

論文 凍結融解作用を受けたフライアッシュコンクリートの塩化物イオン浸透性

村田陽子*1・杉山隆文*2・辻幸和*3

要旨: 凍結融解作用を繰り返したフライアッシュコンクリートに対して、電気的手法を用いた塩分浸透試験を行った。フライアッシュの置換率（セメントの内割り）が増加すると、水中養生期間が28日間の場合で、塩分浸透性は大きくなった。しかし、水中養生期間を91日間確保して圧縮強度を増加させると、凍結融解作用のサイクル数に関わらず、各フライアッシュコンクリートの塩分浸透性は同程度であった。

キーワード: フライアッシュ, 凍結融解, 塩化物イオン拡散係数, 空気量調整剤, 圧縮強度

1. はじめに

凍害は、コンクリートの空隙内の水分が凍結して体積膨張を起こし、その体積増加によって空隙内の水圧が上昇し、ペースト部分の組織を徐々に破壊する現象である¹⁾。これまでの凍害に関する多くの研究では、凍結融解作用を受けたコンクリートの表面的な劣化・損傷や質量減少率から耐凍害性を評価している。また、耐凍害性の一般的な評価指標である相対動弾性係数からは、コンクリート内部の損傷の程度を間接的にしか推測できず、質量減少率や目視観察によるグレーディングとの関係も明確でない。コンクリート内部の温度や飽和度が、その表層部と同じならば、内部においてもひび割れが発生しているはずである。したがって、凍結融解作用を受けたコンクリート中の物質移動は容易になると考えられる。近年では、寒冷地において、凍結防止剤を散布するため、橋梁の床版や橋台の鉄筋腐食が懸念されている。これは、冬季期間に使用される凍結防止剤に含まれる塩分が、かぶり中を浸透して鉄筋を腐食させるためである。したがって、凍結融解作用によってかぶりが劣化・損傷している場合には、塩分が容易にかぶり中を移動することになる。

本研究は、フライアッシュの利用拡大を目指した研究の一環として^{2), 3)}、フライアッシュコン

クリートの耐凍害性を調べた。水中養生期間を変化させた供試体を、所定のサイクル数で凍結融解作用を繰り返して行ない、その後、電気的手法による塩分浸透試験を実施した。そして、コンクリート中の塩分浸透性状の定量的な指標である塩化物イオン拡散係数を求めて⁴⁾、この拡散係数から凍結融解作用を受けたフライアッシュコンクリートの塩分浸透性を評価した。なお、本研究で採用した凍結融解作用の方法は、標準的な凍結融解作用⁵⁾とは異なる。また、標準試験と同様に、実際の凍害環境との関係も不明である。したがって、本研究は、実験で使用した各コンクリートの耐凍害性に関する相対的な評価を主な目的としている。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用したフライアッシュは、JIS A 6201-1996 に適合した原粉で、その物理化学的性質を表-1に示す。また、セメントは、市販の普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³, 比表面積: 3370cm²/g)を使用した。細骨材は渡瀬川産川砂(比重: 2.63, 吸水率: 2.26%, FM: 2.80)を、粗骨材は渡瀬川産川砂利(最大寸法: 20mm, 比重: 2.64, 吸水率: 1.22%, FM: 6.51)をそれぞれ使用した。フライアッシュを混和したコンクリートは、

*1 群馬大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*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)

フライアッシュ中に含まれる未燃炭素により混和剤が吸着されるため、十分な空気量が得られない場合がある³⁾。本実験では、所要の空気量が得られるように、フライアッシュ用の空気量調整剤を使用した。使用した混和剤は、AE 減水剤と空気量調整剤であり、その主成分を表-2に示す。

2.2 供試体の作製

(1) 配合

作製した供試体の配合を表-3に示す。本試験で作製したコンクリートは、フライアッシュが無混和の普通コンクリートとフライアッシュの置換率(F/(C+F))が15および30%のフライアッシュコンクリートの合計3種類(図、表中はそれぞれ普通、FA15およびFA30と記す)である。

