

論文 混和材を添加したコンクリートにおける塩化物イオン浸透に関する時間依存性に関する一考察

井口 重信*1

要旨: 筆者らは、これまでフライアッシュ等の混和材を添加したコンクリートについて塩水浸漬試験を実施し、塩化物イオンの拡散係数が経時的に変化することを報告してきた。この中で、拡散係数の時間変化は時刻 t の累乗で近似することで、実験結果と精度良く一致することを述べてきた。この拡散係数の時間依存性を表す係数 D_0 および k_D の組み合わせにより塩化物イオンの浸透停滞状況が表現可能となり、係数 k_D が大きいほど塩化物イオンが停滞する傾向となった。また、塩化物イオンの浸透を停滞させるためには混和材を添加することと適切な養生を行うことが必要条件であることが試験結果より明らかとなった。

キーワード: 塩化物イオン, 拡散係数, 混和材, フライアッシュ

1. はじめに

フライアッシュや高炉スラグ等の混和材を用いたコンクリートの場合、塩化物イオンの浸透が停滞する現象が見られることが報告されている¹⁾。一方で、これらの混和材を用いたコンクリートにおいて、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートよりも塩化物イオンの浸透が抑制される性質については、土木学会の標準示方書²⁾では Fick の第二法則による拡散方程式において拡散係数 D_a の値を小さくすることで一定程度考慮されているが、浸透が停滞する現象までは再現されていない。

そこで、筆者らは配合や養生条件等を変えた試験体を用いて塩水浸漬試験を実施し、これらの塩化物イオンの浸透状況を調査した。その結果、混和材を用いたコンクリートの一部において塩化物イオンが停滞するような現象を確認し、また、各浸漬時点ごとの塩化物イオン量と浸漬深さの関係を Fick の第二法則により近似して求まる拡散係数 D_a や表面塩化物イオン濃度 C_0 が、浸漬時間とともに減少する傾向が見られた。このことから塩化物イオンの停滞現象を Fick の第二法則に基づく拡散方程式で表すためには、拡散係数 D_a に経時変化を与えることで再現が可能なものと考えた^{3),4)}。この拡散係数 D_a の経

時変化の程度により塩化物イオンの浸透が停滞の程度が表現可能かどうか、実験結果をもとに検討を行ったので、以下にその概要を示す。

2. 塩水浸漬試験

2.1 試験の概要

フライアッシュや高炉スラグを混和材として添加したコンクリートを対象に、配合や養生条件を変えて、塩水浸漬試験を行った。配合は鉄道用ラーメン高架橋の柱を対象とした呼び強度が 27N/mm² でスランブフローが 50~60cm 程度の高流動タイプの配合 I、同じく鉄道用ラーメン高架橋の上層梁・スラブ等を対象としたスランブが 8~12cm 程度の普通コンクリートの配合 II、プレキャスト部材を対象とし呼び強度が 40N/mm² でスランブが 2~4cm 程度の配合 III の 3 種類を基本配合とした (表-1)。それぞれ基本の配合から混和材の添加量や、養生条件などをパラメータとして $\phi 100 \times h200$ mm の試験体を製作し、塩水浸漬試験を実施した。試験パラメータを表-2 に示す。塩水浸漬試験は 10% の NaCl 水溶液中に浸漬して行い、計測頻度ごとに取り出し、浸漬面からの深さごとに採取したコンクリート粉を蛍光 X 線装置により分析

