

# 論文 超高性能コンクリートの凍結融解と酸性雨に対する劣化予測 評価法の提案

佐藤文則<sup>\*1</sup>・上田 洋<sup>\*2</sup>・田中 齊<sup>\*3</sup>・牛島 栄<sup>\*4</sup>

要旨：高強度・高耐久および自己充てん性を有する超高性能コンクリートの凍結融解と酸性雨に対する抵抗性を評価するため、凍結融解サイクルが3000回におよぶ長期凍結融解試験および酸性雨を模擬した乾湿繰返し促進試験を実施した。その試験結果に基づき、環境条件、地域性を考慮した凍害危険度に応じて必要凍結融解回数を設定し、凍害の影響を照査する方法および年間降雨量と酸性雨の濃度を考慮した酸性雨侵食深さを設定し酸性雨の影響を照査する方法を提案した。

キーワード：超高性能コンクリート, 照査, 必要凍結融解回数, 酸性雨侵食深さ, 設計耐用期間

## 1. はじめに

コンクリート構造物の早期劣化現象が顕在化して以来、コンクリート構造物の長寿命化は大きな技術的課題となっている。平成11年版コンクリート標準示方書「施工編」耐久性照査型にも示されているように、コンクリート構造物の寿命を保証するためには、設計の段階よりコンクリート構造物の耐久性を的確にかつ合理的に照査できる方法、いわゆる耐久性設計が極めて重要となる<sup>1)</sup>。著者らは、このような社会的要求に応えるべく高強度・高耐久および自己充てん性を有する超高性能コンクリートの耐久性について調査・研究を行い、耐久性の評価方法について検討してきた<sup>2),3)</sup>。本報は、凍害および酸性雨について、これまでに実施した試験データや過去の知見を基に新たな照査方法を提案したものである。なお、本研究は、S.Q.C 構造物開発・普及協会（以下 S.Q.C 協会）に設置された耐久性部会および設計・施工指針作成部会の調査・研究活動の一環として実施したものである。

## 2. 凍結融解および酸性雨に関する試験結果

S.Q.C 協会では、超高性能コンクリートの耐久性を評価するため、表-1、表-2 に示す配合および使用材料を対象に各種試験を実施している。その内、凍結融解抵抗性の評価は、JSCE-G501 に規定されるコンクリートの凍結融解試験方法に準拠したが、長期的な耐凍害性の判定を行うために試験終了の判断基準は、相対動弾性係数が60%以下になった場合とした<sup>2)</sup>。また、酸性雨に対する抵抗性は、劣化形態が酸性雨の降雨回数、降雨量、酸性雨の pH、コンクリートの乾燥状態に依存すると考えられるため、試験方法は、酸性水への浸漬と乾燥との繰返しを基本として表-3 のように設定した。乾湿繰返し試験で、浸漬1日乾燥6日を1サイクルとした根拠は、日本における平均降雨回数および降雨時間とほぼ一致することにある。試験に用いた酸性水は、日本における酸性雨の成分を模擬して、硫酸：硝酸=2：1の混合溶液とした。溶液の pH は 2,3,4,7 の4水準とした。酸性雨による損傷を評価する指標は、表面からの侵食深さとした。侵食深さを指標としたのは、細孔溶液の pH 低下による C-S-H の分解を劣化事象として考えたことによる<sup>3)</sup>。

\*1 前田建設工業（株）技術研究所研究第1グループ課長代理（正会員）

\*2 (財) 鉄道総合技術研究所総務部 理修（正会員）

\*3 飛鳥建設（株）技術研究所材料研究室室長（正会員）

\*4 (株) 青木建設研究所副所長 工博（正会員）

表-1 コンクリートの配合

配合名	配合条件						単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
	配合強度 (N/mm <sup>2</sup> )	目標スラブ厚 (cm)	目標空気量 (%)	水結合材比 (%)	粗骨材かさ容積 (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	細骨材率 (%)	水	セメント	混和材	細骨材	粗骨材	高性能AE減水剤 B×%	AE剤 B×%
LC72	72	60	4.0	38.6	0.52	52.9	165	427	-	891	827	1.00	0.0020
FA72	72	60	4.0	34.9	0.52	50.0	165	378	95	809	827	1.25	0.0075
BS72	72	60	4.0	41.5	0.52	52.9	165	199	199	891	827	1.05	0.0025
BL96	96	65	3.5	32.6	0.51	52.3	165	506	-	852	811	1.35	0.0020
SF120	120	65	3.0	25.7	0.50	49.6	165	578	64	750	795	2.00	0.0080
BSS120	120	65	3.0	22.0	0.50	47.2	165	675	75	681	795	1.75	0.0012
OPC29	29	12*	4.5	59.9	0.65	45.1	160	267	-	813	1034	0.25	0.0030

