

水中不分離性コンクリートに及ぼす混和材の影響

EFFECTS OF ADMIXTURES ON ANTIWASHOUT UNDERWATER CONCRETE

梅村靖弘¹・山崎貴之²・原田 宏³

Yasuhiro UMEMURA, Takayuki YAMAZAKI, Hiroshi HARADA

¹正会員 博(工) 日本大学専任講師 理工学部土木工学科 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8)

²学生員 修(工) 日本大学大学院理工学研究科土木工学専攻 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8)

(現在 日本鉄道建設公団/〒100-0014 東京都千代田区永田町2-14-2)

³フェロー会員 工博 日本大学教授 理工学部土木工学科 (〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8)

Antiwashout underwater concrete needs large amount of unit water-content than that of conventional concrete, because of developing an appropriate fluidity according to the condition of a site. As the excessive water content in a concrete mixture is not desirable to control thermal cracks and to make economic concrete, superplasticizer are used in the antiwashout underwater concrete to reduce unit water content. In some case, mineral admixtures such as blastfurnace slag and fly ash are used too. However, lime stone powder is not used so far. This paper reports the fluidity, setting, strength development, permeability, chloride penetration effected by lime stone powder used in the antiwashout underwater concrete.

Key Words : Antiwashout underwater concrete, mineral admixtures, blastfurnace slag fly ash, lime stone powder

1. はじめに

近年、水中不分離性混和剤の開発により、水中コンクリート施工では、水中不分離性コンクリートの使用実績ならびに適用範囲が増大している。水中不分離性コンクリートは、高い流動性を確保するため、従来使用されているコンクリートの配合に比較して単位水量が大きく、一般に高性能AE減水剤との併用で使用されている。また、水中に施工する構造物ではマスコンクリートが多く単位水量が多いことから必然的に単位セメント量が多くなり、水和発熱の上昇による温度ひび割れが問題となることから、最近ではセメントの一部を混和材である高炉スラグ微粉末やフライアッシュで置換している。本研究では、水中不分離性コンクリートの混和材として、従来使用されていない石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末と混合しセメントと置換した場合の流動性、凝結性状、強度発現性状、透水性及び塩化物浸透性について高炉スラグ微粉末とフライアッシュを混合した場合と比較し明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験概要

石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末と混合しセメントと置換した場合の流動性、水中材料分離抵抗性、凝結性状、圧縮強度発現性状、透水性、塩化物浸透性について、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを混合しセメントと置換した場合と比較実験を行った。

(1) 使用材料

使用材料を表—1に示す。高炉スラグ微粉末は石膏を添加していないもので、フライアッシュは国内炭より発生した良質なものを、石灰石微粉末は舗装用フィラー用炭酸カルシウムを使用した。

(2) コンクリートの配合条件

コンクリートの配合を表—2に示す。水セメント比(W/C) 60%、単位セメント量370kg/m³、単位水量222kg/m³、細骨材率40%、SP/C=2%、AW/W=1.5%の配合をベースコンクリート(PL)として、セメントを

混和材で単位結合材量（C+BS+LP+FA）370kg/m³一定の条件で内割り置換した。

（3）試験方法

試験項目を表一3に示す。塩化物イオン浸透試験は、フレッシュコンクリートを5mmふるいでウェットスクリーニングしたモルタルでφ5×h10cmの円柱供試体を作製し、材令7日まで封かん養生を行い供試体の側面をシリコンで被覆した後、塩化ナトリウム3%水溶液に3日間浸漬、温度20℃、湿度60%のデシケータ内で4日間乾燥を1サイクルとして、材令91日まで12サイクル行った。塩化物イオンの浸透深さは、供試体を縦方向に切断し、フルレオセインナトリウム法により測定した¹⁾。細孔径分布

