

論文

[1071] コンクリートの中の塩素イオンの挙動に関する実験研究

正会員 〇枝広英俊 (芝浦工業大学工学部)

正会員 依田彰彦 (足利工業大学工学部)

1. まえがき

鉄筋コンクリート中に練り混ぜ時から多量の塩素イオン (以下、 Cl^- とも記す) が存在すると、内部鉄筋の発錆を著しく促す。現在、フレッシュコンクリートの Cl^- 総量の測定には(財)国土開発技術研究センターより評価を受けた機器による方法が用いられている。また、硬化したコンクリート中の全 Cl^- 量や可溶性 Cl^- 量はJCI規準(案)の Cl^- 選択性電極を用いた電位差滴定法かクロム酸銀-吸光光度法および硝酸銀滴定法が一般的に採用されている。

しかし、フレッシュ時や凝結・硬化後のコンクリート中の Cl^- の挙動については、概念的には捉えられているものの、定量的な面で十分解明されていないのが実情である。また、試料の採取材令・箇所や粉砕量の多寡・割合などによっても差異を生じることが予測される。

そこで本実験研究では、電位差滴定法によって全 Cl^- 量と可溶性 Cl^- 量を測定し、主にIシリーズ¹⁾では試料採取・粉砕量や打込み高さの違いを、また、IIシリーズではスランブや採取材令の違いで測定した Cl^- 量の差異、水平鉄筋の上端と下端における差異、およびオートクレーブ試験による影響などについて定量的に把握し、塩素イオンの挙動を究明することを目的とした。

2. 使用材料

(1) 骨材 鬼怒川産の細・粗骨材を用い、主な品質を表-1に示す。

(2) セメント 普通ポルトランドセメント(N社製)を用い、製造メーカーの報告によると、比重が3.16、比表面積が3,190、 R_2O が0.64%、塩素の割合は0.006%であった。

(3) 練り混ぜ水 JCI規準案に示されている人工海水(10ℓの成分量は、 NaCl が245g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が111g、 Na_2SO_4 が41g、 CaCl_2 が12g、 KCl が7g)を用い、フレッシュコンクリートで $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ の Cl^- 総量が得られるよう希釈して用いた。

(4) 化学混和剤 主成分が天然樹脂酸塩のAE剤(YA社製品)を用いた。

(5) 鉄筋 D社製の異形棒鋼でSD35・D25(横ぶし)を用いた。

(6) コンクリートの調合

コンクリートの種類と、計画上の練上がりスランブ・空気量などを表-2に示す。

3. 実験計画と主な方法

(1) フレッシュコンクリート

スランブ、空気量、単位容積重量、ブリージングおよび圧縮強度等の各試験はJISに準じて測定した。また、フレッシュコンクリートの Cl^- 総量は練り上がり直後に試料2ℓを採取

表-1 使用した骨材の主な品質

種類	表乾比重	吸水率	粗粒率	実積率	最大寸法
粗骨材	2.56	2.23%	6.85	65.2%	20mm
細骨材	2.61	2.24%	2.56	62.7%	2.5mm

表-2 コンクリートの調合計画

種類	W/C (%)	スランブ (cm)	空気量 (%)	単位水量 (kg/m^3)	重量*1 (kg/m^3)			塩素イオン総量 (kg/m^3)
					セメント	細骨材	粗骨材	
Iシリーズ	65	18±2.5	4±1	175	269	757	1050	1.2
IIシリーズ	65	21±1.5	4±1	176	271	736	1065	1.2
	65	15±1.5	4±1	160	247	731	1132	1.2

*1 細・粗骨材の重量は表乾重量を示す。

し、蒸留水2リットルを加えて約10分間攪拌した後静置し、上澄み水から電位差滴定法により測定した。

(2) 試験体の形状・寸法・仕様

Iシリーズでは図-1と図-2の供試体を、IIシリーズでは図-3と図-5の供試体を製作した。型枠は、図-2では硬質塩化ビニルを、図-3と図-5では厚さ15mmの耐水性合板を用いて製作し、接合部は油性粘土を用いて漏水を抑えた。

