

# 論文 各種セメント系材料を用いた相組成・空隙構造が異なるコンクリートの各種環境条件下における塩化物イオン拡散係数

細川佳史\*1・高橋晴香\*2・山田一夫\*3

**要旨:** 種々のセメント系材料・配合を用いて、相組成や空隙構造を変化させたコンクリートの見かけの拡散係数  $D_a$  と実効拡散係数  $D_e$  を測定し、相組成、空隙構造、および各種環境条件（暴露温度、海洋環境干満帯・飛沫帯）が  $D_a$  と  $D_e$  に及ぼす影響を調査した。本稿では、浸せき期間によって塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)の表面濃度が増加する場合でも、拡散方程式の解析解で  $D_a$  の評価ができることを示した上で、 $D_a$  の影響因子として、Cl<sup>-</sup>線形固定化能、単位セメント量、空隙率、および空隙の構造因子（屈曲度および収れん度）に着目し、配合・環境条件等に対する各影響因子の変動の観点から、 $D_a$  と  $D_e$  の経時変化を考察した。

**キーワード:** 見かけの拡散係数、実効拡散係数、塩分浸透性、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、EPMA

## 1 はじめに

ペースト硬化体中の空隙を浸透する塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)は、硬化体の空隙の形状や空隙壁との相互作用（構造因子）、水和物による固定といった物理的、化学的要因の影響を受けながら移動する。すなわち、Cl<sup>-</sup>の移動は、ペースト硬化体の構造因子や水和物の種類およびその量（相組成）に大きく左右される。空隙の構造因子としては、屈曲度( $\tau$ )や収れん度( $\delta$ )といったパラメータで Cl<sup>-</sup>の移動への影響が定量化されている。一方、相組成の影響については、Cl<sup>-</sup>固定に大きく寄与する AFm 相の量に着目することができ、これとの相関性の高い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率を相組成による影響因子とみなすことができる。

Cl<sup>-</sup>の移動に影響を及ぼすこうした空隙構造や相組成は、セメント・混和材の化学組成や水セメント比(W/C)によって変化する。さらに、水和の進行に伴って経時的にも変化する。水和の進行過程はセメント、混和材中の各相ごとに異なり、また、温度、湿度などの環境条件や W/C によっても変化する。加えて、Cl<sup>-</sup>の拡散そのものも温度や表面濃度等の環境条件の影響を受ける。したがって、コンクリートの塩分浸透性の評価指標となる Cl<sup>-</sup>の拡散係数は、使用するセメント種類や混和材の種類・添加率、配合、材齢、環境条件によって経時的に複雑に変化する。しかし、そうした拡散係数に及ぼすセメント系材料の諸要因について、広範にその作用・影響を検討した例は、現状では必ずしも多いとは言えない。そこで本検討は、種々のセメント系材料・配合を用い、相組成や空隙構造を変化させたコンクリートについて、見かけの拡散係数  $D_a$  および実効拡散係数  $D_e$  を測定し、相組成や空隙構造、各種環境条件が  $D_a$  と  $D_e$  の挙動に及ぼす影響を調査することを目的として実施した。

## 2 実験の概要

### 2.1 要因と水準

本実験の要因と水準を表-1 に示す。セメント種類のうち BB については、高炉スラグ微粉末 4000 を 40%、FB および FC についてはフライアッシュ II 種をそれぞれ 20%、30%、OPC に内割りで添加して調製した。また、3 成分系の NFS については、上記高炉スラグ微粉末とフライアッシュを OPC にそれぞれ 40%、20%内割り添加して調製した。各セメントの化学分析値と密度を表-2 に示す。本実験の水準では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率の範囲は最小 2.83mass% (LPC)、最大 11.70mass%(NFS)となった。セメント種類と W/C の組合せは総当たりとせず、W/C30%についてのみ OPC、LPC、BB との組合せとした。暴露環境、暴露温度については  $D_a$  の評価を対象とした。海洋環境 1 では、漁港施設の干満帯の排水トラフ内に試験体を設置した。満潮時の試験体は海水に完全に没し、干潮時は大気に曝される。一方、海洋環境 2 の暴露場所は海岸部であり、汀線から最短で約 40m の距離の、強風時には飛来

表-1 要因と水準

要因	水準
セメント種類	普通(OPC)、低熱(LPC)、白色(W)ポルトランドセメント、高炉セメント B 種(BB)、フライアッシュセメント B 種(FB)・C 種(FC)、3 成分系セメント(NFS)、普通エコセメント(EC)
W/C	30% (暴露期間: 91 日~2 年) 40, 50% (暴露期間: 91 日~5 年)
暴露環境	塩水浸せき: 3%NaCl 水溶液 (暴露期間: 91 日~5 年) 海洋環境 1: 干満帯 (北海道網走鱒浦漁港) 海洋環境 2: 飛沫帯 (沖縄県国頭村海岸) (暴露期間: 91 日~3 年)
暴露温度	5, 20, 30°C (塩水浸せきのみ)

