

論文 異なる海洋環境下および暴露期間における塩化物イオン拡散性状

山路 徹*1・濱田秀則*2・審良善和*3

要旨：防錆剤が添加されたコンクリート試験体を用い、異なる海洋環境下（3港の飛沫帯・干満帯）および暴露期間（1, 3, 5年）における塩化物イオン拡散性状の調査を行った。その結果、表面塩化物イオン濃度 C_0 は、3年と5年では増加傾向が見られないものが多かった。環境の違いについては、浸漬時間の長い干満帯よりも飛沫帯の方が C_0 は大きくなる傾向が見られた。見掛けの拡散係数 D_{ap} は、3年から5年で漸減する傾向が見られた。環境の違いについては、干満帯の方が飛沫帯よりも D_{ap} が若干大きくなる傾向が見られた。

キーワード：海洋環境, 暴露期間, 見掛けの塩化物イオン拡散係数, 表面塩化物イオン濃度, 防錆剤

1. はじめに

表面塩化物イオン濃度 C_0 , 見掛けの塩化物イオン拡散係数 D_{ap} は、海洋環境下に位置する港湾 RC 構造物の鉄筋腐食照査時に用いられる非常に重要なパラメータである。この C_0 に関して、海中部や干満帯のような湿潤環境においては時間の経過とともに一定値に収束している報告が多い¹⁾。 D_{ap} についても同様とされている。一方、常時海水が供給されない飛沫帯のような環境では、コンクリート表面における塩化物イオン濃度は一定でなく、時間とともに増加している報告が多い¹⁾。しかし、 C_0 や D_{ap} の時間変化について、実際の環境で継続的に調査した事例が少なく、必ずしも明確な見解があるとは言えないのが現状である。

そこで本文では、塩化物イオン拡散性状（主に C_0 および D_{ap} ）の時間変化について検討することを目的として、環境が異なる3港で塩化物イオン拡散性状を調べた事例を報告する。

なお、本試験体は防錆剤を用いたコンクリートの耐久性の把握を目的として作られたため、大多数の試験体に防錆剤が添加されている。

2. 実験概要

2.1 試験体

使用材料を表-1に、配合を表-2に示す。この防錆剤は亜硝酸カルシウムを主成分とするものである。試験体はφ150×300 mmの円柱であり、D10の鉄筋が中心（かぶり 70mm）の位置に埋設されている。この試験体をA, B, Cの3港に暴露した。防錆剤添加量はA港については防錆剤添加量を0, 5, 10, 20L/m³の4種類変化させており、BおよびC港については10L/m³の1種類のみである。

2.2 試験環境

各港の環境条件および試験体位置を表-3に示す。各港ともH.W.L.（さく望平均満潮面）およびM.S.L.（平均

表-1 使用材料

材料	港	種類など
セメント	A, B, C	高炉セメントB種
細骨材	A	海砂(表乾密度2.75g/cm ³ , 吸水率1.24%)
	B	海砂(表乾密度2.57g/cm ³ , 吸水率1.26%)
	C	海砂(表乾密度2.58g/cm ³ , 吸水率1.53%) 砕砂(表乾密度2.63g/cm ³ , 吸水率1.34%)
粗骨材	A	砕石(表乾密度2.75g/cm ³ , 吸水率0.40%)
	B	砕石(表乾密度2.72g/cm ³ , 吸水率0.62%)
	C	砕石(表乾密度2.85g/cm ³ , 吸水率0.39%)
混和剤	A, B, C	AE減水剤
防錆剤	A, B, C	主成分:亜硝酸カルシウム

表-2 配合

	W/C	単位量(kg/m ³)				混和剤	防錆剤量(L/m ³)	記号
		W	C	S	G			
A港	0.535	165	308	758	1084	0.77	0	A0
							5	A5
							10	A10
							20	A20
B港	0.514	169	329	766	1034	0.82	10	B10
C港	0.540	169	313	809	1060	0.83	10	C10

