

論文 凍結融解環境における塩化物イオン浸透性

迫井 裕樹^{*1}・麓 隆行^{*2}・阿波 稔^{*3}・月永 洋一^{*3}

要旨：寒冷地域におけるコンクリート構造物は、凍害と塩害の複合劣化を受けやすい環境にある。本研究では、凍結融解作用を受けるコンクリートの塩化物イオン浸透性を検討することを目的として、一面凍結融解作用と塩分浸透を同時に受けるコンクリートの塩化物イオン浸透性を検討したものである。本研究の結果から、凍結融解作用により塩化物イオンの浸透が促進されること、凍結融解作用初期においては表面塩化物イオン濃度が増加し、凍結融解を継続することでより内部まで塩化物イオンが浸透することが明らかとなった。

キーワード：塩化物イオン浸透性、凍結融解、見掛けの拡散係数、表面塩化物イオン濃度

1. はじめに

積雪寒冷地域におけるコンクリート構造物は、その気象条件により凍結融解作用による凍害劣化を受けやすい環境にある。また、凍結防止剤の大量散布等に伴う塩化物イオン浸透と鉄筋腐食の塩害も生じやすい環境にある。近年特に、これらの複合劣化が多数報告され、積雪寒冷地域におけるコンクリート構造物の耐久性において、大きな問題となっている。

コンクリートの凍害と塩害の複合劣化については、これまでも多くの検討が行われている。それらの多くは、塩水を試験溶液とした際の凍結融解抵抗性およびスケーリング抵抗性に主眼を置いたもの^(例えば 1)、または、凍結融解作用により内部ひび割れあるいはスケーリングなどの劣化を生じた後のコンクリートを対象とした塩化物イオン浸透性の検討^(例えば 2)となっている。一方、近年では凍結融解環境条件がコンクリート中への塩化物イオン浸透性に及ぼす影響について検討を行ったもの^{3), 4)}や、塩化物イオン濃度勾配が硬化体内部の凍結性状に及ぼす影響に関する研究などが報告されている^(例えば 5)が、凍結融解環境がコンクリート中への塩化物イオン浸透性に及ぼす影響について行った検討は未だ少ないのが現状である。

コンクリート構造物の鉄筋腐食については、拡散係数を一定とした Fick の拡散方程式の解により塩化物イオン浸透性の照査が行われるのが一般的である^{6), 7)}。しかし凍結融解作用を受ける環境下では、凍結融解作用に伴う表層劣化（スケーリング）や内部ひび割れ、凍結防止剤に起因する塩化物イオンの供給、凍結融解に伴う水分の移動などの要因により、塩化物イオンの浸透性状が変化することが考えられる。

著者らは、これまでに凍結融解環境下におけるコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討^{3), 8)}を進めて

おり、凍結融解を受ける環境下での塩化物イオン浸透性は、温度一定環境下で確認される塩化物イオン浸透性よりも促進される傾向を示すこと、さらにこれらの現象は表面含浸剤を塗布したコンクリートにおいても同様の傾向が認められる⁹⁾ ことなどを報告している。この要因として、著者らの既往研究においては、試験面を打設底面とすることにより、凍結融解期間においてスケーリングの発生がほぼ認められておらず、凍結融解環境下におけるコンクリートへの塩化物イオン浸透性の促進（同一深さにおける全塩化物イオン濃度の増加）は、凍結融解作用そのものによる影響と考えられる。

一方で、実環境においては、凍結融解作用に伴いスケーリングなどの劣化が生じることから、表層劣化が硬化体中への塩化物イオン浸透性に及ぼす影響を含めた検討が必要であると考えられる。また、塩化物イオンが存在する環境下で、長期的に継続して凍結融解作用を受けたコンクリートに対しては、凍結融解作用に伴う表層劣化および、凍結融解条件そのものが、コンクリート中への塩化物イオン浸透に対して複雑に影響を及ぼすことが想定される。さらに、凍結融解作用により、スケーリングなどコンクリート表面に顕在化した劣化のみでなく、硬化体内部においてもひび割れ等の劣化が進行していることが想定され、これらもまた塩化物イオン浸透性に影響を及ぼすことが考えられることから、これらの影響を含めた検討が必要であると考えられる。

