、観測データから作成したマップと実際の日数とが乖離していることが想定される。そこで、国土数値情報標高・傾斜度 3 次メッシュデータ^{6,8)}の平均標高を用いて、-7℃以下となった日数のマップを緯度および標高により補正を行った。

次に、標高および緯度により補正した-7℃以下となる日数のマップと各道路の凍結防止剤の散布量のデータより、各道路のソルトスケーリング危険度をランク分けする。

各道路のソルトスケーリング危険度をランク分けに基づき、道路構造物のソルトスケーリングの危険度を作成した。

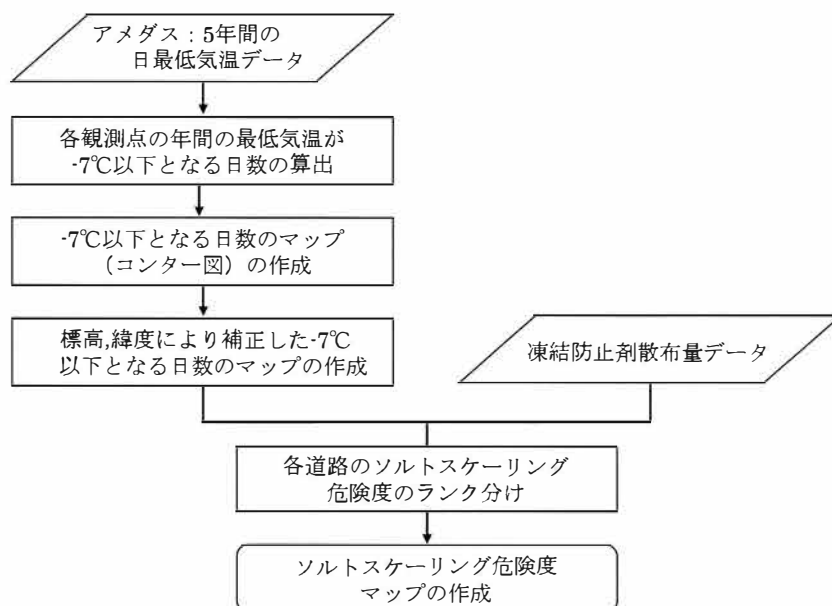


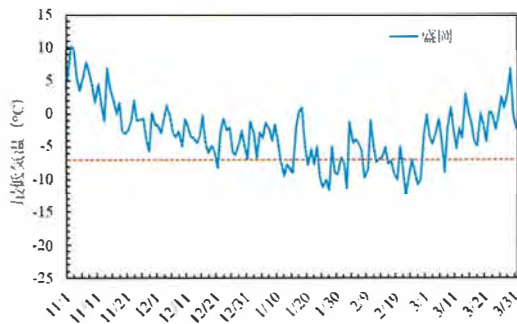
図 6.1 ソルトスケーリング危険度マップの作成フロー

6.3 供用環境下における最低気温および凍結防止剤の散布量

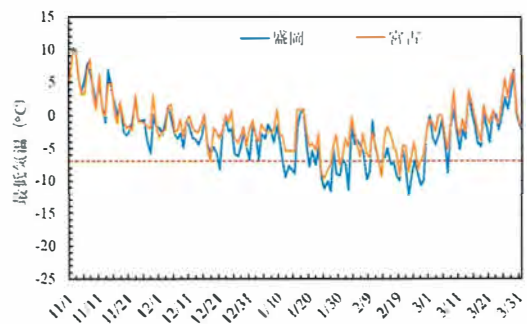
6.3.1 気温データ

(1) 各都市の 1 日の最低気温について

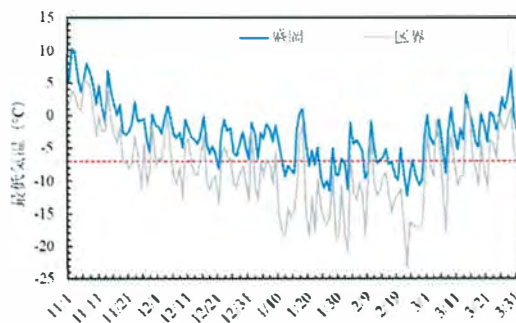
岩手県の各都市における 2017 年 11 月 1 日から 2018 年 3 月 31 日までの間での最低気温の変化を図 6.2 に示す。盛岡市から東西南北に存在する地域の観測点の測定データを示している。盛岡に比べ、太平洋沿岸部の宮古および県南部の一関は 1 日の最低気温が高い日が多く、温暖であることが分かる。宮古と同様に盛岡の東に位置し北上山地に位置する区界は、最低気温が-15℃以下になる日が多く存在し寒冷地域であることが分



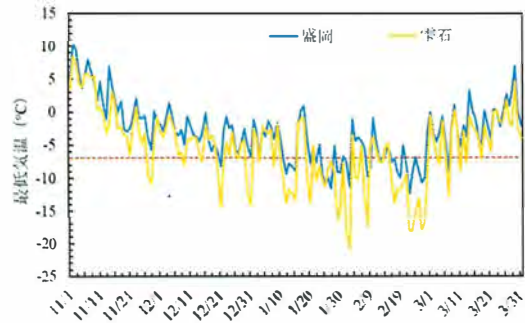
(a) 盛岡



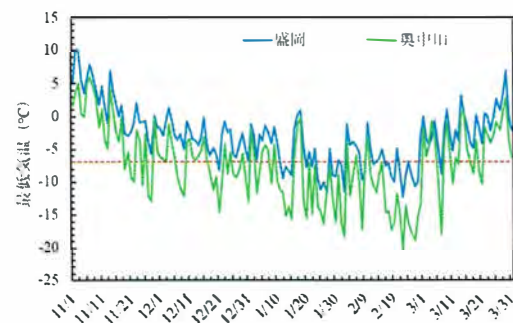
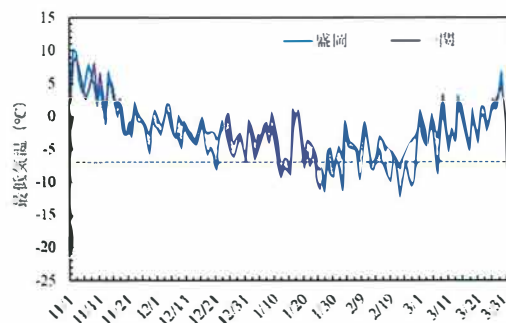
(b) 宮古



(c) 区界

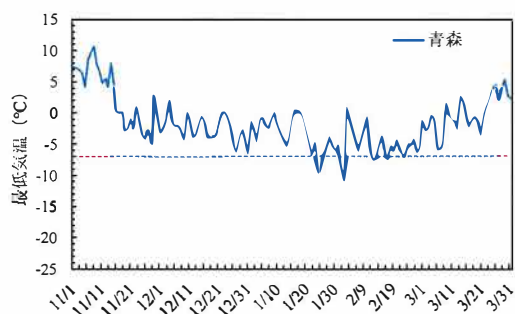


(d) 雫石

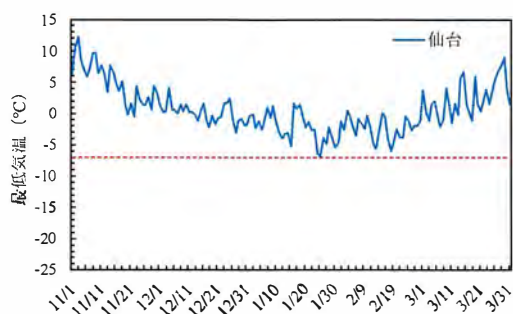


かる。また、奥羽山脈に位置する雫石地域や北上山地に位置する奥中山は -20°C になる日も存在し寒冷な地域であることが分かる。このことから、岩手県では地域における気候の差が大きく、地域によるソルトスケーリングの危険度が異なると想定される。

