

論文 寒冷環境下での塩化物イオン浸透予測技術に関する基礎的研究

遠藤 裕丈^{*1}・田口 史雄^{*2}・田畑 浩太郎^{*3}

要旨：凍害による各種劣化形態（ここではスケーリングとひび割れの2種類を対象）が複合的に発生しているコンクリートの耐久性を合理的に設計・評価するための技術の提案に向け、その一環として、凍害の影響を考慮した塩化物イオンの浸透予測について基礎的な検討を行った。塩化物イオン拡散係数に及ぼす凍害の影響は水セメント比が大きいほど、また普通ポルトランドセメントを用いると顕著に表れやすい結果が示された。また、Fickの拡散方程式の差分法を活用することによって、凍害の進行に応じて塩化物イオン拡散係数が経時的に変化する場合の塩化物イオンの浸透を比較的簡易に推定することができることがわかった。

キーワード：凍結融解、塩化物イオン、劣化予測、差分法

1. はじめに

厳しい財政情勢を受け、今後はコンクリート構造物の長寿命化ならびに適切な維持管理を図り、ライフサイクルコストの縮減および更新費の平準化を行うことが求められる。このため、耐久性に関する設計を合理的に行うためには、劣化予測技術の向上が不可欠である。

例えば塩害に関しては、一般的には塩化物イオンの浸透挙動がコンクリート表面の塩化物イオン量とコンクリート内部における塩化物イオンの見かけの拡散係数（以下、塩化物イオン拡散係数と記す）が常時一定のFickの拡散方程式の解に従うと仮定した劣化予測が行われている^{1), 2)}。しかし、寒冷地のコンクリート構造物は凍害（写真-1）を受けやすい環境下に曝されており、凍結融解によるスケーリングとひび割れの発生および塩化物イオンの供給が同時に起こりやすい。そのため、寒冷地においては塩化物イオンの拡散に及ぼす凍害の影響が適切に考慮された合理的な劣化予測技術が必要である（図-1）。

そこで、凍害による各種劣化形態（ここではスケーリングとひび割れの2種類を対象）が複合的に発生しているコンクリートの耐久性を合理的に評価する技術の提案に向け、本研究では水セメント比とセメントの種類の異なるコンクリートを使用して凍結融解試験および比較のための塩水浸漬試験を行い、凍結融解の影響を考慮した塩化物イオンの浸透予測について基礎的な検討を行った。



写真-1 凍害の事例

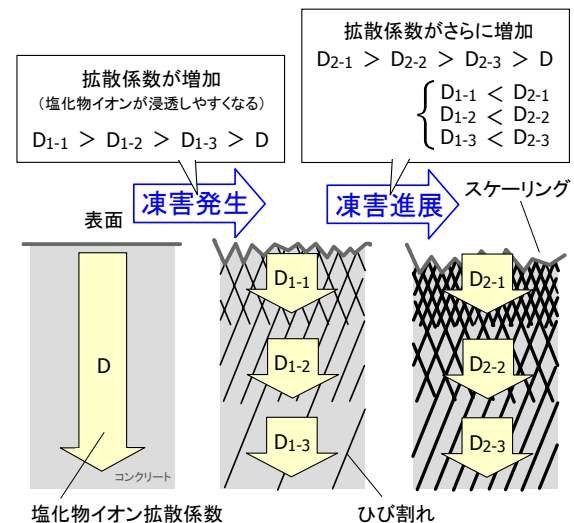


図-1 塩化物イオンの拡散に及ぼす凍害の影響の概念

2. 実験概要

2.1 コンクリートの配合・材料

表-1にコンクリートの配合を示す。水セメント比は45, 55, 65%の3水準とした。セメントは高炉セメントB種（以下、高炉B種と記す）と普通ポルトランドセメント（以下、普通ポルトと記す）を使用した。ここでは、

寒冷地での一般的な配合設計にあわせて、AE減水剤を使用した。目標空気量は $4.5 \pm 1.5\%$ に設定した。細骨材は苫小牧錦岡産の海砂（表乾密度 2.67g/cm^3 、絶乾密度 2.65g/cm^3 、吸水率 0.87% 、粗粒率 2.85 ）、粗骨材は小樽見晴産の碎石（表乾密度 2.67g/cm^3 、絶乾密度 2.62g/cm^3 、吸

