

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  
塩害抵抗性に関する研究

伊藤 慎也

## 目 次

第1章 序論.....	1
1.1 研究の背景.....	1
1.2 研究の目的.....	4
1.3 本研究の構成.....	5
第2章 既往の研究.....	8
2.1 概要.....	8
2.2 鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化と鋼材腐食に対する照査.....	8
2.3 塩化物イオンの拡散係数.....	10
2.4 拡散係数試験方法.....	12
2.5 ひび割れと塩化物イオン浸透との関係.....	13
2.6 膨張材のメカニズムと効果.....	14
2.7 カルシウムアルミネート系混和材の塩化物イオン固定化メカニズムと効果.....	15
第3章 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特性.....	20
3.1 概要.....	20
3.2 反応メカニズム.....	20
3.3 膨張材と $CA_2$ を混和したコンクリートの基礎物性 .....	22
3.3.1 基本配合の検討.....	22
3.3.2 フレッシュ性状.....	24
3.3.3 強度特性.....	25
3.3.4 膨張特性.....	26
3.3.5 中性化抵抗性.....	27
3.4 塩害抵抗性に関する検討.....	29
3.4.1 塩害抵抗性.....	29
3.5 ひび割れ抵抗性に関する検討.....	35
3.5.1 膨張材によるひび割れ低減効果.....	35
3.6 ひび割れ抑制効果が塩化物イオンの浸透に与える影響.....	42
3.6.1 ひび割れと塩化物イオンの浸透.....	45
3.6.2 ひび割れ周辺での塩化物イオンの固定化.....	51
3.7 まとめ.....	53
第4章 材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響.....	56
4.1 概要.....	56

4.2	塩化物イオンの浸透における影響因子.....	56
4.3	材料特性と塩化物イオンの浸透挙動.....	60
4.3.1	検討方法.....	60
4.3.2	塩化物イオンの固定化・吸着性能に関する検証.....	61
4.3.3	空隙構造に関する検証 .....	65
4.3.4	材料特性と塩化物イオンの浸透挙動に関するまとめ .....	72
4.4	材料特性と塩化物イオンの浸透挙動イメージ.....	73
4.5	まとめ.....	78
第5章	塩化物イオンの拡散に与える促進評価の影響.....	81
5.1	概要.....	81
5.1.1	試験概要.....	81
5.2	各種促進試験による塩化物イオンの浸透挙動と拡散係数.....	83
5.2.1	塩水浸せき法.....	83
5.2.2	定常電気泳動試験.....	85
5.2.3	非定常電気泳動試験.....	87
5.3	各種促進試験方法が塩化物イオンの拡散に与える影響に関する考察.....	89
5.3.1	各種促進試験結果の整理.....	91
5.3.2	設計への反映方法に関する検討.....	93
5.4	まとめ.....	94
第6章	結論.....	96
	謝辞.....	101

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

道路や橋梁をはじめとするインフラ資本において、鉄筋コンクリートは重要な役割を担っている。しかしながら、国土交通白書<sup>1)</sup>によれば、表 1-1 に示すように、高度経済成長期以降に整備されたインフラ資本が一斉に老朽化することが報告されている。また、NEXCO 各社の報告においても供用延長 9000 km の内、供用開始から 30 年以上経過したものが約 4 割を占め、構造物の劣化が懸念されている。さらに、日本は海に囲まれた島国であり、且つ四季を有することから、構造物の老朽化以外でも、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ている。図 1-1 に示す PC 橋梁上部工の主な変状要因としても、約 7 割がいわゆる塩害による劣化を示していることから、重要なインフラ資本である鉄筋コンクリートの塩害対策が大きな課題であることがわかる。鉄筋コンクリートにおける塩害は、一般的にコンクリート中に塩化物イオンが浸透することで鉄筋の不動態被膜を破壊し、鉄筋腐食を引き起こすことを指す。鉄筋腐食が起こること、その膨張圧によりかぶりコンクリートにひび割れや浮き、剥離が発生する。当該劣化はコンクリート構造物の耐久性低下を引き起こすことだけでなく、第三者被害へとつながる可能性があることから、塩害対策技術および耐久性照査に関する研究が積極的に進められている。

表 1-1 インフラ資本の老朽化割合

《建設後 50 年以上経過する社会資本の割合》			
	2018 年 3 月	2023 年 3 月	2033 年 3 月
道路橋 [約 73 万橋 <sup>※1)</sup> (橋長 2m 以上の橋)]	約 25%	約 39%	約 63%
トンネル [約 1 万 1 千本 <sup>※2)</sup> ]	約 20%	約 27%	約 42%
河川管理施設 (水門等) [約 1 万施設 <sup>※3)</sup> ]	約 32%	約 42%	約 62%
下水道管きよ [総延長：約 47 万 km <sup>※4)</sup> ]	約 4%	約 8%	約 21%
港湾岸壁 [約 5 千施設 <sup>※5)</sup> (水深 -4.5m 以深)]	約 17%	約 32%	約 58%

(注) 1 道路橋約 73 万橋のうち、建設年度不明橋梁の約 23 万橋については、割合の算出にあたり除いている。(2017 年度集計)  
2 トンネル約 1 万 1 千本のうち、建設年度不明トンネルの約 400 本については、割合の算出にあたり除いている。(2017 年度集計)  
3 国管理の施設のみ。建設年度が不明な約 1,000 施設を含む。(50 年以内に整備された施設については概ね記録が存在していることから、建設年度が不明な施設は約 50 年以上経過した施設として整理している。)(2017 年度集計)  
4 建設年度が不明な約 2 万 km を含む。(30 年以内に布設された管きよについては概ね記録が存在していることから、建設年度が不明な施設は約 30 年以上経過した施設として整理し、記録が確認できる経過年数毎の整備延長割合により不明な施設の整備延長を推分し、計上している。)(2017 年度集計)  
5 建設年度不明岸壁の約 100 施設については、割合の算出にあたり除いている。(2017 年度集計)

資料) 国土交通省

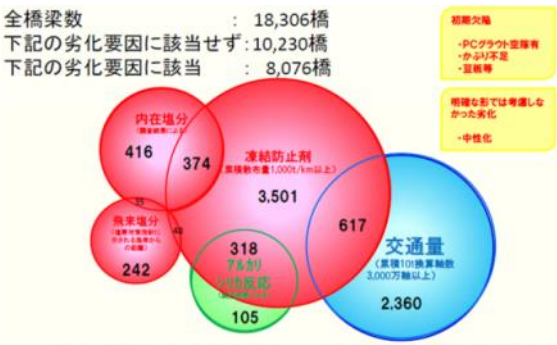


図 1-1 PC 橋梁上部工の主な変状要因

鉄筋コンクリート構造物の塩害に対する耐久性照査<sup>2)</sup>は、図 1-2 に示すフローにて実施することが定められており、設計耐用期間中にコンクリート中の鋼材が腐食しないことを塩害に対する要求性能として設定するのが一般的である。これは、コンクリート中に侵入した塩化物イオンが構造物の供用期間中に鋼材位置において腐食発生限界濃度に達することを限界状態として照査することに相当する。この限界状態での照査においては、塩化物イオンの移動抵抗性を表す拡散係数の特性値、外来塩分の影響を表す表面塩化物イオン濃度、曲げひび割れ幅、ひび割れ幅の限界値、ひび割れの影響を考慮した拡散係数およびコンクリート中の鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度などが関係する。これらの設計用値について、汎用的な材料を用いた場合には、既往の研究データ蓄積によりコンクリートの水セメント比と各設計用値との関係が明らかになっているものが多く、推定式により算出が可能となっている。また、塩化物イオンの拡散係数については、土木学会規準の浸せき法により求めることが定められているが、試験に時間を要することから、促進法である電気泳動法により求められる実効拡散係数を浸せき法で得られる見掛けの拡散係数に換算することができ、汎用的なセメントを用いた場合については、目安となる換算係数が示されている。一方で、新規に開発された混和材や汎用混和材であっても置換率が高いコンクリートなどにおいては、既往のデータ蓄積が少ないことから、設計段階で予測式を用いた特性値の設定ができない。近年は、塩害対策材料として可溶性塩化物イオンを固定化し、無害化するカルシウムアルミネートが開発され、コンクリート中への塩化物イオンの浸透抑制効果が多くの研究成果が報告されている<sup>3)-6)</sup>。また、塩化物イオンの浸透経路となるひび割れの抑制としては、コンクリート用膨張材を混和する手法が挙げられる。これら混和材は、いずれもコンクリートに添加することで塩化物イオンの浸透抑制効果を発揮するが、それぞれ反応機構や塩化物イオンの浸透抑制メカニズムが異なるものであり、且つ上述する既往の研究データ蓄積が少ないことから設計用値が明確となっていないのが実情である。そのため、これら混和材を用いた場合の効果を明確化し、塩害に対する照査に反映する手法の確立が望まれている。

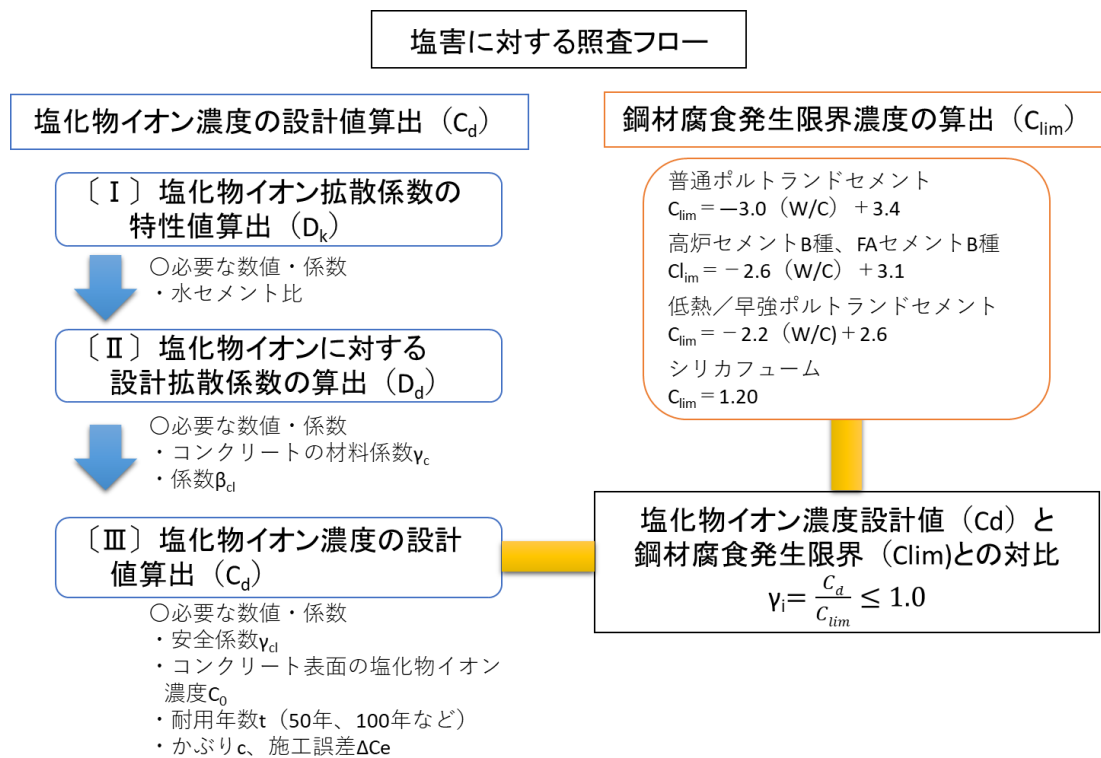


図 1-2 塩害に対する照査フロー

## 1.2 研究の目的

コンクリートの塩害劣化は、主に塩化物イオンのコンクリート中への浸透に伴う鋼材腐食を指し、その影響度は構造物自体の置かれる環境や重要性に依存する。従って、図 1-3 に示すように、最大限に塩害劣化を防ぐことを目的とすれば、エポキシ塗装鉄筋を使用し、且つかぶり厚を大きくすることが有効となる。しかしながら、施工性や施工費用などの観点から、全ての構造物に適用することは実質困難である。そのため、セメントや混和材などの“材料”の活用により塩害劣化を低減する方策を確立することに大きな意味があると考えられる。材料面が寄与するコンクリートの塩害対策は、言い換えれば“コンクリートに塩化物イオンが浸透することを抑制する機能を付与する”ことであり、具体的には、塩化物イオンの浸透経路となりうるひび割れを抑制することと、コンクリート中の細孔溶液を經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と考えた。

そこで本研究では、コンクリートに発生する乾燥収縮を低減し、ひび割れの発生やひび割れ幅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カルシウムアルミネート系混和材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、両混和材の併用が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について検証を行った。また、材料特性と塩化物イオンの浸透挙動を明らかにするとともに、塩化物イオンを固定・吸着する材料や硬化体の空隙構造を緻密化する機構を有する材料を用いた場合における適切な促進評価方法についても検討を行った。

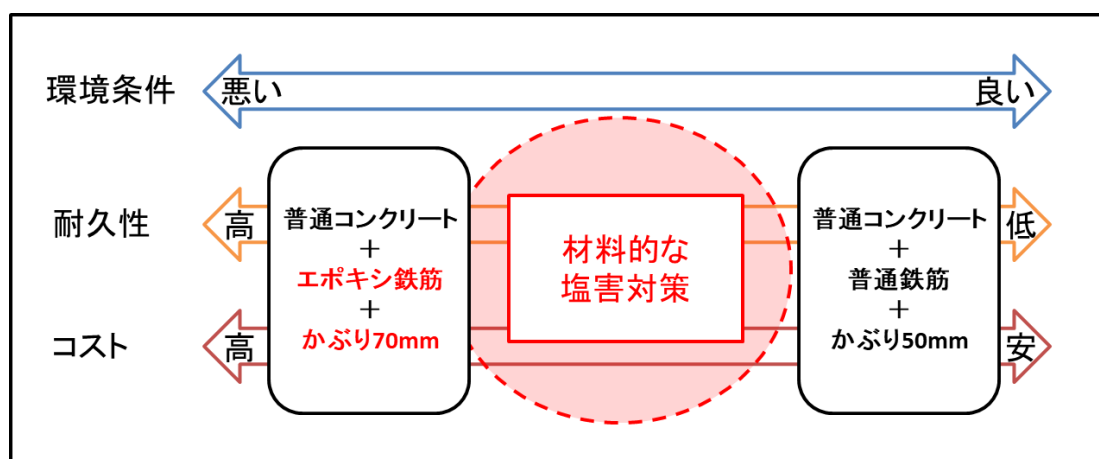


図 1-3 塩害対策手法の位置づけ

### 1.3 本研究の構成

本研究の構成を以下および図 1-4 に示す。

「第 1 章 序論」では、社会環境を踏まえた本研究の目的について示した。

「第 2 章 既往の研究」では、本研究で用いたコンクリート用膨張材およびカルシウムアルミネート系混和材について、反応メカニズムやひび割れ抑制効果および塩化物イオンの固定化に関する既往の研究成果を取りまとめた。

「第 3 章 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特性」では、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について、基礎物性、中性化抵抗性および塩害抵抗性について検討を行った。また、塩化物イオンの拡散に影響を及ぼす要因として、ひび割れ幅に着目し、膨張材の混和によるひび割れ幅の抑制効果と、カルシウムアルミネート系混和材による塩化物イオンの固定化能力が塩化物イオンの浸透に与える影響について実験的に検討を行ない、膨張材とカルシウムアルミネート系混和材との併用による相乗効果について考察を行った。

「第 4 章 材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響」では、塩水浸せき試験および電気泳動試験の結果を元に、コンクリート中への塩化物イオンの浸透状況について詳細検討を行った。また、塩化物イオンの浸透に対する影響因子として、塩化物イオンの固定化機能と空隙構造に着目し、材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響について考察を行うとともに、検討結果に基づき材料別の塩化物イオン浸透挙動のイメージを示した。

「第 5 章 塩化物イオンの拡散に与える促進評価の影響」では、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を含む各種コンクリートにおける塩化物イオンの浸透特性評価として、耐久性照査に用いられる塩化物イオンの拡散係数を導き出すために一般的に行われる各種促進評価方法別の塩化物イオン浸透挙動について検討を行い、材料特性に対する既存の促進試験評価の妥当性について検討した。

「第 6 章 結論」では、これら一連の研究成果を取り纏めることで、本論文のまとめを示した。



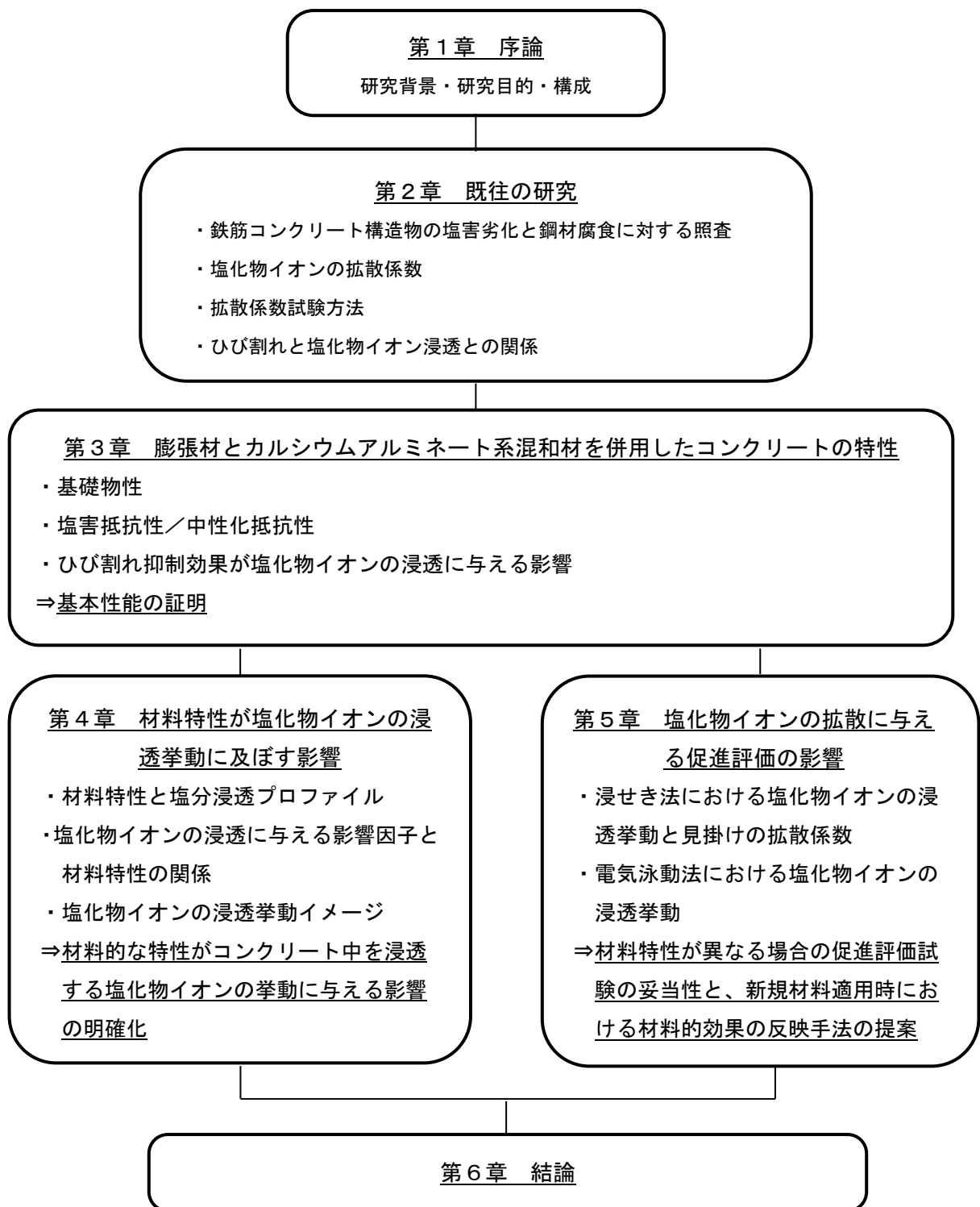


図1-4 本論文の構成

【参考文献】

- 1) 国土交通省：国土交通白書（2019）
- 2) 土木学会：2017 年度制定 コンクリート標準示方書[設計編]（2017）
- 3) 盛岡実、中村圭介、樋口隆行：セメント混和材及びそれを用いたセメント組成物、特許第 4382614 号（2009）
- 4) 盛岡実、田原和人、山本賢司、荒木昭俊： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  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）
- 5) 田原和人、山本賢司、芦田公伸、盛岡実： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力、セメント・コンクリート論文集、No. 64、pp. 428-434(2010)
- 6) 田原和人、宮口克一、盛岡実、武若耕司： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力、セメント・コンクリート論文集、No. 65、pp.427-434（2011）

## 第2章 既往の研究

### 2.1 概要

本研究では、鉄筋コンクリート構造物における塩害劣化に着目し、材料的な対策方法とその効果に関して検討を行うものである。本章では、コンクリート構造物の塩害劣化に関するメカニズムや材料的な対応および塩害に対する耐久性照査の方法について、現行規準や既往の研究成果を元に整理した。また、本研究の目的に基づき、乾燥収縮等に起因して発生するひび割れの抑制と、コンクリート中での可溶性塩化物イオンの拡散を抑制する塩化物イオンの固定化に寄与する材料である膨張材とカルシウムアルミネート系混和材について、既往の研究成果を取り纏めた。

### 2.2 鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化と鋼材腐食に対する照査

我が国では、海からの飛来塩分や寒冷地での凍結防止剤散布により、鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化が深刻化している。このコンクリート構造物の塩害は、コンクリート標準示方書では「コンクリート中における塩化物イオンの存在により、コンクリート中の鋼材の腐食が進行し、腐食生成物の体積膨張によりコンクリートのひび割れや剥離・剥落、あるいは鋼材の断面減少が生じ、ひいては構造物の性能低下につながる現象のことをいう」と定義されている。この塩化物イオンと鋼材腐食との関係や、塩化物イオンの浸透特性については既往の研究において多く報告がなされており、その成果がコンクリート標準示方書で取り纏められている。

コンクリート標準示方書【設計編】において、塩化物イオンの侵入に対する構造物の性能照査は鋼材位置における塩化物イオン濃度が鋼材腐食発生限界濃度以下であることを照査すればよいこととし、下式(2.1.1)が示されている<sup>1)</sup>。また、鋼材位置における塩化物イオンの鋼材腐食発生限界濃度は、セメントの種類や水セメント比によって異なるため、対象構造物と近い条件における実測結果や試験結果を基に定めることが望ましいとされているが、それによらない場合には下式(2.1.2～2.1.5)を用いて求めてよいものとし、W/Cが0.3～0.55の範囲においては汎用的なセメントおよびシリカフュームを用いる場合の鋼材腐食発生限界濃度の算出式が示されている。言い換えれば、それ以外のセメントや混和材を用いた場合には、試験結果を基に定めることとなる。

$$\gamma_i \frac{C_d}{C_{lim}} \leq 1.0 \quad (2.1.1)$$

ここに、 $\gamma_i$  : 構造物係数 (一般に 1.0～1.1 としよ)

$C_{lim}$  : 耐久設計で設定する鋼材腐食発生限界濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

(普通ポルトランドセメントを用いた場合)

$$C_{lim} = -3.0(W/C) + 3.4 \quad (2.1.2)$$

(高炉セメント B 種相当、フライアッシュセメント B 種相当を用いた場合)

$$C_{lim} = -2.6(W/C) + 3.1 \quad (2.1.3)$$

(低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントを用いた場合)

$$C_{lim} = -2.2(W/C) + 2.6 \quad (2.1.4)$$

(シリカフェュームを用いた場合)

$$C_{lim} = 1.20 \quad (2.1.5)$$

また、鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計は、式 (2.1.6) により求めてよいとされている。

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot C_d}{2 \sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right] + C_i \quad (2.1.6)$$

ここに、 $C_0$  : コンクリート表面における塩化物イオン濃度 ( $\text{kg/m}^3$ )

$C_d$  : 耐久性に関する照査に用いるかぶりの設計値 (mm)

$t$  : 塩化物イオンの侵入に対する耐用年数 (年)

$\gamma_{cl}$  : 安全係数 (一般に 1.3 としてよい)

$D_d$  : 塩化物イオンに対する設計拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

ここで、塩化物イオンに対する設計拡散係数  $D_d$  は、式 (2.1.7) により算出してよいとされており、ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響や、ひび割れ幅とひび割れ間隔の比が係数や定数として考慮されている。

$$D_d = \gamma_c \cdot D_k + \lambda \cdot \left( \frac{w}{l} \right) \cdot D_0 \quad (2.1.7)$$

ここに、 $\gamma_c$  : コンクリートの材料係数 (一般に 1.0 としてよい)

$D_k$  : コンクリートの塩化物イオンに対する拡散係数の特性値 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$\lambda$  : ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響を表す係数 (一般に 1.5)

$D_0$  : コンクリート中の塩化物イオンの移動に及ぼすひび割れの影響を表す定数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ ) (一般に  $400\text{cm}^2/\text{年}$  としてよい)

$\frac{w}{l}$  : ひび割れ幅とひび割れ間隔の比

また、コンクリート標準示方書【維持管理編】によれば、塩害を受ける構造物の劣化過程は表 2-1 に示すように、潜伏期、進展期、加速期、劣化期に分けられている<sup>2)</sup>。中でも、潜伏期は鋼材の腐食が開始するまでの期間、すなわち鋼材表面の塩化物イオン濃度が腐食発生限界濃度に達するまでの期間を意味している。また、塩化物イオンが鋼材位置までかぶりコンクリート中を移動する速度については、一般的に拡散理論に基づくものとして、

一定の範囲におけるコンクリート配合や汎用的な材料条件の場合については、塩化物イオンの移動予測式が示されている。

表 2-1 塩害の各劣化過程の定義

劣化過程	定義	期間を決定する主要因
潜伏期	鋼材の腐食が開始するまでの期間	塩化物イオンの拡散、初期含有塩化物イオン濃度
進展期	鋼材の腐食開始から腐食ひび割れ発生までの期間	鋼材の腐食速度
加速期	腐食ひび割れ発生により腐食速度が増大する期間	ひび割れを有する場合の鋼材の腐食速度
劣化期	腐食量の増加により耐力の低下が顕著な期間	

図 2-1 に、塩害劣化の進行過程を示す<sup>3)</sup>。コンクリート表面にひび割れ等の変状が現れた時では、すでに多くの塩化物イオンがコンクリート中に浸透し、内部鋼材が相当量腐食していることを意味する。さらに一旦ひび割れが発生し、塩分や水分などが直接鋼材表面に達する状態では、鋼材腐食が加速度的に進行することとなる。このことから、塩害対策としては、潜伏期における塩化物イオンの浸透抑制と、ひび割れの発生抑制が重要であると言える。

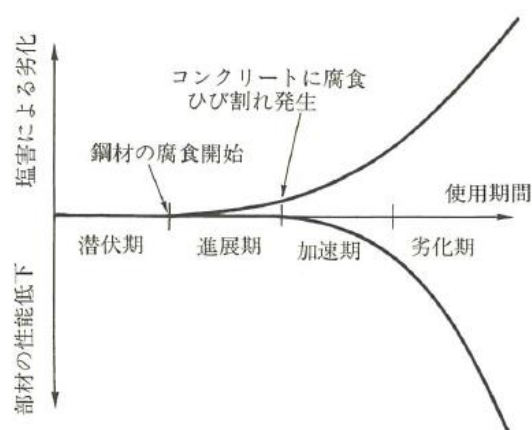


図 2-1 塩害劣化の進行過程

### 2.3 塩化物イオンの拡散

コンクリート中の塩化物イオンは、図 2-2 に示すようにセメント水和物に固定化される塩化物イオンと、細孔溶液中で移動可能な自由な塩化物イオンとして存在している<sup>1)</sup>。さらに、既往の研究<sup>4)</sup>によれば、固定化塩化物イオンは、フリーデル氏塩として水和物中に固定化される化学吸着塩化物イオンと細孔壁表面に静電引力やファンデルワールス力などの物理的引力によって固定化される物理吸着塩化物イオンとに分類されるとしている。すなわち、コンクリート中の塩化物イオンの移動は、その濃度勾配に依存する拡散や水分移動に起因する移流がセメント水和生成物やセメント成分への固定あるいは吸着等を伴いながら起きるものと考えられ、一般には Fick の拡散方程式の解と初期塩化物イオン濃度を考慮した式を基に推定することが行われる。ここでいう拡散係数は、自由塩化物イオンと固定塩化物イオンを合わせた全塩化物

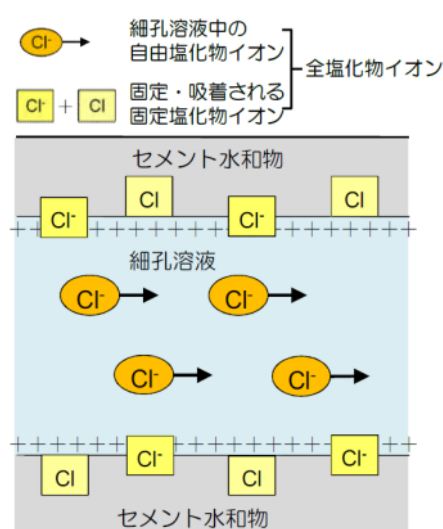


図 2-2 コンクリート内部の塩化物イオンの概念図

イオンの濃度分布が、イオン移動流束が時間経過に対して一定でない非定常状態における拡散現象によるとみなして求められるもので、“見掛けの拡散係数”と呼ばれている。これは、コンクリート中で生じる拡散現象をそのまま評価するものではないが、これまでのデータ蓄積を基に比較的容易で、且つ設計上安全側でコンクリート中の塩化物イオン量を推定することができるため、現状の耐久性照査においてはコンクリートの特性値として多用されており、重要な役割を持つ。

コンクリート標準示方書【設計編】によれば、コンクリートの塩化物イオン拡散係数の特性値  $D_k$  は、以下のいずれかの方法で求めることが示されている。

- ①水セメント比と見掛けの拡散係数との関係式
- ②電気泳動法や浸せき法を用いた室内実験または自然暴露実験
- ③実構造物調査

この内、①については、汎用的なセメントを用いたコンクリートの場合、既往の実験結果に基づき、以下の関係式（2.1.8～2.1.11）が示されている。一方で、これら以外のセメントやシリカフューム以外の混和材を用いた場合、混和材の配合率が異なる場合、および新規の混和材を用いた場合については、実験的に拡散係数を求め、予測に反映する必要がある。

(a)普通ポルトランドセメントを使用する場合

$$\log_{10} D_k = 3.0(W/C) - 1.8 \quad (2.1.8)$$

(b)低熱ポルトランドセメントを使用する場合

$$\log_{10} D_k = 3.5(W/C) - 1.8 \quad (2.1.9)$$

(c)高炉セメント B 種相当、シリカフュームを使用する場合

$$\log_{10} D_k = 3.2(W/C) - 2.4 \quad (2.1.10)$$

(d)フライアッシュセメント B 種相当を使用する場合

$$\log_{10} D_k = 3.0(W/C) - 1.9 \quad (2.1.11)$$

また、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの汎用的な混和材を用いたコンクリートについては、産業廃棄物利用の観点から積極的な利用が望まれていることもあり、比較的多くの研究成果が報告されている。

高炉スラグ微粉末は、潜在水硬性を有することから長期強度の増進効果を発揮するものであり、空隙構造を緻密化することや、高炉スラグ微粉末に 12～15% 含有される酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 成分が作用し、塩化物イオンを固定する生成物（フリーデル氏塩： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）が生成しやすくなるため、塩化物イオンの浸透を大きく抑制する効果があることが報告されている。また、フライアッシュはポゾラン反応性を有する混和材であり、高炉スラグ同様に長期強度増進効果や塩化物イオン浸透抑制効果があるとされている。既往の研究<sup>5)</sup>では、高炉スラグ微粉末の置換率を 20% から 80% まで変化させた場合と、フライアッシュ置換率を 20～40% まで変化させた場合の固定化塩化物イオンと吸着塩化物イオンとの関係について検討している。

高炉スラグ微粉末を用いた場合においては、置換率が 40%程度までの場合には高炉スラグと塩化物イオンの反応、あるいは高炉スラグとセッコウとの反応により形成されるモノサルフェートを介したフリーデル氏塩による塩化物イオンの固定化が卓越し、それ以上の置換率ではフリーデル氏塩の生成量が減少する一方、細孔が小径・緻密化することで空隙における吸着可能面積が増大し、塩化物イオンの吸着量が増加している。

フライアッシュを用いた場合においては、置換率 40%ではフライアッシュ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  がフリーデル氏塩の生成に大きく寄与している。しかしながら、置換率 20%以上では吸着能力が減少している。これは、フライアッシュの混和により空隙構造は緻密化し、吸着に寄与する比表面積は増加する一方、形成される C-S-H の組成、特に C/S 比が大きく減少することによって吸着能力が低下したためとされている。

以上より、混和材の種類によって反応形態が異なり、その反応性やセメントへの置換率が塩化物イオンの浸透・拡散に与える影響が異なる。従って、塩化物イオンの浸透・拡散を精度よく予測するためには、材料特性や反応メカニズムを把握することが重要であると言える。

