

# 論文 コンクリート中の微細なひび割れが塩分浸透性に及ぼす影響

細谷 多慶<sup>\*1</sup>・森脇 拓也<sup>\*2</sup>・綾野 克紀<sup>\*3</sup>・阪田 憲次<sup>\*4</sup>

**要旨**：コンクリートには、劣化に伴って微細なひび割れが発生する。従って、コンクリートの塩化物イオン浸透性はその劣化とともに変化する。本研究では、乾燥および凍結融解作用によって劣化したコンクリートの塩分浸透性を調べた。種々の浸せき期間における塩化物イオン量分布を測定し、新しい塩化物イオン拡散係数の算定式を提案した。

**キーワード**：複合劣化、微細ひび割れ、浸透性、塩害、細孔径分布

## 1. はじめに

コンクリートはマクロ的に見ると密実な構造であるがミクロ的な視点で捉えると気泡ならびに未水和物質等の存在によりポーラスな固体であると考えられる<sup>1)</sup>。劣化に影響を与える物質はこれらの移動可能な空隙を通じて徐々に移動拡散するが、そこに微細なひび割れが存在するとバイパスのような効果で移動スピードが飛躍的に速くなる<sup>2)</sup>。凍結融解作用と塩害、中性化を組み合わせた塩害、中性化の促進現象は凍結融解作用による微細なひび割れの発生を要因として説明できると考えられる<sup>3)</sup>。

一方、誤差関数を用いた Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式の解による方法では塩化物イオンがある程度浸透した時点の 1 つの浸せき期間における拡散係数を用いている。しかし、1 つの浸せき期間の拡散係数からだけではさまざまな劣化による物質の浸透性や浸透初期の段階での特徴を表現することが難しいと考えられる。

本研究では乾燥、凍結融解作用によりコンクリートに微細なひび割れを発生させ、さまざまな浸せき期間における塩化物イオンの浸透性を測定した。これにより、劣化を受けたコンクリートの塩化物イオンの拡散係数を求め、浸せき期間を考慮した拡散係数の算定式を提案した。

## 2. 実験概要

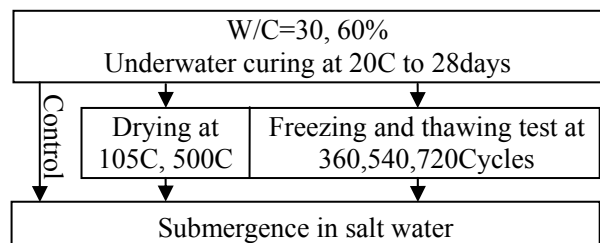
### 2.1 使用した材料、配合および実験計画

本研究で使用した配合ならびに材料を **Table.1** および **Table.2** に示す。供試体は、材齢 28 日まで 20°C 標準水中養生を行った。養生終了後、乾燥、凍結融解作用により供試体に微細なひび割れを発生させた。ひび割れ発生後、塩水浸せきにより塩化物イオンを浸透させた。比較として、養生終了後すぐに塩水浸せきを行い、劣化を受けていないコンクリートにおける塩化物イオンの浸透性を求めた。実験フローを **Fig.1** に示す。

### 2.2 劣化の条件

#### (1) 乾燥による劣化

乾燥による劣化は大型電気炉を用いて 105°C および 500°C の温度条件下で行った。105°C の乾燥期間は 100×100×400mm の角柱供試体による質量変化量が 0.002%/day とするまでとし、水セメント比 60%、30% でそれぞれ 35 日間、56 日間であった。500°C の乾燥は温度上昇率を室温



**Fig.1 Flow of experiment**

\*1 アイサワ工業 (株) 技術研究所主任研究員 工修 (正会員)

\*2 岡山大学大学院 自然科学研究科環境システム学専攻 (非会員)

\*3 岡山大学大学院 自然科学研究科地球・環境システム学専攻助教授 工博 (正会員)

