

論文 硅弗化塩系無機組成物を添加したコンクリートの水密性及びひび割れ低減の特性

梁 一承^{*1}・尹 顯道^{*2}・吉 培秀^{*3}・金 度洙^{*4}

要旨：コンクリート構造物にひび割れが発生すると構造的欠陥，耐久性低下及び外観損傷などを誘発し，構造物に致命的な損失を招く恐れがある。そこで，本論文ではリン酸製造工程中に工程副産物として回収される弗化硅酸を活用して製造される硅弗化塩系無機組成物を添加するコンクリートについて工学的特性，水密性及び割れ低減特性を検討した。その結果，セメント水和過程中に生成される難溶性金属弗化物の充填作用及び可溶性シリカのポゾラン反応の複合的効果により，コンクリートの水密性が向上すると共に乾燥収縮を低減させる効果があった。

キーワード：硅弗化塩，ひび割れ低減，水密性，塑性収縮，乾燥収縮

1. はじめに

最近、無機フッ素系工程副産物の発生による環境汚染の問題などが注目されており，その解決のためにいろんな再活用の技術及び製造技術の開発が行われている^{1)~4)}。リン酸 (H_3PO_4) とフッ酸 (HF) を製造する工程で，液状の副産物として回収される弗化硅酸 (H_2SiF_6) を活用することによりコンクリート強度が増加する。また，水密性及び水和熱抑制などの複合的機能によりコンクリートの乾燥収縮，塑性収縮及び温度応力によるひび割れを低減させる効果がある。従って，腐食・膨張による2次的なひび割れ発生の抑制及び耐久性向上なども期待される。

本論文では弗化硅酸 (H_2SiF_6) を活用して製造された硅弗化塩系無機組成物 (以下，SWP-2 と略する。) の添加率 (セメント質量対比: 0 ~ 2.0%) によるコンクリート工学的特性 (フレッシュコンクリート・硬化コンクリート)，コンクリートの断熱温度，水密性 (空隙体積・透水率) 及びひび割れ低減の特性 (塑性収縮・拘束乾燥収縮) について検討を行った。

2. SWP-2 のメカニズム及び使用材料

2.1 SWP-2 のメカニズム

SWP-2 を高アルカリ性のコンクリートに添加することにより，硅弗化塩 ($MSiF_6$, M: Zn, Mg) 中の硅弗化イオン (SiF_6^{2-}) が加水分解されて可溶性シリカ (SiO_2) と未反応フッ素イオン (F^-) に分解される。可溶性シリカはセメント水和反応により生成される $Ca(OH)_2$ と反応するポゾラン反応に寄与する。そして，フッ素イオンは Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ などのアルカリイオンと反応することにより CaF_2 , MgF_2 , NaF , KF などの難溶性金属弗化物を生成する。このような生成過程はセメント水和熱を相殺させる熱力学的吸熱過程 ($\Delta H > 0$) へ進行しながら，難溶性金属弗化物を安定化させる。アルカリ状態で難溶性金属弗化物は一層安定し，1 μm 以下の細かい微粒上としてコンクリートの欠陥部分を充填し，水密性の向上と共に硬化前後の収縮に抵抗性を与える。また，難溶性金属弗化物の生成時に伴う吸熱反応はセメント水和熱を吸収してコンクリートの温度応力によるひび割れ発生を低減させる。そ

*1 忠南大学 工学部 建築工学科講師 工博 (正会員)

*2 忠南大学 工学部 建築工学科教授 工博 (正会員)

*3 (株) TRIPOD.Co 代表理事, 工博 (正会員)

*4 (株) TRIPOD.Co 技術経営理事, 工博 (正会員)

