論文　溶脱したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に関する考察

久田　真[*1]・河野　広隆[*2]

要旨：長期間を経たコンクリート構造物から採取したコアを分析し，深さ方向にセメント水和物の残存量および空隙量を測定し，溶脱によるコンクリートの物性変化を把握した。また，同位置から採取したコンクリートの塩化物イオン拡散係数を推計するイオンの電気泳動に基いた実験と AASHTO-T277 を実施し，コンクリートの溶脱の程度と塩化物イオン浸透抵抗性との関係について考察した。以上より，溶脱したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性には，溶脱に伴うコンクリート内部の電気的性質の変化が関与している可能性が示唆された。

キーワード：溶脱，セメント水和物，空隙量，塩化物イオン拡散係数，AASHTO-T277

1．はじめに

供用開始後，長期間を経たコンクリート構造物においては，雨水や地下水の作用により，コンクリート内部のセメント水和物からカルシウム成分が溶解して，コンクリートが脆弱化するとの報告がなされている。このような現象は，今日では溶脱あるいは成分溶出（以下，溶脱と記す）と呼ばれ，そのメカニズムは徐々に明らかにされつつある状況にある。

現在，コンクリートの溶脱メカニズムは，以下のように解釈されている。すなわち，

①コンクリートが水と接し，セメント水和物(固相）と水（液相）との間に電気化学的なポテンシャル差が生じる。

②固-液間の相平衡が得られるように固体であるセメント水和物が溶解する。

③溶解した成分（主にカルシウム成分）が濃度差のためにコンクリート外部環境へ移動する。

④成分が移動した分だけ，コンクリート内部の空隙が増大する。

ここで，コンクリートの溶脱に関する既往の研究では，所定の年数が経過した時点でのコンクリート内部の水酸化カルシウムの残存量もしくはコンクリート内部のイオン濃度などを最終的な結果として計算することが可能なモデルが提案されている[1)]。また，溶脱のみられたコンクリートダムの調査では，溶脱によってコンクリートの圧縮強度が最大で 50%の低下を示したという報告もなされている[2)]。

しかしながら，塩化物イオン拡散係数等の，コンクリートが溶脱することによって生じると予想される物質透過性に関する知見はほとんど得られていない。

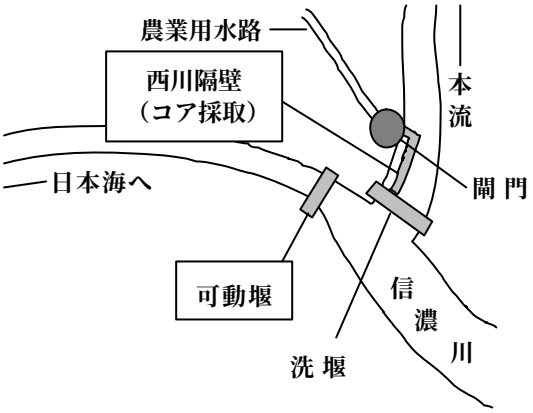
このような観点から，本研究では，長期間を経た構造物から採取したコアコンクリートについて，水と接していた面からの深さ方向にセメント水和物の残存量の分布と空隙量の分布を測定し，溶脱によるコンクリートの組織の変化を把握した。この後，同位置から採取したコンクリートについて，イオンの電気泳動を利用した実験ならびに AASHTO-T277 を実施し，溶脱によるコンクリートの物性との関連性について検討を行った。

2．実験概要

2.1　コンクリート構造物の概要

本研究で対象としたコンクリート構造物は，新潟県分水町に現存する大河津（おおこうづ）分水路である。図－1に，大河津分水路を構成する主な構造物を示す。記録[3)]によれば，コア

*1 独立行政法人土木研究所　主任研究員　博（工）　(正会員)
*2 独立行政法人土木研究所　主席研究員　工　修　(正会員)

