

論文 凍害あるいは中性化を受けたコンクリートの塩化物イオン浸透性

竹田 宣典*1・十河 茂幸*2

要旨：凍害あるいは中性化と塩害の複合劣化現象を把握することを目的として，凍結融解作用によって劣化したコンクリートおよび中性化が進行したコンクリートの塩化物イオンの浸透性に関する評価を行った。その結果，以下のことが明らかになった。(1) 凍結融解を受けたコンクリートの塩化物イオンの見かけの拡散係数の増加率は，相対動弾性係数により推定が可能である。(2) 中性化したコンクリート中の塩化物イオン浸透量は，水セメント比が大きい場合，中性化が進行していないコンクリートと比べて，表面部では少なく内部では多くなる傾向があり，見かけの拡散係数が大きくなる場合があることが確認された。

キーワード：凍結融解，中性化，複合劣化，塩化物イオン，拡散係数，細孔容積

1. はじめに

コンクリート構造物は，実環境においては塩害，凍害，中性化などの複合的な劣化作用を受ける場合がある。このような環境に構造物を建設する場合，設計時の耐久性照査において，複合劣化を考慮した劣化予測を行う必要があるが，これらの劣化の進行については十分に明らかにされていない。これまでの多数の調査・研究を総合した結果，土木学会コンクリート標準示方書などでは，結合材の種類，水セメント比，環境条件が定めれば，それに対応した見かけの拡散係数を用いて塩化物イオンの浸透量を推定する方法が示されている。しかしながら，凍結融解作用や中性化の影響を受ける場合の塩化物イオンの浸透性については，いくつかの研究報告はあるものの¹⁾，現状では十分なデータの蓄積はなされておらず，その推定方法は示されていない。そこで，本研究では凍結融解作用によって劣化したコンクリートあるいは中性化が進行したコンクリートの塩化物イオンの浸透性について把握することを目的として，促進的に凍害劣化あるいは中性化させたコンクリートについて塩分浸透試験を行い，定量的な評価を行った。

2.1 実験概要

実験は以下の2つのシリーズについて行った。

- ・実験：凍結融解繰り返しを受けたコンクリート中への塩化物イオン浸透性の把握
- ・実験：中性化が進行したコンクリート中への塩化物イオン浸透性の把握

実環境では，凍結融解作用と塩分浸透あるいは中性化と塩分浸透は同時に作用するが，本研究では，劣化作用の与え方を単純化するために，凍結融解作用あるいは中性化を促進的に進行

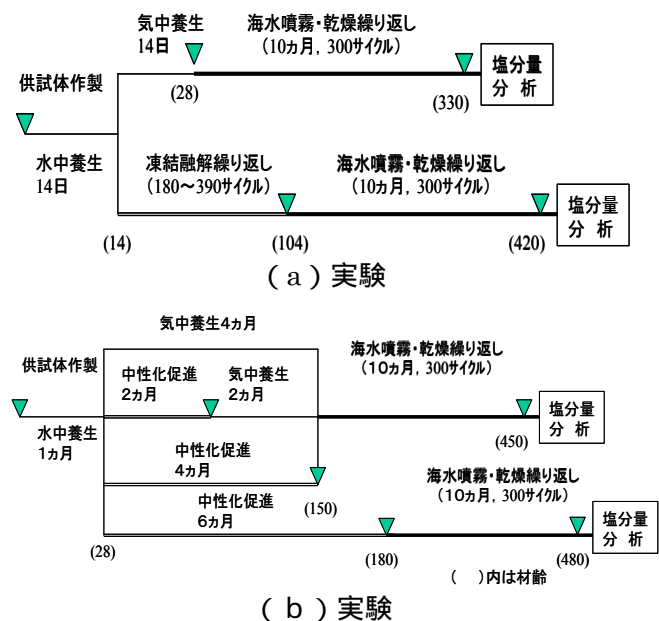


図 - 1 実験の手順

2. 実験方法

- * 1 (株)大林組 技術研究所 土木構造・材料研究室 主任研究員 博士(工学)(正会員)
 * 2 (株)大林組 技術研究所 土木構造・材料研究室 室長 工博(正会員)

