

# 塩害と凍害の複合劣化作用を受けるコンクリートの耐久性に関する研究

竹田 宣典 十河 茂幸

## Durability of Concrete Subjected to Combined Salt Attack and Freezing and Thawing Action

Nobufumi Takeda Shigeyuki Sogo

### Abstract

Changes of concrete properties and penetration of chloride ions were investigated to determine the durability of concrete under combined salt attack and freezing and thawing action. The following results were obtained. (1) When the concrete was subjected to freezing and thawing under marine water, scaling increased more rapidly. (2) When concrete initially incorporating chloride ions was subjected to freezing and thawing, there was a remarkable decrease in dynamic modulus of elasticity. (3) A chloride ion diffusion coefficient that considers freezing and thawing must be used in durability design when the concrete is subjected to combined salt attack and freezing and thawing, to take into account the decreased dynamic modulus of elasticity.

### 概要

塩害と凍害が作用する複合劣化環境におけるコンクリートの耐久性を把握することを目的として、塩化物イオンの供給と凍結融解作用を受ける場合のコンクリートの物性変化と塩化物イオン浸透性について調査した。その結果、以下のことが明らかになった。(1)海水中で凍結融解作用を受ける場合、スケーリングの進行が速くなる。(2)製造時より塩分を含むコンクリートが凍結融解作用を受ける場合、動弾性係数の低下が著しい。(3)凍結融解作用により動弾性係数が低下したコンクリートの塩化物イオンの拡散係数は増大するために、耐久性照査を行う場合、凍結融解作用を考慮した拡散係数を用いる必要がある。

### 1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性設計を行う場合、長期的な劣化予測に基づく耐久性照査を行う必要がある。多くの構造物は、複合的な劣化作用を受けると考えられるが、その進行については、まだ十分に明らかにされていない。平成11年度版土木学会コンクリート標準示方書(施工編)においても、個々の劣化機構に対する劣化予測方法については示されているが、複合的な劣化を受ける場合の劣化予測については示されていない。凍結融解作用と塩化物イオンの影響を受ける場合の複合劣化現象に関しては、これまでに検討された例があるが<sup>①,②,③,④</sup>、劣化予測を行いうる程にはデータの蓄積がなされているとはいえない。

本論文では寒冷地における海洋環境下のコンクリート構造物を対象に、塩化物イオンの供給と凍結融解作用の複合要因が、コンクリートの耐久性に及ぼす影響を定量的に把握することを目的として、海水中で凍結融解作用を受ける場合の劣化の進行、および凍結融解作用を受けた場合の塩化物イオンの浸透性状に関して検討した結果について述べる。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験概要

実験は、以下の2シリーズについて実施した。

実験Ⅰ（海水中における凍結融解抵抗性の把握）：凍結融解試験（土木学会規準JSCE-G501）における供試体容器内の水（以下、凍結水と呼ぶ）を海水（塩素イオン濃度1.8%）および水道水として実施。

実験Ⅱ（凍結融解繰り返しにより劣化したコンクリートの塩化物イオン浸透性の把握）：凍結融解試験を行った後、海水噴霧・乾燥繰り返し試験（以下、海水噴霧試験と呼ぶ）を実施（Fig.1に示す実験順序）。凍結融解試験は、最大390サイクルまで行ったが、動弾性係数が低下したものは、終了サイクル数を減じた。その後、海水噴霧

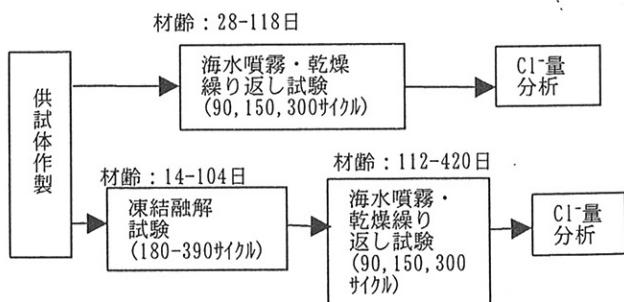


Fig.1 実験順序 (実験Ⅱ)  
Order of Experiment II

Table 1 コンクリートの配合・性質(実験Ⅰ)  
Mix Proportion and Proprieties of Concrete (Experiment I)