## 2.4 拡散係数試験方法

塩化物イオンの拡散を求める方法として、室内実験では、浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (JSCE-G572-2018)、電気泳動法によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法 (JSCE-G571-2010)、非常法電気泳動試験、電気抵抗率試験および EPMA 法によるコンクリート中への元素の面分析方法がある<sup>6)</sup>。

通常、浸せきによる場合は試験に要する時間が長くなることから、JSCE-G571 の非常法電気泳動試験により求められることが多い。非常法電気泳動試験は、コンクリートに直流定電圧を印加することによって強制的に塩化物イオンを移動させ、その移動速度から実効拡散係数を求めることができるため、試験時間の短縮が図れる。また、浸せきにより得られる見掛けの拡散係数とは異なるため、電気泳動法で得られた拡散係数をそのまま照査に用いることはできないが、既往の知見やデータに基づく見掛けの拡散係数と実効拡散係数との関係性から、式(2.1.12)にて見掛けの拡散係数に換算することができる。また、換算係数である  $k_1 \cdot k_2$  についても、汎用的なセメントについては水セメント比との関係から簡易的に求めることが可能なことから、本試験法が選択されることが多い。

$$D_{ae} = k_1 \cdot k_2 \cdot D_e \quad (2.1.12)$$

ここに、 $D_{ae}$  : 電気泳動試験による実効拡散係数から換算した見掛けの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$D_e$  : 電気泳動試験による実効拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$k_1$  : コンクリート表面におけるコンクリート側、陰極側溶液側それぞれの塩化物イオン濃度の釣合に関わる係数

$k_2$  : セメント水和物中への塩化物イオンの固定化現象に関わる係数

この定常法電気泳動は、コンクリートを通過した塩化物イオン量から拡散挙動を把握する試験方法とされており、言い換えれば、空隙構造を含めたイオンの移動しやすさである拡散のみを評価する方法である。もう一つの電気泳動法である非定常電気泳動試験は、海外で先行して規格化された NT BUILD 492<sup>7)</sup>がある。これは、定常法と比較して高い印加電圧を負荷し、且つ所定の通電時間ごとの塩化物イオン浸透深さをを用いて評価する手法である。塩化物イオンはコンクリートを完全に通過しないため、一般的には拡散と固定化の両方を考慮した試験方法とされている。

セメントや混和材の種類、水セメント比等によって、硬化体中の空隙構造に変化を及ぼす場合や水和物による固定化が卓越する場合など、それぞれ材料・配合の影響が異なるため、試験により拡散係数を算出する際には、適切な試験方法の選択が重要であると言える。また、現状では土木学会規準で示される浸せき法による見掛けの拡散係数と、定常法電気泳動試験による実効拡散係数のみ関係性が明確に示されているが、その他試験方法より得られた拡散係数を見掛けの拡散係数に換算する方法がなく、実績の少ない材料の利用を促進する上での課題となっている。

## 2.5 ひび割れと塩化物イオン浸透との関係

コンクリート構造物は、さまざまな原因によりひび割れが生じる場合がある。ひび割れは塩化物イオンや水、酸素などの鋼材腐食因子の浸透経路となり、鋼材腐食を助長させる可能性がある。そのため、コンクリート構造物の各設計基準において、許容ひび割れ幅やひび割れ幅の限界値について、耐久性の観点から環境条件等に応じた設定値が示されている。土木学会コンクリート標準示方書においては、鋼材腐食に対するひび割れ幅の限界値は、鉄筋コンクリートの場合、 $0.005c$  ( $c$  はかぶり) とし、 $0.5\text{mm}$  を上限とすることが示されている。これは、腐食が生じるひび割れ幅には、かぶりの影響が認められるとした従来の実績との整合性を考慮し、ひび割れ幅の限界値をかぶりの関数としたものである。

コンクリートのひび割れ部における塩分浸透や、鋼材腐食などの耐久性に与える影響については、これまでに数多くの研究が行われてきた。ひび割れからの塩化物イオンの浸透については、塚原ら<sup>8)</sup>や町田ら<sup>9)</sup>、田中ら<sup>10) - 11)</sup>の研究において、室内および実環境における関係性について検討が行われている。その結果、ひび割れが外部からの塩化物イオンの浸透に与える影響としては、コンクリート表面の塩化物イオン量や表面からの距離によるが、実構造物レベルでは厳しい塩害環境にあってもひび割れ部からの塩化物イオンの浸透が明確に認められない場合があること等が報告されており、ひび割れ幅との関連性を含めて条件によって異なるなど、明確とはなっていない部分が多い。一方、ひび割れがコンクリート中の鋼材の腐食速度に与える影響としては、鳥取ら<sup>12)</sup>が暴露試験により検証した結果、鋼材腐食の開始時期はひび割れ幅の影響を受けること、暴露開始から長期間経過後



にはひび割れ位置と鋼材腐食位置が一致し、ひび割れ幅が大きいほど腐食程度も著しいこと、などが報告されており、ひび割れの有無およびひび割れ幅が鋼材腐食に与える影響は大きいものと考えられる。

以上の研究を踏まえ、結論が不明確となっているひび割れ有無、ひび割れ幅と塩化物イオン浸透および鋼材腐食との関係について、土木研究所が検討を行っている<sup>13)</sup>。暴露環境、かぶり、ひび割れ幅、水セメント比を実験パラメータとして、塩化物イオン量や自然電位、鋼材の腐食状況を確認している。その結果、表 2-2 に示すように、塩化物イオンの浸透に関してはひび割れ幅の影響が不明確ではあるものの、ひび割れの有無による影響が大きいこと、鋼材腐食に対してはひび割れの有無・幅およびかぶりが大きな影響を及ぼすとして結論付けている。以上より、コンクリート構造物の塩害対策としては、ひび割れの発生およびひび割れ幅を極力抑制することが重要であると言える。

表 2-2 各種劣化要因に及ぼす影響の程度

項目	各項目に及ぼす影響の程度			
	ひび割れの有無	ひび割れ幅	暴露環境	かぶり
塩化物イオンの浸透	影響大	不明確	影響大	— <sup>※</sup>
中性化	影響小	影響小	影響小	— <sup>※</sup>
鋼材の腐食速度	影響大	影響大	影響大	影響大

## 2.6 膨張材のメカニズムと効果

コンクリート用膨張材は、1960 年代に開発され、これまで多くの構造物やコンクリート二次製品へ適用されてきた。開発当初、膨張材の種類は主にエトリングライト系と石灰系に大別されていたが、2000 年頃から従来よりも少ない添加量で同等以上の膨張力を示すエトリングライトー石灰複合系の膨張材が開発され<sup>14)–15)</sup>、現在は現場打ちのコンクリート構造物における収縮対策として幅広く適用されている。

膨張材は、所定量をコンクリートに混和することでセメントとともに水和反応を示し、水酸化カルシウムやエトリングライトの結晶を生成することにより膨張ひずみを導入することができる。材齢初期に導入した膨張ひずみにより、乾燥等を受けることで発生する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を抑制する効果を示す。また、コンクリート二次製品においては、現場打ちよりも大きな膨張力を発現させ、それを鉄筋等で拘束することで、コンクリートにケミカルプレストレスと呼ばれる圧縮応力を導入する手法がとられる。これにより、曲げ等の外力によって発生する引張応力を緩和し、ひび割れ発生荷重の増加およびひび割れ幅の低減が可能となる<sup>16)–17)</sup>。

## 2.7 カルシウムアルミネート系混和材の塩化物イオン固定化メカニズムと効果

盛岡ら<sup>18)</sup>は、図 2-3 に示すように、ポルトランドセメント中にカルシウムアルミネート鉱物の一種である  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下、 $\text{CA}_2$  と略記) を混和することにより、固定化塩化物イオン量が増え、可溶性塩化物イオンが減少することを見出し、塩害対策に有効な混和材となりえることを示した。さらに、式 (2.1.13) および式 (2.1.14) によって  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  で示されるハイドロカルマイト (以下、HC と略記) が多量に生成し、それが可溶性塩化物イオンを固定化する能力に優れていることを報告している。つまり、 $\text{CA}_2$  をポルトランドセメントに混和することにより生成する HC が、可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) として結晶構造内に固定化し、鋼材腐食の原因となる可溶性塩化物イオンを減少させる。

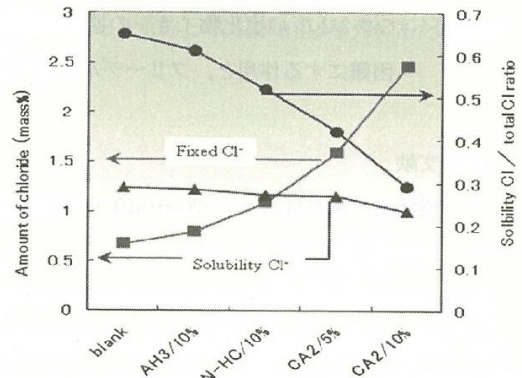
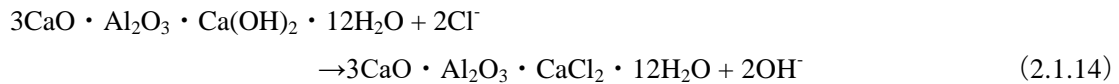
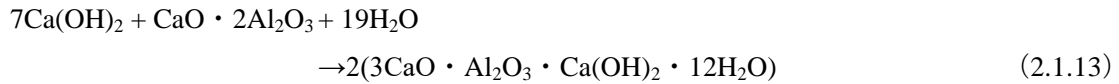


図 2-3  $\text{CA}_2$  を混和したセメントペースト中の固定化塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量



また田原ら<sup>19)</sup>は、図 2-4 に示すように、疑似海水中に浸せきさせた  $\text{CA}_2$  を混和したセメントモルタルが、普通セメントモルタルや高炉セメントモルタルに比べて塩化物イオンの浸透抑制性能にも優れていることを示した。供試体を疑似海水中に浸せきした際、普通セメントモルタルでは、硬化体中の水酸化カルシウムと塩化物イオンが反応して、塩化カルシウムとなる。塩化カルシウムは水への溶解度が非常に高いため、硬化体中のカルシウムが溶液中へ溶脱し、硬化体組織が多孔化していく。

一方、 $\text{CA}_2$  を混和すると、式 (2.1.13) で示したように  $\text{CA}_2$  は水酸化カルシウムと反応して HC を生成するため、硬化体中の水酸化カルシウム量が普通セメントモルタルに比べて少なくなる。さらに HC が可溶性塩化物イオンと反応してフリーデル氏塩となり、可溶性塩化物イオンを結晶内に固定化するため、カルシウ

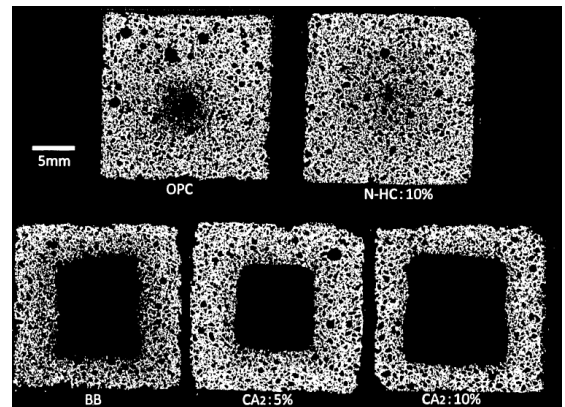


図 2-4 疑似海水に浸せきした各種セメントモルタルの EPMA 測定 (元素 Cl) 結果

ムの溶脱と硬化体組織の多孔化を引き起こす塩化カルシウムの生成が著しく減少するためであると考察している。

また、福留<sup>20)</sup>は、 $CA_2$  を混和した鉄筋コンクリート供試体を作製し、海岸の干満帯に暴露試験を行っている。表 2-3 に試験を実施したコンクリート配合を、図 2-5 に干満帯でのコンクリート供試体の暴露状況を示す。

表 2-3 コンクリート配合

Sample	W/B (%)	s/a (%)	Unit Weight (kg/m <sup>3</sup> )							(B×wt%)		Slump (cm)	Air (%)
			W	C	$CA_2$	GBS	FA	S	G	AE1	AE2		
OPC	50	42.5	185	370	-	-	-	721	991	0.30	0.006	7.5	4.3
CA2-5 %				352	19	-	-	721	990	0.35	0.006	9.0	4.8
CA2-7 %				344	26	-	-	720	990	0.40	0.006	7.5	5.0
CA2-9 %				337	33	-	-	720	989	0.45	0.006	7.0	5.5
BB				185	-	185	-	715	979	0.20	0.006	9.0	4.0
FA				296	-	-	74	711	990	0.25	0.010	9.0	3.0



図 2-5 干満帯に暴露したコンクリート供試体

図 2-6 に、干満帯に半年、1 年、2 年間暴露した供試体の全塩化物イオン量分布を示す。まず、半年間暴露を行った供試体の全塩化物イオン分布においては、 $CA_2$  を混和した全ての供試体において表層部の塩化物イオン量が多くなるのに対し、供試体内部では  $CA_2$  を 7%以上セメントに置換することで OPC よりも浸透量が減少することを報告している。また、その浸透量は 7%でフライアッシュと同等、9%混和したものは高炉セメント B 種よりは劣るものの大幅に浸透を抑制していることを確認している。また、暴露 1 年においても、半年と同様な傾向となり、OPC と比較して  $CA_2$  の混和による塩化物イオンの浸透抑制効果が確認されている。一方で、 $CA_2$  が 5%の場合には OPC と同定となるなど、所定の効果を得るためにはある程度の量を混入する必要性も指摘している。暴露 2 年間では、1 年時点と比

較して塩化物イオンがコンクリート内部に移動している傾向が認められるが、 $CA_2$  混和配合においては OPC よりも塩分浸透が抑制されている。しかしながら、長期暴露においては、フライアッシュおよび高炉セメント B 種と比較すると、塩分浸透抑制効果が小さい結果となっている。以上の結果より、躯体コンクリートに  $CA_2$  を混和したコンクリートを用いることは、塩害を受けることが予想される新設構造物もしくはコンクリート二次製品の耐久性を向上させる効果が期待できる。また、長期的な視点では緻密化効果で塩害抵抗性が高まるフライアッシュ等よりも塩化物イオンの浸透抑制効果が小さいものの、比較的弱材齢から塩化物イオンの浸透を抑制することが可能であると言える。

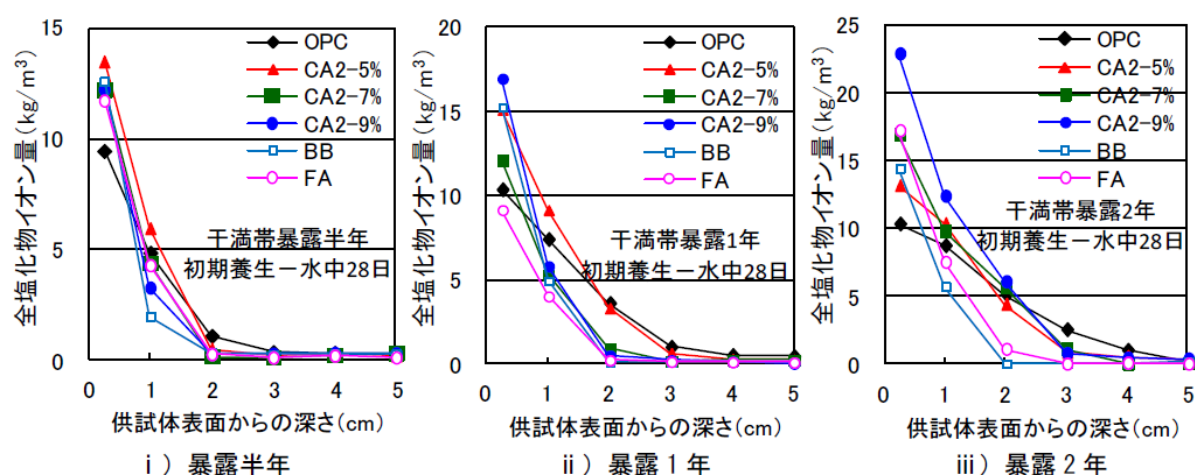


図 2-6 各暴露期間における全塩化物イオン量分布

# 【参考文献】

- 1) 土木学会：2017 年度制定 コンクリート標準示方書[設計編] (2017)
- 2) 土木学会：2018 年度制定 コンクリート標準示方書[維持管理編] (2018)
- 3) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術'14、p.41 (2014)
- 4) 丸屋剛、Somnuk TANGTERMSIRIKUL、松岡康訓：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化、土木学会論文集、No. 585、Vol.38、pp.79-95(1998)
- 5) 石田哲也、宮原 茂禎、丸屋剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性、土木学会論文集 E、Vol.63、No.1、pp.14-26 (2007)
- 6) 土木学会：2018 年度制定 コンクリート標準示方書[規準編] (2018)
- 7) NT BUILD 492、"Chloride Migration Coefficient from Non-steady State Migration Experiment"、NORDTEST (1999)
- 8) 塚原絵万、加藤佳孝、魚本健人：塩化物イオンの移動評価におけるひび割れのモデル化、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp.573-578 (2002)
- 9) A. Machida and Pa Pa Win： Modeling of chloride distribution in cracked reinforced concrete, Proceedings of ConMat'05 and Mindess Symposium, p.249 (2005)
- 10) 田中良樹、河野広隆、渡辺博志：実構造物のコンクリートのひび割れ部における塩分浸透、土木学会論文集 E、Vol.62、No.1、pp.38-51 (2006)
- 11) 田中良樹、河野広隆、渡辺博志：コンクリートひび割れ部における塩分浸透、土木研究所資料第 3950 号、(2004)
- 12) 鳥取誠一、土田伸治、宮川豊章：ひび割れと鉄筋腐食に関する暴露試験に基づいたコンクリート構造物の劣化予測、コンクリート工学論文集、Vol.10、No.3、pp.1-15 (1999)
- 13) 独立行政法人土木研究所：コンクリートひび割れ部の塩分浸透性と鋼材腐食に関する暴露試験、土木研究所資料、第 4130 号 (2009)
- 14) 保利彰宏、高橋光男、辻幸和、原田真剛：低添加型膨張材を用いたコンクリートの基礎物性、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1 (2002)
- 15) 保利彰宏、玉木俊之、萩原宏俊：膨張材を添加したコンクリートの物理的性状に関する実験的検討、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21、No.2 (1999)
- 16) 辻幸和、栖原健太郎：膨張コンクリートの性能評価、技報堂出版 (2011)
- 17) 栖原健太郎、李春鶴、芦田公伸、辻幸和：膨張コンクリートを用いた CPC はりの曲げひび割れ幅の評価、コンクリート工学年次論文集、第 31 巻、No.2、pp.229-234 (2009)
- 18) 盛岡実、田原和人、山本賢司、荒木昭俊： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  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)
- 19) 田原和人、山本賢司、芦田公伸、盛岡実： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力、セメント・コンクリート論文集、No.64、pp.428-434 (2010)
- 20) 福留祐一： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合したコンクリートの塩分浸透特性に関する基礎的研究、

鹿児島大学、博士論文（2014）

## 第3章 膨張材と $\text{CA}_2$ を併用したコンクリートの特性

### 3.1 概要

本章では、ひび割れ低減効果を有する膨張材と、塩化物イオンの固定化機能を有する  $\text{CA}_2$  を併用したコンクリートの性能と併用による相乗効果を確認する目的で、基礎的な物性および耐久性について実験的に検討を行った。特に、膨張材と  $\text{CA}_2$  のそれぞれが有する特徴的な機能が、両者の併用によってどのように変化するかを把握するため、以下に示す項目に着目して検討を実施した。

①ひび割れ抵抗性に与える影響

②塩害抵抗性に与える影響

また、コンクリートは乾燥収縮や外力などの様々な要因によってひび割れが発生する。塩害の影響を受ける構造物においてひび割れが発生した場合には、コンクリート表層からの塩化物イオンの浸透のみでなく、ひび割れ部を起点として塩化物イオンが硬化体内部に浸透・再拡散することが懸念される。そこで、膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用したコンクリートにおいて、ひび割れから塩化物イオンが作用した場合の再拡散挙動についても検証を行った。

### 3.2 反応メカニズム

膨張材と  $\text{CA}_2$  は、いずれも水和反応することによって水和物を生成し、所定の機能をコンクリートに付与する混和材である。以下に、膨張材および  $\text{CA}_2$  の反応メカニズムを記す。

JIS A 6202 コンクリート用膨張材の「20 型」に相当するエトリンガイト・石灰複合系膨張材は、図 3-1 に示す理論反応機構の通り、セメントとともに水和反応することで主に水酸化カルシウムとエトリンガイトを生成し、その結晶力でコンクリート中に膨張ひずみを導入することが知られている<sup>1) 2)</sup>。

また、 $\text{CA}_2$  は、図 3-2 に示す通り、水和反応にて生成したアルミナゲルとセメント水和物である水酸化カルシウムが反応することでハイドロカルマイト (HC) を生成させるものである。HC は  $\text{OH}^-$  イオンを取り込んだ結晶構造となっているが、塩化物イオンが作用した際に  $\text{OH}^-$  と  $\text{Cl}^-$  が置き換わることでフリーデル氏塩へと変化し、塩化物イオンを固定化する<sup>3) 4) 5)</sup>。本反応が硬化体内部で起こることにより、供給される塩化物イオン量が一定だった場合に、全塩分量に対して鋼材腐食の発生原因となる自由塩化物イオンの割合が減少することとなる。



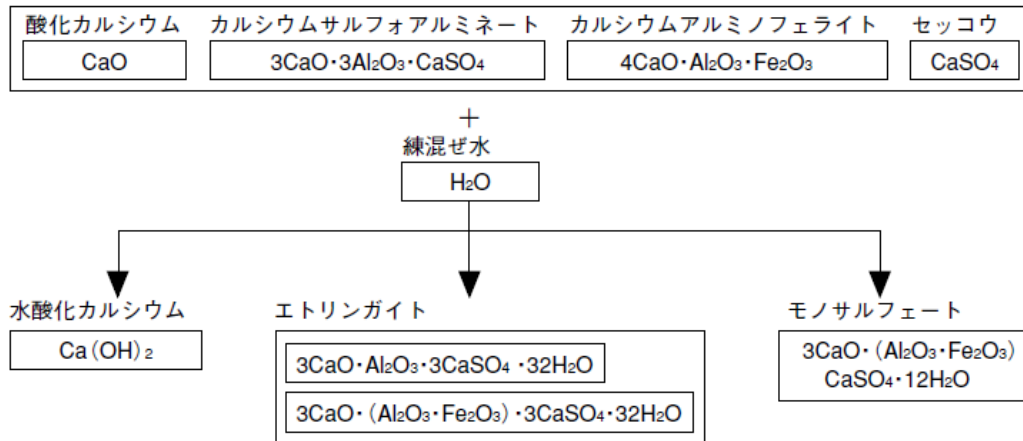


図 3-1 膨張材の理論反応機構

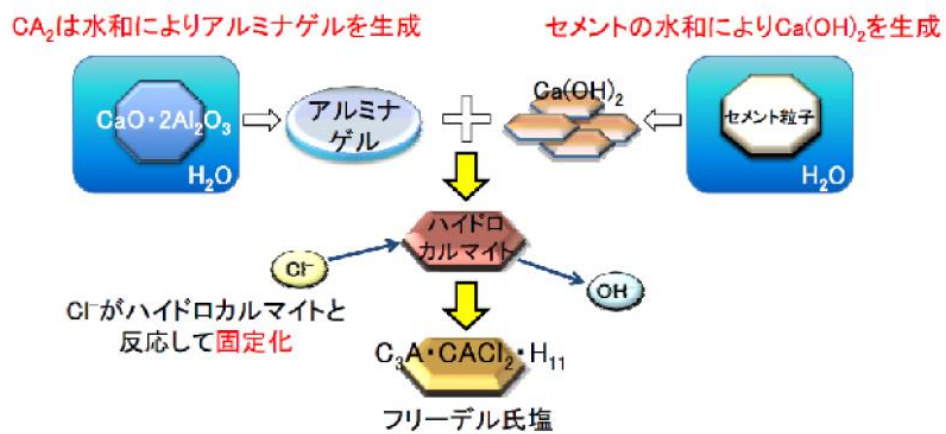


図 3-2 CA<sub>2</sub>の理論反応機構



### 3.3 膨張材と CA<sub>2</sub> を混和したコンクリートの基礎物性

膨張材と CA<sub>2</sub> は、いずれも単独で混和材として使用した場合の効果やコンクリート物性に与える影響については既往の研究にて検討されている。本項では、両者を併用した場合のコンクリートの各種基礎物性に与える影響を確認した。

本研究におけるセメントは、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）を用いた。CA<sub>2</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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・エトリンガイト複合系のものを使用した。CA<sub>2</sub> および膨張材の化学成分値および密度を表 3-1 に示す。なお、後述する一部試験を除きコンクリート試験用の細骨材には千葉県君津市法木産の山砂（密度 2.56 g/cm<sup>3</sup>）を、粗骨材には大分県津久見市青江胡麻柄山系の石灰石砕石（密度 2.70 g/cm<sup>3</sup>）を用いた。また、フレッシュ性状の調整用として、市販のポリカルボン酸系 AE 減水剤および AE 剤（I 種）を用いた。

表 3-1 化学成分および物理的性質

	化学成分（％）					密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
OPC	64.1	20.5	5.2	2.1	3.0	3.16
CA <sub>2</sub>	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

#### 3.3.1 基本配合の検討

本研究において、CA<sub>2</sub> の添加量は既往の研究を参考に、塩害抵抗性の向上効果を考慮し、単位セメント量に対して 6.5%に相当する 20kg/m<sup>3</sup> 一定として各種評価試験を実施した。また、本研究で使用したエトリンガイトー石灰複合系膨張材は、JIS A 6202 コンクリート用膨張材で規定される 20 型に相当するため、通常の標準添加量は 20kg/m<sup>3</sup>であり、汎用のコンクリート配合の範囲であれば標準量の添加で収縮補償用コンクリートとしての土木学会規準<sup>6)</sup>である 150～250×10<sup>-6</sup>の膨張ひずみを発現するように調製されている。しかしながら、既往の研究<sup>7) 8)</sup>において、膨張材と CA<sub>2</sub> と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ことから、膨張ひずみの発現に影響を及ぼすものと考えた。そのため、所定の膨張ひずみを得るために適した膨張材添加量の確認を実施した。通常、膨張材の標準添加量は 20kg/m<sup>3</sup>であるのに対し、10%、20%増量した場合の膨張ひずみの確認を行なった。試験配合を表 3-2 に示す。試験方法は JIS A 6202 膨張コン

表 3-2 コンクリート配合（基本配合試験）

No.	W/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
		W	C	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
Ex20	55	170	269	20	20	864	946
Ex22					22	863	945
Ex24					24	862	944

クリートの拘束膨張及び収縮試験方法（A 法）に準拠した。なお、本試験のみ新潟県姫川水系の川砂（密度 2.62 g/cm<sup>3</sup>）および川砂利（密度 2.65 g/cm<sup>3</sup>）を使用した。

図 3-3 に、基本配合試験として実施した膨張材添加量別のコンクリートの長さ変化を示す。結果より、膨張材の添加量に応じて膨張ひずみが增大していることが確認された。一方で、膨張材を単独で添加する場合、概ね 20kg/m<sup>3</sup> の添加量で材齢 7 日の膨張率が土木学会基準の  $150 \sim 250 \times 10^{-6}$  を満足するのに対し、CA<sub>2</sub> を併用した本試験配合においては下限値である  $150 \times 10^{-6}$  を下回る結果となった。これは、CA<sub>2</sub> の反応によって膨張ひずみ導入の元となる CH が消費され、膨張ひずみの導入に寄与しない HC になったことによるものと推察される。なお、膨張材の添加量を通常よりも 10% 増加させた 22kg/m<sup>3</sup> とした場合、土木学会基準の範囲内となる膨張ひずみが確認された。本試験では所定の膨張ひずみを導入した上で CA<sub>2</sub> による塩素固定化を複合したコンクリートの評価を目的としたため、以降の試験における膨張材添加量は 22kg/m<sup>3</sup> とした。なお、汎用的なコンクリート配合の範囲では概ね上記添加量で所定の膨張ひずみが得られると考えられるが、水セメント比やセメント種類が異なった場合には、膨張ひずみの発現傾向が異なる場合もあるため、CA<sub>2</sub> と膨張材を併用する際には、事前試験により所定の膨張ひずみを得ることができる最適添加量を確認することが好ましい。

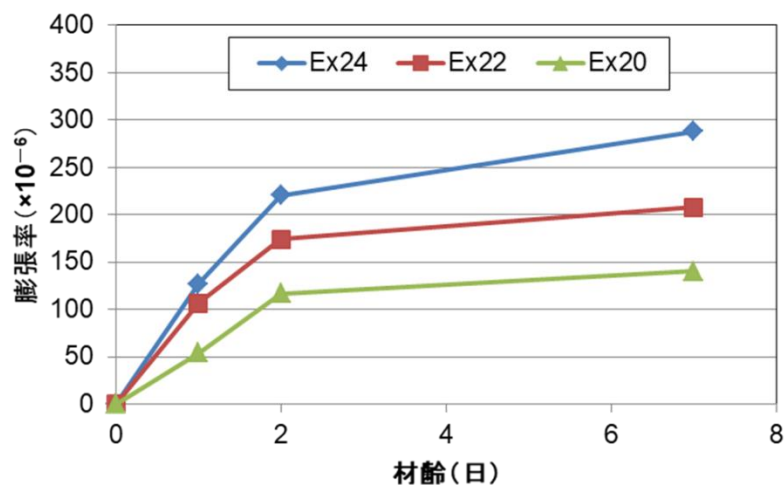


図 3-3 膨張材添加量別の長さ変化

### 3.3.2 フレッシュ性状

前項に記した基本配合試験の結果に基づき、膨張材の添加量は  $22\text{kg/m}^3$ 、 $\text{CA}_2$  の添加量は  $20\text{kg/m}^3$  一定として各種評価試験を実施した。表 3-3 に本研究にて実施したコンクリート配合を示す。フレッシュ性状の確認として JIS A 5308 に準拠したスランプおよび空気量の測定を行った。

表 3-4 に、フレッシュ性状の測定結果を示す。本試験においては、同一減水剤添加率にて比較しており、 $\text{N}+\text{CA}_2$  配合および  $\text{N}+\text{Ex}$  配合のスランプがやや小さい結果となった。既往の研究<sup>9)</sup>において  $\text{CA}_2$  の添加によってスランプがやや小さくなることは報告されているものの、膨張材に関しては通常スランプや空気量への影響がほとんどないため原因詳細は不明であるが、いずれも減水剤の添加率によって調整可能な範疇であり、実用上の影響は小さいものとする。なお、本試験において  $\text{N}+\text{CA}_2+\text{Ex}$  配合は  $\text{N}$  配合および  $\text{BB}$  配合と同等な結果となっており、 $\text{CA}_2$  と膨張材の併用によるフレッシュ性状への影響は認められなかった。

表 3-3 コンクリート計画配合

No.	セメント	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 ( $\text{kg/m}^3$ )					
					W	C	$\text{CA}_2$	Ex	S	G
N	OPC	55	48	4.5	170	309	—	—	864	965
$\text{N}+\text{CA}_2$						289	20	—		964
$\text{N}+\text{Ex}$							—	22		965
$\text{N}+\text{CA}_2+\text{Ex}$						269	20	22		964
BB	BB					310	—	—	859	959

表 3-4 フレッシュ性状測定結果

	SP ( $\text{B}\times\%$ )	AE ( $\text{B}\times\%$ )	Slump (cm)	Air (%)
N	0.6	0.004	17.5	4.8
$\text{N}+\text{CA}_2$		0.003	13.0	4.9
$\text{N}+\text{Ex}$		0.002	14.5	3.9
$\text{N}+\text{CA}_2+\text{Ex}$		0.004	18.5	5.0
BB		0.010	18.0	4.0

### 3.3.3 強度特性

物理試験として、JIS A 1108 に準拠した圧縮強度試験により材齢 28 日の圧縮強度の測定を行った。図 3-4 に、材齢 28 日における圧縮強度測定結果を示す。基準となる N 配合および BB 配合が約 30N/mm<sup>2</sup>であるのに対し、混和材を使用した N+CA2、N+Ex および両者を併用した N+CA2+Ex 配合において 1 割程度圧縮強度が高い結果となっている。ただし、N+Ex 配合は空気量が 1%程度低かったため、実質の強度発現性は同程度であると考えられる。一方、CA<sub>2</sub>を用いた N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合は空気量がほぼ同等であることから、CA<sub>2</sub>の添加により、ペースト部の緻密化が起こったことで強度増加に寄与した可能性が示唆された。いずれにしても、CA<sub>2</sub>や膨張材の混和材を添加することにより強度に悪影響を及ぼすことはなく、両者の併用にも問題がないことが確認された。

