

博 士 論 文

SiO₂・Al₂O₃を高含有する微粒子混和材を用いたコンクリートの各種性状に関する実験的研究

Experimental Study on Properties of Concrete Mixed with a Fine Admixture Incorporating High-Volume of SiO₂ and Al₂O₃

2018年3月

大和 功一郎

Koichiro YAMATO

山口大学大学院 創成科学研究科

目次

学位論文の要旨	1
第1章 序論	3
1.1. 研究背景	3
1.2. 研究目的	8
1.3. 本論文の構成	11
第2章 既往の研究	14
2.1. 塩化物浸透抵抗性の機構	14
2.2. 各種混和材	16
2.2.1. フライアッシュ	16
2.2.2. 高炉スラグ微粉末	18
2.2.3. シリカフェーム	21
2.2.4. カルシウムアルミネート	24
2.2.5. メタカオリン	25
2.2.6. 石灰石微粉末	27
2.2.7. 混和材の組合せ	28
第3章 耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状	36
3.1. はじめに	36
3.2. 使用材料	36
3.3. コンクリートの配合	37
3.4. コンクリートの練混ぜ	38
3.5. 養生方法	38
3.6. 試験項目および方法	39
3.6.1. スランプおよび空気量	39
3.6.2. 圧縮強度試験	39
3.6.3. 電気泳動試験	39
3.6.4. 塩水浸せき試験	41
3.6.5. 長さ変化試験	42
3.6.6. 凍結融解試験	43
3.6.7. 促進中性化試験	43
3.6.8. 硫酸塩溶液浸せき試験	43
3.7. 結果と考察	44

3.7.1.	圧縮強度	44
3.7.2.	塩化物イオン実効拡散係数	45
3.7.3.	塩化物イオン見掛けの拡散係数	48
3.7.4.	乾燥収縮	50
3.7.5.	凍結融解抵抗性	51
3.7.6.	促進中性化	53
3.7.7.	耐硫酸塩性	54
3.8.	第3章のまとめ	57
第4章	耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状	61
4.1.	はじめに	61
4.2.	使用材料	61
4.3.	コンクリートの配合	62
4.4.	コンクリートの練混ぜ	63
4.5.	養生方法	63
4.6.	試験項目および方法	63
4.6.1.	スランプおよび空気量	63
4.6.2.	圧縮強度試験	64
4.6.3.	電気泳動試験	64
4.6.4.	塩水浸せき試験	66
4.6.5.	長さ変化試験	67
4.6.6.	凍結融解試験	67
4.6.7.	促進中性化試験	68
4.7.	結果と考察	69
4.7.1.	フレッシュ性状	69
4.7.2.	圧縮強度	69
4.7.3.	塩化物イオン実効拡散係数	71
4.7.4.	塩化物イオン見掛けの拡散係数	73
4.7.5.	乾燥収縮	74
4.7.6.	凍結融解抵抗性	75
4.7.7.	促進中性化	76
4.8.	第4章のまとめ	77
第5章	耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐塩害性向上のメカニズム	80

5.1. はじめに	80
5.2. コンクリートの細孔径分布	80
5.2.1. 使用材料	80
5.2.2. コンクリートの配合	81
5.2.3. コンクリートの練混ぜ	82
5.2.4. 養生方法	82
5.2.5. 細孔径分布の測定方法	82
5.3. セメントペーストの塩水浸せき試験	83
5.3.1. 試料調製	83
5.3.2. 粉末 X 線回折 (XRD)	83
5.3.3. 固定塩化物イオン量	84
5.3.4. 示差熱重量分析 (TG-DTA)	85
5.4. 結果と考察	86
5.4.1. 細孔径分布からみた緻密化効果	86
5.4.2. 水和生成物の変化からみた塩化物イオンの化学的固定化効果	88
5.5. 第 5 章のまとめ	94
第 6 章 結論	98
6.1. 本研究のまとめ	98
6.2. 今後の課題と展望	100
本研究に関連する著者の発表論文	101
謝辞	102

学位論文の要旨

$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を高含有する微粒子混和材を用いたコンクリートの 各種性状に関する実験的研究

大和 功一郎

海岸付近あるいは凍結防止剤が散布される地域の鉄筋コンクリート構造物では、塩化物によって著しい鋼材腐食が引き起こされる場合がある。また、今後の更新費・修繕費を低減するためには、耐塩害性だけでなく耐久性の高いコンクリート構造物を構築する必要がある。コンクリート材料による耐久性向上策として、これまで、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・シリカフェーム、あるいはこれらをプレミックスしたセメントなどが用いられてきた。このような材料を取り扱う場合、所要量が比較的多いことから、サイロなどの追加の設備が必要となったり、初期強度が低くなったりするなどの問題があった。そこで、著者らは、コンクリートミキサへ直接人力で投入できる程度に少量の使用量（コンクリート 1m^3 あたりのセメント質量置換で $20\sim 40\text{kg}$ ）で塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の耐久性に優れる混和材（耐塩害性の向上を主目的とすることから、以下、耐塩害用混和材と称する）を開発した。この混和材は、 SiO_2 、 Al_2O_3 をともに多く含む、BET 比表面積が 13 万～ 14 万 cm^2/g の鉍物質微粉末であり、ポゾラン反応性を有する。

本研究では、本混和材のセメントとの置換量を変えたコンクリートの塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の諸性状を実験的に評価した。さらに、細孔構造を調べ、硬化体の緻密さを評価するとともに、フリーデル氏塩などとして固定される塩素量などを調べ、塩化物浸透抵抗性が向上するメカニズムについて考察した。

本論文は、全 6 章の構成であり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章「序論」では、コンクリート構造物の耐塩害性をはじめとした耐久性が必要とされている背景を述べるとともに、コンクリートの耐塩害性を向上させるための既往技術とその問題点を整理し、本研究で取り扱う耐塩害用混和材の特長を示した。そのうえで、本研究の目的を示した。

第 2 章「既往の研究」では、各種混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性、その機構およびその他の諸性状に関する既往の研究を調査・整理した。既往の研究を整理することで本研究の目的としている、耐塩害用混和材を用いたコンクリートの塩化物浸透

抵抗性および諸性状の評価と、塩化物浸透抵抗性が向上する機構を解明するための参考とした。

第3章「耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状」では、耐塩害用混和材をプレキャストコンクリート製品へ適用することを想定し、当混和材をセメントの一部に置換したコンクリートを蒸気養生した場合の塩化物浸透抵抗性、その他の耐久性および強度発現性を実験により評価した。塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、汎用的に使用されている他の混和材を置換した場合よりも拡散係数は小さくなった。また、初期強度発現性や、その他の耐久性にも優れることがわかった。

第4章「耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状」では、耐塩害用混和材を現場打ちコンクリートで活用することを想定し、標準養生したコンクリートを対象として、耐塩害用混和材を使用した配合について、塩化物浸透抵抗性、その他の耐久性および強度発現性を実験により評価した。塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、汎用的に使用されている他の混和材を置換した場合よりも拡散係数は小さくなった。また、初期強度発現性や、その他の耐久性にも優れることがわかった。以上から標準養生した場合も蒸気養生した場合と同様に、耐塩害用混和材の使用が諸性状の向上に寄与することがわかった。

第5章「耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐塩害性向上のメカニズム」では、耐塩害用混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性向上の機構について、実験的に調べた。

塩化物浸透抵抗性向上の機構として、硬化体の緻密化による物理的作用および塩化物イオンの固定化作用に着目した。物理的作用については細孔径分布を測定し、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が減少し、 $0.01\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙が増加するなど、緻密化することがわかった。固定化作用については、セメントペーストによる塩水浸せき試験により、耐塩害用混和材の置換率が大きいほど、フリーデル氏塩等として固定される塩化物イオン量が増加することがわかった。これらから、塩化物浸透抵抗性が向上しているものと考えられる。

第6章「結論」では、本研究で得られた結果をまとめるとともに、今後の課題や展望を整理した。

第 1 章

序 論

第1章 序論

1.1. 研究背景

2011年に発生した東日本大震災の復旧および津波対策のために防潮堤など港湾構造物の工事が太平洋沿岸を中心に進められている。これらの海岸付近の鉄筋コンクリート構造物には、特に塩害対策が求められる[岩城, 2015]。

また、高度経済成長期以降に集中的に整備された道路橋、河川、港湾などの構造物は、表 1-1 に示すとおり、今後 20 年で建設後 50 年以上経過する施設の割合が著しく高くなると予想されている [国土交通省, 2015]。例えば、港湾岸壁は、その割合が平成 25 年の約 8%から、10 年後には約 32%、20 年後には約 58%と急増する。国土交通省の試算によると表 1-2 のとおり、更新費および維持管理費は、2013 年度が約 3.6 兆円に対し、20 年後の 2033 年には 4.6~5.5 兆円程度になると推定されている。このため、ライフサイクルコストの低減のために、コンクリート構造物の高耐久化ニーズは高まるものと考えられる。

塩害に関する既往の基準の一例を表 1-3 に示す。土木学会コンクリート標準示方書設計編[土木学会, 2012]の「耐久性に関する照査」では、鋼材腐食に対する照査をすることが示されており、鋼材位置における塩化物イオン濃度が、設計耐用期間中に鋼材腐食発生限界濃度に達しないことが記されている。また、土木学会コンクリート標準示方書施工編[土木学会, 2012]の「海洋コンクリート」には、供用期間中にコンクリート自体の劣化や鋼材の腐食等によって、その機能が損なわれないようにしなければならないことが示されており、かぶりを大きくすることが記載されている。重要構造物では、エポキシ樹脂塗装鉄筋の利用、コンクリート表面被覆等、より積極的な防食対策を施すことが求められる場合があることが示されている。コンクリートに使用する材料としては、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェーム等の混和材、あるいはこれらをプレミックスしたセメントの使用が示されている。設計供用期間に応じて、これらを単独または組み合わせて使用する必要がある。

上述のような従来技術は、これまでに膨大な施工実績があり、耐塩害性やその他の耐久性の向上に効果が認められている一方で、表 1-4 に示すような短所がある。例えば、かぶり厚の増加は、構造物の自重の増加につながる。プレキャストコンクリート製品の場合は型枠の改造や追加が必要となり、これらの準備に時間を要する。表面被覆は、塗装の工程が増えることおよび施工が天候に左右されることなどの問題がある。エポキシ樹脂塗装鉄筋については、組立ての際にエポキシ塗装の剥離に細心の注意を払う必要がある。コンクリート材料としては、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・シリカフェーム、あるいはこ

れらをプレミックスしたセメントなどが用いられてきた。耐塩害性やその他の耐久性の向上を目的としてこのような材料を取扱う場合、使用量が比較的多くなり、サイロなどの設備が必要となる。また、初期強度が低くなり、プレキャストコンクリート製品工場で使用する場合は、脱型に必要な強度を得るのに時間を要し、型枠回転率が低下し、生産効率を損ねるなどの問題がある。現場打ちコンクリートでは、所要の強度を得るための養生期間が長くなるなどの問題がある。表 1-5 にコンクリート用混和材の比較を示す。

表 1-1 建設後 50 年以上経過する社会資本の割合[国土交通省, 2015]

	H25年3月	H35年3月	H45年3月
道路橋[約 40 万橋 ^{注1)} (橋長 2m 以上の橋約 70 万のうち)]	約 18%	約 43%	約 67%
トンネル [約 1 万本 ^{注2)}	約 20%	約 34%	約 50%
河川管理施設(水門等) [約 1 万施設 ^{注3)}	約 25%	約 43%	約 64%
下水道管きよ [総延長: 約 45 万 km ^{注4)}	約 2%	約 9%	約 24%
港湾岸壁 [約 5 千施設 ^{注5)} (水深-4.5m 以深)]	約 8%	約 32%	約 58%
<p>高度成長期以降に整備された道路橋、トンネル、河川、下水道、港湾等について、今後 20 年で建設後 50 年以上経過する施設の割合が加速度的に高くなる。</p> <p>※ 施設の老朽化の状況は、建設年度で一律に決まるのではなく、立地環境や維持管理の状況等によって異なるが、ここでは便宜的に建設後 50 年で整理。</p> <p>注 1)建設年度不明橋梁の約 30 万橋については、割合の算出にあたり除いている。</p> <p>注 2)建設年度不明トンネルの約 250 本については、割合の算出にあたり除いている。</p> <p>注 3)国管理の施設のみ。建設年度が不明な約 1,000 施設を含む。(50 年以内に整備された施設については概ね記録が存在していることから、建設年度が不明な施設は約 50 年以上経過した施設として整理している。)</p> <p>注 4)建設年度が不明な約 1 万 5 千 km を含む。(30 年以内に布設された管きよについては概ね記録が存在していることから、建設年度が不明な施設は約 30 年以上経過した施設として整理し、記録が確認できる経過年数毎の整備延長割合により不明な施設の整備延長を按分し、計上している。)</p> <p>注 5)建設年度不明岸壁の約 100 施設については、割合の算出にあたり除いている。</p>			

表 1-2 将来の維持管理・更新費の推計結果[国土交通省, 2015]

年度	推計結果
2013	約 3.6 兆円
2023	約 4.3～5.1 兆円
2033	約 4.6～5.5 兆円

社会資本整備審議会・交通政策審議会技術分科会技術部会「社会資本メンテナンス戦略小委員会」での審議を踏まえ、国土交通省において試算した結果。

※1)国土交通省所管の社会資本 10 分野（道路、治水、下水道、港湾、公営住宅、公園、海岸、空港、航路標識、官庁施設）の、国、地方公共団体、地方道路公社、(独)水資源機構が管理者のものを対象に、建設年度毎の施設数を調査し、過去の維持管理、更新実績等を踏まえて推計。

※2)今後の新設、除却量は推定が困難であるため考慮していない。

※3)施設更新時の機能向上については、同等の機能で更新（但し、現行の耐震基準等への対応は含む。）するものとしている。

※4)用地費、補償費、災害復旧費は含まない。

※5)個々の社会資本で施設の立地条件の違いによる損傷程度の差異や維持管理・更新工事での制約条件が異なる等の理由により、維持管理・更新単価や更新時期に幅があるため、推計額は幅を持った値としている。

表 1-3 塩害に関する既往の基準の一例

基準	項目	概要
土木学会 コンクリート 標準示方書	耐久性に関する照査 (塩害に対する照査) [土木学会, 2012]	<ul style="list-style-type: none"> ・ 設計耐用期間における塩化物イオン侵入に伴う鋼材腐食に対する照査を行う。 ・ 上述の照査に合格することが困難な場合には、防錆処理を施した補強材（エポキシ樹脂塗装鉄筋等）の使用，表面被覆，電気化学的手法等を用いることを原則とする。
	海洋コンクリート [土木学会, 2012]	<ul style="list-style-type: none"> ・ コンクリート自体の劣化や鋼材腐食によって，その機能が損なわれないようにしなければならない。 ・ かぶりを大きくする。重要構造物では，エポキシ樹脂塗装鉄筋，表面被覆，電気防食等を用いることが求められる場合もある。材料としては，高炉スラグ微粉末，フライアッシュ，シリカフェーム等の混和材や混合セメントを使用する。
日本道路協会 道路橋示方書 [日本道路協会, 2002]	塩害に対する検討	<ul style="list-style-type: none"> ・ 塩害により所要の耐久性が損なわれないようにする。 ・ 塩害の影響度合いに応じて対策区分を設け，かぶりの最小値，塗装鉄筋の使用について規定している。（ただし，これらは，設計上の目標期間を 100 年として定めたもの）

表 1-4 既往の塩害対策技術と当技術（耐塩害用混和材）の比較

技術の分類		効果	長所・短所
既往 技術	かぶり増厚	鋼材への塩化物イオンの供給量を低減	<ul style="list-style-type: none"> ・ 構造物の自重が増加する。 ・ プレキャストコンクリート製品の場合，型枠の改造，追加などが必要となる。また，これらの型枠準備に時間を要する。
	表面被覆		<ul style="list-style-type: none"> ・ 表面被覆の工程が増加する。 ・ 天候に左右される（表面が乾燥している必要がある）。
	エポキシ樹脂塗装鉄筋	鋼材の防錆	<ul style="list-style-type: none"> ・ 鉄筋にエポキシ樹脂の塗装が必要であり，準備に時間を要する。 ・ 鉄筋の組立てに手間がかかる。（鉄筋の組立ての際に，エポキシ樹脂塗装の剥がれに細心の注意が必要となる。組立てに溶接が適用できない。）
	コンクリート用混和材（高炉スラグ微粉末，フライアッシュなど）	鋼材への塩化物イオンの供給量を低減	<ul style="list-style-type: none"> ・ 混和材であり，セメントと同様にミキサで練り混ぜる。 ・ 耐久性の向上を目的として使用する場合，所要量が比較的多くなり，サイロなどの設備が必要となる。なお，これらをプレミックスしたセメントの場合も同様に，サイロなどの設備が必要となる。
当技術	コンクリート用混和材（耐塩害用混和材）	鋼材への塩化物イオンの供給量を低減	<ul style="list-style-type: none"> ・ 混和材であり，セメントと同様にミキサで練り混ぜる。 ・ 所要量がコンクリート 1m³あたり，20kg または 40kg と比較的少ないため，ミキサへ直接投入することが可能であり，サイロなどの追加の設備も不要である。

表 1-5 既往の混和材と当混和材（耐塩害用混和材）の比較

材料名	比表面積	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	効果	塩化物浸透抵抗性(上段) 強度(下段)
フライアッシュ	2500~5000cm ² /g (ブレーン)	50~60	25~30	<ul style="list-style-type: none"> ・ポゾラン反応(緻密化) ・フリーデル氏塩(CIイオン固定化) ・C-S-H, C-A-H 生成(CIイオン吸着) 	<ul style="list-style-type: none"> ・塩化物浸透抵抗性高い. (置換率大: 15~45%程度) ・強度は初期低く長期高い.
高炉スラグ微粉末	4000~8000cm ² /g (ブレーン)	30~36	12~16	<ul style="list-style-type: none"> ・潜在水硬性(緻密化) ・フリーデル氏塩(CIイオン固定化) ・C-S-H, C-A-H 生成(CIイオン吸着) 	<ul style="list-style-type: none"> ・塩化物浸透抵抗性高い. (置換率大: 30~70%程度) ・強度は初期低く長期高い.
シリカフェーム	15万~20万 cm ² /g (BET)	85~	—	<ul style="list-style-type: none"> ・ポゾラン反応性高い(緻密化) ・マイクロファイラー効果(緻密化) ・C-S-H 生成(CIイオン吸着) 	<ul style="list-style-type: none"> ・塩化物浸透抵抗性高い. (置換率やや大: 10~20%程度) ・強度は7日で無置換と同等, 28日以降は無置換より高い.
当技術 (耐塩害用 混和材)	13.3万 cm ² /g (BET)	71.2	23.3	<ul style="list-style-type: none"> ・ポゾラン反応性高い(緻密化) ・マイクロファイラー効果(緻密化) ・フリーデル氏塩(CIイオン固定化) ・C-S-H, C-A-H 生成(CIイオン吸着) 	<ul style="list-style-type: none"> ・塩化物浸透抵抗性高い. (置換率小: 5~10%) ・強度は初期長期ともに高い.

1.2. 研究目的

1.1.で述べたとおり、これまで耐塩害性やその他の耐久性の向上を目的として用いられてきた高炉スラグ微粉末、フライアッシュおよびシリカフェームなどの混和材料は、所要量が多い場合、サイロ・貯蔵瓶・計量瓶などの設備が必要となったり、初期強度が低くなったりするなどの問題があった。そこで、ミキサへ直接人力で投入できる程度に少量の使用量（コンクリート 1m³あたりのセメント質量置換で 20~40kg）で耐塩害性、その他の耐久性、および強度発現性に優れる混和材（耐塩害用混和材）を開発した。表 1-4 および表 1-5 に、当技術の概要を示す。表 1-6 に耐塩害用混和材の品質を示す。この混和材は、SiO₂、Al₂O₃をともに多く含む、BET 比表面積が 13 万~14 万 cm²/g の鉱物質微粉末である。このため、マイクロファイラー効果に加えて材齢初期からエトリンサイト生成やポゾラン反応による緻密化により、初期強度発現性、塩化物浸透抵抗性、その他の諸性状の向上が図れる可能性がある。図 1-1 に開発した混和材の写真を示す。

本研究では、本混和材のセメントとの置換量を変えたコンクリートの塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の諸性状を実験的に評価してとりまとめた。さらに、細孔構造を調べ、硬化体の緻密さを評価するとともに、フリーデル氏塩などとして固定される塩素量などを調べ、塩化物浸透抵抗性が向上するメカニズムについて検証した。なお、対象とするコンクリートは、プレキャストコンクリート製品および現場打ちとした。プレキャストコンクリート製品については、養生を蒸気養生とし、水結合材比の範囲は汎用的に使用さ

れる 0.30～0.50 とした。現場打ちコンクリートについては，養生を標準養生とし，水結合材比の範囲はレディーミクストコンクリートで汎用的に使用される 0.45～0.55 とした。



図 1-1 開発した耐塩害用混和材

表 1-6 耐塩害用混和材の品質

試験項目	試験の対象	品質試験結果 (例)	試験方法
BET 比表面積 (cm^2/g)	混和材	13.3 万	BET 法による
密度 (g/cm^3)		2.36	JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」
SiO ₂		71.2	JIS R 5202 「セメントの科学分析方法」
Al ₂ O ₃		23.3	
Na ₂ O		0.2	
K ₂ O		0.3	
その他		4.9	
活性度指数 (材齢 28 日) ¹⁾ (%)	モルタル	106	JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」を参考

1)試験条件：練混ぜ温度 20±2℃，湿度 65±5%．湿気箱内温度 20±1℃，湿度 90%以上．

モルタルの配合：水 225g，普通ポルトランドセメント 405g，耐塩害用混和材 45g，
細骨材 1350g．

1.3. 本論文の構成

本論文は、計 6 章で構成されている。本論文の構成フローを図 1-2 に示すとともに、各章の概要を以下に示す。

第 1 章 序論

東日本大震災の復旧、今後の更新費・維持管理費の増加など、コンクリート構造物の耐塩害性をはじめとした耐久性が必要とされている背景を述べた。次に、コンクリートの耐塩害性を向上させるための従来技術とその問題点を整理し、本研究で取り扱う耐塩害用混和材の特長を示した。また、本研究の目的を示すとともに、論文の構成について記述した。

第 2 章 既往の研究

各種混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性とその機構、およびその他の諸性状に関する既往の研究を調査・整理した。既往の研究を整理することで本研究の目的とする「耐塩害用混和材を用いたコンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状の評価」と、「塩化物浸透抵抗性が向上するメカニズムの解明」のための参考とした。

第 3 章 耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状

耐塩害用混和材をプレキャストコンクリート製品へ適用することを想定し、蒸気養生したコンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状について調べ、考察を加えた。

第 4 章 耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリートの耐塩害性および諸性状

耐塩害用混和材を現場打ちコンクリートへ適用することを想定し、標準養生したコンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状について調べ、考察を加えた。

第 5 章 耐塩害用混和材の耐塩害性向上のメカニズム

耐塩害用混和材を用いたコンクリートについて、塩化物浸透抵抗性が向上する機構を解明するため、細孔構造および水和生成物を調べ、考察を加えた。

第 6 章 結論

本研究で得られた知見をまとめ、今後の課題および展望についても言及した。

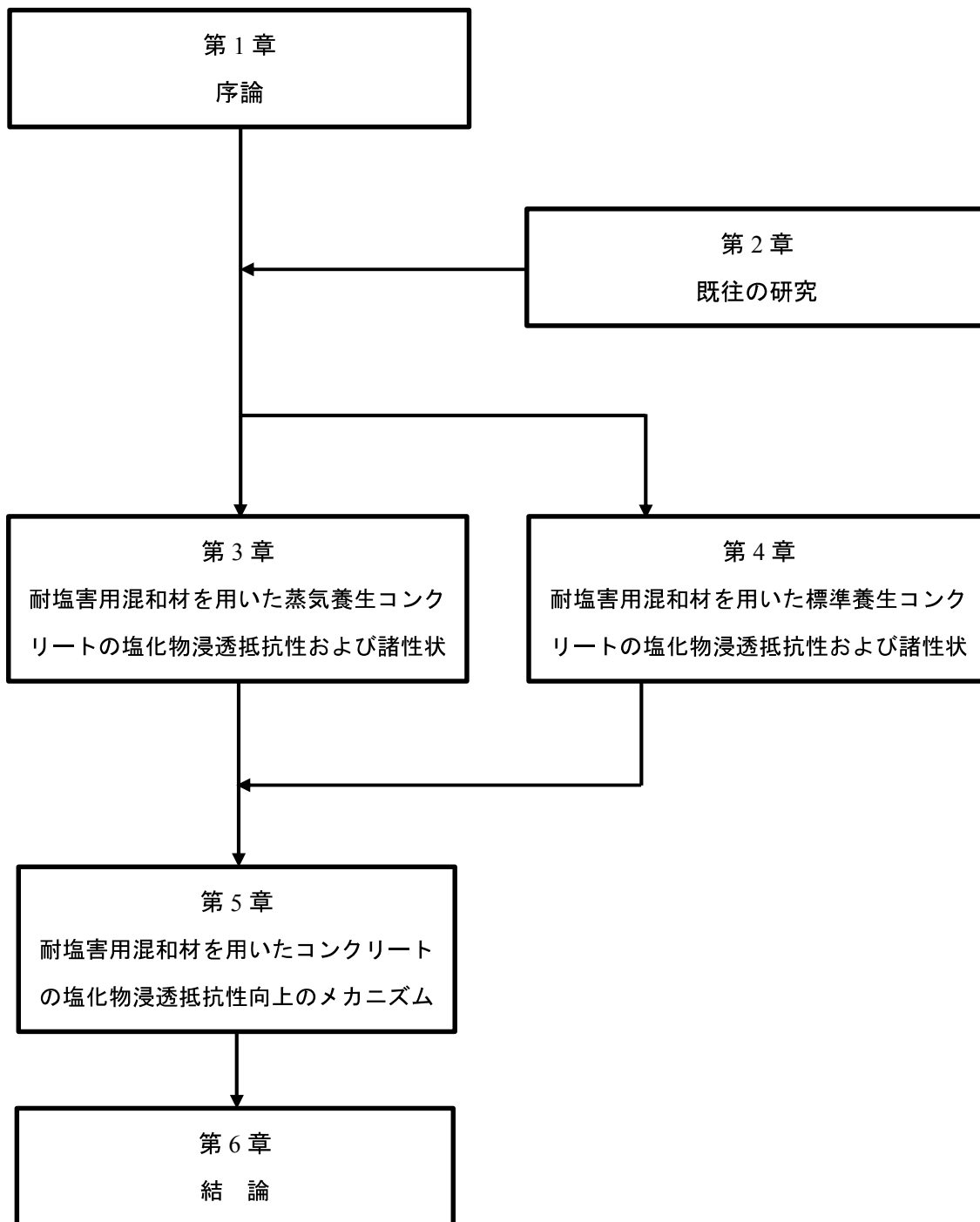


図 1-2 本論文の構成フロー

第 1 章の参考文献

岩城一郎：コンクリート構造物の長寿命化を目指して，第 305 回コンクリートセミナー，セメント協会，pp.29-37，2015.