そこで本研究では、凍結融解作用がコンクリート中への塩化物イオン浸透性に及ぼす影響について検討することを目的とし、一面凍結融解条件でコンクリートに生じる表層・内部劣化と塩化物イオン浸透性の関係について実験的に検討を行った。

*1 八戸工業大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 准教授 博士（工学）（正会員）

*2 近畿大学工学部総合理工学研究科・准教授 博士（工学）（正会員）

*3 八戸工業大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 教授 博士（工学）（正会員）

表-1 示方配合

s/a [%]	W/C [%]	単位量[kg/m ³]				AE剤 [A] [※]	AE減水剤 [C×%]
		W	C	S	G		
44	55	156	284	842	1067	3.5	0.2

※1A=0.001%

2. 実験概要

2.1 使用材料・配合・供試体

本研究では、セメントとして普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³）を、細骨材は石灰岩砕砂（密度：2.62g/cm³，吸水率：0.78%，F.M.：3.97）と山砂（密度：2.59g/cm³，吸水率：2.88%，F.M.：3.31）の混合砂を、粗骨材は石灰岩碎石（2015）（密度：2.73g/cm³，吸水率：0.43%），石灰岩碎石（1505）（密度：2.64g/cm³，吸水率：1.62%）を用いた。また混和剤として、AE 剤および減水剤を用いた。

本研究で用いたコンクリートの示方配合を表-1 に示す。本研究では、水セメント比：55%，単位水量：156 kg/m³，細骨材率：44.0%とし、目標スランプ：8.0±1.0cm，目標空気量：5.0±1.0%のコンクリートを用いた。

供試体は、φ100×200mm の円柱供試体として、打設24 時間後に脱型を行い、材齢 28 日まで水中養生を行った。所定の期間養生を行った後、後述する試験に供した。

2.2 塩化物イオン浸透性試験

前述の供試体を用いて塩化物イオン浸透性試験を行った。所定の養生期間終了後、打設底面を試験面として、試験面周辺に防水アルミテープを用いて試験溶液（3% NaCl 溶液）を溜めるための堤を作製した

試験環境条件は、凍結融解環境における塩化物イオン浸透性を検討するため、+20℃～-20℃の温度範囲で、+20℃で1 時間保持、4 時間で-20℃まで降温、-20℃を3 時間保持した後、4 時間で+20℃まで昇温の12 時間1 サイクルとした凍結融解条件および、比較検討用として20℃一定環境の2 種類とした。

凍結融解環境下での塩化物イオン浸透性試験は、試験面を除く他の面周辺を厚さ 50mm の断熱パネルで覆い、一面凍結融解条件として実施した。凍結融解環境下における供試体の概要を図-1 に示す。

塩化物イオン浸透試験は、凍結融解 30, 60, 90, 300 および 600 サイクル（つまり、15, 30, 45, 150 および 300 日）まで実施した。

2.3 検討項目

本実験では、上述の各暴露期間終了後に全塩化物イオン濃度の測定を行った。全塩化物イオン濃度の測定は、乾式コンクリートカッターを用いて、試験面から深さ 50mm 位置まで 10mm 間隔でサンプルを採取し、硝酸銀滴定法により測定を行った。

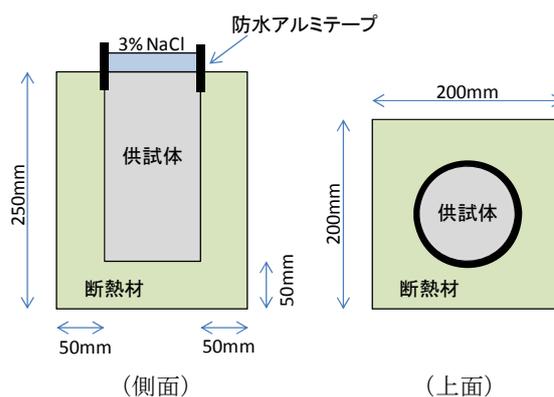


図-1 供試体概要

得られた全塩化物イオン濃度分布より、式(1)を用いて見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン濃度の算出を行った。なお、算出に際して用いた期間は、凍結期間中も含めた暴露日数を用いて算出した。

$$C(x,t) - C_i = C_{a0} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap} \cdot t}} \right) \right\} \quad (1)$$

$$\operatorname{erf}(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^s e^{-\eta^2} d\eta \quad (2)$$

