

論文 流水による洗い流し作用を受けるコンクリート表面の塩化物イオン濃度の経時変化と洗い流し時期に関する基礎検討

富山 潤*1・金城 聡一郎*2・佐藤 智*3・渡瀬 博*4

要旨：沖縄県は、亜熱帯海洋性気候という年間を通して高温多湿環境にあり、さらに、四方を海に囲まれた島嶼環境であることから、冬季風浪や台風により海から大量の塩分が供給される塩害の厳しい環境である。飛来塩分がコンクリート構造物に付着し、浸透することで塩害劣化が進行する。したがって、コンクリート構造物の塩害を抑制するにはコンクリート表面に付着した塩化物イオンを内部へ浸透させないことが有効である。そこで本研究では、流水による洗い流し作用を受けるコンクリート表面の塩化物イオン濃度に対して蛍光 X 線分析装置を用いた測定を行い、洗い流し後の塩化物イオン濃度の経時変化に関する基礎検討を行った。

キーワード：塩害、付着塩分、洗い流し、洗い流し時期、蛍光 X 線分析

1. はじめに

沖縄県は、亜熱帯海洋性気候という年間を通して高温多湿環境にある。また、四方を海に囲まれた島嶼環境であることから、冬季風浪や台風により海から大量の塩分が供給される塩害の厳しい地域である。海から飛来する塩分（飛来塩分）がコンクリート構造物に付着し、浸透し、それが鉄筋位置に達することで塩害劣化が進行する。したがって、コンクリート構造物の塩害を抑制するにはコンクリート表面に付着した塩化物イオンを内部へ浸透させないことが最も有効である。

コンクリート表面に付着した塩化物イオンを内部へ浸透させない方法として、コンクリート表面の洗い流しがある。コンクリート表面の付着塩分の洗い流し効果に関する研究は、過去にも行われ、その効果が確認されている¹⁾²⁾。本研究では、低刺激な流水による洗い流し作用を受けるコンクリート表面の塩化物イオン濃度に対して、洗い流し直後の短期的な経時変化に着目した。そのため塩化物イオン濃度の測定は、洗い流し前と後で同じ場所で測定が即座に行える蛍光 X 線分析装置³⁾を用いた。

本研究では、品質がある程度一定な 60×300×300(mm)のコンクリート平板（JIS A 5371-2010, W/C=40%）を用いた試験室での基礎検討と、塩害の厳しい環境に建設されたコンクリート橋上部工を対象とした実環境での検討を行った。また、基礎的な検討結果に基づき、簡易的な浸透塩化物イオンモデルを構築し、洗い流し時期について、数値解析的な検討も行った。

洗浄水には、水道水から塩素イオンを除去したイオン交換水（以下、IEW: Ion Exchange Water）と IEW に洗浄効果が期待されるウルトラファインバブル⁴⁾以下、UFB）

を含ませた UFB 水を用い、両者の比較も行った。

2. 試験概要

2.1 測定器および洗浄水

(1) 蛍光 X 線分析装置

本研究では、コンクリート表面に付着した塩化物イオンの洗い流し作用に対して、短期的な塩化物イオン濃度の経時変化に着目した。このため、洗い流しの前と後で同じ場所をすぐに測定する必要がある。そこで塩化物イオンの測定は、前述したように水を使った洗い流し後でも洗い流し前と同じ場所で測定が即座に行える蛍光 X 線分析装置³⁾を用いた。

測定に用いた蛍光 X 線分析装置（測定原理：コンプトン散乱ノーマライゼーション法）を写真-1³⁾に示す。

蛍光 X 線分析法は、分析対象試料に 1 次 X 線を照射して含有元素の原子の内殻電子を励起し、内殻上に空孔が生じた不安定な状態から安定状態に戻る時に発生するそれぞれの元素に固有の波長（エネルギー）を持った蛍光 X 線を観測することによって、分析対象試料の含有元素を定性又は定量分析する方法である（図-1 参照⁵⁾）。



