

論文 200N/mm²級超高強度繊維補強コンクリートの耐久性と微細組織渡邊 芳春^{*1}・芦田 公伸^{*2}・相澤 一裕^{*3}・柳井 修司^{*4}

要旨:エトリンサイト生成系高強度混和材を用いた 200N/mm²級の超高強度繊維補強コンクリートの耐久性を調べた結果,塩化物イオンの拡散係数は $1.33 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$,透気係数は $4.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ となり, W/B=30%の高強度コンクリートより 2 桁以上小さい値が得られた。また,凍結融解耐久性やアルカリ骨材反応にも問題のないことが示された。一方,細孔構造は,当該混和材の使用により全細孔量が減少し,細孔径分布も小さい側にシフトして緻密化し,特に,塩化物イオンの浸透抵抗性に対しては細孔直径 39 μm 以下に関連性を見出した。

キーワード: 超高強度繊維補強コンクリート, 耐久性, 微細組織

1. はじめに

コンクリートの高強度化技術の一つとしてエトリンサイトの生成を利用した技術^{1,2)}がある。

本論文は,当該混和材を使用した 200N/mm²級コンクリート硬化体における塩化物イオンの拡散係数,透気係数,および,凍結融解,アルカリ骨材反応に対する抵抗性などの各種耐久性を調べた結果を述べると共に,エトリンサイト生成系高強度混和材を混和した場合の細孔構造の特徴を検証した。また,電気泳動法により 6 ヶ月間塩化物イオンを浸透させた供試体を用いて,その浸透部分と非浸透部分の細孔構造を比較し,水和組織も調べることにより,塩化物イオンの浸透抵抗性についての関連性を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 使用材料

今回の実験に供したコンクリートは,結合材としてポルトランドセメントにエトリンサイト生成系高強度混和材(AFt系混和材と略す)を混和したものを使用し,細骨材には安山岩砕砂(密度 2.66g/cm³,吸水率1.18%,アルカリシリカ反応性試験で区分「A」),減水剤はポリカルボン酸塩

表 - 1 結合材の化学組成(mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	R ₂ O
33.4	6.4	2.8	51.1	2.4	0.7

系高性能減水剤,鋼繊維は引張強度2kN/mm²以上で,公称直径0.2mm,公称長さが15mmと20mmのものをブレンドして用いた。なお,AFt系混和材を含んだ結合材の化学組成例を表 - 1 に示す。

2.2 各種耐久性試験方法

各種耐久性試験の項目と試験方法の一覧を表 - 2 に示す。

コンクリート配合は,結合材/骨材比=1/0.8,水(減水剤を含む)結合材比(W/B と略す)=16%,鋼繊維は 1.75vol%添加し,フロー値(JIS R 5201 による落下なし)は 250±20mm とした。供試体は,成形後 20℃で24時間養生して脱型し,更に 15℃/hr の速度で 85℃まで上げ,85℃で 20 時間蒸気養生した後,3℃/hr の速度で 20℃まで徐冷し,材齢 3 日で試験に供した。

なお,電気泳動による塩化物イオンの浸透試験は鋼繊維無しで行い,W/B=16%の他に,20%と30%も実施した。この場合は,単位水量を一定とし,結合材を骨材で置換すると共に,減水剤量

*1 電気化学工業(株) 青海工場無機材料研究センター 副主任研究員 (正会員)

*2 電気化学工業(株) 青海工場無機材料研究センター 主任研究員 工博 (正会員)

*3 電気化学工業(株) 青海工場無機材料研究センター 研究員 (正会員)

*4 鹿島建設(株) 技術研究所 土木構造・材料グループ 主任研究員 工修 (正会員)

表 - 2 各種耐久性試験方法の一覧

項目	試験方法	供試体寸法	W/B (%)	繊維
塩素イオンの浸透抵抗性	10%NaCl溶液による浸せき	100×100×400mm	16	有り
	JSCE-G571-2003による電気泳動法	φ100×50mm	16, 20, 30	無し
透気性	RILEM TC116-PCD提案の試験規格	φ150×50mm	16	有り
凍結融解耐久性	JIS A 1148(A法)	100×100×400mm	16	有り
A S R 抵抗性	JCI-AAR-3-1987($R_2O=12.8\text{kg/m}^3$)	100×100×400mm	16	有り

