

論文

[1165] セメントモルタル硬化体中の塩化物イオンの移動に関する実験

掛川 勝<sup>\*1</sup>・榎田 佳寛<sup>\*2</sup>・松林 裕二<sup>\*3</sup>

1. はじめに

塩化物イオンのコンクリート中への浸透及びコンクリート中での移動現象等の解明は鉄筋コンクリート造の塩害対策を策定する上で非常に重要である。このうち、塩化物イオンのコンクリート中での移動は、単に濃度差による拡散だけでなく、セメント硬化体組織への固定化現象、細孔溶液中での濃縮現象等の影響があるといわれている。これらの現象についての研究はいくつか行われている[1][2]が、定量的な解明はまだ十分ではない。そこで、本実験ではモルタル供試体を、塩水（蒸留水に塩化ナトリウムを溶かしたもの）に浸せきし、モルタル中の全塩化物イオン量及び細孔溶液中の塩化物イオン量を測定し、モルタル中の塩化物イオンの拡散による移動、濃縮及び固定化の現象について数学モデルをつくるための資料を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 実験概要

実験要因として、塩水濃度、塩水浸せき開始時期及びモルタルの水セメント比を取り上げた。塩水浸せきまでの前養生では、所定の材齢まで封かん養生した後、塩化物イオンを含まない水（蒸留水）に浸せきして、供試体を十分に吸水させることとした。この理由は、塩水浸せき時に吸水に伴う塩化物イオンの浸透の影響をできるだけ少なくするためである。実験の組合せを表-1に示す。

試験手順を図-1に示す。供試体作製後、材齢28日あるいは1年まで封かん養生し、更に、7日間蒸留水に浸せきした後、塩水に浸せきした。所定の期間、塩水に浸せきした後、供試体を薄くスライスし、モルタル中の全塩化物イオン量、細孔溶液中の塩化物イオン量及び含水率を測定した。塩水への浸せきは、容量400ℓのプラスチック製容器を用いて行った。塩水は浸せき期間中、定期的に塩化物イオン濃度を測定し、塩水濃度を調整し、適宜、塩水の全交換を行った。

表-1 水セメント比と塩水濃度の組合せ

水セメント比 (%)	塩水濃度 (%)		
	1	3	10
35	—	○ △	—
50	○	○ △	○
65	—	○ △	—
80	—	○ △	—

○：塩水浸せき開始時期  
材齢28日+7日(封かん28日)  
△：塩水浸せき開始時期  
材齢1年+7日(封かん1年)

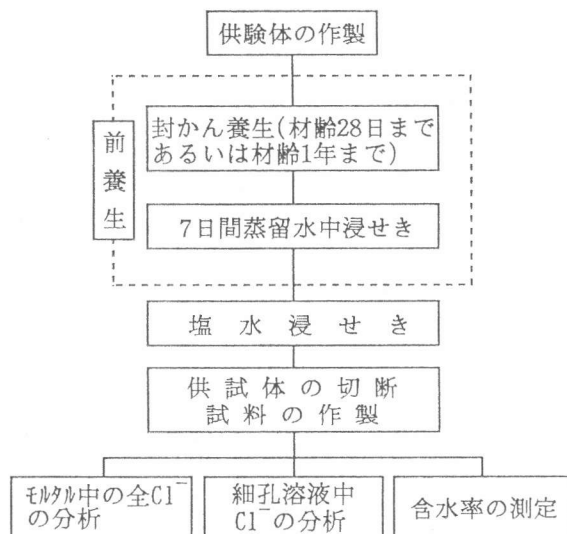


図-1 試験手順

- \* 1 建設省建築研究所第二研究部無機材料研究室 (正会員)
- \* 2 建設省建築研究所第二研究部無機材料研究室 室長, 工博 (正会員)
- \* 3 小野田セメント(株) 建設材料研究所 研究員 (正会員)

## 2. 2 供試体の作製

セメントは、普通ポルトランドセメントを、砂は、鬼怒川産川砂（表乾比重2.63, 吸水率2.29%）を使用した。

モルタルの調合は、水セメント比35, 50, 65及び80%とし、フロー値(mm)が $200 \pm 20$ となるように、セメントと砂の比を調整した。モルタルは容量