記号	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³)					スランプ(cm)	空気量(%)	圧縮強度(N/mm²)		
				水	セメント	細骨材	粗骨材	A/E減水剤			材齢14日	材齢28日	
40-2	15	40	45.0	166	415	795	998	1.04	0	4.5	2.9	51.8	57.0
40-6						737	925		0	9.5	6.6	40.2	44.0
50-2		50	47.0	166	332	863	999	0.83	0	5.5	2.5	40.3	45.9
50-4						838	971		0	10.5	4.8	35.9	40.6
50-6						802	928		0	18.5	7.4	30.2	35.1
60-2	60	49.0	166	277	922	985	0.69	0	3.5	3.0	28.3	32.5	
60-6						858	917	0	15.5	7.2	22.7	25.9	
50-4-2.5		15	50	47.0	166	332	838	971	2.5	12.5	4.5	37.0	42.2
50-4-5									5.0	11.5	4.8	33.6	38.4
50-4-10									10.0	15.0	5.2	32.4	36.8

試験を開始し、90, 150, 300サイクル終了後に、全塩化物イオン量を測定した。海水噴霧試験は、海水噴霧12時間(塩素イオン濃度: 1.8%人工海水、噴霧量: 200ml/m²/hr、温度: 30°C)、高温乾燥12時間(温度: 40°C、相対湿度: 60%)の1サイクル/1日とし、塩化物イオンを供給させた。比較のために、凍結融解を受けないコンクリートについても、材齢28日から海水噴霧試験を実施した。

## 2.2 供試体

供試体は、断面100×100mm、長さ400mmの角柱とした。コンクリートの配合および性質をTable 1, Tabel 2に示す。単位水量を一定とし、水セメント比は0.4, 0.5, 0.6とし、空気量は1.3~7.4%まで変化させた。実験Ⅰでは、練り混ぜ時に塩化物イオンを添加しない場合と2.5, 5.0, 10.0kg/m³の塩化物イオンを添加した配合について実験を行った。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は陸砂(表乾密度: 2.59g/cm³、吸水率: 2.19%)、粗骨材は碎石(表乾密度: 2.66 g/cm³、吸水率: 0.86%)を用いた。

## 2.3 試験項目・試験方法

試験項目および試験方法をTable 3に示す。実験Ⅰでは、動弾性係数、質量変化、スケーリング深さを測定し、実験Ⅱにおいては、凍結融解試験では、動弾性係数、質量変化を測定し、塩水噴霧試験では、表面から20mm毎に塩化物イオン量を測定し、見かけの拡散係数を算定した。見かけの拡散係数は、式(1)に示すFickの拡散方程式の解を用いて、最小二乗法により求めた。スケーリング深さは、Fig. 2に示すようなレーザ式非接触変位計を用いて測定されたコンクリート表面の凹凸より求めた。

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

X : 表面からの深さ(cm), t : 経過時間(s)

C : 深さxにおける塩化物イオン量(%)

C₀ : 表面塩化物イオン量(x=0における塩化物イオン量)(%)

Dc : 見かけの拡散係数(cm²/s)

erf : 誤差関数

Table 2 コンクリートの配合・性質(実験Ⅱ)  
Mix Proportion and Proprieties of Concrete (Experiment II)

記号	W/C (%)	単位量 (kg/m³)		スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm²)	
		水	セメント			材齢14日	材齢28日
40-2	40	415	6.0	2.3	54.6	59.4	
40-6			10.0	6.8	37.1	41.2	
50-2			9.0	1.3*	40.0	44.0	
50-4	50	166	10.0	4.2	35.7	39.4	
50-6			16.5	6.6	30.5	33.2	
60-2			7.5	2.3	31.2	35.0	
60-6	60	277	15.0	6.8	23.7	26.4	

