

論文 凍害環境下におけるモルタル中の塩化物イオン浸透に関する二次元解析

谷口 智之*1・横田 弘*2・橋本 勝文*3・谷 拓歩*4

要旨：積雪寒冷地の構造物においては、凍害環境下の塩化物イオン浸透を二次元的に理解するとともに、実際の構造物において生じる凍結融解作用を評価することが重要である。本研究の結果、NaCl 水溶液の濃度および結氷条件に基づく凍害の進行により塩化物イオンの浸透量が増加する現象、および凍結融解作用に伴う塩化物イオンの濃縮により供試体内部で塩化物イオン濃度が上昇する現象が確認された。凍害環境下における塩化物イオン浸透を二次元的に計算することにより得られた結果と実験結果から、フィックの拡散則と凍害の影響を考慮することで、凍害環境下における塩化物イオン浸透現象に関する理解を深めることができた。

キーワード：凍害、塩化物イオン浸透、結氷条件、塩分濃縮、スケーリング

1. はじめに

北海道のような積雪寒冷地では、コンクリートのスケーリングやポップアウトを生じる凍害がコンクリート構造物の劣化現象として問題となっている。また、冬季の交通安全の観点から凍結防止剤を散布する場合、凍結防止剤に一般的に塩化ナトリウムや塩化カルシウムといった塩化物イオンが含まれている。そのため、凍結防止剤由来の塩分がコンクリート中に浸透し、塩害の原因となる。このように、寒冷地におけるコンクリート構造物は凍害と塩害の複合的な劣化作用を受けるが、複合作用を受けるコンクリートへの塩化物イオンの浸透性状については未解明とされている部分が多く、知見が少ないのが現状である。また、実環境下ではコンクリート中への塩化物イオンの浸透面は一面とは限らず、橋台座面のように塩化物イオンが二次元的に浸透する構造物が多く存在する(図-1 参照)。このとき、構造物上面には塩化物イオンを含む融雪水が滞留し、コンクリート表面における結氷条件が凍害と塩害の進行に影響を及ぼす。しかしながら、上記のような二次元の塩化物イオン浸透およびコンクリート表面における結氷を考慮した検討事例はない。凍害によるコンクリートの劣化が塩化物イオンの拡散係数に影響を与えることも知られており²⁾、寒冷地におけるコンクリート構造物の適切な維持管理のためには、これらの影響をふまえた精度の高い劣化予測が必要である。本研究では、凍結融解作用を受けるモルタルへの塩化物イオンの二次元的な浸透性状³⁾を実験的に把握した。また、作用水中の塩化物イオンの濃度と、二つの浸透面における塩化物イオンの供給条件を変化させ、塩化物イオンの浸透性状に与える影響を検討した。さらに、実験か



図-1 凍害劣化を生じた橋脚上部¹⁾

ら得られた塩化物イオンの濃度分布と試験期間から見かけの拡散係数と表面塩化物イオン濃度を二次元的に算出することで、凍害環境下におけるモルタルへの塩化物イオン浸透に関する考察を行った。

塩化物イオンは主にセメントペーストに浸透するため、その濃度分布は測定範囲に占める骨材の割合に左右される⁴⁾。そのため、本研究ではより詳細な塩化物イオンの浸透性を観察するため、供試体をモルタルで作製した。塩化物イオンが供給される二つの作用面は、NaCl 水溶液との接触を伴う凍結融解作用を受ける供試体上部と、NaCl 水溶液への浸漬試験において塩化物イオンの供給を受ける供試体側面とした。これにより、実際の構造物において生じる凍結融解作用および塩化物イオンの浸透を模擬した。凍結融解試験および浸漬試験終了後、電子プローブマイクロアナライザ(以下、EPMA)法を用いて塩化物イオンの濃度分布を測定し、見かけの拡散係数

*1 北海道大学 工学部環境社会工学科 (学生会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究院北方圏環境政策工学部門 教授 博士(工)(正会員)

