論文 膨張材とカルシウムアルミネート系混和材を併用したコンクリートの塩害抵抗性の把握

澁谷 亜香里^{*1}, 伊藤 慎也^{*2}, 伊代田 岳史^{*3}

Study of Salt Resistance of Concrete Combined with Chloride-ion Immobilizer and Expansive Additive

Akari SHIBUYA*1, Shinya ITO*2 and Takeshi IYODA*3

要旨:日本は島国であるため飛来塩分が多く、また冬季の凍結防止剤散布もあり、全国的に道路橋 では塩害が主な劣化要因となっている.鉄筋コンクリートの塩害対策として、ひび割れ抑制と塩化 物イオンの浸透抑制の両立が必要である.近年、カルシウムアルミネートの一種 CaO・2Al₂O₃をセ メントに混和することで、塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化することができる 混和材(以下 CA₂)が開発されている.ひび割れを抑制する膨張材と塩化物イオン浸透抑制効果を 有する CA₂を併用したコンクリートにおいて、塩水浸せき試験、塩水乾湿繰り返し試験、および元 素マッピングなどの化学的分析を行い、塩化物イオンの浸透挙動および拡散を検討した. **キーワード**:カルシウムアルミネート系混和材、膨張材、塩害

1.はじめに

日本では、海からの飛来塩分や冬季に散布される 凍結防止剤による鉄筋コンクリート構造物の塩害劣 化が多く報告され、塩害対策が重要視されている. 鉄筋コンクリートにおける塩害では、塩化物イオン の浸透により鉄筋の不動態被膜が破壊され、水分と 酸素によって鉄筋腐食が引き起こされる.対策とし ては、エポキシ樹脂塗装鉄筋を使用することやかぶ りを大きくすることなどが有効であるが、コストや 施工性を考慮するとすべてに適用することは不可能 である.したがって、コンクリートの材料面での塩 害劣化を低減する方法を確立することが必要である. 塩化物イオンの浸透経路となるひび割れを抑制する こと、コンクリート中の細孔溶液を経由して浸透す る過程で,可溶性塩化物イオンを化学的に固定化し, 無害化することが重要である.本研究では、ひび割 れを抑制するコンクリート用膨張材と塩化物イオン を化学的に固定化する効果を有する CA2 とを併用す ることにより、塩害抵抗性に優れたコンクリート技 術を開発することを目的とした. 膨張材は, 水酸化 カルシウム (以下 CH) やエトリンガイトの結晶を生 成することにより 1), 膨張ひずみを導入することで 収縮ひずみを低減し、収縮に起因するひび割れの発 生やひび割れ幅の抑制効果を示す²⁾.また, CA₂は, セメント水和物である CH と反応しハイドロカルマ

*1 芝浦工業大学大学院理工学研究科建設工学専攻

*2 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 グループリーダー

*3 芝浦工業大学工学部土木工学科 教授

イト(以下 HC)が生成し,HC が鋼材腐食の原因と なる可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩として結 晶構造内に固定することが報告されている³⁾.本研 究では,両混和材の併用がコンクリート中における 塩化物イオンの浸透・拡散やひび割れ抵抗性に与え る影響等について検証を行った.

2. 膨張材・CA2併用コンクリートの基礎物性

2.1 材料物性

使用したセメントは、普通ポルトランドセメント (以下 OPC) および高炉セメント B 種(以下 BB) である.高炉セメントは、一般的に塩害対策として 用いられることが多く、今回の比較対象とした.CA2 は、工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウム を用いて CaO/Al₂O₃ モル比が 0.5 となるように調製 した原料を 1,750~1,850℃に保持したロータリーキ ルンにて焼成し、徐冷して得られたクリンカーを粉 砕したものを使用した.膨張材は、石灰・エトリン

表-1 化学成分と密度

		密度				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	(g/cm^3)
OPC	64.1	20.5	5.2	2.1	3.0	3.16
CA ₂	24.0	0.6	67.7	0.01	7.1	2.96
Ex	70.6	1.0	7.2	18.5	0.8	3.10

-27-

コンクリート構造物の補修,補強,アップグレード論文報告集 第 20 巻 2020.10

	セメント (W/B	s/a	Air	単位量 (kg/m³)						SP	AE	Slump	Air
		(%)	(%)	(%)	W	C	CA ₂	Ex	S	G	(B	×%)	(cm)	(%)
Ν	OPC	55	48	4.5	170	309	-	-	864	965	0.6	0.004	17.5	4.8
N+CA ₂						289	20	-		964		0.003	13.0	4.9
N+Ex							-	22		965		0.002	14.5	3.9
N+CA ₂ +Ex						269	20	22		964		0.004	18.5	5.0
BB	BB					310	-	-	859	959		0.010	18.0	4.0

表-2 計画配合とフレッシュ性状

ガイト複合系のものを使用した. **表-1** に化学成分値 と密度を示す.

