

論文 高炉スラグ微粉末を用いた高強度コンクリートの融冰剤に対する抵抗性

檀 康弘^{*1}・吉富泰一^{*2}・小林和夫^{*3}

要旨:近年、融冰剤として使用される塩化カルシウムや塩化ナトリウムによるコンクリート構造物の劣化が顕在化してきている。特に、鉄筋コンクリートやプレストレストコンクリートでは融冰剤中の塩分により鋼材が腐食すると、大きな被害が生じるおそれがある。本研究では、特に高強度コンクリートを対象として、塩化物の浸透抑制に効果が認められている高炉スラグ微粉末を混和材として使用し、融冰剤による劣化に関する実験を行った。その結果化学的な表面劣化、融冰剤浸漬後の凍結融解などにおいて、高炉スラグ微粉末の混合で性能が大きく改善できることが明らかとなった。

キーワード:高強度コンクリート、高炉スラグ微粉末、融冰剤、表面劣化、凍結融解

1. はじめに

最近、融冰剤によるコンクリート構造物の劣化について、その劣化事例やメカニズムなどがいくつか報告^①されている。融冰剤による劣化の主なものは、化学的な浸食と、主要成分である塩分の浸透による鋼材の腐食である。高炉スラグ微粉末は、塩害環境下において優れた抵抗性を有していることが一般的に知られており、融冰剤による劣化に対しても有効であるとの報告もある。本研究では、特に工場製作の高強度コンクリートを対象として、国内で使用されている主な融冰剤である塩化ナトリウム、塩化カルシウム、カルシウムマグネシウムアセテートの3種類を用い、化学的な浸食や凍結融解性状について検討した。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

高強度コンクリートを対象としているため、セメントには早強ポルトランドセメント(H)を用い、高炉スラグ微粉末(BFS)は比表面積6000cm²/gクラスを使用した。骨材は揖斐川産の

川砂(表乾比重2.61、吸水率1.82%)と川砂利(表乾比重2.64、吸水率1.12%)、混和剤は高性能減水剤(ポリカルボン酸系)とAE助剤を使用した。

2. 2 養生条件

養生は、工場製品を対象として蒸気養生を基本とし、一部標準養生についても実験した。蒸気養生条件は、前置き20℃3時間とし、その後3時間で55℃まで昇温し6時間保持、その後降温し、20時間で脱型した。

2. 3 配合条件および配合

配合条件および配合を表-1に示す。高炉スラグ微粉末の置換率は、塩分浸透抵抗性が十分に得られる範囲として50% (BFS50), 70% (BFS70)とした。設計基準強度は50N/mm²とし、蒸気養生用の配合は、脱型時(成形後20時間)の強度が35N/mm²となる配合とし、事前の試練りにより決定した。

2. 4 試験方法

融冰剤は塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カルシウム(CaCl₂)、カルシウムマグネシウムアセテート(CaMg(CH₃COO)₄)の3種類で、溶液浸漬に使用する溶液の濃度は、表面劣化が早期に生じると

*1 新日鐵高炉セメント(株) 技術開発センター (正会員)

*2 (株)安部工業所 技術本部開発部

*3 大阪工業大学教授 土木工学教室 工博 (正会員)

表-1 コンクリート配合

養生条件 種類	結合材 種類	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m³)					高性能減水剤 (セメント+BFS) × %	AE助剤
				水	セメント	BFS	細骨材	粗骨材		
蒸気養生	H	41	45	155	378	---	827	1019	0.85	*1
	BFS50	37	42	155	210	209	752	1051	0.65	*1
	BFS70	35	40	155	133	310	705	1072	0.60	
標準養生	H	35	43	155	443	---	739	990	0.80	4.0
	BFS50	35	41	155	222	221	699	1016	0.65	4.5

*1:凍結融解試験では目標空気量を4.5%に調整した配合についても実験した。

考えられる濃度として、それぞれ10%, 20%, 30%とした。浸漬は材齢28日より開始し、浸漬後に外観観察、圧縮強度、質量変化、塩分量(電位差滴定法)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)によるClの元素分析、細孔径分布(水銀ポロシメータ)、粉末X線回折、示差熱分析などを行った。また脱型後に融冰剤溶液に28日間浸漬した供試体について凍結融解試験(ASTM C666-A)を行った。

