

論文 非定常電気泳動試験による塩化物イオン遮蔽性に関する検討

伊藤 孝文*1・伊代田 岳史*2

要旨：コンクリートの劣化現象の一つである塩害の耐久性を検討する際に、塩分浸透について予測することは非常に重要である。本研究ではそのために必要な拡散係数を NORDTEST でも規格化された非定常状態電気泳動試験を用いて算出し簡素化することを検討した。具体的にセメント種類、混和材、W/C、養生条件などをパラメータとし拡散係数の算出を行い、塩分浸透予測の取り扱いについて提案した。その結果、非定常状態電気泳動試験は、試験時間を短縮することができるため、塩分遮蔽性の高いセメントや混和材、W/C、養生などの影響により空隙組織の異なるコンクリートにも適用可能であることが示唆できた。

キーワード：非定常電気泳動試験、塩分浸透、養生、セメント種類

1. はじめに

コンクリート構造物の塩害に対する照査において、Fick の拡散則に基づいて塩分浸透を予測し、鋼材腐食の発錆限界を評価するには、塩化物イオン拡散係数の把握が必要である。コンクリート標準示方書では、拡散係数を算出するための予測式および試験方法が提示されている¹⁾。実験から拡散係数を算出する方法としては、塩水浸せき試験や電気泳動試験がある。これらの方法は、試験期間が長期に渡るといった特徴が挙げられる。さらには、従来の電気泳動試験は定常状態での試験のため、実際の構造物中への塩化物イオンの浸透とは異なると考えられる。一方で、NORDTEST では NT BUILD 492²⁾として、所定の時間通電し、非定常状態の電気泳動試験で拡散係数を算出する試験が規格化されている。また、国内においても、塩化物イオンの浸透速度より拡散係数を算出する方法^{3, 4)}(以下、土研法と記す)が提案されている。これらの方法は、従来の定常状態の電気泳動試験と比較すると試験期間が短く、かつ省力化された試験方法である。

そこでまず本研究では、従来の電気泳動試験装置を用いて非定常状態電気泳動試験を行い、

通電時間およびセメント種類が、NT BUILD 492 および土研法の算出式より求められる拡散係数に及ぼす影響について把握することを目的とした。種々のセメントに対するこれらの算出式の適用性および、より短時間での通電が拡散係数算出に適用可能か検討した。その結果をもとに、本研究の非定常状態電気泳動試験から得られる拡散係数算出方法を、従来の算出方法では算出が困難である高置換高炉セメントを用いたコンクリートや各種混和材、塩害対策用混和材や膨張材などへの適用を試みた。

一方で塩害の進行を把握する上で、養生の相違によるコンクリート中の塩化物イオン浸透の把握は重要である。青山ら⁵⁾は異なった養生を施したコンクリートを海水環境を模擬した塩水浸せき漬試験により塩分浸透深さの把握を行った。結果として長期において気中養生したものに比べ、水中養生したものの塩分浸透深さが大きくなり、養生方法の違いを明確にできなかった。これは試験期間が長期間に及ぶため未水和セメントが塩水と反応して再水和し、空隙が緻密化することで塩分浸透が抑制された可能性が考えられる。そこで二つ目の目的として、未水和セメントの再水和の影響をできるだけ排除す

*1 芝浦工業大学大学院建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学工学部土木工学科 准教授 (正会員)

べく、前述した非定常状態での電気泳動試験により、養生条件の違い及び養生期間の相違による塩分浸透について評価した。

2. 試験方法の概要

2.1 非定常状態電気泳動試験

試験は従来の電気泳動試験⁴⁾と同じ装置を用いた。試験体は前処理として飽和水酸化カルシウムを用いて真空放水処理をし、電気泳動試験装置に設置した。その後、陽極側に NaOH 水溶液 (0.3N)、陰極側に NaCl 水溶液 (3%) をそれぞれ注入した。通電時間はコンクリート技術シリーズ⁴⁾に通電時間と塩化物イオン浸透深さの間には明確な線形性が認められ、通電時のコンクリート中での塩化物イオンの浸透速度は一定であると記載されているため、これを参考に塩化物イオンが供試体を全通過する前の通電時間を設定した。セメント種類や水セメント比の違いにより塩化物イオンの浸透しやすさが異なるため、通電時間は配合、養生ごとに一定ではない。それぞれの通電が終了した後、供試体を電気泳動装置から取り出し、割裂した。割裂後、割裂面に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧し、白色に呈色した部分の両側 10mm を除いた部分を 10mm ごとに 7 点測定し、その平均値を塩化物イオン浸透深さとした。両側 10mm 付近は水漏れしている恐れがあり、浸透深さが大きくなることが考えられるため、供試体の両側 10mm を測定範囲から除いた。また、印加電圧は塩分遮蔽性によらず 30V と一定にした。