なお、図-1～図-3の供試体は脱型後、所定の材令まで室内空中養生し、図-5は水中養生とした。

(3) 全Cl⁻量と可溶性Cl⁻量の測定方法

Iシリーズでは試料の採取量による差異を検討するために、図-1に示した斜線部分の約1500gを5mm以下に粗粉碎した後、表-3に示す量を分取し、149μmふるいを全通または所定の割合が通過するよう鉄乳鉢を用いて粉碎後、翌日までデシケーター内で乾燥保存した。それらの試料から2.000gを4回はかり取り、JCI規準案である「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」(Iシリーズの打込み高さの違い)の電位差滴定法に準じて、全Cl⁻量と可溶性Cl⁻量を定量した。また、打込み高さの違いを検討するために図-2に示した斜線部分の箇所から、各々200gの塊で試料を採取して全粉碎し、上記と同様に定量した。

IIシリーズでは図-3の供試体を厚さ15mmの耐水性合板を用いて製作し、表-4の組合せで図-4に示す異形棒鋼の上端と下端から試料7～8gを採取し、149μm以下に微粉碎した後2.000gを各3回定量し、平均値を求めた。

測定結果から比較・検討した項目は、スランブによる差異、打込み高さによる差異、材令の経過に伴う差異および異形棒鋼の上端と下端による差異である。また、筆者等は従来からオートクレーブによる腐食の促進試験(約180℃、10気圧で5時間保持)を行っているが、サイクル数によっては発錆面積率に疑問が生じた。そこで、本実験ではCl⁻量の挙動を捉えるため、図-5

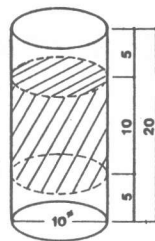


図-1 供試体の形状・寸法
(Iシリーズの試料採取量の違い)

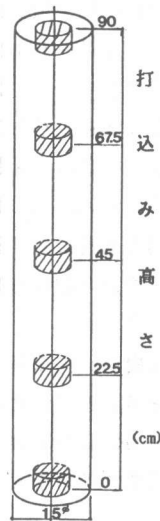


図-2 供試体の形状・寸法
(Iシリーズの打込み高さの違い)

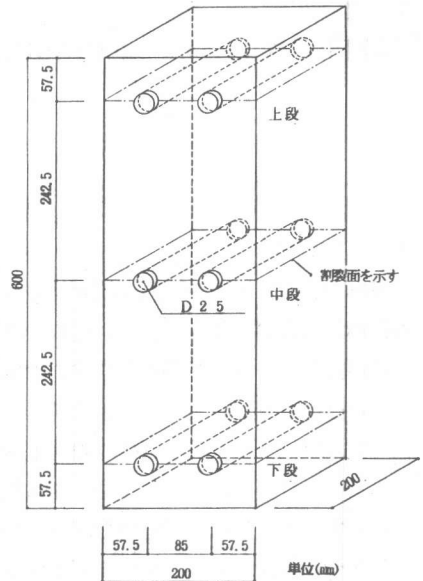


図-3 供試体の形状・寸法
(IIシリーズのスランブの違い、鉄筋の上端・下端の比較など)

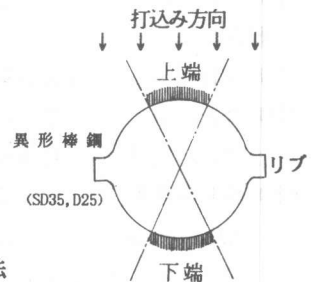


図-4 分析試料の採取箇所
(IIシリーズの上端・下端)

