

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-320194

(P2005-320194A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl.⁷

C O 4 B 24/00
// C O 4 B 103:60
C O 4 B 103:61

F I

C O 4 B 24/00
C O 4 B 103:60
C O 4 B 103:61

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-138370 (P2004-138370)
(22) 出願日 平成16年5月7日(2004.5.7)

(71) 出願人 595030826
株式会社 E M 研究機構
沖縄県宜野湾市我如古2丁目9番2号
(74) 代理人 100080595
弁理士 西垣 康雄
(72) 発明者 比嘉 照夫
沖縄県宜野湾市志真志4丁目22番15号
(72) 発明者 佐藤 信幸
東京都西東京市保谷町6丁目16番6号

(54) 【発明の名称】 超高耐久性コンクリート用混和剤

(57) 【要約】

【課題】 コンクリートの中酸化抑制、塩害抑制、鉄筋の錆抑制などを実現し、その結果として超高耐久性のコンクリートが得られる、安価で安全な超高耐久性コンクリート用混和剤を提供することにある。

【解決手段】 超高耐久性コンクリートに使用される混和剤であって、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物抽出物を、水に対して5%から15%希釈して水として使用されるものである。

また、超高耐久性コンクリートに使用される混和剤であって、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物混入セラミックスを、セメントの外割計算で5%から15%混入されるものである。

【選択図】

図 1

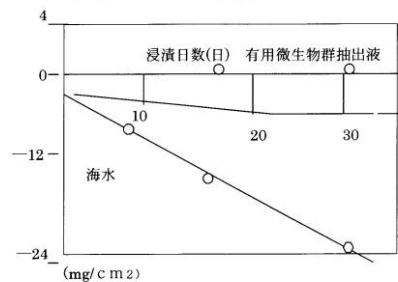


図-1 鉄片の重量の変化

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

超高耐久性コンクリートに使用される混和剤であって、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物抽出物を、水に対して5%から15%希釈して水として使用される超高耐久性コンクリート用混和剤。

【請求項 2】

超高耐久性コンクリートに使用される混和剤であって、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物混入セラミックスを、セメントの外割計算で5%から15%混入される超高耐久性コンクリート用混和剤。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、コンクリートの中酸化抑制、塩害抑制そして鉄筋の錆抑制を、有用微生物群抽出物や有用微生物混入セラミックスを用いて実現することによりコンクリートに超高耐久性を付与する、安価で安全な超高耐久性コンクリート用混和剤に係るものである。

【背景技術】**【0002】**

コンクリートは、近代社会の建設事業において必要不可欠な基幹材料であり、その使用量は膨大である。このようにコンクリートが利用される理由としては、材料の入手が容易であること、使用目的に合った強度に作り上げることができること、自由な形状の構造物が

20

建造できること、そして、耐火性、耐久性に優れるといったことが挙げられる。

しかしながら、近年、コンクリート建造物の塩害によるダメージが問題視され、新聞等のマスメディア等にも報告されることが多くなる傾向にある。

例えば、日本では、中国、四国地方から以西では、コンクリート材料として使用する砂の採集は、海砂がほとんどその割合を占めている。

しかしながら、海砂は多量の塩化イオン物を発生させ、コンクリートの中酸化に関らず鉄筋を内部から腐食させてしまう。すなわち、鉄筋コンクリート表面付近の鉄筋のみならず、内部の鉄筋までを腐食させるために、鉄筋コンクリート自体の強度も大幅に減少することになる。また、塩分によりコンクリート内部では、水酸化ナトリウムイオンが上昇し、シリカ分を含む岩石が強アルカリにより溶け出し、骨材としての機能を果たさなくなり、

30

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明は、上記した実状に鑑みてなされたもので、コンクリートに有用微生物群抽出物や有用微生物混入セラミックスを添加することにより、コンクリートの中酸化抑制、塩害抑制、鉄筋の錆抑制などを実現し、その結果として超高耐久性のコンクリートが得られる、安価で安全な超高耐久性コンクリート用混和剤を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

40

【0004】

本発明に係る超高耐久性コンクリート用混和剤は、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物抽出物を、水に対して5%から15%希釈して水として使用されるものである。

また、本発明に係る超高耐久性コンクリート用混和剤は、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物混入セラミックスを、セメントの外割計算で5%から15%混入されるものである。

【発明の効果】**【0005】**

有用微生物抽出物および有用微生物混入セラミックスを使用したコンクリート試供体の中性化の促進が強く抑制されていることが確認できた。

50

また、有用微生物抽出物および有用微生物混入セラミックスを使用した塩化物イオン添加コンクリート試供体に挿入した鉄板は腐食せず、光沢をすることが確認できた。

そしてまた、有用微生物抽出物および有用微生物混入セラミックスを使用した塩化物イオン添加コンクリートの塩化物イオンの挙動をE P M A等で調査した結果から、コンクリート内の塩化物イオンが低減されたことが確認できた。

さらに、有用微生物抽出物(液体)および有用微生物混入セラミックスを使用したコンクリートの強度が増加すること、およびA E 剂的効果を発揮することが確認できた。

有用微生物群資材と普通ポルトランドを混入した供試体コンクリートにおける中性化は強く抑制されたことが確認できた。

また、鉄筋コンクリート供試体の腐食試験では、塩と炭酸ガスにより加速された環境化でも、有用微生物群資材混入コンクリートの腐食は進まず、鉄板は光沢を示したが、コントロールの供試体は既に相当に腐食が進行したことから、有用微生物群資材の鉄筋の錆抑制効果が確認できた。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

1有用微生物群資材

本試験では、実験用有用微生物群とほぼ同様な構成をした市販の有用微生物資材(EM)を使用した。使用した資材は、有用微生物群(EM1号)、有用微生物抽出液(EM-X飲料水)、光合成菌培養液(EM3号)、及びEMセラミックスである。

【0007】

20

2 試験材料と試験方法

2.1、鉄の重量変化による有用微生物群発酵物質溶液の防錆効果試験

1)実験材料

鉄片(厚さ0.5mm 株式会社Ni1aco製 99.99%、4NFeと略記)、有用微生物群抽出溶液:市販のEM-Xは有用微生物群資材EM-No1(EM1号)[乳酸菌、酵母、発酵性真菌、放線菌、光合成菌、有機酸(クエン酸、乳酸、リンゴ酸、酢酸等)等を糖蜜を使用した液体で嫌気、好気、特殊培養をした物である]で、米糠、海草、熱帯果物の葉等を発酵した後に長期に熟成した物で菌は除去してある。

2)試験方法

鉄片(厚さ0.5mm4NFe)を5×5mmに切断し、室温で直径60mmのシャーレの中に水面から10mmの部分に水平に配置をした。重量はメトラトレド社製の電子天秤にて計測をした。使用した有用微生物群抽出溶液は、市販のEM-X(熱体資源植物研究所製)を使用した。コントロールとして蒸留水、塩水、塩水+EM-Xを使用した。そして、レーザーテック株式会社製走査型レーザ顕微鏡(ILM21)を用いて表面観察を行った。なお、試験期間は12日間実施した。

