

論文 混和材を混和した低水粉体比のセメント硬化体の空隙構造と塩化物イオン浸透抵抗性の関係性

杉山 友明*1・佐藤 文則*2・牛島 栄*3・坂井 悦郎*4

要旨: 著者らは、自己充てん型高強度高耐久コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性を評価するため、長期海洋曝露試験を鹿島灘の海浜で9年に渡り実施してきた。その結果、自己充てん型高強度高耐久コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性が普通コンクリートの場合よりも優れていることを明らかにしている。本研究では、同様の材料と配合を用いて曝露初期の水和や硬化体の性状を再現し、長期間曝露したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性との関連性について検討を行った。

キーワード: 自己充てん型高強度高耐久コンクリート, セメント, 空隙構造, 塩化物イオン浸透抵抗性

1. はじめに

著者らは、自己充てん型高強度高耐久コンクリート（以下、S.Q.Cと称す）の塩化物イオン浸透抵抗性を評価するため、長期海洋曝露試験を鹿島灘の海浜で9年に渡り実施してきた。その結果、高炉スラグあるいはフライアッシュを混和して低水粉体比とした自己充てん型高強度高耐久コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性が普通コンクリートの場合よりも優れていることを明らかにしている¹⁾。

一方で、混和材を用い、低水粉体比としたコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性については、既に多くの研究がなされている²⁾。しかし、長期間海洋曝露したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性と初期材齢における硬化体の空隙構造を関連させた研究はほとんどなされていない。

本研究では、長期海洋曝露試験と同様の材料と配合を用いて、曝露初期の水和や硬化体の性状を再現することにより、長期間曝露したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性と、初期材齢におけるセメント硬化体の空隙構造の関連性について検討を行った。

2. 実験

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（OPC）と低熱ポルトランドセメント（LPC）を使用した。混和材はフライアッシュ（FA）と高炉スラグ微粉末（BFS）を使用した。使用材料の物理的性質と化学組成を表-1に示す。各セメント、混和材は長期海洋曝露試験を行ったS.Q.C¹⁾の使用材料と化学組成が類似したものを選択した。混和剤は高性能 AE 減水剤としてポリカルボン酸系高性能減水剤を、AE 剤としてリグニンスルホン酸系減水剤を使用した。

2.2 セメント硬化体の作成

セメント硬化体の配合を表-2に示す。配合強度で72N/mm²の3種類のS.Q.Cと、比較用として29N/mm²の普通コンクリートの計4種類を参考に決定した²⁾。なお、高性能 AE 減水剤および AE 剤は水の一部とみなした。手練りによって練混ぜを行い、成型は10×10×80mmの型枠に流し込み成形を行った。養生条件は養生温度20±2℃湿潤養生を材齢1日まで行った後に脱型し、その後養生温度20±2℃のもとで水中養生を材齢56日および1年まで行った。なお、S.Q.Cの長期海洋曝露試験では、

表-1 使用材料の物理的性質と化学組成

	Density (g/cm)	Fineness (cm ² /g)	lg. loss (mass%)	Chemical composition (mass%)									
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
OPC	3.16	3300	1.84	20.3	5.75	3.13	64.02	1.15	2.18	0.27	0.38	0.31	0.09
LPC	3.26	3330	0.83	26.53	2.88	3.03	62.39	0.74	2.43	0.19	0.40	0.13	0.10
FA	2.11	3480	3.01	57.16	26.48	4.99	3.24	1.02	—	0.72	0.46	—	—
BFS	2.91	5880	0.11	32.59	14.41	0.38	43.52	5.55	3.11	0.27	0.29	0.49	0.16

*1 東京工業大学 理工学研究科材料工学専攻 (正会員)

*2 前田建設工業 (株) 技術研究所主管研究員 (正会員)

*3 (株) ティーネットジャパン CS事業本部 技師長 工博 (正会員)

*4 東京工業大学 理工学研究科材料工学専攻教授 工博 (正会員)

表-2 各セメント硬化体の配合条件

samples	target strength (N/mm ²)	W/B ^{*1}	composition (kg)						
			water	OPC	LPC	FA	BFS	SP (mass% ^{*2})	AE (mass% ^{*2})
LC72	72	0.386	165	—	427	—	—	1.00	0.0020
FA72	72	0.349	165	378	—	95	—	1.25	0.0075
BS72	72	0.415	165	199	—	—	199	1.05	0.0025
OPC29	29	0.599	160	267	—	—	—	0.25	0.0030

