

論文 スケーリング劣化のメカニズム解明に向けた基礎的実験

片平博*1・古賀裕久*2

要旨：コンクリートのスケーリング劣化について、養生条件の違いの影響を検討するため、モルタル試験体を用い、塩水による凍結融解試験を実施した。その結果、水中養生直後に試験を開始した試験体のスケーリング量は多く、事前に乾燥期間をとり、凍結融解の開始直後に試験体表面から数 mm の深さまで塩水が浸入した条件の試験体のスケーリング量は少なくなった。これまでに提案されているスケーリングメカニズムの諸説によって今回の実験結果が説明できるかを検討した。その結果、主に層間凍結説で説明可能であることを示した。

キーワード：スケーリング、劣化メカニズム、養生条件

1. はじめに

コンクリートの凍結融解抵抗性に関しては、古くから様々な研究が行われている。その結果、フレッシュコンクリートの空気量を 4.5%程度とすることで高い凍結融解抵抗性が得られることが分かっている¹⁾。しかし、近年、沿岸部や凍結防止剤散布地域などの塩分環境下の構造物において、塩化物イオンが凍結融解による劣化を促進させ、スケーリング劣化が問題となっている。

このスケーリング劣化は、塩水が供給される環境において顕著になる。そのメカニズムに関して、いくつかの説^{2)~8)}が提案されているが、十分に解明されているとは言えない。例えば、スケーリング試験を実施する前の試験体の養生条件によってスケーリング量が大きく異なることが報告⁹⁾されているが、その理由についても十分に説明されていない。

そこで、前養生の条件を種々に設定したモルタル試験体に対してスケーリングの実験を行い、その結果に関して、これまで提案されている劣化メカニズムの説で説明が可能か検討した。

2. 実験方法

2.1 概要

本研究は、塩水を用いた凍結融解試験において、前養生の違いでスケーリング量が大きく異なる現象に着目した。既往の研究⁹⁾から、(a)淡水中で養生した後、直ちに凍結融解試験を行うとスケーリングが多く、(b)凍結融解試験の前に試験体を気中乾燥させるとスケーリング量が少なくなることが知られている。この(a)と(b)の前養生の違いによって次の3つの要素が影響を受けると考えられる。

(1) 水和の進行状態の違い

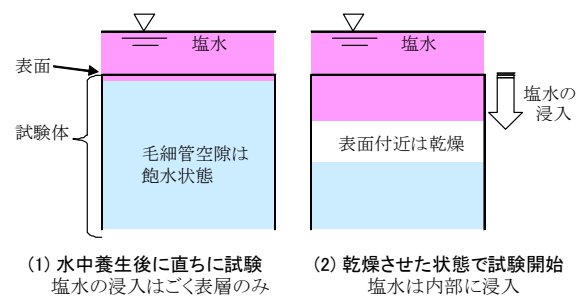


図-1 試験体内への塩水の浸入条件の違い

(2) 乾燥による水分逸散

(3) 試験体内部への塩水の浸入

このうち、(1)については淡水中の養生期間が長いほど水和反応が進むはずであり、養生途中から気中乾燥する条件でスケーリング量が小さくなる現象を説明できない。

(2)については、乾燥によってコンクリートの毛細管空隙中の水分が逸散した後の空隙がエントレインドエアと同様に凍結圧を吸収する可能性がある。

(3)については、図-1に示すように、淡水中の養生終了後、直ちに塩水による凍結融解試験を行う場合には、内部の毛細管空隙内は飽和状態であり、短時間で塩水が浸入する範囲は試験体のごく表層のみと考えられる。これに対して試験体を乾燥させた状態で試験を開始すると、試験開始直後に試験体の乾燥した部分に比較的短時間で塩水が浸入すると考えられる。

この(2)と(3)の影響がスケーリングに与える影響を確認するための実験を行った。

また、実験条件が適切かどうかを確認するために、前養生中の試験体の質量変化、強度試験、塩水の試験体内への浸入状況の確認、さらには、飽和水酸化カルシウムに塩分を混入した溶液の凍結状況の確認も実施した。

*1 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター 材料資源研究グループ 総括主任研究員（正会員）

