

## 高温環境下におけるコンクリート内部の塩化物挙動の把握

東京大学大学院

学生会員○蒲原弘二郎

東京大学大学院

正会員 石田哲也

### 1. 序論

コンクリート内部の鋼材腐食は、かぶり剥落、耐力・変形性能の低下等、構造物の保有性能に大きな影響を及ぼす。鉄筋腐食に大きな影響を及ぼす要因の一つとして、内部に浸透する塩化物の存在がある。ここで、特に高温環境下では腐食被害が深刻であることを鑑み、本研究では高温環境下での塩化物の挙動、特に自由塩化物と固定塩化物の平衡関係を把握することを目的とした。

### 2. 研究の流れと実験概要

本研究では W/C:50%で行い、環境温度を 20℃、40℃、60℃に設定した。配合は以下の表 1 のとおりである。塩化物量の分類・測定方法については、丸屋<sup>1)</sup>・竹上<sup>2)</sup>の研究を踏襲した。すなわち、JCI 法で全塩化物量、可溶性塩化物量を求め、細孔溶液抽出試験で自由塩化物量を求めた。比較的試験の容易な JCI 法から求められる可溶性塩化物量と、労力を要する細孔溶液抽出試験で得られる自由塩化物量とを同一試験条件下で求め、両者の値を対応づけて関係式を求めることで、可溶性塩化物量から自由塩化物量に換算するという方法である。その後、自由塩化物量と固定塩化物量の関係で結果を整理し、異なる温度下での塩化物平衡・固定化能力について考察を行った。

本研究では高温環境下（40℃、60℃）で行うため、細孔溶液抽出試験機全体を環境温度 40℃、60℃に設定する必要がある。そこで、環境温度を一定に保つため、塩化ビニル製の箱、及び温度供給装置を用意し、高温条件下での試験を可能とした（写真 1）。ただし、細孔溶液を吸引する際に用いるチューブについて、チューブは細孔溶液抽出試験機内部の水路（溶液を抽出する際に外部とつながっている経路）の長さの三分の一程度の長さ<sup>3)</sup>とするのが一般的であるが、本研究ではこの長さでの抽出は不可能であるために、非常に長いチューブを用いて細孔溶液を抽出した。

表 1 モルタルの配合表 (W/C:50)

水セメント比 W/C	単位量 [KG/M <sup>3</sup> ]		
	水 (W)	セメント (C)	細骨材 (S)
50	300	599	1305

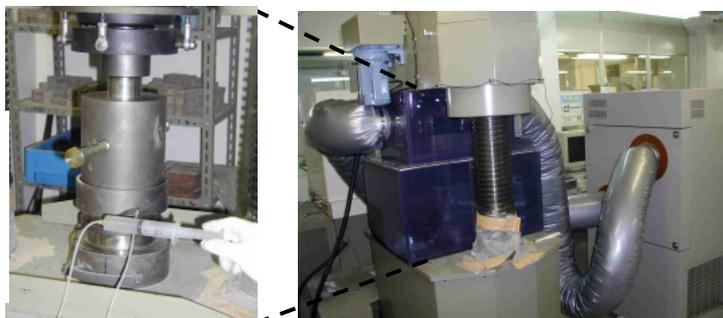


写真 1 細孔溶液抽出試験機（左）と温度供給装置

### 3. 実験結果

まず、可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係式を求めた。紙面の制約上、式のみ示す。

$$60^{\circ}\text{C} : C_{free} = 0.614 \cdot C_{sol} - 0.099$$

$$40^{\circ}\text{C} : C_{free} = 0.571 \cdot C_{sol} - 0.093 \dots \dots \dots (1)$$

$$20^{\circ}\text{C} : C_{free} = 0.548 \cdot C_{sol} - 0.015$$

式(1)に示すように、温度変化により可溶性塩化物量と自由塩化物量の関係が変化することは、塩化物の吸着性状が変化することを間接的に裏付けている。次に、自由塩化物量と固定塩化物量の関係を定式化した。図 1 にその結果を示す。温度条件に関わらず全ての結果において、平衡関係に二つの段階があることが見てとれる。この現象は、フリーデル氏塩として固定化される塩分と密接に関連すると推察した。すなわちフリーデル氏塩として固定化され

キーワード：塩化物イオン、高温環境下、平衡関係、固定化能力

連絡先：〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院工学系研究科 TEL 03-5841-6146

る塩分総量には、セメント鉱物組成（特にモノサルフェート生成量）に依存するある一定の容量があり、そのフリーデル氏塩生成限界を境として塩化物の存在状態が変化すると考えた。図2に示すように、フリーデル氏塩生成限界到達前には、外部からコンクリート内部に浸入してくる塩化物は自由塩化物、吸着塩化物、固相塩化物の3形態で存在し（状態①）、フリーデル氏塩生成限界到達後には自由塩化物、吸着塩化物の2形態で存在する（状態②）と考えられる。

