

論文 スケーリング劣化に関する一考察

赤堀 弥生*1・名和 豊春*2

要旨: 本研究は、若材齢のスケーリング劣化について、寒冷地の土壌で頻繁に発生する「アイスレンズ」に基づいた劣化機構を提案したものである。スケーリング試験は、断熱型枠の一面を面発熱体により零度以上の一定温度とし供試体内部に温度分布を設けたペースト供試体の低温側に曝される一面を水または塩化ナトリウム水溶液に浸し凍結融解の繰り返しを与えることにより行った。スケーリング試験中のペースト硬化体のひずみ変化、温度変化及び比抵抗値から算出した凍結水量の変化より、スケーリング劣化は水分を供給することで形成するアイスレンズの成長により生ずることが示唆された。

キーワード: 凍害、スケーリング、凍結融解サイクル、塩化物、アイスレンズ、

1. はじめに

寒冷地では、凍害によるコンクリート構造物の損傷が主要な劣化原因となっている。塩化物が同時に作用すると、劣化がさらに促進することが知られており、海岸付帯のみならず、凍結防止剤を散布する山間部でも凍害の発生が数多く確認されている¹⁾。さらに近年では、凍害を受けたコンクリート構造物の大半がスケーリングによる損傷であることが報告されている²⁾。

スケーリングによる損傷は、凍結融解作用によりコンクリート表面が徐々に剥離していく現象である³⁾。さらにこの劣化は、

- 1) 劣化を促進させる物質のペシマム濃度の存在³⁾,
- 2) コンクリート表面に溶液が存在しないとスケーリング劣化が生じない³⁾,
- 3) 表面部が激しく劣化するのに対して内部の組織は比較的損傷を受けていない⁴⁾

など、凍結に起因した組織の膨張による劣化⁵⁾と異なる特徴を示すことが報告されている。このスケーリング現象の発生機構については、これまで様々な理論^{6,7)}が提案されてきたが、未だスケーリング劣化の特徴を全て説明する理論は見出されていない。本研究では、コンクリート表面に発生する横方向のひび割れが、寒冷地の土壌において頻繁に発生する「土の凍上」で発生するひび割れに類似していることに着目し、土の凍上理論をスケーリング理論に適用することを試みた。土の凍上とは、土壌に含まれる間隙水が凍結し析出し土壌が隆起される現象である⁸⁾。土壌を表面から冷却させると土壌内部に温度勾配が生じ、凍結と未凍結の2層を形成する。すると、凍結と未凍結の境界面付近に、地表と水平に氷のみの層（アイスレンズ）を発生する。そこに未凍結水が未凍結の土壌からアイスレンズに供給され、アイスレンズ発生

応力が土壌内部の引張り応力を上回った時、アイスレンズは成長する。これより、コンクリート構造物のスケーリング劣化は、アイスレンズの形成と成長によって組織が分離し、コンクリート表面が剥離すると考えるわけである。

図-1 に土壌におけるアイスレンズ生成とセメント硬化体におけるアイスレンズ生成の概念を示す。

本研究は、スケーリング劣化をアイスレンズの形成によって表面が分離される現象と位置づけ、セメントペーストを用い温度勾配を設け、様々な水分表面条件のもと凍結融解繰り返しを与え、凍結挙動と劣化状況を検討し、「土壌の凍上理論」に基づいた劣化機構の妥当性を検討したものである。

