

# 論文 セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と塩化物イオンの拡散係数

鳥居和之<sup>\*1</sup>・三好政彦<sup>\*2</sup>・笹谷輝彦<sup>\*3</sup>・川村満紀<sup>\*4</sup>

**要旨：**セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と全細孔量、蒸発性および非蒸発性水分量との相関性について調べるとともに、直流電圧下での促進試験より求めた塩化物イオンの拡散係数と比抵抗との関係について検討した。その結果、直流電圧下での促進試験より算定された塩化物イオンの拡散係数は概ね妥当であり、セメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数と比抵抗、全細孔量との関係が明らかになった。

**キーワード：**比抵抗、塩化物イオンの拡散係数、促進試験、全細孔量、非蒸発性水分量

## 1. まえがき

コンクリートの比抵抗と細孔組織の特徴との関係を詳細に調べることにより、セメントの水和反応過程や塩化物イオンの拡散係数などを推定する方法が提案されている [1]。とくに、交流インピーダンス・スペクトル分析では、周波数の値を適切に選択すれば、その特性値に水和反応過程での細孔組織や細孔溶液の組成の変化が鋭敏に反映されるので、交流インピーダンス・スペクトル分析はコンクリート物性値の新しい評価法としても注目されている [2]。一方、塩化物イオンの拡散係数は、耐久性設計や補修材料の選定にて重要な指標の一つであるが、従来の濃度拡散による方法で実験的に求めるには多くの労力と時間を必要とする。近年、急速塩化物イオン透過性試験 (AASHTO T 277) を改良した方法として、直流電圧下で拡散セル間を移動する塩化物イオンの移動度より塩化物イオンの拡散係数を算定する方法が提案されている [3]。しかし、直流電圧下での塩化物イオンの移動度に関する基礎的な研究は十分ではなく、試験条件の設定および定常状態での計算方法の妥当性についての検証がさらに必要である。

本研究は、セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と全細孔量、蒸発性および非蒸発性水分量との関係について調べるとともに、直流電圧下での塩化物イオンの促進拡散試験を実施し、比抵抗より塩化物イオンの拡散係数を推定する方法の妥当性について 2、3 の検討を行ったものである。

## 2. 実験概要

### 2. 1 使用材料および試験体の準備

本研究では、普通ポルトランドセメント (O社製、比重：3.13、ブレン値：3300cm<sup>2</sup>/g、略号：OPC) およびフライアッシュ (T火力産のJIS適合品、比重：2.28、ブレン値：3960cm<sup>2</sup>/g、略号：FA) を使用した。セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の水/結合材比は 35%、45%、55% および 65% の 4 種類であり、セメント・フライアッシュ硬化体におけるフライアッシュの容積置換率は 20% および 40% の 2 種類 (略号：FA20%、FA40%) とした。比抵抗および圧縮強度用供試体は直径 5 cm、高さ 10 cm の円柱体であり、拡散試験用供試体は直径 10 cm、高さ 20 cm の円柱体である。

\* 1 金沢大学助教授 工学部土木建設工学科、工博 (正会員)

\* 2 金沢大学大学院 工学研究科土木建設工学専攻、工修

\* 3 (株) 国土開発センター 交通技術部、工修 (正会員)

\* 4 金沢大学教授 工学部土木建設工学科、工博 (正会員)

供試体は、脱型後直ちに石灰飽和溶液（温度20℃）中で所定材令（1日、3日、7日、28日、91日および365日）まで養生した。比抵抗および塩化物イオンの拡散係数の測定では含水状態の影響が大きく現われるので、いずれの場合も真空飽水後に測定を実施した。

## 2. 2 試験方法

### (1) 比抵抗

供試体の中央部より切り出した試験体（直径5cm, 厚さ5cm）の電気抵抗を交流式電気抵抗測定器（K社製、測定条件：1KHz）で測定し、断面積と長さとの関係から比抵抗（Ωcm）を計算した。

### (2) 蒸発性および非蒸発性水分量

真空飽水供試体の粉碎試料（重量：20g）を恒温電気炉で乾燥し、蒸発性水分量（20～110℃の減量値）および非蒸発性水分量（110～1000℃の減量値）を測定した。

### (3) 細孔径分布

供試体の中心部より採取した立方体状断片（5mm程度）を凍結乾燥（-55℃で48時間）し、水銀圧入式ポロシメータ（A社、水銀と試料との接触角：135度）により細孔径分布を測定した。