して、水和過程中生成される可溶性シリカのポゾラン効果によりコンクリートの水密性、強度及び耐久性が向上される。(図 - 1) ⁵⁾。

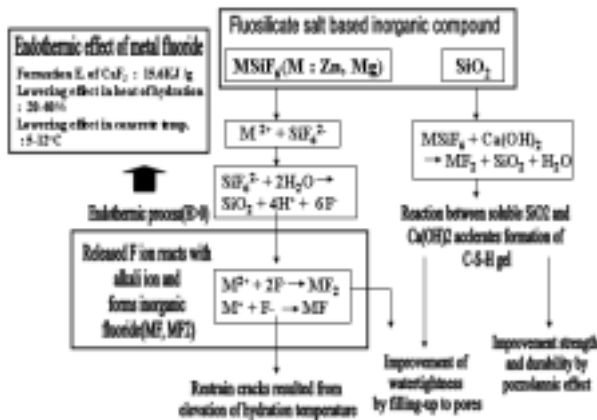


図 - 1 SWP-2 のメカニズム

2.2 実験計画及び配合

本研究での主なパラメータは表 - 1 に示すように SWP-2 のセメント質量対比が 0~2.0% である。コンクリート材料配合はセメントの 10% をフライアッシュで置換したものを基本配合とする。セメントは密度 3.15 g/cc, 粉末度 3,300cm²/g の普通ポルトランドセメントである。フライアッシュは密度 2.12g/cc, 粉末度 2,976cm²/g を使用した。SWP-2 の特性は表 - 2 に示しており、主成分(硅弗化塩)の割合は 4.5 ± 5% である。

表 - 2 SWP-2 の特性

| 構成成分 | | 外観 | pH | 密度 (g/cc) |
|--------------|---------------------|-------|-----|--------------|
| 主成分 | 副成分 | | | |
| 硅弗化塩, 可溶性シリカ | 方向族系高分子化合物, 硝酸塩系化合物 | 褐色水溶液 | 2.8 | 1.16 |

2.3 実験方法

フレッシュコンクリートの材料特性はスランプ・空気量・ブリーディング (KS F2414)・貫入試験を行った。コンクリートの断熱水和温度は厚さ 10cm のスチロールを入れて断熱処理した 25 × 25 × 25cm の立方型断熱型枠にコンクリートを入れて中央部に熱電対を設置し、水和温度を温度測定装置 (マチュリテーター) に連結し測定する。但し、コンクリートの粗骨材はふるい分けして除去した。コンクリート硬化特性については圧縮強度、長さ変化について調べた。長さ変化は 10 × 10 × 40cm の立方型の試験体を製作しており、基長は 40cm である。測定は一週間湿潤養生で行い、その後は気乾養生 (温度 20 ± 1, 相対湿度 60 ± 5%) で 180 日間行った。コンクリートの水密性については空隙分布と透水性について評価した。コンクリート硬化体の空隙分布は Mercury Intrusion Porosimeter を用いて材齢 28 日目の試験体を対象に測定した。真空圧 (Evacuation Pressure) は 50 μmHg, 真空時間 5 分, 水銀注入圧力は 0.49psia に調節し測定した。透水性評価はコンクリートを練混ぜの状態状態で粗骨材を分離してから 13 × 4cm のモルタル試験体を製作し、透水試験を行った。透水試験は試験装置へ 5kgf/cm² の圧力を加えながら、透過する水の量をアウトプット方式で実施し 100 時間単位で 1,000 時間まで測定した。塑性収縮試験は ACI の「プラスチックひび割れによるひび割れ特性試験」⁶⁾ に準じて評価した。図 - 2 に示すように試験体は 60 × 60 × 5cm で、板状の形鋼を用いて枠を設置すると共に拘束力

