

論文 メタカオリン含有人工ポゾランを用いたコンクリートの塩分浸透抵抗性と塩分固定化特性に関する研究

梅山 寛崇*1・佐川 康貴*2・坂口 伸也*3・柏木 武春*4

要旨: 本論文では、メタカオリン含有人工ポゾラン (MKP) をコンクリート用混和材として用いた場合の塩分浸透抵抗性と塩分固定化特性について検討を行った。ベースセメントとして普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種を用いて MKP の混和率を変化させたコンクリートを作製し、定常法、非定常法の 2 通りの電気泳動試験を行い、塩化物イオン拡散係数を算出した。その結果、MKP の混和率が高くなるほど、塩化物イオン拡散係数が低下し、両者の拡散係数は 1:4 の関係があること等を明らかにした。また、MKP を混和した場合、固定化塩化物量が増加し、MKP 混和率 20%で最大となることが確認された。

キーワード: メタカオリン含有人工ポゾラン, 電気泳動試験, 塩化物イオン拡散係数, 塩化物量, 固定化

1. はじめに

メタカオリン含有人工ポゾラン (以下、MKP) は、石炭脈石サンプルを炭酸カルシウムと混合し、焼成したものに高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等を加えて微粉碎し、人工的に製造した混和材である。MKP は写真-1 に示すような灰白色の粉体であり、強度の増進¹⁾、塩分浸透抵抗性の向上²⁾、ASR の抑制³⁾、耐硫酸性の向上⁴⁾などコンクリートの種々の性能向上に寄与することが確認され、今後の普及が期待されている。



写真-1 メタカオリン含有人工ポゾラン (MKP)

MKP の物理的および化学的性質は、以下の通りである。密度を「ウルトラピクノメーター法」により求めた結果、 2.75g/cm^3 である。また、比表面積は JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」に準拠して測定を行った結果、 $9030\text{cm}^2/\text{g}$ であり、ポゾラン反応性を高めるため細かい粒度となっている。また、蛍光 X 線分析結果は表-1 に示す通りであり、シリカやアルミナが高い割合を示している。

表-1 蛍光 X 線分析結果 (%)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
0.00	1.04	14.49	52.37	0.00	7.56
Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₃	Fe ₂ O ₃
0.00	1.05	20.90	0.65	0.06	1.88

本研究では、MKP の塩分浸透抵抗性に着目し、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種に MKP を混和したコンクリートを作製し、定常法、非定常法の 2 通りの電気泳動試験を行い、塩化物イオン拡散係数を算出し、MKP の塩分浸透抵抗性に与える効果について検討を行った。また、電気泳動試験 (定常法) 終了後の供試体を用いて、全塩化物量と可溶性塩化物量を測定し、MKP の塩化物固定化特性について検討を行った。

表-2 使用材料

材料	種類	品質
セメント	普通ポルトランドセメント(C)	密度: 3.16g/cm^3 比表面積: $3220\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉セメント B種(BB)	密度: 3.04g/cm^3 比表面積: $3780\text{cm}^2/\text{g}$
混和材	メタカオリン含有人工ポゾラン(M)	密度: 2.75g/cm^3 比表面積: $9030\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	海砂	表乾密度: 2.56g/cm^3 吸水率: 1.86%
	石灰石砕砂	表乾密度: 2.68g/cm^3 吸水率: 0.77%
粗骨材	石灰石碎石	表乾密度: 2.70g/cm^3 吸水率: 0.22%
混和剤	AE減水剤	有機酸系
	AE剤	アルキルエーテル型陰イオン界面活性剤

2. 使用材料およびコンクリート配合

本実験で用いた使用材料を表-2 に示す。また、表-3 にコンクリートの配合、スランプ、空気量を示す。ベースセメントとして、普通ポルトランドセメントおよび高炉セ

*1 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻修士課程 (学生会員)

*2 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 前田建設工業 (株) 総合企画部経営企画グループ 修士 (工学)