30

【0008】

2.2、錆抑制化合物の単離と化学構造決定

(厚さ1mm,SPCCG3141(JIS))を10mm×15mmに切断した。室温で直径60mmのシャーレの水面から10mmの部分に水平に配置した。シャーレ中にEM-X(商品名)を18ml入れ、水面が常にならぬようにして静置した。対照として、EM-Xに代えて同量の蒸留水を入れた。それぞれ31日間放置した。それぞれの溶液中における鉄の重量変化を観察した。尚、水面が常にならぬように溶液を追加した。また、重量の測定は、水分を十分に除去してそれぞれ31日までの変化を測定した。鉄片の表面に発生した白色の膜状の物をスパテルにて出来る限り削り取り、この物質の構造を特定するためにX線回折分析を実施した。また、鉄筋を浸漬したEM-Xからも防錆効果を有する化合物の単離及び化学構造解析を実施した。商品名EM-X500mlを、n-ヘキサン500ml(和光純薬特級)により分配抽出(30min×3回)を行った。さらに水層を、メタノール500mlにより分配抽出(30min×3回)を行った。得られたメタノール層を、減圧濃縮し、完全に完固する状態の一步前まで濃縮した。得られた残渣をイオン交換樹脂〔ダウエクス:ダウケミカル〕のオープンカラムクロマトグラフィー(20mm×300mm)を用いて、リン酸緩衝液を溶出液として溶出させて、フラクションを得た。得たフラクションをさらに精製を行い結晶単離させ、X線回折を実施して化合物の化学構造解

40

50

析を実施した。なお、化合物の検索にはJcpds data Baseを用い自動検索・マニュアル検索を併用して行った。

【 0 0 0 9 】

2.3、コンクリー中性化促進試験と防錆効果試験

1、供試体の作製

供試体は横200mm×縦100mm、高さ200mmの長方形立方体とした。コンクリートの配合及び性質は表1に示した。単位水量を一定として、水セメント比は0.55として空気量は目標空気量を5%にして調整をした。練り混ぜ時に塩化物イオンを添加しない場合と、5.0Kg/m³ (NaClとして混入)の塩化物イオンを添加した配合について検討をした。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材混合物は、陸砂(表乾密度:2.58g/cm³、吸水率:2.19%)、粗骨材は碎石(表乾密度:2.66g/cm³、吸水率:0.87%)を用いた。また、型枠はコンクリートを2段階で充填して1層目の上に鉄板(99.99%)を挿入し・上からコンクリートを2層として充填した鉄板は(15×15cm)であつた。脱枠した供試体を中性試験供試体と防錆試験供試体とした。使用した有用微生物群資材は、EM-No1(EM1号)とEMセラミックスの2種類とした。EM-No1は液体なので、水に対して5%、10%、15%希釈したものを水として使用した。セラミックスはセメントの外割計算(5%、10%、15%)混入した物である。

10

【 0 0 1 0 】

【表1】

表-1 配合表

W/C (%)	Gmm ³ mm	種類	s.d (%)	W	C	配合量 (kg/m ³)			AEIOP (%)	SPION (%)
						セメント	S	G		
55	20	CS6	42.5	189	307	—	894	1077	0.07	—
		セラミックス5				154	827	1069	0.07	0.19
		セラミックス10				307	820	1059	0.35	0.3
		セラミックス15				461	813	1050	0.04	0.35
		EM1号5				—	—	—	—	—
		EM1号10				—	—	—	—	—
		EM1号15				—	—	—	—	—
		EM3号5				—	—	—	—	—
		EM3号10				—	—	—	—	—
		EM3号15				—	—	—	—	—
		EM-X5				—	—	—	—	—
		EM-X10				—	—	—	—	—
		EM-X15				—	—	—	—	—

EM-1号、EM-3号、EM-Xはセメントの濃度の20%に対して5%、10%、15%希釈したものを水として使用した。
EMセラミックスはセメントの外割計算5%、10%、15%混入した物である。

20

【 0 0 1 1 】

2、促進中性化試験

(1)、促進中性化試験は高濃度の炭酸ガス養生槽内で実施するが、本試験では炭酸ガス濃度5%、温度20℃、湿度60%の試験で行い、試験材齢は2週、4週、6週とした。試験方法は以下の条件で実施した。

30

(2)、材齢(28日)に達した供試体を6日間乾燥させ、上面及び下面をプライマーシリコンで封印をする。

(3)、供試体は、2週、4週、6週の各供試体を3本とした。

(4)、各供試体の上面を乾式切り取り、鉄板を見えるようにして、切り取ったコンクリートを十分乾燥させ、(フェノールフタレイン(1%エタノール溶液)15%程度皮の水を含む、JIS K 8001)を霧吹きで吹き付ける(供試体はコンクリートの断面を使用)。

(5)変色しない部分の深さをミリ体位で測定した。断面はコンクリート供試体の約半分に相当する部分を等間隔にて10点の測定を行い平均中性深さとした。

【 0 0 1 2 】

3、腐食試験

(1)、金属面に見える供試体を観察して錆の発生状況を調べた。また、鉄板を全て取り除きコントロール及びEM-Xコンクリート、EMセラミックスコンクリート供試体の各鉄板の重量を電子天秤にて測定した。

40

(2)、Cl⁻(塩素イオン)の挙動に関する検討

有用微生物群資材(EM-1, EMセラミックス)をコンクリートに混入した供試体とコントロール供試体の破片の切断面を(横200mm、縦100mm、高さ100mm)乾式カッターにより切り取り、さらに厚さ(高さ)が、10mmの供試体とするために乾式カッターにより切り取った。この供試体を使用してEPMA面分析を行った。

【 0 0 1 3 】

50

2.4有用微生物群資材(EM-X)を用いた塩素イオンの減少に伴うメカニズムに関する検討。

1)、試験材料の作製

水和物試料の生成C3Aを合成し、これにCaSO₄・10H₂Oを20重量%混合して、さらにEM-XをC3Aの重量に対してそれぞれ0、2、4、8、%添加し、水を水固体比0.65で混練した。これをゴム製型枠に入れ、20℃で7日間水和硬化させた。所定の時間に達した試料を脱型し、150メッシュ以下に粉碎した後、メタノール、アセトンで水和停止させたものを水和物試料として実験に供した。

2)試験方法

擬似海水中における水和反応の生成上記1)で得られた水和物試料2gを、NaClとMgCl₂・6H₂O等で調整した擬似海水100ml中に分散し、攪拌しながら1分間から4週間反応させた後、固液分離を行った。固相についてXRDにより水和生成物の同定を行い、液相について存在する塩化物イオンの定量を行った。なお、擬似海水の調整は、塩化カルシウム無水物、塩化ナトリウム無水物塩、塩化カリウム、硫酸ナトリウム無水和物、塩化マグネシウム無水和物などをそれぞれ重量比0.097、2.34、0.066、0.17、0.23W%となるように添加して作製した。

10

【0014】

3.試験結果及び考察

3.1、鉄の重量変化による有用微生物発酵物溶液(EM-X)の防錆効果

図1は、海水(海水(塩素イオン濃度:1.8%)にEM-Xを添加した溶液中における鉄の重量変化を示した物である。海水中の試料は、錆によって重量減少が大きく、劣化が激しい事を示している。一方、EM-Xを添加した場合には、見た目での赤錆等の発生もほとんど無く、重量の変化においてもEM-Xのみは変化が少ない事が分った。これらの結果はEM-Xのミネラル等の成分や有機金属錯体による物と考えられる。

20

【0015】

図2は、水溶液に30日間浸漬した鉄片のレーザ顕微鏡で観察したものである。この試験方法は日本防錆協会で行われた手法で行った。(a)は食塩水の場合であり、錆により表面が腐食し削り取られたため、凹凸が多く見られる。(b)は、有用微生物群発酵物抽出物(EM-X)の場合であり、表面には錆はなく、僅かにミネラルの成分がある。同様に、5年以上浸漬した鉄片の表面にも錆は生成しないことを確認している。