表 - 1 コンクリートの配合特性

| 試験体 | 測定スランプ (cm) | W/C (%) | 練りあがり温度 () | 測定空気量 (%) | SWP-2 (Cx%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | | |
|-----------|-------------|---------|-------------|-----------|-------------|--------------------------|-------|--------------|---------|---------|-------|
| | | | | | | セメント (C) | 水 (W) | フライアッシュ (FA) | 細骨材 (S) | 粗骨材 (G) | SWP-2 |
| SWP-2-0.0 | 21 | 50 | 12 ± 1 | 3.6 | 0.0 | 324 | 180 | 36 | 798 | 1014 | 0.0 |
| SWP-2-0.5 | 22 | | | 3.6 | 0.5 | | | | | | 1.62 |
| SWP-2-1.0 | 22 | | | 3.7 | 1.0 | | | | | | 3.24 |
| SWP-2-1.5 | 23 | | | 3.8 | 1.5 | | | | | | 4.86 |
| SWP-2-2.0 | 24 | | | 3.9 | 2.0 | | | | | | 6.48 |

を高めた。また、10mm 鉄筋を貫通させてボルトで固定し収縮ひび割れを誘発させると共に試験体の収縮が自由にできるように床にはビニルを設置する。塑性収縮試験は温度 28 ± 3 , 相対湿度 $40 \pm 5\%$ に露出させて、試験体の表面に風速 $4.5 \sim 5.0\text{m/s}$ の一定の条件を維持しながら行った。拘束状態での乾燥収縮評価は図 - 3 のような $17 \times 10 \times 100\text{cm}$ の拘束変形試験用型枠を使用し、拘束状態での乾燥収縮変形を測定した。試験体の製作及び養生温度は 20 ± 3 とし湿潤状態で一週間養生してから脱型を行い、その後は温度 20 ± 1 , 湿度 $60 \pm 5\%$ の気乾養生を実施した。乾燥収縮の測定は 48 日間行い試験体でのひび割れ発生有無も同時に評価した。



図 - 2 塑性収縮の試験体



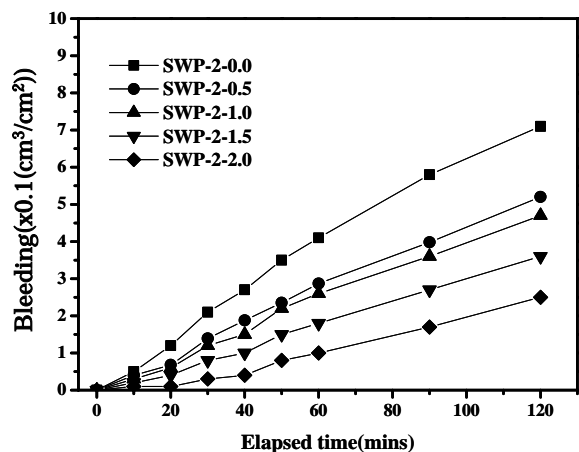
(a) 試験用 MOLD (b) 試験体
図 3 乾燥収縮の測定用試験体 (拘束)

3. 試験結果及び考察

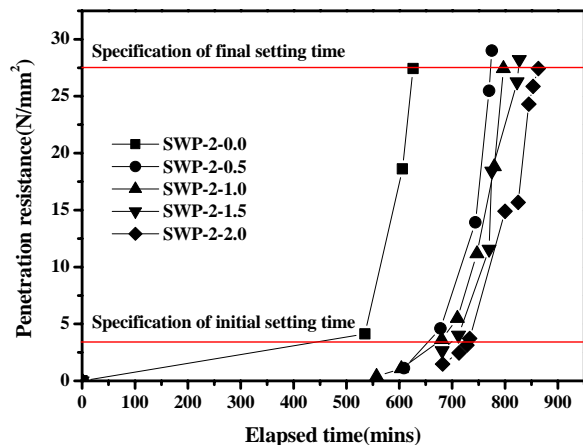
3.1 フレッシュコンクリートの特性

表 - 1 に示すように SWP-2 添加すると初期スランプ値は $4.8 \sim 12.1\%$ 程度増加する。これは SWP-2 の成分でコンクリート流動性に寄与する芳香族系高分子化合物 (副成分) と珪弗化塩と可溶性シリカとの反応 ($\text{MSiF}_6 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MF}_2 +$