\*4 岡山大学大学院 自然科学研究科地球・環境システム学専攻教授 工博 (正会員)

**Table.1 Mixture proportions of concrete**

Max size (mm)	Slump (cm)	W/C (%)	Air (%)	s/a (%)	Unit weight per volume (kg/m <sup>3</sup> )				Admix1. (C×%)	Admix2. (C×%)
					W	C	S	G		
20	10~14	60	4.5±1.5	47.7	175	292	846	978	1.0	0.0005
20	10~14	30	4.5±1.5	39.6	175	583	607	978	1.0	0.0016

Admix1: High-range water reducing admixture, Admix2: Air-entraining admixture

**Table.2 Property of materials**

Material	Property
Portland cement	Density 3.15g/cm <sup>3</sup> Specific surface area 3,200cm <sup>2</sup> /g
Sand	River sand, Density 2.58g/cm <sup>3</sup> Water absorption 1.95%, FM 2.24
Coarse aggregate	Crushed stone, Density 2.72g/cm <sup>3</sup> Water absorption 0.70%, FM 6.85
HRWRA	Polycarboxylic acid

から 100℃までを 1 時間当たり 160℃, 100℃から 300℃までを 1 時間当たり 60℃, 300℃から 500℃までを 1 時間当たり 30℃とし, 500℃到達後, 炉外に取り出し室温まで除温した。

## (2) 凍結融解作用による劣化

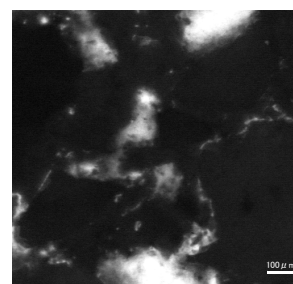
凍結融解作用による劣化は JIS A 1148-2001(B 法: 気中凍結水中融解)に準拠し, 360, 540, 720 サイクルまで劣化させた。

## 2.3 塩化物イオン浸透試験

乾燥および凍結融解作用により劣化したコンクリートの塩化物イオンの浸透性を測定するため, 側面をエポキシ樹脂でコーティングした 100×100×400mm の角柱供試体と上下端面をエポキシ樹脂でコーティングした φ100×200mm の円柱供試体を濃度 3.5% の塩化ナトリウム水溶液中に浸せきした。浸せき期間は 14, 28, 91, 182 日とした。また, 比較試験として JSCE-G572-2003 による浸せき試験を行った。塩化物イオン量は JIS A 1154-2003 に定められたチオシアン酸第二水銀吸光光度法を用いて測定した。

## 2.4 劣化の評価方法

本研究におけるコンクリートの劣化の評価方法は劣化終了後の細孔容積測定ならびに微細なひび割れの状態観察とした。細孔容積測定は水

**Photo.1 Microcracks by drying at 500C**

銀圧入式ポロシメータ (測定範囲 3nm~500 μm) を用いた。微細なひび割れの状態観察は蛍光顕微鏡 (拡大倍率 75 倍) を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 劣化を受けたコンクリートの微細なひび割れおよび細孔径分布

**Photo.1** に 500℃の乾燥における代表的な微細なひび割れの写真を示す。遷移帯中に発生したボンドクラックを連結するモルタルクラックが観察できる。これらは通常, 荷重载荷により発生するひび割れと考えられるが, 今回の実験では乾燥による劣化においても発生していることが分かった。観察された微細なひび割れの幅は最大 1μm 程度であった。

**Fig.2, Fig.3** および **Fig.4** に劣化を受けたコンクリートの細孔径分布を示す。105℃の乾燥では 100nm~1 μm の範囲において空隙が増加している。500℃の乾燥では 10nm と 800nm 付近でピークが見られる。凍結融解作用では, 塩化物イオンの浸透に影響を及ぼすと考えられる 200nm 以上の空隙の増加は見られない。

