

# 論文 実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究

高橋 佑弥<sup>\*1</sup>・井上 翔<sup>\*2</sup>・秋山 仁志<sup>\*3</sup>・岸 利治<sup>\*4</sup>

要旨：フライアッシュコンクリートの遮塩性能について適切な評価を行うことを目的とし、過去に複数回調査された塩害環境下にある構造物に対して、追加の塩分浸透状況調査を行った。そして、塩分分布の測定と調査材齢ごとの拡散係数の計算から、少なくとも緻密なコンクリートで内部 RH が高い状況では、拡散則では説明できない塩分浸透の停滞メカニズムが存在する可能性があることを示した。また、空隙構造および室内塩水浸せき試験と実環境の塩分浸透状況について比較を行った。

キーワード：フライアッシュ、護岸構造物、塩化物イオン、見かけの拡散係数、水銀圧入法、浸せき法

## 1. はじめに

フライアッシュはこれまで、コンクリートの発熱抑制や、フレッシュ性状の改善等の目的で用いられてきた。しかし、近年、高い塩分浸透抵抗性についても注目されており、その適切な評価が必要となっている。

また、現在の塩害に対する耐久性照査においては、表面塩化物イオン濃度  $C_0$  と見かけの拡散係数  $D_a$  が一定という仮定の下、Fick の拡散則の解析解を用いて塩化物イオン浸透予測を行っている。しかし、実際は  $C_0, D_a$  共に経時的に変化することが、1980 年代後半以降、武若ら<sup>1)</sup>による研究をはじめとして多くの研究者によって、研究・報告がされている<sup>2),3)</sup>。その要因は、主に水和反応やポゾラン反応の進行とされているが、明確な因果関係については、未だ実証されていないのが現状である。

大城ら<sup>2)</sup>は、このような背景の下、フライアッシュコンクリートの塩分浸透性に関する実地実験の重要性を指摘し、火力発電所構内の外洋に面した護岸コンクリートの新設に際して、その一部に配合の異なる 2 種類のフライアッシュコンクリートを打設し、材齢 1 年半及び 3 年半時点での塩分浸透状況調査を行った。その後、杉山らにより、6 年 9 ヶ月時点における追加調査が行われ、その結果、3 回にわたる調査を行っても、全塩化物イオ

ン濃度にほとんど変化が認められないという極めて興味深い傾向が報告された<sup>3)</sup>。そこで、当該構造物におけるフライアッシュコンクリートの塩化物イオン浸透の停滞現象の再確認と、各種物質移動抵抗性指標との比較を通してそのメカニズムについて検討することを目的とし、材齢 8 年 9 ヶ月にあたる 2009 年 1 月に塩分浸透状況の追加調査を実施した。

## 2. 調査概要および試験概要

### 2.1 調査対象構造物およびコア採取概要

#### (1) 調査対象構造物

調査対象とした護岸構造物に使用されたコンクリートの配合を参考文献<sup>2)</sup>より転載し表 - 1 に示す。基本となるベース配合(B0)、セメントの内割り置換で  $60\text{kg/m}^3$  のフライアッシュを混合した配合(F1)、細骨材の一部との外割り置換として  $80\text{kg/m}^3$  のフライアッシュを混合した配合(F2)の 3 種類のコンクリートを同一の護岸の一部として隣接したブロックに打設している。護岸全体の厚さは 18.5m であるが、コアを採取したコンクリート自体の厚さは 1.3m であり、壁の背面側は間詰材が充填されており直接外気に接しておらず、結果として背面からの水分の逸散を防ぐ構造となっている。

表 - 1 示方配合表

配合区分	W/C (%)	W/(C+F) (%)	s/a (%)	海砂:砕砂 (%)	単位量 ( $\text{kg/m}^3$ )					AE 減水剤 $\times (C+F)\%$
					水 W	セメント C	フライアッシュ F	細骨材 S	粗骨材 G	
B0	56.0	-	47.2	65:35	169	302	-	860	979	0.4
F1	70.0	56.3	47.6	65:35	172	245	60	852	955	0.4
F2	59.3	46.7	40.0	50:50	175	295	80	688	1052	0.6

\*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 修士(工学) (正会員)