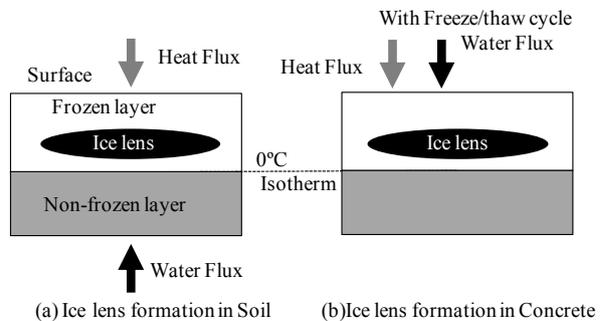


図 1 アイスレンズ形成の概略図

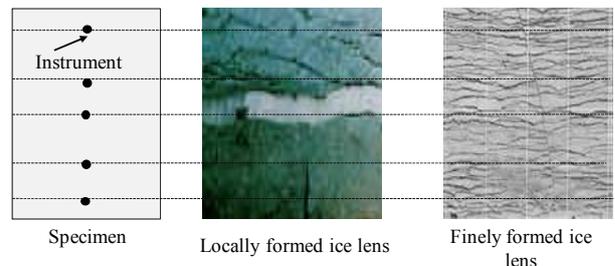


図-2 想定されるアイスレンズと測定方法⁸⁾

*1 北海道大学大学院 工学研究科 (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究科教授 工博 (正会員)

2. 実験概要

2.1 アイスレンズの確認方法

寒冷地の土壌で発生する凍上は、様々な条件で異なる形態のアイスレンズが生成されることが知られている。アイスレンズの形態は、大きくは図-2 に示すように、厚みのあるアイスレンズが局所的に生成されたもの、および微細なアイスレンズが組織全体に生成されたものに分類される。

セメント硬化体でも土壌と同様に、表面条件と温度勾配によって異なる形態のアイスレンズが形成することが考えられる。スケーリング劣化がアイスレンズ生成に起因するのであれば、1) 供試体内部でのアイスレンズ生成の有無、2) どのような形態でアイスレンズが成長しているかの2点を把握することが重要となってくる。本研究では、1) については表面での膨張量の発生の有無から、2) については、セメント硬化体内部における凍結水量の分布や目視による亀裂の発生状況で検証できると考え、ひずみゲージや電極を用いて、供試体に生じる膨張・収縮ひずみおよび凍結水量を温度勾配が生じている供試体縦方向に沿って数点測定し、凍結融解繰り返しに伴って、各点での測定結果がどのように変化するかを比較することで、アイスレンズの発生や形態の相違について検討した。

2.2 実験条件

図-3 に本研究で用いた実験装置の概略を示す。

(1) 供試体の作製

供試体は、W/C=50%、OPCのセメントペーストを用いた。供試体は、あらかじめ測定機を設置したφ5×10cmの塩化ビニルチューブの型枠に打設し、翌日脱型した。脱型後、任意の材齢まで封緘養生を行った。材齢は、12hrs、1日である。なお、AE剤は使用していない。

(2) 実験方法

測定項目は、ひずみ、温度履歴、比抵抗値、塩化物濃度である。

ひずみゲージは、長さ5mm、抵抗値119.2Ωの箔ゲージを用い、養生後、供試体側面に表面からの深さ1、3、5、7、9cmの地点に貼り付けた。

温度履歴は、熱電対を用い、あらかじめ型枠に設置した。配置は表面からの深さ1、2、3、4、5、7、9cmの地点とした。

比抵抗値は、φ3×25mmのステンレス棒2本を平行に配置したものを電極として用い、あらかじめ型枠に設置した。配置は表面からの深さ1、3、5、7、9cmの地点とした。

