

論文 セメント硬化体の空隙構造が実効拡散係数に与える影響

小林 荘太^{*1}・三田 勝也^{*2}・加藤 佳孝^{*3}

要旨：本研究では0, 1, 3および10%濃度(wt% of water)のNaCl溶液に浸せきした供試体, およびNaCl溶液浸せき後に中性化させた供試体を用いて電気泳動試験を行った。その結果, NaCl溶液濃度0%の実効拡散係数がもっとも小さくなり, NaCl溶液濃度1, 3および10%の実効拡散係数が大きくなる傾向にあった。この原因としては, 溶脱によるセメント硬化体の表層部の粗大化と収斂度の増大が確認された。また, 中性化することで屈曲度の増加および収斂度の低下が確認された。

キーワード：塩化物イオン, 塩害, 電気泳動試験, 実効拡散係数

1. はじめに

コンクリートの代表的な早期劣化の要因として, 塩害がある。コンクリート構造物の塩害とは, 鋼材付近まで塩化物イオンが浸透することで鉄筋の腐食が生じる現象である¹⁾。特に, 日本は海に囲まれた島国であり, 塩害環境下にRC構造物は多く存在していることから, 鉄筋腐食の発生時期を予測することが重要になる。このためには, 鉄筋位置における塩分濃度が腐食発生塩化物限界濃度²⁾に達する時期を正確に推定することが重要になり, コンクリート中への塩分の浸透性を把握することが必要になる。

コンクリート中への塩分浸透性はセメント硬化体の空隙構造に影響を受ける。

そこで, 本研究では, 0, 1, 3および10%濃度(wt% of water)のNaCl溶液に浸せきさせ, カルシウムの溶脱³⁾が生じたセメント硬化体の空隙構造の変化が塩分浸透性に与える影響を把握することを目的として, NaCl溶液に浸せきさせた供試体に対して, 電気泳動試験を行い, 実効拡散係数を算出した。また, 塩分を含んだセメント硬化体の中性化が塩分浸透性に与える影響を把握するため, 塩水浸せき後中性化させた供試体においても同様の試験を行った。

2. 実験概要

セメント硬化体中の空隙構造が実効拡散係数に与える影響を把握することを目的とし, 0, 1, 3および10%濃度(wt% of water)のNaCl溶液に浸せきさせた供試体を用いて電気泳動試験を行った。また, Ca²⁺溶脱後の中性化によるセメント硬化体における空隙構造の変化が実効拡散係数に与える影響を把握するために, NaCl溶液に浸せきさせた供試体を中性化させた後に, 中性化深さの測定

および電気泳動試験を行った。

また, 塩水にセメント硬化体を浸せきさせることでCa²⁺が溶出し, 特に, NaCl濃度の増加にともないCa²⁺の溶出量が増大し, 空隙構造が変化したセメント硬化体の空隙量と実効拡散係数から屈曲度や収斂度を算出し, 実効拡散係数と屈曲度および収斂度の関係を考察した。

2.1 供試体概要

供試体の作製には普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³, 比表面積3320cm²/g)および富士川産の川砂(F.M:2.91, 表乾密度:2.63 g/cm³)を用いた。モルタルの配合は, W/C=50%とし, S/C=2.4とした。材齢28日圧縮強さは44.2N/mm²で, フロー値は191mmであった。

2.2 供試体の作製および塩水浸せき

供試体は50×100mmの円柱状の供試体を作製し, 打設後1日で脱型し, 材齢28日まで標準水中養生を行った。その後, 精密コンクリートカッターで厚さ20mm毎に切断し, 0, 1, 3および10%濃度(wt% of water)のNaCl溶液に28日間浸せきした。

2.3 促進中性化試験

NaCl溶液浸せき後の供試体を温度20℃, 相対湿度50%, 二酸化炭素濃度5%で119日間促進中性化試験機に静置した。用いた供試体はNaCl溶液に浸せきさせた50×20mmの円盤状供試体である。中性化深さは, JIS A 1152に準拠しフェノールフタレイン法で測定した。

