

論文 電気的促進試験法による高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定

佐藤健一*1・鳥居和之*2・笹谷輝彦*3・川村満紀*4

要旨：電気的手法を利用した促進透過性試験により高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数を算定した。この結果、促進透過性試験により算定された高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数には、配合および養生（水結合材比、高炉スラグ置換率および材令）の影響が反映されており、測定値は概ね妥当なものと判断された。また、本試験と急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）および塩水浸漬試験（AASHTO T259）との関係が明らかになった。

キーワード：電気的促進試験、塩化物イオンの拡散係数、高炉スラグ微粉末、AASHTO T277

1. まえがき

塩化物イオンの拡散係数を求める試験法としては、濃度勾配を駆動力とする拡散セル法や、一定期間塩水に浸漬したコンクリートの塩化物イオン濃度の分布より塩化物イオンの拡散係数を求める手法などがあるが、これらの試験法では多くの労力と時間が必要となる。近年、急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）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によりコンクリートの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〔1〕。本試験法によると、低水セメント比のコンクリートでも塩化物イオンの拡散係数を1カ月程度で決定できるとされているが、測定条件および算定方法の妥当性についての検討がさらに必要である〔2, 3〕。

本研究は、塩化物イオンの促進透過性試験により高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数を算定し、塩化物イオンの拡散係数に及ぼす配合および養生（水結合材比、高炉スラグ置換率および材令）の影響について調べるとともに、促進透過性試験より求めた塩化物イオンの拡散係数の妥当性について、急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）および塩水浸漬試験（AASHTO T259）の結果との比較より検討を行ったものである。

2. 実験概要

2. 1 使用材料および配合

本研究で用いたコンクリートの配合を表-1に示す。使用したセメントは普通ポルトランドセメント（比重：3.16、ブレン値：3300cm²/g、略号：OPC）である。細骨材および粗骨材は、富山県早月川産の川砂（比重：2.62、吸水率：1.2%）および川砂利（比重：2.60、吸水率：1.4%、最大寸法：20mm）を使用した。コンクリートの水結合材比は35%および55%の2種類とし、高炉スラグ微粉末（比重：

*1 ㈱ピー・エス、工修（正会員）

*2 金沢大学教授 工学部土木建設工学科、工博（正会員）

*3 ㈱国土開発センター 交通技術部、工博（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）

2.89、ブレン値：4300cm²/g、略号：BFS)の重量置換率を30%、50%および70%とした。供試体はφ10cm×20cmの円柱体であり、所定材令まで水中養生を行った。

2.2 試験方法

(1) 塩化物イオンの促進透過性試験

塩化物イオンの促進透過性試験は、拡散セル（容量：785ml、負極側：3%のNaCl溶液、正極側：0.3NのNaOH溶液）の間に配置したコンクリート試験体（φ10cm×3cm）に3V/cmの直流電圧を付加し、負極側から正極側のセルへ移動した塩化物イオンの濃度変化をイオンクロマトグラフィーで測定することにより行った。本試験法の測定結果の一例（材令7日）を図-1に示す。電気泳動によりコンクリート内に浸入した塩化物イオンは、図-1に示すように一定期間を経て正極側のセルに到達し、それ以後拡散セル内の塩化物イオン濃度はほぼ直線的に増加する。Nernst-Planksの式が適用可能な初期の直線部分の傾き（塩化物イオンの移動度（ J_{Cl} ））より、以下に示す式により塩化物イオンの拡散係数（ D_{Cl} ）を算定した。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot \Delta V} J_{Cl} \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

（ R ：気体定数(8.31J/K・mol)、 T ：絶対温度(K)、 Z_{Cl} ：塩化物イオンの電価、 F ：ファラデー定数）
 （ $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$ ）、 C_{Cl} ：拡散セルの塩化物イオン濃度(mol/cm³)、 ΔV ：電位勾配(V/cm)

(2) 急速塩化物イオン透過性試験 (AASHTO T277)

