

凍結融解作用を受けるモルタルへの塩化物イオン浸透予測手法の検討

Prediction on Chloride Ion Penetration into Mortar under Freeze-Thaw Cycles

北海道大学大学院工学院 ○学生員 谷口智之 (Tomoyuki Taniguchi)
 北海道大学大学院工学研究院 フェロー 横田弘 (Hiroshi Yokota)
 北海道大学大学院工学研究院 正員 橋本勝文 (Katsufumi Hashimoto)

1. はじめに

コンクリート構造物は様々な要因によって劣化が進行し、性能が低下することが知られている。特に、積雪寒冷地においては、凍結融解作用によりスケーリングやポップアウトを生じる凍害が問題となっている。また、冬季の交通安全の観点から凍結防止剤を路面に散布する場合、凍結防止剤由来の塩化物イオンがコンクリート中に浸透し、塩害の原因となる。このように、寒冷地におけるコンクリート構造物は凍害と塩害の複合的な劣化作用を受ける。しかし、凍害環境下における塩化物イオンの浸透性状は未解明とされている部分が多く、知見が少ないのが現状である。また、実際の構造物において、塩化物イオンが作用する面は一面とは限らず、図-1 に示す橋台座面のように、塩化物イオンが直交する2つの面に作用することもある。このとき、構造物上面には凍結防止剤を含む融雪水が滞留し、コンクリート表面における結氷が凍害と塩害の進行に影響を及ぼす。特に、構造物の端部や隅角部では温度変化が大きいため、凍結融解作用を受けやすい。また、凍結防止剤を含む融雪水の流路となる部分では、凍害による劣化が顕著に現れることや、塩化物イオン濃度が高くなることも知られており、コンクリート構造物を適切に維持管理する上で、これらの劣化の影響を考慮した精度の高い劣化予測が求められている。

本研究では、凍結融解環境下において二つの浸透面を有するモルタル中への塩化物イオンの浸透性状を実験的に把握し、凍結融解環境下における二面からの塩化物イオンの浸透予測手法に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

本研究ではより詳細な塩化物イオンの浸透性状を観察するため、供試体をモルタルで作製した。配合は W/C を 0.5、S/C を 2.7 とした。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材には 2.5mm ふるいを通過した勇払産の川砂を使用した。打込みから 24 時間後に脱型し、20℃の水中で材齢 28 日まで養生を行った。供試体は 100mm×100mm×400mm の角柱モルタルから一辺が 100mm の立方体を切り出したものである。その後、図-2 に示すように、6 面のうち打設時の底面と 2 つの型枠面のうち一方の面を残し、打設面と切断面を含む 4 面にシリコン樹脂を塗布した。打設時の底面を供試体上部の面とし、NaCl 水溶液を張るため、発泡ポリエチレン材を用いて高さ 10mm、幅 10mm の土手を作製し、供試



図-1 凍害劣化が生じた橋台

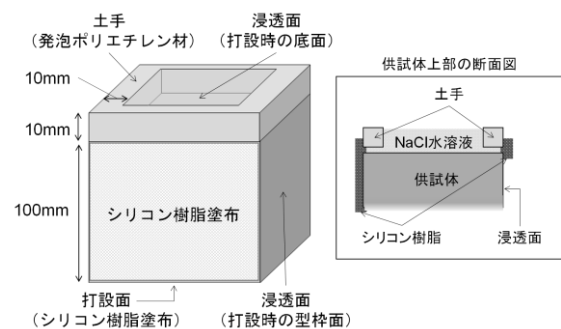


図-2 供試体概要

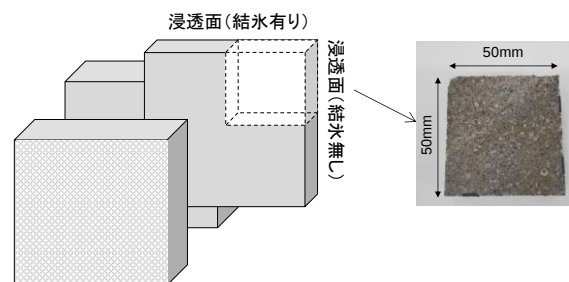


図-3 EPMA 用試験片の切出し

表-1 表面塩化物イオン量と見かけの拡散係数

凍結融解サイクル	a) 100	b) 200	c) 300
C_{0i} (kg/m ³)	1.54	3.32	3.99
C_{0j} (kg/m ³)	1.56	5.83	5.16
D'_i (mm ² /cycle)	63.54	3.90	7.07
D'_j (mm ² /cycle)	42.94	4.70	8.35