$2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) による水分の影響である。一方、空気量については SWP-2 の添加により若干増加するが、すべての試験体で適切な空気量 ($4.5 \pm 1.5\%$) を満足しており SWP-2 の影響は大きくなかった。図 - 4 (a) は時間経過によるブリーディング量を示している。ブリーディング量は SWP-2 の添加により減少しており、時間が経過するとその効果は著しい。これはコンクリート中の混合水の上昇経路が珪弗化塩から分解した細かい難溶性金属弗化物により遮断され、混合水の上昇を抑止するためである。図 - 4 (b) には貫入試験による凝結時間を示している。SWP-2 を添加すると無添加コンクリートより凝結時間が遅延する傾向を示す。SWP-2 を 0.5% 添加することにより、凝結時間が 2 時間 30 分程度遅延された。まだ、SWP-2 量を 0.5% ずつ増加することにより 30 分程度遅延した。



(a) ブリーディング量



(b) 凝結時間

図 - 4 フレッシュコンクリートの性状

このような遅延はフッ素イオンとセメントで溶出する Ca^{2+} などのアルカリイオンが反応し生成される CaF_2 などが難溶性金属弗化物の未水和鉱物表面に沈積して水和反応を防ぐ効果でセメント水和熱の急激な上昇を抑制する効果によるものである。

3.2 コンクリートの断熱水和温度

図 - 5 には SWP-2 を 0.5% 添加した試験体と普通コンクリートとの水和熱の測定結果を示した。練り上がりコンクリート温度は 13 である。SWP-2 を 0.5% 添加した試験体はコンクリート温度上昇が緩やかであり、最高温度が SWP-2 の無添加コンクリートに比べて 3 ぐらい低く、冷却過程でも水和温度が低かった。

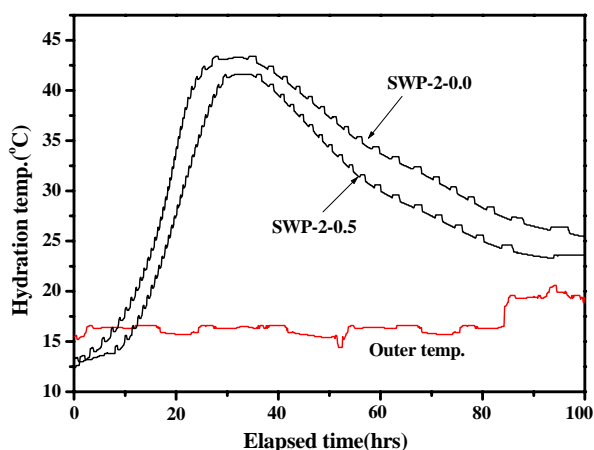


図 - 5 断熱水和温度曲線

3.3 硬化コンクリートの特性

(1) 圧縮強度

図 - 6 には材齢別コンクリート圧縮強度の変化を示しており、打設から 3 日と 7 日には SWP-2 の添加コンクリートの圧縮強度が無添加コンクリートより若干高いが、材齢 28 日と 56 日には強度増加が著しかった。これは硅弗化塩が硬化コンクリートの欠陥部である空隙と水和物間隙などを充填することで、緻密な硬化組織を形成すると共に可溶性シリカのポゾラン反応で材齢が経過することにより圧縮強度が向上されたためである。但し、SWP-2 を 1% 程度投入した試験体までは圧縮強度が増加するが、それ以上添加