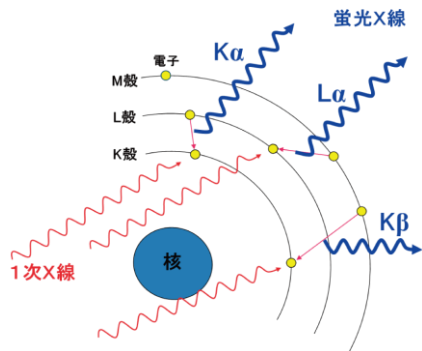
写真-1 蛍光 X 線分析計

*1 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース准教授 博士（工学）（正会員）

*2 （株）ホープ設計 技術管理部設計部 学士（工学）

*3 （株）ティ・エス・プランニング 代表取締役社長 （正会員）

*4 オリエンタル白石（株）技術本部 技術研究所所長 博士（工学）（正会員）



図一 1 蛍光 X 線の発生機構⁵⁾

(2) イオン交換水 (IEW: Ion Exchange Water)

本研究では、コンクリート表面の塩化物イオンの洗い流しに対して、コンクリート表面に残留した塩化物イオンの測定を行うため、洗浄水には、水道水に含まれる塩素を除去したイオン交換水を用いた。

(3) ウルトラファインバブル (UFB)

UFB とは、直径が 100 μm 以下の気泡 (ファインバブル) の中でも、直径が 1 μm 以下の超微細気泡のことをいい、肉眼で不可視、浮力がほとんどなく水中に長期間残存、負に帯電している、泡の内部気圧が 30 気圧 (約 3MPa)、表面張力が小さいなどの特性を持っている⁴⁾。また、UFB には洗浄効果、触媒効果、脱臭効果、微粒子吸着効果、生態活性効果、摩擦力低減効果などの効果も確認されている⁴⁾。

本研究では、UFB を「急激な減圧沸騰による連続キャビテーション方式」を採用している UFB ポンプユニット⁶⁾を用いて UFB 水を生成した。本ユニットは、1 パスで約 3 億個/ml の UFB を 20ml/min で生成することが可能であり、本研究では、10 パスで生成した UFB 水を用いた。

写真-2 にレーザー光線により UFB の確認を行った例を示す。左側のビーカーには UFB が存在するため、レーザー光が明瞭に現れている。それに対して、UFB が存在しない右側のビーカーにはレーザー光が現れていないのがわかる。

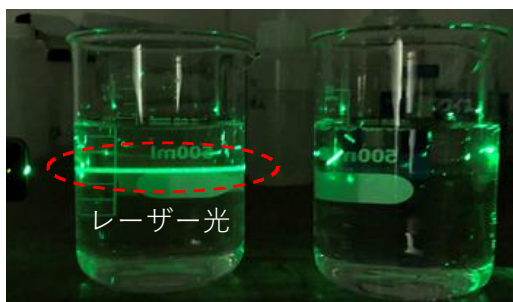


写真-2 レーザー光線による UFB の存在確認

2.2 試験体および実構造物の概要

(1) 試験体の概要

本研究では、品質がある程度一定な 60 \times 300 \times 300(mm) のコンクリート平板 (JIS A 5371-2010, W/C=40%) を用いた。写真-3 に実験に用いたコンクリート平板を示す。



写真-3 コンクリート平板

(2) 実構造物の概要

対象橋梁は平成 23 年 3 月に供用開始された 3 径間のポストテンション方式単純 PCT 桁橋であり、沖縄本島北部東シナ海側に位置する。図-2 に位置図を示す。また、写真-4 に対象橋梁の全景と図-3 に対象橋梁の断面図を示す。本橋梁は、ガーゼ拭き取り法により部位・部材ごとの塩害調査を行った橋⁷⁾あり、塩害の厳しい環境に建設されている。