コンクリート試験体（φ10cm×5cm）に60Vの直流電圧を付加し、6時間の測定時間内にコンクリート中を流れた積算電流量（クーロン）によりコンクリートの塩化物イオン透過性を評価した。また、急速塩化物イオン透過性試験と同一の試験体を用いて、交流電気抵抗測定装置（印加周波数：1kHz）により比抵抗の測定を行った。

(3) 塩水浸漬試験 (AASHTO T259)

試験体は円柱供試体（φ10cm×20cm）であり、所定材令まで水中養生を行った後に5%のNaCl溶液中に90日間完全に浸漬した。浸漬終了後、試験体を割裂し、破断面に0.1Nの硝酸銀溶液を噴霧して白色に変色した領域の平均深さを塩化物イオンの浸透深さとした。なお、急速塩化物イオン透過性試験終了後の試験体についても同様な方法で塩化物イオンの浸透深さの測定を行った。

表-1 高炉スラグ微粉末コンクリートの配合

スラグ 置換率	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					スランプ ^o (cm)	空気量 (%)	f' _{c28} (MPa)
			W	C	BFS	S	G			
OPC	35	37	165	471	0	626	1058	15.5	5.5	47.9
BFS30%			165	330	141	622	1052	13.5	5.0	56.0
BFS50%			165	236	236	619	1047	9.5	3.3	59.0
BFS70%			165	141	330	617	1042	16.0	3.5	43.5
OPC	55	41	165	300	0	752	1074	12.5	5.4	23.8
BFS30%			165	210	90	749	1069	9.0	4.4	22.2
BFS50%			165	150	150	748	1068	10.0	4.0	24.7
BFS70%			165	90	210	745	1065	12.5	3.1	22.7

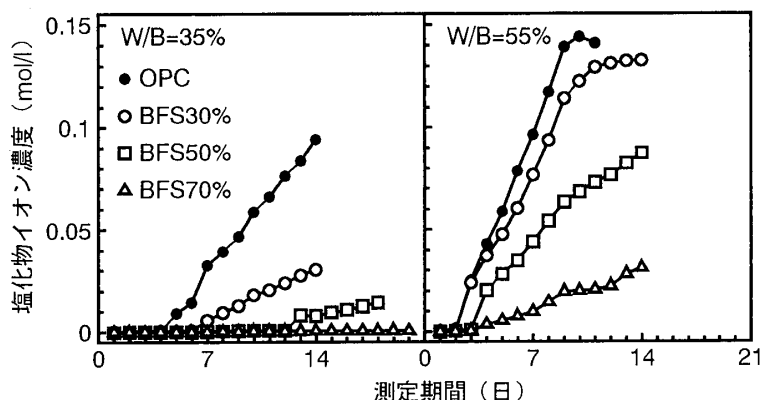


図-1 促進透過性試験における塩化物イオン濃度の経時変化（材令7日）

3. 実験結果および考察

3. 1 細孔径分布

図-2に高炉スラグ微粉末コンクリートの材令28日における細孔径分布曲線を示す。水結合材比35%の場合、水結合材比55%のものと比較して0.1~1 μ mの細孔量が大きく減少しており、全細孔量は約1/2となった。また、

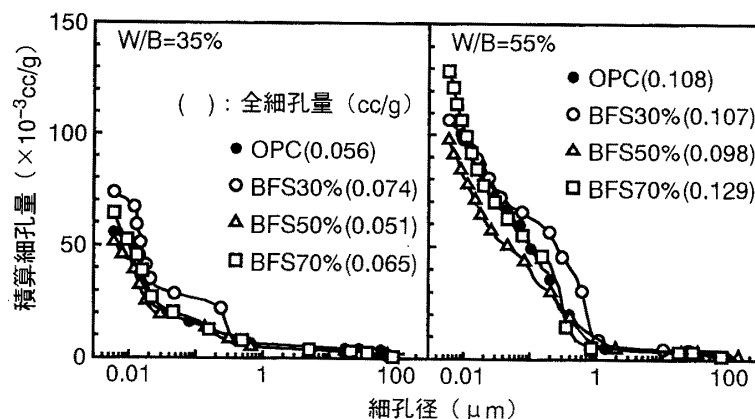


図-2 高炉スラグ微粉末コンクリートの細孔径分布曲線（材令28日）

いずれの水結合材比においても高炉スラグ置換率50%および70%のものでは、普通セメントコンクリートよりも0.04 μ m以下の微細な細孔量が増加する傾向を示した。