2.2 拡散係数の算出方法

2.1 で得られた結果をもとに NT BUILD 492 の式(1)²⁾および土研法の式 (4)³⁾より拡散係数を算出した。以下にそれぞれの拡散係数算出式を示す。NT BUILD 492 では、呈色部分における塩化物イオン濃度 $C_d \approx 0.07N$ (以下、 C_d)は、普通ポルトランドセメントを使用した場合とされており、セメント種類が限定されていると考えられる。本研究ではこの C_d 値を他のセメントにもあてはめて拡散係数を算出し、土研法より求められた拡散係数と比較することとした。

$$D_{nssm} = \frac{RT}{zFE} \cdot \frac{X_d - \alpha \sqrt{X_d}}{t} \quad (1)$$

$$E = \frac{U - 2}{L} \quad (2)$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2C_d}{C_0} \right) \quad (3)$$

ただし、 D_{nssm} : 拡散係数(m^2/s),

z : 塩化物イオンの価数の絶対値 $z=1$,

F : ファラデー定数 $F=9.648 \times 10^4 (J/(V \cdot mol))$,

R : 気体定数 $R=8.314 (J/(K \cdot mol))$,

T : 絶対温度(K), U : 印加電圧(V),

L : 試験体厚さ(mm), X_d : 浸透深さ(m),

t : 試験時間(s),

C_d : 呈色領域での塩化物イオン濃度 $\approx 0.07(N)$,

C_0 : 陰極側溶液の塩化物イオン濃度 $\approx 2(N)$,

erf^{-1} : 誤差関数

$$D = k \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \frac{L}{\Delta \phi} \quad (4)$$

なお、浸透速度 k は通電時間における塩分浸透深さの関係において、原点を通る近似直線の傾きより算出した。また $\Delta \phi$ は試験体にかけた電圧を表す。

3. セメント種類の違いによる塩分浸透抑制効果

3.1 試験体の概要

試験体配合を表-1 に示す。配合は水セメント比、単位水量を一定とした。セメントは普通ポルトランドセメント(N)、早強ポルトランドセメント(H)、低熱ポルトランドセメント(L)、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を 30%、40%、70% 質量置換して試製した高炉セメント A、B、C 種相当(BA、BB、BC)、フライアッシュを 20% 質量置換したフライアッシュセメント B 種相当(FB)を使用した。コンクリートを $\Phi 100 \times 200mm$ の円柱型枠に打込み、翌日に脱型を行い、材齢 28 日まで水中養生した。養生終了後、中央部の 100mm を二分割に切り出し、 $\Phi 100 \times 50mm$ を試験体として使用した。

3.2 試験結果

セメント種類ごとの各通電時間と塩化物イオ

表-1 コンクリートの計画配合

Cement Type	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight(kg/m ³)						SL (cm)	Air (%)
			W	C	BFS	FA	S	G		
N	55	48	172	313	-	-	869	968	14.5	5.8
H				313	-	-	869	967	14.5	4.5
L				313	-	-	872	971	13.5	6.0
BA				219	94	-	866	963	9.0	4.3
BB				188	125	-	868	965	13.0	3.7
BC				92	219	-	903	927	10.0	3.6
FB				250	-	63	896	919	16.5	4.0

