

コンクリートの耐塩害性および耐凍害性を向上させる混和剤の開発

(株)富士ピー・エス	正会員	博(工)	○徳光	卓
(株)富士ピー・エス	正会員	工修	正木	守
太平洋セメント(株)	非会員	工修	松本	健一
太平洋マテリアル(株)	非会員	工修	佐竹	紳也

Abstract : A new admixture has been developed. This admixture contains nitrate and paraffin emulsion which is intended for protecting against steel corrosion due to chloride ion attack and increasing freezing and thawing resistance. The authors had tested for corroborate those effect with some concentration of those chemical agents. As a result, although the effect of this admixture for chloride ion diffusion is not necessarily significant, it can increase corrosion threshold level with chloride ion concentration. Also freezing and thawing resistance was upgraded from non-entrained air concrete.

Keywords : Admixture, Corrosion threshold level, Freezing and thawing resistance

1. はじめに

昭和60年代から顕在化したコンクリートの早期劣化問題は、現在でもコンクリート構造物の信頼性に関わる主要な課題となっている。特に、塩害耐久性の確保は極めて重要であり、以前は海岸線付近にある橋梁などでの飛来塩分による塩害劣化問題が主であった。現在では、冬季に路面に散布される凍結防止剤に含まれる塩化物イオンによる塩害と、氷点降下に伴う凍結融解の複合劣化が課題となっている。

コンクリートの塩化物イオン拡散浸透抵抗性を高めるには、コンクリートの水セメント比(水結合材比)の低減や、高炉スラグ微粉末などの混和材の添加が有効であることが知られているが、レディーミクストコンクリート工場での対応が難しい場合がある。また、凍結融解抵抗性を確保するためには、硬化体中における十分なエントレインドエアの連行が重要であることが知られており、近年では、振動締めによる空気量の減少を見越して、練混ぜ時に比較的多くのエントレインドエアを確保する取り組みも行われている¹⁾。しかし、練混ぜ時に多くの空気量を安定的に確保するためには、そのコントロールが難しいという課題がある。特に、高強度が要求されるプレストレストコンクリート(以下、PCと略す)の場合、空気量の過多は圧縮強度の低下につながるという問題がある。

筆者らは亜硝酸塩とパラフィンエマルションを主成分とした混和剤(以下、耐久性向上混和剤と記す)を考案した。本研究では、塩害に対する抵抗性を腐食発生限界塩化物濃度と腐食発生時期で、凍結融解に対する抵抗性をエントレインドエアを連行しないコンクリートの凍結融解試験で評価した。

2. 実験概要

2.1 耐久性向上混和剤の概要

耐久性向上混和剤は亜硝酸塩とパラフィンエマルションを主成分とする液体の化学混和剤である。亜硝酸塩は断面修復材などに広く活用されている腐食抑制剤であり、アルカリ環境下での鉄の不動態化を促進することで鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度の向上が期待できる。パラフィン撥水性を有する鎖式の飽和炭化水素であり、ロウソクなどの主成分である。パラフィンにはコンクリートが硬化して一旦乾燥したあとに毛細管空隙がふたたび水で飽和することを防止する機能を期待している。

