

論文 セメントペーストの塩化物イオン浸透メカニズムに関する実験

竹田祐二^{*1}・榊田佳寛^{*2}・中村成春^{*3}・吉瀬健二^{*4}

要旨：本研究は、コンクリート中への塩化物イオンの浸透過程を明らかにするために、セメントペースト硬化体を用いた。塩水浸漬試験を行い、見かけの拡散係数および表面塩化物濃度を定量化することを試みた。その結果は次のようである。1) 拡散係数は、浸漬期間と共に減少し一定値に収束する。この時、全塩化物の拡散係数の収束値が、可溶性塩化物の収束値の約2倍になる。2) セメントペースト硬化体表面の塩化物量は一定であり、この時の全塩化物量は、可溶性塩化物量の約2倍になる。3) セメントペースト硬化体表面の可溶性塩化物濃度は、浸漬水の塩化物イオン濃度に収束する。

キーワード：塩化物イオン、拡散係数、表面濃度、細孔溶液、セメントペースト

1. はじめに

コンクリート中での塩化物イオンの移動は、塩化物イオンの濃度差による拡散の他にセメント硬化体組織への固定化や解離、細孔溶液中での濃縮現象、さらには吸水や乾燥による水分の移動に伴う塩化物イオンの移動などの現象が絡み、非常に複雑である¹⁾。そこで一般的には、半無限固体へ塩化物イオンが浸透する状況を想定した拡散方程式をたて、境界条件として環境条件に応じたコンクリート表面の塩化物量およびコンクリートの品質に応じた拡散係数を与えてこれを解くという手法が使われる¹⁾。この時、塩化物として全塩化物を対象とする場合と可溶性塩化物を対象にする場合とがある¹⁾。しかし、全塩化物量と可溶性塩化物量との定量的な関係についてはそれほど明らかではない。

本研究では、セメント硬化体を高圧力で加圧して搾り出した細孔溶液中の塩化物イオンを可溶性塩化物とし、塩水に浸漬したセメントペーストへの全塩化物と可溶性塩化物の移動に関わる各々の拡散係数および表面塩化物量を求め、それらを定量化することを試みたものである。

2. 実験概要

2.1 実験計画

実験の要因と水準を表-1に示す。塩水浸漬試験は、塩化物の試験面から深さ方向への浸透性状の把握を目的とした、10φ×10cmのセメントペースト試験体(実験Ⅰ)と、セメント硬化体の表面における、全塩化物量と可溶性塩化物量の関係を把握することを目的とした、あらかじめ10φ×0.5cmに薄く切断したセメントペースト試験体(実験Ⅱ)で行った。塩水浸漬試験に用いる試験体は、脱型後材齢28日まで封かん養生を行い、吸水に伴う塩化物イオンの侵入をさけるため一週間、蒸留水に浸漬した。

2.2 試験体の作製

セメントは普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³)を、練混ぜ水は塩化物イオンを含まない純水を使用した。セメントペーストの練混ぜはハンドミキサーを使用し、10φ×20cmの鋼製軽量型枠に流し込んだ。水セメント比35%以外のものは、材料分離を避けるため、傾倒型ミキサーの外周部に円柱型枠を取り付け、硬化するまで毎分2回転の速度で24時間回転させた。

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科建設学専攻(正会員)

*2 宇都宮大学教授 工学部建設学科 工博(正会員)

*3 宇都宮大学助手 工学部建設学科 工博(正会員)

*4 元宇都宮大学大学院 工学研究科建設学専攻 工修

圧縮強度の測定は同様に成形した5φ×10cm試験体を用いた。セメントペーストの性質を表-2に示す。10φ×20cmの試験体は、材齢28日まで封かん養生を行い、一端から10cmを残して5mm厚さの円盤状に切断した。長さ10cmの試験体は、一方の端面を浸透面として、浸透面以外の面にエポキシ樹脂を塗布し実験Ⅰに供した。5mm厚に切断した試験体は両面を試験面として実験Ⅱに供した。試験体の形状を図-1に示す。