### (4) 塩化物イオンの拡散係数

塩化物イオンの拡散係数は、改良型の拡散セル（容量：785ml、負極側：3%のNaCl溶液、正極側：0.3NのNaOH溶液、写真-1参照）の間の試験体に3V/cmの直流電圧を付加し、負極側から正極側のセルに移動する塩化物イオンの量より求めた。Nernst-Planckの式が適用できる初期の直線部分の傾き（塩化物イオンの移動度（Jcl））より、塩化物イオンの移動は直流電圧の電位勾配に比例し、測定期間内の濃度勾配による移動は無視できるとの仮定に基づいて、次の式より塩化物イオンの拡散係数（Dcl）を算定した〔4〕。

$$D_{cl} = \frac{RT}{Z_{cl} F C_{cl} \Delta V} J_{cl}$$

（R：気体定数、T：絶対温度、Zcl：塩化物イオンの電価、F：ファラデー定数、Ccl：拡散セルの塩化物イオン濃度、ΔV：電位勾配）

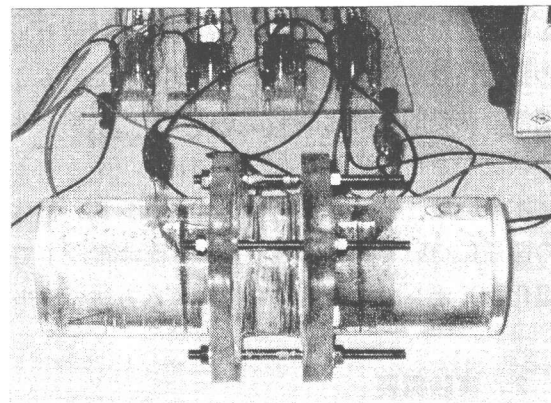
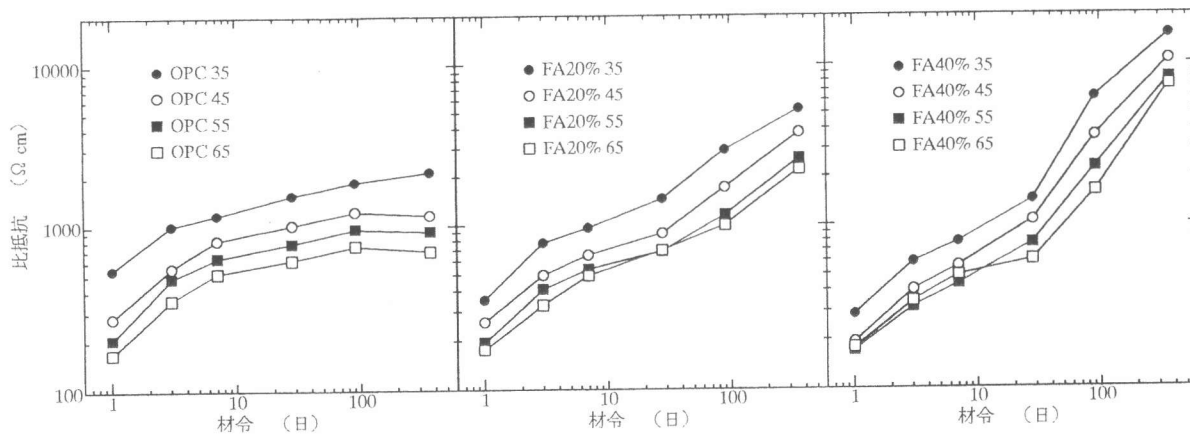