国土交通省：国土交通白書，2015.

土木学会：コンクリート標準示方書 [設計編]，pp.144-157，2012.

土木学会：コンクリート標準示方書 [施工編]，pp.267-270，2012.

日本道路協会：道路橋示方書・同解説，pp.171-175，2002.

第2章

既往の研究

第2章 既往の研究

性能照査型の設計手法が取り入れられ、構造物の要求性能に応じて、幅広い材料の選定が可能となっている。既往のコンクリートの塩化物浸透抵抗性の向上、鋼材の腐食を抑制する技術としては、コンクリート標準示方書[土木学会，2012]などに、かぶり厚の増加，エポキシ樹脂塗装鉄筋やステンレス鉄筋の使用，コンクリート表面の被覆，電気防食などが示され，実用されている。コンクリートに使用する材料としては，高炉スラグ微粉末，フライアッシュ，シリカフェーム等の混和材，あるいはこれらをプレミックスしたセメントなどが塩害対策として用いられてきた。

ここでは，コンクリートの塩化物浸透抵抗性の機構について従来の知見を述べ，さらに各種混和材について，塩化物浸透抵抗性，その他の耐久性，強度発現性およびフレッシュ性状などについて調査し，その効果と問題点を整理した。既往の研究を整理することで，本研究の目的としている，耐塩害用混和材を用いたコンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状の評価と，塩化物浸透抵抗性が向上する機構を解明するための参考とした。

2.1. 塩化物浸透抵抗性の機構

コンクリートの塩化物浸透抵抗性には，セメント硬化体の緻密さおよびセメント硬化体内部に存在する塩素の移動が影響する。さらにセメント硬化体の緻密さについては，水結合材比や，ポゾラン反応性などが影響することが知られている。ポゾラン反応は，セメントの水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と SiO_2 との反応により C-S-H を生成し，硬化体を緻密化して塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性を向上させるものである[笠井ら，2007]。

セメント硬化体内部に存在する塩素については，一般に塩化物イオンと固定化塩素に分類される[丸屋ら，1998]。塩化物イオンは，細孔溶液中に溶存して，濃度勾配や移流環境により容易に移動可能な形態として存在する。一方，固定化塩素は，通常の濃度勾配や移流環境では移動せず，セメント水和物中に取り込まれるものおよび細孔壁面に電氣的に吸着するものに分類される[石田ら，2007]。これらのうち鉄筋腐食に影響するのは主に細孔溶液中の塩化物イオンである。塩分が侵入しても高い固定化能力を有する材料であれば，塩化物イオン量が相対的に小さく抑えられ，鉄筋腐食への抵抗性が高まると考えられる。

セメント水和物中に取り込まれ固定化される塩素には，フリーデル氏塩 ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) などがある。また，C-S-H あるいは C-A-H などの表面には，塩素が電氣的に吸着して固定される[小瀧ら，1998]。

丸屋ら[1998]によるセメント硬化体中の塩素の分類の模式図を図 2-1 に示す。

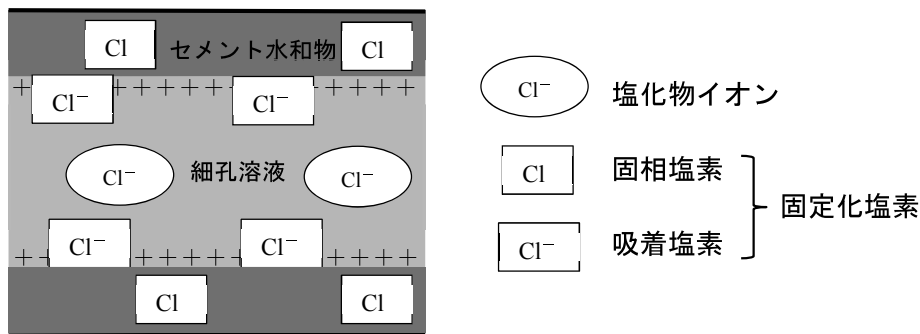


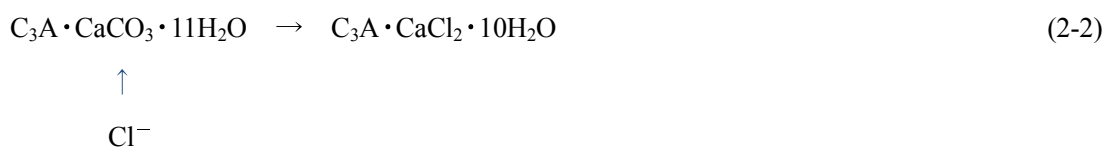
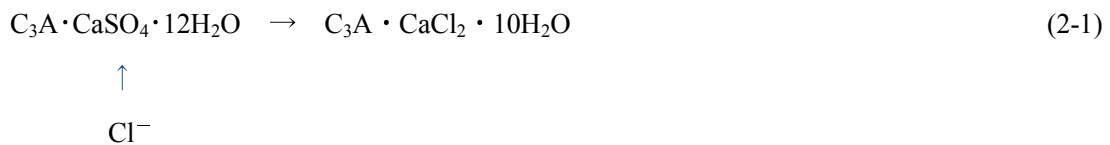
図 2-1 セメント硬化体中の塩素の分類の模式図[丸屋ら, 1998]

ポゾラン反応性を有する SiO_2 を含有する材料には、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェーム、メタカオリンなどがある。また、これらには、緻密化による塩化物浸透抵抗性のみでなく、生成された C-S-H 表面に塩素を吸着させる効果もある。

フリーデル氏塩 ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) は、式(2-1)・式(2-2)のとおり、モノサルフェート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 中の SO_4^{2-} 、あるいは、モノカーボネート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) 中の CO_3^{2-} が Cl^- に置き換わることにより塩素を結晶中に固定する。すなわちモノサルフェート、モノカーボネートなどの水和物を生成させる必要がある。これらの生成は、 Al_2O_3 含有量などに依存する。 Al_2O_3 を多く含む材料は、高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどがある。

塩化物浸透抵抗性を向上するには、緻密化でき、かつ、塩化物を固定化できる材料がより効果があると考えられる。

各混和材の耐塩害性へ及ぼす影響については、以下の 2.2.~2.7.に示した。



2.2. 各種混和材

2.2.1. フライアッシュ

(1)概要

フライアッシュは、石炭火力発電所で微粉炭を燃焼する際、熔融した灰分が冷却されて球状となったものを電気集塵器で捕集した副産物である。

フライアッシュの形状は表面が滑らかな球状であり、粒径の範囲は 1~100 μm 、平均粒径は 20 μm 程度である。ブレン比表面積は 2500~5000 cm^2/g 、密度は 2.2~2.4 g/cm^3 程度である[日本コンクリート工学会, 2015]。フライアッシュの主な化学成分とその範囲は、 SiO_2 が 50~60%、 Al_2O_3 が 25~30%、 Fe_2O_3 が 4~8%のものがフライアッシュ全体の 80% を占める[セメント協会, 2004]。その他、 CaO が少量含まれる。フライアッシュは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とのポズラン反応で C-S-H を生成し、硬化体を緻密化して耐久性を向上させる。

フライアッシュのポズラン反応は、セメント由来のアルカリ (Na^+ , K^+ , OH^-) に対する粒子表層部の非晶質相 (可溶性 Si) の反応量に支配される。アルカリ成分 (OH^-) は、非晶質な Si 相のシロキサン結合 (Si-O-Si) を切断し、水分子を取り込んだ形態となるシラノール基 ($\text{Si-OH}\cdot\cdot\text{HO-Si}$) に変化させ、短分子である $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ とさせる。そして、シラノール基が周囲の Ca^{2+} を吸着し、短分子の $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 間を連結し、高分子である Ca-Si 系化合物を形成するとされている[例えば Urhan, 1987]。

フライアッシュの品質は、微粉炭の品質、燃焼条件、捕集方法によって大きく変化するため、JIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」に品質が規定されている。また、JIS R 5213「フライアッシュセメント」では、フライアッシュの分量は、5~30%に規定されている。なお、フライアッシュには未燃炭素が含まれ、コンクリートに使用する AE 剤を吸着することにより、コンクリートの空気量およびフレッシュ性状の管理を難しくしている。

(2)フライアッシュを使用したコンクリートの物性

①塩化物浸透抵抗性

塩化物浸透抵抗性は、フライアッシュを用いた場合、無置換の場合よりも高くなる。これは、ポズラン反応により C-S-H を生成し、細孔がより小さいほうへ移行して緻密化することが一因と考えられている。

和田ら[1998]は、フライアッシュのセメント置換率 15~45%の範囲において、水結合材比が小さいほど塩化物浸透抵抗性は高くなることを報告している。

石田ら[2007]は、フライアッシュの置換率が 40%の場合、固相塩素が増加し、フライアッシュ中の Al_2O_3 がフリーデル氏塩の生成に大きく寄与していることを報告している。一

方、吸着塩素は、置換率 40%の場合、それ以下に比べて大幅に減少することを示している。これは、フライアッシュの混入によって空隙構造が緻密化し比表面積は増加するものの、C-S-H の組成、特に C/S 比が大きく減少することによって吸着能力が低下するためと考えられている。

②フレッシュ性状

フライアッシュは球状の微粒子で、コンクリート中でボールベアリングのような働きをするため、ワービリティが改善され、所要のコンシステンシーを得るための単位水量を少なくできる。しかしながら、未燃炭素が含まれるため、AE 剤が吸着され、連行空気量が著しく減少し、一般に AE 剤の使用量が増加する。このため、フライアッシュ専用の AE 剤が使用されることが多い。また、最近では未燃炭素を除去した CfFA が実用化されている。

③圧縮強度

フライアッシュを使用したコンクリートの初期強度発現性は、使用しない場合よりも遅れる傾向にあるが、長期では無置換の場合と同等以上になる[例えば平野ら、1994]。

④体積変化

浮田ら[1988]は、フライアッシュを用いたコンクリートの乾燥収縮率は、フライアッシュの置換率が大きいほど小さくなる傾向にあることを報告している。これは、フライアッシュの使用により同一スランプを得るための単位水量が小さくなるためである。

吉田ら[1994]は、自己収縮率は、フライアッシュを用いた場合には、無置換の場合よりも小さくなる傾向にあることを報告している。

⑤中性化

中性化に関しては、ポルトランドセメントにフライアッシュを置換して使用する場合、ポゾラン反応の進行により細孔径分布が小さい側に移行するため、中性化に対して有利な面もある。しかしながら、一般には、 Ca(OH)_2 の生成量が減少すること、およびポゾラン反応により Ca(OH)_2 が消費されることにより、中性化の進行が早くなる傾向にある[土木学会、1988]。

⑥アルカリシリカ反応

フライアッシュには、アルカリシリカ反応による膨張を抑制する効果がある。これは、ポズラン反応によるコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の低減に伴う細孔溶液中の OH^- イオンの低減、比表面積の大きい C-S-H の生成とそれによるアルカリイオンの吸着、硬化セメントペースト組織の緻密化による水の移動速度および Na^+ や K^+ の拡散速度の低下、などが考えられている[セメント協会, 2004].

フライアッシュは、上述のとおり塩化物浸透抵抗性の向上に効果があり、コンクリート標準示方書[土木学会, 2012]の海洋コンクリートには、塩害対策の一つとしてフライアッシュの使用が記載されている。フライアッシュは、置換率が少ないとその効果が十分に得られない。このため、フライアッシュセメント B 種を使用する場合、あるいは、混和材として使用する場合のいずれもサイロなどの設備が必要となる。また、初期強度発現性が低く、養生期間を長くする必要がある。

2.2.2. 高炉スラグ微粉末

(1)概要

高炉スラグ微粉末は、製鉄所の高炉で銑鉄を製造する際に副生されるものであり、熔融状態の高炉スラグに水や空気を高速で大量に吹き込んで急冷粒状体とし、これを乾燥・粉碎したものである。急冷によって、スラグは結晶化することなく非晶質で化学反応を起こしやすい状態となる[日本コンクリート工学会, 2015].

高炉スラグの反応は、高炉スラグ中の SiO_2 や Al_2O_3 の鎖状結合がセメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のアルカリの刺激により切断され、固溶されていた CaO 、 Al_2O_3 、 MgO などが溶出し、C-S-H、C-A-H を生成して硬化するものである（潜在水硬性）。我が国の高炉スラグ微粉末の化学成分の範囲は、 CaO が 38～45%、 SiO_2 が 30～36%、 Al_2O_3 が 12～16%、 MgO が 3～9%で、塩基度は 1.7～2.1 の範囲にある（式(2-3)）[前田ら, 1972]. 塩基度が大きいほど、高炉水砕スラグの反応性は大きい[笠井ら, 2007].

$$\text{塩基度 } b = (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 \quad (2-3)$$

高炉スラグ微粉末の密度は $2.86 \sim 2.94 \text{g/cm}^3$ 、平均 2.90g/cm^3 程度である。平均粒径は、比表面積 $4000 \text{cm}^2/\text{g}$ のもので $10 \mu\text{m}$ 程度である[依田, 1996]. 高炉スラグ微粉末のセメントとの置換率は 30～70%の範囲が一般に用いられている。なお、JIS R 5211「高炉セメント」

では、高炉スラグの分量は、5～70%に規定されている。また、石膏を増量してエトリングaitを生成させ、強度改善することはよく知られている。そのほか、強度発現性を向上させるには、粉末度を大きくする方法があり、JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」では、比表面積の大きさを指標として3グレード(4000, 6000, 8000)が設定されている。

(2)高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの物性

①塩化物浸透抵抗性

塩化物浸透抵抗性は、高炉スラグ微粉末を用いた場合、無置換の場合よりも高くなる。上述のとおりセメント水和物の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と高炉スラグ微粉末に含まれる SiO_2 によりC-S-Hを生成してセメント硬化体を緻密化させる。また、高炉スラグ微粉末には Al_2O_3 が12～16%と多く含まれ、塩化物イオンは固定化塩素(主にフリーデル氏塩)としてセメント水和物中に取り込まれる。このため、鋼材腐食に対して高い抵抗力を持つと考えられる。フリーデル氏塩として固定される塩素は、結合材中の Al_2O_3 含有量や生成されるモノサルフェートの量に依存すると言われている[例えば Glass *et al.*, 1997]。

石田ら[2007]は、固定化塩素量は、高炉スラグ微粉末の置換率が40%までは多くなり、60%以上では少なくなることを報告している。この原因として、置換率の増大に伴う細孔溶液の組成の変化、C-A-Hの変化などが考えられるとしている。一方、吸着塩素については、置換率が60%以上の場合は、顕著に増加することを示している。これは、高炉スラグ微粉末の使用により細孔が小径・緻密化し、C-S-Hなどの表面に吸着可能な面積が増大したことが推察されるとしている。

長瀧ら[1987]は、高炉スラグ微粉末を0～70%セメントに置換したコンクリートの10%NaCl溶液による浸せき試験を実施し、置換率が大きくなるほど塩化物イオン浸透深さは小さくなることを報告している。

②フレッシュ性状

鷹野ら[1987]は、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの流動性は、置換率を大きくするほど、同じ流動性を得るのに必要な単位水量や化学混和剤を低減できる傾向にあることを報告している。ただし、比表面積の大きいものを用いた場合は、粘性が高くなりこの傾向は明確ではなくなることも示している。

③圧縮強度

コンクリートの初期強度発現性は、高炉スラグ微粉末を用いた場合、無置換の場合より

も遅れる傾向にあるが、材齢 28 日以降は無置換の場合よりも大きくなる傾向にある[例えば遠藤ら, 1989]。また、比表面積の大きい高炉スラグ微粉末 6000 および 8000 を用いた場合は、初期強度は改善される[田沢ら, 1987]。

④体積変化

米倉ら[1987]は、高炉スラグ微粉末の置換率 35～55%のコンクリートの乾燥収縮試験を実施し、高炉スラグ微粉末の使用の有無に関わらず同等であることを報告している。

檀ら[2005]は、高炉スラグ微粉末の置換率を変えてセメントペーストの自己収縮を測定し、粉末度の大きい高炉スラグ微粉末を用いた場合には、無置換の場合よりも自己収縮が大きくなる傾向にあることを報告している。

⑤中性化

中性化に関しては、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、無置換の場合よりも大きくなる傾向にある。これは、高炉スラグ微粉末をセメントに置換して使用するために、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少なくなることと、高炉スラグとの反応で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されることなどによる[例えば長瀧ら, 1987]。

⑥アルカリシリカ反応

小林ら[1987]は、アルカリシリカ反応性骨材を使用し、高炉スラグ微粉末のポルトランドセメントに対する置換率を 0～65%として、アルカリ量を調整したモルタルについて膨張量を測定した結果、高炉スラグ微粉末の置換率が大きいほど膨張量が小さいことを報告している。我が国のアルカリシリカ反応の抑制対策の一つに高炉スラグ微粉末(置換率 40%以上)の使用が挙げられている。

高炉スラグ微粉末は、上述のとおり塩化物浸透抵抗性の向上に効果があり、コンクリート標準示方書[土木学会, 2012]の海洋コンクリートには、塩害対策の一つとして高炉スラグ微粉末の使用が記載されている。高炉スラグ微粉末は、置換率が少ないとその効果が十分に得られない。このため、高炉セメント B 種を使用する場合、あるいは、混和材として使用する場合のいずれもサイロなどの設備が必要となる。また、初期強度発現性が低く、養生期間を長くする必要がある。

2.2.3. シリカフューム

(1)概要

シリカフュームは、フェロシリコンや金属シリコンを製造する際、原料としての珪石・石英・鉄原料、還元剤としての石炭を電気炉で2000℃近くまで熱したとき、中間生成物であるSiO蒸気が排気ダクトの中で酸化され、SiO₂として集塵機で回収された副産物である。

シリカフュームは、大部分が非晶質のSiO₂からなり、微量成分としてFe₂O₃、Al₂O₃、MgO等を含む。形状は、完全な球形で、粒径1μm以下、平均粒径0.1~0.2μm程度である。BET比表面積は15~25m²/g、密度は2.2g/cm³程度である[笠井ら、2007]。JIS A 6207「コンクリート用シリカフューム」には、SiO₂量85%以上、BET比表面積15万cm²/g以上などが規定されている。

上述のとおりシリカフュームは比表面積が非常に大きく、また、大部分が非晶質のSiO₂からなるため、ポゾラン反応性が高く、Ca(OH)₂と反応して緻密なC-S-Hを生成する。ポルトランドセメントのC₃SおよびC₂Sの水和により生成するC-S-HのCaO/SiO₂比は1.7程度、高炉スラグやフライアッシュのポゾラン反応により生成するC-S-HのCaO/SiO₂比は1.5程度であるのに対し、シリカフュームのポゾラン反応により生成するC-S-HのCaO/SiO₂比は1.3程度である。CaO/SiO₂比が低いほど、緻密となり、強度に対して大きく寄与すると考えられている[セメント協会、2004]。

また、シリカフュームはマイクロファイラー効果によりセメント粒子間を充填し、微細な空隙を減少させる。さらに、遷移帯の改質により骨材との付着が良好になると考えられている。一般に骨材界面のセメントペースト部分には、強度面での弱点となるCa(OH)₂が偏析して比較的疎な組織の遷移帯を形成するが、シリカフュームを添加すると遷移帯のCa(OH)₂が減少する。これらの理由により、圧縮強度の増加、透水性・透気性の低下、塩化物イオン拡散係数の低下などに寄与する[笠井ら、2007]。

(2)シリカフュームを使用したコンクリートの物性

①塩化物浸透抵抗性

窪山ら[1985]は、飽和NaCl溶液にシリカフュームを置換したコンクリートを浸せきし、塩化物イオン浸透深さを測定し、置換率が大きくなるほど塩化物イオン浸透深さは小さくなるが、10%以上になるとその効果に大差がないことを報告している。

杉山ら[2004]は、空隙構造の屈曲度の増加が塩化物イオン拡散係数の低下に寄与すると報告している。また、菊地ら[2010]は、屈曲度を表す指標として、式(2-4)に示すような屈曲経路長を提案している。

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

ここに、 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。図2-2に屈曲経路長の概念図を示す。屈曲度が大きいほど、硬化体内部での物質移動速度は低下し、劣化因子の侵入の抑制に寄与する。屈曲度が大きくなる理由は、シリカフェームは SiO_2 を多量に含み、水和物の大部分を占めるC-S-HのC/S比が低下し、C-S-Hの比表面積が増加することが一因と考えられている。佐伯ら[2015]は、C-S-HのC/S比は、アルカリ量、 SiO_2 量、比表面積と相関があり、アルカリ量が少ないほど、 SiO_2 量が多いほど、比表面積が大きいほどC/S比が低下することを報告している。上述のとおり、シリカフェームはC-S-Hの比表面積が大きくなることからC-S-H表面へ吸着する塩素が増加する。

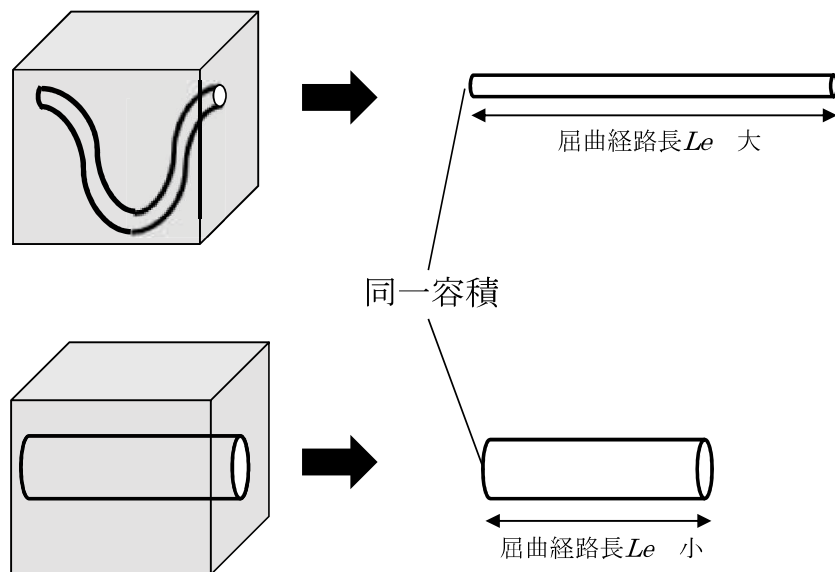


図 2-2 屈曲経路長の概念図

石田ら[2007]は、シリカフェームを使用すると固相塩素は小さくなることを報告している。これは、シリカフェームが Al_2O_3 をほとんど含有しないと同時に、ポゾラン反応により OH^- イオン濃度が低下し、生成されたフリーデル氏塩も分解されるためと説明している。

②フレッシュ性状

シリカフュームの使用の有無による同一スランプフローを得るためのコンクリートの単位水量を比較するとシリカフュームを置換したほうが単位水量が少なくなることが報告されている。これは、マイクロファイラー効果により、流動性に寄与しない空隙中の水量を減少させること、ボールベアリング効果によりセメント粒子のせん断抵抗を減らすことなどによると考えられる[土木学会, 1995].

③圧縮強度

Bache[1981]は、水結合材比が20%以下で、シリカフュームをセメントと10~20%置換した場合、圧縮強度が120~270N/mm²得られたことを報告している。シリカフュームの置換率が20%以上の場合、圧縮強度は頭打ちとなる。

高田ら[1990]は、シリカフューム置換率が15%以下の範囲で、置換率が增大するほど初期強度（材齢3日）が低くなる傾向にあり、材齢7日以降において無置換に比べて同等となることを報告している。

④体積変化

田澤ら[1992]は、シリカフュームをセメントに置換したコンクリートの自己収縮を測定し、水結合材比17~30%、シリカフューム置換率10%程度の場合、無置換に比べて自己収縮が極めて大きくなることを報告している。

⑤中性化

シリカフュームを混和するコンクリートは一般に水結合材比が低いことから、水結合材比が同じであれば、シリカフュームの置換の有無が中性化に及ぼす影響はほとんどない。ただし、単位水量が多い場合やシリカフューム置換率が30%程度以上の場合には中性化が早まることが報告されている[土木学会, 1995].

⑥アルカリシリカ反応

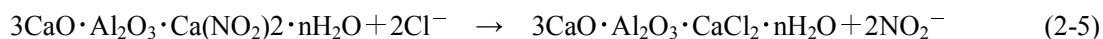
窪山ら[1988]は、Na₂O換算アルカリ量7kg/m³、アルカリシリカ反応性に富む安山岩を用いてシリカフュームをポルトランドセメントに5~20%置換した水結合材比55%のコンクリートで促進試験を実施し、膨張の抑制に効果が認められたことを報告している。一方、標準的な置換率である10%程度では、長期にわたる抑制効果は期待できないとの報告がある[日本コンクリート工学会, 2015].