表-2 モルタルの調合及び性質

水セメント比 (%)	セメント:砂:水 (質量比)	フロー値	単位容積質量 (g/cm <sup>3</sup> )	強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	
				曲げ	圧縮
35	1:1.0:0.35	206	2.26	90	609
50	1:2.5:0.50	220	2.27	87	466
65	1:3.5:0.65	216	2.28	74	375
80	1:4.5:0.80	185	2.21	56	244

100ℓのハン型強制練りミキサで練り混ぜ、15×15×15cmの立方体型枠に流し込み成形した。モルタルの調合と性質を表-3に示す。所定の期間封かん養生を行った供試体は、2側面を試験面とし、他の4面をエポキシ樹脂でシールして、試験に供した。

## 2. 3 塩化物イオン量及び含水率の測定

試料は、所定の期間塩水浸せきした供試体を、各々の両浸透面から深さ5, 15, 30及び50mmの位置で切断し、周辺のエポキシ樹脂を取り除き、破砕機で粗砕して測定に供した。モルタル中の全塩化物イオン量は、上記の試料をJCI-SC4（硬化コンクリート中に含まれるの塩分の分析方法）に準じて測定し、モルタルの質量百分率で表した。細孔溶液中の塩化物イオン量は、上記の試料を高圧容器（内径55mm）にいれ、約4200~8000kg/cm<sup>2</sup>の高圧載荷により細孔溶液を抽出し、JIS A 6204（コンクリート用化学混和剤）の付属書3〔コンクリート用化学混和剤中に含まれる塩化物量（塩素イオン量）の試験方法〕に準じて測定し、細孔溶液に対する質量百分率で表した。ただし、細孔溶液の比重は1と仮定した。含水率は残りの試料を、105℃で乾燥して求めた。

## 2. 4 セメント硬化体組織へ固定化された塩化物イオン量の算出法

コンクリート中の塩化物イオンは、その一部がセメント硬化体に吸着及び固定化されるといわれている。この吸着及び固定化された塩化物イオンを、ここでは区別せず、両者を合わせて固定化された塩化物イオンとし、調合上のセメント質量に対する固定化された塩化物イオン量(C<sub>fix</sub>:mass% of cement)を式(1)を用いて計算した。

$$C_{fix} = (C_{total} - C_{sol} \times P) \times [(C + S + W) / C] \quad (1)$$

ここで、C<sub>total</sub>:モルタル中の全塩化物イオン量(mass% of mortar), C<sub>sol</sub>:細孔溶液中の塩化物イオン量(mass% of solution), P:モルタルの含水率(%), C:フレッシュモルタル中のセメント量(kg), S:フレッシュモルタル中の砂量(kg), W:フレッシュモルタル中の水量(kg)

## 3. 実験結果及び考察

### (1) モルタル中及び細孔溶液中の塩化物イオン量の分布

図-2及び図-3に、塩水濃度が3%の場合のモルタル中の全塩化物イオン量の測定結果を示す。材齢28日まで封かん養生した供試体（以下、封かん28日の供試体と略す）の場合は、全塩化物イ

オン量は、いずれもモルタルの表面から深くなるに従って小さくなっている。表層部（深さ0~5mm）における全塩化物イオン量は、水セメント比が小さいものほど大きくなっているが、表面から深さ5mm以上では、水セメント比が大きいものほど、全塩化物イオン量は大きくなっている。

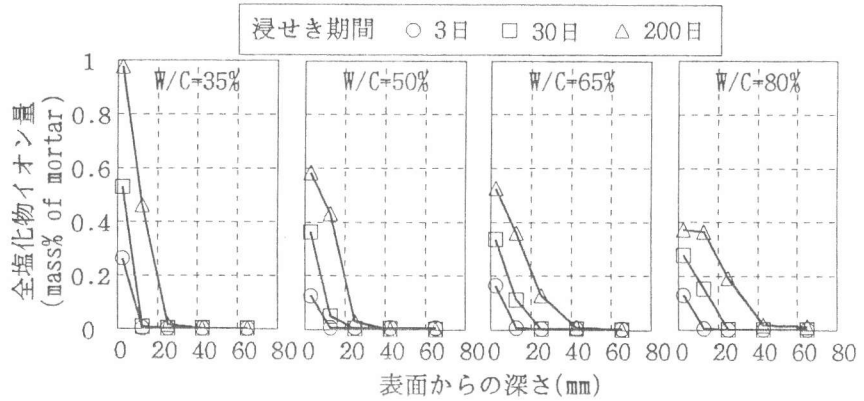


図-2 モルタル中の全塩化物イオン量(封かん28日)