写真-1 拡散セルと計測システム

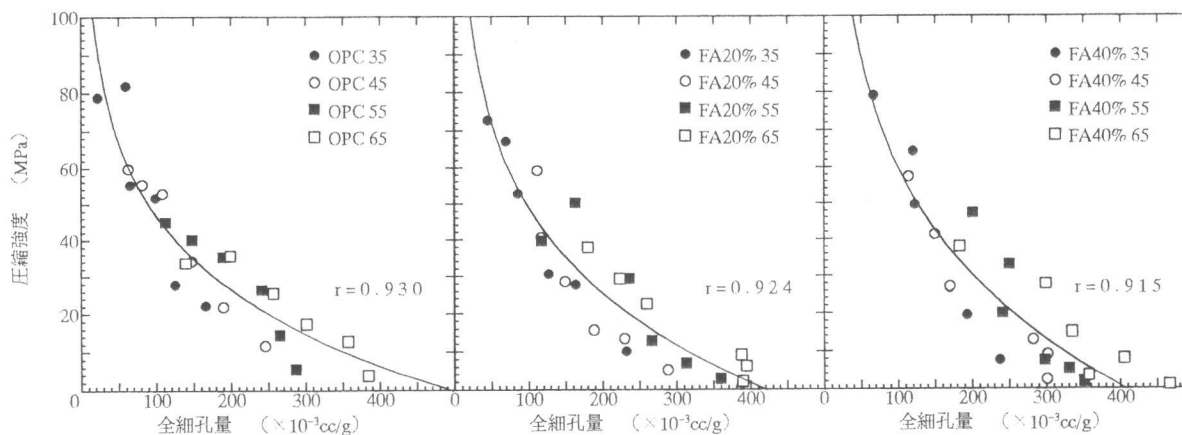
## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 比抵抗の経時変化

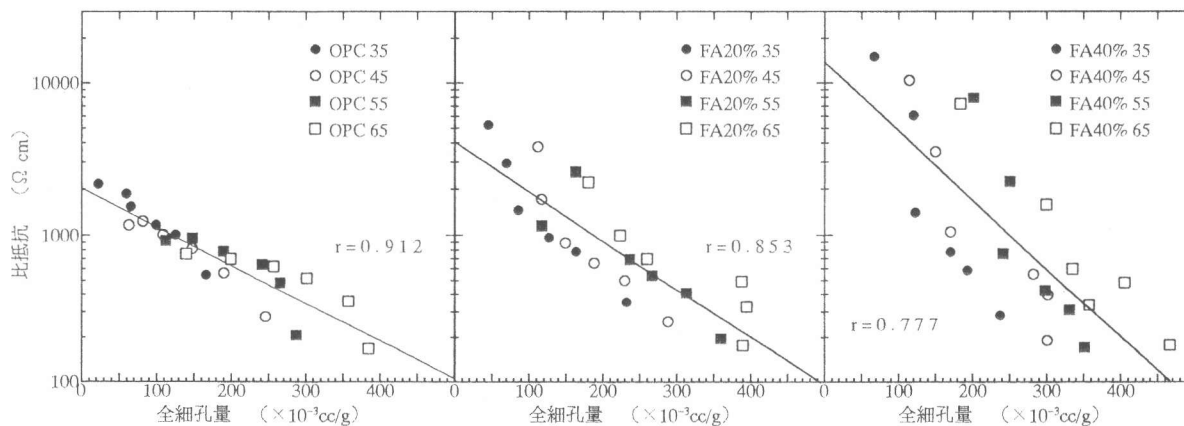
セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗の経時変化を図-1に示す。飽和セメント硬化体の比抵抗は固相と液相の比抵抗の和で示されるが、液相の電気伝導率は固相の値が無視できるほど大きいために、セメント硬化体の比抵抗は液相の占める容積率（空隙率）とその電気伝導率により決定されると考えてよい〔2〕。したがって、セメント硬化体では、セメントの水和反応過程で液相（空隙）がセメントゲルで充填されるとともに、液相の占める容積率が減少するので、図-1に示すように水/結合材比の減少およびセメントの水和度（材令）の増加とともに比抵抗が増大する。セメントの水和度は、水/結合材比が大きいものほど増加する傾向にあり、水/結合材比の小さいもの（W/C=35および45%）ではセメント粒子が水と接触する機会が限られるので、材令にともなう



図一 セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗の経時変化



図二 セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の圧縮強度と全細孔量の関係



図三 セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と全細孔量の関係

比抵抗の増加の割合が小さくなる。一方、セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗は、セメント硬化体と同様に水/結合材比の減少とともに増大するが、材令にともなう比抵抗の増加がより顕著であり、とくにFA40%ではフライアッシュのポズラン反応が進行する28日材令以後における比抵抗の増加が非常に大きい。セメント硬化体の液相成分は水酸化アルカリ ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $OH^-$ ) により構成されているが、フライアッシュは液相中の水酸化アルカリの濃度を減少させることが知られている [5]。したがって、セメント・フライアッシュ硬化体の長期材令での比抵抗の急激な増大は、組織の緻密化とともに液相の成分変化 (水酸化アルカリの濃度減少) が大きく寄与しているものと思われる。

