

論文 塩化カルシウム水溶液によるセメントペースト硬化体の劣化に関する実験的研究

内田 寿久^{*1}・畑中 重光^{*2}・三島 直生^{*3}・前川 明弘^{*4}

要旨：本研究では、凍結防止剤の散布によるポーラスコンクリートの化学的劣化に対する抵抗性を明らかにすることを目的とする。本報ではその初期段階として、ポーラスコンクリートの結合材を想定したセメントの種類および水セメント比を変化させた各種のセメントペースト硬化体を作製し、高濃度な塩化カルシウム水溶液に浸漬した場合の劣化挙動に関して、削孔試験、圧縮強度試験、XRD分析およびEPMA分析を行った。実験の結果、塩化カルシウム水溶液による劣化に対して、結合材を低水セメント比とすることおよび高炉セメントの使用が効果的であること、打設面よりも型枠面で劣化が起こりやすいこと、等が明らかとなった。

キーワード：ポーラスコンクリート、セメントペースト、劣化、塩化カルシウム、凍結防止剤

1. はじめに

ポーラスコンクリートは、その内包する多くの連続空隙により、透水性や保水性など、普通コンクリートにはない機能を持つことから、今後、建物外構や道路舗装などへの幅広い適用が期待されている。

ポーラスコンクリートの実用に際しては、耐久性に関する評価が不可欠である。これまでに、ポーラスコンクリートの耐久性に関しては、凍害¹⁾、摩耗²⁾および乾湿繰返し³⁾などに関する研究報告があるが、ポーラスコンクリートの適用先を道路舗装として考えた場合に問題となる、凍結防止剤の散布による化学的劣化に対する抵抗性についてはまだ検討されていない。

普通コンクリートに対しては、道路鋼橋RC床版が凍結防止剤の散布により劣化した例が報告されており⁴⁾、国内外を問わずその劣化条件や劣化メカニズムに関する研究⁵⁾が試みられているものの、未だに不明な点が多い。

ポーラスコンクリートは連続空隙を有しているため、普通コンクリートと比較して、保水性・透水性に富み、凍結防止剤およびその水溶液が浸入しやすく、また接触面積が大きいため、セメント硬化体の劣化の影響を大きく受けやすいと考えられる。

本報では、ポーラスコンクリートの結合材としても用いられるセメントペーストを対象として、セメント硬化体の凍結防止剤による劣化現象を把握するための基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 要因水準と使用材料および調合

表-1に実験の要因と水準を、表-2に使用材料を、表

-3に調合表を示す。

セメントの種類については、生コン工場および二次製品工場で常用しているものを選定した。またW/C=50%のセメントペーストについてはノンブリーディングとなるよう高機能特殊増粘剤を、またW/C=20, 35%のものについても、フロー値が230±20mmとなるよう化学混和剤を添加した。

2.2 練混ぜおよび供試体作成

W/C=35, 50%のセメントペーストについては120秒間、W/C=20%については300秒間モルタルミキサで練り混ぜ、

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
セメントの種類	普通ポルトランドセメント
	高炉セメントB種
	早強ポルトランドセメント
水セメント比	50%, 35%, 20%

表-2 使用材料

材料	種類	密度 (g/cm ³)	記号
セメント	普通ポルトランドセメント	3.16	Opc
	高炉セメントB種	3.04	BB
	早強ポルトランドセメント	3.14	Hpc
水	水道水	1.00	W
化学混和剤	高性能AE減水剤	1.07	Hwa
	低W/C用高性能減水剤	1.08	Uwa
	高機能特殊増粘剤	1.06	Vt

*1 三重大学大学院 工学研究科システム工学専攻 大学院生 (正会員)

*2 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授・工博 (正会員)

*3 三重大学大学院 工学研究科建築学専攻 准教授・博士(工学) (正会員)

*4 三重県工業研究所 博士(工学) (正会員)

表-3 セメントペーストの調合表とその記号

セメントの種類	W/C (%)	セメント (g/L)	水 (g/L)	混和剤添加率 (%)	混和剤の種類	記号
Opc	50	1225	612	W×3.00	Vt	Opc50
	35	1500	525	C×0.15	Hwa	Opc35
	20	1936	387	C×0.90	Uwa	Opc20
BB	50	1206	603	W×3.00	Vt	BB50
	35	1473	515	C×0.13	Hwa	BB35
	20	1891	378	C×0.65	Uwa	BB20
Hpc	50	1222	611	W×3.00	Vt	Hpc50
	35	1496	524	C×0.38	Hwa	Hpc35
	20	1929	386	C×2.00	Uwa	Hpc20