表-1 コンクリート配合

配合名	シリーズ I					シリーズ II					シリーズ III		
	N	F	N	F20	F10	F30	F40	F20 I 種	F20外	F40外	N	B50+F10	F30
呼び強度(N/mm ²)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	40	40	40
W/C(W/B)	38%	46%(38%)	51%	61%(49%)	56%(50%)	63%(44%)	64%(38%)	61%(48%)	50%(42%)	53%(38%)	47%	114%(38%)	52%(35%)
セメント	450	360	298	246	268	239	234	231	298	298	297	123	267.8
単位重量 (kg/m ³)	混和材	—	90	—	61	30	102	156	58	60	119	—	41
	フライアッシュ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	205
	高炉スラグ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	水	170	165	152	149	149	150	150	140	149	159	140	140
	細骨材	825	817	766	751	766	697	627	766	699	635	799	759
	粗骨材	838	833	1075	1073	1072	1086	661	1099	1083	1057	1168	1109
混和剤	5.625 ^{※1}	5.625 ^{※1}	2.384 ^{※1}	2.456 ^{※1}	2.384 ^{※1}	2.387 ^{※1}	3.51 ^{※1}	1.734 ^{※1}	3.222 ^{※1}	3.573 ^{※1}	33 ^{※2}	41 ^{※2}	34.5 ^{※2}
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.64 ^{※3}	2.255 ^{※3}	2.506 ^{※3}
フレッシュ性状	スランブ	54.5×53.0	62.5×59.0	14.0	14.5	15.5	12.0	15.5	14.0	15.5	15.0	3.5	2.0
	スランブフロー(cm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	空気量 (%)	4	5.5	5.6	4.2	4.2	4.1	5.1	4.6	4.1	4.7	2.0	2.0
	打設時温度 (°C)	31	31	23	20	20	19	19	19	20	20	31.0	31.5
28日圧縮強度(N/mm ²)	64.2	55.9	32.7	39.0	35.2	37.3	39.2	33.3	40.0	42.4	53.6	53.8	

※1: 高性能AE減水剤 (標準型), ※2: 膨張剤, ※3: 減水剤

*1 東日本旅客鉄道 (株) 上信越工事事務所 工事管理室 工修 (正会員)

表-2 試験パラメータ

試験体名	配合名	混和材混合率	浸漬養生期間				
シリーズ I	I-N1	N	0%	1日(24時間)			
	I-N3			3日			
	I-N7			7日			
	I-F1	F	20%	1日(24時間)			
	I-F3			3日			
	I-F7R			7日 (+3週間のラップ養生。給水なし)			
試験体名	配合名	混和材混合率	FA種別	養生温度	養生日数	その他	
シリーズ II	II-1	F20	20%	II種	20℃	28日	
	II-3				10℃		
	II-4				30℃		
	II-5				7日		
	II-6				14日		
	II-23				浸漬前絶乾		
	II-9	F10	10%	20℃	28日		
	II-10	F30	30%				
	II-11	F40	40%				
	II-12	N	0%				
	II-13	F20 I種	20%				I種
	II-14	F20外	20%(外割)				II種
	II-15	F40外	40%(外割)				
	試験体名	配合名	混和材混合率				水中養生日数
シリーズ III	III-1	N	0%	7日	1ヶ月		
	III-4	B50+F10	60%				
	III-5	N	0%				
	III-8	B50+F10	60%	3日	3ヶ月		
	III-13	N	0%				
	III-14	N	0%				
	III-19	B50+F10	60%				
	III-20	B50+F10	60%				
	III-21	N	0%				
	III-22	F30	30%				
	III-23	N	0%	6ヶ月			

し、塩化物イオン量を計測した。塩水浸漬方法を図-1に、コンクリート粉の試料採取方法を図-2に示す。コンクリート粉は、浸漬面から供試体の深さ方向への所定距離において3箇所以上の箇所からドリルを用いて採取した。

2.2 塩水浸漬試験結果

浸漬面からの距離と塩化物イオン濃度との関係を図-3に示す。なお、図-3には、Fickの第2法則に基づく拡散方程式による近似曲線も合わせて示す。I-N1では塩化物イオンの浸透が790日目には40mmの位置まで進んでいるが、I-F7Rでは20mmの位置までしか進んでいない。また、III-14では12ヶ月までで50mmの位置まで塩化物イオンの浸透が進んでいるが、III-20では10mm程度の位置までの浸透でほとんど変化が見られない。このように、配合や養生の条件により、塩化物イオンの浸透状況が大きく異なることが分かった。

試験で得られた浸漬面からの距離とその位置での塩化物イオン量の関係を、式(1)に示すFickの第二法則による拡散方程式により近似し、拡散係数 D_a および表面塩化物イオン量 C_0 を算出すると、これらは浸漬時間 t による図-4のように経時変化する傾向が見られた。なお、図-4には後述する経時変化の近似式を合わせて示す。

$$C(x,t) = C_i + C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここに、 x : 浸漬面から全塩化物イオン濃度を測定した箇所までの距離(cm)