\*1 太平洋セメント(株)中央研究所研究開発 1 部セメント化学チーム 博士(工) (正会員)

\*2 太平洋セメント(株)中央研究所研究開発 1 部セメント化学チーム (正会員)

\*3 太平洋セメント(株)中央研究所研究開発 1 部セメント化学チーム リーダー 博士(工) (正会員)

表-2 セメントの化学分析値と密度

Cement	化学分析値(mass%)								密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
OPC	21.49	5.41	2.88	64.76	1.02	1.78	0.10	0.37	3.16
LPC	25.94	2.83	2.85	63.26	0.868	2.20	0.10	0.24	3.22
EC	16.62	7.30	3.51	60.60	2.16	3.98	0.41	0.05	3.17
W	23.34	4.80	0.16	66.02	0.81	2.66	0.00	0.09	3.05
BB	25.86	8.30	1.90	55.72	3.23	2.33	0.07	0.34	3.04
FB	27.90	8.81	2.81	52.00	0.91	1.48	0.16	0.44	2.94
FC	31.10	10.51	2.78	45.63	0.86	1.32	0.19	0.48	2.83
NFS	32.26	11.70	1.84	42.97	3.12	2.03	0.13	0.42	2.82

表-3 海洋環境暴露場所近辺の年平均気温(°C)<sup>1)</sup>

年	網走	名護
2003	6.3	22.9
2004	7.7	22.8
2005	6.9	22.5
2006	7.0	23.0
平均	7.0	22.8

塩分の多い環境である。表-3 に両暴露場所近辺における暴露に供した期間の年平均気温<sup>1)</sup>を示した。

## 2.2 使用材料と配合

本実験ではコンクリート試験体を評価対象とした。骨材の品質を表-4 に、コンクリートの配合を表-5 に示す。空気量については、練り上がり時の空気量が 4.5±1.0%となるよう化学混和剤を適宜添加して調整した。試験体の前養生は標準水中養生 28 日を基本とし、D<sub>e</sub>および空隙率の測定に対しては、91 日、1、2 年間まで標準水中養生した試験体も準備した。

## 2.3 測定項目とその方法

表-6 に測定項目と方法を示す。Fick の拡散方程式の解析解については、塩水浸せきおよび海洋環境 1 の場合には式(1)を、海洋環境 2 の場合には式(2)を用いた。

$$C(x, t) = (C_s - C_i) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) + C_i \quad (1)$$

$$C(x, t) = 2F_0 \left[ \sqrt{\frac{t}{\pi D_a}} \exp \left( -\frac{x^2}{4D_a t} \right) - \frac{x}{2D_a} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] + C_i \quad (2)$$

ここに、C(x, t) : 深さ x(m), 時刻 t(sec)における全 Cl<sup>-</sup>濃度(kg/m<sup>3</sup><sub>conc</sub>), C<sub>s</sub> : 表面における全 Cl<sup>-</sup>濃度(kg/m<sup>3</sup><sub>conc</sub>), F<sub>0</sub> : 飛来塩分量(kg/(m<sup>2</sup><sub>conc</sub>·sec)), C<sub>i</sub> : 初期含有全 Cl<sup>-</sup>濃度(kg/m<sup>3</sup><sub>conc</sub>), erfc : 補誤差関数, である。回帰分析では、Cl<sup>-</sup>が浸透していない領域の全 Cl<sup>-</sup>濃度の読み値を C<sub>i</sub> に与え、また、表面から数 mm の範囲で Cl<sup>-</sup>濃度分布に低下が認められる場合には、その部分の測定値を除外して回帰分析を行い、C<sub>s</sub>, F<sub>0</sub>および D<sub>a</sub>を算定した。

## 3 結果および考察

### 3.1 Cl<sup>-</sup>濃度分布の測定結果

Cl<sup>-</sup>濃度分布の測定結果の一例として、20°C塩水浸せきの環境下における OPC, LPC, BB, FB (W/C=50%) の Cl<sup>-</sup>濃度分布(暴露期間 91 日~5 年)を図-1 に示す。なお、この濃度分布は、EPMA 面分析結果から、骨材とペーストの化学組成の差を利用してペースト部分のみの Cl<sup>-</sup>濃度を抽出して得たものである<sup>2)</sup>。高炉スラグやフライアッシュは高遮塩性を付与するため、本結果において

表-4 骨材の品質

材料	品質
細骨材 (S)	静岡県小笠産陸砂 (表乾密度 2.64g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.44%)
粗骨材 1 (G1)	三重県藤原産石灰岩砕石 2005 (表乾密度 2.65g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.99%)
粗骨材 2 (G2)	茨城県岩瀬産砂岩砕石 2005 (表乾密度 2.60g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.99%)

