

論文 コンクリートへの塩化物の浸透に関する実験的研究

来海 豊*¹・岩渕 研吾*²

要旨: 本研究では、水セメント比が 25%、55%および 70%と大きく異なるコンクリートを対象とし、乾湿繰り返しおよび炭酸化の影響を受ける場合の塩化物の浸透について検討した。その結果、1) 乾湿繰り返し塩化物の浸透量に及ぼす影響は水セメント比によってかなり相違すること、2) 乾湿繰り返し条件下で炭酸化処理を行った場合の塩化物量分布は、水セメント比、試験期間、塩水浸せきと炭酸化のサイクル日数に依存すること、3) 水セメント比、試験期間、乾湿繰り返し、炭酸化の影響のある場合でも、自由塩化物量と固定塩化物量の関係は丸屋が提案した相関関係から大きくは逸脱しないことがわかった。

キーワード: 塩化物の浸透、水セメント比、乾湿繰り返し、炭酸化

1. はじめに

コンクリート構造物中へ塩化物が浸透すると、鋼材腐食を主な原因として構造物の劣化が進行する。したがって、塩化物がコンクリート表面から内部へ浸透する現象を解明しておくことが重要となる。

塩化物がコンクリート中へ浸透する現象に関しては、従来、コンクリート中の細孔に存在する未水和水を濃度拡散により移動するという考え方を基本として多くの研究が進められてきている¹⁾。これらの研究の中で乾燥させたコンクリートを塩水に浸せきした場合には吸水に伴い移動する移流の影響を考慮する必要のあること²⁾や、炭酸化により固定塩化物から遊離した塩化物が濃度拡散によって内部へ移動する現象があること¹⁾等もわかってきている。しかし、コンクリートの品質、乾湿繰り返しおよび炭酸化の度合い等のような条件とコンクリート中への塩化物の浸透との相互関係等については、いまだ不明な点が多い。

そこで、本研究では、水セメント比が 25%、55%および 70%と大きく異なるコンクリートを対象とし、乾湿繰り返しおよび炭酸化の影響

を受ける場合の塩化物の浸透について検討した。

2. 実験の概要

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、その組成化合物量をボーグの式で算出した結果は C₃S が 57%、C₂S が 18%、C₃A が 9%、C₄AF が 9%である。粗骨材には、表乾密度 2.65g/cm³の硬質砂岩 2005 砕石を、細骨材には表乾密度 2.59 g/cm³の陸砂を用いた。

コンクリートの配合については、水セメント比(W/C)が 25%、55%、70%の表-1に示すものとした。W/C が 25%の場合にはスランプフローが 65cm となるように高性能 AE 減水剤を、W/C が 55%と 70%の場合にはスランプが 12cm となるように AE 減水剤を添加した。なお、3種類の配合において、W/C が 25%の場合および 55%の場合にはそれぞれ品質の良好な高強度・高

表-1 コンクリートの配合表

水セメント比 W/C (%)	単位量 (kg/m ³)			
	水	セメント	細骨材	粗骨材
25	165	660	632	973
55	165	300	811	1012
70	170	243	881	975

*1 明星大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

*2 (財) 鉄道総合技術研究所 材料技術研究部 主任研究員 工博

表一 環境条件と1サイクル中の条件

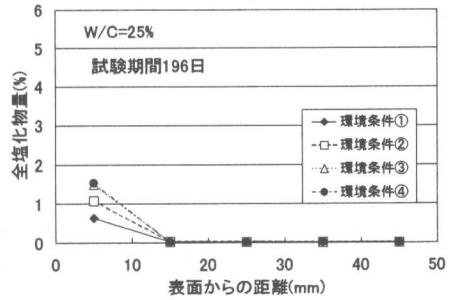
環境条件	1 サイクル中の条件
①	浸せき 1 日→乾燥 13 日
②	浸せき 1 日→乾燥 6 日
③	浸せき 7 日→乾燥 7 日
④	連続浸せき
⑤	浸せき 1 日→炭酸化 13 日
⑥	浸せき 1 日→炭酸化 6 日
⑦	浸せき 7 日→炭酸化 7 日