*1 独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所 耐寒材料チーム 研究員 博士(工学) (正会員)

*2 独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所 耐寒材料チーム 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*3 独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所 耐寒材料チーム 研究員 (非会員)

水率1.78%，粗粒率6.74）を使用した。粗骨材の最大寸法は25mmとした。それぞれの配合には、セメントの種類（高炉B種：B，普通ポルト：N）と水セメント比（45，55，65）を組み合わせた記号を付けた。

2.2 供試体

供試体を図-2に示す。10×10×40cm寸法のコンクリートを作製し、材齢7日まで湿った麻布で覆った後、試験開始材齢の28日まで恒温恒湿室（温度20℃，湿度60%）に静置した（28日の圧縮強度は表-1に併記）。ここでは構造物の状態にあわせて一面からのみ試験水を供給する環境作用を与えることとした。対象面は劣化を促進させる理由から比較的脆弱となりやすい打設面（10×40cm）とした。打設面以外の5面にシラン系表面含浸材を塗布して防水処理を施し、さらに冷気伝達面を打設面に限定するため、断熱性を有するスチレンボードを用いてボックスを作製し、その中に作製したコンクリートをはめ込んだ。

2.3 実験方法

実験の流れを図-2に示す。試験水は濃度3%の塩化ナトリウム水溶液（以下、塩水と記す）を用いた。凍結融解試験はJIS A 1148を準用し、供試体を3mm厚の塩水で覆うことができるサイズのゴム製の容器に供試体を挿入し、塩水を容器に注いだ後、容器を試験槽に格納して-18℃～5℃の範囲で1サイクル3～4時間の凍結融解作用を与えた。一般的な凍結融解試験のサイクルは300サイクルであるが、ここでは長期的な劣化挙動を把握するため、試験は600サイクルまで行った。途中、約36サイクルおきにスケーリング量、100，200，300，400，500，600サイクルに相対動弾性係数と塩化物イオン量を測定した。スケーリング量は、容器の中から剥離片を採取し、110℃で乾燥させた後、剥離片の質量を測定して求めた。相対動弾性係数は、周波数が28KHzの超音波測定器を用いて深さ2，4，6，8cmの超音波伝播速度を測定し、式(1)³⁾よりそれぞれの深さ位置の相対動弾性係数を求めた。

$$\begin{cases} E_{dn}=4.0387V_n^2-14.438V_n+20.708 \\ RE_d=\frac{E_{dn}}{E_{d0}}\times 100 \end{cases} \quad (1)$$

ここに、 E_{dn} は凍結融解作用を n サイクル与えた時の動弾性係数(GPa)、 V_n は n サイクルにおける超音波伝播速度(km/s)、 RE_d は n サイクルにおける相対動弾性係数(%)である。 E_{d0} は凍結融解の影響を受けていないコンクリートの動弾性係数(GPa)で、一般には凍結融解試験前（0サイクル）の測定値が与えられるが、ここでは実験結果に及ぼす水和の影響を極力排除する理由から、凍結融解試験と同じ期間だけ塩水に浸漬させた供試体の動弾性係数を E_{d0} とすることとした。

表-1 コンクリートの配合および圧縮強度

記号	W/C (%)	単位量(kg/m ³)				強度 (MPa)
		W	C	S	G	
B45	45	145	322	808	1073	41.1
B55	55	147	267	865	1059	19.2
B65	65	149	229	917	1035	16.4
N45	45	144	320	815	1082	46.8
N55	55	146	265	871	1065	35.4
N65	65	148	228	922	1041	27.4

