# 論文 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

迫井 裕樹\*1·阿波 稔\*2·月永 洋一\*3

要旨:寒冷地におけるコンクリートは凍害と塩害の複合劣化を受けやすい環境にある。塩化物イオン浸透性において、凍結融解条件の影響および表層劣化(スケーリング)が及ぼす影響については不明な点が多いのが現状である。本研究では、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を検討することを目的に、最低温度、凍結時温度勾配、試験溶液濃度の影響について実験的検討を行った。本研究の結果、凍結融解環境下では塩化物イオン浸透性が促進することが明らかとなった。また、スケーリングが塩化物イオン浸透性に及ぼす影響は、温度条件により異な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、温度勾配、最低温度、スケーリング

### 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。 特に近年では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化物イオンの作用については, これまでにも多くの検討が行われている。しかしそれら の多くは,試験溶液に塩水を用いた塩化物イオンの存在 環境下で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<sup>例えば1)</sup>,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を生じた後のコンク リートにおける塩化物イオン浸透性の検討<sup>例えば2)</sup>となっ ており,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<sup>3)</sup> は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<sup>4),5)</sup>。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<sup>の</sup>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、 通常環境(20℃一定)におけるそれよりも促進される傾 向を示すことを明らかとしている。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、表層劣化を含め た検討が必要であると考えられる。また、凍結融解条件 も地域・場所によって様々であることから、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、コンクリートの塩化物イオン浸透 性に及ぼす凍結融解作用の影響を明らかとすることを主 目的とする。具体的に、凍結融解温度条件として、最低 温度、最低温度に達するまでの温度勾配および、試験溶 液濃度の違い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実験的に検討を行った。

### 2. 研究概要

### 2.1 使用材料および配合

本研究では、セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.16g/cm<sup>3</sup>)を、細骨材として、石灰岩砕砂(密度:2.62g/cm<sup>3</sup>、吸水率:0.78%、F.M.:3.97)および山砂(密度:2.59g/cm<sup>3</sup>、吸水率:2.88%、F.M.:3.31)の混合砂を、 粗骨材として、石灰岩砕石(2015)(密度:2.73g/cm<sup>3</sup>、 吸水率:0.43%)、石灰岩砕石(1505)(密度:2.64g/cm<sup>3</sup>、 吸水率:1.62%)を用いた。また混和材として、AE剤お よび AE 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

*1	八戸工業大学大学院	工学研究科	土木工学専攻	講師	博士(工)	(正会員)
*2	八戸工業大学大学院	工学研究科	土木工学専攻	教授	博士(工)	(正会員)
*3	八戸工業大学大学院	工学研究科	建築工学専攻	教授	博士(工)	(正会員)



す。本研究では,水セメント比を55%,細骨材率を43.5%, 単位水量を158kg/m<sup>3</sup>とし,目標スランプおよび目標空気 量はそれぞれ,8.0±1.0cm および5.0±1.0%とした。な お,フレッシュコンクリートのスランプおよび空気量(実 測値)は、それぞれ,8.5cm および5.5%である。

# 2.2 供試体

**表**-1に示す配合により100×100×400mmの角柱供試 体を作製した。打設後24時間で脱型を行い,材齢28日 まで水中養生を行った。養生期間中に湿式コンクリート カッターを用いて角柱供試体中央部より幅100mmに切 断し,100×100×100mmに成形を行い,塩化物イオン浸 透性試験用供試体とした。

図-1に示すように、100×100×100mmに成形した供 試体の打設側面を試験面とし、周辺に試験溶液を溜める ための堤を防水アルミテープおよびシリコン接着剤を用 いて作製した。なお、試験面以外の面は、試験期間中の 乾燥による影響を防ぐことを目的に、シリコン接着剤を 用いてシールした。

# 2.3 凍結融解環境における塩化物イオン浸透性試験

### (1) 暴露温度条件

本研究での試験条件を表-2に示す。試験溶液は, NaCl 溶液とし,その濃度は1,3および5%の3水準とした。 暴露温度条件として,最低温度を-20℃とし,凍結時の 温度勾配(最低温度到達時間)を-6.67℃/h(6時間), -10℃/h(4時間)および-20℃/h(2時間)の3水準, 温度勾配を一定(-10℃/h)として最低温度を-10℃お よび-20℃とする条件を設定した。最低温度保持時間, 融解時の温度勾配および最高温度保持時間については, 全ての条件で一定とした(図-2)。また,比較検討用に 20℃-定環境における塩化物イオン浸透性試験も併せて 実施した。

