

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760345

研究課題名(和文)寒冷地におけるコンクリート構造物の塩害に対する照査基準の提案

研究課題名(英文) Proposal for Inspection Standards on Chloride Attack of Concrete Structures in Cold Regions

研究代表者

橋本 勝文 (Hashimoto, Katsufumi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30609748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：凍害環境下でコンクリート表面の液体が結氷する場合の限界塩化物イオン濃度は、結氷がない場合の限界塩化物イオン濃度よりも10%～30%程度小さく設定する必要があると言える。また、凍害環境下においてコンクリート中への塩化物イオン浸透を予測する場合、一般的に算出される表面塩化物イオン量を2倍に設定することで、凍結融解作用に伴う、コンクリート内部での塩化物イオンの濃縮現象を安全側に見積もることができる。

研究成果の概要(英文)：It was found that chloride ions accumulated and the chloride penetration front remained at the surface layer when ice formed on the surface of concrete, and the corrosion initiating chloride threshold content with icing on the concrete surface should be set to 10% to 30% lower than that without icing. Additionally, prediction results on chloride ion penetration by proposed calculation method based on Fick's law in this paper showed good correlation with experimental results, although it must be further improved with consideration on diffusion coefficient alteration due to degradation degree from exposure surface.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 凍害 塩化物イオン 空隙構造 拡散係数 限界塩化物イオン量 EPMA 数値解析

1. 研究開始当初の背景

コンクリート中に一定以上の塩化物イオン(以下、 Cl^-)が存在する場合、鋼材が腐食する(塩害)ことは広く知られている。この腐食発生の閾値となる鋼材腐食発生限界濃度(以下、 C_{lim})が塩害に対する照査において重要となる。2007年版土木学会コンクリート標準示方書では、使用する材料およびコンクリートの配合に関わらず C_{lim} を 1.2kg/m^3 として与えることが推奨されている。一方で、1993年のスパイクタイヤの使用禁止以降、 Cl^- を含む凍結防止剤の散布量が増加しており、凍結融解作用(凍害)とともに、対象となるコンクリート構造物は Cl^- の浸透および塩害による複合的な影響を受ける。このとき、土木学会コンクリート標準示方書では、凍結と融解の繰返しを受けるコンクリート構造物においては、凍結融解作用によるコンクリート表面の損傷(凍害)による Cl^- の浸透および腐食発生の加速を安全側に見積もるため、「 C_{lim} を 1.2kg/m^3 よりも小さくする」ことが塩害に対する照査として根拠のないまま推奨されているのみである¹⁾。凍害を受けるコンクリート中の鋼材腐食に対する Cl^- 限界濃度に関する知見は乏しく、寒冷地における規制の在り方について考察した事例は皆無である。本研究により、寒冷地における塩害に対する適切な点検・照査および材料選定方法を提案することは寒冷地のコンクリート構造物の適切な耐久性設計および維持管理において有意義な知見を示すことができると考えている。

コンクリート中の全 Cl^- を自由 Cl^- (コンクリート中の細孔を満たしている水溶液中を自由に移動することができる Cl^-)と固定 Cl^- (セメント硬化体中に中に物理化学的に取り込まれる Cl^-)に分類することで、凍結融解作用下におけるコンクリート中の Cl^- 固定化特性に関する検討を行ってきた²⁾。通常環境下での Cl^- の浸透および固定化現象に関する報告^{3), 4)}はあるが、凍結融解作用下における検討事例は他に見ない。自由 Cl^- および固定 Cl^- のうち、主に自由 Cl^- が鉄筋腐食に影響を及ぼすと考えられているため、これらの Cl^- の分類に関する知見は重要となる。細孔溶液の凍結が自由 Cl^- 量に及ぼす影響、凍結防止剤の種類および混和剤の添加が凍害の促進と Cl^- の固定化速度に及ぼす影響に関する知見を蓄積しており、本研究により得られる成果の理論的見通しを既に得ている。これらの知見はセメントと水から構成されるセメントペースト供試体を用いて Cl^- の固定化メカニズムの解明を試みたものである。本研究により対象領域を広げ、モルタルあるいは実部材を想定した鉄筋コンクリート供試体により、不明確とされ曖昧に取扱われてきた凍結融解作用下の鋼材発錆原理を解明する必要があると考え、本研究の着想を得た。