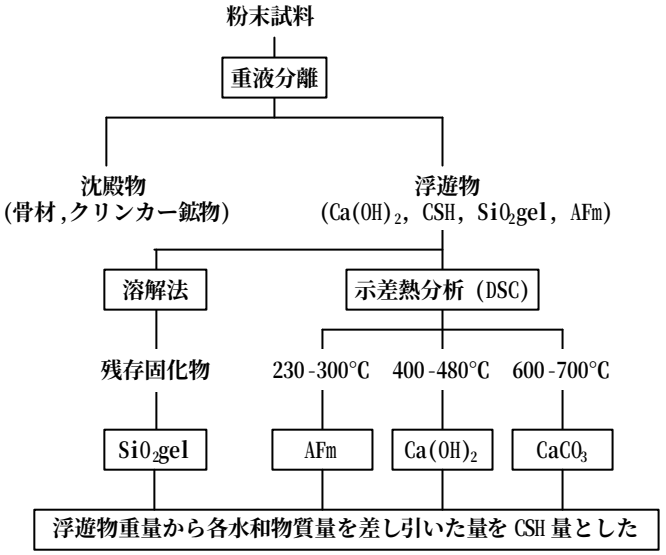


図－１　大河津分水路の主な構造物と
コア採取位置

図－２　採取コアの表面の状況

表－１　信濃川の水質分析の例

項　　目	分析結果
電気伝導度	177 μs/cm
溶存酸素	12.2 mg/l
溶存炭酸カルシウム	28.5 mg/l
塩素イオン	＜ 0.1 mg/l
硫酸イオン	17 mg/l
溶存マグネシウム	3 mg/l
溶存ナトリウム	14 mg/l
溶存カルシウム	9.4 mg/l
pH	7.2



図－３　セメント水和物定量の分析フロー

を採取した西川隔壁は，大正 12 年（1923 年）頃の竣工とあり，コンクリートの材齢をおよそ 80 年と推定することができた。また，コンクリートの材料は，ポルトランドセメント（Ａ社，Ｉ社，Ｃ社），粒径 10～45㎜ の信濃川水系の硬質砂岩，安山岩および大河津産川砂の使用が確認できた。さらに，当時のコンクリート配合表が残存しており，セメント量 230～252kg，スランプ 4.7～5.0㎝ および単位容積質量：2.375～2.402ton/m^3 であることが確認できた。

溶脱の程度を把握するため，常時水中にあったと推定される隔壁の底部から，同位置とみなせる程度に隣接した 2 点からコアを採取した。なお，コアは直径 100㎜ とし，壁面の部材厚さを貫通するように採取したので，長さは約 1300㎜ であった。採取したコンクリートの表面の状況は図－２に示すとおりであるが，長期間の供用の結果，粗骨材は露出し表層部のモルタル組織も相当に脆弱化していることがわかる。なお，信濃川の河川水の分析結果を表－１に示す。

2.2　コアの試験方法

採取したコアは，硬化体内部の水和物および空隙量の分析用として 1 本を使用し，残りの 1 本をφ100×50㎜ の形状になるように切断して，塩化物イオン浸透抵抗性の試験に供した。以下に各項目の概略を示す。

(1)　水和物残存量

鈴木ら[4]の提案する重液分離操作による水和物の同定手順にしたがって，コンクリート中の $Ca(OH)_2$，AFm および CSH の残存量を定量した。分析フローを図－３に示す。

(2)　空隙量

試料を 10mm 程度の小片に破砕し，ピクノメータにて硬化体内部の空隙量を測定した。空隙量 P（cc/cc）は，飽水状態の試料の質量 W_s と体積 V_s，絶乾状態の試料の質量 W_d 及び水の密度 ρ_W を用い，次式により算出した。

$$P(cc/cc)=\frac{W_s-W_d}{V_s}\cdot\frac{1}{r_W} \qquad (1)$$

(3)　塩化物イオン浸透抵抗性

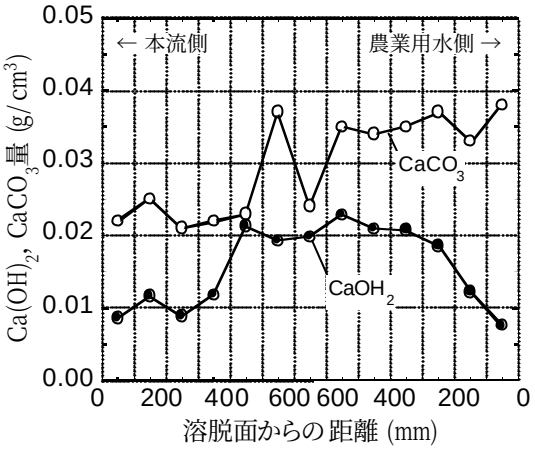
コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を把握する目的で，定電圧におけるイオンの電気泳動を応用した，セルによる急速塩化物イオン浸透促進試験を実施し，拡散係数を算定した[5]。厚さ 50mm の供試体に対して電極間の電位差を 15V とし，各セルには 5%-NaCl 水溶液と 0.3N-NaOH 水溶液をそれぞれ注入して，通過した塩化物イオン濃度を測定し，塩化物イオンのフラックスを求め，拡散係数を算定した。

