

セメント硬化体およびポーラスコンクリートの
凍結防止剤による塩類劣化に関する研究

三重大学博士学位論文

2015年3月

内田 寿久

セメント硬化体およびポーラスコンクリートの凍結防止剤による塩類劣化に関する研究

～ 目 次 ～

第1章 序論	
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
【第1章の参考文献】	5
第2章 既往の研究	
2.1 はじめに	7
2.2 普通コンクリートの塩類劣化	8
2.2.1 凍結防止剤溶液への浸漬条件による普通コンクリートの化学的劣化とその変状	9
2.2.2 凍結防止剤の種類や溶液温度、濃度などが普通コンクリートの劣化に及ぼす影響	11
2.2.3 凍結防止剤の種類が普通コンクリートの動弾性係数に及ぼす影響	12
2.2.4 混和材料置換および空気連行による普通コンクリートの劣化抑制効果	13
2.2.5 最近の塩化カルシウムによる普通コンクリートの塩類劣化の研究	14
(1) RC床版の劣化要因推定	14
(2) 塩化カルシウムによる各種セメントペーストの劣化	15
(3) 劣化生成物：複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ に関する研究	15
2.2.6 凍結防止剤が普通コンクリートに及ぼす影響のまとめ	16
2.3 ポーラスコンクリートの塩類劣化	17
【第2章の参考文献】	18
第3章 凍結防止剤の道路散布に関するアンケート調査	
3.1 調査目的	20
3.2 調査対象	20
3.3 アンケート項目	21
3.4 集計方法	22
3.5 集計結果と考察	22
3.5.1 設問1：凍結防止剤の使用の有無	22
3.5.2 設問2：凍結防止剤の種類	22
3.5.3 設問3：凍結防止剤の選定理由	25
3.5.4 設問4：凍結防止剤を散布するタイミング	28
3.5.5 設問5：凍結防止剤の散布場所	31
3.6 まとめ	31
【第3章の参考文献】	34

第4章 凍結防止剤によるセメントペーストの塩類劣化	
4.1 はじめに	35
4.2 セメントペーストの塩類劣化に関する実験	36
4.2.1 実験概要	36
(1) 要因水準と使用材料および調合	36
(2) 練混ぜおよび供試体の作製	37
(3) 養生	37
(4) 試験項目	38
4.2.2 実験結果と考察	40
(1) 目視による外観および断面の変状観察	40
(2) 劣化深さの測定とセメントペースト強度との関係	41
(3) XRD 分析および EPMA 分析	44
4.3 セメントペーストの劣化要因の実験的検討	48
4.3.1 実験概要	48
(1) 共通事項	48
(2) 供試体の部位が劣化に及ぼす影響（実験 1）	49
(3) 標準養生期間が劣化に及ぼす影響（実験 2）	50
4.3.2 実験結果と考察	51
(1) 実験 1 における供試体の目視観察	51
(2) 実験 1 における削孔試験による劣化深さの測定	53
(3) 実験 2 における削孔試験による劣化深さの測定	54
4.4 まとめ	55
【第4章の参考文献】	56

第5章 凍結防止剤によるポーラスコンクリートの塩類劣化	
5.1 はじめに	57
5.2 ポーラスコンクリートの塩類劣化に関する実験	58
5.2.1 実験概要	58
(1) 要因水準と使用材料および調合	58
(2) 練混ぜと供試体の作製	59
(3) 養生	59
(4) 試験項目	60
5.2.2 実験結果と考察	62
(1) 目視によるポーラスコンクリート供試体の変状観察	62
(2) 削孔試験によるセメントペーストの劣化深さ	65
(3) EPMA 分析による塩素の浸入深さ	70
5.3 ポーラスコンクリートの塩類劣化のメカニズムの実験的検討	71
5.3.1 実験概要	71
(1) 使用材料および調合	71
(2) 模擬ポーラスコンクリート試験体の作製方法	72
(3) 塩化カルシウム水溶液への浸漬	72
(4) 試験項目	72
5.3.2 実験結果と考察	74
(1) 光学顕微鏡による模擬ポーラスコンクリート試験体の断面観察	74
(2) セメントペースト膜と石板の界面に析出した物質の分析	77
(3) 劣化によって剥離したセメントペースト膜の XRD 分析	79
5.4 まとめ	81
【第5章の参考文献】	82

第6章 ポーラスコンクリートの塩類劣化の抑制策	
6.1 はじめに	83
6.2 実験概要	84
6.2.1 塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験1）	84
(1) 要因水準と使用材料および調合表	84
(2) 練混ぜおよび供試体の作製	84
(3) 養生	84
6.2.2 セメントの種類がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験2）	87
(1) 要因水準と使用材料および調合表	87
(2) 練混ぜおよび供試体の作製	87
(3) 養生	87
6.2.3 混和材料の置換がポーラスコンクリートの劣化抑制に及ぼす影響（実験3）	89
(1) 要因水準と使用材料および調合表	89
(2) 練混ぜおよび供試体の作製	89
(3) 養生	89
6.2.4 実験1, 実験2 および実験3 で作製した POC 供試体およびペースト供試体の 圧縮強度試験方法	91
6.3 結果と考察	91
6.3.1 塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験1）	91
6.3.2 セメントの種類がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験2）	94
6.3.3 混和材料の置換がポーラスコンクリートの劣化抑制に及ぼす影響（実験3）	95
6.4 まとめ	98
【第6章の参考文献】	99

第7章 結論および今後の課題	
7.1 本研究成果のまとめ	100
7.2 本研究成果の位置付けと意義	103
7.2.1 位置付け	103
7.2.2 意義	103
7.3 今後の課題	105
【第7章の参考文献】	106
附録	
A.謝辞	107
B.関連論文	
B.1 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究	108
B.2 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化と そのメカニズムに関する実験的研究	114
B.3 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の 劣化に関する実験的研究	120
B.4 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化に関する研究	127

第1章 序論

1.1 本研究の背景

一般に施工されているコンクリートは、レディーミクストコンクリート工場で、図1.1(a)に示すようにセメント・水（混和剤）・細骨材・粗骨材を均一になるよう練り混ぜ、トラックアジテータで施工場所まで運搬し、コンクリートポンプ車・パワーショベル等によって構造物に打ち込まれる。この時、コンクリート中に巻き込まれた空気や構造物の中に閉じ込められた空気は、バイブレータや突き棒などによって排出し、密実になるよう施工する。

一方、ポーラスコンクリートは、図1.1(b)に示すように普通コンクリートと同じ材料を用いて製造するが、その調合条件を変更することによって、粗骨材と粗骨材とを接合するセメント硬化体と、それらの隙間である空隙によって構成されている（図1.2）。このポーラスコンクリートが内包する多くの空隙により、透水性、排水性、保水性、貯水性能、水質浄化性能、吸音性能など、普通コンクリートにはない性能を持つこと、およびそれ自体が建物外構や歩車道、河川護岸等の構造物となり得ることから、透水性舗装や護岸ブロックをはじめとした各種インフラへの適用が期待されている^{例えば1,2)}。

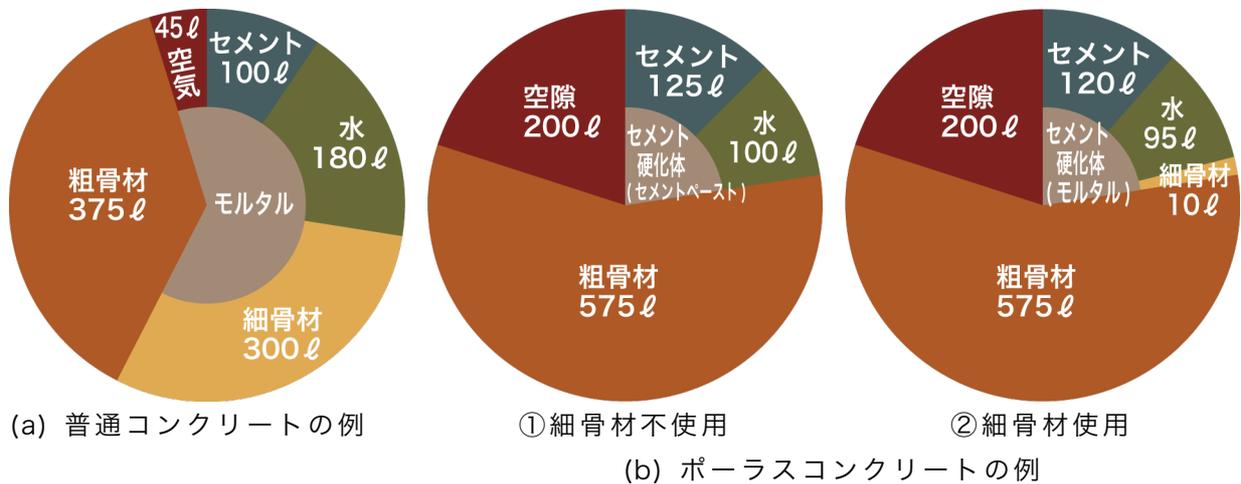


図1.1 使用材料の構成例（容積比）

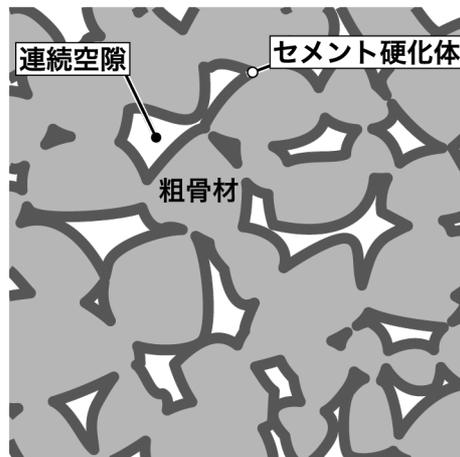


図1.2 ポーラスコンクリートの断面

また、国土交通省道路局は、平成24年・平成25年に発表した道路関係予算^{3,4)}やコンクリート舗装活用マニュアルにおいて、長寿命化・ライフサイクルコストの低減を目的として、コンクリート舗装を積極的に活用していくと表明しており、コンクリート舗装に加えて付加機能を有するポーラスコンクリート舗装は、透水性アスファルト舗装に代わって、需要が高まると考えられる。

長寿命化・ライフサイクルコストの削減を目的として、ポーラスコンクリートを適用するには、その耐久性についても十分に検討する必要がある。

ここで、ポーラスコンクリート舗装の耐久性に関する既往の研究として、摩耗⁶⁻⁸⁾や乾湿の繰返し^{9,10)}、凍害¹¹⁻¹³⁾は検討されている。

一方で、コンクリート舗装や床版コンクリートをはじめとしたコンクリート構造物に対して、影響を及ぼす物質として、凍結防止剤が挙げられる。

凍結防止剤がコンクリート構造物に及ぼす影響については、

- 1) 凍結防止剤に含まれる塩化物イオンがコンクリート構造物に浸入することによる鉄筋腐食の助長^{例えば14,15)}
- 2) アルカリ金属の供給によるアルカリシリカ反応の促進^{例えば16,17)}
- 3) 凍結防止剤溶液による凍結融解や乾湿繰返し劣化（以下、物理的劣化）の促進^{例えば18-20)}
- 4) 凍結防止剤およびその溶液がセメント硬化体と化学反応することによる劣化（以下、化学的劣化）^{例えば21-22)}

の4種類の劣化が報告されており、凍結防止剤によるポーラスコンクリートの化学的劣化については、検討されているとはいえない。

なお本研究では、ポーラスコンクリートの粗骨材と粗骨材を接合するセメント硬化体として、セメントペーストを対象とする。

1.2 本研究の目的

ポーラスコンクリートは、普通コンクリートによって施工されている道路床版や舗装コンクリートと比較すると、水セメント比を低く設定する 경우가多く、必然的に化学抵抗性は高くなる傾向にある。一方で、図1.3に示すように、ポーラスコンクリートの特性である連続空隙および透水性、保水性によって、凍結防止剤およびその水溶液が内部まで浸入しやすく、かつ骨材を覆うセメントペーストの膜厚が薄いことによって劣化の影響を受けやすいと考えられる。

今後、ポーラスコンクリートの更なる活用を考えた場合に、凍結防止剤がポーラスコンクリートおよびそのセメントペーストに及ぼす影響について検討する必要があると考える。

そこで、本研究では、道路に散布されている凍結防止剤について調査することによって、実際に散布されている凍結防止剤の種類やその選定理由、散布のタイミング等を把握するとともに、本研究の実験条件に適用する。

そこで先ず、ポーラスコンクリートに用いられる低い水セメント比20～35%のセメントペーストのみを対象とし、凍結防止剤として多く用いられている塩化カルシウムがセメントペーストの劣化に及ぼす影響について検討する。また、セメントペーストの炭酸化やブリーディング水の影響、養生期間の長期化を要因としたセメントペーストの劣化抵抗性の検討を行う。

次に、セメントペーストで得られた知見を基に、ポーラスコンクリートを対象とし、セメントペーストの水セメント比およびセメントの種類を要因とした、劣化抵抗性の違いについて検討するとともに、ポーラスコンクリートのセメントペースト膜が薄い構造を模した試験体を作製し、凍結防止剤溶液に浸漬した場合の劣化のメカニズムについて検討を行う。

更に、凍結防止剤溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響、およびポーラスコンクリートに用いるセメントの種類や混和材料によるセメントの内割置換による劣化抑制効果について検討することによって、ポーラスコンクリートによる透水性舗装の耐久性向上策の提示を行う。

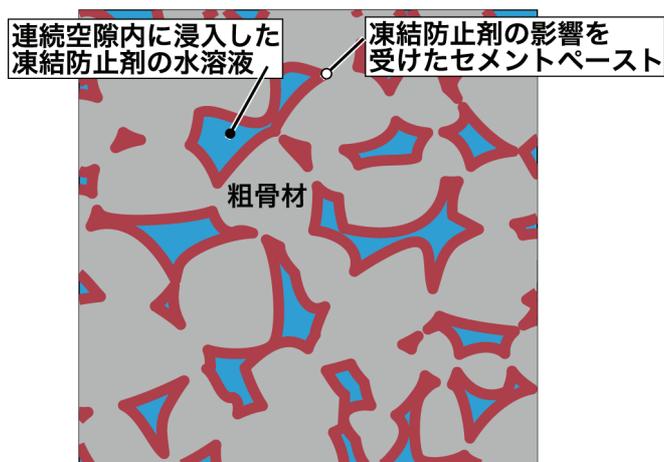


図1.3 凍結防止剤が浸入したポーラスコンクリートの断面イメージ

1.3 本論文の構成

本論文は、全7章で構成しており、各章の概要を以下に示す。

第1章では、本研究の背景及び目的を明らかにする。

第2章では、塩化物系凍結防止剤に関する既往の研究をまとめた。現在、凍結防止剤によるコンクリートやモルタル、セメントペーストの塩類劣化に関する既往の研究を調査したところ、ポーラスコンクリートを対象とした研究はまだ確認できない。そこで、凍結防止剤によるコンクリートなどの劣化に関する実験範囲とその劣化状況についてまとめる。

第3章では、東海4県の201の道路管理者を対象に、凍結防止剤に関する調査を実施し、凍結防止剤の実態の把握を試みる。

第4章では、水セメント比を、ポーラスコンクリートを考慮した20, 35%および既往の研究で検討されている50%とし、セメントの種類を普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種および早強ポルトランドセメントとしたセメントペーストを、20°C 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の劣化状況に関する検討、およびセメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を50, 40, 30, 20%としたセメントペーストを用いて、劣化要因の検討を行う。

第5章では、水セメント比を20, 25, 30, 35および40%とし、セメントの種類を普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種としたポーラスコンクリートを、20°C 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の劣化状況、並びにポーラスコンクリートのセメントペーストの薄膜構造を模擬した試験体による、ポーラスコンクリートの劣化状況の再現により、劣化メカニズムと劣化原因を特定する。

第6章では、セメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を20, 30, 40%としたポーラスコンクリートについて、塩化カルシウム水溶液の濃度（0, 5, 15, 30wt.%）が圧縮強度に及ぼす影響、および塩化カルシウム水溶液による化学的劣化に対して抑制効果があると考えられる高炉セメントB種の使用や、混和材料（高炉スラグおよびフライアッシュ）によってセメントの一部を内割置換した場合のポーラスコンクリートの劣化抑制効果について検討する。

第7章では、本研究で得られた結論および今後の課題について取りまとめる。

【第1章の参考文献】

- 1) 畑中重光, 酒井俊典, 中川武志, 三島直生: 都市型水害の減災に資する地盤内の水流制御技術の開発研究, その1 水流の制御に関する基礎的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集.A-1, 材料施工, pp.205-206, 2013.8
- 2) 中川武志, 浦山益郎, 畑中重光, 三島直生: 都市型水害の減災に資する地盤内の水流制御技術の開発研究, その2: 水害対策法の提案, 日本建築学会大会学術講演梗概集.A-1, 材料施工, pp.207-208, 2013.8
- 3) 国土交通省道路局, 国土交通省都市局: 平成24年度道路関係予算概要, 2012.1
- 4) 国土交通省道路局, 国土交通省都市局: 平成25年度道路関係予算概算要求概要, 2012.9
- 5) 国土交通省中国地方整備局: コンクリート舗装活用マニュアル(案), 道路舗装の長寿命化とコスト縮減のために, 2013.3
- 6) 吉田宗久, 玉井元治: ポーラスコンクリートの耐久性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1185-1190, 2002
- 7) 吉田知弘, 国枝稔, 音野琢也, 六郷恵哲: ポーラスコンクリートの空隙分布が曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1437-1442, 2004
- 8) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.169-176, 2007.2
- 9) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰り返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 10) 本田陵二, 水口裕之, 西川浩史, 石丸啓輔: ポーラスコンクリートの乾湿繰り返し抵抗性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1421-1426, 2006
- 11) 片平博, 河野 広隆: ポーラスコンクリートの凍結融解耐久性, 土木技術資料 41-11, pp.66-71, 1999
- 12) 中村拓郎, 堀口敬, 志村和紀, 石井剛: ポーラスコンクリートの凍害劣化に及ぼすスケーリング抵抗性の影響, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.1, pp.63-72, 2010
- 13) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光: 小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1487-1492, 2011.7
- 14) 平野誠志, 宮里心一, 山本恵理子, 武内道雄: 凍結防止剤が散布されるRC道路橋の塩害進展メカニズムの解明, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1005-1010, 2007
- 15) 片山真, 鷺見高典, 梅原秀哲: コンクリートの諸要因および含有塩分量が鉄筋腐食に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.1083-1088, 2008
- 16) 鳥居和之, 奥田由法, 松田康孝, 川村満紀: 凍結防止剤の影響を受けたASR損傷コンクリート橋脚の調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, pp.173-178, 1998
- 17) 鳥居和之, 笹谷輝彦, 久保善司, 杉谷真司: 凍結防止剤の影響を受けた橋梁のASR損傷度の調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.579-584, 2002

- 18) 板橋洋房，三浦尚：凍結防止剤の作用を受けたコンクリートの凍害劣化に及ぼす乾燥の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.19，No.1，pp.913-918，1997
- 19) 遠藤裕丈，熊谷守晃，嶋田久俊：長期凍結融解による表面剥離に及ぼす凍結防止剤の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.613-618，2001
- 20) 渡辺暁央，小保田剛規，河野成弘：凍結防止剤による下部工の塩化物イオンの浸透性に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.741-746，2008
- 21) 石川裕一，青山實伸，倉戸伸浩，西尾守広：劣化した道路鋼橋RC床版の凍結防止剤による塩分浸透特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.2，pp.1393-1398，2010
- 22) 森寛晃，久我龍一郎，小川彰一，久保善司：寒冷地で供用されたRC床版の劣化要因推定，コンクリート工学論文集，Vol.24，No.1，pp.1-9，2013

第2章 既往の研究

2.1 はじめに

機能的にも、意匠性にも富んだポーラスコンクリートが広く普及するためには、普通コンクリートと同様に、その耐久性に関する照査を行い、安全かつ長期的に供用する方法を明確にしなければならない。

第1章でも述べたように、ポーラスコンクリートを透水性舗装とした場合には、摩耗やすり減り^{1,2)}や凍害^{1,3,4,5,6)}などの物理的劣化に加えて、凍結防止剤による化学的劣化に関しても検討する必要がある。

ここで、凍結防止剤が散布された寒冷地のコンクリート道路床版では、アスファルト舗装直下の床版上縁側のコンクリートが、砂利を含むコンクリートの塊と泥状の物質に分離したような状態（以下、砂利化）となった箇所があり、その砂利化した試料を分析すると、中性化していないにもかかわらず、水酸化カルシウムが消失しており、凍結防止剤の成分による化学的劣化の関与が示唆される旨の報告⁷⁾がある。

また、ポーラスコンクリートは、一般にコンクリート舗装や床版コンクリートと比較すると、水セメント比を低く設定する機会が多いことから、骨材の表面を覆うセメントペーストの耐久性は高いと考えられる。しかし、図2.1に示すように、連続空隙によって、内部まで凍結防止剤およびその水溶液が浸入しやすいこと、接する面積が大きいこと、そしてセメントペーストの膜厚が薄いことから、ポーラスコンクリートとしての耐久性について検討する必要があると考えられる。

本章では、凍結防止剤によるコンクリート、モルタルおよびセメントペースト（以下、これらをまとめて普通コンクリートと称す）の変状に関する既往の研究を紹介する。

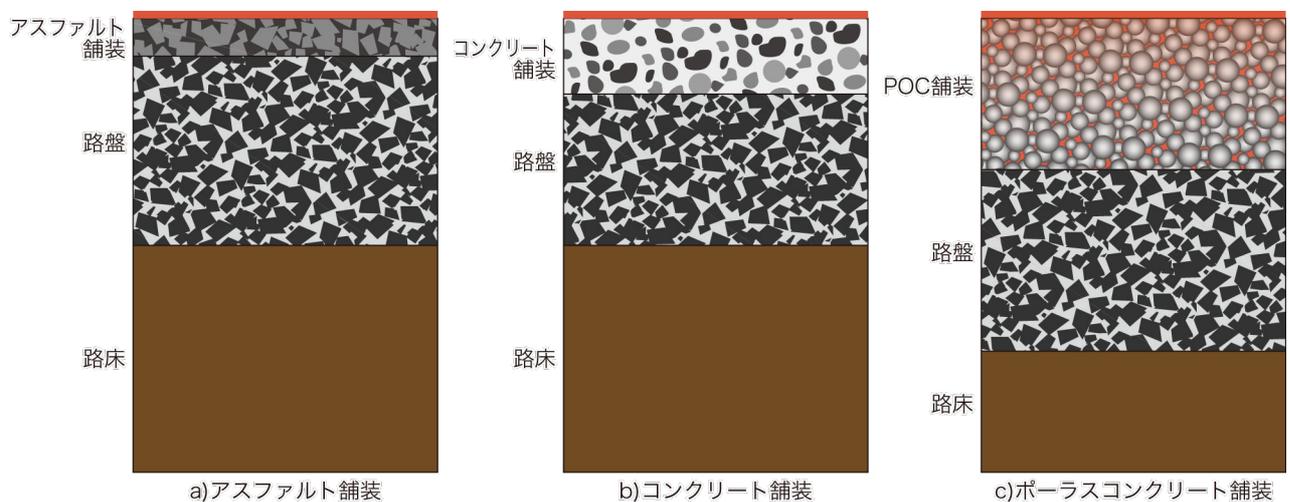


図2.1 各種舗装と凍結防止剤との接触イメージ（オレンジ色が凍結防止剤溶液）

2.2 普通コンクリートの塩類劣化

凍結防止剤や融雪剤による劣化については、1999年に日本コンクリート工学会の融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会による委員会報告⁸⁾では、コンクリート表面の激しいスケーリング劣化^{9,10,11)}や鉄筋腐食の促進^{12,13,14)}、凍結防止剤によるアルカリシリカ反応の助長^{12,15,16)}といった劣化事例に加えて、"微細構造の変化"、"水和生成物の変化"、"強度低下"といった化学的劣化によるコンクリートの変質が生じるという記載はあるものの、詳細な検討はなされていなかった。

その後、2011年には、日本コンクリート工学会誌に文献調査として、塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究¹⁷⁾（以下、文献17）が掲載された。同文献には、国内外における塩化物系凍結防止剤による普通コンクリートの劣化に関して、凍結防止剤溶液が凍結融解や乾湿繰返しに及ぼす影響、濃度や温度が異なる凍結防止剤溶液に浸漬した普通コンクリートの強度や動弾性係数の低下、混和材料で置換したり、空気連行させることによる普通コンクリートの劣化抑制効果、塩化カルシウムによる普通コンクリートの劣化による生成物の検討などの研究成果がまとめられている。

更に、最近では、凍結防止剤が散布されたコンクリート構造物の調査結果^{7,18)}や凍結防止剤の一種である塩化カルシウムによるセメントペーストの劣化^{19,20)}およびその生成物に関する検討^{21,22)}が、新たに報告されており、凍結防止剤によるコンクリートの耐久性の検討が急務であることがうかがえる。

塩化物系凍結防止剤が普通コンクリートに及ぼす影響について、文献17)および最近の報告に挙げられている研究とその結果を抜粋し、以下に示す。

2.2.1 凍結防止剤溶液への浸漬条件による普通コンクリートの化学的劣化とその変状

Codyら²³⁾は、ドロマイト系粗骨材を使用した供用中のコンクリート構造物から採取したコアを、濃度の異なる(0.75mol/Lおよび3.0mol/L) $MgCl_2$ 溶液、 $CaCl_2$ 溶液およびNaCl溶液に浸漬した場合に、実験条件(連続浸漬・乾湿繰返し・凍結融解)が劣化に及ぼす影響について検討した。表2.1に示すように、 $MgCl_2$ の劣化が最も激しく、その次に $CaCl_2$ が激しくなり、NaClは90°Cにおける乾湿繰返しや0.75mol/Lの凍結融解などの限られた条件以外では、比較的劣化は穏やかだったとし、1991年にACIの耐久的コンクリート指針が、 $CaCl_2$ は無視できるレベル、 $MgCl_2$ はわずかに有害であるとした報告とは、矛盾すると述べている。

また、劣化のメカニズムについても検討しており、 $MgCl_2$ の場合はマグネシウムシリケート水和物の生成とブルーサイトの成長、 $CaCl_2$ の場合は複塩の生成であるとしている。

一方、Wangら²⁴⁾も、セメントペーストおよびコンクリートを用いて、凍結防止剤(NaCl、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 CH_3COOK 、農芸用除氷剤)溶液による実験条件(乾湿繰返し・凍結融解)が劣化に及ぼす影響について検討した。その結果、質量変化については、NaClのみが増加し、他の溶液では減少した。増加の原因は、水和の継続と硬化体表面への塩の析出、一方で減少の原因は、硬化体表面のスケーリングによるものとしており、 $CaCl_2$ によるスケーリングは大きく、凍結融解の場合には、激しいスケーリングに加えて、強度低下も生じていたと報告している。

また、 $CaCl_2$ に浸漬したものと水中養生を行ったもののXRD測定結果を比較したところ、激しいスケーリングの原因として、 $Ca(OH)_2$ とエトリンガイトの消失と、複塩($Ca-Al-Cl-S$ 水和物)の生成を挙げている。

Codyら²³⁾とWangら²⁴⁾、いずれの研究事例でも、コンクリートおよびセメントペーストは、高い濃度の凍結防止剤溶液によって、損傷が大きくなることを示唆している。また、NaClよりも $CaCl_2$ による劣化の方が激しくなり、その劣化原因物質として、CaとClを含む複塩を挙げている点は共通している。

表2.1 塩化物系凍結防止剤によるドロマイト系粗骨材を用いたコンクリートの劣化²³⁾

試験条件		ひび割れ／破壊			変色	崩壊	リム成長
塩化物溶液	浸漬条件	リム	ランダム	骨材			
MgCl ₂ 3M	W/D, 60°C	●	●	-	-	X	-
MgCl ₂ 3M	W/D, 90°C	X	X	-	-	●	-
MgCl ₂ 0.75M	W/D, 60°C	-	-	-	X	-	X
MgCl ₂ 3M	F/T, -70°C	●	●	●	●	●	-
MgCl ₂ 0.75M	F/T, 0°C	-	-	-	X	X	-
MgCl ₂ 3M	Cl, 60°C	●	●	●	●	X	X
CaCl ₂ 3M	W/D, 60°C	-	X	-	-	X	X
CaCl ₂ 3M	W/D, 90°C	X	●	X	-	X	X
CaCl ₂ 0.75M	W/D, 60°C	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂ 3M	F/T, -70°C	-	-	-	-	X	-
CaCl ₂ 0.75M	F/T, 0°C	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂ 3M	Cl, 60°C	●	●	●	X	-	X
NaCl 3M	W/D, 60°C	-	-	-	-	-	-
NaCl 3M	W/D, 90°C	-	-	-	-	●	-
NaCl 0.75M	W/D, 60°C	-	-	-	-	-	-
NaCl 3M	F/T, -70°C	-	-	-	-	X	-
NaCl 0.75M	F/T, 0°C	-	-	-	-	●	-
NaCl 3M	Cl, 60°C	-	-	-	-	-	X

W/D:乾湿繰返し, F/T:凍結融解, Cl:連続浸漬

-:外観上変化なし, X:軽微な劣化, ●:顕著な劣化

2.2.2 凍結防止剤の種類や溶液温度、濃度などが普通コンクリートの劣化に及ぼす影響

Smolczykら²⁵⁾は、プラスチックを細骨材として作製したモルタル(W/C=50%および70%)を、3mol/LのMgCl₂溶液およびCaCl₂溶液、並びに飽和NaCl溶液に浸漬し、その外観と強度の変化について検討したところ、MgCl₂やCaCl₂の溶液に浸漬した場合は、早期に劣化が開始し、強度が低下して崩壊に至った。一方、NaClの溶液の場合は、水中養生した供試体ほど強度増進しなかったが、外観の変化は生じなかったと報告している。

鳥居ら²⁶⁾は、溶液の温度を5℃、20℃および40℃、濃度を5%、15%および30%としたNaCl溶液およびCaCl₂溶液に、W/C = 50%の1:2モルタルを浸漬したところ、NaClでは、溶液の温度および濃度による外観の変化はなかったが、高い濃度のNaCl溶液に浸漬した供試体の圧縮強度は、図2.2に示すように、長期における強度発現がわずかに抑制される傾向にあった。一方CaCl₂では、濃度30%の溶液に浸漬した供試体には顕著な劣化が生じた。また、図2.3に示すように、濃度30%、溶液温度5℃および20℃のCaCl₂溶液に浸漬した供試体の圧縮強度は、著しく強度が低下したと報告している。

Monosiら²⁷⁾は、7日間の水中養生後、30%のCaCl₂水溶液(水溶液温度5℃、20℃、30℃)に水セメント比32%のセメントペーストを浸漬したところ、図2.4に示すように、圧縮強度は低下し、図2.5に示すようにセメントペーストが劣化した。劣化は、水溶液温度が低いほど早く強度低下し、最終的には浸漬前の約35%まで強度低下したと報告している。

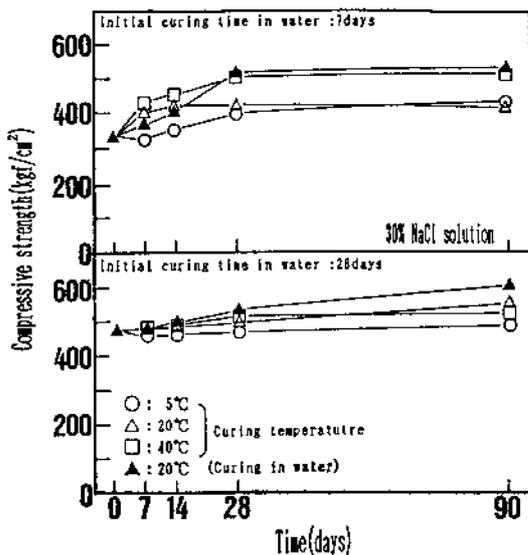


図2.2 30%のNaCl溶液に浸漬したモルタルの強度²⁶⁾

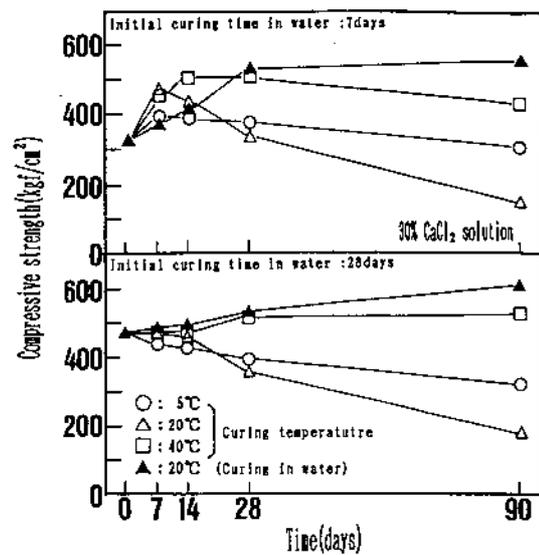


図2.3 30%のCaCl₂溶液に浸漬したモルタルの強度²⁶⁾

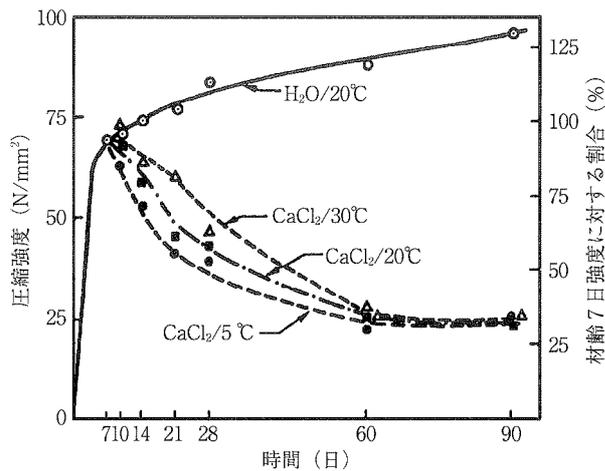


図2.4 濃度30% CaCl₂水溶液に浸漬したセメントペーストの強度²⁷⁾

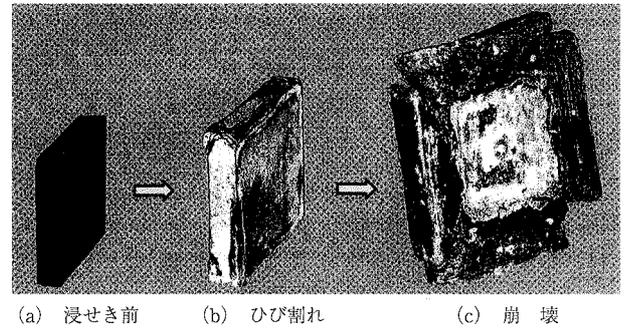


図2.5 セメントペーストの劣化形態 (CaCl₂/5°C)²⁷⁾

2.2.3 凍結防止剤の種類が普通コンクリートの動弾性係数に及ぼす影響

Darwinら²⁸⁾は、水セメント比45%のモルタルを、溶液温度20°C、濃度6.04mol/LのNaCl, MgCl₂, CaCl₂およびカルシウムマグネシウムアセテート(CMA), 各溶液への浸漬と、気中(40°C)での乾燥を繰り返し、凍結防止剤溶液が動弾性係数に及ぼす影響について実験を行ったところ、図2.6に示すように、NaClでは、95週の時点でも相対動弾性係数が1.0以上あったのに対し、MgCl₂やCaCl₂では、10週でスケリングや角欠けが激しく生じ、動弾性係数は低下したと報告している。

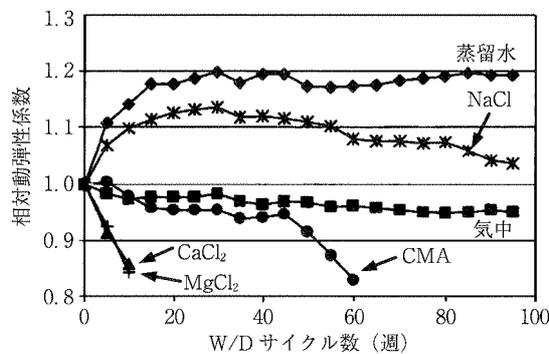


図2.6 6.04mol/Lの水溶液に浸漬したモルタルの相対動弾性係数の推移²⁸⁾

2.2.4 混和材料置換および空気連行による普通コンクリートの劣化抑制効果

混和材料の置換による劣化抑制について、Monosiら²⁹⁾は、セメントの一部を高炉スラグ（以下、BFS）、フライアッシュ（以下、FA）、シリカフェーム（以下、SF）で置換したモルタルを作製し、濃度30%のCaCl₂溶液に浸漬して劣化抑制効果を確認したところ、いずれの混和材料で置換した場合でも、強度低下が小さくなったことから、混和材料の混和は、CaCl₂による劣化を抑制することができることと評した。また、塩化物イオンの浸透を抑制する効果については、FAはBFSやSFよりも小さいが、十分な養生期間を取り、CaCl₂との反応に必要なCa(OH)₂をポゾラン反応によって消費させることで、劣化軽減が期待できると述べている。

Colleparadiら³⁰⁾も、Monosiらと同じ混和材料を使用したコンクリート供試体を作製し、30%のCaCl₂溶液に浸漬したところ、混和材料で置換しない場合は、水セメント比を60%から40%に低減しても強度低下を生じること、および混和材料で置換したコンクリートでも、所定の空気量が確保されていないと、強度が低下したと報告しており、連行空気を増やすことが劣化抑制に効果的であるとしている。

Toriiら³¹⁾も、30%のCaCl₂溶液にモルタルを浸漬し、長さ変化および強度変化を調べたところ、BFSやSF置換したものは、FA置換に比べて、CaCl₂劣化に対して高い抵抗性を示すこと、並びに混和材料の置換は、水セメント比の低減と同様に劣化抑制に効果的であるとしている。

2.2.5 最近の塩化カルシウムによる普通コンクリートの塩類劣化の研究

(1) RC床版の劣化要因推定

森ら¹⁸⁾は、凍結防止剤が散布された寒冷地で供用されたRC床版のコンクリートが、写真2.1に示すように、砂利を含んだコンクリートの塊と泥状の物質に分離していたこと、この砂利化した部分は、中性化していないにもかかわらず、水酸化カルシウムが完全に消失していたことから、凍結防止剤成分がコンクリートを化学的に劣化させたのではないかと推察している。



写真2.1 寒冷地で供用されたRC床版が砂利化した状況¹⁸⁾

(2) 塩化カルシウムによる各種セメントペーストの劣化

森ら¹⁹⁾は、普通ポルトランドセメントを用い、水セメント比35, 45, 60%としたセメントペースト、並びに早強ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントおよび高炉スラグやシリカフェームで置換したセメントを用い、水セメント比60%としたセメントペーストを作製し、塩化カルシウム水溶液に浸漬したところ、写真2.2に示すように、セメントの種類によって劣化状況が異なること、水セメント比を小さくすると劣化抵抗性は向上したが、長期間浸漬すると水セメント比の大きいセメント硬化体と変わらず劣化したこと、劣化したセメント硬化体をXRD測定したところ、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ が生成していたことなどを報告している。



写真2.2 1年間塩化カルシウム水溶液に浸漬した各種セメント硬化体の劣化状況²⁰⁾
(左から普通ポルトランドセメント，早強ポルトランドセメント，
低熱ポルトランドセメントで作製したセメント硬化体
いずれも水セメント比60%)

(3) 劣化生成物：複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ に関する研究

久我ら²¹⁾は、塩化カルシウムによるセメント硬化体の劣化生成物であると考えられている複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ を、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ により合成し、その特性について検討したところ、乾燥した環境では非常に不安定であること、劣化生成物の生成は、以下の化学反応式[2.1]によると考えられること、並びに生成は、220%の体積膨張を伴うと報告している。



ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はセメントと水の水和によって生成する

2.2.6 凍結防止剤が普通コンクリートに及ぼす影響のまとめ

既往の報告から、凍結防止剤による実験の範囲とその劣化状況をまとめると表2.2のようになり、以下のことが既知であることがわかった。

- (1) 凍結防止剤の種類によって、塩類劣化の程度が異なり、主な塩化物系凍結防止剤では、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウムの順である。
また、塩化マグネシウムは、凍結融解や乾湿繰返しによる物理的劣化と、溶液浸漬による化学的劣化のいずれでも顕著な劣化を示し、塩化カルシウムは化学的劣化を、塩化ナトリウムは物理的劣化を示す傾向がある。
- (2) 塩化マグネシウムや塩化カルシウムは、溶液の濃度が高いほど、普通コンクリートを劣化しやすい。
- (3) 塩化カルシウムの溶液の温度が低いほど、普通コンクリートを劣化しやすい。
- (4) 水セメント比が35～70%の範囲では、劣化抵抗性が高いと考えられる水セメント比の低いセメントペーストでも、高い濃度の塩化カルシウム水溶液に浸漬すると、劣化し、強度および動弾性係数が低下する。
- (5) 塩化カルシウム水溶液による劣化は、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成が原因であり、その生成には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が関与している。
- (6) 水和によって生成する水酸化カルシウムを消費する高炉スラグやフライアッシュ、シリカフェームでセメントの一部を内割置換すると、劣化抵抗性が向上する。なお、劣化抑制の効果は、フライアッシュよりも、高炉スラグやシリカフェームの方が高い。

表2.2 凍結防止剤による実験範囲とその劣化状況

実験者	使用材料	セメントの種類 ^{※1}	W/C(%)	実験条件 ^{※2}	凍結防止剤の種類と濃度 ^{※3} による劣化状況 ^{※4}					
					MgCl ₂		CaCl ₂		NaCl	
					高	低	高	低	高	低
Codyら ²³⁾	コンクリート	不明	不明	W/D	x	△	x	○	△	○
		不明	不明	F/T	x	△	△	○	△	x
		不明	不明	Cl	x		x		○	
Wangら ²⁴⁾	ペースト	不明	40	W/D			△		○	
		不明	40	F/T				x		○
Smolczykら ²⁵⁾	モルタル	不明	50	Cl	x		x		○	
		不明	70		x		x		○	
鳥居ら ²⁶⁾	モルタル	OPC	50	Cl ₄₀			○	○	○	○
				Cl ₂₀			x	○	○	○
				Cl ₅			x	○	○	○
Monosiら ²⁷⁾	ペースト	不明	32	Cl ₃₀			x			
				Cl ₂₀			x			
				Cl ₅			x			
Darwinら ²⁸⁾	モルタル	不明	45	W/D	x		x		○	
森ら ¹⁹⁾	ペースト	OPC	60	Cl ₅			x		○	
			45				x		○	
			35				x		○	
		HPC	60				x		○	
		LPC	60				△		○	
		BB	60				△		○	
		SF	60				△		○	

※1 セメントの種類	
OPC	普通ポルトランドセメント
HPC	早強ポルトランドセメント
LPC	低熱ポルトランドセメント
BB	OPC+高炉スラグ 40%
SF	OPC+シリカフェーム 15%

※2 実験条件	
W/D	乾湿繰返し
F/T	凍結融解
Cl	溶液浸漬(水温不明)
Cl ₅	5°Cの溶液に浸漬
Cl ₂₀	20°Cの溶液に浸漬
Cl ₃₀	30°Cの溶液に浸漬
Cl ₄₀	40°Cの溶液に浸漬

※3 凍結防止剤の濃度	
高	15wt.%以上
低	15wt.%未満

※4 劣化状況	
○	変化なし
△	軽微な劣化
x	顕著な劣化

2.3 ポーラスコンクリートの塩類劣化

凍結防止剤によるポーラスコンクリートの劣化について、既往の研究報告を確認できない。

【第2章の参考文献】

- 1) 日本コンクリート工学協会：ポーラスコンクリートの設計・施工法の確立に関する研究委員会報告書，2003
- 2) 中川武志，畑中重光，三島直生，犬飼利嗣：ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.60，pp.169-176，2007
- 3) 片平博，河野広隆：ポーラスコンクリートの凍結融解耐久性，土木技術資料，41-11，pp.66-71，1999
- 4) 吉森和人，藤原浩己，伊藤修一，岡本享久：ポーラスコンクリートの強度と耐久性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.49，pp.650-655，1995
- 5) 前川明弘，三島直生，畑中重光：小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1487-1492，2011
- 6) 中村拓郎，堀口敬，志村和紀，石井剛：ポーラスコンクリートの凍害劣化に及ぼすスケーリング抵抗性の影響，コンクリート工学論文集，Vol.21，No.1，pp.63-72，2010
- 7) 森寛晃，久我龍一郎，小川彰一，久保善司：寒冷地で供用されたRC床版の劣化要因の推定，コンクリート工学論文集，Vol.24，No.1，pp.1-9，2013
- 8) 三浦尚，外門正直，川村満紀，関博，原忠勝：委員会報告「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」，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.1，pp.29-38，1999
- 9) 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，No.1，pp.121-133，1997
- 10) 原忠勝，子田康弘，庄谷征：凍結防止剤浸漬下におけるコンクリートのスケーリング量と凍結融解サイクルに関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.52，pp.206-211，1998
- 11) 竹田宣典，十河茂幸：凍害と塩害の複合劣化作用がコンクリートの耐久性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.23，No.2，pp.427-432，2001
- 12) 鳥居和之，奥田由法，松田康孝，川村満紀：凍結防止剤の影響を受けたASR損傷コンクリート橋脚の調査，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.1，pp.173-178，1998
- 13) 立松英信，佐々木孝彦，高田潤：塩害による鉄筋腐食の診断と抑制に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.11，No.2，pp.11-20，2000
- 14) 平野誠志，宮里 心一，山本 恵理子，武内道雄：凍結防止剤が散布されるRC道路橋の塩害進展メカニズムの解明，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.1005-1010，2007
- 15) 長友昌章，二村誠二，村上あい：凍結防止剤に起因するアルカリシリカ反応に対するOITモルタルバー法の適用性について，日本建築学会近畿支部研究報告集，構造系Vol.42，pp.13-16，2002
- 16) 野村昌弘ほか：北陸地方における道路構造物のASRによる損傷事例とその評価手法，コンクリート工学論文集，Vol.13，No. 3，pp.105-114，2002

- 17) 森寛晃：塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究，コンクリート工学，Vol.49，No8，pp.43-49，2011.8
- 18) 石川裕夏，久保善司，横山広，出口一也：凍結防止剤がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する実態調査，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.766-771，2012
- 19) 森寛晃，久我龍一郎，小川彰一，久保善司：塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.79-86，2012
- 20) 久保善司，中田正文，森寛晃，久我龍一郎：凍結防止剤によるコンクリート劣化現象の実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.634-639，2012
- 21) 久我龍一郎，森寛晃，小川彰一，小松一生：コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の合成とその基礎物性，セメント・コンクリート論文集，Vol.65，pp.420-426，2011
- 22) 久我龍一郎，森寛晃，小川彰一： CaCl_2 とセメント硬化体の反応による $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成条件，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.34-39，2012
- 23) R. D. Cody, A. M. Cody, P. G. Spry, and G. -L. GAN : Experimental Deterioration of Highway Concrete by Chloride Deicing Salts, Environmental & Engineering Geoscience, Vol.II, No.4, pp.575-588, 1996
- 24) Kejin Wang, Daniel E. Nelsen and Wilfrid A. Nixon : Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials, Cement & Concrete Composites, Vol.28, pp.173-188, 2006
- 25) H. G. Smolczyk : Chemical Reactions of strong chloride-Solution with Concrete, Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.III, pp.274-280, 1968
- 26) 鳥居和之，川村満紀，山田正弘，S.Chatterji：NaClおよび CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化，セメント・コンクリート論文集，No.46，pp.504-509，1992
- 27) S. Monosi, I. Alvera and M. Collepardi: Chemical attack of calcium chloride on the Portland Cement paste, II Cemento, Vol.86, No.2, pp.97-104, 1989
- 28) D. Darwin, J. Browning, L. Gong and S. R. Hughes : Effects of Deicers on Concrete Deterioration, ACI Materials Journal, pp.622-627, 2008
- 29) S. Monosi, M. Longhi and M. Collepardi : The influence of pozzolanic additions on the concrete resistance to CaCl_2 attack, Compilation of Research Papers of CANMET/ACI conference on Advances in Concrete Technology, pp.251-260, 1992
- 30) M.Collepardi, L.Coppola and C.Pistolesi : Durability of Concrete Structures Exposed to CaCl_2 Based Deicing Salts, Proc. Of 3rd Int. Conf. on Durability of Concrete. ACI SP-145, pp.107-120, 1994
- 31) K.Torii, T.Sasatani and K.Kawamura : Effects of fly ash, blast furnace slag, and silica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack, Proceeding of 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP153-49, pp.931-949, 1995

第3章 凍結防止剤の道路散布に関するアンケート調査

3.1 調査目的

凍結防止剤が散布される地域を目安として、図3.2に都道府県別積雪量の平年値を示す。全国では、静岡県、宮崎県および沖縄県を除く44都道府県で積雪しており、道路には積雪した雪を溶かすために凍結防止剤が散布されていると考えられる。

しかし、散布される凍結防止剤の実態（凍結防止剤の種類、選定理由およびその散布時期など）な全国的な統計調査を行った前例はなく、どのような種類の凍結防止剤がどのタイミングで散布されているかは不明である。