2.4 塩分測定

全塩分および可溶性塩分の測定は, 電位差滴定法を用いた。全塩分および可溶性塩分は, JCI-SC4に準拠し測定を行った。なお, 自由塩分と可溶性塩分は厳密には異なるが, 本研究では, 全塩分量から可溶性塩分量を差し引いた塩分量を固定塩分量とした。供試体内部まで塩分の固定化がなされているか確認するため, 塩分測定に使用

*1 東京理科大学 理工学理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)
 *2 東京理科大学 理工学部土木工学科助教 博(工) (正会員)
 *3 東京理科大学 理工学部土木工学科准教授 博(工) (正会員)

した試料は、中性化前においては電気泳動後の供試体を6mm毎に切断したものであり、陰極側供試体面を0mmとし、陽極側供試体面を20mmとみなし、0~6mmの試料を外部、6~12mmの試料を内部として塩分を測定した。中性化部と未中性化部で塩分の固定性状が異なる可能性が考えられたため、促進中性化試験後の試料はフェノールフタレイン法で中性化深さを把握した後、中性化部と未中性化部に分割して塩分測定を行った。

2.5 電気泳動試験

電気泳動試験はJSCE-G571-2003⁴⁾を参考にして行った。供試体は促進中性化試験前後の50×20mmの円盤型供試体である。また中性化していない供試体は印加電位3V/cmで実施し、中性化させた供試体は供試体間の電圧が印加電位に対して2から3Vほど低下したため、印加電位6V/cmで実施した。JSCE-G571によると、塩化物イオンの実効拡散係数は、式(1)によって算出される。

$$D_e = \frac{J_{cl}RTL}{|Z_{cl}|FC_{cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 D_e :実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)、 J_{cl} :塩化物イオンの定常状態における流速($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)、 R :気体定数(8.31J/(mol/K))、 T :絶対温度測定値(K)、 Z_{cl} :塩化物イオンの電荷($=-1$)、 F :ファラデー定数(96,500C/mol)、 C_{cl} :陰極側の塩化物イオン濃度測定値(mol/L)、 $\Delta E - \Delta E_c$:供試体表面間の測定電位(V)、 L :供試体厚さ(mm)。

2.6 空隙量測定

NaCl溶液に浸せきさせたセメント硬化体は Ca^{2+} の溶出がより深くまで生じる。淡水においては、0~3mm程度で生じるが、NaCl溶液に浸せきさせた場合においては3~10mmにおいても Ca^{2+} の溶出が確認されている⁵⁾。このため、塩水浸せき後の50×20mmの円盤状供試体を切断面から0~3mm、3~6mmおよび6~10mmに切断して空隙量の測定を行った。試料は切断後、5×5×3mm程度に微粉砕し、表乾質量から24時間105°C乾燥質量を測定し式(2)⁶⁾から算出した。

$$V_{\text{pore}} = \frac{(W_1 - W_2)/\rho_w}{\frac{W_2}{(1 + Ig/100)}(WC + 1/\rho_c)} \quad (2)$$

ここに、 V_{pore} :空隙量(cm^3/cm^3)、 W_1 :表乾質量(g)、 W_2 :105°C乾燥質量(g)、 Ig :105°Cからの強熱減量(%)、 WC :水セメント比、 ρ_c :セメント密度(g/cm^3)、 ρ_w :水の密度($1.0\text{g}/\text{cm}^3$)である。

表乾質量は、試料を水中から取り出し、目視可能な水膜を拭き取った直後に測定した値を用いた。また、 W_1 、 W_2 に関しては強熱減量を測定した後、塩酸でセメントペースト部を溶かし、細骨材質量を差し引いたものを用いていた。

2.7 強熱減量試験

強熱減量試験は、日本コンクリート工学協会コンクリートの試験・分析マニュアル「105°C乾燥法、強熱減量」⁷⁾を参照した。炭酸カルシウムの脱炭酸の影響が大きくなることが考えられたため、600°Cの炉で恒量になるまで強熱することとした。結合水量は試料の質量に対する減量の割合とした。使用した試料は空隙量測定で用いた試料と同様の試料を用いている。

