

論文 ひび割れが生じた鉄筋コンクリートの $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 混和材による塩害抑制効果

坂井 公輔*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・宮口 克一*4

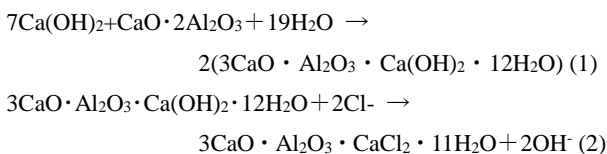
要旨: 本研究では、コンクリートの塩分固定化能力を向上させるために新たに開発された $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする混和材(以下、CA2 混和材)に着目し、予め試験開始前にひび割れ幅が約 0.2mm のひび割れを導入した鉄筋コンクリート部材の海洋暴露試験を行い、ひび割れ部における塩分浸透特性や鉄筋防食効果等の検討を行った。その結果、コンクリートにひび割れが生じている状況においても、CA2 混和材を 5~9% 混合することで、ひび割れの閉塞は確認されなかったものの、高い塩化物イオン固定化能力を維持し、普通セメント単独使用の場合に比べ中性化深さは大差なく、塩分の浸透や鉄筋腐食も抑制していることが確認された。

キーワード: カルシウム・アルミネート、塩害、ひび割れ、フリーデル氏塩、鉄筋腐食

1. はじめに

海洋環境におけるコンクリート構造物の長寿命化を図るためには、適切な塩害劣化対策を実施し、如何に構造物の耐久性を向上させるかが、重要な課題となってくる。

このような中、本研究では、コンクリート構造物の塩害対策用に新たに開発された混和材であるカルシウムアルミネートの一種 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ をベースとした混和材(以下、CA2 混和材)に着目した。この材料は、カルシウムとアルミナを多く含むことから、練混ぜ時にセメントの一部を CA2 混和材に置換して使用することで、(1)式に示す反応により、コンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、ハイドロカルマイトという物質を生成しセメント硬化体組織を緻密化させ、物理的に劣化因子の侵入を抑制させるとともに、(2)式に示す反応により、コンクリート内に浸透してきた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で鉄筋腐食を抑制する機能を有する特殊混和材である¹⁾。このように塩化物イオンの浸透抑制および固定化能の向上を併せ持つことで、コンクリート構造物の塩害に対する抵抗性を向上させることが期待される。また、これらの反応は圧縮強度にも影響を与え、(1)式の反応による細孔構造の緻密化によって、相対的なセメント量の減少による材齢初期の強度低下を抑制し、高炉スラグ微粉末等の使用が難しい部材への適用も期待される²⁾。



しかし、これまでにコンクリートに生じたひび割れが CA2 混和材の劣化抑制効果に与える影響については十分な検討が行われていない³⁾。そこで、著者らは CA2 混和材を混合した鉄筋コンクリートに予めひび割れを導入し、実海洋環境下での暴露実験を行うことで、塩害環境下における塩分浸透特性や鉄筋腐食性状を定量的に把握するとともに、ひび割れが CA2 混和材の塩害抑制効果に与える影響について評価することに取り組んでいる。本稿は、この海洋暴露実験における暴露 3.5 年時点までの調査結果をもとに、ひび割れが生じたコンクリート構造物の CA2 混和材による塩害抑制効果について定量的に評価することを試みた。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 使用材料

実験に用いたコンクリートは、セメントとして普通ポルトランドセメント(密度 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$, ブレーン値 $3290\text{cm}^2/\text{g}$)を、混和材として CA2 混和材(密度 $2.93\text{g}/\text{cm}^3$, ブレーン値 $3100\text{cm}^2/\text{g}$)を使用し、細骨材は十分に除塩されている鹿児島県南大隅産海砂(密度 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$, 吸水率 2.66%)を、粗骨材には鹿児島県始良産砕石(密度 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$, 吸水率 0.96%, $G_{\text{max}20\text{mm}}$)をそれぞれ用い、混和剤には AE 減水剤標準型 1 種(AE1)と空気量調整剤として AE 剤(AE2)を併用して作製した。また、比較用に普通ポルトランドセメントを単体で使用した場合および混和材として高炉スラグ微粉末(密度 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$, ブレーン値 $4180\text{cm}^2/\text{g}$)、または、フライアッシュ(密度