\*2 元・芝浦工業大学大学院 工学研究科 建設工学専攻 修士(工学) (正会員)

\*3 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 修士(工学) (正会員)

\*4 東京大学 生産技術研究所 教授 博士(工学) (正会員)

## (2) コア採取概要

今回の調査では、対象護岸構造物から経年 8 年 9 ヶ月 (8.75 年) の時点でコアを採取した。コア採取位置は、1 年半 (1.5 年) と 3 年半 (3.5 年) の全塩化物イオン量測定を行った既往の研究<sup>2)</sup> に倣って決定した (図 - 1)。本研究では、3 配合それぞれについて 3 つの異なる高さ (high, middle, low) からコアを採取し、計 9 本のコアについて比較検討を行った。コアを採取した 3 つの高さはどれも満潮面よりも高く、飛沫帯に位置する。

### 2.2 試験概要

#### (1) 現地調査項目

測定可能な物質移動抵抗性の指標として、現場でトレント法を用いた表面透気試験を実施した。トレント法は、コンクリートのかぶりの品質を評価する方法として、近年その適用可能性が注目されている方法である<sup>4)</sup>。

#### (2) 空隙構造分析

物質移動と密接な関係があると考えられる空隙構造について分析を行った。採取コアのうち養生の影響をあまり受けていないと思われる構造物表面から約 10cm の位置より試料を採取し、水銀圧入法により空隙構造を求めた。測定は、吉田ら<sup>5)</sup> によって提案されている水銀漸次繰返し圧入法によって行い、総空隙量を測定すると同時に、連続空隙量も抽出した。試料は 1 辺約 5mm の立方体に破碎し、24 時間アセトンに浸せきさせた後、D-dry にて 24 時間真空乾燥させた。測定は、換算空隙直径で 1000-300-100-80-60-40-20-10-7-5-3-3 (nm) の 12 段階に亘って徐々に圧力を増加させ、繰返し圧入を行った。

#### (3) 全塩化物イオン量滴定試験

採取コアにおいて、B0 の配合は構造物表面から 10cm までの部分、他の 2 配合は表面から 7cm までの部分を 1cm 幅でスライスし、電位差滴定法により、それぞれの位置の全塩化物イオン量を測定した。

#### (4) 室内塩水浸せき試験

図 - 1 中に示す high の高さから採取した、配合の異なる 3 本のコアについて、構造物深部の塩分浸透が到達していない部分より 10cm 厚さで試験体を取り出し、室内塩水浸せき試験を行った。試験体は浸漬面以外の側面、底面をエポキシ系樹脂で被覆し、20 一定 10% の塩水に浸せき方向が水平となるように浸せきした。そして、一定期間浸せきさせたのち、試料の一部を切り出し、浸せき方向に 1cm 幅でスライスし、電位差滴定法により全塩化物イオン分布を測定した。本研究では、浸せき期間 3 ヶ月の結果を報告する。

### 3. 試験結果及び考察

#### 3.1 表面透気試験

現地調査における表面透気試験の結果を図 - 2 に示す。

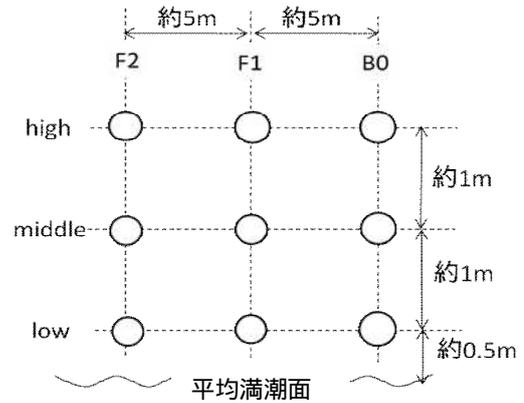


図 - 1 コア採取位置

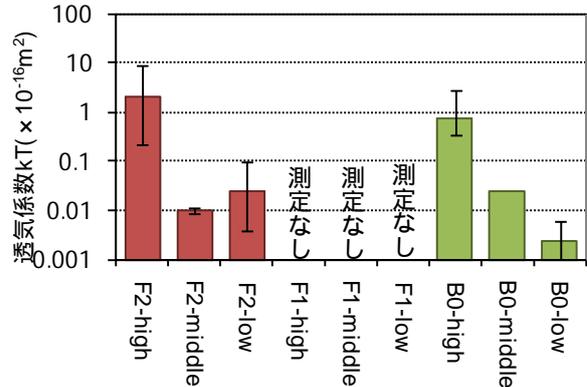


図 - 2 トレント法による透気係数の測定結果

本研究では B0 と F2 の 2 配合についてのみ測定を行った。測定はそれぞれの配合、コア採取高さで場所を変えて何点が測定しており、図 - 2 中には、複数回測定した最大値と最小値の幅を示している。(但し、B0-middle については、測定を 1 回しか行わなかった。)