させた後、塩化物イオンを浸透させた。それぞれの試験の順序を図 - 1 に示す。

実験 1 では、土木学会規準（JSCE G 501）に準拠した凍結融解試験を材齢 14 日より開始し、繰り返し回数を変化させることにより、劣化程度に差をつけた。その後、10 ヶ月間（300 サイクル）の海水噴霧・乾燥繰り返し試験（以下、海水噴霧試験と略記）を行い、塩化物イオンの浸透量を測定した。比較として、凍結融解作用を受けないコンクリートについても海水噴霧試験を行った。海水噴霧試験は、海水噴霧（塩素イオン濃度:1.8%人工海水、噴霧量:200ml/m²/hr、温度:30℃）12 時間、高温乾燥（温度:40℃、相対湿度:60%）12 時間を 1 サイクル/日とし、塩化物イオンを供給させた。

実験 2 では、材齢 28 日より 2 ヶ月、4 ヶ月、6 ヶ月間の中性化促進試験（温度:30±2℃、相対湿度:50±3%、CO₂ 濃度:5±0.5%）を行い、中性化の進行程度に差をつけたコンクリートについて、10 ヶ月間（300 サイクル）の海水噴霧試験を行い、塩化物イオンの浸透量を測定した。比較として中性化促進を行っていないコンクリートについても海水噴霧試験を行った。

2.2 供試体

供試体は、実験 1 では断面 100×100mm、長さ 400mm の角柱とし、実験 2 では、側面をエポキシ樹脂によりコーティングした直径 150mm、長さ 150mm の円柱供試体を用いた。

コンクリートの配合および性質を表-1に示す。水セメント比は 40%、50%、60%とし、空気量は、実験 1 では 2±1%および 6±1%とし、

実験 2 では 6±1%とした。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は陸砂（表乾密度:2.60g/cm³、吸水率:2.07%）、粗骨材は砕石（表乾密度:2.66 g/cm³、吸水率:0.86%）、混和剤はリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を用いた。

2.3 評価項目・評価方法

評価項目・評価方法を表-2に示す。実験 1 では凍結融解試験時に動弾性係数、質量変化を測定し、実験 2 では中性化促進試験終了後に中性化深さを測定した。その後、海水噴霧試験終了後にコンクリート中の塩化物イオン量を測定し、その分布から見かけの拡散係数を計算した。また、実験 2 では海水噴霧試験の前に、水銀圧入式ポロシメータにより、表面から深さ 10mm までの部分の細孔容積を測定した。

表 - 2 評価項目・評価方法

試 験	評価項目	評価方法
凍結融解試験	動弾性係数	凍結融解繰り返し回数が 30 サイクル毎に測定し、それぞれの変化率で評価
	質 量	
中性化促進試験	中性化深さ	供試体の割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、凍結融解試験後のスケリングした表面を基準として、変色しない部分の深さを測定
海 水 噴霧・乾燥繰り返し試験（海水噴霧試験）	塩化物イオン量	表面から深さ 20mm 毎に採取した試料について、JCI-SC4 により全塩化物イオン量を測定。塩化物イオン量の分布から、Fick の拡散方程式における見かけの拡散係数を計算
	総細孔容積	表面から 10mm の位置における半径 1.8～150,000nm の細孔容積を測定

表 - 1 コンクリートの配合および性質

記号	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg / m ³)		実験				実験		
				水	セメント	スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)		スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
								材齢 14 日	材齢 28 日			
40-2	15	40	45.0	166	415	6.0	2.3	54.6	59.4	-	-	-
40-6						10.0	6.8	37.1	41.2	11.0	6.1	42.1
50-2		50	47.0		322	9.0	1.3	40.0	44.0	-	-	-
50-6						16.5	6.6	30.5	33.2	15.0	6.4	36.1
60-2		60	49.0		277	7.5	2.3	31.2	35.0	-	-	-
60-6						15.0	6.8	23.7	26.4	15.0	6.1	28.8