【0016】

30

3.2錆抑制化合物の単離と化学構造解析

海水での鉄片は30日では、23mg/cm²の重量減少の傾向が確認された。一方、EM-X中では赤錆が認められず、僅かに重量減少の傾向が確認された。蒸留水中では、金属表面に形成されている酸化物超薄膜が完全に破壊され、鉄の腐食反応により重量が減少したものと推察された。鉄の酸化が進行し、イオン化が促進されると化学物質としての錆: -FeOH、-FeOH、-FeOHなどが多数形成され、次第に層状構造を示し、水に溶解し、溶出されていくので、鉄の減少は促進する結果となる。EM-Xは赤錆の抑制をするが、それは以下に示す膜状の化合物が鉄の表面に膜状被覆をして酸素を遮断するからだと推察した。

【0017】

2.2で得られた化合物の精製・単離方法を図3に示す。2.2で得られた結晶をTLCにて確認した後、IRにて測定したが、特有な官能基は検出されず、3000-4000cm⁻¹にOHを示す指紋のみをしめした。さらに、結晶を極微量、マイクロスペアテル上に置きライターにて加熱した結果、多少黒くなり無機物のみの錯体ではない事を示した。そこで、プロトンスペクトラルデータをNMRにより測定したが、スペクトルは検出できずノイズばかりが計測された。そこで、本化合物は、小さな有機化合物に金属の結合した錯体を想定しXRD回折をした。X線回折による構造解析は、理学電気社製の(RV-200)型広角X線解析装置を用いて行った。結晶成分の板状結晶(再結晶)をメノウで粉碎後アルミ製試料版に詰めて測定を行った。測定パラメータは次の条件で実施した。電極:Cu、管電流:100WA、サンプリング幅:0.02°、波長:1.5456Å、蛍光スリット:0.15WW、であつた。その結果、得られた結晶の実験式及び化学式は以下の様に決定された。

40

50

実験式:C4.4H12.85A12N1.1508.05P1.9・0.22H20と指示された。

示性式:0.55(C4H9)2NH・0.3(NH)40・A12O3・0.95P2O5・0.22H20のように示される化学式である。

この化合物が、金属に膜状に形成されることにより腐食が進行しないことが示唆された。また、コンクリートの表面及び内面にマトリクス状に膜を形成する可能性もある。

【0018】

3・3中性化促進試験結果と防錆試験結果

1)中性化促進試験結果

中性化深さ試験結果は表2に示すような結果になった。C-55は2週間で6.1mmの中性化深さをしめし、同時期のEMセラミックス10%では2.1mmを示し、EM-No1(EM1号)では、混入濃度に関係なく1.7・1.8mm程度が確認された。4週間の経過のものでは、EMセラミックスは、C-55では、7.9であるが、セラミックスの10%混入では2.1mm程度をしめし、EM-No1(EM1号)では15%混入では2.2mmであつた。8週までの変化は4週以後ではC-55以外の供試体にあまり変化はないことが確認された。すなわち、中性化の促進を強く抑制することが確認された。

10

【0019】

【表2】

表-2

週	C55	C5%	C10%	C15%	U5%	U10%	U15%
2	6.1	2.5	2.1	2.2	1.7	1.8	1.8
4	7.9	2.4	2.2	2.5	2.5	2.2	2.2
6	8.3	3.1	2.7	2.9	3.3	3.7	2.8
8	9.6	3.4	3.1	3.3	3.4	3.8	2.8

20

C55=コントロール供試体 (水結合比55%)

C5=5%抽出液混入セラミックス供試体

C10=10%抽出液混入セラミックス供試体

C15=15%抽出液混入セラミックス供試体

U5=5%抽出液供試体

U10=10%抽出液供試体

U15=15%抽出液供試体

【0020】

2)有用微生物群資材の促進中性化と強度試験

1)促進中性化試験

図4～図7に示したように、EM資材の全てを混入したコンクリート供試体は、コントロールより中性化が促進されたことが確認された。

30

図から見ると、最大で、コントロールより70%程度の抑制率を示した。しかし、混入率の度合いでの中性化深さに変化は見られない。EM3号は他の資材より中性化が抑えられない特徴が見られた。

【0021】

2)圧縮強度試験結果

図8～図11には、圧縮強度試験の結果を示している。EMセラミックス、EM1号、EM3号、EM-Xでの試験を行った結果、水結合比率55%の状況時、補正後全てがコントロールを上回る圧縮強度を得られることが確認された。特徴としては初期強度発現が想定される。

【0022】

3)、腐食試験結果

1)金属面の観察の結果である。図12は、有用微生物群抽出液の混入した塩化物イオン(C1-NaCl)含有中性化促進コンクリート内の、鉄板である。図13は、腐食が相当に進行しているが、まだ鉄は存在している。

40

【0023】

2)EPMAによる塩化物イオンの挙動

図14は、有用微生物実験資材が含有されていないコンクリートの断面である。白色の細かい粒状が塩化物イオンである。図15は、有用微生物群を混入させたものであるが、塩化物イオンは確認出来ない。

【0024】

50

3.4 有用微生物群発酵抽出物 (EM-X) の塩素イオン低減に関するメカニズムに関する結果

1)、XRDの結果

まず、図16に示すXRDの結果から各試料とも、フリーデル氏塩 ($C3A \cdot CaC12 \cdot 10H2O$) の生成が確認することができた。次にEM-X(マーカとして5%の硫酸バリウムを添加した)を0%、2%、4%、8%添加した水和物をXRDにより回折した結果を図17に示した。

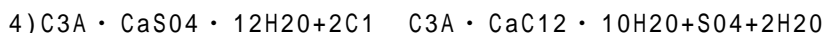
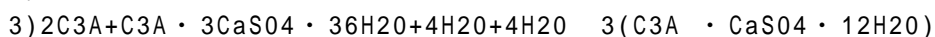
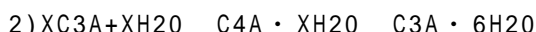
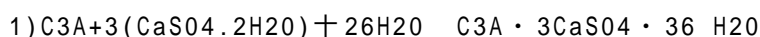
さらに図18は塩化物イオンの濃度を示した結果である。その結果は塩化物イオンの濃度が下降、上昇を繰り返す変化を示した。塩化物イオン濃度の減少時間に対して、固相におけるフリーデル氏塩のXRDの強度上昇時間がほぼ一致することから、塩化物イオンはC3Aの水和物中に取り込まれ、フリーデル氏塩として固定化された物と考えられる。

【0025】

10

2)EPMAの測定

EM-Xが存在すると、塩化物イオンが反応塩に変化することが確認された。また時間の変化に伴い塩化物イオンが見えなくなることからフリーデル氏塩に固定された状態に変化したと考えることができる。著者らは、今般得た知見によれば、塩化物イオン存在下におけるC3Aの水和挙動は次のようにモデル化できると考えられる。



に示す式で表現することが可能である。すなわち、C3Aが塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定しているものとして考えられる。この系中に有用微生物発酵抽出液 (EM-X) を存在させると、フリーデル氏塩量が多くなり、かつ系中の塩化物イオン濃度が低下することが明らかとなった。上記系中に有用微生物抽出液が存在させることで、塩化物イオンの固定化が促進されることの原因は定かではないが、有用微生物群抽出物に存在する錯体が未反応のC3A表面に付着し、塩化物イオンをひきつけ、それによって反応性が高まったためと推察される。さらに、有用微生物群資材をコンクリートに適用することによりコンクリートを一層緻密化した構造にすることができ、物理的に空隙を低下させることや、中性化を抑制する効果そして初期強度の発現なども大いに期待できる。

20

【0026】

4.1 有用微生物群昆錬セラミックスをセメント (ポルトランドセメント に配合したとき

30

の水和反応速度 (コンダクションカロリメーターによる) 測定結果

有用微生物群昆錬セラミックスは、有用微生物群液を粘土 (木節粘土) に昆錬後、遠心分離にて脱水を行い、個体分である粘土をおよそ1ヶ月程度発酵熟成を行い、還元焼成したセラミックスである。