試験に用いた試料は、塩化物イオン浸透試験に用いた材令91日のモルタル供試体を目開き10mmのふるいを通過する程度に粉砕したものを標準試料とした。

（4）練混ぜ方法

練混ぜは、水平2軸強制攪拌練りミキサを用い1バッチ25リットルとして、練混ぜ方法は、セメント、混和材、細骨材および水中不分離性混和剤を30秒空練りし、次に高性能AE減水剤を添加した1次水（全練混ぜ水の80%）を加え60秒練混ぜ、最後に粗骨材と2次水（全練混ぜ水の20%）を加え90秒練混ぜを行う分割練混ぜ方式を用いた。

3. 実験結果及び考察

（1）流動性

スランプフローは、ベースコンクリートが45cmであるのに対して、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末の組合せで置換した場合すべて46cmとなり、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合は47cmとなった。ベースコンクリートと比較してスランプフローの変化は4%以内となり、混和材の置換による流動性の変化は見られなかった。フライアッシュと石灰石微粉末の粉体形状を比較すると一般的にフライアッシュは球状微粒子となっており、ボールベアリング的な作用で流動性が向上することが知られているが、球状微粒子ではない石灰石微粉末においても同等な流動性を示し、良好な流動性を有することが明らかになった。

（2）材料分離抵抗性

図一1、図一2に各混和材を用いた水中不分離性コンクリートを水中打設した場合の懸濁水のpHと懸濁物質質量（SS）を示す。すべての配合で、pHは9.0～9.9の範囲内、SSは16～18mgの範囲内となり、材料分離はほとんど見られなかった。また、ベースコンクリートと比較するとpHは平均7.3%の減少、SSは6.3%の増加であり、どちらも変化は小さく、土木学会の水中不分離性コンクリートの設計施工指針（案）で推奨されているpH≤12.0、SS≤50mgの条件を満たしており、混和材の置換が材料分離抵抗性に及ぼす影響は見られなかった²⁾。

（3）凝結時間

図一3にプロクター貫入抵抗値による凝結時間を示す。高炉スラグ微粉末置換率30%の場合で石灰石微粉末とフライアッシュの置換率を変化させたときの凝結始発時間とおおよび終結時間を比較すると、石灰石微粉末、フライアッシュとも置換率が大きくなると、凝結始発時間、終結時間ともに遅延することが分かる。PLとB3-L4、B3-F4を比較すると、B3-L4は始発時間で約4時間、終結時間で約17.5時間遅延し、B3-F4は始発時間で約11時間、終結時間で約19.5時間遅延した。始発時間と比較して終結時間の遅延が大きくなっており、混和材置換による凝結遅延は

表一1 使用材料

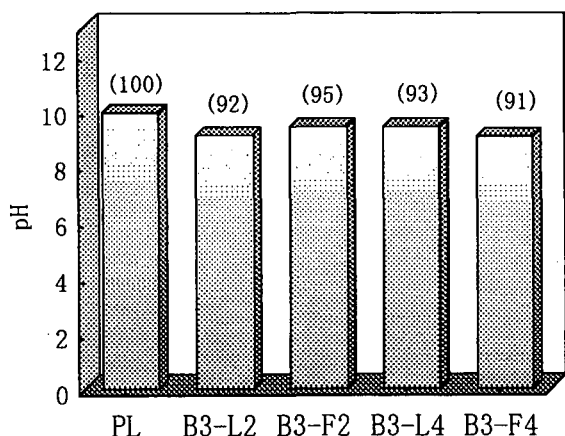
種類	記号	適用
セメント	C	普通ポルトランドセメント：比重3.16 フレッシュ値3270cm ² /g
水	W	水道水
細骨材	S	小貝川産川砂：比重2.58 吸水率2.29 F.M.2.9
粗骨材	G	鬼怒川産川砂利：比重2.63 吸水率1.72 F.M.6.93
混和剤	SP	高性能AE減水剤：ポリカルボン酸エーテル系複合体
	AW	水中不分離性混和剤：セルロース系高分子化合物
混和材	LP	石灰石微粉末：比重2.70 フレッシュ値3950cm ² /g
	BS	高炉スラグ微粉末：比重2.92 フレッシュ値4530cm ² /g
	FA	フライアッシュ：比重2.29 フレッシュ値3370cm ² /g

