

# 論文 コンクリート中の塩分浸透性状の評価における電気的手法を用いた促進試験の適用性

杉山 隆文<sup>\*1</sup>・橋本 知明<sup>\*2</sup>・辻 幸和<sup>\*3</sup>・橋本 親典<sup>\*4</sup>

**要旨:** 直流定電圧を用いて塩化物イオンを電気的にコンクリート中を移動させる促進試験の有効性について、普通コンクリート（W/C=55%）および粉体系の高流動コンクリート（W/C=30%）を試験体として調べた。実験結果から促進試験で求めた拡散係数（D）と養生期間（t）を  $D=at^b$  の関係で表した。また、高流動コンクリートの拡散係数は普通コンクリートの 25~30%と小さく、595 日間の実験室内的暴露試験から得られた塩分浸透性状を良く反映していた。

**キーワード:** 促進試験、塩化物イオン拡散係数、暴露試験、高流動コンクリート

## 1. はじめに

最近、電気的手法を用いて促進的にコンクリートの塩化物イオン拡散係数を測定する手法が提案されている。著者らも、これまで直流定電圧が 15V で各種コンクリートについて試験を行い、塩化物イオン拡散係数は主に水セメント比に大きく影響を受けること、シリカフュームを混入した場合は、普通コンクリートと比較して 1 オーダー拡散係数が小さくなること、などを既に報告した[1, 2, 3, 4]。これは、コンクリートの配合による拡散係数の差別化に対して、本促進試験が有効的であることを示している。また、これらの結果は、異なる配合のコンクリートを長期間塩分環境下に暴露した場合の、一般的な塩分浸透性状に関する報告と一致する。しかし、電位勾配が塩化物イオンの移動の駆動力となる電気的手法から求めた拡散係数と拡散律速に支配されて長期間を要して塩分浸透が起こる暴露試験結果との整合性を、同一の配合のコンクリート供試体を用いて調べた研究は少ない。

本論文では、同一の配合のコンクリート供試体を用いて、電気的手法を用いた促進試験結果と、約 600 日間実験室内で乾湿の繰り返しを行いながら塩分を浸透させた結果とを比較することによって、電気的手法の有効性を調べた実験結果を報告する。配合は、一般的なコンクリートとして普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比が 55%の供試体、および高品質なコンクリートとして最近研究開発が盛んに行われている高ビーライト系のセメントを用いた粉体系の高流動コンクリート（水セメント比 30%）の 2 種類とした。

## 2. 実験概要

### 2. 1 使用材料および配合

各コンクリート供試体の配合を表-1 に示す。普通コンクリートおよび高流動コンクリートの

\* 1 群馬大学助教授 工学部建設工学科、Ph. D. (正会員)

\* 2 群馬大学大学院 工学研究科 建設工学専攻

\* 3 群馬大学教授 工学部建設工学科、工博 (正会員)

\* 4 徳島大学助教授 工学部建設工学科、工博 (正会員)

作製に用いたセメントは、それぞれ普通ポルトランドセメント（比重=3.16）および高ビーライト系セメント（比重=3.20）、細骨材及び粗骨材はともに渡良瀬川産の川

砂（比重=2.61、吸水率=2.22%、粗粒率=2.63）および川砂利（比重=2.64～2.65、吸水率=1.12%、粗粒率=6.51）を用いた。普通コンクリートの場合は、促進試験と暴露試験で用いた供試体の配合が若干異なるが、既往の実験[3]から、粗骨材の最大寸法などの要因が異なっても、水セメント比を同一とした場合の塩化物イオン拡散係数は同程度であることから、今回の範囲内での相違では、水セメント比を55%に統一することによって、コンクリート中の塩分浸透性状についても比較することができた。

## 2.2 電気的手法を用いた促進試験の概要

### (1) 供試体の作製

コンクリート供試体を標準の円柱型枠（直径：100mm、高さ：200mm）を用いて作製し、所定の水中養生後（28日～756日）、ダイヤモンドカッターで厚さ50mmにスライスした。これは、粗骨材の最大寸法を考慮したためである。その後、円盤型であるコンクリート供試体の側面をエポキシ系樹脂の塗料でコーティングした。そして、AASHTO T-277に準拠して、真空デシケータを用いた真空水中養生を行った。水中養生期間を変化させて促進試験を行った理由は、一般に長期間の暴露試験結果から、コンクリート中の塩分浸透性状は経時的に減少する傾向があることが報告[5]されているために、そのことを電気的手法を用いた本促進試験で確認するためである。