【備考】 W/C：水セメント比，W：水，C：セメント，S：細骨材，G：粗骨材，目標空気量は4.5±1.5%

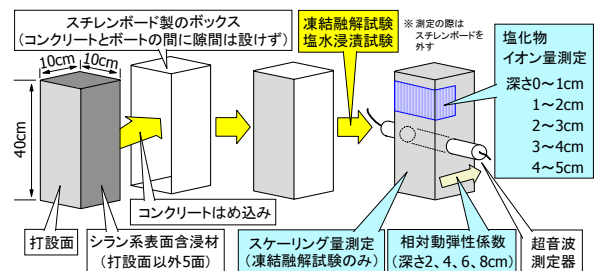


図-2 供試体および実験の流れ

塩化物イオン量の測定はJIS A 1154の硝酸銀滴定法に準じて行った。コンクリートカッターを使用して深さ0～5cmの範囲を1cm間隔でスライスし、深さ0～1cm，1～2cm，2～3cm，3～4cm，4～5cm間の全塩化物イオン量を測定した。なお、凍結融解を与えた供試体は試験面の損傷が大きいため、切断する位置は底面を基準に求めた（例えば、表層0～1cmの試料は、底面からの距離が9cmの位置を切断することで採取する、と考える）。比較対象である塩水浸漬試験の測定は凍結融解試験の期間にあわせて、浸漬17，34，50，67，84，100日経過時（それぞれ凍結融解100，200，300，400，500，600サイクルまでの日数に相当）に行った。

3. 実験結果・考察

3.1 凍結融解作用を与えた供試体の損傷状況

図-3に100，300，600サイクルのスケーリング量（それまでの累積値）、写真-2に代表して100，600サイクルにおけるB65，N65のスケーリングの状況を示す。スケーリング量は水セメント比が大きいほど多く、水セメント比と密接な関係にある結果が示された。セメントの種類に着目すると、薄皮状の剥離の発生が主な100サイクルおよび300サイクルのスケーリング量は全体的に高炉B種の方が多い結果を示した。この傾向は、既往の研究⁴⁾と対応している。一方、さらに劣化が進行し、粗骨材が露出するほど大きく損傷し、部分的に崩壊が発生している600サイクルのスケーリング量は普通ポルトの方が多かった結果となった。

図-4に相対動弾性係数の測定結果を示す。相対動弾性係数は全体的に80%程度以上で、耐凍害性能を概ね満

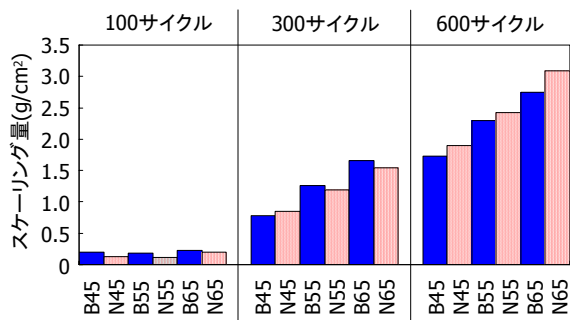


図-3 スケーリング量の測定結果
(100, 300, 600 サイクル)

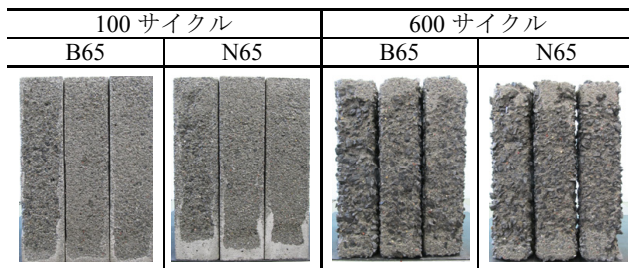


写真-2 スケーリングの状況の一例

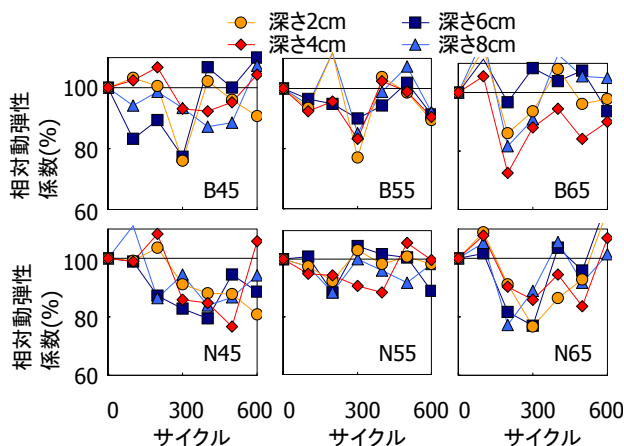


図-4 相対動弾性係数の測定結果

足する値⁵⁾を示した。一方、スケーリングとは対照的に、残存しているコンクリートの相対動弾性係数に及ぼす水セメント比ならびにセメントの種類の影響はさほど見られなかった。深さの違いによる差も殆ど示されなかった。

