

セメント系押出成形材料による高耐久薄型埋設型枠の検討

石山智¹¹ 秋田県立大学システム科学技術学部建築環境システム学科

セメント系押出成形材料を用いた埋設型枠の高耐久化を目的として、近年注目される塩化物吸着剤を利用した耐塩害性の向上に関する検討を行った。塩化物吸着剤をセメント置換で 10%および 25%混入して試験体を作製し、塩化物イオンの固定化性状と固定塩化物、自由塩化物の平衡関係について評価した結果、通常のセメント系押出成形材料では塩化物の固定化が不十分であったことに対して、塩化物吸着剤を混入することによりセメント系押出成形材料の固定塩化物量を約 2.5 倍程度まで増加させること、また、塩化物吸着剤混入量を変化させることによって固定塩化物量を変動させることが可能であることが示唆された。一方で、セメント系押出成形材料の製造に用いられるオートクレーブ養生を行った場合、塩化物吸着剤の性能が著しく低下することが明らかとなった。

キーワード：セメント系押出成形材料，埋設型枠，耐久性，塩化物固定化性能，塩化物吸着剤，塩化物平衡

近年多発する水害や津波被害では、多くの鉄筋コンクリート構造物が劣化被害を受けている。耐久劣化と言えば、橋梁や港湾施設などの外環境に暴露されている土木構造物などがとかく注目されるが、このような突発的な災害の場合は通常想定される劣化環境と異なるため、経済的・時間的理由で定期的なメンテナンスの実施などが困難な個人所有の住宅などで深刻な被害となる場合が多い。このような状況に対して、高い強度と耐久性を併せ持つとして注目されるセメント系押出成形材料を埋設型枠として使用し、災害後のメンテナンス作業の簡略化も可能な高耐久型住宅用コンクリート基礎を開発することが本研究の目的である。

鉄筋コンクリート構造における一般的な塩害とは、コンクリート中に浸透した塩化物が内部の鉄筋を腐食させる現象として説明される。これに対してコンクリート材料には、浸透した塩化物を水和物中に取り込み、吸着塩化物やフリーデル氏塩として固定化して拡散を抑制・無害化する劣化抵抗作用がある。して非常に低い反面、コンクリート材料が持つ劣化抵抗作用の一つである塩化物固定化能力が極端に低

いことが明らかとなった。これらの原因としては、塩化物を固定化するために必要なアルミネート水和物であるモノサルフェートが材料中にほとんど存在しないこと、またこのモノサルフェートに転化する物質であるエトリンガイトが存在していないことなどが考えられる。これはセメント系押出成形材料製造の際に用いられるオートクレーブ養生による水熱反応によってセメント中のアルミネート相が一般的な水和反応と異なる生成物に変化していることが原因と考えられ、製造方法の観点からフリーデル氏塩生成による固定化能力の改善は難しいと考えられる。

そこで本研究では、フリーデル氏塩の生成とは異なる塩化物固定化である科学的吸着性能に着目し、近年コンクリート補修用材料として開発された塩化物吸着剤を用いて吸着性能を付与し、塩化物を固定化させることで耐塩害性の向上とコントロールを目的とした実験的検討を行った。

実験概要

塩化物吸着剤の概要

図 1 に塩化物吸着剤の構造模式図を示す。吸着剤は、層状構造の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) のカルシウム (Ca^{2+}) の一部をアルミニウム (Al^{3+}) に置き換えた構造で、これに伴って生じた過剰の陽電荷を補償するために層間に水と陰イオンを持つものである。この陰イオンには、鉄筋腐食抑制効果のある亜硝酸イオン (NO_2^-) が用いられている。この塩化物吸着剤に塩化物イオン (Cl^-) が接触すると、イオン交換反応により塩化物イオンと亜硝酸イオンが入れ替わり、塩化物イオンの吸着と同時に亜硝酸イオンが拡散され、鉄筋の発錆を抑制する。

試験体概要

試験体の調合を表 1 に示す。セメントには普通ポルトランド、細骨材に粉末珪石を使用し、繊維質添加物としてポリプロピレン短繊維（以下 PP 繊維）を 2.0vol% 混入した。塩化物吸着剤はセメント置換で混入した。混入量は、現在の実構造物への標準適用量とされる 10% と、コンクリート材料の適用可能最大量である 25% とした。これらの材料を、図 2 に示す真空押出成形機を用いて成形し、試験体とした。養生条件については、160°C、気圧 0.86MPa、8 時間のオートクレーブ養生、および 80°C、48 時間の蒸気養生の 2 種について評価を行った。