配合は、すべてのコンクリートの水結合材比(W/(C+F))を55%に統一して、土木学会コンクリート標準示方書〔設計編〕の良質なAE 減水剤を用いる配合を参考にした。AE 減水剤および空気量調整剤の添加量は、スランプが18±1cmおよび空気量が5±1%に近くなるように数回の試し練りから決定した。

(2) 供試体の作製

供試体は、圧縮強度用と塩分浸透試験用の2種

類である。まず、各材料をパン型強制練りミキサー(最大容量：100L)で練り混ぜた後、標準の円柱型枠(直径：10cm、高さ：20cm)に打ち込んだ。

圧縮強度試験用の供試体は、24時間経過後にキャッピングを行い、さらに24時間経過した後脱型して直ちに水中養生槽(20℃)で養生を開始した。水中養生期間は7, 28, 91日とした。

図-1は、塩分浸透試験用の供試体の作製フローである。打込みから24時間経過後脱型して、28および91日間の水中養生を行った。そして、所定の期間の水中養生を終了した円柱供試体をダイヤモンドカッターで厚さ5cmに切断し、AASHTO T-277に準拠して⁶⁾、真空デシケータ内にて供試体を一旦真空状態にした後、水に満たして供試体を飽和状態にした。デシケータからコンクリートを取り出し、1サイクルにおける凍結作用を15時間、融解作用を9時間として、サイクル数を14および25と変化させた。この間、供試体は耐寒性のプラスチック容器内にあり、凍結時は超低温フリーザー内(凍結温度：-18(±2)℃)に、融解時は容器内に水を満たして冷蔵庫内(融解温度：+4(±2)℃)に放置した。各温度の設定は、ASTM C 666-92に準拠した⁵⁾。凍結融解作用が終了した供

表-1 フライアッシュの物理化学的性質

物理的性質		化学的性質		
密度 (g/cm ³)	2.43	化学 成分 (w.t.%)	Ig.loss	2.1
			SiO ₂	54.7
Al ₂ O ₃	18.66			
FeO	15.68			
MgO	0.98			
CaO	2.77			
Na ₂ O	0.20			
K ₂ O	1.50			
全炭素量	1.85			
ブレン 比表面積 (cm ² /g)	3330			

表-2 AE 減水剤および空気量調整剤の主成分

混和剤の種類		主成分
AE 減水剤		リグニンスルホン酸化合物 ポリオール複合体
空気量 調整剤	普通用	アルキルアリルスルホン 化合物系陰イオン界面活性剤
	FA用	高アルキルカルボン酸系 陰イオン界面活性剤と 非イオン界面活性剤

表-3 コンクリートの配合

コンクリート の種類	W/(C+F) (%)	F/(C+F) (%)	s/a	単位量 (kg/m ³)					AE 減水剤 添加率 ×10 ⁻² (%)*	空気量 調整剤 添加率 ×10 ⁻² (%)*
				W	C	F	S	G		
普通	55	0	43.8	179	326	0	772	998	25	0.7
FA15		15	42.8	178	275	49	734	1025	29	4.0
FA30		30	42.8	178	227	97	734	1025	29	6.0

*セメント質量に対する割合

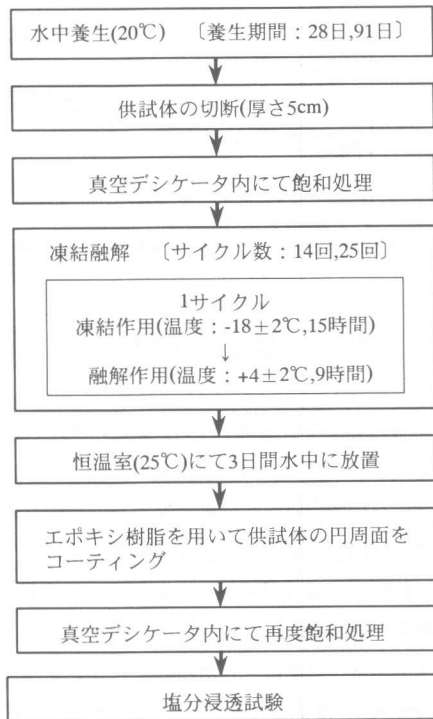


図-1 塩分浸透試験用供試体の作製フロー

試体は、常温に戻すために 25°C の恒温室内で容器に水を満たして 3 日間放置した。その後、円周面をエポキシ樹脂の塗料でコーティングして、真空デシケータ内にて再度飽和处理を行ない各ケースに 1 つの供試体を塩分浸透試験に供した。

