

論文 海洋環境下に長期間暴露したコンクリートへの塩化物イオン浸透性

笹谷輝彦*1・鳥居和之*2・川村満紀*3・梶川康男*3

要旨: 本研究では、海洋環境下に約7年間暴露したコンクリートブロックからコアを採取し、急速塩化物イオン透過性試験(AASHTO T-277)、比抵抗および塩化物イオンの拡散係数の測定を行った。その結果、鉱物質混和材を使用したコンクリートは普通セメントコンクリートと比較して長期にわたり優れた塩分浸透の抑制効果が期待できることが確認された。また、急速試験法より求めた塩化物イオン透過量(クーロン)と海洋環境下における実際の塩分浸透深さおよび拡散係数との間には良好な関係が認められた。

キーワード: 海洋暴露試験、急速塩化物イオン透過性試験、拡散係数、比抵抗、鉱物質混和材

1. まえがき

厳しい塩分環境下に置かれたコンクリート構造物の耐久性を向上させる方策としては、塩分浸透の抑制効果が高いコンクリートの使用が最も有効であり、コンクリートの塩化物イオン浸透性の評価法と、それに基づく耐久性設計の確立が重大な課題となっている[1]。コンクリートの塩化物イオン浸透性を評価する方法としては、一定期間塩水中に浸漬したコンクリートについて塩化物イオンの浸透深さや拡散係数を求めるものや、急速塩化物イオン透過性試験(AASHTO T-277)に代表される促進試験法が提案されている[2]。前者の方法は直接的な手法ではあるが、評価に長時間を要するのが欠点であり、それに対して後者の方法は非常に短時間で評価が可能であるが、自然環境下での塩分浸透のメカニズムと異なることや拡散係数と結びつけて評価できないことなどが問題点として指摘されている[3]。著者らの実施した海洋環境下での暴露試験の期間8ヶ月までの結果より、鉱物質混和材の使用により塩化物イオンの浸透を抑制できることや、塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン透過量(AASHTO T-277)の間には相関関係があることが明らかにされている[4]。しかし、海洋環境下での各種コンクリートの長期にわたる塩化物イオンの浸透状況を調べた報告は比較的少なく、急速試験(AASHTO T-277)による塩化物イオン浸透性の評価の妥当性についても明確な結論は得られていない。

本研究では、海洋環境下に約7年間暴露した各種コンクリートへの塩化物イオン浸透性を比較検討するとともに、急速塩化物イオン透過性試験の結果と塩化物イオンの拡散係数との関係について2, 3の考察を行った。

2. 実験概要

セメントは普通ポルトランドセメント(略号OPC、比重: 3.13、ブレン値: 3230cm²/g)を使用した。細骨材および粗骨材は、富山県早月川産の川砂(比重: 2.61、吸水率: 1.3%)および碎石(比重: 2.69、吸水率: 0.8%、最大寸法: 25mm)である。普通ポルトランドセメントコンクリート

*1 (株)国土開発センター、交通技術部、工修(正会員)

*2 金沢大学助教授、工学部土木建設工学科、工博(正会員)

*3 金沢大学教授、工学部土木建設工学科、工博(正会員)

の配合は、単位セメント量を300kg/m³、水/セメント比を45%、55%および65%とした。鉱物質混和材を使用したコンクリートの配合は、単位結合材量を300kg/m³、水/結合材比を55%とし、フライアッシュ（略号FA、比重：2.28、ブレン値：3960cm²/g）、高炉スラグ微粉末（略号BS、比重：2.92、ブレン値：3700cm²/g）およびシリカフェーム（略号SF、比重：2.33、BET比表面積：

表-1 コンクリートの配合

	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			スラブ ^o (cm)	空気量 (%)
			W	C	混和材		
OPC45	45	36	135	300		2.0	4.5
OPC55	55	38	165	300		8.5	5.5
OPC65	65	40	195	300		18.0	5.7
FA55	55	38	165	210	90	15.5	5.5
BS55	55	38	165	150	150	12.5	5.2
SF55	55	38	165	270	30	2.0	5.6

