

[38] コンクリート中への塩分浸透に関する拡散理論に基づいた研究

正会員 ○永野宏雄 (大成建設エンジニアリング部)
 正会員 内藤隆史 (大成建設技術研究所)

1. まえがき

塩分はコンクリートの耐久性を損なう主要な原因の一つであり、海洋環境下等ではコンクリート中に容易に浸透することが一般にも知られるようになってきた。

筆者らはこの塩分の浸透現象を拡散で説明する有用性に着目してきたが¹⁾、本報でも塩分分析の結果を拡散に関する物理定数に置換えて²⁾検討した。この方法で塩分の浸透程度を評価して、コンクリートの部位(打設状況または暴露状況等)の違いによる影響を検討した結果、有用な知見が得られた。

2. 実構造物の塩分調査

2.1 調査方法

飛沫帯に位置している58年間供用された栈橋のスラブ部材(厚さ20cm)から図-1のような約1.0×1.0mの範囲内で、径10cmのコアを12本採取し、圧縮試験と塩分分析を実施した。

コアは表面より5cmまでは1cm厚で、5cmより11cmまでは2cm厚で切断し、日本コンクリート工学協会(以下J.C.I.と略称する)で提案している方法³⁾に従って、スラブ表・裏の両面に対して塩分分析を実施した。

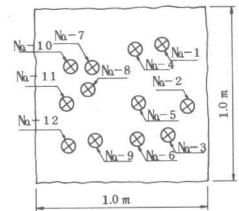


図-1 ボーリングコア採取位置図

表-1 実構造物の塩分調査結果

| | Na1 | Na2 | Na3 | Na4 | Na5 | Na6 | Na7 | Na8 | Na9 | Na10 | Na11 | Na12 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| スラブ表面側 | | | | | | | | | | | | |
| 可溶性塩分 Dc | 1.03 | | 0.64 | - | 0.77 | - | 0.62 | - | 0.69 | 0.70 | 0.78 | 0.89 |
| Co | 0.110 | - | 0.160 | - | 0.172 | - | 0.094 | - | 0.120 | 0.110 | 0.125 | 0.122 |
| 全塩分 | | | | | | | | | | | | |
| Dc | 1.18 | - | 0.75 | - | 1.07 | - | 0.91 | - | 0.77 | 0.96 | 1.04 | 1.23 |
| Co | 0.193 | - | 0.245 | - | 0.253 | - | 0.143 | - | 0.220 | 0.180 | 0.230 | 0.180 |
| スラブ裏面側 | | | | | | | | | | | | |
| 可溶性塩分 Dc | 0.26 | 0.27 | 0.17 | 0.22 | 0.27 | 0.13 | 0.37 | 0.34 | 0.16 | 0.45 | 0.50 | 0.24 |
| Co | 0.094 | 0.107 | 0.187 | 0.130 | 0.163 | 0.216 | 0.202 | 0.337 | 0.240 | 0.291 | 0.595 | 0.625 |
| 全塩分 | | | | | | | | | | | | |
| Dc | 0.47 | 0.41 | 0.30 | 0.34 | 0.44 | 0.16 | 0.54 | 0.44 | 0.17 | 0.68 | 0.68 | 0.35 |
| Co | 0.127 | 0.297 | 0.278 | 0.168 | 0.303 | 0.467 | 0.239 | 0.452 | 0.235 | 0.338 | 0.675 | 0.734 |
| コンクリート圧縮強度 σ_c | 291 | 240 | 246 | 246 | - | 230 | 263 | - | 278 | 291 | - | 325 |

塩分分析は、全試料で可溶性塩分と全塩分の両ケースを実施した。前者については、抽出温度を20℃とした。

以下、単位はコンクリート乾燥重量に対する塩素イオンの重量パーセントである。

2.2 調査結果

スラブ裏面側については、全試料で塩分分析を実施したが表面側については8試料を実施した。

得られたデータを用いて正規確率紙を利用した方法²⁾で、拡散係数Dcと塩分供給量Co(厳密には表面位置での塩素含有量であるが、以下塩分供給量と称することに

する。)を求めた。その結果を表-1に示す。

(1) 拡散係数: Dc

図-2に圧縮強度と可溶性塩分(20℃抽出)に対する拡散係数の関係プロットした。

これによると、スラブ表面または裏面側に限定すると平面的な変化は小さいが、表面と裏面に分離してみると、その差は非常に大きかった。また、コンクリート圧縮強度と拡散係数との間には相関はないようであった。