なお，AASHTO-T277 に準拠した通過電荷量による塩化物イオン浸透抵抗性の評価も実施し，両実験の関連性についての検討も行った。

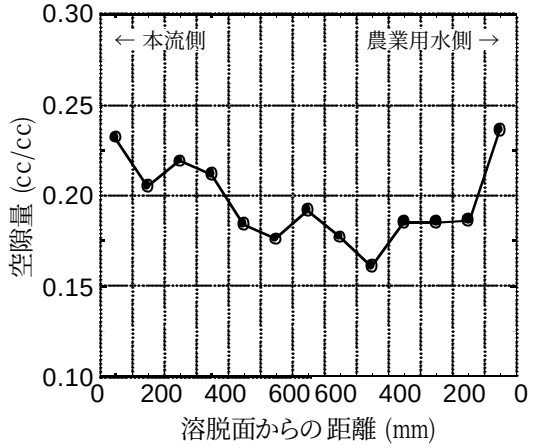
3.　コンクリートの水和物残存量および空隙量に関する検討

3.1　水和物残存量および空隙量の分布

図－４は，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ 残存量および $CaCO_3$ 量の分布を示す。図中に示した「本流側」は供用期間中に間断なく河川水が作用していたと推定される面，「農業用水側」は供用期間中に乾湿の繰返しを受けたと推定される面である。図－４では $Ca(OH)_2$ の減少が認められ，その程度は溶脱が生じていないと思われる部分の約 50%程度であり，影響の範囲は本流側で深さ 400mm 程度まで，農業用水側で深さ 200mm 程度まで及んでおり，$CaCO_3$ については乾湿の履歴のあった用水側で増大する傾向を示した。



図－４　$Ca(OH)_2$ 残存量の分布



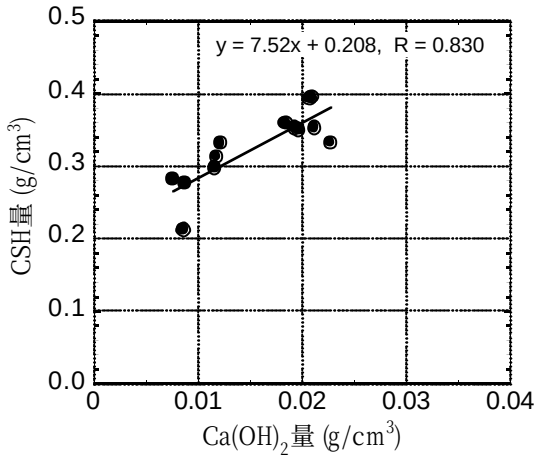
図－５　空隙量の分布

なお，その他の水和物について，CSH 残存量の分布は図－４と同様の傾向を示し，AFm は採取コアから全く検出されなかった。

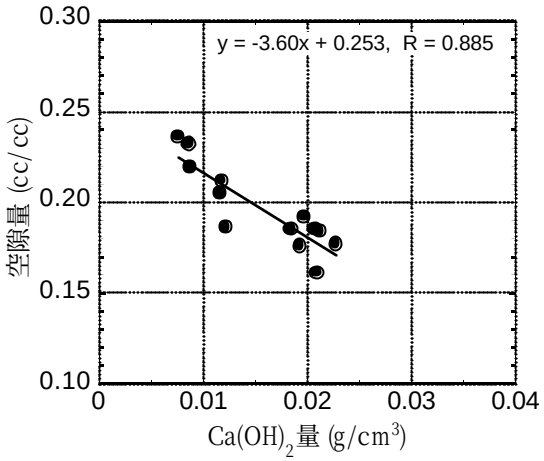
図－５に示したコンクリート内部の空隙量の分布では，溶脱の確認された範囲における空隙量の増大が認められ，その程度は約 0.1cc/cc であることがわかる。

