

FAコンクリートの凍結融解抵抗性と塩化物イオン浸透抵抗性に関する検討

福岡大学大学院

○市山 大輝

福岡大学工学部

正会員 博（工）

橋本 紳一郎

福岡大学大学院

日高 翔太

(株)富士ピー・エス 正会員 博（工）

徳光 卓

Abstract : Concrete specimens were prepared based on two kinds of air content in concrete immediately after its preparation, or 2% or under without AE and approximately 4.5% with AE. The concrete mixed with AE and containing an approx. 4.5% air content was put to vibration compaction to reduce the air content down to about 2.5%. The study revealed that the freeze-thaw resistance of concrete with air content free of AE had been very much lowered. However, as far as air content is within the JIS-specified concrete management value, even if residual air content after vibration compaction is reduced to about 2.5%, it is confirmed that concrete can maintain a sufficient level of freeze-thaw resistance and compressive strength. Also, 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 examined resistance to freeze and thawing when they added an additive. As a result, freezing and thawing resistance was upgraded from non-AE concrete.

Key words: Remaining amount of air, Freezing and thawing resistance, Fly ash concrete

1. はじめに

近年、地球環境保全に関する社会要請の高まりから、多岐分野にわたってフライアッシュ（以降、FAと称す）の用途開発が進められている。コンクリートにおいては、FAをコンクリート用混和材として使用した場合、流動性の改善やポゾラン反応による長期強度の増進、ASRの抑制効果などが効果として挙げられる。しかし、早期強度発現の遅延による工場サイクルへの影響や、エントレインドエアの確保などの品質管理への懸念からプレストレスコンクリート（以降、PCと称す）に適用された事例は少ない。PCにFAを混入した既往の研究¹⁾では、初期強度発現においてFAを10%内割置換した場合にFAを混入しない場合の9割程度の強度を確保できること、プレストレス導入後の性状はFAを混入しない場合と大きな差はみられず、特性を把握することでFAのPCへの適用が可能であることとの知見が得られている。今後、凍害、塩害などさまざまな耐久性に対する知見が得られれば、FAをPCに適用する利点は大きいと考えられる。

塩害に関して、FAコンクリートは塩化物イオン浸透抵抗性に優れ、長期的には塩化物イオンの拡散が停止するとの知見も得られているが⁶⁾とくに浸透の初期におけるコンクリート中の塩化物イオンの浸透抵抗性については明確でない。また、凍害に関して、施工においてコンクリートは振動締固めを行うため、振動によりコンクリート中の空気量の減少を生じることが知られている。空気量は凍結融解抵抗性に関係しているが、一般に気泡間

表-1 使用材料

材料：記号	科学的特性
早強ポルトランドセメント：C	密度：3.14g/cm ³ 比表面積4680cm ² /g, 強熱減量：1.02%
フライアッシュ：FA(JIS II種灰)	密度：3.14g/cm ³ 比表面積4680cm ² /g, 強熱減量：1.02% 活性度指数：28日86%，91日104%
碎砂：S1	密度：2.68g/cm ³ , 吸水率：1.54%
海砂：S2	密度：2.60g/cm ³ , 吸水率：1.38%
碎石：G	密度：2.66g/cm ³ , 吸水率：1.25%
高性能減水剤：Ad1	密度：1.03g/cm ³ ポリカルボン酸エーテル系化合物
AE剤：Ad2	密度：1.02g/cm ³ 変形性ロジン酸化合物陰イオン界面活性剤
特殊混和剤：Ad3	被膜剤
特殊混和剤：Ad4	撥水剤