ン浸透深さの関係⁶⁾を図-1に示す。セメント種類によらず、通電時間が長くなるほど浸透深さは大きくなった。同一通電時間での浸透深さは、L, FB, N, H, BA, BB, BCの順に大きい。NとHに関しては、どの通電時間においてもほぼ同程度の浸透深さとなった。LとFBはそれぞれ18時間、36時間までの通電を終了した時点で、割裂面に硝酸銀溶液を噴霧すると割裂面全体が白色に呈色したため、浸透深さはそれぞれ12時間、24時間通電した試験体までを測定した。LおよびFBは水和の進行が遅いため、28日水中養生後でも浸透深さが大きくなったと考えられる。他のセメントでは、通電36時間の時点においても白色に呈色した部分は50mmに達しなかった。

3.3 拡散係数の比較

まず、拡散係数算出式の影響を捉えるため、一般的に使用頻度の高いNにおいて、各算出式による拡散係数の比較を図-2に示す。式(1)および式(4)を用いて、それぞれ24時間通電した時点の浸透深さより D_{nssm} を、3時間から24時間の浸透速度より D を算出し比較した。比較した結果、各算出式による拡散係数の差は小さい。したがって、一定電圧下で所定時間通電した試験体のうち、NT BUILD 492を用いて1通電時間で得られた浸透深さから算出した拡散係数と、土研法より浸透速度から算出した拡散係数に大差はないといえる。

また、各拡散係数算出式の差はNにおいてそれぞれ小さく同程度であった。そこで、NT BUILD 492でNのみに限定されていた $Cd \approx 0.07N$ をN以外のセメントにも適用して検

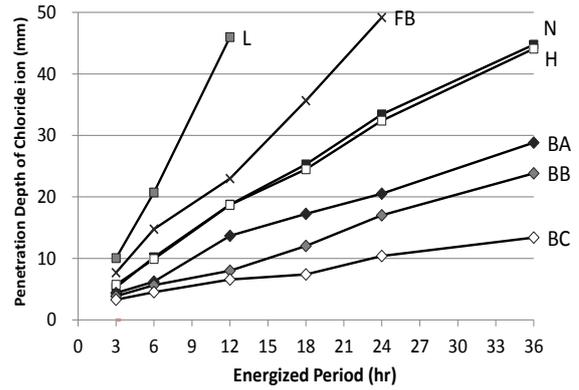


図-1 セメント種類の違いによる浸透深さ比較

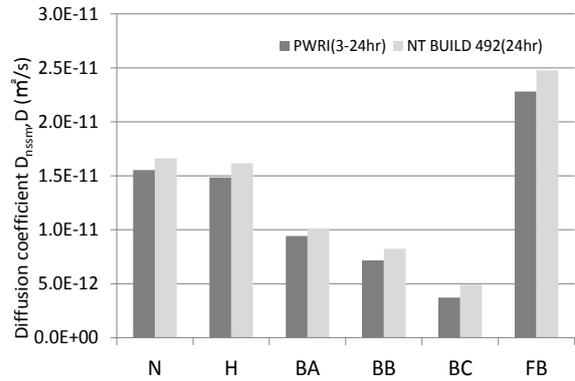


図-2 セメント種類の違いによる拡散係数比較

討した。いずれのセメントにおいても、拡散係数の差は小さく、NおよびBBのそれぞれの差とほぼ同じくらいとなった。したがって、NT BUILD 492による拡散係数の算出方法は、N以外のセメントにおいても土研法から得られる拡散係数と大差ないことを確認した。

4. 各種混和材の添加量の違いによる塩分浸透抑制効果

4.1 試験体の概要

試験体配合を表-2に示す。普通ポルトランドセメントと各種混和材を置換した計7種類の試験セメントによるコンクリートの塩分遮蔽性能を確認するために、非定常電気泳動試験を実施した。水結合材比は30, 50%とし、用いた混和材は、高炉スラグ微粉末 (BFS), フライアッシュ (FA), シリカヒューム (SF) で、置換率は、BFSは50%, FAは10, 20, 30%, SFは10および20%とした。脱型以降は3.1と同じ処理を行