### 3.2 劣化を受けたコンクリートの相対動弾性係数変化

**Fig.5** に凍結融解試験による相対動弾性係数の

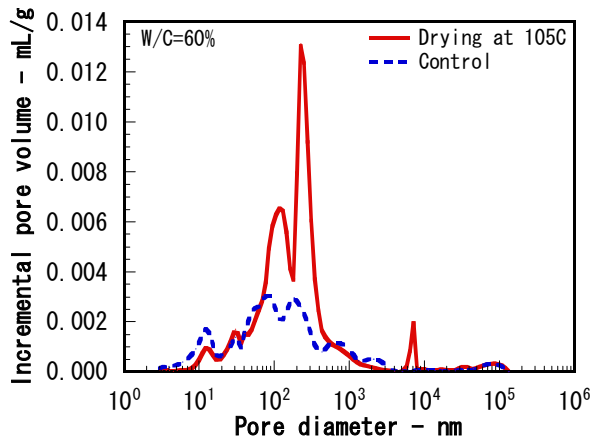


Fig.2 The change of pore diameter by drying at 105C

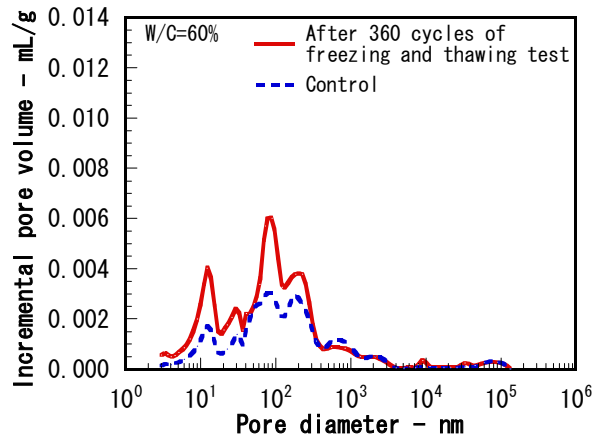


Fig.4 The change of pore diameter by freezing and thawing tests

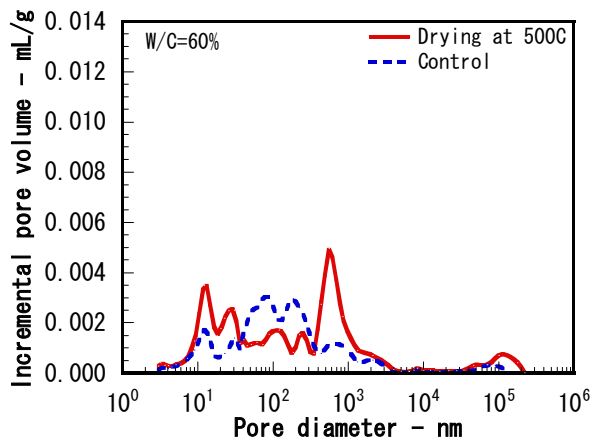


Fig.3 The change of pore diameter by drying at 500C

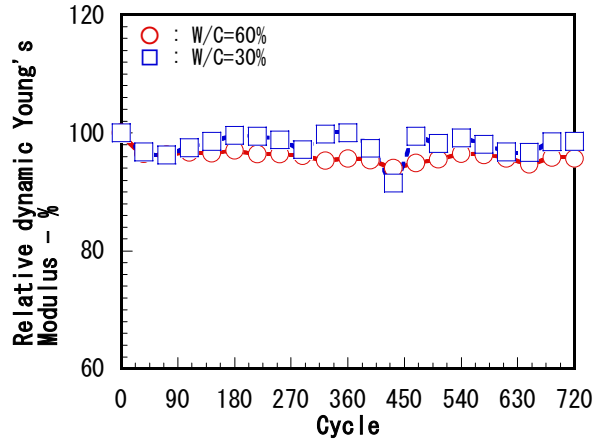


Fig.5 Results of freezing and thawing tests

変化を示す。本研究で用いたコンクリートは練り混ぜ時の空気量が 4.5%であり、凍結融解作用に対する抵抗性が高く、720 サイクル経過後も相対動弾性係数に変化が見られなかった。

