

論文 コンクリートへの塩化物浸透挙動に関する長期暴露試験

森本 悠^{*1}・榎田 佳寛^{*2}・杉山 央^{*3}・鹿毛 忠継^{*4}

要旨: 北海道日本海側の海岸に 18 年間暴露したコンクリート供試体を用いて、表面からの深さ方向に全塩化物イオン量の分布を測定し、拡散係数、試験体表面の塩化物イオン量などを拡散理論に基づいて検討した。その結果は、次のようにまとめられる。1) 拡散理論における拡散係数は一定ではなく、材齢が長くなるにつれて低下する。2) 塩化物イオン浸透挙動を精度よく推定するには、拡散係数および表面塩化物イオン量の経時的な変化を考慮する必要がある。3) 飛来塩化物イオンがコンクリート中に蓄積する量は、ある一定の割合を持つ傾向がある。

キーワード: 拡散係数, 差分方程式, 飛来塩化物イオン, 表面塩化物イオン

1. はじめに

海岸地域に建設される鉄筋コンクリート構造物の早期劣化の主要な原因として、飛来塩化物イオンの浸透¹⁾による鉄筋腐食およびそれによるコンクリートのひび割れ、剥落などが挙げられる。そのため、コンクリートへの塩化物イオン浸透挙動の予測手法を確立し、耐久設計や維持保全計画に反映させることが重要である^{2),3)}。

コンクリート中の塩化物イオン浸透過程は、一般に Fick の拡散方程式を用い、コンクリートの材料や品質に応じた拡散係数および環境条件に応じたコンクリート表面の塩化物イオン量を与えて、これを解いて鉄筋位置での塩化物イオン量を予測する方法がとられている。土木学会コンクリート標準示方書⁴⁾ (以下、示方書という) では、拡散係数を水セメント比の関数で、表面の塩化物イオン量を海岸からの距離で与えている。示方書では、拡散の値は供用期間を通して一定としているが、長期間のうちに拡散係数の値は変化するという指摘⁵⁾もある。

本研究は、北海道日本海側の海岸地域に 18 年間暴露したコンクリート供試体の塩化物イオン量の分布を測定し、過去に測定した結果と合わせて塩化物の浸透挙動について検討したものである。具体的には各測定時の塩化物イオン量を Fick の拡散方程式に合うように逆解析し、拡散係数と表面の塩化物イオン量の経時変化を求めるとともに、各深さ位置における塩化物イオン量を基に、差分方程式を利用して拡散係数を求め、両方の係数を比較することにより長期にわたる塩化物浸透挙動の傾向を検討し

た。なお、暴露材齢 7 年までについては既に報告している^{5),6)}が、本稿は 7 年以降 18 年までのデータを追加して長期的な傾向を検討した。

2. 実験概要

2.1 実験計画

表-1 に実験の要因と水準を示す。暴露場所は、飛来塩分量が多い北海道日本海側の海岸であり、最長 18 年間暴露した直方供試体および平板から切り取ったコア供試体を用いて、コンクリート中の塩化物イオンの分布を測定した。

2.2 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は大井川産川砂(表乾密度 2.62g/cm³, 吸水率 1.64%), 粗骨材は大井川産川砂利(表乾密度 2.65g/cm³, 吸水率 0.59%, 最大寸法 25mm)を用いた。

2.3 供試体作製

表-2 にコンクリートの調合および性質を示す。スランプは 18cm, 空気量は 4.0%, 練上がり温度は 20℃を目標とした。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準	
塩化物浸透試験面	海側, 陸側	
供試体形状	直方体(海), 平板からのコア(海, 陸)	
暴露期間(年)	1, 3, 5, 7, 18	1, 3, 5, 7, 9
暴露場所	北海道岩内郡共和町梨野舞納	

表-2 コンクリート調合および性質

W/C (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)				スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)		
		水	セメント	細骨材	粗骨材			7日	28日	1年
60	42	165	275	778	1089	18±1.0	4.0±0.5	20.6	31.4	35.4

*1 宇都宮大学大学院 工学研究科 (学生会員)

*2 宇都宮大学大学院 工学研究科 教授 工博 (正会員)

*3 宇都宮大学大学院 工学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

*4 建築研究所 独立行政法人建築研究所 材料研究グループ 上席研究員 博士(学術) (正会員)

