凍結防止剤によるスケーリング劣化の抑制に関する一検討

柴田要^{*1} 小林哲夫^{*1} 松本公一^{*2} 新田裕之^{*3}^{*1} 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所(〒274-8601 千葉県船橋市豊富町 585 番地)^{*2} 住友大阪セメント株式会社 北陸支店(〒920-0849 石川県金沢市堀川新町 2-1)^{*3} 東栄コンクリート工業株式会社(〒990-2345 山形県山形市富神台 19 番地)

要旨：凍結防止剤の使用より生じるコンクリートのスケーリングは、道路本体および付帯構造物において、かぶりコンクリートの断面の減少をもたらす、耐久性、美観のみならず耐力上の問題も引き起こしかねない。しかし、その有効な対策が確立されていないのが現状である。そこで本研究では、ASTM C 672 に準拠し、普通コンクリートおよび高流動コンクリートを用い、各種配合条件を変化させた場合におけるコンクリートのスケーリング劣化の抑制について検討を行った。その結果、本研究の範囲内においては、スケーリングの抑制には、空気量を 6～8 % と高めにすることが極めて有効であること、前述の条件に加えて粗骨材の最大寸法を小さくすること、および振動締め固めを行わない高流動コンクリートとすることによってスケーリング量が、さらに低減可能であることが確認された。

キーワード：スケーリング、凍結防止剤、凍害、高流動コンクリート、有機短繊維

1. はじめに

寒冷地では、路面凍結による交通事故防止対策として、塩化物を主成分とする凍結防止剤が散布されている。現在、主に散布されている凍結防止剤は、塩化ナトリウムまたは塩化カルシウムであるが、縁石や側溝、暗渠等の道路付帯構造物の劣化を促進させる要因となっている。

上述の凍結防止剤による劣化現象において最も早期に現れる劣化は、凍結融解作用が複合することにより生じるコンクリート表面の激しいスケーリングである。近年の凍害の劣化症状では、ひび割れ、剥落、崩壊等よりもスケーリングが最も多く、特に道路用コンクリート製品で顕著である¹⁾。スケーリングは、コンクリートの表面が塩化物および凍結融解の作用を直接受けることにより生じるため、劣化抵抗性の低いコンクリートでは施工後一冬を経過した時点でも現れる。

コンクリート製品に着目すれば、新たに施工され、一冬越した製品の中には、スケーリングにより被害を受ける場合もある。このことは、寒冷地におけるコンクリート製品業界にとって大きな課題であるといえる。

凍害対策については、ひび割れや剥落、崩壊の劣化症状に対しては AE コンクリートの使用が有効であるとされる。スケーリングの抑制対策については、養生条件、セメントの種類ならびに各種混和材の使用による効果等、幾つか検討がなされている^{2,3,4)}。また、コンクリートの細孔構造に着目し、定量的に評価した検討もなされている⁵⁾。しかし、スケーリングの抑制として、持続性のある有効な対策は確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、各種配合条件を変化させた場合において、コンクリートのスケーリング劣化の抑制について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 検討因子

検討因子を Table 1 に示す。実験シリーズは主として 4 種類とした。シリーズ 1 では、普通コンクリート(以下、普通)を使用した場合で、空気量の増量、粗骨材最大寸法(以下、Gmax)の変更、混和材の使用および水セメント比の低減について検討を行った。ここで、No.1 はスケーリングが課題となっているコンクリート製品の代表的な配合であり、本検討ではこれを基本配合とした。シリーズ 2 では、高流動コンクリート(以下、高流動)を使用した場合について、養生条件の変更、空気量の比較、繊維の使用、混和材の種類を変更した各水準の検討を実施した。シリーズ 3 では、銘柄が異なる 4 種類の有機短繊維について比較検討を行った。ただし、コンクリートの種類は普通とした。シリーズ 4 は、2 種類のセメントにおける比較検討を行った。対象としたセメントは、高炉セメント B 種および早強ポルトランドセメントであり、空気量を標準および増量した場合での各水準について試験を実施した。

2.2 使用材料および配合

セメントは、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント B 種を使用した。また、混和材として、フライアッシュ(FA、JIS I 種品、

