

凍結防止剤の種類および低温下における降温と昇温が ソルトスケーリングに及ぼす影響

田中館悠登^{*1} 羽原俊祐^{*2}

*1 岩手大学 大学院工学研究科(〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

*2 岩手大学 理工学部システム創成工学科(〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

要旨：凍結防止剤溶液の凍結と融解過程がスケーリングに及ぼす影響を明らかにするため、種々の凍結防止剤溶液の凝固点以下 $-30\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、様々な温度範囲で降温と昇温を繰り返し行った。凍結防止剤の種類によってスケーリングが起こる温度域が異なる結果となった。全ての凍結防止剤溶液において、スケーリングが起こる温度域は凝固点と共晶点の間であり、純水と高濃度の凍結防止剤溶液が混在する状態である。一方、凍結防止剤の結晶と純水の2成分の固体状態である共晶点以下では、スケーリングは起こらなかった。温度変化に伴い凍結防止剤溶液の一部において凍結と融解が起こることにより、スケーリングが起こると考えられる。

キーワード：凍害、ソルトスケーリング、凍結防止剤、低温域、降温昇温、小片凍結融解試験

1. はじめに

スケーリングは、コンクリートの空隙および周囲に存在する水の凍結融解作用により、コンクリート表面からセメント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。凍結防止剤等の散布環境下においてスケーリングが促進するため、スケーリングはソルトスケーリングとも呼ばれている。日本では1991年に「スパイクタイヤ粉じんの発生の防止に関する法律」が施行されて以来、冬季の安全交通のためNaCl等の凍結防止剤の散布量が年々増大し、沿岸部を中心に報告されていたスケーリングが内陸部の構造物でも報告されるようになった。

スケーリングは、フレッシュ空気量4.5%のAEコンクリートの場合でも起こることから、凍結融解作用により発生する内部ひび割れと劣化機構が異なると推察されており、凍結防止剤の散布の影響を考慮した様々な劣化メカニズムが提案されている。劣化メカニズムは、社団法人日本コンクリート工学協会編「コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関する研究委員会報告書(2008)」において、コンクリート飽水度の上昇^{1,2)}、表層の押し上げ現象^{3,4)}、表層のクリープ現象⁵⁾、熱衝撃⁶⁾、化学作用³⁾に整理されている。スケーリングの特徴をまとめたValenzaら⁵⁾によると、スケーリングはコンクリート表面に凍結防止剤溶液がない場合は起こらず、空隙内部の凍結防止剤溶液の濃度よりも、表面水の凍結防止剤溶液の濃度が重要であると説明している。現状では、単一の劣化メカニズムではスケーリングについて説明することができないため、これらの劣化メカニズムのいくつか複合的に作用することで、劣化が発生、進行すると

考えられている。複合的に作用するため、詳細な劣化メカニズムは不明である。

これまで筆者らはソルトスケーリングの劣化メカニズムの解明のため、コンクリート表面に存在するNaCl水溶液の濃度と冷却条件からスケーリングの発生条件について検討⁷⁻⁹⁾を行っており、 $-20\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度域で降温と昇温の繰り返す場合、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スケーリングが起こることを明らかにした。水とNaClの相状態図によると、スケーリングが起こる温度域では、NaCl水溶液は純水と高濃度のNaCl水溶液が混在する状態であり、温度が低いほど全体の純水の割合が高い。一方、NaCl水溶液が純水と $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (固体)の2成分固体で存在する $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の温度域では、スケーリングが起こらないことが明らかとなった。このことから筆者らは、スケーリング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状態に影響されると推察している。

そこで本研究では、スケーリングの劣化現象を明らかにするため、水溶液の種類によって相状態図が異なることに注目し、種々の凍結防止剤溶液の凝固点以下 $-30\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、様々な温度範囲で降温と昇温を繰り返し行い、凍結防止剤溶液の凍結と融解がスケーリングに及ぼす影響について検討した。