直方供試体はウレタン塗装合板製の型枠を用い、150×150×200mmに成型した。平板も同じ型枠材を使用し、800×800×200mmに成型した。コンクリートは材齢7日に脱型し、その後材齢28日まで室内養生(20℃,60%RH)した。養生後に試験面以外の面からの塩化物イオン浸透を防止するため試験面以外をエポキシ樹脂でシールした。その後7日間室内養生し、暴露試験に供した。所定の暴露期間終了後、平板試験体においては、φ100×200mmのコア供試体を採取した。採取後の跡は暴露試験の途中からエポキシ樹脂を塗ってシールした。

2.4 暴露環境

暴露場所は、北海道岩内郡共和町梨野舞納138番地、(緯度:43°01', 経度:140°36')であり、気象条件は、暴露場に最も近い寿都気象台で1961年から1990年までの月単位での平均気温は8.2℃(最低-2.7℃, 最高20.9℃), 平均相対湿度は75%RH, 年間降水量は1218mmであった。暴露の状況は図-1に示すようであり、汀線から80mの位置に暴露した。なお、暴露開始後、7年目の測定以降に9年目までの間に海浜が浸食され、海岸からの距離が短くなっていったため、9年目には新地点に移動した。

2.5 試験方法

(1) 飛来塩化物イオン量

海岸から80mの地点に塩分捕集器を海・陸の2方向に向けて設置し、1990年10月から1995年9月までの5年間1ヶ月毎の飛来塩化物イオン量を測定した。飛来塩化物イオン量の測定方法は、JIS Z 2382によるガーゼ法とし、10×10cmの木枠内に2枚重ねのガーゼをはめ込み、毎月ガーゼを交換し、このガーゼに付着した塩化物イオンについて分析を行うことにより算出した。

(2) 塩化物イオン量

コンクリート中の塩化物イオン浸透量の測定は、JCI-SC4(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)に準拠して電位差滴定法により測定した。試料の作製手順は、平板から切り取ったコア供試体はコンクリートカッターを用いて試験面から1cm間隔で切断し、直方供試体は、試験面でない四方からの塩化物イオン浸透を避けるため、エポキシ樹脂シール面側を2cm程度切断してからコアと同様に試験面から1cm間隔で切断した。得られたコンクリート片をジョークラッシャーで粗粉碎し、振動ミルで微粉碎したものを塩化物イオン量分析の試料として用いた。試験体の切断方法を図-2に示す。

3. 実験結果

3.1 飛来塩化物イオン量

表-3に飛来塩化物イオン量測定結果を示す。飛来塩化物イオン量の5年間の平均は海側で1146.4(mg/dm²/年)であり、陸側が662.2(mg/dm²/年)となっている。表-3か