表-5 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				
			W	C	S	G1	G2
30	46.0	4.5	160	533	749	0	889
40				400	799	975	0
50				320	830	1011	0

表-6 測定項目と方法

測定項目	方法
Cl <sup>-</sup> の濃度分布	JSCE G574-2005 EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案)に準拠
実効拡散係数 D <sub>e</sub>	JSCE G-571-2003 電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)に準拠
見かけの拡散係数 D <sub>a</sub>	3%NaCl 水溶液に所定期間浸せきさせたコンクリート試験体内部の Cl <sup>-</sup> の濃度分布測定値を、Fick の拡散方程式の解析解に回帰させて算定
空隙率	ASTM C 642 に準拠

も BB や FB の Cl<sup>-</sup>浸透深さが OPC や LPC の場合より小さいことが認められた。一方、表面濃度に注目すると、表面濃度は主に Cl<sup>-</sup>固定量の増減を反映して変化するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の多い BB や FB の Cl<sup>-</sup>固定能がここで示されるように多い結果となった。

### 3.2 解析解による D<sub>a</sub>の経時変化の評価について

塩水浸せきおよび干満帯の暴露環境の場合においては式(1)が D<sub>a</sub>と C<sub>s</sub>の回帰分析に用いられる。しかし、一般に式(1)は拡散係数および境界濃度が一定という条件下で得られる。そこで、図-1 のように表面濃度が変化する濃度分布に対し、式(1)を適用して得られる D<sub>a</sub>の理論的妥当性について以下の通り検証した。

時刻 t のみに依存して変化する拡散係数 D(t)についての拡散方程式は

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} \quad (3)$$

ここに、 $c_f$ : 空隙水中の自由 CI濃度( $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{sol}}$ ), である。時刻  $t$  を  $dT = D(t)dt$  によって  $T$  に変数変換すると、 $T$  は 0 から  $t$  までの  $D(t)$  の積分で得られ、さらにその間の  $D(t)$  の平均値を  $\bar{D}$  とすれば

$$T = \int_0^t D(z)dz = \bar{D}t \quad (4)$$

と表される。この変数変換により式(3)の拡散方程式は

$$\frac{\partial c_f}{\partial T} = \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} \quad (5)$$

となる。簡単のため初期濃度を 0 とし、表面の自由 CI濃度  $c_{fs}$  を一定とすれば、式(5)の解析解として以下を得る。

$$c_f = c_{fs} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{T}}\right) = c_{fs} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\int_0^t D(z)dz}}\right) = c_{fs} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\bar{D}t}}\right) \quad (6)$$

これは、拡散係数が時間依存で変化する場合でも、拡散方程式の解析解(式(6))は式(1)と同様になることを示しており、また、ある時刻  $t$  での濃度分布から式(1)の回帰分析で得られる拡散係数は、その時刻までの拡散係数の変動に対する平均値であることが分る。したがって、式(1)を用いて  $D_a$  の経時変化を評価することは妥当と言える。また、境界条件を流束の一定値として与えた場合、このときは式(2)と同型の  $T$  についての解析解が得られるため、式(2)についても  $D_a$  の経時変化の評価は可能となる。

次に表面濃度が変化する場合について検討する。ペースト中に存在する全 CI濃度は、空隙水中の自由 CI濃度と、水和物に固定される CI濃度の和である。固定 CI量  $C'_b$ ( $\text{kg}/\text{kg-cement}$ )と自由 CI濃度  $c_f$  との関係は吸着等温式として表され、これまでに、線形吸着式、あるいは Freundlich 式などの非線形吸着式の適用性が検討されている<sup>3)</sup>。ここでは、吸着等温式が線形で表されるものとし、その比例定数を  $R$ ( $=C'_b/c_f$ : 固定能)とする。このとき、コンクリートの空隙率を  $\varepsilon$  ( $\text{m}^3_{\text{sol}}/\text{m}^3_{\text{conc}}$ ), 単位セメント量を  $B$  ( $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{conc}}$ )とすれば、全 CI濃度は

$$C = BC'_b + \varepsilon c_f = (BR + \varepsilon)c_f = (BR + \varepsilon)c_{fs} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\bar{D}t}}\right) \quad (7)$$

と表される。ペーストの CI固定能は水和物量によって変化し、空隙率も水和の進行に従って減少するから、 $R$  および  $\varepsilon$  は時刻  $t$  の関数である。このことは、表面における空隙水中の CI濃度が一定であっても、全 CI濃度として表される表面濃度は水和の進行によって経時的に変化することを示している。したがって、本実験の塩水浸せきや干満帯での海洋暴露のように、共に空隙水の表面 CI濃度が一定 (=海水の塩分濃度) と考えられる場合には、全 CIの表面濃度が変化しても式(1)に基づいて拡散係数を評価することは可能と考えられる。

