

論文 凍結防止剤による中性化した実構造物の塩分浸透特性

青山 實伸^{*1}・北川 勝明^{*2}・有馬 直秀^{*3}

要旨：中性化を生じたコンクリート中に塩分が浸透すると，短期間に中性化領域背面に移動することが供試体試験で確認されている。この事象を凍結防止剤の影響を受ける実際の構造物で検証するため，秋期に採取したコアの塩分濃度分布を詳細に調べた。表面付近の塩分濃度は，コンクリート表面の塩分濃度測定の可能性のある携帯型成分分析計にて適用性を検討し，成分分析計による測定を行った。その結果，コアの塩分濃度分布は，表層部の表面側が内部側より高く塩分濃度のピークは中性化領域背面にある凹凸形の分布形状になっていた。このことから，塩分は中性化領域から中性化領域背面に短期間に移動していると推察された。

キーワード：凍結防止剤，中性化，塩化物イオン濃度，携帯型成分分析計，塩分移動

1. はじめに

道路構造物の凍結防止剤による塩害が顕在化している。凍結防止剤による塩害は，路面水に溶けた塩化物イオン（以下，塩分）が，伸縮装置部等からの漏水等によってコンクリート表面に付着して浸透することで発生する。塩害の発生する部位は，塩分を含む路面水の影響を受ける箇所に特定される。凍結防止剤による塩害に対して効率的な調査や補修を実施するためには，コンクリート表面の塩分浸透範囲や塩分濃度を効率的に調査する必要がある。中性化が生じた部位では，コンクリート中に浸透した塩分は短期間に内部に移動することを，著者らは実構造物から作製した供試体試験によって確認している¹⁾。この事象を実際の構造物で検証する必要がある。

そこで，コンクリート表面の塩分濃度を短時間で測定できる携帯型成分分析計（以下，成分分析計）²⁾が市販されていることから，飛来塩分や凍結防止剤の影響を受けた構造物表面および凍結防止剤の影響を受けた構造物からコアを採取してその断面を用いて成分分析計の適用性を検討し，測定方法や測定値の精度を評価した。さらに，凍結防止剤の影響を受けた実構造物より秋期にコアを採取し，塩分濃度分布と中性化深さを詳細に調査した。この調査で，表面付近の塩分濃度の測定には成分分析計を活用した。調査結果に基づき，表面付近の塩分濃度分布の終冬期から秋期にかけての変化や，中性化深さと塩分濃度分布の関係を明らかにした。

2. 成分分析計による表面塩分濃度測定の適用性

2.1 成分分析計の概要

(1) 概要

成分分析計は，蛍光 X 線法を原理とする鉱物等の元素を計測することに活用されてきたが，近年，塩分等の軽

元素を測定できるようになっている。成分分析計は，バッテリー内蔵で持ち運びができ，直径 8 mm スポット範囲の蛍光 X 線強度より塩分濃度を検出でき，計測結果を時間 20 秒程度で直ちに知ることができる。成分分析計の計測状況を写真 - 1 に示す。

(2) 検量線の作成

成分分析計は，測定装置独自の塩分計測値（計測試料の質量率表示）を有するが，塩分濃度が異なる既知の試料を用いて検量線を作成し，検量線を設定することで塩分濃度を表示できる。塩分濃度が既知の試料は，150 μ m 未満のコンクリート粉末であり，JIS A 1154 電位差滴定法（以下，JIS 法）によって塩分濃度を計測している。設定した検量線を図 - 1 に示す。測定装置独自の塩分計測値との間に良好な相関が得られる。

2.2 現地測定による検討³⁾

(1) 実構造物での測定

飛来塩分と凍結防止剤によって塩分浸透の影響を受けている構造物のコンクリート表面の塩分濃度を測定した。測定対象とした構造物は，海岸部の飛来塩分の影響を受けた橋梁の桁と擁壁，凍結防止剤の影響を受けた橋梁の橋台・橋脚である。測定箇所数は 55 箇所であり，測定