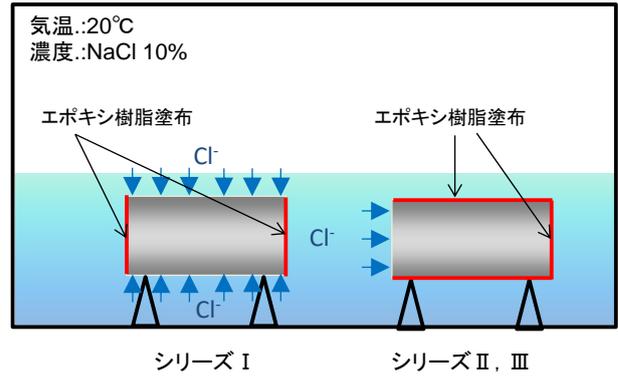
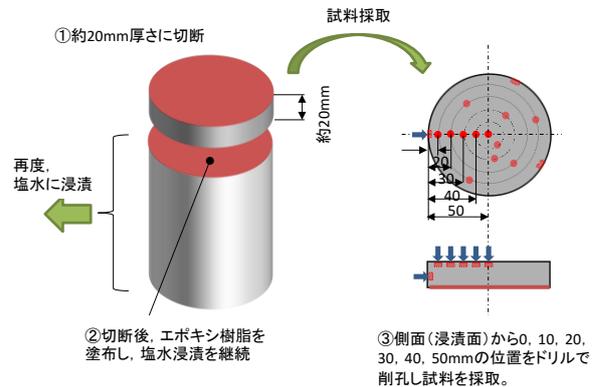
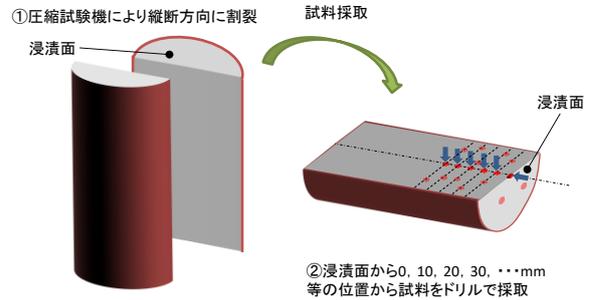


図-1 塩水浸漬方法



(a)シリーズ I



(b)シリーズ II, III

図-2 試料採取方法

- t : 供用期間(年)。(ここでは、浸漬期間(年))
- $C(x,t)$: 距離 x (年), 供用期間 t (年)において測定された全塩化物イオン濃度(kg/m³)
- C_0 : コンクリートの表面における全塩化物イオン濃度(kg/m³)
- C_i : 初期含有全塩化物イオン濃度(kg/m³)
- D_a : コンクリートの見掛けの拡散係数(cm²/年)
- $\operatorname{erf}(\)$: 誤差関数

拡散係数 D_a は浸漬時間 t の累乗で減少するような傾向が見られ、また、表面塩化物イオン濃度 C_0 は浸漬時間 t の経過とともに一定値に漸近していくような傾向が見られた。そこで、拡散係数 D_a については式(2)、表面塩化