### 3.3 $D_a$ の経時変化に及ぼす各種要因の影響

#### (1) $D_a$ に影響を及ぼす諸因子

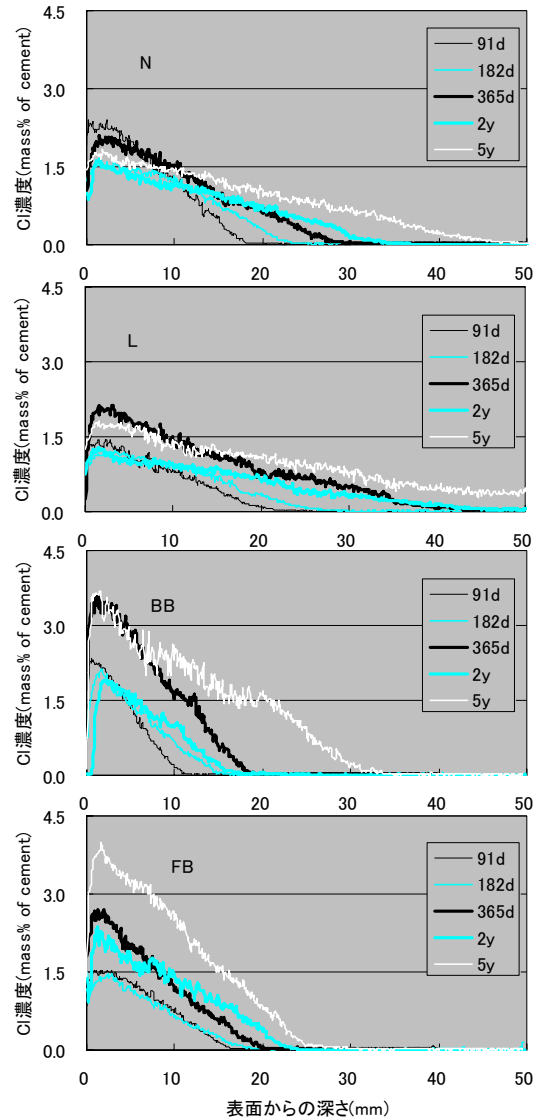


図-1 CI濃度分布測定結果の例 (W/C=50%, 塩水浸せき, 20°C)

回帰分析で算定された  $D_a$  の経時変化を図-2 に示す。図には、経時変化を浸せき時間のべき関数として回帰した曲線も併せて示した。

ここで、 $D_a$  に影響を及ぼす諸因子と  $D_a$  との関係について述べる。固定 CI量の吸着等温式が線形の場合、 $D_a$  は次のように表される。

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon(1 + RB/\varepsilon)} \quad (8)$$

一方、 $D_e$  は、空隙の構造因子( $\tau$ 及び  $\delta$ )により、

$$D_e = (\delta/\tau^2)\varepsilon D^* \quad (9)$$

ここに、 $D^*$ : CIの自己拡散係数。したがって、 $D_a$  は

$$D_a = \frac{1}{(1 + RB/\varepsilon)} \cdot \left(\frac{\delta}{\tau^2}\right) D^* \quad (10)$$

となる。式(10)のうち  $R$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta/\tau^2$  はセメントの水和度  $\alpha$  の増加によってそれぞれ増加, 減少, 増加する因子であるが、水和度  $\alpha$  は時刻の増加関数なので、 $R$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta/\tau^2$  の変動によって  $D_a$  は図-2 のような経時的な減少を示す