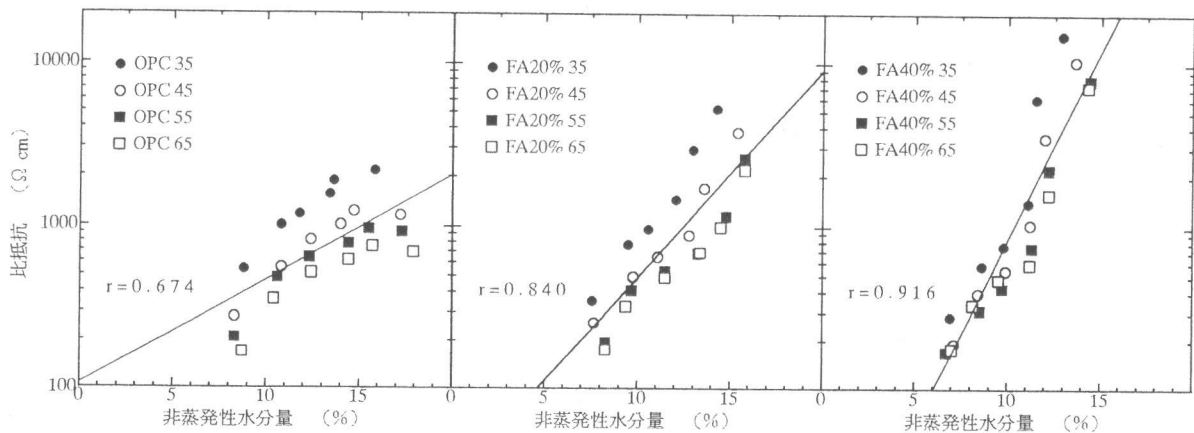


図-4 セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と非蒸発性水分量の関係

### 3. 2 比抵抗と全細孔量、非蒸発性水分量との関係

セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の圧縮強度、比抵抗と全細孔量との関係を図-2および3に示す。セメント硬化体の圧縮強度 ( $\sigma$ ) は空隙率 ( $x$ ) の指数関数式 ( $\sigma = \sigma_0 \exp^{-ax}$ ) で表現できることが知られており、強度発現のモデル式が提案されている [6]。セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の圧縮強度と全細孔量との間には、図-2に示すように良好な関係が存在し、指数関数で示される関係式はフライアッシュの添加の有無に関わらずほぼ一致する。一方、セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体 (FA20%) では、図-3に示すように比抵抗値と全細孔量との間にも同様な指数関数型の関係が存在する。しかし、セメント・フライアッシュ硬化体 (FA40%) の相関性は明確ではない。セメント・フライアッシュ硬化体では、フライアッシュの置換率が大きなものほど比抵抗と全細孔量との相関性が悪くなるが、この結果は比抵抗が圧縮強度よりも液相成分の変化により鋭敏であることを示している。

セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と非蒸発性水分量との関係を図-4に示す。非蒸発性水分量はセメントの水和生成物中の結合水の解離によるものであるので、セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体ともに、水/結合材比の増加および材令の経過とともに非蒸発性水分量は増加する。セメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗と非蒸発性水分量との間にはいずれの場合も比較的良好な相関性があるが、フライアッシュの置換率の大きなものほど相関性が高くなる。これは、フライアッシュ置換率が大きくなると、セメント量の減少とポゾラン反応の進行により硬化体中の水酸化カルシウム量が減少し、この結果、セメント・フライアッシュ硬化体では非蒸発性水分量の値に占める水酸化カルシウムの脱水反応による影響がより小さくなるためである。

### 3. 3 塩化物イオンの拡散係数と全細孔量、比抵抗との関係

直流電圧下での拡散セルの塩化物イオンの濃度変化の一例を図-5に示す。セメント硬化体内に電気泳動により侵入した塩化物イオンは、アルミン酸石灰水和物との反応により化学的に固定された後に、一定期間を経て正極側のセルに達し、この時点より拡散セル中の塩化物イオン濃度はほぼ直線的に増加するのが認められる。初期段階での各直線の傾き ( $Jcl$ ) には、水/結合材比やフライアッシュ置換率による相違が明確に現われており、Nernst-Planckの式により塩化物イオンの拡散係数が算定できるものと考えられる。しかし、塩化物イオン濃度が  $0.1 \text{ mol/l}$  を超えると、正極側のセルの塩化物イオン濃度は次第に減少し、試験体間を流れる電流値が増加する。このことは、拡散セル内の塩化物イオン濃度が一定値以上になると、アノード反応により塩素ガス、次亜塩素酸が発生することによるもので、正極側のセルの溶液のpH値が酸性側に移行することと対応している。