本セラミックスパウダーの平均粒度は17 μ である。セラミックスパウダーを普通ポルトランドセメントに混合して水和反応を行った。一般にセメントを水と昆錬すると、直後から発熱が生じる。すなわち、セメントが水と接触し (湿潤熱)、そして溶解する (溶解熱) ときに発生する熱量である。この水和発熱速度をコンダクションカロリメーターで測定する。実験は普通ポルトランドセメントに有用微生物群液昆錬セラミックスを内割りで、10、20、30、mass%混合し、水/固体比 = 1.0、25 で測定した。この結果を図16に示す。横軸は水和時間 (min)、縦軸は水和発熱速度 (j / min · g) を表している。これより、水和直後の1次ピーク (湿潤熱、溶解熱を示す) は10mass%が最も高く、それから普通ポルトランドセメント単身、最も小さい熱量は30ass%置換の場合であった。次に二次ピークについて、測定した結果を図16に示す。

40

これより、水和後600-730分のところに最大ピークが生じる。これは普通ポルトランドセメントの工一ライト相 (主要鉱物は $3CaO \cdot SiO2$) の水和による発熱で、いわゆる硬化反応が開始されるところである。この二次ピークの立ち上がりを見ると、普通ポルトランドセメント単身よりも幾分早まる傾向があり、しかも、その混合量に比例して促進することが判明した。

【0027】

50

4.2コンクリート初期強度

コンクリートの初期強度の発現は、3日、7日、28日と公定法で実施されている。28日でコンクリートはおよそ90%の強度が得られ、その後10年程度の時間を経て100%の強度が得られる。

EM資材では、EM1号、EMセラミックス、EM-Xの全てに初期凝結促進が得られるが、その内でも、EM1号は中核的資材であり、そのメカニズムは次の通りである。

コンクリート成分の中でも、CaOは重要な成分であるが、EM1号の成分である有機酸（クエン酸、乳酸、リンゴ酸、酢酸）はCaOと反応し、クエン酸カルシウム、乳酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、酢酸カルシウムを産生する。その内、酢酸カルシウムのみ溶解しにくい性質を有し、コンクリートの微細な穿孔に酢酸カルシウムが充填されて強度が短期に促進すると考えられる。このことは水銀ポロシメータの粒度分布により確認されている。

10

【0028】

また、コンクリート建造物を非破壊試験と破壊試験を併用して詳細に調査を実施した。大形の構造物であるが強度も最大で、50N/mm²以上の個所も存在した。透気係数も0.0077KT値を示した。測定にはTORRNTを使用した。また、コンクリート供試体の作製時にAE剤を入れ作業性の向上も考慮するが、有用微生物群培養液を投入して空気量を測定したが計測不能な状況にあつた。空気連行を促進することも確認した。

【0029】

5.1相対細孔容積と細孔半径の関係

図17はW/C=55%・EMセラミック 材齢7日の細孔分布測定結果である。

20

EM混入率10、15%では細孔径50nmで最も大きく分布しているのに対し、基準供試体とEM混入率5%では100nmで分布している。また、細孔径300nm以上の部分ではEM混入率10%のみ平均して大きな細孔容積を示している。図18を見てもEM混入率15%では細孔径100nm以上の細孔が少なくなっていることがわかる。

このことから、EM混入率10、15%がコンクリートの緻密化に対して有効であり、特に15%では1000nm以上の細孔が10%のものとは比べ少なくなっているためEMセラミック混入コンクリート材齢7日においてはEM混入率15%が最も適していると考えられる。

【0030】

図19はW/C=55%・EM-1号 材齢7日の細孔径分布測定結果である。

基準供試体では細

30

孔径100nmで細孔容積が最も多く分布しているのに対し、EM-1号を混入したものは50nmで大きく分布しており、細孔径が小さく緻密化していることが分かる。また、細孔径800nm以上を見ても基準供試体とEM混入率15%の値が大きくなっていることがわかる。

このことから、EM-1号混入コンクリートは材齢7日においては細孔径を小さくし、コンクリートを緻密化させる効果があるが、混入率15%になると細孔径の小さなものから大きなものまで入ってくるようになるので緻密化を期待するのならばEM混入率は10%までが最適であると考えられる。

【0031】

図21はW/C=55%・EM-3号 材齢7日の細孔分布測定結果である。

基準供試体、EM混入率15%が細孔径100nmで最も分布しているのに対し、EM混入率5、10%では50nmで分布しており、緻密化していることがわかる。また、細孔径200~400nmにかけてもEM混入コンクリートに比べ基準供試体の細孔容積が大きくなっていることが確認できる。図22を見ても細孔径1000nm以上では基準供試体が大きくなっていることがわかる。

40

このことから、EM-3号混入コンクリートは材齢7日において、混入率5~10%のものが緻密化に大きな効果が見られ、混入率15%でも緻密化に効果が見られた。

【0032】

図23はW/C=55%・EM-X 材齢7日の細孔分布測定結果である。

基準供試体が100nm

で最も大きく分布しているのに対して、EM混入コンクリートは50nmで分布している。また、総累積細孔容積のグラフからわかるように、基準供試体は100~500nmの細孔径が大きく

50

なっておりEM混入コンクリートが緻密になっているということがわかる。図24を見てもEM混入コンクリートは基準供試体に比べ細孔容積が小さくなっていることがわかる。このことから、EM-X混入コンクリートは材齢7日においていずれのEM混入率においても細孔の緻密化に対して効果があるということが確認できた。

【0033】

図25はW/C=55%・EMセラミック 材齢28日の細孔分布測定結果である。

基準供試体、

EM混入コンクリートともに細孔径50nmで最も大きく分布しているが、細孔径20nmではEM混入コンクリートが大きく分布している。しかし、3000nm、50000nmなどの大きな細孔も多くなっている。図26を見ても基準供試体にくらべ小さな細孔が多い反面、大きな細孔の割合も多くなっている。

10

このことから、EMセラミック混入コンクリートは材齢28においては幅広い大きさの細孔がそろっており、緻密化にはさほど効果が見られないということが確認できた。

【0034】

図27はW/C=55%・EM-1号 材齢28日の細孔分布測定結果である。

基準供試体、EM

混入コンクリートとも細孔径50,10nmにおいて大きな細孔容積を示しているが、基準供試体と大きな差は見られない。また、細孔径300nmの部分ではEM混入率5、10%の細孔容積、細孔径50000nmの部分ではEM混入率5、15%の細孔容積が大きく出ているのが分かる。しかし、図28を見ると基準供試体と比べるとEM混入コンクリートの細孔容積は抑えられている

20

ことがわかる。このことから、EM-1号混入コンクリートは材齢28日において細孔径は基準供試体とほとんど差は見られないが、細孔容積は小さくなることが確認できた。

【0035】

図29はW/C=55%・EM-3号 材齢28日の細孔分布測定結果である。

EM混入コンクリー

トが混入率5、10、15%、基準供試体の順に大きな分布を示しており、緻密になっていることがわかるが、50000nm程度の径の大きな細孔はEMを混入した方が多くなっている。図30を見ても基準供試体とEM混入コンクリートの差はほとんどない。

このことから、EM-3号混入コンクリートは材齢28日においてEM混入率5、10%がある程度緻密化に効果が見られたが、EM混入率15%は基準供試体とほとんど変わらず緻密化は期待できないということがわかった。

30

【0036】

図31はW/C=55%・EM-X 材齢28日の細孔分布測定結果である。

細孔径50nmでもっとも大きな分布を示している。全体的に基準供試体とあまり変わらない傾向が見られる。図32を見てもEM混入コンクリートのほうが基準供試体よりも細孔容積が小さくなっているが、さほど差が見られない。

