

論文 コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する 電気的泳動を利用した促進試験方法

杉山 隆文*1・長岡 覚*2・辻 幸和*3・橋本 親典*4

要旨：塩化物イオンによる鋼材腐食に対して、合理的な耐久設計あるいは劣化予測を行う場合に重要となる、コンクリートの塩化物イオン拡散係数を、電気的泳動を利用した促進試験方法によって求めた。本促進試験方法は、直流定電圧方式で15Vの電位差を厚さ5cmのコンクリートに印加して、塩化物イオンを見掛け上厚さ方向に、一次的に電気的泳動させる。そして、塩化物イオンの移動が定常状態にある時のフラックスから、コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定した。その時に要する試験期間は2～3週間で、塩化物イオン拡散係数は、水セメント比の影響を大きく受けることが明らかになった。

キーワード：塩化物イオン拡散係数、電気的泳動、促進試験、水セメント比

1. はじめに

コンクリートの塩化物イオン拡散係数は、塩害環境下に建造されるコンクリート構造物を対象にした、合理的な耐久設計方法の確立および劣化予測モデルの構築において、重要な物性値の一つとして必要である。しかし、従来から行われている試験方法では、コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定するために、数カ月から数年の試験期間が必要である。特に高耐久性や高強度等のハイパフォーマンスコンクリートを試験する場合、試験期間はさらに長くなる。しかしながら、最近電気的手法を用いて、促進的にコンクリートの塩化物イオン拡散係数を求める試験方法が提案されている[1-7]。この直流定電圧方式を採用した促進試験では、電位差を10～15Vに設定して、塩化物イオンを、電気的泳動によってコンクリート中を移動させる。本電気的手法は、未だ開発の段階であり、塩化物イオンの移動に及ぼす試験条件の影響、塩化物イオン拡散係数の算定に採用する算定式、および電気化学的な考察についての研究が多く、コンクリート供試体の配合を変化させて、各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を比較した研究は少ない。

本研究は、電気的手法を利用した促進試験方法の有効性について実験的に研究したものである。本論文では、基礎的研究として、電位差を15Vに設定して試験を行い、これまでの議論が少ない、試験期間中における電流密度および電位勾配の経時的変化について考察する。さらに、数種類の配合で試験を行い、各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を比較した結果を報告する。

2. 実験概要

2. 1 供試体の作製

実験で使用したコンクリートの配合を表-1に示す。用いた結合材は、普通ポルトランドセメ

*1 群馬大学助手 工学部建設工学科、P h. D. (正会員)

*2 群馬大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 (正会員)

*3 群馬大学教授 工学部建設工学科、工学博士 (正会員)

*4 群馬大学助教授 工学部建設工学科、工学博士 (正会員)

ント単味である。粗骨材および細骨材は、ともに渡良瀬川産の川砂利（表乾比重：2.64、吸水率：1.22%、粗粒率：6.51、実績率：60.4%）および川砂（表乾比重：2.61、吸水

表-1 コンクリートの配合およびフレッシュコンクリート、硬化コンクリートの性状

W/C (%)	スラフ (cm)	Gmax (mm)	空気量 (%)	単位置量 (kg/m ³)				圧縮強度 (N/mm ²)	スラフ (cm)	空気量 (%)	Ψ _g [*] (m ³ /m ³)
				水	セメント	細骨材	粗骨材				
40	10	20	2.0	223	556	845	736	67.7	7.0	1.9	0.46
45	10	20	2.0	189	420	702	1035	49.7	9.0	1.7	0.65
55	10	15	2.0	198	360	843	911	48.0	8.0	1.7	0.57
		25	2.0	202	367	998	742	45.6	10.5	1.6	0.47
			2.0	189	344	878	920	46.1	8.5	2.0	0.58
65	10	20	2.0	189	291	818	1025	35.3	9.5	1.9	0.64