*1: water to binder ratio, *2: additive rate for binder(cement + mineral admixture)

養生 56 日後に曝露を開始している¹⁾。

2.3 試験方法

硬化体中の水和生成物を XRD により同定し、また、1000℃までの強熱減量を測定した。Ca(OH)₂ (CH) の生成量は TG-DTA を用い、400~500℃における減量から算出した。

硬化体の細孔径分布は水銀ポロシメーターを用いて、水銀の細孔中への加圧と減圧を繰り返し行い、1 回目の加圧と 2 回目の加圧の結果からインクボトル細孔の影響について検討を行った。1 回目の加圧の後に減圧しても、全ての水銀は戻らずインクボトル型の空隙中に残存することになり、2 回目の加圧では、空隙が連続的に繋がっている空隙のみの測定と考えることができる^{3),4),5)}。

3. 結果と考察

3.1 水和生成物

材齢 56 日経過したセメント硬化体の XRD パターンを図-1 に、各セメント硬化体の生成物の一覧を表-3 にそれぞれ示す。

いずれの硬化体からもビーライト (C₂S) のピークが確認されており、未反応の C₂S が残存している。エーライト (C₃S) のピークは確認されないため、ほぼ全量が反応したと考えられる。FA72 からは α-石英のピークが確認されている。フライアッシュはアルミノケイ酸ガラス、α-石英、ムライトから構成されており、α-石英はほとんどが反応しないと思われる。生成物は CH と C-S-H、エトリンガイトが全ての硬化体から確認された。

FA72 および OPC29 ではモノカーボネートとヘミカーボネートの生成が、BS72 ではモノカーボネートの生成が確認されたが、LC72 にはカーボネートの生成が確認されなかった。FA72, BS72, OPC29 には 29° 付近に C-S-H のブロードなピークと重複してカルサイトのシャープなピークが見受けられる。LC72 にはカルサイトのピークは確認できない。LC72 は FA72, BS72, OPC29 と異なり、LPC を使用している。これは石灰石が混和された OPC を使用したため、FA72 と BS72, OPC29 ではカーボネートが生成し、石灰石を混和していない LPC を使用した LC72 ではカーボネートが生成しなかったと推定される。また、モノサルフェートの生成はいずれの硬化体か

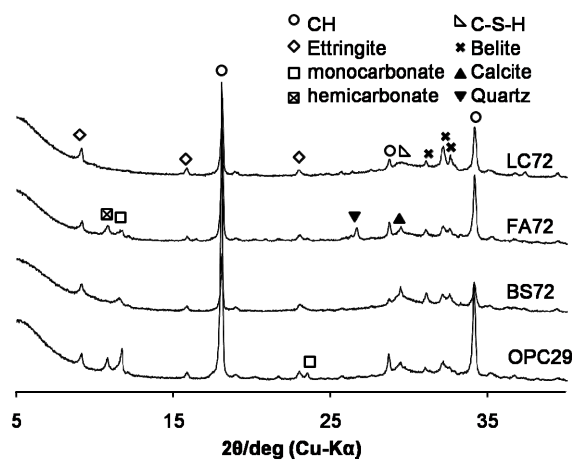


図-1 各セメント硬化体の XRD パターン

表-3 各セメント硬化体の生成物

samples	products
LC72	CH, C-S-H, Ettringite, Unreacted C ₂ S
FA72	CH, C-S-H, Ettringite, Monocarbonate, Hemicarbonate, Unreacted C ₂ S, Calcite, Quartz
BS72	CH, C-S-H, Ettringite, Monocarbonate, Unreacted C ₂ S, Calcite
OPC29	CH, C-S-H, Ettringite, Monocarbonate, Hemicarbonate, Unreacted C ₂ S, Calcite