3．実験結果

3.1 凍結融解作用を受けたコンクリートの塩化物イオンの浸透

(1) 凍結融解作用による劣化程度

実験Ⅰにおける凍結融解試験時の相対動弾性係数の変化を図 - 2 に示す。凍結融解終了後の海水噴霧開始時における相対動弾性係数(RED)は21～91%の範囲にあり、質量減少率は3.8～5.6%の範囲にあった。いずれの配合のコンクリート表面にも、粗骨材が表れる程度のスケーリングが発生していた。

(2) 塩化物イオンの浸透性

海水噴霧試験 300 サイクル終了後の塩化物イオンの浸透量分布を図 - 3 に示す。表面部(表面～20mm)の塩化物イオン量は、凍結融解作用を受けた場合、水セメント比(W/C)および空気量に係わらず、凍結融解作用を受けない場合に比べて少ない傾向があった。深さ 30mm より深い位置の塩化物イオン量は、空気量が多い(6～7%)場合は、凍結融解作用の有無により大きな差はないが、空気量少ない(1～3%)場合は、W/C が 50% 以上の時、凍結融解作用を受けた方が受けない場合に比べて2～3 倍程度多くなった。

凍結融解作用を受けた場合、表面部の塩化物イオン量が凍結融解作用を受けない場合に比べて小さくなるのは、スケーリングに伴い、相対的に試料中の粗骨材の容積比率が多くなっているためと考えられる。また、空気量が少なく W/C が 50%以上である場合に、深さ 30mm より深い位置の塩化物イオン量が多くなるのは、RED が 40%以下にまで低下していることから、内部に微細なひび割れが発生し、塩化物イオンが内部まで浸透し易い組織となったためと考えられる。

(3) 塩化物イオンの拡散係数

塩化物イオンの分布より求めた凍結融解作用を受けた場合と受けない場合の見かけの拡散係数を図 - 4 に示す。W/C が 40%で凍結融解試験後の RED が 80%以上のコンクリートでは、凍結融解作用の有無による拡散係数の差異はほとんどないが、W/C が 50%以上で凍結融解試験後の

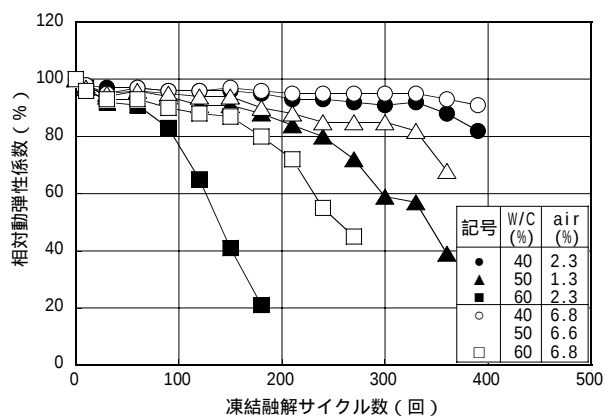


図 - 2 凍結融解試験時の相対動弾性係数の変化

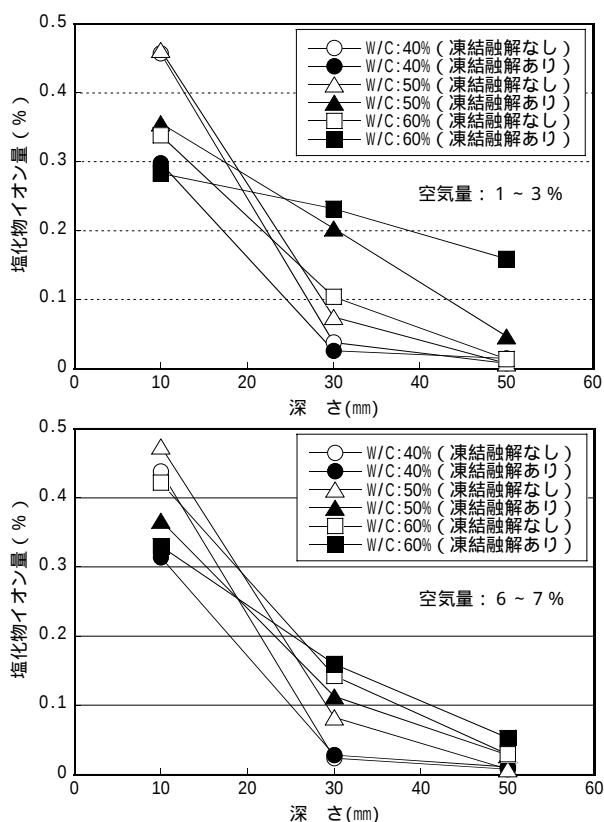


図 - 3 海水噴霧試験後の塩分分布(実験)