表-3 各港の環境条件および試験体位置

		A港	B港	C港
環境情報	H.W.L.(m)	2.16	4.04	2.86
	L.W.L.(m)	0.07	-0.08	0.00
	平均気温(°C)	17.3	20.3	17.1
試験体位置	H.W.L.付近(H)(m)	2.31	4.15	3.01
	M.S.L.付近(M)(m)	1.65	2.10	1.45
浸漬率(H.W.L.付近)	1)実測(1年間)	0.01	0.02	0.00
	2)sin曲線*から推測	0.00	0.00	0.00
浸漬率(M.S.L.付近)	1)実測(1年間)	0.24	0.69	0.60
	2)sin曲線*から推測	0.33	0.48	0.50

*振幅が(H.W.L.-L.W.L.)/2のsin曲線

*1 関西国際空港(株)建設事務所 (元(独)港湾空港技術研究所) 工修(正会員)

*2 九州大学大学院工学研究院 准教授 (元(独)港湾空港技術研究所) 工博(正会員)

*3 (独)港湾空港技術研究所 構造・材料研究チーム 工博(正会員)

潮位) 付近の2カ所に試験体を設置した。以下、それぞれ H(飛沫), M(干満)と表記する。なお、表中には浸漬率 (海水中に浸漬している時間の割合で1年間の平均値) および平均気温 (5年間) も示した。

B および C 港においては、栈橋上部工の下に試験体を設置した。そのため、試験体上部は RC 床版、周囲は鋼管杭で囲まれており、雨や波浪の影響を直接受けにくい環境にある。一方、A 港は防波堤の港内側に試験体を設置した。そのため、上部や周囲には何もなく、雨あるいは波浪の影響を直接受けやすい環境にある。

2.3 試験項目

(1) 全塩化物イオン濃度

JIS A 1154 に準拠した。試験体から 10mm 程度の厚さで切りだした小片を粗・微粉碎し、電位差滴定法により測定した。 C_0 および D_{ap} の算出は、コンクリート表面の塩化物イオン濃度が一定として Fick の拡散方程式から導かれる以下の式で回帰することにより行った。

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right) \quad (1)$$

ここで、 $C(x,t)$: 時間 (経過年数) t (年)、表面からの距離 x (cm) における塩化物イオン濃度 (kg/m^3)、 C_0 : 表面塩化物イオン濃度 (kg/m^3)、 D_{ap} : 見かけの塩化物イオン拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)、 $\operatorname{erf}(s)$: 誤差関数である。

(2) EPMAによる各種元素濃度分布測定

Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) を用い、JSCE G574-2005 に従い、4 種の元素濃度分布を測定した。試験体暴露面から深さ 40mm 程度までを試料として用いた。測定を実施した試料は 5 年時の B および C 港の試験体である。分析条件は、加速電圧 15kV、照射電流 10nA、プローブ径 $50 \mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ $100 \mu\text{m}$ 、計測時間 40msec/pixel である。Ca (CaO)、Cl、S (SO_3)、N の 4 元素の質量濃度分布を測定した。また、質量濃度は幅 20mm の範囲の平均値を求め、骨材部分の数値は除去した。

(3) コンクリート中の空隙量

暴露 3 年の試験体に対して、水銀圧入法によりコンクリートの細孔径分布測定を行った。空隙径の範囲は $3\text{nm} \sim 374.5 \mu\text{m}$ である。試料は表面から $35 \sim 45\text{mm}$ の箇所 (かぶり 70mm の 1/2 付近) のから採取した。暴露 5 年の試験体に対しては、水道水で飽和させた後の質量 (飽和質量 W_s) および容積 (飽和容積 V_s)、 105°C で乾燥させた後の質量 (乾燥質量 W_d) を測定し、次式で空隙量 P を求めた。

$$P = \frac{W_s - W_d}{V_s} \cdot \frac{1}{\rho_w} \quad (2)$$

表-4 コンクリートの含水率

	A0	A5	A10	A20	B10	C10
H(飛沫)	76	70	73	69	88	81
M(干満)	83	79	80	81	87	91

(単位:%)

表-5 深さ 10mm での塩化物イオン濃度比 (=5 年/3 年)