Table 3 試験項目と試験方法  
Items and Methods of Experiments

試験項目	試験方法
動弾性係数	JIS A 1127 および土木学会規準 JSCE G 501 に準拠し、凍結融解試験 (JSCE G 501) における、繰り返し回数30サイクル毎に測定
質量変化	非接触型レーザ変位計により、コンクリート表面のスケーリング深さを測定し、平均値を「平均スケーリング深さ」とする。(Fig.2参照)
スケーリング深さ	JCI SC4 (塩素イオン選択性電極を用いた電位差滴定法)による全塩化物イオン量の定量分析

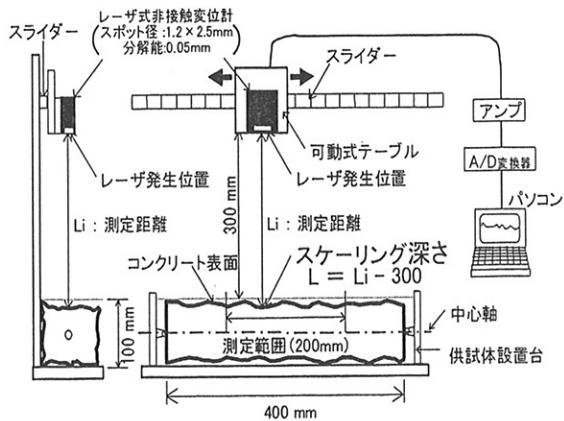


Fig.2 スケーリング深さ測定装置  
Apparatus for Measurement of Scaling Depth

### 3. 試験結果と考察

#### 3.1 海水中での凍結融解繰り返しによる劣化

3.1.1 相対動弾性係数 実験 I での凍結融解試験における相対動弾性係数 (REd) の変化をFig. 3に示す。繰り返し回数300サイクル時のREdを、海水中で凍結融解繰り返しを行った場合と水道水中で凍結融解繰り返しを行った場合について比較すると、W/Cが0.4では、海水中の方が、水道水中に比べて5~10%低く、W/Cが0.5では、海水中の方が、水道水中に比べて10%以上低くなつた。W/Cが0.6の場合においても、海水中の方がREdの低下は速い。また、海水中で凍結融解繰り返しを行つた場合、空気量が2~3%の時、REdが80%程度になるサイクル数は、W/Cが0.4で300、W/Cが0.5で150、W/Cが0.6で60であり、空気量が7%程度の時、REdが80%程度になるサイクル数は、W/Cが0.4で300以上、W/Cが0.5で270、W/Cが0.6で120である。いずれのW/Cにおいても、空気量を多くすると、海水中で凍結融解作用を受ける場合のREdの低下は遅くなる。

3.1.2 質量減少率 実験 I での凍結融解試験における質量減少率の変化をFig. 4に示す。水道水中で凍結融解繰り返しを行つた場合、W/Cや空気量に係わらず、試験終了時における質量減少率は5%以下となつた。一方、海水中で凍結融解繰り返しを行つた場合、質量減少率は、W/Cが0.4では、300サイクル時において5~10%，W/Cが0.5以上では、150サイクル以内で10%以上となり、スケーリングの進行は、水道水の場合に比べて速い。W/Cが0.5以上のコンクリートでは、海水中で凍結融解繰り返しを行つた場合、相対動弾性係数が80%以上である場合においても、質量減少率は10%以上となり、スケーリングが進行していた。Fig. 5に相対動弾性係数と質量減少率の関係を示す。海水中で凍結融解繰り返しを行つた場合、W/Cや空気量に係わらず、水道水中に比べて、同一相対動弾性係数に対する質量減少率が大きいことが認められた。塩分供給環境において凍結融解作用を受ける場合、動弾性係数の低下よりも、スケーリングとして顕著に現れることが確認された。この理由は、既往の研究<sup>3), 5), 6)</sup>においても指摘されているように、塩化物イオンの存在により、水が凍結する空隙径の低下や浸透圧の増加が起こるためであると考えられる。

3.1.3 スケーリング深さ 実験 I の凍結融解試験における質量減少率と平均スケーリング深さの関係をFig. 6に示す。平均スケーリング深さは、Fig. 2に示す装置を用いて測定したスケーリング深さの平均値とした。凍結水の種類に係わらず、質量減少率と平均スケーリング深さの間には相関関係が認められ、質量減少率が15%程度の時、平均スケーリング深さは4mm程度であった。スケーリングの深さを計ることにより、表面の劣化程度をある程度評価することが可能であることが確認された。