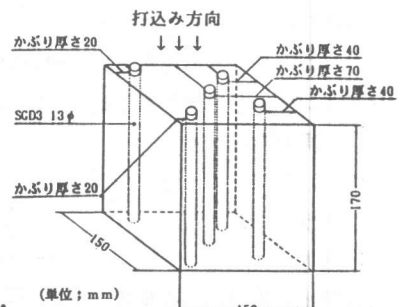


図-5 供試体の形状・寸法
(IIシリーズのオートクレーブ試験)

の供試体を製作し3サイクルと5サイクルの試験を行い、その表面とかぶり厚さ20mm, 40mm, 70mmの周辺から約40gの試料を採取し、Cl⁻量を定量した。なお、参考としてオートクレーブ試験後に発錆部分と未発錆部分から、それぞれ7～8gの試料を採取し両者の全Cl⁻量を比較した。

4. 実験結果

フレッシュコンクリートと圧縮強度などの結果を表-5に、また、Cl⁻量に関する主な結果を表-6及び図-6～13に示す。

5. 実験結果の検討

5.1 試料の採取量の違いによるCl⁻量の挙動

Iシリーズで分析した試料の採取量は、表-3による3g, 12g, 20g, 40g, 60g, 100gおよびJCI規準案で示されている200gとし、全粉碎後の全Cl⁻量と可溶性Cl⁻量を比較した。採取量の増大に伴い両Cl⁻量とも漸減傾向にあるが、40gないしは60gを超えるとほぼ同じ定量値となり、かつ、ばらつきも小さくなる傾向にあった(図-6参照)。

その理由としては、採取量が少ない場合は骨材の混入割合が微妙に影響することがあげられる。

なお、一例として材令42日における採取量40gに対する各採取量別の全Cl⁻量の指数を求めると、40gの100に対して3gが150, 12gが111, 60gが102, 200gが98であった(図-7参照)。

5.2 打込み高さの違いによるCl⁻量の差異

(1) Iシリーズ

図-2に示した打込み高さの異なる5箇所のCl⁻量の差異を比較検討した。採取した材令の違いによって若干のばらつきはあったが、全ての総平均値で打込み高さ別に比を求めると、最下部の100に対して22.5cmが97, 45.0cmが105, 67.5cmが113, 最上部が131となった(図-8参照)。これはブリージング水の上昇に伴って、打込み上部にCl⁻も上昇したことが理由としてあげられる。

ただし、試料によっては打込み高さ45cmが67.5cmより多い例も認められ、その一因としてブリージング水が上昇し切れずに途中で滞留し、その結果Cl⁻量が多くなったと考えられる。

表-3
分析試料の採取量と試験材令

項 目	材 令 (日) *2				
	3	7	28	42	91
採 取 量 (g)	3	○	○	○	○
	12	○	—	—	○
	20	○	○	○	○
	40	○	○	○	○
	60	○	—	—	○
	100	○	—	—	○
打込み高さ (cm)	200	○	○	○	○
	90.0	—	○	○	—
	67.5	—	○	○	—
	45.0	—	○	○	—
	22.5	—	○	○	—
	0	—	○	○	—

*2 表中の○印の欄について実験した

表-4 IIシリーズにおけるCl⁻量の採取箇所と材令等の条件

供試体の形状と寸法 (スランパ*の測定値)	材料の採取部分と 採取条件		材令またはオート クレーブ*のサイクル数
角 柱 20cm × 20cm × 60cm (スランパ*; 20.5cm) (スランパ*; 14.0cm)	上 段	上 端	室内空中保存 材令 2日, 材令 7日, 材令 28日, 材令 56日, 材令 5年*3
		下 端	
	中 段	上 端	
		下 端	
	下 段	上 端	
		下 端	
角 柱 15cm × 15cm × 17cm (スランパ*; 19.5cm)	中段付近の所定の かぶり厚さ(表面, 20mm, 40mm, 70mm) 発錆の有無		オートクレーブによる 3サイクル, 5サイクル
円 柱 10φ × 20cm (スランパ*; 19.5cm)	上部5cmと下部 5cmの範囲		20℃水中養生 材令 7日