表 - 3 各種耐久性試験結果の一覧

項目	試験結果の概要
塩素イオンの浸透抵抗性	・見掛けの拡散係数：2ヶ月= $2.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，3ヶ月= $1.33 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ・電気泳動法(6ヶ月間)の浸透深さ：W/B=30%(強度は 129.2N/mm^2)：22mm， W/B=20%(176.1 N/mm^2)：12mm，W/B=16%(209.7 N/mm^2)：6mm
透気性	透気係数： $4.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (W/B=30%のコンクリート： $1.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2$) ³⁾
凍結融解耐久性	1,000サイクルにおける相対動弾性係数：99.5%，重量変化率：-0.03%
A S R 抵抗性	促進養生26週間の膨張率： 44×10^{-6}

でフロー値を調節した。塩化物イオンの浸透深さはEPMAによる元素分析によって測定した。

2.3 細孔構造・水和組織の測定方法

Aft 系混和材が硬化体の細孔構造に及ぼす影響を調べるために、耐久性試験と同様の配合(繊維無し)と養生方法を基本とし、Aft 系混和材の有無、W/B を変化させた供試体を作製した。また、蒸気養生条件の影響を調べるために、最高温度-保持時間を 85℃-48h、75℃-20h および 90℃-48h を追加した。

細孔構造の測定は水銀圧入式ポロシメーターを用いて行い、試料の調整は、硬化体を破碎して2.5～5.0mmの粒子を取り出し、アセトン置換してから48時間真空乾燥を行った。さらに、電気泳動法により塩化物イオンが浸透した部分と非浸透部分の水和生成物を粉末X線回折により特定すると共に、結晶形態と構成元素を調べるためにSEM-EDSで観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 耐久性試験結果

蒸気養生後、材齢3日で 205.4N/mm^2 得られた硬化体の耐久性試験結果の一覧を表-3に、

浸せき法による塩化物イオンの浸透深さと濃度分布を図-1に示す。

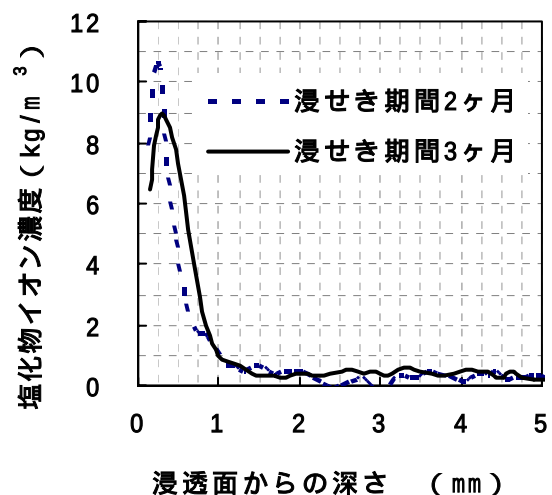


図 - 1 塩化物イオンの浸透深さと濃度分布

浸せき法による浸透深さから、Fickの第二法則を用いて計算した塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、材齢2ヶ月で $2.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、材齢3ヶ月では $1.33 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、浸漬期間が長くなるほど小さくなる傾向を示し、各種混和材を混和したW/B=30%の高強度コンクリートの見掛けの拡散係数⁴⁾よりも2桁小さい値を示した。

透気性試験から、Darcy 則で算出した透気係数は $4.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ であり、通常の W/B=30% の高強度コンクリートの透気係数³⁾ $1.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ と比べて 3 桁小さい値となった。

凍結融解試験では、1,000 サイクルを経過しても動弾性係数や重量の変化は非常に小さく、土木学会の「自己充てん型高強度高耐久コンクリート構造物設計・施工指針（案）」の凍害危険度の判定では 100 年以上の耐久性を示した。