3. 2 促進透過性試験より求めた塩化物イオンの拡散係数

促進透過性試験より求めた高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数および透過開始日数を表-2に示す。高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数の値は、 10^{-9} ~ 10^{-7} cm²/secの範囲にあり、配合および養生（水結合材比、高炉スラグ置換率

表-2 塩化物イオンの拡散係数および透過開始日数

スラグ 置換率	W/B (%)	塩化物イオンの拡散係数 (cm ² /sec)		
		7日材令	28日材令	91日材令
OPC	35	1.610×10^{-8} [5]	1.303×10^{-8} [8]	1.241×10^{-8} [11]
BFS30%		6.332×10^{-9} [7]	4.973×10^{-9} [23]	4.317×10^{-9} [36]
BFS50%		3.529×10^{-9} [13]	6.636×10^{-9} [15] ※	4.196×10^{-9} [28] ※
BFS70%		—	2.725×10^{-9} [22] ※	1.896×10^{-9} [38] ※
OPC	55	3.649×10^{-8} [3]	2.814×10^{-8} [5]	3.322×10^{-8} [5]
BFS30%		2.696×10^{-8} [3]	1.750×10^{-8} [8]	1.728×10^{-8} [10]
BFS50%		1.616×10^{-8} [4]	1.162×10^{-8} [16]	5.192×10^{-9} [16]
BFS70%		4.804×10^{-9} [4]	3.038×10^{-9} [32]	3.186×10^{-9} [50]

[] : 塩化物イオンの透過開始日数, ※ : 電位勾配を5V/cmで実施したもの

および材令)の影響が明確に反映されていた。高炉スラグ微粉末の使用による塩化物イオン透過性の低減効果はかなり顕著であり、高炉スラグ微粉末コンクリート(W/B=55%、BFS50%)の塩化物イオンの拡散係数は普通セメントコンクリート(W/C=35%)よりも小さな値を示した。また、高炉スラグ微粉末コンクリート(W/B=35%、BFS50%およびBFS70%)は、材令7日より非常に小さな塩化物イオン透過性を示した。このため、材令28日からの測定では、電位勾配を3V/cmから5V/cmに増加させたが、この際の塩化物イオンの拡散係数は予想された値を上回るものとなった。これは、付加電圧の上昇によるジュール熱の発生によりコンクリートの電気抵抗性が低下することや塩化物イオンの電氣的な泳動が電位勾配とともに活性化されることが原因であり、促進透過性試験の電位勾配としては3V/cm程度が適当であると判断された。

図-3に高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数の経時変化を示す。いずれのコンクリートも材令7日から28日の間で塩化物イオンの拡散係数は大きく減少したが、材令28日以後の塩化物イオンの拡散係数の減少は高炉スラグ微粉末コンクリート(W/B=55%、BFS50%)を除いて小さくなった。一方、塩化物イオンの透過開始日数は材令とともに増加し、この傾向は高炉スラグ置換率が高

いものほど顕著であった。これは、高炉スラグ置換率が高いもののほどフリーデル氏塩が多量に生成される傾向があり、高炉スラグ微粉末の水和反応の進行にともないコンクリートの塩化物イオンの固定能力が増加したためと考えられる [4]。

3. 3 塩化物イオン透過量（クーロン）および比抵抗

図-4に急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）より求めた高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオン透過量（クーロン）の経時変化を示す。高炉スラグ微粉末コンクリートでは、水結合材比が小さく高炉スラグ置換率が大きなものほど塩化物イオン透過量（クーロン）は小さくなり、いずれのコンクリートでも材令の経過にともない塩化物イオン透過量（クーロン）が減少した。図-5に高炉スラグ微粉末コンクリートの比抵抗の経時変化を示す。高炉スラグ微粉末コンクリートの比抵抗は普通セメントコンクリートよりもかなり大きく、高炉スラグ置換率が高いものほど材令にともなう比抵抗の増加が大きくなった。また、比抵抗の経時変化は急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）での塩化物イオン透過量（クーロン）が減少する傾向とも良く対応していた。

