

論文 浸せき方法の違いが塩化物イオンの浸透停滞挙動に及ぼす影響

鎌田 知久*1・岸 利治*2

要旨：塩水への浸せき方法の違いが塩化物イオンの浸透停滞挙動に及ぼす影響を検討するため、普通セメントならびにフライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートに対して、連続浸せき及び乾湿繰り返しによる塩水浸せき試験を実施した。その結果、乾湿繰り返しを行った供試体では、乾湿サイクルの経過につれて、質量が減少傾向に転じるものもあったが、特に混和材を用いた供試体において、連続浸せきと比べて塩化物イオンの浸透停滞位置が深くなることを確認した。乾湿繰り返しでは、連続浸せきよりも多量の塩化物イオンが供給されたことが影響していると考えられる。

キーワード：塩化物イオン、乾湿繰り返し、浸透停滞、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末

1. はじめに

フライアッシュや高炉スラグ微粉末等を混和したコンクリートは、適切な配合設計や施工・養生により、極めて優れた遮塩性能を発揮することが知られている¹⁾。また、近年の調査研究²⁾により、フライアッシュを混和した護岸構造物において、材齢が経過しているにも拘わらず、塩化物イオンの浸透深さが変化していないことが確認されるなど、示方書³⁾の塩害照査で扱われている拡散則を適用することのできない停滞現象の存在が明らかになりつつある。本現象の理解は、混和材の利用促進だけでなく、示方書における照査方法の合理化の観点からも、重要であると考えられる。

著者らはこれまでに、主に室内試験において、NaCl濃度10%の水溶液中に連続浸せきさせた状態のコンクリート供試体で、塩化物イオンの浸透が停滞することを確認している⁴⁾。これは、実環境における海中部を想定した条件であるが、鋼材の腐食リスクを考えると、酸素の供給量が少ない海中部よりも、干満帯や飛沫帯など、海水や降雨による乾湿繰り返し作用を受ける環境に着目した議論がより重要となる。さらに、上述した護岸構造物の調査箇所は飛沫帯であることから、海中部のような常時海水に浸っている箇所だけでなく、乾湿繰り返し作用を受ける環境下でも、塩化物イオンの浸透が停滞する可能性は高いと考えられる。

そこで本研究では、浸せき方法の違いが塩化物イオン

の浸透停滞挙動に及ぼす影響を検討するため、種々の材料を用いたコンクリート供試体に対して、連続浸せき及び乾湿繰り返しによる塩水浸せき試験を実施した。

2. 実験概要

2.1 コンクリート供試体の作製

本研究で用いたコンクリート供試体の配合を表-1に、使用材料の物性値を表-2に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント(C)を使用し、混和材には、フライアッシュ(FA)と高炉スラグ微粉末(BFS)を使用した。水粉体比は50%とした。フライアッシュは、内割で20%置換し、高炉スラグ微粉末は、内割で50%置換した。φ100×200mmの円筒型枠に打込み、91日間の封緘養生を与えた。養生後は、図-1に示すように、水冷式カッターを使用して、供試体の上下端25mmを切断除去し、さらに4分割した。その後、塩化物イオンの浸透面以外の4面に対してエポキシ樹脂を3層被覆した。

2.2 空隙構造分析

養生後の供試体の空隙構造を把握するため、水銀圧入法による空隙構造分析を実施した。骨材が混入しないように留意して、供試体の中心部から、一辺が5mm程度の立方体になるように粉碎加工した試料を2g程度採取した。採取した試料は24時間アセトンに浸せきさせた後、D-dry法により24時間真空乾燥させた。測定最小径は10nmとし、累積空隙容積と空隙径分布を測定した。

表-1 コンクリートの配合

記号	W/B (%)	s/a (%)	単体量 (kg/m ³)					
			W	C	FA	BFS	S	G
N50	50	45.5	175	350	-	-	797	970
F50		45		280	70	-	743	1000
B50		45		175	-	175	785	974

*1 東京大学 生産技術研究所 助教 工博 (正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 教授 工博 (正会員)