3. 試験結果および考察

3. 1 外観観察

蒸気養生コンクリートを浸漬1年において外観観察した結果を写真-1に示す。NaCl溶液に浸漬したものは結合材種類に関わらず劣化は認められなかった。CaCl₂溶液では、Hのみの場合に表面のモルタルが剥落し粗骨材が露出したが、高炉スラグ微粉末混合の場合にはほとんど劣化が認められなかった。CaMg(CH₃COO)₄溶液では、Hのみの場合にスケーリングおよび白色の析出物が観察され、高炉スラグ微粉末混合の場合にはスケーリングがなく、白色析出物が点在していた。白色の析出物をX線回折により分析したところ、いずれも水酸化マグネシウムを主成分とするものであった。いずれの融冰剤においても高炉スラグ微粉末混合の場合に表面劣化が生じにくくことが確認された。なお、標準養生コンクリートについても同様の傾向であった。

3. 2 圧縮強度

図-1に浸漬前の圧縮強度に対する浸漬後1年の強度比を示す。なお、浸漬前の圧縮強度は蒸気養生でHが66.4

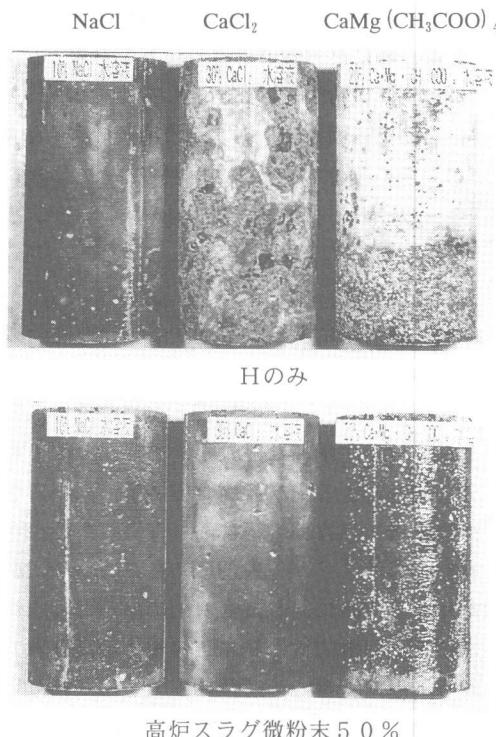


写真-1 外観観察写真 (蒸気養生)

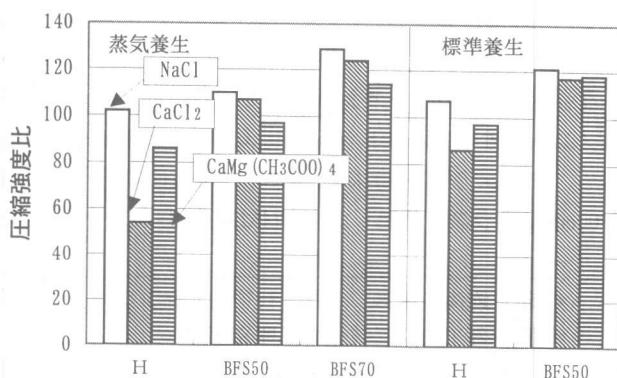


図-1 浸漬前(100)に対する圧縮強度比

N/mm^2 , BFS50 が $61.5 N/mm^2$, BFS70 が $58.6 N/mm^2$, 標準養生で H が $64.2 N/mm^2$, BFS50 が $61.8 N/mm^2$ であった。H のみの場合, $CaCl_2$ 溶液の蒸気養生で強度が約 $1/2$ となり標準養生でも強度が 10% 程度低下し, $CaMg(CH_3COO)_4$ 溶液の蒸気養生で 14% 低下した。高炉スラグ微粉末混合ではいずれの場合も浸漬前に対しても同等かやや増進する傾向にあり, ここでも劣化が生じにくいことを確認した。

3.3 質量変化

図-2 に質量変化率を示す。 $CaCl_2$ 溶液浸漬でモルタルの剥落の確認された供試体は質量の減少が確認されたが, $CaMg(CH_3COO)_4$ 溶液でスケーリングが確認されたものは質量減少が見られなかった。