2.3 塩水浸漬試験方法

蒸留水に1週間浸漬した試験体は、塩水（蒸留水に塩化ナトリウム試薬を混ぜて濃度を調整したもの）に所定の期間浸漬した後、含水率および塩化物量の測定を行った。塩水への浸漬は、プラスチック製容器を使用し、浸漬期間中、定期的に塩化物イオン濃度を測定して調整した。

2.4 含水率及び塩化物量の測定

試料は、所定の期間、塩水に浸漬しておき、実験Ⅰでは浸透面から所定の厚さにスライスして周囲のエポキシを取り除いたものを、実験Ⅱではそのままのものを、表面の浸漬水を布で拭いた後、ジョークラッシャーで粗砕し測定に供した。

含水率は、試料の乾燥前質量と、105℃で24時間乾燥した後の絶乾質量とを測定し、両者の質量の差を含水量として、絶乾質量に対する質量百分率を求めた。含水率は、実験Ⅰ、Ⅱ共にいずれの水セメント比においても試験期間を通じて表-2の値の±1%以内にあった。

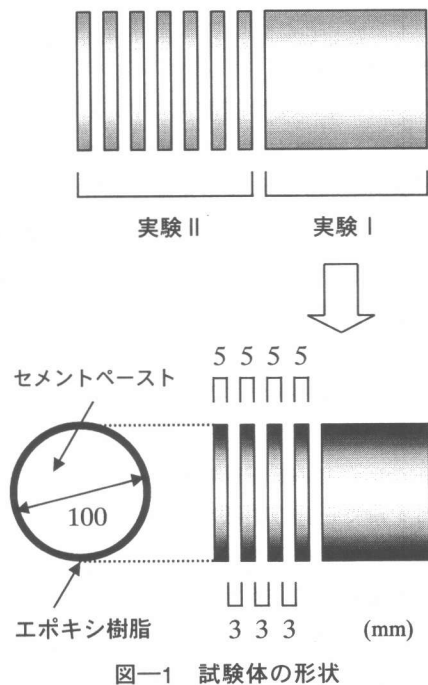
全塩化物量は、JCI-SC4（硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法）に準じて測定した。可溶性塩化物量（g/cm³）は、試料をバイパス付き鋼製高压容器（内径55mm）に入れ、高压载荷により細孔溶液を抽出し、可溶性塩化物濃度（%）をJIS A6204（コンクリート用化学混和剤）の附属書3「コンクリート用化学混和剤に含まれる塩化物量（塩素イオン量）の試験方法」に準じて測定し、ペーストの密度や含水率を考慮して求めた。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準	
	実験Ⅰ	実験Ⅱ
W/C (%)	35, 50, 65, 80	
塩水濃度 (%)	3	1, 3, 10
浸漬期間 (日)	3, 30, 90	3, 30, 90, 180
測定深さ (mm)	2.5, 10.5, 18.5, 26.5	-

表-2 セメントペーストの性質

W/C (%)	密度 (g/cm ³)	含水率 (%)	28日圧縮強度 (N/mm ²)
35	2.11	18.6	93.6
50	1.90	29.1	40.2
65	1.76	41.7	24.9
80	1.62	51.4	13.3



3. 実験結果、解析結果および考察

3.1 実験Ⅰに関する結果および考察

実験Ⅰの全塩化物量の測定結果を図-2に、可溶性塩化物量を図-3に示す。全塩化物量および可溶性塩化物量は、ともに浸透表面に近いほど多く、また浸漬日数が長いほど多くなる。表面部分の塩化物量は、全塩化物量および可溶性塩化物量とともに、水セメント比が小さいものほど大きくなる傾向にある。