しても強度の増加率は低い。これは SWP-2 を入れすぎると過度な充填効果で硬化過程に膨張圧の誘発で強度が低下するためである。

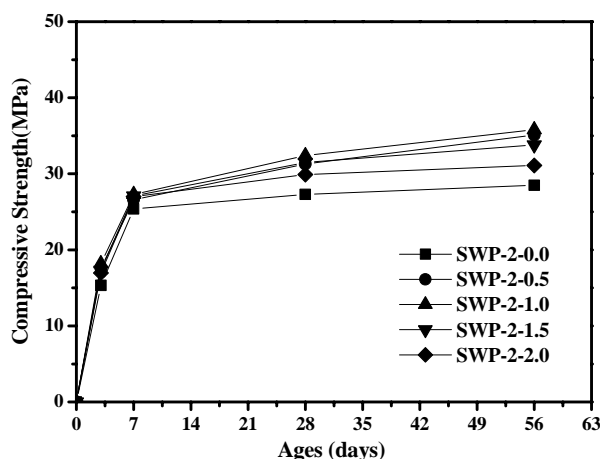


図 - 6 コンクリートの圧縮強度

(2) 長さの変化

図 - 7 に示す長さ変化は基長 400mm に対する変化で、SWP-2 量の増加により減少する傾向がある。これは SWP-2 成分で硅弗化塩とセメント水和成分との反応によって生成された難溶性金属弗化物の充填作用で水密性が向上され、硬化後乾燥収縮を拘束するためである。JASS 5 では 6 ヶ月間の長さの変化率を 8.0×10^{-4} mm で指定しており、それ以上長さの変化があるとコンクリート構造物に有害なひび割れが発生すると規定している。上記の規定によると SWP-2 を添加した試験体の長さ変化は 1.28×10^{-4} mm 程度でひび割れを抑制する効果があると判断される。

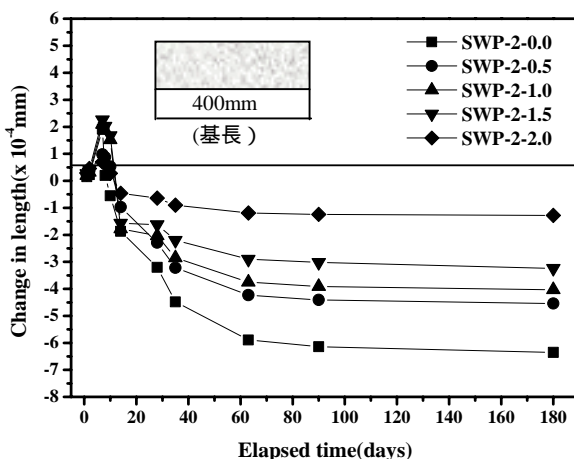


図 - 7 コンクリート長さの変化

3.4 コンクリートの水密性評価

(1) 空隙体積

SWP-2 の添加による空隙構造と空隙体積に及ぼす変化を把握してコンクリートの水密性に及ぼす影響についてマイクロ的に分析した。

表 - 3 と図 - 8 に示すように SWP-2 の添加によるコンクリート硬化体の累積空隙の体積は減少する。空隙率は SWP-2-0.5 試験体では 2.7%、SWP-2-1.0 では 4.9%、SWP-2-1.5、SWP-2-2.0 では 16.9%程度減少した。従って、SWP-2 を適切に添加すると特異水和反応により生成された水和生成物の作用（難溶性金属弗化物の充填作用、可溶性シリカのポゾラン作用）によりコンクリート硬化体の水密性はより改善されることが実験的に確認された。

表 - 3 SWP-2 投入率による空隙率(%)

| SWP-2-0.0 | SWP-2-0.5 | SWP-2-1.0 | SWP-2-1.5 | SWP-2-2.0 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 28.2 | 27.5 | 26.9 | 24.8 | 23.6 |