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (学生会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 工学博士 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 博士(工学) (正会員)

*4 デンカ(株) 青海工場 セメント・特混研究部 主席研究員 グループリーダー 博士(工学) (正会員)

表-1 供試体配合

供試体種類	W/B (%)	s/a (%)	置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)						添加率(P*%)		
				水	セメント	CA2 混和材	高炉スラグ 微粉末	フライ アッシュ	細骨材	粗骨材	AE減水剤	AE剤
OPC	50	42.5	0	185	370	-	-	-	721	991	0.3	0.006
CA2-5%			5	352	19	-	-	721	990	0.35	0.006	
CA2-7%			7	344	26	-	-	720	990	0.4	0.006	
CA2-9%			9	337	33	-	-	720	989	0.45	0.006	
BB			50	185	-	185	-	715	976	0.2	0.008	
FB			20	296	-	-	74	711	990	0.25	0.01	

2.93g/cm³, ブレーン値 3990cm²/g) を用いたコンクリートも作製した。

(2) 供試体配合

実験に使用したコンクリートの種類および配合を表-1 に示す。コンクリートは、普通ポルトランドセメントのみを使用した普通コンクリート (以下, OPC), このセメントの 5, 7, 9%をそれぞれ CA2 混和材で置換した 3 種類の CA2 コンクリート (以下, それぞれ CA2-5%, CA2-7%, CA2-9%), セメントの 50%を高炉スラグ微粉末で置換した高炉 B 種コンクリート (以下, BB), セメントの 20%をフライアッシュで置換したフライアッシュ B 種コンクリート (以下, FB) の計 6 種類とした。水結合材比は、いずれのコンクリートも 50%一定で、目標スランプ値を 8±2.5cm, 目標空気量 4.0±1.5%と設定し、混和剤を調整し作製した。なお, CA2 混和材を混合することで, 若干 AE 減水剤の使用量が増える傾向にあった。

(3) 供試体形状

供試体は、図-1 に示す 10×10×60cm 角柱供試体で、かぶり 3cm 位置に 2 本の D10 鉄筋を埋設し、供試体端部をエポキシ樹脂で被覆した。また、供試体中央部に幅 1.5cm, 深さ 1cm のノッチを設けており、そこから予めパイプを用いてひび割れ幅が 0.2mm となるように調整したひび割れを曲げ荷重にて導入し、ひび割れが閉塞しないように供試体両端を拘束した。なお、いずれの供試体も、初期の水和反応を十分に施すため 28 日間の標準水中養生を行い、その後、実験室内に保管し、材齢 1~2 ヶ月の間にひび割れを導入した。また、材齢 3 ヶ月以内にエポキシ被覆を施し暴露試験を開始した。



写真-1 海洋暴露試験場の様子(写真手前が干満帯)