3. 4 塩水浸漬試験における塩化物イオン浸透深さ

図-6に高炉スラグ微粉末コンクリートの塩水浸漬試験（AASHTO T259）における塩化物イオン浸透深さを示す。塩化物イオンの浸透深さは水結合材比の小さなものほど、高炉スラグ置換率の大きなもの

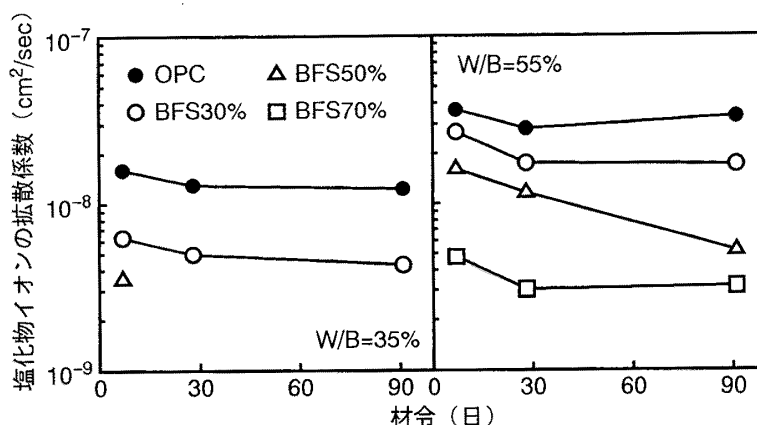


図-3 塩化物イオンの拡散係数の経時変化

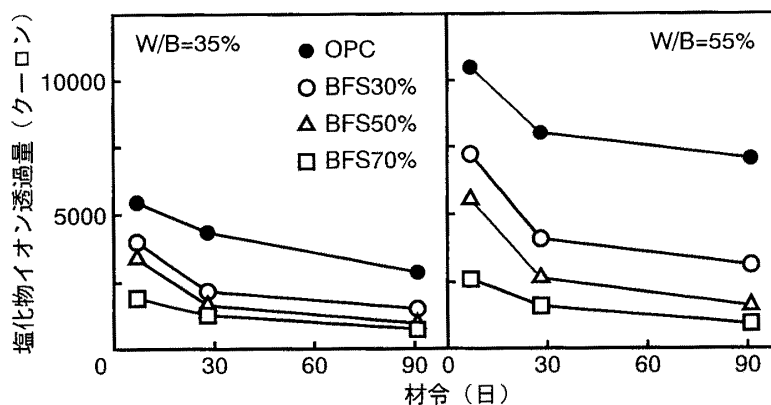


図-4 塩化物イオン透過量の経時変化

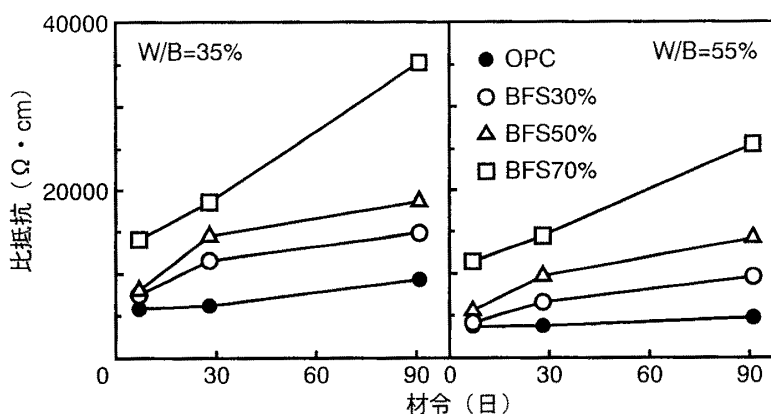


図-5 比抵抗の経時変化

ほど小さくなった。しかし、高炉スラグ微粉末の置換率の影響は水結合材比35%の場合には水結合材比55%と比較してあまり明確ではなかった。また、いずれのコンクリートでも材令1日から7日の間で塩化物イオン浸透深さは大きく減少したが、それ以後は材令にともなう塩化物イオン浸透深さの低減効果がほとんど認められなかった。塩水浸漬