表-2 使用配合：FAコンクリートの残存空気量と凍結融解抵抗性の関係

配合 シリーズ	番号	打込み時の 空気量 (%)	Fc	FA 置換率 (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)										
							W	C	FA	S1	S2	G	Ad1 (B×%)	Ad2 (B×%)	Ad3	Ad4	
A	A-1	Air<2.0%	30	0	50	47	330	0	446	431	1006	B×1.07	-	-	-	-	
	A-2			20			264	66	441	426	994	B×1.09	-	-	-	-	
	A-3			0			330	0	446	431	1006	B×0.75	-	4.5	3.8	-	
	A-4			20			264	66	441	426	994	B×0.75	-	3.375	2.85	-	
	A-5	50	50	0	38	43	434	0	371	380	1007	B×1.1	-	-	-	-	
	A-6			20			347	87	365	374	991	B×1.0	-	-	-	-	
	A-7			0			434	0	371	380	1007	B×0.75	-	4.5	3.8	-	
	A-8			20			347	87	365	374	991	B×0.75	-	3.375	2.85	-	
B	B-1	30	30	0	50	47	330	0	446	431	1006	B×0.75	B×0.0003	-	-	-	
	B-2			20													
	B-3	50	50	0	38	43	264	66	441	426	994	B×0.83	B×0.01	-	-	-	
	B-4			20													
C	C-1	Air=4.5±1.5%	30	50	47	165	264	66	441	426	994	B×0.85	B×0.01	-	-	-	-
	C-2			50			347	87	365	374	1007	B×0.9	B×0.003	-	-	-	-

隔係数が200μm以下²⁾となる場合、耐凍害性に優れていと言われる。しかし、PC部材のような高強度コンクリートにおける振動締固めによる空気量の減少が凍結融解抵抗性に与える影響は明確でない。

そこで、本研究では振動締固めによるFAコンクリートの残存空気量と凍結融解抵抗性に関する検討、および設計基準強度の異なるFAコンクリートが塩分浸透抵抗性に与える影響について検討を行った。また、本研究では同時に、パラフィンと亜硝酸塩を主成分とする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⁵⁾（以降、特殊混和剤と称す）の混和が耐凍害性に及ぼす影響についても確認した。

2. 実験概要

本研究では、FAを用いた設計基準強度が異なるコンクリートの耐久性について2つのシリーズで検討した。シリーズ1では、FA置換の有無および設計基準強度が異なるコンクリートの打込み時の残存空気量と凍結融解抵抗性の関係と特殊混和剤を混和した空気量の少ないコンクリート混和剤を添加した場合における凍結融解抵抗性について検討した。また、シリーズ2では設計基準強度が異なるFAコンクリートが塩分浸透抵抗性に与える影響を検討した。

2.1 設計基準強度が異なるFAコンクリートの打込み時の空気量と凍結融解抵抗性に関する検討（シリーズ1）

2.1.1 使用材料および配合条件

本実験に使用した材料を表-1に示す。セメントはすべて早強ポルトランドセメントを使用し、FAはJISのII種灰（JIS A 6201に準拠）を使用した。混和剤はポリカルボン酸エーテル系化合物を主成分とする高性能減水剤I種（JIS A 6204に準拠）、変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤を主成分とするAE剤I種（JIS A 6204に準拠）を使用した。また今回、空気量の少ない配合では特殊混和剤も使用した。

表-3 フレッシュ性状試験および

打込み時の設定空気量

配合No	実測スランプ(cm)	練り上がり時の実測空気量(%)	打込み時の実測空気量(%)	打込み時の設定空気量(%)
A-1	16.5	1.9	1.9	Air<2.0%
A-2	19.5	1.8	1.8	
A-3	18	1.8	1.8	
A-4	19	1.9	1.9	
A-5	20	1.6	1.6	
A-6	20	1.7	1.7	
A-7	20	1.8	1.8	
A-8	20.5	1.9	1.9	
B-1	18	4.2	2.9	2.5≤Air<3.0%
B-2	20.5	5.5	2.9	
B-3	20	5.3	2.8	
B-4	19	5.8	2.9	
C-1	20.5	4.4	4.4	Air=4.5±1.5%
C-2	20	5.5	5.5	

