

論文 水セメント比および浸漬期間がコンクリートへの塩化物イオン浸透のばらつきに与える影響

佐野 慶成^{*1}・杉山 和人^{*2}・水田 真紀^{*3}・児島 孝之^{*4}

要旨: 塩害環境下に曝されているコンクリート構造物を長期にわたって安全に供用していく上で、正確な塩化物イオン濃度の測定に基づいた精度の良い将来予測は非常に重要である。そこで本研究では、塩害を受けるコンクリート構造物の高精度な劣化予測を目指し、コンクリート中の塩化物イオン濃度のばらつきを評価した。そしてそのばらつきが生じる要因として W/C および浸漬期間に着目し、3%NaCl 溶液への浸漬実験を行った。その結果、W/C が 50%以下であれば幅 25mm でも幅 75mm の試料と同程度の見かけの拡散係数を得ることができた。また、浸漬期間は見かけの拡散係数のばらつきにそれほど影響しないという結果を得た。

キーワード: 塩化物イオン, W/C, 浸漬期間, 見かけの拡散係数, ばらつき

1. はじめに

四方を海に囲まれた我が国では、沿岸部におけるコンクリート構造物の多くは塩害劣化する環境に曝されている。そのような構造物を長期にわたって安全に供用していくためには、正確な劣化予測に基づいた維持管理計画を立て、適切な点検・補修を行っていく必要がある。

コンクリートへの塩化物イオン（以下、Cl⁻）浸透の将来予測を行う際、見かけの拡散係数を用いて推定するのが一般的である。土木学会コンクリート標準示方書¹⁾では、この見かけの拡散係数を水セメント比（以下、W/C）の関数として示しており、経時的には変化しないと定められている。しかし一方で、見かけの拡散係数は経時的に変化し、経年後に一定値に収束していくという報告^{2), 3)}もある。また、Cl⁻の見かけの拡散係数は、コンクリートの含水状態にも影響を受けるとの報告⁴⁾もあり、W/C だけでなく、様々な要因も考慮した、塩害劣化予測方法の高精度化が求められている。

現在、塩害環境にある既存コンクリート構造物の劣化予測では、様々な方法でコンクリートに浸透した Cl⁻濃度を測定した結果が用いられている。しかしながら、試料の大きさ、数、そして採取箇所を定め、ある精度を持って、Cl⁻浸透を予測する方法は今なおない。これは、気候に左右される構造物の周辺環境の経時変化もさることながら、構造物の形状、コンクリート自体の不均質性、塩害以外の要因との組み合わせによる複合的な劣化など、構造物の部位毎の塩分浸透をばらつかせる要因が多岐にわたるためであると考えられる。

そこで本研究では、既存コンクリート構造物の塩害

劣化予測の際、分析用の試料の採取方法を提案することを目的とし、コンクリート中の Cl⁻濃度のばらつきを評価することを試みた。具体的には、従来のφ75～100mm のコアよりも小さい径のコアを用いても高精度に将来を予測できる手法を提案することを目的とし、その採取方法について検討した。そして今回、コンクリート中における Cl⁻浸透のばらつきの要因として、W/C と浸漬期間に着目し、W/C の異なるコンクリートブロックを 3%NaCl 溶液に浸漬させた実験を行った。所定の期間、浸漬させた後、EPMA 法を用いて、コンクリート内部の Cl⁻濃度を測定した。さらに、EPMA 分析結果を用い、主に Cl⁻が浸透するセメントペースト（以下、ペースト）部の Cl⁻濃度分布から、試料ごとの見かけの拡散係数を求め、そのばらつきに与える W/C および浸漬期間の影響を検討した。

2. 研究計画

2.1 研究概要

本研究では、コンクリートへの塩分浸透をばらつかせる要因として W/C と浸漬期間に着目した。試料名には検討要因を反映させ、W/C が 40, 50, 65%のものをそれぞれ W/C40, W/C50, W/C65 とした。また、NaCl 溶液での浸漬期間が 3 カ月のものを T3, 12 カ月のものを T12 と表した。試料名称は図-1 に示す。

2.2 試料作製方法

W/C を 40, 50, 65%のように変化させ、各配合について 1 体ずつ、計 3 体のコンクリートブロック（400×250×100mm）を作製した。各コンクリートの示方配合を表-1 に示す。ここで、すべてのコンクリート