	A0	A5	A10	A20	B10	C10
H(飛沫)	0.92	0.79	1.56	0.78	0.74	0.83
M(干満)	0.93	1.18	1.17	0.98	1.12	1.31

(斜体:1以上)

ここで、 ρ_w : 水の密度である。なお、 W_s の測定は水道水中に 7 日間以上浸漬させた後に、 W_d の測定は 105°C の環境に 7 日間以上放置させた後に行った。試料採取箇所は深さ 50~70mm 付近 (鉄筋周囲) である。

(4) コンクリートの含水率

解体直後のコンクリートの質量、飽和質量 W_s 、乾燥質量 W_d を測定することにより、コンクリートの含水率を求めた。その結果を表-4 に示す。採取箇所は深さ 50~70mm 付近 (鉄筋周囲) である。全体として、M(干満)の方が H(飛沫)よりも含水率は高くなる傾向にある。

3. 実験結果

3.1 塩化物イオン濃度分布

図-1 に全塩化物イオン濃度分布の一例を示す。なお、B10-H(5 年)、C10-H(5 年)の深さ 20mm の 2 点については、傾向を大きく逸脱した値が得られた。そのため、EPMA 測定結果から換算した値を図中に示した (点の外枠が点線)。また、図中の 5 年 (EPMA) の値 (単位: kg/m^3) は、EPMA による測定値 (mass%) と JIS A 1154 による測定値 (kg/m^3) の両者の相関式を求め、その式を用いて単位を換算した。

深さ 20mm 付近の値はどの試験体についても概ね時間とともに増加している。しかしながら、深さ 10mm の値は、5 年時の方が 3 年時よりも低い場合が多く見られる。表-5 は深さ 10mm での全塩化物イオン濃度比 (=5 年/3 年) を示したものである。H(飛沫)の方は 6 ケース中 5 ケースが 1 を下回っており、5 年の方が値が低下する傾向がうかがえる。一方、M(干満)の方は 6 ケース中 4 ケースが 1 より大きく、その他の 2 ケースもほぼ 1 に近い。この違いの原因については 3.2 で考察する。

3.2 EPMAによるS, CaおよびCl濃度分布

図-2 は EPMA により測定した S, Ca および Cl の濃度分布である。なお、値のばらつきを少なくするため、実測値を 10 点の移動平均として再計算した値を示した。どのケースも S が侵入している箇所では Cl, Ca が低下している。また、S の侵入範囲は H(飛沫)の方が M(干満)