### (2) 促進試験の概要

実験装置の概略図を図-1に示す。電位勾配がコンクリートの両端面に作用すると、負電荷を持つ塩化物イオンは、コンクリートの細孔溶液中を通って陽極側に向かって電気的泳動を起こすと考えた。本実験では、直流定電圧15Vを電極間に印加した。測定項目は、主に陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化である。陽極側の塩化物イオン濃度は、試験開始後ある時間経過した後に増加して、単位時間当たりの塩化物イオン濃度の増加が一

表-1 普通および高流動コンクリート配合表  
(普通コンクリート)

	W/C (%)	スランプ <sup>°</sup> (cm)	G max (mm)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
						水	セメント	細骨材	粗骨材
暴露試験	55	5	20	2.0	44.2	178	324	803	1035
促進試験		10	25	2.0	48.8	189	344	878	920

### (高流動コンクリート)

Gmax (mm)	s/a (%)	スランプ <sup>°</sup> フロー(cm)*	V7.5漏斗流下時間(s)*	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				混和剤(Cx%)
				水	セメント	細骨材	粗骨材	
20	54	60	15	165	550	903	784	1.62

\*目標値

表-2 フレッシュコンクリートと硬化コンクリートの性状

### (普通コンクリート)

	スランプ <sup>°</sup> (cm)	空気量(%)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	最終ブリーディング量(cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> )
暴露試験	-	-	48.2	0.05
促進試験	8.5	2.0	46.1	-

### (高流動コンクリート)

スランプ <sup>°</sup> フロー(cm)	空気量(%)	V7.5漏斗流下時間(s)	ブリーディング率(%)	温度(℃)	圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )
58.0	1.8	17.6	0	18.0	70.4

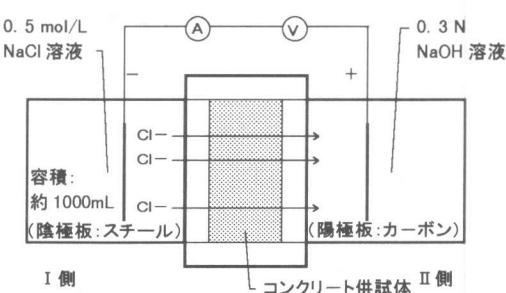


図-1 促進試験装置の概略図

定に達した段階で、コンクリート中の塩化物イオンの移動は定常状態に達したと判断し、そのフラックスを求めた。なお、陰極側の溶液を適宜交換し、塩化物イオン濃度を一定に保持した。また、陽極側の溶液も適宜交換して、塩素ガスの発生を防いだ。溶液交換後の濃度は、交換前の濃度を加算して算定した。実験は恒温恒湿室内（温度：25°C、湿度：55%）で行った。

### （3） 塩化物イオン拡散係数の算出

コンクリートの塩化物イオン拡散係数は、塩化物イオンの移動が定常状態に達したときの塩化物イオンのフラックス ( $J_{Cl}$ ) から、ネルンスト-プランク式を応用して算定した。本研究では、使用した電極と溶液の接触電位を考慮して、次式（1）のように塩化物イオン拡散係数を算出した。

$$D_{Cl} = \frac{J_{Cl}RTl}{Z_{Cl}FC_{Cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \quad (1)$$

ただし、 $D_{Cl}$ ：塩化物イオン拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、 $J_{Cl}$ ：定常状態における塩化物イオンのフラックス ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )、R：気体定数、T：絶対温度、 $Z_{Cl}$ ：塩化物イオンの電荷、F：フアラデー定数、 $C_{Cl}$ ：I側の塩化物イオン濃度 (0.5 mol/L)、 $\Delta E$ ：電位差、 $\Delta E_c$ ：電極における接触電位、l：供試体厚さ (5 cm)

### 2. 3 暴露試験の概要

4~5ヶ月間水中養生した角柱供試体 (200×150×200 mm) の、打込み面を除く5面に、エポキシ樹脂系塗料でコーティングを施した。そして、打込み方向（鉛直方向）と平行になるように3%のNaCl水溶液を浸透させた。今回は、乾燥湿潤を7~10日間隔で繰り返した。試験は温度および湿度が一定に保たれた恒温室内（温度：25°C、湿度：55%）で行った。そして、暴露期間が595日間に達した時点で、打込み面から下方に向かって鉛直に直径約5 cmのコアを採取して、打込み面に対して一定の厚さ (12~14 mm) で、乾式のカッターを用いて円盤状にスライスした。次に、JCI-SC4に準拠して、スライスしたコンクリート中の全塩素量を測定した。なお、促進試験を終了した供試体に対しても同様に、塩化物イオンの移動方向に沿って全塩素量の分布を調べた。ここで、全塩素量とは、単位体積当たりのコンクリート中に存在する塩化物イオンおよび塩として固定化した塩素の総量のことである。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 コンクリート中を電気的に泳動する塩化物イオン