2. スケーリングの発生温度域とNaCl水溶液の状態について

ここでは、筆者らがこれまで行ってきたコンクリート表面に存在するNaCl水溶液の濃度と冷却条件からスケーリングの発生条件に関する検討⁹⁾について説明す

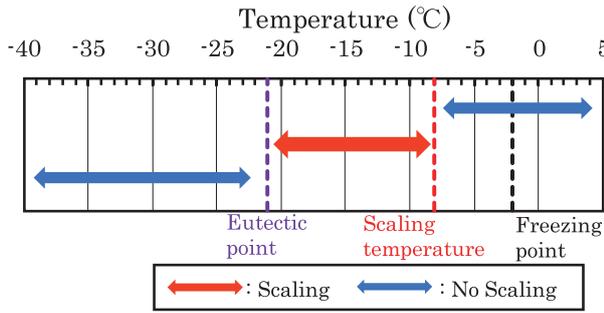


Fig. 1 Salt scaling temperature range of 3 % NaCl solution (%)⁹⁾

る。また、得られたスケーリングの発生温度域および H₂O-NaCl の 2 成分系の相状態図¹⁰⁾から、本研究で注目する凍結防止剤溶液の状態について説明する。

NaCl 水溶液濃度 3 % におけるスケーリングが起こる温度の閾値(スケーリング温度)を簡易的に示した図を Fig. 1⁹⁾に示す。詳細な試験結果は既報の研究⁹⁾を参照していただきたい。H₂O-NaCl の 2 成分系の相状態図を Fig. 2¹⁰⁾に示す。これまでの研究⁹⁾では、普通ポルトランドセメントを使用し配合が水セメント比 0.5、細骨材セメント比 2.5 のモルタルのスケーリング抵抗性について検討を行った。スケーリングの有無を明確化させるため、NonAE モルタルとした。

Fig. 1 では、濃度 3 % の NaCl 水溶液の凝固点を黒色の破線で、スケーリング温度を赤色の破線で、共晶点を紫色の破線で示す。濃度 3 % は Fig. 2 の相平衡図の低濃度側である。スケーリング温度は、筆者らの研究⁸⁾において明らかにしたスケーリングが起こる温度の上限の閾値であり、凍結融解過程においてスケーリング温度以下の条件でスケーリングが起こる。このスケーリング温度は、NaCl 水溶液の濃度により異なり凝固点よりも 5~6 °C 程度低い。相状態図より低温下の NaCl 水溶液は、凝固点以下から共晶点までの温度域では純水と高濃度の NaCl 水溶液が混在する状態であり、共晶点以下においては純水と NaCl · 2H₂O(固体)の 2 成分の固体状態である。スケーリングが起こった温度域を赤色の⇔(矢印)で示し、スケーリングが起こらない温度域を青色の⇔(矢印)で示した。-20~-8 °C の温度域で降温と昇温の繰り返す場合、または、この温度域を降温と昇温の際に通過する場合はスケーリングが起こった。この温度域は NaCl 水溶液の濃度によって変わり、濃度 6 % では -20~-10 °C となった。一方、スケーリング温度以上の温度域および共晶点以下の温度域で降温と昇温の繰り返す場合はスケーリング起こらなかった。このことから、スケーリングが起こるのは、純水と高濃度の NaCl 水溶液が混在する状態である。この状態では温度変化に伴い水溶液の一部分において凍結と融解が起こるため、水溶液の一部分の凍結と融解がコンクリートに作用し、スケーリングが起こると考えられる。一方、NaCl 水溶液の共

