

塩素固定化混和材と膨張材を混和したコンクリートの塩分浸透挙動

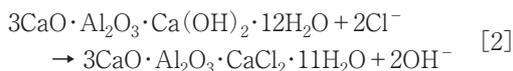
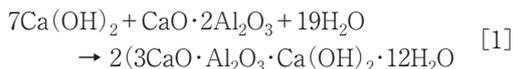
伊藤慎也^{*1} 保利彰宏^{*1} 中村絢也^{*2} 伊代田岳史^{*3}^{*1} デンカ株式会社 セメント・特混研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)^{*2} 芝浦工業大学 大学院理工学研究科建設工学専攻(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)^{*3} 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

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、物理的特性および塩分浸透挙動について検証を行った。塩素固定化材および膨張材を添加したコンクリートは、無混和の場合と比較して力学的性質に影響を及ぼさないことを確認した。また、塩化物イオンの浸透挙動として、濃度勾配を駆動力とする浸せき法においては塩素固定化材の添加により塩化物イオンの浸透が抑制されたが、電気を駆動力とする促進試験においては浸透挙動が過大となった。電気泳動法による実効拡散係数から見掛けの拡散係数へ換算する場合、塩素固定化材のようなイオンを化学的に固定化する材料においては、換算係数の設定方法や電気による促進試験評価の妥当性検証が必要であることが示唆された。

キーワード：塩素固定化材、膨張材、塩化物イオン、非定常電気泳動、拡散係数

1. はじめに

日本は海洋からの飛来塩分が多く、また冬季の凍結防止剤散布などにより、全国的に塩害によるコンクリート構造物の劣化が報告されており、汎用的な材料面の対策として高炉スラグ微粉末の混和材が使用されている。また、近年では可溶性塩化物イオンを固定化することで鋼材腐食の発生リスクを低減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効果を有するものである²⁻⁵⁾。



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⁶⁾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⁷⁾、ひび割れを経路とする塩化物イオンのコンクリート内部への拡散を抑制できる。これら CA_2 や膨張材はいずれもコンクリートに添加することで塩化物イオンの浸透抑制効果を発揮するが、それぞれ反応機構や塩化物イオンの浸透抑制メカニズムが異なる。高炉セメント B 種およびフライアッシュについては既往の研究データが多く、耐久性照査に用いる塩化物イオンの拡散係数においても電気泳動試験で得られる実効拡散係数から見掛けの拡散係数へ換算する方法が示されているが、 CA_2 等の異なる混和材を用いる場合には換算の指標がなく、耐久性照査への効果反映が困難である。そこで本研究では、塩素固定化材および膨張材を用いたコンクリートについて、塩水浸せき試験と非定常電気泳動試験を行い、塩化物イオンの浸透挙動および両者の拡散係数の関係性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のを使用した。 CA_2 および膨張材 (表中は Ex と表記) の化学成分値および密度を Table 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

Table 1 Chemical and physical properties

	Chemical composition (%)					Density (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

Table 2 Specified mix design of concrete

No.	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	Unit weight (kg/m ³)						
				W	C	CA ₂	Ex	S	G	
N	55	48	4.5±1.5	170	309	—	—	—	864	965
BB					310	—	—	—	859	959
NC					289	20	—	—	864	964
NCE					267	20	22	—	—	—



Fig. 1 Test equipment for unsteady-state electrophoresis test

材には千葉県君津市法木産の山砂(密度 2.56g/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碎石(密度 2.70g/cm³)を用いた。また、フレッシュ性状の調整用として、市販のポリカルボン酸系 AE 減水剤および AE 剤(I 種)を用いた。

2.2 試験項目および測定方法

(1) コンクリートの基礎物性評価

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 Table 2 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 を単独で所定量配合した場合と、CA₂ と膨張材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規準「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。

(2) 塩分拡散挙動の評価

本試験におけるコンクリートの塩分拡散挙動の評価としては、通常の塩水浸せき試験と非常電氣泳動試験の 2 種類にて評価を行った。塩水浸せき試験は、100mm×100mm×400mm の角柱供試体を材齢 28 日まで 20℃ 水中養生した後、100mm×400mm 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、非常状態電氣泳動試験は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実施した。試験装置としては Fig. 1 に示す従来の電氣泳動試験と同じ装置を用いた。また、非常電氣泳動試験に用いた供試体は全て φ100mm×50mm の塩化ビニル管で作製した型枠を用いて作製し、前処理として飽和酸化カルシウム水溶液を用いた真空飽水処理を行った。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 コンクリートの物性評価