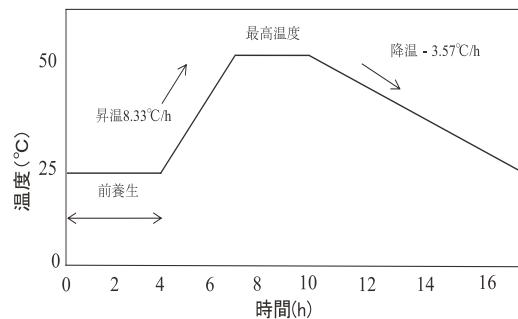


図-1 蒸気養生プログラム

コンクリート配合を表-2に示す。FAコンクリートの設計基準強度を $30, 50\text{N/mm}^2$ の2水準とした。FAはセメントに対して内割置換し、置換率は0, 20%(以降、FA0, FA20と称す)の2水準とした。目標スランプは、 $18\pm1.5\text{cm}$ 、目標空気量は、 $1.5\pm0.5\%(\text{Non-AE})$ と $4.5\pm1.5\%(\text{AE})$ に設定した。

2.1.2 試験項目および試験方法

(1)フレッシュ性状試験

フレッシュ性状は、スランプ試験(JIS A 1101:2005に準拠)と空気量(JIS A 1128:2005に準拠)を確認した。

(2)圧縮強度試験

圧縮強度試験はJIS A 1108:2006に準拠して行った。

(3)凍結融解試験

凍結融解試験は、所定の養生期間を終えたあと、JIS A 1148:2010に準拠して行った。

(4)気泡間隔係数

コンクリートの気泡間隔係数は、ASTMC457:2006に準拠しリニアトラバース法により測定した。

2.1.3 振動締固めによる残存空気量の設定値および供試体の作成

配合シリーズBの配合の供試体については、まず目標空気量 $4.5\pm1.5\%$ のAEコンクリートを練り混ぜたのち、コンクリートを10Lの平らな容器に入れ、テーブルバイブレータ(周波数:70Hz、振幅1mm)を用いて加振し、空気量を $2.5 \leq \text{Air} < 3.0\%$ になるまで減少させたのち、供試体の作製に用いた。表-3に練りあがり時の実測スランプと空気量、打込み時の設定空気量と実測空気量を示す。

2.1.4 養生方法および硬化後の品質評価試験

養生方法については、蒸気養生と水中養生の2種類を比較した。蒸気養生は、前養生を4時間とし 8.34°C/h で昇温、最高温度 50°C で3時間保持した後、 3.58°C/h で 20°C まで降温した。図-1に蒸気養生プログラムを示す。蒸気養生終了後に脱型し、7日間の水中養生後、材齢28日まで気中養生した。水中養生は、蒸気養生終了まで恒温室(室温: $20^\circ\text{C}\pm1$ 、湿度:60%)に養生し、蒸気養生終了時に脱型を行い、その後、水中養生を材齢28日まで行った。材齢28日に圧縮強度試験(JIS A 1108:2006に準拠)を行い、凍結融解試験(JIS A 1148:2010)を開始した。

2.1.5 特殊混和剤の概要

特殊混和剤は亜硝酸塩とパラフィンエマルションを

表-4 使用配合：塩分浸漬試験

設計基準強度 (N/mm ²)	FA 置換率 (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)						
				W	C	FA	S1	S2	G	Ad1 (B×%)
30	0	50	47	330	0	446	431	1030	B×0.80	
	10			297	33	457	444	1024	B×0.95	
	20			264	66	455	441	1018	B×0.95	
50	0	38	43	165	434	0	371	380	1007	B×1.07
	10			391	43	368	377	999	B×1.07	
	20			347	87	365	374	991	B×1.07	

