

論文 フライアッシュコンクリート中への塩化物イオン浸透性状に関する研究

SORN Vira^{*1}, 山田 義智^{*2}, 杉山 隆文^{*3}, 大城 武^{*4}

要旨: 本研究は、フライアッシュを細骨材の一部代替として使用するコンクリートについて、塩化物イオンの浸透性状を把握することを目的としている。ここでは、水セメント比とフライアッシュ混和量をパラメータとした試験体について、電気泳動試験および乾湿繰り返し促進試験を行い、塩化物イオンの浸透性状を把握している。これらの試験結果より見掛けの拡散係数を求め、塩化物イオンの浸透性状を評価している。

キーワード: 電気泳動試験, 乾湿繰り返し促進試験, 塩化物イオン, 見掛けの拡散係数

1. はじめに

本研究は、フライアッシュを外割り調配合したフライアッシュコンクリートについて、コンクリート中への塩化物イオンの浸透性状を実験的に明らかにすることを目的としている。ここでは、コンクリート中への塩化物イオンの浸透を促進するために、電気泳動試験および乾湿繰り返し促進試験を行った。これらの試験では、3種類の水セメント比 (W/C=65, 60, 55%) に対し、フライアッシュの混和量を0 (ベースコンクリート), 50, 75, 100kg/m³に変化させて、フライアッシュの混和量による遮塩性への効果を評価した。なお、遮塩性の効果は、上述の試験結果より求められた見掛けの拡散係数を用いて評価した。

2. 実験概要

本研究で用いたコンクリートの調配合を表-1に示す。筆者らは既にフライアッシュを多量に外割り使用 (126~244kg/m³) したコンクリートの塩分浸透性状に関する知見を得ている¹⁾。ここでは、混和量の上限値を100kg/m³とした場合の試験を行っている。この程度の混和量に対しては、汎用的なAE減水剤で調配合が可能で

ある。また、高性能AE減水剤の使用が必要となる場合でも最小量で調配合が可能であり、コストパフォーマンスでのメリットが期待される。本調配合では、水セメント比65, 60, 55をベースとし、フライアッシュ量50, 75, 100kg/m³

表-1 コンクリートの調配合

調配合区分	W/B (%)	S/a (%)	W/C (%)	W	C	FA	S*		G	混和剤		SL (cm)	Air (%)
							S1	S2		*1	*2		
							kg/m ³				× (C+F) (%)		
65-B	-	505	65	179	275	-	461	461	921	0.25	-	18±	4.5±
65-F50	55.1	48.3				50	427	427	929	0.25	-		
65-F75	51.1	44.3				75	384	384	986	0.375	-		
65-F100	47.7	43.3				100	368	368	988	0.35	-		
60-B	-	49.0	60	170	283	0	452	452	956	0.25	-	12±	4.5±
60-F50	51.1	46.6				50	415	415	969	0.25	-		
60-F75	47.5	42.6				75	374	374	1023	0.375	-		
60-F100	44.4	41.5				100	358	358	1026	-	0.70		
55-B	-	48.0	55	170	309	-	437	437	964	0.25	-	12±	4.5±
55-F50	47.4	45.6				50	401	401	975	0.25	-		
55-F75	44.3	41.1				75	355	355	1040	0.375	-		
55-F100	41.6	40.0				100	341	341	1040	-	0.70		
45-B	-	45.5	45	171	380	-	400	400	977	0.25	-	12±	4.5±

*S1: 海砂 S2: 砕砂
*1: AE減水剤 (リグニンスルホン酸化合物)
*2: 高性能AE減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系)

表-2 フライアッシュの品質

二酸化ケイ素 (%)	45.4	
水分 (%)	0.00	
強熱減量 (%)	2.10	
比重	2.19	
粉末度	45 μmふるい残分 (%)	18.9
	比表面積 (ブレン方法)(cm ² /g)	3560
フロー値比 %	97	
pH値*	12.7	