*：粗骨材のかさ容積

率：2.65%、粗粒率：2.37)をそれぞれ用いた。配合は、塩化物イオン拡散係数に及ぼす水セメント比 (W/C)、粗骨材の最大寸法 (Gmax) および粗骨材のかさ容積 (Ψ_g) の影響を調べるために決定した。また、空気量2%のAE剤を用いないコンクリートを対象にした。表-1にフレッシュコンクリートの性状および水中養生期間28日後の圧縮強度を示した。フレッシュ時の性状は、各配合で極端な差はなく許容範囲内にあるとした。コンクリート供試体は、標準の円柱型枠（直径：10cm、高さ：20cm）を用いて作製し、28日間の水中養生後、ダイヤモンドカッターで所定の厚さにスライスした。引き続き、円盤型である供試体の円周面を、エポキシ樹脂系の塗料でコーティングした後、AASHTO T-277に準拠して、真空デシケータを使用した真空水中養生を行った。

2.2 実験方法

本実験で使用した実験装置の概略図を、図-1に示す。実験の原理は、コンクリートの厚さ方向に作用させた電位勾配を駆動力として、負電荷を持つ塩化物イオンがコンクリート中を陰極側 (I側) から陽極側 (II側) へ電気的泳動を行うことに基づくものである。今回は、電位差 (ΔE) を

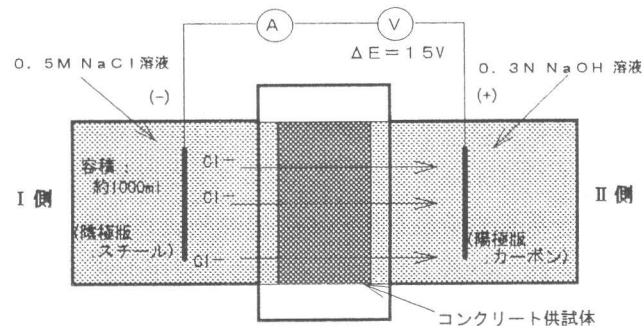


図-1 電気的泳動による促進試験装置の概略図

15Vに一定に維持した直流定電圧方式による試験である。また、粗骨材の最大寸法等を考慮して、供試体の厚さを5cmに統一して試験を行った。陰極になるI側は、海水に相当する0.5M (約3%)の塩化ナトリウム水溶液を、また陽極になるII側には、コンクリート中の細孔溶液に相当するpH 12~13の水酸化ナトリウム水溶液 (0.3N)を用いた。これら両溶液は、AASHTOおよびASTMで規定されている、コンクリートの急速塩化物イオン浸透試験で用いられている溶液に等しい。測定項目は、主に陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化であり、24時間または48時間毎に塩化物イオン選択性電極を用いた自動電位差滴定装置で測定した。陽極側の塩化物イオン濃度の変化は、試験開始後、ある時間経過した後徐々に増加すると考えられた。そして、濃度増加の割合が時間に対して一定に達した時に、コンクリート中で電気的泳動を行う塩化物イオンの移動は、定常状態に達したと判断して、そのフラックスを求めた。陰極側および陽極側の溶液は、経時的に適宜新しい溶液と交換したが、この理由は、陰極側の溶液中の塩化物イオン濃度を常時一定に維持するためであり、陽極側については、アルカリ性の低下によって、移動した塩化物イオンが溶液中で塩素ガスに変化することを防ぐためである。ただし、溶液交換後の陽極側の塩化物イオン濃度の経時的な増加は、溶液交換前の塩化物イオン濃度を加算して求めた。実験は、恒温室内 (温度：25°C) で、コンクリート供試体を真空水中養生した後直ちに行った。

2.3 コンクリートの塩化物イオン拡散係数の決定

塩化物イオン拡散係数は、定常状態にある時の塩化物イオンのフラックス(J_{CL})を用いて、ネルンストープランク式を応用して算定した^[1-7]。本研究では、次式(1)のように、実際に供試体の両端面に作用する電位勾配を考慮して(定数： α)、塩化物イオン拡散係数を算定した。

$$D_{CL} = \frac{RT}{Z_{CL} F C_{CL} \left(\frac{\alpha \Delta E}{1} \right)} J_{CL} \quad (1)$$

ただし、 D_{CL} ：塩化物イオン拡散係数 (cm^2/s)、 J_{CL} ：定常状態における塩化物イオンのフラックス ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$)、 R ：気体常数、 T ：絶対温度、 Z_{CL} ：塩化物イオンの電荷、 F ：ファラデー定数、 C_{CL} ：I側の塩化物イオン濃度 (0.5M)、 ΔE ：電位差 (15V)、 l ：供試体厚さ (5cm)、 α ：電位勾配の低下を考慮した定数