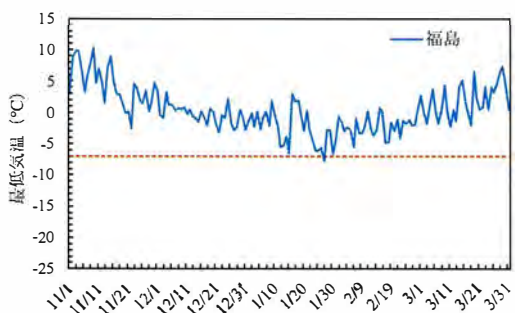
東北地方の各県庁所在地における2017年11月1日から2018年3月31日までの間の最低気温の変化を図6.3に示す。仙台市では、最低気温が -7°C 以下になる日が存在せず温暖な気候であることが分かる。また、福島市も -7°C 以下になる日数が少ない。降雪量が多い日本海側の秋田市および山形市では、 -7°C 以下になる日があるものの、 -10°C 以下になる日がない。青森市でも -7°C 以下になるのは8日で、 -10°C 以下になるのは1



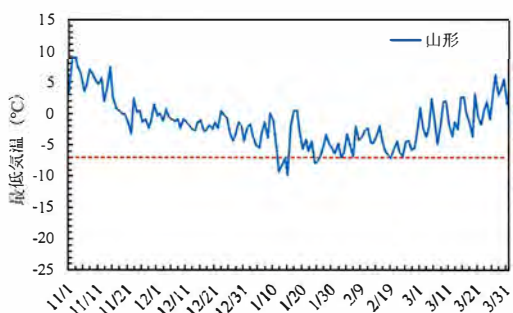
(a) 青森



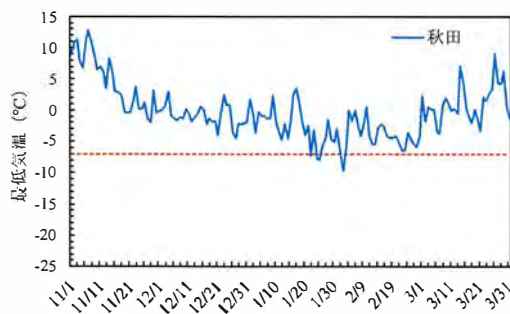
(b) 仙台



(c) 福島



(d) 山形

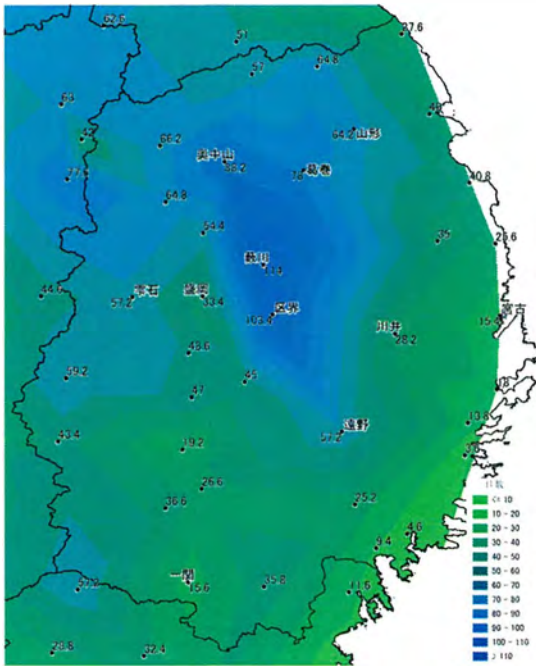


(e) 秋田

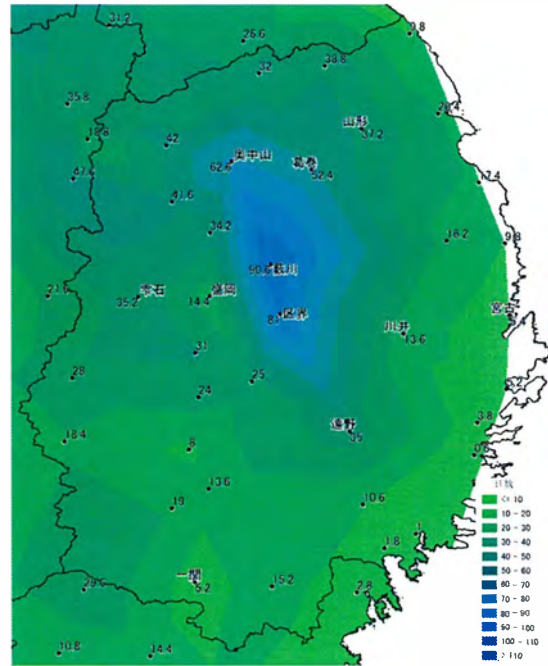
日しかない。これらの最低気温のデータより、東北地方において気候差が大きいことが分かる。

(2) 1年間で-5、-7、-10°C以下となった日数について

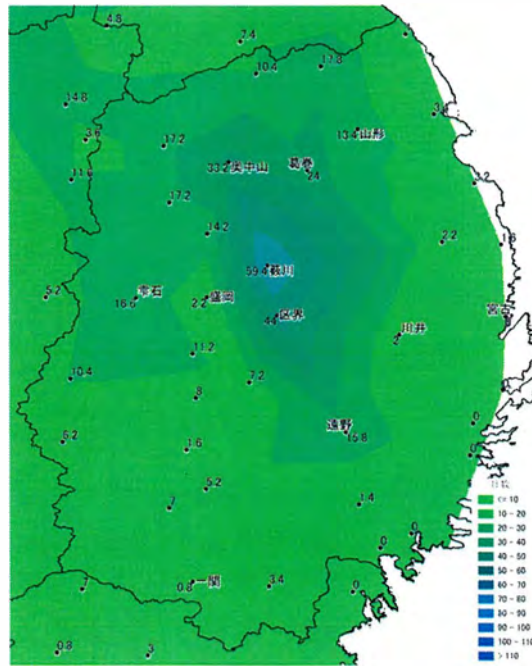
岩手県における1年間で-5、-7、-10°C以下となった日数の平均を図6.4に示す。沿岸および北上盆地南部を除く地域では、-5°C以下になる日数が30日以上となる。-10°C以下になるのは、北上高地、奥羽山脈および県北の内陸部であり、-15°C以下になるのは北上高地が主となる。-10°C以下日数が59日の蕨川と44日の区界は、観測点の標高が