シリカフェームは、上述のとおり、セメントに対する置換率が 10%程度で、塩化物浸透抵抗性の向上に効果がある。初期強度も材齢 7 日で無置換と比べて同等となることから、フライアッシュや高炉スラグ微粉末に比べて少量で、かつ初期強度を大きく損ねない材料と考えられる。しかしながら、生産効率が重視されるプレキャストコンクリート製品の場合、型枠回転率を向上させる必要があり、材齢 1 日程度のごく初期の圧縮強度発現性を損ねないことが必要とされる。

2.2.4. カルシウムアルミネート

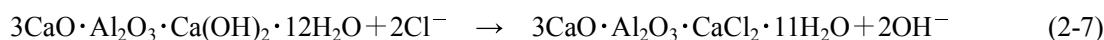
(1)概要

小瀧ら[1998]は、塩害対策として亜硝酸型 hidroカルマイトを使用する方法を報告している。亜硝酸型 hidroカルマイトは層状化合物で、式(2-5)によって層間に存在する亜硝酸イオンが塩化物イオンとイオン交換する。これにより、可溶性の塩化物イオンを固定化するとともに、防錆効果をもつ亜硝酸イオンを放出する。しかしながら、亜硝酸型 hidroカルマイトは水和物であるため粉末度が大きく、コンクリートに混和すると流動性に悪影響を及ぼす。



モノサルフェート型水和物は、塩化物イオンをはじめとする各種アニオンを $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (フリーデル氏塩) のような複塩として固定化することが知られている[例えば岸谷ら, 1986]。

田原ら[2010]は、ポルトランドセメント中にカルシウムアルミネート $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下, CA_2) を混和することにより、セメントから生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、式(2-6)で表される hidroカルマイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) が多量に生成し、それが式(2-7)のように塩化物イオンを固定化することを見出した。すなわち、 CA_2 を混和することにより生成する hidroカルマイトが塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化し、鋼材腐食の原因となる可溶性塩化物イオンを減少させる。



実用化されている CA_2 微粉末の化学成分は、 Al_2O_3 が 67%程度、 CaO が 23%程度、 Fe_2O_3

が 8%程度，少量成分として SiO_2 や MgO を含む．密度は 2.93g/cm^3 程度，ブレン比表面積は $3100\text{cm}^2/\text{g}$ 程度である．

(2)カルシウムアルミネートを使用したコンクリートの物性

①塩化物浸透抵抗性

福留ら[2012]は，干満帯に 1 年間暴露したコンクリートの見かけの塩化物イオン拡散係数は， CA_2 を普通ポルトランドセメントに 5%置換した場合は無置換の 70%程度に，9%置換した場合は無置換の 25%程度に低減することを報告している．

②フレッシュ性状

福留ら[2012]は， CA_2 をセメントに 5~9%置換したコンクリートの所要のスランプを得るための混和剤量は増加することを報告している．

③圧縮強度

福留ら[2012]は， CA_2 を普通ポルトランドセメントに 5~9%置換したコンクリートの圧縮強度は，材齢初期は普通ポルトランドセメント単味と同等か若干劣り，高炉セメント B 種相当，フライアッシュセメント B 種相当よりも高くなることを報告している．しかしながら，材齢 28 日以降では， CA_2 を普通ポルトランドセメントに置換した場合，無置換よりも低くなることを報告している．このことから， CA_2 の混和によりハイドロカルマイトが生成されるものの，セメントと同様に強度に寄与するものではないと考えられる．

カルシウムアルミネート (CA_2) は，上述のとおり，セメントに対する置換率が 10%程度で，塩化物浸透抵抗性の向上に効果がある．また，初期強度は普通ポルトランドセメント単味と同等か若干劣る程度ではあるが，材齢 28 日以降，無置換の場合よりも低くなり，セメントと同様に強度に寄与するものではない．

2.2.5. メタカオリン

(1)概要

メタカオリンは，粘土のカオリナイトを仮焼して非晶質化し，微粉碎した混和材であり，アメリカ，フランス，オーストラリアなど諸外国では利用されている[安ら，1006]．メタカオリンの SiO_2 含有量は 52~57%程度， Al_2O_3 含有量は 39~45%程度である[野村ら，2000]．密度は 2.6g/cm^3 程度，平均粒径は $1\mu\text{m}$ 程度，比表面積は $12000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度である．

メタカオリンは、水和初期には、 Ca(OH)_2 が Al_2O_3 と反応して、エトリングイト、モノサルフェート、C-A-H 相を生成する。中長期的には、 Ca(OH)_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 との反応で C-S-H、C-A-S-H（ストラトリングイト系水和物）を生成し、セメント硬化体が緻密化し、強度および耐久性を向上させる。また、乾燥収縮低減に効果があると考えられる[Caldarone *et al.*, 1994].

メタカオリンを 5~15% 使用すると空隙構造が緻密化し[Duan *et al.*, 2013]、初期の表面吸水率[Siddique, 2011]や物質透過性が低減することが報告されている[Guneyisi, 2012]。一方、Antoni *et al.*[2012]、Nicolas *et al.*[2014]および Ramezani pour *et al.*[2014]は、メタカオリンの置換率が 10% までは空隙は減少し、それ以上の置換率では空隙が増大することを示している。

Antoni *et al.*[2012]は、メタカオリンと高炉スラグ微粉末を併用した場合には、ヘミカーボネートが生成されることを報告している。鳥居ら[1990]は、ヘミカーボネートなどのカルシウムカーボネート系水和物は、強度や物質透過抵抗性には有利に作用することを示した。

(2)メタカオリンを使用したコンクリートの物性

①塩化物イオン浸透抵抗性

メタカオリンには Al_2O_3 が含まれ、塩化物イオンは固定化塩素（主にフリーデル氏塩）としてセメント水和物中に取り込まれる[石田ら, 2007]。また、 SiO_2 が含まれることから、 Ca(OH)_2 とのポズラン反応で C-S-H を生成し、硬化体を緻密化する[雨見ら, 1957]。このため、鋼材腐食に対して高い抵抗力を持つと考えられる。

Saillio *et al.*[2014]は、メタカオリンを含むコンクリートを炭酸化させた場合、メタカオリンを含まないコンクリートよりも多くの塩化物を固定化することを示した。炭酸化すると C-S-H 相は塩素を固定できなくなる。よって、塩素の固定は C-S-H 相の平衡状態（表面電荷の変化）などによると考えられる。

②フレッシュ性状

安ら[2006]は、コンクリートの流動性に関して、水和初期に生成されるエトリングイト、モノサルフェート、C-A-H が混和剤に吸着し、流動性が低下することを報告している。このため、板状にセメント粒子に吸着するナフタレンスルホン酸系などの混和剤よりも、立体的な反発力によりセメント粒子を分散させるポリカルボン酸系などの混和剤のほうが流動性への影響が少ない。

③圧縮強度

上述のとおり、メタカオリンは初期の反応性が高く、圧縮強度は、シリカフェームと同一の置換率とした場合、材齢3日でシリカフェームを用いた場合よりも高くなる。Guneyisi *et al.*[2012]は、メタカオリンを5～15%使用した高強度コンクリートの材齢28日の圧縮強度は、メタカオリンを使用しない場合に比べて40%程度増加したことを示した。

④体積変化

Gastaldini *et al.*[2014]は、メタカオリンを15%以上コンクリートに混入した場合、乾燥収縮が低減したことを報告している。

⑤アルカリシリカ反応

Chappex *et al.*[2012]は、メタカオリンを5～15%含有するペーストについてアルカリシリカ反応の促進膨張試験を実施し、膨張量が小さくなることを確認した。また、アルミナが骨材表面の反応層で直接作用し、シリカの表面に吸着することで、非晶質シリカの溶解を抑制し、ASRを停止させることを報告した。

2.2.6. 石灰石微粉末

(1)概要

石灰岩は、カルサイト、アラゴナイト、ドロマイトなどの炭酸塩鉱物を50%以上含む堆積岩で、カルサイトがドロマイトよりもはるかに多い岩石と定義されている。我が国では、カルサイト含有率95%以上でドロマイト含有率が5%以下の石灰岩に含まれるものが主に分布している[石灰石鉱業会, 1986]。石灰石微粉末は石灰石を微粉碎したもので、主成分はCaCO₃である。石灰石微粉末は活性度が低いため、フライアッシュや高炉スラグ微粉末などとは異なり、一般に結合材としてみなされていない。

石灰石微粉末の密度は2.7～2.8g/cm³程度、ブレン比表面積は3500～6000cm²/g程度のものが利用されている。石灰石微粉末の化学成分は、CaCO₃が95%程度以上、Al₂O₃が0.3%程度以下、MgOが1%以下、SO₃が0.2%程度以下である[日本コンクリート工学会, 1998]。

井元ら[2003]は、石灰石微粉末はC₃Aの初期水和を促進し、初期強度発現性を向上させることを報告している。これは、水和生成物がC₃Aの周囲に加えて混和材の周囲にも生成するため、C₃A周囲の水和生成物層の膜厚が薄くなるためと説明している。

(2) 石灰石微粉末を使用したコンクリートの物性

① 塩化物浸透抵抗性

石灰石微粉末の混和によるコンクリートの塩化物浸透抵抗性やその他の耐久性に及ぼす影響は小さいと報告されている[日本コンクリート工学会, 1998].

② フレッシュ性状

石灰石微粉末をセメントに一部置換して使用するとフレッシュコンクリートの流動性は改善され、比表面積がセメントと同等のものを用いた場合には、混和剤添加量も減少する。しかし、石灰石微粉末の置換量を著しく大きくし、混和剤の添加量が著しく少なくなると流動性の経時変化が大きくなる場合がある。なお、石灰石微粉末をセメントに置換して使用すると、流動性は向上するものの、材料分離抵抗性が低下する場合がある。石灰石微粉末をセメントの外割で使用すると、粉体量の増加により材料分離抵抗性は向上する[日本コンクリート工学会, 1998].

③ 圧縮強度

上述のとおり、石灰石微粉末を使用したコンクリートは C_3A の初期水和を促進するため初期強度は増進されるが、長期では置換率とともに強度は低下する。セメントの外割で使用すると、長期でも圧縮強度は増加する[日本コンクリート工学会, 1998].

石灰石微粉末は、上述のとおり、塩化物浸透抵抗性の向上に寄与するものではない。しかしながら、使用方法によって、流動性や初期強度を改善する効果は認められるため、流動性や初期強度発現性が悪い混和材に組み合わせて使用することは考えられる。

2.2.7. 混和材の組合せ

Bagheri *et al.*[2013]は、フライアッシュの初期強度発現を高めるために、フライアッシュとシリカフュームの組合せ、およびブレン比表面積 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度のフライアッシュをセメントに一部置換して、コンクリートの強度発現性と塩化物浸透抵抗性を調べた。フライアッシュ 15%とシリカフューム 5%程度を組み合わせることにより、初期強度発現を損ねず、塩化物浸透抵抗性が向上することを報告している。微粉砕フライアッシュについては、7.5~15%セメントに置換することにより初期強度発現は損ねないものの、塩化物浸透抵抗性に劣ることを報告している。

Bagheri *et al.*[2012]は、低反応性スラグを含む2成分系コンクリートの強度発現と耐久性向上にシリカフェームを配合する効果について検討した。2成分コンクリートは、セメントに対する置換率が15～50%のスラグを含む混合物および2.5～10%のシリカフェームを含む混合物とした。3成分コンクリートは、シリカフェームとスラグの組合せとした。圧縮強度、電気抵抗、塩化物透過性(ASTM C1202 RCPT 試験)および塩化物移動性(AASHTO TP64 RCMT 試験)をコンクリートで評価した。試験の結果、低反応性スラグとシリカフェームの併用が、初期強度発現の改善に効果を示さなかったが、耐久性の改善に効果がみられた。低反応性のスラグとシリカフェームの適切な組合せにより材齢28日では、無置換に匹敵する圧縮強度を得ることができることを報告している。

Elrahman *et al.*[2014]は、粒度調整したフライアッシュ、シリカフェームおよび高炉セメント(CEMIII)を組み合わせ、フラー曲線に基づいて混合比率を決定することにより、総細孔容積が著しく少ないコンクリートとし、塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性を向上させることを見出した。圧縮強度は、材齢初期は不明であるが、28日では、CEM Iよりも高い結果が得られたことを報告している。

第2章の参考文献

雨見軍治：天然産ポゾランの水和反応の研究，セメント技術年報，No.11，pp.181-187，1957.

安 台浩，金 炳基：高性能減水剤によるメタカオリンコンクリートの特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.191-196，2006.

石田哲也，宮原茂禎，丸屋 剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集 E，Vol.63，No.1，pp.14-16，2007.

井元晴丈，坂井悦郎，宮原茂禎，大門正機：混合セメントの水和反応に及ぼす混合材の種類とキャラクターの影響，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.30-37，2003.

浮田和明，石井光裕，重松和男，野尻陽一：分級フライアッシュを混入したコンクリートの基礎物性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.10，No.2，pp.1-6，1988.

遠藤裕悦，児玉和巳，高田 誠：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの長期強度に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.11，No.1，pp.361-366，1989.

笠井芳夫，坂井悦郎：新セメント・コンクリート用混和材料，技術書院，pp.23-86，2007.

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.

岸谷孝一：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 塩害(I)，pp.89-110，1986.

窪山 潔，中野正一：シリカフェームを混入したコンクリートの特性，セメント技術年報，No.39，pp.217-220，1985.

窪山 潔：混和材によるアルカリ骨材反応の抑止効果，セメント技術年報，No.42，pp.331-334，1988.

小瀧秀樹, 飯島 亨, 高田 潤, 立松英信: 亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの防錆効果(1), 第 96 回無機マテリアル学会学術講演会講演要旨集, pp.48-49, 1998.

小林茂敏: 高炉スラグ微粉末のアルカリ骨材反応抑制効果について, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集, pp.155-162, 1987.

佐伯竜彦, 真島耕平, 菊地道生, 斎藤 豪: 各種シリカフェームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.352-359, 2015.

石灰石鉱業会: 石灰石の用途と特性, 1986.

杉山隆文, 清水俊吾, Ritthichauy W., 辻 幸和: 電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察, 土木学会論文集, No.767, pp.227-238, 2004.

セメント協会, C&C エンサイクロペディア, pp.87-96, 2004.

高田 誠, 梅沢健一, 奥野 享, 米澤敏男: シリカフェームを用いた超高強度コンクリートの調合に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, No.1311, pp.621-622, 1990.

鷹野 明: 高炉スラグ微粉末コンクリートのスランプ低下傾向について, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集, pp.15-16, 1987.

田澤栄一, 宮澤伸吾, 佐藤 剛: セメントペーストの自己収縮, セメント・コンクリート論文集, No.46, 1992.

田沢雄二郎, 石井明俊, 伊藤隆彦: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの諸物性, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集, pp.95-98, 1987.

田原和人, 山本賢司, 芦田公伸, 盛岡 実: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.428-434, 2010.

檀 康弘, 伊与田岳史 : マスコンクリートへの高炉セメントの適用, マスコンクリートのひび割れ制御方法とその効果に関するシンポジウム論文集, pp.7-12, 2005.

鳥居和之, 川村満紀, 笹谷輝彦 : コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.506-511, 1990.

土木学会 : フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する研究, コンクリートライブラリー, No.64, 1988.

土木学会, シリカフェームを用いたコンクリートの設計・施工指針(案), pp.101-113, 1995.

土木学会, コンクリート標準示方書 [施工編], pp.267-270, 2012.

長瀧重義, 大賀宏行, 荒井俊晴 : 高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの中性化, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集, pp.143-150, 1987.

日本コンクリート工学会 : 石灰石微粉末研究委員会報告, 1998.

日本コンクリート工学会, コンクリート技術の要点, pp.33-39, 2015.

野村幸治, 上村祐一郎, 市川牧彦 : メタカオリンを用いた混合セメントの水和特性, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.56-63, 2000.

平野利光, 畑元浩樹 : 石炭灰の利用 (その2), 電力土木, No.254, pp.69-75, 1994.

福留祐一, 武若耕司, 山口明伸, 前園祐也 : $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉末を混和したコンクリートの耐久性に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.472-478, 2012.

前田悦孝, 長沼 浩, 橋本卓三 : 高炉水砕スラグの化学成分が高炉セメントの強さに及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.107-109, 1972.

丸屋 剛, Tangtermsirikul S., 松岡康訓 : コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化, 土木学会論文集, No.585/V-38, pp.79-95, 1998.

吉田智則, 城 安市, 志沢三明, 北山大八 : 各種セメントペーストの自己収縮にもとづく内部応力に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.272-279, 1994.

依田彰彦 : 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート, コンクリート工学, Vol.34, No.4, 1996.

米倉亜州夫, 田中俊嗣 : 高炉スラグ微粉末の使用がコンクリートの乾燥収縮およびクリープに及ぼす影響, 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム論文集, pp.99-106, 1987.

和田真平 : フライアッシュコンクリートの中性化, 水密性および遮塩性に関する実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.121-126, 1998.

Antoni M., Rossen J., Martirena F. and Scrivener K.: Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cement Concrete Research*, Vol.42, pp.1579-1589, 2012.

Bache H.H.: Ultra-fine particle-based materials, *Second International Conference on Superplasticizers in Concrete*, Canada, 1981.

Bagheri A., Zanganeh H. and Moalemi M.M.: Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag, *Cement and Concrete Composites*, Vol.34, pp.663-670, 2012.

Bagheri A., Zanganeh H., Alizadeh H., Shakerinia M. and Marian M.A.S.: Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash, *Construction and Building Materials*, Vol.47, pp.1402-1408, 2013.

Caldarone M.A., Gruber K.A. and Burg R.G.: High reactivity metakaolin, *Concrete International*, pp.37-40, 1994.

Chappex T. and Scrivener K.L. : Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction, *Cement Concrete Research*, Vol.42, pp.1049–1054, 2012.

Duan P., Shui Z., Chen W. and Shen C.: Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.44, pp.1-6, 2013.

Elrahman M.A. and Hillemeier B.: Combined effect of fine fly ash and packing density on the properties of high performance concrete: An experimental approach, *Construction and Building Materials*, Vol.58, pp.225-233, 2014.

Gastaldini A.L.G., Silva M.P., Zamberlan F.B. and Neto C.Z.M.: Total shrinkage, chloride penetration, and compressive strength of concretes that contain clearcolored rice husk ash, *Construction and Building Materials*, Vol.54, pp.369-377, 2014.

Glass G.K., Hassanein N.M. and Buenfeld N.R.: Neural network modeling of chloride binding, *Magazine of Concrete Research*, Vol.49, No.181, pp.323-335, 1997.

Guneyisi E., Gesoglu M., Karaoglu, S and Mermerdas K.: Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes, *Construction and Building Materials*, Vol.34, pp.120-130, 2012.

Nicolas R.S., Cyr M. and Escadeillas G.: Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement, *Construction and Building Materials*, Vol.55, pp.313-322, 2014.

Ramezaniapour A.M. and Hooton R.D.: A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs, *Cement Concrete Composites*, Vol.51, pp.1-13, 2014.

Saillio M., Baroghel-Bouny V. and Barberon F.: Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder, *Construction and Building Materials*, Vol.68, pp.82-91, 2014.

Siddique R. and Kadri E.: Effect of metakaolin and foundry sand on the near surface characteristics of concrete, *Construction and Building Materials*, Vol.25, pp.3257-3266, 2011.

Urhan S.: Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: Interpretation of published results and a hypothesis concerning the mechanism, *Cement and Concrete Research*, Vol.17, No.1, pp.141-152, 1987.

第 3 章

耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリート
の塩化物浸透抵抗性および諸性状

第3章 耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状

3.1. はじめに

コンクリート材料による耐久性向上策として、これまで、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・シリカフューム、あるいはこれらをプレミックスしたセメントなどが塩害対策として用いられてきた[Juenger *et al.*, 2015; Hossain *et al.*, 2016]. このような材料を取り扱う場合、所要量が比較的多いことから、サイロなどの設備が必要となる。さらに、初期強度発現性が低く、養生期間を長くする必要などがあった。そこで著者らは、貯蔵設備などが限られたプレキャストコンクリート製品工場でも適用できるように、コンクリートミキサに手投入可能な程度に少量の使用で耐塩害性に効果があり、また、セメントに一部置換しても初期強度発現性を損ねない鉍物質微粉末の混和材を開発した[石田ら, 2015]. この混和材は、ポズラン反応性を有し、セメント質量置換で4~12% (20~40kg/m³) 程度用いることで、コンクリートの耐塩害性だけでなく、その他の耐久性向上にも寄与できる可能性がある。

本研究では、主としてプレキャストコンクリート製品への適用を想定するため、開発した耐塩害用混和材のセメント置換率を変えたコンクリートを蒸気養生した場合の強度発現性、塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性を実験により評価した。

3.2. 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント (OPC) および比較用に、塩害対策として汎用的に流通している高炉セメント B 種 (BB) を使用した。耐塩害用混和材 (CG) は、SiO₂, Al₂O₃ 等の化学成分を含む BET 比表面積 13 万~14 万 cm²/g の鉍物質微粉末である。比較の混和材として、シリカフューム (SF) およびフライアッシュ (FA) も使用した。セメントおよび混和材の物理的性質および化学成分を表 3-1 に示す。また、骨材および化学混和剤の品質等を表 3-2 に示す。

表 3-1 セメントおよび混和材の物理的性質および化学成分

材料名	記号	密度 (g/cm ³)	BET 比表面積 (cm ² /g)	ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	-	3240	20.46	5.67	0.17	0.40
高炉セメント B 種	BB	3.04	-	3720	25.45	9.55	0.19	0.35
耐塩害用混和材	CG	2.36	133000	-	71.15	23.31	0.27	0.27
シリカフェーム	SF	2.24	169000	-	94.03	0.26	0.33	0.43
フライアッシュ (II 種)	FA	2.19	-	2880	63.20	23.08	0.38	1.07

表 3-2 骨材および化学混和剤の品質等

材料名	産地, 品質等
細骨材	海砂, 福岡県産, 表乾密度 2.57g/cm ³ , 吸水率 1.66%, 粗粒率 2.97
	砕砂, 福岡県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 2.52%, 粗粒率 2.71
粗骨材	砕石 2005, 山口県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.65%, 粗粒率 6.77
化学混和剤	高性能減水剤, ポリエーテル系
	AE 剤, アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤

3.3. コンクリートの配合

コンクリートの配合を表 3-3 に示す。水結合材比 (W/B) はプレキャストコンクリート製品で一般的に使用される配合を想定し、0.30, 0.40 および 0.50 とした。耐塩害用混和材は、セメント質量に対して 4~12% (20~40kg/m³) 置換して用いた。比較用のシリカフェーム (SF) は、Farahani *et al.*[2015]の研究を参考とし、塩化物イオン拡散係数が最小程度となるセメント質量に対する置換率を 10%とした。フライアッシュ (FA) については、フライアッシュセメント B 種相当の置換率 18%とした。

細骨材には海砂 (S1) と砕砂 (S2) を混合して使用しており、海砂と砕砂の容積比率を 4:6 とした。なお、単位粗骨材量は全配合一定とした。フレッシュ性状は、高性能減水剤および空気量調整剤を用いてスランプ 8±2.5cm, 空気量 2.0%以下に調整した。プレキャストコンクリート製品は、耐凍害性を考慮する場合を除いて、美観性から表面気泡を減少さ

せるために空気を連行させないことが多いため、空気量を 2.0%以下とした。ただし、凍結融解試験を実施する供試体については、AE 剤を用いて空気量を 4.5±1.5%に調整した。

表 3-3 コンクリートの配合

記号 ¹⁾	W/B	混和材 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)					高性能 減水剤 (B×%)	
			水	B (結合材)		細骨材			粗骨材
				セメ ント	混和材	海砂	砕砂		
OPC (0.30)	0.30	0	168	560	0	253	395	1050	0.60
OPC-CG 4% (0.30)		4		540	20	251	392		0.65
OPC-CG 7% (0.30)		7		520	40	248	389		0.70
OPC (0.40)	0.40	0		420	0	298	466		0.55
OPC-CG 5% (0.40)		5		400	20	296	463		0.60
OPC-CG 10% (0.40)		10		380	40	294	459		0.65
OPC (0.50)	0.50	0		336	0	326	506		0.40
OPC-CG 6% (0.50)		6		316	20	324	502		0.50
OPC-CG 12% (0.50)		12		296	40	321	499		0.55
BB (0.40)	0.40	0		420	0	293	458		0.55
BB-CG 5% (0.40)		5		400	20	291	455		0.60
BB-CG 10% (0.40)		10		380	40	289	452		0.65
OPC-SF 10% (0.40)		10	380	40	293	458	0.70		
OPC-FA 18% (0.40)		18	344	76	289	452	0.65		

1)セメント種類－混和材種類・置換率 (W/B)

3.4. コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜには、強制 2 軸練りミキサ（容量 55L）を使用した。練混ぜ方法は、細骨材、セメント、混和材および水（混和剤含む）をミキサに投入し 30 秒間混合した後、粗骨材を投入し 120 秒間混合することとした。

3.5. 養生方法

コンクリート供試体の養生は蒸気養生とし、前置を 20℃で 4 時間とし昇温速度 10℃/h で最高温度 60℃まで上げた後 3 時間保持し、降温速度 10℃/h で 20℃とした。蒸気養生終

了後は、材齢 1 日で脱型し、試験材齢まで温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60\pm 5\%$ の環境で気中養生した。

3.6. 試験項目および方法

3.6.1. スランプおよび空気量

フレッシュコンクリートのスランプおよび空気量は、それぞれ JIS A 1101「コンクリートのスランプ試験方法」および JIS A 1128「コンクリートの空気量の圧力による試験方法—空気室圧力方法」に準拠して測定した。

3.6.2. 圧縮強度試験

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して圧縮強度試験を行った。供試体は、 $\phi 10\times 20\text{ cm}$ とし、材齢 1・14・28 日で各 3 本を試験に用いた。

3.6.3. 電気泳動試験

電気泳動試験は、JSCE-G571-2013「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）」[土木学会，2013]に準拠して実施した。本試験は、コンクリートの細孔溶液中を電場と仮定し、外部電圧を印加することによって、負電荷を有する塩化物イオンを電氣的に陽極へ連続的に移動させる。そして、陽極側に移動した塩化物イオン量の測定結果から、陽極側への塩化物イオンの移動が定常状態に達したとみなされたときの塩化物イオンの移動流束（単位時間・単位面積あたりのイオン移動量）を用いて実効拡散係数を算出するものである。

図 3-1 に電気泳動試験方法を示す。材齢 28 日にて $\phi 100\times 200\text{mm}$ 円柱供試体の中心付近から厚さ 50mm に切り出した供試体をセルにセットした。セル内の溶液は、陰極側が 0.5mol/L NaCl 溶液、陽極側が 0.3mol/L NaOH 溶液とした。電極は、陰極側をステンレス板とし、陽極側をチタン板とした。一定直流電圧（15V）が印加された試料の陰極から陽極に移動した塩化物イオンの量を測定した。

電気泳動試験中、塩化物イオン濃度は図 3-2 の通りである。この場合、 $\Delta C/\Delta t$ ($\text{mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$) は定常状態でのイオン透過速度を示す。流束 J_{Cl} ($\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) は、透過速度 $\Delta C/\Delta t$ と式 (3-1) の関係がある。したがって、流束 J_{Cl} は、式 (3-1) により算出することができる。実効拡散係数は、式 (3-2) によって計算される。電気泳動試験の状況を図 3-3 に示す。

$$J_{Cl} = \frac{V_{II}}{A} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3-1)$$

J_{Cl} : 塩化物イオンの定常状態における流束 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

V_{II} : 陽極側の溶液体積 (cm^3)

A : 供試体断面積 (cm^2)

$\Delta C/\Delta t$: 陽極側塩化物イオン濃度の増加割合 ($\text{mol}/\text{L} \cdot \text{s}$)

$$D_e = \frac{J_{Cl}RTL}{|Z_{Cl}|FC_{Cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (3-2)$$

D_e : 実効拡散係数 (cm^2/s)

R : 気体定数 ($8.31 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : 絶対温度測定値 (K)

Z_{Cl} : 塩化物イオンの電荷 ($\text{Cl} = -1$)