塩化物濃度は、硝酸銀滴定を用い、JCI-SC6に準じた方法で行った。サンプルの採取は、測定終了後、供試体が凍結した状態で、ダイヤモンドカッターを用い1cm間

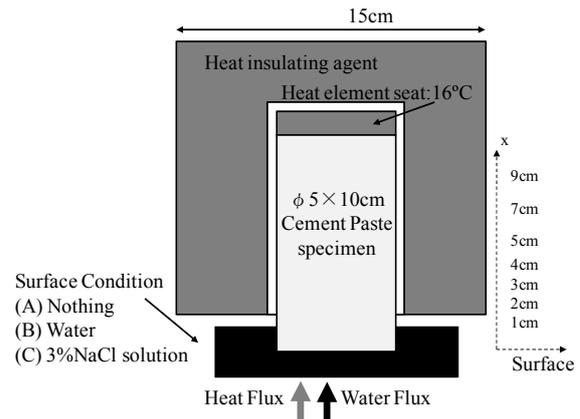


図-3 実験装置の概要図

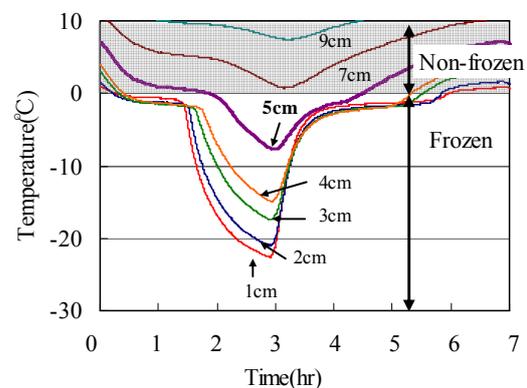


図-4 供試体内部の温度履歴 (材齢1日、表面条件:水)

隔に切断し、ASTM-C-114に準じた方法でサンプル溶液を作成した。

(3) 凍結融解履歴と供試体の温度勾配条件

凍結融解測定は、恒温槽の自動設定プログラムを用いて行った。凍結過程として-30°Cに3時間、融解過程として+10°Cに4時間ずつそれぞれ保持し、1サイクル7時間として行った。

(4) 供試体の表面水分条件

凍結融解測定時、供試体の表面を、A) そのままの状態(以下、水なし)、B) 深さ1cmまで水に浸した状態(以下、水)、C) 深さ1cmまで3%の塩化物ナトリウム水溶液に浸した状態(以下、3%NaCl溶液)の3条件とした。NaCl3%溶液及び水の質量は170gとして行った。なお、供試体からの水の逸散を防ぐため供試体の側面はパラフィルムで封緘した。

凍結融解測定中における供試体中の温度勾配は、断熱材と面発熱体を用いて設けた。供試体は、幅5cmの断熱材を用い表面以外を被覆した。熱の移動は縦軸方向のみとし、それ以外の熱の拡散は無視する。また、供試体底面部に常時+16°Cに発熱する面発熱体を張り付けた。

図-4は表面条件を水とした材齢1日における供試体の温度履歴を示している。凍結融解測定の開始とともに、

断熱材で被覆していない表面から内部に向かって、徐々に温度が下がっていくことが確認できた。凍結過程において、表面～5cmの地点は0°C以下を示したのに対し、表面からの深さ7, 9cmの地点は測定中常に0°C以上を示した。供試体内部は常に温度勾配があり、凍結している領域と未凍結の領域が確認できた。

2.3 凍結水量の算出方法

凍結水量の算出は交流2電極法により行った。

セメント硬化体に含まれる溶液には多数のイオンが含まれており、セメント硬化体の電気的性質は電解質に依存していると考えられている。氷の比抵抗値は非常に大きく、絶縁体と見なすことができる。凍結に伴う空隙中の水分の減少は空隙中の電解質溶液の溶媒としての水の減少であり、乾燥による水分の減少と同様に対応する相対湿度の減少を意味する。桂等⁹⁾は、溶液の化学ポテンシャルの概念を導入し、温度変化や比抵抗値及び相対湿度について理論的考察を行った。比抵抗値及び温度から得られた相対湿度を Kelvin 式で細孔径に換算し、微細空隙からの累積細孔量(cc/g_{dry})及び細孔径分布に対応させることで、未凍結水量(g/g_{dry})に換算することができる。従って、含水量(g/g_{dry})から未凍結水量(g/g_{dry})を減ずることによって、凍結水量(g/g_{dry})の算出が可能であることを示した。

本実験では、水銀圧入法を用い、水銀の表面張力を 484 (dyn/cm)、接触核を 130°、最大圧力を 33000psi として細孔径分布を求めた。理論的には 0.0054 μm 以下の細孔径の測定が困難であるため、水銀圧入法で得られた空隙量(cc/g_{dry})は含水量測定で得られた含水量(g/g_{dry})よりも小さい値を示すことが考えられる。そこで、相対湿度を RH79.2%に調整した供試体の含水量(g/g_{dry})を、Kelvin 式から導いた 0.0045 μm 以下の空隙量(g/g_{dry})として用い補正を行った。

