

フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおける養生条件の塩素イオン透過性に及ぼす影響[†]

川村 満 紀* 鳥居 和 之*
五十嵐 心 一** 藤 井 剛***

Effect of Curing Condition on Chloride Permeability of Concrete Containing Flyash and Blastfurnace Slag

by

Mitsunori KAWAMURA*, Kazuyuki TORII*, Shin-ichi IGARASHI**
and Tsuyoshi FUJII***

Chloride permeability of concrete is one of the major factors that influence the corrosion of steel reinforcement in concrete. It has been confirmed that the chloride permeability of cement paste and mortar varies widely depending on the water : cement ratio, type of cement, curing condition and so on. However, there are only a few reports concerning the chloride permeability of concrete. This study aims at revealing the effect of curing condition on the chloride permeability of concrete in which Portland cement was replaced in various amounts by flyash and blastfurnace slag. The chloride permeability of concrete was determined by the accelerated chloride permeability test using a diffusion cell similar to that described in Federal Highway Administration report (FHWA/RD-81/119). In order to relate the porosity or pore size distribution of concrete to its chloride permeability, the mercury intrusion porosimetry measurements were also conducted.

The experimental results showed that the chloride permeability of concrete containing flyash and blastfurnace slag was high when the concrete was exposed to a low humidity at the early stage of curing. It was also found that the chloride permeability of concrete increased proportionally with increasing volume of pores larger than 0.1 μm in diameter.

Key words : Chloride permeability, Curing condition, Flyash, Blastfurnace slag, Microstructure, Pore size distribution

1 ま え が き

フライアッシュおよび高炉スラグ粉末を使用したコンクリートにおいては、各混和材を含有するセメントの水和反応の過程での密実な内部組織の形成や塩素イオンの固定により、塩素イオンのコンクリート内部への浸透性が大きく低減されるとされている。しかし、フライアッシュおよび高炉スラグ粉末の水和反応は比較的遅く、また養生条件の影響を受けやすいので、これら混和材を含有するコンクリートの塩素イオンの浸透抑制効果は普通ポルトランドセメントコンクリートの場合よりも比較的長期に渡る養生条件に影響されると考えられる。

鉄筋腐食に重要な影響を及ぼすコンクリート内部への塩素イオンの浸透性については、海洋環境下における鉄筋コンクリート構造物の飛来塩分量の調査および

屋内実験の測定結果に基づいて、鉄筋腐食が活発になるかぶりコンクリート中の塩素イオン量について明らかにされている。また、塩素イオンの浸透性の評価法としては、拡散セルを使用する方法や塩水浸漬における塩素イオンの浸透深さを測定する方法などが行なわれている。しかし、これらの研究はセメントペーストやモルタルを対象としたものであり、さらに塩素イオンの浸透速度の測定には長期間を要するものが多い。本研究に採用したコンクリートの塩素イオン透過性試験法¹⁾(一定時間にコンクリート中を流れる電流量を測定し、それにより塩素イオンの浸透性を評価するもの)は比較的短時間でコンクリート中の塩素イオンの移動度を測定できるのが特徴であり、実験室内における各種コンクリートの塩素イオンの浸透性の比較検討だけでなく、既設コンクリート構造物より採取したコ

[†] 原稿受理 昭和63年10月25日 Received Oct. 25, 1988

* 正 会 員 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuo, Kanazawa

** 金沢大学工学部 金沢市小立野, Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

*** 金沢大学大学院 金沢市小立野, Graduate Student, Kanazawa University, Kodatsuno, Kanazawa

アを使用してかぶりコンクリートの品質や補修材料の性能などの評価にも適用が可能であると考えられる。²⁾

本研究では、コンクリート用の急速塩素イオン透過性試験装置を作製し、養生条件がフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの塩素イオン透過性に及ぼす影響について検討している。さらに、コンクリートの内部組織の特徴（全細孔量および細孔径分布）とコンクリートの塩素イオン透過性との関連性についても検討している。