*4 (株) 柏木興産

表-3 コンクリートの配合, フレッシュ性状および強度

配合	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							混和剤 (g/m ³)		スランプ (cm)	空気量 (%)	28日圧縮強度 (N/mm ²)
			W	C	BB	MKP	海砂	砕砂	砕石	AE減水剤	AE剤			
C100 (50)	50.0	45.6	160	320	0	0	161	678	1021	240	4.9	8.0	4.3	39.1
BB100 (50)	50.0	45.6	160	0	320	0	161	675	1013	240	8.1	9.5	4.6	45.9
C80M20 (50)	50.0	45.6	160	256	0	64	161	675	1015	319	14.5	8.5	4.9	48.0
BB90M10 (50)	50.0	45.6	160	0	288	32	161	673	1010	320	14.4	9.5	4.8	49.5
BB80M20 (50)	50.0	45.6	160	0	256	64	161	673	1010	320	19.1	9.0	5.0	48.4
BB70M30 (50)	50.0	45.6	160	0	224	96	161	670	1007	480	19.1	9.5	4.4	47.9
C100 (40)	40.0	45.6	160	400	0	0	156	654	980	300	6.0	9.0	4.0	49.1
BB100 (40)	40.0	45.6	160	0	400	0	154	649	975	300	12.0	9.5	4.8	49.6
C80M20 (40)	40.0	45.6	160	320	0	80	156	651	977	600	18.0	9.0	5.0	55.6
BB90M10 (40)	40.0	45.6	160	0	360	40	154	649	972	400	18.0	7.5	4.4	54.2
BB80M20 (40)	40.0	45.6	160	0	320	80	154	649	972	600	25.9	7.0	4.2	57.2
BB70M30 (40)	40.0	45.6	160	0	280	120	154	649	967	280	18.0	7.0	3.5	57.2

ント B 種を使用し, MKP の混和率を変化させた供試体を作製した。配合名については, C は普通ポルトランドセメント, BB は高炉セメント B 種, M は MKP を表しており, 記号に続く数字は, それぞれの結合材混合比率 (%) を, カッコ内の数字は水結合材比 W/B (%) を示したものである。配合は, BB と MKP の配合のものに加えて, 比較用に C100, BB100, C80M20 の供試体を作製した。本実験では, 結合材の組み合わせにより 6 種類の配合を検討し, 水結合材比 50% と 40% の供試体を作製し実験を行った。なお, 水結合材比の設定に関しては, 現場打設を想定したコンクリートとして 50%, 二次製品を想定したものとして 40% とした。

コンクリートは, スランプ 8±2.5cm, 空気量 4.5±1.5% が得られるよう, 混和剤の量を調整し, 配合を決定した。全配合において, 単位水量 160kg/m³ および細骨材率 45.6% を一定とした。供試体は φ100×200mm 円柱供試体とし, 打設後 24 時間 20℃ 空中で静置した後に脱型し, 所定の材齢まで 20℃ 水中養生を行った。なお, 表-3 には, 20℃ 水中養生 28 日後の圧縮強度試験結果を, 併せて示している。ベースセメントが C, BB いずれの場合にも MKP を混和させることで, 圧縮強度の増加が確認された。

3. 実験方法

本研究では, 電気泳動試験 (定常法) および電気泳動試験 (非定常法) の二つの試験を実施し, それぞれで得られる塩化物イオン拡散を算出した。得られた塩化物イオン拡散から, MKP の塩分浸透抵抗性について検討を行った。塩化物イオン拡散係数の小さいコンクリートで定常法の試験を行った場合, 試験期間が 3 ヶ月以上の長期間となるため, 本研究では, 非定常法の試験も実施し, 定常法および非定常法の拡散係数の比較を行い, 試験期

間の短縮の可能性についても検討を行った。

3.1 電気泳動試験 (定常法)

試験体は, 作製した円柱供試体の中央部から厚さ 50mm の円盤状試験片を各配合につき, 3 個ずつ採取した。試験は, JSCE-G571-2003 「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」に準拠して行った。その後, 以下の式 (1), 式 (2) を用いて塩化物イオン拡散係数 (実効拡散係数) の算出を行った。写真-2 に電気泳動装置を示す。

$$J_{Cl} = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta C_{Cl}}{\Delta t} \quad (1)$$

$$D_e = \frac{J_{Cl} \cdot R \cdot T \cdot L}{|Z_{Cl}| \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot (\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (2)$$