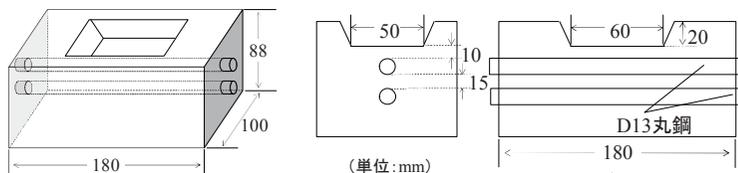


図-1 供試体の形状寸法

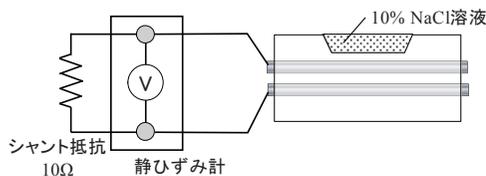


図-2 マクロセル電流の測定方法

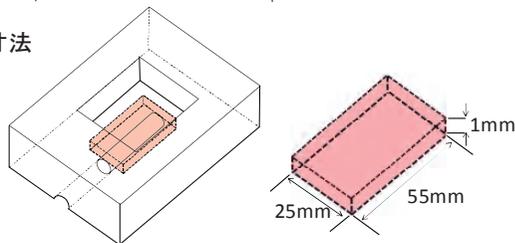


図-3 試料採取位置

2.2 塩害に対する耐久性試験

(1) 使用材料と配合

実験に用いた供試体はモルタル製とし、セメントは普通ポルトランドセメント(密度: $3.16\text{g}/\text{cm}^3$)を、細骨材は静岡県掛川市産山砂(表乾密度: $2.57\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた。水セメント比は55%であり、単位セメント量は $511\text{kg}/\text{m}^3$ 、単位水量は $281\text{kg}/\text{m}^3$ 、単位細骨材量は $1432\text{kg}/\text{m}^3$ とした。耐久性向上混和剤は亜硝酸塩とパラフィンの配合比を変え、添加量をおおの単位セメント量の1.6%、4.0%とした混和剤AおよびB(亜硝酸イオン濃度0.15~0.40%)とした。耐久性向上混和剤は練混ぜ水中に混和して使用した。

(2) 試験方法

供試体の形状寸法を図-1に示す。供試体寸法は $88 \times 100 \times 180\text{mm}$ であり、上面中央に台形状の窪み(底面寸法 $50 \times 60\text{mm}$ 、深さ 20mm)を設けた。内部にはD13のみがき丸鋼(長さ 190mm)を、窪み底面からかぶり 10mm の位置に配置し、さらに、その鉄筋から下に 15mm 離れた位置に計2本配置した。鋼材端部にリード線を接続し、供試体端部と鉄筋の端部をエポキシ樹脂で被覆した。供試体数は、耐久性向上混和剤を混和しないもの6体(記号PLm)、耐久性向上混和剤A、Bを混和したものをおおの3体(記号Am, Bm)の計12体について試験した。供試体は打設から24時間後に脱型し、 20°C の室内で4週間密閉養生を行った。試験は窪みに10%塩化ナトリウム水溶液を満たして塩化物イオンを浸透させ、内部の鉄筋を腐食させる方法により行った。

鉄筋の腐食はマクロセル電流と、試験後の供試体から取り出した鉄筋の目視により確認した。マクロセル電流を利用した理由は、腐食の判定において一般的に用いられる自然電位や分極抵抗では、腐食発生のタイミングを確実に捉えることが困難なためである。マクロセル電流の測定方法を図-2に示す。マクロセル電流は、既報に従い²⁾、2本の鉄筋間に流れる電流を、 $1\text{k}\Omega$ の電気抵抗を介して静ひずみ計により30分間隔で測定した。鉄筋の目視確認は、マクロセル電流の発生が認められた場合と、実験期間274日を経過しても電流の発生が認められない場合に行った。鉄筋の目視確認を行った後、鋼材表面における塩化物イオン濃度を測定した。測定は図-3に示すように鋼材近傍から $55 \times 25\text{mm}$ 、厚さ 1mm に相当する試料を採取し、JIS A 1154-2012「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」に準拠して電位差滴定法により全塩分量を定量した。採取可能な試料は微量となるため、 1g の試料をそれぞれ2回測定して平均値を求めた。なお、既報のとおり、これまでの研究の範囲内では、マクロセル電流が発生しない場合は腐食がなく、マクロセル電流が発生した時のみ腐食を生じていることを確認しており、腐食発生の検出率は100%である³⁾。また、鋼材表面における塩化物イオン濃度の定量方法の妥当性は、代表的な試料についてEPMAと照合することで確認している⁴⁾。

2.3 凍害に対する抵抗性の確認試験

(1) 使用材料および配合

使用材料を表-1に、コンクリートの配合と空気量および圧縮強度を表-2に示す。水セメント比はPC工場製品を想定した35.8%と、比較用としてRCを想定した55%の2種類とした。PC用配合の耐久性向上混和剤は前述の混和剤AおよびB（記号A, B）を用い、耐久性向上混和剤を使用しない配合も併せて製作した（記号PPL）。比較用RC配合では混和剤Aから亜硝酸成分を取り除いた混和剤C（記号C）を使用し、耐久性向上混和剤を使用しない配合も併せて製作した（記号RPL）。

