

なぜ、塩化物水溶液はコンクリートの凍害劣化を促進させるのか？

材 料 研 究 室

1. はじめに

北海道のような寒冷地におけるコンクリート構造物は、冬に繰り返し受ける凍結融解作用の影響で、微細ひびわれや表面剥離（写真 - 1）などの被害を受けます。これは凍害と呼ばれ、寒冷地におけるコンクリートの典型的な劣化現象です。

軽微な凍害では、主に美観や第三者影響度（剥落したコンクリートが人などに傷害を与える影響）について問題となります。さらに凍害が進行しますと、コンクリート内部の組織破壊が促進されてコンクリートへ水（塩水）や空気が浸透しやすくなりますので、凍害と塩害（鉄筋腐食など）の複合劣化が発生し、構造物の安全性能に影響を与えることもあります。

凍害の主な要因は、外部からコンクリートへ供給される水です。水は、凍結して氷になると体積が約 9 % 膨張します。このため、コンクリートが凍結しますと供給された水が凍結し、膨張圧が発生します。また、コンクリート組織中の毛細管を流動する水が凍結し、毛細管破壊が発生します。

また、低温下でコンクリートの凍結が継続されても、日中、コンクリート表面が直射日光を受けるとその面は融解します。この現象が繰り返され、コンクリートは凍結融解作用を受けます。すると、コンクリート組織には膨張圧が繰り返し作用しますので、劣化が促進され、やがて表面剥離などの被害が発生します。



写真-1 橋台コンクリートの凍害（表面剥離）

一方、沿岸地域や、塩化物系の凍結防止剤が散布される地域では、塩化物水溶液(以下「塩水」)がコンクリートへ供給されます。塩水は、一般の水とは異なりコンクリートの凍害を著しく促進させる特徴を有しています。この事実は、実験的には証明されていますが、そのメカニズムは非常に複雑で、これまで種々のメカニズム（説）が提唱されていますが、その全容は今日に至ってもまだ完全に解明されておりません。

本文では、提唱されている多くのメカニズム（説）のうち、一般に広く知られている主要なものについて平易に解説したいと思います。

2. 塩水が凍害劣化を促進させるメカニズム¹⁾

2.1 浸透圧の影響

図 - 1 は、塩水で飽和された空隙間のペーストをモデル化したものです。水が凍結して氷になるには、まず、氷の芯となる「氷晶核」が形成されなければなりません。この核は、水の集合体が大いほど形成されやすくなります。このため、氷の形成は大きな細孔（コンクリート中の小さな空隙）から開始されます。しかし、塩水の存在でモル濃度が高まり、凍結温度が低下する現象が生じるため、すべての水は凍りません。冷却によって塩水に氷が析出すると、水（溶媒）が減少するため、残留する塩水の濃度は増加します。この結果、氷が形成されなかった小さな細孔との間に濃度差が発生しますので、小さな細孔の水が毛細管などを経由して濃度の高い大きな細孔へ移動（拡散）する浸透圧が

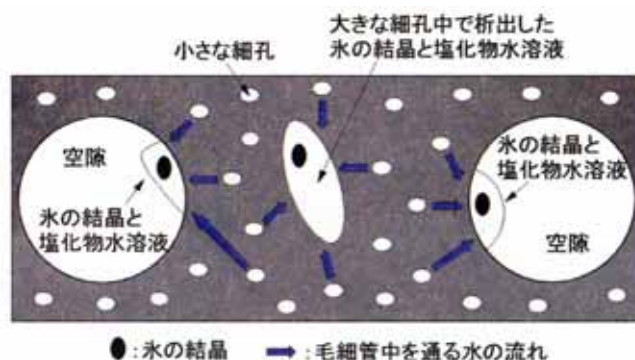


図-1 塩水存在下での浸透圧の影響（概念図）

発生し、コンクリートの組織に影響を与えると考えられています。

図 - 2 に示すように、塩分濃度が高くなりますと、形成される氷が少なくなりますので、水の凍結による膨張水圧は減少し、膨張圧が細孔の水を外へ押し出す力は少なくなります。逆に濃度差が生じますので浸透圧は増加し、毛細管を通して細孔の水が濃度の高い塩水へ引き寄せられる力は大きくなります。凍害は、この膨張水圧と浸透圧の総圧が最も高いとき（図中：塩分濃度が A % のとき）に著しく促進されると言われています。この濃度（A %）は、おおむね 2 ~ 4 % であることが実験的に確認されています。