本研究では、環境負荷あるいは廃棄物利用の観点から普通ポルトランドセメントに対する高炉スラグ微粉末、フライアッシュの添

加にも着目している。これに関して、高炉スラグ微粉末を添加した場合のセメントペースト内の現象については現在他の研究を推し進めている。これにより、複数の反応性粉体を使用する場合、凍結融解作用下の Cl^- の浸透および固定化現象は複雑な機構を示すことが明らかとなっているところである。これより、コンクリート中の鋼材発錆原理を適切に解明・理解するために、コンクリートを複合材料として捉える後述の多次元的评价が必要であるとの判断をしている。これらの明確な見通しに基づき、対象とする材料領域を拡張することで、寒冷地のコンクリート構造物設計および維持管理体系に関して、十分な指針を示すことができると考えている。

2. 研究の目的

以上の背景より、研究期間内に以下の項目を明らかとする。

- 1) 凍結融解作用下における Cl^- 固定化現象のモデル化
- 2) 凍結融解作用下での鉄筋コンクリート供試体を用いた発錆試験による C_{lim} の実験的算定値
- 3) 実験的に算定された C_{lim} との整合性評価に基づく構築した Cl^- 固定化モデルの妥当性
- 4) Cl^- 固定化モデルおよび発錆メカニズムに基づいた適切な照査および材料選定方法

3. 研究の方法

(1) セメントペースト、モルタルおよびコンクリートの塩水浸漬および凍結融解試験の実施

材料領域により異なるスケールでコンクリートを捉える多次元的评价手法に基づき、使用材料および配合の異なるセメントペースト、モルタルおよびコンクリートを用いて「塩水浸漬試験」および「塩水浸漬下の凍結融解試験(以下、凍結融解試験)」を実施する。所定の試験期間終了後、全 Cl^- 量(JIS法)、固定 Cl^- 量(熱分析、X線回折による内部標準法)および自由 Cl^- 量(高圧抽出により得られる細孔溶液中の Cl^- 濃度)を測定する。

(2) 所定の試験期間終了後、各 Cl^- 量の測定および Cl^- 固定化モデルの構築

上記で得られた結果より、 Cl^- の浸透、凍結融解作用、使用材料および配合を考慮した Cl^- 固定化モデル(vs vs の相互作用図)を構築する。また、水銀圧入式ポロシメータによる空隙構造(硬化体特性)を取得することで、モデル構築に物理化学的正当性を付与し当該分野において未だ希薄なイオン移動および反応理論の発展を試みる。