3 実験結果および考察

3.1 コンクリート中の塩化物イオンの電氣的泳動と電流密度および電位勾配の経時変化

図-2は、水セメント比を40、45、55、65%の4段階に変化させて試験した時の、陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化を示している。ただし、水セメント比55%の供試体は、 $G_{\text{max}}=15\text{mm}$ 、 $\Psi_g=0.57\text{m}^3/\text{m}^3$ とした。陽極側の塩化物イオン濃度は、コンクリートの配合で異なるが、5~10日までは、ほとんど増加していない。しかし、それ以降塩化物イオン濃度は徐々に増加して、時間の経過に対して、一定の割合で増加していることがわかる。したがって、コンクリート供試体中を電氣的泳動する塩化物イオンの移動は、試験開始から5~10日で定常状態に達したと判断できる。また、コンクリート中を電氣的泳動する塩化物イオンの移動および塩化物イオン濃度の増加割合は、明らかに水セメント比の影響を大きく受けている。

つまり水セメント比が大きいくほど、定常状態に達するまでの期間は短く、定常状態における塩化物イオン濃度の増加割合は大きくなっている。したがって、水セメント比の大きなコンクリートほど、塩化物イオンの移動が容易になったと考えることができる。これは、水セメント比が大きくなると、水、ガス、イオン等の主な移動経路になる毛細管空隙の径、数および連続性は大きくなり物質移動が容易になる、とするこれまでの一般的な知見に一致する。なお、図中の直線式は、定常状態における塩化物イオン濃度の経時変化のデータから求めた回帰直線式である。図-3は、同試験における、各コンクリートの電流密度の経時変化を示している。電流密度は、試験開始から10日程度までは若干変動しており、水セメント比が大きなコンクリートほど増加する傾向にある。しかし、それ以後、各水セメント比において一定な値

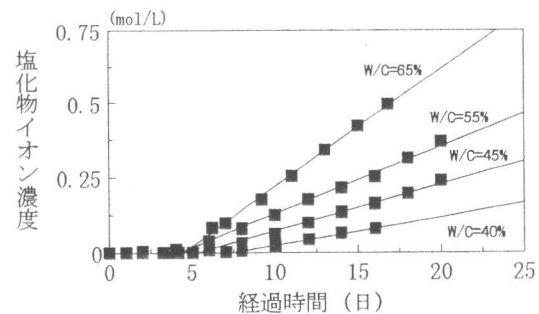


図-2 各水セメント比における塩化物イオン濃度の経時変化

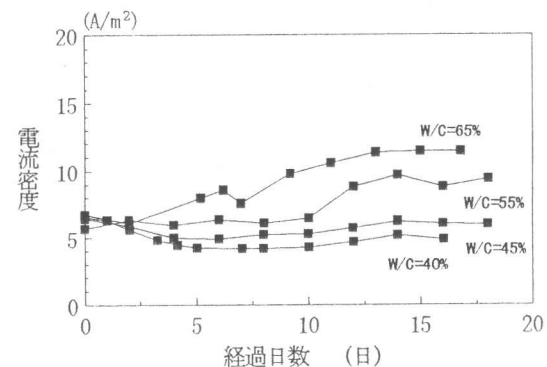


図-3 電流密度の経時変化

に近づく傾向を示した。電位差を駆動力とした本促進試験の期間中は、セメント水和物の溶解および塩化物イオンの電氣的泳動の他に、コンクリート中の細孔溶液に内在するアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、そして水酸化物イオン等の移動も同時に起こる [9-10]。したがって、電流密度の経時的な変動は、これら全てのイオンの移動に関係していると思われる。しかし、10日以後、ほぼ一定の電流密度になっており、コンクリート中のイオンの移動は、見掛け上安定したことを示唆している。また、このことは、図-2で示したように、コンクリート中の塩化物イオンの移動が定常状態である時期にほぼ一致する。さらに、促進試験の期間中、両溶液中の温度も測定したが、室温との差はほとんどなく、本実験で採用した電位差 (15V) では、ジュール熱の影響で溶液の温度が上昇することはない。次に、図-4は、コンクリート供試体 (W/C=55%) 両端における電位勾配の経時変化を示している。電位勾配は、実際に供試体の両端面に作用している電位差を、経時的にマルチメータで測定して、供試体の厚さ (5cm) で除したものである。実際に測定した電位勾配は、見掛けの電位勾配 ($\Delta E/l = 3V/cm$) と比較して明らかに小さく、その約83%である。この理由は、陰極および陽極と各電解質 (試験溶液) の界面で起こる電気化学的