体と土手の境界外周をシリコン樹脂で接着して水密性を確保した。塩化物イオンの供給を受ける2つの浸透面は、NaCl水溶液との接触を伴う凍結融解作用を受ける供試体上面と、NaCl水溶液への浸漬試験により塩化物イオンの供給を受ける供試体側面とすることにより、実際の構造物において生じる凍結融解作用および、塩化物イオンの二面からの浸透を模擬した。

2.2 凍結融解試験

凍結融解試験の温度変化は-30~30℃であり、1サイクルに要する時間は12時間である。凍結融解試験室内では、土手を設置した供試体上部に質量濃度3%のNaCl水溶液を作用させ、凍結融解作用を受ける際のコンクリート表面における結氷を模擬した。凍結融解12サイクルごとに供試体を凍結融解試験室から取り出し、室温でNaCl水溶液に24時間浸漬させた。その後、上記の凍結融解試験を施した。これを繰返し、凍結融解サイクル数が既定回数となるまで試験を行った。凍結融解サイクルはa)100、b)200、c)300サイクルの3水準とした。

2.3 塩化物イオン量の測定

凍結融解試験を終えた供試体は、各条件の供試体から一片ずつ、図-3に示すように2つの浸透面が交差する角を残し、縦50mm×横50mm×厚さ8mmに切り出した。その後、EPMA法により塩化物イオン量の面分析を行った。測定条件を以下に示す。

加速電圧：15.0kV

照射電流：5.00×10⁻⁸A

ビーム径：100μm

測定速度：50msec

測定間隔：200μm×200μm

上記の測定はJSCE-G 574-2010「EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法（案）」に基づいて行った。

3. 塩化物イオン浸透の予測手法

3.1 Fickの拡散第二法則

現在、実務で行われているコンクリート中への塩化物イオンの浸透予測ではFickの拡散第二法則を用いて塩化物イオン量の算出を行っている。すなわち塩化物イオン量の時間および空間的变化は式(1)に基づくとし、式(2)に示す拡散方程式を用いて塩化物イオン量の分布を算出している。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

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

ここで、

$C(x, t)$ ：深さ x (cm)、時刻 t (年) における塩化物イオン量 (kg/m³)

C_0 ：表面塩化物イオン量 (kg/m³)

D ：塩化物イオンの見かけの拡散係数 (cm²/year)

erf ：誤差関数

本研究では、隣り合う二面からの塩化物イオンの浸透

を再現するため、供試体断面を50×50の要素に分割し、式(1)に示した拡散方程式を式(3)および式(4)で表されるように、二次元に拡張した。なお、以下で用いている見かけの拡散係数 (D') は凍結融解サイクル時間 (12時間/サイクル) に基づくものとした。また、2つの浸透面の交差する隅角部上面では、土手の設置により厳密には塩化物イオンの浸透が阻害されることが考えられるが、図-2に示すように、土手およびシリコン樹脂により作用水の供給が阻害される面積は、浸透面全体に対して十分に小さいと考えられる。そこで、実験結果および計算結果は、塩化物イオンが浸透面に対して一様に浸透するものとした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{C(t + \Delta t) - C(t)}{\Delta t} &= \frac{C_{i,j}(t' + \Delta t') - C_{i,j}(t')}{\Delta t'} \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left(D'_{i+1} \left(\frac{C_{i+1,j}(t') - C_{i,j}(t')}{\Delta x} \right) \right. \\ &\quad \left. - D'_{i-1} \left(\frac{C_{i,j}(t') - C_{i-1,j}(t')}{\Delta x} \right) \right) \\ &\quad + \frac{1}{\Delta y} \left(D'_{j+1} \left(\frac{C_{i,j+1}(t') - C_{i,j}(t')}{\Delta y} \right) \right. \\ &\quad \left. - D'_{j-1} \left(\frac{C_{i,j}(t') - C_{i,j-1}(t')}{\Delta y} \right) \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、

$C_{i,j}(t)$ ：(i, j) 要素の時刻 t (サイクル) における塩化物イオン量 (kg/m³)

