

論文 塩素固定化材と膨張材を併用したコンクリートの耐塩性評価

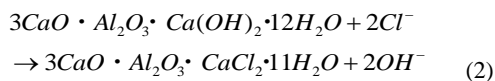
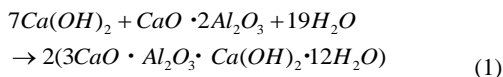
伊藤 慎也*1・保利 彰宏*2・浴 陸真*3・伊代田 岳史*4

要旨：塩素固定化材および膨張材を添加したコンクリートに関し、物理的特性および耐塩性について検証を行なった。その結果、塩素固定化材と膨張材を併用することによる圧縮強度への影響はほとんどない一方、同一添加量であっても膨張材を単独添加した場合と比較して膨張ひずみが小さくなる傾向が認められた。また、浸漬試験、乾湿繰り返し試験および非定常状態の電気泳動試験において、塩素固定化材を添加することで塩化物イオンの浸透が抑制され、膨張材と併用した場合でも、導入される膨張ひずみが適正範囲内であれば耐塩性に影響がないことが確認された。

キーワード：塩素固定化材, 膨張材, 塩化物イオン, 乾湿繰り返し試験, 非定常電気泳動, 拡散係数

1. はじめに

寒冷地においては、冬季の凍結防止剤散布などに起因するコンクリート構造物の塩害劣化が多く報告されている。塩害は、可溶性塩化物イオンがコンクリート内部に浸透することで鉄筋腐食を引き起こすものであるが、近年ではこの可溶性塩化物イオンを固定化し、無害化するカルシウムアルミネートが開発され、多くの研究成果が報告されている。盛岡らは、カルシウムアルミネートの一種 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 CA_2 と称す) をポルトランドセメントに混和することにより、塩害対策に有効な混和材となることを見出した¹⁾。この物質は、式(1)に示すようにセメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下 CH と称す) と反応して、ハイドロカルマイト (以下 HC と称す) を生成する。そして式(2)に示すように、 HC が塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化し、可溶性塩化物イオンを減少させる。



また、この反応によって水酸化カルシウムが消費されるため、塩化物イオンの作用を受けた際の Ca の溶脱とそれに伴う多孔化²⁾ も抑制できる^{3~5)}。これら作用により、コンクリート中の細孔溶液を経由した塩化物イオンの浸透を抑制することが可能となる。⁶⁾

一方、膨張材は、コンクリート構造物の乾燥収縮ひび割れを低減する目的で、土木、建築分野で広範に利用されている。膨張材の反応機構⁷⁾ は、セメントの水和初期に積極的に CH もしくはエトリンガイトを生成するもの

であり、これによってコンクリートに膨張ひずみを導入するものである。膨張材の利用によってひび割れの本数やひび割れ幅を抑制できるため⁸⁾、ひび割れを経路として早期にコンクリート内部へ塩化物イオンが拡散することを抑制できる。これら塩素固定化材と膨張材は、それぞれ単独でコンクリート混和材として用いた場合の性能評価は多く報告されているが、両者併用による効果についての報告は少なく、これら材料の効果を耐久性設計等へ反映させるためにはデータが不足しているのが実情である。

そこで本研究では、塩素固定化材 CA_2 と膨張材とを併用したコンクリートの基本性能評価を行なうことを目的とし、両者の併用がコンクリートの基礎物性および耐塩性に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究におけるセメントは、普通ポルトランドセメント (以下、 OPC) および高炉セメント B 種 (以下、 BB) を用いた。 CA_2 は、工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 0.5 となるように調製した原料を 1,750~1,850°C に保持したロータリーキルンにて焼成し、徐冷して得られたクリンカーを粉砕したものを使用した。膨張材は、石灰・エトリンガイト複合系のもを使用した。 CA_2 および膨張材の化学成分および密度を表-1 に示す。なお、後述する一部試験を除きコンクリート試験用の細骨材には千葉県君津市法木産の山砂 (密度 2.62 g/cm³) を、粗骨材には大分県津久見市青江胡麻柄山系の石灰石砕石 (密度 2.70 g/cm³) を用いた。

*1 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 前任研究員 (正会員)

*2 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 主席研究員 博士 (工学) (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部 土木工学科