結合材の種類 B：セメント+混和材 \*スラブの値を示す。  
 LC72：低熱ホトランドセメント FA72：普通ホトランドセメント+フライッシュ BS72：普通ホトランドセメント+高炉スラグ微粉末(BS)  
 BL96：高強度・高流動用ビークライセメント SF120：高強度・高流動用ビークライセメント+シリカフェーム  
 BSS120：高強度・高流動用ビークライセメント+高炉スラグ超微粉末(BSS) OPC29：普通ホトランドセメント

表-2 使用材料

材料種別	材料名および物性
セメント	普通ホトランドセメント[OPC] 比重：3.16 低熱ホトランドセメント[LC] 比重：3.26 高強度・高流動コンクリート用ビークライセメント[BL] 比重：3.20
混和材	フライッシュ[FA] 比重：2.11,比表面積：3480cm <sup>2</sup> /g 高炉スラグ微粉末[BS]72N/mm <sup>2</sup> 用 比重：2.89,比表面積：5830cm <sup>2</sup> /g 高炉スラグ超微粉末[BSS]120N/mm <sup>2</sup> 用 比重：2.91,比表面積：15000cm <sup>2</sup> /g シリカフェーム[SF] 比重：2.20,比表面積：200000cm <sup>2</sup> /g
細骨材	川砂 表乾比重：2.54,吸水率：2.70%,粗粒率：2.61
粗骨材	硬質砂岩 2005 碎石 表乾比重：2.54,吸水率：2.70%,実績率：60.1%
混和剤	高性能 AE 減水剤 (ホリカルボン酸系) AE 減水剤 (リクニスルホン酸系)

表-3 酸性雨に関する試験内容

試験項目	酸性水の pH
酸性水 乾湿繰返し試験 ・浸漬 1日乾燥 6日 ・浸漬 1日乾燥 20日	pH=2,3,4,7
酸性水浸漬試験	pH=3,7
酸性水散水試験	pH=3 (ひび割れ導入の有無)

図-1 に凍結融解回数と相対動弾性係数との関係を示す。図によればいずれの配合も凍結融解

回数が 500 回までは相対動弾性係数の低下は無く、その後凍結融解回数が増加するに従い各配合間の抵抗性に差が表れている。その内の 3 配合については凍結融解回数が 2500 回に達しても相対動弾性係数は 60% を上回った。なお、これらの配合に対してリアトラハース法により気泡組織を分析し硬化後の空気量で 3.5%、気泡間隔係数で 200 μm 以下であれば凍結融解回数で 2500 回以上を満足することを確認している<sup>2)</sup>。