2.2 計画配合とフレッシュ性状

表-2に計画配合とフレッシュ性状を示す. CA2の 添加量は、単位セメント量に対して 6.5%に相当する 20kg/m³一定として各種評価試験を実施した.エトリ ンガイト・石灰複合系膨張材の通常の標準添加量は 20kg/m³であるが, 膨張材と CA₂を組み合わせた場 合に膨張ひずみの発現に寄与する CH 量が減少する ことが確認されているため4,標準添加量に対して 10%,20% 増量したコンクリートを作製し,JISA 6202 に準拠して長さ変化を確認した. 図-1 に各配合の膨 張率を示す.結果より、膨張材の添加量に応じて膨 張ひずみが増大していることが確認されたが、標準 添加量 20kg/m³において CA₂の併用により材齢7日 の膨張率が土木学会規準の150~250×10-6を下回る 結果となった. 一方, 10% 増加させた 22kg/m³とした 場合に土木学会規準の範囲内の膨張ひずみが確認さ れたため,本研究での膨張材添加量は,単位量で 22kg/m³とした. また, フレッシュ性状において CA₂ と膨張材の併用によるフレッシュ性状への影響はほ とんど認められなかった.

2.3 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠し圧縮強度試験を行った. 図-2 に材齢28日の結果を示す. 混和材を使用した N+CA₂, N+Ex および N+CA₂+Ex においては, 混和材無混和 の N, BB と同等以上の圧縮強度が確認された. CA₂ や膨張材の混和材を添加することで強度に悪影響を 及ぼすことはなかった.

2.4 中性化抵抗性

高炉スラグ微粉末などの塩化物イオンを吸着・固 定化する材料特性を有する混和材料を用いたコンク リートにおいて、中性化を受けた際に固定化した水 和物の分解が起こり、塩化物イオンが乖離すること で再び自由塩化物として鋼材腐食に影響を及ぼすこ とが知られている. CA₂においても、水和物として 塩化物イオンを固定化することを特徴とするが、塩 化物イオン固定化後に中性化を受けた場合の挙動に ついてはこれまでに検討された事例はない. そこで











本研究では、塩水浸せきによりコンクリート表層から 20mm 以上の深さまで塩化物イオンを浸透させた $100 \times 100 \times 400$ mm の角柱供試体を用いて、促進中性 化試験を行った. 図-3 に促進中性化期間 3 ヶ月時点 の中性化深さを示す. 塩化物イオンを固定化後において、N+ CA₂、N+CA₂+Ex は N と同程度であった. 一方で、BB は 14.5mm となり最も大きい中性化深さ となった. したがって、膨張材や CA₂ を混和した場合、N と同等の中性化抵抗性があり、塩化物イオン の乖離の懸念は不要であると考えられる.

3. 膨張材・CA2併用コンクリートの塩害抵抗性

膨張材とCA2を併用したコンクリートの塩害抵抗 性を把握するため、塩水浸せき試験および塩水乾湿 繰り返し試験を行った.なお、塩水乾湿繰り返し試 験は凍結防止剤を散布する環境を想定して実施した.

3.1 塩水浸せき試験

塩水浸せき試験は、100×100×400mmの角柱供試 体を材齢 28 日まで水中養生を行い、打込み面では ない100×400mmの1面以外の5面をエポキシ樹脂 でコーティングし、10%濃度の NaCl 水溶液に浸せき した. 1, 3, 5, 8, 20, 30, 40, 48 週間で供試体を 割裂し、硝酸銀溶液を噴霧することで曝露表面から 呈色部までの深さを測定した. 図-4 に塩水浸せき試 験における各材齢の塩化物イオン浸透深さを示す. 浸せき期間が 48 週における浸透深さは、N は約 30mm であるが混和材を使用した他配合において塩 化物イオン浸透が抑えられた. N+ CA2, N+CA2+Ex はBBと数mm程度の差であったことより、CA2を 混和することで BB と同程度の遮塩性が得られるこ とが明らかとなった. また, 最終 48 週における塩化 物イオンの浸透深さにおいて、N+ CA2 よりも N+CA₂+Ex は 5mm ほど小さい値を示しており, CA₂ と膨張材の併用による遮塩性向上の相乗効果が確認 された.