*4 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 化学成分および物理的性質

	化学成分 (%)					密度 (g/cm ³)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	
OPC	64.1	20.5	5.2	2.1	3.0	3.16
CA ₂	24.0	0.6	67.7	0.01	7.1	2.96
Ex	70.6	1.0	7.2	18.5	0.8	3.10

表-2 コンクリート配合 (基準配合試験)

No.	W/B (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)					
			W	C	CA ₂	Ex	S	G
Ex20	55.0	4.5	170	269	20	20	864	946
Ex22	54.7					22	863	945
Ex24	54.3					24	862	944

表-3 コンクリート計画配合

No.	セメント	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)					
					W	C	CA ₂	Ex	S	G
N	OPC	55.0	48	4.5	170	309	—	—	864	965
N+CA ₂						289	20	—		964
N+Ex		54.7				—	22	965		
N+CA ₂ +Ex						269	20	22		964
BB	BB	54.8			310	—	—	859	959	

2.2 試験項目および測定方法

(1) 基準配合の設定

本試験においては、コンクリートに配合する CA₂ の単位量を 20kg/m³ 一定とし、且つ膨張材の混和により土木学会基準である材齢 7 日の膨張量が 150~250×10⁻⁶ の範囲となるコンクリートでの性能評価を目的とした。そのため、所定の膨張ひずみを得るために適した膨張材添加量の確認を実施した。通常、膨張材の標準添加量は 20kg/m³ であるのに対し、10%、20% 増量した場合の膨張ひずみの確認を行なった。試験配合を表-2 に示す。試験方法は JIS A 6202 膨張コンクリートの拘束膨張及び収縮試験方法 (A 法) に準拠した。なお、本試験のみ新潟県姫川水系の川砂 (密度 2.62 g/cm³) および川砂利 (密度 2.65 g/cm³) を使用した。

(2) コンクリートの基礎物性

コンクリートの基礎物性および耐塩性評価に用いたコンクリート計画配合を表-3 に示す。なお、セメント、CA₂ および膨張材は結合材 (表中は B と標記) とみなした。CA₂ および膨張材をそれぞれ単独で所定量配合した場合と両者を併用した場合とでコンクリート物性の測定を行った。なお、比較として高炉セメント B 種を用いたコンクリートについても試験を実施した。コンクリートの基礎物性としては、フレッシュ性状の確認として JIS A 5308 に準拠したスランプおよび空気量の測定を行った。物理試験としては、JIS A 1108 に準拠した圧縮強度試験により材齢 28 日の圧縮強度の測定を行った。また、膨張材を用いた配合に関しては、日本コンクリート工学会基準「円筒型枠を用いた膨張コンクリートの拘束膨張試験方

法 (JCI-S-009-2012)」に準拠して材齢 7 日の膨張率を測定した。

(3) 耐塩性評価

本試験におけるコンクリートの耐塩性評価としては、通常の塩水浸漬試験と、凍結防止剤が散布される道路構造物を想定した塩水乾湿繰り返し試験の 2 種類で実施した。塩水浸漬試験は、10cm×10cm×40cm の角柱供試体を材齢 28 日まで 20℃ 水中養生した後、10cm×40cm の 1 面のみを除いた残り 5 面をエポキシ樹脂でコーティングし、1 面曝露とした状態で 20℃ 10% 濃度の NaCl 水溶液に 28 日間浸漬した。その後、所定の材齢で供試体を順次割裂し、割裂面に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧することで、曝露表面から呈色部までの深さを測定した。また、乾湿繰り返し試験は、10×10×40cm の角柱供試体の上面にアルミテープにて高さ 2cm 程度の土手を設け、3% 濃度の NaCl 溶液を湛水し 2 日間排水させた後、溶液を取り除いて 5 日間乾燥させることを 1 サイクルとし、2、4、8 サイクル時点で供試体を割裂し、塩化物イオンの浸透深さを測定した。なお、測定方法は、塩水浸漬試験と同様に、割裂面に硝酸銀溶液を噴霧し、供試体両端 10mm を除いた内部 7



