

論文 高流動コンクリートの塩化物イオン浸透性について

松本典人^{*1}・佐野清史^{*2}・宮川豊章^{*3}・藤井一學^{*4}

要旨：本研究は、増粘剤または石灰石微粉末を使用した2種類の高流動コンクリートおよび普通コンクリートの3種類のコンクリートについて、同等強度となる配合条件での鋼材腐食抵抗性に関する検討を行った。この条件での3種類のコンクリートは、それぞれ細孔構造等が相違し、塩化物イオン浸透抵抗性等に影響を与えることがわかった。

キーワード：増粘剤、石灰石微粉末、塩化物イオン浸透性、細孔構造、自然電位

1. はじめに

高流動コンクリートは、高い流動性と優れた分離抵抗性を併せ持ち、締固めを必要とするコンクリートとして注目されている。しかし、現状では硬化コンクリートの耐久性、とりわけ塩化物イオン浸透性に関する研究例が少ない[1]。また、高流動コンクリートは様々なタイプの配合条件で開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討する事が開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討することが開発されており、それぞれのコンクリートの塩化物イオン浸透性について検討が行われた。本研究は、増粘剤を使用した高流動コンクリート（以下、高流動A）、石灰石微粉末を使用した高流動コンクリート（以下、高流動B）および普通コンクリートの3種類にて同等強度となる配合条件での塩化物イオン浸透性を調べたものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびコンクリートの配合

使用材料および配合条件をそれぞれ表-1、表-2に示す。混和剤は、使用実績のあるものを用いた[2][3]。一般に自己充填性を発揮するには、スランプフローが50~70cmが必要とされていることから、これを60±5 cmに設定した。また、標準水中養生で4週材齢の圧縮強度が30MPa程度のコンクリートに対応させ、3種類の配合を設定した。

2.2 評価項目

(1) 塩化物イオンの浸透性

塩化物イオン浸透性試験は、1週間の水中養生ののち2週間の気中養生を行った10×10×20cmの角柱供試体を用いた。2側面での塩化物イオンの浸透性を調査するため、それ以外の面をエポキシ樹脂でコーティングし、塩

表-1 使用材料

| | |
|----------|---|
| セメント | 普通ポルトランドセメント 比重: 3.16 比表面積: 3320 |
| 粗骨材 | 滋賀県土山産: 砕石 最大寸法: 20 mm 比重: 2.64 |
| 細骨材 | 滋賀県野洲川産: 川砂 比重: 2.64 吸水率: 1.37% F.M. 2.50 |
| 増粘剤 | 低界面活性型水溶性セルロース系 2%水溶液粘度 10,000cp |
| 石灰石微粉末 | 比重: 2.73 比表面積: 7260 |
| 高性能減水剤 | 高縮合トリガリ系(高流動A:SP) |
| 高性能AE減水剤 | アルキルスルホン酸系(高流動B:SP) ポリアルキルカルボン酸エーテル系(普通C:PE) |
| AE剤 | 変性アルキルカルボン酸化合物 |

* 1 東洋建設(株)鳴尾研究所材料研究室研究員(正会員)

* 2 東洋建設(株)鳴尾研究所材料研究室室長(正会員)

* 3 京都大学工学部土木工学科助教授(正会員)

* 4 京都大学工学部土木工学科教授(正会員)

分濃度3%(Cl^- 換算)の人工海水に長軸方向に約2/3浸漬した。塩分濃度の測定は、浸漬期間1ヶ月で30mm、3ヶ月で40mm、5、7、12ヶ月で50mmまで深さ10mmごとに試料を採取し、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じた電位差滴定法を用いて行った。また、塩化物イオンの浸透によって生成されると考えられるフリーデル氏塩に代表される反応生成物等を調べ、3種類のコンクリートにおける反応生成物の相違を検討するために塩水浸漬期間12ヶ月の試料を用いて粉末X線回折法による分析を行った。

(2) 細孔径分布

試料は、材齢28日まで水中養生を行った円柱供試体および塩水浸漬期間12ヶ月を経過した角柱供試体からモルタル部分を採取し、この試料を真空デシケータ内で48時間以上真空乾燥を行った。細孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシティメータで行った。

(3) 鋼材腐食の非破壊測定

コンクリート中に鉄筋D10を2本、かぶり2cmで配筋した $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の角柱供試体を2体作製した。(1)で用いた供試体と同様の養生を行った後、塩分濃度3%(Cl^- 換算)の人工海水に鉄筋位置まで浸漬し、飽和塩化銀電極(Ag/AgCl)を照合電極に用いた矩形波電流分極法による自然電位測定、分極抵抗(電流:10 μA 、周波数:0.1Hz)およびコンクリート抵抗(周波数:0.8KHz)の各測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 細孔径分布