2.8 屈曲度の算出

セメント硬化体中において、イオンは無秩序に分布する細孔空隙中を移動するため、幾何学的な形状の影響を受け、実効拡散係数が低下する⁸⁾。この影響の程度を表わすパラメータが屈曲度である。屈曲度は半井らの式⁹⁾を参考に算出した。式を以下に示す。

$$\Omega = -1.5 \tanh\{8.0(\varphi - 0.25)\} + 2.5 \quad (3)$$

ここに、 Ω :屈曲度($\Omega \geq 1$)、 φ :単位モルタル体積あたりの全空隙量[cm^3/cm^3]である。

また、式(3)はセメントペースト中の空隙についての塩化物イオンの拡散係数に関する検討を基に表現されたものであるが、モルタル供試体を用いた石田ら¹⁰⁾の研究においても高い精度の塩分浸透解析がなされていることから式(3)を用いることとした。

2.9 収斂度の算出

収斂度は、細孔空隙壁面の電気的な反発力によるイオンの拡散速度低下を表わすパラメータであり、緻密な細孔空隙を有するセメント硬化体ほど収斂度の影響が大きくなる¹³⁾。実効拡散係数は、自己拡散係数、空隙量、屈曲度、収斂度から式(4)の様に計算される^{11, 12)}。

$$D_e = \varphi \frac{\delta}{\Omega^2} D^* \quad (4)$$

ここに、 D_e :実効拡散係数($\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$)、 δ :収斂度($0 \leq \delta \leq 1$)、 D^* :自己拡散係数(cm^2/s)である。

収斂度は式(4)を用いて測定結果から算出した。また、屈曲度は式(3)から算出される値を用いた。また、佐々木ら¹³⁾が用いた自己拡散係数 $D^* = 1.474 \times 10^{-5}(\text{cm}^2/\text{s})$ ^{13, 14)}を用いた。なお、 δ が1を超えたものはすべて1に修正した。

3. 実験結果および考察

3.1 中性化深さ

中性化深さの測定結果を表-1に示す。中性化深さはNaCl濃度が高いもの程、中性化深さは小さくなる傾向にあった。中性化は水和初期段階では、その過程で生成する水酸化カルシウムが主役となるが、組織が安定した後の中性化はむしろC-S-Hの二酸化炭素による分解が中心となる¹⁵⁾。供試体内部の塩分により、Ca²⁺が溶出されC-S-Hの生成が促進するため、NaCl溶液濃度10%の供試体においてはC-S-Hが多く生成した¹⁶⁾と考えられる。特に、促進中性化試験に用いた供試体はNaCl溶液に浸せきさせたため、表層部において低CaO/SiO₂のC-S-Hが形成されていることが予想される。低CaO/SiO₂のC-S-Hほど炭酸化しやすい¹⁷⁾と言われているが、低CaO/SiO₂のC-S-Hは二酸化炭素を吸収する際に多量の水を放出するため¹⁸⁾、二酸化炭素の気体拡散に対して抵抗性が向上した結果、中性化深さが小さくなった可能性が考えられる。

3.2 中性化前後の各種塩分量

測定した各種塩分量を図-1に示す。なお、中性化後の全塩分量は中性化前の値を用いている。塩分濃度1%においては内部まで塩分が浸透していない事がわかる。また、外部においては塩化物イオンが存在しているが、固定塩化物イオンはほぼ測定されなかった。塩分濃度3%では、内部まで塩分が浸透しており、内部と外部の塩分濃度に差はほとんど見られなかった。このことから塩分濃度3%の供試体に塩分は十分浸透したと考える事ができる。また、固定塩化物イオンは塩分濃度1%と比較するとやや多くなっていることが分かる。塩分濃度10%においても、塩分濃度3%と同様に内部と外部における塩分濃度に大きな差はなかった。一般的に、OPCの塩化物固定化割合は2%前後¹⁴⁾であることを考えると、NaCl濃度10%外部で非常に固定塩化物量が大きくなっていった。NaCl濃度3および10%においては、供試体内部まで塩分が浸透して、固定化されていることが確認された。促進中性化試験後の供試体においては、中性化部外においても固定塩化物の分解が確認された。