*1 立命館大学大学院 理工学研究科創造理工学専攻 博士前期課程 1 年 (学生会員)

*2 立命館大学 理工学部都市システム工学科 学生 (非会員)

*3 立命館大学 理工学部都市システム工学科助教 博(工) (正会員)

*4 立命館大学 理工学部特命教授 工博 (正会員)

の粗骨材には石灰岩碎石を用いた。また、セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。さらに、コンクリートのスランプは、適度なワーカビリティがあり材料分離が生じない程度、空気量は $4.5 \pm 1.5\%$ を目標とし、AE 助剤、AE 減水剤を適宜添加して調整した。コンクリートブロック図を、浸漬方法、EPMA 分析試料の切り出し方法と共に図-2 に示す。

コンクリートブロックは、打設翌日に脱型し、材齢 28 日まで 20°C の水中養生を行った。水中養生終了後、温度 20°C 、湿度 90% の恒温恒湿室内で 1 日乾燥させ、一面からのみ塩分が浸透するように浸透面以外の 5 面にエポキシ樹脂を塗布した。ここで、浸透面は型枠面 ($400 \times 250\text{mm}$) になるよう配慮した。そして、樹脂乾燥後、3% の NaCl 溶液にコンクリートブロックを浸漬して蓋をし、温度 20°C 、湿度 90% の恒温恒湿室内で保管した。

所定日数経過後、コンクリートブロックを取り出し、エポキシ樹脂塗布面から数 10mm 離れた部分を浸透面に対して湿式コンクリートカッターで直角方向に切断し、EPMA 分析用に試料 ($75 \times 60 \times$ 厚さ 10mm) を切り出した。なお、研削液には水道水を用いた。ここで、試料の浸透面にあたる部分は $75 \times 10\text{mm}$ 部分である。そして、切断面に再度エポキシ樹脂を塗布し、樹脂乾燥後、所定の日数に達するまで浸漬を続け、同じコンクリートブロックから、浸漬期間の異なる試料を採取した。

2.3 EPMA 分析方法

コンクリートブロックから切り出した試料 ($75 \times 60 \times$ 厚さ 10mm) を樹脂で補強した後、測定面を研磨し、伝導性を持たせるために炭素を蒸着させたものを EPMA 分析用試料とした。そして、Cl, Ca, Si および

S について表-2 の条件で面分析を行った。

Cl は主にコンクリートのペースト中を浸透することが明らかになっており、骨材部分を除去したプロファイルは骨材部分を含めたプロファイルよりも Cl 濃度のばらつきが小さくなるとの報告⁵⁾がある。そこで、本研究においても骨材部分を除去した Cl 濃度プロファイルを用いて検討を行うことにした。ペースト部分と骨材部分の識別は、ペーストと骨材を構成する主な化学成分の違いを利用し、CaO, SiO₂, SO₃ 濃度の範囲から判断することができる。既往の研究⁴⁾で骨材とみなす範囲が Cl 濃度に与える影響は小さいとの報告があることから、本研究では、CaO は 7.5~46%, SiO₂ は 6~28%, SO₃ は 0.4% 以上の範囲をペースト部分と見なし、骨材部分を除去した。

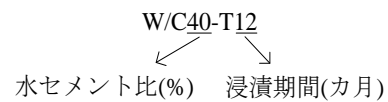


図-1 試料名称

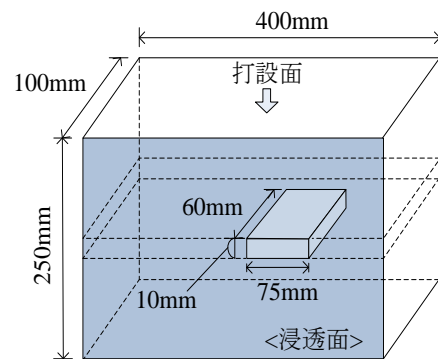


図-2 供試体寸法および試料採取方法

表-1 コンクリート配合表

試料名	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					フレッシュ性状	
			W	C	S	G		SL. (cm)	Air (%)
						5-13mm	13-20mm		
W/C40	40	46	160	400	812	485	485	6.4	6
W/C50	50	46	160	320	846	506	506	6.9	5.8
W/C65	65	46	175	269	844	505	505	7.3	6