*2 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター 材料資源研究グループ 上席研究員（正会員）

2.2 試験体の作製

試験体はモルタル配合で製作した。使用したセメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ）と高炉セメント B 種（密度 3.06g/cm^3 ）の 2 種類、細骨材には川砂（絶乾密度 2.53g/cm^3 、吸水率 1.60%、粗粒率 2.67）を使用し、水セメント比 $W/C=55\%$ 、砂セメント比 $S/C=2.6$ とした。空気量は通常のコンクリートから粗骨材を除いたモルタル中では 7~8%程度となるために、8%を目標として AE 剤で調整した。

20 リットルのホバート型ミキサを用いて材料を練り混ぜた。バッチ間の品質の変動を無くす目的から、普通ポルトランドセメントを用いた配合（以下、N 配合という）、高炉セメントを用いた配合（以下、B 配合という）、各 1 バッチの練り量で全ての試験体を作製した。

練上りのモルタルフロー（JIS R 5201,15 回落下後）は N 配合で $186 \times 190\text{mm}$ 、B 配合で $187 \times 185\text{mm}$ であった。空気量は N 配合で 8.4%、B 配合で 7.8%であった。

各種試験に用いる試験体は全て $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱とし、JIS R 5201 に従って作製した。

2.3 養生方法

凍結融解試験を行うまでの前養生条件は表-1に示す 4 とおとした。全ての試験体に対して初期の 8 週間で 20°C の淡水中での養生として、水和を安定させた。次の 3 週間について、W は 20°C の淡水中で養生したケース、D は 20°C 、60%RH の気中で養生したケースである。D-W は D の養生後にさらに 20°C の淡水中で 4 週間養生したケース、D-SW は D の養生後に 20°C の塩水（3%NaCl 水溶液）中で 4 週間養生したケースである。

W と D-W は試験直前まで淡水で養生されており、試験体内の毛細管空隙中があらかじめ飽水状態かそれに近い状態のため、塩水が浸入しにくい条件で凍結融解を開始することとなる。一方、D は試験開始直後に、D-SW は試験開始前から塩水が毛細管空隙中に浸入した条件で凍結融解を開始することを想定している。

試験体の記号は、セメントの種類（普通ポルトランドセメント N、高炉セメントは B）と表-1に示す養生条件の記号をハイフンで繋いで示した。

なお、気中養生中とその後の淡水または塩水による養生中の試験体の質量変化を測定した。

さらに、乾燥した試験体を塩水に入れたときの塩分の浸入を確認することを目的に、一連の試験が終了した後に、約 4 カ月間気中状態で保管していた N および B の試験体を塩水（3%NaCl 水溶液）に浸漬し、3 時間後に取り出して割裂し、断面内の濡れの状態と、硝酸銀溶液噴霧による塩分浸入深さを測定した。

2.4 強さ試験方法

本実験では、水和の進行の影響を極力排除するために、

表-1 前養生の条件

記号	試験体作製からの経過材齢		
	作製～8週 (8週間)	8週～11週 (3週間)	11週～15週 (4週間)
W	20°C 淡水	20°C 淡水	
D		20°C 気中	
D-W		20°C 気中	20°C 淡水
D-SW			20°C 塩水

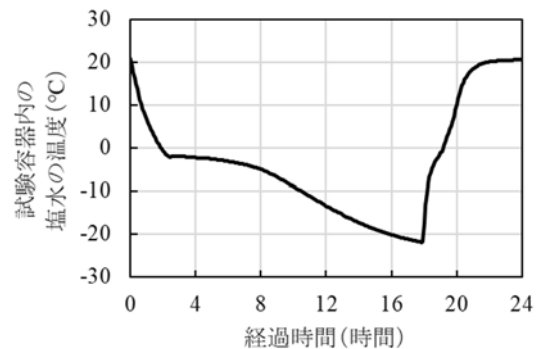


図-2 凍結融解試験中の温度履歴の例

全ての試験体について作製から 8 週間まで淡水養生を行ったが、D-W と D-SW の条件ではさらに 4 週間淡水または塩水中で養生される。この期間の水和の影響を確認するために、各養生条件の最終養生終了時に強さ試験を実施した。試験は JIS R 5201 附属書 C に従い、曲げ強さ試験と圧縮強さ試験を実施した。試験本数は養生条件ごとに曲げ強さ試験 3 体、圧縮強さ試験 4~6 体とした。