以下に本実験で得られた実験式(1)を示す。

$$\ln(1/\rho) = 1.994 - 3032(1/T) + 0.1382(\mu_{WT}/T) \quad (1)$$

ここで、 ρ : セメント硬化体の比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

T : 温度 (K), μ_{WT} : 温度 T の水の化学ポテンシャル

3. 実験結果

3.1 供試体中の温度分布

図-5 は、各表面条件における材齢 12hrs 及び 1 日の供試体について、凍結過程 3 時間経過後の温度分布を示している。図より、材齢 12hrs では表面から 5cm、材齢 1 日では表面から 7cm までそれぞれ 0°C 以下を示した。また、それらの地点から供試体底面までの領域は、全凍結融解サイクルを通して 0°C 以上であり、水分が凍結しないことが認められた。

3.2 水分供給の影響

(1) 劣化状況

図-6 に凍結融解 20 サイクル後の材齢 12hrs、図-7 に凍結融解 7 サイクル後の材齢 1 日の供試体について、表面条件を「水なし」及び「水」とした時の劣化状況を示す。図中の上段の図は供試体表面の劣化状況を、下段

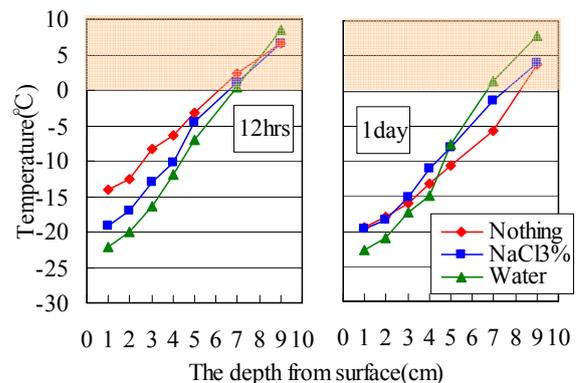


図-5 凍結過程 3 時間経過後の温度分布

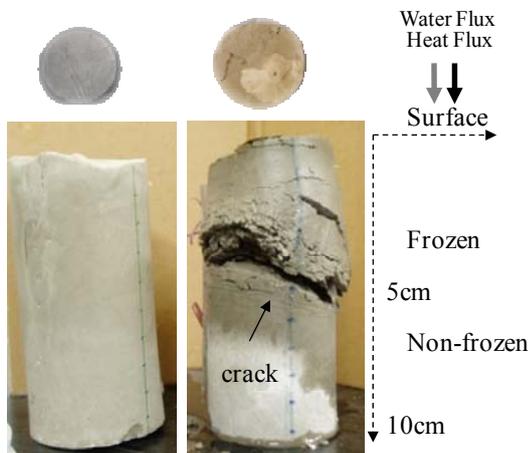


図-6 材齢 12hr の劣化状況
(表面条件左から：水なし，水)

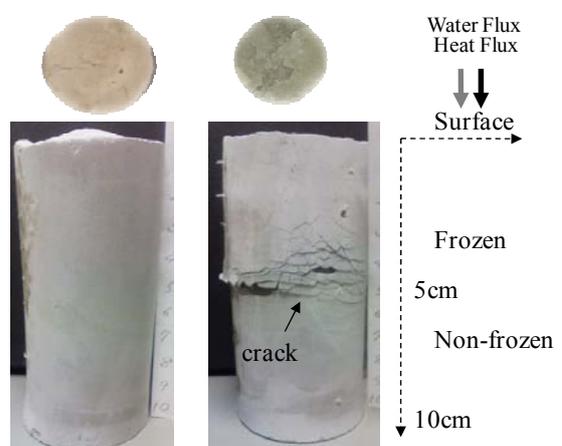


図-7 材齢 1 日の劣化状況
(表面条件左から：水なし，水)

の図は供試体側面の劣化状況を示している。

表面の条件を「水なし」とした供試体では、大きな亀裂やひび割れは示されなかった。セメント硬化体表面に溶液がないとスケリングが生じない³⁾ことが既往の研究で報告されており、本実験で得られた結果と一致した。