#### 3.2 初期塩分を含む場合の凍結融解作用による劣化 塩化物イオンを混入したコンクリートの凍結融解試

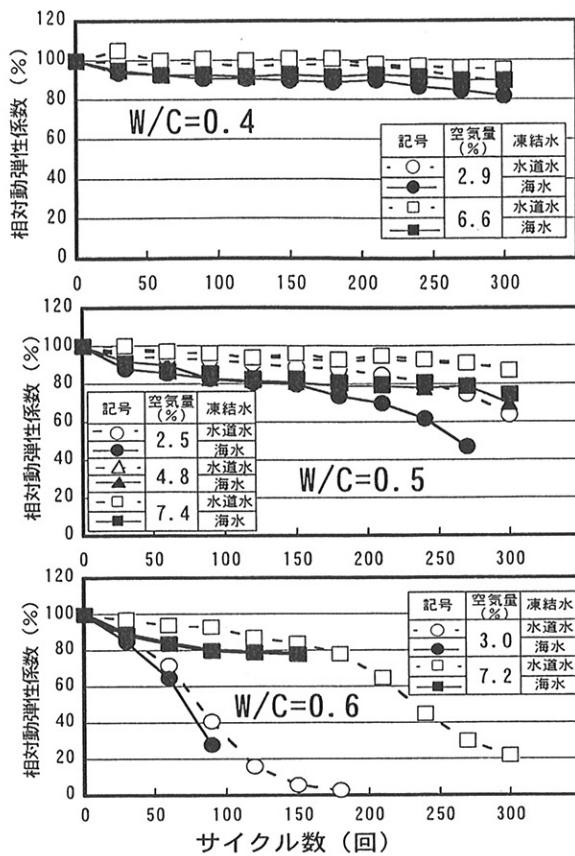


Fig. 3 相対動弾性係数の変化  
Changes in Relative Dynamic Modulus of Elasticity

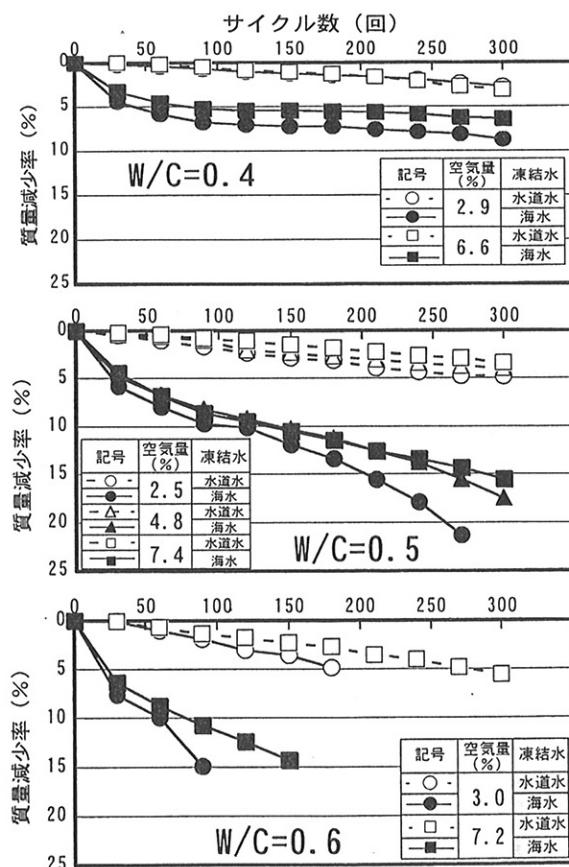


Fig. 4 質量減少率の変化  
Changes in Loss of Mass

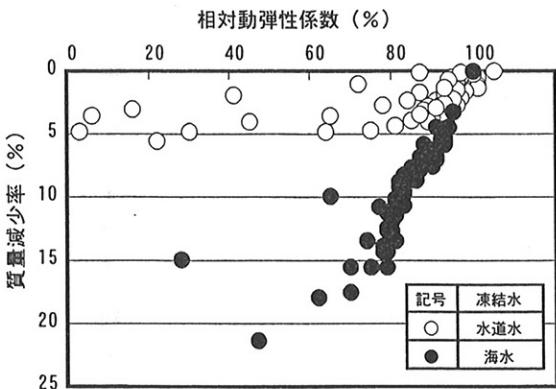


Fig. 5 相対動弾性係数と質量減少率の関係  
Relationship Relative Dynamic Modulus of Elasticity and Loss of Mass