表-2 使用材料の物性

セメント	普通ポルトランドセメント (C), 密度: 3.15g/cm ³ , 比表面積 3490cm ² /g
混和材	フライアッシュ (FA), 密度: 2.21g/cm ³ , ブレーン値: 3400cm ² /g
	高炉スラグ微粉末 (BFS), 密度: 2.91g/cm ³ , ブレーン値: 4250cm ² /g
細骨材	砂岩砕砂 (S), 密度: 2.62g/cm ³ , 吸水率: 2.10%
粗骨材	砂岩砕石 (G), 密度: 2.66g/cm ³ , 吸水率: 0.79%

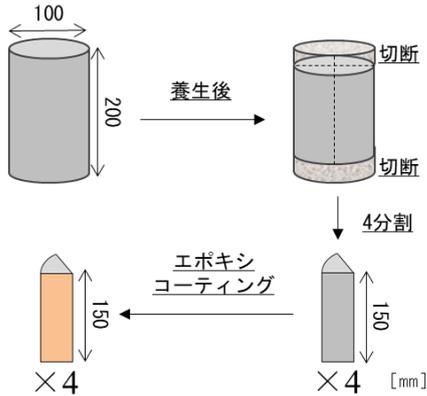


図-1 養生後の処理

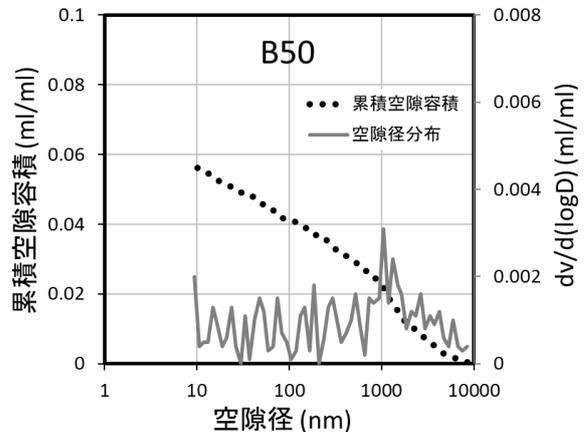
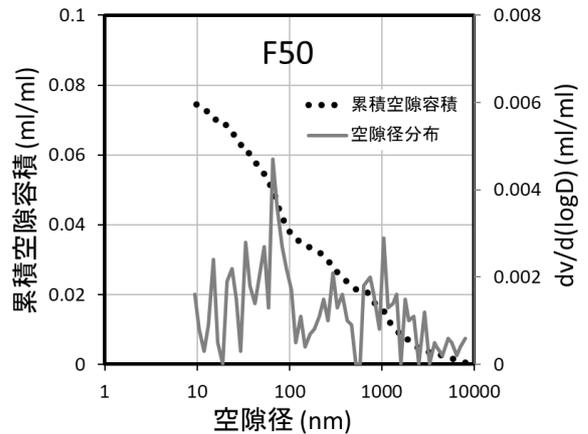
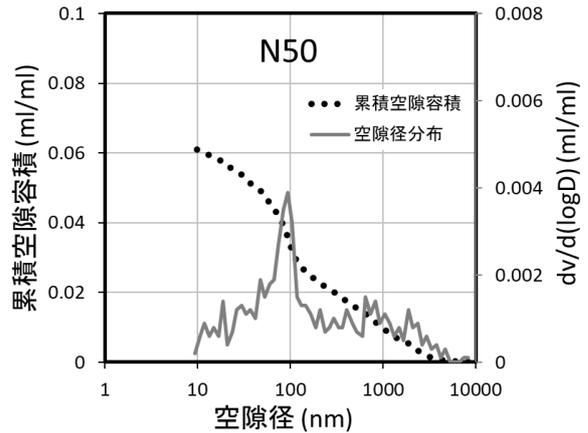


図-2 累積空隙容積と細孔径分布

2.3 塩水浸せき試験

(1) 連続浸せき試験

浸せき溶液には, NaCl 濃度 10%の水溶液を用いた。析出した気泡に表面が覆われないようにするため, 供試体を水平方向に静置した。試験期間は, 28日, 91日, 182日とした。