(2) 塩分供給量: Co

表-1によると、裏面側のCoは表面側に比べてバラツキが大きく、かつ値自体も大きかった。これに対して表面側ではほぼ一定の値となっていた。

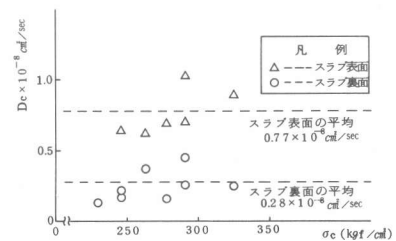


図-2 圧縮強度と拡散係数(20℃)との関係

3. 暴露試験

3.1 使用材料

暴露試験に用いたコンクリートは、普通セメントを使用したレデーミクストコンクリート製で、その配合は表-2の通りであり、圧縮強度の結果は表-3のようになった。

表-2 暴露試験供試体コンクリートの配合

| 呼び強度 (kgf/cm ²) | 配合強度 (kgf/cm ²) | 最大骨材寸法 (cm) | スラブ厚 (cm) | 空気量 (%) | 水セメント比 (%) | 細骨材率 (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-----------|---------|------------|----------|--------------------------|------|-----|------|-------|
| | | | | | | | 水 | セメント | 細骨材 | 粗骨材 | 和珉 |
| 240 | 280 | 25 | 8 | 4 | 54.0 | 45.1 | 144 | 267 | 858 | 1066 | 0.668 |

また材料中の塩分については、細骨材、及び混練水に対してNaCl換算で、各0.01%以下、0.0043%であった。また混和剤には無塩化タイプを用いた。

3. 2 供試体の製作

供試体の大きさは、50×50×50cmの立方体状として、5体製作した。型枠には合板を用い、セパレーターは使用しなかった。

8月上旬に屋外で打設し、湿潤養生1週間、室内に9日間気乾放置後、暴露試験を開始した。

また、1体については型枠脱型後、シラン系浸透撥水型塗料（40%に希釈）を側面2ヶ所に、200cc/m²を1日おいて2回塗布した。

3. 3 暴露方法

食塩（塩化ナトリウム99%以上）を溶解した、海水並み濃度の3%と飽和した2種類の食塩水を用いて湿水、浸水及びスプレーの3通りの方法で暴露した。更に、打設方向の差をみるため、1体当たり頂・底面及び2側面の計4面で図-3のように暴露した。

湿水及び浸水方式では、直接食塩水を介して、ともに10mm程度のヘッド差を設けた。3%食塩水では蒸発して濃度があがるので、週に1回溶液を交換し、更にその間1回溶液を補充した。

スプレー方式では、1回当たりの塗布量を200cc/m²とし、週に1回または2回スプレーにより暴露面に一様に吹き付けた。

この暴露方法を、1週間のローテーションで実施し、計15サイクルで終了した。暴露試験は8月より12月まで実施し、その期間では30℃から10℃まで室温が変化した。

3. 4 塩分分析

暴露試験の後、各暴露面の中心で径10cmのコアを抜き、表層より5cmまでを1cm厚で切断し、J.C.I.の方法に準じて塩分分析を実施した。

全試料に対し、20℃抽出の可溶性塩分による分析を実施し、一部については全塩分析も実施した。

3. 5 試験結果

塩分の分析結果は、2・2で述べた方法で、拡散係数と塩分供給量を求めた。その結果を表-4に示す。

(1) 曝露方法

飛沫帯における暴露状態として、直接海水が作用する湿水または浸水状に暴される場合と、間接的に海水が風により付着する場合とに分類され、実構造物にはこれらが複合して作用しているものと考えられる。本報ではこの作用を分離して3通りの暴露試験を実施してみた。3%食塩水を用いたケースでは暴露方法が異なると微妙に変化した結果が得られた。これに対して、飽和食塩水を用いたケースでは比較的安定した結果となり、特に打設方向が側面となる部位には暴露方法による差はほとんどなかった。

