

報告 耐塩害・高耐久性混和材を用いたコンクリートの諸性状

石田 剛朗*1・大和 功一郎*2・山地 功二*3・津郷 俊二*4

要旨：開発した耐塩害・高耐久性コンクリート用混和材（ポゾラン反応性を有する無機系微粉末）を、セメントの一部に置換したコンクリートに関して、塩化物浸透抵抗性をはじめとして、圧縮強度、乾燥収縮特性、中性化に対する抵抗性、凍結融解作用に対する抵抗性、耐硫酸塩性といった諸性状を評価した。その結果、開発品を用いたコンクリートは、塩化物浸透抵抗性に優れるだけでなく、各種耐久性能において無置換のコンクリートと同等以上の結果となった。

キーワード：耐塩害, 高耐久性, 混和材, コンクリート

1. はじめに

震災後の復旧および津波対策等として、防潮堤工事が東北から西日本の太平洋沿岸、原子力発電所等で進行している。これらの構造物には塩害対策が求められており、また、今後はさらに防潮堤以外の海岸近くのコンクリート構造物に対しても塩害対策が求められると考えられることから、耐塩害技術のニーズは高くなるものと予想される。

また、塩害対策のみならず、今後予想される、コンクリート構造物の更新費、修繕費の大幅な増大を鑑みれば、ライフサイクルコスト低減のため、コンクリート構造物の高耐久化ニーズは強まるものと考えられる。

以上のような背景のもと、執筆者らは、耐塩害・高耐久性コンクリート用混和材の開発を行った。本報告では、開発した混和材をセメントの一部に置換したコンクリートに関して、塩化物浸透抵抗性をはじめとした各種耐久性状の評価を実施した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

開発した耐塩害・高耐久性コンクリート用混和材（以下、開発品と称す）は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の BET 比表面積を持つ無機系微粉末であり、ポゾラン反応性を有する。

開発品の混和材を含めた、本報告における使用材料の一覧を表-1 に示す。

2.2 配合

本報告における配合を表-2 に示す。

基準となる配合は、普通ポルトランドセメント（N）配合と、高炉セメント B 種（BB）配合とした。開発品を使用した配合では、N, BB 配合をベースに、セメントに対して、開発品を内割で 1m^3 あたり 40kg 置換した。置換量（40kg）に関しては、 $20\text{kg} \times 2$ 袋をミキサへ手投

表-1 使用材料

| 種別 | 材料名 | 産地, 品質等 |
|-----|--------------|--|
| 粉体 | セメント | 普通ポルトランドセメント, 密度 $3.16\text{g}/\text{cm}^3$, ブレン比表面積 $3280\text{cm}^2/\text{g}$ |
| | | 高炉セメント B 種, 密度 $3.04\text{g}/\text{cm}^3$, ブレン比表面積 $3720\text{cm}^2/\text{g}$ |
| | 混和材 (開発品) | 密度 $2.36\text{g}/\text{cm}^3$, BET 比表面積 $13.3\text{m}^2/\text{g}$ |
| 骨材 | 海砂 | 福岡県産, 表乾密度 $2.57\text{g}/\text{cm}^3$ |
| | 砕砂 | 福岡県北九州市産, 硬質砂岩, 表乾密度 $2.68\text{g}/\text{cm}^3$ |
| | 粗骨材 | 砕石 2005, 山口県山口市産, 硬質砂岩, 表乾密度 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ |
| 混和剤 | 高性能減水剤 | ポリエーテル系 |
| | 空気量調整剤 | ポリアルキレングリコール誘導体 |
| | AE 剤 | アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤 |

入することを想定している。

細骨材には海砂と砕砂を混合して使用しており、海砂と砕砂の体積比を 4:6 とした。粗骨材量は、全配合で一定とした。

なお、フレッシュ性状に関しては、高性能減水剤および空気量調整剤を用いて、スランプ $9 \pm 2\text{cm}$, 空気量 2.0% 以下に調整した。凍結融解試験の供試体に関してのみ、AE 剤を用いて、空気量を 5.0~6.0% に調整した。

