

フライアッシュコンクリートの塩化物イオン拡散係数 ～種々の試験法により得られる拡散係数の対比を考える～

佐川 康貴¹

¹九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門

概要：フライアッシュおよびフライアッシュをベースとしたポゾラン材料を用いたコンクリートの塩化物イオン拡散係数を実験的に求め、比較および考察を行った。その結果、本研究の範囲内では、実効拡散係数（定常法）の比フライアッシュを用いた場合には（普通ポルトランドセメントのみの配合に対する比）0.65～0.60、比較用ポゾランを用いた場合には0.50～0.60となった。また、水結合材比40%では50%の場合の約2分の1となった。さらに、実効拡散係数から推定した見掛けの拡散係数は、土木学会式により算定される値とほぼ一致することが明らかとなった。

1. はじめに

セメントの一部をフライアッシュで置換した場合、コンクリートの塩分浸透抵抗性が向上し、高耐久なコンクリートとなることは古くから知られているが、その定量評価手法については十分に確立されていない。フライアッシュは、今後も発生量が増加することが予想されており、有効利用が求められている。また、CO₂発生量の大きいセメントクリンカーの使用量を減らすためにもフライアッシュのコンクリートへの有効利用が必須となっている。さらには近年、細骨材の粒度改善のために、1m³あたり25～30kgのフライアッシュを使用する場合が増加している。フライアッシュコンクリートの普及のためには、耐久性照査手法の確立が必要不可欠である。

そこで本研究では、フライアッシュコンクリートの塩化物イオン拡散係数（実効拡散係数および見掛けの拡散係数）を明らかにすることを目的とし、拡散係数を実験的に求めるとともに比較・考察した。また、フライアッシュをベースとしたポゾラン材料の塩分浸透抵抗性についても検討を行った。

2. 電気泳動法（定常法）による実効拡散係数

本研究で、実施した促進試験の方法と判定基準の一覧を、表-1に示す。

(1) 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメント（密

度3.16g/cm³、比表面積3220cm²/g）を使用した。混和材にはフライアッシュII種（密度2.30g/cm³、比表面積3860cm²/g）（以下、FAとする）を使用した。また本研究では、比較用のポゾラン材料として、メタカオリン含有人工ポゾラン（以下、MKP）を用いた。このMKPは、炭鉱ボタや炭質頁岩、石炭灰等の産業副産物を炭酸カルシウムと混合、焼成した後に石膏等を加えて製造された混和材であり、建設材料としての利用が期待されている¹⁾²⁾。密度は2.75g/cm³、比表面積9030cm²/gを有しており、比表面積が高い点の特徴である。

コンクリートの示方配合を、表-1に示す。水結合材比W/B=50%および40%、単位水量160kg/m³、細骨材率45.6%の条件で、目標スランプ8±2.5cm、目標空気量4.5±1.5%が得られるよう、混和剤の量を調整した。添加したAE減水剤の量は、セメント量に対して0.75%～2.0%の範囲であった。配合名は、W/Bと結合材種類の組合せで表す。普通ポルトランドセメントのみの配合をN、FAを用いた配合をF、MKPを用いた配合をMと区別する。FおよびMはいずれも混和材置換率は20%である。

水中養生28日後の圧縮強度試験結果を、表中に併せて示す。Fの配合では、Nよりも3割ほど強度が低くなった。Mの配合では、Nよりも1割ほど強度が高くなった。

(2) 試験方法

電気泳動試験では、コンクリート供試体の両

表-1 コンクリートの示方配合

配合	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						28日強度 (N/mm ²)
			W	C	FA	MKP	S	G	
50-N	50	45.6	160	320	-	-	839	1021	39.6
50-F				256	64	-	831	1007	28.3
50-M				256	-	64	836	1015	44.7
40-N	40			400	-	-	810	980	49.1
40-F				320	80	-	800	967	35.3
40-M				320	-	80	807	977	55.6

側に直流の定電圧を印加し、負電荷を持つ陰極側の塩化物イオンをコンクリートの細孔中を移動させることで、陽極側の塩化物イオン濃度変化を測定する。原理を図-1に示す。土木学会基準 JSCE G571「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）」に準じ、以下の通り行った。