表-1 使用材料

使用材料	記号	名称・品名	密度 (g/cm ³)
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント	3.16
	HPC	早強ポルトランドセメント	3.14
細骨材*	S	静岡県掛川市産山砂	2.59 (2.57)
粗骨材*	G	茨城県桜川市産砕石2005	2.64 (2.63)
混和剤	NA	耐久性向上混和剤	—
	Ad	AE減水剤 ポゾリス15S	—
	SP	マスターグレニウムSP8Sv	—

※密度の()内は比較用RC配合での値

表-2 コンクリート配合と空気量, 圧縮強度

配合名	記号	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)							空気量と圧縮強度		
				W	HP	NP	S	G	SP (kg/m ³)	Ad (kg/m ³)	NA (kg/m ³)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
PC用配合	PPL	35.8	45.3	170	474	—	744	916	5.69	—	0	2.7	79.2
	A	35.8	45.3	170	474	—	744	916	5.69	—	7.5 (A)	2.8	79.1
	B	35.8	45.3	170	474	—	744	916	5.69	—	12.0 (B)	2.4	79.8
比較用RC配合	RPL	55.0	46.0	163	—	296	855	1029	—	2.96	0	2.2	—
	C	55.0	46.0	163	—	296	855	1029	—	2.96	4.5 (C)	2.6	—

(2) 試験方法

練混ぜは強制2軸練りミキサを使用し、20℃、80%R.H.環境で実施した。練混ぜにあたっては、練上り時の空気量が3%以下となるよう、必要に応じて空気量調整剤を使用した。供試体は100×100×400mmの角柱とした。凍結融解試験はJIS A 1148-2010のA法(水中凍結融解試験方法)に従って実施した。ただし、PC用配合の凍結に用いる媒体は3%NaCl水溶液として塩化物イオンの影響を考慮し、凍結融解サイクル数は最大400サイクルとした。比較用RC配合での試験はパラフィンの撥水効果の影響に着目したため凍結に用いる媒体は水とした。養生条件をJISに従って湿潤状態を維持した場合（記号Wet）、24日間JISに従って養生したあと3日間40℃の乾燥炉で乾燥させた場合（記号Dry）の2通りとした。

3. 塩害に対する耐久性試験の結果と考察

試験結果を表-3に、塩水湛水期間と鋼材腐食発生塩化物イオン濃度との関係を図-4に示す。塩化物イオン濃度の単位はセメント質量に対する百分率である。塩水の湛水期間と塩化物イオン濃度との関係には右肩上がりの傾向が見られ、湛水期間が長くなるほど、塩化物イオンの浸透量が増加する傾向がみられた。PLmは湛水開始から39日～164日の間に6体中5体で腐食が発生し、1体は274日間でも腐食が発生しなかった。腐食を生じなかった供試体を含めたPLmにおける鋼材腐食開始時期と鋼材腐食発生塩化物イオン濃度の平均値は145.2日、3.0%であった。耐久性向上混和剤を用いた場合、Amで湛水から160日、191日に各1体、Bmでは湛水から147日目に1体の腐食を生じたが、供試体3体は274日間でも腐食が発生しなかった。耐久性向上混和剤を混和した供試体における、腐食を生じなかった供試体を含めた鋼材腐食開始時期と鋼材腐食発生塩化物イオン濃度の平均値は、Am, Bmの順に、208.3日・3.8%、231.7日・3.5%であった。

(1) 塩化物イオン拡散浸透性に与える効果

まず耐久性向上混和剤の混和が塩化物イオン拡散浸透抵抗性に与える効果について考察する。表-3に示したとおり、鋼材近傍の塩化物イオン濃度を計測期間で除した値(c/t)の平均値はPLm, Am, Bm

表-3 塩害耐久性試験結果

供試体	鋼材近傍の塩化物イオン濃度c (セメント質量×%)		腐食電流変化までの計測期間 t(日)		c/t	
	測定値	平均	測定値	平均	計算値	平均
PLm-1	2.44	2.96	39	145.2	0.063	0.028
PLm-2	2.45		78		0.031	
PLm-3	2.92		152		0.019	
PLm-4	3.77		164		0.023	
PLm-5	3.30		164		0.020	
PLm-6	2.88 ^{※2}		274 ^{※1}		0.011	
Am-1	4.41	3.82	160	208.3	0.028	0.020
Am-2	3.64		191		0.019	
Am-3	3.42 ^{※2}		274 ^{※1}		0.012	
Bm-1	3.09	3.52	147	231.7	0.021	0.016
Bm-2	3.66 ^{※2}		274 ^{※1}		0.013	
Bm-3	3.80 ^{※2}		274 ^{※1}		0.014	