*土のpH試験方法, 土質工学会基準 (JSF T 211-1990)

- *1 琉球大学大学院 理工学研究科生産エネルギー工学専攻 工修 (正会員)
- *2 琉球大学助手 工学部環境建設工学科 博士 (工学) (正会員)
- *3 群馬大学助教授 工学部建設工学科 Ph.D. (正会員)
- *4 沖縄職業能力開発大学校校長 Ph.D. (正会員)

を細骨材の一部代替とした外割り調配合とした。

2.1 使用材料

(1) セメント：普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ，比表面積 $3280\text{cm}^2/\text{g}$ ，市販品）

(2) フライアッシュ：南屯産石炭を燃焼した際に生じたものであり，その品質を表-2に示す。このフライアッシュ（以下FAと記述する）は，JIS A6201 II種に分類される。

(3) 細骨材：海砂（新川産，比重2.63，除塩済み）と石灰石砕砂（本部産，比重2.67）を1：1の混合比率で用いた。

(4) 粗骨材：石灰石砕石（本部産，比重2.70，最大寸法20mm）

2.2 試験項目

本研究では，フライアッシュコンクリートの塩化物イオン浸透性状を把握するため，下記の試験を行っている。

(1) 圧縮強度試験

$\phi 10 \times 20\text{cm}$ の試験体3本を一組とし，標準水中養生した全種類のコンクリートについて，材齢7，28，91日に圧縮強度試験を行った。

(2) 塩化物イオン浸透試験

塩化物イオン浸透試験として，電気泳動試験，乾湿繰り返し促進試験および実環境下における暴露試験（自然暴露試験）を行っている。ここでは，電気泳動試験および乾湿繰り返し促進試験について記述する。

電気泳動試験²⁾は，恒温恒湿室（ 25°C ，湿度：55%）で行い，陰極側の塩化物イオンを試験片（ $\phi 10\text{cm}$ ，厚さ5cm）を通して陽極側へ電氣的に泳動させるため，15Vの直流定電圧を電極間に印加した。陽極側の塩化物イオン濃度を経時的に測定し，積算塩化物イオン濃度（mol/l）を計算した。

乾湿繰り返し促進試験では， $15 \times 15 \times 53\text{cm}$ の試験体を塩水槽（3%NaCl溶液， 50°C ）に4日間浸漬したのち，乾燥機内において3日間， 50°C の熱風で強制乾燥させ，さらに，1日室温にて静置する。これを1サイクルとし，所定のサイクル後にコンクリートコアを採取し，JCI-SC5法

に基づき，コンクリート中の全塩化物イオン量を分析している。ここでは，10，15および20サイクル（試験日数：各々80，120，160日）終了後の試験結果を論述する。

なお，試験体製作にはコンクリートの曲げ試験用の鋼製型枠を用い，打設面と底面を除いた他の面をアクリルゴム系塗膜にて被覆し，試験面以外からの塩化物イオンの浸透を阻止した。

3. 試験結果および考察

ここでは，圧縮強度試験および塩化物イオン浸透試験の結果および考察を記述する。

3.1 圧縮強度

材齢7，28，91日に圧縮強度試験を行い，その試験結果を図-1に示す。フライアッシュコンクリートの圧縮強度は，フライアッシュを混和しないベースコンクリートに比し，何れの材齢においても増加している。その強度増加の傾向は，55-F100を除き，フライアッシュの混和量に対応して大きくなっている。この強度増加は，フライアッシュのポゾラン反応に起因しているものと考えられる。