表一2 コンクリート配合表

配 合 記 号	粗骨材の 最大寸法 (mm)	スランプ フローの範 囲(cm)	空気 量の 範囲	水 量の 比	粗骨 材率	単位量(kg/m ³)						混和材置 換率(%)			
						水	結合 材量	粗骨材	粗骨材	SP	AW	BS	LP	FA	
PL													0	0	0
B3-L2													30	20	0
B3-L4													30	40	0
B3-F2	25	50±5	4%	60	40	222	370	641	980	7.4	3.3		30	0	20
B3-F4			以下	%	%								30	0	40
B5-L2													50	20	0
B5-F2													50	0	20

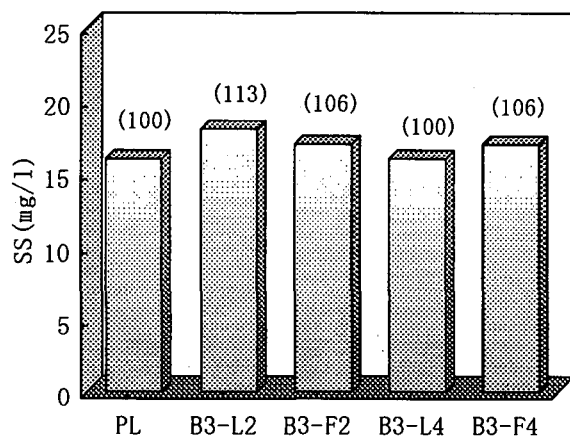
表一3 試験項目

品質項目	種類	適用
流動性	スランプフロー試験	JIS A 1101
材料分離抵抗性	pH試験	JIS Z 8802
	懸濁物質質量試験	JIS K 0102
圧縮強度	気中作製供試体圧縮強度試験	JIS A 1132
	水中作製供試体圧縮強度試験	JIS A 1108
凝結時間	プロクター貫入抵抗試験	JIS A 6204
耐久性	透水量試験	JIS A 1404
	塩化物イオン浸透試験	乾湿繰り返し法
	細孔径分布測定試験	水銀圧入法