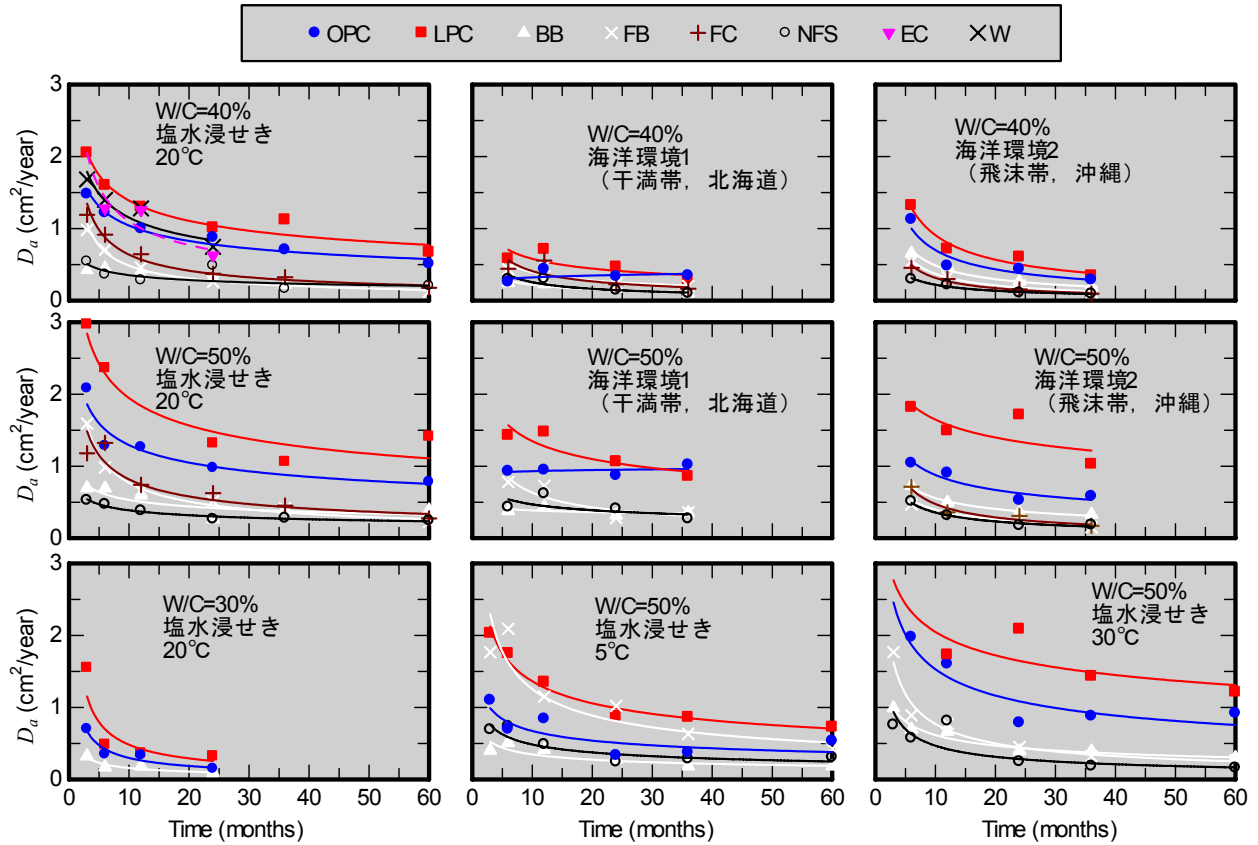


図-2 算定された見かけの拡散係数  $D_a$  の経時変化

ことになる。想定可能な範囲で各種条件とその変動によって変化する因子との対応関係を表-7 にまとめた。各種条件の作用による  $D_a$  の変化は、これらの条件と影響因子との対応によって定性的な評価が可能である。

表-7 各種条件と  $D_a$  の影響因子との対応

条件	条件の変化に対応する $D_a$ の影響因子
水和水度 $\alpha$	$R, \varepsilon, \delta/\tau^2$
W/C	$B, \varepsilon, \delta/\tau^2$
相組成	$R, \delta/\tau^2$
温度	$D^*$ , 水和水度 $\alpha$

## (2) 構造因子および相組成の作用

図-3 は、 $D^*$  の値 ( $2.03 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{sec}$ ) と、前養生 28 日で測定した  $D_e$  および  $\varepsilon$  とから式(9)に基づいて算定した構造因子  $\delta/\tau^2$  である。また、図-4 は、前養生期間 2 年間までの試験体から測定した OPC, BB, FB の  $\delta/\tau^2$  の経時変化である。図-3 に示されるとおり、高炉スラグを添加した BB, NFS の  $\delta/\tau^2$  は、OPC その他に比べて低位となった。一方、BB, NFS は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が多いことから、これらの  $R$  は大きいものと見積もれる。したがって、図-2 において、高炉スラグが添加されたセメントの塩水浸せきでの  $D_a$  の変化が、配合や暴露温度に関わらず他のセメントに対して常に低位であった理由として、この低位の  $\delta/\tau^2$  と高い  $R$  の両方の効果によるものと考えられた。フライアッシュについてみると、FB, FC の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は BB, NFS と同程度であるが、前養生 28 日における  $\delta/\tau^2$  がそれほど低くないため、浸せき 91 日の FB, FC の  $D_a$  は OPC と BB の中間に位置した。しかし、図-4 に示したとおり、フライアッシュの添加では、養生期間の増加、すなわち水和の進行により  $\delta/\tau^2$  が大きく低下するため、

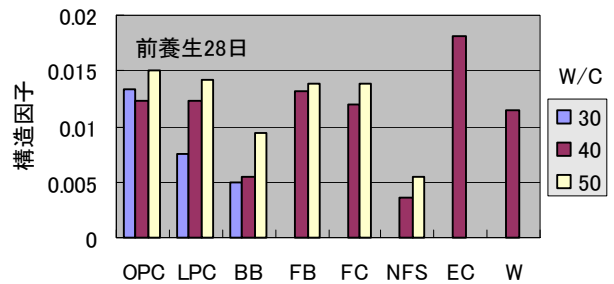


図-3 各セメントの構造因子 (前養生 28 日)