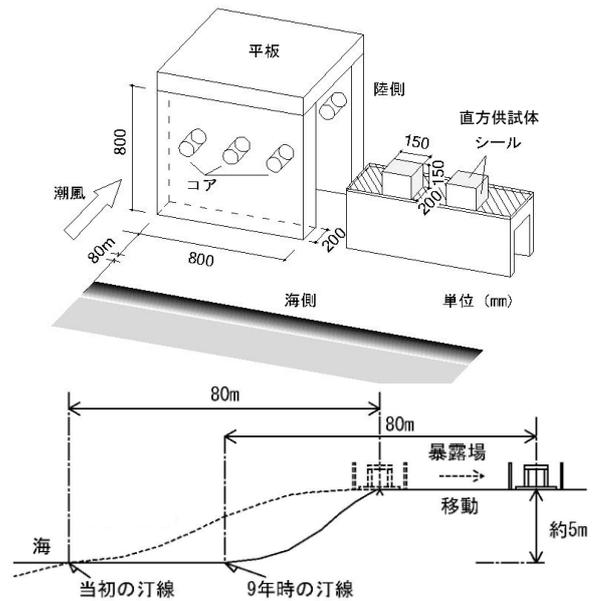


図-1 暴露の状況

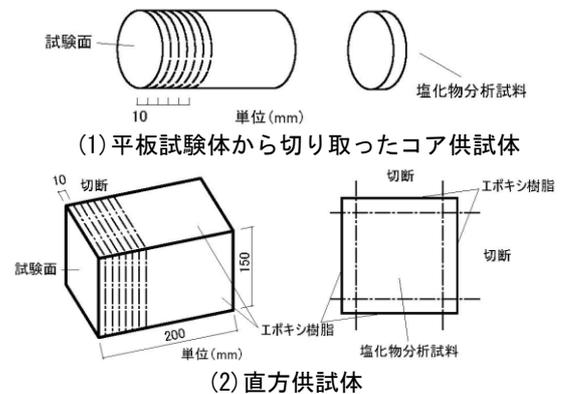


図-2 試験体の切断方法

表-3 暴露試験場における飛来塩化物イオン量(mg/dm²)

年 月	1990.10	1991.1	1992.10	1993.1	1994.10
	Σ	Σ	Σ	Σ	Σ
10	150	85	77	212	197
	20	17	94	178	164
11	49	134	66	86	72
	27	105	86	76	92
12	120	129	58	102	200
	60	69	30	72	98
1	250	105	113	156	48
	61	29	80	84	10
2	178	143	224	182	26
	66	60	96	64	10
3	157	124	280	236	108
	64	64	69	187	42
4	72	69	82	84	59
	46	48	61	49	19
5	77	59	40	42	16
	42	48	37	42	28
6	38	28	40	36	54
	29	13	27	33	14
7	28	36	31	28	46
	18	20	30	16	26
8	77	29	49	32	163
	78	19	40	2	94
9	91	24	90	87	58
	47	23	56	72	36
累積 月毎	1,287	965	1,150	1,283	1,047
	558	515	706	875	657
累積 年毎	1,287	2,252	3,402	4,685	5,732
	558	1,073	1,779	2,654	3,311

上段:海側, 下段:陸側

ら飛来塩化物イオンの付着には方向性があり、海側は陸側に比べておよそ2倍高い値を示すことが分かる。

3.2 全塩化物イオン量

図-4 に平板から切り取ったコア供試体の海側、陸側および直方供試体の深さ毎の全塩化物イオン量の測定結果を示す。暴露期間7, 9年において、海側に向けた平板から切り取ったコア供試体は、直方供試体に比べてかなり高い数値を示している。この理由として、暴露試験初期の頃はコア採取位置の距離が十分に離れていたが、採取回数が増加するとともにコア採取距離が近づき、途中からコア採取跡をエポキシ樹脂でシールしたものの、図-5 のように塩化物を含んだ水などの外的影響を受けていたことが考えられる。すなわち暴露年数が長いものについては試験面以外の部分から塩化物がコンクリート内部へ浸透したことが考えられるため、実験の考察を行う上で平板から採取したコア供試体については、暴露期間7, 9年は除外して進めていくこととする。

4. 考察

4.1 海側、陸側の塩化物量の比較

図-6 に示すように、海側の平板から切り取ったコアと直方供試体の塩化物イオン量の測定結果に相関性が見られたので、海側については暴露期間1,3,5年の2つの測定値の平均値を採用し、7,9年は直方供試体の測定値を採用した。また、図-7 に示すように、試験面の向きで比較すると浸透した塩化物イオン量は供試体を海に向けて暴露した条件の方が陸に向けたものに対しておよそ3倍高い値を示している。

