

# 論文 電気的手法によるフライアッシュコンクリートの細孔組織の評価

堀内 全\*<sup>1</sup>・杉山 隆文\*<sup>2</sup>・辻 幸和\*<sup>3</sup>・橋本 親典\*<sup>4</sup>

**要旨** : コンクリートの電気伝導度から, 多孔質体の細孔構造の物理的な指標である屈曲度および formation factor を算定した。フライアッシュコンクリートでは, これらの物理特性値が大きく, そのことは塩化物イオンの拡散を抑制することと関連することを明らかにした。

**キーワード** : フライアッシュ, 拡散係数, 電気伝導度, formation factor, 屈曲度

## 1. はじめに

コンクリートの細孔構造では, 骨材とセメントペースト界面およびブリーディングによる“水みち”などの内部品質の不均一性や初期欠陥に起因する空隙が, 物質移動特性に影響を及ぼす場合がある。このために, 水銀ポロシメトリから得られるゲルポアやキャピラリーポアなどの微細組織に加えて, もう少しマクロ的な観点からコンクリートの細孔構造を把握する必要がある。そこで, 最近ではコンクリートの細孔構造を, 各種透過試験や拡散試験から得られる物質移動特性に関連した指標で評価する試みもある<sup>1)</sup>。電気的手法を用いた試験方法もその一つで<sup>4,5)</sup>, コンクリート供試体を水中養生直後の飽和状態で試験することが可能である。

本研究では, これまで著者らが行ってきた電気化学的手法を用いた試験<sup>4,5)</sup>を利用して, 多孔質体の細孔構造の物理的な指標である屈曲度 (tortuosity) および formation factor (F.F.) を算定する新しい手法を提案した。今回は, 細孔溶液中の化学組成による影響を除外して得られたフライアッシュコンクリートの電気伝導度, および F.F. から屈曲度を算定して, これらの結果からフライアッシュコンクリートの塩化物イオンの拡散性を評価した。

## 2. コンクリートの屈曲度および formation factor の定式化

多孔体の屈曲度は, 一般に次のように定義できる:

$$\tau = Le/L \quad (1)$$

ここで,

$\tau$  : 屈曲度 (tortuosity)

$Le$  : 物質移動における実際の移動距離

$L$  : 見掛けの移動距離 (供試体の長さ)

実際に,  $Le$  を算定することは困難である。そこで, まず次式からコンクリートの formation factor を算定する<sup>2)</sup>:

$$F.F. = \kappa_p / \kappa_c \quad (2)$$

ここで,

F.F. : formation factor

$\kappa_c$  : コンクリートの電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$\kappa_p$  : そのコンクリート中の細孔溶液の電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

コンクリートの電気伝導度は, 細孔溶液中のイオン伝導によるものと仮定すると, F.F. は屈曲度と同様に, 多孔質体の細孔構造の物理的特性を示す一つの指標と考えられる。

コンクリートの細孔溶液中には複数のイオン

\* 1 群馬大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

\* 2 群馬大学助教授 工学部建設工学科 Ph.D. (正会員)

\* 3 群馬大学教授 工学部建設工学科 工博 (正会員)

\* 4 徳島大学助教授 工学部建設工学科 工博 (正会員)

が共存しているが、一般に多種類のイオン群を含む溶液の電気伝導度  $\kappa$  は、次のように定義される：

$$\kappa = F \sum_j z_j u_j C_j \quad (3)$$

ここで、

F：ファラデー定数 ( $C \cdot mol^{-1}$ )、 $z_j$ ：電荷、 $u_j$ ：移動度 ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )、 $C_j$ ：モル濃度 ( $mol \cdot cm^{-3}$ )

式(2)の中の  $\kappa_p$  は、後述するように、直流定電圧を印加させてコンクリートの細孔溶液中のイオンの種類とその濃度を調整した溶液の電気伝導度であり、式(3)から算定した。また  $\kappa_c$  は、交流電源を用いた実験の結果から次式で求めた：

$$\kappa_c = (I/V) \cdot (L/A) \quad (4)$$

ここで、

I：交流電流 (amp.)、V：交流電圧 (V)

A：供試体の断面積 ( $cm^2$ )