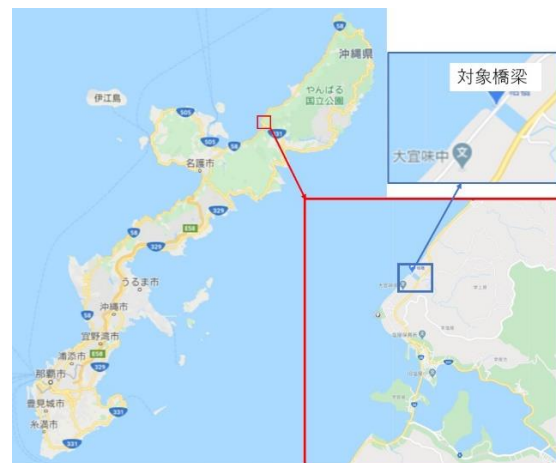


図-2 対象橋梁の位置図 (Google Map より)



写真-4 対象橋梁全景

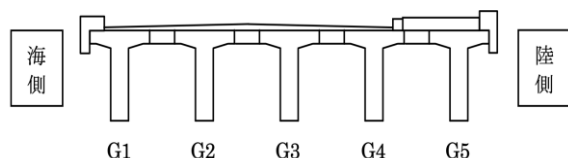


図-3 対象橋梁の断面図

2.3 洗い流し効果に関する実験概要

(1) 室内試験

水中に1日浸漬した2体のコンクリート平板の表面に霧吹きスプレーで塩水(10%)を図-4に示す測定器固定位置(5.5×4cm)に噴霧し、予備実験の結果、表面上乾燥状態と判断された表面水分率6%前後になるまで自然乾燥させ、供試体表面の塩化物イオン濃度測定を行う。測定器固定位置は中央の2箇所(図-5)とし、蛍光X線分析装置により、測定固定位置の約1×1cm(図中○印)の範囲に対して塩化物イオン濃度を測定する(写真-5)。なお、測定時間は1分とし、表面の塩化物イオン濃度の初期が5~6%程度となるよう予備実験により噴霧回数を決定(15回)し、表面濃度を調整している。

次に、ピーカー(200ml)を用い、100mlのIEWとUFB水で、2体のコンクリート平板の表面に対し#1、#2の測定器固定位置をゆっくり洗い流した(写真-6)。その後、表面水分率が6%前後になるまで自然乾燥させ、蛍光X線分析装置により塩化物イオン濃度を測定した。

洗い流しを4回繰り返し、コンクリート表面の塩化物イオンの経時変化を整理し、IEWおよびUFB水の洗い流し効果を比較した。なお、本研究では、洗い流しとして、低刺激な流水によるものを想定した。

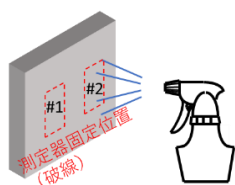


図-4 塩水噴霧(15回)

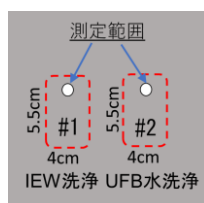


図-5 測定器固定位置



写真-5 測定状況



写真-6 洗い流し方法(例)

(2) 実構造物を対象とした試験

測定箇所は、南側端部(写真-4の手前側)の海側から2番目の桁(G2桁)に対して、端部から1m付近の2箇所を対象に洗い流しを行った(写真-7)。洗い流しの

測定方法は、室内試験と同様に、100mlのIEWとUFB水で、測定箇所を選定したそれぞれの位置を洗い流し(写真-8)、表面水分率が6%前後になるまで自然乾燥させる。その後、蛍光X線分析装置により塩化物イオン濃度を測定する(写真-9)。これを5回繰り返した。

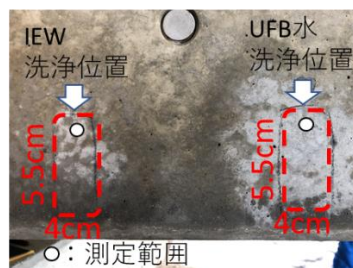


写真-7 洗い流し位置(左:IEW,右:UFB水)



写真-8 洗い流し状況



写真-9 測定状況

3. 洗い流し時期に対する数値解析的検討

コンクリート表面の塩化物イオン濃度の洗い流し時期について、かぶり3cm、水セメント比(W/C)40%の仮想的なコンクリート構造物に対して、数値解析的検討を行った。