表-2 コンクリートの計画配合

	Replacement rat(%)	WB(%)	Unit wight (kg/m ³)							Fresh property			
			W	N	BFS	FA	SF	S	G	Slump(cm)	Air(%)		
N 30	0	30	168	560	-	-	-	755	859	7.0	5.6		
BB 30	50			280	280	-	-	746	849	9.0	5.1		
F10 30	10			504	-	56	-	764	850	12.5	3.5		
F20 30	20			448	-	112	-	756	841	9.0	5.5		
F30 30	30			392	-	168	-	748	831	9.0	3.0		
S10 30	10			504	-	-	56	764	849	9.0	6.0		
S20 30	20			448	-	-	112	755	839	9.0	5.5		
N 50	0			50	168	336	-	-	-	843	959	11.0	3.6
BB 50	50					168	168	-	-	857	953	9.5	3.8
F10 50	10					302	-	34	-	858	954	10.5	5.7
F20 50	20	269	-			67	-	852	948	12.0	4.0		
F30 50	30	235	-			100	-	857	942	12.0	3.0		
S10 50	10	302	-			-	37	857	953	11.5	4.3		
S20 50	20	268	-			-	67	852	947	12.5	5.4		

った。

4.2 試験結果

図-4に W/B50%における各種セメントを用いたコンクリートの非定常電気泳動試験結果を示す。図-1に示した結果と同様の傾向が確認でき、SFを置換したものでは、BBのさらに半分程度の浸透深さとなっており、高い遮蔽効果が認められる。W/B30%では W/B50%と同様の傾向であるが、FAを添加したものでNよりも浸透深さが小さくなった。

4.3 拡散係数の比較

(1) 拡散係数算出式の影響

図-5に W/C50%の結果を用いて、3.3と同様に各算出式による拡散係数の比較を示す。先ほどの結果と同様に、二つの拡散係数に大差がないことが確認できた。そのため、下記に示す実験結果では、NT BUILD 492より算出した拡散係数の結果のみを示す。

(2) W/B 及び混和材添加量の影響

図-6に通電時間が24時間における浸透深さから算出した結果を比較する。Nと比べBBでは小さな拡散係数であり、FAを置換したものは同程度か若干大きくなっており、SFを置換したものは著しく小さな拡散係数となっていることがわかる。このように置換した混和材の種類により塩分遮蔽効果は大きく異なることがわかる。

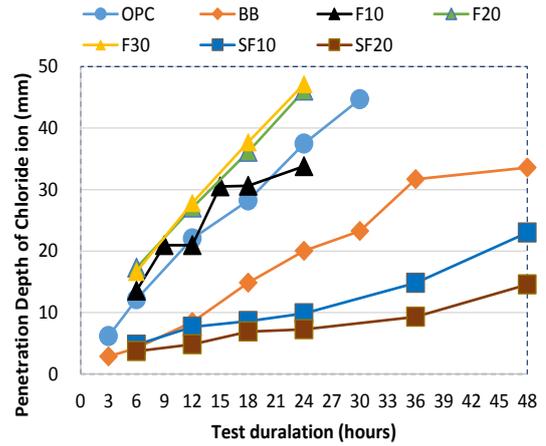


図-4 混和材添加量の違いによる浸透深さ比較

(W/C50%)

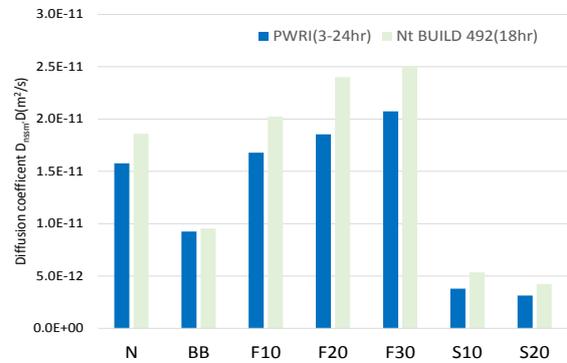


図-5 混和材添加量の違いによる拡散係数比較

(W/C50%)

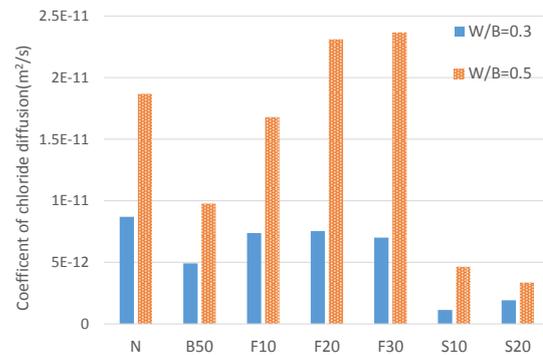


図-6 W/Bの違いによる拡散係数比較

(NTBUILD492法)