Table 1 Series of examination and factor of empiric test

Series	No.	Concrete type	Factor		Gmax (mm)	Primary curing	W/B	Air content (%)
1	1	Conventional concrete	Standard mix proportion		20	50 °C steam curing	0.43	4.5±0.5
	2		Air content					6.5±0.5
	3		Gmax		15		0.37	4.5±0.5
	4		Fly ash (FA)					4.5±0.5
	5		W/C					—
2	6	High-fluidity concrete	Standard curing		15	Standard curing	0.33	7.5±0.5
	7		Air content			50 °C steam curing	0.33	4.5±0.5
	8							6.0±0.5
	9							7.5±0.5
	10		Organic short fiber			0.33	4.5±0.5	
	11						7.5±0.5	
	12						7.5±0.5	
3	13	Limestone powder (LP)		20	50 °C steam curing	0.33	7.5±0.5	
	14	Fiber				0.43	4.5±0.5	
	15							
	16							
	17	Ordinary conventional concrete						
4	18	High early strength cement concrete (HC)	Cement	Standard air content	20	50 °C steam curing	0.43	4.5±0.5
	19	Increase in air content		6.5±0.5				
	20	Portland blast furnace slag cement concrete (BB)		Standard air content				4.5±0.5
	21	Increase in air content		6.5±0.5				

密度 2.36g/cm³) および石灰石微粉末(LP、密度 2.70g/cm³) を使用した。細骨材は、山形県東根産砕砂(密度 2.57g/cm³、吸水率 2.66 %、安定性 0.9 %)、粗骨材には、山形県長井産砕石 2015(密度 2.68g/cm³、吸水率 0.99 %、安定性 4.2 %)ならびに砕石 1505(密度 2.69g/cm³、吸水率 0.99 %、安定性 4.2 %)を使用した。混和剤は AE 減水剤(Ad)、高性能減水剤または高性能 AE 減水剤(SP)を用いた。繊維の物性を Table 2 に示す。繊維はポリプロピレンおよびビニロンの素材で長さや径の異なる 4 種類とした。使用した繊維 F1 および F3 は、コンクリート補修・補強用、F2 はセメント抄造製品用、F4 はコンクリート剥落防止用として主に用いられているものを使用した。Table 3 にコンクリートの各シリーズにおける配合例を示す。各条件における配合は、No. 1 の基本配合をベースとした。また、繊維の添加量は、No. 12 で 0.1vol%、繊維の比較(シリーズ 3、No. 14~17)については 0.05vol%一定とし、細骨材に対

する容積置換とした。

2.3 実験方法

(1) 供試体寸法および作製方法

Fig. 1 および Photo. 1 にスケーリング試験用供試体、寸法および作製手順を示す。供試体の寸法は、ASTM C 672 に準拠し直径 250mm×高さ 75mm とした。コンクリートは型枠内に 1 層で打ち込み、硬化後型枠の底板を外し、その面を試験に供した。振動締固め時間はシリーズ 1、3、4 の普通コンクリートについては、15 秒(60Hz)とした。一方、シリーズ 2 の高流動コンクリー

Table 2 Physical property of organic fiber

Series	No.	Sample Name	Physical property
2	12	F1	Polypropylene fiber, Length 12mm, Diameter 18μm, Density 0.91g/cm ³
	14		
	15	F2	Vinyon fiber, Length 4.6mm, Diameter 14μm, Density 1.30g/cm ³
	16	F3	Vinyon fiber, Length 6.9mm, Diameter 14μm, Density 1.30g/cm ³
	17	F4	Polypropylene fiber, Length 12mm, Diameter 64.8μm, Density 0.91g/cm ³

Table 3 Mix proportions of concrete

No.	Factor	Gmax (mm)	W/B	s/a (%)	Unit volume (kg/m ³)							F (Vol%)	Ad (B×%)	SP
					W	C	FA	LP	S	G1	G2			
1	Standard mix proportion	20	0.43	40	160	372	—	—	696	550	546	—	1.0	—
7	High-fluidity concrete Air content	15	0.33	53.2	165	384	116	—	846	—	779	—	—	1.05
12	High-fluidity concrete Organic short fiber		0.33	56.4	175	407	123	—	866	—	701	0.10	—	1.2
13	High-fluidity concrete Limestone powder		0.33	53.7	165	384	—	116	863	—	779	—	—	0.98
17	Comparison in four type fiber (Fiber type F4)	20	0.43	40	160	372	—	—	695	545	547	0.05	—	0.85
18	High early strength cement	20	0.43	40	160	372	—	—	692	544	546	—	—	1.22