2. 3 試験方法

(1) フレッシュ時の性状

各コンクリートのフレッシュ時の特性として、スランプ、空気量およびブリーディング量をそれぞれ JIS A 1101, JIS A 1128 および JIS A 1123 に準じて測定した。

(2) 圧縮強度試験

水中養生期間が 7, 28, 91 日の供試体に対して、JIS A 1108 に準拠して行った。

(3) 電気的手法による塩分浸透試験

実験装置の概略図を図-2 に示す^{2), 4)}。本実験では AASHTO T-277 に準じて⁶⁾、陰極側に 0.51mol/l の塩化ナトリウム水溶液を、陽極側に 0.3mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。そして、恒温恒湿室内(温度: 25°C, 湿度: 55%)で、

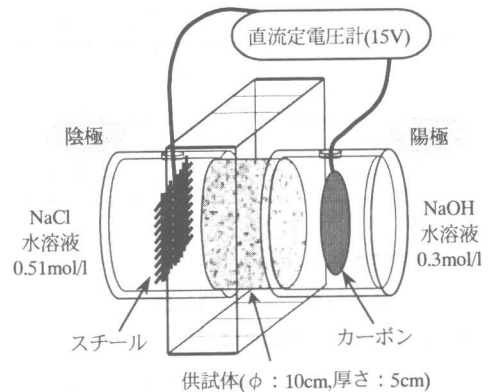


図-2 実験装置の概略図

15V の電圧を電極間に印加して、コンクリート中を陰極側から陽極側に、負電荷を持つ塩化物イオンを電氣的泳動させた。

測定項目は、主に陰極側および陽極側の塩化物イオンの経時的な濃度変化である。陽極側において塩化物イオン濃度の増加量を加算して、単位時間あたりにおける増加の割合が一定に達した状態を定常状態と判断して、その後、しばらく様子を見てから測定を終了した。なお、陰極側では塩化物イオンの濃度を一定とするために、陽極側では塩素ガスの発生を防ぐためにそれぞれの溶液は適宜交換し、溶液交換後の陽極側の濃度は、随時交換前の濃度を加算して算定した。定常状態に達した時の塩化物イオンのフラックスからネルンストープランク式を応用して塩化物イオン拡散係数を求めた。本研究では、使用した電極と溶液の接触電位を考慮した次式により塩化物イオンの拡散係数を算定した^{2), 4)}。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} F C_{Cl} \left(\frac{\Delta E - \Delta E_C}{L} \right)} J_{Cl} \quad (1)$$

ここで、

D_{Cl} : 塩化物イオン拡散係数(cm^2/s), R : 気体定数 ($8.314\text{J}/\text{mol}/\text{K}$), T : 絶対温度(K), J_{Cl} : 定常状態における塩化物イオンのフラックス($\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$), Z_{Cl} : 塩化物イオンの電荷数, F : ファラデー定数(C/mol), C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン濃度(0.51mol/l), ΔE : 電位差(15V), ΔE_C : 電極における接触電位(V), $\Delta E - \Delta E_C$: 測定電位(V)

表-4 フレッシュコンクリートの諸性状

コンクリートの種類	スランプ (cm)	空気量 (%)	最終ブリーディング量 (cm ³ /cm ²)
普通	19.0	5.9	0.19
FA15	19.0	6.2	0.18
FA30	19.5	6.4	0.15

3. 実験結果および考察

3.1 各コンクリートの諸性状

(1) フレッシュ時の性状

各コンクリートのフレッシュ時における諸性状を表-4に示す。フライアッシュコンクリートでは、フライアッシュ用の空気量調整剤を添加したために、普通コンクリートと同程度の空気量(6.0±0.5%)が得られている。また、水みちや骨材とマトリクス界面の空隙の形成によって、塩化物イオンの移動に少なからず影響を及ぼす可能性のあるブリーディング量について²⁾は、定量的な見解は得られていないものの、各コンクリートの間では大きな差がないと考えられる。