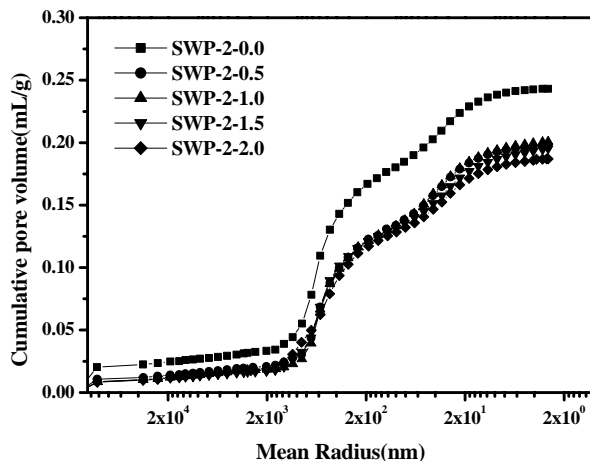


図 - 8 空隙体積の分布

(2) 透水性分析

透水性の試験結果は図 9 に示した。透水量は測定後 400 時間までは線形的に増加し、その後は緩やかに増加する傾向を示した。無添加コンクリートは 1,000 時間までの総累積透水量は 16g であるが、SWP-2 を添加した試験体の透水量は無添加試験体 (SWP-2-0.0) より全体の透水時間帯で減少した。また、SWP-2 の投入率に比例

し透水量も減少する傾向を示した。無添加コンクリート試験体に対して SWP-2-0.5 試験体は約 20% (累積透水量: 11.35g)、SWP-2-1.0 は約 60% (累積透水量: 6.71g)、SWP-2-1.5 は約 76% (累積透水量: 2.25g)そして SWP-2-2.0 は約 88% (累積透水量: 2.05g)程度透水率が減少する効果があった。それで SWP-2 を添加することによりコンクリートの透水抵抗性が大きく改善され、コンクリート硬化体の水密性が向上されることがわかった。

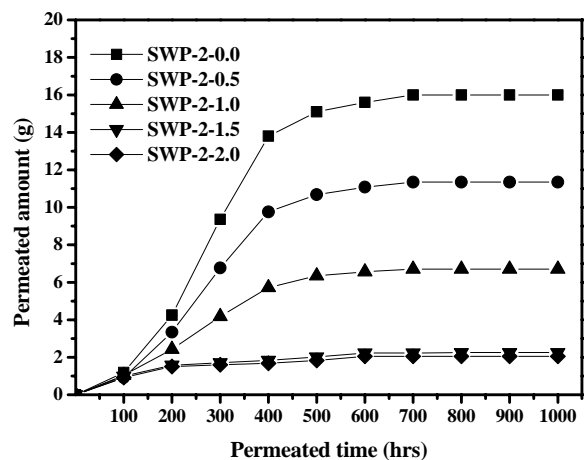


図 - 9 透水性試験の結果

3.5 ひび割れ制御特性

(1) 塑性収縮

ひび割れの観察は製造時からひび割れが発生するまで 12 時間間隔で行い、ひび割れ幅、ひび割れ長さ及びひび割れ面積で比較を行った。表 - 4 には無添加コンクリートと SWP-2 を 0.5% 添加した試験体との表面ひび割れ発生を定量的に評価した値である。コンクリート表面でのひび割れパターンは図 - 10 に示すように無添加コンクリートの場合、連続上の網状型ひび割れが試験体の表面全体に観察されたが SWP-2 を 0.5% 添加したコンクリートは不連続上のひび割れが局部的に観察された。また、SWP-2 を 0.5% 添加した試験体では無添加コンクリートに比べてひび割れ数は約 66%、ひび割れ長さは約 59%、ひび割れの面積は 83%程度低減された。ひび割れ幅は無添加コンクリートでは 0.1 ~ 2mm の大きなひび

割れが発生する。一方, SWP-2 を 0.5%添加した試験体は 0.3mm 以下の細かいひび割れが発生した。このように SWP-2 を添加することによりひび割れの低減効果が確認された。

表 - 4 ひび割れの定量的評価

| 試験体 | ひび割れ数 | ひび割れ長さ (mm) | ひび割れ面積 (mm ²) | ひび割れ幅 (mm) |
|-----------|-------|-------------|---------------------------|------------|
| SWP-2-0 | 44 | 2279 | 1925 | 0.1~2.0 |
| SWP-2-0.5 | 15 | 930 | 321 | 0.1~0.3 |