*3 北海道大学大学院 工学研究院北方圏環境政策工学部門 助教 博士(工)(正会員)

*4 北海道大学大学院 工学院北方圏環境政策工学専攻 (学生会員)

と表面塩化物イオン濃度を算出した。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

作製したモルタルの配合は W/C を 0.5, S/C を 2.7 とし、セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。細骨材には勇払産の川砂を用い、2.5mm ふりを通過したものを使用した。打ち込みから 24 時間後に脱型し、20℃ の水中で材齢 28 日まで水中養生した。供試体の形状は 100mm×100mm×400mm の角柱モルタルから一辺が 100mm の立方体を切り出した。その後、6 面のうち打設面と切断面以外となる隣り合う 2 面を残し、他の 4 面にシリコン樹脂を塗布した。供試体上部となる面には NaCl 水溶液を張るため、発泡ポリエチレン材で高さ 10mm の土手を設置した。供試体の概要を図-2 に示す。

2.2 凍結融解試験

凍結融解サイクルを図-3 に示す。温度変化は-30～30℃ であり、1 サイクルに要する時間は 12 時間である。12 サイクルごとに凍結融解試験室から供試体を取り出し、室温で NaCl 水溶液に 24 時間浸漬した後、上記の凍結融解サイクルを施した。これを繰り返し、凍結融解試験室内では土手を設置した供試体上部に質量濃度 1%、3%、5% の NaCl 水溶液を作用させた。

2.3 電子プローブマイクロアナライザ法

凍結融解試験を終えた供試体は 2 つの浸透面が交差する点を残すように縦 50mm×横 50mm×厚さ 8mm に切り出し、分析面を研磨した後に炭素蒸着を行い、EPMA 法により面分析を行った。測定条件は以下のとおりである。

加速電圧：15.0kV

照射電流：5.00×10⁻⁸A

ビーム径：100μm

測定速度：50msec

測定間隔：200μm×200μm

上記の測定は JSCE-G 574-2010「EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法 (案)」に基づき、測定した。

3. 塩化物イオン浸透の予測方法

3.1 フィックの第二法則

現在、実務で行われているコンクリート中への塩化物イオンの浸透予測ではフィックの拡散第二法則を用いて濃度分布の算出を行っている。つまり、塩化物イオン濃度の時間および空間的变化は式(1)に基づくと仮定し、式(2)に示す拡散方程式を用いて塩化物イオン濃度分布の算出を行っている。

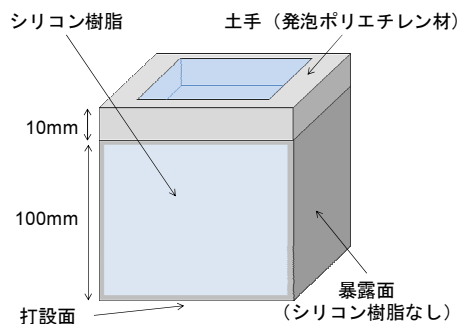


図-2 供試体概要

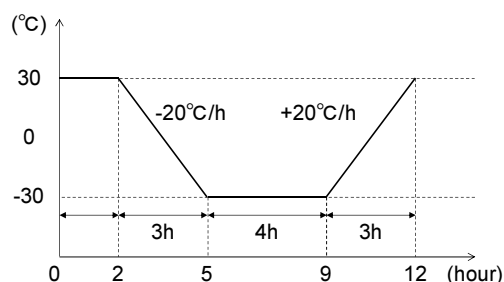
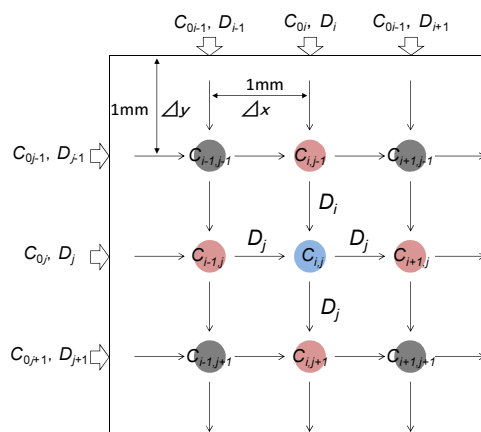