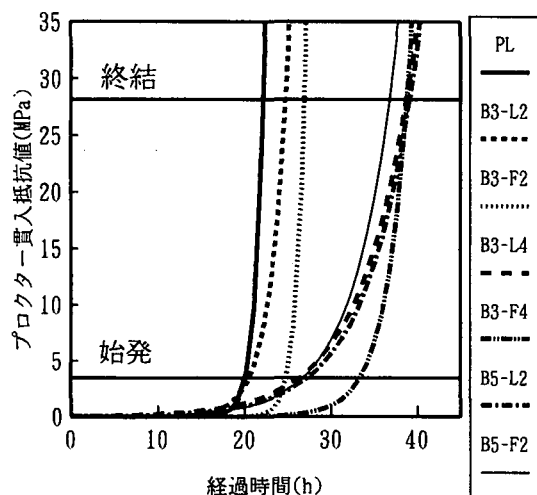
() の数字はPLを100としたときの比

図—1 懸濁水の pH



() の数字はPLを100としたときの比

図—2 懸濁物質量

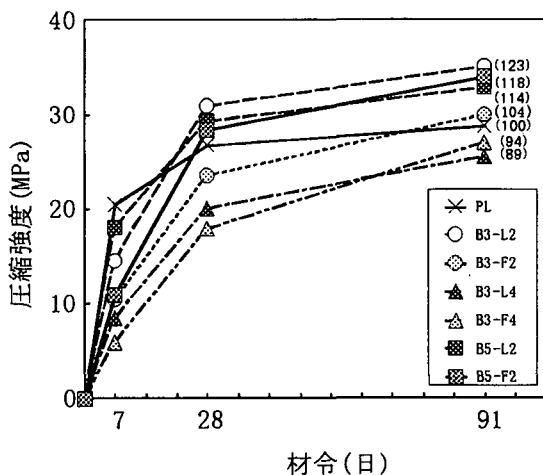


図—3 凝結時間

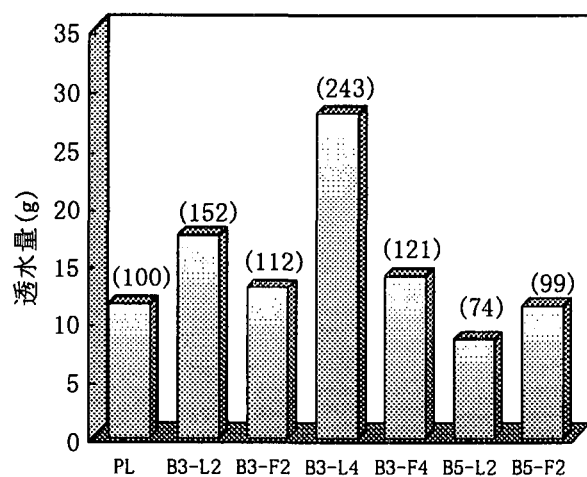
始発時間よりも終結時間に大きく影響すると考えられる。また、B3-L2とB3-F2を比較すると、始発時間はB3-L2の方が約4時間早く、終結時間も約2時間早い結果となった。したがって、石灰石微粉末とフライアッシュの置換率が同一であれば石灰石微粉末の方が凝結は早いことがわかった。

(4) 圧縮強度発現性

図—4に材令と水中圧縮強度の関係を示す。高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末とフライアッシュの同率置換率の組合せの場合を比較すると、初期材令7日では、B3-L2はB3-F2より40%、B3-L4はB3-F4より42%、B5-L2はB5-F2より65%圧縮強度が大きい結果となった。また、材令28日では、各々31%、12%、3%大きい結果となった。したがって、初期材令においては、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末の組合せの方が、高炉スラグ微粉末とフライアッシュの組合せより、初期材令における圧縮強度低下の抑制に有利であることが明らかとなった。石灰石微粉末を混合した場合にこのような初期強度発現性が改善される原因としては、セメント中の主要鉱物であるエーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 水和反応速度が初期材令での強度増進に大きく関係していることから石灰石微粉末がこのエーライトの水和反応を促進しているものと推察される³⁾。材令91日では、B3-L2、B3-F2、B5-L2、B5-F2がベースコンクリートの強度を上回り、石灰石微粉末とフライアッシュの置換率が20%までは、長期強度の増進が期待できることが明らかとなった。また、B3-L2はB3-F2と比較して18%大きく、B5-L2とB5-F2は同等となり、長期強度においても高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末の置換組合せは高炉スラグ微粉末とフライアッシュの置換組合せと同程度以上の圧縮強度発現性が得られた。