3.4 塩分浸透

図-3 および図-4 に蒸気養生の $CaCl_2$ 溶液浸漬材齢 1 年の塩分浸透量と EPMA 解析結果を示す。

既に知られているように, 高炉スラグ微粉末混合の場合には塩分が供試体表面に集中し, 内部まで浸透していないのに対し, H のみの場合には供試体内部まで塩分が浸透している。

3.5 硬化体組織と水和物の変化

写真-2 に $CaCl_2$ 溶液浸漬後の硬化体の電子顕微鏡写真を, 図-5 に平均細孔径試験結果を示す。

H のみの場合と比較して高炉スラグ微粉末混合の場合に組織が緻密になっている。また, 高炉スラグ微粉末混合の場合に平均細孔径が小さくなっている, これが融冰剤劣化抑制の一因と考えられる。

図-6 に $Ca(OH)_2$ の示差熱分析結果を示す。供試体表面の劣化の進行が大きい $CaCl_2$ や $CaMg(CH_3COO)_4$ の H のみの場合に, 材齢の進行と共に $Ca(OH)_2$ 量が大きく減少しており, これが表面劣化の大きな要因であると考えられる。高炉スラグ微粉末を混合した場合, 浸漬前の時点での $Ca(OH)_2$ の量が少なく, 材齢進行に伴う変化も小さい。 $CaCl_2$ 溶液中では $Ca(OH)_2$ の溶解度が大きくなるといわれており²⁾, 水和物として生

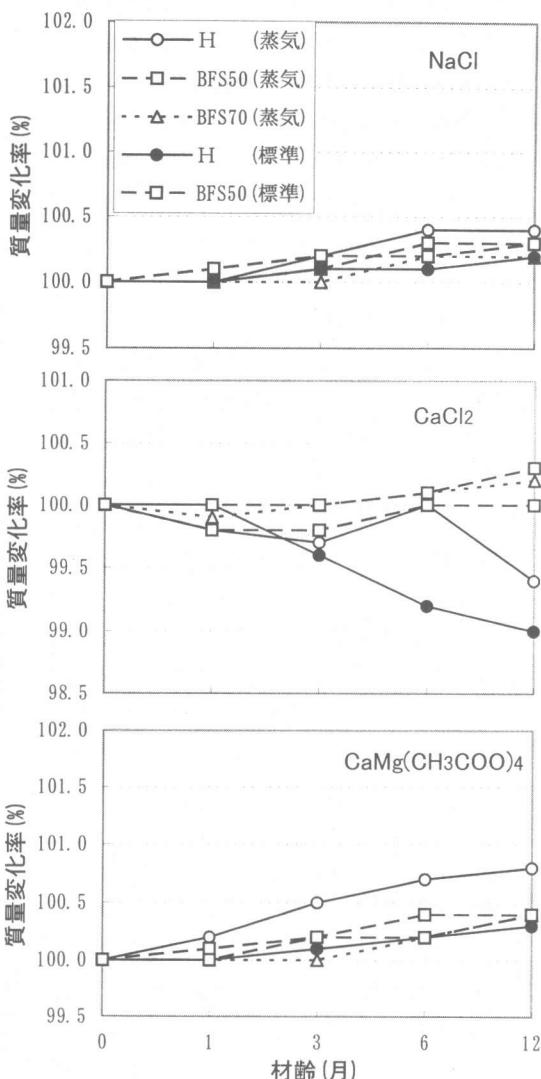


図-2 質量変化率

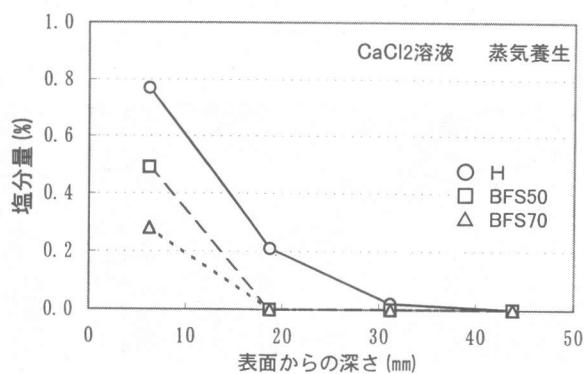


図-3 塩分浸透量

成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解により、供試体表面が剥離やスケーリングを起こし、強度を低下させたものと考えられる。 $\text{CaMg}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 溶液のHのみの場合も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が材齢とともに減少し、X線回折により $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が確認されている。従って CaCl_2 の場合と同様に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解が劣化の要因であると考えられる。