今回の実験では、内部よりも表面近傍で凍害が顕著に進行する形態を呈した。供試体の作製に使用した AE 減水剤によって混入されるエントレインドエアは、凍結行程で発生する未凍結水の移動による水圧を緩和させる機能を有することが知られている⁶⁾。相対動弾性係数の結果については、水セメント比やセメントの種類の影響よりも AE 減水剤の効果が卓越したことが考えられる。なお、一部において相対動弾性係数が途中で上昇する形の結果が示された。この要因として、水和の影響の排除に極力努めたものの影響が少なからず表れたこと、また、スケーリングによる脆弱な組織の欠損により、超音波の伝播経路がその直下面に残存する硬質な組織に変わった

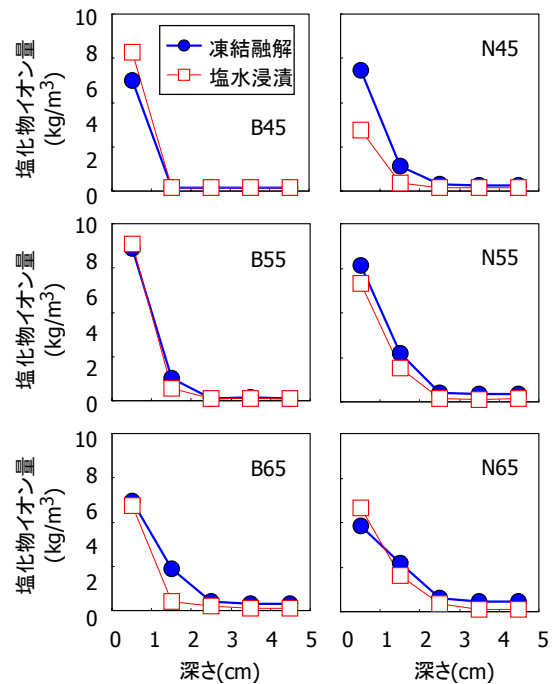


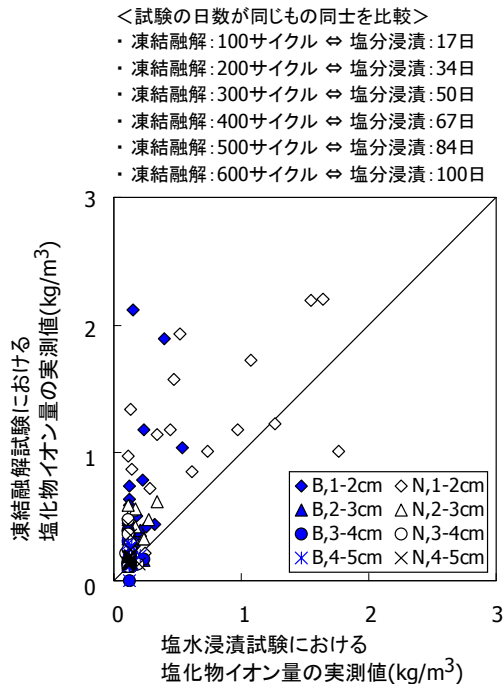
図-5 塩化物イオン量の測定結果
(凍結融解 600 サイクル, 塩水浸漬 100 日)

ことで、見かけの伝播速度が上昇したことが考えられる。

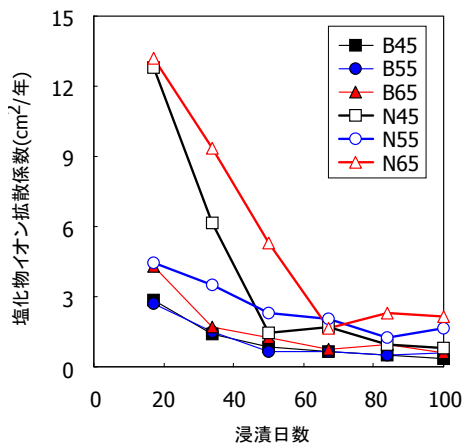
3.2 塩化物イオンの浸透状況

図-5 に代表して凍結融解 600 サイクルおよび比較のため同じ期間だけ塩水に浸漬させた供試体（浸漬期間は 100 日）の塩化物イオン量の分布を示す。深さ 0～1cm では、塩化物イオンの浸透に及ぼす凍害の影響は明確に表れなかった。深さ 1～2cm では、B45 を除くと凍結融解を与えた方が塩化物イオン量は多く、また、セメントの種類で見比べると、塩化物イオンは普通ポルトを用いた方が多く浸透していた。深さ 2～5cm では、B65, N45, N55, N65 において凍結融解を与えた方が塩化物イオンは多い傾向がみられ、普通ポルトを用いると凍害の影響が顕著に表れやすい結果が示された。