ASR 試験では、材齢 26 週で 44×10^{-6} の僅かな膨張量しか示さず、区分「A」の骨材ではアルカリ骨材反応の危険性がないことが判明した。

3.2 細孔構造・水和組織の測定結果

(1) AFt 系混和材を使用した場合の細孔構造

W/B=20% の、AFt 系混和材の有無による細孔曲線と細孔径分布を図 - 2、3 に示す。

無混和の場合の全細孔量 0.0313 cc/g (圧縮強度: 138.2 N/mm^2) と比べ、AFt 系混和では 0.0276 cc/g (同: 174.5 N/mm^2) と僅かに少ないが、細孔径分布は、無混和のピークが $0.0085 \mu\text{m}$ (85) にあるのに対し、AFt 系混和では $0.0043 \mu\text{m}$ (43) とより小さい細孔へとシフトし、緻密化している。

(2) 水結合材比の影響

AFt 系を混和して、W/B を変化させた場合の細孔曲線と細孔径分布を図 - 4、5 に示す。全細孔量は W/B が小さくなるほど少なくなり、W/B=30% では 0.0610 cc/g (圧縮強度: 130.1 N/mm^2)、20% は 0.0276 cc/g 、16% では 0.0146 cc/g (圧縮強

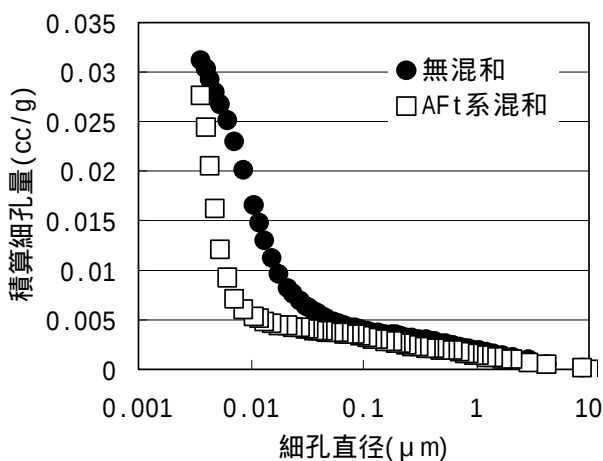


図 - 2 AFt 系混和材有無による細孔曲線

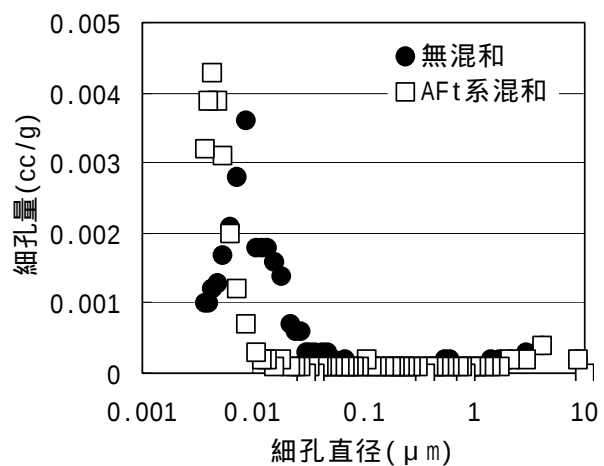


図 - 3 AFt 系混和材有無による細孔径分布

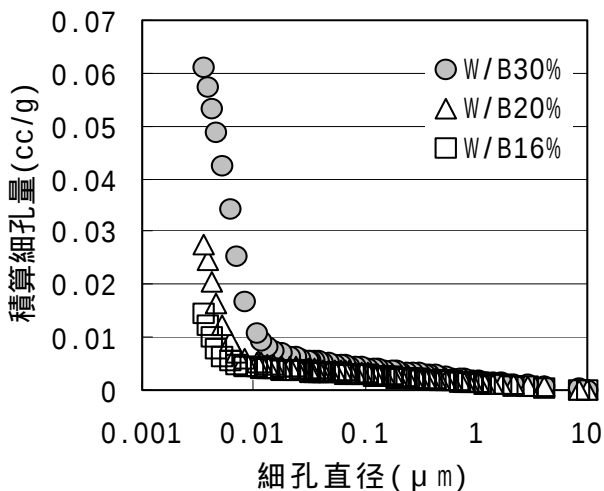


図 - 4 水結合材比別の細孔曲線(AFt 系混和)