験における相対動弾性係数 (RED) の変化をFig. 7に、質量減少率の変化をFig. 8に示す。コンクリート中の塩化物イオン量が多い程、REDの低下が速くなかった。これは、塩化物イオン含有量が細孔径分布に影響を及ぼすためと考えられ<sup>7)</sup>、塩化物イオン含有量により、凍結融解作用による内部の微小ひび割れの発生に差異が生じたものと推察される。また、質量減少率も、塩化物イオン含有量が多い程、大きくなるが、REDが50%以下となった場合においても、質量減少率は5%以下であった。よって、塩化物イオンを混入したコンクリートが凍結融解作用を受ける場合、コンクリートの劣化はスケーリングよりも、REDの低下として現れることが認められた。

### 3.3 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浸透性

**3.3.1 塩水噴霧試験開始時の劣化状態** 実験Ⅱにおける塩水噴霧開始時のコンクリートの劣化状態をTable 4に示す。塩水噴霧開始時における凍結融解試験でのREDは21~91%の範囲にあった。また、質量減少率は3.8~5.6%の範囲にあり、いずれの配合も、表面に粗骨材が現れる程度のスケーリングが発生していた。

**3.3.2 塩化物イオンの浸透性** 海水噴霧300サイクル終了後の塩化物イオンの浸透量分布をFig. 9に示す。凍結融解作用を受けた場合、水セメント比や空気量に係わらず、表面部（表面~2cm）の塩化物イオン量は、凍結融解作用を受けない場合に比べて少ない。また、深さ3cmより深い部分においては、W/Cが0.4では、相対動弾性係数 (RED) が80%以上であり、凍結融解作用が塩化物イオン浸透量に及ぼす影響は小さいが、W/Cが0.5以下では、REDが80%以下であり、凍結融解作用を受た場合の塩化物イオン浸透量は多くなった。凍結融解作用を受け、REDが40%以下となったコンクリート (W/C: 0.5で空気量1.3%, W/C: 0.6で空気量2.3%) では、深さ3 cm位置における塩化物イオン量は、凍結融解作用を受けない場合の約2.5~3倍程度となった。