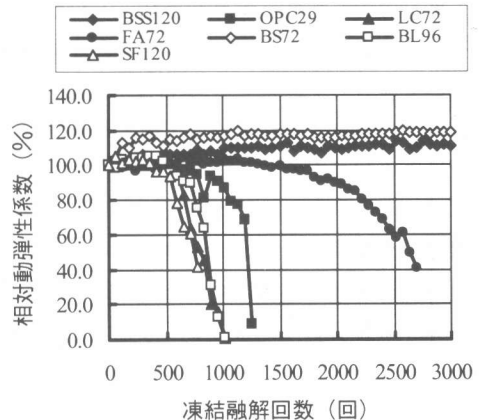


図-1 長期凍結融解試験結果

図-2 に酸性水散水試験結果 (散水 1日乾燥 6日, pH3) を示す。図より 50 サイクル時の侵食深さは約 1mm となっており、わずかな差ではある

が、圧縮強度が大きい緻密なコンクリートほど侵食深さが小さくなる傾向が認められる。

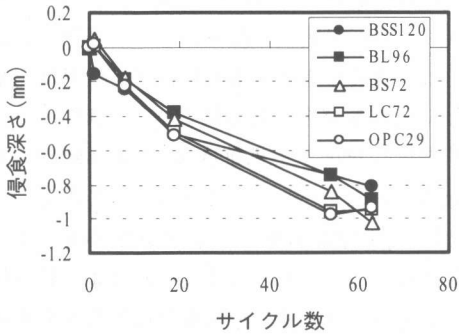


図-2 酸性水散水試験結果

### 3. 凍害に対する照査方法の提案

平成 11 年版示方書ではコンクリート構造物の凍害に対する照査をコンクリートの凍結融解作用に関する照査に置き換え、構造物中のコンクリートの相対弾性係数の設計値  $E_d$  と構造物の形状や環境条件から定まる最小限界値  $E_{min}$  に構造物係数  $\gamma_i$  を乗じた値の比が 1.0 以下であることを確かめる照査方法となっている<sup>1)</sup>。また、コンクリートの相対動弾性係数の照査は、特性値  $E_k$  と予測値  $E_p$  を比較することにより行い、予測値  $E_p$  は JSCE-G501 の試験により求め、凍結融解作用が特に厳しい環境や設計耐用期間を特に長くする場合には試験条件を更に厳しく設定する必要があるとした照査方法を示している。しかしながら、設計耐用期間を直接照査できる方法とはなっておらず、構造物の長寿命化という観点からも、凍害に対して設計耐用期間毎に設定できる指標で整理し照査を行える方法がより合理的であると考えられる。そこで今回、凍害を照査する上で、コンクリートの相対動弾性係数が 60% に達する時点を限界値として考え、構造物の凍害に対する照査は、環境条件、地域性を考慮した凍害危険度に応じた必要凍結融解回数  $N_{min}$  を設定し、コンクリートの相対動弾性係数が 60% に達するまでの凍結融解回数とその必要凍結融解回数を下回らないことを確認する照査方法とするのが適切であると考えた。し

たがって本提案における凍害に対する照査とコンクリートの凍結融解抵抗性に対する照査との関係は、式(1)で表されることとなる。

$$\gamma_i \cdot N_{min} \leq \left( N_d = \frac{N_k}{\gamma_c} \right) \leq \frac{N_p}{\gamma_c \cdot \gamma_p} \quad (1)$$

ここに、 $N_{min}$ ：凍害危険度に応じた必要凍結融解回数  $N_d$ ：相対動弾性係数が 60% に達するまでの設計値  $N_k$ ：相対動弾性係数が 60% に達するまでの、超高性能コンクリート中の空気量によって定まる凍結融解回数の特性値  $N_p$ ：相対動弾性係数が 60% に達するまでの、超高性能コンクリートの空気量によって定まる凍結融解回数の予測値  $\gamma_c$ ：コンクリートの材料係数  $\gamma_p$ ： $N_p$  の精度に関する安全係数

#### 3.1 必要凍結融解回数 $N_{min}$ について

コンクリートの耐凍害性は、コンクリートの品質のほか、最低温度、凍結融解繰り返し回数、飽水度等の影響を受ける。長谷川は、凍結融解時の温度・凍結速度・湿潤程度等の主として地域の気象条件による外的要因について、凍害に及ぼす影響を式(2)の凍害危険値  $VF$  を指標として整理し、日本における凍害危険度の分布図を示している。凍害危険度と凍害危険値  $VF$  との関係は表-4 に示すとおりである<sup>4)</sup>。

$$VF = \left[ \sum \{ (FT + F \cdot u) \cdot t \} + I \right] \times C \quad (2)$$

ここに、 $VF$ ：凍害危険値、 $FT$ ：外気温上の年間の凍結融解日数、 $F$ ：外気温上の凍結日数、 $u$ ：日射による融解率、 $t$ ：氷点下による凍害重み係数、 $I$ ：凍結日の最低気温を考慮した算出上の補正值、 $C$ ：湿潤程度による凍害軽減係数

この凍害危険性の地域差を示す凍害危険度に応じて、JSCE G501 に規定される最低温度 -18℃

表-4 凍害危険度と凍害危険値の関係<sup>4)</sup>

凍害危険値	0 ～ 200	201 ～ 500	501 ～ 800	801 ～ 1100	1101 ～ 1400	1401 ～ 2000
凍害危険度	0	1	2	3	4	5