3.2 塩水乾湿繰り返し試験

塩水乾湿繰り返し試験では、100×100×400mmの 角柱供試体の上面にアルミテープとコーキング剤で 高さ 2cm 程度の土手を設け、3%濃度の NaCl 溶液を 湛水し2日間接水させた後,溶液を取り除いて5日 間乾燥させた.これらを1サイクルとして2,4,8 サイクル時点で供試体を割裂し,塩化物イオンの浸 透深さを測定した.また,塩水乾湿繰り返し試験で は養生条件が塩化物イオン浸透に与える影響を確認 するために,前養生条件を養生なし,水中養生7日, 28 日とした. 図-5 に塩水乾湿繰り返し試験 8 サイ クル後における塩化物イオン浸透深さを養生条件ご とに示す. すべての配合において前養生の影響が大 きいことが明らかとなった.水中養生を施した場合 には、Nと比較して混和材を用いた配合は、塩化物 イオンの浸透を抑えており、同程度の耐塩性を示し た.一方で、養生を施さない場合には、BBがNの 次に大きい値を示した. N+CA2, N+CA2+Ex におい て浸透深さが小さく,特に N+CA2+Ex は N と比較し て 1cm 程度も抑えており、CA2と膨張材の併用によ る相乗効果が明らかとなった. BB は初期強度が低 いため、初期段階で塩化物イオンの浸透が卓越した と考えられるが、CA2の反応が初期材齢から開始し たことで、早い段階から塩化物イオンの固定化がな されたことによると考えられる. したがって, BB は 十分な養生を施した場合に耐塩性を示すが、CA2を 混和することによって初期養生が不足する場合でも 耐塩性の向上が得られると推察される.

4. 空隙構造と塩化物イオンの移動挙動

膨張材とCA2を併用したコンクリートの空隙構造 を把握するため,定常状態電気泳動試験および透気 試験により検討を行った.

4.1 定常状態電気泳動試験

定常状態電気泳動試験は,電位勾配を駆動力とし

て陰極側からコンクリート内部に塩化物イオンを強 制的に移動させ、陽極側へのイオン溶出速度から実 効拡散係数を求める試験方法である. 陽極側へ溶出 するイオンは硬化体中の空隙を通過して移動したも のであり,その速度は硬化体中の空隙構造に依存す ると言える.この試験は、イオンの強制移動である ため、CA2のような塩化物イオンを化学的に固定化 する材料を用いる場合においても、 固定化を排除し た空隙中の移動を把握できると考え、空隙構造の評 価として利用することとした. 試験には φ100×50mm の円盤型供試体を用い、28日の水中養生を行った後、 水道水で真空飽和処理を行った.その後,電気泳動 試験セルにセットし陽極側に 0.3mol/L の NaOH 水溶 液,陰極側に 0.5mol/L の NaCl 水溶液を各濃度で注入 し、打設面でない面を塩分の浸透面となるように 15V で通電した. 通電開始後 360 時間まで 24 時間 ごとに、陽極側の溶液を採取し塩化物イオンの濃度 測定を行った.測定は2本の試験体で行い、分析誤 差を極力抑えるため、溶液濃度の測定は各時間で5 回実施した. 図-6 に定常電気泳動試験の結果を示す. ここで、陽極側における塩化物イオンの溶出が定常 状態になった後の溶出速度が空隙構造(空隙ネット ワーク)を表しているものと仮定し、最小二乗法に よる近似直線の傾きを算出した.結果として,溶出 速度の傾きは、Nと比較した場合 N+CA2は-17%、 N+CA2+Ex は-25%, BB は-52%であることが明らか となった.従って、膨張材やCA2を用いたコンクリ ートは、いずれもNと比較してイオンの移動が抑制 される空隙構造であると考えられる.また,膨張材 を併用した N+CA2+Ex は N+CA2よりも緻密となっ たことで、通過した塩化物イオンの濃度が小さくな ったと推定される.また,BBは他と比較すると,明 らかに小さい値を示しており,N由来の空隙構造と は異なって複雑化していると考えられる.