表-1 塩化物イオンの拡散係数と透過日数

	w/c (%)	拡散係数 (cm <sup>2</sup> /sec) [透過日数]	
		7日	28日
OPC	35	3.040 × 10 <sup>-9</sup> [13]	*
	45	7.470 × 10 <sup>-9</sup> [7]	1.040 × 10 <sup>-8</sup> [11]
	55	3.198 × 10 <sup>-8</sup> [4]	2.737 × 10 <sup>-8</sup> [6]
	65	4.663 × 10 <sup>-8</sup> [3]	3.166 × 10 <sup>-8</sup> [5]
FA20%	35	1.541 × 10 <sup>-8</sup> [7]	*
	45	4.080 × 10 <sup>-8</sup> [4]	2.445 × 10 <sup>-8</sup> [6]
	55	5.170 × 10 <sup>-8</sup> [2]	3.731 × 10 <sup>-8</sup> [5]
	65	5.486 × 10 <sup>-8</sup> [2]	4.812 × 10 <sup>-8</sup> [5]
FA40%	35	3.101 × 10 <sup>-8</sup> [4]	*
	45	6.278 × 10 <sup>-8</sup> [2]	2.977 × 10 <sup>-8</sup> [5]
	55	1.119 × 10 <sup>-7</sup> [1]	4.861 × 10 <sup>-8</sup> [3]
	65	1.713 × 10 <sup>-7</sup> [1]	5.848 × 10 <sup>-8</sup> [3]