表面透気係数は、配合の違いに関わらず、middle と low の位置で比較的小さな値を示した。トレント法で求められる四電極法の電気抵抗値による値の補正が必要なものについては補正済みの値を示している。これらの値は Torrent ら<sup>4)</sup> の提案する透気性グレードの 5 段階評価 (優、良、一般、劣、極劣) において、優から良の範囲にあり、これらの位置のコンクリートは比較的物質移動抵抗性が高いと評価される。一方、high の位置では一般から、一部劣の評価にあたる範囲の値をとった。同種のコンクリートにもかかわらず、高さの違いによって大きく異なる値をとった原因については定かではないが、middle および low の位置と high の位置では、コンクリートに対して、波のかかる頻度などが異なっており、このことにより、表層品質、表面状態、あるいは表層乾燥状態のいずれかが大きく異なっていたのではないかと考えられる。

#### 3.2 空隙構造分析結果

水銀漸次繰返し圧入法で得られた測定結果を図 - 3、図 - 4、図 - 5 に示す。図 - 3 は B0 の配合、図 - 4 は F1、図 - 5 は F2 の測定結果である。ここでは、水銀漸次繰返

し圧入法で得られた累積空隙量曲線から、全空隙の累積空隙量曲線(total)と、全空隙のうち物質の移動場である連続空隙を捉えていると考えられている累積空隙量曲線(continuous)を、それぞれ吉田らが提案する方法<sup>5)</sup>により整理しており、図には両者を併せて示している。

全空隙と連続空隙の累積空隙量曲線を比較すると、全空隙の場合はコア採取高さの違いにより、累積空隙量曲線の形がある程度相違しているが、連続空隙の場合は、高さの違いに関わらず、配合が同じであれば、累積空隙量曲線はほぼ同じ形になっている。これは、全空隙の累積空隙量曲線には空気泡などに代表されるインクボトル空隙が内包されているのに対して、連続空隙の累積空隙量曲線では、それらが排除されて物質の移動場となる連続空隙のみが捉えられているからと考えられる。また、これらの累積空隙量曲線において、表面透気係数でみられたコア採取高さによる相違や傾向がみられない。その要因として、波のかかる頻度などの相違により、表層の品質が幾らか異なっていること、表面付着物の状態が異なっていたことも考えられなくはないが、表層乾燥状態の影響が、トレント法で求められる四電極法の電気抵抗値による補正方法では十分に排除できていない可能性があることを示唆しているとも考えられる。

B0-middle については、しきい細孔径からの立ち上がりが他に比べて大きい。総空隙量は他の試料とあまり変わらないので、この試料は他の試料に比べて粗大な空隙の割合が比較的多い試料であると考えられる。

また、物質移動抵抗性と強い関連性があると考えられている<sup>5)</sup>連続空隙の累積空隙量曲線について、配合による違いを見てみると、その差は小さく、3配合の連続空隙の構造はよく似たものとなっている。

### 3.3 全塩化物イオン量測定試験

材齢 8.75 年において測定した全塩化物イオン量分布を図 - 6 に示す。図には既往の研究<sup>2)</sup>で測定された材齢 1.5 年と 3.5 年の結果も合わせて示している。

フライアッシュを混合したコンクリートにおいて、塩化物イオンの浸透深さは非常に浅く、フライアッシュコンクリートの高い遮塩性能が確認できる。また、海水との接触が最も頻繁であると考えられる low の位置において、何れの配合においても、全塩化物イオン濃度分布は調査時材齢によらずほぼ同じであり、構造物の深さ方向への浸透がほぼ停止しているように見受けられる。また、middle の位置においても、塩化物イオン浸透深さは調査時材齢によらずほぼ同一であり、塩化物イオン浸透フロントはほぼ停止しているように見える。さらに、これら low および middle の位置における浸透フロントの位置は、高さの違いに関わらず配合ごとにはほぼ同一である。材齢