本調査は、凍結防止剤がセメント硬化体およびポーラスコンクリートに及ぼす影響を検討するための基礎資料とするため、冬季に道路の凍結防止・融雪のために散布される凍結防止剤の実態を把握することを目的とする。

3.2 調査対象

冬季の降雪・凍結による道路の維持管理を行う道路管理者の担当部署(以下、道路管理者)は、国道、都道府県道（以下、県道）、市町村道といった道路の種類によって異なり、主要国道は国土交通省、一般国道および県道は各県、市町村道は各市町村が管理する。

全国の国道・県道・市町村道の維持管理を行う道路管理者は、全国の市町村の数（平成26年4月:1718）を超えるため、すべての道路に散布される凍結防止剤を把握することは、非常に困難となる。

そこで、我々が属する東海地区に調査対象を絞り、主要国道を管理する国土交通省中部地方整備局、一般国道および県道を管理する各県の土木・建設事務所、並びに市町村道を管理する各県の市町村の合計201の道路管理者を対象にアンケート調査を行うこととした。

なお、東海地区は、日本の中央付近に位置するが、月平均気温が氷点下、年間降雪量が10mを超える岐阜県の山間部から、最低気温の月平均が4℃程度の静岡県沿岸部まで多岐に渡っている。

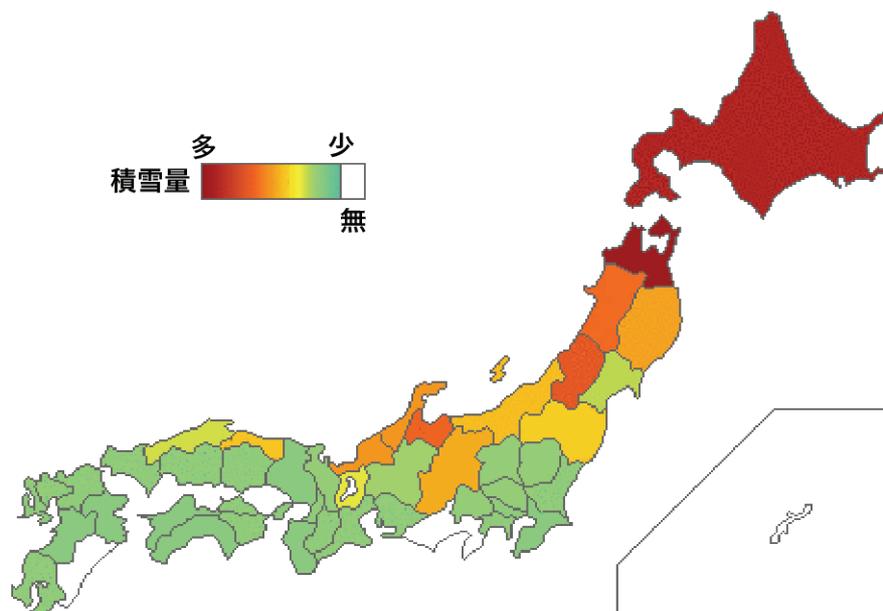


図1.2 過去30年間の積雪量の平年値（気象庁地方気象台）

3.3 アンケート項目

表3.1にアンケート項目を示す。

設問内容は、凍結防止剤の使用の有無，種類，選定理由，散布のタイミングおよび散布場所とし，道路に散布される凍結防止剤の現状把握を目的とした。ただし，凍結防止剤を使用していない道路管理者からは，種類，選定理由等の回答は得ていない。

表3.1 アンケート項目

凍結防止剤に関するアンケート	
(1)凍結防止剤の使用の有無	
道路の凍結・降雪時に凍結防止剤を散布しますか？ いずれか1つ選び，()内に○を付してください。	<input type="checkbox"/> 散布する →設問(2)以降もご回答ください。 <input type="checkbox"/> 凍結・降雪しないので散布の必要はない →ありがとうございました。 アンケートは終了です。下の【集計結果の返信先】を御記入ください。
(2)凍結防止剤の種類	
使用している凍結防止剤の種類に該当する全ての()内に○を付してください。	<input type="checkbox"/> 塩化カルシウム () 塩化ナトリウム () 塩化マグネシウム () 尿素 <input type="checkbox"/> カルシウムマグネシウムアセテート(CMA) () 酢酸カリウム ・その他 ()
(3)凍結防止剤の選定理由	
(2)の凍結防止剤を選んだ理由として，該当する全ての()内に○を付してください。	<input type="checkbox"/> 材料単価が安い () 氷や雪の融解能力が高い () 環境に優しい <input type="checkbox"/> アスファルト・コンクリート等に悪影響を及ぼさない <input type="checkbox"/> 取扱/使用にあたって特別な知識を要しない ・その他 ()
(4)凍結防止剤の散布	
凍結防止剤を散布するタイミングはいつですか？ 判断基準を1つ選んで，()内に○を付してください。	<input type="checkbox"/> 雪が降る予報が出たら () 雪が降り始めたら直ぐに <input type="checkbox"/> 雪が積もったら () アイスバーンになったら <input type="checkbox"/> 機械除雪後補助的に ・その他 ()
(5)凍結防止剤の散布場所	
凍結防止剤を散布する場所は，どこですか？ 該当する全ての()内に○を付してください。	<input type="checkbox"/> 勾配のある道路 () 平坦な道路 () 曲がりカーブ () 橋梁 <input type="checkbox"/> 高架道路 () 信号や一時停止など交差点の手前 <input type="checkbox"/> 通行量の多い道路 () 通行量の少ない道路 ・その他 ()

3.4 集計方法

アンケートの集計は、択一式の回答に対しては円グラフを、複数選択のものは棒グラフで表した。グラフは、道路管理者ごとに、"国道および県道"および"各県内の市町村道"に区分するとともに、すべての回答の集計結果も作成した。ただし、個々の道路管理者を特定できる所在地や名称などの情報は記述を控えた。

3.5 集計結果と考察

3.5.1 設問1：凍結防止剤の使用の有無

図3.2に凍結防止剤の使用の有無を示す。

凍結防止剤使用の有無については、問合せに対して74%(149管理者)の回答が得られ、その内、144管理者が凍結防止剤を散布し、5管理者が散布しないことがわかった。

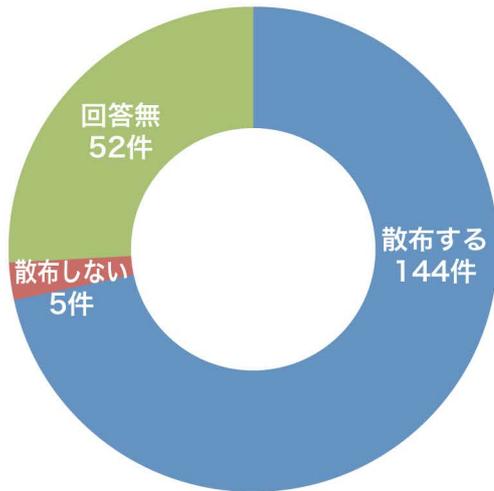
散布しない地域としては、静岡県内の市町村道で、地域的に温暖な気候に属し、積雪や凍結がないために散布する必要がないためと考えられる。また、他の道路管理者からは「凍結防止剤として塩化カルシウムを用意しているが、実際に散布するのは数年に1度」というコメントもあった。

3.5.2 設問2：凍結防止剤の種類

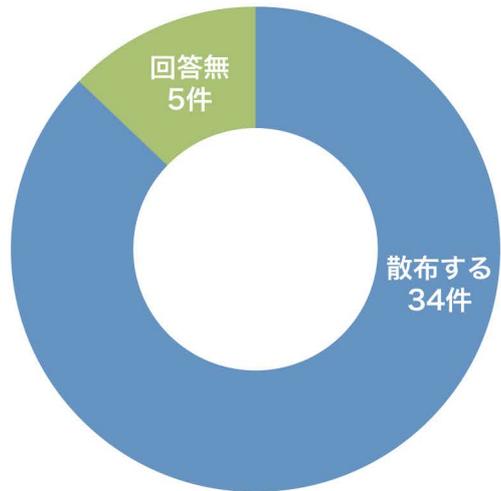
図3.3に降雪・凍結時に散布する凍結防止剤の種類を示す。ただし、これ以降の集計は、設問1で凍結防止剤を使用する144の道路管理者のみの回答となる。

散布する凍結防止剤の種類としては、ほとんどの道路管理者(96.5%)が塩化カルシウムを使用しており、少数ではあるが、塩化カルシウムと塩化ナトリウムとの2種の併用、塩化カルシウムと塩化マグネシウムの2種の併用、塩化カルシウムとカルシウムマグネシウムアセテート(CMA)の2種の併用、塩化カルシウムと塩化マグネシウムと塩化ナトリウムの3種の併用、塩化マグネシウムや塩化ナトリウムの単独使用もあった。

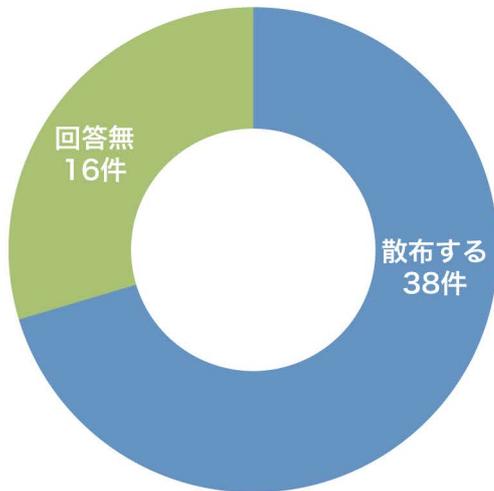
また、塩化物を含まないため、コンクリート構造物中の鉄筋腐食を助長しない酢酸カリウムやCMA、尿素などの凍結防止剤は、ほとんど使用されていないことがわかった。



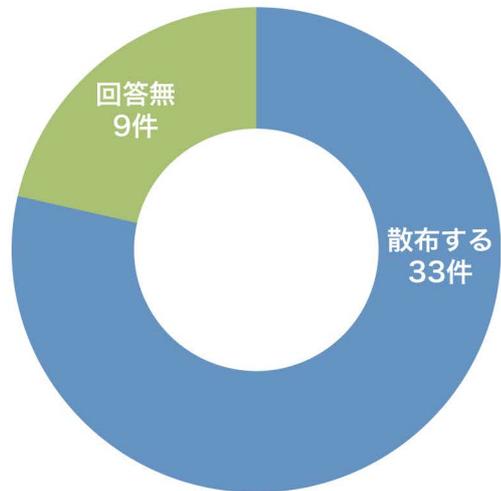
(a) 全回答の集計



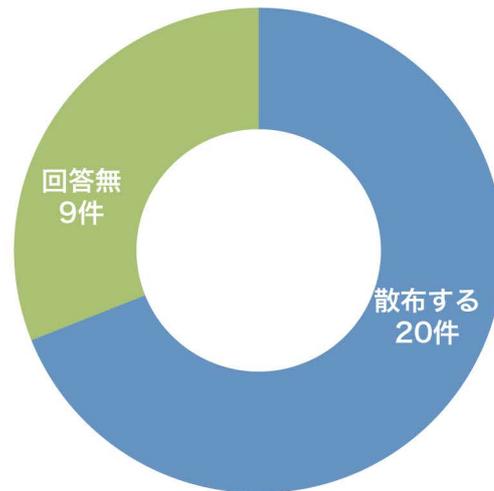
(b) 東海4県内の国道・県道



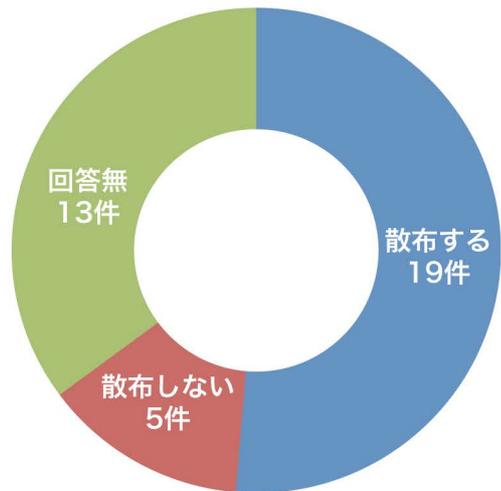
(c) 愛知県内の市町村道



(d) 岐阜県内の市町村道



(e) 三重県内の市町道



(f) 静岡県内の市町村道

図3.2 凍結防止剤の散布の有無

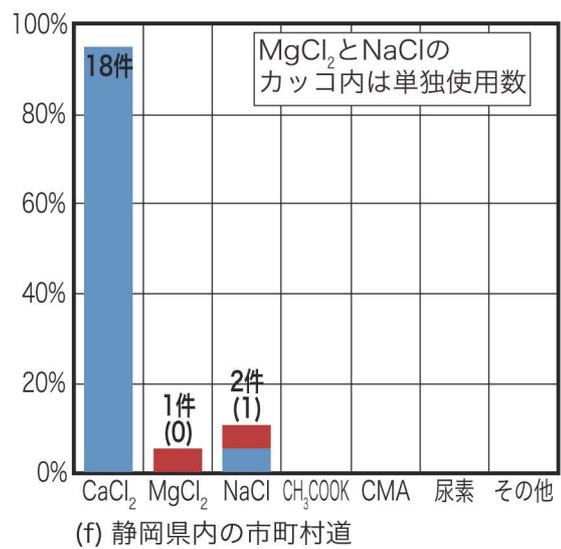
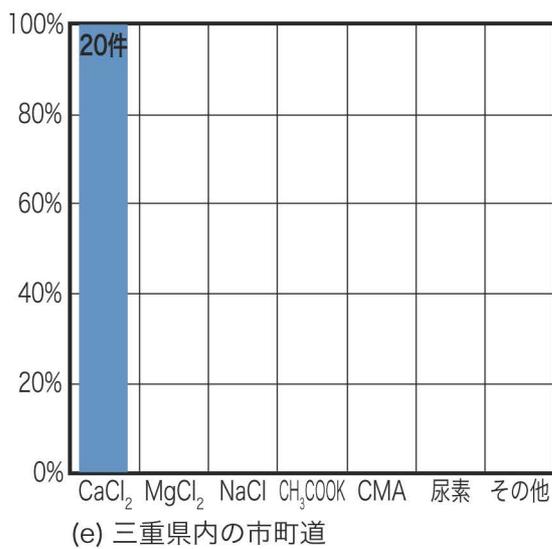
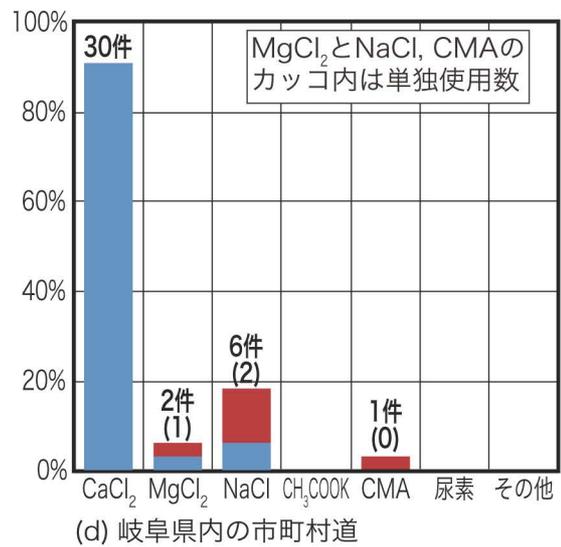
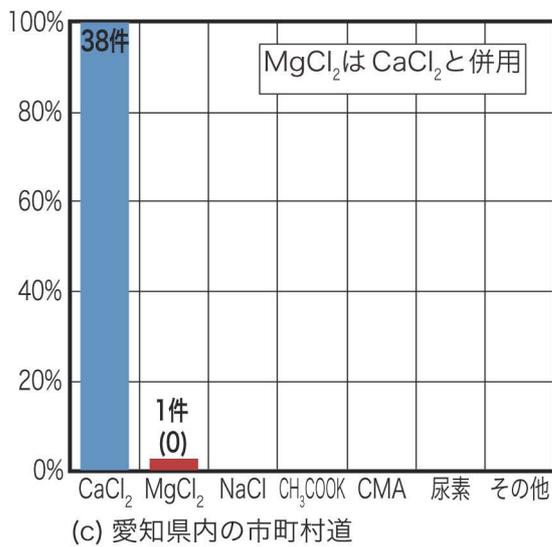
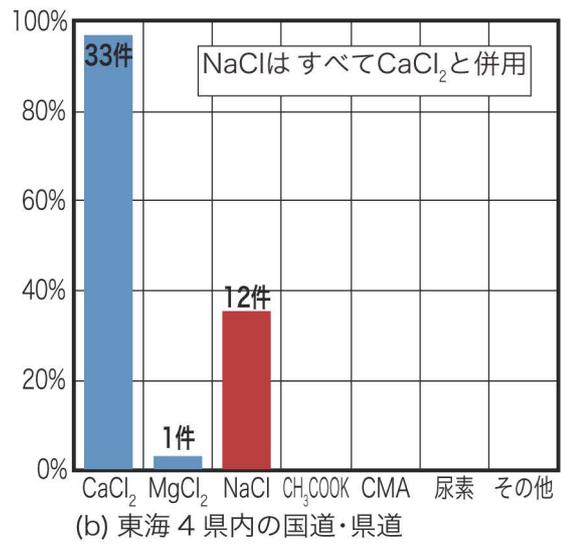
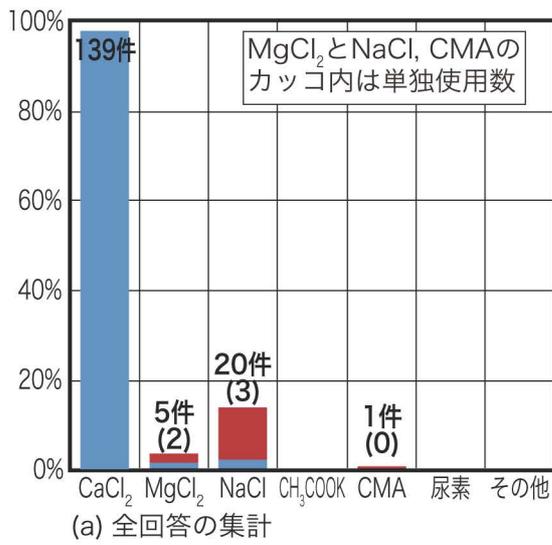


図3.3 凍結防止剤の種類

3.5.3 設問3：凍結防止剤の選定理由

図3.4に凍結防止剤の選定理由を示す。また、表3.2に凍結防止剤の種類とその特性¹⁾を、表3.3に設問3の回答に設けた"その他"に記載された項目を、類似する内容ごとにまとめた。

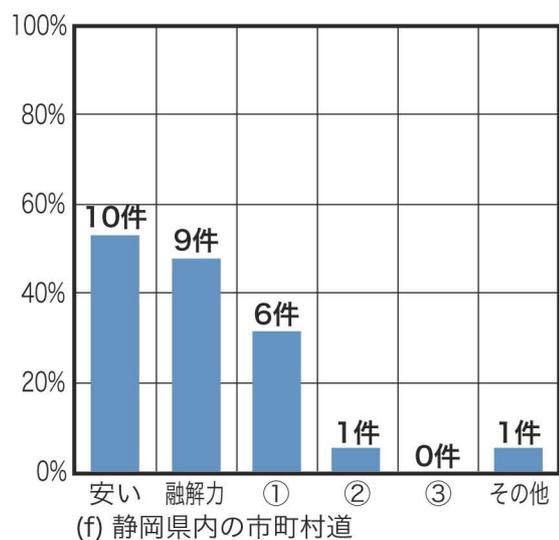
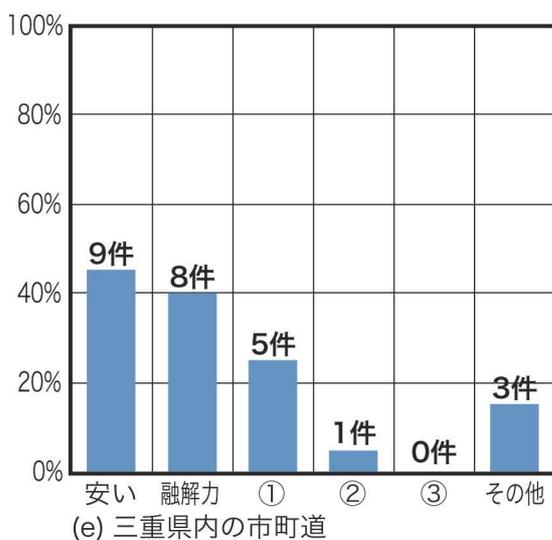
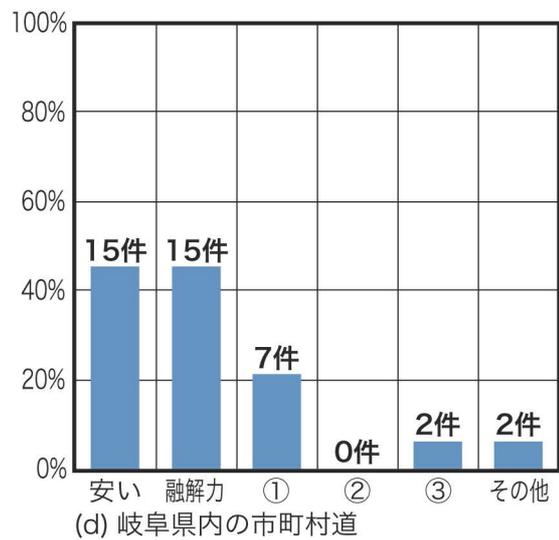
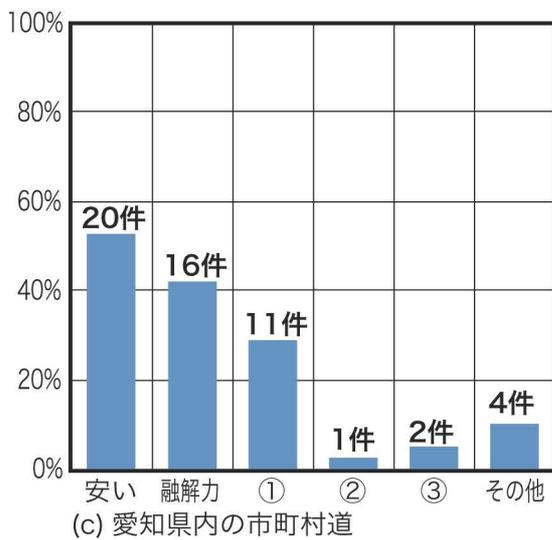
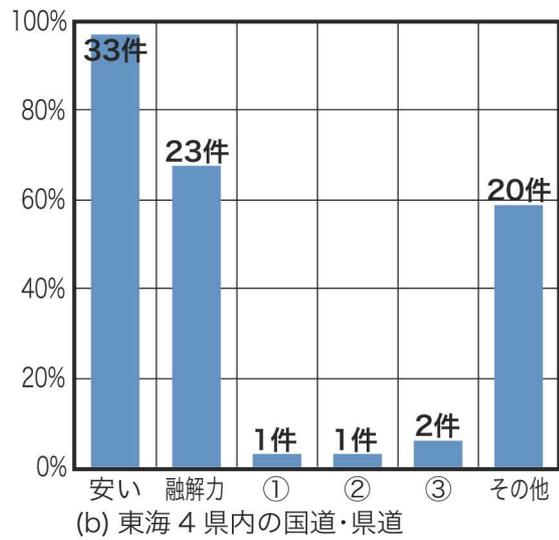
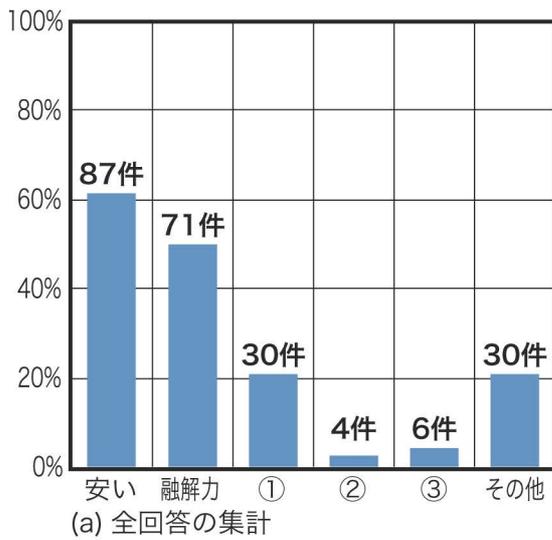
塩化カルシウムや塩化マグネシウムは、不純物の混入によって凝固点を下げる作用（凝固点降下）とは別に、氷や雪に融けるときに発熱し、その熱によって更に融解を促進するために、散布直後の融解力が高い。設問2で散布する凍結防止剤のほとんどが塩化カルシウムであったことから、この散布直後の融解力の高さを期待しているものと考えられる。

一方、塩化ナトリウムは、比較的高温（-3～-5℃）な状態の氷や雪に散布すると、溶解力が持続的に継続し、最終的には、同一量の塩化カルシウムよりも多くの氷や雪を溶かすことができる²⁾。

このことから、塩化カルシウムや塩化マグネシウムは、積雪や凍結した路面への散布、低温時（-5℃以下）、緊急時の使用に適していると考えられ、塩化ナトリウムは、予報が出た時点や雪が降り始めた早期の時点での散布が効果的であると考えられる。

国道・県道のその他の選定理由に挙げられた「凍結防止剤の効果・特徴を把握している」という回答は、塩化カルシウムと塩化ナトリウムの化学的特性が異なることを把握し、用途によって使い分けているものと考えられる。

一方、図3.3より、多くの市町村道では、塩化カルシウムを単独で使用しており、その理由としては、図3.4に示すように、材料単価が十分安く、散布直後の即効性が高いためと考えられ、価格と即効性を優先し、使い分ける必要はないと考えられる。



※ 図中の①、②、③は、それぞれ①特別な知識を要しない、②悪影響を及ぼさない、③環境に優しいである
 図3.4 凍結防止剤の選定理由

表3.2 凍結防止剤の種類とその特性¹⁾

凍結防止剤	水への溶け易さ	溶解熱 (cal/g)	最低融点 (°C)
塩化ナトリウム	△	-20.7	-21
塩化カルシウム	◎	+68.0	-55
塩化マグネシウム	◎	+14.5	-33
尿素	○	-55.9	-11
カルシウムマグネシウムアセテート	×	+44.3	-25
酢酸カリウム	◎	+34.1	-60以下

注) 水への溶け易さ：◎は空気中の水分によって潮解する。

○は非常に溶け易い。

△は溶け易い

×は多量に溶かすにはかくはんなどが必要。

溶解熱の"+"は水溶時の発熱を，"-は吸熱を示す。

表3.3 設問3に挙げられた凍結防止剤を選定したその他の理由

区分	凍結防止剤の種類	その他の選定理由
国道 および 県道	CaCl ₂ の併用 NaCl	・凍結防止剤の効果・特徴を把握している
	CaCl ₂ の単独使用	・市場の流通状況等を総合的に勘案して
愛知県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	・長期保存が可能 ・調達しやすい ・一般的に使用 ・即効性
岐阜県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	・氷盤対策 ・塩化ナトリウムよりも即効性がある
三重県内の 市町道	CaCl ₂ の単独使用	・一般的な材料である ・近隣で使用されている ・入札による
静岡県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	・20年以上使用している

3.5.4 設問4：凍結防止剤を散布するタイミング

図3.5に、凍結防止剤の散布するタイミングを示す。また、表3.4に、設問4の回答に設けた"その他"に記載された項目を、類似する内容ごとにまとめた。

この設問は、時系列として、予報 → 降り始め → 積雪 → アイスバーン（以下、氷盤） → 機械除雪後の補助とした場合に、どの時点で散布するかを問うており、表3.4に示すように、複雑な判断基準を持つ道路管理者も多くあった。

全回答の散布のタイミングは、道路管理者によって様々であるように見える。

しかし、散布のタイミングが、「予報」や「降り始め」といった路面に雪が積もったり、濡れた路面が凍結する前に散布する（以下、降雪前散布）場合と、「積雪」や「氷盤」、「補助」といった路面に積雪したり、凍結した後に散布する（以下、積雪後散布）場合とにわけると、「その他」を除く全回答は、降雪前散布と積雪後散布がほぼ同じ比率であることがわかる。

一方、地域別に各県の市町村道に注目すると、沿岸地帯で温暖な地域が多い静岡県内の道路管理者では、積雪後散布の回答が多いのに対して、沿岸地域と山間部を併せ持つ愛知県や三重県内の道路管理者では、降雪前散布の回答が増え、内陸地で標高の高い地域が多い岐阜県内の道路管理者では、積雪前散布の回答が多い結果となっている。いずれも地域性を反映した回答となっていると考えられる。

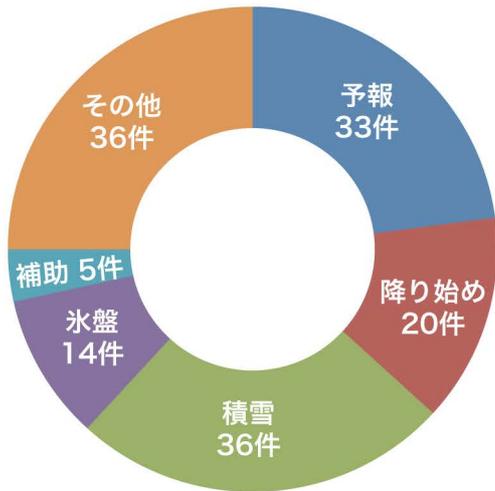
また、国道・県道の特色としては、表3.4の「その他」の回答を含めると、低温になることが予測された時点で、凍結防止のために散布する、すなわち降雪前散布が多いことがわかる。これは、維持管理を担う道路の重要性が高く、積雪してしまってからでは事故が多発する危険性が高まるためと考えられる。

ここで、降雪前散布と積雪後散布が、凍結防止剤の濃度に及ぼす影響について検討すると、積雪後に凍結防止剤を散布した場合は、徐々に雪を溶かしながら浸入するため、凍結防止剤溶液の濃度は低くなると考えられる。

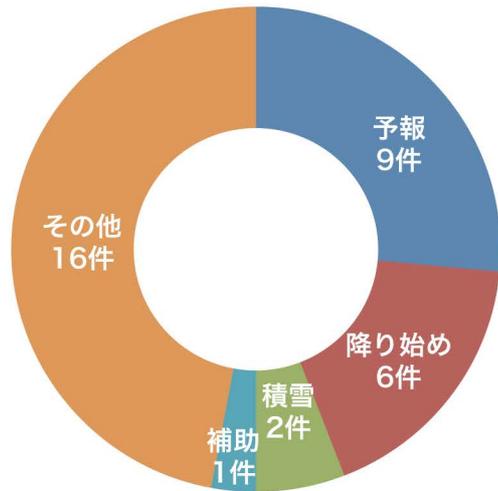
一方、降雪前に凍結防止剤を散布した場合、凍結防止剤の種類によっては、空気中の水分を吸収し、自ら溶け出す潮解性によって、非常に高い濃度の溶液となって、浸入すると考えられる。

散布された場所が、非透水性のアスファルトやコンクリート舗装の場合は、舗装表面に留まり、後に降ってくる雪によって希釈されるが、透水性を有するポーラスコンクリートの場合は、内部に濃い溶液のまま浸入することとなる。

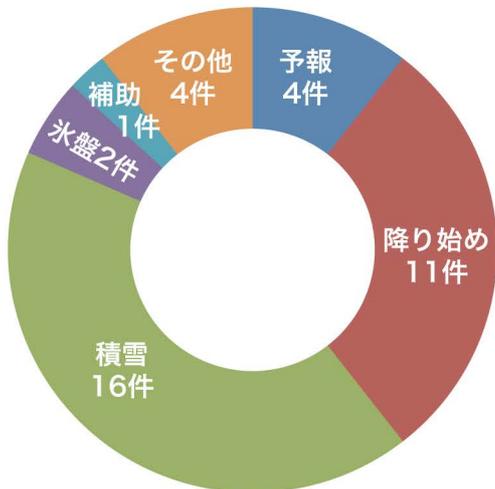
これらのことから、凍結防止剤の濃度が劣化に及ぼす影響についても検討しなければならないと考えられる。



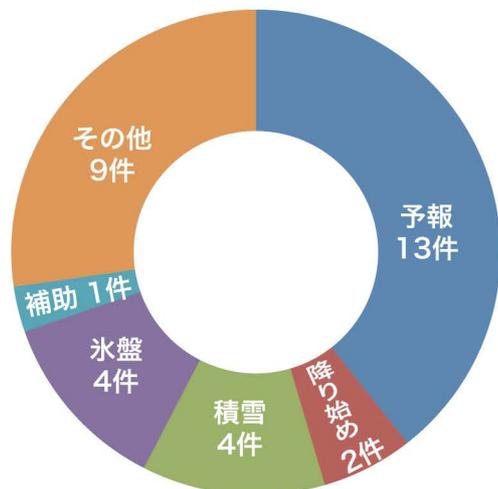
(a) 全回答の集計



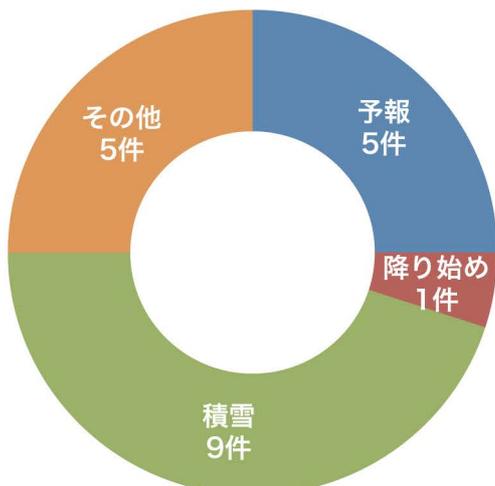
(b) 東海4県内の国道・県道



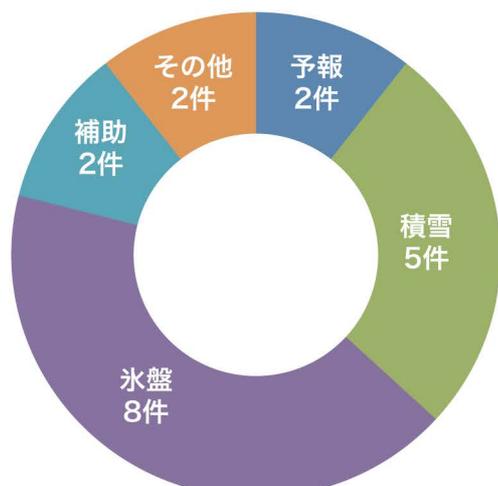
(c) 愛知県内の市町村道



(d) 岐阜県内の市町村道



(e) 三重県内の市町道



(f) 静岡県内の市町村道

図3.5 凍結防止剤を散布するタイミング

表3.4 設問4に挙げられた凍結防止剤を散布するその他のタイミング

区分	凍結防止剤の種類	その他のタイミング
国道 および 県道	CaCl ₂ の併用 NaCl	<ul style="list-style-type: none"> ・低温が想定される場合の路面凍結前はNaCl, 降雪後に融雪目的の場合はCaCl₂ ・気温が低下し, 凍結の恐れがある場合, または既に凍結している場合 ・路面が湿潤または湿潤になる恐れがあり, 気温の低下によって凍結する恐れがある場合
	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・パトロールを実施して, 必要に応じて ・降雪・凍結が予想される場合 ・気象情報と路面の状況 ・夜間・早朝の積雪・凍結が予想される場合
愛知県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・基本的に愛知県が散布する場合 ・うっすらと雪が積もり始めた頃 ・天気予報による気温や, 警察・県からの依頼から判断 ・降雪時に警察署と協議 ・県管理道路の対策と合わせて ・日の出前・日没前など気温の変化が著しくなる頃 ・予報や降り始めなど判断基準は複数有
岐阜県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・気温低下によって凍結の恐れがある時 ・0℃以下の予報が出たら ・県内の観測データが基準数値を超えた場合 ・気温が2℃以下になることが想定され, 路面が湿潤状態の場合 ・路面状態, 気温, 天候, 風などにより, 凍結が予想される場合 ・氷盤および補助
	CaCl ₂ CMAの併用	<ul style="list-style-type: none"> ・凍結の恐れがある場合, 凍結した道路
三重県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・雪が積もると予想される時 ・雪が降り終わり, 固まり始めた頃 ・路面の凍結が予測される場合 ・積雪5cm以上の場合は, 除雪後に散布 ・路面が濡れており, 氷点下になる場合 ・積雪および氷盤
静岡県内の 市町村道	CaCl ₂ NaClの併用 MgCl ₂	<ul style="list-style-type: none"> ・低温予測時の凍結防止および積雪時の除雪後に補助的に散布する。また積雪量が少ない場合は直接散布
	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・路面が凍結する恐れがある時

3.5.5 設問5：凍結防止剤の散布場所

図3.6に、凍結防止剤の散布場所を示す。また、表3.5に設問5の回答に設けた"その他"に記載された項目を、類似する内容ごとにまとめた。

凍結防止剤を散布する場所は、市町村道では、スリップ事故を起こしやすい坂道やカーブ、および蓄熱が見込めずなかなか融氷・融雪されない橋梁や日陰箇所という回答が多く、通行の多い場所を重点的に散布する傾向がある。

一方、国道・県道では、特定の場所に散布するというよりも、凍結している場所すべての雪や氷を融かす傾向が見られ、ここからも主要道路の重要性を意識した措置が採れていることがうかがえる。

3.6 まとめ

東海4県内の149の道路管理者からの凍結防止剤の種類やその選定理由、散布のタイミング、散布する場所の調査を行ったところ、以下のような知見が得られた。

- (1) 凍結防止剤の種類として、主に塩化カルシウムが使用されている。
- (2) 凍結防止剤の散布のタイミングとしては、国道や県道などの主要道路では、降雪や凍結の予報が出た時点が多く、沿岸の温暖な市町村道では、実際に積雪してから、山間部では予報が出た時点が多いことがわかった。
このことから、ポーラスコンクリートの内部に浸入する凍結防止剤の濃度が、高い場合から低い場合まで、種々の条件で検討する必要があると考えられる。
- (3) 凍結防止剤を散布する場所としては、国道や県道などの主要道路では、積雪や凍結しているすべての箇所（予想を含む）が対象となり、一方、市町村道では、より限定的となる傾向があり、スリップ事故を起こしやすい坂道やカーブ、および蓄熱が見込めずなかなか融氷・融雪されない橋梁や日陰箇所が選択されることが多い。

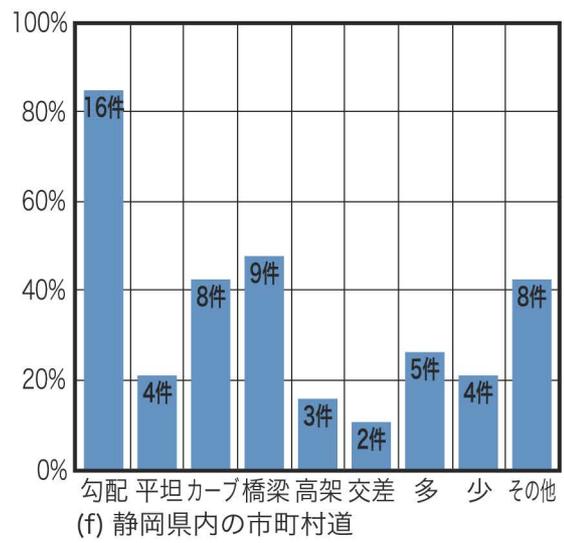
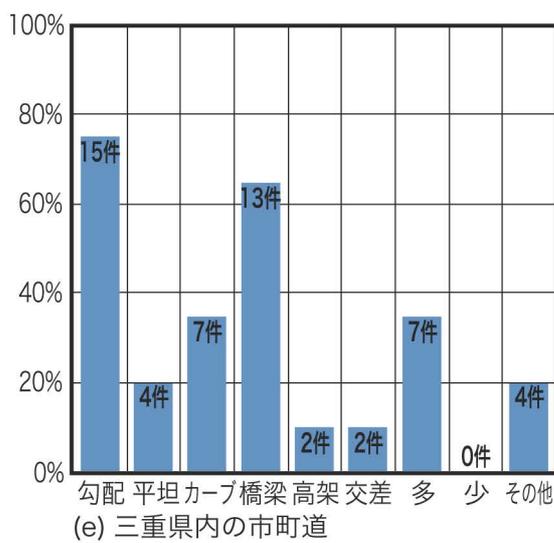
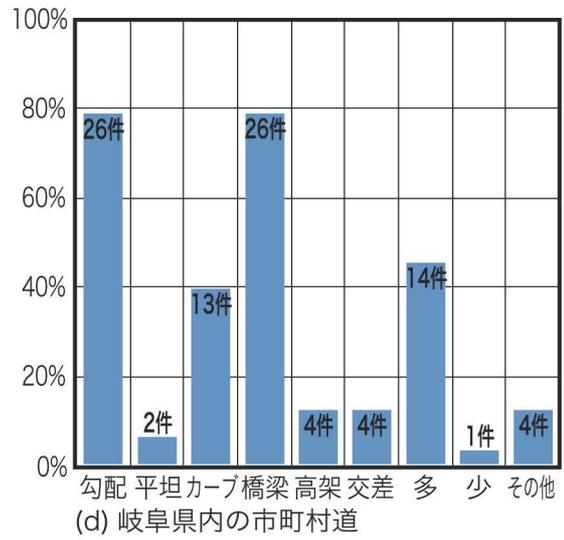
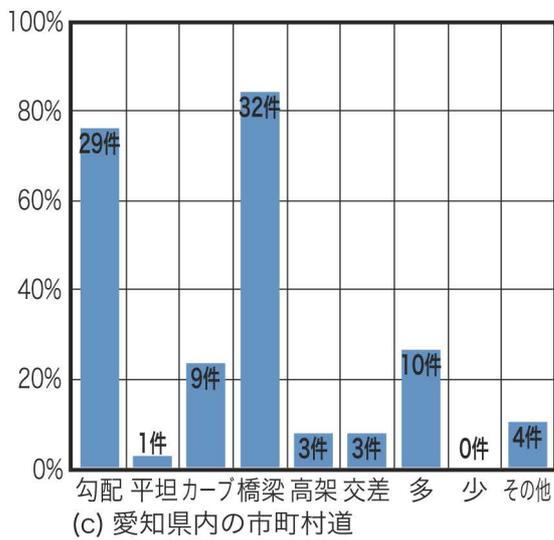
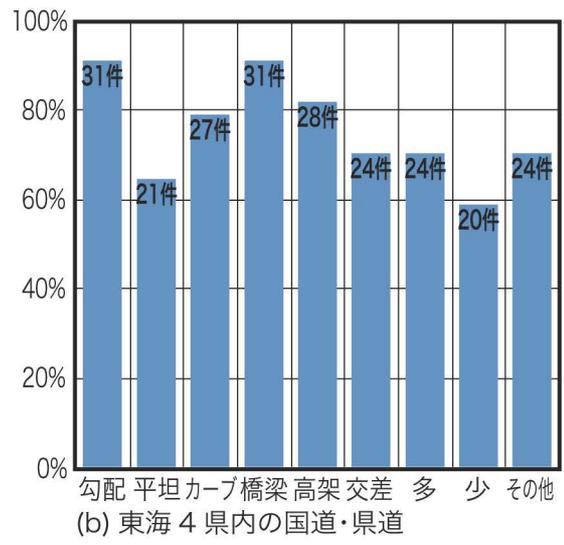
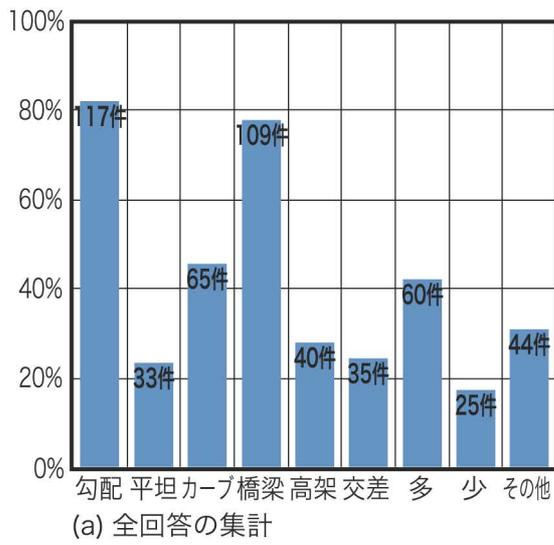


図3.5 凍結防止剤を散布する場所

表3.5 設問5に挙げられた凍結防止剤を散布するその他の場所

区分	凍結防止剤の種類	その他の場所
国道 および 県道	CaCl ₂ NaClの併用	<ul style="list-style-type: none"> ・積雪・凍結する危険な箇所すべて ・交通事故多発箇所やトンネル出口 ・冬季イベント会場周辺やそこへの経路
	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・日陰やトンネル出口 ・降雪・凍結箇所 ・凍結が予想される場所 ・積雪している箇所すべて ・降雪・凍結の可能性のある場所
愛知県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・交通量のある道路で、日陰により雪解けしにくい道路 ・生活するために重要な町道 ・1級・2級市道の内、交通事故の多い道路 ・過去の積雪・凍結の実績に基づく
岐阜県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・日陰になるところ、通学路 ・日照の制約等により路面の蓄熱が見込めなく、凍結状態が継続する箇所
	CaCl ₂ NaClの併用	<ul style="list-style-type: none"> ・歩道橋、通学路 ・スリップ事故の多いところ
三重県内の 市町道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・生活道路を優先 ・過去の実績から凍結被害の多いところ ・過去に凍結した場所や凍結が予測される場所 ・積雪状況
静岡県内の 市町村道	CaCl ₂ の単独使用	<ul style="list-style-type: none"> ・山間部 ・決まって凍結する場所 ・アイスバーンになった場所 ・路面が凍結する恐れのある箇所すべて ・積雪のある路線 ・日当たりの悪い箇所

【第3章の参考文献】

- 1) 三浦尚，外門正直，川村満紀，関博，原忠勝：委員会報告「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」，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.1，pp.29-38，1999
- 2) 熊谷卓士，佐藤圭洋，徳永ロベルト：融氷特性を考慮した凍結防止剤の選定手法に関する一考察，（独）土木研究所寒地土木研究所，平成20年度技術研究発表会，2009年2月26日

第4章 凍結防止剤によるセメントペーストの塩類劣化

4.1 はじめに

第3章の東海4県を対象とした凍結防止剤に関する調査では、96.5%の道路管理者が塩化カルシウムを使用していることから、本実験に用いる凍結防止剤の種類として、塩化カルシウムを選定した。

塩化カルシウム水溶液によるセメント硬化体の塩類劣化については、第2章に示したように、水セメント比35～70%の範囲、特に耐久性が低いと考えられている水セメント比の高いセメントペーストやモルタルを対象とした研究がなされているが、水セメント比が40%以下のものについては、ほとんど検討されていないのが現状である。

そこで本章では、実験対象をポーラスコンクリートに用いられるセメントペーストとし、水セメント比の範囲を、既往の研究で検討されている50%から、ポーラスコンクリートに用いられる20%までの範囲として、既往の研究では未検討のレンジでの、塩化カルシウム水溶液によるセメントペーストの塩類劣化を明確にすることを目的とした。

ここで、塩化カルシウム水溶液の濃度は、既往の研究^{例えば1,2)}によって、水セメント比が35～50%のセメントペーストやモルタルに悪影響を及ぼすことが知られている20℃30wt.%の塩化カルシウム水溶液とした。

4.2 セメントペーストの塩類劣化に関する実験

本節では、塩化カルシウム水溶液による水セメント比20, 35, 50%のセメントペーストの塩類劣化に関する実験を行う。

4.2.1 実験概要

(1) 要因水準と使用材料および調合

表4.1に実験の要因と水準を、表4.2に使用材料を、表4.3にセメントペーストの調合表を示す。

セメントの種類としては、基準となる普通ポルトランドセメントの他に、既往の研究において、塩化カルシウム水溶液に対する化学抵抗性の改善効果のあると報告されている高炉セメントB種、および普通ポルトランドセメントよりもケイ酸三カルシウム ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) を多く含むことによって、強度発現が早い早強ポルトランドセメントを使用した。

またW/C = 50%のセメントペーストについてはノンブリーディングとなるよう高機能特殊増粘剤を、またW/C= 20, 35%のものについても、フロー値が $230\pm 20\text{mm}$ となるよう高性能AE減水剤Hwaまたは低水セメント比用高性能減水剤Uwaを添加した。

表4.1 実験の要因と水準

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント 高炉セメントB種 早強ポルトランドセメント
水セメント比	50%, 35%, 20%

表4.2 使用材料

材料	種類	密度 (g/cm^3)	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.16	Opc
	高炉セメントB種	3.04	BB
	早強ポルトランドセメント	3.14	Hpc
水	水道水	1.00	W
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.07	Hwa
	低W/C用高性能減水剤	1.08	Uwa
	高機能特殊増粘剤	1.06	Vt