表-2 EPMA 分析

測定条件	加速電圧：15kV, 試料電流： $1 \times 10^{-7}\text{A}$, プローブ径：50 μm
分光結晶	Cl, Ca, S(PET), Si(TAP), 計数時間：40msec, ピクセルサイズ：100 μm
標準試料	Cl(Halite, Cl=60.66%), Si, Ca(Wollastonite, SiO ₂ =50.94%, Ca=48%), S(Anhydrite, SO ₃ =58.81%)
方法	ステージスキャン法

3.結果および考察

3.1 Cl⁻濃度プロファイルにおける比較

(1) W/C の影響

EPMA により分析した結果から、W/C による Cl⁻浸透性状の違いを比較・検討した。比較には、試料 W/C40-T12, W/C50-T12, および W/C65-T12 を使用した。各試料は W/C が 40%, 50%, および 65% であり、すべて 3%NaCl 溶液に 12 カ月浸漬させたコンクリートブロックから切り出した試料である。

図-3 に、幅 75mm の試料について EPMA 分析し、浸透面からの深さごとの塩分濃度を算出し、Cl⁻濃度プロファイルを作成した結果を示す。図-3 より、W/C が大きくなるにつれて、浸透面から同一深さの塩分濃度が高くなり、より深くまで Cl⁻が浸透していることがわかる。また、W/C=40% の場合、他の W/C と比較して格段に Cl⁻が浸透しにくい結果となり、浸透面からの深さごとの Cl⁻濃度の値が、浸透面近くを除いて他の W/C の場合を下回った。さらに、浸透面近くに着目すると、W/C が大きくなるほど、Cl⁻濃度が最も高くなる部分が浸透面から内部に向かう傾向が見られた。

以上のことから、W/C が大きくなるにつれて、Cl⁻が浸透しやすくなることがわかった。また、本研究で設定した W/C では、W/C=40% の場合と W/C=50 および 65% の場合で、Cl⁻浸透性状に差が生じた。これは、W/C が大きくなると空隙量が多くなり、今回のような浸漬実験ではコンクリート内部がほぼ飽水状態になっていると考えられ、Cl⁻が移動しやすい環境であったことが要因であると考えられる。また、浸透面近傍の Cl⁻浸透に差が出たのは、エポキシ樹脂を塗布する前に 1 日乾燥させたことが影響した可能性がある。佐伯らの研究⁹⁾から、コンクリート内部の含水率の低下は Cl⁻浸透を抑制するとの報告があり、本研究の場合も、浸透面近傍の乾燥が Cl⁻浸透に影響を与えたと考えられ、W/C が 50% 以上の場合、その傾向がより顕著に表れたものと推察される。

(2) 浸漬期間の影響

浸漬期間の違いが Cl⁻浸透性状に与える影響を検討するため、3%NaCl 溶液での浸漬期間を変化させた試料の比較を行った。比較には、W/C40-T3, W/C65-T3, W/C40-T12, および W/C65-T12 を使用した。W/C=40% の W/C40-T3 と W/C40-T12, および W/C=65% の W/C65-T3 と W/C65-T12 はそれぞれ同じコンクリートブロックから切り出した試料であり、浸漬期間のみ異なっている。

図-4 に、幅 75mm の試料について EPMA 分析し、浸透面からの深さごとの Cl⁻濃度を算出した結果を示す。図-4 より、いずれの W/C の場合も、浸漬期間が