(1) コンクリートのフレッシュ性状

本試験におけるフレッシュ性状の結果を Table 3 に示す。なお、表中の「AD」は AE 減水剤を、「AE」は AE 剤を表している。本試験においては NCE 配合においてややスランプが大きい結果となったが、空気量は目標範囲内のほぼ同程度の値となっており、硬化体物性への影響はほとんどないものとして物性および耐久性試験

Table 3 Fresh properties

	AD (B×%)	AE (B×%)	Slump (cm)	Air (%)
N	0.5	0.003	10.5	5.1
BB	0.4	0.006	13.5	4.3
NC	0.5	0.003	13.5	4.4
NCE	0.5	0.003	16.0	4.5

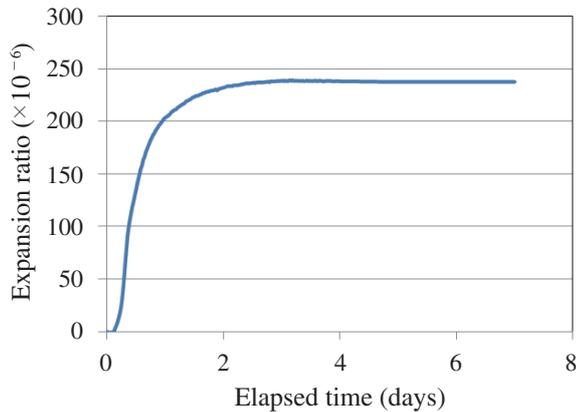


Fig. 3 Expansion ratio (NCE)

用の供試体を採取した。また、今回実施したいずれの配合においても、減水剤の添加率によって調整可能な範疇であり、塩素固定化材や膨張材の混和による影響は小さく、取り扱い上の問題ないものとする。

(2) コンクリートの強度特性

Fig. 2 に材齢 28 日における圧縮強度測定結果を示す。基準となる N 配合および BB 配合が約 33N/mm^2 であるのに対し、混和材を使用した NC 配合および CA_2 と膨張材を併用した NCE 配合においても同等な圧縮強度となっている。これは既往の研究⁸⁾とも同様な傾向であり、 CA_2 の添加や、 CA_2 と膨張材を併用することによる強度への悪影響を及ぼすことはなく、両者の併用にも問題がないものといえる。

(3) 膨張特性

Fig. 3 に膨張材を配合した NCE 配合における材齢 7 日の膨張ひずみ測定結果を示す。結果より材齢 7 日の膨張ひずみが 230×10^{-6} 程度となっており、土木学会標準示方書の収縮補償用コンクリートで規定される膨張率 ($150 \sim 250 \times 10^{-6}$) を満足することを確認した。

3.2 塩化物イオンの浸透挙動

(1) 塩水浸せきによる塩化物イオンの浸透挙動

Fig. 4 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 8 週における浸透深さが約 25mm であるのに対し、NC 配合および NCE 配合が 10~13mm 程度の浸透となっており、 CA_2 および CA_2 と膨張材の併用により塩化物イオンの浸透が抑えられる傾向が