### 3.3 劣化を受けたコンクリートの強度特性

Fig.6 に劣化を受けたコンクリートの強度特性を示す。105°Cの乾燥を受けたコンクリートは強度低下していない。500°Cの乾燥を受けたコンクリートの強度の低下は、熱収縮により発生した強度に影響を及ぼす微細なひび割れが原因と考える<sup>4),5)</sup>。凍結融解作用を受けたコンクリートは凍結融解作用に対する抵抗性が高く、強度は低下していない。

### 3.4 劣化を受けたコンクリートの塩化物イオン量分布

Fig.7 および Fig.8 に円柱供試体の供試体表面からの距離と塩化物イオン量の関係、Fig.9 および Fig.10 に円柱供試体の浸せき期間と塩化物イオン量の関係を示す。劣化を受けていないコンクリートでは浸せき初期の塩化物イオン浸透量が小さく、浸透時間に伴い徐々に塩化物イオンが浸透しているのに対し、500°Cの乾燥を受けたコンクリートでは浸せき初期において塩化物イオンの浸透が急激に進んでいることが分かる。

### 3.5 従来の方法による拡散係数の算定

土木学会標準示方書に示されている Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式の解を式(1)に示す。

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

ここに、C(x,t): コンクリート表面からの距離

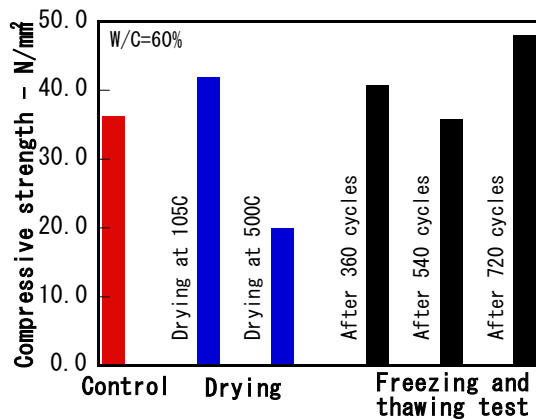


Fig.6 Results of deterioration type on concrete strength

$x$ (cm), 供用期間  $t$ (年)において測定されたコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン(%),  $x$ : 暴露面から全塩化物イオンを測定した個所までの距離(cm),  $t$ : 浸せき期間(年),  $C_{A0}$ : 浸せき試験によるコンクリート表面の全塩化物イオンでコンクリート単位質量あたりの量として求められる(%),  $C_i$ : 初期に含有されるコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン(%),  $D_{ap}$ : 浸せき試験による見かけの拡散係数( $cm^2$ /年),  $erf$ : 誤差関数である。ただし,

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

式(1)を用いて算出した拡散係数を Fig.13 の塗りつぶしに示す。拡散係数は Fig.11 に示す上面と側面をエポキシ樹脂でコーティングした  $\phi 100 \times 150mm$  の円柱供試体を用いて濃度 10%の塩化ナトリウム水溶液中に浸せきした供試体の浸せき期間 91 日目における塩化物イオン量分布から求めた。1つの浸せき期間における塩化物イオン量分布から拡散係数を求める従来の方法では劣化の程度と浸せき期間に応じた拡散係数の変化を正しく表すことができないことが分かる。そこで、劣化を受けたコンクリートの浸せき期間を考慮した拡散係数を求めるための算定式が必要となる。