- 20℃水中養生を28日間行った圧縮強度試験用φ100×200mm円柱の両端面から25mmの部分を除き、残った約150mmの部分から厚さ50mmの円盤型供試体を切り出した。
- 供試体の直径と厚さを測定後、供試体を1日程度乾燥させ、円周面にエポキシ系パテを塗布した。写真-1にパテ塗布後の供試体を示す。
- パテが硬化した後、供試体をゴム型にセットし、供試体とゴム型の隙間にシリコンシーラントを注入し、硬化するまで静置した。
- ゴム型に取り付けた供試体を蒸留水に完全に浸し、真空ポンプで3時間吸引した。
- 電気泳動装置にセットし、直流安定化電源を用いて15Vを印加した（写真-2）。

(3) 実験結果および考察

W/B=50%およびW/B=40%の陽極側セル内における塩化物イオン濃度の経時変化をそれぞれ、図-2、図-3に示す。同一の水結合材比で比較すると、Nと比較してFの方が、さらには、Mの方が塩化物イオンが増加し始めるまでの日数が長く、塩化物イオンが増加する勾配も小さいことが分かる。

これらの結果より、次式を用いて実効拡散係数 D_e (cm²/year) を求めた。

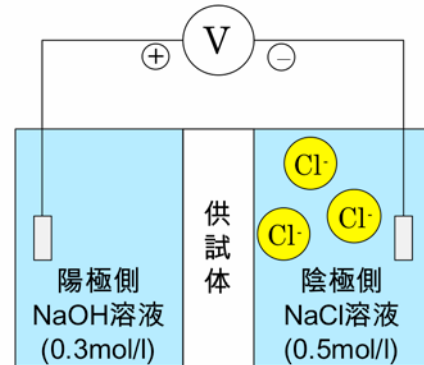


図-1 電気泳動法（定常法）の原理



写真-1 パテ塗布後の供試体

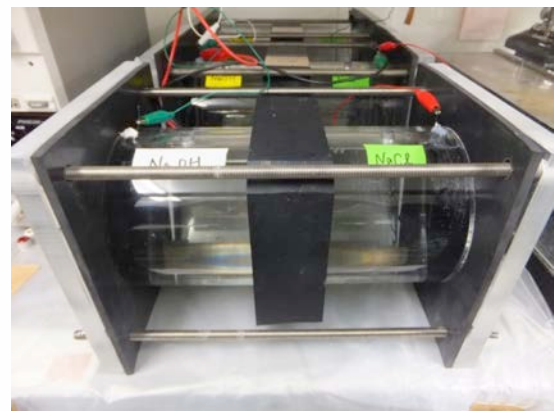


写真-2 電気泳動法（定常法）試験状況

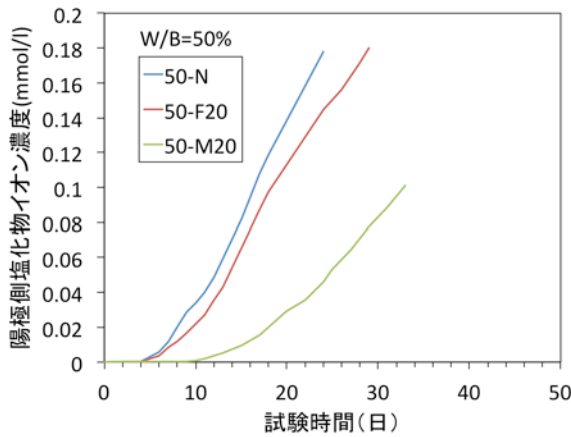


図-2 陽極側塩化物イオン濃度経時変化 (W/B=50%)

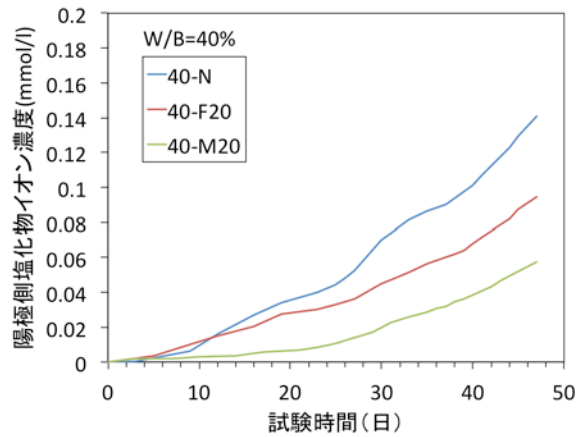


図-3 陽極側塩化物イオン濃度経時変化 (W/B=40%)

$$J_{Cl} = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta C_{Cl}}{\Delta t} \quad (1)$$

$$D_e = \frac{J_{Cl} \cdot R \cdot T \cdot L}{|Z_{Cl}| \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot (\Delta E - E_C)} \quad (2)$$