3.1 基礎式

洗い流し時期の数値解析的な検討では、飛来塩分量を仮定(塩害環境の仮定)し、コンクリート表面に付着した塩化物イオンが内部へ浸透する挙動を、有限要素法により離散化した非定常拡散方程式を解いているが、洗い流し作用を受けた後は、コンクリート表面の塩化物イオンの値を低減させることで洗い流し作用を表現する。

非定常拡散方程式を式(1)に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 C は塩化物イオン濃度(kg/m³)、 D は見掛けの拡散係数(m²/hr)、 t は時間(hr)、 x は位置(m)である。

また、飛来塩分が浸透する面での境界条件として、以下の式を仮定した。

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = -\alpha(C - C_e) \quad (2)$$

ここで、 n は浸透面の法線ベクトル、 α は物質伝達係数(m/hr)、 C_e は浸透塩化物イオン濃度(kg/m³)と定義する。

浸透塩化物イオン濃度 C_e は、飛来塩分量とコンクリー

トの配合や品質などで決まると考えられるが、本研究では、後述する塩害環境を想定した飛来塩分量の値を用いた。また、物質伝達係数 α については、次の常微分方程式を解き、後述する塩化物イオン浸透試験の結果から推定する。なお、式(3)を解いた解は式(4)となる。

$$\frac{dC}{dt} = -\alpha(C - C_e) \quad (3)$$

$$C = Ae^{-\alpha t} + C_e \quad (4)$$

ここで、 A は測定初期の表面の塩化物イオン濃度である。

3.2 塩化物イオン浸透試験と物質伝達係数の推定

前述のコンクリート平板と同じタイプの試験体の2箇所に対して、塩化物イオンの浸透現象が主として濃度拡散に支配されるよう水中に1日浸漬し、その後、表面水が乾燥した状態で、霧吹きスプレーを用い塩水（10%）を噴霧し、5分毎に表面の塩化物イオンを測定する。

得られた結果をもとに、式(4)を回帰分析することで、物質伝達係数 α が求まる。なお、測定中は塩化物イオンの供給はないため $C_e = 0$ である。

次に、得られた値の平均値に対して、回帰曲線を求めた。その結果、今回の実験結果から物質伝達係数 α は、0.38程度であった。今回の結果については、コンクリートの配合、品質および含水状態や付着塩分量などの影響を受けると考えられるため、今後も継続して検討を行う。

図-6に得られた結果と回帰曲線をあわせて示す。なお、図中の塩化物イオン濃度は、蛍光X線分析装置から得られる値(%)にコンクリートの単位体積重量(2300kg/m³)を乗じて得られた値である。

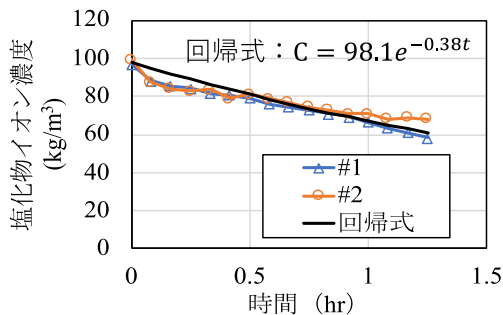


図-6 浸透実験および回帰曲線

4. 試験結果および考察

4.1 室内試験

図-7に試験から得られた洗い流し回数と塩化物イオン濃度の関係を示す。

これらの結果から、今回の室内試験条件の範囲では、IEWとUFB水の洗い流し効果に違いは確認できず、同等の洗い流し効果であることが確認された。

また、式(5)で定義する洗い流し率 $R(\%)$ の累計を図-8に示す。この結果より、1回の洗い流しにより、60%程

度の塩化物イオンが洗い流されていることがわかる。

今回はひとつの洗い流し方法のみの検討であるが、これらの結果をもとに、繰り返し数や1回の洗浄水の量を増やすなど、より効果的な洗い流し方法の検討が可能であると考えられる。

このように蛍光X線分析装置を用いることで、コンクリート表面の塩化物イオン濃度の洗い流し効果の定量的な検討が可能であることがわかる。今後も検討を継続する。

$$R(\%) = \frac{C_i - C_{i+1}}{C_{int}} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 C_{int} は表面の塩化物イオン濃度の初期値、 C_i は洗浄回数 i の塩化物イオン濃度(%), C_{i+1} は洗浄回数 $i+1$ の塩化物イオン濃度(%)である。