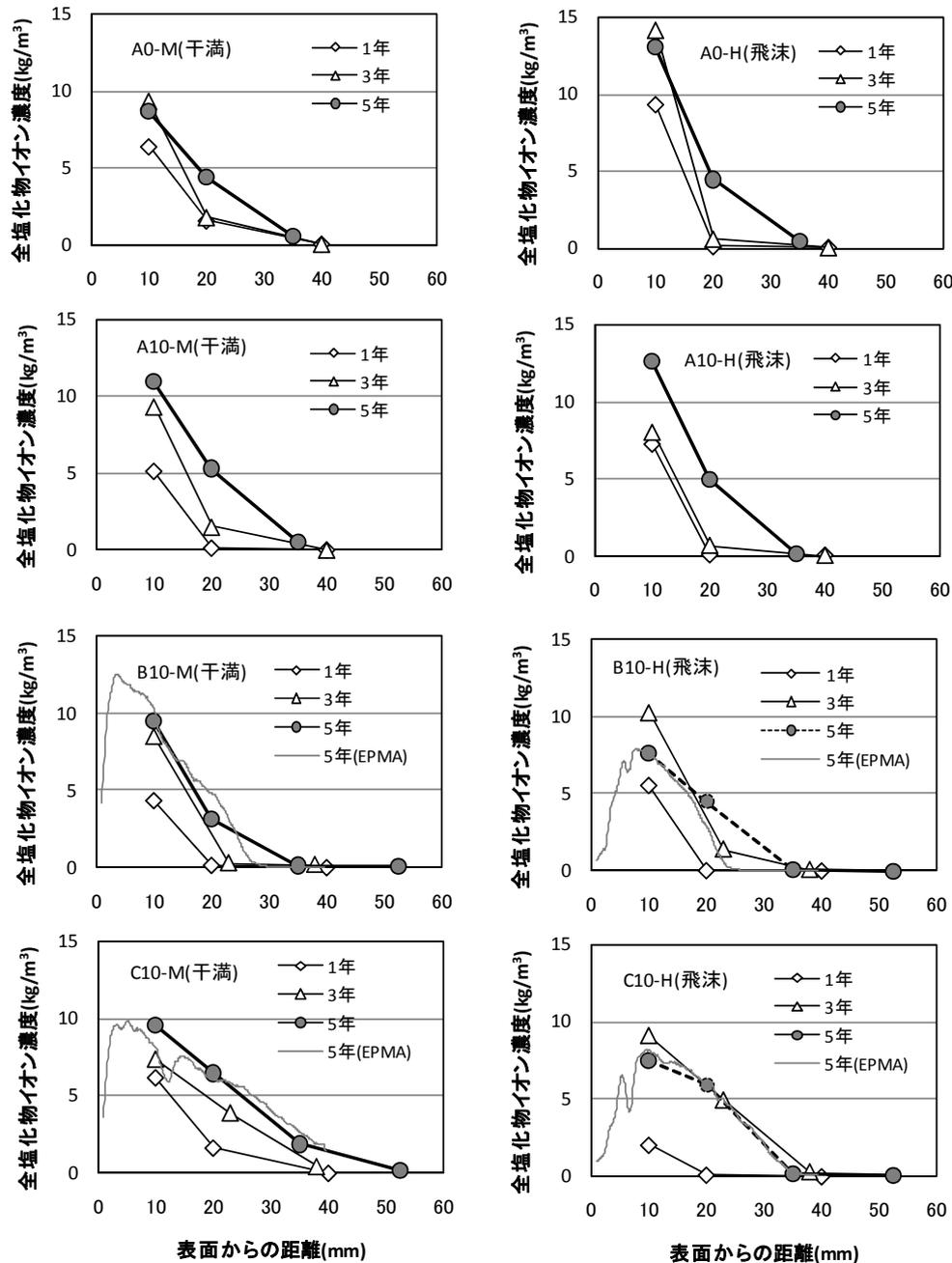


図-1 塩化物イオン濃度分布

よりも深い。表-6はClおよびSが最大となる深さ(Cl最大深さ、S最大深さと表記)、Sの侵入深さ(内部から極大に向かい、濃度増加が開始する点)、Ca低下範囲(表面に向かい、濃度減少が開始する点)をまとめたものである。文献2)ではS侵入深さとCl最大深さが同程度という報告がある。今回も同様の傾向が見られた。また、文献2)では中性化深さとS最大深さが同程度とも報告している。今回中性化深さは測定していないが、S最大深さから推測すると、M(干満)で2mm程度、H(飛沫)で5mm程度となる。なお、参考として、コンクリート標準示方書[設計編]³⁾より求めた中性化深さを表中に示した。なお、スラグ混入量を45%と仮定した。この計算値とH(飛沫)

の場合のS最大深さは近い値を示した。

以上の結果より、図-1のCl濃度分布測定結果において表面部で濃度が低下し、その傾向はH(飛沫)の方が顕著であった理由は、M(干満)と比較すると乾燥しやすく、中性化が進みやすかったためと考えられる。

このように、暴露環境によって表面近傍の各種イオンの挙動は異なり、結果として塩化物イオンの拡散性状も異なる。厳密に言えば、塩化物イオン濃度の拡散予測時にはこれらを考慮する必要がある。