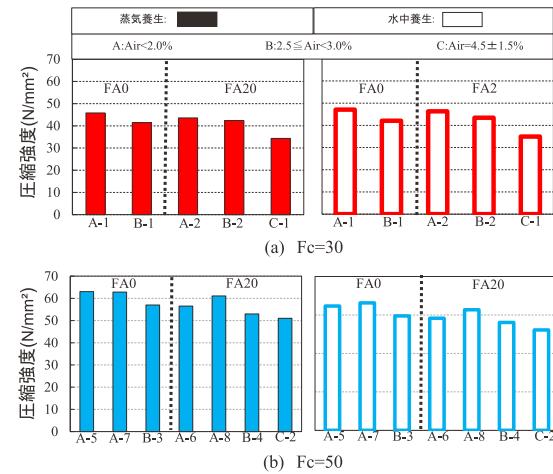


図-2 養生条件別における圧縮強度

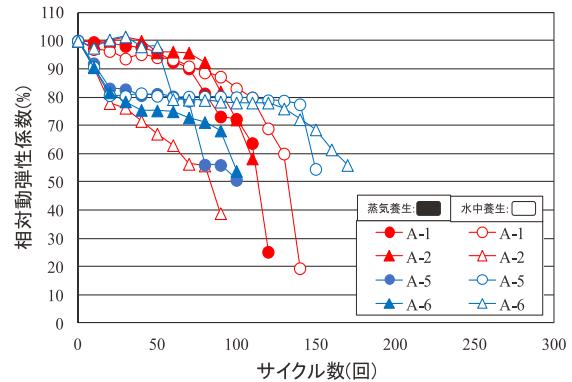


図-3 No-AE (Air<2.0%)における相対動弾性係数とサイクル数の関係

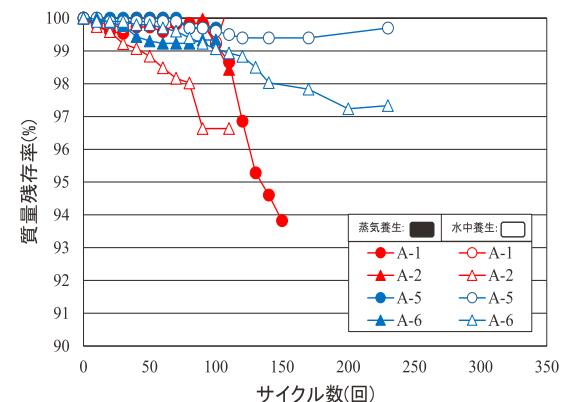


図-4 No-AE (Air<2.0%)における質量残存率とサイクル数の関係

主成分とした液体の化学混和剤である。パラフィンの撥水作用により凍害に対する抵抗性が向上することが確認されている。⁵⁾

2.2 設計基準強度が異なる FA コンクリートの塩化物イオン抵抗性に関する検討(シリーズ 2)

配合を表-4 に示す。フレッシュ性状試験ならびに養生方法はシリーズ 1 と同様にした。塩水浸漬試験は材齢 28 日まで養生した角柱供試体(100×100×400mm)を用いた。浸漬試験用供試体は角柱供試体を四等分し、浸漬面以外の五面をエポキシ系樹脂で被覆した。手順については、ISCE-G572 に準拠した。塩化物イオンの測定はドリル法より深さ 0~0.5cm, 0.5~1.5cm, 1.5~2.5cm, 2.5~3.5cm における試料を採取し、電位差滴定法により浸漬材齢 1w, 2w, 1M, 3M の全塩化物イオン量を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 シリーズ 1 の結果および考察

3.1.1 養生条件が異なる FA コンクリートの圧縮強度

図-2 に $F_c=30$, $F_c=50$ における圧縮強度試験結果を示す。蒸気養生と水中養生ではいずれも設計基準強度を満たしており、圧縮強度は空気量の大きさの順に低くなつた。また、特殊混和剤の使用有無で圧縮強度を比較した場合、いずれも同等の圧縮強度を示した。FA を混入した場合と混入していない場合では、FA を混入した場合の圧縮強度は低いが、FA を混入していない場合の 9 割程度の圧縮強度を確保できていた。また、蒸気養生と水中養生では、蒸気養生を行った材齢 28 日における圧縮強度が低い。既往の研究より、蒸気養生を行ったコンクリートの細孔構造は、同一の配合の水中養生と比較して粗大であること、強度と耐久性が低下することが明らかとなつており³⁾コンクリートに FA を混入した場合も同様の傾向を示しているものと考えられる。