*1 宇部興産 (株) 建設資材カンパニー 技術開発研究所 工博 (正会員)

*2 宇部興産 (株) 建設資材カンパニー 技術開発研究所 グループリーダー 工修 (正会員)

*3 日本興業 (株) 開発部 課長 工修 (正会員)

*4 日本興業 (株) 開発部 チーフ

表-2 配合

| 配合名 | W/B (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | | | | 高性能減水剤 (Bx%) | 空気量調整剤 (Bx%) |
|---------|---------|-------------------------|--------|-----|----------|-----|-----|------|--------------|--------------|
| | | W | B(結合材) | | | 細骨材 | | 粗骨材 | | |
| | | | N | BB | 混和材(開発品) | 海砂 | 砕砂 | | | |
| N(無置換) | 40 | 168 | 420 | - | - | 298 | 466 | 1050 | 0.56 | 0.009 |
| BB(無置換) | 40 | 168 | - | 420 | - | 293 | 458 | 1050 | 0.56 | 0.009 |
| N-開発品 | 40 | 168 | 380 | - | 40 | 294 | 459 | 1050 | 0.70 | 0.005 |
| BB-開発品 | 40 | 168 | - | 380 | 40 | 289 | 452 | 1050 | 0.65 | 0.005 |

2.3 養生条件

本報告では、コンクリート二次製品への適用を想定し、蒸気養生を行った。蒸気養生条件は、前置は20℃で4h、昇温速度は10℃/h、60℃で3h保持し、降温速度は10℃/hとした。蒸気養生終了後、脱枠し、温度20±2℃、相対湿度60±5%の環境で所定の材齢まで気中養生を行った。

2.4 試験項目および方法

本報告における試験項目および方法を表-3に示す。塩化物浸透抵抗性に対する評価として、塩水浸せきおよび電気泳動試験を、耐久性その他に対する評価として、圧縮強度、長さ変化、促進中性化、凍結融解、耐硫酸塩性、細孔分布測定の名試験を実施した。

表-3 試験項目および方法

| 試験項目 | 試験方法 |
|-------|---|
| 塩水浸せき | JSCE-G 572-2010「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)」準拠 |
| 電気泳動 | JSCE-G571-2010「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)」準拠 |
| 圧縮強度 | JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」準拠 |
| 長さ変化 | JIS A 1129-2「モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法」準拠 |
| 促進中性化 | JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」準拠 |
| 凍結融解 | JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法」準拠 |
| 耐硫酸塩性 | JIS 原案「コンクリートの溶液浸漬による耐薬品性試験方法(案)」準拠(硫酸ナトリウム10%溶液) |
| 細孔分布 | 水銀圧入法 |

3. 実験結果

3.1 圧縮強度試験結果

材齢14日および28日における圧縮強度試験結果を、図-1および図-2に示す。蒸気養生後に気中養生を行っているため、いずれの配合においても、材齢14日から28日の間の強度増進は小さかった。

無置換配合と開発品使用配合を、ベースとなる結合材(NおよびBB)ごとに比較すると、いずれの材齢および配合に関しても、開発品使用配合は、無置換配合に比べ、20~40%程度圧縮強度が大きくなる結果となった。開発品は、10m²/g以上のBET比表面積を持つ無機系微

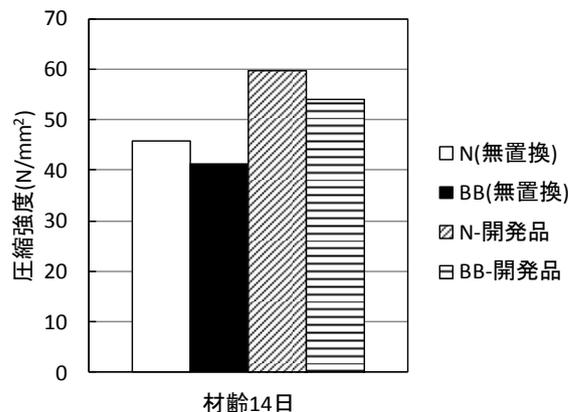


図-1 圧縮強度試験結果 (材齢14日)