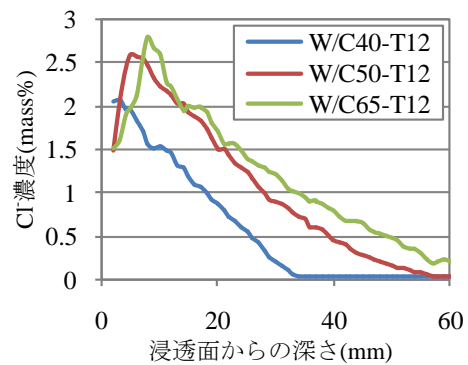


図-3 W/CにおけるCl⁻濃度プロファイル

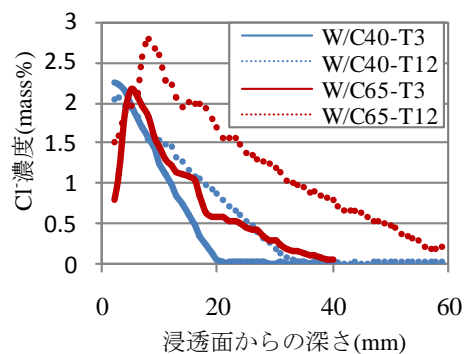


図-4 浸漬期間におけるCl⁻濃度プロファイル

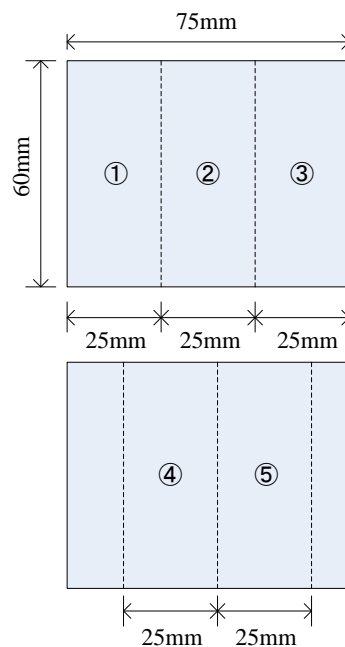


図-5 試料分割方法

長くなるにつれて浸透面から同一深さの Cl⁻濃度が高くなっていることがわかる。つまり、浸漬期間が長くなるにつれてより内部まで Cl⁻が浸透している様子が見えてくる。また、浸透面近傍を観察すると、W/C=40%

の場合、Cl濃度の最大値および最大となる深さは浸漬期間によってほぼ変化していないが、W/C=65%の場合、浸漬期間が長くなるにつれて Cl濃度の最大値が増加し、その深さも大きくなった。これは、浸漬期間の異なる試料も同じコンクリートブロックから採取したことから、1回目の試料採取の後、エポキシ樹脂を塗布する前に乾燥させたことが影響したものと考えられる。

3.1(1)項で示した結果と同様に、W/Cが50%以上になるとコンクリートの乾燥状態がClの浸透に影響する可能性があることから、今後の研究では、実験方法を再検討すべきかもしれない。

3.2 見かけの拡散係数における比較

(1) W/Cの影響

W/Cの違いが見かけの拡散係数に及ぼす影響を検討するため、W/Cの異なる試料について見かけの拡散係数を算出し、比較を行った。比較に使用した試料は、浸漬期間を12カ月としたW/C40-T12、W/C50-T12、およびW/C65-T12である。

見かけの拡散係数は、図-5に示す方法で各試料を分割し、浸透面の幅25mmの試料5つと幅75mmの試料1つについて算出した。ここで、幅25mmの試料については、できる限り多く試料と幅75mmの試料を比較したことから、図-5に示す分割方法とした。また、見かけの拡散係数はJSCE-G572-2007の方法に従い、フィックの第2法則として知られる拡散方程式の解を用いて算出した。

図-6は、各試料の見かけの拡散係数を算出し、W/Cと見かけの拡散係数の関係性を示したグラフである。また、幅25mmの試料のデータを白抜きマーカで示し、幅75mmの試料から算出した見かけの拡散係数と区別した。図-6より、W/Cが大きくなるにつれて見かけの拡散係数の値も大きくなる傾向が観察される。これは、3.1(1)項で示したCl濃度プロファイルの結果を反映しており、W/Cが大きいほどClが拡散しやすいと言える。

さらに図-6より、W/C=65%の場合、他のW/Cに比べて、25mm幅を対象とした箇所ごとの見かけの拡散係数に大きなばらつきが見られた。このことから、W/Cが65%程度に大きくなると見かけの拡散係数のばらつきが大きくなる可能性を示唆した。また、W/Cが50%以下の場合、試料の幅を25mmにしても、幅75mmの試料から得られた見かけの拡散係数と比べて大きな差異はなかった。このことから、W/Cが50%以下のコンクリートであれば、幅25mmの小径コアでも、一般的な採取コア幅75mmと同程度の見かけの拡散係数が得られる可能性があることがわかった。一方、W/Cが65%程度以上に大きいコンクリートの場合、試料とする対