塩化物イオン浸透試験期間は、凍結融解サイクル 60 サイクルとした。各条件により凍結時温度勾配が異なる

表-2 実験条件

条件No.	凍結 温度 [℃]	温度勾配 (凍結時) 「℃/h]	最低温度 到達時間 「h]	1サイクル 当たりの 所要時間 「h]					
条件①									
条件(2)		-10	4	12					
条件3	-20	-20	2	10					
条件④		-6.67	6	14					
条件⑤	-10	-10	3	10					
その他の条件: 試験溶液濃度:1%,3%,5% 最高温度;20°C 最低温度保持時間:3時間 温度勾配(融解時):10°C/h 最高温度保持時間:1時間									
└────────────────────────────────────									

図-2 実験温度条件

ため、1 サイクル当たりに要する時間が異なり、60 サイ クル終了期間すなわち、塩化物イオン浸透試験期間が各 条件により異なるが、本研究では、凍結融解サイクル数 を一定とすることとした。なお 20℃一定環境においては、 60 日間とした。

### (2)測定項目

本研究では,所定の期間(凍結融解条件:凍結融解 60 サイクル,温度一定環境:60日),塩化物イオン浸透性 試験を行った後,試験面から10mm間隔で深さ50mm位 置まで乾式コンクリートカッターを用いて全塩化物イオ ン濃度測定用の試験片を採取した。採取した試験片を用 いて,硝酸銀滴定法により各深さ位置における全塩化物 イオン濃度の測定を行った。

試験面からの各深さ位置における全塩化物イオン濃度 分布より,以下の式(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を算出した。なお,見掛けの拡 散係数の算出において用いる浸せき期間は,凍結期間を 含めた凍結融解 60 サイクル終了時までの期間を用いて 算出した。



図-3 スケーリングに及ぼす試験溶液濃度の影響

$$C(x,t) - C_{i} = C_{a0} \left\{ 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap} \cdot t}}\right) \right\}$$
(1)  
$$erf(s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{s} e^{-\eta} d\eta$$
(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/m<sup>3</sup>)、 $C_{ao}$ :表面塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>)、 $D_{ap}$ : 見掛けの拡散係数(cm<sup>2</sup>/日)および erf:誤差関数(式 (2))である。

また凍結融解を受ける供試体については、暴露期間中 5 サイクルごとにスケーリング量の測定を行った。

#### 結果および考察

# 3.1 スケーリングおよび全塩化物イオン濃度分布

図-3 に凍結融解試験により生じた最終スケーリング 量と試験溶液濃度の関係を示す。図中の線は、各条件で の平均値を示している。これより、最低温度-20℃の条 件(条件②~④)においては、その温度勾配の違いによ らずいずれも、溶液濃度 3%において最終スケーリング 量が最大値を示す結果となった。この結果は既往研究に おいて示される結果と同様の傾向である。一方、最低温 度-10℃の条件(条件⑤)においては、溶液濃度の増加 に伴い、最終スケーリング量は低下する傾向を示すこと が把握された。

図-4には、凍結融解 60 サイクル終了時の全塩化物イ オン濃度分布の一例として、試験溶液濃度 3%の結果を 示す。これより、温度条件の違いによらずいずれも、通 常の塩化物イオン浸透試験において確認される結果と同 様の傾向を示すことが確認された。つまり、試験面表面 で最大濃度を示し、試験面からの深さの増加に伴い全塩



図-4 凍結融解 60 サイクル終了時における全塩化物 イオン濃度分布(一例:試験溶液濃度 3%)



図-5 0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度に及 ぼす試験溶液濃度の影響

化物イオン濃度は減少することが確認された。また、本 研究の範囲では、試験面から 20mm 以深においては、ほ ぼ一定濃度を示すことが把握された。

# 3.2 凍結融解環境における塩化物イオン浸透性

#### (1) 塩化物イオン浸透性に及ぼす溶液濃度の影響

図-5に0~10mm位置における全塩化物イオン濃度と 試験溶液濃度の関係を示す。これより、いずれの温度条 件においても、試験溶液濃度の増加に伴い全塩化物イオ ン濃度が増加する傾向を示すことが把握された。

また,温度条件別に着目すると,いずれの試験溶液濃度においても,温度一定環境下(条件①)における全塩 化物イオン濃度よりも,凍結融解条件下(条件②~⑤) におけるそれが高い値を示し,最低温度-20℃では約1.5 ~5.3 倍,最低温度-10℃では,約3.5~5.8 倍の値を示す ことが明らかとなった。