4.2 透気試験

塩化物イオンの吸着・固定化の影響を受けずに, 空隙の連続した構造つまり空隙ネットワークを把握 するため,透気試験を実施した. φ100×50mmの円 盤型供試体を作製し,28 日の水中養生を行った. 40℃で乾燥させた後 0.1MPa で空気を一定時間透過 させ,水上置換法により計測した.図-7に透気試験 から算出した各配合の透気係数を示す.Nに比べて 他の配合の透気係数は大幅に小さく,空隙ネットワ ークは複雑であることが明らかとなった.N+CA2+ Ex は N+CA2よりも空気が通りにくいことから,膨 張材の効果で過大な空隙を減少させるなどでより緻 密化したと考えられ,定常状態電気泳動試験と同様 の結果が得られた.一方で,BB では N+CA2+Ex,





図-10 CI 元素マッピング(白線:ひび割れ)





図-11 二次電子像



N+CA₂+Ex

N+CA2よりも透気係数が大きくなっており,定常電 気泳動試験と異なる結果であった.原因としては, BBの空隙の構造が複雑であることにより,空気の 通り方と液体が満たされた状態でのイオンの通り方 が表面張力等異なると考えられた.今後はイオンの 通り道となる水のコンクリートでの通り方を透水試 験で明らかにし,試験条件や物性を含めて整理する ことが必要であると考えられた.

5. ひび割れ抑制効果と塩化物イオン浸透挙動

前項までの検討において、膨張材と CA2 を併用し たコンクリートは、普通コンクリートと比較して塩 害抵抗性が高く、且つ、硬化体中のイオン移動が抑 制される空隙構造を有することが確認された.本項 では、塩化物イオンが鉄筋まで早期に到達する要因 となるひび割れに着目し、膨張材と CA2を併用した 場合のひび割れ抵抗性と、仮にひび割れが発生した 後に塩化物イオンが浸透した際の浸透挙動への影響 を検証した.なお、本検討では前項までと異なる骨 材を用いたコンクリートにて評価を行ったため、単 位骨材量は若干異なるものの、水結合材比および細 骨材率は前項までと同じである.

5.1 ひび割れ幅の低減効果に関する検証

膨張材と CA₂を併用したコンクリートのひび割れ 抵抗性評価として,JIS A 6202 の一軸拘束膨張試験 の供試体を用いた曲げ試験を実施した. 材齢 28 日 まで水中養生を施した後,供試体下面にπゲージを 取り付けて3等分載荷曲げ試験によりひび割れの導 入を行った. 評価方法としては,普通コンクリート (N)においてひび割れ幅が0.5mmとなるときの荷 重を確認した後,それと同一荷重を各配合のコンク リートに載荷した時のひび割れ幅を比較することと した.各配合におけるひび割れ幅を比較することと した.各配合におけるひび割れ幅を比較することと した.各配合におけるひび割れ幅を比較することが確認 され,Nと比べて60%程度までひび割れ幅が抑制さ れる結果となった.

5.2 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透挙動

ひび割れ低減効果が塩化物イオンの浸透に及ぼす 影響を確認するため、意図的にひび割れを導入した コンクリート供試体を用いて検証を行った.試験方 法としては、D10 を配筋した 100×100×400mm の 角柱供試体を作製し、28日間の水中養生を施した後、 三等分載荷により曲げひび割れを導入した.ここで、 導入するひび割れ幅は、膨張材を用いない配合につ いては、かぶり7cmを想定した場合の鋼材腐食に対 するひび割れ幅の限界値である 0.35mm 程度とした. また、膨張材を使用した場合には、60%程度ひび割 れ幅が抑制された結果を受けて 0.15mm 程度とした. ひび割れ面以外の5面を全てエポキシ樹脂にてコー ティングし,10%NaCl水溶液に浸せきし,材齢3ヵ 月時点で図-9に示すようにひび割れ箇所を切り出 した.ひび割れ箇所周辺における塩化物イオンの浸 透状況を確認するため,EPMAを用いてCl元素マッ ピングを行った.また,CA2を用いた配合において, ひび割れ箇所周辺での水和物固定化の有無を確認す るため,走査電子顕微鏡を用いて二次電子像の観察 と微小部元素分析計にて元素分析を行った.