3. 6 凍結融解

脱型後に融冰剤溶液および水に材齢28日まで浸漬した後に凍結融解試験を行い、図-7に相対動弾性係数測定結果を、図-8に耐久性指数を、図-9に気泡間隔係数を示す。また一般的に工場製品では空気量を調整しない場合(NonAE)が多いが、ここでは空気量を4%程度に調整した場合(AE)についても実験を行った。高強度コンクリートであってもNonAE(空気量2%程度)では十分な凍結融解抵抗性を示さず、凍結融解抵抗性を改善するためにはAE剤により空気を導入する必要があるが、今回の実験の範囲ではHのみの場合に空気量を4%程度とした効果が小さかった。一方高炉スラグ微粉末混合の場合には、NonAEにおいてもHのみの場合と比較して凍結融解抵抗性は改善されるが、凍結融解抵抗性の目安とされる耐久性指数60を満足するのは水中のものだけであり、融冰剤溶液に浸漬したものは20~40程度である。高炉スラグ微粉末混合のもので空気量を調整したものは、いずれの溶液に浸漬したものでも耐久性指数が100程度であり、十分な凍結融解抵抗性を有していた。住吉ら³⁾の報告にもあるように、

H



写真-2 電子顕微鏡写真 (CaCl_2 溶液浸漬) 倍率500倍 $\longleftrightarrow 20 \mu\text{m}$

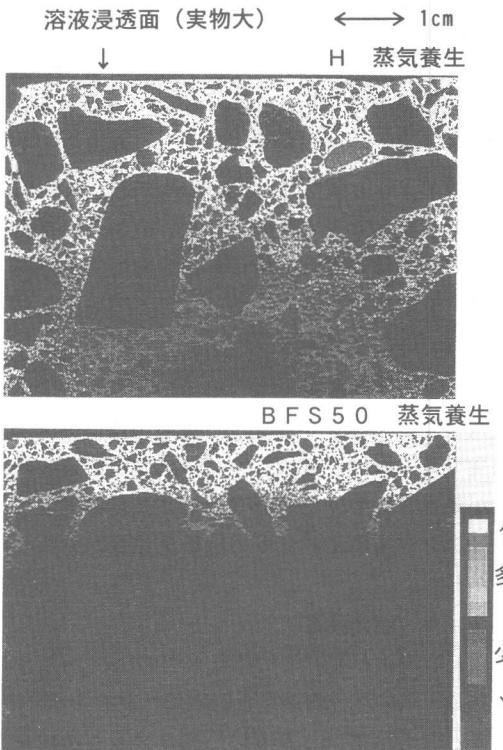


図-4 EPMA測定結果 (CaCl_2 溶液浸漬)

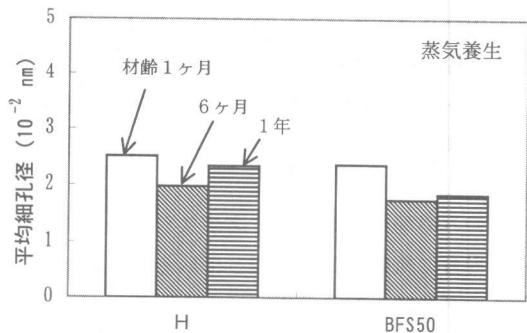


図-5 平均細孔径測定結果 (CaCl_2 溶液浸漬)

BFS 50



蒸気養生製品で高強度コンクリートにおいても凍結融解抵抗性が大きく低下することが考えられるので、凍結融解抵抗性が要求される場合には空気の導入と、結合材の選定を行うことが有効であると考えられる。

