

コンクリート中の塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響

久田 真¹・大即信明²・N. B. Diola³・桐山和晃⁴

¹正会員 博(工) 新潟大学助教授 工学部建設学科(〒950-2181 新潟市五十嵐二の町8050)

²正会員 工博 東京工業大学教授 工学部開発システム工学科(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

³学生員 工修 東京工業大学大学院 理工学研究科土木工学専攻(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

⁴正会員 新日本製鐵株式会社 環境・水道事業部(〒100-8071 東京都千代田区大手町2-6-3)

近年、コンクリート中のイオンを通電により泳動させることで、コンクリートの劣化を抑制あるいは回復させる技術(脱塩工法、再アルカリ化工法など)が注目を集めている。しかしながら、通電によるコンクリート中のイオンの電気泳動メカニズムについては不明確な点が多く、特にペーストと骨材間に形成される界面(遷移帯)あるいは骨材そのものが、コンクリート中の塩化物イオン(Cl⁻)の電気泳動に及ぼす影響などについては、明らかにされていないのが現状である。このような観点から、本文では、モルタルおよびコンクリート中における塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響を明らかにすることを試み、硬化体中の塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響のメカニズムを、細骨材と粗骨材において各々明らかにした。

Key Words: ion migration, chloride ion, mobility, interfacial transition zone, surface area of aggregate, unit volume of aggregate

1. はじめに

近年、コンクリート構造物における脱塩工法や、コンクリートの耐久性に関する早期判定方法などで、コンクリート中のイオンの電気泳動を応用する技術が注目を集めている。しかしながら、電場の作用したコンクリート中におけるイオンの泳動メカニズムに関しては不明確な点が多く、特に、硬化体の内部組織とイオンの電気泳動との関連性については明らかにされていないのが現状である。

このような観点から、本研究では、イオンとして特に塩化物イオン(Cl⁻)を取り上げ、コンクリート中のCl⁻の電気泳動に及ぼす細骨材ならびに粗骨材の影響を明らかにする目的で、種々の配合のモルタルならびにコンクリートを作製し、骨材の混入に伴う硬化体内部空隙の変化量とCl⁻の電気泳動との関係について検討を行った。

次に、骨材の混入に伴う硬化体内部空隙の変化を単位体積中に含まれる骨材の体積ならびに比表面積を用いて整理し、Cl⁻の泳動に及ぼす細骨材ならびに粗骨材の影響について、モルタルならびにコンクリートでの各実験を総合して考察を行った。

2. 実験概要

(1) 概要

実験においては、まずセメントペーストを基本マトリックスとして考え、これに細骨材および粗骨材を混入することにより種々の配合のモルタルおよびコンクリートを作製した。次に、これらの硬化体内部に形成される、骨材の混入に伴う空隙量の変化と、それぞれの配合におけるCl⁻の電気泳動特性との関係を把握した。

(2) ペーストおよびモルタル供試体の作製

a) 使用材料

ペーストおよびモルタル供試体の作製には、クリンカーのみを原料とする研究用普通ポルトランドセメントを使用した。セメントの物理的性質ならびに化学成分を表-1に示す。

また、モルタル供試体の作製には、豊浦標準砂、福島県相馬産の細目珪砂(粒径: 149~840μm)および粗目珪砂(粒径: 590~1680μm)の3種類を等質量づつ混合したものを細骨材として用いた。各細骨材の物理的性質を表-2に示す。

表-1 セメントの物理的性質ならびに化学成分

種類		研究用	市販
物理的性質			
比重	—	3.17	3.15
比表面積	cm ² /g	3270	3260
凝結			
水量	%	27.0	28.3
始発	時-分	2-05	2-22
終結	時-分	2-55	3-55
安定性	—	良	良
圧縮強さ			
1日	N/mm ²	—	—
3日	N/mm ²	15.7	16.6
7日	N/mm ²	26.7	26.7
28日	N/mm ²	42.5	42.7
曲げ強さ			
3日	N/mm ²	3.6	—
7日	N/mm ²	5.5	—
28日	N/mm ²	7.4	—
化学成分			
lg. loss	%	0.6	1.4
MgO	%	2.2	1.5
SO ₃	%	1.9	1.9
Na ₂ Oeq.	%	0.67	0.62
Cl ⁻	%	0.007	0.005

b) 配合

セメントペーストの配合は W/C=0.5 とした。また、細骨材の混入に伴う硬化体内部の空隙量を変化させる目的で、モルタルの配合は、W/C=0.5一定として、S/C=0.3, 0.6, 0.8 および 2.5 とした。なお、ペーストならびに S/C=0.3, 0.6 および 0.8 のモルタルについては、細骨材量が少ないとによる材料分離を抑制する目的で、高流動コンクリート用増粘剤(メチルセルロース系)を用いた。また、その使用量は、これまでの研究結果において硬化後のコンクリートの諸特性に影響のない範囲とし、練混ぜ水量に対して質量比で 1.0% 添加した。

c) 供試体の作製

ペーストの練混ぜは、ホバート型モルタルミキサ(容量 2L)を用いた。まずセメントと増粘剤を 60 秒間空練りした後、水を次の 30 秒間で投入し、一旦ミキサを止め、容器の周囲に付着したセメントを練りはじでかき落とし、均一になるように混ぜ、再びミキサを始動させ、さらに 2 分間の練混ぜを行った。