このことから、EM-X混入コンクリートは材齢28において細孔径にはあまり変化はないが、細孔容積はEM混入率5、10、15%の順に小さくなっており、細孔容積に関しては効果がある

40

【0037】

図33はW/C=55%・EMセラミック 材齢91日の細孔分布測定結果である。基準供試体が20~50nmにかけて分布しているのに対してEMセラミックを混入したものは細孔径20nmで分布しており、基準供試体に比べ径の小さな細孔が存在していることがわかる。しかし、図34を見ると基準供試体よりもEM混入コンクリートの細孔容積が大きくなっている。

このことから、EMセラミック混入コンクリート材齢91日ではいずれのEM混入率においても細孔径を小さくすることには非常に有効であるが、細孔容積も大きくなるということが確認できた。

【0038】

図35はW/C=55%・EM-1号 材齢91日の細孔分布測定結果である。

50

基準供試体、EM混入コンクリートとも細孔径20nm前後で最も大きな分布を示しており、特にEM混入率15%においては非常に大きな値を示しているが、細孔径50nmにおいてEM混入率5%以外は細孔容積の値が細孔径20nmとは逆の傾向を示している。図36ではEM混入率10%では細孔容積が非常に小さくなっているがそれ以外は基準供試体とあまり変化がない。このことから、EM-1号混入コンクリートは材齢91日において平均して見ると基準供試体とさほど変化はないということがわかった。

【0039】

図37はW/C=55%・EM-3号 材齢91日の細孔分布測定結果である。細孔径20nmにおいて基準供試体、EM混入コンクリートとも最も大きな分布を示している。中でもEM混入率10、15%のものが大きな細孔容積を示している。また、細孔径1000nm以上においても細孔径5000nmの部分で基準供試体が大きく出ているだけで、それ以外は大きな違いは見られない。図38を見てもEM混入コンクリートと基準供試体にほとんど変化は見られない。このことから、EM-3号混入コンクリートは材齢91日において基準供試体とほとんど変化が見られないということがわかった。

10

【0040】

図39はW/C=55%・EM-X 材齢91日の細孔分布測定結果である。

基準供試体、EM混入コンクリート共に細孔径20nmでもっとも大きな細孔容積を示しており、EM混入率10、15、5%、基準供試体の順に大きくなっている。細孔径50nmでは基準供試体が一番大きな細孔容積を示しており、EMを混入したものの細孔径が小さくなる傾向が見られる。図40ではEM混入率10%では基準供試体よりも小さな細孔容積を示しているがEM混入率15%では基準供試体よりも大きくなっている。

20

このことから、EM-X混入コンクリートは材齢91日において基準供試体比べても大きな変化は見られないということが確認できた。

【0041】

表3は材齢7日における水銀圧入方による細孔分布試験結果である。

EM混入コンクリートは全てのEMにおいて基準供試体に比べ20nmほど平均細孔半径が小さくなっており細孔構造の緻密化に大きな影響を与えたことが確認できた。EM-1号、EM-3号、EM-XはEM混入率5%で急激に細孔半径が小さくなり混入率10、15%になってもさほど変化は見られなかったが、EMセラミックはEM混入率5%で細孔半径がわずかに下がり、10、15%とEM混入率が増すにつれ、平均細孔半径が小さくなっていくという傾向が見られた。総

30

間隙率を見てもEMセラミックはEM混入率5%において基準供試体よりもわずかに大きな総間隙率を示したものの混入率が増すにつれ総間隙率が小さくなっており、その他のEMでもほとんどが基準供試体よりも小さな総間隙率を示している。

【0042】

【表3】

水銀圧入法による細孔径分布試験結果 (W/C=55%、材齢7日)

EM	細孔径-間隙率	EM 混合率 (%)			
		0	5	10	15
EM セラミック	平均細孔半径 (nm)	65.15	63.18	48.50	42.72
	総間隙率 (%)	22.14	22.72	21.13	19.56
EM-1 号	平均細孔半径 (nm)	65.15	46.71	44.52	45.91
	総間隙率 (%)	22.14	19.03	17.93	21.58
EM-3 号	平均細孔半径 (nm)	65.15	47.90	44.81	50.69
	総間隙率 (%)	22.14	20.70	20.63	20.57
EM-X	平均細孔半径 (nm)	65.15	43.92	43.43	44.84
	総間隙率 (%)	22.14	17.83	20.06	19.80

40

【0043】

表4は材齢28日における水銀圧入方による細孔分布試験結果である。EM混入コンクリートは全てのEMにおいて基準供試体に比べ、平均細孔半径が小さくなっているが材齢7日では

50

基準供試体よりも20nmほど小さくなっていたのに対して材齢28になると2~7nm程度となり、緻密化への効果が減少していることがわかる。EM・1号、EM・3号、EM・Xは総間隙率が基準供試体よりも小さくなったがEMセラミックは全ての混入率において基準供試体より2%程度大きくなるという傾向が見られた。

このことから、EM混入コンクリートは材齢28日においても平均細孔半径、総間隙率が小さくなることが確認できたが、材齢7日ほど大きな変化は見られず、EMの効果は初期材齢において発揮されるのではないかと考えられる。

【0044】

【表4】

水銀圧入法による細孔径分布試験結果(W/C=55%、材齢28日)

EM	細孔径・間隙率	EM 混合率(%)			
		0	5	10	15
EM セラミック	平均細孔半径(nm)	35.14	33.09	30.91	26.86
	総間隙率(%)	17.95	19.22	19.97	18.21
EM-1号	平均細孔半径(nm)	35.14	32.85	28.59	30.98
	総間隙率(%)	17.95	16.55	17.02	16.27
EM-3号	平均細孔半径(nm)	35.14	31.45	32.16	32.79
	総間隙率(%)	17.95	17.59	17.64	16.66
EM-X	平均細孔半径(nm)	35.14	28.97	28.50	31.09
	総間隙率(%)	17.95	16.36	16.98	17.51

10

【0045】

表5は材齢91日における水銀圧入法による細孔分布試験結果である。

20

材齢7日まではEM混入コンクリートは基準供試体よりも小さな平均細孔を示していたが、材齢91日になるとEMセラミック以外は全てのEM混入率において基準供試体よりも大きな平均細孔になっており細孔構造の緻密化に関しては期待できない結果となった。総間隙率を見ても、EMセラミックが全てのEM混入率において基準供試体を上回っており、その他のEMでも基準供試体の値を上回っているものが目立つようになった。

このことから、材齢91日においては平均細孔半径、総間隙率共に大きくなる傾向があり、材齢が増すほど細孔構造の緻密化には効果がないということが確認できた。

【0046】

【表5】

水銀圧入法による細孔径分布試験結果(W/C=55%、材齢91日)

EM	細孔径・間隙率	EM 混合率(%)			
		0	5	10	15
EM セラミック	平均細孔半径(nm)	16.08	16.53	15.96	13.31
	総間隙率(%)	16.04	18.50	17.51	16.33
EM-1号	平均細孔半径(nm)	16.08	21.11	19.34	18.48
	総間隙率(%)	16.04	16.36	13.33	15.89
EM-3号	平均細孔半径(nm)	16.08	20.34	19.98	19.04
	総間隙率(%)	16.04	15.62	16.66	15.70
EM-X	平均細孔半径(nm)	16.08	19.35	17.68	18.91
	総間隙率(%)	16.04	15.29	14.41	16.40