図-3 凍結融解サイクル



本研究では、塩化物イオンの二次元的な浸透を予測するため、式(3)および式(4)で表わされるように、供試体断面を 50×50 の要素に分割し式(1)に示した拡散方程式を二次元に拡張した（図-4 参照）。なお、以下で用いている見かけの拡散係数（ D' ）は凍結融解サイクル時間（12 時間/サイクル）に基づくものとした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{C(t + \Delta t) - C(t)}{\Delta t} &= \frac{C_{i,j}(t' + \Delta t') - C_{i,j}(t')}{\Delta t'} \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left(D'_{i+1} \left(\frac{C_{i+1,j}(t') - C_{i,j}(t')}{\Delta x} \right) \right. \\ &\quad \left. - D'_{i-1} \left(\frac{C_{i,j}(t') - C_{i-1,j}(t')}{\Delta x} \right) \right) \\ &\quad + \frac{1}{\Delta y} \left(D'_{j+1} \left(\frac{C_{i,j+1}(t') - C_{i,j}(t')}{\Delta y} \right) \right. \\ &\quad \left. - D'_{j-1} \left(\frac{C_{i,j}(t') - C_{i,j-1}(t')}{\Delta y} \right) \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、

$C_{i,j}(t)$: (i, j) 要素の時刻 t (サイクル) における塩化物イオン濃度 (kg/m^3)

D'_i : 側面からの深さ i 番目の要素の見かけの拡散係数 (mm^2/cycle)

D'_j : 上面からの深さ j 番目の要素の見かけの拡散係数 (mm^2/cycle)

Δx : x 方向の解析幅 (mm)

Δy : y 方向の解析幅 (mm)

$\Delta t'$: 凍結融解サイクル (サイクル)

なお、コンクリート中の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^{2), 5)}ため、厳密な計算を行うためには塩化物イオンが移動の制限を受ける凍結期間と移動の制限を受けない融解期間に分けて、 Δt を設定する必要がある。しかし、本研究で実施した凍結融解サイクル数と実際の時間の関係は不明確であるため、この関係性を明確にするための検討が今後の課題である。

3.2 表面塩化物イオン濃度および見かけの拡散係数

EPMA 法による面分析の結果から、それぞれの深さ方向の濃度分布に対して誤差の2乗和が最小となる表面塩化物イオン濃度 (C_{0i} , C_{0j}) および見かけの拡散係数 (D'_{xi} , D'_{yj}) を式(2)に基づき繰り返し計算により算定した。

凍結融解作用と塩化物イオンの供給を受ける供試体上面（浸透面・結氷あり）と側面（浸透面・結氷なし）の交差する点を分析の原点とした。なお、各浸透面における表面塩化物イオン濃度および見かけの拡散係数は、

表-1 見かけの拡散係数と表面塩化物イオン濃度

NaCl濃度	C_{0i} (kg/m^3)	C_{0j} (kg/m^3)	D'_{xi} (mm^2/cycle)	D'_{yj} (mm^2/cycle)
1%	3.05	4.21	0.87	4.35
3%	2.42	1.76	0.79	4.49
5%	8.17	7.12	1.46	1.98