(2) 拡散係数：Dc

図-4に、各暴露方法に対応したDcをプロットした。これを見ると、飽和食塩水を使用した場合、暴露方法及び打設方向による差は比較的小さかった。

これに対して、3%食塩水では飽和食塩水に比較して、Dcそのものが小さく、暴露方法及び打設方向による差も大きかった。

表-3 暴露試験供試体コンクリートの圧縮強度試験結果

| No. | 圧縮試験(水中養生) | | コア圧縮試験(15W時) | |
|------|------------|-------|--------------|------|
| | 材令4W | 材令15W | 鉛直方向/水平方向 | |
| No.1 | 2.09 | 2.68 | 2.97 | 3.21 |
| No.2 | 2.14 | 2.65 | 2.98 | 2.89 |
| No.3 | 2.25 | 2.71 | 2.99 | 2.98 |
| 平均 | 2.16 | 2.68 | 2.98 | 3.03 |

(単位:kgf/cm²)

表-4 暴露試験結果

| 暴露方法 | 打設面 | 湿水 | | スプレー | | 湿水 | | スプレー | | | | | |
|-----------|---------------|--------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 頂面 | 側面 | 頂面 | 側面 | 頂面 | 側面 | 頂面 | 側面 | | | | |
| 食塩水濃度 3% | 拡散係数 | 1.10 | 5.91 | 4.67 | 5.36 | 5.01 | 8.15 | 7.72 | 6.48 | 8.60 | 9.53 | 4.03 | 4.34 |
| | De>10cm/s | 1.21 | - | - | - | 6.10 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 塩分供給量 Co wt % | 0.78 | 0.14 | 0.29 | 0.42 | 0.24 | 0.46 | 0.05 | 0.08 | 0.65 | 0.39 | 0.14 | 0.22 |
| 飽和 | 拡散係数 | 1.23 | 9.77 | 1.26 | 1.32 | - | - | - | - | 14.3 | 12.3 | 10.3 | 8.15 |
| | De>10cm/s | 1.46 | 1.21 | 1.46 | 1.61 | - | - | - | - | 17.7 | 16.1 | 12.1 | 9.53 |
| | 塩分供給量 Co wt % | 1.10 | 0.87 | 1.20 | 1.30 | - | - | - | - | 1.32 | 1.38 | 0.89 | 0.86 |
| | | 1.26 | 0.96 | 1.35 | 1.36 | - | - | - | - | 1.48 | 1.57 | 1.02 | 0.97 |
| 供試体の割付け方法 | | 製作時と同じ | | | | 製作時を反転 | | | | 横置き | | | |

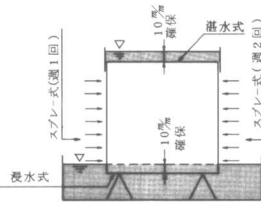


図-3 暴露試験の方法

注) 上段 可溶性塩分(20℃)
下段 全塩分

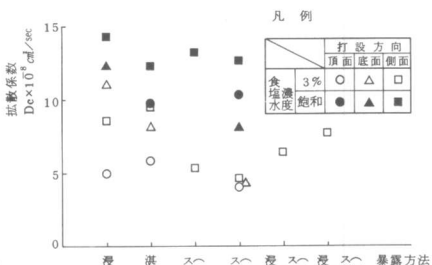


図-4 暴露方法及び拡散係数の関係

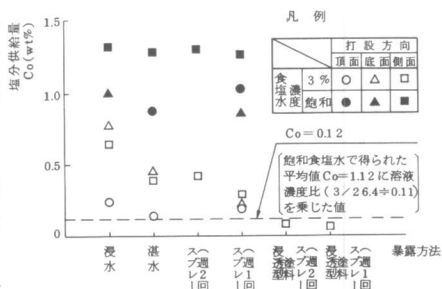


図-5 暴露方法及び塩分供給量の関係

すなわち底面または側面に対しては、直接方式の暴露方法では、飽和食塩水で得られたと同等程度のDcとなったが、頂面またはスプレー方式ではその半分程度であった。

また、シラン系浸透瀝水型塗料（以後浸透型塗料と略称する）を塗布した場合は、飽和食塩水と3%食塩水で得られたDcの中間程度の値が得られた。

(3) 塩分供給量：C₀

図-5に各暴露方法に対応したC₀をプロットした。飽和食塩水を使用した場合Dcのケースと同じように、暴露方法及び打設方向による差は比較的小さかった。また、スプレー方式では週1回と2回の間では差は小さかった。