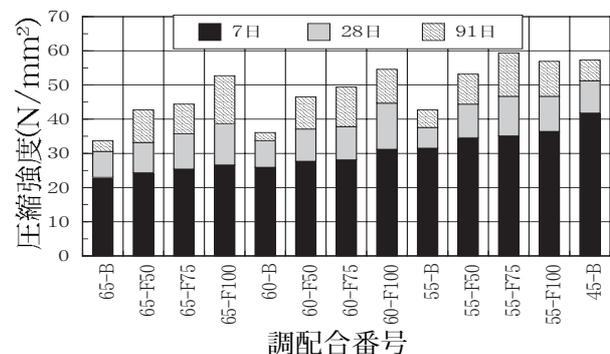


図-1 圧縮強度の発現状況

3.2 塩化物イオン浸透試験

(1) 電気泳動試験²⁾

a) 積算塩化物イオン濃度の経時変化

各調配合のコンクリートに対し，標準養生28日および91日に試験を行った場合，陽極側溶液中の積算塩化物イオン濃度の経時変化を図-2に示す。養生日数を91日に増加すると，定常状態に達する日数が増加し，また，その後の増加

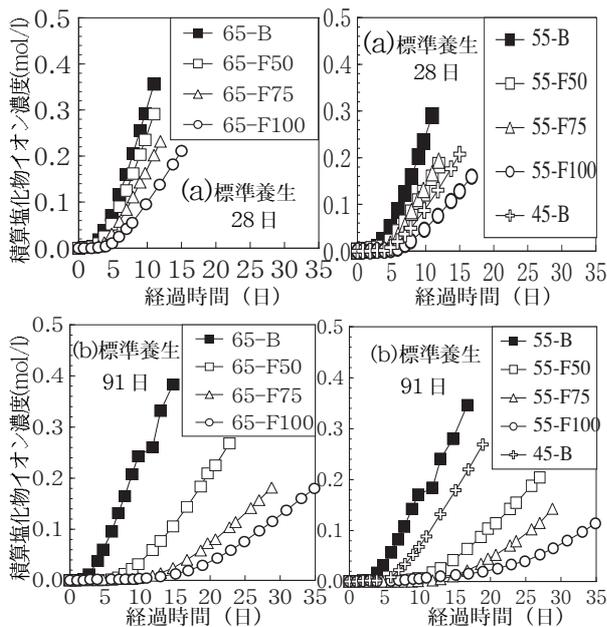


図-2 陽極側積算塩化物イオン濃度の経時変化

割合は、フライアッシュの混和量の増加に伴い著しく減少する。このことは、塩化物イオンの電気泳動が抑制されていることを示す。

b) 泳動拡散係数

コンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、定常状態に達したときのグラフの傾きからフラックス (J_{Cl}) を求め、次式により算出する。この値を泳動拡散係数と定義する。この式は、使用した電極と溶液の接触電位を考慮して、Nernst-Planck式を応用したものである。

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

ここで、 D_{Cl} : 泳動拡散係数 (cm^2/day)、 R : 気体定数 ($8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)、 T : 絶対温度 (K°)、 Z_{Cl} : 電荷数、 F : ファラデー定数 ($96500\text{C}/\text{mol}$)、 C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン濃度 ($0.00051\text{mol}/\text{cm}^3$)、 ΔE : 電位差 (V)、 ΔE_c : 測定電位差 (V)、 L : 試験体厚さ、 J_{Cl} : フラックス ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$)

各調配合のコンクリート片の試験結果を式(1)に適用して泳動拡散係数 (D_{Cl}) を求め、養生日数14, 28, 91日の計算結果を表-3に示す。

これらの結果より、フライアッシュコンクリートの泳動拡散係数は、フライアッシュの混

和量の増加に伴いベースコンクリートよりも減少している。特に、養生日数91日の場合、その傾向は顕著に表れている。このことは、フライアッシュコンクリートの細孔組織が経時的に緻密化され、遮塩性が向上していたことに起因する³⁾。