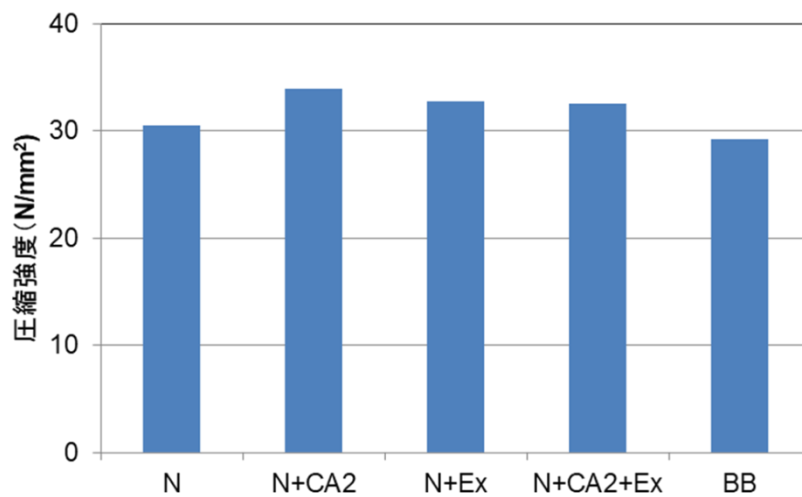


図 3-4 圧縮強度

### 3.3.4 膨張特性

膨張材を用いた配合に関しては、日本コンクリート工学会基準「円筒型枠を用いた膨張コンクリートの拘束膨張試験方法（JCI-S-009-2012）」に準拠して材齢 7 日の膨張率を測定した。図 3-5 に、膨張材を配合した N+Ex 配合および N+CA2+Ex 配合における材齢 7 日の膨張ひずみ測定結果を示す。N+CA2+Ex 配合においては、材齢 7 日の膨張ひずみが  $211 \times 10^{-6}$  となっており、事前に実施した基準試験と同程度であり、且つ土木学会基準を満足する膨張ひずみが得られていることを確認した。一方、膨張材を単独で同一量添加した場合、材齢 7 日の膨張ひずみが  $245 \times 10^{-6}$  となっており、CA<sub>2</sub> との併用により 15% 程度膨張ひずみが低下することが確認された。既往の研究<sup>10)</sup>において、セメント種は異なるものの、膨張材を単独で添加した場合と CA<sub>2</sub> と膨張材を同一量併用した場合とでセメントペースト中の CH 量を測定しており、材齢 7 日時点では併用系の CH 量の方が減少していることが報告されていることから、膨張材の反応によって生成された CH の一部が CA<sub>2</sub> の反応により消費され、膨張ひずみの低下に繋がったものと推察される。

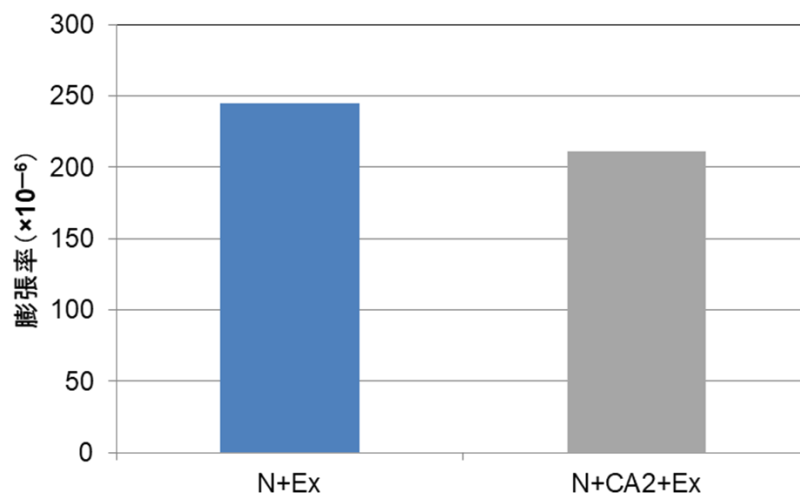


図 3-5 膨張率

### 3.3.5 中性化抵抗性

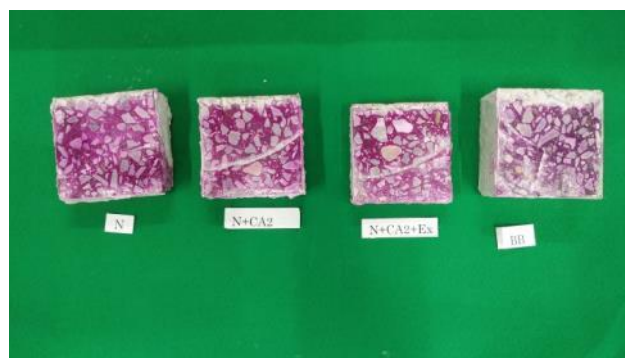
既往の研究<sup>11)</sup>において、 $CA_2$ を単独混和したコンクリートの中性抵抗性については検討がなされており、 $CA_2$ をセメントに対して9%まで混和した場合においては普通コンクリートと同程度の中性化抵抗性を示すことが確認されている。しかしながら、高炉スラグ微粉末などの塩化物イオンを吸着・固定化する材料特性を有する混和材料を用いたコンクリートにおいて、中性化を受けた際に固定化した水和物の分解が起こり、塩化物イオンが乖離することで再び自由塩化物として鋼材腐食に影響を及ぼすことが知られている。 $CA_2$ においても、水和物として塩化物イオンを固定化することを特徴とすることから、中性化による影響を把握しておく必要があるが、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、所定の深さまで塩化物イオンを浸透させたコンクリート供試体を用い、促進中性化試験に供した場合の中性化速度について検証を行った。

促進中性化前後の供試体写真を写真3-1に示す。また、試験前後の中性化深さおよび中性化速度を表3-5に示す。

促進中性化期間3ヶ月時点において、N配合の中性化深さが8mmであるのに対し、膨張材および $CA_2$ を混和したN+ $CA_2$ 配合とN+ $CA_2$ +Ex配合は9mm前後であった。これは、既往の研究と同様な傾向であり、塩化物イオンを固定化した後においても、中性化抵抗性は普通コンクリートと同程度であることが確認された。また、BB配合においては、中性化深さが14.5mmと最も大きい値を示していることから、膨張材および $CA_2$ を混和した配合は中性化の観点においてBB配合よりも抵抗性が高いことが明らかとなった。



(中性化前)



(中性化後)

写真 3-1 中性化前後の供試体状況

表 3-5 中性化測定結果

配合	塩水浸せき後の 中性化深さ (mm)	促進中性化後の 中性化深さ (mm)	中性化速度係数 (mm/√週)
N	0.0	8.0	2.22
N+CA2	0.0	9.0	2.50
N+CA2+Ex	0.0	8.5	2.36
BB	0.0	14.5	4.02

### 3.4 塩害抵抗性に関する検討

本項では、膨張材と  $CA_2$  を混和したコンクリートに期待する特徴的な性能である塩害抵抗性の向上効果に着目して実験的に検討を行った。なお、検討にあたり、標準的な塩水浸せき試験に加え、実環境を想定した塩水乾湿繰り返し条件下における効果についても確認を行った。

#### 3.4.1 塩害抵抗性

本試験におけるコンクリートの耐塩性評価としては、通常の塩水浸せき試験と、凍結防止剤が散布される道路構造物を想定した塩水乾湿繰り返し試験の 2 種類で実施した。塩水浸せき試験は、 $100\times100\times400\text{mm}$  の角柱供試体を材齢 28 日まで  $20^\circ\text{C}$  水中養生した後、 $100\times400\text{mm}$  の 1 面のみを除いた残り 5 面をエポキシ樹脂でコーティングし、1 面曝露とした状態で  $20^\circ\text{C}$  10% 濃度の  $\text{NaCl}$  水溶液に浸漬した。その後、所定の材齢で供試体を順次割裂し、割裂面に硝酸銀溶液 (0.1N) 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。また、乾湿繰り返し試験は、 $100\times100\times400\text{mm}$  の角柱供試体の上面にアルミテープにて高さ 2cm 程度の土手を設け、3% 濃度の  $\text{NaCl}$  溶液を湛水し 2 日間接水させた後、溶液を取り除いて 5 日間乾燥させることを 1 サイクルとし、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。なお、測定方法は、塩水浸せき試験と同様に、割裂面に硝酸銀溶液を噴霧し、供試体両端 10mm を除いた内部 7 点の平均値により求めた。乾湿繰り返し試験の試験状況写真を写真 3-2 に示す。また、コンクリートの養生条件が塩化物イオンの浸透に与える影響を確認する目的で、乾湿繰り返し試験に供した供試体の前養生条件を、養生なし、7 日間水中養生、28 日間水中養生の 3 水準とした。



写真 3-2 乾湿繰り返し用供試体



### (1) 塩水浸せき試験

図 3-6 に、10%濃度の NaCl 溶液に浸せきしたコンクリート供試体の塩化物イオン浸透深さを示す。基準となる N 配合の浸漬期間 48 週における浸透深さが約 30mm であるのに対し、N+CA<sub>2</sub> 配合が 20mm、N+CA<sub>2</sub>+Ex 配合が 16mm 程度の浸透となっており、混和材の使用により塩化物イオンの浸透が抑えられる傾向が認められた。また、比較となる BB 配合との差は数 mm 程度であり、本浸漬期間での評価としては浸透深さに大きな差異は認められなかった。これは CA<sub>2</sub> の添加によって生成した HC がフリーデル氏塩として塩化物イオンを固定化したことにより、コンクリート内部への浸透を抑制したことによるものと推察される。なお、膨張材を併用した場合において、塩化物イオンの浸透深さは CA<sub>2</sub> 配合と同等かまたは小さくなる結果となっており、収縮補償用コンクリートの膨張率範囲内であれば、CA<sub>2</sub> が有する塩化物イオンの固定化能力に影響を及ぼすことはなく、膨張材との組み合わせにより遮塩性が向上する相乗効果が得られることが確認された。

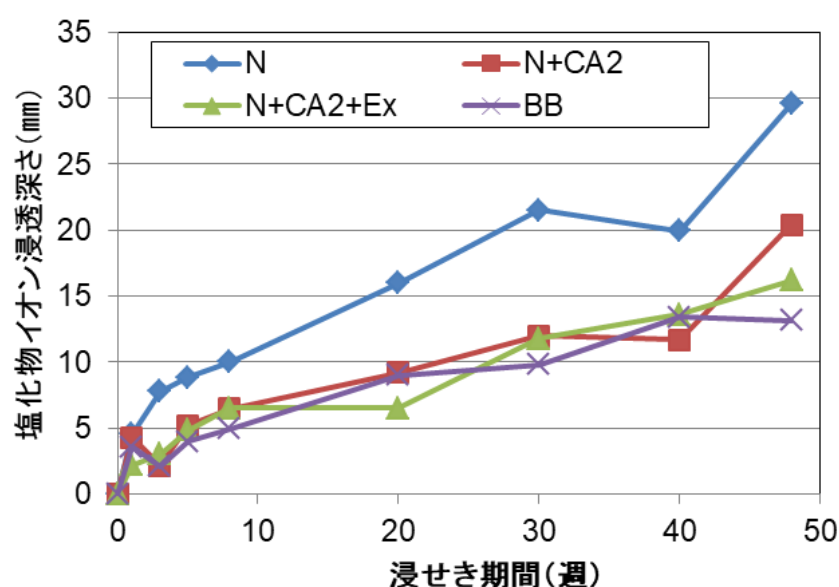


図 3-6 塩水浸せき試験

## (2) 見掛けの拡散係数

各コンクリート配合における塩化物イオンの浸透特性を表す指標として、図3-6に示した塩水浸せき試験の結果を元に、見掛けの拡散係数を算出した。図3-7に、各コンクリート配合における塩分プロファイルを示す。また、本塩分プロファイルを元に、Fickの拡散方程式の解により算出した表面塩化物イオン量および見掛けの拡散係数を表3-6および図3-8に示す。

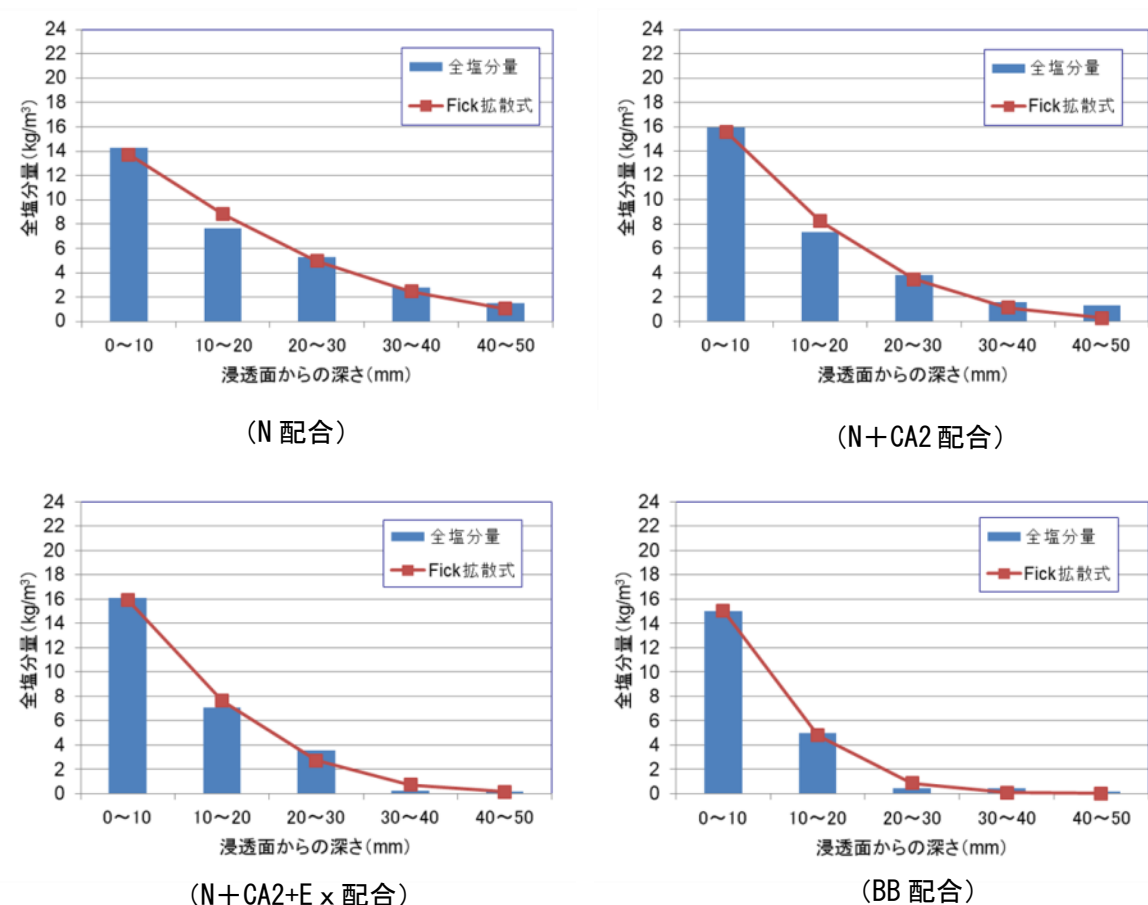


図3-7 塩分プロファイル

表3-6 表面塩化物イオン量と見掛けの拡散係数

	表面塩化物イオン量 ( $\text{kg/m}^3$ )	見掛けの拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
N	16.4	1.02E-11
N+CA2	19.8	5.88E-12
N+CA2+Ex	20.9	4.72E-12
BB	22.1	3.13E-12

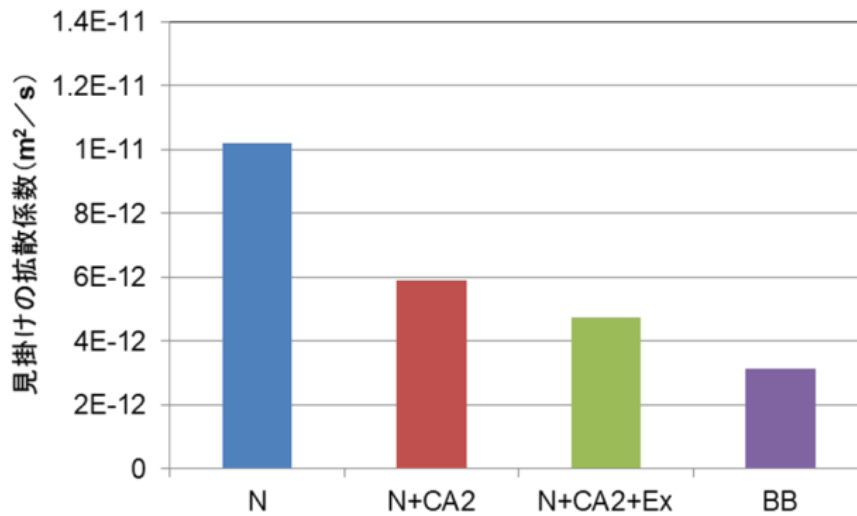


図 3-8 見掛けの拡散係数

図 3-7 に示す塩分プロファイルから推定した表面塩化物イオン量は、比較基準となる N 配合に対して、N+CA2 配合、N+CA2+Ex 配合および BB 配合のいずれも表面塩化物イオン量が多くなっている。また、浸透面からの深さ方向における塩化物イオン量の分布としては、N 配合以外はいずれも表層部と硬化体内部との塩化物イオン量の差が大きく、内部に進むにつれて塩化物イオン量が減少している。特に、CA<sub>2</sub> と膨張材を併用した N+CA2+Ex 配合と BB 配合においてその傾向が顕著となっていることが分かる。見掛けの拡散係数としては、N 配合に対して他の配合はいずれも小さくなる傾向を示し、N+CA2 配合で約 42% の低減、N+CA2+Ex 配合で約 54%、BB 配合においては約 69% の低減効果となった。本結果からも、CA<sub>2</sub> を単独で混和した場合と比較して、膨張材と併用することにより塩化物イオンの拡散が抑制されていることが確認された。既往の研究<sup>12)</sup> において、膨張材を単独で混和したコンクリートの耐塩性は、普通コンクリートの場合と比較してほとんど変化しないことが報告されていることから、膨張材と CA<sub>2</sub> の併用により塩化物イオンの浸透抑制に対して優位に働く相乗効果が得られることが示唆された。

### (3) 塩水の乾湿繰り返しによる影響

図 3-9～図 3-11 に、3%濃度の NaCl 溶液を用いた乾湿繰り返しによる塩化物イオンの浸透深さを示す。これらは乾湿繰り返し試験に供するまでの供試体の養生条件を変えたものであり、図 3-9 は 20℃ 水中養生を 28 日間後、図 3-10 は 20℃ 水中養生を 7 日間後、図 3-11 は水中養生を施さず、脱型直後から乾湿繰り返し試験を開始した場合の結果を示している。また、乾湿繰り返し 8 サイクル時点での結果を取り纏めて図 3-12 に示す。

これら結果より、いずれの配合においても供試体の前養生期間が塩化物イオンの浸透深さに大きく影響を及ぼしていることが確認され、養生期間が短いほど塩化物イオンの浸透が大きくなる傾向が認められた。また、前養生を施した場合には N 配合の浸透深さが最も大きく、その他配合は概ね同程度の浸透深さとなっている。一方、前養生なしの場合、BB 配合は N 配合と同程度の浸透深さであるのに対し、N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合では浸透深さが小さくなる傾向が確認されている。初期のサイクルにおいては BB 配合の初期強度が他の配合よりも低いために塩化物イオンの浸透が卓越したものと推察されるが、水和反応が概ね進行したと考えられる 8 サイクル目においても N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合は BB 配合と比較して浸透深さが小さい。これは、CA<sub>2</sub> の反応が材齢初期の段階から開始したことで塩化物イオン固定化に寄与する HC が生成し、フリーデル氏塩として固定化したことに起因していると推察される。すなわち、BB は十分な初期養生を施した場合に良好な耐塩性を示すが、一

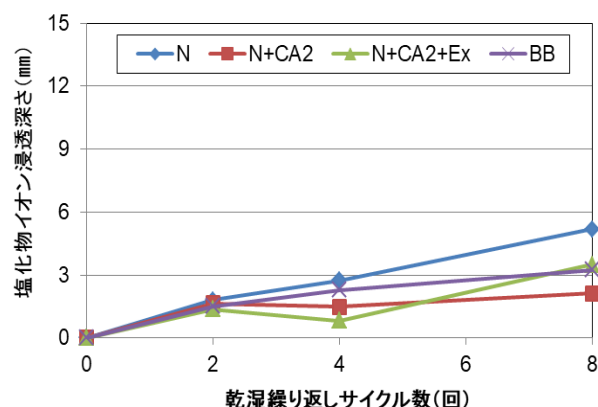


図 3-9 乾湿繰り返しによる塩化物イオン浸透深さ（前養生 28 日）

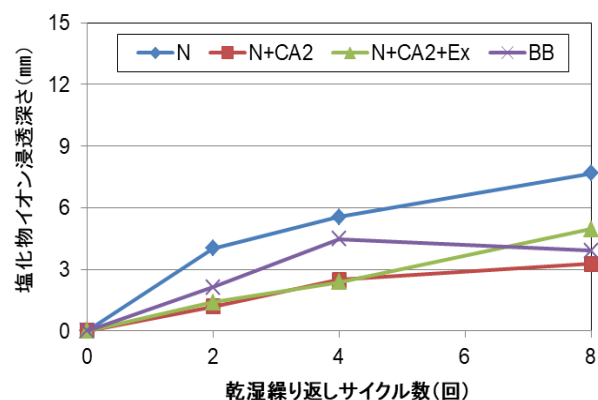


図 3-10 乾湿繰り返しによる塩化物イオン浸透深さ（前養生 7 日）

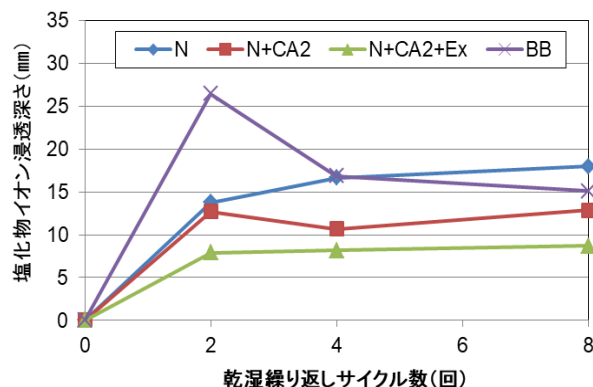


図 3-11 乾湿繰り返しによる塩化物イオン浸透深さ（前養生なし）

方で、実現場で懸念される初期養生が不足するような場合には、 $CA_2$ を混和することによる耐塩性の向上が図れると推察される。

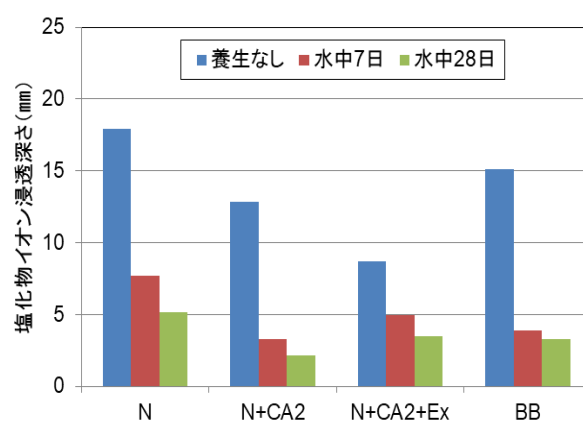


図 3-12 乾湿繰り返しによる塩化物イオン浸透深さ（養生別まとめ）

### 3.5 ひび割れ抵抗性に関する検討

塩化物イオンの拡散に影響を及ぼす要因として、耐久性照査で鋼材腐食に影響を及ぼすとされる曲げひび割れ幅に着目した。本項では、膨張材の混和により期待できるひび割れ幅の抑制効果<sup>13) 14)</sup>として以下2つについて実験的に検討を行ない、膨張材とCA<sub>2</sub>を併用した場合における効果について考察を行った。

①膨張材の添加によるひび割れ（幅）低減効果

②同一荷重にて発生したひび割れ供試体における塩化物イオンの浸透挙動

#### 3.5.1 膨張材によるひび割れ低減効果

本試験に用いた使用材料およびコンクリート配合を取り纏めて表3-7および表3-8に示す。

表3-7 使用材料

項目	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16 g/cm <sup>3</sup>
	高炉セメント B 種	密度 3.02g/cm <sup>3</sup>
細骨材	姫川水系川砂	密度 2.62 g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	姫川水系碎石	密度 2.65 g/cm <sup>3</sup>
混和材	石灰・エトリンガイト複合系膨張材 (20 型)	密度 3.10 g/cm <sup>3</sup>
	カルシウムアルミネート系混和材 (CA <sub>2</sub> )	密度 2.96 g/cm <sup>3</sup>
混和剤	AE 減水剤 (標準型)	
	AE 剤 (I種)	

表3-8 コンクリート計画配合

No.	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
			W	C	BB	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
N	55	48	170	309	—	—	—	864	947
N+CA2				289	—	20	—	864	946
N+CA2+Ex				267	—	20	22	863	946
BB				—	309	—	—	859	941
N+Ex				289	—	—	20	864	947

本試験では、各コンクリート配合における荷重－ひび割れ幅の関係性を検証することを目的とし、鉄筋を内部に設置したコンクリート供試体を用いて曲げ試験を実施した。各々のコンクリート配合における膨張率を予め確認するため、試験には、JIS A 6202 の拘束膨張試験（A 法）の供試体を用いた。また、拘束鉄筋の中央に鉄筋ゲージを貼付した。型枠および拘束棒の外観を写真 3－3 示す。

拘束供試体は、コンクリート打設後、翌日に脱型を行い、材齢 28 日まで 20℃水中養生を施し、材齢 7 日時点では長さ変化率の確認も実施した。水中養生終了後、供試体下面に  $\pi$  型ゲージを取付け、3 等分載荷による曲げ試験にて荷重とひび割れ幅との関係性を検証した。なお、検証方法としては、以下手順にて実施した。

- ①基準となる N 配合の供試体を用いて曲げ試験を実施し、 $\pi$  型ゲージの変位量から、ひび割れ幅と荷重の関係を確認する。
  - ②他配合の供試体で曲げ試験を実施する。なお、N 配合の曲げ試験にて得られたものと同じ荷重を載荷し、最大荷重におけるひび割れ幅を  $\pi$  型ゲージの変位にて確認する。
- $\pi$  型ゲージの設置状況および曲げ試験の実施状況を写真 3－4 および写真 3－5 に示す。



写真 3－3 拘束鉄筋および型枠



写真 3－4  $\pi$  型ゲージ設置状況



写真 3－5 曲げ試験状況

### (1) ひび割れ発生荷重

各配合における代表的な荷重－変位曲線を図 3-13～図 3-17 に、また、平均ひび割れ発生荷重を図 3-18 に示す。膨張材を使用した N+Ex 配合および N+CA2+Ex 配合において、ひび割れ発生荷重がやや大きくなる傾向が認められた。膨張材配合では収縮補償の目安である  $200 \times 10^{-6}$  の膨張ひずみが導入されているため、それがケミカルプレストレスとして作用し、ひび割れ発生荷重を高めたものと推察される。しかしながら、収縮補償の  $200 \times 10^{-6}$  程度の膨張では導入される圧縮応力としては小さいため、ひび割れ発生荷重の大幅な増大にはつながっておらず、1～2kN 程度の増加となっている。また、N+Ex 配合および N+CA2+Ex 配合を比較した場合、両者にひび割れ発生荷重の差異は認められないことから、CA<sub>2</sub> との併用による悪影響はなく、膨張材の効果は十分に発揮できるものと推察される。

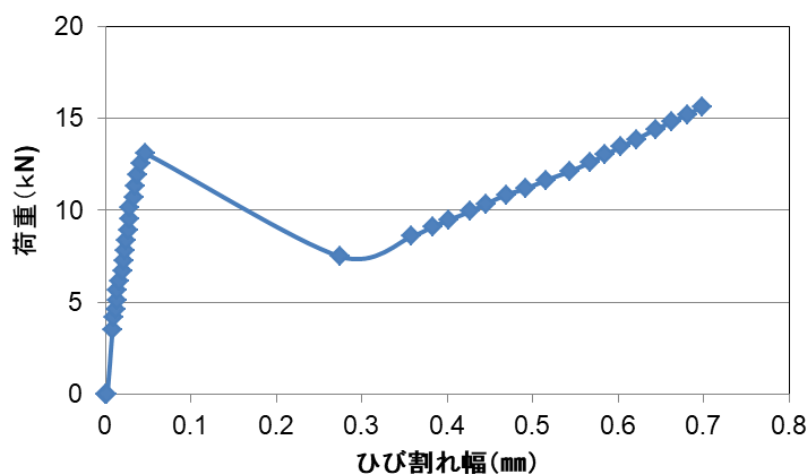


図 3-13 荷重－変位（ひび割れ幅）：N 配合

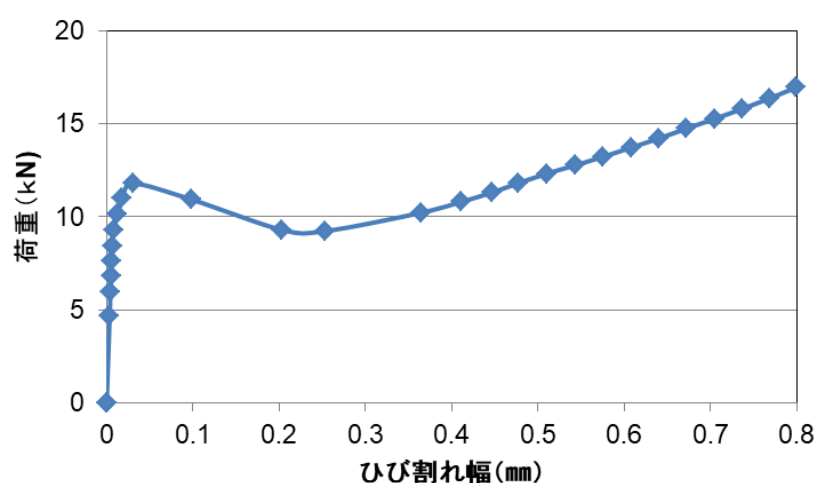


図 3-14 荷重－変位（ひび割れ幅）：N+CA2 配合



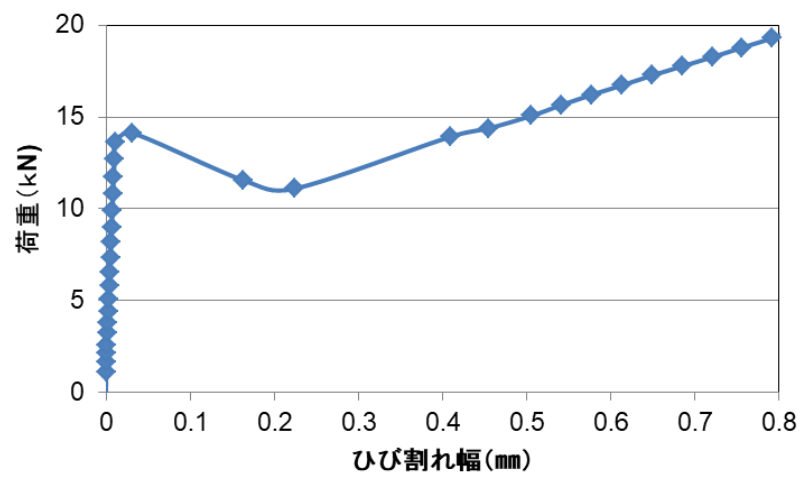


図 3-15 荷重－変位（ひび割れ幅）：N+CA2+Ex 配合

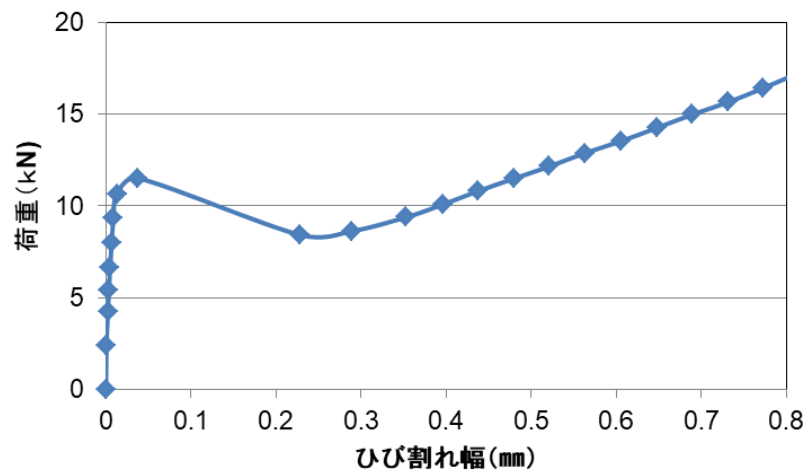


図 3-16 荷重－変位（ひび割れ幅）：BB 配合

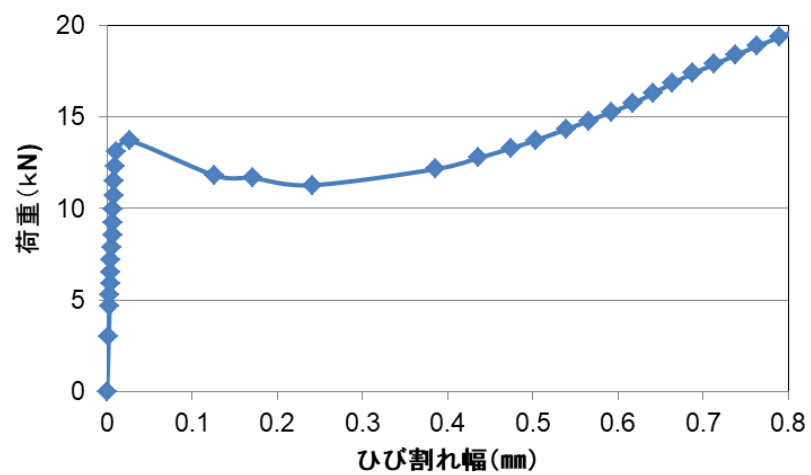


図 3-17 荷重－変位（ひび割れ幅）：N+Ex 配合

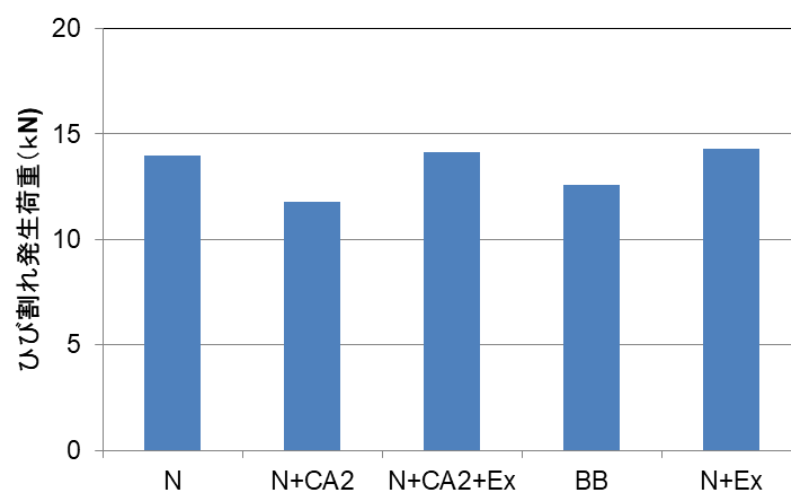


図 3-18 平均ひび割れ発生荷重

## (2) 同一ひび割れ幅における荷重

図 3-19 に、同一ひび割れ幅における荷重を取り纏める。ひび割れ幅は、構造物のかぶりが 5 cm と 7 cm の場合を想定し、コンクリート標準示方書において示されているかぶり厚さ別のひび割れ幅限界値 (0.005c) である 0.25mm と 0.35mm、さらに過大なひび割れが発生した場合を想定した 0.5mm の 3 水準にて各々荷重を取り纏めた。また、N 配合においてひび割れ幅が 0.5mm となるときの荷重を元に、同一荷重下におけるそれぞれの配合でのひび割れ幅を取り纏めて図 3-20 に示す。