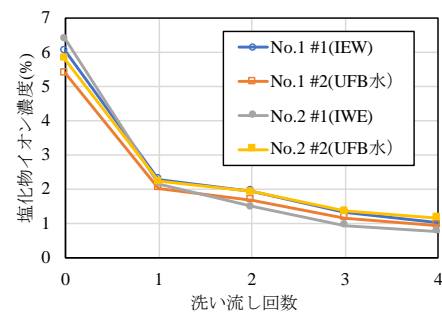


図-7 洗い流し回数と表面の塩化物イオン濃度

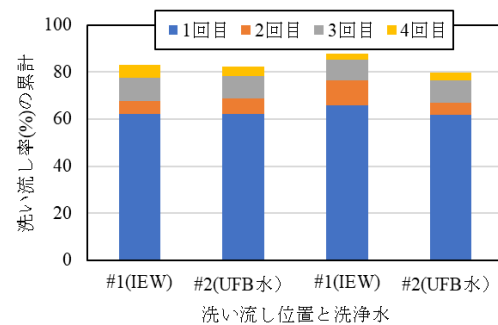


図-8 洗い流し率の累計

4.2 実構造物を対象とした試験

図-9に洗い流し回数と塩化物イオン濃度の関係を示す。また、図-10に洗い流し率 $R(\%)$ の累計を示す。これらの結果から、実構造物を対象とした洗い流しは、IEWに比較し、UFB水による洗い流し効果の優位性がわずかにみられる。しかし、洗い流し回数を繰り返すと同程度の塩化物イオン濃度に収束した。

構造物の塩化物イオンの測定は、写真-9に示すように、側壁に押し付けて行うため、試験室での計測に比べ、不安定となる。このため、測定位置がわずかにずれている可能性もある。つまり、今回の結果は測定位置のズレなど誤差を含んでいる可能性があり、室内試験同様、IEW

および UFB 水の洗い流し効果には違いがない可能性があり、今後、詳細に検討を行う必要がある。

しかし、ここで着目すべきことは、1 回目の洗い流し率である。室内試験では、1 回目の洗い流し率は 60%程度あったのに対して、実構造物では 30%弱と試験室の半分程度である。これは、実構造物では常に塩化物イオンが供給される環境であることや乾湿繰り返し作用が長期間続いており、塩化物イオンの乾燥に伴う結晶化や化学的な固定化など、室内試験に比較し、洗い流されにくい条件であったと推察される。

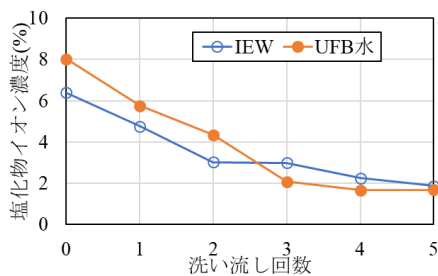


図-9 洗い流し回数と表面の塩化物イオン濃度

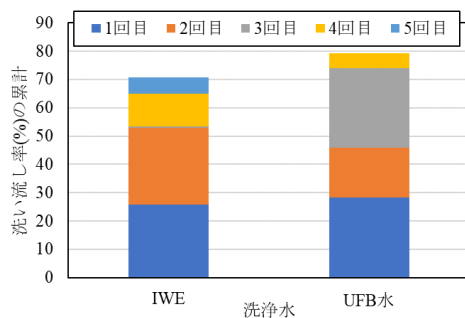


図-10 洗い流し率の累計

5. 洗い流し時期に対する数値解析的検討結果

飛来塩分が常に供給される環境では、1 回の洗い流しの効果がどの程度継続されるかを知ることが重要であると考え。そこで、本研究では、コンクリート表面の塩化物イオンの洗い流し時期について、かぶり 3cm、水セメント比(W/C)を室内試験で用いたコンクリート平板と同じ 40%に想定したコンクリート構造物に対して、洗い流し時期について数値解析的検討を行った。

