

論文 フライアッシュコンクリートの塩分浸透性に関する実験的考察

鈴木 健太*1・杉山 隆文*2・川北 昌宏*3・志村 和紀*4

要旨: JIS II 種灰を用いたフライアッシュコンクリートの塩分浸透性を6年半の室内塩水浸せき試験から調べた。また、JIS III 種灰で作製したフライアッシュコンクリートを用いた護岸コンクリート構造物からコアを抜き、同様に塩分浸透性を調査した。実験では各供試体の全塩化物イオン濃度分布を求めた。また、電子線マイクロアナライザ (EPMA) から得られた特性 X 線強度分布曲線を解析した。塩分浸透に対するフライアッシュの効果を確認し、EPMA から予測した塩分浸透性は実験結果と比較的良く一致することがわかった。

キーワード: フライアッシュ, 護岸コンクリート構造物, 塩化物イオン, EPMA, 特性 X 線強度分布

1. はじめに

フライアッシュは、石炭火力発電等の副産物であり、年々その生産量は増加傾向にある。最終処分場の許容量の逼迫などから、その有効利用策についての注目は高まっている。フライアッシュを有効利用することは、環境対策としても有効であると考えられる。フライアッシュをコンクリートに導入することによる、フレッシュ性状や硬化性状の改善が示されている。フライアッシュコンクリートの塩分浸透性についても、室内試験や自然環境下での暴露実験からその効果が報告されている。しかし、フライアッシュの品質や配合条件などでその性状も変化することが予想される。また、塩分浸透性に関しては、見かけの拡散係数の定式化までには至っていないのが現状である。今後もデータの蓄積が必要である¹⁻⁵⁾。

本研究は、フライアッシュコンクリートの配合と塩分浸透抵抗性の関係を調べることで、実際の構造物におけるフライアッシュの利用を促すことを目的としている。JIS A6201 において II 種および III 種に分類されるフライアッシュを導入したコンクリートの長期的な塩分浸透抵抗性を、室内塩水浸せき試験、および温暖地域の護岸用鉄筋コンクリート構造物から採取したコアサンプルから調べた。また、両サンプルについて EPMA による分析を行い、その結果得られる特性 X 線強度の行列データを解析し、直接塩化物イオン濃度分布を予測することを試みた。EPMA は、「JSCE G574-2005 EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法 (案)」⁶⁾を参考に測定を行った。

2. 実験方法

2.1 室内塩水浸せき試験

(1) 配合・養生・浸せき試験^{1, 2, 4)}

室内塩水浸せき試験において使用した供試体の配合

およびフライアッシュの品質を表-1, 表-3 に示す。水結合材 (セメント+フライアッシュ) 比を 45%, 55%と 2 水準とした。フライアッシュは、セメントの内割りで 15%または 30%になるように配合した。比較のために、同じ水結合材比の普通コンクリートを作製した。

室内塩水浸せき試験前の養生は、2 種類の方法によって行った。すなわち、標準的な 28 日間の水中養生だけを行ったケースと実際の建設を想定して水中養生期間を半分の 14 日間として、その後 28 日間の気中養生を行ったケースである。水中養生だけのケースを w シリーズ、気中養生を含めたケースを d シリーズ、と区別する。

供試体は 100mm×100mm×400mm の角柱である。コンクリートを打込み後 24 時間で型枠を取り外し、各養生を行った。養生後は、塩水浸せき試験における浸透面 (打込み面) のレイタンスを除去して、この処理面を除く側面と底面にエポキシ系樹脂でコーティングして、浸透面以外からの浸透を防止した。

表-1 室内塩水浸せき試験のフライアッシュの品質

		JIS II 種
SiO ₂ (%)		54.7
強熱減量 (%)		2.1
密度 (g/cm ³)		2.43
比表面積 (g/cm ²)		3330
フロー値比 (%)		95以上
活性度指数 (%)	28日養生	80以上
	96日養生	90以上