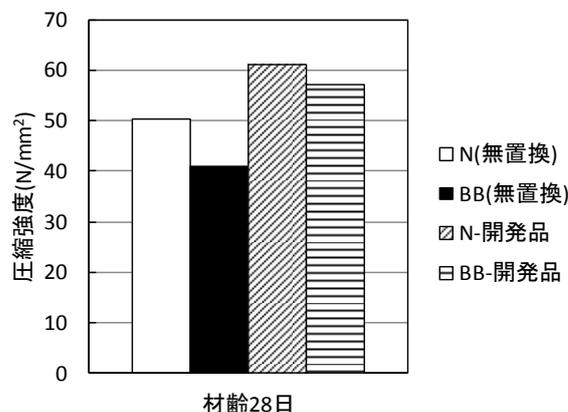


図-2 圧縮強度試験結果 (材齢28日)

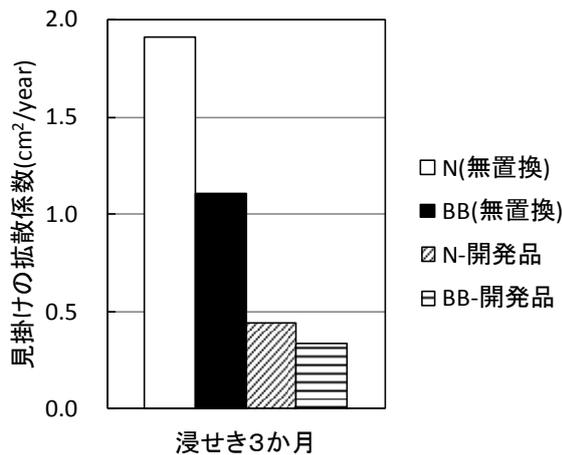


図-3 見掛けの拡散係数

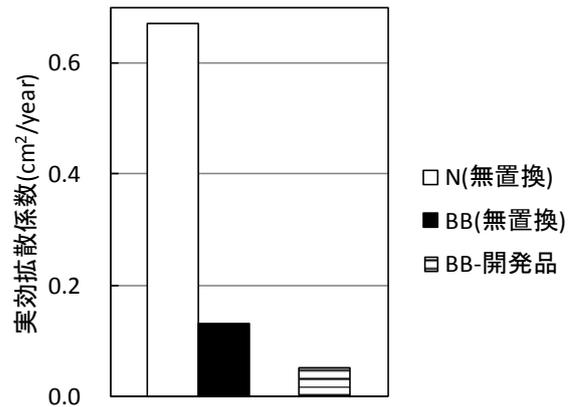


図-4 実効拡散係数

粉末である。このため、開発品使用配合における圧縮強度増加の原因は、マイクロファイラー効果や、開発品のポゾラン反応等によるものと考えられる。

3.2 塩水浸せき試験結果

塩水浸せき試験結果として、浸せき期間3か月における、見掛けの拡散係数を図-3に示す。なお、塩水浸せき開始は材齢28日とした。

無置換配合と開発品使用配合を、ベースとなる結合材(NおよびBB)ごとに比較すると、いずれの配合に関しても、開発品使用配合は、無置換配合に比べ、70~80%程度見掛けの拡散係数が小さくなる結果となった。

一方、見掛けの拡散係数には、時間依存性があることが知られており、浸せき期間が長くなるほど、見掛けの拡散係数は小さくなる¹⁾。とくに本報告における配合のように、W/Bが比較的小さく、塩化物浸透抵抗性が高いと予想される場合、正確に見掛けの拡散係数を測定するためには、1年以上にわたる長期間の浸せきが必要となる可能性が考えられる。