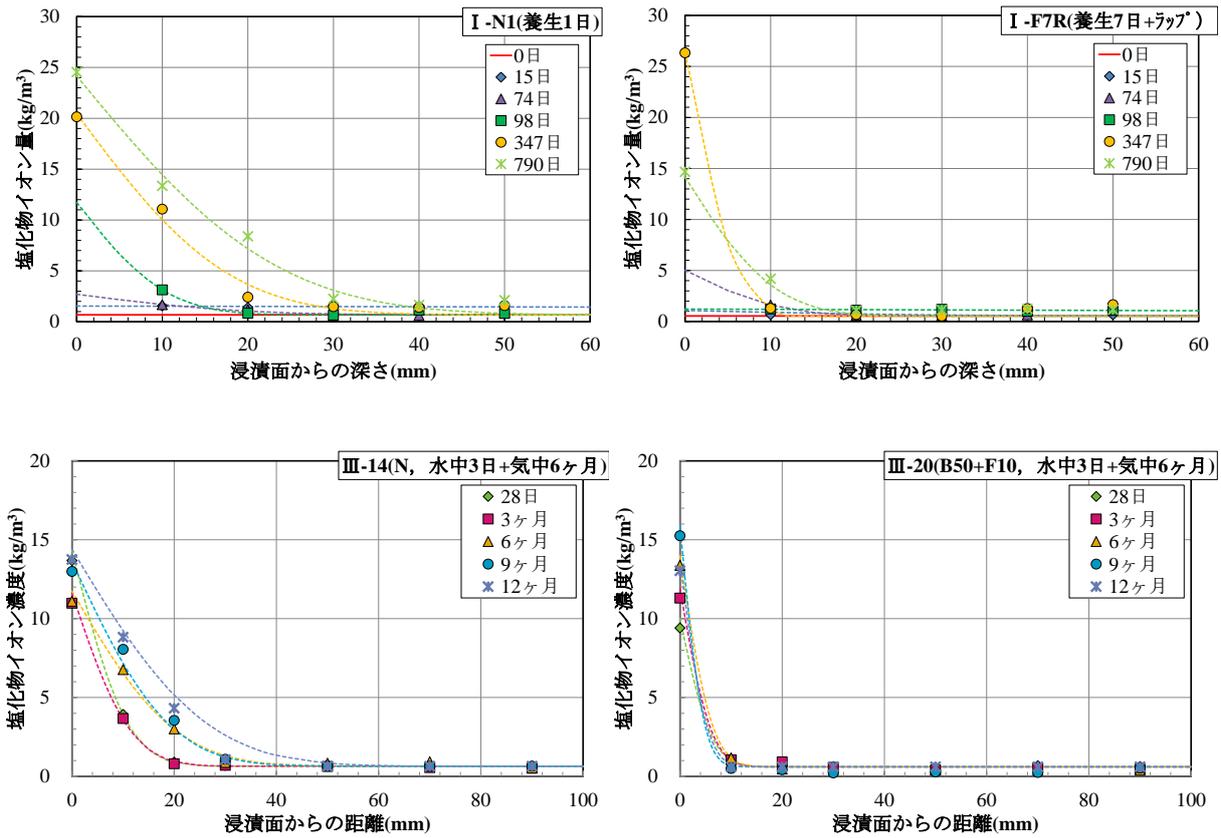


図-3 塩水浸漬試験結果

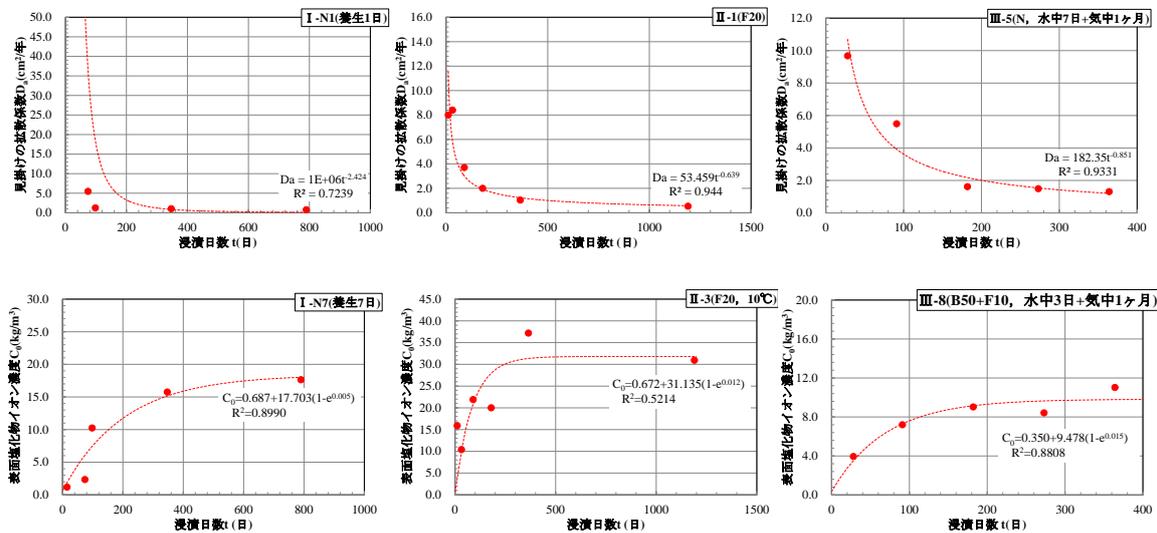


図-4 拡散係数 D_a と表面塩化物イオン濃度 C_0 の時間変化

物イオン濃度 C_0 については式(3)に示すような浸漬時間 t による時間変化を考慮すると、図-4 のように試験結果と良く一致する結果となった。

$$D_a(t) = D_0 \cdot t^{k_D} \quad (2)$$

ここに、 $D_a(t)$ ：浸漬時間による変化を考慮した見掛けの拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)