3.3 C_0 および D_{ap}

図-1における5年時の塩化物イオン濃度分布測定値(JIS A 1154により測定した3~4点)を式(1)で回帰し、

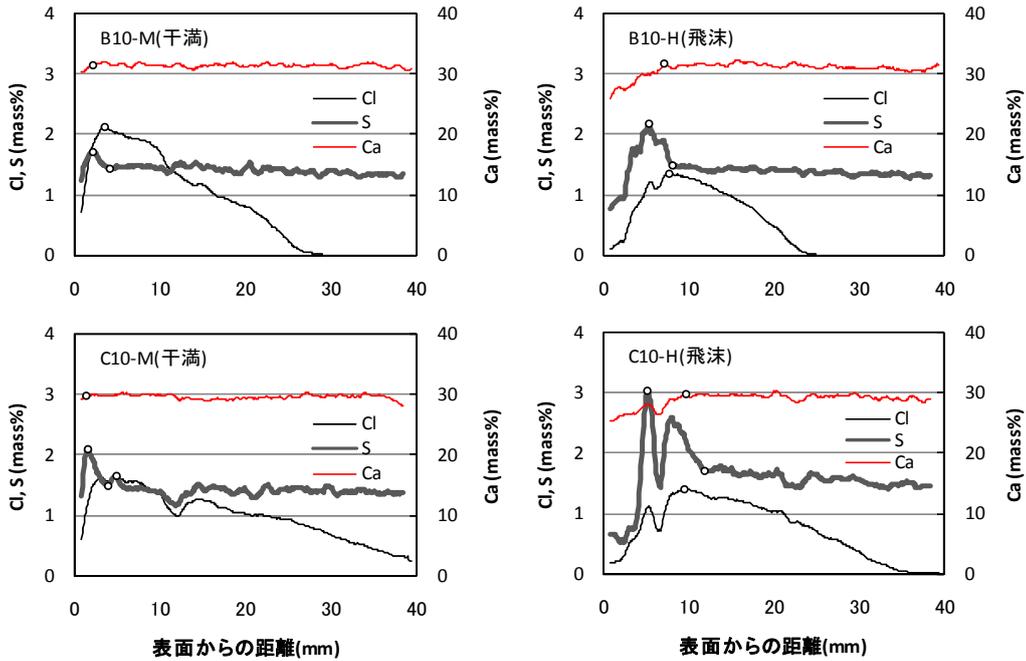


図-2 EPMAによるS, Ca, Cl濃度分布 (○:表-6の値の読み取り箇所)

C_0 および D_{ap} を算定した結果を図-3に示す。なお、B10-H(5年), C10-H(5年)は深さ10mmの値が実際より小さな値を測定している可能性が高く、この2ケースについてはEPMAによる測定値を用いて回帰を行った。以下、防錆剤、暴露環境、時間変化の影響について考察する。

(1) 防錆剤の影響

D_{ap} に関しては、A0, A5, A10, A20の間で顕著な違いは見られず、防錆剤添加が D_{ap} に及ぼす影響は特に無いようである。 C_0 に関しても、防錆剤添加による影響は明確でない。よって、塩化物イオン拡散性に及ぼす防錆剤添加の影響はないと考えて以下の考察を進める。

(2) 暴露環境の影響

D_{ap} に関しては、H(飛沫)よりもM(干満)の方が若干大きくなる傾向が見られた。 C_0 に関しては、BおよびC港試験体ではH(飛沫)とM(干満)の環境の違いは見られない。A港試験体では、M(干満)に比べてH(飛沫)の方が C_0 は大きく、ばらつきも大きい。また、防波堤にあるA港試験体が、桟橋下にあるBおよびC港試験体と比べて C_0 が大きい。文献4)によれば、波のエネルギーが大きいと C_0 が大きくなるという報告がある。実際に波浪の程度を観察・測定していないが、防波堤の方が桟橋下よりも波浪の影響は大きいと推測される。この環境の違いが C_0 の値に影響を及ぼした可能性がある。

(3) 時間変化の影響

図-4および図-5に C_0 および D_{ap} の時間変化を示す。なお、1年時においては回帰計算時に有効なデータは実質1点しかなく信頼性が低い。他と区別するため点線で点を結んだ。また、比較として、同様の材料、配合および

表-6 各物質の分布特性一覧 (図-2の○)