そこで、本報告では、塩水浸せき試験に比べ、比較的試験期間が短いと考えられる、電気泳動法による実効拡散係数の測定を併せて実施することとした。

3.3 電気泳動試験結果

実効拡散係数の測定結果を図-4に示す。開発品使用配合に関しては、BBベースの配合のみ、測定を行った。試験開始は材齢28日とした。

BBベースの無置換配合と開発品使用配合を比較すると、開発品使用配合では、無置換配合に比べ、60%程度実効拡散係数が小さくなる結果となった。

これより、本開発品を結合材の一部に置換して使用することによって、見掛けの拡散係数および実効拡散係数の双方が低減し、塩化物浸透抵抗性が向上することを確認できた。拡散係数低減の原因は、マイクロファイラー効果や、開発品のポゾラン反応等による硬化体の緻密化によるものと考えられる。

3.4 長さ変化試験結果

乾燥期間6か月までの乾燥収縮ひずみおよび質量減少率の経時変化を、図-5および図-6に示す。乾燥収縮ひずみは材齢1日を基長としており、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60\pm 5\%$ の環境下で測定を行った。

無置換配合と開発品使用配合を、ベースとなる結合材(NおよびBB)ごとに比較すると、いずれの配合に関しても、開発品使用配合は、無置換配合に比べ、 200×10^{-6}