トでは無振動とした。これは、高流動コンクリートが自己充填性に優れるので、過剰な振動による材料分離や連行空气の逸散を防げることが期待できるためである。

また、打込み底面を試験に供したのは、一般的なコンクリート製品では型枠面、本研究の場合の打込み底面が露出側となるからである。

(2) 養生方法

供試体の打込み終了後、No.6を除き一次養生として蒸気養生を行った。蒸気養生条件は、実際に製品工場で行われている養生条件とし、所定の強度が得られる範囲で最高温度を低く設定した。20℃で2時間前養生を行い、2時間で最高温度 50℃まで上昇させた。次に、50℃で2時間保持させた後、自然放冷とした。一方、No.6は標準養生を材齢7日まで行った。それ以降、全供試体に対して、二次養生として材齢14日まで気中養生(20℃ 60% R.H.)を行った。なお、試験体の本数は各水準2体とした。

(3) スケーリング試験方法

試験は、ASTM C 672 に準拠し実施した。試験面に濃度 3% の塩化ナトリウム水溶液を高さ 6mm 分満たした。そして、-20℃の冷凍庫内で約 16~18 時間の凍結させた後、供試体を取り出し、20℃の恒温室で約 6~8 時間融解させた。この 24 時間を 1 サイクルとし、50 サイクルまで繰り返し、5 サイクル毎にスケーリング量を測定した。評価は、Table 4 に示すように ASTM C 672 の目視レーティングに従い実施することとした。本研究で目標とするスケーリングの程度は、6 段階評価の 1「極めて軽度のスケーリング(深さ 3.0mm まで粗骨材は露出していない)」とした。これに対応するスケーリング量は 0.20kg/m² 程度とされている⁶⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 スケーリング試験結果

(1) シリーズ 1 普通コンクリートにおける配合条件での検討

空気量の実測値を Table 5 に、スケーリング試験結果を Fig.2 に示す。No.4 のフライアッシュを添加した普通コンクリートでは、同じ目標空気量である No.1 の水準と比べて、スケーリング量が増大した。

フライアッシュを用いたコンクリートは、無混和のものとは比べるとスケーリング量が減少したとの報告もあるが²⁾、本実験においては効果が認められなかった。本実験における蒸気養生ではポズラン反応を短期間で促進できなかったと考えられる。

一方、基本配合よりも抑制効果のあった水準は、No.2 の空気量を増大した水準および No.3 の粗骨材最大寸法を 15mm に小さくした水準であった。連行空气による効果は、既往の知見においても認められている。また、粗骨材の最大寸法の低減は、同じ配合条件である場合に、粗骨材寸法が小さいほどスケーリングによって初期に剥れるモルタルの面積が小さくなることによると

Fig. 1 Test specimen size and setting method

Photo. 1 Test specimen for scaling test

Table 4 Visual rating of scaling

Rating	Condition of surface
0	no scaling
1	very slight scaling (3.0mm depth, max, no coarse aggregate visible)
2	slight to moderate scaling
3	moderate scaling (some coarse aggregate visible)
4	moderate to severe scaling
5	severe scaling (coarse aggregate visible over entire surface)

考えられる。その理由として、表面の観察結果より、緻密さの異なるセメントペーストと粗骨材との界面で剥離が生じていると推定される。

(2) シリーズ 2 高流動コンクリートにおける配合条件での検討

Fig.2 にシリーズ 2 の試験結果を示す。シリーズ 2 では、シリーズ 1 で得られた知見から、最大寸法 15mm の粗骨材を用いた。この結果から、No.7 の空気

