

論文 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

遠藤 裕丈*1・田口 史雄*2・田畑 浩太郎*3

要旨: 近年, 社会基盤の整備に対する投資余力は減少傾向にあり, コンクリート構造物の長寿命化の必要性が高まっている。とりわけ寒冷環境下では, 現場で多く目にする凍結融解に起因する各種劣化形態 (スケーリングやひび割れ等) が複合的に作用した場合のコンクリート構造物の耐久性能を適切に評価できる設計法が求められている。本研究では適切な設計法の確立に向け, その一環として, 差分法による凍結融解に起因する塩化物イオンの浸透性の変化の評価を試みた。凍結期間における拡散係数の設定方法など課題は残るものの, 本研究の範囲では差分法は耐久性能の変化の評価に有用である知見を得ることができた。

キーワード: コンクリート, 長寿命化, 凍結融解, 塩化物イオン, 差分法

1. はじめに

社会資本ストックの維持管理費および更新費の増加に伴い, 新たな社会基盤の整備に対する投資余力は減少傾向にある¹⁾。このため, 厳しい予算的制約の下でコンクリート構造物の長寿命化を効率的に図り, ライフサイクルコストの縮減に努めることが社会的に求められている。

この背景をふまえ, 近年のコンクリート構造物の設計では, 目標耐用年数が 100 年と長く設定される傾向にある^{2), 3)}。しかし, 人間の平均寿命⁴⁾に鑑みても, 設計技術者は自らが設計したコンクリート構造物の 100 年後の様子を見届けることはできない。そのため, 設計技術者は, 劣化予測を適切に行うことで自らの設計の合理性を発注者に説明する必要がある。よって, 劣化予測技術の精度向上は不可欠と言える。

例えば, コンクリート構造物の要求性能の一つである鉄筋腐食の防止に関しては, 拡散係数を一定とした Fick の拡散方程式の解による塩化物イオン浸透量の照査が一般に行われる^{5), 6)}。しかし, 寒冷環境下では塩化物イオンの供給と凍結融解によるスケーリングやひび割れ等が同時に発生・進行しやすく, このような現場条件下での性能変化を経時的に予測・評価できる合理的で適切な設計法の確立が求められるが, 未だ整備されていない。

そこで, 本研究では, 寒冷環境下で多く目にする凍結融解に起因する各種劣化形態 (スケーリングやひび割れ等) が複合的に作用した場合のコンクリート構造物の耐久性能を適切に評価できる設計法の確立に向け, その一環として, 差分法による凍結融解に起因する塩化物イオンの浸透性の変化の評価を試みた。

2. 塩化物イオン量の把握の考え方

図-1 に凍結融解試験中の供試体のイメージを示す。

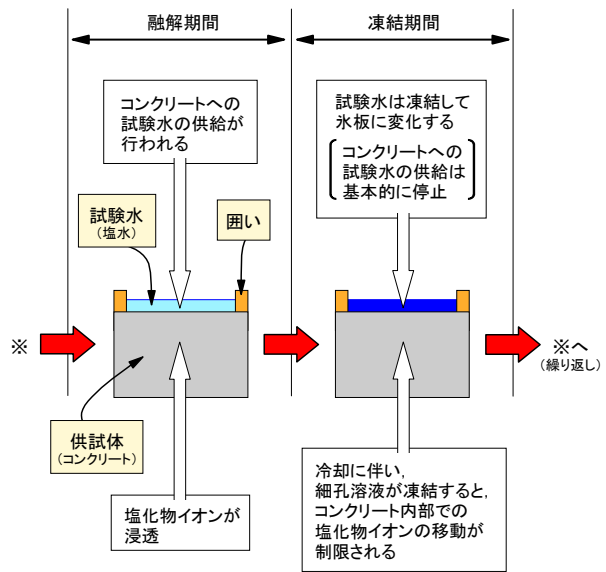


図-1 凍結融解試験中の供試体のイメージ (試験水の供給面は一面に限定)