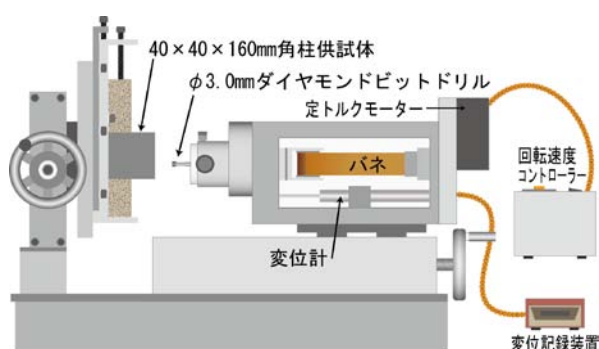


図-1 小径ドリル型削孔試験機

JIS R 5201に従いフロー値を測定した後、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ (以下、円柱供試体)および $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ (以下、角柱供試体)の供試体を、各要因水準の組合せごとに、それぞれ18本および3本作製した。供試体本数は、合計189本である。

2.3 養生

供試体脱型後は、所定の材齢まで標準養生を行うものと、材齢7日まで標準養生を行い、その後は 20°C の30wt.%塩化カルシウム水溶液(以下、 CaCl_2aq)中に浸漬する供試体に分け、 CaCl_2aq に浸漬する円柱供試体は両端面に、角柱供試体は打込面・底面以外の面に耐薬品性に優れたエポキシ樹脂で被覆処理を施した後、 CaCl_2aq に浸漬した。

2.4 試験項目

(1) 削孔試験

図-1に示す小径ドリル型削孔試験機⁶⁾を用い、 $\phi 3.0\text{mm}$ のダイヤモンドドリルビットを角柱供試体表面に一定の力(11.8N)で押し付けながら、2000rpmで定速回転させ、削孔深さと時間の関係を測定し、試験体の表面から深さ5mmまでの削孔抵抗を求めた。

(2) 圧縮強度試験

CaCl_2aq 浸漬開始時である標準養生の材齢7日および標準養生の材齢14, 28, 91日、並びに材齢7日まで標準養生し

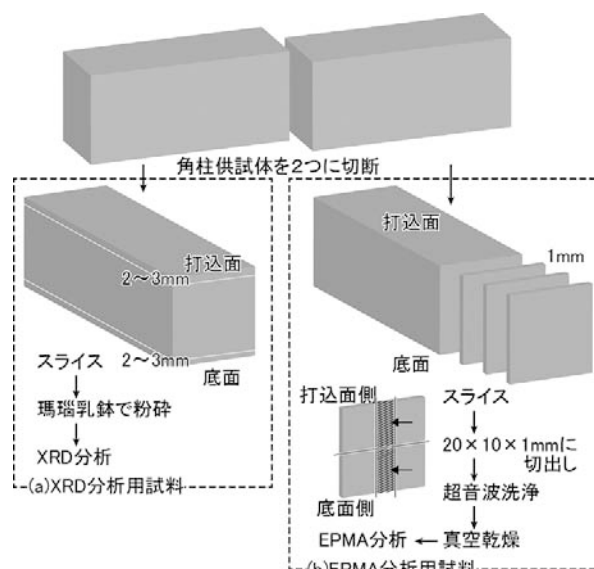


図-2 XRD分析・EPMA分析用試料の調整フロー

表-4 CaCl_2aq に浸漬した円柱供試体の外観的変状

セメントの種類	W/C (%)	CaCl ₂ aq浸漬日数				
		7	21	35	49	84
Opc	50	○	□	□	△	×
	35	◎	○	□	□	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎
BB	50	◎	○	□	□	□
	35	◎	◎	◎	◎	○
	20	◎	◎	◎	◎	◎
Hpc	50	○	□	△	×	×
	35	◎	○	□	△	△
	20	◎	◎	◎	◎	◎