(2) 各コンクリートの圧縮強度

図-3に各コンクリートの圧縮強度と水中養生日数の関係を示す。91日間までの養生日数では、置換率15および30%のフライアッシュコンクリートの圧縮強度は、普通コンクリートに比べて小さい。しかし、28日以降からは、フライアッシュコンクリートの圧縮強度の増加は大きくなっており、91日では普通コンクリートとの差は減少している。一般に、報告されているように、フライアッシュ中に含まれるポゾランによって細孔組織の緻密化が長期にわたってなされるために、強度の発現に遅れが見られたと考えられる。また、使用した各混和剤が圧縮強度の発現性に及ぼす影響については、現在明らかでない。

3.2 凍結融解作用を受けたフライアッシュコンクリートの塩分浸透性状

(1) 陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化

図-4は、養生日数および凍結融解サイクル数別に、陽極側で測定された塩化物イオン濃度を加算した経時変化を示している。全体的に、水中養生期間が28日の場合で、91日と比べて、陽極側

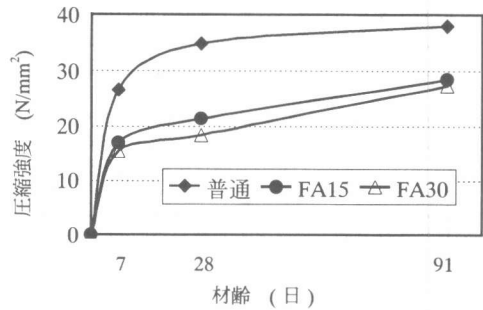


図-3 圧縮強度と材齢の関係

に浸透してくる塩化物イオンの到達時間が、試験開始から3日前後と速い。凍結融解作用を受けた場合にこの傾向はさらに顕著であり、そのために定常状態に達する時間も速くなる傾向を示している。特に、フライアッシュコンクリートでこれらの傾向が顕著である。

凍結融解作用が終了した時点でのコンクリート表面の劣化状態は、目視において、凍結融解が25サイクルのフライアッシュコンクリートで円周表面の剥離が著しかった。しかし、塩分浸透試験の実施にあたっては、その円周面をエポキシ樹脂でコーティングしており、試験に影響を与えるほど表面劣化は進行していないと判断した。逆に、エポキシ樹脂が表面のひび割れを通じて内部まで浸透することも考えられたので、表層部近くで塩化物イオンの移動は抑制されることも予想された。したがって、水中養生期間が28日の場合で塩化物イオンの浸透性が増加した理由は、主として、凍結融解作用に伴う内部に発生したひび割れによるものと思われる。

一方、水中養生期間が91日の場合、すべてのコンクリートで凍結融解作用のサイクル数が増加しても、塩化物イオンの浸透性状にあまり変化が認められない。また、水中養生期間が28日の場合ほどではないが、凍結融解作用終了時に行った各コンクリートの表面の目視観察からは剥離が認められた。しかし、表面では剥離を生じているものの、コンクリート内部の組織は比較的健全なために、塩化物イオンの浸透性状には有意な差は認められなかったと考えられる。本研究では、凍結