ここで, J_{Cl} : 塩化物イオンの定常状態における流速 (mol/cm²・年), V : 陽極側の溶液体積(L), A : 供試体断面積(cm²), $\Delta C_{Cl}/\Delta t$: 陽極側塩化物イオンの増加割合 ((mol/L)/年), D_e : 実効拡散係数(cm²/年), R : 気体定数 (8.31J/(mol・K)), T : 絶対温度測定値(K), Z_{Cl} : 塩化物イオンの電荷(=-1), F : ファラデー定数(96,500C/mol), C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン濃度測定値(mol/L), $\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位(V), L : 供試体厚さ(mm)である。

3.2 電気泳動試験 (非定常法)

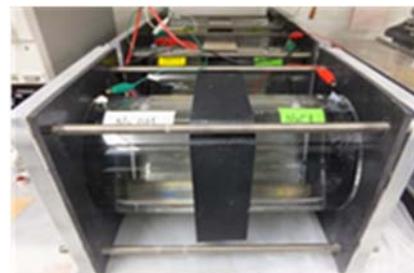


写真-2 電気泳動装置

本研究では、塩化物イオンの浸透速度より拡散係数を算出する方法(土木研究所により提案されている方法⁵⁾)を適用し試験を行った。上に述べた定常法と同様に試験体を準備し、電気泳動装置にセットした。印加する電圧は、電極間で30Vとした。通電開始後、6時間、15時間、30時間にてそれぞれ1体ずつセルを解体し、供試体を割裂させた後、割裂断面に0.1規定硝酸銀溶液を噴霧した。白色変色した部位を塩化物イオン浸透領域としてノギスで浸透深さを計測し、通電時間と塩化物イオン浸透深さとの関係を求めた。その後、以下の式(3)を用いて塩化物イオン拡散係数の算出を行った。

$$D = k \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \frac{L}{\Delta\phi} \quad (3)$$

ここで、D：非定常法による塩化物イオン拡散係数 (cm²/year)，k：通電時間と塩化物イオン浸透深さの関係より求まる移動速度，R：気体定数(8.31J/(mol・K))，F：ファラデー定数(96,500C/mol)，T：絶対温度，L：試験体厚さ(mm)，z：価数，Δφ：試験体に印加された電圧(V)。

3.3 全塩化物量の分析

電気泳動試験(定常法)終了後の供試体の中心部から厚さ10mm、縦50mm、横50mmの試験片を採取し、分析用試料とした。全塩化物量の分析は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの分析方法」に準拠して行った。全塩分定量方法に関しては、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法を用いた。

3.4 可溶性塩化物量の分析

上で述べた方法で採取した試料に50℃の温水を加えて保温し、30分間しんとうして可溶性塩化物を抽出した。その後、静置した後、溶液を吸引ろ過した。ろ液の一部を分取し硝酸(2N)を加え、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定装置にセットし滴定を行った。

4. 試験結果および考察

4.1 電気泳動試験(定常法)

図-1および図-2に陽極側セル内の塩化物イオン濃度の経時変化を示す。図より、MKPを混和させることにより、陽極側セル内で塩化物イオンが検出されるまでの日数が長くなるとともに、検出後の経時変化の勾配も小さいことが確認された。また、MKPの混和率が大きくなるにつれて、塩化物イオンが検出されるまでの日数は長くなり、経時変化の傾きも小さくなることが確認された。また、水結合材比50%と40%の両方において同様の試験結果が得られた。

次に、図-3に定常法により求めた塩化物イオン拡散係数の値を示す。図より、ベースセメントに関わらずMKPを混和することで、塩化物イオン拡散係数の低下が確認された。また、ベースセメントCにMKPを混和し