(a) -5°C以下



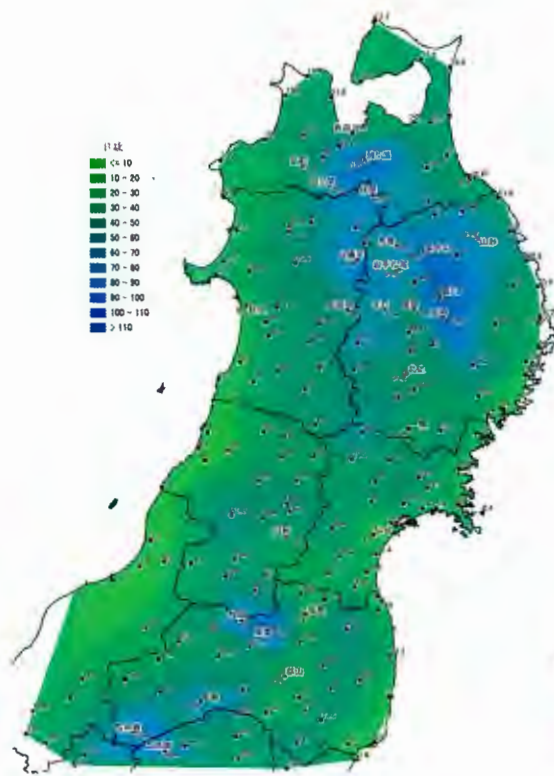
(b) -7°C以下



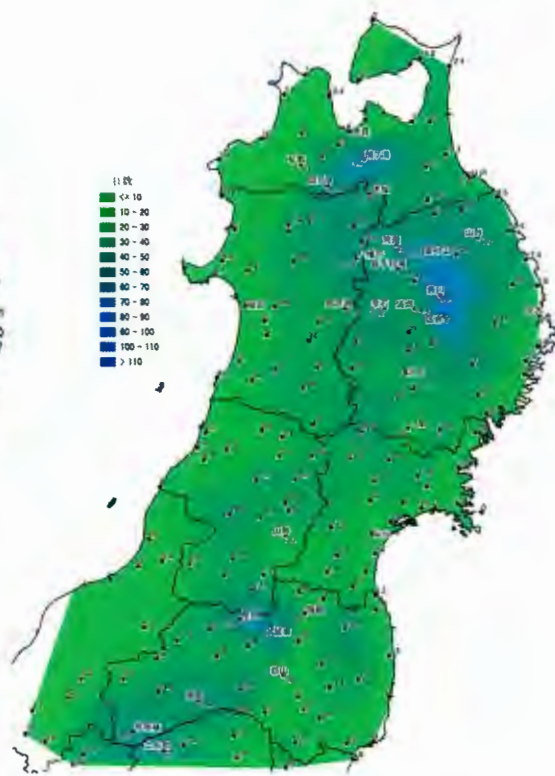
(c) -10°C以下

680m と 760m であり、蕨川と区界に近接する盛岡は-10°C以下日数が 2 日で観測点の標高が 155m である。そのため、最低温度日数は観測点の標高の影響を強く影響を受けていることが考えられる。

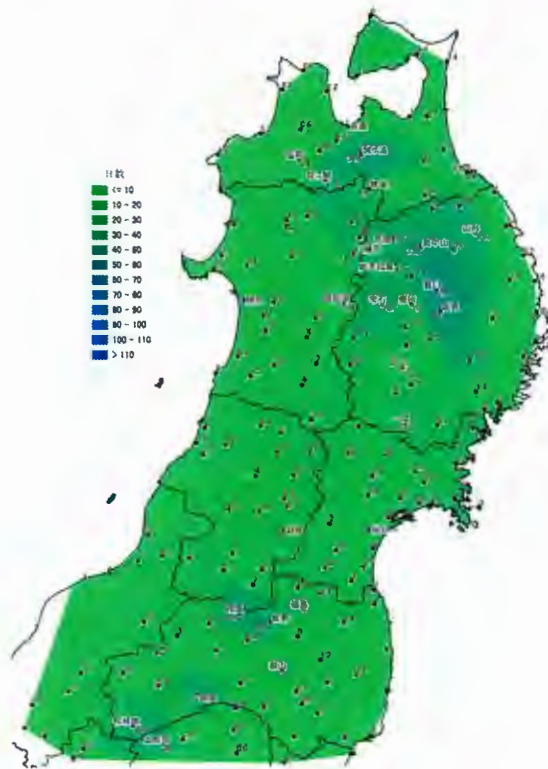
東北地方における1年間で-5、-7、-10℃以下となった日数の平均を図6.5に示す。宮城県から福島県の沿岸部や、秋田県から山形県の沿岸部を除くと多くの地域で-5℃以下になる日数が20日以上程度である。-5℃以下になる日数が50日を超えるのは奥羽山脈、越後山脈および北上高地のあたりである。-7℃以下になる地域は-5℃以下になる地域の中から限定される。更に、-7℃以下になる日数が30日を超えるような地域は、越後山脈、奥羽山脈の北部および北上山地に絞られる。-10℃以下になる日数を見ると、標高が高い地域に限定される。



(a) -5°C 以下



(b) -7°C 以下



(c) -10°C 以下

(3) -7℃以下となった日数マップについて緯度および標高による補正

本検討では主に都市間を結ぶ道路を対象としており、奥羽山脈や北上高地などの山地を通過する路線が多い。しかし、アメダスの観測点の多くは平野の都市部に集中している場合が多く、山地の観測点が少ない傾向にあるため、山地を通過する路線において、観測点から得られた-7℃以下日数から作成したマップ（図 6.4 (b), 図 6.5(b)）と実際の日数とが乖離していることが想定される。そこで、本検討では高地における-7℃以下日数の再現性を向上させるため、標高の影響を考慮した-7℃以下日数のマップを作成して、凍結防止剤の散布量と掛け合わせて道路構造物のソルトスケーリング危険度マップを作成する。

図 6.6 にアメダスの各観測点および東北地方を 1km メッシュで分割した際の各メッシュ内の平均標高の累積度数分布を示す。東北地方の 1km メッシュの標高のデータは、国土数値情報標高・傾斜度 3 次メッシュデータ^{6,8)}の平均標高を用いた。これは、3 次メッシュ内に存在する 5 次メッシュ（10m メッシュ）の標高値から算出するメッシュ内の標高の平均である。アメダスの観測点では、100m 以下が約 50%，300m 以下が約 86%，500m 以上が約 9%である。東北地方の 1km メッシュの標高では、100m 以下が約 22%，300m 以下が約 58%，500m 以上が約 31%である。このことから、本論文で使用したアメダスの観測点は、実際の標高に比べて、標高が低い点に集中していることが分かる。そのため、-7℃以下日数のマップは奥羽山脈や阿武隈高地といった高地において、実際の日数とが乖離していることが想定される。そこで、高地における-7℃以下日数の再現性を向上させるため、標高により補正した-7℃以下日数のマップを作成する。

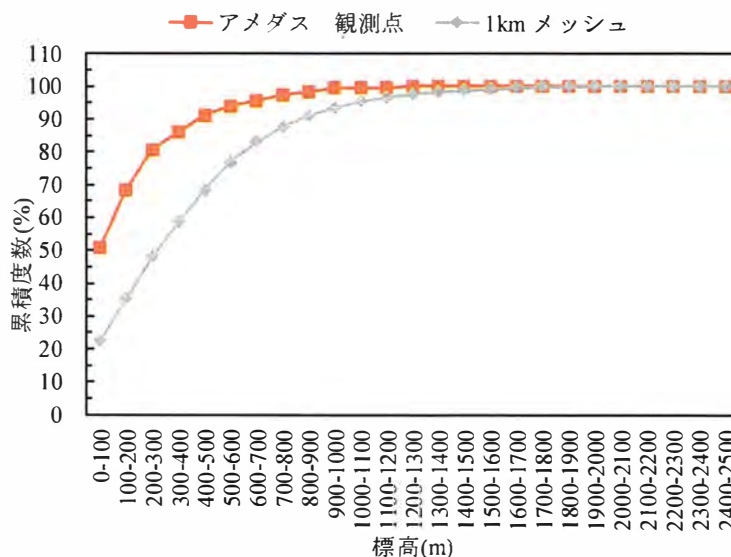


図 6.6 アメダスの観測点および東北地方の 1km メッシュの標高の累積度数分布

また、同一標高であっても緯度によって日数が変化する可能性があるため、緯度の影響についても補正する。

各観測点の-7°C以下の日数を標高および緯度で重回帰分析を行った。全観測点を対象として重回帰分析を行ったところ重相関が約 0.82 と高い相関が得られた。また、標高 300m 以上を対象として場合では重相関が約 0.9 と高い相関が得られた。この重回帰分析を基に、標高 300m 以上の地点の-7°C以下日数について補正を行う。

標高 300m 以上の地点での重回帰分析により得られた式を以下に示す。

$$N_{C-7} = 0.075 \times H + 11.683 \times L - 454.45 \quad (\text{式 6.1})$$

N_{C-7} : -7°C以下日数 (日)