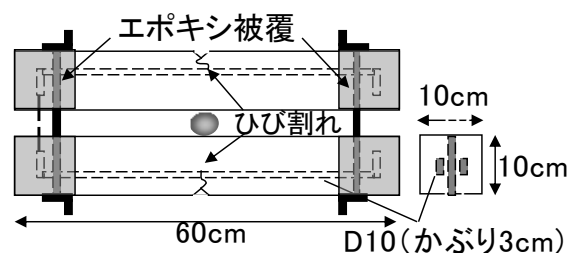


図-1 鉄筋コンクリート供試体の形状

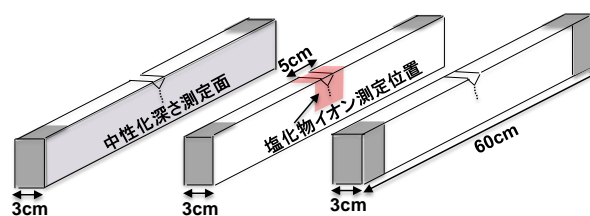


図-2 供試体割裂後の状況と各調査項目の測定位置

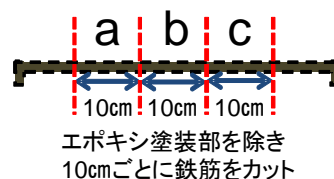


図-3 内部鉄筋の状況

2.2 海洋暴露試験

海洋暴露試験は、写真-1 に示す鹿児島湾内にある谷山港 (鹿児島市) の暴露試験場で実施した。暴露位置は L.W.L (朔望平均干潮面) から 1.5m の位置にあり、年間を通して乾湿繰り返しを受ける環境である。なお、本海域の干満帯は 2.6m である。

2.3 暴露供試体の調査方法

(1) 中性化深さ

図-2に示すように、10×10×60cm角柱供試体を長手方向に3等分になるように割裂し、その割裂面に対してフェノールフタレイン法により中性化深さを測定した。なお、測定は3体の供試体それぞれの断面10個所で行い、その全ての平均値を測定値とした。また、ひび割れ部の中性化の状況を目視により確認した。

(2) 塩分浸透特性

コンクリート中の全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定においては、図-2に示すように、供試体割裂後のひび割れ導入部において採取する試料の幅を

ひび割れを中心に5cmとし、所定の深さごとに5.5cm位置まで切断後、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて塩化物イオン量を測定した。測定は3体の供試体で行い、各深さの平均値をその位置の測定値とした。なお、供試体にはノッチを設けているため、ひび割れ近傍の塩化物イオンの浸透に影響を及ぼすと考えられるが、本論文では、ノッチを無視し、コンクリート表面からの塩化物イオン量をひび割れ部における塩化物イオン量とした。

(3) 鉄筋腐食状況

暴露供試体に関しては、JSCE-E-601-2000「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に準拠し、暴露開始から定期的に鉄筋の自然電位を測定した。さらに、所定の暴露期間終了後に供試体を割裂して内部鉄筋をはつり出し、鉄筋の腐食箇所を透明フィルムに写し取り、画像処理することで鉄筋腐食面積率を算出した。その後、鉄筋腐食減量率をJCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準じて測定した。なお、腐食面積率および腐食減量率は、図-3に示すようにひび割れ部を中心に10cmで切断し、aおよびcの位置を健全部、bの位置をひび割れ部として、それぞれ10cm区間の鉄筋の腐食状況を評価した。

また、ひび割れ部または健全部に生じるマクロセル腐食の影響を把握するため、鉄筋の孔食部の最大腐食深さと孔食部分の面積を、電子顕微鏡の三次元測定（焦点深度法）により計測した。

3. 試験結果および考察

3.1 中性化特性

図-4に、干満帯暴露3.5年が経過した供試体の中性化深さの測定結果を示す。なお、目視であるが、いずれの供試体もひび割れ部からの中性化は確認されていない。CA2供試体の中性化深さは、置換率の如何に関わらず他の供試体に比べ小さく、特に、BB、FBに比べ明らかに小さかった。これは、CA2混和材のセメントへの置換率がBBやFBに比べ小さいこと、また、BBはスラグの水和、