表面条件を「水」とした供試体では、凍結層と未凍結層の境界付近である供試体中央部で最も激しく損傷した。亀裂は、表面に対して平行に表れた。一方で、表面の剥離は見られなかった。表面から供試体中央部の領域で組織の膨張が確認されたが、目立った亀裂は示されなかった。また、未凍結領域である供試体中央部から供試体底面部に劣化は確認されず、健全な状態であると判断した。

(2) 水分の浸透による凍結水量の増加

図-8は、表面条件を「水」とした材齢1日における供試体の凍結融解サイクルに伴う凍結水量の変化を示している。図より、表面から1cmの地点で最も高い凍結水量を示した。凍結融解の繰り返すと、水分の浸透とともに、表面から1, 3, 5cmの地点において凍結水量の増加が認められた。

(3) 局所的なアイスレンズの生成

図-9は、表面条件を「水」とした材齢1日における供試体の残留ひずみの変化を示している。凍結融解を繰り返すと、表面から1, 3, 5cmの地点の順番に膨張を示した。表面から凍結水量が増加し、凍結に伴う膨張圧の発生が示唆される。また、表面から1, 3cmの地点でそれぞれ4, 5サイクル目から残留ひずみの低下が認められた。凍結に伴う膨張圧が、材齢1日、W/C50%における供試体の引張強度1.2MPaを超えた時、セメントペースト硬化体に微細亀裂が生じる。なお、供試体が若材齢であり、未水和セメントが多いことなどから、凍結融解の繰り返しでアイスレンズが消滅しひずみが閉じた可能性が示唆される。しかし、1サイクルや2サイクルではひび割れが発生していたとしても、発生しているひび割れは数十 μ mサイズで有り目視でこれを確認することはできなかった。一方、表面から5cmにおけるひずみは低下を示さず、5サイクルで急激な膨張を示した。これより、表面から5cm付近でアイスレンズが消滅せず成長したことが示唆される。

図-10は、表面条件を「水」とした材齢1日における供試体について、温度履歴測定で得られた1, 3, 6サイクル目の凍結過程を示している。図より、1サイクルでは見られなかった水分の凍結に伴う潜熱のピークが、3サイクル目以降明確に確認できるようになった。さらに、この潜熱に伴うピークは、凍結融解の繰り返しとともに大きくなっていることが示されている。凍結過程における凍結挙動の変化は表面からの深さ4cmの地点のみで生