### 3.6 提案式による拡散係数の算定

本研究で提案する算定式を以下に示す。Fig.12 の a)は一軸方向の浸透を受ける角柱供試体の概

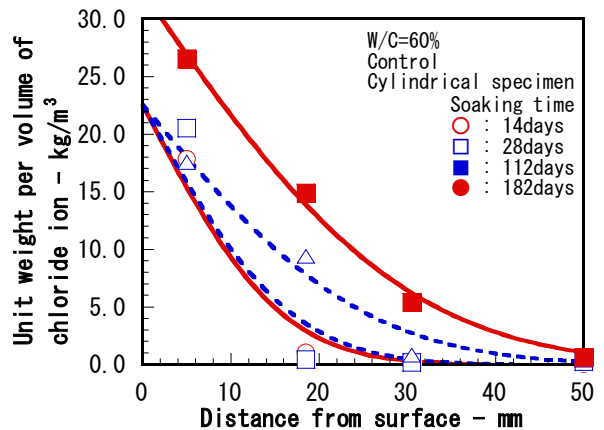


Fig.7 Chloride ion concentration by control

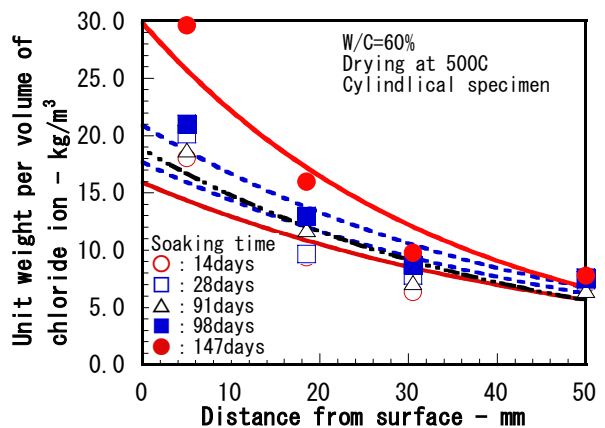


Fig.8 Chloride ion concentration by drying at 500C

念図である。角柱供試体の一次元拡散方程式は式(3)となる。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

ここに、 $C(x,t)$ は任意時間、任意場所における塩化物イオン濃度、 $D$ は拡散係数である。 $x$ と $t$ はそれぞれ角柱供試体における中心からの軸方向距離と時間軸である。式(3)は供試体の全部分において成り立たねばならない。また、式(4)も任意の関数 $F(x,t)$ において成り立たねばならない。

$$\int_0^L F \left\{ D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right\} dx = 0 \quad (4)$$

部分積分の公式によって式(4)の第一項は式(5)に書き換えられる。

$$D \cdot \int_0^L F \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} dx = \left[ F \cdot D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_0^L - D \cdot \int_0^L \frac{\partial F}{\partial x} \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} dx \quad (5)$$

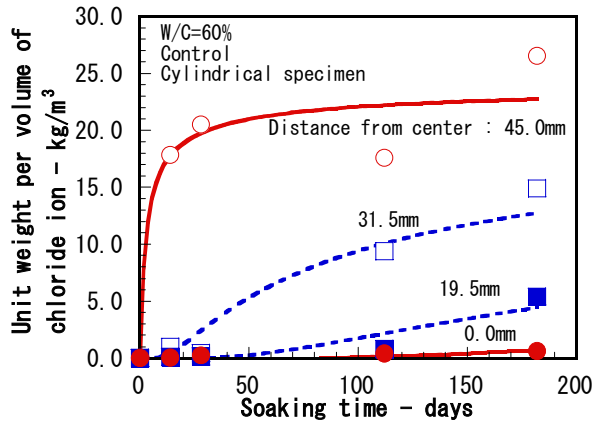


Fig.9 The change in properties of chloride ion concentration by control with time

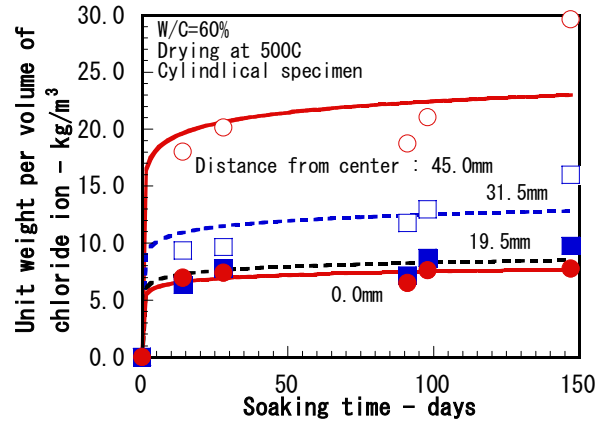


Fig.10 The change in properties of chloride ion concentration by drying at 500C with time