図-6 に凍害の影響が確認された深さ 1～5cm における塩水浸漬試験と凍結融解試験の塩化物イオン量の比較を示す。凡例の B は高炉 B 種を用いたシリーズ (B45, B55, B65), N は普通ポルトを用いたシリーズ (N45, N55, N65) を表している (後の図-8, 9, 11 も同じ)。塩水浸漬に比べて凍結融解を与えた方が塩化物イオン量は多く、塩化物イオンの浸透量は試験期間全体を通じて凍害の影響を大きく受けていることが確認された。スケーリングが最大 $1.7 \sim 3.1 \text{ g/cm}^2$ 発生し (図-3), 相対動弾性係数が全体的に 80%以上の値を示した (図-4) 今回の凍結融解試験における深さ 1～2cm, 2～3cm, 3～4cm, 4～5cm の塩化物イオン量は、塩水浸漬試験の値に比べるとそれぞれ平均 3.3 倍, 1.9 倍, 1.6 倍, 1.3 倍大きく、表面に近いほど多く存在する傾向が示された。塩化物イオンの浸透性に及ぼす凍害による組織の損傷・多孔化の影



図－6 塩水浸漬試験と凍結融解試験における深さ 1～5cm の塩化物イオン量の比較



図－7 塩水浸漬試験における浸漬日数と塩化物イオン拡散係数の関係

響は大きいと言える。

3.3 塩化物イオンの浸透予測に関する検討・考察

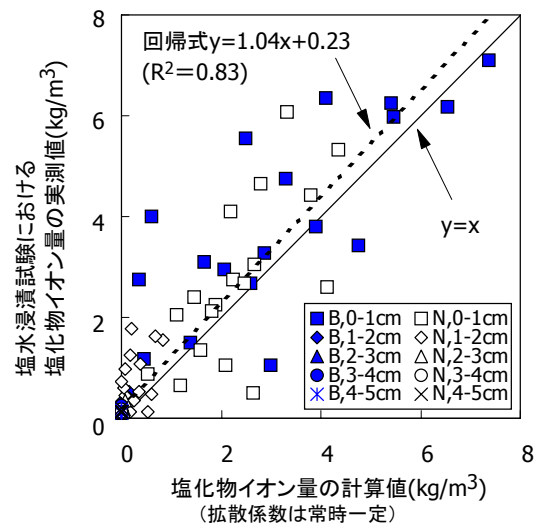
(1) 塩化物イオン拡散係数を常時一定とした場合

はじめに、現在の設計で広く一般的に適用されている塩化物イオン拡散係数を常時一定として解いた Fick の拡散方程式の解である式(2)^{1), 2)}による検討を行った。

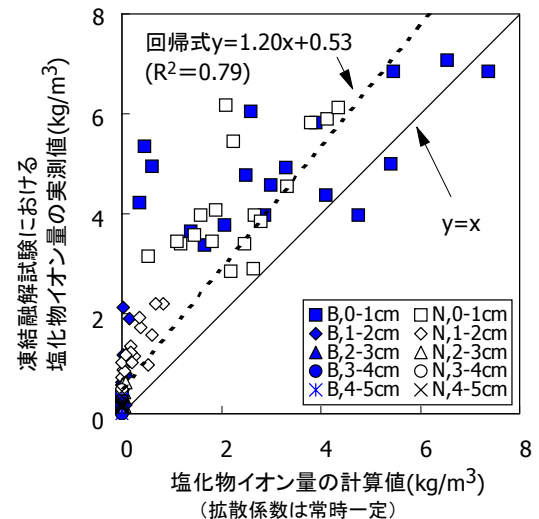
$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (2)$$

ここに、 $C(x,t)$ は時間 t (年) における深さ x (cm) の塩化物イオン量 (kg/m^3)、 D は塩化物イオン拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)、 C_0 はコンクリート表面の塩化物イオン量 (kg/m^3)、 erf は誤差関数である。