Table 5 Experimental results

Series	No.	Mesured slump or flow	Mesured air content of fresh concrete	Compressive strength	Loss in mass after 50cycles of the scaling test
		(cm)	(%)	Atmospheric curing 14days (N/mm ²)	
1	1	5.5	4.7	38.8	0.51
	2	6.5	5.6	34.6	0.44
	3	6.0	7.0	38.0	0.28
	4	6.0	4.7	40.5	2.65
	5	2.0	4.3	55.4	0.77
2	6	67×67	6.5	38.9	0.17
	7	67×67	3.6	48.6	1.39
	8	57×55	4.7	45.3	0.33
	9	56×56	6.0	38.2	0.06
	10	58×58	7.1	37.3	0.08
	11	54×54	7.9	39.9	0.10
	12	51×47	4.5	43.0	1.88
	13	62×61	7.5	38.5	0.04
3	14	5.0	4.9	36.7	0.29
	15	7.0	4.6	33.2	0.58
	16	5.0	5.0	30.5	0.80
	17	5.0	4.0	30.9	0.15
4	18	5.5	4.1	45.6	0.32
	19	6.0	6.5	44.8	0.02
	20	7.5	5.0	33.7	3.75
	21	6.5	6.8	30.1	0.73

量が 3.6 % と低い水準および、No. 12 の繊維を添加した場合は、空気量がほぼ同じで繊維未混入の水準 (No. 8) と比べて著しくスケーリング量が増大した。本実験では短繊維量が少ないため、エントラップトエアの影響は考えられず、繊維の補強効果が有効に作用する範囲を超えたところで剥離を生じるとわれ、あるサイクル以上で急激にスケーリングが増加したと推定される。一方、空気量が 6~8 % と高めの水準では、スケーリング量は小さかった。また、高流動では、粉体量を増量させる目的で混和材としてフライアッシュ (No. 10, 11) または石灰石微粉末 (No. 13) を使用しているが、スケーリング量は若干石灰石微粉末の方が低減することが確認された。したがって、スケーリング量は普通コンクリートと同様に、高流動コンクリートにおいても空気量に依存するが、配合条件による影響も若干生じることが確認された。標準養生と蒸気養生によるスケーリング量の差は、本実験ではほとんど認められなかった。

(3) シリーズ 3 繊維種類の比較検討

シリーズ 3 の試験結果を Fig. 2 に示す。繊維を混入した場合は、その種類によりスケーリング量に差が生じた。繊維 F4 を用いた No. 17 の配合は、空気量が 4.0 %

Series. 1 Ordinary concrete

Series. 2 High-fluidity concrete

Series. 3 Comparison in four type fiber

Series. 4 Comparison two type cements

Fig. 2 Aging variation of loss in mass

と比較的小さいにも関わらず、50 サイクル経過時のスケーリング量は 0.150kg/m² であった。この結果より、目標とするスケーリング量 0.2kg/m² を満たした。しかし、目視確認ではスケーリング剥離片が大きく目立った。Photo. 2 に 50 サイクル経過後の各水準におけるスケーリング状態を示す。よって、スケーリング量は低下したがスケーリングの状態からは抑制効果があるとはいえない。

(4) シリーズ 4 セメント種類の比較検討

シリーズ 4 の試験結果を Fig. 2 に示す。高炉セメント B 種を使用し、空気量 5.0 % の水準では、サイクル開始初期からスケーリング量が著しく増大した。高炉セメントを使用した場合、スケーリング量が多くなるとの報告もあるが^{2,7)}、本実験においても、同様の結果となった。一方、早強セメントでは、スケーリング量は比較的小さいことが確認された。

3.2 空気量とスケーリング量との関係

Fig. 3 に、50 サイクル経過後の全シリーズにおける空気量とスケーリング量との関係を示す。図中の破線は、本研究でのスケーリング目標値を示しており、破線以下の値であればスケーリング抑制効果があることを示している。その結果、各種のコンクリートにおいて、空気量が増大するにつれてスケーリング量は低減する傾向にあった。しかし、過剰な空気量の増大は、コンクリートの圧縮強度の低下を招くので、抑制対策として有効ではないと考えられる。また、目標の低減量を満足したのは、高流動コンクリートで空気量が 6~8 % の場合、繊維 F4 を用いた場合ならびに早強セメントで空気量が 6.5 % の場合であった。