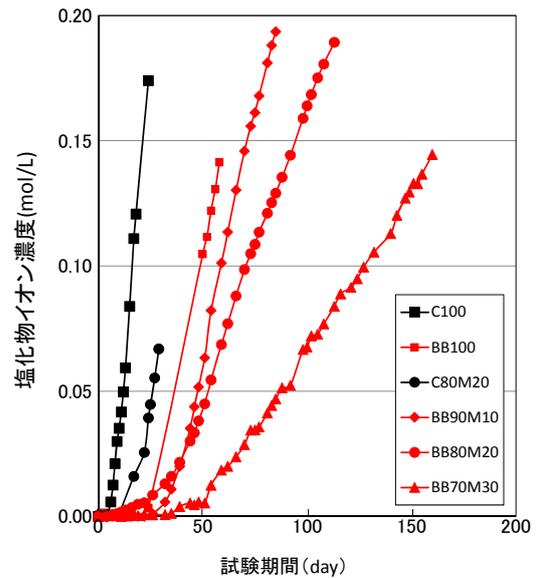


図-1 陽極側セル内の塩化物イオン濃度経時変化 (W/B=50%)

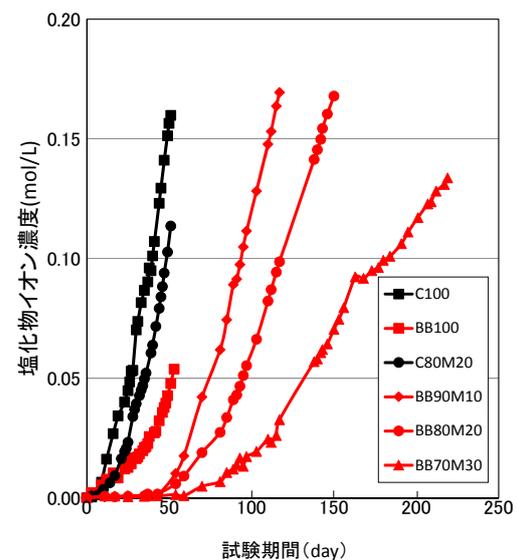


図-2 陽極側セル内の塩化物イオン濃度経時変化 (W/B=40%)

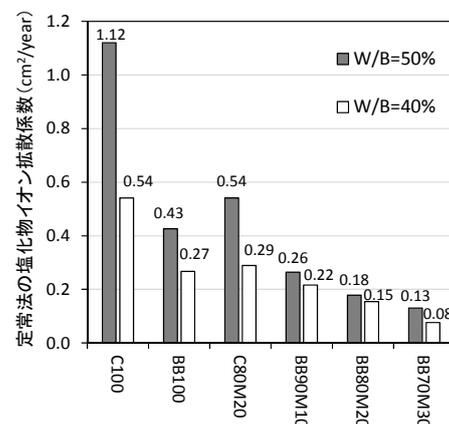


図-3 定常法により求めた塩化物イオン拡散係数

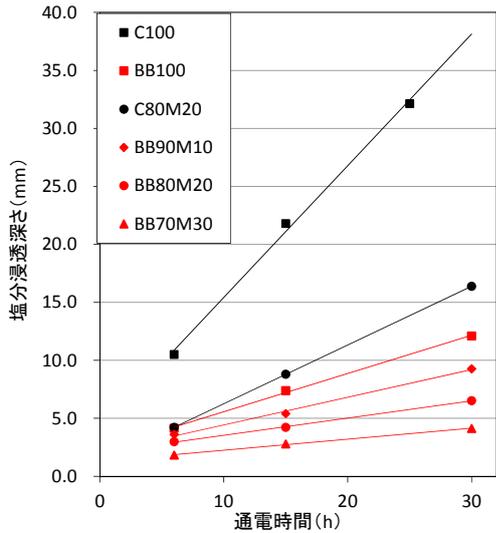


図-4 通电時間と塩分浸透深さの関係 (W/B=50%)