ここで、 x ：表層からの深さ (mm)， t ：浸漬期間 (日)， $C(x, t)$ ：表層からの深さ x mm における塩化物イオン濃度 (kg/m³)， C_{a0} ：表面塩化物イオン濃度 (kg/m³)， D_{ap} ：見掛けの拡散係数 (cm²/日) および erf ：誤差関数 (式(2)) である。

また、凍結融解環境において塩化物イオン浸透性試験を行った供試体に対しては、各暴露期間までの累加スクエーリング量も併せて測定を行った。

また凍結融解環境に暴露した供試体に対して、暴露後の硬化体内部の劣化状況を把握することを目的として、所定の養生期間終了時(凍結融解環境に暴露前)および、凍結融解 300 サイクル終了時に X 線 CT 法¹⁰⁾を用いた密度分布の測定を行った。

X 線 CT の撮影では、供試体を管電圧 210kV，管電流 100 μA の条件で撮影を行った。3次元画像を構成する要素 (voxel) を一辺 0.123mm の立方体として、ノイズ処理を目的とした平滑化処理を加えた再構成により、3次元画像を得た。この後、深さ方向に約 10mm ごとに含まれる CT 値の分度分布を算出した。CT 値とは、再構成により推定された各 voxel 内の X 線吸収係数の値を、空気を -1000，水を 0 として相対的に示した数値である。CT 値は材質や密度により変化することから、CT 値の差により凍結融解により品質変化が生じた範囲を判断できると考えられる。

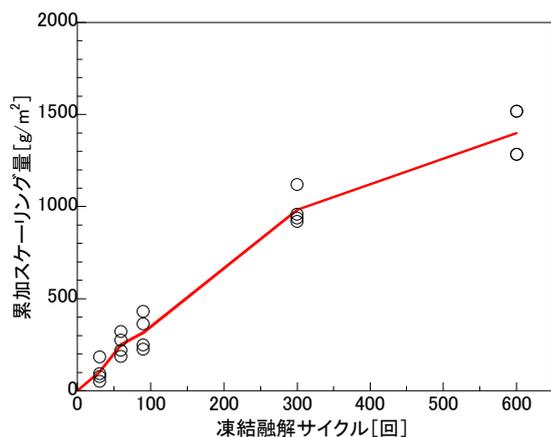


図-2 凍結融解に伴うスケーリングの経時変化

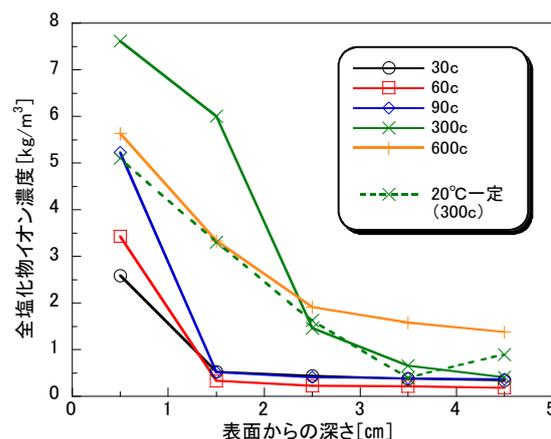


図-3 全塩化物イオン濃度分布

3. 実験結果および考察

3.1 凍結融解作用に伴う発生スケーリング量

図-2 には、凍結融解環境下での塩分浸透を実施した供試体における累加スケーリング量の経時変化を示す。図中縦軸は累加スケーリング量を、横軸は凍結融解サイクル数を示している。また、図中の実線は各凍結融解サイクル数において生じたスケーリング量の平均値を示している。