浸せき：20℃・3%の塩水中
 乾燥：20℃・60%R.H.の空气中
 炭酸化：20℃・60%R.H.でCO₂濃度10%の環境

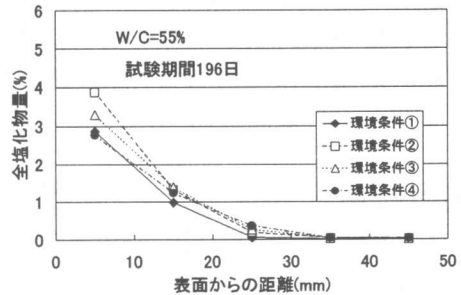
流動コンクリートおよび普通コンクリートの例として、W/C が 70% の場合は品質の悪いコンクリートの極端な例として選定したものである。

供試体は 100×100×200mm の角柱であり、材齢 1 日で脱型し、材齢 7 日まで 20℃ の水中養生を行った後、20℃・60%RH の気中養生を材齢 16 日まで行ったものである。その気中養生中の材齢 15 日目に両端の 100×100mm の 2 面を開放面として、他の 4 面をエポキシ樹脂によりコーティングし、材齢 17 日目から 20℃ で 3% の塩水への浸せきと 20℃・60%RH の気中乾燥あるいは 20℃・60%RH・CO₂ 濃度 10% の炭酸化処理の繰り返しを表一 2 に示す条件で塩化物の浸透試験を行った。なお、この 7 種類の環境条件の設定に当たっては、環境条件④は海中環境を、他の 6 つの環境条件は乾湿の割合が異なる乾湿繰り返しを受ける干満帯、飛沫帯、海上大気中や飛来塩分の影響のある環境等を想定している。

塩化物量は、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」の電位差滴定法で全塩化物量と可溶性塩化物量を試験開始から 28 日後、98 日後、196 日後に測定し、それらを配合におけるセメント質量比に換算した。塩化物量の測定は片方の開放面から 50mm までを 10mm 毎にカットして行い、炭酸化深さはもう一方の開放面からの深さとしてフェノールフタレイン法により測定した。その際、塩化物量測定用と同一状態に作製し、塩水浸せきをしないで 196 日間連続して炭酸化処理を行った供試体の炭酸化深さも測定した。なお、W/C が 25% の場合には、塩水浸せきをしないで連続して炭酸化処理



図一 全塩化物量分布



図二 全塩化物量分布

を行った供試体の炭酸化深さは測定したが、環境条件⑤～⑦に対する試験は実施しなかった。

一方、W/C が 50% で限定された条件の試験結果に対してではあるが、全塩化物量に対する固定化の割合が固定化係数として丸屋により定式化されている¹⁾。そこで、この定式化された塩化物の平衡関係に対して本研究の種々の条件の試験結果がどのような位置にプロットされるかを調べた。その際、丸屋の方法に従ってコンクリート中の塩化物を固定塩化物と細孔溶液に含まれる自由塩化物に分類したが、自由塩化物は JCI の方法による可溶性塩化物と等しい訳ではなく、細孔溶液中の自由塩化物量は高強度コンクリートのような場合には測定が困難である。このため、丸屋が細孔溶液中の自由塩化物量と JCI の方法による可溶性塩化物量を測定して定式化した式(1)を用いて、自由塩化物量 (C_{free}) を可溶性塩化物量 (C_{sol}) から算出した。そして、固定塩化物量は、丸屋の方法により全塩化物量から自由塩化物量を差し引いたものとした。