表4.3 セメントペーストの調合表とその記号

セメントの種類	W/C (%)	セメント (g/L)	水 (g/L)	混和剤 添加率	混和剤の種類	記号
Opc	50	1225	612	W×3.00	Vt	Opc50
	35	1500	525	C×0.15	Hwa	Opc35
	20	1936	387	C×0.90	Uwa	Opc20
BB	50	1206	603	W×3.00	Vt	BB50
	35	1473	515	C×0.13	Hwa	BB35
	20	1891	378	C×0.65	Uwa	BB20
Hpc	50	1222	611	W×3.00	Vt	Hpc50
	35	1496	524	C×0.38	Hwa	Hpc35
	20	1929	386	C×2.00	Uwa	Hpc20

(2) 練混ぜおよび供試体の作製

W/C = 50%のセメントペーストについては、セメントに徐々に水を加え、流動性が得られた時点で水を加えるのを止めて60秒間練り混ぜた後、残りの水を加えて60秒間練り混ぜて、更にVtを加えて90秒間練り混ぜた。W/C = 35%では、セメントと水とHwaを120秒間練り混ぜた。W/C = 20%については300秒間モルタルミキサで練り混ぜた。練り上がったセメントペーストは、JIS R 5201に従いフロー値を測定した後、φ50×100mm(以下、円柱供試体)および40×40×160mm(以下、角柱供試体)の供試体を、各要因水準の組合せごとに、それぞれ18本および3本作製した。供試体本数は、合計189本である。

(3) 養生

円柱供試体および角柱供試体を、打込みから2日後に脱型し、材齢7日まで標準養生を行った。その後、標準養生を継続する供試体と、20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液中に浸漬する供試体に分けた。

塩化カルシウム水溶液に浸漬する円柱供試体は両端面に、角柱供試体は打込面・底面以外の面に耐薬品性に優れたエポキシ樹脂で被覆処理を施した後、塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

(4) 試験項目

(a) 削孔試験

図4.1に示す小径ドリル型削孔試験機³⁾を用い、 $\phi 3.0\text{mm}$ のダイヤモンドドリルビットを角柱供試体の表面に一定の力(11.8N)で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、角柱試験体の表面から深さ5mmまでの削孔速度を求めた。

(b) 圧縮強度試験

材齢7, 14, 28, 91日まで標準養生した円柱供試体、および材齢7日まで標準養生した後に、塩化カルシウム水溶液に7, 21, 84日間浸漬した円柱供試体の圧縮強度を測定した。ただし、塩化カルシウム水溶液に浸漬した供試体の両端面は、圧縮強度試験直前に供試体研磨機で研磨し、エポキシ樹脂を除去して、平滑化した。

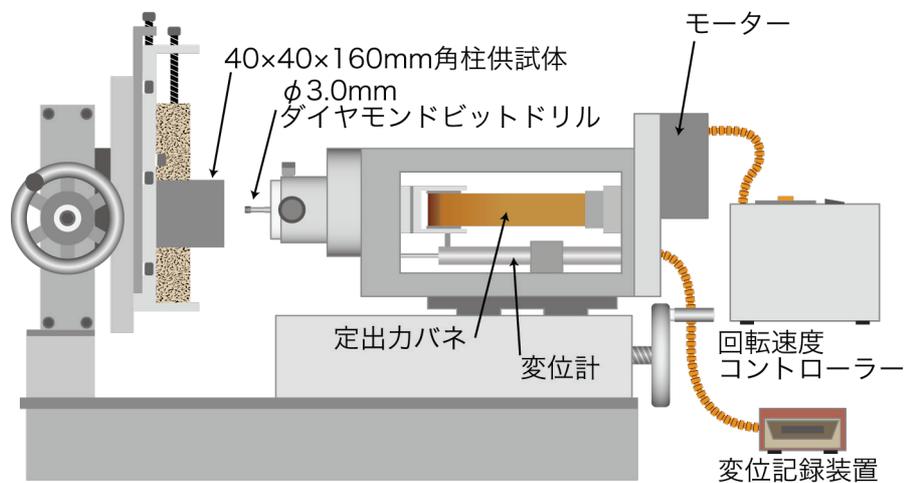


図4.1 小径ドリル型削孔試験機

(c) X線回折分析

図4.2(a)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供試体、および7日間標準養生した後、塩化カルシウム水溶液に84日間浸漬した角柱供試体の打込面・底面部分を厚さ2～3mmにスライスし、各々をメノウ乳鉢で粉砕してX線回折（以下、XRD）分析用試料とした。

(d) 電子線マイクロアナライザ分析

図4.2(b)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供試体、および7日間標準養生した後、塩化カルシウム水溶液に84日間浸漬した角柱供試体を、厚さ1mm程度にスライスした後、打込面または底面を含むように20×10mmに切り出し、超音波洗浄により微粉・油脂等を除去した後、真空乾燥して電子線マイクロアナライザ（以下、EPMA）分析用試料とした。

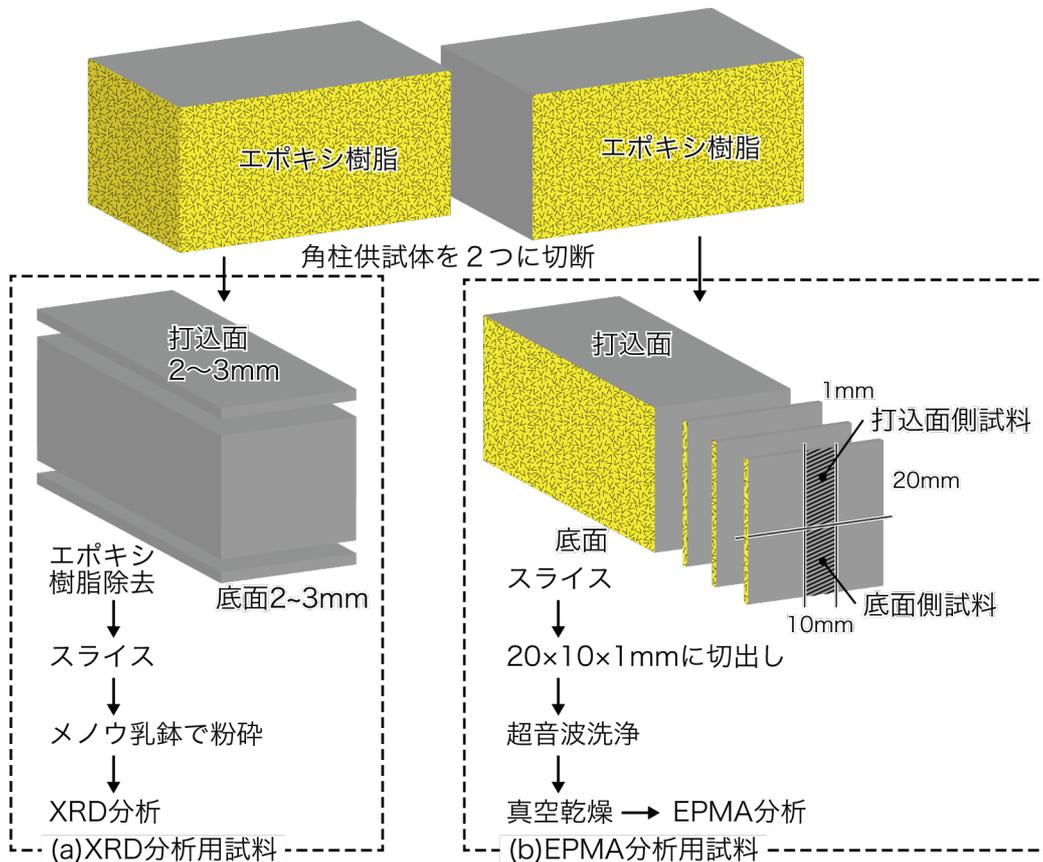


図4.2 XRD分析・EPMA分析用試料の調整フロー

4.2.2 実験結果と考察

(1) 目視による外観および断面の変状観察

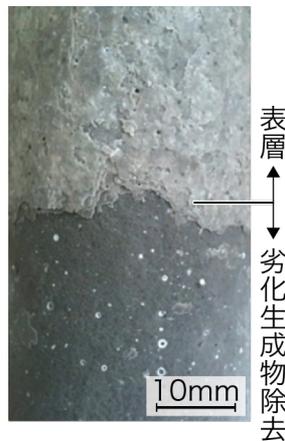
表4.4に、塩化カルシウム水溶液に浸漬した円柱供試体の目視による外観の変状の評価結果を示す。

写真4.1(a)のように、Opc50やHpc50を塩化カルシウム水溶液に84日間浸漬すると、円柱供試体表面は激しく劣化し、セメントペーストは劣化生成物に変化した。劣化生成物を指でこすり落とすと、その下からは健全なセメントペーストが現れた。また、写真4.1(b)に示す角柱供試体をスライスした断面は、底面側にのみ劣化生成物が生成し、その劣化生成物は幾重もの層を成していることがわかった。

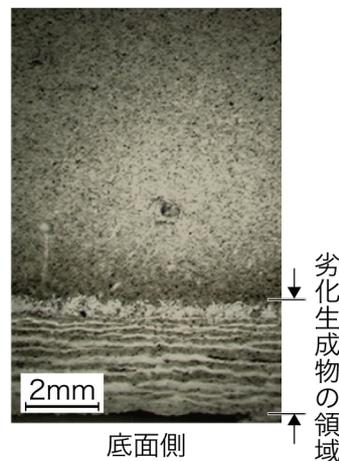
表4.4 塩化カルシウム水溶液に浸漬した円柱供試体の外観の変状

セメントの種類	W/C (%)	浸漬日数 (日)				
		7	21	35	49	84
Opc	50	○	□	□	△	×
	35	◎	○	□	□	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎
BB	50	◎	○	□	□	□
	35	◎	◎	◎	◎	○
	20	◎	◎	◎	◎	◎
Hpc	50	○	□	△	×	×
	35	◎	○	□	△	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎

[注] ◎:変状なし
 ○:表面が0.1~0.3mm程度の薄層で覆われる
 □:薄層が剥がれ始める
 △:表面の一部が剥がれる
 ×:表面全体から劣化生成物がポロポロと剥がれる



(a)円柱供試体の表面



(b)角柱供試体の断面

写真4.1 84日間塩化カルシウム水溶液に浸漬した供試体の表面と断面写真の例(Opc50)

(2) 劣化深さの測定とセメントペースト強度との関係

図4.3に、Opc50を塩化カルシウム水溶液に7, 21, 35, 49, 84日間浸漬した角柱供試体の削孔試験結果を示す。

削孔速度が低下し、一定になった位置を劣化深さとする、底面側においては、浸漬材齢が増えるほど劣化深さが増大し、浸漬84日で2.2mm程度の劣化深さが確認できる。一方で、打込面側の表面はコテ仕上げをせず、打ち込んだまま硬化させたため、わずかな凹凸を検知して、いずれの浸漬日数においても削孔深さ0.1~0.3mm程度で削孔速度が低下しているが、浸漬材齢の増加に伴う劣化深さの増大は観測されていない。

同様に、表4.4で"x"や"△"を付けた調合は、底面側では明確な削孔速度の変化を観測できたのに対し、打込面側では削孔速度の変化を観測できなかった。このことから打込面では劣化が進行しにくい可能性が考えられる。

現時点では、この理由は不明であるが、写真4.1(a)のように、塩化カルシウム水溶液に84日間浸漬したOpc50の円柱供試体の側面にも劣化生成物が生成していることから、打込面だけが特異な条件であると考えられる。

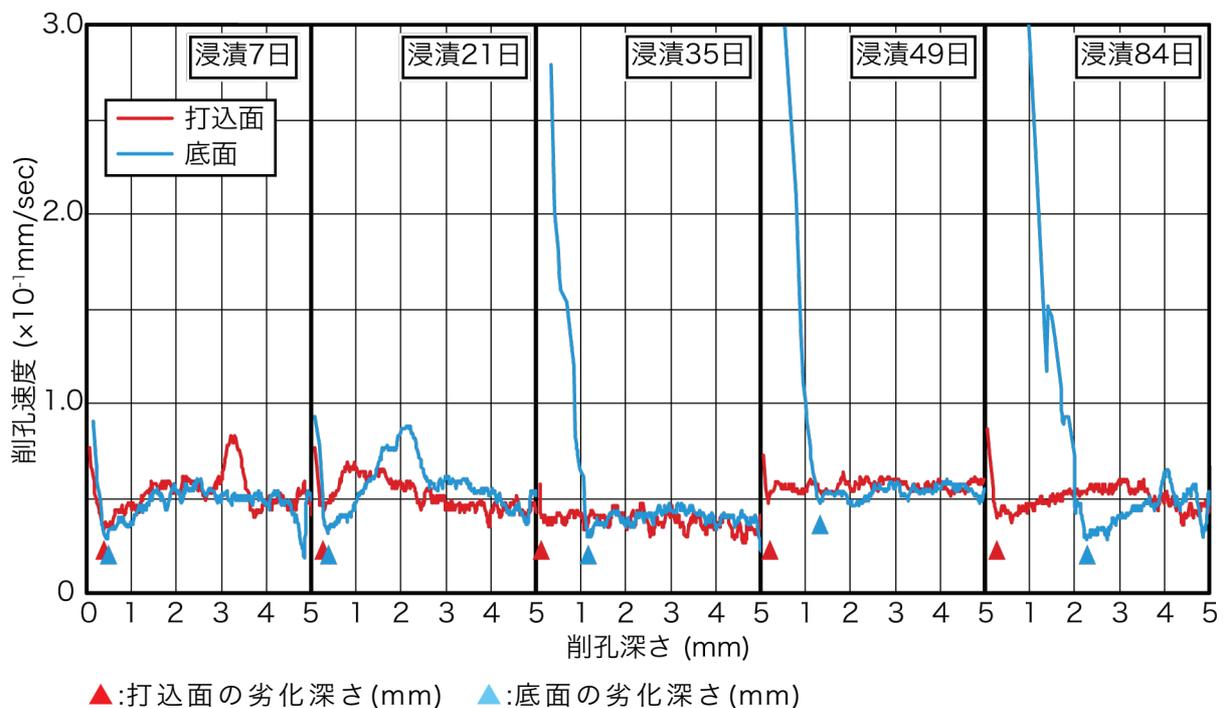


図4.3 7, 21, 35, 49, 84日間塩化カルシウム水溶液に浸漬したOpc50の削孔深さと削孔速度の関係

図4.4(a)～(c)に、塩化カルシウム水溶液に浸漬した日数と削孔試験による底面の劣化深さの関係を示す。

図より浸漬日数に比例して劣化深さは増加しており、削孔試験によって劣化の進行が直線的に進むことが明確となった。

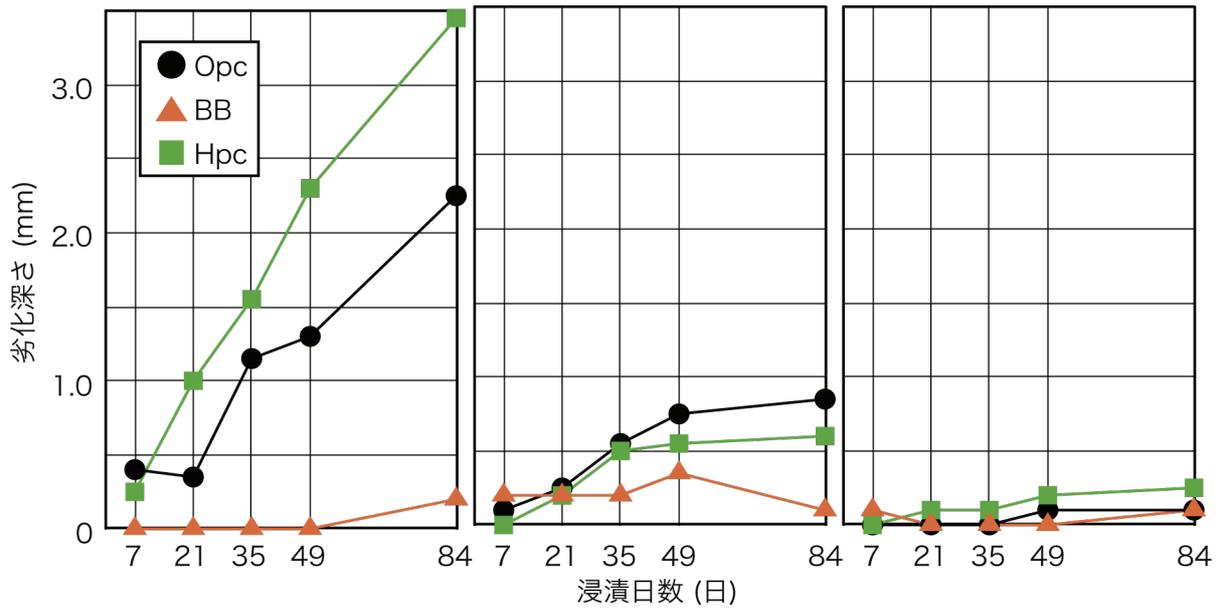
また、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合、水セメント比が小さくなると劣化が深くまで進行しない、若しくは劣化が進行しにくいと考えられる。一方、セメントの種類がBBの場合は、水セメント比には関係なく劣化が進行しにくいことが分かる。これらの結果は、塩化カルシウム水溶液による種々のセメントペーストの劣化状況を確認した報告¹⁾ともほぼ一致している。

図4.5に、標準養生した円柱供試体と塩化カルシウム水溶液に浸漬した円柱供試体の圧縮強度と材齢の関係を示す。通算材齢28日までは、標準養生した円柱供試体と、塩化カルシウム水溶液に浸漬した円柱供試体には、圧縮強度差がほとんどないのに対し、材齢91日では、いずれの調合においても塩化カルシウム水溶液に浸漬させると強度が低下するという結果となった。強度低下の原因の一つとして塩類劣化による断面欠損が考えられるが、セメントの種類がOpcやHpcで水セメント比が20%の場合や、セメントの種類がBBで水セメント比が20, 35, 50%の場合は、図4.4のように表面からの劣化がほとんど進行していないにもかかわらず、強度が低下していることから、断面欠損以外の因子による影響も考えられる。その一因として、高い濃度の塩化カルシウム水溶液にセメントペーストを浸漬すると、水酸化カルシウムが溶出することが報告²⁾されており、これによって組織が疎となったためではないかと考えられる。

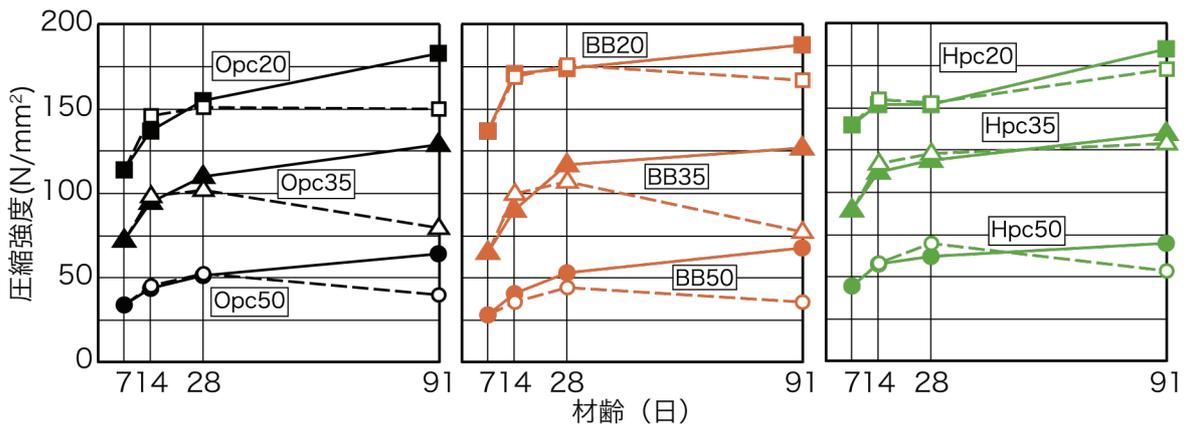
一方で、鳥居ら²⁾やMonosiら⁴⁾の実験では、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に、モルタルやセメントペーストを浸漬したところ、材齢91日では、材齢7日強度の50%以下まで低下したと報告しているが、本実験では、材齢91日において顕著な劣化を示した水セメント比50%で作製したセメントペーストでさえも、材齢7日強度を下まわることはなかった。鳥居ら²⁾やMonosiら⁴⁾の実験と本実験とでは、供試体形状の違いによる試験方法が異なることから、慎重な判断が必要であると考えられる。

図4.6に、材齢7日まで標準養生した円柱供試体の圧縮強度とその後84日間塩化カルシウム水溶液に浸漬した角柱供試体の底面側の劣化深さを示す。

セメントの種類がBBのセメントペーストは、圧縮強度に関係なく劣化しにくく、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合は、材齢7日まで標準養生した供試体の圧縮強度が100N/mm²を超えると劣化しにくくなる傾向がある。



(a) W/C = 50% (b) W/C = 35% (c) W/C = 20%
 図4.4 塩化カルシウム水溶液に浸漬した日数と劣化深さの関係



[塗漬：標準養生
 [白抜：材齢7日まで標準養生後、塩化カルシウム水溶液に浸漬]

図4.5 標準養生した円柱供試体と塩化カルシウム水溶液に浸漬した円柱供試体の圧縮強度の推移

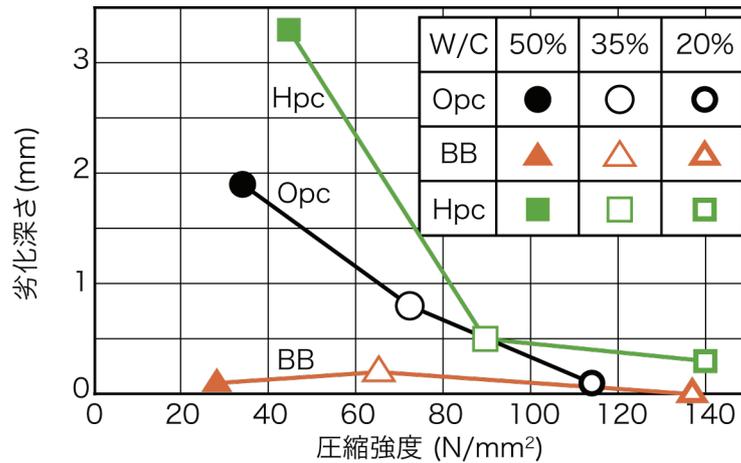


図4.6 7日間標準養生した円柱供試体の圧縮強度とその後84日間塩化カルシウム水溶液に浸漬した供試体の劣化深さの関係

(3) XRD分析およびEPMA分析

図4.7に、標準養生および塩化カルシウム水溶液に浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50, Opc35およびOpc20のXRD測定の結果を示す。

XRD測定では、文献⁵⁾のMonosi法に準拠して合成した $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (以下、複塩3-1-15)に一致する明確なピークがOpc50とHpc50の底面側に現れており、更にOpc35の底面側 10.5° 付近にもわずかなピークがあり、劣化状況と一致することから、底面側が劣化した原因は複塩3-1-15の生成によるものと考えられる。

また複塩3-1-15の生成に伴い水酸化カルシウムのピーク強度が低下していることから、複塩3-1-15の生成には水酸化カルシウムが関与していることがわかる。一方、標準養生を行った角柱供試体の打込面と底面には、明確な組成の違いを見いだすことはできず、塩化カルシウム水溶液への浸漬による劣化を抑制する因子を特定できなかったため、今後の検討課題となった。

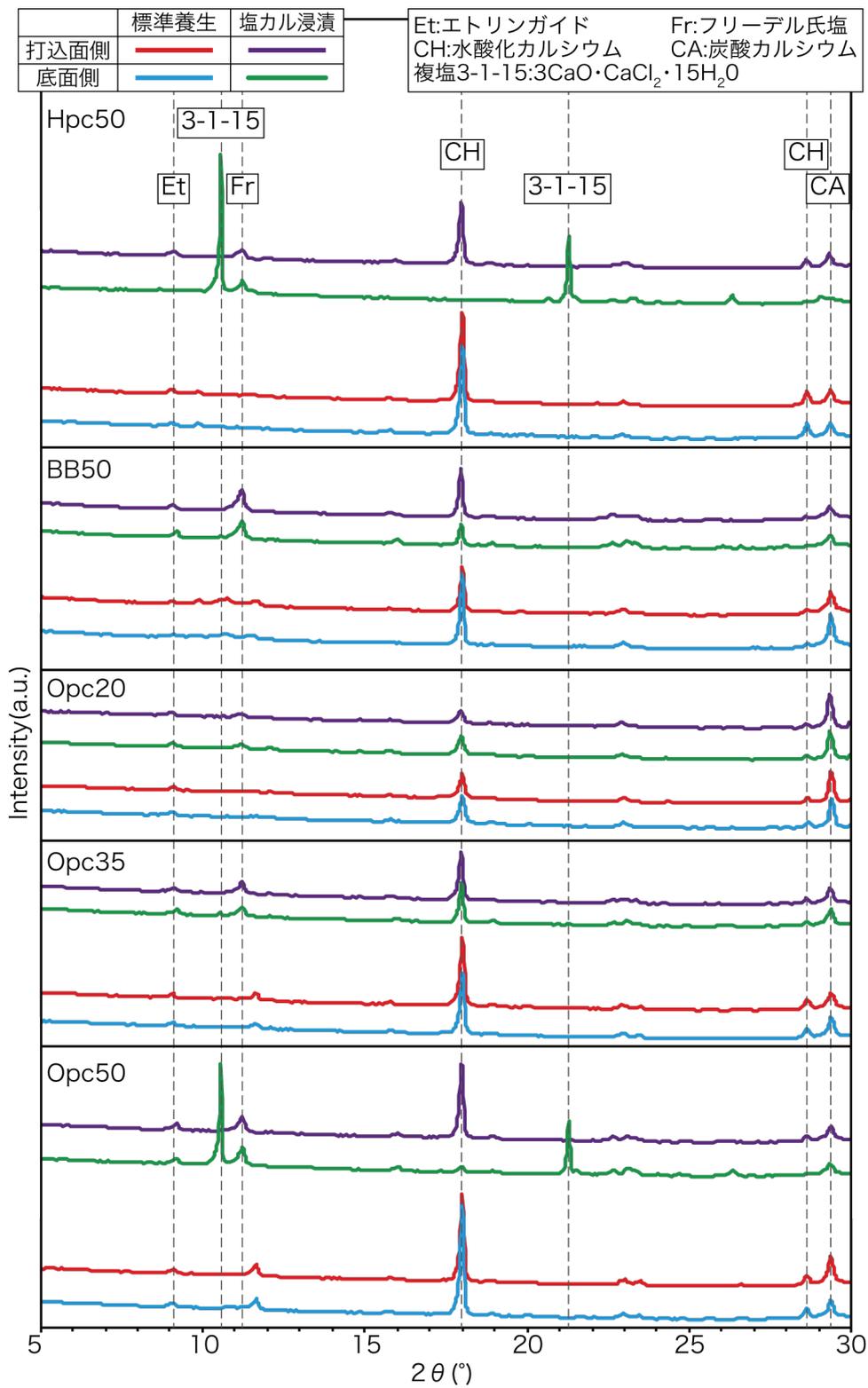


図4.7 XRD測定の結果(材齢91日)

図4.8に、標準養生および塩化カルシウム水溶液に浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50およびHpc35の打込面側並びに底面側のEPMAによる面分析の結果を示す。

Opc, BB, Hpcの中でセメント中に最も多く塩素を含むOpcでさえ、標準養生した試料では、塩素がほとんど検出されないことが確認できた。一方、塩化カルシウム水溶液に浸漬した水セメント比50%の試料では、塩素が深さ7.5mm以上浸入していることがわかる。またHpc35とHpc50を比較すると水セメント比の大きいHpc50の方が深くまで高い濃度で塩素が浸入しており、水セメント比と塩素の浸入深さには相関があることが分かる。

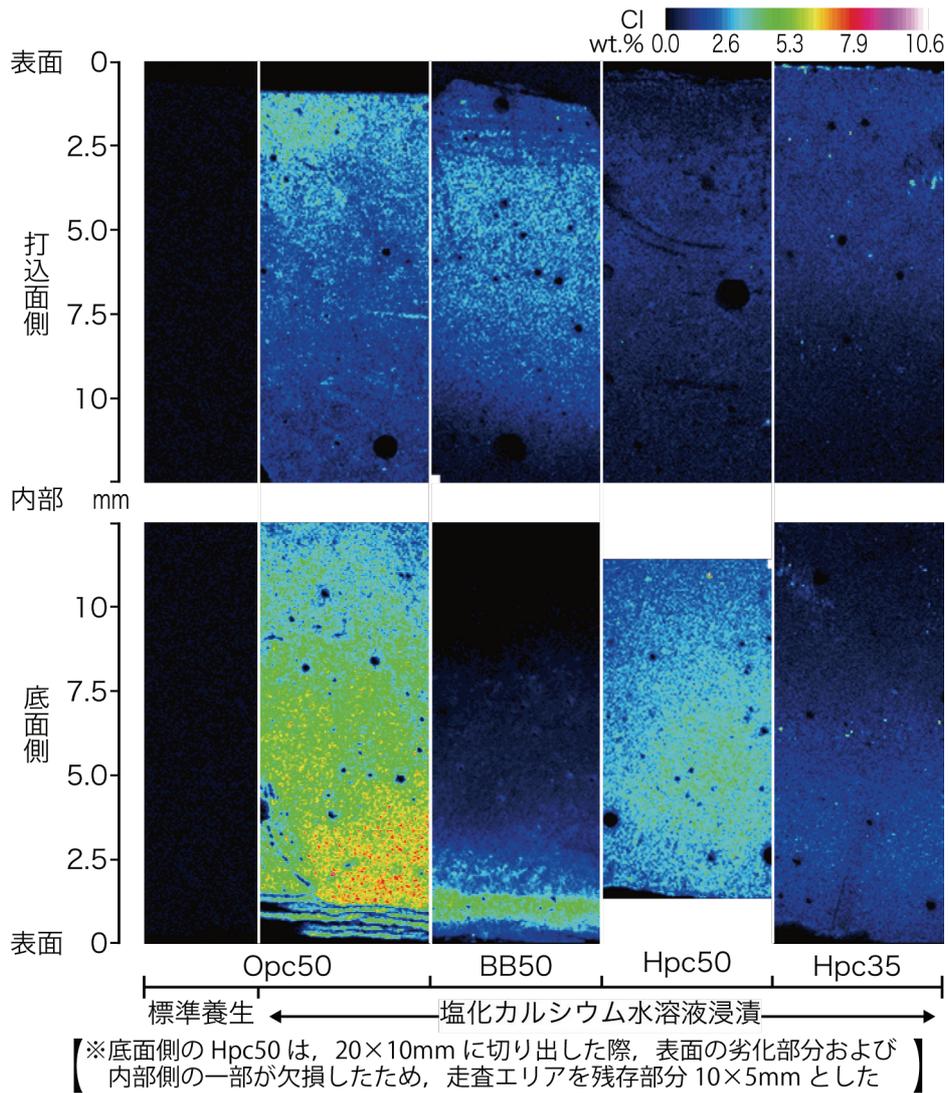


図4.8 EPMAによる塩素元素の面分析(材齢91日)

図4.9に、EPMAによるOpc50の底面側の塩素濃度の分布状況を示す。

劣化生成物が存在する深さ2mm弱までは、積層の模様にあわせて塩素濃度が上下し、劣化生成物とセメントペーストの界面で濃度のピークを迎え、それより内部側では緩やかに濃度が低下していることが見て取れる。劣化生成物は、生成に伴って体積膨張するため、劣化生成物が積層している領域は、劣化生成物が生じていない部分よりも、塩素濃度が希釈されたと考えられる。また劣化生成物が積層している領域よりも以深部および図4.8の打込面にも塩素が浸入しているにもかかわらず劣化していないことから、複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響していることがわかる。

XRD分析およびEPMA分析の結果から、セメントペースト中の塩素濃度がある値以上になると、セメントペースト中の水酸化カルシウムと反応して、複塩3-1-15が生成し、セメントペースト組織を膨張・脆弱化させることによって、更に内部に塩素が浸入しやすい状況を生み出しているのではないかと推察できる。

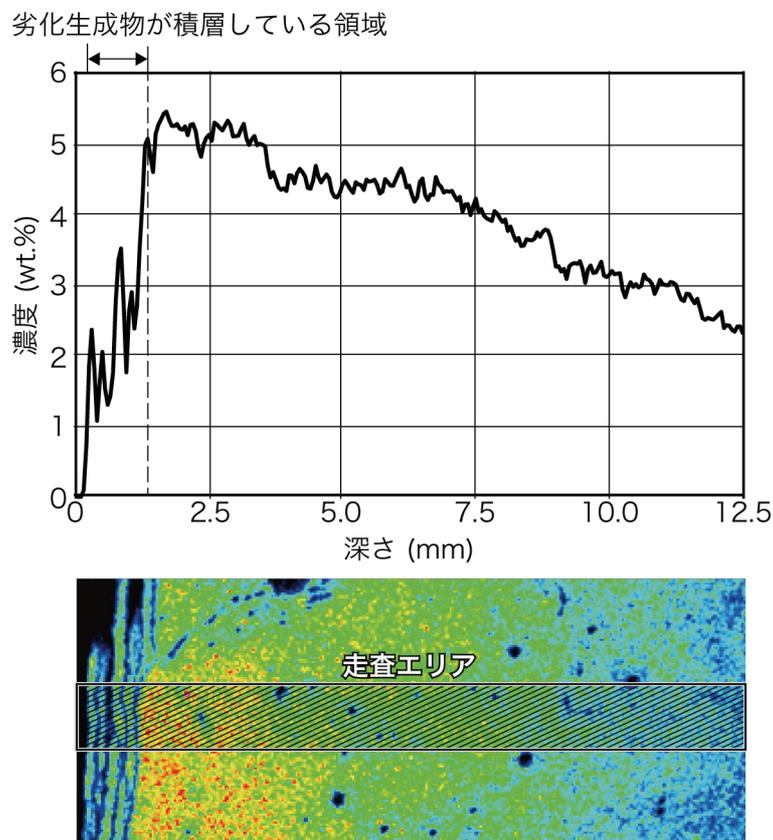


図4.9 EPMAの走査エリアと塩素濃度の分布状況
(Opc50底面側、塩化カルシウム水溶液に浸漬、材齢91日)

4.3 セメントペーストの劣化要因の実験的検討

4.2節で、劣化は供試体の底面や側面では起きたが、打込面では起きにくいという結果となったこと、並びに4.2節と既報⁶⁾(5.2節で詳述)とを比較すると、劣化環境に曝すまでの養生期間によって劣化状況が異なったことから、本節では、底面や側面と打込面との劣化が異なった原因を特定すること、および養生期間がセメントペーストの劣化に及ぼす影響について検討を行う。

4.3.1 実験概要

(1) 共通事項

(a) セメントペーストの使用材料および調合

表4.5に使用材料を、表4.6にセメントペーストの調合表を示す。

水セメント比は、4.2節において、塩化カルシウム水溶液に浸漬することによって、底面が劣化を呈した50%から、劣化抵抗性が高かった20%までの範囲で4水準に変化させた。

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

(b) 練混ぜ

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

いずれの練混ぜにも、モルタルミキサを用いた。

表4.5 使用材料

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

表4.6 セメントペーストの調合表

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

(2) 供試体の部位が劣化に及ぼす影響（実験1）

4.2節では、セメントペーストの供試体底面が劣化し、打込面はほとんど劣化しなかったのに対し、森ら¹⁾は選択的に打込面を劣化させている。これらの結果から、劣化に対する影響要因として、供試体打込み時のブリーディング水の有無、および供試体の作製から脱型までの期間における外気との接触の有無が考えられた。

このため、表4.7に示すようなセメントペーストの打込み時期、および打込み後から脱型までの初期の養生条件を要因として、目視観察および削孔試験による劣化状況の評価を行った。

(a) 供試体の作製および脱型

練上り直後およびブリーディング水が消滅するまで間欠的に練直しを繰り返した後のセメントペーストを、図4.10に示すように、40×40×160mmの角柱供試体型枠に打ち込み、打込面の半分をポリエチレン製ラップフィルム（以下、PEフィルム）で被覆することによって外気と遮断した。なお、練直しは、15分に1回の頻度で、モルタルミキサで30秒間練り混ぜた。また、ブリーディング水が生じなかったものについても、練直しを行い、1時間以上経過してから打ち込んだ。24時間後に脱型し、打込面および底面以外の面を、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

表4.7 実験1の要因と水準

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

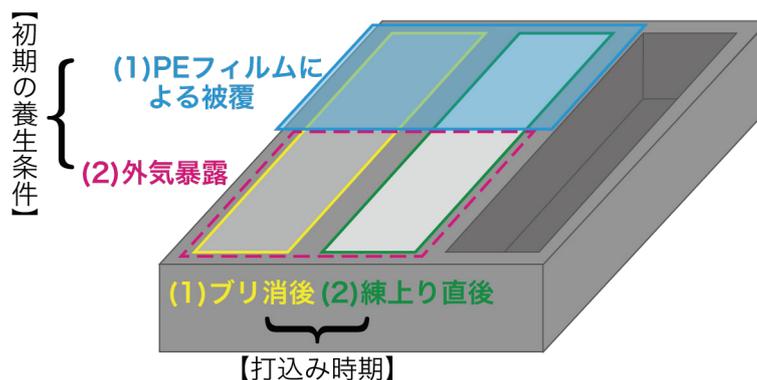


図4.10 実験1の角柱供試体の作製方法

(b) 養生

材齢7日まで標準養生を行った後、塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

(c) 削孔試験

セメントペーストの表層部からの劣化深さを定量的に評価する目的で、供試体の打込面に対して、図4.1に示す小径ドリル型削孔試験機³⁾を用い、φ3.0mmのダイヤモンドドリルビットを11.8Nの力で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、供試体の表面から深さ3mmまでの削孔抵抗を求めた。試験材齢は91日（塩化カルシウム水溶液に浸漬後84日）とした。

(3) 標準養生期間が劣化に及ぼす影響（実験2）

セメントペーストの標準養生期間を、4.2節では7日としたのに対し、既報⁶⁾では28日間とし、同じ濃度の塩化カルシウム水溶液に浸漬したところ、削孔試験³⁾による劣化深さに明らかな違いが生じた。

このため、表4.8に示すように、標準養生期間を要因として削孔試験を行った。

(a) 供試体の作製および脱型

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

(b) 養生

表4.8に示す所定の材齢まで標準養生を行い、その後塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

(c) 削孔試験

実験1と同様に、供試体の打込面および底面に対して、表面から深さ3mmまでの削孔抵抗を求めた。試験材齢は、表4.8による。

表4.8 実験2の削孔試験を行う材齢（日）

型枠中	標準養生	塩化カルシウム水溶液 浸漬日数			
		5	12	26	89
1	1	5	12	26	89
	3	3	10	24	87
	6	---	7	21	84
	27	---	---	---	63
材齢		7	14	28	91

4.3.2 実験結果と考察

(1) 実験1における供試体の目視観察

写真4.2に、塩化カルシウム水溶液に浸漬した供試体の材齢14, 28, 91日の打込面の状況を示す。浸漬日数は、それぞれ7, 21, 84日である。

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

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

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

		Cp50		Cp40		Cp30		Cp20	
		練直後	ブリ消後	練直後	ブリ消後	練直後	ブリ消後	練直後	ブリ消後
【浸漬7日】	暴露								
	被覆								
【浸漬21日】	暴露								
	被覆								
【浸漬84日】	暴露								
	被覆								

※練直後:練上り直後

写真4.2 打込み時期と養生条件による劣化状況の差

(2) 実験1における削孔試験による劣化深さの測定

図4.11(a)~(d)に、塩化カルシウム水溶液に84日間浸漬したCp30、Cp40およびCp50の削孔試験結果を示す。

削孔速度が低下し、一定になった箇所を劣化深さ（図中の▲印）とし、セメントペーストの打込み時期，すなわち練上り直後とブリ消後とを比較（図4.11(a)と図4.11(b)との比較，並びに図4.11(c)と図4.11(d)との比較）すると，劣化深さに大きな差がないことがわかる。すなわち，4.3.2(1)節の目視の結果と併せて，セメントペーストの打込み時期によるブリーディング水の有無が劣化に及ぼす影響は小さいと言える。

また，初期の養生条件の影響，すなわち，被覆部分と暴露部分（図4.11(a)と図4.11(c)との比較，並びに図4.11(b)と図4.11(d)との比較）について注目すると，Cp30は，ほぼ同じ劣化深さとなっている。一方で，Cp50では，被覆部分の劣化深さが1.5mm程度まで進行しているのに対し，暴露部分は0.3mm程度と，全く異なる傾向を示している。Cp50と同様にCp40でも，わずかに被覆部分よりも暴露部分の方が，劣化抵抗性が高くなっている。

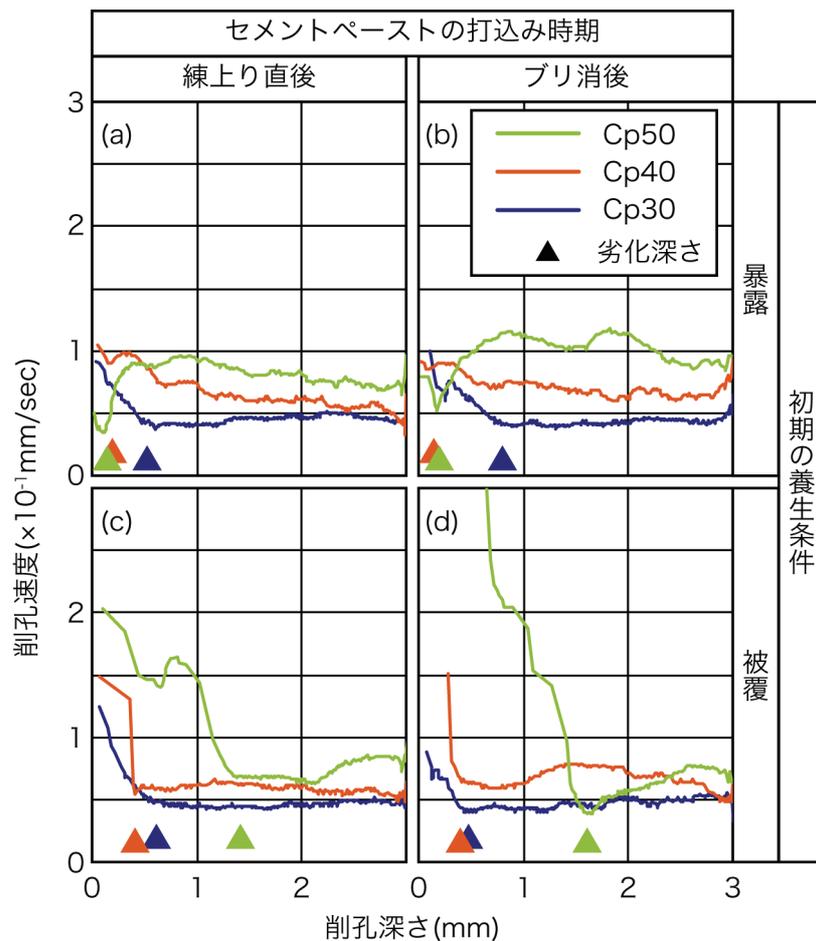


図4.11 打込み時期および初期の養生条件が84日間塩化カルシウム水溶液に浸漬したセメントペーストの劣化に及ぼす影響

一般に同一材料であれば、水セメント比が小さい方が劣化抵抗性は高いと考えられるが、本実験の暴露部分（図4.11(a)や図4.11(b)）では、水セメント比の大きいCp50やCp40の劣化深さの方がCp30よりも浅くなっている。

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

(3) 実験2における削孔試験による劣化深さの測定

4.3.2(2)節と同様に、図4.12に、塩化カルシウム水溶液に浸漬した日数と削孔試験によって求められた劣化深さとの関係を示す。

図より、劣化抵抗性は底面より打込面の方が高いこと、底面の劣化深さは浸漬日数に比例して増大すること、および水セメント比が大きいほど劣化抵抗性が低いことが明らかとなり、これらは4.2節のOp_cを用いたセメントペーストの劣化の傾向と一致している。また、標準養生の期間を長くすることによって、底面側は、概ね劣化抵抗性が向上することがわかる。これは、標準養生の長期化によってセメントペースト組織が密実となり、塩化カルシウム水溶液の浸入を抑制したためと考えられる。一方、打込面では、標準養生期間の影響を確認することはできず、劣化抵抗性に対しては、標準養生期間よりも炭酸化の影響が大きいことがわかる。

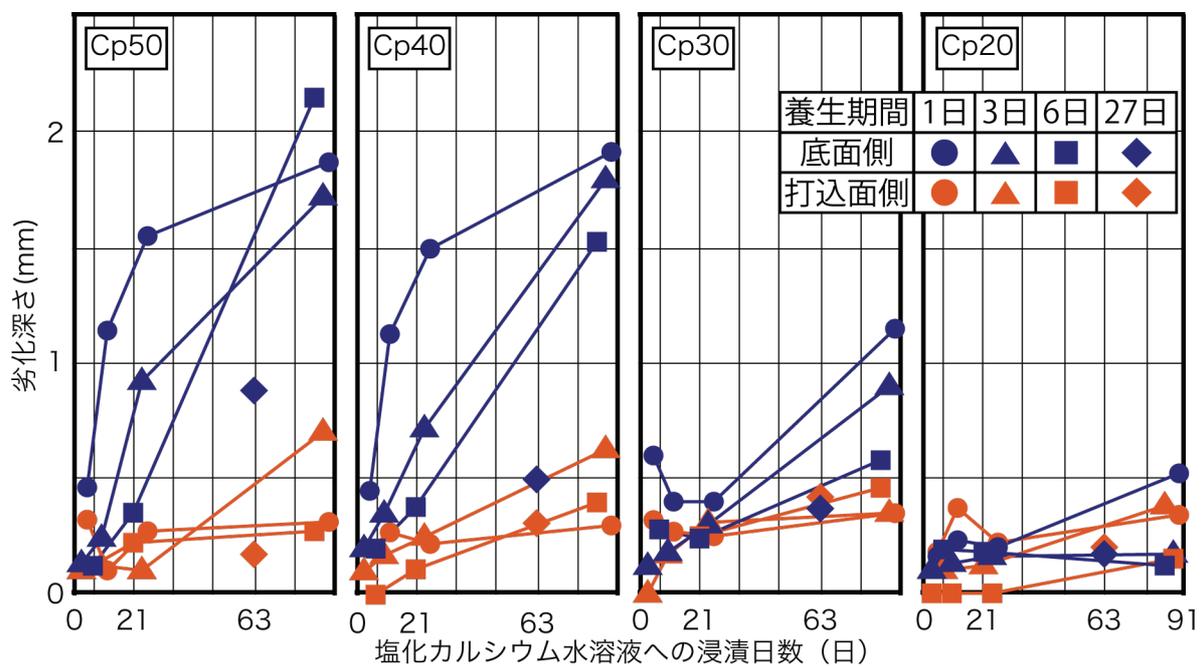


図4.12 塩化カルシウムに浸漬した日数と劣化深さの関係

4.4 まとめ

セメントの種類を普通ポルトランドセメント，高炉セメントB種，早強ポルトランドセメントとし，各々の水セメント比を50，35，20%としたセメントペーストについて，20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液による化学的劣化状況に関する検討，およびセメントの種類を普通ポルトランドセメントとし，水セメント比を50，40，30，20%としたセメントペーストの化学的劣化の要因について検討した結果，以下のような知見が得られた。

- (1) セメントの種類が普通ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントの場合は，水セメント比を低くすると劣化抵抗性が向上する。一方高炉セメントB種の場合は，いずれの水セメント比においても普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントよりも劣化抵抗性が高い。
- (2) 塩化カルシウム水溶液に長期間浸漬した供試体の圧縮強度は，セメントの種類に関係なく低下する。
- (3) 劣化は複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成が原因と推察され，その生成には水酸化カルシウムが関与していると考えられる。
- (4) 複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており，セメントペースト中の塩素濃度がある値以上にならないと，複塩3-1-15が生成しないと考えられる。
- (5) セメントペーストから生じるブリーディング水が，劣化に及ぼす影響は小さく，セメントペーストを打ち込んでから脱型するまでの期間に，外気と接触したことによる炭酸化が劣化に及ぼす影響が大きい。
- (6) 今回の実験範囲では，劣化は供試体の底面や側面では起こるが，打込面では起こりにくいという結果となった。この原因は，セメントペースト表面の炭酸化が大きく影響していることがわかった。
- (7) 標準養生の期間を長く設定することによって，セメントペースト組織が密実となり，塩化カルシウム水溶液に対する劣化抵抗性が向上すると考えられる。しかし，養生期間の長期化よりも，炭酸化の方が及ぼす影響は大きい。

【第4章の参考文献】

- 1) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, 2012
- 2) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: NaClおよびCaCl₂溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 3) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集(621), pp.1-8, 2007.11
- 4) S. Monosi, I. Alvera and M. Collepardi: Chemical attack of calcium chloride on the Portland Cement paste, II Cemento, Vol.86, No.2, pp.97-104, 1989
- 5) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一, 小松一生: コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である3CaO・CaCl₂・15H₂Oの合成とその基礎物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.420-426, 2011
- 6) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.697, pp.341-347, 2014.3