モルタルの練混ぜは、一括して練り上げる量が多い量のため、50L パン型強制練りミキサを用い、①セメントと増粘剤をミキサに投入して、30 秒間空練りした後、ミキサを回転させたまま細骨材を入れ、さらに 30 秒間空練りする、②ミキサを回転させたまま、次の 30 秒間で水を少しづつ投入する、③水を全量投

表-2 使用した骨材の物理的性質

(モルタル用)				
種類	豊浦 標準砂	相馬硅砂 (細目)	相馬硅砂 (粗目)	3種 混合時
比重	2.63	2.62	2.60	2.62
粗粒率	0.98	1.84	3.39	2.03
(コンクリート用)				
種類	細骨材	粗骨材		
種類	千葉県小櫃産山砂	東京都奥多摩産碎石		
比重	2.62	2.64		
吸水率 %	1.17	0.81		
粗粒率	2.20	6.65		

入してから 60 秒間練り混ぜた後、ミキサを 20 秒間休止させ、この休止の間に、パンおよびブレードに付着したモルタルをスコップを用いてかき落とし、さらに、パン底のモルタルを、スコップを用いて 2, 3 回かき混ぜる、④ミキサを再び始動させ、120 秒間練り混ぜる、という方法で行った。

練り上り後のペーストおよびモルタルは、直ちに φ10×20cm の簡易型枠に 2 層に分けて打設した。締固めにはテーブルバイプレータを用い、ブリーディングあるいは材料分離が生じないように留意しながら、0.5mm 程度以上の気泡の放出が認められなくなるまで締め固めた。締固め後の供試体は、打設面が乾燥しないように濡れむしろをかけ、打設後約 4 時間で表面成形を行い、24±2 時間後に脱型した。

脱型後のペースト供試体は、乾燥および発熱によるひび割れの発生を避ける目的で、打設日から計算して 28 日間、20±3°C にて水中養生を行った。また、脱型後のモルタル供試体については、20±3°C, R.H. 80% 以上の湿空中で打設日から計算して 28 日間養生した。湿空養生は、ポリコンテナの底に水をはり、供試体に水が直接触れないように、塩化ビニルで作製した架台を設置し、その上に供試体をのせ、コンテナをビニルシートで密封し、20±3°C の恒温室内に保存して行った。

(3) コンクリート供試体の作製

a) 使用材料

コンクリートの作製に使用したセメントは、市販の普通ポルトランドセメントである。セメントの物理的性質ならびに化学成分を表-1 に示す。

また、細骨材は千葉県小櫃産山砂を、粗骨材は東京都奥多摩産碎石を用いた。なお、粗骨材の粒径の範囲は 5~13mm である。各骨材の物理的性質を表-2 に示す。

表-3 コンクリートの配合一覧

Type	W/C	a/c *	S/A **	S/C	G% ***
1 (S/A を変化)	0.5	2.5	1.0	—	—
	0.5	2.5	0.8	—	—
	0.5	2.5	0.6	—	—
	0.5	2.5	0.4	—	—
	0.5	2.5	0.2	—	—
	0.5	2.5	0.0	—	—
2 (G%を変化)	0.5	—	—	2.5	20
	0.5	—	—	2.5	30
	0.5	—	—	2.5	40

* セメントと骨材の体積比, ** 全骨材中の細骨材の質量比, *** 単位体積あたりの粗骨材混入量

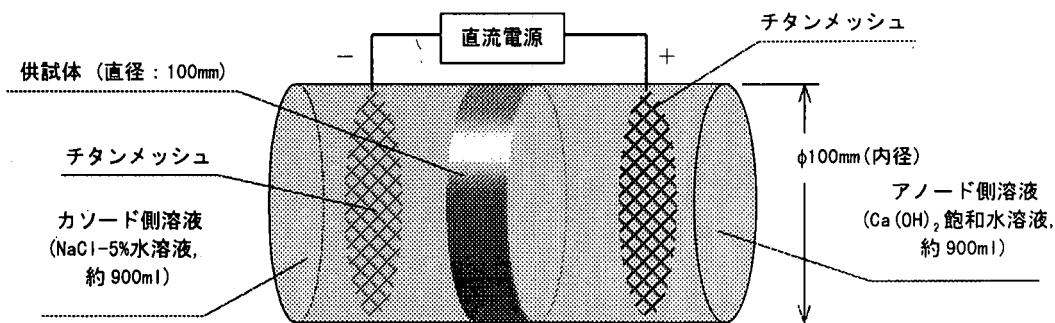


図-1 電解セルの概略

b) 配合

コンクリート供試体の作製にあたっては、以下の2つのTypeに分類して配合を決定した。

Type-1：モルタル供試体の配合において基本としたW/C=50%, S/C=2.5の単位体積あたりの骨材量を基準とし、全骨材中の細骨材と粗骨材の質量比を変化させ、S/Aとして表し、この場合、S/C=2.5のモルタルはS/A=1.0のコンクリートとみなした。

Type-2：モルタルにおいて基本としたW/C=50%, S/C=2.5の配合に、粗骨材を外割で加えることにより、粗骨材体積濃度(G%)を変化させたコンクリートを作製し、粗骨材自体がイオンの泳動に及ぼす影響についての検討を行った。