H : 標高 (m) L : 北緯 (°)

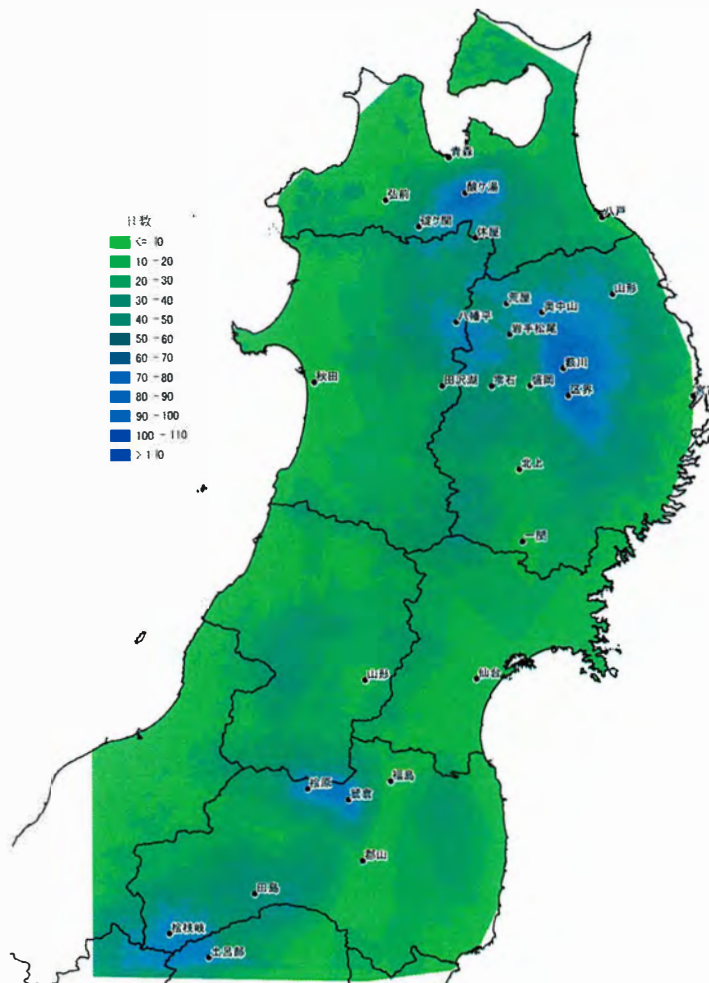
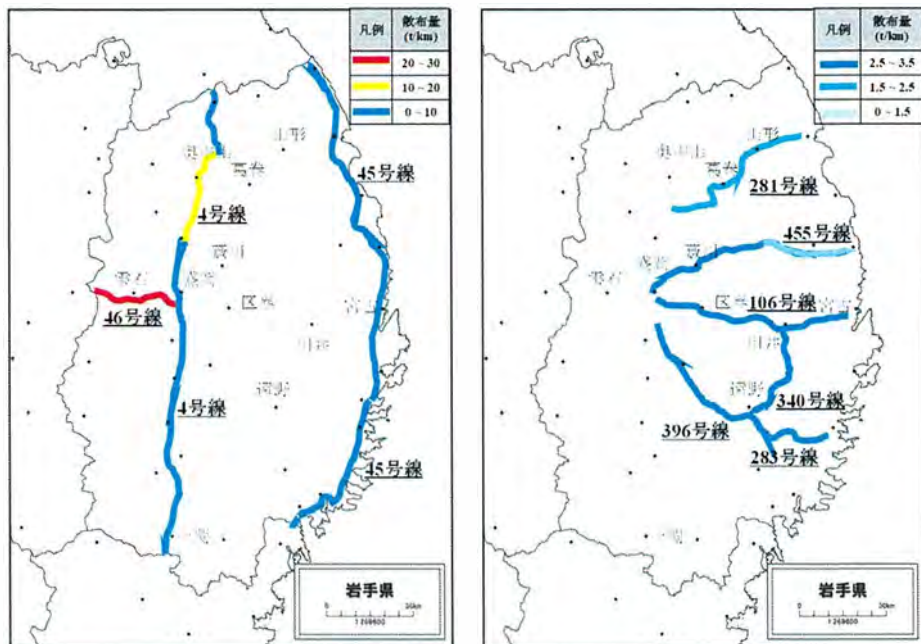


図 6.7 標高の影響を考慮した東北地方の-7°C以下日数

重回帰式より、各 1km メッシュの中心の座標（緯度）と平均標高より、各メッシュについて、 -7°C 以下について計算する。ここでは平均標高が 300m 以上のメッシュを対象として計算を行った。算出した値の 4 分の 1 を -7°C 以下の日数のマップに(図 6.5(b)) QGIS のラスタ計算により足し合わせることで、標高および緯度により補正した -7°C 以下の日数のマップを作成した。標高および緯度により補正した -7°C 以下の日数のマップを図 6.7 に示す。標高および緯度の影響を考慮したマップは、考慮する前の図 6.4(b)および図 6.5(b)に比べて、奥羽山脈、北上高地および磐梯山のあたりで日数が増加するような結果となった。

6.3.2 凍結防止剤の散布量

図 6.8 に岩手県における凍結防止剤の散布量を示す。図 6.8(a)は国土交通省管轄の路線の凍結防止剤の散布状況⁶⁻⁹⁾を示す。このデータは、2006 年度から 2008 年度の 3 年間に東北地方における国土交通省管轄の路線で散布された実績に基づき、3 年間の平均凍結防止剤散布量 (ton/km) を示したものである。図 6.8(b)は岩手県が管轄する道路の凍結防止剤の散布量で、岩手県庁から頂いたデータを使用している。国土交通省管轄の道路では、1km 当たりの凍結防止剤の散布量が 0~30t であるのに対して、岩手県管轄の道路では、0~3.5t と大きく異なる。交通量および車線数の影響があると考えられる。岩手県を縦断する国道 4 号線、盛岡から秋田までの 46 号線および宮古から盛岡までの



(a) 国土交通省管轄

(b) 岩手県管轄

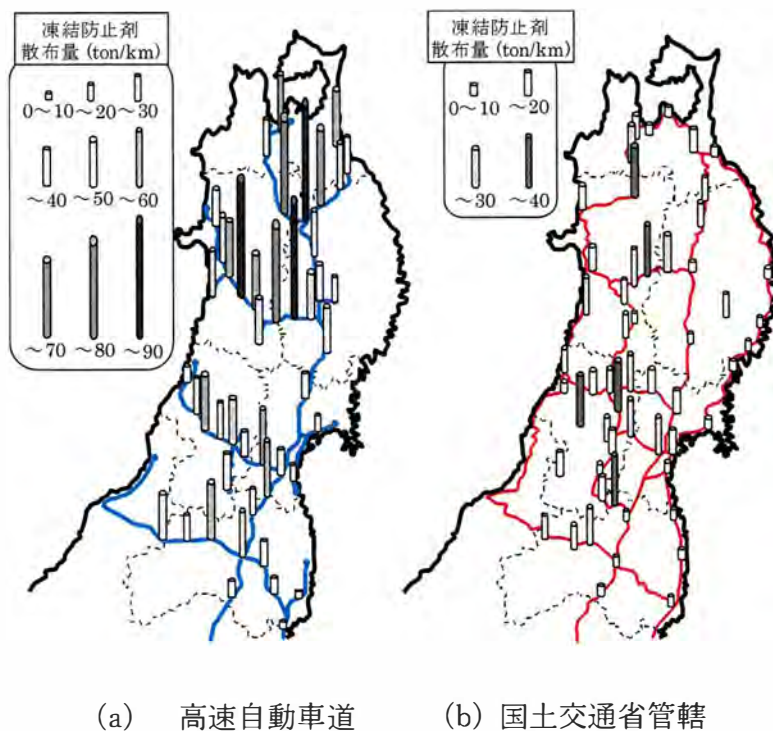


図 6.9 東北地方における凍結防止剤の散布量(単位: t/km)