表-2 実構造物のフライアッシュの品質

		JIS III 種
種類	ワンボ炭	
強熱減量 (%)	2.2	
密度 (g/cm ³)	2.2	
MB量	1.12	

*1 北海道大学 工学部工学研究科 環境創生工学専攻 修士1年 (会員)

*2 北海道大学 工学部工学研究科 環境創生工学専攻 教授 Ph.D. (正会員)

*3 北海道大学 工学部工学研究科 環境創生工学専攻 修士2年

*4 北海道大学 工学部工学研究科 環境創生工学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

表-3 室内塩水浸せき試験のコンクリート配合¹⁾

配合	W/(C+F) (%)	F/(F+C) (%)	単位量 (kg/m ³)					(C+F) × (%)		空気量 (%)	スランプ (cm)	圧縮強度 (N/mm ²)	
			W	C	F	S	G	混和剤	空気量調整剤			28日水中養生	91日水中養生
N45	45	0	153	339	0	884	1116	1.5		3.4	8	62.1	65.5
N55	55		165	300				1.4		5.8	12	40.9	53.1
FA4515	45	15	149	281	50			1.5	0.02	6.3	9	49.7	58.5
FA4530	45	30	145	226	97			1.2	0.015	4.9	9	43.8	56.5
FA5515	55	15	161	250	44			1	0.01	4.1	8	40.7	53.4
FA5530	55	30	158	201	86			0.7	0.01	4.7	8	36.2	47.7

表-4 実構造物のコンクリート配合⁵⁾

配合	W/C (%)	W/(C+F) (%)	単位量 (kg/m ³)					(C+F) × (%)		圧縮強度 (N/mm ²)
			W	C	F	S	G	混和剤	実構造物コア	
B0-0P	56	56	169	302	0	860	979	0.4	32.8	
F1-60P	70	56.3	172	245	60	852	955	0.4	46.3	
F2-80P	59	46.7	175	295	80	688	1052	0.6	51.8	

室内塩水浸せき試験では、上記の方法で浸透面だけが3%の塩水に暴露されるようにした。試験は恒温室内(20℃±2℃)で行い、塩水は適宜新しい溶液と交換した。本研究では、浸せき期間が6年半の結果を報告する。

(2) EPMA

浸せき開始後6年半経過した供試体について、その浸透方向の深さが80mm、幅が70mm、厚さが12mmになるようにコンクリート片にカットし、EPMA試験を実施した。EPMAは、dシリーズの供試体について実施した。

EPMAは、JSCE G574-2005を参考に測定条件を設定した。また、本研究では、乾式のカッタで平滑になるようにカットすることで直接測定面の仕上げも兼ねていると考えて鏡面研磨の省略を試みた。その後、真空デシケータ内での乾燥を行い、十分な真空度が得られたあとに炭素蒸着を実施した。

(3) 電位差滴定試験

EPMA試験が終了したコンクリート片を塩化物イオンの浸透方向へ深さ約10mmごとにスライスに切り分けて、スライスごとの全塩化物イオン量をJCI-SC4に基づいて計測した。

(4) 見かけの拡散係数

全塩化物イオン濃度分布からFickの第2法則の解による式に当てはめて、表面塩化物イオン濃度(kg/m³)と見かけの拡散係数(cm²/s)を逆解析により求めた。

2.2 実構造物からのコア採取

(1) 配合・環境条件⁵⁾

使用したフライアッシュの品質を表-2に示す。このフライアッシュを用いて、実機プラントによる施工性の確認などのために、繰返し試練りを実施し、実際の護岸用鉄筋コンクリート構造物の配合を決定した。その配合を表-4に示す。試験研究も頭頭にあつたため、フライアッシュを混和していない普通コンクリート、フライアッシュをセメントの内割りまたは細骨材の代替の2ケースで