OPC:普通ポルトランドセメント、FA:フライアッシュ、BS:高炉スラグ微粉末、SF:シリカフェーム

24.2m²/g、シリカ含有率：90.4%）のセメントに対する重量置換率をそれぞれ30%、50%および10%とした。各種コンクリートの配合を表-1に示す。コンクリート供試体は24×24×21cmの立方体であり、塩分の供給を受ける1面以外の5面はアクリルゴム系塗料で塗装した。コンクリートの初期養生条件は、水中養生28日（略号W、温度20°Cの水中に浸漬）および水中養生7日+気中養生21日（略号A、温度20°C、湿度60%の屋内放置）の2種類である。コンクリートは初期養生終了後、石川県松任市の徳光海岸（JCI-SC7の環境区分Aに相当）にて塩分浸透面を上向きにして約7年間暴露した。試験項目は、塩化物イオン透過量(AASHTO T-277, 測定試料はブロック供試体より得られたコアについて表面から5cmごとに切断したものを使用)、比抵抗（測定条件：1KHz, 測定試料は塩化物イオン透過量と同様）、コンクリートへの塩分浸透状況（表面から1cm毎に全塩分量（2NのHNO₃にて溶解、電位差滴定法）を測定）および塩分浸透深さ（割裂断面への0.1Nの硝酸銀溶液噴霧による白色領域の測定）である。なお、コンクリート表面からの塩分濃度の変化をフィックの拡散方程式に近似させることにより、塩化物イオンの拡散係数(cm²/sec)を計算した[5]。

3. 実験結果および考察

3.1 表面部の組成

表-2 X線回析結果（単位：Count per Second）

表-2に各種コンクリート（海洋暴露期間7年）のコンクリート表面部のX線回析結果を示す。コンクリート供試体は海岸の波打ち際に設置され、常時海水または降雨にさらされていたので、普通セメントおよび鉱物質混和材を使用したコンクリートともに中性化はほとんど進行していな

	水酸化カルシウム		水酸化マグネシウム		炭酸カルシウム		フリーデル氏塩	
	0~1cm	5~6cm	0~1cm	5~6cm	0~1cm	5~6cm	0~1cm	5~6cm
OPC45A	120	160	80	60	230	80	80	ND
OPC45W	130	200	70	60	140	130	90	ND
OPC55A	90	150	ND	ND	180	80	70	70
OPC55W	150	230	50	ND	170	100	80	ND
OPC65A	80	330	70	70	190	750	60	80
OPC65W	210	350	100	60	250	110	70	80
FA55A	ND	110	ND	80	190	ND	60	ND
FA55W	ND	60	160	70	230	ND	80	ND
BS55A	ND	50	60	60	140	ND	100	ND
BS55W	ND	80	ND	70	170	ND	110	ND
SF55A	ND	110	ND	ND	140	90	70	ND
SF55W	ND	100	60	80	170	90	60	ND

ND:Not-detected

かった。しかし、表-2に示すように、コンクリートの表面部(0~1cm)では水酸化カルシウムの溶出と炭酸カルシウム(calcite)および水酸化マグネシウム(brucite)の生成が確認され、長期にわた

る海水との接触によりコンクリート表面のセメントペースト層の組成が大きく変化していることが判明した。すなわち、普通ポルトランドセメントコンクリートの表面部には海水の浸透にも関わらず水酸化カルシウムが長期に渡って残存しているのに対して、鉱物質混和材を使用したコンクリートの表面部からはいずれの養生条件の場合も水酸化カルシウムが完全に消失しているのが観察された。

3. 2 塩化物イオン透過量と比抵抗

図-1および2に各種コンクリート（海洋暴露期間7年）の塩化物イオン透過量（クーロン）を示す。普通セメントコンクリートでは、初期養生条件に関わらず水/セメント比の増加とともに塩化物イオン透過量は増大している。また普通セメントコンクリートでは、海洋暴露の影響で表面部（0~5cm）は内部（5~10cm, 10~15cm）より多くの塩化物イオンを含有しているが急速試験法により測定された塩化物イオン透過量は小さくなっている。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートは、普通セメントコンクリート（水/セメント比：45%）よりも塩化物イオン透過量が小さくなり、表面部と内部との塩化物イオン透過量の相違もほとんど認められない。これらの結果は、海洋暴露初期の結果とも一致しており[4]、塩化物イオンを含有するコンクリートについても急速試験法（AASHTO T-277）の適用が可能であることを示している。