図－7 は塩水浸漬試験における浸漬日数と塩化物イオ



図－8 塩化物イオンの計算値と実測値（塩水浸漬試験）



図－9 塩化物イオンの計算値と実測値（凍結融解試験）

ン拡散係数の関係である。一般に塩化物イオン拡散係数は、若材齢時はばらつきが生じやすく、浸漬日数とともに減少して一定値に収束する⁷⁾傾向にあり、本研究でも同様の傾向が示された。ここでは、変動が比較的小さい 67, 84, 100 日の平均を D にあてることとした。

図－8 に式(2)より求めた計算値と塩水浸漬試験の実測値の関係を示す。回帰線は $y=x$ のグラフと近く、計算値と実測値は概ね対応した。式(2)は凍結融解作用を受けない塩水浸漬環境下での予測には適すると言える。

図－9 に式(2)より求めた計算値と凍結融解作用を与えた場合の実測値の関係を示す。図－8 に比べるとややばらつきがあり、全体的に実測値は計算値よりも大きい値となっている。凍結融解環境下で式(2)を適用すると、塩化物イオンの浸透量が過小評価され、予測値と実測値との乖離が生じることが懸念される。

(2) 塩化物イオン拡散係数を変化させた場合

（凍結融解作用を与えた供試体について）

次に、凍害の進展に応じて、それぞれの深さの塩化物

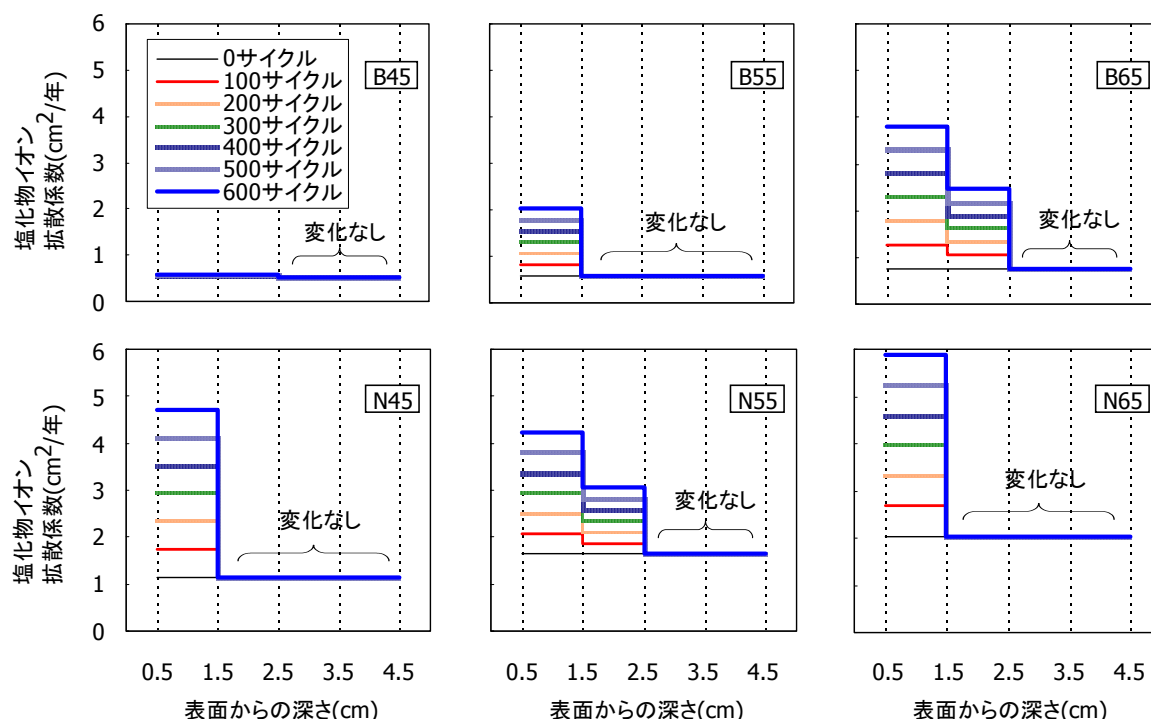


図-10 差分分解により求めた凍結融解を与えた供試体のそれぞれの深さの塩化物イオン拡散係数の経時変化

イオン拡散係数を経時的に変化させた予測を試みる。深さと時間の2つを変数にとって塩化物イオン拡散係数を経時的に変化させる場合、Fickの拡散方程式そのものを解くことになるため、計算は極めて複雑になる。