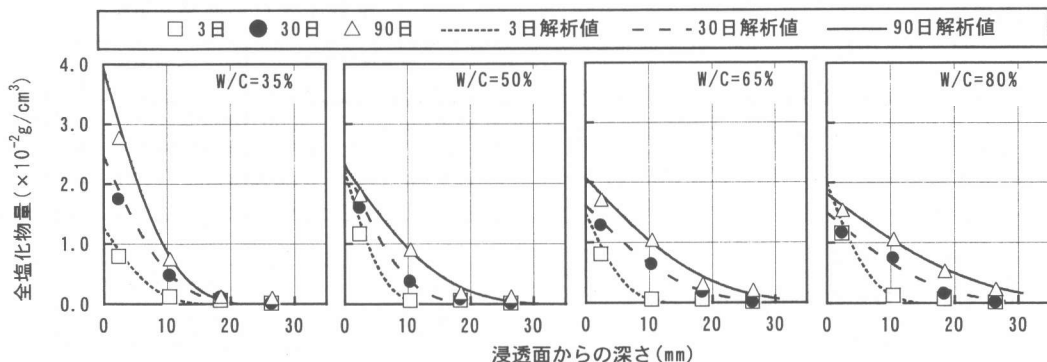


図-2 全塩化物量測定結果(実験Ⅰ)

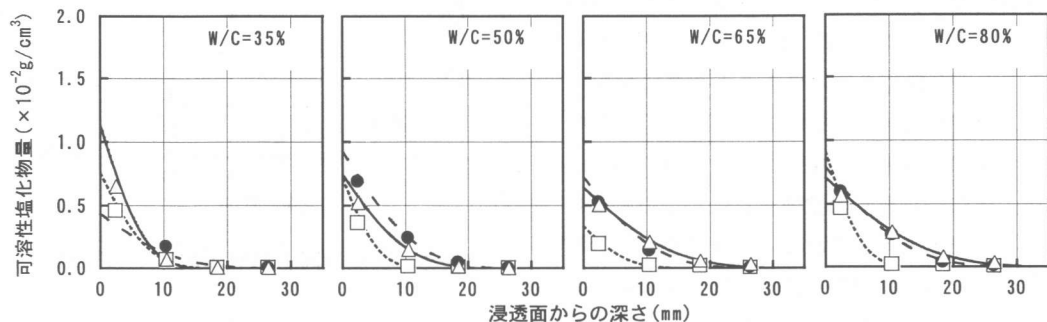


図-3 可溶性塩化物量測定結果(実験Ⅰ)

図-4 にセメントペーストへ浸透した塩化物の総量を示す。セメントペースト中へ浸透した塩化物の総量は、水セメント比が35%のものが最も多い傾向にあるが、いずれの水セメント比でもそれほど大きな違いはないことがわかる。

一方、実験Ⅰの一次元と見なせるセメントペースト中への塩化物の浸透過程は、フィックの拡散方程式(1)で表されることが多い¹⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで、 C ：塩化物量($\times 10^{-2} \text{g/cm}^3$)

D ：拡散係数(mm^2/day)

t ：浸漬期間(day)

x ：表面からの深さ(mm)

実験Ⅰに適合した境界および初期条件として、

$$t=0: C=0, \quad x=0: C=C_0, \quad x=\infty: C=0$$

を与えると式(1)の解は式(2)で表される。

$$C = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-\xi^2) d\xi \right) \quad (2)$$

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

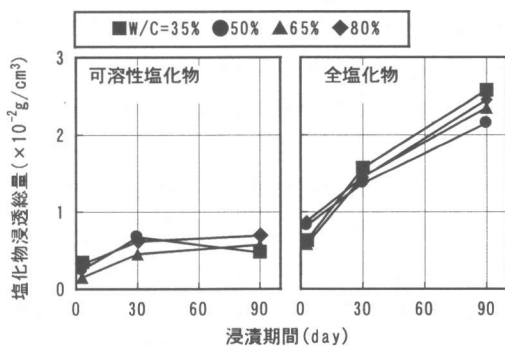


図-4 セメントペースト中に浸透した塩化物の総量

ここで、 C_0 ：表面の塩化物量($\times 10^{-2} \text{g/cm}^3$)

式(2)より実験Ⅰの拡散係数 D と表面の塩化物量 C_0 を求めるため、水セメント比および浸漬日数ごとの測定結果をあてはめ、逆解析した。その際、測定点が少ない状況で、解析精度を向上させるため、浸入した塩化物総量の実測値と式(2)の深さ方向の積分値が一致するようにした。得られた拡散係数 D と表面の塩化物量 C_0