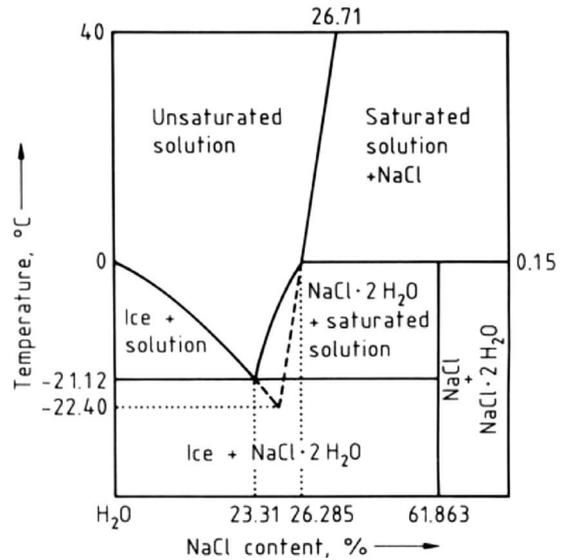


Fig. 2 Phase diagram of H₂O-NaCl system¹⁰⁾ (schematic, not to scale)

Table 1 Materials and mix proportions

Type of cement	Ordinary Portland Cement
Source of aggregate	Kurokawa, Morioka
w/c	0.5
s/c	2.5
Air (%)	2.3

晶点以下でスケーリングが起こらないことおよび蒸留水ではスケーリングが起こらないことから、固体状態での温度変化ではスケーリングが起こらないと考えられる。

以上より、スケーリングが起こる温度域は凍結防止剤溶液の状態によって説明することが可能であると考えられる。そこで本研究では、水溶液の種類によって相状態図が異なることに注目し、凍結防止剤溶液の状態でスケーリングが起こる温度を説明することが可能であるか検討した。

3. 実験概要

3.1 使用材料およびモルタル配合

ここでは、既報の研究⁷⁻⁹⁾において検討したモルタルと同一配合のモルタル試料を作製した。モルタル配合を Table 1 に示す。セメントは市販の普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³)を使用し、細骨材は 2.5mm 篩を通過した表乾状態の盛岡市黒川産砕砂(表乾密度: 2.85g/cm³)を用いた。AE 剤等の混和剤は使用せず、NonAE モルタルとした。フレッシュ時の空気量は 2.3 % であった。空気量の測定は、モルタル用のエアメータにより行った。

JIS R 5201 セメントの物理試験方法に従い、供試体を作製した。供試体は 1 日型枠内で初期養生し、脱型後に材齢 28 日まで水中養生を行った。

3.2 ソルトスケーリング抵抗性評価試験

本研究室で提案した小片凍結融解試験法^{11, 12)}の温度条件を変更した試験により、ソルトスケーリング抵抗性を評価した。湿式ダイヤモンドカッターを用いて、養生終了後の角柱供試体から1辺が8mmの立方体を切り出し、これを試験体とした。凍結融解試験による劣化度を試験体の質量変化により評価するため、試験前の質量や試験後ろ過後の試験体質量の恒量を取るために、試験開始前に40℃で24時間乾燥の水和停止を行った。試験片3粒を1組とし、試験片1組の質量と凍結防止剤溶液との質量比を1:10とし、試験片を凍結防止剤溶液に浸漬させ凍結融解試験を実施した。

試験条件をTable 2に示す。凍結防止剤溶液は、NaCl、KCl、CH₃COONa および CH₃COOK の4種類の水溶液とした。NaCl水溶液については既報の研究の再現試験である。スケーリングは凍結防止剤溶液の濃度3%において劣化が顕著である¹⁾ことに基づき、各水溶液の濃度は質量濃度3%とした。試験片を凍結防止剤溶液に24時間浸漬させた後に試験を行った。温度条件については、-30~-5℃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:-30⇔-25℃、-20⇔-10℃、-15⇔-5℃)。温度条件の例をFig. 3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。温度切替はプログラム式冷凍庫(設定可能温度:-15~20℃)および薬品保管用冷凍庫(設定可

能温度:-30~-15℃)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。降温と昇温によるスケーリング抵抗性の変化の比較として、最低温度(-10、-15、-20、および30℃)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℃(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℃程度上下している。

試験終了後、試験片と液をろ過分離し、試験片を40℃で24時間乾燥させ、2.5mmふるい上に留まった質量を測定した。試験前後の質量から質量残存率を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 各凍結防止剤溶液の凝固点および共晶点について