3.3 かぶりを連続的に変化させた鉄筋コンクリート供試体を作製し、発錆試験を開始

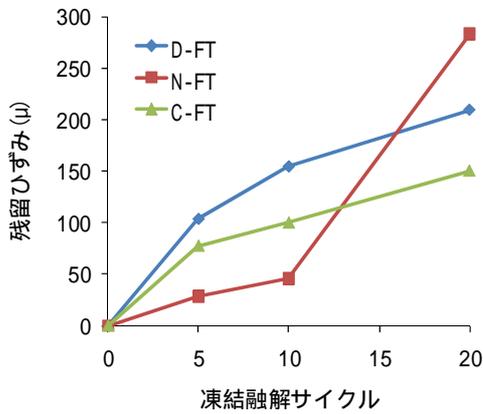


図-1 残留ひずみの増加

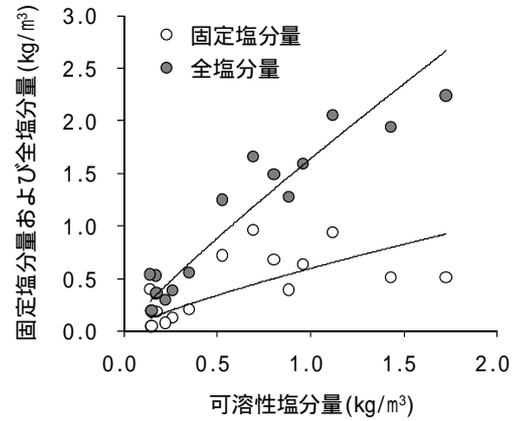
最大限の研究成果が得られるよう、鉄筋コンクリート供試体を作製し、塩水浸漬試験および凍結融解試験で発錆試験を開始する。鋼材あるいは分割鉄筋を斜めに配置し「かぶり」を連続的に変化させることで発錆開始時期に依存しない C_{lim} の実験的算定方法および分割鉄筋を用いた腐食速度解析を行う。本研究のように分割鉄筋も同様に斜めに配置することで腐食性状を的確に評価可能となる。

4. 研究成果

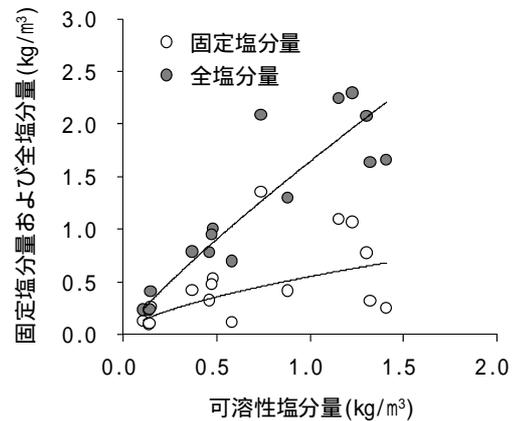
(1) 凍結融解作用を受けるセメント硬化体中の凍結防止剤由来塩分の固定化特性

図-1 に凍結融解サイクルと 5, 10, 20 サイクル終了時の 20 における残留ひずみ(凍害による膨張ひずみ)の関係を示す。なお、20 サイクル終了後、ひび割れの発生に起因すると考えられる乱れが生じたため、20 サイクルまでのひずみを示す。これより、10 サイクル時点では凍結防止効果により、N (NaCl) および C (CaCl₂ 水溶液) では D (イオン交換水) と比較して残留ひずみが小さいのに対し、N の場合、10 サイクル以降凍結融解作用による微細ひび割れの発生によるものと考えられる残留ひずみが増加している。塩化物系の凍結防止剤を使用した場合でも、NaCl 溶液を使用した方が残留ひずみは大きく、凍害が促進される結果となった。これについて、NaCl 溶液を使用した方が、CaCl₂ 溶液を使用するよりもスケール劣化が促進されることは既往の研究においても報告されている。ひび割れの発生は比表面積を増加させ、比表面積の増加は吸着塩分を始めとする塩分の固定化に寄与する。C と比較して N の場合、凍結融解作用による微細ひび割れの発生が速く、塩分の固定化が促進されたと考えられる。

前述のように、本論文で測定した全塩分量 C_{total} と可溶性塩分 C_{sol} の差は、厳密には固定塩分量を示していない。しかしながら、本論文では塩分固定化特性を検討するため、以下では全塩分量 C_{total} から可溶性塩分量 C_{sol} を減じたものを固定塩分量 C_{fixed} とする。上記において、凍結融解作用、凍結防止剤種類および AE 剤添加により、塩分の固定化の進行は促進および遅延されることを示した。ここでは、



a) 凍結融解作用あり (FT)



b) 凍結融解作用なし (nFT)