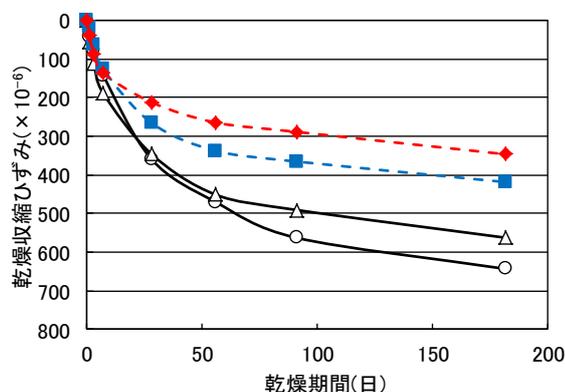


図-5 乾燥収縮ひずみの経時変化

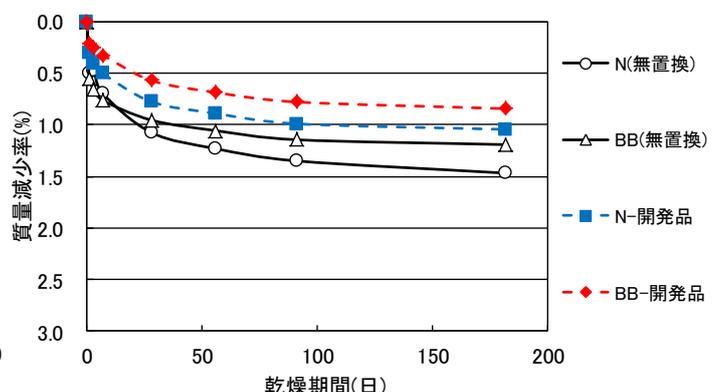


図-6 質量減少率の経時変化

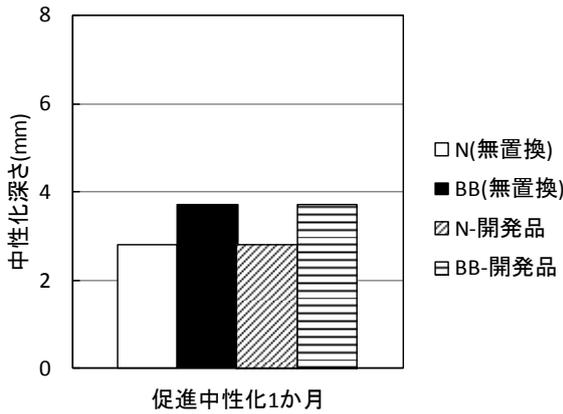


図-7 中性化深さ（促進期間1か月）

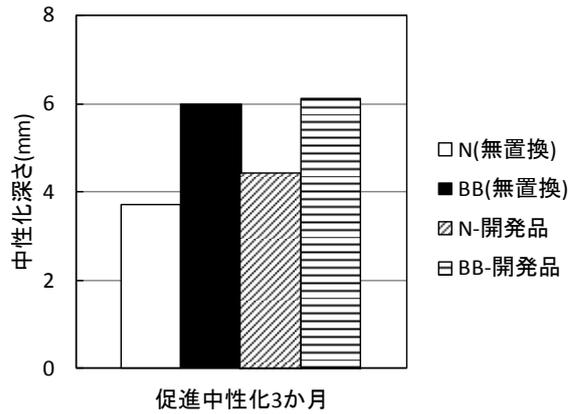


図-8 中性化深さ（促進期間3か月）

程度乾燥収縮ひずみが小さくなる結果となった。また、質量減少率に関しても同様に、無置換配合に比べ、開発品使用配合では小さい値を示した。これらに関しても、開発品使用によって硬化体が緻密化した効果によるものと考えられる。

3.5 促進中性化試験結果

促進中性化期間1か月および3か月における中性化深さの測定結果を、図-7および図-8に示す。なお、促進中性化試験開始は材齢14日とした。

無置換配合と開発品使用配合を、ベースとなる結合材（NおよびBB）ごとに比較すると、いずれの期間および配合に関しても、開発品使用配合は、無置換配合と概ね同等程度の中性化深さとなった。

本報告でベースとなる結合材として使用した普通ポルトランドセメントや高炉セメントB種に比べ、本開発品中に含まれるCa量は少ない。このため、開発品使用配合においては、細孔溶液のpHを維持する役割を持つCa(OH)₂の生成量が少なくなったものと考えられる。よって、Ca量の観点から見ると、開発品使用配合の中性化に対する抵抗性は低下するものと考えられるが、開発品使用による硬化体緻密化の観点から見ると、内部への

CO₂の侵入を抑制し、中性化に対する抵抗性は向上すると思われる。以上のように、中性化に対する抵抗性に対しては、開発品使用配合において有利な点と不利な点が存在しており、結果的に本報告における試験条件の範囲内では、開発品使用配合と無置換配合の中性化深さは同程度になったものと推察される。

3.6 凍結融解試験結果

凍結融解300サイクルまでの相対動弾性係数および質量変化率の経時変化を、図-9および図-10に示す。前述のとおり、凍結融解試験の供試体に関しては、空気量を5.0~6.0%に調整した。

無置換配合と開発品使用配合を比較すると、無置換配合では相対動弾性係数の低下が見られるのに対し、開発品使用配合では、相対動弾性係数は低下しなかった。

また、質量変化率に関しては、BBの無置換配合では質量減少が大きくなったが、開発品使用配合ではほとんど質量は減少しなかった。なお、いずれの配合でもサイクル初期においてやや質量が増加している。これは、気中養生であるため凍結融解試験開始前には供試体が乾燥状態にあるが、試験開始後に水中浸せきの状態となり吸水が生じたためと考えられる。