\*: 測定期間内(2週間)に塩化物イオン透過せず

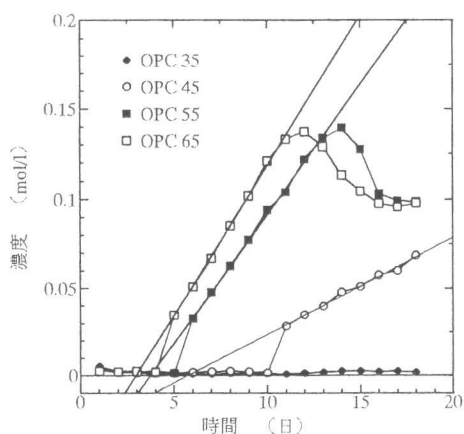


図-5 塩化物イオン濃度の変化

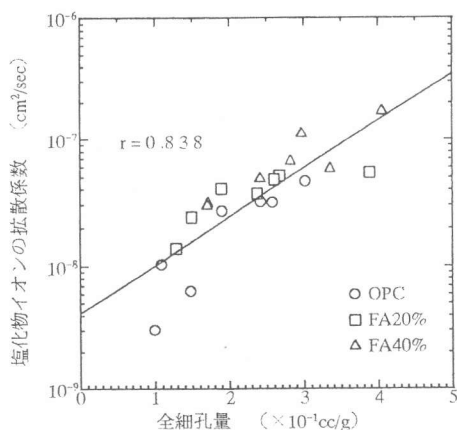


図-6 塩化物イオンの拡散係数と全細孔量

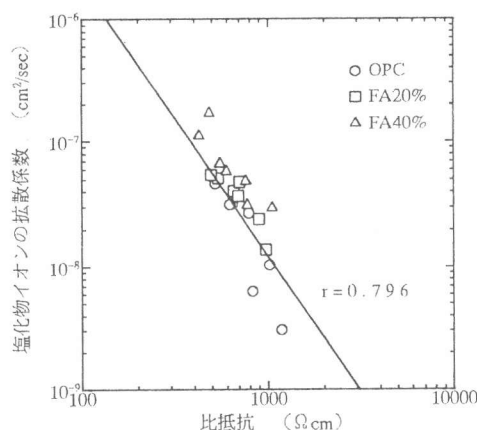


図-7 塩化物イオンの拡散係数と比抵抗

セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体(材令7日および28日)の塩化物イオンの拡散係数の計算結果を表-1に示す。計算されたセメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数の値は、 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の範囲にあり、セメント硬化体の塩化物イオンの拡散係数に関するこれまでの報告とも一致している。試験結果より、セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数は、水/結合材比およびフライアッシュ置換率が大きくなるとともに増大するのが分かる。また、水/結合材比35%の場合は、材令28日になると測定期間内(約2週間)に塩化物イオンは拡散セルを透過しておらず、高強度コンクリートに適用される小さい水/結合材比(35%)は塩化物イオンの透過・拡散の抑制にも非常に有効であることが分かる。また、材令28日までの結果からは、フライアッシュのポゾラン反応の進行による塩化物イオンの浸透抑制の効果はほとんど発揮されていないと判断できる。

セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数と全細孔量、比抵抗との関係を図-6および7に示す。塩化物イオンの拡散係数および比抵抗は、それぞれセメント硬化体内での塩化物イオン(濃度勾配下)および電子(電圧下)の移動の容易さを示すものであり、計算式にも類似性が存在する[2]。図-6および7に示すように、塩化物イオンの拡散係数と全細孔量、比抵抗の間には、それぞれ直線的な比例関係が確認できるが、両者の関係はセメント硬化体とセメント・フライアッシュ硬化体とで相違するのが認められる。

表一 2 セメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の比抵抗、圧縮強度と全細孔量、非蒸発性水分量および塩化物イオンの拡散係数との相関係数

		OPC	FA20%	FA40%
比抵抗	全細孔量	0.912	0.853	0.777
	非蒸発性水分量	0.674	0.840	0.916
	拡散係数	0.898	0.907	0.893
圧縮強度	全細孔量	0.930	0.924	0.915
	非蒸発性水分量	0.779	0.824	0.887
	拡散係数	0.810	0.772	0.948

### 3. 4 各物性値間の相関係数の比較

本研究で得られた各物性値間の相関係数の比較を表一 2 に示す。比抵抗と全細孔量、蒸発性水分量との間の相関性は、セメント硬化体において最も良好であり、フライアッシュの置換率の増加とともに両者の相関性が低くなった。一方、セメント・フライアッシュ硬化体では、比抵抗値と非蒸発性水分量との間の相関性はフライアッシュの置換率の増加とともに高くなった。

### 4. 結論

直流電圧下での塩化物イオンの移動度より塩化物イオンの拡散係数を求める方法は、幅広い水/結合材比のセメント硬化体およびセメント・フライアッシュ硬化体の塩化物イオンの拡散係数を 2 週間程度で精度良く測定できるとともに、塩化物イオンの拡散係数と全細孔量、比抵抗との間に良好な関係も確認された。比抵抗と全細孔量、蒸発性および非蒸発性水分量、塩化物イオンの拡散係数との間には明確な関係が存在することより、比較的簡単な比抵抗の測定から圧縮強度、セメントの水和度および塩化物イオンの拡散係数などが十分な精度で推定できることが明らかになった。今後、塩化物イオンの拡散係数の長期材令での結果をまとめるとともに、通常の濃度拡散セル試験および塩水浸漬試験の結果と今回の促進試験より求めた塩化物イオンの拡散係数との関係について検証する予定である。

### 参考文献

- [1] 関 博ほか：比抵抗によるコンクリートの緻密性に関する実験的一考察、土木学会論文集、No.451、pp.49-57、1992.8
- [2] Ping Gu et al. : Microstructural Characterization of Cementitious Materials : Conductivity and Impedance Method, Materials Science of Concrete 4, The American Ceramic Society, pp.201-262, 1995
- [3] Gjorv, O.E. : Important Test Methods for Evaluation of Reinforced Concrete Durability, Concrete Technology Past, Present, and Future, ACI SP-144, pp.545-574, 1994
- [4] 杉山隆文ほか：電気的手法によるコンクリートの塩化物イオン拡散係数の決定と鋼材の腐食開始時期の予測、第 2 2 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp.85-90, 1995.10
- [5] 川村満紀：アルカリ・シリカ反応のメカニズムから見た防止対策、日本コンクリート工学協会・アルカリ骨材反応のメカニズムに関する研究討論会報告, pp.25-34, 1990.9
- [6] Brown, P.W. : Porosity / Permeability Relationships, Materials Science of Concrete 2, The American Ceramic Society, pp.83-109, 1991