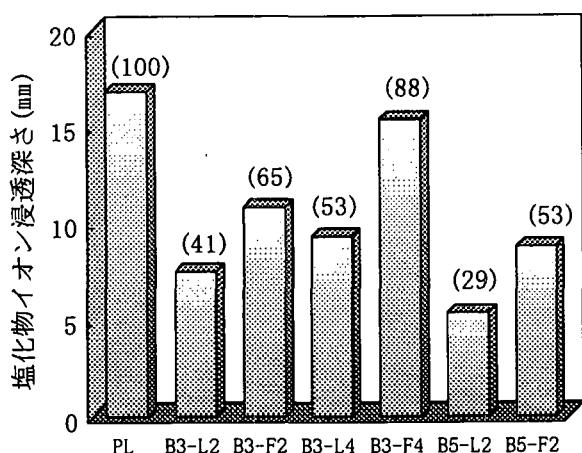


図—4 材令と水中圧縮強度の関係



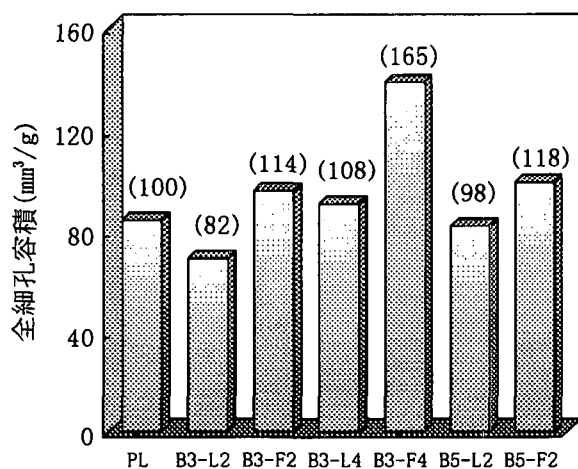
() の数字はPLを100としたときの比

図—5 透水量



() の数字はPLを100としたときの比

図—6 塩化物イオン浸透深さ



() の数字はPLを100としたときの比

図—7 全細孔容積

(5) 透水性

図—5に材令28日での透水量を示す。ベースコンクリートと比較して、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合はB3-F4の時透水量は最大となり21%の増加となったのに対して、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合はB3-L4の時最大となり143%の増加となった。コンクリートの緻密性を評価する指標となる圧縮強度はB3-L4はB3-F4と比較して12%大きく緻密であると考えれたが透水量は約120%の増加となった。しかし、B3-L4、B3-F4と同様に混和材置換率が70%であるが、高炉スラグ微粉末による置換率が大きくなったB5-L2の透水量はベースコンクリートと比較して26%の減少となり、B5-F2はベースコンクリートと同程度となった。したがって、遮水性を向上させるには高炉スラグ微粉末の置換率を大きくすることが有効であると考えられる。

(6) 塩化物イオン浸透性

図—6に塩化物イオンの浸透深さを示す。塩化物イオンの浸透深さは、すべての配合においてベースコンクリートを下回っており、塩化物イオンの浸透抑制には混和材で置換することが有効であることがわかる。B3-L2とB3-F2を比較するとB3-F2の方が浸透深さで45%大きくなり同様に、B3-L4<B3-F4、B5-L2<B5-F2となった。したがって、高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュによる置換よりも、塩化物イオンが浸透し難くなった。この塩化物イオンの浸透深さに違いが生じた原因としてはモルタル中の細孔分布の違いが考えられる。図—7に各配合の全細孔容積を示す。B3-L2とB3-F2を比較するとB3-L2の方が全細孔容積で38%大きく同様にB3-L4<B3-F4、B5-L2<B5-F2となった。また、図—8図—9、図—10にB3-L2とB3-F2、B3-L4とB3-F4、B5-L2とB5-F2の各々の細孔径分布の比較を示す。B3-L2とB3-F2を比較すると、細孔径が1~0.1μmと0.03~0.01μmの空隙が

B3-L2では減少しておりB3-L4とB3-F4では、30~0.3μmと0.03~0.01μmの空隙がB3-F4では減少しており、B5-L2とB5-F2では、0.03~0.01μmの空隙がB5-L2では減少した。フライアッシュは不活性な石灰石微粉末と違いポゾラン反応により長期にわたり生成するカルシウムシリケート水和物(C-S-H)により微細空隙が減少し、塩化物イオンが浸透し難くなると考えられたが、石灰石微粉末の方が浸透し難い結果となった。一般に石灰石微粉末をセメントの内割置換した場合は、セメント量に対して相対的に自由水量が多くなるため全細孔容積が増加し、外割では、水酸化カルシウムの大きな結晶が成長するスペースを物理的に充填し、全体的に細孔構造が密な方向に移行すると説明されている^{4)、5)}。しかし、本研究では、内割置換にも拘わらず石灰石微粉末の方が細孔構造が密な方向に移行した。また、塩化物イオンの浸透を考える場合、浸透してくる塩化物イオンの固定化に及ぼす混和材の影響が大きいと考えられる。したがって、著者らは、石灰石微粉末がフライアッシュと比較して塩化物イオンの浸透抑制効果がある理由として、この塩化物イオンの固定化に及