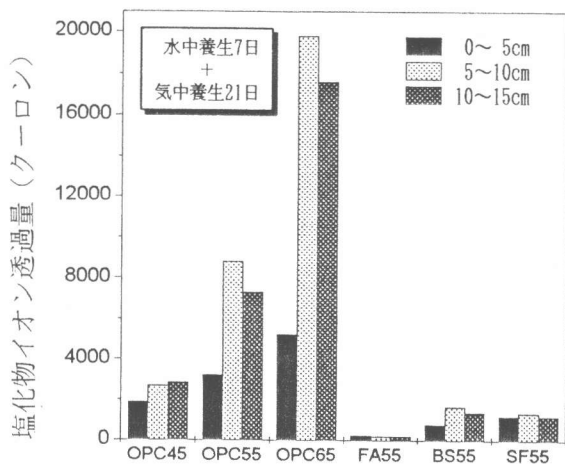


図-1 塩化物イオン透過量（気中養生A）

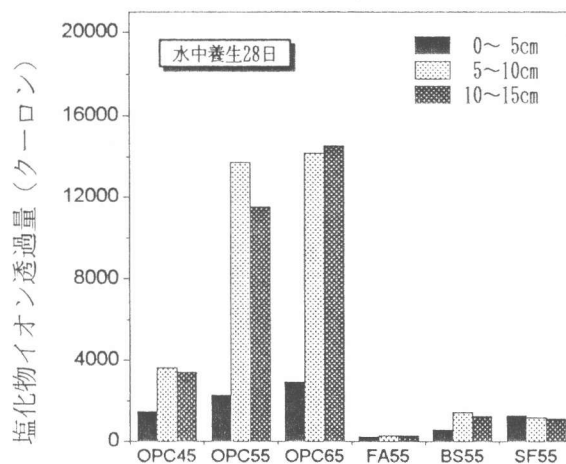


図-2 塩化物イオン透過量（水中養生W）

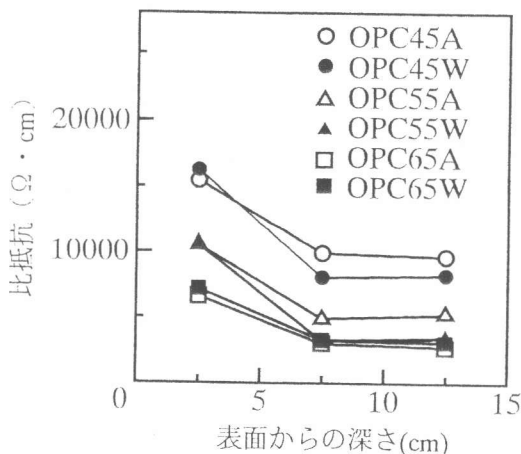


図-3 比抵抗（普通セメントコンクリート）

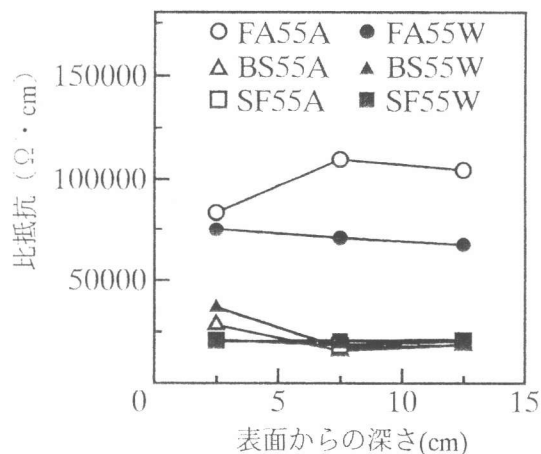


図-4 比抵抗（鉱物質混和材を使用したコンクリート）

図-3および4に各種コンクリート（海洋暴露期間7年）の比抵抗を示す。普通セメントコンクリートでは水/セメント比が大きなものほど小さな比抵抗を示す傾向にあり、また表面部の比抵抗は内部のものより大きくなる。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、表面部および内部ともに普通セメントコンクリートと比較してかなり大きな比抵抗を示す。大きな比抵抗を示すかぶりコンクリートは優れた塩化物イオンの浸透抑制効果を発揮するとともに、かぶりコンクリートと鉄筋間の腐食電流を流れにくくするので、塩分環境下での鉄筋腐食の進行が抑制されることが期待できる。

3. 3 塩分浸透状況と塩化物イオンの拡散係数

各種コンクリートへの塩分浸透状況（海洋暴露期間7年）を図-5および6に示す。普通セメントコンクリートでは、水/セメント比の大きなものほど塩分の浸透量および浸透深さが増大する。また、水/セメント比65%のものは、塩分の溶出および炭酸化による塩分の移動の影響で、表面部(0~1cm)の塩分量がそれより内部(1~2cm)よりも小さくなっているが、それ以外のコンクリートでは表面からの深さに比例して塩分量が減少する。