を基準とした必要凍結融解回数  $N_{min}$  を定義できれば地域毎に凍害の照査が可能となる。コンクリートの凍害に及ぼす最低温度の影響は、コンクリートの品質によって大きく異なる。石井らは、相対動弾性係数が 60% となる時のサイクル数を破壊サイクルと定義し、プレーンコンクリートにおいて水セメント比および最低温度と破壊サイクルとの関係を検討し、式(3)により任意の水セメント比と最低温度における破壊サイクル数を求めることができるとしている<sup>5)</sup>。

$$N = 10^{\{0.14 \ln(C/W) + 0.04\vartheta + 3.15 \ln(C/W) + 1.43\}} \quad (3)$$

ここに、 $N$ ：破壊サイクル数、 $\vartheta$ ：最低温度、 $C/W$ ：セメント水比

したがって、超高性能コンクリートにおいても水セメント比と最低温度が凍害に及ぼす影響は式(3)に従うと仮定すると、最低温度 $-18^{\circ}\text{C}$ を基準として、任意の最低温度に対して破壊サイクル数の比率が計算できる。すなわち、この破壊サイクル数の比率が、最低温度の影響を考慮したコンクリートの抵抗度  $R_T$  (最低温度 $-18^{\circ}\text{C}$ の時  $R_T=1$ ) として水セメント比毎に評価できる。なお、超高性能コンクリートの場合には、水結合材比の上限を 40% としておけば、ほとんどの配合を安全側として考慮することができるため、水セメント比 40% で検討することとした。式(3)により算出した最低温度と抵抗度  $R_T$  の関係を図-3 に示す。図より最低温度が高くなるにしたがって、あるいは水セメント比が小さいほどその抵抗度が大きくなるのがわかる。ここで、図-3 の最低温度と抵抗度の関係を基に水セ

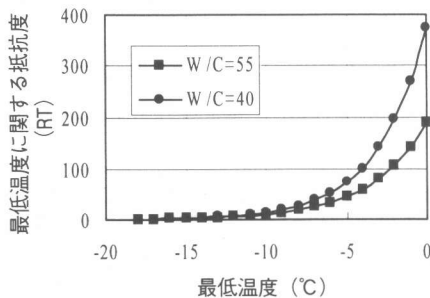


図-3 最低温度と抵抗度の関係

メント比 40% と 55% のコンクリートに対して、日本の各主要都市毎に、最低温度 $-18^{\circ}\text{C}$ を基準とした凍結融解回数と等価になるように換算した値(以下等価回数)を表-5 に示す。等価回数の算出は、理科年表より地域毎に各最低温度を下回って凍結融解を受ける回数  $N_T$  を求め、その最低温度に対応する抵抗度  $R_T$  により除した値を総和することとした。これにより各水セメント比毎に、凍害危険値と等価回数を図-4 のように関連づけることができる。これにより超高性能コンクリートの凍害危険度に応じた必要凍結融解回数  $N_{min}$  を設定することが可能となる。

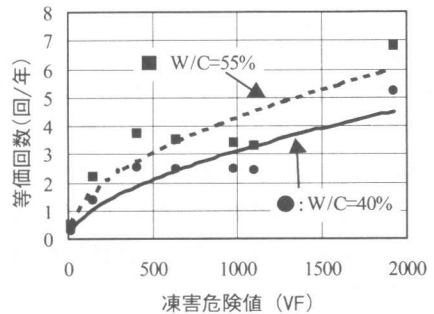


図-4 凍害危険値と等価回数の関係

例えば、設計耐用期間 100 年に対して超高性能コンクリートの凍害危険度に応じた必要凍結融解回数  $N_{min}$  を設定すると表-6 のように設定できる。

### 3.2 凍結融解回数の予測値 $N_p$ について

超高性能コンクリートの凍結融解抵抗性は、図-1 に示すように最低温度で $-18^{\circ}\text{C}$ を基準とした凍結融解回数で 3000 回までの性状を確認している。ここで各配合の相対動弾性係数が 60% に達するまでの凍結融解回数と硬化コンクリートの空気量との関係は、図-5 のとおりとなる。空気量の増加に伴い、相対動弾性係数が 60% に至る凍結融解回数は増加しており、各空気量に対して凍結融解回数を概ね予測可能であることがわかる。図より空気量と凍結融解回数の予測値  $N_p$  との関係は、表-7 のように設定できる。

