

論文 セメント硬化体への塩化物イオン浸透メカニズムに関する基礎的研究

吉瀬 健二*1・梶田 佳寛*2・吉崎 芳郎*3・小船 真弓*4

要旨: コンクリート中への塩化物イオンの浸透過程において, セメント硬化体に固定化される塩化物イオンについての基礎資料を得るために, セメントペースト供試体で塩水浸漬試験を行った。その結果は次のようである。1) セメントペーストの表層部では低水セメント比のものほど浸透した塩化物イオン量の値が大きい。2) 一定時間にセメント硬化体に固定化される塩化物イオンの最大量は, そのセメント量に比例する。3) セメントペースト中の全塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の比は, 固定化塩化物イオン量が最大量に達するまでは, セメントペーストの水セメント比によらずほぼ一定の値をとる。

キーワード: セメントペースト, 塩化物イオン, 細孔溶液, 固定化塩化物イオン量

1. はじめに

コンクリート中への塩化物イオンの浸透過程の解析は, 一般に拡散理論を適用し, 境界条件として環境条件に応じたコンクリート表面の塩化物イオン濃度を与え, コンクリートの品質に応じた拡散係数を与えて拡散方程式を解く, という手法が多く使われている。また, このときコンクリート表面の塩化物イオン濃度を時間的に変化させたり, 雨水等によって洗い流されたりする条件を組み込んだり, 材齢の経過と共に拡散係数を変化させることもある。また, 水分の移動が伴う塩化物イオンの移動を表す項を組み込むこともある。

一方, 実際の構造物におけるコンクリート中の塩化物イオンの分布をみると, 材齢の経過と共に, 表面よりもコンクリート内部において塩化物イオン濃度が最大になる現象¹⁾が多くみられるようになる。この現象は, 拡散理論のみでは説明がつかず, 塩化物イオンのコンクリート中での移動に伴うセメント硬化体への固定化, セメント硬化体の風化・炭酸化などによる固定

化された塩化物イオンの離脱²⁾の影響などを受けるためと考えられているが, それらを解析に組み込むために必要な定量的な資料は十分とはいえない。

本研究では, セメント硬化体への塩化物イオンの固定化現象に着目して, 水セメント比を変化させたセメントペースト供試体を, 塩化物イオン濃度を変えた塩水へ浸漬した。セメントペースト中の全塩化物イオン量及び細孔溶液中の塩化物イオン量を測定し, 固定化された塩化物イオン量を算出し, これらの関係を明らかにすることとした。

2. 実験概要

2.1 実験計画

実験の手順を図-1に, 実験の要因と水準を表-1に示す。塩水浸漬試験は, 試験面から塩化物イオンの深さ方向への浸透性状の把握を目的とした, 10φ×10 cmのセメントペースト供試体(実験I)と, セメント硬化体の境界面における, 細孔溶液中の塩化物イオン量と固定化

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科建設学専攻 (正会員)

*2 宇都宮大学教授 工学部建設学科 工博 (正会員)

*3 八洋コンサルタント技術センター (正会員)

*4 宇都宮大学 工学部 建設学科

塩化物イオン量の関係を把握することを目的とした、あらかじめ 10φ×5 mmに薄く切断したセメントペースト供試体（実験Ⅱ）で行った。塩水浸漬試験及びポロシティー測定に用いる供試体は、脱型後材齢 28 日まで封かん養生を行なった。

2. 2 供試体の作製

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16 : g/cm³）を、練混ぜ水は塩化物イオンを含まない純水を使用した。セメントペーストの練混ぜはハンドミキサーを使用し、10φ×20 cmの鋼製軽量型枠に流し込み、水セメント比 35%のものを除いた、50, 65, 80%のものは、材料分離を避けるため硬化するまで毎分 2 回転の速度で 24 時間回転させた。圧縮強度及びポロシティーの測定は同様に成形した 5φ×10 cm 供試体を用いた。セメントペーストの性質を表 2 に示す。材齢 28 日まで封かん養生を行った供試体は、一端から 10 cmを残して 5 mm厚の円盤状に切断した。長さ 10 cmの供試体は一方の端面を試験面として、試験面以外の面にエポキシ樹脂を塗布し実験Ⅰに供した。5 mm厚に切断した供試体は全面を試験面として実験Ⅱに供した。