ここに  $L$  は供試体の浸せき表面から中心までの距離である。式(5)を式(4)に代入すれば式(6)を導くことができる。

$$D \int_0^L \frac{\partial F}{\partial x} \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} dx = \left[ F \cdot D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_0^L - \int_0^L F \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} dx \quad (6)$$

式(6)の右辺第一項を展開し、式(7)を導く。

$$\left[ F \cdot D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_0^L = F \cdot D \cdot \frac{\partial C(L,t)}{\partial x} - F \cdot D \cdot \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} \quad (7)$$

ここで式(7)の  $D \cdot \partial C(L,t) / \partial x$  は単位時間当たりにはコンクリート表面を通過する塩化物イオン量である。これはコンクリート中に浸透した塩化物イオン量の総和を時間微分した値  $q_t$  に等しいため、式(8)が成り立つ。また、供試体中心位置で塩化物イオン濃度勾配の変化がないため、式(9)が成り立つ。

$$q_t = D \cdot \frac{\partial C(L,t)}{\partial x} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

式(8)および式(9)によって表される境界条件を考慮に入れ、 $C(x,t)$ を任意関数  $F(x,t)$ として選べば、式(6)は式(10)に書き換えられる。

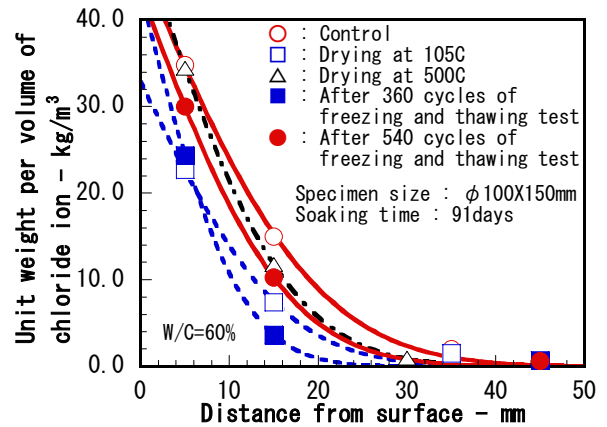


Fig.11 Chloride ion concentration by JSCE-G572-2003

$$D \int_0^L \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)^2 dx = C(L,t) \cdot q_t - \int_0^L C(x,t) \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} dx \quad (10)$$

式(10)より  $D$  を導くと式(11)となる。

$$D = \frac{C(L,t) \cdot q_t - \int_0^L C(x,t) \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} dx}{\int_0^L \left( \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)^2 dx} \quad (11)$$

式(11)によって、一軸方向の浸透を受ける角柱供試体の拡散係数  $D$  を求めることができる。

Fig.12 の b) は軸対称の浸透を受ける円柱供試体の概念図である。一軸方向の浸透を受ける角柱供試体と同様にして、軸対称の浸透を受ける円柱供試体の一次元拡散方程式は式(12)となり、式(13)から拡散係数を求めることができる。

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} D \cdot r \cdot \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} \quad (12)$$

$$D = \frac{C(R,t) \cdot r \cdot q_t - \int_0^R C(r,t) \cdot r \cdot \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} dr}{\int_0^R r \cdot \left( \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right)^2 dr} \quad (13)$$

ここで、式(13)において、 $\partial C(r,t)/\partial t$  は、Fig.7 および Fig.8 の塩化物イオン量を距離で微分することで求まる。また、 $\partial C(r,t)/\partial t$  は、Fig.9 および Fig.10 の塩化物イオン量を時間微分することで求まる。従って、式(13)に含まれる項の値が実験値より求めることができる。