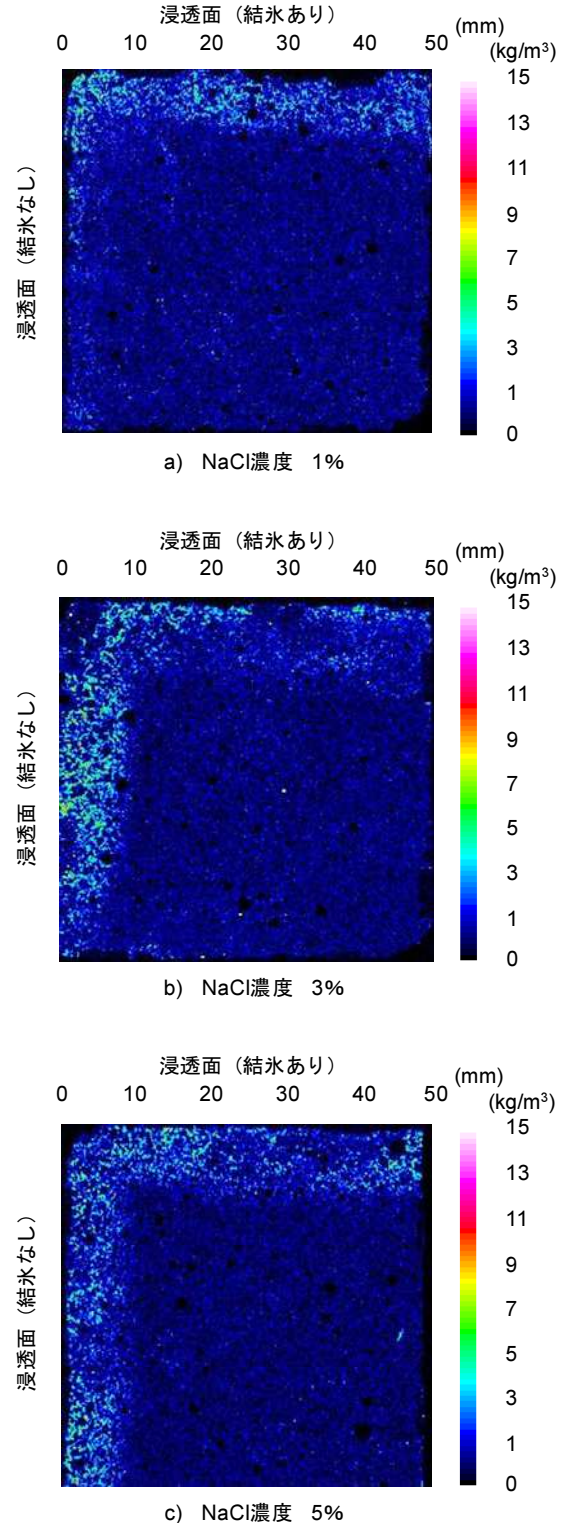


図-5 実験から得られた塩化物イオン濃度の分布

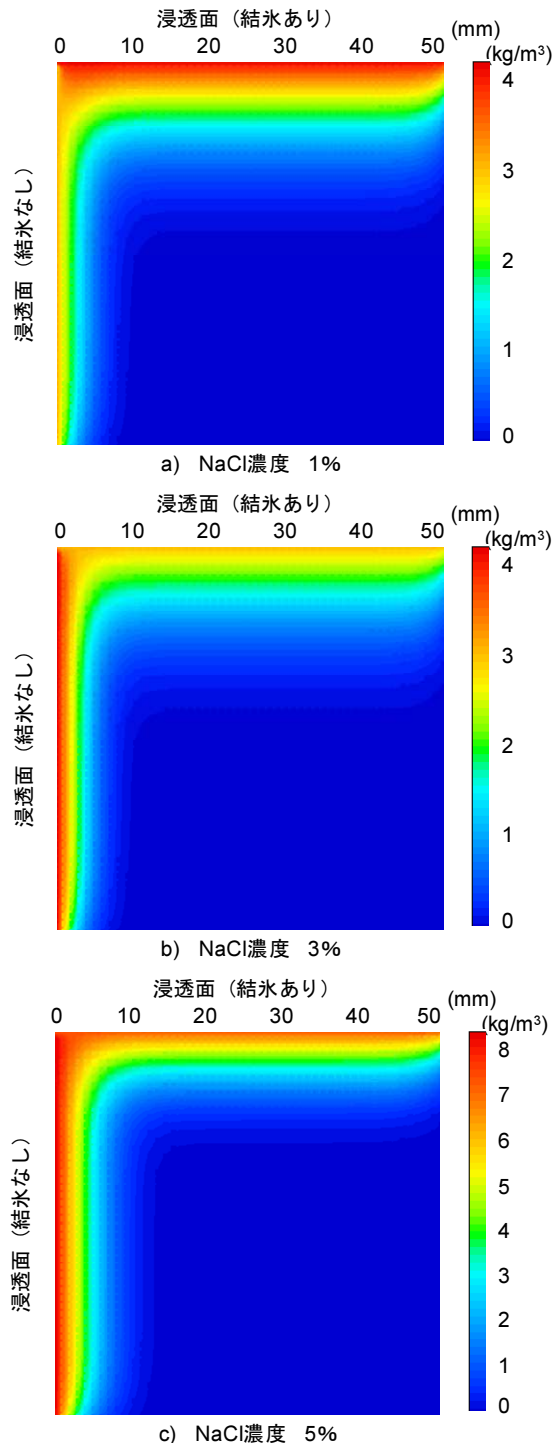


図-6 解析から得られた塩化物イオン濃度の分布

原点から各軸方向に 50mm の位置における実測値から得られた値をそれぞれの代表値とした。ここで得られた見かけの拡散係数と表面塩化物イオン濃度を表-1 に示す。

4. 実験結果と解析結果

4.1 実験結果

図-5 に EPMA 法による塩化物イオン濃度の面分析の結果を示す。これより NaCl 濃度 1%, 3%, 5% のいずれの場合も、塩化物イオンは表面から 10~15mm 程度の深

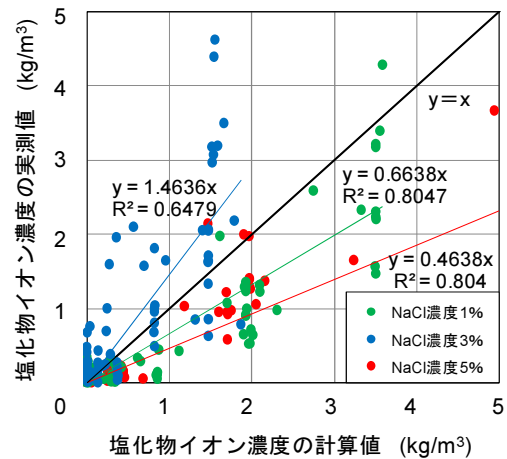


図-7 塩化物イオン濃度の計算値と実測値の関係