3.3 電気泳動試験結果

促進中性化試験前後の各NaCl濃度における実効拡散係数Deを表-2、表-3に示す。

促進中性化試験前のDeはNaCl濃度が高いもの程大きくなる傾向にあった。特に、NaCl濃度1%と10%のDeにおいては1.6倍の差が生じていた。

促進中性化試験後のDeは、NaCl溶液濃度0%の実効拡散係数が1/3以下となり、他のNaCl濃度と比較して最も低下する傾向にあった。また、1%および10%においてもDeの低下が確認された。これは、中性化することで炭酸カルシウムや生成されることで空隙構造が緻密化した可能

表-1 中性化深さ

NaCl濃度	中性化深さ(mm)
0%	3.5
1%	3.6
3%	3.1
10%	1.9

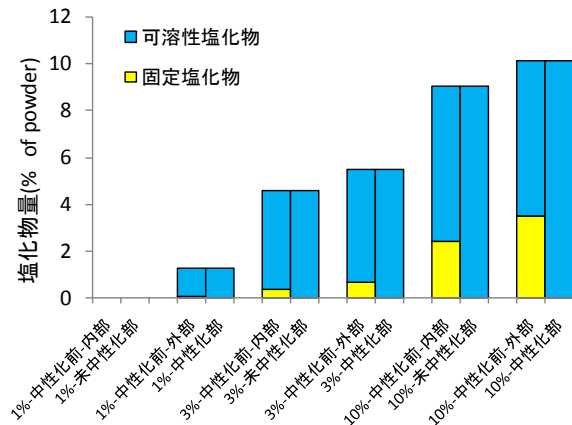


図-1 中性化前後の各種塩分量

表-2 中性化前の実効拡散係数De

NaCl濃度	実効拡散係数(De) ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)
0%	11.1
1%	15.5
3%	15.6
10%	17.9

表-3 中性化後の実効拡散係数De

NaCl濃度	実効拡散係数(De) ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$)
0%	3.32
1%	6.52
3%	14.3
10%	8.45

性が考えられる¹⁵⁾。

3.4 中性化前の空隙量と強熱減量結果

中性化前の空隙量測定結果を図-2に示す。本研究に用いた供試体はNaCl溶液に浸せきしたものであり、供試体表層において溶脱が生じた可能性が考えられた。しかし、中性化前の供試体の空隙量を測定した結果、NaCl濃度10%のものを除くと、表層部では逆に空隙量が小さい傾向にあり、3mm以降でほぼ変わらない傾向にあったことから、NaCl濃度10%の供試体以外は溶脱が生じていなかったと考えられる。特に、3mm以降の領域では10%であ

っても空隙量は他の供試体と変わらなかった。また、図-3に強熱減量試験結果を示す。強熱減量試験も空隙量試験結果と同様の傾向を示し、外部の方が内部よりも水が進んでいる傾向にあった。これは、セメント硬化体中に塩化物が浸透することで、C-S-Hの生成が促進されたためだと考えられる¹⁹⁾。

3.5 中性化前の屈曲度と収斂度の関係

中性化前の屈曲度と収斂度の関係を図-4に示す。NaCl濃度が高いものほど収斂度が大きく、屈曲度が小さくなる傾向にあった。これは、NaCl溶液に28日間浸せきさせたことで細孔が粗大化し、収斂度の影響を受けにくくなったことを意味していると思われる。本研究は供試体に極力Cl⁻が浸透するように、φ50×20mmの小型供試体を全面開放してNaCl溶液に浸せきさせたため、Ca²⁺の溶脱の影響を大きく受けた可能性がある。