コンクリートの配合一覧を表-3に示す。なお、モルタルの配合と同様に、コンクリートの配合においても、単位体積あたりの骨材量が少ない配合の場合

には、材料分離の抑制の目的で、高流動コンクリート用増粘剤(メチルセルロース系)を用いた。また、その使用量は、モルタルに使用した際と同様に、これまでの研究結果において硬化後のコンクリートの諸特性に影響のない範囲とし、水量に対して質量比で1.0%添加した。

c) 供試体の作製

コンクリートの練混ぜは、50lパン型強制練りミキサを用い、①セメントと細骨材をミキサに投入し、30秒間空練りする。②ミキサを稼働したまま、次の30秒間に水を投入する。③水を投入し終えてから60秒間練り混ぜた後、ミキサを20秒間休止させる。この休止の間に、ミキサおよびブレードに付着したモルタルをスコップによってかき落とし、数回練り返す。④ミキサに粗骨材を投入し、ミキサを再び始動させ、さらに120秒間練り混ぜた後、排出する、という手順で行った。

また、電解セル実験に用いるコンクリート供試体は、寸法 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の簡易型枠を使用し、型枠に練り上がったコンクリートを2層に分けて打設した。締固めは棒状バイブレーターを用い、型枠内になら



写真-1 硬化体内部の SEM による観察結果

した後、さらにテープルバイブレータを用いて約 60 秒間行った。打設した供試体は、乾燥しないように濡れむしろをかけ、打設後約 4 時間で表面成形を行い、 24 ± 2 時間後に脱型した。

養生は、以下に示す 4 つの養生条件によって行い、養生条件の違いによる硬化体中の界面(遷移帯)組織の違いに関する定性的な比較も行った。なお、養生期間は、打設日から計算してすべて 28 日とした。

条件の名称	温度	湿度
水中養生	20°C	水中
気中養生	20°C	R.H. 50 ± 5%
湿空養生	20°C	R.H. 85 ± 5%
蒸気養生	40°C	R.H. 95% 以上

(4) 電解セル実験について

a) 電解セルの概要

本実験で用いた電解セルの概略を図-1 に示す。本実験では、カソード側に NaCl-5% 水溶液を用い、アノード側セル溶液には、pH の低下による塩素の発生を防ぎ、 OH^- の消費補填を担う水溶性化合物として、セメント硬化体の細孔溶液中に多く含まれるとされる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 鮫水溶液を用いた。

b) 通電方法

通電を行うにあたっては、安定した電流を長期にわたり供給可能なポテンショスタット(容量: $\pm 200\text{V}$, $\pm 1.0\text{A}$)を用い、通電時の供試体に作用する電圧上昇が、 Cl^- 濃度の測定に及ぼす影響のない範囲で、ペーストおよびモルタルについては $4.0\text{A}/\text{m}^2$ 、コンクリートについては $2.0\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度を設定した。

c) 電極

電極はアノード、カソードとも、基体であるチタ

ンの表面を $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ 固溶体で被覆したメッシュ状のチタン複合電極を用いた。なお、電極の比表面積が異なる場合、電極表面に対する電流密度が変化し、電極-溶液界面での電圧損失に違いが生じる可能性があるため、電極の大きさ、液に接触する表面積等は、全ての電解セルでほぼ同じとなるようにした。

d) 供試体の取り付け

初期養生後、円柱供試体($\phi 10 \times 20\text{cm}$)は乾式コンクリートカッタにて $\phi 10 \times 3\text{cm}$ の円板状に切断した。その際、材料分離による骨材の偏在を避ける目的で、円柱供試体の上下各 5cm の部分はそのまま切り捨て、電解セル用円板供試体の採取を行わないようにした。切り出した円板は $20 \pm 3^\circ\text{C}$ の恒温室内で 1 日間乾燥させた後、セル中央部のゴム板内にエポキシ系接着剤で隙間のないように固定した。その後、真空脱気装置により、24 時間の脱気処理を行い、その後セルに取り付けた。

(5) 測定項目ならびに測定方法

a) 骨材の混入に伴う空隙の増加量(P_i)

硬化体内部の SEM による観察結果(写真-1)によれば、骨材の混入に伴い、骨材とペースト硬化体の界面にポーラスな領域が認められ、骨材の混入に伴う空隙の増加量は、主に界面(遷移帯)部分の空隙によるものであると考えられる。このため、骨材の混入に伴う空隙の増加量は、以下の方法で求めた。

まず、供試体をハンマーで一辺が 5mm 程度の塊になるまで粉碎し、水和進行を抑える目的で一旦アセトン中に保存した後、室内にてアセトンを十分に揮発させた。アセトンを揮発させた試料は、これを 105°C の乾燥炉中にてさらに約 48 時間乾燥させた。このように調製した試料を用い、水銀圧入式ボロシメータ(測定範囲: $0.006 \sim 500\mu\text{m}$)を用いて、硬化体内部の総細孔量($Q_0 : \text{cc}$)を測定した。なお、試料調整に際してのばらつきを考慮し、測定は 5~6 個の試料について行い、その平均値を測定値として用いた。

次に、硬化体中の骨材のみを除いた部分における単位体積あたりの空隙量をペースト部分の空隙量($P_n : \text{cc}/\text{cc}$)と考え、測定に用いた試料の体積($V_0 : \text{cc}$)、配合条件から算出した試料中に含まれる骨材の体積($V_1 : \text{cc}$)および Q_0 に基づいて次式を用いて求めた。

$$P_n = \frac{Q_0}{V_0 - V_1} \quad (1)$$

さらに、硬化体中の骨材量ならびにペースト部分の細孔量を除いた、単位体積あたりの空隙量を骨材の混入に伴う空隙の増加量($P_i : \text{cc}/\text{cc}$)として、 P_n と、