第5章 凍結防止剤によるポーラスコンクリートの塩類劣化

5.1 はじめに

第4章で検討した塩化カルシウム水溶液によるセメントペーストの塩類劣化では、水セメント比を35、50%とした普通ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントで作製したペーストは、30wt.%の塩化カルシウム水溶液によって、表面から劣化していくことが明らかとなった。一方で、水セメント比を20%とした場合には、劣化抵抗性が向上し、浸漬日数84日では劣化しないことがわかった。

一方、セメントの種類を高炉セメントB種とした場合は、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントとは異なり、水セメント比に関係なく劣化抵抗性が高いことがわかった。

これらのことから、セメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比35%以上としたポーラスコンクリートのペーストは、図5.1に示すように、表面からセメントペーストが劣化し、健全なセメントペーストがなくなった時点で、ポーラスコンクリートが崩壊することが予測される。

一方で、第4章で得られた新たな知見として、セメントペーストが炭酸化すると、塩化カルシウムに対する劣化抵抗性が向上することがわかった。ポーラスコンクリートは、連続空隙によって、ポーラスコンクリートの内部も外気と接し、セメントペースト膜が炭酸化しやすい環境となることから、図5.1に示したような劣化を呈さない可能性も考えられる。

そこで、本章では、塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの塩類劣化とそのメカニズムについて検討する。

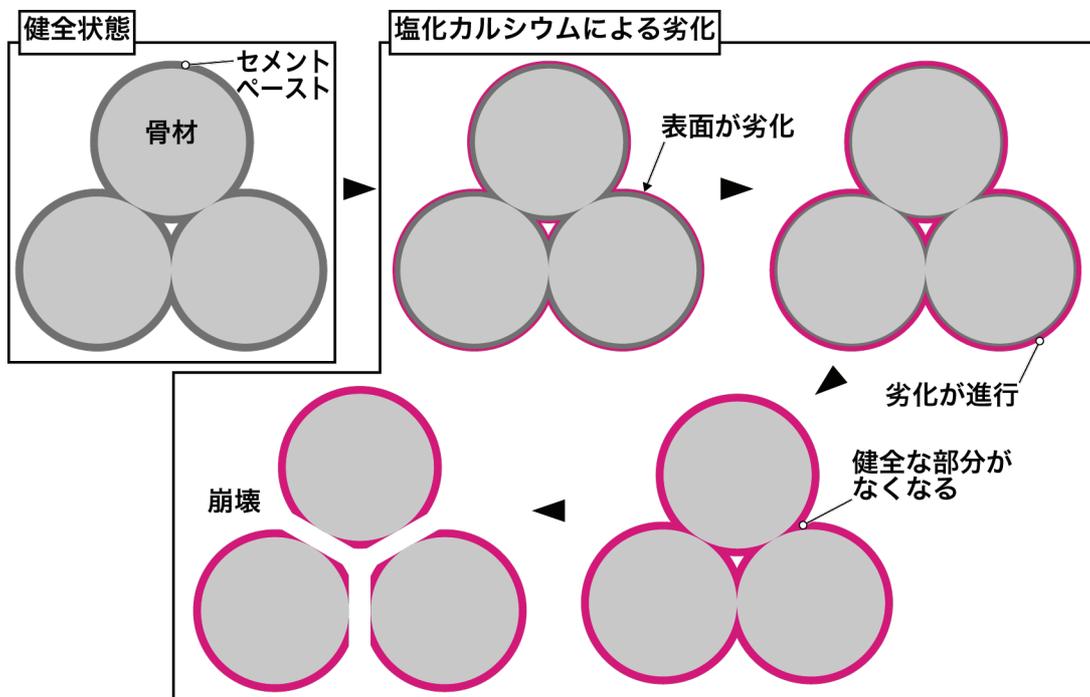


図5.1 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化モデルの予測

5.2 ポーラスコンクリートの塩類劣化に関する実験

本節では、セメントの種類を普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種とし、セメントペーストの水セメント比を20, 25, 30, 35, 40%としたポーラスコンクリートおよびそのセメントペーストを、20°C 30wt.%塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬し、化学的劣化状況について検討する。

5.2.1 実験概要

(1) 要因水準と使用材料および調合

表5.1にポーラスコンクリートの実験の要因と水準を示す。

実験要因のうち、セメントの種類としては、基準となる普通ポルトランドセメントの他に、既往の研究¹⁾や第4章において、塩化カルシウム水溶液に対する劣化抵抗性が高い高炉セメントB種を使用した。またセメントペーストの水セメント比を20~40%の範囲で5水準に変化させた。

表5.2に使用材料を、表5.3に調合表を示す。

W/C = 35, 40%のセメントペーストについては、ノンブリーディングとなるよう高機能特殊増粘剤Vtを、またW/C = 20, 25, 30%のものについても、フロー値が190±20mmとなるよう高性能AE減水剤Hwa, または低水セメント比用高性能減水剤Uwaを添加した。また、ポーラスコンクリートの設計空隙率は20%で一定とした。

表5.1 実験の要因と水準

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント
	高炉セメントB種
水セメント比	20%, 25%, 30%, 35%, 40%

表5.2 使用材料

材料	種類・特性	記号
セメント C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
	高炉セメントB種 密度:3.04g/cm ³	BB
水	地下水	W
粗骨材	単粒度碎石S-13 (6号) 密度:2.73g/cm ³	G
	岩質:硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	
化学混和剤	高性能AE減水剤: カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤: ポルカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤: アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩, 特殊ポリマー	Vt

表5.3 ポーラスコンクリートの調合表とその記号

セメントの種類	W/C (%)	単体量 (kg/m ³)			化学混和剤		記号
		C	W	G	記号	添加率(%)	
Opc	20	426	85	1552	Uwa	C×1.00	Opc20
	25	388	97		Uwa	C×0.35	Opc25
	30	357	107		Hwa	C×0.15	Opc30
	35	330	116		Vt	W×0.50	Opc35
	40	307	123		Vt	W×2.00	Opc40
BB	20	416	83	1552	Uwa	C×0.50	BB20
	25	380	95		Uwa	C×0.28	BB25
	30	350	105		Hwa	C×0.13	BB30
	35	324	113		Vt	W×0.50	BB35
	40	302	121		Vt	W×2.00	BB40

(2) 練混ぜと供試体の作製

本実験では、ポーラスコンクリート円柱供試体（以下、POC供試体）およびセメントペーストのみの角柱供試体（以下、セメントペースト供試体）を作製し、実験を行った。

練混ぜはセメントペースト先練りとし、セメントペースト量については、セメントペースト供試体の作製用に、予め2リットル多くなるよう計量した。セメントペーストの練混ぜは、W/C = 35, 40%では、セメントと水を60秒間練り混ぜた後にVtを加えて90秒間練り混ぜた。W/C = 20, 25%では、セメントと水とUwaを180秒間練り混ぜた。W/C = 30%では、セメントと水とHwaを90秒間練り混ぜた。

セメントペーストの練上り後に2リットル取り分け、残りのセメントペーストに粗骨材を加えて60秒間練り混ぜた。ミキサには二軸強制練りミキサを使用した。

取り分けたセメントペーストは、40×40×160mm型枠に1層で詰め、上端がほぼ平坦になるまで振動を加えた後、コテで平滑に仕上げ、セメントペースト供試体とした。

練り混ぜたポーラスコンクリートは、事前に計量した所定量をφ100×200mm型枠に2層に分けて詰め、各層をφ16mmの突き棒で締固め、型枠上端に天端を揃えるようにコテで仕上げ、POC供試体とした。

(3) 養生

打込みから2日後に供試体脱型し、材齢28日まで標準養生を行った。その後ステンレス製水槽（2.0×0.9×0.5m）内にて塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

ただし角柱供試体の場合、打込面および底面以外の面は、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理を施してから、塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

(4) 試験項目

表5.4に試験項目を，図5.2に試験材齢を示す。

(a) 削孔試験

劣化したセメントペーストの表層部からの劣化深さを定量的に評価する目的で，セメントペースト供試体の底面に対して，図5.3に示す小径ドリル型削孔試験機⁴⁾を用い，φ3.0mmのダイヤモンドドリルビットを11.8Nの力で押し付けながら，2000rpmで定速回転させ，削孔深さと時間の関係を測定し，セメントペースト供試体の表面から深さ5mmまでの削孔速度を求めた。試験材齢は，標準養生28日および塩化カルシウム水溶液浸漬後14，28，42，56，91日とした。

表5.4 試験項目

使用供試体	試験項目
POC供試体	圧縮強度試験
セメントペースト供試体	削孔試験（図5.3参照）
	EPMA分析（図5.4参照）

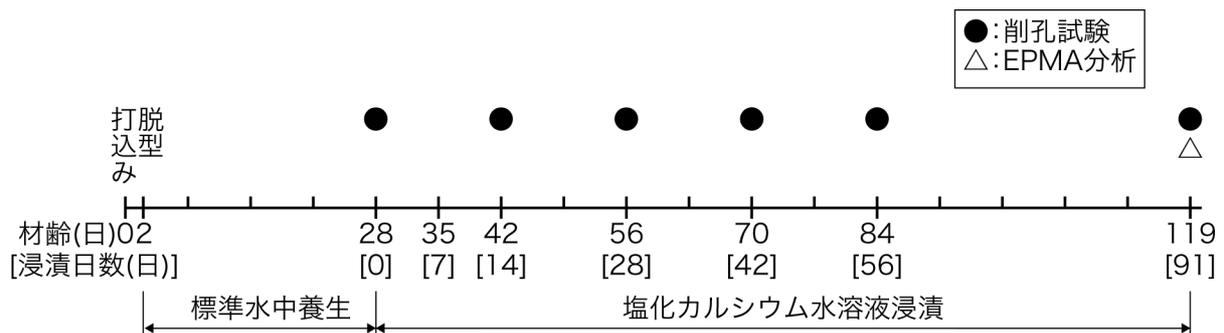


図5.2 試験材齢

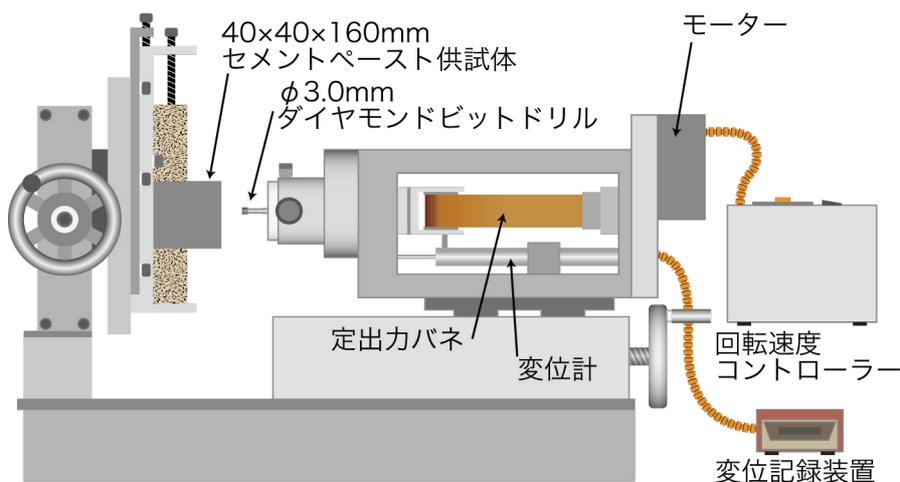


図5.3 小径ドリル型削孔試験機（図4.1の再掲）

(b) EPMA分析

図5.4に示すように、塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬したセメントペースト供試体を厚さ1mm程度にスライスした後、底面を含むように15×5mmに切り出し、超音波洗浄により微粉・油脂等を除去後、真空乾燥し、EPMAによって塩素元素（以下、塩素）の面分析および定量分析を行った。

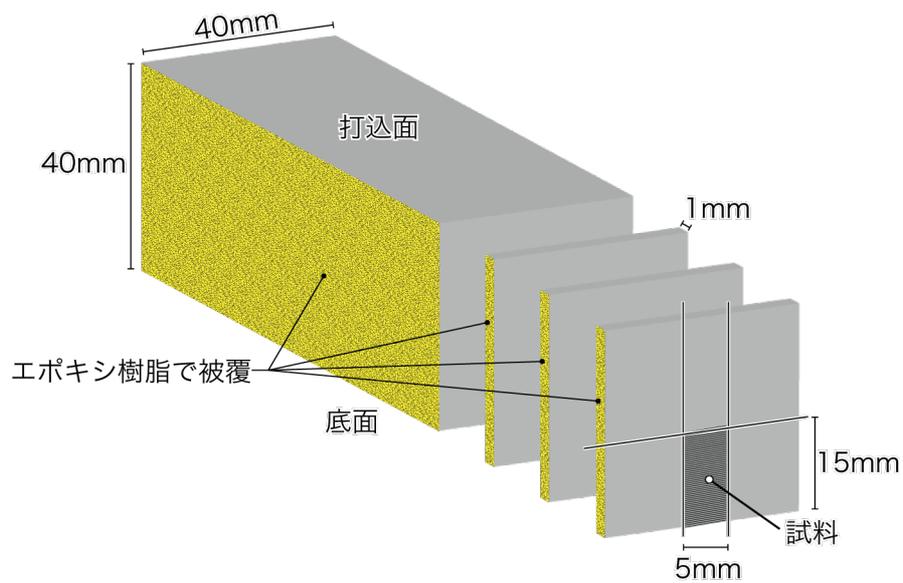


図5.4 EPMA分析を行う試料

5.2.2 実験結果と考察

(1) 目視によるポーラスコンクリート供試体の変状観察

表5.5に、塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の外観の変状を示す。また、写真5.1に、塩化カルシウム水溶液に浸漬したOpc40のPOC供試体の表面部の劣化の進行状況を、写真5.2に剥離したセメントペースト膜の破片を示す。

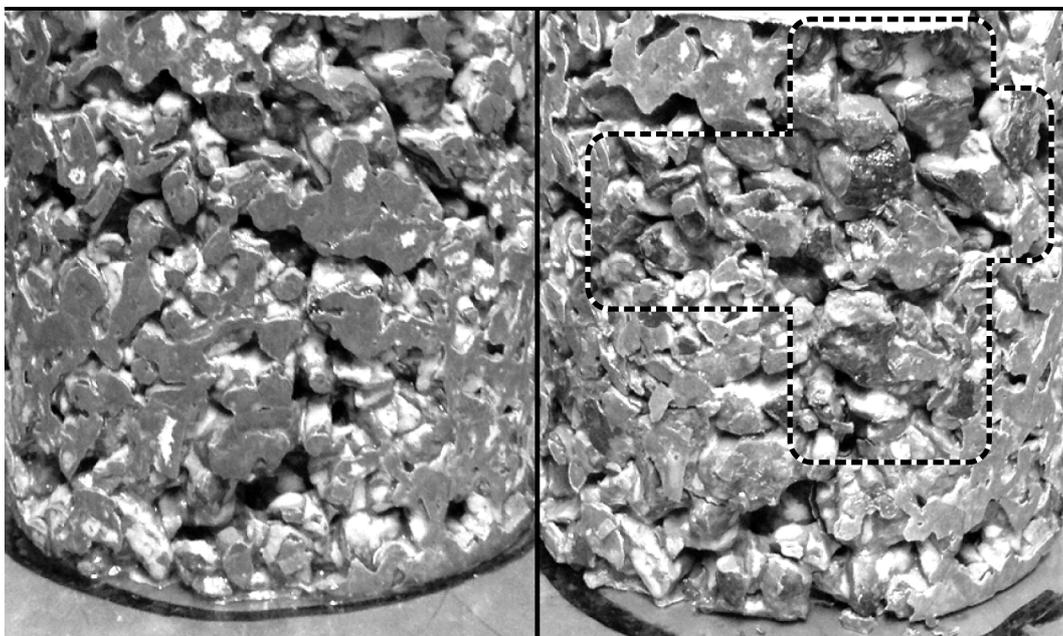
表5.5 塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の外観の変状

POC供試体の種類	浸漬日数(日)					
	7	14	28	42	56	91
Opc40	○	○	△	×	×	×
Opc35	○	○	△	×	×	×
Opc30	○	○	○	△	×	×
Opc25	○	○	○	○	○	○
Opc20	○	○	○	○	○	○
BB40	○	○	○	○	○	○
BB35	○	○	○	○	○	○
BB30	○	○	○	○	○	○
BB25	○	○	○	○	○	○
BB20	○	○	○	○	○	○

[注] ○:変状なし(ただし、炭酸カルシウムの沈積は有り)

△:表面からセメントペースト膜の破片が剥がれる

×:供試体が崩壊



(a) 浸漬14日

(b) 浸漬28日

写真5.1 塩化カルシウム水溶液に浸漬したOpc40の表面部の劣化の進行状況の例

[(b)の点線内はセメントペースト膜が剥がれ、骨材が露出した部分]

Opc40は浸漬29日に、Opc35は浸漬35日にPOC供試体の中央付近に亀裂が生じ、POC供試体を掴もうとすると二つに割れ、指でPOC供試体表面を押すと骨材が剥落した。またOpc30については、浸漬56日にPOC供試体上端を掴んだところ、自重で破壊した。写真5.3に水槽内で崩壊したPOC供試体の例を示す。

一方、セメントの種類がBBのPOC供試体は、浸漬91日までセメントペースト膜が剥がれ落ちることはなかった。

ここで、4.2.2(1)節のセメントペーストで作製した円柱供試体側面の劣化状況と比較すると、高炉セメントB種で作製した水セメント比が50%や35%のペースト供試体は、表面が劣化したのに対し、POC供試体では、いずれの水セメント比においても、外観上の変状を生じることはなかった。この原因として、4.3節で明らかとなったセメントペーストの炭酸化により、ポーラスコンクリートの連続空隙によって、ポーラスコンクリートの内部も炭酸化し、劣化抵抗性が向上したこと、および塩化カルシウム水溶液に浸漬する前の初期の養生期間の差（4.2節のペーストの円柱供試体:7日、POC供試体:28日）が考えられる。

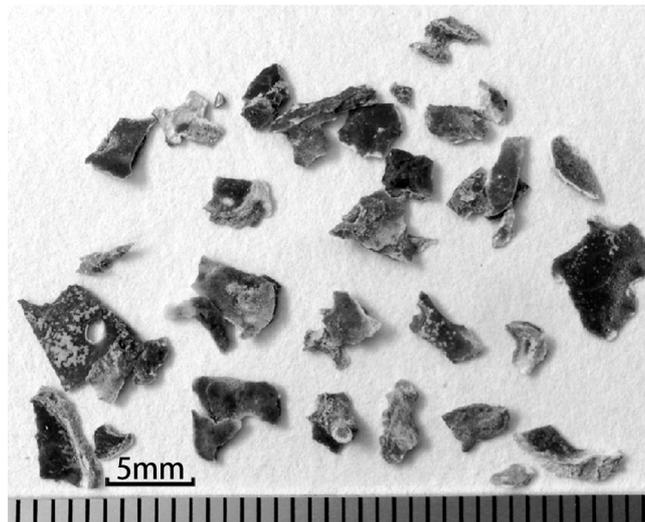


写真5.2 Opc40の供試体から剥離したセメントペースト膜の破片の例

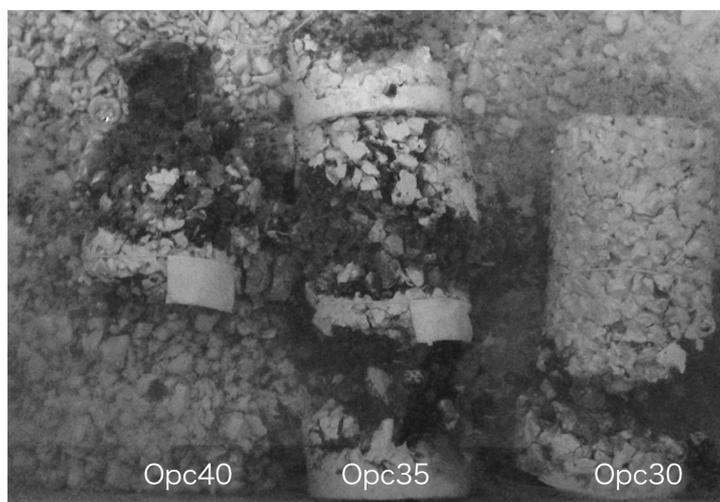
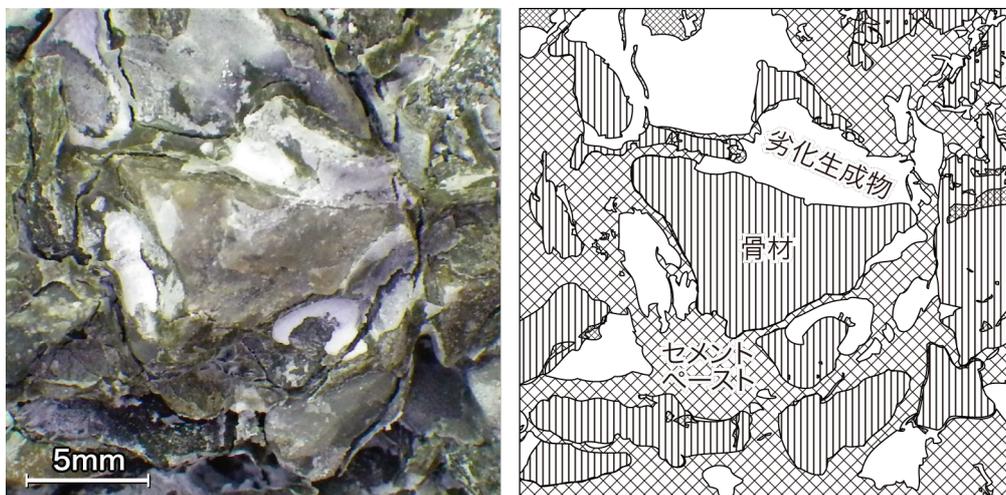


写真5.3 塩化カルシウム水溶液浸漬したPOC供試体の崩壊状況の例（浸漬56日）

写真5.4に崩壊したOpc40のPOC供試体の崩壊面を示す。剥がれ落ちた骨材が付着していた部分は、骨材の形に白くなっており、骨材とセメントペースト膜の界面で劣化生成物が生じ、生成に伴う膨張圧によって骨材からセメントペースト膜が剥離し、ポーラスコンクリート中の骨材と骨材との接合が維持できなくなることによって崩壊に至ったと考えられる。

これらのことから、セメントの種類にBBを用いたポーラスコンクリートは、塩化カルシウムによる塩類劣化に対する抵抗性が高く、セメントの種類にOpcを用いたポーラスコンクリートは、かなり低い水セメント比にしないと、塩化カルシウムによって崩壊してしまう可能性があることがわかった。

BBの高い劣化抵抗性については、劣化の反応物となる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、高炉スラグの反応によって消費されることが原因²⁾であると考えられる。

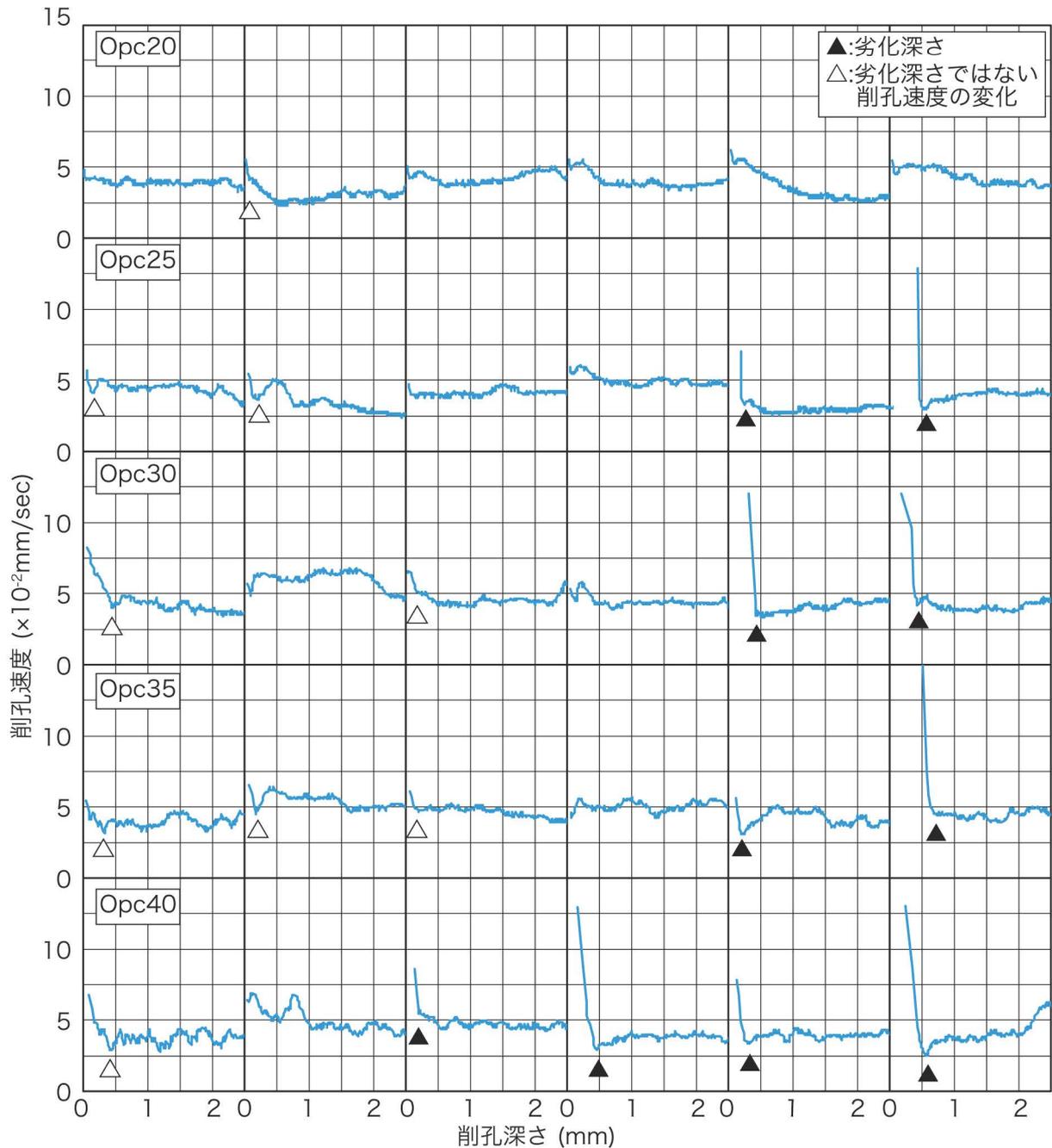


右図の網目内は、セメントペースト膜が残存している部分
 縦縞内は、セメントペースト膜が剥離し、骨材が露出した部分
 白い部分は、セメントペースト膜と骨材の界面に析出した劣化生成物

写真5.4 崩壊したポーラスコンクリートの骨材剥落箇所

(2) 削孔試験によるセメントペーストの劣化深さ

図5.5に、ポーラスコンクリートのセメントペーストのみで作製したセメントペースト供試体に対して行った削孔試験による削孔深さと削孔速度の関係を示す。



(a)浸漬0日 (b)浸漬14日 (c)浸漬28日 (d)浸漬42日 (e)浸漬56日 (f)浸漬91日

図5.5 削孔試験による削孔深さと削孔速度の関係

ここで、第4章の塩化カルシウム水溶液によるセメントペーストの劣化は、写真5.5に示すように、塩化カルシウム水溶液が浸入した表面から、劣化生成物が層状に生じ、ぜい弱化することが明らかとなった。

削孔試験を行うと、ぜい弱化した領域と健全な領域の境界で削孔速度が急激に低下する。本実験では、その深さを劣化深さ（図5.5中の▲印）とした。一方、削孔速度が低下したにもかかわらず、次の測定以降で連続して削孔速度の低下が検出されなかったもの（図5.5中の△印）は、セメントペーストの硬化過程または表層に存在した気泡、炭酸カルシウム等の付着物の影響などが考えられるため、劣化深さから除外した。また、図5.6に、図5.5から求めた浸漬日数と劣化深さの関係を示す。一方、ポーラスコンクリートのセメントペースト膜の平均膜厚は、骨材をφ10mmの球体と仮定し、セメントペーストの容積を全骨材の表面積で除して試算すると、設計空隙率が20%、骨材の実積率が58.0%の場合、0.6mm程度となる。参考のため、空隙率、骨材実積率、骨材粒径が異なる場合のセメントペースト膜厚の概算値、およびその算定式を表5.6および式[5.1]に示す。

$$T_b = \phi_a \times \frac{(100 - V_V - V_S)}{6V_S} \quad [5.1]$$

ここに、記号の意味は表5.6参照

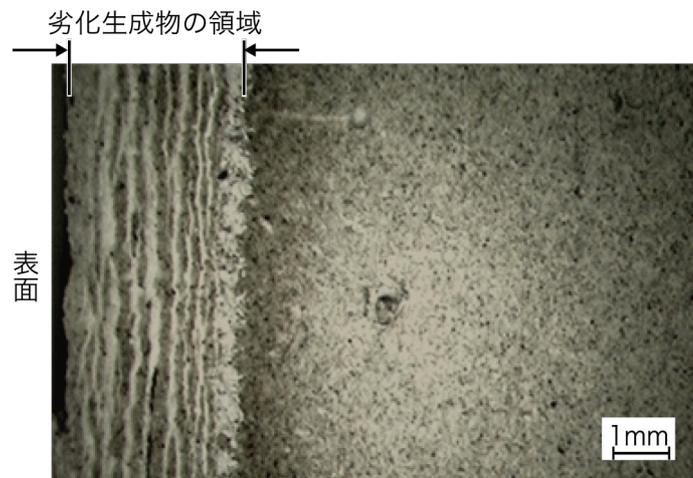


写真5.5 30wt.% 塩化カルシウム水溶液によるW/C = 50%のセメントペーストの劣化
(浸漬日数84日)

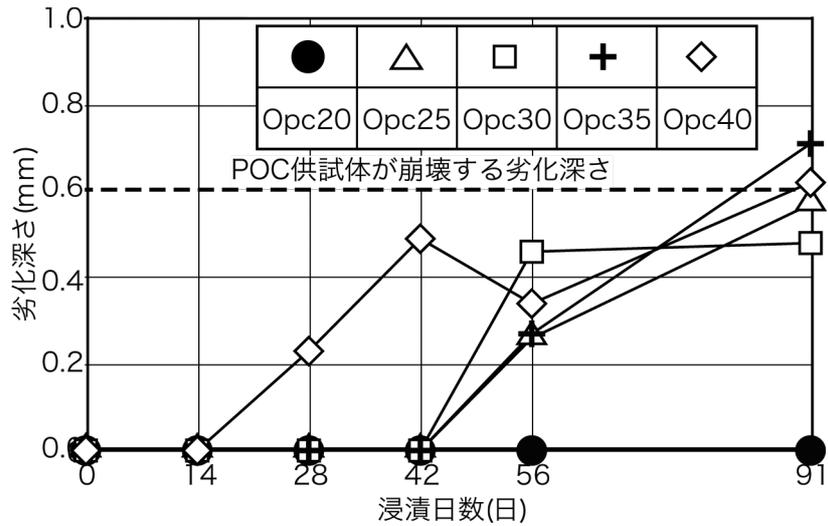


図5.6 塩化カルシウム水溶液への浸漬日数と劣化深さの関係

表5.6 空隙率，骨材実積率，骨材粒径を仮定した場合のセメントペースト膜厚の概算値

空隙率	V_v (%)	15				20				25			
骨材実積率	V_s (%)	55	60	55	60	55	60	55	60	55	60		
骨材粒径	ϕ_a (mm)	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
セメントペースト膜厚	T_b (mm)	0.9	1.8	0.7	1.4	0.8	1.5	0.6	1.1	0.6	1.2	0.4	0.8
	T_b/ϕ_a	0.09	0.07	0.08	0.06	0.06	0.04						

ここでは図5.7に示すように、セメントペーストが骨材(球体)を均等に覆い、骨材同士が接触しないモデルを仮定し、セメントペースト膜厚の計算を行った。実際に施工されるポーラスコンクリートは、骨材同士が接触するまで締固めを行うことによって、セメントペースト接点辺りのセメントペースト局部膜厚は、厚くなる方向に働くが、骨材が非球体であり、粒度分布が存在することを考慮すると、比表面積が大きくなることから、結果的にセメントペースト膜厚は計算値(平均膜厚)より薄くなると考えられる。

すなわち、劣化深さが0.6mm程度まで進行していれば、ポーラスコンクリートのセメントペースト膜は、骨材表面まで塩化カルシウム水溶液によって劣化し、ポーラスコンクリートとして、図5.1の崩壊の領域に達すると推察できる。

ここで、図5.8に、実際にOpc40およびOpc35のPOC供試体が崩壊した日数と、図5.6によって劣化深さが0.6mmに達し、供試体が崩壊すると推定される日数の関係を示すと(Opc20やOpc25は崩壊しておらず、Opc30は崩壊したが、削孔試験による劣化深さが0.6mmに達していないため、打点しない)、必ずしも劣化の進行が定量的に一致しているとは言いがたい。すなわち、削孔試験によって劣化を検出する材齢が、実際に供試体が崩壊する時期と比べて遅くなる傾向が顕著となっている。

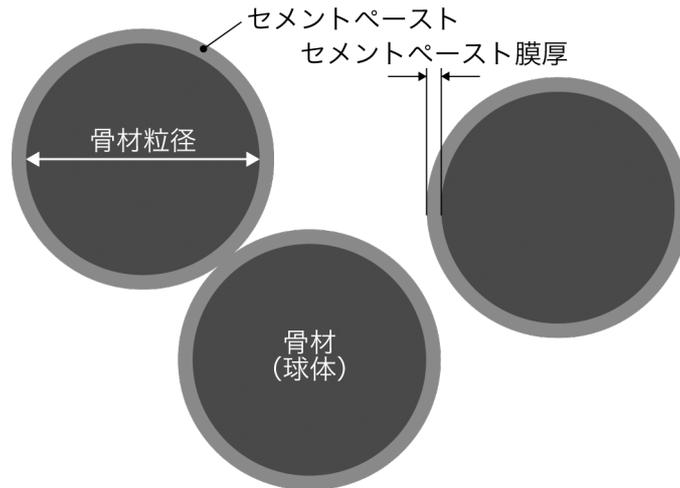


図5.7 セメントペースト膜厚を算定したポーラスコンクリートのモデル

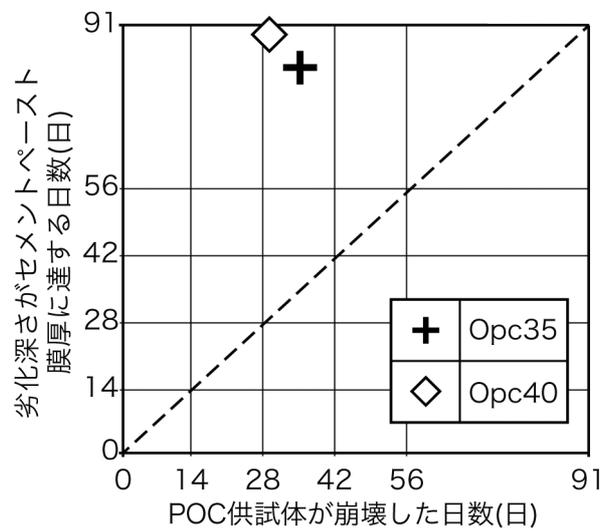


図5.8 POC供試体の崩壊日数と削孔試験によって推定される崩壊日数の関係

この原因の一つとして、第4章のセメントペーストのみを塩化カルシウム水溶液に浸漬させた場合は、写真5.5に示すように表面から劣化が進行しているのに対し、写真5.1、写真5.2および写真5.4に示した観察結果から、ポーラスコンクリートでは、図5.9に示すようにセメントペースト膜と骨材の界面の部分に塩化カルシウム水溶液が早期に浸入し、塩化物系反応生成物の析出または CaCl_2 の再結晶化などの劣化生成物の析出により、セメントペースト膜が剥離し、これが強度低下の原因となったと推察される。

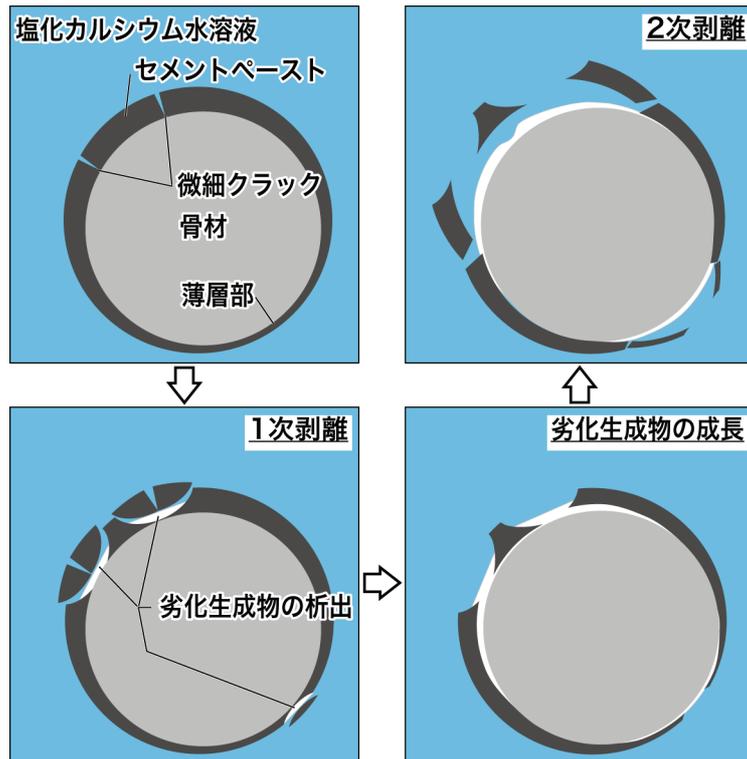


図5.9 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化モデル

(3) EPMA分析による塩素の浸入深さ

図5.10に、塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬したセメントペースト供試体（Opc40, Opc30, Opc20）に含まれる塩素の濃度をEPMAによって測定した結果を示す。

POC供試体が崩壊したOpc40およびOpc30の試料は、表面付近は高い濃度となっており、かつ表面から7.5mm以深まで塩素が浸入していることがわかる。また、Opc40よりもOpc30の塩素濃度が、わずかに上まわる結果となったが、図6によると、浸漬91日におけるW/C=30%と40%の劣化深さは、同程度であり、測定のバラツキの範囲内であると考えられる。一方、強度低下しなかったOpc20は、塩素濃度が表面付近でわずかに高くなっているが、約3mm以深は一定値となっている。

前述したように、今回用いたポーラスコンクリートの骨材を覆うセメントペースト膜の平均厚さは、0.6mm程度と算出できるので、いずれのセメントペースト膜にも塩素は浸入していると考えられるが、Opc20で作製したポーラスコンクリートの強度が低下していないことから、セメントペーストの劣化は、ある濃度以上の塩素が浸入しないと起こらないと考えられる。

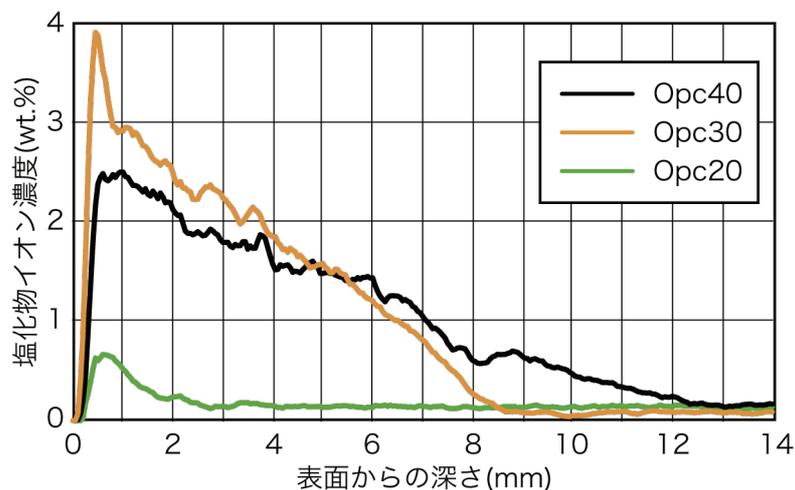


図5.10 EPMAによる塩素の浸入深さの測定結果（浸漬91日）

5.3 ポーラスコンクリートの塩類劣化のメカニズムの実験的検討

5.2節によって、塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの塩類劣化は、図5.1に示したように、表面からセメントペーストが劣化し、崩壊するのではなく、骨材とセメントペースト膜との界面に劣化生成物を生じて、セメントペースト膜の付着力がなくなることによって、ポーラスコンクリートが崩壊に至ると推察した。

本節では、ポーラスコンクリートの粗骨材とセメントペースト膜の界面に着目し、これを模した試験体{以下、模擬ポーラスコンクリート試験体(後掲の図5.11参照)}を用い、ポーラスコンクリートの塩類劣化を再現するとともに、界面の劣化生成物の分析を行い、ポーラスコンクリートの塩類劣化のメカニズムについて検討した。

5.3.1 実験概要

(1) 使用材料および調合

表5.7に使用材料を、表5.8に調合表を示す。

セメントの種類としては、5.2節において、20℃ 30wt.% 塩化カルシウム水溶液によって劣化を呈した普通ポルトランドセメントを使用し、セメントペーストの水セメント比W/Cを20, 30, 40%の3水準とした。

W/C = 40%のセメントペーストについては、材料分離を防ぐ目的で高機能特殊増粘剤Vtを、またW/C = 20, 30%のセメントペーストについては、フロー値が190±20mmとなるよう高性能AE減水剤Hwa、または低水セメント比用高性能減水剤Uwaを添加した。

表5.7 使用材料

材料	種類・特性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
水	地下水	W
粗骨材	単粒度砕石S-13(6号) 密度:2.73g/cm ³ 岩質:硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	G
化学混和剤	高性能AE減水剤: カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤: ポルカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤: アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩, 特殊ポリマー	Vt

表5.8 セメントペーストの調合表とその記号

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

(2) 模擬ポーラスコンクリート試験体の作製方法

(a) セメントペーストの練混ぜ

W/C = 20%のセメントペーストでは、セメントと水とUwaを300秒間練り混ぜた。W/C = 30%のセメントペーストでは、セメントと水とHwaを90秒間練り混ぜた。W/C = 40%のセメントペーストでは、セメントに徐々に水を加え、流動性が得られた時点で水を加えるのを止めて60秒間練り混ぜた後、残りの水を加えて60秒間練り混ぜて、更にVtを加えて90秒間練り混ぜた。練混ぜには、いずれもモルタルミキサを用いた。

(b) 試験体の作製

模擬ポーラスコンクリート試験体の概要を図5.11に示す。5.2節で粗骨材として使用した単粒度碎石の原石（硬質砂岩・密度 2.73g/cm^3 ）をW:200×H:10×D:100mm程度に切断し、水中に24時間以上浸漬した。セメントペーストを塗布する直前に水中から取り出し、紙ウエスで水膜をぬぐい取り、表乾状態にした石板に、練上り直後のセメントペーストを塗布し、振動を加えて厚さ1mm程度に調整した。

24時間後に、セメントペースト膜と石板の接合面から塩化カルシウム水溶液の浸入を防ぐ目的で、耐食性のあるエポキシ樹脂で模擬ポーラスコンクリート試験体の側面を被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

(3) 塩化カルシウム水溶液への浸漬

模擬ポーラスコンクリート試験体を材齢7日まで標準養生した後、塩化カルシウム水溶液に浸漬した。

(4) 試験項目

(a) 断面観察

コンクリート用精密カッターで、厚さ5～10mm程度に切断した模擬ポーラスコンクリート試験体の断面を光学顕微鏡で観察した。残った模擬ポーラスコンクリート試験体の断面は、エポキシ樹脂で再被覆した後に、再度塩化カルシウム水溶液に浸漬した。なお、断面観察を行った材齢は、塩化カルシウム水溶液に浸漬後7, 14, 21, 28, 35, 49, 91, 119日とした。



図5.11 模擬ポーラスコンクリート試験体の概要（断面）

(b) セメントペースト膜と石板の界面に析出した物質のXRD分析

写真5.6に、塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬し、その後 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $\text{RH}60\pm 10\%$ 環境下で自然乾燥させたCp40の模擬ポーラスコンクリート試験体を示す。

同写真は、石板と剥離したセメントペースト膜を、セメントペースト膜と石板の界面が見えるように並べて表示している。また、写真内のイラストは、剥離したセメントペースト膜が石板に付着していた箇所およびセメントペースト膜に生じていたひび割れの箇所を示している。

写真中の白く見える部分が析出物であり、この模擬ポーラスコンクリート試験体のセメントペースト膜と石板の界面に付着していた析出物を、金属製のヘラで削り落とし、XRD測定した。

なお、XRDの測定条件は、特性X線： $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧： 40kV 、管電流： 30mA 、測定範囲： $2\theta = 5\sim 50^\circ$ 、ステップ幅： 0.02° 、スキャンスピード： 2deg./min とした。

(c) 劣化によって剥離したセメントペースト膜のXRD分析

浸漬168日の時点で、劣化によって石板から剥離したセメントペースト膜を採取し、塩化カルシウム水溶液を満した密封容器中に保管した。測定の直前に塩化カルシウム水溶液から、このセメントペースト膜を取り出し、付着した塩化カルシウム水溶液を紙ウエスで拭き取り、すぐさま試験体作製時に外気と触れていた面（以下、暴露表面）、および石板と接していた面（以下、石板界面）をXRD測定した。なお、模擬ポーラスコンクリート試験体は、浸漬168日まで常に塩化カルシウム水溶液中にあり、浸漬後は外気と触れていない。

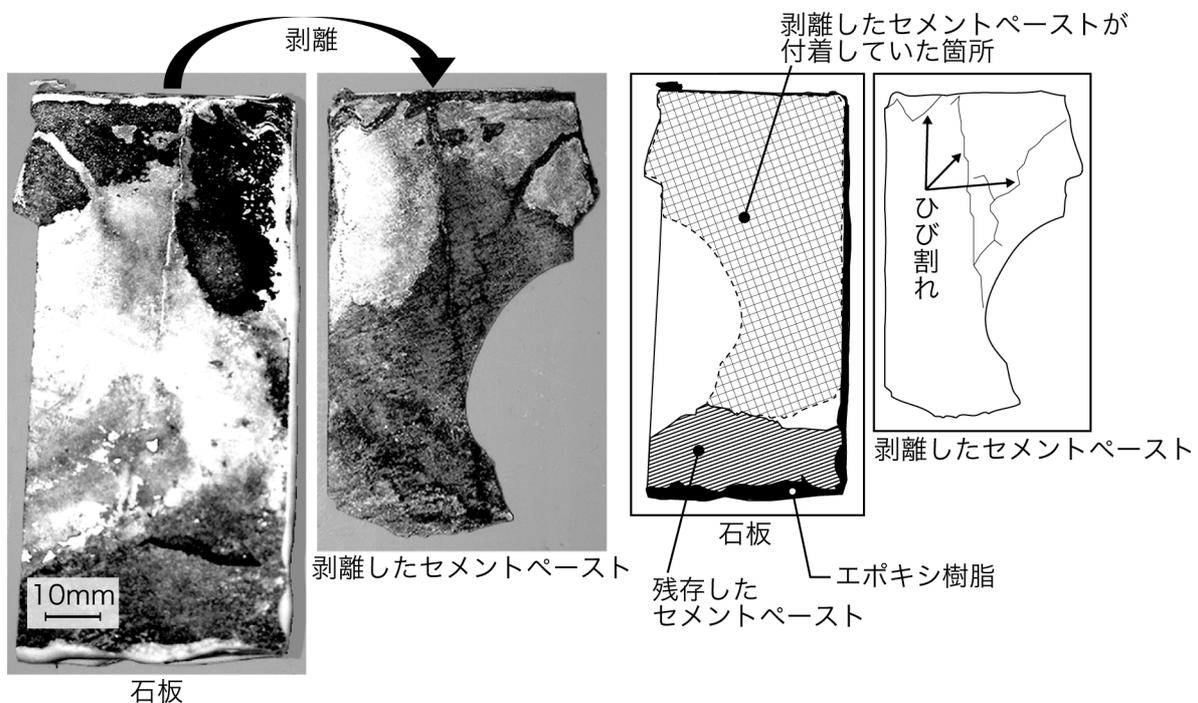
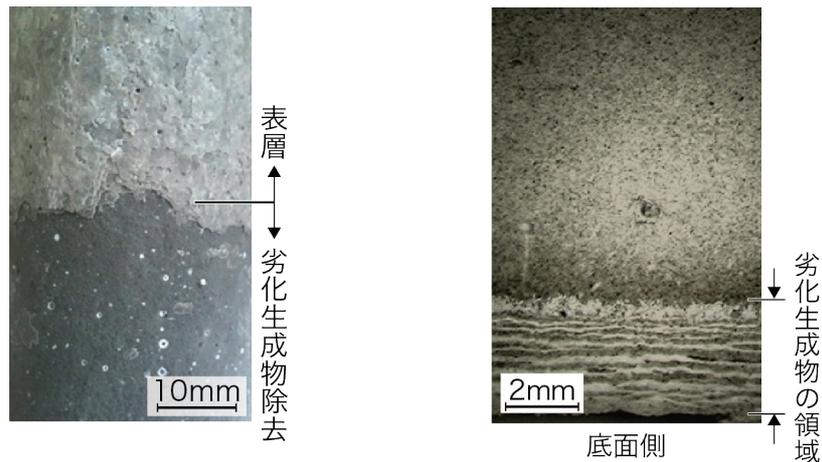