この時, 供試体は試験水の供給と凍結融解による様々な影響を同時に受ける。ここで, 供試体に浸透した塩化物イオンの総量のうち, 凍結融解の影響を含まない塩化物イオン量を C_N , C_N に凍結融解の影響のうち, スケーリングの影響を加味した塩化物イオン量を C_S , C_N に凍結融解に起因する全ての影響 (スケーリングやひび割れ等) を加味した塩化物イオン量を C_F で定義し, 研究に先立って C_N , C_S , C_F の把握の考え方について整理する。

図-1 では, 供試体で凍結融解に起因する各種劣化形態が発生していることから, C_F は凍結融解試験終了後の供試体の塩化物イオン量の実測値から把握することができる。しかし, 凍結融解作用を与えてスケーリングだけ発生させることは不可能であるため, 凍結融解試験から C_S を把握することはできない。また, C_N の把握に際し,

*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)

凍結融解の影響を排除するため、試験水が氷板に変化して試験水の供給が停止する凍結期間中だけ試験水を除去し、供試体を常温の環境下に保管する対応をとったとしても、細孔溶液の凍結によるコンクリート内部の塩化物イオンの移動制限が再現されないため、 C_N を把握することはできない。

一般に、塩害に対する耐久性の評価は、塩化物イオンの供給量および塩化物イオンの拡散係数が常に一定で、塩化物イオンの浸透挙動が Fick の拡散方程式に従うと仮定し、拡散方程式の解である式(1)により行われる^{5),6)}。

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

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/m³)、 D は塩化物イオンの拡散係数(cm²/年)、 C_0 はコンクリート表面の塩化物イオン量(kg/m³)、 erf は誤差関数である。

しかし、融解期間は試験水が液体のためコンクリートに試験水が供給されるものの、凍結期間は試験水が氷板に変化し、試験水がコンクリートに供給されないため、塩化物イオンの供給は常時一定とはならない。さらに、凍結融解によって組織が損傷すると塩化物イオンの浸透性も変化する。このため、式(1)の適用は難しい。

このように、塩化物イオンの供給形態や拡散係数が途中で変化するなど、計算条件の設定が複雑になる場合は、式(2)に示す差分方程式の適用が有効とされている^{7),8)}。

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

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($t = n\Delta t$)、 Δx は深さ x のきざみ幅($x = m\Delta x$)である。

差分法は、遮塩を目的に既設の構造物へ被覆材を施工する場合や、断面補修によって任意の範囲の拡散係数が変化する場合の予測に適する。もちろん塩化物イオンの供給形態と拡散係数が常時一定の場合にも適用できる。この差分法の理論を応用し、凍結期間に生成される氷板を仮に被覆材に見立てると、 C_N は、図-2に示すように融解期間は試験水が供給され、試験水が氷板に変化する凍結期間は試験水が供給されない条件のもとで式(2)による計算を行うことで設計的に把握することができる。

一方、 C_S は、前述の C_N にスケーリングによる表層の欠損を考慮した補正を行うことで把握できる。筆者らは

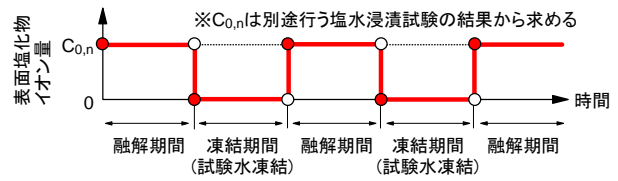


図-2 試験水の融解、凍結期間における表面部の境界条件の設定 (文献8)の考え方を参考に設定)