各凍結防止剤溶液の共晶点を明らかにするため、質量濃度10%の各凍結防止剤溶液の温度変化について測定を行った。比較として、蒸留水についても同様の測定を実施した。その結果をFig. 4に示す。温度の測定条件は、

Table 2 Condition of experimental

Range of temperature drop and rise (°C)	-30~20 °C ex. : -30 ⇔ -25 °C, -20 ⇔ -10 °C
Kind of deicer	NaCl, KCl CH ₃ COONa, CH ₃ COOK
Concentration of deicer solution (%)	mass 3 %

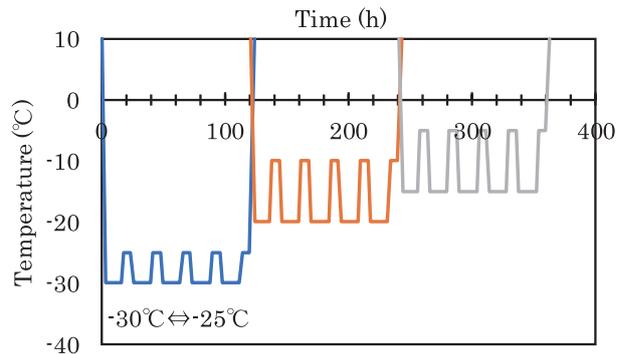
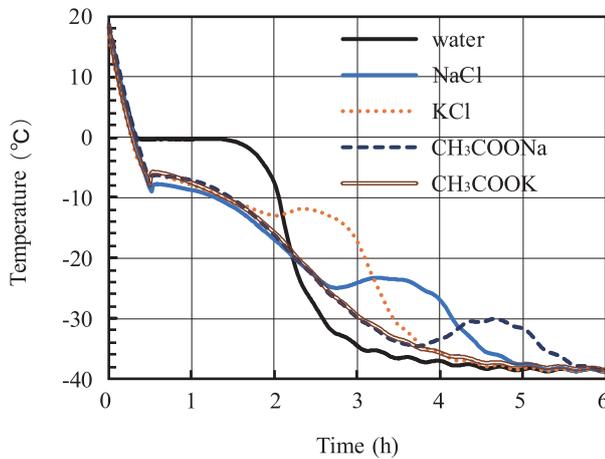
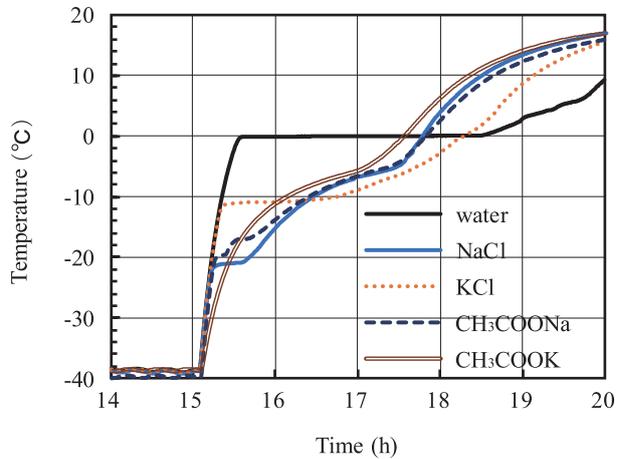


Fig. 3 Examples of temperature conditions



(a) Temperature dropping



(b) Temperature rising

Fig. 4 Temperature measurement of deicer solutions

凍結防止剤溶液を -40℃ の冷凍庫に 15 時間程度放置し、その後 20℃ の恒温室に移動させた。蒸留水の場合では、潜熱により 0℃ 一定で降温過程では凍結、昇温過程では融解が起こる。0℃ 以下の完全な固体の状態においては、比熱により温度勾配の大きい温度変化が起こっている。