写真5.6 塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬したことによって劣化し、セメントペースト膜が石板から剥離したCp40の模擬ポーラスコンクリート試験体およびその界面の例（セメントペースト膜および石板の界面で白い部分は析出物）

5.3.2 実験結果と考察

(1) 光学顕微鏡による模擬ポーラスコンクリート試験体の断面観察

既往の研究⁵⁾では、塩化カルシウム水溶液によるセメントペーストの劣化は、薄い板状のセメントペーストが積層した構造のように進展すると報告されている。また、4.2節でも、写真5.7に示すように幾重もの層を成した劣化が観察されており、これらの劣化生成物を指でこすると、未劣化部分まで容易に剥がれ落ちるほど、軟らかい物質に変化した(以下、表面劣化)。



(a)円柱供試体の表面

(b)角柱供試体の断面

写真5.7 セメントペーストの表面劣化の例(写真4.1の再掲)

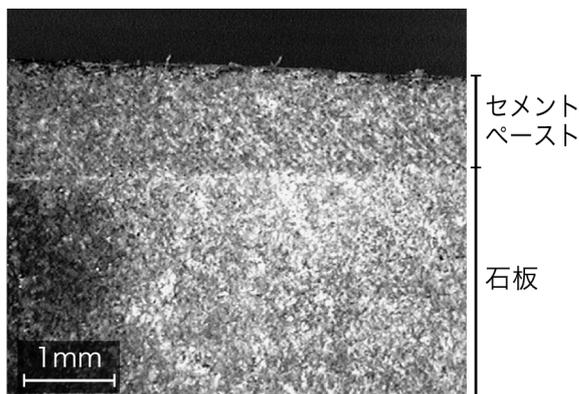
(セメントの種類 = Opc, W/C = 50%, 塩化カルシウム水溶液への浸漬日数84日)

本実験より得られた、塩化カルシウム水溶液に浸漬した模擬ポーラスコンクリート試験体の切断面を光学顕微鏡で観察したところ、2種類の明確な劣化パターンおよびそれらの複合劣化が確認されたが、表面劣化は生じていなかった。写真5.8および図5.12に、代表的な劣化パターンの例を示す。

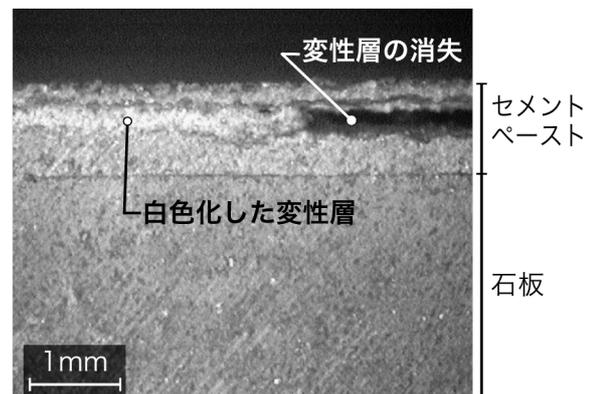
写真5.8(a)は、Cp30を塩化カルシウム水溶液に7日間浸漬した時の状態で、セメントペースト膜表面および断面に目立った劣化は生じていなかった。

一方、写真5.8(b)および(c)は、Cp30を塩化カルシウム水溶液にそれぞれ49日および91日間浸漬した時の状態で、写真5.8(b)では表面から0.2mm程度のセメントペースト膜層の下に、白色化した層（以下、変性層）が生じ、かつその一部が消失している。写真5.8(c)では、写真5.8(b)の変性層の生成と消失を繰り返したことによって、セメントペースト膜が多層化したと考えられる（以下、層状劣化）。

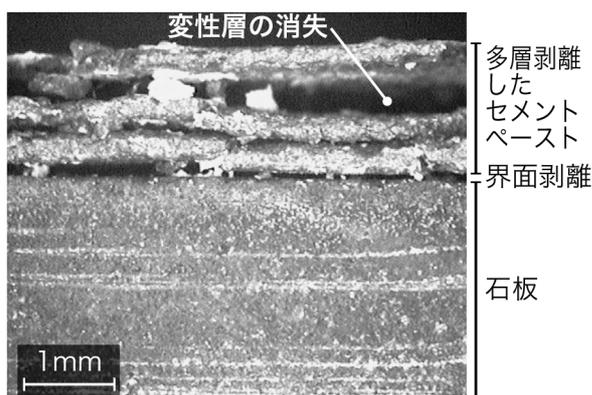
また、写真5.8(d)は、Cp40を塩化カルシウム水溶液に91日間浸漬した時の状態で、セメントペースト膜の表面および断面に劣化が生じていないにもかかわらず、セメントペースト膜が石板との界面から剥離していた（以下、界面劣化）。



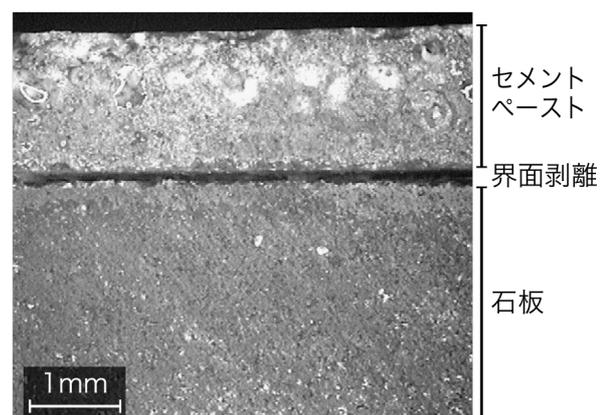
(a)劣化が生じる前の例(Cp30_浸漬7日)



(b)初期の層状劣化の例(Cp30_浸漬49日)



(c)複合劣化(層状および界面劣化)の例(Cp30_浸漬91日)



(d)界面劣化の例(Cp40_浸漬91日)

写真5.8 塩化カルシウム水溶液による模擬ポーラスコンクリート試験体の劣化状況の例

表5.9に、119日まで塩化カルシウム水溶液に浸漬した模擬ポーラスコンクリート試験体の劣化状況を示す。

5.2.2(1)節においては、セメントの種類をOpcとし、W/C = 20%のセメントペーストで作製したポーラスコンクリートは、91日間塩化カルシウム水溶液に浸漬しても、外観上変状を確認することはできなかったが、本実験では、浸漬119日において、Cp20も界面劣化を呈していた。5.2.2(1)節と本実験とでは標準養生期間が異なる（5.2.2(1)節：28日、本実験：7日）ものの、既往の研究⁵⁾で報告されているように、水セメント比を低くしても、養生や浸漬期間などの条件によっては、ポーラスコンクリートは劣化し、崩壊する可能性があることがわかった。

なお、Cp30よりも水セメント比が大きく、相対的に耐久性に劣ると考えられるCp40が、層状劣化することなく、界面劣化のみを呈した理由としては、材料分離を防ぐ目的で混和したVtの化学的成分または粘性の増大に伴う連行空気増大の影響⁶⁾が考えられるが、本件の検証については、今後の課題としたい。

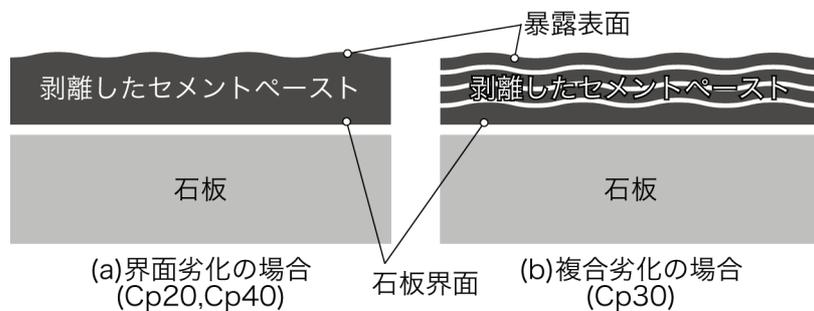


図5.12 代表的な劣化パターンの模式図

表5.9 塩化カルシウム水溶液に浸漬した模擬ポーラスコンクリート試験体の劣化状況の評価

浸漬日数	Cp20	Cp30	Cp40
7日	—	—	—
14日	—	—	—
21日	—	—	—
28日	—	—	—
35日	—	—	—
49日	—	層状劣化	界面劣化
91日	—	複合劣化 [*]	界面劣化
119日	界面劣化	複合劣化 [*]	界面劣化

※ —：劣化なし，複合劣化：層状劣化＋界面劣化

(2) セメントペースト膜と石板の界面に析出した物質の分析

写真5.6のセメントペースト膜と石板のそれぞれに付着する白色析出物を対比すると、石板に付着している部分とセメントペースト膜に付着していない部分、およびセメントペースト膜に付着している部分と石板に付着していない部分に対応していることがわかる。また、セメントペースト膜のひび割れ部分に対応する石板の部分には、ひび割れに沿って析出物が生じており、ひび割れと劣化の進行は関係性が高いと考えられる。

図5.13に、Cp40から採取した析出物のXRD測定の結果を示す。析出物には、炭酸カルシウムと石英のピークが現れ、他の物質を検出することはできなかった。

石英は、石板から析出物を削り落としたことによって混入したと考えられる。一方、塩化カルシウム水溶液中に浸漬したセメントペースト膜から、劣化反応によって炭酸カルシウムが生成するとは考えられないこと、並びに既往の研究^{7,8)}においても、複塩3-1-15が不安定であり、乾燥した環境下では存在できないと記述されていることから、劣化した模擬ポーラスコンクリート試験体を大気中で自然乾燥させたことによって、劣化生成物が炭酸化したのではないかと考えられる。

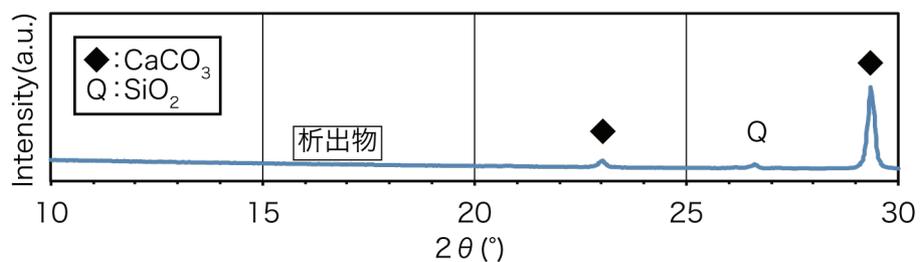


図5.13 セメントペースト膜と石板との界面の析出物のXRD測定結果

そこで、塩化カルシウム水溶液によるセメントペーストの劣化生成物と考えられている複塩3-1-15^{7,9-11)}を、久我らの報告⁸⁾で示されたMonosi法⁸⁾に準拠して合成した。合成した無乾燥の複塩3-1-15のすべてのd値は、Monosi法⁸⁾による数値と一致した。炭酸化処理は、5時間の真空乾燥処理によって、余剰な水分を除去した後、5%炭酸ガス雰囲気下に暴露した。図5.14に、炭酸化処理を行った複塩3-1-15のXRD測定の結果を示す。

図から、炭酸ガス雰囲気下では、暴露時間の経過とともに複塩3-1-15のピークは減衰し、炭酸カルシウムのピークが強くなる傾向が見られる。この結果から、劣化生成物が複塩3-1-15の場合には、大気中で自然乾燥させると、炭酸ガスと反応し、炭酸カルシウムが生成することが明らかとなった。

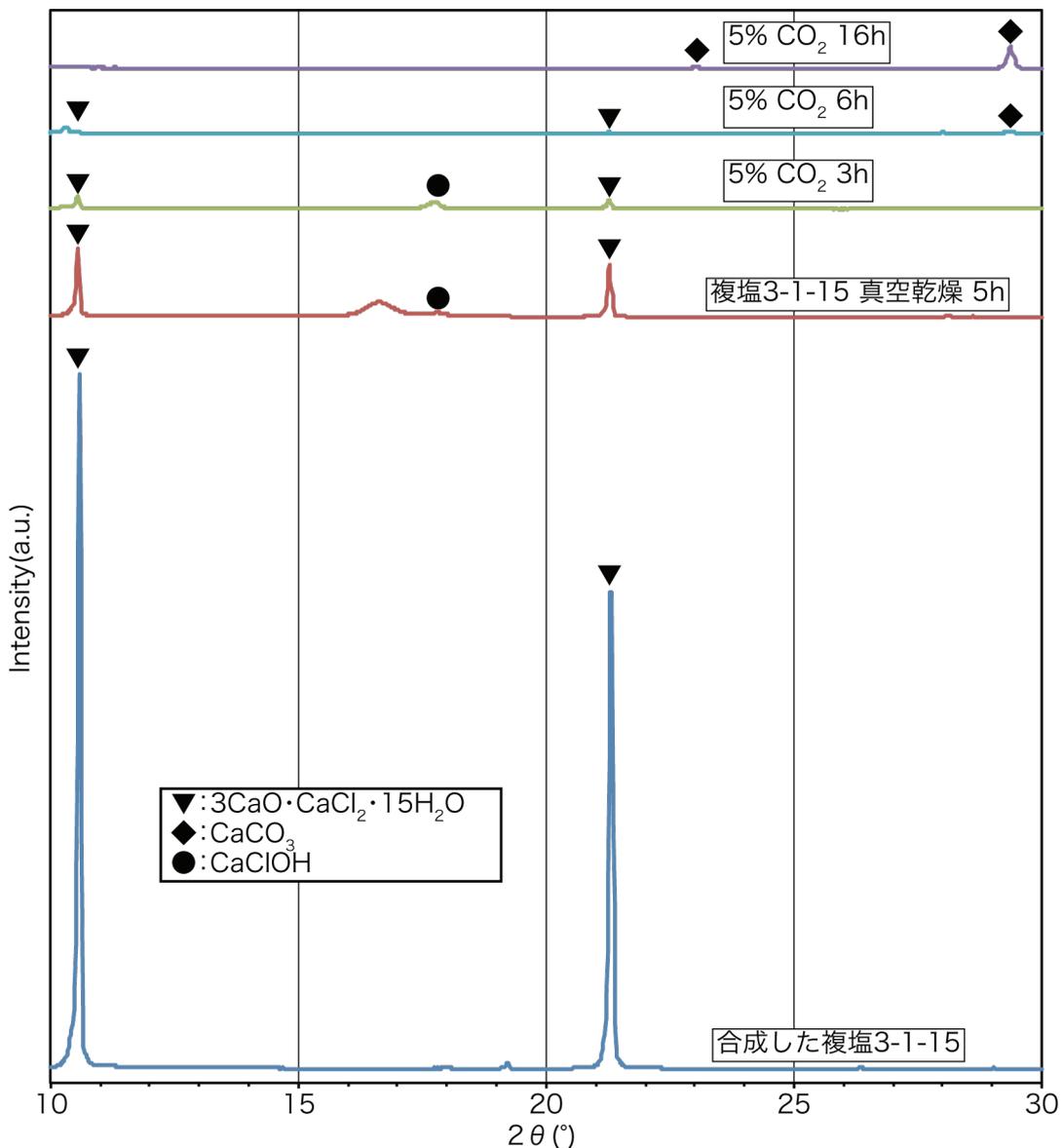


図5.14 合成した複塩3-1-15⁸⁾およびそれを5%炭酸ガス雰囲気中に暴露したもののXRD測定結果

(3) 劣化によって剥離したセメントペースト膜のXRD分析

図5.15に、Cp20, Cp30, Cp40の劣化によって剥離したセメントペースト膜の暴露表面および石板界面のXRD測定の結果を示す。

Cp20, Cp30, Cp40の暴露表面には、主に炭酸カルシウムのピークが現れている。一方、石板界面には、セメント水和物のピークや、石板に由来する石英のピークに加え、Cp40の場合のみ複塩3-1-15と考えられる 10.6° および 21.3° 付近のピーク⁸⁾が現れており、複塩3-1-15の生成によって、写真4(d)のように、セメントペースト膜が剥離したことが裏付けられた。一方、Cp20, Cp30については、複塩3-1-15を検出することはできず、劣化原因の特定には至らなかった。

暴露表面における炭酸カルシウムの検出については、練上り直後からの24時間外気に暴露した際に、暴露表面の水酸化カルシウムが炭酸化し、表面が化学的に安定な炭酸カルシウムに覆われたと考えられる。また、既往の研究^{5,10)}によれば、複塩3-1-15の生成には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が必要であるとされており、炭酸化により水酸化カルシウムが消費されたことによって、暴露表面での劣化が抑制され、表面劣化が生じなかったと考えられる。

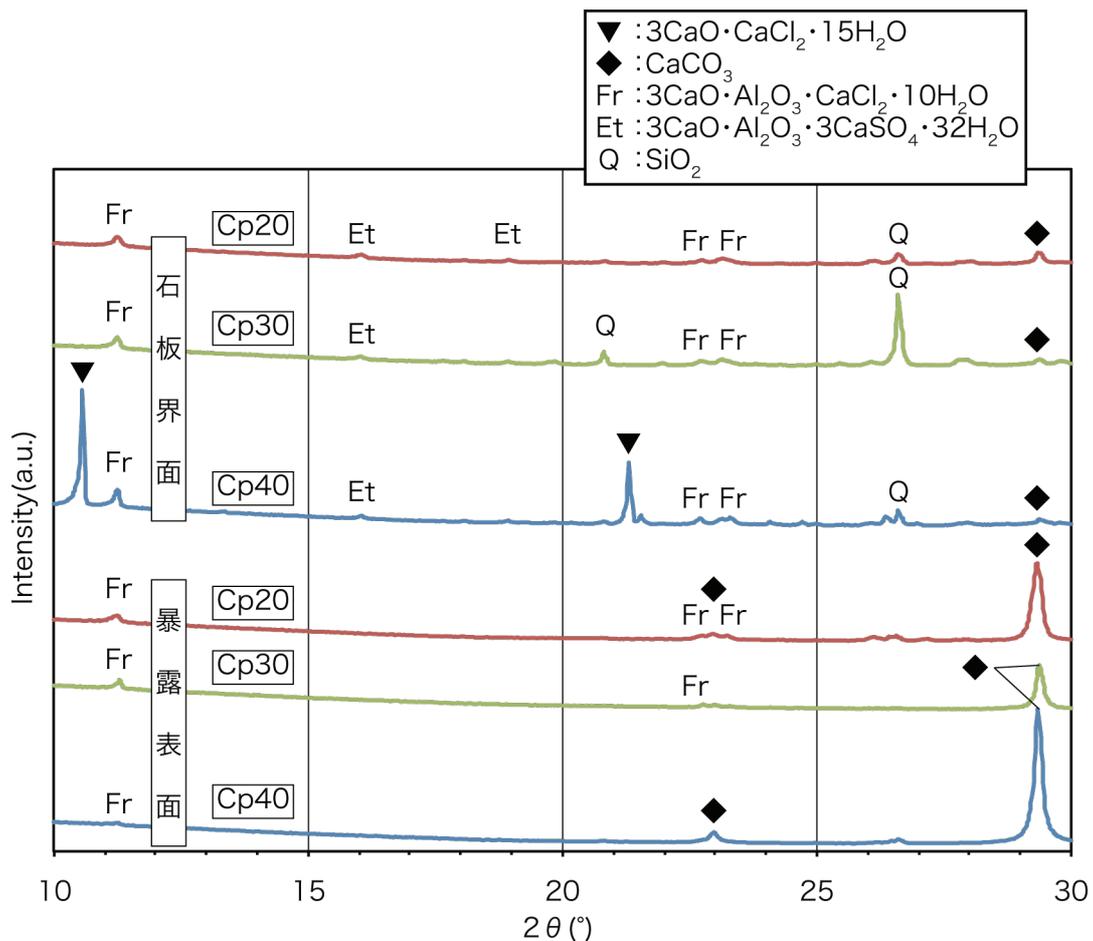


図5.15 劣化したセメントペースト膜の暴露表面および石板界面のXRD測定結果

そこで、この現象の原因を確認するため、練上り直後のCp30およびCp40を、ポリエチレン製ラップフィルム上に塗布し、振動によって厚さ1mm程度として、24時間放置し、硬化した各試料を、材齢7日まで標準養生した後、外気に暴露した表面（以下、暴露面）と、ラップフィルムとの界面（以下、ラップ界面）のXRD測定を行った。その結果、図5.16に示すように、Cp40およびCp30の暴露面の試料には、水酸化カルシウムのピークは検出されず、ラップ界面にのみ検出されたことから、セメントペースト表面の水酸化カルシウムは、初期の24時間で炭酸化することが確認できた。この結果および4.3節の実験結果から、暴露表面は、初期の24時間に水酸化カルシウムが炭酸化することによって、劣化抵抗性が向上することが明らかとなった。

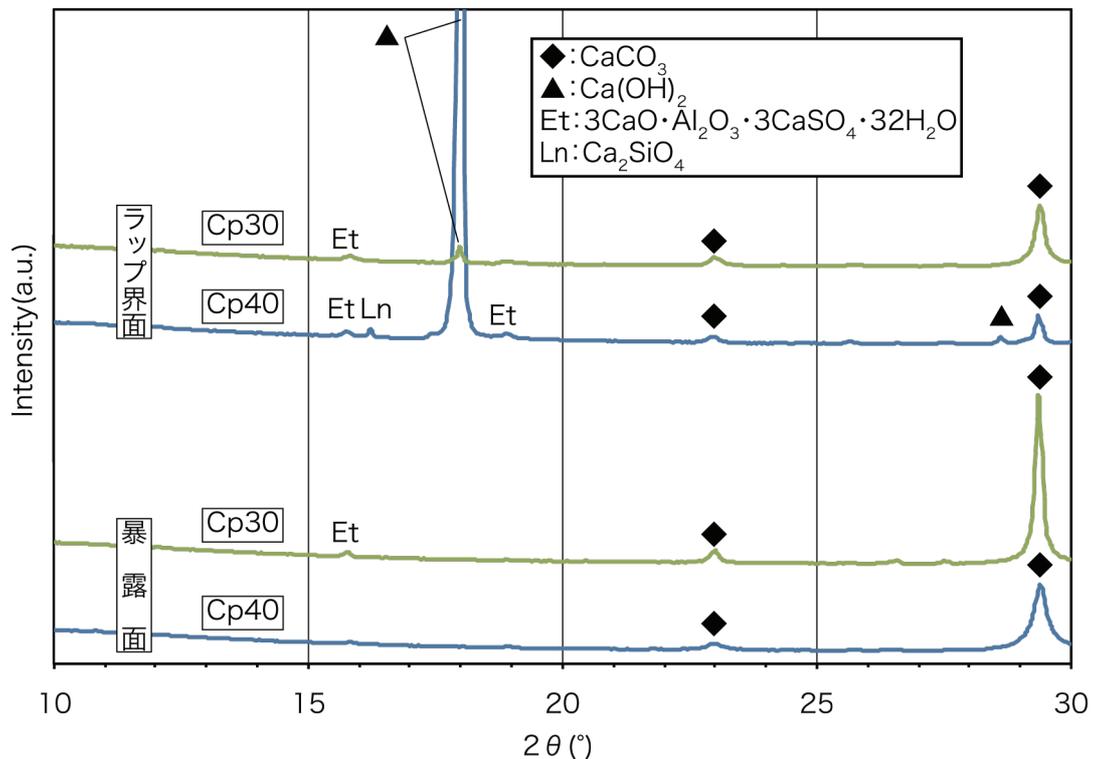


図5.16 打込みから24時間外気に暴露した試料の暴露面とラップ界面のXRD測定結果

5.4 まとめ

セメントの種類を普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種とし、各々の水セメント比を20, 25, 30, 35, および40%としたポーラスコンクリート、およびそのセメントペーストを、20°C 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に91日まで浸漬した場合の塩類劣化に関する検討、並びにセメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を20, 30 および40%としたセメントペーストを石板に薄く塗布した模擬ポーラスコンクリート試験体を、20°C 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬し、塩類劣化のメカニズムについて検証したところ、以下のような知見が得られた。

- (1) セメントの種類を普通ポルトランドセメントとしたポーラスコンクリートは、水セメント比を低くしても、塩化カルシウム水溶液によって劣化し、崩壊する可能性がある。一方、高炉セメントB種で作製したポーラスコンクリートは、いずれの水セメント比においても普通ポルトランドセメントよりも劣化抵抗性が大きく、崩壊することはない。
- (2) 削孔試験によって、セメントペーストの劣化深さを詳細に測定することができた。しかし、その劣化深さによってポーラスコンクリートの塩類劣化の進行状況を推測することは困難である。
- (3) ポーラスコンクリートの塩類劣化は、セメントペースト膜と骨材の界面における塩化物系反応生成物の析出によって進行すると考えられる。
- (4) EPMAによる塩素濃度分析によれば、ポーラスコンクリートの塩類劣化には、セメントペースト膜中の塩素濃度が影響しており、塩素濃度がある値以上にならないと、劣化原因物質は生成しないと考えられる。
- (5) 打込みから標準水中養生を開始するまでの期間に、セメントペースト膜が外気と接することによって、セメントペースト膜表面の水酸化カルシウムが炭酸化し、セメントペースト膜表面の劣化抵抗性が大きく向上する。
- (6) ポーラスコンクリートの薄膜構造を模した試験体を劣化させたところ、セメントペースト膜と石板の界面で劣化生成物を生じ、界面剥離を起こす劣化と、炭酸化したセメントペースト膜表面の直下で劣化生成物を生じ、層状剥離を起こす劣化の2種類の劣化パターンが確認された。
- (7) 水セメント比を40%とした模擬ポーラスコンクリート試験体において、界面剥離を起こす劣化生成物は、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ であることが確認できた。
- (8) セメントペースト膜と骨材の界面に生成した複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ を気中に放置すると、炭酸ガスと反応して、炭酸カルシウムに変化する。したがって、この種の劣化要因の分析時には、この現象に留意する必要がある。

【第5章の参考文献】

- 1) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 2) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一: CaCl_2 とセメント硬化体の反応による $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成条件, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.34-39, 2012
- 3) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 4) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集, No.621, pp.1-8, 2007.11
- 5) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 6) M. Collepari, L. Coppola and C. Pistolesi: Durability of concrete structures Exposed to CaCl_2 Based Deicing Salts, Proc. Of 3rd Int. Conf. on Durability of Concrete, ACI SP-145, pp.107-120, 1994
- 7) S. Monosi and M. Colleparde: Research on $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ identified in concretes damaged by CaCl_2 attack, *il Cemento*, Vol.87, No.1, pp.3-8, 1990
- 8) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一, 小松一生: コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の合成とその基礎物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.420-426, 2011
- 9) S. Monosi, I. Alvera and M. Collepari: Chemical Attack of Calcium Chloride on the Portland Cement Paste, *il Cemento*, Vol.2, pp.97-104, 1989
- 10) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一: CaCl_2 とセメント硬化体の反応による $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成条件, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.34-40, 2012
- 11) K. Torii, T. Sasatani and M. Kawamura: Effects of fly ash, blast furnace slag, and dilica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack, Proceeding of 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Ub Cibcrete, SP153-49, pp.931-949, 1995

第6章 ポーラスコンクリートの塩類劣化の抑制策

6.1 はじめに

第4章より、セメントペーストの劣化抵抗性を向上するには、セメントペーストの炭酸化や高炉スラグの潜在水硬性によって、セメントの水和により生じた水酸化カルシウムを消費することが有効であることがわかった。

しかし、ポーラスコンクリートについて第5章で検討したところ、塩化カルシウムによるポーラスコンクリートの劣化は、骨材とセメントペースト膜の界面で劣化生成物が生じ、セメントペースト膜が剥離することによって、劣化が進行し、崩壊に至るため、セメントペースト膜表面の炭酸化は、あまり効果的ではないこともわかった。

また、これらの実験は、塩化カルシウム水溶液の濃度が30wt.%と高い濃度の水溶液に浸漬した場合の結果であるが、第3章で述べたように、積雪・凍結を予防するために、凍結防止剤を降雪前に散布する"降雪前散布"では、凍結防止剤の溶液の濃度は高くなり、積雪後の雪を溶かすために散布する"積雪後散布"の場合は低い濃度となることから、種々の濃度に対する耐久性についても検討しなければならない。

そこで本章では、まず実験1として、塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響について検討する。

次に、実験2として、劣化抵抗性の違いを、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種を用いたポーラスコンクリートの圧縮強度によって評価する。

更に、実験3として、高炉スラグの潜在水硬性およびフライアッシュのポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費に伴う劣化抑制効果の有効性を検証し、凍結防止剤に対する耐久性を考慮したポーラスコンクリートの使用材料条件を提案する。

6.2 実験概要

6.2.1 塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験1）

(1) 要因水準と使用材料および調合表

表6.1に要因水準を，表6.2に使用材料を，表6.3にポーラスコンクリートの調合表を示す。

セメントの種類は，第5章で水セメント比によって劣化状況が異なった普通ポルトランドセメントとし，塩化カルシウム水溶液の濃度は，普通ポルトランドセメントで作製したポーラスコンクリートが劣化した30wt.%，その半分の15wt.%，および積雪1cmの湿った雪（密度 0.1g/cm^3 と仮定する）に凍結防止剤を規定量（ 50g/m^2 ）散布した場合に相当する5wt.%，加えて比較用の0wt.%とした。

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

(2) 練混ぜと供試体の作製

ポーラスコンクリートの練混ぜは，セメントペースト先練りとし，W/C = 40%では，セメントと水を90秒間練り混ぜた後に増粘剤Vtを加えて60秒間，W/C = 30%では，セメントと水と化学混和剤Hwaを90秒間，W/C = 20%では，セメントと水と化学混和剤Uwaを300秒間，それぞれ一軸パン型強制練りミキサで練り混ぜた後，粗骨材を加えて更に90秒間練り混ぜた。

図6.1に示すように，下端面のキャッピング用として，あらかじめ練り混ぜたW/C = 25%の高炉セメントB種のセメントペーストを $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 供試体型枠に100g入れて均した後，練り混ぜたポーラスコンクリートを，事前に計量した所定量を2層に分けて詰め，各層を $\phi 16\text{mm}$ の突き棒で締固め，ジッキングを行った後，型枠上端に天端を揃えるようにコテで仕上げた。

24時間後に供試体上端面もW/C = 25%のBBのペーストでキャッピングし，圧縮強度試験用ポーラスコンクリート供試体（以下，POC供試体）とした。

(3) 養生

打込みから48時間後に脱型し，材齢7日まで標準養生水槽にて湿潤養生を行った後，表6.1に示す各濃度の塩化カルシウム水溶液（ 20°C ）に浸漬した。

また，図6.2に示すように，塩化カルシウム水溶液（約150L）の均質化のため，1時間当たり15分間，ポンプ（吐出量10L/分）の水流で循環かくはんした。

表6.1 実験の要因と水準（実験1）

要因	水準
ポーラスコンクリートの水セメント比 (%)	20, 30, 40
塩化カルシウム水溶液の濃度 (wt.%)	0, 5, 15, 30

表6.2 使用材料（実験1）

材料	種類・特性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
水	上水道水	W
粗骨材	単粒度碎石S-13 (6号) 密度:2.73g/cm ³ 岩質：硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	G
化学混和剤	高性能AE減水剤： カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤： ポルカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤： アルキルアリルスルホン酸塩， アルキルアンモニウム塩，特殊ポリマー	Vt

表6.3 ポーラスコンクリートの調合表とその記号（実験1）

W/C (%)	空隙率 (%)	単位量 (kg/m ³)			化学混和剤		記号
		Opc	W	G	記号	添加率 (%)	
20	20	426	85	1552	Uwa	C×0.80	Conc20
30		357	107		Hwa	C×0.10	Conc30
40		307	123		Vt	W×4.00	Conc40

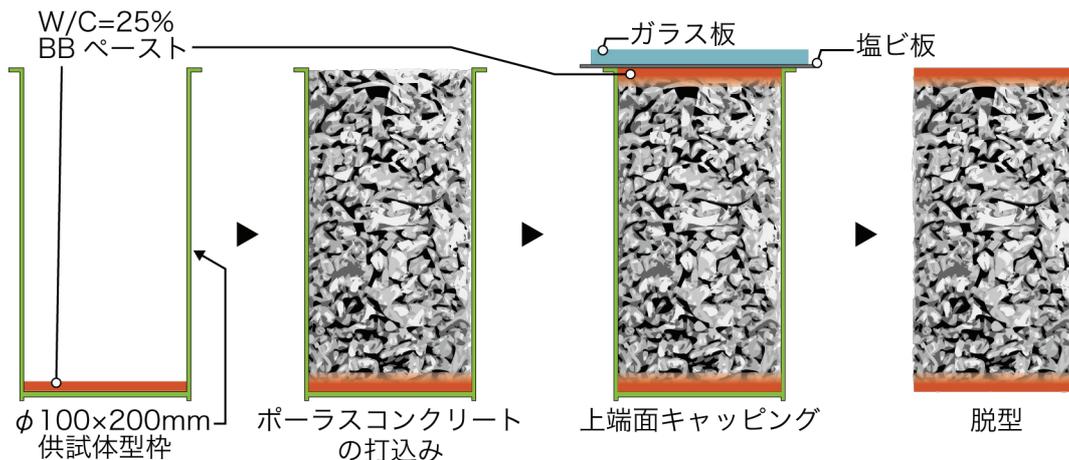


図6.1 POC供試体の作製方法（実験1, 3）

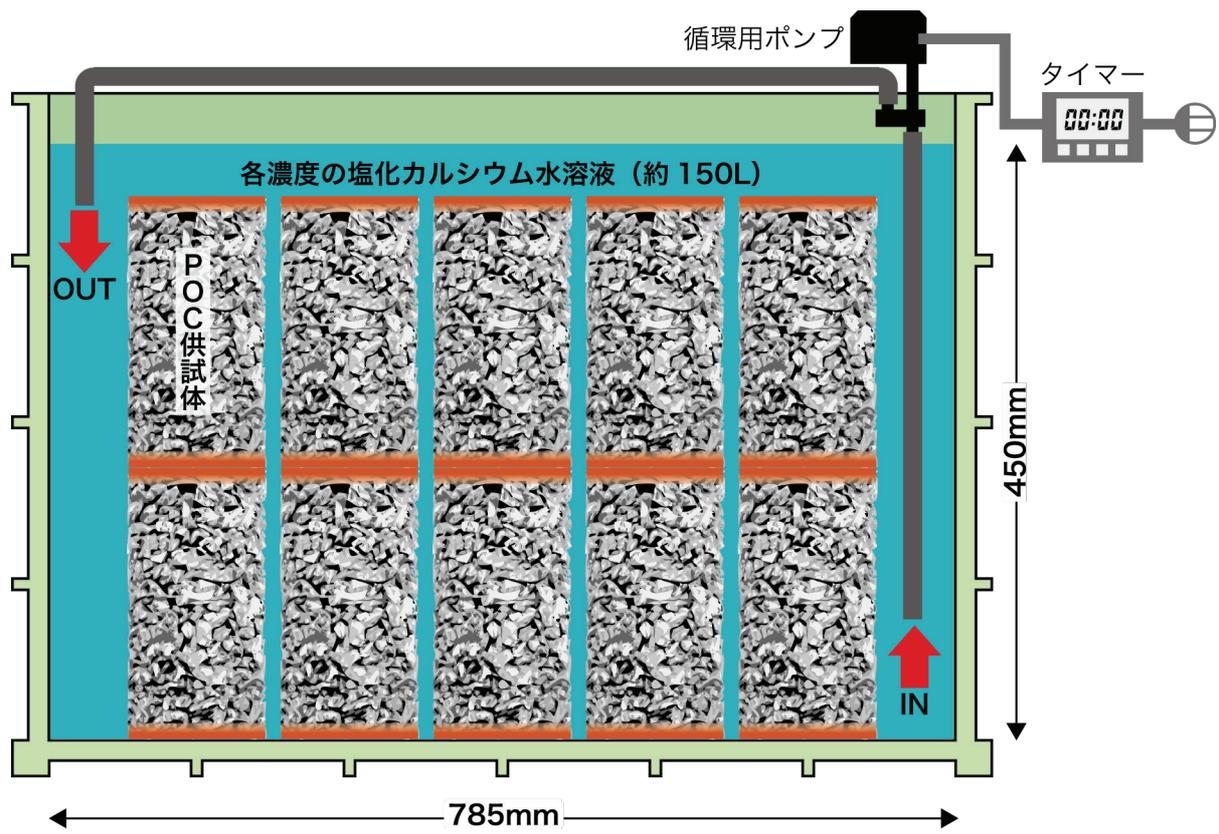


図6.2 塩化カルシウム水溶液浸漬状況の例 (実験1)

6.2.2 セメントの種類がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験2）

(1) 要因水準と使用材料および調合表

表6.4に要因水準を，表6.5に使用材料を，表6.6にポーラスコンクリートの調合表を示す。

セメントの種類は，実験1と同様に，第5章で水セメント比によって劣化状況が異なった普通ポルトランドセメント，並びに第4章および第5章で水セメント比に関係なく劣化抵抗性が高かった高炉セメントB種とした。

W/C = 35, 40%のセメントペーストについては，材料分離によるセメント粒子の沈下を防ぐ目的で高機能特殊増粘剤Vtを，W/C = 20, 25, 30%のものについては，ペーストフロー値が 190 ± 20 mmとなるよう低水セメント比用高性能減水剤Uwa，または高性能AE減水剤Hwaを添加した。

(2) 練混ぜおよび供試体の作製

ポーラスコンクリートの練混ぜは，セメントペースト先練りとし，W/C = 35, 40%では，セメントと水を60秒間練り混ぜた後に増粘剤Vtを加えて90秒間，W/C = 30%では，セメントと水と化学混和剤Hwaを90秒間，W/C = 20, 25%では，セメントと水と化学混和剤Uwaを180秒間，それぞれ二軸強制練りミキサで練り混ぜた後，粗骨材を加えて更に60秒間練り混ぜた。

練り混ぜたポーラスコンクリートを，事前に計量した所定量を2層に分けて， $\phi 100 \times 200$ mm供試体型枠に詰め，各層を $\phi 16$ mmの突き棒で締固め，ジッキングを行った後，型枠上端に天端を揃えるようにコテで仕上げた。

(3) 養生

打込みから48時間後に脱型し，材齢28日まで標準養生を行い，その後ステンレス製水槽（ $2.0 \times 0.9 \times 0.5$ m）内にて30wt.%濃度の塩化カルシウム水溶液（ 20°C ）に浸漬した。なお，塩化カルシウム水溶液の均質化のため，12時間当たり15分間，ポンプ（吐出量200L/分）の水流で循環かくはんした。

表6.4 実験の要因と水準（実験2）

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント 高炉セメントB種
ポーラスコンクリートの水セメント比 (%)	20, 25, 30, 35, 40

表6.5 使用材料（実験2）

材料	種類・特性	記号
セメント C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
	高炉セメントB種 密度:3.04g/cm ³	BB
水	地下水	W
粗骨材	単粒度碎石S-13（6号） 密度:2.73g/cm ³ 岩質：硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	G
化学 混 和 剤	高性能AE減水剤： カルボキシ基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤： ポルカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤： アルキルアリルスルホン酸塩， アルキルアンモニウム塩，特殊ポリマー	Vt

表6.6 ポーラスコンクリートの調合表とその記号（実験2）

セメント の種類	W/C (%)	単体量 (kg/m ³)			化学混和剤		記号
		C	W	G	記号	添加率 (%)	
Opc	20	426	85	1552	Uwa	C×1.00	Opc20
	25	388	97		Uwa	C×0.35	Opc25
	30	357	107		Hwa	C×0.15	Opc30
	35	330	116		Vt	W×0.50	Opc35
	40	307	123		Vt	W×2.00	Opc40
BB	20	416	83	1552	Uwa	C×0.50	BB20
	25	380	95		Uwa	C×0.28	BB25
	30	350	105		Hwa	C×0.13	BB30
	35	324	113		Vt	W×0.50	BB35
	40	302	121		Vt	W×2.00	BB40

6.2.3 混和材料の置換がポーラスコンクリートの劣化抑制に及ぼす影響（実験3）

(1) 要因水準と使用材料および調合表

表6.7に要因水準を，表6.8に使用材料を，表6.9にポーラスコンクリートの調合表を，表6.10にペーストの調合表を示す。

水結合材比は，第4章および第5章にて，30wt.%の塩化カルシウム水溶液によって，普通ポルトランドセメントで作製したセメントペーストおよびポーラスコンクリートが劣化した30%のI水準とした。

混和材料の種類は，第4章および第5章で高い劣化抵抗性を示した高炉セメントB種に混和されている高炉スラグ（以下，BFS），およびセメントの水和生成物である水酸化カルシウムをポゾラン反応によって消費するフライアッシュ（以下，FA）とし，セメントに内割置換して，普通ポルトランドセメントと比較した。

湿潤養生期間は，JASS5:2009¹⁾ 8節養生において，計画供用期間の級が短期および標準の場合に，高炉セメントB種（BFS置換率30～60%）やフライアッシュセメントB種（FA置換率10～20%）の湿潤養生期間となる7日，並びに型枠脱型後に48時間の湿潤養生となる4日とした。ただし，FAのポゾランは，長期材齢において反応する²⁾ため，湿潤養生期間28日も設定した。また，普通ポルトランドセメントを用いたポーラスコンクリートは，湿潤養生期間7日のみとした（湿潤養生期間28日については実験2を参照）。

更に，湿潤養生期間と劣化抵抗性の関係を検討するために，ペーストのみの圧縮強度を求めた。

(2) 練混ぜおよび供試体の作製

ポーラスコンクリートの練混ぜは，ペースト先練りとし，セメント，混和材料，水および化学混和剤Hwaを90秒間，一軸パン型強制練りミキサで練り混ぜた後，粗骨材を加えて更に90秒間練り混ぜた。

POC供試体の作製は，実験1と同様に行った。

一方，ペーストのみの練混ぜは，モルタルミキサを用いて，セメント，混和材料，水および化学混和剤Hwaを，低速で60秒間練り混ぜた後，高速に切り替えて30秒間練り混ぜた。

練り混ぜたペーストをφ50×100mm供試体型枠に2層に分けて詰め，各層に振動を加えて巻き込んだ空気を排出し，圧縮強度試験用ペースト供試体（以下，ペースト供試体）とした。

(3) 養生

POC供試体およびペースト供試体は，打込みから48時間後に脱型し，表6.7に示す所定の期間，標準養生水槽にて湿潤養生を行った。その後，POC供試体は，ステンレス製水槽（2.0×0.9×0.5m）内にて，20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した。なお，塩化カルシウム水溶液の均質化のため，12時間当たり15分間，ポンプ（吐出量200L/分）の水流で循環かくはんした。

表6.7 実験の要因と水準（実験3）

要因	水準
混和材料の種類 および置換率	プレーン（普通ポルトランドセメントのみ）, 高炉スラグ20%置換, 高炉スラグ40%置換, フライアッシュ15%置換
湿潤養生期間（日）	4, 7, 28

表6.8 使用材料（実験3）

材料	種類・特性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
混和材料 Ad	高炉スラグ 密度:2.89g/cm ³ 比表面積:4240cm ² /g	BFS
	フライアッシュ 密度:2.25g/cm ³ 比表面積:3390cm ² /g	FA
水	上水道水	W
粗骨材	単粒度碎石S-13（6号） 密度:2.73g/cm ³ 岩質：硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	G
化学混和剤	高性能AE減水剤： カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa

表6.9 ポーラスコンクリートの調合表とその記号（実験3）

W/B (%)	混和材料		空隙率 (%)	単体量 (kg/m ³)				Hwa 添加率(%)	記号
	種類	置換率		Opc	Ad	W	G		
30	---	0%	20	357	0	107	1552	C×0.10	P
	BFS	20%		282	71	106		C×0.08	BFS20
	BFS	40%		210	140	105		C×0.07	BFS40
	FA	15%		295	52	104		C×0.07	FA15

表6.10 ベーストの調合表とその記号（実験3）

W/B (%)	混和材料		単体量 (kg/m ³)			Hwa 添加率(%)	記号
	種類	置換率	Opc	Ad	W		
30	---	0%	1622	0	487	C×0.10	CP
	BFS	20%	1286	321	482	C×0.08	CB20
	BFS	40%	954	636	477	C×0.07	CB40
	FA	15%	1337	236	472	C×0.07	CF15

6.2.4 実験1, 実験2および実験3で作製したPOC供試体およびペースト供試体の圧縮強度試験方法

実験1のPOC供試体は、湿潤養生終了後および塩化カルシウム水溶液浸漬後28, 91, 182, 364日目に両端面を、実験3のPOC供試体は、所定の湿潤養生終了後および塩化カルシウム水溶液浸漬後28, 91, 182日目に両端面を、実験3のペースト供試体は、湿潤養生を終えた後に打込面を、供試体研磨機で研磨した後、JIS A 1108³⁾に準じて圧縮強度試験を行った。また実験2のPOC供試体は、湿潤養生終了後および塩化カルシウム水溶液浸漬後7, 14, 28, 42, 56, 91日目に両端面を硫黄キャッピングした後、JIS A 1108³⁾に準じて圧縮強度試験を行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響 (実験1)

表6.11に、塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の外観の変状を示す。また、写真6.1に、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体 (Conc20) の表面部の劣化状況の例を示す。

第5章の結果と同様に、30wt.% 塩化カルシウム水溶液に浸漬した全てのPOC供試体は、セメントペーストの膜が骨材から剥離した後に崩壊する様子が観察され、4.2節で観察されたセメントペーストの表面劣化やコンクリートの砂利化⁴⁾とは異なる劣化を示した。一方、他の濃度 (15, 5, 0wt.%) に浸漬したPOC供試体 (Conc20, Conc30, Conc40) はセメントペーストの膜の剥離も生じなかった (写真6.1)。

図6.3に、0, 5, 15, 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の圧縮強度の推移を示す。

ここで、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に182日間浸漬したConc20の内2本、60日間浸漬したConc30のPOC供試体の3本、66日間浸漬したConc40のPOC供試体の3本は、供試体の中央付近に亀裂が生じ、水槽から持ち上げると崩壊したため、それらの圧縮強度は0N/mm²とした。

図より、塩化カルシウム水溶液の濃度が0wt.%, すなわち標準養生を継続したものは、材齢の経過とともに圧縮強度が増進しているのに対して、5wt.%や15wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したものは、浸漬後にほとんど強度が増進しておらず、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したものは、W/C = 20%であっても、強度が低下し、崩壊していることから、普通ポルトランドセメントで作製したポーラスコンクリートは、凍結防止剤が散布される環境、特に、高い濃度となる降雪前散布には不適切であると考えられる。また、低い濃度となる積雪後散布の場合でも、浸漬後の強度増進が望めないことから、呼び強度を保証する材齢が経過するまでは、凍結防止剤の散布を控える必要があると考えられる。

表6.11 各濃度の塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の外観の変状

POC供試体の種類		塩化カルシウム水溶液の濃度(%)	湿潤養生の日数(日)	塩化カルシウム水溶液への浸漬日数(日)			
				28	91	182	364
実験1	Conc20	0	7	○	○	○	○
		5		○	○	○	○
		15		○	○	○	○
		30		○	△	×	×
	Conc30	0		○	○	○	○
		5		○	○	○	○
		15		○	○	○	○
		30		○	×	×	×
	Conc40	0		○	○	○	○
		5		○	○	○	○
		15		○	○	○	○
		30		○	×	×	×