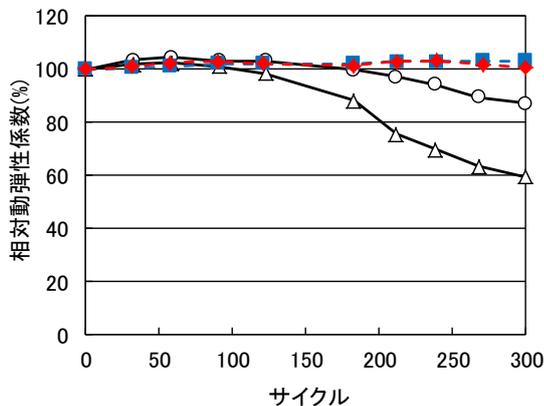


図-9 相対動弾性係数の経時変化

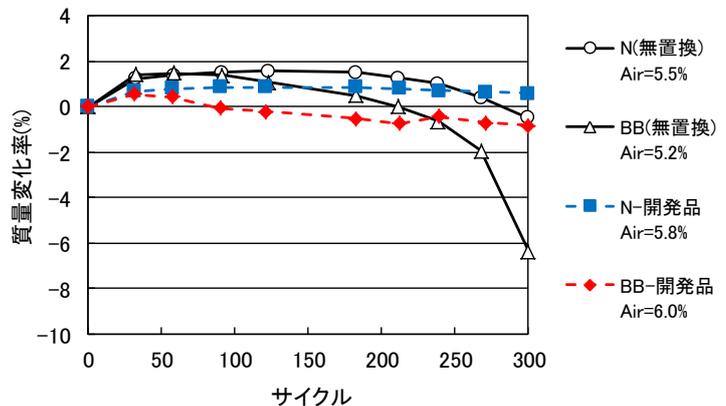


図-10 質量変化率の経時変化

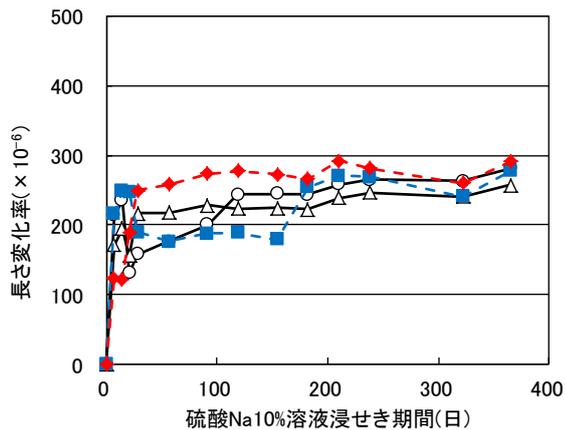


図-11 長さ変化率の経時変化
(硫酸ナトリウム 10%溶液浸せき)

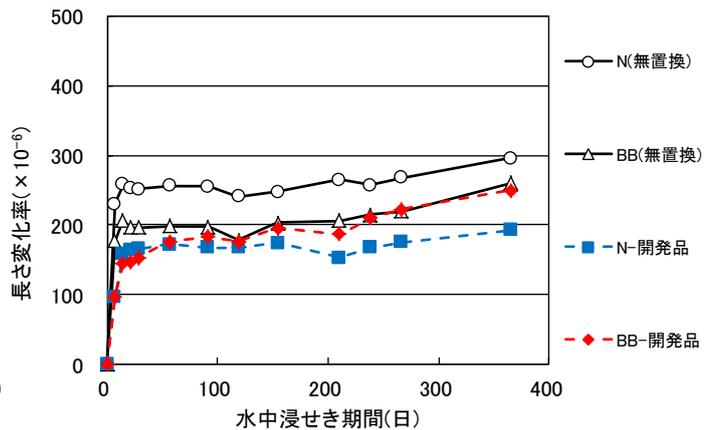


図-12 長さ変化率の経時変化
(水中浸せき)

3.7 耐硫酸塩性試験結果

浸せき 1 年までの期間における長さ変化率の経時変化に関して、硫酸ナトリウム 10%溶液に浸せきした場合の結果を図-11 に、比較用として水中に浸せきした場合の結果を図-12 にそれぞれ示す。

図より、硫酸ナトリウム 10%溶液および水中浸せきの間で、また無置換配合と開発品使用配合との間で、長さ変化率に明確な差異は確認できず、本報告における試験条件の範囲内では、いずれの配合においても、硫酸塩劣化の進行は著しいものではないと考えられる。

3.8 細孔分布の測定結果

細孔分布の測定は、各配合のコンクリートを材齢 56 日で 5mm 角程度に破碎し、アセトン浸漬と D-dry により水和停止させた試料を用いて実施した。細孔分布の測定結果に関して、累積細孔容積を図-13 に、径ごとの細孔容積を図-14 にそれぞれ示す。

無置換配合と開発品使用配合を比較すると、総細孔量に関しては明確な傾向が見られないものの、開発品使用

配合では、 $0.01 \mu\text{m}$ 程度付近の比較的小さな径の細孔量が増加していることがわかる。そこで、一例として、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積を図-15 に示す。図より、開発品を使用することにより、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積が増加していることがわかる。