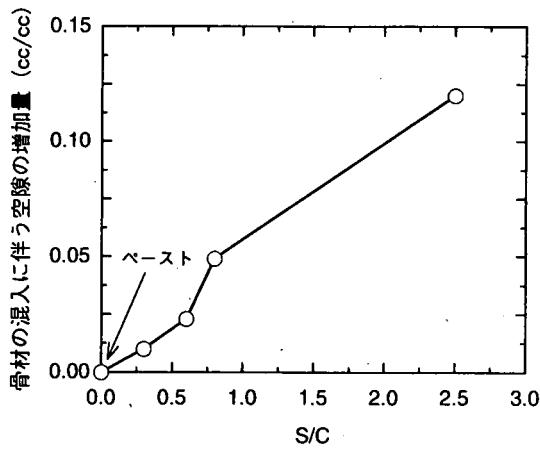


図-2 モルタルの S/C と骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係

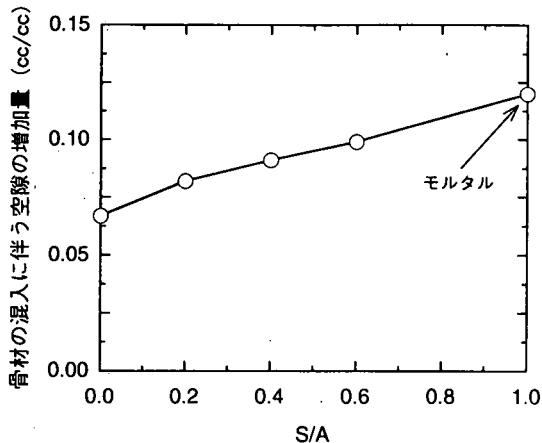


図-3 コンクリートの S/A と骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係

あらかじめ別途に求めておいた同一の W/C および養生条件のペースト単味の空隙量(P_p : cc/cc)を用い,

$$P_i = P_n - P_p \quad (2)$$

として算出した.

b) Cl^- の移動度 (u)

通電開始後、アノード側セル溶液から、約 2ml の溶液を 2~3 日に 1 回の頻度で採取し、これを用いて Cl^- の濃度(C_0 : mol/l)を塩分濃度計を用いて電位差滴定法によって測定した。このとき、アノード側セル溶液の体積を(V : l), モルタルの断面積を(A : cm^2)とすると、単位時間、単位断面積あたりの透過量である Cl^- のラックス(J : mol/sec/ cm^2)は、

$$J = \frac{V}{A} \cdot \frac{dC_0}{dt} \quad (3)$$

となる。

ここで、硬化体中での Cl^- の泳動速度(v : cm/sec)は、ラックス(J)、硬化体内部の Cl^- 濃度(C_e : mol/ cm^3)を用いて、次式で与えられる。

$$v = \frac{J}{C_e} \quad (4)$$

硬化体中における Cl^- の移動度(u : $\text{cm}^2/\text{V sec}$)は、単位電位勾配における泳動速度であるから、供試体に作用する電位勾配(E)を用いて、

$$u = \frac{v}{E} \quad (5)$$

として求められる。なお、コンクリート中における実際のイオンの泳動経路は、屈曲しているため、本法によって求められる Cl^- の移動度は、巨視的に捉えた見掛けの値であると考えられる。

3. 骨材の混入に伴う空隙量変化に関する検討

(1) 概要

本節では、モルタルの配合、コンクリートの配合ならびに養生条件と、硬化体内部の骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係について検討を行った。

(2) モルタルにおける空隙量変化に関する考察

図-2 に、S/C の変化とモルタル供試体中における細骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係を示す。これによれば、細骨材の混入に伴う空隙の増加量は、S/C の増加に伴ってほぼ直線的に増加する傾向にあり、細骨材の混入量に伴ってモルタル内部の空隙の増加量が単調に変化することがわかる。

(3) コンクリートにおける空隙量変化に関する考察

図-3 に、S/A の変化とコンクリート中の骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係を示す。これによれば、S/A を変化させた Type-1 のコンクリート中に形成される骨材の混入に伴う空隙の増加量は、S/A の変化に伴って 0.06~0.12cc/cc 程度の変化となっており、図-2 の結果と比較すると、粗骨材の混入 (S/A