2.5 凍結融解試験方法

凍結融解試験に用いる試験体は $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱をコンクリートカッタで 2 分割した $40 \times 40 \times 80\text{mm}$ の角柱試験体 2 体とした。この 2 体の試験体を $\phi 133\text{mm}$ 、高さ 60mm のポリプロピレン製の円筒容器に入れ、塩水（3%NaCl 水溶液）で満たして蓋をした。この容器を、 -20°C の冷凍庫内に 16 時間、 20°C 水中に 8 時間程度入れることで、1 日 1 サイクルの凍結融解作用を与えた。5 サイクルおよび 10 サイクル後に、試験体の表面からスケーリングによって剥落した試料を採取し、乾燥質量を測定し、これを試験体の表面積で除すことでスケーリング量 (g/cm^2) を求めた。

試験中の容器内の塩水の温度履歴の例を図-2に示す。淡水が凍結する場合は 0°C で温度が停滞するが、塩水の場合は凝固点降下によって凍結温度が $-2 \sim -3^\circ\text{C}$ 程度となった。

この現象が高アルカリ状態と考えられるモルタルの細孔内でも同様な、検証実験を行った。実験は、水および水酸化カルシウムの飽和水溶液を用い、これに溶液の 3%質量分の NaCl を溶かしたものを冷凍庫に入れ、凍結

時の温度履歴を比較した。また、凍結および融解時の凝結状態を観察した。

3. 実験条件の確認結果

3.1 養生中の質量変化

水中養生直後の質量を 100 として、20℃気中養生中の試験体の質量変化を図－3 に示す。乾燥によって 3 週間で水中養生直後から約 3% 程度の質量減少が見られた。この試験とは別に 50℃で乾燥を行った場合には 7% 程度の質量減少が認められたことから、20℃、RH60%の環境に 3 週間おいた際に、モルタル中の自由水の約 4 割程度の水分が蒸発したと考えられる。なお、N-D より B-D のほうが水分蒸発量はやや少ない傾向にあった。

図－4 は、20℃で気中乾燥させた試験体を再び淡水または塩水に浸漬した場合の質量変化である。この図の縦軸は図－3 と同様に最初に行った水中養生直後の質量を 100 として示している。これによれば、質量は浸漬から 3 時間で水中養生直後の質量の 98% を超えており、3 日で 99% に達した。このことから、気中で乾燥させた試験体は比較的短時間に再吸水すると考えられる。淡水に比較して塩水はやや質量が戻りにくい傾向が伺えた。なお、4 週間を経過しても、質量は完全には回復しておらず、乾燥により、毛細管空隙中に空隙（気泡）が残存していることが伺える。

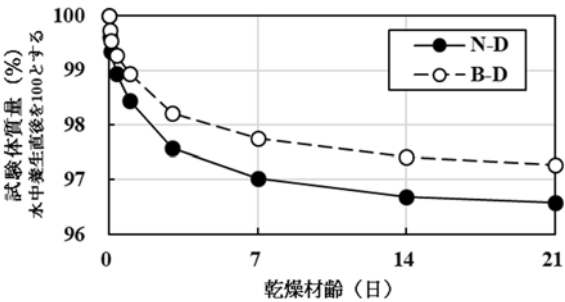
8 週間の淡水中養生終了後に、約 4 カ月間気中状態で保管していた N および B の試験体を塩水（3%NaCl 水溶液）に浸漬し、3 時間後に取り出して割裂し、断面内の濡れの状態と、硝酸銀溶液噴霧による塩分浸透深さを測定した。この結果を表－2 に示すが、気中乾燥させた試験体を塩水に浸漬すると比較的短時間に表面から数 mm 程度の深さまで水及び塩化物イオンが侵入することを確認した。

3.2 強さ試験結果

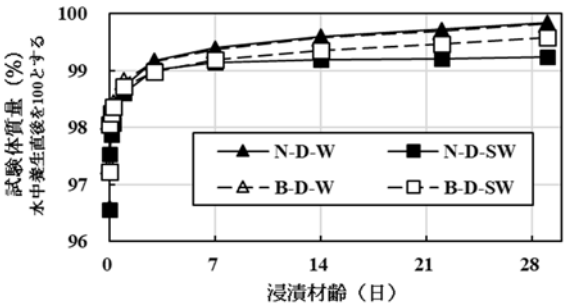
曲げ強さおよび圧縮強さ試験結果を図－5 に示す。N-D および B-D は乾燥した条件で試験を行っている関係で、湿潤養生後の他の試験体に比較して強さが若干高めに出ることが想定される。この点を考慮にいと、明確な強度差とはいえず、養生条件の違いによる水和の違いはほとんどないと判断した。