30

【0047】

5.2 相対細孔容積と細孔半径の関係

40

細孔分布測定の結果から、EMセラミックは材齢7、28、91日と全ての材齢においてEM混入率が増加するほど平均細孔半径が小さくなる傾向が見られた。細孔容積は材齢7日ではEM混入率10、15%が基準供試体よりも小さくなっているが、材齢28、91日では全て基準供試体よりも大きくなった。このように、EMセラミック混入コンクリートは混入率が増加するほど細孔径が小さくなるものの、細孔容積も増加するということが確認できた。

EM-1号では、全てのEM混入率において材齢7、28日では基準供試体よりも小さな平均細孔半径を示していたが材齢91日になると基準供試体を上回る傾向が見られた。細孔容積は材齢7、28日では全てのEM混入率において基準供試体よりも小さくなり、材齢91日になるとEM混入率5、15%が基準供試体を上回った。このように、EM-1号混入コンクリートは材齢28日までは細孔半径、細孔容積共に基準供試体よりも小さく、コンクリートの緻密化に大きな影

50

響を与えるということが確認できた。

EM-3号では、EM-1号と同様に平均細孔半径は全てのEM混入率において材齢7、28日までは基準供試体よりも小さくなるということがわかった。細孔容積もEM-1号と同様に材齢28日までは基準供試体よりも小さくなった。このように、EM-3号混入コンクリートは材齢28日までは細孔半径、細孔容積共に基準供試体よりも小さくなるが、EM-1号ほど大きな変化は見られないということが確認できた。

EM-Xでは、EM-1号、EM-3号と同様に材齢28日までは全てのEM混入率において平均細孔半径が基準供試体よりも小さくなるという傾向が見られた。細孔容積は、材齢91日のEM混入率15%で基準供試体を上回った以外は全て基準供試体よりも小さくなるということが確認できた。

このように、EM-X混入コンクリートではEM-1号、EM-3号同様に材齢28日までは細孔半径、細孔容積が基準供試体よりも小さくなるということが確認できた。細孔の緻密化に関してはEM-Xがもっとも大きな効果が確認できた。

これらの結果から、EM混入コンクリートは細孔分布に関して初期材齢においては細孔構造の緻密化に効果が見られたが、材齢が増すにつれ徐々に効果が薄くなっていくということが確認できた。この初期材齢における細孔組織の緻密化が初期強度増大の一員になっているのではないかと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0048】

乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物抽出物を、水に対して5%から15%希釈して水として使用し、あるいは、乳酸菌、酵母、光合成細菌などの有用微生物混入セラミックスを、セメントの外割計算で5%から15%混入することにより、コンクリートの中性化の抑制、コンクリートの塩害抑制、を安全に安価に抑制できると考える。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】海水(海水(塩素イオン濃度:1.8%)にEM-Xを添加した溶液中における鉄の重量変化を示した図である。

【図2】水溶液に30日間浸漬した鉄片のレーザ顕微鏡で観察した観察図である。

【図3】2.2で得られた化合物の精製・単離方法を示す説明図である。

【図4】EM1号の促進中性化試験結果を示す図である。

【図5】EMセラミックスの促進中性化試験結果を示す図である。

【図6】EM3号の促進中性化試験結果を示す図である。

【図7】EM・Xの促進中性化試験結果を示す図である。

【図8】補正後EM1号圧縮強度を示す図である。

【図9】補正後EMセラミックス圧縮強度を示す図である。

【図10】補正後EM3号圧縮強度を示す図である。

【図11】補正後EM・X圧縮強度を示す図である。

【図12】鉄板の腐食抑制試験(微生物群処理)を示す図である。

【図13】鉄板の腐食抑制試験(コントロール)を示す図である。

【図14】EPM Aによる塩化物イオンの挙動(コントロール)を示す図である。

【図15】EPM Aによる塩化物イオンの挙動(有用微生物群処理)を示す図である。

【図16】塩化物イオンの固定化(XRD)を示す図である。

【図17】W/C=55%・EMセラミック 材齢7日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図18】W/C=55%・EMセラミック 材齢7日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図19】W/C=55%・EM-1号 材齢7日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図20】W/C=55%・EM-1号 材齢7日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図21】W/C=55%・EM-3号 材齢7日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図22】W/C=55%・EM-3号 材齢7日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図23】W/C=55%・EM-X 材齢7日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図24】W/C=55%・EM-X 材齢7日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 2 5】 W/C=55%・EMセラミック 材齢28日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 2 6】 W/C=55%・EMセラミック 材齢28日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 2 7】 W/C=55%・EM-1号 材齢28日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 2 8】 W/C=55%・EM-1号 材齢28日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 2 9】 W/C=55%・EM-3号 材齢28日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 3 0】 W/C=55%・EM-3号 材齢28日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 3 1】 W/C=55%・EM-X 材齢28日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

10

【図 3 2】 W/C=55%・EM-X 材齢28日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 3 3】 W/C=55%・EMセラミック 材齢91日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 3 4】 W/C=55%・EMセラミック 材齢91日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 3 5】 W/C=55%・EM-1号 材齢91日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 3 6】 W/C=55%・EM-1号 材齢91日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【図 3 7】 W/C=55%・EM-3号 材齢91日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 3 8】 W/C=55%・EM-3号 材齢91日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

20

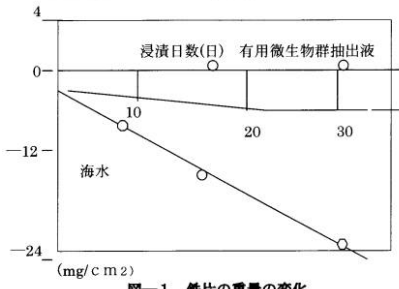
【図 3 9】 W/C=55%・EM-X 材齢91日の細孔容積と細孔径の関係を示す図である。

【図 4 0】 W/C=55%・EM-X 材齢91日の細孔径と総累積細孔容積の関係を示す図である。

【符号の説明】

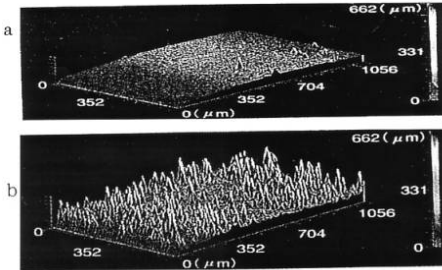
【 0 0 5 0 】

【 図 1 】



図一1 鉄片の重量の変化

【 図 2 】



【 図 3 】

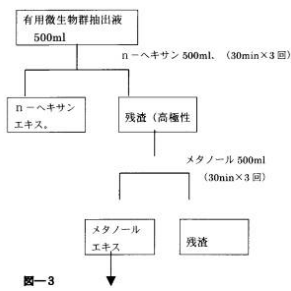
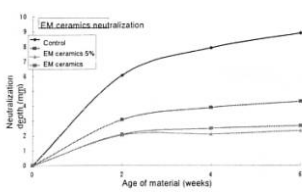