D'_i ：側面からの深さ i 番目の要素の見かけの拡散係数 (mm²/cycle)

D'_j ：上面からの深さ j 番目の要素の見かけの拡散係数 (mm²/cycle)

Δx ： x 方向の解析幅 (mm)

Δy ： y 方向の解析幅 (mm)

$\Delta t'$ ：凍結融解サイクル (サイクル)

なお、コンクリート中の細孔溶液が凍結すると塩化物イオンの移動は制限されるため²⁾、厳密な計算を行うためには塩化物イオンが移動の制限を受ける凍結期間と制限を受けない融解期間に分けて Δt を設定する必要がある。しかし、本研究で実施した凍結融解サイクルと実際の時間の関係は不明確であり、この関係性を明らかにするための検討が今後必要である。

3.2 表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数

凍結融解作用と塩化物イオンの供給を受ける供試体上面 (浸透面・結氷有) と側面 (浸透面・結氷無) の交差する点を計算上の原点とした。EPMA法による面分析の結果から、各浸透面からの深さ方向における塩化物イオン量の分布に対して誤差の2乗和が最小となる表面塩化

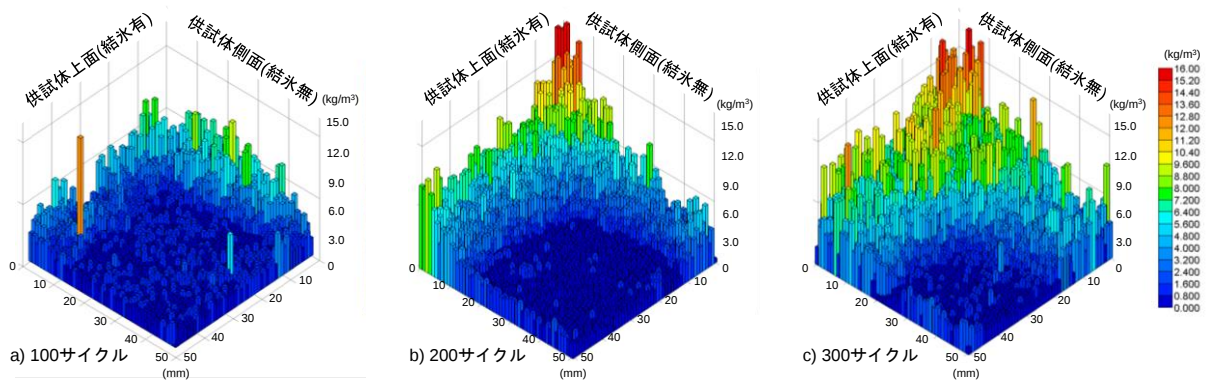


図-4 EPMA 法から得られた塩化物イオン量の実測値

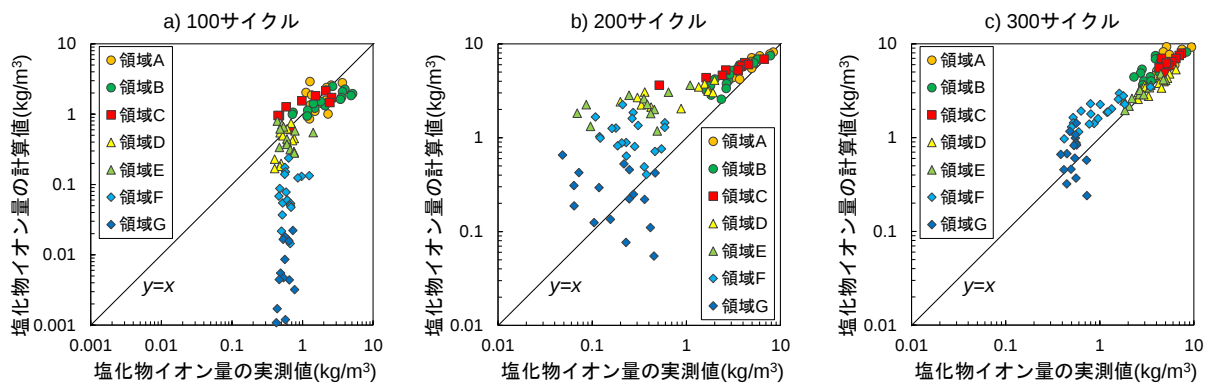


図-5 塩化物イオン量の実測値と計算値の関係

物イオン量 (C_{0x} , C_{0y}) および見かけの拡散係数 (D_x , D_y) を式(2)に基づき繰り返し計算により求めた。なお、各浸透面に対する表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数は、原点から各軸方向に 50mm の位置における実測値から得られた値をそれぞれの代表値とした。算出した表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数を表-1 に示す。いずれのサイクル数においても表面塩化物イオン量は、供試体上面である表面に結氷を伴う浸透面上での数値が大きくなる結果が得られた。また、見かけの拡散係数に関して、b)および c)では供試体上面からの浸透、すなわち結氷を伴う浸透面からの深さ方向に対する拡散係数が大きくなる結果が得られた。a)の結果では見かけの拡散係数が他の 2 水準と比べて非常に大きい値となった。