	B10		C10	
	M(干満)	H(飛沫)	M(干満)	H(飛沫)
Cl最大深さ	3.6	7.9	5.0	9.6
S最大深さ	2.1	5.4	1.6	5.2
S侵入深さ	4.1	8.2	3.9	11.9
Ca低下範囲	2.2	7.3	1.4	9.7
中性化深さ ³⁾	4.0		4.6	

(単位:mm)

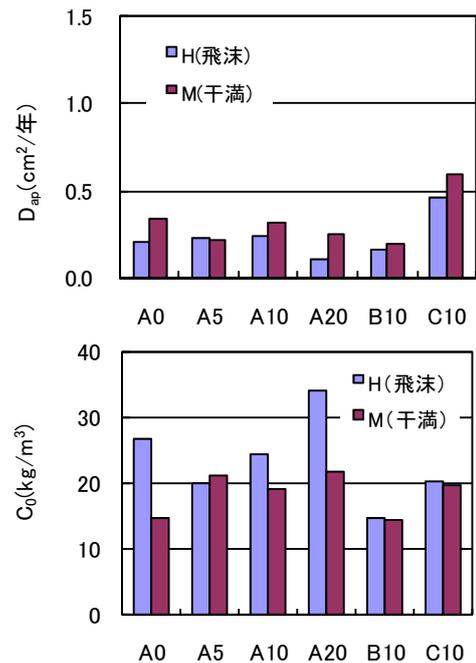


図-3 C_0 および D_{ap} 算定結果 (材齢5年時)

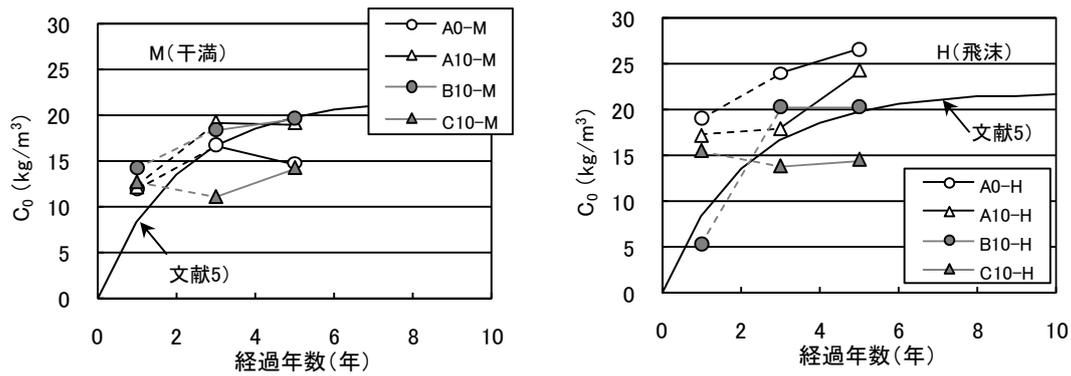


図-4 C_0 の時間変化

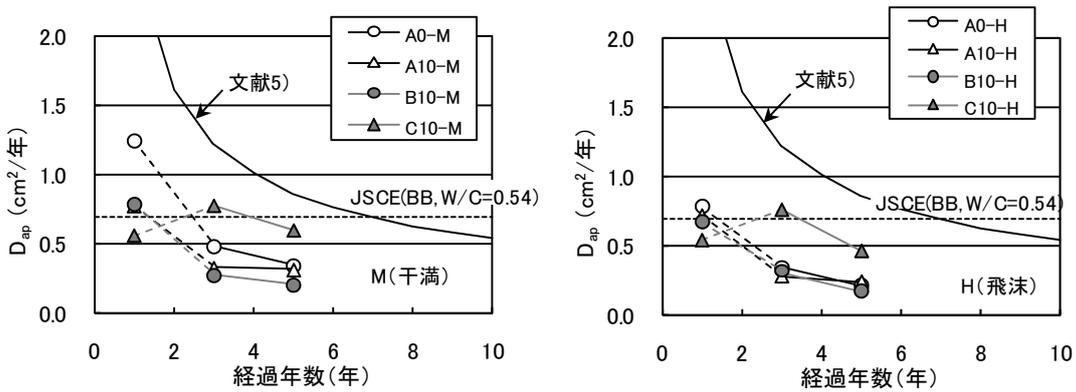


図-5 D_{ap} の時間変化

び環境（高炉セメントB種， $W/C=0.5$ ，海中）での測定値から回帰した文献5)の式を示した。

C_0 はほぼ文献5)の式に近い値を示した。ただし、3年と5年では増加傾向が見られないものが多い。なお、A港のH(飛沫)では増加傾向がみられた。これは、試験体設置位置が防波堤付近であり、波浪の影響を受けている可能性が考えられる。