※1: 試験期間中の腐食電流に変化無し (t>274)

※2: 試験期間 274 日終了時の測定値 (腐食なし)

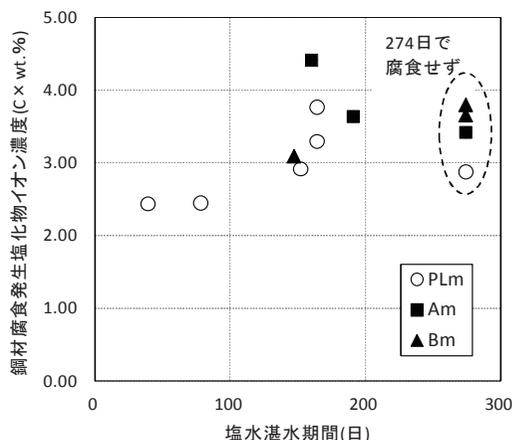


図-4 塩水湛水期間と鋼材腐食発生塩化物イオン濃度との関係

の順に、0.028, 0.020, 0.016 (単位: wt%/日)となる。この値は湛水期間に鋼材表面に到達した塩化物イオンの量を表すものであるため、拡散浸透抵抗性の評価指標になり得ると考えられる。このことから、平均的には、耐久性向上混和剤の混和には拡散浸透抵抗性を向上させる効果が認められる。しかしながら、図-4の湛水150~200日付近を見ると各測定結果の違いは明瞭でない。その原因としては、実験では供試体を脱型したあとと密封養生したため、毛細管空隙があまり乾燥せず、パラフィンによる撥水効果が十分に得られなかった可能性などが考えられる。

(2) 鋼材腐食発生塩化物イオン濃度に与える効果

表-3に示したとおり、鋼材腐食発生塩化物イオン濃度の平均値は混和剤を使用した方が高くなっており、耐久性向上混和剤を構成する亜硝酸塩の効果により、塩化物イオンによる鋼材腐食の発生が遅れたものと推察される。ただし、この結果もばらつきが大きく、その効果を定量的に評価するには至らなかった。コンクリート標準示方書[設計編]に従って求めた供試体の鋼材腐食発生限界濃度の計算値は1.75kg/m³であり、セメント質量あたりの濃度に換算すると0.34%になる。確認された実験値は、PLを含めて計算値を7~11倍ほど上回るものである。鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度は、これまでも様々な研究者が実験的研究を行っており、その値には大きなばらつきが認められる⁵⁾。本実験におけるばらつきの原因は明確でないが、Grassらが指摘するように、鋼材腐食は気泡や脆弱部の存在などのセメント硬化体との接触面の状態に大きく左右されるため、効果を定量的に評価するには、今後、供試体数を増やして腐食発生確率を考慮した検討を行う必要があると考えられる。

4. 凍結融解に対する耐久性試験の結果と考察

W/C=35.8%のPC用配合における凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係を図-5に、凍結融解サイクルと質量減少率の関係を図-6に示す。凍結融解試験304サイクルにおける相対動弾性係数はPPL, A, Bの順に、88%, 94%, 93%となり、耐久性向上混和剤を混和した場合、A, Bともに、コンクリート標準示方書[設計編]の凍害に対する照査の「一般の構造物の場合、凍結融解試験における相対動弾性係数の特性値が90%以上の場合には凍害に対する照査を行わなくてよい」旨の規定を満足した。試験は400サイクルまで行ったが、相対動弾性係数はPPLが370サイクル付近で60%を下回ったのに対し、A, Bでは400サイクル時点でもおのおの87%, 83%を維持した。

質量減少率は、PPL, A, Bの順に、304サイクルで3.3%, 1.8%, 2.0%, 400サイクルで4.7%, 2.7%, 3.0%となり、耐久性向上混和剤を使用した場合の質量減少率は、PPLの60%程度に抑制された。