状態①においては、固定化される塩分は固相・吸着の両者を含み、状態②における固定塩分は主として吸着によるものとする仮説である。図1のグラフより、状態②よりも状態①の傾きが大きく固定化能力が高いことを示しているが、これは吸着・固相両者の形態をもって固定化すること起因するとの根拠による。また、フリーデル氏塩への固定化が終了した後、吸着成分として内部に取り込まれるという仮説は過去のX線回折等の実験結果<sup>4)</sup>からも示されている。

ここで、細孔壁面への吸着塩分と自由塩化物の両者で平衡関係が維持されると仮定した状態②に着目すると、温度の増大に伴い固定化能力が低減することが結果より示されている。高温環境になるに従って、イオンの有する運動エネルギーが増大するため、吸着状態から溶液内に存在する形態に平衡が移ると考えられる。一方、今回の実験結果を見る限りでは、状態①に関して顕著な温度依存性は見られない。温度が上昇することで吸着能力が低下する傾向を鑑みると、自由塩化物—フリーデル氏塩—吸着塩化物の3者が共存する状態において、フリーデル氏塩生成と吸着性状の温度依存性が相殺した結果、巨視的な自由—固定塩化物関係に差異が見られなかったと推察される。しかしながらこの点に関しては、本実験結果のみでは特定できないため、X線回折等の分析を用いて、詳細に検討する必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、高温環境下に曝されたコンクリート中の自由塩化物—固定塩化物の平衡関係について検討した。温度条件によらず、両者には大まかに分けて2つの状態が存在することを示した。また、温度が高まるにつれ、吸着塩分として固定化される塩分量が低下することを定量的に示した。しかしながら、自由—固相—吸着の3者が共存する系での平衡関係を詳細に検討する必要がある。今後、温度依存性の強い塩化物移動現象も考慮することによって、任意の温度環境下における塩分浸透現象を予測することが可能になると考えている。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、大成建設の丸屋剛氏に様々な面で御指導していただきました。ここに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 丸屋 剛：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的手法の構築，東京大学学位論文，1995
- 竹上浩史，石田哲也，前川宏一：高炉スラグ微粉末を混入したセメント硬化体中の塩化物移動・平衡則の一般化，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，2002
- R. S. Barneyback, Jr., Sidney Diamond: Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.279-285, 1981
- 吉田夏樹，坂井悦郎，大門正機，真下昌章：海洋環境下における各種セメント硬化体による塩化物イオンの固定化，第56回セメント技術大会講演要旨，pp.172-173，2002

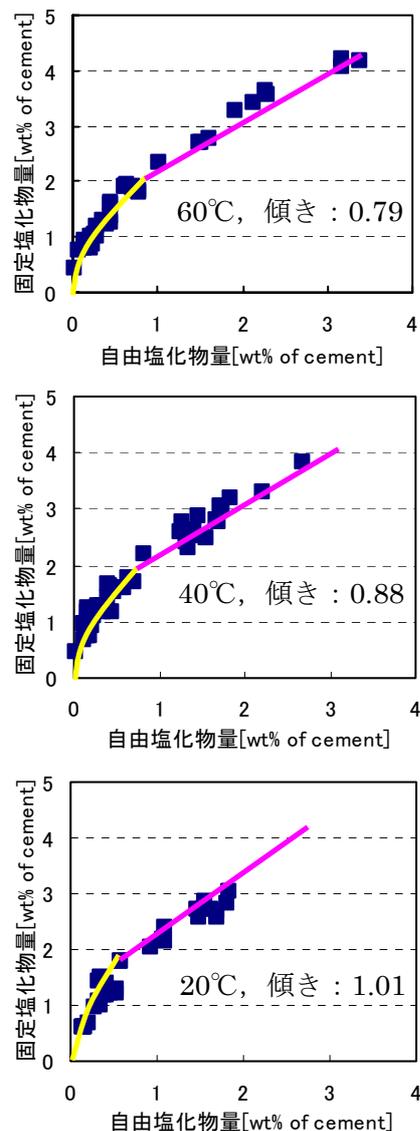


図1 自由塩化物と固定塩化物の関係

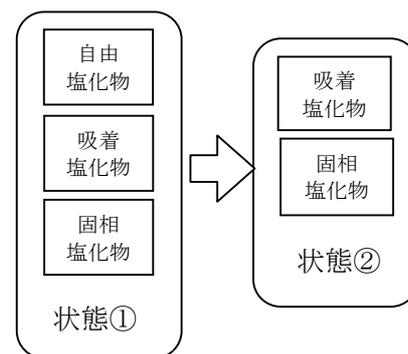


図2 フリーデル氏塩生成限界到達前後の状態について