写真 - 1 成分分析計による計測状況

*1 中日本ハイウェイ・エンジニアリング名古屋（株）金沢支店 道路技術部 博（工）（正会員）

*2 中日本ハイウェイ・エンジニアリング名古屋（株）金沢支店 道路技術部 構造技術課

*3 中日本ハイウェイ・エンジニアリング名古屋（株）金沢支店 道路技術部 構造技術課（正会員）

は12月～翌3月の塩分供給を受ける時期に実施した。

コンクリート表面にある塵埃や汚れや気泡には、塩分が多く付着している。そのため、まず表面無処理の状態を測定し、つぎに表面の汚れを0.5mm程度ディスクサンダーで研磨した後に測定を行った。計測は、60mm×60mm程度の範囲を4隅と中央の5測点で行った。計測後、ドリル法により深さ0～5mmの試料を採取し、JIS法により塩分濃度を分析し、成分分析計の測定結果と比較することによって評価した。凍結防止剤の影響を受ける橋梁の橋台・橋脚での測定は、研磨後のみとした。

(2) 表面処理法の評価

表面処理法の違い（無処理と研磨）とJIS法による塩分濃度測定値の比較を図-2に示す。塩分濃度の計測値には、測定点にある気泡中に蓄積している塩分の影響と考えられる非常に大きな値や、骨材の影響と考えられる著しく小さい値となるものがあった。これらの計測値は異常値であると考え、棄却検定によって除外することとした。計測値5点の棄却検定（Dixonの方法）により異常値を除き、残った計測値の平均値を測定値とした。棄却率は、無処理で12%、研磨後が10%である。無処理の測定値は大きく、バラツキも大きい。これは、塵埃や汚れ等に付着した塩分の影響が起因していると考えられる。研磨後に測定する方法によった測定値は、0～5mm深のJIS法の測定値に近くなっている。

(3) 測定方法の検討

研磨後の計測は1箇所5点で行ったが、異常値除去後においても計測値にはバラツキがある。各箇所の計測値の変動係数（標準偏差/平均値×100）の平均値は23%である。棄却検定時に除かれた計測値は、他の計測値の平均値との差が約1.5倍を超える場合が多かった。このことから、測定段階で各測点間の計測値の差が1.5倍を超える場合は、追加計測を実施し、各計測値間の差が1.5倍程度より小さい3点の計測値を得て、その平均を測定値とする方法を適用した。この方法を当初の計測結果に適用して、計測のシミュレーションを行った結果、平均計測回数は3.7点となり、計測総数を当初より27%削減でき、計測値の変動係数の平均値は19%に改善された。

(4) 測定値の評価

研磨後の塩分濃度測定値を上述の方法によって求め、0～5mm深のJIS法によって得られた測定値との関係をプロットすると図-3のようになる。現地測定での成分分析計の測定値はバラツキが大きく、約10kg/m³を超えるとJIS法による測定値に比べ大きい値になり、その差は拡大している。バラツキが大きい要因としては、塩分が供給される時期における測定であることが考えられる。この結果、試験室でのコアによる測定によって測定方法を再評価を行う必要があると考えた。