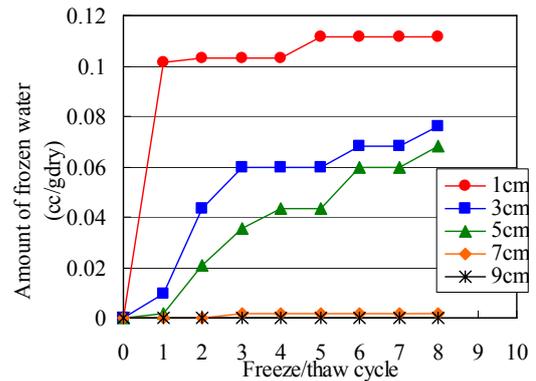


図-8 材齢1日における凍結水量の変化

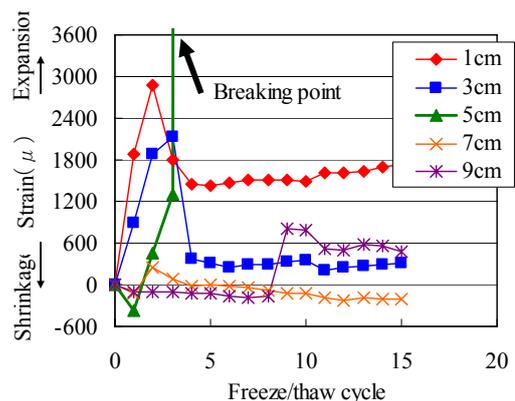


図-9 材齢1日における残留ひずみの変化

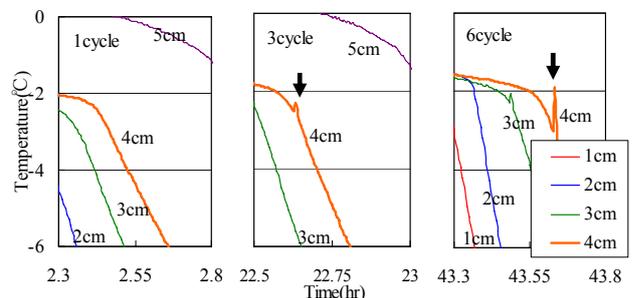


図-10 局所凍結に伴う潜熱の発生

じており、他の地点では認められなかった。空隙中の水は、空隙径に依存した融点降下が知られており、任意の温度における明確な潜熱のピークは、対応する空隙径の凍結水量に変化が生じたことを意味する。これより、凍結融解繰り返しによる組織の粗大化と同時に、卓越したアイスレンズの生成が確認できた。

3.3 塩化物の影響

(1) 劣化状況

図-11に、凍結融解20サイクル後の材齢12hrs及び凍結融解7サイクル後の材齢1日の供試体について、それぞれ表面条件を「3%NaCl溶液」とした際の劣化状況を示す。上段は供試体表面、下段は供試体側面である。図より、表面条件を「NaCl3%溶液」とした供試体では、顕著な表面の剥離が認められた。特に、材齢12hrsの供試体では1cmに埋設した熱電対が露出した。剥離した硬

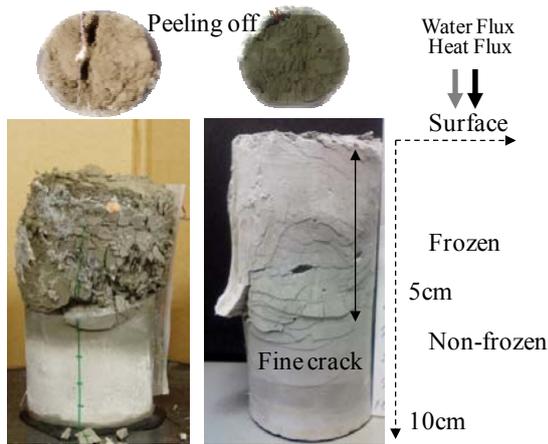


図-11 表面に NaCl3%溶液を張った際の劣化状況 (材齢左: 12hrs, 右: 1日)

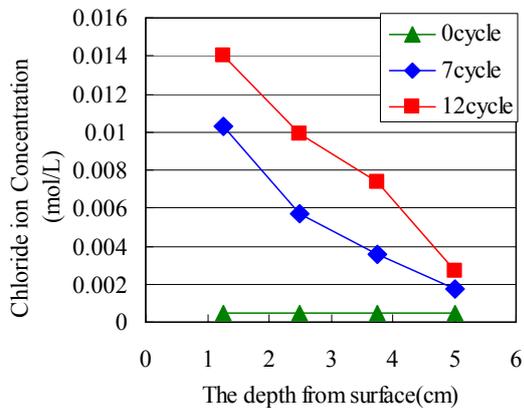


図-12 凍結融解に伴う塩化物の浸透(材齢1日)

化ペーストは細かい破片となっており、剥離が表面から1cmで急速に進行したのではなく、1cmまで数多くのアイスレンズを形成し徐々に進行したことが考えられる。さらに、表面から供試体中央部にかけて3cm程度のところを最大に横方向への膨張が生じており、大きな膨張力が生じていたことが想定される。また、表面から5cmのところには表面条件を「水」とした供試体で見られたのと同じような微細な亀裂が広がっており、微細なアイスレンズが組織全体に生成したものと考えられる。

(2) 凍結融解に伴う塩化物の浸透

図-12は、材齢1日とし表面条件を「3%NaCl溶液」とした供試体について、凍結融解サイクルに伴う塩化物濃度の変化を示している。図より、凍結融解を繰り返すと、表面からの深さが5cmまでの各地点で塩化物濃度が徐々に高くなった。表面からの深さ1cmの領域では、測定前と比較すると23倍となった。