3.3 塩水の凍結状況

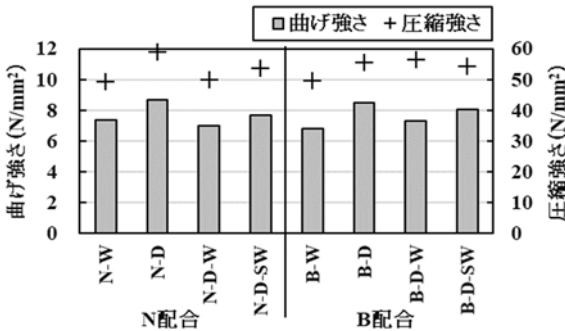
淡水および水酸化カルシウムの飽和水溶液（Ca(OH)₂）さらに、これらに 3%NaCl を加えた溶液の凍結融解時の温度測定結果を図－6 に示す。淡水と水酸化カルシウム水溶液の温度履歴は類似しており、これに 3%の NaCl を添加した条件でも同様の凝固点降下を示した。このことから、モルタル内の空隙中でもほぼ同様の凍結状況を示すと思われる。



図－3 20℃気中養生時の質量変化



図－4 淡水中または塩水中の浸漬時の質量変化



図－5 強さ試験結果

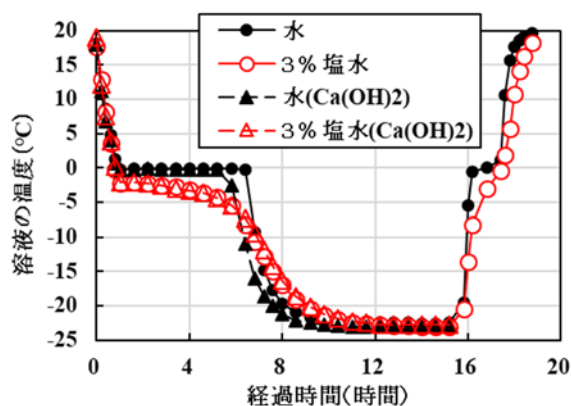
表－2 浸漬3時間での塩水の浸入深さ

(4 カ月気中状態で保管した試験体を使用)

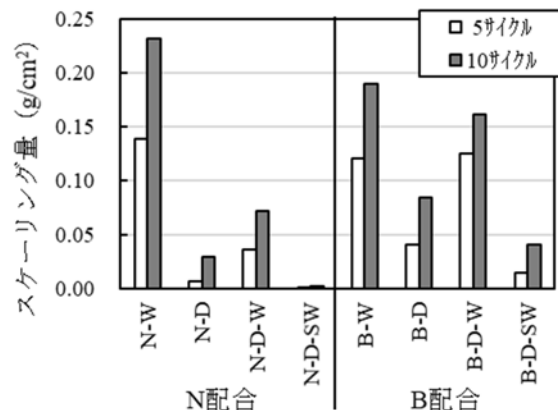
試験体の種類.	N	B
濡れの深さ	10mm	6mm
硝酸銀による発色深さ	5mm	4mm

凍結の途中段階において氷ができる状況を観察した。淡水の場合（図－7）は、氷の表面が滑らかで、ほぼ均質な氷を形成していくが、塩水の場合（図－8）はシャーベット状（氷塊が連続しない）の氷が形成されていく状況が確認できた。

さらに、塩水を凍結または融解させる途中段階において、凍結している部分と溶液の部分の塩分量を調べた。この結果を表－3 に示すが、塩水が凍結する場合は、まず淡水の部分が先に凍結し、その分、凍結していない溶液