*3 本報では材令5年は材令未到達のため、計画のみを示す。

表-5 コンクリートの主な品質の測定結果

ハッチ No.	スランパ (cm)	空気量 (%)	Cl ⁻ 総量 (kg/m ³)	圧 縮 強 度**			静弾性係数(×10 ⁸)*4		
				7日	28日	91日	7日	28日	91日
1*5	16.0	4.0	1.17	179	244	253	1.98	2.51	2.61
2*6	17.0	5.0	1.19	168	232	250	2.05	2.50	2.65
3*7	20.5	3.8	1.19	158	218	—	1.98	2.52	—
4*7	14.0	4.6	1.19	158	213	—	2.03	2.58	—
5*8	19.5	4.1	1.22	133	211	—	1.91	2.42	—

*4 単位: (kgf/cm²), *5 φ10×20cm供試体用, *6 φ15×90cm供試体用
*7 20×20×60cm供試体用, *8 15×15×17cm供試体用

(2) IIシリーズ

上・中・下段の上端と下端またはその周辺部から採取した試料と比較したが、ほぼ前記のIシリーズと似た傾向を示し、平均値を求めると中段の Cl^- 量がやや多くなった。

5.3 粉碎割合を変えた場合の定量値に及ぼす影響

Iシリーズの図-1に示す位置から、材令3日、7日、28日、91日において試料約200gを採取し、その試料から $149\mu\text{m}$ 以下の微粉末として20g、40g、60g、100g、140g、200g(全粉碎)が得られた時点における Cl^- 量の差異を比較した(図-9参照)。

参考として、200g全粉碎に対する各粉碎割合別のおよその比率を求めると、全 Cl^- 量では1割又は2割粉碎が2.3~2.2倍、5割が1.5倍、7割が1.2倍であった。また、可溶性 Cl^- 量では1割または2割粉碎が1.9倍、5割が1.4倍、7割が1.2倍となった。

5.4 スランプの違いによる Cl^- 量の分布の差異

図-3の供試体の上・中・下段の各段相互について、S21(実験値はスランプ20.5cm)とS15(実験値は14.0cm)で比較した(図-10および図-11参照)。

それらによると、材令の違いや各段で僅かな差異はあるが、総平均値で見るとS21に対するS15の全 Cl^- 量

の比は1:1.08であり、同じく可溶性は1:1.15であり、各段ともS15が多い結果を得た。その最大の理由としては、スランプの違いによるブリージング量の差異(S21では $0.33\text{cm}^3/\text{cm}^2$ で、S15は $0.26\text{cm}^3/\text{cm}^2$ であった)があげられる。これは、S21ではS15に比べて打込み最上面にブリージング水が多く上昇し、S15では内部に滞留するためであろう。なお、本実験結果における Cl^- 量のみに限定すれば、練混ぜ当初から多量の Cl^- が含まれるとブリージングが少ない(本実験ではスランプが小さい)方が、鉄筋の位置によっては発錆に及ぼす影響が大きい場合があると推察される。