2. 3 塩水浸漬試験方法

供試体は、蒸留水に 7 日間浸漬して十分に吸水させた後に塩水に浸漬した。所定の期間塩水に浸漬した後、塩化物イオン量、含水率の測定を行った。塩水への浸漬は、プラスチック製容器を使用し、浸漬期間中、定期的に塩化物イオン濃度を測定した。

2. 4 含水率及び塩化物イオン量の測定

試料は、所定の期間塩水浸漬したものを、実験Ⅰでは浸透面から所定の厚さにスライスして周囲のエポキシを取り除いたものを、実験Ⅱではそのままのものを、表面の浸漬水を蒸留水で洗い流した後、ジョークラッシャーで粗砕して測定に供した。

含水率は、試料を 105℃で 24 時間乾燥して求めた含水量を、試料の絶乾質量の質量百分率

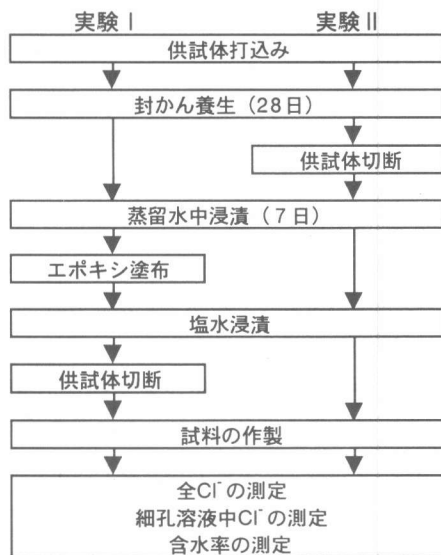


図 - 1 試験手順

表 - 1 実験の要因と水準

要因	水準	
	実験Ⅰ	実験Ⅱ
水セメント比 (%)	35, 50, 65, 80	
塩水濃度 (NaCl%)	3	1, 3, 10
浸漬期間 (日)	3, 30	
測定深さ (mm)	2.5, 10.5, 18.5	-

表 - 2 セメントペーストの性質

W/C (%)	密度 (g/cm ³)	含水率 (%)	28日圧縮強度 (N/mm ²)
35	2.11	18.6	93.6
50	1.90	29.1	40.2
65	1.76	41.7	24.9
80	1.62	51.4	13.3

表 - 3 ポロシティー測定結果

W/B	細孔容積 (×10 ⁻² ml/g)	比表面積 (m ² /g)	比表面積/細孔容積 (10 ⁶ /m)
35	10.29	27.04	2.63
50	17.94	46.02	2.56
65	27.70	56.21	2.03
80	36.68	53.69	1.46

で表した。

全塩化物イオン量は、JCI-SC4（硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法）に準じて測定した。細孔溶液中の塩化物イオン量は、試料を高圧容器（内径 55 mm）にいれ、高圧荷荷により細孔溶液を抽出し、細孔溶液中の塩化物イオン濃度を JIS A6204（コンクリート用化学混和剤）の付属書 3[コンクリート用化学混和剤に含まれる塩化物量（塩素イオン量）の試験方法]に準じて測定したものと、含水率から求めた。