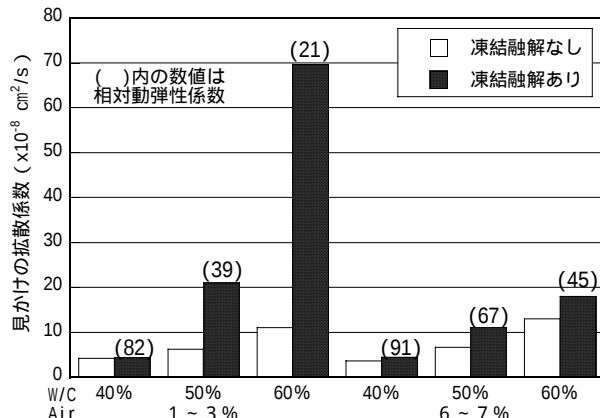


図 - 4 凍結融解作用後の塩化物イオンの見かけの拡散係数

REd が 80%以下のコンクリートでは、凍結融解を受けた場合の見かけの拡散係数は、凍結融解を受けない場合に比べて大きくなる。W/C が大きく、空気量が小さく、REd の低下が大きいほど、両者の差異は大きくなった。

凍結融解作用を受けない場合の見かけの拡散係数 (Do) に対する同一配合の凍結融解作用を受けた場合の見かけの拡散係数 (Dc) の比と相対動弾性係数 (REd) の関係を図-5に示す。空気量が 6～7%の場合,REd が 40%以上の範囲において,REd が低下しても拡散係数比は著しく大きくなることはないが,空気量が少ない(1～3%)場合,REd が低下すると拡散係数比は著しく大きくなる。これら関係を近似式で表すと,式(1),(2)のようになる。以上より,凍結融解作用による劣化が進行すると,塩化物イオンの浸透が速くなるために,複合劣化の影響を考慮する必要があると考える。

$$Dc/Do = e^{0.021(100 - REd)} \quad (\text{空気量 } 1\sim3\%) \quad (1)$$

$$Dc/Do = e^{0.009(100 - REd)} \quad (\text{空気量 } 6\% \text{程度}) \quad (2)$$

3.2 中性化を受けたコンクリートの塩化物イオン浸透性

(1) 中性化の進行程度

実験における海水噴霧試験前の中性化深さを図-6に示す。いずれの配合においても,中性化促進期間に伴ない中性化深さは増加し,促進期間 6 ヶ月後における中性化深さは,