図－6 凍結融解時の温度履歴の比較



図－9 凍結融解試験で得られたスケーリング量



図-7 淡水の凍結状況



図-8 塩水の凍結状況

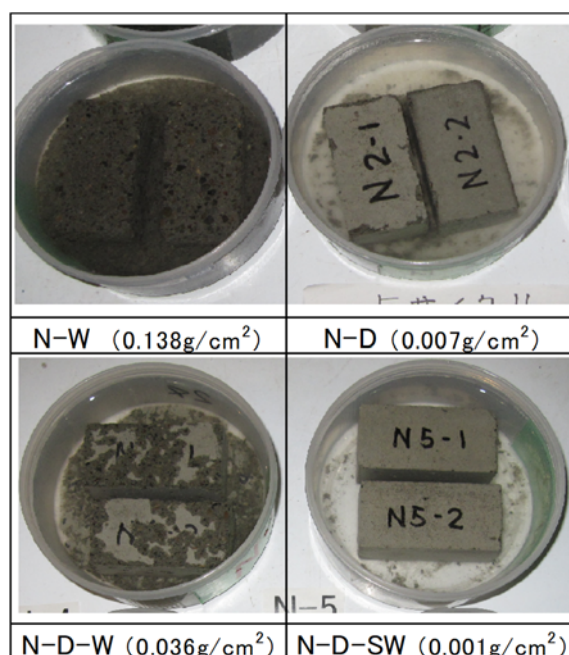
表－3 凍結または融解途中での塩分量の比較

状 態	溶液量(g)	塩分量(g)	塩分率(%)
凍結 凍結部分	250	5.2	2.1
途中 溶液部分	119	6.1	5.1
融解 溶液部分	200	8.4	4.2
途中 凍結部分	170	2.7	1.6

中の塩分濃度が増加する傾向が確認できた。これによって、図－6に示すように、塩水の凝固点は凍結の最初の頃は -2°C 程度であるが時間の経過とともに徐々に低下する傾向を示すと考えられる。また、同様の理由によって凍結の途中段階では凍結にムラが生じ、シャーベット状の氷が形成されるものと考えられる。なお、凍結温度がさらに低下すれば塩水も完全に凍結することを確認している。また、融解時は塩分濃度が高い部分から融解していく傾向が表－3から伺える。

4. 凍結融解試験結果

スケーリング量の測定結果を図－9に示す。まず、N配合についてみると、淡水養生後、直ちに試験を行ったN-Wはスケーリング量が多く、一方で、気中で乾燥させたN-Dではスケーリング量が少なくなった。また、乾燥後に再び淡水中で養生を行ったN-D-WではN-Dよりもスケーリング量が多くなり、乾燥後に塩水中で養生したN-D-SWではスケーリング量が極端に少なくなった。B配合の傾向もN配合と同様であるが、スケーリング量



図－10 N配合の5サイクルでの状況

() 内はスケーリング量

の差はN配合ほど顕著ではなかった。この理由としては、B配合のほうが組織が緻密であり、図－3に示すように気中養生中の水分の減少量がN配合に比べて少なく、前養生の違いによる毛管空隙中の水分条件の差が、N配合ほど顕著でなかった可能性が一因として考えられる。

図－10はN配合における5サイクル時点での試験体の表面状態の写真である。スケーリングが生じていない面は白っぽく写っており、スケーリングが発生した面は黒っぽく写っている。この写真からも前養生条件の違いによりスケーリング量に大きな差があることが分かる。

なお、劣化は試験体表面からのスケーリング劣化のみで、試験体にひび割れが発生するような劣化(内部劣化)は見られなかった。

5. 考察

5.1 試験体内の水分状態とスケーリング量の関係

凍結融解試験を行った試験体内部の毛細管空隙中の水分状態について考える。3.1 で述べたように、乾燥やその後の吸水で水分条件が変わるのは表面から数 mm 程度までの範囲と考えられるが、スケーリング劣化は、表面から進行することから、試験体の表面から浅い範囲の水分状態が大きな影響を与えうると考えられる。

ここまでの検討結果から、各試験体内の毛細管空隙内の飽水度と、塩水の浸入状態について整理する。まず、細管空隙内の飽水度であるが、養生条件が W の条件では試験体を 1 度も乾燥させていないので、試験体の毛細管空隙内は飽水状態と考えられる。これに対して他の養生条件では、1 度気中で乾燥させており、その後の水中または塩水養生で質量は概ね回復しているものの、完全な回復には至っていない（図－4）。このため、W の条件に比較すれば、毛細管空隙中に水で満たされない空隙が残っており、その分、試験体中の微細な空隙（気泡）が増えていると想定される。この条件と図－9 のスケーリング量との関係は表－4 のようになる。

次に、試験体への塩水の浸入状況について考える。養生条件が W の条件と D-W の条件では、試験体内の毛細管空隙は飽水かそれに近い状態と考えられることから、試験開始時に塩水が浸入する範囲は試験体のごく表層に限定される。D の条件では、ある程度乾燥した状態で試験を開始するため、図－4 や表－2 に示すように試験開始直後に表面から数 mm の深さまで塩水が浸入した条件と考えられる。また D-SW の条件でも、乾燥後 4 週間塩水に浸漬していることから、この期間に表面から数 mm 以深の深さまでの毛細管空隙中に塩水が浸入した条件と考えられる。