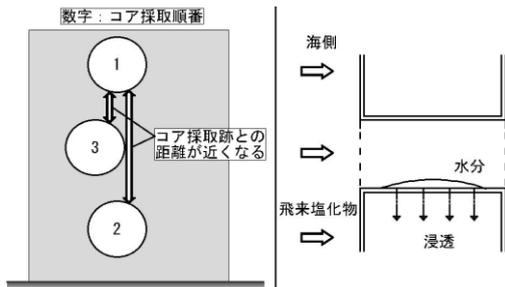


図-5 コア採取位置の塩化物浸透概念図

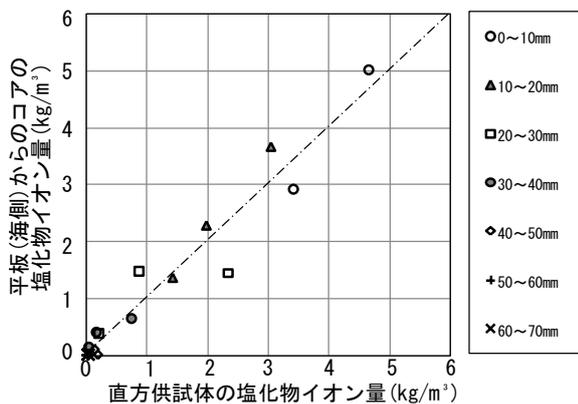


図-6 平板、海側(コア)と直方供試体の相関性

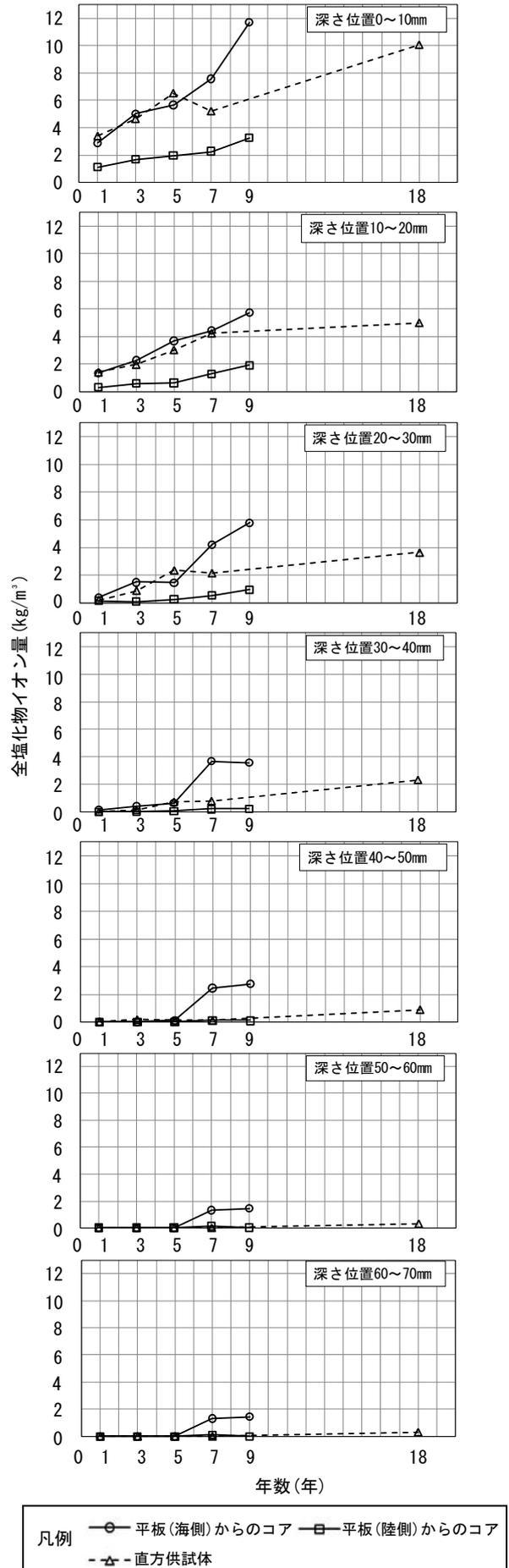


図-4 全塩化物イオン量の経年変化

4.2 飛来塩化物イオンの累積総量とコンクリート中の塩化物イオンの蓄積量との関係

平板から切り取ったコア供試体は1, 3, 5年, 直方供試体は1, 3, 5, 7, 18年について飛来塩化物イオンの累積総量とコンクリート中の塩化物イオンの蓄積量と比較したグラフを図-8に示す。なお, コンクリート表面の単位面積当たり透過した総量をコンクリート中に蓄積された塩化物イオン量を蓄積塩化物イオン量とし, 実測値(切断幅の範囲に平均値に相当)に切断幅を乗じたものを積算し, 飛来塩化物イオンの総量と比較した。飛来塩化物イオン量の累積総量は5年までは測定値を用い, 5年目以降は測定結果によって得られた平均値を年数分だけ足したものをを用いた。図-8より飛来塩化物イオンのおよそ30%~40%がコンクリート中に蓄積されるという傾向が見られた。