3.6 中性化前のDeと屈曲度および収斂度の関係

中性化前のDeと屈曲度の関係を図-5に示す。NaCl濃度が大きいものほど屈曲度が小さく、Deが大きく傾向にあった。これはカルシウムの溶脱によりセメント硬化体の空隙構造が粗くなったためだと考えられる。また、屈曲度が小さくなるにつれてDeが大きくなった。

中性化前のDeと収斂度の関係を図-6に示す。収斂度が大きくなるにつれて、Deも大きくなる傾向にあった。この様な結果になった原因は不明であり、今後検討していくこととする。

3.7 中性化後の空隙量と強熱減量結果

中性化後の空隙量測定結果と強熱減量試験結果を図-5、図-6に示す。表層部は3%を除いて空隙量がすべて低下する傾向にあった。NaCl濃度1および10%に浸せきさせたものは、表層部において空隙量が減少する傾向にある。これは3.2で述べたような低CaO/SiO₂のC-S-Hは中性化すると粗大な空隙が増加するという報告と相反する結果になった。この原因として、電気泳動によるCa²⁺の移動²⁰⁾が考えられる。電気泳動により、供試体内部のCa²⁺が表層に移動することで表層部におけるC-S-HのCaO/SiO₂の低下を妨げた可能性があるが、これ関にしては今後検討していくこととする。一方で、NaCl濃度3%においては表層部の空隙量が大きくなり、内部の空隙量が小さくなっていることがわかる。これは内部においては水酸化カルシウムが存在し、中性化することで炭酸カルシウムが生成されたためだと考えられ、表層部においてはC-S-Hの粗大化が生じた可能性がある。このことから、供試体内部のCa²⁺が表層に移動していなかった可能性が考えられ、NaCl濃度3%に関しては電気泳動試験がうまくいっていなかったと思われる。