これより、凍結融解サイクルの増加に伴い、発生するスケーリング量は増加することが確認され、凍結融解 30, 60, 90, 300 および 600 サイクル時のスケーリング量はそれぞれ平均で、約 101 g/m²、約 250 g/m²、約 317 g/m²、約 984 g/m² および約 1400 g/m² 程度のスケーリングが生じていることが確認された。

3.2 全塩化物イオン濃度分布

図-3 に各サイクル終了時の全塩化物イオン濃度分布を示す。縦軸は全塩化物イオン濃度を、横軸は試験面からの深さを示している。また図中には、20°C一定環境において 300 サイクル (=150 日) 終了時の全塩化物イオン濃度を併せて示している。

図-3 より、凍結融解環境に暴露した供試体の全塩化物イオン濃度は、凍結融解 90 サイクルまでは、表面から 10mm 位置までで、凍結融解サイクルの増加に伴い高い濃度を示すことが確認され、20mm 以深位置においては、同程度の濃度を示すことが確認された。一方、凍結融解サイクル 300 サイクルまで暴露した供試体は、10mm 位置で高い濃度を示すだけでなく、20mm 以深位置においても、全塩化物イオン濃度が増加することが確認された。さらに凍結融解サイクルが増加 (600 サイクル) した場合、表面から 10mm 位置までの全塩化物イオン濃度は、300 サイクル終了時のそれよりも低い値を示すが、より深い位置まで全塩化物イオン濃度が高い値を示すことが把握された。

また、同一期間 (300 サイクル)、暴露環境の異なる環境で塩化物イオンの浸透を行ったものに注目すると、凍結融解環境における供試体では、試験面から深さ 20mm 位置までの範囲で、温度一定条件における供試体よりも高い全塩化物イオン濃度を示すことが確認され、凍結融解作用により塩化物イオン浸透性が促進されていることが確認された。

凍結融解環境における塩化物イオン浸透性は、凍結融解行程における未凍結水の移動などに起因する移流の影響と、スケーリングやひび割れなど損傷の影響および、融解時あるいは凍結時の硬化体内部における未凍結領域での拡散の影響などが含まれると考えられる。凍結融解環境への暴露初期には、スケーリングなどの損傷が少ないことから、未凍結水の移動に伴う移流の影響が大きく、また暴露期間の継続に伴い、損傷の影響が大きくなるものと推察される。

図-4 および図-5 には、Fick の式により推定される表面塩化物イオン濃度、見掛けの拡散係数と凍結融解サイクルの関係を示す。図-4 より、表面塩化物イオン濃度は、サイクル数の増加に伴い増加するものではなく、表面塩化物イオン濃度 10~12 kg/m³ 程度をピークとして、その後低下することが明らかとなった。また図-5 より、見掛けの拡散係数は、暴露開始初期においてはサイクル数の増加に伴い低下するがその後増加に転じた後、ほぼ一定となる傾向を示すことが明らかとなった。

表面塩化物イオン濃度および見掛けの拡散係数と、各測定時におけるスケーリング量の関係を図-6 および図-7 に示す。図-6 より、暴露初期にはスケーリング量の増加に伴い表面塩化物イオン濃度は増加し、スケーリングが約 400 g/m² 程度で表面塩化物イオン濃度は 10~12 kg/m³ 程度となることが確認された。その後、スケーリング約 900 g/m² 程度までは、表面塩化物イオン濃度は同程度の値を示し、その後はスケーリング量の増加に伴い