2. 5 固定化された塩化物イオンの扱い

セメント硬化体中に浸透した塩化物イオンは、その一部がフリーデル塩として固定化されたり、電気的に吸着されると考えられている。今

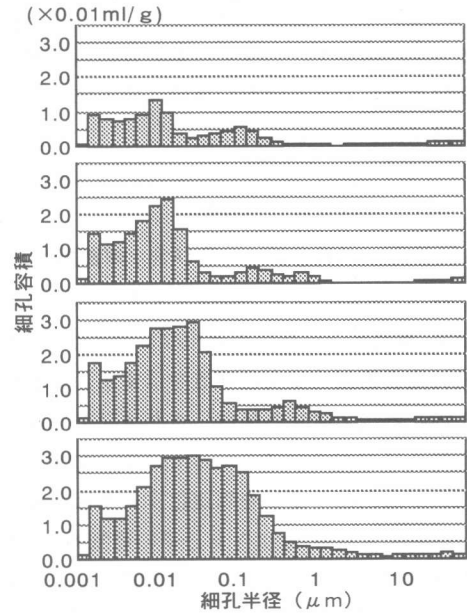


図-2 細孔容積の分布

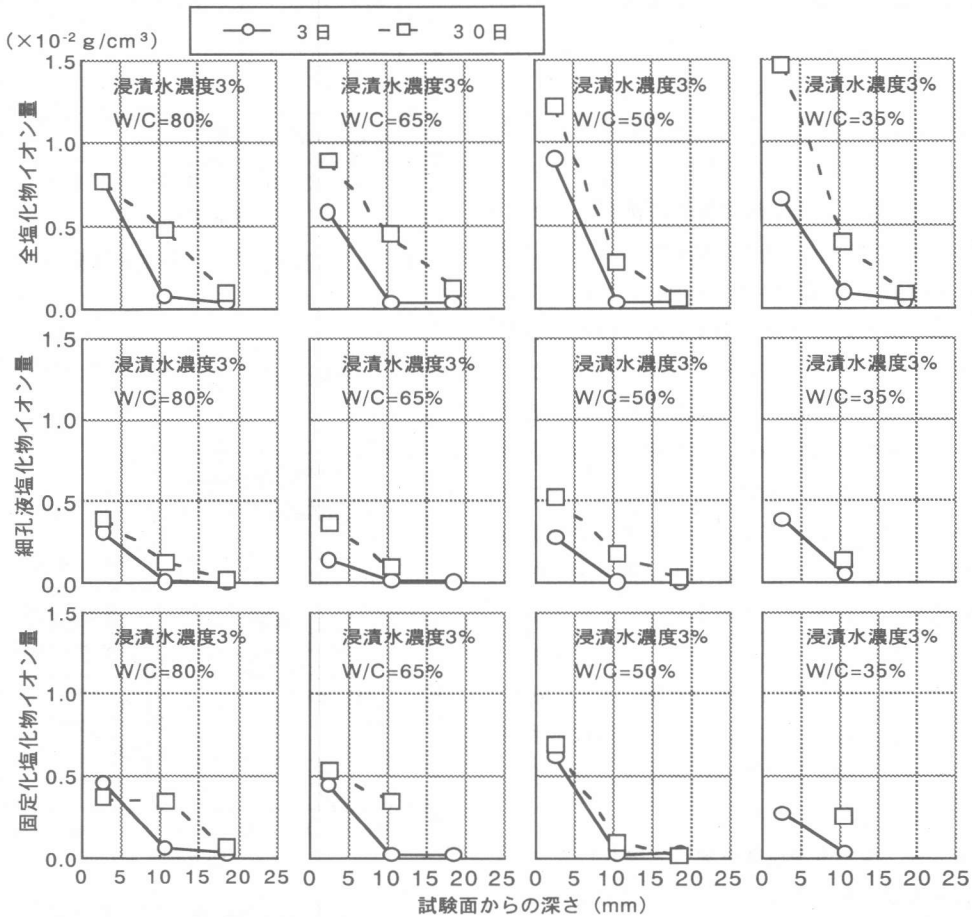


図-3 塩化物イオン測定結果（実験1）

回の実験では、固定化及び吸着された塩化物イオンを区別せず、全塩化物量から細孔溶液中塩化物量を引いたものを、単純に固定化された塩化物イオン量とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 ポロシティー及び含水率試験結果

表-3と図-2にポロシティーの測定結果を示す。水セメント比が大きくなるほど細孔容積、細孔比表面積共に大きな値を示すが、比表面積を細孔容積で除した値は、水セメント比が小さくなるほど大きな値を示している。セメント硬化体が塩化物イオンを固定化する要因の1つとして考えられる、セメント分子の電気的引力は、細孔容積当たりの細孔壁の面積によると考えられる。このことから、セメントペーストの塩化物イオンを固定化する電気的引力は水セメント比が小さいものほど強く、塩化物イオンの固定量も多いと考えられる。