3.1.2 粉体量が異なる FA コンクリートおよび特殊混和剤を用いた場合の凍結融解抵抗性

図-3 に No-AE(Air<2.0%)の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、図-4 に凍結融解サイクルと質量残存率の関係を示す。No-AE(Air<2.0%)の配合 A-1, A-2, A-5, A-6 の配合は、いずれも相対動弾性係数が 60%以下となつた。FA を混入した場合と混入しない場合で大きな違いは見られなかつたが、養生条件で比較した場合、蒸気養生のほうが水中養生と比べて、短いサイクル数で相対動弾性係数が 60%以下になり、

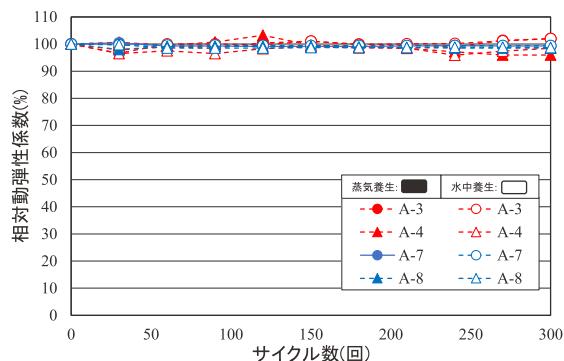


図-5 特殊混和剤を混和した場合の相対動弾性係数とサイクル数の関係

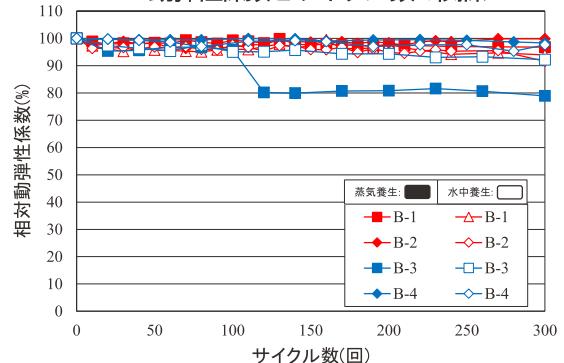


図-6 空気量(2.5≤Air≤3.0%)における相対動弾性係数とサイクル数の関係

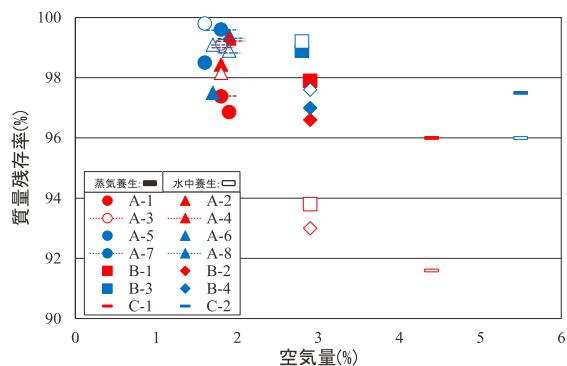


図-7 凍結融解終了時における質量残存率と空気量の関係

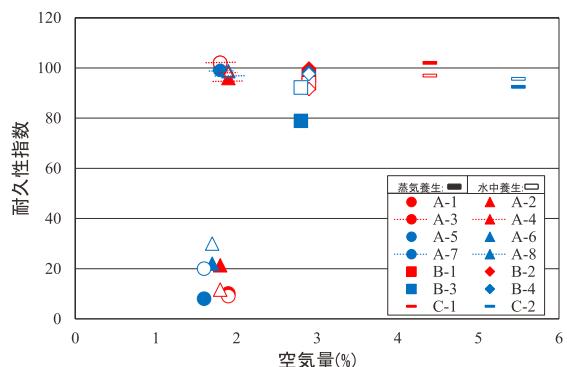


図-8 凍結融解終了時における耐久性指数と空気量の関係

No-AE(Air<2.0%)の配合では養生条件の違いが明確となった。質量残存率に関しては、相対動弾性係数が60%以下であっても質量残存率は高い値を示した。相対動弾性係数の結果と同様に蒸気養生の方が水中養生に比べて質量残存率の値が小さく、また、水中養生の質量残存率は非常に大きかった。これは、蒸気養生を行うことにより圧縮強度と同様に、蒸気養生の降温時に槽内空気とコンクリート表層の蒸気圧の差によって、コンクリートの表面から水分の蒸発が始まり、コンクリート表層部の品質が低下したことが要因として考えられる。質量減少率が非常に小さいのは、空気量が少なく、PC部材を対象とした圧縮強度の比較的高いコンクリートであるため、スケーリングが小さかったと考えられる。