(2) 乾湿繰り返し試験

浸せき溶液には, NaCl 濃度 10%の水溶液を用いた。乾湿繰り返しサイクル条件は, 1日塩水浸せき, 6日気中(室温 20°C, 相対湿度 60%)乾燥とした。浸せき時, 乾燥時共に供試体を水平方向に静置した。試験期間は, 28日(4サイクル), 91日(13サイクル), 182日(26サイクル)とした。

2.4 塩化物イオンの浸透分布の測定

塩水浸せき後, 供試体を塩水槽から取り出し, 供試体表面から 30mm までは 5mm 間隔, 30mm から 60mm は 10mm 間隔, 60mm から 100mm は 20mm 間隔でディスクグラインダーを用いて粉体試料を採取した。試料採取後は, 「硬化コンクリートに含まれる塩化物イオンの試験方法 (JIS A 1154)」に準拠し, 電位差滴定装置を用いて, 各深さから採取した試料に含まれる全塩化物イオン量を測定し, 塩化物イオンの浸透分布を取得した。

2.5 質量変化測定

1/100g 単位で質量を測定可能な電子天秤を用いて, 塩水浸せき期間中の供試体の質量変化を測定した。

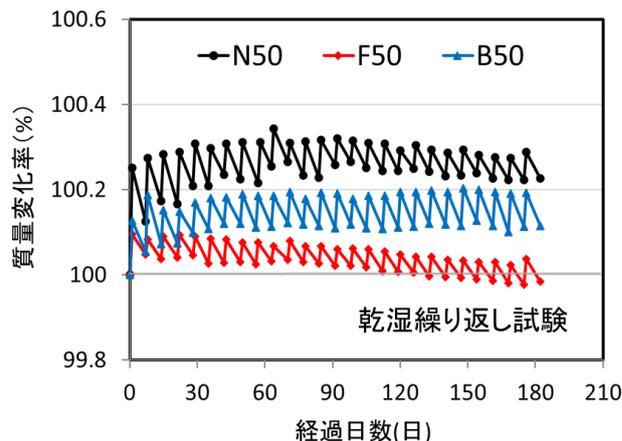
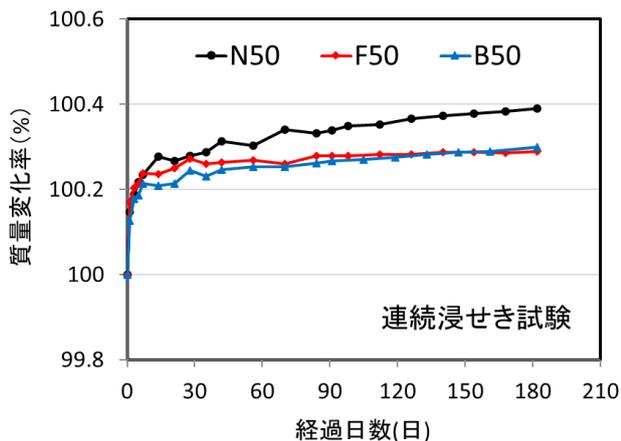


図-3 塩水浸せき期間中の質量変化率

3. 実験結果及び考察

3.1 空隙構造分析

図-2 に供試体中心部の累積空隙容積（破線）及び空隙径分布（実線）を示す。まず累積空隙容積に着目すると、N50 は 0.0608、F50 は 0.0735、B50 は 0.0554 となっており、高炉スラグ微粉末を混和した B50 の空隙容積が最も少なく、フライアッシュを混和した F50 が最も多い結果となった。B50 に関しては、91 日間の養生期間中にスラグの水和反応が進行したことで、N50 と比較して空隙容積が減少したと推察される。一方、F50 は、フライアッシュのポゾラン反応が比較的緩やかに進行するため、91 日程度の養生期間では、N50 の水和反応による緻密化の方が先行したため、普通セメント単味の N50 よりも累積空隙容積が増加したと考えられる。実際、フライアッシュのポゾラン反応は、材齢 91 日以降に活発化することが報告されている⁹⁾。