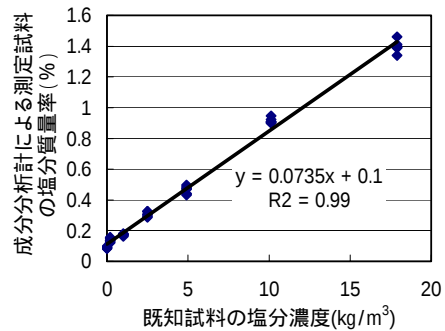


図-1 設定した検量線

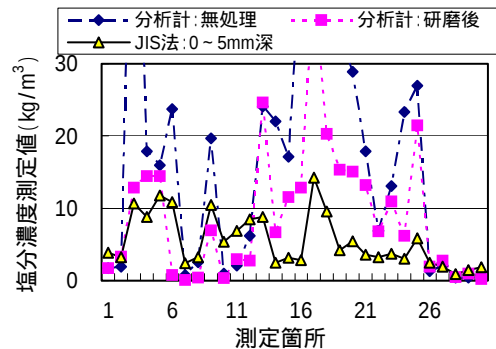


図-2 表面処理の違い JIS 法による測定値の比較

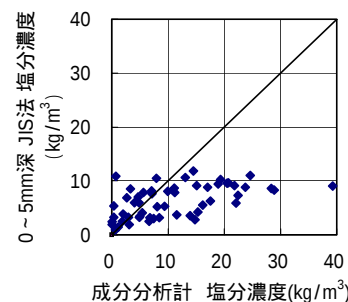


図-3 現地測定での成分分析計と JIS 法の測定値の関係

2.3 コア測定による検証

(1) 検証概要

試験室で凍結防止剤によって塩分浸透の影響を受けたコアの断面を成分分析計で詳細に計測することで、現地測定によって得た表面処理法や測定方法の妥当性を検証し、測定値の再評価を行った。コアは、現地測定を行った凍結防止剤の影響を受けた橋梁の橋台・橋脚（7箇所）から秋期（10月14日）に地表より1.2mの高さより75mm径（長さ80mm程度）で採取した。そのうち2箇所は現地測定を実施した箇所の近傍（100～200mmの離れ）での採取である。コアを採取した橋梁は29年経過しており、コンクリートの主要配合を表-1に示す。

コアによる測定は、表面、深さ0.5～5mm間を0.5mm間隔、深さ5～60mm間を5mm間隔で行った。各深さの断面はディスクサンダーで切削して作製し、切削深さの管理は、ノギスとコアの重量測定を併用した。各断面で

の計測は、図 - 4 に示すように断面を 13 区画に分割し番号順に行った。各断面での塩分濃度測定値は、つぎの 2 種類の方法によった。最初の方法は、13 点の計測値を得て棄却検定 (Dixon の方法) により異常値を除き、残りの計測値の平均値を測定値とした (以下、13 点測定)。次の方法は、現地での測定方法と同様に計測値間の差が 1.5 倍程度より小さい 3 点の計測値を得た段階で、その平均を測定値とした (以下、3 点測定)。成分分析計の計測後、コアの切削粉や切断片を用いて表面からの深さ 5mm (採取試料約 40g) ごとの塩分濃度を JIS 法によって測定し、成分分析計の測定値と比較を行った。

(2) 表面処理法の検証

測定コアの 13 点測定によって表面、深さ 0.5~2.0 mm までの塩分濃度の変化の測定結果を図 - 5 に示す。図中の凡例の記号はコアを採取した橋台および橋脚の番号を示す (以下、同様)。この図より、表面の測定値は大きくなるが、0.5mm 以深のいずれの測定値も概ね安定した測定値が得られている。現地測定で評価した「表面の塵埃や汚れをディスクサンダーで 0.5mm 程度研磨して除去する」方法は妥当であったと考える。なお、図 - 5 (右) の塩分濃度は非常に大きな値であるが、値そのものの信頼性は低いことに留意する必要がある (図 - 3 参照)。

(3) 測定方法の検証

コアの最初 5 点の計測値を用い、棄却検定 (Dixon の方法) による異常値を平均値で除した値の分布を図 - 6 に示す。図より異常値は、計測値の平均値の約 1.5 倍を超える場合や 1/2 未満の場合が多い傾向にあり、現地測定での結果と同じ傾向を示す。従って、現地測定で評価した「1 箇所の計測値間の差が 1.5 倍程度より小さくなる 3 点の計測値を得て、その平均値を測定値とする」方法は妥当であり、この方法を適用することによって測定の効率化を図ることができる。