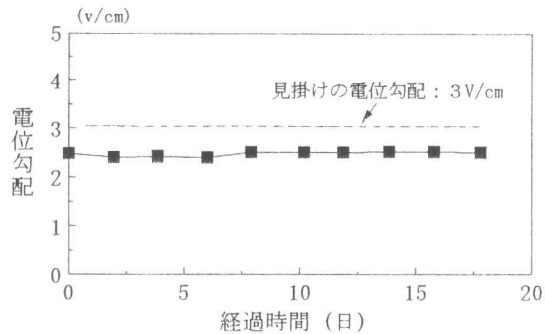


図-4 電位勾配の経時変化

反応による影響のためであり、電極での水の電気分解にも関連しているものと思われる。電位勾配の低下の程度は、電位差を15Vに維持した場合、各配合によらず同程度であった。したがって、式(1)を用いて各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定する場合には、電位勾配の低下を考慮した定数 α を0.83として行った。

3.2 コンクリート中の塩素濃度の分布

試験終了後直ちに、乾式のダイヤモンドカッターを用いて、供試体両端面の約0.5cm内側から、厚さ1.0cm程度のコンクリートを3枚スライスして、JCI-SC4に基づいて、全塩分量および可溶性塩分量を測定した。その結果を、同様な試験方法を用いて別の実験で用いた供試体についての試験結果と併せて [8]、図-5に示す。実際に電氣的泳動で移動するのは、液相に存在する塩化物イオン (自由塩分) であるが、図-5から全塩分量および可溶性塩分量は、厚さ方向に対してほぼ一定であることが認められる。これは、コンクリート中の塩化物イオンの電氣的泳動は、定常状態にあるので、そのコンクリート中の塩化物イオン濃度の分布は、厚さ方向に一定であるためと推察される。また、全塩分量に対する可溶性塩分量の割合は、平均して72%程度である。

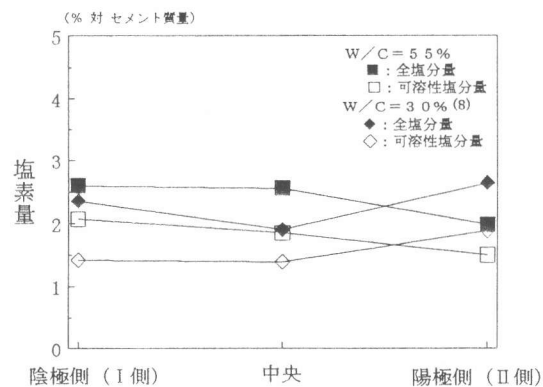


図-5 供試体中の全塩分量および可溶性塩分量

3.3 各配合のコンクリートの塩化物イオン拡散係数

3.3.1 粗骨材の最大寸法 (G_{max}) および粗骨材のかさ容積 (Ψ_g) の影響

コンクリートの塩化物イオン拡散係数に及ぼす粗骨材の最大寸法および粗骨材のかさ容積の影響を調べるために、水セメント比を55%で一定として促進試験を行った。図-6 (a) は、粗骨材