4.3 拡散係数

拡散方程式(1)の解である式(2)を用いて, 拡散係数 D_i と表面塩化物イオン量 C_0 (深さ位置 0mm)を逆解析により算出した。逆解析方法は式(2)に実測値である表面からの深さ位置 x , 暴露期間 t を代入し, 解析値と実値の残差平方和が最小となるときの D_i , C_0 の値を求めた。逆解析により得られた D_i と表面塩化物 C_0 を表-4に示す。逆解析値と実測値の関係を, 海側を図-9に, 陸側を図-10に示す。図-9, 図-10から, 海側, 陸側ともに表面塩化物イオン量は暴露期間が長くなるにつれて増加し, 拡散係数は暴露期間が長くなると減少する傾向が認められた。

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

$$C(x, t) - C_0 = C_1 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right\} \quad (2)$$

- $C(x, t)$: 表面からの深さ位置 x mm, t 年の塩化物イオン量(kg/m^3)
- C_0 : 打ち込み時の内在塩化物イオン量(kg/m^3)
- C_1 : 表面からの深さ位置 0mm の塩化物イオン量(kg/m^3)
- D : 拡散係数(m^2/s)
- t : 経過年数(年)
- erf : 誤差関数

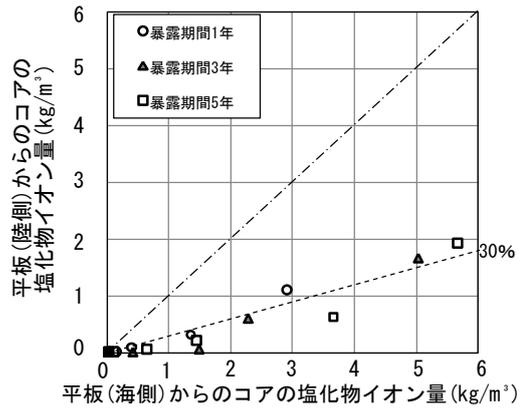


図-7 海側と陸側の塩化物イオン量の比較

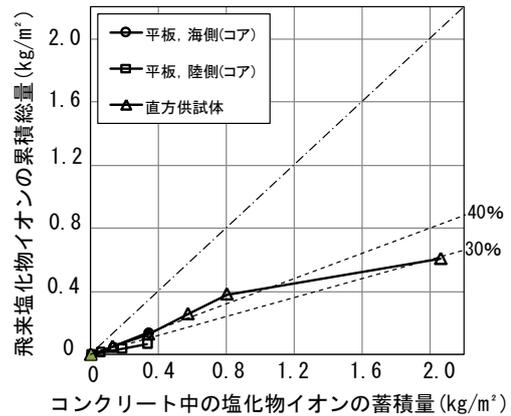


図-8 飛来塩化物イオンの累積総量とコンクリート中の塩化物イオンの蓄積量との関係

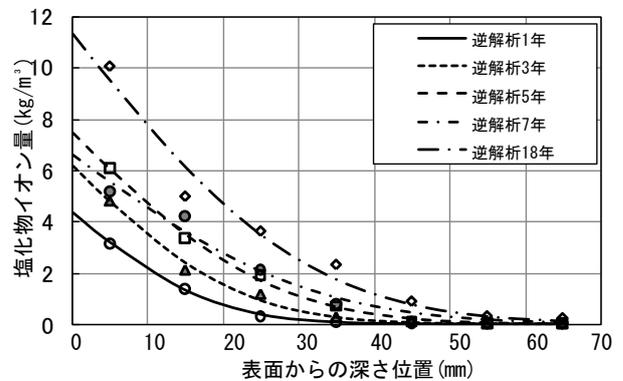


図-9 逆解析値と実測値の関係(海側)

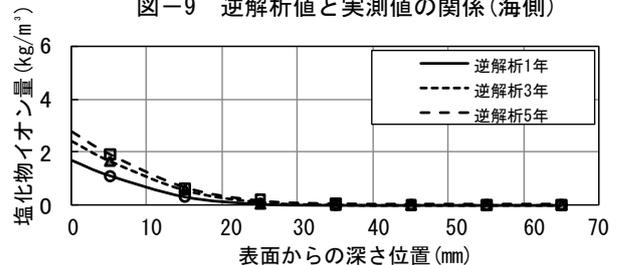


図-10 逆解析値と実測値の関係(陸側)