この理由は、凍結融解作用を受け、REDが低下したコ

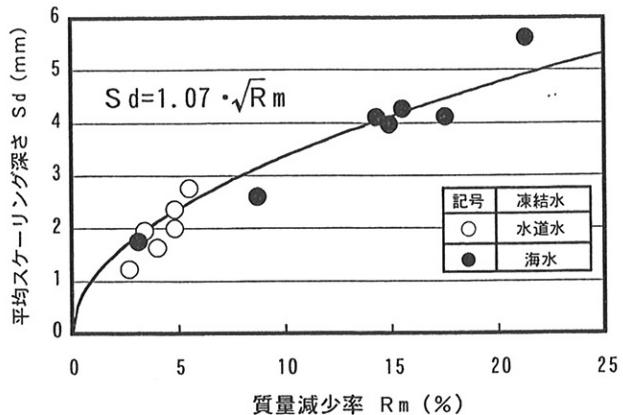


Fig. 6 質量減少率と平均スケーリング深さの関係  
Relationship Loss of Mass and Average Scaling Depth

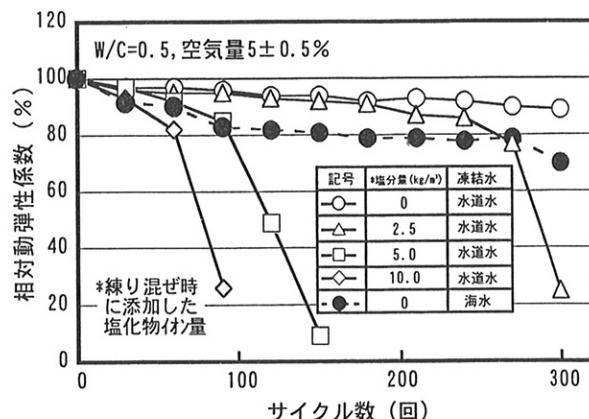


Fig. 7 相対動弾性係数の変化  
Changes in Relative Dynamic Modulus of Elasticity

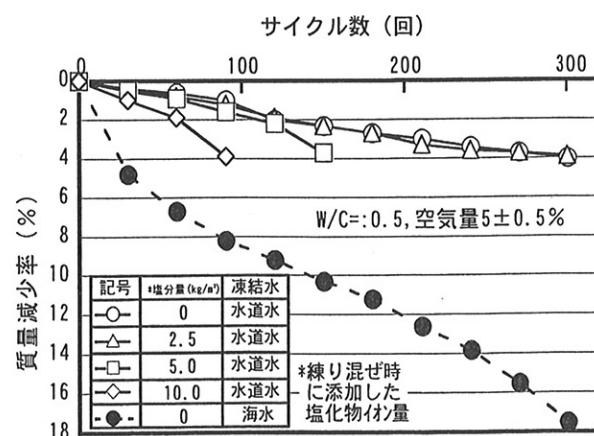


Fig. 8 質量変化率の変化  
Changes in Loss of Mass

ンクリートは、表面部のスケーリングと内部の微細なひび割れの発生のために、塩化物イオンが浸透し易い組織となるためと考えられる。

**3.3.3 塩化物イオンの拡散係数** 塩水噴霧試験終了後の塩化物イオンの見かけの拡散係数をTable 5に示す。また、凍結融解作用を受けない場合の見かけの拡散係数(D1)に対する凍結融解作用を受けた場合の見かけの拡散係数(D2)の比と相対動弾性係数(RED)の関係をFig.10に示す。塩水噴霧・乾燥繰り返しの回数によって、拡散係数比(D2/D1)は、若干異なるが、W/Cや空気量が異なる場合においても、REDと拡散係数比の間には相関関係が認められ、REDが低下すると、見かけの拡散係数は増大することが認められた。凍結融解作用を受けたコンクリートの見かけの拡散係数は、REDが80%以上の場合、凍結融解作用を受けない場合の見かけの拡散係数と大差ないが、REDが50%程度になると、見かけの拡散係数は約2~3倍に増加し、REDが20%程度の場合は6倍以上に増加することが認められた。凍結融解作用により、相対動弾性係数が低下する場合は、塩化物イオンの見かけの拡散係数が、かなり増加するために、寒冷地の海洋環境下の構造物、あるいは融冰剤を用いる構造物の塩化物イオンの浸入に伴う鋼材腐食に関する耐久性照査を行う場合には、凍結融解作用を考慮した塩化物イオンの拡散係数を用いる必要があると考える。

Table 4 塩水噴霧試験前の劣化状態  
Condition of Deterioration before Chloride Spray Test

W/C (%)	空気量 (%)	相対動弾性係数RED (%)	質量減少率 (%)	凍結融解回数 (回)
40	2.3	82	3.9	390
	6.8	91	3.8	390
50	1.3	39	5.2	360
	4.2	41	5.6	360
	6.6	67	5.4	390
60	2.3	21	4.7	180
	6.8	45	4.9	270

Table 5 海水噴霧試験後の見かけの拡散係数  
Appearance Diffusion Coefficient of Chloride Ion after Chloride Spray Test