2 実験概要

2.1 使用材料および配合

本実験において使用したフライアッシュ（T 火力産、略号 FA）および高炉スラグ微粉末（S 製鉄社産、略号 BS）の物理的性質を Table I に示す。使用した細骨材および粗骨材は富山県早月川産の川砂（比重：2.61，吸水率：1.3%）および碎石（比重：2.69，吸水率：0.8%，最大寸法：25mm）である。セメントは普通ポルトランドセメント（N 社製）を使用し、AE 剤はピンソールレジン（Y 社製）を使用した。コンクリートの配合条件は、単位結合材量（C+FA（または BS））=300 kg/m³，水・セメント比（W/C+FA（または BS））=45%，55% および 65% および空気量（5±1%）を一定とした。また、フライアッシュの置換率は 10%，30% および 50%（重量百分率）であり、高炉スラグ微粉末の置換率は 30%，50% および 70%（重量百分率）である。各種コンクリートの配合を Table II に示す。養生条件は、水中養生（温度 20°C の水中に浸漬）と気中養生（温度 20°C，湿度 60% の室内にて乾燥放置）の 2 種類である。水中養生 + 気中養生の組み合わせについては、材令 7 日、

Table I. Physical properties of flyash and blastfurnace slag used.

| | Flyash | Blast furnace slag |
|--|--------|--------------------|
| Ignition losses, % | 2.5 | 0.5 |
| Specific gravity | 2.28 | 2.92 |
| Blaine specific surface area, cm ² /g | 3960 | 3700 |
| Residual on 88 μm sieve, % | 1.3 | 0.8 |

Table II. Mix proportions and properties of concretes.

| Type of mixture | W/C % | S/a % | Unit weight, kg/m ³ | | | | | AE* admix. % | Slump cm | Air % | |
|-----------------|-------|-------|--------------------------------|-----|--------|---|-----|--------------|----------|-------|-----|
| | | | W | C | FA(BS) | S | G | | | | |
| Plain | | | | 300 | | | 684 | 1065 | 0.04 | 15.0 | 5.8 |
| Flyash 10% | | | | 270 | 30 | | 681 | 1057 | 0.07 | 12.5 | 4.8 |
| Flyash 30% | 55 | 38 | 165 | 210 | 90 | | 674 | 1046 | 0.15 | 15.5 | 5.7 |
| Flyash 50% | | | | 150 | 150 | | 666 | 1036 | 0.20 | 18.5 | 5.6 |
| Slag 30% | | | | 210 | 90 | | 682 | 1149 | 0.04 | 7.0 | 6.0 |
| Slag 50% | | | | 150 | 150 | | 681 | 1143 | 0.05 | 12.5 | 6.2 |
| Slag 70% | | | | 90 | 210 | | 679 | 1138 | 0.05 | 15.0 | 5.7 |

* By weight of cement

28 日および 90 日まで水中養生を行なった後に、所定期間まで気中養生を行なった。

2.2 試験方法

(1) 細孔径分布の測定

コンクリート供試体より得られたモルタル試料（5～7 mm 程度の立方体状のもの）を凍結乾燥（温度 -55°C にて 48 時間乾燥）した後に、水銀圧入式ポロシメータを使用して細孔径分布の測定を行なった。

(2) 急速塩素イオン透過性試験

Fig. 1 に示すように、急速塩素イオン透過性試験装置（AASHTO T-277）は、塩素イオン透過セル、分岐抵抗器、温度測定装置および記録計から構成されている。塩素イオン透過セル（F. R. P. 製）には、電極として機能する直径 10 cm の銅網が取り付けられており、実験中は正極側のセルには 0.3N の NaOH 溶液、負極側のセルには 3% の NaCl 溶液を満たし、60V の一定電圧下で 6 時間の間にコンクリート中を流れる電流量（coulombs）によって、コンクリートの塩素イオン透過性を評価する。