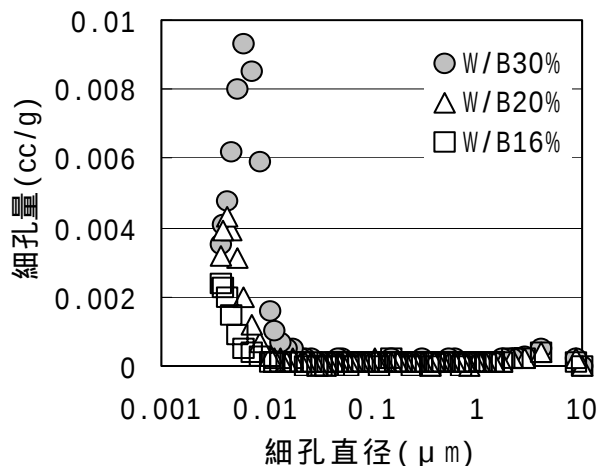


図 - 5 水結合材比別の細孔径分布(AFt 系混和)

度:210.3N/mm²)となっている。さらに、細孔径分布は、W/B=30%では0.0060 μm(60)にピークがあるのに対して、W/B=20%は0.0043 μm(43)に、W/B=16%では0.0036 μm(36)に移行し、より小さい側へとシフトして、緻密化している。

(3)蒸気養生条件の影響

AFt系を混和したW/B=16%の場合、蒸気養生条件が細孔構造に与える影響を図-6に示した。

養生温度-保持時間85-20hの基本養生に対して、85-48h、75-20h、90-48hとした場合も、圧縮強度はそれぞれ209.8N/mm²、210.6N/mm²、206.9N/mm²、208.7N/mm²であり、その強度差は小さく、全細孔量や細孔径分布にも大きな差は認められない。また、W/Bをより小さくした場合等も含めて、全細孔量と圧縮強度の関係を図-7に示したが、AFt系混和の有無により異なる2本の曲線が示され、全細孔量が同じでもAFt系混和の方が高い強度が得られる。また、全細孔量が0.06cc/gと多い領域の強度差が15N/mm²程度であるのに対し、細孔量が0.02cc/g以下のより緻密な領域では40N/mm²の大きな強度差となり、AFt系混和材は、高強度領域になるほど、水和組織そのものを強化することを示している。この理由は、1)C-S-Hよりも高強度な結晶体であるエトリンガイトによる増強効果、2)水和初期にエトリンガイトが生成して、比較的大きな空隙を充てんすることにより、その後のシリケート相の水和により効率的な空隙充てんが行われること²⁾、3)AFt系混和材に内在する活性シリカが生成するCa(OH)₂と反応してC-S-Hの生成量を増加させること、4)硬化体組織の脆弱点となる六角板状のCa(OH)₂結晶を減少させる