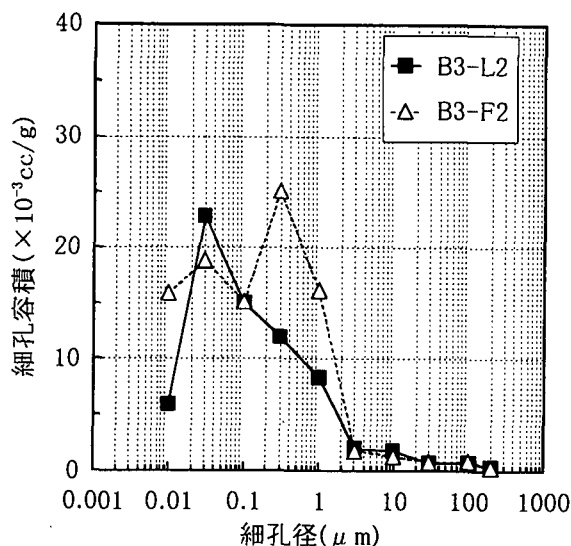


図-8 細孔径分布 (B3-L2・B3-F2)

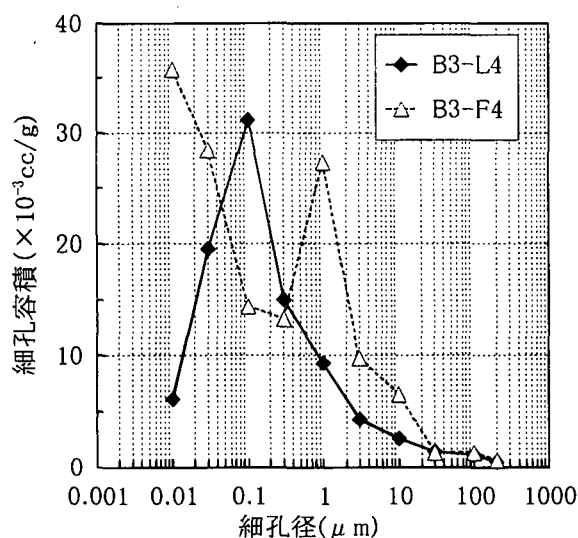


図-9 細孔径分布 (B3-L4・B3-F4)

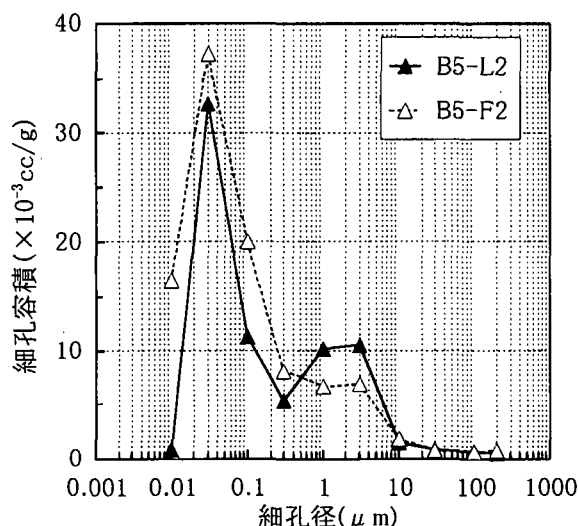


図-10 細孔径分布 (B5-L2・B5-F2)