[注] ○:変状なし
 △:セメントペーストの膜が剥がれる
 ×:水槽内で崩壊

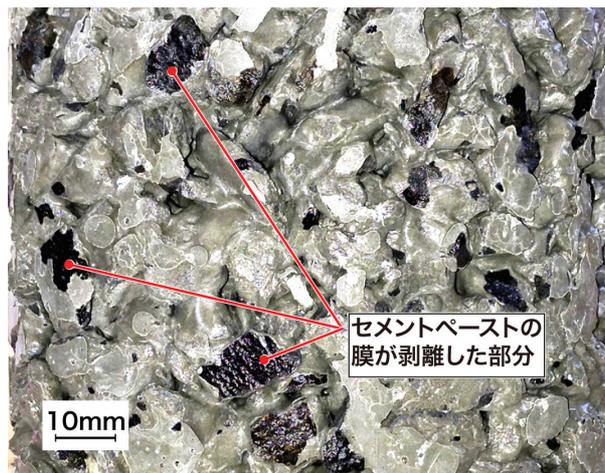


写真6.1 30wt.% 塩化カルシウム水溶液によってセメントペーストの膜が剥離したPOC供試体の例（実験1，Conc20，浸漬91日）

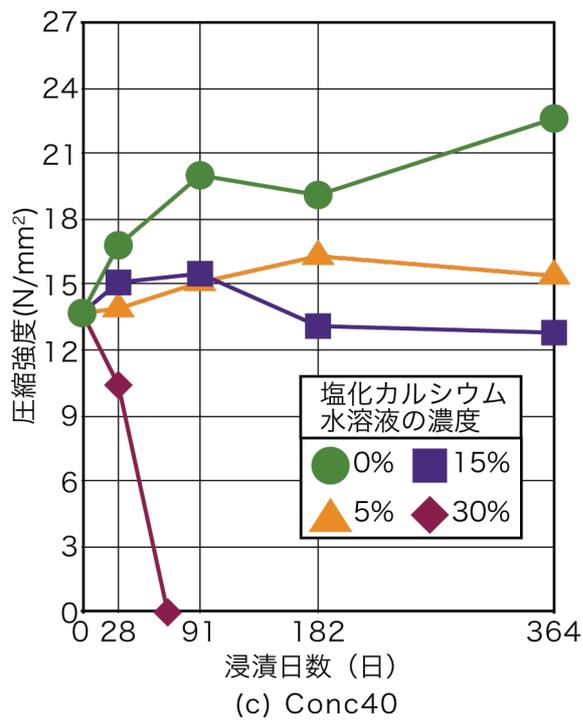
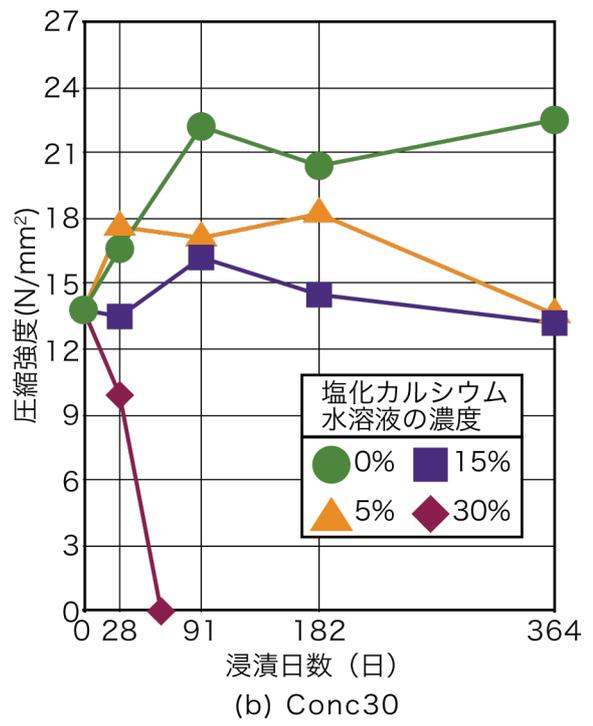
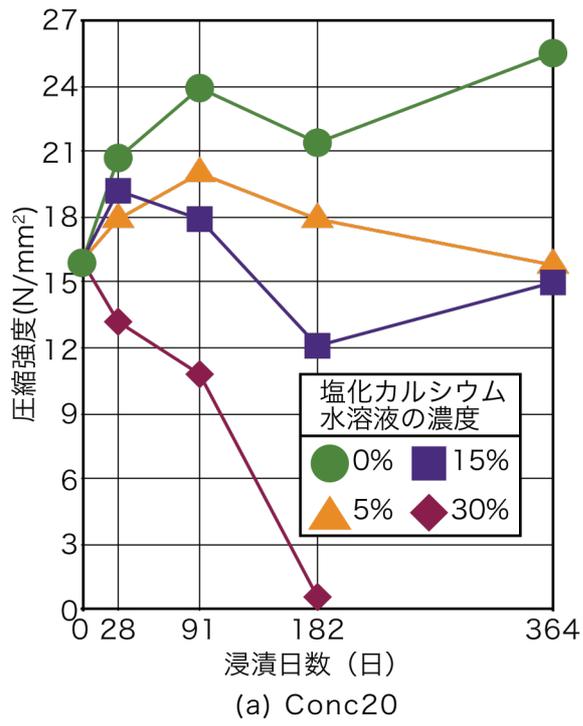


図6.3 塩化カルシウム水溶液の濃度がポーラスコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響
(実験1, セメントの種類を普通ポルトランドセメントとした場合)

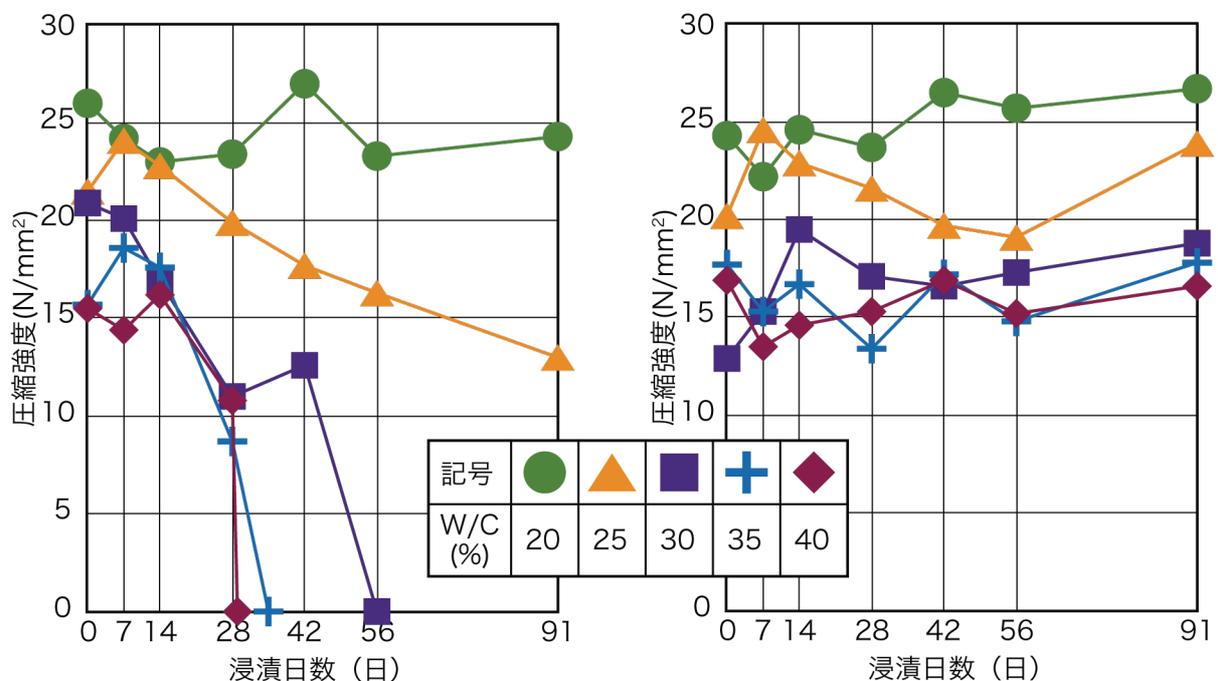
6.3.2 セメントの種類がポーラスコンクリートの劣化に及ぼす影響（実験2）

図6.4に、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種で作製したPOC供試体の圧縮強度の推移を示す。

ここで、普通ポルトランドセメントで作製したOpc40は塩化カルシウム水溶液に浸漬29日で、Opc35は浸漬35日で、Opc30は浸漬56日で、POC供試体の中央付近に亀裂が生じ、水槽から持ち上げると崩壊したため、それらの圧縮強度は0N/mm²とした。

図より、普通ポルトランドセメントで作製したポーラスコンクリートを30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したところ、Opc20では、強度低下することはなかったが、Opc25では、塩化カルシウムに浸漬する前の半分程度まで強度が低下し、Opc30、Opc35、Opc40の場合は、水槽内で崩壊した。一方、高炉セメントB種で作製したポーラスコンクリートは、いずれの水セメント比でも強度低下することなく、劣化抵抗性が高いことがわかった。

また、実験1で30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したConc20と、本節の実験2のOpc20は、同一調合でPOC供試体を作製し、かつ同一濃度の塩化カルシウム水溶液に浸漬したところ、塩化カルシウム水溶液浸漬91日の時点で、Conc20（実験1）は強度低下を呈しているのに対し、Opc20（実験2）は強度低下していない。実験1と実験2では、初期の湿潤養生期間が異なる（実験1：7日、実験2：28日）ことから、耐久性を向上させるために、水セメント比を低くしても、湿潤養生条件や塩化カルシウム水溶液への浸漬日数などによっては、ポーラスコンクリートは劣化し、崩壊する可能性があることがわかった。



(a) Opcで作製したポーラスコンクリート (b) BBで作製したポーラスコンクリート
 図6.4 セメントの種類がポーラスコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響（実験2）

6.3.3 混和材料の置換がポーラスコンクリートの劣化抑制に及ぼす影響（実験3）

表6.12に、セメントの一部を混和材料（BFSおよびFA）で置換したポーラスコンクリートを、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したPOC供試体の外観の変状を示す。また、写真6.2に、湿潤養生を7日間行った後、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に74日間浸漬後に崩壊したPOC供試体（FA15）の例を示す。

潜在水硬性による水酸化カルシウムの消費⁵⁾によって、複塩3-1-15の生成を抑制すると考えられるBFS置換は、その置換率および湿潤養生の期間に関わらず、外観上の変状は生じなかった。一方、水酸化カルシウムを消費するポゾラン反応によって、複塩3-1-15の生成を抑制すると考えられるFA置換は、湿潤養生の期間を28日としても、崩壊に至った。この原因として、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムを消費するよりも、塩素元素がセメントペースト膜と骨材の界面に浸入する方が早いために、劣化を抑制することができなかったと考えられる。

表6.12 塩化カルシウム水溶液浸漬による混和材料で置換したPOC供試体の外観的変状

POC供試体の種類	塩化カルシウム水溶液の濃度(%)	湿潤養生の日数(日)	塩化カルシウム水溶液への浸漬日数(日)			
			28	91	182	
実験3	30	P	7	◎	×	×
		BFS20	4	◎	◎	◎
			7	◎	◎	◎
		BFS40	4	◎	◎	◎
			7	◎	◎	◎
		FA15	4	◎	×	×
			7	◎	×	×
	28	◎	◎	×		

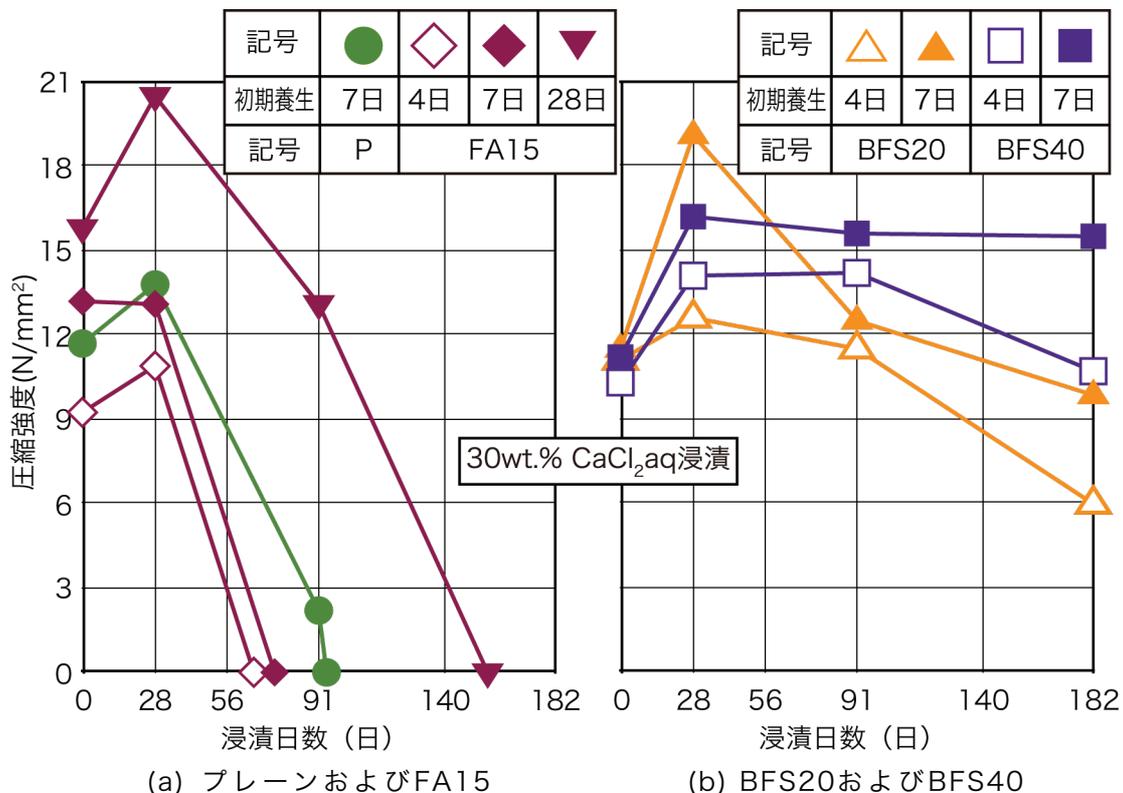
[注] ◎:変状なし
 ×:水槽内で崩壊

図6.5に、セメントの一部を混和材料（BFSおよびFA）で置換したポーラスコンクリートを、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の圧縮強度の推移を示す。

ここで、材齢7日まで湿潤養生後、塩化カルシウム水溶液に94日間浸漬したP、材齢4日まで湿潤養生後、塩化カルシウム水溶液に60日間浸漬したFA15、材齢7日まで湿潤養生後、塩化カルシウム水溶液に74日間浸漬したFA15、および材齢28日まで湿潤養生後、塩化カルシウム水溶液に156日間浸漬したFA15は、POC供試体の中央付近に亀裂が生じ、水槽から持ち上げると崩壊したため、それらの圧縮強度は0N/mm²とした。

図6.5(a)より、混和材料で置換していないPは、実験1の30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬したConc30と同様に、崩壊した。また、FA置換した供試体では、湿潤養生期間にかかわらず、長期的には強度が低下し、崩壊した。

一方図6.5(b)より、BFS置換した供試体では、置換率および湿潤養生期間によって劣化抑制効果が異なる結果となった。すなわち、BFS20では、湿潤養生期間にかかわらず、長期的には圧縮強度が低下した。これは、水酸化カルシウムの生成量が、潜在水硬性による消費量を超えたためと考えられる。また、湿潤養生を材齢4日までとしたBFS40でも、長期間塩化カルシウム水溶液に浸漬すると圧縮強度が低下した。一方、材齢7日まで湿潤養生を行ったBFS40は、強度低下していないが、実験1の結果と同様に、強度増進もしていないことから、塩化カルシウム水溶液に浸漬し続けると、長期の強度増進が望めないと考えられる。



(a) プレーンおよびFA15 (b) BFS20およびBFS40
 図6.5 混和材料の置換がポーラスコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響
 （普通ポルトランドセメントの一部を混和材料で内割置換した場合）

図6.6に、材齢4, 7, 28日まで湿潤養生を行ったペーストの圧縮強度を示す。同図より、材齢7日のCB40と材齢28日のCF15は、ほぼ同程度強度発現しているにもかかわらず、FA15のPOC供試体は劣化し、崩壊したことから、圧縮強度によって一元的に劣化抵抗性を判断する事はできないことがわかった。

以上の結果から、塩化カルシウムによるポーラスコンクリートの劣化抑制対策として、セメントの40%以上をBFSで置換すること、同時に材齢7日程度まで湿潤養生を行うことが必要であると考えられる。

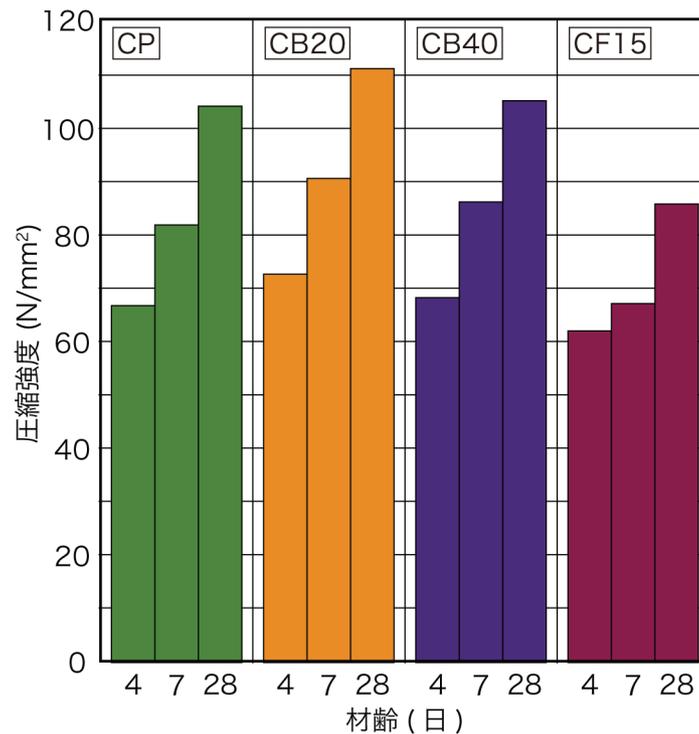


図6.6 湿潤養生したペーストの圧縮強度

6.4 まとめ

セメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を20, 30, 40%としたポーラスコンクリートを、20°C 0, 5, 15, 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の劣化、およびセメントの一部を混和材料(高炉スラグおよびフライアッシュ)で置換し、水結合材比を30%としたポーラスコンクリートを、20°C 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬し、劣化について検討したところ、以下のような知見が得られた。ここで、高炉スラグは、第4章および第5章で、塩化カルシウム水溶液に対し高い劣化抵抗性を示した高炉セメントB種に混和されており、フライアッシュは、水酸化カルシウムを消費するポゾラン反応によって、複塩3-1-15の生成を抑制することが期待されたため、混和材料として選定した。

- (1) セメントの種類を普通ポルトランドセメントとしたポーラスコンクリートは、30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬すると、水セメント比を20%としても劣化し、崩壊する可能性がある。また、5, 15wt.%の場合でも、浸漬後の強度増進は望めない。
- (2) 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化抑制対策として、高炉セメントB種の使用または高炉スラグによるセメントの置換が有効である。特に、セメントの40%を高炉スラグで置換(高炉セメントB種相当品)し、湿潤養生を材齢7日以上行うことによって、塩化カルシウム水溶液に対する高い劣化抑制効果が期待できる。
- (3) 本実験の範囲では、フライアッシュ置換による有効な劣化抑制効果は得られなかった。

【第6章の参考文献】

- 1) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS5鉄筋コンクリート工事, pp.26-27, 2009
- 2) コンクリート工学ハンドブック, 朝倉書店, pp.40-42, 2009
- 3) 一般財団法人日本規格協会：JIS A 1108 コンクリートの圧縮強度試験方法, 2006
- 4) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司：寒冷地で供用された RC 床版の劣化要因推定, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.1, pp.1-9, 2013
- 5) コンクリート総覧, 技術書院, pp.68-72, 1998

第7章 結論および今後の課題

7.1 本研究成果のまとめ

ポーラスコンクリートは、一般に施工されている普通コンクリートと同じ原材料で製造するが、その内部には多くの連続空隙を有し、透水性、保水性、貯水性など、普通コンクリートにはない機能を持つこと、およびそれ自体が道路舗装や河川護岸等の構造物となり得ることから、透水性舗装や護岸ブロックをはじめとした各種インフラへの適用が期待されている。

一方で、寒季に散布される凍結防止剤は、鉄筋腐食を助長したり、アルカリシリカ反応を促進することが以前より問題視されており、加えて近年の調査・研究では、コンクリートを直接的に化学的劣化させるという報告もあり、ポーラスコンクリートにおいても、凍結防止剤が劣化に及ぼす影響について検討する必要がある。

そこで本研究では、凍結防止剤として多く用いられている塩化カルシウムが、ポーラスコンクリートに及ぼす影響を明確にするとともに、劣化メカニズムの究明および劣化抑制対策の検討を行った。

下記に、第3章から第6章までの要約を、表7.1に本研究により得られた知見を示す。

第3章 凍結防止剤の道路散布に関するアンケート調査では、三重県および近隣の愛知県、岐阜県、静岡県等の国道・県道・市町村道を管理する道路管理者を対象に、凍結防止剤の使用の有無、使用している凍結防止剤の種類、散布のタイミング等を調査し、凍結防止剤の実態の把握を試みた。

その結果、ほとんどの地域で凍結防止剤が散布されており、凍結防止剤の種類としては、塩化カルシウムが96.5%を占めていることがわかった。また、散布のタイミングとしては、国道や県道などの主要道路や山間部の市町村では、降雪や凍結の予報が出た時に散布する"降雪前散布"が、沿岸の温暖な市町村では、実際に積雪してから散布する"積雪後散布"が多いことが判明し、散布のタイミングによって、ポーラスコンクリート内部に浸透する溶液の濃度が異なることから、濃度が劣化に及ぼす影響について検討する必要があることがわかった。

第4章 凍結防止剤によるセメントペーストの塩類劣化では、ポーラスコンクリートに用いられるセメントペーストの水セメント比は、既往の研究で報告されている値(35~70%)よりも低く設定する機会が多いことから、セメントペーストの水セメント比を、既往の研究で検討されている50%から、ほとんど検討されていない35%、および未検討の20%とすることによって、塩化カルシウム水溶液による広範囲なセメントペーストの塩類劣化を明確にすることを目的とした。

その結果、普通ポルトランドセメントや早強ポルトランドセメントで作製したセメントペーストは、水セメント比を小さくすると劣化抵抗性が向上すること、高炉セメントB種で作製したセメントペーストは、水セメント比に因らず耐久性が高いことがわかった。また、劣化生成物は、複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (以下、複塩3-1-15)であることや、複塩3-1-15の生成には、セメントペースト中に生じた水酸化カルシウムが関与していることなど、水セメント比が低い場合も既往の研究と一致する知見が得られた。また新たな知見として、セメントペーストの供試体部位によって劣化状況が異なる結果となり、この原因に

ついて検討したところ、劣化抑制の因子として、空気中の二酸化炭素による水酸化カルシウムの炭酸化が寄与していることがわかった。

第5章 凍結防止剤によるポーラスコンクリートの塩類劣化では、対象をポーラスコンクリートとし、第4章のセメントペーストの塩類劣化で得られた知見が、ポーラスコンクリートの塩類劣化についても適用できるか検証したところ、ポーラスコンクリートの劣化は、セメントペーストのみの劣化とは異なり、骨材とセメントペースト膜との界面に劣化生成物が生じ、セメントペースト膜が骨材から剥離することによって劣化し、崩壊に至るといふ劣化のメカニズムを明らかにした。

これにより、第4章でセメントペーストの劣化抑制に効果のあった表面の炭酸化は、ポーラスコンクリートに対しては効果的でないこと、骨材とセメントペースト膜との界面に生じた劣化生成物をXRD分析したところ、複塩3-1-15であったこと（水セメント比40%の場合）がわかった。

第6章 ポーラスコンクリートの塩類劣化の抑制策では、塩化カルシウム水溶液の濃度やセメントの種類、混和材料によるセメントの一部置換がポーラスコンクリートの塩類劣化に及ぼす影響について検討したところ、普通ポルトランドセメントで作製したポーラスコンクリートは、低濃度の塩化カルシウム水溶液に曝された場合には強度が増進しなくなること、および高濃度の塩化カルシウム水溶液では、水セメント比を20%としても崩壊してしまうことがわかった。一方、塩化カルシウムによるポーラスコンクリートの劣化を抑制するには、セメントの種類として高炉セメントB種の使用または普通ポルトランドセメントの40%以上を高炉スラグによって置換し、7日間以上の湿潤養生期間を設けることが有効であることがわかった。

表7.1 本研究の成果

文献 番号	実験条件				得られた知見
	硬化体 の種類	結合材の種類	W/B (%)	CaCl ₂ aq 濃度 (wt.%)	
1,2	CP	Opc, BB, Hpc	20, 35, 50	30	水セメント比を低くすると、劣化抵抗性が向上する。BBはOpcやHpcよりも耐久性が高い。
					劣化生成物は、複塩3-1-15であり、その生成には水酸化カルシウムが関与している。
		複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており、ある濃度以上にならないと複塩3-1-15を生成しない。			
		凝結時に生じるブリーディング水が、劣化に及ぼす影響は小さい。セメントペースト表面が外気と接触したことによる炭酸化が劣化に及ぼす影響は大きく、炭酸化した箇所は、劣化抵抗性が大きく向上する。			
		Opc	20, 30, 40, 50		湿潤養生期間を長く設定すると、劣化抵抗性が向上する。ただし、炭酸化の方が影響度は大きい。
3.4	POC	Opc, BB	20, 25, 30, 35, 40	30	Opcで作製したポーラスコンクリートは、水セメント比を低くしても、養生条件や浸漬条件によっては、劣化し崩壊する可能性がある。BBで作製したポーラスコンクリートは、本研究の範囲では、崩壊することはない。
					ポーラスコンクリートの劣化は、セメントペースト膜の表面から進行するのではなく、セメントペースト膜と骨材の界面に劣化生成物が析出し、セメントペースト膜が骨材から剥離することによって進行する。
		Opc+BFS20%, Opc+BFS40%, Opc+FA15%	30		劣化抑制対策として、高炉セメントB種の使用または高炉スラグを混和したセメントを使用が有効である。特にセメントの40%を高炉スラグで置換（高炉セメントB種相当品）し、湿潤養生を材齢7日以上行うことによって、高い劣化抑制効果が期待できる。一方、本研究の範囲では、FA置換による有効な劣化抑制効果は得られなかった。
		Opc	20, 30, 40	30	ポーラスコンクリートのセメントペースト膜表面から劣化が進行しない原因は、表面の炭酸化にある。
					W/C=40%のポーラスコンクリートにおいて、界面剥離を起こす劣化生成物は、複塩3-1-15である。
					0, 5, 15, 30

W/B：水結合材比，CP：セメントペースト，POC：ポーラスコンクリート，
Opc：普通ポルトランドセメント，BB：高炉セメントB種，Hpc：早強ポルトランドセメント，
BFS：高炉スラグ，FA：フライアッシュ，CaCl₂aq：塩化カルシウム水溶液

7.2 本研究成果の位置付けと意義

7.2.1 位置付け

本研究では、まずポーラスコンクリートに用いられるセメントペーストを対象とし、水セメント比を20, 35, 50%とすることによって、既往の研究で報告されている値から、より低い範囲におけるセメントペーストの塩類劣化について検討した。

次に、ポーラスコンクリートの劣化については、未だ十分に検討されていなかったことから、凍結防止剤によるポーラスコンクリートの劣化に関する基礎的な検討、および劣化モデルの推察とメカニズムの究明、並びに劣化抑制策の提示を行った。

表7.2に、既往の研究と本研究の実験範囲を示す。

7.2.2 意義

本研究の意義を以下に示す。

塩化カルシウムによるセメントペーストの劣化に関する研究において、セメントペースト表面の炭酸化が、劣化抵抗性を大きく向上させることを明らかにした²⁾。

この知見により、ポーラスコンクリートは、連続空隙によって内部のセメントペースト膜も炭酸化の影響を受けやすいことから、塩化カルシウムに対する劣化抵抗性が高く、劣化しない可能性が考えられる。一方で、連続空隙によって内部に凍結防止剤が浸入しやすく、かつセメントペーストの膜厚が薄いことから、劣化の影響を受けやすいと考えることもできる。

実験の結果、普通ポルトランドセメントで作製したポーラスコンクリートは、劣化しやすいことが明らかとなった³⁾。

一方で、セメントの種類に高炉セメントB種またはセメントの一部を高炉スラグで内割置換すると、劣化を抑制すると報告されており^{5,6)}、本研究においても、高炉セメントB種および高炉スラグを内割置換したポーラスコンクリートは、劣化抑制効果が高いことが確認できた⁴⁾。

ここで、塩化カルシウムによるセメントペーストの劣化は、セメントの水和によって生じた水酸化カルシウムが、塩化カルシウムと反応することによって、膨張性の複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ を生じることが原因⁷⁾であり、反応物である水酸化カルシウムを高炉スラグによって消費することによって、劣化が抑制されたと考えられる。

一方、高炉スラグには劣るものの、ポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費によって劣化を抑制すると報告^{5,6)}されているフライアッシュで15%内割置換したポーラスコンクリートでは、劣化抑制効果は得られなかった。

表7.3に、本研究成果により、塩化カルシウムが散布される環境にあるポーラスコンクリートの調合条件の適否を示す。

表7.2 既往の研究と本研究の実験範囲

実験者	使用材料 ^{※1}				セメントの種類 ^{※2}						W/C (%)						実験条件 ^{※3}					凍結防止剤の種類 ^{※4}								
	CP	MOR	CON	POC	Opc	Hpc	Lpc	BB	SF	FA	不明	20	30	40	50	60	70	不明	W/D	F/T	5	20	30	40	不明	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl		
Cody ⁸⁾				○							○							○	○	○						○	○	○		
Wang ⁹⁾	○									○			○						○	○									○	
Smolczyk ¹⁰⁾				○						○				○											○	○	○	○		
鳥居 ¹¹⁾				○										○										○					○	○
Monosi ¹²⁾	○									○			○											○					○	
Darwin ¹³⁾				○						○			○						○							○	○	○	○	
森 ¹⁴⁾	○				○	○	○	○					○						○	○					○	○	○	○	○	
Monosi ⁵⁾				○						○															○				○	
Torii ⁶⁾				○						○															○	○	○	○	○	
内田 ^ら	1	○			○	○	○	○					○												○				○	
	2	○											○	○	○										○				○	
	3												○	○	○										○				○	
	4												○	○	○										○				○	

※1使用材料	
CP	セメントペースト
MOR	モルタル
CON	コンクリート
POC	ポーラスコンクリート

※2セメントの種類	
Opc	普通ポルトランドセメント
Hpc	早強ポルトランドセメント
Lpc	低熱ポルトランドセメント
BB	OPC+高炉スラグ
SF	OPC+シリカフェューム
FA	OPC+フライアッシュ

※3実験条件	
W/D	乾湿繰返し
F/T	凍結融解
5	5°Cの水溶液に浸漬
20	20°Cの水溶液に浸漬
30	30°Cの水溶液に浸漬
40	40°Cの水溶液に浸漬

※4凍結防止剤の種類	
MgCl ₂	塩化マグネシウム
CaCl ₂	塩化カルシウム
NaCl	塩化ナトリウム

表7.3 塩化カルシウム散布環境下におけるポーラスコンクリートの適否

調合条件		適否
結合材の種類	W/B (%)	
Opc, Hpc	25~40	不適
	20	十分な湿潤養生が必要
BB	20~40	適
Opc+BFS20%	30	長期の供用には不適
Opc+BFS40%		適
Opc+FA15%		不適

※表中の記号は、表7.1と同意

7.3 今後の課題

本研究で得られた塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化およびその抑制対策に関する研究は、ポーラスコンクリートの道路舗装や歩道への適用拡大、長寿命化およびライフサイクルコストの低減に役立つものと考えられる。

一方で、凍結防止剤によるポーラスコンクリートの耐久性に関する研究については、以下に示すような課題が残されており、更なる検討が期待される。

- (1) 本研究では、東海4県を対象としたアンケート結果により、凍結防止剤の種類を、主として用いられている塩化カルシウムに限定し、ポーラスコンクリートの劣化について検討した。今後は、他の凍結防止剤（塩化ナトリウムや塩化マグネシウム、塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合物など）がポーラスコンクリートの塩類劣化に及ぼす影響について検討が必要である。
- (2) 本研究では、材料学的見地から常温環境におけるポーラスコンクリートの劣化抑制対策を示した。ただし、塩化カルシウムによる普通コンクリートの劣化は、低温環境の方が激しいと報告されている。また、凍結防止剤をポーラスコンクリートに散布した場合、空隙内に浸入した凍結防止剤の濃度については、未だ検証されていない。そこで、寒冷環境における実構造物実験によって、空隙内の凍結防止剤の濃度と、本研究によって提示した劣化抑制対策の効果を検証する必要がある。
- (3) 本研究により、塩化カルシウムによるポーラスコンクリートの劣化は、炭酸化によって劣化抵抗性が向上したセメントペースト膜表面ではなく、骨材とセメントペースト膜の界面に劣化生成物を生じ、セメントペースト膜が剥離することによって進行することを明らかにした。今後は、炭酸化を考慮した養生方法の違い（標準養生・気中養生・蒸気養生など）が劣化に及ぼす影響、および骨材とセメントペーストの界面に劣化生成物が生じる原因について、検討する必要があると考えられる。
- (4) 本研究の範囲において、塩化カルシウムによるポーラスコンクリートの劣化抑制対策として、高炉スラグ置換または高炉セメントB種の使用が有効であること、一方、フライアッシュ置換は有効な抑制効果が得られないことを明らかとした。ただし、いずれの混和材料も、水酸化カルシウムを消費し、強固な硬化体組織を形成し、化学抵抗性や水密性が向上することが知られていることから、劣化抑制効果の差異について、更なる検討が必要であると考えられる。

【第7章の参考文献】

- 1) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.733-738, 2013
- 2) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化とそのメカニズムに関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.802-807, 2014
- 3) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.697, pp.341-347, 2014.3
- 4) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.706, pp.1709-1715, 2014.12
- 5) S. Monosi, M. Longhi and M. Collepardi: The influence of pozzolanic additions on the concrete resistance to CaCl_2 attack, Compilation of Research Papers of CANMET/ACI conference on Advances in Concrete Technology, pp.251-260, 1992
- 6) K.Torii, T.Sasatani and K.Kawamura: Effects of fly ash, blast furnace slag, and silica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack, Proceeding of 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP153-49, pp.931-949, 1995
- 7) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一, 小松一生: コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の合成とその基礎物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.420-426, 2011
- 8) R. D. Cody, A. M. Cody, P. G. Spry, and G. -L. GAN: Experimental Deterioration of Highway Concrete by Chloride Deicing Salts, Environmental & Engineering Geoscience, Vol.II, No.4, pp.575-588, 1996
- 9) Kejin Wang, Daniel E. Nelsen and Wilfrid A. Nixon: Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials, Cement & Concrete Composites, Vol.28, pp.173-188, 2006
- 10) H. G. Smolczyk: Chemical Reactions of strong chloride-Solution with Concrete, Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.III, pp.274-280, 1968
- 11) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, S.Chatterji: NaClおよび CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.504-509, 1992
- 12) S. Monosi, I. Alvera and M. Collepardi: Chemical attack of calcium chloride on the Portland Cement paste, II Cemento, Vol.86, No.2, pp.97-104, 1989
- 13) D. Darwin, J. Browning, L. Gong and S. R. Hughes: Effects of Deicers on Concrete Deterioration, ACI Materials Journal, pp.622-627, 2008
- 14) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012

附 録

A.謝辞

B.関連論文

B.1 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究

B.2 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化と
そのメカニズムに関する実験的研究

B.3 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の
劣化に関する実験的研究

B.4 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化に関する研究

A.謝辞

本研究を進めるにあたり、厚志あるご指導、ご助言をいただきました畑中重光先生（三重大学大学院工学研究科教授）、三島直生先生（三重大学大学院工学研究科准教授）に対し、深謝いたしますとともに、御礼申し上げます。

また、本論文の審査に際して、有益なご助言をいただきました浦山益郎先生（三重大学大学院教授）、花里利一先生（三重大学大学院教授）に深く感謝いたします。

玉井元治先生（元近畿大学教授）には、ポーラスコンクリートの礎に関する貴重なご助言をいただきました。濱幸雄先生（室蘭工業大学大学院教授）、谷口円氏（北海道立総合研究機構）には、寒冷地におけるコンクリートおよびその耐久性に関して、多大なるご助言をいただきました。

犬飼利嗣先生（岐阜工業高等専門学校教授）、田中敏嗣氏（太平洋セメント(株)）、中川武志氏（(株)ファイナルマーケット）、中島圭二氏（三重総合試験センター(株)）、中津和也氏（太平洋セメント(株)）、湯浅幸久氏（三重県工業研究所所長）には、研究に関する有用なご助言、ご意見をいただきました。

セメントペーストおよびポーラスコンクリートの供試体作製においては、慶久一也氏（太平洋セメント(株)）、小林和美氏（エスメント中部(株)）、浅井貴之氏（萬城(株)）に資材提供、ご助力をいただきました。

セメントペーストの削孔試験による劣化深さの測定および含浸強化剤による劣化生成物の補強に際しては、長谷川哲也氏（日本診断設計(株)）のご指導、ご助言をいただきました。劣化生成物のXRD測定並びに複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の合成およびその炭酸化に際しては、前川明弘氏（三重県工業研究所）の多大なご助力をいただきました。和藤浩氏（三重大学技術専門員）には、EPMAによる塩素濃度の測定をはじめとして多岐にわたってご助力をいただきました。小林司氏（(有)小林組）には、凍結防止剤の散布に関するご助言をいただきました。また、夏目実穂さん（三重大学大学院生）、田中準一君（同大学院生）、馬永寿氏（同大学院卒業生）、関本亮太君（同4年生）、川出未来さん（同4年生）をはじめとして畑中・三島研究室およびそのOBの方々には、実験において多大なるご助力をいただきました。あらためて感謝いたしますとともに、御礼申し上げます。

仕事をしながら大学院での実験・研究活動を理解し、バックアップしてくれた内田久尚氏（(株)安芸砂利専務取締役）をはじめとする(株)安芸砂利 職員みなさんに御礼申し上げるとともに、業務において負担をかけたことを万謝いたします。

また、ご息女と同期入学であったにもかかわらず足踏みをしている私を、時に叱り、時に励ましてくださった大藪邦典氏（三雲生コン(株)）、コンクリートに砂利や砂が入っていることさえも知らなかった21年前の私に、セメント・コンクリートおよびそれらの技術に対する興味と関心を持たせてくれた杉山彰徳氏（太平洋セメント(株)）、"ナマ"であることの難しさと資格取得、勉強することの大切さとその責任について教えてくれた山田昌孝氏（岐阜アサノコンクリート工業(株)）、研究で疲れたとき、仕事との両立に悩んだとき、力を与えていただきました。

6年間と長期にわたる在学期間中、多くの方々に支えられ、ご指導、ご助言、ご助力、そして励ましをいただくことによって、本研究をまとめることができたことと存じており、あらためて感謝いたします。

内田 寿久

論文 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究

内田 寿久*1・畑中 重光*2・三島 直生*3・前川 明弘*4

要旨: 本研究では、凍結防止剤の散布によるポーラスコンクリートの化学的劣化に対する抵抗性を明らかにすることを目的とする。本報ではその初期段階として、ポーラスコンクリートの結合材を想定したセメントの種類および水セメント比を変化させた各種のセメントペースト硬化体を作製し、高濃度な塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の劣化挙動に関して、削孔試験、圧縮強度試験、XRD分析およびEPMA分析を行った。実験の結果、塩化カルシウム水溶液による劣化に対して、結合材を低水セメント比とすることおよび高炉セメントの使用が効果的であること、打設面よりも型枠面で劣化が起こりやすいこと、等が明らかとなった。

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

1. はじめに

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

ポーラスコンクリートの実用に際しては、耐久性に関する評価が不可欠である。これまでに、ポーラスコンクリートの耐久性に関しては、凍害¹⁾、摩耗²⁾および乾湿繰返し³⁾などに関する研究報告があるが、ポーラスコンクリートの適用先を道路舗装として考えた場合に問題となる、凍結防止剤の散布による化学的劣化に対する抵抗性についてはまだ検討されていない。

普通コンクリートに対しては、道路鋼橋RC床版が凍結防止剤の散布により劣化した例が報告されており⁴⁾、国内外を問わずその劣化条件や劣化メカニズムに関する研究⁵⁾が試みられているものの、未だに不明な点が多い。

ポーラスコンクリートは連続空隙を有しているため、普通コンクリートと比較して、保水性・透水性に富み、凍結防止剤およびその水溶液が浸入しやすく、また接触面積が大きいため、セメント硬化体の劣化の影響を大きく受けやすいと考えられる。

本報では、ポーラスコンクリートの結合材としても用いられるセメントペーストを対象として、セメント硬化体の凍結防止剤による劣化現象を把握するための基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 要因水準と使用材料および調査

表-1に実験の要因と水準を、表-2に使用材料を、表

-3に調査表を示す。

セメントの種類については、生コン工場および二次製品工場で常用しているものを選定した。またW/C=50%のセメントペーストについてはノンブリーディングとなるよう高機能特殊増粘剤を、またW/C=20, 35%のものについても、フロー値が230±20mmとなるよう化学混和剤を添加した。

2.2 練混ぜおよび供試体作成

W/C=35, 50%のセメントペーストについては120秒間、W/C=20%については300秒間モルタルミキサで練り混ぜ、

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント 高炉セメントB種 早強ポルトランドセメント
水セメント比	50%, 35%, 20%

表-2 使用材料

材料	種類	密度 (g/cm ³)	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.16	Opc
	高炉セメントB種	3.04	BB
	早強ポルトランドセメント	3.14	Hpc
水	水道水	1.00	W
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.07	Hwa
	低W/C用高性能減水剤	1.08	Uwa
	高機能特殊増粘剤	1.06	Vt

*1 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生 (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博 (正会員)

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

*4 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

表-3 セメントペーストの調合表とその記号

セメントの種類	W/C (%)	セメント (g/L)	水 (g/L)	混和剤添加率 (%)	混和剤の種類	記号
Opc	50	1225	612	W×3.00	Vt	Opc50
	35	1500	525	C×0.15	Hwa	Opc35
	20	1936	387	C×0.90	Uwa	Opc20
BB	50	1206	603	W×3.00	Vt	BB50
	35	1473	515	C×0.13	Hwa	BB35
	20	1891	378	C×0.65	Uwa	BB20
Hpc	50	1222	611	W×3.00	Vt	Hpc50
	35	1496	524	C×0.38	Hwa	Hpc35
	20	1929	386	C×2.00	Uwa	Hpc20

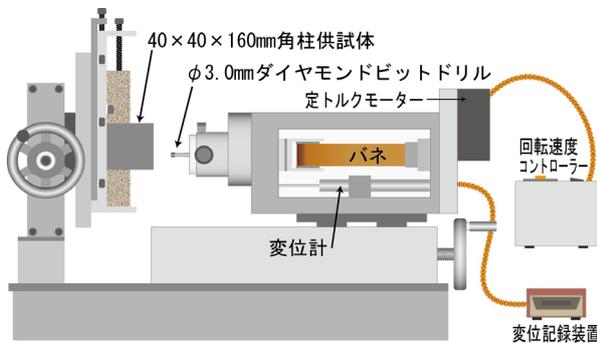


図-1 小径ドリル型削孔試験機

JIS R 5201に従いフロー値を測定した後、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ (以下、円柱供試体)および $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ (以下、角柱供試体)の供試体を、各要因水準の組合せごとに、それぞれ18本および3本作製した。供試体本数は、合計189本である。

2.3 養生

供試体脱型後は、所定の材齢まで標準養生を行うものと、材齢7日まで標準養生を行い、その後は 20°C の30wt.%塩化カルシウム水溶液(以下、 CaCl_2aq)中に浸漬する供試体に分け、 CaCl_2aq に浸漬する円柱供試体は両端面に、角柱供試体は打込面・底面以外の面に耐薬品性に優れたエポキシ樹脂で被覆処理を施した後、 CaCl_2aq に浸漬した。

2.4 試験項目

(1) 削孔試験

図-1に示す小径ドリル型削孔試験機⁶⁾を用い、 $\phi 3.0\text{mm}$ のダイヤモンドドリルビットを角柱供試体表面に一定の力(11.8N)で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、試験体の表面から深さ5mmまでの削孔抵抗を求めた。

(2) 圧縮強度試験

CaCl_2aq 浸漬開始時である標準養生の材齢7日および標準養生の材齢14, 28, 91日、並びに材齢7日まで標準養生し

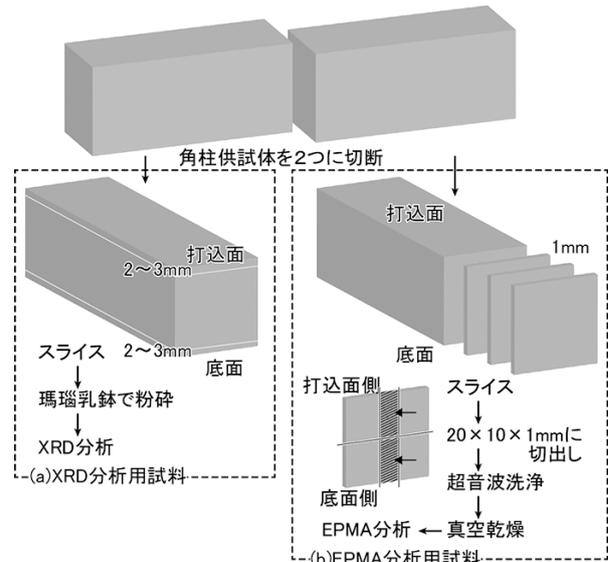


図-2 XRD分析・EPMA分析用試料の調整フロー

表-4 CaCl_2aq に浸漬した円柱供試体の外観的変状

セメントの種類	W/C (%)	CaCl_2aq 浸漬日数				
		7	21	35	49	84
Opc	50	○	□	□	△	×
	35	◎	○	□	□	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎
BB	50	◎	○	□	□	□
	35	◎	◎	◎	◎	○
	20	◎	◎	◎	◎	◎
Hpc	50	○	□	△	×	×
	35	◎	○	□	△	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎

[注] ◎:変状なし

○:表面が0.1~0.3mm程度の薄層で覆われる

□:薄層が剥がれ始める

△:表面の一部が剥がれる

×:表面全体から劣化生成物がポロポロと剥がれる

た後 CaCl_2aq 浸漬7, 21, 84日の円柱供試体の圧縮強度を測定した。ただし、 CaCl_2aq に浸漬した供試体の両端面は、圧縮強度試験直前にコンクリート研磨機でエポキシ樹脂を除去し、平滑化した。

(3) XRD分析

図-2(a)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供試体および7日間標準養生した後 CaCl_2aq に84日間浸漬した角柱供試体の打込面・底面部分を厚さ2~3mmにスライスし、各々をメノウ乳鉢で粉砕してXRD分析用試料とした。

(4) EPMA分析

図-2(b)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供

試体および7日間標準養生した後CaCl₂aqに84日間浸漬した角柱供試体を、厚さ1mm程度にスライスした後、打込面または底面を含むように20×10mmに切り出し、超音波洗浄により微粉・油脂等を除去した後、真空乾燥してEPMA分析用試料とした。

3. 実験結果と考察

3.1 目視による外観および断面の変状

表-4に、CaCl₂aqに浸漬した供試体の目視による外観の変状の評価結果を示す。

写真-1(a)のように、Opc50やHpc50をCaCl₂aqに84日間浸漬すると外観は激しく劣化したが、劣化生成物を指でこすり落とすと、その下からは健全なセメント硬化体が現れた。また、写真-1(b)に示す角柱供試体をスライスした断面は、底面側のみ劣化生成物が生成し、その劣化生成物は幾重もの積層を成していることがわかった。

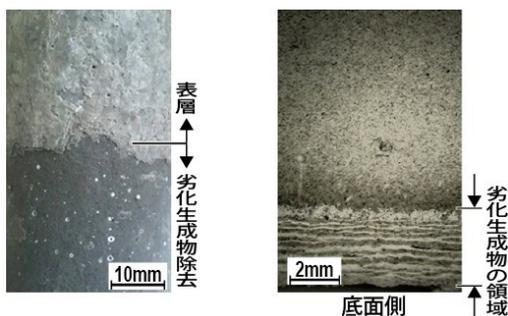
3.2 劣化深さの測定とセメント硬化体強度との関係

図-3に、Opc50をCaCl₂aqに7, 21, 35, 49, 84日浸漬した供試体の削孔試験結果を示す。

削孔速度が低下し、一定になった箇所を劣化深さとする。底面側においては、浸漬材齢が増えるほど劣化深さが増大し、浸漬84日で2.2mm程度の劣化深さが確認できる。一方で、打込面側の表面はコテ仕上げをせず、打ち込んだまま硬化させたため、わずかな凹凸を検出して、いずれの浸漬日数においても削孔深さ0.1~0.3mm程度で削孔速度が低下しているが、浸漬材齢の増加に伴う劣化深さの増大は観測されていない。

同様に、表-4で"×"や"△"を付けた調合は、底面側では明確な削孔速度の変化を観測できたのに対し、打込面側では削孔速度の変化を観測できなかった。このことから打込面では劣化が進行しにくい可能性が考えられる。

現時点ではこの理由は不明であるが、写真-1(a)のように、CaCl₂aqに84日間浸漬したOpc50の円柱供試体の側面にも劣化生成物が生成していることから、打込面だけが特異な条件であると思われる。



(a)円柱供試体の表面 (b)角柱供試体の断面
写真-1 CaCl₂aqに浸漬した供試体の表面と断面写真 (Opc50, 材齢91日)

図-4(a)~(c)に、CaCl₂aq浸漬日数と図-3から求めた削孔試験による底面の劣化深さの関係を示す。

図より浸漬材齢に比例して劣化深さは増加しており、削孔試験によって劣化の進行が直線的に進むことが明確となった。

また、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合、水セメント比が小さくなると劣化が深くまで進行しない、若しくは劣化が進行しにくいと考えられる。一方、セメントの種類がBBの場合は、水セメント比には関係なく劣化が進行しにくいことが分かる。これらの結果は、塩化カルシウム水溶液による種々のセメント硬化体の劣化状況を確認した報告⁷⁾ともほぼ一致している。

図-5に、標準養生した供試体とCaCl₂aqに浸漬した供試体の圧縮強度と材齢の関係を示す。通算材齢28日までは、標準養生した供試体の圧縮強度と、CaCl₂aqに浸漬した供試体の圧縮強度とは、ほとんど強度差がないのに対し、材齢91日では、いずれの調合においてもCaCl₂aqに浸漬させると強度が低下するという結果となった。原因の一つとして劣化による断面欠損が考えられるが、セメントの種類がOpcやHpcで水セメント比が20%の場合や、セ