測定用供試体は、直径 10 cm，高さ 20 cm のコンクリート供試体の中央部より切り出された直径 10cm，高さ 5 cm の円盤状（切断供試体）のものであり、両端面を十分に研磨した。また、一部のものについては、直径 10 cm，高さ 5 cm の小型型枠による型枠打設供

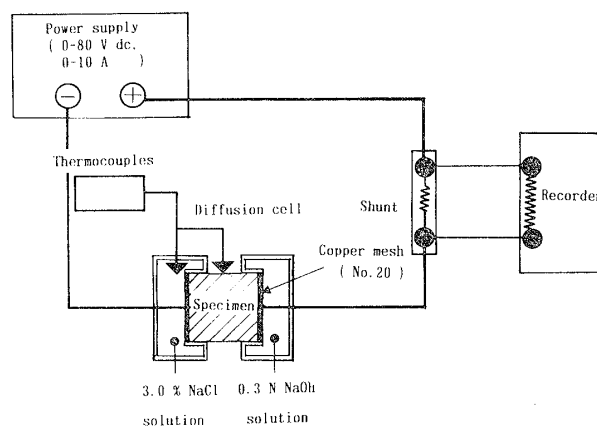


Fig. 1. Circuit diagram of chloride permeability apparatus.

試体を作成し、切断供試体との比較を行なった。

3 試験結果および考察

3・1 塩素イオン透過性

(1) 供試体作製方法の影響

切断供試体と型枠打設供試体（水中養生）の塩素イオン透過量の比較を Fig. 2 に示す。同一のコンクリートにおいて切断供試体と型枠打設供試体の間にはそれぞれ良好な関係が認められるが、切断供試体は型枠打設供試体よりも大きな塩素イオン透過量を示す。また、普通セメントコンクリートの方がフライアッシュ、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートよりも両者における塩素イオン透過量の差が大きくなる傾向にある。これらの事実より判断して、切断供試体と型枠打設供試体における塩素イオン透過量の差異は、供試体が切断時に受ける損傷や供試体の締め固めの程度によるよりも、むしろ供試体の両端におけるセメントペースト層の有無（型枠打設コンクリートの端面はセメントペースト層からなり、セメントペースト層の存在は塩素イオンの浸透を低減する働きをする）が塩素イオン透過量に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

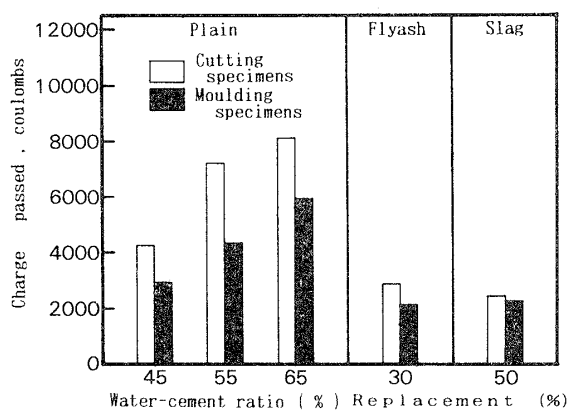


Fig. 2. Comparison of chloride permeability between 90 days old cutting and moulding specimens cured in water.

(2) 置換率および材令の影響

水中養生した各種コンクリートの塩素イオン透過量に及ぼす置換率および材令の影響を Fig. 3 および 4 に示す。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比が小さくなるにつれて塩素イオン透過量が減少し、とくに水・セメント比 45% は水・セメント比 55% および 65% と比較してかなり小さい塩素イオン透過量を示す。また、普通セメントコンクリートでは、材令の経過にともなう塩素イオン透過量の減少は比較的小さく、28 日材令以後はあまり変化が見られない。一方、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは、材令 7 日においては普通セメントコンクリートと同程度であるが、材令 28 日以後の材令の経過にともなう塩素イオン透過量の減少は非常に急