図-2 可溶性塩分量と固定塩分量および全塩分量の関係

凍結融解作用下における塩分固定化特性を検討するため、可溶性塩分量と固定塩分量の関係をを用いて考察する。

図-2 に可溶性塩分量と固定塩分量および全塩分量の関係を示す。これより、べき乗近似することで得られる可溶性塩分量と固定塩分量および全塩分量の関係は凍結融解作用の有無に関わらず概ね一致していることが確認された。式(1)および(2)に凍結融解作用下(FT)における両者の関係式(図 6a)参照)を示す。

$$C_{fixed} = 0.597 \cdot C_{sol}^{0.804} \quad (1)$$

$$C_{total} = 1.640 \cdot C_{sol}^{0.890} \quad (2)$$

これにより、凍結防止剤散布を想定した凍結融解作用下における可溶性塩分量に基づく塩分固定化特性をモデル化できると考えられる。一方で、凍結融解サイクル数の増加に伴い分析結果に含まれるばらつきも大きくなる傾向を確認しており、先述の微細ひび割れの発生との関連性を精査する必要がある。また、高圧抽出装置による自由塩分量の

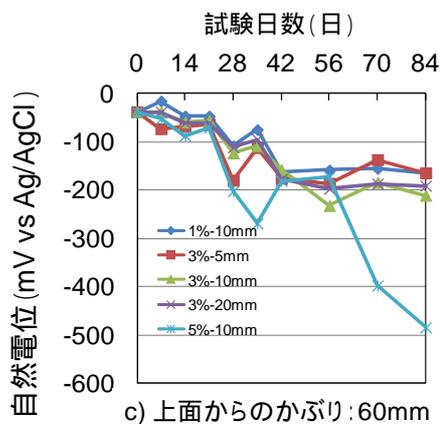
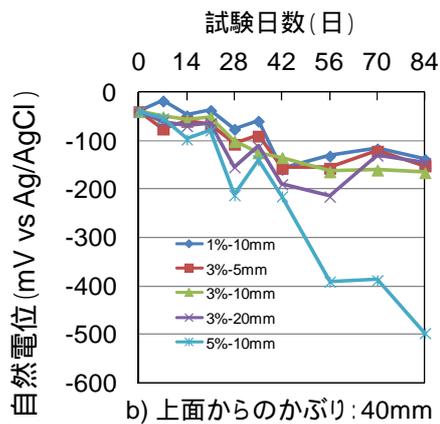
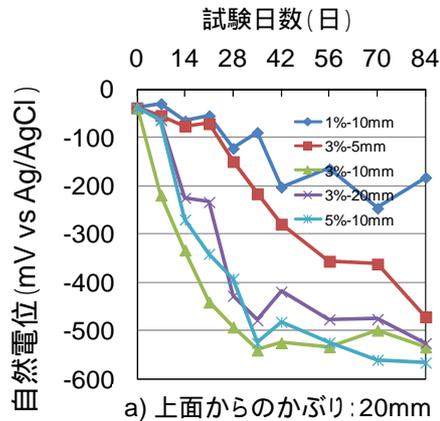


図-3 自然電位の経時変化(Aシリーズ)
測定を実施することで、適切に凍結融解作用下における自由塩分量に基づく塩分固定化特性を把握する必要がある。

(2) 塩分の作用と凍結融解作用を同時に受けるコンクリート中の塩分浸透性状および鉄筋腐食性状

表-1 に示す配合でコンクリート供試体を作製した。セメントには普通ポルトランドセメント(3.16g/cm³)、粗骨材には静内川産の川砂利(密度:2.72g/cm³,粗粒率:6.61)および細骨材(密度:2.71g/cm³,粗粒率:2.82)には静内川産の川砂を用いた。なお、粗骨材は12mmのふるいを全通したものを使用した。10×10×40cmの鋼製型枠を使用し、打込みか