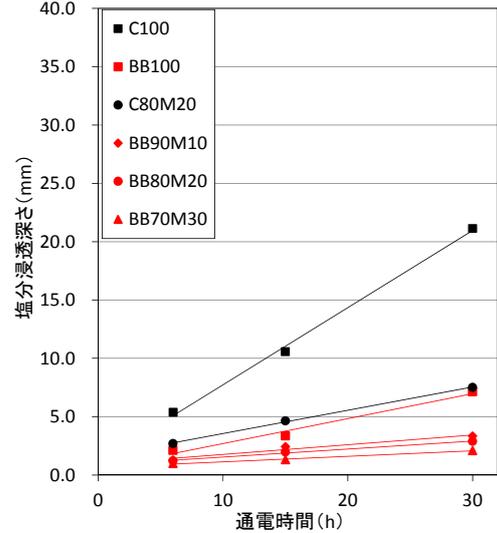


図-5 通电時間と塩分浸透深さの関係 (W/B=40%)

た場合に比べ、ベースセメント BB に MKP を混和した場合は塩化物イオン拡散係数の値が低いことが確認され、より優れた塩分浸透抵抗性を発現する結果となった。また、MKP の混和率が増加するにつれて、拡散係数の値は低下することが確認された。実験結果より、ベースセメント BB に MKP を混和させたものは、非常に低い拡散係数の値になり、塩分浸透抵抗性は BB70M30 が最も高く、C100 が最も低い結果となった。水結合材比 50%と 40%の両方において、配合間の塩化物イオン拡散係数は同じ大小関係の傾向を示していることが確認された。

4.2 電気泳動試験 (非定常法)

図-4 および図-5 に非定常法における塩分浸透深さと通电時間の関係を示す。図より、MKP を混和することで、通电時間における塩化物イオン浸透深さが小さくなり、傾きが低下することが確認された。また、ベースセメント C に MKP を混和した場合の方が、傾きが大きく低下するものの、ベースセメント BB に MKP を混和した場合の方がより低い傾きを示すことが確認された。次に、図-6 に非定常法における塩化物イオン拡散係数を示す。定常法と同様に、ベースセメント C または BB に MKP を混和させることで、塩化物イオン拡散係数は低下することが確認された。また、MKP の混和率が大きくなるにつれて、塩化物イオン拡散係数の値は低下することが確認された。非定常法においても、ベースセメント BB に MKP を混和させたものが非常に低い塩化物イオン拡散係数の値になり、優れた塩分浸透抵抗性が確認された。本実験において行った配合では、最も塩化物イオン拡散係数が小さいものは BB70M30 となった。また、非定常法の塩化物イオン拡散係数は定常法の塩化物イオン拡散係数と値は異なるものの、配合間の大小関係は同様の傾向があることが確認された。