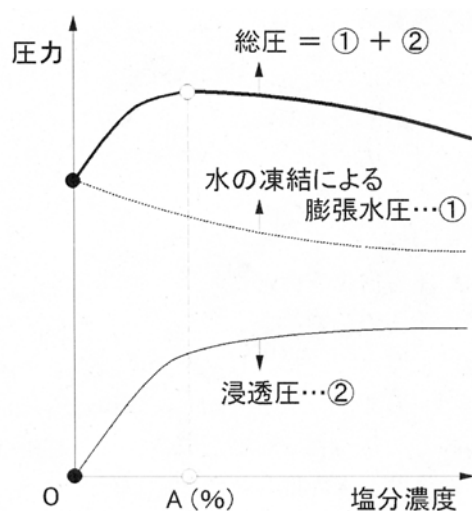


図 - 2 細孔溶液の凍結時に発生する圧力の仮説曲線

2.2 層間凍結による応力の影響

図 - 3 に示すように、コンクリートの表面から内部へ塩水が浸透しますと、塩分濃度勾配が発生します。濃度は、表面に近い方が大きくなります。また、塩分の存在により、融点が 0 より低くなる氷点降下が発生します。氷点降下は、表面の方が大きくなります。

コンクリートの凍結は、表面から内部へ冷気が伝達されることにより行われますので、表面は急激に温度低下し、内部はゆっくり冷却されます。したがって、コンクリートの温度分布は図のようになり、最も低い温度は表面に発生します。このため、温度分布と氷点降下の複合作用の影響で、表面と内部では氷が形成されるのに対し、その中間は温度が氷点に達しないため、未凍結のままの状態になります。中間も、やがて冷却の進行によって凍結しますが、既に凍結された表面と内部によって拘束されているため、中間では水の流動が妨げられてしまいます。このため、中間では過大な膨張圧が発生し、この膨張圧が表面に作用して、表面