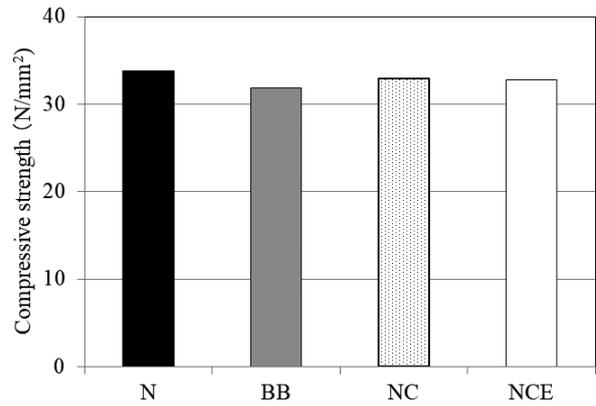


Fig. 2 Compressive strength

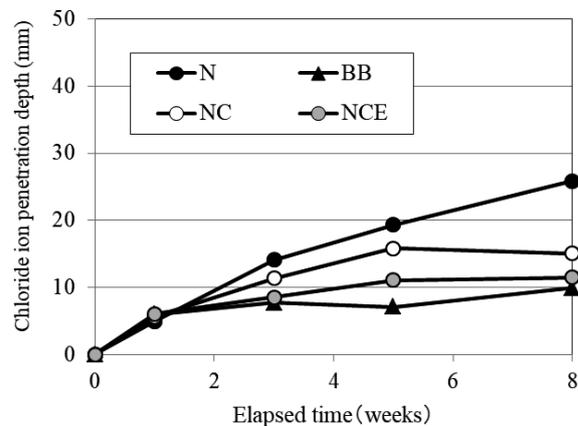


Fig. 4 Chloride ion penetration depth (Submergence in salt water)

認められた。また、比較となる BB 配合の浸透深さが 10mm であったことから、本浸漬期間での評価としては浸透深さに大きな差異は認められなかった。これは CA_2 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。長期的な塩化物イオンの浸透挙動に関しては、本試験の塩水浸せきを継続し、長期材齢において評価を行う予定である。なお、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、土木学会規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。

(2) 非定常状態電気泳動試験による浸透挙動

既往の研究⁹⁾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。なお、定常電気泳動試験は、コンクリートを通過した塩化物イオン量から拡散挙動を把握する試験方法とされている。一方で非定常電気泳動試験は、所

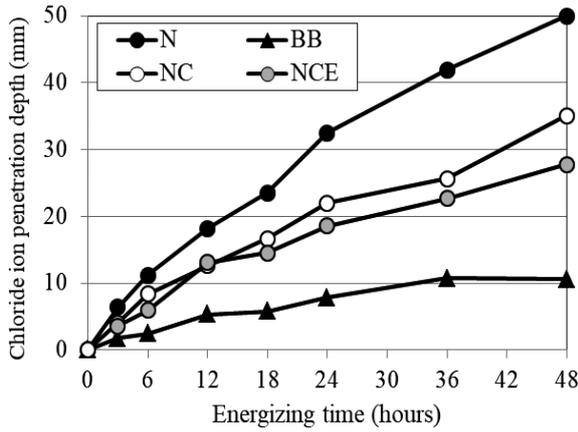


Fig. 5 Chloride ion penetration depth (Unsteady-state electrophoresis)

定の通電時間ごとの塩化物イオン浸透深さを用いて評価する手法であるため、一般的には拡散と固定化の両方を考慮した試験方法とされている。CA₂は化学的に塩化物イオンを固定化するメカニズムを有するため、本試験においては非定常電気泳動試験にて評価することとした。Fig. 5に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。結果より塩化物イオンの浸透深さは、塩水浸せき試験と同様にN、NC、NCE、BBの順で小さくなっており順列に差異はない。一方で浸漬材齢8週と通電終了時点で比較した場合、CA₂を配合したNCおよびNCEの浸せき法における塩化物イオン浸透深さがBBと同程度であるのに対し、非定常電気泳動では明らかに浸透深さが大きくなり、イオンの移動挙動が大きく異なる傾向が認められた。これはCA₂を混和材として用いたコンクリートの場合、電気を駆動力とする試験方法では固定化したイオンの移動が起こることで、見掛け上塩化物イオンの浸透が大きくなるためと考えられる。コンクリート標準示方書においては、式[3]によって実効拡散係数から見掛けの拡散係数への変換方法が示されている。

$$D_{ae} = k_1 \cdot k_2 \cdot D_e \quad [3]$$

ただし、 D_{ae} ：電気泳動試験による実効拡散係数から換算した見掛けの拡散係数(cm²/年)

D_e ：電気泳動試験による実効拡散係数(cm²/年)

k_1 ：塩化物イオン濃度の釣り合いに係る係数

k_2 ：塩化物イオンの固定化現象にかかわる係数

ここで、換算係数 $k_1 \cdot k_2$ は、コンクリート内部の空隙構造、イオンの移動しやすさ、固定化現象および吸着能力により影響を受ける係数である。N や BB に関して