(4) 測定値の再評価

成分分析計の測定値と JIS 法による測定値を比較し、現地測定の測定値の再評価を行う。JIS 法は深さ 5mm ごとの測定であることから、平均測定深さや前後の測定値の境界測定深さ (測定値は前後測定値の平均値) と成分分析計の測定深さが一致する測定値を比較した。成分分析計による測定値と JIS 法による測定値の関係をプロットして図 - 7 に示す。成分分析計の測定値は、13 点測定と 3 点測定のもの示している。この図より、成分分析計と JIS 法の測定値の間には、バラツキを有するものの相関が認められ、成分分析計の測定値は JIS 法による測定値より大きい傾向を示す。13 点測定と 3 点測定の相関に優位差はなく、測定効率を考えると 3 点測定の方が良いと考える。この結果、成分分析計による測定では、塩分濃度 15kg/m³ 程度までであれば、その概略値を 3 点測定

方法によって把握できるといえる。

表 - 1 橋台・橋脚のコンクリートの主要配合

設計基準強度 (N/mm ²)	W/C (%)	セメント量 (kg/m ³)	Gmax (mm)
24	55.4	280	25

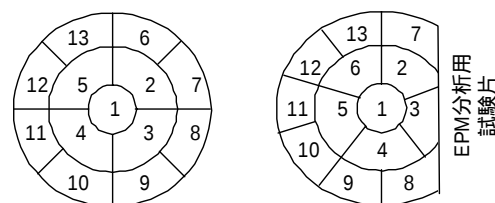


図 - 4 測定断面の区画

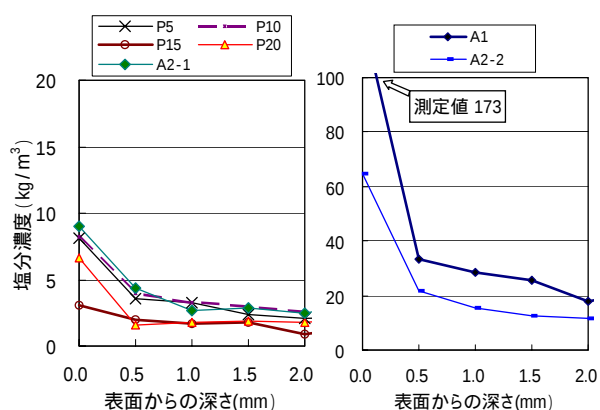


図 - 5 表面と深さ 0.5~2.0mm までの塩分濃度の変化

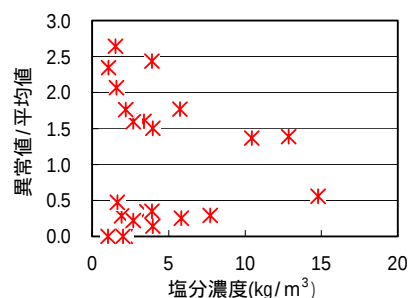


図 - 6 異常値を平均値で除した値の分布

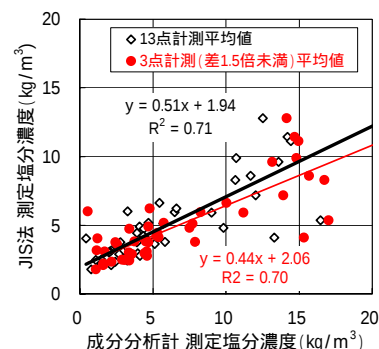


図 - 7 コア測定での成分分析計と JIS 法の測定値の関係

3. 中性化した実構造物の塩分浸透の特性

3.1 調査概要

(1) 中性化した供試体試験での塩分移動¹⁾

著者らは、中性化の進行した床版コア（径 90mm）を用いた塩分浸透促進試験と自然曝露試験によって、塩分は中性化領域より未中性化領域に短期間で移動することを確認している。促進試験は、コアに塩水噴霧乾湿繰り返し試験（1 日間塩水噴霧・6 日間乾燥を 56 日間、温度 40°・乾燥時湿度 60%）によった。促進試験後に試験体のコア断面を 2 分割して、片方のコアで塩分濃度分布を測定し、残り片方は分割面にエポキシ樹脂塗装を行い、塩分移動性を把握するための自然曝露試験（1, 3, 6 ヶ月）を実施し試験後に塩分濃度分布を測定した。促進試験後および自然曝露試験後の塩分濃度分布の変化を図 - 8 に示す。自然曝露試験で、表層部の塩分は、概ね 3～6 ヶ月後に未中性化領域に移動し、塩分濃度のピークは中性化深さの最大値付近にある。これは、塩分供給後の自然曝露の乾湿繰り返し条件下で、塩水が急速に深部に向かって移動することを示している。