5.5 材令の経過に伴う Cl^- 量定量値の変化

図-3に示す上・中・下段の各鉄筋周辺から採取した試料について、それぞれ Cl^- 量を定量し、

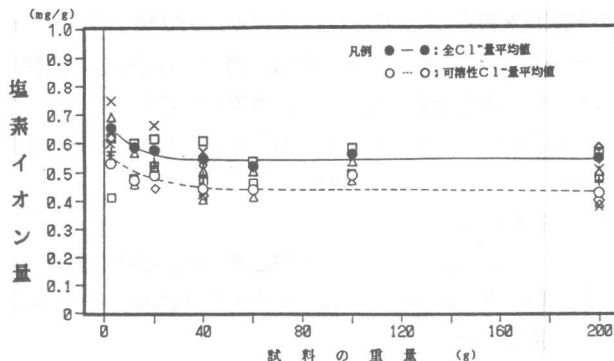


図-6 採取した試料重量の違いによる Cl^- 量

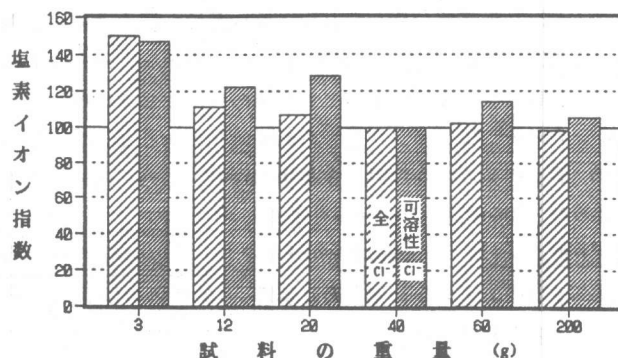


図-7 試料採取量40gを100とした場合の各採取量別 Cl^- 量の比(材令42日)

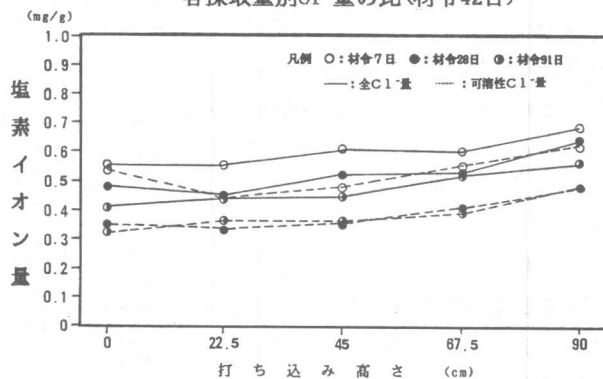


図-8 打込み高さの違いによる Cl^- 量

その平均値を材令別に図-10に示す。総体的にみて脱型時(材令2日)と材令7日ではほぼ同程度の定量値を示すが、以後材令56日までは漸減する傾向にある。なお、参考として材令2日から材令56日の減少率を求めると、全 Cl^- 量が約10%で可溶性 Cl^- 量が約11%であった。

5.6 鉄筋上端と下端の比較

図-3および図-4に基づく鉄筋の上端と下端の Cl^- 量の差異を比較した。結果の一例を図-11に示したが、上端に対する下端の比率を表-6に一覧した。上段と中段の鉄筋では下端が若干多く、平均して1.05倍から1.11倍の Cl^- 量であった。しかし、逆に下段では上端がわずかに多く、平均すると0.97倍から0.98倍の結果となった。これは上段と中