表-5 最低温度-18℃を基準とした等価な凍結融解回数

W/C	地域	各最低温度を下回って凍結融解を受ける回数(回/年) ( $N_T$ )			各最低温度を下回って凍結融解を受ける回数 各最低温度に対する抵抗力			等価回数 (回/年) $\sum \frac{N_T}{R_T}$	凍害 危険値 VF
		-13℃	-8℃	-3℃	-13℃	-8℃	-3℃		
		$N_{-13}$	$N_{-8}$	$N_{-3}$	$\left(\frac{N_{-13}}{R_{-13}}\right)$	$\left(\frac{N_{-8}}{R_{-8}}\right)$	$\left(\frac{N_{-3}}{R_{-3}}\right)$		
40%	旭川	7	21	40	1.349	0.781	0.287	2.417	1106
	札幌	6	25	51	1.156	0.930	0.366	2.452	986
	釧路	20	28	47	3.854	1.041	0.337	5.232	1925
	盛岡	4	33	62	0.771	1.227	0.445	2.443	640
	仙台	0	20	85	0	0.744	0.610	1.354	152
	東京	0	0	38	0	0	0.273	0.273	18
	長野	3	39	72	0.578	1.450	0.516	2.545	403
55%	旭川	7	21	40	1.636	1.143	0.508	3.286	1106
	札幌	6	25	51	1.402	1.360	0.647	3.409	986
	釧路	20	28	47	4.673	1.523	0.596	6.793	1925
	盛岡	4	33	62	0.935	1.795	0.786	3.518	640
	仙台	0	20	85	0	1.088	1.078	2.167	152
	東京	0	0	38	0	0	0.482	0.482	18
	長野	3	39	72	0.701	2.122	0.914	3.736	403

表-6 凍害危険度に応じた必要凍結融解回数

凍害危険度	1	2	3	4	5
必要凍結融解回数	210	275	330	380	465

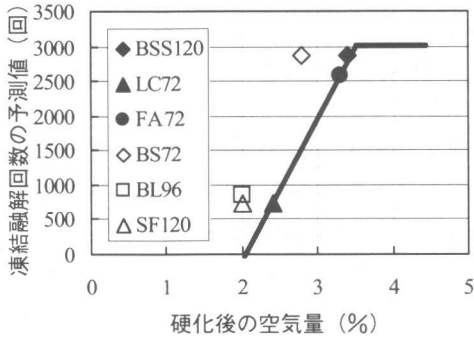


図-5 硬化後の空気量と凍結融解回数の予測値との関係

表-7 空気量と凍結融解回数の予測値の関係

空気量(%)	2	2.5	3.0	3.5
予測値(回)	0	1000	2000	3000

#### 4. 酸性雨に対する照査方法の提案

酸性雨によるコンクリートの劣化は、コンクリートの細孔溶液中の pH が低下することによって生じる C-S-H の分解現象と考えられる。その結果、セメント硬化体の多孔質化が起こりコ

ンクリートの侵食や各種有害要素の浸透を容易にするといった指摘もなされている<sup>3),6)</sup>。著者らは、超高性能コンクリートに及ばず酸性雨の影響を表-3 に示した内容で検証しており、その結果をもとに酸性雨に対する照査方法を以下のように検討した。

#### 4.1 酸性雨に対する照査

酸性雨に対する照査は、評価指標として侵食深さを取り上げ式(4)で照査することとした。

$$\gamma_i \frac{Z_d}{Z_{lim}} \leq 1.0 \quad (4)$$

ここに、 $\gamma_i$ ：構造物係数、 $Z_d$ ：酸性雨侵食深さの設定値、 $Z_{lim}$ ：酸性雨限界侵食深さ

酸性雨限界侵食深さ  $Z_{lim}$  は、酸性雨による侵食深さが粗骨材の欠損に達する以前とすることが構造物に対して安全側である考えられるので、最小粗骨材寸法の 1/2 以下であることとした。照査にあたり、侵食深さの設計値  $Z_d$  をどのように考えるか重要となるが、図-2 に示す酸性水の散水試験結果より、サイクル数と侵食深さとの間には、比例関係が認められるので、侵食深さは、降雨時間に比例するものと考えた。また酸性雨の pH の影響は、酸性雨の濃度に比例す