この事象を凍結防止剤の影響を受けた構造物で確認するため、次項に示す調査を行った。

(2) 現地での調査

2.2(1) 節と同じ凍結防止剤の影響を受けた橋台・橋脚で、終冬期（3 月 14 日）と秋期（10 月 14 日）の表面と深さ 0～5mm の塩分濃度の変化を調査した。表面の塩分濃度は成分分析計によって測定し、深さ 0～5mm の塩分濃度は JIS 法によって測定した。表面塩分濃度の測定は、終冬期は現地で、秋期は成分分析計検証用コア 2 箇所以外に新たに 6 箇所から径 55mm のコアを採取して行った。JIS 法の塩分濃度は、終冬期は現地のドリル法による採取試料によって、秋期はコアの切断片粉碎試料を用いて分析した。

(3) コアでの調査

成分分析計の検証に使用した同じ凍結防止剤の影響を受けた橋台・橋脚のコアを用い、塩分濃度と中性化深さを調査した。コアの塩分濃度は、深さ 5mm ごとの JIS 法

による測定の他に、成分分析計を活用した。成分分析計では、深さ 5mm までは 0.5mm 間隔で、深さ 5～60mm 間は 5mm 間隔で測定を行った。また、コア側面では、JIS A 1152 によって中性化深さと中性化深さの最大値を測定し、塩分濃度分布との関係を検討した。

A2-2 のコアでは、コア端の切断試験片で EPMA 分析を行い、塩素の分布状況を観察した。

3.2 調査結果と考察

(1) 現地での調査

表面の塩分濃度と深さ 0～5mm の塩分濃度の終冬期と秋期の変化を比較し、それぞれ図 - 9 および図 - 10 に示す。表面の塩分濃度は、一部を除いて大きく低下している。低下を示す地点では、70%を超える減少率になっている。これは、終冬期から秋期にかけて塩分を含まない