EPMA 法により得られた塩化物イオン量の分布を図-4 に示す。上述の表面塩化物イオン量に関して、図-4 に示す実験結果より、b)および c)の供試体隅角部（計算上の原点付近）において塩化物イオン量の上昇が確認され、表面の塩化物イオン量は浸透面上において一様ではなかった。しかし、浸透面上の各位置における表面塩化物イオン量を式(2)に基づき設定すると計算が煩雑になるため、ここでは原点から軸方向に 0~5mm 位置と 45~50mm 位置における塩化物イオン量の実測値を直線で結び、その線分上の各位置における表面塩化物イオン量の値を入力値とした。また、凍害の進展に伴うスケーリングやひび割れの発生によって浸透面付近で拡散係数が増加する

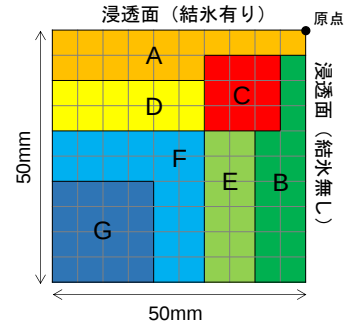


図-6 塩化物イオン量測定範囲の分類

3)という報告もあるが、ここでは簡単のため拡散係数は各軸方向に一定であり、深さ方向や表面方向に変化しないと仮定した。

4. 実験結果および計算結果

図-4 に示す実験結果に関して、上述のとおり b)および c)の結果では、供試体隅角部において局所的に塩化物イオン量が上昇しており、隣り合う二面から塩化物イオンが作用する構造を有する場合、隅角部における塩化物イオン量が大きくなると考えられる。また、一方の面からの塩化物イオンの浸透に、他方の面からの塩化物イオンの浸透が影響しあうことで濃度が上昇する現象は、試験期間の増加に伴い深部へと移動することが確認された。各浸透面からの塩化物イオンの浸透性状に関して、凍結融解サイクル数の増加に伴い、塩化物イオンの浸透深さ

が深くなる結果が得られた。さらに、b)および c)の結果では、供試体上面からの浸透量が側面からの浸透量に比べて多いのに対して、a)では上面からの浸透よりも側面からの浸透量が多い結果が得られた。一般的に、凍結融解作用を受けるコンクリートでは、表面に水が作用する場合にスケーリングやひび割れなど、凍害による劣化が発生しやすく⁴⁾、塩化物イオンの浸透量が多くなる⁵⁾。しかし、今回得られた結果から、凍結融解サイクルが短い場合には、供試体上面で受ける凍結融解作用や作用水が滞留する条件に比べて、供試体側面が受ける乾燥状態と湿潤状態が繰返し作用する条件の方が塩化物イオンの浸透に大きな影響を与える可能性がある。

塩化物イオン量の実測値と計算値の関係を図-5 に示す。同図中の各点は図-6 に示す塩化物イオン量測定範囲の領域毎に色分けを行ったものである。これより、いずれのサイクルの場合でも、領域 A、B、C の値はおおむね $y=x$ の直線付近にプロットされている。特に、c)の場合、本研究の実験条件では、式(3)に基づいて計算を行った塩化物イオンの二面からの浸透予測は凍結融解環境下でも適用できるといえる。しかし、a)および b)の結果では、領域 F や領域 G など、浸透面からの深さが 25mm 以上の深さでの再現性が低くなった。