3.2　水和物量と空隙量との関係

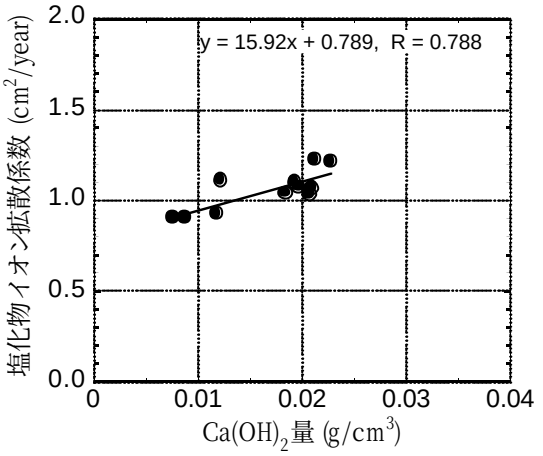
図－６に，コンクリート中の $Ca(OH)_2$ 残存量と CSH 残存量との関係を，図－７に $Ca(OH)_2$ 残存量と空隙量との関係を示す。これらによれば $Ca(OH)_2$ 残存量と CSH 残存量，および $Ca(OH)_2$ 残存量と空隙量との関係においていずれも相関性があり，ある一定の関係を保ちながら変化していることが認められる。



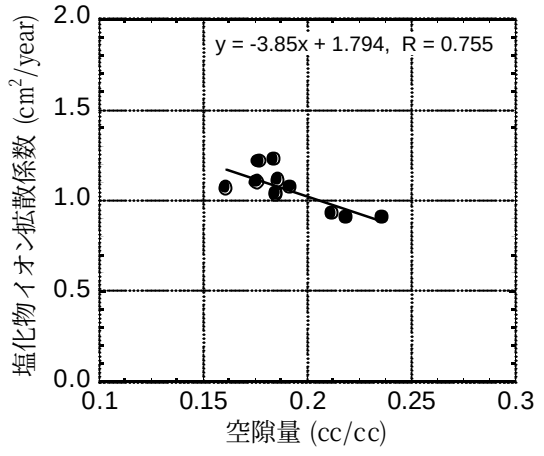
図－６　$Ca(OH)_2$残存量と CSH 残存量との関係



図－７　$Ca(OH)_2$残存量と空隙量との関係



図－８　$Ca(OH)_2$残存量と塩化物イオン拡散係数との関係



図－９　空隙量と塩化物イオン拡散係数との関係

4.　溶脱したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に関する検討

4.1　水和物残存量および空隙量と塩化物イオン拡散係数との関係

図－８に $Ca(OH)_2$ 残存量と塩化物イオン拡散係数との関係を示す。溶脱が生じる，すなわち $Ca(OH)_2$ 残存量が減少することによって，塩化物イオン拡散係数は増大すると予想されたが，図－８では，若干ではあるが，これと逆の傾向を示した。同様に，図－９に空隙量と塩化物イオン拡散係数との関係を示すが，空隙量の増加に伴う塩化物イオン拡散係数のわずかな減少の傾向が認められた。以上のような，通常一般的に考えられる状況と異なる傾向を示した理由については，後述する。

なお，図－８および図－９で得た結果を，2002年制定 土木学会コンクリート標準示方書［施工編］で用いられている塩化物イオン拡散係数の範囲と比較した場合，一般のコンクリートで得られる拡散係数の範囲（10^{-3}～10^{2}cm^2/year）に含まれていることがわかる。このことから，コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性は，溶脱が生じることによって極端に変化しない結果となった。

4.2　通過電荷量による塩化物イオン浸透抵抗性の評価

コンクリート中の塩化物イオンの拡散性状を評価するには問題点が指摘されているものの，AASHTO-T277 では，簡易的に迅速に塩化物イオン浸透抵抗性が評価できるとされている。これを鑑み，本研究では AASHTO-T277 を実施し，溶脱したコンクリートの通過電荷量による塩化物

イオン浸透抵抗性の評価を試みた。

図－１０および図－１１に，$Ca(OH)_2$残存量および空隙量と通過電荷量との関係をそれぞれ示す。図－１０では，$Ca(OH)_2$の減少に伴って通過電荷量が減少する傾向が認められ，図－１１では，空隙量の増加に伴って通過電荷量が減少する傾向が認められた。これらの傾向は，溶脱が生じることによって通過電荷量が低下，すなわち塩化物イオン浸透低抗性が向上することを意味しており，図－８および図－９で示した結果と同様で相関関係はより明確である。