F : ファラデー定数 ($96500 \text{ C}/\text{mol}$)

C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン測定値 (mol/l)

$\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位 (V)

L : 供試体長さ (mm)

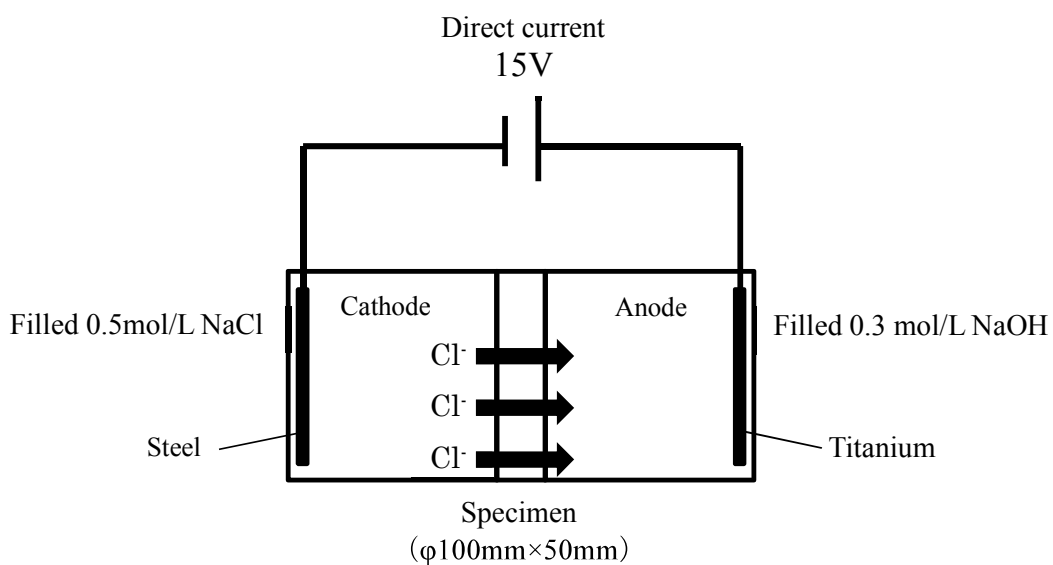


図 3-1 電気泳動試験方法

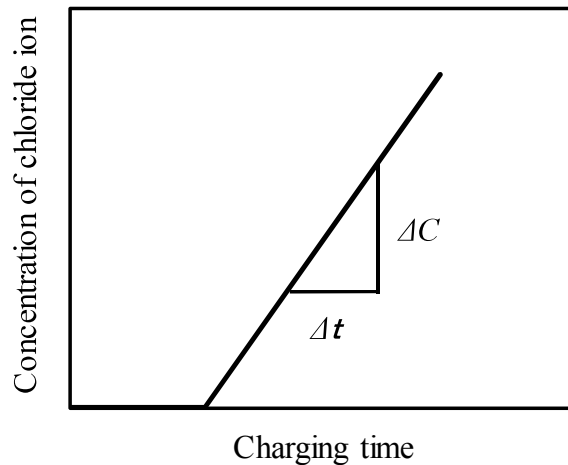


図 3-2 電気泳動試験時の塩化物イオン濃度の経時変化



図 3-3 電気泳動試験の状況

3.6.4. 塩水浸せき試験

塩水浸せき試験は、JSCE-G572-2013「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）」[土木学会，2013]に準拠して実施した。材齢 28 日において、 $\phi 100 \times 200 \text{mm}$ 供試体の上下 25mm を切断除去 ($\phi 100 \times 150 \text{mm}$) し、打ち込み側の円形の 1 面のみを残してエポキシ樹脂で被覆して 10% NaCl 溶液に浸せきした。浸せき 91 日および 3 年において、供試体の浸せき面から深さ方向に厚さ 10mm ごとにスライスし、塩化物イオン濃度を JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して測定した。微粉碎したコンクリート 10g と硝酸溶液(1+6) 70mL を容器に入れ、30 分間攪拌し、その後、さらに 5 分間煮沸して、塩化物イオンを抽出した。冷却後、吸引ろ過にて、コンクリート残分と試料溶液に分離した。試料溶液について、電位差滴定装置を

用いて硝酸銀で滴定し、硝酸銀溶液の消費量から塩化物イオン濃度を算出した。測定した深さ方向の塩化物イオン濃度を、式(3-3)の Fick の第 2 法則に基づいた拡散方程式の解を用いて回帰分析して見掛けの拡散係数を求めた。

また、2年6か月間浸せきした供試体の浸せき面から、深さ 4cm×幅 4cm×厚さ 1cm に切り出した試料について EPMA 面分析を行った。EPMA 面分析は、日本電子（株）製 JXA-8530F を使用し、加速電圧 15kV、照射電流 0.1μA、ビーム径 70μm、照射時間 50ms で実施した。

図 3-4 に 10%NaCl 溶液浸せき試験の状況を示す。

$$C(x,t) - C_i = C_{a0} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{0.1x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right] \quad (3-3)$$

x : 暴露面から全塩化物イオンを測定した箇所までの距離 (m)

t : 浸せき期間 (s)

$C(x,t)$: 距離 x , 浸せき期間 t において測定されたコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン (kg/m^3)

C_{a0} : 浸せき試験によるコンクリート表面の全塩化物イオン (kg/m^3)

C_i : 初期に含有されるコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン (kg/m^3)

D_{ap} : 浸せき試験による見掛けの拡散係数 (m^2/s)



図 3-4 10%NaCl 溶液浸せき試験の状況

3.6.5. 長さ変化試験

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 第 2 部：コンタクトゲージ方法」に準拠して長さ変化試験を行った。10×10×40cm の角柱供試体を用いて、基長を 25cm とし、材齢 1 日から試験を開始した。

3.6.6. 凍結融解試験

JIS A 1148「コンクリートの凍結融解試験方法（A法）」に準拠して凍結融解試験を行った。10×10×40cmの角柱供試体を用いて、材齢14日から試験を開始した。

3.6.7. 促進中性化試験

促進中性化試験では、凍結融解試験同様に10×10×40cmの角柱供試体を用いて、材齢14日から試験を開始した。JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠し、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60\pm 5\%$ 、二酸化炭素濃度 $5\pm 0.2\%$ の環境で試験を行った。また、JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠して中性化深さを測定した。

3.6.8. 硫酸塩溶液浸せき試験

JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法（案）」に準拠して硫酸塩溶液浸せき試験を行った。この試験でも10×10×40cmの角柱供試体を用い、材齢14日から試験を開始した。浸せき液には、硫酸ナトリウム10%溶液および比較用として上水道水を用い、測定項目は、長さ変化率および質量変化率とした。

3.7. 結果と考察

3.7.1. 圧縮強度

各種セメントおよび混和材を使用したコンクリートの材齢ごとの圧縮強度を図 3-5 に示す。材齢 1 日の圧縮強度は、OPC に耐塩害用混和材を 10%置換した配合は、無置換よりも高くなったが、シリカフェーム 10%置換、高炉セメント B 種およびフライアッシュセメント B 種相当の配合は、OPC 無置換よりも低くなった[Bagheri *et al.*, 2013; Madani *et al.*, 2014]。材齢 28 日の圧縮強度はシリカフェームを置換したコンクリートが最も高く[Wongkeo *et al.*, 2014 ; 高田ら, 1990], 次いで、耐塩害用混和材を置換したコンクリートであった。

耐塩害用混和材を使用したコンクリートの混和材置換率と材齢 28 日圧縮強度の関係を図 3-6 に示す。耐塩害用混和材の置換率が大きいほど、また W/B が小さいほど圧縮強度は高くなる傾向がみられた。

以上から、耐塩害用混和材は、他の混和材に比べて、ごく初期から長期にわたって、強度発現性に優れ、特に初期強度を必要とするプレキャストコンクリート製品に適していることが確認された。表 3-1 に示したとおり、耐塩害用混和材は、シリカフェームに次いで比表面積が大きく、また、 Al_2O_3 や SiO_2 が含まれることから、マイクロファイラー効果に加えて、材齢初期からエトリンサイト生成やポズラン反応が進行し、強度発現に寄与したものと考えられる[笠井ら, 2007]。

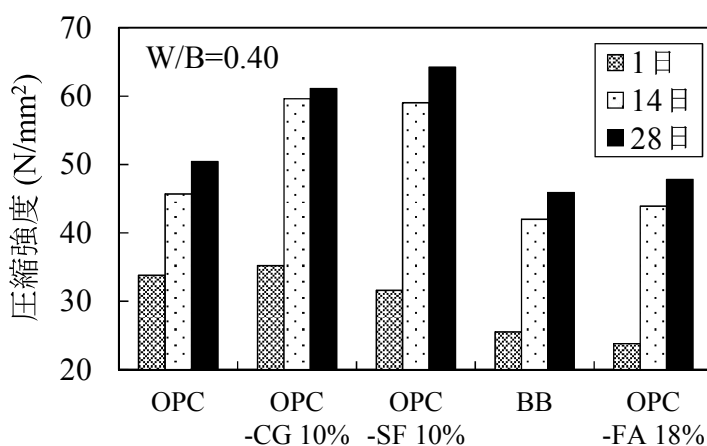


図 3-5 各種セメントおよび混和材を用いたコンクリートの圧縮強度

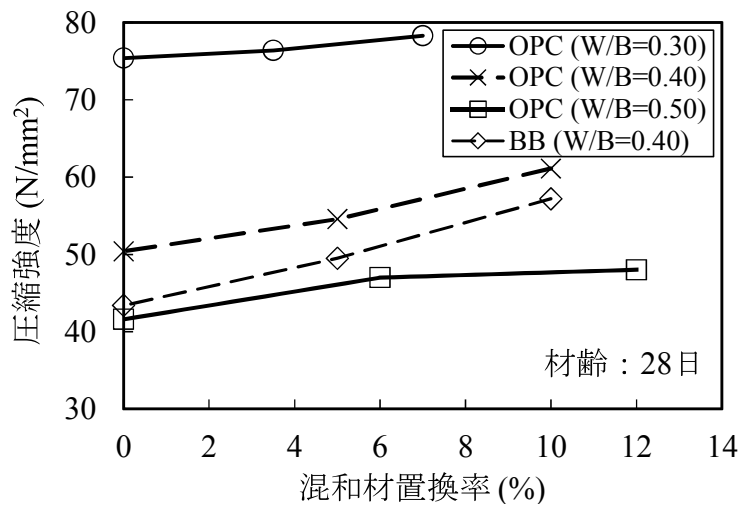


図 3-6 耐塩害用混和材置換率と圧縮強度の関係

3.7.2. 塩化物イオン実効拡散係数

各種セメントおよび混和材を使用したコンクリートの塩化物イオン実効拡散係数を図 3-7 に示す。OPC に耐塩害用混和材を 10% 置換した場合は、シリカフューム 10% 置換、高炉セメント B 種およびフライアッシュセメント B 種相当のいずれの配合よりも、実効拡散係数が小さくなった。Ahmed *et al.*[2008]や Farahani *et al.*[2015]の研究によると、シリカフュームは、セメントに対して 10% 程度置換すると塩化物イオン拡散係数が最も小さく、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を使用した場合よりも拡散係数が小さくなること示されている。これに対して耐塩害用混和材は、これらの各混和材よりもさらに効果が高いことがわかった。

測定原理上、実効拡散係数には塩素イオンの固定化や吸着の影響は含まれていないため、緻密化の観点から各混和材の影響について以下に考察する。耐塩害用混和材と高炉スラグ微粉末、フライアッシュを比較すると、表 3-1 に示したとおり、いずれも Al_2O_3 と SiO_2 を含み、ポズラン反応性を有するが、耐塩害用混和材は比表面積が非常に大きいため、マイクロファイラー効果が加わり、より緻密化に寄与すると考えられ、塩化物イオン実効拡散係数が小さくなったものと考えられる。

耐塩害用混和材とシリカフュームを比較すると、シリカフュームのほうが比表面積が大きく、 SiO_2 が多いことから、マイクロファイラー効果、ポズラン反応による C-S-H の生成については有利と考えられる。一方、耐塩害用混和材には、シリカフュームにはほとんど含まれない Al_2O_3 が含まれるため、C-A-H や C-A-S-H の生成には有利と考えられる。このため試験の範囲では、マイクロファイラー効果、ポズラン反応による C-S-H、C-A-H、C-A-S-H

の生成の効果を併せ持つ耐塩害用混和材のほうが、シリカフェームよりも実効拡散係数が小さくなったものと考えられる。

耐塩害用混和材を使用したコンクリートについて、混和材置換率と塩化物イオン実効拡散係数の関係を図 3-8 に示す。耐塩害用混和材の置換率を大きくするほど実効拡散係数は小さくなり、また、W/B を小さくすることで実効拡散係数をさらに小さくできることがわかった。セメント種類の影響について、同一混和材置換率では、BB ベースのほうが OPC ベースよりも実効拡散係数は小さいが、混和材の使用による実効拡散係数の低減効果は、OPC ベースのほうが BB ベースよりも大きく、10%置換した場合のセメント種類による実効拡散係数の差異は小さくなった。

電気泳動試験開始時と同一材齢である材齢 28 日の圧縮強度と実効拡散係数の関係を図 3-9 に示す。圧縮強度が大きいほど実効拡散係数は小さくなる傾向が認められるものの、圧縮強度は W/B ごとに異なり、圧縮強度のみでは実効拡散係数を評価できていない。

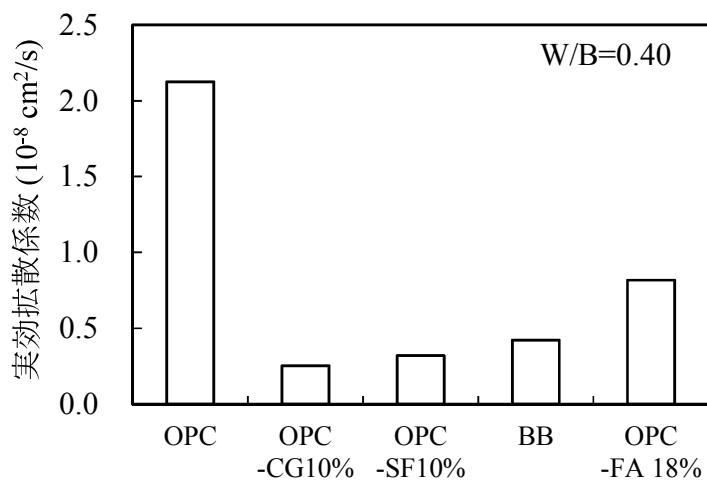


図 3-7 各種セメントおよび混和材を用いたコンクリートの実効拡散係数

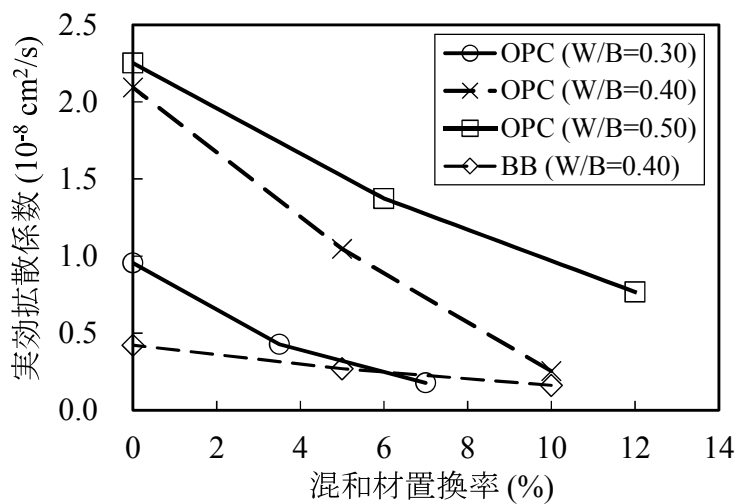


図 3-8 耐塩害用混和材置換率と実効拡散係数の関係

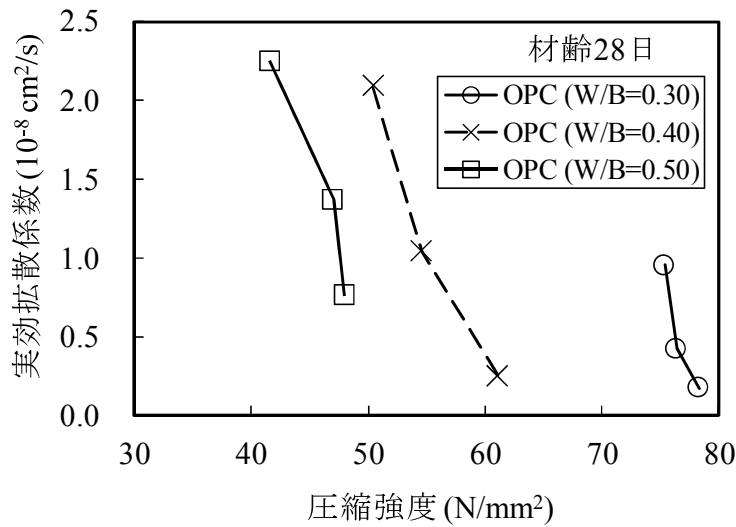


図 3-9 圧縮強度と実効拡散係数の関係

3.7.3. 塩化物イオン見掛けの拡散係数

耐塩害用混和材を使用した配合について、10% NaCl 溶液に 91 日間および 3 年間浸せきした場合の塩化物イオンの濃度分布を図 3-10 に、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を図 3-11 に示す。図 3-10 から、耐塩害用混和材を置換すると、表面からの深さ 15mm の塩化物イオン濃度は無置換に比べて小さくなっていることがわかる。図 3-11 から、耐塩害用混和材を置換すると、無置換に比べて見掛けの拡散係数は小さくなった。また、浸せき期間が長いほうが拡散係数は小さくなった。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り、本研究においても同様の結果が得られた[烏田ら, 2013 ; Mangat *et al.*, 1994].

10% NaCl 溶液に 2 年 6 か月間浸せきした供試体の EPMA 面分析の結果を図 3-12 に示す。耐塩害用混和材をセメントに置換した場合、塩化物イオン浸透深さが小さくなっていることがわかる。

以上から、耐塩害用混和材をセメントの一部に置換して使用することにより、塩化物イオンの実効拡散係数および見掛けの拡散係数のいずれも低減することが確認された。

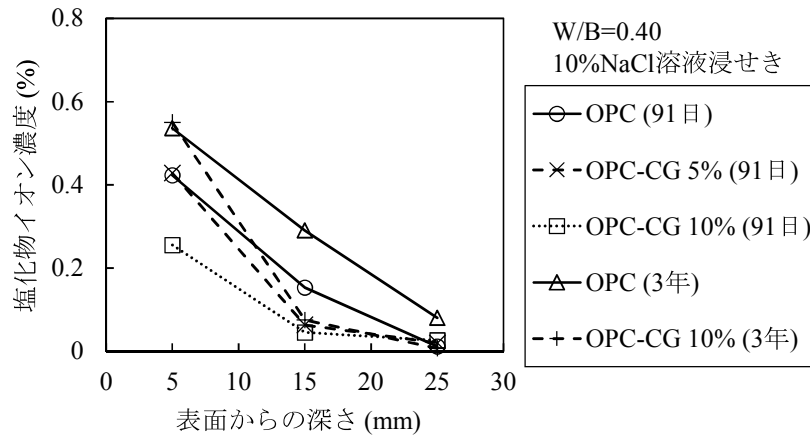


図 3-10 塩化物イオンの濃度分布

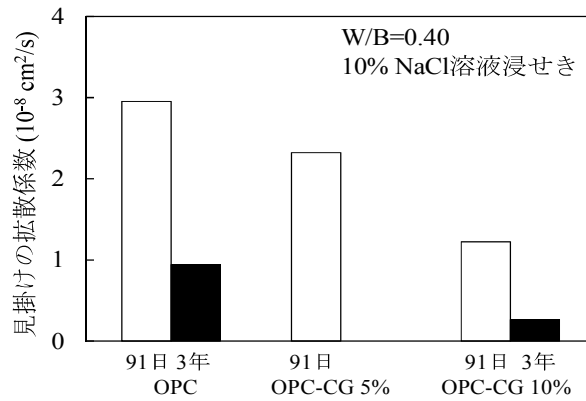


図 3-11 見掛けの拡散係数

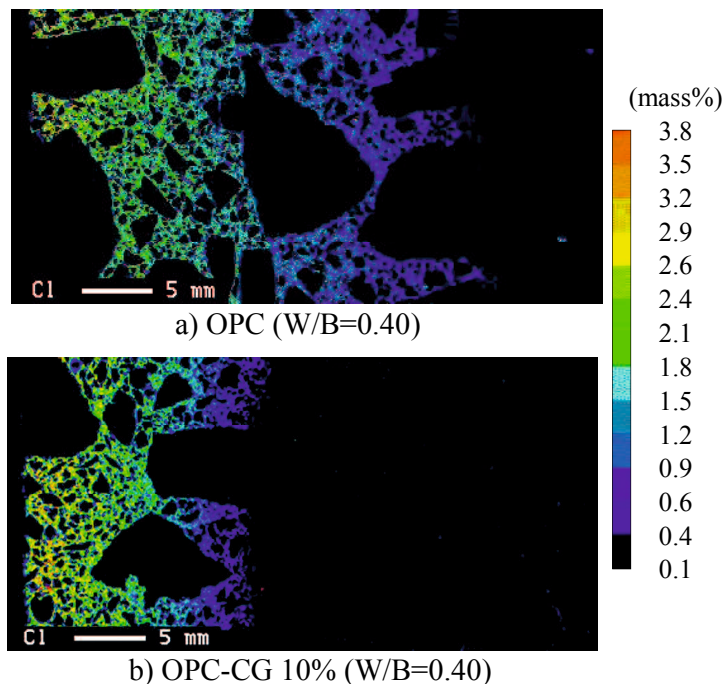


図 3-12 EPMA 面分析による塩化物イオン濃度分布 (浸せき期間 2年6か月)

3.7.4. 乾燥収縮

乾燥期間 182 日までの長さ変化率および質量変化率の経時変化を図 3-13 および図 3-14 に示す。ベースセメントの種類に関わらず，耐塩害用混和材の置換率が大きくなるほど長さ変化率は小さくなり，10%置換した場合は，無置換に比べて 200×10^{-6} 程度小さくなった。質量変化率についても同様に，混和材を置換した場合は，無置換に比べて質量変化率が小さくなる傾向がみられた。これも，前記同様に，耐塩害用混和材の使用により硬化体が緻密化したことが一因と考えられる。

図 3-13 には，参考として，既往の研究におけるシリカフュームを置換した場合[天羽ら，1986]およびフライアッシュを置換した場合[日本建築学会，2006]の長さ変化率を記載した。耐塩害用混和材を置換した場合，シリカフュームおよびフライアッシュを置換した場合よりも乾燥収縮が小さくなる傾向にあり，耐塩害用混和材の使用は，乾燥収縮ひび割れの抑制にも効果があると考えられる。

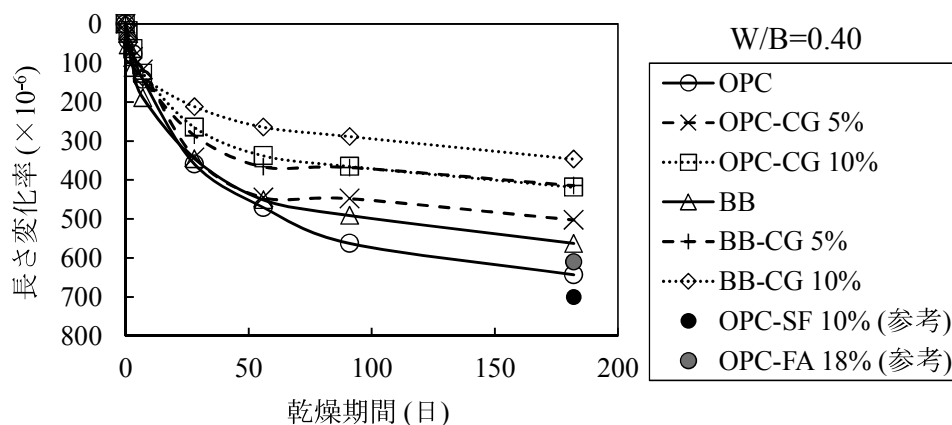


図 3-13 長さ変化率の経時変化

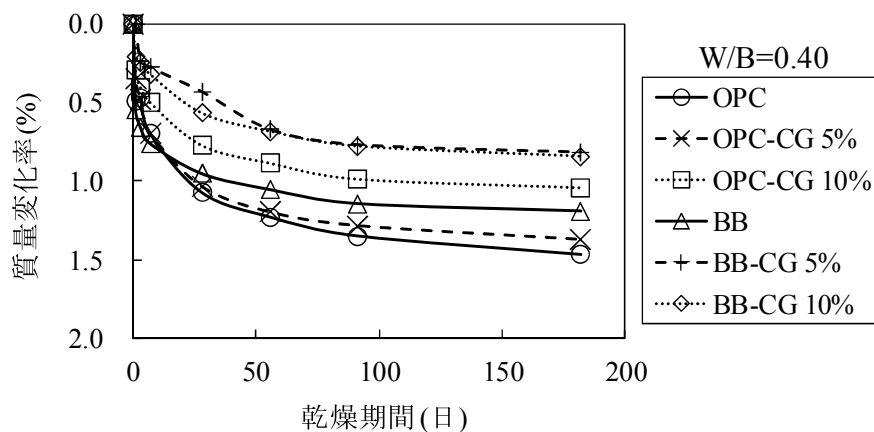


図 3-14 質量変化率の経時変化

3.7.5. 凍結融解抵抗性

凍結融解試験における相対動弾性係数および質量変化率の経時変化を図 3-15 および図 3-16 に示す。ベースセメントの種類に関わらず、耐塩害用混和材が無置換の場合は、相対動弾性係数の低下がみられるのに対し、混和材を置換した場合は、相対動弾性係数の低下がみられなかった。質量変化率に関しては、BB の混和材無置換の場合は質量減少が大きくなったが、混和材を用いたものでは質量減少はほとんどみられなかった。これも、前記同様に、耐塩害用混和材の使用により硬化体が緻密化したことが一因と考えられる。なお、いずれの配合も試験開始初期は、質量が増加している。これは、凍結融解試験開始までは供試体を気中養生しているため乾燥状態にあったものが、試験開始後に水中浸せきの状態となり、吸水したことが原因である。

図 3-15 には、参考として、既往の研究におけるシリカフュームを置換した場合[大和ら, 1985]およびフライアッシュを置換した場合[土木学会, 2012]の相対動弾性係数を記載した。シリカフュームおよびフライアッシュを置換した場合は相対動弾性係数の低下がみられるのに対し、耐塩害用混和材を置換した場合は、相対動弾性係数の低下はみられず、耐塩害用混和材を使用することにより、凍結融解抵抗性が向上すると考えられる。