表-4 逆解析の結果

暴露年数(年)	海側		陸側	
	拡散係数 D_i (m^2/s)	C_0 (表面から0mm)の塩化物イオン量 (kg/m^3)	拡散係数 D_i' (m^2/s)	C_0 (表面から0mm)の塩化物イオン量 (kg/m^3)
1	1.05	4.32	0.66	1.65
3	0.50	6.14	0.27	2.40
5	0.43	7.46	0.16	2.75
7	0.43	6.60		
18	0.17	11.32		

逆解析により求められた表面塩化物イオン量 C_0 (深さ位置 0mm)と表面層の塩化物イオン量 C_1 (深さ位置 5mm)および表面からの深さ位置 0~10mm の塩化物イオン量の実測値を図-11 に示す。図-11 から、塩化物イオン量を深さ位置 0~10mm の実測値と比べると、 C_1 (深さ位置 5mm)はほぼ同じ値をとり、 C_0 (深さ位置 0mm)は約 1.3kg/m³高くなっていることが分かる。

4.4 材齢および深さ位置と拡散係数の関係

4.3 で明らかになったように、逆算により求めた拡散係数は材齢の経過とともに変化する傾向にある。そこで、さらに深さ位置と拡散係数の関係を検討した。式(1)の右辺および左辺を差分方程式であらわすと式(3)、式(4)になる。これらから、材齢および深さ位置ごとに変化する拡散係数 $D_2(x, t)$ を求めると式(5)になる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(x, t + \Delta t) - C(x, t)}{\Delta t} \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)}{\Delta x^2} \quad (4)$$

$$D_2(x, t) = \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \cdot \frac{C(x, t + \Delta t) - C(x, t)}{C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)} \quad (5)$$

差分方程式の計算において、 Δt は 1 年間隔で 18 年まで、 Δx は切断幅 10mm 間隔で 70mm までとした。なお、拡散係数 $D_2(x, t)$ を算出するにあたっての $C(x, t)$ 値は測定値そのものではなく、図-12 に示すような深さごとの経時変化を曲線で表した近似値を用いた。図-12 の近似曲線から式(5)の $C(x, t)$ にあてはめる深さ位置毎の塩化物イオン量の近似値を表-5 に示し、拡散係数 $D_2(x, t)$ の算出結果を表-6 に示す。なお、表-6 の*で示した箇所については 4.1 の図-5 で示したように、平板から切

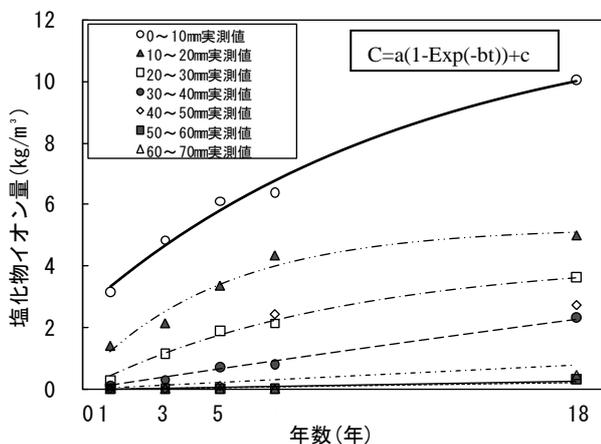


図-12 深さ位置毎の塩化物量と材齢の関係

表-5 深さ位置毎の塩化物イオン量の近似値

暴露期間(年)	表面からの各深さ位置(mm)毎の塩化物イオン量 (kg/m ³)						
	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70
1	3.31	1.22	0.43	0.14	0.04	0.02	0.01
2	4.01	1.93	0.82	0.27	0.09	0.03	0.02
3	4.66	2.51	1.17	0.40	0.13	0.05	0.04
4	5.25	2.99	1.48	0.53	0.18	0.06	0.05
5	5.80	3.39	1.76	0.67	0.22	0.08	0.06
6	6.30	3.72	2.01	0.80	0.26	0.09	0.07
7	6.76	3.98	2.24	0.92	0.31	0.11	0.08
8	7.19	4.20	2.44	1.05	0.35	0.12	0.10
9	7.59	4.39	2.62	1.18	0.39	0.14	0.11
10	7.95	4.54	2.79	1.30	0.44	0.15	0.12
11	8.29	4.66	2.94	1.43	0.48	0.17	0.13
12	8.60	4.76	3.07	1.55	0.52	0.18	0.14
13	8.88	4.84	3.19	1.67	0.56	0.20	0.16
14	9.14	4.91	3.30	1.79	0.61	0.21	0.17
15	9.39	4.97	3.39	1.91	0.65	0.23	0.18
16	9.61	5.02	3.48	2.03	0.69	0.24	0.19
17	9.82	5.06	3.56	2.15	0.73	0.26	0.20
18	10.0	5.09	3.63	2.27	0.78	0.27	0.21