配合したフライアッシュコンクリートの合計3種類のコンクリートを用いて、同じ護岸帯に間隔をあけて、それぞれのコンクリートを打ち込んでいる。

本研究においては材齢6年9ヶ月の時点で、コアを採取した。また、採取位置は同一の実構造物において既往の研究⁵⁾と同様の干潮面から約1.5mの上部の位置とした。

(2) EPMA

構造物から採取した円柱コアを浸透方向へ80mm、幅が70mm、厚さが10mmになるようにコンクリート片に加工した。分析面は乾式カッタで行い、炭素蒸着まで真空乾燥を行った。

(3) 電位差滴定試験

EPMA試験が終了したコンクリート片を室内塩水浸せき試験と同じように、厚さ10mmごとのスライスに切り分けて、スライスごとの全塩化物イオン量をJCI-SC4に基づいた電位差滴定法により測定した。

3. 実験結果

3.1 EPMAの結果

室内塩水浸せき試験を行った供試体のEPMAの結果を図-1、図-2に示す。実構造物におけるEPMAの結果を図-3に示す。

3.2 全塩化物イオン濃度分布

室内塩水浸せき試験に対する電位差滴定試験による浸透分布の結果を図-4、図-5に示す。また、実構造物のコアに対する電位差滴定試験の結果を図-6に示す。

全塩化物イオン濃度分布とEPMAから求めた面分析結果は比較的よく一致している。面分析結果の画像からは、特に塩素の浸透深さが測定できるので、電位差滴定試験で塩化物イオン濃度が0となる位置と比べると、よく一致していることが、この画像から判断できる。

4. 実験結果の考察

4.1 室内塩水浸せき試験

(1) 配合および養生による塩分浸透分布の相違

図-4、図-5 からフライアッシュの導入は、コンクリート中の全塩化物イオン量自体というよりは、むしろ塩化物イオンの浸透深さ(全塩化物イオン濃度が 0 になる深さ)を小さくする影響をあたえていることが確認された。塩水浸せき開始時点ではその塩分浸透抵抗性は確認できないが、長期的にみてフライアッシュコンクリートにおける塩分浸透に対する抵抗性は徐々に向上する。また、一般にフライアッシュコンクリートは、潜在的な性能を発揮するまでに、普通コンクリートに比べて長い養生期間を必要とする。浸せき開始後の比較的初期の期間に浸透した塩化物イオンは、経時的に内部へ拡散するが、この移動に対する抵抗が増大することが推察される。また、W/B=45%のコンクリートにおいては、w シリーズの方が d シリーズに比べて塩化物イオン濃度が大きくなるという傾向が認められたが、これに関しては水結合材比の違いによる初期水和反応速度の相違やポズラン活性の相違などが考えられ、今後多面的な考察が必要である。

(2) 見かけの拡散係数の経時的变化

同一の供試体を用いた塩水浸せき試験期間が 365 日の全塩化物イオン浸透分布が既往の研究¹⁾において計測されている。そこで、本研究と既往の研究から得られた見かけの拡散係数を用いて、試験期間の影響を調べた。その結果を図-7、図-8 に示す。見かけの拡散係数は、経時的に減少していることが分かる。FA5530w において見かけの拡散係数の変化は小さいが、これは今回サンプリングしたコンクリート片で、粗骨材が表面付近に多く存在しており、フィッティング曲線に影響を及ぼしたためと考えられる。見かけの拡散係数が経時的に減少する理由については、現象論または見かけの拡散係数の算定方法の両面からの考察が今後必要であると考えられる。

4.2 実構造物

(1) 配合による塩分浸透分布の相違

実構造物では、フライアッシュの導入効果が明確に現れている。すなわち、フライアッシュを 80kg/m³ 用いたコンクリート (F2-80P) において、塩化物イオンの浸透は著しく抑制されており、6 年 9 ヶ月の間塩害環境下にあったにも関わらずその浸透深さは 30 mm 以下であった。表層付近に存在している塩化物イオンが内部へと拡散していかないことから塩分浸透抵抗性の向上が確認できる。また、フライアッシュを 60kg/m³ 用いたコンクリート (F1-60P) においても普通コンクリート (B0-0P) と比較して、塩化物イオンの浸透抵抗性は向上している。水セメント比は普通コンクリートの 56% に対して 70% と大きい。しかし、塩化物イオン浸透抵抗性は増大して