a)の結果では、領域 F および領域 G において実測値が計算値を上回る結果となった。すなわち、a)では計算値が実際の塩化物イオン浸透量に対して過小評価している。これに関して、Fick の拡散則に基づく浸透予測では、任意の時間 t と深さ i の点(t, i)における塩化物イオン量 (C_t, i) は、点 ($t-\Delta t, i-1$) における塩化物イオン量 ($C_{t-\Delta t, i-1}$) に依存することになる。すなわち、表面からの深さが深いほど、塩化物イオン量は小さくなることになる。また、経過時間が短いほど、深い位置における塩化物イオン量は小さい。しかしながら、図-4 に示す実測値では、領域 F および領域 G における塩化物イオン量は概ね一定の値となっており、深さ方向への塩化物イオン量の変化が小さい。例えば、深さ 30mm 程度の位置と深さ 40mm 程度の位置における塩化物イオン量に大きな差が無いことが分かる。これにより、領域 F や領域 G など、表面からの深さが深い位置において、計算値を実測値を上回る結果が得られたものと考えられる。

b)の結果を見ると、領域 D や領域 E、領域 F では計算値が実測値よりも大きい結果となった。このことは、計算に用いた見掛けの拡散係数が実際より大きな値であったためであると考えられる。すなわち、原点から 50mm 位置における深さ方向の実測値を用いて算出した値を代表値として、見かけの拡散係数の入力値に用いたことが問題であると考えられる。図-4 に示す実測値からも分かるとおり、塩化物イオンの浸透性状は浸透面に対して一様ではない。そのため、任意の時間と任意の表面位置における深さ方向の濃度分布から得られる情報である見かけの拡散係数を、浸透面全体に適用する場合には、実測値と計算値の間に大きな乖離を生じる場合がある。

c)の結果では、領域 G のように深い位置では実測値と計算値の間に少しの誤差があるが、概ね深い位置での塩化物イオン量を再現することができた。これは、a)に比

べて b)ではサイクル数が多いため、深い位置においても拡散による塩化物イオンの移動が十分に行われ、実測値を再現することができたためであると考えられる。すなわち、a)のように試験期間が短い塩化物イオンの浸透予測を行う場合、内部の拡散現象を十分に評価できない可能性があり、境界条件である Δt の設定には注意が必要である。

5. まとめ

本研究の結果、以下の結論を得た。

1. 構造物の端部のように、温度変化の影響を受けやすく、凍害の影響を受けやすい箇所である供試体隅角部では、2面から同時に塩化物イオンが作用することで、局所的に塩化物イオン量が大きくなる。
2. 凍結融解サイクルが短い場合、浸透面上に水が滞留している供試体上面よりも、乾湿繰返しの影響を受けやすい供試体側面からの塩化物イオンの浸透量が多くなる。しかし、凍結融解サイクルの増加に伴い、供試体上面からの浸透量が側面からの浸透量を上回る。
3. 凍結融解作用を受けるモルタルへの塩化物イオンの浸透に関して、実験により得られた表面塩化物イオン量と見かけの拡散係数を用いて、二次元に拡張した計算を行った。その結果、浸透面近傍は精度よく再現できたものの、供試体内部での再現性が低い結果となった。

以上の結果より、構造物の端部のように2面から塩化物イオンが浸透する場合、構造物上面と側面では塩化物イオンの供給条件や凍害の影響度に差があり、塩化物イオン浸透の駆動力が異なるメカニズムで生じている可能性がある。また、凍結融解環境下での塩化物イオン浸透性状は Fick の拡散則に基づく塩化物イオンの浸透予測に加えて、凍害によるスケーリングやひび割れの進行などによる拡散係数や表面塩化物イオン量の経時的、空間的变化を考慮する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 田口史雄、小尾稔、遠藤裕丈：コンクリートの凍害および塩害による複合劣化に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.28、No.1、2006
- 2) 大竹康弘、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、土木学会代 66 回年次学術講演会、V-069、pp.137-138、2011
- 3) 遠藤裕丈、田口史雄、田畑浩太郎：寒冷環境下におけるコンクリートの塩化物イオン浸透予測技術に関する研究、寒地土木研究所月報、No.727、2013
- 4) 内藤勲、島多昭典、渡邊尚宏：樋門のゲート操作台・門柱部のコンクリートの凍害劣化診断に関する研究、寒地土木研究所月報、No.733、2014
- 5) 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、2014