物質移動に対して、コンクリートの細孔構造をキャピラリーモデルで表して、その時の formation factor と屈曲度の関係を次式で定式化した<sup>3)</sup>：

$$F.F. = \tau^2 / \varepsilon \quad (5)$$

ここで、 $\varepsilon$ ：空隙比

従って、式(2)から F.F. を算定して、式(5)から屈曲度、 $\tau$  を逆算で算定できる。

### 3. 実験概要

#### 3.1 使用材料、配合および供試体の作製

##### (1) 使用材料

セメントは、市販の普通ポルトランドセメントを用いた。粗骨材(吸水率：1.12%，表乾比重：2.64，粗粒率：6.59)および細骨材(吸水率：2.22%，表乾比重：2.61～2.64，粗粒率：2.63)は、ともに渡良瀬川産の川砂利および川砂を用いた。使用したフライアッシュは、JIS規格にほぼ適応した原粉で、比重が2.43，ブレン値が3330 $cm^2/g$ ，全炭素量が1.85%であり化学成分を表-1に、使用したAE減水剤および空気量調整剤の主成分・物性を表-2に示す。

表-1 使用したフライアッシュの化学分析結果

| 化学成分                           | (w. t. %) |
|--------------------------------|-----------|
| lg. loss                       | 2.1       |
| SiO <sub>2</sub>               | 54.7      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.66     |
| FeO                            | 15.68     |
| MgO                            | 0.98      |
| CaO                            | 2.77      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.20      |
| K <sub>2</sub> O               | 1.50      |

表-2 AE減水剤及び空気量調整剤の主成分及び物性

|        |     | 主成分                            | 外観     | 比重(20℃)   | 7日引水量(%)* | 塩化物イオン量(%)* |
|--------|-----|--------------------------------|--------|-----------|-----------|-------------|
| AE減水剤  |     | リガニンスルホン化合物<br>* リオール複合体       | -      | -         | -         | -           |
| 空気量調整剤 | 普通用 | 7日引水量調整剤系陰イオン界面活性剤             | 淡黄透明液体 | 1.04～1.06 | 1.8       | 0.02        |
|        | FA用 | 高アルカリ系陰イオン界面活性剤<br>* 非イオン界面活性剤 | 淡褐色液体  | 1.04      | 1.1       | 0.01        |

\*7日引水量、塩化物イオン量は分析値の一例

表-3 各コンクリートの配合

| 配合名       | W/(C+F)<br>(%) | F/(C+F)<br>(%) | 粗骨材の最大寸法<br>(mm) | s/a<br>(%) | 単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) |      |         |     |      | 空気量調整剤量<br>×10 <sup>-2</sup> (%)* | 減水剤量<br>×10 <sup>-2</sup> (%)* |
|-----------|----------------|----------------|------------------|------------|--------------------------|------|---------|-----|------|-----------------------------------|--------------------------------|
|           |                |                |                  |            | 水                        | セメント | フライアッシュ | 細骨材 | 粗骨材  |                                   |                                |
| FA15      | 55             | 15             | 20               | 42         | 178                      | 275  | 49      | 734 | 1025 | 4.0                               | 29                             |
| FA30      |                | 30             |                  |            | 178                      | 227  | 97      | 734 | 1025 | 6.0                               | 29                             |
| AE-Con    |                | 0              |                  |            | 44                       | 179  | 326     | 0   | 772  | 988                               | 0.7                            |
| Plain-Con |                |                | 25               | 49         | 189                      | 344  | 878     |     | 920  | 0                                 | 0                              |

\*セメント質量に対する割合

## (2) 配合

配合表を表-3に示す。フライアッシュの置換率 ( $F/(C+F)$ ) は、15 および 30%の2水準である。また、水結合材比 ( $W/(C+F)$ ) を55%に統一した。AE 減水剤および空気量調整剤の添加量は、数回の試し練りの結果から、目標スランプが18cm および空気量が5%に近くなるように決定した。なお、比較のために、フライアッシュおよび各種混和剤を用いない Plain-Con (空気量2%) について行った過去の試験データも併せて示した<sup>4)</sup>。フレッシュコンクリートの諸性状および圧縮強度を表-4に示す。

## (3) 供試体の作製

容量が100Lのパン型強制練りミキサを用いて練り混ぜた後、標準の円柱型枠に打ち込んだ。そして、24時間経過後に脱型して、直ちに水中養生を開始した。本研究では、養生日数の増加によって電気伝導度、塩化物イオン拡散係数、formation factor がどの程度変化するかを調べるために、最長の養生日数が400日まで水中養生を行った。そして、養生日数が400日の時の屈曲度を算定した。