図-9よりHのみの気泡間隔係数は、AEとした場合も $600\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり非常に大きく、一方高炉スラグ微粉末混合のAEでは $400\text{ }\mu\text{m}$ 程度となっており、このことが凍結融解抵抗性を高めた一因であると考えられる。しかし、気泡間隔係数測定時の空気量がフレッシュ時に測定した空気量と比べてHのみで1%程度、高炉スラグ微粉末混合で0.5%程度小さくなっている。測定精度も含めて目標空気量の設定にも配慮する必要がある。またいずれの配合でも一般的に言われている気泡間隔係数 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下というレベルに達しておらず、近松ら⁴⁾が報告しているように、高炉スラグ微粉末による凍結融解抵抗性の向上は、硬化体組織の緻密さなどが密接に関係していると思われる所以、今後さらに詳細に検討したい。

融冰剤浸漬の影響は、NonAEの場合に水と比較して耐久性指数が小さく

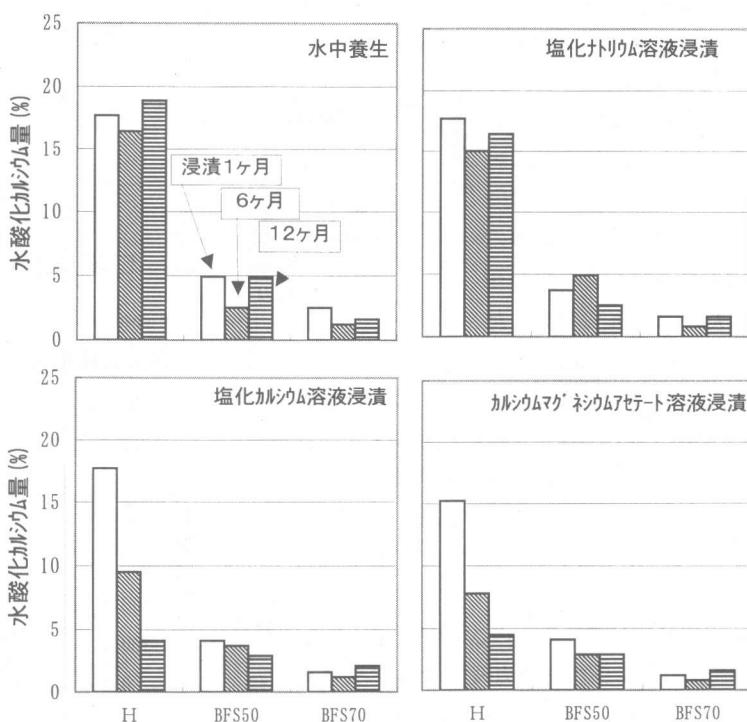


図-6 示差熱分析による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量（蒸気養生）

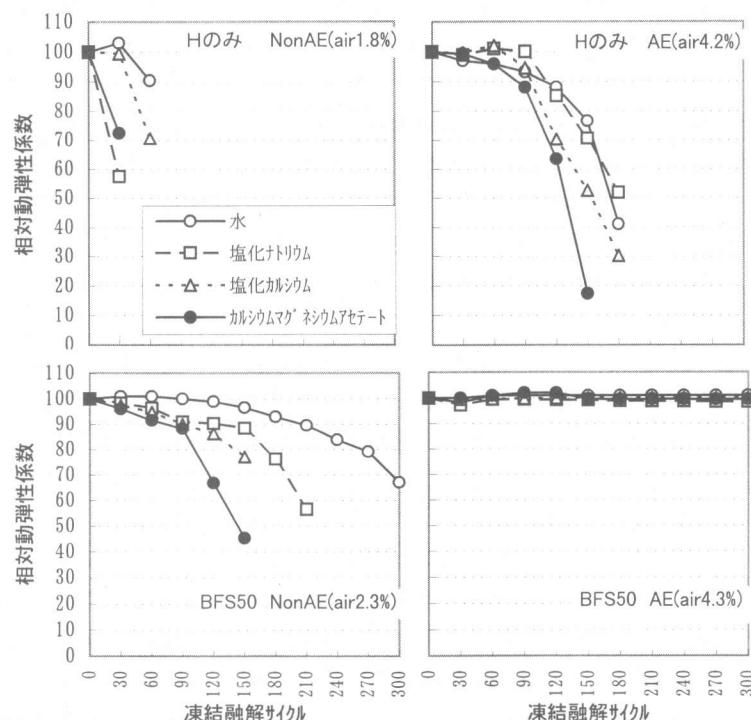


図-7 凍結融解試験結果（蒸気養生）

なる傾向にあるが、AEでは顕著な違いは認められなかった。これは、材齢28日まで溶液に浸漬させてから凍結融解試験に供しているが、この段階ではそれほど供試体の劣化が進行していなかつたためと考えられる。ただし、融冰剤によるコン