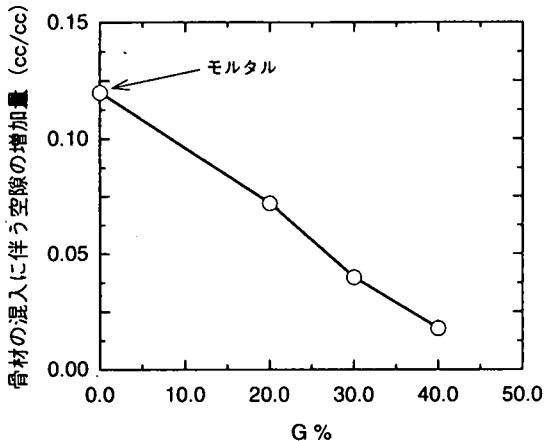


図-4 コンクリートのG%と骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係

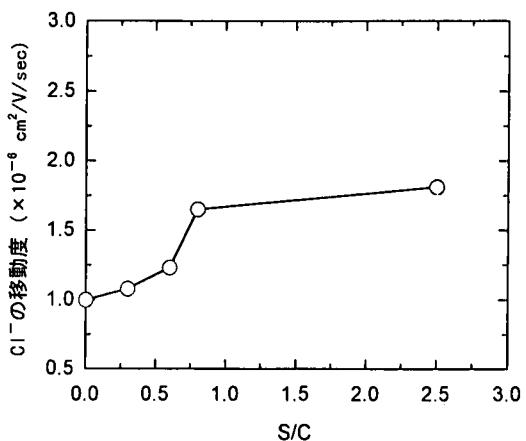


図-5 モルタルのS/CとCl⁻の移動度との関係

の変化)に伴う空隙の増加量の変化程度は小さい傾向となる。

図-4に、G%の変化とコンクリート中の骨材の混入に伴う空隙の増加量との関係を示す。これによれば、G%を変化させたType-2のコンクリート中に形成される骨材の混入に伴う空隙の増加量は、G%の変化に伴って0.12~0.03cc/cc程度の変化となっており、図-3の結果と比較すると、粗骨材の混入に伴う空隙の増加量の変化程度は大きい傾向となる。

以上の結果から、コンクリート単位体積当たりの骨材量が大きく変化しないType-1のコンクリートでは、骨材の混入に伴う空隙の増加量の変化は小さく、逆に、コンクリート単位体積当たりの骨材量が変化するType-2のコンクリートの場合には、骨材の混入に伴う空隙の増加量の変化が大きいと考えることができる。

4. モルタルおよびコンクリートの配合とCl⁻の移動度との関係に関する検討

(1) 概要

本節では、モルタルおよびコンクリートの配合条件と、硬化体中におけるCl⁻の泳動との関係に関する検討を行った。

(2) モルタルの配合とCl⁻の移動度との関係

図-5に、モルタルのS/CとCl⁻の移動度との関係を示す。これによれば、Cl⁻の移動度は、S/C=0.0すなわちペーストからS/C=0.8に変化する間に大きく増加し、S/Cが0.8より大きくなるとその変化が緩や

かになることが認められる。

(3) コンクリートの配合ならびに養生条件とCl⁻の移動度との関係

S/Aを変化させたコンクリート(Type-1)におけるCl⁻の移動度を図-6に示す。これによれば、Cl⁻の移動度は、S/Aの増加に伴って大きくなる傾向がみられる。また、養生条件別にCl⁻の移動度を比較した場合、水中養生、湿空養生を施した供試体については、S/Aによる移動度の変化は小さく、気中養生および蒸気養生を行ったものについては、S/Aの増加に伴って移動度が大きくなることが分かる。この結果から、養生条件が異なることによって生じる、硬化コンクリート中の骨材の混入に伴う空隙の増加量の違いが、Cl⁻の移動度に影響を及ぼすと考えられるが、生成する水和物の違いに伴う硬化体内部の空隙形態の影響などの定量的な評価についてはさらに詳細な検討を要する。

図-7に、粗骨材の体積率(G%)を変化させたコンクリート(Type-2)におけるCl⁻の移動度を示す。これによれば、粗骨材の体積率によるCl⁻の移動度の変化は緩やかであるものの、粗骨材量が増加すると移動度が減少する傾向が認められる。しかしながら、20~40%の範囲における粗骨材の体積率の変化は、Type-1(S/Aを変化させたコンクリート)のようには移動度に大きく影響しないことが分かる。また、このことより、Cl⁻の移動度に影響を及ぼす程度は、単位体積あたりの細骨材量の方が粗骨材量よりも卓越していると考えられる。

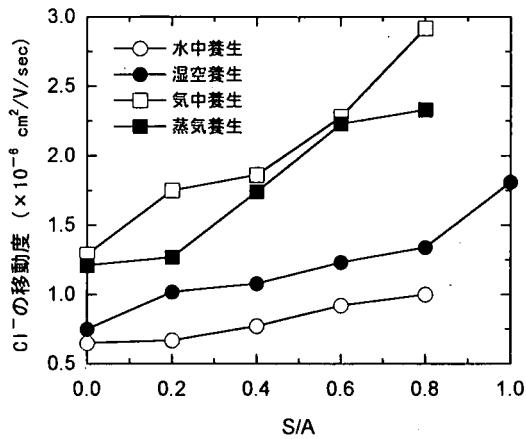


図-6 コンクリートの S/A と Cl^- の移動度との関係

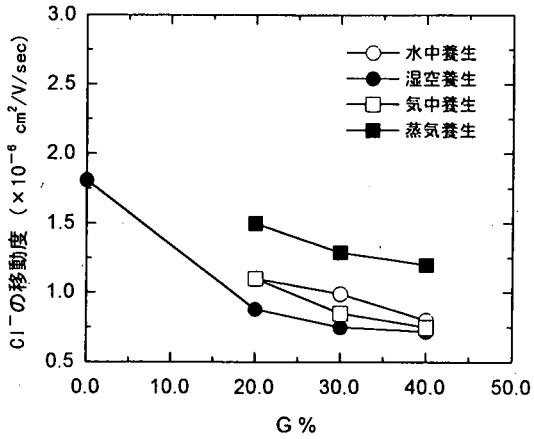


図-7 コンクリートの G% と Cl^- の移動度との関係

(4) 骨材の混入に伴う空隙の増加量と Cl^- の移動度との関係

モルタルならびにコンクリート中の骨材の混入に伴う空隙の増加量と Cl^- の移動度との関係に換算した場合の結果を図-8 に示す。これによれば、モルタル中における Cl^- の移動度は、細骨材の混入に伴う空隙の増加量が増加するにしたがって増加傾向となることがわかる。しかし、硬化体中の細骨材の混入に伴う空隙の増加量が 0.05cc/cc 程度以上では、 Cl^- の移動度の増加が、やや緩やかな傾向となっている。