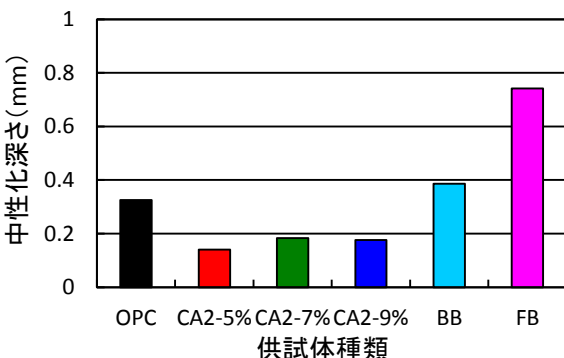


図-4 中性化深さ

FBはポズラン反応によってコンクリート中のCa(OH)₂が消費したことが影響していると考えられる⁴⁾。

これらのことより、CA2混和材をOPCの一部に置換しても、普通ポルトランドセメントを単独で使用したものと同程度の中性化抵抗性を維持できると考えられる。

3.2 塩分浸透特性

図-5に、各供試体のひび割れ部における全塩化物イオン量分布および可溶性塩化物イオン量分布を示す。いずれの塩化物イオン量分布に関しても、OPCにおいて、供試体内部でも他に比べ塩化物イオン量が明らかに高くなる傾向が認められた。これは、図-1でも示したように、供試体形状が10×10×60cmと小型であり、すべての側面から塩分が浸透したことと、ひび割れによる影響を顕著に受けたことによると予想される。導入したひび割れ幅は0.2mmであるが、深さ方向には少なくとも鉄筋位置である3cm程度まで到達していると考えられ、ひび割れ部には塩化物イオンが容易に浸透する傾向があることから⁵⁾、このような塩化物イオン量分布になったと考えられる。

全塩化物イオン量に関しては、CA2供試体の表層付近（1～2cm）の塩化物イオン量はOPCと同程度のもも確認できるが、深さ2cm以深ではOPCよりも明らかに塩化物イオン量が小さいことが分かる。これは、CA2混和材

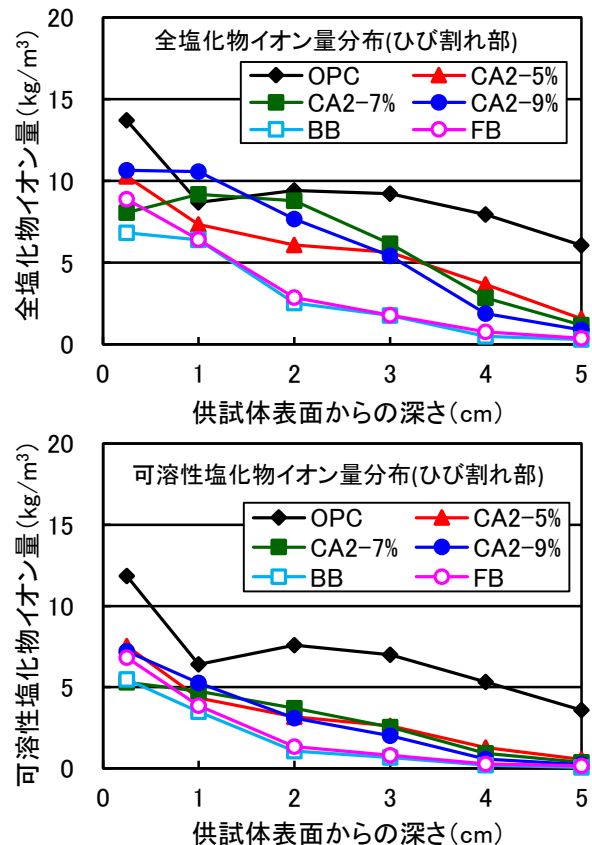


図-5 ひび割れ部における全塩化物イオン量分布および可溶性塩化物イオン量分布

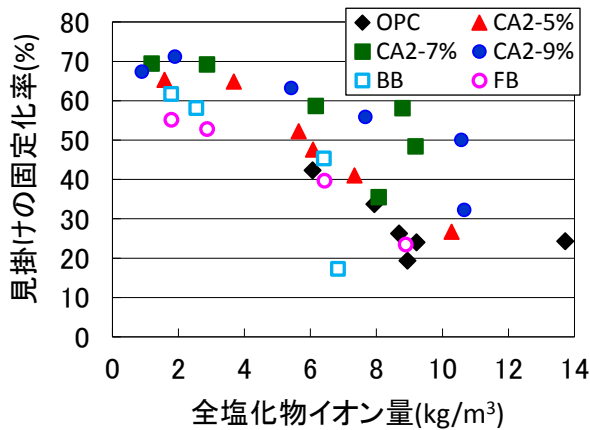


図-6 ひび割れ部における見掛けの塩化物イオン固定化率と全塩化物イオン量の関係

のハイドロカルマイト生成による緻密化によって、ひび割れに侵入した塩化物イオンのひび割れ面からコンクリート内部への浸透を抑制したためだと考えられる。いずれにせよ、CA2混和材を混合することで、その混和材置換率の如何に関わらず、0.2mm程度のひび割れ部においてOPCに比べ高い塩分浸透抑制効果を発揮することが確認された。なお、BB、FBは、CA2混和材を混合したものよりも全塩化物イオン量が小さく、他の供試体に比べ高い遮塩性を示す結果となった。