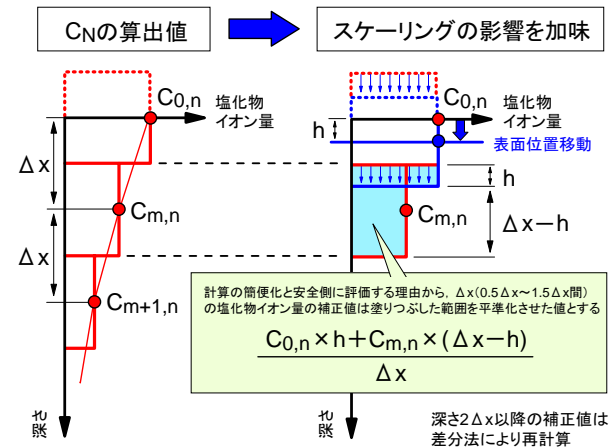


図-3 C_S の算出の考え方

既報⁹⁾において、スケーリングの進行性は式(3)で表現できることを報告している。

$$SC = pe^{q \log \frac{cyc}{A}} \quad (3)$$

ここに、 SC はスケーリング量(g/cm²)、 cyc は凍結融解サイクル、 p 、 q は諸条件により定まる係数、 A は cyc を無次元化させるための係数である。

ここで計算を極力、簡便に行うため、スケーリングによる欠損が面的均等に生じていると単純化させて考えると、平均欠損深さは式(4)のようになる。

$$h = \frac{SC}{\rho} \quad (4)$$

ここに、 h は平均欠損深さ(cm)、 ρ はコンクリートの密度(g/cm³)である。

平均欠損深さの経時変化は、式(3)を式(4)に代入することで定量的に把握することができる。欠損によって表面の位置が時間 t_n までに深さ方向へ h だけ移動した場合、深さ Δx の塩化物イオン量は図-3のように補正され、これが深さ Δx の C_S となる。以降、深さ $2\Delta x$ 、 $3\Delta x$ …の C_S は、それぞれ差分法により求めることができる。

本研究では、上記の考え方に基づいて、塩化物イオンの浸透性に及ぼす凍結融解の影響の把握を試みることにした。

表-1 コンクリートの配合

記号	使用セメント	単位量(kg/m ³)				A (C×%)
		W	C	S	G	
B	高炉B種	140	280	859	1085	2.5
N	普通ポルト	140	280	862	1089	2.5

【略称】 W：水，C：セメント，
S：細骨材，G：粗骨材，A：AE減水剤

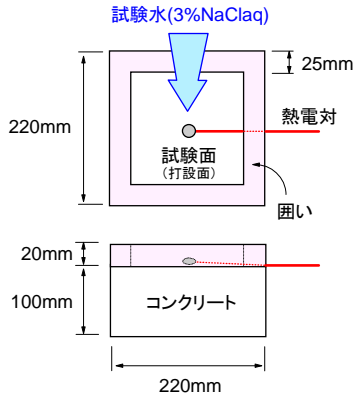


図-4 供試体

なお、細孔溶液の凍結によって塩分の移動が制限されることは既往の研究¹⁰⁾で明らかにされており、凍結期間の D は融解期間よりも小さくなるとは考えられるものの、一般に細孔溶液の融点は細孔径に比例して低下する¹¹⁾ため、凍結期間の D は完全にはゼロにならない。しかしながら凍結の進行によって経時的に低下する D の低下率を定量的に特定することは非常に難しい。そのため、 C_N 、 C_S に関しては、 D を常時一定とした場合と凍結期間のみ D をゼロとした場合、それぞれの条件ごとに値を求め、塩化物イオン量の真値は両者の値の間に存在する、という形で結果を整理することとする。

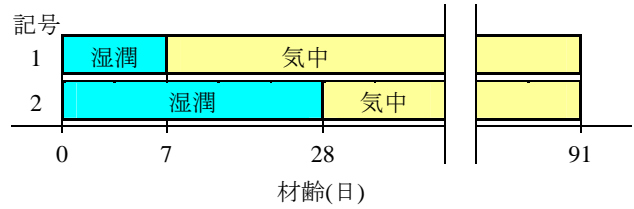
3. 実験概要

3.1 コンクリート配合・使用材料

表-1 にコンクリートの配合を示す。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）の2種類を使用した。水セメント比は50%、目標空気量は4.5%に設定した。細骨材は苫小牧市錦岡産の海砂（表乾密度2.70g/cm³、絶乾密度2.67g/cm³、吸水率0.89%、粗粒率3.32）、粗骨材は小樽市見晴産の砕石（表乾密度2.67g/cm³、絶乾密度2.65g/cm³、吸水率1.07%、粗粒率7.13）を使用した。粗骨材の最大寸法は25mmとした。AE減水剤は、リグニンスルホン酸化合物およびポリオール複合体を主成分とするものを使用した。高炉B種を用いたものにはB、普通ポルトを用いたものにはNの配合記号を付した。