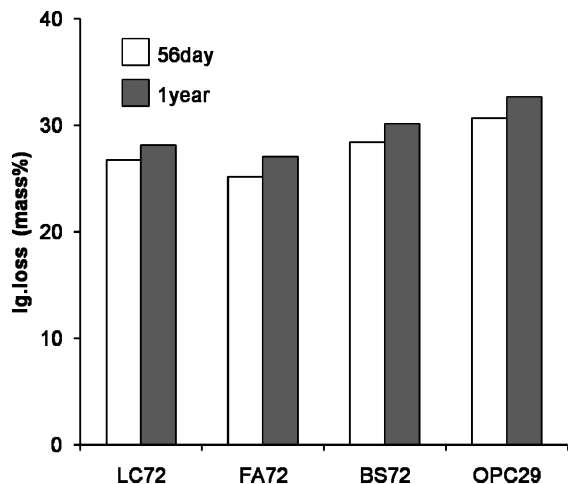


図-2 各セメント硬化体の強熱減量

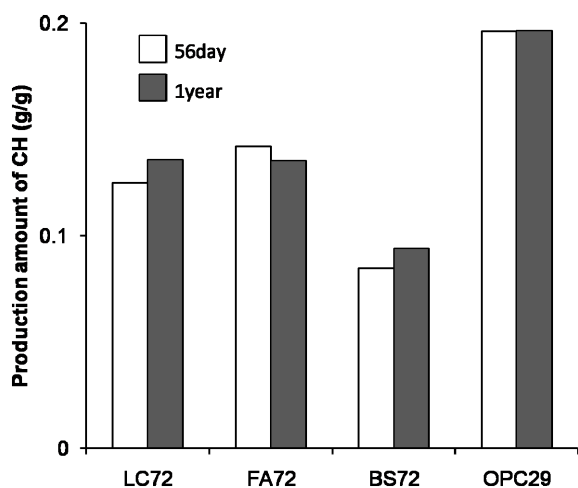


図-3 各セメント硬化体のCH生成量

らも確認されなかった。通常、水和初期にエトリンサイトが生成し、その後、 C_3A との反応によりモノサルフェートとなる。しかし、FA72とBS72、OPC29ではカルサイトの影響により、水和初期にエトリンサイトが生成した後、 C_3A とカルサイトとの反応によりモノカーボネートが生成している。LC72では C_3A 量に対し、 SO_3 量が大きくなるため、エトリンサイトからモノサルフェートへの転化が生じていない。

3.2 強熱減量とCHの生成量

図-2に材齢56日および1年の各セメント硬化体の強熱減量を示す。強熱減量はFA72、LC72、BS72、OPC29の順に小さく、W/Bの順と一致している。また、材齢が56日から1年まで経過することで、いずれのサンプルも強熱減量が増加しており、水和が進行している。

図-3に材齢56日および1年の各セメント硬化体1g

あたりのCH生成量を示す。材齢56日のCHの生成量はBS72、LC72、FA72、OPC29の順に生成量が少なくなっている。BS72のCH生成量が特に少ないのは、OPCの置換率と C_3S 量に加えて、BFSの反応に伴うCHの消費によると推定される。BS72はOPCの置換率が最も大きいため C_3S 量が少なく、さらにBFSは潜在水硬性を有しており、BFSの反応が進行する際に、CHを刺激剤として消費していることから、CH生成量が最も少ないと考えられる。また、LC72は C_3S 量が少なく、反応の進行が遅い C_2S を多く含むため、CH生成量が少ないと推定される。

一方で、材齢1年まで経過することで、LC72とBS72はCH生成量が増加し、FA72は減少している。LC72とBS72は未反応の C_2S が材齢の経過に伴って反応が進行したためと推定される。FA72では、ポゾラン反応性を有するFAがCHを消費して反応したためと考えられる。FAのポゾラン反応性はBFSの潜在水硬性と比較して反応の進行が遅く、材齢56日経過以降もFA72では C_2S の反応と同時にFAが反応し、CHを消費していると推定される。

3.3 細孔径分布

図-4に材齢56日1回目の加圧による細孔径分布を示す。空隙量はBS72、FA72、LC72、OPC29の順に小さい。OPC29はLC72とFA72、BS72と比較して、細孔径の大きい空隙を有し、かつ空隙量が非常に大きい。一方で、LC72、FA72、BS72の低水粉体比のセメント硬化体は緻密な空隙構造を有しており、特にBS72は $0.02\mu m$ 以上の空隙が少ない様子が見受けられる。BFSの反応が十分に進行していることに大きく起因していると考えられ、BS72は非常に緻密な空隙構造を有している。