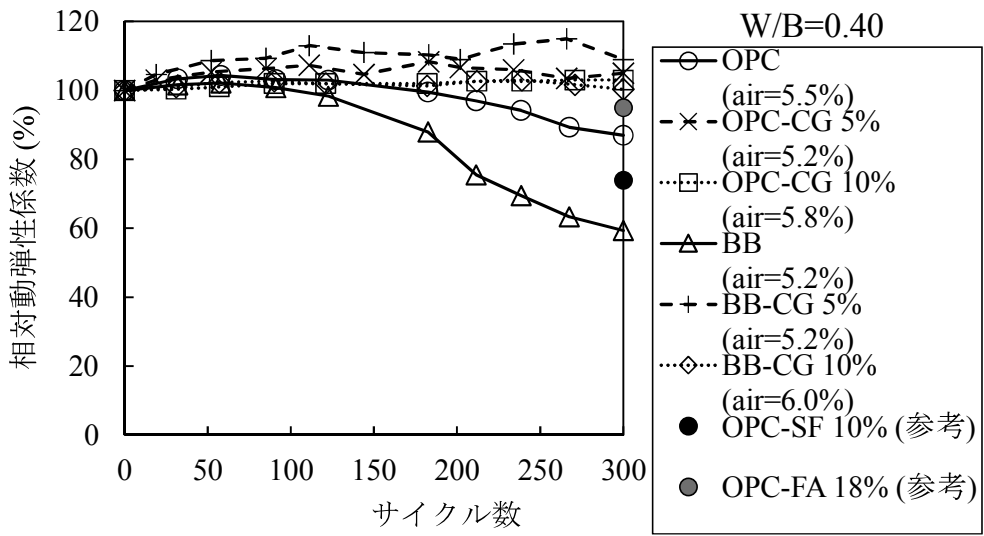


図 3-15 相対動弾性係数の経時変化

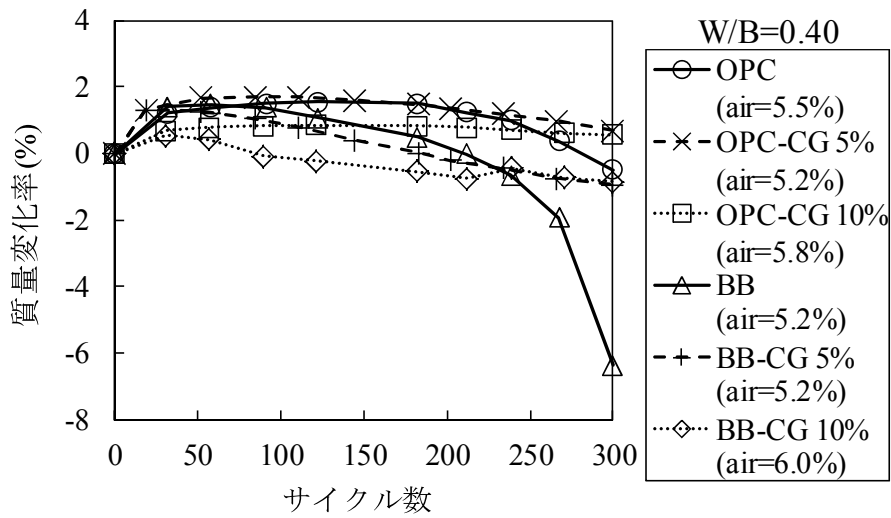


図 3-16 質量変化率の経時変化

3.7.6. 促進中性化

促進中性化期間 182 日までの中性化深さを図 3-17 に、中性化速度係数を表 3-4 に示す。図 3-17 から、ベースセメントの種類に関わらず混和材を 10%置換した場合の 182 日の中性化深さは、1~2mm 大きくなる傾向がみられた。表 3-4 から、中性化速度係数は、無置換および混和材 5%の場合は同等で、10%の場合は大きくなった。

一般にコンクリート中の細孔溶液の pH は、水酸化カルシウムによって保持されると考えられている。この混和材を使用した場合には、ポゾラン反応による C-S-H の生成やマイクロファイラー効果による緻密化と、水酸化カルシウムを消費することによる pH 保持機能の低下という、相反する効果のバランスにより中性化速度は異なるものと考えられる。このことから、耐塩害用混和材を使用した場合、水酸化カルシウムの減少の影響が大きくなったものと推察される[土木学会, 1988].

図 3-17 には、参考として、既往の研究におけるシリカフェームを置換した場合[日本建築学会, 1996]およびフライアッシュを置換した場合[和田ら, 2001]の促進中性化深さを記載した。いずれの混和材を置換した場合も、無置換に比べて中性化深さが大きくなる傾向がみられた。

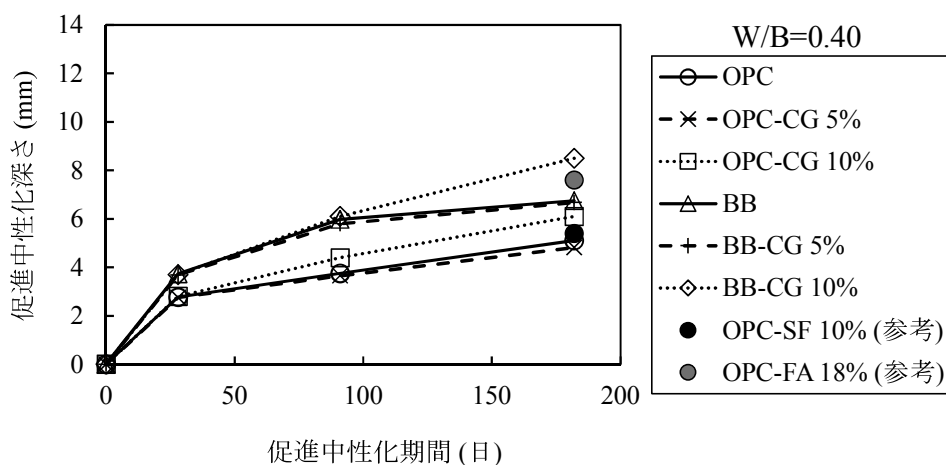


図 3-17 促進中性化深さの経時変化

表 3-4 中性化速度係数

記号	中性化速度係数 ($\sqrt{\text{日}}$)
OPC	0.396
OPC-CG 5%	0.380
OPC-CG 10%	0.462
BB	0.558
BB-CG 5%	0.548
BB-CG 10%	0.639

3.7.7. 耐硫酸塩性

硫酸ナトリウム 10%溶液に 365 日まで浸せきした場合の長さ変化率および質量変化率を **図 3-18** に、比較用として上水道水に浸せきした場合の長さ変化率および質量変化率を **図 3-19** に示す。また、**図 3-20** に硫酸ナトリウム 10%溶液浸せき終了時の写真を示す。浸せき液の種類および配合の種類に関わらず、浸せき開始後およそ 14 日で長さ変化率は $150 \sim 250 \times 10^{-6}$ 程度、質量変化率は 0.7~1.5%程度となった。これは、浸せき開始までは供試体を気中養生しているため乾燥状態にあったものが、試験開始後に水中浸せきの状態となり、吸水したことが原因と考えられる。しかし、それ以降の浸せき期間において、浸せき液の種類および配合の種類による長さ変化率および質量変化率の明確な差異はみられなかった。なお、供試体の外観を **図 3-20** から比較すると、OPC の耐塩害用混和材が無置換の場合は、供試体の端部に若干のスケーリングがみられたが、それ以外の供試体ではスケーリングは認められなかった。なお、OPC を用いた混和材無置換の供試体について、スケーリングが認められるにも関わらず、他の供試体との長さ変化率および質量変化率の差異が認められないのは、スケーリングが供試体端部のごく表層のみに発生していることと、スケーリングが微量であることによると考えられる。これらの結果から、混和材を置換した場合は、硫酸塩による劣化を抑制できる可能性がある。

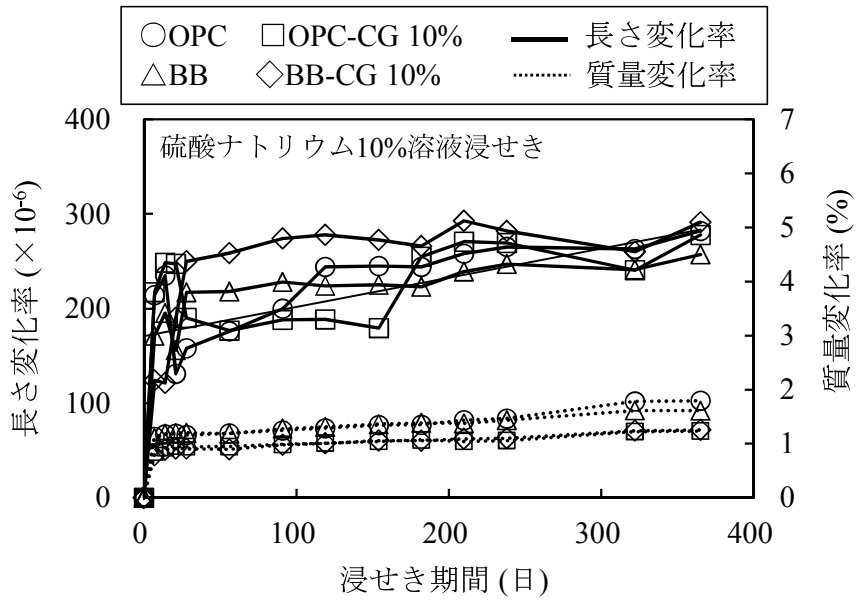


図 3-18 10% Na₂SO₄ 浸せき時の長さ変化

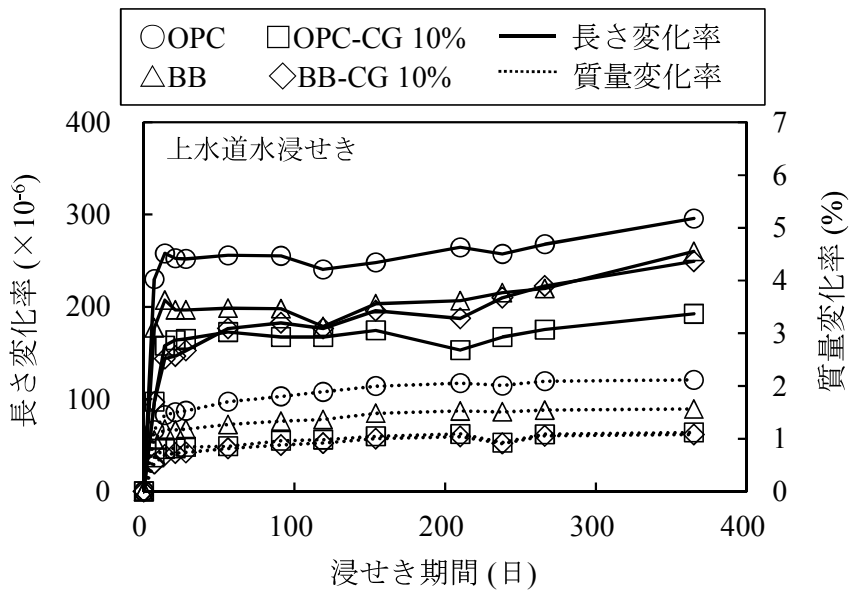
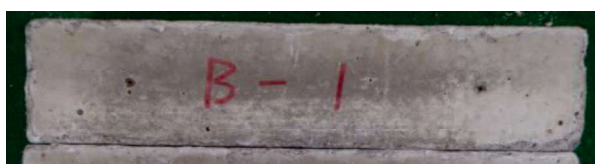
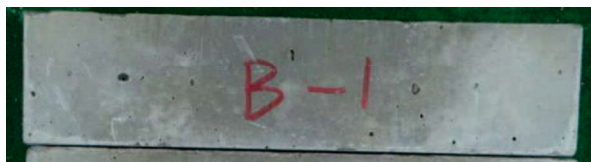


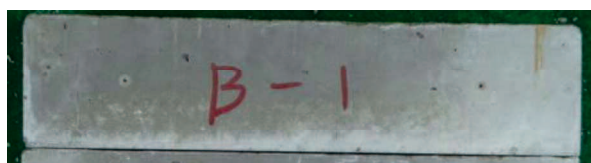
図 3-19 水中浸せき時の長さ変化



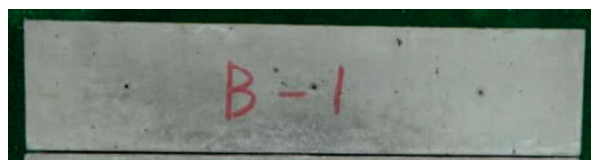
OPC



OPC-CG 10%



BB



BB-CG 10%

図 3-20 10%Na₂SO₄ 溶液浸せき後の供試体の外観 (W/B=0.40)

3.8. 第3章のまとめ

本研究では、開発した耐塩害用混和材をセメント（OPC・BB）の一部に内割置換したコンクリートを蒸気養生した場合の基本的性質を調べた。本研究の範囲内で得られた結論を以下に記す。

- (1) 塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を置換した配合は無置換に比べ、実効拡散係数および見掛けの拡散係数のいずれもが小さくなった。また、高炉セメント B 種やシリカフェームおよびフライアッシュなど他の混和材を置換した場合よりも実効拡散係数が小さくなった。セメント種類について、同一混和材置換率で比較すると BB ベースのほうが OPC ベースよりも実効拡散係数の絶対値は小さいが、混和材使用による実効拡散係数の低減効果は、OPC ベースの方が顕著であった。
- (2) 耐塩害用混和材を置換した配合の材齢 1 日圧縮強度は、無置換および他のセメントや混和材を使用した場合よりも高くなり、初期強度発現を必要とするプレキャストコンクリート製品に適しているものと推察される。
- (3) 耐塩害用混和材の置換率が大きいほど乾燥収縮における長さ変化率は小さくなり、10%置換した場合は、無置換に比べて 200×10^{-6} 程度小さくなった。
- (4) 凍結融解試験において、耐塩害用混和材をセメントの一部に置換しても相対動弾性係数の低下はみられなかったことから、凍結融解抵抗性に及ぼす混和材の影響は小さいことが確認された。
- (5) ベースセメントの種類に関わらず、耐塩害用混和材を 10%置換した場合は、中性化深さが 1~2mm 大きくなった。中性化速度係数は、混和材無置換および 5%の場合は同等で、10%の場合は大きくなった。
- (6) 硫酸ナトリウム 10%溶液に 365 日まで浸せきしたコンクリートの長さ変化率では、混和材の使用の有無による差異は認められなかったが、OPC の無置換の場合にスケールリングが若干認められたことから、混和材使用の場合、硫酸塩による劣化の進行を抑制できる可能性がある。
- (7) 耐塩害用混和材は、BET 比表面積が 13 万~14 万 cm^2/g と微細であり、また、 SiO_2 や Al_2O_3 がともに多く含まれることから、マイクロフィラー効果およびポズラン反応による緻密化により、コンクリートの諸性状が向上したと考えられる（詳細は第 5 章に記載した）。

第3章の参考文献

天羽和夫，堀井克章，河野 清，高戸 章：シリカフェームを用いたコンクリートの基礎的性質について，阿南工業高等専門学校研究紀要，No.22，pp.35-40，1986.

石田剛朗，大和功一郎，山地功二，津郷俊二：耐塩害・高耐久性混和材を用いたコンクリートの諸性状，コンクリート工学年次論文集，pp.733-738，2015.

笠井芳夫，坂井悦郎：新セメント・コンクリート用混和材料，技術書院，pp.61-76，2007.

鳥田慎也，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.

高田 誠，梅沢健一，奥野 享，米澤敏男：シリカフェームを用いた超高強度コンクリートの調合に関する実験的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，No.1311，pp.621-622，1990.

土木学会：フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する研究，コンクリートライブラリー，No.64，1988.

土木学会：コンクリート標準示方書 [設計編]，2 編，耐久性に関する照査，pp.158-159，2012.

土木学会：コンクリート標準示方書 [規準編]，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），pp.363-369，2013.

土木学会：コンクリート標準示方書 [規準編]，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），pp.372-376，2013.

日本建築学会：シリカフェームを用いたコンクリートの調合設計・施工ガイドライン，pp.50-51，1996

日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れ制御設計・施工指針（案）・同解説， p.598， 2006

大和竹史， 添田政司， 江本幸雄：シリカフュームを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性， セメント技術年報， No.39， pp.122-125， 1985.

和田真平， 阿部道彦， 柳 啓， 藤田克己：フライアッシュコンクリートの中性化， 水密性および遮塩性に関する実験， コンクリート工学年次論文集， Vol.20， No.2， pp.121-127， 2001.

Ahmed M.S., Kayali O. and Anderson W.: Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods, *Cement and Concrete Composites*, Vol.30, pp.576-582, 2008.

Bagheri A., Zanganeh H., Alizadeh H., Shakerinia M. and Marian M.A.S.: Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash, *Construction and Building Materials*, Vol.47, pp.1402-1408, 2013.

Farahani A., Taghaddos H. and Shekarchi M.: Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 59, pp.10-17, 2015.

Hossain M.M., Karim M.R., Hasan M., Hossain M.K. and Zain M.F.M.: Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement, *Construction and Building Materials*, Vol.116, pp.128-140, 2016.

Juenger M.C.G. and Siddique R.: Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.78, Part A, pp.71-80, 2015.

Madani H., Bagheri A., Parhizkar T. and Raisghasemi A.: Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas, *Cement and Concrete Composites*, Vol.53, pp.18-24, 2014.

Mangat P.S. and Molloy B.T.: Prediction of long term chloride concentration in concrete, *Materials and Structures*, Vol.27, pp.338-346, 1994.

Wongkeo W., Thongsanitgarn P., Ngamjarrojana A. and Chaipanich A.: Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume, *Materials and Design*, Vol.64, pp.261-269, 2014.

第 4 章

耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリート
の塩化物浸透抵抗性および諸性状

第4章 耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状

4.1. はじめに

第3章では、開発した耐塩害用混和材[石田ら，2015]を主としてプレキャストコンクリート製品へ適用することを想定し、当混和材を使用したコンクリートを蒸気養生した場合の強度発現性、塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性を実験的に評価した結果について報告した[大和ら，2017].

生コン工場でコンクリートを製造し、現場打設する場合は、寒中コンクリートを除いて加熱養生は一般に行われない。そこで本研究では、耐塩害用混和材を生コン工場でも活用するため、標準養生したコンクリートを対象として本混和材を使用した配合について、強度発現性、塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性を実験により評価した。

4.2. 使用材料

セメントには普通ポルトランドセメント (OPC)、および比較用に塩害対策として汎用的に使用されている高炉セメント B 種 (BB) を使用した。使用した耐塩害用混和材 (CG) は、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の化学成分を含む BET 比表面積 13 万～14 万 cm^2/g の鉱物質系微粉末である。比較の混和材として、シリカフェーム (SF) も使用した。セメントおよび耐塩害用混和材の物理的性質および化学成分を表 4-1 に示す。また、骨材および化学混和剤の品質等を表 4-2 に示す。

表 4-1 セメントおよび混和材の物理的性質および化学成分

材料名	記号	密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (cm^2/g)	ブレーン 比表面積 (cm^2/g)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	-	3240	20.46	5.67	0.17	0.40
高炉セメント B 種	BB	3.04	-	3720	25.45	9.55	0.19	0.35
耐塩害用混和材	CG	2.36	133000	-	71.15	23.31	0.27	0.27
シリカフェーム	SF	2.24	169000	-	94.03	0.26	0.33	0.43

表 4-2 骨材および化学混和剤の品質等

材料名	産地, 品質等
細骨材	海砂, 福岡県産, 表乾密度 2.57g/cm ³ , 吸水率 1.66%, 粗粒率 2.97
	砕砂, 福岡県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 2.52%, 粗粒率 2.71
粗骨材	碎石 2005, 山口県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.65%, 粗粒率 6.77
化学混和剤	AE 減水剤, ポリカルボン酸系化合物とリグニンスルホン酸塩および変性ポリオール
	AE 剤, アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤

4.3. コンクリートの配合

コンクリートの配合を表 4-3 に示す。水結合材比 (W/B) は、一般的な現場打ちコンクリートで使用される配合を想定し、0.45 および 0.55 とした。耐塩害用混和材 (CG) は、セメント質量に対して 5~13% (20~40kg/m³) 置換した。比較用のシリカフェーム (SF) は、Farahani *et al.*[2015]の研究を参考とし、塩化物イオン拡散係数が最小程度となるセメント質量に対する置換率を 13%とした。

細骨材には海砂 (S1) と砕砂 (S2) を混合して使用しており、海砂と砕砂の容積比率を 1:1 とした。単位粗骨材量は全配合一定とした。フレッシュ性状は、AE 減水剤および AE 剤を用いてスランプ 8±2.5 cm、空気量 4.5±1.5 %に調整した。

表 4-3 コンクリートの配合

記号 ¹⁾	W/B	混和材 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)					AE 減水剤 (B×%)	
			水	B (結合材)		細骨材			粗骨材
				セメ ント	混和材	海砂	砕砂		
OPC (0.45)	0.45	0	168	373	0	360	372	1050	0.50
OPC-CG 5% (0.45)		5		353	20	357	370		0.65
OPC-CG 11% (0.45)		11		333	40	354	367		0.80
OPC (0.55)	0.55	0		305	0	388	404		0.40
OPC-CG 7% (0.55)		7		285	20	385	401		0.55
OPC-CG 13% (0.55)		13		265	40	383	398		0.65
BB (0.55)		0		305	0	383	399		0.45
BB-CG 7% (0.55)		7		285	20	380	397		0.60
BB-CG 13% (0.55)		13		265	40	378	394		0.70
OPC-SF 13% (0.55)		13		265	40	380	394		1.00

1)セメント種類－混和材種類・置換率 (W/B)

4.4. コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜには、強制 2 軸練りミキサ (容量 55 L) を使用した。練混ぜ方法は、細骨材、セメント、混和材および粗骨材をミキサに投入し 30 秒間混合した後、水 (混和剤含む) を投入し 120 秒間混合した。

4.5. 養生方法

コンクリート供試体は、成形後、材齢 1 日まで温度 20±2℃、相対湿度 65±5%の環境で養生し、脱型後、所定の材齢まで標準養生 (20±2℃、水中) した。

4.6. 試験項目および方法

4.6.1. スランプおよび空気量

フレッシュコンクリートのスランプおよび空気量は、それぞれ JIS A 1101 「コンクリートのスランプ試験方法」 および JIS A 1128 「コンクリートの空気量の圧力による試験方法－空気室圧力方法」 に準拠して測定した。

4.6.2. 圧縮強度試験

JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して圧縮強度試験を行った。供試体は、 $\phi 10 \times 20$ cm とした。試験材齢は、7・14・28 日とした。

4.6.3. 電気泳動試験

電気泳動試験は、JSCE-G571-2013「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）」[土木学会，2013]に準拠して実施した。本試験は、コンクリートの細孔溶液中を電場と仮定し、外部電圧を印加することによって、負電荷を有する塩化物イオンを電氣的に陽極へ連続的に移動させる。そして、陽極側に移動した塩化物イオン量の測定結果から、陽極側への塩化物イオンの移動が定常状態に達したとみなされたときの塩化物イオンの移動流束（単位時間・単位面積あたりのイオン移動量）を用いて実効拡散係数を算出するものである。

図 4-1 に電気泳動試験方法を示す。材齢 28 日にて $\phi 100 \times 200$ mm 円柱供試体の中心付近から厚さ 50 mm に切り出した供試体をセルにセットした。セル内の溶液は、陰極側が 0.5 mol/L NaCl 溶液、陽極側が 0.3 mol/L NaOH 溶液とした。電極は、陰極側をステンレス板とし、陽極側をチタン板とした。一定直流電圧（15V）が印加された試料の陰極から陽極に移動した塩化物イオンの量を測定した。

電気泳動試験中、塩化物イオン濃度は図 4-2 の通りである。この場合、 $\Delta C/\Delta t$ (mol/L・s⁻¹) は定常状態でのイオン透過速度を示す。流束 J_{Cl} (mol/cm²・s⁻¹) は、透過速度 $\Delta C/\Delta t$ と式 (4-1) の関係がある。したがって、流束 J_{Cl} は、式 (4-1) により算出することができる。実効拡散係数は、式 (4-2) によって計算される。電気泳動試験の状況を図 4-3 に示す。

$$J_{Cl} = \frac{V_H}{A} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (4-1)$$

J_{Cl} : 塩化物イオンの定常状態における流束 (mol/cm²・s⁻¹)

V_H : 陽極側の溶液体積 (cm³)

A : 供試体断面積 (cm²)

$\Delta C/\Delta t$: 陽極側塩化物イオン濃度の増加割合 (mol/L・s)

$$D_e = \frac{J_{Cl}RTL}{|Z_{Cl}|FC_{Cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (4-2)$$

D_e : 実効拡散係数 (cm^2/s)

R : 気体定数 ($8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : 絶対温度測定値 (K)

Z_{Cl} : 塩化物イオンの電荷 ($\text{Cl}^- = -1$)

F : ファラデー定数 (96500 C/mol)

C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン測定値 (mol/l)

$\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位 (V)

L : 供試体長さ (mm)