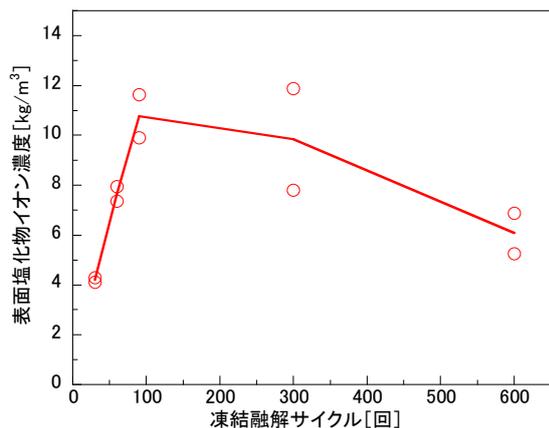


図-4 凍結融解作用が表面塩化物イオン濃度の変化に及ぼす影響

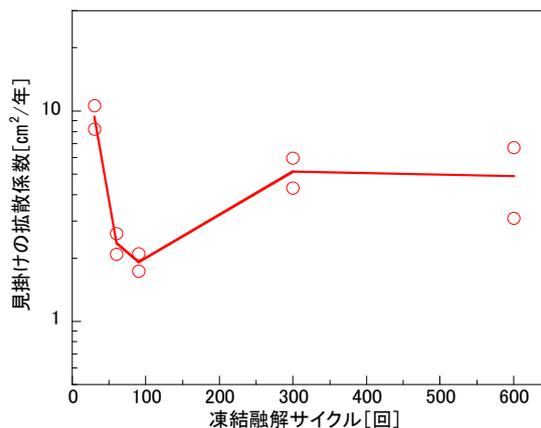


図-5 凍結融解作用が見掛けの拡散係数の変化に及ぼす影響

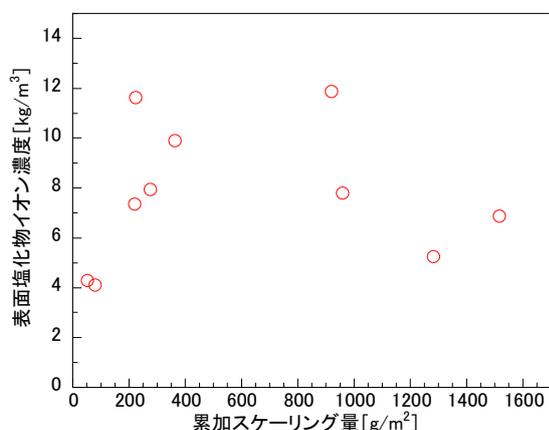


図-6 凍結融解作用に伴い生じたスケールリング量と表面塩化物イオン濃度の関係

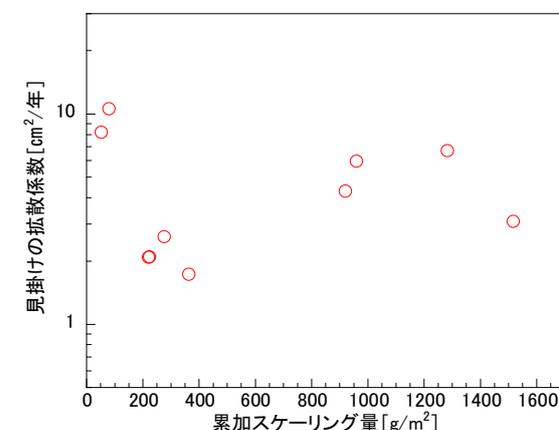


図-7 凍結融解作用に伴い生じたスケールリング量と見掛けの拡散係数の関係

表面塩化物イオン濃度が減少する傾向を示すことが明らかとなった。

また図-7 より、凍結融解環境に暴露開始後、スケールリングの増加に伴い、見掛けの拡散係数が低下する傾向を示すものの、スケールリングが約 400 g/m²程度を超えると増加に転じる傾向にあることが明らかとなった。

ここで図-8 に、見掛けの拡散係数と表面塩化物イオン濃度の関係を示す。図中の縦軸と横軸はそれぞれ、見掛けの拡散係数と表面塩化物イオン濃度を示している。図-8 より両者の間には相関関係が認められ、表面塩化物イオン濃度の増加に伴い見掛けの拡散係数が小さい値を示すことが把握された。また、温度一定条件でのデータが少ないものの、本実験の範囲内では、暴露環境の違いによらず、同様の位置に両者の関係が示されることが把握された。