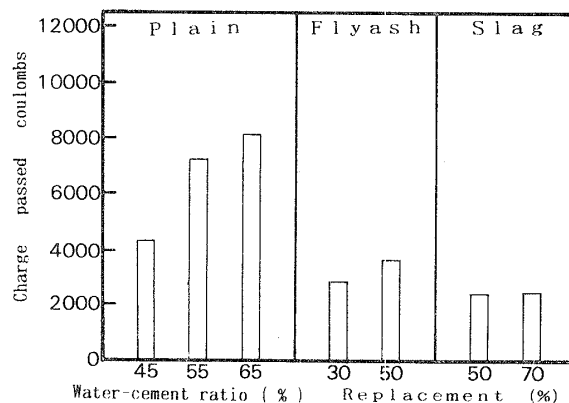


Fig. 3. Comparison of chloride permeability of 90 days old concretes cured in water.

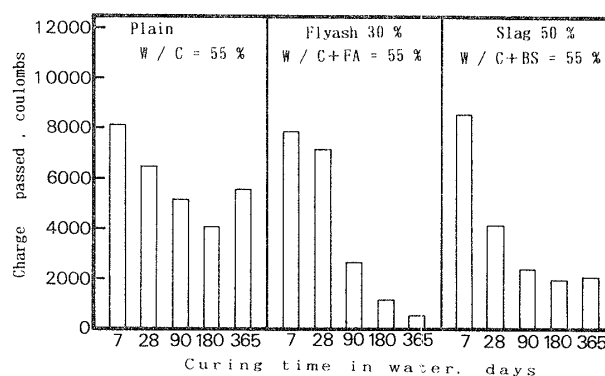


Fig. 4. Chloride permeability of concretes cured in water.

激で、材令 365 日においては同一水・セメント比の普通セメントコンクリートと比較してフライアッシュの場合で 1/10、高炉スラグ微粉末の場合で 1/3 程度となる。また、十分な水中養生が行なわれた時には、フライアッシュ置換率 50% や高炉スラグ微粉末置換率 70% など高置換率の場合でも塩素イオン透過量の低減効果が十分期待できる。さらに、高炉スラグ微粉末の塩素イオン透過量の低減効果はフライアッシュよりも早期に表われるが、長期においてはフライアッシュの方がより大きな塩素イオン透過量の低減効果を示すことが判明した。

(3) 初期水中養生期間の影響

各種コンクリートの塩素イオン透過量に及ぼす初期水中養生期間の影響を Table III および IV に示す。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比 45% は初期材令より塩素イオン透過量が小さく、また初期水中養生期間の影響もあまり受けていないが、水・セメント比 55% および 65% は材令が長期になると初期水中養生期間が塩素イオン透過量に及ぼす影響が大きくなる。一方、フライアッシュを使用したコンクリートでは、初期水中養生期間が短くなるにつれて塩素イオン透過量は水中養生のみの場合と比較して増大しており、この傾向はフライアッシュ置換率の大きいもの

Table III. Charge passed of concretes cured under various conditions at the age of 180 days (coulombs).

| Type of mixture | | Charge passed, coulombs | | | | |
|-----------------|-----------|-------------------------|-----------|------------|-----------|-------|
| | | W 180 | W 90+A 90 | W 28+A 152 | W 7+A 173 | A 180 |
| Plain | -W/C 0.45 | 3560 | 3820 | 5150 | 6250 | — |
| | -W/C 0.55 | 4130 | 8530 | 7640 | 8810 | 5520 |
| | -W/C 0.65 | 7050 | 11220 | 10480 | 10670 | — |
| Flyash 30% | -W/C 0.55 | 1260 | 3880 | 4610 | 4750 | 4830 |
| Slag 50% | -W/C 0.55 | 2010 | 2740 | 3420 | 4210 | 6430 |

W: Curing period in water (days), A: Curing period in air (days)

Table IV. Charge passed of concretes cured under various conditions at the age of 365 days (coulombs).