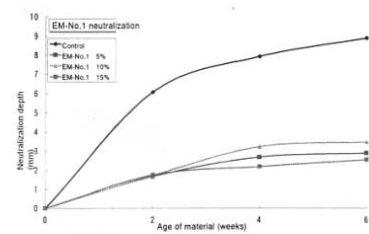
図-3

【 図 4 】



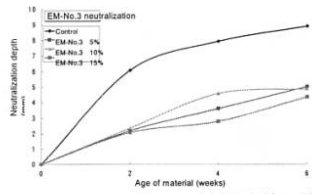
図一4、EM 1 号の促進中性化試験結果

【 図 5 】



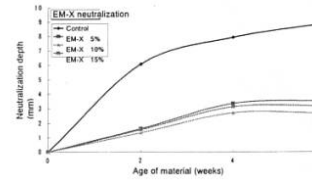
図一5、EM セラミックスの促進中性化試験結果

【 図 6 】



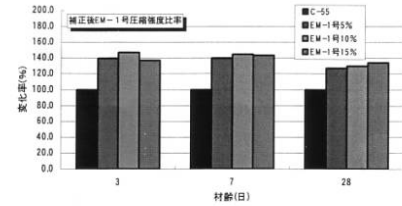
図一六、EM 3 号の促進中性化試験結果

【 図 7 】



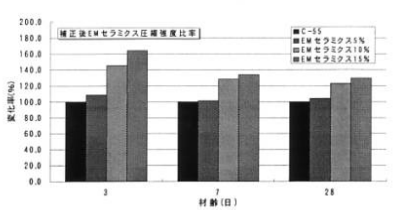
図一七、EM・X の促進中性化試験

【 図 8 】



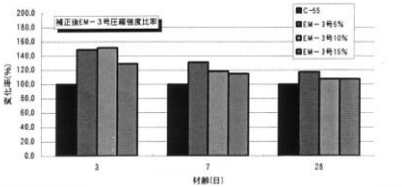
図一八、補正後 EM1 号圧縮強度

【 図 9 】



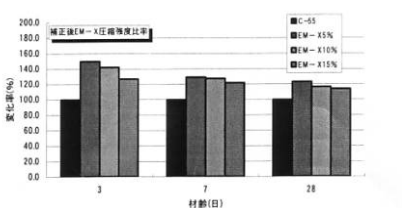
図一九、補正後 EM セラミックス圧縮強度

【 図 10 】



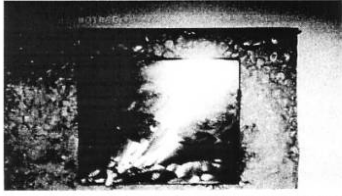
図一十、補正後 EM3 号圧縮強度

【 図 11 】



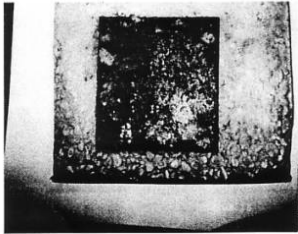
図一十一、補正後 EM・X 圧縮強度

【 図 1 2 】



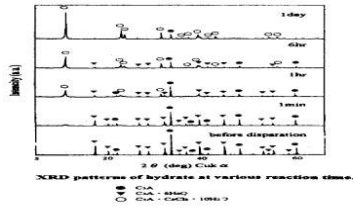
図一12、鉄板の腐食抑制試験(微生物群処理)

【 図 1 3 】



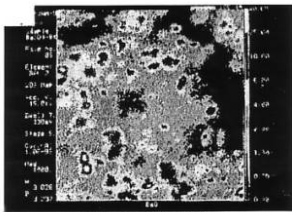
図一13、鉄板の腐食抑制試験 (コントロール)

【 図 1 4 】



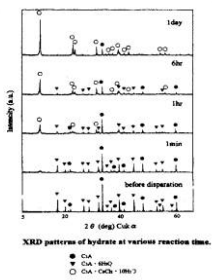
図一16 塩化物イオンの固定化 (XRD)

【 図 1 5 】



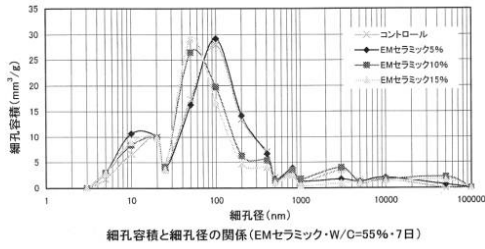
図一15、EPMAによる塩化物イオンの挙動 (有用微生物群処理)

【 図 1 6 】

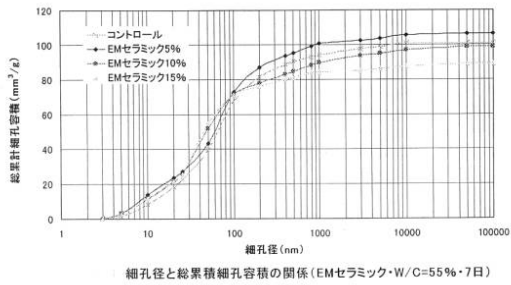


図一16 塩化物イオンの固定化 (XRD)

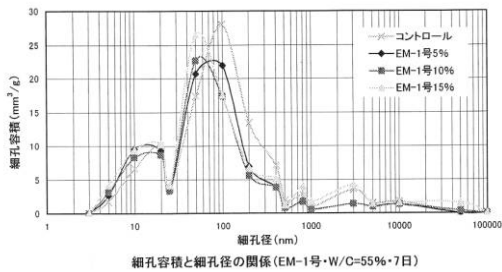
【 図 17 】



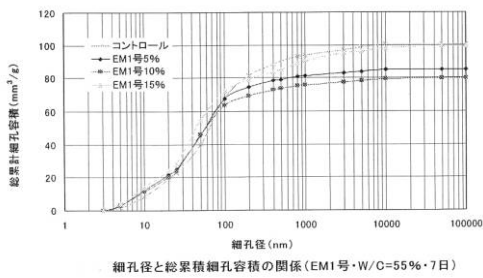
【 図 18 】



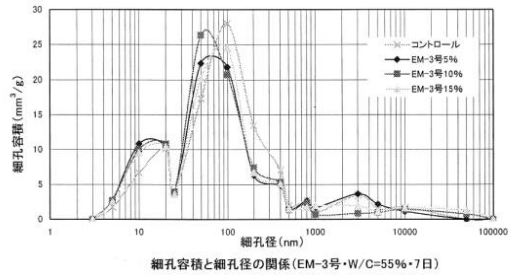
【 図 19 】



【 図 20 】



【 図 21 】



【 図 2 2 】

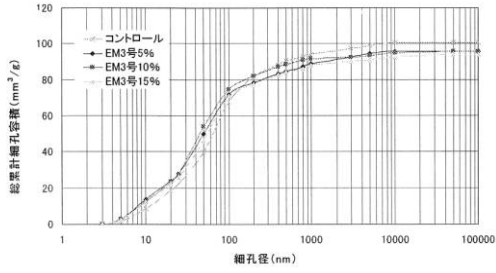
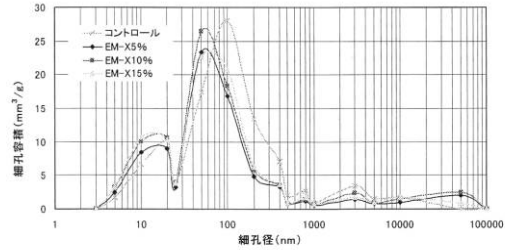


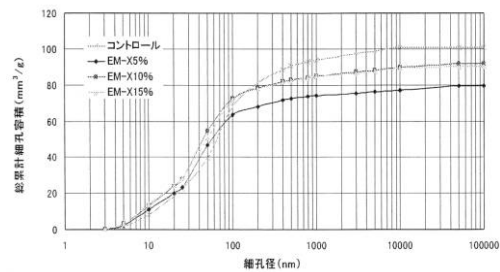
図2-10 細孔径と総累積細孔容積の関係(EM3号・W/C=55%・7日)

【 図 2 3 】



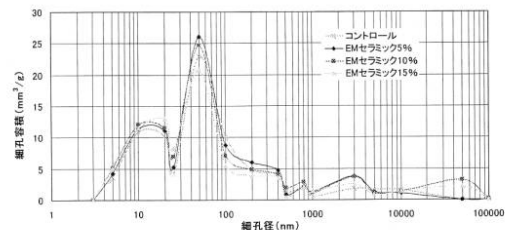
細孔容積と細孔径の関係(EM-X・W/C=55%・7日)