3.2 供試体・養生

図-4 に供試体を示す。供試体の寸法は220×220×100



【略称】 湿潤：湿潤養生，気中：恒温恒湿室(20℃，60%)に静置

図-5 試験開始までの供試体の保管方法

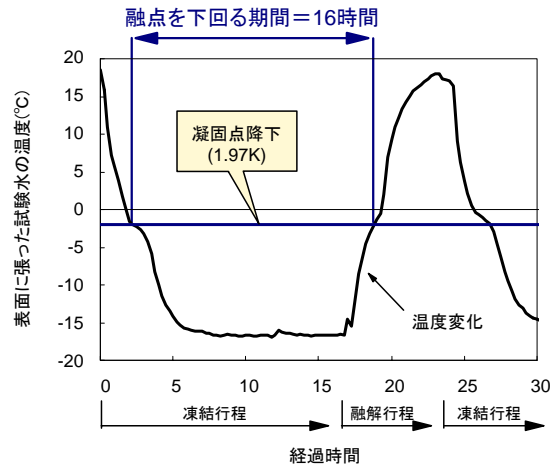


図-6 熱電対で測定した試験水の温度変化

mmとした。図-5 は試験開始までの供試体の保管方法を示している。試験開始材齢は91日とし、湿潤養生の期間は、標準として7日¹²⁾と、強度増進が比較的安定するまでの28日¹³⁾の2水準に設定した。前者に1、後者に2の養生記号を付した。試験面は凍害を促進させる理由から比較的脆弱な打設面とし、試験水を張るため、発泡スチロールにシリコンを塗って作製した囲い（幅25mm、高さ20mm）を材齢21日に打設面に設置した。

3.3 凍結融解試験・測定

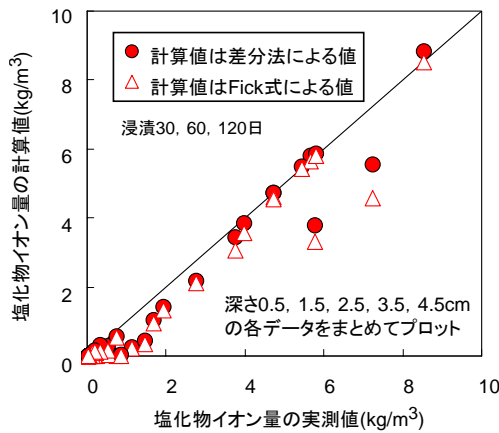
凍結融解試験はASTM C672に準じ、3%濃度の塩化ナトリウム水溶液を深さ6mm張って-18℃で16時間、23℃で8時間の1日1サイクルの凍結融解作用を与えた。この間、5、10、15、…（15サイクルおき）…、最長300サイクル目に平均欠損深さの経時変化を把握するためのスケリング量の測定を行った。 C_F を把握するための塩化物イオン量の測定は120サイクル目に行った。塩化物イオン量はJIS A 1154の硝酸銀適定法に準じ、深さ0～1cm、1～2cm、2～3cm、3～4cm、4～5cm（以下、0.5cm、1.5cm、2.5cm、3.5cm、4.5cmと記す）の値を調べた。

図-6 に試験面に設置した被覆熱電対（Jタイプ）で測定した試験水の温度変化を示す。塩化ナトリウム水溶液（濃度3%）の融点を式(5)¹⁴⁾より求めると、-1.97℃となる。

$$\Delta T_m = k_m n \quad (5)$$

表一 塩水浸漬試験 120 日後の塩化物イオンの濃度分布から求めた拡散係数

	B-1	B-2	N-1	N-2
$D(\text{cm}^2/\text{年})$	0.536	0.442	2.901	1.608



図一 塩水浸漬試験で調べた塩化物イオン量の
実測値と計算値（差分法，Fick 式）の比較

ここに、 ΔT_m は濃度変化による氷点降下(K)， k_m はモル凝固点降下 ($1.86\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}^{14}$)， n は質量モル濃度($1.06\text{mol}/\text{kg}$)である。