普通コンクリートおよび高流動コンクリートにおいて、養生日数が異なる各供試体を用いて促進試験を行い、その時に得られた陽極側の塩化物イオン濃度の経時的な変化を図-2に示す。なお、普通コンクリートの28日水中養生の結果は、既往の研究[3]で求めた水セメント比が等しい供試体の結果である。それぞれ、養生日数の増加に伴い、定常状態に達するまでの期間は増加し、単位時間当たりの塩化物イオン濃度の増加は小さくなっている。特に、高流動コンクリートにおいては、定常状態における塩化物イオン濃度の増加割合に比較して、定常状態に達するまでの期間に対して、養生日数の影響が顕著である。これは、主に促進試験の開始時期における水和の進行程度および塩化物イオンを固定化するC<sub>3</sub>A量と関係していると考えられる。したがって、短期間で終了する本促進試験方法を用いて、長期間の塩分浸透性状を推定する場合には、コンクリートの空隙構造および化学的特性の経時的な変化を考慮する必要がある。

次に、促進試験結果を式(1)に適用して、今回試験した各コンクリート供試体の塩化物イオン拡散係数を算定した。結果を図-3に示す。普通コンクリート、高流動コンクリート、いずれも養生日数の増加に伴い拡散係数は減少している。ここで、塩化物イオン拡散係数と養生日数との関係を、次式によって表した：

$$D = at^b \quad (2)$$

a, b は定数

塩化物イオン拡散係数と養生日数との関係は、式(2)によって表現できるが、実環境における拡散係数と暴露期間との関係も式(2)に従うものと考えられる[5]。また、高流動コンクリートの塩化物イオン拡散係数は、普通コンクリートの拡散係数の25~30%程度である。これは、普通コンクリートに比べ高流動コンクリートが塩化物イオンの移動に対する抵抗性が大きいことを示している。

### 3. 2 暴露試験による塩分浸透性状

図-4は、普通コンクリート、高流動コンクリートに対する暴露試験から得られた、塩分浸透状況を示している。なお、浸透深さは各層における厚さの平均値を用いて示している。高流動コンクリートでは、打込み面から2層目（浸透深さ22mm）で全塩素量が0になっているのに対し、普通コンクリートでは2層目（浸透深さ23mm）でも塩素の存在が確認された。これは、暴露試験においても高流動コンクリートが普通コンクリートに比べて耐遮塩性に優れていることを示している。逆に、表層部（浸透深さ6~7mm：スライスしたコア厚さ12~14mm）においては、高流動コンクリートの全塩素量が大きな値を示している。これは、塩化物イオンの浸透が表層部に限られていることを示すものであり、拡散係数が小さいコンクリートの一つの特徴と思われる。

図-3および図-4から、普通コンクリートと高流動コンクリートの比較において、促進試験の結果と暴露試験の結果が定性的に一致したことが明らかになった。暴露試験結果から、拡散則を適用することによって、各コンクリートの塩分拡散係数を算定することが可能であるが、その際、表面部の塩素量や境界条件を適切に設定する必要がある。そこで、今回は促進試験から得られた拡散係数を用いて、各供試体の塩分浸透性状を簡易的な解析モデルを用いて推定した[5]。その解析結果も図-4に示した。解析では、式(2)で示したように拡散係数の経時的な減少を考慮