これに対して、3%食塩水では飽和食塩水に比較して、C₀は小さくなるが、図-5のようにその溶液濃度比より大きく、更に暴露方法及び打設方向による差が大きかった。暴露方法の中でスプレー方式は、直接方式に比較すると半分程度の大きさであった。しかし飽和食塩水のケースに比較して、週1回と2回の間では差が大きく、回数を増やすと直接方式に近づくようであった。また打設方向では、底面と側面との間では差は小さいが、頂面ではその半分以下の大きさになっており塩分が浸透しにくい結果となった。

また、浸透型塗料を塗布した場合は、無塗布タイプに比較して、1/5程度に減少していた。

4. 考察

4.1 実建造物の塩分調査

(1) 拡散係数について

コンクリート中の塩分の拡散係数（以下Dcと略称する）は、コンクリートの品質またはセメントの種類に関係すると言われている。したがって、使用材料が同一の場合、Dcは一定になってよいものと推定されたが、本調査結果ではスラブ表面側のDcは、裏面側より明らかに大きくなっていった。

この原因の1つとして、スラブ表面側は恒常的に雨水が供給されたのに対し、裏面側では供用年数が増えるにつれてコンクリートの乾燥化が進行し、残存水が消失した空隙が増加し、塩分の浸透に関する細孔の入口数¹⁾が相対的に少なくなったからと考えられる。

(2) 塩分供給量について

スラブ表面側の塩分供給量（以下C₀と略称する）が、裏面側より小さかったのは、雨水による洗浄作用のためであり、更に、表面側においてC₀のバラツキが小さかったのは風雨が一樣に作用したからと考えられる。

これに対して、スラブ裏面側のC₀のバラツキが大きかったのは、裏面では梁・柱等の部材のため、形状が複雑で、塩風の当り具合が微妙に変化し、塩分の付着量が大きく変化したからと考えられる。

4.2 暴露試験

(1) 拡散係数について

暴露試験に用いた供試体の間では、品質上の差はないと考えられ、コンクリートの品質に関係するといわれているDcはほぼ一定な値になるものと想定された。しかし、図-4を見る通り、暴露方法または打設方向によりDcは微妙に変化していた。

この原因として、コンクリート表層での細孔の状態が異なったからと考え、以下のような仮説を想定した。

- (i) 比較的大きい孔径を有した細孔内の残存水は、乾燥作用を受けると急速に消失する。
- (ii) 頂面における表層は、仕上げの効果等により密実となり、底面または側面に比較して、孔径の小さい細孔が相対的に多くなる。
- (iii) スプレー方式で暴露する場合、濃度の高い食塩水が付着すると、固形食塩の層が形成され、細孔の入口をふさぎ、残存水の消失を防止する
- (iv) 濃度の高い食塩水は、上述(ii)程度の密実な層を浸食し、細孔径を内部のものと同程度まで拡大する働きがある。

3%食塩水で暴露したケースで、頂面のDcが小さかった理由は、仮説(ii)によりコンクリート内部に溶解していく塩分量が小さかったからと考えることができる。これは、実建造物の塩分調査から得られた結果と異なるが、実建造物では、4.1(1)で述べた作用の他にコンクリート表面が風化して(iv)と同じような作用を受けたからと考えられる。

同じく3%食塩水のスプレー方式で得られたDcが小さかった理由は、仮説(i)によりコンクリート内部

に溶解していく塩分量が小さかったからと考えることができる。

飽和食塩水で暴露したケースで頂面のDcが、3%食塩水で暴露したものと比較して大きかった理由は、仮説(iv)により、コンクリート内部に溶解していく塩分量が大きくなったからと考えることができる。

同じく飽和食塩水で暴露したケースで側面から得られたDcが、暴露方法の影響が小さくほぼ一定であったのは、仮説(iii)により、コンクリート内部に溶解していく塩分量が変わりなかったからと考えることができる。