一方、CA2供試体の可溶性塩化物イオン量は、OPCの可溶性塩化物イオン量と比較すると、表層付近(1~2cm)の全塩化物イオン量は同程度であったにも関わらず、いずれの深さ位置においても明らかに低い結果となり、深さ4cm以深ではほとんど浸透が確認されないことが分かる。また、BB、FBと比べると可溶性塩化物イオンの浸透抑制効果は幾分劣っているものの、全塩化物イオン量の結果ほど量に差はない。これは、CA2混和材のもつ塩化物イオン固定化能力の高さによって、鉄筋腐食に直接起因するとされる可溶性塩化物イオンを減少させたためであると考えられる。

そこで、図-6に、ひび割れ部における全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の結果を基に算出した見掛けの塩化物イオン固定化率と全塩化物イオン量の関係を示す。ここで、見掛けの固定化率とは、全塩化物イオン量から可溶性塩化物イオン量を差し引いた量を固定化塩化物イオン量とし、全塩化物イオン量中の固定化量の割合のことである。

いずれの供試体も全塩化物イオン量が大きくなると見掛けの塩化物イオン固定化率は小さくなる傾向にあり、固定化率は塩化物イオン濃度に依存することが示唆された。しかし、その低下傾向はセメントの種類により異なり、CA2-7%およびCA2-9%供試体においては、塩化物イオン濃度が高い位置においてもOPCやBB、FBに比べ見

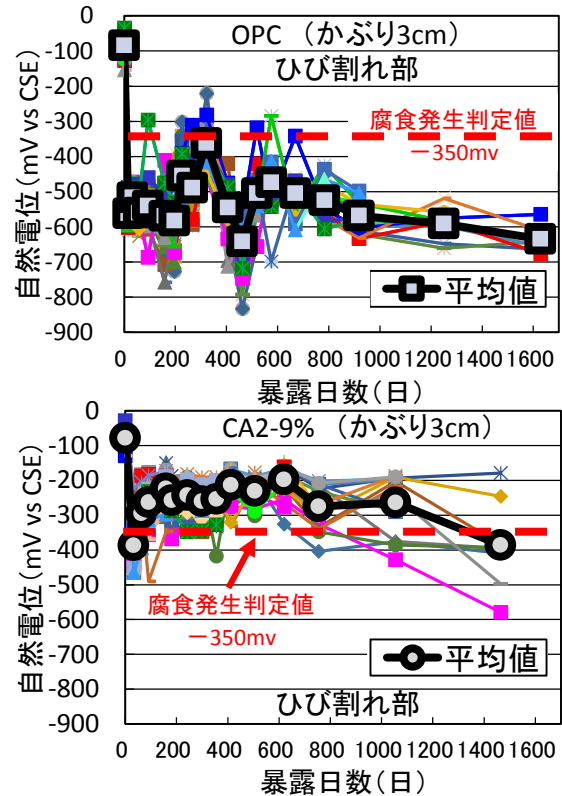


図-7 鉄筋自然電位の経時変化(ひび割れ部)

掛けの塩化物イオン固定化率は高い値を維持していた。また、全塩化物イオン量の低濃度域(0~3kg/m³)での固定化率もBB、FBに比べ若干高い値を示している。これらのことから、CA2混和材を混合することで、コンクリートに高い塩化物イオン固定化能力を付与できることは明らかである。