D_0, k_D ：拡散係数 D_a の時間依存性を表す係数

$$C_0(t) = C_i + C_u(1 - e^{-kc \cdot t}) \quad (3)$$

ここに、 $C_0(t)$ ：浸漬時間による変化を考慮した表面塩化物イオン濃度 (kg/m^3)

C_i ：初期含有全塩化物イオン濃度 (kg/m^3)

C_u, kc ：表面塩化物イオン濃度の時間依存性を表す係数

表-3 拡散係数 D_a 、表面塩化物イオン濃度 C_0 の時間依存性を表す係数 D_0 、 k_D および C_u 、 k_C

配合	試験体	見掛けの拡散係数 D_a $D_a(t) = D_0 \cdot t^{k_D}$		
		係数1	係数2	決定係数
		D_0	k_D	R^2
配合 I	I -N1	41.59	-0.617	0.724
	I -N3	314.280	-0.891	0.727
	I -N7	106.740	-0.787	0.888
	I -F7R	168.97	-1.121	0.491
配合 II	II -01	53.459	-0.639	0.944
	II -03	164.570	-0.791	0.871
	II -04	64.962	-0.678	0.840
	II -05	66.142	-0.614	0.758
	II -06	38.351	-0.647	0.834
	II -07	108.41	-0.818	0.885
	II -08	59.839	-0.630	0.927
	II -23	10788	-1.342	0.883
配合 III	III -1	89.47	-0.759	0.867
	III -4	35.95	-0.906	0.970
	III -5	182.35	-0.851	0.933
	III -8	80.927	-1.028	0.964
	III -13	115.65	-0.7772	0.864
	III -14	11.694	-0.334	0.533
	III -19	157.9	-1.206	0.982
	III -20	94.092	-1.198	0.967
	III -21	48.301	-0.958	0.964
	III -22	6.7292	-0.596	0.789

配合	試験体	表面塩化物イオン濃度 C_0 $C_0(t) = C_i + C_u(1 - e^{-k_C t})$			
		初期塩化物イオン濃度(kg/m ³)	係数1	係数2	決定係数
		C_i	C_u	k_C	R^2
配合 I	I -N1	0.674	18.990	0.014	0.155
	I -N3	0.754	23.767	0.004	0.862
	I -N7	0.687	17.703	0.005	0.899
	I -F1	0.645	35.830	0.001	0.900
	I -F3	0.510	23.064	0.002	0.826
	I -F7R	0.541	18.398	0.005	0.611
配合 II	II -01	0.585	26.359	0.027	0.633
	II -03	0.672	31.135	0.012	0.521
	II -04	0.611	29.861	0.009	0.198
	II -05	0.724	25.484	0.007	0.706
	II -06	0.738	24.014	0.024	0.532
	II -07	0.699	25.492	0.010	0.687
	II -08	0.684	31.616	0.010	0.543
	II -23	0.756	20.951	0.011	0.129
配合 III	III -1	0.432	8.033	0.019	0.379
	III -4	0.338	7.835	0.029	0.555
	III -5	0.495	9.768	0.018	0.316
	III -8	0.35	9.478	0.015	0.881
	III -13	0.464	8.730	0.038	0.532
	III -14	0.646	11.854	0.658	0.000
	III -19	0.349	11.779	0.015	0.799
	III -20	0.606	12.859	0.037	0.663
	III -21	0.537	12.597	0.012	0.746
	III -22	0.8	13.562	0.046	0.374
	III -23	0.592	12.079	0.718	0.000

試験結果より得られた拡散係数 D_a および表面塩化物イオン濃度 C_0 を式(2)および式(3)で近似する過程で得られた係数 D_0 、 k_D および C_u 、 k_C の値を表-3 に示す。拡散係数 D_a のほうは決定係数 R^2 が平均で 0.85 程度と比較的高くなったが、表面塩化物イオン濃度 C_0 については 0.54 程度となり精度が劣る結果となった。特に、III-14、III-23 などは浸漬日数が短い時点でのデータが不足していたことから相関が悪くなった。この点については今後の課題としたい。

3. 拡散係数 D_a のおよび表面塩化物イオン濃度 C_0 の経時変化を考慮した場合の塩化物イオンの浸透状況予測

式(2)および式(3)中の係数 D_0 、 k_D および C_u 、 k_C 値を変化させて各経時での拡散係数 D_a および表面塩化物イオン濃度 C_0 を求めて Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式で各経時での塩化物イオン濃度の分布を求めることで、実現に近い状況を再現できると考えられる。しかし、拡散係数 D_a および表面塩化物イオン濃度 C_0 の両者を変動させることは煩雑となることから、ここでは、一方を固定しもう一方の変数の影響を見ることにする。