さまで浸透したことが確認できた。

供試体上面における目視観察の結果、NaCl 濃度 1% ではスケーリングが著しく生じていたのに対して、3% ではスケーリングがわずかに見られた。一方で、5% ではスケーリングは確認されなかった。側面においては、いずれの供試体もスケーリングの進行は認められなかった。

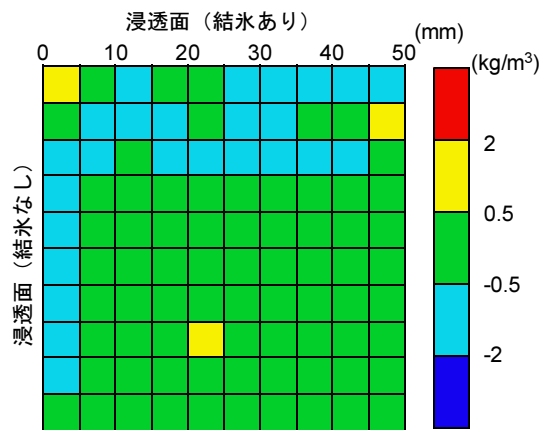
塩化物イオンの浸透性状に関して、NaCl 濃度 1% では主に上面から浸透しており、側面からの浸透は少ないことが分かった。3% では上面からの浸透に比べて側面からの浸透が多く、浸透面から 0~30mm の範囲では 40~50mm の範囲と比較して内部への浸透が進んでいた。5% では上面と側面からの浸透の様子に大きな差は見られず、表面からの浸透深さにも差は見られなかった。