[注] ◎:変状なし

○:表面が0.1~0.3mm程度の薄層で覆われる

□:薄層が剥がれ始める

△:表面の一部が剥がれる

×:表面全体から劣化生成物がボロボロと剥がれる

た後 CaCl_2aq 浸漬7, 21, 84日の円柱供試体の圧縮強度を測定した。ただし、 CaCl_2aq に浸漬した供試体の両端面は、圧縮強度試験直前にコンクリート研磨機でエポキシ樹脂を除去し、平滑化した。

(3) XRD分析

図-2(a)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供試体および7日間標準養生した後 CaCl_2aq に84日間浸漬した角柱供試体の打込面・底面部分を厚さ2~3mmにスライスし、各々をメノウ乳鉢で粉碎してXRD分析用試料とした。

(4) EPMA分析

図-2(b)のように、材齢91日まで標準養生した角柱供

試体および7日間標準養生した後CaCl₂aqに84日間浸漬した角柱供試体を、厚さ1mm程度にスライスした後、打込面または底面を含むように20×10mmに切り出し、超音波洗浄により微粉・油脂等を除去した後、真空乾燥してEPMA分析用試料とした。

3. 実験結果と考察

3.1 目視による外観および断面の変状

表-4に、CaCl₂aqに浸漬した供試体の目視による外観の変状の評価結果を示す。

写真-1(a)のように、Opc50やHpc50をCaCl₂aqに84日間浸漬すると外観は激しく劣化したが、劣化生成物を指でこすり落とすと、その下からは健全なセメント硬化体が現れた。また、写真-1(b)に示す角柱供試体をスライスした断面は、底面側にのみ劣化生成物が生成し、その劣化生成物は幾重もの積層を成していることがわかった。

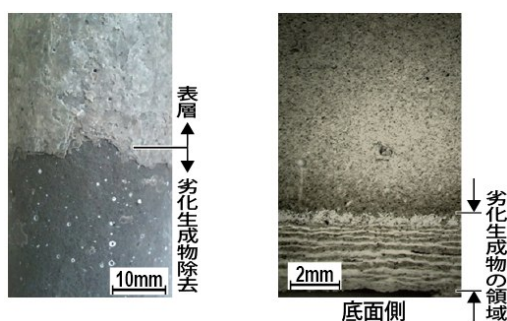
3.2 劣化深さの測定とセメント硬化体強度との関係

図-3に、Opc50をCaCl₂aqに7, 21, 35, 49, 84日浸漬した供試体の削孔試験結果を示す。

削孔速度が低下し、一定になった箇所を劣化深さとする。底面側においては、浸漬材齢が増えるほど劣化深さが増大し、浸漬84日で2.2mm程度の劣化深さが確認できる。一方で、打込面側の表面はコテ仕上げをせず、打ち込んだまま硬化させたため、わずかな凹凸を検知して、いずれの浸漬日数においても削孔深さ0.1～0.3mm程度で削孔速度が低下しているが、浸漬材齢の増加に伴う劣化深さの増大は観測されていない。

同様に、表-4で"×"や"△"を付けた調合は、底面側では明確な削孔速度の変化を観測できたのに対し、打込面側では削孔速度の変化を観測できなかった。このことから打込面では劣化が進行しにくい可能性が考えられる。

現時点ではこの理由は不明であるが、写真-1(a)のように、CaCl₂aqに84日間浸漬したOpc50の円柱供試体の側面にも劣化生成物が生成していることから、打込面だけが特異な条件であると思われる。



(a)円柱供試体の表面

(b)角柱供試体の断面

写真-1 CaCl₂aqに浸漬した供試体の表面と断面写真 (Opc50, 材齢91日)

図-4(a)~(c)に、CaCl₂aq浸漬日数と図-3から求めた削孔試験による底面の劣化深さの関係を示す。

図より浸漬材齢に比例して劣化深さは増加しており、削孔試験によって劣化の進行が直線的に進むことが明確となった。

また、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合、水セメント比が小さくなると劣化が深くまで進行しない、若しくは劣化が進行しにくいと考えられる。一方、セメントの種類がBBの場合は、水セメント比には関係なく劣化が進行しにくいことが分かる。これらの結果は、塩化カルシウム水溶液による種々のセメント硬化体の劣化状況を確認した報告⁷⁾ともほぼ一致している。