洗い流しサイクルとして、1年、半年、2ヶ月、1ヶ月の 4 ケースを想定し、洗い流し後のコンクリート表面の塩化物イオン濃度は、完全に洗い流されるとしたケース (ケース 1) と、実構造物の試験結果より、最大値の 30%まで洗浄されるケース (ケース 2) を考えた。比較には、鉄筋位置の塩化物イオン濃度が、腐食発生限界濃度 (2.2kg/m³) に達する期間について比較を行った。なお、腐食発生限界濃度は、水セメント比から算出した⁸⁾ また、塩害環境は飛沫帯を想定した。表-1 に解析に用いた諸

条件を示す。図-11、図-12 および図-13 に洗い流しのなしの場合を、ケース 1 およびケース 2 の計算結果の一例として、1 年毎の洗い流しに対する、コンクリート表面、表面から 1mm および鉄筋位置での塩化物イオン濃度の経時変化を示す。これらの結果より、洗い流し作用を受けたコンクリートでは、コンクリート表面と表面から 1mm の深さの塩化物イオン濃度は、洗い流し後、濃度が下がっているのがわかる。しかし、鉄筋位置では、洗い流しの影響を見ただけからは判断できない。

表-2 にケース 1 およびケース 2 の計算結果として、腐食発生時期(発錆開始(年))および、洗い流しなしの場合の腐食発生時期からの発錆遅延率(%)を示した。

想定した飛沫帯という厳しい塩害環境およびコンクリートの条件の範囲内の結果では、1 年毎の洗い流しでは、ほとんど鋼材腐食抑制に対する効果が期待できないが、半年毎では、ケース 1 で 1.74%、ケース 2 で 1.21% 鋼材腐食時期を遅らすことができ、2 ヶ月毎の洗い流しでは、ケース 1 で 5.44%、ケース 2 で 5.38% 鋼材腐食時期を遅らすことができている。これらを月で示すと、それぞれ約 6 ヶ月および約 4 ヶ月である。また、1 ヶ月毎の洗い流しでは、計算期間の 10 年以内には鉄筋の腐食は起こらなかった。

今回の結果から、洗い流し作用に対するコンクリート表面の塩化物イオン濃度を蛍光 X 線分析装置を用いて定量的に評価でき、流水程度の刺激の少ない洗い流しでもコンクリート表面の塩化物イオン濃度を 30%程度低減させることができることがわかった。さらに、数値解析的に効果的な洗い流し時期をある程度予測可能であることがわかった。しかし、これらの結果は、塩害環境、3.2 節で検討した境界条件、コンクリートの配合、品質、洗い流し方法などにより異なると考えられ、今後も検討を進める予定である。また、UFB 水による塩化物イオンの洗い流し効果についても引き続き検討を行う。

表-1 解析に用いた諸条件

項目	条件	備考
W/C(%)	40	
かぶり(cm)	3.0	
浸透塩化物イオン濃度 C_e (kg/m ³)	13kg/m ³	塩害環境として、飛沫帯を想定
見掛けの拡散係数 (m ² /hr)	2.86×10 ⁻⁹	W/C から算出 ⁸⁾
物質伝達係数(m/hr)	0.38	3.2 節より
腐食発生限界塩化物イオン濃度 (kg/m ³)	2.2	W/C から算出 ⁸⁾
時間刻み(hr)	10	予備解析より
計算期間(年)	10	