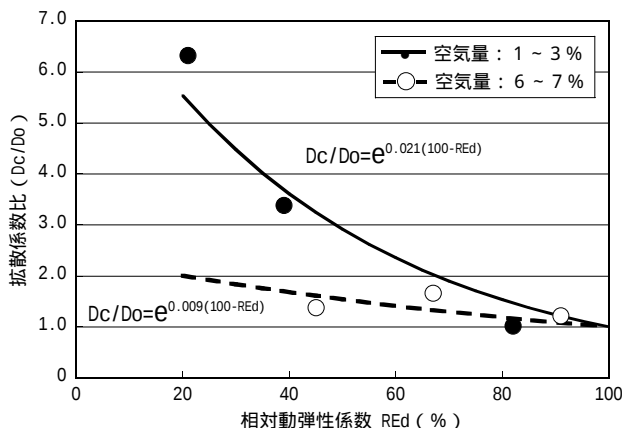


図-5 相対動弾性係数と拡散係数比の関係

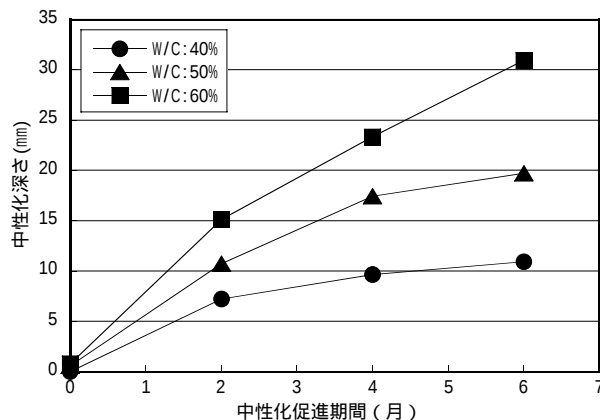


図-6 海水噴霧試験前の中性化深さ

W/C40%の場合約 10mm, W/C50%の場合約 20mm, W/C60%の場合約 30mmであった。なお,気中養生したコンクリートでは,いずれの配合においても中性化は進行していなかった。

(2) 塩化物イオンの分布

中性化促進試験を 0,2,4 および 6 ヶ月間行ったコンクリートの海水噴霧試験実施後の塩化物イオン量の分布を図-7に示す。いずれの配

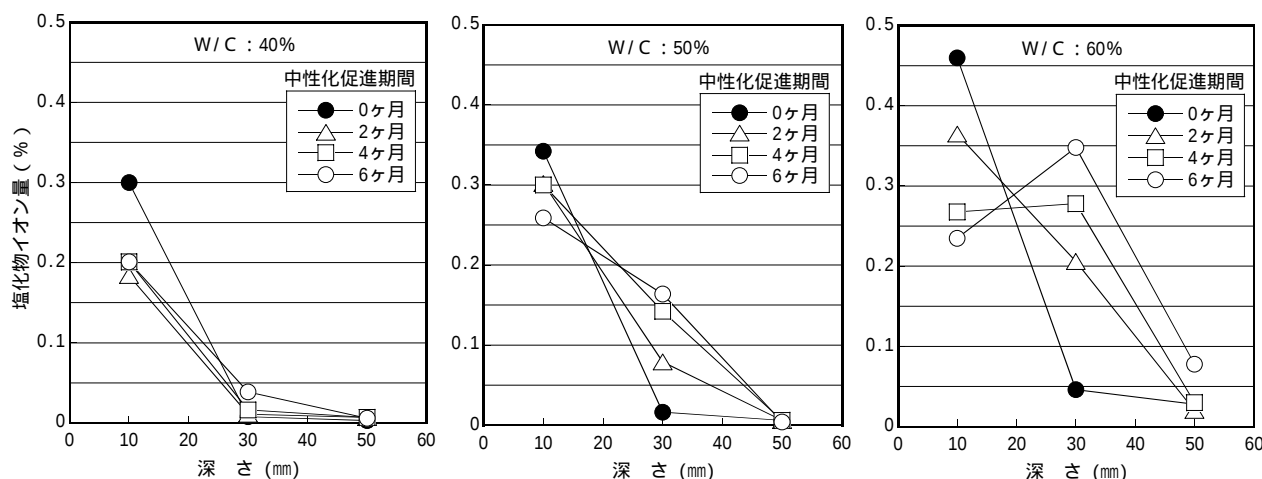


図-7 海水噴霧試験後の塩化物イオン分布

合においても、中性化が進行しているコンクリートの表面部（表面～20mm）の塩化物イオン量は、中性化していない場合に比べて少なくなった。W/C40%の場合、中性化の進行程度により塩化物イオンの分布に大きな差異はないが、W/C50%および60%の場合は、中性化が進行しているほど、表面部の塩化物イオン量は少なくなり、深さ30mmの位置の塩化物イオン量が多くなる傾向が示された。この傾向は、W/Cが大きい方が著しく、W/Cが60%で、中性化促進を4ヵ月以上行い中性化が20mm以上進行している場合、深さ30mmの位置の塩化物イオン量は、深さ10mmの位置の塩化物イオン量より大きくなった。

小林らは、塩化物イオンを含んだコンクリートにおいて、中性化が進行すると、中性化のフロント部に塩化物イオンが移動し、表面部よりも内部の塩化物イオン量が多くなることを指摘しているが²⁾、中性化が進行したコンクリートに、後から塩化物イオンが浸透する場合にも、W/Cが大きい場合は、同様な塩化物イオンの分布となる場合があることが認められた。