図-1 乾湿繰り返し試験状況

点の平均値により求めた。乾湿繰り返し試験の試験状況写真を図-1に示す。また、コンクリートの養生条件が塩化物イオンの浸透に与える影響を確認する目的で、乾湿繰り返し試験に供した供試体の前養生条件を、養生なし、7日間水中養生、28日間水中養生の3水準とした。

(4) 非定常状態電気泳動試験

各配合における塩化物イオンの拡散係数を比較する目的で非定常状態における電気泳動試験を行なった。試験は従来の電気泳動試験と同じ装置を用い、供試体は前処理として飽和水酸化カルシウムを用いて真空放水処理を行った。試験装置の陽極側に NaOH水溶液 (0.3N)、陰極側に NaCl水溶液 (3%) をそれぞれ注入し、印加電圧を30V一定として通電を行い、通電終了後、供試体を取り出して割裂し、硝酸銀溶液 (0.1N) の噴霧により塩化物イオン浸透深さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 基準配合の設定

図-2 に、基準試験として実施した膨張材添加量別のコンクリートの長さ変化を示す。結果より、膨張材の添加量に応じて膨張ひずみが増大していることが確認された。一方で、膨張材を単独で添加する場合、概ね 20kg/m^3 の添加量で材齢 7 日の膨張率が土木学会基準の $150\sim 250\times 10^{-6}$ を満足するのに対し、 CA_2 を併用した本試験配合においては下限値である 150×10^{-6} を下回る結果となった。これは、既往の研究^{9)~10)}において報告されているとおり、 CA_2 の反応によって膨張ひずみ導入の元となる CH が消費され、膨張ひずみの導入に寄与しない HC になったことによるものと推察される。なお、膨張材の添加量を通常よりも 10% 増加させた 22kg/m^3 とした場合、土木学会基準の範囲内となる膨張ひずみが確認された。本試験では所定の膨張ひずみを導入した上で CA_2 による塩素固定化を複合したコンクリートの評価を目的としたため、以降の試験における膨張材添加量は 22kg/m^3 とした。なお、本試験結果より、 CA_2 と膨張材を併用する際には、事前試験により所定の膨張ひずみを得ることができる最適添加量を確認することが必要であることが示唆された。

3.2 コンクリートの物性評価

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状の結果を表-4に示す。本試験においては、N+ CA_2 配合および N+Ex 配合のスランブがやや小さい結果となった。また、N+ CA_2 +Ex 配合は N 配合および BB 配合と同等な結果となっており、 CA_2 と膨張材の併用によるフレッシュ性状への影響は認められなかった。

(2) 強度特性

図-4 に材齢 28 日における圧縮強度測定結果を示す。

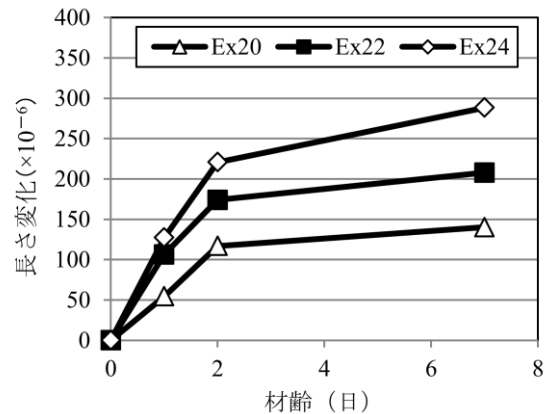


図-2 膨張材添加量別の長さ変化

表-4 フレッシュ性状

	スランブ(cm)	空気量 (%)
N	17.5	4.8
N+ CA_2	13.0	4.9
N+Ex	14.5	3.9
N+ CA_2 +Ex	18.5	5.0
BB	18.0	4.0