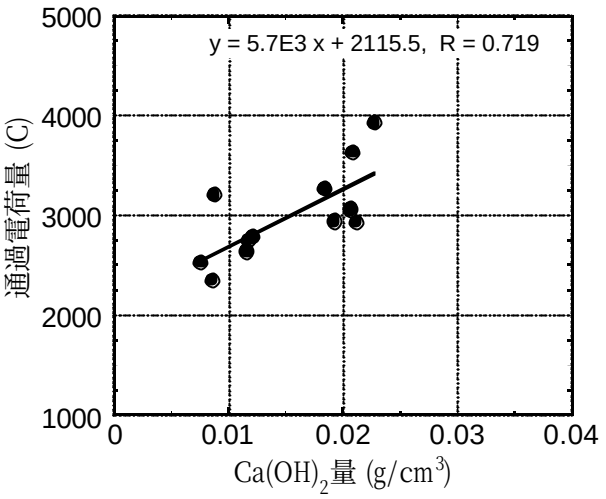
電気泳動に基づく試験法により算定した塩化物イオン拡散係数と AASHTO-T277 によって得た通過電荷量との関係を図－１２に示す。この図から，塩化物イオン拡散係数と通過電荷量との間に，若干ではあるが相関性を見出すことができる。このことは，AASHTO-T277 によって，コンクリート中の塩化物イオンの拡散性状をある程度評価し得ることを示唆するものである。

5. 溶脱したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性が向上した理由について

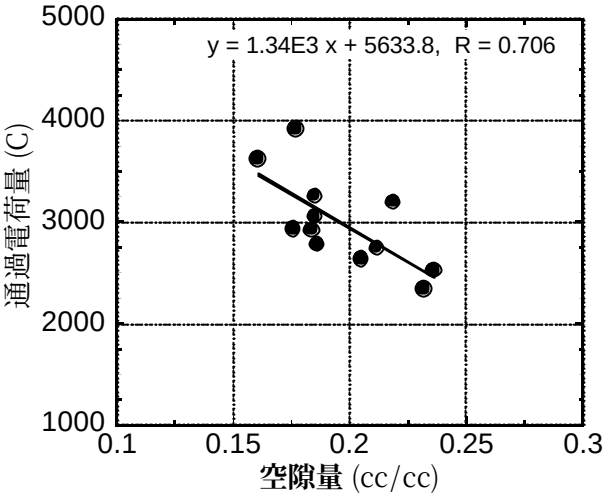
コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性が，溶脱が生じることによって向上するという結果となった理由について，以下に考察する。

まず，溶脱したコンクリートは，水和物量の減少により空隙が増加したが，空隙の大きいコンクリートほど，物質透過性が増大することは良く知られている。次に，本研究で実施した塩化物イオン浸透抵抗性の実験は，いずれもイオンの電気泳動を利用したものであった。これらの状況から，溶脱による水和物の消失および空隙の増加が，電場においてどのように振舞うかを考察することが重要であると思われる。

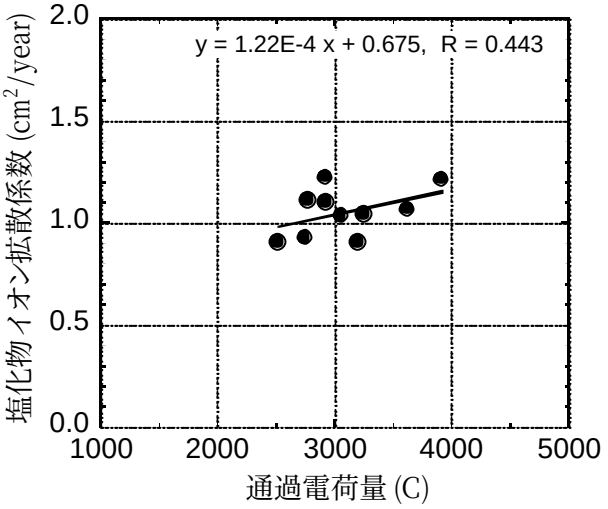
ところで，コンクリート内部の微細組織は，セメント水和物，特にカルシウムの作用によって正電荷が卓越していると考えられている。しかしながら，コンクリートの溶脱が生じると，カルシウム成分が外部へ移動してしまうので，コンクリート内部の微細組織は，正電荷が卓越