ここで、 J_{Cl} ：塩化物イオンの定常状態における流速 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{year}$)、 V ：陽極側の容積体積 (l)、 A ：供試体の断面積 (cm^2)、 $\Delta C_{Cl} / \Delta t$ ：陽極側塩化物イオン濃度の増加割合 ($\text{mol}/l/\text{year}$)、 R ：気体定数、 T ：絶対温度 (K)、 Z_{Cl} ：塩化物イオンの電荷 ($= -1$)、 F ：ファラデー定数、 C_{Cl} ：陰極側の塩化物イオン濃度 (mol/l)、 $\Delta E - \Delta E_C$ ：供試体表面間の測定電位 (V)、 L ：供試体厚さ (mm)。

算出結果を、表-2 に示す。N を 1.00 とした時の比は、F で 0.65~0.60、M で 0.50~0.60 となった。本実験ではフライアッシュの置換率を 20% と比較高く設定したため、F は N に比べて圧縮強度が低くなった。よって、同一強度で比較した場合には、M よりも高い塩化物イオン浸透抵抗性を示すと考えられる。本実験で使用したフライアッシュを用いて 50-N と同様の強度を得るためには、W/B を 40% 以下とする必要がある。40-F の拡散係数は 50-N の 3 分の 1 程度と非常に小さい。このことから、同一強度で比較した場合には F の塩化物イオン浸透抵抗は大幅に向上すると考えられる。コンクリートの強度あるいは細孔容積と実効拡散係数との関係性については、今後の課題である。

既往の研究³⁾によると、呼び強度 27 または 24 の配合について、フライアッシュ置換率 15%

表-2 電気泳動(定常)法による塩化物イオン拡散係数算定結果

水結合材比 W/B	配合	拡散係数 (cm^2/year)	拡散係数の比 (N=1.00)
50	50-N	1.083	1.00
	50-F	0.746	0.689
	50-M	0.606	0.560
40	40-N	0.530	1.00
	40-F	0.349	0.658
	40-M	0.273	0.515

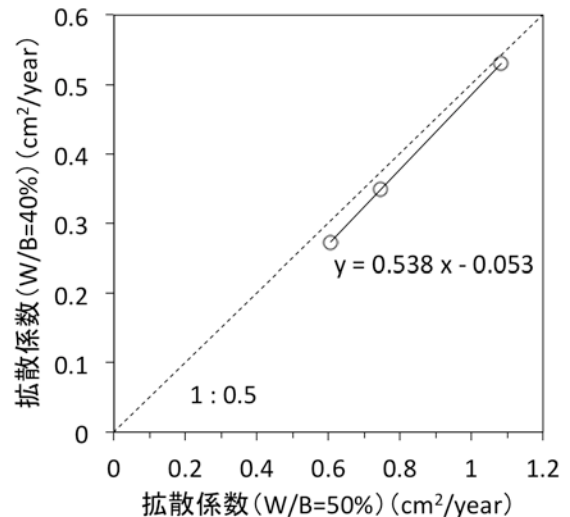


図-4 実効拡散係数の比較

の際(水中養生 91 日)に、フライアッシュ混和コンクリートの実効拡散係数は普通ポルトランドセメントのみに対して概ね 3 分の 1 であることが報告されている。したがって、本研究

表-3 実効拡散係数および見掛けの拡散係数の比較

配合	実効拡散係数 (実験値) (cm ² /year)	換算係数 ⁵⁾ k ₁ ・k ₂	実効拡散係数から 求めた見掛けの 拡散係数(cm ² /year)	実効拡散係数 (土木学会式) (cm ² /year)
50-N	1.083	0.5165	0.559	0.501
50-F	0.746	0.6413	0.478	0.398
40-N	0.530	0.4314	0.229	0.251
40-F	0.349	0.5745	0.201	0.200

の実験結果については妥当性を有しているものと考えられる。

また、結合材の種類ごとに W/B=50%と W/B=40%の値を比較した結果を、**図-4**に示す。図より、両者には相関関係が認められる。すなわち、結合材種類が同一の場合、W/B=40%の配合は、W/B=50%に比べて約半分となることが明らかとなった。