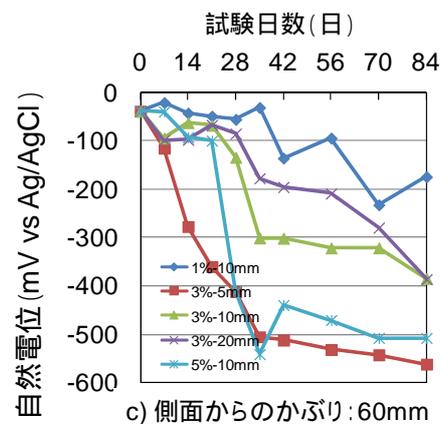
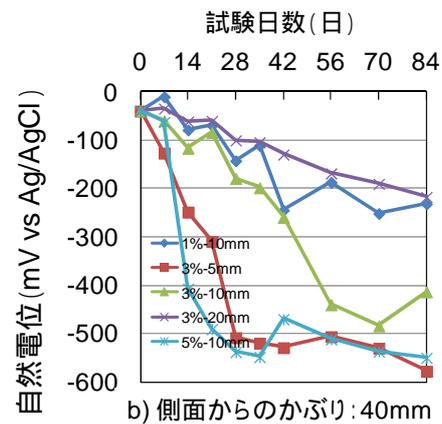
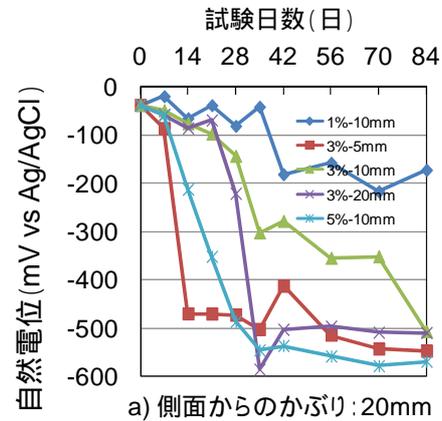


図-4 自然電位の経時変化(Bシリーズ)

ら24時間後に脱型した。脱型後、供試体を10×10×10cmに切出した。材齢が21日となるまで水中養生を施し、材齢が28日となるまで気中養生を施した。供試体内部には、異形鉄筋D10を20mmに切断し、供試体上面からのかぶり20mm,40mmおよび60mm(側面からのかぶりは全て80mm)に配置した(Aシリーズ)ものと、供試体側面からのかぶり20mm,40mmおよび60mm(上面からのかぶりは全て80mm)に配置した(Bシリーズ)。供試体上面にポリエチレン製の土手を設け、その高さを5,10,20mmとした。供試体底面および3側面をシリコン樹脂で被覆し、2面(型枠面)からのみ塩化物イオンを浸透させた。1%,3%あるいは5%のNaCl水溶液を

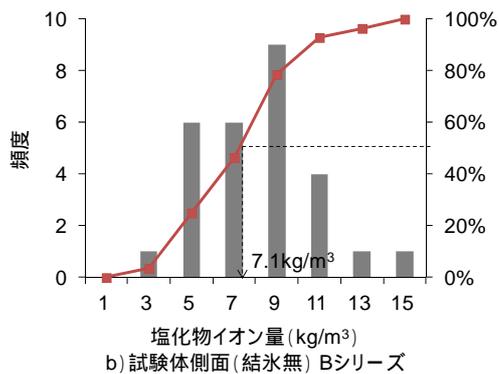
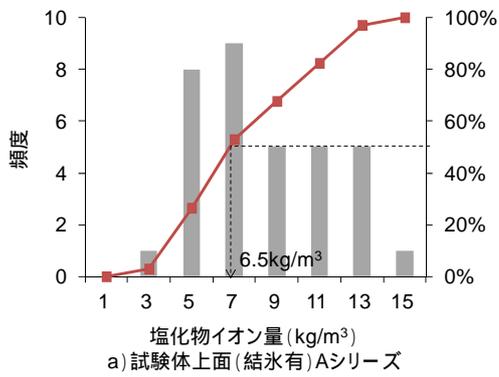


図-5 全塩化物イオン量の度数分布
(自然電位 -230mV)

用いて、土手内部に水溶液を満した状態で気中凍結融解試験および NaCl 水溶液中での浸漬試験を行った。なお、凍結融解試験 6 日と浸漬試験 1 日 (サイクル 1) および浸漬試験 7 日 (サイクル 2) について、サイクル 1 と 2 をひとつの周期として試験日数の合計が 28 日、56 日および 84 日となるまで実施した。