所定の水中養生を終了した円柱供試体(直径:10cm, 高さ:20cm)を、ダイヤモンドカッターで厚さ5cmにスライスした。ここで、供試体の打込み方向と電流および塩化物イオンの泳動方向は同じである。円盤型の供試体の側面をエポキシ樹脂の塗料でコーティングした。そして、AASHTOT T277に準拠して、真空デシケータを用いて、供試体を一旦真空状態に置いた後に水を加えて、供試体を飽和状態にした。

### 3.2 電気化学的手法による試験方法

#### (1) 細孔溶液中の濃度調整

実験装置の概略図を図-1に示す。電位勾配がコンクリートの両端面に作用すると、各イオンは、コンクリートの細孔溶液中を通過して陰極または陽極側に向かって電氣的泳動を起こす。本実験では、直流定電圧15Vを電極間に印加した。塩化物イオンおよびナトリウムイオンの細孔溶液中における経時的な濃度分布は、理論的

には図-2に示す模式図で表される。従って、定常状態に達した後は、細孔溶液中の塩化物イオンおよびナトリウムイオン濃度は、移動距離に関わらずそれぞれ、0.5 および 0.3mol/lと一定になると仮定できる。定常状態では、移動距離に関わらず塩分濃度が等しいことを、既往の研究から確かめている<sup>4)</sup>。また、各濃度は、ナトリウムイオンについては陽極側の溶液の濃度、塩化物イオンについては陰極側の溶液の濃度にそれぞれ等しい。そして、式(3)から、それぞれの濃度におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンを含んだ細孔溶液中の電気伝導

表-4 フレッシュコンクリートの諸性状及び圧縮強度

|           | スランプ<br>(cm) | 空気量<br>(%) | 最終<br>ブリーディング量<br>( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) | 91日 <sup>*2</sup><br>圧縮強度<br>( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) |
|-----------|--------------|------------|---|---|
| FA15      | 19.0         | 6.2        | 0.18  | 28.5  |
| FA30      | 19.5         | 6.4        | 0.15  | 27.4  |
| AE-Con    | 19.0         | 5.9        | 0.19  | 34.8  |
| Plain-Con | 8.5          | 2.0        | 0.10 <sup>*1</sup>                              | 46.1  |

\*1 同配合及び同条件における他バッチのデータ

\*2 AE-con, Plain-Conは28日圧縮強度

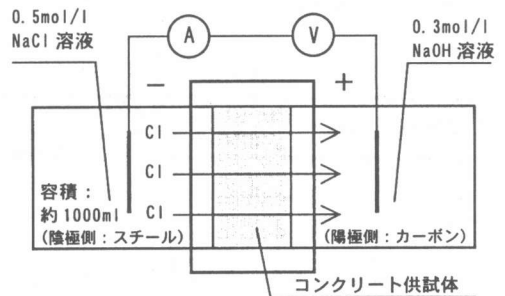
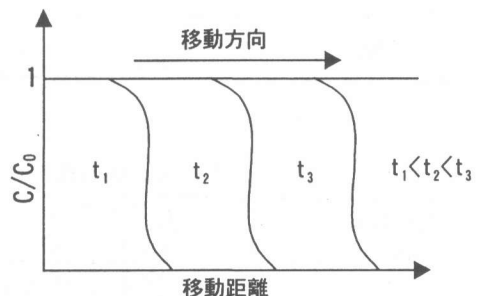


図-1 電気的手法を用いた試験方法



t: 時間

$C_0$ : 陰極側の  $\text{Cl}^-$ イオンまたは陽極側の  $\text{Na}^+$ イオン濃度

C: コンクリート中の  $\text{Cl}^-$ イオンまたは  $\text{Na}^+$ イオン濃度

図-2 イオンの電氣的泳動における濃度分布

度を算定した。計算結果から  $\kappa_p$  は 0.053 を得た（計算では、他のイオンは考慮していない）。

またこの試験から、陽極側の塩化物イオン濃度の経時的な増加を測定して、塩化物イオンの移動が定常状態に達したときのフラックス ( $J_{Cl}$ ) を用いて、次式から拡散係数を算定した：

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} F C_{Cl} \left( \frac{\Delta E - \Delta E_c}{L} \right)} J_{Cl} \quad (6)$$

ただし、

$D_{Cl}$ ：塩化物イオン拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$J_{Cl}$ ：定常状態における塩化物イオンのフラックス ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ),  $R$ : 気体定数 ( $8.314 \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ )

$T$ : 絶対温度 ( $298 \text{K} = 25^\circ\text{C}$ ),  $Z_{Cl}$ : 塩化物イオンの電荷

$F$ : ファラデー定数 ( $\text{C}/\text{mol}$ ),  $C_{Cl}$ : 陰極側の塩化物イオン濃度 ( $0.5 \text{mol}/\text{l}$ ),  $\Delta E$ : 電位差 ( $15 \text{V}$ )

$\Delta E_c$ : 電極における接触電位 ( $\text{V}$ )

$L$ : 供試体厚さ ( $5 \text{cm}$ )

## (2) コンクリートの電気伝導度 ( $\kappa_c$ ) の測定

各種イオンの電気的泳動によって、細孔溶液中のイオンを調整したコンクリート供試体の電

気伝導度を測定した。図-3 に実験の概要を示す。測定された交流電圧および電流を用いて式 (4) から  $\kappa_c$  を算定した。なお、周波数は 950Hz, 印可電圧は 15V である。

## 4. 実験結果

### 4.1 各種コンクリートの電気伝導度

表-5 は、コンクリートの細孔溶液中の各種イオンを電気的泳動させる前のコンクリートの電気伝導度 ( $\kappa_{cs}$ ) および電気的泳動させた後の電気伝導度 ( $\kappa_{cf}$ ) を示している。フライ

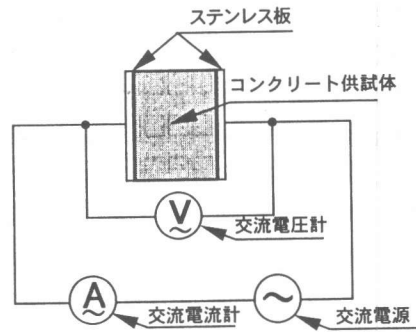


図-3 電気伝導度の測定方法の概略図

表-5 各コンクリートの電気伝導度 ( $\times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

| 養生日数 (日) | コンクリート名       |        |      |      |           |
|----------|---------------|--------|------|------|-----------|
|          | 電気伝導度         | AE-Con | FA15 | FA30 | Plain-Con |
| 28       | $\kappa_{cs}$ | 2.22   | 2.80 | 2.34 | 1.32      |
|          | $\kappa_{cf}$ | 2.84   | 4.01 | 3.30 | 2.41      |
| 91       | $\kappa_{cs}$ | 2.37   | 1.63 | 1.48 | 1.44      |
|          | $\kappa_{cf}$ | 3.61   | 3.15 | 2.96 | 2.36      |
| 125      | $\kappa_{cs}$ | -      | 1.47 | 1.27 | -         |
|          | $\kappa_{cf}$ | -      | 3.04 | 2.73 | -         |
| 270      | $\kappa_{cs}$ | 1.83   | 0.79 | 0.75 | -         |
|          | $\kappa_{cf}$ | 2.88   | 2.63 | 2.28 | -         |
| 400      | $\kappa_{cs}$ | -      | 0.50 | 0.46 | -         |
|          | $\kappa_{cf}$ | -      | 1.94 | 1.30 | -         |

$\kappa_{cs}$ : 電気的泳動させる前のコンクリートの電気伝導度

$\kappa_{cf}$ : 電気的泳動させた後のコンクリートの電気伝導度

表-6 拡散係数 ( $D_{Cl}$ ) および formation factor (F.F.)

| 養生日数 (日) | $D_{Cl} (\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s})$ |      |      |           | F.F.   |      |      |           |
|----------|--|------|------|-----------|--------|------|------|-----------|
|          | AE-Con   | FA15 | FA30 | Plain-Con | AE-Con | FA15 | FA30 | Plain-Con |
| 28       | 11.2   | 12.2 | 10.8 | 6.3       | 187    | 132  | 161  | 220       |
| 91       | 10.2   | 9.4  | 10.8 | 6.9       | 147    | 168  | 179  | 224       |
| 125      | -  | 8.6  | 10.7 | -         | -      | 174  | 194  | -         |
| 270      | 8.7  | 5.3  | 5.3  | 5.7       | 184    | 201  | 233  | -         |
| 400      | -  | 6.6  | 4.3  | -         | -      | 273  | 408  | -         |