表-6 差分方程式による深さ毎の拡散係数の計算値

暴露期間(年)	表面からの深さ位置(mm)毎の拡散係数 D_2 (m ² /s)					
	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	平均
1	0.54	0.79	0.66	0.71	0.60	0.66
2	0.60	0.62	0.36	0.35	0.30	0.45
3	0.60	0.53	0.27	0.24	0.20	0.37
4	0.53	0.49	0.22	0.18	0.15	0.32
5	0.42	0.47	0.20	0.14	0.12	0.27
6	0.31	0.46	0.19	0.12	0.10	0.24
7	0.21	0.47	0.18	0.10	0.09	0.21
8	0.15	0.49	0.18	0.09	0.08	0.20
9	0.10	0.52	0.19	0.08	0.07	0.19
10	0.07	0.57	0.20	0.07	0.06	0.19
11	0.05	0.62	0.22	0.07	0.06	0.20
12	0.04	0.69	0.25	0.06	0.05	0.22
13	0.03	0.77	0.30	0.06	0.05	0.24
14	0.02	0.85	0.38	0.05	0.04	0.27
15	0.02	0.89	0.55	0.05	0.04	0.31
16	0.01	0.87	1.09	0.05	0.04	0.24
17	0.01	0.78	-15.8*	0.04	0.04	0.22

(注) * : 異常値として平均を算出する時は除外する。

表-7 差分方程式による解析結果

暴露年数(年)	拡散係数 D_2 (m ² /s)	C_0 (表面から0mm)の塩化物イオン量 (kg/m ³)
1	0.66	5.08
3	0.37	6.62
5	0.27	8.04
7	0.21	9.26
17	0.22	10.7

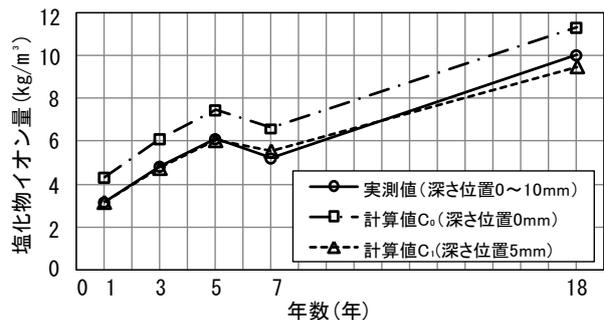


図-11 表面付近の塩化物イオン量の比較

り取ったコア供試体の上部のコア採取跡に塗布したエポキシ樹脂のシールが部分的に劣化していたことから異常値として判断し除外した。これらから、深さ位置ごとの拡散係数は暴露期間が長くなるにつれて減少し、また表面からの深さ位置が表面から遠くなると多少増減はあるものの、傾向として減少していることが分かる。差分方程式の解により得られた D_2 と表面塩化物イオン量 C_0 を表-7 に示す。拡散係数は減少傾向にあることが分かる。なお、2 階差分方程式を用いたことから、解析結果の最長の暴露期間は 17 年とした。