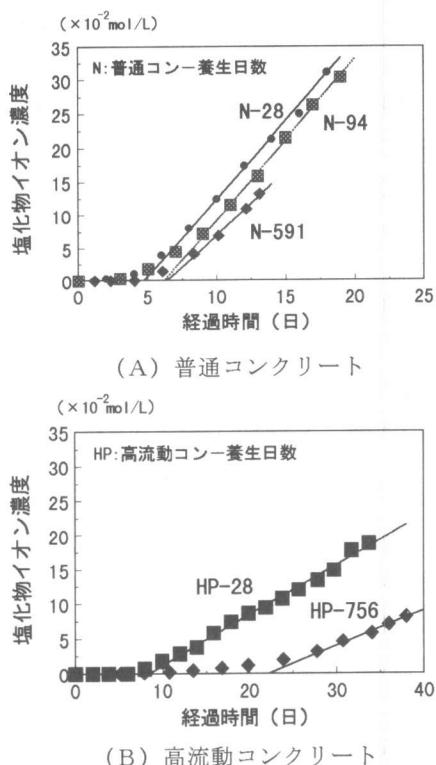


図-2 塩化物イオン濃度の経時変化

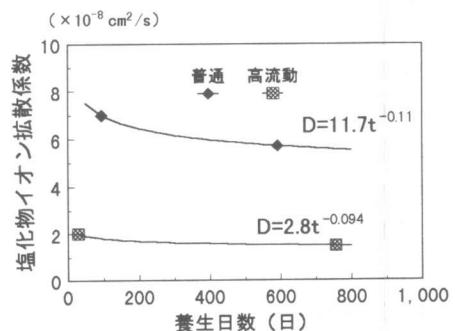
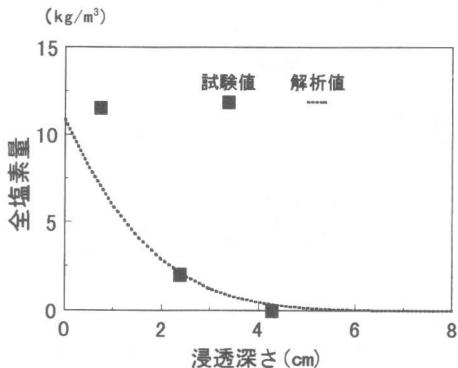
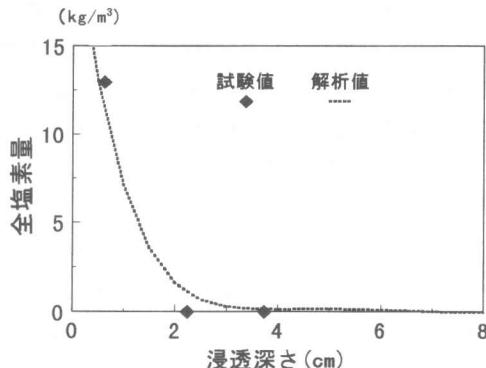


図-3 塩化物イオン拡散係数と養生日数の関係



(A) 普通コンクリート



(B) 高流動コンクリート

図-4 暴露試験結果および促進試験から求めた塩化物イオン拡散係数を用いた解析結果

して、計算を行った。また、表面塩素量は、解析モデルの飛沫帯における塩素量の経時的増加から求めた。これは、今回の暴露試験では、表面塩素量が一般に大きくなると予想される乾湿の繰り返しを行ったためである。今回の暴露試験は、環境が十分にコントロールされている恒温室内で行ったものであり、解析値は暴露試験結果と良く一致する結果となった。これは、塩分浸透性状の定量的な評価における本促進試験の有効性を示唆するものである。これに関する検証は、実環境を忠実に再現できる解析モデルの開発と関係している。なお、本促進試験から得られた拡散係数を用いて、実環境におけるコンクリート中の塩分浸透性状を推定することの是非については、現在様々な議論が行われているところである。

### 3. 3 表層部における全塩素量の比較

暴露試験から得られた各コンクリートの表層部における全塩素量と、促進試験において定常状態に達したときの全塩素量との比較を図-5に示す。また、参考のために、セメント水和物量、空隙率および材齢などから計算される全塩素量の理論値も図-5に示した[6]。高流動コンクリート、普通コンクリート共に、暴露試験から得られた全塩素量は、促進試験から得られた全塩素量より大きくなっている。また、理論値は、各コンクリートの全塩素量の中間の値を示している。これは、理論値は、水で飽和された状態の供試体を対象としているためであり、暴露試験では、乾湿の繰り返しによって表層部で固定化される塩化物イオン量が大きくなったことが一つの原因と考えられる。逆に、水で飽和されている状態で試験が行われた促進試験においては、定常状態に達してもなおセメント水和物中には、塩化物イオンを固定化するC<sub>3</sub>Aがそのまま存在することを示唆している。