次に、空隙径分布において、ピーク径に着目すると、N50 は 100nm、F50 は 60nm、B50 は 1000nm 付近に位置していることが分かる。F50 では、N50 と比較してピーク径が小径化しているものの、1000nm 付近の空隙量が増加していることが分かる。B50 に関しては、累積空隙容積は少ないが、N50 や F50 と比べてピーク径が著しく大きくなっており、スラグを混和したコンクリートに対して、水分を供給しない養生（本研究では封緘養生）を行った場合、空隙径の緻密化には、より長期間を要することが示唆された。

3.2 浸せき期間中の質量変化

塩水浸せき期間中の供試体の質量変化を図-3 に示す。まず連続浸せき試験を行った供試体に関しては、いずれの供試体も浸せき初期に質量が急激に増加していることが分かる。これは、塩水に接触後、毛管張力を駆動力とする移流により、塩水が内部へと瞬間的に浸透したことに起因していると考えられる。また、7 日目までは、材

料の違いによる明確な差異は認められないが、浸せき期間の増加に伴い、質量の増加傾向に差異が生じていることが分かる。特に混和材を用いた F50 と B50 では、N50 と比べて、14 日目以降の質量の増加速度（傾き）が大幅に減少している。本結果は、累積空隙容積やピーク径では説明することができないが、混和材を用いたセメント硬化体では、空隙の屈曲度が大きくなることが確認されている⁹⁾。このため、浸透量や浸透速度が屈曲度等の空隙の幾何学的構造の影響を強く受けたことで、混和材を用いた供試体では質量増加が抑制されたと考えられる。

次に、乾湿繰り返し試験を行った供試体では、試験初期から質量の増加傾向に大きな差異が認められた。特に N50 や F50 では、乾湿サイクルの増加に伴い、質量が減少していることが分かる。本現象の要因の一つとして、空隙内に形成された気泡による塩水の浸透抑制⁷⁾が考えられる。使用材料ごとに空隙の連続性や連結性、さらには幾何学的構造が異なることに起因して、浸透時に形成される、あるいは乾燥時に残存する気泡の量や場所が変化したことで、質量の増加や減少傾向に差異が生じたのではないかと推察される。ただし、上記の考察は仮説の域を出ておらず、本現象の詳細な理解には、空隙構造の各指標の影響度を考慮した包括的な議論が必要である。

3.3 塩化物イオン浸透分布

(1) 連続浸せき試験

図-4 に連続浸せき試験を行った供試体の塩化物イオンの浸透分布を示す。図より、N50 の塩化物イオンの浸透深さに着目すると、浸せき期間 28 日で 30mm、91 日で 40mm、182 日で 40mm まで塩化物イオンが浸透しており、91 日の時点で塩化物イオンの浸透が停滞していることが分かる。一方、フライアッシュを混和した F50 と高炉スラグ微粉末を混和した B50 では、浸せき期間 28 日の時点で塩化物イオンが 20mm まで浸透しているものの、それ以降、浸透先端部の位置は変化しておらず、塩