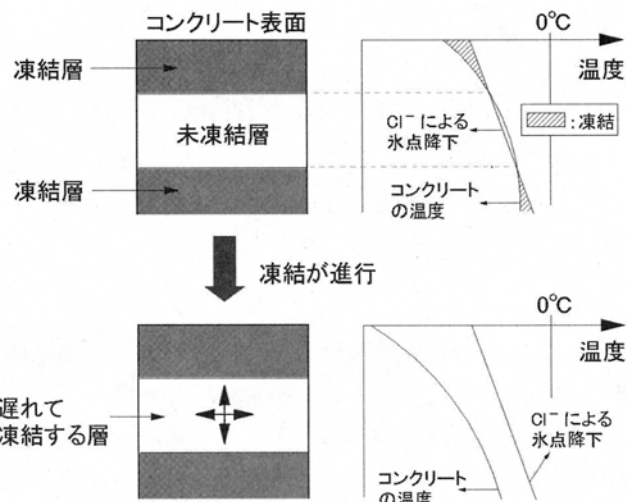


図 - 3 塩分の作用による層間凍結

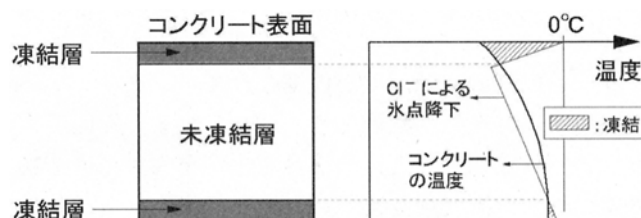


図 - 4 現場コンクリートの層間凍結

に剥離が発生すると考えられています。

図 - 4 に示すように、現場コンクリートの場合は、表面に付着する塩分は雨水で洗い流される傾向にありますので、表面では低く、表面から深さ約 1 cm 箇所まで最大になるような濃度分布が形成されます。このため、最低温度がやや高くても（0 以下が条件）、濃度が低い表面では容易に氷が形成されますので、層間凍結状態が形成されます。現場では、コンクリート組織が殆ど損傷を受けていないにもかかわらず、表面の薄層が多く剥離している現象がよくみられます。この限りでは、劣化現象とメカニズムが一致しています。しかし、層間凍結現象が表面からどの深さで生じているかについては明らかになっておりません。

2.3 熱衝撃による影響

凍結防止剤（塩化ナトリウム）が水（氷膜）で覆われたコンクリート表面に散布されると、表面は急激に温度低下します。これは、塩化ナトリウムが水に溶けて吸熱反応を起こし、コンクリートから熱を吸収するためです。この急激な温度低下で、表面には温度応力が発生します。これがコンクリートの引張強度を上回るとひびわれが生じ、劣化に至る可能性があります。

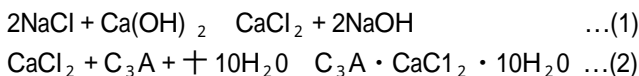
特に、コンクリート表面に塩水が散布されると、吸熱が繰り返されますので、熱衝撃の影響で微細なひび

われ（マイクロクラック）が多く発生し、激しい劣化が観察されることもあります。

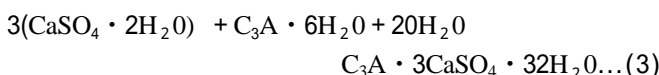
2.4 コンクリート組織に及ぼす化学的な影響

これは「塩化物水溶液中の成分」と「コンクリートの組織を形成する成分」との化学反応によって復塩が生成され、この復塩によって組織が破壊されるというのですが、塩化物の種類によって反応式が異なるなど、復塩の生成プロセスは非常に複雑です。ここでは、凍結防止剤として広く使用されている塩化ナトリウム水溶液（NaCl）を例にとり、解説します。

NaCl がコンクリートへ浸透しますと、式(1)のように NaCl とコンクリート組織を形成する水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）が反応し、塩化カルシウム（CaCl₂）が生成されます。このため、NaCl が浸透した表面付近は水酸化カルシウムが溶出し、強度が低下します。すると、凍結による水の膨張圧に対する抵抗性が低下し、劣化が促進されやすくなります。ここで生成された塩化カルシウムは、式(2)のようにセメント中の C₃A(3CaO・Al₂O₃)と反応し、フリーデル氏塩と呼ばれる結晶(C₃A・CaCl₂・10H₂O)を生成します。



また、コンクリート組織中にはモノサルフェートと呼ばれる結晶(C₃A・CaSO₄・12H₂O)が存在します。これは、コンクリートを練り混ぜた時に起こるセメントの水和反応の過程で得られる結晶です。式(2)でフリーデル氏塩が生成される際、モノサルフェートから C₃A と CaSO₄ が遊離します。遊離した CaSO₄ は、式(3)のように C₃A と反応し、エトリンガイトと呼ばれる結晶(C₃A・3CaSO₄・32H₂O)を生成します。エトリンガイトへの結晶変化は体積膨張を伴います。このため、結晶の膨張圧で組織が破壊されると言われています。



3. 当研究室における塩水による凍害劣化抑制対策に関する研究の現状^{2) 3) 4)}

北海道内の道路構造物（橋梁など）においては、凍結防止剤が大量に散布されるようになってから10年程度しか経過しておりませんので、現在のところ、凍結防止剤による凍害劣化はまだ顕在化しておりません。しかし、今後も継続される凍結防止剤の大量散布に