106号線では散布量が10t/km以上と多い。また、県管轄の道路では、県内陸北部と人口の多い盛岡市内において比較的散布量が多い。一方、沿岸地域は平均気温が高いことと、降雪量が少ないため、散布量が少ない傾向にある。

東北地方における凍結防止剤の散布量を図 6.9 に示す。図 6.9(a)は東日本高速道路(株)東北支社管内の高速自動車道にける凍結防止剤の散布状況^{6・10)}を示す。このデータは平成 20 年の一年間における道路 1km あたりに散布された総量を示したものである。図 6.9(b)は国土交通省管轄の路線の凍結防止剤の散布状況を示す。

図 6.9(a)より、高速道路における凍結防止剤の散布量は、北 3 県(青森、秋田、岩手)の奥羽山脈のあたりが非常に多い。また、宮城と福島の間にも多い傾向がある。この区間は、カーブや起伏が多く、降雪量も多い区間である。図 6.9(b)より、国道における凍結防止剤の散布量は、太平洋側に比べて、日本海側に多い傾向である。高速道路同様に内陸の標高が高い地域において散布量が多い傾向にある。高速道路と国道を比較すると、散布量が大きく異なる。この要因として、車両の走行速度や交通量等の利用の影響や道路の線形や幅員等の道路構造の影響が挙げられる。

6.4 道路構造物のソルトスケーリング危険度マップの提案

6.4.1 ソルトスケーリング危険度の判定基準について

各道路におけるソルトスケーリングの危険度を、 -7°C 以下の日数を0～20、20～40および40以上の3段階に分け、凍結防止剤の散布量を0～10 t/km および10 t/km 以上の2段階に分け、S,A,B およびCの4つのランクに分類した。 -7°C 以下となる日は、主に11月下旬から3月下旬の約120日間であり、120日中の1/3の40日以上で -7°C 以下になる地域を特に厳しい地域、120日中の1/6～1/3の20～40日を -7°C 以下になる地域を厳しい地域と想定してランク分けしている。凍結防止剤の散布量の影響は、車線数や排水構造などの道路構造物の構造により同一の凍結防止剤の散布量でもソルトスケーリング劣化に及ぼす影響が異なることが考えられ、定量的に示すことが難しい。そのため、ソルトスケーリング危険度の基準は、 -7°C 以下の日数による凍結融解回数を主な因子と定め、凍結防止剤の散布量を副因子と定めランク分けした。その分類を表6.1に示す。

表 6.1 ソルトスケーリング危険度ランクの分類

		凍結防止剤散布量 (t/km)	
		0～10	10以上
-7℃ 以下 日数	0～20	C	B
	20～40	A	A
	40以上	S	S

6.4.2 岩手県における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップの提案

ソルトスケーリング危険度の判定基準を基に作成した各道路のソルトスケーリング危険度マップを図6.10に示す。国道4号線県北の区間では、 -7°C 以下の日数が60日以上かつ凍結防止剤の散布量が10 t/km以上とソルトスケーリング劣化の危険度が高いと考えられる。一方、国道4号線の県南区間は、Aランクであるものの、 -7°C 以下の日数が20日未満の箇所が多く、区間によってはソルトスケーリング劣化の危険度は低いと考えられる。国道46号線の盛岡から雫石の地域では -7°C 以下の日数が35日程度であるものの、凍結防止剤の散布量が20 t/kmとソルトスケーリング劣化の危険度が高いと考えられる。国道46号線では、標高が高くなる雫石と仙北間の一部地域においてソルトスケーリング劣化の危険度が高い。岩手県管轄の道路では、蕨川、区界および葛巻では -7°C 以下の日数が40日以上であり、最高気温が 0°C 以下の日数が蕨川で68日、区界で75日、葛巻で44日と完全に融解する日数は少ない。しかし、 -7°C を通過するような

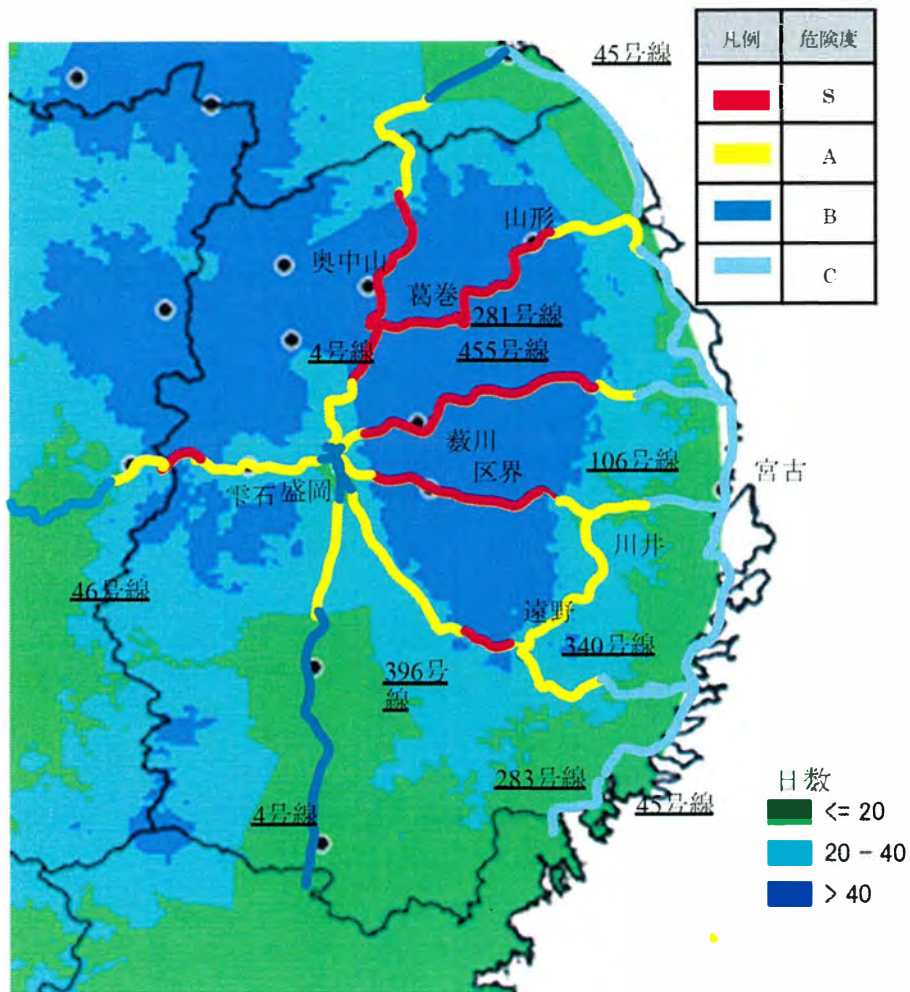


図 6.10 岩手県における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップ

降温と昇温の回数が多いため、ソルトスケーリング劣化の発生の危険度が高いと考えられる。

東日本大震災発生により新設された三陸沿岸復興道路は、 -7°C 以下の日数が20日未満の地点が多く、さらに積雪量も少ない地域であることから、凍結防止剤の散布量が少ないと想定されるため、凍結防止剤散布によるソルトスケーリング劣化の危険性は低いと考えられる。