るものとし、式(5)、式(6)、式(7)により酸性雨の侵食深さの設計値を評価することとした。

$$Z_d = \gamma_{ca} \cdot C_k \cdot \beta_{ph} \cdot \beta_t \cdot \gamma_c \cdot t \quad (5)$$

ここに、 $C_k$ ：コンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度の特性値(mm/年)、 $\beta_{ph}$ ：酸性雨の濃度を考慮するための係数、 $\beta_t$ ：降雨量の影響を考慮するための係数、 $\gamma_{ca}$ ： $Z_d$ のばらつきを考慮した安全係数、 $\gamma_c$ ：コンクリートの材料係数、 $t$ ：設計耐用期間(年)

$$\beta_{ph} = 10^{(ph_0 - ph)} \quad (6)$$

$$\beta_t = \text{年間降雨量} + (365 \times 24) \quad (7)$$

ここに、 $ph_0$ ：侵食基準速度を求める際の基準  $ph$  で 4.6、 $ph$ ：酸性雨の pH 値

なお、図-2 より 50 サイクル時の侵食深さは配合によらず 1mm 程度であり、1 サイクルにおける酸性水の散水期間は 1 日であることより、 $ph3.0$  の溶液における侵食深さは  $1/50(\text{mm}/\text{日})=7.30(\text{mm}/\text{年})$  となる。式(6)により  $ph4.6$  の基準値に換算し、その予測精度に関する係数を 1.3 とすると、超高性能コンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度の特性値  $C_k$  は、 $0.24\text{mm}(\text{mm}/\text{年})$  となる。これにより、概ね日本における酸性雨に対する照査は可能となるが、酸による影響は乾燥したコンクリート表面から吸水した酸の影響と飽水後にコンクリート表面を流れる酸の影響に分けて考えた方が評価方法として一般性があると考えられ、今後乾燥期間を変化させた試験結果をもとに更に検討する必要がある。

#### 4.2 酸性雨に対する抵抗性の照査

超高性能コンクリートの酸性雨に対する抵抗性の照査は、式(8)のようにコンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度に対して特性値と予測値を比較することにより照査することができる。

$$\gamma_p \frac{C_p}{C_k} \leq 1.0 \quad (8)$$

ここに、 $C_p$ ：コンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度の予測値、 $C_k$ ：コンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度の特性値、 $\gamma_p$ ： $C_p$

の精度に関する安全係数

ただし、現状では侵食基準速度の予測値  $C_p$  は、予測方法が確立されておらず、表-3 に示した試験等により実験的に推定する必要がある。

#### 5. まとめ

超高性能コンクリート構造物の凍害および酸性雨に対する評価方法を提案した。今後この評価方法を基に、多くの試験・調査データを加えさらに適用性および信頼性を高める必要がある。また、コンクリートの酸性雨に対する侵食基準速度の予測値  $C_p$  を、実験結果より理論的に算出する方法を確立する必要がある。

#### [謝辞]

本研究の計画・実施に当たって、高知工科大学岡村甫教授、東京大学前川宏一教授、小澤一雅教授および(財)鉄道総合技術研究所の御指導を頂きましたことを付記し、謝辞と致します。

#### 参考文献

- 1)平成 11 年版土木学会コンクリート標準示方書
- 2)佐藤文則ほか：超高性能コンクリートの長期凍結融解抵抗性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.2、pp.385-390、1999
- 3)上田 洋ほか：酸性雨に対する耐久性試験方法の提案、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.1、pp.229-234、2000
- 4)長谷川寿夫：コンクリートの凍害危険度算出と水セメント比限界値の提案、セメント技術年報 X X I X、pp.248-253、1975
- 5)石井 清ほか：凍結融解作用を受けるコンクリートの劣化予測に関する研究、土木学会論文集、No.564/V-35、pp.221-232、1997.5
- 6)小林一輔ほか：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究、土木学会論文集、No.564/V-35、pp.243-251、1997.5