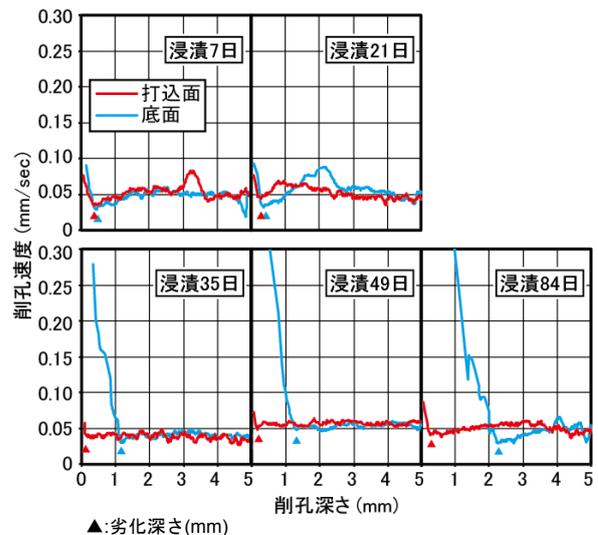
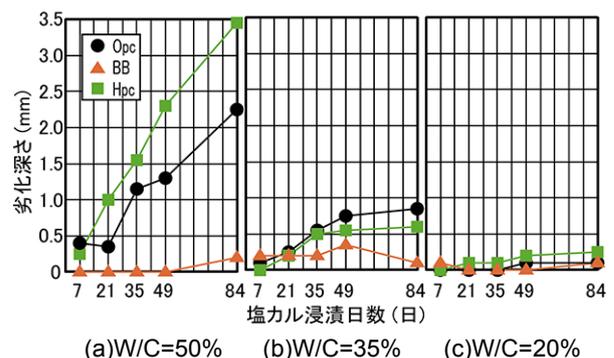


図-3 CaCl₂aq浸漬7, 21, 35, 49, 84日におけるOpc50の削孔深さと削孔速度の関係



(a)W/C=50% (b)W/C=35% (c)W/C=20%
図-4 CaCl₂aqに浸漬した日数と劣化深さの関係

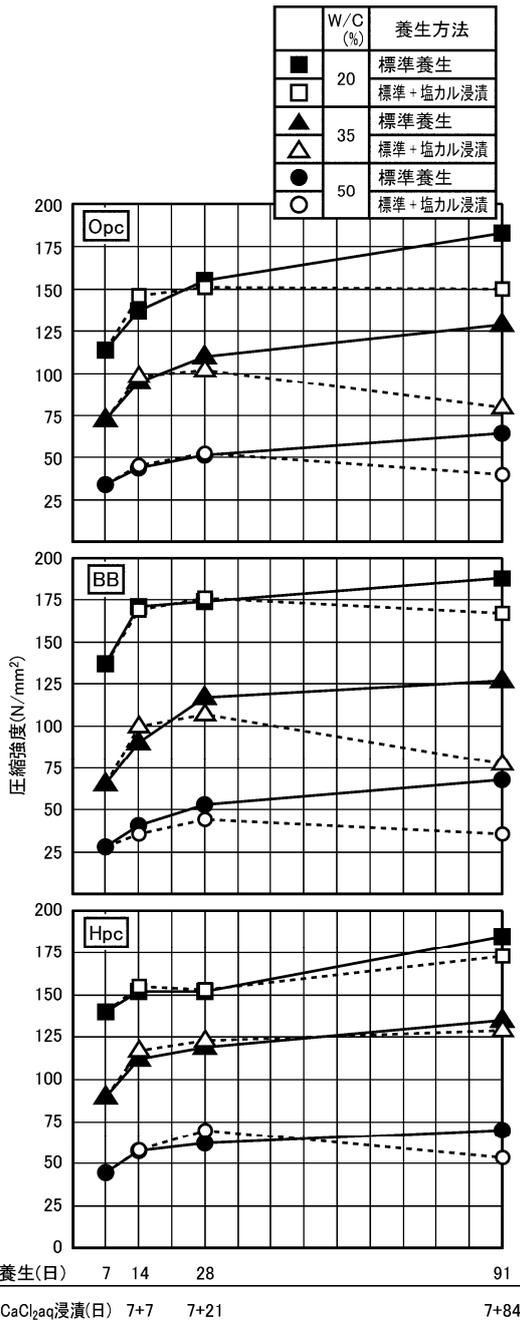


図-5 標準養生した供試体とCaCl₂aq浸漬した供試体の圧縮強度の推移

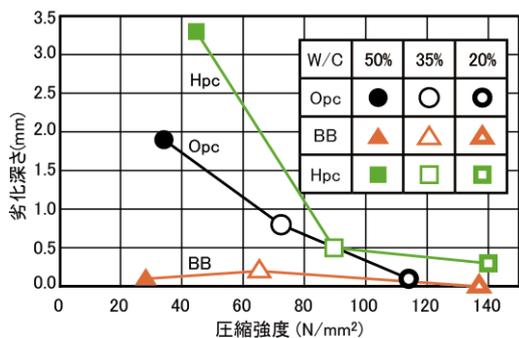


図-6 7日間標準養生した供試体の圧縮強度とその後84日間CaCl₂aq浸漬した供試体の劣化深さの関係

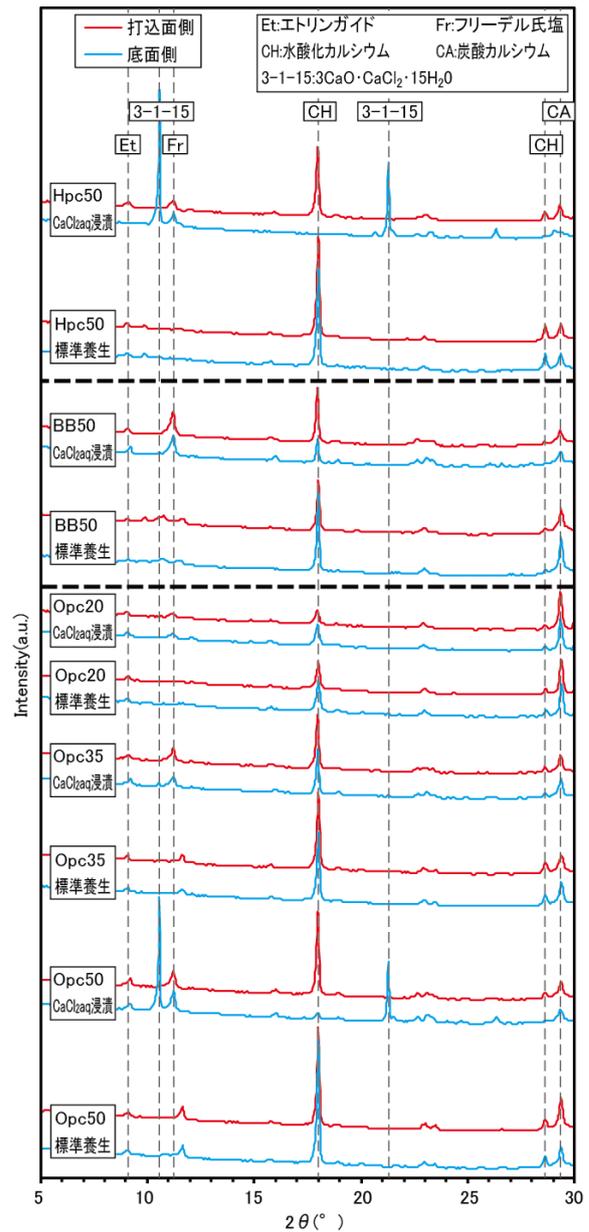
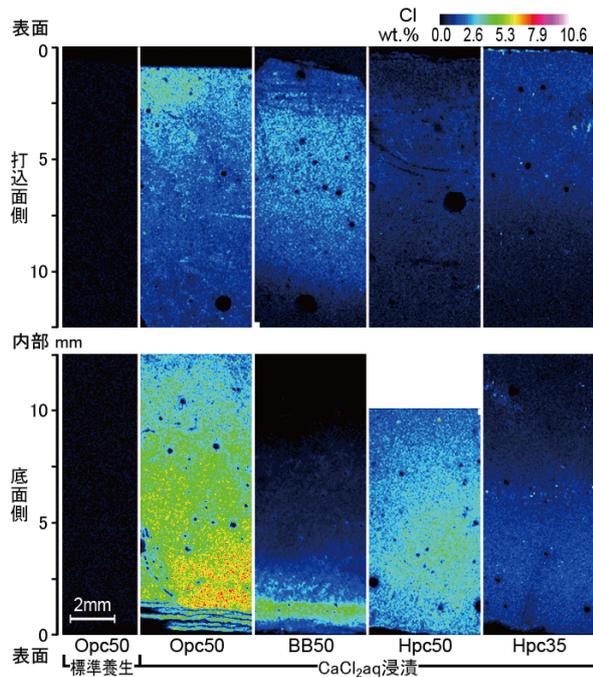


図-7 XRD測定の結果(材齢91日)

メントの種類がBBで水セメント比が20, 35, 50%の場合は、図-4のように表面からの劣化がほとんど進行していないにもかかわらず、強度が低下していることから、断面欠損以外の因子による影響も考えられる。その一因として、高い濃度の塩化カルシウム水溶液にセメント硬化体を浸漬すると、水酸化カルシウムが溶出することが報告⁸⁾されており、これによって組織が疎となったためではないかと考えられる。

図-6に、標準養生した材齢7日の圧縮強度と84日間CaCl₂aqに浸漬した供試体の底面側の劣化深さを示す。

セメントの種類がBBのセメント硬化体は、圧縮強度に関係なく劣化しにくく、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合は、材齢7日まで標準養生した供試体の圧縮強度が100N/mm²を超えると劣化しにくくなる傾向がある。



[注]底面側のHpc50は、20×10mmに切り出した際、内部側の一部が欠損したため、走査エリアを表面から10×5mmとした

図-8 EPMAによる塩素元素の面分析(材齢91日)

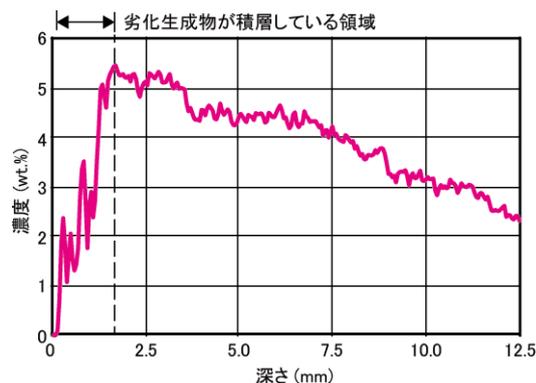


図-9 EPMAによる塩素濃度の分布状況
(Opc50底面側, CaCl₂浸漬, 材齢91日)

3.3 XRD分析およびEPMA分析

図-7に、標準養生およびCaCl₂aqに浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50およびOpc35, Opc20のXRD測定結果を示す。

XRD測定では、文献⁹⁾のMonosi法に準拠して合成した3CaO・CaCl₂・15H₂O(以下、複塩3-1-15)に一致する明確なピークがOpc50とHpc50の底面側に現れており、更にOpc35の底面側10.5°付近にもわずかなピークがあり、劣化状況と一致することから、底面側が劣化した原因は複塩3-1-15の生成によるものと考えられる。

また複塩3-1-15の生成に伴い水酸化カルシウム(以下、CH)のピーク強度が低下していることから、複塩3-1-15の生成にはCHが関与していることがわかる。一方、標準養生を行った供試体の打込面と底面には、明確な組成の違いはなく、CaCl₂aq浸漬による劣化を抑制する因子を特

定することができず、今後の検討課題となった。

図-8に、標準養生およびCaCl₂aqに浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50の打込面側および底面側、並びにHpc35打込面側をEPMAによる面分析した結果を示す。

Opc, BB, Hpcの中でセメント中に最も多く塩素を含むOpcでさえ、標準養生した試料では、塩素がほとんど検出されないことが確認できた。一方、CaCl₂aqに浸漬した水セメント比50%の試料では、塩素が深さ7.5mm以上浸入していることがわかる。またHpc35とHpc50を比較すると水セメント比の大きいHpc50の方が深くまで高い濃度で塩素が浸入しており、水セメント比と塩素の浸入深さには相関があることが分かる。

図-9に、Opc50の底面側の塩素濃度の分布状況を示す。

劣化生成物が存在する深さ2mm弱までは、積層の模様にあわせて塩素濃度が上下し、劣化生成物とセメント硬化体の界面で濃度のピークを迎え、それより内部側では緩やかに濃度が低下していることが見て取れる。また図-8の打込面にもある程度の塩素が浸入しているにもかかわらず劣化していないことから、複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており、セメント硬化体中の塩素濃度がある値以上になると、硬化体中のCHと反応して、複塩3-1-15が生成し、硬化体組織を膨張・脆弱化させることによって、更に内部に塩素が浸入しやすい状況を生み出しているのではないかと推察される。

4. まとめ

セメントの種類をOpc, BB, Hpcとし、各々の水セメント比を50, 35, 20%としたセメントペースト硬化体について、塩化カルシウム水溶液CaCl₂aqによる化学的劣化状況を検討した結果、以下のような知見が得られた。

- 1) セメントの種類がOpc, Hpcの場合、水セメント比を低くすると劣化抵抗性が向上する。一方BBは、いずれの水セメント比においてもOpcやHpcよりも劣化抵抗性が大きい。
- 2) 長期間CaCl₂aqに浸漬した供試体の圧縮強度はセメントの種類に関係なく低下する。
- 3) 今回の実験範囲では、劣化は供試体の底面や側面では起こるが、打込面では起こりにくいという結果が得られた。この原因の究明については、今後の課題とする。
- 4) 劣化は複塩3CaO・CaCl₂・15H₂Oの生成が原因と推察され、その生成には水酸化カルシウムが関与していると思われる。
- 5) 複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており、セメント硬化体中の塩素濃度がある値以上にならないと、複塩3-1-15が生成しないのではないかと考えら

れる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、浅井貴之氏（萬城(株)）、夏目実穂さん（三重大学学生）のご助力を、また太平洋セメント(株)中部北陸支店から資材提供を受けた。本研究費の一部は科学研究費補助金 基盤研究(B) (研究代表者：畑中重光) によった。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 前川明弘, 畑中重光, 三島直生ほか: ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 三重大学社会連携研究センター研究報告(17), pp.129-132, 2009
- 2) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.169-176, 2007.2
- 3) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 4) 石川裕一, 青山實伸, 倉戸伸浩, 西尾守広: 劣化した道路鋼橋RC床版の凍結防止剤による塩分浸透特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.2, pp.1393-1398, 2010
- 5) 森寛晃: 塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究, コンクリート工学, Vol.49, No.8, pp.43-49, 2011.8
- 6) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集(621), pp.1-8, 2007.11
- 7) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, 2012
- 8) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: NaClおよびCaCl₂溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 9) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一, 小松一生: コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である3CaO・CaCl₂・15H₂Oの合成とその基礎物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.420-426, 2011

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

内田 寿久*1・畑中 重光*2・三島 直生*3・前川 明弘*4

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

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

1. はじめに

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

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

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

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

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

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

2. 実験概要

2.1 共通事項

(1) セメントペーストの使用材料および調合

表-1に使用材料を、表-2に調合表を示す。

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

表-1 使用材料

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

表-2 セメントペーストの調合表

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

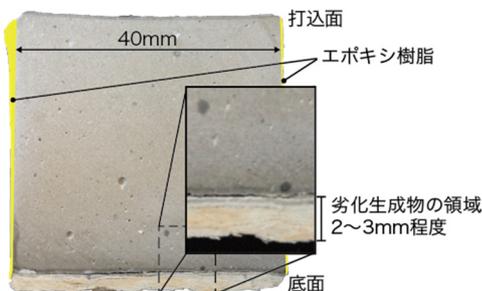


写真-1 CaCl₂aqに84日間浸漬した水セメント比50%のセメントペースト硬化体の断面⁴⁾

*1 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生 (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博 (正会員)

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

*4 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

化させた。

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

(2) 練混ぜ

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

いずれの練混ぜにも、モルタルミキサを用いた。

(3) 塩化カルシウム水溶液

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

2.2 供試体の部位が劣化に及ぼす影響(実験1)

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

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

(1) 供試体の作製および脱型

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

(2) 養生

材齢7日まで標準養生を行った後、CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 削孔試験

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

2.3 標準養生期間が劣化に及ぼす影響(実験2)

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

このため、表-4に示すように、標準養生期間を要因として削孔試験を行った。

(1) 供試体の作製および脱型

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

表-3 実験1の要因と水準

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

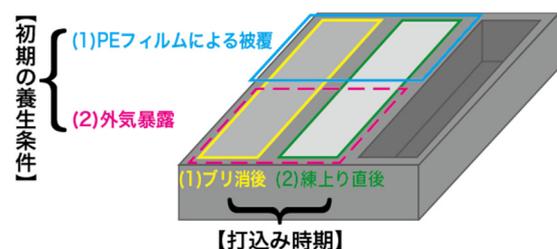


図-1 実験1の角柱供試体作製方法

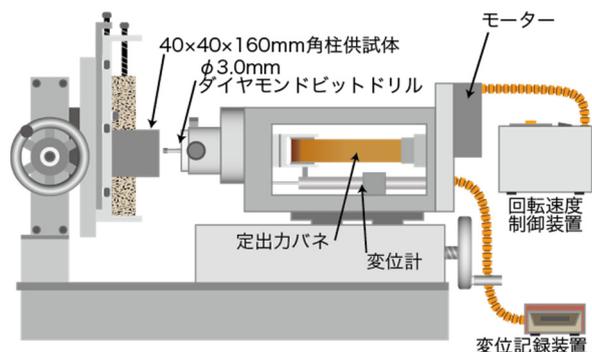


図-2 小径ドリル型削孔試験機

表-4 実験2の削孔試験を行う材齢(日)

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

(2) 養生

表-4に示す所定の材齢まで標準養生を行い、その後CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 削孔試験

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

2.4 模擬ポーラスコンクリート板の劣化の進行(実験3)

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

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

(1) 試験体の作製

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

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

(2) 養生

材齢7日まで標準養生を行い、その後CaCl₂aqに浸漬した。

(3) 断面観察

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

3. 実験結果と考察

3.1 実験1における供試体の目視観察

写真-2に、CaCl₂aqに浸漬した供試体の材齢14、28、91

日の打込面の状況を示す。浸漬日数は、それぞれ7、21、84日である。

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

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

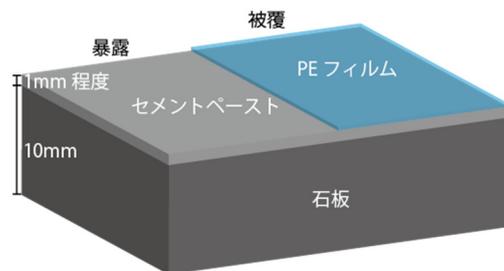
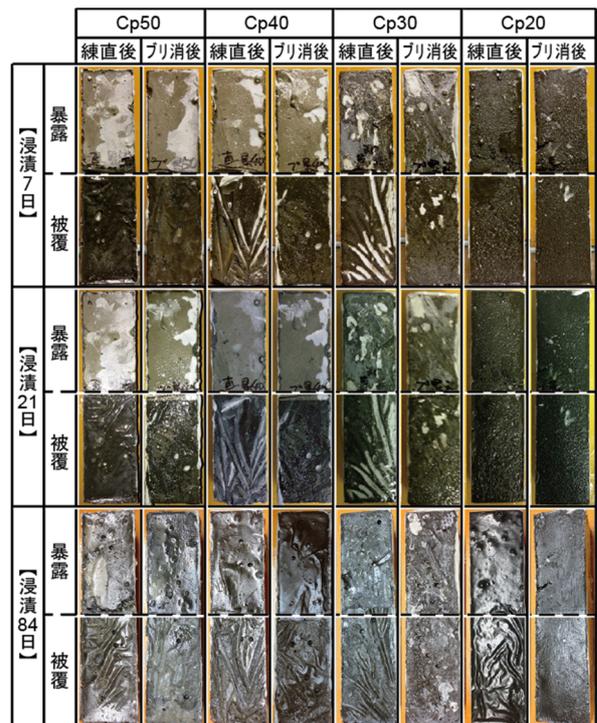


図-3 模擬POC板の概要



※練直後:練上り直後

写真-2 打込み時期と養生条件による劣化状況の差

以上の結果から、劣化の進行に対しては、打込み時期、すなわち、ブリーディングの有無の影響は小さく、打込み後の養生として外気に暴露したことによる炭酸化の影響が大きいと考えられる。この原因として、セメントペースト硬化体表面の水酸化カルシウムが、炭酸化することによって、複塩 $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 15H_2O$ の生成が抑制されたと考えられる⁴⁾。

3.2 実験1における削孔試験による劣化深さの測定

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

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

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

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

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

3.3 実験2における削孔試験による劣化深さの測定

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

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

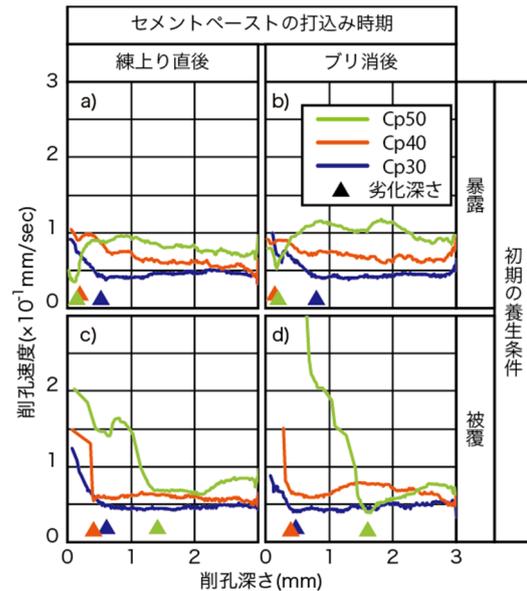


図-4 打込み時期および初期の養生条件が $CaCl_2aq$ 浸漬84日後のセメントペーストの劣化に及ぼす影響

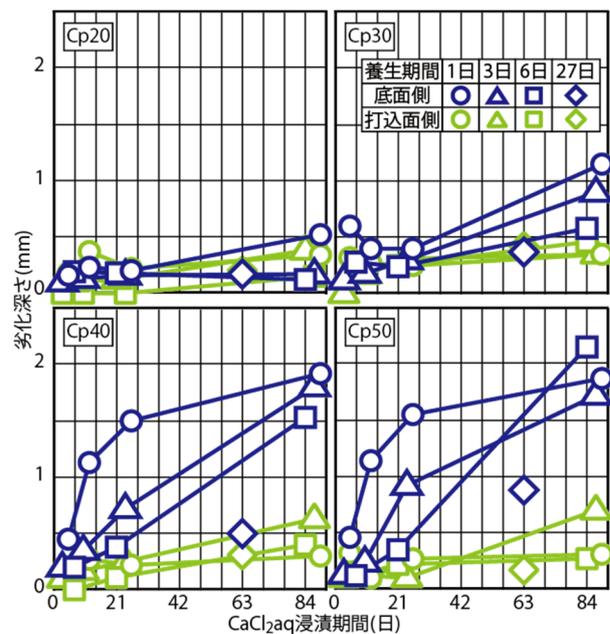


図-5 $CaCl_2aq$ に浸漬した日数と劣化深さの関係

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

3.4 実験3による模擬POC板の劣化の観察

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

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

写真(a)の半分程度まで薄くなっていることがわかる(以下, 表面劣化)。

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

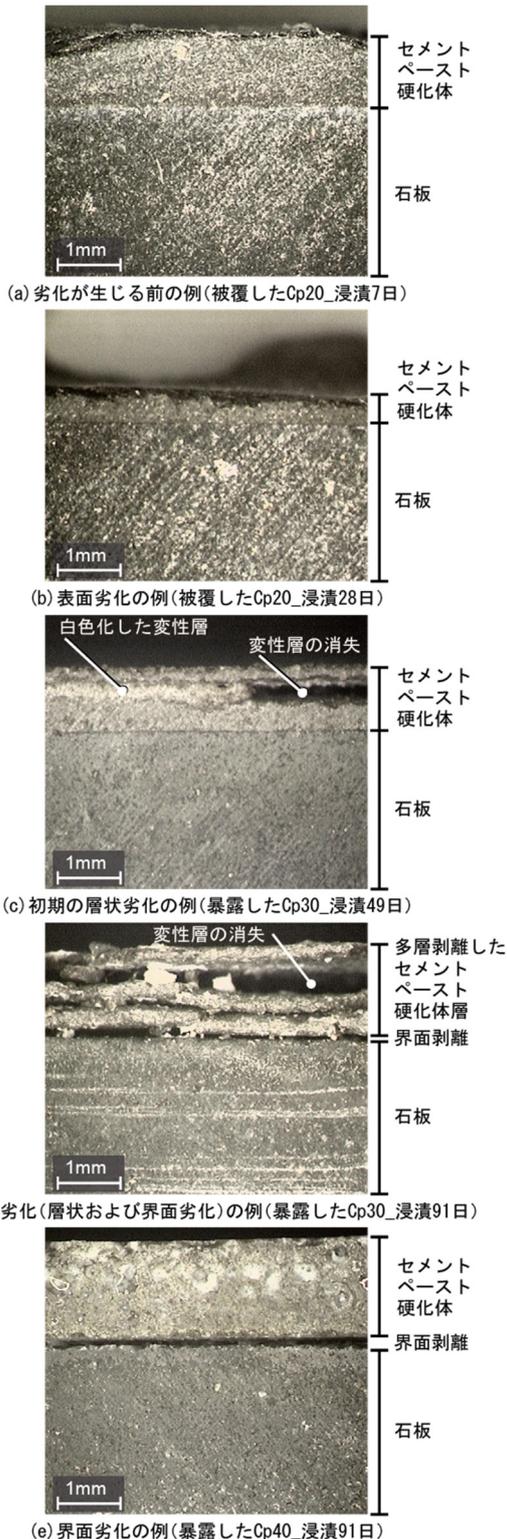


写真-3 模擬POC板の劣化前および劣化パターンの例

表-5 CaCl₂aqに浸漬した模擬POC板の劣化状況の評価

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

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

うにセメントペースト硬化体層が多層化したと考えられる(以下, 層状劣化)。

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

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

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

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

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

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

以下, 3つの劣化パターンの発生メカニズムについて考える。

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

表面劣化を呈した試験体では、層状劣化と同様に極めて薄い複塩 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の層が表面に生成し、薄片が CaCl_2 aq中に剥離したと推察することもできる。ただし、3.1節では、被覆したCp20が明確な劣化を呈することはなかったことから、この原因については、今後更に検討し、慎重に判断したい。

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

4. まとめ

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

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

謝辞

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

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

参考文献

- 1) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光: 小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1487-1492, 2011.7
- 2) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.169-176, 2007.2
- 3) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 4) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.733-738, 2013
- 5) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.697, pp.341-347, 2014.3
- 6) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 7) 森寛晃: 塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究, コンクリート工学, Vol.49, No.8, pp.43-49, 2011.8
- 8) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 9) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集, No.621, pp.1-8, 2007.11

塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究

EXPERIMENTAL STUDY ON DETERIORATION OF POROUS CONCRETE AND ITS BINDER BY CaCl₂aq

内田 寿久*, 畑中 重光**, 三島 直生***

Toshihisa UCHIDA, Shigemitsu HATANAKA and Naoki MISHIMA

The purpose of this research is to clarify the durability of porous concrete against chemical deterioration by CaCl₂ solutions as a deicer. For various mix proportions of porous concrete and its cement paste, these specimens were soaked in high concentration of CaCl₂ solutions. Compression tests of porous concrete specimens, estimation of deteriorated depth of cement paste by drilling type surface strength tester, and observation of osmotic depth of chlorine element in cement paste by using EPMA have been conducted. As a result, to reduce water cement ratio or to use Portland blast-furnace slag cement has been found effective on a chemical deterioration.

Keywords : Porous Concrete, CaCl₂, Deterioration, Cement Paste, Deicer, Autogenous Collapse

ポーラスコンクリート, 塩化カルシウム, 劣化, セメントペースト, 凍結防止剤, 自己崩壊

1. はじめに

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

ポーラスコンクリートの実用に際しては、耐久性に関する評価が不可欠である。これまでに、ポーラスコンクリートの耐久性に関しては、凍害^{1,3)}、摩耗^{4,6)}および乾湿繰返し^{7,8)}などに関する研究報告があるが、ポーラスコンクリートの適用先を道路舗装として考えた場合に問題となる、凍結防止剤の散布による化学的劣化に対する抵抗性については、わずかに筆者らの報告⁹⁾があるだけで、未だ十分に検討されていない。

普通コンクリートに対しては、道路鋼橋RC床版が凍結防止剤の散布により劣化した例が報告されており¹⁰⁾、その要因についても検討されている¹¹⁾。また、モルタルおよびセメント硬化体についても、国内外を問わずその劣化条件や劣化メカニズムに関する研究¹²⁻¹⁵⁾が報告されているものの、未だに不明な点も多い。

ポーラスコンクリートは連続空隙を有しているため、普通コンクリートと比較して、透水性と同時に保水性に富み¹⁶⁻¹⁸⁾、凍結防止剤およびその水溶液が浸入しやすく、骨材周囲の結合材の劣化が生じやすいと考えられる。

本報では、ポーラスコンクリートおよびその結合材として用いられるセメントペーストを対象とし、塩化カルシウム水溶液による劣

化現象を把握するための実験的な研究を行った。

2. 実験概要

2.1 要因水準と使用材料および調査

表1にポーラスコンクリートの実験の要因と水準を示す。

本実験では、ポーラスコンクリートの結合材としてセメントペーストを用いた。実験要因のうち、セメントの種類としては、基準となる普通ポルトランドセメントの他に既往の研究¹³⁾において、塩化カルシウム水溶液に対する化学抵抗性の改善効果があると報告されている高炉セメントB種を使用した。また結合材の水セメント比を20~40%の範囲で5水準に変化させた。

表2に使用材料を、表3に調査表を示す。

W/C = 35, 40%の結合材については、ノンブリーディングとなるよう高機能特殊増粘剤Vtを、またW/C = 20, 25, 30%のものについても、フロー値が190±20mmとなるよう高性能AE減水剤Hwa, または低水セメント比用高性能減水剤Uwaを添加した。また、ポーラスコンクリートの設計空隙率は20%で一定とした。

表1 実験の要因と水準

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント
	高炉セメントB種
水セメント比	20%, 25%, 30%, 35%, 40%

*三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生

**三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博

***三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 准教授・博士(工学)

Graduate Student, Div. of Systems Eng., Graduate School of Eng., Mie Univ.
Prof., Div. of Architecture, Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.
Assoc. Prof., Div. of Arch., Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.

2.2 供試体の作製方法

本実験では、ポーラスコンクリート円柱供試体および結合材のみの角柱供試体を作製して実験を行った。

練混ぜは結合材先行練りとし、結合材量については、結合材のみの供試体作製用に、予め2リットル多くなるよう計量した。結合材については、W/C = 35, 40%では、セメントと水を60秒間練り混ぜた後にVtを加えて90秒間練り混ぜた。W/C = 20, 25%では、セメントと水とUwaを180秒間練り混ぜた。W/C = 30%では、セメントと水とHwaを90秒間練り混ぜた。

結合材の練り後に2リットル取り分け、残りの結合材に粗骨材を加えて60秒間練り混ぜた。ミキサには二軸強制練りミキサを使用した。

取り分けた結合材は、40×40×160mm型枠に1層で詰め、上端がほぼ平坦になるまで振動を加えた後、コテで平滑に仕上げた(以下、角柱供試体)。

練り混ぜたポーラスコンクリートは、事前に計量した所定量をφ100×200mm型枠に2層に分けて詰め、各層をφ16mmの突き棒で締固め、型枠上端に天端を揃えるようにコテで仕上げた(以下、円柱供試体)。

2.3 養生

供試体脱型後は、材齢28日まで標準養生を行い、その後ステンレス製水槽(2.0×0.9×0.5m)内にて塩化カルシウム水溶液(以下、CaCl₂aq)に浸漬した。

ここで、ポーラスコンクリート舗装の内部に浸入する可能性のあるCaCl₂aqの濃度は、現時点では不明であるため、本実験では既往の研究¹²⁻¹⁴⁾などでセメント系の硬化体に悪影響を及ぼすことが知られている、20℃ 30wt.%のCaCl₂aqを用いた。

ただし角柱供試体の場合、打込面および底面以外の面は、耐食性のあるエポキシ樹脂で被覆処理を施してから、CaCl₂aqに浸漬した。

2.4 試験項目

表4に試験項目を、図1に試験材齢を示す。

(1) 圧縮強度試験

ポーラスコンクリート製円柱供試体の端面を硫黄キャッピングした後、JIS A 1108に準じて圧縮強度試験を行った。試験材齢は、標準養生28日およびCaCl₂aq浸漬後7, 14, 28, 42, 56, 91日とした。

(2) 削孔試験

劣化したセメントペースト硬化体の表層部からの劣化深さを定量的に評価する目的で、結合材製角柱供試体の底面に対して、図2に示す小径ドリル型削孔試験機¹⁹⁾を用い、φ3.0mmのダイヤモンドドリルビットを11.8Nの力で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、供試体の表面から深さ5mmまでの削孔抵抗を求めた。試験材齢は、標準養生28日およびCaCl₂aq浸漬後14, 28, 42, 56, 91日とした。

(3) EPMA分析

図3に示すように、CaCl₂aqに91日間浸漬した試料を厚さ1mm程度にスライスした後、底面を含むように15×5mmに切り出し、超音波洗浄により微粉・油脂等を除去後、真空乾燥し、EPMAによって塩素元素(以下、塩素)の面分析および定量分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 目視によるポーラスコンクリート供試体の変状観察

表5に、CaCl₂aqに浸漬した円柱供試体の外観の変状を示す。また、写真1に、CaCl₂aqに浸漬したOpc40の円柱供試体の表面部の劣化の進行状況を、写真2に剥離した結合材の破片を示す。

表2 使用材料

材料	種類・特性	記号
セメント C	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
	高炉セメントB種 密度:3.04g/cm ³	BB
水	地下水	W
粗骨材	単粒度碎石S-13(6号) 密度:2.73g/cm ³	G
	岩質:硬質砂岩 実積率:58.0% 骨材修正係数:98%	
化学混和剤	高性能AE減水剤: カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤: ボルカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤: アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩, 特殊ポリマー	Vt

表3 ポーラスコンクリートの調合表とその記号

セメントの種類	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			化学混和剤		記号
		C	W	G	記号	添加率(%)	
Opc	20	426	85	1552	Uwa	C×1.00	Opc20
	25	388	97		Uwa	C×0.35	Opc25
	30	357	107		Hwa	C×0.15	Opc30
	35	330	116		Vt	W×0.50	Opc35
	40	307	123		Vt	W×2.00	Opc40
BB	20	416	83	1552	Uwa	C×0.50	BB20
	25	380	95		Uwa	C×0.28	BB25
	30	350	105		Hwa	C×0.13	BB30
	35	324	113		Vt	W×0.50	BB35
	40	302	121		Vt	W×2.00	BB40

表4 試験項目

使用供試体	試験項目
ポーラスコンクリート円柱供試体	圧縮強度試験
結合材のみの角柱供試体	削孔試験(図2参照)
	EPMA分析(図3参照)

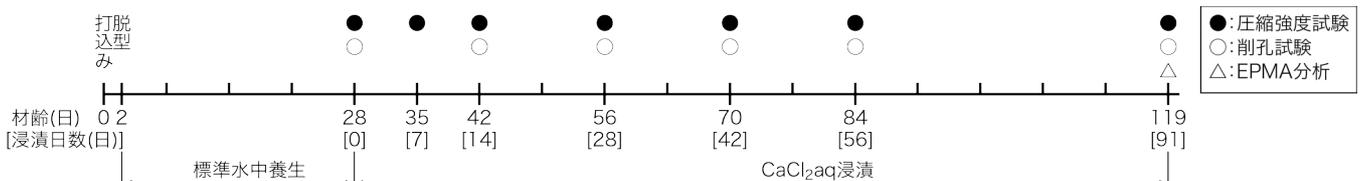


図1 試験材齢

Opc40は浸漬29日に、Opc35は浸漬35日に供試体の中央付近に亀裂が生じ、供試体を掴もうとすると二つに割れ、指で供試体表面を押すと骨材が剥落した。またOpc30については、浸漬56日に供試体上端を掴んだところ、自重で破壊した。写真3に水槽内で崩壊した供試体の例を示す。

一方、セメントの種類がBBの円柱供試体は、浸漬91日まで結合材が剥がれ落ちることはなかった。

写真4に崩壊したOpc40の円柱供試体の崩壊面を示す。剥がれ落ちた骨材が付着していた部分は、骨材の形に白くなっており、骨材と結合材の界面で劣化生成物が生成し、生成に伴う膨張圧によって

骨材から結合材が剥離し、ポーラスコンクリート中の骨材と骨材との接合が維持できなくなることによって崩壊に至ったと考えられる。

3.2 ポーラスコンクリートの圧縮強度の低下

図4にCaCl₂aq浸漬したポーラスコンクリートの圧縮強度の変化の推移を示す。セメントの種類がBBの場合、図b)のようにいずれの調査でもCaCl₂aq浸漬の影響を受けることなく、圧縮強度は安定している。一方、セメントの種類がOpcの場合、図a)のようにOpc40、Opc35およびOpc30は、CaCl₂aq浸漬期間(91日)中に崩壊し、その後は強度試験ができない状態となったため、崩壊を確認した時点を押縮強度0N/mm²とした。また、Opc25についても強度が低下する傾向が確認されたが、Opc20はCaCl₂aq浸漬する前とほとんど強度が変わらず、安定していた。

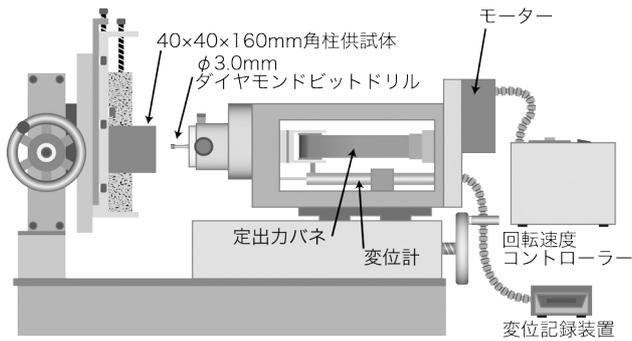


図2 小径ドリル型削孔試験機

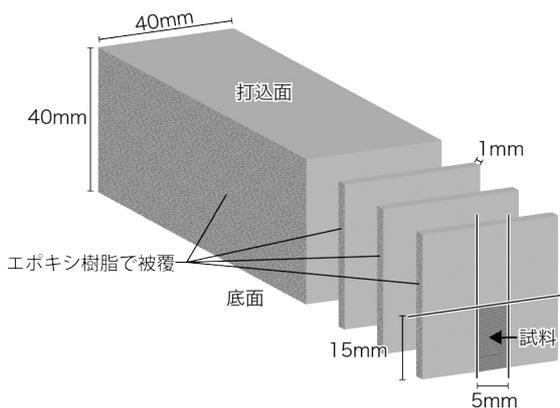


図3 EPMA分析を行う試料

表5 CaCl₂aqに浸漬した円柱供試体の外観の変状

円柱供試体の種類	CaCl ₂ aq浸漬日数					
	7	14	28	42	56	91
OPC40	○	○	△	×	×	×
OPC35	○	○	△	×	×	×
OPC30	○	○	○	△	×	×
OPC25	○	○	○	○	○	○
OPC20	○	○	○	○	○	○
BB40	○	○	○	○	○	○
BB35	○	○	○	○	○	○
BB30	○	○	○	○	○	○
BB25	○	○	○	○	○	○
BB20	○	○	○	○	○	○

[注] ○:変状なし(炭カルの沈積有)
△:表面から結合材の破片が剥がれる
×:供試体が崩壊

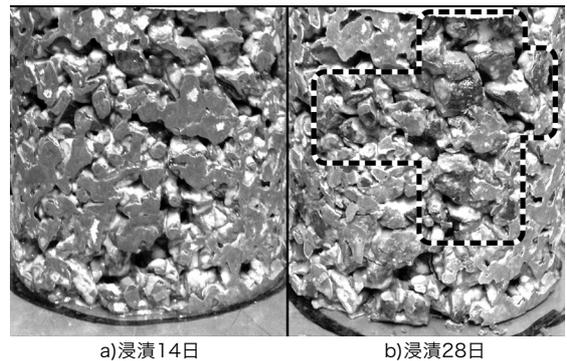


写真1 CaCl₂aqに浸漬したOpc40の表面部の劣化の進行状況の例
(bの点線内は結合材が剥がれ、骨材が露出した部分)

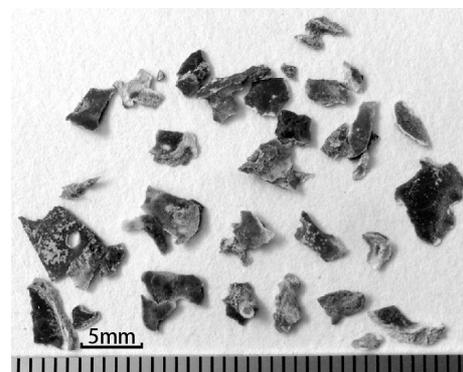


写真2 Opc40の供試体から剥離した結合材の破片の例

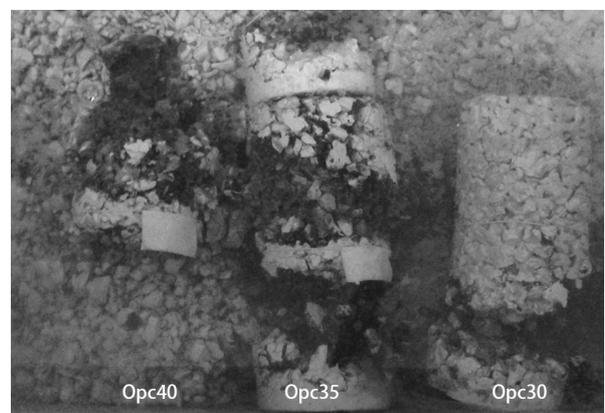


写真3 CaCl₂aq浸漬56日におけるOpc円柱供試体の崩壊状況の例

これらのことから、セメントの種類にBBを用いたポーラスコンクリートは、塩化カルシウムによる劣化に対する抵抗性が高く、セメントの種類にOpcを用いたポーラスコンクリートは、かなり低い水セメント比にしないと、塩化カルシウムによって崩壊してしまう可能性があることがわかった。

BBの高い劣化抵抗性については、劣化の反応物となるCa(OH)₂が、高炉スラグの反応によって消費されることが原因¹⁴⁾であると考えられる。

3.3 削孔試験による劣化深さ

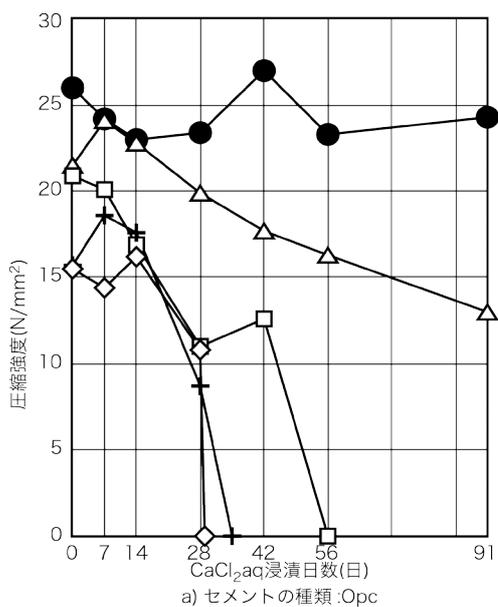
図5に、ポーラスコンクリートの結合材で作製した角柱供試体に対して行った削孔試験による削孔深さと削孔速度の関係を示す。

ここで、セメントペースト硬化体がCaCl₂aqによって劣化すると、写真5に示すように、表面から劣化した部分が層状に生成し、ぜい弱化する。

削孔試験を行うと、ぜい弱化した領域と健全な領域の境界で削孔速度が急激に低下する。本実験では、その深さを劣化深さとした。一方、削孔速度が低下したにもかかわらず、次の測定以降で連続して削孔速度の低下が検出されなかったもの(図5中の△印)は、セメントペーストの硬化過程または表層に存在した気泡、炭酸カルシウム等の付着物の影響などが考えられるため、劣化深さから除外した。また、図6に、図5から求めた浸漬日数と劣化深さの関係を示す。一方、ポーラスコンクリートの結合材の平均膜厚は、骨材をφ10mmの球体と仮定し、結合材の容積を全骨材の表面積で除して試算すると、設計空隙率が20%、骨材の実積率が58.0%の場合、0.6mm程度となる。参考のため、空隙率、骨材実積率、骨材粒径が異なる場合の結合材膜厚の概算値、およびその算定式を表6および式(1)に示す。

$$T_b = \phi_a \times \frac{(100 - V_V - V_S)}{6V_S} \quad (1)$$

ここに、記号の意味は表6参照



ここでは図7に示すように、結合材が骨材(球体)を均等に覆い、骨材同士が接触しないモデルを仮定し、結合材膜厚の計算を行った。実際に施工されるポーラスコンクリートは、骨材同士が接触するまで締固めをおこなうことによって、結合材接点辺りの結合材局部膜厚は、厚くなる方向に働くが、骨材が非球体であり、粒度分布が存在することを考慮すると、比表面積が大きくなることから、結果的に結合材膜厚は計算値(平均膜厚)より薄くなると考えられる。

すなわち、劣化深さが0.6mm程度まで進行していれば、ポーラスコンクリートの結合材は、骨材表面までCaCl₂aqによって劣化し、ポーラスコンクリートとして崩壊の劣化レベルに達するものと推察できる。

ここで、図8に、実際にOpc40およびOpc35の円柱供試体が崩壊した日数と、図6によって劣化深さが0.6mmに達し、供試体が崩壊すると推定される日数の関係を示すと(Opc20やOpc25は崩壊して

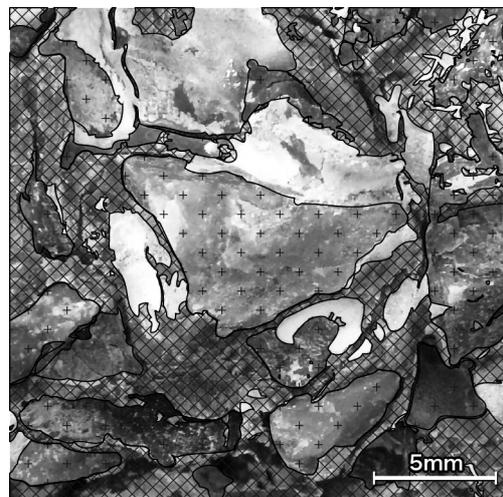


写真4 崩壊したポーラスコンクリートの骨材剥落箇所
(網目内は、結合材が残存している部分
“+”部分は、骨材が露出した部分
白い部分は、結合材と骨材界面の析出物)