4.5 拡散係数の算出方法による比較

4.3 および 4.4 によって得られた拡散係数 D_1 、 D_2 の比較を図-13 に示す。拡散係数 D_1 、 D_2 共に減少傾向にあるが拡散係数 D_2 の方が緩やかに減少していることが分かる。式(2)を用いて 4.3 により得られた拡散係数 D_1 および 4.4 により得られた拡散係数 D_2 からそれぞれの表面層塩化物イオン量(深さ位置 5mm)および表面塩化物イオン量(深さ位置 0mm)を算出した。拡散係数 D_1 より算出された表面付近の塩化物イオン量と、拡散係数 D_2 の材齢ごとの平均値を用いて算出された表面付近の塩化物イオン量を比較したものを図-14 に示す。図-14 から、拡散係数 D_2 により算出された表面層塩化物イオンと拡散係数 D_1 より算出された表面層塩化物イオン量および表面塩化物イオン量は、ほぼ同一の値を取ることが分かる。なお、表面層塩化物イオン量および表面塩化物イオン量は材齢とともに増加する傾向があり、表面の方が表面層よりも拡散係数の値による差が大きくなる傾向が見られた。

5. まとめ

- (1) 飛来塩化物イオンがコンクリート中に蓄積する量は、飛来塩化物イオンの累積総量のおよそ 30%~40% 程度である。
- (2) コンクリート中での塩化物イオンの浸透を拡散方程式の解を逆解析で求めた場合の拡散係数は材齢が長くなるにつれて低下する傾向がある。
- (3) 拡散方程式を差分方程式で表わして、各材齢、各深さ位置に求めた拡散係数は材齢が長くなるにつれて低くなり、表面からの深さ位置が表面から遠くなると多少増減はあるものの、低下する傾向がある。
- (4) 塩化物浸透挙動を精度よく推定するには、拡散係数および表面塩化物イオン量の経時的な変化を考慮する必要があることが考えられる。

謝辞

本研究は、建設省建築研究所(当時)、西松建設株式会社、その他の機関の10年間の共同研究として実施した

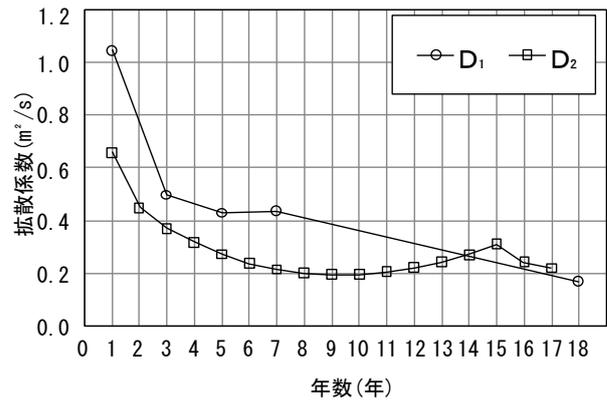


図-13 拡散係数の比較

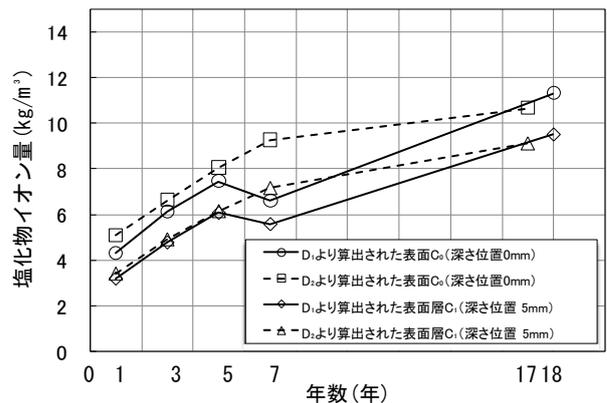


図-14 材齢と表面、表面層の塩化物イオン量の関係

ものである。ここに元西松建設西山直洋氏他、関係者各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 掛川勝, 榊田佳寛, 大城武ほか: 飛来塩分とコンクリートへの塩分浸透に関する調査, 日本建築学会学術講演梗概集, pp147-148, 1994.9
- 2) 谷川伸, 陸田義智, 大城武, 川村満紀: 厳しい塩害環境下での鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 487 号, pp11-19, 1996.9
- 3) 山田義智, 大城武, 榊田佳寛: コンクリート中への塩化物イオン浸透性状に関する一考察, 日本建築学会学術講演梗概集, pp961-962, 1999.9
- 4) 土木学会:平成 11 年度版コンクリート標準示方書—耐久性照査型—[施工編], 2000.1
- 5) 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形状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp747-752, 1996
- 6) 竹田裕二, 榊田佳寛, 中村成春: 海岸地域におけるコンクリートへの塩化物イオン浸透挙動, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp609-614, 2002.