このようにコンクリートの表面部分は環境の影響を直接受けることから、塩分の浸透および溶出が繰り返され、多孔質な表面組織を持つコンクリートでは表面塩分量が低くなる場合もある。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、表面部の塩分浸透量は同一水/セメント比の普通セメントコンクリートと同等か、多少大きくなっているが、それより内部では急激に塩分量が減少する。鉱物質混和材を使用したコンクリートへの塩分の浸透は、表面から4cm程度までに限られており、いずれの場合も長期にわたり優れた塩化物イオン浸透の抑制効果が発揮されていることが確認できる。

表-3に各種コンクリートへの塩分浸透量より計算した塩化物イオンの拡散係数および表面塩化物イオン量を示す。各種コンクリートの表面塩化物イオン量は10~15kg/m³程度であるが、緻密な組織を持つコンクリートほど内部への浸透が遮断されるので多くの塩分が表面部に蓄積する傾向がある。このため、鉱物質混和材を使用したコンクリートの表面塩化物イオン量は同一水/セメント比の普通セメントコンクリートよりも大きくなる。一方、各種コンクリートの塩化物イオンの拡散係数は、水/セメント比が小さなものほど、また普通セメントコンクリートよりも鉱物質混和材を使用したコンクリートの方が小さな値を示す。海洋暴露期間8ヶ月と7年との結果を比較すると、普

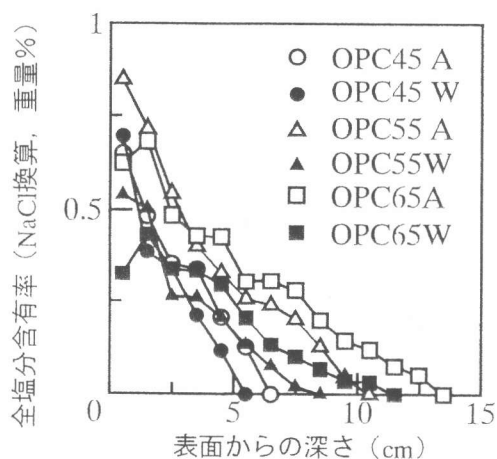


図-5 塩分浸透状況
(普通セメントコンクリート)

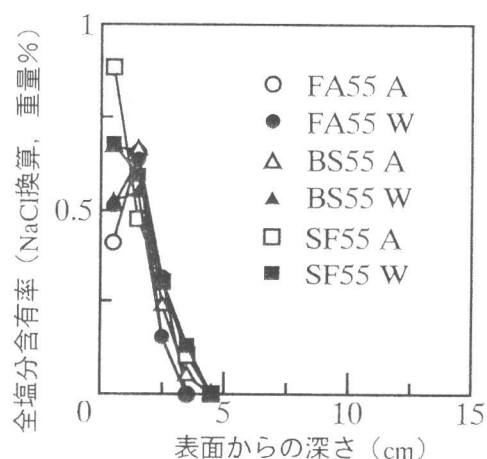


図-6 塩分浸透状況
(鉱物質混和材を使用したコンクリート)