| Type of mixture | | Charge passed, coulombs | | | | |
|-----------------|-----------|-------------------------|------------|------------|-----------|-------|
| | | W 365 | W 90+A 275 | W 28+A 337 | W 7+A 358 | A 365 |
| Plain | -W/C 0.45 | 3430 | 4700 | 5350 | 5340 | — |
| | -W/C 0.55 | 5630 | 9500 | 10630 | 9050 | 5840 |
| | -W/C 0.65 | 6950 | 10520 | 11460 | 11190 | — |
| Flyash 30% | -W/C 0.55 | 590 | 3970 | 4840 | 5210 | 5470 |
| Slag 50% | -W/C 0.55 | 2140 | 2600 | 2680 | 3540 | 5630 |

ほど顕著になる。また、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでも、同様な傾向は認められるが、フライアッシュの場合ほど初期水中養生期間が塩素イオン透過量に及ぼす影響は大きくはない。

(4) 気中養生期間の影響

各種コンクリートの塩素イオン透過量に及ぼす気中養生期間の影響を Fig. 5 に示す。本研究で採用した相対湿度 60% における気中養生では、長期材令においてはセメントの水和反応およびボゾラン反応の減速または停止、および乾燥収縮の塩素イオン透過性に及ぼす影響が大きく表われるようである。Fig. 5 に示すように、普通セメントコンクリートでは、水中養生後の気中養生期間が長くなるにつれて塩素イオン透過量が増大しており、その傾向は水・セメント比の大きなものほど顕著である。また、普通セメントコンクリートにおける初期水中養生期間が及ぼす影響については、

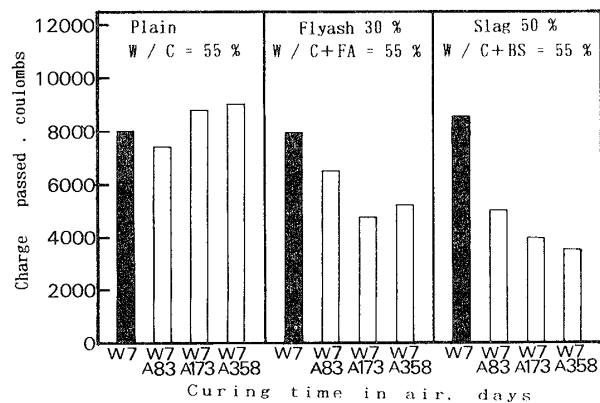


Fig. 5. Chloride permeability of concretes cured in air.

水中養生 90 日のものは水中養生 7 日および 28 日のものと比較してその後の気中養生における塩素イオン透過量の増加量が小さくなる。一方、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは、普通セメントコンクリートと異なり気中養生期間の長い場合にも塩素イオン透過量が減少する。

3・2 細孔径分布

水銀圧入式ポロシメータより得られる細孔量および細孔径分布は塩素イオンなどの透過性を支配する重要な要因であり、それらは水・セメント比、材令および混和材の種類とその置換率により大きく変化することが知られている。³⁾

各種コンクリートの細孔径分布を Fig. 6 および 7 に示す。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比 45% は水・セメント比 55% および 65% と比較し

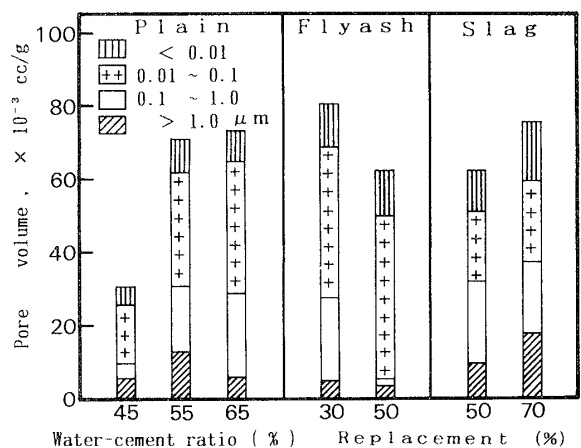


Fig. 6. Comparison of pore size distributions in 90 days old concretes cured in water.