塩化物固定化性能の評価

セメント硬化体内部に存在する塩化物イオンは、一般に自由塩化物イオンと固定塩化物に分類される。自由塩化物イオンは微細空隙中の液状水に溶存して、自由に移動可能な形態として存在する。一方、固定塩化物は、通常の濃度・ポテンシャル勾配下では見掛け上移動せず、フリーデル氏塩 ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) として水和物中に取り込まれるもの、および空隙壁面に吸着する成分に分類される。本実験では、試験体に真空中で 3%、5%、10% の NaCl 溶液を飽水させ、さらに同濃度の NaCl 溶液に 72 時間浸せきすることで試験体全体に塩化物を導入し、固定・吸着させた。浸せきが終了した試験体は、表面の塩

表 1 調合および養生

	セメント (g)	水 (g)	粉末珪石 (g)	PP繊維 (g)	増粘材 (g)	塩化物吸着剤 (g)	養生
SC10	803	367	847	18	18	80	オートクレーブ
SC25	700	367	847	18	18	175	オートクレーブ
SC10s	803	367	847	18	18	80	蒸気
SC25s	700	367	847	18	18	175	蒸気

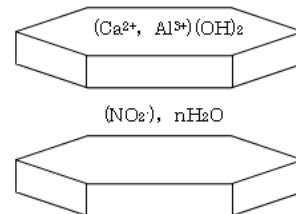


図 1 塩化物吸着剤の構造模式図

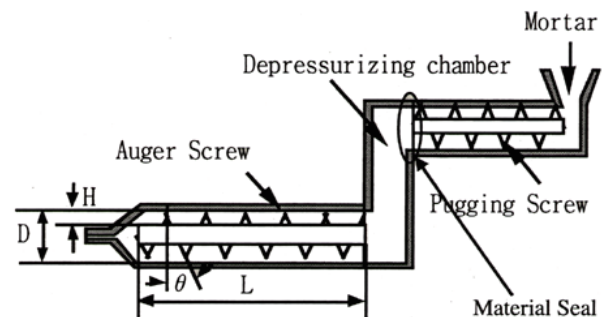


図 2 真空押出成形機の概略

化物濃度不安定部分を乾式のハンドグラインダで削り落とした後、乳鉢を用いて $150 \mu\text{m}$ 以下に粉砕し、JCI-SC4 に準拠して全塩化物および可溶性塩化物量を測定した。求められた可溶性塩化物には、一部の固定・吸着塩化物が含まれていることから、丸屋（1995）が提唱する下記換算式を用いて可溶性塩化物量から自由塩化物量を求めた。