のかさ容積を同程度にして、粗骨材の最大寸法を15または25mmに変えて試験した時の陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化を示している。また、同図 (b) は、粗骨材の最大寸法を25mmに統一して、粗骨材のかさ容積を、0.47または0.58 m^3/m^3 に変えて試験した時の結果である。各試験のパラメータ (G_{max} および Ψ_g)として選択した値の範囲は、それぞれ普通コンクリートおよび粉体系の高流動コンクリートの標準的な配合設計で、実際に採用される値の範囲に相当するものである。それぞれの図から、塩化物イオンの移動が定常状態に達するまでの期間、および塩化物イオン濃度の時間に対する増加の割合について、有意な差は認められない。次に、それぞれの定常状態における回帰直線式の傾きから、コンクリート中を移動する塩化物イオンのフラックスを求めた。そして、式 (1) から、各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定した。その結果を図-7に示す。この結果から判断して、本促進試験方法を用いて、水セメント比を55%に統一したコンクリートの塩化物イオン拡散係数を比較する場合、粗骨材の最大寸法を15または25mmに変化させても、また粗骨材のかさ容積を0.47または0.58 m^3/m^3 に変化させても、有意な差はないと思われる。また、各試験パラメータの値の設定範囲が比較的小さいために、主な物質移動の経路が存在する、セメントペーストマトリックスの占有容積の差も小さくなる。その結果、コンクリート中でのマクロ的な塩化物イオンの移動に与える影響が、水セメント比による影響と比較して、期待したほど大きくなかった、とも推察される。

3.3.2 水セメント比による影響

図-2に示した各コンクリートの定常状態における塩化物イオン濃度の経時変化から式 (1) を用いて、各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を決定した。その結果を図-8に示す。塩化物イオン拡散係数は、水セメント比の増加に対して指数関数的に増加している。これは、セメントペーストを用いて拡散セル法から得られたこれまでの知見に一致する [11]。また、同図には、一般に現場コンクリートから算定される、見掛けの塩化

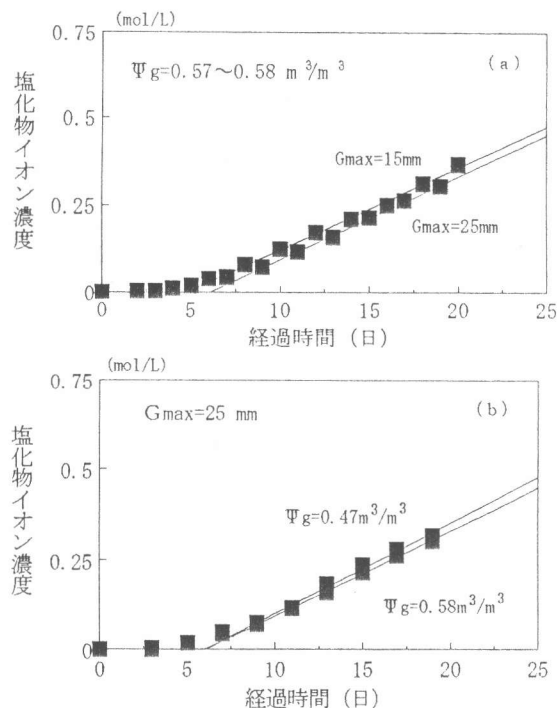


図-6 塩化物イオン濃度の経時変化(W/C=55%)