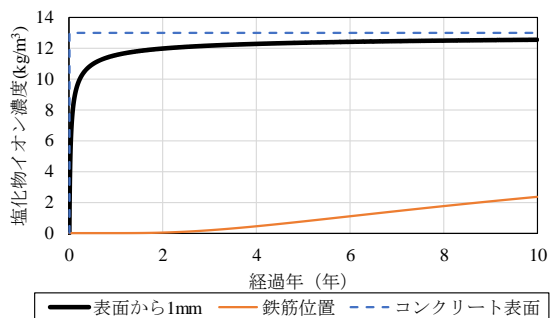


図-11 洗い流しなし

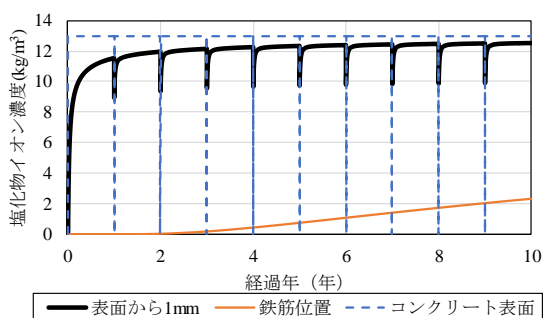


図-12 洗い流し時期1年毎(ケース1)

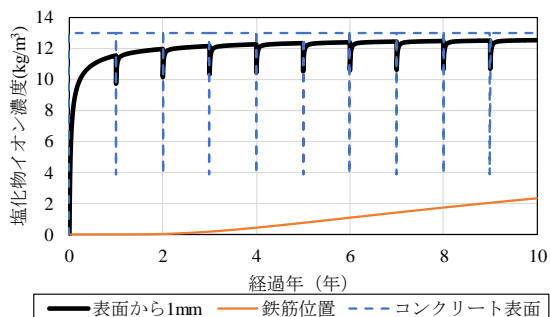


図-13 洗い流し時期1年毎(ケース2)

表-2 解析結果

洗浄時期	ケース1		ケース2	
	発錆開始(年)	発錆遅延率(%)	発錆開始(年)	発錆遅延率(%)
なし	9.48	0.00	9.48	0.00
1年毎	9.56	0.89	9.53	0.61
半年毎	9.64	1.74	9.59	1.21
2ヶ月毎	9.99	5.44	9.99	5.38
1ヶ月毎	発錆なし	—	発錆なし	—

6. まとめ

本研究で得られた知見と今後の課題を以下に示す。

- (1) 洗い流し作用に対するコンクリート表面の塩化物イオン濃度を蛍光X線分析装置を用いて定量的に評価できた。また、低刺激な流水(100ml)程度の洗い流しでもコンクリート表面の塩化物イオン濃度を30%程度まで低減可能であることがわかった。
- (2) 数値解析的に効果的な洗い流し時期をある程度予測可能であることがわかった。しかし、これらの結果は、塩害環境、3.2節で検討した境界条件、コンクリートの配合、品質、洗い流し方法などにより異なると考えられ、今後も検討を進める予定である。
- (3) UFB水による塩化物イオンの洗い流し効果について、今回はIEWとの明確な優位性は確認できなかったが、実構造物の結果から可能性はあると判断できるため、洗い流し方法など引き続き検討を行う。

謝辞：UFB水の製造者は、マルヤマエクセル(株)社より提供頂いた。測定に関しては、オリンパス(株) 篠村和美氏に協力頂いた。また、琉球大学工学部工学科藍檀オメル教授および須田裕哉助教から有益なご意見を頂いた。ここに記して感謝の意を述べる。

参考文献

- 1) 山下實生, 下村匠, 山田文則: 飛来塩分の影響を受けるコンクリートの表面塩分に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1011-1016, 2007.
- 2) 椿龍哉, 定月良倫, Hohamed Ibahim EL-DESOUKY: コンクリート表面に付着した塩化物の表面流水による洗い流し, Cement Science and Concrete Technology, No.65, pp.384-391, 2011
- 3) オリンパスホームページ: <https://www.olympus-ims.com/ja/vanta/> (閲覧日:2020年1月14日)
- 4) ファインバブル学会連合: <http://www.fb-union.org/>
- 5) 一般社団法人 日本分析機器工業会ホームページ: X線分析法の基礎と応用, <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/foundation/> (閲覧日:2020年1月14日)
- 6) 株式会社丸山製作所ホームページ: <https://premium.ipros.jp/maruyama/product/detail/2000380552/> (閲覧日:2020年1月14日)
- 7) 富山潤: コンクリート橋上部工に付着する飛来塩分に関する数値解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.874-879, 2014
- 8) 土木学会: コンクリート標準示方書(2017年制定), 設計編, 2017