そこで、比較的簡易な方法として式(3)に示すFickの拡散方程式の差分分解⁸⁾を適用した予測について検討した。

$$\begin{cases} C_{m,n+1} = Dr(C_{m+1,n} + C_{m-1,n}) + C_{m,n}(1 - 2Dr) \\ r = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \quad \left(\text{ただし } r \leq \frac{1}{2} \right) \end{cases} \quad (3)$$

ここに、 $C_{m,n}$ は時間 t_n (年)における深さ x_m (cm)の塩化物イオン量(kg/m³)、 r は係数、 Δt は時間 t のきざみ幅($n\Delta t$)、 Δx は深さ x のきざみ幅($m\Delta x$)である。

ここでは、この差分分解を活用して凍結融解環境下での塩化物イオンの浸透予測を以下の条件及び手順で試みた。

a) Δx の設定

Δx は0.5cmとした。

b) Δt の設定

一般に細孔溶液が凍結すると、塩化物イオンの移動は制限される⁹⁾。そのため、計算を厳密に行うには、試験期間を凍結期間(塩化物イオンの移動が制限される期間)と融解期間に分け、期間が重ならないように Δt を設定する必要がある¹⁰⁾。しかしながら、実環境下で凍結期間と融解期間を厳密に区分することは極めて難しい。このため、ここでは実用性を考慮して凍結と融解の期間を分けずに Δt を設定し、経時的な変化を大まかに把握することとした。 Δt は測定間隔にあわせて0.05年(≒17日=100

サイクル)と仮定した。

c) 表面塩化物イオン量($C_{0,n}$)の設定

計算に先立ち、まず境界条件となる式(2)の C_0 に相当する表面位置の塩化物イオン量(式(3)においては $C_{0,n}$ と表される)を決定する必要がある。しかし、塩分供給環境下で凍結融解作用を与えるとスケーリングが進行し、表面位置が変化するため、 $C_{0,n}$ を決定することは難しい。そのため、更に簡単に計算しやすくするため、今回の検討では表面に最も近い深さ0~1cmの塩化物イオン量を代用することとした。なお、深さ0~1cmの塩化物イオン量の経時変化については実測値を一次関数で回帰分析し、その回帰式から $C_{0.5,n}$ を決定することとした。

d) 塩化物イオン拡散係数(D)の設定

深さ1~2cm、2~3cm、3~4cm、4~5cmの塩化物イオンの実測値を式(3)に代入し、 D を変化させて、各深さの塩化物イオン量の計算値($C_{1.5,n}$ 、 $C_{2.5,n}$ 、 $C_{3.5,n}$ 、 $C_{4.5,n}$)との残差平方和が最小となる深さ0.5~1.5cm間、1.5~2.5cm間、2.5~3.5cm間、3.5~4.5cm間の塩化物イオン拡散係数を求めた。ここでは計算を簡単に行うため、塩化物イオン拡散係数の経時変化は一次関数で表せると仮定して計算を行った。

e) 結果

図-10に深さ0.5~1.5cm間、1.5~2.5cm間、2.5~3.5cm間、3.5~4.5cm間の塩化物イオン拡散係数の経時変化を示す。0サイクルは凍害を受ける前、すなわち塩水浸漬試験の塩化物イオン拡散係数(図-7の浸漬67、84、100日の平均)をあてている。塩化物イオン拡散係数は、深