本結果より、膨張材を混和した N+Ex 配合および N+CA2+Ex 配合において、基準となる N 配合よりも同一ひび割れ幅に達する荷重が 30~40% 程度増加していることが分かる。また、BB 配合と比較しても同程度の差異が認められている。また、N 配合が 0.5mm のひび割れ幅に達する荷重と同一荷重下において、膨張材配合では 0.2mm 程度までひび割れ幅が抑制されている。すなわち、膨張材を混和することにより、耐久性上で考慮すべきひび割れ幅の限界値に達するまでの荷重が大きいことから、混和材を用いない N 配合および BB 配合よりも優位であることが言える。これは、コンクリート中に導入されたケミカルプレストレインにより、変位に対する抵抗性が高まったことに起因していると考えられる。また、ひび割れ発生荷重と同様に、CA<sub>2</sub> との併用による影響はないことが確認されている。

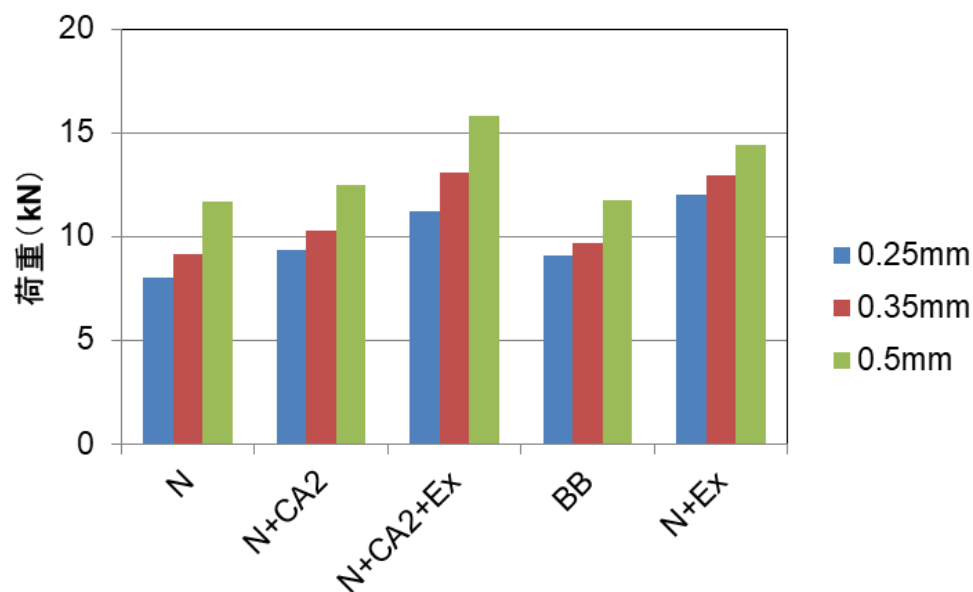


図 3-19 同一ひび割れ幅における荷重

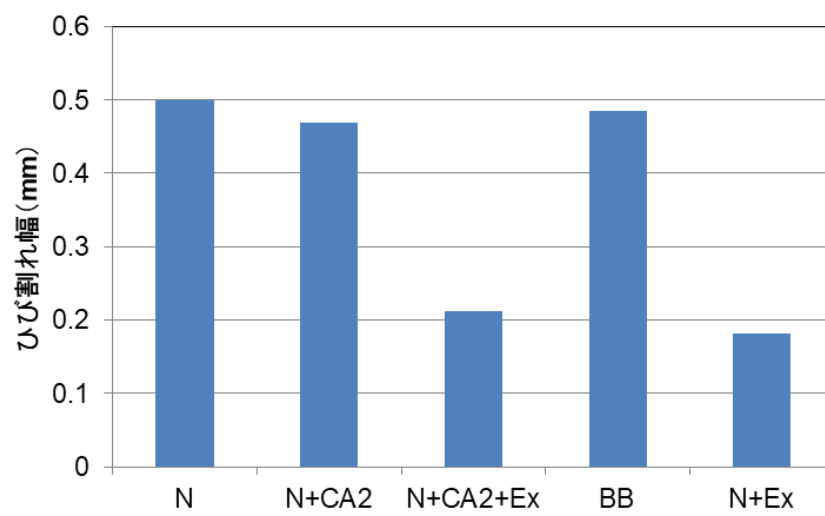


図 3-20 同一荷重下におけるひび割れ幅

### 3.6 ひび割れ抑制効果が塩化物イオンの浸透に与える影響

3.4 項及び 3.5 項において、膨張材と  $CA_2$  を用いたコンクリートは、無混和の配合と比較して同一荷重下におけるひび割れ幅を小さくする効果を有し、且つ、塩化物イオンの浸透を抑制することを確認した。すなわち、実構造物においても膨張材の使用により物理的にひび割れ幅を小さく抑えることにより塩化物イオンの浸透を制限し、更に  $CA_2$  によって塩化物イオンを固定化する機能を加えることで、鋼材腐食の発生リスクを低減できる効果が期待できる。そこで、本試験においては、前項までの試験結果を元に、ひび割れ幅抑制効果と塩化物イオンの浸透挙動について検証を行った。

#### (1) 試験方法

100×100×400mm の角柱供試体を用いて三等分載荷により曲げひび割れを導入し、ひび割れ導入後の供試体を 10%の NaCl 水溶液に浸せきすることで、ひび割れが塩化物イオンの浸透に及ぼす影響を確認した。なお、供試体にはひび割れ導入を考慮して鉄筋 (D10) を配置した。試験に使用した型枠を写真 3-6 に、打設後の供試体外観を写真 3-7 に、曲げ試験状況を写真 3-8 に示す。また、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 を想定して 0.35mm (確実にひび割れ幅を制御することは困難なため、0.3~0.4mm の範囲とした) とし、膨張材を使用した場合に 60%程度ひび割れ幅が抑制された前項の結果を受け、0.15mm (実測で 0.1~0.2mm の範囲) とした。ひび割れ幅は  $\pi$  型変位計にて確認しながら荷重を載荷し、最終的な残留変位 (ひび割れ幅) が所定の幅となるように調整した。ひび割れ導入後は、ひび割れ面のみを開放面として残り 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 1 ヶ月、3 ヶ月時点で図 3-21 に示すようにひび割れ箇所を切り出し、EPMA にて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した。



写真 3-6 使用型枠



写真 3-7 打設後の供試体外観



写真 3-8 曲げ試験状況

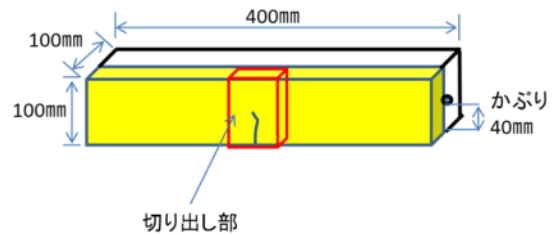


図 3-21 切り出し部分

本試験に用いた使用材料およびコンクリート配合を取り纏めて表 3-9 および表 3-10 に示す。

表 3-9 使用材料

項目	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16 g/cm <sup>3</sup>
	高炉セメント B 種	密度 3.02g/cm <sup>3</sup>
細骨材	姫川水系川砂	密度 2.62 g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	姫川水系碎石	密度 2.65 g/cm <sup>3</sup>
混和材	石灰・エトリンガイト複合系膨張材 (20 型)	密度 3.10 g/cm <sup>3</sup>
	カルシウムアルミネート系混和材 (CA <sub>2</sub> )	密度 2.96 g/cm <sup>3</sup>
混和剤	AE 減水剤 (標準型)	
	AE 剤 (I種)	

表 3-10 コンクリート計画配合

No.	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						
			W	C	BB	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
N	55	48	170	309	—	—	—	864	947
N+CA2				289	—	20	—	864	946
N+CA2+Ex				267	—	20	22	863	946
BB				—	309	—	—	859	941

## (2) ひび割れの導入

本試験におけるひび割れ発生荷重を図 3-22 に示す。前項試験と同様に膨張材を配合した N+CA2+Ex 配合のひび割れ発生荷重が最も大きく、N 配合と比較して 1.2 倍程度の結果となった。また、各配合における荷重除荷後の平均残留変位（ひび割れ幅）を表 3-11 に示す。 $\pi$  型ゲージによる読み値として、膨張材無混和配合で 0.35mm 前後、膨張材配合で 0.2mm 前後となっており、概ね狙い通りのひび割れが導入できた。

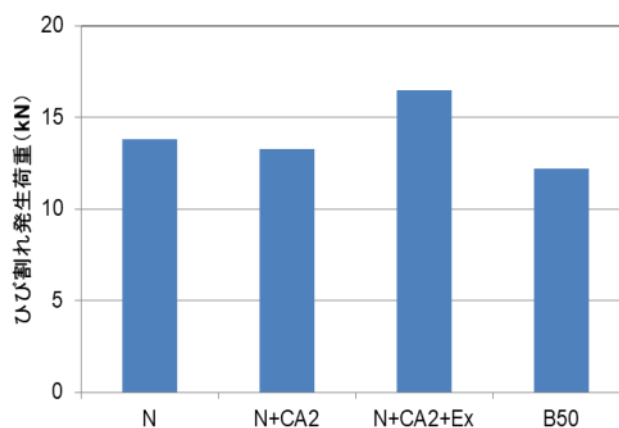


図 3-22 ひび割れ発生荷重

表 3-11 除荷後の残留変位

残留変位 (mm)			
N	N+CA2	N+CA2+Ex	BB
0.37	0.34	0.21	0.34

### 3.6.1 ひび割れと塩化物イオンの浸透

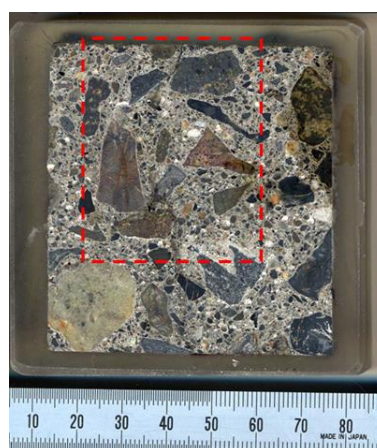
塩水浸せき後 1 ヶ月および 3 ヶ月時点でのひび割れ箇所周辺の塩化物イオン浸透状況を確認するため、EPMA を用いて Cl 元素のマッピングを行った。配合ごとに、分析に用いた供試体外観、ひび割れ状況および Cl 元素のマッピング結果をとりまとめて図 3-23～図 3-26 に、材齢ごとに各配合の Cl 元素マッピングをまとめたものを図 3-27 に示す。

N 配合においては、浸透暴露面の表層およびひび割れ箇所周辺の塩化物イオン濃度が高くなっており、供試体内部までひび割れを通じて塩化物イオンが浸透している様子が伺える。また、ひび割れ箇所から周辺部に向かって拡散している状況が確認できるとともに、材齢の経過に伴い、その浸透範囲および濃度が増加していることが確認された。また、BB 配合においては、塩化物イオンの浸透挙動としては N 配合と同様に供試体表層部とひび割れ箇所周辺の塩化物イオン濃度が高く、ひび割れ箇所からの周辺への浸透も認められるものの、全体的にその濃度は N 配合よりも低い結果となっている。浸せき材齢 1 ヶ月と 3 ヶ月とを比較した場合においても、浸透表面の濃度は高まっている傾向にあるものの、ひび割れ周辺から内部へ浸透している塩化物イオン濃度の分布にはほとんど差異が認められておらず、ひび割れからの再拡散が抑制されていることが確認された。

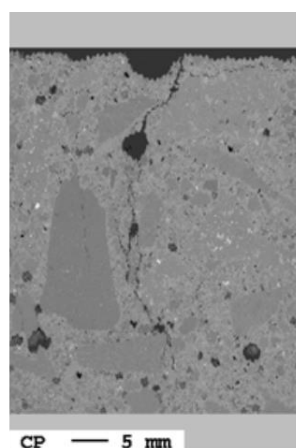
一方、CA<sub>2</sub> を単独混和した N+CA<sub>2</sub> 配合においては、浸せき材齢 1 ヶ月時点においては、浸透面表層の塩化物イオン濃度が著しく高いものの、ひび割れ箇所およびその周辺における塩化物イオン濃度が低い結果となっている。これは、混和した CA<sub>2</sub> が硬化体内部で均一に分散した状態で CH 等と反応してハイドロカルマイトや AFm を生成していることにより、ひび割れを経由して塩化物イオンが浸透する過程で固定化機能が発揮されたためと推察された。しかしながら、浸せき材齢 3 ヶ月時点においては、ひび割れ箇所から内部へ向かい、塩化物イオンが再浸透している様子が確認できる。ただし、N 配合と比較した場合においては、ひび割れからの塩化物イオン濃度分布が低い傾向にあり、浸透抑制効果は発揮されているものと推察された。

膨張材と CA<sub>2</sub> を併用した N+CA<sub>2</sub>+Ex 配合においては、浸せき材齢によらず、N+CA<sub>2</sub> 配合と同様に浸透面表層の塩化物イオン濃度が高くなっており、表層部での固定化機能が発揮されていると推察される。また、ひび割れ箇所から周辺部への浸透状況としては、浸せき期間 1 ヶ月から 3 ヶ月にかけてほとんど変化しておらず、ひび割れから硬化体内部に向けた塩化物イオンの濃度分布は、概ね BB 配合と同様な傾向を示している。本試験においては、膨張材の効果としてひび割れ幅を小さく導入しているため、ひび割れからの塩化物イオン浸透量自体は最も少ないと考えられるが、ひび割れ箇所からの塩化物イオンの再拡散については BB 配合と同程度に抑制できる効果を有しているものと考えられる。これは、N 配合の濃度分布と比較すると低減効果が明らかであり、また、CA<sub>2</sub> を単独添加した N+CA<sub>2</sub> 配合と比較しても拡散が抑制されている傾向であることが分かる。従って、膨張材と CA<sub>2</sub> とを併用した場合においては、材料的な固定化能力に加え、イオンの移動自体も抑制するような相乗効果が得られているものと推察される。

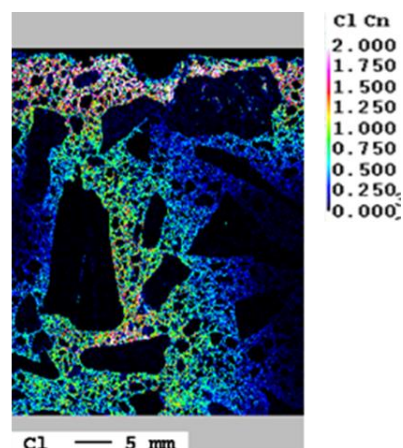




(EPMA 供試体)

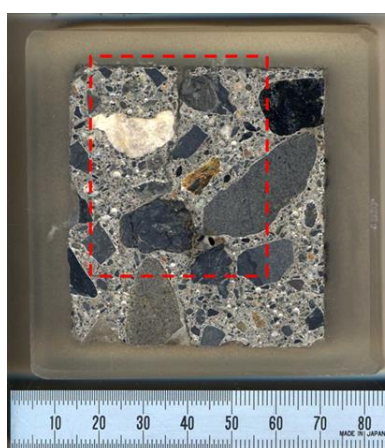


(ひび割れ状況)

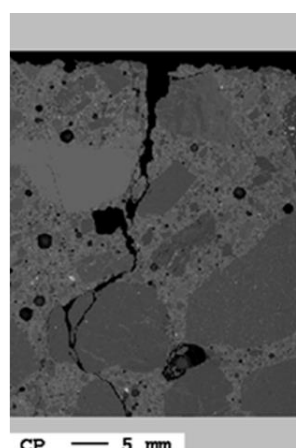


(Cl マッピング)

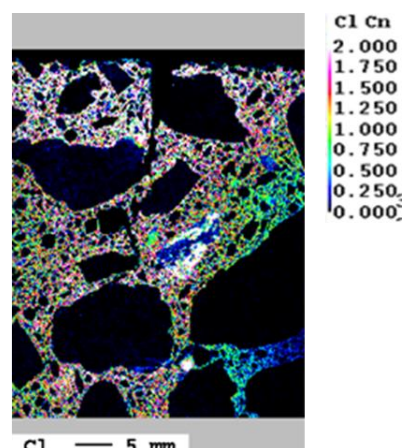
【浸せき材齢：1 ヶ月】



(EPMA 供試体)



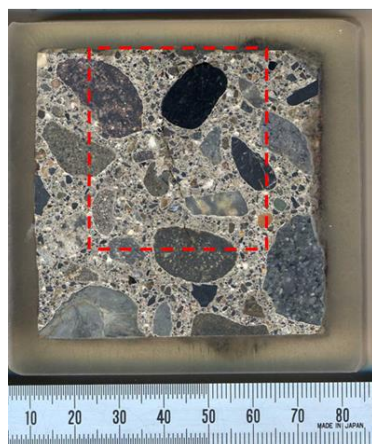
(ひび割れ状況)



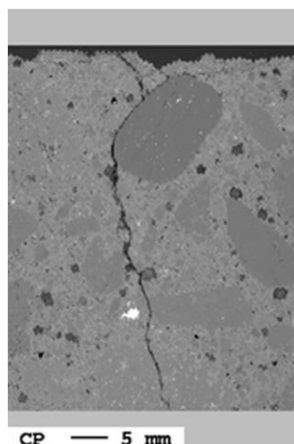
(Cl マッピング)

【浸せき材齢：3 ヶ月】

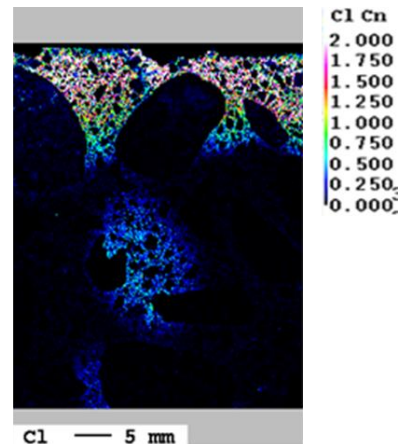
図 3-23 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透状況 (N 配合)



(EPMA 供試体)

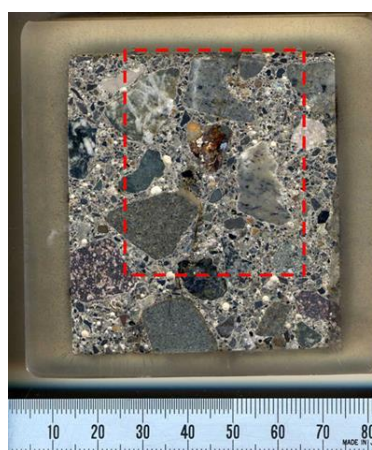


(ひび割れ状況)

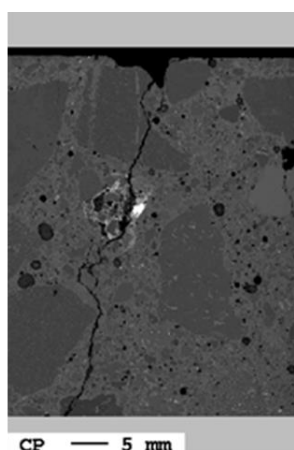


(Cl マッピング)

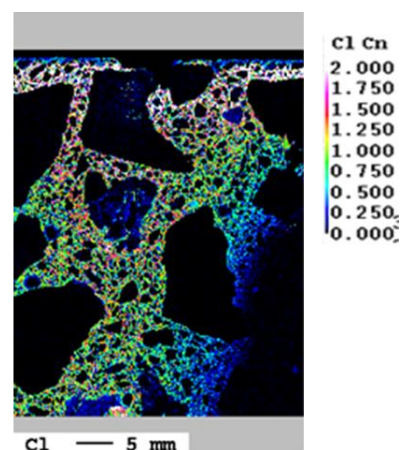
【浸せき材齢：1ヶ月】



(EPMA 供試体)



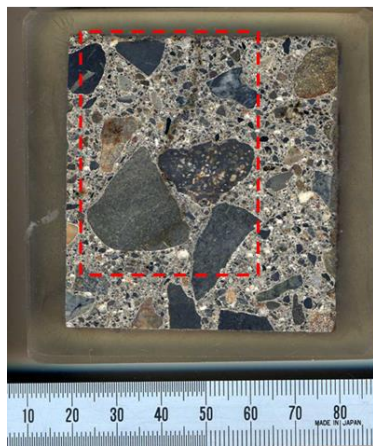
(ひび割れ状況)



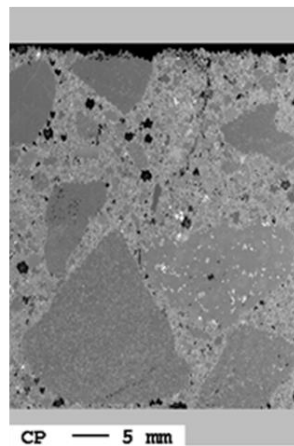
(Cl マッピング)

【浸せき材齢：3ヶ月】

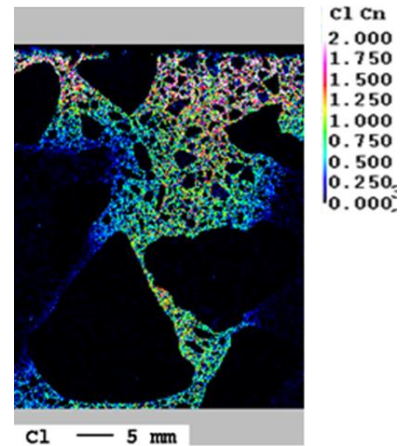
図 3-24 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透状況 (N+CA2 配合)



(EPMA 供試体)

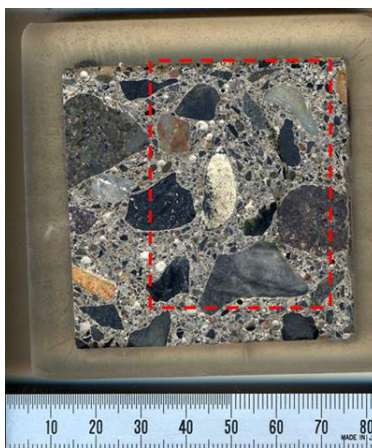


(ひび割れ状況)

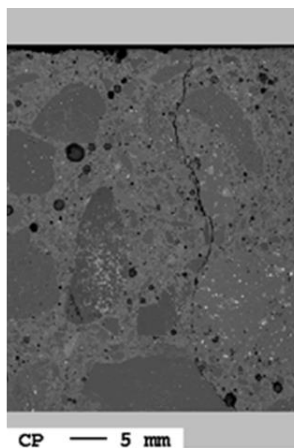


(Cl マッピング)

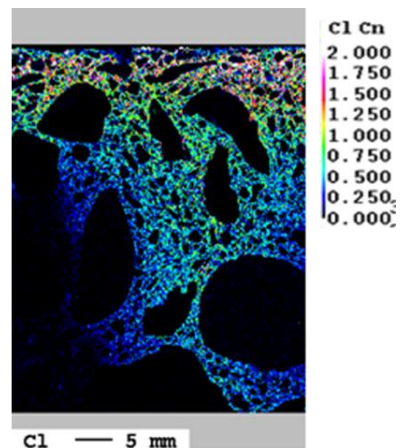
【浸せき材齢：1ヶ月】



(EPMA 供試体)



(ひび割れ状況)

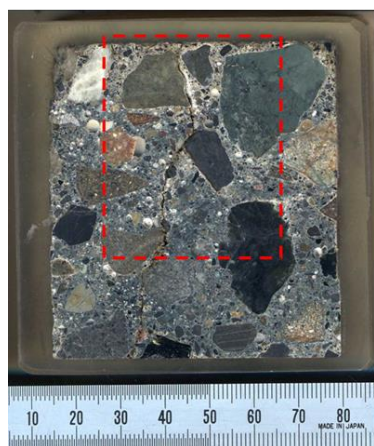


(Cl マッピング)

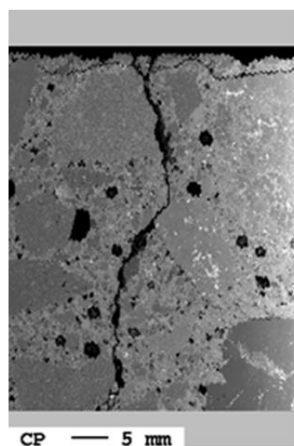
【浸せき材齢：3ヶ月】

図 3-25 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透状況 (N+CA2+Ex 配合)

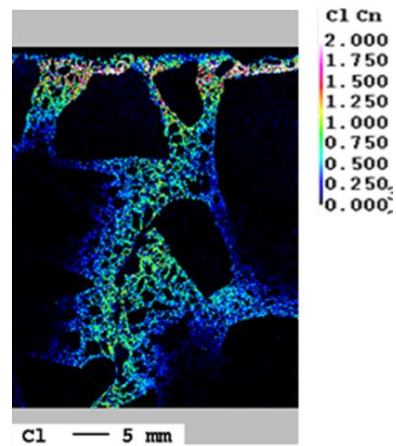




(EPMA 供試体)

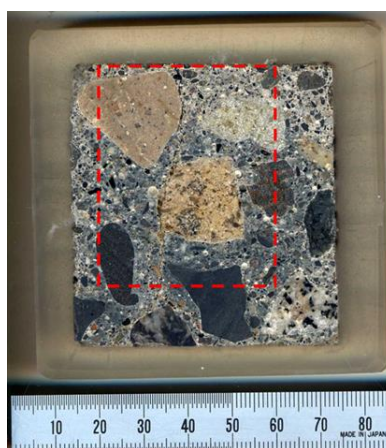


(ひび割れ状況)

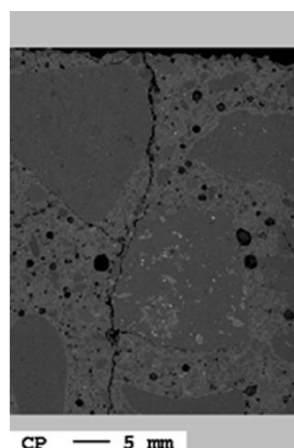


(Cl マッピング)

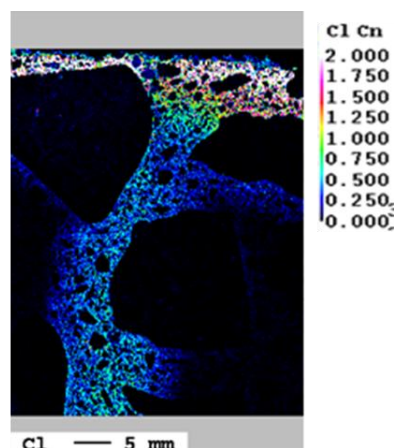
【浸せき材齢：1ヶ月】



(EPMA 供試体)



(ひび割れ状況)



(Cl マッピング)

【浸せき材齢：3ヶ月】

図 3-26 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透状況 (BB 配合)

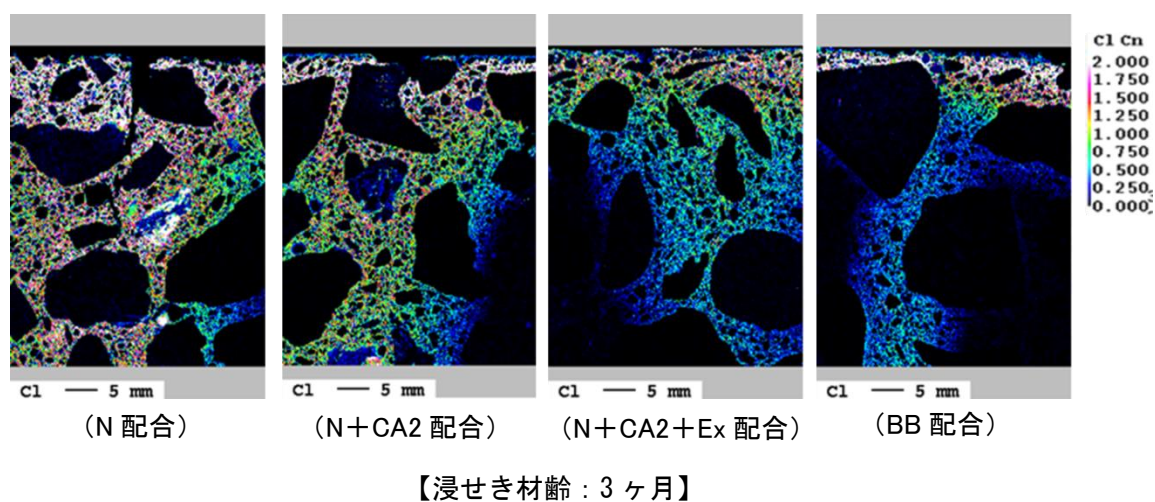
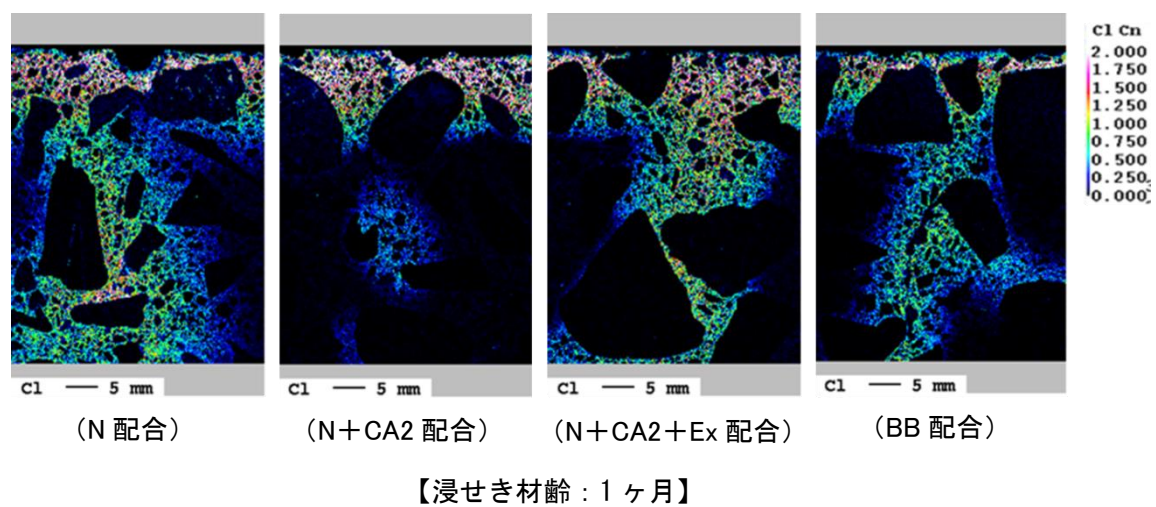


図 3-27 ひび割れ周辺の塩化物イオン浸透状況（材齢ごとのまとめ）

### 3.6.2 ひび割れ周辺での塩化物イオンの固定化

CA<sub>2</sub>を用いた配合におけるひび割れ箇所周辺での水和物固定化有無を確認するため、ひび割れ周辺箇所に着目した反射電子像の観察と、元素分析を行った。なお、反射電子像の観察には、走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジー社製 SEM：SU6600）および微小部元素分析計（オックスフォード Inc. 社製 EDS：INCA Energy X-act）を用いた。