S/A を変化させたコンクリート(Type-1)中における骨材の混入に伴う空隙の増加量と Cl^- の移動度との関係については、骨材の混入に伴う空隙の増加量の増加に伴って、 Cl^- の移動度はほぼ単調に増加する傾向が認められる。この傾向は、S/C の異なるモルタルを用いた場合の傾向よりも顕著である。また、G%を変化させたコンクリート(Type-2)の場合には、粗骨材の混入量に関わらず、 Cl^- の移動度がおおむね小さくなる傾向を示す。

ここで、S/A を変化させた Type-1 の結果と、G% を変化させた Type-2 の結果を併せて考えると、コンクリート供試体の場合には、骨材の混入に伴う空隙の増加量と Cl^- の移動度との関係は、骨材の混入に伴う空隙の増加量が 0.07cc/cc 近傍で大きく変化していることがわかる。このような傾向は、モルタルの結果と大きく異なっており、この理由は、骨材の混入に伴う空隙の増加量が、コンクリート供試体の場合には粗骨材の混入にともなうものであり、粗骨材の存在が Cl^- の泳動を阻害するため、 Cl^- の移動度が小さくなつたためと考えることができる。

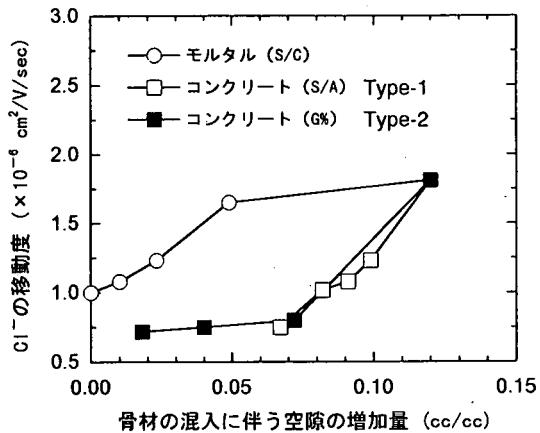


図-8 モルタルおよびコンクリート中の骨材の混入に伴う空隙の増加量と Cl^- の移動度との関係

5. モルタルおよびコンクリート中の骨材の混入量と Cl^- の移動度との関係に関する検討

(1) 概要

これまでに、モルタルおよびコンクリート中における Cl^- の電気泳動には、硬化体中に含まれる細骨材ならびに粗骨材の混入量が影響を及ぼしていることを明らかにした。この結果を踏まえ、本節においては、これらの考察を総合的にまとめ、モルタルおよびコンクリートの単位体積中に含まれる骨材の比表面積ならびに単位骨材体積と Cl^- の移動度との関係から、 Cl^- の泳動に影響を及ぼす骨材の役割についての考察を行った。

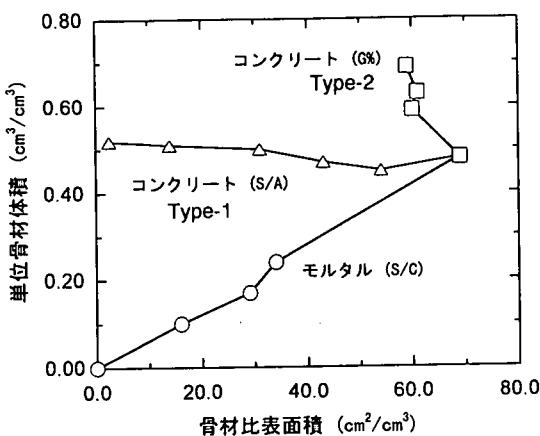


図-9 モルタルおよびコンクリート中における
単位骨材体積と骨材比表面積との関係

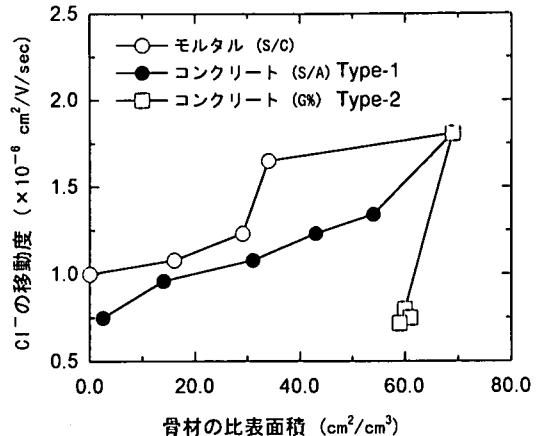


図-10 硬化体中の骨材の比表面積と
Cl⁻の移動度との関係

(2) 骨材の比表面積ならびに単位骨材体積による硬化体中の骨材混入量の整理

図-9 に、硬化体中の単位体積あたりの骨材の比表面積と各配合における単位骨材体積の関係を示す。これによれば、本章で用いたモルタルおよびコンクリートを、硬化体中の単位体積あたりの骨材の比表面積と単位骨材体積で整理すると、