アッシュコンクリートでは、養生日数が増加すると、各電気伝導度は減少している。また  $\kappa_{cs}$  は  $\kappa_{cf}$  よりも小さい。その割合は、特にフライアッシュコンクリートで養生日数が増加するほど大きくなっている。フライアッシュコンクリートでは、養生日数の増加に伴うポゾラン反応の進行によって、細孔溶液中の  $\text{OH}^-$  イオンが減少して、さらに電気的中性を維持するためにカチオンであるアルカリ金属イオンも減少する。したがってそれらの影響を大きく受けて、 $\kappa_{cs}$  が減少すると考えられる。一方、直流定電圧を印加した後のコンクリートの場合、養生日数に関わらず、細孔溶液中に存在する  $\text{Cl}^-$  および  $\text{Na}^+$  イオンの濃度は一定であると考えられる。したがって、イオンの種類やその濃度で決まるイオン伝導、つまり細孔溶液中に電流を通電させるチャージキャリアの差異による影響よりも、細孔構造の物理的な影響（緻密化）が大きくなった結果、 $\kappa_{cf}$  が減少したと考えられる。

#### 4.2 各コンクリートの拡散係数および formation factor

図-4 は、各コンクリートについて養生日数を変化させて試験した場合の陽極側で測定された塩化物イオン濃度の経時変化を示している。表-6 は、式(6) から求めた各コンクリートの塩化物イオン拡散係数 ( $D_{cl}$ ) である。AE-Con は、Plain-Con よりも、 $D_{cl}$  は大きい。またこのことは、養生日数に関わらず AE-Con の電気伝導度が大きくなったこととも一致している。この一つの原因として、AE-Con は、最終ブリーディング量が2倍近くと大きく、水みちの形成や骨材とマトリックス界面の水隙によるものと考えられる。

FA15 および FA30 の実験結果から、養生日数が増加すると、定常状態に達するまでの期間が増加して、定常状態における濃度の増加割合は減少している。また拡散係数も養生日数の増加に伴い減少している。これらの現象は、既に述べた AE-Con に比べて顕著であり、フライアッシュコンクリートの細孔構造や細孔溶液中の組

成の変化に密接に関係していると考えられる。

F.F. も表-6 に示した。その値は、 $10^2$  のオーダーで、フライアッシュコンクリートで大きく、また養生日数の増加によって増加している。この値は、希薄溶液中の塩化物イオン拡散係数 ( $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ) とこれまで報告されてきたコンクリートの有効塩化物イオン拡散係数 ( $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ )<sup>5)</sup> との比と同程度である。このことは、F.F. を求めることによって、コンクリートの有効拡散係数を推定することが可能であることを示唆している。したがって、フライアッシュコンクリートの F.F. が養生日数の増加で大きくなっていることから、有効拡散係数は逆に減少していると推察される。ここで有効拡散係数と

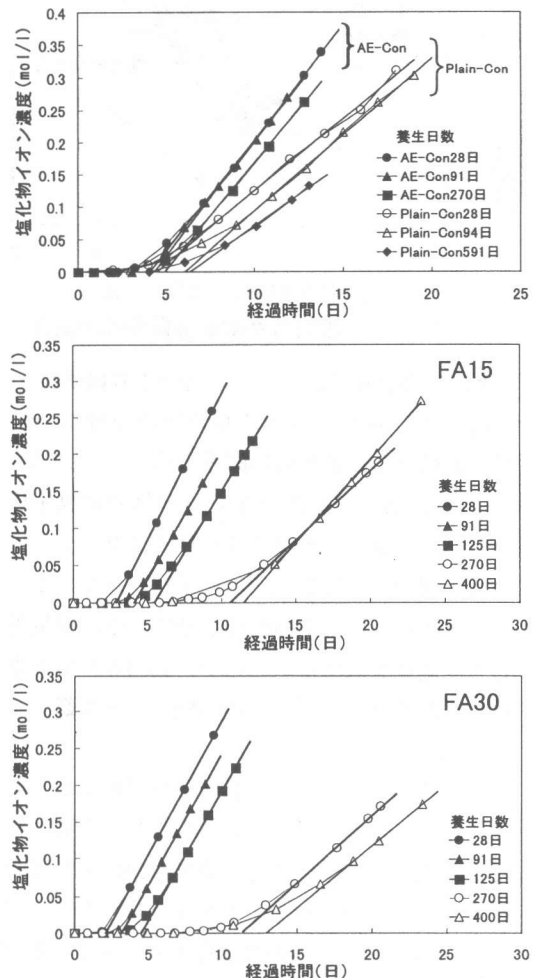


図-4 陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化

は、バルクの拡散係数（本研究で求めた  $D_{cl}$ ）を空隙比で除したものである。

### 4.3 電気伝導度と拡散係数の関係

図-5は、電気伝導度と拡散係数の関係である。フライアッシュコンクリートについては、養生日数が増加すると電気伝導度および拡散係数が減少しており、両者はよい相関を示している。またフライアッシュを混和しない場合、養生日数の増加による電気伝導度および拡散係数の減少は小さいかまたはほとんど認められない。ただし、すでに述べたように、Plain-Conの電気伝導度および拡散係数は、AE-Conよりも若干小さい。