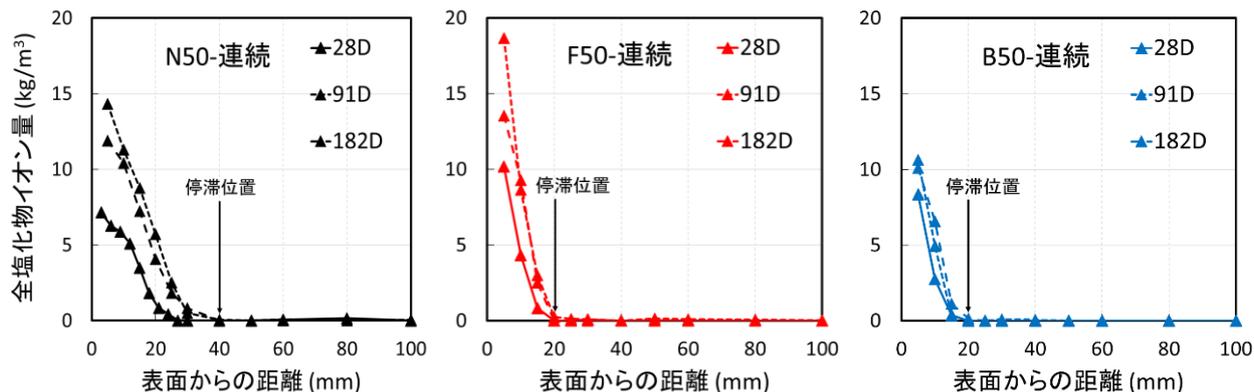


図-4 塩化物イオン浸透分布（連続浸せき試験）

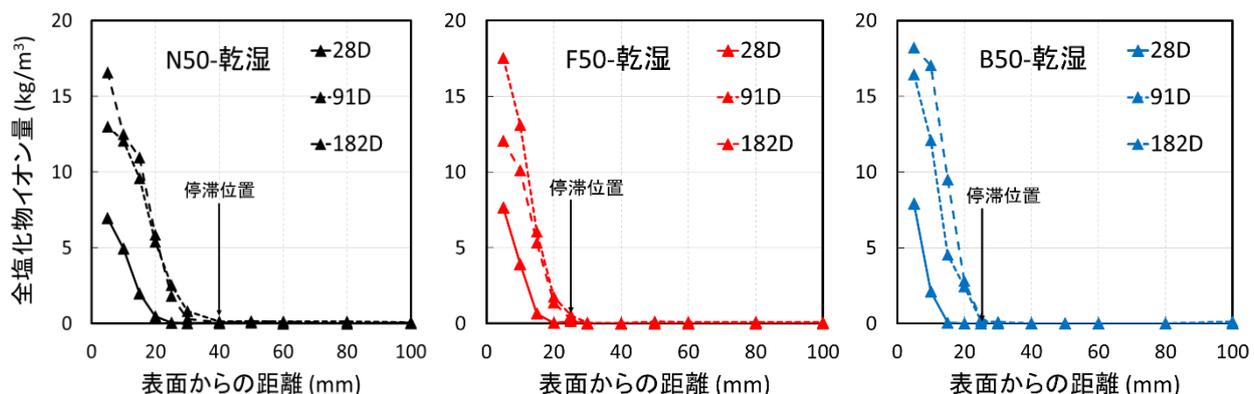


図-5 塩化物イオン浸透分布（乾湿繰り返し試験）

水浸せき後、早期かつ浅部において塩化物イオンの浸透が停滞していることが分かる。また、浸せき期間の増加に伴って表面付近の塩化物イオン濃度が増加しているにも拘わらず、浸透先端部が動いていないことが分かる。毛管張力を駆動力とする移流による浸透では、空隙壁面との摩擦抵抗が作用するため、太径に比べて細径の空隙の方が摩擦の影響を強く受けて、浸透速度が遅くなる。このため、先端部以浅では、比較的粗大な空隙への浸透が停滞した後も、微細な空隙への浸透が継続的に進行していたことで、塩化物イオン濃度が増加したと考えられる。実際に質量変化の結果では、28日以降も質量が僅かに増加しているが、これは上記の毛管張力による微細な空隙への浸透や水蒸気拡散に伴う微小空隙への水分の凝縮によるものと考えられる。また、濃度増加の理由として、拡散による微小空隙中の凝縮水への浸透も影響していると推察される。

以上より、従来の知見同様、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和することで、コンクリートの遮塩性能が大幅に向上することを確認するとともに、普通セメント単味のコンクリートと比べて、より早期かつ浅い位置で塩化物イオンの浸透が停滞することを確認した。これは、空隙構造や塩化物イオンの固定化性能の差異⁸⁾に起

因すると推察される。また、連続浸せきの場合、質量変化率と塩化物イオンの浸透停滞深さが概ね同様の傾向を示していることを確認できる。これは、182日程度の浸せき期間では、移流による塩水の浸透が支配的であったためと考えられる。