小径の細孔が増加したことにより、細孔の屈曲度や収斂度が変化すると考えられるが、本報告では、既往の研究²⁾を参考にし、以下の式を用いて屈曲経路長を計算し、細孔の屈曲度を評価することとした。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi\varepsilon} \quad (1)$$

ここで、 L_e : 屈曲経路長(cm/cm^3)
 S : 空隙表面積(cm^2/cm^3)
 ε : 空隙量(cm^3/cm^3)

屈曲経路長は、空隙が 1 本の円筒であると仮定して計算された、単位体積あたりの屈曲経路の長さである。細孔分布の測定結果より、空隙表面積に関しては径ごとに円筒を仮定して算出したものを用い、空隙量に関しては

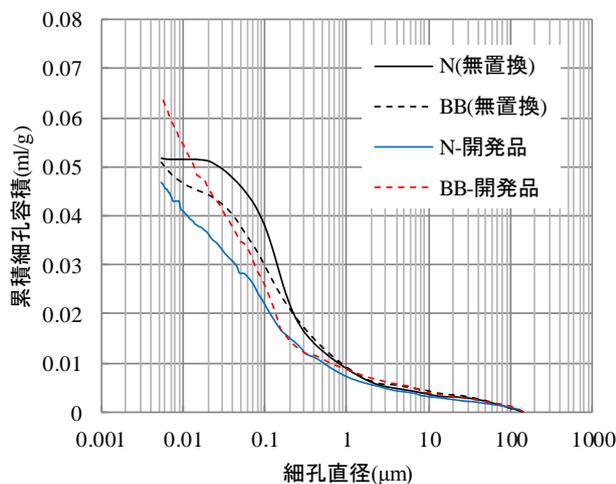


図-13 細孔分布の測定結果 (累積細孔容積)

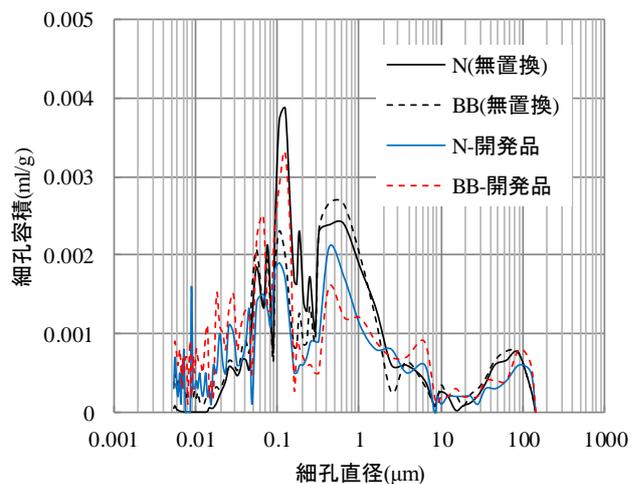


図-14 細孔分布の測定結果 (径ごとの細孔容積)