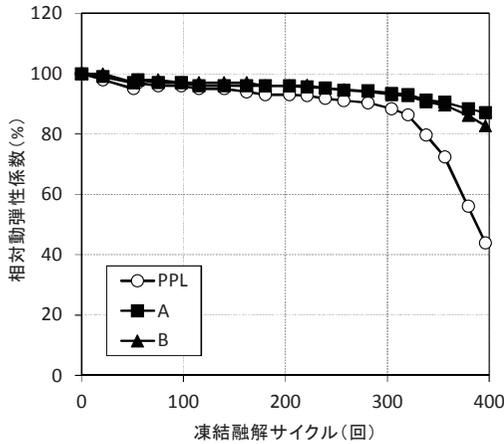


図-5 凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係 (PC 用配合)

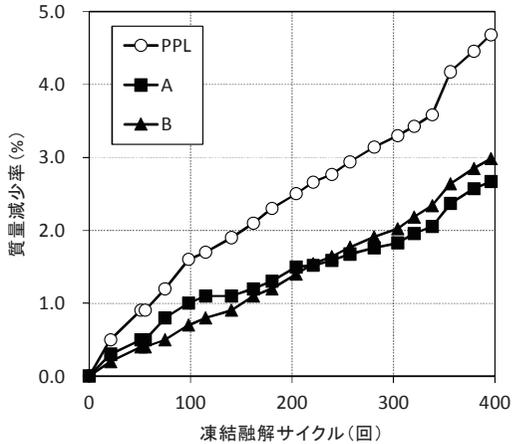


図-6 凍結融解サイクルと質量減少率の関係 (PC 用配合)

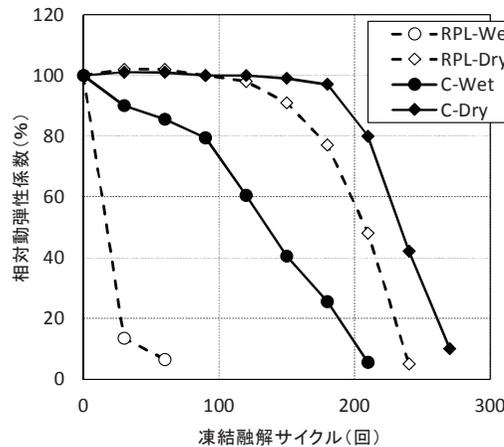


図-7 凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係 (比較用 RC 用配合)

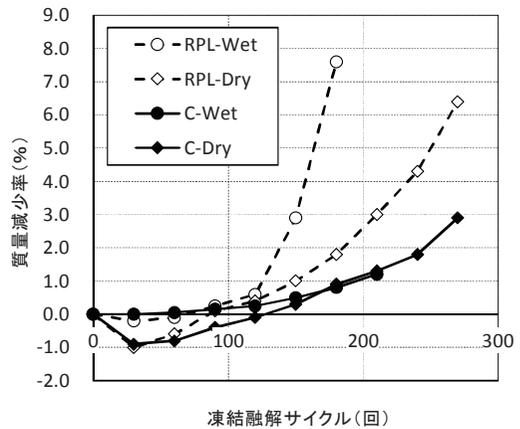


図-8 凍結融解サイクルと質量減少率の関係 (比較用 RC 用配合)

コンクリートの凍結融解抵抗性は、一般環境下での抵抗性と凍結防止剤の作用下での抵抗性と異なり、後者では、塩化物イオンによる氷点降下によってコンクリートの表層の層状剥離が進行しやすいという特徴がある⁶⁾。質量減少率はスケーリングに対する抵抗性と相関があり、耐久性向上混和剤は凍結防止剤を使用する環境での凍結融解抵抗性の向上に効果があると判断される。

混和剤の成分の一つであるパラフィンがポリマーの一種である。凍結融解試験はJIS A 1148-2010に従って行ったため、通常のポリマーセメントで必要となる乾燥工程を経っていない。実際のコンクリート構造物ではコンクリートの打込み後から脱型後の数日間まで湿潤養生を行い、その後、実環境では比較的乾燥した状態に置かれるため、今回の実験は実際と条件が異なる。塩化物イオン拡散浸透性試験において撥水効果の不足が疑われたことから、比較用のRC配合での試験はパラフィンの効果を確認する目的で実施した。凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係を図-7に、凍結融解サイクルと質量減少率の関係を図-8に示す。比較用のRC配合での凍結融解抵抗性は、相対動弾性係数、質量減少率ともに耐久性の観点からは十分ではないが、耐久性向上混和剤を使用した場合の耐久性はRPLに比べて向上する傾向が認められる。