含水率は、実験I、II共に表-2に示した値から、ほとんど変化がみられなかった。

3.2 塩水浸漬試験結果(実験I)

図-3に実験Iにおける塩化物イオン量の測定結果を示す。材齢30日の水セメント比35%、60%の一部の試料では、細孔溶液の絞り出しが出来なかった。全塩化物イオン量は、表面からの深さが小さいほど、また浸漬日数が長いほど多くなる傾向がみられる。細孔溶液中の塩化物イオン量、固定化塩化物イオン量は共に、水セメント比が小さいものほど大きくなる傾向があるが、細孔溶液中の塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の増加を比較すると、固定化塩化物イオン量の方がその差が大きい。固定化塩化物イオン量の最大値はセメント量によって決定されると考えられ、セメント量の多い低水セメント比のものほど固定化塩化物イオン量が多くなると考えられる。

3.3 塩水浸漬試験結果(実験II)

図-4に実験IIの塩化物イオン量測定結果を示す。細孔溶液中の塩化物イオン量および固定

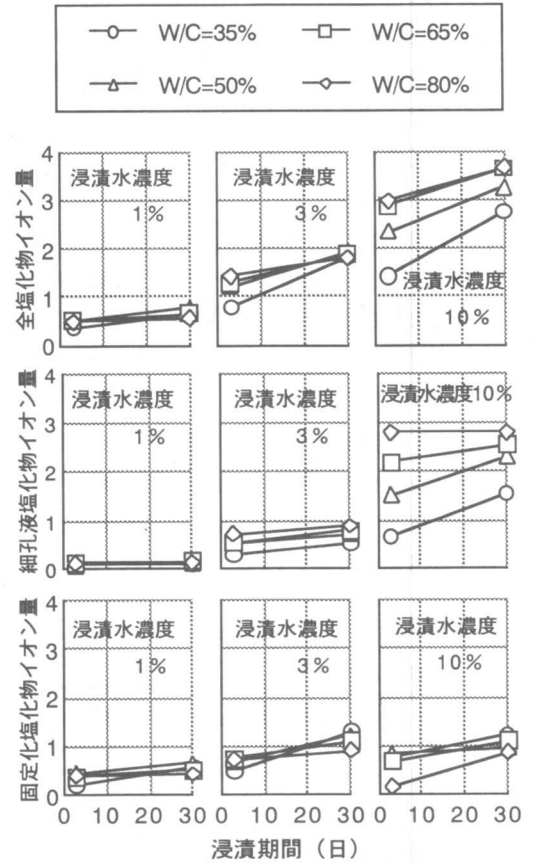


図-4 塩化物イオン量測定結果(実験II)

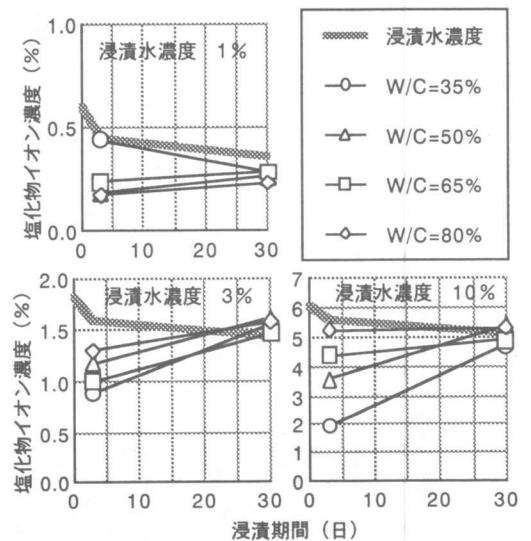


図-5 細孔溶液中の塩化物イオン濃度の変化

化塩化物イオン量はともに、浸漬水濃度が高くなるほど大きくなるが、固定化塩化物イオン量は細孔溶液中の塩化物イオン量ほど大きな影響はみられない。また細孔溶液中の塩化物イオン量は、浸漬水の塩化物イオン濃度が大きくなるほど水セメント比による差が大きくなり、水セメント比が小さくなるほど拡散係数が小さくなることを示している。固定化塩化物イオン量はここでも水セメント比が小さいものほど大きくなる傾向がみられる。