4. まとめ

本研究の範囲内において得られた知見を以下に述べ

Fig. 3 Relationship between air content and loss in mass

る。

- (1) スケーリングの抑制には、蒸気養生を行った場合のコンクリートにおいても、空気量を 6~8 % と高めにすることが極めて有効である。
- (2) 上記の条件に加えて、粗骨材最大寸法を 20mm から 15mm に小さくすること、および振動締固めを行わない高流動コンクリートとすることでスケーリング量をさらに低減できる。
- (3) (1)の条件で、早強ポルトランドセメントを使用した場合においても、スケーリング量をさらに低減できる。
- (4) 有機短繊維を混入した場合、種類によっては数値的にはスケーリング抑制効果があるが、目視での剥離片が目立つため、抑制効果があるとはいえない。

参考文献：

- 1) 月永洋一ほか：凍結防止剤の影響を受けるコンクリート製品のスケーリング抵抗性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.55、pp.438-444 (2001)
- 2) 楠貞則ほか：凍結融解作用による各種混和材を用いたコンクリートのスケーリング特性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 29、No. 1、pp.237-242 (2007)
- 3) 遠藤裕丈ほか：凍結防止剤によるコンクリートのスケーリングに及ぼす養生・乾燥の影響、土木学会北海道支部報告論文集、第 58 号、pp.818-821 (2001)
- 4) 小山田哲也ほか：コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の種類とセメント種類の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 63、pp.450-456 (2009)
- 5) 遠藤裕丈ほか：遠藤塩化物水溶液によるコンクリートの長期スケーリングに関する一考察、土木学会北海道支部論文報告集、第 59 号、pp.808-811 (2002)
- 6) 月永洋一ほか：凍結防止剤の影響を受けるコンクリート製品のスケーリング抵抗性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 57、pp.273-278 (2003)
- 7) 月永洋一ほか：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、第 8 巻第 1 号、pp.121-133 (1997)
- 8) 遠藤裕丈ほか：高炉セメントを用いたコンクリートのスケーリング抵抗性低下要因について、土木学会北海道支部論文報告集、第 61 号 (2005)
- 9) 上木泰裕ほか：フライアッシュコンクリート用 AE 剤の特性について、セメント技術年報 40、pp.233-236 (1986)

EXAMINATION OF RESTRAINTS OF SCALING DETERIORATION OCCURING BECAUSE OF USE OF DEICING AGENT

Kaname SHIBATA^{*1}, Tetsuo KOBAYASHI^{*1}, Koichi MATSUMOTO^{*2} and Hiroyuki NITTA^{*3}

*1 SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD., Cement/Concrete Research Laboratory (585, Toyotomi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8601, Japan)

*2 SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD., Hokuriku Branch (2-1, Horikawasinmati, Kanazawa-shi Ishikawa 920-0849, Japan)

*3 TOEI CONCRETE INDUSTRIAL CO., LTD (19, Togamidai, Yamagata-shi, Yamagata 990-2345, Japan)

ABSTRACT : In cold districts, antifreezing agents which contain chiefly chloride are sprayed in order to prevent traffic accidents due to frozen road surface. Since scaling of concrete caused by the use of antifreezing agents brings sectional decrease in concrete cover of structures, problems concerning durability, surface texture and load bearing capacity may arise.

However countermeasures for scaling of concrete have not established. The scaling is remarkable in steam cured concrete products. Therefore, in this study, according to the test method of ASTM C 672, we considered mitigations of scaling deterioration in mixture proportions and using types such as ordinary concrete and high flow concrete. All the test specimens carried out steam curing of maximum temperature 50 °C. As a result, in this area of study, it was extremely effective to contain the air quantity at 6-8 % to mitigate the scaling. In addition, the scaling can be mitigated by using the small size coarse aggregate, and using high-performance concrete without vibrating compaction. Concerning type of cement, the scaling was mitigated by using high-early-strength portland cement, while the amount of scaling increased remarkably when blast furnace cement type B was used. Further, the scaling was not mitigated when an organic short fiber was added.

KEY WORDS : Scaling, Deicing agent, Frost damage, High-fluidity concrete, Organic short fiber