$$C_{free} = 0.595 \cdot C_{sol} - 0.033 \quad (1)$$

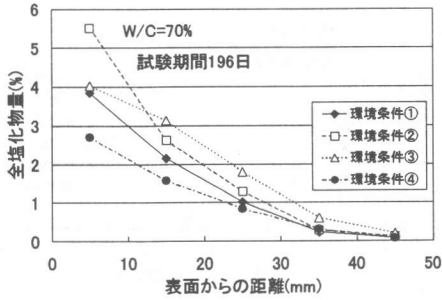


図-3 全塩化物量分布

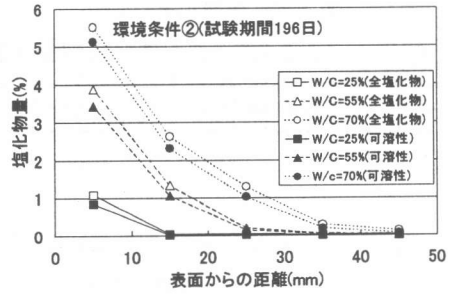


図-4 全塩化物量と可溶性塩化物量の分布

3. 実験結果および考察

3.1 乾湿繰り返し条件の影響

図-1は、試験期間196日後の全塩化物量分布をW/Cが25%の場合について示したものである。塩化物は表面から10mmまでの部分よりも内部にはほとんど浸透しておらず、表面から10mmまでの部分における塩化物の浸透量は多い方から表-2に示した環境条件④、環境条件③、環境条件②、環境条件①の順となっている。この場合、浸せき日数が多い条件ほど多くなっており、乾湿繰り返しによって塩化物の浸透量が増加する傾向は認められない。したがって、乾湿繰り返しによって塩化物の浸透量が多くなるという従来からの知見³⁾は、W/Cが小さくなると当てはまらない場合があることになる。

図-2には、試験期間196日後の全塩化物量分布をW/Cが55%の場合について示す。塩化物の浸透量は表面からの距離の増大とともに減少しているが、表面から20~30mm程度まで塩化物の浸透が認められ、表面から10mmまでの部分における塩化物量は多い方から環境条件②、環境条件③、環境条件①、環境条件④の順となっている。この場合には、乾湿繰り返しによって特に表面から10mmまでの部分の塩化物量が多くなる傾向がみられ、乾燥が6日の条件のものが最も多くなっている。

図-3には、試験期間196日後の全塩化物量分布をW/Cが70%の場合について示す。塩化物は表面から40~50mm程度まで浸透が認められ、表面から10mmまでの部分における塩化物量は

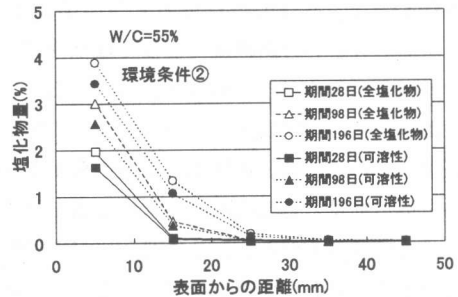


図-5 全塩化物量と可溶性塩化物量の分布

W/Cが55%の場合と同様に環境条件②、環境条件③、環境条件①、環境条件④の順となっている。そして、乾湿繰り返しを与えることによって塩化物の浸透量が多くなる傾向は、W/Cが55%の場合よりも顕著に認められる。

図-1~図-3において、乾湿繰り返しが全塩化物量分布に及ぼす影響はW/Cによってかなり相違している。これは、乾燥後の塩水浸せき時に吸水に伴う移流によってどの程度の深さまで塩水が浸透したかによるものと考えられる。この影響の検討には乾湿繰り返しサイクル毎の塩水の浸透深さや供試体の質量変化等を詳細に調べる必要があるが、移流が吸水に伴うものであることから、吸水率の相对比较によって吸水に伴う塩化物の移動が生じやすい硬化体組織かどうかは定性的に評価できると思われる。そこで、環境条件②で試験期間196日の供試体と同一条件に置いた別の供試体を用いて、その後20℃・60%RHの空气中に14日間置いてから20℃の水中に48時間浸せきして吸水率を調べた。そ

表一 3 炭酸化深さ (mm)