凍結防止剤溶液の降温過程 (Fig. 4(a)) では、-5℃ 以下での過冷却解消後、蒸留水とは異なり温度一定期間は見られず、0℃ 以上の温度勾配より小さい温度変化が起こっており、温度低下に伴い凍結が起こっている。その後、CH₃COOK 水溶液を除き -10℃ 以下で温度上昇を示している。この温度上昇は、凍結防止剤の共晶点における固化が影響しており、NaCl、KCl、CH₃COONa 水溶液において共晶点が -40℃ 以上に存在することが分かる。昇温過程 (Fig. 4(b)) より、NaCl 水溶液では -21℃ 程度、KCl 水溶液では -12℃ 程度、CH₃COONa

Table 3 Freezing point and eutectic point of deicer solution

Kind	Freezing point 3% °C	Eutectic point °C
NaCl	-2.0	-21.1
KCl	-1.5	-11.7
CH ₃ COONa	-1.7	-17.1
CH ₃ COOK	-1.5	under -40.0

水溶液では -20~-18℃ 程度で温度一定期間が存在する。NaCl、KCl 水溶液の温度一定期間の温度は共晶点、相状態図と一致していることから、CH₃COONa 水溶液では -20~-18℃ 程度で共晶点が存在し、CH₃COOK 水溶液では -40℃ 以下に共晶点が存在すると考えられる。共晶点が存在する凍結防止剤溶液では、共晶点以上の温度勾配は温度勾配より小さくなっており、温度変化に伴い融解が起こっている。各凍結防止剤溶液の共晶点の測定結果と質量濃度 3% の凝固点を Table 3 に示す。CH₃COONa 水溶液の共晶点は、-20~-18℃ において温度一定時間が一番長かった -17.1℃ とした。

4.2 スケーリング抵抗性に及ぼす降温と昇温の影響について

小片凍結融解試験の結果を Fig. 5 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ことを表す。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。-30℃ の線 (黒線) でプロットが -5℃ の場合は、最低温度を -30℃、最高温度を -5℃ 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 日間冷凍庫内に放置した結果を示す。黒色の破線は各凍結防止剤水溶液の凝固点を示し、紫色の破線は各凍結防止剤溶液の共晶点を示している。赤色の破線は、既報の研究⁸⁾で SDI