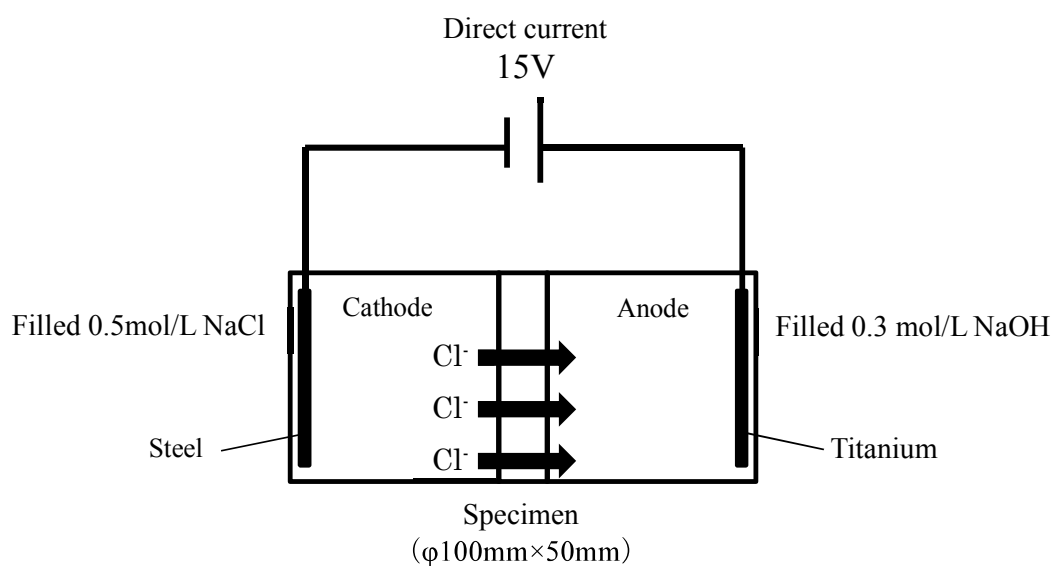


図 4-1 電気泳動試験方法

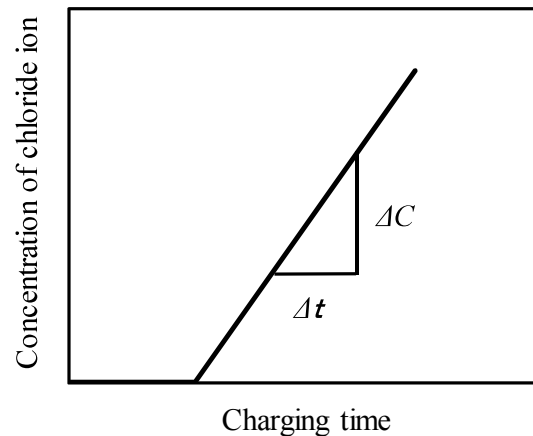


図 4-2 電気泳動試験時の塩化物イオン濃度の経時変化



図 4-3 電気泳動試験の状況

4.6.4. 塩水浸せき試験

塩水浸せき試験は、JSCE-G572-2013「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）」[土木学会，2013]に準拠して実施した。材齢 28 日において、φ100×200mm 供試体の上下 25mm を切断除去（φ100×150mm）し、打ち込み側の円形の 1 面のみを残してエポキシ樹脂で被覆して 10% NaCl 溶液に浸せきした。浸せき 91 日において、供試体の浸せき面から深さ方向に厚さ 10mm ごとにスライスし、塩化物イオン濃度を JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して測定した。微粉碎したコンクリート 10g と硝酸溶液(1+6) 70mL を容器に入れ、30 分間攪拌し、その後、さらに 5 分間煮沸して、塩化物イオンを抽出した。冷却後、吸引ろ過にて、コンクリート残分と試料溶液に分離した。試料溶液について、電位差滴定装置を用いて硝酸銀で滴定し、硝酸銀溶液の消費量から塩化物イオン濃度を算出した。測定した深さ方向の塩化物イオン濃度を、式(4-3)の Fick の第 2 法則に基づいた拡散方程式の解を用いて回帰分析

して見掛けの拡散係数を求めた。

図 4-4 に 10%NaCl 溶液浸せき試験の状況を示す。

$$C(x,t) - C_i = C_{a0} \left[1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{0.1x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right] \quad (4-3)$$

x : 暴露面から全塩化物イオンを測定した箇所までの距離 (m)

t : 浸せき期間 (s)

$C(x,t)$: 距離 x , 浸せき期間 t において測定されたコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン (kg/m^3)

C_{a0} : 浸せき試験によるコンクリート表面の全塩化物イオン (kg/m^3)

C_i : 初期に含有されるコンクリート単位質量あたりの全塩化物イオン (kg/m^3)

D_{ap} : 浸せき試験による見掛けの拡散係数 (m^2/s)



図 4-4 10%NaCl 溶液浸せき試験の状況

4.6.5. 長さ変化試験

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 第 2 部：コンタクトゲージ方法」に準拠して長さ変化試験を行った。10×10×40cm の角柱供試体を用いて、基長を 25cm とし、材齢 7 日から試験を開始した。

4.6.6. 凍結融解試験

JIS A 1148 「コンクリートの凍結融解試験方法 (A 法)」に準拠して凍結融解試験を行った。10×10×40cm の角柱供試体を用いて、材齢 28 日から試験を開始した。

4.6.7. 促進中性化試験

促進中性化試験では、凍結融解試験同様に 10×10×40cm の角柱供試体を用いて、材齢 28 日まで標準養生した後、材齢 56 日まで温度 20±2℃、相対湿度 60±5% の環境で気中養生したのちに試験を開始した。JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠し、温度 20±2℃、相対湿度 60±5%、二酸化炭素濃度 5±0.2% の環境で試験を行った。また、JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠して中性化深さを測定した。

4.7. 結果と考察

4.7.1. フレッシュ性状

同一スランブを得るための AE 減水剤の所要量を表 4-3 に示している。耐塩害用混和材をセメントに置換した場合、AE 減水剤は増加する傾向がみられた。各配合のスランブの経時変化を図 4-5 に示す。60 分後のスランブの低下は、耐塩害用混和材を置換した場合、若干小さくなる傾向がみられた。これは、セメントより微粉体の混和材で置換するため、AE 減水剤の所要量が増加したことに起因している。

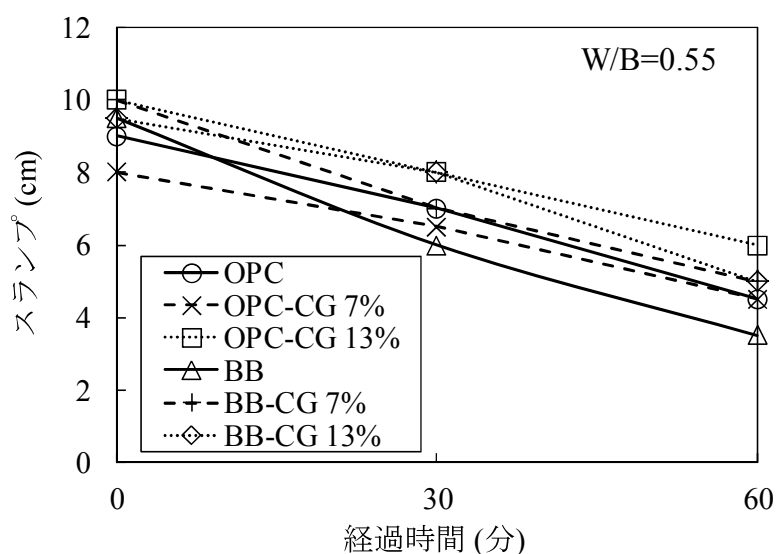


図 4-5 スランブの経時変化

4.7.2. 圧縮強度

各種セメントまたは混和材を使用したコンクリートの圧縮強度を図 4-6 に示す。材齢 7 日の圧縮強度は、OPC に耐塩害用混和材を 13%置換した配合は、無置換、シリカフェーム 13%置換および高炉セメント B 種 (BB) を使用した配合よりも高くなった[Bagheri *et al.*, 2013; Madani *et al.*, 2014]。このことから、耐塩害用混和材を使用することで初期強度発現性が高くなることが確認された。材齢 28 日の圧縮強度は、シリカフェームおよび耐塩害用混和材を置換したコンクリートが同等であり、無置換や BB を使用した配合よりも高くなった[Wongkeo *et al.*, 2014; 高田ら, 1990]。

耐塩害用混和材を使用したコンクリートの W/B ごとの混和材置換率と材齢 28 日圧縮強度の関係を図 4-7 に示す。耐塩害用混和材置換率が大きいほど、また W/B が小さいほど圧縮強度は高くなった。

以上から、耐塩害用混和材は、他の混和材に比べて、材齢初期から長期にわたって強度発現性に優れることが確認された。この混和材は、表 4-1 に示したとおり 13 万 cm^2/g 程度の BET 比表面積を有し、また、 Al_2O_3 や SiO_2 が含まれることから、マイクロファイラー効果に加えて、材齢初期からエトリンガイト生成やポズラン反応が進行し、強度発現に寄与したものと考えられる[笠井ら, 2007].

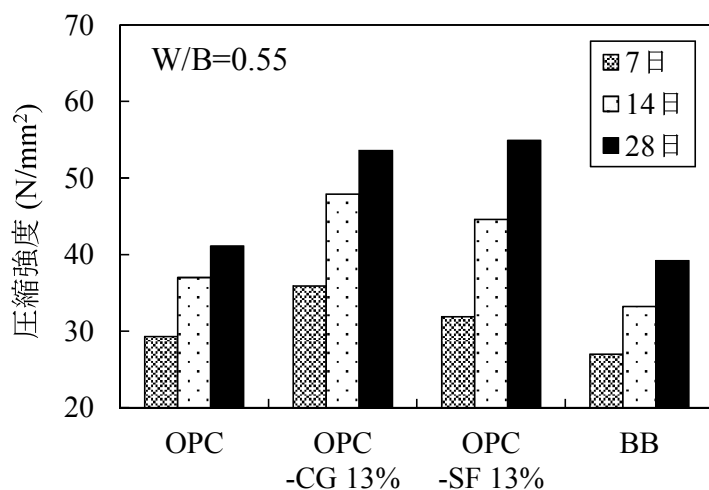


図 4-6 各種セメントおよび混和材を用いたコンクリートの圧縮強度

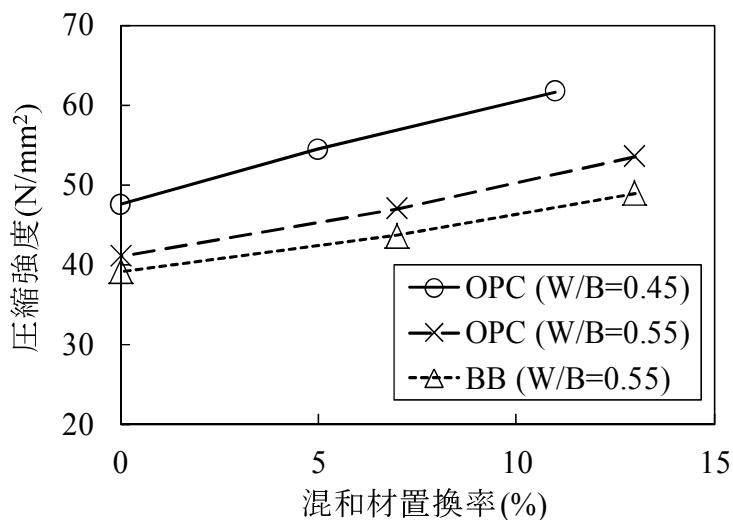


図 4-7 耐塩害用混和材置換率と圧縮強度の関係

4.7.3. 塩化物イオン実効拡散係数

各種セメントまたは混和材を使用したコンクリートの塩化物イオン実効拡散係数を図 4-8 に示す。OPC に耐塩害用混和材を 13% 置換した配合は、無置換、シリカフューム 13% 置換および高炉セメント B 種のいずれの配合よりも、実効拡散係数が小さくなった。Ahmed *et al.* [2008] や Farahani *et al.* [2015] の研究によると、シリカフュームは、セメントに対して 10~15% 程度置換すると塩化物イオン拡散係数が最も小さく、また、高炉スラグ微粉末を使用した場合よりも拡散係数が小さくなることが示されている。これに対して耐塩害用混和材は、これらの各混和材よりもさらに効果が高いことがわかった。

測定原理上、実効拡散係数には塩素イオンの固定化や吸着の影響は含まれていないため、緻密化の観点から各混和材の影響について以下に考察する。耐塩害用混和材と高炉スラグ微粉末を比較すると、表 4-1 に示したとおり、いずれも Al_2O_3 と SiO_2 を含み、ポズラン反応性を有するが、耐塩害用混和材は比表面積が非常に大きいので、マイクロファイラー効果が加わり、より緻密化に寄与すると考えられ、塩化物イオン実効拡散係数が小さくなったものと考えられる。

耐塩害用混和材とシリカフュームを比較すると、シリカフュームのほうが比表面積が大きく、 SiO_2 が多いことから、マイクロファイラー効果、ポズラン反応による C-S-H の生成については有利と考えられる。一方、耐塩害用混和材には、シリカフュームにはほとんど含まれない Al_2O_3 が含まれるため、C-A-H や C-A-S-H の生成には有利と考えられる。このため試験の範囲では、マイクロファイラー効果、ポズラン反応による C-S-H、C-A-H、C-A-S-H の生成の効果を併せ持つ耐塩害用混和材のほうが、シリカフュームよりも実効拡散係数が小さくなったものと考えられる。

耐塩害用混和材を使用したコンクリートについて、W/B 別の混和材置換率と塩化物イオン実効拡散係数の関係を図 4-9 に示す。既往の研究[大和ら, 2017]同様に、ベースセメントの種類によらず混和材置換率を大きくするほど実効拡散係数は小さくなり、また、W/B を小さくすることで実効拡散係数をさらに小さくできることがわかった。セメント種類の影響について、同一混和材置換率では、BB ベースの方が OPC ベースよりも実効拡散係数は小さいが、混和材の使用による実効拡散係数の低減効果は OPC ベースの方が BB ベースよりも大きく、13% 置換した場合のセメント種類による実効拡散係数の差異は小さくなった。なお、一般に BB は、耐塩害性を要求される構造物に使用されるが[Juenger *et al.*, 2015]、OPC に混和材を 7% 置換した場合でも BB の混和材無置換の場合よりも実効拡散係数は小さくなり、少量の置換で高い塩化物浸透抵抗性を有することが確認された。

耐塩害用混和材を使用したコンクリートについて、電気泳動試験開始時と同一材齢であ

る材齢 28 日の圧縮強度と実効拡散係数の関係を図 4-10 に示す。圧縮強度が大きいほど実効拡散係数は小さくなる傾向が認められるものの圧縮強度が同等の場合でも実効拡散係数が異なる場合もあり、圧縮強度のみでは実効拡散係数を評価できていない[Amoudi *et al.*, 2009].

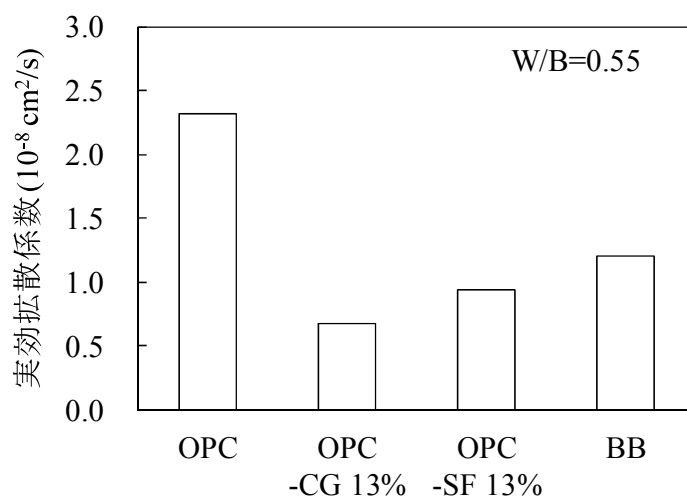


図 4-8 各種セメントおよび混和材を用いたコンクリートの実効拡散係数

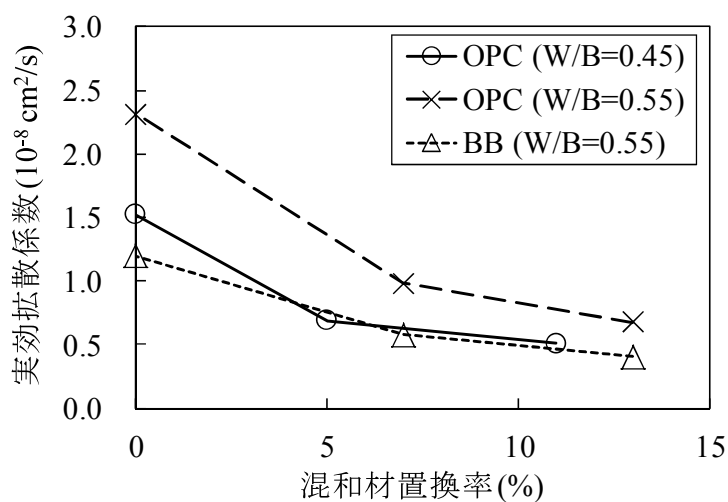


図 4-9 耐塩害用混和材置換率と実効拡散係数の関係

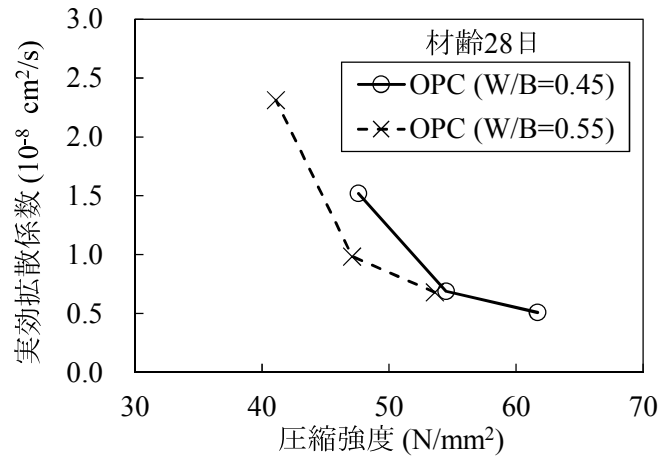


図 4-10 圧縮強度と実効拡散係数の関係

4.7.4. 塩化物イオン見掛けの拡散係数

耐塩害用混和材を使用した配合について、10% NaCl 溶液に 91 日間浸せきした場合の各配合の塩化物イオンの濃度分布を図 4-11 に、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を図 4-12 に示す。図 4-11 から、耐塩害用混和材を置換すると、表面からの深さ 15mm の塩化物イオン濃度は無置換に比べて小さくなっていることがわかる。図 4-12 から、混和材置換率が大きいほど見掛けの拡散係数は小さくなった。

以上から、耐塩害用混和材をセメントの一部に置換して使用することにより、塩化物イオンの実効拡散係数および見掛けの拡散係数のいずれも低減することが確認された。

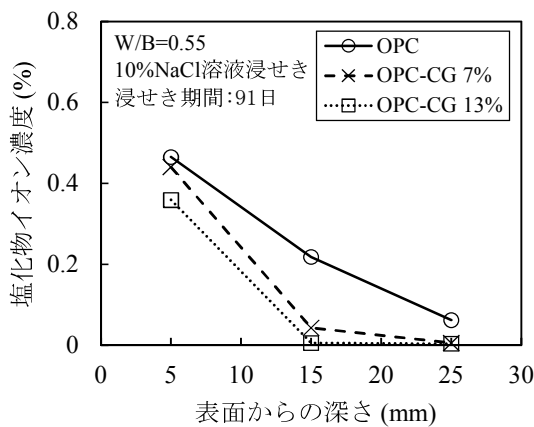


図 4-11 塩化物イオンの濃度分布

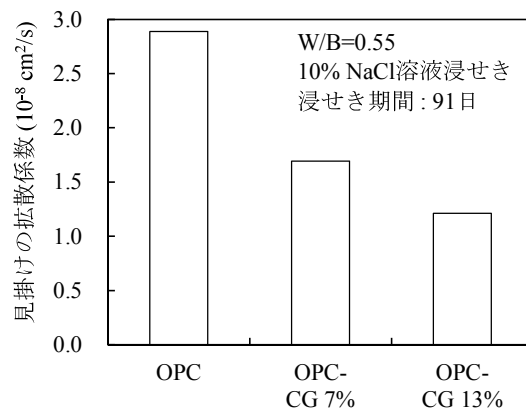


図 4-12 見掛けの拡散係数

4.7.5. 乾燥収縮

乾燥期間 182 日までの長さ変化率および質量変化率の経時変化を図 4-13 および図 4-14 に示す。ベースセメントの種類に関わらず，耐塩害用混和材の置換率が大きいほど乾燥収縮は小さくなる傾向がみられ，13%置換した場合，無置換に比べて 100×10^{-6} 以上乾燥収縮が小さくなった。また，質量変化率が小さいものは，乾燥収縮は小さくなる傾向がみられた。これも，前記同様に，耐塩害用混和材の使用により硬化体が緻密化したことが一因と考えられる。

図 4-13 には，参考として，既往の研究におけるシリカフュームを置換した場合[天羽ら，1986]の長さ変化率を記載した。耐塩害用混和材を置換した場合，シリカフュームを置換した場合よりも乾燥収縮が小さくなる傾向にあり，耐塩害用混和材の使用は，乾燥収縮ひび割れの抑制にも効果があると考えられる。

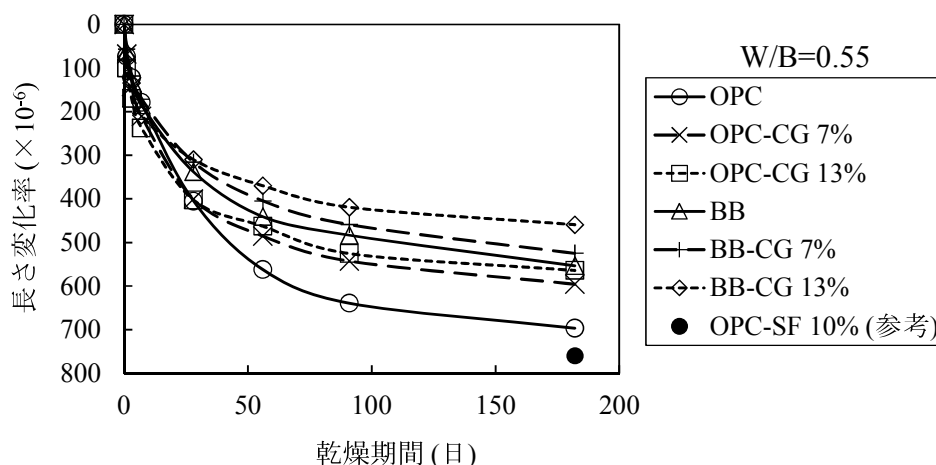


図 4-13 長さ変化率の経時変化

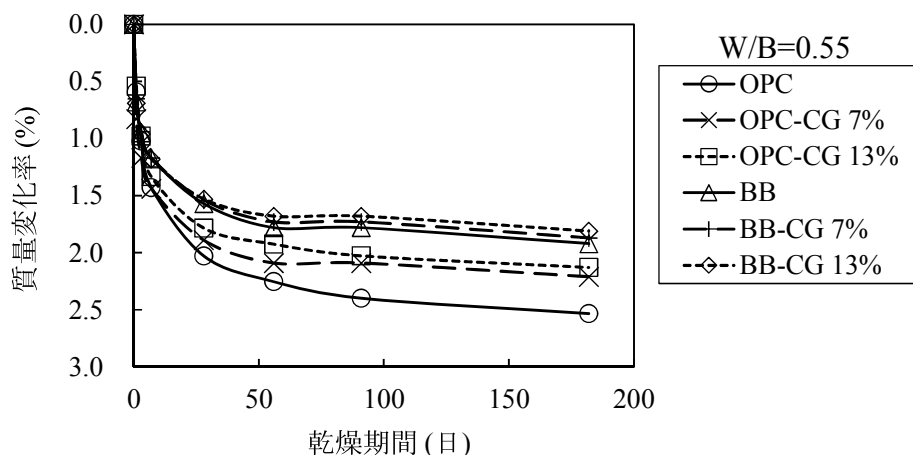


図 4-14 質量変化率の経時変化

4.7.6. 凍結融解抵抗性

凍結融解試験における相対動弾性係数および質量変化率の経時変化を図 4-15 および図 4-16 に示す。OPC の耐塩害用混和材が無置換の場合に、相対動弾性係数および質量変化率にやや低下がみられた。このことから、混和材を置換した場合は、凍結融解による劣化を抑制できる可能性がある。これも、前記同様に、耐塩害用混和材の使用により硬化体が緻密化したことが一因と考えられる。

図 4-15 には、参考として、既往の研究におけるシリカフュームを置換した場合[大和ら, 1985]の相対動弾性係数を記載した。シリカフュームを置換した場合は相対動弾性係数の低下がみられるのに対し、耐塩害用混和材を置換した場合は、相対動弾性係数の低下はみられず、耐塩害用混和材を使用することにより、凍結融解抵抗性が向上すると考えられる。

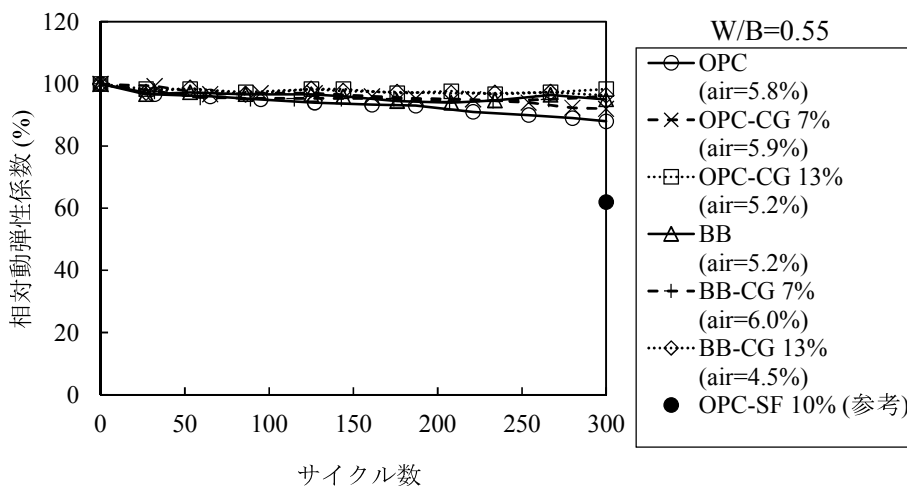


図 4-15 相対動弾性係数の経時変化

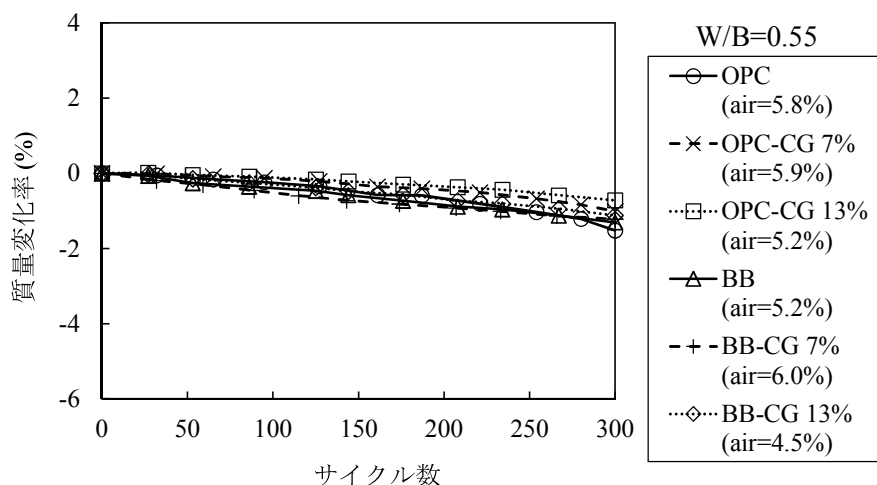


図 4-16 質量変化率の経時変化

4.7.7. 促進中性化

促進中性化期間 182 日までの中性化深さを図 4-17 に、中性化速度係数を表 4-4 に示す。図 4-17 から、ベースセメントの種類に関わらず混和材を置換した場合は、182 日において中性化深さが 2~3 mm 大きくなる結果となった。表 4-4 から、中性化速度係数は、混和材置換率が大きいほど大きくなる傾向がみられた。一般にコンクリート中の細孔溶液の pH は、水酸化カルシウムによって保持されると考えられている。この混和材を使用した場合には、ポゾラン反応による C-S-H の生成やマイクロファイラー効果などによる屈曲度の増加による緻密化と、水酸化カルシウムを消費することによる pH 保持機能の低下という、相反する効果のバランスにより中性化速度は異なると考えられる。本試験における混和材置換の場合には、水酸化カルシウムの減少の影響が大きくなったものと推察される[土木学会, 1988]。