図-5に、標準養生した供試体とCaCl₂aqに浸漬した供試体の圧縮強度と材齢の関係を示す。通算材齢28日までは、標準養生した供試体の圧縮強度と、CaCl₂aqに浸漬した供試体の圧縮強度とは、ほとんど強度差がないのに対し、材齢91日では、いずれの調合においてもCaCl₂aqに浸漬させると強度が低下するという結果となった。原因の一つとして劣化による断面欠損が考えられるが、セメントの種類がOpcやHpcで水セメント比が20%の場合や、セ

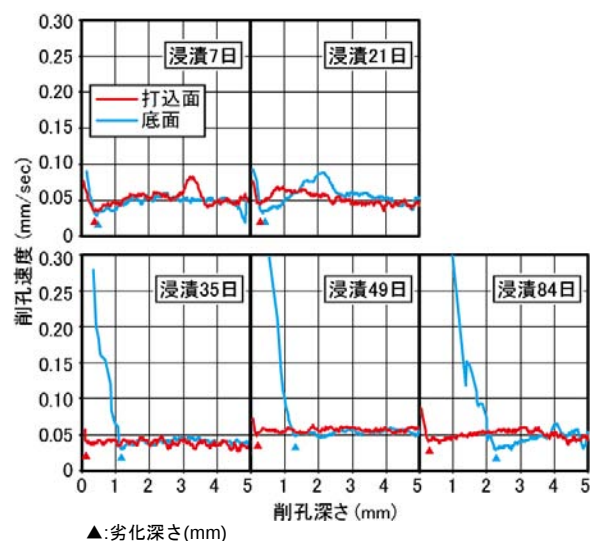


図-3 CaCl₂aq浸漬7, 21, 35, 49, 84日におけるOpc50の削孔深さと削孔速度の関係