5. 塩害対策用混和材と膨張材を添加したコンクリートの塩分浸透抑制効果

5.1 試験体の概要

ここでは塩害対策用混和材(以下 CA₂ と称する)及び膨張材を使用したコンクリートの塩分浸透抵抗性を評価することが可能かを検討した。使用したコンクリートの配合を表-3に示す。

表-3 コンクリートの試験配合

	W/B	s/a	W	C	CA ₂	膨張材	S	G
	(%)	(%)						
[kg]								
N	50	48	163	326	-	-	873	971
N10				306	10	10		
N15				296	15	15		

CA₂ の塩分浸透抑制メカニズムはセメント水合物である水酸化カルシウムと CA₂ が反応して、水酸化カルシウムが生成する。この水酸化カルシウムが塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化し、可溶性塩化物イオンを減少させるのが塩分遮蔽効果のメカニズムである。

5.2 試験結果

図-7 に通電時間毎の塩化物イオン浸透深さの関係を示す。普通ポルトランドセメントに CA₂ と膨張材を添加した配合では、CA₂ と膨張材の添加量の増加に伴い塩化物イオン浸透抑制効果が確認できた。また、図-8 に通電時間 12 時間後の塩化物イオン浸透深さから NT BUILD 492 を用いて算出した拡散係数の結果を示す。このように、CA₂ のような特殊な混和材を使用したコンクリートの場合でも、非定常状態電気泳動試験を用いた拡散係数の算出が可能であることが示唆された。

6. 養生の影響評価試験

6.1 試験体の概要

3~5 章においてセメントの種類が異なっても非定常状態電気泳動試験が適用可能であることを受け、ここでは養生の影響を評価可能か整理することとする。使用したセメントは前述した普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種の二種類とした。なお使用した骨材等は 3.1 と同様である。また、水セメント比を 30% と 60% の二種類設定し、表-4 のような配合のコンクリートを用いた。一般には電気泳動法に用いる供試体は 3.1 のように $\Phi 100\text{mm} \times 200\text{mm}$ の円柱供

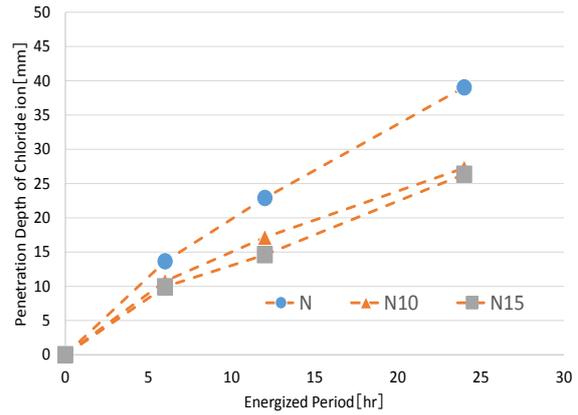


図-7 通電時間毎の浸透深さ比較

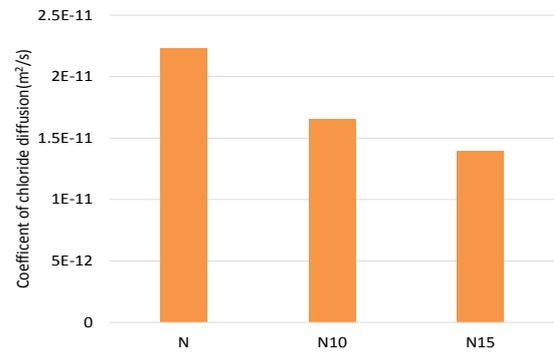


図-8 CA₂ と膨張材を添加した配合の拡散係数 (NT BUILD 492 法)