養生条件の差では、耐久性向上混和剤の使用の有無に関わらず、相対動弾性係数の保持期間はWetに比べてDryが長くなる傾向にある。質量減少率は、RPLではWetに比べてDryの方が小さい傾向が見られ

るが、CではWetとDryの差がほとんど見られない。耐久性向上混和剤の使用の有無で比較すると、全般にCの方がRPLに比べて凍結融解抵抗性に優れるが、その差はWetの条件で大きく、Dryの条件では小さい。このことから耐久性向上混和剤による耐凍害抵抗性の向上にはパラフィンが寄与していると考えられる。なお、パラフィンの撥水効果はSBR等のポリマーに比べて弱く、引張強度もほとんど向上しないため、比較的硬化組織が弱いRC用コンクリートでは十分な効果が得られなかった可能性がある。

撥水作用を有するシラン系表面含浸材では、耐凍害性を向上させる効果が確かめられている⁷⁾。耐久性向上混和剤においても耐凍害性の向上にはパラフィンの撥水作用が関与し、毛細管空隙の飽水状態を緩和することが考えられる。ただし、本試験では耐久性向上混和剤の混和が細孔構造に及ぼす影響を確認していないため断定はできない。また、前述のとおり、塩化物イオン浸透抵抗性の向上には明瞭な効果が認められなかったことから、その性能を効果的に発揮させるには最適な養生条件などが存在する可能性もある。今後、より効果的な耐久性向上混和剤の開発を行うには、細孔に関するデータを取得するとともに、養生条件を変えた追試を行ってメカニズムを解明する必要がある。

5. まとめ

筆者らは塩害と凍害の複合劣化に対する耐久性向上を目的とした耐久性向上混和剤を試作し、試験によりその効果を確認した。本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 塩害に対する耐久性試験では、試験結果のばらつきは大きかったものの、耐久性向上混和剤の混和により、鋼材腐食発生塩化物イオン濃度が増加する傾向が認められた。
- (2) 凍害に対する抵抗性の確認試験では、耐久性向上混和剤の混和により凍結融解抵抗性が向上し、凍結媒体として塩水を用いても凍結融解サイクル300サイクルで相対動弾性係数は90%以上を確保でき、質量減少率もプレーンコンクリートの60%程度に抑制された。
- (3) 凍害に対する抵抗性は耐久性向上混和剤の成分の一つであるパラフィンの撥水作用が関係していると考えられる。

本稿で示した耐久性向上混和剤はまだ開発途上にあり、今後、製品性能の向上とともに、データを蓄積して、その効果を定量的に確認する予定である。特に、鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度を求める試験は定まった試験方法がなく、本文中に記したように試験結果のばらつきが大きい。今後、試験方法の改良を含めた検討を行いたい。

【参考文献】

- 1) 遠藤雅司：高耐久PC桁の概要について-凍害、塩害の複合劣化に対応したPC桁-、プレストレストコンクリート、Vol. 57, No. 2, pp. 33-36, 2015. 3
- 2) 山口光俊・徳光卓・藤田数正・鈴木丘：マクロセル電流計測の自動測定方法に関する実験的検討、土木学会第60回年次学術講演会要旨、第V部門、pp. 369-370, 2005
- 3) 松本健一・橋本真幸・徳光卓・正木守：鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度測定方法の一提案、セメント技術大会講演要旨2014、pp. 282-283, 2014. 5
- 4) 佐竹紳也・松本健一・徳光卓：耐久性向上混和剤の塩害抑制効果、セメント技術大会講演要旨2014、pp. 284-285, 2014. 5
- 5) G. K. Grass・N. R. Buenfeld：The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corrosion science, Vol. 39, NO. 5, pp. 1001-1013, 1997
- 6) H. J. Stark・B. Wicht (太田利隆・佐伯昇訳)：コンクリートの耐久性、pp. 173-212, セメント協会, 1999. 2
- 7) (独)寒地土木研究所：凍結融解と塩化物による複合劣化に対するコンクリートの耐久性設計法および表面含浸材を活用した耐久性向上に関する研究、寒地土木研究所報告133号、平成23年3月