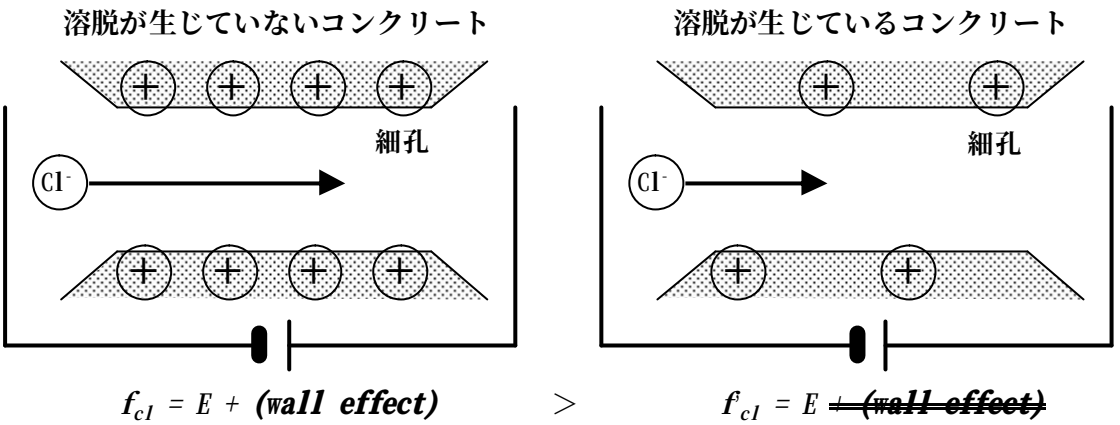
図－１０　$Ca(OH)_2$残存量と通過電荷量との関係



図－１１　空隙量と通過電荷量との関係



図－１２　塩化物イオン拡散係数と通過電荷量との関係



図－１３　溶脱したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性が向上する理由の説明

した状態から変化すると考えることができる。

ここで，図－１３に示したように，本研究で塩化物イオン浸透抵抗性の評価において用いた電場の作用を考える。溶脱が生じていないコンクリートの場合，コンクリート内部の細孔組織は，十分な水和物の存在により，正の電荷が卓越している。したがって，陰イオンである塩化物イオンに作用する力（図中の f_{cl}）は，電位差（図中の E）のほかに細孔組織の電気的性質による作用（図中の *wall effect*）があると考えられる。これに対し，溶脱したコンクリートの場合，コンクリート内部の細孔組織から水和物が消失し，空隙量は増加するものの正の電荷が卓越しなくなるが，この空隙の増加は水セメント比が大きい場合に生じる状況と電気的な性質という観点で異なる意味を持つと考えられる。以上より，塩化物イオンに作用する力（図中の f_{cl}）は，主に電位差のみとなり，正電荷による吸引のような効果が希薄になると考えられる。

以上より，今回の検討で得られたような，溶脱が生じることによって塩化物イオン浸透抵抗性が向上するという傾向は，電場において特徴的な結果であり，溶脱したコンクリートでの塩化物イオンの移動においてはコンクリート内部組織の電気的性質が関与していると推察できる。なお，これを検証するためには，電場の作用しない，濃度拡散場での塩化物イオン浸透抵抗性の検討を行う必要がある。

6．まとめ

本研究を通じて得られたまとめを以下に示す。

(1) 長期間を経たコンクリート構造物からの溶脱について，水和物の減少程度と空隙量の増加程度を定量的に示した。

(2) コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性と溶脱の程度との関連性について考察した結果，溶脱によるコンクリート微細組織の電気的性質の変化が，コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性に関与している可能性が予見された。

参考文献

1)例えば，横関康祐ほか：カルシウムイオンの溶出に伴うコンクリートの変質に関する実態調査と解析的評価，土木学会論文集，No．697，pp．51-64，2002

2)例えば，日本コンクリート工学協会編，コンクリート診断技術 02，p.60，2002

3)内務省編：昭和 5，6 年度信濃川補修工事工務報告（抜粋），1931

4)鈴木一孝，西川直宏，山出善章，谷口幾哉：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究；コンクリート工学論文集．No．34，pp．39-49，1990

5)杉山隆文ほか：フライアッシュコンクリートの塩分浸透性の迅速評価に関する電気泳動法の適用，土木学会論文集，No．711，pp．191-203，2002