を式(2)に代入し、解析結果を図-2、図-3 中に示したが、良く実験値と一致していることがわかる。拡散係数 D は浸漬期間とともに小さくなっていくことが認められる。この拡散係数 D の経時変化を定量評価するために、次式(3)²⁾により回帰分析を行った。

$$D_t = \alpha e^{-\beta t} + D_{\infty} \quad (3)$$

ここで、 D_{∞} ：拡散係数の収束値(mm²/day)

t ：浸漬期間(day)

α 、 β ：係数

分析結果を表-3 に、回帰曲線と実測値の関係を図-5 に示すが、概ね良く評価できている。しかし、本実験での拡散係数 D の値は、全塩化物および可溶性塩化物ともに、その浸漬期間中は一定の値であると仮定して求めた値であり、実際の各浸漬日数時の拡散係数は、この値よりも小さくなると考えられる。拡散係数 D は、浸漬期間とともに減少し一定値に収束する。若材齢時には水セメント比によって値にばらつきがあるが、材齢 90 日では、低水セメント比であるほど低い値になっている。また、全塩化物の移動に関わる拡散係数の収束値 $D_{\infty(全)}$ は、可溶性塩化物の拡散係数の収束値 $D_{\infty(可)}$ の約 2 倍になっている。

また、この式(3)における係数 α 、 β と水セメント比との関係を図-6 に示す。係数 α は、水セメント比 35% の時に高く、それ以外では、ほぼ同じ値を示している。また、係数 β は、低水セメント比で高く、水セメント比が高くなるにつれて減少する傾向にある。これらは拡散係数 D が低水セメント比ほど急速に小さくなる傾向にあることを示している。

次に図-7 に浸漬期間と表面の塩化物量 C_0 の関係を示す。水セメント比が 35% のものが浸漬日数 90 日で大きな値を示しているが、他の水セメント比ではいずれも大差なく、表面の塩化物量は一定であると考えられる。また、表面の全塩化物量は、表面の可溶性塩化物量の約 2 倍になっている。

表-3 拡散係数 D の回帰分析結果

W/C (%)	可溶性塩化物			全塩化物		
	α	β	$D_{\infty(可)}$	α	β	$D_{\infty(全)}$
35	8.6149	0.0679	0.1611	6.0398	0.0573	0.34335
50	4.3791	0.0519	0.34587	3.6076	0.0420	0.73863
65	4.3254	0.0466	0.64395	3.7665	0.0378	1.10079
80	3.2687	0.0401	0.78966	3.6657	0.0334	1.69722