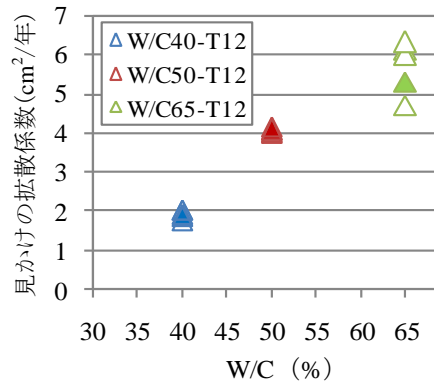


図-6 W/Cと拡散係数



図-7 浸漬期間と拡散係数

象箇所ごとのばらつきが大きく、見かけの拡散係数を算出する際の試料幅は75mmでも不十分である可能性があり、試料幅の決定には注意が必要である。

(2) 浸漬期間の影響

浸漬期間の違いが見かけの拡散係数に与える影響を検討するため、浸漬期間の異なる試料について拡散係数を算出し、比較を行った。比較には浸漬期間が3カ月のW/C40-T3およびW/C65-T3、そして浸漬期間が12カ月のW/C40-T12およびW/C65-T12を使用した。

図-7は浸漬期間と拡散係数の関係性について示したグラフである。ここで、前項と同様に、図-5に示す方法で各試料を分割し、幅25mmの試料のデータを白抜きマーカで示し、幅75mmの試料のデータと区別した。図-7より、W/C=40%であるW/C40-T3とW/C40-T12の見かけの拡散係数に注目すると、浸漬期間の増加に伴い、見かけの拡散係数がわずかに小さくなっているのがわかる。一方、W/C=65%のW/C65-T3とW/C65-T12の見かけの拡散係数に着目すると、W/C=40%の試料と同様に、浸漬期間が長くなるにつれて見かけの拡散係数が低下している様子もうかがえるが、W/C=40%の試料ほど、その傾向は顕著ではなかった。これら二つの傾向から、W/Cが小さくなるにつれて浸漬期間が見かけの拡散係数に与える影響が大きくなる可能性を示唆した。ここで、W/C=60%のコンクリートを5年間海洋環境に暴露した研究で、見かけの拡

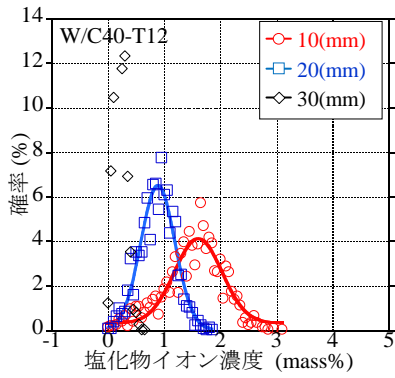


図-8 浸透深さごとのCl⁻濃度の確率分布(40%)

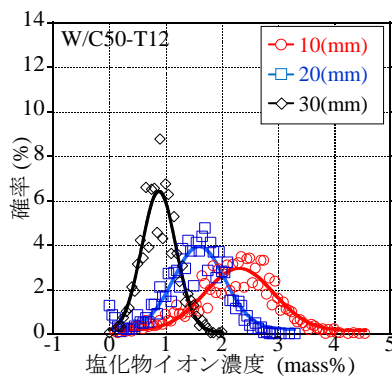


図-9 浸透深さごとのCl⁻濃度の確率分布(50%)

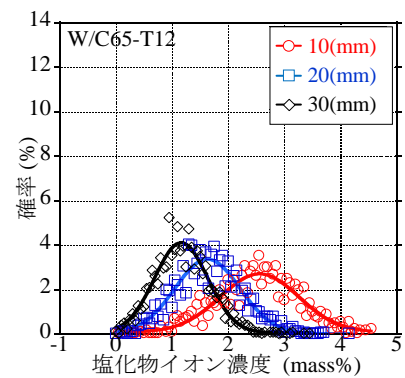


図-10 浸透深さごとのCl⁻濃度の確率分布(65%)

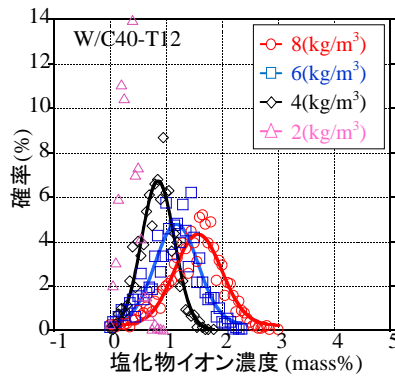


図-11 同じ塩分濃度におけるCl⁻濃度の確率分布(40%)