(a)SWP-2-0.0

(b)SWP-2-0.5

図 - 10 ひび割れパターンの比較

(2) 乾燥収縮

図 - 11 では拘束下での乾燥収縮の試験結果を示しており, SWP-2 を添加すると乾燥収縮が低減される特性を示した。無添加コンクリートが養生 39 日にひび割れが発生したのに対して SWP-2 を添加した試験体は測定材齢 48 日間ひび割れが発生しなかった。これは SWP-2 により水密性が向上し, 拘束条件でのひび割れ発生が効果的に抑制されたためである。

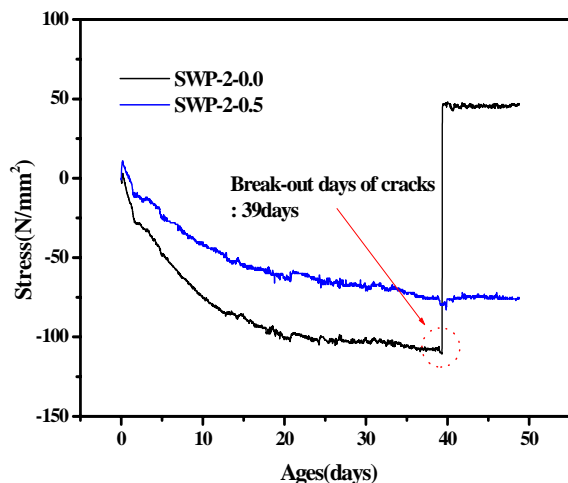


図 - 11 拘束状態での乾燥収縮

4. 結論

硅弗化塩系無機組成物(SWP-2)を添加したコンクリートの水密性とひび割れ低減特性を把握するために実験を行い, 次の結果が得られた。

- 1) 硬化コンクリート中の欠陥部である空隙・水和物の間隙などを充填し, 緻密な硬化組織を形成することにより無添加コンクリートより圧縮強度が増加する。
- 2) セメント水和過程中に生成される難溶性金属弗化物の充填作用及び可溶性シリカのポゾラン反応の複合的效果により, 透水率・空隙率が大きく減少してコンクリートの水密性が向上される。
- 3) 水密性が向上し緻密な硬化組織を形成することにより, 硬化後急激な水分の損失による硬化収縮を防ぎ, 乾燥収縮を低減させる効果がある。

謝辞

本研究を行うにあたり, 韓国中小企業庁で実施する2004年中小企業技術革新開発事業(課題名: コンクリート混和用硅弗化塩系ひび割れ低減剤に商用化技術開発)の一環として, 遂行されました。ここに記して謝意申し上げます。

参考文献

- 1) S. W. Kang, I. S. Yang, B. C. Han, D. S. Kim, B. S. Khil and H. D. Yun : Fundamental Characteristics of Crack Control for Concrete used in Fluosilicate Salt Based Anti-crack Agent, Proceedings of the Korea Concrete Institute, pp.289-292, 2004
- 2) ACI Committee 318: Building Code Requirement for Reinforcement Concrete and Commentary: American Concrete Institute, 1995
- 3) K. Inada, N. Kozakai, H. Inokawa and K. Uchida: Effect of Heat Controlling Agent in Mass Concrete, CAJ proceeding of Cement & Concrete, pp.198-203, 1990
- 4) J. H. Lee, K. H. Lee and H. K. Kim : A Study on the Retarding Effects of Cement Mortar Setting (in Korean), J. Korea Ceramic Society, pp.307-312, 1996
- 5) W. Gerhartz, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fluorine Compounds, Inorganic, Vol. A11, pp. 326-335, 1997
- 6) Christos A. Shaeles and Kenneth C. Hover : Influence of mix proportions and Construction Operations on Plastic Shrinkage Cracking in Thin Slabs, ACI Materials Journal, Vol. 85, pp. 495-504, 1988