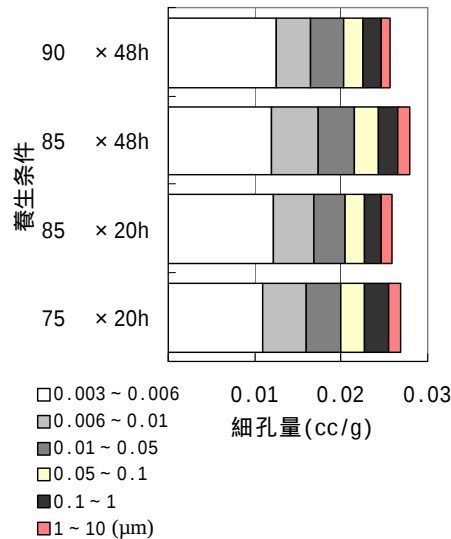


図-6 蒸気養生条件と細孔構造

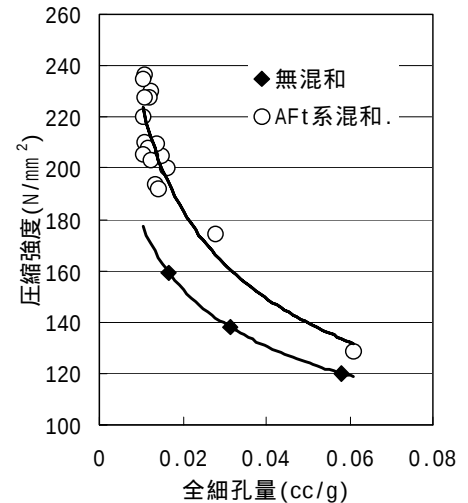


図-7 全細孔量と圧縮強度

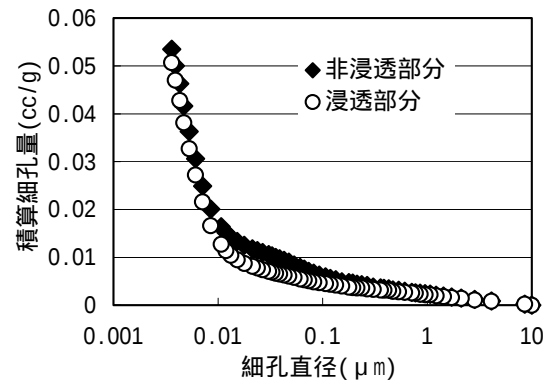


図-8 塩化物イオン浸透による細孔量

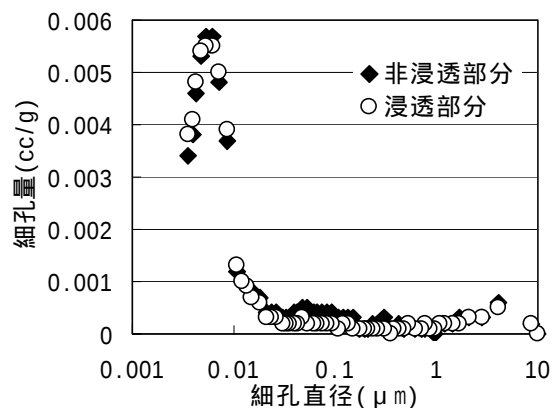


図-9 塩化物イオン浸透による細孔径分布

ことによるものと考えられる。

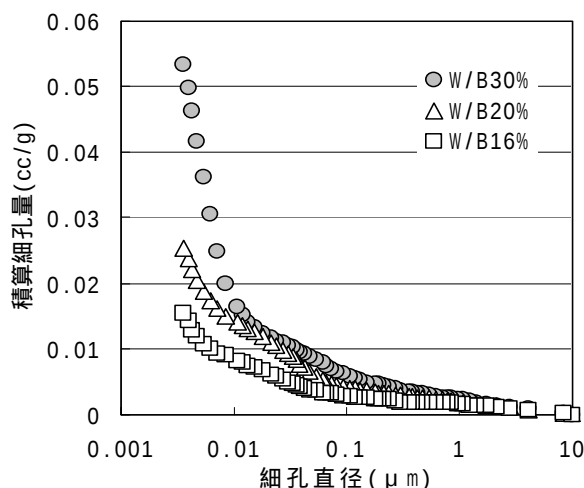


図 - 10 水結合材比と細孔曲線

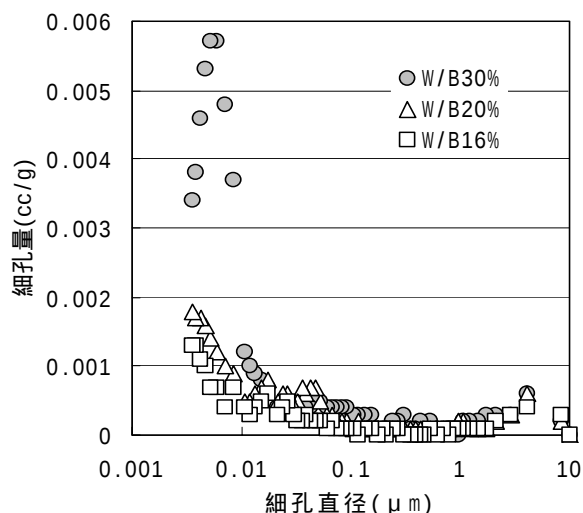


図 - 11 水結合材比と細孔径分布

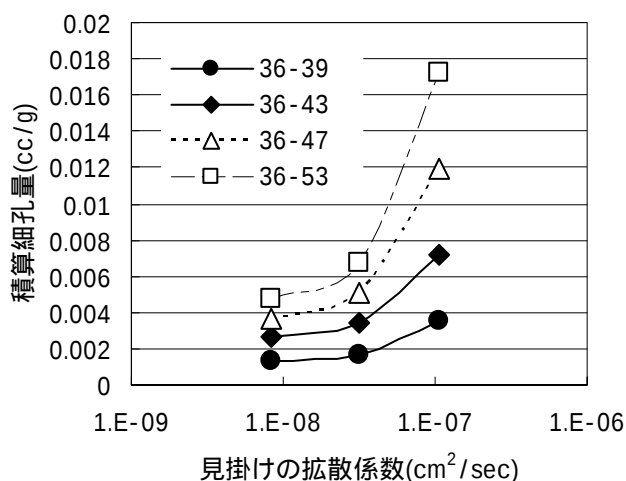


図 - 12 見掛けの拡散係数と細孔量の関係

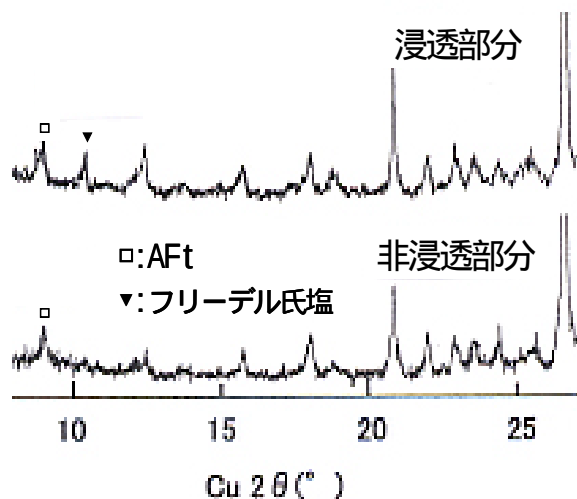


図 - 13 粉末X線回折

(4)塩化物イオン浸透部分と非浸透部分の細孔構造