W/C (%)	条件⑤	条件⑥	条件⑦	連続炭酸化
25	—	—	—	0
55	1.0	1.0	0.5	3.5
70	8.5	7.5	6.0	14.5

の結果は、W/C が 25%、55%、70% の場合にそれぞれ 0.03%、0.12%、0.36% であった。W/C が 25% の場合には硬化体組織が緻密なために吸水率が非常に小さく、移流による塩化物の浸透量も少ないが、W/C が 55% と 70% の場合には、吸水率が大きい方が移流によって塩化物の浸透する傾向が強くなったものと推察される。

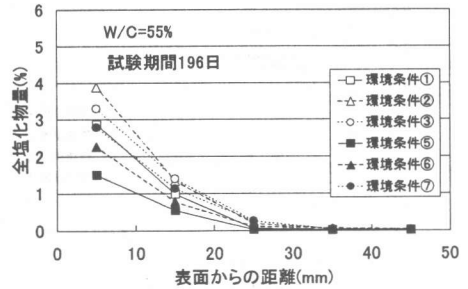
図一 4 には、W/C が 25%、55% および 70% の場合について、試験期間 196 日後の環境条件②の全塩化物量と可溶性塩化物量の分布を示す。いずれの環境条件の全塩化物量および可溶性塩化物量も、W/C が大きいほど多くなっており、塩化物の浸透深さも増大する傾向にある。

図一 5 には、試験期間が 28 日、98 日および 196 日における全塩化物量と可溶性塩化物量の分布として、W/C が 55% で環境条件②の場合を示す。全塩化物量と可溶性塩化物量のいずれも、試験期間の増大とともに多くなり、塩化物の浸透深さも増大する傾向を示している。

3.2 炭酸化の影響

表一 3 は、試験期間 196 日後の環境条件⑤～⑦の供試体および塩水浸せきをしないで連続して炭酸化処理を行った供試体の炭酸化深さを示したものである。W/C が 25% の場合にも前記のように連続炭酸化処理の供試体について測定したが、その値は 0 であった。W/C が 55% と 70% の場合の炭酸化深さについては、W/C が大きい方が大きくなっており、同一の試験期間において炭酸化期間が長くなる環境条件ほど大きくなる傾向にある。そして、環境条件⑤～⑦の場合の炭酸化深さは、乾湿繰り返しによって連続炭酸化処理の供試体に比べて小さくなっている。

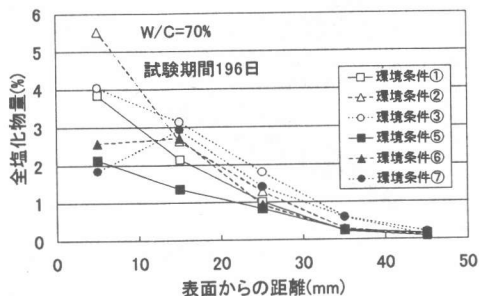
図一 6 には、試験期間 196 日後の環境条件①～③と⑤～⑦の全塩化物量分布を W/C が 55% の



図一 6 全塩化物量分布

場合について示す。環境条件⑤～⑦は表一 2 に示したように環境条件①～③における気中環境を炭酸化環境に替えたものであるが、いずれの塩化物の浸透量も表面からの距離の増大とともに減少する傾向にある。そして、表面から 10mm までの部分についてみると、環境条件⑤～⑦の塩化物量は環境条件①～③の場合に比べて少なく、炭酸化期間が長くなる条件ほど少なくなっている。これについては、コンクリート表層部に形成された炭酸化部分は塩化物の浸透を遅延させる作用を有するとの報告⁴⁾や W/C が 55% のモルタルの乾湿繰り返し促進炭酸化試験において乾湿繰り返し回数の増加に伴って水の逸散量と吸収量が組織の緻密化により減少したとの報告⁵⁾があることから、炭酸化処理により表層付近の組織が緻密化し、塩化物の浸透が抑制されたためと推察される。ただし、この炭酸化による塩化物の浸透量の変化について詳細に調べるには、化学的な検討や細孔径分布等の測定による確認が必要になると考えられる。