ばす混和材の種類の影響が大きいと考え、以下の実験を行った。

(7) 塩化物イオンの固定化に及ぼす石灰石微粉末とフライアッシュの影響

セメント中に含まれる $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 鉱物 (C_3A) はセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と水和反応しエトリンガイトを生成しモノサルフェートに転化している。フリーデル氏塩は、このモノサルフェート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) の SO_4^{2-} と Cl^- が置換したもので、その化学式は $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ で示される。モルタル供試体中に侵入してきた塩化物イオンの多くはこのフリーデル氏塩として固定化される⁶⁾。

a) フリーデル氏塩の生成

モノサルフェートが塩化物イオンによりフリーデル氏塩に転化される際の石灰石微粉末とフライアッシュの影響を確認するため以下に示す方法でフリーデル氏塩を生成した。

最初に、炭酸カルシウム (CaCO_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) をモル比で 3 : 1 で混合し、 1000°C で仮焼成しそれを 980MPa で圧縮成形しペレットを作製する。次にそのペレットを白金のつぼで 1450°C で 3 時間焼成し、それを 2 回繰り返し単一相の C_3A を合成した⁷⁾。この C_3A と二水セッコウ、各混和材 (石灰石微粉末、フライアッシュ) を重量比で 10 : 2 : 10 で混合し、この混合した結合材と水を水結合材比 50% の条件で練り混ぜを行い水和させ養生し、モノサルフェートを生成した。養生期間は 28 日間と 91 日間の二通りとした。養生後この水和物を粉砕し 3% NaCl 溶液中に 10 日間浸漬させフリーデル氏塩を生成させた後、吸引ろ過して残渣をメタノールとアセトンで水和反応を停止させ試料とした。

b) 粉末 X 線回折法によるフリーデル氏塩の確認

生成試料中のフリーデル氏塩の確認は X 線回折 (XRD) により行った。養生 28 日間の試料の XRD の測定結果を図-11 に示し、養生 28 日間と 91 日間各々における FA、LP のフリーデル氏塩の第 3 ピーク強度 ($d = 3.85 (\text{\AA})$) の比較を図-12 に示す。第 3 ピーク値で比較した理由としては、LP の場合、フリーデル氏塩の第 1 ピークとモノカーボネート ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) が第 1 ピークが近接しており、フリーデル氏塩とモノカーボネートの判別がし難いためである。養生 28 日間と 91 日間の場合におけるフリーデル氏塩の各ピーク強度を比較すると LP > FA の順にピーク強度が高くなった。以上の結果から、塩化物イオン (Cl^-) がモノサルフェートの SO_4^{2-} と置換し結合して、フリーデル氏塩に転化して固定化する量は、石灰石微粉末の方がフライアッシュに比較して多いことが明らかとなった。