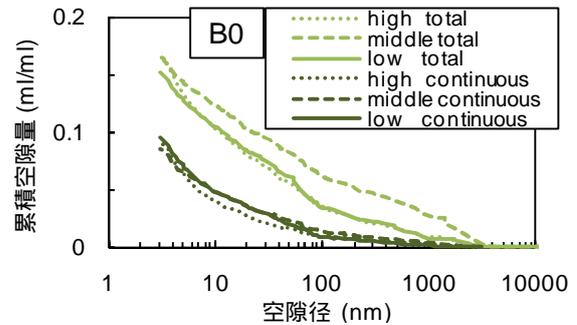


図 - 3 累積空隙量曲線(B0)

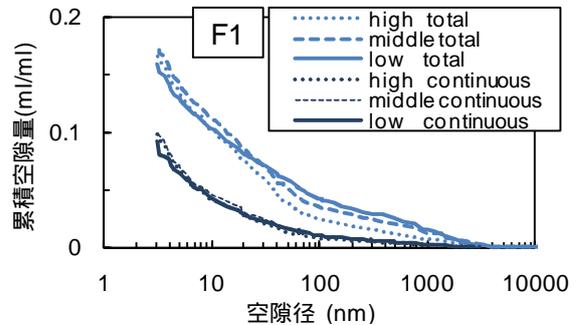


図 - 4 累積空隙量曲線(F1)

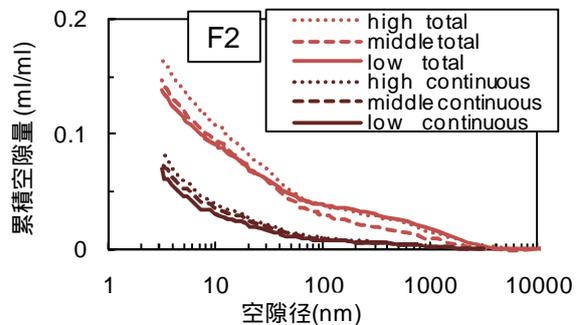


図 - 5 累積空隙量曲線(F2)

1.5 年の時点で F2 の配合は構造物表面から 2-3cm, F1 の配合は 4-5cm, B0 の配合は 8-10cm の位置まで塩化物イオンが浸透し、その後は浸透フロントはほとんど移動していないことがわかる。このような塩化物イオン浸透の停滞現象は示方書の耐久設計における塩害に対する照査<sup>6)</sup>で扱われているような簡易な拡散則では説明できず、少なくとも対象構造物のような壁厚が厚く、背面側が直接外気に曝されていない遮塩性能の高いコンクリートにおいては、拡散則とは異なる支配機構が存在する可能性を示唆していると言える。その機構の可能性としては、液状水の浸潤程度に強く依存した状況が想定される。岡崎ら<sup>7)</sup>は、物質移動抵抗性の高い緻密なコンクリートにおいて、液状水の浸潤がある深さで停止する現象が存在する可能性を指摘し、その妥当性を分子シミュレーションにより検討している。この指摘と本構造物の諸元、塩