自然電位の測定結果を図-3 (A シリーズ) および図-4 (B シリーズ) に示す。試験体上面からのかぶりか 20mm の鉄筋の自然電位は著しく低下するが、かぶりか 40mm および 60mm の鉄筋では自然電位の低下の速度は抑制された。一方で、試験体側面からのかぶりの差による自然電位の低下の大きな違いはみられなかった。また、試験体上面からのかぶりか 20mm の鉄筋では、自然電位が -230mV (vs Ag/AgCl) よりも卑の値を示すのは 3%-10mm (水溶液濃度-土手高さ)、5%-10mm、3%-20mm、3%-5mm、1%-10mm の順になり、NaCl 水溶液の濃度が高いほど自然電位の低下が早いという結果にはならなかった。これは、浸漬溶液が完全に凍結する時間や、凍結する直前の溶液の濃度といった、結氷量の違いによる差による影響であると考えられる。

結氷を有するコンクリート構造物の限界塩化物イオン濃度を提案するため、腐食している可能性が高い鉄筋 (自然電位が -230mV (vs Ag/AgCl) よりも卑) の位置に対応する全塩化物イオン濃度、および腐食グレードが III および IV となる場合に対応する全塩化物イ

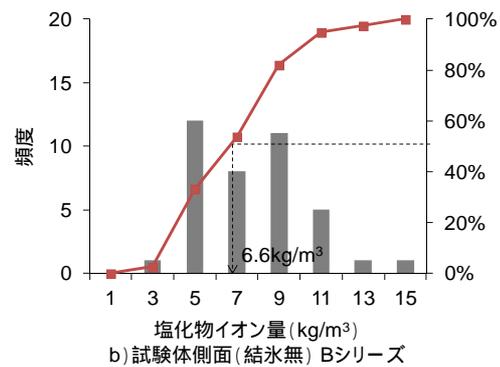
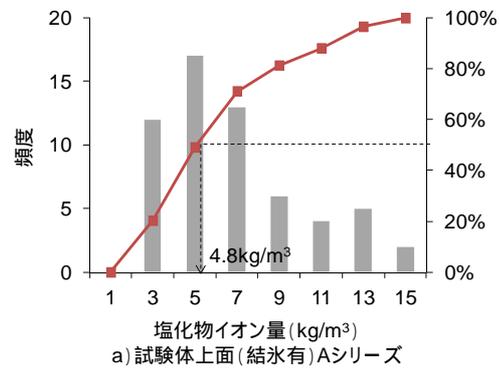


図-6 全塩化物イオン量の度数分布
(腐食グレード III 以上)

オン濃度に着目し、図-8 および図-9 に試験体上面 (結氷有) もしくは試験体側面 (結氷無) からのかぶりに違いがある場合の全塩化物イオン量の分布を示す。

図-5 より、試験体上面 (結氷有) からかぶりに差がある試験体の方が、試験体側面 (結氷無) からかぶりに差がある試験体よりも、鉄筋が腐食の状態にあるときの全塩化物イオン濃度が少なかった。仮に、総データ数が累積百分率で 50% になる際の全塩化物イオン濃度を比較すると、結氷がある場合は結氷がない場合の 0.91 倍となった。

図-6 より、試験体上面 (結氷有) からかぶりに差がある試験体の方が、試験体側面 (結氷無) からかぶりに差がある試験体よりも、鉄筋の腐食グレードが III (表面の点錆がつながって面錆となり、部分的に浮き錆が生じている状態) 以上の状態にあるときの全塩化物イオン濃度が少なかった。上記と同様に、総データ数が累積百分率で 50% になる際の全塩化物イオン濃度を比較すると、結氷がある場合は結氷がない場合の 0.72 倍となった。

すなわち、凍害環境下でコンクリート表面の液体が結氷する場合の限界塩化物イオン濃度は、結氷がない場合の限界塩化物イオン濃度よりも 10%~30% 程度小さく設定する必要があると言える。