なお、泳動拡散係数の算出に際しては、塩化物イオンの固定化の影響を考慮していない。

表-3 泳動拡散係数

調配合区分	D_{Cl} (cm^2/day)		
	14 (H)	28 (H)	91 (H)
65-B	0.010	0.011	0.010
65-F50	0.008	0.009	0.005
65-F75	0.008	0.007	0.003
65-F100	0.006	0.005	0.002
60-B	0.008	0.009	0.009
60-F50	0.007	0.007	0.003
60-F75	0.006	0.006	0.003
60-F100	0.007	0.005	0.002
55-B	0.008	0.009	0.008
55-F50	0.007	0.006	0.003
55-F75	0.007	0.006	0.003
55-F100	0.010	0.004	0.002
45-B	0.005	0.006	0.006

c) 泳動拡散係数の低減率

フライアッシュコンクリートの泳動拡散係数をベースコンクリートの値で除し、その値を泳動拡散係数の低減率 (%) として定義する。その計算結果を図-3に示す。フライアッシュ混和量を同一にした場合、水セメント比の変化は、泳動拡散係数の低減率に大きく影響しない。しかし、フライアッシュ混和量を増加した場合、低減率は大きく減少し、小さな値となる。また、養生日数を増加させると、低減率はさらに小さくなり、遮塩性効果は大きくなる。ここで、泳動拡散係数の低減率とフライアッシュ量の関係は、図中の指数関係で近似される。

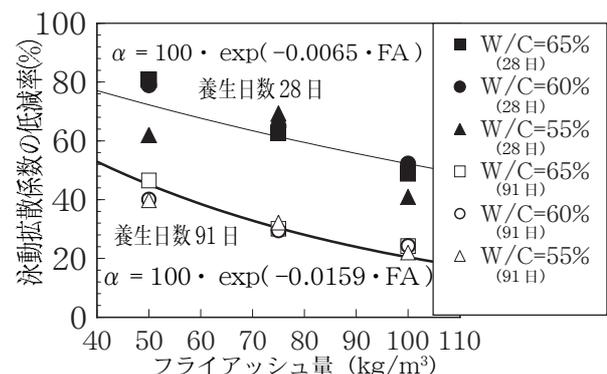


図-3 泳動拡散係数の低減率とFA量の関係

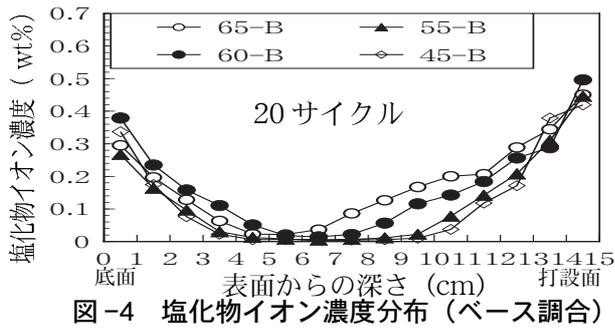


図-4 塩化物イオン濃度分布 (ベース調査)

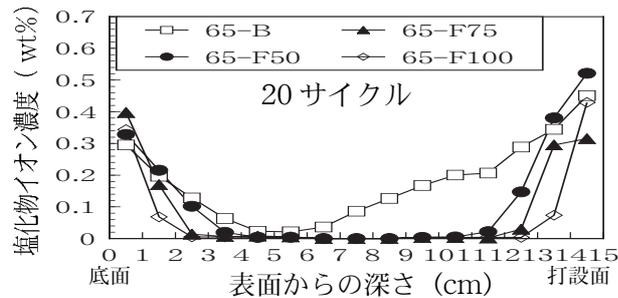


図-5 塩化物イオン濃度分布 (FA コンクリート)

(2) 乾湿繰り返し促進試験

a) 塩化物イオン濃度

4種の水セメント比のベースコンクリートについて、20サイクル終了後の塩化物イオン濃度分布（コンクリート質量に対する全塩化物イオン濃度：wt%）を図-4に示す。水セメント比、W/C=65, 60, 55, 45%に対応して塩化物イオンの浸透量が減少している。

コンクリート打設時に、打設面ではブリーディングが発生していた。この発生量は、フライアッシュ混和量が多くなるに従い少なくなる傾向が観察された。ここでは、このブリーディングで生じた水みちが原因となり、打設面の塩化物イオンの浸透量が底面側に比べて高くなっていると考えられる。