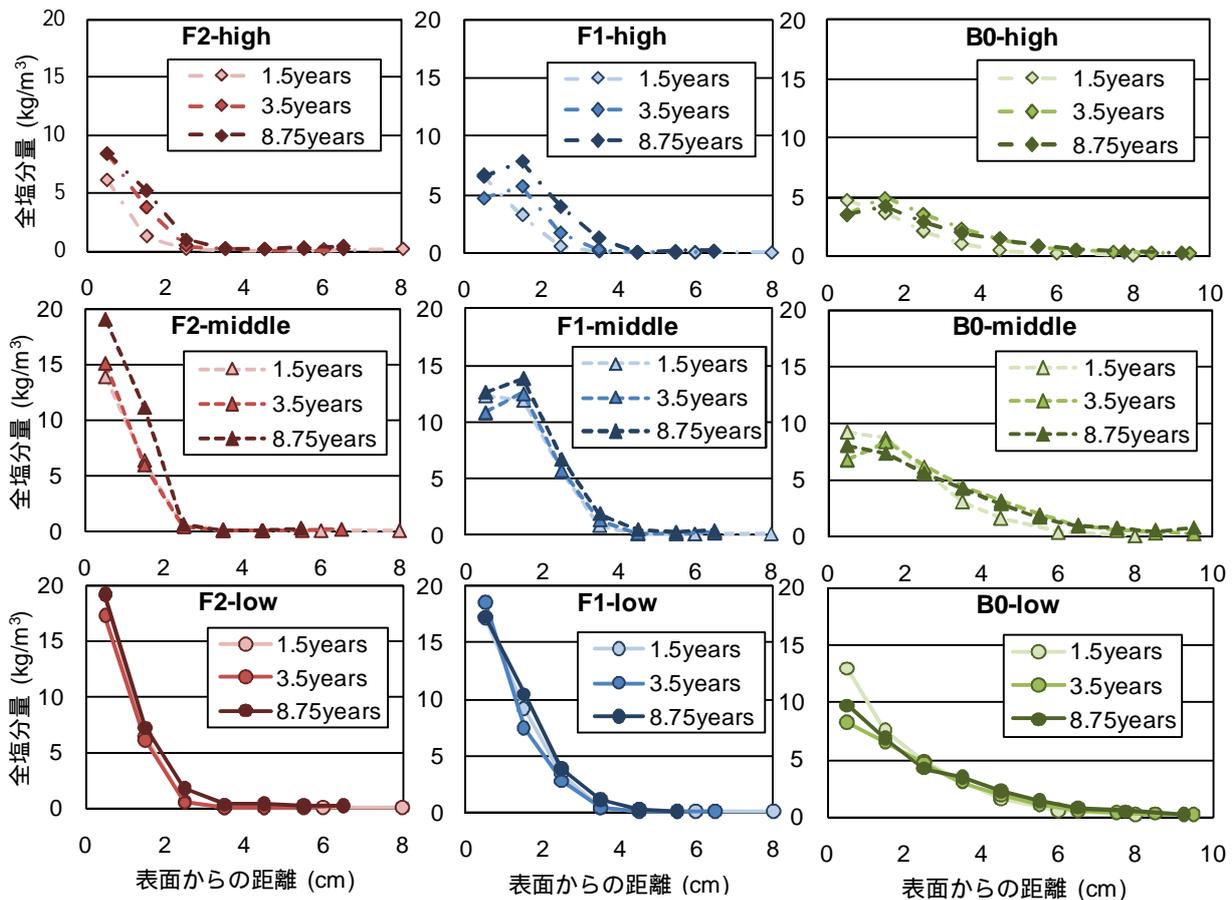


図 - 6 コア的全塩化物イオン量分布

分浸透状況とを考慮合わせると、不飽和かつ緻密なコンクリート中で内部 RH が高く保たれる場合には液状水の浸潤がある深さで停滞し、それに伴い塩分浸透も早々に停止するのではないかという仮説を立てることが出来る。high の位置については、F2 の配合では、middle の位置と同様の挙動であるが全体の塩化物イオン量が少ない。F1 はまだ浸透途中にあるように見える。これらは、high の位置は波があまりかからず、塩分供給量の少ない位置であるために、まだ他の位置と同様の分布となるまでには十分な塩分が供給されていないためと考えられる。今後、これらの仮説の検討、検証が必要と考えている。

また、3.1 節で示したように、本研究の対象建造物の空隙構造は配合の違いに関わらず非常に似たものであったが、塩分浸透性状はフライアッシュの混和量により、大きく異なっている。このことは、本対象建造物においては、フライアッシュを混和することによって変化するコンクリート中の水和物相の物理的構造ではなく、空隙壁面の摩擦に関する性質や<sup>7)</sup>や化学的吸着特性の変化が、より支配的にフライアッシュコンクリートの高い塩分浸透抵抗性をもたらしているのではないかと考えられる。