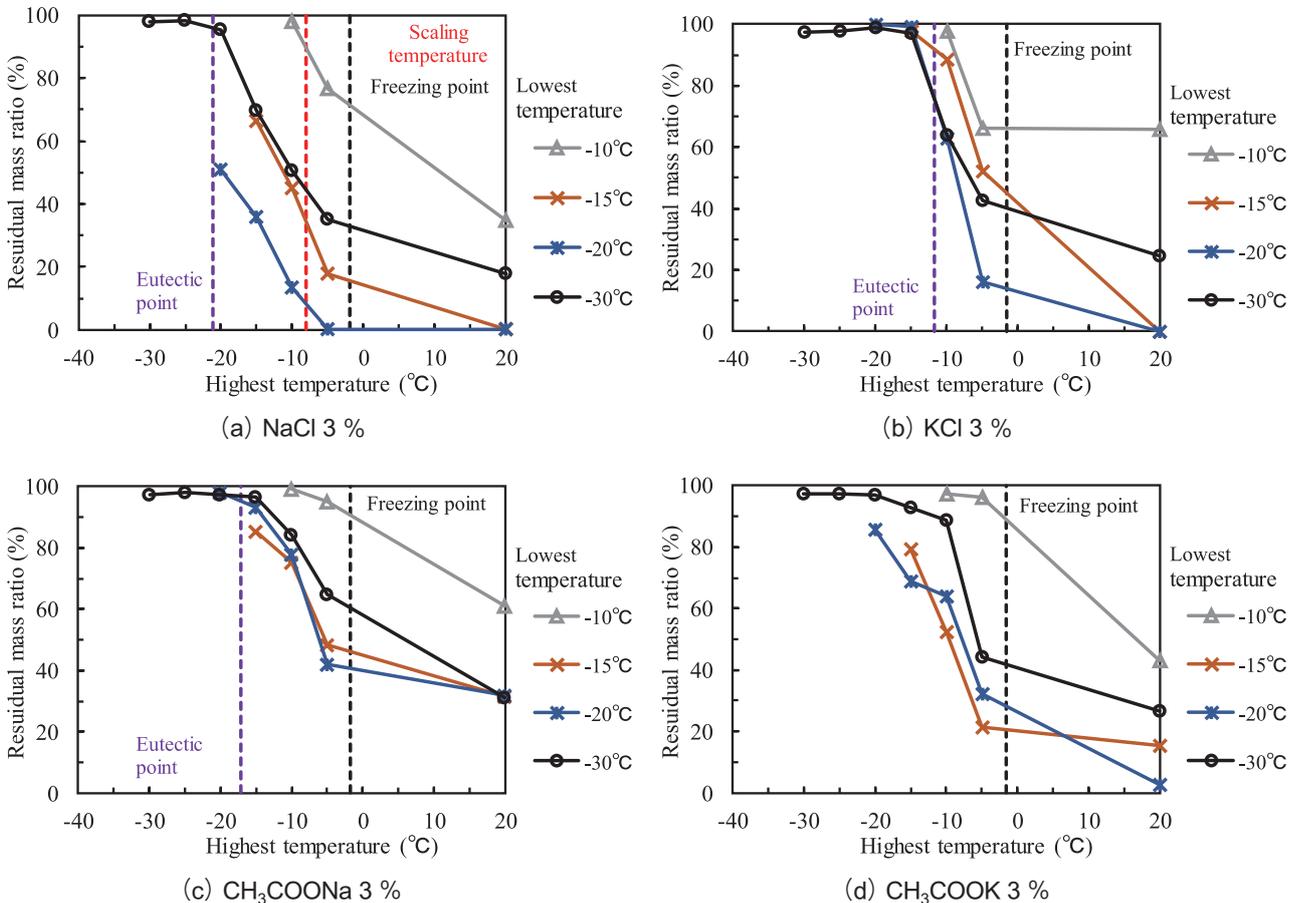
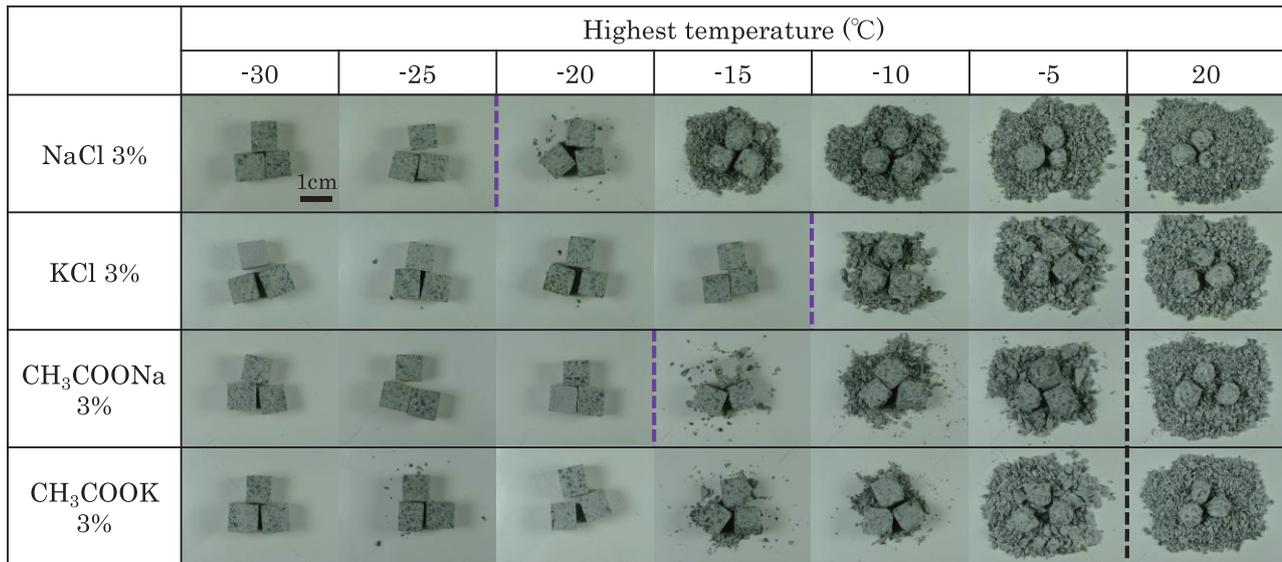