図-5 に、拡散係数 D_a を一定 (係数 $D_0=1.0$, $k_D=-0.1$)

とし、表面塩化物イオン濃度 C_0 の経時変化のみを考慮した場合の塩化物イオン濃度の分布を示す。

係数 C_u の値については、値が大きいほど表面塩化物イオン濃度が大きくなる。一方係数 k_C については値が大きいほど早い時期に塩化物イオン濃度が浸透するが、10 年目あるいは 100 年目の時点ではほとんど影響がない。このことから、10 年、100 年といった長期的な塩化物イオンの浸透を考える際には係数 k_C についての影響は少なく、係数 C_u についても塩化物イオン濃度の絶対値には影響するが停滞、継続等への影響は小さいと考えられる。

図-6 に、表面塩化物イオン濃度 C_0 を一定 (係数 $C_u=20$, $k_C=0.01$) とし、拡散係数 D_a の経時変化のみを考慮した場合の塩化物イオン濃度の分布を示す。

係数 $k_D=1.0$ の場合には、いずれの場合でも塩化物イオンの分布が初期状態と変わらず塩化物イオンの浸透が停滞している傾向となった。係数 k_D の値が小さくなるにつれて停滞傾向が緩み浸透が塩化物イオンが内部へ浸透し続けるような傾向となった。係数 D_0 の値については、値が大きいほどより内部へ塩化物イオンが浸透する傾向となった。鎌田は、実環境における塩分浸透挙動を図-7 に示すように「浅部停滞」、「浅部継続」、「深部停滞」、「深部継続」と 4 つに分類しているが⁵⁾、これに倣えば、係

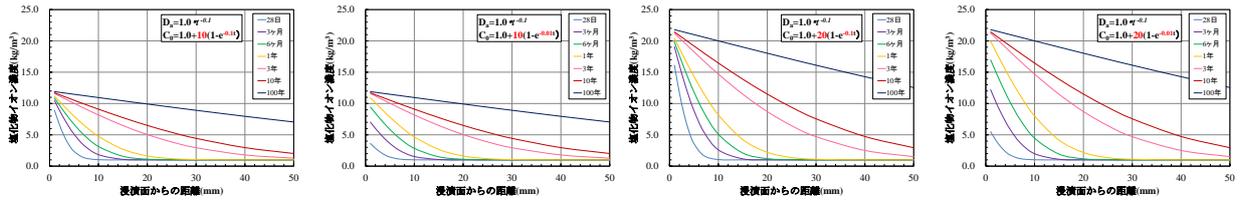


図-5 表面塩化物イオン濃度 C_0 の係数 C_u , k_c を変化させたときの塩化物イオンの浸透予測 (D_a = 一定)