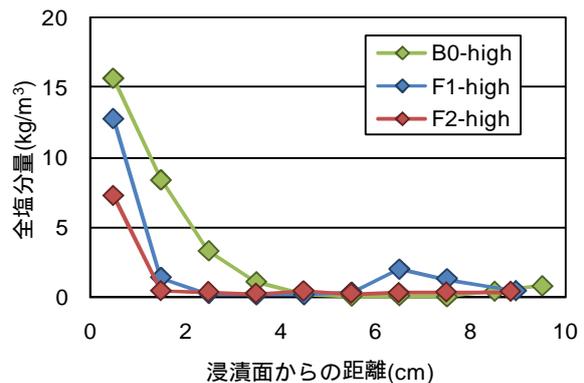


図 - 7 3ヶ月室内塩水浸せき試験結果

### 3.4 室内塩水浸せき試験

10%塩水にて室内塩水浸せき試験を3ヶ月行った供試体の全塩化物イオン量分布を図-7に示す。

結果をみると、それぞれの配合の塩化物イオン浸透深さは、B0の配合が約5cm、F1が約3cm、F2が約2cmであり、採取コアから得られた塩化物イオン浸透深さまでには達していないことがわかる。F1の配合において、 $\phi$ -8cmに塩分が検出されているが、これは、これより浸漬面側に塩分が検出されていないことから、今回の試験によって侵入した塩分ではないと思われる。また、実環境に曝された試料同様、フライアッシュを混入することにより、特に深さ方向の塩分浸透が抑制されている様子が結果

からわかる。

今後も、室内塩水浸せき試験を継続させ、一定期間の後に 3.3 節で言及したような塩化物イオン浸透の停滞現象が起こるのか検証を行う必要がある。

### 3.5 見かけの拡散係数計算結果

前節までに示した塩化物イオン分布に対して、見かけの拡散係数  $D_a$  を、式(1)に示す表面塩化物イオン濃度  $C_0$  一定の境界条件下での Fick の拡散方程式の解析解を用いて回帰分析を行い、算出した。

$$C(x,t) - C_i = (C_0 - C_i) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 $C(x,t)$  は深さ  $x$ (cm)、時刻  $t$ (年)における全塩化物イオン濃度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $C_i$  は初期含有全塩化物イオン濃度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $C_0$  は表面塩化物イオン濃度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $D_a$  は見かけの拡散係数( $\text{cm}^2/\text{年}$ )、 $\operatorname{erf}(s)$  は誤差関数である。

$D_a$  の算出結果を図 - 8 に示す。図には、採取コアの塩化物イオン分布より算出した結果に加えて、室内塩水浸せき試験によって得られた塩化物イオン分布より算出した結果も、横軸を構造物材齢ではなく浸せき材齢として、合わせて示している。

結果をみると、B0-middle のみが他の挙動と異なっているが、概して配合が同じものは拡散係数もほぼ同様の挙動であり、B0-middle のみが特異な挙動を見せているという点で空隙構造の測定結果と整合する結果が得られている。しかし、逆に、表面透気係数で出していたコア採取高さによる差は、拡散係数には表れていない。これについては、要因は確かではないが、可能性として、透気係数が  $1 \times 10^{-16} \text{m}^2$  程度よりも低い領域では十分塩分浸透抵抗性が高く、透気係数の違いが拡散係数にはあまり影響を与えないということが考えられる。また、フライアッシュ混合量が増えるほど  $D_a$  は小さい値となり、ここでも、コンクリートの遮塩性能が向上していることがわかる。

$D_a$  の時間による変化に着目すると、 $D_a$  は調査時材齢の増加と共に減少する傾向を見せている。このように、見かけの拡散係数  $D_a$  が材齢の経過と共に小さくなる現象は、既往の研究<sup>1)</sup>による指摘を受けて一般にも徐々に認識されつつあるが、その原因としては、主に水和反応およびポゾラン反応の進行による空隙構造の緻密化によるものと一般的には捉えられている。しかし、結果をみると、材齢 8.75 年の構造物から採取した試料の塩水浸せき試験から得られた  $D_a$  の値は大きく、このような  $D_a$  の値の減少はコンクリートの材齢よりもむしろ、一定の塩分の供給環境下に曝された時間の長さで整理した方が良く傾向があっている。これより、 $D_a$  の変化には、塩分供給材齢の増加の影響があると考えることが出来る。