試験水は、凍結行程に切り替わってから約 2 時間経過後に融点に達した。宮本ら¹⁵⁾は、凍結温度が本実験に比較的近い -20°C の場合、3%濃度の塩化ナトリウム水溶液は冷却開始から 2 時間経過後に硬いシャーベット状態に変化し、その 1 時間後には完全凍結に至る実験結果を報告している。この傾向は図一とも概ね対応している。そこで本研究では式(2)の Δt を 0.0009 年 (8 時間) に設定し、1 日のうち、融点以上となる Δt の期間は試験水が供給され、融点を下回る $2\Delta t$ (16 時間) の期間は供給されない条件で式(2)による計算を 0.1151 年 (120 サイクル目) まで繰り返し行うことで C_s を求めることとした。

3.4 塩水浸漬試験

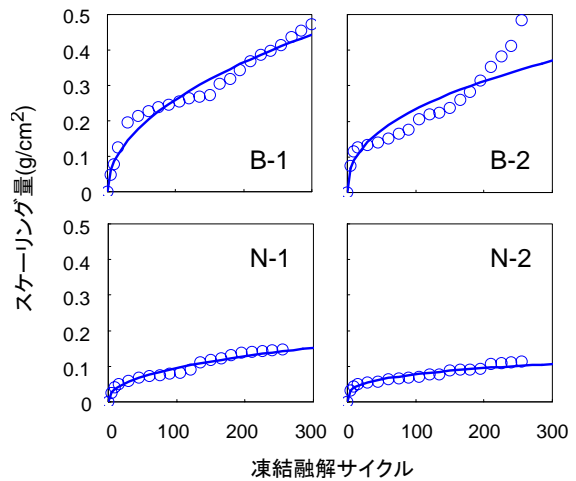
式(2)の D を把握するための塩水浸漬試験を行った。図一と同じ供試体を作製し、図一と同じ環境に静置した後、3%濃度の塩化ナトリウム水溶液を試験面に張って温度 20°C 、湿度 60%の恒温恒湿室に静置し、30, 60, 120 日後に JIS A 1154 の硝酸銀適定法に準じたコンクリートの塩化物イオン量の測定を行った。測定は深さ 0.5cm, 1.5cm, 2.5cm, 3.5cm, 4.5cm で行った。

4. 実験結果・考察

4.1 コンクリートの拡散係数の把握

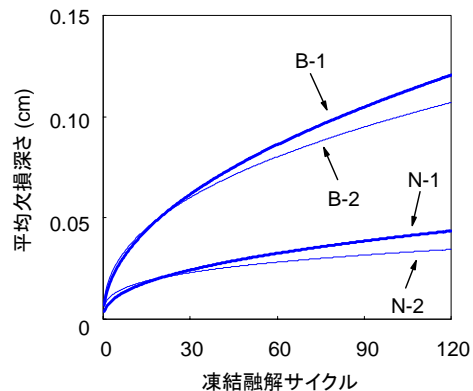
表一に塩水浸漬試験 120 日後の塩化物イオン濃度分布から求めた拡散係数を示す。拡散係数は簡易法¹⁶⁾に準じて求めた。表示している供試体の記号は、配合記号と養生記号の組み合わせで構成されている (以下、同じ)。

プロットは実測値
実線は式(3)による計算値 (各係数は下表)



	計算式の係数			
	B-1	B-2	N-1	N-2
p	0.317	0.278	0.114	0.087
q	1.115	0.960	0.971	0.670
A	150	150	150	150