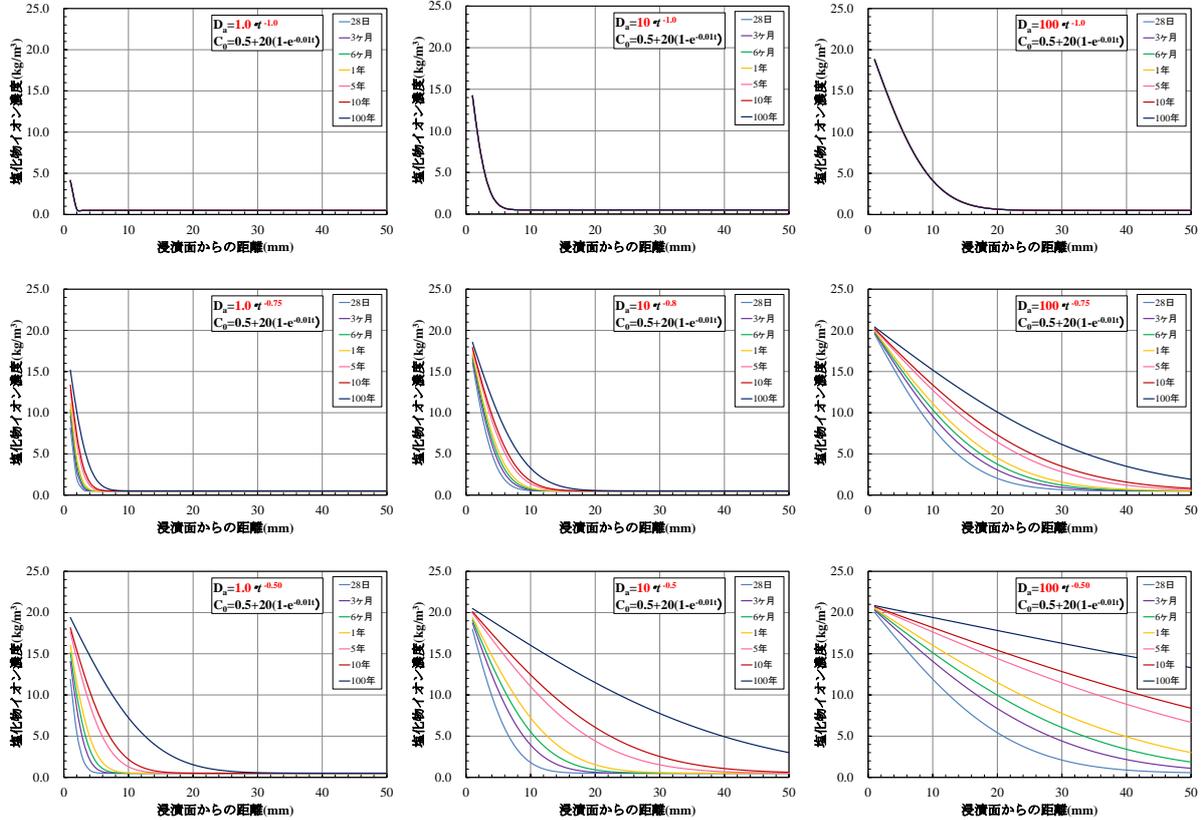


図-6 拡散係数 D_a の係数 D_0 , k_D を変化させたときの塩化物イオンの浸透予測 (C_0 = 一定)

数 D_0 が小さく係数 k_D が大きい場合が「浅部停滞」、係数 D_0 , k_D ともに小さい場合が「浅部継続」、係数 D_0 , k_D ともに大きい場合が「深部停滞」、係数 D_0 が大きく係数 k_D が小さい場合が「深部継続」になる結果となった。このことから、係数 D_0 および k_D の値の大小により塩化物イオンの浸透特性を良く再現できることが想定される。

4. 拡散係数 D_a の経時変化を表す係数 D_0 および k_D の与える影響

塩水浸漬試験により得られた拡散係数の経時変化を表す係数 D_0 と係数 k_D の値の関係を図-8 に示す。また、図-8 には、10 年後から 100 年後において全ての深さにおいて塩化物イオン量の増加が 0.1kg/m^2 以下であったものを「停滞」と定義し、「停滞」が生じる深さが 10mm, 30mm, 50mm の深さとなる場合のラインを合わせて示す。なお、「停滞」の深さの算出においては、表面塩化物イオン濃度 C_0 は一定 (係数 $C_u=20$, $k_c=0.01$) とした。

実環境における塩分浸透挙動			
【①浅部停滞】	【②浅部継続】	【③深部停滞】	【④深部継続】
表面からの距離	表面からの距離	表面からの距離	表面からの距離
移流浸透	移流浸透	移流浸透	移流浸透
○浅部で停滞	○浅部で停滞	×深部で停滞	×深部で停滞
拡散浸透	拡散浸透	拡散浸透	拡散浸透
○停滞	×継続	○停滞	×継続
✓高品質なコンクリートを作製 ✓適切な置換率で混和材を使用	✓高品質なコンクリートを作製 ✓OPC使用 ✓混和材低置換率	✓低品質なコンクリートを作製 ✓適切な置換率で混和材を使用	✓低品質なコンクリートを作製 ✓OPC使用 ✓混和材低置換率

図-7 実環境における塩分浸透挙動⁵⁾

まず、配合 I ~ III で比較すると、配合 III のものについては、そのほとんどが係数 k_D が大きい側に位置している。配合 III は配合 I と II が現場打設のコンクリートなのに対し、プレキャスト製品として養生管理を厳格に行えたため同配合でも品質が良いものだったために係数 k_D の大