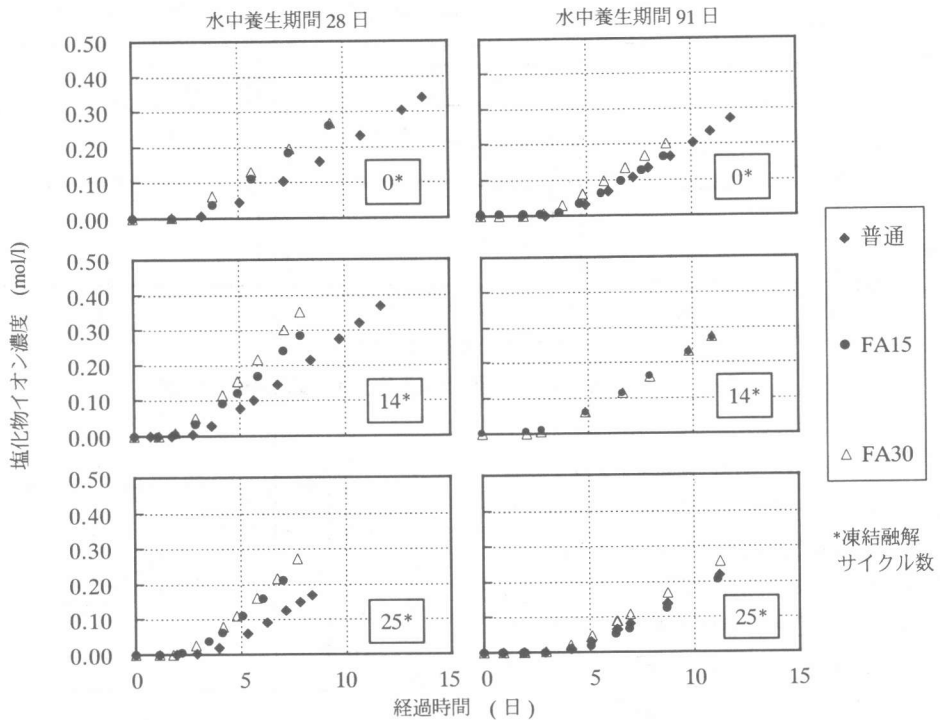


図-4 陽極側における塩化物イオン濃度の経時変化

融解作用期間におけるコンクリートの飽和度の変化についての定量的な評価が困難であると判断したために、供試体の質量減少率は測定していない。

(2) 凍結融解サイクル数と塩化物イオン拡散係数の関係

図-4において定常状態時の直線の傾きから算出したフラックスと式(1)より、各コンクリートの塩化物イオン拡散係数を算定した。図-5は、塩化物イオン拡散係数と凍結融解作用のサイクル数との関係を示す。水中養生日数が28日のコンクリートにおいて、フライアッシュを混和していない普通コンクリートでは、凍結融解のサイクル数が増加しても拡散係数の変化は小さい。

しかし、フライアッシュコンクリートは、凍結融解のサイクル数が14サイクルでは、塩化物イオン拡散係数は大きい値を示した。また、置換率が15%よりも30%のフライアッシュコンクリートで、その傾向が顕著である。しかし、凍結融解作用を25サイクルに増加させても、塩化物イオン拡散係数は比例的に増加せず、14サイクルの

場合の拡散係数とほぼ同じであった。これは、14サイクル終了時で、既にコンクリートの内部損傷が著しく、塩化物イオンの移動経路が十分に確保されたためと推察される。一方、水中養生期間を91日に増加させた場合の塩化物イオン拡散係数は、凍結融解のサイクル数に関わらず、すべてのコンクリートでほぼ同程度の値を示した。

(3) 凍結融解サイクル数別の圧縮強度と塩化物イオン拡散係数の関係

本研究で採用した凍結融解作用の方法では、28日間の水中養生の場合、一般的な普通コンクリートで耐凍害性が得られる空気量の範囲内でも、フライアッシュコンクリート中の塩分浸透に対する抵抗性は劣る結果になった。耐凍害性は気泡組織にも影響を受けるが、本研究では、このことを圧縮強度との関係から考察する。図-6は、凍結融解のサイクル数別に圧縮強度と塩化物イオン拡散係数の関係を示したグラフで、サイクル数に近似曲線を示した。凍結融解作用を受けていないフライアッシュコンクリートは、圧縮強度が小さくと