モルタル： S/C を変化させることにより、骨材の比表面積ならびに単位骨材体積とともに変化する。

コンクリート： S/A を変化させることにより、骨材の比表面積のみが変化し、単位骨材体積は大きくは変化しない。

コンクリート： G%を変化させることにより、骨材の比表面積は大きくは変化せず、単位骨材体積が大きく変化する。

となる。ここで、各骨材の混入に伴う空隙の増加量が、同等の厚さと同等の空隙を持つ、骨材とペーストの境界面に形成される界面(遷移帶)によるものと仮定すると、硬化体中の骨材の比表面積および単位骨材体積を総合的な指標として、モルタルとコンクリートを同等に評価することが可能となる。したがって、以下の検討においては、硬化体中の骨材の比表面積ならびに単位骨材体積を指標としてモルタルおよびコンクリート中の Cl⁻ の移動度を評価する。

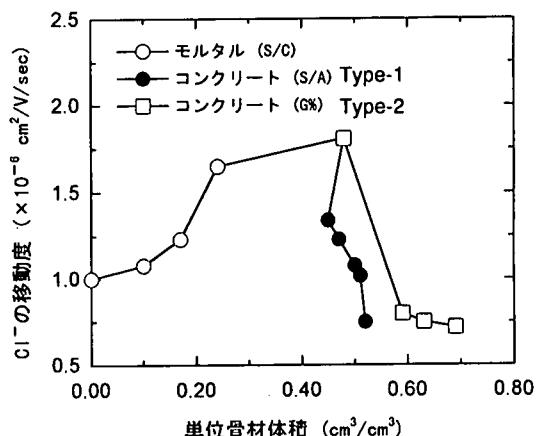


図-11 硬化体中の単位骨材体積と
Cl⁻の移動度との関係

(3) Cl⁻の移動度に影響を及ぼす骨材の役割についての考察

図-10 に、硬化体単位体積あたりの骨材の比表面積と Cl⁻ の移動度との関係を、図-11 に、硬化体中の単位骨材量と Cl⁻ の移動度との関係を示す。

図-10 によれば、硬化体単位体積中に含まれる骨材の比表面積が一定の場合には、Cl⁻ の移動度はモルタルよりもコンクリート供試体の方が小さく、特に単位粗骨材体積(G%)の異なる Type-2 のコンクリートにおいては、骨材の比表面積が大きいにもかかわらず、Cl⁻ の移動度はペースト単味の移動度よりも小さな値となっている。

また、図-11 によれば、硬化体中における Cl⁻ の移

動度に対して、粗骨材が電気泳動に与える影響と、細骨材が移動に与える影響が大きく異なることが認められ、モルタルでは、単位骨材量が増加するにしたがって、移動度が増加する傾向にあるのに対し、コンクリートの移動度は、単位骨材量の増加に伴つて移動度が減少している。この傾向の違いは、以下のように考えることができる。まず、モルタルでは、ペーストと骨材の間に形成される界面(遷移帯)の影響により、S/C の増加に伴つて、Cl⁻の移動度が上昇する。これに対し、コンクリートでは粗骨材が、イオンの泳動を阻害する要因としても働くために、移動度が低くなる傾向となる。

以上の考察により、コンクリート中の骨材量ならびに骨材径の両方のパラメータが、Cl⁻の移動度に大きく影響していると考えられ、これらの結果を整理すると、次のようになる。

- モルタル供試体では、単位体積中の細骨材量の増加に伴い、硬化体中の骨材の混入に伴う空隙量が急激に増加し、Cl⁻を通過させ易い内部組織構造になる。さらに、モルタル中における Cl⁻の泳動に対する細骨材の遮蔽効果が小さいため、単位体積中の細骨材量の増加により、Cl⁻の移動度は大きくなる。
- コンクリート供試体では、単位体積中の粗骨材量の増加に伴い、Cl⁻を通過させ易くする硬化体中の骨材の混入に伴う空隙量の増加は、細骨材と比べると緩やかである。さらに、コンクリート中における Cl⁻の泳動に対する粗骨材の遮蔽効果が大きいため、単位体積中の粗骨材量の増加により、Cl⁻の移動度は小さくなる。

6.まとめ

以上の検討結果ならびに考察より、コンクリート中における塩化物イオンの泳動に及ぼす細骨材および粗骨材の影響のメカニズムの相違を明らかにした。

本研究を通じて得られた主な結論を以下に示す。

- (1) モルタルおよびコンクリート中における Cl⁻の電気泳動は、骨材の混入に伴う空隙量が大きな影響を及ぼす。
- (2) 細骨材の混入量が増加すると、硬化体単位体積中の骨材体積の増加よりも比表面積の増加が卓越し、骨材の混入に伴う空隙量が急激に増加し、Cl⁻を通過させ易い内部組織になる。こ

のため、Cl⁻の移動度は大きくなる。

- (3) 粗骨材の混入量が増加すると、比表面積の増加よりも硬化体単位体積中の骨材体積の増加が卓越する。このため、骨材の混入に伴う空隙量は顕著には増加せず、粗骨材の場合には単位骨材体積が大きく増加するため、骨材による遮蔽効果が生じ、Cl⁻を通過させ難い内部組織になる。このため、Cl⁻の移動度は小さくなる。
- (4) コンクリートの養生条件の違いによる、硬化体内部の空隙の形成程度の相違が、コンクリート中における Cl⁻の泳動に影響を及ぼすものと考えられるが、その定量的な評価は今後さらに詳細な検討を要する。

謝 辞: 本研究を実施するにあたり、電気化学工業株式会社宇田川秀行氏、芦田公伸氏、石橋賢一氏ならびに原与司人氏に多大なる御助力を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