図-5に材齢56日2回目の加圧による細孔径分布を示す。2回目の加圧によって得られる細孔径分布は連続的に繋がっている空隙によるものと考えられる。OPC29は1回目と同様に空隙量、細孔径ともに非常に大きい。低水粉体比の硬化体ではFA72、BS72、LC72の順に値が小さく、特にFA72とBS72は連続的に繋がっている空隙の量が少ない。また、FA72は1回目と2回目の空隙量の変化が最も大きく、インクボトル型の空隙を多く有し、全体の空隙に占める連続した空隙の割合が非常に小さい。これらはフライアッシュのポゾラン反応によるものだと考えられる。

図-6に材齢1年1回目の加圧による細孔径分布を示す。材齢56日と比較して、いずれのセメント硬化体も反応の進展に伴って空隙量、細孔径が低減している。低水粉体比の硬化体は $0.02\sim 0.05\mu m$ の空隙が大きく減少して、より緻密な空隙構造を有している。特にLC72は空隙量の減少が大きく、1回目の加圧ではFA72よりも空

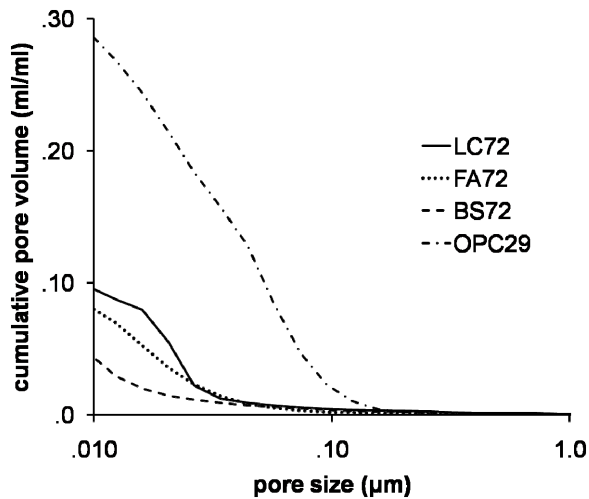


図-4 1回目の加圧による材齢56日セメント硬化体の細孔径分布

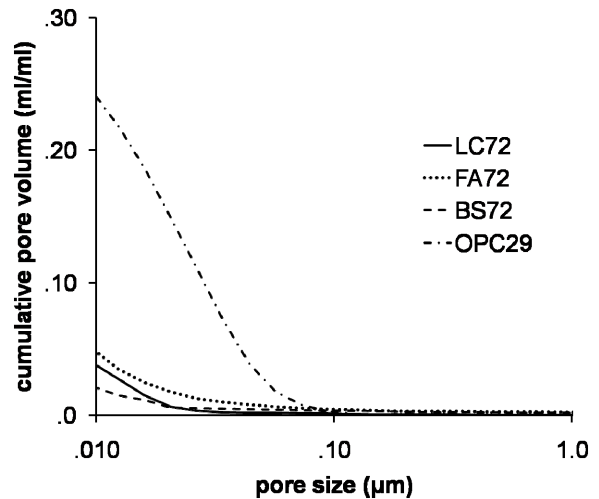


図-6 1回目の加圧による材齢1年セメント硬化体の細孔径分布

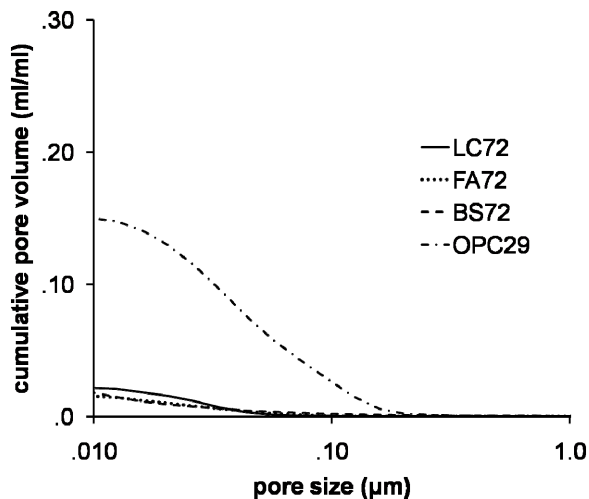


図-5 2回目の加圧による材齢56日セメント硬化体の細孔径分布

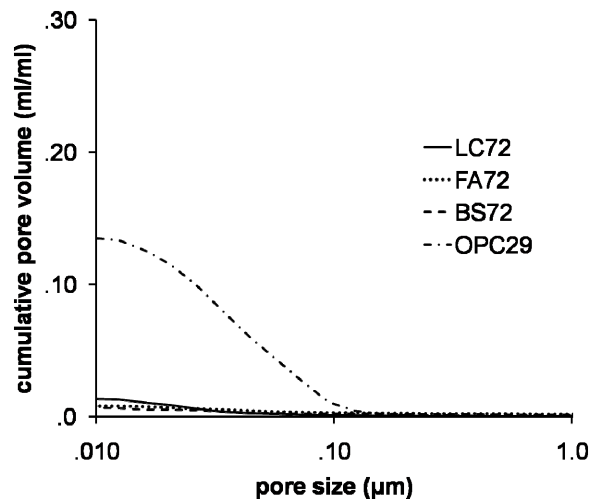


図-7 2回目の加圧による材齢1年セメント硬化体の細孔径分布

隙量が大きかったが、2回目の加圧ではFA72よりも小さな値となっている。これは材齢56日の段階で、LC72に残存していたC₂Sが徐々に反応したためであると考えられる。

図-7に材齢1年2回目の加圧による細孔径分布を示す。いずれの硬化体も連続した空隙は56日の段階よりも減少しているが、その大小関係は変化していない。FA72とBS72は材齢56日の段階と同様に、材齢1年においても2回目の加圧による値が非常に小さい。また、FA72は全体の空隙に占める連続した空隙の割合も、材齢56日の場合と同様に最も小さい。FA72では材齢56日から1年にかけてもフライアッシュのポズラン反応が進行しており、連続した空隙の少ない構造はこの反応に起因

するものと考えられる。

3.4 長期海洋曝露したコンクリートの性状との関係性