$$C_{free} = 0.574C_{sol} - 0.047 \quad (1)$$

ここで、 C_{sol} は可溶性塩化物量である。式 (1) より求められた自由塩化物量を全塩化物量から差し引いた値を固定塩化物量と定義し、評価した。

細孔構造の評価

コンクリートは多孔体であり、内部の空隙構造が塩化物の浸透に大きく影響することから、水銀圧入式ポロシメータによる細孔構造測定を行った。

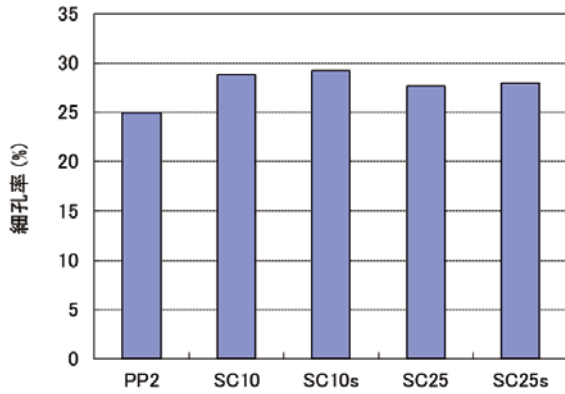


図3 各試験体の細孔率

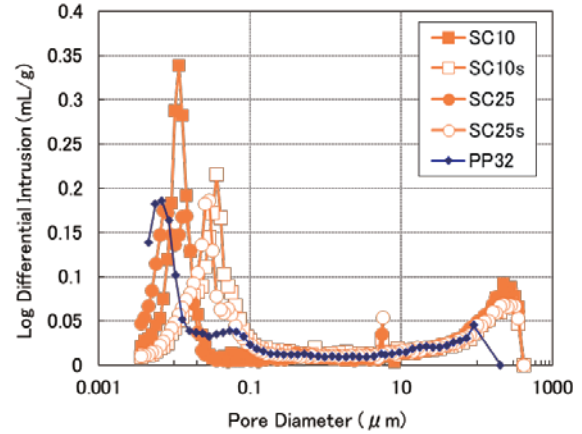


図4 各試験体の細孔径分布

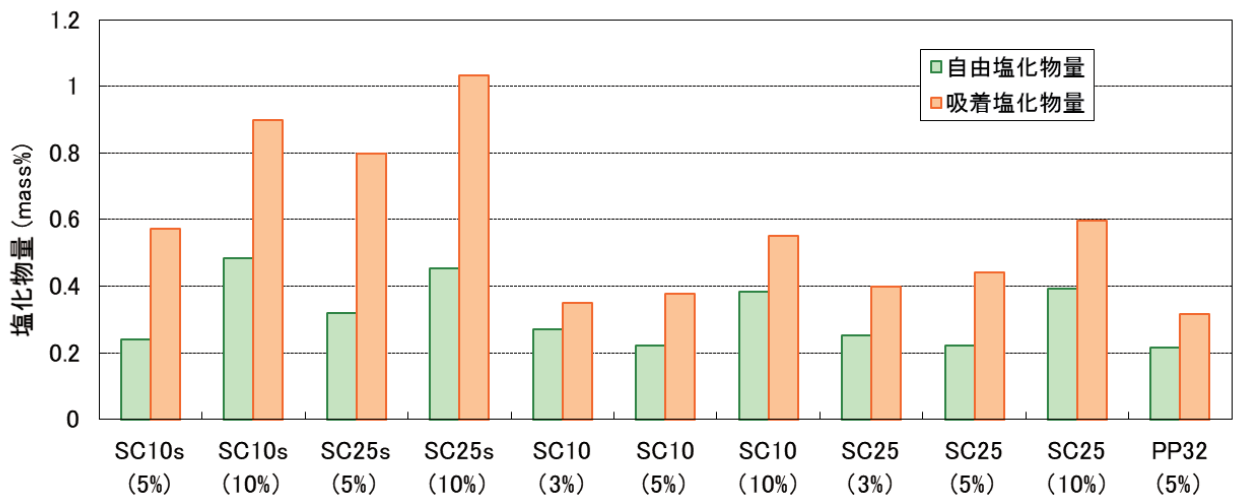


図5 自由塩化物量と固定塩化物量測定結果 (括弧内は浸漬した NaCl 溶液濃度)

実験結果

細孔構造

作製した試験体の細孔率測定結果を図3に、細孔分布測定結果を図4に示す。なお、比較用として吸着剤混入試験体と同量の繊維を混入し、オートクレーブ養生により作製した PP32 試験体 (繊維混入率 2.0vol%, 塩化物吸着剤無混入) の測定結果も併せて示す。なお細孔率は3体の試験体の平均値、細孔径分布は3体の内、中間的な性状であったものを示している。まず細孔率についてであるが、塩化物吸着剤を混入した試験体同士で比較するとおおむね 28% 程度で一致しており、養生条件などによる変化は大きく現れなかった。所見であるが、マトリクス内部には基本的に空隙や遷移体などの疎な部分を発生させる要因となる物質がほとんど混入されておらず、

塩化物吸着剤もセメント中に多量に存在するカルシウムを主とした粉体であったため、今回評価した吸着剤混入量の範囲では細孔の総量に対する影響は少なかったのではないかと推察される。このことは、吸着剤を混入しなかった PP32 試験体の細孔率とも大きく異ならないところからも確認できる。一方、細孔径分布性状をみると、それぞれの試験体において特徴的な傾向を示すことがわかる。蒸気養生を行った SC10s, SC25s から見ていくと、二つの細孔分布性状は非常に似通っており、ピーク位置もおおむね 0.05 μm 付近となっていることから、細孔構造に大きな差異が無いことが推測できる。

塩化物の固定化性能

図5に、各 NaCl 溶液濃度における固定塩化物量と自由塩化物量の測定結果を示す。図より、NaCl

溶液濃度が大きくなると固定塩化物量が増加し、また、塩化物吸着剤混入量が増加すると固定塩化物量が増加する傾向が得られた。塩化物吸着剤を混入しなかった PP32 試験体と比較すると、すべての試験体で固定塩化物量が増加しており、セメント系押出成形材料においても塩化物吸着剤の効果が発揮されることが明らかとなった。また、塩化物吸着剤混入量の調整によって固定塩化物量を変動させることが可能と思われる。