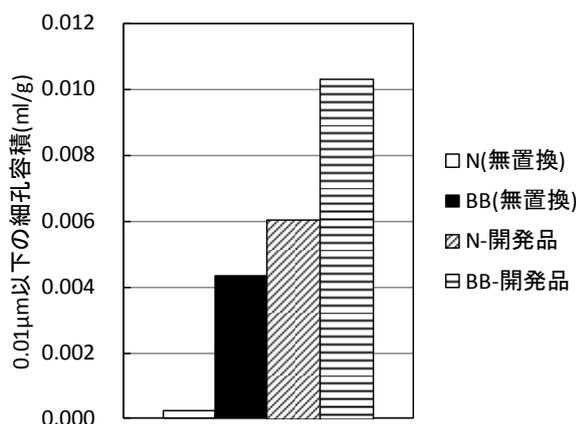


図-15 0.01 μm 以下の細孔容積

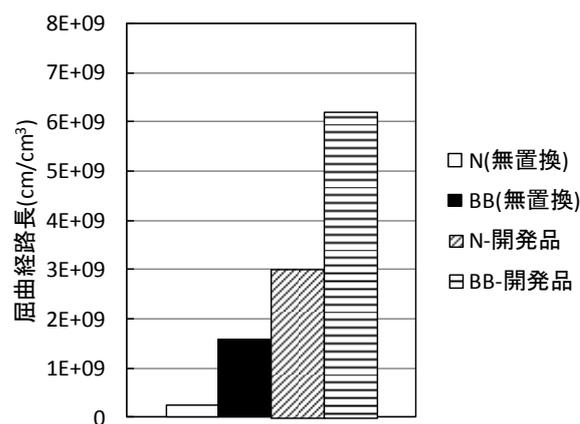


図-16 屈曲経路長

総細孔量を用いた。式(1)により計算した屈曲経路長を、図-16に示す。

無置換配合と開発品使用配合を比較すると、開発品使用配合は、無置換配合に比べ、屈曲経路長が大幅に長くなっていることがわかり、この傾向は、図-15に示した0.01 μm以下の細孔容積の傾向と概ね一致する。細孔の屈曲度が大きければ、硬化体内部での物質移動速度が低下すると考えられ、このことが、開発品使用による硬化体緻密化の一要素であるものと考えられる。

一方、硬化体の塩化物浸透抵抗性に関しては、前述のように屈曲度や収斂度といった細孔構造の影響を受けるが、水和物による塩化物イオン固定の影響を無視することはできないと考えられる。本報告の範囲内では、水和物による塩化物イオン固定に関する検討は行えなかったため、これに関しては、今後の課題としたい。

4. まとめ

本報告では、開発した耐塩害・高耐久性コンクリート用混和材(無機系微粉末)を、セメントの一部に置換(1m³あたり40kg)したコンクリートに関して、塩化物浸透抵抗性、圧縮強度、乾燥収縮特性、中性化に対する抵抗性、凍結融解作用に対する抵抗性、耐硫酸塩性、細孔分布といった緒性状に対する評価を実施した。

以下に本報告のまとめを示すが、以下はすべて、本報告の試験条件の範囲内において、開発品使用配合と無置換配合を、ベースとなる結合材(NおよびBB)ごとに比較した結果である。

- (1) 塩化物浸透抵抗性に関して、開発品使用配合では、無置換配合に比べ、塩水浸せき3か月での見掛けの拡散係数が70~80%程度小さくなり、実効拡散係数が60%程度小さくなった。
- (2) 圧縮強度に関して、開発品使用配合では、無置換配合に比べ、材齢14および28日で20~40%程度の強

度増加が見られた。

- (3) 乾燥収縮特性に関して、開発品使用配合は、無置換配合に比べ、乾燥期間6か月の乾燥収縮ひずみが 200×10^{-6} 程度小さくなった。
- (4) 中性化に対する抵抗性に関しては、促進中性化期間1か月および3か月において、開発品使用配合は無置換配合と概ね同等の中性化深さとなった。
- (5) 凍結融解作用に対する抵抗性に関しては、凍結融解300サイクルまでの時点で、無置換配合では相対動弾性係数の低下が見られるのに比べ、開発品使用配合では、相対動弾性係数は低下しなかった。
- (6) 耐硫酸塩性に関しては、硫酸ナトリウム10%溶液および水中に1年間浸せきを行ったが、溶液間で、また無置換配合と開発品使用配合との間で、長さ変化率に明確な差異は確認されず、劣化は大きく進行していないものと考えられた。
- (7) 細孔分布に関して、開発品使用配合では、0.01 μm程度付近の比較的小さな径の細孔量が増加した。細孔分布の測定結果に基づき、屈曲経路長を計算した結果、開発品使用配合の屈曲度が大きくなっていると考えられた。屈曲度の増加が、開発品使用による硬化体緻密化の一要素であり、硬化体内部での物質移動速度低下に寄与しているものと考えられる。

参考文献

- 1) 烏田慎也, 佐川康貴, 山時翔, 濱田秀則: 電気泳動法の実効拡散係数と浸漬法の見掛けの拡散係数との関係に関する実験的考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.859-864, 2013.6
- 2) 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346-353, 2010