著者らは既に、長期海洋曝露したS.Q.Cと普通コンクリートと塩化物イオン浸透抵抗性が優れていることを報告しており¹⁾、水銀圧入法によって測定した空隙量についても検討を加えている。表-4に材齢56日のセメント硬化体および単位ペースト当たりの長期海洋曝露したS.Q.Cの1回目と2回目の加圧試験による空隙量を示す。S.Q.Cの空隙量は1回目、2回目ともにBS72、FA72、LC72、OPC29の順に小さい。材齢56日のセメント硬化体の空隙量は、1回目と2回目の加圧ともにサンプル間の大小関係がS.Q.Cの結果と同様であることが見受けられる。そのため初期材齢におけるセメント硬化体と長

表-4 材齢 56 日のセメント硬化体および単位ペースト当たりの長期海洋曝露した S.Q.C の 1 回目と 2 回目の加圧試験による空隙量

sample	56day (ml/ml)		S.Q.C (ml/ml)	
	1st	2nd	1st	2nd
LC72	0.097	0.022	0.259	0.084
FA72	0.082	0.015	0.248	0.055
BS72	0.046	0.019	0.205	0.066
OPC29	0.289	0.150	0.295	0.118

表-5 長期海洋曝露試験した S.Q.C の見掛けの塩化物イオン拡散係数

sample	Diffusion coefficient of chloride ion of S.Q.C (cm ² /year)
LC72	0.119
FA72	0.031
BS72	0.079
OPC29	0.623

期間経過したコンクリートの空隙構造は相関性を有していると考えられる。

長期海洋曝露を行った S.Q.C の見掛けの塩化物イオン拡散係数を表-5 に示す。OPC29 に対して LC72, FA72, BS72 の S.Q.C は塩化物イオン拡散係数が著しく小さく、塩化物イオン浸透抵抗性が高い。特に FA72 の見掛けの塩化物イオン拡散係数が非常に小さい。セメントコンクリートの塩分浸透現象は、細孔溶液中の塩化物イオンの移動によると推定され、塩化物イオン浸透抵抗性と空隙構造による影響を強く受けていると考えられる。

図-8 に材齢 56 日の 1 回目および 2 回目の加圧によるセメント硬化体の空隙量と見掛けの塩化物イオン拡散係数の関係についてプロットする。2 回目の加圧による値と塩化物イオン拡散係数の間に一定の相関性が見受けられる。一方で、1 回目の加圧による結果では、BS72 と FA72 の間に連続性が得られない。そのため、2 回目の加圧によって測定できる、連続していると考えられる空隙量によって塩化物イオン浸透抵抗性を評価するほうが適切であると考えられる。

図-9 に材齢 56 日および 1 年の 2 回目の加圧による空隙量と見掛けの塩化物イオン拡散係数に関係についてプロットする。材齢 56 日、1 年目ともに連続した空隙の量と見掛けの塩化物イオン拡散係数との相関性に優れている。しかし、材齢 1 年における低水粉体比の硬化体の空隙構造は非常に緻密なものになっており、配合間で