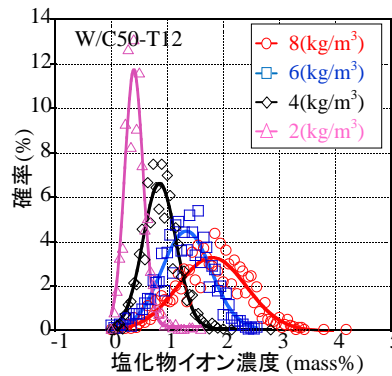


図-12 同じ塩分濃度におけるCl⁻濃度の確率分布(50%)

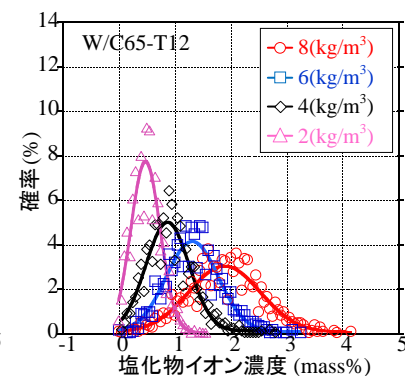


図-13 同じ塩分濃度におけるCl⁻濃度の確率分布(65%)

散係数は材齢とともに減少し、一定値に近づく、と金谷らによる報告³⁾がある。本研究は3%NaCl溶液への浸漬実験であり、浸漬期間も12カ月までではあるが、同様に浸漬期間の増加に伴い見かけの拡散係数が一定値に収束する可能性がある。よって、今後も浸漬実験を継続し、経過を観察する予定である。

また、図-7より、試料幅25mmでの見かけの拡散係数のばらつきを比較すると、W/C=65%の場合ばらつきが大きく、W/C=40%ではほとんど差が観察されなかった。また、いずれのW/Cにおいても、浸漬期間の違いによって、ばらつきの程度に差は見られなかった。一般に、時間の経過とともに水和が進行し、空隙構造が安定するため、浸漬期間の増加に伴いCl⁻の浸透性状も一樣になるものと予想していた。しかし、W/C=65%の場合、長く浸漬しても見かけの拡散係数のばらつきが大きく、対象とする試料箇所の影響を大きく受ける結果となった。これは、本研究のようにW/C=65%の比較的W/Cが大きなコンクリートの場合、空隙量が多く、Cl⁻が主として浸透するペースト部分の不均質性が影響したのではないかと考えられる。また、W/Cが50%以上の場合、3.1節に示したCl⁻濃度プロファイルの浸透面近傍に見られた傾向が、反映された可能性もある。以上のことから、W/Cが異なるコンクリートであって

も、浸漬期間が見かけの拡散係数のばらつきに与える影響は微小であることがわかった。

3.3 浸透深さごとのCl⁻濃度のばらつきにおける比較

前節までの結果から、Cl⁻の見かけの拡散係数のばらつきにW/Cが影響を与えることがわかった。よって、本章では、浸漬期間が12カ月でW/Cの異なる幅75mmの試料について、浸透面からの深さごとのCl⁻濃度のばらつきを比較してみた。具体的には、各試料の浸透面から深さ10、20、30mm部分のCl⁻濃度のデータの分布を確率(%)に直し、比較・検討を行った。ここで、データ数が多いほどCl⁻濃度の分布傾向を把握しやすいことから、設定した浸透面からの深さ±0.5mmのデータを対象にした。また、比較に使用した試料はW/C40-T12、W/C50-T12、およびW/C65-T12である。

図-8、図-9、図-10に各試料の浸透深さごとのCl⁻濃度の確率分布を示す。ここで、分布が正規分布として表される場合には、マーカーと同色の実線で正規分布のグラフも同時に示した。このように、ほぼすべての試料について、浸透面から同じ深さのCl⁻濃度のばらつきは、正規分布にしたがっているものと判断できる。そして、各図の正規分布の形状に注目すると、いずれの浸透面からの深さにおいても、W/Cが大きくなるにつれて縦方向の広がりが小さくなり、横方向に広

くなっていく様子が観察される。つまり、W/C が大きくなるほど、浸透面から同一深さの Cl⁻濃度のばらつきが大きくなっていることを示している。また、いずれの W/C においても、浸透面に近いほど Cl⁻濃度のばらつきが大きく、内部になるほどばらつきが小さくなる傾向が見られた。