試験では、塩化物イオンの浸透領域がコンクリート表面から最大25mm程度に限られていたので、測定結果はコンクリートの拡散・透過性よりもコンクリート表面部の遮塩性を大きく反映したものになった。

3. 5 各種塩化物イオン透過性試験間の対応関係

図-7および図-8に塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン透過量（クーロン）、比抵抗との関係を示す。塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン透過量、比抵抗との間には比較的良好な対応関係が認められ、とくに普通セメントコンクリートの場合は急速塩化物イオン透過性試験および比抵抗の測定から塩化物イオンの拡散係数を精度良く推定できた。一方、高炉スラグ微粉末コンクリートの場合は、高炉スラグ微粉末の水和反応の過程での細孔溶液の組成の変化による電気抵抗の増大が塩化物イオン透過量（クーロン）および比抵抗に大きく影響するので、塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン透過量（クーロン）、比抵抗との相関性が低下した。

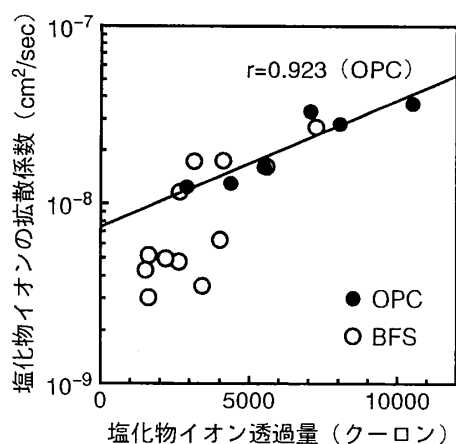


図-7 塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン透過量との関係

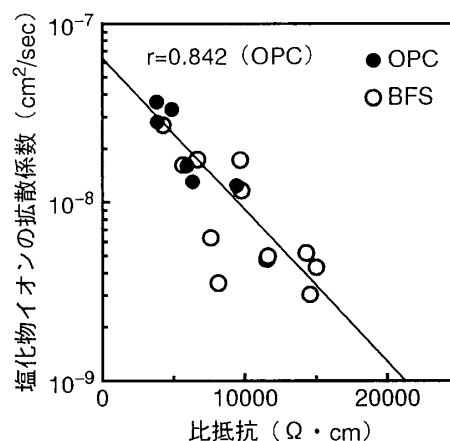


図-8 塩化物イオンの拡散係数と比抵抗との関係

図-9に塩化物イオンの拡散係数と塩水浸漬試験における塩化物イオンの浸透深さとの関係を示す。普通セメントコンクリートの場合は、塩化物イオンの拡散係数の減少とともに塩化物イオンの浸透深さも小さくなる傾向が認められたが、高炉スラグ微粉末コンクリートでは塩化物イオンの浸透はごく表面部に限られており、両者の関係は明確ではなかった。

図-10に塩水浸漬試験と急速塩化物イオン透過性試験における塩化物イオンの浸透深さとの関係を示す。急速試験における塩化物イオンの浸透深さは塩水浸漬90日の測定値の2倍程度となり、コンク