4.2 解析結果

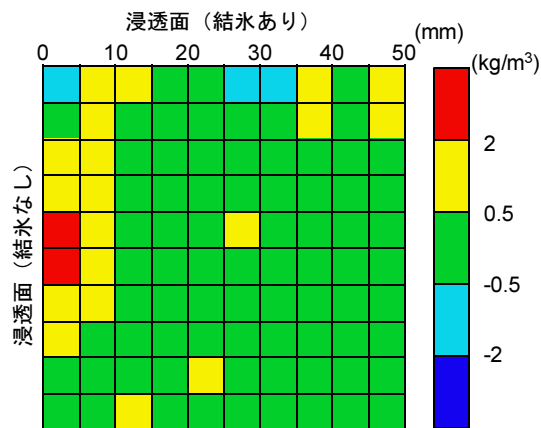
塩化物イオンの二次元浸透に関する計算結果を図-6 に示す。計算に用いた表面塩化物イオン濃度と見かけの拡散係数は表-1 に示した値を各軸方向に対して一定と仮定した。また、解析幅 Δx , Δy は 1mm とした。NaCl 濃度 1%, 3%, 5% のすべての場合において、原点から 50mm の付近で塩化物イオンの浸透量が少なくなっているが、これは境界条件を設定した際、100mm (供試体端部) の地点での塩化物イオン濃度が常に 0kg/m^3 となるように設定したためである。

4.3 実験結果と解析結果の比較

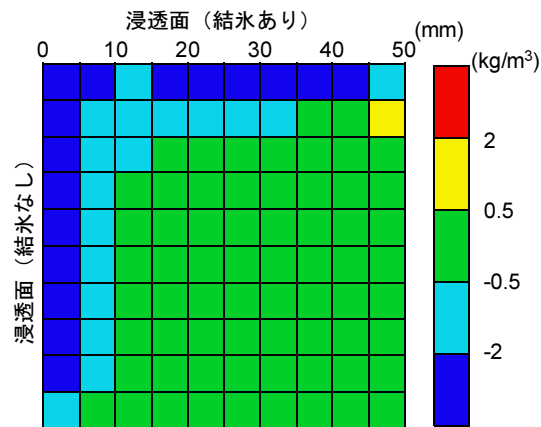
塩化物イオン濃度の実測値 (実験結果) と計算値 (解析結果) の関係図を図-7 に示す。図-7 より、NaCl 濃度 1% と、5% では計算値を実測値が下回っているのに対し、3% では計算値を実測値が上回っている。また、決定係数 R^2 値は 1% と 5% では 0.8 となるのに対して 3% では 0.6 となり、実測値と計算値の誤差が大きい。これに関して、塩分濃度が高くなると、形成される氷が少なくなり、水の凍結による膨張水圧は減少し、膨張圧が細孔の水を外に押し出す力は小さくなるが、逆に濃度差が生じること