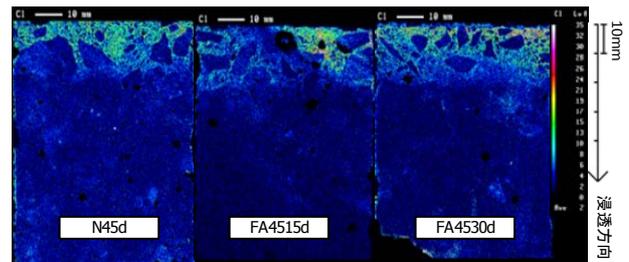


図-1 EPMA (W/B=45%)

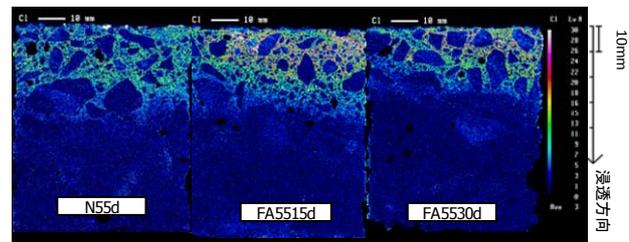


図-2 EPMA (W/B=55%)

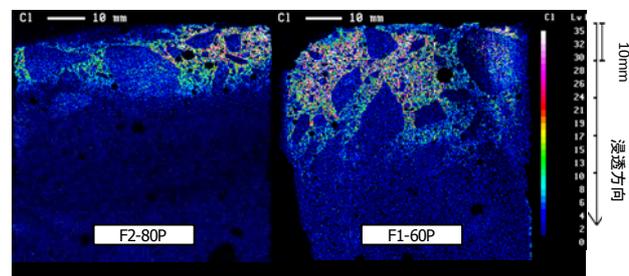


図-3 EPMA (実構造物)

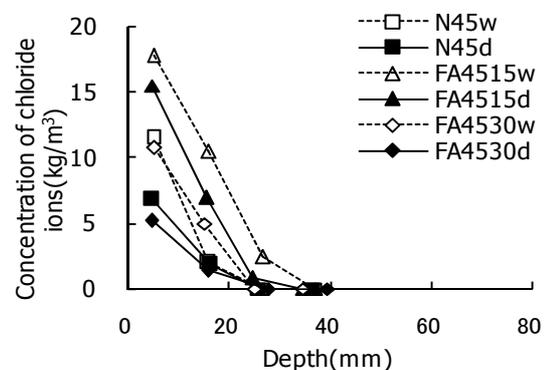


図-4 塩化物イオン濃度分布 (W/B=45%)

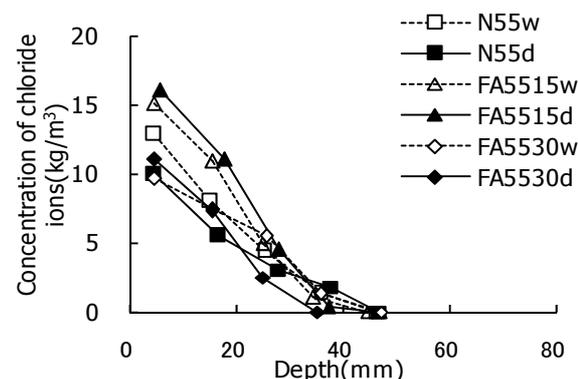


図-5 塩化物イオン濃度分布 (W/B=55%)

おり、フライアッシュをセメントの一部に置換した場合においても塩分浸透抵抗性が向上することが確認された。また、B0-0P, F1-60P において表層付近の塩化物イオン濃度が F2-80P に比べて相対的に低くなるのは、塩分浸透抵抗性が小さく、表層の塩化物イオンが内部まで拡散しているためと考えられる。その傾向は B0-0P の方が F1-60P に比べて顕著である。