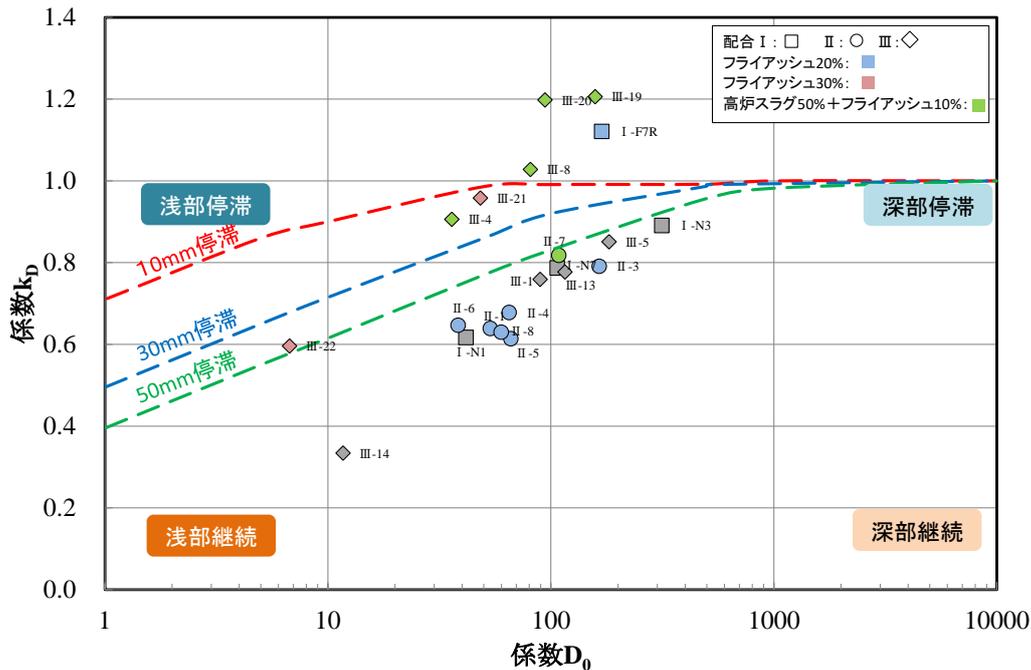


図-8 拡散係数 D_0 の係数 D_0 , k_D の関係と塩分浸透性状の関連について

きい側、すなわち「停滞」傾向側になったものと推測される。また、Ⅲ-5 とⅢ-14、Ⅲ-21 とⅢ-22 など同一配合でも気中養生期間が長かったものは左下つまり「浅部継続」側に、気中養生期間が短かったものは右上つまり「深部停滞」側に位置する傾向となった。このことは気中養生期間中に表層付近の乾燥が進み結果として養生による悪影響が出てしまったためと思われる。また、フライアッシュを添加した配合Ⅱの試験体でも、配合Ⅲの試験体や一部の配合Ⅰの試験体よりも下側にプロットがあることから、フライアッシュ等を添加しても適切な養生管理がなければ、停滞側から継続側へ推移することが、この図からも明らかとなった。

5. まとめ

混和材の添加量や養生条件を変えて製作した試験体に対して行った塩水浸漬試験の結果から、拡散係数の経時変化を累乗で定義して Fick の第 2 法則に基づく拡散方程式に塩化物イオン濃度を算出することで、以下のことが分かった。

- (1) 拡散係数 D の経時変化を示す係数 D_0 および k_D の組み合わせによって、「浅部停滞」、「浅部継続」、「深部停滞」「深部継続」といったような塩化物イオンの浸透性状の表現が可能である。
- (2) フライアッシュや高炉スラグといった混和材を添加することで、「深部継続」側の区分から「浅部停滞」側の区分に移すことができる。
- (3) フライアッシュや高炉スラグといった混和材を添

加しても適切な養生を行わなければ、「継続」側から「停滞」側の区分に移すことはできない。

謝辞：

本稿を執筆するにあたり、東京大学生産技術研究所岸利治教授には、貴重なご助言を頂いた。記して謝辞としたい。

参考文献

- 1) 高橋 佑弥ほか：実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査材齢の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.803-808，2010
- 2) 土木学会：2012 年制定コンクリート標準示方書 [設計編]，pp.148-157，2012
- 3) 井口 重信，松田 芳範：フライアッシュを混和材に用いたコンクリートの塩分浸透予測式に関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.70，No.1，pp.428-434，2016
- 4) 井口 重信，松田 芳範：フライアッシュを混和材に用いたコンクリートの遮塩効果に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.753-758，2016
- 5) 鎌田和久：コンクリート中の塩分浸透の停滞現象とその支配機構に関する包括的研究，東京大学博士論文，2016