3.3 X線 CT 法による凍結融解環境暴露前後の密度変化

暴露期間 300 サイクル終了時の供試体における X 線 CT 法の結果を図-9 に示す。図中縦軸は X 線 CT 法によ

り得られた CT 値を、横軸は試験面からの深さを示しており、図中には養生期間終了時（暴露開始前）の CT 値分布も併せて示している。これより、暴露前の供試体においては、試験面からの深さの違いによらず、各深さ位置で、1700～1720 程度のほぼ一定の CT 値を示すことが把握された。一方、暴露 300 サイクル終了後の供試体における CT 値に着目すると、20℃一定環境に暴露したものは、いずれの深さ位置においても、暴露開始前の CT 値よりも高い値を示すことが把握された。これは、本実験は材齢 28 日で暴露を開始しており、暴露期間中に水和が進行したことに起因するものと考えられるが、詳細は不明である。また、試験面から深度方向の CT 値の分布は、1860～1900 程度の範囲となっていることが確認された。20℃一定環境において、CT 値に差が生じるような劣化損傷は生じないとすると、ここで示される各深さ位置における CT 値の差は、主として、硬化体内の骨材・空隙等の分布に起因するものと考えられる。つまり、CT 値が約 40 程度以上変動している深さ位置が、ひび割れな

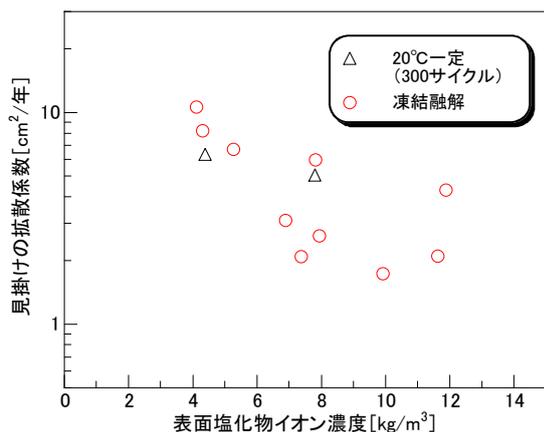


図-8 表面塩化物イオン濃度と見かけの拡散係数の関係

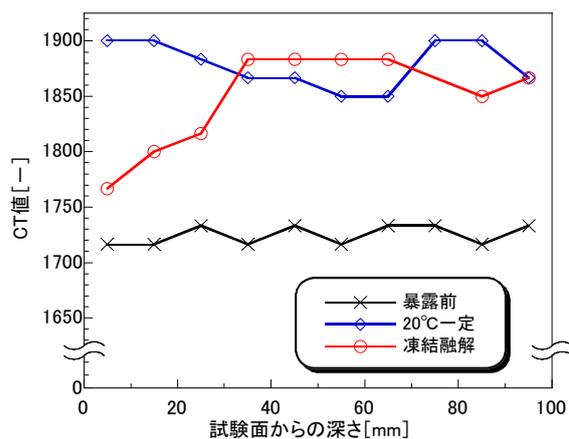


図-9 X線CT法による深度方向の密度分布 (300サイクル終了時)

どの劣化が生じているものと考えられる。

このような考えに基づき、図-9中の凍結融解環境暴露した供試体の結果を見ると、深さ35mm以深ではCT値が1870程度であり、20°C一定環境におけるCT値と同程度の値を示すものの、深さ35mm以浅においては、試験表面に近いほど、CT値が小さい値を示し、1760~1810程度のCT値であることが明らかとなった。前述のように、CT値が約40程度以上異なる箇所は劣化を生じた箇所であるとすると、本研究における凍結融解300サイクル終了時には、試験面から深さ35mm程度まで凍結融解作用による劣化が生じているものと考えられる。

ここで、スケーリングは試験面全面にわたって均一に進行すると仮定し、300サイクル終了時の累加スケーリング量を配合から算出されるモルタル密度で除したものを平均スケーリング深さとすると、約0.7mm程度となり、図-9中で示されるCT値の減少範囲(表面から35mm位置まで)よりも小さいことが把握された。これはつまり、凍結融解作用を受け、スケーリングを生じたコンクリートは、硬化体内部において、ひび割れや組織の緩みなど凍結融解作用に伴う劣化を生じており、かつ、それは表面に近いほどより顕著であることが明らかとなった。