参考文献

- 1) 浜田 要: コンクリートの細孔構造と物質透過性に関する基礎的検討; 京都大学卒業論文, 30p., 1995.
- 2) 内川 浩、羽原俊佑、沢木大介: 硬化モルタル及びコンクリート中の界面(遷移帯)厚さの評価並びに界面(遷移帯)厚さと強度との関係の検討; コンクリート工学論文集, Vol.4, No.2, pp.1-8, 1993.
- 3) Zimbelman, R.: A Contribution to the Problem of Cement-aggregate Bond; *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.801-808, 1985.
- 4) 氏家 熱、菊池一義、佐藤良一、長瀧重義: 新旧コンクリート打継目の透気性状に影響を及ぼす要因に関する研究; コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No. 1, 1995.
- 5) 氏家 熱、横崎正尚、長瀧重義: コンクリート透気性状と酸素および塩素イオンの拡散性状に関する研究; コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 15, No. 1, 1993.
- 6) 氏家 熱、長瀧重義: コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究; 土木学会論文集, No. 396, V-9, 1988.
- 7) 文献調査委員会(担当: 杉山隆文): コンクリート中の物質移動に及ぼす骨材-ペースマトリックス界面の影響; コンクリート工学, Vol.33, No.6, pp.44-51, 1995.
- 8) 内川 浩: セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響; コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995.
- 9) 羽原俊佑: コンクリートの構造とその物性: わかり

- やすいセメント科学; pp.78-104, 1993.
- 10) Breton, A., Gibergues, C., Ballivy, G. and Grandet, J.: Contribution to the Formation Mechanism of the Transition Zone Between Rock-Cement Paste; *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.335-346, 1993.
 - 11) Wakeley and Roy, D. M.: A Method for Testing the Permeability Between Grout and Rock; *Cement and Concrete Research*, Vol.12, pp.533-534, 1982.
 - 12) Mindess, I. O. and Skalny, J.: Significance to Concrete Performance of Interfaces and Bond: Challenges of the Future; *Proceedings of The 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol.1, pp.151-157, 1986.
 - 13) Bremner, T., Holm, A. and Souza, H. D.: Aggregate-Matrix Interaction in Concrete Subject to Severe Exposure; *The FIP-CPCI International Symposium on Concrete Sea Structures in Arctic Regions*, pp.1-7, 1984.
 - 14) Ping, J., Beaudoin, J. and Brousseau, R.: Flat Aggregate-Portland Cement Paste Interfaces, Electrical Conductivity Models; *Cement and Concrete Research*, Vol.21, pp.515-522, 1991.
 - 15) 小林孝一, 服部篤史, 宮川豊章, 藤井 學: 石灰石粉末を混入したセメントベースト骨材の界面性状; 第49回セメント技術大会講演集, pp.490-495, 1995.
 - 16) 羽原俊佑, 平尾 宙, 内川 浩: セメントベーストと骨材の界面組織形成に及ぼす骨材の表面構造の影響; 第49回セメント技術大会講演集, pp.32-37, 1995.
 - 17) Winslow and Liu, D.: The Pore Structure of Paste in Concrete; *Cement and Concrete Research*, Vol.20, pp.227-235, 1990.
 - 18) Mindess: Interfaces in Concrete; *Materials Science of Concrete*, pp.163-180.
 - 19) 沼田晋一: コンクリート中の骨材の幾何学的関係と粗骨材等各材料の配合割合の構成則; 西日本工業大学紀要, Vol.24, pp.17-26, 1994.
 - 20) 黒井登起雄, 原澤修一: 導電性を高めたコンクリートの電流作用による諸特性; セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.516-521, 1993.
 - 21) 内川 浩, 羽原俊佑, 平尾 宙: 骨材のキャラクターが硬化モルタルの界面(遷移帯)及び強度に及ぼす影響; 第47回セメント技術大会講演集, pp.386-391, 1993.
 - 22) 黒井登起雄: 電流作用を受ける鉄筋コンクリートの金属材料混入による劣化抑制機構; 第48回セメント技術大会講演集, pp.742-747, 1994.
 - 23) Rasheeduzzafar, A and Al-Saadoun, S. S.: Migration of Ions in Concrete due to Cathodic Protection Current; *Cement and Concrete Research*, Vol.22, pp.79-94, 1992.
 - 24) 川東龍夫, 新宮康之, 服部篤史, 井上 晋, 宮川豊章, 藤井 學: コンクリートの骨材界面組織が物質移動に与える影響; 第48回セメント技術大会講演集, pp.196-201, 1994.

(1997. 7. 15 受付)

INFLUENCE OF FINE AND COARSE AGGREGATES ON THE ELECTRO-MIGRATION OF CHLORIDE ION THROUGH CONCRETE

Makoto HISADA, Nobuaki OTSUKI, N. B. Diola and Kazuaki KIRIYAMA

The deterioration phenomena of concrete members, such as AAR, carbonation and chloride attack are closely related to ion migration in and through concrete. Also, electrically controlling the movement of ions in and through concrete is expected to be preventing or rehabilitating concrete structures damaged by chloride attack or carbonation (desalination, re-alkalization, etc.). However, the mechanism of electro-migration in and through concrete is still unclear.

In this paper, as one step to clarify the complete mechanism of electro-migration, the authors intended to clarify that the interfacial transition zones between paste and aggregates are the main passage ways of ions in electro-migration through the investigation of the influence of aggregate and curing conditions on the mobility of ion through mortar or concrete specimens.