5 特性 X 線強度分布による浸透予測

5.1 EPMA の数値データ

EPMA 試験から、塩化物イオンを示す特性 X 線の強度分布の行列データを得ることができる。このデータを利用して、塩化物イオン濃度分布を推定する試みが行われている⁷⁾。本研究は、コンクリートを対象にこの推定を実施した。塩化物イオン濃度は、コンクリート単位体積あたりの質量で表現されることから、骨材を含めた平均的な X 線強度として、データを取り扱うこととした。

取得した行列データは、浸透深さの方向に対しては列が、サンプルの幅に対しては行がそれぞれ対応し、行列のデータ数は 420 行×480 列からなる。ピクセルサイズは、実際のサンプルのうち 0.166mm×0.166mm に相当する。本研究においては同一の列に存在する全ピクセルの平均値をとり、その列の特性 X 線強度と仮定した。そのデータから見かけの拡散係数を逆分析によって求めて、塩化物イオン濃度分布を推定することを試みた。

5.2 特性 X 線強度分布の補正方法

本研究における補正方法の概略を図-9 に示す。電子線の照射が開始される端の位置と、コンクリート片がセットされる端の位置は必ずしも一致するとは限らない。測定位置から徐々に増加して、1 次ピークが現われた位置が、実際の浸透開始位置と仮定した。つまり、特性 X 線強度の平均が最も大きくなった列を、コンクリート片の浸透開始位置の端点として EPMA の分析の原点とした。また、EPMA の画像データ、電位差滴定法の結果などから明らかに塩分が浸透していないとわかる位置からも塩化物イオンを示す特性 X 線は発生している。この特性 X 線強度の値をバックグラウンド値として、全体の X 線強度からこの値を差し引いた。具体的には、図の曲線の変曲点にあたる部分の X 線強度をバックグラウンド値と定め、その点より深い部分の X 線強度を 0 とした。これらの補正はすべての供試体について行った。また、B0-0P のように第 1 層の塩化物イオン濃度が第 2 層目のそれを下回るケースもあるが、深さ方向に連続的に X 線強度の値をとると、ごく表層にピークの値があらわれることから、今回はすべての供試体において最大値の部分を中心とした。

また、EPMA の分析面が厳密な長方形平面であるのに対

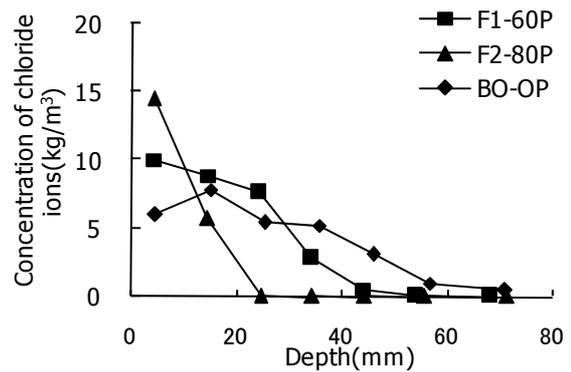


図-6 塩化物イオン濃度分布 (実構造物)

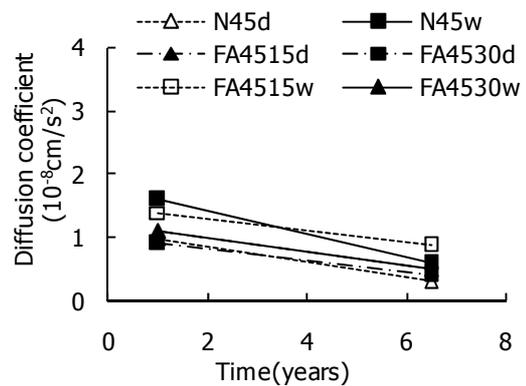


図-7 見かけの拡散係数 (W/B=45%)