(2) 乾湿繰り返し試験

図-5に乾湿繰り返し試験を行った供試体の塩化物イオンの浸透分布を示す。図より、いずれも浸せき期間91日の時点で、N50は40mm、F50及びB50は25mmで塩化物イオンの浸透が停滞していることが分かる。F50とB50では、連続浸せき試験同様、フライアッシュや高炉スラグ微粉末の混和による遮塩性能の向上が認められるが、連続浸せき試験と比較して、停滞に要した時間と浸透深さが増加していることを確認できる。また、B50のみ、連続浸せきと比べて、表層部の塩化物イオン濃度が著しく増加しているが、本現象の解明は今後の課題である。一方で、N50とF50では、図-3に示したように乾湿サイクルの増加につれて、質量が減少傾向に転じているものの、塩化物イオンの浸透停滞位置が深くなっていることが分かる。N50については、14サイクル目(92日目)を境に質量が減少傾向に転じてはいるが、初期質量と比較して、いずれのサイクルにおいても乾燥後の質量

が上回っており、供試体内部には乾燥後も塩水が残存していると考えられる。このため、14 サイクル目以降も分布の形状を維持しているのではないかと推察される。一方、F50 は比較的早期に質量が減少傾向に転じているが、18 サイクル目（126 日目）までは初期質量が乾燥後の質量を上回っており、供試体内部に塩水が残存していると考えられる。コンクリートの乾燥時の水分逸散性状として、表層は急激に乾燥するのに対して、内部は比較的緩慢に乾燥が進行することが知られている⁹⁾。このため、質量が減少傾向にある場合も、内部に残存した塩水の浸透が継続したことで、乾湿サイクルの増加に伴い塩化物イオンの浸透深さが増加したと考えられる。また、乾燥後の質量が初期質量を下回っているにも拘わらず、塩化物イオンの浸透分布が変化していないのは、固定化された塩分が空隙内に残存していることが原因であると推察される。さらに、182 日時点の表面付近の塩化物イオン濃度が 91 日よりも下回っている理由としては、経時的な質量の減少により、自由塩化物イオンを含む表層付近の塩水が逸散したことで、表層の濃度が低下したことが影響していると考えられる。

次に、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和した供試体において、連続浸せき試験よりも深い位置まで塩化物イオンが浸透していた原因について考察する。一般に、塩害環境下に置かれたコンクリートにおいて、中性化による複合劣化が生じた場合、中性化の進行により塩化物イオンが濃縮し、未中性化領域に移動することが知られている¹⁰⁾。本研究では、乾燥 6 日（室温 20℃、相対湿度 60%）、塩水浸せき 1 日を乾湿サイクルとして設定したため、少なからず中性化の影響を受けていると考えられる。しかし、本研究の結果では、固定塩化物イオンの遊離による表層付近の濃度低下や内部への濃縮は見られない。このことから、乾湿繰り返しによる停滞深さの増加は、中性化による濃縮現象が主な原因ではないと考えられる。一方で、乾湿繰り返し試験を行った場合、塩水（塩化物イオン）の累積浸透量が多くなることで、連続浸せきと比べて、より深くまで塩化物イオンが浸透することが報告されている^{例えば 11)}。図-6 には、乾湿繰り返し試験における累積塩水吸水率（質量増加率の和）を示しているが、図-3 に示した連続浸せき試験の質量変化率と比較すると、明らかに乾湿繰り返し試験の方が塩水の総供給量が多いことが分かる。このため、乾湿繰り返しによる塩化物イオンの多量供給が、塩化物イオンがより深くまで浸透した要因の一つであると考えられる。また、乾湿繰り返しでは、比較的表層部の塩水のみが入りしていると考えられるため、より深くまで塩水が浸透し、塩水が内部に残存していると考えられる N50 では、塩水の累積浸透量の影響を受けにくく、連続浸せきと同