図 4-17 には、参考として、既往の研究におけるシリカフェームを置換した場合[添田ら, 1988]の促進中性化深さを記載した。いずれの混和材を置換した場合も、無置換に比べて中性化深さが大きくなる傾向がみられた。

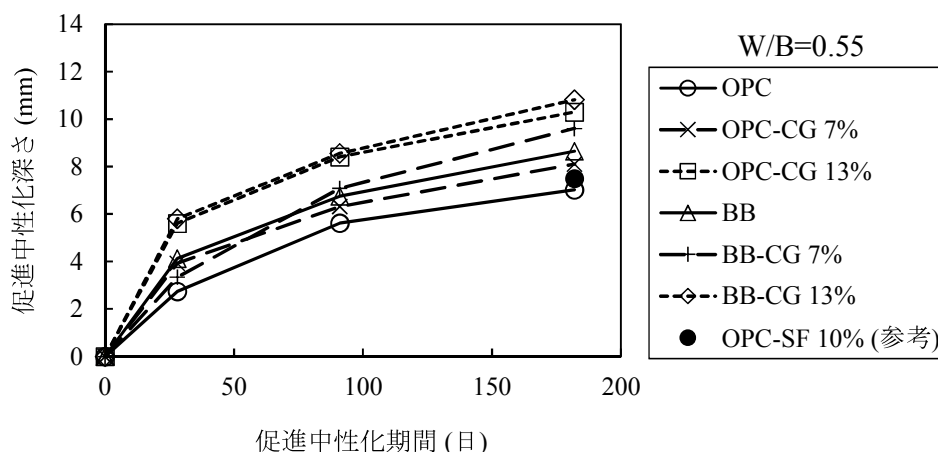


図 4-17 促進中性化深さの経時変化

表 4-4 中性化速度係数

記号	中性化速度係数 ($\sqrt{\text{日}}$)
OPC	0.541
OPC-CG 7%	0.633
OPC-CG 13%	0.827
BB	0.674
BB-CG 7%	0.714
BB-CG 13%	0.858

4.8. 第4章のまとめ

本研究では、鉱物質系微粉末の耐塩害用混和材をセメント（OPC・BB）の一部に内割置換したコンクリートを標準養生した場合の基本的性質を調べた。本研究の範囲内で得られた結論を以下に記す。

- (1) 塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を置換した配合は無置換に比べ、実効拡散係数および見掛けの拡散係数のいずれもが小さくなった。また、シリカフェームを置換した場合およびBBを使用した場合よりも実効拡散係数が小さくなった。セメント種類について、同一混和材置換量で比較するとBBベースのほうがOPCベースよりも実効拡散係数の絶対値は小さいが、混和材使用による実効拡散係数の低減効果は、OPCベースの方が顕著であった。
- (2) 耐塩害用混和材を置換した配合の圧縮強度は、材齢7日において、無置換、シリカフェームを置換した場合およびBBを使用した場合よりも高くなり、初期強度発現性に優れることがわかった。
- (3) 耐塩害用混和材の置換率が大きいほど乾燥収縮における長さ変化率は小さくなり、13%置換した場合は、無置換に比べて 100×10^{-6} 程度小さくなった。
- (4) 凍結融解試験において、耐塩害用混和材をセメントの一部に置換しても相対動弾性係数の低下はみられなかったことから、凍結融解抵抗性に及ぼす混和材の影響は小さいことが確認された。
- (5) ベースセメントの種類に関わらず、耐塩害用混和材を13%置換した場合は、中性化深さが2~3mm大きくなった。中性化速度係数は混和材置換率が大きくなるにしたがって大きくなる傾向がみられた。
- (6) 耐塩害用混和材は、BET比表面積が13万~14万 cm^2/g と微細であり、また、 SiO_2 や Al_2O_3 がともに多く含まれることから、マイクロファイラー効果およびポゾラン反応による緻密化により、コンクリートの諸性状が向上したと考えられる（詳細は第5章に記載した）。

第4章の参考文献

天羽和夫, 堀井克章, 河野 清, 高戸 章: シリカフュームを用いたコンクリートの基礎的性質について, 阿南工業高等専門学校研究紀要, No.22, pp.35-40, 1986.

石田剛朗, 大和功一郎, 山地功二, 津郷俊二: 耐塩害・高耐久性混和材を用いたコンクリートの諸性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.733-738, 2015.

笠井芳夫, 坂井悦郎: 新セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, pp.61-76, 2007.

添田政司, 大和竹史, 江本幸雄: コンクリートの化学抵抗性に及ぼすシリカフュームの影響, セメント技術年報, No.42, pp.132-135, 1988.

高田 誠, 梅沢健一, 奥野 享, 米澤敏男: シリカフュームを用いた超高強度コンクリートの調合に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, No.1311, pp.621-622, 1990.

土木学会: フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する研究, コンクリートライブラリー, No.64, 1988.

土木学会: コンクリート標準示方書 [規準編], 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), pp.363-369, 2013

土木学会: コンクリート標準示方書 [規準編], 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), pp.372-376, 2013

大和竹史, 添田政司, 江本幸雄: シリカフュームを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, セメント技術年報, No.39, pp.122-125, 1983.

大和功一郎, 石田剛朗, 山地功二, 津郷俊二, 吉武 勇: 耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐久性, 材料, Vol.66, No.5, pp.328-333, 2017.

Ahmed M.S., Kayali O. and Anderson W.: Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods, *Cement and Concrete Composites*, Vol.30, pp.576-582, 2008.

Amoudi O., Kutti W., Ahmad S. and Maslehuddin M.: Correlation between compressive strength and certain durability indices of plain and blended cement concretes, *Cement and Concrete Composites*, Vol.31, pp.672-676, 2009.

Bagheri A., Zanganeh H., Alizadeh H., Shakerinia M. and Marian M.A.S.: Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash, *Construction and Building Materials*, Vol.47, pp.1402-1408, 2013.

Farahani A., Taghaddos H. and Shekarchi M.: Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment, *Cement and Concrete Composites*, Vol.59, pp.10-17, 2015.

Juenger M.C.G. and Siddique R.: Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.78, Part A, pp.71-80, 2015.

Madani H., Bagheri A., Parhizkar T. and Raisghasemi A.: Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas, *Cement and Concrete Composites*, Vol.53, pp.18-24, 2014.

Wongkeo W., Thongsanitgarn P., Ngamjarrojana A. and Chaipanich A.: Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume, *Materials and Design*, Vol.64, pp.261-269, 2014.

第5章

耐塩害用混和材を用いたコンクリートの
耐塩害性向上のメカニズム

第5章 耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐塩害性向上のメカニズム

5.1. はじめに

第3章および第4章では、コンクリートの強度発現性、塩化物浸透抵抗性およびその他の耐久性について報告した[大和ら, 2017]. 本研究では、耐塩害用混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性向上の機構について実験的に調べ、考察を加えた.

一般的なセメント硬化体の塩化物浸透抵抗性向上の機構は大別すると、(1)硬化体の緻密化による物理的作用、(2)塩化物イオンが水和物に取り込まれたり吸着されたりすることによる固定作用、が考えられる[石田ら, 2007]. そこで、(1)の硬化体の緻密化による物理的作用に関しては、細孔径分布を測定し、細孔構造を評価した. (2)の塩化物イオンの固定作用に関しては、例えば塩化物イオンがフリーデル氏塩として化学的に取り込まれることなどが知られている[Li *et al.*, 2015 ; 田原ら, 2011]. そこで、塩水浸せきさせたペースト試料について、X線回折によりフリーデル氏塩等の水和生成物を調べた. また、硬化体に固定される塩化物イオン量を測定し、塩化物イオンが化学的に固定される現象について検討した.

本論文は、開発した鉍物質系微粉末の耐塩害用混和材を用いたコンクリートを蒸気養生した場合の塩化物浸透抵抗性が向上するメカニズムについて報告するものである.

5.2. コンクリートの細孔径分布

塩化物浸透抵抗性に及ぼす物理的作用を評価するために、コンクリートの細孔径分布を測定した.

5.2.1. 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント (OPC) を使用した. 耐塩害用混和材 (CG) は、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の化学成分を含む BET 比表面積 13 万 cm^2/g 程度の鉍物質微粉末である. セメントおよび耐塩害用混和材の物理的性質および化学成分を表 5-1 に示す. また、骨材および化学混和剤の品質等を表 5-2 に示す.

表 5-1 セメントおよび混和材の物理的性質および化学成分

材料名	記号	密度 (g/cm ³)	BET 比表面積 (cm ² /g)	ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	-	3240	20.46	5.67	64.60	0.17	0.40
耐塩害用混和材	CG	2.36	133000	-	71.15	23.31	0.42	0.27	0.27

表 5-2 骨材および化学混和剤の品質等

材料名	産地, 品質等
細骨材	海砂, 福岡県産, 表乾密度 2.57g/cm ³ , 吸水率 1.66%, 粗粒率 2.97
	砕砂, 福岡県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 2.52%, 粗粒率 2.71
粗骨材	砕石 2005, 山口県産, 硬質砂岩, 表乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.65%, 粗粒率 6.77
化学混和剤	高性能減水剤, ポリエーテル系
	AE 剤, アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤

5.2.2. コンクリートの配合

コンクリートの配合を表 5-3 に示す。水結合材比 (W/B) はプレキャストコンクリート製品で一般的に使用される配合を想定し、0.30、0.40 および 0.50 とした。耐塩害用混和材は、セメント質量に対して 4~12% (20~40kg/m³) 置換して用いた。

細骨材には海砂 (S1) と砕砂 (S2) を混合して使用しており、海砂と砕砂の容積比率を 4 : 6 とした。なお、単位粗骨材量は全配合一定とした。フレッシュ性状は、高性能減水剤および空気量調整剤を用いてスランプ 8±2.5cm、空気量 2.0%以下に調整した。

表 5-3 コンクリートの配合

記号 ¹⁾	W/B	混和材 置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)					高性能 減水剤 (B×%)	
			水	B (結合材)		細骨材			粗骨材
				セメ ント	混和材	海砂	砕砂		
OPC (0.30)	0.30	0	168	560	0	253	395	1050	0.60
OPC-CG 4% (0.30)		4		540	20	251	392		0.65
OPC-CG 7% (0.30)		7		520	40	248	389		0.70
OPC (0.40)	0.40	0		420	0	298	466		0.55
OPC-CG 5% (0.40)		5		400	20	296	463		0.60
OPC-CG 10% (0.40)		10		380	40	294	459		0.65
OPC (0.50)	0.50	0		336	0	326	506		0.40
OPC-CG 6% (0.50)		6		316	20	324	502		0.50
OPC-CG 12% (0.50)		12		296	40	321	499		0.55

1)セメント種類－混和材種類・置換率 (W/B)

5.2.3. コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜには、強制 2 軸練りミキサ（容量 55L）を使用した。練混ぜ方法は、細骨材、セメント、混和材および水（混和剤含む）をミキサに投入し 30 秒間混合した後、粗骨材を投入し 120 秒間混合することとした。

5.2.4. 養生方法

供試体の養生は蒸気養生とし、前置を 20℃で 4 時間とし昇温速度 10℃/h で最高温度 60℃まで上げた後 3 時間保持し、降温速度 10℃/h で常温とした。蒸気養生終了後は、材齢 1 日で脱型し、試験材齢まで温度 20±2℃、相対湿度 60±5%の環境で気中養生した。

5.2.5. 細孔径分布の測定方法

塩化物浸透抵抗性に及ぼす物理的作用を評価するために、コンクリートの細孔径分布を測定した。細孔径分布は、各配合のコンクリートを材齢 56 日で 2.5～5.0 mm に破碎し、アセトン浸せきと D-dry により水和停止させた試料を用いて水銀圧入式ポロシメータ（Micrometrics Autopore IV 9500、圧力範囲：0.006～412MPa）によって測定した。

5.3. セメントペーストの塩水浸せき試験

塩化物イオンが水和物に取り込まれたり吸着されたりすることによる固定作用については、例えば C_3A や Al_2O_3 の量が多い場合、塩化物イオンがフリーデル氏塩 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) 等として化学的に取り込まれることが知られており[Lia *et al.*, 2015 ; 田原ら, 2011], また C-S-H に物理的にあるいは電気的に塩化物イオンが吸着するとの説もある[吉田ら, 2002 ; 真島ら, 2012]. ただし, C-S-H への塩化物イオン吸着については, 直接的に吸着量を測定することが困難である. ここでは, 塩水浸せきしたセメントペーストのフリーデル氏塩等の水和生成物や固定される塩化物イオン量を調べ, 塩化物イオンが化学的に固定される現象について検討した.

5.3.1. 試料調製

試料は, W/B=0.50 のセメントペーストとし, 4×4×16cm 型枠を使用して成形した. 養生は, 前述のコンクリートと同一条件の蒸気養生とした. 蒸気養生終了後は, 材齢 1 日で脱型し, 温度 $20 \pm 2^\circ C$, 相対湿度 $60 \pm 5\%$ の環境で気中養生した. 材齢 28 日で供試体を 2.5~5.0mm に破碎して 3% NaCl 溶液に浸せきした[小宮山ら, 2014]. 浸せき前と浸せき期間 28 日および 91 日で, 粉末 X 線回折 (XRD) による水和生成物の定性分析, 固定塩化物イオン量の測定, 示差熱重量分析による $Ca(OH)_2$ および結合水量の定量を行った. 試験したセメントペーストの配合を表 5-4 に示す. また各試験方法を以下に概説する.

表 5-4 セメントペーストの配合

記号	W/B	混和材置換率 (%)
OPC	0.50	0
OPC-CG 6%		6
OPC-CG 12%		12

5.3.2. 粉末 X 線回折 (XRD)

セメントペーストをアセトン浸せきおよび D-dry により水和停止させた後, 90 質量%のセメントペーストと内部標準物質の $\alpha-Al_2O_3$ を 10 質量%混合し, 振動ミルで微粉碎して試料とした. X 線回折装置は, リガク (株) 製 RINT 2500V を使用した. X 線の測定条件は管電圧 30kV, 管電流 100mA, ステップ間隔 0.02° , 固定時間 2s とした. 2θ の範囲は $5 \sim 50^\circ$ とした. 測定対象とした水和生成物とその回折ピークを表 5-5 に示す. また, 3% NaCl

溶液浸せき前と浸せき期間 28 日の試料では、松崎ら[2011]や Schepper *et al.*[2014]の方法を参考にリートベルト解析ソフト MDI JADE 6 を用いて、これら水和物の定量を行った。

表 5-5 測定対象とする化合物および回折ピーク

水和生成物	化学式	記号	2θ
エトリングサイト	$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	Et	9.1
モノサルフェート	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	Ms	9.9
クーゼル氏塩	$C_3A \cdot 0.5CaSO_4 \cdot 0.5CaCl_2 \cdot 10H_2O$	KS	10.6
フリーデル氏塩	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$	FS	11.2
モノカーボネート	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	Mc	11.6
ポルトランダイト	$Ca(OH)_2$	CH	18.0
コランダム (内部標準物質)	$\alpha -Al_2O_3$	$\alpha -Al_2O_3$	43.3

5.3.3. 固定塩化物イオン量

セメントペースト中の固定塩化物イオン量は、全塩化物イオン量から水溶性塩化物イオンを差引いて求めた。試料の調製は、前述の XRD と同様に行った。ただし、内部標準物質 ($\alpha -Al_2O_3$) は添加していない。

全塩化物イオン量は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して、硬化セメントペーストに含まれる塩化物イオンを硝酸で抽出して定量した。微粉碎したセメントペースト 10g と硝酸溶液(1+6) 70mL を容器に入れ、30 分間攪拌し、その後、さらに 5 分間煮沸して、塩化物イオンを抽出した。冷却後、吸引ろ過にて、セメントペースト残分と試料溶液に分離する。試料溶液について、電位差滴定装置を用いて硝酸銀で滴定し、硝酸銀溶液の消費量から塩化物イオン濃度を算出した。

水溶性塩化物イオン量は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」附属書 B「硬化コンクリート中に含まれる温水抽出塩化物イオンの分析方法」に準拠して、硬化セメントペーストに含まれる塩化物イオンを 50°C 温水で抽出して定量した。微粉碎したセメントペースト 10g と 50°C の温水 50mL を容器に入れ、30 分間攪拌して、塩化物イオンを抽出した。冷却後、吸引ろ過にて、セメントペースト残分と試料溶液に分離した。試料溶液について、電位差滴定装置を用いて硝酸銀で滴定し、硝酸銀溶液の消費量から塩化物イオン濃度を算出した。

5.3.4. 示差熱重量分析 (TG-DTA)

示差熱重量分析によって結合水量および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を測定した。試料の調製は、前述の XRD と同様に行った。ただし、内部標準物質 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は添加していない。結合水量の測定は、TG-DTA (リガク (株) 製 TG 8120) を使用し、室温から 1000°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、 N_2 フロー環境下で行った。試験前の試料の質量に対する 650°C までの減量値を結合水量とした[原沢ら, 2015 ; 樋口ら, 2007]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、DTA 曲線の変曲点 (450°C 付近) から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。

5.4. 結果と考察

5.4.1. 細孔径分布からみた緻密化効果

耐塩害用混和材を使用した各配合の細孔径分布を図 5-1 に示す。W/B が大きいほど、総細孔量は多くなる傾向が認められた。また、同一 W/B で比較すると、総細孔量は同等であるが、耐塩害用混和材で置換した場合、直径 0.1 μm 以上の細孔容積が減少し、0.01 μm 以下の微細な細孔容積が増加するなど、緻密化する傾向にあることがわかる。これは、混和材の使用によるマイクロフィラー効果およびポゾラン反応によるものと考えられる [Armed *et al.*, 2008]。また、微細な空隙が増加すると屈曲度が大きくなり、塩化物イオンの浸透が遅くなることが報告されている [Madani *et al.*, 2014 ; 桜田ら, 1999 ; 菊地ら, 2010 ; 安藤ら, 2015 ; Mehta *et al.*, 2006]。本研究においても同様の傾向が認められた。

小さい径の細孔容積の増加により、屈曲度や収斂度が変化していることが考えられる [杉山ら, 2004]。このため、本研究では、菊地ら [2010] の研究を参考に屈曲経路長を求め、細孔の屈曲度を評価した。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り、式(5-1)で表される。細孔径分布の測定結果から、空隙表面積については、径ごとに円筒を仮定して算出した。空隙量については、総細孔容積を用いた。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi\varepsilon} \quad (5-1)$$

ここに、 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) を表す。

式(5-1)により算出した屈曲経路長を図 5-2 に示す。耐塩害用混和材の置換率が大きくなるほど、屈曲経路長は長くなった。ここで、屈曲経路長と塩化物イオン実効拡散係数の関係を図 5-3 に示す。屈曲経路長が長くなるほど塩化物イオン実効拡散係数は小さくなる傾向がみられる。細孔の屈曲度が大きくなるほど物質移動速度が小さくなるため、塩化物イオン実効拡散係数が小さくなったことが裏付けられる。

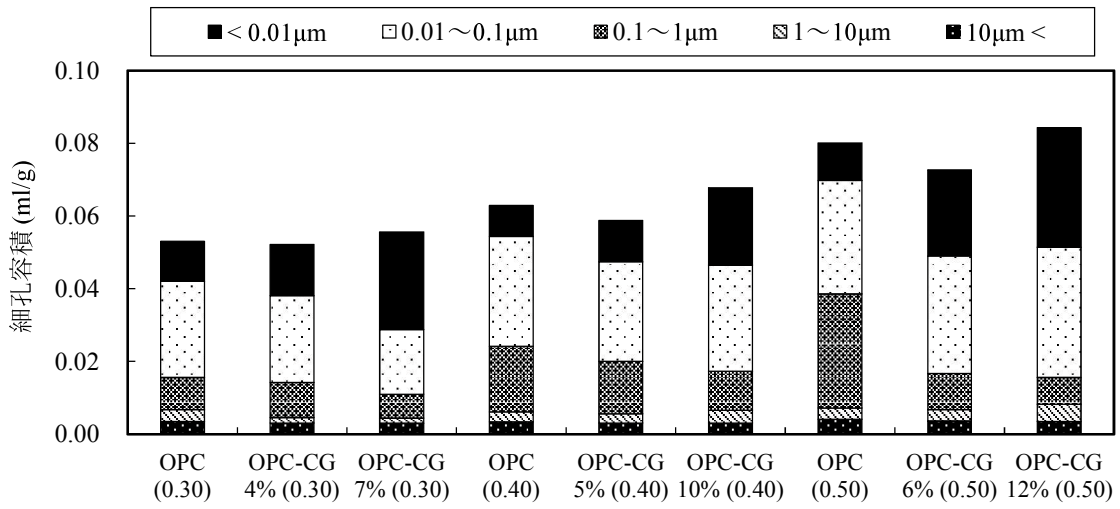


図 5-1 細孔径分布

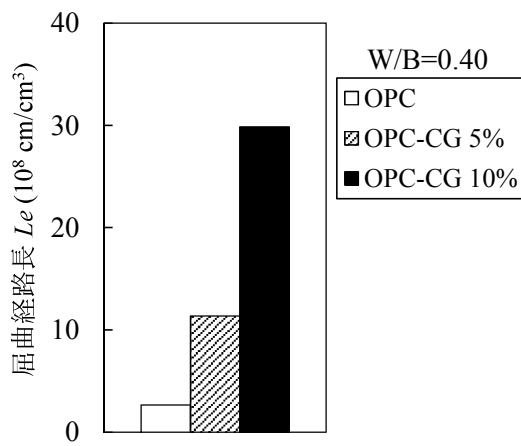


図 5-2 屈曲経路長

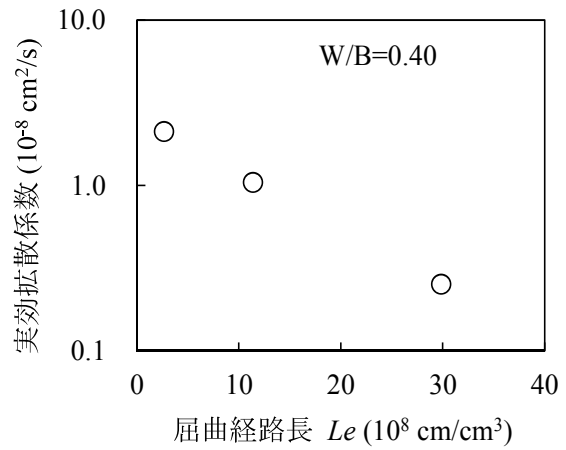


図 5-3 屈曲経路長と実効拡散係数の関係

5.4.2. 水和生成物の変化からみた塩化物イオンの化学的固定化効果

耐塩害用混和材による塩化物イオンの化学的な固定化効果を3% NaCl溶液に浸せきしたセメントペースト中の塩化物イオン量や水和生成物の変化から考察した。

まず、3% NaCl溶液に浸せきしたセメントペースト中の塩化物イオン量の変化について、**図 5-4** に浸せき期間 28 日および 91 日における耐塩害用混和材の置換率と固定塩化物イオン量の関係を示す。置換率を大きくすると、固定塩化物イオン量は多くなった。なお、浸せき期間 28 日と 91 日において、固定塩化物イオン量に有意な差異はなかった。

次に、耐塩害用混和材の水和反応について、**図 5-5** に混和材置換率と結合水量の関係を、**図 5-6** に混和材置換率と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を示す。

浸せき前の結合水量は、耐塩害用混和材の置換率によらず、いずれの試料も 20%程度で同等であった。このことから耐塩害用混和材は浸せき前の養生期間においてセメントと同等に水和していると考えられる。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、耐塩害用混和材の置換率を高めることで減少することから、耐塩害用混和材の水和は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費しながら進むことがわかる。

3% NaCl溶液浸せき時の結合水量は、浸せき期間 28 日まで増加するものの、28 日から 91 日の間ではほとんど変化しなかった。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、浸せき期間 28 日まで減少し、その後の変化は小さかった。このことから、セメントおよび耐塩害用混和材の水和は材齢 28 日までで概ね収束していることが推察され、**図 5-4** で示した固定塩化物イオン量が浸せき期間 28 日と 91 日で有意差がみられなかった結果と一致した。

さらに、生成水和物の変化から、耐塩害用混和材の塩化物イオンの固定化機能について考察する。セメントペースト試料の3% NaCl溶液浸せき前、浸せき期間 28 日の XRD パターンを**図 5-7** に示す。また、測定対象として着目した範囲 ($2\theta = 9\sim 19^\circ$) の XRD パターンを**図 5-8** に示す。

浸せき前は、モノサルフェートおよびモノカーボネートの小さなピークが認められる。耐塩害用混和材は、 Al_2O_3 を多く含むため、アルミネート系水和物の生成量が多くなると予想されたが、置換率を大きくしても、これらのピーク強度に大きな違いはなかった。しかし、上述のように、耐塩害用混和材が反応していることは事実であるため、XRD では確認できない C-A-H や C-A-S-H のような非晶質相を生成している可能性が考えられる。

一方、浸せき期間 28 日では、モノサルフェートやモノカーボネートのピークが消え、フリーデル氏塩の大きなピークが認められた。フリーデル氏塩は、モノカーボネートやモノサルフェートから生成することが知られているが[大竹ら, 2013; 松崎ら, 2011; Glass *et al.*, 1997], **表 5-6** に示すリートベルト解析による定量結果から、浸せき期間 28 日で生成した

フリーデル氏塩は、無置換で約 5%，耐塩害用混和材を置換した場合で 6～7%であるのに対して、浸せき前に存在したモノサルフェートは、置換の有無によらず 1%程度、モノカーボネートは無置換で約 1%，置換した場合で 2～3%と少量であった。浸せき前のモノサルフェートおよびモノカーボネートの量に対して浸せき後のフリーデル氏塩の生成量が多いことから、フリーデル氏塩はモノサルフェートやモノカーボネートだけでなく、C-A-H や C-A-S-H 等の水和物からも生成していることが推察された。また、耐塩害用混和材は、表 5-1 に示したとおり、普通ポルトランドセメントよりも Al_2O_3 や SiO_2 が多く、無置換の場合よりも C-A-H や C-A-S-H 等を多く生成すると考えられるため、これらの水和物が外来の塩化物イオンと反応して無置換よりもフリーデル氏塩を多く生成し、固定塩化物イオン量が増加したものと考えられる。