試体をコンクリートカッター等で厚さ 50mm ずつにカットし、中央の $\Phi 100\text{mm} \times 50\text{mm}$ の部分を用いる。しかし、既往の研究から乾燥の影響は表層から 30mm 程度しか受けないことを考慮し、養生後にカットして試験体を作製する方法では乾燥の影響を全断面で受けず養生の影響を評価できないものと考えられる。そこで写真-1 のようにあらかじめ供試体を $\Phi 100\text{mm} \times 50\text{mm}$ で作製することで、乾燥の影響を受けやすくするようにした。養生条件は表-5 に示すように、気中および水中養生では、打設後一日で脱型をし、全断面を開放して材齢 28 日まで気中 (20°C, RH60%) および水中養生した。これに加え、脱型日を 3, 5, 7, 28 日としそれまで封緘養生し、脱型後は全断面を気中に暴露して材齢 28 日まで気中養生したものについても検討した。このように内部の空隙構造の違いや水和状態が異なる試験体を作製し実験を行った。

表-4 コンクリートの試験配合

Cement type	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)					Fresh concrete		
			W	N	BFS	S	G	Slump (cm)	Air (%)	Temp. (°C)
N	30	50	165	550	/	804	838	8.5	4.5	25.2
BB				275	275	794	828	11.5	3.8	23.2
N	60		175	292	/	897	935	9.5	4.8	25.5
BB				146	146	892	930	11	4.9	25.8

表-5 養生方法

condition	Curing days					
	1	3	5	7	...	28
Dry	Drying condition (20°C, RH60%)					
Seal-3	Sealed (not removed)			Drying condition (20°C, RH60%)		
Seal-5	Sealed (not removed)					Drying condition (20°C, RH60%)
Seal-7	Sealed (not removed)					
Sealed	Sealed (not removed)					
Water	Water condition					

5.2 試験結果

(1) W/C60%の場合

図-9にN60とBB60の塩化物イオン浸透深さの測定結果を養生毎に示す。Nは実線、BBは破線で表した。N、BBともに気中、封緘、水中の順に浸透深さは大きくなった。しかし、気中養生に関しては、N、BBに差が無いことから養生を十分に行わなければ、高炉セメントを使用しても塩分遮蔽性は得られないことが分かる。一方で、気中養生と比較して封緘養生、水中養生を行うことで塩化物イオン浸透深さが小さくなっていることから、養生を施すと高炉セメントの特徴である塩分遮蔽性を得ることができる。そこで、図-10に6時間通電した時点の塩化物イオン浸透深さよりNT BUILD 492を用いて算出した拡散係数の結果を示す。各養生方法でNよりもBBの方が通電時間を要していることから、養生を施すことで塩化物イオンが浸透しにくいことが分かる。この要因としては、NよりもBBの方が緻密になる⁸⁾こと、高炉セメントの高い塩分固定化能力によるもの⁹⁾であると考えられる。

(2) W/C30%の場合

図-11にN30とBB30の塩化物イオン浸透深さの測定結果を養生毎に示す。また、図-12に24時間通電した時点の塩化物イオン浸透深さよりNT BUILD 492を用いて算出した拡散係数の結果を示す。水セメント比60%と同様に、N、BBともに気中、封緘、水中の順に浸透深さは大きくなり、BBにおける塩化物イオンが浸透しにくいことも同様である。しかし、水セメ



写真-1 供試体写真

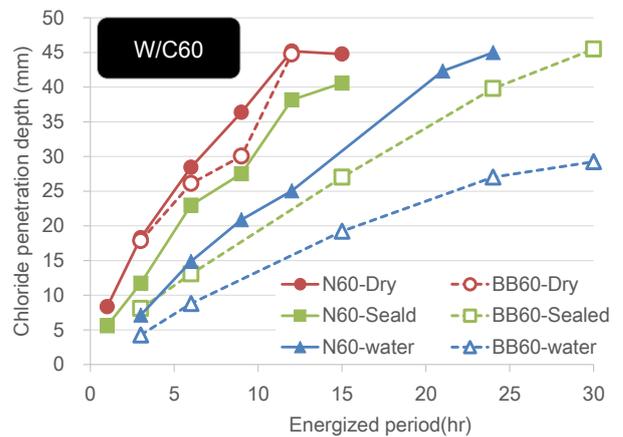


図-9 養生の違いによる塩分浸透深さ比較 (W/C60%)