普通セメントコンクリートの水／セメント比45%および55%では暴露期間の長期化による拡散係数の変化はほとんど認められないが、水／セメント比65%では暴露7年のものの方が拡散係数が増加している。それに対して、鉱物質混和材を使用したコンクリートではいずれの場合も暴露期間7年のものの方が拡散係数が大きく減少している。このことは、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、塩分の浸透がコンクリートの表面部に限られており、長期にわたり優れた塩分浸透の抑制効果が発揮されていることを示している。

図-7にコンクリートへの塩分浸透深さと塩化物イオンの拡散係数との関係を示す。硝酸銀溶液噴霧による塩分浸透深さの測定は、非常に簡便であり、塩化物イオンの拡散係数との関係が明らかにできれば、その有効性は大きいものと思われる。図-7に示すように、普通セメントおよび鉱物質混和材を使用したコンクリートともに両者の間には明瞭な直線関係が有在し、硝酸銀溶液噴霧による塩分浸透深さの測定により比較的精度よく塩化物イオンの拡散係数を推定することも可能である。

3. 4 塩化物イオン透過量と塩化物イオンの拡散係数との関係

図-8および9に暴露開始時(28日材令)におけるコンクリートコア(24×24×21cmのブロック)および円柱供試体(直径10cm, 高さ20cmの中央部より切り出したもの)の塩化物イオン透過量(クーロン)と塩分浸透状況から求めた塩化物イオンの拡散係数との関係を示す。本研究で得られたコンクリートの拡散係数は、 10^{-8} ~ 10^{-7} cm²/secの範囲であり、水／セメント比、鉱物質混和材の種類および養生条件などの相違による影響が明確に反映されている。コンクリートの塩化物イオン透過量と塩化物イオンの拡散係数の関係は、暴露期間7年の方が良好であり、またコンクリートコアの場合は円柱供試体と比較して相関関係がかなり高くなる。コンクリート表面部(concrete skin)の組織は内部とは異なることが知られており、塩化物イオンの浸透性をよりの確に評価するためには、コンクリート表面部の性状の変化が試験結果に反映されるように、実際の塩分浸透面と対応するコンクリートコアを使用するのが望ましいと言える。急速塩化物イオン透過性試験(AASHTO T-277)の適用性については種々の議論があるが、今回の結果を見る限り、塩化物イオン透過量(クーロン)より長期にわたるコンクリートへの塩分浸透性を推定することが十分に可能であると考えられる[6]。

表-3 拡散係数および表面塩化物イオン量

供試体名	暴露期間8ヵ月		暴露期間7年	
	表面塩分量 (kg/m ³)	拡散係数 (cm ² /sec)	表面塩分量 (kg/m ³)	拡散係数 (cm ² /sec)
OPC45 A	8.5	3.06×10^{-8}	10.2	3.90×10^{-8}
OPC45 W	9.9	2.06×10^{-8}	10.9	2.14×10^{-8}
OPC55 A	10.3	5.10×10^{-8}	12.8	6.80×10^{-8}
OPC55 W	8.9	3.70×10^{-8}	8.8	4.27×10^{-8}
OPC65 A	11.0	8.65×10^{-8}	10.2	1.41×10^{-7}
OPC65 W	12.7	8.20×10^{-8}	6.6	1.07×10^{-7}
FA55 A	10.6	5.25×10^{-8}	9.3	2.06×10^{-8}
FA55 W	14.2	2.46×10^{-8}	10.5	1.46×10^{-8}
BS55 A	10.4	3.89×10^{-8}	12.9	1.40×10^{-8}
BS55 W	12.7	2.68×10^{-8}	10.4	1.30×10^{-8}
SF55 A	14.0	2.17×10^{-8}	15.3	1.10×10^{-8}
SF55 W	18.3	2.07×10^{-8}	12.3	1.71×10^{-8}