は定常電気泳動試験により得られた実効拡散係数と、同様のコンクリートを1年以上塩分環境に浸せきさせた結果から得られた見掛けの拡散係数を比較して推定した $k_1 \cdot k_2$ の推定値が参考図として示されている。本試験においては、CA₂の材料特性を考慮して非定常電気泳動試験にて促進評価を行ったため定常電気泳動試験と同一とは言えないものの、CA₂を混和したコンクリートにおいて、自然状態と同じく濃度勾配を駆動力とする浸せき法と電気を駆動力とした促進試験方法とで異なる拡散挙動を示す結果となっている。このことよりCA₂のような固定化が卓越する材料においては既往の混和材を用いる場合とは異なる換算方法の検討や、電気泳動による促進評価の妥当性検証が必要であることが示唆された。

(3) 拡散係数による比較

本試験における塩水浸せき試験および非定常電気泳動試験により得られた塩化物イオンの浸透挙動を用いて、自然状態に近い条件と電気を駆動力とした促進試験を実施した場合の塩化物イオン浸透挙動を拡散係数として求め、両者の関係を整理した。なお、本試験における塩水浸せき試験では、各配合とも塩化物イオンの浸透深さが小さかったため、本報においては既往の研究¹⁰⁾を参考に、Fickの第二法則を近似した式[4]にて簡易的に算出することとした。

$$\begin{aligned} C/C_0 &= 1 - \operatorname{erf}(X/2\sqrt{Dt}) \\ X &= 4\sqrt{D_a t} + k \end{aligned} \quad [4]$$

ただし、 C ：塩化物イオン浸透深さにおける塩化物イオン濃度(%)

C_0 ：コンクリート表面の塩化物イオン濃度(%)

X ：塩化物イオン浸透深さ(mm)

D ：拡散係数(m²/s)

D_a ：見掛けの拡散係数(m²/s)

t ：浸せき材齢(日)

k ：実験係数

また、非定常電気泳動試験の結果から、通電24時間時点での浸透深さの結果を用いてNT BUILD 492¹¹⁾の式[5]により算出した。

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(237+T)L}{(U-2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(237+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad [5]$$

ただし、 D_{nssm} ：拡散係数($\times 10^{-12}$ m²/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)

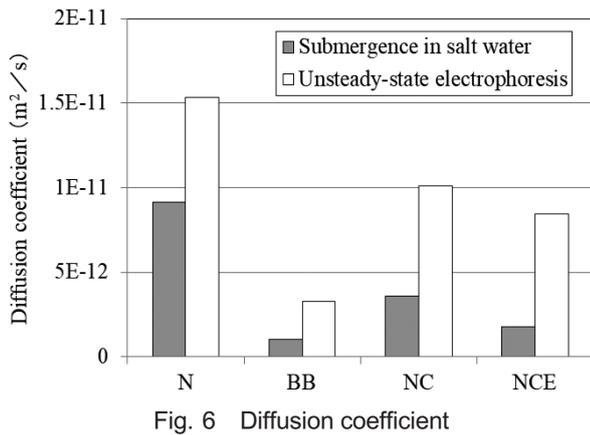


Fig. 6 Diffusion coefficient

Fig. 6 に塩水浸せき試験および非定常電気泳動試験で得られた拡散係数を示す。本拡散係数を元に、非定常電気泳動試験で得られる拡散係数を浸せき法の拡散係数で除すことにより模擬的に換算係数を算出したところ、Nで0.60、BBで0.31となり、これらについてはコンクリート標準示方書で参考として示される係数 $k_1 \cdot k_2$ とほぼ同程度であることが確認された。一方、 CA_2 を配合したNCでは0.36、NCEでは0.21となり、BBと同等もしくは小さい結果となった。本計算結果からも CA_2 を混和したコンクリートにおいて電気を駆動力とする促進法から得られた拡散係数を換算して見掛けの拡散係数を求める場合には、材料特性に合わせた換算係数の設定が必要であるといえる。なお、換算係数の設定にあたっては、固定化の影響のみでなく、総空隙量や細孔径分布、連続空隙量などのイオンの移動に関与する因子の影響度を把握することが必要と考える。今後、拡散挙動の評価に適した定常電気泳動試験から得られる実効拡散係数や、電気泳動前後の水和物変化に伴う硬化体中の空隙構造の変化などの検証を行った上で、見掛けの拡散係数を求めるための最適な手法や、促進試験評価の妥当性について検討を行う予定である。