(3) 塩化物濃度の影響

水の凝固点は溶液中の塩化物イオン濃度の増大と共に

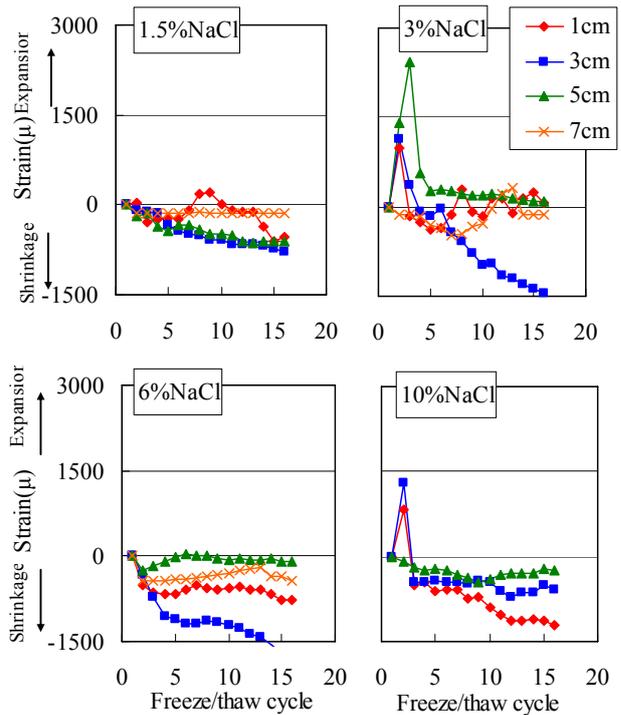


図-13 異なる表面条件における残留ひずみ

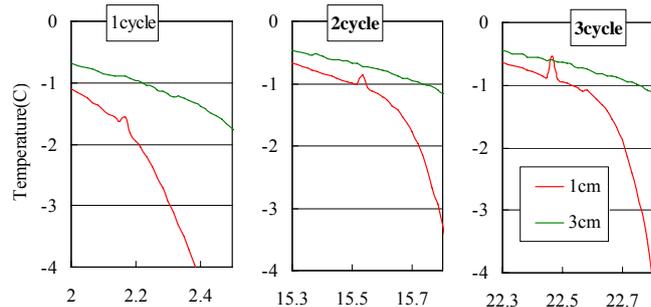


図-14 凍結挙動の変化(表面条件: 1.5%NaCl)

降下することが知られている。したがって、上記の空隙中に存在する塩化物ナトリウム濃度の分布により、凝固点が硬化ペースト内で分布することになる。言い換えると、凍結が表面から開始しても、凍結層と未凍結層とが複雑に生成され、アイスレンズがいたところで発生することが示唆される。また、氷が溶液中で形成されるとき氷晶格子中に溶質が侵入することはできず、溶質は未凍結の溶液中に排出される。そのため、塩化物を含まない供試体と比較すると、凍結水量は減少し、アイスレンズの形成に必要な未凍結水が増大することが予想される。

図-13は、材齢1日供試体について、塩化物濃度の異なる表面条件ごとに凍結融解サイクルに伴う残留ひずみの変化を示している。図より、表面条件を「3%NaCl溶液」とした供試体で最も大きなひずみが示されたが、凍結融解の繰り返しを与えると残留ひずみの低下が認められた。

図-14は、材齢1日とし表面条件を「1.5%NaCl溶液」

とした供試体について、凍結挙動の変化を示している。表面から1cmの地点のみで凍結に伴う潜熱のピークが示され、凍結挙動の変化が認められた。これは、塩化物の影響により未凍結水量が増大し、卓越したアイスレンズが表層近くに形成されたことを示唆する。

なお、硬化ペーストのような連続した多孔体中のアイスレンズの形成は、氷晶が生成されるときに生じる圧力が引張強度を超えて亀裂が発生する必要があると考えられる。NaCl 溶液中に形成される未凍結 NaCl 溶液中含んだ氷の生成圧が発生するためには、氷と NaCl 溶液の2相からなるアイスレンズ相が強度を有さなければならない、言い換えるとアイスレンズ相が脆弱ならば、アイスレンズ自体が破壊しアイスレンズが消失することになる。Weeks¹⁰⁾によれば塩を含んだ溶液から形成された氷は内部に未凍結塩溶液を含有しており、その複合材料としての引張強度は、以下の式(2)によって記述される。