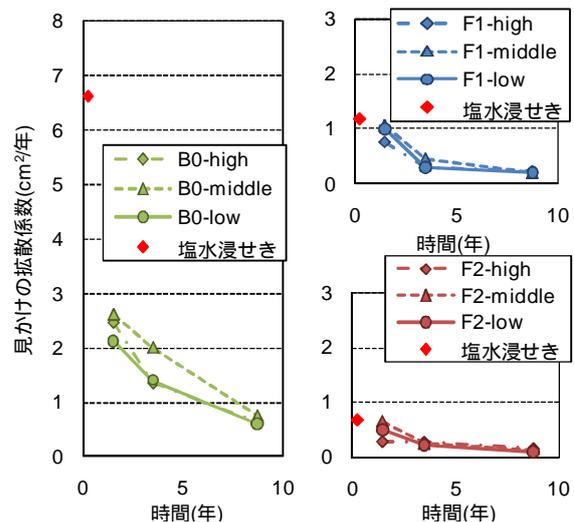


図 - 8 見かけの拡散係数の調査時材齢による変化

### 3.6 調査時材齢間の塩分浸透状況の差分から算定した期間ごとの拡散係数

前節では、 $D_a$  が調査時材齢により減少している結果を示した。しかし、実際に  $D_a$  が時間変化しているのであれば、前節で計算した見かけの拡散係数は、施工されてから調査時点までに材齢の増加に伴って変化する見かけの拡散係数の平均的な値を算出していると捉えることもできる。一方、塩化物イオンの浸透の停滞を拡散係数の値で検討するためには、施工されてから調査時点までの平均値ではなく、調査時点近傍で確認された値を用いて議論する必要がある。そこで調査時材齢間では  $C_0$  と  $D_a$  は一定と仮定して、各測定時点間の見かけの拡散係数の平均値を、差分法を用いた繰り返し計算によって算出した。計算は、1.5-3.5 年および 3.5-8.75 年の 2 期間について行い、Fick 式の解析解に基づく 0-1.5 年の結果を含めて、3 期間における見かけの拡散係数の比較を行った。

計算結果を図 - 9 に示す。前節までと同様、F1 および F2 の配合のコンクリートにおける見かけの拡散係数が、B0 の配合のものよりも小さい値を示しており、フライアッシュコンクリートの高い塩分浸透抵抗性が分かる。また、ここで計算された見かけの拡散係数が経時的に減少していく傾向は、Fick 式の解析解を用いて回帰分析により算出した見かけの拡散係数の傾向と同様ではあるが、特筆すべきは、多くのコアで 1.5 年まで、または 3.5 年までしか実質的に  $D_a$  の値を持たず、それ以降の期間においては 0 に近い著しく小さな値を示していることである。これは、対象構造物において、図に示したように塩化物イオンの浸透がほぼ停止しているという現象を、期間ごとに算定された拡散係数の値から改めて確認したものであり、前節で示した Fick 式の解析解を用いて回帰分析により算出した見かけの拡散係数の値の経時的な推移よりも、より顕著に対象構造物における塩化物イオン浸