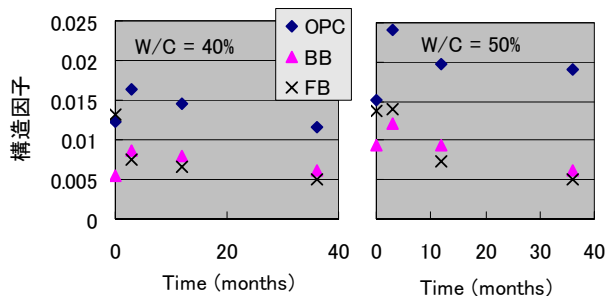


図-4 構造因子の経時変化 (OPC, BB, FB)

FB, FC の  $D_a$  は浸せき 5 年までにスラグ添加系の値に漸近した。EC についてみると、EC の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量も BB や FB

と同様に OPC より多くなっているが、EC の  $\delta/\tau^2$  は OPC より高いために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  量と  $\delta/\tau^2$  の効果が相殺されて  $D_a$  は OPC と同程度になった。W と LPC については、これらの  $\delta/\tau^2$  が OPC と同程度で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量が OPC より低いため、 $D_a$  は OPC より高くなった。

### (3) W/C の作用

W/C の作用についてみると、図-2 では W/C の低下によりどのセメントについても  $D_a$  の低下が認められた。W/C の減少は、 $B$  の増加、 $\varepsilon$  の減少に寄与し、また、図-3 から  $\delta/\tau^2$  の減少にも寄与することから、W/C の低下によって  $D_a$  が減少することが式(10)に基づき説明できる。

### (4) 温度の作用

温度の作用についてみると、 $D^*$  は高温ほど大きくなるので、温度の上昇により  $D_a$  は増加する。このことから、 $30^\circ\text{C}$  での  $D_a$  は  $20^\circ\text{C}$  より全体的に高く、 $5^\circ\text{C}$  での  $D_a$  は全体的に小さくなったことが理解できる。一方、温度の増加は水和の促進作用も伴うことになり、その結果  $D_a$  の経時変化による減少幅も大きくなる。この経時的減少幅を評価するために、 $D_a$  の経時変化をべき関数で回帰した結果を用いて、浸せき 6 ヶ月での  $D_a$  の減少率 ( $D_a$  の時間微分) を算定した。これを温度に対してプロットしたものを図-5 に示す。この結果から、N および L は、温度が高いほど水和によって  $D_a$  の経時的減少幅が大きくなることが認められた。 $5^\circ\text{C}$  および  $20^\circ\text{C}$  における FB の経時減少幅が大きいことについては、フライアッシュの水和は一般的に遅く、浸せき 6 ヶ月においても継続的に水和が進行しているためと解釈できる。ただし、 $30^\circ\text{C}$  において  $D_a$  の減少幅に変化が認められないことから、この温度でのフライアッシュへの水和促進効果は微小であったものと推察された。高炉スラグについても同様な考察を試みると、その水和の進行はフライアッシュと同様に遅いことを考慮すれば、FB の場合と同様な  $D_a$  の減少幅が期待されることになる。しかし、本実験結果では、どのような条件下においても、高炉スラグを添加した場合の  $D_a$  の経時変化は常に低位であった。こうした高炉スラグにおける  $D_a$  の挙動については、空隙構造や相組成の観点から今後さらに詳細な検討が必要と考えられる。

### (5) 海洋環境の作用

海洋環境 1 (北海道) の作用についてみると、この環境では暴露期間の年平均気温が  $7.0^\circ\text{C}$  と低く、 $D_a$  を低下させる作用が予想される。一方、干満帯の作用として、移流による Cl<sup>-</sup> の浸透促進により  $D_a$  が増加する効果も予想できる。しかし、塩水浸せき  $5^\circ\text{C}$  の結果と比較するとその差は小さかったことから、ここでの移流の効果は小さいものと推察された。海洋環境 2 (沖縄) では、年平均気温が  $22.8^\circ\text{C}$  であることから、温度の効果としては塩水浸せき  $20^\circ\text{C}$  と同等と言える。しかし、飛沫帯では試験