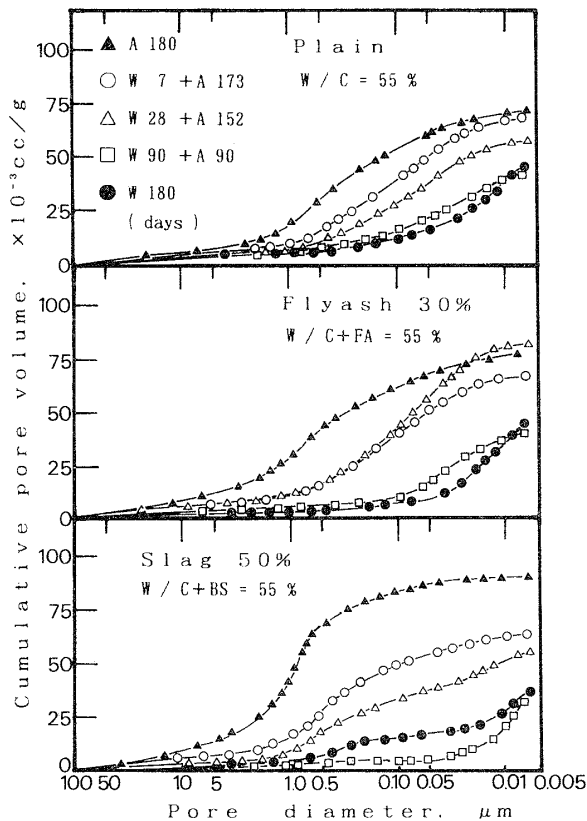


Fig. 7. Pore size distributions of 180 days old concretes cured under various conditions.

て全細孔量が大きく減少しており、とくに細孔径分布における $0.1 \mu\text{m}$ 以上の細孔量が少ない。また、普通セメントコンクリートでは、初期水中養生期間が短くなるにつれて全細孔量が大きくなるとともに、細孔径分布において $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の細孔量が増加する。一方、フライアッシュを使用したコンクリートでは、水中養生を行なった場合には材令の経過とともに $0.1 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな細孔が大きく減少し、それに対応して $0.04 \mu\text{m}$ 以下の微細な細孔が増大する。しかし、初期水中養生期間が細孔径分布に及ぼす影響は、普通セメントコンクリートの場合よりも大きく、初期水中養生期間が短いと細孔径分布の細かい径への移行がほとんど見られず、細孔径分布において $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔量が卓越する。また、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでも、初期水中養生期間が短い場合には $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔が増大しているが、全体として高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートはフライアッシュの場合と比較して全細孔量が小さく、かつ $0.04 \mu\text{m}$ 以下の小さな径のものが多くなっている。いずれのコンクリートも初期水中養生期間が 90 日になると水中養生のものと比較して細孔径分布において大きな相違が見られなくなる。

3.3 塩素イオン透過量と細孔径分布の関係

フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用した

コンクリートにおける塩素イオン透過量の低減効果については、反応生成物による毛細管空けきの閉塞または充てん、独立した空けきの増加、および遊離石灰の減少による界面の緻密化などの理由により説明されている。⁴⁾

各種コンクリートの塩素イオン透過量と全細孔量、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の細孔量の関係を Fig. 8 および 9 に示す。塩素イオン透過量と全細孔量の関係について、普通セメントコンクリートでは、Fig. 8 に示すように全体の傾向として全細孔量に比例して塩素イオン透過量が増大する。一方、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは、両者の関係は普通コンクリートほど良好でなく、バラツキが大きくなるが、同様な傾向は認められる。また、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな細孔量に着目すると、Fig. 9 に示すように塩素イオン透過量との関係はさらに良好なものとなること分かる。セメントペーストの透水性との関係を調べた Mehta の研究でも、セメントペーストの透水性は $0.1 \mu\text{m}$ 以上の細孔量に比例することが確認されている。普通セメントコンクリートとフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートとで比較すると、同一の細孔量における塩素イオン透過量はいずれの場合もフライアッシュおよび高炉スラグ微粉