6.4.3 東北地方における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップの提案

岩手県のソルトスケーリング危険度マップと同一の基準によりソルトスケーリング危険度マップを作成した。東北地方におけるスケーリング危険度マップを図 6.11 に示す。高速道路の場合、ソルトスケーリング危険度が高い路線は、花巻以北の東北自動車道と八戸道および、猪苗代湖や磐梯山の周辺の東北自動車道や磐越西線である。一方、

東北自動車道の宮城県周辺および山形と秋田の沿岸部では、ソルトスケーリング危険度が低い地域である。傾向としては、凍結防止剤の散布量が多いものの、 -7°C 以下日数が低いためスケーリング危険度が低いと想定される。

国土交通省管轄の路線の場合、ソルトスケーリング危険度が高い路線は、高速道路同様に、岩手県と青森県の奥羽山脈のあたりおよび、猪苗代湖や磐梯山の周辺である。全体的に国土交通省管轄の路線は、高速道路に比べて凍結防止剤の散布量が少ないため、太平洋沿岸を通る路線はスケーリング危険度が低い。

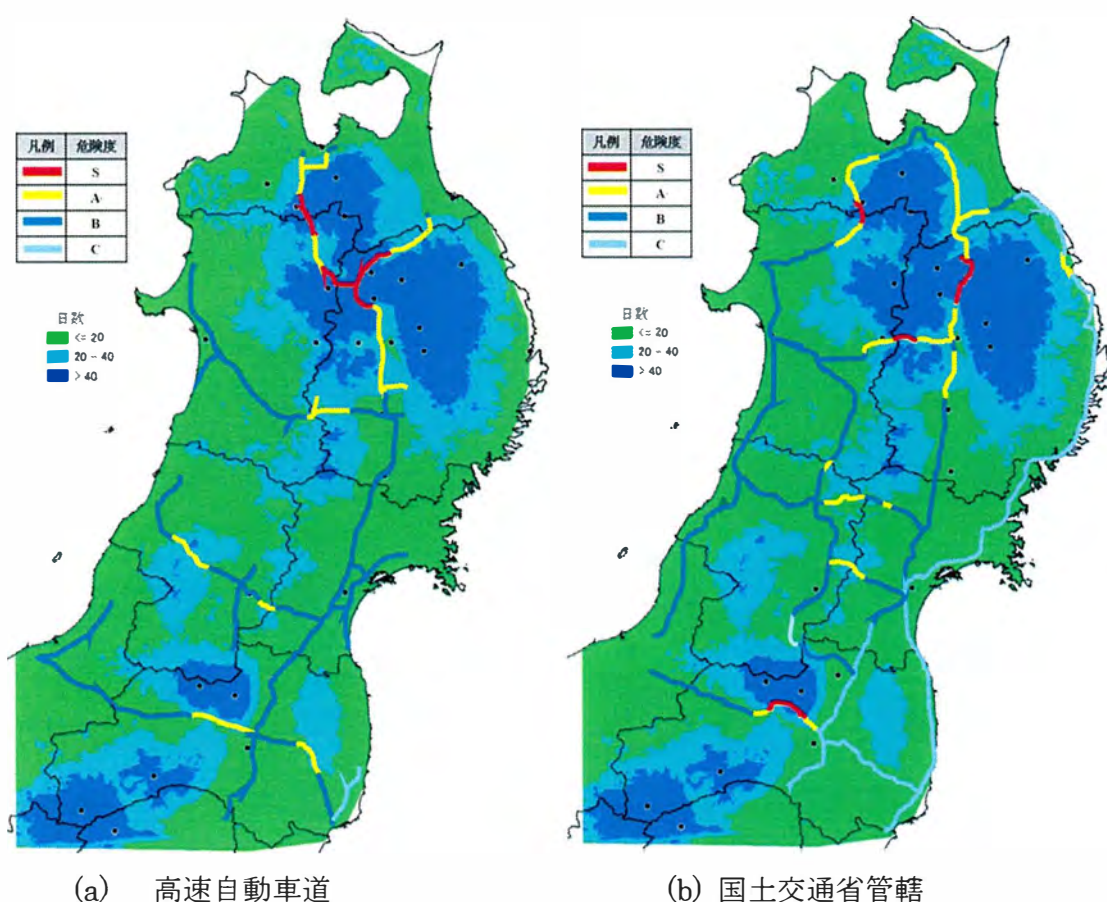


図 6.11 東北地方における道路構造物のソルトスケーリング危険度マップ

6.4.4 既存のマップとの比較

試作したソルトスケーリング危険度マップの妥当性を検証するため、「東北地方における凍害対策に関する参考資料(案)」^{6.4)}(国土交通省東北地方整備局)の凍害区分と凍結抑制剤散布量に基づく対策の種別と比較する。凍害区分3以上の地域と凍結抑制剤の散布量の関係図 6.12^{6.4)}に示す。また、東北地方整備局が工事中または管理中の路線のうち対策種別がSの区間(特に厳しい凍害環境)を表 6.2^{6.4)}に示す。本比較では、岩

手県にける道路構造物のソルトスケーリング危険度マップと国土交通省東北地方整備局の管理路線の道路構造物の危険度マップとの比較を行う。

岩手県においては、スケーリング危険度マップおよび凍害対策資料案ともに、盛岡市と宮古市を結ぶ国道 106 号線をソルトスケーリングの厳しい地域と判定している。一方、スケーリングが厳しい地域の選定における、両マップの相違点として、国道 4 号線の盛岡以北の奥中山地域が挙げられる。ソルトスケーリング危険度マップでは、国道 4 号線の盛岡以北の奥中山地域と選定している。国道 46 号線においては、標高が 300m 以上を超えるような地域においては、ソルトスケーリング危険度マップおよび凍害対策資料案では厳しい地域と選定している。

国土交通省東北地方整備局の管理路線の危険度マップでは、北 3 県（青森、岩手、秋田）にまたがる奥羽山脈に周辺でソルトスケーリングの危険度が高く、凍害対策資料案と一致している。また、太平洋および日本海沿岸部の路線において、ソルトスケーリング危険度が低いことについても、凍害対策資料案一致する結果となった。一方、凍害対策資料案において S 区間とされている宮城県から山形県までの国道 48 号線および、福島県から山形県までの国道 13 号線においてソルトスケーリング危険度が低く評価されている。特に、13 号線ではソルトスケーリング危険度マップでは、 -7°C 以下日数が 20 日未満の地域における B や C ランクの区間であり、乖離している結果となった。また、国道 48 号線の危険度においては、ソルトスケーリング危険度マップは、部分的には A ランクであるものの、多くの区間で B ランクと異なる結果となっている。この要因として、山岳地帯における観測点が少ないことによる影響と考えられる。観測点は都市部に設置されている事が多いため、山脈の標高が高い箇所での観測データが少なく、適切なソルトスケーリング危険度評価が難しい場合があると考えられる。

本研究で試作したスケーリング危険度マップは、ソルトスケーリング危険度について定性的な評価にとどまっている。そのため、ソルトスケーリング劣化発生する地域におけるコンクリート構造物の耐久性向上には、更なるソルトスケーリング危険度の適切な評価が必要であると考えられる。そのため今後は、構造物の健全度評価、小片凍結融解試験をはじめとする促進試験と実環境との相関性の評価などにより、温度、凍結防止剤の散布量、降雪量等の環境因子を適切に評価する必要があると考えられる。



図 6.12 凍害区分 3 以上の地域と凍結抑制剤の散布量の関係 6-4)

表 6.2 東北地方整備局が工事中または管理中の路線のうち対策種別が S の区間 (特に厳しい凍害環境) 6-4)