図一 スケーリングの進行性の解析結果



図一 平均欠損深さの経時変化

セメント別では高炉 B 種、養生期間別では日数が長い方が拡散係数は小さい一般的な傾向を示した。

図一は 30, 60, 120 日後の各深さの塩化物イオン量の測定値と、表一の拡散係数から求めた計算値を比較したものである。計算は差分法と Fick 式、両者の方法により行った。計算値と実測値は概ね対応していた。

4.2 平均欠損深さの経時変化の把握

図一にスケール量の測定値から調べたスケール量の進行性の解析結果、図一に図一で得た式を式(4)に代入して求めた平均欠損深さの経時変化を示す。式(3)のサイクルを無次元化させる係数 A は、凍結融解試験期間の概ね中間をとって 150 とした。式(4)の p は、表一 1 のコンクリートの配合から求めた。塩化物イオン量の測定を行う 120 サイクル目の平均欠損深さは高炉 B 種が

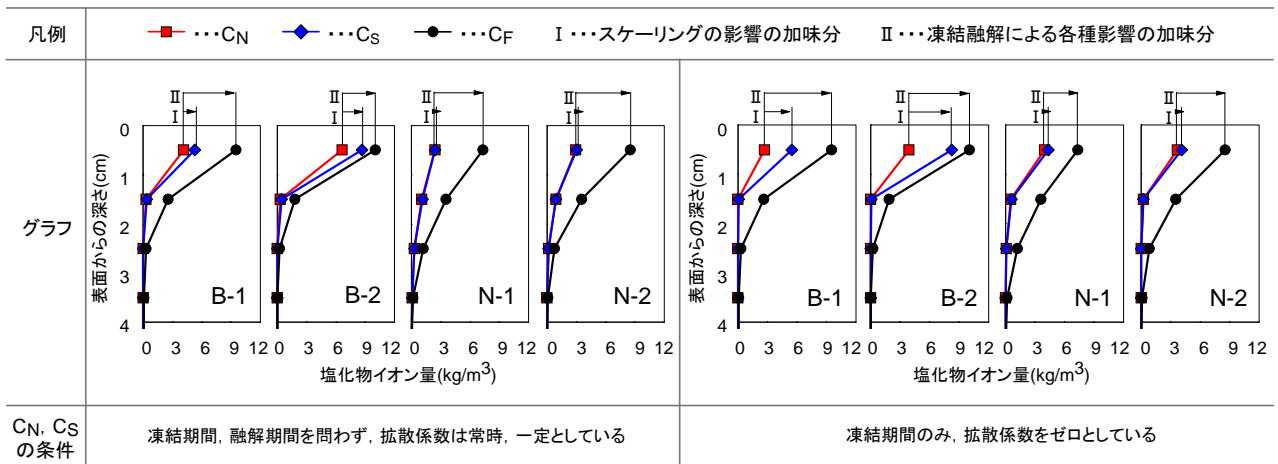


図-10 塩化物イオンの浸透性及び凍結融解の影響 (120 サイクル目)