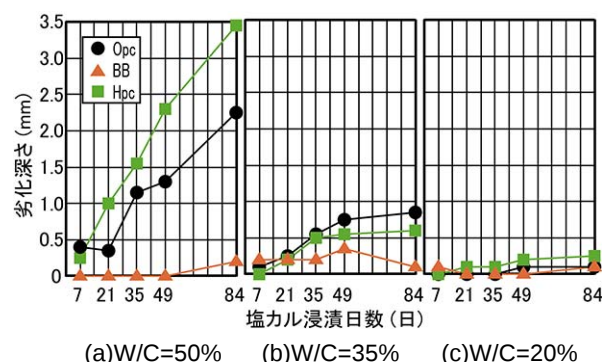


図-4 CaCl₂aqに浸漬した日数と劣化深さの関係

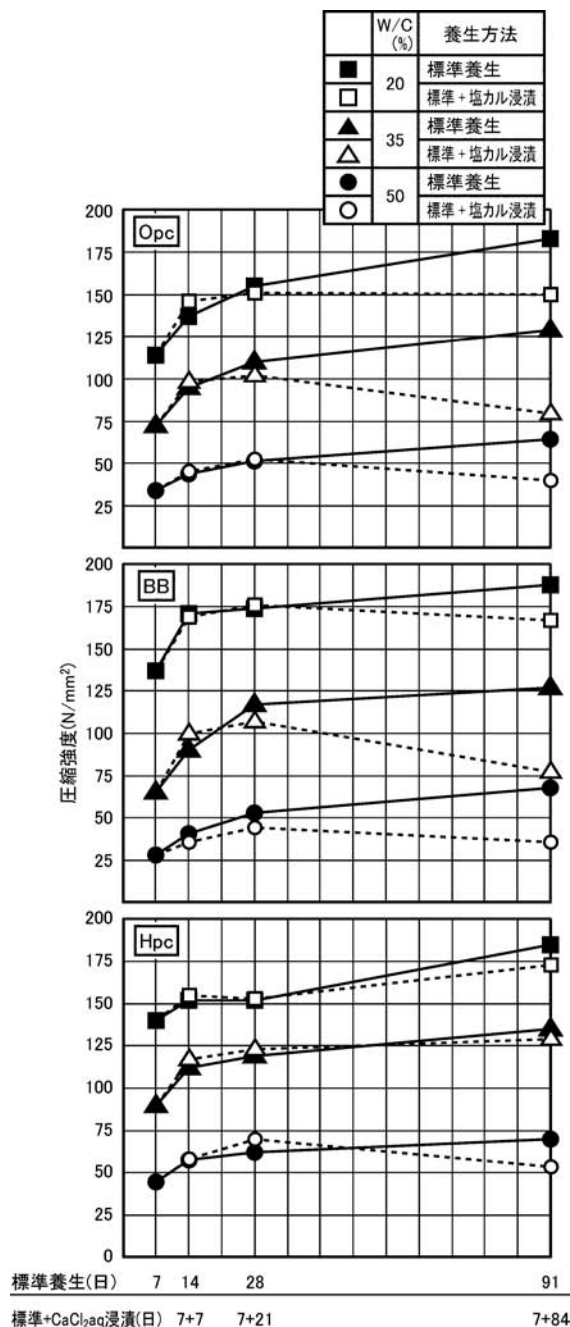


図-5 標準養生した供試体とCaCl₂aq浸漬した供試体の圧縮強度の推移

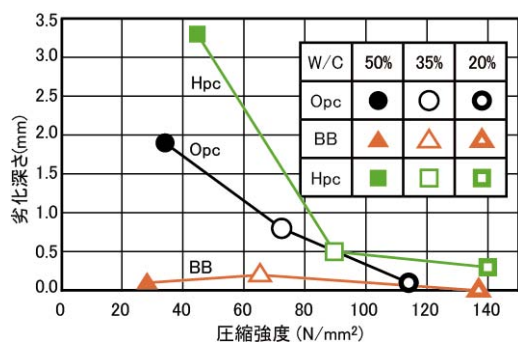


図-6 7日間標準養生した供試体の圧縮強度とその後84日間CaCl₂aq浸漬した供試体の劣化深さの関係

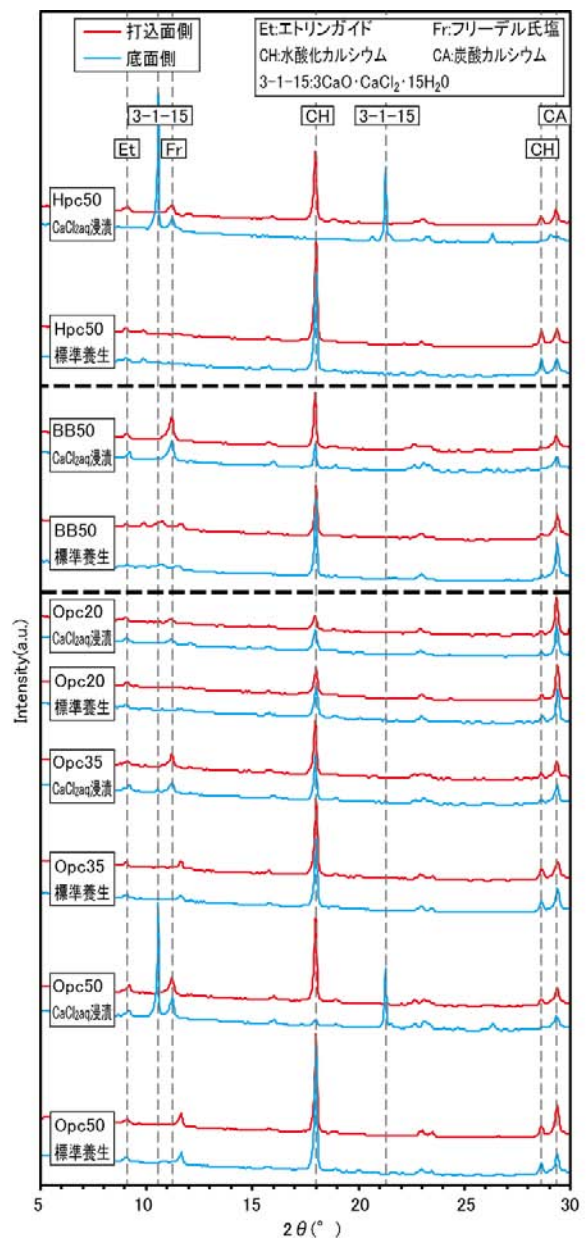
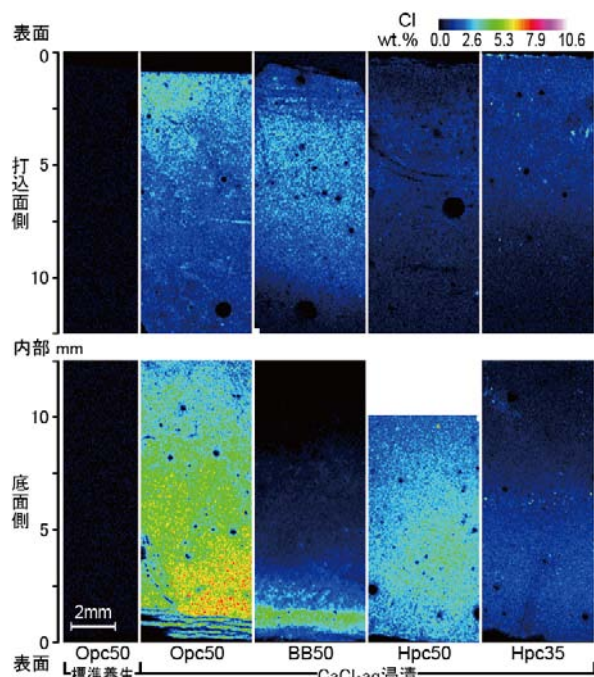