路線名	起点	終点
国道7号	秋田県大館市長走降場地内(kp400km)	青森県平川市(国道282号との交差点)
国道13号	福島県福島市飯坂町中野地内(kp20km)	山形県米沢市(kp29km)
国道46号	岩手県岩手郡雫石町積場地内(kp25km)	秋田県仙北市田沢湖生保内地内(kp40km)
国道48号	宮城県仙台市作並地内(kp34km)	山形県東根市関山地内(kp39km)
国道49号	福島県耶麻郡猪苗代町山沼地内(kp97km)	福島県河沼郡河東町八田地内(kp121km)
国道112号	山形県西村山郡西川町月山沢地内(kp50km)	山形県鶴岡市田妻保地内(kp70km)
国道103号	奥人瀬バイパス	
宮古盛岡横断道路	以下の事業区間 宮古箱石道路のうち川井～箱石地区、平津戸松草道路、区界道路	

6.5 結言

第 4 章のスケーリング劣化のメカニズムの検討において明らかとなったスケーリング発生条件に基づき、岩手県をはじめとする積雪寒冷地域の東北地方におけるスケーリング劣化の危険度の照査を試みた。1 年間で -7°C 以下となった日数と凍結防止剤の散布量に基づきスケーリング危険度マップを試作した。以下に本章で得られた知見を示す。

- ① 岩手県におけるソルトスケーリング危険度マップでは、既存の凍害危険度マップとある程度一致する結果となった。また、国道 4 号線の県北地域においてソルトスケーリングの危険度が高いことを示した。

- ② 東日本大震災発生により新設された三陸沿岸復興道路は、 -7°C 以下の日数が 20 日未満の地点が多く凍結防止剤の散布量が少ないと想定されるため、凍結防止剤散布によるソルトスケーリングの危険性は低いと考えられる。
- ③ 東北地方にけるソルトスケーリング危険度マップは、国土交通省東北地方整備局の管理路線の凍害対策資料案において S 区間（特に厳しい凍害環境）とされている道路区間において半数以上のものとは危険度評価が一致した。しかし、スケーリング危険度マップでは、国道 48 号線および国道 13 号線においてソルトスケーリング危険度が低く判定される結果となった。
- ④ 1 年間で -7°C 以下となった日数と凍結防止剤の散布量に基づくソルトスケーリング危険度の評価は、劣化危険度が高い地域の検証には一定の有用性があると考えられる。しかし、実構造物のソルトスケーリング危険度の適切な予測には、気象データの観測方法など改良する必要がある。

【第6章の参考文献】

- 6-1) 長谷川寿夫, 藤原忠司: “凍害 コンクリート構造物の耐久性シリーズ”, 技報堂出版, pp.71-80, 1988
- 6-2) 成田健, 小山慎一郎, 三橋博三: 実構造物群の調査結果に基づく凍害損傷リスクマップの作成に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.19, No.1, pp.29-38, 2008
- 6-3) 日本コンクリート工学: 自然環境下のコンクリート劣化研究委員会 委員会報告書, pp. 6-17, 2018
- 6-4) 国土交通省 東北地方整備局: 東北地方における凍害対策に関する参考資料(案), 2017.3
- 6-5) 岩城一郎, 子田康弘, 石川雅美, 小山田桂夫: 東北地方におけるブリッジマネジメント支援ツールの構築, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.3, pp.75-87, 2013.9
- 6-6) 国土交通省 気象庁アメダス: <<https://www.jma.go.jp/jp/amedas/>>2019年9月1日アクセス
- 6-7) QGIS: Spatial Analysis (Interpolation) : <https://docs.qgis.org/3.4/en/docs/gentle_gis_introduction/spatial_analysis_interpolation.html>2019年9月1日アクセス
- 6-8) 国土交通省 国土地理院: <<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/index.html>>2019年9月1日アクセス
- 6-9) 国土交通省 東北技術事務所: 凍結防止剤散布量に関する統計データ, 2006~2008
- 6-10) 東日本高速道路(株) 東北支社: 凍結防止剤散布量に関する統計データ, 2008

第7章 結論

本研究では、1992年に「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」施行されて以降、冬季の交通安全のため凍結防止剤の使用かが行われ、劣化が著しいソルトスケーリング劣化について対策を講ずるべく検討を行った。初めに、劣化メカニズムを解明するため、新たなソルトスケーリング試験を確立させた。その試験方法を用いて、ソルトスケーリングの発生条件の検証、劣化メカニズムの検討を行った。また、対策として用いられる連行空気がポンプ圧送により低下することについて検証し、対策方法について検討した。更に得られた知見から岩手県および東北地方の道路構造物のソルトスケーリング危険度を検討した。以下に本論文で得られた結果および知見について、取りまとめる。

(1) 新規のソルトスケーリング抵抗性試験の有用性に関する検討

小片凍結融解試験について、ソルトスケーリング劣化の再現および ASTM C 672 などの既存の試験方法との整合性について確認し、試験方法として有用性について確認することを試みた。

① 再現性

Valenza II らがまとめたソルトスケーリング劣化の特徴の内、以下に示す 5 項目において小片凍結融解試験は特徴を示した。

特徴① コンクリートの表面からペーストおよびモルタルがうろこ状に剥離する劣化現象である。

特徴② 溶質（凍結防止剤）の種類に関係なく、塩水の濃度 3.0%で劣化が大きくなる。（ペシマム濃度）

特徴③ コンクリートの表面に塩水がない場合、劣化が生じない。

特徴⑤ 連行空気の導入により、コンクリートのスケーリング抵抗性は向上する。

特徴⑥ 内部損傷のひび割れとスケーリングとの劣化度は相互関係にない。

このことから、小片凍結融解試験はスケーリング劣化を再現できることが明らかとなった。

② 既存のスケーリング試験との整合性

小片凍結融解試験と ASTM C 672 法では、小片凍結融解試験における 5 サイクルを基準とする SDI と ASTM のスケーリング量に整合した。これは、ASTM C 672 に比べて小片凍結融解試験は厳しい試験であることが推察される。小片凍結融解試験と JIS A 1148 では、質量減少率で強い直線の相関がみられた。質量減少率で相関がみられたのは、小片凍結融解試験の評価方法である質量残存率に定義が類似しており、質量減少がスケーリングに直接的に関係する指標であったためであると推察される。

以上の結果から、小片凍結融解試験は他のスケーリングに対する試験方法と相関があ

り、整合性が高いこと明らかとなった。小片凍結融解試験による結果は ASTM C 672 と同等の評価が可能である。

以上より、小片凍結融解試験は、ASTM C 672 および JIS A 1148 とある程度相関があり、スケーリングの試験方法として有用であるといえる。

(2) ソルトスケーリング劣化のメカニズムに関する検討

ソルトスケーリング劣化に影響すると考えられる水セメント比や空気量などの配合の影響および、冷却時の最低温度や凍結防止剤の濃度などの環境の影響について検討し、ソルトスケーリングの劣化メカニズムおよび発生条件を解明することを試みた。

① ソルトスケーリング劣化に影響する要因について

⑤ 水セメント比および細骨材セメント比の影響の検討より、毛細管空隙および遷移帯は、ソルトスケーリング抵抗性に負の影響を及ぼしていることが明らかとなった。

⑥ 連行空気の連行によりソルトスケーリング抵抗性が向上する。

⑦ 凍結防止剤溶液の濃度によってソルトスケーリング劣化が発生する温度の閾値が異なり、濃度に依存してソルトスケーリング劣化が発生する温度の上限の閾値が存在すると考えられる。この温度をスケーリング温度と定義した。スケーリング温度は、凍結防止剤溶液の濃度が高いほど低くなり、凍結防止剤溶液の凝固点よりも低い。

⑧ 凍結防止剤溶液の試験結果より、ソルトスケーリング劣化が起こる温度域と起こらない温度域が存在することが分かった。ソルトスケーリング劣化が起こらない低温域は、凍結防止剤溶液の共晶点以下の温度である。ソルトスケーリング劣化が進行する温度域では、水溶液の一部分において凍結と融解が起こる。この結果より、凍結防止剤溶液の温度低下に伴い凍結が進行する現象がソルトスケーリングに影響していると考えられる。