前述のように、凍結融解環境下における全塩化物イオ ン濃度の測定は、凍結融解サイクル 60 サイクルでの測定



であり、塩化物イオン浸透を実施している期間は、温度 一定環境下での塩水浸せき期間の約半分の日数(25~35 日)となっている。それにも関わらず、温度一定環境下 における全塩化物イオン濃度よりも高い値を示している。 これは凍結融解作用に伴い生じるスケーリングや内部ひ び割れの影響、凍結融解に伴う硬化体内部での塩化物イ オンの濃縮や凍結融解作用に伴う未凍結水の移動による 影響と考えられる。

(2)塩化物イオン浸透性に及ぼす凍結温度勾配の影響 図-6(a)には、凍結時最低温度-20℃の場合(条件 ②~④)の 0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度 と凍結時温度勾配の関係を示す。

図-6(a)より,試験溶液濃度の違いによらず,いず れも同様の傾向を示すことが把握された。つまり,温度 勾配の変化に伴い,全塩化物イオン濃度は一度低下する ものの,さらに温度勾配が低下すると,全塩化物イオン 濃度は増加に転ずることが明らかとなり,温度勾配によ り最小ピークを示すことが明らかとなった。

一方,11~20mm 位置においては(図-6(b)),0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度の変化とは異なり,温 度勾配の低下に伴い,全塩化物イオン濃度は減少するこ とが明らかとなった。

0~10mm 位置において, 温度勾配が最も緩やかな場合 (-6.67℃/h) に全塩化物イオン濃度が高い値を示す原 因として, 硬化体内における水分の凍結速度に起因する ものと推察される。つまり, 凍結温度勾配が緩やかな場 合, 硬化体内中の水分が凍結する速度も緩やかとなり, 細孔内部の塩化物イオンが周囲に排出されることに伴い 濃縮され, より高い値を示すものと考えられる。ただし この点について詳細は不明であり, 今後の更なる検討が 必要であると考えられる。



図-7 0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度に及 ぼす凍結最低温度の影響

### (3) 塩化物イオン浸透性に及ぼす最低温度の影響

図-7 には、凍結時温度勾配を-10℃/h 一定とした際 (条件②および⑤)の、0~10mm 位置における全塩化物 イオン濃度と凍結時最低温度の関係を示す。これより、 試験溶液濃度の違いによらず、いずれも同様の傾向を示 し、最低温度が低いものほど、全塩化物イオン濃度が低 い値を示すことが明らかとなった。

なお,11~20mm 位置における全塩化物イオン濃度の 変化は、0~10mm 位置におけるそれと同様に、最低温度 が低いほど、小さな値を示すことが把握された。

# 3.3 塩化物イオン浸透性に及ぼす表層劣化の影響

図-8に、0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度 と凍結融解 60 サイクル終了時におけるスケーリング量 の関係を示す。図中には、各温度条件における試験溶液 濃度ごとの平均値をプロットしている。

図-8 を概観すると、全塩化物イオン濃度に及ぼすス



図-8 0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度に及 ぼす表層劣化の影響

ケーリングの影響は,温度条件により異なることが把握 された。

温度勾配の違いに着目すると、最低温度が-20℃で同 ーであっても、温度勾配が最も緩い場合(条件④)は、 スケーリングの増加に伴い、全塩化物イオン濃度が減少 する傾向を、また温度勾配が最も急な場合(条件③)は、 多少のバラツキがあるものの、スケーリングの増加が全 塩化物イオン濃度の変化に及ぼす影響は少なく、ほぼ一 定の値を示す。さらに本研究の範囲内で、中間的な温度 勾配の場合(条件②)は、スケーリングの増加に伴い、 わずかであるものの、塩化物イオン濃度が増加する傾向 が示された。

最低温度の違いに着目すると、温度勾配が-10℃/hと 同一であっても、最低温度が高いもの(条件⑤)では、 スケーリング量の増加に伴い、全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。

実験前,凍結時最低温度や凍結温度勾配の違いによら ず,スケーリング量の増加に伴い,全塩化物イオン濃度 は高い値を示すとの予想とは異なり,温度条件によって は,スケーリングの増加に伴いむしろ全塩化物イオン濃 度が減少することが明らかとなった。これは,凍結融解 環境下におけるコンクリート中への塩化物イオン浸透性 は,凍結融解に伴い生じるスケーリングよりも,温度条 件による影響の方が大きいことを示唆するものと考えら える。

ここで、全ての温度条件における 0~10mm 位置および 11~20mm 位置における全塩化物イオン濃度の関係を プロットしたものを図-9 に示す。図中縦軸、横軸はそ れぞれ、11~20mm 位置および 0~10mm 位置における全 塩化物イオン濃度を示している。