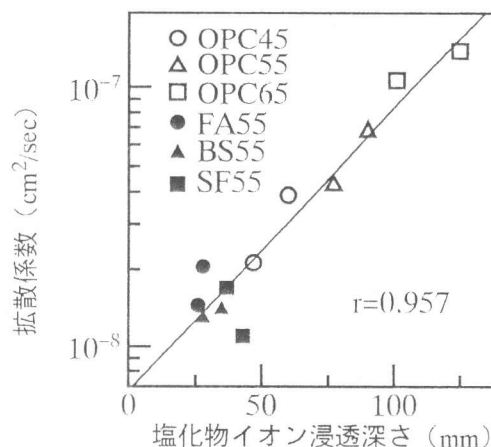


図-7 塩分浸透深さと拡散係数との関係

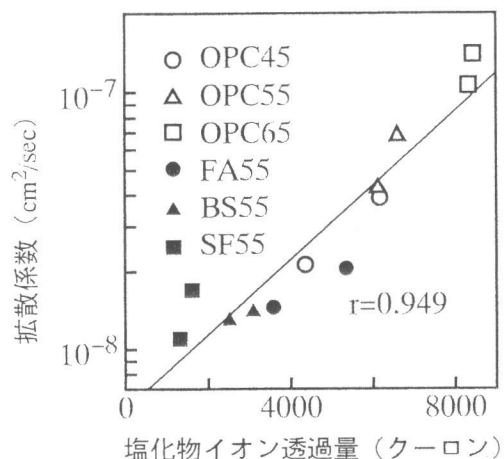


図-8 塩化物イオン透過量と拡散係数との関係（コンクリートコア）

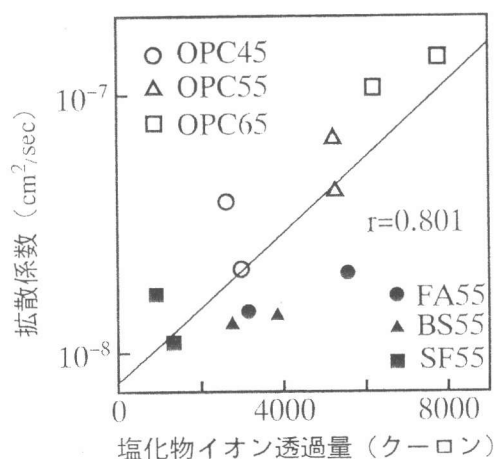


図-9 塩化物イオン透過量と拡散係数との関係（円柱供試体）

4. 結論

海洋環境下に7年暴露したコンクリートへの塩分浸透状況を調べた結果、鉱物質混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフェーム）を使用したコンクリートは普通セメントコンクリートと比較して長期にわたり優れた塩分浸透の抑制効果を発揮することが確認できた。また、急速試験法(AASHTO T-277)の結果は海洋環境下でのコンクリートへの実際の塩分の浸透状況とも良く対応し、塩化物イオン透過量（クーロン）と塩化物イオンの拡散係数との間には明確な関係が存在することから判断して、コンクリート構造物の耐久性設計および品質管理へ急速試験法の適用が十分に期待できる。

謝辞：試験の実施に当たり、本学大学院生の佐藤健一君、並びに本学4年生の松田康孝君の協力を得た。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1]土木学会：コンクリート構造物の維持管理指針（案）、コンクリートライブラリー81、1995
- [2]Whiting, D.: Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete, Federal Highway Administration, Report No. FHWA/RD-81/119, 1981
- [3]鳥居和之他、急速試験法(AASHTO T-277)によるシリカフェームコンクリートの塩化物イオン透過性の評価、シリカフェームを用いたコンクリートに関するシンポジウム講演論文集、土木学会コンクリート技術シリーズ4、pp.61-66、1993.11
- [4]鳥居和之他、コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.44、pp.584-589、1990.12
- [5]松島学他、Fickの拡散方程式の係数の同定、土木学会論文集、No.520/V-28、pp.269-272、1995.8
- [6]Gj ̆rv, O. E.: Important Test Methods for Evaluation of Reinforced Concrete Durability, Concrete Technology, Past, Present, and Future, ACI SP-144, pp.545-574, 1995