次に、同程度の Cl⁻濃度が浸透している深さのデータのばらつきを比較してみた。図-14 に示すように、Cl⁻濃度は、2, 4, 6, 8kg/m³ の4水準を設定し、まず3.2節に示した幅75mmの試料の見かけの拡散係数と表面塩分濃度から作成した Cl⁻濃度プロファイル(図中の黒色実線)を用い、設定 Cl⁻濃度に対応する浸透面からの深さを求めた。そして、その深さ±0.5mmの Cl⁻濃度データの分布を確率(%)で表した。

各 W/C の Cl⁻濃度の分布を図-11, 図-12, 図-13 に示す。図-8~図-10 と同様、ほぼすべてのデータが正規分布にしたがうことから、マーカーと同色の実線も示した。これらの図では、Cl⁻濃度が低いほど浸透面からの深さが大きくなる。よって、浸透面から内部になるほどばらつきが小さくなる傾向は、図-8~図-10 と同様である。しかし、W/C の異なる試料で、同じ Cl⁻濃度の分布を比較すると、W/C が大きいほど浸透面からの深さが大きくなるにも拘らず、ばらつきが大きくなり、逆の結果を示した。

以上の結果から、浸漬実験を行ったコンクリートについて、浸透面からの同一深さの Cl⁻濃度のばらつきは正規分布にしたがい、W/C が大きくなるほど Cl⁻濃度のばらつきが大きくなることがわかった。このような Cl⁻濃度のばらつきが、3.2 節で示した見かけの拡散係数のばらつきに影響を与えたものと考えられる。

4. まとめ

- (1) W/C は Cl⁻の見かけの拡散係数に影響を与え、W/C が大きくなるほど、見かけの拡散係数も増加する。また、本研究の設定範囲では、W/C=65% の場合、見かけの拡散係数のばらつきが大きいのが、W/C=40~50%であれば、幅25mmの試料でも幅75mmの試料とほぼ同じ見かけの拡散係数を得ることができた。このことから、W/C=40~50%であればφ25mmの小径コアを用いた塩害調査は可能だと考える。
- (2) 浸漬期間が長くなるほど、Cl⁻の見かけの拡散係数が低下した。そして、この傾向は、W/C=65%よりもW/C=40%のコンクリートの方が顕著であった。また、浸漬期間が、Cl⁻の見かけの拡散係数のばらつきに与える影響は観察されなかった。

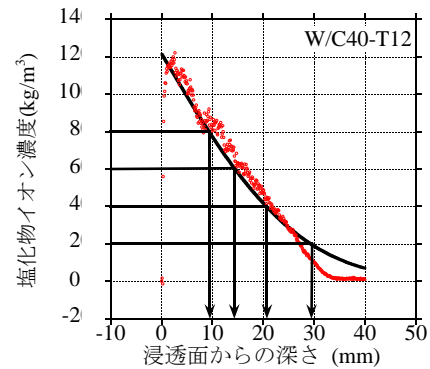


図-14 同程度の Cl⁻濃度となる深さの設定方法

- (3) 浸漬実験におけるコンクリートについて、浸透面から同一深さの Cl⁻濃度の分布は、正規分布にしたがうことがわかった。また、浸透面から同一深さ、あるいは同一 Cl⁻濃度となる深さの Cl⁻濃度のばらつきを比較すると、W/C が大きいほど Cl⁻濃度のばらつきも大きくなった。さらに、いずれの W/C でも、浸透面からの深さが大きくなるほど、Cl⁻濃度のばらつきが小さくなる傾向が見られた。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書(設計編), p.55, 2007
- 2) 日本コンクリート協会：自然環境下のコンクリート性能研究委員会報告, 自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集, pp.347-363, 1993.5
- 3) 金谷光秀, 榊田佳寛, 阿部道彦, 西山直洋：海岸に暴露したコンクリート中の塩化物イオン拡散性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.747-752, 1996
- 4) 土木学会：コンクリート技術シリーズ No.69「硬化コンクリートのミクロの世界を拓く新しい土木学会基準の制定-EPMA法による面分析方法と微量成分溶出試験方法について-」, No.57, pp.293-300, 2003
- 5) 池田唯順, 水田真紀, 岡本享久, 小川彰一, 森寛晃：EPMAによる塩化物イオン濃度の推定方法の統計的手法を用いた評価, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第9巻, pp.125-130, 2009
- 6) 佐伯竜彦, 二木 央：不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.963-968, 1996