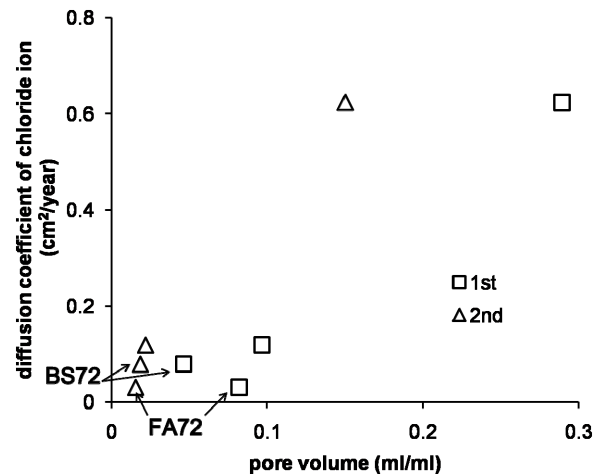


図-8 材齢 56 日の繰り返し加圧による空隙量と見掛けの塩化物イオン拡散係数の関係

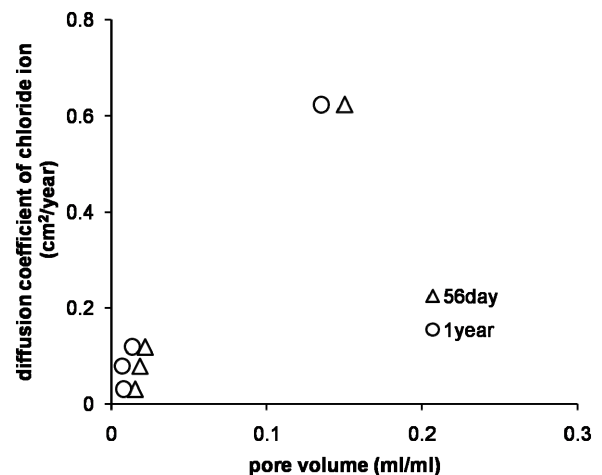


図-9 材齢 56 日および 1 年の 2 回目加圧による空隙量と見掛けの塩化物イオン拡散係数の関係

の空隙量の差が相対的に小さくなるため、見掛けの塩化物イオン拡散係数との相関性が小さくなる。そのため、曝露前の材齢に合わせたものを評価することで、塩化物イオン浸透抵抗性について適切な検討を行うことができる。

ただし、高炉スラグやフライアッシュの反応を始めとして、各種セメントコンクリートの水和と空隙構造の形成過程については、より詳細な検討が必要である。

4. 結論

混和材を用いた低水粉体比のセメント硬化体の初期材齢における水和や硬化体の性状と、長期海洋曝露したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性との関連性に

についての検討で得られた知見は以下の通りである。

- (1) 高炉スラグあるいはフライアッシュを混和し、低水粉体比としたセメント硬化体は、連続した空隙の少ない構造を有していた。
- (2) 初期材齢における低水粉体比のセメント硬化体中の連続した空隙と長期海洋曝露したコンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性とは相関性を有していることを明らかにした。

謝辞

本試験は S.Q.C 構造物開発普及協会耐久性部会活動の一環として実施されたものであり、協会関係者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 佐藤文則，紙田晋，牛島栄：自己充てん型高強度高耐久コンクリートの長期曝露試験結果，土木学会第 64 回年次学術講演会講演概要集，V-233，pp.463-464，2009
- 2) 自己充てん型高強度高耐久コンクリート構造物設計・施工指針(案)，社団法人土木学会，2001
- 3) 坂井悦郎，春日貴行，浅賀喜与志，大門正機：分散剤を添加したセメントの水和と硬化体の微細組織，コンクリート工学年次論文，VOL.25，No.1，pp.197-202，2003
- 4) 吉田行，名和豊春，田口史雄，渡辺宏：高炉スラグ微粉末を用いたビーライトセメントコンクリートの中性化に及ぼす細孔組織の影響，土木学会論文集，Vol.64，No.1，pp.1-15，2008.1
- 5) 岸利治，吉田亮：硬化セメントが内包する複数のインクボトル幾何構造に関する研究，生産研究，60 巻 5 号，pp.122-125，2008