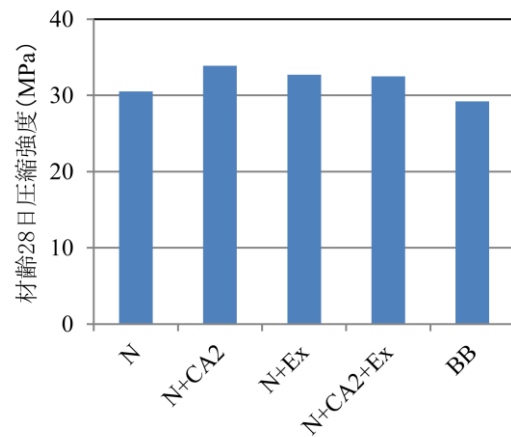


図-4 圧縮強度

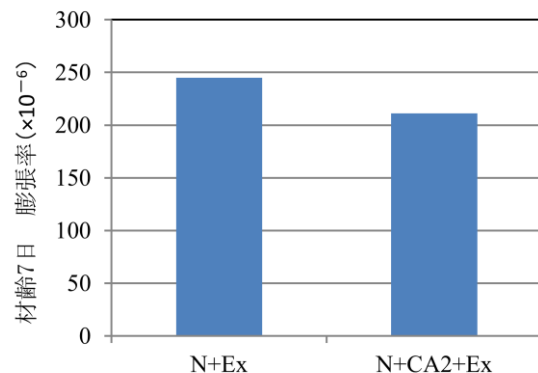


図-5 膨張ひずみ

基準となる N 配合および BB 配合が約 30MPa であるのに対し、混和材を使用した N+CA₂, N+Ex および両者を併用した N+CA₂+Ex 配合において 1 割程度圧縮強度が高い結果となっている。ただし、N+Ex 配合は空気量が 1% 程度低かったため、実質の強度発現性は同程度であると考えられる。一方、CA₂ を用いた N+CA₂ 配合および N+CA₂+Ex 配合は空気量がほぼ同等であることから、CA₂ の添加により、ペースト部の緻密化が起こったことで強度増加に寄与した可能性が示唆された。いずれにしても、CA₂ や膨張材の混和材を添加することにより強度に悪影響を及ぼすことはなく、両者の併用にも問題がないことが確認された。

(3) 膨張特性

図-5 に、膨張材を配合した N+Ex 配合および N+CA₂+Ex 配合における材齢 7 日の膨張ひずみ測定結果を示す。N+CA₂+Ex 配合においては、材齢 7 日の膨張ひずみが 211×10^{-6} となっており、事前に実施した基準試験と同程度であり、且つ土木学会基準を満足する膨張ひずみが得られていることを確認した。一方、膨張材を単独で同一量添加した場合、材齢 7 日の膨張ひずみが 245×10^{-6} となっており、CA₂ との併用により 15% 程度膨張ひずみが低下することが確認された。既往の研究において、セメント種は異なるものの、膨張材を単独で添加した場合と CA₂ と膨張材を同一量併用した場合とでセメントペースト中の CH 量を測定しており、材齢 7 日時点では併用系の CH 量の方が減少していることが報告されていることから、膨張材の反応によって生成された CH の一部が CA₂ の反応により消費され、膨張ひずみの低下に繋がったものと推察される。

(4) 塩水浸漬試験

図-6 に、10%濃度の NaCl 溶液に浸漬したコンクリート供試体の塩化物イオン浸透深さを示す。基準となる N 配合の浸漬期間 5 週における浸透深さが 9mm であるのに対し、N+CA₂ 配合および N+CA₂+Ex 配合が 5mm 程度の浸透となっており、混和材の使用により塩化物イオンの浸透が抑えられる傾向が認められた。また、比較となる BB 配合とほぼ同程度の浸透深さであった。これは CA₂ の添加によって生成した HC がフリーデル氏塩として塩化物イオンを固定化したことにより、コンクリート内部への浸透を抑制したことによるものと推察される。また、膨張材を併用した場合においても塩化物イオンの浸透深さにほとんど影響がないことから、土木学会基準に適合する範囲の膨張ひずみ導入であれば、塩化物イオンの浸透に与える影響はほとんどないものと考えられる。すなわち、適正膨張ひずみの範囲であれば、両者の併用に問題はなく、ひび割れ抵抗性と塩化物イオンの浸透抑制効果の両立が期待できる。

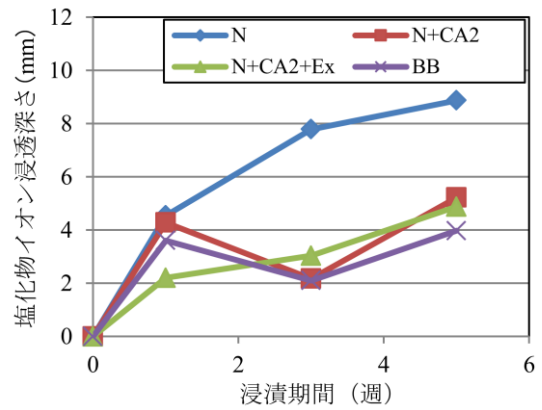


図-6 塩水浸漬試験 (10%濃度 NaCl 溶液)