図-5に実験Ⅱにおける浸漬期間と細孔溶液中の塩化物イオン濃度の変化を示す。浸漬水の塩化物イオン濃度が低いものでは、水セメント比が小さいほど、浸漬水の塩化物イオン濃度が高いものでは、水セメント比が大きいほど細孔溶液中の塩化物イオン濃度が高いという結果が得られた。これは浸漬水の塩化物イオン濃度が低いものでは、拡散現象の影響が小さくセメント硬化体による電気的引力の作用が顕著になるため、セメント量が多く電気的引力の強い低水セメント比のものほど、塩化物イオンが多く浸透すると考えられる。一方、浸漬水の塩化物イオン濃度が高いものでは、電気的引力よりも拡散現象の影響が大きくなり、低水セメント比のものほど拡散係数の小さくために逆の結果になるものと考えられる。

塩水濃度 3%、10%に浸漬した供試体の一部に、細孔液中の塩化物イオンの濃度が浸漬水の塩化物イオン濃度を越えるものがみられる。このような塩化物イオンのセメント硬化体中での濃縮は、他の多くの実験でも報告^{2) 3)}されている。

3.4 セメント量と

最大固定化塩化物イオン量の関係

今回の実験結果及び、同様の方法で行ったモルタル供試体での既往の試験結果³⁾での、単位セメント量と固定化塩化物イオン量の関係を図-6に示す。一定時間に固定化される塩化物イオンの最大量は、セメント量にほぼ比例していることが分かる。このときの固定化塩化物イ