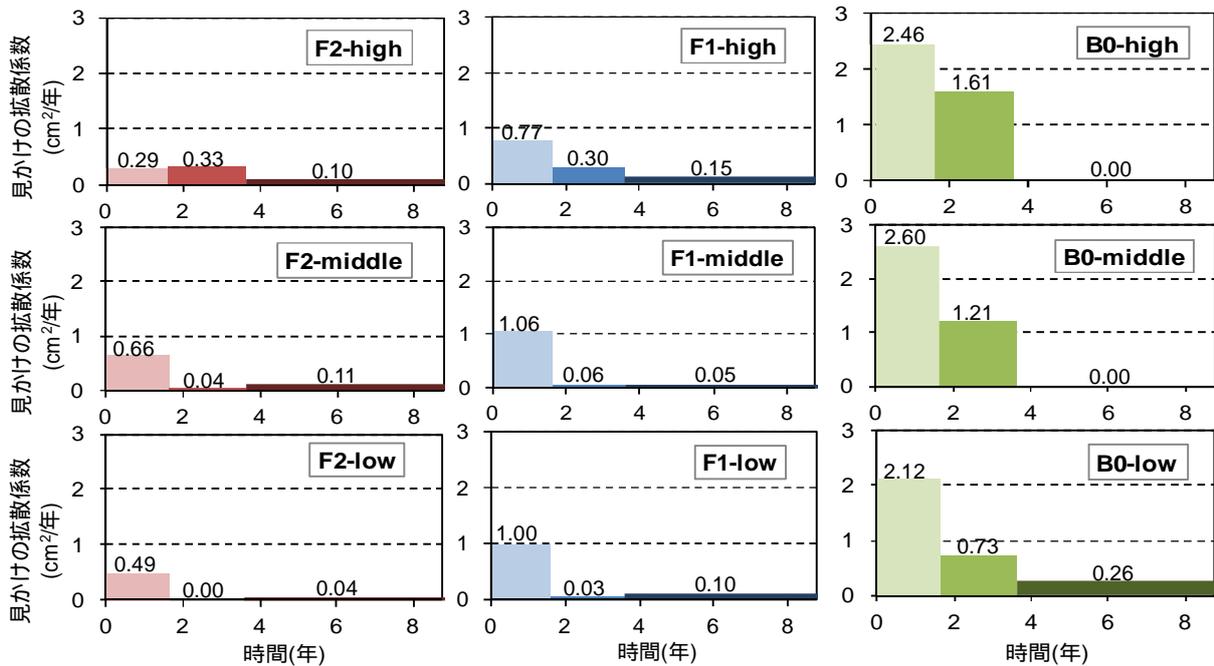


図 - 9 差分法を用いた計算による調査時材齢間の見かけの拡散係数計算結果

透性状の特徴を捉えているといえる。そして、このように  $D_a$  がほぼ0になるという事象は水和反応やボゾラン反応の進行等、これまでに提案されている要因では説明しにくく、より顕著に拡散則以外の支配的な浸透メカニズムの存在可能性を示唆する結果であるといえる。

#### 4. まとめ

- (1)対象構造物における塩分浸透停滞現象を確認し、それを調査時材齢間の見かけの拡散係数を計算することで、的確に表現した。さらに、このような停滞現象について拡散則ではない支配的な浸透要因の存在可能性と、可能性のあるメカニズムおよび今後の検討課題について言及した。
- (2)各種物質透過性指標と塩分浸透状況の比較を行い、空隙構造がほぼ同一でもフライアッシュ混和量により塩分浸透性状が大きく異なることを示した。
- (3)実環境における塩分浸透と室内塩水浸せき試験の比較から、見かけの拡散係数の調査時材齢による変化において、材齢によるコンクリートの材料変化よりも、塩分供給期間の増加が支配的であることを示した。

#### 謝辞

本研究における護岸構造物の塩分浸透状況の調査は土木学会 216 委員会および 335 委員会による委員会活動の一環として実施しました。調査にあたっては、沖縄電力(株)関係各位、山田義智教授(琉球大学)、杉山隆文教授(北海道大学)、そして 216 委員会および 335 委員会調査メンバーの皆様にご多大なるご協力、ご助言をいただき

ました。ここに記して、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Takewaka, K. and Matsumoto, S.: Quality and Cover Thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environments, ACI SP109-17, pp.381-400, Aug.1988
- 2) 大城良信ほか: 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, Vol.23, No.1, pp.789-794, 2002
- 3) (社)土木学会 電力 FA コンクリート研究会: 平成20年度フライアッシュを利用するコンクリートの耐久性に関する調査研究, pp.44-54, 2009.3
- 4) Torrent, R.J. and Frenzer, G: A method for the rapid determination of the coefficient of permeability of the covercrete, Proceedings of the International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering (NDT-CE), pp.985-992, 1995
- 5) 吉田亮ほか: 水銀漸次繰返し圧入法によって同定される連続空隙の有意性とその指標化, 歴代構造物品質評価/品質検査制度研究小委員会(216 委員会)成果報告書およびシンポジウム講演概要集, コンクリート技術シリーズ Vol.87, pp.97-104, 2009.11
- 6) (社)土木学会: 2007 年制定 コンクリート標準示方書「設計編」, p.119, 2007.3
- 7) 岡崎慎一郎, 浅本晋吾, 岸利治: 分子シミュレーションによる微小空隙中の液状水挙動の検証, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.3, pp.311-321, 2009