W/B=30%の硬化体の、塩化物イオンの浸透部分と非浸透部分を比較した細孔曲線と細孔径分布を図-8, 9に示したが、塩化物イオンが浸透することにより0.1 μm 以下の細孔が僅かずつ減少することが示される。

W/B 別の非浸透部分の細孔曲線と細孔径分布を比較した結果(図-10, 11)では、前述の図-6, 7と同様に、W/B が小さくなるほど全細孔量は減少し、W/B=30%の0.054cc/gを1.00とすると、それぞれ0.48, 0.30と大きく減少している。また、その分布もW/B=30%では0.0050~0.0060 μm (50~60)にピークがあるのに対して

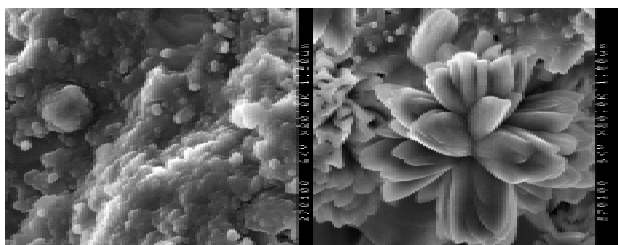
W/B=20%以下では0.0036 μm (36)にシフトし、より緻密化が進んでいる。さらに、塩化物イオンの浸透深さから計算した見掛けの拡散係数(対数座標)と細孔径を36から大きい方に段階的に変えた細孔量との関係を図-12に示したが、見掛けの拡散係数と細孔直径39以下の細孔量には、ほぼ、直線関係が認められ、細孔直径が大きくなるほど直線性が失われていくことが示される。