材齢1年まで封かん養生した供試体（以下、封かん1年の供試体と略す）におけるモルタル中の全塩化物イオン量は、封かん28日のものよりも全体的に小さな値を示している。封かん1年の場合は、水セメント比35及び50%では、表面から深くなるに従って全塩化物イオン量は小さくなっているが、水セメント比65及び80%では表層部の塩化物イオン量は、表層部の次の層（深さ5~15mm）の値よりも小さな値を示しており、封かん28日の場合と異なる形の分布となっている。

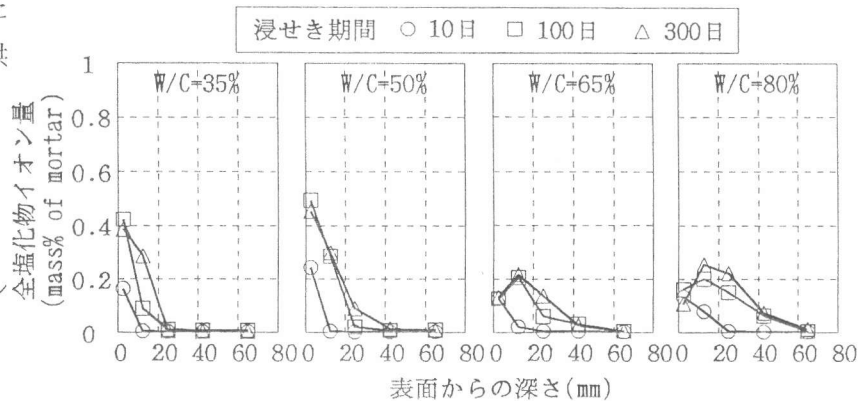


図-3 モルタル中の全塩化物イオン量(封かん1年)

図-4及び図-5は、塩水濃度が3%の場合の細孔溶液中の塩化物イオン量を示したものである。図中に浸せきした塩水の塩化物イオン濃度( $Cl^-$ )を併せて示した。細孔溶液中の塩化物イオン量は、表面から深くなるに伴い小さくなる傾向にある。封かん28日の供試体の場合、塩水浸せき期間が200日では、水セメント比35及び50%の表層部における塩化物イオン量は、塩水濃度より

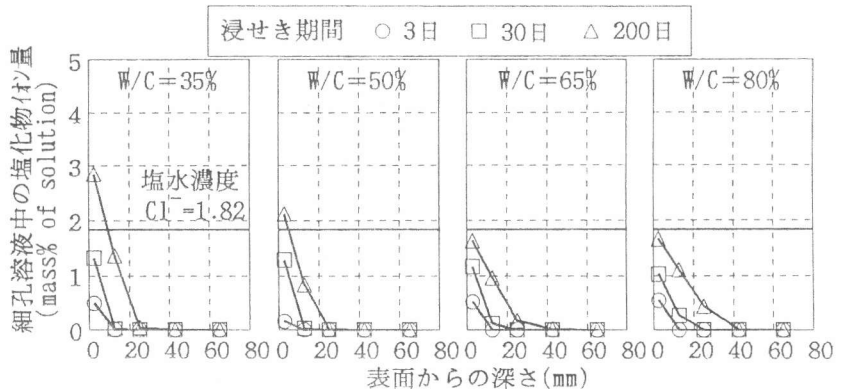


図-4 細孔溶液中の塩化物イオン量(封かん28日)