フライアッシュコンクリートの遮塩性を示す例として、水セメント比65%でフライアッシュ混和量を変化させた場合の塩化物イオン濃度分布を図-5に示す。外割り混和量が多くなるに伴い、塩化物イオン浸透量が減少し、遮塩性が向上している。特に、打設面において顕著にその差が表れている。

b) 蓄積塩化物イオン量

コンクリートの塩化物イオン濃度分布を対象に、底面および打設面から中央部までのコアコ

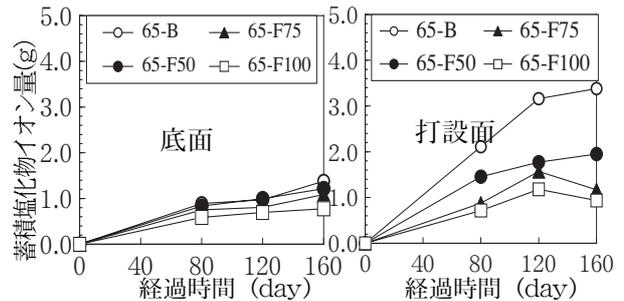


図-6 蓄積塩化物イオン量と経過時間の関係

ンクリート中に蓄積される塩化物イオン量を求め、その値を蓄積塩化物イオン量 (g) と称す。その量の経時変化を水セメント比65%について図-6に示す。経過日数の増加に伴い蓄積塩化物イオン量は増加傾向を示す。なお、フライアッシュ混和量が多くなると、蓄積塩化物イオン量は小さい値を示す。

4. 塩化物イオン拡散係数の算定⁴⁾

4.1 境界条件の設定

コンクリート中に経過時間とともに蓄積する塩化物イオン量（蓄積塩化物イオン $Q(g)$ ）は、式(2)の収束値を持つ指数関数で表わされる⁵⁾。

$$Q = \frac{I_0}{b}(1 - e^{-bt}) \quad (2)$$

ここで、 I_0 ：初期浸透塩化物イオン量 (g/day), b :低減係数(1/day), t :経過時間(day)

この蓄積塩化物イオン量 Q を時間で微分し、浸透面積 A (cm^2) で除したものが浸透塩化物イオン量 q ($g/cm^2 \cdot day$) となり、式(3)で表せる。これは塩化物イオン浸透解析の際の境界条件として用いられる。

$$q = \frac{I_0 e^{-bt}}{A} \quad (3)$$

乾湿繰り返し促進試験において、蓄積塩化物イオン量 Q の経時変化は、図-6に示すように収束値を持つ指数関数を示す。まだデータ数が少なく、十分な考察は行えないが、式(2)で近似できるものと考えられる。

本研究では、乾湿繰り返し促進試験より得られる蓄積塩化物イオン量の経時変化を式(2)で近似し、各試験体シリーズ毎に I_0, b を同定した。これらの I_0, b を式(3)に代入して浸透塩化物

イオン量 q を求め、これを塩化物イオン浸透解析の境界条件とした。

4.2. 拡散係数の同定法

塩化物イオンのコンクリート中での拡散性状を表わす拡散方程式を式(4)に示す。なお、境界条件として、浸透面においては上記の浸透塩化物イオン q を用いる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$\text{初期条件: } C|_{t=0} = 0 \quad (5)$$

$$\text{境界条件: } \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=0} = q, \quad \frac{\partial C}{\partial x}|_{x=end} = 0 \quad (6)$$

ここで、 C :コンクリート中の塩化物イオン量 (g/cm^3), x :コンクリートの表面からの深さ (cm), D :拡散係数 (cm^2/day)