また、前述のように図-9中に示すCT値の分布について、試験面から深さ25mm位置までのCT値の減少が著しい。これと、図-3中に示す凍結融解300サイクル終了時の全塩化物イオン濃度分布を比較すると、試験面から25mm位置までの全塩化物イオン濃度が、20°C一定環境に暴露したものよりも高い値を示しており、よく一致していることが把握された。つまり、凍結融解環境下における塩化物イオン浸透性は、既往研究でも示されるような未凍結水の移動とそれに伴う移流の影響のほか、凍結融解作用が長期に渡る際には、それに伴う硬化体内部の劣化・硬化体組織の緩みにもまた影響を受けること

が明らかとなった。

凍結融解作用を受けるコンクリート中への塩化物イオンの浸透については、凍結融解作用を受ける期間の長短によらず、移流の影響、ひび割れや組織の緩み、いずれの影響も受けると考えられるが、その影響の程度は、凍結融解作用を受ける期間により異なるものと考えられる。

4. まとめ

本研究の範囲内で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 凍結融解環境下における塩化物イオン浸透性は、温度一定環境下における同一期間での塩化物イオン浸透性よりも高くなる。
- 2) 凍結融解環境下におけるコンクリート中の全塩化物イオン濃度分布は、凍結融解環境への暴露初期には試験面から深さ10mm位置までで増加し、凍結融解暴露の継続に伴い、より内部で高い全塩化物イオン濃度を示す。
- 3) 同一深さ位置における全塩化物イオン濃度は、凍結融解300サイクルまでは、サイクル数の増加に伴い増加する。300サイクルから600サイクルにかけては、表面から深さ25mm以浅では減少、25mm以深では増加することが明らかとなった。
- 4) 表面塩化物イオン濃度は、凍結融解環境暴露初期においてはサイクル数の増加に伴い増加するが、スケーリング400~800 g/m²、表面塩化物イオン濃度10~12 kg/m³程度を境界として、その後はサイクル数の増加に伴い減少することが明らかとなった。
- 5) 凍結融解環境下におけるコンクリートの見掛けの拡散係数は、表面塩化物イオン濃度の増加に伴い、小さい値を示すことが把握された。
- 6) 凍結融解作用を受けたコンクリートに対して、CT値が減少した深さと、高い全塩化物イオン濃度を示

す深さがほぼ同程度となることが明らかとなった。

- 7) 凍結融解環境下での塩化物イオン浸透性は、凍結融解初期では、表層部での未凍結水の移動に伴う移流の影響が、また凍結融解作用が継続する場合、それに加えて、表層および内部損傷の影響が大きくなる。

謝辞：

本実験は、日本学術振興会科学研究費補助金（若手研究（B）、16K18131）の支援を受けて実施したものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 月永洋一, 庄谷征美, 原忠勝：塩化物が作用したコンクリートの凍害劣化に関する研究, セメントコンクリート論文集, Vol.47, pp.468- 473, 1993
- 2) 竹田宣典, 十河茂幸：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, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.797-802, 2003
- 3) 迫井裕樹, 阿波稔, 月永洋一：コンクリートの塩化物イオン浸透性に及ぼす凍結融解条件の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No.1, pp.1036- 1041, 2016
- 4) 遠藤裕丈, 田口丈雄, 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

- 5) 赤堀弥生, 西祐宜, 名和豊春：温度及び塩化物イオン濃度勾配がセメント硬化体中水分の凍結挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1197- 1202, 2007
- 6) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書 [設計編], 2007
- 7) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書 [維持管理編], 2007
- 8) 迫井裕樹, 阿波稔, 月永洋一, 庄谷征美：凍結融解作用を受けるコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性, コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法シンポジウム論文集, pp.263-268, 2008.8
- 9) Y.SAKOI, Minoru ABA and Yoichi TSUKINAGA : Chloride Ion Penetration into Concrete Applied Surface Penetrant under Freezing- Thawing Condition, Advances in Construction Materials, Proceedings of the ConMat'15 Conference, DVD- ROM, 2015
- 10) 麓隆行, 水野諭, 小澤満津雄：加熱を受けたモルタル内部における連続的な劣化変化の推定への X線 CT の適用性, コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集, Vol. 15, pp. 241-246, 2015.10