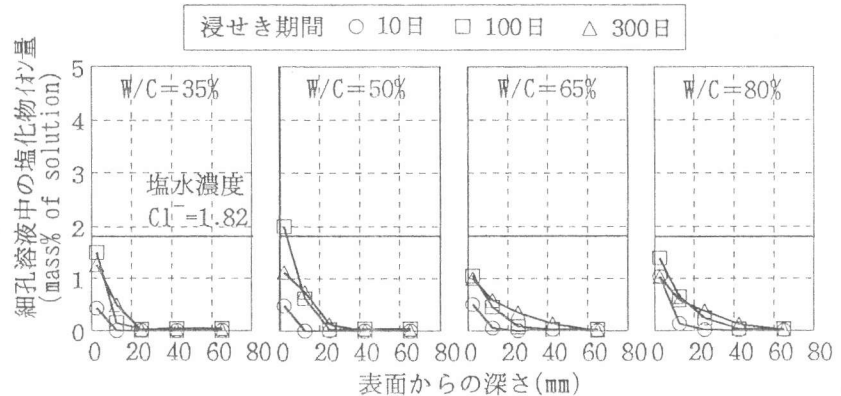


図-5 細孔溶液中の塩化物イオン量(封かん1年)

大きな値を示しており、細孔中での塩化物イオンの濃縮現象がみられる。しかし、水セメント比65及び80%では、表層部の塩化物イオン量は、塩水の塩化物イオン量にほぼ等しい値を示している。封かん1年の供試体での細孔溶液中の塩化物イオン量は、いずれも浸せきした塩水の塩化物イオン濃度より小さく、浸せき期間300日ではいずれも1%前後で、ほぼ等しい値であった。

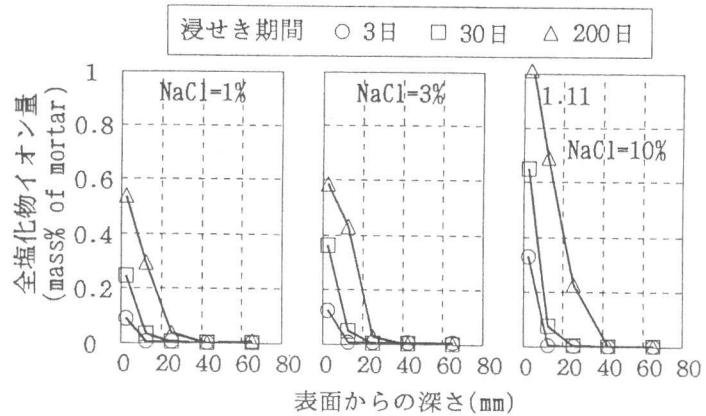


図-6 モルタル中の全塩化物イオン量(封かん28日)

次に、図-6に、水セメント比50%のモルタルを濃度を変えた塩水に浸せきした場合のモルタル中の全塩化物イオン量を示す。モルタル表面からのいずれの深さにおいても、塩水濃度が大きいものほど全塩化物イオン量は大きな値を示している。図-7には、細孔溶液中の塩化物イオン量を示した。図中には、浸せきした塩水の塩化物イオン濃度を併せて示した。塩水の濃度が1%及び3%では、浸せき期間200日

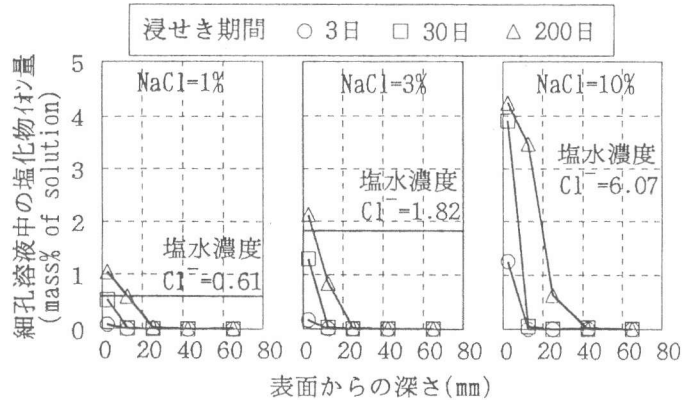


図-7 細孔溶液中の塩化物イオン量(封かん28日)