(1) ひび割れと塩化物イオンの浸透

図-10 に塩分浸せき後 3 ヶ月時点におけるひび割 れ周辺の各配合の Cl 元素マッピングを示す. 白線は ひび割れを示している. 表面からの浸透は, N+CA2+Ex が最も抑制されており, ひび割れからの 塩化物イオンの浸透は N+CA2+Ex, BB において抑制 されることが明らかとなった. N+CA2 と N+CA2+Ex を比較すると, 併用することでひび割れ幅の抑制効 果とひび割れ周辺の拡散を抑制する効果が得られる ことが確認できた.

(2) ひび割れ周辺での塩化物イオンの固定化

図-11 に、N、N+CA2および N+CA2+Ex の 3 配合 におけるひび割れ周辺部に着目した二次電子像を示 す.これより、CA2を混和した配合では、板状の結 晶が多く生成していることが確認でき,ひび割れ周 辺部における水和物が変化している様子が伺える. また、これらの板状結晶について、微小部元素分析 計により各元素の Al に対するモル比割合を算出し たところ、膨張材有無に関わらず、Ca/Al モル比は 2.5~2.7, O/Al モル比は 6.0~7.1, Cl/Al モル比は 0.5 ~0.6 であった. これは, 塩化物を固定化して生成す るフリーデル氏塩および Kuzel 塩の理論モル比割合 に近い値であることから、CA2を配合することで HC やモノサルフェートがコンクリート中に分散して存 在しており、仮にひび割れから塩化物イオンが侵入 した場合においても固定化の効果が得られると推察 された.

6. まとめ

- (1) 膨張材ひずみが基準を満たす範囲であれば、膨 張材と CA₂の併用は、基礎物性における悪影響は ほとんどない.
- (2) 膨張材によって膨張ひずみの導入による空隙の

緻密化と, CA₂による塩化物イオン固定化効果が 相乗効果をもたらし、コンクリートの塩害抵抗性 を向上させる.

- (3) BB は空気の通りやすさと塩化物イオンの浸透挙 動が異なっており、より複雑な空隙構造をしてい ると考えられる.
- (4) 膨張材と CA2 を併用することで, 膨張材による ひび割れ抑制効果と, CA2 によってひび割れの周 辺において塩化物イオンが固定化され浸透抑制効 果が得られる.

参考文献

- ・ 盛岡実:セメント系膨張材の水和反応と材料設
 計,東京工業大学学位論文
- 2) 細田暁:微視的機構に着目した膨張コンクリートのひび割れ抵抗性およびひび割れ後の軟化 性状に関する研究と RC 部材への適用,東京大 学学位論文
- 盛岡実,田原和人,山本賢司,荒木昭俊: CaO・
 2Al₂O₃の塩化物イオンの拡散抑制効果とその
 機構,土木学会コンクリート技術シリーズ
 No.89 混和材料を使用したコンクリートの物
 性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)報
 告書 No. 2, pp. 443-448, 2010
- 4) 伊藤慎也,伊藤孝文,盛岡実,伊代田岳史:塩 素固定化材と膨張材を併用した低熱ポルトラ ンドセメントの耐塩性評価,セメント・コンク リート論文集, Vol. 69, pp. 221-227, 2015
- 5) 伊代田岳史, 原沢蓉子, 亀山敬宏: 非定常状態 電気泳動試験を用いた高炉コンクリートの養 生影響評価, セメント・コンクリート論文集, No. 68, pp. 275-282, 2014
- 伊藤慎也,保利彰宏,浴陸真,伊代田岳史:塩 素固定化材と膨張材を併用したコンクリートの耐塩性評価,第40回コンクリート工学年次 論文集, Vol. 40, No. 1, pp. 729-734, 2018
- 7) 伊藤慎也,保利彰宏,中村絢也,伊代田岳史: 塩素固定化混和材および膨張材を混和したコンクリートの塩分拡散挙動,第73回セメント 技術大会講演要旨,pp. 66-67, 2019