一方で、養生方法で比較した場合、オートクレーブ養生試験体は蒸気養生試験体と比較して固定塩化物量がおよそ半分まで減少することが明らかとなった。今回使用した塩化物吸着剤は、水酸化カルシウムがベースとなっているため、オートクレーブによる水熱反応により、細骨材として混入した粉末珪石と反応してカルシウムケイ酸塩水和物 (C-S-H ゲル) の生成に消費されたと考えられる。

塩化物の平衡関係に関する検討

固定塩化物と自由塩化物の平衡について評価した結果を図 6 に、結果から得られた各試験体の平衡式を式 (2) から (5) に示す。また、既往の研究から得られた PP32 試験体の平衡式を式 (6) に示す。

$$SC10 : C_{fixed} = 1.1985C_{free} + 0.0764 \quad (2)$$

$$SC25 : C_{fixed} = 1.0975C_{free} + 0.1627 \quad (3)$$

$$SC10s : C_{fixed} = 1.3360C_{free} + 0.2538 \quad (4)$$

$$SC25s : C_{fixed} = 1.7736C_{free} + 0.23 \quad (5)$$

$$C_{fixed} = 0.869C_{free} + 0.148 \quad (6)$$

PP32 試験体の平衡式と比較すると、自由塩化物量に対する固定塩化物量の割合が増加しており、固定化性能が向上したことが明らかとなった。また、混入量によりある程度固定化量をコントロールできることが明らかとなった。これにより、塩化物の拡散に対する抵抗性を向上させることが可能になると思われる。

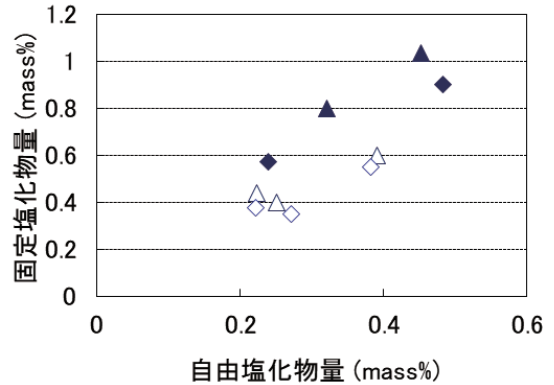


図 6 各試験体の塩化物平衡

まとめ

本研究では、押出成形セメント材料の塩化物固定化能力を向上させることを目的として、塩化物吸着剤の使用による高性能化について検討を行った。セメント置換で 10% および 25% の塩化物吸着剤を混入して試験体を作製し、塩化物イオンの固定化性状と固定塩化物、自由塩化物の平衡関係について評価した結果、塩化物吸着剤を混入することにより押出成形セメント材料の固定塩化物量を増加させること、また、塩化物吸着剤混入量を変化させることによって固定塩化物量を変動させることが可能であることが示唆された。

文献

石山智, 山田寛次, 三橋博三 (2007). 「押出成形セメント系打込み型枠の塩化物拡散および固定化特性」『第 34 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集』, 73-78.

丸屋剛 (1995). 「コンクリート中の塩化物イオン移動に関する解析手法の構築」東京大学学位論文

〔平成 29 年 8 月 25 日受付〕
〔平成 29 年 8 月 25 日受理〕

A Study on the Durability Improvement of Permanent Forms by Extrusion Moulding

Satoru Ishiyama¹

¹ *Department of Architecture & Environment Systems, Faculty of Systems Science & Technology, Akita Prefectural University*

This paper presents the results of an experimental investigation on the binding of chloride ion properties in cementitious composite by extrusion molding. The binding properties and equilibrium relationship of chloride in the extruded materials that use a chloride-ion-fixing admixture were evaluated. From the test results, the amount of bound chloride was increased by 2.5 times the amount for extruded materials using the chloride-ion-fixing admixture over normal materials. It was also suggested that the amount of bound chloride can be varied by the chloride-ion-fixing admixture.

Keywords: Cementitious Composite by Extrusion, Permanent Forms, Durability, Binding of Chloride Ion, Chloride Ion Fixing Admixture, Equilibrium of Chloride Ion