以上の結果より、少なくとも暴露3.5年の時点では、干満帯という乾湿繰り返しの過酷な環境下で、かつ、0.2mm程度のひび割れがコンクリートに生じている状況でも、中性化抵抗性を阻害することなく、細孔構造の緻密化と塩化物イオン固定化能力によって、特に、コンクリートの可溶性塩化物イオンの浸透抵抗性を付与させる材料であると考えられた。

3.2 鉄筋腐食状況

図-7に、一例として、OPCとCA2-9%供試体のひび割れ部の鉄筋自然電位の経時変化を示す。なお、供試体は各水準15体の暴露を行っており、かぶり3cm位置には2本の鉄筋が埋設されていることから、それぞれ30本の鉄筋についての測定結果となっている。また、図中の太線で全鉄筋の平均値を併せて示し、点線は一般に腐食発生判定値とされている-350mV vs CSEを示している。

この結果を見ると、いずれの供試体も自然電位は暴露初期で腐食発生判定値を下回っていることが分かる。これは、初期ひび割れを導入していることから、ひび割れ部に海水が浸入し、鉄筋は局所的に腐食環境になったものと推察される。OPC供試体は、その後もほぼ全ての鉄

筋が腐食発生判定値より卑な電位の範囲の中で推移し続けていた。このことから、ひび割れ部の鉄筋は暴露初期より腐食が進行しているものと推察される。一方、CA2-9%供試体は、暴露初期に一旦電位が卑化したものの、すぐに電位は貴化し、暴露800日程度までほとんどの鉄筋で腐食発生判定値より貴な値を示した。その後、約1500日が経過した現在においても腐食発生判定値よりも貴な値を示しているものもある。この電位挙動は、CA2から生成されるヒドロカルマイトは塩化物イオンと反応するときに水酸基を放出するため、CA2混和材をある程度混合した場合には、ひび割れに浸入した塩化物イオンの固定化と固定化反応に伴うpHの上昇によって鉄筋が再不働態化した可能性が考えられる。今後、このメカニズムについては詳細に確認する必要があるが、CA2混和材を混和することで、ひび割れが生じている場合でも、0.2mm程度のひび割れであれば、OPCに比べ鉄筋の腐食発生時期を遅延させることができると考えられる。

図-8に鉄筋の腐食面積率を測定した結果を示す。なお、ここでの鉄筋腐食面積率とは、水準毎に図-1に示す供試体3体から鉄筋を取り出し、かぶり3cm位置の計6本の鉄筋の腐食面積を測定し、その平均値から求めたものである。健全部では、OPC供試体は、腐食面積率で11%程度の鉄筋腐食が確認されるのに対し、CA2供試体はその1/2以下となっており、いずれのCA2供試体もBB、FBと遜色ない結果となった。この結果より、CA2混和材を