（3）塩化物イオンの拡散係数

中性化深さと塩化物イオン分布より求めた見かけの拡散係数の関係を図-8に示す。濱田らは、海洋環境下におけるコンクリートの塩化物イオンの拡散係数は表面部と内部で異なることを指摘しているが³⁾、これと同様に、中性化部分と未中性化部分の塩化物イオン浸透性は異な

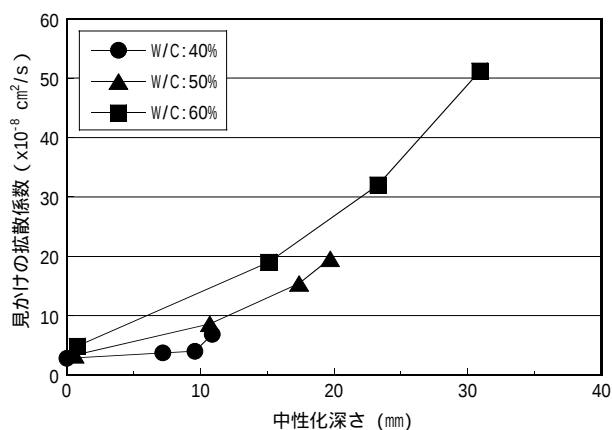


図-8 中性化深さと拡散係数の関係

る可能性があるが、本研究では中性化部分と未中性化部分を区別しないで、塩化物イオン量の分布から見かけの拡散係数を求めた。

図-7に示すように、中性化が進行したコンクリートほど、塩化物イオン量は、表面部で少なく内部で多くなる傾向があるために、見かけの拡散係数は増加する。W/C40%の場合は、中性化深さが10mm以下の範囲では、中性化の進行によって拡散係数は大きく変化しないが、W/Cが50%以上の場合は、中性化深さが20mm程度の時の拡散係数は中性化していないものの約5倍、中性化深さが30mm程度の時の拡散係数は中性化していないものの約10倍となった。

（4）細孔分布と塩化物イオン量の関係

中性化深さと表面部（表面～深さ10mm）の総細孔容積の関係を図-9に示す。既往の研究⁴⁾でも報告されているように、いずれのW/Cのコンクリートも、中性化の進行に伴い、中性化部分の総細孔容積は減少することが認められ、中性化によりコンクリートの組織は緻密化していると考えられる。

また、表面部の総細孔容積と塩化物イオン量の関係を図-10に示す。表面部の総細孔容積が少なくなると、表面から20mmの部分における塩化物イオン量は少なくなる傾向が認められる。したがって、中性化が進行した場合、表面部の塩化物イオン量が減少するのは、中性化に伴う総細孔容積の減少に起因するものと考えられる。しかし、W/Cが50%以上の場合、中性化の進行