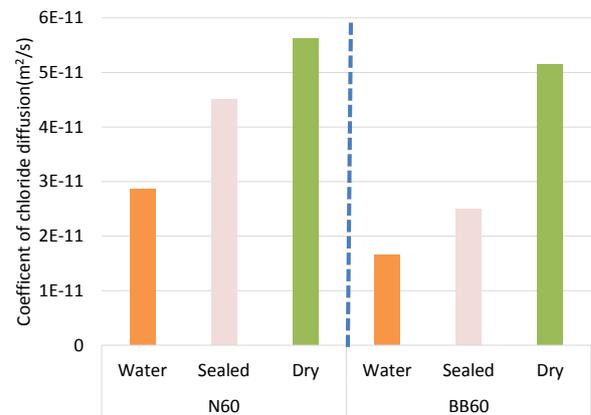


図-10 養生の違いによる拡散係数比較 (W/C60%)

ント比60%のBBは十分な養生をすることにより塩分遮蔽性が高くなっていたが、低水セメン

ト比である 30%では養生の有無によらず浸透深さの変化は小さいことが示された。さらに、封緘養生と水中養生の浸透深さが同程度であるという結果が得られた。これは水和反応の進行によるものではなく、元々低水セメント比のコンクリートは水の量が少なく、水和反応で結合水が消失したことにより形成される空隙が少ないため高い物質移動抵抗性を保持し、このような結果になったと考えられる。

(2) 養生期間と塩分浸透深さの関係

通電時間 15 時間時の N60, BB60 の養生期間の違いによる拡散係数を図-13 に示す。概ね N, BB とともに封緘養生の期間が増加すると浸透深さが小さくなる傾向を示した。しかし、N は封緘養生の期間が増加することによる浸透深さの違いは小さいが、BB は浸透深さの違いが顕著に表れている。このことから、BB においては養生期間を延ばすことにより、コンクリートの塩分遮蔽性が向上することが示唆された。よって、実現場においても養生を延ばすことは重要であるといえる。

通電時間 48 時間時の N30, BB30 の養生期間の違いによる拡散係数を図-14 に示す。N30 に関してはほぼ養生期間による浸透深さの違いは見られなかった。同様に BB においても養生期間の違いによる浸透深さの違いがあまり見られなく、N と同様な結果が得られた。この結果から、低水セメント比の場合、セメント種類による浸透深さの違いは見られるが、養生期間の違いによる影響は小さいと考えられる。このように養生の影響は W/C により大きく変化するといえる。

7. まとめ

本研究により得られた成果を以下にまとめる。

- (1) 非定常状態電気泳動試験から得られた塩分浸透深さならびに浸透速度を用いて NT BUILD 492 および土研法による拡散係数を比較した。その結果、拡散係数には差があまり生じなかった。したがって浸透深さ一

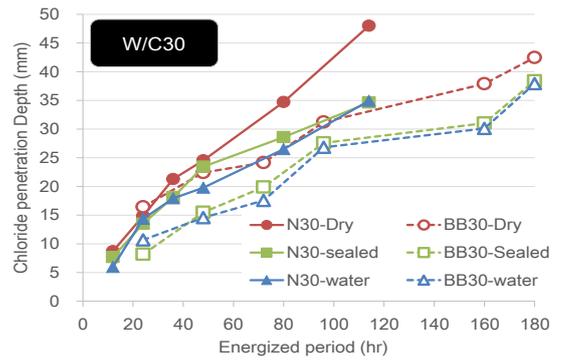


図-11 養生の違いによる塩分浸透深さ比較 (W/C30%)

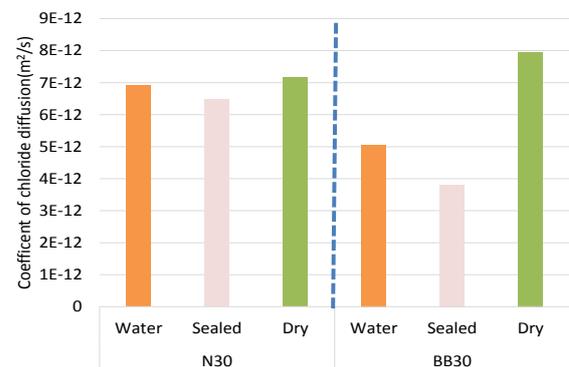


図-12 養生の違いによる拡散係数比較 (W/C30%)