W/C (%)	空気量 (%)	相対動弾性係数 (%) RED	90サイクル			150サイクル			300サイクル		
			拡散係数 ( $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )		拡散係数比 D2/D1	拡散係数 ( $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )		拡散係数比 D2/D1	拡散係数 ( $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )		拡散係数比 D2/D1
			海水噴霧 D1	凍結融解+海水噴霧 D2		海水噴霧 D1	凍結融解+海水噴霧 D2		海水噴霧 D1	凍結融解+海水噴霧 D2	
40	2.3	82	7.8	15.6	2.00	4.8	4.8	1.00	4.2	4.3	1.02
	6.8	91	8.4	10.0	1.19	5.0	4.8	0.96	3.6	4.4	1.22
50	1.3	39	7.8	40.0	5.13	8.1	13.0	1.60	6.2	21.0	3.39
	4.2	41	14.0	27.4	1.96	9.5	11.6	1.22	8.9	11.0	1.24
	6.6	67	13.3	20.2	1.52	8.5	10.2	1.20	6.6	11.0	1.67
60	2.3	21	16.2	139	8.58	11.3	118	10.45	11.0	69.6	6.33
	6.8	45	19.0	52.0	2.74	14.2	66	4.65	13.0	18.0	1.38

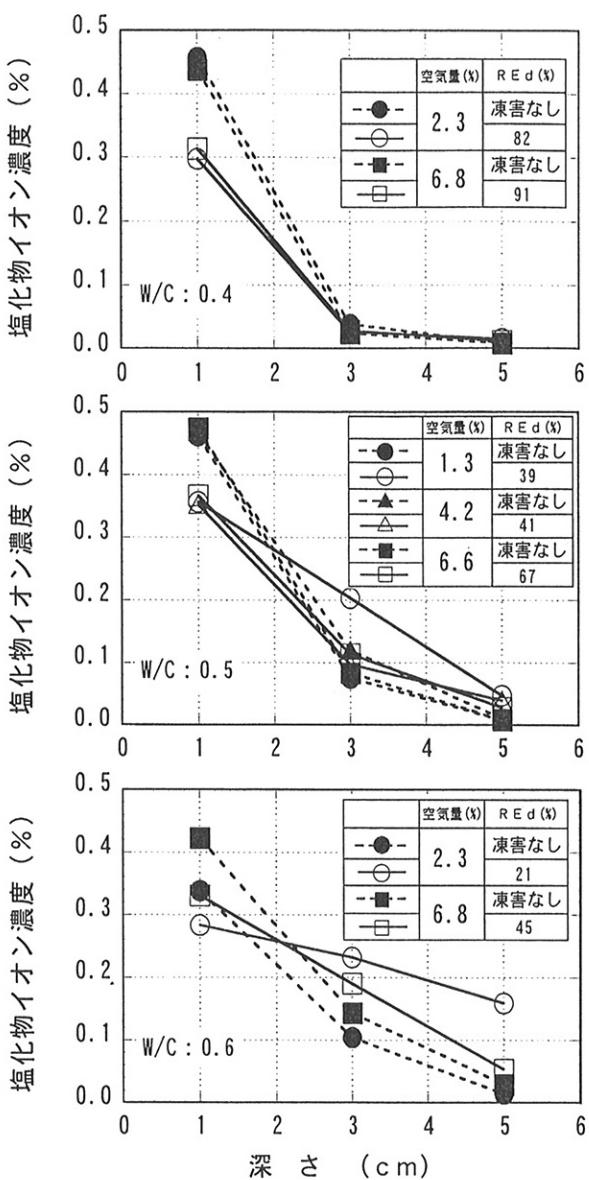


Fig. 9 塩化物イオンの浸透分布 (300サイクル)  
Distribution of Chloride Ion (After 300 cycle)

#### 4.まとめ

- 実験の結果、以下のことことが明らかになった。
- 1) 塩分が供給される環境において凍結融解作用を受ける場合は、コンクリートの劣化は、表面のスケーリングとして顕著に現れる。
  - 2) 製造時より塩分を含んだコンクリートが、凍結融解作用を受ける場合は、コンクリート内部に微小なひび割れが発生するために、コンクリートの劣化は、動弾性係数の低下として現れる。
  - 3) 凍結融解作用を受けたコンクリートの塩化物イオンの拡散係数は、相対動弾性係数が80%以上の場合、凍結融解作用を受けない場合と大差ないが、相対動弾性係数が50%程度になると、見かけの拡散係数は2~3倍に増加し、相対動弾性係数が20%程度の場合は、6倍以上に増加することが認められた。
  - 4) 塩分が供給される環境において凍結融解作用を受けると、相対動弾性係数が低下し、塩化物イオンの拡散係数は増加する。したがって、塩化物イオンの供給と凍結融解繰り返しの複合的劣化環境における構造物の耐久性照査を行う場合には、凍結融解作用を考慮した塩化物イオンの拡散係数を用いる必要がある。