また浸透型塗料を塗布したスプレー方式で、中程度の拡散係数が得られたのは、反応生成物が細孔入口近傍で形成され、残存水の消失が少なからず防止されたからと考えられる。

(2) 塩分供給量について

飽和食塩水を用いたケースでは、Coは暴露方法または打設方向に関係なく、ほぼ一定な結果となった。3%食塩水を用いたケースでは、飽和食塩水に対して、その濃度の比($3/26.4 \times 100 = 11\%$)を乗じた程度の一定値となるものと想定されたが、図-5を見る通り、その換算値に対して、全て大き目になっており、特に底面または側面から得られたものは非常に大きかった。

塩素イオン侵入の通路となる細孔の孔壁表面には、セメント水和物である正に荷電しているカルシウムイオンが無数に吸着しており、陰イオンである塩素イオンを電気的に引寄せ³⁾。このため3%食塩水のケースでは、浸水または湿水方式で直接暴露すると、コンクリート表層付近では電気的親和力により塩素イオンが濃縮される効果があると考えられる⁴⁾。

直接暴露する浸水方式と湿水方式との間で、Coの差が大きく、打設方向に関係なく浸水方式のCoは、7割程度大きい。この原因として考えられるのは、図-3を見る通り、浸水方式では湿水方式に比較して、約6倍の溶液量で暴露しているので、コンクリート表面に電気的親和力で泳動して来る塩素イオンの絶対量が多く、濃縮効果が大きかったからであると考えられる。

打設方向の中で、頂面から得られたCoは、底面または側面に比較して小さく、飽和食塩水で得られた値に溶液濃度の比を乗じた値に近かった。これは、フリージング的作用により、頂面ではコンクリート中の不純物が浮いて来て、コンクリート表面近傍の孔壁表面に吸着するカルシウムイオンが、底面または側面に比較して、相対的に少なくなり電気的親和力が小さくなったからと考えられる。

浸透型塗料は、カルシウムイオンと同等程度に、コンクリート中に無数に分布しているシリカ分子と反応し、細孔入口近傍の孔壁表面にも、電気的に中立な疎水基を形成する⁵⁾。このため電気的親和力が打消され、塩素イオンの濃縮効果が喪失するものと考えられる。したがって浸透型塗料では、外部溶液の濃度そのもので細孔入口で作用する程度なので、遮塩効果は大きいものと考えられる。

最後に、スプレー方式で暴露する場合、Coは吹付け回数に比例すると考えられ、3%食塩水の結果はこれを裏付けている。しかし、飽和食塩水を用いた側面では、週1回と2回との間では差が小さく、しかも直接暴露方式と同じ結果となっており、前項の考察で想定した固形食塩層が週1回程度の吹付けでも形成されたことを裏付けているもの考えることができる。

5. まとめ

- (1) 実構造物の塩分調査を実施する場合、Dcに関しては平面的なバラツキが小さいが、Coについては海からの相対位置によって大きくバラツキがあるので、サンプルの採取位置及び個数等の選定には十分な注意が必要である。
- (2) 暴露試験を実施する場合、海水程度の低濃度の溶液を用いる時は、Dc及びCoは暴露方法または供試体の打設方向により微妙に変化した。これに対して、飽和溶液を用いる場合では、これらの条件の違いに鈍感で、比較的安定した結果が得られた。
- (3) 打設時に頂面となった部位は、その他の部位に比較して、塩分が浸透しにくいことが明らかとなり、これはコンクリート表面のならし、または、フリージングによるものと考えられる。
- (4) 浸透型塗料は、海水程度の濃度の食塩水に対してはCo値を低減させる遮塩効果が期待できるものと考えられる。

参考文献

- (1) 永野、内藤：飛沫帯にあるコンクリート中への塩分浸透に関する拡散理論の応用：第7回コンクリート工学年次講演会論文集 1985 PP85~88 (2) 永野：塩分汚染コンクリート構造物の診断手法の提案：大成建設技術研究所報 18号 1986 3 PP67~73 (3) 後藤、大門 他：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散：セ技術年報 36 PP49~52 (4) 後藤、大門 他：セメント硬化体中のイオン拡散とセメントの種類：セ技術年報 37 PP 112~116 (5) K. H. Wong, R. E. Meyers, P. D. Cady: The Retardation of Reinforcing Steel Corrosion by Alkyl-Alkoxy Silane : Cement and Concrete Research Vol. 13 No.6, 1983 PP778~788