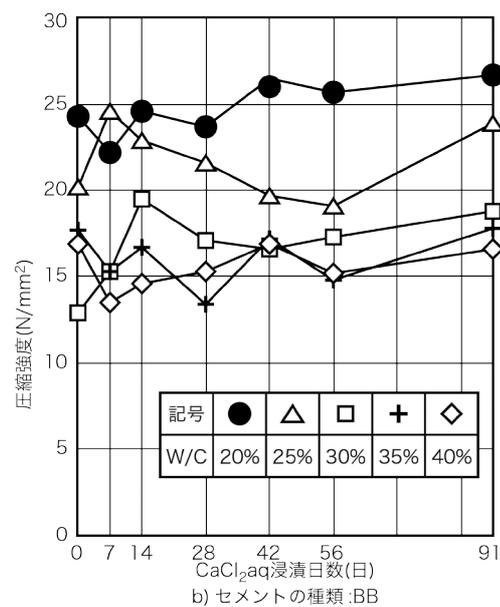


図4 CaCl₂aq浸漬したポーラスコンクリートの圧縮強度の推移

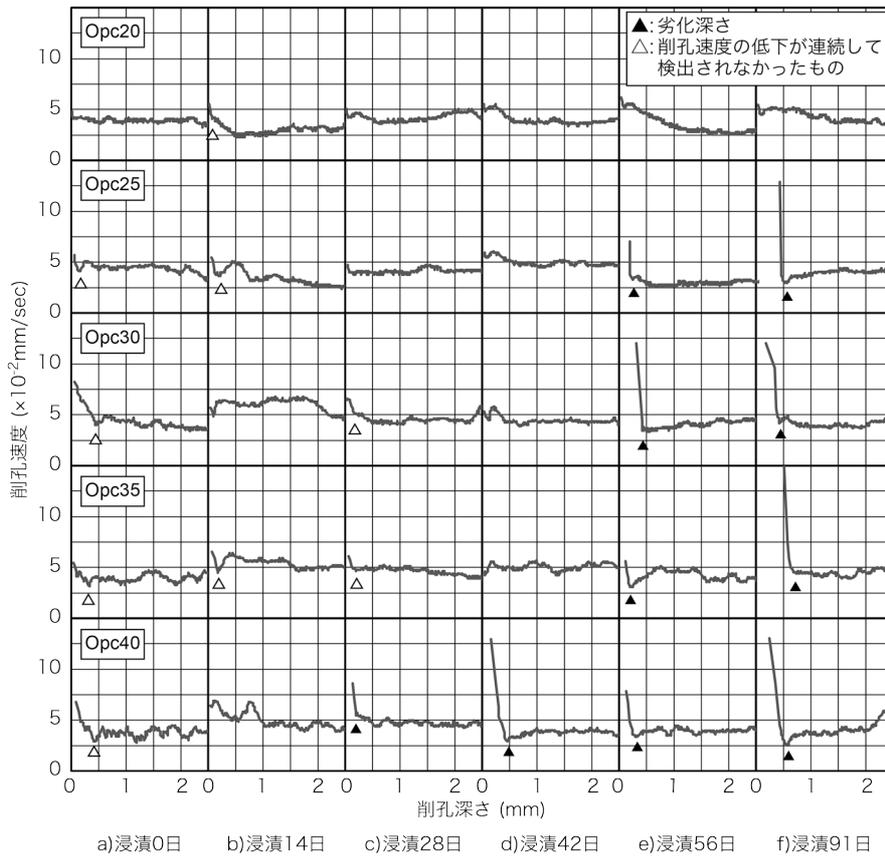


図5 削孔試験による削孔深さと削孔速度の関係

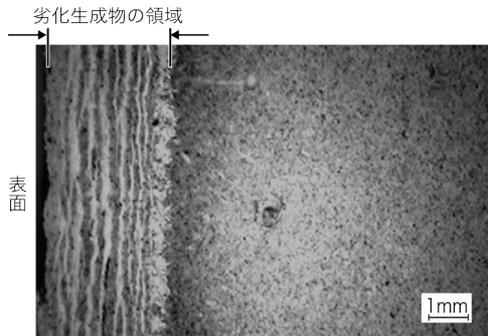


写真5 30wt.% CaCl₂aqによるW/C = 50%のセメントペースト硬化体の劣化 (浸漬日数84日)⁹⁾

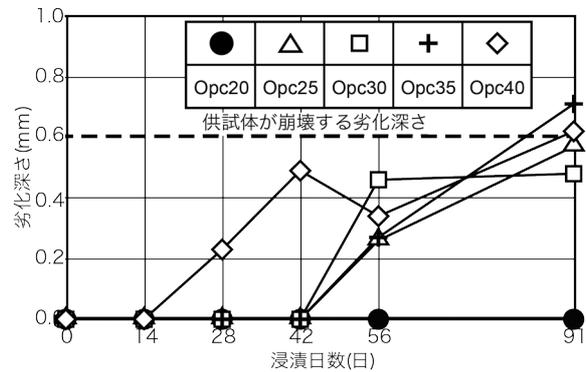


図6 CaCl₂aq浸漬日数と劣化深さの関係

表6 空隙率, 骨材実積率, 骨材粒径を仮定した場合の結合材膜厚の概算値

空隙率	V_V (%)	15				20				25			
		55		60		55		60		55		60	
骨材実積率	V_S (%)	55		60		55		60		55		60	
骨材粒径	ϕ_a (mm)	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
結合材膜厚	T_b (mm)	0.9	1.8	0.7	1.4	0.8	1.5	0.6	1.1	0.6	1.2	0.4	0.8
	T_b/ϕ_a	0.09		0.07		0.08		0.06		0.06		0.04	

ならず, Opc30は崩壊したが, 削孔試験による劣化深さが0.6mmに達していないため, 打点しない), 必ずしも劣化の進行が定量的に一致しているとは言いがたい。すなわち, 削孔試験によって劣化を検出する材齢が, 実際に供試体が崩壊する時期と比べて遅くなる傾向が顕著となっている。

この原因の一つとして, セメントペースト硬化体のみをCaCl₂aq

に浸漬させた報告⁹⁾では, 写真5に示すように表面から劣化が進行しているのに対し, 写真1, 写真2および写真4に示した観察結果から, ポーラスコンクリートでは, 図9に示すように結合材と骨材の界面の部分にCaCl₂aqが早期に浸入し, 塩化物系反応生成物の析出またはCaCl₂の再結晶化などにより界面が破壊され, これが強度低下の原因となったと推察される。

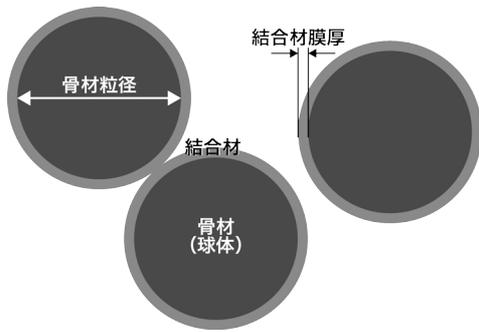


図7 結合材膜厚を算定したポーラスコンクリートのモデル

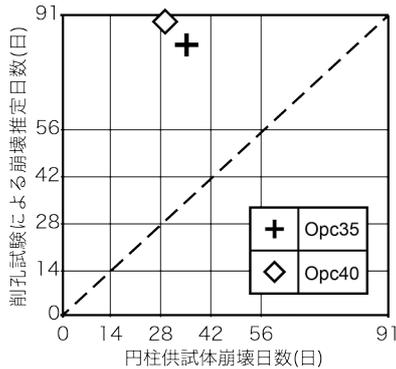


図8 円柱供試体の崩壊日数と削孔試験によって推定される崩壊日数の関係

3.4 EPMA分析による塩素の浸入深さ

図10に、EPMAによるCaCl₂aqに91日間浸漬したOpc40, Opc30, Opc20の結合材中の塩素の濃度測定結果を示す。

ポーラスコンクリートの円柱供試体が崩壊したOpc40およびOpc30については、表面付近は高い濃度となっており、かつ表面から7.5mm以深まで塩素が浸入していることがわかる。また、Opc40よりもOpc30の塩素濃度が、わずかに上まわる結果となったが、図6によると、浸漬91日におけるW/C=30%と40%の劣化深さは、同程度であり、測定のパラツキの範囲内であると考えられる。一方、強度低下しなかったOpc20は、塩素濃度が表面付近でわずかに高くなっているが、約3mm以深は一定値となっている。

前述したように、今回用いたポーラスコンクリートの骨材を覆う結合材の平均厚さは、0.6mm程度と算出できるので、いずれの結合材にも塩素は浸入していると考えられるが、Opc20で作製したポーラスコンクリートの強度が低下していないことから、結合材の劣化は、ある濃度以上の塩素が浸入しないと起こらないと考えられる。

また現時点では、BBで作製したポーラスコンクリートの劣化抵抗性が高かったため、BBの結合材中に浸入した塩素濃度を測定していないが、BBに含まれる高炉スラグは、劣化抑制の重要な要因であると考えられるため、EPMA分析およびXRD分析を実施し、抑制メカニズムの解明についても検討したいと考えている。

4. まとめ

セメントの種類をOpc, BBとし、各々の水セメント比を20, 25, 30, 35, および40%としたポーラスコンクリート、およびその結合材を、20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に91日まで浸漬し、化学的劣

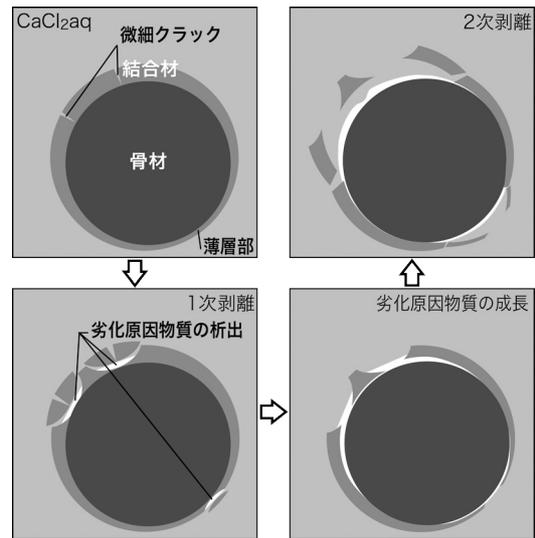


図9 CaCl₂aqによるポーラスコンクリートの劣化モデル

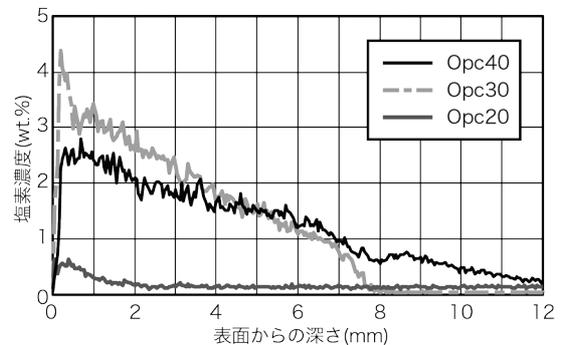


図10 EPMAによる塩素の浸入深さの測定結果(浸漬91日)

化状況について検討したところ、以下のような知見が得られた。

- 1) セメントの種類をOpcとしたポーラスコンクリートは、塩化カルシウム水溶液によって劣化し、低い水セメント比(例えば20%程度以下)にしないと崩壊に至ってしまう。一方BBで作製したポーラスコンクリートは、いずれの水セメント比においてもOpcよりも劣化抵抗性が大きく、崩壊することはない。
- 2) 削孔試験によって、結合材の劣化深さを詳細に測定することができた。しかし、その劣化深さによってポーラスコンクリートの劣化の進行状況を推測することは困難である。
- 3) ポーラスコンクリートの劣化は、結合材と骨材の界面における塩化物系反応生成物の析出またはCaCl₂の再結晶によって進行すると考えられる。
- 4) EPMAによる塩素濃度分析によれば、ポーラスコンクリートの劣化には、結合材中の塩素濃度が影響しており、塩素濃度がある値以上にならないと、劣化原因物質は生成しないと考えられる。

今後、骨材と結合材の界面に生成した劣化原因物質の同定と、より実環境に近い条件での劣化の検証と耐久性に関する検討を進める予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、浅井貴之氏(萬城(株)), 夏目実穂さ

ん(三重大学大学院生)のご助力を, また太平洋セメント(株)中部北陸支店から資材提供を受けた。本研究費の一部は科学研究費補助金 基盤研究(B)(研究代表者:畑中重光)によった。付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 片平博, 河野 広隆: ポーラスコンクリートの凍結融解耐久性, 土木技術資料 41-11, pp.66-71, 1999
- 2) 中村拓郎, 堀口敬, 志村和紀, 石井剛: ポーラスコンクリートの凍害劣化に及ぼすスケリング抵抗性の影響, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.1, pp.63-72, 2010
- 3) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光: 小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1487-1492, 2011.7
- 4) 吉田宗久, 玉井元治: ポーラスコンクリートの耐久性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1185-1190, 2002
- 5) 吉田知弘, 国枝稔, 音野琢也, 六郷恵哲: ポーラスコンクリートの空隙分布が曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1437-1442, 2004
- 6) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.169-176, 2007.2
- 7) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 8) 本田陵二, 水口裕之, 西川浩史, 石丸啓輔: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1421-1426, 2006
- 9) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.733-738, 2013
- 10) 石川裕一, 青山實伸, 倉戸伸浩, 西尾守広: 劣化した道路鋼橋RC床版の凍結防止剤による塩分浸透特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.2, pp.1393-1398, 2010
- 11) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 寒冷地で供用されたRC床版の劣化要因推定, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.1, pp.1-9, 2013
- 12) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一: CaCl_2 とセメント硬化体の反応による $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成条件, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.34-39, 2012
- 13) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 14) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, スザンタ チャタジー: NaCl および CaCl_2 溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 15) 森寛晃: 塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究, コンクリート工学, Vol.49, No.8, pp.43-49, 2011.8
- 16) 前川明弘, 畑中重光, 三島直生, 山本晃: 小粒径ポーラスコンクリートの基礎的特性に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.264-270, 2007
- 17) 畑中重光, 三島直生, 坂本英輔: 小粒径ポーラスコンクリートの揚水高さに関する理論的アプローチ, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.271-278, 2007
- 18) 畑中重光, 三島直生, 坂本英輔: 小粒径ポーラスコンクリートの揚水モデルに関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.61, pp.601-608, 2008
- 19) 長谷川哲也, 畑中重光, 三島直生, 本多千絵美, 谷川恭雄: 小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定, 日本建築学会構造系論文集, No.621, pp.1-8, 2007.11

塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化に関する研究

STUDY ON DETERIORATION MECHANISM OF POROUS CONCRETE BY CaCl_2 aq

内田 寿久*, 畑中 重光**, 三島 直生***, 前川 明弘****

Toshihisa UCHIDA, Shigemitsu HATANAKA, Naoki MISHIMA and Akihiro MAEGAWA

Main purpose of the present research is to clarify the chemical deterioration mechanism of porous concrete by CaCl_2 solutions as a deicer. In the present study, cement paste specimens were fabricated with ordinary Portland cement and soaked in high concentration CaCl_2 solution. Observation of deterioration process and X-ray diffraction analysis were conducted on both chemical deterioration products and binder exfoliated from aggregate surfaces. As a result, it was found that CaCl_2 solution penetrated into binder, then produced deterioration product either in the interfaces of binder and aggregates causing the interface peeling, or right under the carbonated surface of binder causing stratified peeling. In both cases, collapse of porous concrete structure has been finally found. Also, it was found that surface of binder has high resistance against the CaCl_2 attack in the existence of CaCO_3 which was produced from hydration product $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Keywords : Porous Concrete, CaCl_2 , Deterioration Mechanism, Cement Paste, Deicer

ポーラスコンクリート, 塩化カルシウム, 劣化メカニズム, セメントペースト, 凍結防止剤

1. はじめに

ポーラスコンクリートは、その内包する多くの連続空隙により、透水性や保水性、貯水性など、普通コンクリートにはない機能を持つこと、およびそれ自体が道路舗装や河川護岸等の構造物となり得ることから、ゲリラ豪雨対策をはじめとした各種インフラへの適用が期待されている^{1,2)}。

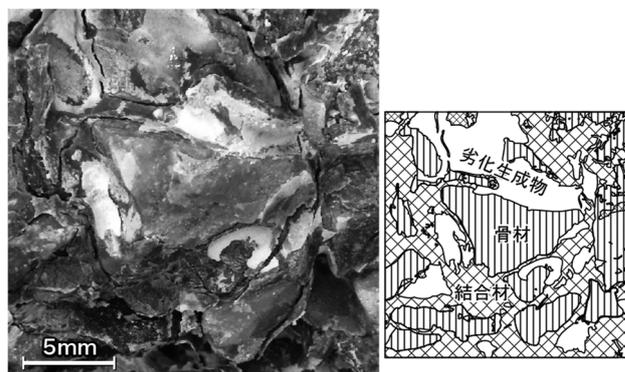
実用に際しては、耐久性に関する評価が不可欠であり、凍害³⁻⁵⁾、摩耗⁶⁻⁸⁾および乾湿繰返し^{9,10)}などに関する研究が報告されているが、ポーラスコンクリートが道路舗装に適用された場合に問題となる、凍結防止剤による化学的劣化については、わずかに筆者らの報告¹¹⁻¹³⁾があるだけで、未だ十分に検討されていない。

一方で、塩化物系凍結防止剤によるコンクリートの劣化については、国内外で報告があり¹⁴⁾、凍結融解や乾湿繰返しに及ぼす影響¹⁵⁻¹⁷⁾、強度や動弾性係数の低下¹⁸⁻²¹⁾、凍結防止剤溶液の濃度や温度が劣化に及ぼす影響^{19,20)}、混和材料や空気連行による劣化抑制効果^{22,23)}、塩化カルシウムによる劣化生成物^{20,24)}などについて報告されている。また凍結防止剤による普通コンクリートの劣化パターンについては、スケーリング^{25,26)}やひび割れ^{27,28)}、砂利化^{29,30)}などの変状が生じることが報告されている。このうち、凍結防止剤の一種である塩化カルシウム水溶液による劣化生成物としては、複塩 $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (以下、複塩3-1-15) が、複数の研究結果^{20,31-33)}によって特定されている。しかし、その劣化機構や劣化条件などについては、未だ不明な点も多い。

前報¹²⁾で報告したように、筆者らの実験によれば、ポーラスコン

クリートを凍結防止剤の一種である塩化カルシウム水溶液に浸漬すると、写真1に示すように、ポーラスコンクリートの結合材が骨材から剥離して自己崩壊する場合があることが明らかとなった。また、崩壊した供試体の観察結果によれば、結合材と骨材の界面に白色の劣化生成物が生じており、観察結果から、劣化は図1に示すように進行すると推察した。

本報では、骨材を結合材が薄く被覆したポーラスコンクリートの構造を模した試験体を用い、塩化カルシウム水溶液による劣化モデルを再現するとともに、劣化生成物の同定と劣化メカニズムの検討を行った。



右図の網目内は、結合材が残存している部分
縦縞内は、結合材が剥離し、骨材が露出した部分
白い部分は、結合材と骨材界面の析出した劣化生成物

写真1 崩壊したポーラスコンクリートの結合材剥離箇所¹²⁾

* 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生

** 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博

*** 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 准教授・博士 (工学)

**** 三重県工業研究所 博士 (工学)

Graduate Student, Div. of Systems Eng., Graduate School of Eng., Mie Univ.

Prof., Div. of Architecture, Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.

Assoc. Prof., Div. of Arch., Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.

Mie Prefecture Industrial Research Institute, Dr. Eng.

2. 実験概要

本研究では、ポーラスコンクリートの粗骨材と結合材の界面に着目し、これを模した試験体（以下、模擬POC試験体（後掲の図2参照））を用いて実験を行った。

2.1 使用材料および割合

表1に使用材料を、表2に割合表を示す。

模擬POC試験体の結合材として、セメントペーストを用いた。セメントの種類としては、既報¹¹⁻¹³⁾において、20℃ 30wt.%の条件下の塩化カルシウム水溶液（以下、CaCl₂aq）によって劣化を呈した普通ポルトランドセメントを使用し、結合材の水セメント比W/Cを20, 30, 40%の3水準とした。

W/C = 40%の結合材については、材料分離を防ぐ目的で高機能特殊増粘剤Vtを、またW/C = 20, 30%の結合材については、フロー値が190±20mmとなるよう高性能AE減水剤Hwa，または低水セメント比用高性能減水剤Uwaを添加した。

2.2 模擬ポーラスコンクリート試験体の作製方法

(1) 結合材の練混ぜ

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

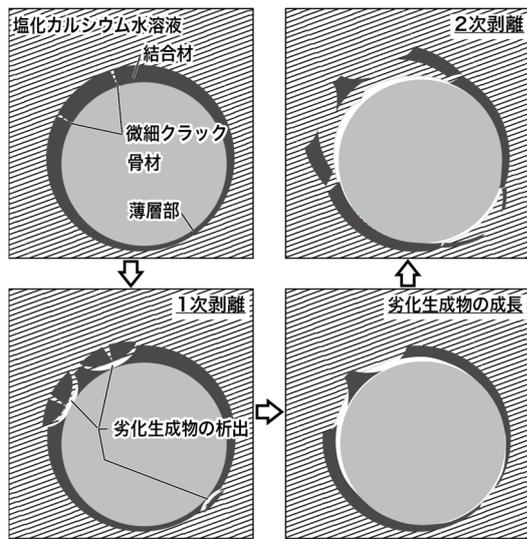


図1 CaCl₂aqによって劣化したポーラスコンクリートから推定した劣化モデル¹²⁾

表1 使用材料

材料	種類・特性	記号
セメント	普通ポルトランドセメント 密度:3.16g/cm ³	Opc
水	地下水	W
化学混和剤	高性能AE減水剤： カルボキシル基含有ポリエーテル	Hwa
	低水セメント比用高性能減水剤： ポリカルボン酸系特殊高分子活性剤	Uwa
	高機能特殊増粘剤： アルキルアリルスルホン酸塩， アルキルアンモニウム塩，特殊ポリマー	Vt

練り混ぜた。練混ぜには、いずれもモルタルミキサーを用いた。

(2) 試験体の作製

模擬POC試験体の概要を図2に示す。既報¹²⁾で粗骨材として使用した単粒度碎石の原石（硬質砂岩・密度2.73g/cm³）をW:200×H:10×D:100mm程度に切断し、水中に24時間以上浸漬した。結合材を塗布する直前に水中から取り出し、紙ウエスで水膜をぬぐい取り、表乾状態にした石板に、練上り直後の結合材を塗布し、振動を加えて厚さ1mm程度に調整した。

24時間後に、結合材と石板の接合面から塩化カルシウム水溶液の浸入を防ぐ目的で、耐食性のあるエポキシ樹脂で模擬POC試験体の側面を被覆処理し、樹脂が硬化した後に速やかに標準養生水槽に浸漬した。

2.3 塩化カルシウム水溶液への浸漬

模擬POC試験体を材齢7日まで標準養生した後、CaCl₂aqに浸漬した。

2.4 試験項目

(1) 断面観察

コンクリート用精密カッターで、厚さ5～10mm程度に切断した模擬POC試験体の断面を光学顕微鏡で観察した。残った模擬POC試験体の断面は、エポキシ樹脂で再被覆した後に、再度CaCl₂aqに浸漬した。なお、断面観察を行った材齢は、CaCl₂aq浸漬後7, 14, 21, 28, 35, 49, 91, 119日とした。

(2) 結合材と石板の界面に析出した物質のXRD測定

写真2に、CaCl₂aqに91日間浸漬し、その後20±2℃、RH60±10%環境下で自然乾燥させたCp40の模擬POC試験体を示す。

同写真は、石板と剥離した結合材を、結合材と石板の界面が見えるように並べて表示している。また、写真内のイラストは、剥離した結合材が石板に付着していた箇所および結合材に生じていたひび割れの箇所を示している。

写真中の白く見える部分が析出物であり、この模擬POC試験体の結合材と石板の界面に付着していた析出物を、金属製のヘラで削り落とし、X線回折（以下、XRD）分析により測定した。

なお、XRDの測定条件は、特性X線：CuKα，管電圧：40kV，管電流：30mA，測定範囲：2θ = 5～50°，ステップ幅：0.02°，スキャンスピード：2deg./minとした。

(3) 劣化によって剥離した結合材のXRD分析

浸漬168日の時点で、劣化によって石板から剥離した結合材を採

表2 結合材の割合表とその記号

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

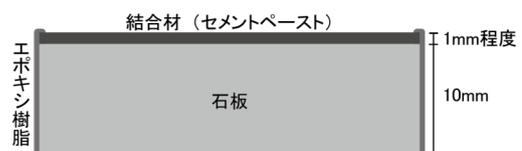


図2 模擬POC試験体の概要（断面）

取し、CaCl₂aqを満たした密封容器中に保管した。測定の前直前にCaCl₂aqから、この結合材を取り出し、付着したCaCl₂aqを紙ウエスで拭き取り、すぐさま試験体作製時に外気と触れていた面（以下、暴露表面）、および石板と接していた面（以下、石板界面）をXRD測定した。なお、模擬POC試験体は、浸漬168日まで常にCaCl₂aq中にあり、浸漬後は外気と触れていない。

3. 実験結果と考察

3.1 光学顕微鏡による模擬POC試験体の断面観察

既往の研究³⁰⁾では、CaCl₂aqによるセメントペースト硬化体の劣化は、薄い板状のセメントペーストが積層した構造のように進展すると報告されている。また、筆者らの既報¹⁾でも、写真3に示すように幾重もの積層を成した劣化が観察されており、これらの劣化生成物を指でこすると、未劣化部分まで容易に剥がれ落ちるほど、軟らかい物質に変化した（以下、表面劣化）。

本実験より得られた、CaCl₂aqに浸漬した模擬POC試験体の切断面を光学顕微鏡で観察したところ、2種類の明確な劣化パターンおよびそれらの複合劣化が確認されたが、表面劣化は生じていなかった。写真4および図3に、代表的な劣化パターンの例を示す。

写真4(a)は、Cp30をCaCl₂aqに7日間浸漬した時の状態で、結合材表面および断面に目立った劣化は生じていなかった。

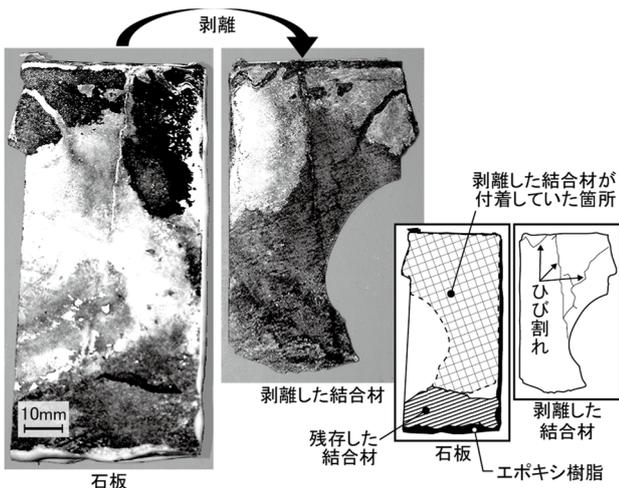


写真2 CaCl₂aqに91日間浸漬することによって劣化し、結合材が石板から剥離したCp40の模擬POC試験体およびその界面の例（結合材および石板の界面で白い部分は析出物）

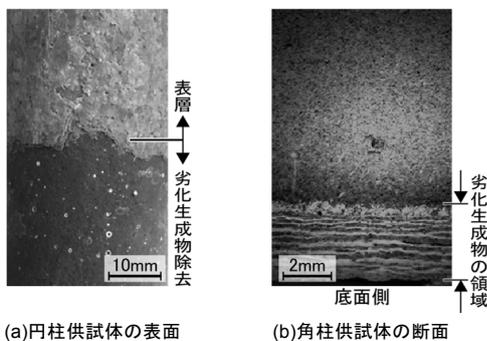


写真3 セメントペースト硬化体の表面劣化の例¹¹⁾

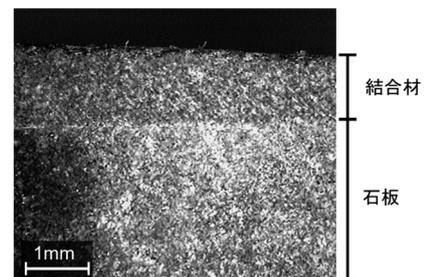
(セメントの種類 = Opc, W/C = 50%, CaCl₂aq浸漬日数84日)

一方、写真4(b)および(c)は、Cp30をCaCl₂aqにそれぞれ49日および91日間浸漬した時の状態で、写真4(b)では表面から0.2mm程度の結合材層の下に、白色化した結合材の層（以下、変性層）が生じ、かつその一部が消失している。写真4(c)では、写真4(b)の変性層の生成と消失を繰り返したことによって、結合材が多層化したと考えられる（以下、層状劣化）。

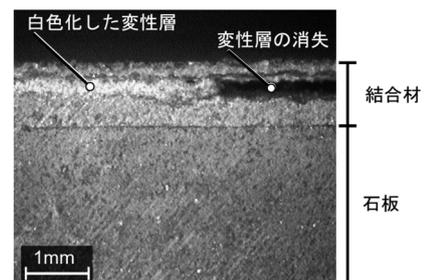
また、写真4(d)は、Cp40をCaCl₂aqに91日間浸漬した時の状態で、結合材の表面および断面に劣化が生じていないにもかかわらず、結合材が石板との界面から剥離していた（以下、界面劣化）。

表3に、119日までCaCl₂aqに浸漬した模擬POC試験体の劣化状況を示す。

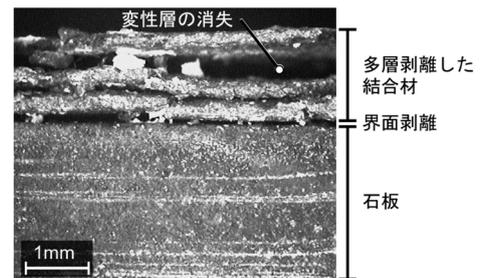
既報¹⁾においては、セメントの種類をOpcとし、W/C = 20%の結合材で作製したポーラスコンクリートは、91日間CaCl₂aqに浸漬しても強度低下しないという結果を得ていたが、本実験では、浸漬



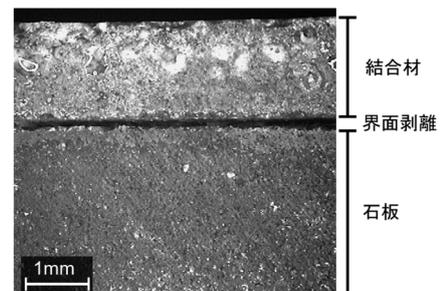
(a) 劣化が生じる前の例(Cp30_浸漬7日)



(b) 初期の層状劣化の例(Cp30_浸漬49日)



(c) 複合劣化(層状および界面劣化)の例(Cp30_浸漬91日)



(d) 界面劣化の例(Cp40_浸漬91日)

写真4 CaCl₂aqによる模擬POC試験体の劣化状況の例

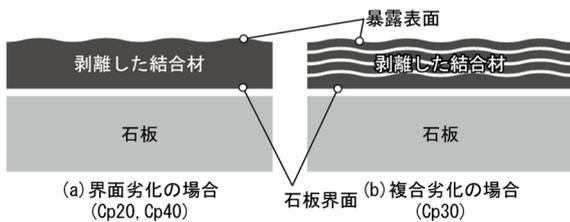


図3 代表的な劣化パターンの模式図

表3 CaCl₂aqに浸漬した模擬POC試験体の劣化状況の評価

浸漬日数	Cp20	Cp30	Cp40
7日	—	—	—
14日	—	—	—
21日	—	—	—
28日	—	—	—
35日	—	—	—
49日	—	層状劣化	界面劣化
91日	—	複合劣化 [※]	界面劣化
119日	界面劣化	複合劣化 [※]	界面劣化

※ — : 劣化なし，複合劣化：層状劣化+界面劣化

119日において、Cp20も界面劣化を呈していた。既報¹²⁾と本報では標準養生期間が異なる（既報¹²⁾：28日，本報：7日）ものの、既往の研究³⁴⁾で報告されているように、水セメント比を低くしても、養生や浸漬期間などの条件によっては、ポーラスコンクリートは劣化し、崩壊する可能性があることがわかった。

なお、Cp30よりも水セメント比が大きく、相対的に耐久性に劣ると考えられるCp40が、層状劣化することなく、界面劣化のみを呈した理由としては、材料分離を防ぐ目的で混和したVtの化学的成分または粘性の増大に伴う連行空気増大の影響²⁹⁾が考えられるが、本件の検証については、今後の課題としたい。

3.2 結合材と石板の界面に析出した物質の分析

写真2の結合材と石板のそれぞれに付着する白色析出物を対比すると、石板に付着している部分と結合材に付着していない部分、および結合材に付着している部分と石板に付着していない部分に対応していることがわかる。また、結合材のひび割れ部分に対応する石板の部分には、ひび割れに沿って析出物が生じており、ひび割れと劣化の進行は関係性が高いと考えられる。

図4に、Cp40から採取した析出物のXRD測定結果を示す。析出物には、炭酸カルシウムと石英のピークが現れ、他の物質を検出することはできなかった。

石英は、石板から析出物を削り落としたことによって混入したと考えられる。一方、CaCl₂aq中に浸漬したセメントペースト硬化体から、劣化反応によって炭酸カルシウムが生成するとは考えられないこと、並びに既往の研究^{32,35)}においても、複塩3-1-15が不安定であり、乾燥した環境下では存在できないと記述されていることから、劣化した模擬POC試験体を大気中で自然乾燥させたことによって、劣化生成物が炭酸化したのではないかと考えられる。

そこで、CaCl₂aqによるセメントペースト硬化体の劣化生成物と考えられている複塩3-1-15^{20,31-33)}を、久我らの報告³⁵⁾で示されたMonosi法に準拠して合成した。合成した無乾燥の複塩3-1-15のすべてのd値は、Monosi法³⁵⁾による数値と一致した。炭酸化処理は、

5時間の真空乾燥処理によって、余剰な水分を除去した後、5%炭酸ガス雰囲気下に暴露した。

図5に、炭酸化処理を行った複塩3-1-15のXRD測定結果を示す。図から、炭酸ガス雰囲気下では、暴露時間の経過とともに複塩3-1-15のピークは減衰し、炭酸カルシウムのピークが強く現れる傾向が見られる。この結果から、劣化生成物が複塩3-1-15の場合には、大気中で自然乾燥させると、炭酸ガスと反応し、炭酸カルシウムが生成することが明らかとなった。

3.3 劣化によって剥離した結合材のXRD分析

図6に、Cp20、Cp30、Cp40の劣化によって剥離した結合材の暴露表面および石板界面のXRD測定の結果を示す。

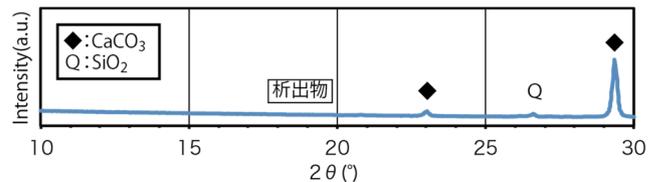


図4 結合材と石板との界面の析出物のXRD測定結果

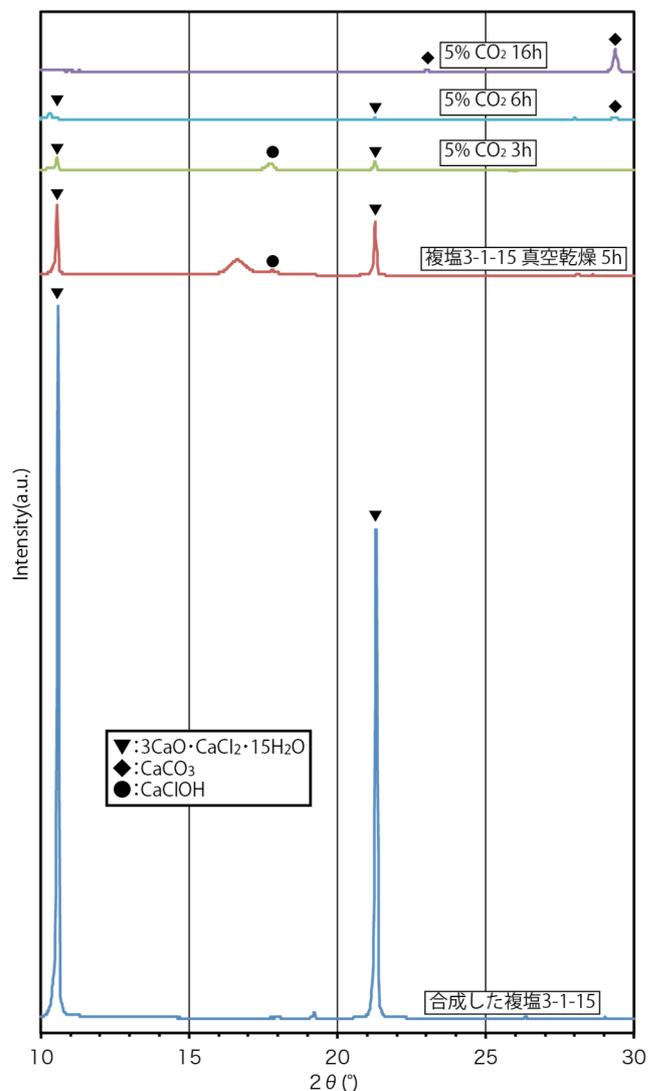


図5 合成した複塩3-1-15¹⁹⁾およびそれを5%炭酸ガス雰囲気中に暴露したもののXRD測定結果

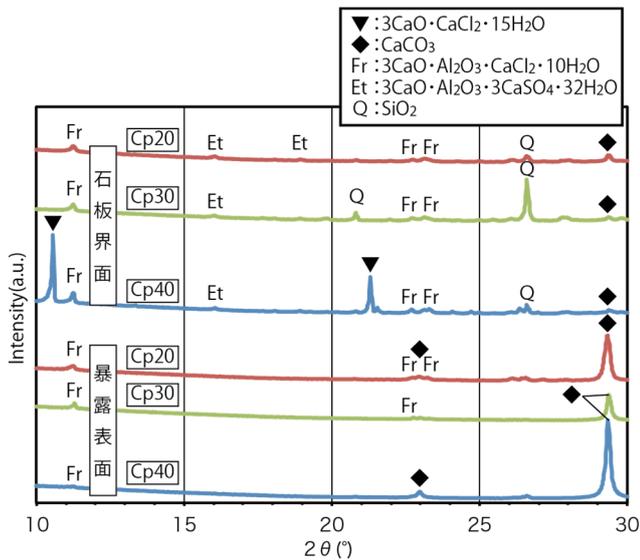


図6 劣化した結合材の暴露表面および石板界面のXRD測定結果

Cp20, Cp30, Cp40の暴露表面には、主に炭酸カルシウムのピークが現れている。一方、石板界面には、セメント水和物のピークや、石板に由来する石英のピークに加え、Cp40の場合のみ複塩3-1-15と考えられる10.6°および21.3°付近のピーク³⁰⁾が現れており、複塩3-1-15の生成によって、写真4(d)のように、結合材が剥離したことが裏付けられた。一方、Cp20, Cp30については、複塩3-1-15を検出することはできず、劣化原因の特定には至らなかった。

暴露表面における炭酸カルシウムの検出については、練上り直後の24時間外気に暴露した際に、暴露表面の水酸化カルシウムが炭酸化し、表面が化学的に安定な炭酸カルシウムに覆われたと考えられる。また、既往の研究^{31,34)}によれば、複塩3-1-15の生成には、Ca(OH)₂が必要であるとされており、炭酸化により水酸化カルシウムが消費されたことによって、暴露表面での劣化が抑制され、表面劣化が生じなかったと考えられる。

そこで、この現象の原因を確認するため、練上り直後のCp30およびCp40を、ポリエチレン製ラップフィルム上に塗布し、振動によって厚さ1mm程度として、24時間放置し、硬化した各試料を、材齢7日まで標準養生した後、外気に暴露した表面（以下、暴露面）と、ラップフィルムとの界面（以下、ラップ界面）のXRD測定を行った。その結果、図7に示すように、Cp40およびCp30の暴露面の試料には、水酸化カルシウムのピークは検出されず、ラップ界面にのみ検出されたことから、結合材表面の水酸化カルシウムは、初期の24時間で炭酸化することが確認できた。この結果および既報¹⁰⁾の実験結果から、暴露表面は、初期の24時間に水酸化カルシウムが炭酸化することによって、劣化抵抗性が向上することが明らかとなった。

4. まとめ

セメントの種類を普通ポルトランドセメントとし、水セメント比を20, 30 および40%とした結合材を石板に薄く塗布した模擬POC試験体を、20℃ 30wt.%の塩化カルシウム水溶液に浸漬し、化学的劣化状況について観察し、石板から剥離した結合材についてXRD測定を行ったところ、以下のような知見が得られた。

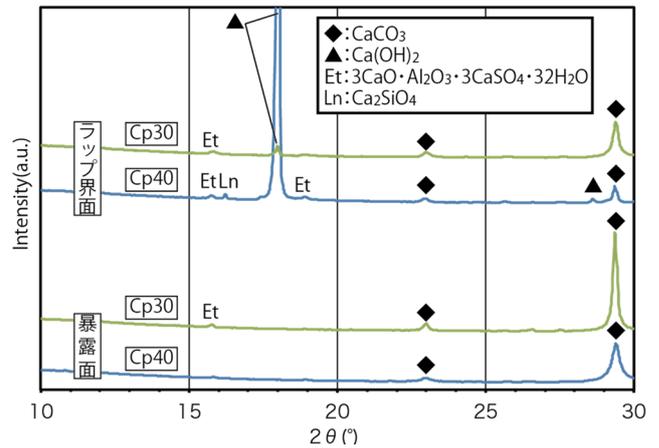


図7 打込みから24時間外気に暴露した試料の暴露面とラップ界面のXRD測定結果

- 1) セメントの種類を普通ポルトランドセメントとしたポーラスコンクリートは、水セメント比を低くしても、塩化カルシウム水溶液によって劣化し、崩壊する可能性がある。
- 2) 打込みから標準水中養生を開始するまでの期間に、結合材が外気と接することによって、結合材表面の水酸化カルシウムが炭酸化し、結合材表面の劣化抵抗性が大きく向上する。
- 3) ポーラスコンクリートの薄膜構造を模した試験体を劣化させたところ、結合材と石板の界面で劣化生成物を生じ、界面剥離を起こす劣化と、炭酸化した結合材表面の直下で劣化生成物を生じ、層状剥離を起こす劣化の2種類の劣化パターンが確認された。
- 4) Cp40において、界面剥離を起こす劣化生成物は、複塩3CaO·CaCl₂·15H₂Oであることが確認できた。
- 5) 結合材と骨材の界面に生成した複塩3CaO·CaCl₂·15H₂Oを気中に放置すると、炭酸ガスと反応して、炭酸カルシウムに変化する。したがって、この種の劣化要因の分析時には、この現象に留意する必要がある。

今後、Cp20およびCp30など水セメント比が変化する場合についても、界面に生成した劣化生成物の同定と、塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートの劣化パターンの整理を進める予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、馬永寿君（三重大学大学院修了生）、夏目実穂さん（三重大学大学院生）のご協力を得た。本研究費の一部は科学研究費補助金 基盤研究(B)（研究代表者：畑中重光）によった。付記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 畑中重光, 酒井俊典, 中川武志, 三島直生: 都市型水害の減災に資する地盤内の水流制御技術の開発研究, その1 水流の制御に関する基礎的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集.A-1, 材料施工, pp.205-206, 2013.8
- 2) 中川武志, 浦山益郎, 畑中重光, 三島直生: 都市型水害の減災に資する地盤内の水流制御技術の開発研究, その2: 水害対策法の提案, 日本建築学会大会学術講演梗概集.A-1, 材料施工, pp.207-208, 2013.8

- 3) 片平博, 河野 広隆: ポーラスコンクリートの凍結融解耐久性, 土木技術資料 41-11, pp.66-71, 1999
- 4) 中村拓郎, 堀口敬, 志村和紀, 石井剛: ポーラスコンクリートの凍害劣化に及ぼすスケリング抵抗性の影響, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.1, pp.63-72, 2010
- 5) 前川明弘, 三島直生, 畑中重光: 小粒径ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1487-1492, 2011
- 6) 吉田宗久, 玉井元治: ポーラスコンクリートの耐久性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1185-1190, 2002
- 7) 吉田知弘, 国枝稔, 音野琢也, 六郷恵哲: ポーラスコンクリートの空隙分布が曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1437-1442, 2004
- 8) 中川武志, 畑中重光, 三島直生, 犬飼利嗣: ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.60, pp.169-176, 2006
- 9) 梶尾聡, 水口裕之, 片平博: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究, ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム, pp.139-142, 2003
- 10) 本田陵二, 水口裕之, 西川浩史, 石丸啓輔: ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1421-1426, 2006
- 11) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.733-738, 2013
- 12) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生: 塩化カルシウム水溶液によるポーラスコンクリートおよびその結合材の劣化に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, No.697, pp.341-347, 2014.3
- 13) 内田寿久, 畑中重光, 三島直生, 前川明弘: 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化とそのメカニズムに関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.802-807, 2014
- 14) 森寛晃: 塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究, コンクリート工学, Vol.49, No.8, pp.43-49, 2011.8
- 15) M. Pigeon and R. Pleau : Durability of Concrete in Cold Climates, Modern Concrete Technology Series 4, E&FN Spon, pp.23-31, 1995
- 16) Guideline for Detection, Analysis, and Treatment of Materials-Related Distress in Concrete Pavements, FHWA-RD-01-163, Michigan Tech Transportation Institute, 2002
- 17) Kejin Wang, Daniel E. Nelsen and Wilfrid A. Nixon : Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials, Cement & Concrete Composites, Vol.28, pp.173-188, 2006
- 18) H. G. Smolczyk : Chemical Reactions of Strong Chloride-Solutions with Concrete, Proceedings 5th International Symposium on Chemistry of Cement, Vol.3, pp.274-280, 1968
- 19) 鳥居和之, 川村満紀, 山田正弘, S. Chatterji : NaClおよびCaCl₂溶液中におけるモルタルの劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.504-509, 1992
- 20) S. Monosi, I. Alvera and M. Collepardi : Chemical Attack of Calcium Chloride on the Portland Cement Paste, il Cemento, Vol.2, pp.97-104, 1989
- 21) D. Darwin, J. Brownig, L. Gong, and S. R. Hughes : Effects of Deicers on Concrete Deterioration, ACI Materials Journal, pp.622-627, 2008
- 22) S. Monosi, M. Longhi and M. Collepardi : The influence of pozzolanic additions on the concrete resistance to CaCl₂ attack, Compilation of Research Papers of CANMET/ACI Conference on Advances in Concrete Technology, pp.251-260, 1992
- 23) M. Collepardi, L. Coppola and C. Pistolesi : Durability of concrete structures Exposed to CaCl₂ Based Deicing Salts, Proc. Of 3rd Int. Conf. on Durability of Concrete, ACI SP-145, pp.107-120, 1994
- 24) S. Chatterji : Mechanism of the CaCl₂ attack on Portland cement concrete, Cement and Concrete Research, Vol.8, pp.461-468, 1978
- 25) 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, No.1, pp.121-133, 1997
- 26) 田口史雄, 小尾稔, 遠藤裕丈: コンクリートの凍害および塩害による複合劣化に関する調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.971-976, 2006
- 27) 三浦尚: 融雪剤による鉄筋コンクリート構造物の劣化, コンクリート工学, Vol.38, No.6, pp.3-8, 2000
- 28) 平野誠志, 宮里心一, 山本 恵理子, 武内 道雄: 凍結防止剤が散布されるRC道路橋の塩害進展メカニズムの解明, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1005-1010, 2007
- 29) 石川裕一, 青山實伸, 倉戸伸浩, 西尾守広: 劣化した道路鋼橋RC床版の凍結防止剤による塩分浸透特性, Vol.32, No.2, pp.1393-1398, 2010
- 30) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 寒冷地で供用されたRC床版の劣化要因推定, コンクリート工学論文集, Vol.24, No.1, pp.1-9, 2013
- 31) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一: CaCl₂とセメント硬化体の反応による3CaO・CaCl₂・15H₂Oの生成条件, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.34-40, 2012
- 32) S. Monosi and M. Collepardi : Research on 3CaO・CaCl₂・15H₂O identified in concretes damaged by CaCl₂ attack, il Cemento, Vol.87, No.1, pp.3-8, 1990
- 33) K. Torii, T. Sasatani and M. Kawamura : Effects of fly ash, blast furnace slag, and dilica fume on resistance of mortar to calcium chloride attack, Proceeding of 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Ub Cibcrete, SP153-49, pp.931-949, 1995
- 34) 森寛晃, 久我龍一郎, 小川彰一, 久保善司: 塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.79-86, 2012
- 35) 久我龍一郎, 森寛晃, 小川彰一, 小松一生: コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である3CaO・CaCl₂・15H₂Oの合成とその基礎物性, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.420-426, 2011

STUDY ON DETERIORATION MECHANISM OF POROUS CONCRETE BY CaCl_2 aq

*Toshihisa UCHIDA** *Shigemitsu HATANAKA*** *Naoki MISHIMA**** and *Akihiro MAEGAWA*****

*Graduate Student, Div. of Systems Eng., Graduate School of Eng., Mie Univ.

**Prof., Div. of Architecture, Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.

***Assoc. Prof., Div. of Arch., Graduate School of Eng., Mie Univ., Dr. Eng.

****Mie Prefecture Industrial Research Institute, Dr. Eng.

Main purpose of the present research is to clarify the chemical deterioration mechanism of porous concrete by CaCl_2 solutions as a deicer. Research in the past showed that porous concrete collapsed by peeling-off of binder from aggregates when soaked in CaCl_2 solution, as shown in Photograph 1. Further, it was observed that white deterioration products formed on the interfaces of binder and aggregates, so that the deterioration process was assumed as illustrated in Figure 1.

In the present study, cement paste specimens were fabricated with ordinary Portland cement and soaked in high concentration CaCl_2 solution. Observation of deterioration process and X-ray diffraction analysis were conducted on both chemical deterioration products and binder exfoliated from aggregate surfaces.

Results obtained from the present study are summarized as follows.

- 1) Even if water cement ratio of the binder is quite low, porous concrete made with ordinary Portland cement tends to deteriorate and collapse, unless cured enough.
- 2) Hydration product $\text{Ca}(\text{OH})_2$ becomes CaCO_3 by exposing the binder to open air during the period from placing and water curing, which leads to very high improvement of deterioration resistance.
- 3) While cement paste specimens were soaked in CaCl_2 solution, deterioration product was produced either in the interfaces of binder and aggregates causing the interface peeling, or right under the carbonated surface of binder causing stratified peeling.
- 4) The deterioration product inducing the interfacial peeling was found to be $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ double salt when $W/C=0.4$.
- 5) It should be noted in the chemical analysis of deteriorated product afterwards that exposing $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ double salt to open air likely produces CaCO_3 through the reaction with CO_2 in the air.