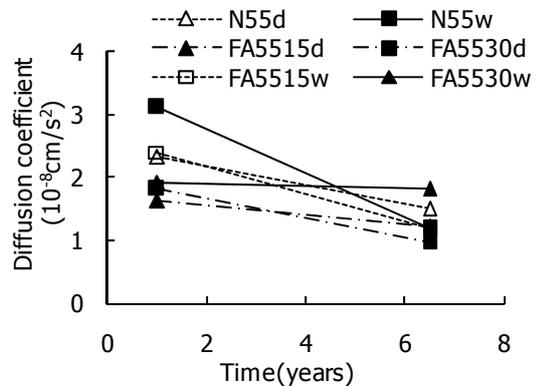


図-8 見かけの拡散係数 (W/B=55%)

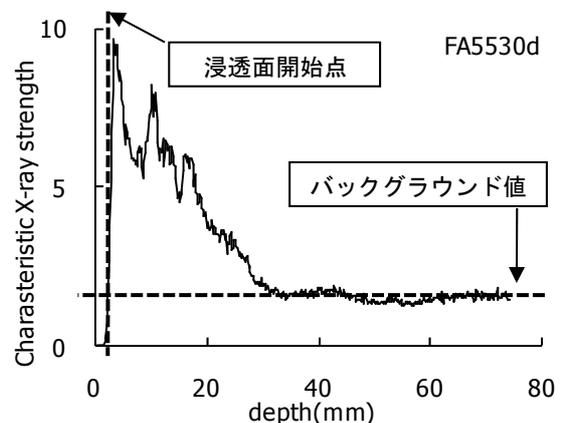


図-9 特性 X 線強度の補正

してサンプルの形状は必ずしもそれと一致しておらず、分析面のふちの部分においては電子線がコンクリートに当たらずにX線強度が0となる部分が存在する。サンプル形状によるこのような「欠け」については、画像データから得られる情報をもとに分析の対象から除外した。

5.3 検量線の算出

電位差滴定試験から得られる全塩化物イオン濃度と特性X線強度の関係から検量線を算出した。電位差滴定試験の結果は、浸透方向に対して各層のスライス片における平均的な濃度である。そこで、特性X線強度も該当する各スライス片の幅の平均値として求めた。このようにして求めた、全塩化物イオン濃度と特性X線強度との相関を図-10に示す。

塩化物イオンは、セメントペースト部に存在し骨材には存在しない。したがって、各層における骨材の分布割合が、検量線の精度に影響を及ぼすと思われる。

5.4 塩化物イオンの浸透予測

(1) 見かけの拡散係数の導出

補正した特性X線強度分布曲線が、浸透深さ方向に得られるので、この曲線に対して、Fickの第2法則の解を用いて回帰分析から見かけの拡散係数 ($D_{ap-EPMA}$) を計算する。

塩化物イオンの浸透予測には、表面塩化物イオン濃度 (c_0) が必要である。X線強度分布曲線から求められる回帰曲線から $x=0$ における特性X線強度 (x_0) を求め、この値を、図-10の検量線に代入 ($c_0=1.263x_0+1.600$) して、表面塩化物イオン濃度を計算した。

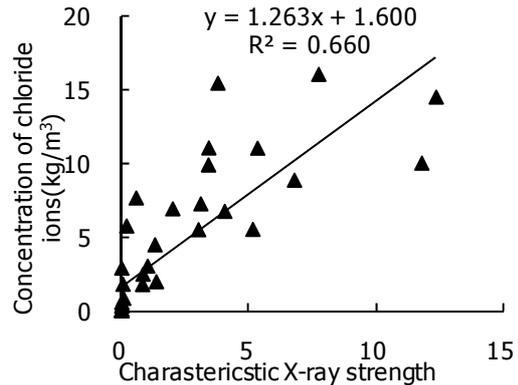


図-10 X線強度と全塩化物イオン濃度の検量線

(2) 予測結果の比較

室内塩水浸せき試験における予測結果を実験値（電位差滴定試験）と比較して、図-11に示す。FA4515dを除いて、比較的良く一致している。特に、浸透深さはよく推定されている。ここで、FA4515dにおいて大きく予測と実測が離れるという結果となった。FA4515dについては中央の部分が暗くなっていることが画像データより分かる。これは、EPMAの観察面の凹凸によるもので、カットの際に生じたと推察される。それに加えてFA4515dは上部中央に大きな空隙が存在し、分析対象から排除しない限りその部位の特性X線強度はすべて0になる。よって、FA4515dについては、該当部分を分析の対象から排除した結果も示した (Modified)。つまり、特性X線強度データの行列の範囲を限定して行った。その結果、