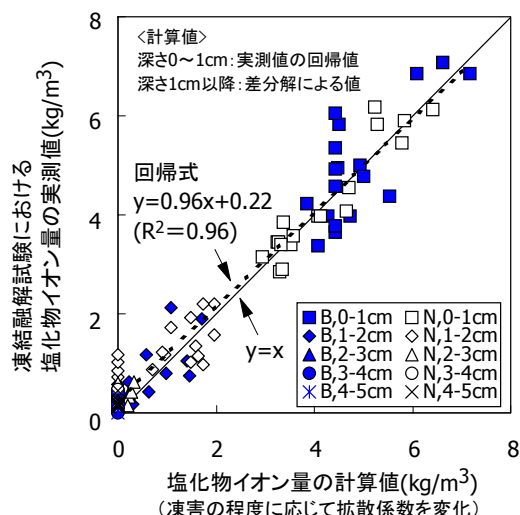


図-11 差分解による塩化物イオンの計算値と実測値（凍結融解試験）

さ0.5～1.5cmと深さ1.5～2.5cmの一部では経時的に増加する傾向を示したのに対し、深さ2.5cm～4.5cmでは変化が表れなかった。今回の実験では、深さ方向における相対動弾性係数の差は殆どなかった（図-4）ものの、塩化物イオン拡散係数については深さ方向で差が生じ、表面側で大きい結果が示された。スケーリングの進行による剥離面直下組織の激しい損傷によって塩化物イオンが表層に多く浸透し、剥離面に近い深さ0.5～2.5cmを中心に影響が強く表れたことが考えられる。また、塩化物イオン拡散係数に及ぼす凍害の影響は水セメント比が大きいほど、また普通ポルトを用いたシリーズで顕著に表れやすいことが確認された。

図-11は、図-10をもとに差分解で求めた塩化物イオン量の計算値と、凍結融解作用を与えた時の塩化物イオン量の実測値を比較したものである。図-9に比べるとばらつきは小さく、計算値と実測値は良く対応した。

以上のことから、寒冷地においては、差分解を活用することにより、凍結融解によって発生するスケーリングとひび割れの影響を加味した塩化物イオンの浸透予測を比較的簡易に行うことができる知見を得た。今後は、実際の耐久性設計への研究成果の普及に向けて、凍結融解の温度や時間を変化させた室内実験や暴露実験を行ってデータをさらに蓄積するとともに、塩化物イオン拡散係数の経時変化とスケーリングおよびひび割れの経時変化との関係について整理を図る予定である。

4. まとめ

凍害による各種劣化形態（ここでは、スケーリングとひび割れの2種類を対象）が複合的に発生しているコンクリートの耐久性を合理的に評価する技術の提案に向け、水セメント比とセメントの種類の異なるコンクリートを使用して凍結融解試験および比較のための塩水浸漬試験

を行い、凍害の影響を考慮した塩化物イオンの浸透予測について基礎的な検討を行った。今回行った実験の範囲で得られた知見をまとめると、以下のようになる。

- (1) 3%濃度の塩化ナトリウム水溶液を使用して JIS A 1148 に準じた凍結融解試験を 600 サイクルまで行ったところ、表面から深さ 1.5～2.5cm までの範囲で塩化物イオン拡散係数の増加が示された。
- (2) 塩化物イオン拡散係数に及ぼす凍害の影響は水セメント比が大きいほど、また普通ポルトを用いると顕著に表れやすい。
- (3) 寒冷地においては、差分解を活用することにより、凍結融解によって発生するスケーリングとひび割れの影響を加味した塩化物イオンの浸透予測を比較的簡易に行うことができる。

参考文献

- 1) 土木学会：2007年制定コンクリート標準示方書「設計編」，p.119，2008.3
- 2) 土木学会：2007年制定コンクリート標準示方書「維持管理編」，p.112，2008.6
- 3) 緒方英彦，野中資博，藤原貴央，高田龍一，服部九二雄：超音波法によるコンクリート製水路の凍害診断，コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関するシンポジウム論文集，pp.63-70，2006.12
- 4) 遠藤裕丈，田口史雄，嶋田久俊：塩化物水溶液による長期凍結融解作用を受けたコンクリートのスケーリング特性，土木学会論文集，No.725/V-58，pp.227-244，2003.2
- 5) 文献 1)，p.123
- 6) 長谷川寿夫，藤原忠司：コンクリート構造物の耐久性シリーズ「凍害」，技報堂出版，1988.2
- 7) 竹田祐二，榊田佳寛，中村成春，吉瀬健二：セメントペーストの塩化物イオン浸透メカニズムに関する実験，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.505-510，2001.
- 8) 守分敦郎，長滝重義，大即信明，三浦成夫：既設コンクリート構造物の塩化物イオンの拡散過程より評価される表面処理工法の適用性，土木学会論文集，No.520，V-28，pp.111-122，1995.8
- 9) 大竹康広，横田弘，橋本勝文，松本直也：凍害環境下におけるコンクリートへの凍結防止剤由来塩分の浸透性状：土木学会第 66 回年次学術講演会，V-069，pp.137-138，2011.9
- 10) 遠藤裕丈，田口史雄，田畑浩太郎：差分法を用いた塩化物イオン浸透性に及ぼす凍結融解の影響の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.904-909，2012.7