今後、凍結融解繰り返しと塩化物イオン浸透の複合的な劣化作用を受ける場合の劣化進行予測を定式化し、耐久性照査方法の確立を目指して展開してゆく予定である。

#### 参考文献

- 1) 鮎田耕一, 林正道: 海水の作用を受けるコンクリートの凍結融解に対する耐久性, セメント技術年報 35, 1981
- 2) 藤田卓, 藤田嘉夫: 硬化セメントペーストのスケーリング劣化に及ぼす塩化物イオンの影響, 土木学会論文集 第360号/V-3, 1985
- 3) 佐伯昇, 藤田嘉夫: 寒冷地における海岸環境下のコンクリート, コンクリート工学, Vol.25, No.4, 1987
- 4) 月永洋一, 庄谷征美, 笠井芳夫: 凍結防止剤によるコンクリートのスケーリング性状とその評価に関する基礎的研究, コンクリート工学論文集 第8号, 第1巻, 1997
- 5) 月永洋一, 庄谷征美, 原忠勝: 塩化物が作用したコ

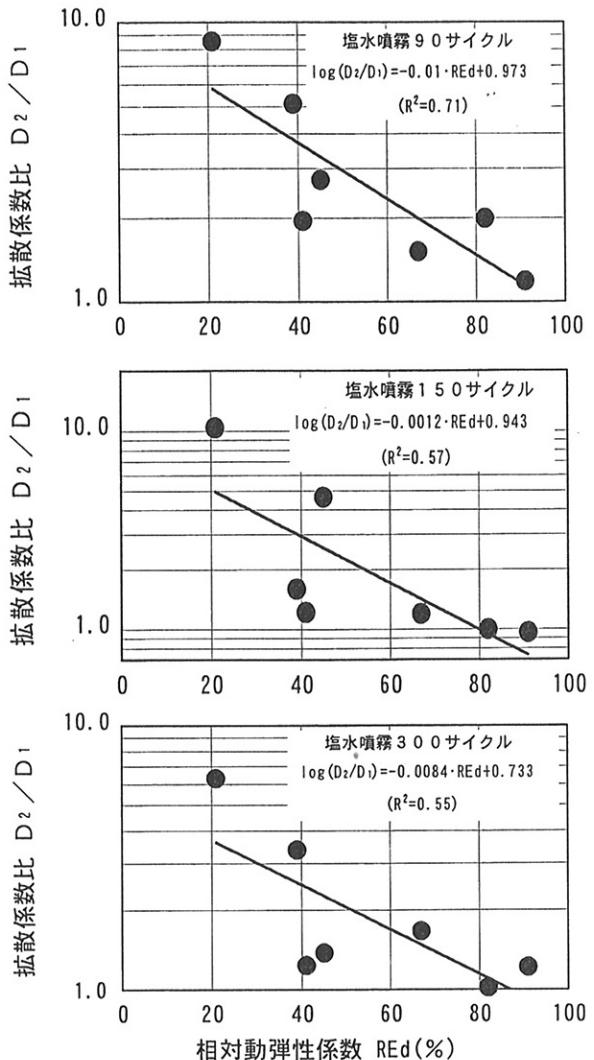


Fig. 10 相対動弾性係数と拡散係数比の関係  
Relationship Relative Dynamic Modulus of Elasticity and Ratio of Appearance Diffusion Coefficient

- 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 No.47, 1993
- 6) 三浦尚, 板橋洋房, 岩城一郎: 凍結防止剤の影響を受けるコンクリートの凍害劣化に関する基礎的研究, JCI融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会論文集, 1999
- 7) 大和竹史, 江本幸雄, 添田政司: 塩化物を含むコンクリートの凍結融解抵抗性, セメント技術年報35, 198