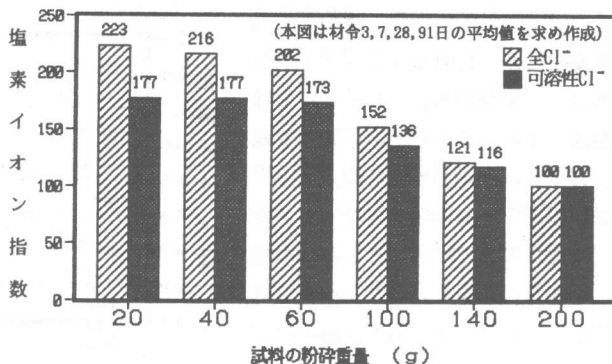


図-9 試料の粉碎重量(割合)の違いによる Cl^- 量の比較

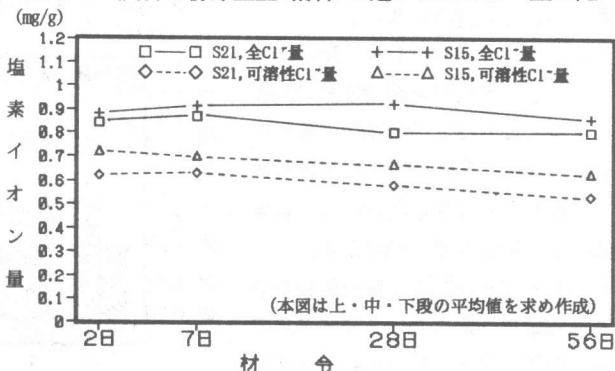


図-10 スランプ及び材令の違いによる Cl^- 量の比較

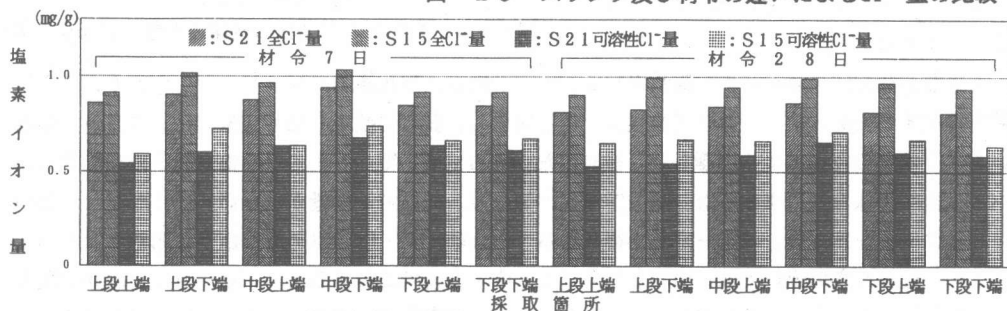


図-11 IIシリーズにおける採取箇所別・材令別・スランプ別の Cl^- 量の比較

段筋では凝結時に鉄筋下端に生じた“ス”にブリージング水が溜まり、その部分に Cl^- が蓄積されたと考えられる。また、下段筋の上端がわずかに多い一つの理由としては、脱型後に湿潤状態であった供試体を室内空中保存したこともあって、コンクリート内部の自由水が乾燥に伴い下段方向に下降したことも影響したと思われる。

5.7 オートクレーブによる Cl^- 量の挙動

図-5に示す供試体を3サイクルと5サイクル終了後に、表-5に示す表面と所定のかぶり厚さ(20mm, 40mm, 70mm)の位置から試料を採取し、 Cl^- 量の挙動を検討した。高温高圧下の苛酷な条件を繰返したためもあつ

表-6 鉄筋上端に対する下端の比率

スランプ (mm)	材令	全 Cl^- 量			可溶性 Cl^- 量		
		上段	中段	下段	上段	中段	下段
S 21	2日	1.03	1.07	0.97	1.11	1.06	1.03
	7日	1.05	1.07	0.97	1.11	1.07	0.96
	28日	1.02	1.03	0.99	1.03	1.12	0.97
	56日	1.09	1.07	0.97	1.02	1.10	0.98
	平均	1.05	1.06	0.98	1.07	1.09	0.98
S 15	2日	1.07	1.04	0.94	1.11	1.02	1.01
	7日	1.11	1.07	1.00	1.22	1.16	1.01
	28日	1.10	1.05	0.97	1.03	1.07	0.95
	56日	1.03	1.10	0.95	1.08	1.06	0.95
	平均	1.08	1.07	0.97	1.11	1.08	0.98

て、 Cl^- は供試体内部に移動する現象が明らかに認められた（図-12参照）。すなわち、3サイクルでは表面がオートクレーブ前に比べて幾分減少し、かぶり厚さ20mmと40mmでは同程度であるが僅かに増加し、かぶり厚さ70mmではおよそ0.15mg/g程度増加した。また、5サイクルでは表面あるいはかぶり厚さ20mmの Cl^- が、かぶり厚さ40mmまたは70mmに移動することが認められた。

5. 8 オートクレーブ後の発錆

部分と未発錆部分の比較

各かぶり厚さ別に発錆の有無により、それぞれの部分から3試料ずつ採取し、サイクル数別に Cl^- 量を比較した結果を図-13に示す。いずれも発錆が認められた部分が多くなる結果を得たが、3サイクルではその差が僅かに認められ、5サイクルでは明らかな差を生じた。