図 3-28 に、N 配合、N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合のひび割れ箇所周辺に着目した SEM 画像を示す。これより、N 配合とは異なり、CA<sub>2</sub> 配合においては板状の結晶が多く生成していることが確認されており、CA<sub>2</sub> の反応により、水和物が変化した様子が伺える。また、表 3-12 に、各種カルシウムアルミネート水和物の化学式から算出した Al を 1 とした場合の理論上の各元素のモル比割合を、表 3-13 に N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合の元素分析で得られた代表的な実測値（測定点は図中の●）を示す。本結果より、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 と、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ことが確認された。これより、CA<sub>2</sub> を配合することで、HC および AFm がコンクリート中に分散して存在し、ひび割れが発生した後も、ひび割れから侵入する塩化物イオンを固定化する機能を有しているものと推察される。

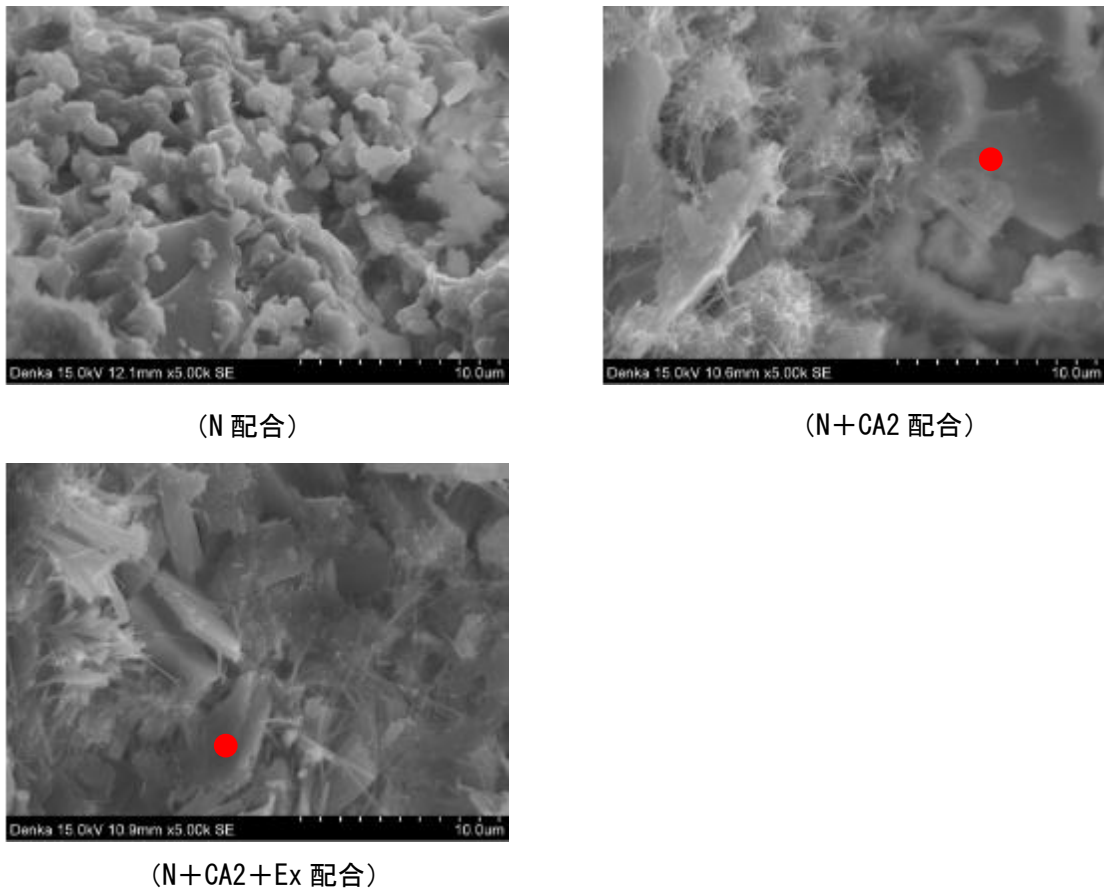


図 3-27 ひび割れ周辺の SEM 画像

表 3-12 水和物のモル比割合（理論値）

	Ca	Al	O	Cl	S
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{C}_4\text{AH}_{13} : \text{HC}$ )	2	1	10	-	-
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (F's salt)	2	1	8	1	-
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Kuzel salt)	2	1	9	0.5	0.25

表 3-13  $\text{CA}_2$  配合のモル比（EDS 測定結果）

配合	モル比		
	Ca/Al	O/Al	Cl/Al
N+CA2	2.7	7.1	0.5
N+CA2+Ex	2.5	6.0	0.6

### 3.7 まとめ

本章では、膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用したコンクリートについて、基礎物性および中性化や塩害に対する抵抗性について検討を行うとともに、膨張材の混和によるひび割れ抑制効果と、 $\text{CA}_2$  による塩化物イオンの固定化能力が塩化物イオンの浸透に与える影響について実験的に検討を行った。本試験により得られた知見を以下にまとめる。

- (1)  $\text{CA}_2$  と膨張材とを併用することにより、同一添加量であっても膨張材を単独添加した場合と比較して膨張ひずみが小さくなった。これは膨張材の反応によって生成する  $\text{CH}$  の一部が  $\text{CA}_2$  の反応で消費されたためと推察された。
- (2) コンクリートの強度特性において、 $\text{CA}_2$  を添加した配合の圧縮強度が無添加の配合と比較して 1 割程度高くなる傾向が認められた。また、 $\text{CA}_2$  と膨張材の併用による圧縮強度への影響なく、同等であった。
- (3) 塩水浸せき後の供試体を用いた促進中性化試験において、 $\text{CA}_2$  および膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用したコンクリートは普通コンクリートと同程度の中性化速度係数であることが確認され、既往の研究による報告と一致した。また、高炉セメント B 種配合と比較した場合、中性化に対する抵抗性は優位であることが確認された。
- (4) 塩水浸せき試験において、 $\text{CA}_2$  および  $\text{CA}_2$  と膨張材とを併用した配合では、塩化物イオンの浸透深さが普通セメントと比較して小さく、塩化物イオンの浸透抑制効果が確認された。また、浸漬期間 48 週までは、高炉セメント B 種を用いた場合とほぼ同程度の塩化物イオン浸透深さを示した。
- (5) 塩水の乾湿繰り返し作用した場合、試験開始前の養生期間が塩化物イオンの浸透深さに与える影響が大きく、養生期間が短いほど浸透深さが大きくなった。また、 $\text{CA}_2$  および膨張材を添加した配合においては、養生条件によらず材齢初期から塩化物イオンの浸透が抑制される傾向が認められた。
- (6) 塩水浸せき試験および乾湿繰り返し試験のいずれにおいても、膨張ひずみが土木学会基準を満たす適正範囲内であれば、 $\text{CA}_2$  と膨張材の併用が耐塩性に及ぼす影響はほとんどないことが確認された。
- (7) 塩水浸せき試験後の塩分プロファイルより、 $\text{CA}_2$  単独および膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した場合において、浸透面表層と内部との塩化物イオン量の差が大きく、内部への浸透が抑制される傾向が確認された。また、Fick の拡散方程式の解により算出した拡散係数としては、普通コンクリートに対し、 $\text{CA}_2$  単独添加の場合に 42%、膨張材と  $\text{CA}_2$  の併用により 54% の低減効果が得られ、併用系における浸透抑制効果がより高いことが明らかとなった。
- (7) 曲げひび割れ試験の結果より、膨張材の混和により曲げひび割れの発生荷重がやや増加する傾向が認められた。また、 $\text{CA}_2$  との併用においても変化が認められないことから、ひび割れ抵抗性は膨張ひずみの量に依存し、 $\text{CA}_2$  の併用による悪影響はない。



- (8) 膨張材を混和した配合において、無混和の普通コンクリートと比較して同一ひび割れ幅に達する荷重が 30～40%程度増加した。これは、コンクリート中に導入されたケミカルプレストレインにより、変位に対する抵抗性が高まったことに起因していると考えられる。また、ひび割れ発生荷重と同様に、 $CA_2$  との併用による影響はほとんどなかった。
- (9) ひび割れを導入した供試体を塩水浸せきした結果、 $CA_2$  単独添加および膨張材と  $CA_2$  の併用配合のいずれにおいても、普通コンクリートと比較してひび割れからの再浸透・再拡散が抑制されている傾向が認められた。特に、膨張材と  $CA_2$  を併用した場合においてその傾向が顕著となっており、膨張材と  $CA_2$  を併用することで、単独添加の場合よりもイオンの移動を抑制する機能が付与されていることが示唆された。
- (10)  $CA_2$  を用いた配合におけるひび割れ周辺部の SEM-EDS 結果より、ひび割れ部周辺にフリーデル氏塩や Kuzel 塩の存在を確認した。これは、硬化体内部で  $CA_2$  由来のハイドロカルマイトや AFm が存在することで、固定化機能が発揮されたためと考えられ、ひび割れ発生後に侵入する塩化物イオンに対しても固定化機能が発揮されていることが証明された。

【参考文献】

- 1) 保利彰宏、高橋光男、辻幸和、原田真剛：低添加型膨張材を用いたコンクリートの基礎物性、コンクリート工学年次論文集、Vol.24、No.1、pp261-266 (2002)
- 2) 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 (1999)
- 3) 盛岡実、中村圭介、樋口隆行：セメント混和材及びそれを用いたセメント組成物、特許第 4382614 号 (2009)
- 4) 盛岡実、田原和人、山本賢司、荒木昭俊： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  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)
- 5) 田原和人、山本賢司、芦田公伸、盛岡実ほか： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力、セメント・コンクリート論文集、No. 64、pp. 428-434 (2010)
- 6) 土木学会：2017 年度制定 コンクリート標準示方書[施工編] (2017)
- 7) 伊藤孝文、伊藤慎也、盛岡実、伊代田岳史： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの塩分浸透抑制評価、第 69 回セメント技術大会講演要旨、pp.236-237 (2015)
- 8) 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)
- 9) 伊藤慎也、盛岡実、伊藤孝文、伊代田岳史： $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  骨材を用いたコンクリートの耐塩性評価、セメント・コンクリート論文集、No. 70、pp. 169-176 (2016)
- 10) 伊藤孝文、伊代田岳史、伊藤慎也、盛岡実： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの塩分浸透抑制効果の検証、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、Vol. 15、pp269-274 (2015)
- 11) 福留祐一： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合したコンクリートの塩分浸透特性に関する基礎的研究、鹿児島大学、博士論文 (2014)
- 12) 保利 彰宏、芦田 公伸、福手 勤、高久豊広：低添加型の膨張材を用いたコンクリートの耐塩性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.27、No.1、pp.679-684 (2005)
- 13) 崔亨吉、辻埜真人、野口貴文、北垣亮馬：膨張コンクリートの実構造物への適用およびひび割れ抑制効果、セメントコンクリート論文集、Vol.67、pp.282-289 (2013)
- 14) 栖原健太郎、辻幸和、芦田公伸：膨張コンクリートを用いた鉄筋コンクリートはりのひび割れ幅の低減効果、セメントコンクリート論文集、Vol.63、pp.316-323 (2009)

## 第4章 材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響

### 4.1 概要

前章において、使用するセメントや混和材の材料特性により、硬化体中における塩化物イオンの浸透挙動が異なることが確認された。一般に、鉄筋コンクリート構造物の塩害に対する耐久性照査を行う場合、浸せき法などの結果から Fick の拡散方程式の解によって見掛けの拡散係数を算出して照査に用いることが行われるが、実際には各々異なる塩分プロファイルを有するため、“見掛けの拡散係数”による一律評価のみでなく、それぞれの材料特性に紐づく塩化物イオンの浸透挙動を把握する必要があるものと考えられる。

そこで、本章では、前章の塩水浸せき試験の結果を元に、(1) 塩化物イオンの浸透における影響因子と、(2) 反応メカニズム、を踏まえ、材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響について検討と考察を行った。

### 4.2 塩化物イオンの浸透における影響因子

コンクリート中への塩化物イオンの浸透における影響因子は、①空隙構造（細孔径、連続空隙量など）と、②塩化物イオンの固定化・吸着、のいずれかもしくは両方が複合的に関与するものと考えられる。つまり、細孔径が小さく、連続空隙量が少ないほど塩化物イオンの浸透は抑制され、固定化や吸着能力が高いほど、取り込める塩化物イオンが多くなるため、見掛け上の塩化物イオン総量（全塩化物量）は増加すると考えられる。また、コンクリート中に存在する塩化物イオンは自由塩化物と固定塩化物に分類されるが、この自由塩化物を“細孔溶液中に存在する自由に移動可能な塩化物イオン”であると考えた場合、言い換えれば“空隙構造に依存して存在する塩化物イオン量”と捉えることができる。すなわち、完全に塩化物イオンの浸透量が飽和状態にあるコンクリートにおいては、そのコンクリートに含まれる自由塩化物量が“空隙量に依存する塩化物イオン量”を、固定塩化物量が“固定化や吸着により捕捉された塩化物イオン量”を示すこととなる。

上記を前提として、本試験における各コンクリート配合での塩化物イオン浸透特性を整理するため、前章に示した図 3-6 および図 3-7 の塩水浸せき試験の結果を元に、浸透面からの各深さ（層）における塩化物量を、自由塩化物量と固定塩化物量とに分離した。結果を図 4-1 に示す。また、表 4-1 には、本浸せき試験における浸透面表層（0～10mm の第 1 層目）を“完全に塩化物イオンの浸透が飽和した状態”であると仮定し、その全塩化物量を自由塩化物量と固定塩化物量に分割したときの割合が、そのコンクリート中での塩化物イオンが存在できる割合の最大値であると考え、各コンクリート配合についてそれぞれの割合を整理した。

図 4-1 および表 4-1 を元に、各コンクリート配合における特徴を以下に示す。

#### ①N 配合

取り込める塩化物イオン量が最も少なく、コンクリート中に存在する塩化物イオンの約 7 割が空隙に存在する自由塩化物となっている。また、Fick の拡散方程式にて算出した表面塩化物イオン量と、表層第 1 層の実測全塩分量とは概ね一致している。浸透面からの深さ方向での自由／固定塩化物の割合は、浸透面表層と内部とで大きな変化がないことから、浸透した塩化物イオンは一定の割合で移動・固定化していると考えられる。

#### ②N+CA2 配合

取り込める塩化物イオン量が N 配合よりも多く、且つ固定化割合が高い。また、第 1 層の固定塩化物割合が 43% に対し、第 2 層以降が 50% 程度と高くなっており、表層部のみでなく内部においても高い固定化率を示す。これは、N 配合の場合と同様に一定割合でイオンが内部へ移動しているものの、浸透過程で固定化・吸着が優先的に進行されており、それと並行して空隙部へも浸透しているものと推察される。

#### ③N+CA2+Ex 配合

取り込める塩化物イオン量および固定化率は CA<sub>2</sub> を単独で混和した N+CA<sub>2</sub> と概ね同程度の場合よりも減少するが、固定化割合は高い。第 2 層、第 3 層までは N+CA<sub>2</sub> に類似した塩化物イオンの浸透挙動を示すものの、それ以降は塩化物量が大幅に減少し、内部への浸透が大幅に抑制されている。従って、N+CA<sub>2</sub> 配合と類似した挙動を示しながらも、イオンの移動経路が異なっているものと推察される。

#### ④BB 配合

取り込める塩化物イオン量は N+CA<sub>2</sub> 配合や N+CA<sub>2</sub>+Ex 配合とほぼ同程度だが、自由塩化物の割合が高い。また、第 1 層と第 2 層との塩化物イオンの浸透深さに大きな差異が認められ、更に第 3 層以降は塩化物量の浸透がほぼ認められず、内部への浸透が大幅に抑制されている。従って、空隙を経由した浸透が主であるものの、各層が飽和してから次層への浸透が進行するような段階的な挙動になっているものと推察される。

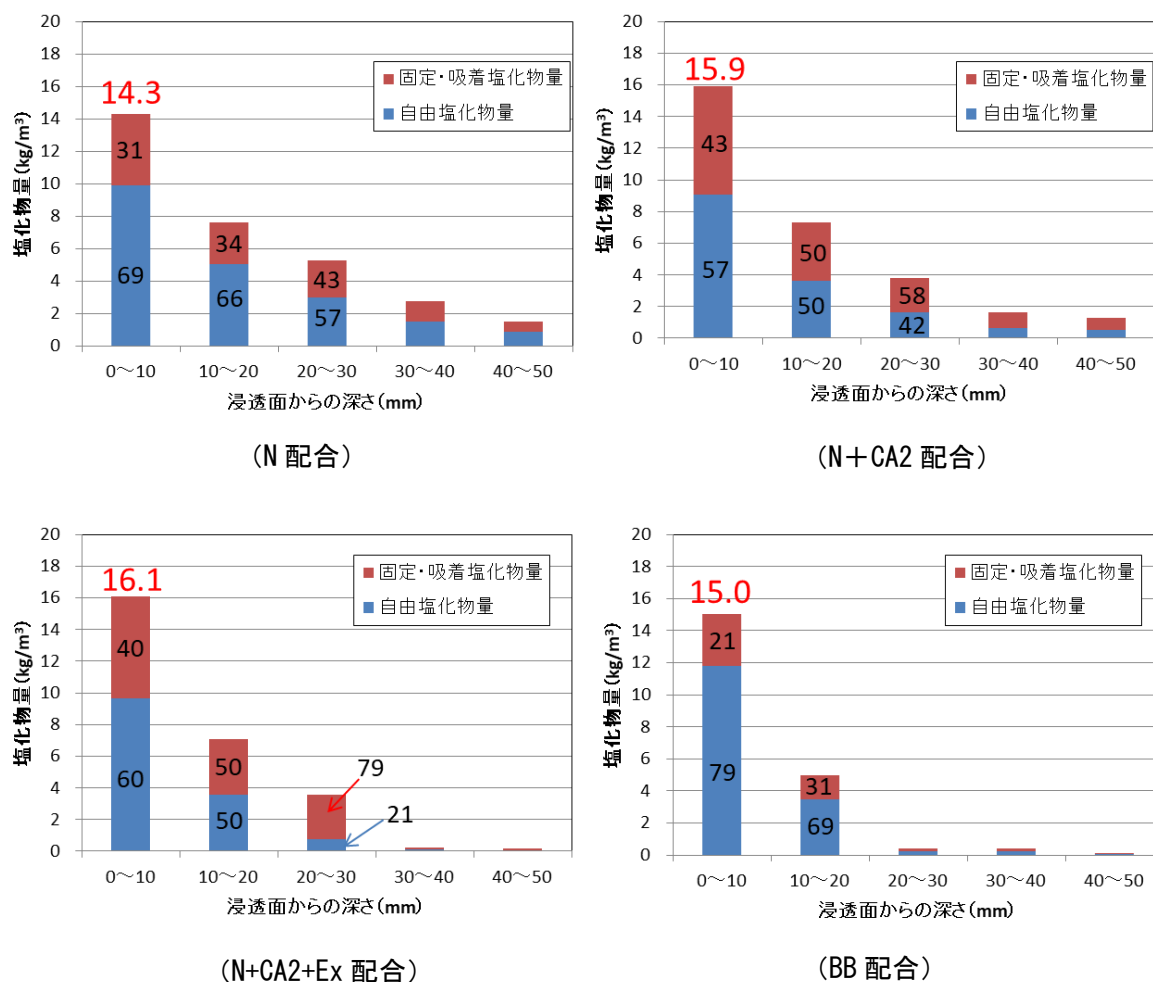


図 4-1 各配合における塩化物量の割合

表 4-1 各種コンクリートにおける塩化物イオン量の最大存在割合

	塩化物量の 限界値 (kg/m³)	※Fick の拡散方程式の解に よる表面塩化物イオン量 (kg/m³)	塩化物量の存在割合 (%)	
			自由塩化物	固定塩化物
N	14.3	16.4	69%	31%
N+CA2	15.9	19.8	57%	43%
N+CA2+Ex	16.1	20.9	60%	40%
BB	15.0	22.1	79%	21%

図 4-1 に示した結果を元に、鋼材腐食に影響を及ぼす自由塩化物イオンに着目し、浸透面表層からの深さ別で整理したものを図 4-2 に示す。

表層第 1 層においては、BB 配合の自由塩化物イオン量が最も高く、N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合は N 配合と同程度であった。また、第 2 層では N+CA2 配合と N+CA2+Ex 配合が BB 配合と同程度、第 3 層以降は N+CA2+Ex 配合と BB 配合が同程度の自由塩化物イオン量となっており、鋼材腐食の観点からは、N+CA2+Ex 配合と BB 配合とが同程度の性能であると言える。また、本結果より、CA<sub>2</sub> と膨張材を併用した方が CA<sub>2</sub> 単独添加の場合よりも自由塩化物イオンの浸透抑制効果が高まっていることから、膨張材と CA<sub>2</sub> の併用による相乗効果得られていると考えられ、膨張材と組み合わせた場合には、自由塩化物イオンの通り道となる空隙が CA<sub>2</sub> 単独添加の場合と異なっていることが示唆された。

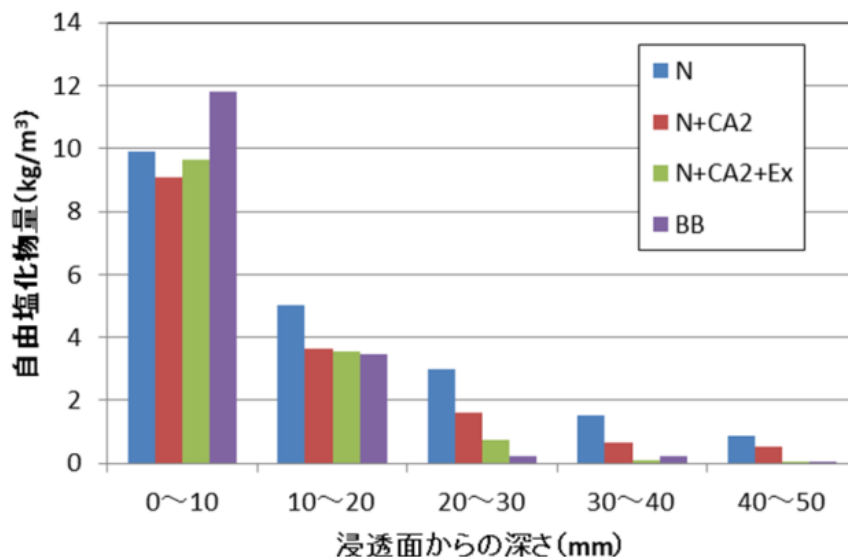


図 4-2 各配合における自由塩化物量の分布

#### 4.3 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動

前項までの結果より、 $CA_2$  を単独で混和した  $N+CA_2$  配合と、 $CA_2$  と膨張材を併用した  $N+CA_2+Ex$  配合とで、表面塩化物イオン量は概ね同等であるものの、硬化体内部において塩化物イオンの浸透挙動が異なる傾向が認められた。また、鋼材腐食に影響を及ぼす自由塩化物イオンに着目した場合においても、その挙動が異なっており、 $CA_2$  と膨張材を併用することにより、より高い塩化物イオンの浸透抑制効果を発揮することが確認された。その他、 $N$  配合や  $BB$  配合と比較した場合においても、それぞれが異なる塩化物イオンの浸透挙動を示しており、特に混和材を含むコンクリートの場合においては、Fick の拡散方程式に基づく特性値が必ずしも実際の塩化物イオンの浸透挙動を再現できない可能性が示唆された。そこで、本項では、それぞれの材料特性について詳細検討を行うことを目的とし、材料特性と塩化物イオンの浸透挙動を整理することを試みた。

##### 4.3.1 検討方法

材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響を把握するため、まずは影響因子である①塩化物イオンの固定化・吸着性能と、②空隙構造の 2 点に再度着目し、各配合における相違点をペースト試験により検証した。試験に供したペーストの配合を表 4-2 に示す。

表 4-2 試験配合（ペースト）

	W/B (%)	配合
N	55	OPC : 100%
N+ $CA_2$		OPC : 93.5% + $CA_2$ : 6.5%
N+ $CA_2+Ex$		OPC : 86.4% + $CA_2$ : 6.5% + Ex : 7.1%
BB		BB : 100%

#### 4.3.2 塩化物イオンの固定化・吸着性能に関する検証

##### (1) 生成水和物

各配合における塩化物イオンの固定化性能を把握するため、XRD および熱分析による水和生成物の検証を行った。XRD の測定結果を図 4-3 に、熱分析の測定結果を図 4-4 に示す。また、熱分析の結果に基づき、400～500℃付近の質量減少割合から定量した CH 量をまとめて図 4-5 に示す。

図 4-3 より、普通セメントに  $CA_2$  単独および  $CA_2$  と膨張材を併用して混和した場合において、セメント水和物の水酸化カルシウム (CH) のピーク強度が無混和の場合と比較して減少し、一方で  $10^\circ \sim 11.5^\circ$  付近にピークが発現していることが確認された。また、図 4-4 および図 4-5 から、膨張材有無に関わらず、 $CA_2$  を混和した配合の CH 量が 2～3% 減少していることが分かる。これは、 $CA_2$  の水和反応によって CH が消費され、ハイドロカルマイト (HC) およびモノカーボネート・ヘミカーボネートの AFm(C) が生成したことを意味する。 $CA_2$  の反応由来で HC と AFm(C) が混在している原因は、セメントの少量混合成分に由来するものと考えられる。また、膨張材と併用した場合においても、 $CA_2$  単独混和の場合と同様にハイドロカルマイト (HC) およびモノカーボネート・ヘミカーボネートの AFm(C) の生成が確認されている。一方で、膨張材の水和生成物であるエトリンガイトについては、そのピークが確認されない。これは、 $CA_2$  と併用することで硬化体中の  $Al_2O_3$  モル比が高くなったことにより、 $SO_3/Al_2O_3$  モル比が小さくなり、エトリンガイトの生成条件に満たず、安定な AFm 層の生成が優先的に進んだためと推察される。

N+ $CA_2$  配合と N+ $CA_2$ +Ex 配合とを比較した場合、いずれにおいても生成される水和物が同じで、その XRD ピーク強度が概ね同等であり、且つ CH の減少率も同程度であることから、固定化に寄与する HC および AFm 量に差異はないものと推察される。

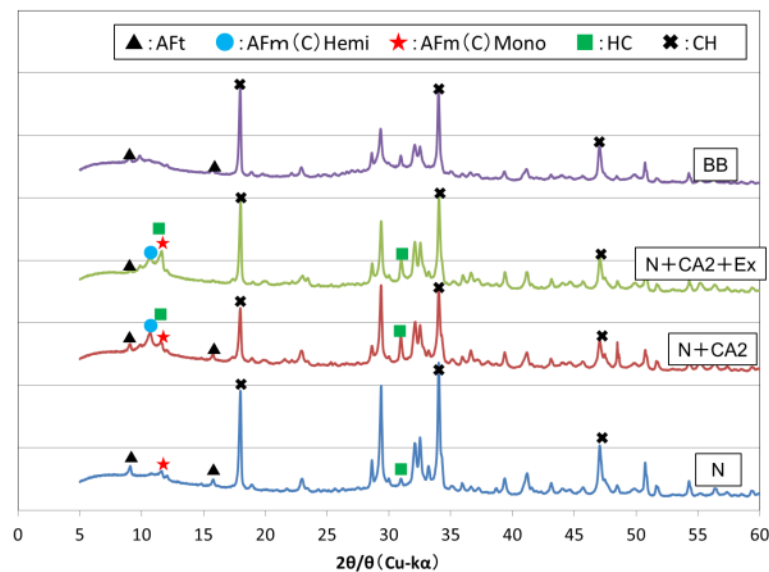


図 4-3 ペースト試験による生成水和物 (XRD)



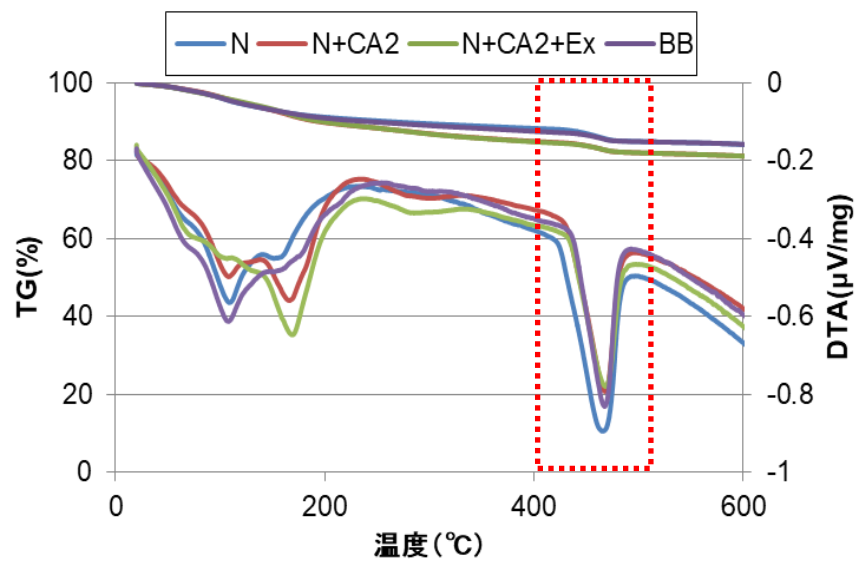


图 4—4 熱分析 (TG-DTA)

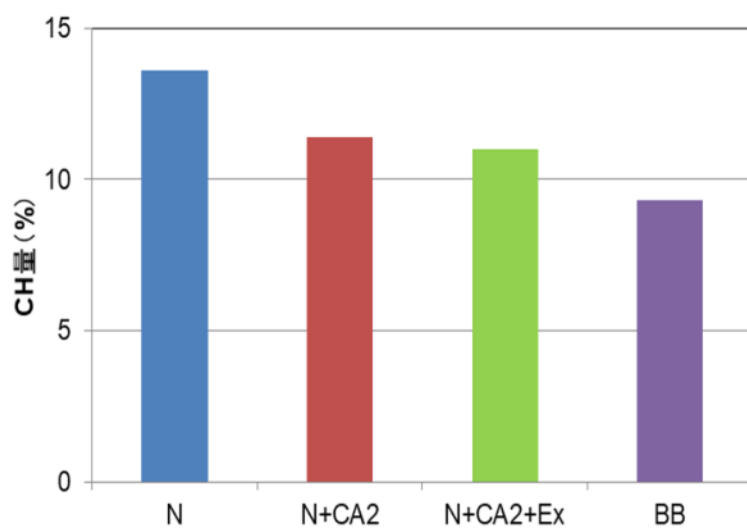


图 4—5 CH 量

## (2) 塩水浸せきに伴う水和物の変化

図 4-3 に示した各配合のペースト試験体を 10% の NaCl 水溶液に 2 ヶ月間浸せきし、塩水浸せきに伴う水和物の変化を確認した。図 4-6 に、塩水浸せき後の XRD 測定結果を示す。

図 4-6 より、配合種類によらず、塩水浸せき前に  $10^{\circ}\sim 11.5^{\circ}$  付近で確認されていた HC や AFm 等のピークは、塩水浸せき後に全て消失し、フリーデル氏塩に変化していることが分かる。従って、HC や AFm は、塩化物イオンが作用した際にフリーデル氏塩として固定化する機能を有していることが明らかとなり、AFm もモノカーボネートやヘミカーボネートなどの AFm(C) だった場合においても、同様に固定化能力を有しているものと考えられる。

また、塩水浸せき後のフリーデル氏塩量を定量するため、同一配合のペースト試験体を用いて熱分析を実施した。フリーデル氏塩の定量方法は、純合成したフリーデル氏塩を用いた熱分析結果から得られた  $247^{\circ}\text{C}\sim 387^{\circ}\text{C}$  の質量減少を 100% とし、各配合のペーストにおける同一温度領域での質量減少の割合との対比により求めた。なお、フリーデル氏塩の純合成品は、試薬の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムから合成した  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaCl}_2$  をモル比で 1:1 となるように混合し、水粉体比が 1:2 となるように練混ぜを行い 7 日間水和させることで作製し、XRD および SEM によりフリーデル氏塩であることを確認した。熱分析の結果を図 4-7 に、配合別のフリーデル氏塩生成量を図 4-8 に示す。

結果より、N 配合を基準とした場合、N+CA2 配合で 1.5 倍、N+CA2+Ex 配合で 1.45 倍、BB 配合で 1.2 倍のフリーデル氏塩量が確認され、CA<sub>2</sub> を配合した系では著しく高い塩化物イオンの固定化能力を示した。また、膨張材有無による塩化物イオンの固定化能力への影響はないことが確認された。