Fig. 5 Residual mass ratio (%) of specimens



Lowest temperature : -30°C After 5 cycles - - - - : Eutectic point - - - - : Freezing point

Fig. 6 Appearance of specimens of lowest temperature -30°C after 5 cycles

を基に得られたスケーリングが起こる温度の閾値(スケーリング温度)を示している。

最低温度が-30°Cで各最高温度の条件で降温と昇温を5回繰り返した後の試験片の形状をFig. 6に示す。スケーリングが起こる場合、試験片の面および隅角部から剥離するため、試験片は球状になる。さらにスケーリングが進行すると、試験片は粒状になる。また、スケーリングは、骨材とセメントペーストとの界面に存在する遷移帯部にスケーリングの原因となるひび割れが起こるため、セメントペーストが骨材から剥離し、セメントペーストと骨材が分離する。試験片は、質量残存率90%程度で軽微なスケーリングが起こっている状態であり、質量残存率が60%未満になると隅角部が剥離し粒状になる。

NaCl水溶液(Fig. 5(a))の場合では、既報の研究と同様に、-20~-10°C程度の温度域で降温と昇温の繰り返す場合、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スケーリングが起こった。一方、共晶点以下-30~-25°Cでの降温と昇温ではスケーリングが起こらなかった。

KCl水溶液(Fig. 5(b))の場合では、-10~-5°C(凝固点以下)を降温と昇温の繰り返す場合、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スケーリングが起こった。一方、共晶点以下-30~-15°Cの温度域での降温と昇温ではスケーリングが起こらなかった。スケーリングが起こる温度域はNaCl水溶液よりも狭いものの、-10~-5°Cにかけて大きく質量残存率が低下しており、この温度域がスケーリングに影響していることが分かる。

CH₃COONa水溶液(Fig. 5(c))の場合、-15~-5°C(凝固点以下)の温度域で降温と昇温の繰り返す場合、

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スケーリングが起こった。一方、共晶点以下-30~-20°Cでの降温と昇温ではスケーリングが起こらなかった。

CH₃COOK水溶液(Fig. 5(d))の場合、-15~-5°C(凝固点以下)の温度域で降温と昇温の繰り返す場合、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スケーリングが起こった。一方、-30~-25°Cでの降温と昇温ではスケーリングが起こらなかった。

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スケーリングが激しい。また、共晶点以下において剥離がみられるものの、スケーリングが軽微であることが目視からもわかる。

以上の結果から、凍結防止剤溶液の種類が異なることでスケーリングが起こる温度域が異なることが明らかとなった。全ての凍結防止剤溶液において、スケーリングが起こる温度域は凝固点と共晶点の間であることから、スケーリング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水が混在する状態であった。このことから、温度変化に伴い水溶液の一部分において凍結と融解が起こるため、水溶液の一部分の凍結と融解がコンクリートに作用し、スケーリングが起こっていると考えられる。

一方で共晶点以下の温度範囲ではスケーリングが軽微であることから、水と凍結防止剤の結晶が共存する状態ではスケーリングが発生しないことが分かる。また、蒸留水でスケーリングが起こらないこと⁹⁾から、コンクリート表面で凍結している水の線膨張係数による膨張・収縮の影響は小さいと考えられる。

5. まとめ

スケーリングの劣化現象を明らかにするため、水溶液の種類によって相状態図が異なることに注目し、種々の凍結防止剤溶液の凝固点以下 $-30\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、様々な温度範囲で降温と昇温を繰り返し行い、凍結防止剤溶液の凍結と融解がスケーリングに及ぼす影響について検討した。得られた成果を以下に示す。