コンクリートの塩害に対する抵抗性を照査するに当たっては、拡散係数として見掛けの拡散係数が必要となる。土木学会⁴⁾では、実効拡散係数から見掛けの拡散係数へと変換するための係数 k₁・k₂が次式により提案されている。

a) 普通ポルトランドセメントを使用する場合

$$k_1 \cdot k_2 = 0.21 \cdot \exp\{1.8 \cdot (W/C)\} \quad (3)$$

b) フライアッシュセメント B 種相当を使用する場合

$$k_1 \cdot k_2 = 0.37 \cdot \exp\{1.1 \cdot (W/C)\} \quad (4)$$

これらを用いて、見掛けの拡散係数を求めると、**表-3**のようになる。さらに、表の最右列には、土木学会コンクリート標準示方書【設計編】に示される、水セメント比から直接、見掛けの拡散係数を求めるための式⁵⁾から算出した値も示している。表に示される結果より、本研究における実効拡散係数から推定した見掛けの拡散係数は、土木学会式で算定される見掛けの拡散係数とほぼ一致する結果となった。

3. 電気泳動法（非定常法）

電気泳動法（非定常法）は、電気泳動試験において所定の時間通電した供試体を割裂し、割裂面に硝酸銀 AgNO₃ 水溶液を噴霧して供試体の塩化物イオン浸透深さを測定し、この測定値から塩化物イオン拡散係数を求める方法であり、

土木研究所⁵⁾などにおいて提案されているものである。また、急速塩分浸透性試験として ASTM C 1202 "Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration" ならびに AASHTO T 277 "Standard Method of Test for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration" で規定されている。本研究では 50-N および 50-M の配合について電気泳動法（非定常法）を行い、塩化物イオンの拡散係数を求めた。

(1) 使用材料および配合

使用材料は、**2.**と同じとした。配合は、50-N および 50-M の 2 種類とした。M は前述の通り、フライアッシュ等をベースとしたボゾラン材料である。

(2) 実験方法

非定常法の試験では、定常法と同様の円盤状コンクリート、セル、溶液（陽極側：NaOH 水溶液、陰極側：NaCl 水溶液）を準備した。印加する電圧は、電極間で 30V に設定した。通電開始後、6 時間、15 時間、25 または 30 時間においてセルを解体して供試体を取り出し、万能試験機を用いて割裂し、二分された断面に 0.1 規定 AgNO₃ 水溶液を噴霧した。白色に変化した領域を塩化物イオン浸透領域として、コンクリート陰極側表面からの長さ（塩化物イオン浸透深さ）をノギスで測定した。**写真-3**に測定状況を示す。

通電時間と塩化物イオン浸透深さとの関係は、**図-5**に示すように直線関係で表現されるため、回帰直線を求め、その勾配 k および次式⁶⁾を用いて非定常法による塩化物イオン拡散係数 D(cm²/year)を求めた。

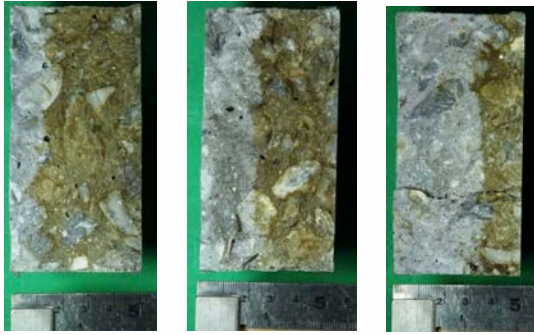


写真-3 硝酸銀水溶液による発色状況
(配合 50-N) (左より 6, 15, 25 時間)

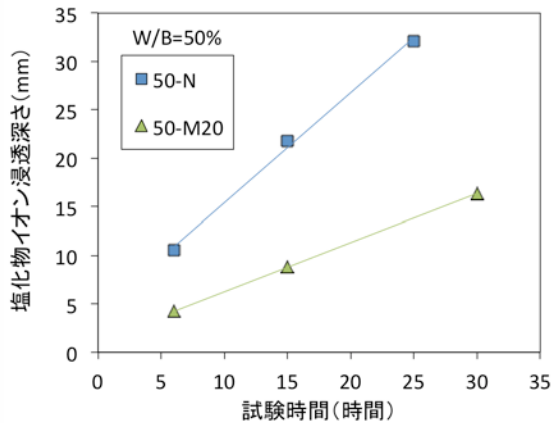


図-5 試験時間と塩化物イオン浸透深さ
の関係 (非定常法)

$$D = k \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{L}{\Delta \phi} \quad (5)$$

ここで、R：気体定数、F：ファラデー定数、T：絶対温度、L：供試体厚さ、z：価数、 $\Delta \phi$ ：供試体に印加された電圧。

(3) 実験結果および考察

非定常法により求められた実効拡散係数を、表-5 に示す。50-N に比べて 50-M の方が値が小さく、ポゾラン材料を用いることにより塩分浸透抵抗性が向上していることが分かる。