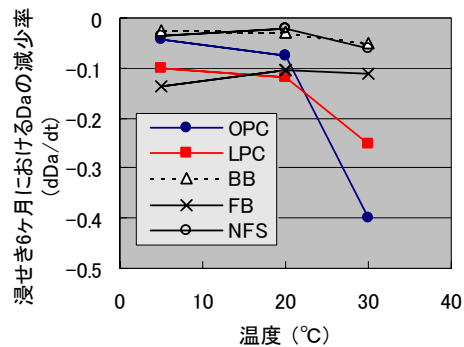


図-5 浸せき 6 ヶ月における  $D_a$  の変化率と温度の関係

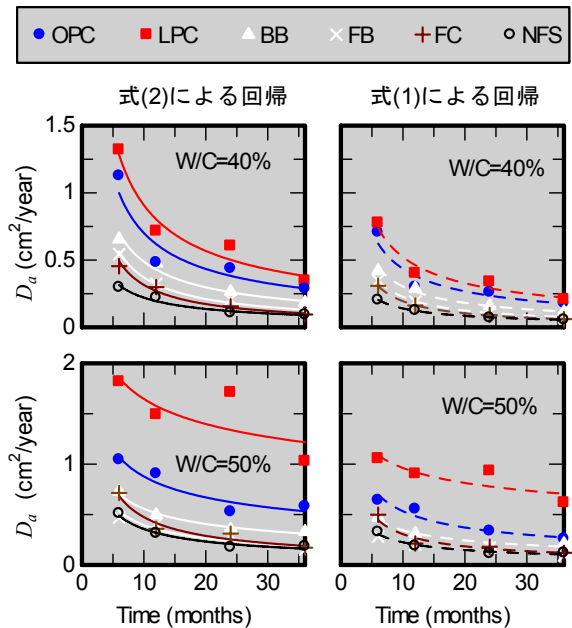


図-6 海洋環境 2 (飛沫帯) の濃度分布に対し式(1)および式(2)を用いて算定した  $D_a$  の経時変化

体内の相対湿度が塩水浸せきより低くなるため、飽水状態である塩水浸せきの場合より Cl<sup>-</sup> の浸透が遅くなり、一方で湿度低下で水和の進行が緩慢となるため  $R$  は低下する。この  $D_a$  に対しそれぞれ減少、増加といった相反する作用により、海洋環境 2 における  $D_a$  は塩水浸せき  $20^\circ\text{C}$  よりやや微減の範囲内になったものと考えられた。

本実験では、海洋環境 2 における  $D_a$  の回帰分析として、飛沫帯の境界条件に対応する式(2)を用いたが、比較として、式(1)を用いて  $D_a$  を算定した場合の結果を、式(2)の場合と比較して図-6 に示した。式(1)で得られた  $D_a$  はいずれの場合にも式(2)による  $D_a$  より低位となり、その減少率は最大でおよそ 4 割であった。もしこのような傾向が常に得られるならば、式(1)による飛沫帯での  $D_a$  の算定は危険側評価となる恐れがある。このように、同一のコンクリートであっても、境界条件の与え方によって  $D_a$  は相違し、また上述のとおり、環境条件によって  $D_a$  は複雑に変化するので、 $D_a$  の算定については、試験体の乾燥状態や飛沫帯塩分量等、様々なデータと併せ、これらを適切に考慮した  $D_a$  の算定手法の検討が必要と考える。

### 3.4 $D_a$ と $D_e$ の関係

$D_e$  の測定値の活用法としては、先述の  $\delta/\tau^2$  の算定の他に、予め実測によって求めておいた  $D_a$  と  $D_e$  の比を  $D_e$  の測定値に乗ずることにより  $D_a$  を予測するというものがある。 $D_a/D_e$  は式 (8) から  $\varepsilon$ ,  $R$ ,  $B$  によって与えられるが (ただし、固定  $Cl$  量  $C'_b$  と自由  $Cl$  濃度  $c_f$  との関係が線形との仮定に基づく)、 $\varepsilon$ ,  $R$ ,  $B$  は表-7 のとおり相組成や  $W/C$  等の諸条件によって変化するため、 $D_a/D_e$  はこれらの変動に従って変化する。加えて、上述のとおり  $D_a$  および  $D_e$  はそれぞれ経時的にも変化する。本実験の OPC および BB について、 $D_a$  における塩水浸せき期間と同一の前養生期間である  $D_e$  を対応させてその比  $D_a(t)/D_e(t)$  をとり、 $W/C$  に対してプロットしたものを図-7 に示す。水和度の増加は  $R$  の増加、 $\varepsilon$  の減少に対応するので、式(8)から、材齢が経過しても単純に  $D_a(t)/D_e(t)$  が減少するものではないと言える。一方  $W/C$  の増加は  $B$  の減少、 $\varepsilon$  の増加に対応し、この場合も  $W/C$  に対する  $D_a(t)/D_e(t)$  の挙動は、図-7 に示されるように複雑になることが式(8)から理解できる。