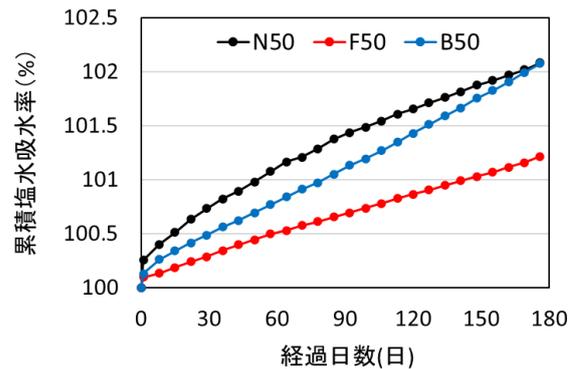


図-6 累積塩水吸水率

程度の浸透深さになったと推察される。

以上より、乾湿繰り返しによる塩水浸せき試験を行った場合も塩化物イオンの浸透が停滞することを確認したが、乾湿繰り返し作用を受けることで、同一期間中に供給される塩化物イオン量が増加するため、連続浸せき試験と比較して、特にフライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和した供試体において、塩化物イオンの浸透停滞位置が深くなることが分かった。

4. まとめ

本研究では、塩水への浸せき方法が塩化物イオンの浸透性状、特に停滞挙動に及ぼす影響を検討するため、普通セメントならびにフライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートに対して、連続浸せきと乾湿繰り返しによる塩水浸せき試験を実施した。

以下に本研究で得られた結果を示す。

- (1) 水粉体比 50%のコンクリート供試体に対して、封緘養生を 91 日間行った結果、高炉スラグ微粉末を内割で 50%混和した供試体では、ピーク径は大きいものの、累積空隙容積は最も小さくなった。一方、フライアッシュを内割で 20%混和した供試体では、ピーク径は小さいものの、累積空隙容積が普通セメント単味の供試体を上回った。
- (2) 連続浸せき試験と乾湿繰り返し試験では、供試体の質量変化の傾向に明確な差異が認められ、乾湿繰り返し試験を行った供試体では、サイクルの途中から質量が減少傾向に転じるものもあった。また、混和材を使用した供試体ほど、塩水の吸水が抑制された。
- (3) フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混和することで、コンクリートの遮塩性能が大幅に向上し、連続浸せき同様、乾湿繰り返しを行った場合も、塩化物イオンの浸透が停滞することを確認した。しかし、乾湿繰り返しの場合、連続浸せき試験を行った供試体に比べて、停滞位置が深くなることを確認した。本研究の乾湿サイクル内では、中性化による濃縮の

影響ではなく、塩水（塩化物イオン）の総供給量が要因の一つとして影響していると考えられる。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP25249060 の助成を受けて実施した研究成果の一部である。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 迫井裕樹, 川北昌宏, 堀口敬: フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの塩分浸透性に及ぼす圧縮応力の影響, コンクリート工学論文集, Vol.18, No.3, pp.1-7, 2007.9
- 2) 高橋佑弥, 井上翔, 秋山仁志, 岸利治: 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時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, 2010.7
- 3) (社)土木学会:2017年制定 コンクリート標準示方書 [設計編], pp.156 -164, 2018.3
- 4) 志村雅仁, 岸利治, 鎌田知久: コンクリートへの塩分浸透に支配的な影響を与える停滞現象に関する実験的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.478-483, 2015
- 5) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的

考察, 土木学会論文集E, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007.1

- 6) 佐々木謙二, 横澤良太, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす炭酸化の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1035-1040, 2007.7
- 7) 鎌田知久, 岸利治: セメント硬化体中への液状水浸透に対する抵抗の支配要因に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.691-696, 2017.7
- 8) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.1
- 9) 阪田憲次, 蔵本修: 乾燥に伴うコンクリート中の水分逸散と乾燥収縮に関する研究, 土木学会論文報告集, 土木学会論文報告集, No.316, pp.145~152, 1981.12
- 10) 小林一嘯: コンクリートの炭酸化のメカニズム, 土木学会論文集, No. 433/V. 15, pp. 1-14, 1991.8
- 11) 榊田佳寛, 友沢史紀, 安田正雪, 原謙治: コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.2, pp.493-498, 1988