図-5にNo-AE(Air<2.0%)の配合に特殊混和剤を添加した場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示す。特殊混和剤を混和した配合はNo-AE(Air<2.0%)の場合においても、相対動弾性係数90%以上確保できることが確認された。特殊混和剤中のパラフィンは撥水性を有する飽和炭化水素であり、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したのではないかと考えられる。

図-6に配合シリーズBにおける凍結融解サイクルと相対動弾性係数の関係を示す。初期の目標空気量をJIS生コンの管理幅内の $4.5 \pm 1.5\%$ とした場合から振動締固めによって空気量を2.5%程度減少させた場合でも、十分な凍結融解抵抗性を確保できた。

図-7に質量残存率と空気量の関係、図-8に耐久性指数と空気量の関係を示す。質量残存率は、すべての配合において90%以上であった。粉体量別で比較した場合、Fc30の配合はFc50の配合に比べ、圧縮強度が低いため質量残存率の差が明確であり、打込み時の空気量が2.5%以上であれば、Fc30, 50とも80%以上の高い耐久性指数を示した。

図-9にFc50における耐久性指数と気泡間隔係数の関係を示す。PC部材を対象としたNo-AE(Air<2.0%)の場合、気泡間隔係数が300μm以上と大きく、耐久性指数も低い。しかし、AEコンの場合は、振動締固めによって空気量がJIS生コンの管理値内における $4.5 \pm 1.5\%$ から2.5%程度に減少場合でも高い耐久性指数を示すことが確認された。高い耐久性指数を示した要因として、既往の研究⁴⁾により、AE剤を用いて練られたコンクリートは振動締固めされた場合でもAE剤によって連行された微細な気泡は抜けにくくエントラップトエアは抜けやすいことが報告されている。そのため、振動締固めによって空気量がJIS生コンの管理値の範囲内である $4.5 \pm 1.5\%$ から低減した場合でも、高い耐久性指数を確保できたと考えられる。また、今回使用した材料では気泡間隔係数が250μm以下となった場合において高い凍結融解抵抗性を確保できることが確認できた。以上から、目標空気量がJIS生コンの管理値内であれば、振動締固めによって空気量が低下した場合でも十分な凍結融解抵抗性を確保できる。