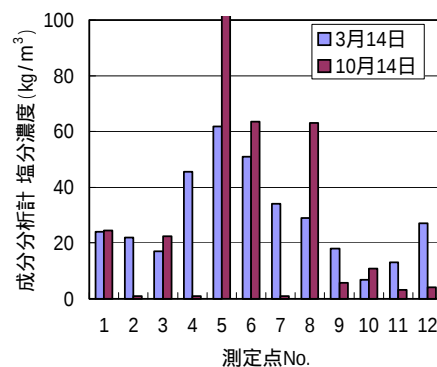


図 - 9 表面の塩分濃度の終冬期と秋期の変化

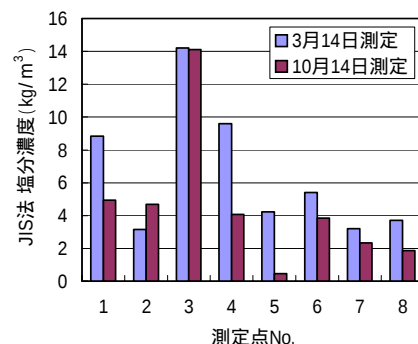


図 - 10 深さ 0～5mm の塩分濃度の終冬期と秋期の変化

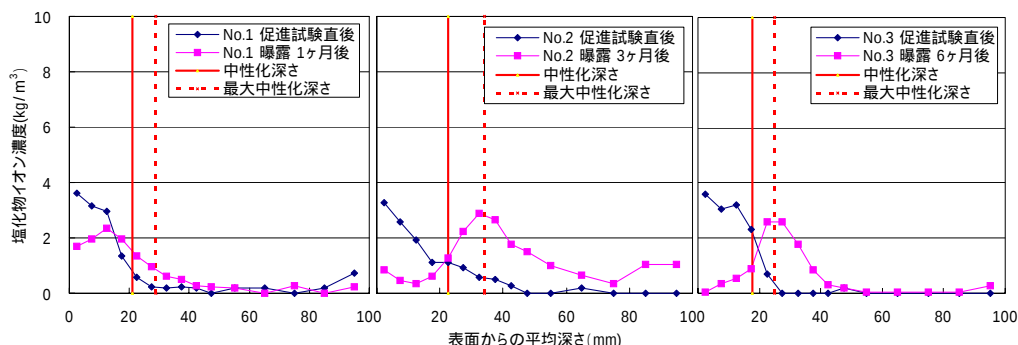


図 - 8 促進試験および自然曝露試験後の塩分濃度の変化

漏水によって洗い流される影響や内部への移動によるものとする。一部のデータに増加が見られるのは、終冬期と秋期の測定位置が 100 ～ 200mm 離れていることによる塩分浸透度のばらつきの影響であるとする。深さ 0 ～ 5mm 間の塩分濃度は、ほとんどの地点で低下し、低下している地点での減少率は約 60% である。深さ 0 ～ 5 mm での低下は、表面の洗い流し作用の影響も多少考えられるが、塩分の内部への移動の影響によると推察する。

(2) コアでの調査

各コアの JIS 法により測定した塩分濃度分布を図 - 11 に示す。図中には中性化深さの最大深位置を併せて示している。塩分濃度は、いずれも表層部より内部が高濃度であり、塩分濃度のピークは P5 と P20 を除き 20 ～ 40mm 付近にある。0 ～ 20mm の塩分濃度に注目すると、P5・P15 と P20 を除き、凹凸形の分布形状になっている。塩分濃度分布で、凹部から凸部に変化する区間で、勾配がピーク付近で緩やかな変化に変わる深さを、塩分濃度ピークの始まる深さと考えて、その始まる深さと中性化深さの最大値との関係を図 - 12 に示す。図より、塩分濃度ピークの始まる深さは、概ね中性化深さの最大値付近にある。中性化領域の塩分が未中性化領域に移動するのであれば、中性化深さの最大値より深い位置で塩分濃度のピークが生じると考えられる。図はこのことを示している。

成分分析計での測定（13 点測定）による深さ 10mm までの塩分濃度分布を図 - 13 に示す。塩分濃度は、表面が最も高濃度であり、測定値が大きい A1 や A2-2 の分布は深さ 10mm まで低下傾向にある。残りの測定値の小さい地点においても深さ 4 ～ 10mm 間の濃度が最も低くなっている。このことは、表面側から内部に塩分が移動していることを示し、少なくとも表層部の塩分が濃度差によって表面に浸出する事象はないことが推察される。

A1、P10 並びに P20 で測定した塩分濃度分布および中性化深さと中性化深さの最大値を図 - 14 に示す。A1 は最も塩分浸透量が多い部位であり、P10 は塩分浸透量が少ない部位である。P20 は中性化深さが小さい部位である。図中の塩分濃度分布は、JIS 法および成分分析計