すなわち、塩水の浸入深さは W と D-W の条件では「浅い」、D と D-SW の条件では「深い」となり、これと図－9 のスケーリング量との関係は表－5 のようになる。

5.2 劣化メカニズムに関する考察

スケーリング劣化のメカニズムに関しては様々な説があるが、これらの説と今回の実験結果との対応について検討する。5 つの説を挙げ、その概要を記すとともに、それらの説で今回の実験結果（表－4、表－5）を説明できるかについて検討した。なお、熱衝撃²⁾と希釈作用による飽水度の上昇説³⁾は、本実験内容とは現象が異なるので除外した。

(1) 水圧説⁴⁾

メカニズム：コンクリート内部に氷が形成されるとその体積膨張によって未凍結水が毛細管空隙中に押し出され、毛細管内の圧力が高まることで劣化が生じる。気泡は未凍結水の逃げ場となり、圧力が緩和される。

表－4 毛細管空隙中の飽水度とスケーリングの関係

試験ケース	毛細管空隙中の飽水度	スケーリング量
W	飽水状態	多
D, D-W, D-SW	空隙あり	W より少

表－5 塩水の浸入条件とスケーリングの関係

試験ケース	塩水の浸入深さ	スケーリング量
W, D-W	浅い（ごく表面のみ）	多
D, D-SW	深い（表層から数 mm 以深）	少

検証：W に比較して W 以外の養生条件では未凍結水の逃げ場が増えていると考えられるので、表－4 に示す現象を説明することができる。ただし、この劣化メカニズムは塩水の存在によってスケーリング劣化が大きく変化する現象を説明できない。

(2) 浸透圧説⁵⁾

メカニズム：コンクリート中の毛細管空隙中で塩水が凍結する場合、まずは、溶液中に純氷が形成され、その分、未凍結の溶液中の塩分濃度が増加する。すると、濃度の平衡をとるために、濃度が高まっていない周囲の溶液が引き寄せられることで毛細管空隙中の圧力（浸透圧）が増加し、これによって劣化が生じる。

検証：塩水が凍結する場合、溶液中に純氷が形成され、溶液中の塩分濃度が増加する現象は本実験でも確認した（表－3）。しかしながら、浸透圧説によれば、モルタル内部に塩分が多く含まれる条件のほうが、スケーリング量が多くなると考えられる。しかし、本実験結果（表－5）は逆の傾向を示しており、本実験結果を説明するのは難しいと考える。

(3) 蒸気圧説⁶⁾

メカニズム：不揮発性の物質を溶液に溶かすと、溶液の蒸気圧が下がる。蒸気圧の降下により外部からの溶液を吸収しやすくなり、飽水度が上昇する。これによって劣化が促進される。

検証：蒸気圧説によれば、モルタル内部に塩分が多く含まれるほうが、スケーリング量が大きくなると考えられる。しかし、本実験結果（表－5）は逆の傾向を示しており、本実験結果を説明するのは難しいと考える。

(4) 氷層のクリープによる説⁷⁾

メカニズム：コンクリート表面の溶液の塩分濃度が高いほど、コンクリート表面の氷層に大きな収縮が生じ、これによってコンクリート表面が劣化する。

検証：塩水の浸入深さが浅い場合、表面付近のみ収縮が大きくなり、内部とのひずみ差が大きくなることで劣化が生じる可能性が考えられるため、劣化の一要因とな

る可能性はある。

(5) 層間凍結説⁸⁾

メカニズム：塩分濃度は表面で高く、内部ほど低くなる。凍結は温度の低い表面と塩分濃度の低い内部で先に生じ、中間層は遅れて凍結する。このとき、上下が凍結層に挟まれているので凍結時の圧力の逃げ場がなくなり、劣化が生じる。

検証：本メカニズムに関しては、塩分濃度と温度分布を考慮する必要があり、表面からある程度深部までの範囲を想定して解説されている。一方、今回の実験でスケールリングが多かったのは塩分の浸入が浅い条件であり、試験体のごく表層の劣化と捉えられる。また、試験体が小さいことから、図-2に示すようなゆっくりとした温度降下の条件では、試験体内部の温度は溶液温度とほぼ同じになり、試験体内はほぼ様な温度分布と考えられる。