図一 7 には、試験期間 196 日後の環境条件①～③と⑤～⑦の全塩化物量分布を W/C が 70% の場合について示す。表面から 10mm までの部分の塩化物量は環境条件①～③と⑤～⑦を比べると、炭酸化処理を行った環境条件⑤～⑦の方が少なくなっている。また、炭酸化が最も進行している環境条件⑤の塩化物の浸透量は、表面から 10mm までの部分では環境条件⑥や⑦と大差ないが、それより内部に入るのに伴って減少しており、最も少なくなっている。一方、環境条件

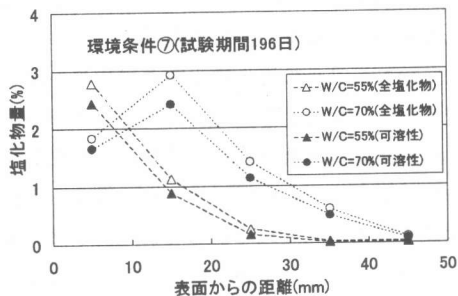


図—7 全塩化物量分布

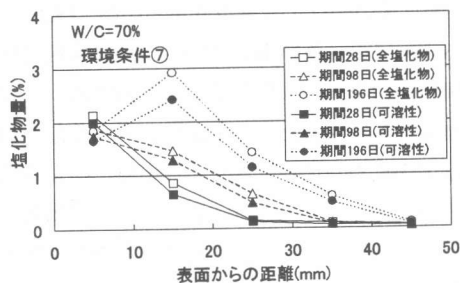
⑥や⑦では、表面から10~20mmの部分の塩化物量が表面から10mmまでの表層部分よりも多くなる現象がみられた後に、それより内側では内部に向かって塩化物量が減少している。これには、炭酸化により固定塩化物から遊離した塩化物が内部に移動する現象が関係していると考えられるが¹⁾、環境条件⑤では、浸透した塩化物量自体が少ないために環境条件⑥や⑦のような現象がみられなかったものと思われる。

図—8には、W/Cが55%および70%の場合について、環境条件⑦の試験期間196日後における全塩化物量と可溶性塩化物量の分布を示す。W/Cが55%の場合には、全塩化物量および可溶性塩化物量はともに表面からの距離の増大に伴って減少する傾向にある。一方、W/Cが70%の場合には、前記の全塩化物量の場合と同様に、可溶性塩化物量も、表面から10~20mmの方が表面から10mmまでの部分よりも多くなっている。そして、全塩化物量と可溶性塩化物量のいずれも、表面から10mmまではW/Cが70%場合の方がW/Cが55%のものより少ないが、それよりも内部ではW/Cが70%の場合がW/Cが55%の場合よりも顕著に多くなっている。

図—9には、試験期間が28日、98日および196日における全塩化物量と可溶性塩化物量の分布として、W/Cが70%で環境条件⑦の場合を示す。全塩化物と可溶性塩化物のいずれも、試験期間が長くなると浸透量が多くなり、浸透深さも増大するという全体的な傾向がみられる。



図—8 全塩化物量と可溶性塩化物量の分布



図—9 全塩化物量と可溶性塩化物量の分布

しかし、表面から10mmまでの部分では、全塩化物量および可溶性塩化物量のいずれも試験期間28日後が最も多く、試験期間98日後、試験期間196日後の順となっている。また、表面から10~20mmの部分の両塩化物量が試験期間の増大とともに徐々に増加する傾向がみられることから、196日後に明確となる表面から10~20mmの部分の塩化物量が多くなる現象は試験期間98日頃から進行しているものと推測される。