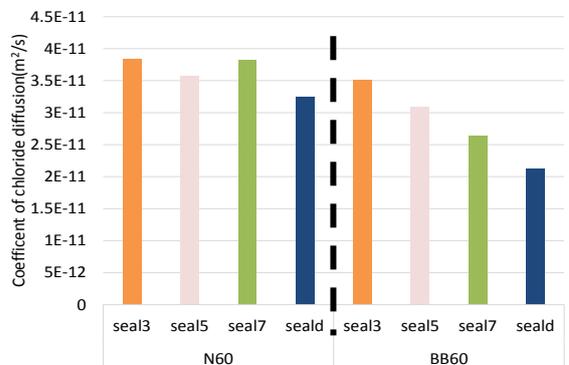


図-13 通電時間 15 時間後の拡散係数 (W/C60%, NT BUILD 492 法)

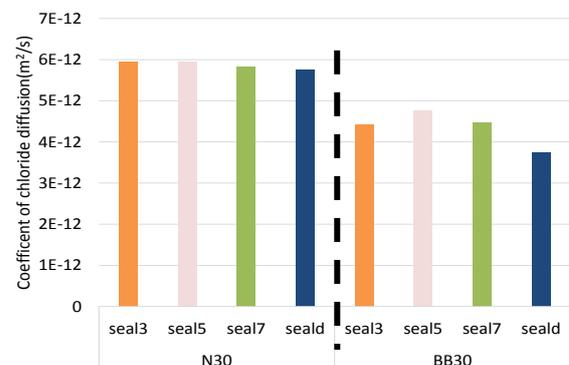


図-14 通電時間 48 時間後の拡散係数 (W/C30%, NT BUILD 492 法)

点から算出する NT BUILD 492 と、浸透速度から算出する土研法では算出される拡散係数には大差がないといえる。

- (2) 非定常状態電気泳動試験において通電時間を変化させて試験を行った結果、いずれのセメント種類においても、通電時間が長くなるほど塩化物イオン浸透深さは大きくなった。
- (3) 各種混和材や CA_2 と膨張材のような特殊な混和材を使用したコンクリートを用いた場合でも、非定常状態電気泳動試験より拡散係数の算出が可能であることが示唆された。
- (4) 非定常状態電気泳動試験からは、気中、封緘、水中の順に塩化物イオン浸透深さは大きくなるという結果が得られた。通電時間を短くしたことで再水和の影響を小さくできたと考えられる。また、N よりも BB の方が浸透しにくいという結果が得られた。
- (5) 養生期間の違いによる塩化物イオン浸透深さの検討から、高水セメント比においては N より BB の方が養生の影響を受けやすく浸透深さに変化が見られた。N は封緘養生 3 日以降になると塩化物イオンに対する抵抗性に変化はみられず、BB は養生期間が長いほど塩化物イオンに対する抵抗性は向上した。一方、低水セメント比においては養生期間による変化は小さく、養生の影響は少ないと考えられる。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書
〔設計編〕(2012)

- 2) 渡辺豊，河野広隆，渡辺博志：コンクリートの急速塩分浸透性試験による塩化物イオン拡散係数の算定について，コンクリート工学年次論文集，Vol. 24, , No.1, pp. 663-668, 2002
- 3) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ 55, 2003
- 4) 青山和樹，豊村恵理，伊代田岳史：養生方法および期間の相違が塩分浸透に及ぼす影響，第 39 回土木学会関東支部技術研究発表会，V-7, 2012
- 5) 原沢蓉子，細川佳史，伊代田岳史：通電時間およびセメント種類が非定常状態電気泳動試験の拡散係数に与える影響，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 13 巻，pp.27-32, 2013
- 6) 伊代田岳史ほか：養生とその後の環境による内部湿度の相違が乾燥収縮に与える影響，コンクリート工学年次論文集 Vol.32, No.1, pp.111-116, 2010
- 7) 檀康弘ほか：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係，土木学会論文集，E Vol.65, No.4, pp431-441, 2009
- 8) 松崎晋一郎，伊代田岳史：高炉スラグ微粉末の置換率および水結合材比が塩化物イオンの拡散性状に与える影響，第 66 回土木学会年次学術講演会，V-216, pp.431-432, 2011