式(11)および式(13)を用いて、2種類の浸透条件における拡散係数を求めた。その結果、劣化を受けていないコンクリートの円柱供試体と角柱供試体の拡散係数は  $2.19 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{sec}$  と  $2.02 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{sec}$ 、 $500^\circ\text{C}$  の乾燥を受けたコンクリートの円柱供試体と角柱供試体の拡散係数は  $8.40 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{sec}$  と  $7.49 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{sec}$  となった。供試体形状の違いによる算定値に大きな差が見られず、本提案式の理論的妥当性が伺える。

Fig.7, 8, 9 および Fig.10 から、式(13)を用いて求めた拡散係数を Fig.13 の白抜きに示す。浸せき初期の塩化物イオン浸透量が大きい劣化を受けたコンクリートの拡散係数は、劣化を受けていないコンクリートの拡散係数より大きくなっている。また、 $500^\circ\text{C}$  の乾燥を受けたコンクリートより  $105^\circ\text{C}$  の乾燥を受けたコンクリートのほうが塩化物浸透性に対する劣化の程度が大きいことを示している。

#### 4. まとめ

1. 任意時間、任意場所における塩化物イオン量算出に用いるための塩化物イオン拡散係数を求める新しい算定式を提案した。
2. 1つの浸せき期間から求めた拡散係数からは劣化の特性を表すことは困難であった。
3. 浸せき期間を考慮した提案式から求めた拡散係数は、劣化の違いを表すことができ、特に劣化を受けたコンクリートの初期浸透

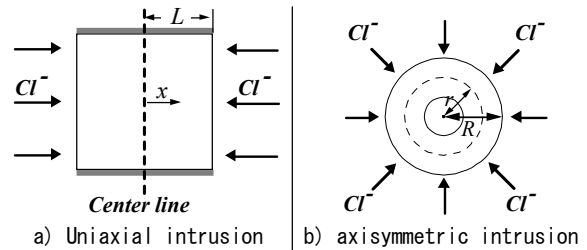


Fig.12 Condition of intrusion

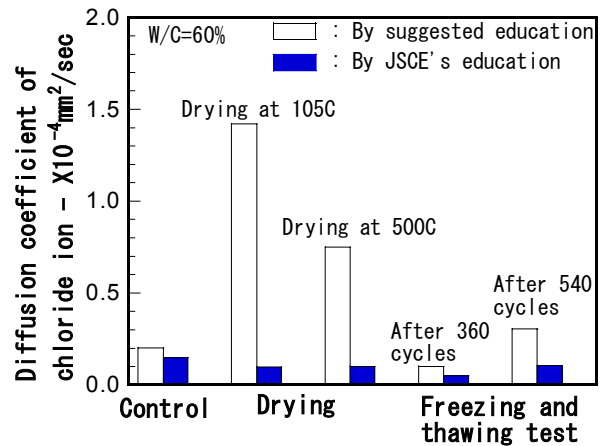


Fig.13 Diffusion coefficient by suggested and JSCE's education

特性を考慮した拡散係数が算出できた。

#### 参考文献

- 1) 古澤靖彦：コンクリート中の物質移動評価に関する研究の現状、コンクリート工学、Vol.37, No.4, pp.3-11, 1999.4
- 2) ALDEA C-M, SHAH S P, KARR A.: Effect of cracking on water and chloride permeability of concrete, J Mater Civ Eng, Vol.11, NO.3, pp.181-187, Aug.1999
- 3) 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報告集、Vol.25, No.1, pp.797-802, 2003
- 4) 田澤榮一, 佐伯 昇：コンクリート工学・微視構造と材料特性、技報堂出版株式会社、pp.140-143, 1998.10
- 5) コンクリート構造物の火災安全性研究委員会報告書、日本コンクリート工学協会、pp.94-102, 2002.6