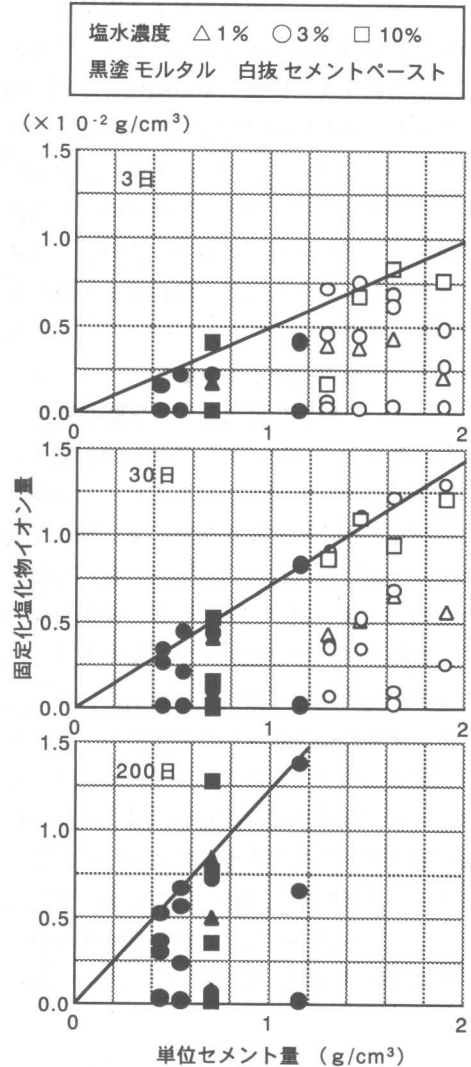


図-6 単位セメント量と固定化塩化物イオン量の関係

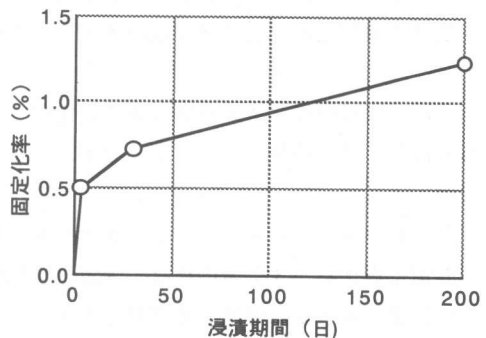


図-7 浸漬期間と固定化率の関係

オン量を、セメント重量に対する重量百分率で表したものを固定化率として、図-7に浸漬期間と塩化物イオン固定化率の関係を示す。浸漬期間の比較的短い間は固定化率は時間と共に増加している。ただし、セメント硬化体の塩化物イオン固定化率は、セメント硬化体の劣化と共に減少すると考えられるので、このことを考慮するためには、さらに長期間に渡る実験が必要であると考え。

3. 5 全塩化物イオン量と

固定化塩化物イオン量の関係

図-8に全塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量との関係を示す。全塩化物イオン量が小さな範囲では、固定化塩化物イオン量は全塩化物イオン量にほぼ比例していることが分かる。全塩化物イオン量が大きくなると比例関係が成立しないのは、全塩化物イオン量が大きくなっても最大固定化塩化物イオン量以上には塩化物イオンを固定化できないためであると考えられる。全塩化物イオン量が 1.3 (g/cm³) 以下の範囲で、原点を通る直線で近似したときの傾きを全塩化物イオン量に対する固定化量比として、水セメント比と固定化量比の関係を図-9に示す。セメントペーストでは、固定化量比は水セメント比によらずほぼ一定の値 (0.627~0.645) となっている。

4. まとめ

1) セメントペーストの表層部分では水セメント比が小さいほど、細孔溶液中の塩化物イオン量及び固定化塩化物イオン量は共に大きな値をとる。

2) 一定時間にセメント硬化体に固定化される塩化物イオンの最大量は、そのセメント量に比例する。

3) セメントペースト中の全塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の比は、固定化塩化物イオン量が最大量に達するまでは、セメントペーストの水セメント比によらずほぼ一定の値 (0.627~0.645) をとる。

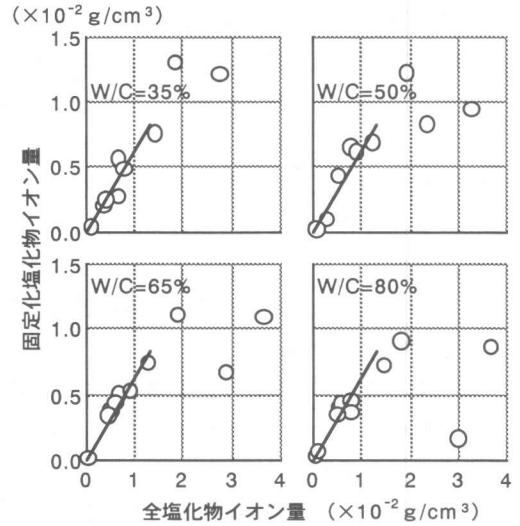


図-8 全塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の関係

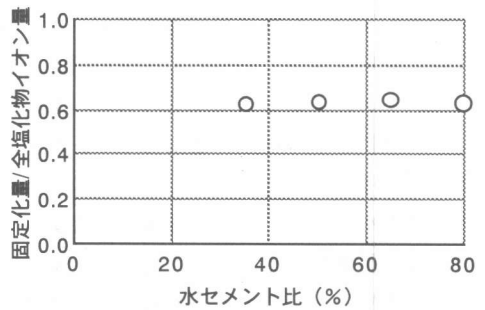


図-9 固定化塩化物イオン量 / 全塩化物イオン量の傾向

参考文献

- 1) 川上 秀男, 脇 敬一: コンクリートへの塩分浸透と塩害環境の評価, 日本建築学会構造系論文報告集, 第 453 号, 1993, 11
- 2) 染谷 健司, 大即 信明, Tiong-Huan Wee, 長滝 重義: セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状, コンクリート工学年次論文報告集, 11-1, 1989
- 3) 掛川 勝, 榎田 佳寛, 松林 裕二: セメントモルタル硬化体中の塩化物イオンの移動に関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, 1994