【 図 2 4 】



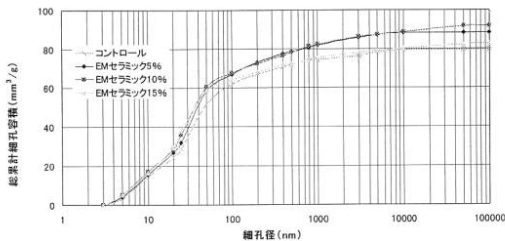
細孔径と総累積細孔容積の関係(EM-X・W/C=55%・7日)

【 図 2 5 】



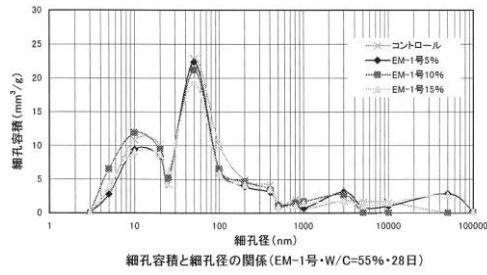
細孔容積と細孔径の関係(EMセラミック・W/C=55%・28日)

【 図 2 6 】

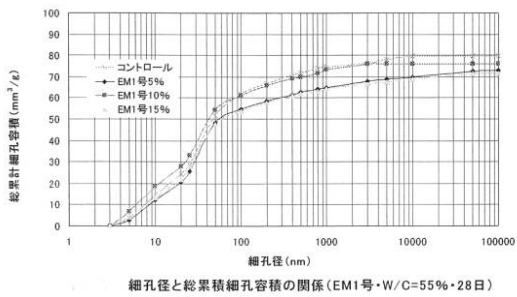


細孔径と総累積細孔容積の関係(EMセラミック・W/C=55%・28日)

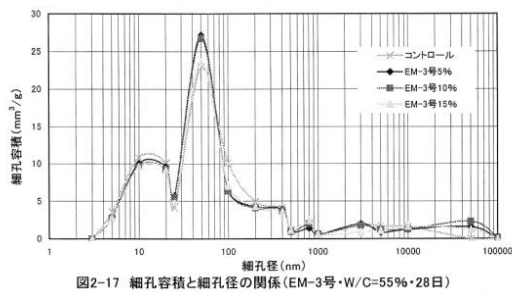
【 図 2 7 】



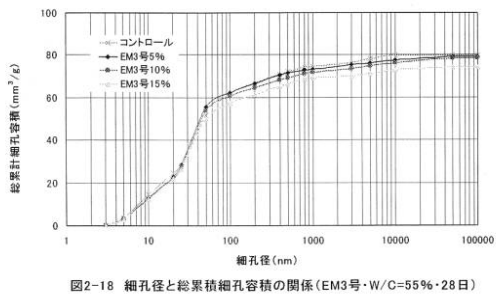
【 図 2 8 】



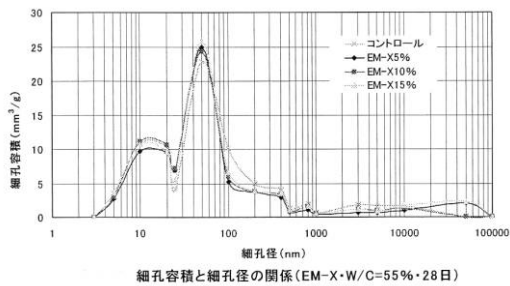
【 図 2 9 】



【 図 3 0 】



【 図 3 1 】



【 図 3 2 】

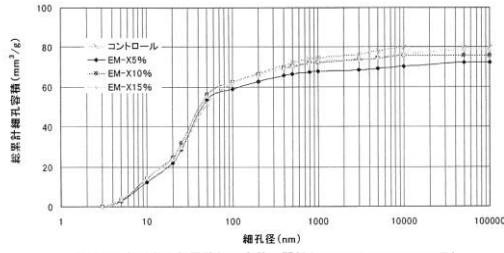
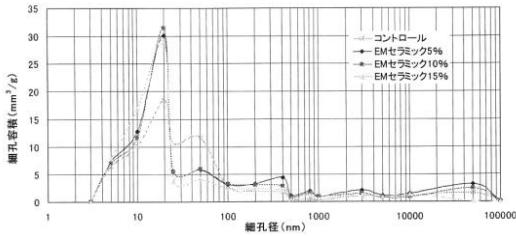


図2-20 細孔径と総累積細孔容積の関係 (EM-X・W/C=55%・28日)

【 図 3 3 】



細孔容積と細孔径の関係 (EMセラミック・W/C=55%・91日)

【 図 3 4 】

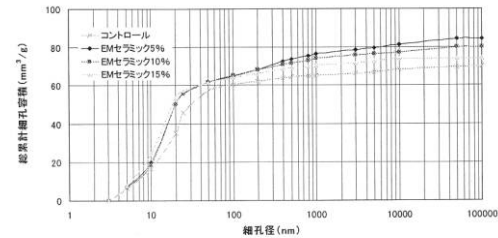


図2-22 細孔径と総累積細孔容積の関係 (EMセラミック・W/C=55%・91日)

【 図 3 5 】

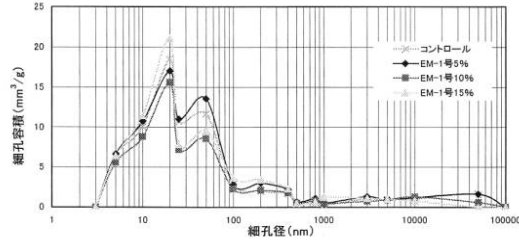
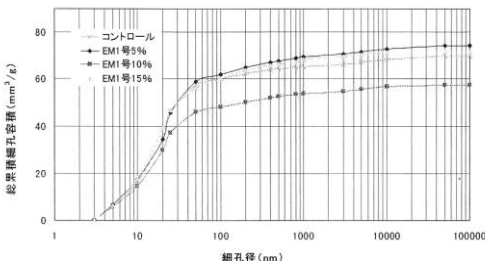


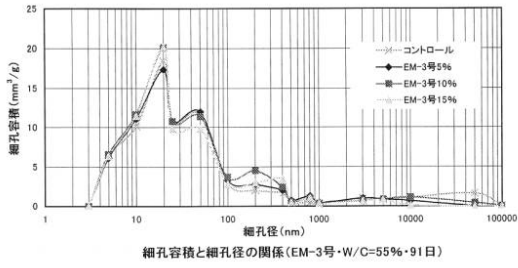
図2-23 細孔容積と細孔径の関係 (EM-1号・W/C=55%・91日)

【 図 3 6 】

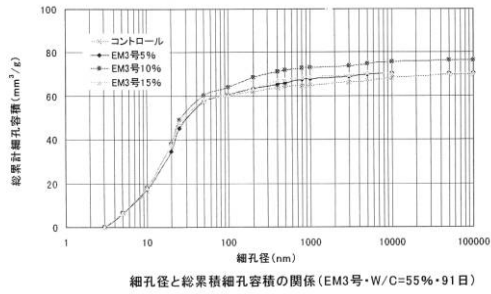


細孔径と総累積細孔容積の関係 (EM1号・W/C=55%・91日)

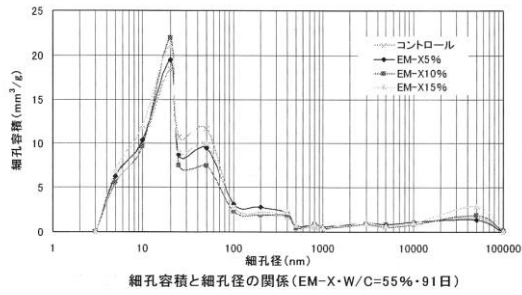
【 図 3 7 】



【 図 3 8 】



【 図 3 9 】



【 図 4 0 】