a) NaCl濃度 1%



b) NaCl濃度 3%

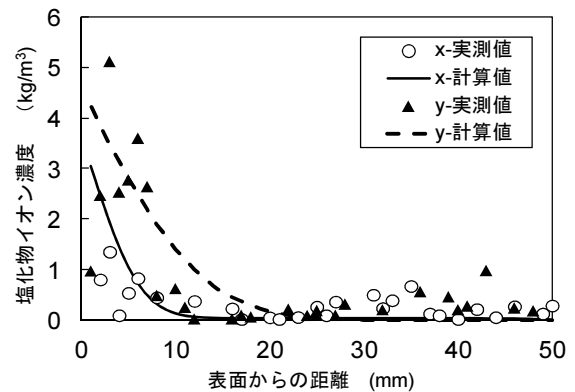


c) NaCl濃度 5%

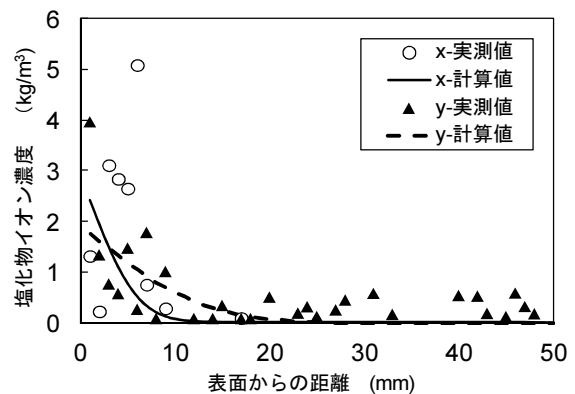
図-8 塩化物イオン濃度の実測値と計算値の差

で浸透圧が増加し、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が大きくなる。凍害はこの膨張水圧と浸透圧の総圧が最も高くなるときに著しく促進され、その濃度はNaCl濃度2~4%であることが確認されており⁷⁾、塩化物イオンの浸透に影響を及ぼしていたためであると考えられる。

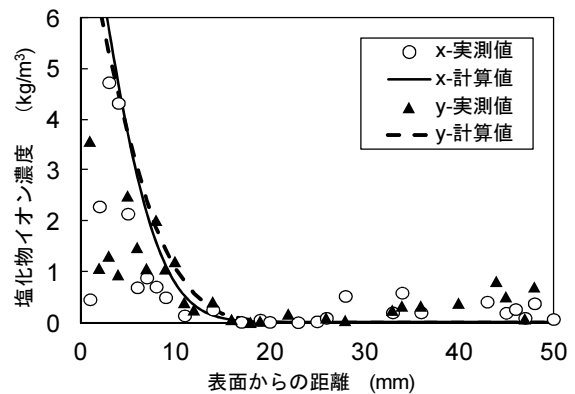
実測値と計算値について、5mm×5mm要素内の平均値を求め、その誤差(実測値から計算値を減じた値)の分布を図-8に示す。これより、上述のようにNaCl濃度1%



a) NaCl濃度 1%



b) NaCl濃度 3%



c) NaCl濃度 5%

図-9 浸透面からの深さと塩化物イオン濃度の関係

と5%では誤差が負の値となり、3%では誤差が正の値となっていることがわかる。また、表面塩化物イオン濃度の誤差は浸透面に近い範囲で大きかった。

NaCl濃度1%では上面(結氷あり)から15mmの範囲で誤差が生じており、計算値よりも塩化物イオンの浸透量が実際には少なかった。3%では側面(結氷なし)での誤差が大きく生じており、計算値よりも塩化物イオンの浸透量が実際には多かった。これは、図-5に示した実測値から分かるように、実際の側面からの塩化物イオンの浸透挙動が原点から30mm付近と50mm付近において異なっていたためである。すなわち、計算に用いた表面塩化物イオン濃度と見かけの拡散係数は50mmの位置にお

ける実測値を用いたため、計算値が実際の挙動を再現できていないと考えられる。

4.4 凍害環境下の塩化物イオン浸透に関する考察

上記の実測値と計算値について、各浸透面からの深さと塩化物イオン濃度の関係を図-9に示す。なお、側面（結氷なし）からの深さを x 、上面（結氷あり）からの深さを y とした。このとき、実測値および計算値は原点から 25mm の位置の塩化物イオン濃度分布を示している。