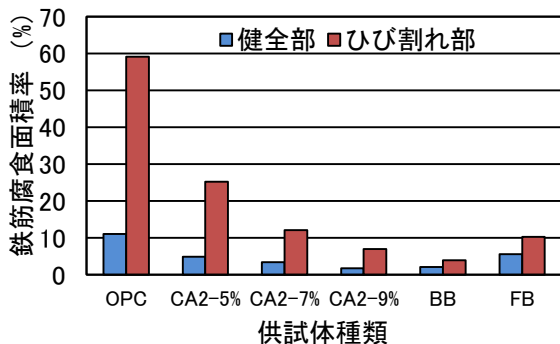


図-8 健全部・ひび割れ部の各位置における

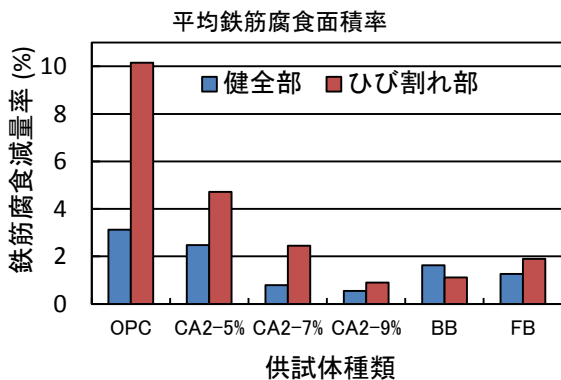


図-9 健全部・ひび割れ部の各位置における
平均鉄筋腐食減量率

混合したコンクリートのひび割れが生じていない状況における鉄筋防食性能の高さが明らかとなった。

次に、ひび割れ部の結果をみると、いずれも健全部と比べると鉄筋腐食面積率が高くなる傾向が確認された。これは、ひび割れ部から直接塩化物イオンが浸入したことによるものと考えられる。特に、OPC供試体の腐食面積率は約60%と健全部の6倍程度まで鉄筋腐食が進行していたことから、ひび割れは鉄筋腐食に多大な影響を及ぼすことが分かる。そのような状況の中でも、CA2供試体はOPCよりも鉄筋腐食の進行を明らかに抑制しており、CA2-9%供試体に関してはOPCの1/8以下でBB、FBと同程度の鉄筋防食性能を発揮していることが確認できた。

図-9には、鉄筋腐食減量率の結果を示す。この結果より、概ね鉄筋腐食面積率と同様の傾向を示していたが、ひび割れ部においてOPCの鉄筋腐食減量率が10%程度となっているのに対し、特にCA2-9%供試体では腐食減量率が0.9%と鉄筋の断面欠損はほとんど生じていないと考えられた。

そこで次に、鉄筋の腐食減量の状況をより明確にするため、図-10に各水準の鉄筋の最大腐食深さとその腐食部における腐食面積の関係を示す。この結果をみると、OPCでは最大腐食深さが約3mmで腐食面積も38mm²程度と著しい腐食が生じていることが分かる。一方で、CA2-9%供試体においては最大腐食深さが0.78mmとOPCの1/3以下となっており、孔食の腐食面積も小さく、BB、FBと同程度となっていることが分かる。いわゆる、若干深い点錆びである。このことより、CA2混和材を混合したものはひび割れ部に生じるマクロセル腐食による局所的な鉄筋の断面減少もOPC程は生じておらず、混和材置換率によっては、鉄筋の断面減少の進行を1/3以下に抑えられることが確認された。

これらの結果より、CA2混和材をコンクリートに混合することで、少なくとも海洋暴露3.5年の時点では、コンクリートに0.2mm程度のひび割れが生じている場合でも、

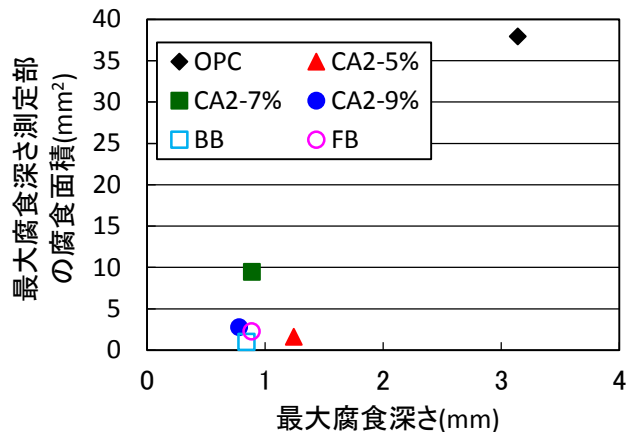


図-10 最大侵食深さとその測定部の腐食面積の関係

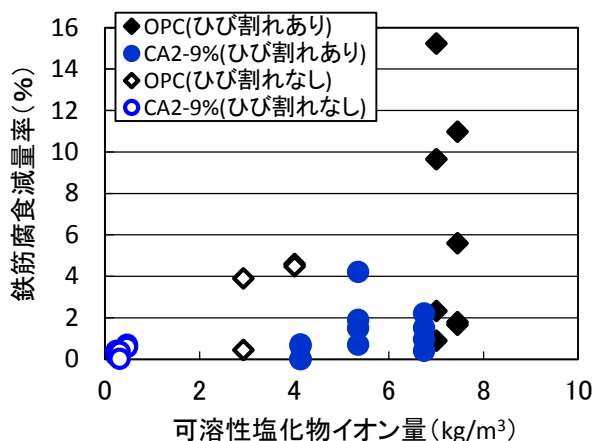


図-11 可溶性塩化物イオン量と鉄筋腐減量率の関係
(既往の研究より得られたひび割れなし供試体との照合)