塩分浸入が浅い条件での凍結の模式図を図-11に示す。温度が低下し、〈1〉試験体の温度が0℃を下回った段階で内部の水が凍結する（この段階では塩水はまだ凍結しない）、次に、〈2〉外側の塩水が凍結し、最後に、〈3〉表層部の薄い部分が凍結すると考えられる。〈3〉の凍結時には上下部分が既に凍結していて余剰水の逃げ場が無くなり、スケールリングが発生する。一方、試験体の内部にも塩化物イオンが存在する条件では、〈1〉が生じにくく、凍結は外部から内部に徐々に進行するので、余剰水の圧力は内部へと順次逃げていき、劣化は生じにくい。このように、層間凍結説をごく表層の現象として捉えることで、今回の実験結果を説明することが可能と考える。

以上のように、今回の実験では、凍結融解試験開始時点での塩水浸入条件でスケールリング量が大きく変わる結果が得られた。この結果については層間凍結説が説明しやすいと考えられた。

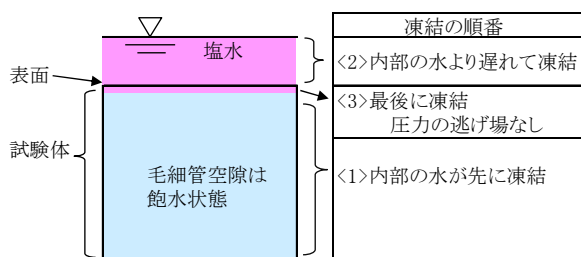


図-11 塩水の浸入が浅い条件での試験体の凍結

6. まとめ

凍害によるコンクリートのスケールリング劣化のメカニズムを探るため、モルタル配合で試験体を作製し、前養生の条件を種々に変え、塩水の中での凍結融解試験を実施

した。その結果、以下の結果を得た。

- (1) 試験開始時に、毛細管空隙が水で飽和されている条件ではスケールリング量が多く、毛細管空隙に塩水が浸入した、あるいは短時間で浸入しうる養生条件ではスケールリング量が少なくなった。
- (2) 塩水が凍結する場合は、溶液中に純氷が形成されていき、未凍結の溶液中の塩分濃度が上昇し、それによって凝固点降下がさらに進むこと、またその凝固点降下は、飽和水酸化カルシウム溶液中でも同様に生じることを確認した。
- (3) スケールリング劣化のメカニズムに関しては、これまでにいくつかの説が提案されているが、(1)の実験結果は主に層間凍結説で説明が可能と考えられる。
国内において、スケールリングの試験方法と、その結果を用いた判定の基準は必ずしも確立されていない。今後さらに、劣化メカニズムの解明と、スケールリング劣化への対応策について、検討を進める必要がある。

参考文献

- 1) コンクリート標準示方書〔設計編〕，土木学会，2012.12
- 2) 庄屋征美，月永洋一，阿波稔，原忠勝：塩化物の影響を受けるコンクリートのスケールリング発生過程における歪み挙動に関する2,3の検討，セメントコンクリート論文集，No.54，pp.370-375，2000
- 3) 高科豊：コンクリートのスケールリングにおける蓄積された融雪剤の希釈的な特性と劣化の数量的考察，コンクリートの凍結融解抵抗性の評価法に関するシンポジウム論文集，pp.19-22，2006
- 4) T. C. Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of the American Concrete Institute, Vol. 16, No. 4, pp.245-272, 1945
- 5) Verbeck, G.J. and Klieger, P. : Studies of Salt Scaling of Concrete, Highway Research Board, Bulletin, No.150, pp.1-13, 1957
- 6) Pigeon, M. and Pleau, R. : Durability of Concrete in Cold Climates, E&FN Spon, pp.11-30, 1995
- 7) Valenza II, J.J. and Scherer, G.W. : Mechanism for Salt Scaling, J.Am.Ceram. Soc., Vol.89, No.4, pp.1161-1179, 2006
- 8) Stark, J. and Wicht, B. (訳者：太田利隆，佐伯昇)：コンクリートの耐久性，p.180，社団法人セメント協会，1999
- 9) 遠藤裕丈，田口史雄，嶋田久俊：養生と乾燥日数が異なるコンクリートの凍害と塩害の複合劣化特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, NO.1，2002