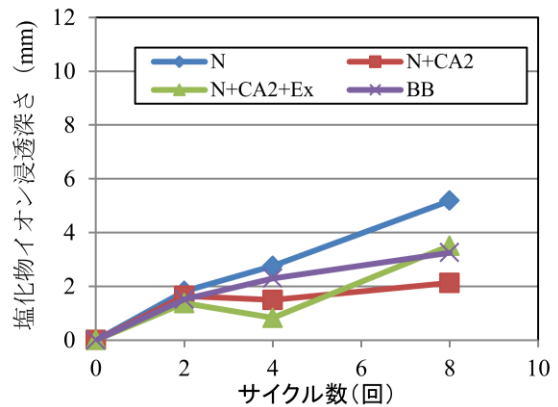


図-7 塩化物イオン浸透深さ (前養生 28 日)

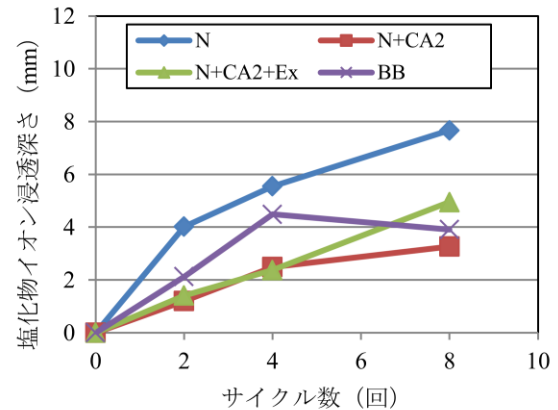


図-8 塩化物イオン浸透深さ (前養生 7 日)

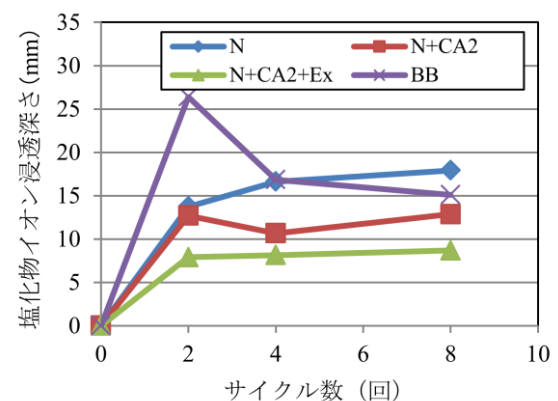


図-9 塩化物イオン浸透深さ (前養生なし)

(5) 塩水の乾湿繰り返しによる影響

図-7~9に、3%濃度のNaCl溶液を用いた乾湿繰り返しによる塩化物イオンの浸透深さを示す。これらは乾湿繰り返し試験に供するまでの供試体の養生条件を変えたものであり、図-7は20℃水中養生を28日間後、図-8は20℃水中養生を7日間後、図-9は水中養生を施さず、脱型直後から乾湿繰り返し試験を開始した場合の結果を示している。これら結果より、いずれの配合においても供試体の前養生期間が塩化物イオンの浸透深さに大きく影響を及ぼしていることが確認され、養生期間が短いほど塩化物イオンの浸透が大きくなる傾向が認められた。また、前養生を施した場合にはN配合の浸透深さが最も大きく、その他配合は概ね同程度の浸透深さとなっている。一方、前養生なしの場合、BB配合はN配合と同程度の浸透深さであるのに対し、N+CA2配合およびN+CA2+Ex配合では浸透深さが小さくなる傾向が確認されている。初期のサイクルにおいてはBB配合の初期強度が他の配合よりも低いために塩化物イオンの浸透が卓越したものと推察されるが、水和反応が概ね進行したと考えられる8サイクル目においてもN+CA2配合およびN+CA2+Ex配合はBB配合と比較して浸透深さが小さい。これは、CA₂の反応が材齢初期の段階から開始したことで塩化物イオン固定化に寄与するHCが生成し、フリーデル氏塩として固定化したことに起因していると推察される。