クリート劣化の進行に伴い、水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解などが進むため硬化体組織が弱くなり、凍結融解に対する抵抗性も次第に小さくなることが予想されるので注意が必要である。

5. まとめ

本実験の結果、以下のことが確認された。

- (1) 塩化カルシウムやカルシウムマグネシウムアセテートの溶液に浸漬し、早強ポルトランドセメントのみを使用した場合、コンクリート表面が劣化した。一方高炉スラグ微粉末を混合した場合、いずれの融冰剤溶液に浸漬しても材齢1年では表面劣化は認められなかった。
- (2) 融冰剤による劣化は、硬化体組織の緻密さと水酸化カルシウムが融冰剤により分解することによると考えられる。
- (3) 融冰剤浸漬後に凍結融解試験を実施したが、融冰剤浸漬のものはやや抵抗性が劣る傾向がある。
- (4) 今回の実験の範囲では、高炉スラグ微粉末混合のものは、早強ポルトランドセメントのみの場合と比較して、高い凍結融解抵抗性を有していることを確認した。
- (5) 高強度コンクリートであっても凍結融解抵抗性を確保するには、AEコンクリートとする必要がある。また今回の実験の範囲では、高炉スラグ微粉末混合の場合には、4%程度の空気の導入で十分な凍結融解抵抗性を有していることを確認した。

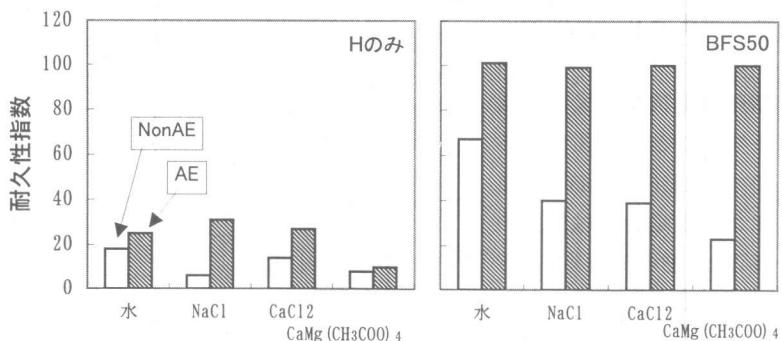


図-7 耐久性指数（蒸気養生）

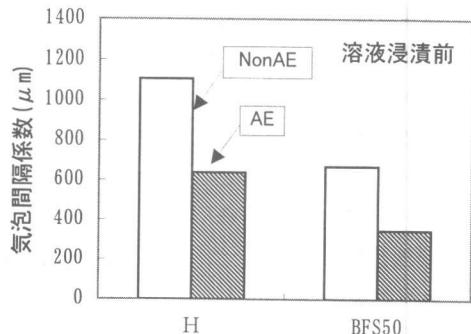


図-8 気泡間隔係数（蒸気養生）

なお、本研究は社団法人日本材料学会の「高耐久性PC構造物開発検討委員会」で実験されたものをとりまとめたものである。委員の方々ご指導に対し感謝するとともに、福岡大学添田助教授には気泡間隔係数の測定および貴重なご意見を賜りましたことをここに付記して感謝いたします。当初本委員会の委員長をお願いしておりました、故京都大学藤井學教授のご冥福をお祈りいたします。

参考文献

- 1) 烏居和之, 川村満紀, 山田正弘, Chatterji S. : NaCl および CaCl_2 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, No.46, pp504-509, 1992
- 2) 笠井順一 : セメントを急結させるメカニズム, セメント化学雑論, セメント協会, pp48, 1985
- 3) 住吉宏, 窪山潔, 今橋太一, 塩谷勝 : コンクリートの組織や物性におよぼす蒸気養生の影響, セメント技術年報, Vol.35, pp290-293, 1981
- 4) 近松竜一, 山本泰彦, 合友造 : 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの耐凍害性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 11, No. 1, pp355-360, 1989