での表層部(深さ0~5mm)における塩化物イオン量は、塩水の塩化物イオン量より大きな値を示しているが、10%の場合は塩水濃度よりも小さな値となっている。塩水濃度が小さい場合はモルタル表層部において、塩化物イオンの濃縮現象が生じ、塩水の濃度が小さいほど、濃縮率が大きくなる傾向にある。一方、塩水濃度が大きい場合は、モルタルの表層部において塩化物イオンの浸透が抑制されることが考えられる。

(2) 含水率の分布

図-8~図-10に、モルタルの含水率の分布を示す。

封かん28日の場合は、図-

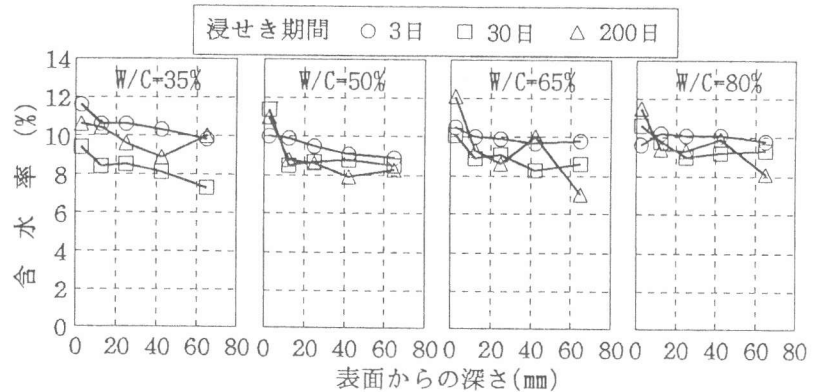


図-8 モルタルの含水率(封かん28日)

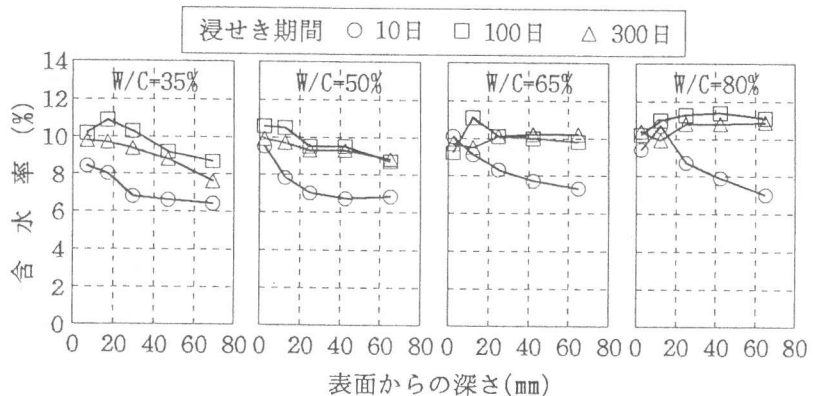


図-9 モルタル中の含水率(封かん1年)

8及び図-10にみられるように、塩水浸せき期間3日ではいずれの水セメント比でも深さ方向に、ほぼ一様に約10%を示している。しかし、塩水浸せき期間が長くなると表層部の含水率は高くなり、逆に内部は低くなる現象がみられる。この理由として、封かん28日の場合は、モルタル内部に水和反応に使われない水分が残っており、更に、蒸留水への浸せきによって、当初はモルタル中ではほぼ一様な含水率を示すのであるが、

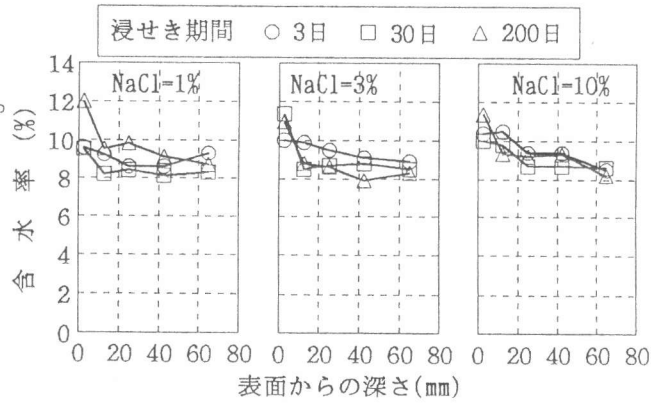


図-10 モルタルの含水率(封かん28日)