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おける、塩化物イオンの浸透挙動について検証を行った。結果のまとめを以下に示す。

- (1) コンクリートの強度特性において、 CA_2 を混和した配合の圧縮強度は、無混和の配合と比較して同等であることが確認された。また、適正な膨張率の範囲内であれば、 CA_2 と膨張材の併用による圧縮強度への影響はない。
- (2) 塩水浸せき試験において、 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8週までは、高炉セメントB種を用いた場合と比較して浸透深さに大きな差異は認められなかった。

- (3) 塩水浸せき試験において、膨張ひずみが土木学会規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ないことが確認された。
- (4) 浸せき法と非定常電気泳動法とで塩化物イオンの浸透挙動を比較した場合、 CA_2 を用いた配合では塩化物イオンの浸透挙動が異なる傾向が認められた。これは電気を駆動力とする試験方法では固定化したイオンの移動が起こることで、見掛け上塩化物イオンの浸透が大きくなったためと推察された。
- (5) 本研究において得られた浸せき法と非定常電気泳動法とで得られる拡散係数を用いて模擬的に算出した換算係数は、普通コンクリートで0.60、高炉セメントB種コンクリートで0.31であるのに対し、 CA_2 を配合したコンクリートは0.36、 CA_2 と膨張材を併用したコンクリートでは0.21となり、高炉セメントB種コンクリートと同等以下の値となった。
- (6) CA_2 のような化学的にイオンを固定化する材料の場合、電気を駆動力とする促進法から得られた拡散係数を換算して見掛けの拡散係数を求める場合には、材料特性に合わせた換算係数や換算方法の検討に加え、電気による促進評価の妥当性についても検証が必要となることが示唆された。

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) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 伊藤孝文ほか：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講演要旨、pp. 250-251 (2016)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 伊藤慎也ほか：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、コンクリート工学年次論文集、Vol. 40、pp. 729-734 (2018)
- 9) 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、Vol. 68、pp. 275-282 (2014)
- 10) 大濱嘉彦ほか：ポリマーセメントモルタル及びコンクリートにおける塩化物イオン拡散性状、セメント技術年報、No. 40、pp. 87-90 (1986)
- 11) NT BUILD 492, "Chloride Migration Coefficient from Non-steady State Migration Experiment", NORDTEST (1999)

CHLORIDE ION PENETRATION BEHAVIOR OF CONCRETE WITH COMBINED CHLORIDE ION IMMOBILIZED MATERIAL AND EXPANSIVE ADDITIVE

Shinya ITO^{*1}, Akihiro HORI^{*1}, Junya NAKAMURA^{*2} and Takeshi IYODA^{*3}

*1 DENKA CO. LTD., Omi Plant, Cement & Special Cement Additives Research Dept. (2209, Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)

*2 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Graduate school of Engineering and Science, Division of Architecture and Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

*3 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Dept. of Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

ABSTRACT : Physical properties and salt penetration behavior of concrete with chlorine immobilization material and expansive additive added were verified. It was confirmed that concrete to which chlorine immobilization material and expansive additive were added had no influence on mechanical properties compared with the case of no mixing. And when used in combination with an expansive additive, the expansion strain was introduced and it was confirmed that there was no effect on salt resistance if the expansion strain is within the proper range. As the penetration behavior of chloride ions, it was confirmed that penetration of chloride ions was suppressed by the addition of a chlorine immobilizing material in the immersion method similar to the natural state, but the penetration behavior was excessive in the accelerated test using electricity as a driving force. When converting from the effective diffusion coefficient by electrophoresis to the apparent diffusion coefficient, the necessity of newly setting the conversion coefficient was indicated in the material for chemically immobilizing ions such as the chlorine immobilizing material. In this paper, the relationship between the diffusion coefficient obtained by the apparent diffusion coefficient and electrophoresis in concrete using chlorine-immobilized material and expansive additive were examined, and shows the difference in the conversion coefficient as an example.

KEY WORDS : Chloride ion immobilized material, Expansive additive, Chloride ion, Unsteady-state electrophoresis test, Diffusion coefficient