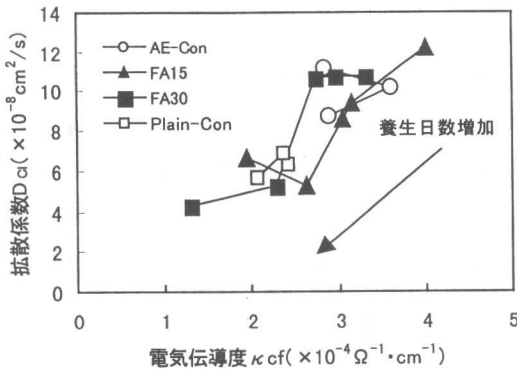


図-5 電気伝導度と拡散係数の関係

### 4.4 フライアッシュコンクリートの屈曲度

図-6に養生日数が400日の場合についての屈曲度と拡散係数の関係を示した。ただし、AE-Conは養生日数が270日の時の拡散係数を用いた。養生日数が400日ではフライアッシュのポゾラン反応はほぼ終了したと考えて、各供試体を105℃で炉乾燥させて、その質量差から空隙比を求めた。ここで、式(5)の計算に用いた各コンクリートの空隙比、 $\varepsilon$ も図-6中に示した。

屈曲度の増加に伴い、拡散係数は減少している。また、フライアッシュコンクリートにおける屈曲度は大きく、さらに置換率が大きい場合に大きいことが分かる。このように、フライアッシュコンクリートの塩化物イオン拡散係数が小さくなることを、細孔構造の物理的な指標で

ある屈曲度で評価できた。従って、式(5)からコンクリートの屈曲度を算定する妥当性が示されたが、ブリーディングの発生による初期欠陥によって、イオンの移動経路がある程度変化した可能性があることも含めて、コンクリートの細孔組織に対するキャピラリーモデルの適用性を今後更に検討していく必要がある。

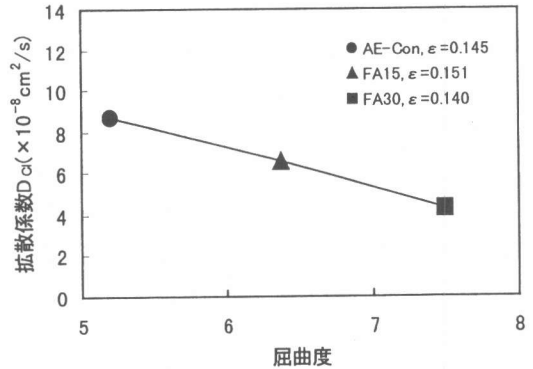


図-6 屈曲度と拡散係数の関係

## 5. まとめ

(1) フライアッシュコンクリートでは、養生日数の増加に伴い、電気伝導度および拡散係数が減少した。また、電気伝導度と拡散係数は、よい相関性を示した。

(2) コンクリートの formation factor は  $10^2$  のオーダーで、フライアッシュコンクリートで大きく、養生日数が増加すると大きくなった。

(3) 拡散係数が小さくなることを、屈曲度によって説明できた。

## 参考文献

- 1) Sugiyama, T., Bremner, T.W. and Holm, T.A.: Effect of Stress on Gas Permeability in Concrete, ACI Materials Journal, Vol.93, No.5, pp.443-450, Sep./Oct.1996
- 2) Buenfeld, N.R. and Newman, J.B.: The Permeability of Concrete in a Marine Environment, Magazine of Concrete Research, Vol.36, No.127, pp.67-80, 1984
- 3) Mitchell, K. J.: FUNDAMENTALS OF SOIL BEHAVIOR, 2nd, John Wiley & Sons, Inc., 1993
- 4) 杉山 隆文・橋本 知明・辻 幸和・橋本 親典: コンクリート中の塩分浸透性状の評価における電気的手法を用いた促進試験の適用性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.859-864, 1997
- 5) 長岡 覚・杉山 隆文・辻 幸和・橋本 親典: セメント硬化体中の塩化物イオンの電氣的泳動に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp571-576, 1997