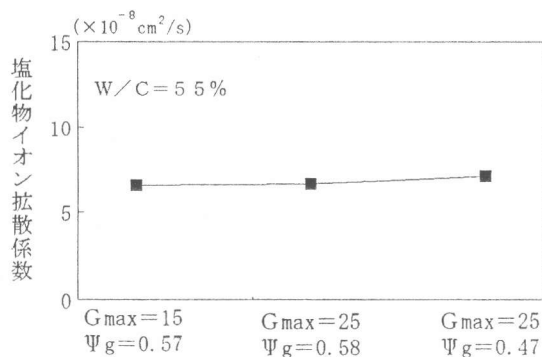


図-7 コンクリートの塩化物イオン拡散係数に及ぼす粗骨材の最大寸法およびかさ容積

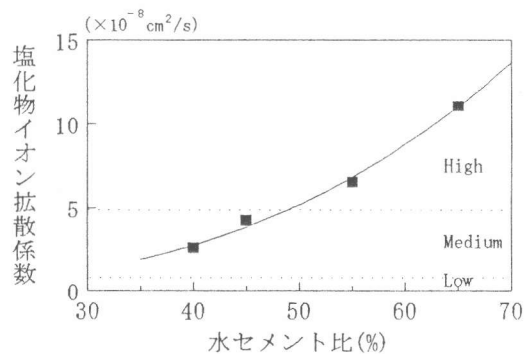


図-8 水セメント比と塩化物イオン拡散係数の関係

物イオン拡散係数を、3段階のレベル (High、Medium、Low) に分類した場合の各値の範囲を示している [12]。ここに示した範囲と本促進試験方法から得られた結果を比較すると、水セメント比が40および45%のコンクリートは、中程度の塩化物イオン拡散係数 (Medium) の範囲に分類され、55および65%のコンクリートは、大きな塩化物イオン拡散係数 (High) の範囲に分類される。したがって、本促進試験は、コンクリートの塩化物イオン拡散係数に及ぼす水セメント比の影響をよく反映しており、その有効性が認められる。

4. 結論

- 1) 電流密度は、コンクリート中を電氣的泳動する塩化物イオンの移動が定常状態にある場合、ほぼ一定の値になる傾向を示した。また、15Vの定電圧を印加した場合、実際にコンクリートの両端面に作用する電位勾配は、見掛けの電位勾配の約83%であった。さらに、コンクリート中の全塩分量および可溶性塩分量は、厚さ方向に一定であった。
- 2) 水セメント比を55%に一定にしたコンクリートの塩化物イオン拡散係数は、粗骨材の最大寸法を15または25mmに変化させても、また粗骨材のかさ容積を0.47または0.58m³/m³に変化させても、有意な差は認められなかった。
- 3) 塩化物イオン拡散係数は、水セメント比に大きく影響を受け、その増加に対して、指数関数的に増加した。また、塩化物イオン拡散係数の値の範囲は、これまでの報告とほぼ適合した。

謝辞: 本論文の作成に際し、貴重なご意見を頂きました山口大学工学部 後藤誠史博士に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) Luping, T. and Nilsson, L.O. : Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field, *ACI Materials J.*, V. 89, No. 1, pp. 49-53, 1992.
- (2) Andrade, C. : Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Ionic Migration Measurements, *Cem. and Con. Res.*, Vol. 23, No. 3, pp. 724-742, 1993.
- (3) Zhang, T. and Gjrv, O.E. : An Electrical Method for Accelerated Testing of Chloride Diffusivity in Concrete, *Cem. and Con. Res.*, Vol. 24, No. 8, pp. 1534-1548, 1994.
- (4) Sugiyama, T., Bremner, T.W., Holm, T.A. and Tsuji, Y. : Chloride Permeability of Concrete under Compressive Stress, *CONSEC, Int. Conf.*, Sapporo, Japan, Vol. 2, 1389-1398, 1995.
- (5) Sugiyama, T., Bremner, T.W. and Tsuji, Y. : Determination of Chloride Diffusion Coefficient and Gas Permeability of Concrete and their Relationship, *Cem. and Con. Res.*, vol. 26, 1996 (Accepted)
- (6) 長岡覚, 杉山隆文, 辻幸和, 橋本親典: コンクリート中の塩素イオンの電氣的泳動を利用した急速塩分浸透試験, 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集、第5部、PP. 282-283, 1995.
- (7) 杉山隆文, Bremner, T.W., 辻幸和: 塩素イオンの電氣的泳動を利用したコンクリートの塩分拡散係数の算定、土木学会第50回年次学術講演会講演概要集、第5部、PP. 284-285, 1995.
- (8) 長岡覚, 杉山隆文, 辻幸和, 橋本親典: 高流動コンクリートの物質移動に関する一考察、土木学会高流動コンクリートシンポジウム論文報告集、PP. 119-122, 1996.
- (9) 齊藤裕治, 中根淳, 藤原愛: 電氣的手法による劣化促進試験法におけるセメント水和物の溶解と変質に及ぼす電位勾配の影響、コンクリート工学論文集、第4巻、第2号、pp. 69-78, 1993.
- (10) 久田真, 大即信明, 長滝重義, 藤倉修一: 通電によるモルタル中のイオンの移動に及ぼす諸要因の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 17, No. 1, pp. 907-912, 1995.
- (11) 例え、Page, C.L., Short, N.R. and Tarras, A.El. : Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes, *Cem. and Con. Res.*, Vol. 11, pp. 395-406, 1981.
- (12) The Concrete Society : Permeability Testing of Site Concrete, Technical Report, No. 31, UK, 1987.