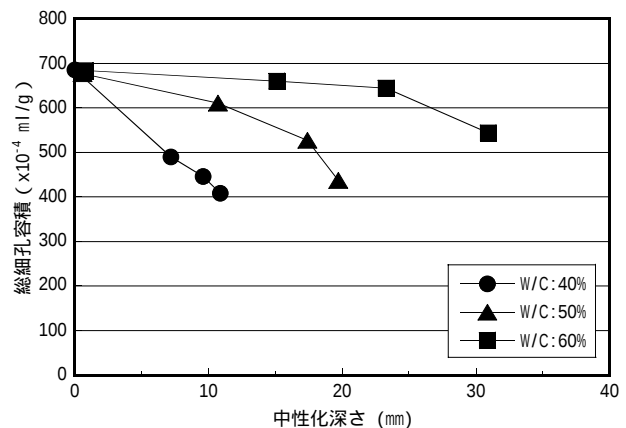


図-9 中性化深さと表面部の総細孔容積の関係

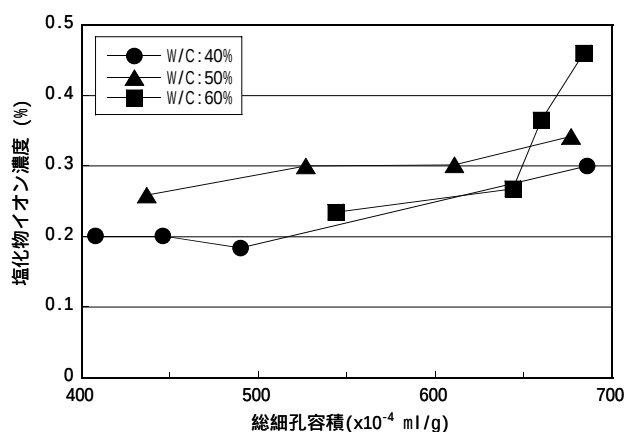


図 - 10 表面部の総細孔容積と塩化物イオン量の関係

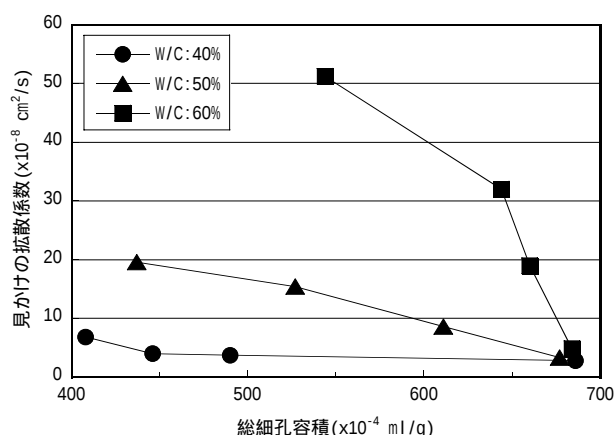


図 - 11 表面部の総細孔容積と見かけの拡散係数の関係

に伴い、深さ 30mm 位置の塩化物イオン量が増加した理由については明らかにできなかった。

表面部の総細孔容積と見かけの拡散係数の関係を図 - 11 に示す。W/C が 40% の場合、総細孔容積によって拡散係数は大きく変化しないが、W/C が 50% 以上の場合は、総細孔容積によって拡散係数は大きく変化している。このことは、総細孔容積のみによって拡散係数は一義的に決まらなことを示している。また、中性化したコンクリートに塩化物イオンが浸透する場合、W/C が高い場合、表面部の総細孔容積に減少に伴い、中性化部分から未中性化部分への塩化物イオンの移動が起こるものと推察される。

4. まとめ

実験の結果、以下のことが明らかになった。

(1) 凍結融解作用を受けたコンクリートの塩化物イオン浸透性は、空気量が 6% 程度の場合、相対動弾性係数が 40% 以上の範囲において、相対動弾性係数が低下しても、塩化物イオンの拡散係数は著しく大きくなることはないが、空気量が 1 ~ 3% の場合、相対動弾性係数が低下すると拡散係数は、著しく大きくなることが認められた。また、凍結融解作用による塩化物イオンの拡散係数の増加率は、空気量と相対動弾性係数の低下程度により予測が可能である。

(2) 中性化したコンクリート中へ塩化物イオンが浸透する場合、中性化によって表面部の組

織が緻密になっているために、表面部の塩化物イオン量は、中性化していないコンクリートに比べて少なくなるが、水セメント比が 50% 以上の中性化したコンクリートでは、深さ 30mm より深い部分の塩化物イオン量が、中性化していないコンクリートに比べて多くなることが認められた。その結果、中性化が進行した水セメント比 50% 以上のコンクリートでは、塩化物イオンの見かけの拡散係数が大きくなることが確認された。

参考文献

- 1) 立松和彦, 山崎順二, 山田優: 中性化と塩化物イオンの複合劣化作用に関する実験的研究, 複合劣化コンクリート構造物の評価と維持管理計画に関するシンポジウム論文集, pp.7 ~ 14, 2001
- 2) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.2, pp.69 ~ 82, 1990
- 3) 濱田秀則, R.N.Swamy: 種々の海洋環境下におけるコンクリート中への塩化物イオンの侵入過程および侵入量に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.11 ~ 22, 1996
- 4) 例えば, 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, NO.414 / - 12, pp.99 ~ 108, 1990