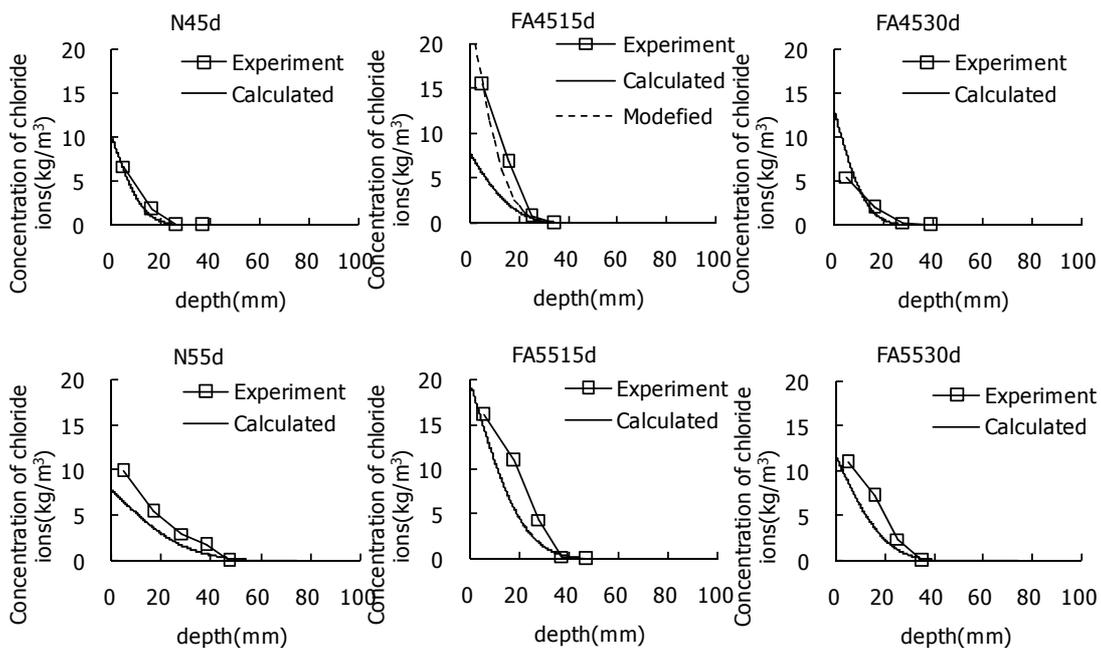


図-11 室内塩水浸せき試験におけるX線強度分布を用いた塩分浸透分布予測

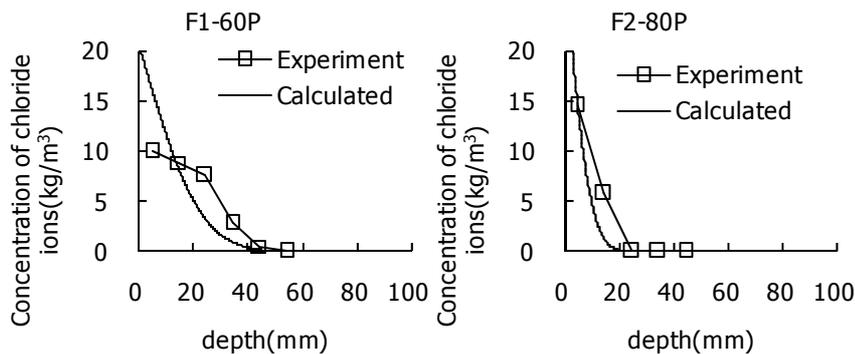


図-12 実構造物における X 線強度分布を用いた塩分浸透分布予測

全塩化物イオン濃度との誤差が少なく、より精度の高い予測結果を得ることができた。

(3) 実構造物への応用

実構造物から採取した円柱コアは直方体の板に切り分ける過程で欠けが多く、表面も均一とはいえないものだったので、特性 X 線強度が安定した部分に限定して分析を行った。F2-80P においては図-3 における右端 0～15mm の部分を、F1-60P においては図-3 における右端から 15mm～30mm の部分を分析の対象とした。

図-12 は、予測結果と実測値の比較である。F1-60P の表面における誤差が大きいのが、電位差滴定法においては各層の全幅が分析対象であるのに対して、EPMA 法においては分析対象の範囲を限定したことによる誤差と考えられる。浸透深さは、室内塩水浸せき試験と同様に良く一致している。

6. 結論

本研究では、6 年半の室内塩水浸せき試験および施工後 6 年 9 ヶ月経過の実構造物から採取したコアに対して、塩分浸透性を調査した。本研究の範囲内で次のことが明らかになった。

- (1) 室内塩水浸せき試験について、コンクリート中のフライアッシュには塩分浸透抵抗性の長期持続的な向上を促進する効果があることが確認できる。また、ポズラン反応の持続に伴って、長期的にみて見かけの拡散係数が減少することが確認できた。
- (2) 実構造物では、フライアッシュの混和効果が明確であり、細骨材代替としてフライアッシュを 80kg/m^3 用いたフライアッシュコンクリートの塩化物イオン浸透深さは、厳しい塩害環境にも関わらず、30 mm 以下であった。
- (3) EPMA から得られる特性 X 線強度分布から、コンクリート中の塩化物イオン濃度分布を推定することが可能であることが確認できた。ただし、骨材や空隙の不均一分布に対する補正方法は、今後の課題である。