塩水浸せき期間が長くなると表面から塩化物イオンの浸透に対抗する水分の移動が生じ、含水率分布は表層で高く、内部で低くなるものと考えられる。

図-9にみられるように、封かん1年の場合は、塩水浸せき期間が10日の場合は、表層部で8~10%、内部で6~7%あり、で表層部が高いのに対し、浸せき期間が長くなると内部の含水率が高くなり、ほぼ一様に10%程度の含水率を示すようになる。この理由として、当初、モルタル中にある水は、1年間にわたる水和反応の進行に伴って減少し、一様に6~7%の含水率になっているとこ

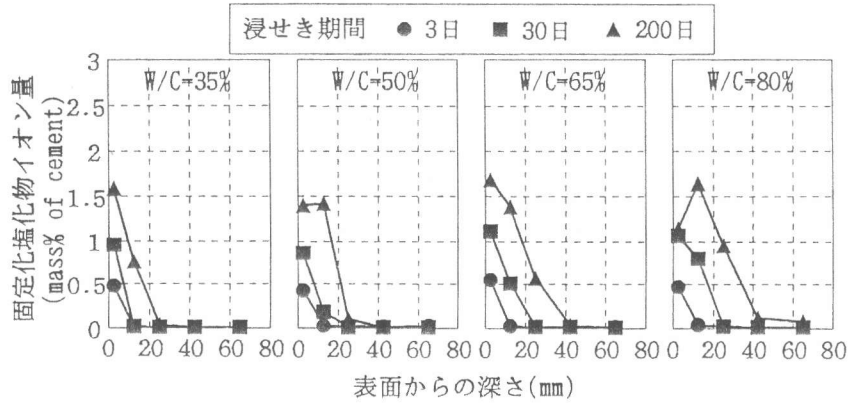


図-11 モルタル中の固定化塩化物イオン量(封かん28日)

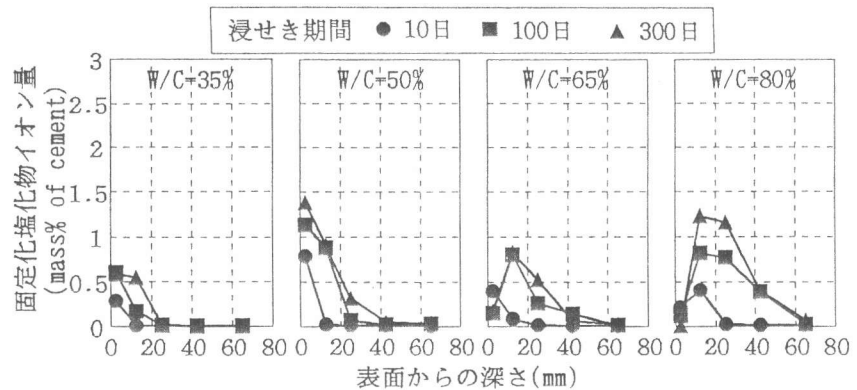


図-12 モルタル中の固定化塩化物イオン量(封かん1年)

ろへ、蒸留水及び塩水浸せきによって表層部から次第に含水率は高くなり、浸せき期間の経過に伴い、内部まで水分が浸透して、一様な含水率の分布へと変化するものと考えられる。

### (3) 固定される塩化物イオン量

図-11及び図-12は、塩水濃度3%の場合のセメント質量に対する固定化された塩化物イオン量を示したものである。浸せき期間が長くなるにつれて全塩化物イオン量が多くなり、それに伴って固定化される塩化物イオン量も多くなっている。水セメント比が小さい場合は、固定化塩化物イオン量は表層部で最も高い値を示すが、水セメント比が大きい場合は表層部よりも、むしろ表層部の次の層で最大値を示している。封かん28日と封かん1年とを比較すると、封かん28日の方が全体として、全塩化物イオン量が多く、それに伴って固定化塩化物イオン量も多くなっている。更に、封かん1年の場合は、水セメント比が大きい場合に表層部での固定化塩化物イオン量が