(5) 非定常状態電気泳動試験

既往の研究¹¹⁾を参考に、コンクリート中への塩化物イオンの拡散速度を評価する目的で非定常状態の電気泳動試験を実施した。図-10および図-11に、前養生の異なる供試体を用いて実施した非定常状態の電気泳動試験における通電時間と塩化物イオン浸透深さの関係を示す。また、所定の通電時間と浸透深さの結果を用いてNT BUILD 492¹²⁾の下式(3)により算出した拡散係数を図-12に示す。

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T)L}{(U-2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad (3)$$

ただし、D_{nssm}：拡散係数 (×10⁻¹²m²/s)

U：印加電圧 (V)

T：温度 (°C)

L：供試体厚さ (mm)

X_d：塩化物イオン浸透深さ (mm)

t：試験時間 (hr)

結果より、配合によらず供試体の養生期間が長くなることで同一浸透深さに達するまでの通電時間が長くなることを確認され、初期養生の重要性が示唆された。また、いずれの条件においても、同一通電時間における浸透深

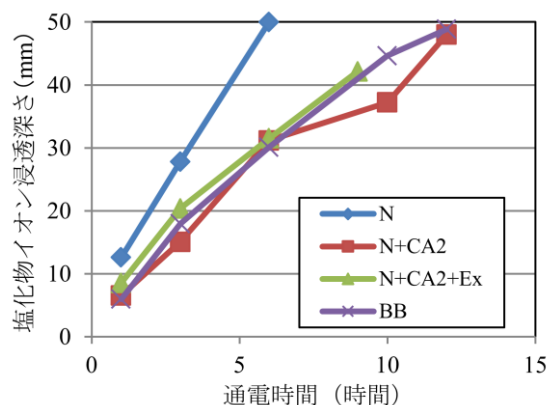


図-10 塩化物イオン浸透深さ (前養生なし)

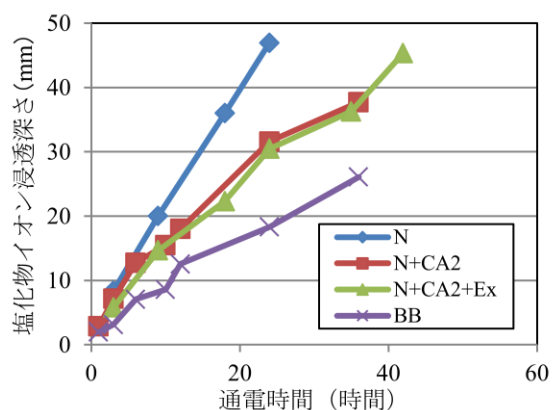
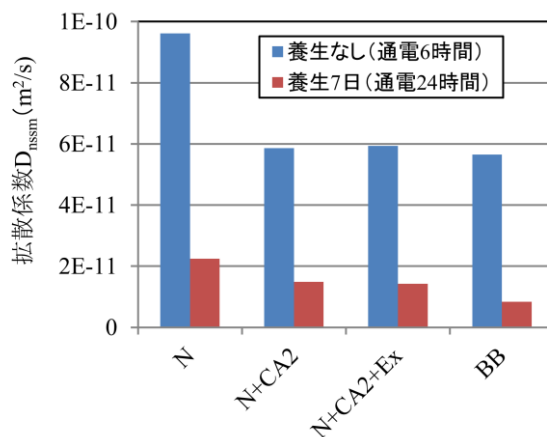


図-11 塩化物イオン浸透深さ (前養生7日)



さはN配合が最も大きく、CA₂や膨張材の混和により浸透深さが小さくなる傾向が認められた。一方、前養生なしの場合にはN+CA2配合およびN+CA2+Ex配合はBB配合とほぼ同様な浸透挙動を示し、通電6時間時点における拡散係数も同等であるのに対し、養生期間を水中7日とした場合には同一通電時間における浸透深さがBB配合よりも大きく、通電24時間時点の拡散係数も1.7倍程度大きい結果となった。しかしながら、塩水浸漬試験や乾湿繰り返し試験において、N+CA2配合およびN+CA2+Ex配合はBB配合とほぼ同程度の塩化物イオン