試験体の拡散係数 D は、各試験体中の塩化物イオン量分布 $g(x_i, t)$ と式(4)で計算される塩化物イオン量分布 $f(x_i, t, q, D)$ の差の2乗和で示される応答関数 R (式(7))が最小となる様に修正シンプレックス法で求めた。

$$R = \sum_i^n [g(x_i, t) - f(x_i, t, q, D)]^2 \quad (7)$$

ここで、 n :実測データ数, x_i :表面からの深さ (cm), t :経過時間 (day)

4.3. 拡散係数の評価

各調配合の拡散係数および低減率を表-4に示す。ここで、拡散係数低減率 α (%)は、ベースコンクリートの拡散係数でフライアッシュコンクリートの拡散係数を除した値である。

図-7((a)(b)), 8((a)(b))には、フライアッシュ混和量を変化させた場合の水セメント比と拡散係数の関係を、底面および打設面側について15および20サイクル後の計算結果を示す。フライアッシュコンクリートの拡散係数は、ベースコンクリートより小さい値を示し、フライアッシュ混和量の増加に伴い大きく減少している。また、ベースコンクリートの打設面では、3.2節(2)a)で示した理由により塩化物イオンが浸透しやすく、拡散係数が底面に比べて大きくなっている。しかし、フライアッシュコンクリートについては、打設面と底面側に差が表れていない。

経過日数と拡散係数の関係について、試験継続期間(10, 15, 20サイクル)に関して、拡散係数の差が認められない。

図-9には、打設面側と底面側について、フライアッシュ混和量と拡散係数低減率 α の関係を示す。打設面は、フライアッシュ $50\text{kg}/\text{m}^3$ の混和で大きい低減を示し、低減率は小さく表わされている。このことより、打設面側ではフライ

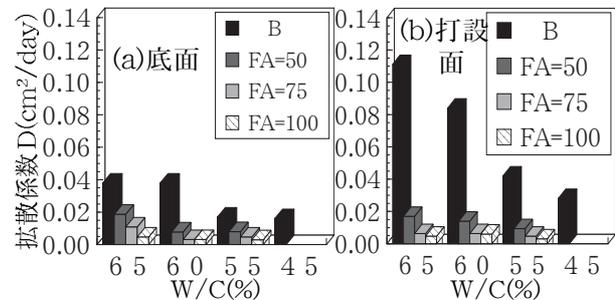


図-7 拡散係数とW/Cの関係(15サイクル)

表-4 各調合の拡散係数

調合番号	拡散係数 D (cm^2/day)						拡散係数低減率 α (%)					
	打設面側			底面側			打設面側			底面側		
	10サイクル	15サイクル	20サイクル	10サイクル	15サイクル	20サイクル	10サイクル	15サイクル	20サイクル	10サイクル	15サイクル	20サイクル
65-B	0.123	0.111	0.098	0.039	0.038	0.027						
60-B	0.058	0.084	0.066	0.039	0.038	0.033						
55-B	0.044	0.042	0.027	0.014	0.017	0.016						
45-B	0.036	0.028	0.025	0.025	0.016	0.014						
65-F 50	0.020	0.017	0.013	0.017	0.019	0.014	16.5	15.3	13.2	44.1	49.3	52.1
65-F 75	0.008	0.006	0.013	0.006	0.011	0.006	6.4	5.6	12.7	16.0	28.8	23.1
65-F 100	0.005	0.005	0.003	0.006	0.005	0.003	3.8	4.2	3.2	16.2	12.4	11.5
60-F 50	0.020	0.014	0.011	0.019	0.008	0.008	35.0	16.6	16.7	48.0	20.6	23.7
60-F 75	0.006	0.006	0.009	0.009	0.003	0.003	10.9	7.5	14.2	23.9	8.2	9.5
60-F 100	0.005	0.006	0.006	0.005	0.003	0.003	8.6	7.1	9.1	12.8	8.2	9.1
55-F 50	0.011	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	24.9	22.2	34.7	57.1	47.1	50.0
55-F 75	0.009	0.005	0.003	0.005	0.005	0.003	21.4	10.7	11.5	35.7	27.3	19.4
55-F 100	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.002	6.8	7.4	11.5	35.7	17.4	12.5