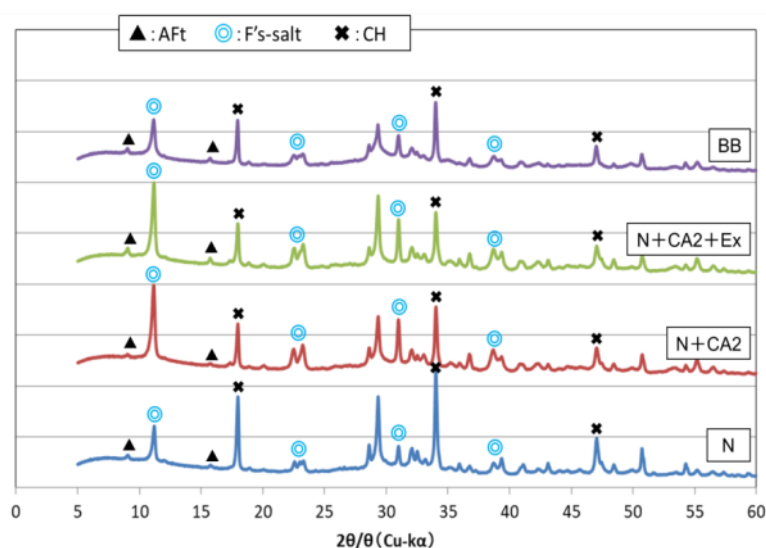


図 4-6 塩水浸せき後の水和物 (XRD)

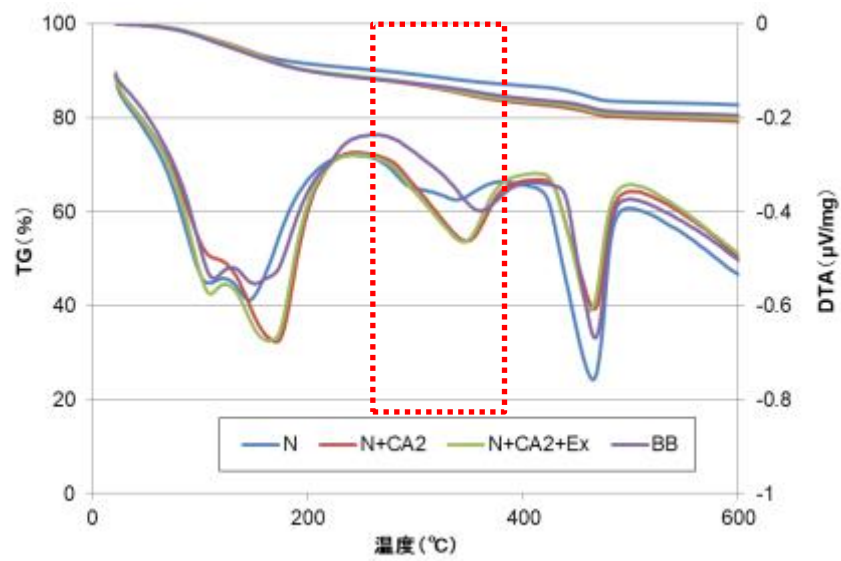


図 4-7 塩水浸せき後の熱分析 (TG-DTA)

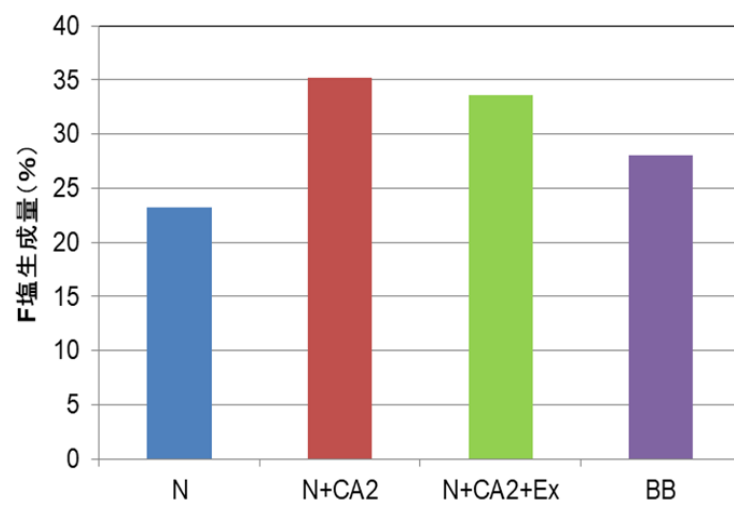


図 4-8 フリーデル氏塩量

#### 4.3.3 空隙構造に関する検証

硬化体中を塩化物イオンが浸透する過程を考えた場合、イオンの移動経路である“空隙構造”の影響を把握する必要がある。この“空隙構造”をより詳細に検討するため、本研究においては、①総空隙量、②連続空隙量、③空隙ネットワークに切り分けることとした。ここで、“総空隙量”は、硬化体中で塩化物イオン（自由塩化物イオン）が存在できる総量を、“連続空隙量”は、硬化体中を自由塩化物イオンが移動できる“通ridor”の総量を、“空隙ネットワーク”は、硬化体中を自由塩化物イオンが移動できる“通ridorの複雑さ”を表すものと定義した。すなわち、仮に総空隙量が同程度であっても、連続空隙量が少なければ塩化物イオンの浸透は抑制されることとなり、また、総空隙量と連続空隙量が同じであっても、空隙自体の構造（ネットワーク）が複雑であれば、イオンの浸透速度は遅くなると考えられる。これらを踏まえ、材料特性による影響を把握するために個別で検証を実施した。

##### (1) 総空隙量

図4-9に、水銀圧入ポロシメータを用いて測定した各ペースト配合における塩水浸せき前後の総空隙量を示す。

総空隙量としては、いずれの配合においても塩水浸せき前と比較して、塩水浸せき後に減少する傾向を示した。また、塩水浸せき前はN+CA2+Ex配合が最も小さく、塩水浸せき後にはN+CA2配合が最も小さくなっていることが確認された。これより、CA<sub>2</sub>を用いることでやや空隙が減少する傾向にあるものと考えられるが、その挙動に一貫性は認められない。また、総空隙量の絶対値としては、いずれの配合においても浸せき前は0.3～0.4ml/ml程度、浸せき後は0.2～0.3ml/mlの範囲であることから、本試験の範囲においては、総空隙量としては材料特性による影響がほとんどなかったものと推察される。

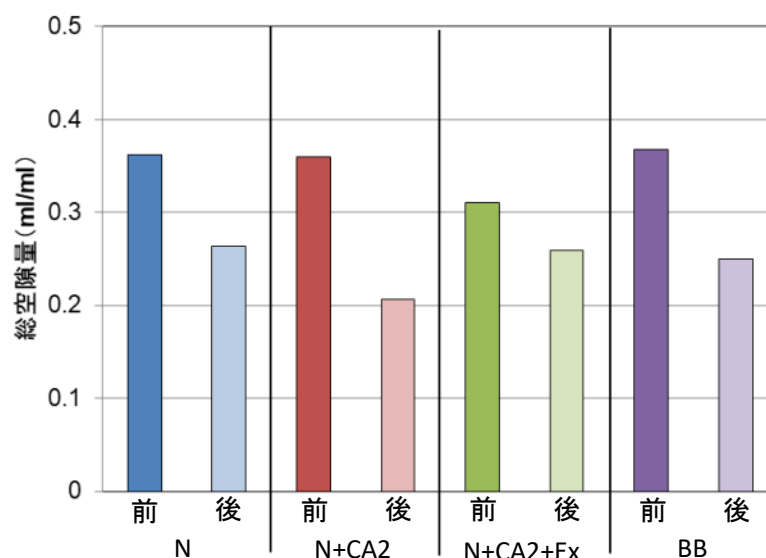


図4-9 総空隙量

## (2) 連続空隙量

図 4-10 に、総空隙量に対する連続空隙量の割合を示した。なお、連続空隙量は、水銀圧入法にて細孔径分布を測定する際に、最大圧力 410MPa まで水銀を 2 回繰り返し圧入し、再加圧時の水銀圧入量（インクボトル空隙分を除いた空隙量）を連続空隙量として算出した<sup>2) 3)</sup>。

図 4-10 より、N 配合を基準とした場合、 $CA_2$  を混和した配合と BB 配合では、塩水浸せき前は概ね同程度あるのに対し、塩水浸せき後には連続空隙量がやや減少する傾向が認められた。これは、フリーデル氏塩の生成などの水和物の変化に伴う緻密化効果が、連続空隙量に影響を及ぼしたものと推察される。しかしながら、絶対量としてはいずれの配合も 0.09~0.15ml/ml 程度の範囲であり、塩化物イオンの浸透が大幅に変わるような大差では無いものと考えられる。

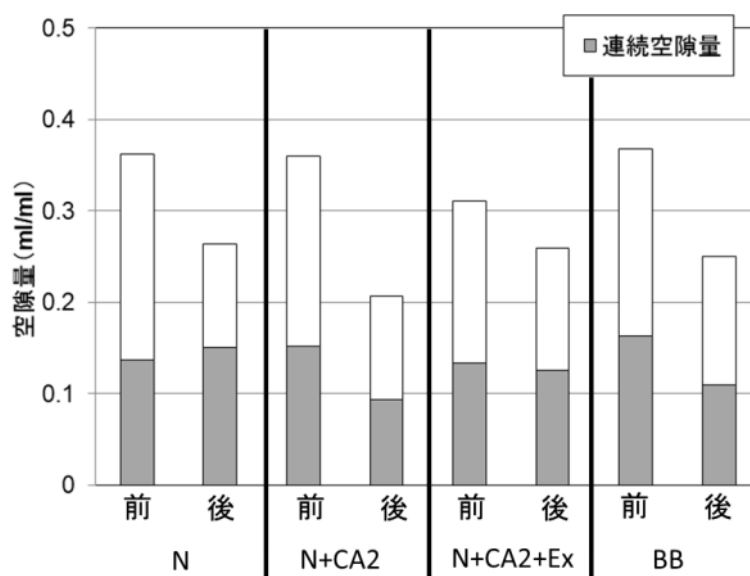


図 4-10 連続空隙量

### (3) 空隙ネットワーク

塩化物イオンは、硬化体中の連続空隙を経由して表層部から内部へと浸透することとなる。その連続空隙の総量については前述の水銀圧入法により把握できるものの、空隙の連結状態が直線的なのか複雑に入り乱れているのか等のネットワーク状況によってイオンの移動速度は変化するものと考えられるが、直接的に定量化する手法は無いのが実情である。そこで、本検討においては、空隙ネットワークを評価する手法として、a)定常電気泳動試験と、b)透気試験の2つに着目した。

#### a) 定常電気泳動試験

定常電気泳動は、土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案) (JSCE-G-571)」に規定される試験方法であり、図 4-11 に示す試験装置を用いてコンクリート硬化体に 15V の印加電圧をかけて塩化物イオンを促進浸透させ、陽極側へのイオン溶出量から実効拡散係数を求め、同規準に示される換算係数を用いて見掛けの拡散係数へ変換するために活用される試験であり、本項では、同試験方法が示す塩化物イオンの浸透挙動に着目した。

まずは、定常電気泳動試験の結果として、図 4-12 に通電時間と陽極側塩化物イオン濃度の関係を示す。結果より、陽極側への塩化物イオンの溶出量は、N 配合、N+CA2 配合、N+CA2+Ex 配合、BB 配合の順に大きく、前項の塩水浸せき試験と同様な傾向となった。一方で、それぞれの挙動を比較した場合、N+CA2 配合や N+CA2+Ex 配合よりも BB 配合が極端に塩化物イオンの溶出量が少ないことがわかる。従って、定常電気泳動試験においては、CA<sub>2</sub>を用いた配合と BB 配合とで明らかに塩化物イオンの浸透挙動が異なることが確認された。

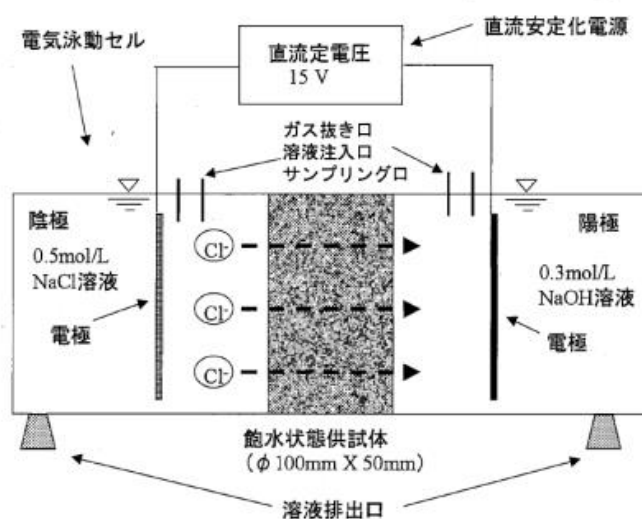


図 4-11 試験装置の概要

ここで、定常電気泳動試験により得られる結果を元に、硬化体内部の空隙構造について考察する。定常電気泳動試験は、15V の印加電圧による電位勾配で陽極側へ塩化物イオンを強制的に移動させ、通過後の塩化物イオンの溶出量を測定するものである。すなわち、陽極側に溶出したイオンは硬化体中の連続空隙を経由して通過したものであり、その溶出速度や量は、連続空隙の複雑さも加味したものであると言える。また、 $CA_2$  を用いた配合においては、浸せき法と電気泳動法とで明らかに塩化物イオンの浸透・移動挙動が異なっていたことから、イオンが硬化体を完全に通過させる定常電気泳動法においては、 $CA_2$  による塩化物イオンの固定化機能は全く反映されないものと考えられる。従って、定常電気泳動試験により得られる陽極側の塩化物イオンの溶出速度は、硬化体内部の空隙ネットワークを表現したものであると言い換えることができる。ここで、図 4-12 に示した通電時間と陽極側の塩化物イオン濃度の関係から、イオンの溶出量が定常状態になった以降の累積イオン量を最小二乗法により近似したものを図 4-13 に示す。また、近似により得られた直線の傾きを取り纏めて表 4-3 に示す。更に、その近似直線の傾きが“空隙ネットワーク”を表す指標であると仮定し、N 配合に対する比率で整理した値を表 4-4 に併記した。

表 4-3 より、陽極側への塩化物イオンの溶出速度としては  $N > N+CA_2 > N+CA_2+Ex \gg BB$  の順となっている。また、N 配合を基準とした空隙ネットワーク比率としては、BB 配合が -52% と最も低い値を示しており、最もイオンが移動しづらい空隙構造であることを表している。また、 $N+CA_2$  配合と  $N+CA_2+Ex$  配合とを比較した場合、 $N+CA_2+Ex$  配合の方が空隙ネットワーク比率は 8% 程度低くなっており、空隙構造としては膨張材と  $CA_2$  を併用することで  $CA_2$  単独添加の場合よりも複雑化する傾向にあると推察される。従って、塩化物イオンの浸透・移動抑制の観点からも、膨張材と  $CA_2$  とを併用することで相乗効果が得られるものと言える。

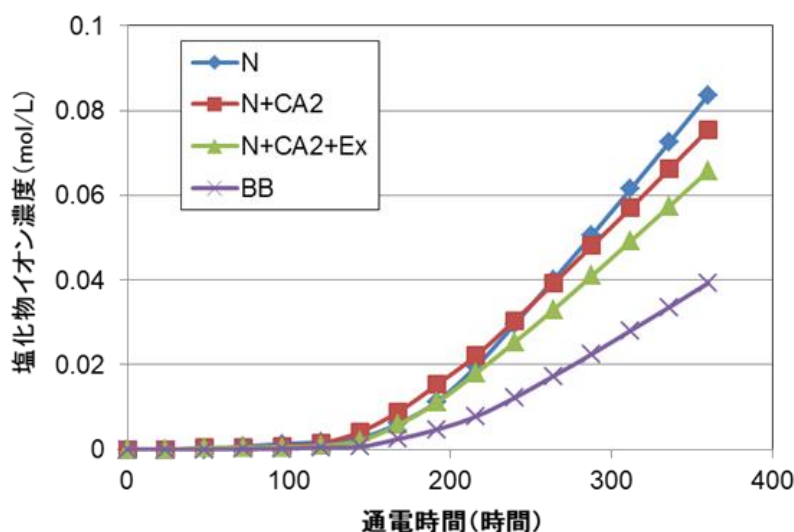


図 4-12 通電時間と陽極側の塩化物イオン濃度

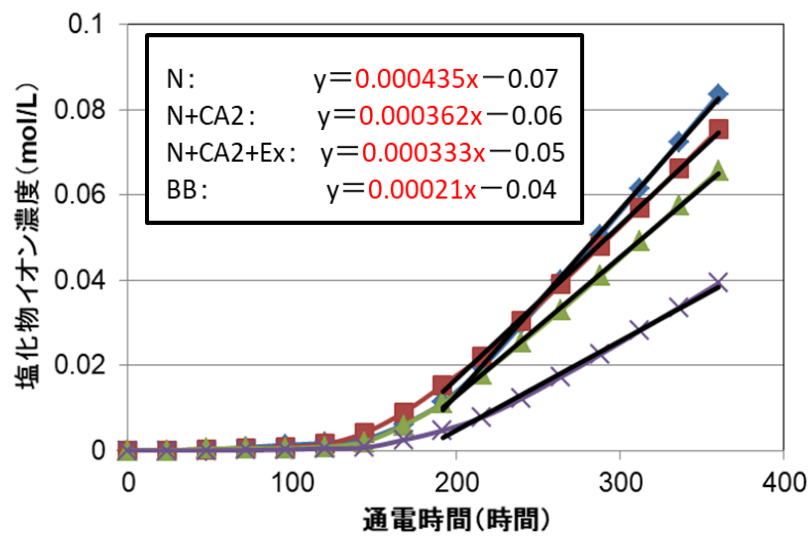


図 4-13 定常状態における塩化物イオン濃度の近似

表 4-3 定常電気泳動試験結果のまとめ

	定常後の塩化物イオン 濃度増加の傾き	N 配合を基準としたとき の空隙ネットワーク比率 (%)
N	0.000435	—
N+CA2	0.000362	-17%
N+CA2+Ex	0.000333	-25%
BB	0.000210	-52%



## b) 透気試験

電気泳動法や浸せき法においては、コンクリート硬化体中のイオンが細孔溶液を介して連続空隙を移動することとなる。従って、イオンの移動過程における吸着や固定化の影響は排除することはできない。一方で、吸着や固定化に寄与しない気体が硬化体中を通過する時間や通過量については、硬化体内部の空隙サイズ、連続性を含めた“空隙ネットワーク”を表すものと考え、各種コンクリートを透気試験に供し、透気係数を実験的に求めた。

透気試験方法は既往の研究<sup>4) 5)</sup>を参考に、 $\phi 100 \times 50 \text{mm}$ の供試体を用いて実施した。なお、コンクリートの空隙中に含まれる水分を取り除くため、コンクリートの質量が恒量（乾燥前後の質量差が前回計測した乾燥物の質量の0.1%以下）となるまで40℃乾燥炉にて乾燥させたものを試験に供した。前処理が終了した後、各供試体に対して0.1MPaの载荷圧力で空気を一定時間透過させ、その通過量を水上置換法によりメスシリンダーにて計測した。そして、式(4.3.1)によって透気係数を算出した。

$$K = \frac{2LP_1}{(P_1^2 - P_2^2)} \cdot \frac{Q}{A} \quad (4.3.1)$$

K：透気係数( $\text{cm}^4/\text{N} \cdot \text{s}$ )

L：供試体厚さ(cm)

$P_1$ ：载荷圧力( $\text{N}/\text{cm}^2$ )

※大気圧(0.1MPa)+試験機による载荷圧力(0.1MPa)=0.2MPaで計算

$P_2$ ：流出側圧力( $\text{N}/\text{cm}^2$ )

※大気圧(0.1MPa)

Q：透気量( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

A：透気面積( $\text{cm}^2$ )

透気試験の結果として、透気係数を図4-14および結果のまとめを表4-4示す。

透気係数の値としては、他の試験結果と同様にN配合が最も大きく、N+CA2配合およびN+CA2+Ex配合においては大幅に透気係数が低減していることが分かる。N配合を基準とした場合、N+CA2配合で46%、N+CA2+Ex配合で71%の低減率となっていることから、空隙ネットワークとしては、複雑化しており、イオンの移動を抑制する作用があると考えられる。要因としては、ハイドロカルマイト等の水和物を生成することで体積膨張による緻密化効果が発揮されるため、硬化体内部の空隙構造に変化を及ぼしているものと推察される。また、N+CA2配合とN+CA2+Ex配合とを比較した場合、膨張材と $\text{CA}_2$ を併用したN+CA2+Ex配合において、より透気係数が小さい値を示している。これは、膨張材の効果（膨張ひずみ）が作用することで、過大な空隙を減少させるなど、空隙ネットワークが更に複雑化しているためと推察される。前項の定常電気泳動試験においても同様に膨張材と

CA<sub>2</sub>の併用により空隙ネットワーク複雑化していることが確認されていることから、膨張材とCA<sub>2</sub>の併用は、硬化体内部のイオン移動を抑制する相乗効果があるものと言える。なお、BB配合の透気係数については、本試験においてはN配合よりも大幅に低減されたものの、N+CA<sub>2</sub>配合やN+CA<sub>2</sub>+Ex配合よりは大きい結果となっており、先の定常電気泳動試験などと傾向が異なる結果となった。この原因としては、透気試験は完全に乾燥したコンクリート中を気体が通過するのに対し、定常電気泳動試験では飽水状態のコンクリート中を液体が通過するため、表面張力等による影響が考えられるが、詳細については今後透水試験等を実施した上で、総合的に考察を行う必要がある。

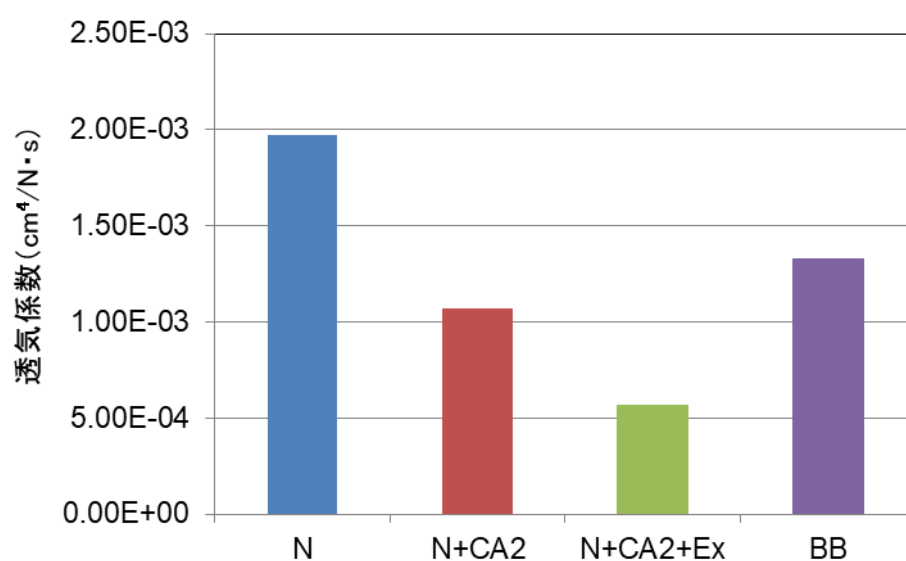


図 4-14 透気係数

表 4-4 透気試験結果のまとめ

	透気係数 (cm <sup>4</sup> /N・s)	透気係数低減率 (%)
N	1.97E-03	—
N+CA <sub>2</sub>	1.07E-03	-46
N+CA <sub>2</sub> +Ex	0.57E-03	-71
BB	1.33E-03	-33

#### 4.3.4 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動に関するまとめ

本項では、セメント種や混和材による材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に与える影響を把握するため、影響因子である塩化物イオンの固定化性能と空隙構造の両面から各種検討を実施した。結果をまとめて表 4-5 に示す。

CA<sub>2</sub>を用いた配合においては、生成水和物の検討結果から、フリーデル氏塩の生成量より塩化物イオンの固定化能力が高いことが明らかとなり、膨張材と併用した場合でも同様な効果を発揮することが確認されている。しかしながら、空隙量の絶対値としては大きな差ではないことから、総空隙量と連続空隙量の総量のみで塩化物イオンの浸透挙動への影響度を評価することは難しい。一方、定常電気泳動試験における陽極側へのイオン溶出速度から模擬した空隙ネットワークにおいては、CA<sub>2</sub> 単独添加、膨張材と CA<sub>2</sub> の併用、高炉セメント B 種のいずれを用いた場合においても普通コンクリートに対して優位な減少が認められている。これらの減少率は、塩水浸せき法における塩化物イオンの浸透挙動とも合致していることから、塩化物イオンの浸透に及ぼす硬化体空隙構造の影響を反映しているものと推察される。また、CA<sub>2</sub> 単独添加と膨張材と CA<sub>2</sub> を併用した場合を比較すると、固定化能力や総空隙量による差はなく、定常電気泳動試験や透気係数による空隙ネットワークのみ変化していることから、膨張ひずみの導入により、空隙径や構造が変化し、イオンの移動経路としては複雑化したものと推察され、塩害抵抗性としては向上する傾向にあると言える。

なお、本検討を通じて、塩化物イオンの浸透挙動・特性を適正に評価するために、コンクリート中の空隙構造を把握することの重要性が示唆された。本検討においては、電気泳動試験や透気試験を活用した空隙ネットワークに着目し、相対的な評価を実施した。今後は、より詳細且つ定量的に空隙構造を評価する手法の確立が必要であると考ええる。

表 4-5 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動に関するまとめ

配合	固定化能力 (F 塩生成量)	総空隙量 上段：浸せき前 下段：浸せき後	連続空隙量 上段：浸せき前 下段：浸せき後	空隙 ネットワーク (①／②) ※	塩化物イオン浸透抑制 効果
N	100%	0.36ml/ml 0.26ml/ml	0.14ml/ml 0.15ml/ml	100%	—
N+CA2	150% ◎	0.31～0.37ml/ml	0.13～0.16ml/ml	—17%／—46%	○
N+CA2+Ex	145% ◎	0.20～0.26ml/ml	0.09～0.15ml/ml	—25%／—71%	◎
BB	120% ○	○	○	—52%／—33%	◎

※①：定常電気泳動試験より算出、②：透気試験より算出

#### 4.4 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動イメージ

4.2 および 4.3 で示した検証結果を元に、各コンクリートにおける材料特性と塩化物イオンの浸透挙動イメージを以下の通り整理する。

##### ①CA<sub>2</sub>を単独で混和した場合（N+CA<sub>2</sub> 配合）

CA<sub>2</sub>を単独で混和したコンクリートにおける塩化物イオンの浸透挙動イメージを図4-15に示す。

ペースト試験による反応メカニズムの通り、CA<sub>2</sub>を配合することでハイドロカルマイト（HC）やAFmを生成し、塩化物イオンが作用した際にフリーデル氏塩として固定化する。仮にコンクリートに混和したCA<sub>2</sub>が100%反応した場合、式（2.1.13）および式（2.1.14）に基づいた理論計算において、CA<sub>2</sub>1000gに対して固定化できる塩化物イオン量は534gとなるとの報告がある<sup>6)</sup>。実際には、未反応のCA<sub>2</sub>が一部残存することや、固定化能力を有する生成水和物がHCとAFmの複合であることを考慮すれば固定化量は理論値よりも小さくなると考えられるが、いずれにしてもコンクリート中に均一に分散しているとした場合、N配合と比較して表層部から内部に至るまで塩化物イオンをより多く固定化するため、全塩化物イオン量は大きくなるものと考えられる。従って、N配合と比較して表層部分の塩化物イオン量が多くなったと言える。一方で、CA<sub>2</sub>由来の塩化物イオン固定化量は、セメント水和物のCH供給量が十分であると仮定した場合、混和するCA<sub>2</sub>の絶対量に依存することとなるため、固定化できる量が飽和状態になれば、その後に供給される塩化物イオンは内部へ浸透することとなる。しかしながら、浸透面から内部に行くにつれて固定塩化物の割合が増加していることから、空隙に依存して単純に塩化物イオンが拡散するのではなく、浸透過程で固定化が優先的に行われながら並行して空隙を経由した浸透が進むものと推察される。つまり、各層で固定化⇒飽和⇒イオン移動⇒固定化、を繰り返しながら浸透していくため、N配合と比較してその浸透速度は抑制される（拡散係数が小さくなる）。また、ペースト試験において、N+CA<sub>2</sub>配合の空隙構造はN配合と比較して総空隙量や連続空隙量がやや少なく、空隙ネットワーク率も低減されていることから、塩化物イオンのコンクリート内部への移動速度を抑制する効果があると考えられる。以上より、N+CA<sub>2</sub>配合は、N配合と比較して表面塩化物イオン量が多く、また見掛けの拡散係数が小さくなったものと考えられる。すなわち、実構造物に適用した場合、コンクリート表層部で捕捉する塩化物イオン量が多く、且つ、固定化機能により自由塩化物イオンの浸透を抑制するため、同一かぶり厚の場合には、CA<sub>2</sub>無混和のコンクリートと比較して鋼材腐食発生までの期間を延長することができるものと考えられる。

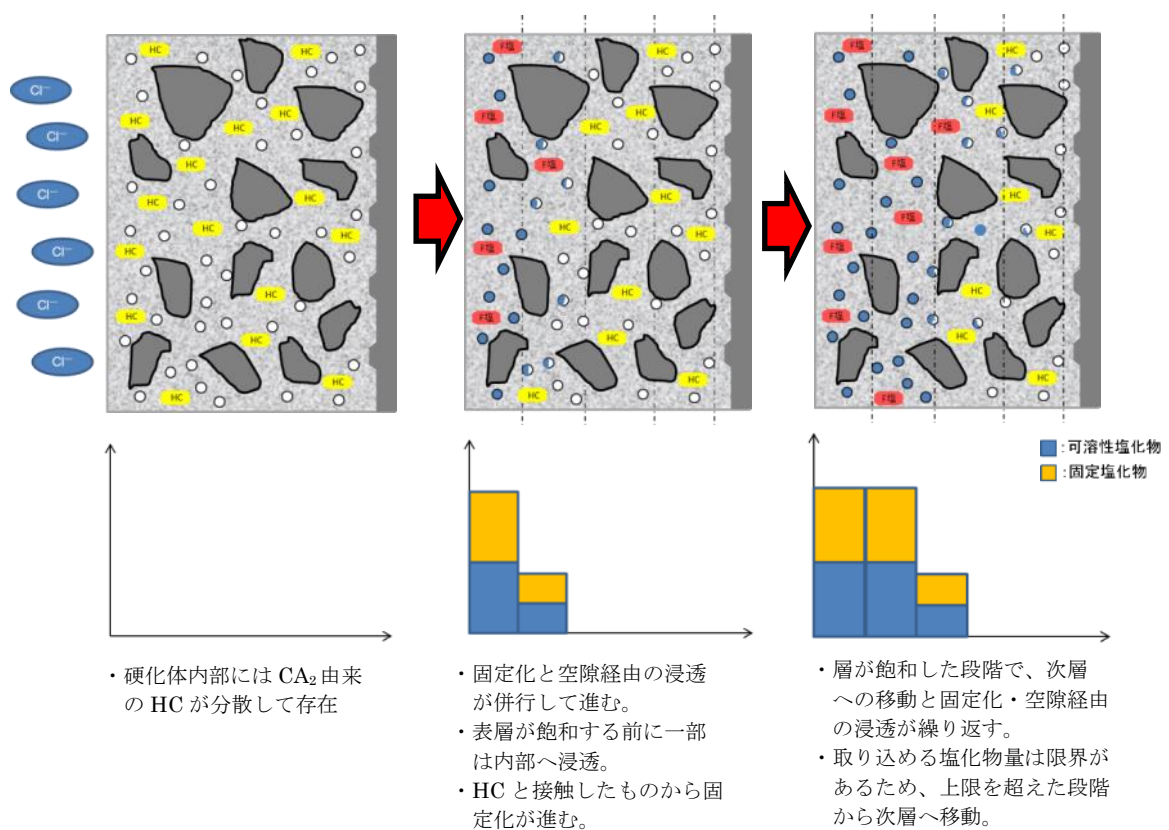


図 4-15 塩化物イオンの浸透挙動イメージ (N+CA2 配合)

## ②高炉セメント（高炉スラグを混和した）の場合（BB 配合）

高炉セメントを用いたコンクリートにおける塩化物イオンの浸透挙動イメージを図 4-16 に示す。

高炉セメントは、潜在水硬性を有することから長期強度の増進効果を発揮するものであり、空隙構造を緻密化することや、高炉スラグ微粉末に 12～15%含有される酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 成分が作用し、塩化物イオンを固定する生成物（フリーデル氏塩： $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）が生成しやすくなるため、塩化物イオンの浸透を大きく抑制する効果を有する。また、水和反応によって生成するカルシウムシリケート水和物（C-S-H）により、塩化物イオンを吸着・固定化する。そのため、N 配合と比較して表層部から内部に至るまで塩化物イオンをより多く固定化・吸着するため、全塩化物イオン量は多くなるものと考えられる。また、ペースト試験において、BB 配合の空隙構造は N 配合と比較して空隙ネットワークが著しく減少することが確認されており、塩化物イオンが浸透しにくい空隙構造になっていると言える。また、材齢の経過に伴ってこの傾向がより顕著となると推察される。表面塩化物イオン量は、 $\text{CA}_2$ を混和した配合よりはやや少ない傾向にある一方で、表層部と内部との塩化物イオン量の差は大きいことから、BB 配合においては空隙構造に由来する塩化物イオンの浸透抑制が卓越し、固定化・吸着能力がそれに付帯していると考えられる。つまり、供給された塩化物イオンは、コンクリート表層部の小さい細孔もしくは少ない連続空隙に侵入し、侵入過程で固定化や吸着も並行して起こる。その後、表層部分の空隙への侵入や固定化が飽和した段階で次層へと塩化物イオンが移動するが、空隙構造由来でイオンの浸透経路が小さい、もしくは複雑なため、その浸透速度は大幅に抑制される。この繰り返しによって塩化物イオンはコンクリート硬化体内部へと移動していくが、その移動は“段階的な浸透挙動”になると推察され、N 配合のような一定速度での“拡散”とは異なる浸透挙動になっているものと考えられる。