浸透性を示しており、本試験結果と傾向が異なっている。原因については、硬化体の空隙構造などを含め、今後検証を行う必要がある。

4. まとめ

コンクリートに添加することで塩化物イオンを化学的に固定化する能力を付与する塩素固定化材 CA_2 と、過大な塩化物イオンの浸透経路となり得るひび割れの低減に効果を発揮する膨張材とを併用したコンクリートについて、基本物性の確認および耐塩性の検証を行い、以下の結果を得た。

- (1) CA_2 と膨張材とを併用することにより、同一添加量であっても膨張材を単独添加した場合と比較して膨張ひずみが小さくなった。これは膨張材の反応によって生成する CH の一部が CA_2 の反応で消費されたためと推察される。
- (2) コンクリートの強度特性において、 CA_2 を添加した配合の圧縮強度が無添加の配合と比較して1割程度高くなる傾向が認められた。また、 CA_2 と膨張材の併用による圧縮強度への影響なく、同等であった。
- (3) 塩水浸漬試験において、 CA_2 および CA_2 と膨張材とを併用した配合では、塩化物イオンの浸透深さが普通セメントと比較して小さく、塩化物イオンの浸透抑制効果が確認された。また、浸漬期間5週までは、高炉セメントB種を用いた場合とほぼ同程度の塩化物イオン浸透深さを示した。
- (4) 塩水の乾湿繰り返し作用した場合、試験開始前の養生期間が塩化物イオンの浸透深さに与える影響が大きく、養生期間が短いほど浸透深さが大きくなった。また、 CA_2 および膨張材を添加した配合においては、養生条件によらず材齢初期から塩化物イオンの浸透が抑制される傾向が認められた。
- (5) 塩水浸漬試験および乾湿繰り返し試験のいずれにおいても、膨張ひずみが土木学会基準を満たす適正範囲内であれば、 CA_2 と膨張材の併用が耐塩性に及ぼす影響はほとんどないことが確認された。
- (6) 非定常状態の電気泳動試験より、供試体の養生期間が長くなることで同一浸透深さに達するまでの通電時間が長くなることが確認され、初期養生の重要性が示唆された。また、同一通電時間における浸透深さはN配合が最も大きく、 CA_2 や膨張材の混和により浸透深さが小さくなる傾向が認められた。

参考文献

- 1) 盛岡実ほか：セメント混和材及びそれを用いたセメント組成物，特開 2005-104828 号公報（2005）
- 2) 橋本勝文ほか：モルタルの Ca 溶脱に伴う空隙構造の変化が Cl の拡散係数に及ぼす影響，土木学会年次学術講演会講演概要集(CD-ROM)，Vol. 63，Disk 2（2008）
- 3) 盛岡実ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構，土木学会 コンクリート技術シリーズ No.89，混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)報告書 No.2，pp.443-448（2010）
- 4) 田原和人ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動，セメント・コンクリート論文集，No. 64，pp. 428-434(2010)
- 5) 田原和人ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力，セメント・コンクリート論文集，No. 65，pp.427-434（2011）
- 6) 伊藤孝文，伊藤慎也，伊代田岳史，増田卓司：CA系材料を用いたコンクリートの塩分浸透抵抗性の検討，第70回セメント技術大会，pp.250-251（2016）
- 7) 盛岡実：セメント系膨張材の水和反応と材料設計，東京工業大学学位論文（1999）
- 8) 細田暁：微視的機構に着目した膨張コンクリートのひび割れ抵抗性およびひび割れ後の軟化性状に関する研究とRC部材への適用，東京大学学位論文，（2001）
- 9) 伊藤孝文ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの塩分浸透抑制評価，第69回セメント技術大会，pp.236（2015）
- 10) 伊藤慎也ほか：塩素固定化材と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの耐塩性評価，セメント・コンクリート論文集，No. 69，pp. 221-227(2015)
- 11) 伊代田岳史ほか：非定常状態電気泳動試験を用いた高炉コンクリートの養生影響評価，セメント・コンクリート論文集，No. 68，pp. 275-282(2014)
- 12) NT BUILD 492，"Chloride Migration Coefficient from Non-steady State Migration Experiment"，NORDTEST（1999）