D_{ap} は文献5)の式と比較して値は下回るが、3年と5年の間では同様な傾向を示した。

C_0 および D_{ap} を評価する場合、厳密には塩化物イオン濃度分布を連続的に把握する必要がある。特に今回のように塩化物イオン浸透量が少ない若材齢の試験体や、 D_{ap} が小さい高炉セメントの場合はその必要性が高い。また、Sの侵入あるいは中性化の影響が顕著な場合、表面で濃度低下が起こり、その影響が C_0 や D_{ap} の値の算定に影響する。JSCE-G573-2003では、回帰計算の際には「中性化深さ+10mm」のデータは用いない方がよいとされている。今回の結果において中性化深さを測定していないが、S最大深さ+10mmの個所ではCl濃度がピークを過ぎ、内部に向かって減少傾向となっている。

D_{ap} は本来コンクリート品質により決まるものであるが、(1)式を用いる回帰計算上の特性として C_0 の値によって D_{ap} が変化する。(1)式を用いる際には、この特性を

踏まえておく必要がある。また、 C_0 や D_{ap} の時間変化を詳細に検討する際には、表面部の各種イオンの挙動も把握しておく必要があると考える。

(4) 各種予測式との比較

図-6はH.W.L.からの距離と C_0 との関係を示したものである。図中の実線は「港湾の施設の技術上の基準・同解説⁶⁾」、点線は文献7)に示された値である。H.W.L.以下となり、浸漬率が増えても C_0 は増えていない。これは既往の報告^{1),7)}と同様である。なお、文献6),7)と比べて C_0 が大きいものが多いのは、セメントが高炉セメントであることも影響していると考えられる。

D_{ap} に関して、図-5中にコンクリート標準示方書[設計編]⁸⁾における推定式に $W/C=0.54$ を代入した値を示した。5年時ではこの値を全て下回った。

3.4 空隙量

図-7に空隙量と D_{ap} の関係を示す。空隙量の増大とともに D_{ap} が増加する傾向が見られる。

標準養生下での高炉セメントB種を用いたコンクリートの圧縮強度変化を調べた文献9)において、材齢1年時と5年時で8%程度しか強度増加していない。この結果は1年から5年にかけて、水和の進行による組織の緻密化（空隙減少）は顕著には生じていなかったことを示唆している。本報告で D_{ap} は3年から5年にかけては微減

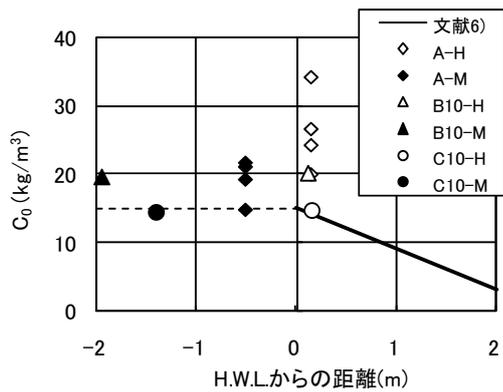


図-6 C_0 の比較 (材齢5年時)

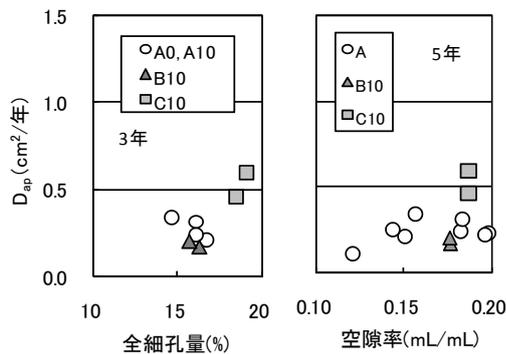


図-7 空隙量と D_{ap} の関係

(左：細孔径分布，右：質量測定)