よって、将来、凍害と塩害の複合作用による構造物の劣化が大きな社会問題になることが危惧されています。

近年では、凍結防止剤を塩化物ではない新たな物へ切り替えようとする動きもありますが、現在のところ、塩化物系凍結防止剤（塩化ナトリウム）が最も経済的であること、塩化物は、最終地点である海洋に入った場合も、海洋汚染の心配が比較的小さい安全なものと考えられていることから、塩化物系凍結防止剤の散布は当面引き続き行われると考えられます。

当研究室では、塩水および凍結融解作用によってコンクリートの内部で発生する圧力や応力に対して高い耐久性を有するコンクリートの配合について研究を行っています。我が国の社会資本整備は、建設ピークの時代から管理・保全を中心としたストック・マネジメントの時代へと移行しつつあります。今後、少子高齢化による労働力の低下、財政難や投資余力の低減が予測される中、コスト縮減に努め、コンクリート構造物を効率よく良い状態に長期的に維持し、大切に使うという視点が必要になってきます。このため、長期の耐久性に着目して試験を行っています。

当研究室では、コンクリート表面に塩水を張って、1日1サイクルの凍結融解作用を与えて剥離状況の観察を行う ASTM-C-672 に準拠して試験を行っています。これは、表面剥離抵抗性の評価に適している試験です。しかし、剥離の度合や剥離量について明確な規定および限界値(しきい値)が規定されていないため、評価が難しいこと、実験室の環境が実構造物における環境を「完全に」再現しているとは言えないため、実験室における結果と現場構造物における劣化過程との相関性が明らかにできないので評価が難しいなど、試験法に関する問題も残されています。当研究室では、この問題についても研究を行っております。

図-5は、当研究室で実施した試験の結果の一例で、コンクリートの表面に塩水（濃度3%）を張って、1日1サイクルの凍結融解作用を600サイクル与えて、剥離量の測定、劣化状況の観察を行ったものです。300サイクルまでは、水セメント比（W/C）が大きい方が剥離量は多い傾向にあります。剥離は、モルタル表面が薄皮状に剥げ落ちるように発生しています。ところが、500サイクルの段階では、水セメント比が小さい方で一気に剥離が発生しました。この段階では、剥離はモルタル表面ではなく、モルタルと骨材との界面の付着が失われ、粗大なモルタルの塊が大きく剥落するように発生しています。このことから、300サイクルと500サイクルでは劣化パターンが異なると考えられます。こ