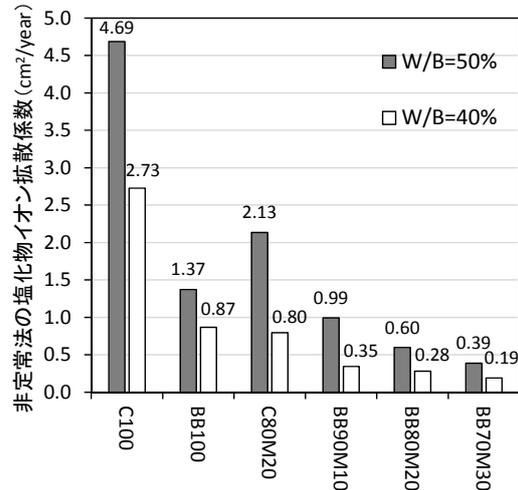


図-6 非定常法により求めた塩化物イオン拡散係数

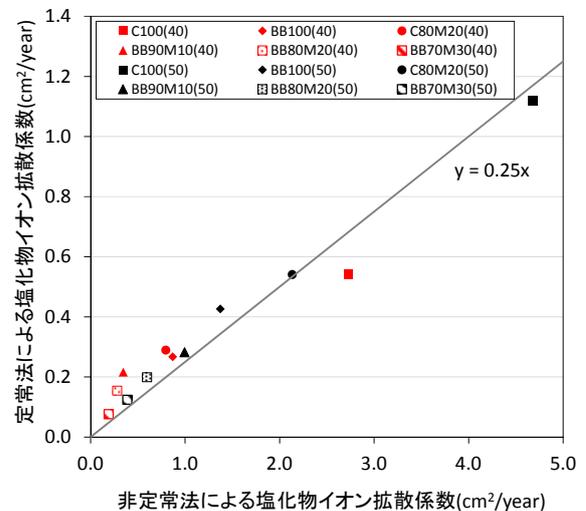


図-7 塩化物イオン拡散係数の比較

4.3 塩化物イオン拡散係数の比較

図-7 に電気泳動試験（定常法）における実効拡散係数と電気泳動試験（非定常法）における塩化物イオン拡散係数の比較を示す。図より、定常法、非定常法ともにベースセメントに MKP を混和させることで、塩化物イオン拡散係数は低下することが確認され、MKP の混和率が大きいほど塩化物イオン拡散係数は低下している。また、いずれの電気泳動試験においても同じ配合で比較した場合には、W/B=40%の方が、塩分浸透抵抗性が大きい結果となった。定常法と非定常法の拡散係数は、本研究で行った配合においては、正の相関が確認され、その比率はおおよそ 1 : 4 の関係になることが実験的に明らかとなった。両者の換算係数については更なる検討が必要である。

4.4 MKP の塩化物固定化特性

電気泳動試験（定常法）の結果より、MKP を混和することで、陽極側セル内で塩化物イオンが検出される日数が長くなることが確認された。陽極側で検出された塩化物イオンは、コンクリートに固定化されず連続空隙を通過した自由塩化物イオンとして、また、供試体に残った塩化物は固定化塩化物と見なすことができる⁶⁾。本研究では、MKP の塩化物固定化特性を検討するため、電気泳動試験（定常法）終了後の供試体から全塩化物量と可溶性塩化物量の測定を行った。その後、可溶性塩化物量から竹田ら⁷⁾の提案する式(4)、(5)を用いて自由塩化物量の算出を行った。ベースセメントが C の場合には式(4)を BB の場合には式(5)を適用した。

$$C_{free} = 0.595 \cdot C_{sol} - 0.033 \quad (4)$$

$$C_{free} = 0.574 \cdot C_{sol} - 0.047 \quad (5)$$

ここで、 C_{free} : 自由塩化物量 (wt% of powder), C_{sol} : 可溶性塩化物量 (wt% of powder) である。MKP を混和した配合に関しては、その自由塩化物量に、定常法の陽極側セル内の塩化物イオンの経時変化から得られた勾配の比を乗じて、自由塩化物量を算出した。表-4 に勾配とその比を示す。このように、本研究では、固定化塩化物量を全塩化物と自由塩化物量の差として検討を行った。

図-8 および図-9 に全塩化物量、自由塩化物量および固定化塩化物量を示す。図より、W/B=50%では、ベースセメント C および BB に MKP を混和させることで、コンクリート中の全塩化物量は増加し自由塩化物量は減少しており、固定化塩化物量が増加することが確認された。これは MKP を用いた配合で電気泳動試験（定常法）の陽極側セル内に塩化物イオンが検出されるまでの日数が長くなった結果と一致する。W/B=40%においても W/B=50%とほぼ同じ傾向を示す結果となった。また、本研究においては、W/B=50%および W/B=40%どちらにおいても、BB80M20 が最も高い塩分固定化特性を示した。

表-4 定常法の塩化物イオン経時変化から得られた勾配

上段：経時変化の勾配 ($\times 10^{-3}$ mol/L/day)
下段：ベースセメントを1.00とした時の比

	MKP 混和率 (%)	W/B=50%		W/B=40%	
		ベースセメントC	ベースセメントBB	ベースセメントC	ベースセメントBB
0		11.5	4.90	5.70	3.20
		(1.00)	(1.00)	(1.00)	(1.00)
10		-	3.00	-	2.23
			(0.61)		(0.70)
20		5.40	2.10	3.30	2.00
		(0.47)	(0.43)	(0.58)	(0.63)
30		-	1.50	-	0.93
			(0.31)		(0.29)