図-6 は定常法で得られた結果と非定常法で得られた結果とを比較したものである。データ数が非常に限られてはいるものの、非定常法により得られる実効拡散係数は、定常法により得られる係数の概ね 4 分の 1 となった。既往の研究⁷⁾では、非定常法で得られる実効拡散係数と、浸せき試験により得られる見掛けの拡散係数はほぼ一致する等の知見が報告されている。今後

表-5 電気泳動 (非定常) 法による拡散係数算定結果

配合	拡散係数 (cm^2/year)	拡散係数の比 (N=1.00)
50-N	4.685	1.00
50-M	2.134	0.455

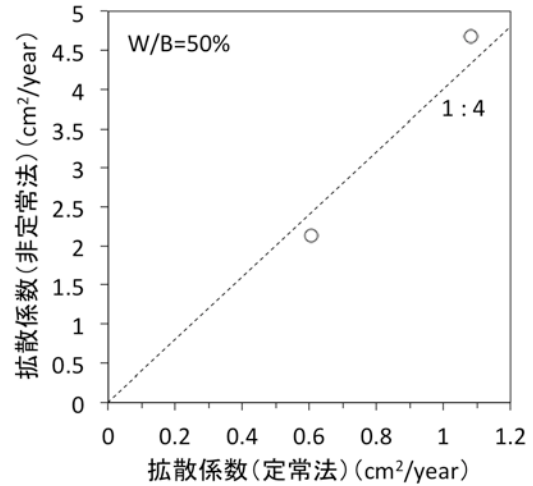


図-6 定常法および非定常法による実効
拡散係数算出結果の比較

さらに、混和材置換率、養生条件、コンクリートの空隙量がそれぞれの拡散係数に及ぼす影響について検討する必要がある。

4. まとめ

本研究では、フライアッシュおよびそれをベースとしたポゾラン材料を用いたコンクリートの実効拡散係数 (定常法, 非定常) を実験的に求め、比較および考察を行った。以下に得られた知見を示す。

- (1) フライアッシュ (F) およびメタカオリン含有人工ポゾラン (M) を用いたコンクリートでは、定常法における塩化物イオン濃度の検出までの時間が遅れるとともに、上昇速度も小さく、普通ポルトランドセメントのみを用いたコンクリート (N) に対して塩分浸透抵抗性が向上する。
- (2) N の実効拡散係数 (定常法) を 1.00 とした時の比は、F で 0.65~0.60、M で 0.50~0.60 となった。また、W/B=40%では W/B=50%の場合の約 2 分の 1 となった。

- (3) 実効拡散係数から推定した見掛けの拡散係数は、土木学会式により算定される値とほぼ一致した。
- (4) 非定常法により得られた実効拡散係数は、定常法よりも大きい値を示した。また、非定常法においてもメタカオリン含有人工ポゾランの塩分浸透抵抗性が確認された。

なお、見掛けの拡散係数の実測値を求めるための塩水浸せき試験は現在継続中であり、今後検討を行う予定である。

謝辞

本研究で使用した MKP は、メタカオリン含有人工ポゾラン実用化研究会より提供されたものである。関係者に謝意を表す。

参考文献

- 1) 田中暁大，山下祐司，佐川康貴，濱田秀則：メタカオリン含有人工ポゾランのアルカリシリカ反応抑制効果に関する基礎的研究，土木学会西部支部研究発表会講演概要集，pp.709-710，2014.3
- 2) 畠中優成，武若耕司，山口明伸，江口康平：メタカオリン含有人工ポゾランを利用したコンクリートの複合劣化に対する耐久性に関する実験的検討，土木学会西部支部研究発表会講演概要集，pp.711-712，2014.3
- 3) 宮里心一，鳥居和之，伊藤始：北陸産分級フライアッシュによるコンクリートの遮塩性向上効果に関する地域特性を踏まえた評価，コンクリート工学年次論文集，Vo.35，No.1，pp.163-168，2013
- 4) 土木学会：2012 年制定コンクリート標準示方書【設計編】，pp.154-156，2013
- 5) 河野広隆：コンクリート構造物の高品質・軽量化に関する研究開発，独立行政法人土木研究所平成 14 年度業務実績報告書，2003
- 6) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ 55，pp.72-78，2003
- 7) 渡辺豊，河野広隆，渡辺博志：コンクリートの急速塩分浸透性試験による塩化物イオン拡散係数の算定について，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.663-668，2002