水銀圧入法による測定結果(標準水中養生・材齢28日、塩水浸漬期間12ヶ月)から得られた3種類のコンクリートの積算空隙量を図-1に示す。高流动Aは、普通コンクリートに比べて0.1~数 μm の空隙量が少ない。これは、単位セメント量が多いことが影響しているものと考えられる。一方、高流动Bは、0.1 μm 以下の空隙量が多く、逆に0.1 μm 以上の空隙量は普通コンクリートと比較してあまり増加しなかった。積算空隙量は普通コンクリートに比べて1.5倍程度であった。前者は、石灰石微粉末の水和物間の充填効果によって細孔構造が小さい領域に移行したこと、後者は、水セメント比が大きいことによるものと解釈できる。また、1ヶ月と浸漬期間12ヶ月のものを比較すると、いずれのコンクリートについても積算空隙量は減少し、空隙径が小さい領域へ移行している。これは、セメントの水和反応が進んだためと考えられる。

3.2 塩化物イオンの浸透量

表-2 配合条件

| 配合ケース | W/C (%) | s/a (%) | 単位量(kg/m ³) | | | 混和剤 |
|-------|------------|------------|-------------------------|-----|-----|---|
| | | | W | C | 石粉L | |
| 高流动A | 57 | 50 | 190 | 334 | — | 増粘剤:W×0.21% SP1:C×5.00% AE剤:C×0.40% |
| 高流动B | 68 | 50 | 170 | 250 | 250 | SP2:(C+L)×1.70% AE剤:(C+L)×0.30% |
| 普通コン | 54 | 50 | 170 | 315 | — | SP3:C×1.80% |

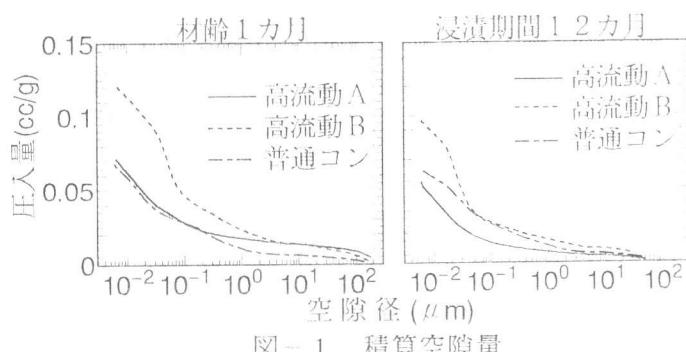


図-1 積算空隙量

浸漬期間1、3、5、7、12ヶ月における単位コンクリート重量に対する全塩分量の測定結果を図-2に示す。全塩分量は、表層部では、普通コンクリートに比べて高流動Aがほぼ同等、高流動Bは少ない傾向を示した。また、内部への塩化物イオンの浸透深さは、普通コンクリートおよび高流動Aがほぼ同等であるのに対し、高流動Bは、同じ浸漬期間で浸透が内部に進んでいる傾向を示した。塩化物イオンの浸透性は、水和物の組成などの他に、数nm～数μmまでの毛細管空隙や気泡の連続空隙の分布が関与するため[4]、高流動Bの空隙量が普通コンクリートの約1.5倍程度あったことが、この主たる原因であると推測される。また、全塩分量から求めた拡散係数を図-3に示す。コンクリート中へのイオンの拡散はFickの拡散方程式でよく表されるとされており[5]、本研究では、この解法に正規確立紙を利用した[6]。本手法では、本実験の浸漬方法を用いた場合、いずれのコンクリートについても浸漬時間が比較的短いと拡散係数を大きく見積もり、浸漬期間12カ月で拡散係数はほぼ一定となった。また、拡散係数は、高流動Aと普通コンクリートがほぼ同等、高流動Bはこれらより大きな値を示した。