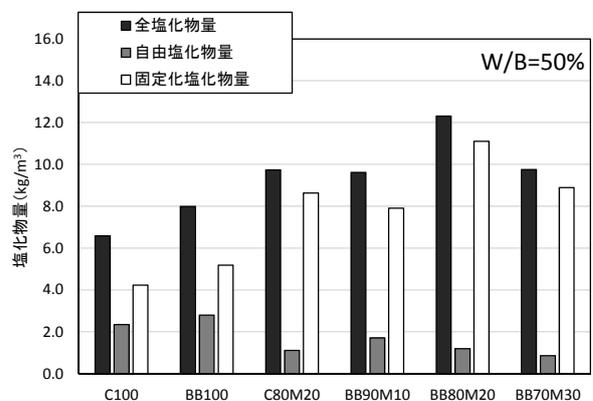


図-8 塩化物量算出結果 (W/B=50%)

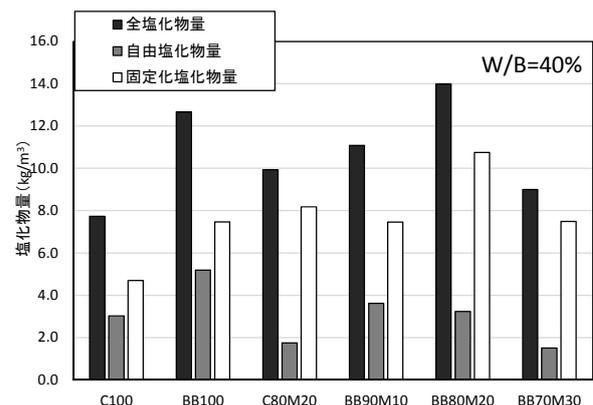


図-9 塩化物量算出結果 (W/B=40%)

5. まとめ

本論文では、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種をベースセメントとし、MKP を混和したコンクリートを作製し、MKP の塩分浸透抵抗性および塩分固定化特性について検討を行った。本実験で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) ベースセメントが普通ポルトランドセメントおよび

高炉セメント B 種のコンクリートに、MKP を混和することで、定常法により求めた塩化物イオン拡散係数、非定常法により求めた塩化物イオン拡散係数いずれも低下することが確認された。

- (2) MKP の混和率が増加するに伴い、塩化物イオン拡散係数が低下することが確認された。
- (3) 本実験で行った電気泳動試験においては、定常法と非定常法の塩化物イオン拡散係数は、値は異なるものの各配合間の大小関係は同等であり、正の相関があることが確認された。
- (4) MKP を混和させることで、固定化塩化物量が増加し、塩化物固定化能力が向上することが確認された。また、本実験においては、BB80M20 が最も高い塩分固定化特性を示した。

謝辞 本研究は「メタカオリン含有人工ポゾラン (MKP) 実用化共同研究会」における研究成果の一部である。また、本研究を遂行するに当たって、九州大学大学院工学府建設システム工学専攻の山下祐司氏の協力を得た。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 山本大介, 佐川康貴, 坂口伸也, 柏木武春: メタカオリン含有人工ポゾランを用いたコンクリートの強度発現性および塩分浸透抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.1933-1938, 2015.7
- 2) 梅山寛崇, 佐川康貴, 山下祐司, 柏木武春, 坂口伸也, 濱田秀則: メタカオリン含有人工ポゾランを用いたコンクリートの塩分浸透抵抗性に関する研究, 土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp.659-660, 2015.3
- 3) 田中暁大, 山下祐司, 佐川康貴, 濱田秀則: メタカオリン含有人工ポゾランを混和したモルタルのアルカリシリカ反応による膨張挙動に関する研究, 土木学会全国大会研究発表会講演概要集, pp.409-410, 2014.9
- 4) 江口康平, 武若耕司, 山口明伸, 畠山優成: メタカオリン含有人工ポゾランを利用したモルタルの硫酸抵抗性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No1, pp.859-864, 2011
- 5) 土木学会: コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ, No.55, 2003
- 6) 松崎晋一郎, 豊村恵理, 伊代田岳史: 高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No1, pp.797-802, 2011
- 7) 竹田博彦, 石田哲也: 化学結合と電氣的拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No1, pp.133-138, 2000