② 凍結防止剤溶液によるソルトスケーリング劣化

ソルトスケーリング劣化が発生するのは、凍結防止剤水溶液が高濃度の凍結防止剤溶液と純氷が混在している状態である。氷と氷の間、氷とコンクリートの間およびコンクリートの空隙に高濃度の未凍結の NaCl 水溶液が閉じ込められた状態において、温度低下に伴い凍結膨張が発生することでソルトスケーリング劣化が起こると考えられる。つまり、ソルトスケーリング劣化の駆動力となるのは温度低下に伴う氷の形成であり、その膨張圧力がコンクリートに作用するためには氷とコンクリートの付着状態が重要である。凍結融解サイクルを繰り返し与えることで、凍結膨張圧によるひび割れが形成され、これにより、表層からソルトスケーリング劣化が進行しすると考えられる。

スケーリング温度が凝固点よりも 5°C 程度低いのは、凝固点よりも 1, 2°C 程度低い状

態では、NaCl 水溶液の凍結量が少ないため、氷の強度および付着強度が低く、水溶液の拘束量が弱いため、凍結膨張圧がコンクリートに作用せずソルトスケーリング劣化が生じないと考えられる。

未凍結水の拘束に作用する氷の強度および付着強度がある程度高く、温度低下による凍結膨張量がある程度多い、中間の濃度でソルトスケーリング劣化が激しくなると考えられ。このことから、最低温度-20℃において濃度が 3%でソルトスケーリング劣化が激しくなることが推察される。

コンクリート表層部の空隙水も凍結することから、水セメント比や細骨材セメント比が高い場合では、空隙水の増加し凍結膨張圧の増加によって、ソルトスケーリング劣化が顕著になると想定される。

(3) ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動に関する検討

フレッシュモルタルにポンプ圧送を模擬した一時的な加圧を行い、加圧による硬化体中の気泡組織の変化とソルトスケーリング抵抗性の変化について検証し、一時的な加圧の影響について考察した。また、ポンプ圧送による空気量およびソルトスケーリング抵抗性の変動の対策として、中空微小球型の混和材による空気の導入方法による対策の有効性について、AE モルタルと同様の試験を行い検討した。

- ⑥ AE モルタル（コンクリート）の場合、フレッシュ時の空気量は、外部から圧力により減少する。加圧圧力が高くなるほど減少する。硬化後の気泡組織の変化は、加圧圧力が高くなるほど、連行空気が減少し、気泡数の減少、平均気泡径および気泡間隔係数の増大が生じる。
- ⑦ 加圧により空気量が減少する現象のメカニズムは、気泡内部にはたらく Young-Laplace 則、圧力と気泡体積に関するボイル則、圧力による気体の溶解に関するヘンリー則に従い説明できる。外部から圧力が作用した場合、気泡は大気圧下の状態よりも小さくなる。径が小さい気泡ほど、内部の圧力と外部からの圧力差が大きくなるため、不安定となる。その不安定になった気泡が周囲の水に溶解し、気泡数の減少が生じる。そのため、空気量の減少が生じる。
- ⑧ 中空微小球（SBD）を用いて空気を導入した場合、フレッシュ時の空気量は、加圧圧力 0.3MPa 以下の加圧では、加圧による空気量の減少は少ない。硬化後の気泡組織の変化は、0.4MPa 以上では、加圧により空気量の減少および気泡組織の変化が生じるものの、AE モルタルに比べて影響は小さい。AE モルタルに比べて、圧力の影響が小さいのは、空気を包む膜が存在するため、気体-液体界面が存在せず、加圧による気泡の溶解現象が生じなかったためと考えられる。
- ⑨ 加圧によるソルトスケーリング抵抗性の影響を評価すると、加圧によりソルトスケーリング抵抗性が低下する結果となった。特に、加圧圧力が 0.4MPa の場合でスケーリング抵抗性の低下が顕著となった。このことは、加圧により耐凍害性に

有効な 150 μm 以下の気泡が減少したためと考えられる。AE 剤と中空微小球を併用して空気を導入した場合には、AE 剤単独に比べ、加圧による空気量の低下が小さく、ソルトスケーリング抵抗性の低下も小さい。この事は、中空微小球の粒径に相当する 80 μm 以下の空気量が加圧による低下が小さいためと考えられる。

(4) 岩手県および東北地方における道路構造物のソルトスケーリング危険度に関する検討

第 4 章のスケーリング劣化のメカニズムの検討において明らかとなったスケーリング発生条件に基づき、岩手県をはじめとする積雪寒冷地域の東北地方におけるスケーリング劣化の危険度の照査を試みた。1 年間で -7°C 以下となった日数と凍結防止剤の散布量に基づきソルトスケーリング危険度マップを試作した。以下に本章で得られた知見を示す。

- ⑤ 岩手県におけるソルトスケーリング危険度マップでは、既存の凍害危険度マップとある程度一致する結果となった。また、国道 4 号線の県北地域においてソルトスケーリングの危険度が高いことを示した。
- ⑥ 東日本大震災発生により新設された三陸沿岸復興道路は、 -7°C 以下の日数が 20 日未満の地点が多く凍結防止剤の散布量が少ないと想定されるため、凍結防止剤散布によるソルトスケーリングの危険性は低いと考えられる。
- ⑦ 東北地方における、ソルトスケーリング危険度マップは、国土交通省東北地方整備局の管理路線の凍害対策資料案において S 区間（特に厳しい凍害環境）とされている道路区間において半数以上のものとは危険度評価が一致した。しかし、スケーリング危険度マップでは、国道 48 号および国道 13 号においてソルトスケーリング危険度が低く判定される結果となった。

本論文では、積雪寒冷地域における構造物のソルトスケーリング抵抗性向上を図るべく、ソルトスケーリングの劣化メカニズム、ソルトスケーリング劣化の対策の課題および構造物のソルトスケーリング劣化の発生の危険度について検討を行った。本研究の成果は、コンクリート構造物の耐凍害性向上および、維持管理システムの構築に寄与できると確信している。

謝辞

本論文は筆者が岩手大学大学院工学研究科機械・社会環境システム工学専攻 において大学4年から博士後期3年の課程までの6年間の研究成果をまとめたものであります。本論文の遂行にあたって、御指導・御鞭撻を賜りました、建設材料学研究室 教授羽原俊祐先生、准教授 小山田哲也先生に心より感謝申し上げます。

本学位論文の作成にあたり、有益なご教授を頂くとともに、不備な点につきましても適切にご指導・ご助言を賜りました、岩手大学 教授 越谷信先生、岩手大学 教授 南正昭先生、岩手大学 准教授 山本英和先生に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の研究の実施にあたり、御助力頂きました中村大樹氏(岩手大学技術部 技官)、研究室に配属されてから6年間、研究および実験だけでなく学生生活を支えてくれた建設材料学研究室の樊小義氏、我満俊文氏、高橋慧氏、昆悠介氏、平戸謙好氏、細田啓信氏をはじめとする、諸先輩方や後輩、関係者各位に心より感謝申し上げます。また、鹿島建設株式会社 林大介博士ならびにデンカ株式会社 五十嵐数馬氏には、学術論文を取りまとめるにあたり、ご指導を受け賜りましたことを心より感謝申し上げます。

研究に対する熱意を忘れることなく、今後とも知識・研究共に更に深めて参ります。

最後に、大学および大学院進学、筆者のめざす道を理解し、公私共に支えてくださった、亡父 信、母 安子に心から感謝申し上げます。誠にありがとうございました。

2020年3月

岩手大学大学院 工学研究科

機械・社会環境システム工学専攻

田中 館 悠登