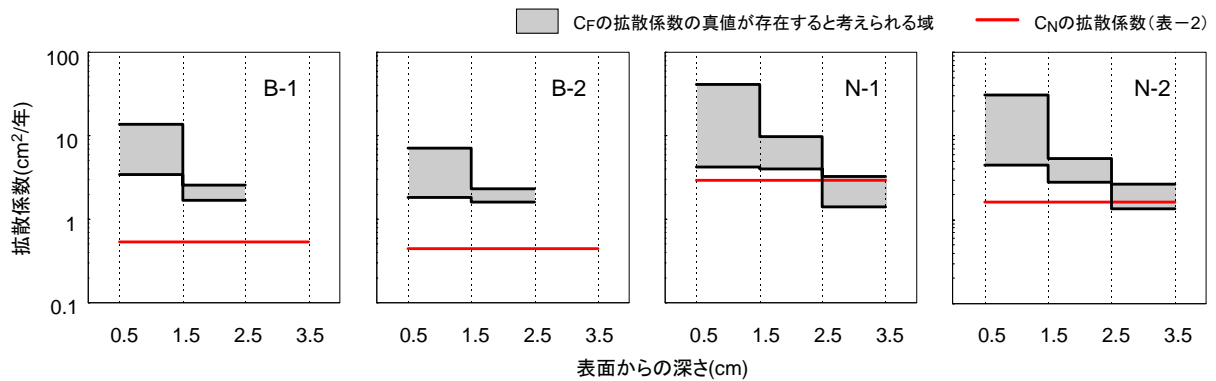


図-11 120 サイクル目における C_N と C_F の拡散係数

1.1~1.2mm, 普通ボルトは 0.3~0.4mm で高炉 B 種の方が比較的大きい傾向を示した。

4.3 $C_N \cdot C_S \cdot C_F$ の把握

2 で述べた理論と 4.1, 4.2 の実験結果から求めた 120 サイクル目の C_N と C_S , および凍結融解 120 サイクル目の供試体の塩化物イオン量の実測値から求めた C_F を図-10 に示す。なお, 2 でも前述したように, C_N と C_S は D を常時一定とした場合と凍結期間のみ D をゼロとした場合の結果をそれぞれ示している。

深さ 0.5cm の塩化物イオン量に着目し, C_S と C_N の比率 (C_S/C_N [I]) を調べたところ, 高炉 B 種を用いたものは 1.3~2.1 倍, 普通ボルトは 1.0~1.1 倍となり, 平均欠損深さが 1mm を上回ると C_S は C_N の最大約 2 倍の値を示す場合があることがわかった。一方, C_F と C_N の比率 (C_F/C_N [II]) は, 高炉 B 種を用いたものは 1.5~3.5 倍, 普通ボルトは 1.8~3.1 倍となった。普通ボルトは, C_S/C_N は 1 程度で塩化物イオンの浸透性及びスケーリングの影響はさほどみられなかったものの, C_F/C_N は最大 3 程度と高い値を示し, ひび割れ等といったスケーリング以外の影響を大きく受けていることが示唆された。

4.4 拡散係数に及ぼす凍結融解の影響

図-10 から C_F の 120 サイクル目における拡散係数を求め, C_N の拡散係数との比較を試みた。 C_F の拡散係数は, 組織が凍結融解による損傷を受けていることに鑑み, 各層 (深さ 0.5~1.5cm, 1.5~2.5cm, 2.5~3.5cm) ごとに分けて調べた。

2 で示した式(2)を D について解くと次式ようになる。

$$D = \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \cdot \left(\frac{C_{m,n+1} - C_{m,n}}{C_{m+1,n} + C_{m-1,n} - 2C_{m,n}} \right) \quad (6)$$

本研究では, 凍結融解 120 サイクル目の塩化物イオン量の実測値を式(6)の $C_{m,n+1}$ に代入して各層の D を求めた。なお, D を求めるには, その Δt (8 時間) 前の塩化物イオン量 ($C_{m+1,n}$, $C_{m,n}$, $C_{m-1,n}$) が必要となる。ここでは深さ 0.5cm, 1.5cm, 2.5cm, 3.5cm, 4.5cm の C_F/C_N は Δt (8 時間) 前も概ね同程度と仮定し, 差分法から求めた 120 サイクル目の 8 時間前の C_N に比率 (C_F/C_N) を乗じた値を式(6)の $C_{m+1,n}$, $C_{m,n}$, $C_{m-1,n}$ とした。

図-11 に結果を示す。ここでは, C_N は D を常時一定

および凍結期間のみ D をゼロとした 2 ケースで求めている関係上、 C_F の拡散係数の真値の特定が困難な理由から、それぞれのケースごとに計算を行い、拡散係数の真値は両者の値の間（図中の塗りつぶした範囲）に存在する、という形で結果を整理した。なお、B-1、B-2 の 2.5～3.5cm は塩化物イオンの浸透量が極めて小さく、塩化物イオン量の有意差を認めることは困難と判断し、 D の算出は行わなかった。