した。この減少の原因として、組織の緻密化および(1)式による回帰計算上の特性の影響等が考えられる。材齢1年以降で大幅に組織が緻密化したという事例は少ないことから、回帰計算上の特性の影響の方が大きいと推測される。しかし、空隙量の測定方法を変えてしまったために空隙の変化量が明確でなく、組織の緻密化の寄与度については不明確である。次回調査の際は塩化物イオン濃度分布に加え、今回と同種の方法で空隙量を測定し、 D_{ap} の時間変化に関する、より詳細な検討を行う予定である。

4. まとめ

防錆剤が添加されたコンクリート試験体を用い、異なる海洋環境下(3港の飛沫帯・干満帯)および暴露期間(1, 3, 5年)における塩化物イオン拡散性状について検討を行った。その結果を以下にまとめる。

1)表面塩化物イオン濃度 C_0 は、3年と5年では増加傾向が見られないものが多かった。環境の違いについては、浸漬時間が長い干満帯よりも飛沫帯の方が C_0 は大きくなる傾向が見られた。

2)見掛けの拡散係数 D_{ap} は、3年と5年では漸減する傾向が見られた。環境の違いについては、干満帯の方が飛沫帯より D_{ap} は若干大きくなる傾向が見られた。

C_0 の環境による変化および時間変化の本質を議論する場合、表面付近の元素分布等も把握しつつ、時間変化を調べる必要があると考える。

D_{ap} の値は本来品質により決まるものであるが、(1)式を用いる回帰計算上の特性として C_0 の値によって D_{ap} が変化する。(1)式を用いる際にはこの特性を踏まえておく必要がある。また、 D_{ap} の時間変化を検討するには、表面部の各種イオンの挙動を把握しておく必要があると考える。また、 D_{ap} が時間とともに減少する傾向があるが、空隙の変化が影響しているのか回帰計算上の特性によるものなのかは今回調査では不明確であった。今後、空隙量の時間変化も調査し、より詳細な検討を実施する予定である。

謝辞：試験体の提供等、九州地方整備局の皆様には多大なるご協力をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1)前田聡，武若耕司，山口明伸：塩害データベースを用いたコンクリート中への塩化物イオン拡散の定量評価，土木学会論文集，No.760/V-63，pp.109-120，2004.5.
- 2)山路徹，中野松二，濱田秀則，山田一夫：実海洋環境下に長期間暴露されたコンクリートの諸性能に関する調査結果，コンクリート工学年次講演集，Vol.30，No.1，pp.609-614，2008.7
- 3)土木学会：コンクリート標準示方書[設計編]，p.54，2008
- 4)大即信明，長滝重義，福手勤，中下兼次：港湾での鉄筋コンクリートの塩害に及ぼす海洋環境の影響に関する基礎的検討，土木学会論文集，No.472，V-20，pp.59-68，1993.8
- 5)竹田宣典，十河茂幸，迫田恵三，出光隆：種々の海洋環境条件におけるコンクリートの塩分浸透と鉄筋腐食に関する実験的研究，土木学会論文集，No.599，V-40，pp.91-104，1998.8
- 6)日本港湾協会：港湾の施設の技術上の基準・同解説，p.489，2007
- 7)山路徹，横田弘，中野松二，濱田秀則：実構造物調査および長期暴露試験結果に基づく港湾RC構造物における鉄筋腐食照査手法の検討，土木学会論文集E，Vol.64，No.2，pp.335-347，2008
- 8)土木学会：コンクリート標準示方書[設計編]，p.55，2008
- 9)(社)セメント協会：各種低発熱セメントを用いたコンクリートの海洋環境下での鉄筋の腐食に関する研究(材齢5年報告)，コンクリート専門委員会報告，F-52，p.17，2007