表層部強熱減量試験の結果においては、中性化前と比較してNaCl濃度が低いものの方が、水が進む傾向にあ

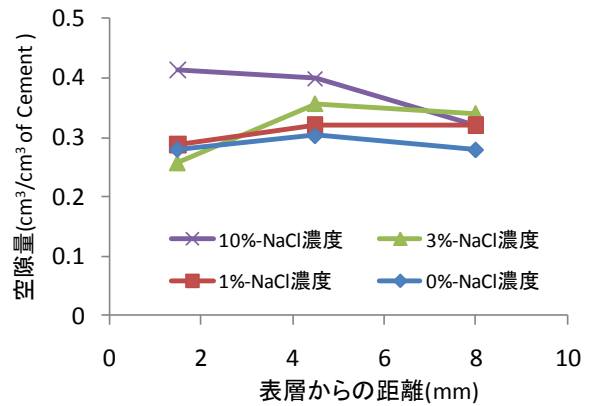


図-2 中性化前の空隙量

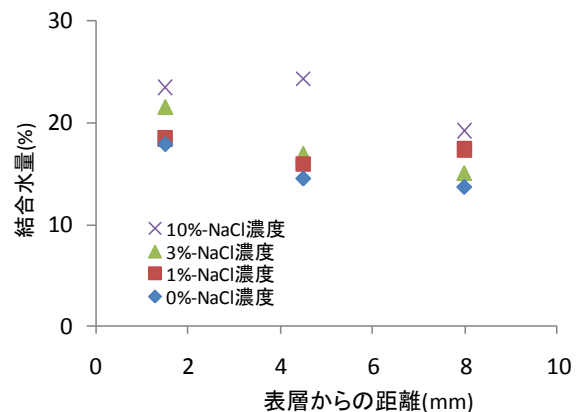


図-3 中性化前の結合水量

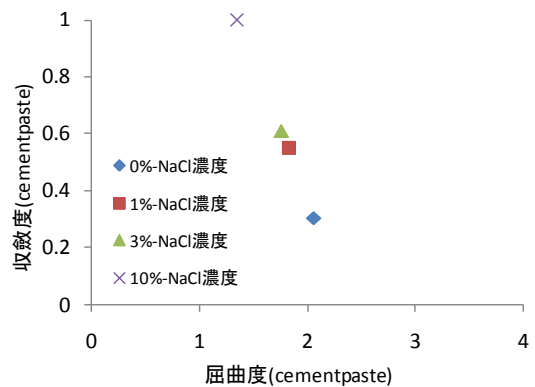


図-4 中性化前の屈曲度と収斂度の関係

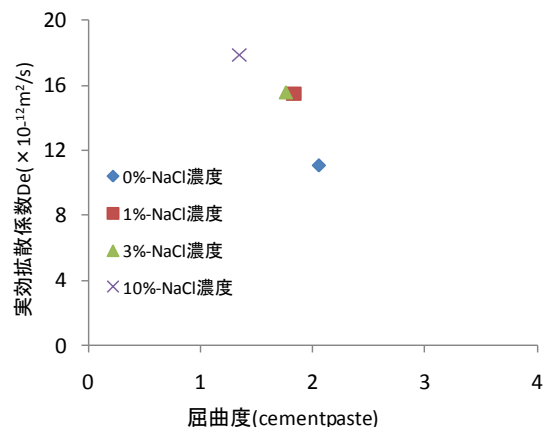


図-5 中性化前のDeと屈曲度の関係

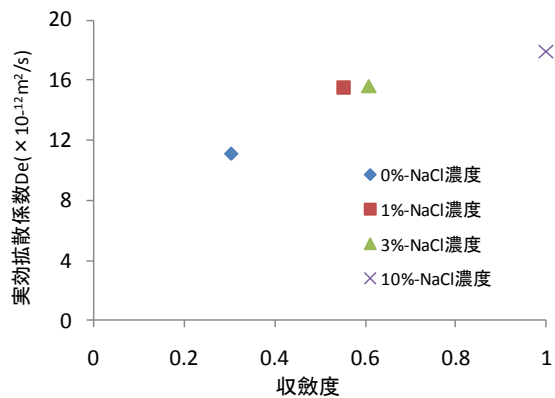


図-6 中性化前の収斂度とDeの関係

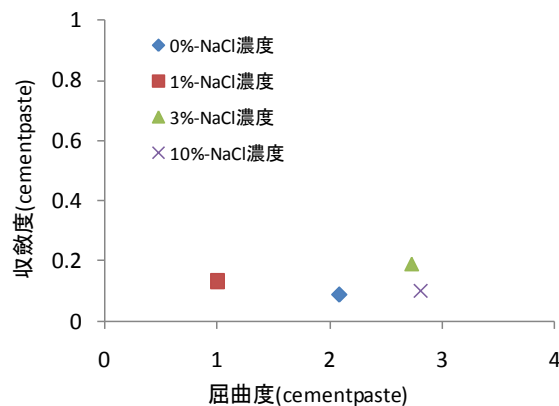


図-9 中性化後の屈曲度と収斂度の関係

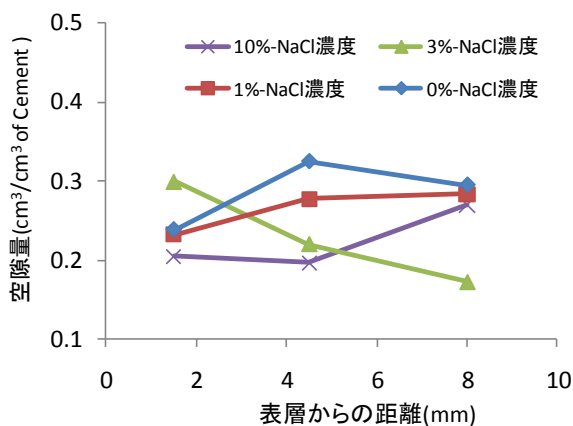


図-7 中性化後の空隙量

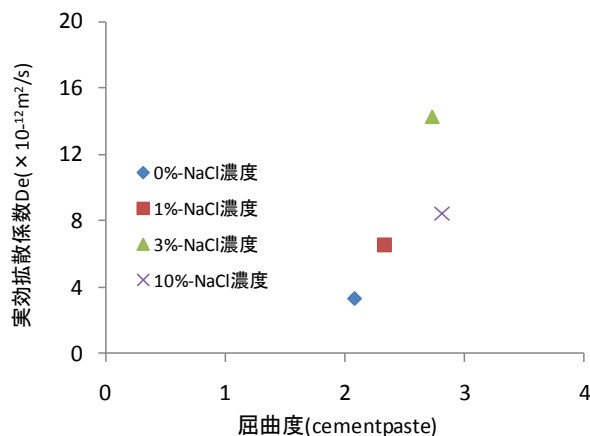


図-10 中性化後のDeと屈曲度の関係

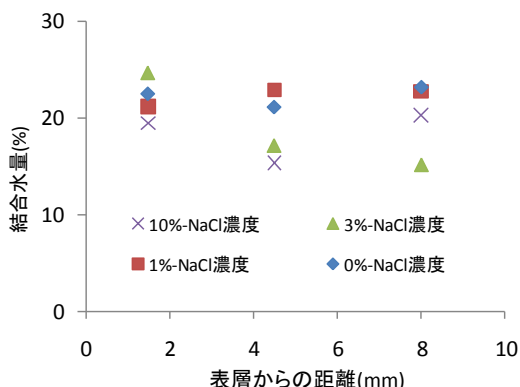


図-8 中性化後の結合水量

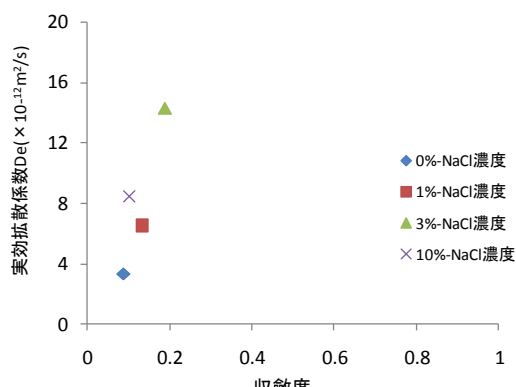