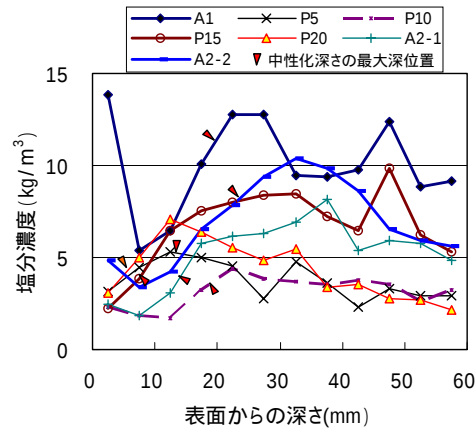


図 - 11 各コアの JIS 法による塩分濃度分布

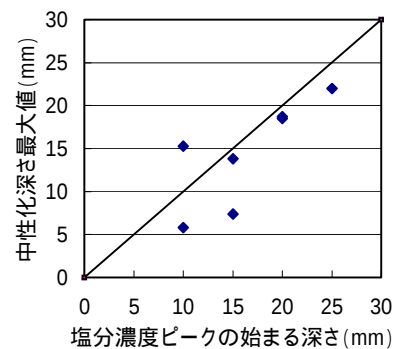


図 - 12 塩分濃度ピークの始まる深さと中性化深さ最大値との関係

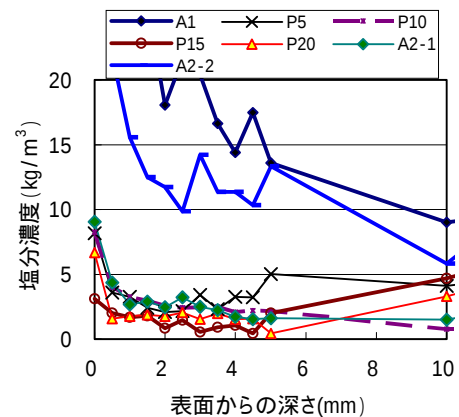


図 - 13 成分分析計での測定による深さ 10mm までの塩分濃度分布

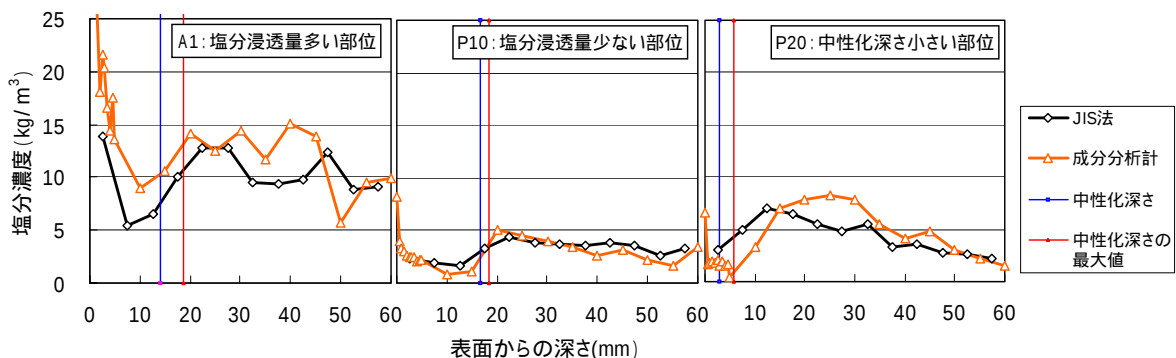


図 - 14 代表コアの塩分濃度分布および中性化深さ

る測定値を併せて示している。成分分析計の測定値は、バラツキの影響で JIS 法の測定値と異なることが多い。特に塩分濃度が高い測定値ではその傾向が顕著になる。しかしながら、分布形状の傾向は、概ね JIS 法の測定結果と合っている。成分分析計の計測で、表面付近の塩分濃度分布を明快に知ることが可能となる。A1 の塩分濃度は、表面付近に多く分布している。A1 のように高濃度の塩分が浸透している場合、未中性化領域背面への塩分移動が秋期までに終わっていないことが推察される。

中性化深さと塩分濃度分布の関係をみると、A1、P10 では塩分濃度のピークは中性化領域の背面の概ね中性化深さの最大値に近い位置にある。これは、図 - 8 で示した中性化領域の塩分移動の試験結果と合致する事象である。中性化深さの小さい P20 では、塩分濃度のピークは中性化領域背面にあるが、塩分濃度ピークの始まる深さと中性化深さの最大値に 4mm 程度の差がある。コア側面とコア内部の中性化深さの最大値に差があることも考えられる。

コアでの測定結果より、凍結防止剤の影響を受けた実構造物では、図 - 8 に示す供試体試験の結果と同様に、凍結防止剤散布が終了する終冬期から秋期にかけて、乾湿繰り返し回しの条件下で、塩水が中性化領域背面の深部に移動していると推察される。