3.3 自由塩化物量と固定塩化物量の関係

全塩化物量 (C_{tot}) に対する固定塩化物量の割合を表す固定化係数 (α_{fixed}) は、式(2)のように丸屋により定式化されている¹⁾ (以下丸屋式と呼ぶ)。

$$\alpha_{fixed} = \begin{cases} 1 & C_{tot} \leq 0.1 \\ 1 - 0.35 \cdot (C_{tot} - 0.1)^{0.25} & 0.1 \leq C_{tot} \leq 3.0 \\ 0.543 & 3.0 \leq C_{tot} \end{cases} \quad (2)$$

丸屋式はW/Cが50%の場合について定式化されたものであるため、竹田らはW/Cが25%と60%のモルタルの塩化物浸透試験結果への適用を検討し、浸せき7日後、14日後、28日後、49日後の試験値が丸屋式からそれほど逸脱しなかったと報告している⁶⁾。そこで、種々の条件の本試験結果が丸屋式に対してどのような位置にプロットされるかを調べた。その際、竹田らと同様に丸屋式を単位セメント質量当たりの自由塩化物量と固定塩化物量の関係に換算した。

図-10は、試験期間28日後、98日後および196日後の全塩化物量が0.1~3.0%の範囲となるすべての試験結果について、自由塩化物量と固定塩化物量の関係を示したものである。試験結果は丸屋式に比べ、全体的な傾向として固定塩化物量の割合が少なく、自由塩化物量の割合が幾分多くなっている。さらに、炭酸化処理を行った環境条件⑤~⑦の場合に自由塩化物量の割合がやや多くなる傾向もみられるものの、種々の条件について得られた本試験結果は、丸屋式から大きくは逸脱していない。ただし、本試験の範囲を丸屋式で表すことができるというには、さらに詳細な検討が必要と思われる。

4. まとめ

本研究の範囲において得られた主な結果は、以下ようになる。

- (1) 乾湿繰り返しが表層部分の塩化物の浸透量に及ぼす影響は水セメント比によって相違し、水セメント比が25%の場合には、乾湿繰り返しによって塩化物の浸透量が増加する傾向は認められなかった。これに対し、水セメント比が55%と70%の場合には乾湿繰り返しによって塩化物の浸透量が増加する傾向が認められた。
- (2) 乾湿繰り返し条件下で炭酸化処理を行うと、特に表層部分の塩化物の浸透量が減少する傾向がみられた。そして、水セメント比が70%の場合には、表層部分よりも次の内側の層部分に塩化物量が多くなる現象がみられたが、この現象は水セメント比、試験期間、塩水浸せきと炭酸

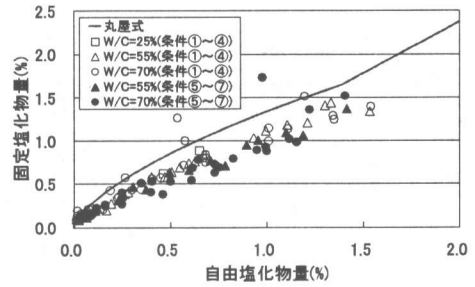


図-10 自由塩化物量と固定塩化物量の関係

化のサイクル日数に依存すると考えられた。

(3) 可溶性塩化物量から算出した自由塩化物量と固定塩化物量の関係において、水セメント比、試験期間、乾湿繰り返し、炭酸化の影響を調べた結果、両者の関係は全塩化物量が0.1~3.0%の範囲で丸屋式から大きくは逸脱しなかった。

参考文献

- 1) 丸屋 剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築，東京大学学位論文，1995
- 2) 石田哲也：微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析システム，東京大学学位論文，1999.3
- 3) 梶田佳寛，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
- 4) 星野富夫，小林一輔：コンクリートの炭酸化が海洋環境下における塩化物の浸透に及ぼす影響，第45回年次学術講演会講演概要集第5部，pp. 436~437, 1990.9
- 5) 大賀宏行，佐伯竜彦，長滝重義：乾湿繰り返しを受けるコンクリートの中性化に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No. 43, pp. 418~423, 1989
- 6) 竹田博彦，石田哲也：化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状，コンクリート工学年次論文集，Vol. 22, No. 1, pp. 133~138, 2000