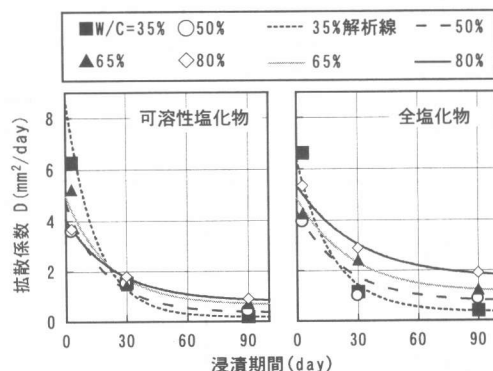


図-5 浸漬期間と拡散係数 D との関係

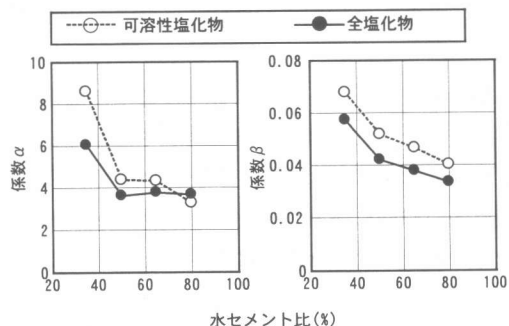


図-6 水セメント比と α 、 β の関係

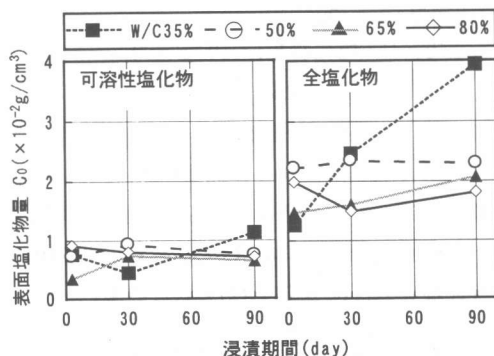


図-7 浸漬期間と表面の塩化物量 C_0 の関係

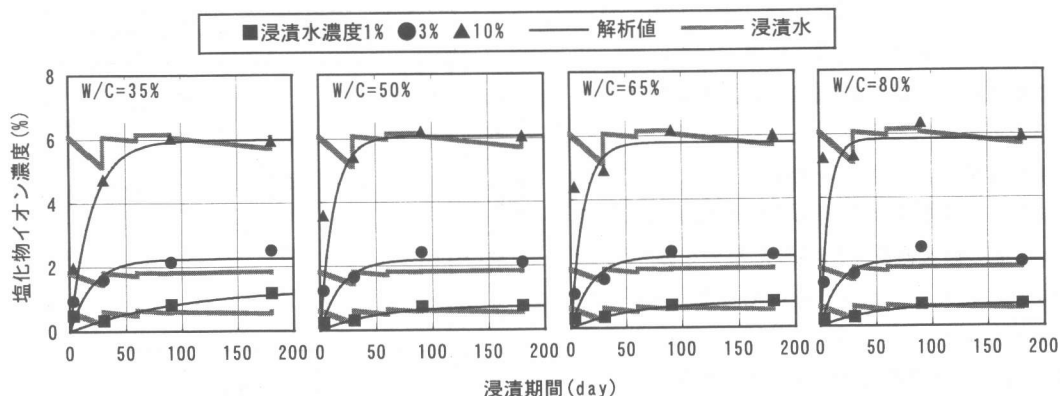


図-8 塩化物濃度測定結果(実験Ⅱ)

3.2 実験Ⅱに関する結果および考察

図-8 に実験Ⅱにおける可溶性塩化物濃度の測定結果を示す。可溶性塩化物濃度は、浸漬水の塩化物濃度が高くなるほど大きくなる。浸漬水の塩化物濃度よりも試験体の可溶性塩化物濃度の方が高くなるものがみられるが、このような現象はいくつかの実験でも報告^{3),4)}されている。このような細孔溶液中での塩化物イオンの濃縮のメカニズムについては、セメント硬化体組織の電気化学的性質によるものと考えられるが、まだよく分からない点も多い。

セメントペーストの表面部の塩化物量を定量化するために、図-8 の実験結果について次式(4)²⁾により回帰分析を行った。

$$C(t) = a(1 - e^{-bt}) \quad (4)$$

ここで、 a, b : 係数

回帰分析結果を図-8 中にあわせて示すが、概ね良く評価できている。塩化物濃度は、浸漬期間が大きくなるに連れて概ね浸漬水の塩化物濃度に収束している。また、解析線の水セメント比毎に比較すると、収束速度は水セメント比が大きくなるに連れて速くなっている。

実験Ⅱにおける可溶性塩化物量と、全塩化物量の関係を図-9 に示す。また、この関係を、原点を通る直線で回帰し、その傾き R を表-4 に示す。さらに、図-10 にセメント水比と傾き R との関係を示す。この傾き R は、浸漬水濃度が低いほど大きくなり、図-10 にてセメント水