- 1) 凍結防止剤の種類が異なることでスケーリングが起こる温度域が異なる結果となった。
- 2) 全ての凍結防止剤溶液において、スケーリングが起こる温度域は凝固点と共晶点の間である。スケーリング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水が混在する状態である。温度変化に伴い水溶液の一部分において凍結と融解が起こることで、スケーリングが起こると考えられる。
- 3) 本試験の温度条件内に共晶点が存在する凍結防止剤溶液については、共晶点以下の降温と昇温によりスケーリングが起こらない結果となった。

参考文献：

- 1) G. J. Verbeck, P. Klieger : Studies of "salt" scaling of concrete, Highw. Res. Board. Bull., No. 150, pp. 1-13 (1957)
- 2) M. Pigeon and R. Pleau : Durability of Concrete in Cold Climates, E&FN SPON, pp. 11-30 (1995)
- 3) Jochen Stack and Bernd Wicht (訳者：太田利隆、佐伯昇) : Dauerhaftigkeit Von Beton, 社団法人セメント協会, p. 180 (1999)
- 4) 赤堀弥生ほか：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)
- 5) John J. ValenzaII and George W Scherer : Mechanism for Salt Scaling, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, No. 4, pp. 1161-1179 (2006)
- 6) 庄谷征美ほか：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)
- 7) 羽原俊祐ほか：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)
- 8) 田中館悠登ほか：凍結防止剤によるスケーリング現象に及ぼす冷却最低温度の影響とスケーリング温度、セメント・コンクリート論文集、Vol. 70, pp. 371-377 (2016)
- 9) 田中館悠登ほか：氷点下における降温と昇温の繰返しモルタルのソルトスケーリング抵抗性に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol. 72, pp. 240-246 (2018)
- 10) G. Westphal et al. : Sodium chloride, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 33, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 319-365(2000)
- 11) 小山田哲也ほか：スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討、コンクリート工学年次論文集、Vol. 33、No. 1、pp. 935-940 (2011)
- 12) 菅野華果ほか：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)

INFLUENCE OF KIND OF DEICER AND TEMPERATURE DROP AND RISE BELOW LOW TEMPERATURE ON SALT SCLAING RESISTANCE OF MORTAR

Yuto TANAKADATE*¹ and Shunsuke HANEHARA *²

*1 IWATE UNIVERSITY, Graduate School Student (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551, Japan)

*2 IWATE UNIVERSITY, Faculty of Science and Engineering (4-3-5, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551, Japan)

ABSTRACT : In recent year, concrete deterioration of surface due to scaling has been becoming heavier with increase of scattering amount of deicer in road structure. According to the previous researches which reported about characteristic of salt scaling, it is suggested that the freezing and thawing process of deicer solution on the concrete surface affects salt scaling. In order to elucidate the effect of the freezing and thawing process of the deicer solution on the scaling, we conducted repeated tests of temperature drop and temperature rise in various temperature ranges from -30 to -5 degrees centigrade below the freezing point of deicer solutions. The deicer solution was an aqueous solution of NaCl, KCl, CH_3COONa and CH_3COOK in this study. The results obtained that temperature range at which scaling occurs differs depending on the kind of deicer solution. In all deicer solutions, the temperature range at which scaling occurs is between the freezing point and the eutectic point of each deicer solutions. In this temperature range, deicer solution state is a mixture of pure ice and high-concentration deicer solution. On the other hand, scaling did not occur below the eutectic point of deicer solution, at which deicer solution state is a mixture of pure ice and crystal of deicer. Therefore, scaling occurs due to the phenomenon that part of high-concentration deicer solution freezes and thaws with temperature changing.

KEY WORDS : Frost damage, Salt scaling, Deicer, Low temperature range, Temperature drop and rise, New test method with small sized sample of freezing