凍結融解 120 サイクル目の C_F の深さ 0.5～1.5cm 層の拡散係数は、凍結期間における塩化物イオンの移動制限の状態によるが、高炉 B 種を用いたものは表-2 で示した値よりも 4.1～26 倍、普通ポルトは 1.4～19 倍高い値が示された。その直下の 1.5～2.5cm 層でも高炉 B 種を用いたものは表-2 の値の 3.2～5.3 倍、普通ポルトは 1.4～3.4 倍の値を示し、比率は 0.5～1.5cm 層に比べると小さいが、拡散係数に及ぼす凍結融解の影響は大きいことが明確に示された。養生日数に着目すると、B-1、N-1 よりも養生日数が長い B-2、N-2 の方が拡散係数は相対的に小さい傾向が概ね示された。

一方、普通ポルトの 2.5～3.5cm 層については、表-2 の値に概ね近い値が示されているものの、図-10 で示したように 2.5～3.5cm 層の C_F は C_N よりも大きい値を示しており、凍結融解による表層の損傷の影響が内部まで及んでいることが示唆された。

寒冷環境下では、Fick の拡散方程式が適用できない、塩化物イオンの浸透に及ぼす凍結融解に起因する各種劣化（スケーリングやひび割れ等）の影響を時間軸で評価できる方法が求められる。本研究では代表して 120 サイクル目の値を用いて結果を整理したが、凍結期間の拡散係数の設定方法など課題は残るものの、差分法はこれらの評価に資する有用な手法になり得る知見が得られた。

5. まとめ

本研究では、寒冷環境下で多く目にする凍結融解に起因する各種劣化形態（スケーリングやひび割れ等）が複合的に作用した場合のコンクリート構造物の耐久性能を適切に評価できる設計法の確立に向け、その一環として、差分法による塩化物イオンの浸透性の変化の評価を試みた。本研究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) 塩化物イオン浸透性に及ぼすスケーリングの影響は、スケーリングによる平均欠損深さが 1mm を上回ると顕著に表れる。
- (2) 普通ポルトの場合、塩化物イオンの浸透性はひび割れ等、スケーリング以外の影響を大きく受ける。
- (3) 凍結融解に起因する各種の劣化が生じると、拡散係数は深さ 0.5～1.5cm で凍害を考慮しない場合の最大

数十倍、1.5～2.5cm で最大数倍増加する場合がある。

- (4) 差分法は、凍結融解に起因する塩化物イオンの浸透性の変化の評価に有用である。

参考文献

- 1) 国土交通省：平成 21 年度国土交通白書，第 I 部
- 2) 社団法人日本道路協会：道路橋示方書・同解説，I 共通編 III コンクリート橋編，pp.171-175，2002.3
- 3) 北海道開発局：平成 23 年度道路設計要領，p.3-コ 7-1，2011.4
- 4) 例えば、厚生労働省ホームページ (<http://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/life/life09/01.html>)
- 5) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書 [設計編]，p.119-122，2008.3
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 朝倉啓仁，林田宏，田口史雄，嶋田久俊：凍結防止剤の散布期間を考慮したコンクリート部材の塩分浸透解析手法，土木学会北海道支部論文報告集第 63 号，F-3，2007.2
- 9) 遠藤裕丈，田口史雄，林田宏，名和豊春：簡易で実用的なスケーリング進行予測式の提案，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.923-928，2011.7
- 10) 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
- 11) 鎌田英治：硬化コンクリート中の水分凍結，コンクリート工学，Vol.32，No.9，pp.43-48，1994.9
- 12) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書 [施工編]，pp.163-165，2008.3
- 13) 日本コンクリート工学協会：コンクリート技術の要点'99，p.58，1999.9
- 14) 村国誠：冬期路面管理に使用する薬剤(1)～(4)，社団法人雪センター「ゆき」，No.10～No.13，1993.1～10
- 15) 宮本修司，佐藤圭洋，徳永ロベルト：凍結防止剤の室内凍結試験について—凍結防止剤の種類，濃度及び温度と氷の凍結状態との関係—，第 52 回（平成 20 年度）北海道開発技術研究発表会，ふ-10，2009.2
- 16) 小林豊治，米澤敏男，出頭圭三：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 3 鉄筋腐食の診断，森北出版，p.181，1993.