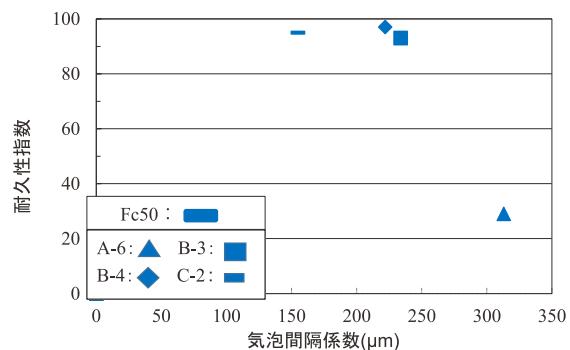


図-9 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

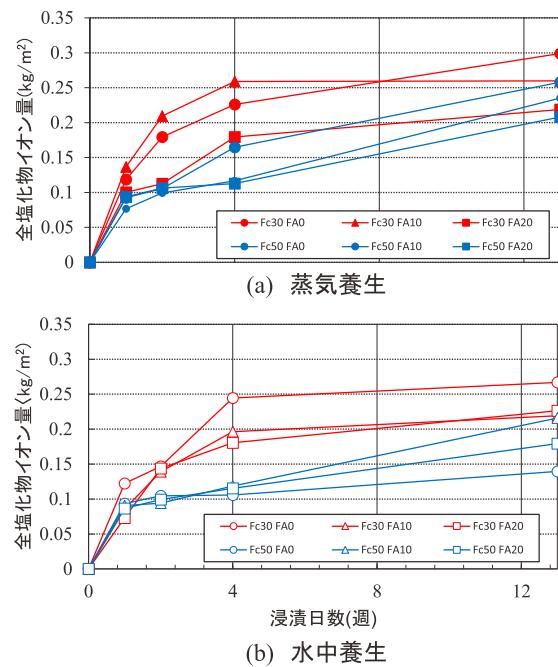


図-10 単位面積あたりの塩化物イオン
浸透量と浸漬期間の関係

しかし、今回特殊混和剤を添加した場合の配合の気泡間隔係数の確認ができていないため、今後確認を行う必要がある。

3.2 FA コンクリートの塩化物イオン浸透抵抗性(シリーズ 2)

図-10 に $F_c=30, 50$ における塩化物イオン浸透量と浸漬期間の関係を示す。塩化物イオン浸透量は各深さの塩化物イオン濃度を深さ方向に積分して求めた。FA を置換した配合については、FA を置換していない配合に比べ塩化物イオン浸透量が小さいことがわかる。これは、FA をコンクリートに混入することでコンクリート内部組織が緻密化したためであると考えられる。 $F_c 50$ に比べ、 $F_c 30$ の塩化物イオン浸透量が大きかったのは、水結合材比が大きいほど細孔径が大きいためだと考えられる。また、養生別に比較した場合、蒸気養生は水中養生と比べ、塩化物イオン浸透量が大きい。また、浸漬直後は、乾燥した状態から水分を吸収することから水分移動に伴って塩化物イオンが浸透する移流による影響が確認され、長期的には塩化物イオンが拡散浸透で入ってゆくと考えられる。これらより、今回の実験に供したようなコンクリートにおいては、土木学会の方法で拡散係数を算定した場合、浸漬初期の移流による塩化物イオンの浸透により拡散係数が過大に評価される可能性があると考えられる。

4. まとめ

- (1) 蒸気養生と水中養生では、蒸気養生を行った材齢 28 日における圧縮強度が低くなる。
- (2) $F_c 30, F_c 50$ を対象としたコンクリートの No-AE(Air<2.0%) の場合の凍結融解抵抗性は低い。
- (3) $F_c 30$ および $F_c 50$ のコンクリートにおいて目標空気量が JIS 生コンにおける空気量の管理値の範囲内であれば、振動締固めによって打込み時の空気量が低下した場合でも十分な凍結融解抵抗性を確保できる。
- (4) 特殊混和剤を添加した場合、 $F_c 30, 50$ を対象とした No-AE(Air<2.0%) のコンクリートについて高い凍結融解抵抗性を確保できることが確認された。
- (5) 今回使用した材料および検討配合の範囲内では、気泡間隔係数が $250\mu\text{m}$ 以下となった場合において 80% 以上の高い耐久性指数を確保できることが確認された。
- (6) FA をコンクリートに混和することで、塩分浸透抵抗性は向上する。また、単位セメント量が増加することにより、塩分浸透抵抗性の向上がみられた。

【参考文献】

- 1) 山田悠二、橋本紳一郎、徳光卓、山田雅彦：フライアッシュのプレストレストコンクリートへの適用に関する基礎的研究、プレストレストコンクリート工学会第 22 回シンポジウム論文集, pp.521-526, 2013
- 2) 入矢桂史郎、十河茂幸、近松竜一：気泡感覚係数によるコンクリートの凍結融解抵抗性の評価に関する一考察、土木学会第 62 回年次学術講演会, pp.1146, 2007
- 3) 住吉宏、窪山潔、今橋太一、塩谷勝：コンクリートの組織や物性におよぼす蒸気養生の影響、セメント技術年報, Vol.35, pp.290-293, 1981.12
- 4) 坂本ら：振動機による締め固めがコンクリート中の空気量および耐凍害性に及ぼす影響：コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1 pp.1054-1059, 2014
- 5) 徳光ら：コンクリートの耐凍害性および凍害性を向上させる混和剤の開発、プレストレストコンクリート工学会第 24 回シンポジウム論文集, pp.291-296, 2015, 10
- 6) 高橋佑弥、井上翔、秋山仁志、岸利治：実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究、コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, 2010