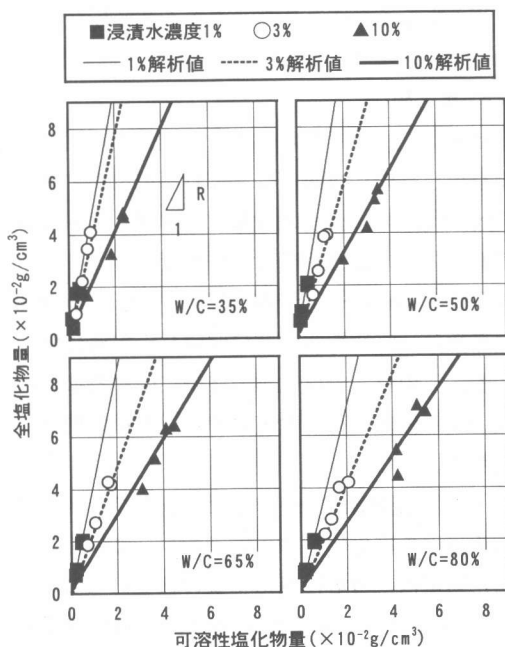


図-9 全塩化物量と可溶性塩化物量との関係

表-4 回帰直線の傾き R

浸漬水濃度 (%)	水セメント比(%)			
	35	50	65	80
1	4.6740	5.2640	4.1831	3.5001
3	3.8653	2.9359	2.4245	2.0811
10	1.9679	1.5564	1.4408	1.2757

比と比例関係が得られた。ここで、 $W/C=35\%$ 、浸漬水 1% の R 値は、図-9 中の原点回帰に供する測定値が、非常に狭い範囲であったため不適となった。

3.4 実験Ⅰと実験Ⅱの比較

実験Ⅰと実験Ⅱにおける表面の塩化物量を比較し、その値を直線で回帰したものを図-11 に示す。これより、実験Ⅱの塩化物濃度値が実験Ⅰよりも大きいことがわかる。これは、実験Ⅰの浸透面が片面であるのに対して、実験Ⅱの浸透面が両面であるためと考えられ、実験Ⅱに供する試験体を、ひび割れなどの不都合が無い程度に薄くすることにより改善できると思われる。

4. まとめ

セメントペースト硬化体を高圧力で加圧して搾り出した細孔溶液に含まれる塩化物イオン(可溶性塩化物)と、全塩化物について、本研究の範囲内で次のことが明らかになった。

- 1) セメントペースト硬化体中での塩化物の拡散係数は、浸漬期間と共に減少し一定値に収束する。この時、全塩化物の移動に関わる拡散係数の収束値は、可溶性塩化物の収束値の約 2 倍になる。
- 2) 塩水浸漬試験において、セメントペースト硬化体表面の塩化物量は一定であり、この時の全塩化物量は、可溶性塩化物量の約 2 倍になる。
- 3) セメントペースト硬化体表面の可溶性塩化物濃度は、浸漬水の塩化物イオン濃度に収束する。

謝辞

本研究の実施にあたり、(株)八洋コンサルタントにご協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) JCI：コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書，日本コンクリート工学会，pp.114-126，1992.10

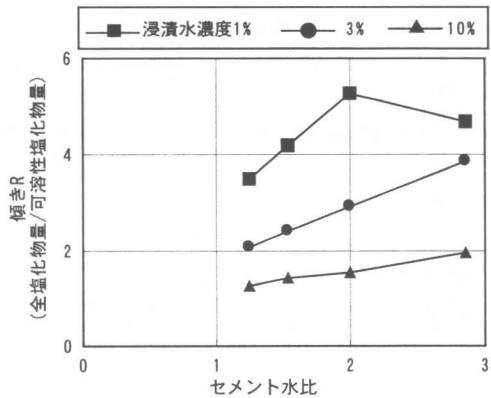


図-10 セメント水比と係数 R の関係

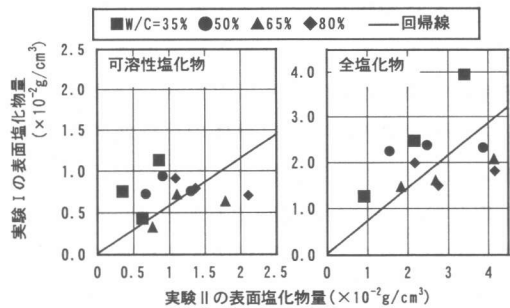


図-11 実験Ⅰと実験Ⅱの
表面塩化物量の比較

- 2) 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
- 3) 染谷健司，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，Vol.11，No.1，pp.603-608，1989
- 4) 掛川勝，榊田佳寛，松林裕二：セメントモルタル硬化体中の塩化物イオンの移動に関する実験，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.16，No.1，pp.995-1000，1994