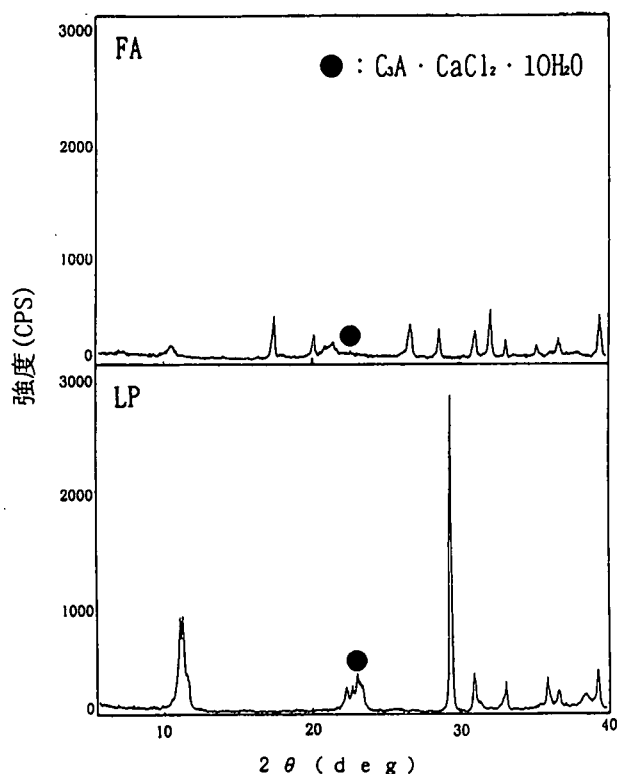


図-11 FA, LPを混和した時のフリーデル氏塩のXRDパターン

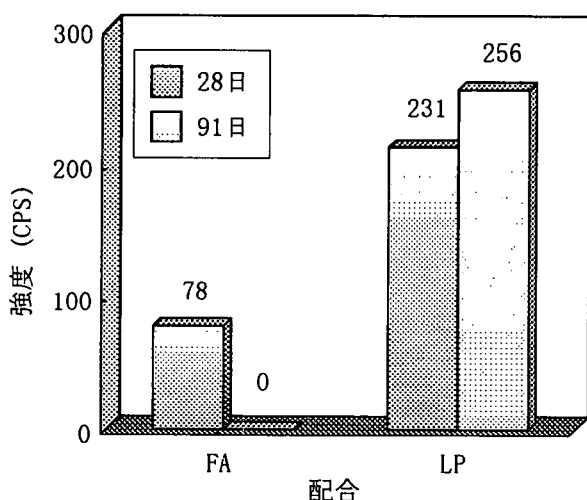


図-12 XRDによるフリーデル氏塩のピーク強度の比較

4. まとめ

水中不分離性コンクリートの混和材として、従来使用されていない石灰石微粉末を高炉スラグ微粉末と混合しセメントと置換した場合の基礎性状について現在使用されている高炉スラグ微粉末とフライアッシュを混合した場合と比較し得られた結論は以下の通りである。

(1) 流動性状：高炉スラグ微と石灰石微粉末で置換した場合は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換し

た場合と同等な流動性を示した。

(2) 材料分離抵抗性：高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合と同等な材料分離抵抗性を有することが明らかとなった。

(3) 凝結性状：高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合と比較して、凝結の始発時間、終結時間とも早まった。

(4) 圧縮強度発現性状：高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合よりも初期強度、長期強度とも大きくなった。

(5) 透水性：高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合と高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合を比較すると、高炉スラグ微粉末の置換率が30%の場合は石灰石微粉末の方が、フライアッシュよりも透水性は大きくなったが、高炉スラグ微粉末の置換率が50%の場合は反対にフライアッシュの方が大きくなった。

(6) 塩化物イオン浸透性：高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末で置換した場合は、高炉スラグ微粉末とフライアッシュで置換した場合よりも塩化物イオンが浸透し難かった。この原因として、石灰石微粉末がフライアッシュよりも細孔構造を緻密にすると共に塩化物イオンを多く固定化することが明らかとなった。

参考文献

- 1) コンクリート工学協会：ポリマーセメントモルタル試験方法 規準 (案) / (その2), ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さ試験方法 (案), コンクリート工学, Vol. 25, No. 8, 1987
- 2) 土木学会：水中不分離性コンクリート設計施工指針 (案), pp. 60, 1991
- 3) 浅賀喜与志, 久我比呂志：粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 51, pp. 20-25, 1997
- 4) 松本典人, 佐野清史, 宮川豊章, 藤井学：高流動コンクリートの塩化物イオン浸透性について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 17, No. 1, pp. 163-166, 1995
- 5) Utikawa, H, Hanehara, S, Hirano, H: Influence of microstructure on physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregates. Cement and Concrete Research, Vol. 17, No. 1, pp. 163-166, 1995
- 6) 後藤誠史, 常谷正己, 柳田洋明, 近藤連一：セメント硬化体中の塩化物イオンの拡散, 窯業協会誌, Vol. 87, pp. 126-133, 1979
- 7) 露木尚光, 広田紀昭, 宮川継男, 笠井順一：CaSO₄·2H₂O及びCa(OH)₂が共存した3CaO·Al₂O₃の水和挙動, 窯業協会誌, Vol. 92, pp. 554-561, 1984

(1999. 4. 19受付)