謝辞 本研究は、科学研究費補助金（基盤研究（B））（課題番号：19360193、代表：杉山隆文）を受けて実施したものです。また、実構造物のコア採取に際しては、大城武先生（琉球大学名誉教授）、山田義智先生（琉球大学教授）のご協力を賜りました。また、小林由記美氏（群馬大学卒業生）はじめ群馬大学の関係者の協力を受けました。ここに付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 杉山隆文, Sorn V., 辻 幸和, 大城 武：フライアッシュコンクリートの塩分浸透性の迅速評価に関する電気泳動法の適用, 土木学会論文集, No. 711/V-56, pp. 191-203, 2002.8.
- 2) 杉山隆文, 小林由記美, 鈴木健太, 半井健一郎：室内浸せき試験によるフライアッシュコンクリートの塩分浸透性, 第 34 回 セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp. 91-94, 2007.
- 3) ソーンウィーラ, 山田義智, 杉山隆文, 大城武：フライアッシュコンクリートを細骨材の一部として代替したコンクリートの遮塩性評価, 日本建築学会構造系論文集, 日本建築学会構造系論文集, No. 560, pp. 17-25, 2002.
- 4) 大畑公嗣：コンクリートの塩分浸透評価への電気泳動試験の応用, 群馬大学 修士論文, 2002 年 3 月
- 5) 大城良信, 仲本文範, 山田義智, 大城武：海洋環境下における石炭灰を使用した RC 構造物の施工報告, コンクリート工学年次論文集, vol24, No.1, pp, 789-794, 2002.
- 6) 土木学会規準試験：JSCE G574-2005 EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法（案）, 2007 年制定 土木学会コンクリート標準示方書[規準編].
- 7) 森大介, 細川佳史, 山田一夫, 山本正義：コンクリート中の塩化物イオン濃度プロファイル測定への EPMA の適用, コンクリート工学年次論文集, vol26, NO. 1pp, 867-872, 2004.