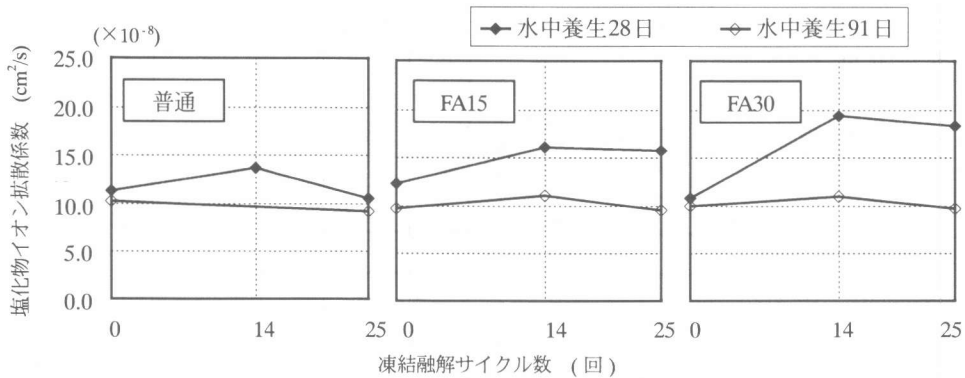


図-5 凍結融解サイクル数と塩化物イオン拡散係数の関係

も塩化物イオン拡散係数は、普通コンクリートと同程度であった。これは、フライアッシュの混入による塩分の固定化や屈曲率に関連する²⁾。

凍結融解作用を受けた各コンクリートでは、圧縮強度が増加すると拡散係数は減少している。本研究では、圧縮強度が 20N/mm^2 程度と小さいフライアッシュコンクリートの細孔組織は、まだ堅固に形成されていないため、凍結融解作用によって組織の破壊が進行したと考えられる。そして、圧縮強度が 30N/mm^2 程度に増加した場合は、凍結融解作用を受けないコンクリートと同程度の塩化物イオン拡散係数を示している。フライアッシュを用いた同様な研究⁷⁾では、優れた耐凍害性を示す要因として、空気量が 4.5% 程度且つ圧縮強度が 18N/mm^2 以上必要であると報告している。圧縮強度と空気量は負の相関関係であるが、塩化物イオン拡散係数の増加も圧縮強度である程度説明できると考えられている。したがって、本研究の範囲内で、フライアッシュ用の空気量調整剤を用いて空気泡を連行したフライアッシュコンクリートが凍結融解作用を受ける場合、水中養生期間を十分に確保して強度発現を促すことによって、塩分浸透に対する抵抗性が、凍結融解を受けない場合と同程度であることが明らかになった。

4. まとめ

(1) 普通コンクリートでは、凍結融解のサイクル数が 25 回までにおいては、水中養生期間に拘わらず、同程度の塩分浸透性であった。

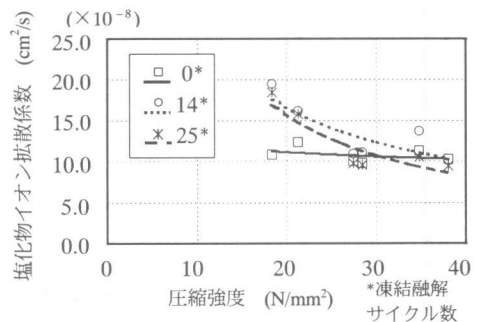


図-6 圧縮強度と塩化物イオン拡散係数の関係

(2) 6% 程度の空気量を有するフライアッシュコンクリートでも圧縮強度が小さいうちに凍結融解作用を受けると塩分浸透に対する抵抗性は低下する。

謝辞：本研究をまとめるにあたり、摩庭昌子氏(群馬大学卒業生)および橋本知明氏(同大学院生)にご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 岡田 清：コンクリートの耐久性，朝倉書店
- 2) 堀内 全・杉山 隆文・辻 幸和・橋本 親典：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.1，pp.203-208，1998
- 3) 山本 隆信・杉山 隆文・辻 幸和：フライアッシュコンクリートの空気連行性およびブリーディングに影響を及ぼす各種要因，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.2，pp.97-102，1998
- 4) 杉山 隆文・長岡 寛・辻 幸和・橋本 親典：コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電気的泳動を利用した促進試験方法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，1996
- 5) ASTM DESIGNATION:C 666-92:Standard Test Method for Resistance of Concrete Rapid Freezing and Thawing，pp.317-322
- 6) AASHTO DESIGNATION:277-831:Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete，pp.272-275
- 7) 長瀬 重義・大賀 宏行・島田 久俊：フライアッシュを混和したコンクリートの耐凍害性評価，セメント技術年報，Vol.41，pp.371-374，1987