NaCl 濃度 1% の場合には、上面からの塩化物イオン浸透量が多く、側面からの塩化物イオン浸透量は少なくなっており、計算値は実測値と概ね一致しているが、上面からの塩化物イオン浸透量に関して実測値は計算値を上回っている。これは、上面におけるスケーリングの影響により塩化物イオン浸透抵抗性が低下しているためであると考えられる。NaCl 濃度 3% の場合には、浸透面近傍において実測値は計算値を大きく上回っている。一般に、NaCl 濃度 2~4% では凍害が著しく促進されることが確認されており⁶⁾、凍害による組織の脆弱化が実際には塩化物イオンの浸透量を増加させた可能性がある。また、供試体内部（表面からの距離が 5~10mm の範囲）において、塩化物イオン濃度が上昇する傾向が見られた。これは、塩化物イオンが凍結部から未凍結部に移動し、供試体内部において塩化物イオンの濃縮⁷⁾を生じた結果であると考えられる。特に、NaCl 濃度 3% の場合には、側面近傍における塩化物イオン浸透量は上面からの距離が近いほど塩化物イオン浸透量が多い（図-5 参照）。しかしながら、本研究における解析条件として、各浸透面における表面塩化物イオン濃度および見かけの拡散係数は、原点から各軸方向に 50mm の位置における実測値から得られた値を用いているため、実際の塩化物イオン浸透量は計算値を大きく上回る結果となった。NaCl 濃度 5% の場合には、塩化物イオン濃度および浸透深さについて、実測値と計算値は概ね一致した。

以上のように NaCl 濃度 1% あるいは 3% の場合には、塩化物イオンの浸透に対して結氷条件に基づく凍害の影響を受けやすいことが分かった。しかしながら、NaCl 濃度 5% の場合にはスケーリングの進行に見られる凍害による組織の脆弱化は生じていなかったために、実測値と計算値が一致する結果が得られたと考えられる。

5. まとめ

凍害環境下におけるモルタルへの塩化物イオン浸透を二次元的に計算し、実際の構造物において生じる凍結融解作用および塩化物イオンの浸透現象を評価することを目的とした。その結果、以下の結論を得た。

- 1) NaCl 水溶液の濃度および結氷条件に基づく凍害の進行により、硬化体組織の脆弱化が進み、塩化物イ

オンの浸透量を増加させることが分かった。さらに、凍結融解作用に伴う塩化物イオンの濃縮により、供試体内部で塩化物イオン濃度が上昇する現象が確認された。

- 2) 凍害環境下における塩化物イオン浸透に関して、実験により得られる表面塩化物イオン濃度と見かけの拡散係数を用いて二次元的に計算した結果と実験結果を比較した。その結果、凍害環境下における塩化物イオン浸透現象を正しく表現するには、フィックの拡散則に基づく塩化物イオンの拡散予測に加えて、上記の凍害の影響を考慮することが今後の課題として挙げられた。

謝辞

本研究は、科学研究費・若手 (B) 「寒冷地におけるコンクリート構造物の塩害に対する照査基準の提案」(研究課題番号：24760345、研究代表者：橋本勝文) の一環として実施した。

また、実験ならびに本論文の取りまとめに際し、北海道大学大学院北方圏環境政策工学専攻城ヶ崎雄太氏に多大なるご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) JCI 北海道支部：コンクリート構造物のライフサイクルマネジメントの現状把握と将来展望，p.130，2012
- 2) 遠藤裕丈，田口史雄，田畑浩太郎：寒冷環境下におけるコンクリートの塩化物イオン浸透予測技術に関する研究，寒地土木研究所月報，No.727，2013
- 3) G. C. M. Gaal: Prediction of deterioration of concrete bridges, PhD thesis, Delft University of Technology, 2004
- 4) 水田真紀，岡本享久，小川彰一，森寛晃：塩化物イオン濃度プロファイル測定への小径コア試験と EPMA 法の適用について，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，2008
- 5) 大竹康弘，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
- 6) 遠藤裕丈：なぜ、塩化物水溶液はコンクリートの塩害劣化を促進させるのか？，北海道開発土木研究所月報，No.582，2001
- 7) 独立行政法人土木研究所寒地土木研究所，凍害が疑われる構造物の調査・対策手引書（案），2011