置換率によってはBB、FBと遜色ない鉄筋防食効果を発揮することが明らかとなった。

図-11には、これまでの結果を基に、可溶性塩化物イオン量と鉄筋腐食減量率の関係を示す。ここでは、一例として、OPCとCA2-9%供試体の既往の研究から得られた、同年数干満帯に暴露した初期ひび割れなし供試体のデータ⁹⁾と併せて示す。いずれも、可溶性塩化物イオン量はひび割れあり供試体の方が高く、OPCのひび割れ部における鉄筋腐食減量率は、ばらつきはあるものの著しく高くなっているものも確認できる。一方、CA2-9%供試体においては、ひび割れなしの鉄筋がほとんど腐食していないため比較はできないが、CA2-9%のひび割れありの鉄筋腐食減量率はOPCのひび割れなしとほぼ同程度もしくは小さくなる傾向にあり、0.2mm程度のひび割れであれば、ひび割れの影響をあまり受けていないようである。また、CA2-7%供試体においても同様の傾向が確認されていることから、CA2混和材の置換率によっては、ひび割れ部の局所的なマクロセル腐食による著しい腐食は生じ難いことが考えられた。

4. まとめ

本研究では、試験開始前に0.2mmのひび割れを導入したCaO・2Al₂O₃混和材を混合した鉄筋コンクリート部材の海洋暴露試験を行い、ひび割れ部における塩分浸透特性や鉄筋防食効果等について検討を行い、以下の結論が得られた。

- (1) CA2混和材を混合したコンクリートの中性化抵抗性は、普通ポルトランドセメントを単独使用したものと大差なく、少なくとも暴露3.5年の時点では

0.2mm程度のひび割れの影響をほとんど受けることなく中性化抵抗性を維持することが確認された。

- (2) CA2混和材を混合したコンクリートは、0.2mm程度のひび割れが生じている場合でもBB、FB程はないものの、OPCに比べ高い塩化物イオン浸透抑制効果を示した。また、CA2混和材の置換率の如何に関わらず、塩化物イオンの固定化能力はOPC、BBおよびFBと比べ明らかに向上し、鉄筋腐食に直接起因する可溶性塩化物イオンの浸透を抑制していた。
- (3) CA2混和材を混合したコンクリートの鉄筋防食性能は、OPCに比べ明らかに向上し、特に、CA2混和材を9%混合したものは、ひび割れ部においてもBB、FBと同等の鉄筋防食性能を発揮していた。また、鉄筋腐食減量率や侵食深さからみても、CA2混和材置換率によっては、ひび割れ部の局所的なマクロセル腐食による著しい腐食は生じ難いことが考えられた。

謝辞：本研究は、鹿児島大学とデンカ株式会社との共同研究の一部である。関係者各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 田原和人ほか：CaO・2Al₂O₃を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動，セメント・コンクリート論文集，Vol.64，pp.428-434，2011.2
- 2) 坂井公輔ほか：CaO・2Al₂O₃を混合したコンクリートの塩害と中性化およびそれらの複合劣化に関する実験的検討，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.14，pp377-384，2014
- 3) 福留祐一ほか：海洋環境化に暴露したCaO・2Al₂O₃混合コンクリートの塩害抵抗性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp238-243，2014
- 4) 呉富栄ほか：フライアッシュコンクリートの中性化および耐久設計強度に関する一考察，日本建築学会構造系論文集，第606号，pp15-19，2006.8
- 5) 中村 英佑ほか：コンクリートひび割れ部の塩分浸透性と鉄筋腐食に関する暴露試験，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp735-740，2008
- 6) 坂井公輔ほか：海洋環境化に暴露したCaO・2Al₂O₃混和材混合コンクリートの塩害抵抗性に関する基礎的研究，土木学会第70回年次学術講演会，V-060，pp.119-120，2015.9