### 3. 4 促進試験時のコンクリート内部における塩化物イオンの移動性状

普通コンクリートにおいて、促進試験の試験期間を変化させた場合の移動方向に対する全塩素量の分布を、図-6に示す。また、暴露試験から得られた全塩素量の濃度分布も併せて示した。

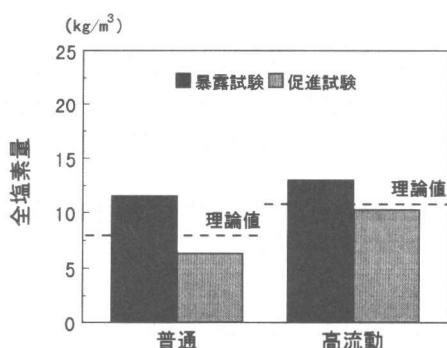


図-5 表層部における全塩素量

塩化物イオンの電気的泳動が非定常状態である 2 日目および 4 日目、そして定常状態に達した 10 日目以降において、コンクリート中に塩分が浸透していく様子が分かる。2 日目、4 日目の全塩素量の濃度勾配が比較的緩やかであるが、これは主にコンクリートの塩化物イオン拡散係数および固定化量とも関係していると思われる。また、表層部の全塩素量が、非定常状態の場合で小さくなつており、一般的な電気化学の理論から求められる濃度分布と異なる挙動を示している。これは、非定常状態では細孔溶液中に存在しているアルカリ

金属イオンやカルシウムイオンなどの電気的泳動が比較的活発に起こっており、それに伴い陰極側の溶液と接する表面において、これらのイオンが溶液中へ移動しているためと思われる[6]。しかし、これについては今後検討していく予定である。さらに、暴露試験から得られた結果と促進試験における非定常状態（2、4 日目）での全塩素量を比較すると、表層部（1cm 程度）を除き比較的近い値になった。したがって、内部におけるコンクリート中の全塩素量に関しては、直流动電圧を 15V 印加することによって、約 600 日間で起きた塩分浸透が 2～4 日間に短縮されたと考えられる。しかし、理論的に導かれる電気的泳動における塩化物イオンの濃度分布との整合性も併せて、今後検討していく課題である。

#### 4.まとめ

- 1) 初期における塩化物イオン拡散係数の減少を考慮するために、促進試験から求めた拡散係数(D)と養生日数(t)を  $D = a t^b$  の関係で表した。
- 2) 高流動コンクリートの拡散係数は、普通コンクリートと比較して小さくなつた。これは、595 日間の暴露試験から得られた塩分浸透性状を良く反映していた。
- 3) 各コンクリートの表層部の全塩素量は、暴露試験の場合が促進試験の場合よりも大きくなつた。

謝辞：暴露試験のコア抜きに際して、足利工業大学 黒井研究室の方々にお世話になりました。ここで付記して感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] T. Sugiyama, T. W. Bremner and Y. Tsuji: Determination of Chloride Diffusion Coefficient and Gas Permeability of Concrete and Their Relationship, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 5, pp. 781-790, 1996
- [2] T. Sugiyama, Y. Tsuji, T. W. Bremner and C. Hashimoto: Determination of Chloride Diffusion Coefficient of High-Performance Concrete by Electrical Potential Technique, Third CANMET/ACI International Conference on Performance of Concrete in Marine Environment, ACI-SP163, pp. 339-354, 1996
- [3] 杉山隆文他：コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電気的泳動を利用した促進試験方法，コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 981-986, 1996
- [4] 杉山隆文他：シリカフュームを混和したコンクリートの塩化物イオン拡散係数, 第 23 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp. 42-47, 1996
- [5] 杉山隆文他：コンクリートの塩化物イオン拡散係数の経年変化を考慮したシミュレーション解析の一例, JCI セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム 論文集, pp. 53-58, 1996
- [6] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete -Measurement and Prediction, Chalmers University of Technology, Sweden, Doctor Thesis, 1996

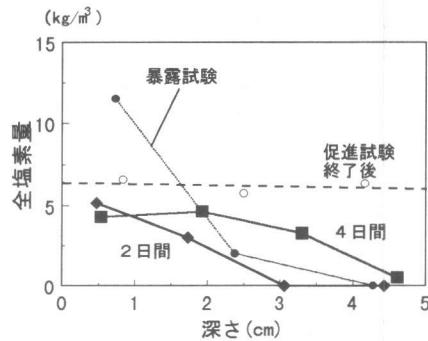


図-6 促進試験におけるコンクリート中の全塩素量の経時変化