$$\sigma_{\tau} = 2.47 - 5.15 \sqrt{1 - \frac{W_L}{W_0}} \quad (2)$$

ここで、 σ_{τ} : 引張強度(MPa), W_0 : 初期濃度,
 W_L : 液相濃度

式(2)より、塩化物濃度が1.5%や3%と低い場合には、塩化物を含んだ氷の強度が-18℃でセメント硬化体の引張強度と等しくなる。図-5より、材齢1日の供試体において表面より1, 2cmの地点のみで-18℃以下に到達しており、この場合には生成した氷の強度がセメント硬化体の引張強度を超えるため氷は成長し、これに伴ってアイスレンズの形成が促進され、セメント硬化体表層付近における微細なアイスレンズの発生が示唆され、図-8に示す表面条件を「3%NaCl 溶液」とした供試体の1cm~3cmでの表面剥離や横方向への膨張を説明できる。

一方、空隙中の塩化物濃度が6%以上であると、 W_L は22%となり、塩氷は温度が-20℃以下に到達するまで強度を持たないことを意味する。言い換えると、塩化物濃度が高くなるに従って、アイスレンズ中に存在する塩溶液量が増すため、氷が生成する際の氷自体の強度が小さくなり、セメント硬化体の引張強度を超えない場合には氷の成長が進展しない。その結果、アイスレンズが生成しても、消滅もしくは成長が妨げられると考えられる。これより、アイスレンズ説に基づいてスケーリング現象において塩分の溶液濃度が3%程度にペシマム濃度が存在するという既往の研究結果³⁾が説明される。

4. おわりに

本研究の結果は以下に要約される。

- (1) セメント硬化体の表面に水分が存在しないと、スケーリング劣化は生じない。
- (2) 表面条件を「水」または「NaCl 溶液」とでは異なる劣化形態を示した。「水」の場合では表面剥離が見られず大きな亀裂のみ生じたのに対し、「NaCl 溶液」では激しい表面剥離とともに組織全体の脆弱化が確認できた。異なる種類のアイスレンズ形成によることが示唆された。
- (3) 表面条件を「NaCl 溶液」とし、異なる溶液濃度で測定を行った結果、3%濃度で大きなひずみが生じた。溶液濃度が高いとアイスレンズを成長のための強度を持たず、溶液濃度が低いとアイスレンズの生成が表層付近で起こることが示唆された。

本研究によって、若材齢におけるスケーリングはアイスレンズの形成と成長によって導かれる劣化であると示唆された。長期材齢においても同様の劣化機構が期待され、今後、更なる検討が必要であると考えている。

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, 1999.11
- 2) 庄谷征美, 月永洋一: 東北地方のコンクリート構造物の凍害について, コンクリート工学, Vol.42, No.12, pp.3-8, 2004.12
- 3) Verbeck George and Klienger Paul: Studies of Salt Scaling of Concrete, Highway Research Board, Bulletin No.150, 1957
- 4) Jochen Stark, Bernd Wicht, (訳者: 太田利隆, 下林清一, 佐伯昇): コンクリートの耐久性-第2版, 社団法人セメント協会, pp.164-217, 2003.8
- 5) T. C. Powers, R. A. Helmuth: Theory of Volume Change in Hardened Portland-Cement Paste During Freezing, Highway Research Board, Vol.32, pp.285-297, 1953
- 6) John J. Valenza, George W. Scherer: Mechanism for Salt Scaling, The American Ceramic Society, Vol.89, 2006
- 7) 藤井卓: 塩分環境下において凍結融解作用をうける硬化セメントペーストのスケーリング劣化に関する研究, 学位論文, 1984
- 8) 赤川敏: 凍上現象におけるアイスレンズの発生条件, 地盤工学会, 技術報告集, Vol.41, 2001.2
- 9) 桂修: 化学ポテンシャルを考慮した交流2電極法による凍結水率の算定, 北海道大学学位論文, pp.39-57, 2006
- 10) W. F. Weeks: Tensile Strength of NaCl of Ice, Journal of Glaciol, Vol.4, pp.25-52, 1962