図-11 中性化後のDeと屈曲度の関係

った。NaCl濃度3%の供試体に関しては、内部において水和が進んでなかったためDeが大きくなった可能性がある。

3.7 中性化後の屈曲度と収斂度の関係

中性化後の屈曲度と収斂度の関係を図-7に示す。中性化前と比較してすべてのケースにおいて屈曲度が大きくなり、収斂度が小さくなる傾向にあった。この傾向は特にNaCl濃度10%で顕著であった。NaCl濃度0%は、屈曲度がその他の濃度のものと比較して小さいにも関わらずDeが非常に小さいという結果になった。これは、セメント硬化体中のイオン選択性には直径0.002から0.02 μ mに細孔量が強く関与する²¹⁾ためだと考えられ、0%は他の

NaCl濃度の供試体と比較して細孔が緻密な細孔が多く存在した可能性があるが、この影響を把握するためにはセメント硬化体中の細孔径の分布を把握する必要があると思われる。

3.8 中性化後のDeと屈曲度および収斂度の関係

中性化後のDeと屈曲度の関係を図-9に示す。NaCl濃度が大きいほど屈曲度は大きくなるが、Deも大きくなった。また、図-10を見ると収斂度はNaCl濃度に関わらず同程度となっていることが分かる。屈曲度が大きく、収斂度が同程度にも関わらず実効拡散係数が大きくなる傾向にあった原因として、中性化することにより、塩水浸せき後、固定化されていた塩分が分解²²⁾され、供試体中の自