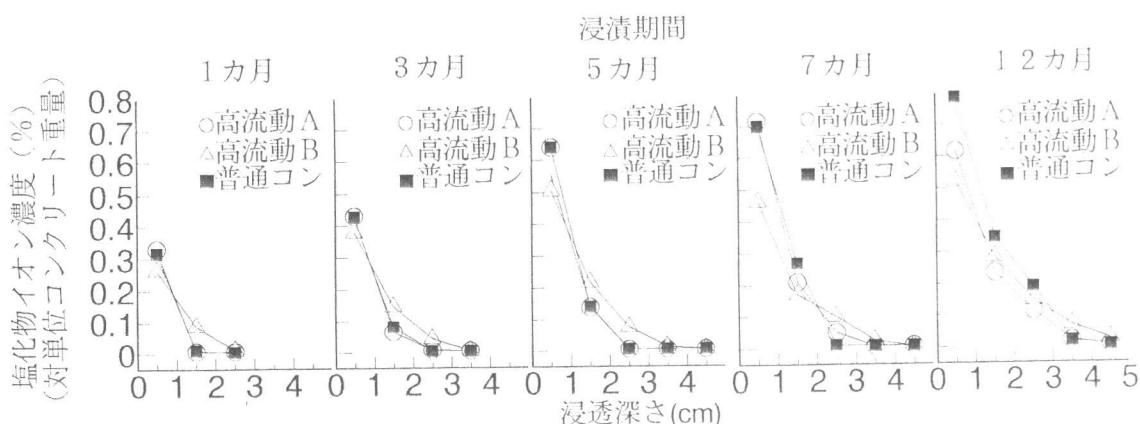


図-2 塩分濃度測定結果

粉末X線回折法を用いた回折パターンの例として、浸漬期間12ヶ月・深さ0～10mmの測定結果を図-4に示す。 Ca(OH)_2 の生成はコンクリートの種類、深さ方向の違いによる顕著な差は認められないが、高流動Aと普通コンクリートは同じような回折パターンを示しているのに対し、高流動Bは、石灰石微粉末($2\theta = 29.5^\circ$)のピークが明瞭に認められた。これは、石灰石微粉末が不活性微粉末であり水和しないためと考えられる。また、フリーデル氏塩($2\theta = 11.2^\circ \sim 11.4^\circ$)に代表される反応生成物は、コンクリートの種類による顕著な差は認められなかったものの各試料の0～30mmおよび高流動Bの30～40mmで若干認められた。

3.3 鉄筋腐食性の評価

自然電位および分極抵抗の逆数の経時変化の一例を図-5、図-6に示す。人工海水浸漬期間360日程度においては、いずれのコン

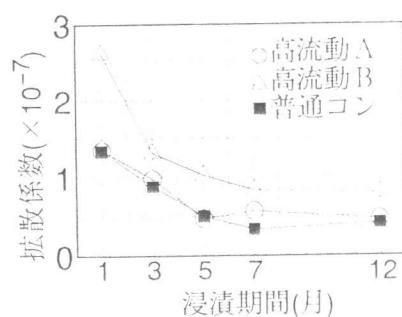


図-3 拡散係数

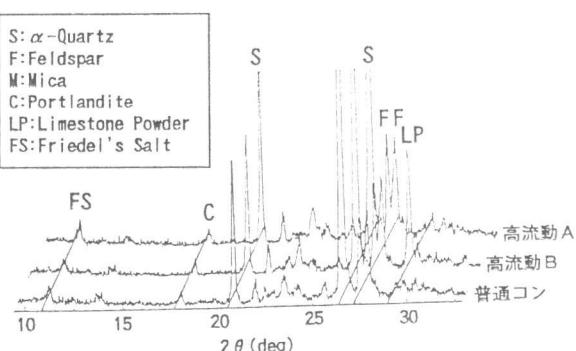


図-4 粉末X線回折パターン

クリートの自然電位も腐食領域で安定している。これは、浸漬期間12カ月の鉄筋位置となる表面から20~30mmの単位コンクリート重量に対する塩化物イオン濃度から求められる塩化物イオン量が 2.5 kg/m^3 以上となっていることから、鋼材の腐食が顕著になっていると推察される[5]。しかし、高流動Aは、浸漬期間160日程度まで不確定領域近辺であり、他のコンクリートにくらべて腐食傾向が小さかった。高流動Bは10~40日後に腐食領域に達し、その後も腐食傾向が高く塩化物イオンの浸透が進んでいるものと考えられた。普通コンクリートはこれらの中間的な挙動を示した。コンクリート抵抗は、いずれのコンクリートも測定値が $0.3\sim0.16\text{ k}\Omega$ の範囲で顕著な変化は見られなかった。

4.まとめ

強度が同等となる条件で普通コンクリートおよび2種類の高流動コンクリートについて化学分析、腐食測定等を行った結果、コンクリートの種類により細孔構造や反応生成物が異なり、塩分浸透メカニズム等に影響を及ぼすことがわかった。本実験においては、塩分浸透量から推定される防食性はW/Cの影響が大きかったと考えられるが、各種コンクリートにおける詳細な解明にはより長期的・総合的な検討が必要と思われる。また、コンクリートの強度のみを保証することによって、耐久性をも間接的に保証しようとする検討例も多いが、本実験によって、コンクリートの品質保証においては、強度だけでなく耐久性についても独自に検討する必要があることが明らかになった。

5. 謝 辞

京都大学・井上晋講師、服部篤史助手、小林孝一氏、近畿大学・川東龍夫助手、金沢大学・五十嵐心一助手から終始適切な助言と御協力をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- [1] 超流動コンクリート研究委員会報告集(II)、日本コンクリート工学会、pp. 193-195、1994
- [2] 多田和樹・末岡英二・佐野清史・福手 勤:増粘剤を用いた省力化施工コンクリートの基本特性について、土木学会第48回年次学術講演会講演概要集、1993、pp136-137
- [3] 小林孝一・久米生泰・小川和広・宮川豊章・藤井 學:石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの性状に関する研究、土木学会第48回年次学術講演会講演概要集、1993、pp82-83
- [4] わかりやすいセメント科学、セメント協会、pp. 93-96、1993.3
- [5] 大即信明・檍野紀元・片脇清士・小林明夫・宮川豊章:塩害(I)、技報堂出版、pp16-20、pp31-34、1986.5
- [6] 鈴木一孝・野尻陽一・松岡康訓:コンクリートの組織構造の診断、森川版、pp108-110、1993.9