6. まとめ

本実験研究では、塩素イオン総量が $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ と計画した硬化後のコンクリートについて、その挙動を把握するため、全 Cl^- 量と可溶性 Cl^- 量を定量し、試料の採取方法や定量方法、スランプの違いおよび鉄筋の存在による影響などを検討した。その結果、得られた主な結論を以下に列記する。

- (1) 試料の採取量によって Cl^- 量の定量値は異なり、概して採取量が少ないと多くなり40gないしは60gを超えるとほぼ一定値が得られる。これは、細・粗骨材の採取割合の影響が大きい。
- (2) 打込み高さの違いでは、図-3による上・中・下段で比較すると、ブリージング水が上段または打込み面まで上昇し切れない影響もあって、本実験では中段 $\geq$ 上段 $>$ 下段の関係にあった。
- (3) 粉砕割合によって定量値は大きく影響を受けるので、全粉砕か否かを明記すると良い。
- (4) スランプの違いでは、15cmが21cmに比べてコンクリート内部に残存する Cl^- 量が多い。
- (5) 材令の経過に伴う Cl^- 量の定量値は、同じ分析方法によると若材令に比べて材令28日や56日などの長期材令ほど漸減するが、材令28日以降の減少率は次第に小さい傾向にある。
- (6) 鉄筋の上端と下端を比較すると、上段筋と中段筋では下端が多く、下段筋では同程度か上端がやや多い。これは、ブリージングによる影響と、硬化後の余剰水の下降によると思われる。
- (7) オートクレーブした供試体中の Cl^- は、サイクル数の増大に伴い供試体内部に移動する。
- (8) オートクレーブ後の発錆の有無による Cl^- 量の比較では、発錆が認められた部分がやや多い。

なお、本実験にあたっては本学卒業生の山脇一樹君（大末建設㈱）と奥田志郎君（積水ハウス㈱）などの協力と、三菱鉱業セメント㈱中央研究所の御協力を得たことを付記して、ここに深謝します。

参考文献 1) 枝広、依田、鈴木: コンクリート中の Cl^- の挙動及び異形鉄筋の腐食性状に関する研究（その1、その2）、日本建築学会大会学術講演梗概集、1989、PP. 643～646

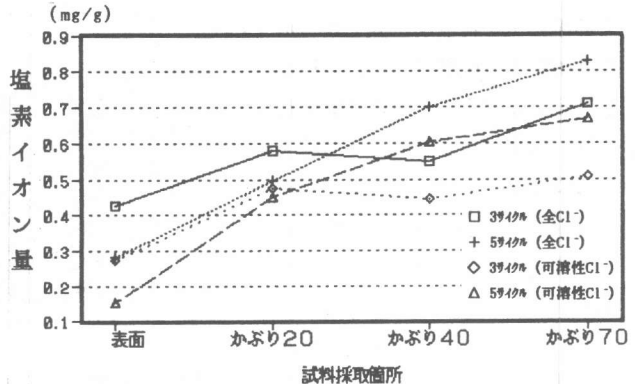


図-12 オートクレーブ試験後の採取箇所別 Cl^- 量

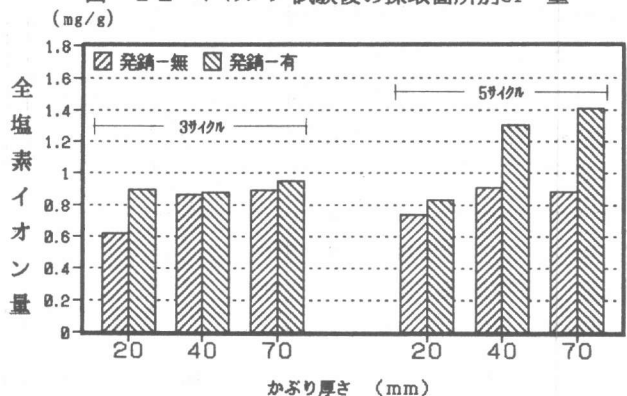


図-13 オートクレーブ試験後の発錆の有無による Cl^- 量