これより,温度一定条件においては,0~10mm 位置に



図-9 0~10mm および 11~20mm 位置における全塩化物 イオン濃度の関係



図-10 表面塩化物イオン濃度と見掛けの拡散係数

おける全塩化物イオン濃度の増加に伴い,11~20mm 位 置における全塩化物イオン濃度が比例的に増加している ことが確認される。一方,凍結融解環境では,0~10mm 位置における全塩化物イオン濃度が8kg/m<sup>3</sup>程度までは, 11~20mm 位置における全塩化物イオン濃度は変化せず, ほぼ一定の値を示しているものの,0~10mm 位置におけ る全塩化物イオン濃度が8kg/m<sup>3</sup>以上においては,温度条 件により,異なる傾向を示すことが確認される。つまり, 条件③については,8kg/m<sup>3</sup>以上となってもほぼ一定の値 を示しているのに対して,条件④および条件⑤について は,比例的に増加することが明らかとなった。またその 傾きは,最低温度が高い場合に顕著であることが明らか となった。

### 3.4 見掛けの拡散係数と表面塩化物イオン濃度

全塩化物イオン濃度分布より算出した見掛けの拡散係 数と表面塩化物イオン濃度の関係を図-10に示す。なお, 見掛けの拡散係数の算出において用いる浸せき期間につ いて、凍結融解環境下では、凍結期間中は水分が凍結し、 拡散しないものと考えられるが、ここでは、凍結期間を 含めた 60 サイクル終了までの期間として算出している。 つまり、条件②から⑤での浸せき期間はそれぞれ、30 日、 25 日、35 日、25 日として算出を行った。

これより,最低温度-20℃のものについては,温度勾 配の違いによらず,同様の傾向を示すことが明らかとな った。つまり,表面塩化物イオン濃度の増加に伴い,見 掛けの拡散係数が減少することが明らかとなった。一方, 最低温度-10℃の場合,異なる傾向が示され,表面塩化 物イオン濃度の増加に伴い,見掛けの拡散係数も増加す る傾向を示すことが明らかとなった。

### 4. まとめ

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実験的に検討を行 った。本研究の範囲内で得られた結果を以下にまとめる。

- 凍結融解環境におけるコンクリート中への塩化物 イオン浸透性は、温度一定環境におけるそれよりも 高くなることが明らかとなった。
- 2) 最低温度が同一である場合,凍結融解作用下における塩化物イオン浸透性に及ぼす降温時温度勾配の影響として,-10℃/hまでは勾配の減少に伴い全塩化物イオン濃度が減少するが,その後さらに勾配が減少すると,全塩化物イオン濃度は増加に転じることが明らかとなった。
- 3) 降温時温度勾配が一定である場合、凍結融解環境下における塩化物イオン浸透性に及ぼす最低温度の影響として、最低温度の低下に伴い、全塩化物イオン濃度は小さい値を示すことが明らかとなった。
- 4) 凍結融解作用に伴う表層劣化(スケーリング)が塩 化物イオン浸透性に及ぼす影響は、温度条件により 異なることが明らかとなった。

以上の結果より,凍結融解環境下でのコンクリート中 への塩化物イオン浸透性は,凍結融解作用に伴うスケー リング等表層劣化の影響のみでなく,凍結融解温度条件 による影響も考慮する必要があることが明らかとなった。 これは、凍結融解温度条件の違いにより、硬化体内部で の水分の凍結性状が異なり、硬化体内部での未凍結水の 移動やそれに伴う塩化物イオンの濃縮が生じているため と推察される。つまり、凍結融解環境における塩化物イ オン浸透予測において、通常の拡散現象あるいは、表層 劣化の影響を考慮した浸透予測のみでなく、凍結融解温 度条件とそれに伴う硬化体内部の未凍結水の移動(移流) を考慮した浸透予測が必要であることを示唆するもので あると考えられる。

なお、本稿で示す結果は、AE コンクリートを用いた 検討結果であり、non-AE コンクリートの場合には、凍 結融解作用に伴うスケーリングや内部ひび割れの発生状 況、硬化体内部の水分凍結状況や未凍結水量の違いなど が想定されることから、塩化物イオン浸透性も本稿で示 す結果と異なる可能性があることに留意が必要であると 考えられる。

### 参考文献

- 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
- 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) 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
- 4) 土木学会:2007年制定コンクリート標準示方書[設計編],2007
- 5) 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
- 6) 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性, コンクリートの凍結融解抵抗性の評価方法に関す るシンポジウム 論文集,pp.263-268,2008