由塩分が増加することによりDeが大きくなった可能性が考えられる。そのため、電気泳動前に供試体中の自由塩分を一度外部に出す必要があったと思われる。

4. まとめ

- (1)NaCl濃度の高い溶液に浸せきさせた供試体ほど中性化深さが小さくなる傾向にあった。
- (2)NaCl濃度の高い溶液に浸せきさせた供試体ほど実効拡散係数Deが大きくなる傾向にあった。これは中性化後においても同様の結果だった。
- (3)供試体を浸せきさせる溶液のNaCl濃度が1から3%程度であれば、表層部の空隙量が小さくなる。しかし、10%では逆に表層部の空隙が大きくなった。これはCa²⁺が溶出した影響だと考えられる。
- (4)中性化前の屈曲度と収斂度の関係は、屈曲度が小さいものほど収斂度が大きくなる傾向にあった。
- (5)浸せきさせたNaCl濃度が大きいものほど屈曲度が小さく、Deが大きくなる傾向にあった。また、収斂度が大きくなるにつれて、Deも大きくなる傾向にあった。
- (6)中性化前と比較して、中性化後は屈曲度が大きくなり、収斂度が小さくなる傾向にあった。
- (7) 屈曲度が大きく、収斂度が同程度にも関わらず実効拡散係数が大きくなる傾向にあった。この原因として、中性化することにより、供試体中の自由塩分が増加した可能性が考えられた。

謝辞

本研究の一部は科研費（23360189）の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 魚本健人監修，加藤佳孝著：コンクリート構造物のマテリアルデザイン，オーム社，2007
- 2) 土木学会：土木学会標準示方書 維持管理編，2007
- 3) 蔵重勲，廣永道彦，庭瀬一仁：塩化物・炭酸水素イオン共存溶液中におけるセメント硬化体の溶脱挙動，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，2007
- 4) コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準が望まれる試験方法の動向CONCRETE ENGINEERING SERIES 55（平成15年9月）
- 5) 井元晴丈，蔵重勲，廣永道彦，横関康祐：塩化ナトリウム水溶液に浸漬させた普通ポルトランドセメント硬化体の溶脱挙動，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，2004
- 6) 佐川孝広，石田哲也，Yao LUAN，名和豊春：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集E Vol.66 No.3，311-324，2010.9
- 7) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの試験・分析マニュアル，2000.5

- 8) 杉山隆文，清水俊吾，Worapatt RITTHACHAUY，辻幸和：電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察，土木学会論文集 No.767/V-64，227-238，2004.8
- 9) 半井健一郎，石田哲也，前川宏一：セメント系複合材料-自然地盤連成系を対象とする多相物理化学モデル，土木学会論文集 No.802/V-69，137-154，2005.11
- 10) 石田哲也，Ho Thi Lan Anh：非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，2006
- 11) 細川佳史，高橋晴香，山田一夫：各種セメント系材料を用いた相組成・空隙構造が異なるコンクリートの各種条件下における塩化物イオン拡散則，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，2009
- 12) 佐々木謙二，横沢良太，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.1，2007
- 13) 日本化学学会：化学便覧基礎編Ⅱ改定5版，平成16年2月20日
- 14) 染谷建司，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
- 15) 田代忠一ほか：セメント・コンクリート中の水の挙動，セメントコンクリート研究会 水委員会，1993
- 16) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集No.433，vol.15，pp.1~14，1991.8，Vol.29，No.1，2007
- 17) 立松英信，佐々木孝彦，岩淵研吾：セメント水合物の炭酸化におけるフェーテライトの生成，コンクリート工学年次論文報告集，Vol14，No.1，1992
- 18) 祝井健志，松下博通，近田孝夫，前田悦孝：高炉スラグ微粉末の混和が高強度コンクリートの中性化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，2004
- 19) 依田彰彦，横室隆，塩分濃度の異なる細骨材を用いたコンクリートの性質 足利工業大学研究集録 第41号 2007.3
- 20) 橋本勝文，大即信明，斎藤豪：電気的手法を用いた溶脱後のセメント系材料の化学的および物理的変質，土木学会論文集E Vol.66 No.4，520-527，2010，12
- 21) 阿部晋也，田中享二，胡桃沢清文：セメント硬化体のイオン選択透過性，Cement Science and Concrete Technology，No.53，pp928-932，1999
- 22) 川端雄一郎，松下博通，藤田数正，祝井健志：混和材を混入したモルタルの塩分浸透と中性化の複合劣化に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，2005