(3) EPMA 分析

A2-2 コアでの塩素の EPMA 画像を図 - 15 (上段) に示す。図 - 15 (下段) には図 - 11 で示した同一コアの測定から得られた塩分濃度分布および中性化深さとその最大値を併せて示している。EPMA 画像によると、塩素は中性化領域で少なく中性化領域背面で多くなっている、図 - 15 (下段) に示す塩化物イオン濃度分布と同じ傾向を示している。EPMA 画像でモルタル部に着目すると、中性化領域と未中性化領域の境界部と想定される付近に塩素濃度のギャップがあり、塩素濃度は境界部より内部に入った付近で最も高く、内部に向かって漸減している様子がわかる。この画像によって、塩分移動の事象が理解できる。

4. まとめ

成分分析計によるコンクリート表面の塩分濃度測定の適用性と、凍結防止剤による中性化した実構造物の塩分浸透特性をまとめると次のようになる。

- 1) 成分分析計では、 15kg/m^3 程度までのコンクリート表面の塩分濃度の概略値を把握できる。
- 2) 成分分析計の測定は、表面の塵埃や汚れをディスクサンダーで 0.5mm 程度研磨して、1 箇所の計測値間の差が 1.5 倍程度より小さくなる 3 点の計測値

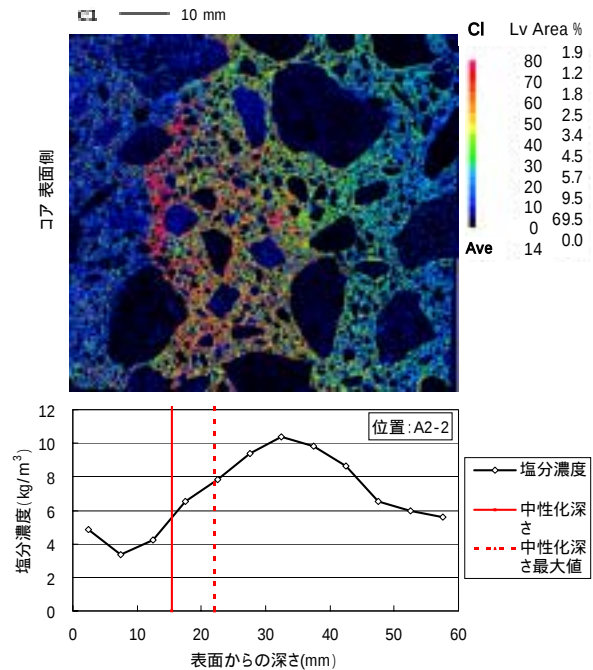


図 - 15 塩素の EPMA 分析画像および同一コアの塩分濃度分布と中性化深さ

を得て、その平均を測定値とする。

- 3) 実構造物の表面付近の塩分濃度は、終冬期から秋期にかけ大きく低下する。
- 4) 秋期の実構造物の塩分濃度分布は、表層部では表面側が内部側より高く、塩分濃度のピークが中性化領域背面にある凹凸形の分布形状をしている。
- 5) 塩分濃度分布で塩分濃度ピークの始まる深さは、概ね中性化深さの最大値付近にある。
- 6) 実構造物では、凍結防止剤散布が終了する終冬期から秋期にかけて、乾湿繰り返し回しの条件下で毛管現象によって塩水が中性化領域背面の深部に移動していると推察される。

参考文献

- 1) 青山實伸，石川裕一，武内道雄，川村満紀：中性化の進行した実構造物の塩化物イオン浸透特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.3，No.1，pp.809-815，2011.7
- 2) 金田尚志：ハンドヘルド蛍光 X 線分析装置によるコンクリートコア側面を用いた塩化物量の測定，土木学会年次学術講演会，Vol.65，V-190，pp.379-380，2010.9
- 3) 青山實伸，北川勝明：携帯型成分分析計によるコンクリート表面の塩化物イオン濃度測定の適用性，土木学会年次学術講演会，Vol.66，V-060，pp.119-120，2011.