(3) 凍害劣化を考慮したモルタルへの塩化物イオン浸透予測手法の検討

凍害環境下におけるモルタルへの塩化物イオン浸透を二次元的に計算し、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浸透予測手法を検討した。その結果、以下の結論を得た。

凍結融解作用を繰り返すことにより、塩化物イオンの濃縮現象を生じ、供試体内部で塩化物イオン濃度が上昇することが確認された。これにより、深さ 10mm 以上の位置において、凍結融解作用を考慮しない浸透予測結果の 2 倍以上の塩化物イオン濃度となることが確認された。

凍害環境下における塩化物イオンの浸透予測に関して、構造物の端部のように凍害の影響を受けやすく、塩化物イオンが二次元的に作用する場合、隅角部において塩化物イオン濃度が上昇する現象が確認された。また、表面に結氷を伴う上面からの浸透量が多く、浸透深さも深くなることが確認された。

凍害環境下においてコンクリート中への塩化物イオン浸透を予測する場合、一般的に算出される表面塩化物イオン量を 2 倍に設定することで、凍結融解作用に伴う、コンクリート内部での塩化物イオンの濃縮現象を安全側に見積もることができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. 凍結融解作用を受けたモルタルの X 線 CT 撮影による空隙構造評価, 橋本勝文, 横田弘, 杉山隆文, 吉川昂純, 材料, Vol.62, No.8, pp.492-497, 2013. (査読有)
2. 凍結融解作用を受けたモルタルの水銀圧入法による空隙構造評価, 橋本勝文, 横田弘, 材料, Vol.62, No.8, pp. 486-491, 2013. (査読有)
3. 凍害環境下における凍結防止剤由来塩分の浸透性状に及ぼす混和材の影響, 大竹康広, 横田弘, 橋本勝文, セメント・コンクリート論文集, pp.421-426, 2014. (査読有)
4. 塩化物イオンによるセメント硬化体の変質および物質透過性, 城ヶ崎雄太, 横田弘, 橋本勝文, 佐藤靖彦, 三浦泰人, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.13, pp.71-76, 2013. (査読有)
5. Steel bar corrosion under two-dimensional chloride penetration and freeze-thaw cycles, Katsufumi Hashimoto, Hiroshi Yokota, Yuta Johgasaki and Tomoyuki Taniguchi, Proceedings of the 6th International Conference of Asian Concrete Federation, Vol.6, pp.490-493, 2014 (査読有)
6. 塩分の作用と凍結融解作用を同時に受

けるコンクリート中の塩分浸透性状および鉄筋腐食性状, 橋本勝文, 横田弘, 谷口智之, 城ヶ崎雄太, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.14, pp.251-256, 2014. (査読有)

〔学会発表〕(計 3 件)

1. Two-dimensional investigation on chloride ion penetration into cementitious material under freeze-thaw environment, Katsufumi Hashimoto, Hiroshi Yokota and Tomoyuki Taniguchi, 13th International Symposium on New Technologies for Urban Safety in Mega Cities in Asia, 2014, Nov. 8th, Yangon, Myanmar, (査読無)
2. 塩化物イオンによるセメント硬化体の変質および物質透過性, 城ヶ崎雄太, 横田弘, 橋本勝文, 佐藤靖彦, 三浦泰人, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム, 2013, 11 月 8 日, 京都テルサ, 京都. (査読有)
3. Effect of Unit Cement Content on Surface Deterioration and Corrosion of Rebar with Chloride Ion Penetration due to Combined Deterioration of Chloride attack and Frost Damage, Yuriko Yamamoto, Hiroshi Yokota, Katsufumi Hashimoto and Yuta Johgasaki, SMCT3, 2013, Aug. 19th, Kyoto, Japan (査読有)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/lifetime/index.html>

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/lifetime/paper.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

橋本 勝文 (Hashimoto, Katsufumi)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 30609748