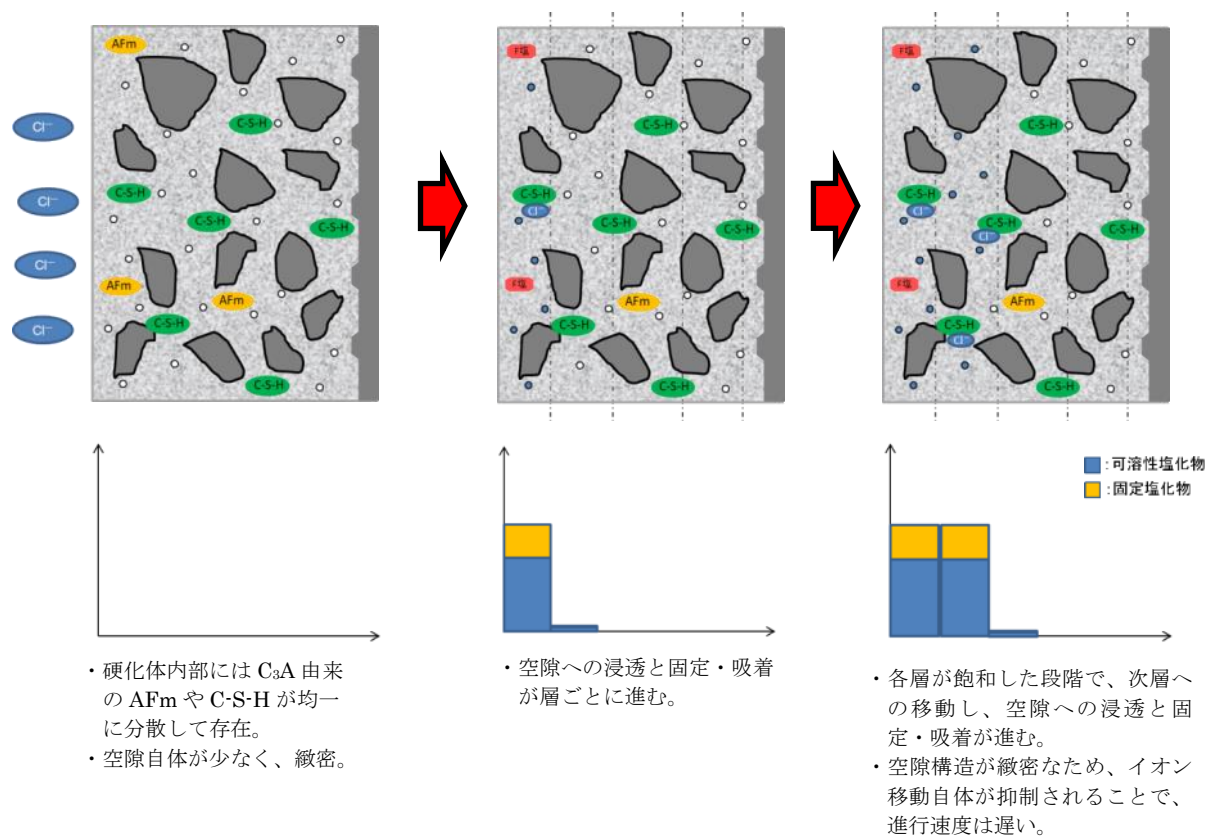


図 4-16 塩化物イオンの浸透挙動イメージ (BB 配合)

### ③CA<sub>2</sub>と膨張材を併用した場合（N+CA<sub>2</sub>+Ex 配合）

CA<sub>2</sub>と膨張材を併用したコンクリートにおける塩化物イオンの浸透挙動イメージを図4-17に示す。

前項に示す反応メカニズムの通り、CA<sub>2</sub>と膨張材を併用することで、CA<sub>2</sub>を単独で混和した場合と同様に、ハイドロカルマイト（HC）やAFmを生成し、塩化物イオンが作用した際にフリーデル氏塩として固定化する能力を有する。そのためN配合と比較して表層部から内部に至るまで塩化物イオンをより多く固定化するため、全塩化物イオン量は大きくなる。また、ペースト試験において、N配合およびN+CA<sub>2</sub>配合よりも空隙ネットワーク率が減少することが確認されていることから、空隙構造としてもイオンの浸透がしにくい構造であると考えられる。従って、固定化機能により表面塩化物イオン量はN配合よりも多くなり、空隙構造としてはCA<sub>2</sub>を単独混和した場合よりも空隙ネットワークが複雑なため、内部への浸透がより抑制されたものと推察される。塩化物イオンの浸透機構としては、CA<sub>2</sub>単独添加の場合と同様に、各層で固定化⇒飽和⇒イオン移動⇒固定化、を繰り返しながら浸透していくと考えられるが、空隙ネットワーク由来で、その速度は抑えられることとなる。すなわち、コンクリート中における塩化物イオンの浸透挙動は、“固定化を伴う段階的浸透”であると考えられる。

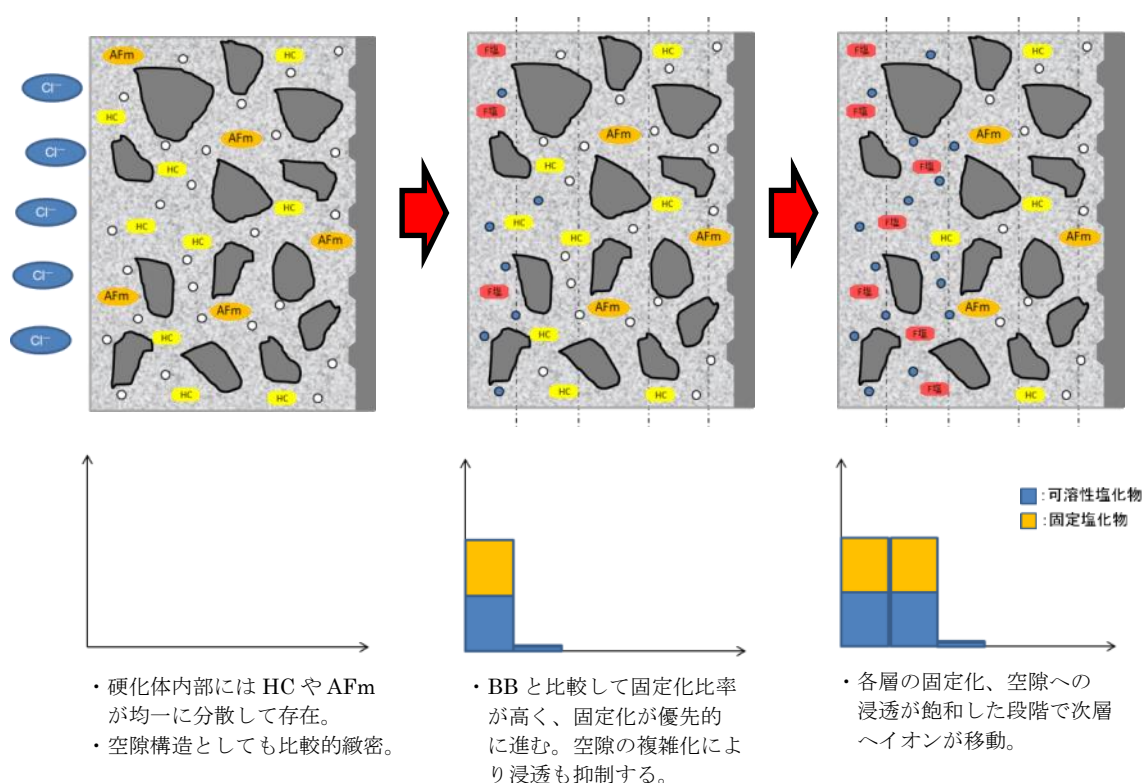


図 4-17 塩化物イオンの浸透挙動イメージ（N+CA<sub>2</sub>+Ex 配合）



#### 4.5 まとめ

本章では、材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、塩化物イオンの浸透における影響因子として、材料起因の固定・吸着機能と空隙構造に関して詳細検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 塩水浸せき試験により得られた塩分プロファイルを元に塩化物量を固定塩化物と自由塩化物に分割した結果、材料特性によってその割合が大きく異なる傾向が確認された。
- (2)  $\text{CA}_2$  を用いた配合においては、表面塩化物イオン量が普通コンクリートや高炉セメント B 種コンクリートと比較して高くなる傾向を示した。
- (3) 硬化体中の自由塩化物イオン量のプロファイル結果より、膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した配合においては、高炉セメント B 種を用いた配合と同程度の分布を示す結果となっており、全塩化物イオン量の分布では差異があるものの、鋼材腐食リスクの低減効果としては同程度であるものと推察された。
- (4) 各配合のペーストを用いた評価試験において、 $\text{CA}_2$  単独添加および膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した配合においては、いずれも同じ水和物を生成していることが確認され、反応に関与する水酸化カルシウム量より、その生成量は同等であることが確認された。また、塩化物イオンが作用した際には、フリーデル氏塩に水和物に変化しており、その生成量も同等であることが確認された。これより、膨張材との併用有無による塩化物イオンの固定化能力への影響はないことが明らかとなった。
- (5) 水銀圧入法により測定した各配合のペーストにおける総空隙量と連続空隙量は、 $\text{CA}_2$  を配合した場合にやや減少する傾向を示したが、塩化物イオンの浸透に大きな影響を及ぼすほどの違いは認められなかった。
- (6) 定常電気泳動試験結果を元にした空隙のネットワークは、普通コンクリートを基準とした場合、高炉セメント B 種コンクリートの減少率が著しく、空隙構造としてイオンが移動しにくい構造になっていることが示唆された。また、 $\text{CA}_2$  単独添加と膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した配合を比較した場合、空隙ネットワークの減少率が膨張材と  $\text{CA}_2$  の併用配合の方が大きくなった。これは、膨張ひずみの導入により、空隙構造が変化したものと推察され、イオンの移動がより抑制される傾向にあると考えた。
- (7) 透気試験により空隙ネットワークを評価した結果、普通コンクリートと比較して、 $\text{CA}_2$  単独添加と膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した配合において透気係数が大幅に低減し、特に、膨張材と  $\text{CA}_2$  を併用した配合において顕著となった。定常電気泳動試験の結果と同様に、膨張材の効果により、 $\text{CA}_2$  単独の場合よりもイオンの移動経路が複雑化した可能性が示唆された。
- (8) 検証結果に基づいた材料特性別の塩化物イオン浸透挙動としては、Fick の拡散方程式に従う単純な“拡散挙動”とは異なり、 $\text{CA}_2$  単独添加の場合には“固定化が卓越した拡散挙動”、高炉セメント B 種コンクリートの場合には“段階的な浸透挙動”、膨張材と

CA<sub>2</sub>を併用した場合には“固定化を伴う段階的な浸透”であると考察した。

【参考文献】

- 1) 土木学会：2017 年度制定 コンクリート標準示方書[設計編] (2017)
- 2) 吉田亮、岸利治：水銀の段階的圧入による連続空隙とインクボトル空隙の分離抽出と水銀圧入による試料の変色、土木学会年次学術講演会講演概要集、Vol.62、5-043 (2007)
- 3) 吉田亮、岸利治：水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.29、pp.729-734 (2007)
- 4) 林 亮太、櫛原 弘貴、添田 政司、松本 涼：透気係数による各種コンクリートの物質移動抵抗性評価方法に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.35、No.1 (2013)
- 5) 伊代田 岳史、水野 博貴、杉山 知巳：C—S—H 硬化促進剤の添加方法と空隙改質メカニズムの検討、第 45 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集、pp.5-10 (2018)
- 6) 宮口克一：塩素固定化材を用いた断面修復材と犠牲陽極材を併用した断面修復工法の鉄筋防食性能に関する研究、博士論文、京都大学 (2015)

## 第5章 塩化物イオンの拡散に与える促進評価の影響

### 5.1 概要

コンクリート構造物の耐久性設計において、本来は類似環境における実構造物データを元に設計することが望ましい。しかしながら、実構造物での評価には長い時間を要するため、通常は土木学会に規定される塩水浸せき法により見掛けの拡散係数を算出するか、もしくは定常電気泳動試験により得られる実効拡散係数を見掛けの拡散係数に換算<sup>1)</sup>し、その拡散係数を用いて耐久性照査を行うことで、実構造物の耐用年数を評価する。普通セメントなどの汎用的かつ代表的な材料を用いたコンクリートにおいては、既往の知見からある一定範囲の水セメント比において、見掛けの拡散係数と実効拡散係数との関係や室内試験データと実構造物におけるデータの関係性が明確となっているため、土木学会標準示方書において示される促進試験方法の妥当性が明確となっている。しかしながら、膨張材および  $CA_2$  を併用したコンクリートなどの新規材料を用いた場合においては、実構造物のデータが存在しないことから、現行の促進試験方法による評価の妥当性は不明であり、且つ、そこで得られる結果を用いて実構造物を想定した耐久性照査へ反映することは、現段階では困難であると言える。そこで、本章では、各種促進試験方法により膨張材と  $CA_2$  を混和もしくは併用したコンクリートの塩化物イオン浸透挙動を確認し、それぞれの試験方法による影響と、材料特性に合わせた試験方法の妥当性検証を行うとともに、促進試験評価結果を活用した設計への反映方法について検討を行った。

#### 5.1.1 試験概要

本試験に用いた使用材料およびコンクリート配合を取り纏めて表 5-1 および表 5-2 に示す。また、各種促進試験における養生条件および試験条件を取り纏めて表 5-3 に示す。

表 5-1 使用材料

項目	種類	備考
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16 g/cm <sup>3</sup>
	高炉セメント B 種	密度 3.02g/cm <sup>3</sup>
細骨材	千葉県君津市法木産山砂	密度 2.56 g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	大分県津久見市青江湖麻柄山系石灰石碎石	密度 2.70 g/cm <sup>3</sup>
混和材	石灰・エトリンガイト複合系膨張材 (20 型)	密度 3.10 g/cm <sup>3</sup>
	カルシウムアルミネート系混和材 ( $CA_2$ )	密度 2.96 g/cm <sup>3</sup>
混和剤	AE 減水剤 (標準型)	
	AE 剤 (I種)	

表 5-2 コンクリート計画配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
				W	C	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
N	55	48	4.5	170	309	-	-	864	965
N+CA <sub>2</sub>					289	20	-	864	964
N+CA <sub>2</sub> +Ex					267	20	22		
BB					310	-	-	859	959

表 5-3 各種促進試験における試験条件

	浸せき法	電気泳動法	
		定常電気泳動	非定常電気泳動
供試体の前養生条件	材齢 28 日まで 20℃水中養生		
前処理条件	—	水道水を用いた 真空飽水処理	飽和水酸化カルシウム を用いた真空飽水処理
使用溶液	10%NaCl 水溶液	陽極：NaOH 水溶液 ( <u>0.3mol/L</u> ) 陰極：NaCl 水溶液 ( <u>0.5mol/L</u> )	陽極：NaOH 水溶液 ( <u>0.3N</u> ) 陰極：NaCl 水溶液 (3%)
印加電圧	—	15V	30V
イオン駆動力	濃度勾配	電位勾配	

## 5.2 各種促進試験による塩化物イオンの浸透挙動と拡散係数

### 5.2.1 塩水浸せき法

促進試験方法による違いを示すため、ここに 4 章にて示した塩水浸せき試験の結果を改めて示す。なお、本結果は、「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法 (JSCE-G-572-2010)」に準じ、浸せき材齢 48 週まで実施したものであり、浸透面から深さ別に全塩化物イオン量の測定を行い、得られた全塩化物イオン量を元に Fick の第 2 法則に基づいた拡散方程式の解により回帰分析することで、塩化物イオンの見掛けの拡散係数を算出した。また、前章において、材料特性によっては塩分プロファイルを元にした Fick の拡散方程式では挙動を適切に表現できない可能性が示唆されたことを踏まえ、本項では、塩化物イオンの浸透深さの測定結果を元に、既往の研究<sup>2)</sup>を参考にして、Fick の第 2 法則を近似した下式 (5.1.1) により簡易的に拡散係数を算出することも併せて試みた。

$$X = 4\sqrt{Dat} + k \quad (5.1.1)$$

ただし、 $Da$  : 拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )、 $X$  : 浸透深さ (mm)、 $t$  : 浸漬材齢 (日)、 $k$  : 係数

浸せき材齢 48 週までの各コンクリート配合における塩化物イオンの浸透状況を図 5-1 として改めて示す。基準となる N 配合の浸透深さに対し、N+CA2 配合や N+CA2+Ex 配合で塩化物イオンの浸透が抑えられる傾向が認められ、BB 配合と比較しても同程度であると言える。本結果を元に算出した各種拡散係数を表 5-4 および図 5-2 に示す。拡散係数の算出方法により絶対値には違いがあるものの、大小関係は同様な傾向を示しており、N+CA2 配合および N+CA2+Ex 配合は N 配合よりも大幅に拡散係数が低減されることが確認された。また、CA<sub>2</sub> と膨張材を併用することにより、いずれの算出方法においても拡散係数は小さくなる結果となった。

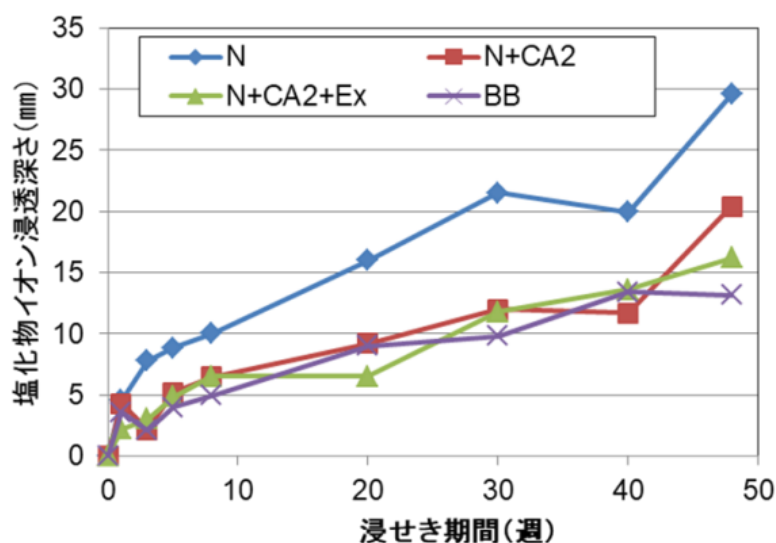
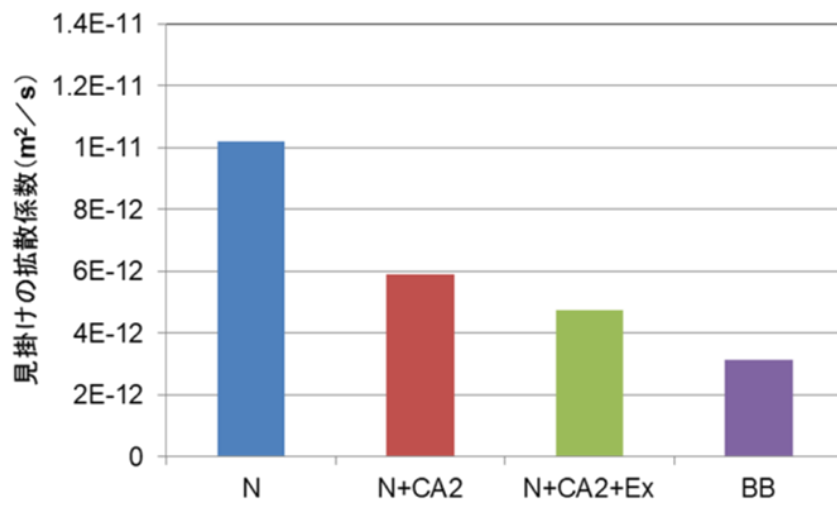


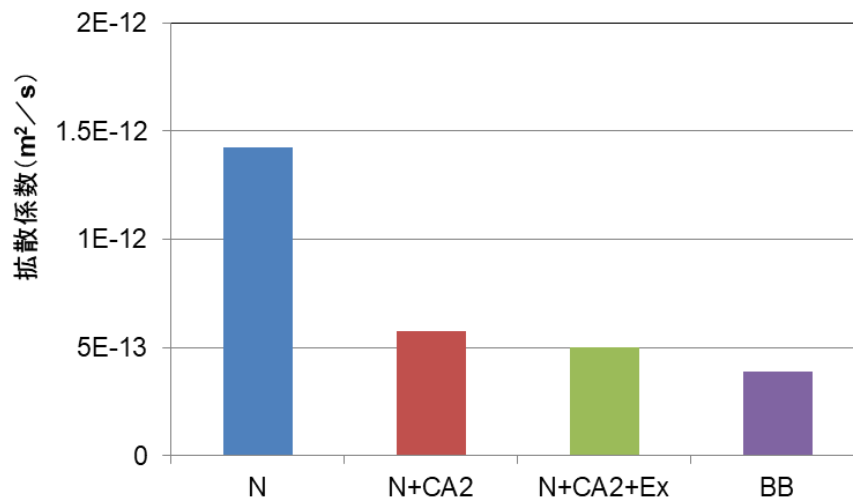
図 5-1 塩化物イオン浸透深さ

表 5-4 見掛けの拡散係数

	拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	
	JSCE-G-572 に準拠した 見掛けの拡散係数	Fick の第 2 法則の近似に より求めた拡散係数
N	1.02E-11	1.43E-12
N+CA2	5.88E-12	5.78E-13
N+CA2+Ex	4.72E-12	4.98E-13
BB	3.13E-12	3.87E-13



(JSCE-G-572 に準拠した見掛けの拡散係数)



(Fick の第 2 法則の近似により算出した拡散係数)

図 5-2 拡散係数

### 5.2.2 定常電気泳動試験

耐久性照査に用いられる塩化物イオンの拡散係数は、前項にて示した塩水浸せき試験により得られる見掛けの拡散係数を用いるが、試験期間が長期に渡る。そのため、より短期間で実施可能な土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案) (JSCE-G-571)」により実効拡散係数を求め、同規準に示される換算係数を用いて見掛けの拡散係数へ変換することが行われる。本項では、同試験方法における塩化物イオン浸透挙動および実効拡散係数について検討を行った。試験装置の概要については、前章の図 4-11 に示した。また、塩化物イオンの実効拡散係数は、式 (5.1.2) により求めた。

$$D_e = \frac{J_{cl}RTL}{|Z_{cl}|FC_{cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (5.1.2)$$

ただし、 $D_e$  : 実効拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$R$  : 気体定数 ( $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )

$T$  : 絶対温度測定値 ( $\text{K}$ )

$Z_{cl}$  : 塩化物イオンの電荷 ( $= -1$ )

$F$  : ファラデー定数 ( $96,500 \text{ C}/\text{mol}$ )

$\Delta E - \Delta E_c$  : 供試体表面間の測定電位 ( $\text{V}$ )

$L$  : 供試体厚さ ( $\text{mm}$ )

図 5-3 として、前章にて示した通電時間と陽極側塩化物イオン濃度の関係を再度示し、本結果に基づき算出した図 5-4 に実効拡散係数を示す。

結果より、陽極側への塩化物イオンの溶出量は、N 配合、N+CA2 配合、N+CA2+Ex 配合、BB 配合の順に大きく、前項の塩水浸せき試験と同様な傾向となった。一方で、それぞれの挙動を比較した場合、N+CA2 配合や N+CA2+Ex 配合よりも BB 配合が極端に塩化物イオンの溶出量が少ないことがわかる。また、本試験における条件にて算出した実効拡散係数としても、N+CA2+Ex 配合は BB 配合の約 2.6 倍の値を示しており、浸透速度にも大きな差異が認められる。従って、定常電気泳動試験においては、CA<sub>2</sub>を用いた配合と BB 配合とで明らかに塩化物イオンの浸透挙動が異なっていると言える。



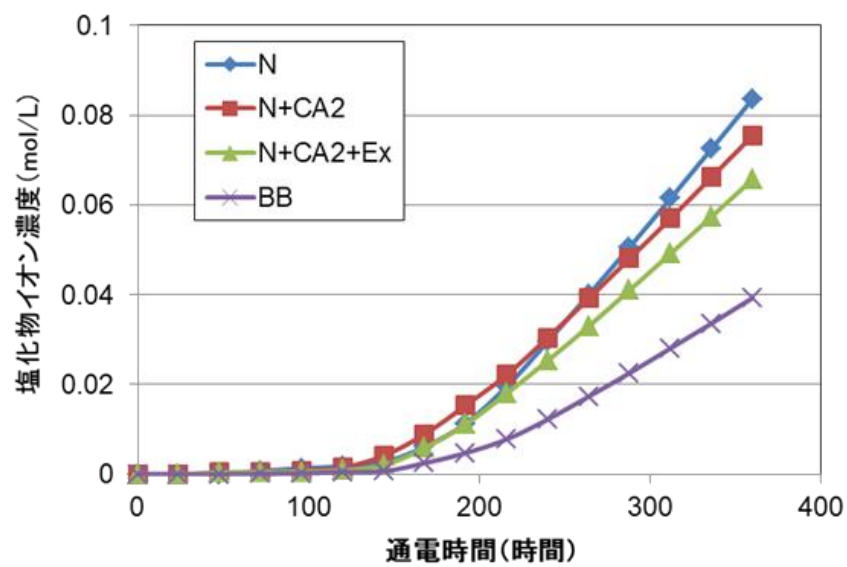


図 5-3 通电時間と陽極側塩化物イオン濃度の関係

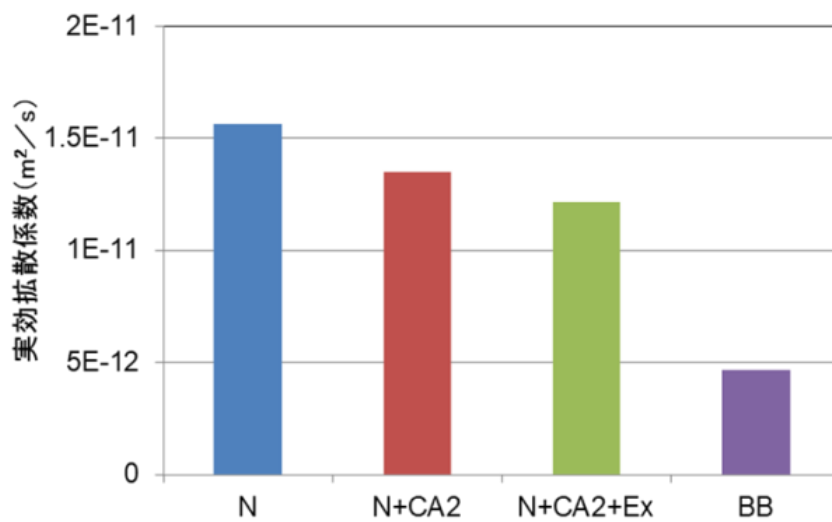


図 5-4 実効拡散係数

### 5.2.3 非定常電気泳動試験

コンクリート中への塩化物イオンの拡散速度を評価する目的で非定常状態の電気泳動試験を実施し、各配合における塩化物イオンの拡散係数を比較した。試験装置としては写真 5-1 に示す従来の電気泳動試験と同じ装置を用いた。また、非定常電気泳動試験に用いた供試体は、全てφ100mm×50mm の塩化ビニル管で作製した型枠を用いて作製し、前処理として飽和酸化カルシウムを用いた真空飽水処理を行った。試験装置の陽極側に NaOH 水溶液

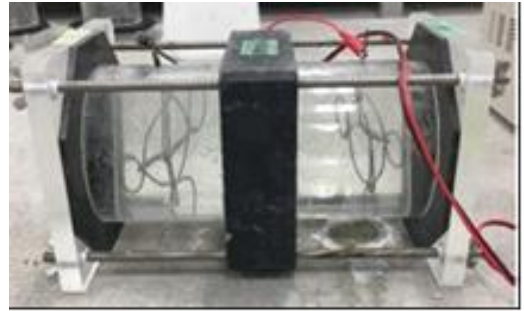


写真 5-1 非定常電気泳動試験装置

(0.3mol/L)、陰極側に NaCl 水溶液 (0.5mol/L) をそれぞれ注入し、印加電圧を 30V 一定として通電を行い、通電終了後、供試体を取り出して割裂し、硝酸銀溶液 (0.1N) の噴霧により塩化物イオン浸透深さを測定した。また、通電 24 時間時点での浸透深さの結果を用いて NT BUILD 492<sup>3)</sup> の下式 (5.1.2) により拡散係数を算出した。

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T)L}{(U-2)t} \left( X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad (5.1.2)$$

ただし、 $D_{nssm}$ ：拡散係数 ( $\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ )

$U$ ：印加電圧 (V)

$T$ ：温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

$L$ ：供試体厚さ (mm)

$X_d$ ：塩化物イオン浸透深さ (mm)

$t$ ：試験時間 (hr)

通電時間と塩化物イオンの浸透深さの関係を図 5-5 に示す。また、式 (5.1.2) により算出した各コンクリート配合における拡散係数を図 5-6 に示す。結果より、同一通電時間における塩化物イオンの浸透深さは N 配合が最も大きく、次いで N+CA2 配合、N+CA2+Ex 配合、BB 配合の順となった。CA<sub>2</sub>を混和した N+CA2 配合と N+CA2+Ex 配合においては、N 配合と比較して塩化物イオンの浸透が抑制されており、その効果は図 5-6 より拡散係数として 35～45%程度の低減効果であることが確認された。また、膨張材と CA<sub>2</sub>を併用した N+CA2+Ex 配合においては、塩化物イオンの浸透が N+CA2 配合以下となっていることから、適正な膨張率の範囲内であれば、両者の併用が CA<sub>2</sub>の固定化能力に及ぼす悪影響はないものと考えられる。一方で、BB 配合と比較した場合には CA<sub>2</sub>を用いた配合における塩化物イオンの浸透が大きい結果となっている。拡散係数としても、N 配合に対する比率としては、N+CA2 が 65%、N+CA2+Ex 配合が 55%であるのに対し、BB 配合が 21%と極端に小さい。

これは、前項にて示した定常電気泳動試験と同様な傾向であり、印加電圧がより高い 30V にて塩化物イオンを促進浸透させ、イオンを貫通させない条件で実施する非定常電気泳動試験においても、CA<sub>2</sub> 配合と BB 配合とでは塩化物イオンの浸透挙動が異なることが確認された。

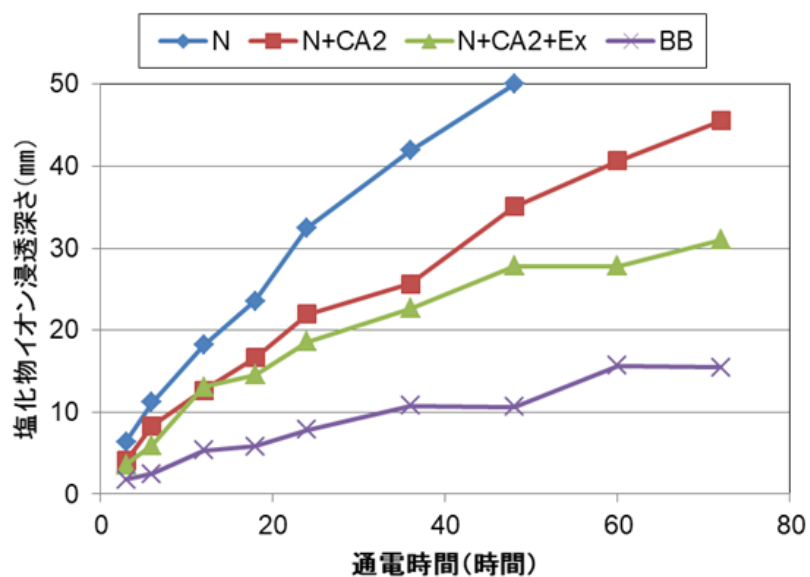


図 5-5 通电時間と塩化物イオン浸透深さ

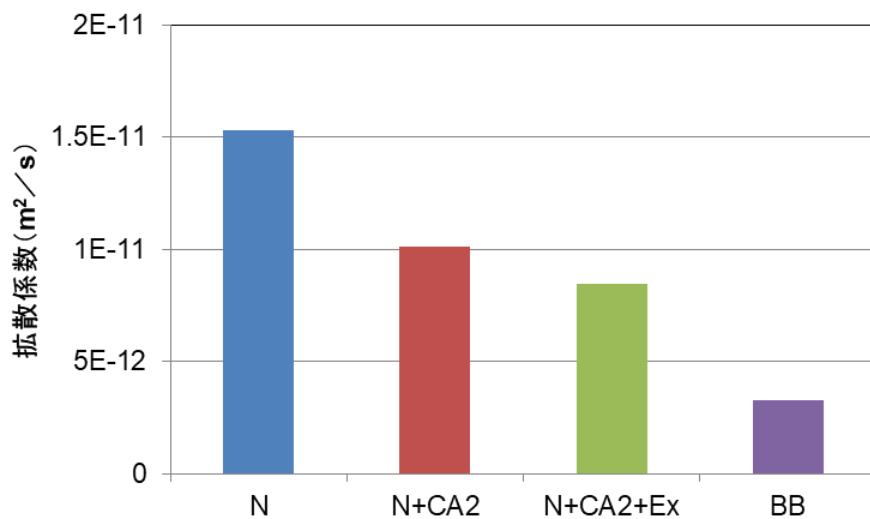
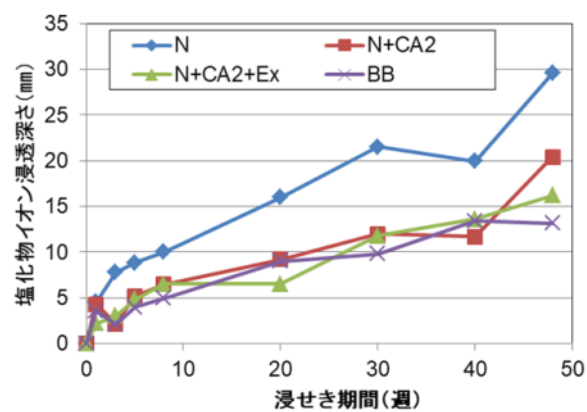