図-7 XRD測定の結果(材齢91日)

メントの種類がBBで水セメント比が20, 35, 50%の場合は、図-4のように表面からの劣化がほとんど進行していないにもかかわらず、強度が低下していることから、断面欠損以外の因子による影響も考えられる。その一因として、高い濃度の塩化カルシウム水溶液にセメント硬化体を浸漬すると、水酸化カルシウムが溶出することが報告⁸⁾されており、これによって組織が疎となったためではないかと考えられる。

図-6に、標準養生した材齢7日の圧縮強度と84日間CaCl₂aqに浸漬した供試体の底面側の劣化深さを示す。

セメントの種類がBBのセメント硬化体は、圧縮強度に関係なく劣化しにくく、セメントの種類がOpcまたはHpcの場合は、材齢7日まで標準養生した供試体の圧縮強度が100N/mm²を超えると劣化しにくくなる傾向がある。



[注]底面側のHpc50は、20×10mmに切り出した際、内部側の一部が欠損したため、走査エリアを表面から10×5mmとした

図-8 EPMAによる塩素元素の面分析(材齢91日)

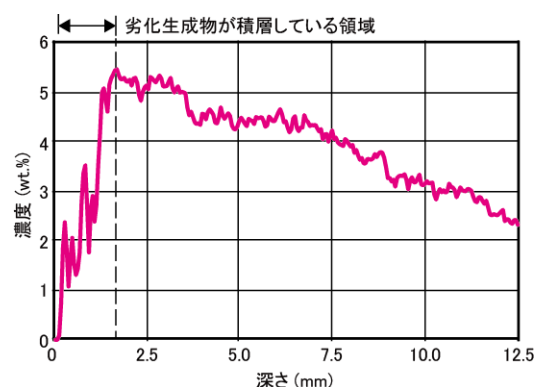


図-9 EPMAによる塩素濃度の分布状況
(Opc50底面側, CaCl_2 浸漬, 材齢91日)

3.3 XRD分析およびEPMA分析

図-7に、標準養生および CaCl_2 aqに浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50およびOpc35, Opc20のXRD測定結果を示す。

XRD測定では、文献⁹⁾のMonosi法に準拠して合成した $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (以下、複塩3-1-15)に一致する明確なピークがOpc50とHpc50の底面側に現れており、更にOpc35の底面側 10.5° 付近にもわずかなピークがあり、劣化状況と一致することから、底面側が劣化した原因は複塩3-1-15の生成によるものと考えられる。

また複塩3-1-15の生成に伴い水酸化カルシウム(以下、CH)のピーク強度が低下していることから、複塩3-1-15の生成にはCHが関与していることがわかる。一方、標準養生を行った供試体の打込面と底面には、明確な組成の違いはなく、 CaCl_2 aq浸漬による劣化を抑制する因子を特

定することができず、今後の検討課題となった。

図-8に、標準養生および CaCl_2 aqに浸漬した材齢91日におけるOpc50, BB50, Hpc50の打込面側および底面側、並びにHpc35打込面側をEPMAによる面分析した結果を示す。