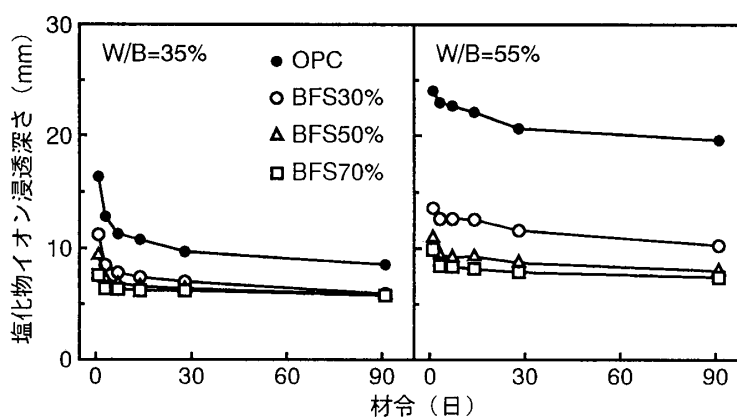
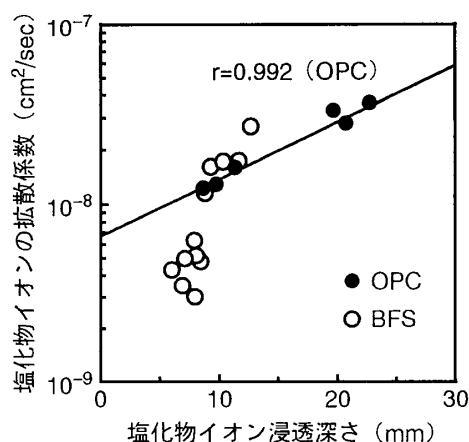
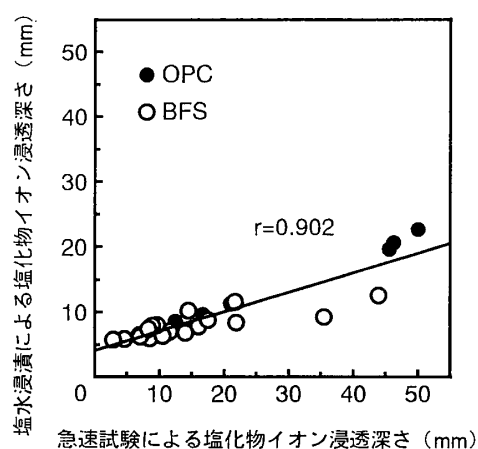


図-6 塩化物イオン浸透深さの経時変化

リートの種類に関係なく両者の間には良好な関係が存在した。したがって、急速塩化物イオン透過性試験後の試験体内への塩化物イオンの浸透深さを調べることで、コンクリートへの塩分浸透性を比較的簡単に予測できることが明らかになった。



図－9 塩化物イオンの拡散係数と塩化物イオン浸透深さとの関係



図－10 塩水浸漬試験と急速試験との塩化物イオン浸透深さの関係

4. 結論

電気的手法を用いた塩化物イオンの促進透過性試験により算定した高炉スラグ微粉末コンクリートの塩化物イオンの拡散係数は概ね妥当な値であり、配合および養生の影響が明確に反映されていた。高炉スラグ微粉末コンクリートでは、水結合材比の大きなものでも適切な高炉スラグ置換率および養生日数を選択することにより、低水セメント比の普通セメントコンクリートよりも塩化物イオンの拡散係数を低減できることが確認された。また、本試験法と急速塩化物イオン透過性試験（AASHTO T277）との関係より、普通セメントコンクリートの場合は急速試験法および比抵抗の測定から塩化物イオンの拡散係数を精度良く推定できたが、高炉スラグ微粉末コンクリートの場合は両者間の相関性が低下した。さらに、塩水浸漬試験（AASHTO T259）の結果にはコンクリート表面部の遮塩性が反映されたが、急速試験終了後の塩化物イオン浸透深さの測定よりコンクリートへの塩分浸透性を比較的簡単に予測できることも明らかになった。

謝辞

本研究の実施に当たり、新日鐵化学(株)高炉セメント技術センターより実験用試料をご提供いただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 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
- [2] 鳥居和之, 三好政彦, 笹谷輝彦, 川村満紀 : 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、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1, pp.951-956、1996
- [3] 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氣的泳動を利用した促進試験法、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1, pp.981-986、1996
- [4] Dhir, R. K., El-Mohr, M. A. K. and Dyer, T. D. : Chloride Binding in GGBS Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.12, pp.1767-1773, 1996