$D_a/D_e$  の実測値については、 $D_e$  の測定の促進試験的位置づけから、現実的には短い前養生期間の  $D_e$  に対して  $D_a$  の比が採取される。本実験における 2 年養生の  $D_a$  と 28 日養生の  $D_e$  の比  $D_a(2y)/D_e(28d)$  の値を図-7 に併せて示した。 $D_e(28d)$  は  $D_e(2y)$  に比べ大きいので、 $D_a(2y)/D_e(28d)$  は  $D_a(2y)/D_e(2y)$  より小さくなる傾向が、特に低  $W/C$  の場合に認められた。このことは、 $D_e$  と  $D_a/D_e$  を用いて  $D_a$  を予測する場合、電気泳動試験に供する試験体の前養生期間の適用範囲に注意を要することを示している。例えば、供用後数年経過した構造物のコアから  $D_e$  を測定し、 $D_a(2y)/D_e(28d)$  の比を用いて  $D_a$  を算定することは、見かけ上  $D_a$  を低く算定することになり、 $D_a$  の危険側評価となる恐れがあるものと考えられる。

## 4 まとめ

種々のセメント系材料・配合を用いて、相組成や空隙構造を変化させたコンクリートの見かけの拡散係数  $D_a$ 、実効拡散係数  $D_e$  を測定し、相組成、空隙構造、各種環境条件が  $D_a$ ,  $D_e$  に及ぼす影響を調査した。

- (1) 浸せき期間によって表面濃度が変化する  $Cl^-$  の濃度分布に対し拡散方程式の解析解を適用すること、および得られた  $D_a$  について浸せき期間に対する経時変化を評価することの理論的妥当性を示した。
- (2) 高炉スラグ微粉末(BFS)を添加したセメントでは、空隙の構造因子  $\delta/\tau^2$  が暴露初期から低く、高  $Al_2O_3$  含有率によって  $Cl^-$  固定能が高いことから、常に  $D_a$  が低位であり、この  $D_a$  に対する温度の影響は小さい。フライアッシュ(FA)を添加したセメントは、BFS を添加したセメント

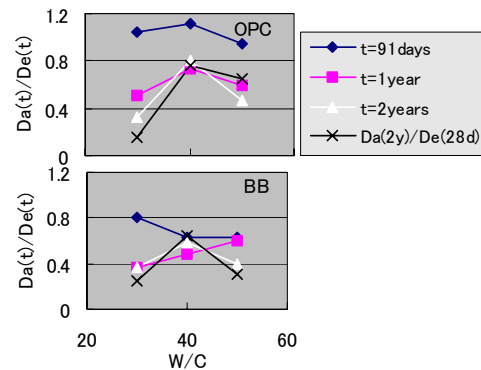


図-7  $D_a/D_e$  と  $W/C$  の関係

と同程度の  $Al_2O_3$  含有率であるものの、 $\delta/\tau^2$  が当初大きく、水和の進行に伴って BFS での値に漸近するため、 $D_a$  も暴露期間の経過に伴い BFS の  $D_a$  に漸近した。普通・低熱・白色セメントについては、 $Al_2O_3$  含有率に依存して  $D_a$  が変化した。普通エコセメントについては、高  $Al_2O_3$  含有率であるものの  $\delta/\tau^2$  が極めて大きいため、両者の効果の相殺により  $D_a$  は普通セメントと同等となった。

- (3) 干満帯 (北海道、年平均気温  $7.0^\circ C$ ) 暴露による  $D_a$  は室内浸せき  $5^\circ C$  と同程度となったことから、本実験での移流の効果は小さい。飛沫帯 (沖縄、年平均気温  $22.8^\circ C$ ) 暴露での  $D_a$  は室内浸せき  $20^\circ C$  と同程度であり、試験体内の相対湿度の低下による  $Cl^-$  の浸透速度の低下と緩慢な水和進行の両効果が相殺したものと考えられた。
- (4) 飛沫帯環境下における  $Cl^-$  の濃度分布に対し、境界条件を表面濃度とした解析解で  $D_a$  を算定すると、飛来塩分を境界条件とした場合よりも  $D_a$  が常に低位となり、危険側の  $D_a$  の評価となる恐れがある。境界条件に加え、環境条件によっても  $D_a$  は複雑に変化するので、これらを適切に考慮した  $D_a$  の算定手法の検討が必要と考える。

## 謝辞

海洋環境での暴露試験については、北見工業大学学長 鮎田耕一先生、技術専門官猪狩平三郎先生、専門技術長 岡田包儀先生、琉球大学工学部教授山田義智先生、その他関係各位に多大なるご協力、ご助言を頂きました。ここに深く謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 気象庁気象統計情報：  
<http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>
- 2) 森大介ほか：コンクリート中の塩化物イオン濃度プロファイル測定への EPMA の適用，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.867-872，2004
- 3) 細川佳史，山田一夫：既往の各種塩化物イオン固定量予測モデルについての比較検討，第 62 回年次学術講演会講演概要集，pp.1001-1002，2007.9