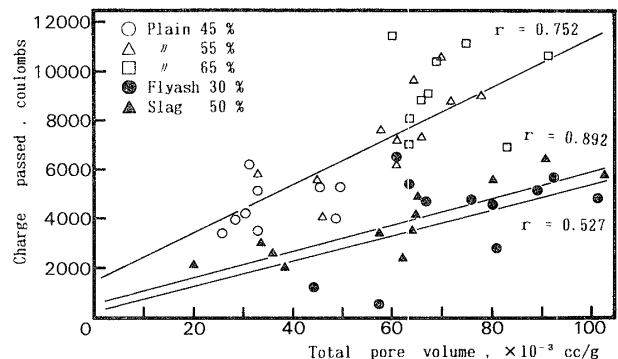


Fig. 8. Relation between chloride permeability and total pore volume.

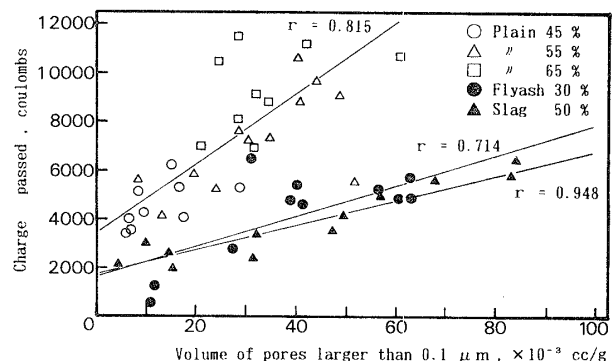


Fig. 9. Relation between chloride permeability and volume of pores larger than $0.1 \mu\text{m}$ in diameter.

末を使用したコンクリートの方がかなり小さくなっており, さらにそれらはほぼ同一の直線上に存在するのが認められる.

4 結 論

初期材令より気中養生した場合にはコンクリートの酸素拡散係数および中性化深さが大きく増大することも確認されており,^{6),7)} 本研究の塩素イオン透過性の結果とも併せると, フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは水中養生期間が十分でない場合にはその後の鉄筋腐食に重大な影響が及ぼされることが明らかになった.

本研究において得られた主要な結果をまとめると次のようである.

(1) フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは水中養生を行なうと高置換率の場合でも材令の経過とともに塩素イオン透過量が大きく減少し, その効果は長期的にはフライアッシュの方が高炉スラグ微粉末よりも顕著である.

(2) フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは, 普通セメントコンクリートと比較して養生条件の影響を受けやすく, 塩素イオン透過量を減少させるためには初期において水中養生期間を十分に長くとることが必要になる.

(3) 普通セメントコンクリートは初期水中養生期間が短いとその後の乾燥期間中に塩素イオン透過量が増

加するが, フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは乾燥期間中においても塩素イオン透過量が減少する.

(4) 初期水中養生期間が短くなるにつれて, コンクリートの全細孔量は増加し, 細孔径分布はより大きな径の方向に移行する.

(5) コンクリートの塩素イオン透過量は毛細管空げきに相当するような比較的大きな細孔 ($0.1 \mu\text{m}$ 以上) の量に比例して増大する.

(昭和63年10月3日 土木学会第43回年次学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) D. Whiting, Federal Highway Administration FHWA / RD-81 / 119 (1981).
- 2) D. Whiting and L. Kuhlmann, Concrete International, 87-4, 18 (1987).
- 3) R. F. Feldman, Proc. of 8th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 1, 336 (1986).
- 4) L. Shiqun and D. M. Roy, Cement & Concrete Research, 16, 749 (1986).
- 5) P. K. Mehta, Proc. of 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, 3, 1 (1980).
- 6) 小林一輔, 出頭圭三, コンクリート工学, 24, 12, 91 (1986).
- 7) 大賀宏行, 長滝重義, 土木学会論文集, 390, 225 (1988).