図 5-6 拡散係数

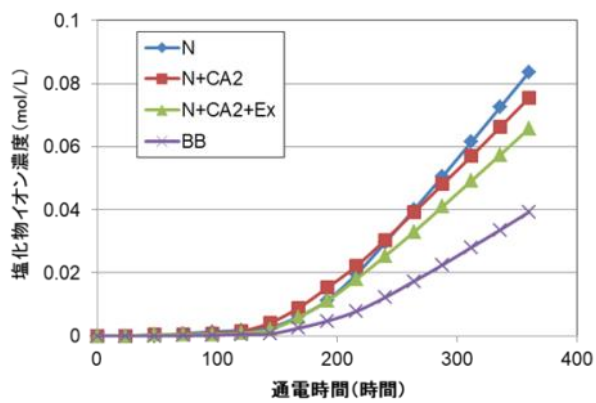
### 5.3 各種促進試験方法が塩化物イオンの拡散に与える影響に関する考察

各種促進試験方法において得られた結果から、それぞれの試験方法が塩化物イオンの拡散評価に及ぼす影響について検討を行った。

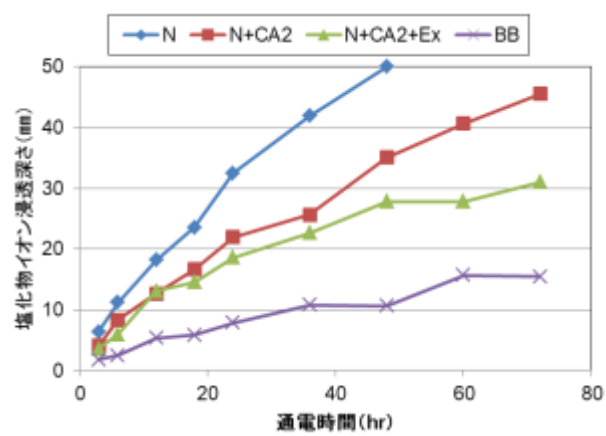
各試験における塩化物イオンの浸透挙動を比較するため、図 5-7 に試験結果をまとめて示す。浸せき法と電気泳動法とを比較した場合、試験終了時点における塩化物イオンの浸透深さの順列は同じであるものの、 $CA_2$  を用いた配合において挙動が大きく異なっていることが分かる。また、前項までに示した各種促進試験により得られる拡散係数においても、それぞれの値に関係性は認められない。これらの結果から、通常は電気泳動試験により得られる実効拡散係数を用いて換算係数を乗じることにより、浸せき法により得られる見掛けの拡散係数へと換算することが一般的に行われるが、 $CA_2$  を用いた場合には明らかに塩化物イオンの移動挙動が異なるため、同様な係数を用いた直接的な換算ができないと言える。これは、現行の促進評価方法および換算方法では、 $CA_2$  が有する卓越した固定化機能を表現できないためであり、これらの関係性を明らかにするためには、実構造物でのデータを含め、膨大な量のデータを蓄積した上で係数を設定しなければならない。しかしながら、実際には土木学会標準示方書に示される拡散係数を用いた耐久性照査に落とし込むことができない場合、材料の性能を証明することができず、これが障害となり、結果として新規材料を実構造物へ適用することが難しくなる。そこで、本研究においては、 $CA_2$  などの新規材料の効果を設計に反映させるための手法として、促進評価により得られる結果を拡散係数以外の形に落とし込むことを検討することとした。



(浸せき法)



(定常電気泳動)



(非定常電気泳動)

図 5-7 試験方法別の塩化物イオン浸透挙動

### 5.3.1 各種促進試験結果の整理

表 5-5 に、促進試験方法別の結果を整理するため、各促進試験において得られる特定時間での塩化物イオン浸透深さおよび塩化物イオン溶出速度を用い、混和材を使用しない N 配合を基準とした場合の比率として示した。なお、抽出した特定時間は、浸せき法においては浸せき材齢 48 週時点、非定常電気泳動法は N 配合の通電を終了した 48 時間時点とした。また、定常電気泳動試験では、陽極側への塩化物イオン溶出量が定常状態になった後の溶出速度の傾きを用いた。

表 5-5 より、定常電気泳動試験と非定常電気泳動試験を比較した場合、浸せき法により得られる比率と対比すると、CA<sub>2</sub>を用いた配合では大きく異なる傾向にあり、BB 配合では概ね一致しているのに対し、非定常電気泳動試験では逆の傾向を示し、CA<sub>2</sub>を用いた配合で概ね一致するものの、BB 配合では大きく異なる結果となっている。この原因としては、定常電気泳動の場合、イオンが硬化体を完全に通過するため、固定化などの影響を排除した空隙構造に由来するイオンの移動しやすさを表しているものと考えられ、空隙構造の変化が主体となる BB のような材料においては比較的適切に表現できる一方で、化学的固定化の影響が反映されない CA<sub>2</sub> 配合では適正な評価ができないと考えられる。また、非定常電気泳動試験においては、イオンが硬化体中を浸透している途中段階での浸透深さにより評価するため、固定化と空隙構造の両方が反映されることになり、CA<sub>2</sub> 配合の塩化物イオンの浸透性評価として浸せき法に近い傾向を示したものと考えられる。

表 5-5 塩化物イオン浸透深さ（溶出速度）の比率

	浸せき法	定常法	非定常法
N	1.00	1.00	1.00
N+CA2	0.69	0.83	0.70
N+CA2+Ex	0.54	0.75	0.56
BB	0.45	0.48	0.21

ここで、本研究の別シリーズにて実施した異なるセメント種、コンクリート配合における浸せき法と非定常電気泳動法の試験結果を示す。使用したセメントは普通セメントと低熱セメントの 2 種類であり、いずれも水結合材比が 50% のコンクリートである。また、配合種としては、混和材を用いない配合（N または L と表記）と、膨張材と CA<sub>2</sub> をそれぞれ 15kg ずつセメント置換にて混和した配合（N15-15 または L15-15 と表記）の 2 水準としている。それぞれの結果を図 5-8 に示す。また、普通セメント配合においては、浸せき期間 8 週時点と通電時間 24 時間時点、低熱セメント配合においては浸せき期間 8 週時点と通電時間 12 時間時点における塩化物イオン浸透深さの比率を算出し、表 5-6 に示した。

表 5-6 より、セメント種や配合が異なった場合においても、特定時間における浸せき法

および非定常電気泳動法での塩化物イオン浸透深さ比率が近い値を示しており、両者に一定の関係があることが確認された。

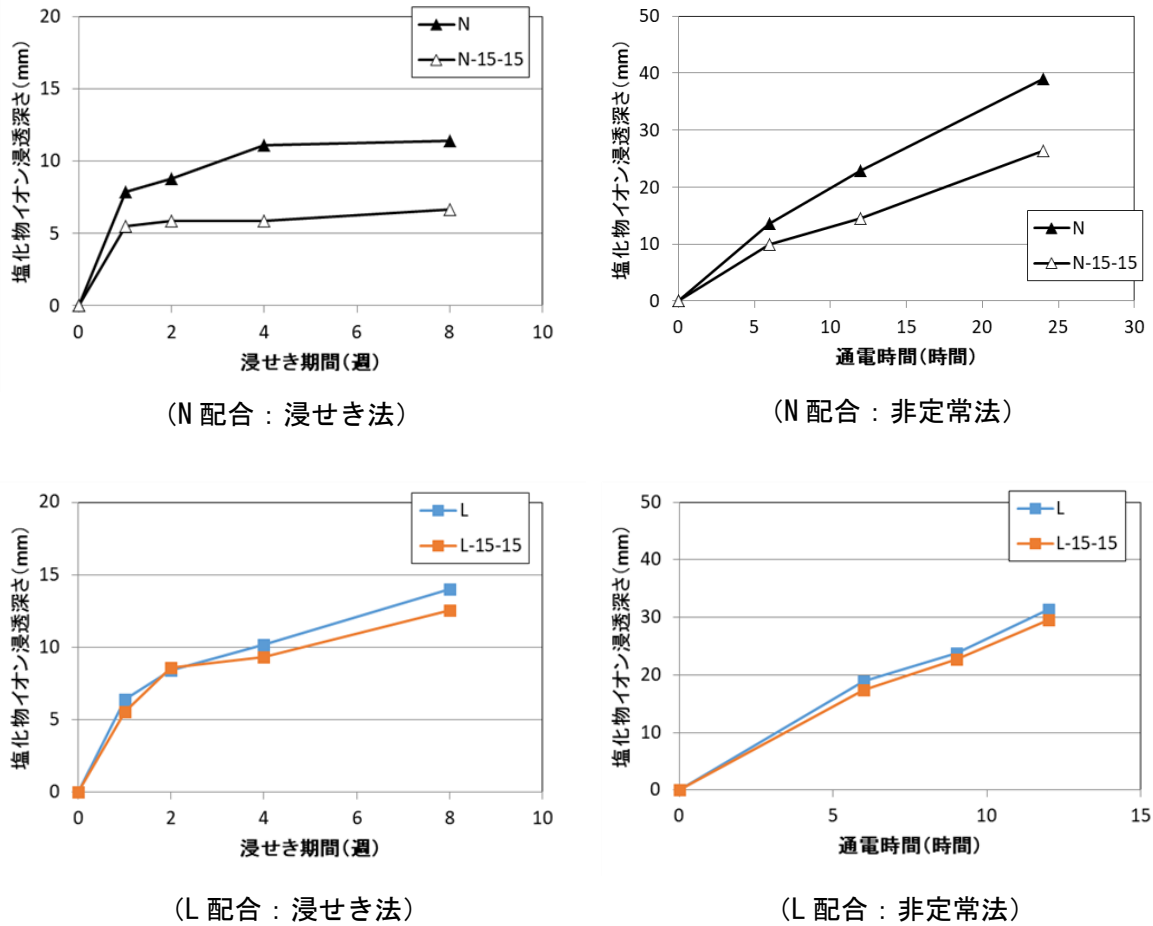


図 5-8 試験方法別の塩化物イオン浸透深さ

表 5-6 塩化物イオン浸透深さの比率

	浸せき法	非定常法
N	1.00	1.00
N15-15	0.58	0.67
L	1.00	1.00
L15-15	0.90	0.94

### 5.3.2 設計への反映方法に関する検討

前項より、浸せき法と非定常電気泳動法により得られる塩化物イオンの浸透深さから、混和材を使用しない基準配合との比率にて表した場合に、両者に一定の関係が認められることが確認された。これは、現在のコンクリート標準示方書においては、耐久性照査において混和材等の材料の効果を“塩化物イオンの拡散係数”としてしか反映できないのに対し、本手法により得られる比率を基準となるコンクリートの塩化物イオンの浸透深さに対して乗じることで、混和材を使用した場合の“塩化物イオンの浸透深さ”を直接的に求めることができることを意味する。すなわち、混和材を用いないコンクリート配合での特定年数における塩化物イオンの浸透深さが分かれば、非定常電気泳動試験を行って混和材有無における比率を算出しておくだけで、混和材の効果を反映することができることになる。本手法に基づき、構造物の設計段階で混和材の効果を反映させるための方法（フロー）を図 5-9 に示す。本手法を用いることにより、CA<sub>2</sub>のように固定化が卓越し、その効果を塩化物イオンの拡散係数として表現することが困難な場合においても、特定時間における浸透深さとして反映させることができるため、設計段階における耐用年数やかぶり厚の検討においても有用であると考える。

以上より、本手法を用いることで、新規混和材が開発された場合や、示方書に規定された範囲外で混和材を使用する場合などにおいては、非定常電気泳動法による比率を求めることで設計へ反映できる可能性が示唆された。一方で、より長期の浸せき期間におけるデータとの整合性や異なる通电時間・浸せき期間における関係性などの検証には課題が残っていることから、実構造物データとの対比を含め、今後更なるデータ蓄積により、本手法の適用妥当性検証を進める必要があると考える。

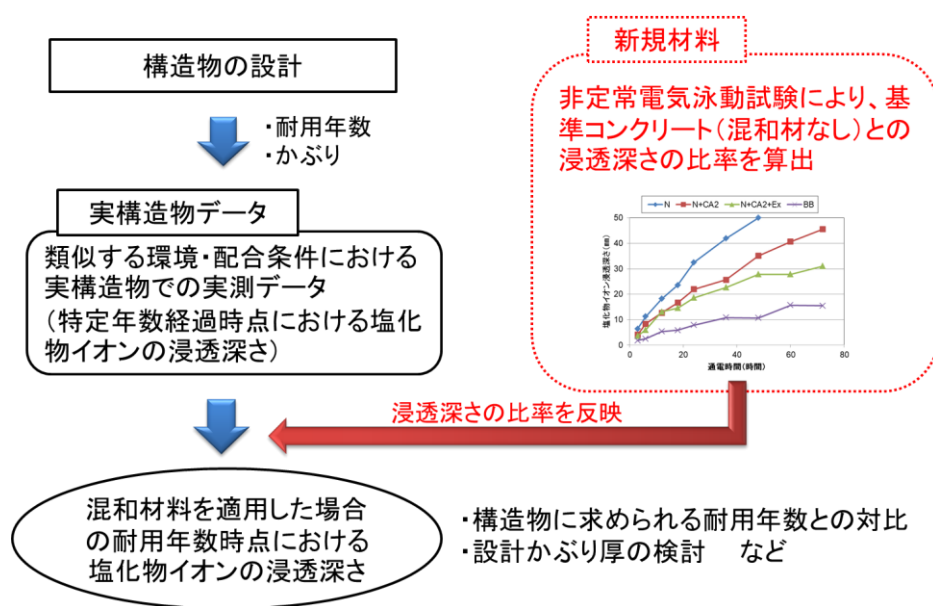


図 5-9 材料的効果の設計反映方法の提案



#### 5.4 まとめ

各種促進試験方法により、膨張材と  $\text{CA}_2$  を混和もしくは併用したコンクリートの塩化物イオン浸透挙動を確認し、それぞれの試験方法による影響と、材料特性に合わせた試験方法の妥当性検証を行うとともに、促進試験評価結果を活用した設計への反映方法について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 浸せき法において、 $\text{CA}_2$  を混和したコンクリートは普通コンクリートと比較して高い塩化物イオンの浸透抑制効果を示し、膨張材の併用した場合にはよりその効果が高まり、高炉セメント B 種コンクリートとほぼ同程度の浸透抑制効果を示した。
- (2) 定常電気泳動試験において、硬化体を通過して陽極側に溶出した塩化物イオン濃度の順列は、浸せき法と同様な傾向を示した。一方で、 $\text{CA}_2$  を混和したコンクリートは高炉セメント B 種コンクリートと比較してイオンの移動挙動が明らかに異なっている傾向が認められた。
- (3) 非定常電気泳動試験においても、 $\text{CA}_2$  を混和した配合の塩化物イオン浸透挙動が浸せき法の場合と比較して異なる傾向が認められた。
- (4)  $\text{CA}_2$  のような塩化物イオンを化学的に固定化する特徴を有する材料を混和材として用いる場合、電気泳動試験による促進評価は妥当ではなく、そこから得られる拡散係数を耐久性照査に直接反映することはできない。
- (5) 浸せき法および非定常電気泳動法において得られる特定時間での塩化物イオンの浸透深さをを用い、混和材を用いない基準コンクリートに対する浸透深さの比率として表すことで、両試験結果に一定の関係があることを確認した。これは、異なるセメント種や配合においても同様な傾向を示した。
- (6) 基準コンクリートによる塩化物イオン浸透深さの比率を用いることにより、類似環境におけるコンクリート実構造物での特定年数における浸透深さに対して乗じることで、混和材使用時の塩化物イオン浸透深さを簡易的に求めることができる可能性が示唆された。従って、拡散係数としての評価妥当性が不明な新規材料を用いた場合でも、その効果を設計に反映するための一手法として適用できる可能性がある。

【参考文献】

- 1) 土木学会：2017 年度制定 コンクリート標準示方書[設計編]（2017）
- 2) 大濱嘉彦、出村克宜、三宅雅之：ポリマーセメントモルタル及びコンクリートにおける塩化物イオン拡散性状、セメント技術年報、No.40、pp.87-90（1986）
- 3) NT BUILD 492、”Chloride Migration Coefficient from Non-steady State Migration Experiment”、NORDTEST (1999)

## 第6章 結論

本研究では、重要なインフラ資本である鉄筋コンクリート構造物における塩害劣化に着目し、鋼材腐食を引き起こす主原因である可溶性塩化物イオンのコンクリート中への浸透を材料的に抑制する手法として、塩化物イオンの浸透経路となるひび割れを抑制する膨張材と、塩化物イオンを化学的に固定化する機能を有するカルシウムアルミネート系混和材（CA<sub>2</sub>）とを併用したコンクリートについて、塩化物イオンの浸透・拡散およびひび割れ抵抗性に与える影響や、ひび割れ発生後の塩化物イオンの浸透挙動について検討を行った。また、使用する混和材料によってコンクリート硬化体中における塩化物イオンの浸透挙動が異なることを明らかにし、材料の反応メカニズムと硬化体の空隙構造に関する検証を通じて、材料特性と塩化物イオンの浸透挙動の関係を整理した。更に、現在の鋼材腐食に対する耐久性照査において重要な意味を持つ拡散係数の取扱いについては、各種促進評価試験の結果を元に、材料的な特徴とイオン移動の駆動力の違いが塩化物イオンの浸透挙動や拡散係数に与える影響を整理し、材料特性に合わせた促進試験評価のあるべき姿について言及するとともに、従来とは異なる手法により、促進試験結果を活用した設計への混和材効果の反映方法を提案した。以下に、本研究の範囲において明らかとなった知見を含め、各章における結論を総括する。

「第1章 序論」では、社会環境を踏まえた本研究の目的および論文構成について示した。

「第2章 既往の研究」では、コンクリート用膨張材およびカルシウムアルミネール系混和材について、反応メカニズムやひび割れ抑制効果および塩化物イオンの固定化に関する既往の研究成果について整理するとともに、鋼材腐食に対する耐久性照査の現状と新規材料評価における課題についてまとめた。

「第3章 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特性」では、まず、膨張材と CA<sub>2</sub> を併用したコンクリートについて、圧縮強度や膨張性状などの基礎物性の確認を行った。その結果、膨張材と CA<sub>2</sub> とを併用することによる強度特性への影響はないこと、膨張材の反応によって生成する水酸化カルシウム（CH）の一部が CA<sub>2</sub> の反応で消費されることで、膨張ひずみが小さくなるものの、膨張材添加量によって調整可能な範囲であることを証明した。すなわち、両混和材の併用は、実用上問題ないことを明らかにした。

次に、土木学会規準に準じた塩水浸せき試験と、実構造物を想定した塩水を用いた乾湿繰り返し試験により、膨張材および CA<sub>2</sub> の混和がコンクリート中への塩化物イオンの浸透特性に与える影響を検証した。その結果、CA<sub>2</sub> および CA<sub>2</sub> と膨張材とを併用したコンクリートは、塩化物イオンの固定化機能が発揮され、塩化物イオンの浸透抵抗性が高いとされ

る高炉セメント B 種を用いたコンクリートとほぼ同程度まで浸透が抑制されることが分かった。見掛けの拡散係数としても、普通コンクリートに対して  $CA_2$  を混和した配合で約 42%、膨張材と  $CA_2$  を併用した配合で約 54% の低減率となることを確認し、膨張材と  $CA_2$  の併用による相乗効果が確認された。また、乾湿繰り返し試験の結果から、 $CA_2$  および  $CA_2$  と膨張材とを併用したコンクリートの塩化物イオン浸透抑制効果は、普通コンクリート高炉セメント B 種を用いたコンクリートと比較してコンクリートの養生期間による影響を受けにくいことが明らかとなり、実施工や厳しい環境下において有効に機能することが示唆された。これら塩化物イオンの浸透抑制効果については、 $CA_2$  を単独で混和した場合と膨張材を併用した場合とで概ね同様な傾向を示しており、コンクリートに導入する膨張ひずみが土木学会規準の収縮補償コンクリート相当する範囲内にある場合には、膨張材の併用が耐塩性に及ぼす影響はほとんどないことが明らかとなった。

膨張材と  $CA_2$  の混和がひび割れ抵抗性に与える影響については、曲げひび割れ試験により検証を行った。その結果、膨張材の混和によって曲げひび割れの発生荷重がやや増加し、普通コンクリートと比較して同一ひび割れ幅に達する荷重が 30~40% 程度増加することを確認した。これは、コンクリート中に導入されたケミカルプレストレインにより、変位に対する抵抗性が高まったことに起因していると考えられ、この効果は  $CA_2$  との併用においても変化がなかった。従って、ひび割れ抵抗性は膨張ひずみの量に依存し、 $CA_2$  の併用による影響はないことが明らかとなった。

一般耐久性である中性化による影響については、材料特性上、固定化した塩化物イオンが中性化によって乖離した場合には、鋼材腐食に悪影響を及ぼす可能性が懸念されるため、塩水浸せき後の供試体を用いた促進中性化試験によって検証を実施した。その結果、 $CA_2$  および膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリートは普通コンクリートと同程度の中性化速度係数であることが確認され、塩水浸せき後においても中性化速度に影響を及ぼさないことを確認した。また、 $CA_2$  および膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリートは、高炉 B 種セメントの場合よりも中性化抵抗性が高く、中性化に対しては性能面で優位であることが明らかとなった。

本章の最後に、ひび割れを導入した供試体を塩水浸せきし、コンクリートにひび割れが発生した後に塩化物イオンが供給された場合のひび割れ箇所からの塩化物イオンの浸透状況や、 $CA_2$  や膨張材を混和することによる固定化効果の有無を検証した。その結果、浸せき材齢 1 ヶ月においては、 $CA_2$  を混和した場合には、ひび割れから周辺部への塩化物イオンの浸透が抑制されていることが確認され、SEM-EDS の結果からも、ひび割れ部周辺にフリーデル氏塩や Kuzel 塩と類似した水和物が存在することを確認した。これは、硬化体内部で  $CA_2$  由来のハイドロカルマイトや AFm が存在することで、固定化機能が発揮されたためと考えられ、ひび割れ発生後に侵入する塩化物イオンに対しても固定化機能が発揮されることが期待できることが示唆された。また、浸せき材齢 3 ヶ月においては、普通コンクリートにおいてひび割れからの再拡散が顕著となっているのに対し、 $CA_2$  および膨張材と  $CA_2$

を併用した配合において、再拡散が低減されている傾向が認められ、特に膨張材と  $CA_2$  を併用した場合がより高い効果を示した。従って、膨張材と  $CA_2$  を併用することで、ひび割れ幅の低減効果によりひび割れからの塩化物イオン浸透量を抑えるとともに、ひび割れに侵入したものの再拡散も低減できるといった効果も得られることが示唆された。

「第 4 章 材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響」では、塩水浸せき試験および電気泳動試験の結果を元に、コンクリート中への塩化物イオンの浸透状況について詳細検討を行った。また、塩化物イオンの浸透に対する影響因子として、塩化物イオンの固定化機能と空隙構造に着目し、材料特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響について考察を行うとともに、検討結果に基づき材料別の塩化物イオン浸透挙動のイメージを示した。

塩水浸せき試験により得られた塩分プロファイルを元に塩化物量を固定塩化物と自由塩化物に分割した結果、材料特性によってその割合が大きく異なる傾向が確認された。また本研究の範囲において、塩水浸せき試験の結果では、膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリート配合において、自由塩化物イオン量が高炉セメント B 種を用いた配合と同程度の分布を示す結果となっており、全塩化物イオン量の分布では差異があるものの、鋼材腐食リスクの低減効果としては同程度であることが確認された。一方で、 $CA_2$  を単独で混和した場合と比較すると結果に差異が認められた。この違いが何によるものをを解明するため、塩化物イオンの固定化メカニズムと空隙構造の観点から詳細検討を実施した。その結果、 $CA_2$  を用いた配合においては、生成水和物の検討結果から、フリーデル氏塩の生成量より塩化物イオンの固定化能力が高いことが明らかとなり、膨張材と併用した場合でも同様な効果を発揮することが確認され、総空隙量や連続空隙量については、 $CA_2$  を用いることで HC やフリーデル氏塩などの密度が小さい水和物へと変化し、それに伴う体積膨張によりやや減少する傾向にあると考えた。しかしながら、空隙量の絶対値としては材料による差異は小さく、従来から硬化体の空隙構造評価として用いられている総空隙量と連続空隙量の総量のみで塩化物イオンの浸透挙動への影響度を評価することは難しいことが明らかとなった。そこで、本研究においては硬化体中の空隙構造を評価する一手法として定常電気泳動試験における陽極側へのイオン溶出量および吸着・固定に関与しない気体を用いた透気試験に着目し、連続空隙の連結性を評価する空隙ネットワークとして表現した。その結果、電気泳動試験においては、普通コンクリートに対して、 $CA_2$  単独、膨張材と  $CA_2$  の併用、高炉セメント B 種のいずれを用いた場合においても普通コンクリートに対して優位な空隙ネットワーク率の減少が認められ、これらの減少率は塩水浸せき法における塩化物イオンの浸透挙動とも合致し、塩化物イオンの浸透に及ぼす硬化体空隙構造の影響を反映していることが示唆された。また、透気試験においても、高炉セメント B 種のみ若干傾向は異なったものの、 $CA_2$  単独添加や膨張材と  $CA_2$  を併用した配合において透気係数が大幅に低減することが確認され、特に膨張材と  $CA_2$  を併用した場合が顕著であった。従って、 $CA_2$  単独添加と膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリートの違いは、固定化能力や総空隙量ではなく、空隙ネ

ットワークに由来するものであり、それは膨張ひずみの導入により空隙径や構造が変化することでイオンの移動経路として複雑化したものと考え、塩害抵抗性の観点から、膨張材と  $CA_2$  を併用することのメリットであると結論付けた。

「第 5 章 塩化物イオンの拡散に与える促進評価の影響」では、耐久性照査に用いられる塩化物イオンの拡散係数を得るための各種促進試験方法により、膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリートを含む各種コンクリートの塩化物イオン浸透挙動を確認し、材料特性および試験方法が評価結果に与える影響について検証を行い、その妥当性について考察した。

その結果、 $CA_2$  のような固定化が卓越する材料を用いたコンクリートの評価としては、電位勾配を駆動力とする電気泳動法では、実環境に近い条件である濃度勾配を利用した浸せき法と明らかに異なる挙動を示すことが確認された。また、特定時間における塩化物イオンの浸透深さもしくは塩化物イオンの溶出速度を元に、混和材を用いない基準コンクリートの浸透深さに対する比率で評価した場合、 $CA_2$  を用いたコンクリートにおいては定常電気泳動試験により得られる比率と浸せき法による比率が著しく異なる傾向が認められ、空隙構造のみが評価対象となる定常電気泳動法は適しておらず、そこで得られる実効拡散係数から見掛けの拡散係数へ換算は困難であることが示唆された。一方、イオンを貫通させない状態で評価する非定常電気泳動試験の結果は、浸せき法における比率と概ね一致する結果が得られた。また、本研究の別シリーズにて実施した異なるセメント種・コンクリート配合の場合においても、その傾向は同様であったことから、非定常電気泳動法により得られる基準コンクリートに対する塩化物イオン浸透深さの比率は、浸せき法による比率と一定の関係にあるものと推察した。従って、コンクリート構造物の設計を行う際、類似する環境条件での実構造物データにより、特定年数における塩化物イオンの浸透深さが分かる場合、非定常電気泳動法を実施して基準コンクリートに対する浸透深さの比率を求め、それに乗じることで、混和材を使用した場合の特定年数における塩化物イオン浸透深さを直接的に求めることができる可能性が示唆された。これにより、 $CA_2$  などの拡散係数に落とし込むことが適さない材料においても、設計段階でその効果を反映することが可能となるなど、新規材料を適用する際の設計反映方法の一手法となる可能性を見出した。

日本は海に囲まれた島国であり且つ四季を有することから、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深刻化している。鉄筋コンクリートは現在の社会において欠かせない重要なインフラ資本であり、その耐久性を向上させるための技術開発には大きな意義があると考ええる。本研究では、鉄筋コンクリートの塩害劣化因子である塩化物イオンの浸透に着目し、膨張材とカルシウムアルミネート系混和材  $CA_2$  の併用によるひび割れ抑制と塩化物イオンの固定化機能を活用した材料的対策について検討を行い、混和材を用いた塩害抵抗性の向上効果や、促進評価の妥当性、新規材料を適用する際の設計への反映方法などを示すことで、コンクリート構造物の耐久性

向上に寄与できる可能性を示した。今後一層のデータ蓄積と実構造物データとの照合による精査が必要と考えるが、材料的な塩害対策の一手法として活用されることを期待する。

## 謝辞

本研究の実施にあたり、芝浦工業大学工学部土木工学科教授・伊代田岳史先生には、非常に多くのご助言とご指導を賜りました。研究において、さまざまな角度・視点からアプローチし、既存の論理や手法に固執することなく、材料設計や評価方法のあるべき姿を追求することの大切さを学ぶことができ、非常に貴重な経験をさせて頂きました。また、忙しい中でも当方の都合にご配慮頂き、打合せ等に貴重なお時間を割いて頂きましたこと、心より感謝申し上げます。また、ご多忙にも関わらず、本論文の審査をお引き受け頂き、中間審査等でアドバイスを頂戴しました芝浦工業大学教授・濱崎仁先生、勝木太先生、稲積真哉先生および東京理科大学教授・加藤佳孝先生に深く感謝申し上げます。

本論文は、デンカ株式会社にて開発したコンクリート用膨張材および塩害対策用のカルシウムアルミネート系混和材に関する研究を元に、芝浦工業大学との共同研究および大学院博士課程にて取り組んだ成果を取り纏めたものです。デンカ株式会社常務執行役員・横山豊樹氏、インフラ・ソーシャルソリューション部門部門長補佐・辻均氏、同部門特殊混和材部長・栗林完氏、同部大阪駐在主幹・寺村悟氏、同海外推進室課長・保利彰宏博士、同技術マーケティンググループ・五十嵐数馬氏、研究推進部次長・盛岡実博士、青海工場セメント・特混研究部長・荒木昭俊氏の各上司の皆様には、博士課程への入学機会を与えて頂くとともに、多大なご配慮、ご協力、ご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。また、デンカ株式会社青海工場品質保証部分析解析課・江口政孝氏および分析解析課の皆様、セメント・特混研究部・七澤章博士および分析グループの皆様には、塩化物イオンの固定化に係る各種メカニズム解明の元となる分析業務に多大なご協力を頂きましたこと、深く感謝申し上げます。また、各種実験の遂行にあたり、青海工場セメント・特混研究部の建設技術開発 G および無機材料基盤研究 G の皆様には、コンクリート供試体の作製から各種測定に至るまで多くのご協力を賜りました。ありがとうございました。

本論文を取り纏めるに至るまでの過程において、小職が伊代田先生との共同研究を担当することになった 2014 年度以降、伊代田研究室に在籍されていた多くの方々にお世話になりました。特に、東急建設株式会社技術研究所・前原聡博士、前田建設工業株式会社・三坂岳広博士には、研究室のゼミ等で研究内容に関するアドバイスを頂くことができ、使用者側からの視点を学ぶことができました。貴重なご意見を賜りましたこと、感謝申し上げます。また、共同研究の形で在学中と一緒に研究に取り組ませて頂きました伊藤孝文氏（現：一般社団法人セメント協会）、増田卓司氏（現：東急建設株式会社）、中西縁氏（現：住友大阪セメント株式会社）、浴陸真氏（現：株式会社建設技術研究所）、秋元勇人氏（川田工業株式会社）には、実験の遂行からデータ考察に至るまで多大なご協力を頂きました。改めて感謝申し上げます。また、現在、伊代田研究室に在籍している院生、学部生の皆様



には、いつも遅くまで研究に関する打合せや発表練習にご協力頂くとともに、学内の不慣れな手続き等においてたくさんご助力頂きました。本当にありがとうございました。

最後に、博士課程に挑戦することを心から応援し、日々色々なことを我慢しながらも小職を励まし支え続けてくれた妻・聡子、いつも笑顔で“パパ、頑張れ”と応援してくれた娘・杏、そして陰ながら応援してくれた両親・家族に深く感謝の意を表し、本論文の謝辞と致します。