Opc, BB, Hpcの中でセメント中に最も多く塩素を含むOpcでさえ、標準養生した試料では、塩素がほとんど検出されないことが確認できた。一方、 CaCl_2 aqに浸漬した水セメント比50%の試料では、塩素が深さ7.5mm以上浸入していることがわかる。またHpc35とHpc50を比較すると水セメント比の大きいHpc50の方が深くまで高い濃度で塩素が浸入しており、水セメント比と塩素の浸入深さには相関があることが分かる。

図-9に、Opc50の底面側の塩素濃度の分布状況を示す。

劣化生成物が存在する深さ2mm弱までは、積層の模様にあわせて塩素濃度が上下し、劣化生成物とセメント硬化体の界面で濃度のピークを迎え、それより内部側では緩やかに濃度が低下していることが見て取れる。また図-8の打込面にもある程度の塩素が浸入しているにもかかわらず劣化していないことから、複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており、セメント硬化体中の塩素濃度がある値以上になると、硬化体中のCHと反応して、複塩3-1-15が生成し、硬化体組織を膨張・脆弱化させることによって、更に内部に塩素が浸入しやすい状況を生み出しているのではないかと推察される。

4. まとめ

セメントの種類をOpc, BB, Hpcとし、各々の水セメント比を50, 35, 20%としたセメントペースト硬化体について、塩化カルシウム水溶液 CaCl_2 aqによる化学的劣化状況を検討した結果、以下のような知見が得られた。

- 1) セメントの種類がOpc, Hpcの場合、水セメント比を低くすると劣化抵抗性が向上する。一方BBは、いずれの水セメント比においてもOpcやHpcよりも劣化抵抗性が大きい。
- 2) 長期間 CaCl_2 aqに浸漬した供試体の圧縮強度はセメントの種類に関係なく低下する。
- 3) 今回の実験範囲では、劣化は供試体の底面や側面では起こるが、打込面では起こりにくいという結果が得られた。この原因の究明については、今後の課題とする。
- 4) 劣化は複塩 $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の生成が原因と推察され、その生成には水酸化カルシウムが関与していると思われる。
- 5) 複塩3-1-15の生成には塩素濃度が影響しており、セメント硬化体中の塩素濃度がある値以上にならないと、複塩3-1-15が生成しないのではないかと考えら

れる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、浅井貴之氏（萬城(株)）、夏目実穂さん（三重大学学生）のご助力を、また太平洋セメント(株)中部北陸支店から資材提供を受けた。本研究費の一部は科学研究費補助金 基盤研究(B) (研究代表者：畑中重光) によった。付記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 前川明弘，畑中重光，三島直生ほか：ポーラスコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究，三重大学社会連携研究センター研究報告(17)，pp.129-132，2009
- 2) 中川武志，畑中重光，三島直生，犬飼利嗣：ポーラスコンクリートの耐摩耗・剥脱性評価に関する実験的研究，セメント・コンクリート論文集，No.60，pp.169-176，2007.2
- 3) 梶尾聡，水口裕之，片平博：ポーラスコンクリートの乾湿繰返し抵抗性に関する研究，ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム，pp.139-142，2003
- 4) 石川裕一，青山實伸，倉戸伸浩，西尾守広：劣化した道路鋼橋RC床版の凍結防止剤による塩分浸透特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.2，pp.1393-1398，2010
- 5) 森寛晃：塩化物系の凍結防止剤によるコンクリートの化学的劣化に関する研究，コンクリート工学，Vol.49，No.8，pp.43-49，2011.8
- 6) 長谷川哲也，畑中重光，三島直生，本多千絵美，谷川恭雄：小径ドリル型削孔試験機によるセメントペーストの圧縮強度推定，日本建築学会構造系論文集(621)，pp.1-8，2007.11
- 7) 森寛晃，久我龍一郎，小川彰一，久保善司：塩化カルシウム溶液による各種セメント硬化体の劣化，セメント・コンクリート論文集，Vol66，2012
- 8) 鳥居和之，川村満紀，山田正弘，スザンタ チャタジー：NaClおよびCaCl₂溶液中におけるモルタルの劣化，セメント・コンクリート論文集，No46，pp.504-509，1992
- 9) 久我龍一郎，森寛晃，小川彰一，小松一生：コンクリートの塩化カルシウム劣化関連物質である3CaO・CaCl₂・15H₂Oの合成とその基礎物性，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.420-426，2011