後藤ら⁵⁾は塩化物イオンの見掛けの拡散係数(対数座標)と細孔直径40以下の細孔量は直線関係となり、直径40以下の細孔量がイオンの拡散と強い相関があることを見い出しており、同様の結果が示された。但し、後藤らは直径40

以下の細孔量が多い方が抵抗性は大きいとしているのに対して、本試験結果では少ない方が抵抗性は大きい結果となっている。この理由は、 $200\text{N}/\text{mm}^2$ 級硬化体には、塩化物イオンが迂回して拡散できるような連続した大きな空隙は存在しないことに起因するものと考えられる。

塩化物イオンの浸透部分と非浸透部分の粉末 X 線回折結果(図 - 13)では、いずれも AFt の生成が認められるが、塩化物イオンの浸透部分にはフリーデル氏塩も生成している。

SEM による $30\sim 50\mu\text{m}$ の空隙内部の観察結果(図 - 14)から、塩化物イオン非浸透部分では蒸気養生中に生成したと思われる微細な型の球状 C-S-H が見られ、全体的に滑らかな表面状態が観察される。一方、塩化物イオンの浸透部分の空隙には新しい水和物が生成しており、その結晶形態は長さ $1.0\mu\text{m}$ 程度の針状、花びら状など多彩ではあるが、ESP による元素分析結果から、いずれも C-S-H であり、さらに、その結晶表面には塩素イオンが検出された。



非浸透部分 1 μm 浸透部分

図 - 14 空隙内部の水和生成物

塩化物イオンの浸透により、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔量が僅かずつ連続的に小さくなるのは、前記のような結晶成長はないものの、新たな C-S-H やフリーデル氏塩の生成により緻密化しているためと考えられる。また、この C-S-H の表面には塩素イオンが吸着されていたことから、塩化物イオンの浸透は、新しい水和物を生成させて細孔径を小さくしながら、塩化物イオン自身も物理的・化学的に吸着されて、自から浸透抵抗性を高めてゆくことを示唆しているものと考えられる。

4. まとめ

- 1) AFt 系混和材を混和した $200\text{N}/\text{mm}^2$ 級超高強度繊維補強コンクリート硬化体の塩化物イオン拡散係数および透気係数は、 $W/B=30\%$ の高強度コンクリートより 2 桁以上小さい値を示し、凍結融解抵抗性や ASR 抵抗性にも高い耐久性が認められる。
- 2) AFt 系混和材は、硬化体の全細孔量を減少させると共に、その分布も細孔径の小さい側にシフトさせて緻密化を促進する。
- 3) 全細孔量と圧縮強度の関係から、全細孔量が少なくなるほど無混和との強度差が大きくなり、AFt 系混和材により水和組織は高強度領域ほど強化される。
- 4) 塩化物イオンの浸透抵抗性と直径は 39 以下の細孔と相関が示され、 39 以下の細孔量が少ない方が抵抗性は大きい。
- 5) 塩化物イオンの浸透により、新しい C-S-H やフリーデル氏塩が空隙中に生成し、細孔径を小さくする。塩化物イオン自身も物理的・化学的に吸着され、自から浸透抵抗性を高める。

参考文献

- 1) 渡邊芳春, 友澤史紀, 川瀬清孝, 坂井悦郎: エトリンガイト系混和材を用いた現場打ち高強度コンクリートの性質, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.99-104, 1993
- 2) 渡邊芳春, 友澤史紀, 川瀬清孝, 坂井悦郎: エトリンガイト生成系混和材を用いた高強度セメントペーストの水和, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.350-361, 1994
- 3) 超高強度繊維補強コンクリートの設計施工指針(案), 土木学会, 2004
- 4) 丹野信幸, T.H. Wee, 坂井悦郎, 渡邊芳春: 塩素イオンの浸透抵抗性に及ぼす各種混和材料の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.375-380, 1996
- 5) 後藤誠史, 茂 敬二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, pp.49-52, 1982