各配合の結合材（OPC+CG）に含まれる Al_2O_3 量と固定塩化物イオン量の関係を図 5-9 に示す。 Al_2O_3 が多いほど固定塩化物イオン量は増加しており、 Al_2O_3 がフリーデル氏塩生成等、塩化物の固定化や吸着に寄与していると考えられる。これは、石田ら[2007]の既往の研究と一致した。

以上から、耐塩害用混和材の使用により、硬化体が緻密化することおよびフリーデル氏塩等の生成により塩化物イオンが固定化されることが塩化物浸透抵抗性の向上に寄与していると考えられる。

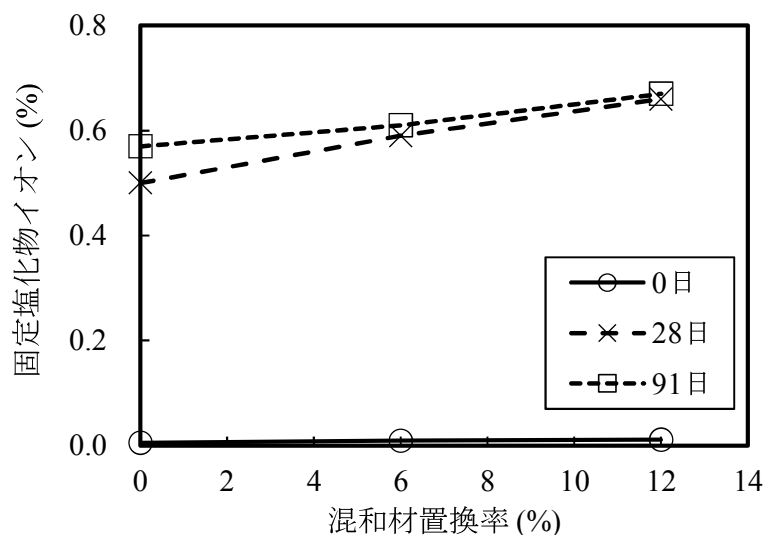


図 5-4 耐塩害混和材置換率と塩化物イオン量の関係

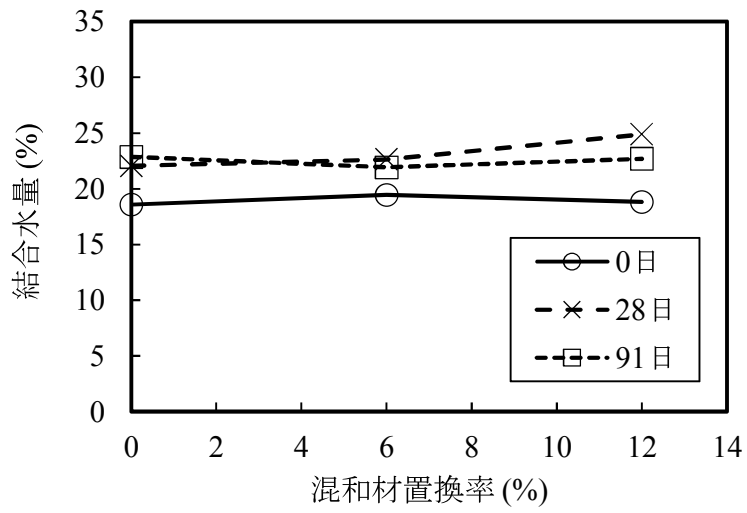


図 5-5 耐塩害用混和材置換率と結合水量の関係

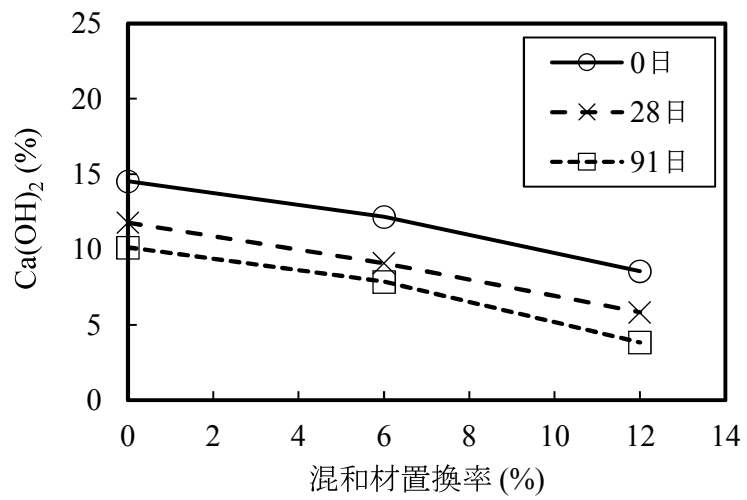


図 5-6 耐塩害用混和材置換率と Ca(OH)₂ 量の関係

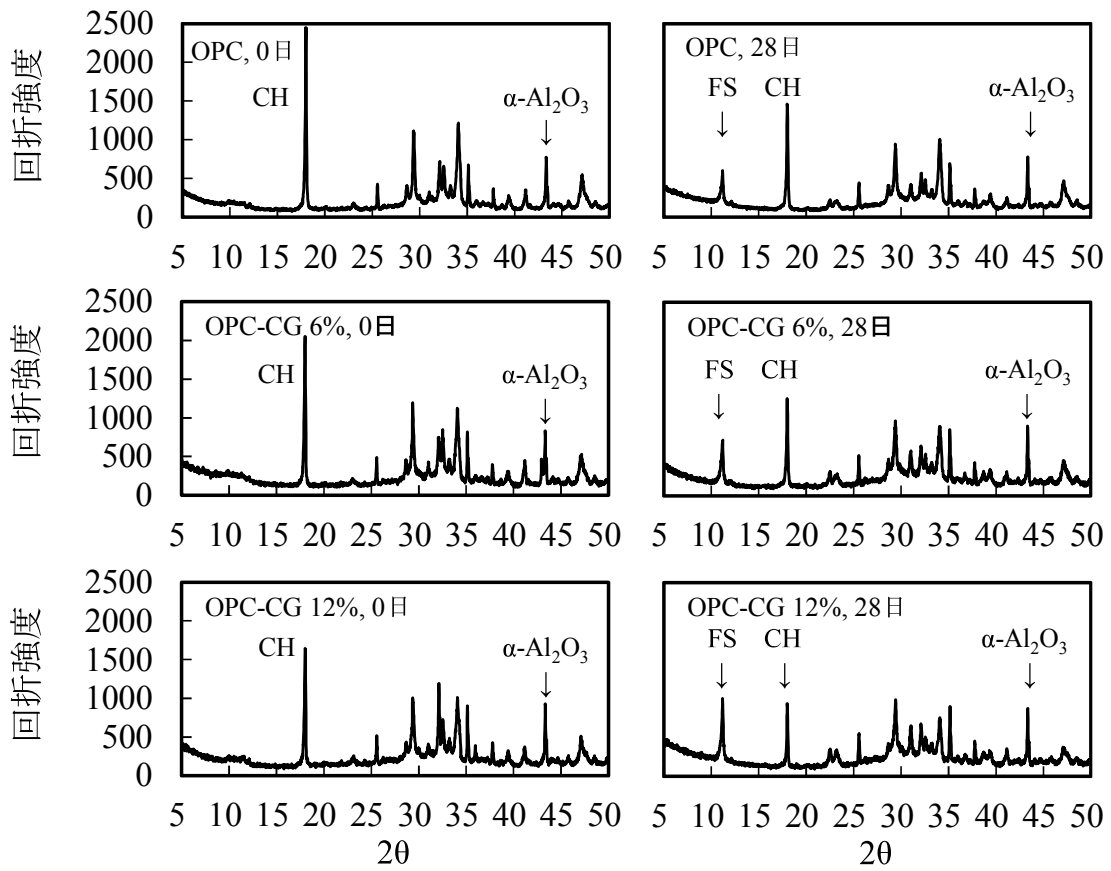


図 5-7 3% NaCl 溶液浸せき前後の XRD パターン

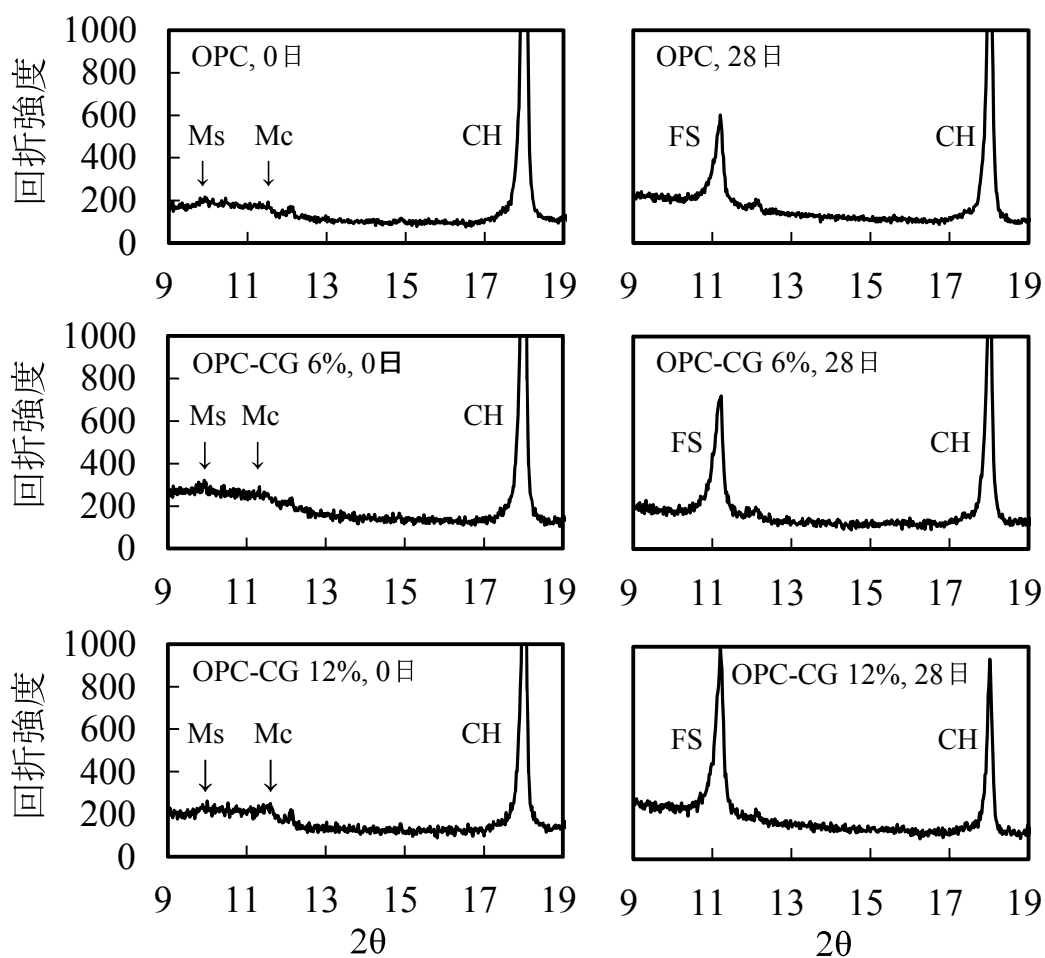


図 5-8 3% NaCl 溶液浸せき前後の XRD パターン（測定対象として着目した範囲）

表 5-6 リートベルト解析による水和生成物の定量結果

記号	水和生成物 (%)					
	浸せき前			浸せき 28 日		
	Ms	Mc	FS	Ms	Mc	FS
OPC	1.0	1.1	-	-	-	4.6
OPC-CG 6%	1.5	2.3	-	-	-	5.8
OPC-CG 12%	0.9	2.6	-	-	-	7.2

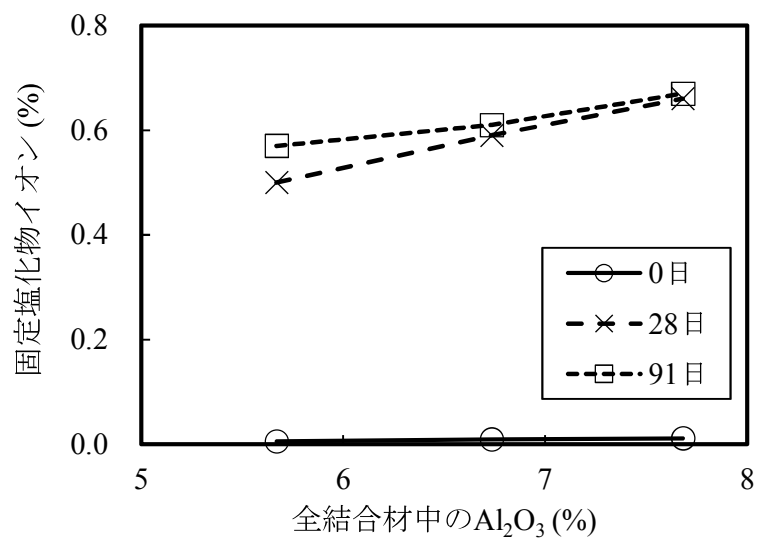


図 5-9 全結合材中の Al₂O₃ 含有量と固定塩化物イオン量の関係

5.5. 第5章のまとめ

本研究では、開発した耐塩害用混和材をセメントの一部に置換したコンクリートを蒸気養生した場合の、塩化物浸透抵抗性が向上する機構を実験的に調べた。本章の範囲内で得られた結果を以下に示す。

- (1) 細孔径分布について、耐塩害用混和材を置換した配合の総細孔量は無置換配合と同等であるが、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が減少し、 $0.01\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙が増加するなど、緻密化することがわかった。また、推定した屈曲経路長も長くなり、硬化体内部での物質移動速度の低下に寄与できる。
- (2) セメントペーストによる塩水浸せき試験により、耐塩害用混和材の置換率が大きいほど、結合材に含まれる Al_2O_3 の量が多くなり、フリーデル氏塩等として固定される塩化物イオン量が増加することがわかった。
- (3) 上述の(1)・(2)から、耐塩害用混和材使用による硬化体の緻密化および塩化物イオンの固定化が、塩化物浸透抵抗性の向上に寄与していることが窺えた。

第5章の参考文献

安藤雅将, 小林 創, 上仲 壯, 名和豊春: セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散における屈曲度の評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.96-103, 2015.

石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋 剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.

大竹康広, 横田 弘, 橋本勝文: 凍害環境下における凍結防止剤由来塩分の固定化に及ぼす混和材の影響, セメント・コンクリート論文集, No.67, pp.421-426, 2013.

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.

小宮山祐人, 田中貫一, 伊代田岳史: 塩分濃度の相違が生成物および塩分浸透深さに与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1000-1005, 2014.

桜田良治, 丸山久一: コンクリート中の塩化物イオンの拡散浸透と細孔空隙の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.829-834, 1999.

杉山隆文, 清水俊吾, Ritthichauy, W. 辻 幸和: 電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察, 土木学会論文集, No.767, pp.227-238, 2004.

田原和人, 宮口克一, 盛岡 実, 武若耕司: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.427-434, 2011.

原沢蓉子, 亀山敬宏, 伊代田岳史: 消費水分量に着目した高炉セメントの水和反応解明に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.67-72, 2015.

樋口隆行, 八木 徹, 吉野亮悦, 伊達重之: 蒸気養生したアルミナセメントー高炉スラグ

硬化体の物性, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.711-716, 2007.

真島耕平, 川原真一, 菊地道生, 佐伯竜彦: 高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.452-458, 2012.

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, No.1, pp.797-802, 2011.

大和功一郎, 石田剛朗, 山地功二, 津郷俊二, 吉武 勇: 耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐久性, 材料, Vol.66, No.5, pp.328-333, 2017.

吉田夏樹, 坂井悦郎, 真下昌章, 大門正機: 海洋環境下における各種セメント硬化体による塩化物イオンの固定化, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.400-405, 2002.

Ahmed M. S., Kayali O. and Anderson W., Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods, *Cement and Concrete Composites*, Vol.30, pp.576-582, 2008.

Glass G. K., Hassanein N. M. and Buenfeld N. R.: Neural network modeling of chloride binding, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 49, No.181, pp.323-335, 1997.

Li Q., Geng H., Huang Y. and Shui Z.: Chloride resistance of concrete with metakaolin addition and seawater mixing: A comparative study, *Construction and Building Materials*, Vol.101, pp.184-192, 2015.

Madani H., Bagheri A., Parhizkar T. and Raisghasemi A.: Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas, *Cement and Concrete Composites*, Vol.53, pp.18-24, 2014.

Mehta P. K. and Monteiro P. J. M., *Concrete, Microstructure, Properties and Materials*, Fourth Edition, McGraw Hill Education, pp.292-295, 2006.

Schepper M. D., Snellings R., Buysser K.D., Driessche I.V. and Belie N.D., The hydration of cement regenerated from Completely Recyclable Concrete, *Construction and Building Materials*, Vol. 60, pp.33-41, 2014.

第 6 章

結 論

第6章 結論

6.1. 本研究のまとめ

コンクリート材料による耐塩害性向上策として、これまで、高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・シリカフェーム、あるいはこれらをプレミックスしたセメントなどが用いられてきた。このような材料を取り扱う場合、所要量が比較的多いことから、サイロなどの追加の設備が必要となったり、初期強度が低くなったりするなどの問題があった。そこで、著者らは、コンクリートミキサへ直接人力で投入できる程度に少量の使用量（コンクリート 1m^3 あたりのセメント質量置換で $20\sim 40\text{kg}$ ）で塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の耐久性に優れる混和材（耐塩害用混和材）を開発した。この混和材は、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの化学成分を含む、BET 比表面積が $13\sim 14$ 万 cm^2/g の鉱物質微粉末であり、ポゾラン反応性を有する。

本研究では、本混和材のセメントとの置換量を変えたコンクリートの塩化物浸透抵抗性、その他の耐久性および強度発現性などを実験的に評価した。さらに、細孔構造を調べ、硬化体の緻密さを評価するとともに、フリーデル氏塩などとして固定される塩素量などを調べ、塩化物浸透抵抗性が向上するメカニズムについて考察した。なお、対象とするコンクリートは、プレキャストコンクリート製品および現場打ちとした。すなわち、養生条件を、プレキャストコンクリート製品の製造を想定した蒸気養生と、現場打ちの生コンを想定した標準養生とした。

本論文は、これらの実験的研究をまとめたものであり、その要旨と主な結論を以下に示す。

第2章「既往の研究」では、コンクリート用混和材に焦点を絞り、各種混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性、その機構およびその他の諸性状に関する既往の研究を調査・整理した。既往の研究を整理することで、本研究の目的とした耐塩害用混和材を用いたコンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状の評価と、塩化物浸透抵抗性が向上する機構を解明するための参考とした。

第3章「耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状」では、主としてプレキャストコンクリート製品への適用を想定するため、開発した耐塩害用混和材をセメント（普通ポルトランドセメント・高炉セメント B 種）の一部に置換したコンクリートを蒸気養生した場合の塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の耐

久性を実験により評価した。

塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、無置換に比べて塩化物イオン拡散係数が小さくなった。また、シリカフューム・フライアッシュなど他の混和材を置換した場合や高炉セメントB種を使用した場合よりも拡散係数は小さくなった。材齢1日圧縮強度は、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、無置換、高炉セメントB種および上述の他の混和材を使用した場合よりも高くなり、初期強度発現を必要とするプレキャストコンクリート製品に適しているものと推察される。乾燥収縮、凍結融解抵抗性および硫酸塩に対する抵抗性についても改善されることがわかった。

第4章「耐塩害用混和材を用いた標準養生コンクリートの塩化物浸透抵抗性および諸性状」では、レディーミクストコンクリート工場で活用することを想定し、標準養生したコンクリートを対象として、耐塩害用混和材を使用した配合について、塩化物浸透抵抗性、その他の耐久性および強度発現性を実験により評価した。

塩化物浸透抵抗性について、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、無置換に比べて塩化物イオン拡散係数が小さくなった。また、シリカフュームを置換した場合および高炉セメントB種を使用した場合よりも拡散係数は小さくなった。材齢7日圧縮強度は、耐塩害用混和材を普通ポルトランドセメントに置換した配合は、無置換、シリカフュームを置換した場合および高炉セメントB種を使用した場合よりも高くなり、初期強度発現性に優れることがわかった。乾燥収縮および凍結融解抵抗性についても改善されることがわかった。以上から、耐塩害用混和材を使用したコンクリートは、標準養生した場合も、蒸気養生した場合と同様に、塩化物浸透抵抗性、強度発現性およびその他の耐久性に優れることがわかった。

第5章「耐塩害用混和材を用いたコンクリートの耐塩害性向上メカニズム」では、耐塩害用混和材を使用したコンクリートの塩化物浸透抵抗性向上の機構について実験的に調べた。セメント硬化体の塩化物浸透抵抗性向上の機構として、硬化体の緻密化による物理的作用および塩化物イオンの固定化作用に着目した。物理的作用については、細孔径分布を測定し、耐塩害用混和材を置換した配合の総細孔量は無置換配合と同等であるが、直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が減少し、 $0.01\mu\text{m}$ 以下の微細な空隙が増加するなど、緻密化することがわかった。また、推定した屈曲経路長も長くなり、硬化体内部での物質移動速度の低下に寄与できると考えられる。塩化物イオンの固定化作用については、セメントペースト

による塩水浸せき試験により、耐塩害用混和材の置換率が大きいほど、結合材に含まれる Al_2O_3 の量が多くなり、フリーデル氏塩等として固定される塩化物イオン量が増加することがわかった。以上から、耐塩害用混和材使用による硬化体の緻密化および塩化物イオンの固定化が、塩化物浸透抵抗性の向上に寄与していることが窺えた。

6.2. 今後の課題と展望

本研究では、電気泳動試験あるいは 10%NaCl 溶液浸せき試験など、促進試験によりコンクリートの塩化物浸透抵抗性を評価した結果について報告した。併行して、海浜部（山口県・沖縄県）および海中（山口県）での供試体およびプレキャストコンクリート製品の暴露試験も実施しているため、今後、促進試験と暴露試験の結果の整合について確認する必要がある。

上述のとおり、耐塩害用混和材を使用したコンクリートは、塩化物浸透抵抗性、強度発現性、乾燥収縮、凍結融解抵抗性、硫酸塩に対する抵抗性などに優れることがわかった。その他の耐久性として、凍結防止剤の散布される地域では、塩害と凍害の複合劣化が問題となっている。臨海部では、海水中に含まれる Na^+ イオンや K^+ イオンなどがアルカリの供給源となることから、アルカリシリカ反応あるいは、アルカリシリカ反応と塩害の複合劣化が想定される。また、かぶりの薄い構造物では、中性化と塩害の複合劣化が想定される。

なお、本混和材のコンセプトは、既往の混和材の課題である初期強度を高め、かつ、塩化物浸透抵抗性を高めることであるため、供用開始を材齢 28 日と想定し、材齢 28 日で各種性状を評価したが、フライアッシュなど強度発現の緩慢な材料においては、長期材齢で各種性状が改善されることが考えられる。このため、長期材齢からの各種性状の評価も必要と考える。

以上のように、幅広く評価を実施し、鉄筋コンクリート構造物の長寿命化に寄与することが重要と考えている。

本研究に関連する著者の発表論文

石田剛朗，大和功一郎，山地功二，津郷俊二：耐塩害・高耐久性混和材を用いたコンクリートの諸性状，日本コンクリート工学会，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.733-738，2015.

【本文との関連：第3章】

大和功一郎，山地功二，吉武 勇：耐塩害用混和材を用いたコンクリートの諸性状，セメント協会，セメント・コンクリート論文集，Vol.71，pp.667-673，2018.

【本文との関連：第4章】

大和功一郎，石田剛朗，山地功二，津郷俊二，吉武 勇：耐塩害用混和材を用いた蒸気養生コンクリートの耐久性，日本材料学会，材料，Vol.66，No.5，pp.328-333，2017.

【本文との関連：第5章】

Koichiro Yamato, Takeo Ishida, Shunji Tsugo, Noritsugu Yamaji and Isamu Yoshitake : Fundamental Properties of Concrete Incorporating a Pozzolanic Admixture of High Durability, *11th High Performance Concrete*, 2017.

【本文との関連：第3章】

謝辞

本論文は、筆者が山口大学大学院創成科学研究科環境共生系専攻の博士後期課程在学中に同大学院創成科学研究科准教授 吉武 勇先生の指導のもとに行った研究の成果をとりまとめたものです。

吉武先生には、研究で直接的なご指導をいただき、本学に入学以来、研究の進め方、論文のとりまとめ方、海外学会への参加など、多岐にわたり、ご指導・ご支援を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

たいへんご多忙な公務の中、本論文審査の副査を務めていただきました、山口大学大学院創成科学研究科教授 中村秀明先生、同教授 麻生稔彦先生、同教授 李 柱国先生、同准教授 高海克彦先生には、本論文をとりまとめるにあたり、貴重なご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、直接的にご協力いただいた山口大学工学部社会建設工学科 施設材料学研究室 水島 潤氏、井上 駿氏、山本久留望氏（卒業生、現 株式会社建設技術研究所）、萩森興産株式会社 宮本圭介氏（元 山口大学 助教）、ならびに大学院生、4年生の皆様には、たいへん感謝しております。

本学への入学および本研究の機会を与えていただきました、萩森興産株式会社代表取締役社長 松永 篤氏（元 宇部興産株式会社建設資材カンパニー技術開発研究所長）、宇部興産株式会社建設資材カンパニー技術開発研究所長 高橋俊之氏に深く感謝申し上げます。

本研究を共同で取り組み、かつご支援いただきました、日本興業株式会社開発部執行役員 山田雅宏氏、同次長 山地功二氏、同担当課長 津郷俊二氏、宇部興産株式会社建設資材カンパニー技術開発研究所セメント開発部セメントグループリーダー 伊藤貴康氏、同研究員 佐々木玲氏、同コンクリート開発部長 大西利勝氏、同研究員 田中翔平氏、伊勢島佳氏、宇部三菱セメント株式会社技術部課長補佐 石田剛朗氏（元 宇部興産株式会社コンクリート開発部）、萩森興産株式会社 大畑裕志氏（元 宇部興産株式会社コンクリート開発部）に厚く御礼申し上げます。

また、多くの実験業務をご協力いただいた、宇部興産株式会社建設資材カンパニー技術開発研究所コンクリート開発部の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、筆者が博士後期課程へ入学することを快く受け入れて、陰ながら支えてくれた妻子に心からの感謝を記し、結びと致します。

2018年3月

大和 功一郎