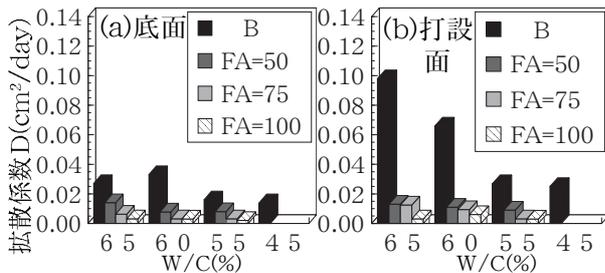


図-8 拡散係数とW/Cの関係 (20サイクル)

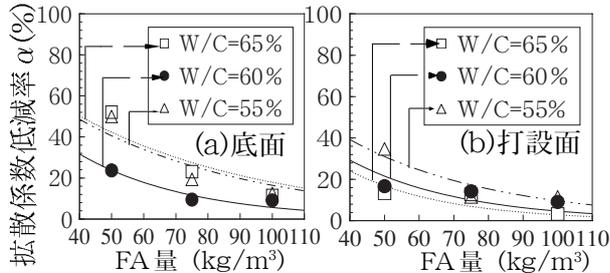


図-9 拡散係数の低減率とFA量の関係 (20サイクル)

アッシュにより拡散係数が大幅に減少し、底面側の値と差が小さくなる。このことは、フライアッシュによる遮塩性の向上を示している。また、コンクリート打設方向の影響による拡散係数の違いを緩和する効果がある。

図-3および図-9に示している拡散係数の低減率は、フライアッシュ混和量が増加するに従って減少している。

4. まとめ

本研究では、フライアッシュを外割り調配合したフライアッシュコンクリートの遮塩性について検討を行った。以下に、本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) フライアッシュコンクリートの圧縮強度は、ベースコンクリートに対して、何れの材齢においても強度が増加している。その増加傾向は、フライアッシュの混和量が多いほど大きい。
- (2) 電気泳動試験より求めた塩化物イオン泳動見掛けの拡散係数は、養生日数が長くなるほど、また、フライアッシュの混和量が多くなるほど大幅に減少する。
- (3) 乾湿繰り返し促進試験結果より、水セメント比を小さくすることおよびフライアッシュの混和量を増加することが遮塩性の向

上に著しく影響することが解明された。また、打設面は底面側に比べて塩化物イオンの浸透量が多いことも明かになった。さらに、フライアッシュの混和がその差を少なくする効果もあることが示された。

- (4) 電気泳動試験および乾湿繰り返し促進試験より得られた見掛けの拡散係数を評価することによって、フライアッシュによるコンクリートの遮塩性の向上効果を精度よく解明することが可能である。

今後、サイクル数を増やしてデータの蓄積をはかり、塩化物イオンの浸透性状の解明の精度を高める必要がある。また、自然暴露試験結果との比較検討も課題である。

謝辞：本研究は、沖縄電力株式会社との共同研究として、多くの関係者の協力のもとで行われている。ここに記して感謝の意を表わします。

参考文献

- 1) SORN VIRAほか：フライアッシュを多量使用したコンクリート中への塩化物イオン浸透性状，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22, No.1, pp.139-144, 2000
- 2) 杉山隆文ほか：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氣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, No.1, pp.981-987, 1996
- 3) 鳥居和之ほか：セメント硬化体イオン透過性に及ぼすフライアッシュの影響，セメント・コンクリート論文集，No.51, pp.126-131, 1997.12
- 4) 山田義智ほか：塩害環境下におけるコンクリート中への塩化物イオンの浸透に関する解析的研究，日本建築学会構造系論文集，第501号，pp.13-18, 1997.11
- 5) 谷川伸ほか：厳しい塩害環境下での鉄筋コンクリート構造物の耐久性に関する研究，日本建築学会構造系論文集，第487号，pp.11-19, 1996.9