小さくなる傾向にあることがわかる。これらの理由としては、封かん28日では、セメントの水和反応がまだ進行中であり、セメント硬化体への固定化が進むが、封かん1年の場合には、封かん28日よりセメントの水和反応がかなり進行してしまっているため、固定化される塩化物イオン量は封かん28日のものより小さな値を示すものと考えられる。更に、水セ

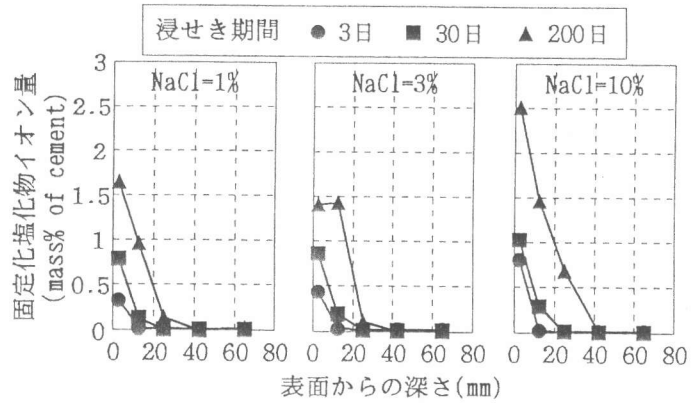


図-13 モルタル中の固定化塩化物イオン量(封かん28日)

メント比の違いによって、セメント硬化体の組織構造が異なり、それに伴って細孔内部での塩化物イオンの吸着量にも違いが生ずるものと考えられる。又、水セメント比の大きい場合に表層部の固定化塩化物イオン量が小さくなる理由としては、セメント硬化体組織が比較的ポーラスであるため、カルシウムイオンが溶出しやすくなり、塩化物イオンが吸着しにくくなることが考えられる。

塩水濃度が異なる場合の固定化された塩化物イオン量を図-13に示す。塩水濃度が1及び3%の場合、固定化された塩化物イオン量のモルタルの深さ方向の分布はほぼ同じような値を示しているが、塩水濃度10%の場合、3%の場合に比べてかなり大きな値となっている。浸せきした塩水濃度が高い場合は、細孔溶液中の塩化物イオン量も高い値を示していたが、それと比例して固定化される塩化物イオン量も多くなると考えられる。このことから、固定化される塩化物イオン量は、水セメント比だけでなく、塩水の濃度も関係するといえよう。

#### 4. まとめ

モルタル供試体の塩水に浸せき材齢を変えた場合の塩化物イオンの分布に関する実験結果は、以下のようにまとめられる。

- 1) 浸せき開始材齢が1箇月程度では、表層部での全塩化物イオン量は水セメント比が小さい方が大きく、内部では水セメント比が大きい方が大きい。浸せき開始材齢が1年程度では、水セメント比が大きい場合は、全塩化物イオン量は表層部よりも表層部の次の層において大きくなる。
- 2) 浸せき開始材齢が1箇月程度の場合、水セメント比が小さい場合は、塩水濃度が1~3%では、表層部の細孔溶液中の塩化物イオン量は塩水濃度より高くなり濃縮現象がみられる。塩水濃度10%では、塩化物イオンの浸透が抑制され、細孔溶液中の塩化物イオン量は塩水濃度より低い。
- 3) 水セメント比が大きい場合、固定化される塩化物イオン量は表層部の方が内部より小さくなる傾向にある。

[謝辞] 本実験は(株)小野田の原謙治氏(元建築研究所部外研究員)及び八洋コンクリートコンサルタント(株)御所窪邦男氏の協力のもとに行ったものである。ここに記して深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 染谷健司ほか：セメント硬化体中における塩素イオンの固定性状，コンクリート工学年次論文報告集，V. 11, No. 1, pp. 603-608, 1989. 6
- 2) 丸屋 剛・SOMNUK T.・松岡康訓：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究，土木学会論文集 V. 16, No. 442, pp. 81-90, 1992. 2