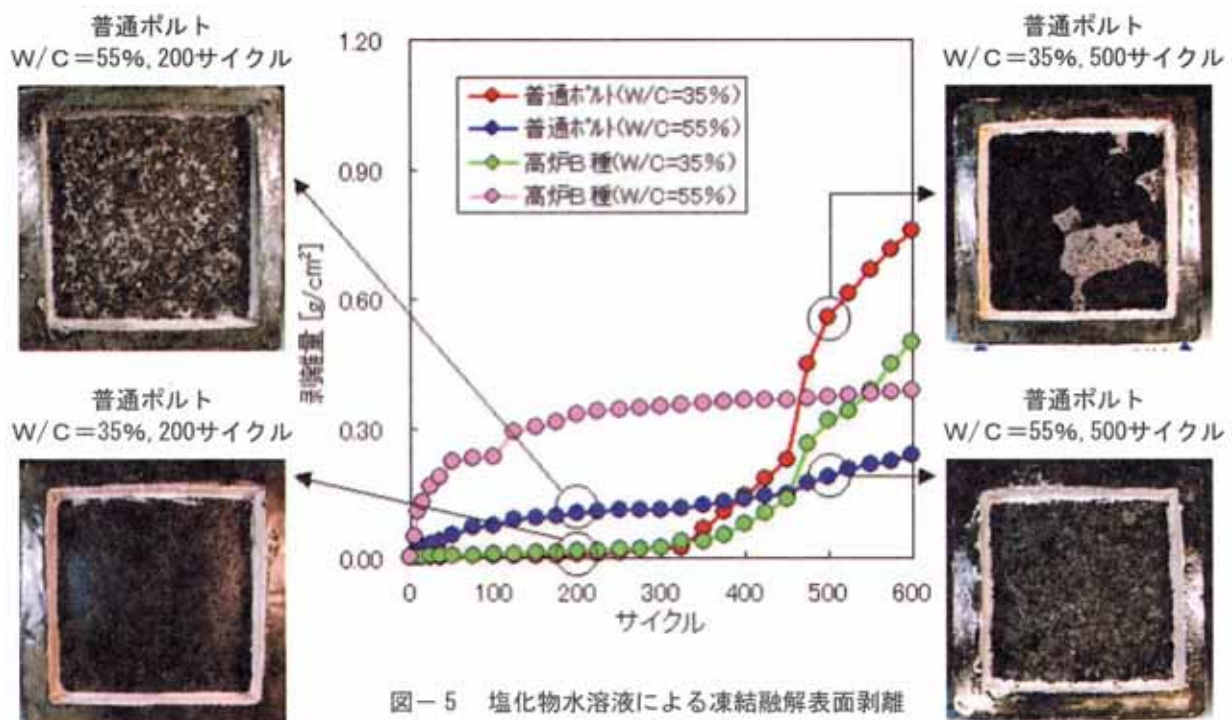


図-5 塩化物水溶液による凍結融解表面剥離

の原因は現在調査中です。

一般に、水セメント比を低減させてコンクリート全体の強度を高め、密実な組織を得ることで高い耐久性が得られると言われています、しかし、この結果は、塩化物による長期の凍結融解抵抗性を確保するために、水セメント比を大きく低減させるだけでは、対策としてまだ不十分であることを示しています。また、水セメント比の大幅な低減は、セメント量の増加による収縮ひびわれや、コスト、ワーカビリティへも影響するなど、現実的ではない一面もあります。

そこで、現在は、図-5の試験結果を踏まえ、水セメント比を50%台に維持し、水セメント比を変化させずに密実な表面組織を得ることができると言われている「繊維型枠」の効果について研究をはじめています。これは、型枠のせき板に設置した透水性の繊維がコンクリート表面付近の水分を吸収し、型枠外へ排出することで表面付近の水セメント比の低減が図られるというもので、表面組織の密実化による圧力や応力に対する抵抗性の向上、凍害の要因となる塩水の浸透の抑制を期待した試験です。また、防水剤（混和剤）による効果の検討、新材料および新工法による検討も予定しています。

一方、塩化物による凍害劣化に及ぼす環境条件の影響についても研究を行っております。現在は、コンクリートの含水、乾燥など自然状況による影響の検討、さらに、表面剥離した道内のコンクリート構造物から

実際に試料を採取してカルシウムの溶出状況やエトリンガイトの生成状況を調べ、コンクリートの劣化状況について調査をはじめています。

今後は、さらに、これら対策工法をもとに試験施工を行って追跡調査を行うとともに、対策工法によるライフサイクルコストへの影響に関する研究も予定しています。

(文責：遠藤 裕丈)

参考文献

- 1) 例えば:Jochen Stark ; Dauerhaftigkeit Von Beton, Weimar,20.November 1995
- 2) 融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会 報告書,pp.129,日本コンクリート工学協会,1999.11
- 3) 池田憲二 ; 積雪寒冷地における橋梁維持管理,橋梁と基礎,pp.77,2001.8
- 4) 遠藤裕丈,熊谷守晃,嶋田久俊 ; 凍結防止剤浸漬下におけるコンクリートの長期凍結融解劣化挙動,開発土木研究所月報,pp.2,2001.1